

초음파균질화 에멀전형 액막에 의한 수용액중 2-chlorophenol의 분리

강윤석, 정태수
성균관대학교 화학공학과

Separation of 2-chlorophenol from Aqueous Solution by Liquid Emulsion Membrane Employing Ultrasonic Homogenization

Yoon-suk Kang, Tai-soo Chung
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

서론

급속한 산업의 발전은 우리에게 많은 편익을 제공하지만 산업 공장에서의 다량의 폐수 방류와 가정으로부터의 생활폐수 등으로 인하여 수질의 오염이 증대되고, 이러한 오염된 폐수나 수질 속에 녹아 있는 독성의 수용성 물질을 제거하는데 많은 투자를 하고 있다. 특히 산업의 다변화로 다종 다량의 난분해성 물질들을 함유한 산업 폐수들이 발생하고 있으며, 석유화학공업의 부산물 중 대부분을 차지하는 방향족 탄화수소 물질들은 화학적으로 안정된 구조를 가지고 있어 기존의 물리·화학적 처리 방법으로는 높은 처리비용을 감당하기 어렵고 또한 재사용이 불가능하다. 수질 환경오염에 따른 음용수 및 공업용수를 비롯한 수자원의 부족을 해결하고자 최근에는 폐수처리에 막분리 기술을 적용하려는 연구가 시도되고 있다. 액막분리 공정은 액체를 막으로 이용하여 분리하기 때문에 막의 두께가 얇아서 침투량이 증가하고 물질전달 표면적을 크게 할 수 있고 또한 막을 자유롭게 형성, 회수할 수 있는 점 등 여러 가지 장점을 가지고 있다[1,2]. 액막은 서로 섞이지 않는 2종의 액 사이에 형성된 얇은 용액상의 격막이며 혼합물 중 특별한 성분이 선택적으로 투과하는 얇은 막이다[3,4].

2-chlorophenol은 염소와 반응으로 페놀로부터 얻어지는 화합물로서 불쾌한 냄새를 발생하며 극소량으로도 수생생물에 유해한 영향을 주는 물질로 환경적으로 polychlorodibenzo-p-dioxins(PCDD's), polychlorodibenzofurans(PCDF's) 그리고 다이옥신이라 불리는 polychlorophenoxyphenols 등의 유독한 물질의 선구물질로 알려져 있다[5]. 본 실험에서는 수용액 중에 높은 비점(175.6°C)을 갖고 소량 함유되어 있는 2-chlorophenol을 에멀전 액막을 이용하여 제거함에 있어서 접촉기에서의 접촉시간에 따른 초음파 조사강도, 초음파 조사시간, 계면활성제(Span 80, HLB 4.3)의 농도, 접촉기에서의 교반속도 등을 변수로 하여 유효시탁월한 성능을 나타내고 있는 초음파균질화에 의한 결과를 검토하여 2-chlorophenol 분리에 대한 효능을 확인하였다.

실험

에멀전형 액막법은 서로 혼합되지 않는 유기용액과 수용액이 계면활성제에 의해 균일하게 혼합되어 에멀전 상태로 안정화하고 다시 연속상과 복에멀전 형태를 유지하여 투과면적을 증대시킴으로써 투과속도를 크게 한 것이다. 이 방법은 용액과 계면활성제를 고속으로 교반하여 에멀전을 만들고 이를 연속상인 용매와 접촉시켜 용질의 액막에 대한 투과도의 차이로 분리하는 것이다. 이때 액막은 용액과 용매에 불용성이어야 하므로 W/O/W(water in oil in water)형이나 O/W/O(oil in water in oil)형 에멀전이 되는데 전자는 비이온성 계면활성제와 담체나 희석제 등을 첨가하여 사용하고 금속 성분의 분리와 농축, 폐수처리 등에 사용되고 후자는 주로 이온성 계면활성제를 사용하여 탄화수소 분리에 사

용된다. 본 실험에서는 친유성 계면활성제를 사용하는 W/O/W형 액막 형태이다[6]. 액막을 이용한 수용액 중 2-chlorophenol 분리는 외수상에서의 2-chlorophenol이 액막을 통과한 후 유제 안의 NaOH와 반응하여 액막인 오일상에 용해하지 않는 물질인 C_6H_4ClONa 를 형성한다. 약염기성인 2-chlorophenol은 외수상에서 대부분이 C_6H_4ClOH 상태로 존재하고 오일상인 액막에 녹을 수 있으나 내부수용액의 NaOH와 반응에 의해 생성된 C_6H_4ClONa 는 액막에 녹지 못하고 내부수용액 중에 갇히게 된다. 급격한 막파괴가 일어나기 전에는 막파괴로 인해 유제안의 NaOH용액이 외부수용액으로 빠져나와 2-chlorophenol과 결합하여 C_6H_4ClONa 를 형성하는 양은 매우 작기 때문에 무시할 수 있다.

본 실험에서 사용한 실험장치는 크게 유화기와 접촉기로 나눌 수 있다. 유화기로는 초음파균질화기(Ultrasonic Generator Model 450, Branson Ultrasonics Co., U.S.A.)를 사용하였다. 접촉기에 사용된 교반기는 직경 45mm의 four-blade paddle이고 교반속도는 digital 형인 미국 Glas-Col사의 GT24 stirring system(Model 099D HST220)을 사용하여 조절하였다. 유화기에 내부수용액(NaOH용액)과 막상용액(계면활성제+케로신)을 여러 혼합비율로 섞어서 초음파균질화기의 flat tip(1/2 in. diameter)을 사용하여 조사강도 66watt로 60초간 유화시켜 W/O형 에멀전을 제조했다. 유화기에서 제조한 W/O 에멀전을 접촉기에서 외수상인 2-chlorophenol 1000ppm 수용액에 교반시켜 W/O/W형 복에멀전을 만들었다. 그리고 내부수용액의 농도를 변화시키고 교반기로 속도와 교반시간을 변화시키면서 교반하고 일정시간 동안 정지시킨 후에 시료를 채취하여 UV spectrometer(Hitachi Co, Japan, Model UV-3210)로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 초음파 조사강도의 영향

Fig. 1은 초음파 균질화기의 조사시간 60sec, 내부수용액 NaOH 농도 5w%, 계면활성제(Span 80, HLB 4.3) 농도 9v%, NaOH 수용액/계면활성제 용액의 체적비 1.0, 에멀전/외수상의 체적비 0.25, 접촉기에서의 교반속도 400rpm으로 하여 초음파 균질화기의 조사강도에 따른 2-chlorophenol의 분리효율을 나타내었다. 조사강도가 13watt일 경우 강도의 세기가 약하여 에멀전이 불안정하게 형성되어 접촉시간이 길어짐에 따라 분리효율이 낮아짐을 볼 수 있다. 초음파 조사강도 66watt, 접촉시간 7분에서 99.256%(7.44ppm)의 가장 좋은 분리효율을 나타내었다.

2. 초음파 조사시간의 영향

Fig. 2는 초음파 조사시간의 변화에 따른 분리효율을 나타내었다. W/O 에멀전의 충분한 유화를 위해서는 어느 정도 이상의 조사시간을 필요로 하며 유화 시간이 부족할 경우 불안정한 에멀전을 형성하여 분리효율을 떨어뜨린다. 초음파 조사시간이 60sec, 접촉시간 4분에서 가장 높은 제거효율인 99.276%(7.24ppm)를 나타내었다. 조사시간이 길어졌을 경우 유화시 온도상승을 야기하여 에멀전이 불안정하게 형성되므로 2-chlorophenol 분리효율이 낮아짐을 알 수 있다.

3. 계면활성제 농도의 영향

계면활성제 성질 및 농도는 액막의 안정성에 큰 영향을 미치는 인자로 농도가 너무 낮으면 막이 불안정하게 형성되어 내수상의 유출이 일어나 분리효율을 떨어뜨리며, 농도가 높으면 액막의 점성과 두께가 증가되어 물질전달저항의 증가로 분리효율을 떨어뜨린다. Fig. 3의 실험결과에서 볼 수 있듯이 계면활성제 농도 9v%, 접촉시간 4분에서 99.273%(7.27ppm)의 분리효율을 나타내었다. 계면활성제 농도 15v%에서는 계면활성제의 농도가 너무 높아 막이 두껍게 형성되어 분리효율이 떨어짐을 볼 수 있다.

4. 접촉기에서 교반속도의 영향

Fig. 4는 접촉기에서 교반속도를 달리 하면서 2-chlorophenol의 분리효율을 측정한 결과이다. 교반속도 400rpm일 때 가장 안정하고 높은 제거효율 99.180%(8.20ppm)을 나타내었다. 200rpm일 때는 교반속도가 낮으므로 외수상에 분산되는 에멀전 액적의 크기가 크게 형성되어 접촉면적이 작아서 2-chlorophenol의 분리효율을 떨어뜨리고 500rpm일 때는 액적의 크기가 작아지게 되고 접촉면적의 증가로 접촉시간 초기에는 2-chlorophenol의 분리효율은 증가하나 접촉시간이 길어지면서 외수상의 2-chlorophenol의 농도가 증가하는 현상을 나타내는데 이는 팽윤현상으로 인한 막의 파괴에서 기인한 것이라 볼 수 있다.

참고문헌

1. Li, N. N. : "Facilitated Transport through Liquid Membranes an Extended Abstract", *J. Membr. Sci.*, **3**, 265-269 (1978).
2. Goswami, A. N. and Rawat. B. S. : "Studies on the Permeation of Aromatic Hydrocarbons through Liquid Surfactant Membranes", *J. Memb. Sci.*, **20**, 145-168 (1985).
3. Colinart, P., Delepine, S., Trouve, G, and Renon, H. : "Water Transfer in Emulsified Liquid Membrane Processes", *J. Memb. Sci.*, **20**, 167-187 (1984).
4. Shah, N. D. and Owens, T. C. : "Separation of Benzene and Hexane with Liquid Membrane Technique", *I&EC Prod. Res. Dev.*, **11**(1), 58-63 (1972).
5. Lin, S. H., Pan, C. L. and Leu, H. G. : "Liquid Membrane Extraction of 2-chlorophenol from Aqueous Solution" *J. Hazr. Mater.*, **B65**, 289-304 (1999).
6. Marr, R. and Kopp, A. : "Liquid Membrane Technology - A Survey of Phenomena, Mechanisms, and Models ", *Int. Chem. Eng.*, **22**(1), 44-60 (1982).

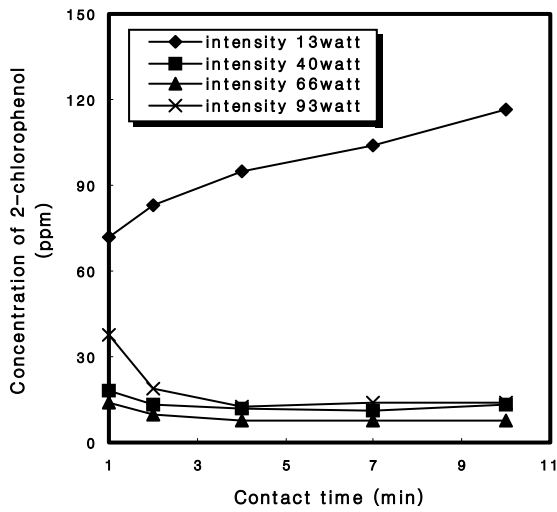


Fig. 1. Effect of ultrasonic intensity on separation.

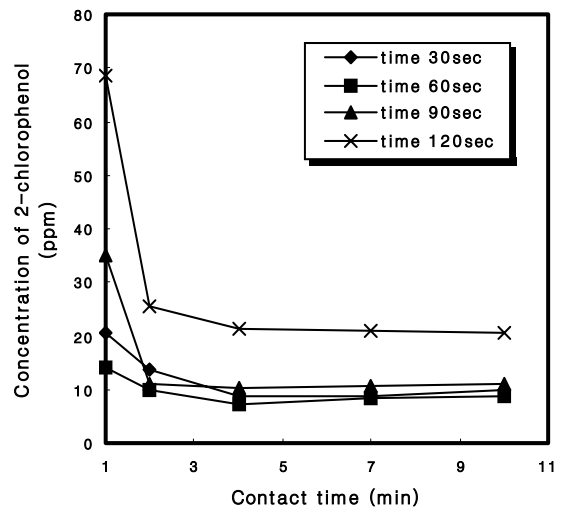


Fig. 2. Effect of ultrasonic duration on separation.

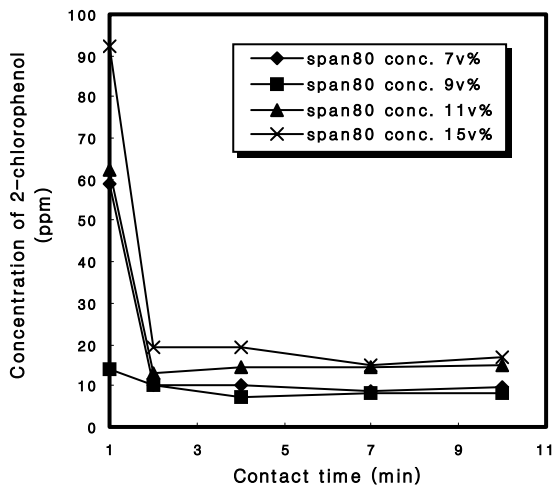


Fig. 3. Effect of surfactant concentration on separation.

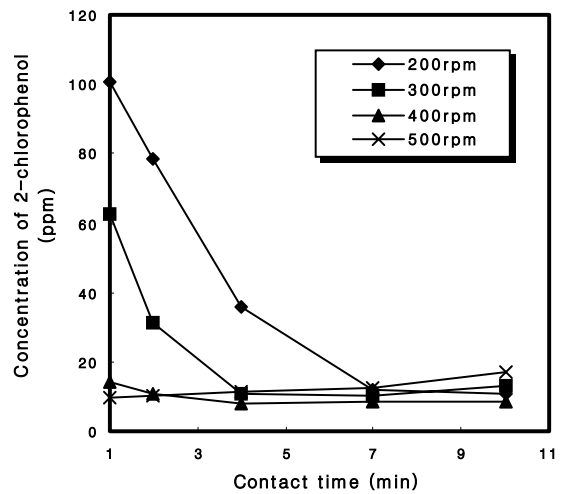


Fig. 4. Effect of stirring speed on separation.