

O/W/O 유화형 액막분리에 있어서 막의 안정성에 관한 연구

김 주 덕

(동국전문대학 향장공업과)

A Study on stability of Membrane in O/W/O Emulsion Liquid surfactant Membrane Separation

Ju-Duck Kim

(Tongkuk Junior College, Dept. of Cosmetic Engineering)

요 약

O/W/O(oil in water in oil)형 유화액막에 의한 2성분 탄화수소 혼합물인 toluene-cyclohexane의 분리에 있어서 투과율, 막의 안정성과 분리계수에 미치는 영향을 계면활성제 농도, emulsion과 용매와의 교반속도 등을 변수로하여 실험하였다. 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 투과율은 증가하는데 0.5wt% 이상에서는 증가율이 둔화 되었다. 막 파괴율은 0.1wt%에서 가장 낮게 나타났으며, 그 이상에서는 농도가 증가하면서 파괴율도 증가하였다. 또한 분리계수는 계면활성제의 농도가 0.5wt%에서 가장 높게 나타났다. 에멀전 제조시 교반속도 변화에서는 투과율이나 막 파괴율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 막 강화제의 농도가 증가함에 따라 투과율은 감소하였고, 에멀전과 용매의 접촉시 교반속도가 증가 할수록 막 파괴율도 증가하였다.

1. 서 론

액막분리공정(liquid membrane separation process) [1-3] 은 막의 선택적 투과원리를 응용한 것으로 추출용매의 소모량이 적고 고온에서 파괴되는 유기용질의 분리에 효과적이며 현재 널리 연구되고 있는 고분자막에 의한 분리기술과 비교하여 추출물질의 이동속도가 빠르고 동일체적에 대해서 큰 접촉면적을 얻을 수 있다. 또한 담체(carrier)에 의한 촉진확산에 의해 특정 분리대상 물질에 대한 선택성을 높일 수 있으며 기존의 방법으로 분리가 어려운 물질분리가 가능하여 탄화수소 혼합물의 분리, 금속이온의 분리 및 농축, 폐수처리를 비롯하여 기체혼합물의 분리, 생화학과 의학부분에 까지 그 응용범위가 점차 확대되고 있다. [4-6]

액체막에 의한 물질분리방법은 액체막의 형태에 따라 격막형 액체막(supported liquid membrane)과 계면활성제 액체막(surfactant liquid membrane)으로 구별된다. 격막형 액체막은 다공성막의 세공내에 추출용매를 함침시킨 형태로 물질전달 표면적이 적고 수명이 길지 않기 때문에 실용단계에는 이르지 못하고 있으나, 막두께와 막면적이 조작중 불변하고 확실하므로 투과기구를 연구하는데 널리 사용되고 있다. [9,10] 계면활성제 액체막은 용액상과 용매상에 불용인 계면활성제 용액을 사용하여 막을 형성시킨 것으로 이는 다시 액적형(droplet type)과 유화형(emulsion type)으로 구별된다. [11-14]

액막분리공정이 탄화수소 분리에 이용된 것은 1968년 Li [13,17-19] 가 계면활성제 액체막을 개발함으로써 시작되었으며, 그 후 Li를 비롯하여 Shah, Owens. [14] , Casamatta [20] , Cussler [21-23] 등이 액체막의 투과현상 및 형성방법 등을 연구하여 공업적인 이용 가능성을 제시하였다.

액막분리 기술의 실용화에 있어서 최대과제는 액막을 통한 용질의 투과속도와 선택성을 높이는 것이다. 이러한 액체막의 특성은 용매, 계면활성제, 막강화제, 담체 등의 막 구성 성분과 막의 두께, 액적의 크기, 막의 안정성 등의 구조적 인자의 영향을 받는다. 또한 구조적 인자들은 혼합물의 성질, impeller의 형태, 교반시간 및 교반속도 등에 의해 제한되며 많은 연구자들에 의해 제한되며 많은 연구자들에 의해 분리성능을 높이기 위한 연구가 계속되어 왔다.

1971년 Li는 액체막에 의한 탄화수소 혼합물의 분리에 있어서 선택도와 전달속도는 주로 막에 제한 된다고 하였으며 toluene과 heptane의 분리 실험에서 toluene의 투과속도는 계면활성제로 사용한 Igepla의 친수사슬이 증가함에 따라 이온성이 강한 계면활성일수록 분리의 정도가 커짐을 보고 하였다. 또한 Halwachs 등을 계면활성제의 이온강도의 변화에

따라 투과속도 및 분리계수의 변화를 보고하여 계면활성제에 의해 액막의 분리성능이 조절 될 수 있는 가능성을 제시하였다.

본 연구에서는 toluene과 cyclo-hexane을 이용하여 O/W/O유화형 액막의 사용시 필연적으로 수반되는 막파괴에 의한 막의 안정성과 투과도를 계면활성제(sodium lauryl sulfate)의 농도와 접촉시간 및 교반시간, 막 강화제(glycerol)의 농도 등을 변수로하여 그 영향을 실험적으로 측정, 분석하였다.

2. 이 론

2-1. Emulsion형 액체막에 의한 분리기술

Emulsion형 액체막법은 서로 혼합되지 않는 유기용액과 수용액이 계면활성제에 의해 균일하게 혼합되어 emulsion상태로 안정화하고 다시 연속상과 multi-emulsion형태를 유지하여 투과면적을 증대시킴으로써 투과속도를 크게 한 것이다. 이 방법은 용액과 계면활성제를 고속으로 교반하여 emulsion을 만들고 이를 연속상인 용매와 접촉시켜 용질의 액막에 대한 투과도의 차이로 분리하는 것이다. 이때 액막은 용액과 용매에 불용성이어야 하므로 Fig.1에 나타낸것처럼 O/W/O형(oil / water / oil type) 이나 W/O/W형(water / oil / water type) emulsion이 되는데 전자는 주로 이온성 계면활성제를 사용하여 탄화수소 분리에 사용되고 후자는 비이온 계면활성제와 담체나 회석제 등을 첨가하여 사용한다.

본 실험에서는 O/W/O형 액체막을 이용하여 탄화수소 혼합물을 분리함에 있어 원료 유상과 액막 수용액(친수성 계면 활성제와 막 강화제 등을 포함)을 교반,혼합하여 O/W 에멀전을 조제하고 이것을 회수유상중에 교반, 분산시켜 O/W/O 복에멀전이 조제된다.

이때 액체막 내에는 수많은 유기 droplet들이 존재하며, 외부액적(globule)의 크기는 약 0.1 - 0.2mm 정도이고 그 내부에 존재하는 내부액적(droplet)의 크기는 1 - 10 μ m 정도이다.

[1.14] 이것을 Fig.2에 나타내었다. 각각의 액적내부로부터 투과속도가 큰 물질이 용매쪽으로 잘 투과되어 나가 에멀전 내에는 투과속도가 낮은 물질이 남게 되므로 혼합된 물질의 분리가 가능하다. 용매층은 증류로써 투과물과 용매로 분리할 수 있고 에멀전층은 원심분리, 여과, 가열, 정전기적인 침전법 등의 해유화 공정에 의해 미투과물과 계면활성제 용액으로 분리할 수 있다. 이때 분리된 용매상은 재사용이 가능하다.

2-2. 물질전달의 투과기구

액체막에 있어서의 물질전달기구는 크게 2 가지로 분류할 수 있다.

우선 담체를 수반하지 않는 경우가 있으며, 주로 에멀전형의 액막에 적용되고 액막에 대한 용질의 용해도차 및 확산의 차이를 이용하여 분리하는 것이다. 다른 하나는 담체 혹은 담체-계면활성제를 동시에 함유하는 액막을 담체에 의하여 특정의 용질이나 이온을 저농도에서 고농도 영역으로 이송시킬 수 있는 특징을 가지고 있어 주로 금속이온의 분리에 이용된다. 본 실험에 feed로 사용한 toluene과 cyclo-hexane 이 액막을 선택적으로 투과하는 간단한 투과모델을 Fig.3에 나타내었다.

담체를 수반하지 않는 용해도차에 의한 단순확산 계면활성제 액체막으로 Fick의 제 1법칙 [8] 을 이용하여 시간 θ 동안 두께 L 의 액체막을 통하여 투과하는 용질의 투과속도식을 나타낼 수 있다.

$$\frac{dn_s}{d\theta} = D_s A \left[\frac{C_s - C'_s}{L} \right] \quad (1)$$

여기서 n_s 는 막을 투과하는 물질의 g-mole수이고, D_s 는 투과용질의 투과계수이며 A 는 막의 표면적이다. C_s 는 용질의 혼합물 내에서의 농도이고 C'_s 은 투과되고 난 후의 농도이다. 분리하고자 하는 물질 A 와 B 두물질에 대해서 (1)식을 정리하면

$$\frac{dn_A}{d\theta} = D_{AA} \left[\frac{C_A - C'_A}{L} \right] \quad (2)$$

$$\frac{dn_B}{d\theta} = D_{BA} \left[\frac{C_B - C'_B}{L} \right] \quad (3)$$

과 같다. (3)식을 (2)식으로 나누면 A와 L이 소거된 (4)식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dn_B}{dn_A} = \frac{D_B}{D_A} \left[\frac{C_B - C'_B}{C_A - C'_A} \right] \quad (4)$$

농도의 미소 변화구간에서 Δn_B 는 $\Delta C'_B$ 에, Δn_A 는 $\Delta C'_A$ 에 각각 비례하므로 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\frac{\Delta n_B}{\Delta n_A} = \frac{\Delta C'_B}{\Delta C'_A} \quad (5)$$

D_B/D_A 를 $\alpha_{B,A}$ 이라 하면 (4)식은 미소구간에서 다음과 같이 되어 (5)식과 결합하면

$$\frac{\Delta n_B}{\Delta n_A} = \alpha_{B,A} \frac{C_B - C'_B}{C_A - C'_A} = \frac{\Delta C'_B}{\Delta C'_A} \quad (6)$$

$$\alpha_{B,A} = \left[\frac{\Delta C'_B}{\Delta C'_A} \right] \left[\frac{C_A - C'_A}{C_B - C'_B} \right] \quad (7)$$

초기에는 $C' \approx 0$, $C \gg C'$ 이므로

$$\alpha_{B,A} = \left[\frac{\Delta C'_B}{\Delta C'_A} \right] \left[\frac{C_A}{C_B} \right] \quad (8)$$

과 같이 표시할 수 있다. 여기서 $\alpha_{B,A}$ 를 상대투과비라 한다.

본 실험에서 (8)식의 $\alpha_{B,A}$ 는 용매내의 A 와 B의 농도변화와 emulsion 내의 농도변화로 부터 용이하게 산출할 수 있다. 즉, $\alpha_{B,A}$ 는 A의 분배계수에 대한 B의 분배계수의 비이며, 각각의 분배계수는 용매상의 물분율에 대한 에멀전상의 물분율의 비이다. $\alpha_{B,A}$ 는 분리계수 [24] 또는 선택도와 같고, 증류에서의 비휘발도나 추출에서의 선택도와 같이 분리계수의 값이 1보다 클수록 분리가 용이함을 의미한다.

3. 실험

3-1. 사용시약

Feed로 사용한 toluene과 cyclo-hexane은 일본 Junsei Chemical 사의 특급 시약이며 물성은 Table 1 에 나타내었다. 막강화제인 glycerol과 용매로 사용한 kerosene은 일본 Junsei Chemical 사의 1급 시약을 사용하였다. 계면활성제로 사용한 sodium lauryl sulfate는 국내 태동화학사 제품이며, 액막의 안정성 실험에서 사용된 유용성 청색염료는 Oriental Chemical 사의 제품으로 상품명은 Brilliant oil blue 이다.

3-2. 실험 장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig.4에 나타낸 바와 같이 크게 유화기(emulsifier)와 접촉기(contactor)로 나눌 수 있다. 유화기와 접촉기는 300ml beaker를 사용하였고, 유화기에 사용한 교반기는 직경 40mm 의 four-blade propeller로, 접촉기에 사용된 교반기는 직경 45 mm 의 four-blade paddle로 사용했다.

유화기의 교반속도는 정전압 motor에 analog가 부착된 control box를 연결하여 stroboscope (Sugawara Lab. Inc.. Model MSX-IA)를 사용하여 조절했다. 접촉기의 교반속도는 digital이 부착되어 있는 control box를 사용하여 조절했다. 접촉기의 항온을 유지하기 위하여 water bath, heating mantle, temperature controller (한영 전자, model HY 6500S)등으로 구성된 항온장치를 사용하여 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지 했다.

3-3. 실험 방법

(1) O/W/O 형 액체막의 제조

유화기에서 탄화수소혼합물 25ml 를 계면활성제 용액(surfactant + H₂O + glycerol) 25ml 와 섞어서 $1200 \pm 5\text{rpm}$ 으로 격렬하게 교반하여 O/W 형의 emulsion을 제조한다. 다시 이 에멀전을 접촉기에 있는 연속상의 용매인 kerosene 150ml에서 250rpm의 일정속도로 10분 간 교반을 시키면, O/W 에멀전은 연속상에 분산되면서 O/W/O 형의 액체막을 형성하게 된다. 이 제조과정은 Fig.5에 나타내었다.

(2) 추출 실험

Fig.5와 같이 제조된 액체막을 통하여 탄화수소혼합물은 막에 대한 용해도에 의해 투과를 하게 된다. 이를 다시 일정시간 정치하여, 용매상으로 투과된 혼합물과 용매로 이루어져 있는 용매층으로부터 10ml의 주사기로 sample을 채취하여 gas-chromatography로 분석한다. 액체막을 통한 탄화수소의 투과는 온도에 영향을 받으므로 항온에서 실험하고, 계

면활성제의 농도, emulsion과 용매의 접촉시 접촉시간등을 변수로 하여 추출실험을 하였다.

(3) 액막의 안정성 실험

액막 파괴로 인하여 탄화수소가 비선택적으로 직접 용매로 전달되기 때문에 이로 인해 투과도가 증가될 수 있으므로 Li 에 의해 제안된 dye tracer technique 을 이용하여 투과 실험과 동일한 변수에 대한 막의 안정성을 측정하였다. 즉, 탄화수소에 유용성염료인 Brilliant oil blue를 녹인 다음 투과실험과 동일한 방법으로 용매와 접촉시키면 직경이 큰 염료분자는 막을 통하여 투과되기 어려우므로 액적내부의 염료는 주로 막이 파괴되는 경우에 용매로 전달되기 때문에 염료가 용매에 착색되는 정도를 자외선 분석법(ultraviolet absorption spectroscopy)으로 분석하였다.

3-4. 분석기기 및 분석방법

(1) 투과율 및 분리계수

추출실험에서 얻은 sample의 분석에는 미국 Hewlett-Packard Co. 제품으로 model HP-5890A 인 gas-chromatography를 사용하여 T.C.D.(thermal conductivity detector)법으로 분석하였으며, column은 같은 Hewlett-Packard Co.의 1/8 in. stainless steel 로 길이가 1.2 m 인 것을 사용하여, 내부에는 Apiezon L (5% Apiezon L on chromosorb 80/100 mesh)을 충전시켜 사용하였다. Carrier gas는 He (99.99%)으로 국내 Union 사 제품을 사용하였다.

Kerosene 에 포함된 탄화수소의 농도(wt%)별로 표준 sample 를 제조하여 G.C 에 주입하여 이로부터 얻은 peak 의 면적과 농도에 대한 보정선을 이용하여 투과도를 얻는다. 실험에 적용한 G.C 의 분석조건은 다음과 같다.

- Injection temperature 200°C
- Oven temperature
 - Initial temperature 60°C (4 min)
 - Ramp rate 30°C/min
 - Final temperature 230°C (2 min)
- Detector temperature 200°C

- Flow rate of carrier gas He 30ml/min
- Amount of sample injection 5 μ l

(2) 액막 파괴율

분석에 사용된 UV (ultraviolet absorption spectroscopy)는 Hita-chi recording spectrophotometer model UV-3210으로서 일본 Hitachi 사 제품이며, 사용염료가 647nm 에서 최대 흡광도를 나타내므로 이 흡광도에서 시료를 측정하였다.

탄화수소에 일정량의 염료를 섞고, 연속상에서의 착색된 탄화수소의 농도(wt%)에 따라 표준 sample을 제조하여 Lambert-Beer Law [26] 에 의해 보정곡선을 작성하여 액막 파괴율을 구하였다.

4. 결과 및 고찰

본 실험에서는 탄화수소류를 액체막법으로 분리하기 위한 기초실험으로써, alkyl sulfate 계 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate(SLS)를 사용하여 계면활성제의 농도와 유화시간 및 교반속도 그리고, 에멀전과 용매의 접촉시 접촉속도와 정지시간 등을 변수로 막을 통한 투과율과 막의 안정성에 미치는 영향을 비교 검토 하였다.

각각의 실험에서 탄화수소 혼합물과 계면활성제 용액의 부피비는 1:1, 이 혼합물(탄화수소 + 계면활성제 용액)과 용매(kerosene)의 부피비는 1:3 으로 고정하여 실험하였다.

4-1. 투과율

Toluene,cyclo-hexane의 투과율 변화를 계면활성제의 농도와 막강화제의 농도, 2차 유화시 교반속도에 따라 Fig.6부터 Fig.9에 나타내었다. 본 실험에서는 투과율을 다음과 같이 정의 하였다.

$$\text{투과율, P(\%)} = \frac{\text{외부 수용액에서의 측정된 탄화수소의 양 (g)} \times 100}{\text{내부 수용액에서의 초기 공급된 탄화수소의 양 (g)}}$$

이때 외부 수용액의 feed양에는 막을 통해 선택적으로 투과된 양과 액막 파괴에 의한 비선택적인 양이 모두 포함된다.

계면활성제 SLS를 사용하여 계면활성제의 농도변화에 대한 투과율을 Fig.6에 나타내었는데 계면활성제의 농도가 증가할수록 투과율도 증가하였고 0.5wt% 이상에서는 그 증가율이 다소 감소됨을 보여 0.5wt% 이상 과잉된 계면활성제는 투과율에 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Fig.7은 Fig.6과 같은 조건이나 정치시간(t_s)을 10분으로 하여 투과율을 나타내었는데 이것 역시 0.5wt% 이상에서 그 증가율이 둔화되고 정치시간이 5분일 때보다 전체적으로 투과율이 높게 나타났다. 이렇게 계면활성제의 농도를 0.5wt%까지 증가시킴에 따라 대체로 액적의 직경이 작아지고 액적수가 증가함을 육안으로 관찰할 수 있었는데, 이러한 현상은 투과면적을 증대시키므로 모든 용질의 투과량이 증가하게 되는 경향을 보인다.

즉, 계면활성제 0.5wt%보다 적은 농도에서는 탄화수소 혼합물을 충분히 포함할 수 있는 액적의 형성이 불가능하여 탄화수소혼합물을 포함하는 액적의 수가 적고 따라서 액막의 비표면적이 감소하게 되어 막을 통한 탄화수소 혼합물의 선택적 투과율이 떨어지게 된다. 반면에 계면활성제의 농도가 증가하여 0.5wt% 이상 되면 주어진 탄화수소를 충분히 포함하고 남은 잉여의 미셀과 계면활성제 분자들은 탄화수소의 막 계면으로의 이동을 방해하게 되어 투과속도는 저하되므로 계면활성제의 농도가 0.5wt%일 때 막이 가장 안정하고 적당한 막의 두께와 액적의 크기 및 수의 분포를 얻을수 있어 막을 통한 물질의 투과가 효율적으로 이루어질 수 있음을 나타낸다고 하겠다.

막 강화제도를 변수로 유화시간 10분, 정치시간을 5분으로 유화시 및 접촉시 교반속도를 각각 1200rpm, 250rpm으로 하여 투과율을 Fig.8에 나타내었는데 막 강화제는 점중제로서 농도가 증가할수록 막의 점도가 증가하여 투과율이 감소하는 경향을 띤다. 이때 glycerol 55wt% 이상에서는 O/W 에멀전이 생성되지 않는다.

에멀전이 용매와 접촉하여 투과가 일어날 때 적절한 에멀전의 크기와 안정한 에멀전을 얻기 위한 최적의 교반속도가 요구되는데, Goswami [24] 는 유화시 교반속도가 증가할수록 액적의 크기는 작아지고 그 갯수도 증가하며 액적의 크기가 작아지면 표면장력이 증가하여 막의 안정도가 증가되고 액적의 수가 많아질수록 액막의 비표면적이 증가한다고 보고하였다.

정치시간 및 접촉시간을 5분과 10분으로 고정하고 접촉시 교반속도는 250rpm으로 실험하여 Fig.9에 유화시 교반속도를 변수로 투과율을 나타내었다. 1800 rpm에서는 접촉시 O/W 에멀전이 paddle에 엉겨 붙는 현상이 일어나는데 이것은 액적의 크기가 너무작아 용매와 접촉시 액적 상호간의 인력이 증가되고 O/W 에멀전 제조시 거품의 생성으로 용매층에서 부유하기 때문이다. 이러한 현상은 투과가 진행되는 동안 액적의 합체 거품의 소멸

로 정상적인 복 에밀전 (O/W/O) 상태를 형성하게 된다.

4-2. 액막 파괴율

접촉시간 10분, 정지시간을 5분으로 고정하여 투과율실험과 동일한 조건으로 액막파괴율을 실험하였다.

계면활성제의 농도를 변수로 액막 파괴율을 Fig.10에 나타내었는데 0.1wt%에서 가장 낮은 액막 파괴율을 보였다. 계면활성제 농도가 0.1wt% 이하일 때 농도가 증가할수록 액막 파괴율이 감소하였고 그 이상에서는 농도가 증가할수록 액막 파괴율이 증가 하였는데 계면활성제 농도가 낮은 경우 액막 파괴율이 높은 것은 액막형성에 필요한 계면활성제 양이 충분하지 못하므로 액체막이 불안정하기 때문이다.

Fig.10 과 Fig.6을 비교해보면 투과율은 계면활성제농도 0.5wt% 부터 투과율 증가가 둔화 되지만 액막파괴율은 계속 증가하는 경향을 보인다. 투과율이 막파괴로 인한 비선택적 투과를 포함한다는 것을 감안해 볼때 Fig.6의 1.0wt%, 1.5wt%에서의 투과량에서 막파괴로 인한 투과량을 제외한다면 0.5wt%에서 가장 많은 투과를 한다고 볼수 있겠다.

이러한 현상은 용해도가 낮아 투과량이 작은 탄화수소일수록 막파괴로 인한 비선택적인 투과량이 더욱 많은 비율을 차지할 것으로 예상되므로 Fig.6의 1.5wt%에서 투과량을 볼때 cyclo-hexane의 투과량이 증가한것은 막파괴로인한 비선택적 투과의 영향이라고 추측된다.

유화시간과 접촉속도를 각각 10분, 250rpm으로 고정하고 유화시 교반속도를 변수로 액막 파괴율의 변화를 Fig.11에 나타내었다. 전범위에서 거의 비슷한 막파괴율을 보이는데 유화시 교반속도는 투과율 실험과 마찬가지로 액막 파괴율에 커다란 영향을 주지 않는 변수로 사료된다.

Emulsion 과 용매의 접촉시 교반속도에 따른 액막 파괴율의 변화를 계면활성제 농도 0.5wt%에서 Fig.12에 나타내었다. Toluene,cyclo-hexane 모두에서 교반속도가 증가할수록 액막 파괴율이 증가되었는데 이는 교반속도가 증가할수록 막에 미치는 기계적 강도의 증가로 인한 것이며 Fig.10에 비추어 볼 때 계면활성제 농도가 0.1wt%에서 멀어질수록 교반속도가 막파괴율에 미치는 영향은 더욱 클것이라 예상된다.

4-3. 분리계수의 비교

유화시간과 접촉시간을 각각 10분, 유화속도와 접촉속도를 각각 1200rpm, 250rpm 으로 고정하고 계면활성제의 농도를 변수로 분리계수의 변화를 Fig.13에 나타내었는데 0.5wt%에서 가장 높은 분리 계수를 보이고 있다. 액체막을 통한 투과물의 투과는 수층에 대한

용해도와 확산도의 함수인데 [13] , 계면활성제의 농도가 낮을 때에는 상대적으로 물의 양이 많고 액적이 커지므로 액적의 수가 적어 투과되는 용질의 양이 적어지므로 분리계수는 감소하게 된다.

반면에, 계면활성제가 필요 이상으로 존재할 때에는 상대적으로 막이 함유하는 물의 양이 적고 탄화수소 혼합물을 충분히 포함하고 남은 잉여의 미셀과 계면활성제 분자들이 막을 통한 용질의 투과를 방해하게 되고 이로 인해 물질의 투과율이 저하되고 분리계수는 감소하게 된다.

Fig.10을 고려해볼 때 분리계수가 0.5wt%에서 가장 높게 나온 것은 액막파괴로 인한 비선택적인 투과량이 미치는 영향이 적기 때문이라 사료 된다.

5. 결 론

액체막에 의한 탄화수소 혼합물 분리에 있어서 투과율, 막의 안정성과 분리계수에 미치는 영향을 계면활성제의 농도, emulsion 과 용매와의 교반속도 등을 변수로하여 분석한 결과는 다음과 같다.

- (1) 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 투과율은 증가하는데 0.5wt% 이상에서는 증가율이 둔화 되었다. 막 파괴율은 0.1 wt% 에서 가장 낮게 나타났으며, 그 이상에서는 농도가 증가하면서 파괴율도 증가 하였다. 또한 분리계수는 계면활성제의 농도 0.5wt% 에서 가장 높게 나타났다..
- (2) 에멀전 제조시 교반속도는 1200 - 1800rpm으로 투과율이나 막 파괴율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
- (3) 막 강화제의 농도가 증가함에 따라 투과율은 감소하였고, 에멀전과 용매의 접촉시 교반속도가 증가할수록 막 파괴율도 증가하였다.

* 감 사

본 연구에 경비를 지원해 주신 애경산업(주)에 감사를 드립니다.

Nomenclature

- C : Concentration of a component in feed (g-mole/cm³)
C' : Concentration of a component in solvent (g-mole/cm³)
D : Diffusion rate constant (cm²/sec)
L : Thickness of membrane (cm)
- n : g-mole of a species permeated across membrane (g_mole/cm³)
- P : Permeation rate (%)
R_C : Stirring speed for contact with solvent (rpm)
R_E : Stirring speed for emulsification (rpm)
S : Surface area of membrane (cm²)
t_C : Stirring time for contact with solvent (min)
t_E : Stirring time for emulsification (min)
t_S : Settling time (min)

Greek letters

- $\alpha_{B,A}$: Separation factor or selectivity
 θ : Time for a component to permeate across membrane

Subscripts

- A , B : components
S : solute or settling

References

1. Marr, R. and Kopp, A. : Intern. Chem. Eng., 22, 1, 44-60 (1982).
2. 고석문, 박창길, 김오식 : “막분리 기술”, 동화기술, 145-168 (1985)
3. Maugh II, T.H. : Science, 193, 134-137 (1976)
4. Kitagawa, T., Nichikawa, Y., Frankenfeld, J.W. and Li, N.N.:
Environmental Science & Technology, 11(6), 602 (1977).
5. Lee, K.H., Evance, D.F. and Cussler, E.L. : AIChE J., 24(5), 860 (1978).
6. Kondo, k., Kita, k, and Nakachio, F. : J. Chem. Eng. Japan, 14(1), 20 (1981).
7. Rousseau, R.W., ed. : “Handbook of Separation process Technology”,
Wiley-Interscience, New York 826-861 (1987).
8. Meares, P., ed. : “Membrane Separation Process”, Elsevier Science Publishing Co.,
New York, 327-349 (1976).
9. Lee, Y.J., Chang, H.N. : J. KICChE, Vol. 23, No.6, 361-367 (1985).
10. Nam, S.J. : J. KICChE, Vol. 17, No.6, 377-388 (1979).
11. Choy, E.M., Evans, D.F. and Cussler, E.L., : J. Amer. Chem. Soc., 96, 7085 (1974).
12. Carraciolo, F., Evans, D.F. and Cussler, E.L. : AIChE J., 21, 160 (1975).
13. Li, N.N. : Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.. 10, 215 (1971).
14. Shah, N.D. and Owens, T.C. : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 11, 58 (1972).
15. Robb, W.L. and Ward III, W.J. : Science, 156, 1481 (1967).
16. Ward III, W.J. : AIChE J., 16(3), 405 (1970).
17. Li, N.N. : AIChE J., 17(2), 459 (1971).
18. Li, N.N. : U.S. Patent 3,389,078 June 18 (1968).
19. Li, N.N. : U.S Patent 3,410,794 Nov. 12 (1968)
20. Casamatta, G., Bouchez, D. and Angelino, H. : Chem. Eng. Sci., 33, 145 (1978).
21. Cussler, E.L. : AIChE J. 17(6), 1300 (1971).
22. Caracciolo, F., Cussler, E.L. and Evans, D.F. : AIChE J. 21(11), 160 (1975).
23. Cussler, E.L. : J. Membrane Sci., 1, 319 (1976).
24. Moore, J.H., Schechter, R.S. : AIChE J., 19(4), 741-747 (1973).
25. Goswami, A.N. and Rawat, B.S. : J. Membr. Sci., 24, 145-168 (1985).
26. Skoog D.A. : “Principle of Instrumental Analysis”, 3rd ed., Saunders College

Publishing, New York, 27-103 (1971).

Table 1. Physical properties of toluene and cyclohexane

Properties	Component	
	Toluene (C ₆ H ₅ CH ₃)	Cyclohexane (C ₆ H ₁₂)
Molecular weight	91.15	84.16
Boiling point at 760 mm Hg (°C)	110.63	80.73
Specific gravity at 25°C/4°C	0.867	0.774
Refraction index at the average D line of sodium at 25°C	1.497	1.426
Surface tension at 25°C (dyne / cm)	28.53	24.35
Solubility in water at 25°C (g / 100g)	0.05150	0.00550

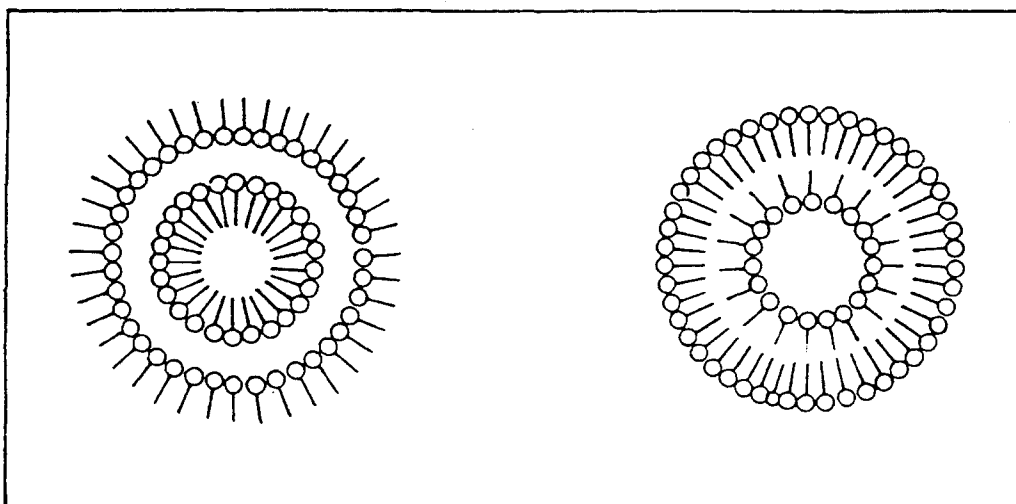


Fig 1. Phase sequences in the formation of multiphase emulsion of O/W/O (left) and W/O/W (right).

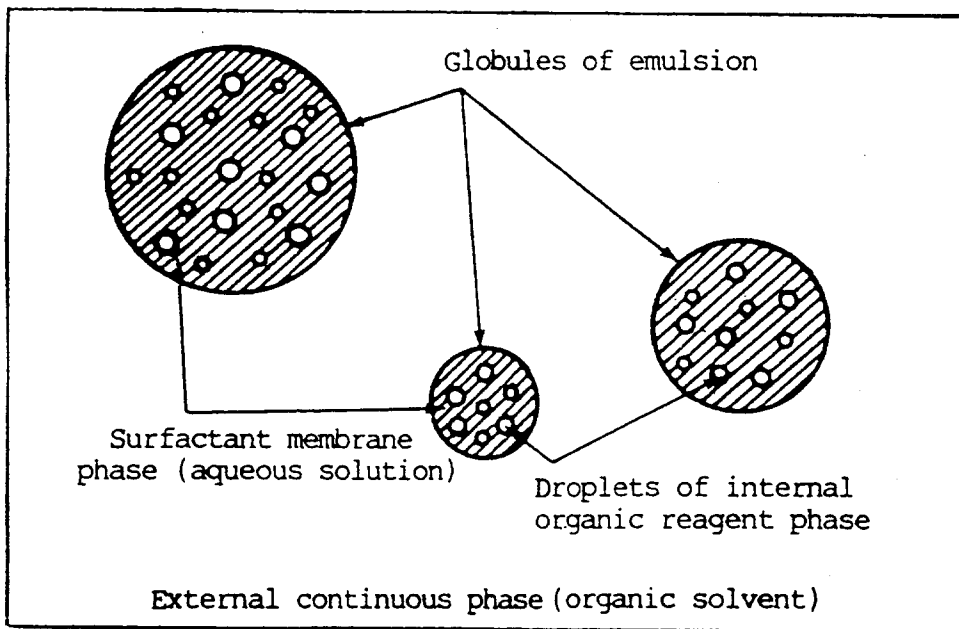


Fig 2. Schematic diagram of a liquid surfactant membrane system

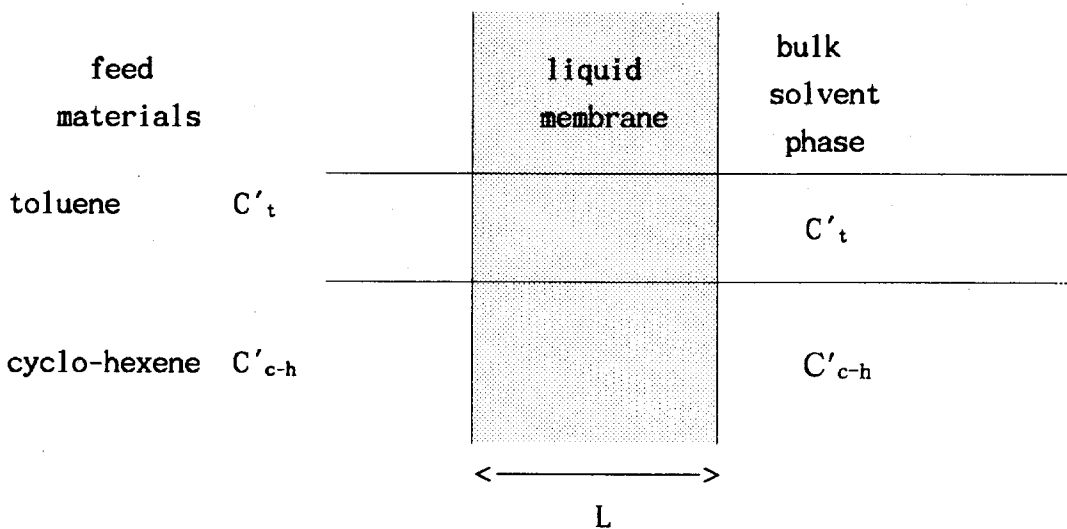
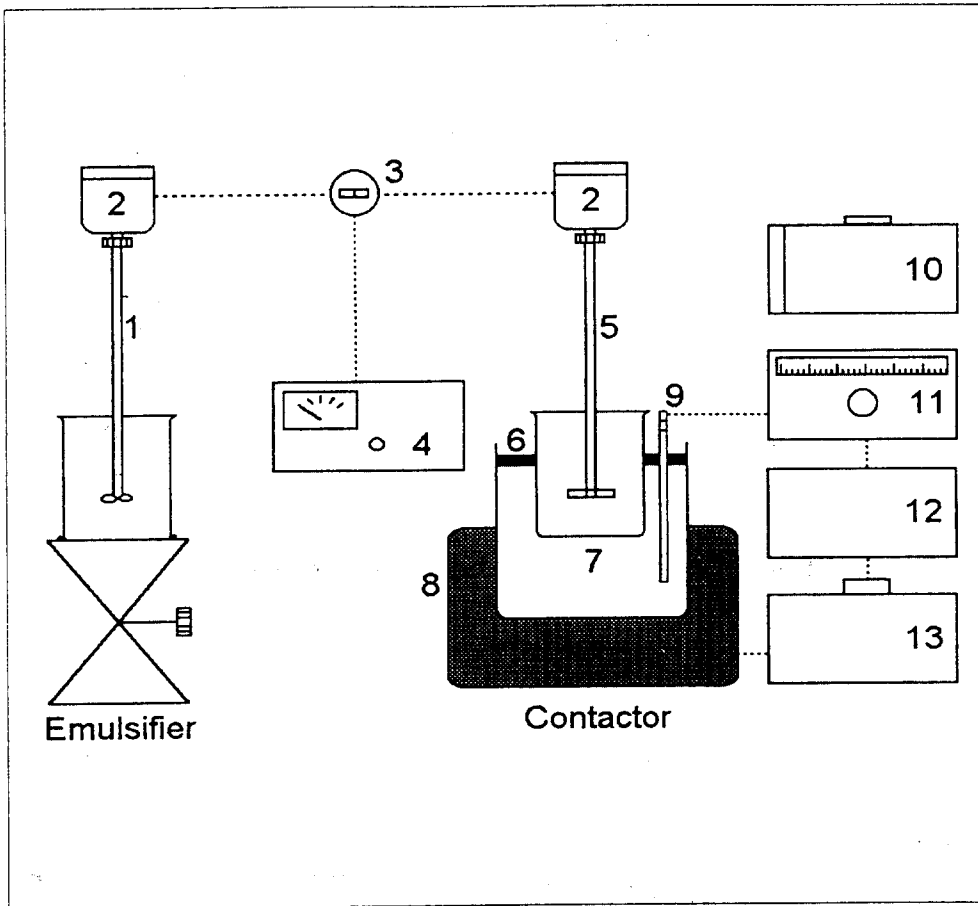


Fig 3. Simplified model for permeation through liquid membrane



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

Fig 4. Schematic diagram of experimental apparatus for the separation process by emulsion membrane system

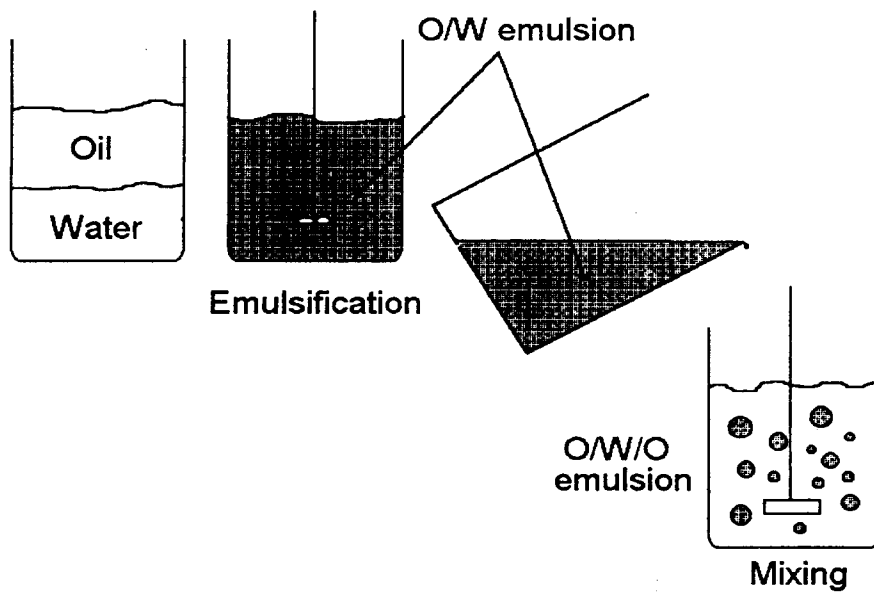


Fig 5. Preparation of liquid membrane

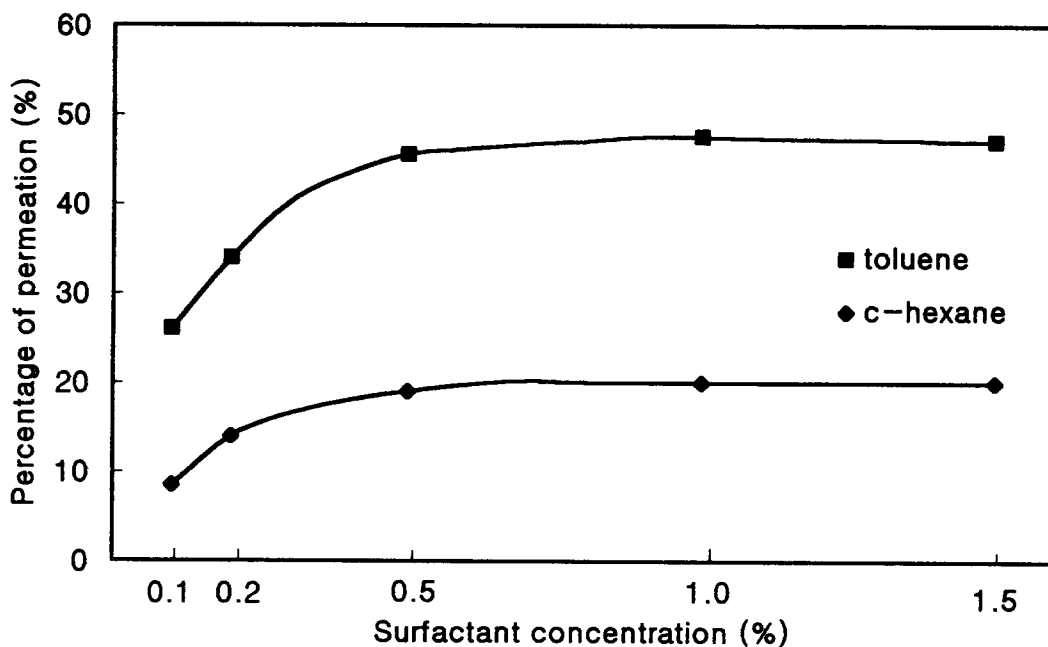


Fig 6. Percentage of permeation vs. surfactant concentration

$t_C = 10$ min. $t_E = 10$ min. $t_S = 5$ min.

$R_E = 1200$ rpm. $R_C = 250$ rpm.

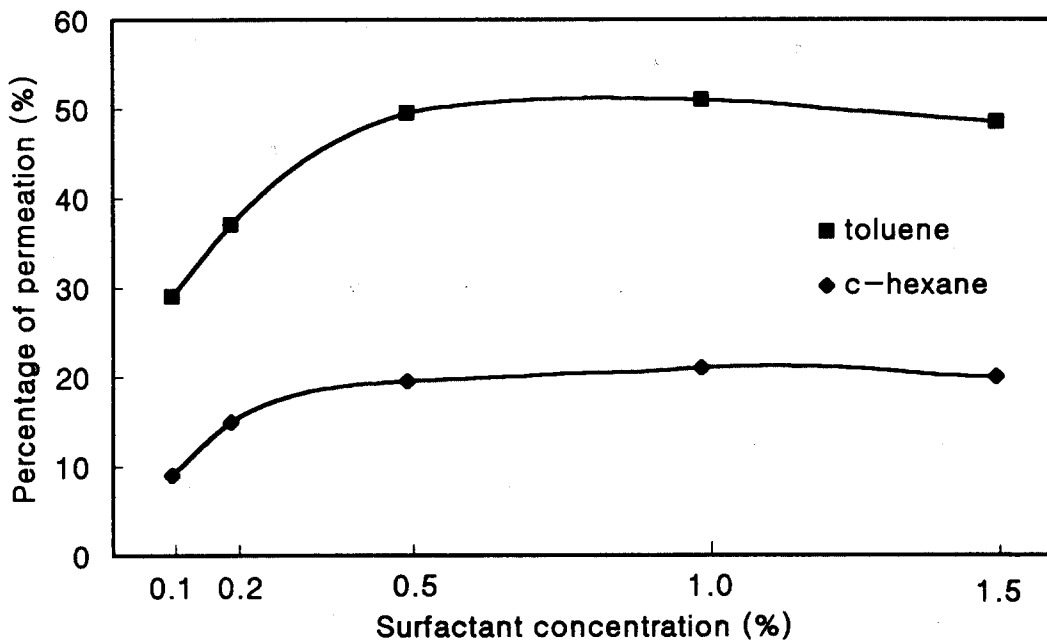


Fig 7. Percentage of permeation vs. surfactant concentration

$t_C = 10$ min. $t_E = 10$ min. $t_S = 10$ min.

$R_E = 1200$ rpm. $R_C = 250$ rpm.

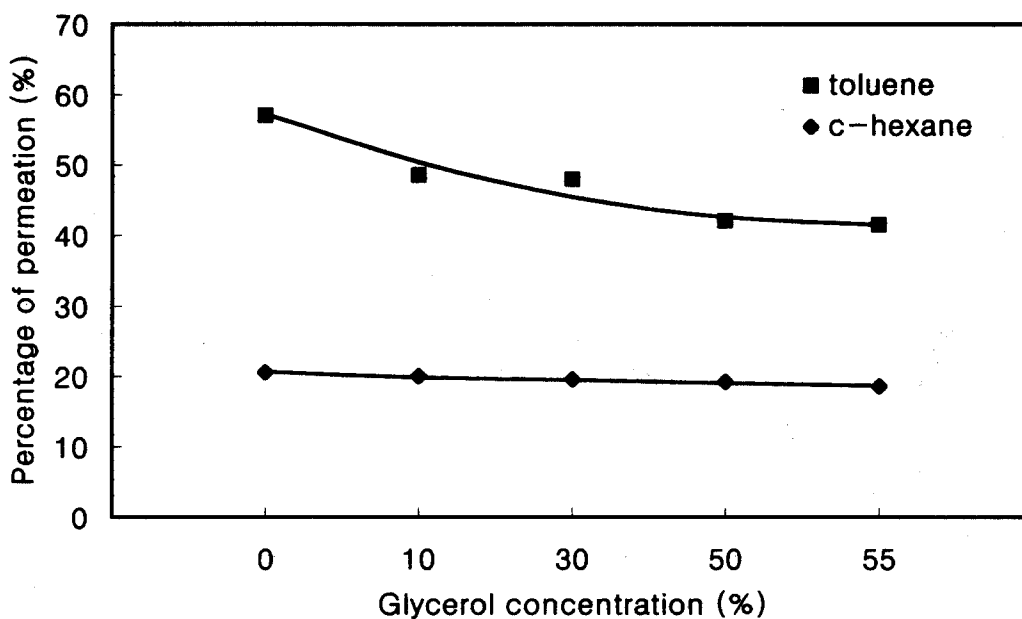


Fig 8. Percentage of permeation vs. glycerol concentration

$t_C = 10$ min. $t_E = 10$ min. $t_S = 5$ min.

$R_E = 1200$ rpm. $R_C = 250$ rpm.

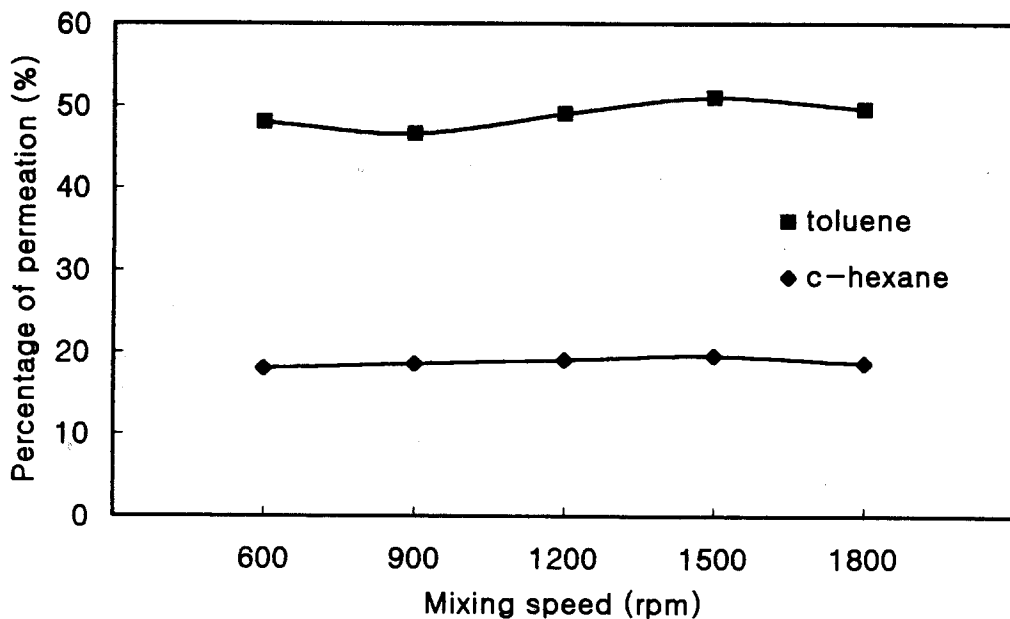


Fig 9. Percentage of permeation vs. mixing speed in emulsification

$t_C = 10$ min. $t_E = 10$ min. $t_S = 5$ min. $R_C = 250$ rpm.
 surfactant conc. = 0.5 %
 glycerol conc. = 30 %

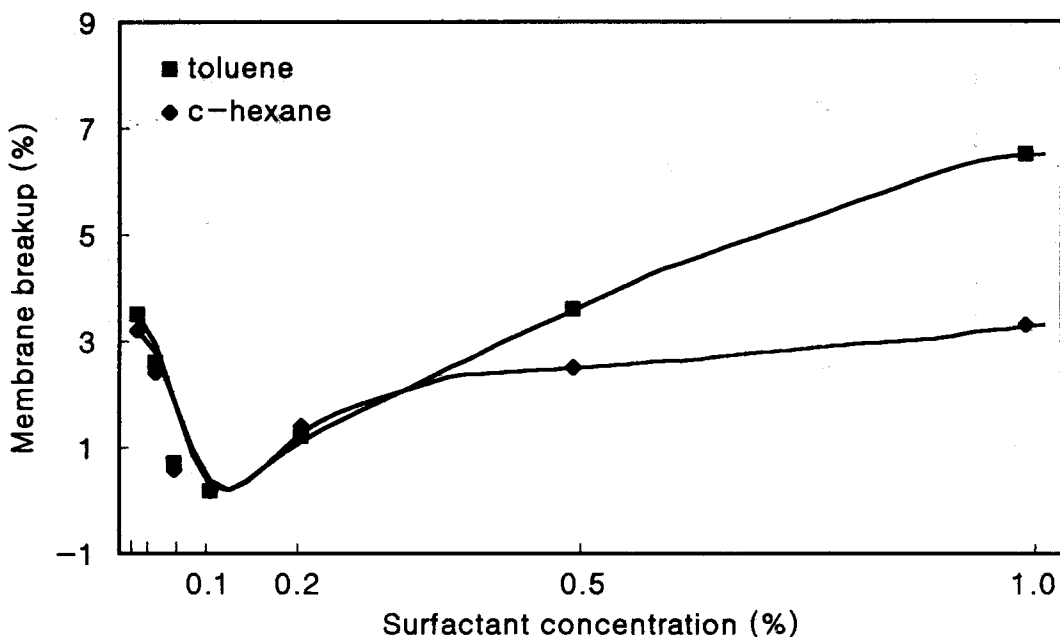


Fig 10. Membrane breakup vs. surfactant concentration

$t_C = 10$ min. $t_E = 10$ min. $t_S = 5$ min.
 $R_E = 1200$ rpm. $R_C = 250$ rpm.

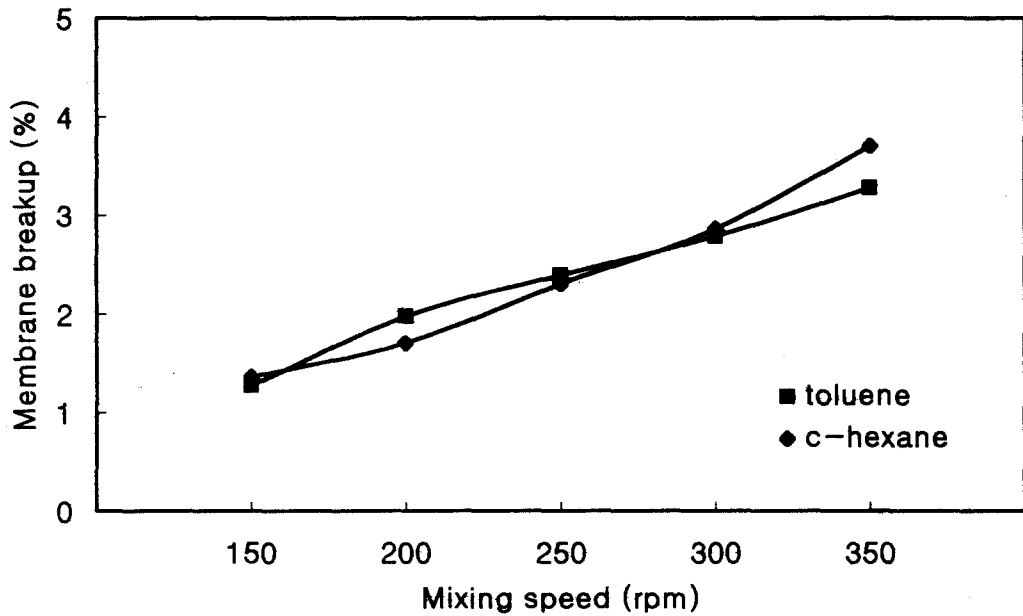


Fig 11. Membrane breakup vs. mixing speed in emulsification

$t_C = 10$ min. $t_E = 10$ min. $t_S = 5$ min. $R_C = 250$ rpm.
 surfactant conc. = 0.5 %
 glycerol conc. = 30 %

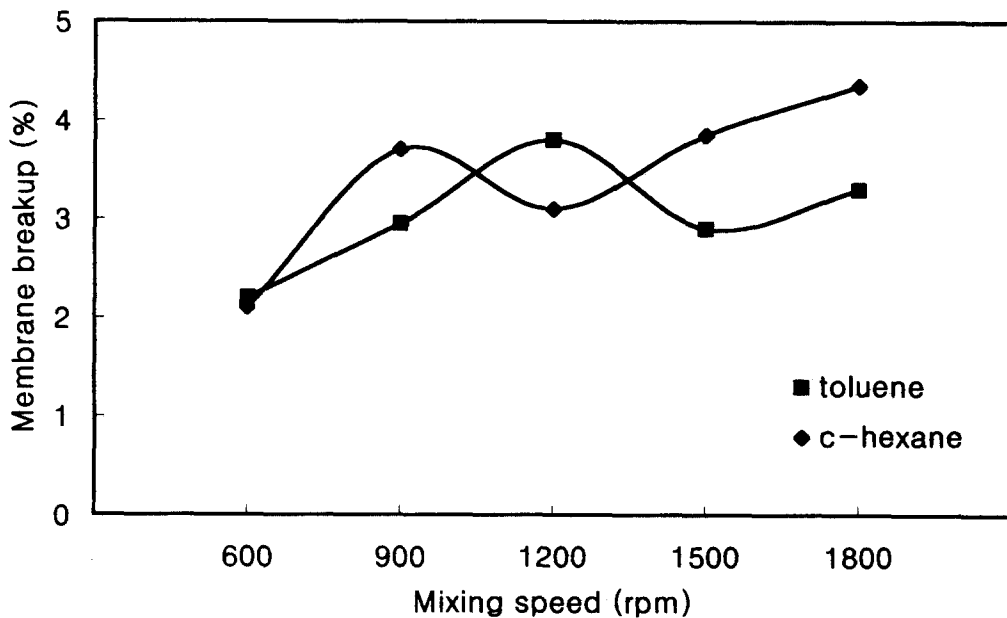


Fig 12. Membrane breakup vs. mixing speed in contact

$t_C = 10$ min. $t_E = 10$ min. $t_S = 5$ min. $R_E = 1200$ rpm.
 surfactant conc. = 0.5 %
 glycerol conc. = 30 %

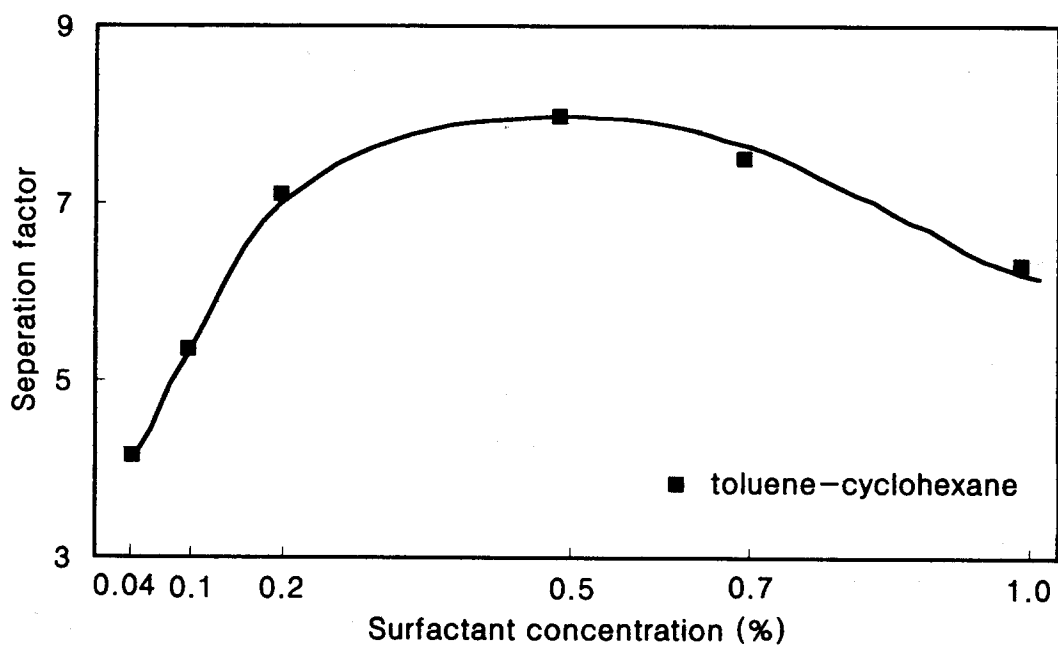


Fig 13. Separation factor vs. surfactant concentration for toluene-cyclohexane.

$t_E = 10$ min.

$t_S = 5$ min.

$R_E = 1200$ rpm.

$R_C = 250$ rpm.