

D2EHPA 담체를 포함한 초음파균질화 에멀전형 액막에 의한 구리(II)이온 분리

박진아, 정태수
성균관대학교 화학공학과

Separation of Copper(II) Ions by Ultrasonically Homogenized Emulsion Liquid Membrane Containing D2EHPA as Carrier

Jin-Ah Park, Tai-Soo Chung
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

서론

산업이 발달함에 따라 금속 자원의 고갈은 점차 심화되고 에너지 절감의 중요성이 강조되고 있어 여러 가지 새로운 추출분리 방법이 시도되고 있다. 1968년 Li에 의해 개발된 에멀전형 액막법은 용매추출의 장점을 유지하면서 단일 공정내에서 추출과 역추출이 동시에 일어나고, 공정자체가 간단하여 새로운 분리수단으로 주목받고 있다[1]. 액체막은 그 반응표면적이 크고 추출속도가 빨라 다량의 용액으로부터 소량의 에멀전 내부로 금속이온이 빠른 속도로 추출, 농축이 가능하기 때문에 수용액으로부터 구리, 우라늄, 폐수로부터 크롬, 수은 등의 회수가 시도되고 있으며, 최근에 비스코스 폐액으로부터 아연회수에 대한 공정이 실용화 되면서 그 중요성이 증가하고 있다[2]. 액막은 혼합물 중 특별한 성분이 선택적으로 투과하는 얇은 막이며 용질의 용해도 또는 막에서의 용질과 담체사이의 화학적 친밀성에 의해 분리한다. 이는 담체에 의해 촉진되는 전달인데, 외부계면에서 유기 액막에 존재하는 담체와 용질이 반응하여 액막에 용해되는 착화합물을 형성, 막을 통해 확산되고 내부계면에서 역추출반응이 일어나 용질이 내부상으로 이동한다[3,4].

본 연구에서는 초음파균질화기를 사용하여 양이온 교환 추출제인 D2EHPA(di-ethylhexyl phosphoric acid)를 담체로 포함한 에멀전을 이용하여 황산염 수용액 중에서 구리(II)이온을 분리함에 있어서 주요변수인 접촉시 교반속도, 유화시 조사강도, pH변화, D2EHPA농도 변화에 따른 분리효율을 측정하였다.

실험

액막에 의해 금속이온을 분리할 경우 크게 3가지상으로 구분된다. 금속이온이 존재하는 외부수용액상과 에멀전상으로 구분할 수 있는데, 이 에멀전상은 다시 유기상과 내부수용액상으로 구성되어 있어 전체적으로 3상이 존재한다. 여기서 액막이라 함은 에멀전을 구성하는 유기상을 말하며, 이 유기상은 추출담체와 희석제 그리고 계면활성제로 구성되어 있고, 이 계면활성제로 인하여 유기상 내부에 내부수용액상을 미소액적 상태로 만들어 W/O(water in oil) 에멀전을 형성한다. 이와 같이 형성된 에멀전을 외부수용액상에 분산시키게 되면, 외부수용액상 중에 존재하는 금속이온이 유기상 중의 추출담체를 통해 내부수용액상으로 이동함으로써 분리가 이루어진다. 본 실험은 W/O/W(water in oil in water) 에멀전의 형태로 외부수용액상에 구리(II)이온이 존재하고, 유기상인 액막에 추출된 구리이온의 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, NaOH로 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.)를 사용하였고 접촉기에 사용된 교반기의 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 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 500ppm 수용액에 교반시켜 W/O/W형 복에멀전을 만들었다. 그리고 담체인 D2EHPA의 농도를 변화시키고 교반기로 속도와 교반시간을 변화시키면서 교반한 후에 일정시간 동안 정치시킨 후에 시료를 채취하여 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrophotometer, Model : Z-6100, Hitachi Co., Japan)로 분석하였다.

결론 및 고찰

1. 접촉기에서 교반속도 영향

Fig. 1은 외부수용액을 pH 5로 조절 후, 초음파 조사강도 93watt, 초음파 균질화기의 조사시간 60sec, 내부수용액 H_2SO_4 농도 2M, H_2SO_4 수용액/계면활성제 용액의 체적비 1.0, 에멀전/외수상의 체적비 0.25, 계면활성제(Span80, HLB 4.3)농도 3v%, D2EHPA의 농도 7v%로 하여 접촉기에서의 교반속도를 달리 하면서 구리(II)이온의 분리효율을 나타내었다. 교반속도가 증가함에 따라 분리효율이 증가됨을 볼 수 있다. 교반속도 400rpm일 때 가장 안정하고 높은 분리효율인 98.88%(5.6ppm)를 나타내었다. 500rpm에서는 에멀전 액적의 크기가 더 작아지게 되고 표면적의 증가로 인해 접촉 시간 초기에 구리(II)이온의 투과속도는 증가하나 접촉 시간이 길어지면서 외수상의 구리(II)이온의 농도가 다시 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이는 팽윤현상으로 인한 막과피에 기인한 것으로 사료되며 외수상의 수용액이 액막을 통과하여 내수상으로 침투함으로써 내수상의 부피가 증가하는 현상을 말한다.

2. 초음파 균질화기 조사강도의 영향

Fig. 2는 에멀전의 성질에 큰 영향을 미치는 요소 중의 하나인 초음파 균질화기의 조사강도 따른 구리(II)이온 분리효율을 나타내었다. 조사강도 40watt일 때는 강도의 세기가 약하여 계면활성제와 추출담체의 충분한 교반이 일어나지 않으므로 W/O/W 제조시 충분한 액적을 만들지 못하여 구리(II)이온의 분리효율이 떨어짐을 볼 수 있다. 초음파 조사강도 93watt에서 접촉시간 10분일 때 가장 좋은 분리효율 98.89%(5.52ppm)를 나타내었다. 조사강도의 세기가 커질수록 유화가 잘 되어 안정한 에멀전을 형성하게 된다. 그러나 강도가 너무 커질 경우에 온도상승으로 인한 불안정한 에멀전을 형성하여 분리효율을 떨어뜨린다.

3. 외부상의 pH 변화 영향

Fig. 3은 내부수용액의 수소이온농도를 H_2SO_4 -2M로 일정하게 유지하면서 외부수용액의 pH변화에 따른 분리효율을 나타내었다. 외부수용액과 내부수용액의 수소이온(H^+)농도 구배가 액막수송의 구동력이 되기 때문에 적절한 산도의 설정은 중요하다. pH가 높아짐에 따라 구리(II)이온의 분리효율은 증가하는데, 이는 외부수용액과 내부수용액의 수소가

온 농도차가 클수록 분리속도가 크기 때문이다. pH 5일 때는 98.85%(5.75ppm)로 높은 분리효율을 보였다.

4. 유기상 중 D2EHPA 담체농도의 영향

능동수송 또는 촉진수송을 이용하여 각종 물질을 선택적으로 분리할 때, 이들 역할을 담당하는 추출제의 선정은 매우 중요하다. Fig. 4는 유기상의 추출담체인 양이온 인산계 D2EHPA 농도에 따른 분리효율을 나타내었다. 추출담체 농도의 증가와 더불어 분리효율이 증가함을 알 수 있다. D2EHPA 농도 7v%일 때 가장 높은 분리효율인 98.85% (5.73ppm)를 보였다.

참고문헌

1. Li, N. N. : "Permeation through Liquid Surfactant Membranes", *AIChE J.*, **17**(2), 450-463 (1971).
2. Draxler, J., Furst, W. and Marr, R. : "Separation of Metal Species by Emulsion Liquid Membrane", *J. Memb. Sci.*, **38**, 281-293 (1988).
3. Wrihtg, J. B., Nilsen, D. N., Hundley, G. and Galvan, G. J. : "Field Test of Liquid Emulsion Membrane Technique for Copper Recovery from Mine Solutions", *Minerals Engineering*, **8**(4), 549-556 (1995).
4. Chakravarti, A. K., Chowdhury, S. B. and Mukherjee, D. C. : "Liquid Membrane Multiple Emulsion Process of Separation of Copper(II) from Waste Waters", *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **166**, 7-25 (2000).
5. Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R. and Drioli, E. : "Removal of Silver and Copper Ions from Acidic Solutions with a Supported Liquid Membrane Contaning D2EHPA as Carrier", *Separation Purification Technology*, **28**, 235-244 (2002).

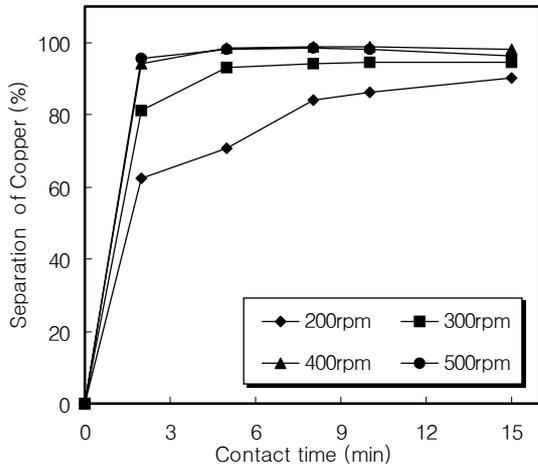


Fig. 1. Effect of stirring speed on separation.

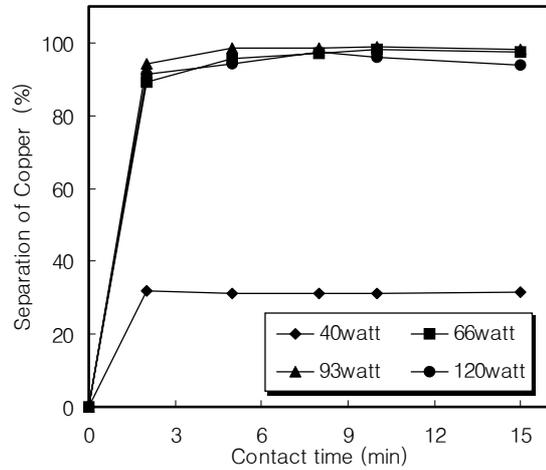


Fig. 2. Effect of ultrasonic intensity on separation.

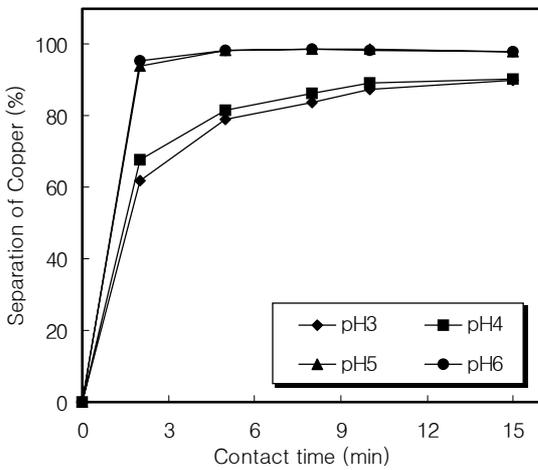


Fig. 3. Effect of pH on separation.

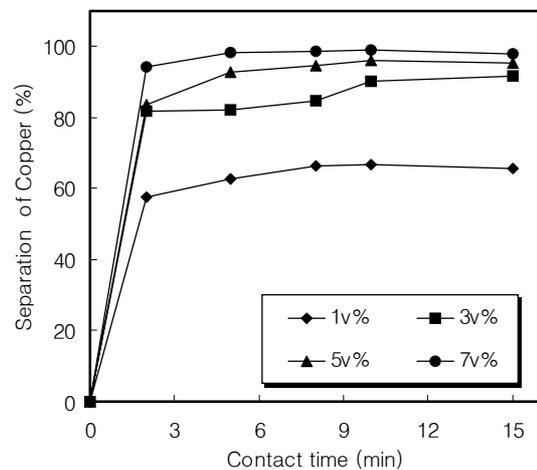


Fig. 4. Effect of D2EHPA on separation.