

O/W/O형 에멀전 액체막에 의한 Toluene과 n-Heptane 혼합물의 분리에 있어서 계면활성제의 영향

김태영 · 이주상 · 최성옥* · 남기대* · 박상찬**

충청북도립 옥천대학 환경공업과, *충북대학교 공과대학 공업화학과

**충주산업대학교 환경공학과

Effect of Surfactant on the Separation of Toluene/n-Heptane Mixture by O/W/O Type Emulsion Liquid Membrane

Tae-Young Kim, Ju-Sang Lee, Sung-Ok Choi*, Ki-Dae Nam*, Sang-Chan Park**

Dept. of Environ. Eng., Okchon Provincial College, Chungbuk, 373-800, Korea

**Dept. of Ind. Chem., Eng., Chungbuk National Univ., Cheongju, 361-763, Korea*

***Dept. of Environ. Eng., Chungju Nat'l Univ., 380-702, Korea*

ABSTRACT : In the separation of toluene/n-heptane mixture by the emulsion type liquid membrane in a batch system, the effect of surfactants on the separation factor and membrane stability were studied over the surfactant concentration ranging from 0.1 to 1.5 wt% at the contact time of 5 and 10 minutes and the settling time of 5 and 10 minutes. The surfactants used were triethanol amine lauryl sulfate. The separation factor reached its maximum value at the surfactant concentration of 0.5 wt%. It was found that the percentage of membrane breakup reached its minimum values and the separation factor showed its maximum value at the surfactant concentration of 0.5 wt%, which confirmed that efficient separation could be effect when emulsion liquid membrane were stable because of low membrane break up.

1. 서 론

혼합물을 분리·정제하기 위한 분리공정¹⁻³⁾은 화학공업에서 중요한 공정의 하나로 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중에서 막분리공정⁴⁻⁷⁾은 화학공업 뿐만 아니라 다른 분야에서도 많은 활용이 되고 있으며 앞으로 화학공업을 선도하여 나아갈 중요한 기술분야의 하나이다. 특히 정밀 화학분야의 개발 추진과 관련하여 당면문제인 에너지 절감, 장치의 소형화와 높은 효율의 분리기술이 요구되고 있다. 증발이나 증류와 같은 상변화에 따른 잠열을 필요로 하지 않는 막을 이용한 분리방법⁸⁻¹⁰⁾은 전기투석법, 역삼투압법¹¹⁾, 한외여과법¹²⁾, 증발투과법¹³⁾, 이온교환막법¹¹⁾

등 여러 기술이 발전되어 왔고, 에너지 절약형 분리조작으로 기대되고 있는 액체막에 의한 분리법은 Li에 의해 개발된 에멀전형 액체막으로 시작되었다. Li가 유기용액과 수용액의 혼합물에 계면활성제를 첨가하여 안정한 에멀전을 만들고 탄화수소 혼합물용액에 분산시켜 O/W/O형의 액체막을 만들어 탄화수소를 분리한 이래 Shah¹⁵⁾, Cussler¹⁶⁻¹⁹⁾, Li²⁰⁻²¹⁾ 등이 액체막을 이용하여 탄화수소 혼합물의 분리, 금속성분의 분리 및 농축, 폐수처리, 기체혼합물의 분리등 적용영역이 확대되고 있다. 한편 액막분리기술의 실용화에 있어 최대과제는 액막을 통한 용질의 투과 속도와 선택성을 높이는 것이다 이러한 액체막의 특성은 용매, 계면활성제, 막강화제, 담체 등

의 막 구성성분과 막의 두께, 액적의 크기, 막의 안정성 등의 구조적 인자의 영향을 받는다. 또한, 구조적 인자들은 혼합물의 성질, impeller의 형태, 교반시간 및 교반속도 등의 영향을 받으며 많은 연구자들에 의해 분리성능을 높이기 위한 연구가 계속되어 왔다.

본 연구에서는 비점차(toluene:110.6°C, n-heptane:98.4°C)가 작기 때문에 증류로서는 분리하기 어려운 toluene과 n-heptane 혼합물을 에멀전형 액체막으로 분리할 경우 alkyl sulfate계 음이온성 계면활성제 중 triethanolamine lauryl sulfate를 선택하여 유화제로 사용했을 경우 계면활성제의 농도(C_s), 에멀전과 용매의 접촉시간(T_c), 정지시간(T_s) 등을 변수로 하여 분리계수($\alpha_{T,n-II}$) 및 액막의 안정성(ϵ_b)에 미치는 영향을 검토하여 액체막에 의한 탄화수소 혼합물의 효과적인 분리를 행하므로써 화학공정상에서 고순도의 생성물을 얻거나, 폐수와 같은 형태로 혼합되어 있을 때 이를 분리제거하는 기술을 개발하여 매립장의 침출수 처리 및 수처리 공정 개선에 적용하고자 한다.

II. 이론적 배경

지지형 액체막이라고도 할 수 있는 격막형 액체막은 추출용매에 가소제를 첨가하여 박막으로 고정화시킨 형태와 다공성막의 세공내에 추출용매를 침투시킨 형태가 있으며, 이러한 방법은 막을 형성하는 액체가 양쪽의 어느 용액에 용해되거나 용액과의 비중차가 적을 때도 사용할 수 있어 액체막 성분의 선택이 자유로운 반면 접촉면적이 적고 수명이 길지 않기 때문에 실용단계에는 이르지 못하고 있다. 격막형 액체막을 이용한 일반적인 분리공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 계면활성제 액체막은 서로 불용인 용액상과 용매상에 계면활성제 용액을 사용하여 막을 형성시킨 것으로 이는 다시 액적형²²⁾과 에멀전형²³⁾으로 구별된다. 액적형 액체막법은 분리하고자 하는 용액이 계면활성제 액체막으로 둘러싸여 액적이 형성되고 연속상인 용매와 접촉하면서 비중차에 의해 액체막을 통하여 투과된 성분을 연속상으로 분리하는 방법으로 간단한 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 에멀전형 액체막법은 서로 혼합되지 않는 유기용액과 수용액이 계면활성제에 의해서 균일하게 혼합되어 에멀전상태로 안정화 될 수 있는 성질을 이용한 것으로써

미립화한 액적 때문에 접촉면적이 증대되어 투과속도를 빠르게 한 것이다. 이 방법은 용액과 계면활성제를 고속으로 교반하여 에멀전을 만들고 이를 연속상인 용매와 접촉시켜 용질의 액막에 대한 투과도의 차이로 분리하는 것으로써 이때 액막은 용액과 용매에 불용성이어야 하므로 O/W/O형(oil in water in oil type)이나, W/O/W형(water in oil in water type) 에멀전이 된다.

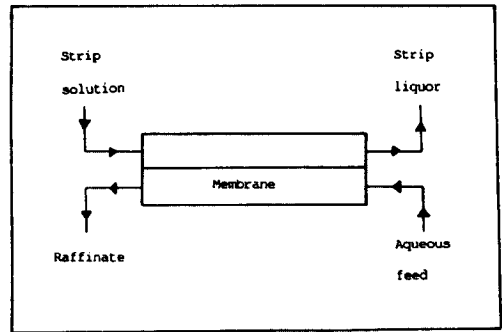


Fig. 1. Schematic diagram of supported liquid membrane process.

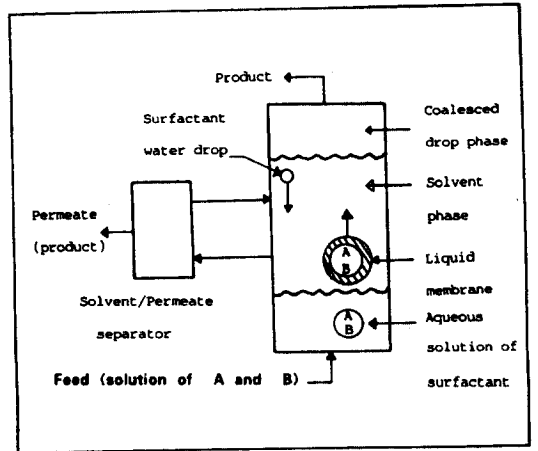


Fig. 2. Schematic diagram of diffusion column operation by droplets type membrane.

따라서 액막에 쓰이는 막강화제로 O/W/O형에는 glycerol, W/O/W형에는 liquid paraffin을 사용할 수 있다. 하나의 액적은 보통 직경이 0.1~0.2 mm정도이고 그 내부에는 직경이 1~10 μm 크기의 수많은 작은 액적들을 포함하고 있는

데 이것을 Fig. 3에 나타내었다. 탄화수소의 분리에는 O/W/O형의 에멀전형 액체막이 사용된다. 탄화수소 혼합물에 계면활성제를 가하여 격렬히 교반하면 비교적 안정한 에멀전이 형성된다.

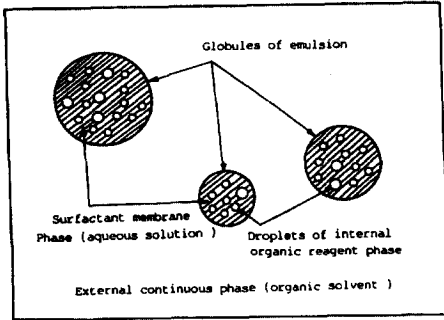


Fig. 3. Schematic representation of O/W/O type emulsion liquid membrane.

이때 에멀전을 연속상인 유기용매에 가하면서 서서히 교반하면 액적형태로 분산되어 액적내부의 용질이 외부의 유기용매로 이동하며 교반후 이를 정지하면 투과속도가 작은 용질이 포함되어 있는 에멀전층과 투과속도가 큰 용질이 포함되어 있는 용매층으로 분리할 수 있다. 용매층은 종류에 의해 투과물과 용매로 분리되며 에멀전층은 해유화 공정에 의해 미투과물과 계면활성제용액으로 분리할 수 있다.

액체막을 사용하여 좋은 성능의 분리를 하고자 할 때는 한 용질의 투과속도가 다른 용질의 투과속도에 비하여 클수록 효과적이다. 액체막에 있어서 물질전달기구⁷⁾는 담체를 수반하는 경우와 담체를 수반하지 않는 경우로 구별되는데 전자는 담체 혹은 담체와 계면활성제를 동시에 함유하는 막으로 담체의 수송효과에 의하여 특정의 용질이나 이온을 저농도에서 고농도로 이동시킬 수 있어 주로 금속이온의 분리에 이용되고 후자는 막에 대한 용질의 용해도차를 이용한 것으로 탄화수소 혼합물의 분리에 이용된다. 액체막이 담체를 함유하지 않을때의 물질 이동은 투과하는 물질의 농도차, 즉 단순 확산에 의하여 일어나며 본 실험의 toluene과 n-heptane 혼합물이 액체막을 선택적으로 투과하여 분리되는 물질전달기구를 간단한 투과 모델²¹⁻²⁵⁾로 표시하면 Fig. 4와 같다.

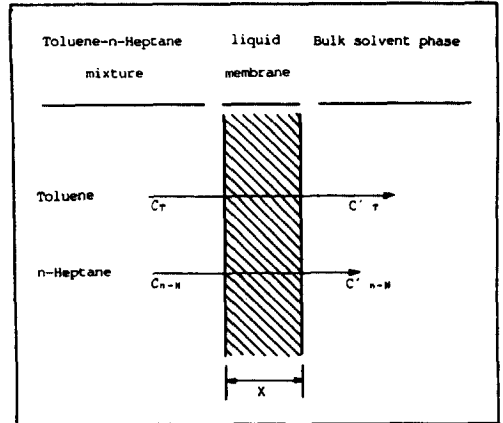


Fig. 4. Simplified liquid membrane model.

Fick's의 제 1법칙²⁶⁾을 이용하여 시간 θ 동안 두께 X의 액체막을 통하여 투과하는 toluene의 투과속도식은 다음과 같다.

$$dn_T / d\theta = D_T A [(C_T - C'_T) / X] \quad (1)$$

여기서 n_T 는 막을 투과하는 toluene의 g-mole 수이고, D_T 는 toluene의 투과계수이며 A는 막의 표면적이다.

또한 n-heptane에 대한 투과속도식은 다음과 같다.

$$dn_{n-H} / d\theta = D_{n-H} A [(C_{n-H} - C'_{n-H}) / X] \quad (2)$$

여기서 n_{n-H} 는 막을 투과하는 n-heptane의 g-mole 수이고, D_{n-H} 는 n-heptane의 투과계수이며 A는 막의 표면적이다.

(1)식을 (2)식으로 나누면 A와 X가 소거된 다음식을 얻는다.

$$\frac{dn_T}{dn_{n-H}} = \frac{D_T}{D_{n-H}} \left[\frac{(C_T - C'_T)}{(C_{n-H} - C'_{n-H})} \right] = \alpha_{T, n-H} \left[\frac{(C_T - C'_T)}{(C_{n-H} - C'_{n-H})} \right] \quad (3)$$

여기서 $\alpha_{T, n-H}$ 를 상대투과비라 하며 (3)식은 toluene과 n-heptane 혼합물의 분리 및 농축되는 두 성분에 대한 상대투과비의 함수임을 나타내고 있다. 또한 농도의 미소구간 변화에서 Δn_T 는 $\Delta C'_T$ 에 Δn_{n-H} 는 $\Delta C'_{n-H}$ 에 각각 비례하므로 다음식이 성립한다.

$$\Delta n_T / \Delta n_{n-H} = K [\Delta C'_T / \Delta C'_{n-H}] \quad (4)$$

이때 체적이 일정하므로 $K=1$ 이고 (3)식은 미소구간에서 다음과 같이 되어 (4)식과 결합하면 (5), (6)식이 된다.

$$\frac{\Delta n_T}{\Delta n_{n-H}} = \alpha_{T, n-H} [(C_T - C'_T) / (C_{n-H} - C'_{n-H})] = C'_T / \Delta C'_{n-H} \quad (5)$$

$$\alpha_{T, n-H} = \Delta C'_T / \Delta C'_{n-H} [(C_{n-H} - C'_{n-H}) / (C_T - C'_T)] \quad (6)$$

그리고 초기에는 $C=0$ 이고, $C \gg C'$ 이므로 (6)식은 다음과 같이 표시된다.

$$\alpha_{T, n-H} = [\Delta C'_T / \Delta C'_{n-H}] [C_{n-H} / C_T] \quad (7)$$

본 실험에서 용매내의 toluene과 n-heptane의 농도변화와 에멀전내의 농도변화로 부터 (7)식에 의하여 용이하게 $\alpha_{T, n-H}$ 를 산출할 수 있다. 즉, 상대투과비는 분배계수의 비로 표시되고 분배계수는 에멀전상의 물분율에 대한 용매상의 물분율의 비로 표시된다. 따라서 $\alpha_{T, n-H}$ 는 분리계수 혹은 선택도와 같고 증류에서는 비휘발도 그리고 추출에서의 선택도²⁷⁾와 같이 분리계수의 값이 1보다 클수록 용이함을 의미한다.

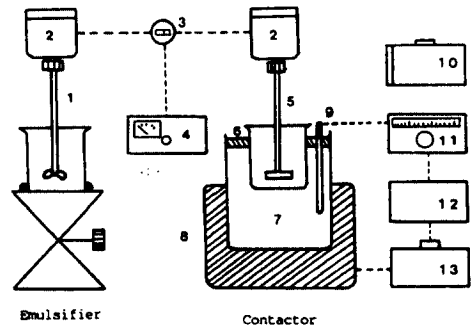
III. 실험

본 실험에 사용된 원료 및 시약으로 toluene, n-heptane, glycerol은 일본 Junsei Chem. Co.제인 특급시약을, kerosene은 1급시약을 사용하였으며, 계면활성제는 triethanolamine lauryl sulfate(이하 SUNFOM-E라 함.)를 그리고 유용성 청색염료로서는 Oriental Chem. Co. 제품인 Brilliant Oil Blue를 액막의 안정성 실험에 사용하였다. 그밖의 시약들은 1급시약을 사용하였고, 물은 증류수를 과망간산칼륨을 가하여 끓인 다음 재증류하고 이온교환수지를 통과시킨 후 사용하였다.

실험장치는 Fig. 5에서와 같이 크게 유화기(emulsifier)와 접촉기(contactor)로 구성된다. 유화기와 접촉기는 300mL 비이커를 사용하였고, 유화기에서 사용된 impeller는 직경 40mm의 four-blade propeller로서 유기상과 수용액상의 중간위치에 오도록 하였으며, 접촉기에 사용된 impeller는 직경 45mm의 four-blade propeller로서 용기 바닥으로부터 약 1cm높이

의 위치에 오도록 하였다. 교반속도는 정전압 motor에 analog가 부착된 조절장치를 연결해서 Stroboscope (Sugawara Labs. Inc. Model H-Y6500S)를 사용하여 조절하였으며, 접촉기의 항온을 유지하기 위해 항온장치를 사용하여 실험온도를 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

유화기에서는 각각 50wt%인 일정조성으로 혼합한 toluene과 n-heptane 혼합물 25mL과 SUNFOM-E용액(surfactant + H₂O + glycerol) 25mL을 섞어서 1200rpm으로 10분간 교반시켜 O/W형 에멀전을 제조하였고, Fig. 5에 액체막을 제조하는 공정을 나타내었다.



1. Four-blade propeller, 2. D.C. motor, 3. Changeable switch
4. RPM controller, 5. Four-blade paddle,
6. Rubber packing(O-ring) 7. Water bath, 8. Heating mantle,
9. Thermocouple, 10. Stroboscope, 11. Temperature controller,
12. Relay, 13. Voltage controller

Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus for separation process by emulsion liquid membrane.

액체막을 통한 탄화수소의 투과도는 온도에 의해 변화되므로 항온장치내에서 실험하였으며 SUNFOM-E 농도, 에멀전과 용매의 접촉시간, 정치시간 등을 변수로 하여 추출실험을 행하였다. 제조한 에멀전을 용매인 kerosene 150mL에서 서서히 가하면서 일정속도로 교반시키면 액적상태로 분산되어 O/W/O형의 액체막이 제조되는데 이때 막을 통하여 toluene과 n-heptane의 선택적 투과가 일어나게 된다. Fig. 6에 O/W/O형 액체막의 제조과정을 나타내었다. 일정시간 후에 교반을 멈추고 정치시키면 용매층과 에멀전층 및 과잉의 SUNFOM-E 용액층으로 분리되며 10mL 주사기를 사용하여 용매층으로부터 시료를 채취하여 Gas-Chromatography(GC)로 분석하였다.

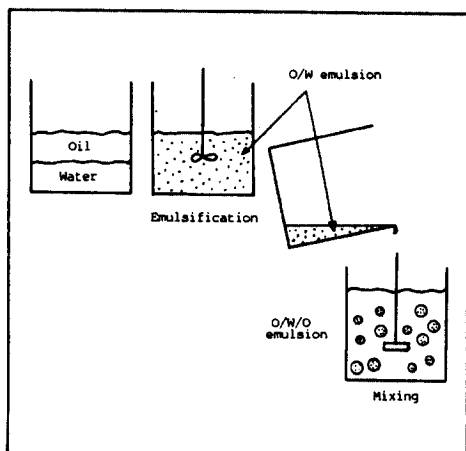


Fig. 6. Preparation of emulsion liquid membrane

액체막이 이상적으로 안정한 경우 액적내부의 용질은 막에 의한 선택적 투과에 의해서만 용매로 전달되며 이때 분리도는 주로 막에 대한 용질의 용해도와 확산계수의 차이에 영향을 받게 된다. 그러나 액막이 파괴되는 경우에는 원료혼합물이 비선택적으로 직접 용매로 전달되기 때문에 이로 인하여 분리도가 감소될 수 있으므로 Li에 의해 제안된 Dye tracer technique을 이용하여 투과실험과 동일한 변수에 대한 막의 파괴율을 측정하였다. 즉, 탄화수소 혼합물에 유용성 염료인 Brilliant Oil Blue를 녹인 다음 투과 실험과 동일한 방법으로 용매와 접촉시키면 직경이 큰 염료분자는 막을 통하여 투과되기 어려우므로 액적내부의 염료는 주로 막이 파괴되는 경우에 용매로 전달된다. 따라서 염료가 용매에 착색되는 정도를 자외선 분석법²⁸⁾으로 분석하여 액막의 파괴율을 측정하였다.

투과성분 분석에 사용된 GC는 Hewlett-Packard사 Model HP-5890A를 사용하여 T.C.D.(Thermal Conductivity Detector)법으로 분석하였다. Column은 HP사의 1/8 in. 길이가 1.2m인 것을 사용하여 내부에 일본 Shimadzu Co.의 Apiezon-L on Shimalite(Max. temp.: 200°C, 60/80 mesh)를 충전시켜 사용하였으며, carrier gas는 국내 Union 사 제품인 W-21-14L He (99.9%)를 사용하였다.

Gas-Chromatography의 분석조건은 다음과 같다.

- Injection Temp. : 160°C,

- Oven Temp.

Initial Temp. : 80°C(5min.),

Ramp rate:30.0(°C/min.), Final Temp. : 230°C(8min.)

- Flow rate of carrier gas : He30ml/min.,

- Attenuator : 16mV,

- Amount of sample injection : 5 μ l

시료로부터 toluene 과 n-heptane의 분리계수를 구하기 위해 농도(wt%)별로 표준 시료를 제조하여 GC에 주사하고 이로부터 얻은 피크의 면적과 농도에 관한 보정선을 이용하였다. 염료의 농도 분석에 사용된 UV는 일본 Hitachi Co. 제품으로 Hitachi Recording Spectrophotometer(Model UV-3210)이다. 시료의 흡광도로부터 액체막의 파괴율을 결정하는 방법은 다음과 같다. 1회 실험에 탄화수소 혼합물 25mL, 용매 150mL을 사용했으므로 액막의 안정성 실험과 동일한 양의 염료를 첨가한 탄화수소 혼합물 25mL과 용매 150mL을 혼합한 용액의 흡광도를 647nm에서 측정하여 액적이 100% 파괴되었을때의 흡광도로 가정하여 표준 시료를 제조하였으며, 이로부터 Lambert-beer 법칙²⁹⁾에 따르는 보정곡선을 작성하여 액막의 파괴율을 구하였다.

IV. 결과 및 고찰

용매와 혼합물의 체적비가 작으면 액적들이 용매에 서로 유착(coalesce)³⁰⁾되어 물질전달이 가능한 표면적이 감소되고, 혼합물을 둘러싼 막의 파괴율이 증가되므로 분리계수가 감소되며 용매와 혼합물의 체적비가 너무 크면 액적과 용매사이에서 각 성분의 농도차가 증가하고 액적이 넓게 퍼져 물질전달면적이 증대되어 모든 성분의 투과능이 증가하여 선택성이 낮아져서 전체적인 분리계수를 감소시킨다고 보고 하였다. Kim³¹⁾ 등은 음이온성 계면활성제중 sodium lauryl sulfate를 유화제로 선택하여 O/W/O형 에멀전 액체막을 제조한 후 toluene과 n-heptane 혼합물의 분리를 행한 후 계면활성제 농도가 0.5wt%, 용매와의 접촉시간이 10분, 정치시간 5분 일때 액막의 분리효율이 가장 높았고, 액막의 파괴율이 가장 낮은 것을 알 수 있었고, 액막파괴율이 작아서 액막이 안정되어 있을 때 가장 좋은 분리효과를 준다고 보고하였다. 이러

한 연구 결과를 참고로 하여 각각의 실험에서 탄화수소 혼합물과 SUNFOM-E 용액의 부피비는 1:1, 에멀전과 용매의 부피비는 1:3, 막강화제인 glycerol의 농도는 30wt%, 유화시 교반속도(Re) 및 교반시간은 1200rpm과 10분, 접촉시 교반속도(Rc)는 250rpm으로 고정하여 실험하였다.

계면활성제를 선택하는 기준은 HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)값에 달려있다. 낮은 HLB값(3-6)의 SUNFOM-E는 W/O형 에멀전을 만드는데, 높은 HLB값(8-18)의 계면활성제는 O/W형 에멀전을 만드는데 사용된다. Li⁽³²⁾ 등은 toluene과 heptane계에서 toluene의 투과속도에 미치는 계면활성제 농도의 영향을 조사하였는데, 비이온성이나 양쪽성 계면활성제 보다는 이온성이 강한 계면활성제가 투과속도를 증대시킨다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 이온성이 강한 triethanol amine lauryl sulfate를 유화제로 사용했을 경우 SUNFOM-E에 의해 toluene의 분리성능이 조절될 수 있는지 밝히고자 실험을 하였다. 에멀전과 용매와의 접촉시간을 5분으로 고정하였으며 정치시간을 5분과 10분으로 나누어 실험한 결과를 Fig. 7에, 또한 용매와의 접촉시간을 10분으로 고정하고 실험한 결과를 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7~8에서 알 수 있듯이 정치시간이 10분에서 보다는 5분에서 분리계수의 값이 높음을 알 수 있었다. 그 원인은 정치시간이 증가할수록 액막의 파괴로 인하여 액막에 둘러싸여 있던 미투과물질이 용매상에 녹아있는 투과물질과 다시 혼합되므로써 분리계수 값이 감소한다고 생각된다. SUNFOM-E의 농도가 매우 낮은 경우에는 SUNFOM-E 분자들이 투과속도 저해 영향은 줄어들고 액막층 내부에 있어서 물의 양은 충분하여 투과속도는 증가하지만 막을 안정화 시키기에는 SUNFOM-E 양의 부족으로 탄화수소 혼합물을 싸고 있는 막이 파괴되기 쉬워 분리계수가 감소하게 된다. 본 실험의 경우 모든 SUNFOM-E가 실험범위에서 가장 낮은 농도인 0.1wt%에서 분리계수 값이 가장 낮게 나왔다. 막강화제로 glycerol을 첨가하였고 모든 SUNFOM-E 농도가 0.5wt%에서 분리계수가 최대를 나타내었고, SUNFOM-E 농도가 0.5wt% 보다 증가하거나 감소하게 되면 분리계수가 점점 작아짐을 보여주고 있다. 이러한 현상은 SUNFOM-E의 농도가 증가함에 따라 탄화수소 혼합물을 둘러싸고 있는 SUNFOM-E 분자들이 막을 안정화 시킴으로써 막

의 안정도는 증가하나 상대적으로 액막층 내부의 물의 양이 감소하기 때문인 것으로 추측된다. 따라서 막을 통과하는 물질이 부분적으로 물에 대한 용해도에 의존하기 때문에 분리계수는 감소하게 되는 것이다.

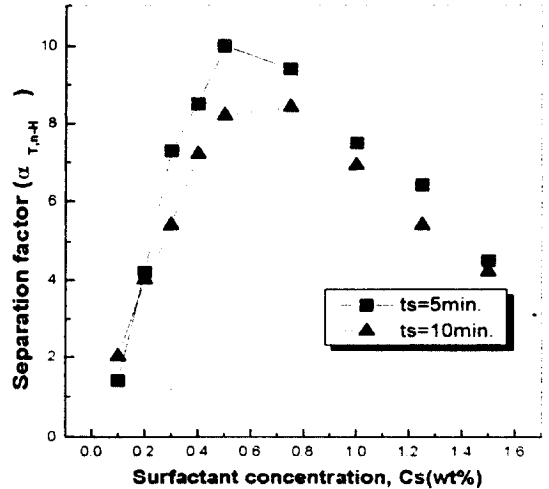


Fig. 7. Separation factor vs. surfactant concentration for the contact time of 5min
(Re = 1200rpm, Rc = 250rpm)

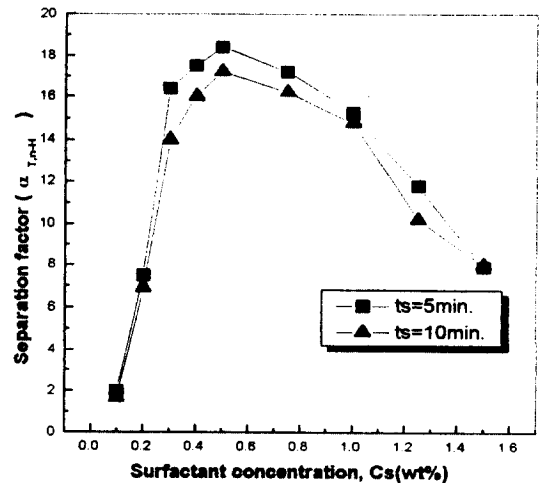


Fig. 8. Separation factor vs. surfactant concentration for the contact time of 10min
(Re = 1200rpm, Rc = 250rpm)

SUNFOM-E의 농도와 정치시간을 각각 0.5

wt%, 5분으로 고정하였으며 용매와의 접촉시간을 변수로 하여 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 용매와의 접촉시간이 5분에서 보다는 10분에서 toluene의 분리능이 좋았는데, 접촉시간이 5분에서 분리계수가 상대적으로 작은 값을 나타내는 것은 에멀전이 용매와 접촉되었을 때 혼합물이 용매로 투과되는 시간이 짧기 때문에 분리계수가 낮게 나타난 것이다. 접촉시간이 10분일 때 용매상에는 toluene이 풍부해지므로 분리계수가 증가하나 접촉시간이 너무 증가되면 Fig. 9에 나타낸 것처럼 오히려 분리계수는 감소하는 경향이 있다. 이는 에멀전이 파괴됨으로써 toluene과 n-heptane이 동시에 용매층으로 많이 투과되었기 때문인 것으로 해석된다.

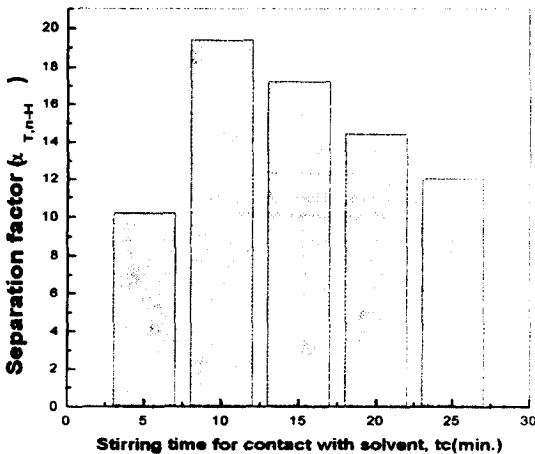


Fig. 9. Separation factor vs. contact time for the surfactant concentration of 0.5wt%, $t_s=5$ min.
($Re=1200$ rpm, $Rc=250$ rpm)

SUNFOM-E에 따른 액막파괴율의 변화를 Fig. 10-12에 나타내었다. 에멀전과 용매와의 접촉시간을 5분으로 고정하였으며 정치시간을 5분과 10분으로 하여 실험한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 모든 SUNFOM-E의 농도가 0.5wt%에서 액막 파괴율의 정도는 가장 낮았으며 SUNFOM-E의 농도가 0.5wt%보다 증가하거나 감소하게 되면 액막 파괴율은 점차적으로 증가하였다. 접촉시간을 10분으로 고정하고 실험한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. SUNFOM-E의 농도가 0.5wt%에서 액막파괴율은 가장 낮았으며 0.5wt% 이상에서는 점차 증가하였다. 그리고 0.1wt%에서 액막 파괴율이 가장 높음을 알

수 있었다. 이것으로 보아 SUNFOM-E의 농도를 더욱 감소시키거나 필요이상으로 증가시키면 액막파괴율의 정도는 더욱 증가할 것으로 추정된다. 따라서 SUNFOM-E의 농도가 0.5wt%일 때 가장 작은 파괴율을 나타내고 있다는 것이 확인되었으며, 분리계수 실험결과에서 0.5wt%에서 가장 큰 분리계수를 나타내었다는 사실은 액막파괴율이 작아서 액막이 안정되어 있을 때 선택적 분리의 효과가 좋다는 것을 보여주고 있다. SUNFOM-E의 농도가 너무 낮을때는 탄화수소 혼합물을 둘러싸고 있는 막이 안정되기 위해 필요한 양에 미치지 못하므로 막의 안정도가 감소하여 용매와 접촉시 액막이 쉽게 파괴되며 SUNFOM-E의 농도가 너무 높을때에는 물과 SUNFOM-E의 친화력이 증대되어 수층이 아주 얇아지므로 액막 파괴율이 증가하게 된다. 용매와의 접촉시간이 10분일 때 분리계수 값이 크게 나타났는데 이것은 막을 통하여 선택적으로 투과된 용질이 액막의 파괴로 인해 용매로 전달된 양보다 많기 때문으로 사료된다. 그러나 용매와의 접촉시간이 10분 이상에서는 Fig. 12에 나타난 것 처럼 접촉시간이 증가함에 따라 액막의 파괴율도 점차 커짐을 나타내었다. 본 연구에서 얻은 액막의 파괴율을 가장 낮게 할수 있는 최적조건은 유화제인 SUNFOM-E의 사용농도 0.5wt%, 용매와의 접촉시간 10분, 정치시간 5분이었다.

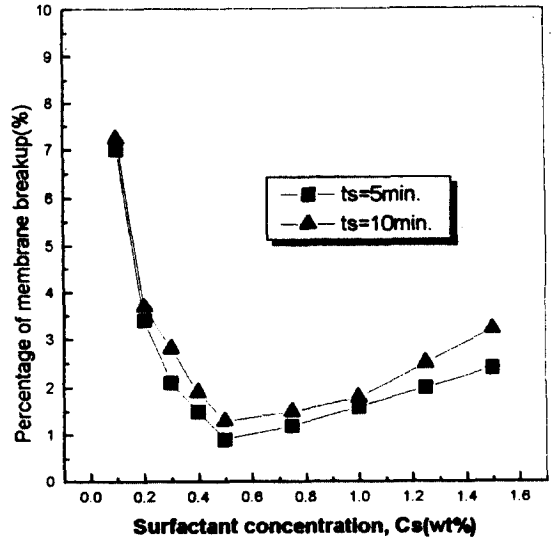


Fig. 10. Percentage of membrane breakup vs. surfactant concentration for the contact time of 5min, $t_s=5$ min
($Re=1200$ rpm, $Rc=250$ rpm)

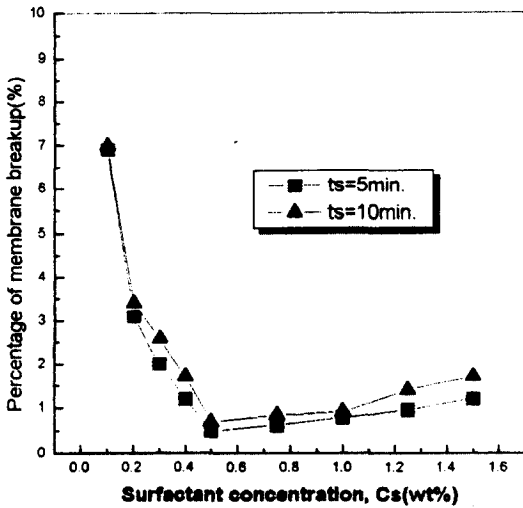


Fig. 11. Percentage of membrane breakup vs. surfactant concentration for the contact time of 10min
($Re=1200\text{rpm}$, $Rc=250\text{rpm}$)

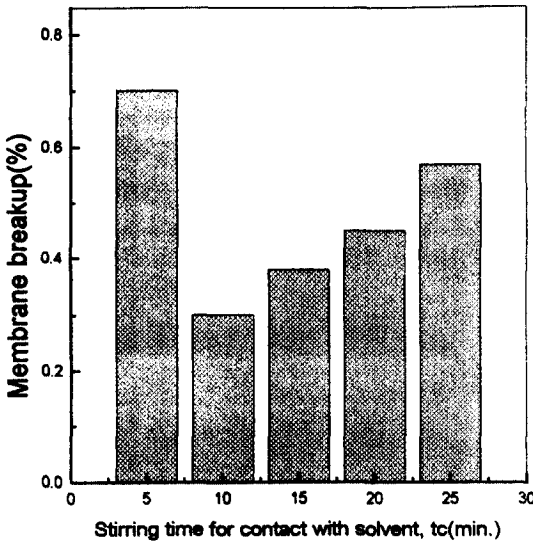


Fig. 12. Percentage of membrane breakup vs. contact time for the surfactant concentration of 0.15wt%
($Re=1200\text{rpm}$, $Rc=250\text{rpm}$)

V. 결 론

에멀전형 액체막에 의한 toluene과 n-heptane 혼합물의 분리에 있어서 계면활성제 중 음이온성

인 triethanolamine lauryl sulfate를 선택하여 유화제로 사용했을 경우 분리계수 및 액막의 안정성에 미치는 영향을 계면활성제의 농도, 에멀전과 용매의 접촉시간, 정지시간을 변수로 하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 정지시간 10분 보다는 5분간에서 분리계수의 값이 높음을 알 수 있었고, 가장 낮은 농도인 0.1wt%에서 분리계수 값이 가장 낮게 나왔다. 계면활성제 농도 0.5wt%에서 분리계수가 최대를 나타내었으며 계면활성제 농도가 0.5wt% 보다 증가하거나 감소하게 되면 분리계수가 점점 작아짐을 보여주었다. 그리고 용매와의 접촉시간이 5분에서 보다는 10분에서 toluene의 분리능이 높게 나타났다.

2. 계면활성제의 농도 0.5wt%에서 액막 파괴율의 수치가 가장 낮았으며 계면활성제의 농도가 0.5wt%보다 증가하거나 감소하게 되면 액막 파괴율은 점차적으로 증가하였다. 그리고 0.1wt%에서 액막 파괴율이 가장 높음을 알 수 있었다. 계면활성제 농도 0.5wt%, 용매와의 접촉시간 10분 및 정지시간 5분 일때 액막의 분리효율이 가장 높았고, 액막의 파괴율이 가장 낮아서 액막이 안정되어 있을 때 가장 좋은 분리효과를 나타냄을 알 수 있었다.

Nomenclature

C_T	Concentration of toluene in feed	(g-mole/cm ³)
C'_T	Concentration of toluene in the solvent	(g-mole/cm ³)
C_{n-H}	Concentration of n-heptane in feed	(g-mole/cm ³)
C'_{n-H}	Concentration of n-heptane in the solvent	(g-mole/cm ³)
C_s	Concentration of surfactant	(wt%)
D_T	Diffusion rate constant for toluene	(cm ² /sec)
D_{n-H}	Diffusion rate constant for n-heptane	(cm ² /sec)
K	Proportional constant	
X	Thickness of membrane	(cm)
n_T	g-mole of toluene permeating across membrane	
n_{n-H}	g-mole of n-heptane permeating across membrane	
Re	Stirring speed for emulsification	(rpm)

Rc	Stirring speed for contact with solvent	(rpm)
tc	Stirring time for contact with solvent	(sec)
ts	Settling time	(sec)
A	Surface area of membrane	(cm ²)
$\alpha_{T,n-H}$	Separation factor or Selectivity	
ϵ_b	Percentage of membrane breakup	(%)
θ	Time of a component permeating across membrane	(sec)

참고 문헌

- C. J. King, "Separation Process" McGraw-Hill, New York(1971).
- P. A. Schweizer, "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineer", Mac-Graw-Hill, New York(1976).
- R. W. Rousseau, ed.: "Handbook of Separation Process Tech.," Willey-Interscience, London(1979).
- P. Meares, "Membrane preparation process", Elsevier Science Publishing Co, New York(1976).
- G. Belfort, "Synthetic Membrane Process", Academic press Inc., Oxford(1984).
- E. M. Choy, D. F. Evans and E.L. Cussler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 7085 (1974).
- 고석문, 박청길, 김오식 : "막분리 기술", 동화기술, 145-168(1985).
- H. N. Chang, *J. KICHe.*, 19(6), 439-477 (1981).
- W. Homer and P. E. Parker: "Wastewater System Eng.," Prentice Hall Inc., New York(1975).
- R. S. Ramalho: "Introduction to Wastewater Treatment Eng.," 2nd ed., Academic Press, 503-529(1975).
- J. P. Agrewal & S.Sourirajan, *J. Ind. Eng. Chem.*, 61(11), 62-85(1969).
- J. Scott, "Membrane and Ultrafiltration Tech," Noyet Data Co.(1973).
- H. E. A. Brusckke, G. A. Tussel and R. Rautenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 467-478(1985).
- J. H. Moore and R. S. Schechter, *J. AIChE.*, 19(4), 741-747(1973).
- N. D. Shah and T. C. Owens, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 11, 58-62(1972).
- E. L. Cussler, *J. AIChE.*, 16, 405(1970).
- C. M. Choy, D. F. Evans and E. L. Cussler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96(22), 7085(1974).
- K. H. Lee, D. F. Evans and E.L. Cussler, *J. AIChE.*, 24(5), 860(1970).
- R. Marr and A. Kopp., *International Chemical Engineering*, 22(1), 44-60 (1982).
- S. W. May and N. N. Li, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 47, 1179(1972).
- P. Alessi, I. Kickic and O. V. Mirella, *Chem. Eng. J.*, 19, 221(1980).
- N. N. Li, *AIChE J.*, 17(2), 459-463(1971).
- A. S. Michaels and H.J. Bixier, "Progress in Separation and purification", Interscience, 1, 143-186, New York(1986).
- R. Michaels and N. N. Li, *Sep Sci. J.*, 9, 505 (1974).
- P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2nd ed., Marcelcel Dekker, Inc., 80-81, New York(1986).
- R. E. Treybal, "Mass Transfer Operation", 3rd ed., McGraw-Hill, 344-346, 438, New York(1980).
- C. McAloffe, *J. Phys. Chem.*, 70, 1267-1275 (1966).
- D. A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis", 3rd. ed., Saunders College Publishing, 159-163, Boston(1979).
- R.D. Vold and M.J. Vold, "Colloid and interface Chemistry", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 395-405, Oxford (1983).
- R. E. Treybal, "Mass Transfer Operation", 3rd ed., McGraw-Hill, 344-346, 438, New York(1980).
- T. Y. Kim, M. J. Ju, K.D. Nam., *J. Kor. oil Chemists' Soc.*, 13(3) . 95(1996).
- N. N. Li, R. P. Cahn, *USP*, 4(56), 462 (1977).