

## 담체를 포함하는 액막을 통한 크롬(VI) 이온의 추출에 관한 실험적 연구

이한수 · 유영득 · 임선기  
한국과학기술원 화학공학과  
(1983년 3월 11일 접수)

## Experimental Study on the Extraction of Chromium (VI) Ion Through the Carrier-Containing Liquid Membrane

Han-Soo Lee, Young-Deuk Yoo, and Son-Ki Ihm  
*Department of Chemical Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science & Technology,  
P.O. Box 150, Chongyangni, Seoul 131 Korea*  
(Received; March 11, 1983)

### 요 약

폐수중의 크롬(VI) 이온이 트리도데실아민을 담체로 포함하고 있는 W/O/W 형태의 액막을 통하여 추출되는 현상을 실험적으로 분석하였다. W/O 에멀전의 안정성조건은 액막의 파괴도를 측정하여 얻어졌다. 계면활성제로서 Span 80의 농도를 3wt%, 유기용매상에 대한 내부수용액의 부피비가 1/2 일때 모든 추출실험 영역에서 액막이 안정하였고, 이것을 기초로 하여 추출실험이 행하여졌다. 초기농도가 1000 ppm인 크롬(VI)이온을 90% 이상 추출하는데에는, 담체의 농도 3wt%, 수산화나트륨의 농도 0.1N, 에멀전의 폐수에 대한 부피비 1/5의 조건에서 두개의 교반조를 사용하여, 접촉시간을 약 10 분정도로 하면 가능하다는 것을 알았다.

### ABSTRACT

An experimental study has been made on the extraction of chromium(VI) ion through a W/O/W liquid membrane which contains tridodecylamine as a carrier. Operating conditions for the stable W/O emulsion, determined from the measurements of the emulsion breakups, were that the concentration of surfactant, Span 80, is 3wt percent and that the volume ratio of the inner aqueous phase and the oil phase is 1/2. The extractions were carried out under these stable conditions. More than 90% of chromium(VI) ion with its initial concentration of

1000 ppm can be extracted with two stages in 10 minutes when the concentration of carrier is 3 wt percent, when the concentration of NaOH in the inner aqueous phase is 0.1N, and when the volume ratio of the emulsion and the waste water is 1/5.

## 1. 서 론

물질을 분리하는데 있어서 막을 이용하는 방법은 기존의 분리방법인 증류나 증발에 비하여 에너지가 적게 든다. 막을 이용하는 방법은 막의 성질에 따라 고체막과 액체막으로 나뉘어 있는데 고체막은 투과면적이 작고, 막의 세척을 필요로 하는 등 많은 문제점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 1970년대 초 액막을 사용하는 방법이 시도되었다.<sup>9)</sup>

액막은 분리기능이나 구조에 따라 여러가지로 구별되는데, 이들을 유형별로 살펴보면, 선택적 투과에 의한 분리방법,<sup>10)</sup> 내부 수용액상에서의 화학 반응에 의한 분리방법,<sup>2,11)</sup> 액막내에서 담체와의 화학반응에 의한 분리방법,<sup>4)</sup> 액막내에서 촉매반응에 의한 분리방법<sup>12)</sup> 등 네가지로 나눌 수 있다. 이중 액막안에서 담체와의 화학반응에 의한 분리방법은 여러가지 중금속이온을 추출하는데 쓰이고 있다.

산업폐수중 크롬(VI)이온의 주된 생성원은 크롬산 제조공장과 금속도금 산업에서 쓰이는 세척수이며 이밖에도 부식을 방지하기 위한 냉각수, 잉크제조, 염색공업 등에도 상당량의 크롬(VI)이온을 함유하고 있는 폐수가 흘러나오고 있다. 크롬(VI)이온의 제거방법은 침전법, 이온교환법, 증발법, 역삼투압법 등이 있는데 액막법은 이들에 비하여 많은 에너지를 필요로 하지 않고, 넓은 농도범위의 크롬(VI)이온을 제거할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는, 새로운 분리기술인 액막법에 의해서 폐수중의 중금속이온 중 크롬(VI)이온을 추출하기 위하여, 기초실험으로서 액막의 안정성과 크롬(VI)이온의 전달현상에서의 여러 변수의 영향을 실험적으로 조사하였다. 이들 결과로부터 실제 추출공정에서의 적용가능성을 검토하였

으며, 본 연구와 병행하여 액막투과속도에 대한 수치모사가 행하여진 바 있다.<sup>8)</sup>

## 2. 실험

### 1) 액막의 제조

액막법<sup>3,7)</sup>은 서로 섞이지 않는 유기용액과 수용액이 계면활성제에 의하여 에멀전상태로 안정화할 수 있다는 성질을 이용한 것으로 액막에는 water-in-oil-in-water(W/O/W)형태의 액막과 oil-in-water-in-oil(O/W/O)형태의 액막이 있다. W/O/W 형태의 액막은 친유성인 계면활성제를 포함하는 오일상에 수용액을 가하면서 강하게 교반하여 W/O 에멀전을 만들고 이를 다시 수용액에 가하면서 서서히 교반하여 만들어지며, 중간에 있는 오일상이 액막의 역할을 한다. O/W/O 형태의 액막은 반대로 친수성 계면활성제를 사용하고 오일상과 수용액상의 교반순서를 바꾸어주면 만들어진다. W/O/W 에멀전의 전형적인 그림이 Fig. 1에 나타나 있다. 이 에멀전에서 막의 오일상은 담체와 용매, 그리고 계면활성제로 이루어져 있다.

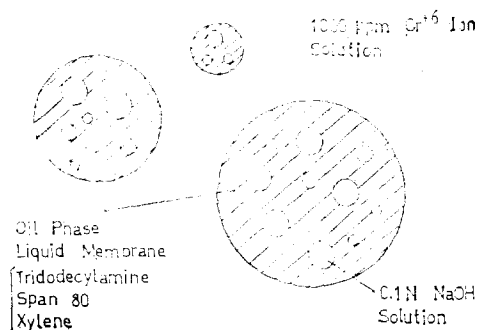
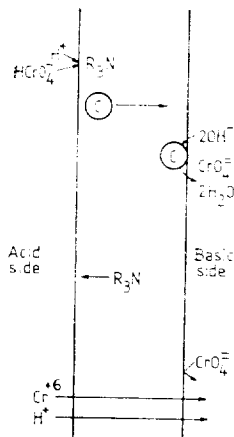


Fig. 1. Schematic diagram of water-in-oil-in-water (W/O/W) emulsion

### 2) 반응 메카니즘

W/O/W 에멀전을 평판으로 가정하여<sup>4,7)</sup> 크롬



1. One amine complexes chromic Acid.
2. Resulting complex diffuses across membrane.
3. Reaction with  $\text{OH}^-$  releases chromate.
4. Free amine diffuses back across the membrane.
5. Uncomplexed ion is insoluble in oil.
6. Result, chromium is transported by a flux of protons

Fig. 2. Schematic mechanism for chromium separations. The scheme shown assumes chromium is present as  $\text{HCrO}_4^-$  in acid and as  $\text{CrO}_4^{2-}$  in base

(VI)이온이 추출되는 과정을 Fig. 2에 나타내었다. 외부수용액에 용해되어 있는 크롬(VI)이온과 수소이온은 액막속의 담체와 결합하여 복합체를 형성하게 된다.

$\text{H}^+ + \text{HCrO}_4^- + [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_3\text{N} \rightleftharpoons \text{Complex}$   
수소이온이나 크롬(VI)이온은 단독으로 액막안에 확산되지 못하며 그 이유는 액막의 유전상수(dielectric constant)가 낮기 때문이다.<sup>6,7)</sup>

크롬이온을 포함하고 있는 복합체는 액막내에서 농도차이에 의하여 농도가 높은쪽에서 낮은쪽으로 확산하게 된다. 내부수용액 쪽으로 이동한 복합체는 내부수용액중의  $\text{OH}^-$ 이온과 결합하여 물과  $\text{CrO}_4^{2-}$ 이온, 그리고 담체로 나뉘어진다. 이 담체는 농도차이에 의하여 다시 외부수용액 쪽으로 이동하게 되며 위와같은 과정을 반복하게 된다. 결과적으로 크롬(VI)이온이 이동하는데에는 크롬(VI)이온의 농도차와 수소이온의 농도차가 관계하게 되며, 만일 크롬(VI)이온의 농

도차가 역으로 되어있다하더라도 수소이온의 농도차가 더 크면 마치 펌핑하듯이 크롬(VI)이온이 이동하게 된다.

일반적으로 추출하고자 하는 금속이온의 이동방향과 수소이온의 이동방향이 같으면 Co-transport<sup>3)</sup>라 하며 반대방향인 경우에는 Counter-transport라 하는데 크롬(VI)이온의 추출과정은 전자에 해당됨을 알 수 있다.

### 3) 안정성 실험

고체막과는 달리 액체막은 안정성<sup>5)</sup>이 결여되어 있으므로 추출실험에서의 W/O 에멀젼과피를 최대한으로 줄여야 한다. W/O 에멀젼이 안정하지 못하여 파괴될 경우 수산화나트륨이 용해되어 있는 내부수용액으로 확산되어 간헐적이던 크롬(VI)이온이 다시 외부수용액으로 흘러나오게 되므로 액막에 의한 추출효과가 감소하게 된다.

계면활성제(Span 80)를 포함하고 있는 크실렌을 1000 cc 비이커에 넣고 여기에 수산화나트륨과  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 이 섞여있는 수용액을 서서히 부으며서 1500 rpm 으로 교반하여 W/O 에멀젼을 만든다. 만들어진 W/O 에멀젼을 증류수가 들어있는 2000 cc 비이커에 부으며서 200 rpm 으로 서서히 교반하여 W/O/W 에멀젼을 만든다. 시간에 따라 10 cc 비이커로 시료를 채취하여 10 분간 충분히시킨다음 밑에 있는 수용액을 채취, 분석한다.

액막의 파괴도(Membrane breakup)는 계내의 전체 크롬(VI)이온양에 대한 외부수용액에서 발견된 크롬(VI)이온의 백분율로서 나타낼 수 있다.

$$\text{액막의 파괴도} = \left( \frac{\text{외부 수용액으로 유출된 크롬(VI)이온의 양}}{\text{내부 수용액에서의 초기 크롬(VI)이온의 양}} \right) \times 100$$

### 4) 추출 실험

안정성실험에서 얻은 결과를 기초로 하여 추출실험을 행하였다. 1000 cc 비이커에 트리도메실아민과 Span 80 이 포함되어 있는 크실렌을 넣은다음 1500 rpm 정도로 교반하면서 수산화나트륨용액을 서서히 가하여 W/O 에멀젼을 만든다.

만들어진 W/O 에멀전을 폐수일정량이 채워져 있는 2000 cc 비이커에 서서히 가하면서 200 rpm 으로 교반하여 W/O/W 에멀전을 만든다. 시간에 따라 10 cc 비이커로 시료를 채취하여 10 분간 층분리한 후 밑의 수용액을 분리하여 분석하였다. 크롬(VI)이온의 농도는 원자흡수분광기(Atomic Absorption Spectroscopy, Varian AA-575)로 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 1) 안정성 실험

문헌<sup>7)</sup>에 의하면 액막을 이용하여 크롬(VI) 이온을 추출하는 데에 약 5분의 시간이 소요된다고 보고되어 있다. 따라서 에멀전은 최소한 5분 동안은 안정해야 한다. 본 실험에서는 실제 공정적 적용을 고려하여 30 분까지의 에멀전의 파괴도를 관찰하였다.

계면활성제 농도변화에 따른 액막의 파괴도 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 계면활성제의 농도가 작으면 W/O 에멀전이 불안정하여, 시간이 경과되면 파괴도가 급격히 증가하게 된다. 그러나 계면활성제의 농도가 2 wt%를 넘으면 계면활성제의 농도와 관계없이 액막의 파괴도는 거의 비

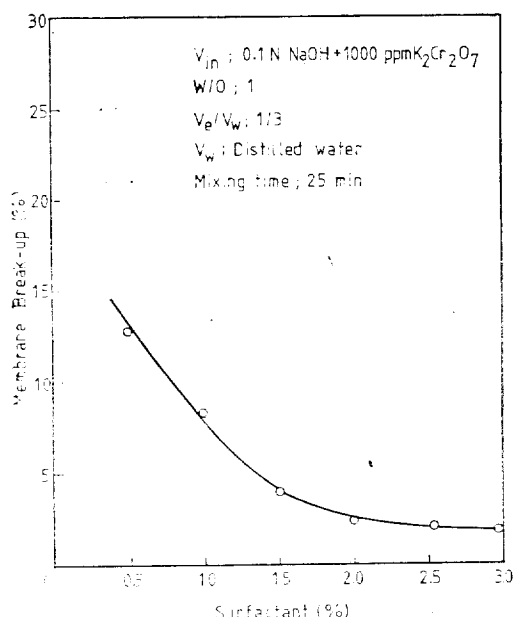


Fig. 3. Effect of surfactant on membrane stability

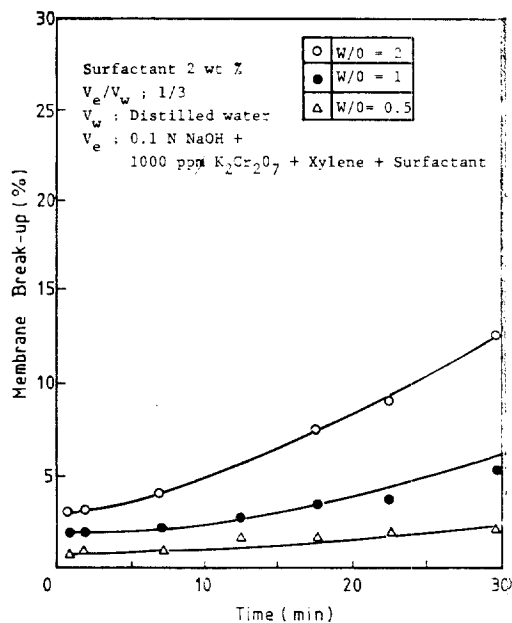


Fig. 4. Effect of W/O volume ratio on membrane stability

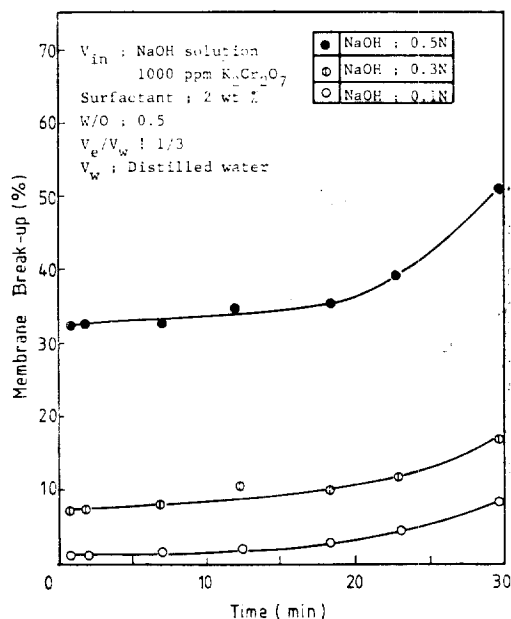


Fig. 5. Effect of NaOH concentration on membrane stability

슷하였는데 이 결과로 계면활성제의 농도가 2wt %를 넘으면 수용액과 액막의 경계층이 계면활성제로 거의 채워져서 더 이상의 계면활성제는 별로 영향을 주지 못함을 알 수 있었다.

W/O의 비를 0.5, 1, 2로 변화시킨 결과들

Fig. 4에 나타내었다. W/O의 비가 증가할수록 W/O에멀전의 파괴도가 급격히 증가하는데, 이는 W/O의 비가 증가할수록 액막의 두께가 감소되어 액막의 안정성이 감소되기 때문이다.

내부수용액의 수산화나트륨의 농도를 0.1, 0.3, 0.5 N로 변화시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 수산화나트륨의 농도가 증가하게 되면 수산화나트륨이 계면활성제의 친수성을 감소시키므로 에멀전이 불안정해져서 액막의 파괴도가 Fig. 5처럼 증가하게 된다.

외부수용액의 pH를 1.0, 1.7, 3.2, 5.6으로 변화시킨 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 본 실험에서는 외부수용액의 pH를 조절하기 위하여 증류수에 염산을 첨가시켰다. 염산의 농도가 증가할수록 액막의 파괴도가 증가하였는데 이는 수산화나트륨의 경우와 마찬가지로 염산이 계면활성제의 친수성을 감소시키므로 에멀전이 불안정해지기 때문이다.

액막의 안정성에 영향을 미치는 요인으로는 계면활성제의 농도, W/O의 비, 수산화나트륨의 농도, 외부수용액의 pH 등이 있는데, Fig. 7은 이들 요인이 미치는 영향에 대한 결과를 종합적으로 나타낸 것이다. 본 연구에서 실시한 추출실험

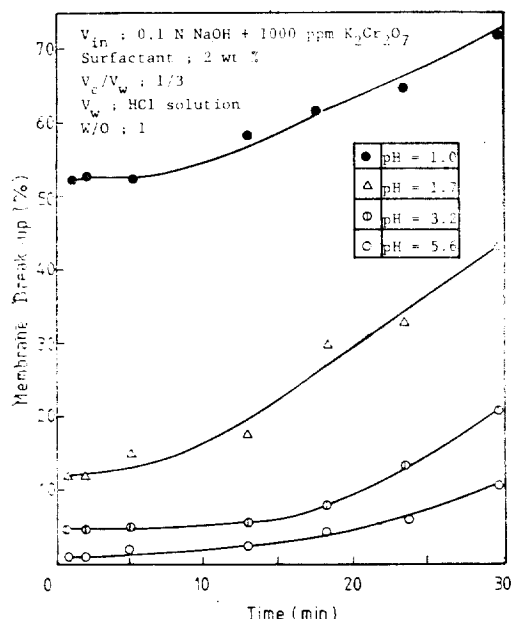


Fig. 6. Effect of HCl concentration (pH) on membrane stability

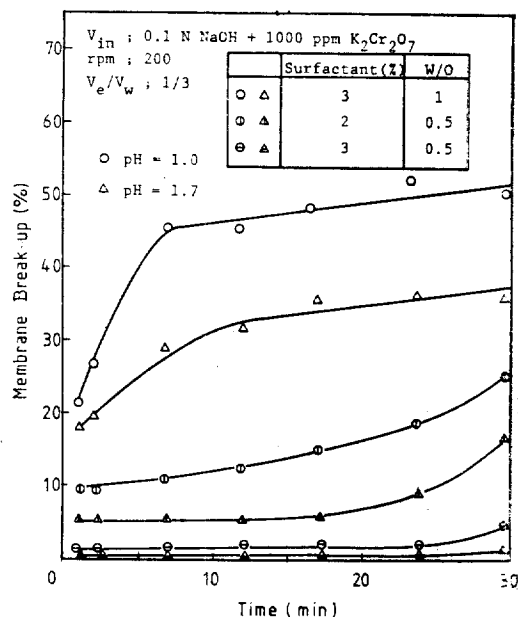


Fig. 7. Effect of pH, surfactant, and W/O volume-ratio on membrane stability.

험에서는 수산화나트륨의 농도를 최대 0.01 N, 외부수용액의 pH를 최저 1.0으로 설정하여 실험하였으므로 이에 대하여 계면활성제의 농도와 W/O의 비를 변화시켜가며 안정성실험을 하였

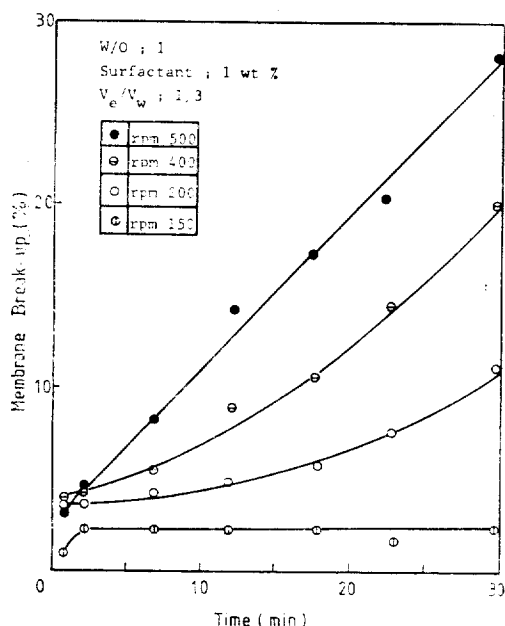


Fig. 8. Effect of stirring speed on membrane stability

다. Fig. 7에서 보면 계면활성제의 농도 3 wt%, W/O의 비 1/2일때가 에멀전이 가장 안정함을 알수 있다. 계면활성제의 농도를 3 wt%이상으로 증가시키면 W/O의 비가 증가할 수도 있으나, 크실렌과 담체를 회수하기 위한 W/O에멀전의 파괴가 어려워지므로 계면활성제의 농도를 3 wt%, W/O의 비를 1/2로 고정하여 실험하였다.

그 밖에 액막의 안정성에 영향을 미치는 요인 으로서는 교반속도를 들 수 있는데 Fig. 8은 교반속도를 150, 200, 400, 500 rpm으로 변화시킨 결과를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 교반속도가 증가할수록 액막의 파괴도는 증가하고 있다.

## 2) 추출실험

앞서의 안정성 실험에서 이미 언급하였듯이 크롬(VI)이온의 추출은 약 5분 이내에 거의 이루어지며 이것은 Fig. 9, 10, 11, 12, 13, 14들의 결과와 일치한다. 본 추출실험은 안정성 실험과 마찬가지로 실제공정에서의 적용성을 고려하여 30분까지의 결과를 관찰하였다.

크롬(VI)이온을 추출하는데 영향을 미치는 변수로서는 담체의 농도, W/O/W에멀전의 크기, 수산화나트륨의 농도, 크롬(VI)이온의 용액과

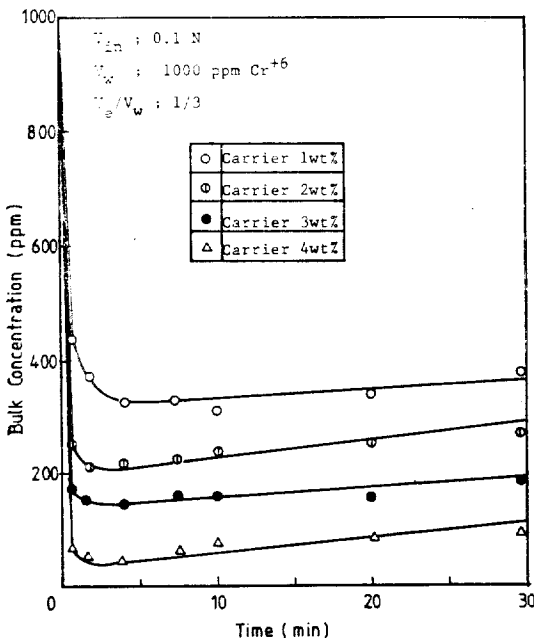


Fig. 9. Effect of carrier concentration on the removal rate

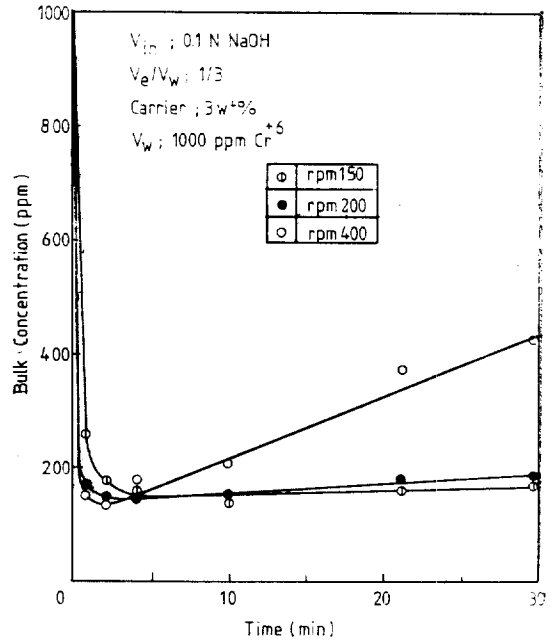


Fig. 10. Effect of stirring speed on the removal rate.

W/O에멀전의 부피비 ( $V_e/V_w$ ), 크롬(VI)이온의 초기농도 등이 있다.

Fig. 9는 담체의 농도에 따른 크롬(VI)이온

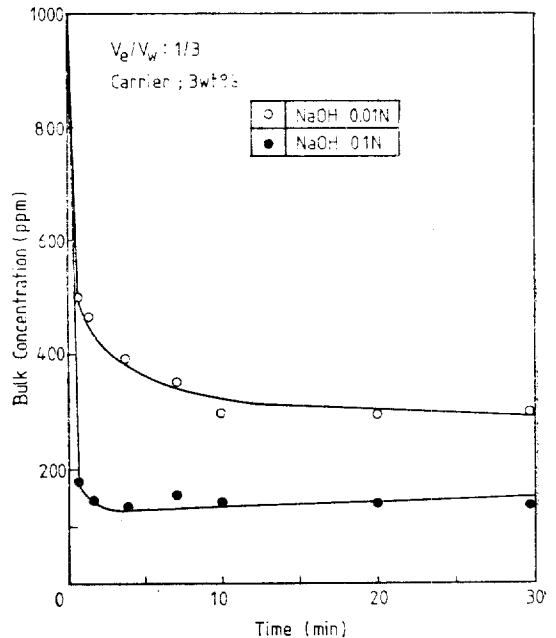


Fig. 11. Effect of NaOH concentration on the removal rate

의 추출정도를 나타낸 것이다. 담체의 농도를 1, 2, 3, 4 wt%로 변화시켰을 때, 담체의 농도가 증가할수록 크롬(VI)이온이 많이 추출됨을 알 수 있었다. 담체가 1 wt%인 경우 1000 ppm의 크롬(VI)이온이 340 ppm까지 제거되었으며 3 wt%인 경우 150 ppm까지 추출되었다.

W/O/W 에멀전의 크기에 대한 영향을 알아보기 위하여 W/O/W 에멀전 제조시의 교반속도를 변화시켰다. 교반속도를 150, 200, 400 rpm으로 변화시키고 그밖의 변수를 일정하게 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 교반속도가 증가하면 W/O/W 에멀전 크기가 작아지게 되므로 물질전달에 필요한 표면적이 증가하여 크롬(VI)이온이 빨리 제거된다. 교반속도가 400 rpm인 경우가 가장 빨리 제거되지만 시간이 경과함에 따라 에멀전이 파괴되어 외부 수용액 중의 크롬(VI)이온 농도가 급격히 증가하고 있다. 본 실험에서는 에멀전의 안정성과 크롬(VI)이온의 제거속도를 고려하여 교반 속도가 200 rpm 일때가 최적 조건임을 알았다.

Fig. 11은 내부수용액의 수산화나트륨 농도를 0.01, 0.1 N로 변화시킨 결과를 나타내었다. 수산화나트륨의 농도가 작으면 시간이 경과함에 따라 W/O/W 에멀전내의 수산화나트륨 수용액이 액막내의 복합체와 반응하여 빨리 줄어들고, 내부수용액이 다 소모된 이후에는 단지 복합체의 확산에 의하여 크롬(VI)이온이 추출되므로 추출속도가 줄어들게 된다. 반면에 수산화나트륨의 농도가 증가하면 Fig. 11에서 보듯이 추출속도는 증가하지만 수산화나트륨이 계면활성제의 친수성을 감소시키므로 에멀전이 불안정해져서 시간이 경과함에 따라 외부수용액의 크롬(VI)이온의 농도가 증가하고 있다.

크롬(VI)이온의 용액에 대한 에멀전의 부피비 ( $V_e/V_w$ )가 3, 5, 10으로 변할 때의 실험결과를 Fig. 12에 나타내었다. W/O 에멀전의 부피가 증가함에 따라 물질전달에 필요한 표면적이 증가하게 되어 크롬(VI)이온이 많이 추출되고 있다.

$V_e/V_w$ 의 비를 1/5로 하고 외부수용액중 크롬(VI)이온의 초기농도를 1000, 700, 400, 100 ppm

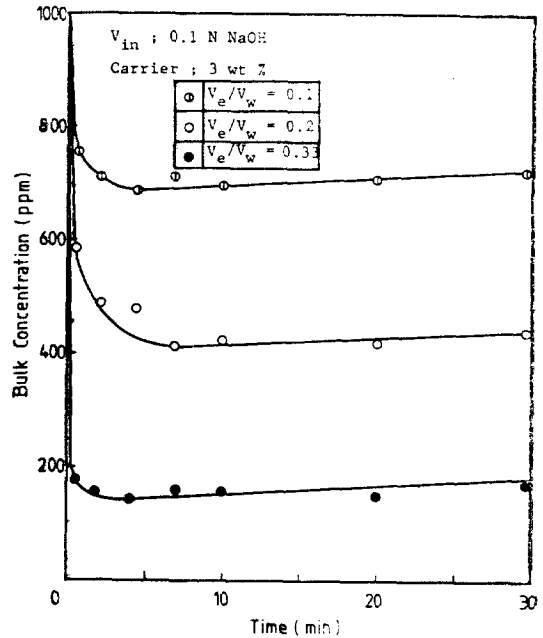


Fig. 12. Effect of  $V_e/V_w$  volume ratio on the removal rate

으로 변화시켜 실험한 결과 400, 100, 35, 30 ppm까지 각각 제거되는 것을 측정하였으며 이를 Fig. 13에 나타내었다. 만일 크롬(VI)이온의

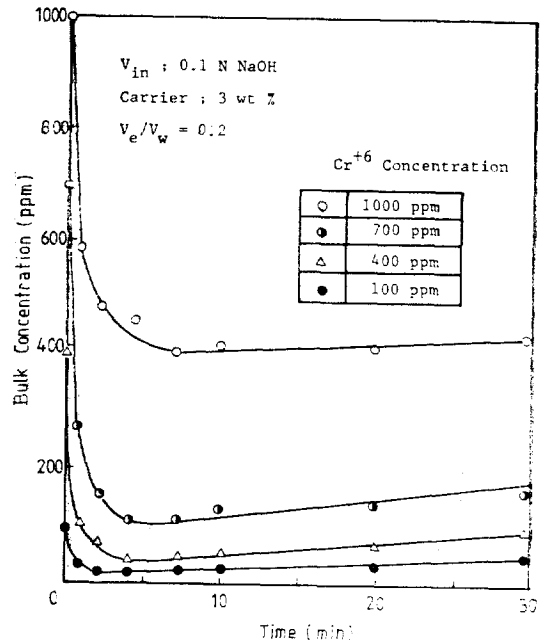


Fig. 13. Effect of initial  $Cr^{+6}$  concentration on the removal rate ( $V_e/V_w=0.2$ )

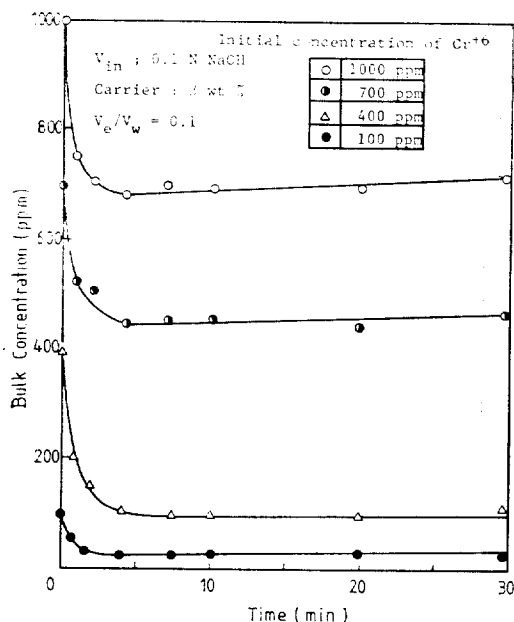


Fig. 14. Effect of initial  $\text{Cr}^{+6}$  concentration on the removal rate ( $V_e/V_w=0.1$ )

초기농도가 1000 ppm 일때 이것을 90% 이상 제거하려면 담체의 농도 3 wt% 일 경우 두개의 교반조를 사용하면 된다는 것을 알 수 있다. 또한  $V_e/V_w$ 의 비를 1/10 으로 하고 위와 같은 조건에서 실험한 결과 680, 420, 90, 40 ppm 까지 제거되는 것을 각각 측정하였으며 이를 Fig. 14 에 나타내었다. 크롬(VI)이온을 90% 이상 제거하려면  $V_e/V_w$ 의 비가 1/5 인 경우 두개의 교반조를 사용해야 하지만  $V_e/V_w$ 의 비가 1/10 인 경우에는 세개의 교반조를 사용해야 함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

액막을 이용하여 폐수중의 크롬(VI)이온을 처리할 경우 액막의 효율성을 실험을 통하여 관찰하였다.

액막의 안정성에 대한 실험에서는 안정성변수로서 제면활성제의 농도, 교반속도, 수산화나트륨의 농도, W/O의 비, 외부수용액의 pH 등을

택하였으며 이들의 영향을 조사한 결과 본 연구에서 행한 모든 실험영역에서는 제면활성제의 농도 3 wt%, W/O의 비 1/2 일 때가 액막의 파괴도 2~3%로 가장 안정하였다.

안정성 실험의 결과를 토대로한 추출실험에서는 담체의 농도,  $V_e/V_w$ 의 비, 크롬(VI)이온의 초기농도, 교반속도, 수산화나트륨의 농도에 따라 추출정도가 변화한다. 이때 초기 크롬(VI)이온의 농도가 1000 ppm 일때, 담체의 농도 3 wt%,  $V_e/V_w$ 의 비 1/5, 수산화나트륨의 농도가 0.1 N 일 때 두개의 교반조를 사용하면 96% 이상의 크롬(VI)이온을 약 10 분 이내에 추출함을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. Caracciolo, F., E.L. Cussler, and D.F. Evans, *AIChE J.*, **21**(1975), 160.
2. Chan, R.P. and N.N. Li, *Sep. Sci.*, **9** (1974), 505.
3. Choy, E.M., D.F. Evans, E.L. Cussler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**(1974), 7085.
4. Cussler, E.L., *AIChE J.*, **17**(1971), 1300.
5. Florence, A.T., and D. Whitehill, *J. Colloid Interf. Sci.*, **79**(1981), 243.
6. Halwachs, W., and K. Schügerl, *International Chem. Eng.*, **20**(1980), 519.
7. Hochhauser, A.M., and E.L. Cussler, *AIChE Symp. Ser.*, **71**(1975), 136.
8. Lee, H.S., Y.D. Yoo, and S.K. Ihm, *Proceedings of PACHEC III*, Vol. I, p. 333, 1983, Seoul.
9. Li, N.N., *AIChE J.*, **17**(1971), 459.
10. Li, N.N., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **10**(1971), 215.
11. Li, N.N., and A.L. Shrier, "Recent Develop. in Sep. Sci.," Chemical Rubber Co., Cleveland, 163, 1972.
12. Ollis, D.F., J.B. Tompso, and E.T. Wolynic, *AIChE J.*, **18**(1972), 457.