

실관막모듈에 의한 중금속염 혼합용액으로부터 Cr(VI) 분리

최대웅[†]

동의대학교 화학공학과

Separation of Cr(VI) from Heavy Metal Salts Mixed Solution by using Hollow Fiber Module

Dae Woong Choi

**Dept. of Chemical Engineering Donggeui University
(Received 9 August 2001 ; Accepted 17 September 2001)*

ABSTRACT

This work reports the application of a hollow fiber module(HFM) for Cr(VI) extraction from heavy metal salts mixed solution by using microporous hydrophobic hollow fiber module.

In HFM configuration, the organic extraction used for the extraction of Cr(VI) was di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid(D2EHPA) diluted with n-heptane.

The study of HFM includes the influence of hydrodynamic and chemical condition, i.e., the flow rate of feed solution, the time of reactive extraction, the concentration of feed solution, and the pH of aqueous phase solutions.

Several experiments with synthetic solution of different mixed components system of Cr(VI) solutions established optimum condition to achieve a clean separation of Cr(VI).

It was possible to separate Cr(VI) in the presence of metal salts mixed solution, such as Zn(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) using the HFM technique.

Keywords : hollow fiber module, extraction, hydrodynamic, synthetic solution, optimum condition

I. 서 론

산업폐수 중에 존재하는 유용성분의 분리제거와 회수는 환경오염 방지 및 폐자원 활용 면에서 중요한 산업적 의미를 갖는다. 특히 폐수 중에 크롬, 카드뮴, 구리, 아연, 니켈 등 중금속류에 의한 환경오염은 인체에 큰 영향을 미치며 이에 대한 대응으로 환경오염 방지 기술의 개발이 더욱 활발해지고 있다. 따라서 각종 산업 분야에서의 폐수처리나 수질개선을 위해 시행되고 있는 중금속 성분의 분리조작 방법으로는 침전, 이온교환, 흡착, 증발, 전기투석, 여과 및 응집법등이며 오래 전부터 여러 형태의 물리·화학적 방법을 사용하고 있으나 이러한 대부분 분리에는 한계성이 있으며 많은 에너지가 소요되고 장치비와 운전비등의 초기 투자가 과다한 단점을 가지고 있다. 그리하여 이

러한 문제점을 해결하기 위한 처리조작으로 최근 막 분리공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 그러나, 막공정은 처리액의 농도에 따라 고품분의 완전분리가 불가능하고, 막오염의 문제, 오염물질의 제거에 따른 분리 효율의 저하 등 중요한 난점이 아직껏 해결되지 않았다. 그렇지만, 구조적인 특성에 따라 실관 내·외부 유체의 흐름이 완전히 독립적이므로 기존 장치들의 난점인 편류, 부하현상이 발생하지 않는다. 그리고 막의 물리·화학적 안정성이 우수하고, 막액처리가 간편할 뿐 아니라, 단위 부피당 표면적의 증가로 물질전달이 대단히 신속히 진행되므로 기존 분리장치에 비해 수십배 가량 물질전달 속도가 크고, 열변성 물질에 대한 상온조작, 선택분리 능력이 양호하고, 설비가 단순하여 조작이 간편하며, 투자비용과 운전비용이 저렴하다는 장점이 있다.^{4,12)} 그러므로 최근에는 제련공업이용⁵⁾ 등 다양한 분야에서 막공정의 실용화를 위한 연구들이 진행되고 있다. 본 연구에서는 실제적으로 중금속이온이 단독 상태로 존재하는 것보다 여러 중금속 염이 혼합용액상태로 존재함으

[†]Corresponding author : Department of Chemical Engineering, Donggeui University.
Tel : 051-890-1695, Fax : 051-890-1619
E-mail : dwchio@donggeui.ac.kr

로써 이들이 서로 분리하는데 어떤 영향을 미칠 것인가를 기존에 보고된바 있는 추출연구⁶⁻¹¹⁾를 바탕으로 하여 연구하였다. 그리하여 실관막 모듈을 이용한 중금속 투과추출에 있어 추출제로는 di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid(D2EHPA), 유기용매는 n-heptane을 사용하였으며 수용상과 유기상 유량, 수소이온농도, 용액의 농도등을 변화시켜 추출하여 얻은 자료로부터 최적분리조작 조건을 찾아내고 그 조건하에서 몇 종류 성분중 금속염이 혼합되어 있는 2성분과 3성분 혼합용액에서 타성분 중금속이 Cr(VI)추출에 어떤 영향을 미치는지를 검토하고 그리고 실관막모듈이 혼합용액에서 중금속을 분리하는데 사용가능한지를 검토하고자 한다.

II. 실험

1. 실험장치

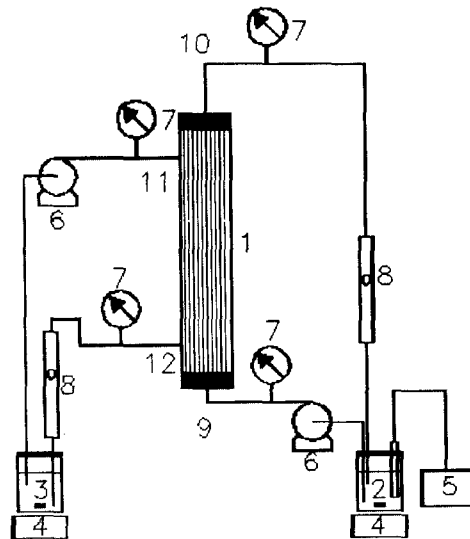
실험에 사용된 실관막모듈은 미국의 Hoechst Celanese 회사가 제작한 'Lig-Cel[®] Extra-Flow' 2.5×8" Membrane Contactors⁸⁻¹¹⁾이며, Polyethylene을 소재한 소수성 막으로 산, 알칼리와 유기용매에 안정하며 특성치는 Table 1에 나타내었다.

그리고 추출장치는 역시 Hoechst Celanese사가 제작한 Laboratory Liquid/Liquid Extraction System⁸⁻¹¹⁾을 사용하였다. 유량이 조절된 각각 미량 펌프에 의해 실관막 내부(tube side)로는 중금속 혼합 수용액을 공급시키고 막외부(shell side)로는 추출제인 D2EHPA와 용매 n-heptane인 유기상을 공급시켰다. 이때 두 액은 향류흐름이 되도록 하였다. 반응이 진행되는 동안 두 저장용기내의 공급 액들은 자석교반기를 이용하여 농도분포를 균일하게 유지시켰다. 장치의 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

실험에 사용한 실관막의 특성이 소수성이므로 반응이 진행되는 동안 유기상(D2EHPA-heptane)이

Table 1. Specifications of Hollow Fiber and Module

Specification of Fiber	
Fiber Potting Material	polyethylene
Inside Diameter	244 μm
Effective Pore Size	0.03 μm
Porosity	40%
Wall Thickness	28 μm
Specification of Module	
Inside Diameter	8 cm
Outside Diameter	28 cm
Number of Fibers	10000



- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1. Hollow Fiber Module | 7. Pressure Gauge |
| 2. Aqueous Reservoir | 8. Flow Meter |
| 3. Organic Reservoir | 9. Tube in |
| 4. Magnetic Stirrer | 10. Tube out |
| 5. pH Meter | 11. Shell in |
| 6. Peristaltic Pump | 12. Shell out |

Fig. 1. Schematic diagram of extraction by hollow fiber module.

막기 벽의 세공에 충전하여 두 액의 접촉계면은 실관막 기벽의 내부에 형성되므로 외부 유기상쪽의 압력이 수용상(metal-water)쪽으로 막 액이 침투되어 유실될 우려가 있으므로 이런 현상을 방지키 위해 실관막 내부압력(5 psig)이 외부압력(0 psig)보다 5 psig높게 유지하여 두 상간의 접촉계면이 안정되도록 유지하면서 실험을 하였다.

2. 실험방법 및 분석

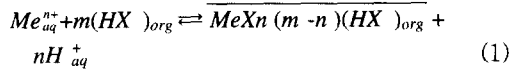
수용상인 금속염(Na_2CrO_4) 농도는 50, 100, 200, 300 ppm 제조하고 유기상은 추출제 D2EHPA (Sigma Ch. Co.)을 n-heptane로 희석하여 0.05 mol/dm³으로 제조하였고, 수용상 2 l 에 유기상 1 l 로 상온에서 추출실험을 하였다.⁸⁻¹¹⁾

수용상과 유기상의 유량은 30~387 ml/min로써 서로 향류흐름이었으며 용액은 자석식 교반기로 교반하였다. 그리고 수용상 저장용기로부터 일정시간 간격으로 수용상액을 채취하여 목적성분의 농도를 원자흡광 분광광도계(SPECTR AA-200 HT, Varian Co.)로 분석하였다.^{13,14)}

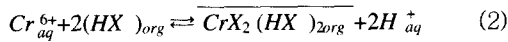
III. 결과 및 고찰

1. 수소이온 농도변화

일반적인 추출반응 메카니즘은 다음식과 같다.



그리고 Cr(VI)-D2EHPA계에 대한 반응 메카니즘은 다음식과 같다.



그리고 평형분배계수(m)은 다음 식으로 나타낸다.

$$m = \frac{\text{상계면에서 유기상의 용질농도}}{\text{상계면에서 수용상의 용질농도}} \quad (3)$$

식 (1)과 (2)의 반응메카니즘에서 나타낸 것처럼 양이온 교환반응이 수소이온과 금속양이온의 교환으로 이루어지며 금속이온의 교환정도는 수소이온 농도에 크게 좌우된다.

그러므로 Fig. 2에서는 수소이온 농도 변화에 따른 식 (3)에서 구한 평형분배계수(m)를 나타내었다. 수소이온 농도 1.0×10^{-2} mol/dm³에서 분배계수가 약 0.9부터 시작하여, 수소이온 농도 1.0×10^{-3} mol/dm³에서는 분배계수가 약 1.2로 서서히 증가한다. 수소이온 농도 1.0×10^{-4} mol/dm³에서는 분배계수가 약 23.6으로 급격히 증가하여 최대값을 나타내

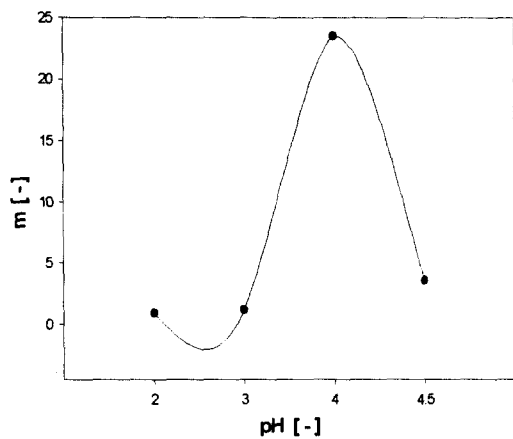


Fig. 2. Influence of [H⁺] in aqueous Solution on distribution coefficient of the Cr(VI) extraction.

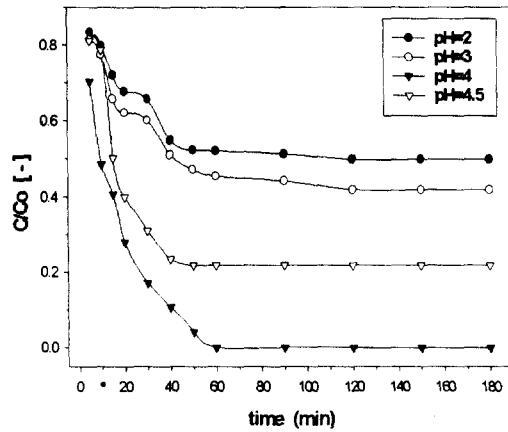


Fig. 3. Influence of [H⁺] in the Cr(VI) extraction.

며, 수소이온 농도 $1.0 \times 10^{-4.5}$ mol/dm³에서 분배계수가 약 3.6으로 감소하였다. 그러므로, Cr(VI)-D2EHPA계에서는 수소이온 농도가 1.0×10^{-4} mol/dm³일때가 최대값을 나타내므로 이때가 가장 우수한 추출조건이었다.

그러나 anti-2-hydroxy-5-nonylacetophenoneoxime(Lix84)를 추출제로 사용할 때는¹¹⁾ 동일 수소이온 농도 범위에서는 분배계수(m)가 1 이하의 적은 값을 가졌으며, 또한 큰 변화 값을 나타내지 않았다.

Fig. 3에는 Q_i=378 ml/min, Q_s=30 ml/min 수용상 농도 100 mg/dm³, 유기상 농도 0.05 mol/dm³ 조건 하에서 수소이온 농도($1.0 \times 10^{-2 \sim 4.5}$ mol/dm³) 변화에 따른 Cr(VI) 잔류비(Co=C초기농도, C=시간 t에서의 농도)를 시간별로 나타내었다.

수소이온 농도 1.0×10^{-4} mol/dm³에서는 반응시작 60분 이후에는 Cr(VI) 잔류농도비가 최저값인 0.04로 일정하여, 추출반응이 완료되었음을 나타내었으며, 수소이온 농도 $1.0 \times 10^{-4.5}$ mol/dm³에서는 반응시작 50분 이후에는 Cr(VI) 잔류농도비가 약 0.22로 일정하였다.

그러나 수소이온 농도 1.0×10^{-2} mol/dm³와 1.0×10^{-3} mol/dm³에서는 120분 이후에 Cr(VI) 잔류농

도비가 각각 약 0.5, 0.4로 일정하였다. 그러므로 수소이온 농도 1.0×10^{-4} mol/dm³일 때가 가장 우수하며, 반응시간은 60분이었다.

2. 공급유량(수용상, 유기상) 변화

Fig. 4에는 수용상(Q_i)과 유기상(Q_s) 공급 유량 변화가 Cr(VI) 추출율에 어떤 영향을 미치는지를 나타

내었다.

여기서 추출율(E)은 다음 (4)식에 의하여 구하였다. (C₀:초기농도, C:최종농도)

$$E(\%) = [1 - \frac{C}{C_0}] \times 100 \quad (14)$$

수용상 농도 100 mg/dm³, 수소이온 농도 1.0 × 10⁻⁴ mol/dm³, 유기상 농도 0.05 mol/dm³으로 일정히 하였다. 그리고 수용상 유량(Q_i) 변화(30, 92, 185, 281, 378 ml/min) 측정시는 유기상 유량(Q_s)은 30 ml/min 고정시켰다. 또한 유기상 유량(Q_s) 변화(30, 92, 185, 281, 378 ml/min) 측정시는 수용상 유량(Q_i)은 각각 최대 유량 378 ml/min 과 최소 유량 30 ml/min 의 두 종류로 고정하여 측정하였다. 여기서 수용상 유량(Q_i) 변화가 증가하면 Cr(VI) 추출율(40, 80, 83, 94, 96%)이 급격히 증가하였다. 그러나 수용상 유량(Q_i)이 유기상 유량(Q_s)보다 큰 378 ml/min 으로 고정시는 유기상 유량(Q_s) 변화가 증가하였을 때 Cr(VI) 추출율은 큰 값을 가졌지만 유기상 유량(Q_s) 변화에 따른 추출율 변화는 거의 없었다. 그리고 수용상 유량(Q_i)이 최소 유량 30 ml/min으로 고정시는 추출율이 매우 작은 값(27~40%)을 가지며, 유기상 유량 변화에 따른 추출율은 같던지, 혹은 다소 감소하는 현상을 나타내었다. 그리고 수용상 최대 유량(Q_i=378 ml/min), 유기상 최소 유량(Q_s=30 ml/min) 일 때와 수용상, 유기상 최대 유량(Q_i=378 ml/min, Q_s=378 ml/min) 일 때를 비교하면, Cr(VI) 추출율은 비슷하게 나타났(96, 그러므로 Cr(VI) 추출율에는

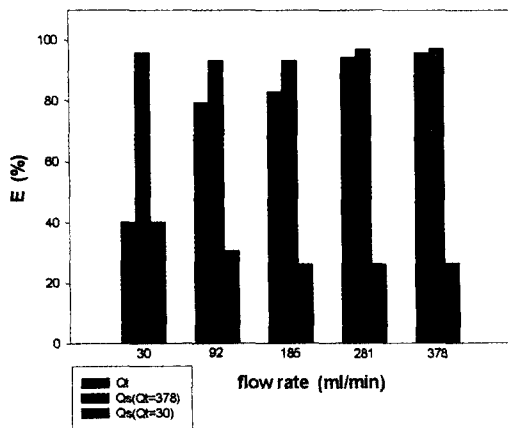


Fig. 4. Influence of flow rate on the extraction efficiency of the Cr(VI) extraction.

수용상 유량이 유기상 유량보다 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

그러나 추출제로 Lix84¹¹⁾를 사용할 때는 근본적으로 Cr(VI) 추출이 적게되므로 공급속도 변화에 따른 추출율 변화가 크게 나타나지 않았다.

3. 중금속염 혼합용액으로부터 Cr(VI) 분리

혼합용액계 2 l 내에 금속염 [Zn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Cr(VI)] 용액이 각각 50 ppm 함유되어 있는 2성분과 3성분 혼합용액을 수용상으로 사용하였으며, 그리고 유기상 농도는 2성분 혼합용액계에는 0.05 mol/dm³, 3성분 혼합용액계에는 0.075 mol/dm³을 하였다. 그 외 반응조건으로는 수용상 유량(Q_i)은 378 ml/min, 유기상 유량(Q_s)은 30 ml/min, 수소이온 농도 1.0 × 10⁻⁴ mol/dm³, 그리고 실온에서 3시간동안 반응하였다.

Fig. 5에는 2성분염 혼합용액계 4종류(Cr-Zn, Ni, Cu, Cd)에 대하여 Cr(VI) 잔류농도비를 나타내었다. Cr(VI) 단일성분계에서는 30분만에 추출반응이 거의 완료되었으나, Cr(VI)-Ni(II) 2성분염 혼합계는 50분으로 단일성분보다 Cr(VI) 잔류농도비가 낮았다.

그 외 2성분염 혼합계 [Cr(VI)-Zn(II), Cr(VI)-Cu(II), Cr(VI)-Cd(II)] 은 60분 이후에 반응이 완료되었으며, Cr(VI)-Cu(II)계는 잔류농도비가 Cr(VI) 단일성분계보다 다소 높았다. 그러므로 Cr(VI) 단일성분계보다 2성분염 혼합계가 추출반응 시간이 약 2배정도 길었으며, Cr(VI) 잔류농도비는 Cr(VI)-Cd(II)계를 제외하고는 Cr(VI) 단일 성분계와 비슷하던지, 혹은 다소 떨어졌다.

Fig. 6에는 3성분염 혼합계 6종류 [Cr(VI)-Zn(II)-Ni(II), Cr(VI)-Zn(II)-Cu(II), Cr(VI)-Zn(II)-Cd(II), Cr(VI)-Ni(II)-Cu(II), Cr(VI)-Ni(II)-Cd(II), Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II)]에 대한 Cr(VI) 잔류 농도비를 나타내었다. 3성분염 혼합계는 60분 이후에는 잔류농도비가 일정하여 반응이 거의 완료되었음을 알 수 있었다. Cr(VI)-Zn(II)-Cd(II)계와 Cr(VI)-Ni(II)-Cd(II)계는 Cr(VI) 단일성분계보다 잔류농도비가 낮아서 우수하였으며, Cr(VI)-Zn(II)-Ni(II)계, Cr(VI)-Zn(II)-Cu(II)계와 Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II)계는 비슷하였고, Cr(VI)-Ni(II)-Cu(II)계는 다소 떨어졌다.

이상 Fig. 5에서는 2성분염, 그리고 Fig. 6에서 3성분염 혼합용액계에서 나타난 것처럼 Cr(VI)-Cu(II)계를 제외하고는 Cr(VI) 단일성분계보다 우수하던지, 비슷하므로 타 중금속염이 크게 영향을 미치지 않

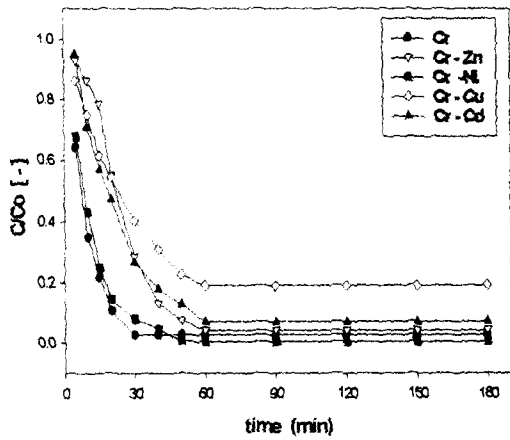


Fig. 5. Influence of 2 component salts mixed solution on the Cr(VI) extraction.

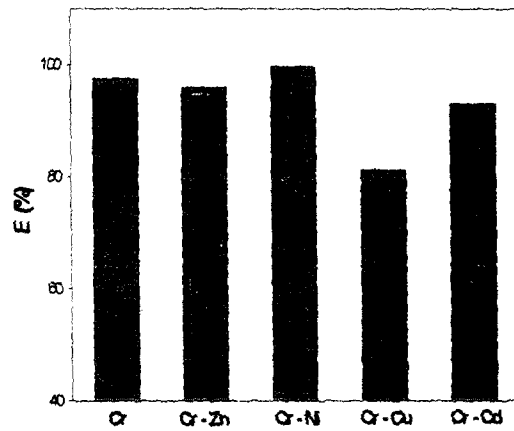


Fig. 7. Extraction efficiency on 2 component salts mixed solution on the Cr(VI) extraction.

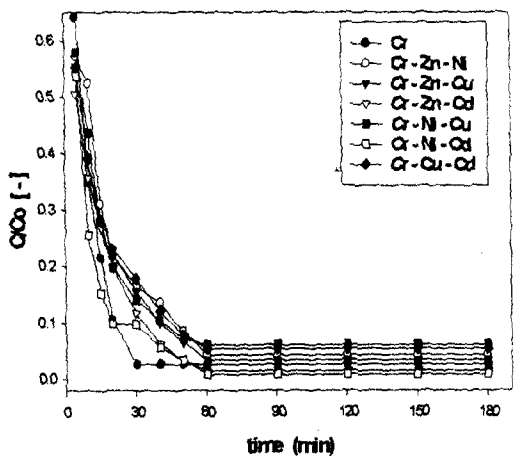


Fig. 6. Influence of 3 component salts mixed solution on the Cr(VI) extraction.

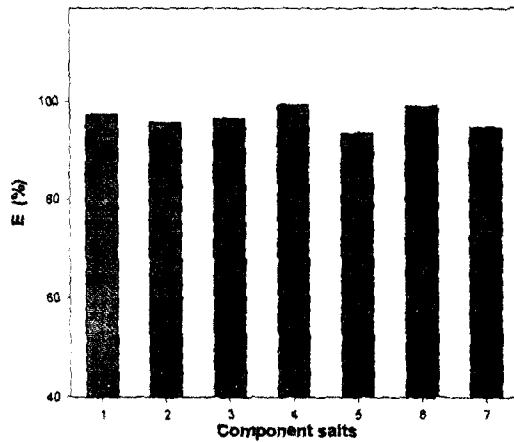


Fig. 8. Extraction efficiency on 3 component salts mixed solution on the Cr(VI) extraction.

1. Cr	5. Cr-Ni-Cu
2. Cr-Zn-Ni	6. Cr-Ni-Cd
3. Cr-Zn-Cu	7. Cr-Cu-Cd
4. Cr-Zn-Cd	

음을 알 수 있었다.

그리고 단일성분 분리추출에는 반응시간이 30분 정도면 충분하였으나, 2성분과 3성분 중금속염 혼합액에서는 60분 이상이 필요하였다.

Fig. 7과 Fig. 8에서는 5종의 중금속염 Zn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Cr(VI)의 단일성분, 2성분과 3성분염 혼합용액계에서 Cr(VI) 추출율을 나타내었다.

Fig. 7의 2성분염 혼합용액계에서 Cr(VI)-Ni(II)계는 Cr(VI) 단일계보다 추출율이 다소 우수하였고, Cr(VI)-Zn(II)계와 Cr(VI)-Cd(II)계는 거의 비슷하였으며, Cr(VI)-Cu(II)계는 많이 낮았다. 그러므

로 2성분염 혼합용액계에서는 타성분 중금속염이 Cr(VI) 추출에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 그리고 3성분염 혼합용액계의 Fig. 8에서는 Cr(VI)-Zn(II)-Cd(II)계와 Cr(VI)-Ni(II)-Cd(II)계가 Cr(VI) 단일성분계보다 추출율이 다소 우수하였고, Cr(VI)-Ni(II)-Cu(II)계가 다소 낮았으며, 그 외 계들은 비슷하였다. 그러므로 실관막 모듈을 사용하여 2성분과 3성분 중금속염 혼합용액에서 Cr(VI) 분리추출을 할 때 타 성분인 중금속들이

크게 영향을 나타내지 않음을 알 수 있었다.

그리고 실관막모듈이 혼합용액의 분리추출에 사용 가능함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

소수성 실관막모듈(2.5×8" Membrane Contactors)이 장치된 Liquid/Liquid Extraction System(Hoechst Celanese Co.)에서 Cr(VI) 단일성분 용액과 Zn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) 등의 다 성분 중금속염 2성분과 3성분 혼합용액을 수용상으로 하여 추출제 D2EHPA를 n-heptane 유기용매에 희석한 유기상을 향류 흐름으로 추출 반응을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수용상의 수소이온 농도가 1.0×10^{-4} mol/dm³ 일 때 최대 분배비를 나타내었으며, 수용상 유량은 최대 값인 378 ml/min, 유기상 유량은 30 ml/min이며, 반응시간은 단일성분 일 때는 30분, 2성분과 3성분 혼합일 때는 60분 이상이 적합하였다.

2. 공급 유량이 증가하면 추출율은 증가하였으며 특히, 수용상 유량 변화가 추출율 변화에 크게 영향을 나타내었다.

3. 중금속 2성분과 3성분염 혼합용액에서 Cr(VI)을 분리할 때 다른 중금속 성분염이 추출에 큰 영향을 나타내지 않았다.

4. 다른 중금속염이 혼합된 혼합용액에서 중금속분리에 HFM(hollow fiber module)사용이 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 동의대학교 학술연구비에 의하여 지원된 연구결과의 일부이며, 이에 감사합니다.

참고문헌

1. Meares, P. : "Membrane Separation process", Elsevier, NY 1976.
2. Bitter, J. G. : "Transport Mechanisms in Membrane Separationprocess", PlenumPress, NY 1991.
3. Noble, R. D. and Stern, S. A. : "Membrane Separations Technology", Elsevier, Amsterdam 1995.
4. Basu, R. and Sirkar, K. K. : "Citric acid extraction

with microporous hollow fibers" *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**, 119-143, 1992.

5. Mooiman, M. B. and Miller, J. D. : "The Chemistry of Gold Solvent Extraction from cyanide Solution using Modified Amines" *Hydrometallurgy*, **16**, 245, 1990.
6. Choi, D. W., Kim Y. I. and Park, D. W. : "A study on the Mass Transfer of Extraction Process by use of Hollow Fiber Membrane Module" *J. of the Korean Ind. and Eng. Chem.*, **7**(5), 977-984(1996).
7. Choi, D. W., Kim, Y. I. and Park, D. W. : "A study on the Extraction of Heavy Metals by use of Hydrophobic Hollow Fiber Membrane Module" *J. of the Korean Institute of Chem Eng.*, **34**(6), 806-812, 1996.
8. Choi, D. W. and Park, S. H. : "Pertraction of Cadmium ion by Hydrophobic Hollow Fiber Membrane Module" *J. of the Ind. Tech. Res. Dongeui University*, **25**, 279-281, 1997.
9. Choi, D. W. : "Liquid-Liquid Extraction of Ni(II) in Hydrophobic Hollow Fiber Membrane Module" *J. of the Ind. Tech. Res., Dongeui university*, **11**, 291-304, 1997.
10. Choi, D. W. and Shin, K. S. : "Removal of Heavy Metal Pertraction with Lix84 in a Hollow Fiber Membrane Module" *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, **25**(1), 66-70, 1999.
11. Shin, K. S. and Choi, D. W. : "A study in the Mass Transfer and Heavy Metal Extraction with Lix84 in a Hollow Fiber Module" *J. of the Ind. Tech. Res. Dongeui university*, **32**, 597-607, 2000.
12. Dahuron, L. and Cussler, E. L. : "Protein Extractions with Hollow Fibers" *AIChE*, **34**, 130-136, 1988.
14. Ana I. Alonso, ANE M. Urriaga, and Angel Irabien : "Extraction of Cr(VI) with Aluquat 336 in Hollow Fiber Contactors : Mass Transfer Analysis and Modeling" *Chemical Engineering Science*, Vol 49(6), 901-909, 1994.
15. Inmaculada Ortiz, Berta Galan, and Angel Irabien : " Kinetic Analysis of the Simultaneous Nondispersive Extraction and Back-Extraction of Chromium(VI)" *Ind. Eng. Chem. Rev.* **35**, 1369-1377, 1996.