

에멀전 액막을 이용한 염색 폐수의 처리

김재림·오준택*·김종국**·김우식

연세대학교 화학공학과, *연세대학교 공과대학 산업기술연구소

**건양대학교 화학공학과

(1995년 4월 11일 접수, 1995년 11월 2일 채택)

Treatment of dye wastewater by emulsion liquid membrane

J.R. Kim, J.T. Oh*, J.K. Kim**, and W.S. Kim

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Engineering Research Institute, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan--Kun, Chung Nam, Korea

(Received April 11, 1995, Accepted November 2, 1995)

요약: 본 연구는 에멀전 액막을 이용한 염색 폐수 내의 염료 이온 제거에 관한 연구이다. Aliquat 336을 함유한 액막과 D2EHPA를 함유한 액막으로 각각 음이온성 염료와 양이온성 염료 제거에 관한 최적 조건을 확립하였으며, 이 조건 하에서 실제의 염색 폐수 처리 실험을 행하였다. 직접 염료인 Sirius Red, 반응성 염료인 Reactofix Supra Blue 및 염기성 염료인 Apollo Blue를 대상으로 하여 막상의 계면활성제(Span 80)와 담체(Aliquat 336 및 D2EHPA)의 농도, 내수상의 counter ion(Na_2SO_4) 농도, 그리고 에멀전 투여량 등을 변화시키며 염료 제거 실험을 행하였다. 반응 5분 후에 추출 평형에 도달하였으며, 각 염료에 대하여 색소 성분의 95% 이상을 제거할 수 있었다. 계막 조건에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 담체의 농도로서 일정량 이상의 담체는 막의 물질 전달 저항을 증가시켜 색도 제거 효과를 감소시킴을 알 수 있었다. 또한, 막상의 계면활성제의 양, 내수상의 counter ion의 양 및 투여 에멀전의 양은 평형 도달 후의 최종 색도보다는 추출 속도에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 실제 염색 폐수를 에멀전 액막으로 2단계 처리한 결과 550nm에서의 흡광도를 초기 0.53에서 10분 후 0.03까지 낮출 수 있었다.

Abstract: This study is concerned with the treatment of dye wastewater by carrier mediated emulsion liquid membrane. Optimum conditions for the removal of anionic dye and cationic dye by the emulsion liquid membrane(ELM) containing Aliquat 336 or D2EHPA were obtained in the batch operation, an actual dye wastewater was tested under these conditions. Dye reagents used were Sirius Red(Direct dye), Reactofix Supra Blue(Reactive dye), and Apollo Blue(Basic dye). The experimental variables were surfactant(Span 80) and carrier(Aliquat 336 or D2EHPA) concentration in the membrane phase, the counter ion(Na_2SO_4) concentration in the internal phase and the amount of emulsion. Extraction equilibrium arrived within 5 minutes after starting reaction and more than 95% of dye ion could be removed. The carrier concentration in the membrane phase was the most crucial for the removal efficiency, but other variables effected to the reaction time more than the removal efficiency. The dye wastewater was treated under the optimum conditions in two steps. The absorbance at 550nm of wastewater was decreased 0.53 to below 0.03 after 10 minutes treatment.

1. 서 론

에멀전 액막(emulsion liquid membrane: ELM)이란 서로 섞이지 않는 유기 용매와 수용액이 계면활성제에 의해 안정한 에멀전 상태로 제조된 막을 의미한다. 이러한 액막법에 의한 분리 기술은 1968년 Li [1]에 의해 탄화 수소의 분리에 응용된 이래 중금속 추출[2-4], 폐수 처리[5] 및 단백질 분리[6,7] 등 많은 분야에서 다양한 연구가 이루어지고 있으며, 이 중 아연 추출 공장과 페놀 폐수 처리 공장은 이미 호주와 중국 등에서 가동 중에 있다[8].

액막에 의한 분리 방법은 고분자막에 비하여 막의 접촉 면적이 크고 두께가 얇아 투과 및 추출 속도가 빠르며, 액막상에 상전이 촉매인 담체(carrier)를 함유시킬 경우, 생체막을 통해 일어나는 능동 수송의 기능을 모방하여 고선택성과 고농축성을 동시에 가질 수 있다는 장점이 있다.

에멀전 액막은 Water-Oil-Water(W/O/W)형과 Oil-Water-Oil(O/W/O)형의 두 가지 형태로 나뉘는데, 본 실험은 W/O/W형의 에멀전 액막을 이용하여 염색 폐수 내의 색소 성분 제거를 행하였다.

염색 폐수 중 색을 띠게 되는 염료는 비록 그 농도가 희박하다 하더라도, 짙은 색을 띠게 되므로 시각적으로나 심리적으로 강한 영향을 줄 뿐 아니라, 하천에 방류될 경우 햇빛을 차단하게 되어 하천의 자정 작용을 억제하여 오염을 증가시키게 된다. 염료는 물속에 분자상태로 존재하며 빛을 산란시켜 색을 띠게 된다. 수용액 중에 존재하는 염료 분자는 염료의 구조에 따라 존재 형태가 다르며 양이온, 음이온 및 비이온성으로 분류된다. 현재 산업적으로 사용되는 대부분의 염료가 이온성을 띠고 있어 담체(carrier)를 함유한 에멀전 액막으로 처리가 가능하다.

본 실험에서는 막상에서 양이온성을 띠는 Aliquat 336을 사용하여 음이온성 염료인 직접 염료(direct dye)와 반응성 염료(reactive dye)를 제거하는 실험을 행하였으며, 막상에서 음이온성을 띠는 D2EHPA를 사용하여 양이온성 염료인 염기성 염료(basic dye)의 제거 실험을 행하였다. 이러한 실험을 통하여 염료 제거의 최적 조건을 확립하였고, 이 최적 조건 하에서 반월의 염색 공단에서 채취한 실제의 혼합 염색 폐수 처리 실험을 행하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 물질 전달 기구

에멀전 액막에 의한 물질의 분리는 담체(carrier)의 사용 여부에 따라 다음의 두가지 형태로 나뉘게 된다.

2.1.1. 단순 확산 과정

담체를 사용하지 않는 경우로서, 외수상 내의 용질이 액막에 용해되어 액막 내, 외부의 농도차에 의해 확산되고 내수상에서 확산 성분과 시약이 반응하여 액막상에 용해되지 않는 다른 물질을 생성하는 비가역반응이 일어난다. 이러한 단순 확산 과정의 대표적인 예로는 폐수 내의 페놀 제거를 들 수 있다[9].

2.1.2. 능동 수송 과정

액막에 포함된 담체가 추출하고자 하는 성분과 선택적으로 결합하여 착체를 형성한 후 농도차에 의해 내부로 확산되고, 내부 계면에서 담체와 추출 성분으로 탈리되면서 최대 농도구배를 갖게 되는 과정을 말한다. 이 때 이온 상태의 용질과 액막내 담체가 결합한 착체와 동반 이온이 이동하는 형태에 따라 counter transport와 co-transport로 구별된다. 능동 수송 과정의 분리도는 담체의 선택도와 반응성, 막 내에서의 확산 속도에 의존하며, 대표적인 예로는 금속 이온의 추출을 들 수 있다[2,3].

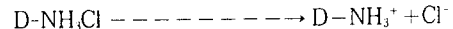
2.2. 염료 이온의 투과 기구

염료는 수용액 중에서 분자 상태로 존재하며, 그 화학적 구조에 따라 양이온성, 음이온성 및 비이온성으로 나뉜다. 현재 산업용으로 사용되는 이온성 염료는 수용액 상에서 다음과 같이 이온화 된다[10-12]

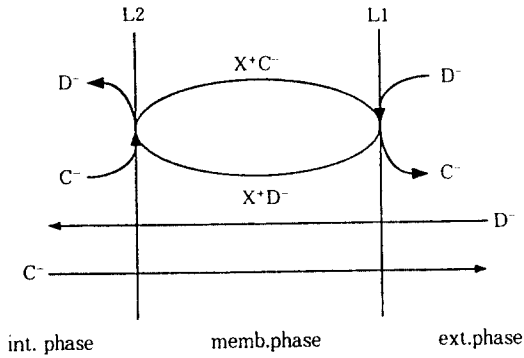
음이온성 염료(direct, reactive, acid dye)



양이온성 염료(basic dye)



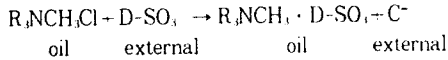
위 식에서 $D-SO_3^-$, $D-NH_3^+$ 로 표시되는 부분이 수용액 중에서 색을 띠게 되는 염료 모체이다. 이 중 $D-SO_3^-$ 로 표시되는 음이온성 염료 성분은 양이온 교환 담체인 Aliquat 336을 함유한 액막으로 처리가 가능하며, $D-NH_3^+$ 로 표시되는 양이온성 염료 성분은 음이온 교환 담체인 D2EHPA를 함유한 액막으로



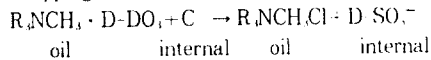
D⁻ : anionic dye(Direct, Reactive dye)
 X⁺ : carrier(Aliquat 336)
 C⁻ : counter ion(Cl⁻ or SO₄²⁻)

Transport mechanisms of anionic dye

L1 : Extraction



L2 : Stripping



(R_nNCH₂)₃ : Aliquat 336; D-SO₃⁻ : Anionic dye ion;
 C⁻ : Counter ion)

Fig. 1. Transport of Anionic dye Through ELM.

처리가 가능하다.

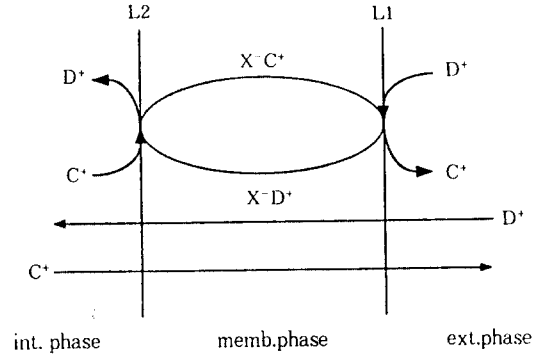
액막 내에서의 음이온 및 양이온 염료의 투과 기구를 도시화하여 나타내면 Fig. 1 및 Fig. 2와 같으며 염료 이온의 액막 투과 과정은 다음과 같다.

1) 음이온 및 양이온 상태의 염료 이온이 외부수용액 (feed)과 액막의 계면(L1)에서 양이온(Aliquat 336) 및 음이온(D2EHPA)성분을 띤 담체와 결합한다.

2) 담체와 결합된 X⁺D⁻ 및 X⁻D⁺ 착체는 양 계면(L1과 L2) 사이의 농도차에 의해 내부수용액과 액막의 계면(L2)으로 확산 이동한다.

3) 내부수용액과 액막의 계면(L2)에서 X⁺D⁻ 착체는 D⁻ 이온과 counter ion인 C⁻ 이온과 서로 교환되고, X⁻D⁺ 착체는 D⁺ 이온과 C⁺ 이온을 서로 교환하여 염료 모체인 D⁻, D⁺ 이온은 내부수용액상으로 이동하게 된다.

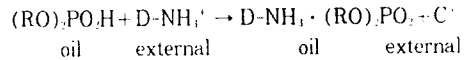
4) X⁺C⁻ 및 X⁻C⁺는 양 계면(L2와 L1) 사이의 농도차에 의해 외부수용액과 액막의 계면(L1)으로 확산 이동한다.



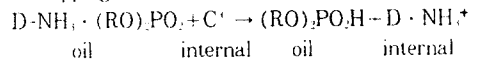
D⁺ : anionic dye(Basic dye)
 X⁻ : carrier(D2EHPA)
 C⁺ : counter ion(Na⁺ or Ca⁺)

Transport mechanisms of cationic dye

L1 : Extraction



L2 : Stripping



((RO)₂PO₃H : D2EHPA; D-NH₃⁺ : Cationic dye ion;
 C⁺ : Counter ion)

Fig. 2. Transport of Cationic dye Through ELM.

5) 외부수용액과 액막의 계면(L1)에서 D⁻ 이온은 C⁻ 이온과 교환되며, D⁺ 이온은 C⁺ 이온과 교환되어 C⁻ 및 C⁺는 외부수용액으로 이동되고, X⁺D⁻ 착체 및 X⁻D⁺ 착체는 2)~5)의 과정을 반복하게 된다.

이상과 같은 투과 과정을 통하여 음이온 및 양이온 형태의 염료는 외부수용액상으로부터 내부수용액상으로 이동하게 되며, counter ion인 C⁻ 이온 및 C⁺ 이온은 반대 방향인 내부수용액상으로부터 외부수용액상으로 이동하게 된다. 여기서, 염료 이온이 이동되는 추진력은 양상 간의 동반 이온의 농도차라고 할 수 있으며, 이 경우 외부수용액의 염료 이온의 농도가 내부수용액의 농도에 비해 낮은 경우에도 능동 수송(active transport)이 일어나게 된다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1. 실험 재료 및 방법

본 실험에서는 음이온성 염료인 Sirius Red(Ciba-

Geigy Co.)와 Reactofix Supra Blue(Bayer Co.), 양이온성 염료인 Apollo Blue(Taiheung Co.)들이 단독 혹은 복합적으로 포함된 염색 폐수를 그 대상으로 하였다. 본 연구에서는 희석제로 액체 파라핀(Duksan Pharmaceutical Co.)을 사용하였으며 담체는 양이온 염료에는 D2EHPA, 음이온 염료에는 Aliquat 336을 각각 사용하였다. 또한 수용액상과의 에멀전을 형성시키기 위해 계면활성제인 Span 80을 사용하였다. 내수상 중의 counter ion으로는 Na_2SO_4 를 사용하였다.

유화기(homogenizer: Matsushita Electric Industrial Co. SSC-811C(A))로 제조한 W/O 에멀전 액막을 연속상에 균일하게 분산시키고 난류에 의한 물질 전달 효과를 촉진시키기 위하여 회전식 추출조에 3개의 날개를 가진 impeller와 baffle를 설치하였으며, digital tachometer를 이용하여 impeller의 교반 속도를 측정하였다.

에멀전 액막 제조 및 추출 실험은 다음과 같은 방법으로 행하였다.

막상과 counter ion을 포함하고 있는 내수상을 부피비 1.3:1로 혼합하여 homogenizer에서 3000rpm의 속도로 10분간 교반하여 에멀전을 제조하였다. 이때, 액막의 제조 조건에 의한 색도제거 효과의 변화를 검토하기 위해 막상의 계면활성제의 농도, 담체의 농도 및 내수상의 counter ion의 농도를 변화시키면서 실험을 행하였다.

상기와 같이 제조된 에멀전 30ml를 200ml의 염료 폐수(외수상)가 들어있는 반응기에 direct stirrer로 교반시키면서 주입하였다. 외수상으로는 100ppm 농도의 직접 염료, 반응성 염료 및 염기성 염료가 각각 들어있는 수용액을 사용하였다.

일정 간격으로 pipet을 사용하여 2~3ml의 시료를 채취, 원심분리 시킨 후, 에멀전과 분리된 외수상을 분석하였다. 본 실험의 공정도를 Fig. 3에 나타내었으며 본 실험의 변수 및 조작 조건을 Table 1에 나타내었다.

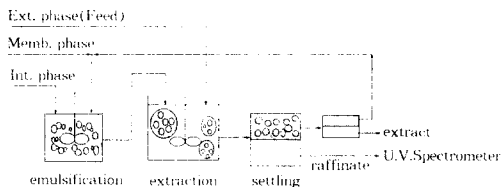


Fig. 3. Schematic Diagram of ELM Process.

Table 1. Experimental Variables and Operating Ranges for Batch Extraction

Experimental variables	Operating ranges	
	Anionic dye	Cationic dye
Surfactant Concentration* (wt%)	5.0, 7.5, 10.0	1.2, 4.4, 6.6, 8.8
Carrier concentration*(wt%) (Aliquat 336)	0.9, 1.8, 2.7, 3.6	0.9, 1.8, 2.3, 3.0, 7.0 (D2EHPA)
Counter ion concentration** (mol/l)	0.41, 0.62, 0.83	0.42, 0.62, 0.83
Amount of emulsion(ml)	10, 20, 30, 40	10, 20, 30, 40

* Based on membrane phase

** Based on internal phase

3. 2. 분석

외수상중의 색소 성분 농도는 분광광도계(Shimadzu double beam spectrometer, UV-160S)를 사용하여 각 염료 수용액의 최대 흡수 파장(Sirius Red : 540nm, Reactofix Supra Blue : 590nm, Apollo Blue : 610nm)에서 흡광도를 측정하고, 이를 검량곡선에 의해 ppm단위로 환산하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4. 1. 추출 시간의 영향

각 염료 100ppm의 추출 시간에 따른 제거 효과를 Fig. 4에 나타내었다. 세 가지 염료 모두 반응 개시 5분 후에 추출 평형에 도달함을 알 수 있었으며, 색소 성분의 95% 이상이 제거됨을 확인하였다. 또한, 반응 후 10분까지 막의 팽윤현상에 의한 내수상 염료의 유출 현상은 관찰되지 않음을 알 수 있었다. 이에 따라 다른 실험 변수에 대한 자료값들은 반응 시간 5분까지만 처리하였다. 일반적인 염색 폐수의 농도가 100ppm 이하임을 고려할 때 액막을 이용한 염색 폐수의 처리에 소요되는 시간은 기존의 다른 공정에 비해 상당히 짧음을 알 수 있다. 액막을 이용한 중금속 추출[2-4]이나, 단백질 분리[6,7]의 경우 추출평형 도달 시간이 20분 이상 소요되는 것으로 알려져 있다.

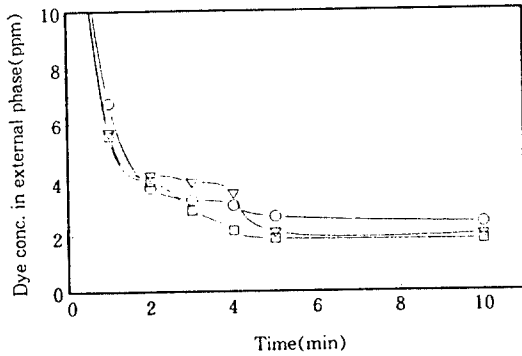


Fig. 4. Comparison of dye extraction effects in respect to reaction time. (○ : Direct dye, Span 80 7.5wt%, Na₂SO₄ 0.83mol/l, Aliquat 336 1.8wt%, ▽ : Reactive dye, Span 80 7.5wt%, Na₂SO₄ 0.83mol/l, Aliquat 336 1.8wt%, □ : Basic dye, Span 80 6.6wt%, Na₂SO₄ 0.62mol/l, D2EHPA 3.0wt%)

4. 2. 계면활성제 농도의 영향

계면활성제의 농도는 액막의 성질에 큰 영향을 미치는 인자로서, 일반적으로 계면활성제의 양을 증가시키면 에멀전의 점도가 높아지게 되고 막의 안정성이 증가하게 된다. 그러나 그에 반해 막의 점성 및 두께 증가에 따른 물질전달저항의 증가로 인해 추출 효율은 떨어지게 된다.

본 실험에서는 비이온성이며 친유성인 계면활성제 Span 80을 유화제로 사용하였다. 음이온성 염료인 직접 염료와 반응성 염료에 대한 Span 80 농도의 영향을 고찰하여 Fig. 5(a)와 (b)에 나타내었다. 두 염료의 실험에서 모두 Span 80의 양을 증가시킬 경우, 초기 제거 효과는 감소하였지만, 시간의 경과에 따라 최종 제거 효과는 증가하였으며, 막의 팽윤 현상은 관찰되지 않았다. 이 후의 음이온 염료 제거 실험에서는 Span 80의 농도를 막상기준 7.5wt%로 하였다.

양이온성 염료의 경우에 있어서는 Fig. 5(c)에 나타난 바와 같이 Span 80의 농도 1.2wt%인 경우에는 초기 제거 효과는 상당히 우수하였지만, 추출이 진행됨에 따라 막의 파괴로 내수상의 유출 현상이 일어나 색도 제거 효과가 감소하였다. 이후 양이온성 염료의 경우에 있어서는 Span 80의 농도는 6.6wt%로 실험을 행하였다.

추출이 평형에 도달하는 시간인 5분 후의 색소 농

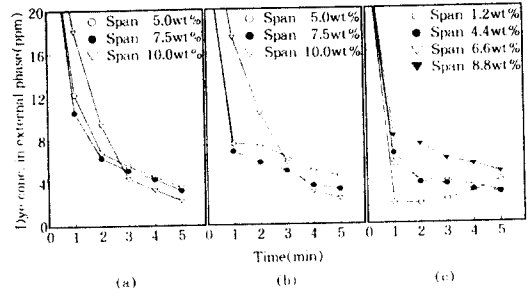


Fig. 5. Effect of Surfactant Concentration on dye Extraction(Initial dye conc. in external phase; 100ppm). (a); Direct dye, Aliquat 336 1.8wt%, Na₂SO₄ 0.83mol/l, (b); Reactive dye, Aliquat 336 1.8wt%, Na₂SO₄ 0.83mol/l, (c); Basic dye, D2EHPA 3.0wt%, Na₂SO₄ 0.62mol/l

도는, 각 염료 모두 Span 80의 농도에 따라 큰 차이가 나타나지 않아 이에 대한 영향이 적음을 알 수 있었다. 그러나 액막을 이용한 중금속 추출이나 단백질 분리 공정 등 다른 공정의 경우에는 염료 제거의 경우보다 비교적 긴 시간의 추출 시간이 요구되기 때문에 막의 안정성이 중요한 실험 변수로 작용하여 계면활성제의 농도가 추출 효율에 미치는 영향이 큰 것으로 알려져 있다.

4. 3. 담체 농도의 영향

담체 농도의 변화에 따른 색도 제거의 효과를 Fig. 6(a)~(c)에 나타내었다. 담체의 농도가 증가할수록 제거 효과가 우수해 짐을 알 수 있으나, 일정량 이상에서는 오히려 제거 효과가 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 담체의 농도가 증가할수록 반응에 참여할 수 있는 자유 담체의 농도는 증가하나, 점도 역시 담체의 농도에 따라 증가하여 최적점 이상의 담체 농도에서는 확산에 미치는 점도의 영향이 단위 시간당 반응할 수 있는 자유 담체 농도의 기여도에 비해 상당히 커지기 때문인 것으로 생각되었다. 이는 문헌 [13]의 크롬 이온 추출에서도 보고된 바 있다.

양이온성 염료의 경우 D2EHPA 농도가 막상 기준 7.0wt%인 경우 반응 후 외수상이 탁해지는 현상이 나타났는데, 이는 Gas Chromatography로 분석한 결과 막상의 D2EHPA가 외수상으로 유출되었기 때문으로 나타났다.

Fig. 7은 반응시간을 5분으로 하였을 경우 막상의

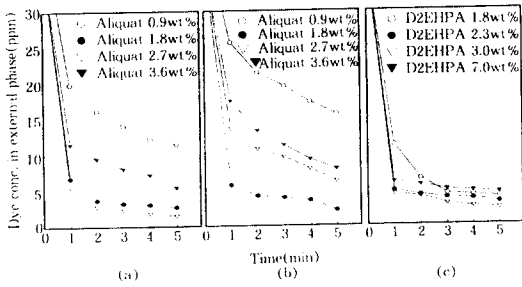


Fig. 6. Effect of carrier concentration on dye extraction(Initial dye conc. in external phase; 100ppm). (a); Direct dye, Span 80 7.5wt%, Na_2SO_4 0.83mol/l, (b); Reactive dye, Span 80 7.5wt% Na_2SO_4 0.83mol/l, (c); Basic dye, Span 80 6.6wt%, Na_2SO_4 0.62mol/l

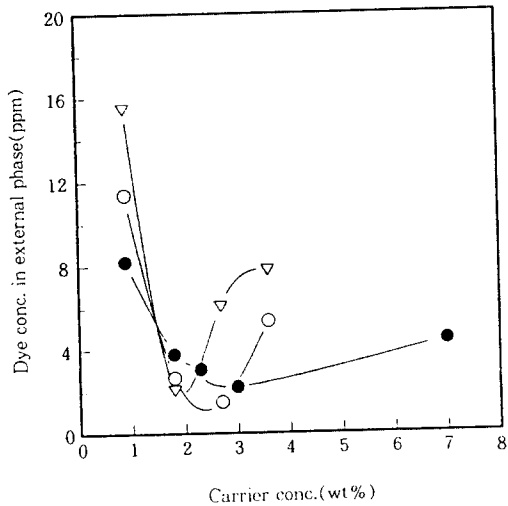


Fig. 7. Comparison of dye extraction effects in respect to carrier concentration at 5 minute (Initial dye conc. in external phase; 100ppm). (∇); Direct dye, Span 80 7.5wt%, Na_2SO_4 0.83mol/l, (O); Reactive dye, Span 80 7.5wt%, Na_2SO_4 0.83mol/l, (●); Basic dye, Span 80 6.6wt%, Na_2SO_4 0.62mol/l

담체 농도에 따른 색도 제거의 효과에 있어 명확한 최적점(염기성 염료: D2EHPA 3.0wt%, 직접 염료: Aliquat 2.7wt%, 반응성 염료: Aliquat 1.8wt%)이 존재함을 보여주고 있으며, 같은 음이온성 염료인 직접 염료와 반응성 염료도 최적 담체농도가 다

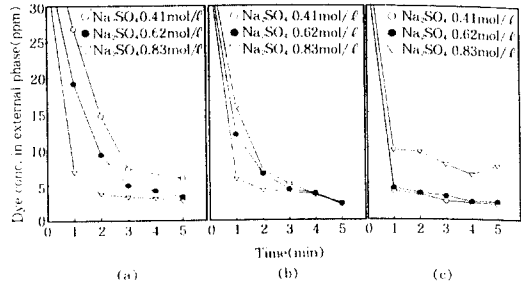


Fig. 8. Effect of counter ion concentration on dye extraction(Initial dye conc. in external phase; 100ppm). (a); Direct dye, Span 80 7.5wt%, Aliquat 336 1.8wt%, (b); Reactive dye, Span 80 7.5wt%, Aliquat 336 1.8wt%, (c); Basic dye, Span 80 6.6wt%, D2EHPA 3.0wt%

르게 나타남을 알 수 있다. 이는 광산 폐수중의 구리 이온 추출 실험[8]에서 담체 LIX64N의 농도가 추출 효율에 미치는 영향이 적다는 내용과는 차이가 나는 결과이다.

4. 4. Counter ion 농도의 영향

막상에 담체와 결합된 염료를 내부수용액상으로 이동시키기 위한 stripping 물질로 Na_2SO_4 를 사용하였으며, 이 경우 Na^+ 와 SO_4^{2-} 가 counter ion으로 작용한다. Na_2SO_4 의 농도는 0.41~0.83mol/l로 변화시키면서 실험을 행하였다. Fig. 8(a)와 (b)에 나타낸 바와 같이 음이온성 염료의 경우 내부수용액의 Na_2SO_4 가 증가할수록 초기 제거 효과가 우수하였다. 이는 추출 초기에는 counter ion인 SO_4^{2-} 에 의한 액막 내 착체의 탈리 반응이 촉진된 것으로 생각된다.

한편, 양이온성 염료의 경우에는 Fig. 8(c)에서 보듯이 Na_2SO_4 의 농도가 0.83mol/l인 경우에는 막이 안정하지 못하여 반응 4분 후부터는 막의 파괴로 인한 내수상의 유출 현상이 나타났다. 이로부터 액막의 안정성을 고려한 최적 Na_2SO_4 의 농도는 약 0.4mol/l임을 알 수 있었으며, 이는 음이온성 염료와 다른 경향을 나타내는 것으로 D2EHPA를 담체로 사용한 경우 내수상의 Na_2SO_4 가 막의 안정성에 미치는 영향이 큼을 나타낸다고 할 수 있다.

4. 5. Emulsion 투여량에 의한 영향

일정량의 외수상(200ml)에 대해 에멀전의 투여량

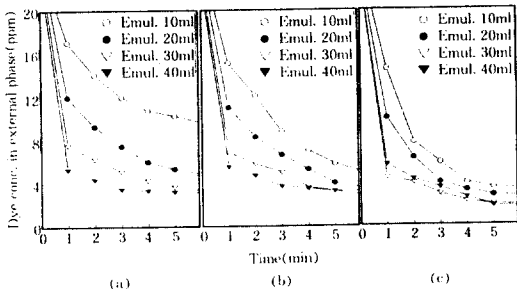


Fig. 9. Effect of amount of emulsion on dye extraction (Initial dye conc. in external phase; 100ppm). (a); Direct dye, Span 80 7.5wt%, Aliquat 336 1.8wt%, Na_2SO_4 0.83mol/ ℓ , (b); Reactive dye, Span 80 7.5wt%, Aliquat 336 1.8wt%, Na_2SO_4 0.83mol/ ℓ , (c); Basic dye, Span 80 6.6wt%, D2EHPA 3.0wt%, Na_2SO_4 0.62mol/ ℓ

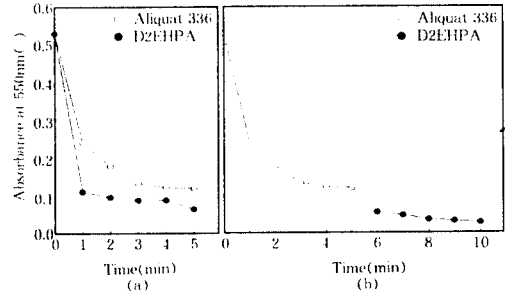


Fig. 10. Comparison of color removal efficiency between one step extraction (a) and two steps extraction (b). (○; Span 80 7.5wt%, Aliquat 336 1.8wt%, Na_2SO_4 0.83mol/ ℓ , ●; Span 80 6.6wt%, D2EHPA 3.0wt%, Na_2SO_4 0.62mol/ ℓ).

을 달리하면서 색도 제거 효과를 관찰하였다. Fig. 9에서 보듯이 세 염료 모두 같은 거동을 나타내었으며, 에멀전의 양이 증가할수록 초기 제거 효과가 증가함을 알 수 있다. 평형에 도달하는 5분 후의 최종 제거 효과는 에멀전 20ml(외수상과의 비율 1:10) 이상에서는 거의 같은 결과를 나타내고 있다.

4. 6. 실제 염색 폐수에 대한 실험

위의 실험들을 통해 확립한 제막 조건으로 액막을 제조하여 실제의 염색 폐수 처리를 실험하였다. 실험에 사용된 폐수는 반월 염색공단의 공동폐수 처리장에서 채취한 것으로, 여러 가지 종류의 염료 및 섬유 염색 전, 후 과정의 다양한 첨가제가 혼합되어 있는 혼합 폐수이다. 먼저 실제 염색폐수를 Aliquat 336을 포함한 액막만으로 처리한 결과와 D2EHPA를 함유한 액막만으로 처리하여 얻은 결과를 Fig. 10(a)에 나타내었다. 외수상과 내수상의 부피는 각각 200ml와 20ml로 하였다. 이 결과 염색 폐수의 초기 흡광도는 550nm에서의 0.53이었으나 각 액막으로 5분간 처리한 후에는 각각 0.12와 0.063으로 낮아졌다.

염색폐수를 Aliquat 336을 함유한 액막으로 음이온성 염료를 5분간 처리한 후, 이를 다시 D2EHPA를 함유한 액막을 이용하여 양이온성 염료를 제거하는 두 단계 제거 실험을 행하였다. 이 결과 Fig. 10

(b)에 나타난 바와 같이 5분간씩의 처리과정을 통하여 폐수의 최종 흡광도는 0.03이하로 감소하여 우수한 염색 성분 처리 결과를 나타내었다. 처리 후 남아 있는 미량의 색소 성분은 비이온성 염료라고 판단된다.

5. 결 론

에멀전 액막을 이용하여 염색 폐수 내의 염료 이온의 제거실험 결과, 단 시간내에 우수한 제거율을 나타내 실제 공정에서의 응용 가능성을 확인하였다.

액막을 이용한 염료 이온의 추출은 추출 시간 5분 후에 추출 평형에 도달하였으며, 이 때 제막 조건에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 액막내 담체의 농도로서 일정량(직접 염료: Aliquat 336; 2.7wt%, 반응성 염료: Aliquat 336; 1.8wt%, 염기성 염료: D2EHPA; 3.0wt%) 이상의 담체는 막의 물질 전달 저항을 증가시켜 색도 제거 효과를 감소시켰다. 막상의 계면활성제의 양, 내수상의 counter ion의 양 및 투여 에멀전의 양은 최종 색도 제거의 효과보다는 추출 속도에 더 큰 영향을 주었으며 최적의 제막 조건 하에서 이온성 염료의 액막 처리 실험을 행한 결과 색소 성분의 95% 이상을 5분 이내에 제거할 수 있어 우수한 제거 효율을 나타내었다. 실제 혼합 폐수의 경우에는 Aliquat 336 함유 액막과 D2EHPA 함유 액막으로 2 단계 처리 실험을 행하여 색소 성분의 95%를 제거할 수 있었다.

참고문헌

1. N. N. Li, Separation of hydrocarbons by liquid membrane permeation, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**, 215(1971).
2. T. Kataoka and T. Nishiki, Batch permeation of metal-ions using liquid surfactant membranes, *J. Memb. Sci.*, **46**, 67(1989).
3. T. M. Flyles, On the rate-limiting steps in the membrane transport of cations across liquid membranes by dibenzo-18-crown-6 and lipophilic crown ether carboxylic acids, *J. Memb. Sci.*, **24**, 229(1985).
4. J. Draxler, W. F. rst and R. Marr, Separation of metal species by emulsion liquid membrane, *J. Memb. Sci.*, **38**, 281(1988).
5. A. N. Goswami, A. Sharma and S. K. Sharma, A re-appraisal of modelling in a liquid surfactant membrane waste water cleanup process, *J. Memb. Sci.*, **70**, 283(1992).
6. S. A. Hong and J. W. Yang, Process development of amino acid concentration by a liquid emulsion membrane technique, *J. Memb. Sci.*, **86**, 181(1994).
7. 김종국, 액막법 분리공정을 이용한 L-phenylalanine의 농축에 관한 연구, 박사학위 논문, 연세대학교 대학원, 서울 (1991).
8. J. J. McKetta and W. A. Cunningham, "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Marcel Dekker Inc. New York (1988).
9. R. P. Cahn and N. N. Li, Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique, *Sep. Sci.*, **9**, 505(1974).
10. 김인규, "신 염색학", 문운당, 서울 (1991).
11. 김공주, "염색 화학", 형설출판사, 서울 (1988).
12. 細田豊, "염료 화학", 대광 서림, 서울 (1978).
13. 한경택, 담체로 TDA를 함유한 고정화액막에서의 Cr(VI) 이온의 분리에 관한 연구, 석사학위논문, 연세대학교 대학원, 서울 (1987).
14. 정민조, (O/W)/O 에멀전형 액막을 이용한 탄화수소 혼합물의 분리, 석사학위논문, 연세대학교 대학원, 서울 (1994).
15. 현영진, D2EHPA 담체 함유 (W/O)/W 액막에 의한 우라늄(VI) 추출에 관한 연구, 박사학위논문, 연세대학교 대학원, 서울 (1990).
16. F. Nakashio, M. Goto, M. Matsumoto, J. Irie and K. Kondo, Role of surfactants in the behavior of emulsion liquid membranes-development of new surfactants, *J. Memb. Sci.*, **38**, 249 (1988).
17. M. Ulbrich, R. Marr and J. Draxler, Selective separation of organic solutes by aqueous liquid surfactant membrane, *J. Memb. Sci.*, **59**, 189 (1991).
18. T. Hano, M. Matsumoto and T. Ohtake, Continuous extraction of penicillin G with liquid surfactant membrane using vibro mixer, *J. Memb. Sci.*, **93**, 61(1994).
19. Y. Habata, K. Uchida, Y. Sato and S. Akabori, Liquid membrane transport of alkali metal cations with mixed carrier systems composed of phosphoric acid-crown ether having a side arm, *J. Memb. Sci.*, **85**, 175(1993).
20. K. Larson, B. Raghuraman and J. Wiencek, Electrical and chemical demulsification techniques for microemulsion liquid membranes, *J. Memb. Sci.*, **91**, 231(1994).
21. A. V. Mogutov and N. M. Kocherginsky, Macrokinetics of facilitated transport through liquid membranes. Part 2. Stirring, *J. Memb. Sci.*, **86**, 127(1994).
22. F. Nakashio, Recent advances in separation of metal by liquid surfactant membranes, *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 123(1993).
23. S. Hiraoka, N. Kamei and S. Hibino, Mass transfer volumetric coefficient and droplet diameter in liquid-liquid dispersions stirred with a paddle impeller with wire gauze, *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 227(1993).
24. C. J. Lee, S. S. Wang and S. G. Wang, Extraction of trivalent europium via emulsion liquid membrane containing PC-88A as mobile carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1556(1994).
25. E. Salzar, M. I. Ortiz, A. M. Utriaga and J. A. Iribien, Equilibrium and kinetics of Cr(VI) extraction with Aliquat 336, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1516(1992).