

## 반친 액막을 통한 페놀의 물질전달

C. F. 카세게르, 이성수\*, 문진복, 박상욱  
 부산대학교 공과대학 화학공학과  
 \* 포항제철 기술연구소

## Mass Transfer of Phenol through Supported Liquid Membrane

C. F. Kaseger, S. S. Lee\*, J. B. Moon and S. W. Park  
 Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University  
 \* POSCO Technical Research Lab.

## 서론

액막법은 수용액상과 유기상간 페놀의 용해도 차이에 의한 분리방법으로서 많은 연구자들[1-3]은 에멀션 액막을 사용하여 페놀의 분리 및 농축에 관해 보고하였다. SLM(supported liquid membrane)은 고분자 지지막의 세공내에 모세관 힘에 의해 함침된 유기 추출제에 의하여 페놀을 분리하는 공정으로서 지지막의 기하학적 모양은 중공사 형태를 주로 사용하나[4,5] 중공사가 포함된 액막(hollow fiber contained liquid membrane) 형태로서 페놀을 분리한 경우[6]도 있다.

SLM 공정에서 용질의 물질수지식으로서 사용되는 모델은 경막설을 응용하여 스트리핑 영역내 용질의 농도를 무시한 준 1차(pseudo first order) 형태의 모델 [7]이며, 이 모델로부터 도출한 시간변화와 공급용액내 용질의 농도변화의 선형관계로부터 용질의 물질전달계수를 구할 수 있다. 그러나 용질의 분리가 용해도 차이에 의한 물리적 방법으로 진행되거나 액막내 또는 스트리핑 영역에서 화학반응이 진행된다 하더라도 스트리핑 영역내에 용질의 농도를 무시할 수 없는 경우에는 시간변화에 대한 공급용액내 용질농도의 선형관계가 성립되지 않아 준 1차 모델을 사용할 수 없다.

용질의 전달속도를 증가시키는 방법으로서 액막내 유기상에 대한 용질의 용해도 증가, 액막 또는 스트리핑 영역에서 용질과의 화학반응에 의한 증가 또는 액막내에서 용질을 빠르게 이동시키는 운반체(carrier) 사용에 의한 증가 등이 있다.

본 연구에서는 유기상이 함침된 다공질 친유성 고분자 지지막으로 형성된 SLM을 사용하여 수상액으로부터 페놀을 분리할 경우 페놀의 분리속도를 나타내는 물질수지식이 준 1차 모델에 적용될 수 없는 계에서 물질수지식의 해석방법을 제시하고, 운반체로서 상이동촉매를 사용하여 페놀의 분리능을 측정하여 제시한 모델과 측정치를 비교함으로써 페놀의 분리기구를 해석하였다.

## 이론

공급측 수용액의 농도,  $C_f$ 인 페놀이 평판형 고분자 다공질 지지막에 담지된 유기상을 통해 스트리핑측으로 이동되는 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 공급측, 액막측 및 스트리핑측에서 페놀의 flux는 경막설을 이용하여 일반적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N^o = K^o(C_f - C_s) = k_f^o(C_f - C_{fi}) = k_m^o(\bar{C}_f - \bar{C}_s) = k_s^o(C_{si} - C_s) \quad (1)$$

여기서  $K$ 는 총괄물질전달계수,  $k_f$ ,  $k_m$ ,  $k_s$ 는 각 측에서의 물질전달계수이다.

공급측과 스트리핑측의 수용액상과 액막측 유기상에서 페놀의 분배계수,  $\alpha$ 를

다음과 같이 정의하면 식 (1)과 (2)로부터 식 (3)과 같은 각 측에서의 전달저항 관계식을 얻는다.

$$\alpha = \frac{\bar{C}}{C} \tag{2}$$

여기서  $\bar{C}$  는 유기상, C 는 수용액상에 분배된 페놀의 농도이다.

$$\frac{1}{K^o} = \frac{1}{k_f^o} + \frac{1}{k_m^o \alpha} + \frac{1}{k_s^o} \tag{3}$$

공급측과 스트리핑측 수용액에 페놀의 물질전달저항이 동일한 경우 식 (3)은 다음과 같이 나타낸다.

$$\frac{1}{K^o} = \frac{2}{k_f^o} + \frac{1}{k_m^o \alpha} \tag{4}$$

한편 스트리핑측이 NaOH 수용액인 경우 페놀이 순간반응으로 소멸될 경우 식 (1)에서  $C_{si}$ 는 0이 되어 순간반응이 수반된 물질전달저항 관계식은 다음과 같이 나타낸다.

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_f^o} + \frac{1}{k_m^o \alpha} \tag{5}$$

**실험**

실험에서 사용한 시약, phenol(Wako Pure Chemical Co.), NaOH(Tedia Co., Ltd.), benzene(Junsei Chemical Co.,Ltd.), Dibenzo-18-Crown-6(DBC, Aldrich Chemical Co. Inc.)은 특급시약을 사용하고 물은 증류수를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 회분식 막반응기(Fig. 2)는 개량된 Lewis cell로서 내경 100 mm, 높이 30 mm의 pyrex로 제작하였으며, 실험에서 사용한 막은 친유성 다공질 고분자 평판막, Polytetrafluoroethylene(Teflon, 세공율: 45%, 유효세공크기:  $7.5 \times 10^{-6}$  cm, 막두께(nominal thickness):  $2.5 \times 10^{-3}$  cm) 이며 사용한 막 면적은  $69.47 \text{ cm}^2$  이었다.

반응기 중간에 teflon 지지체로 추출제에 24시간 동안 함침된 막을 고정시킨 다음, 반응기 하부에 소정의 농도로 조제한 phenol 수용액을, 반응기 상부에 NaOH 수용액 또는 순수물(증류수) 용액을 각각  $185 \text{ cm}^3$  로 하여 반응기에 주입한 후 25 °C에서 교반시켜 반응을 행하였다. 반응기 하부는 자석교반기로, 반응기 상부는 motor에 부착된 impeller에 의해 각각 독립적으로 교반시켰다. 일정시간마다 스트리핑측과 공급측 용액을 미량 채취하여 phenol 및 sodium phenolate의 농도를 UV(Hewlett Packard 8452)에 의해 측정하였으며, 이들 측정농도로부터 phenol에 대한 전환율을 구할 수 있었다.

회분식 막반응기에서 phenol, NaOH, DBC, 교반속도, 분배계수 등의 실험변수를 변화시키면서 25 °C에서 반응전환율을 측정하였다.

**결과 및 토론**

평판액막을 사이로 한 분리조에서 공급측과 스트리핑측의 용액부피가 동일하고, 액막의 부피는 용액부피와 비교하여 매우 적을 경우 페놀의 초기농도,  $C_o$ 와 양측의 농도  $C_f$  및  $C_s$ 와의 관계는  $C_o = C_f + C_s$  가 성립하여 페놀의 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$- \frac{V}{A} \frac{dC_f}{dt} = \frac{V}{A} \frac{dC_s}{dt} = K^o(C_f - C_s) \tag{6}$$

따라서  $t = 0$ ,  $C_f = C_o$  을 사용하여 식 (6)을 적분하면 다음과 같은 식을 얻

을 수 있다.

$$\ln\left(2\frac{C_f}{C_0} - 1\right) = -\frac{2K^0A}{V}t \quad (7)$$

한편 스트리핑 수용액에서 NaOH와 페놀이 순간반응을 할 경우  $C_s$  는 0이 됨으로 식 (6)의 적분형태는 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_f}{C_0}\right) = -\frac{KA}{V}t \quad (8)$$

공급측 페놀의 초기농도, 0.054 mol/l, 스트리핑측 수용액을 순수로 하여 0.01 mol/l 의 DBC를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우를 대표적으로 하여 시간변화에 따라 측정된 공급측 페놀의 농도,  $C_f$  를 각각 식 (7)과 (8)에 대입하여 Fig. 3에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 DBC를 사용한 경우나 사용하지 않은 경우에 대해 스트리핑측 수용액이 순수인 경우는 식 (7)의 경우에 대해 실험값들은 직선관계를 잘 만족함을 알 수 있다. DBC를 사용한 경우 이 직선의 기울기로부터 구한 총괄물질전달계수,  $K^0$  는  $3.09 \times 10^{-3}$  cm/s 이었다. 그리고 공급측 페놀의 초기농도, 0.054 mol/l, 스트리핑측 수용액은 0.5 mol/l 의 NaOH 수용액으로 하여 0.01 mol/l 의 DBC를 사용한 경우에 대해 시간변화에 따라 측정된  $C_f$  는 순수인 경우보다 전환율이 증가하였으며, 식 (8)에 대입하여 도시한 결과 직선관계를 잘 만족하였고 이 직선의 기울기로부터 구한 총괄물질전달계수,  $K$  는  $4.70 \times 10^{-3}$  cm/s 이었다.

이는  $K^0$ 와  $K$  값과 식(3)~(5)를 사용하여 구한  $k_f^0$ ,  $k_m^0$  및  $k_s^0$ 는 각각  $9.05 \times 10^{-3}$ ,  $4.70 \times 10^{-3}$ ,  $9.05 \times 10^{-3}$  cm/s 이었다.

운반체인 DBC 의 영향을 고찰하기 위하여 공급측 페놀의 초기농도 0.054 mol/l, 스트리핑측 수용액을 순수로 하여 DBC 의 농도를 0.01 에서 0.015 mol/l 로 변화시키면서 구한 총괄물질전달계수,  $K$  를 Fig. 4에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 DBC 의 농도가 증가할수록 총괄물질전달계수가 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 운반체인 DBC 가 액막으로 전달된 페놀의  $H^+$  이온과 결합하기 때문에 페놀이 빠르게 스트리핑측으로 전달되고 DBC 는 반복순환하므로 물질전달계수가 증가함을 알 수 있다.

### 참고문헌

1. Cahn, R. P. and Li, N. N. : Sep. Sci. Technol., **9**, 505(1974).
2. Halwachs, W., Flaschel, E. and Schugerl, K. : J. Mem. Sci., **6**, 33(1986).
3. Teramoto, M. and Matsuyama, H. : J. Chem. Eng. Japan, **19**, 469(1986).
4. Prasad, R. and Sirkar, K. K. : AIChE J., **34**, 177(1988).
5. Basu, R., Prasad, R. and Sirkar, K. K. : ibid., **36**, 450(1990).
6. Sengupta, A., Basu, R. and Sirkar, K. K. : ibid., **34**, 1698(1988).
7. Danesi, P. R. : Sep. Sci. Technol., **19**, 857(1985).

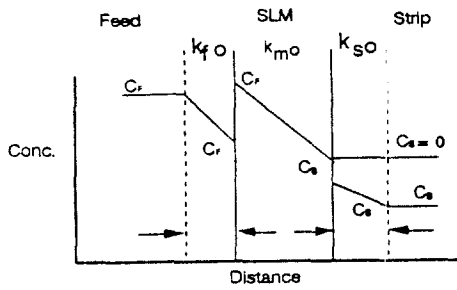


Fig. 1 Concentration profiles of phenol in the bulk solutions, aqueous boundary layers and SLM at steady state.

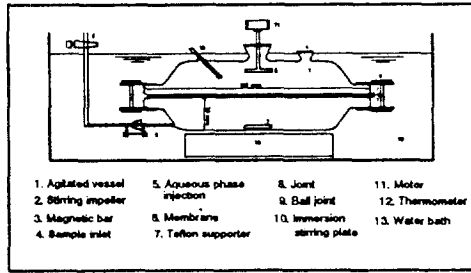


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

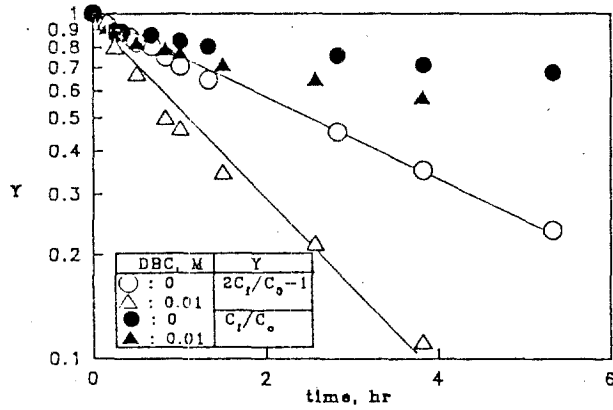


Fig. 3. Plot of phenol concentration in the feed solution vs. time for the SLM system with and without carrier(DBC).

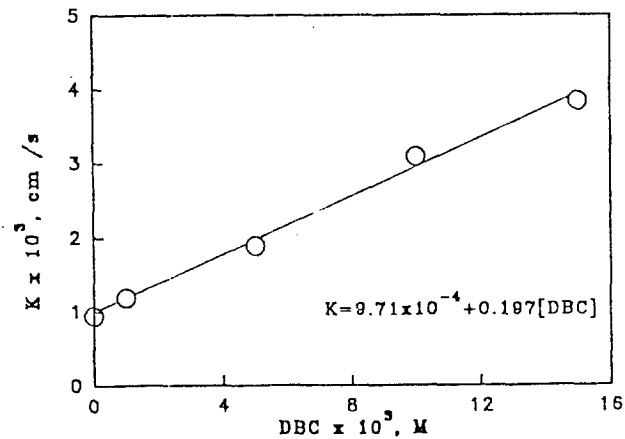


Fig. 4. Plot of  $K$  vs. various initial concentration of Dibenzo-18-Crown-6(DBC).