

에멀전 액막에 의한 수용액 중 p-Chlorophenol의 분리

강전언, 정태수*
 성균관대학교 화학공학과
 (tschung@yurim.skku.ac.kr*)

Separation of p-Chlorophenol from Aqueous Solution by Liquid Emulsion Membrane

Jeon-Un Kang, Tai-Soo Chung*
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
 (tschung@yurim.skku.ac.kr*)

서론

산업의 발전은 우리 삶에 경제적 풍요를 가져왔지만 공장에서의 다량의 폐수 방류와 가정에서의 생활폐수 등으로 인하여 수자원의 부족과 오염이 증대되고 있다. 수질 환경 오염에 따른 음용수 및 공업용수를 비롯한 수자원의 부족을 해결하고자 폐수처리에 막분리 기술을 적용시키려는 연구가 진행되고 있다. Li[1]에 의해 액막을 이용한 탄화수소의 분리는 액체막의 투과메카니즘 및 해석적 모델의 연구를 통하여 액막의 공업적 이용 가능성을 제시하였다. 막분리 공정은 선택적 투과성을 가진 막을 이용하여 분리물질의 두 상간의 농도차, 압력차, 전위차 등을 추진력으로 물질을 분리 및 정제하는 공정이다. 또한 상변화에 따른 열 흡수 및 방출과정을 필요로 하지 않아 경제적이고 열에 약한 물질이나 용질의 구조와 특성의 파괴나 손상 없이 물질을 분리할 수 있는 장점이 있다. 액막에 의한 분리는 막을 통한 분자의 확산과 용해도 차이를 이용한 막의 선택적 투과원리를 응용한 것으로 접촉면적이 적고 막이 두꺼운 고체막보다 막의 두께가 얇아 추출물질의 이동속도가 빠르고 동일체적에 대한 큰 접촉면적 뿐 아니라 막을 자유롭게 형성, 회수할 수 있다는 장점들을 가지고 있다. 에멀전형 액막은 다른 액막에 비해 막의 안정성이 시간이 지남에 따라 저하되어 분리효율이 떨어지므로 막안정성이 분리효율에 중요한 인자가 된다. 또한 유화장치를 이용해 분산상을 연속상 중에 분산시켜 완전히 형성된 에멀전의 분산상 입자 크기를 작게 하여 일정기간 동안 입자의 크리밍이나 입자의 합일을 일으키지 않도록 한다. 따라서 큰 접촉면적을 가지게 되어 물질전달 속도와 막 안정성을 향상시킬 수 있다.

p-Chlorophenol은 페놀과 염화술포닐을 함유하며, 침상결정으로 물에 거의 녹지 않고 에탄올, 에테르에 녹으며, 퀴니자린계염, 의약품, 농약의 원료로 쓰인다[2]. 본실험에서는 초음파균질화 액막을 이용하여 수용액중의 p-Chlorophenol을 제거함에 있어서 접촉기 교반속도, 내부수용액 체적비, 에멀전 투여량, 기계적 교반기가 p-Chlorophenol의 제거 효율에 미치는 영향을 측정하였다.

실험

에멀전형 액막법은 유기용액과 수용액이 계면활성제에 의해 균일하게 혼합되어 에멀전 상태로 안정화하고 다시 연속상과 복에멀전 형태를 유지하여 투과면적을 증대시킴으로써 투과속도를 크게 한 것이다. 용액과 계면 활성제를 고속으로 교반시켜 에멀전을 만들고 이를 연속상에 접촉시켜 용질의 액막에 대한 투과도의 차이로 분리하는 것이다[3]. 본 실험에서는 수용액중의 p-Chlorophenol을 액막을 이용하여 내부 수용액과 막상(유기용매, 친유성 계면활성제)용액을 교반 또는 초음파 균질화해서 W/O형 에멀전을 조제하고,

이것을 외수상의 p-Chlorophenol 수용액에 교반, 분산시켜 W/O/W형 복에멀전을 조제하였다. 외수상으로부터 용질이 액막을 통과하여 액막내부와 외부의 농도차이에 의해 내수상으로 확산되는데 내수상에서 확산 성분과 시약이 반응하여 액막상에 용해되지 않는 다른 물질이 생성되므로써 내수상에 갖혀 외수상으로부터 제거하고자 하는 용질의 분리가 가능하다. 액막을 이용한 p-Chlorophenol 제거는 외수상에서의 p-Chlorophenol이 액막을 통과한 후 유제안의 NaOH용액과 반응하여 액막에 용해되지 않는 C_6H_5ONa 를 형성한다.

본 실험에서 사용한 실험장치는 크게 유평기와 접촉기로 나눌 수 있다. 초음파 균질화기(Ultrasonic Generator Model 450, Branson Ultrasonics Co., U.S.A.)를 사용한 유평기는 100ml beaker에 내부수용액(NaOH수용액)과 막상용액(Span 80 + kerosene)을 혼합하여 초음파균질화기의 flat tip(1/2 in. diameter)이 용액면에 위치하도록 하였다. 유평기에서 제조한 W/O 에멀전을 접촉기에서 외수상인 p-Chlorophenol 1000ppm 수용액에 접촉시켜 W/O/W형 복에멀전을 만들었다. 이때 접촉기에 사용된 교반기는 직경 45mm의 four blade paddle로서 400ml beaker를 사용하였다. 유평기의 교반속도는 정전압 motor에 analog가 부착된 control box를 연결하여 stropscope(Sugawara Lab. Inc., Model MSXXA)를 사용하여 조절하였다. 초음파 균질화기의 조사강도는 자체에 내장된 output controller로 조절하였다. 그리고 초음파 균질화기의 접촉기 교반속도(rpm), 내부수용액 체적비(v/v%), 에멀전 투여량(v/v%), 기계적 교반기의 교반속도를 변화시키면서 4분 동안 정지시킨 후에 시료를 채취하여 UV spectrophotometer(Hitachi Co., Japan, Model UV-3210)로 분석하였다. 접촉기의 항온을 유지하기 위해 water bath내에서 유평기와 접촉기의 실험을 행하고 $25 \pm 1^\circ C$ 의 항온을 유지하였다.

결과 및 고찰

1. 접촉기에서 교반속도의 영향

Fig. 1은 접촉기에서의 교반속도의 변화에 따른 p-Chlorophenol의 분리효율을 나타내었다. 본 실험은 초음파 균질화기 조사강도 105watt, 초음파 균질화기의 조사시간 90s, p-Chlorophenol의 초기농도 1000ppm, 계면활성제(Span 80, HLB 4.3)농도 9vol%, NaOH 수용액/계면활성제 용액의 체적비 1/1, 에멀전/외수상의 체적비 1/4, NaOH 수용액 농도 5wt%의 조건으로 실험을 수행하였다. 조사강도 105watt에서 접촉시간 7분일 때 가장 좋은 분리효율 98.91%(10.9ppm)를 나타내었다. 교반속도 300rpm에서는 교반속도가 작으므로 외수상에 분산되는 에멀전의 액적 크기가 크게 형성된다. 따라서 외수상과 접촉되는 에멀전 접촉면적이 작아져 p-Chlorophenol의 분리 양이 작아진다. 교반속도 500rpm에서는 에멀전 액적의 크기가 더 작아지게 되고 표면적의 증가로 접촉초기에는 p-Chlorophenol의 분리량이 증가하나 접촉시간이 길어지면서 외수상의 p-Chlorophenol의 농도가 다시 증가하는 경향을 볼 수 있다.

2. 내부수용액 체적비의 영향

Fig. 2는 내부수용액 체적비의 변화에 따른 p-Chlorophenol의 분리효율을 나타내었다. 초음파 균질화기 조사강도 105watt, 초음파 균질화기의 조사시간 90s, p-Chlorophenol의 초기농도 1000ppm, 계면활성제(Span 80, HLB 4.3)농도 9vol%, 에멀전/외수상의 체적비 1/4, NaOH 수용액 농도 5wt%, 접촉기에서의 교반속도 400rpm의 조건으로 실험을 수행하였다. NaOH수용액/계면활성제 용액의 체적비가 2/1인 경우에는 막을 형성하는 계면활성제 용액이 부족하여 막이 얇게 형성되어 안정성이 떨어지므로 7분 이후에는 막의 파괴가 일어남을 볼 수 있다. 내부 수용액의 체적비가 1/1보다 클 경우에는 막을 형성하는

kerosene 용액이 막을 두껍게 형성하여 물질전달 저항의 증가로 외수상의 p-Chlorophenol이 분리효율을 떨어뜨린다[4]. 조사시간 90초 접촉시간 7분에서 가장 좋은 효율인 98.77%(12.3ppm)을 나타냈다.

3. 에멀전 투여량의 영향

Fig. 3은 에멀전 투여량에 따른 외수상에서의 p-Chlorophenol의 분리효율을 나타내고 있다. 초음파 균질화기 조사강도 105watt, 초음파 균질화기의 조사시간 90s, p-Chlorophenol의 초기농도 1000ppm, 계면활성제(Span 80, HLB 4.3)농도 9vol%, NaOH 수용액/계면활성제 용액의 체적비 1/1, NaOH 수용액 농도 5wt%, 접촉기에서의 교반속도 400rpm의 조건으로 실험을 수행하였다. 에멀전/외수상의 체적비 1/4, 접촉시간 7분에서 가장 좋은 분리효율인 98.82%(11.8ppm)를 나타내었다. 에멀전 투여량이 적은 경우에는 분리효율이 떨어진다. 이는 접촉면적이 감소할 뿐 아니라 p-Chlorophenol이 외수상에서 내수상으로 투과될 경우, p-Chlorophenol을 수용할 수 있는 충분한 NaOH수용액이 존재해야 하는데, 그 양이 적으므로 단시간에 p-Chlorophenol로 포화되어 더 이상 수용할 수 없어 분리가 잘 안되고 접촉시간이 지나면서 막과피로 인한 유출이 일어나기 때문이다 [5].

4. 유화시 기계적 교반기의 영향

Fig. 4는 유화시 초음파균질화기와 기계적교반기를 이용했을 때에 외수상에서의 p-Chlorophenol의 분리효율을 나타내고 있다. 초음파 균질화기 조사강도 105watt, 초음파 균질화기의 조사시간 90s, p-Chlorophenol의 초기농도 1000ppm, 계면활성제(Span 80, HLB 4.3)농도 9vol%, NaOH 수용액/계면활성제 용액의 체적비 1/1, 에멀전/외수상의 체적비 1/4, NaOH 수용액 농도 5wt%, 접촉기에서의 교반속도 400rpm의 조건으로 실험을 수행하였다. Fig. 4에서 유화시 초음파균질화기를 사용하였을 경우에는 접촉시간 7분에서 98.91%(10.9ppm)의 가장 좋은 분리효율을 나타내었고, 기계적교반기를 사용했을 경우에는 유화시 교반속도 2800rpm, 접촉시간 7분에서 98.63%(13.7ppm)의 가장 좋은 효율을 나타내었다. 따라서 유화시 기계적 교반기를 사용하는 것보다 초음파균질화기를 사용하는 것이 보다 안정한 에멀전을 형성하여 더 좋은 분리효율을 나타내고 있다.

참고문헌

1. Li, N. N.: U.S. Patent 3, 410, 794 Nov.12(1968)
2. 문성명 : 화학약품대사전, 교육서관 1738-1739(1991)
3. Park, H. J. and Chung, T. S.: "Removal of Phenol from Aqueous Solution by Liquid Emulsion Membrane" *Korean J.Chem.Eng.*, **20**(4),731-735(2003)
4. 강윤석, 석사학위논문, 성균관대학교 화학공학과, PP. 31-47
5. Nam, S. I. and Chung, T. S.: "Separation of Aniline from Aqueous Solution by Ultrasonically Homogenized Liquid Membrane", *HWAHAK KONGHAK*, **41**(1), 64-67(2003)

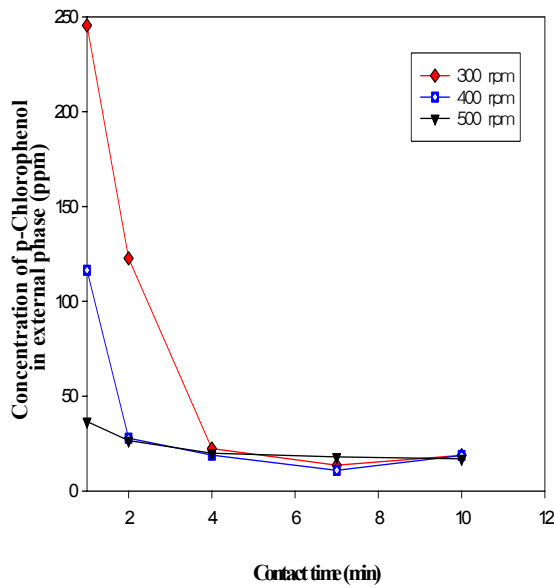


Fig. 1. Effect of stirring speed on p-Chlorophenol separation

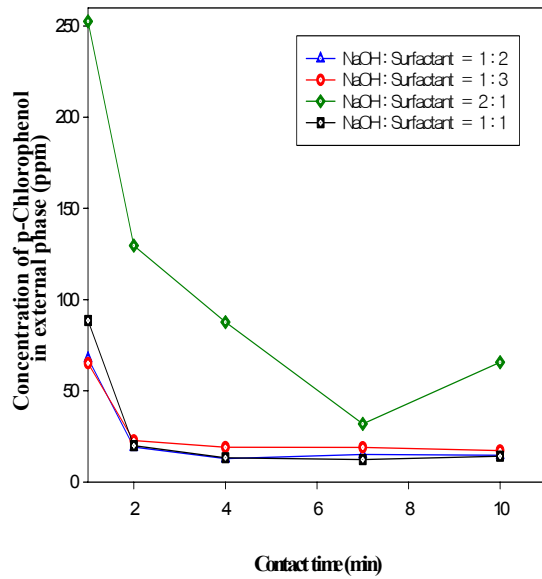


Fig. 2. Effect of NaOH/surfactant ratio in (W/O) emulsion on p-Chlorophenol separation

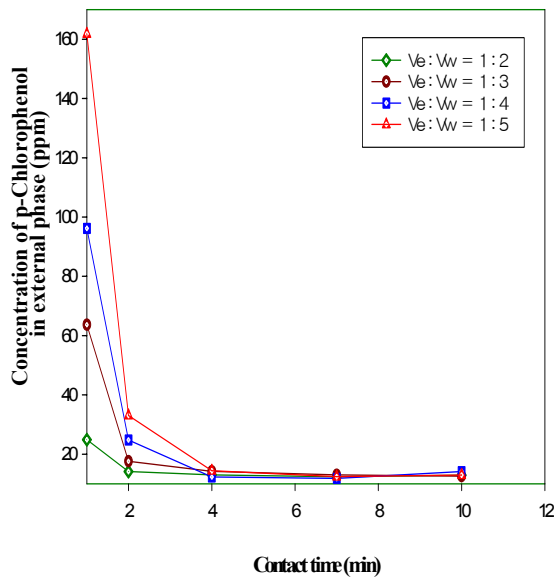


Fig. 3. Effect of the amount of emulsion solution on p-Chlorophenol separation

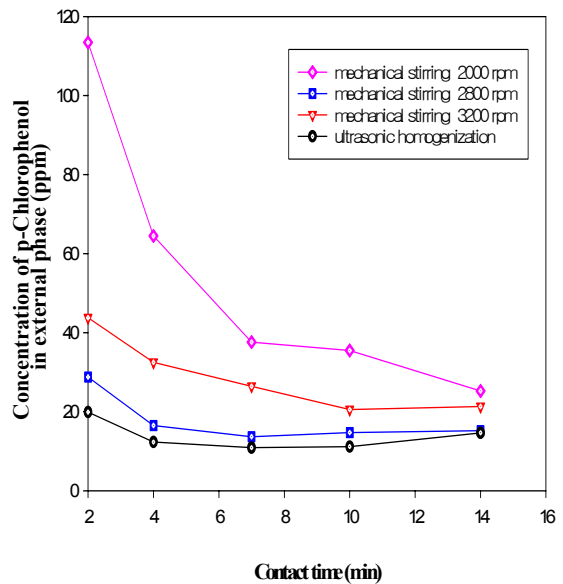


Fig. 4. Effect of mechanical stirring in emulsaification on p-Chlorophenol separation