

지지막을 이용하는 회분 액막 추출기에 의한 수용액 중의 아연이온 분리

주창식[†] · 천재기 · 하홍두

부경대학교 화학공학과
(1998년 11월 30일 접수, 1999년 9월 3일 채택)

Separation of Zinc Ion from Aqueous Solutions by Liquid Membrane Permeator with Two Microporous Films

Chang-Sik Ju[†], Jae-Kee Cheon and Hong-Doo Ha

Dept. of Chem. Eng., Pukyong National University
(Received 30 November 1998; accepted 3 September 1999)

요 약

지지막을 이용하는 회분 액막 추출기를 사용하여 수용액 중의 아연이온을 분리하였다. 액막 추출기는 액막과 두 개의 수용액상(추출상과 회수상)으로 구성된다. 액막으로는 D_2EHPA 를 케로신에 30 vol%로 희석시킨 용액을 사용하며, 두 장의 미세공을 가진 친유성 지지막에 의해 양측의 두 수용액상과 격리된다. 추출상으로는 pH를 조절한 아연 수용액을 사용하였고, 회수상으로는 황산 수용액을 사용하였다. 이 액막 추출기는 수용액 중의 아연이온을 지속적이고 효과적으로 분리하였다. 아연의 분배계수와 추출기 내에서의 아연이온 분리속도에 미치는 조작변수들의 영향을 실험적으로 조사하였으며, 이를 바탕으로 초기 분리속도와 조작변수 사이의 실험식을 얻었다.

Abstract – Separation of zinc ion from aqueous solutions by batch liquid membrane permeator with two micro-porous films was studied. The permeator consisted of a liquid membrane and two cells for aqueous solutions. The liquid membrane consisted of D_2EHPA (di-2-ethylhexyl-phosphoric acid), diluted to 30 vol% with kerosine and trapped between two micro-porous hydrophilic films, as the carrier. This liquid membrane separated two aqueous solutions, one of which was the extraction solution containing zinc ion and the other of which was the stripping solutions consisting of H_2SO_4 solution. The permeator separated zinc ion from aqueous solutions effectively. The effect of operating parameters on the distribution coefficient of zinc ion and separation velocity of zinc ion were examined on the basis of the experimental results.

Key words: Liquid Membrane, Zinc Ion, Separation, Microporous Film

1. 서 론

수용액 중에 존재하는 금속 이온들을 분리하는 기술은 자원의 재활용이나 금속성 폐수의 처리 등 그 활용 분야가 광범위하기 때문에 이에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 그 결과 여러 가지 다양한 방법들이 제시되어 있다[1]. 현재 많이 사용되고 있는 수용액 중의 금속 이온 분리법으로는 침전법[2], 흡착 및 이온교환법[3], 부상분리법[4], 용매추출법[5] 및 막 분리법[6] 등이 있다.

이들 중 반응성 유기추출제를 사용하는 용매추출법은 용질의 유기상과 수용상에 대한 용해도 차에 의해 결정되는 분배비에 의해 용질을 분리하는 일반적인 액-액 추출과는 달리, 수소이온 등과 같은 제 3 성분의 농도 차이를 기력으로 하여 금속 이온을 분리하므로 금속 이온을 저농도 영역에서 고농도 영역으로 이동시킬 수 있어 매우 낮은 농도까지 분리가 가능한 것으로 알려져 있다[7-8]. 뿐만 아니라 용매추출법은 추출제를 선택하기에 따라 미량 성분의 선별분리가 가능

하고, 장치비가 적게 소요되며, energy 효율이 높기 때문에 매우 유망한 분야로 알려져 있다.

이러한 용매추출의 원리를 분리에 이용하는 방법으로는, 에멀전 액막법(emulsion liquid membrane)[9], 합침액막법(supported liquid membrane)[10-11] 그리고 contained liquid membrane[12-13]법 등이 이용되고 있다. 그러나, 에멀전 액막법은 그 공정이 여러 단계로 구성되어 있고, 에멀전을 생성시키고 분리 후 파괴시키는데 많은 에너지가 소요되는 문제점을 가지고 있다. 합침액막법은 비 기능성 지지막에 막액을 합침시켜 사용하는 것으로, 합침된 추출제의 양이 매우 적은 관계로 추출제의 손실에 의해 액막의 수명이 짧고 추출제가 손실된 세공을 통해 침투성 흐름이 발생하여 완전한 용질의 분리가 어렵다는 점이 단점으로 지적되고 있다. 공중사(hollow fiber)를 이용하여 주로 shell and tube 형태로 제조되는 contained liquid membrane의 경우에는 추출기 단위 부피 당 물질전달 면적이 크다는 장점을 가지고 있기는 하지만, 물질전달 계수가 작고, 분리하고자 하는 수용액 중에 존재하는 부유 물질이나 작은 입자 상 물질에 의해 공중사가 막혀 흐름이 방해받는 것이 문제점으로 지적되고 있다.

[†]E-mail: csju@pknu.ac.kr

이들 장치 이외에도 최근에 몇 가지 새로운 액막 추출장치[14-15]가 제시되고 있으나, 부유물이 존재하는 액을 다량으로 처리하기에는 적당하지 못한 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 기존의 합침액막법과 공중사를 사용하는 contained liquid membrane법의 단점을 보완한 새로운 추출장치를 제작 사용하여 아연의 분리에 적용하는 실험적 조사를 행하였다. 이 장치는 지지막을 사용하는 contained liquid membrane의 형태로, contained liquid membrane에서와 같이 막액 보충이 용이하여 막액의 내구성이 보장될 뿐 아니라, 부유물에 의해 장치가 막히는 현상이 없으며, 처리액과 회수액의 교환이 가능하기 때문에 물질전달 속도를 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다.

지지막으로는 친유성 미세 여과지를 사용하고, 막액으로 di-2-ethylhexyl-phosphoric acid(D₂EHPA)를 kerosine에 희석한 용액을 사용하여 수용액 중의 아연이온 분리를 시도하였다. 이 공정에서 분리에 영향을 미칠 것으로 예견되는 분리 온도, 추출액의 pH와 아연이온 초기 농도, 액막의 두께, 회수액 중의 산의 농도 등 조작변수들의 영향을 실험적으로 조사함으로써 분리막으로서의 이용 가능성을 제시하였다.

2. 이 론

2-1. 액막 분리 기구

산성 추출제를 이용하는 막분리에서 금속이온들의 추출 및 회수는 일반적으로 다음과 같은 가역반응에 의해 진행된다.



여기서, RH는 산성 추출제를 나타내고, Mⁿ⁺는 금속이온을 나타낸다. 밑줄로 표시된 물질은 유기상(액막)에 존재하는 물질이며, 밑줄이 표시되지 않은 물질은 수용액상(추출상과 회수상)에 존재하는 물질이다. 추출반응은 (1)식의 오른쪽으로 진행되는 반응이고, 회수반응은 그 역반응이 된다.

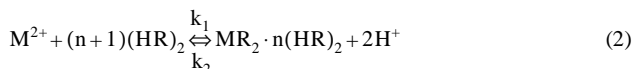
추출은 산성 추출제(RH)가 존재하는 액막과 금속이온(Mⁿ⁺)을 포함하고 있는 추출상의 계면에서 양이온 교환반응에 의해 진행되며, 금속이온이 추출상에서 액막으로 이동함과 동시에 수소이온이 액막으로부터 추출상으로 이동하게 된다.

추출제와 착물을 형성한 금속이온(R_nM)은 그 농도 차이에 의해서 액막을 통해 이동하여 회수상과의 계면에서 회수반응에 의해 회수상으로 회수된다. 이 과정에서 착물을 형성했던 산성 추출제는 회수반응에 의해 원래의 형태(RH)로 회복이 되고, 역시 농도 차이에 의해 추출상과의 계면으로 이동하여 다시 추출에 사용된다.

따라서 전체 공정을 통하여 금속이온은 추출상에서 회수상으로, 수소이온은 회수상에서 추출상으로 이동하게 된다. 분리가 이러한 향류 이동(counter transport)에 의해 이루어지기 때문에, 회수상의 수소이온 농도가 추출상의 수소이온 농도보다 훨씬 큰 경우에는 수소이온 농도 차이가 구동력이 되어 금속이온은 저농도 영역에서 고농도 영역으로 농도를 거슬러 이동하게 되는 결과가 된다.

2-2. 분배계수

추출제에 의한 추출공정의 분배계수는 추출제의 수용액에 대한 용해도에 따라 크게 다르게 나타난다. 본 연구에서 추출제로 사용한 D₂EHPA는 유기상 내에서 이량체(dimer)와 평형을 이루고 있으며, 2가 금속이온과의 추출평형은 아래와 같이 표시될 수 있는 것으로 알려져 있다[16].



여기서 n 값은 용매의 종류, 조성, 수용액의 농도에 따라 달라지며, D₂EHPA가 지방족 탄화수소에 용해된 경우에는 n 값이 2인 것으로 알려져 있다. 여기서, 분배계수 D는 아래와 같이 정의된다.

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M_{aqu}]} = \frac{[MR_2 \cdot n(HR)_2]}{[M^{2+}]} \quad (3)$$

이 추출반응의 평형상수 K는

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[MR_2 \cdot n(HR)_2][H^+]^2}{[M^{2+}][(HR)_2]^{n+1}} \quad (4)$$

로 표시되고

$$D = \frac{[(HR)_2]^{n+1} \cdot K}{[H^+]^2} \quad (5)$$

가 되므로

$$\log D = \log K + (n+1) \log[(HR)_2] + 2 \text{ pH} \quad (6)$$

가 된다.

3. 실험

본 연구에서는 수용액 중에 존재하는 금속이온을 효과적이고 지속적으로 분리할 수 있는 추출장치를 개발할 목적으로, Fig. 1에 나타난 것과 같은 산성 추출제를 이용하는 금속이온 분리용 액막 추출기를 제작하여 수용액 중에 존재하는 아연이온을 분리하는 실험을 행하였다.

본 연구에서 사용한 액막 추출기는 용량이 각각 80 ml인 pyrex제 추출상 tank와 회수상 tank, 그리고 막액 저장조가 달린 teflon cell로 구성되어 있다. 각 tank와 teflon cell 사이에 액막 지지를 위하여 teflon ring을 이용하여 지지막을 설치하였다. 막액이 지지막을 통하여 추출상 및 회수상과 접촉하는 유효 물질전달 면적은 지름이 40 mm 인 원형으로, 그 크기는 12.57 cm²이었다.

막액로서는 인산계의 산성 추출제인 D₂EHPA(di-2-ethylhexyl phosphoric acid)를 kerosine에 30 vol%로 희석한 것을 사용하였고, 지지막으로는 소수성의 membrane filter(pore size: 0.22 μm, diameter: 47 mm)를 사용하였다. 액막 추출기의 조립이 끝나면, 막액을 막액 저장조를 통해서 teflon cell 내에 채우고, 추출상과 회수상을 각 tank에 채운다. 지지막이 소수성 membrane filter이므로, 추출상과 회수상의 수두를 막액의 수두보다 조금 높게 유지하여 막액이 수두 차이에 의해서 양

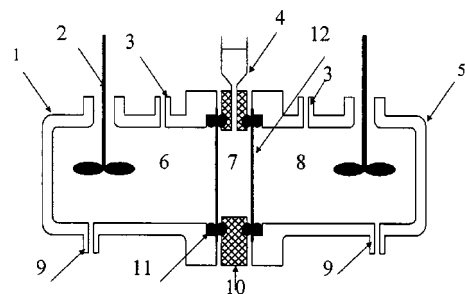


Fig. 1. The schematic diagram of contained liquid membrane permeator with two membrane filters.

- | | |
|------------------------------|---------------------|
| 1. Extraction tank | 7. Liquid membrane |
| 2. Stirrer | 8. Stripping phase |
| 3. Feeding tap | 9. Drain tap |
| 4. Liquid membrane reservoir | 10. Teflon ring |
| 5. Stripping tank | 11. Teflon ring |
| 6. Extraction phase | 12. Membrane filter |

측의 수용상(추출상, 회수상)으로 유실되는 것을 방지하였다.

추출상으로는 0.001-0.1 M의 $ZnSO_4$ 수용액을 사용하였고, 회수상으로는 0.03-3.3 M의 황산수용액을 사용하였다. 액막의 두께는 길이가 2, 4, 6, 8 mm의 네 가지의 teflon cell을 사용하여 조절하였다. 추출상과 회수상의 tank에는 교반기를 각각 설치하였으며, 분리는 항온조 속에서 일어나도록 하였다.

조작변수로 분리 온도, 추출상의 초기 아연농도와 pH, 회수상의 황산농도, 액막의 두께 등을 변화시키면서 분리를 행하였으며, 분리가 진행되는 동안의 추출상과 회수상의 아연 농도 변화는 각각의 시료를 1 ml씩 채취하여 EBT(Eriochrome Black T)를 지시약으로 하여 0.01 M의 EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid)용액으로 적정하여 분석하였다.

아울러, 본 연구의 기초 자료로 막액과 추출상 사이의 평형 추출률과 분배계수를 평형 수소이온농도와 추출온도를 달리하면서 각각 측정하였다. 평형 추출률과 분배계수는 비이커에 동일한 양의 막액과 추출액을 넣고 2시간 교반하여 추출을 완료시킨 후, 정치하여 상을 분리시키고 수용액 중의 아연 농도를 분석하여 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 평형 추출률 및 분배계수

막액으로 kerosine에 희석시킨 D_2EHPA 를 사용하여 수용액 중의 아연이온을 분리하는 액막 추출장치를 개발하기 위한 기초 조사로서, 먼저 kerosine에 희석시킨 D_2EHPA 가 수용액 중의 아연이온을 추출할 수 있는 정도를 조사하기 위해서 추출 평형실험을 행하였다.

추출 온도를 달리하면서 추출제 D_2EHPA 의 농도에 따른 평형 추출률의 변화를 조사하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면, 수용액 중의 아연 추출은 D_2EHPA 의 전 농도 범위에서 비교적 잘 이루어지며(평형 추출률 55-98%), D_2EHPA 의 농도가 증가함에 따라 평형 추출률이 증가한다는 것을 알 수 있다. D_2EHPA 의 농도가 30 vol%가 될 때까지는 평형 추출률이 D_2EHPA 의 농도에 따라 급격히 증가하지만, 그 이상의 농도에서는 평형 추출률의 증가 추세가 현저히 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 2에 나타난 D_2EHPA 농도가 30

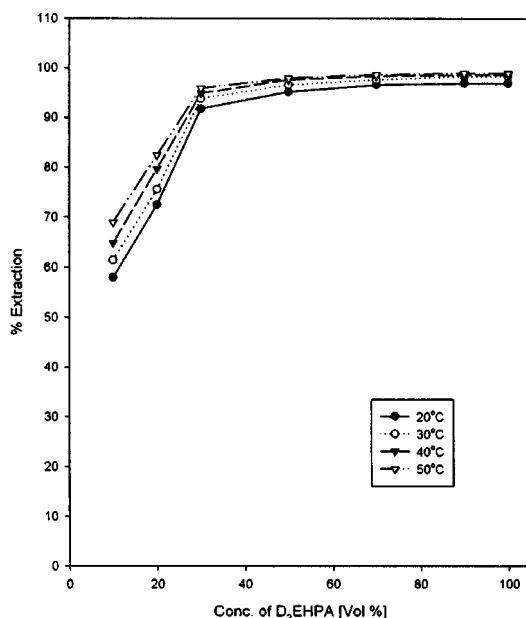


Fig. 2. The effect of D_2EHPA concentration on the extraction of zinc from aqueous sulfate solutions at different temperatures.

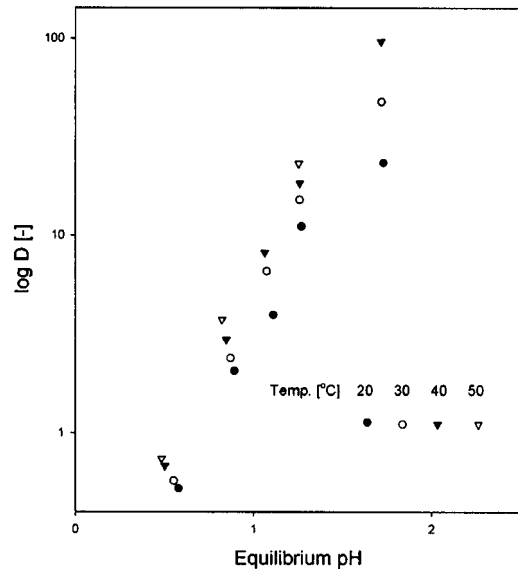


Fig. 3. The variation of distribution coefficients of zinc ion with the equilibrium pH at different temperatures.

vol%일 때의 평형 추출률 91.7-95.9%는 비교적 높은 것으로 볼 수 있기 때문에, 본 공정에서는 추출제 D_2EHPA 의 농도 30 vol%가 최적이라고 판단하고 이를 기준으로 추출 실험을 행하였다.

그리고, Fig. 2에서는 추출 온도가 증가함에 따라 평형 추출률이 다소 증가하는 것으로 나타나 있다. 이러한 현상은 추출 온도가 증가함에 따라 D_2EHPA 와 아연이온 사이의 추출반응이 촉진되기 때문에 나타나는 현상으로 해석된다.

D_2EHPA 가 수용액 중의 아연이온을 분리하는 공정에서 가장 중요한 인자인 평형 수소이온 농도에 따른 아연이온의 분배계수 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 식 (6)을 근거로 하여 분배계수의 log 값을 추출 온도를 매개 변수로 하여 평형 pH의 함수로 나타낸 Fig. 3을 보면, 분배계수는 평형 pH가 증가함에 따라 대체로 직선적으로 증가하고, 추출 온도가 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 알 수 있다. Fig. 3에 나타난 점들에 대해서 전체 pH 범위에서 각 온도별로 직선들을 긋고 그 기울기를 구하면, 각 직선들의 기울기는 대개 1.4 부근으로 식 (6)에 나타난 이론치 2보다 다소 작은 것으로 나타났다. 그러나, 평형 pH 값이 1.5 이하인 점들만으로 직선을 긋고 그 직선의 기울기를 구하면 그 기울기 값은 각각 2.01(50°C), 1.90(40°C), 2.01(30°C), 1.84(20°C)로 식 (6)의 이론치 2에 아주 가깝게 근접하고 있다. 이러한 결과는 화학반응을 동반하는 용매추출에서 분배계수는 pH가 낮은 범위에서는 pH에 따라 직선적으로 증가하지만, pH가 증가할수록 그 증가 추세가 감소하다가 pH가 큰 영역에서는 일정하게 되는 일반적인 경향[5]으로 해석할 수 있다.

그리고, 분배계수는 온도에 따라서도 다소 증가하는 현상을 보이는 데, 이러한 현상은 Cruz의 연구 결과[16]로 해석할 수 있다. Cruz의 연구에 의하면 식 (2)의 n 값은 용매의 종류, 조성, 수용액 중에서의 농도에 따라 결정되고 온도의 영향은 없는 것으로 알려져 있기 때문에, 온도에 따라 분배계수가 증가하는 현상은 식 (6)의 절편을 이루는 평형상수 K의 값이 온도가 증가함에 따라 증가하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

4-2. 추출상과 회수상의 아연 농도변화

본 연구에서 사용한 액막 추출기 내에서의 아연이온 분리에 영향을 미칠 것으로 예상되는 분리 온도, 추출액의 pH와 아연 초기농도

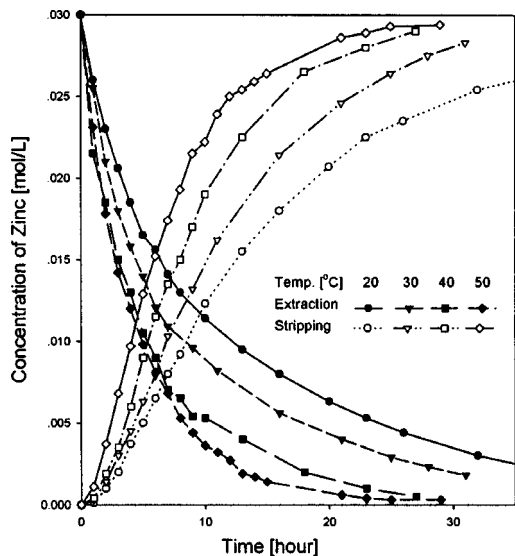


Fig. 4. The effect of extraction temperature on the separation of zinc from aqueous solutions in liquid membrane with two membrane filters.

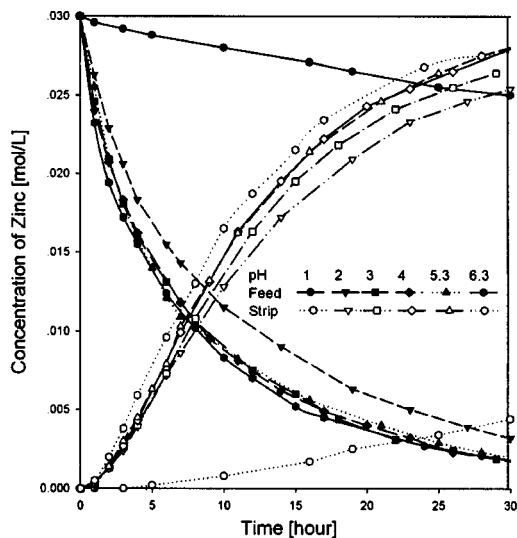


Fig. 5. The effect of pH in extraction solution on the separation of zinc from aqueous solutions in the permeator.

그리고 회수액 중의 황산농도 및 액막의 두께 등 조작변수들의 영향을 실험적으로 조사한 결과를 Fig. 4-8에 나타내었다.

먼저, 분리 온도의 영향을 나타내고 있는 Fig. 4를 보면, 분리 온도가 증가할수록 추출상 중의 아연농도는 급속히 감소하고 회수상 중의 아연농도는 급속히 증가하는 것으로 나타났다. 이는 분리 온도가 증가할수록 추출속도와 회수속도가 모두 증가하여 결과적으로 분리가 신속하게 이루어진다는 것을 나타내고 있다. 회수액 중의 아연농도를 나타내는 곡선에서 회수되는 아연의 농도가 분리 초기에 매우 낮게 유지되는 것은 액막 중에 아연이 아연-추출제 복합체의 형태로 축적되는 과정을 나타내는 것이다.

Fig. 5는 추출액의 초기 pH가 아연이온의 분리에 미치는 영향을 나타낸 것으로, 추출액의 초기 pH가 1인 경우에는 추출 및 회수가 매우 천천히 이루어지지만, 초기 pH가 대략 3이 될 때까지는 초기 pH의 증가에 따라 추출액 중의 아연농도 감소속도와 회수상 중의 아연

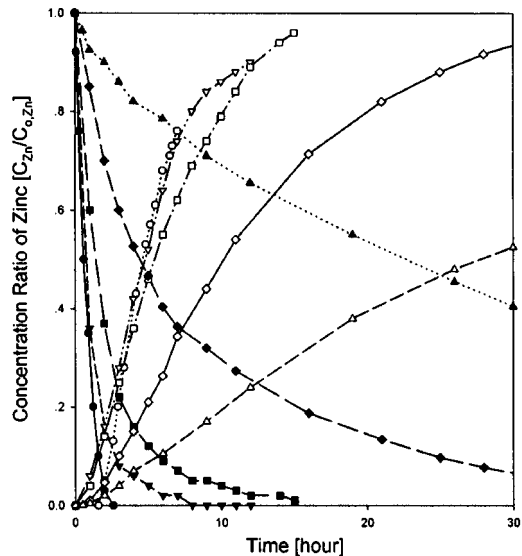


Fig. 6. The effect of initial concentration of zinc in extraction solutions on the separation of zinc from aqueous solutions in the permeator.

C_o [mol/L]	0.001	0.005	0.01	0.03	0.1
Feed	●—	▼—	■—	◆—	▲—
Strip	○—	▽—	□—	◇—	△—

농도 증가 속도가 급격히 상승하는 것을 알 수 있다. 그리고 추출액의 초기 pH가 3 이상인 영역에서는 초기 pH의 증가가 분리에 미치는 영향이 미미한 것으로 나타났다. 이러한 현상은 pH에 따른 분배계수의 변화에서 기인된 것으로, 산성추출제를 사용하여 금속 이온을 추출할 때 금속 이온의 분배계수가 낮은 pH 영역에서는 pH에 따라 증가하지만, 높은 pH 영역에서는 pH와 무관하게 일정해지는 현상[5]으로 설명되어질 수 있다.

Fig. 6은 추출액 중의 아연 초기 농도가 분리에 미치는 영향을 나타내는 것으로, 아연 초기 농도가 0.001-0.1 mol/L로 변할 때 아연 초기 농도($C_{o,Zn}$)에 대한 아연농도(C_{Zn})의 비 변화를 분리 시간으로 나타내고 있다. Fig. 6의 결과에서 아연의 초기 농도가 증가할수록 추출액 중의 아연농도비 감소 속도와 회수상 중의 아연농도비 증가 속도는 감소하는 것을 알 수 있다.

회수액 중의 황산농도와 액막의 두께가 분리에 미치는 영향을 각각 Fig. 7과 8에 나타내었다. Fig. 7을 보면 회수액 중의 황산 농도가 0.18 mol/L 이상인 경우에는 황산의 농도가 추출이나 회수 속도에 미치는 영향이 아주 작고, 회수액 중의 황산 농도가 0.18 mol/L 이하로 감소하면 추출 및 회수 속도가 감소하기 시작한다는 것을 알 수 있다. 황산의 농도가 더욱 감소하여 추출상의 아연 초기 농도(0.03 mol/L)와 같게 되면, 분리가 완료된 후에 예상되는 대로 추출상과 회수상 중의 아연 농도가 같아지는 것을 확인할 수 있다. 이 경우, 추출상과 회수상 중의 최종 아연농도는 0.0086 mol/L로, 본 연구에서 추출상과 회수상의 부피를 동일하게 한 것을 감안하면 예상치보다 다소 작은 값이다. 이러한 현상은 분리가 완료된 이후에도 액막 중에 다소의 아연이 존재한다는 것을 의미한다.

액막의 두께가 분리에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 8을 보면, 액막의 두께가 증가하면 초기 추출 속도는 미미한 증가세를 보이고, 회수 속도는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 액막의 두께가 증가함에 따라 액막 속에 존재하는 추출제의 양이 증가하기 때문에 초기 추출속도는 약간 증가하는 현상을 보이지만, 농도 차이에 의해서 액막 중을 확산하는 유기 금속 복합체 등의 확산 거리가 증가하기 때문에 확산저항이 증가하여 회수 속도가 늦어지는 현

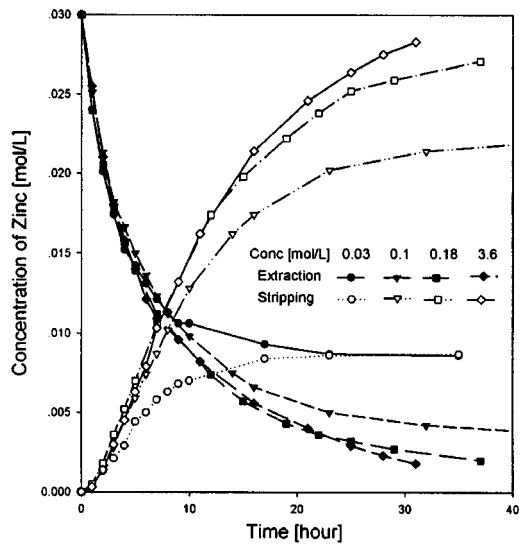


Fig. 7. The effect of concentration of H_2SO_4 in stripping solutions on the separation of zinc from aqueous solutions in the permeator.

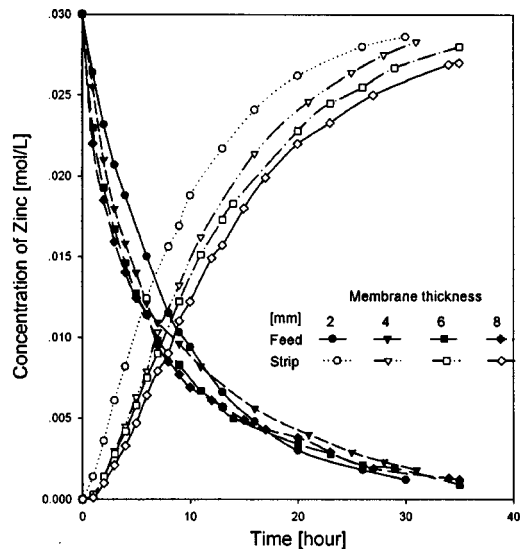


Fig. 8. The effect of liquid membrane thickness on the separation of zinc from aqueous solution in the permeator.

상으로 해석할 수 있다.

4-3. 분리 속도에 미치는 조작변수들의 영향

액막 추출기를 사용하여 수용액 중의 아연을 분리하는 공정에서 분리 속도에 미치는 조작변수들의 영향을 실험결과들로부터 조사하였다. 4-2에서 언급된 바와 같이 분리는 분리 온도, 추출액의 pH, 추출액 중의 아연 초기 농도에 주로 영향을 받는 것으로 알려졌다. 회수액 중의 황산의 농도가 0.18 mol/L 이상이지만 하면 황산의 농도가 분리에 미치는 영향이 아주 작고, 액막의 두께는 회수 속도를 다소 지연시키지만 추출 속도에는 크게 영향을 미치지 않았다. 따라서, 분리 온도, 추출액의 pH, 그리고 추출액 중의 아연 초기 농도를 변수로 하여, 추출액 중의 아연농도 변화 곡선을 미분하여 초기 접선의 기울기로부터 초기 추출 속도(R_0)를 각각 구하였다.

초기 추출 속도의 log 값을 분리 온도의 log 값으로 나타낸 Fig. 9를 보면, 초기 추출 속도는 온도가 증가함에 따라 직선적으로 증가

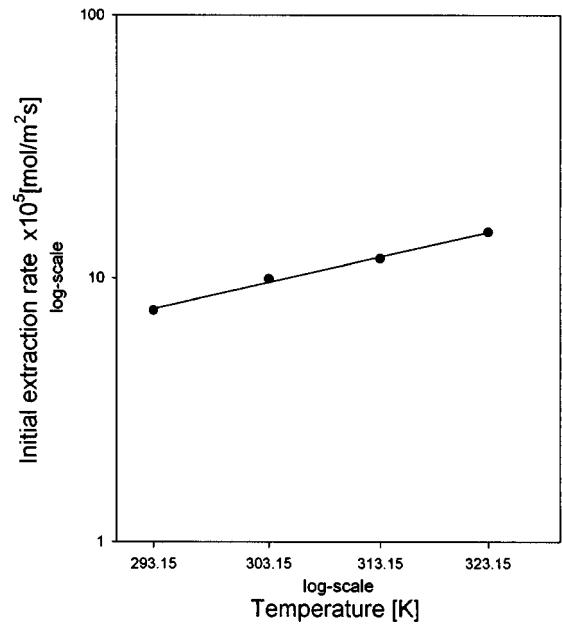


Fig. 9. The effect of extraction temperature on the initial extraction rate of zinc from aqueous solutions in the permeator. ($C_{Zn}=0.03$ mol/L, pH=0.5)

하며 이 직선의 기울기는 6.84인 것으로 나타났다. 초기속도에 미치는 초기 pH의 영향을 나타내고 있는 Fig. 10을 보면, 초기 pH가 1.5 이하에서는 초기 추출 속도가 pH에 따라 직선적으로 증가하지만 초기 pH가 2.5 이상의 영역에서는 pH의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다, pH의 영향을 받는 영역에서의 기울기는 6.34였다. 추출액 중의 아연 초기 농도의 영향을 나타내고 있는 Fig. 11을 보면, 초기 추출속도는 초기 아연농도가 증가함에 따라 직선적으로 증가한다고 볼 수 있었다. 이 직선의 기울기는 0.144였다.

이러한 결과들을 종합하여 초기 추출 속도를 추출온도, 초기 pH 그리고 추출액 중의 초기 아연농도의 함수로 나타내면, pH 영역에 따

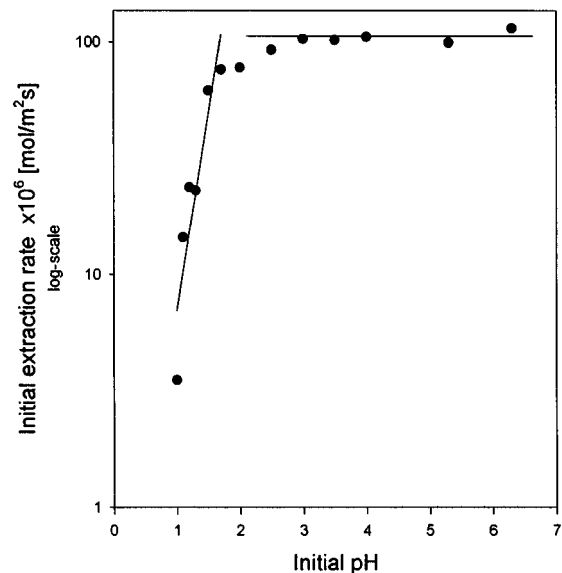


Fig. 10. The effect of initial pH of extraction solutions on the initial extraction rate of zinc from aqueous solutions in the permeator. ($T=303$ K, $C_{Zn}=0.03$ mol/L)

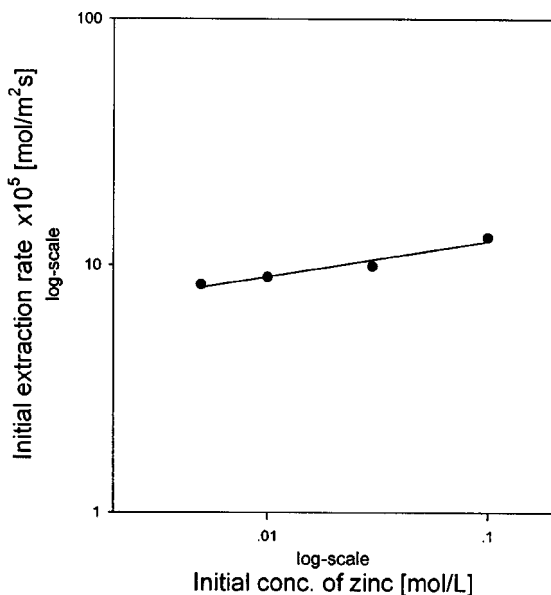


Fig. 11. The effect of initial concentration of zinc in extraction solution on initial extraction rate of zinc from aqueous solutions in the permeator.
(T=303 K, pH=5)

라 다음의 두 식으로 나타낼 수 있었다.

$$R_o = 1.77 \times 10^{-16} T^{6.84} \cdot C_{Zn}^{0.144} \cdot pH^{6.34} : pH < 1.5 \quad (7)$$

$$R_o = 1.77 \times 10^{-16} T^{6.84} \cdot C_{Zn}^{0.144} : pH > 2.5 \quad (8)$$

산성 추출제를 이용하는 회분 액막 추출기 내에서 추출이 진행되는 동안에는 아연과 추출제 사이의 양이온 교환반응에 의해 추출액 중의 아연농도가 점차적으로 감소할 뿐만 아니라, 추출액 중의 수소는 농도가 점차적으로 증가하여 추출액의 수소이온 농도가 감소하게 된다. 추출액 중의 초기 아연농도가 낮은 경우에는 아연이온의 추출에 의해 추출액 중으로 이동되는 수소이온의 양이 적기 때문에 추출액의 수소이온 농도 변화를 무시할 수 있지만, 초기 아연농도가 높은 경우에는 추출과정에서 발생하는 수소이온 농도의 변화가 커서 아주 낮은 pH의 범위까지 도달하게 되므로 추출속도의 급격한 감소를 초래하게 된다.

추출이 진행됨에 따라 추출액의 수소이온 농도는 증가하고 아연농도는 감소하므로, 이들 인자들의 변화가 추출속도의 감소에 미치는 영향을 알아보기 위하여, Fig. 12에 초기 수소이온의 농도에 따른 초기 추출 flux를 점으로 표시하고 추출이 진행됨에 따라 증가하는 수소이온의 농도에 대한 그때의 추출 flux를 선으로 표시하여 비교하였다. Fig. 12에서는 점으로 표시된 값들은 동일한 아연농도 0.03 M에서의 초기 추출 flux이고, 선으로 표시된 값들은 초기 아연농도 0.03 M에서 추출을 시작하여 추출이 진행되는 동안에 변화되는 flux를 나타내었으므로 아연농도의 감소 영향을 내포하고 있다. 이러한 아연농도 감소 영향을 내포하고 있음에도 불구하고 수소이온의 농도 변화에 따른 추출 flux의 변화 경향은 아연농도가 일정한 경우와 크게 차이가 나지 않는 것을 보여준다. 이러한 현상은 앞에서 언급된 경험식에서도 초기 추출속도가 아연농도에는 영향을 크게 받지 않고(지수가 0.144) pH의 영향을 크게 받는다(지수가 6.34)는 것을 확인해 준다고 볼 수 있다.

따라서 추출이 진행되는 동안에 추출속도가 점차적으로 감소하는 현상에 영향을 주는 인자로 수용액 중의 아연농도 감소를 쉽게 들 수

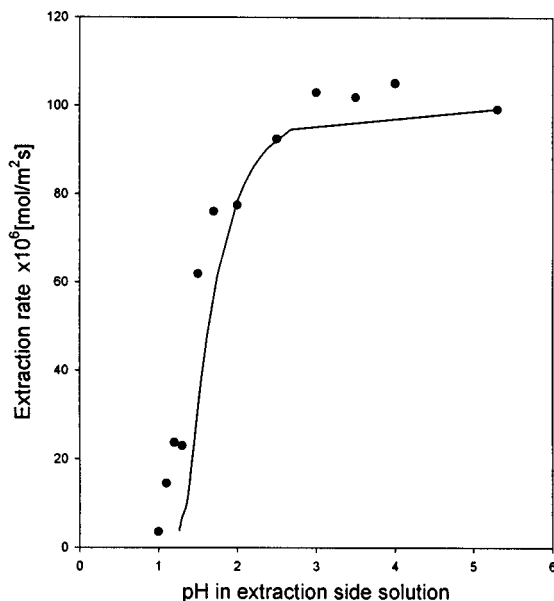


Fig. 12. The variation of extraction rate with extraction time in comparison with initial extraction rate as function of initial pH.
(T=303 K, C_{Zn}=0.03 mol/L)

있지만, 그에 따른 영향보다는 양이온 교환반응에 의해 아연수용액에 유입된 수소이온의 영향이 더 큰 것으로 추측된다.

이러한 실험결과를 토대로 하면, 추출이 진행되는 동안에 증가하는 수소이온을 염기성 용액을 사용하여 연속적으로 중화시킴으로써 추출속도의 감소효과를 줄일 수 있다는 결론 도출이 가능하다.

5. 결 론

액막 추출기를 이용하여 수용액 중의 아연 이온을 효과적으로 분리할 수 있는 공정을 개발하기 위해서 행해진 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- (1) 본 연구에서 사용한 지지막을 이용하는 액막 추출기는 수용액 중의 아연 이온을 지속적이고 효과적으로 분리할 수 있었다.
- (2) 수용액 중의 아연 추출을 위한 추출제 D₂EHPA의 최적농도는 30 vol%였고, 아연의 분배계수는 낮은 pH 영역에서 pH에 따라 직선적으로 증가하였다.
- (3) 액막 추출기 내에서 아연의 분리속도는 추출온도와 추출액의 아연 초기농도에 따라 증가하며, 추출액의 pH가 1.5 이하인 영역에서는 pH에 따라 직선적으로 증가하나 pH가 2.5 이상이 되면 일정한 값을 나타내었다.
- (4) 액막의 두께는 아연 분리속도에 거의 영향을 미치지 않으며, 회수상 중의 황산농도도 0.18 mol/L 이상인 경우에는 미치는 영향이 아주 작았다.
- (5) 추출이 진행됨에 따라 추출속도가 감소하는 것은 추출액 중의 아연농도 감소에도 영향이 있으나, 주로 pH의 감소에서 기인된다.

사용기호

D : distribution coefficient [-]

K : equilibrium constant [-]

k₁, k₂: specific reaction rate constant [(mol/L)⁻⁽ⁿ⁺¹⁾ · sec⁻¹], [(mol/L)⁻² · sec⁻¹]

$[M_{org}]$: metal ion concentration in organic solution [mol/L]

$[M_{aq}]$: metal ion concentration in aqueous solution [mol/L]

참고문헌

1. Peters, R. W., Ku, Y. and Bhattacharyya, D.: *AIChE Symposium Series*, **81**, 243, 165(1985).
2. Benefield, L. D., Judkins, J. F. and Weand, B. L.: "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment," Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1982).
3. Faust, S. D.: "Adsorption Processes for Water Treatment," Butterworth, Boston(1987).
4. Clarke, A. N. and Wilson, D. J.: "Foam Flotation : Theory and Applications," Marcel Dekker Inc., New York(1983).
5. Lo, T. C., Baird M. H. I. and Hanson, C.: "Handbook of Solvent Extraction," John Wiley & Sons, New York(1983).
6. Weissberger, A.: "Membranes in Separation," Robert E. Krieger Publishing, Malabar(1984).
7. Cussler, E.L.: "Multicomponent Diffusion," Elsevier Science Publishing, Amsterdam(1976).
8. Nam, S. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **17**, 377(1979).
9. Baird, R. S., Bunge, A. L. and Noble, R. D.: *AIChE J.*, **33**(1), 43 (1987).
10. Guerriero, R. and Meregalli, L.: *Hydrometallurgy*, **20**, 109(1988).
11. Kim, K. W., Yoo, J. H. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 129(1986).
12. Sengupta, A., Base, R. and Sirkar, K. K.: *AIChE J.*, **34**(10), 1698 (1988).
13. Izatt, R. M., Lamb, J. D. and Bruening, R. L.: *Sep. Sci. & Technol.*, **23**(12&13), 1645(1988).
14. Marty, J., Persin, M. and Sarrazin, J.: *J. of Membrane Science*, **137**, 211(1997).
15. Kenichi, A., Masahiro, I. and Shigeto, N.: *J. of Membrane Science*, **129**, 9(1997).
16. Cruz, L. H., Lapidus, G. T. and Romo, F. C.: *Hydrometallurgy*, **48**, 265 (1998).