

지지막을 이용하는 액막 추출기에 의한 합성해수 중의 Sr^{2+} 이온 분리

주 창 식 · 이 회 근 · 정 갑 섭
부경대학교 화학공학과 · 동명대학 공업화학과
(2000년 6월 14일 접수)

Separation of Sr^{2+} Ion from Seawater by Liquid Membrane Permeator with Two Micro-Porous Films.

Chang-Sik Ju, Hwae-Gyon Lee and Kap-Seop Jeong
Dept. of Chem. Eng., Pukyong National University
Dept. of Chem. Tech., Dongmyung Junior College
(Manuscript received 14 June, 2000)

Separation of strontium ion from synthetic seawater in the contained liquid membrane permeator with two micro-porous films was performed. 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) and $DCH18C6$ (dicyclohexano-18-crown-6), diluted to 30 vol % with kerosine and was trapped between two micro-porous hydrophilic films. This liquid membrane separated two aqueous solutions, one of which was synthetic seawater and the other of which was the stripping solutions consisting of 1mol/L H_2SO_4 solution.

The effects of various operating parameters on the extraction rate and equilibrium extraction ratio of strontium ion from synthetic seawater were experimentally examined. The addition of $DCH18C6$ to the D_2EHPA solution caused synergy effect on the extraction of strontium ion. The permeator extracted strontium ion from synthetic seawater effectively with high membrane life time.

Key words : liquid membrane permeator, strontium Ion, seawater, micro-porous film

1. 서 론

산업의 발달과 공업화로 인하여 부존자원이 점차 고갈되어감에 따라, 낮은 농도 등으로 인하여 예전에는 이용가치가 없다고 판단되었던 자원들에 대해서도 관심이 고조되고 있다. 특히 최근 들어 희박 성분의 다양한 분리 농축기술이 발달되면서 산업 폐기물의 재활용 연구 및 해수(海水) 중의 유가(有價) 이온 분리 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

해수 중에는 수많은 성분들이 용해된 상태로 존재하기 때문에 해수 중의 유가 성분을 분리 이용하려는 연구는 오래 전부터 행해져 왔다. 이러한 연구들의 결과로 해수로부터 소금을 생산하는 공정을 비롯하여, 마그네슘을 분리 회수하는 Dow Chemical Seawater Process¹⁾ 등이 개발되어 현재 가동 중에 있다. 그러나 아직도 이용하지 못하고 있는 유가 성분은 많으며, 그 이용 가능성은 분리 기술이 발달하면 할수록 더욱 증대될 것으로 전망된다.

해수 중에는 약 80mg/l 정도의 Sr^{2+} 이온이 존재하는 것으로 알려져 있고,^{1,2)} 스트론튬(Sr)은 칼라 브라운관

튜브 등에 이용되어 그 수요가 확대되고 있는 비교적 고가의 물질이기 때문에, 이를 분리 이용하는 기술의 개발은 공업적으로 의미가 있을 것으로 사료된다. 특히, 해수로부터 소금을 회수하는 공정에서 배출되는 농축된 폐해수를 이용하여 Sr^{2+} 이온을 회수하면 경제성이 더욱 증대될 것으로 기대된다.

수용액 중의 특정 용질을 분리하는 많은 공정들 중에서 액막을 이용하는 분리법^{3,4)}은 희박 용액으로부터 금속 이온 등의 용질을 분리, 농축하는 매우 유용한 방법으로 알려지고 있다. 액막을 이용하는 분리 장치로는 여러 가지가 소개되고 있으나, 지지막을 이용하는 액막 추출기는 추출과 회수의 두 단계를 한 장치 내에서 수행할 수 있을 뿐 아니라, 분리 속도가 비교적 빠르고, 에너지 비용이 적게 소요되는 등 유리한 점이 많아 연구가 매우 활발하게 수행되고 있다.

지지막을 이용하는 액막 추출기로는 비 기능성 다공 박막의 미세공에 막액을 함침시켜 분리에 사용하는 함침액막추출기(supported liquid membrane permeator)⁵⁾와 주로 중공사(中空絲)와 관의 shell-and-tube 형 구조를

갖는 hollow fiber contained liquid membrane permeator (HFCLMP)^{6,7)}가 사용되고 있다. 그러나 함침액막추출기는 함침된 막액의 양이 매우 적은 관계로 막의 내구성이 우수하지 못하고, HFCLMP는 중공사의 지름이 매우 작기 때문에 처리액 중에 부유물이 존재하는 경우에는 사용이 매우 불편하다는 단점이 지적되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 해수 중의 Sr^{2+} 이온을 효과적이고 지속적으로 분리 농축할 수 있는 액막 추출기를 개발할 목적으로, 두 장의 친유성 미세 여과지를 지지막으로 사용하는 액막 추출기를 설계 제작하였다. 본 연구에서 사용한 지지막을 이용하는 액막 추출기는 추출체를 함유하는 막액을 두 장의 비 기능성 다공 박막을 사용하여 추출상과 회수상 사이에 설치한 구조로 되어 있다. 이 액막 추출기는 추출 과정에서 유실된 막액이 자동 보충되므로 함침액막추출기에 비하여 막액의 내구성이 매우 높을 뿐 아니라, 기존의 HFCLMP와는 달리 처리액에 부유물이 존재하는 경우에도 효과적으로 사용할 수 있도록 설계되었다.

Sr^{2+} , Mg^{2+} 및 Na^+ 이온의 농도가 해수의 농도와 동일하게 제조된 합성 해수로부터 이 액막 추출기를 사용하여 Sr^{2+} 이온을 회수 농축하는 실험적 조사를 행하였다. 막액으로는 Sr^{2+} 이온 추출공정에서 상승효과를 피하기 위해서 kerosine에 희석시킨 D_2EHPA 와 $DCH18C6$ 의 혼합용액을 사용하였으며, 회수상으로는 황산 수용액을 사용하였다.

Sr^{2+} 이온의 분리 속도에 영향을 미치는 추출제의 종류, 추출 온도, 추출액의 조성, 추출액의 초기 pH 등 조작성의 영향을 실험적으로 조사하여, 실제 해수로부터 지속적으로 효과적으로 Sr^{2+} 이온을 분리 농축할 수 있는 추출공정의 기초를 확립하였다.

2. 실험.

본 연구에서는 수용액 중의 금속이온들을 효과적이고 지속적으로 분리, 농축할 수 있도록 설계 제작된 액막 추출기를 사용하여 합성 해수 중의 Sr^{2+} 이온을 분리하는 실험을 행하였다.

본 연구에서 사용한 액막 추출기(Fig. 1)의 구조와 크기는 아연 이온의 회분식 추출 연구⁸⁾에서 사용한 것과 동일하였다. 이 액막 추출기는 추출상과 회수상 사이에 두 장의 지지막에 의해 설치된 막액에 의해서 추출이 진행되며, 추출이 진행되는 과정에서 유실되는 막액은 막액 저장조로부터 자동적으로 보충되기 때문에 막액의 내구성이 우수하여 지속적인 추출이 가능하다는 특징을 가지고 있다.

막액으로는 kerosine에 적당한 추출제를 용해시킨 것을 사용하였다. 추출제로는 D_2EHPA , $DCH18C6$, $18C6$, 또는 이들을 혼합 사용하였고, 그 농도는 각각 30vol%, 0.003mol/l, 0.003mol/l 이었다. 추출액으로는 증류수에 Sr^{2+} 이온, 마그네슘 그리고 소금을 용해시켜 해수에서의 농도와 같은 합성해수를 주로 사용하였고, 회수액으로는 황산 수용액을 사용하였으며 그 농도는 0.01 - 1mol/l 였다.

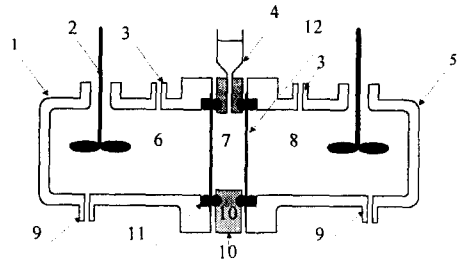


Fig. 1. Schematic diagram of contained liquid membrane permeator with two membrane filters.

- | | |
|--------------------|------------------------------|
| 1. extraction cell | 2. stirrer |
| 3. feeding tap | 4. membrane liquid reservoir |
| 5. stripping cell | 6. extraction solution |
| 7. liquid membrane | 8. stripping solution |
| 9. drain tap | 10. teflon ring |
| 11. sealing | 12. membrane filter |

액막 추출기의 양 cell에 각각 추출액과 회수액을 채우고, 항온이 유지된 항온 수조 속에서 교반하면서 추출 실험을 행하였다. 추출이 시작되면 일정 시간 간격으로 추출액과 회수액의 일정량을 취하여 원자흡광분광광도계(AA)로 Sr^{2+} 이온의 농도를 분석하였다.

추출제의 종류, 추출온도, 추출액의 조성, 추출액의 초기 pH, 회수상 중의 황산 농도 등의 조작 변수들을 변화시키면서 추출 실험을 행하여 이들 추출 변수들이 추출 속도 및 평형 추출율에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰.

본 연구에서는 아연 이온의 회분식 추출 연구⁸⁾에서 사용한 것과 동일한 액막 추출기를 사용하여 합성 해수 중의 Sr^{2+} 이온을 추출 분리하는 실험적 조사를 행하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같은 지지막을 이용하는 액막 추출기는 아연 이온의 추출에서와 마찬가지로 합성 해수로부터 Sr^{2+} 이온도 지속적으로 효과적으로 추출할 수 있었다.

3.1. 추출제의 선정.

Sr^{2+} 이온의 용매추출에 관한 연구는 다른 금속 이온의 용매추출 연구에 비하여 매우 희귀한 편이다. 수용액으로부터 Sr^{2+} 이온의 추출 연구는 주로 Sr^{2+} 이온의 이온 반경(2.26Å)에 적합한 동공반경(cavity diameter)을 갖는 crown ether 화합물과 황산계 유기산을 혼합 사용하여 행해져왔다. Bryan 등⁹⁾은 $DCH18C6$ 와 didodecylinaphthalene sulfonic acid를 CCl_4 에 용해시켜 수용액으로부터 Sr^{2+} 이온을 추출한 연구 결과를 보고하였으며, Ramadan과 Danesi¹⁰⁾는 $DCH18C6$ 와 dinonylnaphthalene sulfonic acid를 n-dodecane에 용해시켜 Sr^{2+} 이온을 추출한 연구 결과를 보고하였다.

그러나, 이들이 사용한 황산계 유기산들은 국내에서

구하기가 용이하지 않을 뿐 아니라 고가(高價)이기 때문에, 본 연구에서는 인산계 유기산인 D_2EHPA 와 crown ether를 kerosine에 녹인 혼합 용액을 막액으로 사용하는 액막 추출기로 Sr^{2+} 이온을 추출하는 실험적 조사를 행하였다.

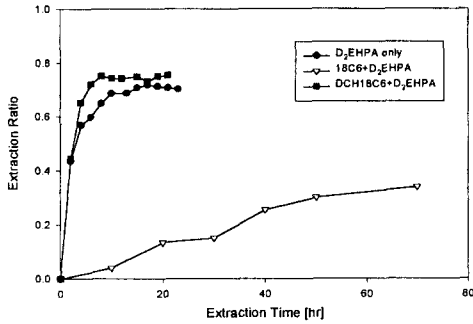


Fig. 2. Effect of extractant on the extraction of Sr^{2+} ion from aqueous Sr^{2+} solution in the liquid membrane permeator.

먼저, Sr^{2+} 수용액으로부터 Sr^{2+} 이온을 추출할 경우 사용한 추출제가 추출에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 2를 보면, 인산계 추출제인 D_2EHPA 는 Sr^{2+} 이온을 비교적 짧은 시간에 잘 추출하고 있다는 것을 알 수 있다. D_2EHPA 에 $DCH18C6$ 를 혼합 사용한 경우에는 추출율(0.76)과 추출속도가 D_2EHPA 를 단독으로 사용한 경우(추출율 0.71)보다 다소 증가하는 것으로 나타났으나, D_2EHPA 에 18C6를 혼합 사용한 경우(추출율 0.34)에는 크게 떨어지는 것을 알 수 있었다.

추출제로 D_2EHPA 와 $DCH18C6$ 를 단독 또는 혼합 사용하여 Sr^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 를 해수 농도(각각 80mg/l, 1,290mg/l, 10,770mg/l)로 제조한 합성 해수로부터 Sr^{2+} 이온을 분리한 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

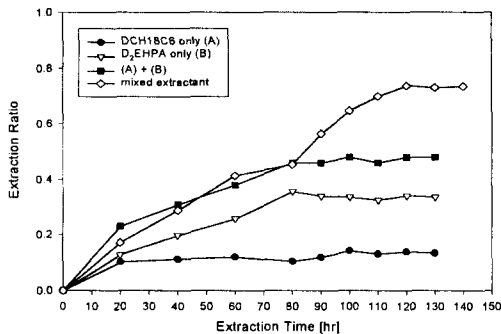


Fig. 3. Effect of extractants on the extraction of Sr^{2+} ion from synthetic sea water.

Fig. 3을 보면, 여러 이온이 공존하는 합성 해수로부터의 Sr^{2+} 이온 추출에서는 D_2EHPA 와 $DCH18C6$ 를 혼합 사용한 경우의 평형추출율이 두 추출제를 단독으로 사용한 경우의 추출율의 합보다도 월등히 큰 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Sr^{2+} 이온만이 존재하는 수용액으로부터 Sr^{2+} 이온을 추출할 때는 두 추출제를 혼합 사용하여도 D_2EHPA 를 단독 사용한 경우보다 평형 추출율이 크게 증가하지 않는 Fig. 2의 결과와는 아주 다른 것이다. 이러한 결과들로부터 추출제로 D_2EHPA 와 $DCH18C6$ 를 혼합 사용하면 Sr^{2+} 이온의 추출에 상승효과가 나타나 합성해수로부터 Sr^{2+} 이온을 효과적으로 추출할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 추출상 조성의 영향.

D_2EHPA 와 $DCH18C6$ 를 kerosine에 녹인 혼합 용액을 막액으로 사용하는 액막 추출기를 사용하여 Sr^{2+} 이온을 분리할 때, 추출상의 조성이 분리에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다.

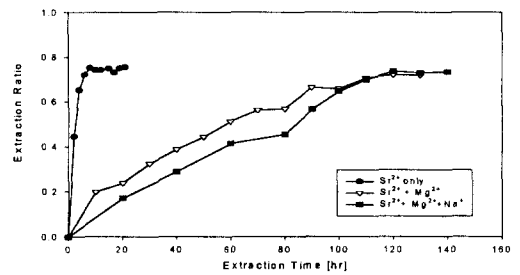


Fig. 4. Effect of composition of extraction phase on the extraction of Sr^{2+} by $DCH18C6+D_2EHPA$ solution in liquid membrane permeator at 25°C

Fig. 4를 보면, 추출상에 80mg/l의 Sr^{2+} 이온만이 존재할 경우에는 상대적으로 짧은 시간내에 추출평형에 도달하지만, 추출상에 Mg^{2+} 이온 1,290mg/l이 Sr^{2+} 이온

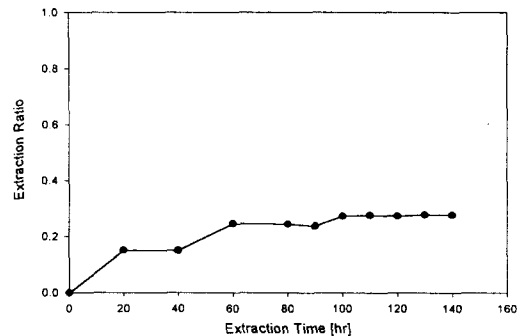


Fig. 5. Extraction of Mg^{2+} ion from synthetic sea water in the liquid membrane permeator with $DCH18C6+D_2EHPA$ in kerosine at 25°C

과 공존할 경우에는 평형 추출율은 크게 변화가 없으나 추출평형에 도달하는 시간이 훨씬 길어지고, Na⁺ 이온까지 10,770mg/l 공존할 경우에는 추출 속도가 더욱 늦어지는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 추출상에 Sr²⁺ 이온 외에 여타의 이온들이 다량 존재하게 되면 추출상 중의 이온강도(ionic strength)가 증가하고, 이들 이온들이 Sr²⁺ 이온과 경쟁적으로 추출반응에 관여하게 되기 때문인 것으로 해석된다. Mg²⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온과 경쟁적으로 추출반응에 관여하게 된다는 사실은 D₂EHPA와 DCH18C6를 혼합 사용하여 합성해수로부터 Mg²⁺ 이온을 추출한 결과를 나타내고 있는 Fig. 5로 확인할 수 있다. Fig. 5를 보면, Mg²⁺ 이온의 평형 추출율은 0.28로 Sr²⁺ 이온의 평형 추출율 0.73에는 크게 미치지 못하지만, Mg²⁺ 이온도 추출제에 의하여 추출이 진행되기 때문에 Mg²⁺ 이온의 존재가 Sr²⁺ 이온의 추출에 영향을 미치는 것은 확인할 수 있었다.

3.3. 추출액 초기 pH의 영향

추출액의 초기 pH가 Sr²⁺ 이온의 추출 속도 및 평형 추출율에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 6과 7을 보면,

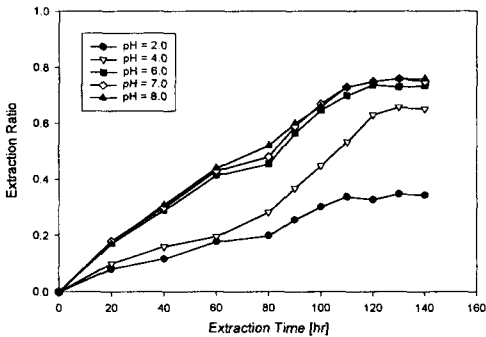


Fig. 6. Effect of initial pH of extraction phase on the extraction of Sr²⁺ ion from synthetic sea water at 25°C.

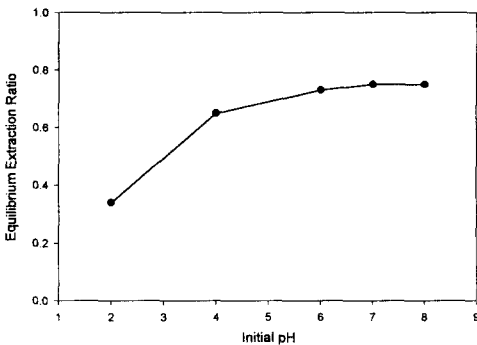
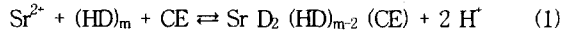


Fig. 7. Effect of initial pH of extraction phase on the equilibrium extraction ratio of Sr²⁺ ion from synthetic sea water at 25°C.

추출액의 초기 pH가 증가할수록 추출 속도 및 평형 추출율은 증가하는 경향을 보이나, 그 증가 속도가 점차 감소하여 추출액의 pH가 7.0 이상이 되면 그 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 산성 추출제를 사용하는 추출 공정에서 나타나는 일반적인 경향으로 해석할 수 있다. 산성 추출제에 의한 추출에서는 추출단계에서 산성 추출제가 금속 이온과 결합하면서 H⁺ 이온을 유리시키고, 회수단계에서는 추출제와 결합했던 금속 이온이 회수상 중의 H⁺ 이온과 교환된다. 따라서, 추출상의 pH가 높을수록, 회수상의 pH는 낮을수록 추출이 효과적으로 일어나게 된다. 그러나 대개의 경우 추출상의 pH가 일정 값 이상 혹은 회수액 중의 산 농도가 일정한 값 이상이 되면 추출에 영향을 미치지 않게 된다.⁸⁾

본 연구에서 사용한 유기산과 crown ether의 혼합 용액에 의한 추출 과정은 다음과 같이 진행되는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾



이 추출과정에서도 추출단계에서 추출제가 금속이온과 결합할 때 H⁺ 이온을 유리시키게 되므로, 추출상의 pH가 높을수록 추출이 잘 이루어지는 것으로 해석할 수 있다.

실제 해수의 pH가 6.0 정도인 것을 감안하면, 이러한 결과로부터 본 연구에서 사용한 추출장치는 해수의 pH를 조절하지 않아도 최적의 추출상 pH에서 해수 중의 Sr²⁺ 이온을 추출할 수 있는 것으로 판단된다.

3.4. 추출온도의 영향

합성 해수로부터 Sr²⁺ 이온의 추출에서 추출온도가 Sr²⁺ 이온의 평형 추출율에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면, 추출 온도가 증가할수록 Sr²⁺ 이온의 평형 추출율이 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

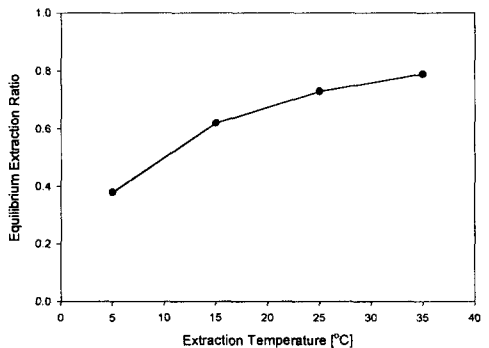


Fig. 8. Effect of extraction temperature on the equilibrium extraction ratio of Sr²⁺ ion from synthetic sea water.

이러한 결과는 액막 추출기에 의한 추출 연구들의 결과와 일치하는 현상으로, 추출 온도가 증가하면 추출제에 의한 추출 반응속도가 증가하기도 하고, 막액의 점도

가 감소하여 막액 중을 이동하는 Sr^{2+} 이온 - 추출제 복합체 및 추출제의 이동이 촉진되기 때문인 것으로 해석된다.

추출 온도가 증가하면 추출이 효과적으로 이루어지기는 하지만, 추출상으로 해수를 이용하는 실제 공정에서는 해수의 양이 방대하여 해수의 온도를 조절하는 것이 경제성을 고려할 때 용이하지 않은 것으로 판단된다.

3.5. 회수액 농도의 영향.

회수액 중의 황산 농도가 Sr^{2+} 이온의 평형 추출율에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 9를 보면, 회수액 중의 황산 농도가 0.5 mol/L가 될 때까지는 황산의 농도가 증가할수록 평형 추출율이 증가하나, 그 이상이 되면 황산의 농도가 Sr^{2+} 이온의 평형 추출율에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

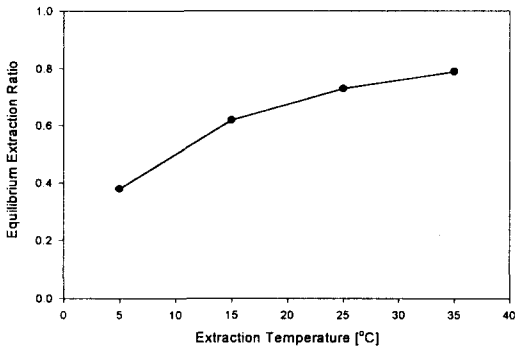


Fig. 9. Effect of concentration of H_2SO_4 in stripping solution on the equilibrium extraction ratio of Sr^{2+} ion from synthetic seawater at 25°C.

이 공정에서는 회수상 중의 산의 농도가 증가함에 따라 평형 추출율이 증가하는 범위 (~0.5mol/l)가 다른 연구들^{8,11)}의 경우에 비하여 다소 높게 나타났는데, 이는 본 연구에서 사용한 합성 해수의 이온강도가 다른 연구의 경우보다 높기 때문인 것으로 추정된다.

이러한 현상도 식 (1)로 나타낸 추출반응으로 해석할 수 있다. 식 (1)로 기술될 수 있는 추출반응에서는 회수단계에서 Sr^{2+} 이온이 H^+ 이온과 교환되므로, 회수상 중의 산 농도가 일정한 값이 될 때까지는 산의 농도가 증가할수록 추출이 효과적으로 진행되는 것으로 해석할 수 있다.

이러한 결과는 해수를 연속적으로 유입시키면서 일정한 양의 회수상으로 해수 중의 Sr^{2+} 이온을 분리 농축하게 될 실제 공정에서, 회수상 중의 황산 초기 농도를 크게 하면 추출이 진행되면서 회수상 중의 산 농도가 감소해도 상당한 기간 동안 효과적으로 추출이 가능하다는 것을 의미한다.

4. 결 론.

지지막을 이용하는 액막추출기를 이용하여 합성해수

로부터 Sr^{2+} 이온을 추출하는 실험적 조사를 행하여 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있었다.

1. 추출제로 D_2EHPA 와 $DCH18C6$ 를 혼합 사용하면 합성해수로부터 Sr^{2+} 이온의 추출에 상승효과가 나타나 Sr^{2+} 이온을 효과적으로 추출할 수 있다는 것을 알 수 있었다.
2. 추출상에 Sr^{2+} 이온 외에 여타의 이온들이 다량 존재하게 되면 이들 이온들이 Sr^{2+} 이온과 경쟁적으로 추출반응에 관여하여 추출평형에 도달하는 시간이 증가하였다.
3. 추출액의 초기 pH가 증가할수록 추출 속도 및 평형 추출율은 증가하는 경향을 보이나, 그 증가 속도가 점차 감소하여 추출액의 pH가 7.0 이상이 되면 거의 영향은 미치지 않았다.
4. 추출온도가 증가할수록 Sr^{2+} 이온의 평형 추출율은 증가하였다.
5. 회수액 중의 황산 농도가 0.5mol/l 가 될 때까지는 황산의 농도가 증가할수록 Sr^{2+} 이온의 평형 추출율이 증가하나, 그 이상이 되면 회수액 중의 황산 농도는 Sr^{2+} 이온의 추출에 영향을 미치지 않았다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 부경대 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Kirk - Othmer, 1981, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 16, 281pp.
- 2) 日本海水學會, 1994, Sea Water, It's Property and Technology, 30pp.
- 3) Cussler, E. L., 1976, "Multicomponent Diffusion", Elsevier Scientific, Amsterdam.
- 4) Li, N. N., 1971, Separation of hydrocarbons by liquid membrane permeation, Ind. Eng. Chem. Process, 10, 215.
- 5) Guerriero, R. and L. Meregalli, 1988, Indium recovery from sulphuric solutions by supported liquid membranes, Hydrometallurgy, 20, 109.
- 6) Guha, A. K., C. H. Yun, R. Basu, and K. K. Sirkar, 1994, Heavy metal removal and recovery by contained liquid membrane permeator, AIChE J., 40(7), 1223.
- 7) Sengupta, A., R. Base and K. K. Sirkar, Separation of solutes from aqueous solutions by contained liquid membranes, AIChE J., 34(10), 1698 (1988).
- 8) Ju, C. S., J. K. Cheon and H. D. Ha, 2000, 지지막을 이용하는 회분 액막 추출기에 의한 수용액 중의 아연 이온 분리, HWAHAK KONGHAK, 38(1), 13.
- 9) Bryan, S. A., W. J. McDowell, B. A. Moyer, C. F. Baes Jr. and G. N. Case, 1987, Spectral studies and equilibrium analysis of the didodecyl-naphthalene sulfonic acid, dicyclohexano-18-crown-6, Sr^{2+} extraction

- system, *Solv. Extr. and Ion Exch.*, 5(4), 717.
- 10) Ramadan, A. and P. R. Danesi, Transfer rate and separation of Sr^{2+} and Cs^{2+} by supported liquid membranes utilizing synergized crown ether carriers, 1988, *ibid*, 6(1), 157.
- 11) Lo, T. C., M. H. I. Baird and C. Hanson, "Handbook of solvent extraction", John Wiley and Sons, New York (1983).