

PC-88A, Alamine 336 및 Aliquat 336에 의한 水溶液중 Cr⁶⁺의 抽出特性

*金成奎 · 李華永 · 吳鐘基
韓國科學技術研究院 金屬工程研究센터

Extraction Characteristics of Cr⁶⁺ from Aqueous Solutions with PC-88A, Alamine 336 and Aliquat 336

*Sung Gyu Kim, Hwa Young Lee and Jong Kee Oh

*Korea Institute of Science and Technology, P.O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

요 약

수용액으로부터 6가 크롬을 분리·회수하기 위한 용매추출시 추출제의 종류 및 평형 pH에 따른 추출효과를 조사하였다. 실험결과 크롬의 추출율은 추출제인 Alamine 336이나 Aliquat 336의 농도가 증가함에 따라 증가하고 있으며, 4차 아민인 Aliquat 336이 6가 크롬의 추출에 있어 Alamine 336이나 PC-88A 보다 가장 효과적이다. 그리고 추출시 3상 방지제로 첨가되는 octanol, decanol 및 dodecanol 등의 다가알콜은 서로 비슷한 추출효과를 보이고 있으며, 다가알콜을 첨가하지 않은 경우에 비해서는 추출율이 다소 증가하고 있다. 한편, 6가 크롬 수용액에 대한 용매추출시, Aliquat 336의 농도는 1%, 다가알콜인 decanol의 농도는 5%로 하여 pH 7 이하에서 추출하면 6가 크롬을 100% 추출할 수 있으며, 탈거시에는 탈거액으로 1M의 수산화나트륨 용액을 사용하면 유기상중의 크롬을 전부 회수할 수 있다.

주제어 : 도금폐수, 6가 크롬, 용매추출, PC-88A, Alamine 336, Aliquat 336

ABSTRACT

A study on the solvent extraction of hexavalent chromium from aqueous solutions has been investigated. The results showed that the extraction efficiency of chromium increased in proportion to extractant concentration. Aliquat 336 of quarternary amine effectively extracted hexavalent chromium and was superior to Alamine 336. And the stabilizers like polyhydric alcohols of octanol, decanol and dodecanol showed the similar effect for prevention of third phase and a little promotion of extraction efficiency in comparison with non-use of polyhydric alcohols. On the other hand, in solvent extraction of hexavalent chromium from aqueous solutions, the hexavalent chromium was completely extracted at pH range lower than 7 with 1% Aliquat 336 as extractant and 5% decanol as stabilizer and the hexavalent chromium in extractant was completely stripped with 1M sodium hydroxide solution in the stripping step.

Key words : Electroplating waste water, Hexavalent chromium, Solvent extraction, PC-88A, Alamine 336, Aliquat 336

1. 서 론

크롬은 금속 자체로 그대로 사용하는 경우는 거의 없지만, 미관과 내식성이 뛰어난 장점을 지니고 있어 장식용 도금으로 포트나 자동차의 노브 등 플라스틱 도금

에 사용하고 내식용 도금으로는 수도꼭지 등과 같은 금속류에 도금하여 녹의 방지를 위해 사용되고 있다.¹⁾ 특히 도금공정에서는 전자제품이나 일반 생활용품의 내구성 증진하기 위하여 마지막에 6가 크롬 욕조에서 크롬도금을 행하고 있다.

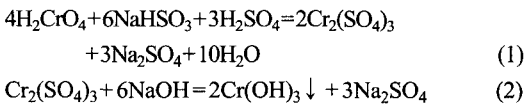
이와 같이 크롬도금 후 발생하는 도금폐수 중에는 상당량의 크롬을 함유하고 있으며 실제 국내의 일부 도금

* 2002년 8월 17일 접수, 2002년 10월 2일 수리

* E-mail: sukim@kist.re.kr

공단에서 배출되는 크롬계 폐수의 경우 총 크롬함량이 대략 440 ppm 정도에 달하고 이중 6가 크롬은 370 ppm 이상으로 대부분 인체에 매우 유해한 6가 크롬으로 존재하고 있는데, 6가 크롬은 공해물질로 규정되어 0.1 ppm 이하로 규제하고 있다. 이러한 크롬계 도금폐수의 처리에 있어 가장 큰 문제점으로는 최종 도금잔류액과 수세수 등이 혼합되어 배출되고 또한 산·알칼리계(AA계), 시안계(CN계)의 도금폐수와 함께 혼합계 도금폐수로 집수하여 협동화 단지에서 모아서 처리하기 때문에 단일폐수에 비해 처리효율이나 크롬의 제거율이 떨어지는 것은 물론 처리비가 고가로 제조 공정의 원가부담을 가중시키는 요인이 되고 있다.^{2,3)} 또한 현재의 처리방법은 각종 성분의 도금폐수를 단순 환원 및 산화 그리고 중화공정으로 중금속 슬러지를 배출하는 초보적인 단계로써, 이 경우 앞에서 언급한 바와 같이 고함량의 중금속 슬러지로 인한 오염문제의 함께 유효자원의 낭비라는 점에서 자원의 효율적 이용을 위해 반드시 제고되어야 한다.

현재 도금폐수 중의 크롬을 회수하기 위한 연구는 많이 이루어지고 있으나 아직까지 경제적이고 실용적인 기술이 미진하기 때문에 대부분의 금속성분은 화학적 침전법에 의해 슬러지로 회수하여 처리하는 것이 일반적이다.⁴⁾ 이 방법은 유해한 6가 크롬을 무해한 3가 크롬으로 환원하는 처리로써, 환원제로는 Sodium Hydrogensulfite(NaHSO₃)를 사용하여 pH 3 이하에서 진행하며, 다시 중성영역(pH 8~9)에서 수산화나트륨을 사용하여 (2)식과 같이 수산화크롬으로 중화·침전한다.



그러나 크롬을 수산화물 침전으로 회수하는 방법은 재활용이 불가능하여 크롬계 폐수로부터 크롬을 리사이클링하는 데는 다른 방법이 필요한데 크롬금속이나 크롬계화합물을 제조하는 일본전공(주)는 크롬 폐수로부터 크롬을 회수하여 크롬산소다를 만들어 크롬염류 생산공정의 중간원료로 투입하는 공정을 개발하였다.⁵⁾ 즉 크롬계 폐수로부터 6가 크롬을 흡착 제거하는 이온교환담(ND minipack로 칭함)을 개발하여 이를 도금업체에 빌려주고, 흡착 포화된 이온교환담을 회수하여 크롬탈착과 이온교환수지의 재생처리를 하여 다시 도금업체에 설치하고 있는데, 이같이 이온교환방법은 공정비가 높고 반응이 매우 느린 단점이 있다.⁶⁾

한편, 도금폐수로부터 용매추출법⁷⁻⁹⁾에 의해 크롬을 회수하는 경우 직접 6가 크롬으로 추출하여 재활용이 가능한 물론, 반응이 빠르고 대용량으로 처리할 수 있는 장점이 있어 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으나, 아직까지는 반응기구 등 단편적인 연구에 그치고 있다.

따라서 본 연구는 도금폐수중 크롬을 효과적으로 회수하기 위한 기초실험의 일환으로, 6가 크롬 수용액을 합성·제조하여 양이온교환추출제인 PC-88A와 음이온교환추출제인 Alamine 336 및 Aliquat 336에 의한 용매추출 실험을 수행하여 크롬의 추출특성과 적정 조건을 고찰하였다. 실험내용으로는 추출제의 종류 및 평형 pH에 따른 추출을 변화를 검토하였으며, 이와 함께 추출반응중 제3상의 생성을 방지하기 위한 안정제로서 다가알콜의 첨가에 따른 영향을 검토하였다. 그리고 유기상에 추출된 크롬의 탈거시 탈거액으로 수산화나트륨 용액의 농도 변화에 따른 탈거특성을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 실험은 크롬계 도금폐수중 함유된 6가 크롬의 용매추출시 추출제의 종류와 평형 pH에 따른 추출효과를 검토하기 위한 기초실험으로 6가 크롬이 단독으로 있는 합성용액을 제조하여 사용하였다. 먼저, 크롬 용액은 Potassium Chromate(K₂Cr₂O₇)를 증류수에 용해하였으며, 금속농도를 500 ppm으로 하여 실험에 사용하였다. 한편, 추출시 평형 pH는 황산(H₂SO₄)과 수산화나트륨(NaOH)를 사용하여 조절하였다. 그리고 용매추출 실험에 사용한 추출제는 양이온교환추출제로서 인산계인 PC-88A와 음이온교환추출제로서 3차 아민류인 Alamine 336 그리고 4차 아민류인 Aliquat 336을 사용하였고, 회석제는 kerosene을 사용하였다. 그리고 용매추출시 제3상이 생성되는 것을 방지하기 위한 안정제로서 Octanol, Decanol 및 Dodecanol 등을 사용하였다.

2.2. 실험방법

용매추출 실험은 금속이온의 농도가 500 ppm으로 조절된 수상 20 ml과 추출제의 농도를 조절된 유기상 20 ml을 왕복진탕기를 사용하여 30분간 혼합한 다음 완전한 상분리가 이루어지도록 정치시킨다. 상분리 후 수상을 채취하여 금속이온 농도를 분석함으로써 평형 pH 변화에 따른 추출특성과 추출율을 검토하였다. 이때 6

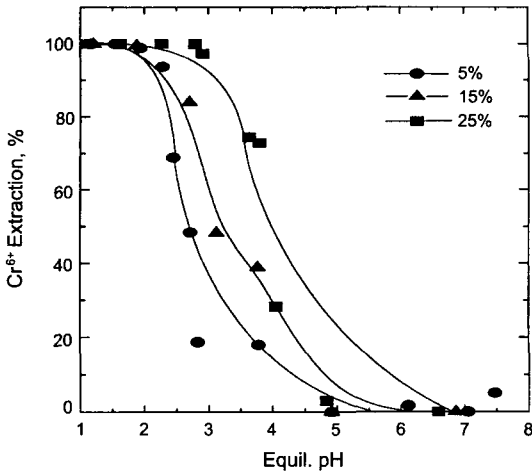


Fig. 1. Effect of equilibrium pH on the extraction of hexavalent chromium with PC-88A (5% decanol).

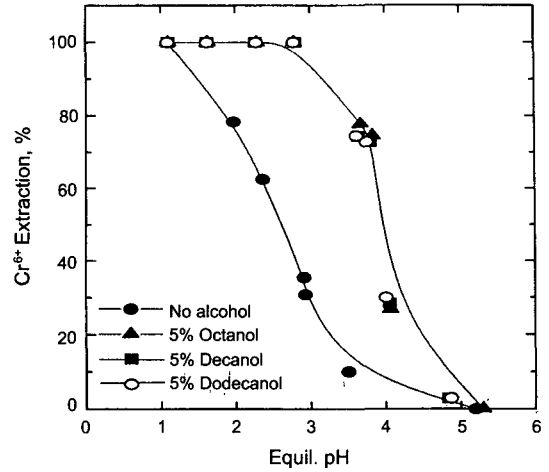


Fig. 2. Effect of polyhydric alcohols on the extraction of hexavalent chromium with PC-88A.

가 크롬은 ICP-AES(Perkin-Elmer)를 사용하여 분석하였으며, 추출 후 수용액의 산도는 pH meter(Fisher Scientific, Accumet 20)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. PC-88A에 의한 추출특성

양이온교환추출제인 PC-88A를 사용한 용매추출시 음이온인 chromate로 존재하는 Cr⁶⁺의 추출특성을 검토하기 위해 PC-88A의 농도를 15%에서 25%까지 변화시키면서 평형 pH에 따른 크롬의 추출을 변화를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 보면 PC-88A의 농도가 15%의 경우 pH 2 이내에서는 거의 100% 추출되다가 pH 2 이상에서부터 추출율이 급격히 감소되는 경향을 보이고 있으나 추출제의 농도 25%에서는 pH 3에서부터 추출율이 감소되기 시작하는 등, 추출제의 농도가 증가함에 따라 추출범위가 알칼리 영역으로 확대되는 현상을 보이고 있다. 대체로, 6가 크롬은 수용액에서 크롬산의 음이온(CrO₄²⁻)으로 존재하므로 양이온교환추출제인 PC-88A로는 음이온을 추출할 수 없는 것으로서 특이한 양상을 보이고 있다. 일반적으로 양이온 금속은 pH가 금속의 수산화물이 생성되는 정도까지 높아지면 양이온 금속의 용매추출이 잘 이루어지는데, 여기서는 6가 크롬이 음이온임에도 불구하고 양이온교환추출제인 PC-88A로 추출되고 있는데, 이는 크롬산이 유기산인 PC-88A를 산화시키고 6가 크롬은 3가로 환원되어 전역 PC-88A로 추출되는 것으로 사료

된다. 이 경우 크롬산에 의해 추출제가 산화분해되어 추출제의 유실을 초래하므로 PC-88A와 같은 양이온교환추출제로 6가 크롬이 존재하는 용액을 용매추출하는 것은 바람직하지 않다고 판단된다. 한편, 6가 크롬의 추출 반응중 3상이 생성되는 것을 방지하기 위하여 안정제로서 첨가되는 다가알콜의 영향을 보면 Fig. 2에 도시한 것처럼 6가 크롬의 추출양상이나 추출율이 다가알콜의 종류에는 별 영향이 없으나 다가알콜을 첨가하지 않은 것과 비교하면 추출영역이 알칼리 쪽으로 확대되는 것을 볼 수 있다. 실제로 다가알콜을 첨가하지 않은 경우에는 pH 3.5 이상에서 수상이 유착해지는 현상을 확인할 수 있었다.

3.2. Alamine 336에 의한 추출특성 (3차 아민류)

크롬이 6가로 안정한 형태는 크롬산(CrO₄²⁻)이나 중크롬산(Cr₂O₇²⁻)으로 강산성에서는 중크롬산이 안정하고 약산성 내지 알칼리성에서는 크롬산이 안정한 형태이다.¹⁰⁾ 그러므로 크롬이 6가로 존재하는 경우에는 음이온의 크롬산기 또는 중크롬산기로 존재하므로 이들을 용매추출하기 위해서는 음이온교환추출제가 필요하다. 이에 대한 검토를 위해 3차 아민인 Alamine 336을 추출제로 사용하여 추출제의 농도를 변화시켜 가면서 6가 크롬을 용매추출하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 보면 Alamine 336의 농도가 증가하면 크롬산 추출범위의 pH가 알칼리 쪽으로 약간씩 이동하는 것을 알 수 있다. 즉 (3)식과 (4)식에서와 같이 3차 아민에 의한 6가 크롬의 추출반응은 수소이온을 취하는

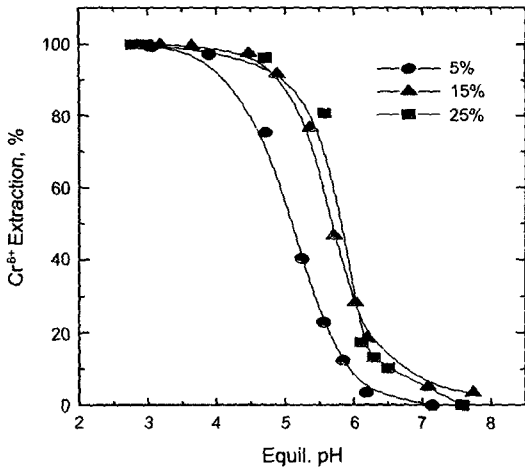
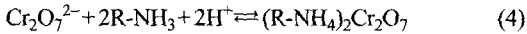
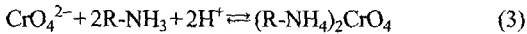


Fig. 3. Effect of equilibrium pH on the extraction of hexavalent chromium with Alamine 336 (5% decanol).

반응으로서, 추출제 농도가 증가하여 정반응의 추출반응이 촉진되면 수용액 중의 수소이온이 소진되기 때문에 추출제 농도가 커지면 추출범위의 pH가 확대된다.



또한 이 경우 알칼리도가 pH 8이상이면 6가 크롬의 추출이 거의 일어나지 않아 역추출이 용이할 것으로 예측된다.

한편 추출시 3상의 제어 및 추출을 향상을 위한 효과를 알아보기 위하여 Octanol, Decanol 및 Dodecanol

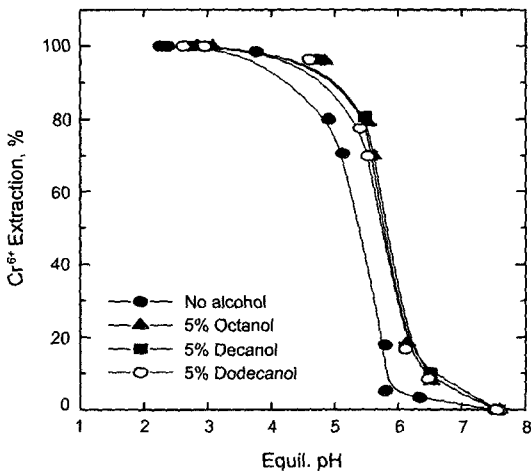


Fig. 4. Effect of polyhydric alcohols on the extraction of hexavalent chromium with Alamine 336.

등 여러 종류의 다가알콜을 사용하여 용매추출하였으며 그 결과를 Fig. 4 에 도시하였다. 이 그림에서 보면 탄소 수가 8개~12개인 다가알콜을 사용하면 다가알콜을 사용하지 않은 경우에 비하여 6가 크롬의 추출율을 약간 향상시킬 수 있으며 따라서 다가알콜에 의한 용매추출 pH 영역이 약간 알칼리 영역으로 넓어지고 있다. 그러나 다가알콜을 사용하지 않으면 추출율이 약간 저하되고는 있으나 pH 4 이하에서는 거의 전량의 6가 크롬이 추출되고 있다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 6가 크롬의 크롬산은 산성영역에서 용매추출이 잘 이루어지며 알칼리 영역에서는 추출이 안되므로 역추출은 알칼리로 이룰 수 있다.

3.3. Aliquat 336 에 의한 추출특성 (4 차 아민류)

Aliquat 336은 4차 아민으로 R-NH₄Cl의 형태를 가지며 음이온교환으로 용매추출이 이루어지는데, 3차 아민은 수용액 중의 수소이온을 취하여 음이온을 용매추출하는 반면에 4차 아민은 바로 이온교환 반응을 이룬다.

Fig. 5 는 6가 크롬의 용매추출시 4차 아민인 Aliquat 336의 농도를 0.1%에서 10%까지 변화시키면서 평형 pH에 따른 추출율을 조사한 결과이다. 이 그림에서 보면 Aliquat 336의 농도가 0.1%일 때에 약 15%의 6가 크롬이 추출되고, 0.5%의 농도에서는 pH가 4 이하이면 85% 가량의 6가 크롬이 추출된다. 또한 Aliquat 336의 농도가 1%이상이면 pH 7 이하에서 6가 크롬이 전량 추출되는 현상을 보여 Aliquat 336이 6가 크롬의 용매추출에 매우 효과적임을 알 수 있다. 이와 같이 4차 아

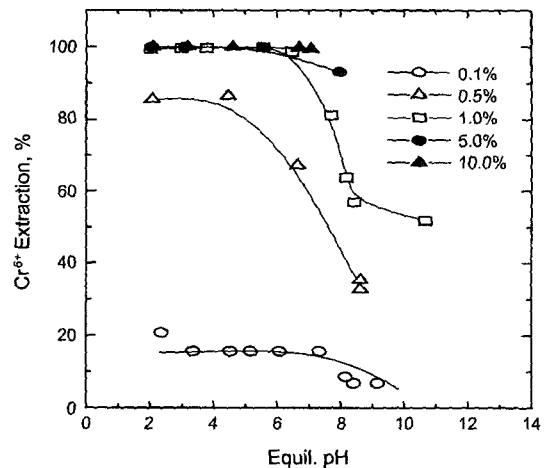


Fig. 5. Effect of equilibrium pH on the extraction of hexavalent chromium with Aliquat 336 (5% decanol).

민의 농도가 증가할수록 6가 크롬의 추출 pH 영역이 알칼리 쪽으로 현저하게 이동하는 특징을 보이고 있어 역추출을 고려하면 추출제의 농도를 적절히 조절할 필요가 있다. 그리고 4차 아민은 (5)식 및 (6)식 등과 같이 직접 음이온교환 반응으로 6가 크롬이 추출되기 때문에 추출 전후의 산도가 거의 변하지 않는 장점을 가지고 있다.



3.4. 6가 크롬의 탈거

6가 크롬의 용매추출은 음이온교환추출제인 3차 아민 Alamine 336과 4차 아민인 Aliquat 336이 모두 사용 가능한 것으로 나타났다. 그 중에서도 가장 추출율이 뛰어난 것은 4차 아민인 Aliquat 336이다. 특히 Aliquat 336은 500 ppm의 크롬을 용매추출하는데 1%의 농도로도 아주 효과적으로 6가 크롬을 회수할 수 있는 반면에, Alamine 336은 최소한 5% 이상의 추출제 농도를 유지하여야 한다. 이상과 같이 6가 크롬은 보다 쉽게 용매추출에 의해 회수가 가능함을 알았으며, 회수된 6가 크롬을 수상으로 다시 탈거하기 위한 특성을 조사하여 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 이때 추출시 Alamine의 농도는 15% 그리고 Aliquat의 농도는 1%로 하고 다가알콜로 Decanol을 5% 첨가하여 pH 4 부근에서 각각 추출하였으며, 탈거시에는 탈거액으로 수산화나트륨용액(NaOH)을 사용하여 농도를 변화시키면서

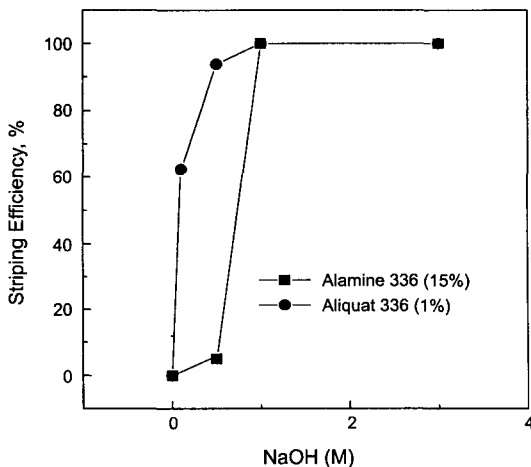


Fig. 6. Effect of NaOH concentration on the stripping of hexavalent chromium from amine extractants.

탈거실험을 수행하였다. 이 그림에 보면 1%의 Aliquat 336으로 추출한 경우 수산화나트륨의 농도가 낮아도 탈거반응이 급격히 진행되어 0.5M에서 90% 이상 탈거되는 것에 반하여, 15%의 Alamine 336으로 추출한 경우는 탈거가 매우 완만하게 일어나 0.5M에서 5% 정도만이 탈거되고 있다. 그러나 수산화나트륨의 농도가 1M 이상으로 증가하면 Aliquat 336이나 Alamine 336 모두 100% 탈거되고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. PC-88A에 의한 6가 크롬의 용매추출시, 양이온교환추출제인 PC-88A로 추출이 잘 이루어지고 있으나, 이는 음이온인 크롬산이 PC-88A를 산화시키면서 6가 크롬은 3가로 환원되어 잔여 PC-88A로 추출되는 것으로 사료되며, 이 경우 추출제의 유실을 초래하므로 PC-88A와 같은 양이온교환추출제로 용매추출하는 것은 바람직하지 않다.
2. 3차 아민인 Alamine 336에 의한 6가 크롬의 용매추출시, Alamine 336의 농도가 증가하면 수소이온을 취하는 정반응으로 추출반응이 촉진되고 이로 인해 수용액중 수소이온이 감소하여 추출범위의 pH가 알칼리 쪽으로 약간씩 이동하고 있다. 한편 다가알콜을 사용하면 추출시 제3상이 생성되는 것을 방지할 수 있으며, 추출범위의 pH영역이 알칼리 쪽으로 약간 넓어지고 있다.
3. 4차 아민인 Aliquat 336에 의한 6가 크롬의 용매추출시, Aliquat 336의 농도가 증가할수록 6가 크롬의 추출 pH 영역이 알칼리 쪽으로 현저하게 이동하고 있으며, 1% 이상이면 pH 7 이하에서 6가 크롬이 전량 추출되고 있다. 그리고 Aliquat 336은 직접 음이온교환 반응으로 6가 크롬이 추출되기 때문에 추출 전후의 산도가 거의 변하지 않는다.
4. 수용액중 6가 크롬의 용매추출시, 추출제로 Aliquat 336이 가장 효과적이며 추출제의 농도를 1%, 다가알콜인 Decanol의 농도는 5%로 하여 pH 7 이하에서 추출하면 6가 크롬을 100% 추출할 수 있으며, 탈거시에는 탈거액으로 1M의 수산화나트륨 용액을 사용하면 유기상중의 크롬을 전부 회수할 수 있다.

참고문헌

1. 박재주 : "폐기물의 화학적 처리기술", 그린테크노 출판

사, p. 394 (1994).

2. 한국도금협동조합 : 한국도금공업편람, p.301 (1994).
3. 남동제일도금공단사업협동조합 공정자료 (1997).
4. J. P. Wiaux and T. Nguyen : "Recovered Value from Electroplating Industry Waste", Metal Finishing, 88(6), p. 85 (1990).
5. "산업계의 재활용 활성화 방안", 한국자원리사이클링학회 연구보고서(상공자원부), p. 305-306 (1993)
6. T. Murata : "Practice of Recycling Technology(in Japanese)", 1st Ed., 5th Print, Ohmsha Ltd., Tokyo, p. 59-61 (1998)
7. E. Salazar, M. I. Ortiz and A. M. Urtiaga : "Equilibrium and Kinetics of Cr(VI) Extraction with Aliquat 336", Ind. Eng. Chem. Res., 31(6), p. 1516-1522 (1992)
8. S. O. S. Anderson and H. Reinhart : "Recovery of Metals from Liquid Effluents, in Handbook of Solvent Extraction", edited by The C. Lo. M.H.I. Baird, and C. Hanson, John Wiley & Sons., N.Y., p.751-761 (1983).
9. K. Takahashi, K. Hirayama and H. Takeuchi : "Solvent Extraction of Chromium(VI) by 3-(4-Pyridyl)-1,5-Diphenyl Pentane", Solvent Extraction & Ion Exchange, 5(3), p. 393-418 (1987).
10. M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, USA, p. 256-264, (1974).

김 성 규

- 현재 한국과학기술연구원 금속공정연구센터 책임연구원
- 본 학회지 제10권 4호 참조

이 화 열

- 현재 한국과학기술연구원 금속공정연구센터 책임연구원
- 본 학회지 제10권 4호 참조

오 증 기

- 현재 한국과학기술연구원 금속공정연구센터 책임연구원
- 본 학회지 제10권 4호 참조

《광 고》 본 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호, III : 통권 제21호~제30호, IV : 통권 제31~제40호)
- * 한 · 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한 · 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 "