

# 사차 암모늄 염을 함유하는 농축된 콜로이드 액상 에이프런의 연속상에서의 안정성

함형철 · 홍원희 · 이철호\*

한국과학기술원 화학공학과, 공주대학교 화학공학과

## Stability of concentrated Colloidal Liquid Aphrons containing a quaternary ammonium salt in the continuous phase

*Hyung Chul Hahm, Won Hi Hong, Choul Ho Lee\**

*Department of Chemical Engineering*

*Korea Advanced Institute of Science and Technology*

*373-1 Kusung-dong Yusung-gu Tajeon, 301-701, KOREA*

*\*Department of Chemical Engineering*

*Kongju National University*

*182 Shinkwan-dong Kongju Chungnam, 314-701, KOREA*

### 요 약

본 연구는 중금속 추출 공정에 쓰이는 사차 암모늄 염인 Aliquat 336을 포함하는 콜로이드 액상 에이프런(colloidal liquid aphrons, CLAs)을 지용성 계면활성제와 수용성 계면활성제를 사용하여 제조하였고 연속상에서 농축된 CLAs의 안정성을 표면으로 떠오르는 유기 용매의 양을 시간에 따라 측정하여 평가하였다. 다양한 조건에서 CLAs의 안정성을 비교하기 위해서 반감기가 도입되었다. 전해질의 첨가나 pH의 변화와 같은 연속상의 상태 변화는 CLAs의 파괴(break-up) 속도에 상당히 영향을 미치는데 이 파괴 속도가 급격히 변화하는 임계 응집 농도가 존재한다. pH의 변화에 따른 임계 응집 농도를 측정하였고 이온의 세기, 수용성 계면활성제 Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS)의 농도에 대한 CLAs의 안정성에 대한 영향을 고찰하였다.

**ABSTRACT :** In this study, the stability of concentrated colloidal liquid aphrons (CLAs) containing Aliquat 336 was measured. CLAs in the continuous phase are stabilized by water-soluble surfactant and oil-soluble surfactant. To compare the stability of CLAs, half-life was introduced. According to the change of state of solution, the rate of break-up of concentrated CLAs changed rigorously at critical coagulation concentration. Critical coagulation concentration was measured with changing pH. The effects of ionic strength and concentration of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) on the stability of concentrated CLAs in the continuous phase were also investigated.

### 1. 서 론

구리와 같은 중금속은 인체 및 동,식물에 미치는 영향이 크기 때문에 제거해야 한다. 중금속을 처리하는 대표적 방법에는 흡착, 침전, 역삼투압, 이온교환 수지, 용매 추출, 생체 흡착 등이 있다. 이 중 용매 추출은 다양한 추출제를 사용할 수 있어 중금속의 선택적 추출이 가능하고 역 추출 공정을 이용하여 중금속을 회수 및 재이용할 수 있어 주로 사용되어 왔다. 인쇄회로보드를 만드는 무전극 구리도금 공정에서 구리 이온은 EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid)와 같은 물질과 복합체를 형성하고 있어서 음이온으로 존재하게 되며 이를 처리하기 위해서 사차 암모늄 염인 Aliquat 336이 제안 되었다.[1-4]

의 비누막으로 둘러 쌓인 것으로 정의되고 이것의 안정성의 향상은 Fig. 1에서 보인 것처럼 지용성 계면활성제와 수용성 계면활성제에 의해서 이루어진다. 이러한 에이프런을 이용하여 기름이나 유기 용매를 모액상(pregnant phase)에 혼합없이 자발적으로 분산시킬 수 있어 혼합 에너지를 줄일 수 있다.[5-8] 그러나, CLAs을 사용하는 공정은 모액상에 유기 용매나 기름을 남기게 되므로 공정 효율을 높이기 위해서 안정성에 관한 연구가 필요하게 된다.

본 연구에서는 Aliquat 336을 함유하는 농축된 CLAs의 안정성에 대한 pH, 이온의 세기, 수용액상에서의 계면활성제 Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) 농도에 대한 영향을 살펴보았다.

### 2. 이 론

CLAs의 안정성은 수용성 계면활성제와 지용성 계면활성제가 만드는 얇은 수용성 비누막에 의한 입체 안정화와 이온성 수용성 계면활성제에 의한 정전기적 안정화에 의해서 이루어진다. 이런 CLAs가 수용액상에 분산되면 높은 안정성을 나타내게 된다. CLAs에 전해질의 첨가나 pH의 변화는 CLAs을 불안정하게 하여 CLAs들이 서로 응집에 의해 파괴되도록 한다. 콜로이드 입자들의 응집에 의한 농도의 감소는 다음과 같은 2차 반응 속도 메커니즘으로 표현 될 수 있다.[9]

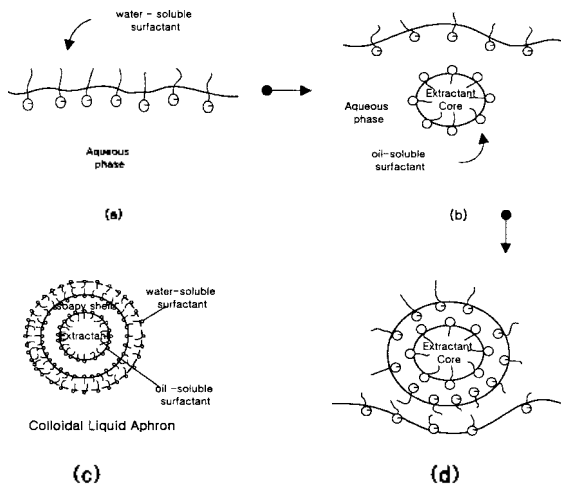


Fig. 1 Structure of an Aphron and formation of an Aphron (a) water-soluble surfactant is dissolved. (b) Extractant core with oil-soluble surfactant is introduced. (c) Extractant core will penetrate the surface by lifting up a thin film of water which will then enshroud extractant core. (d) Structure of an Aphron [6]

기존의 추출공정의 가장 큰 문제점은 혼합 에너지의 과다 사용이다. 이러한 문제점을 극복할 수 있는 하나의 대안으로 콜로이드 액상 에이프런(colloidal liquid aphrons, CLAs)을 사용하는 선분산 용매 추출(predispersed solvent extraction, PDSE) 공정이 사용되었다. 에이프런은 하나의 유체가 그와 다른 유체

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2 \tag{1}$$

여기서,  $k = A'e^{E_{act}/kT}$ 이고  $n$  은 CLAs의 수 평균 농도이고  $A'$ 는 지수앞 인자이다.

만일 전해 용액의 첨가나 pH의 변화로 인하여 CLAs의 에너지 장벽이 0으로 줄어들면( $E_{act}=0$ ) 응집 속도는 최대가 된다. 즉, 충돌한 입자들은 저항 없이 응집 된다. 이러한 상태를 빠른 응집이라고 부른다. 빠른 응집상태의 중요한 결과는 응집 속도가 다음 식처럼 입자의 크기에 무관하다는 것이다.[9]

$$k_{fast} = A' = -16\pi aD_1 = \frac{8k_B T}{7} \tag{2}$$

여기서,  $a$  = 입자의 반지름,  $D_t$  = 확산 계수,  $kB$  = Boltzmann 상수,  $\eta$  = 매질의 점도 이다.

반면에 에너지 장벽이 0보다 큰 상태를 느린 응집이라고 부른다. 이 상태의 입자들은 입자의 충돌로 인한 응집에 저항하는 에너지를 갖고 있다. 전해질의 첨가나 용액의 pH를 변화시켰을 때 느린 응집에서 빠른 응집으로 변화하는 최적 점을 찾는 것이 CLAs를 기초한 공정에서 매우 중요하다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 실험 재료

Aliquat 336, 수용성 계면활성제 SDBS, NaOH, NaCl,  $MgSO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , kerosene을 모두 Aldrich로부터 구입하였고 수용성 계면활성제 Tergitol 15-S-3은 Sigma로부터 구입하였다.

#### 3.2 CLAs의 제조

음이온성인 계면활성제인 SDBS가 녹아 있는 수용액에 지용성 계면활성제인 Tergitol 15-S-3(0.01% v/v)이 녹아 있는 유기상(Aliquat 336 + Kerosene)을 천천히 넣어 주면서 혼합을 하면 폴리에이프론(polyaphrons)이 생성된다. 안정하게 생성된 폴리에이프론은 흰 크림(creamy)을 함유한 특성을 나타내고 상당한 기간동안 상 분리가 일어나지 않는다. 이때 제조된 폴리에이프론은 상부피비율(phase volume ratio, PVR)로써 특성화 된다.

$$PVR = \frac{\text{Dispersed solvent phase volume}}{\text{Continuous phase volume}} \quad (3)$$

CLAs는 폴리에이프론을 연속상에 분산시키면 형성 된다.

#### 3.3 CLAs의 안정성 실험

농축된 CLAs의 안정성에 대한 측정을 위해서 일반적인 유화의 안정성을 측정하는 방법이 사용되었다. 준비된 폴리에이프론을 메스실린더에 넣은 후

에 폴리에이프론을 불안정하게 만드는 연속상을 주입하였다. 폴리에이프론과 연속상의 부피 비율은 모든 안정성 실험에서 5:40 ml로 하였다. 연속상에서 CLAs의 안정성은 유기 용매와 연속상의 계면에서의 막의 형성으로부터 나오게 된다. 표면으로 떠오른 유기 용매의 양을 시간에 따라 기록하였다.

### 4. 결과 및 토론

CLAs는 얇은 수용성 비누 막에 의해서 연속상에서 안정화 된다. 지용성 계면활성제와 수용성 계면활성제로 만들어진 비누 막은 CLAs에게 입체 및 정전기적 안정화를 준다. NaCl과 같은 전해질의 첨가나 용액의 pH변화는 CLAs 주변에 형성된 전기 이중층을 교란시켜 CLAs를 불안정하게 한다. 불안정화된 CLAs들이 서로 충돌하여 합체하게 되어 상 분리가 되어 표면으로 떠오르게 된다. 이러한 과정을 CLAs의 파괴(break-up)라고 부른다. 두 개의 메커니즘이 CLAs의 파괴에 관계하고 있다. 첫번째로 CLAs는 연속상에서 각각의 에이프론들이 서로 응집 없이 깨지는 것이다. 유기 용매를 함유하는 CLAs의 얇은 수용성 비누막은 모액상에서 자발적인 분산을 이루게 한다. 전해질의 첨가나 용액의 pH변화는 얇은 수용성 비누 막을 벗겨 유기 용매를 합체 없이 즉시 표면으로 떠오르게 한다. 이러한 파괴 메커니즘은 주변의 CLAs에 의해서 영향을 받지않으므로 제1차 반응 속도 공정으로 표현 될 수 있다.

$$-\frac{dn}{dt} = k_f n \quad (4)$$

여기서  $n$ 은 에이프론의 수 농도이고  $k_f$ 는 제1차 반응 속도 상수이다.

둘째로 CLAs는 연속상에서 일반적인 유화의 파괴처럼 각각의 에이프론이 합체를 통해서 파괴되는 것이다. 입체 및 정전기적 반발력을 극복하는 충분한 에너지를 가진 CLAs의 충돌은 CLAs의 합체의 결과를 낳는다. 이러한 합체는 전해질의 첨가나 용액의 pH의 변화에 의해서 더욱 빠르게 증가되고 두 에이프론이 합체 공정에서 연루되므로 제2차 반응 속도 공정을 따른다.[9]

$$-\frac{dn}{dt} = k_s n^2 \quad (5)$$

여기서  $k_s$  는 제2차 반응 속도 상수이다.

Fig. 2(a) 연속상에서 Aliquat 336을 포함하는 농축된 CLAs의 안정성에 대한  $H^+$ 의 영향을 보여주고 있다. 표면으로 떠오른 유기 용매량을 몰랄 농도 0.50 mol/kg의 Aliquat 336 CLAs의 조건 하에 다양한  $H^+$ 농도에서 시간에 따라 기록하였다. 용액의 pH는  $H_2SO_4$ 용액으로 조절하였다. 실험 데이터는 곡선에서 보인 것처럼 제2차 반응 속도 공정을 따른다.

적분하면 다음 식이 얻어진다.

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = - \int_0^t k_s dt \quad (6)$$

$$\frac{n}{n_0} = \frac{1}{1 + n_0 k_s t} \quad (7)$$

식 (7)은 연속상에서 시간에 따른 CLAs의 응집에 의한 CLAs의 농도의 감소를 의미한다. 이를 식 (8)을 이용하면 CLAs의 파괴에 관한 식으로 연결시킬 수 있다.

$$Y = \left( \frac{n_0 - n}{n_0} \right) \beta \quad (8)$$

여기서  $Y$ 는 표면으로 떠오른 유기 용매의 분율이고  $\beta$ 는 표면으로 방출된 유기 용매량과 CLAs의 응집을 연결하는 보정 인자이고  $n_0$  는 초기 에이프런의 농도이다. 식 (7)와 식(8)을 조합하면 다음 식이 얻어진다.

$$Y = \frac{at}{1 + bt} \quad (9)$$

여기서  $a = \beta n_0 k_s$ ,  $b = n_0 k_s$ 이다.

제2차 반응 속도 공정에서 CLAs의 안정성을 비교하기 위해서 반감기가 도입되었다. 반감기는 CLAs의 농도가 초기 농도의 반으로 줄어드는데 걸리는 시간으로 정의 된다. 반감기에서  $n = n_0/2$ ,  $Y = \beta/2$ 이므로 유도된 반감기는 다음과 같다.

$$t_{1/2} = \frac{1}{b} \quad (10)$$

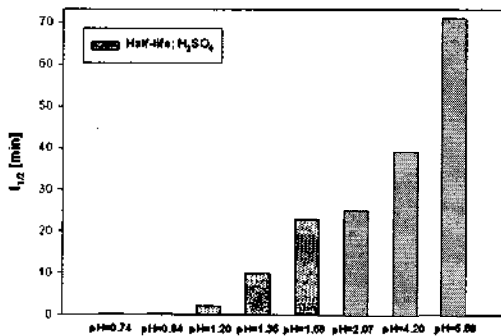
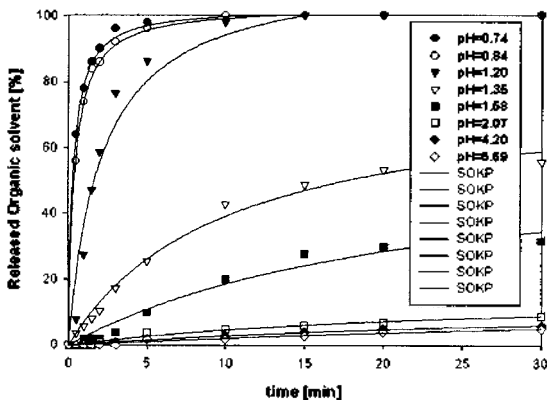


Fig. 2 (a) Effect of  $H^+$  on stability of concentrated CLAs containing Aliquat 336 in the continuous phase (b) Half-life obtained.

이는 CLAs의 파괴는 얇은 수용성 비누 막의 벗겨짐에 의해서가 아니라 주로 CLAs의 합체에 의해서 일어난다는 것을 의미한다. 농축된 상태에서 CLAs의 불안정화는 각각의 에이프런들의 비누 막의 벗겨짐 보다 합체에 의해서 파괴 될 확률이 높다. 식 (5)식을 초기 시간  $t_0=0$ 로부터 임의의 시간  $t$  까지

실험 데이터로부터 계산된 반감기가 그림 2(b)에 나와 있는데  $H^+$ 의 농도가 증가함에 따라 반감기가 감소되어 연속상에서 CLAs의 안정성이 감소되는 것을 알 수 있다. 이는 음이온 수용성 계면활성제 SDBS에 의해서 형성된 전기 이중층이  $H^+$ 에 의해서 교란되기 때문이다.

그림 3에 CLAs의 안정성에 대한 OH<sup>-</sup>의 영향을 보여 주고 있다. 연속상의 OH<sup>-</sup> 농도는 NaOH로 조절하였다. 수소 이온과 마찬가지로 연속상의 OH<sup>-</sup> 이온의 농도가 증가함에 따라 반감기가 감소되어 CLAs의 안정성이 줄어드는 것을 알 수 있다.

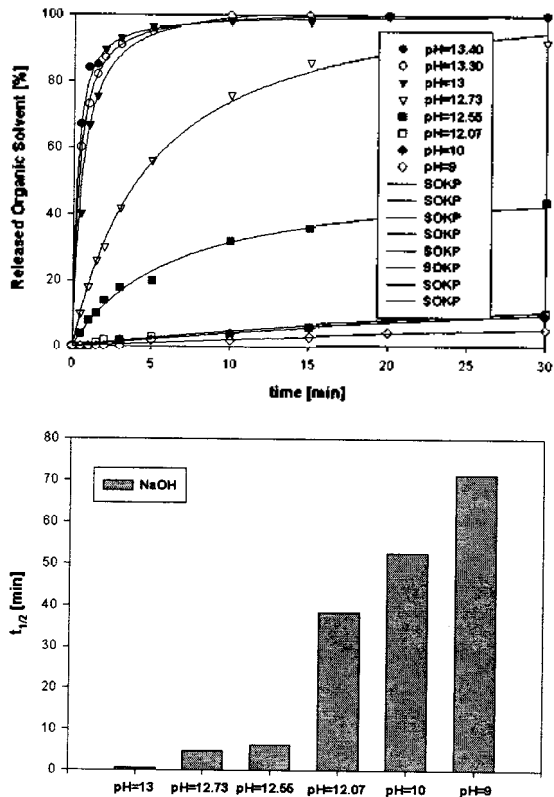


Fig. 3 (a) Effect of OH<sup>-</sup> on stability of concentrated CLAs containing Aliquat 336 in the continuous phase (b) Half-life obtained.

모액상으로부터 CLAs를 경제적이고 빠르게 회수하기 위해서 최적의 pH를 찾는 것은 매우 중요하다. 앞의 pH에 대한 안정성에 대한 그림을 보면 어떤 임계 농도에서 표면으로 방출된 유기 용매량이 급격히 변화함을 알 수가 있다. 임계 응집 농도는 CLAs의 입자들의 충돌에 있어서 에너지 장벽이 0으로 되는 농도이다. 그림 4는 H<sup>+</sup>에 대한 임계 응집 농도를 보여 주고 있다. 임계 응집 농도는 그림에서 수직선과 수평선의 교차점에서 만나는 농도로 정의 되었고 얻어진 임계농도는 pH=1.37 이었다. 임계 응집 농도의 존재는 pH의 변화에 따라 느린 응집에서

빠른 응집으로의 응집 반응 속도의 변화 때문이다. 즉, pH=1.37 아래에서는 CLAs의 응집에 대한 에너지 장벽이 없는 빠른 응집 상태에 있고 pH=1.37 위에서는 각각의 CLAs가 충분한 정전기적 반발력을 가지고 있어서 느린 응집 상태에 있다. 그림 5는 OH<sup>-</sup>의 임계 응집 농도를 보여 주고 있다. 얻어진 임계 농도는 pH=12.55 이다.

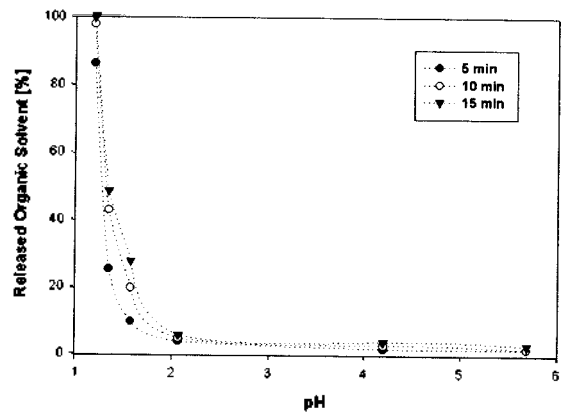


Fig. 4 Critical coagulation concentration for H<sup>+</sup>

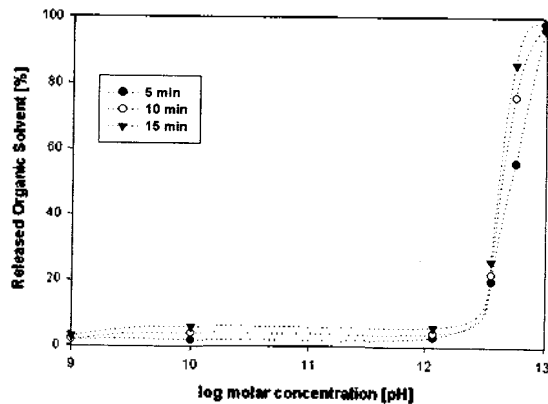


Fig. 5 Critical coagulation concentration for OH<sup>-</sup>

그림 6은 연속상에서 CLAs의 안정성에 대한 이온 세기의 영향을 나타낸다. 표면으로 방출된 유기 용매를 이온 세기에 따라 나타내었다. 이온 세기(I)는 아래와 같이 정의 된다.

$$I(\text{mol/kg}) = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (11)$$

여기서 m<sub>i</sub>는 구성 성분 i의 몰랄 농도이고 z<sub>i</sub>는

이온의 원자가이다.

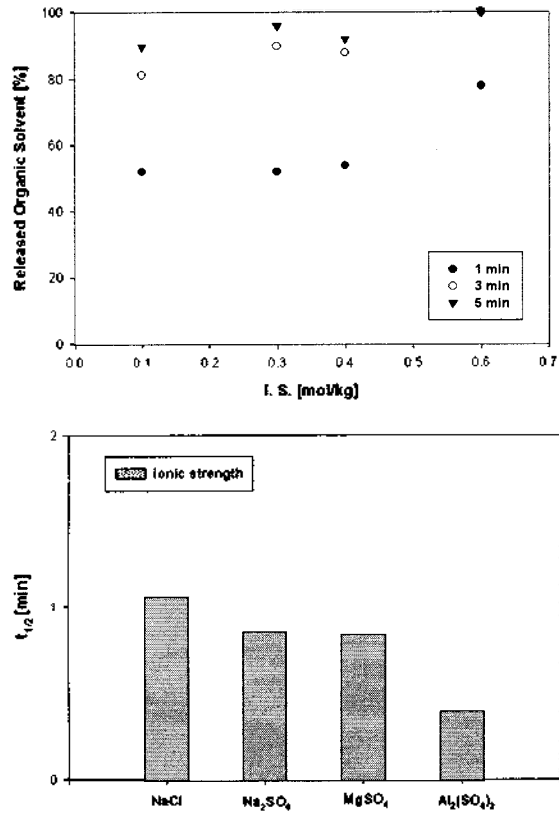


Fig. 6 (a) Effect of ionic strength on stability of concentrated CLAs in the continuous phase (b) half-life obtained.

사용된 전해질은 NaCl,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 로 만들었고 농도는 0.1mol/kg 이다. 이온의 세기가 증가함에 따라 CLAs의 안정성은 감소하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 전해질의 응집 효율과 상대 이온의 원자가와 관련시키는 Schultze-Hardy 규칙과 일치 한다. 즉, 주어진 농도에서 원자가가 크면 클수록 CLAs의 안정성은 더욱더 떨어지게 된다.

그림 7은 SDBS의 농도 변화에 따른 CLAs의 안정성을 보여 주고 있다. kerosene으로 희석시킨 Aliquat 336의 0.50 mol/kg을 포함하는 CLAs를 만들어서 0.10M NaCl 용액을 연속상으로 첨가해 주었다. 그림에서 보듯이 CLAs의 안정성은 SDBS의 농도에 영향을 받지 않았다.

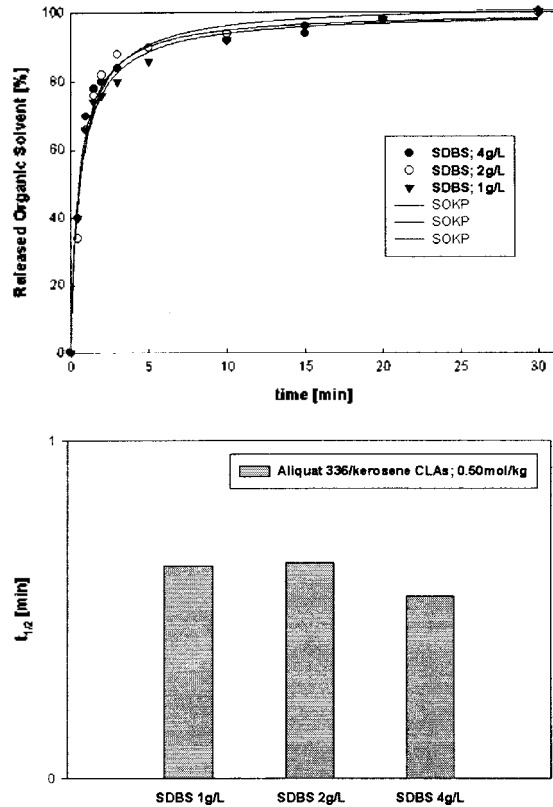


Fig. 7 (a) Effect of concentration of SDBS on stability of concentrated CLAs in the continuous phase (b) half-life obtained.

### 5. 결 론

금속 추출 공정에 유용하게 쓰이는 추출제인 Aliquat 336을 포함하는 농축된 CLAs의 연속상에서의 안정성을 조사하였다. 표면으로 방출된 유기 용매의 양과 시간과의 관계는 제2차 반응 속도 공정으로 표현될 수 있었고 이에 대한 안정성의 비교는 반감기로 나타낼 수 있었다. 산성 용액에서 CLAs의 안정성은  $\text{H}^+$ 의 농도가 증가함에 따라 감소하였는데 안정성의 감소 속도가 임계 응집 농도에서 급격히 증가하였다. 얻어진  $\text{H}^+$ 에 대한 임계 응집 농도는 pH=1.37이었다. 염기성 용액에서 CLAs의 안정성은  $\text{OH}^-$ 의 농도가 증가함에 따라 감소하였고  $\text{OH}^-$ 에 대한 임계 응집 농도는 pH=12.55 였다. 안정성에 대한 이온의 세기의 영향은 이온의 원자가가 커짐에 따라 감소하

였다. 계면활성제 SDBS의 농도의 CLAs의 안정성에 대한 영향은 그리 크지 않았다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 공주대학교 부설 자원재활용 연구센터의 부분적인 연구비 지원에 의해서 수행되었습니다.

### 참고 문헌

1. Anil K. D. *Solvent extraction of metals*, Van nostrand reinhold company Ltd. (1970)
2. Juang R. S, Chen Y. J and Huang I. P. Amine-based extraction recovery of Cu(II) from aqueous solutions in the presence of EDTA. Equilibrium study. *Separation Science and Technology*, 34(15), 3099-3112. (1999)
3. Spearot R. M and Peck J. V. Recovery process for complexed copper-bearing rinse waters, *Environmental Progress*, 3(2), 124-128. (1984)
4. Hahm H.C., Lee D. W., Hong W. H and Lee C. H. Removal of Cu(II) from water using colloidal liquid aphrons containing amine extractants, *water research*, submitted for publication.
5. Sebba F. Predispersed solvent extraction. *Separation Science and Technology*, 20, 331. (1985)
6. Sebba F. *Foams and Biliquid Foams: Aphrons*, Wiley, New York. (1987)
7. Save S.V., Pangarkar V.G. and Kumar S.V. Liquid-liquid extraction using aphrons. *Separation Technology*, 4, 104-111. (1994)
8. Lee D.W., Hong W. H. and Hwang K.Y. Removal of organic dye from water using predispersed solvent extraction. *Separation Science and Technology*, 35(12), 1951-1962. (2000)
9. Fitch R. M. *Polymer Colloids: a comprehensive introduction*, Academic Press. (1997)
10. Lye G. J. and Stuckey D.C. Structure and stability of colloidal liquid aphrons. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 131, 119-136. (1998)