

W/O/W 에멀전형 액막을 이용한 수용액 중 구리(II)이온 분리

박병섭, 박진아, 정태수*
 성균관대학교 화학공학과
 (tschung@skku.edu*)

**Separation of Copper(II) Ions from Aqueous Solution
 Using W/O/W Emulsion Liquid Membrane**

Byung Sub Park, Jin-Ah Park, Tai-Soo Chung*
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
 (tschung@skku.edu*)

서론

유가금속의 회수, 분리, 농축, 정제를 위해서 현존하는 방법을 개선하거나 새로운 기술을 고안해 낼 필요가 꾸준히 강조되고 연구되어 왔다[1,2]. 최근 에너지 절약형 분리법의 하나인 용매추출법은 금속제련 공정에서 대단히 중요하게 인식되고 있는데 그보다 경제적인 면에서 더욱 유리한 방법으로 액막법이 주목을 받고 있으며 금속의 습식제련에 액막법을 이용하려는 개발연구가 활발하게 이루어지고 있다. 액막법은 용매추출의 장점을 유지하면서 추출과 역추출이 동시에 일어나는 간단한 공정으로 열에너지를 절약할 수 있는 장점을 가지며 다성분계에서 특정한 물질을 선택적으로 분리하거나 농축하는데 이용된다. 에멀전형 액막을 이용한 금속이온의 분리, 농축에 관한 연구는 문헌[1]에서 볼 수 있는 바와 같이 계면활성제로는 sorbitan계나 polyamine계의 비이온성 계면활성제가 주로 이용되며, 용매로서는 장쇄 지방족 탄화수소가 주로 이용되고 있다. 금속의 습식제련에 액막법을 적용해서 제조원가를 인하하려는 시도나, 폐수 중 함유되어 있는 유기물질을 회수, 농축해서 처리수 및 회수물질을 재이용하려는 연구가 동, 아연, 크롬, 텅스텐, 바나듐, 우라늄 등을 대상으로 이루어지고 있다[3]. 또한, 액막법에 있어서는 금속이온이 그 농도구배의 역으로 능동수송이 되기 때문에 묽은 용액으로부터 금속이온의 농축이 가능하여 습식제련 분야에서 금속이온의 분리회수와 폐수처리분야에 응용되고 있다[4]. 액막은 혼합물 중 특별한 성분의 투과를 선택적으로 선호하는 얇은 막이며 투과하는 입자 크기에 의하여 분리하는 고체막과는 다르게, 용질의 용해도 또는 막에서의 용질과 담체 사이의 화학적 친밀성에 의해 분리한다.

본 연구에서는 초음파균질화기를 사용하여 양이온 교환 추출제인 D2EHPA (diethylhexyl phosphoric acid)를 담체로 포함한 에멀전을 이용하여 황산염 수용액 중에서 구리(II)이온을 분리함에 있어서 주요변수인 유화시 초음파균질화기의 조사시간의 변화와 내부수용액에 따른 영향, 에멀전 제조시 초음파균질화와 기계적 교반의 비교, 막과피울 실험에 따른 분리효율을 측정하였다.

실험

액막에 담체가 없는 수송에는 유기 용매 또는 물에 계면활성제를 첨가한 막으로서 용질, 용매의 막투과 속도차를 이용하여 분리하는 막이고, 물리적, 화학적으로 유사한 탄화수소의 분리수용액에서 무기염의 분리, 폐수속의 유기물의 제거, 액상 산화반응에 의한 생성물의 분리에 주로 응용되고 있다[5]. 담체 수송의 경우 담체 또는 담체와 계면활성

제를 첨가한 것으로서 낮은 농도에서 높은 농도로 필요로 하는 용질을 촉진수송을 할 수가 있으며, 또는 능동수송이라고도 부른다. 능동수송 또는 촉진수송을 이용하여 각종 물질을 선택적으로 분류 농축할 때, 이들 역할을 담당하는 추출제의 선정은 매우 중요하다. 선정조건으로는 액막 내에서 담체의 거동, 분리대상물질과의 관련 (착화물형성조건), 추출제 및 이들이 결합한 착화물의 물리적, 화학적 특성을 고려해야 한다.

본 실험은 W/O/W(water in oil in water) 에멀전의 형태로 외부수용액상에 구리(II)이온이 존재하고, 유기상인 액막에 추출된 구리 이온의 역추출을 위해 내부수용액상은 황산(H_2SO_4 -2M)용액으로 구성되어 있다. 여기서 외부수용액상의 수소이온 농도가 내부수용액상의 수소이온 농도보다 낮을 경우, 구리(II)이온이 액막중의 추출담체를 통해 내부수용액상으로 분리되고, 내부수용액상 중의 수소이온은 외부수용액상으로 이동하여 분리되고, 양이온 교환기구에 의해 반응이 진행된다[5]. 구리(II)이온은 내부수용액상으로 이동하고 수소이온은 반대방향인 외부수용액상으로 이동하는 역방향수송기구에 따르며, 이때 구리(II)이온을 내부수용액으로 이동시키는 구동력은 수소이온(H^+)의 농도차이다.

본 실험에 사용한 시약으로 구리(II)이온은 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (DukSan Chem., 순도 99.0%)를 증류수에 용해하고, pH를 조절하였다. 수상의 pH는 pH미터(Model : 720A, Orion Research Inc., U.S.A.)로 측정하였으며, 유화기는 초음파균질화기(Ultrasonic Generator Model 450, Branson Ultrasonic Co., U.S.A.)와 직경 40 mm의 four-blade propeller를 사용하였고 접촉기에 사용된 교반기(직경 45 mm의 four-blade paddle)의 교반속도는 digital형인 미국 Glas-Col사의 GT24 stirring system(Model 099D HST220)을 사용하여 조절하였다. 유화기에 내부수용액(H_2SO_4 -2M)과 막상용액(계면활성제+ 케로신+ D2EHPA)을 여러 혼합비율로 섞어서 초음파균질화기의 flat tip(1/2 in. diameter)을 사용하여 조사강도별로 유화시켜 W/O형 에멀전을 제조했다.

유화기에서 제조한 W/O에멀전을 접촉기에서 외수상인 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200ppm 수용액에 교반시켜 W/O/W형 복에멀전을 만들었다. 접촉시 교반한 후에 일정시간 동안 정치시킨 후에 시료를 채취하여 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrophotometer, Model : Z-6100, Hitachi Co., Japan)로 분석하였다. 막과피울 실험에서는 Sigma Chemicals사의 수용성 직접염료인 Direct Red 2(Benzopurpurin 4B)를 사용하였으며, UV spectrophotometer(Hitachi Co., Japan, Model U-3210)로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 유화시 초음파 균질화기 조사시간의 영향

Fig. 1은 초음파 균질화기의 조사시간 변화에 따른 copper(II)이온의 분리효율 나타내었다. 본 실험은 초음파균질화기의 유화세기 93 watt, copper(II)의 초기농도 200 ppm, 외부 수용액의 pH 4.88, 계면활성제(Span80, HLB 4.3) 농도 7 v%, D2EHPA 농도 7 v%, H_2SO_4 수용액의 농도 1M, H_2SO_4 수용액/계면활성제 용액의체적비 1:1, 에멀전/외수상의 체적비 1:4, 접촉시 교반속도 500 rpm의 조건으로 실험하였다. 충분한 유화를 하기 위해서는 어느 정도 이상의 조사시간을 필요로 한다. 조사시간이 부족할 경우 충분한 유화가 되지 않아 안정한 W/O 에멀전을 형성하지 못한다. 조사시간 90초, 접촉시간 15분에서 가장 높은 분리효율인 99.47% (1.06 ppm)로 나타났다.

2. 내부수용액에 따른 영향

Fig. 2는 내부수용액이 분리에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 내부 수용액상에 화학반응이 존재하여 액막을 통하여 투과된 물질을 화학 반응에 의하여 다른 물질로 전환함으로써 액막 사이의 농도 구배를 초기 상태와 같은 정도로 유지시켜 지속적인 투과가 이루어

어질 수 있다. 내부 수용액이 H_2SO_4 가 1M일 때, 99.61% (0.78 ppm)로 가장 높은 분리 효율을 보였다. 이는 염산과 질산은 전이차가 1가로서 2가인 황산인 경우 화학반응에 의하여 다른 물질로 전환함으로써 농도 구배를 초기상태와 비슷하게 유지시켜 투과가 이루어지므로 분리가 더 잘 되어지는 것으로 사료된다.

3. 에멀전 제조시 초음파균질화와 기계적 교반 비교

Fig. 3은 에멀전 유화시 초음파균질화기와 기계적 교반기를 이용하였을 때의 copper (II)이온의 분리효율을 비교하여 나타내었다. 유화시 기계적 교반기를 사용하였을 때는 예비실험을 통해 최적 조건을 구하여 실험하였다. 유화시 기계적 교반기를 사용하였을 경우에는 접촉시간 20분에서 98.06% (3.89 ppm)로 가장 높은 분리효율을 보였고, 초음파균질화기를 사용하였을 경우에는 접촉시간 15분에서 가장 높은 99.48% (1.04 ppm)의 분리효율을 나타내어 초음파균질화가 기계적 교반보다 더 좋은 분리효율을 보여주었다.

4. 막과피울 실험

Fig. 4는 에멀전 유화시 초음파균질화기와 기계적 교반기를 이용하여 계면활성제 (Span80) 농도 변화에 따른 막과피울을 비교한 결과를 나타내었다. 초음파균질화기를 사용했을 때의 막과피울이 기계적 교반기를 사용했을 때 보다 훨씬 낮은 것을 볼 수 있다. 계면활성제의 농도 1~15 v%의 전체농도에 걸쳐 초음파균질화기가 낮은 막과피울을 나타내었으며, 이는 초음파균질화기가 기계적 교반기보다 더 좋은 분리능을 나타내는 주요인임을 확인할 수 있다.

참고문헌

1. Abou-Nemeh, I. and van Peteghem, A. P., "Kinetic study of the emulsion breakage during metals extraction by liquid surfactant membranes (LSM) from simulated and industrial effluents", *J. Memb. Sci.*, **70**, 65-73 (1992).
2. Kakoi, T., Nishiyori, T., Oshima, T., Kubota, F., Goto, M., Shinkai, S. and Nakashio, F., "Extraction of rare-earth metals by liquid surfactant membranes containing a novel cyclic carrier", *J. Memb. Sci.*, **136**, 261-271 (1997).
3. Chakraborty, R. and Datta, S., "Extraction of Te(IV) by liquid surfactant membrane ", *Hydrometallurgy*, **43**, 169-174 (1996).
4. Chakravarti, A. K., Chowdhury, S. B. and Mukherjee, D. C., "Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper(II) from waste waters", *Coll. & Surf.* **166**, 7-25 (2000).
5. Goswami, A. N. and Rawat, B. S., "Permeation of benzene through liquid membranes", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **34A**, 174-182 (1984).

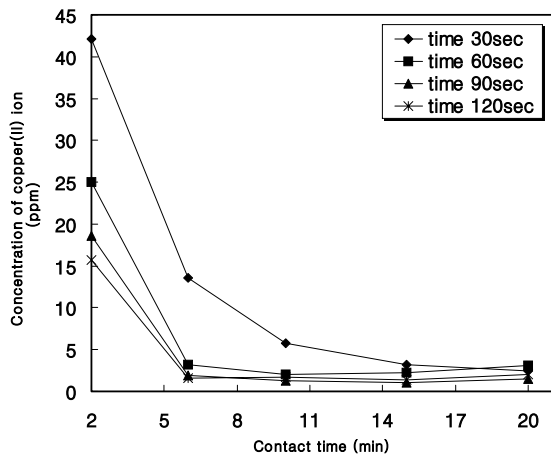


Fig. 1. Effect of ultrasonic duration on copper(II) ion separation.

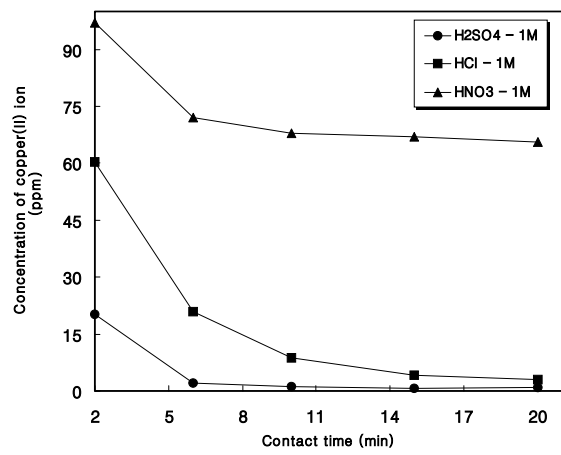


Fig. 2. Effect of the internal phase on copper(II) ion separation.

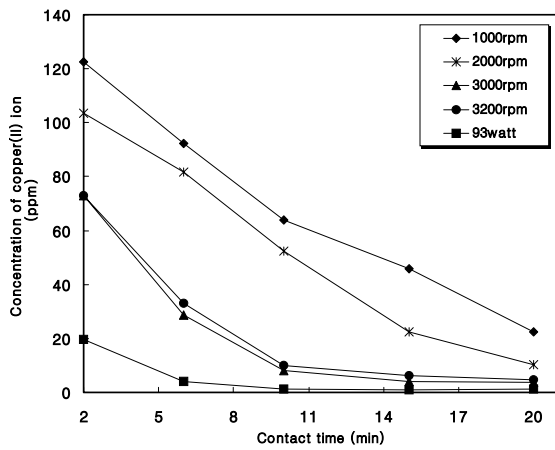


Fig. 3. Comparison of mechanical stirring and ultrasonic homogenization in emulsification in copper(II) ion separation.

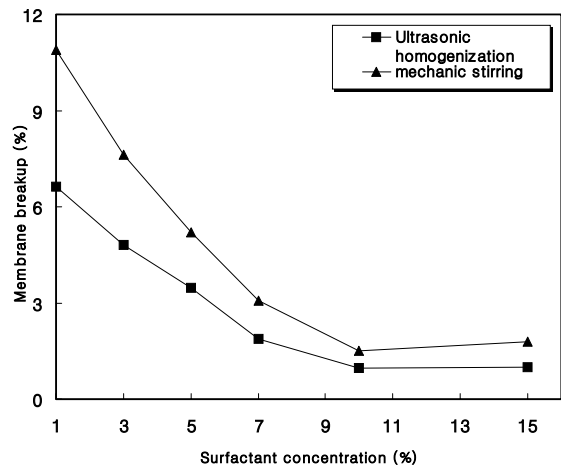


Fig. 4. Membrane breakup vs. surfactant concentration.