

## O/W/O형 Emulsion 액체막에 의한 Toluene과 n-Heptane 혼합물의 분리(제1보)

주명종 · 김태영 · 남기대

충북대학교 공과대학 공업과학과

### Separation of Toluene/n-Heptane Mixture by O/W/O Type Emulsion Liquid Membrane(part 1)

Ju, Myung-Jong · Kim, Tae-Young · Nam, Ki-Dae

Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat. Univ.,  
Cheongju 361-763, Korea

(Received Oct., 15, 1996)

#### ABSTRACT

In the separation of toluene/n-heptane mixture by the emulsion type liquid membrane in a batch system, the effect of surfactant on the separation factor and membrane stability was studied over the surfactant concentration ranging from 0.1 to 1.5wt% at the contact time of 5 and 10 minutes, and the settling time of 5 and 10 minutes. The surfactant used was sodium lauryl sulfate.

The separation factor reached its maximum value at the surfactant concentration of 0.5wt% for surfactant. 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 0.5wt%, which confirmed that efficient separation could be effect when emulsion liquid membrane was stable because of low membrane breakup.

#### I. 서 론

액막에 의한 분리법이 공업적 조작으로서 본격화되기 시작한 것은 1950년대부터 미국에서 시작한 해수의 담수화이다. 전기투석막으로서의 이온교환막과 역삼투막으로서의 비대칭막 등 여러가지의 합성고분자막이 개발되어 해수의 담수화에 한하지 않고 에너지 절약형의 분리 조작으로서의 많은 분야에 응용되고 있다. 또한 최근에는 생체막에서 나타나는 여러가지의

기능을 인공적인 막의 합성을 통하여 모방하려는 연구도 많이 진행되고 있다. 에너지 절약형의 분리조작으로서 기대되고 있는 액막분리공정<sup>1-3)</sup>은 막의 선택적 투과원리를 응용한 것으로 추출용매의 소모량이 적고 고온에서 파괴되는 유기용질의 분리에 효과적이며 현재 널리 연구되고 있는 고분자막에 의한 분리기술<sup>4-6)</sup>과 비교하여 추출물질의 이동속도가 빠르고 동일체적에 대하여 큰 접촉면적을 얻을 수 있다. 또한 담체에 의한 촉진확산에 의해 특정분리대상 물질에 대한 선택성을 높일 수 있으며 기존의 방법으로 분리가 어려운

물질분리가 가능하여 탄화수소 혼합물의 분리<sup>7-9)</sup>, 금속성분의 분리와 농축<sup>10, 11)</sup>, 폐수처리<sup>12, 13)</sup>를 비롯하여 기체 혼합물의 분리<sup>14)</sup>, 생화학과 의학부분<sup>15)</sup>에 까지 그 응용 범위가 점차 확대되고 있다.

액체막에 의한 물질 분리방법은 액체막의 형태에 따라 격막형 액체막<sup>10, 11)</sup> 계면활성제 액체막<sup>7, 8)</sup>으로 구별된다. 계면활성제 액체막은 용액상과 용매상에 불용인 계면활성제 용액을 사용하여 막을 형성시킨 것으로 이는 다시 액정형과 에멀전형으로 구별된다.

액막분리기술의 실용화에 있어 최대과제는 액막을 통한 용질의 투과속도와 선택성을 높이는 것이다. 이러한 액체막의 특성은 용매, 계면활성제, 막강화제, 담체 등의 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 분리 성능을 높이기 위한 연구가 계속되고 있다.

본 연구에서는 비점차( $\Delta 12^\circ\text{C}$ )가 크지 않아 증류로서는 분리하기 어려운 toluene과 n-heptane 혼합물을 에멀전형 액체막으로 분리할 경우 alkyl sulfate계 음이온 계면활성제 중 sodium lauryl sulfate를 유화제로 사용했을 경우 계면활성제의 농도, 에멀전과 용매의 접촉시간, 정치시간 등을 변수로 하여 분리계수 및 액막의 안정성에 미치는 영향을 검토하여 액체막에 의한 탄화수소 혼합물의 효과적인 분리를 행하므로써 환경오염물질 제거기술개발에 대한 기초적인 자료를 제시하고자 한다.

## II. 이 론

### 1. 막의 형성에 따른 분류

액체막은 그 형성방법에 따라 크게 격막형액체막<sup>15-17)</sup>과 계면활성제 액체막<sup>8, 18-20)</sup>으로 구별된다. 지지형 액체막이라고도 일컬어지는 격막형액체막은 추출용매에 가소제를 첨가하여 박막으로 고정시킨 형태와 다공성막의 세공내에 추출용매를 침투시킨 형태가 있으며, 이러한 방법은 막을 형성하는 액체가 양쪽의 어느 성분에 용해되거나 용액과의 비중차가 적을때도 사용할 수 있어 액체막 선택이 자유로운 반면 접촉면적이 적고 수명이 길지 않기 때문에 실용단계에는 이르지 못하고 있다.

계면활성제 액체막은 서로 불용인 용액상과 용매상에 계면활성제 용액을 사용하여 막을 형성시킨 것으로 이는 다시 droplets형<sup>18)</sup>과 emulsion형<sup>21)</sup>으로 구별된다. Droplets형 액체막법은 분리하고자 하는 용액이 계면활성제 액체막으로 둘러싸여 액적이 형성되고 연속상인 용매와 접촉하면서 비중차에 의해 액체막을 통하여 투과된 성분을 연속상으로 분리하는 방법이다. Emulsion형 액체막법은 서로 혼합되지 않는 유기용액과 수용액이 계면활성제에 의해 균일하게 혼합되어 에멀전 상태로 안정화될 수 있는 성질을 이용한 것으로서 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 것으로서 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. 따라서 액막에 쓰이는 막강화제도 O/W/O형에는 glycerol, W/O/W형에는 liquid paraffin을 사용해야 한다. 하나의 액적은 보통 직경이 0.1~0.2mm 정도이고 그 내부에는 직경이 1~10 $\mu\text{m}$  크기의 수많은 작은 액적들을 포함한다. 탄화수소 분리에는 O/W/O형의 에멀전형 액체막이 사용된다. 탄화수소 혼합물에 계면활성제를 함유한 수용액을 가하여 격렬히 교반하면 비교적 안정한 에멀전이 형성된다. 이때 에멀전을 연속상인 유기용매에 가하여 서서히 교반하면 액적형태로 분산되어 액적 내부의 용질이 외부의 유기용매로 이동하며 교반 후 이를 정치하면 투과속도가 큰 용질이 포함되어 있는 용매층으로 분리할 수 있다. 용매층은 증류에 의해 투과물과 용매로 분리되며 에멀전층은 해유화 공정에 의해 미투과물과 계면활성제 용액으로 분리할 수 있다.

### 2. 물질전달의 투과기구

액체막을 사용하여 좋은 성능의 분리를 하고자 할 때는 한 용질의 투과속도가 다른 용질의 투과속도에 비하여 클수록 효과적이다. 액체막에 있어서 물질전달기구<sup>2)</sup>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 않을 때의 물질이동은 투과하는 물질의 농도차, 즉 단순확산에 의하여 일어나며 본 실험의 toluene과 n-heptane 혼합물이 액체막을 선택적으로 투과하여 분리되는 물질 전달기구를 간단한 투과 모델로 표시하면 Fig. 1과 같다.

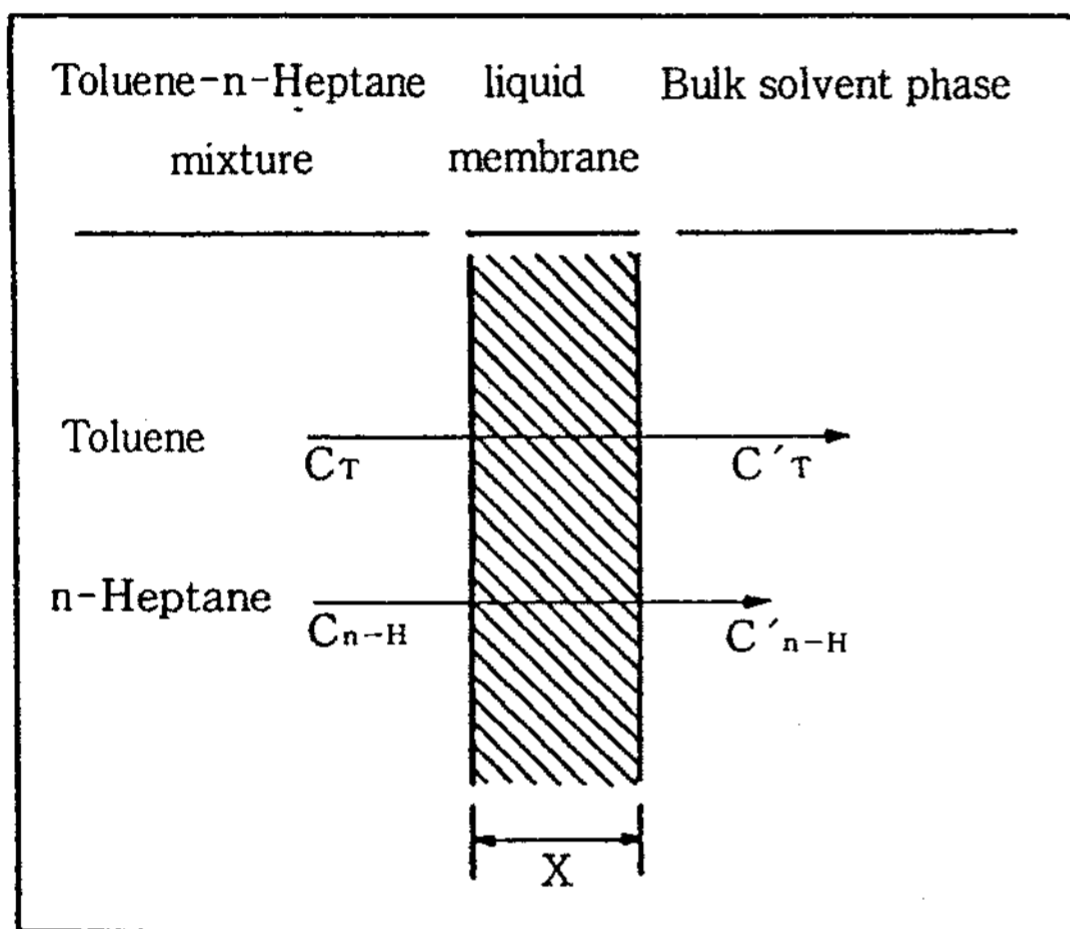


Fig. 1. Simplified liquid membrane model.

Fick의 제1법칙을 이용하여 시간  $\theta$  동안 두께 X의 액체막을 통하여 투과하는 toluene의 투과속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dn_T}{d\theta} = D_T A \left\{ \frac{C_T - C'_T}{X} \right\} \quad (1)$$

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.

$$\frac{dn_{n-H}}{d\theta} = D_{n-H} A \left\{ \frac{C_{n-H} - C'_{n-H}}{X} \right\} \quad (2)$$

여기서  $n_{n-H}$ 는 막을 투과하는 n-heptane의 g-mole 수이고  $D_{n-H}$ 는 n-heptane의 투과 계수이다. (1)식을 (2)식으로 나누면 A와 X가 소거된 다음 식을 얻는다.

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

여기서  $\alpha_{T,n-H}$ 를 상대투과비라 하며 (3)식은 toluene과 n-heptane 혼합물의 분리 및 농축되는 두 성분 에 대한 상대투과비의 함수임을 나타내고 있다. 또한 농도의 미소변화구간에서  $\Delta n_T$ 는  $\Delta C'_T$ 에  $\Delta n_{n-H}$ 는  $\Delta C'_{n-H}$ 에 각각 비례하므로 다음 식이 성립한다.

$$\frac{\Delta n_T}{\Delta n_{n-H}} = K \left\{ \frac{\Delta C'_T}{\Delta C'_{n-H}} \right\} \quad (4)$$

이때 체적이 일정하므로  $K=1$ 이고 (3)식은 미소시간에서 다음과 같이 되어 (4)식과 결합하면 다음과 같이 된다.

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

$$\alpha_{T,n-H} = \frac{\Delta C'_T}{\Delta C_{n-H}} \left\{ \frac{C_{n-H} - C_{n-H}}{C_T - C_T} \right\} \quad (6)$$

이 된다. 그리고 초기에는  $C' \approx 0$ 이고  $C \gg C'$ 이므로 (6)은 다음과 같이 표시된다.

$$\alpha_{T,n-H} = \frac{\Delta C'_T}{\Delta C_{n-H}} \left\{ \frac{C_{n-H}}{C_T} \right\} \quad (7)$$

따라서 본 실험에서 용매내의 toluene과 n-heptane의 농도변화와 에멀전내의 농도변화로부터 (7)식에 의하여 용이하게  $\alpha_{T,n-H}$ 를 산출할 수 있다. 즉, 상대투과비는 분배계수의 비로 표시되고 분배계수는 에멀전상의 몰분율에 대한 용매상의 몰분율의 비로 표시된다. 따라서  $\alpha_{T,n-H}$ 는 분리계수 혹은 선택도<sup>23)</sup>와 같고 증류에서는 비휘발도<sup>24)</sup>와 같고 증류에서는 비휘발도<sup>24)</sup> 그리고 추출에서의 선택도<sup>25)</sup>와 같이 분리계수의 값이 1보다 클수록 분리가 용이함을 의미한다.

### III. 실험

#### 1. 사용시약 및 실험장치

본 실험에 사용된 원료 및 시약으로 toluene, n-

heptane, glycerol은 일본 Junsei Chem. Co.의 특급 시약을 kerosene은 1급시약을 사용하였으며, 계면활성제는 SUNFORM-S(sodium lauryl sulfate)를 그리고 유용성 청색염료로서는 Oriental Chem. Co.의 제품인 Brilliant Oil Blue이며 액막의 안정성 실험에 사용하였다. 그 밖의 시약들은 일급시약을 사용하였고, 물은 증류수를 과망간산칼륨을 가하여 끓인 다음 재증류 하고 이온교환수지를 통과시킨 후 사용하였다.

실험장치는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 크게 유화기(emulsifier)와 접촉기(contactor)로 구성된다. 유화기와 접촉기는 각각 300mL 비이커를 사용하였고, 유화기에서 사용된 impeller는 직경 40mm의 four-blade propeller로서 유기상과 수용액상의 중간 위치에 오도록 하였으며, 접촉기에 사용된 impeller는 45mm의 four-blade paddle로서 용기 바닥으로부터 약 1cm

높이의 위치에 오도록 하였다. 교반속도는 정전압 motor에 analog가 부착된 control box를 연결해서 stroboscope를 사용하여 조절하였으며, 접촉기의 항온을 유지하기 위하여 항온장치를 사용하여 실험온도를  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 O/W형 에멀전의 제조, 추출실험 그리고 액막과 괴울의 실험을 단계적으로 행하였다. 그리고 투과성분의 농도는 가스크로마토그래피를, 염료의 농도는 UV Spectrophotometer를 이용하여 정량하였다.

#### 1) O/W형 에멀전의 제조

유화기에서는 각각 50wt%인 일정조성으로 혼합한 toluene과 n-heptane 혼합물 25mL와 계면활성제용액

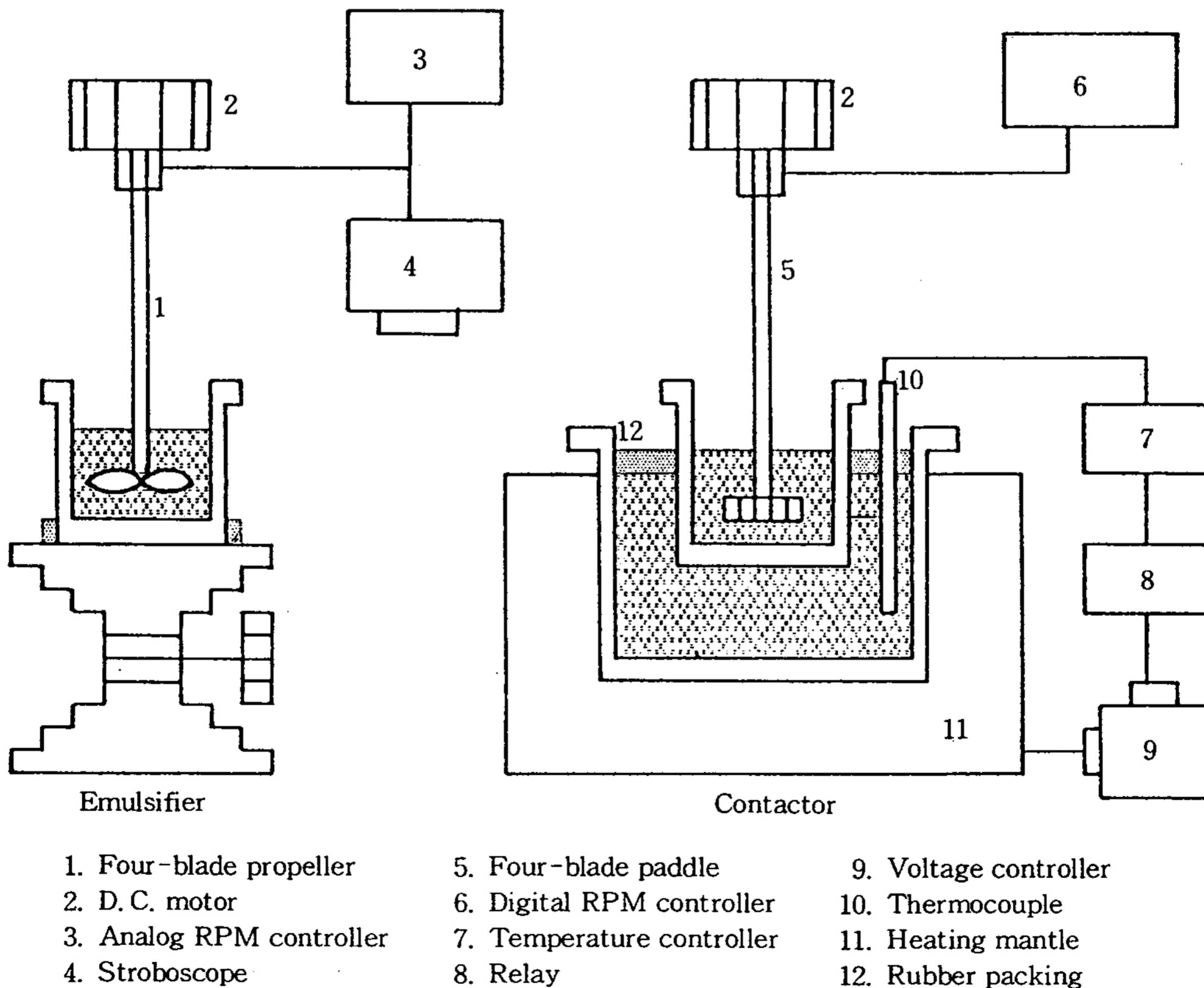


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for separation process by emulsion liquid membrane.

(surfactant+H<sub>2</sub>O+glycerol) 25mL를 섞어서 1200 rpm으로 10분간 교반시켜 O/W형 에멀전을 제조하였다.

### 2) 추출실험 및 액막의 파괴율 실험

액체막을 통한 탄화수소의 투과도는 온도에 의해 변화되므로 항온장치내에서 실험하였으며 계면활성제의 농도, 에멀전과 용매의 접촉시간, 정치시간 등을 변수로 하여 추출실험을 하였다. 제조한 에멀전을 용매인 kerosene 150mL에 서서히 가하면서 일정속도로 교반시키면 액적형태로 분산되어 O/W/O형의 액체막이 제조되는데 이때 막을 통하여 toluene과 n-heptane의 선택적 투과가 일어나게 된다. 일정시간 후에 교반을 멈추고 정치시키면 용매층과 에멀전층 및 과잉의 계면활성제 용액층으로 분리되며 10mL 주사기를 사용하여 용매층으로 부터 sample을 채취하여 gas-chromatography로 분석하였다.

액막이 이상적으로 안정한 경우 액적내부의 용질은 막에 의한 선택적 투과에 의해서만 용매로 전달되며 이때 분리도는 주로 막에 대한 용질의 용해도와 확산 계수의 차이에 영향을 받게 된다. 그러나 액막이 파괴되는 경우에는 원료혼합물이 비선택적으로 직접 용매로 전달되기 때문에 이로 인하여 분리도가 감소될 수 있으므로 Li<sup>26)</sup>에 의해 제안된 dye tracer technique을 이용하여 투과실험과 동일한 변수에 대한 막의 파괴율을 측정하였다. 즉, 탄화수소 혼합물에 유용성 염료인 brilliant oil blue를 녹인 다음 투과실험과 동일한 방법으로 용매와 접촉시키면 직경이 큰 염료분자는 막을 통하여 투과되기 어려우므로 액적내부의 염료는 주로 막이 파괴되는 경우에 용매로 전달된다. 따라서 염료가 용매로 착색되는 정도를 자외선분석법<sup>26)</sup>(UV, Ultraviolet absorption spectroscopy)으로 분석하여 액막의 파괴율을 구하였다.

### 3) 투과성분의 농도 및 염료의 농도정량 실험

투과성분 분석에 사용된 Gas Chromatography는 Hewlett-Packard사 Model hp-5890A를 사용하여 Thermal Conductivity Detector법으로 분석하였다. Column은 HP사의 1/8in. 길이가 1.2m인 것을 사용하여 내부에 일본 Shimadzu사의 Apiezon-L on Shimalite(Max. temp. : 200°C, 60/80 mesh)를 충전시켜 사용하였으며, carrier gas는 국내 Union사 제품인 W-21-14L He(99.9%)를 사용하였다. 샘플로

부터 toluene과 n-heptane의 분리계수를 구하기 위하여 농도(wt%)별로 표준샘플을 제조하여 GC에 주입하고 이로부터 얻은 피크의 면적과 농도에 대한 보정선을 이용하였다.

Gas Chromatography의 분석조건은 다음과 같다.

-Injection temp. : 160°C

-Oven temp. :

Initial temp. : 80°C (5min.),

Ramp rate : 30°C/min, Final temp. : 200°C (8min.)

-Flow rate of carrier gas : He 30mL/min.,

-Attenuator : 16mV,

-Amount of sample injection : 5μL

염료의 농도분석에 사용된 UV는 일본 Hitachi Recording Spectrophotometer Model UV-3210이다. 샘플의 흡광도로부터 액체막의 파괴율을 결정하는 방법은 다음과 같다. 1회 실험에 탄화수소 혼합물 25 mL, 용매 150mL를 사용했으므로 액막의 투과도 실험과 동일한 양의 염료를 첨가한 탄화수소 혼합물 25 mL와 용매 150mL를 혼합한 용액의 흡광도를 647nm에서 측정하여 액적이 100% 파괴되었을 때의 흡광도로 가정하여 표준샘플을 제조하였으며 이로부터 Lambert-Beer 법칙<sup>27)</sup>에 따르는 보정곡선을 작성하여 액막의 파괴율을 구하였다.

## IV. 실험결과 및 고찰

본 실험에서는 분리계수에 영향을 미치는 여러 인자들 중에서 alkyl sulfate계 음이온계면활성제 SLS를 유화제로 사용했을 경우 분리계수 및 액막의 안정성에 미치는 영향을 계면활성제의 농도, 에멀전과 용매의 접촉시간, 정치시간 등을 변수로 하여 비교·검토하였다. Shah와 Owens<sup>9)</sup>는 용매와 혼합물의 체적비가 작으면 액적들이 용매에 서로 유착<sup>25)</sup>되어 물질전달이 가능한 표면적이 감소되고, 혼합물을 둘러싼 막의 파괴율이 증가되므로 분리계수가 감소되며 용매와 혼합물의 체적비가 너무 크면 액적과 용매 사이에서 각 성분의 농도차가 증가하고 액적이 넓게 퍼져 물질전달 면적이 증대되어 모든 성분의 투과능이 증가하여 선택성이 낮아져서 전체적인 분리계수를 감소시킨다고 보고하였다.

따라서 본 실험에서는 탄화수소 혼합물과 계면활성



제 혼합물의 부피비는 1:1, 에멀전과 용매의 부피비는 1:3, 막강화제인 글리세롤의 농도는 30wt%, 유화시 교반속도 및 교반시간은 각각 1200rpm, 10분, 접촉시 교반속도는 250rpm으로 고정하여 실험하였다.

1. 계면활성제 농도의 영향

계면활성제는 에멀전을 쉽게 형성시키는 물질로서 O/W 또는 W/O 에멀전을 제조하는데 중요한 역할을 한다. 계면활성제를 선택하는 기준은 보통 HLB값을 사용한다. Osipow<sup>28)</sup> 등은 단일 액적형 방법으로 극성이 강한 방향족이나 불포화 탄화수소화합물을 극성이 약한 탄화수소 화합물에서 분리하기 위해서는 비이온성 계면활성제보다는 이온성이 강한 계면활성제가 극성이 강한 탄화수소 화합물의 물에 대한 용해도를 증가시키기 때문에 분리계수를 증가시킨다고 보고하였다. 또한 에멀전을 보다 안정화시킬 수 있는 새로운 계면활성제의 개발도 연구되고 있는 추세이다. 따라서 본 실험에서는 이온성이 강한 SLS를 유화제로 사용했을 경우 계면활성제에 의한 toluene의 분리능이 조절될 수 있는지 밝히고자 실험을 하였다.

에멀전과 용매와의 접촉시간을 5분으로 고정하였으며 정치시간을 5분과 10분으로 나누어 실험한 결과를

Fig. 3에 나타내었다. 또한 용매와의 접촉시간을 10분으로 고정하고 정치시간을 5분과 10분으로 나누어 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3, 4에서 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 녹아 있는 투과물질과 다시 혼합되므로써 분리계수값은 감소하게 된다. 계면활성제의 농도가 매우 낮은 경우에는 계면활성제 분자들의 투과속도 저해 영향은 줄어들고 액막층 내부에 있어서 물의 양은 충분하여 투과속도는 증가하지만 막을 안정화시키기에는 계면활성 양의 부족으로 탄화수소 혼합물을 둘러싸고 있는 막이 파괴되기 쉬워 분리계수가 감소하게 된다. 본 실험의 경우 계면활성제 농도가 0.5wt%에서 분리계수가 최대를 나타내었으며 계면활성제의 농도가 0.5wt%보다 증가하거나 감소하게 되면 분리계수가 점점 작아짐을 보여주고 있다. 그 원인은 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 탄화수소 혼합물을 둘러싸고 있는 계면활성제 분자들은 물과의 친화력이 증대되어 액막층 내부의 물은 적어지게 된다. 따라서 막을 통과하는 물질들은 부분적으로 물에 대한 용해도에 의존하기 때문에 분리계수는 감소하게 될 것

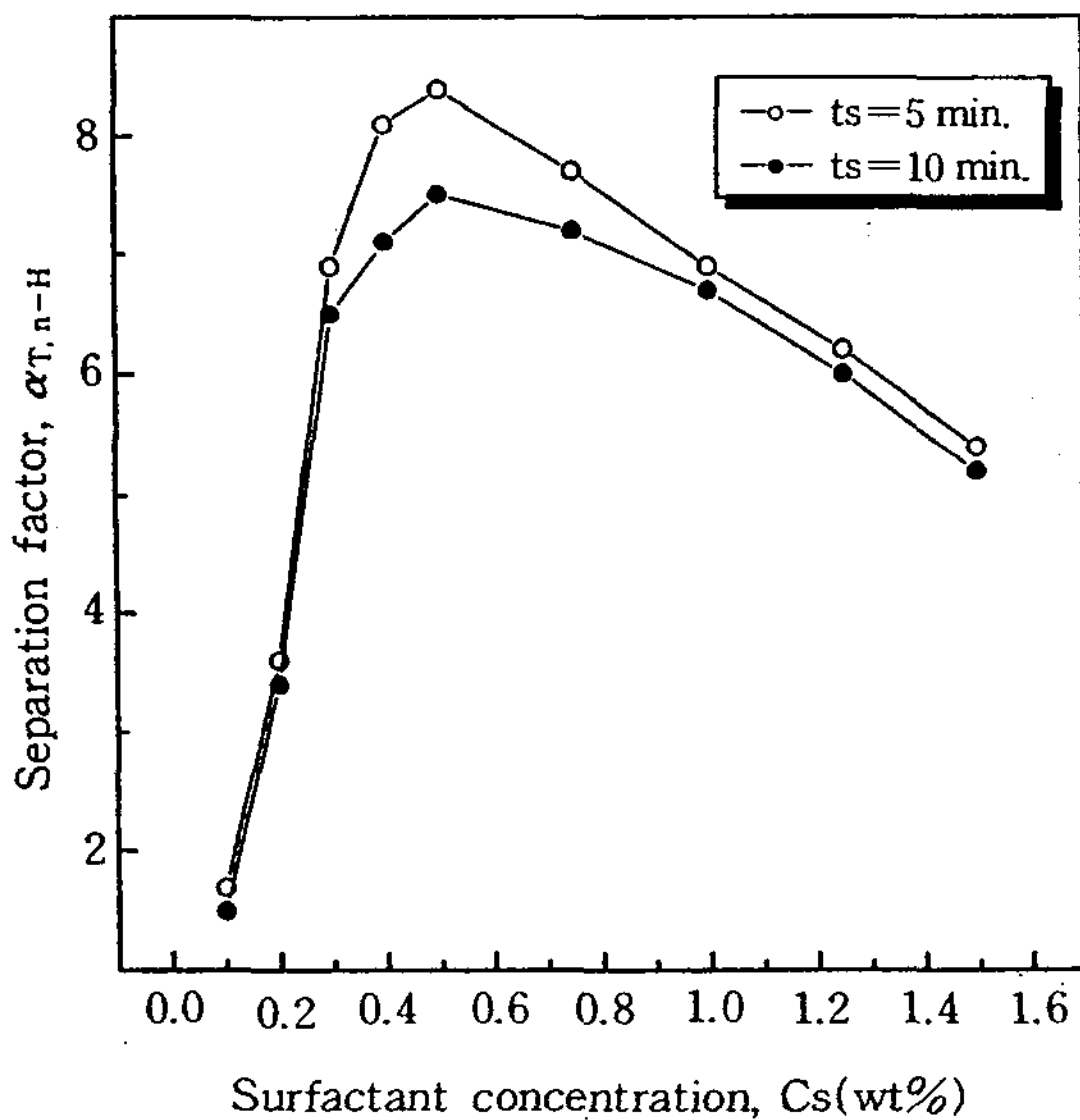


Fig. 3. Separation factor vs. surfactant concentration for the contact time of 5min. (Re=1,200 rpm, Rc=250rpm)

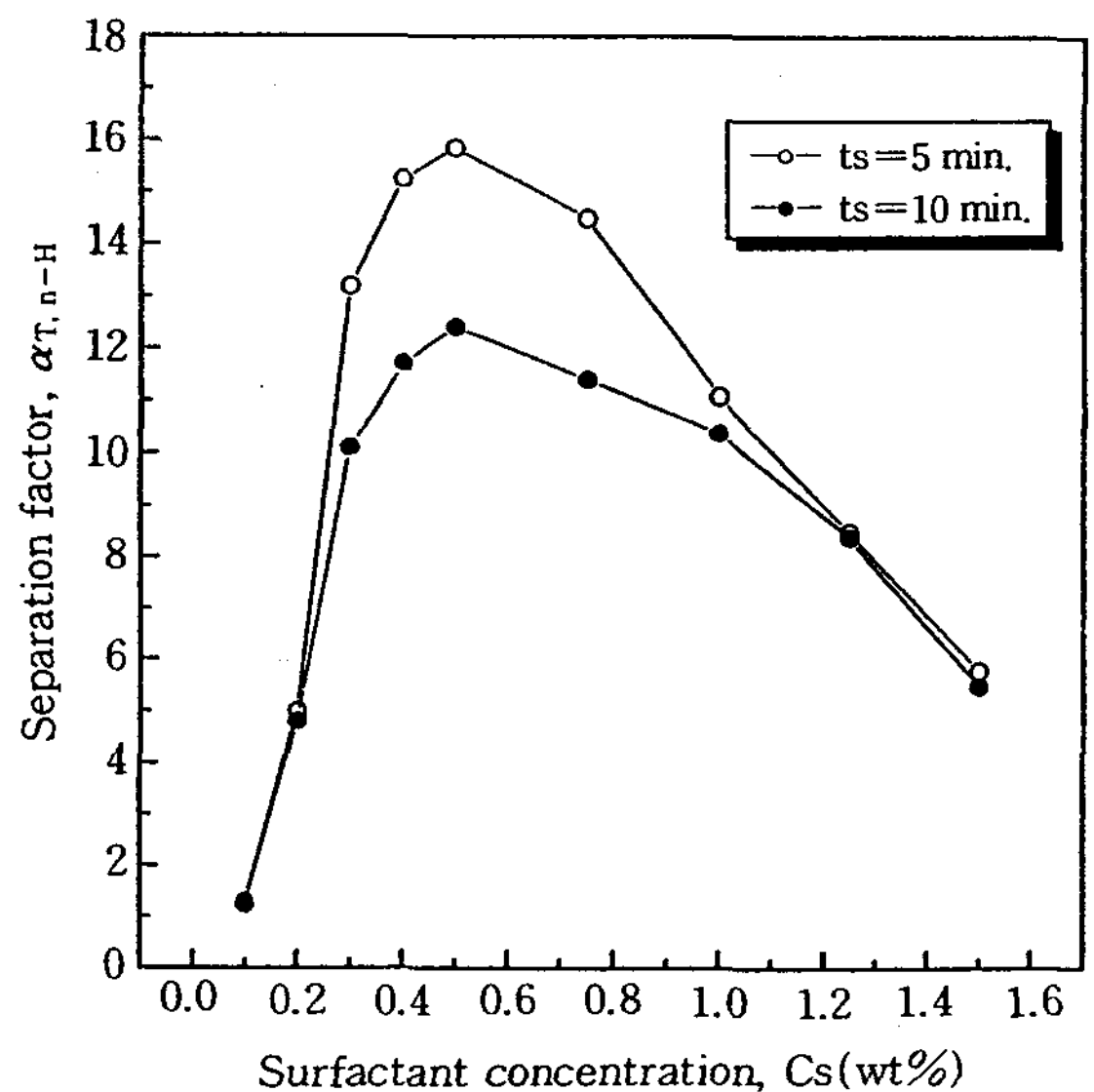


Fig. 4. Separation factor vs. surfactant concentration for the contact time of 10min. (Re=1,200 rpm, Rc=250rpm)

이고 또한 막에 존재하고 있는 계면활성제 분자들은 투과물질의 투과속도를 방해하는 저항역할을 하고 계면활성제 분자들의 용질에 대한 저항의 증가와 물의 양의 감소로 인하여 분리계수가 감소하는 것으로 생각된다.

2. 계면활성에 따른 접촉시간의 영향

계면활성제의 농도와 정치시간을 각각 0.5wt%, 5분으로 고정하였으며 용매와의 접촉시간을 변수로 하여 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 용매와의 접촉시간이 5분에서 보다는 10분에서 toluene의 분리능이 좋았는데, 접촉시간이 5분에서 분리계수가 상대적으로 작은 값을 나타내는 원인은 에멀전이 용매와 접촉되었을 때 혼합물이 용매로 투과되는 시간이 짧기 때문에 분리계수가 낮은 결과가 된다. 접촉시간이 10일 때 용매상에는 toluene이 풍부해지므로 분리계수가 증가하나 접촉시간이 너무 증가되면 Fig. 5에 나타낸 것처럼 오히려 분리계수는 감소하는 경향이 있다. 그 원인은 에멀전이 파괴되어 toluene과 n-heptane이 동시에 용매층으로 많이 투과되기 때문에 분리계수는 감소하게 된다.

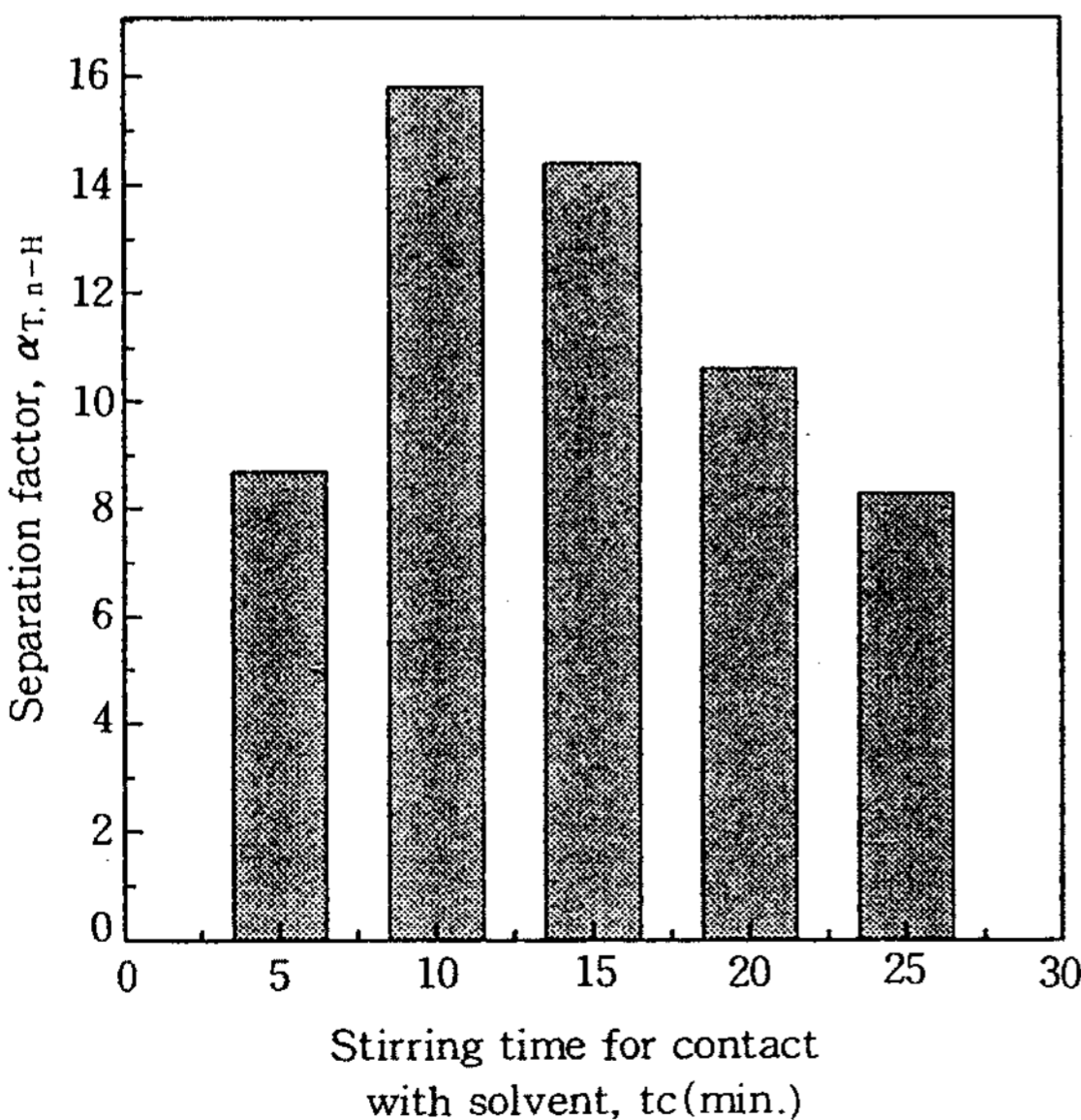


Fig. 5. Separation factor vs. contact time for the surfactant concentration of 0.5 wt%,  $t_s=5$ min.  $Re=1,200$ rpm,  $Rc=250$ rpm.

3. 액막파괴율의 비교

분리계수 실험과 동일한 변수를 택하여 계면활성제에 따른 액막파괴율의 변화를 Fig. 6~8에 나타내었다. 에멀전과 용매와의 접촉시간을 5분으로 고정하였으며 정치시간을 5분과 10분으로 하여 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 계면활성제의 농도가 0.5wt%에서 액막파괴율의 정도는 가장 낮았으며 계면활성제의 농도가 0.5wt%보다 증가하거나 감소하게 되면 액막파괴율은 점차적으로 증가하였다. 접촉시간을 10분으로 고정하고 정치시간을 5분과 10분으로 하여 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 계면활성제의 농도가 0.5wt% 액막파괴율은 가장 낮았으며 0.5wt% 이상에서는 점차 증가하였다. 그리고 0.1wt%에서 액막파괴율이 가장 높음을 알 수 있었다. 이것으로 보아 계면활성제의 농도를 더욱 감소시키거나 필요 이상으로 증가시키면 액막파괴율의 정도는 더욱 증가할 것으로 추정된다. 위 실험결과로부터 계면활성제의 농도가 0.5wt%일 때 가장 작은 파괴율을 나타내고 있다는 것이 확인되었으며, 분리실험 결과에서 0.5wt%에서 가장 큰 분리계수를 나타내었다는 사실은 액막파괴율이

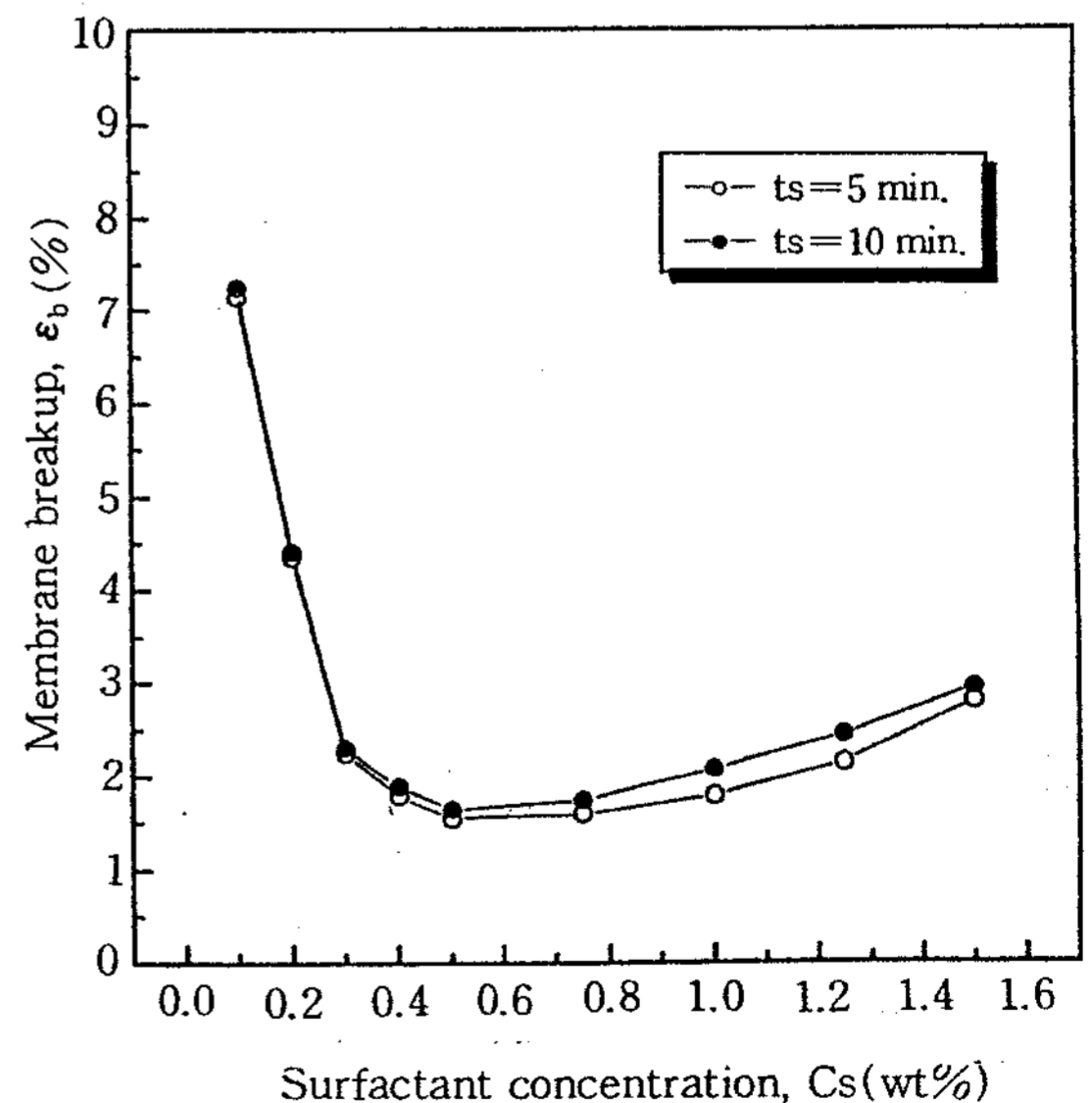


Fig. 6. Percentage of membrane breakup vs. surfactant concentration for the contact time of 5 minutes,  $t_s=5$ min.  $Re=1,200$  rpm,  $Rc=250$ rpm

작아서 액막이 안정되어 있을 때 선택적 분리의 효과가 좋다는 것을 보여주고 있다. 계면활성제의 농도가 너무 낮을 때는 탄화수소 혼합물을 둘러싸고 있는 막이 안정되기 위해 필요한 양에 미치지 못하므로 막의 안정도가 감소하여 용매와 접촉시 액막이 쉽게 파괴되며 계면활성제의 농도가 너무 높을 때에는 물과 계면활성제의 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. 8에 나타난 것처럼 접촉시간이 증가함에 따라 액막의 파괴율도 점차 증가함을 보였다. 이것으로 보아 접촉시간이 증가함에 따라 액막의 파괴율도 증가함을 알 수 있었다. 또한 정치시간이 증가할수록 에멀전의 부상(creaming) 현상이 증가하여 에멀전이 파괴되기 때문인 것으로 생각된다. 유화제로 사용한 계면활성제의 농도는 0.5wt%, 용매와의 접촉시간은 10분, 정치시간은 5분일 때 액막의 파괴율이 가장 낮은 것을 알 수 있었다.

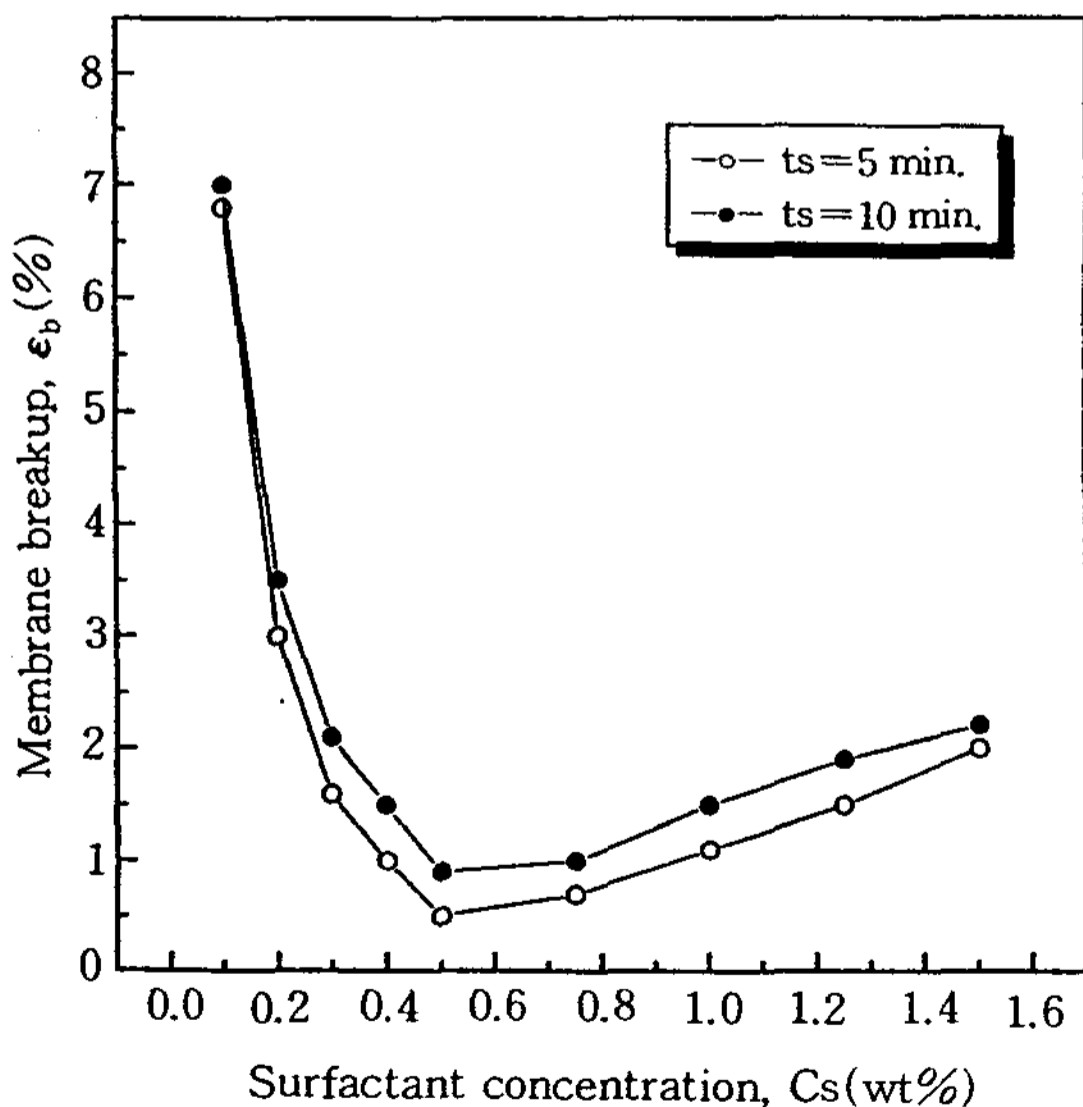


Fig. 7. Percentage of membrane breakup vs. surfactant concentration for contact time of 10 min. Re=1,200rpm, Rc=250rpm

### V. 결 론

본 연구에서 음이온성 계면활성제 중 sodium lauryl sulfate를 유화제로 선택하여 O/W/O형 emulsion 액체막을 제조한 후 toluene과 n-heptane 혼합물의 분리를 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 정치시간이 10분에서 보다는 5분에서 분리계수의 값이 높음을 알 수 있었다. 실험범위에서 가장 낮은 농도인 0.1wt%에서 분리계수 값이 가장 낮게 나왔다. 모든 계면활성제 농도가 0.5wt%에서 분리계수가 최대를 나타내었으며 계면활성제 농도가 0.5wt% 보다 증가하거나 감소하게 되면 분리계수가 점점 작아짐을 보여주고 있다.

2. 용매와의 접촉시간이 5분에서 보다는 10분에서 toluene의 분리능이 좋았는데, 접촉시간이 5분에서 분리계수가 상대적으로 작은 값을 나타내는 원인은 emulsion이 용매와 접촉되었을 때 혼합물이 용매로 투과되는 시간이 짧기 때문에 분리계수가 낮은 결과가 된다. 접촉시간이 10분일 때 용매상에는 toluene이 풍

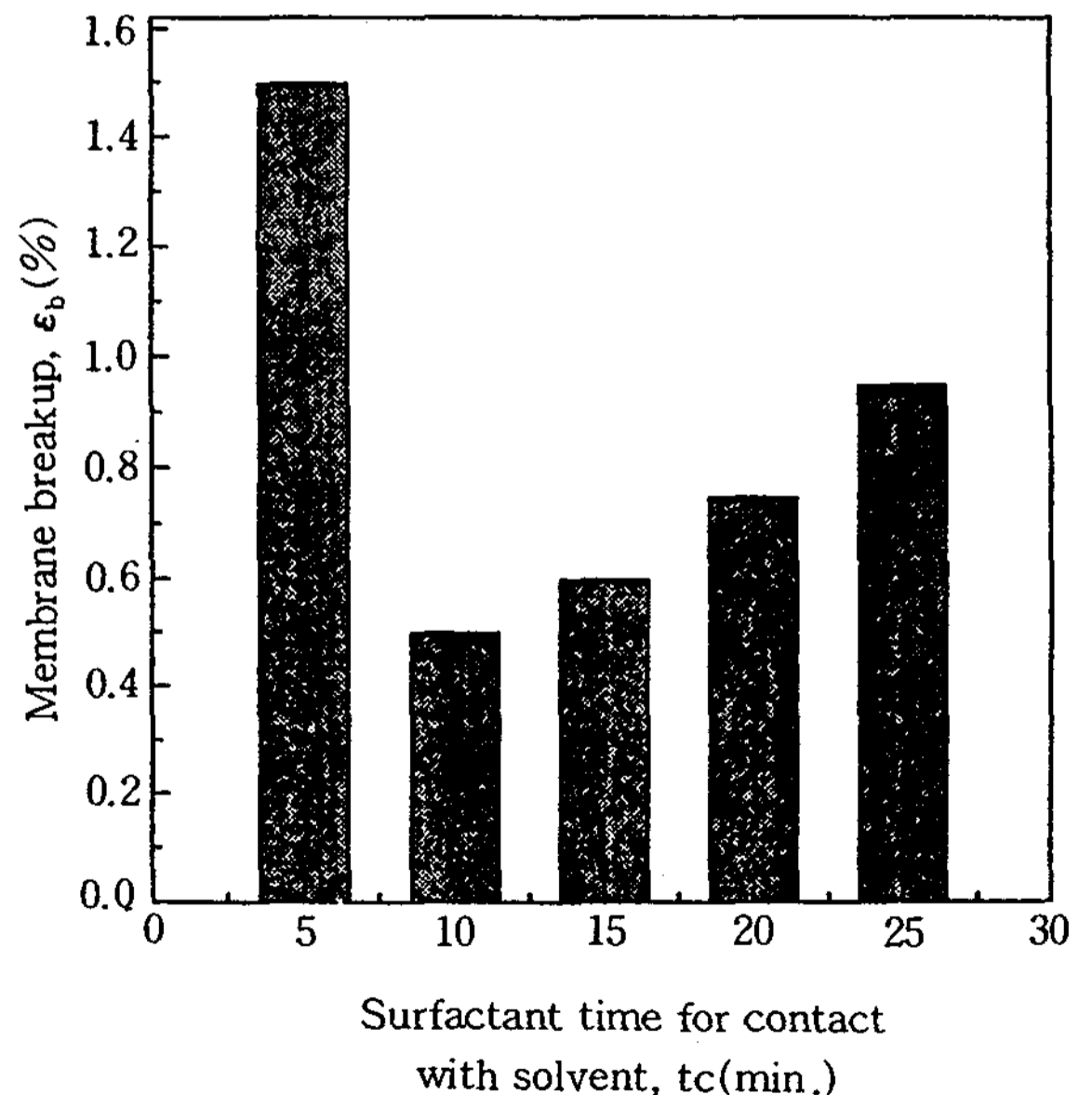


Fig. 8. Percentage of membrane breakup vs. contact time for the surfactant concentration of 0.5 wt%, ts=10min. Re=1,200rpm, Rc=250rpm.



부해지므로 분리계수가 증가하나 접촉시간이 너무 증가되면 오히려 분리계수는 감소하는 경향이 있다. 그 원인은 emulsion이 파괴되므로 toluene과 n-heptane이 동시에 용매층으로 많이 투과되기 때문에 분리계수는 감소하게 된다.

3. 계면활성제 농도가 0.5wt%, 용매와의 접촉시간이 10분 정지시간 5분일 때 액막의 분리효율이 가장 높았고, 액막의 파괴율이 가장 낮은 것을 알 수 있었고, 액막파괴율이 작아서 액막이 안정되어 있을 때 가장 좋은 분리효과를 준다는 것을 알 수 있었다.

## 문헌

1. P. mears, ed., "Membrane Separation Process", Elsevier Scienc Publishing Co., 327~349(1976).
2. 고석문, 박청길, 김오식: "막분리 기술", 동화기술, 145~168(1985).
3. R. W. Rousseua, ed., "Handbook of Separation Process Technology", Wiely-Interscience, 840~861(1987).
4. J. P. Agrwal and S. Sourirajan, *Ind. and Eng Chem. J.*, 61, 62(1969).
5. J. H. Moore and R. S. Schechter, *AIChE J.*, 19, 741(1973).
6. H. E. A. Brusckke, G. F. Tussel and R. Rautenbach, *J., Amer. Chem. Soc.*, 34, 467(1985).
7. N. N. Li, *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Develope*, 10, 215(1971).
8. N. D. Shah and T. C. Owens, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develope.*, 11, 58~62(1972).
9. P. Alessi, I. Kickic and O. V. Mirella, *Chem. Eng. J.*, 19, 221(1981).
10. E. M. Choy, D. F. Evans and E. L. Cussler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 7085(1974).
11. F. Carraciolo, Evans E. L. Cussler, *AIChE J.*, 21, 160(1975).
12. W. Homer and P. E. Parker, "Waste Water Systems Engineering", Prentice Hall Inc., 33~333(1975).
13. T. Kitagawa, Y. Nishikawa, J. W. Frankenfeld and N. N. Li, *Environ. Sci. Tecnol.*, 11, 602(1977).
14. W. J. Ward III and W. L. Robb, *Science*, 156, 1481(1967).
15. H. N. Chang, *J. KIChE.*, 19(6), 439(1981).
16. S. J. Nam, *J. KIChE.*, 17(6), 337(1979).
17. K. W. Kim et al., *J. KIChE.*, 24(2), 129(1986).
18. N. N. Li, *AIChE J.*, 17(2), 459(1971).
19. W. S. Ho, T. A. Hatton and N. N. Li, *AIChE J.*, 28(4), 662(1982).
20. R. Marr and A. Kopp., *Inter, Chem. Eng.*, 22(1), 44(1982).
21. A. S. Michaels and H. J. Bixler, "Progress in Separation and Purification", Interscience, N. Y., 1, 143~186(1986).
22. R. Michaels and N. N. Li, *Sep. Sci. J.*, 9, 505(1974).
23. P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., 80~81(1986).
24. R. E. Trabal, "Mass Transfer Operation", 3rd ed., McGraw-Hill, 344~346(1980).
25. C. McAloff, *J. Phys. Chem.*, 70, 1267(1966).
26. S. W. May and N. N. Li, *Biochem. Biophys. Res. Commen.*, 47, 1179(1972).
27. D. A. Skoog, "principles of Instrumental Analysis" 3rd ed., Saunders College Co., Inc., 395~405(1983).
28. L. I. Osipow, "Surface Chemistry", Reinhold Publishing Co., 69~95, 295~340(1964).