

## 폐수중 액체막에 의한 페놀의 이동

### Transport of Phenol in Waste Water Through Liquid Surfactant Membrane

우 인 성\*    김 병 석\*\*    김 윤 선\*\*\*  
In Sung Woo    Byung Suk Kim    Yun seon Kim

#### ABSTRACT

The transport of phenol from waste water through the liquid surfactant membrane containing Aliquat 336 as a carrier was analyzed by a theoretical model.

Extraction experiments was carried out to investigate the effect of process parameters, such as mixing intensity, concentration of sodium hydroxide in internal aqueous solution, and counter anions, and initial phenol concentration in waste water at 25°C .

It was found that transport rate of phenol increased with increasing pH differents. The transport rate of phenol in waste water was influenced by counter anions.

#### 1. 서    론

수질 오염의 주원인으로는 각종 산업체에서 오는 중금속, 세제 등의 유기물질 등을 들 수 있으며 이중 페놀에 의한 수질오염은 페놀수지 등의 고분자 공업, 석유화학공업 등에서 다량의 폐수가 흘러 나오고 있다.<sup>1)</sup> 페놀의 제거방법으로는 용매추출법, 미생물에 의한 생화학적 처리방법 등이 있다.<sup>2)</sup> 용매추출법은 벤젠 1, 2-dichloroethane 등의 추출시약을 사용하여 고농도의 페놀을 추출하여 처리하는 방법이고 미생물에 의한 생화학적 방법은 미생물에 의하여 5~500ppm의 페놀을 처리하는 방

법으로 두 방법 모두 페놀의 초기농도에 영향을 받는다. 이에 비하여 액막방법은 용매법의 장점을 가지면서 간단한 장치로 빠른시간에 처리할 수 있는 장점이 있다.<sup>3, 4)</sup>

액막법에 의한 액막의 제조방법은 유기상과 수용액상을 계면활성제와 막강화제를 첨가하여 고속 교반기로 에멀전 상태로 교반하여 제조한 것으로 Water/Oil/Water와 Oil/Water/Oil 형태의 막이 있고 이를 이용한 폐수처리에 관한 연구는 Li등<sup>5)</sup>은 유화액막에 의한 폐수처리 타당성을 조사하였고 임선기등<sup>6)</sup>은 용매추출법과 미생물에 의한 방법을 비교분석하였고, 송 동의 등<sup>7)</sup>은 유화액막을 이용하여 페놀을 분리할 때 추출속도식에 관하여 연구하였고, 우 인성 등<sup>8)</sup>은 평판모델을 세워 유화액막에 의한 크롬의 이동속도 및 액체막에 의한 폐수처리 타당성을 검토하였다.

\*正會員 : 명지대학교

\*\*正會員 : 한국직업훈련 관리공단

\*\*\*正會員 : 인천대학교

본 연구에서는 Aliquat 336을 이용하여 계면활성제 농도, 막강화제의 농도를 변화시켜 Wi/O 액막을 제조하여 페놀의 초기농도, 유기용매 및 공존음이온의 종류 등을 변화시켜 페놀의 이동속도와 액막법에 의한 여러 음이온 공존 폐수중 페놀의 처리 타당성을 검토하였다.

## 2. 이론적 배경

Wi/O/Wo 액막을 통한 페놀이온의 정방향 이동 속도는 전보와 같은 가정하에서 수용액 I상의 계면에서 페놀이온(용질1)은 운반체(S)와의 복합체(IS)로 표시하면 다음과 같고 페놀의 이동되는 과정은 Fig. 1과 같다.<sup>9)</sup>

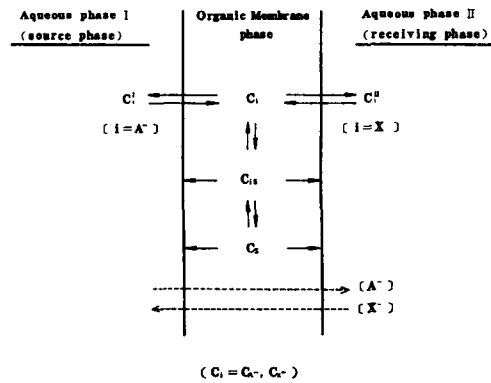
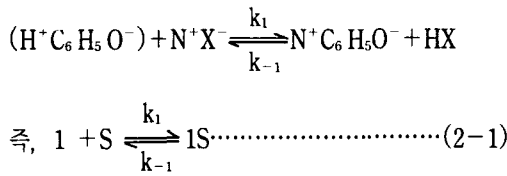


Fig.1 The counter-transport mechanism.

의사정상상태에서 에멀전 advancing front를 얇은 평판(slab)으로 생각하여 수용액 I상과 II상의 각 이온이 반대방향으로 이동하는 역방향 이동계에서 액막과 내부수용액의 계면에서 중화반응은 매우 빠른 비가역 반응이므로 물질전달 저항은 무시한다는 가정하에서 물질전달속도는 확산속도에 지배된다고 생각하여 유도된 페놀의 이동속도는 다음과

같다.<sup>8)</sup>

$$\frac{C^I}{C^O} \ln \frac{C^I}{C^O} = \frac{9K_1 K_m V_e D_e C_1^{I1}}{R^2 V_w C_1^O a} \bar{C}_{at} + 1 \dots \dots (2-2)$$

여기서 a = Ve/Vw이다.

## 3. 실험장치 및 방법

### 3-1. 실험 장치 및 방법

페놀이온을 분리제거하기 위한 장치는 전보<sup>8)</sup>와 같은 장치를 사용하였다.

실험방법 중 액막의 안정성 실험은 전보와 같은 조건에서 실험하였고 유화액막의 제조는 운반체를 공존음이온과 치환시키기 위하여 1mM Aliquat 336을 유기용매인 톨루엔, 벤젠에 용해하여 같은 농도의 공존 음이온과 같은 부피비로 고속교반하여 평형에 도달한 후 치환된 운반체를 운반체로 사용하였다. 본 실험에 이용한 W/O 에멀전 액막은 친유성 계면활성제인 Span80, 막강화제 및 치환된 운반체를 함유한 톨루엔과 NaOH 내부수상을 유화조에서 2000rpm으로 10분간 고속교반하여 Wi/O 에멀전을 만든다.

추출실험은 추출기에 페놀이온과 공존음이온이 공존한 외부수용액을 먼저 넣은 후 Wi/O 에멀전을 가하면서 교반기를 이용하여 200rpm, 25℃에서 실험하였다. 페놀이온의 농도측정은 일정시간 간격으로 4ml의 시료를 채취하여 자외분광기(Kontron Co., UVIKON 820)로 흡광도를 측정하여 농도를 환산하였다.

Toluene 중 운반체의 확산계수 측정은 격막셀(diaphragm)방법<sup>10)</sup>을 이용하여 측정하였으며 먼저 0.5N KCl을 이용하여 cell상수를 측정한 후 셀의 하부에는 톨루엔에 운반체를 용해한 용액을, 상부에는 순수톨루엔을 채워 격막셀을 25℃로 유지된 확산장치<sup>9)</sup>에 넣고 10%정도 확산되면 셀을 꺼내서 셀의 상부와 하부의 농도를 자외분광기로 측정하였다. 그러나 본 연구의 운반체인 Aliquat336은 자외분광기로 직접 측정할 수 없으므로 이온성 염료인 bromophenol blue를 사용하여 blank method에 의

하여 흡광도를 측정하여 농도로 환산하였다.

Toluene 중의 운반체의 확산계수는 다음식에 의하여 계산되었다.

$$D_s = \frac{1}{\beta \cdot \Delta t} \ln \frac{\Delta C_{s0}}{\Delta C_s} \dots \dots \dots (3-1)$$

여기에서  $D_s$ 는 유기용매 중 운반체의 확산계수이고  $\Delta t$ 는 확산시간이며,  $\Delta C_{s0}$ 와  $\Delta C_s$ 는  $t=0$  및  $t=t$ 에서 셀의 상부와 하부의 운반체의 농도차이고,  $\beta$ 는 cell상수이다.

3-2. 실험재료

운반체는 Aliquat 336( $CH_3N(CH_2)_7CH_3Cl$ )을 사용하였고 액막의 점도를 높이기 위하여 막강화제로 1급 liquid paraffin을 계면활성제는 Span80을 각각 사용하였고 유기용매는 톨루엔과 벤젠을 사용하였다. 폐수처리 실험에 사용한 공해물질로는 1급 페놀을, 내부수용액을 알카리성으로 유지하기 위하여 NaOH를 사용하였고, 공존음이온으로  $KNO_3$ ,  $KClO_4$ ,  $KI$ ,  $KCl$  및  $KB_r$ 을 각각 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 유화액막의 안정성

유화 액막의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 교반속도를 100~400rpm으로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험은 내부수용액에 0.1N NaOH와 Span80의 농도를 3wt%로, 운반체는 1mM Aliquat 336을 톨루엔에 용해시키고 여기에 막강화제인 paraffin oil을 50%로 유기상을 제조하여 내부수용액상과  $V_w/V_o$ 의 비를 1/2로 2000 rpm으로 10분동안 고속교반하여  $W_i/O$  에멀전을 제조한 후 순수 증류수에 100ppm 페놀을 용해한 추출기에  $V_e/V_{wo}$ 의 비를 1/3으로 하여 실험하였다. 여기서 교반속도가 증가하면 W/O 에멀전의 크기가 작아지게 되므로 물질전달에 필요한 유효표면적이 증가하게 되어 페놀의 이동속도가 증가하는 것을 알 수 있고 2000rpm 이상에서는 에멀전 안정성이 감소하므로 에멀전이 깨어져서 역으로 유출되는 것을 알 수 있다.

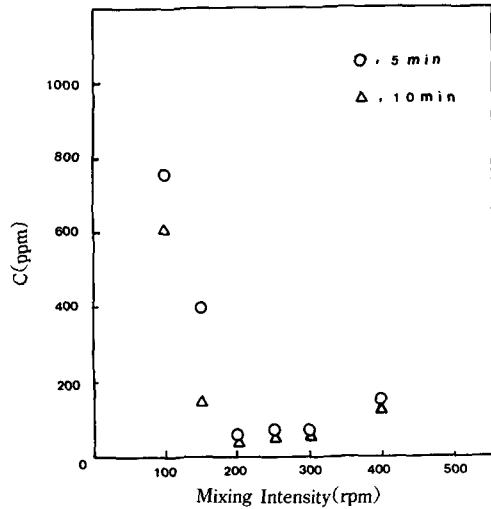


Fig. 2 Effect of mixing intensity on phenol removal.

4-2. 유기 용매의 영향

유기용매에 따른 페놀의 이동속도를 알아보기 위하여 Fig. 3에 나타내었다. 유기용매로 톨루엔과 벤젠에 운반체 Aliquat336 1mM을 용해하여 3wt% Span80, 50Vol% paraffin oil을 각각 유기상으로하여 0.1N NaOH 내부수용액상과 2000rpm, 10분동안 고속교반한 후 이 에멀전을 1000ppm 페놀수용액과 부피비 3 : 1로 추출기에서 200rpm, 25°C에서 실험하였다. 여기서 유기용매로 톨루엔을 사용한 경우가 벤젠보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 공존음이온 종류 변화에 따른 페놀의 이동량 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 실험은 운반체와 0.001N 공존음이온을 1 : 1로 치환시킨 후 운반체로 사용하였고 외부수용액에 0.001N 공존음이온과 1000ppm 페놀을 수용액으로 용해시켜  $W_i/O$  에멀전과 접촉시켜 실험하였고 그 외의 방법은 Fig. 2와 같다. 여기서 페놀의 이동량은 수화에너지와 반대로  $ClO_4^- > NO_3^- > I^- > Br^- > Cl^-$ 이었다. 이것은 수화되기 쉬운 음이온일수록 유기상중에 페놀에 의한 용매화도 받기 쉬우므로 페놀의 이동량이 증가하는 것으로 생각된다.

이같은 결과는 Ionue등<sup>11)</sup>의 용매추출법에 의한 페놀추출 연구와도 일치하고 있다.

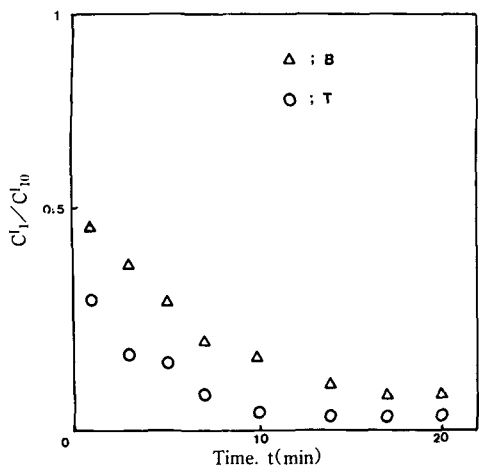


Fig. 3 Effect of organic solvent on transferred phenol concentration ratio.

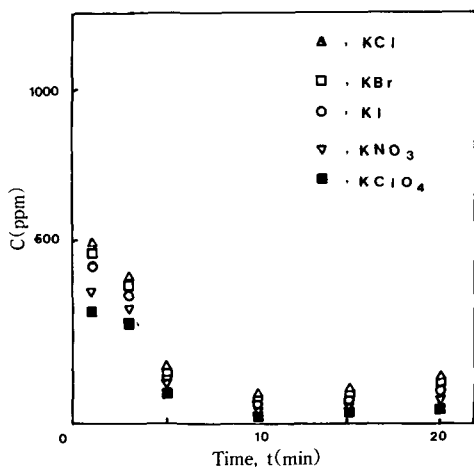


Fig. 4 Effect of counter anions on phenol removal.

#### 4-3. 내부수용액 중 NaOH농도 영향

NaOH농도 변화에 따른 전달된 페놀농도비를 Fig. 5에 나타내었다. 실험은 Fig. 2와 같은 방법으로 운반체를 톨루엔에 용해하여 실험하였고 내부수용액 NaOH 농도를 0.01~1N로 변화시켜서 실험하였다. 여기서 NaOH 농도가 증가할수록 페놀의 이동속도가 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 NaOH 농도가 증가할수록 중화반응속도가 증가하므로 페놀의 이

동속도가 빨라지게 된다. 그리고 0.5N이상에서 페놀의 이동속도가 감소하는 것은 NaOH가 고농도이므로 계면활성제의 친수성을 감소시키기 때문이다.<sup>6)</sup>

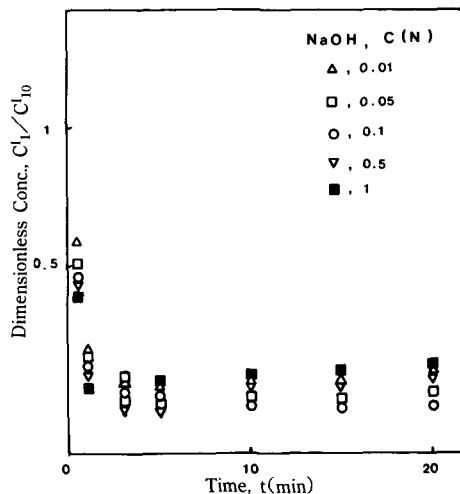


Fig. 5 Effect of initial concentration of NaOH on transferred phenol concentration ratio.

#### 4-4. 페놀의 초기농도 영향

폐수중 페놀의 초기농도 변화에 따른 페놀이온의 제거율과 2단 연속추출기를 사용하여 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험은 Fig. 2와 같은 조건에서 페놀의 초기농도를 3000, 2000, 1000 및 500ppm으로 변화시켜 추출한 결과 20분 후에 40, 20, 8 및 5 ppm까지 제거할 수 있었다. 이 실험결과에서 알 수 있는 바와 같이 액막법에 의하여 폐수처리를 할 경우 폐수 중 용질의 초기농도에 관계없이 응용할 수 있다는 결론을 얻었다. 또한 2단 추출기를 사용하여 추출한 결과 1000ppm에서 2ppm까지 제거될 수 있었다. 이것은 산업폐수 중 페놀을 액막법에 의하여 처리할 경우 환경보존법<sup>12)</sup>에서 기준한 5ppm이하로 제거할 수 있는 것을 알 수 있고 환경공정설계에 이용할 수 있을 것이다. 그리고 실선은 본 연구에서 제안된 이론값과 실험값을 비교한 것이다.

실험은 Fig. 2와 같은 방법이었으며 에멀전의 직경과 액막의 두께는 현미경에 의한 사진촬영법에 의하여 계산한 결과 5.9 $\mu$ m이었다. 또한 Wi/O/Wo의 액적 부피면적 직경은 25mm이었다. 여기서 평판

모델에 의한 본 연구의 이론값과 실험값은 10%이내에서 잘 일치하였다.

였고 평판모델에 의한 본 연구의 제안된 이론값과 실험값이 잘 일치하였다.

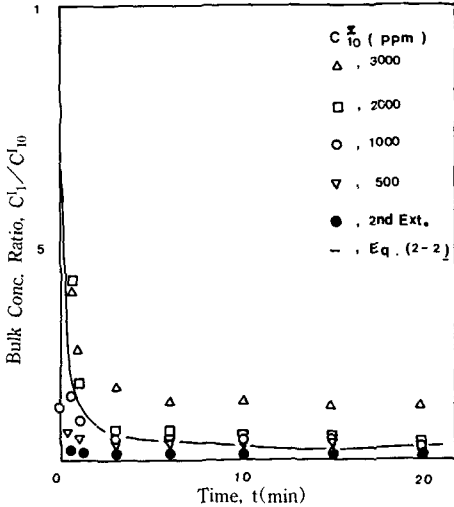


Fig. 6 Effect of initial phenol concentration on transferred phenol concentration.

### 5. 결론

액막법에 의한 산업폐수 중 페놀을 제거하기 위하여 평판 모델을 세워 페놀의 이동속도를 추론하고 폐수처리 타당성 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 내부수용액과 외부수용액의 pH차이가 클수록 페놀의 제거율은 증가하였고 2단연속 추출기로 페놀을 제거할 때 2ppm이하로 제거되었다.
2. 공존음이온의 종류에 따른 페놀의 이동속도는 수화에너지 순서와 반대로  $ClO_3 > NO_3 > I > B > Cl$  이었다.
3.  $W_i/O/W_o$  액막을 통하여 페놀을 제거할 때 페놀의 초기농도가 클수록 이동속도는 증가하

### 참고문헌

1. E. B. Besseliere, "The treatment of Industrial waters," McGraw-Hill, N. Y, p195(1969)
2. J. W. Patterson, "Waste Water Treatment Technology" 2nd ed., Ann Arbor Science publishers Inc.,(1972).
3. R. Marr, and A. Kopp, *Intern, chem eng.*, 22, 44(1982).
4. E. L. Cussler, "Multicomponent Diffusion", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam(1976).
5. J. W. Frankenfeld, and N. N. Li, *Recent. Develop. Sepa. Sci.*, 2, 285(1972).
6. 임선기, 김교선, 최상준, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, 19, 217(1981).
7. 송동익, 최상준, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, 23, 243(1985).
8. 우인성, 초민승, 강안수, 이영순, *J. Kor. Inst. Indust. Soc.*, 4g1 (1989)
9. 우인성, 강안수, *Hwahak Kong Hak*, 26(즉, 4), 435(1988)
10. R. H. Stokes., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 763 (1950)
11. K. Inoue, and H. shishido, *J. chem Eng.(JAPAN)*, 12, 608(1986)
12. 사단법인 환경보존협회편, "환경보존법", (1981)