

개방형 왕복 다공판 추출탑을 이용한 액막법에 의한 폐수중 Cr(VI)의 추출

Extraction of Chromium(VI) Ion in Waste Water through the Liquid Surfactant Membrane with Open-Type Perforated Reciprocating-Plate Column

우인성* · 강현춘** · 안형환***
In-Sung Woo · Hyun-Choon Kang · Hyung-Hwan An

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the extraction of chromium(VI) ion in waste water through the liquid surfactant membrane with open-type Perforated Reciprocating-Plate Column.

Extraction experiments were conducted to measure the effect of flow characteristics of continuous and dispersed phase and stroke velocity, sodium hydroxide concentration in internal aqueous phase, sulfuric acid concentration in outer phase, and residence time distribution and measured extraction velocity.

The result of experiments showed that extraction velocity of chromium ion was maximum when stroke velocity was 180 l/min and dispersion phase velocity was 30ml/min, continuous phase velocity was 20ml/min. Extraction velocity of chromium ion increased with increasing difference of hydrogen ion concentration of dispersion and continuous phase and column stage decreased.

1. 서 론

액-액 추출(liquid-liquid extraction) 공정은 용매 추출이라고도 하며 한 용액의 구성 물질들을 서로 잘 섞이지 않고 용해되지 않는 다른 액체와 접

촉시켜 필요한 물질을 분리 시키는 공정으로 서로 밀도가 다른 수용액과 유기용매를 접촉시키면 두 상사이에서 수용액속의 구성 물질들의 분배계수, 용해도 차에 따라 물질을 분리 하는 방법이고 이를 이용하여 화학공업의 여러분야에 널리 이용되고 있으며 특히 최근에는 해수, 석유정제공업, 공해 및

* 인천대학교 산업안전공학과
** 제주전문대학 환경공업과
*** 명지대학교 화학공학과

폐수처리공업 및 광공업 등 여러 분야에서 광범위하게 응용되고 있다¹⁾²⁾³⁾.

용매 추출의 효과를 높이기 위하여 여러가지 형태의 접촉장치를 사용하는데 크게 두 가지로 분류할 수 있고 그 하나는 단계방식접촉기(staged contactor)이고 다른 하나는 미분접촉기(differential contactor)이다. 단계방식접촉기의 대표적 예로서는 혼합침강기(mixer-settler)로 이것은 분리된 여러개의 단으로 구성되어 있고 각 단에는 혼합기와 침강기가 있어서 수용액과 유기상을 혼합 분리하여 용매추출하는 장치이다. 미분접촉기에는 액-액 접촉공정에서 물질전달을 높여주기 위하여 여러 기계적 교반방법 또는 pulsation energy를 공급하는 방법예 따라 충전탑(packed tower), 분사탑(spray tower), 회전판 접촉기(rotating disk contactor), 맥동 충전탑(pulsed packed column) 및 다공판탑(perforated-plate tower and baffle tower) 등이 있다^{4)~9)}. 충전탑은 보통 기-액 흡수장치로서 이용되고 있으며 실제로 작업장에서 배출되는 황산화물, 질소산화물 등의 폐가스를 산업안전보건법의 규정농도 이하로 처리하는데 사용하고 있다^{10),11)}. 맥동탑은 전 column에 pulse를 주는 방법으로 상당히 큰 에너지가 필요로하며 이를 보완하기 위하여 비교적 적은 에너지로 균일한 분산과 좋은 혼합효과를 얻을 수 있는 왕복식 다공판탑을 개발하여 사용하게 되었으며 왕복식 다공판탑은 column판의 구멍 크기에 따라 개방형(open type)과 segmental passage type으로 나눌 수 있다. 용매 추출장치를 이용한 실험은 수용액속의 미량의 물질 즉 부가가치가 높은 물질을 추출하기 위하여 주로 장치설계에 필요한 물질전달 인자를 측정하는데 연구가 계속되어 왔으며 이에 관한 연구로 flooding에 관하여는 Hafez 등⁷⁾이 연구하였고 개방형 왕복식 다공판탑 column특성에 관한 연구는 Miyanami 등¹²⁾에 의하여 연구되었고 drop size와 hold up에 관한 연구는 Baird 와 Lane⁸⁾에 의하여 연구 되었고 power consumption에 대하여 Hafez 등⁷⁾이 연구 하였으며 축방향혼합(axial mixing)에 대하여 Kim 등⁹⁾이 연구 보고되었다. 또한 이를 이용한 폐수처리에 관한 연구는 이 한수 등¹³⁾은 혼합침강기를 이용하여 액막법에 의한 폐수 처리 타당성을 조사하였고 유 재형¹⁴⁾은 교반형 추출기를 사용하여 폐놀의

물질전달 특성에 미치는 연속상과 분산상의 유동특성에 대하여 연구 하였으나 본 연구와 같이 개방형 왕복 다공판 추출탑을 이용하여 폐수처리시 장치효율과 경제성을 검토한 연구는 거의 없었다. 본 연구에서는 전보¹⁵⁾의 $W_i/O/W_o$ 유화 액막에 의한 폐수중 Cr(VI)의 회분식 실험조건으로 개방형 왕복식 다공판 탑 추출장치를 이용하여 연속적으로 폐수중 Cr(VI)을 추출할 때 stroke velocity, 분산상과 연속상의 유량, 내수상과 외수상의 산, 알칼리 pH농도, 체류시간 분포 및 추출법과 유화 액막에 의한 추출의 비교등 최적 실험조건을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 왕복식 다공판 추출탑은 일본 동경 이화학사의(model KF-50)제품으로 Fig. 1과 같다. 추출탑의 본체 column은 pyrex 유리관(내경 50mm)으로 탑상부(extract lower chamber)와 frange로 knob-bolt에 의하여 cross joint되었다. 탑

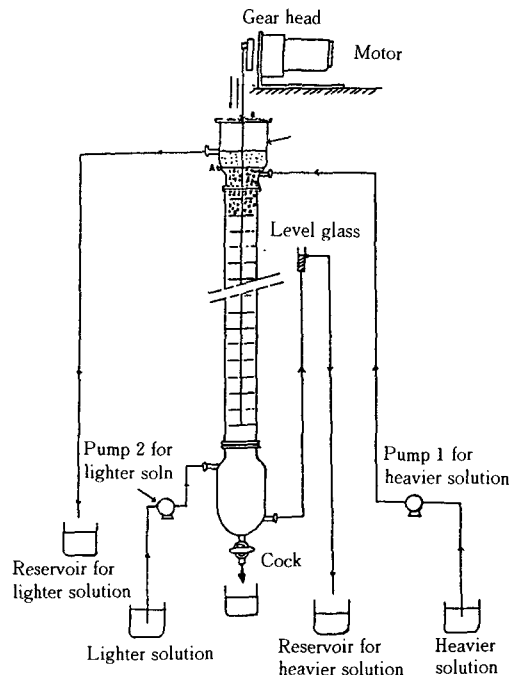


Fig. 1 Schematic diagram of perforated-plate extraction column

내부의 충전물은 직경 50mm의 taflon tape가 25mm 간격으로 33매 장치되어 있고 각 plate는 직경 7mm의 23개의 원형구멍과 15개의 반구형 구멍이 뚫려있다. 분산상(Wi/O)과 연속상(Cr(VI) Wo)의 수송은 glass미량 정량펌프(planger pump)로 일본 동경 이화학사(model GM-50, synchronized motor 5W, 9-50mm/min, ruby check valve)제품으로 맥동을 방지(pulse-proof)하기 위하여 air chamber를 부착하였다.

2.2 실험재료

운반체는 아민계통의 tri-n-octylamine($(CH_3(CH_2)_7)_3N$, 95%, Fluka A. G.)을 사용하였고 액막의 점도를 높이기 위하여 막강화제로 1급 liquid paraffin(Junsei Chem. Co.)을 사용하였다. 계면활성제는 친유성인 비이온성 계면활성제로 HLB 값이 4.3인 Span80(sorbitan monooleate, Junsei Chem. Co.)을 사용하였다. 액막을 구성하는 유기용매는 xylene(97% Junsei Chem. Co.)을 사용하였다. 폐수처리 실험에 사용한 공해물질로는 산업체에서 많이 배출되고 있는 1급 $K_2Cr_2O_7$ (99.5%, Junsei Chem. Co.)을 택하였고, 외부 수용액상을 산성으로 유지하기 위하여 H_2SO_4 (95%, Junsei Chem. Co.)를 내부 수용액의 용질을 알카리로 유지하기 위하여 NaOH(93%, Nakarai Chem. Co.)을 사용하였다.

2.3 실험방법

액막의 안정성 실험 조건은 전보¹⁵⁾와 같은 조건으로 제조하였고 회분식 실험으로 제조한 분산상(Wi/O)를 연속식 공정에 공급하였다. Cr(VI)의 추출실험은 연속상(Wo)과 분산상(Wi/O)을 향류로 조작하였는데 분산상은 미량 pump 2를 통하여 탑하부로 공급되며, 연속상은 미량 pump 1를 거쳐 일정한 유속으로 탑상부로 공급된다. 조작시 정상상태를 유지시키기 위하여 탑상부에 설치된 액-액 분리조에서 분산상과 연속상의 분리층이 일정한 계면(Fig.1에서 A 면)을 유지하도록 연속상 유출관의 두(head)를 level glass로 조절하였다. 한편 유기상은(분산상)은 액-액 분리조에서 일류(overflow)되어 유출되며 수용상(연속상)은 탑 아래쪽의

cock를 통하여 유출된다. 상하진동은 탑의 오른쪽에 있는 tachometer로 조절하였다. 수용액중 Cr(VI)의 농도측정은 자외선분광기(Kontron Co. UVICON-820)로 흡광도를 측정하여 농도로 환산하였다. 연속상의 체류시간 분포곡선을 얻기 위하여 충격응답법을 사용하였으며 1ml의 0.5N KCl용액의 추적자를 주사기에 취하여 탑 상단에서 충격 입력으로 주입하였으며 그 응답은 전기전도도 변화를 측정함으로써 구하였다¹⁴⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 Stroke velocity 의 영향

Stroke velocity(V_s) 즉 상하 진동속도의 변화에 따른 크롬이온의 이동량을 나타낸것이 Fig. 2이다. 실험은 전보¹⁵⁾의 최적조건 즉 유기액막상은 계면활성제인 Span 80의 농도 3wt%, 운반체인 tri-n-octylamine의 농도 3wt%, 막강화제인 paraffin oil의 농도 50%를 각각 키실렌에 용해하여 제조한 후 0.1N NaoH 내부 수용액상과 vol% 3:1로 2000rpm에서 10분동안 고속 교반하여 Wi/O를 제조하여 Fig. 1의 펌프 2를 통하여 20ml/min의 속도로 연속적으로 추출기로 흘려보내고 1000ppm Cr(VI)이온이 들어있는 폐수 수용액상은 0.01-0.5N H_2SO_4 산성수용액으로 하여 펌프 1을 통하여 $V_c = 10-40ml/min$ 유속으로 탑하부로 연속적으로 향류로 상하진동속도를 120-260 1/min로 변화시키면서 실험 하였다. stroke velocity(V_s)의 변화에 따른 추출탑의 조작 범위는 불완전혼합영역, flooding 영역 및 정상조작 영역으로 나눌 수 있고 두 상의 흐름속에서 상하 진동이 없거나 진동속도가 작으면 액적상승속도가 빨라져서 혼합정도가 매우 낮게되며 이 범위는 불완전 혼합(incomplete mixing)으로 간주되고 본 실험에서 10ml/min 이하의 유속일 경우에 나타난다. 또한 상하 진동속도를 증가시키면 분산상의 액적들은 작게 깨져서 액적 입경이 균일한 분포를 갖게되는 본 실험의 범위이고 계속해서 상하진동속도를 증가하면 혼합상과 분산상의 비중이 거의 같게되어 액적이 상승하지 못하고 탑하부에 모여 연속상 출구에서 유기상이 유출되는 영역을 flooding이라 하고 본 실험에서는 제외 시켰다.

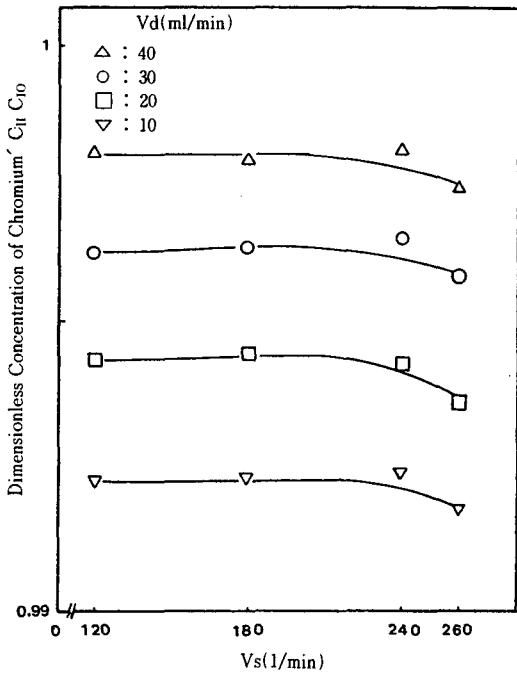


Fig. 2 Effect of stroke velocity on dimensionless concentration of chromium(VI) for $V_c = \text{ml/min}$.

Fig. 2의 상하진동속도의 변화에 따른 연속상기준 분산상의 이동량에서 분산상의 유속이 커짐에 따라 분산상액적의 입경(drop size)이 잘게 쪼개져서 물질전달 면적이 증가하고 또한 농도차가 커지게 되어 Cr(VI)의 이동량이 증가하며 반대의 경우는 역혼합(back mixing) 현상이 커지게 되어 Cr(VI)의 이동량은 감소하게 되는 것을 나타내고 있다. 이것은 본 실험계와 같은 5cm 직경의 왕복식 다공판을 이용하여 축방향 분산계수(axial dispersion coefficient)를 연구한 Kim과 Baird⁹⁾의 연구 결과와 일치하고 있다. 즉 진동속도가 증가하면 축방향 분산계수가 거의 선형적으로 증가하고 역혼합이 커지게 됨으로 상하진동속도가 240 이상에서는 역혼합의 영향으로 Cr(VI)의 이동량은 감소하게 된다. 따라서 본 실험에서는 상하진동속도를 180으로 고정하여 실험 하였다.

3.2 분산상과 연속상의 유량의 영향

상하진동속도를 180으로 고정하고 연속상의 유

속(V_c)을 10, 20, 30 및 40ml/min로 고정하여 분산상의 유속(V_d)의 변화에 따른 Cr(VI)의 이동량을 나타낸 실험이 Fig. 3이다. 실험은 Fig. 2와 같은 방법으로 하였다. 여기서 연속상의 유속이 증가함에 Cr(VI)의 이동량은 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 연속상과 분산상의 유속이 증가함에 따라 액-액 계면면적과 농도차가 증가하기 때문으로 Baird^{8),9)}의 연구 결과와 일치하고 있다. 그러나 V_c 가 30-40ml/min이고 V_d 가 35-40ml/min 일때 Cr(VI)의 이동량이 감소하는 것은 V_d 의 증가에 따라 추진상에 유기상이 섞여나가는 flooding 영역이기 때문이다. Fig. 4는 Fig. 3과 같은 실험조건에서 분산상의 유속을 변화시켜 나타낸 것이다. 여기서 V_d 의 유속이 10-40ml/min이고 V_c 의 유속이 20ml/min까지는 분산상의 유속이 커질수록 Cr(VI)의 이동량도 선형적으로 증가하나 V_c 가 30-40ml/min에서는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 연속상의 유속이 증가함에 따라 Cr(VI)의 이동량은 분산상과 비교할 때 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 Cr(VI)의 이동량에 미치는 인자 즉 분산상의 유속이 총괄용량계수에 더 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

3.3 외부와 내부 수용액상의 농도의 영향

크롬이온의 이동속도에 미치는 외부수용액 중의 황산 농도의 영향을 검토하기 위하여 황산 농도의 변화에 따른 외부수용액중 크롬의 초기농도와 추출된 후의 농도비를 Fig. 5에 나타내었다. 실험 조건은 연속상의 유속을 20ml/min로 고정시키고 외부수용액의 황산의 농도를 0.01-0.5N로 변화시키고 다른 실험 조건은 Fig. 3과 같게 하였다. 여기서 황산의 농도가 증가할수록 크롬이온의 이동속도가 커지는 것을 알 수 있고 0.2N 이상에서는 시간이 경과함에 따라 감소 하였다. 이것은 황산의 농도가 증가할수록 내부 수용액과 pH차가 커지므로 크롬이온의 이동시 에너지원으로 작용하기 때문에 크롬이온의 이동속도가 증가되고 0.5N 이상에서 감소하는 것은 강산에서는 액막의 파괴가 증가함으로 액막의 안정성이 감소하기 때문이다.¹⁶⁾

내부수용액의 수산화나트륨 농도를 0.05-0.2N로 변화시켜 폐수중 크롬이온을 추출한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 수산화나트륨의 농도가 작은 경우

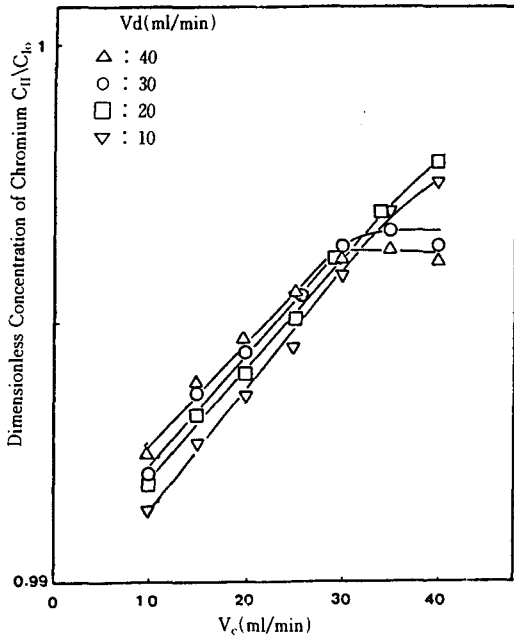


Fig. 3 Effect of flow rate of dispersed phase on dimensionless concentration of chromium(VI) for $V_s = 180$

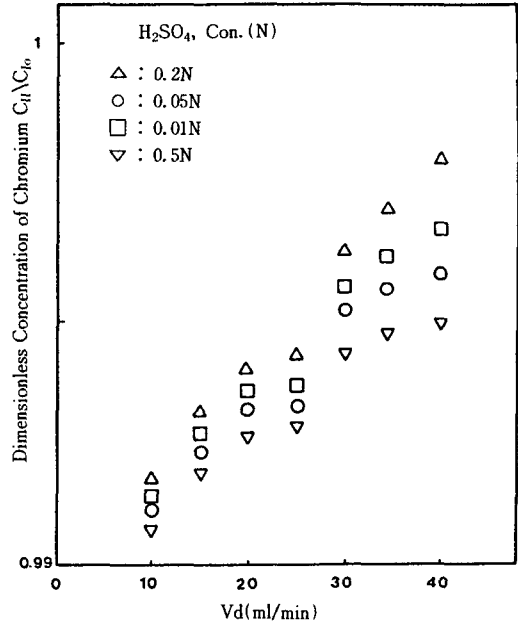


Fig. 5 Effect of initial concentration of sulfuric acid on dimensionless concentration of chromium(VI) for $V_s = 180$

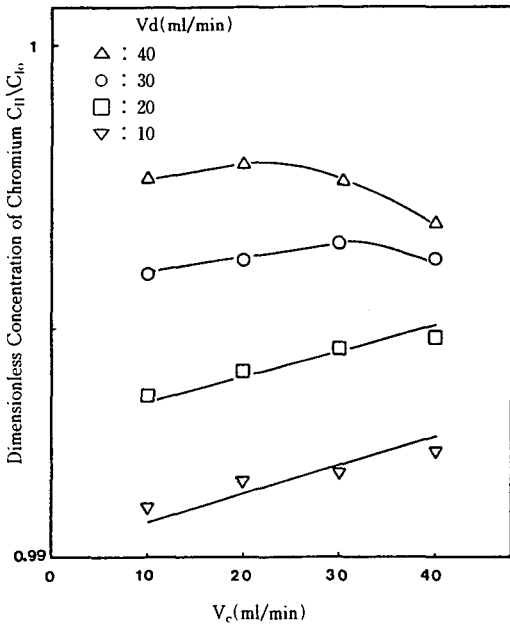


Fig. 4 Effect of flow rate of dispersed phase on dimensionless concentration of chromium(VI) for $V_s = 180$

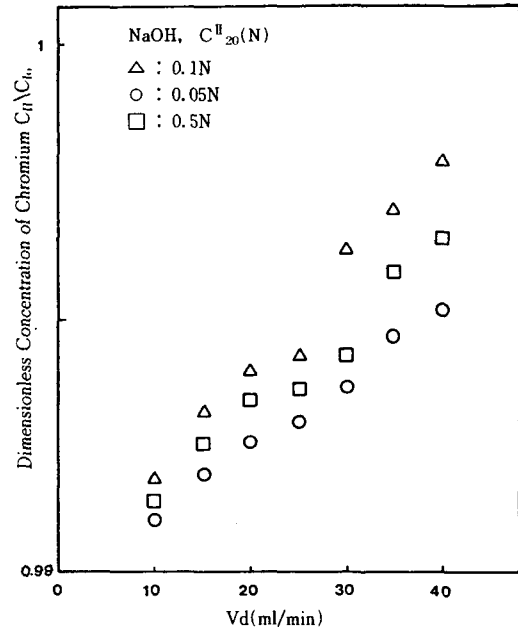


Fig. 6 Effect of initial concentration of sodium hydroxide on dimensionless concentration of chromium(VI) for $V_s = 180$

시간이 경과함에 따라 $W_i/O/W_o$ 에멀전내의 수산화나트륨의 경계면에서 중화반응에 의하여 소비되므로 반응속도가 감소하여 능동수송의 추진력이 감소되므로 추출속도가 줄어들게 된다¹⁵⁾. 반면에 수산화나트륨의 농도가 큰 경우 외부수상과 pH차가 커지므로 추출속도는 증가하지만 수산화나트륨이 계면활성제의 친수성을 감소시키므로 에멀전이 불안정해져서 액막의 파괴도가 커져서 크롬이온의 추출속도는 감소하게 된다.

3.4 경제성 검토

산업폐수중 크롬(VI)이온의 제거 방법은 일반적으로 3가 크롬이온으로의 환원 및 침전법, 이온 교환법, 증발법, 전기화학적 교착환원법 등¹⁷⁾이 있으나 각각 방법에 따라 폐수처리시간, 폐수처리비용 및 폐수처리 효율 등의 경제성의 검토가 필요하게 되었다.

본 연구에서는 개방형 왕복 다공판 추출탑을 이용한 폐수중 크롬(VI)의 추출시 장치의 효율 및 처리시간을 기존의 처리 방법과 비교하여 경제성을

검토하기 위하여 Fig. 7에 분산상 유속에 대한 체류시간분포와 추출속도를 나타내었다. 여기서 분산상의 유속이 커질수록 체류시간은 짧아지는 것을 알 수 있다. 이것은 분산상 즉 유기상의 농도가 커지므로 유기상중 운반체인 tri-n-octylamine의 농도가 증가하므로 크롬(VI)의 이동속도가 커지게 되고 체류시간도 짧아지게 된다. 따라서 장치의 단수가 작아지게 되므로 경제성이 증가 하게 된다. 또한 기존의 침전법에 의한 폐수처리 시간이 7-9시간¹⁷⁾에 비하여 본 연구에서는 20분 정도면 99.8% 이상 처리되므로 훨씬 효율적인 것을 알 수 있다. Fig. 8에는 추출법과 본 연구의 액막법에 의한 다단추출법을 비교한 것이다. 여기서 액막법에 의한 크롬의 추출량은 99.8% 이상인 것에 비하여 기존의 추출법은 99% 정도로 액막법에 의한 폐수중 크롬의 추출법이 훨씬 경제적이라는 것을 알 수 있었다.

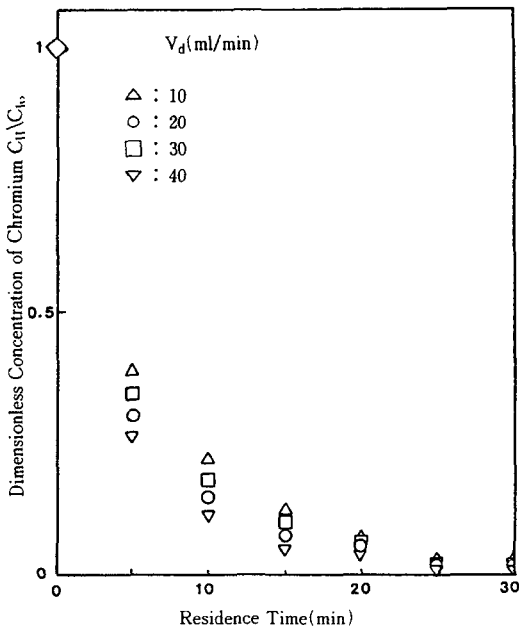


Fig. 7 Effect of residence time distribution on dimensionless concentration of chromium(VI) for $V_s = 180$, $V_c = 20$

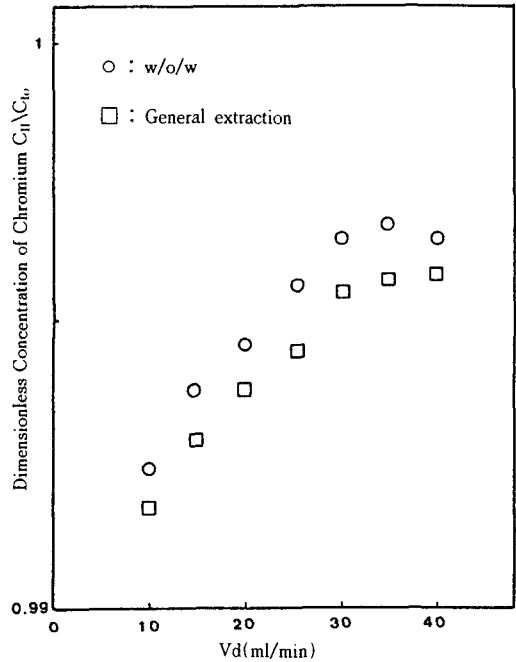


Fig. 8 Comparison of between W/O/W and general extractions on flow rate of dispersed phase for $V_c = 20$

4. 결 론

개방형 왕복식 다공판 추출탑을 이용하여 유화액

막에 의한 폐수중 크롬(VI)의 연속추출을 할 때 stroke length 3cm, stroke velocity를 160-240 (1/min), 연속상 유속(V_c) 10-40ml/min 및 분산상 유속(V_d)을 10-40ml/min로 변화시켜 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Stroke velocity가 180일 때 연속상에서 분산상으로 Cr(VI)의 이동량이 최대이었다.
- 2) 분산상과 연속상의 유속변화에 대한 영향은 분산상이 연속상의 유속보다 크고 $V_d = 30\text{ml/min}$, $V_c = 20\text{ml/min}$ 일 때 Cr(VI)의 이동량이 최대이었다.
- 3) 개방형 왕복식 다공판 추출탑을 이용 Cr(VI)을 연속으로 추출할 때 보통 추출율보다 유화 액막에 의한 추출법이 경제적이다.
- 4) 분산상과 연속상의 수소이온 농도차가 클수록 추출장치의 단수가 작아져서 효율적이다.

참 고 문 헌

- 1) H. F. Lund, Industrial pollution control handbook, McGraw-Hill, Inc., 1971.
- 2) S. V. Panvelker, Tierney, J. W. and Shah, Y. T. Back-mixing in a SRC ~~disolver~~, Chem. Eng. Sci, 37. 1582, 1982.
- 3) G. M. Ritcey, A. W., Ashbrook, Solvent extraction, Elsevier., 1984.
- 4) W. L. McCabe, smith, J. C. and Harriot, P., Unit operation of chemical engineering, 4th/ed, McGraw-Hill, New York, 1985.
- 5) T. C. Lo, Baird, M. H. I. and Hanson, C., Handbook of Solvent Extraction, Chap. 12.

John Wiley and Sons, New York, 1982.

- 6) P. A. Schweitzer, Handbook of separation techniques for chem. Engineering, McGraw-Hill, New York, 1979.
- 7) M. M. Hafez, Baird, M. H. I. and Nirdosh, I., Flooding and axial dispersion in reciprocating plate extraction columns, Can. J. Chem. Eng., 57, 150, 1979.
- 8) M. H. I. Baird and Land, S. J., Drop size and hold up in a reciprocating plate extraction column, Chem. Eng. Sci., 28, 947, 1973.
- 9) S. D. Kim and Baird, M. H. I., Axial dispersion in a reciprocating plate extraction column, Can. J. Chem. Eng., 54, 81, 1976.
- 10) 최한영, 서종원, 작업환경 측정분석 동화기술 1990.
- 11) 정팔진, 이종범, 환경공학개론 동화기술 1990.
- 12) K. T, Miyanami, and T. Yano, J. Chem. Eng. Jap. 6. 518, 1973.
- 13) 이한수, 유득영, 액막을 통한 Cr(VI) 이온의 추출에 관한 연구, 한국과학원 석사논문, 1982.
- 14) 유재형, 액막법 분리공정의 교반형 추출탑의 해석 고려대학교, 박사학위논문, 1984.
- 15) 초민승, 강안수, 우인성, 이영순, 한국산업안전학회 4(1). pp.15~24, 1989.
- 16) A. T. Florence, and Whitehill, D., J. of Colloid and Interface Sci., 79(1), 243, 1981.
- 17) J. W. Patterson, Waste water treatment technology 2nd., Ann Arbor Sci. Publishers Inc., 1972.