

W/O 마이크로에멀전을 이용한 수용액중의 카드뮴, 구리 및 크롬이온의 분리제거

이성식 · 이은주 · 김형준 · 김종화*

동아대학교 화학공학과
*창원대학교 공업화학과

(2000년 1월 11일 접수, 2000년 3월 15일 채택)

Removal of Cadmium, Copper and Chromium Ions in Aqueous Solution using Water in Oil Micro-Emulsion

Sung-Sik Lee · Eun-Joo Lee · Hyung-Jun Kim · Jong-Hwa Kim*

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A University
**Dept. of Indus. Chemistry, College of Engineering, Changwon University*

ABSTRACT

The removal of cadmium, copper and chromium ions was carried in a phase transfer reactor using W/O(water in oil) microemulsion containing sodium di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate(AOT) and isooctane system. Removal efficiencies and mass transfer rate of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} were increasing with increasing pH of aqueous solution. However, Cr^{6+} was not extracted by W/O microemulsion with AOT/isooctane system. It was found that removal of heavy metal ions were required an attractive electrostatic interaction between the metal ions and W/O microemulsion. The relationship between mass transfer rate, J_o of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} and pH of aqueous solution by W/O microemulsion suggested.

Key Words : W/O Microemulsion, AOT/Isooctane, Heavy Metal Treatment, Phase Transfer

요 약 문

음이온계면활성제인 sodium di[2-ethylhexyl] sulfosuccinate(AOT)를 isooctane에 용해하여 조제한 W/O형 마이크로에멀전을 이용하여 수용액중의 카드뮴, 구리 및 크롬 등의 중금속이온을 조작이 간단하고 효과적이며 대량으로 분리처리할 수 있는 시스템을 개발하였다. Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 는 W/O형 마이크로에멀전에 의한 분리 후 3~7분 후에 평형에 도달하였고, 분리율과 분리속도는 수용액의 pH가 증가할수록 증가하였으며 Cr^{6+} 는 전 pH 영역에서 분리제거가 되지 않았다. pH 3.5에서 Cr^{3+} 는 5분 후에 90%이상 제거되었다. 분리속도식은 유사1차식으로 나타낼 수 있으며, 초기 물질전달계수(J_0)와 수용액 pH의 상관관계를 제시하였다.

주제어 : W/O 마이크로에멀전, 중금속이온, AOT음이온계면활성제, 상간물질전달

1. 서 론

W/O형 마이크로에멀전은 수상-유기상-계면활성제의 혼합으로 나노(nano) 크기의 수풀(water pool) 표면이 양친매성분자에 둘러싸인 구(球)나 원통형상의 구조를 가지며, 열역학적으로 안정된 상태로 유기용매 중에 분산된 것으로서 친수성인 이온, 단백질 또는 아미노산 등은 이러한 마이크로에멀전 내의 수풀(water pool)에 가용화가 가능하다.¹⁻⁴⁾ 마이크로에멀전의 이러한 특성은 이온, 효소, 단백질 등의 분리, 정제, 그리고 대량생산을 위한 액-액 추출분리에 응용이 가능하다.⁵⁻⁸⁾ 그러므로 W/O형 마이크로에멀전의 분자조직체는 새로운 물질의 분리, 높은 선택적 반응, 기능성 재료의 제조 등 21세기의 과학기술로서 중요한 위치를 차지하고 있으며, 많은 연구가 필요하다. 마이크로에멀전을 이용한 금속이온의 분리는 금속이온-마이크로에멀전간의 화학적 입체구조, 정전기적 상호작용 그리고 소수적 상호작용에 지배된다.⁹⁾ 특히 W/O(water in oil)형 에멀전은 head부분이 Water pool안으로 향하고 있어 이러한 Water pool안에 목적이온을 가용화시켜 물질의 분리시킬 수 있는 특이한 장(場)을 제공하고 있으며, 분자 구축물 구성의 제1단계 기능반응장으로서도 중요하기 때문에 기초 및 응용에 관한 연구가 여러 방면에서 이루어지고 있다. 실제 마이크로에멀전에 의한 금속이온의 전달 메커니즘⁷⁻¹⁰⁾의 구명은 분리공정 및 환경공학에서 대단히 중요하지만 아직까지 기초 데이터가 크게 부족한 실정이다.

본 연구는 음이온계면활성제인 sodium di[2-ethylhexyl] sulfosuccinate를 이소옥탄에 용해하여 조제한 W/O형 마이크로에멀전을 이용하여 수용액중의 카드뮴, 구리 및 크롬이온 등의 액액추출 분리특성을 실험 조사하여, 조작과 scale-up이 용이하고 효과적이며 대량으로 중금속이온을 분리처리할 수 있는 시스템을 개발하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시 약

실험에 사용한 음이온계면활성제는 sodium di[2-ethylhexyl] sulfosuccinate로 Tokyo Kasei Co.제를 정제없이 그대로 사용하였다. 카드뮴이온은 $Cd(NO_3) \cdot 4H_2O$, 구리이온은 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 그리고 크롬이온은 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 로 Hayashi Pure Chemical Industrial Ltd.사제 특급시약을 각각 사용하였다. 금속이온 수용액의 pH는 pH범위가 1.10~3.50은 0.1N HCl-0.1N Glycine, 4.96~6.69는 0.1N NaOH-1/100M $NaH_2C_6H_5O_7$, 8.53~12.90은 0.1N NaOH-0.1N Glycin의 완충용액을 각각 이용하여 조절하였다.

2.2. 실험방법

수상(水相)으로부터 유기상(有機相)으로의 금속

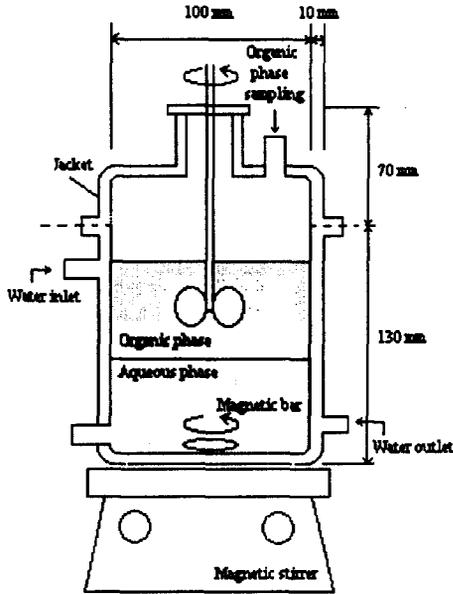


Fig. 1. Details of phase transfer reactors.

이온의 추출분리는 Fig. 1과 같이 수상과 유기상의 계면을 유지하면서 두 상을 교반시키는 Phase transfer법을 사용하였다. 이때 유기상에 수상이 서서히 가용화되어 W/O형 마이크로에멀전이 형성된다. 위쪽에 있는 유기상은 교반기에 연결된 회전날개를 이용하여 교반시켰고, 아래쪽의 수상은 자석교반기를 이용해 교반시켰다. 반응기는 지름이 8cm이고 높이가 10cm인 유리제품으로 그 내부에 효과적인 교반을 하기 위해 4개의 날개가 달린 방패판(baffle plates)을 설치하였다. 실험온도는 반응기에 항온조를 연결하여 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다.

중금속이온의 분리 실험은 반응기에 목적 중금속이온이 포함된 수용액을 200cm^3 채운 후 유기상(100mM AOT/isooctane) 200cm^3 을 계면이 깨지거나 섞이지 않도록 아주 천천히 주입하여 두 개의 상을 유지한 채 100rpm으로 각각 같은 방향으로 교반 시키면서 중금속이온을 수상에서 유기상으로 상간 분리 제거시켰다. 이때 시간의 변화에 따라 수용액의 중금속이온의 농도변화를 측정하였으며, 중금속이온의 농도측정은 원자흡광분광도계(SHIMADZU-AA6901)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. W/O형 마이크로에멀전에 의한 카드뮴, 구리 및 크롬이온의 평형분리율

W/O형 마이크로에멀전을 이용하여 수용액상의 중금속이온의 평형분리율에 미치는 수용액의 pH변화의 영향을 실험 조사하였다. 초기농도가 100 mg/mL인 중금속이온이 함유된 수용액을 완충용액으로 pH를 조절하여 수상으로 하고, 100mM AOT/isooctane을 유기상으로 한 후 두 상을 상호 접촉시켜 중금속이온을 수상에서 유기상으로 추출 분리시켰다. 평형에 도달하는 충분한 시간인 10분까지 상호접촉시킨 후, 수상의 중금속이온의 농도 변화를 측정하여 물질수지식으로 평형추출율을 구하여 수용액의 pH와의 상관관계를 Fig. 2에 나타내었다.

Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 평형분리율은 수화물의 침전이 생성되는 pH 6까지의 범위 내에서 수용액의 pH가 증가할수록 증가하였다. 그러나 Cr^{6+} 는 전 pH 영역에서 분리가 전혀 일어나지 않았다.

이는 본 실험의 pH범위에서는 Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 은 양전하를 띠므로 음전하를 띠는 마이크로에멀전간의 전기 화학적 인력에 의하여 W/O마이크로에멀전내의 수상 내에 가용화 또는 계면에 흡착되어 분리된다. 그러나 Cr^{6+} 은 본 실험의 pH 범위에서는 KCrO_4^- 또는 CrO_4^{2-} 의 음이온 형태로 존재¹¹⁾하기

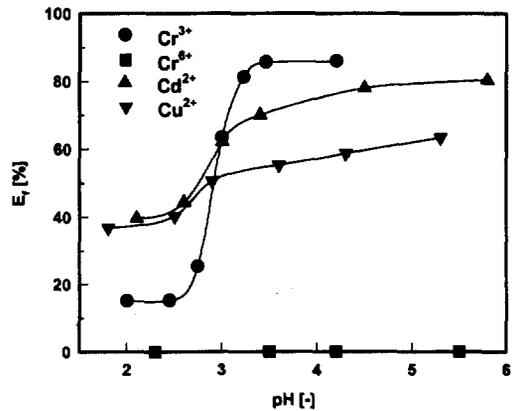


Fig. 2. Effect of aqueous pH on the removal of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} ions by W/O microemulsions.

때문에 음전하를 띠는 마이크로에멀전과 전기적인 반발에 의해 계면흡착이나 가용화가 일어나지 않아 분리되지 않는다.

3.2. 카드뮴, 구리 및 크롬이온의 분리속도

W/O형 마이크로에멀전에 의한 중금속이온은 1) 수상경막에서의 확산, 2) 계면에서의 가용화, 3) 경막에서의 확산 등과 같은 과정으로 분리된다고 가정하면 분리속도식은 식(1)과 같다.

$$J_0 = (V/A)(-dC_A/dt) = k_{Aq}(C_{Aq} - C_{Aq,i}) \quad (1)$$

W/O형 마이크로에멀전을 이용하여 수용액의 pH 변화에 따라 중금속이온의 분리속도를 실험하여 그 결과를 Cd²⁺이온은 Fig. 3에, Cu²⁺이온은 Fig. 4에, 그리고 Cr³⁺ 및 Cr⁶⁺이온은 Fig. 5에 각각 제시하였으며, 수상의 pH가 증가할수록 중금속이온의 분리속도가 증가함을 알 수 있다.

이것은 수상에서 에멀전으로 상간물질이동에 영향을 미치는 인자들은 계면활성제와 용질 이온의 정전기적 상호작용, 에멀전의 함수율, 용질의 소수성 및 전하밀도, 수용액의 pH와 이온강도 그리고, 염의 종류 및 농도 등에 크게 영향을 받는다.¹²⁾ Fig. 5와 6에서 산성영역내에서 pH가 증가할수록 중금속이온의 분리제거율과 물질전달속도가 증가하는 것은 마이크로에멀전의 계면과 중금속이온과의 인력

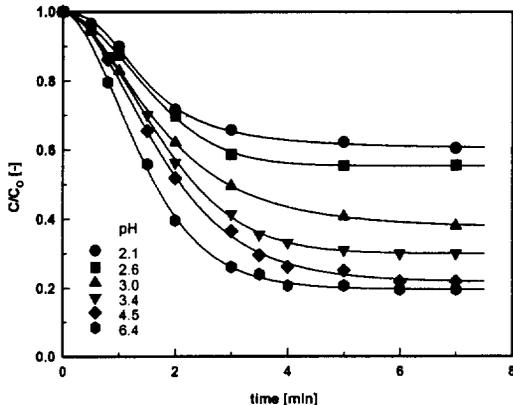


Fig. 3. Removal rate of cadmium ion with W/O microemulsions(C_{ini} : 100 mg/mL).

에 의한 정전기적 상호작용뿐만이 아니라 에멀전내의 중금속이온의 가용화가 중요한 인자임을 알 수 있다. 이는 수상의 pH가 증가할수록 금속이온의 OH와의 수화반응에 의하여 중금속이온의 소수성이 증가하므로 에멀전내의 수풀에 가용화가 증가하기 때문이다.¹³⁾

특히 Cr³⁺이온은 pH 3.46에서 접촉시간 7분 후에 90% 이상 분리되었으나 Cr⁶⁺이온은 전혀 분리되지 않았다. Fig. 5의 Cr³⁺이온의 농도, ln(C/C₀) 변화를 시간에 따라 플롯한 결과, Fig. 6과 같은 직선을 얻었다. 따라서 Cr³⁺이온의 분리는 식(1)과 같은 유사1차 분리속도식으로 나타낼 수 있으며,

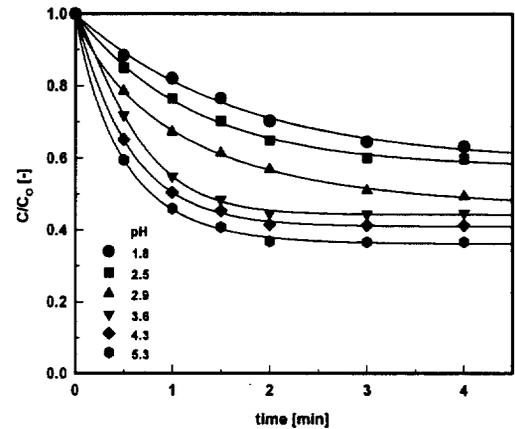


Fig. 4. Removal rate of copper ions with W/O microemulsions(C_{ini} : 100 mg/mL).

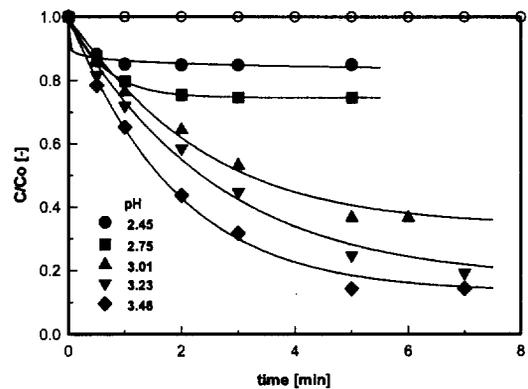


Fig. 5. Removal rate of chromium(III) ion with W/O microemulsions(C_{ini} : 100 mg/mL) open symbol : chromium (VI) ion.

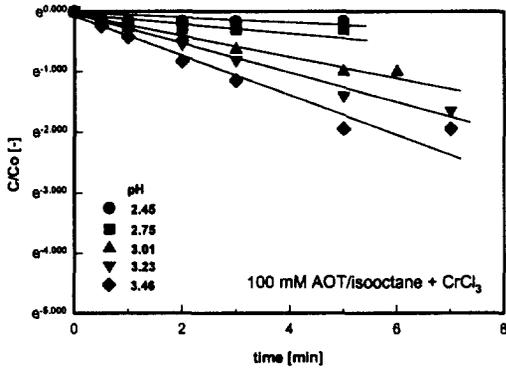


Fig. 6. Typical plot of $\ln(C/C_0)$ versus time.

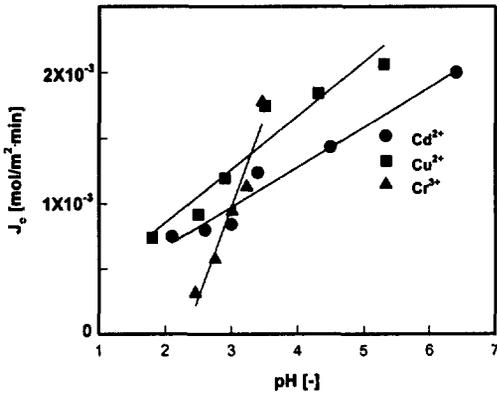


Fig. 7. Effect of pH in aqueous phase on the mass transfer rates of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} ions.

직선의 기울기와 식(1)로부터 물질전달속도(J_0)를 구할 수 있다.

Fig. 7은 같은 방법으로 Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 의 물질전달속도(J_0)를 구하여 수용액의 pH 변화에 따라 뚜렷한 결과이다. 이들 직선의 기울기와 접점으로부터 식(2)~(4)와 같은 물질전달속도와 수용액의 pH 변화의 상관관계식을 얻었다. 3가인 Cr^{3+} 이온의 물질전달속도가 2가인 Cd^{2+} 와 Cu^{2+} 의 물질전달속도에 비하여 수용액의 pH변화에 가장 큰 기울기를 나타내었다.

$$(Cd^{2+}) \quad J_0 = 3.06 \times 10^{-4} \times (pH)_{initial} + 5.42 \times 10^{-5} \quad (2)$$

$$(Cu^{2+}) \quad J_0 = 4.10 \times 10^{-4} \times (pH)_{initial} + 3.07 \times 10^{-5} \quad (3)$$

$$(Cr^{3+}) \quad J_0 = 1.38 \times 10^{-3} \times (pH)_{initial} - 3.15 \times 10^{-3} \quad (4)$$

4. 결 론

W/O형 마이크로에멀전을 이용한 수용액중의 Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 분리제거를 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) W/O형 마이크로에멀전에 의한 Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 평형분리율과 분리속도는 수용액의 pH에 비례하여 증가하였으나, Cr^{6+} 는 전 pH 영역에서 분리되지 않았다.
- 2) Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 추출분리속도는 각각 3~5분 후에 평형에 도달하였으며, 3가인 Cr^{3+} 이온의 분리속도가 가장 빠르며, 평형 분리율도 가장 높았다.
- 3) W/O형 마이크로에멀전에 의한 Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 분리속도는 유사1차 속도식으로 나타낼 수가 있다.
- 4) W/O형 마이크로에멀전에 의한 Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 물질전달계수(J_0)와 수용액 pH의 상관관계는 다음과 같다.

$$(Cd^{2+}) \quad J_0 = 3.06 \times 10^{-4} \times (pH)_{initial} + 5.42 \times 10^{-5}$$

$$(Cu^{2+}) \quad J_0 = 4.10 \times 10^{-4} \times (pH)_{initial} + 3.07 \times 10^{-5}$$

$$(Cr^{3+}) \quad J_0 = 1.38 \times 10^{-3} \times (pH)_{initial} - 3.15 \times 10^{-3}$$

기 호 설 명

- A : interfacial area [m^2]
- C_A : concentration of metal A [mg/ml]
- C_{Aq} : concentration of aqueous phase after extraction [mg/ml]
- $C_{Aq,i}$: initial concentration of aqueous phase

- (mg/ml)
- J_0 : mass transfer rate [mol/m² · min]
- k_{Ad} : mass transfer coefficient in aqueous film [m/s]
- V : total volume [m³]

참 고 문 헌

- Goto, M., M. Kuroki, T. Ono and F. Nakashio, "Protein extraction by new reversed micelles with di(tridecyl)phosphoric acid," *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 89~99(1995).
- Dekker, M., K. Van't Reit, B. H. Bijsterbosch, P. Fijneman and R. Hilhorst, "Mass Transfer Rate of Protein Extraction with Reversed Micelles," *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2949~2957(1990).
- Dekker, M., K. Van't Reit, S. R. Weijers, J. W. A. Baltussen, C. Laane and B. H. Bijsterbosch, "Enzyme Recovery by Liquid-Liquid Extraction Using Reversed Micelles," *Chem. Eng. J.*, **33**, B27~B33(1986).
- Anthony, R. G., Philip, C. V., Dosch, R. G., "Selective Adsorption and Ion Exchange of Metal Cations and Anions with Silico-Titanates and Layered Titanates," *Waste Manage.*, **13**, 503(1993).
- Hirai, T., Tsubaki, Y., Sato, H., Komasa, J., "Mechanism of Formation of Lead Sulfide Ultrafine Particles in Reverse Micellar System," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **28**, 468~473(1995).
- Adachi, M., M. Harada, A. Shioi and Y. Sato, "Extraction of Amino Acids to Microemulsion," *J. Phys. Chem.*, **95**, 7925~7931(1991).
- Adachi, M., M. Harada, R. Nishita and A. Shioi, "Extraction Kinetics of Small Charged Molecules in Water-in-Oil Microemulsions/Brine System," *J. Phys. Chem.*, **99**, 8722~8729(1995).
- Bedwell, B. and E. Gulari, "Electrolyte-Moderated Interactions in Water/Oil Microemulsions," *J. Colloid and Interface Science*, **102**, 88~100(1984).
- Fletcher, P. D. I., A. M. Howe and B. Robinson, "The Kinetics of Solute Exchange between Water Droplets of Water-in-Oil Microemulsion," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**, 985~1006(1987).
- Goto, M., K. Kondo and F. Nakashio, "Acceleration effect of anionic surfactants on extraction rate of copper with liquid surfactant membrane containing LIX65N and nonionic surfactant," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **22**, 79~84(1989).
- Thomas, M. J., Colloid Properties of Chromic Hydroxide Applied to Metal Finishing Wastes, Ph. D. Dissertation, University of Notre Dame, South Bend, In.(1975).
- M. J. Pries, M. R. Aires-Barros and J. M. S. Cabral, "Liquid-Liquid Extraction of Proteins with Reversed Micelles," *Biotechnol. Prog.*, **12**, 290~301(1996).
- M. R. Aires-Barros and J. M. S. Cabral, "Selective Separation and Purification of Two Lipases from *Chromobacterium Viscosum* Using AOT Reversed Micelles," *Biotechnology and Bioengineering*, **38**, 1302~1307(1991).