

## 에멀전액막을 이용한 김포매립지 침출수의 처리

노 윤 찬<sup>†</sup> · 김 종 국\* · 박 함 용 · 김 우 식

연세대학교 공과대학 화학공학과, \*건양대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 7월 18일 접수, 1998년 8월 26일 채택)

### Treatment of Kimpo Landfill Leachate by Emulsion Liquid Membrane

Yun-Chan Ro<sup>†</sup>, Jong-Kuk Kim\*, Ham-Yong Park, and Woo-Sik Kim

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, Keunyang University, Nonsan 320-800, Korea  
(Received July 18, 1997; accepted August 26, 1998)

요 약: 본 연구는 에멀전을 이용한 침출수 내의 이온 물질 제거에 관한 연구로서 다음의 두 단계에 걸쳐 실험을 행하였다. 첫번째 단계로 담체로서, Aliquat336을 함유한 액막과 di(2-ethylhexyl)phosphoric acid를 함유한 액막으로 음이온성 물질과 양이온성 물질의 제거에 관한 조건을 확립하였으며, 두번째 단계로 위의 조건 하에서 침출수 처리 실험을 수행하였다. 막상의 계면활성제(Arlacel80)의 함량과 담체(Aliquat336, DEHPA)의 농도, 내수상의 등반이온의 농도 등을 변화시키며 실험을 수행하였다. 실험 결과 반응 12분 후에 추출 평형에 도달하였으며, 침출수 성분의 80%(COD) 이상을 제거할 수 있었다. 또한, 제막 조건에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 담체의 농도로서 일정량 이상의 담체는 막의 물질 전달 저항을 증가시켜 제거 효과를 감소시킬 수 있었다. 그리고 막상의 계면활성제의 양, 내수상의 등반이온의 양은 최종 제거 효과보다는 추출 속도에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

**Abstract:** This study is concerned with the treatment of landfill leachate by carrier mediated emulsion. Using the batch operation, the optimum conditions for the removal of anionic and cationic materials were obtained. The landfill leachate from the plant was experimented under these conditions. The experimental variables were surfactant(Arlacel80) concentration and carrier(Aliquat336, DEHPA) concentration in membrane phase and counter ion concentration in internal phase. More than 80%(COD) of landfill leachate component could be removed within 12 minutes. The most crucial experimental variable for the removal efficiency was carrier concentration in membrane phase. In the other variables, the reaction time was more effected than the removal efficiency.

**Key words:** Emulsion Liquid Membrane, Landfill Leachate

#### 1. 서 론

에멀전이란 서로 섞이지 않는 유기 용매와 수용액이 계면활성제에 의해 안정한 에멀전 상태의 액막을 제조할 수 있다. 고분자막에 의한 분리가 대부분 용액 중의 용매를 통과시키고 용질의 투과를 저지하는 막의 특성을 이용하는 반면, 액막에 의한 분리는 막을 통하여 용매가 아닌 용질을 다른 상으로 투과 이동시키는 조작이라 할 수 있다. 그러므로, 상변화 없이 물질을 분리, 농축할 수 있는 장점을 가지고 있다. 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, 아연 추출과 폐놀 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. 또한 종래의 용매 추출법과 비교할 때 탈

리 조작이 필요치 않아 장치를 소규모화 할 수 있다.

매립지의 침출수는 폐기물의 조성, 매립방법, 기후, 매립후 경과 기간 등 여러 요소에 의하여 결정되지만 대체적으로 유기물질, 무기물질 및 질소화합물의 농도가 높고 인 화합물이나 중금속도 다량 함유되어 있다. 침출수를 처리하기 위해서는 침출수의 특성에 알맞은 처리방법이 채택될 수 있겠으나 BOD, COD 제거는 모든 침출수 처리의 기본 목적이므로 생물학적 처리 방법과 물리·화학적 처리 방법을 포함하여 광범위하게 연구되어져 왔다[9-11].

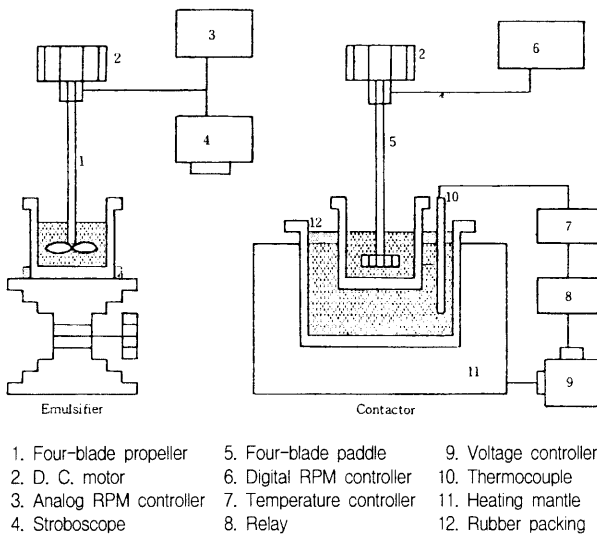
국내에서는 매립지의 침출수에 관한 연구보고는 많지 않은 편이다. 도시쓰레기 매립지 침출수 처리에 대한 보고[12-14]들이 있고 폐기물 매립지의 침출수에 대한 연구보고[15-17]들이 있으나 거의가 특정물질에 관한 것 또는 인공조작에 의한 실험실 규모의 것에 국한되고 있다. 따라서 고도의 분리 기술로서 에멀전 액막 분리공정의 장점을 고려해 볼 때 담체를 함유한 에멀전형 액막법에 의한 침출수 처리의 실용화에 많은 기대가 모아지고 있다.

본 연구에서는 Aliquat336을 사용하여 음이온성 물질, DEHPA를 사용하여 양이온성 물질의 제거 실험을 행하였다. 이러한 실험을 통하여 침출수 처리의 조건을 확립하고자 하였고, 이 조건 하에서 김포 매립지에서 채취한 침출수의 처리 실험을 행하여 실용화 단계의 공정개발의 가능성을 검토하고자 하였다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: rcy@cccc.chch-c.ac.kr)

**Table 1.** Leachate Quality (unit : mg/L)

Parameter	Feb.	Apr.	Aug.	Nov.
BOD	554	510	491	559
COD	3110	3228	3286	3232
SS	142.8	157.5	176.4	143.2
Hg	0.02	0.06	0.09	0.05
Cu	0.13	0.15	0.12	0.13
Cd	0.12	0.14	0.12	0.14
Pb	0.27	0.43	0.21	0.25
Mn	0.87	1.11	2.64	0.50
Zn	0.15	0.18	0.15	0.16



**Figure 1.** Schematic diagram of experimental apparatus for separation process by emulsion liquid membrane.

**2. 실험재료 및 방법**

**2.1. 실험 재료**

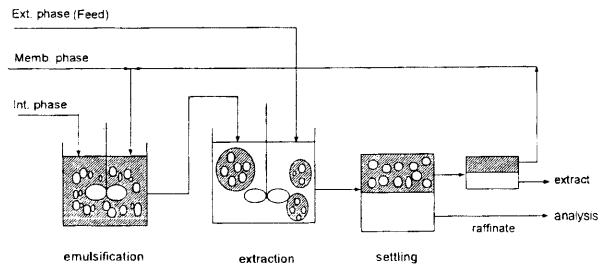
사용된 실험재료는 서울시에서 도시쓰레기 매립이 진행중인 김포매립지에서 침출수를 채취하여 재료로 사용하였으며 계절에 따른 침출수 성분을 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용한 침출수 원수는 원수의 수집관에서 '96. 10~12월에 3회에 걸쳐 임의 채취하여 부유물질을 여과한 후 냉장고에 저장하여 각종 실험에 사용하였다. 침출수의 성상은 계절에 따라 차이는 있으나 채취한 침출수의 경우(평균값)는 COD<sub>cr</sub> 3250 mg/L, 전기전도도 29.5 ms/cm, pH 7.9이었다.

**2.2. 실험 장치 및 시약**

회분식 추출조를 Figure 1에 나타내었다. 유화기(Tokushyikika, Model-M)로 제조한 W/O 에멀전 액막을 연속상에 균일하게 분산시키고 난류에 의한 물질 전달 효과를 촉진시키기 위하여 회분식 추출조에 3개의 날개를 가진 impeller와 baffle을 설치하였으며, digital tachometer를 이용하여 impeller의 교반 속도를 제어하였다.

오일상으로 유동과라핀(LP, Duksan co.)을, 유화제로서 비이온계 면활성제인 Arlacel 80(sorbitanmonooleate, ICI Americas)을 사용하였고, 담체로서 양이온 교환체인 Aliquat 336(methyltriocetyl-



**Figure 2.** Schematic diagram of ELM process.

ammoniumchloride, Aldrich chem.), 음이온 교환체인 DEHPA (di(2-ethyl hexyl)phosphoricacid, Tokyo chem.)를 사용하였다.

**2.3. 실험 방법**

**2.3.1. 에멀전 제조**

최종 에멀전의 제조는 두단계로 나누어 지며 그 첫단계로서 유화제인 Arlacel 80(HLB4.3)과 담체(Aliquat 336 또는 DEHPA)를 첨가한 비수용매상을 용해시킨 후 유화기를 이용해 2000 rpm으로 교반하면서 비수용매상에 오일상인 유동과라핀을 서서히 첨가하여 4분간 유화하여 비수에멀전을 제조하였다. 두 번째 단계로 첫 단계에서 제조된 실온의 비수에멀전을 유화기를 이용해 2000 rpm으로 교반하면서 내수상을 서서히 첨가하여 최종 유화물을 제조하였다. 이때, 액막의 제조 조건에 의한 처리 효과의 변화를 검토하기 위해 막상의 계면활성제의 농도, 담체의 농도 및 내수상의 동반이온 농도를 변화시키면서 실험을 행하였다.

**2.3.2. 추 출**

회분식 반응기에 외수상(침출수 200 mL)을 넣고 direct stirrer로 교반시키면서 제조한 에멀전 30mL를 주입하였다. 추출 실험 중 일정 간격으로 피펫을 사용하여 시료를 채취하여 거름 종이를 사용하여 에멀전과 외수상을 분리하였다. 본 실험의 공정도를 Figure 2에 나타내었다.

**2.3.3. 분 석**

처리된 외수상의 COD(HACH, DR-2000)는 Cr법으로 620 nm의 흡광도를 측정하였으며 자동적으로 mg/L의 환산이 가능하여 별도의 보정 및 검량선은 작성하지 않았다. 또한 제막 조건 하에서 색도 제거 효과는 분광광도계(Shimadzu, UV-160S)를 사용하여 420 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였으며, 이온성 물질의 제거효과는 전기전도도(Metrohm 660)를 측정하였고, 최종에멀전의 입도 분포는 Matec C-550를 사용하여 평균 유화입자 크기를 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 에멀전 제조**

최종에멀전의 입도 분포는 Figure 3에 나타난 바와 같은 분포를 하고 있으며 평균 유화입자 크기는 23 μm로 직접유화법에서 얻을 수 있는 수십 μm 크기범위의 에멀전입자를 얻었다. 에멀전은 내수상과 외수상 사이의 얇은 오일 막으로 분리되어 존재하는 형태로 외수상과 내수상의 전해질과 농도차로 기인한 삼투현상으로 물이 이동되어 파괴되기 쉬우며, 보통 유화입자가 크고, 크기가 불균일하여 입자끼리 응집 또는 합일이 일어나 계가 분리되기 쉬우며, 유화계에 있어 안정성과 효율, 재현성이 부족하다.

따라서 에멀전을 보다 안정하게 제조하기 위한 조건은 다음과

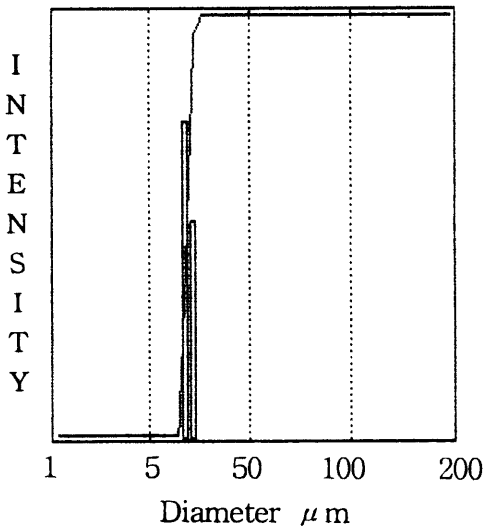


Figure 3. Size distribution of emulsions.

Table 2. Effect of Nonionic Surfactant on Emulsification

Solubility in water	HLB number	Application	Phase ratio	Concentration
No dispersion	0~3			
Poor dispersion	3~6	W/O emulsifier	30~50%	20~30% of oil
Milky dispersion	7~9	Wetting agent		
Translucent solution	10~13	O/W emulsifier	20~30%	20~30% of oil
Clear solution	13~15	Detergent		
	15~18	Solubilizer		

같다. 친유성 유화제는 오일상의 20% 정도 함유가 좋고, 친수성 유화제의 양이 증가 할수록 에멀전의 효율은 떨어지며, HLB값이 높을수록 효율이 나쁘다. 상부피는 오일의 종류에 따라 다르나 비극성유가 좋으며 유동파라핀의 경우 내수상의 50% 이하가 가장 효율이 높았다.

O/W의 비율은 40% 이상이 되어야 하며 60% 수준에서 가장 좋은 효율을 얻을 수 있었다. W/O 에멀전의 제조시는 강한 shear가 필요하나 O/W 에멀전의 제조시는 약한 shear이면서 유화시간도 짧게 하는 것이 좋다. 삼투압작용에 의해 내수상이 외수상보다 염의 농도가 다소 커야 하며, 오일상에 겔화제를 사용하면 좀더 좋은 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 이상의 결과를 Table 2에 나타내었다.

3.2. 에멀전 안정성

에멀전의 안정성 시험의 목적은 일반적인 저장조건에서 에멀전의 저장수명을 예측하기 위함으로 에멀전은 열역학적으로 불안정하여 온도 변화는 액상에서의 점도변화, 수상사이에서 분자의 용해도 분할, 많은 물질의 용융과 응고등에서 에멀전에 영향을 준다. 따라서 온도변화는 에멀전 안정성의 관찰에 중요한 인자이다. 많은 시각적인 방법을 제외하고 입자크기 변화의 측정은 에멀전의 노화에서 불안정성을 설명하는 가장 적당한 방법이다. Figure 4는 25, 40 °C에서의 시간에 따른 최종 에멀전의 온도안정성 실험결과로 평균 유화입자 크기 변화가 각각의 온도에서 12, 6시간까지는 비교적 변화가 없으나 그 후에는 회합등에 의해 에멀전이 파괴되어 급격한 크기 변화를 나타내었다. 이것은 외수상과 내수상의 전해질과 농도차로 기인한 삼투현상과 에멀전 외상의 증발에 의한 응집 또

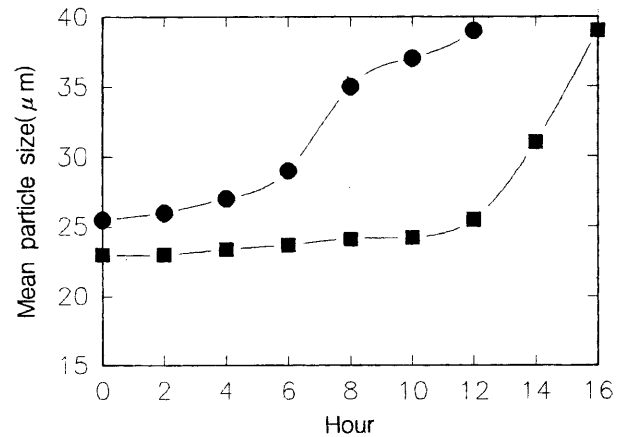


Figure 4. Mean particle size change of emulsion at 25(■), 40 (●) °C.

는 합일등의 영향에 의한 것으로 생각되며 추출평형 시간이 10~20분이기 때문에 안정성 문제는 없다.

Figure 5는 계면활성제 농도에 따른 에멀전의 입자를 광학현미경(Olympus BH-2)로 분석하여 비교한 결과이다. LP와 물의 비가 약 35.6% : 53.4%일 경우 계면활성제의 양이 8%의 영역에 해당될때 평균 유화입자 크기가 23 μm의 미세한 입자를 갖는 에멀전이 형성되었다. 계면활성제의 농도가 이 영역보다 작은 5%나 큰 10%에서는 큰 입자를 갖는 에멀전이 얻어졌으며 안정성에 있어서도 2시간 이하의 매우 불안정한 상태를 나타내었다. 따라서 일반적인 W/O에멀전 제조에 사용되는 직접유화법에서 에멀전의 형태에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 계면활성제의 농도와 내수상과 막상의 비로서 본 실험에서와 같이 내수상에 이온 물질(0.4~0.6 mol/L)을 첨가하고, 막상에 담체(2.7~3.0%)를 함유하는 조건에서는 계면활성제의 농도가 약 8%일때 가장 안정하고 미세한 입자의 에멀전을 얻을 수 있었다.

3.3. 추출 시간 및 이온 물질의 투과 기구

침출수의 추출 시간에 따른 처리 효과(COD)를 Figure 6에 나타내었다. 먼저 Aliquat (2.7%)를 함유한 액막으로 음이온성 물질을 처리한 후 DEHPA(3%)를 함유한 액막으로 양이온성 물질을 처리하는 두단계의 공정을 거치는 경우 반응 개시 12~14분 후에 추출 평형에 도달하였으며 이때 COD는 650 mg/L로 80%의 COD제거율을 얻었으며, 반응 후 막의 팽윤현상에 의한 내수상 및 막상의 유출 현상은 관찰되지 않았다. DEHPA에 의한 양이온 물질만의 처리 실험에 있어서는 1040 mg/L로 Aliquat에 의한 음이온성 물질 제거 실험의 1560 mg/L에 비하여 효과적임을 알 수 있다.

Figure 7에 담체에 의한 이온 물질의 투과 기구를 도시화하여 나타내었다. 침출수 수용액 중에서 물질들은 분자 상태로 존재하며, 그 화학적 구조에 따라 양이온성, 음이온성 및 비이온성으로 나뉜다.

Figure 7에서 D-M', D-M'로 표시되는 부분이 수용액 중에서 이온 도체이다. 이 중 D-M'로 표시되는 음이온성 성분은 양이온 교환 담체인 Aliquat336을 함유한 액막으로 처리가 가능하며, D-M로 표시되는 양이온성 성분은 음이온 교환 담체인 DEHPA를 함유한 액막으로 처리가 가능하다. 액막 내에서의 음이온 및 양이온 물질의 투과 과정은 다음과 같다.

1) 음이온 및 양이온 상태의 이온이 외부수용액(feed)과 액막의 계면(L1)에서 양이온(Aliquat336) 및 음이온(DEHPA) 성분을 띤 담체와 결합한다.

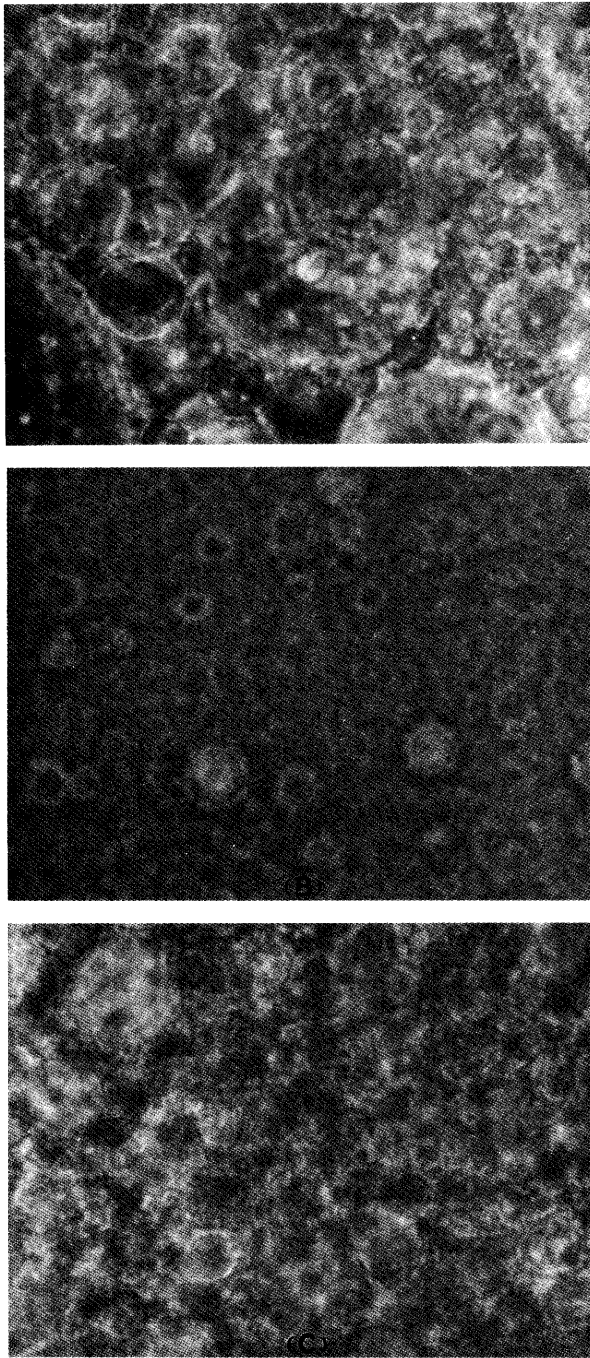


Figure 5. Effect of surfactants concentrations on the droplet size of emulsions.

(A) Emulsion contains 36.8% LP, 5% Aralcel 80, 55.2% Water; (B) Emulsion contains 35.6% LP, 8% Aralcel 80, 53.4% Water; (C) Emulsion contains 34.8% LP, 10% Aralcel 80, 52.2% Water.

2) 담체와 결합된 X<sup>-</sup>D<sup>+</sup> 및 X<sup>+</sup>D<sup>-</sup> 착체는 양 계면(L1과 L2) 사이의 농도차에 의해 내부수용액과 액막의 계면(L2)으로 확산 이동한다.

3) 내부수용액과 액막의 계면(L2)에서 X<sup>-</sup>D<sup>+</sup> 착체는 D<sup>-</sup>이온과 Cl<sup>-</sup>이온을 서로 교환하고, X<sup>+</sup>D<sup>-</sup> 착체는 D<sup>+</sup>이온과 H<sup>+</sup>이온을 서로 교환하여 이온 모체인 D<sup>-</sup>, D<sup>+</sup>이온은 내부 수용액상으로 이동하게 된다.

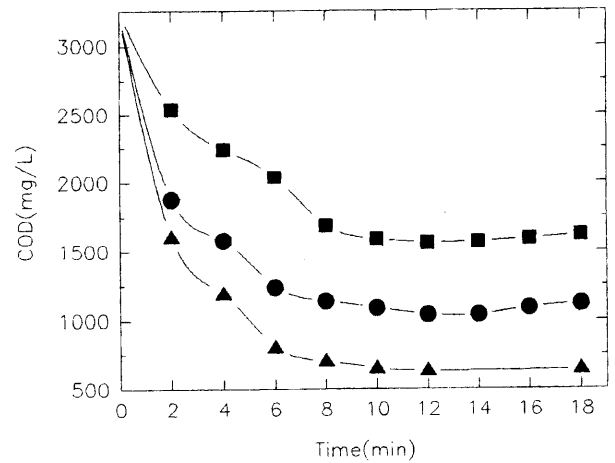


Figure 6. Extraction effects in respect to reaction time. ■: Aralcel 8% + Aliquat 2.7%, ●: Aralcel 8% + DEHPA 3%, ▲: (Aralcel 8% + Aliquat 2.7%) + (Aralcel 8% + DEHPA 3%).

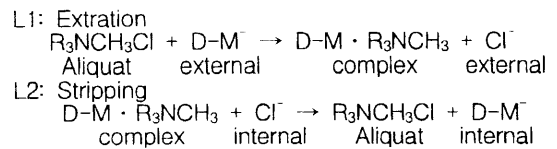
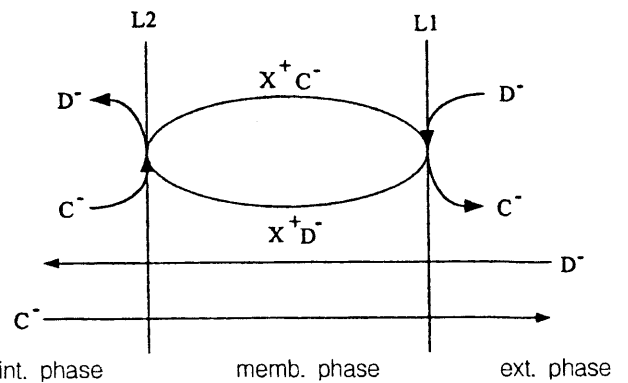
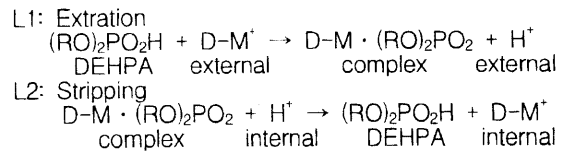
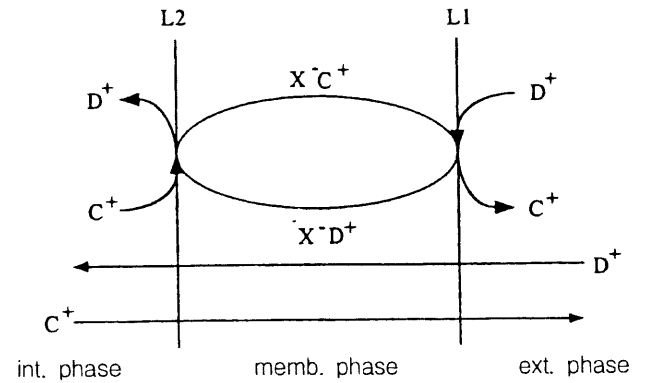
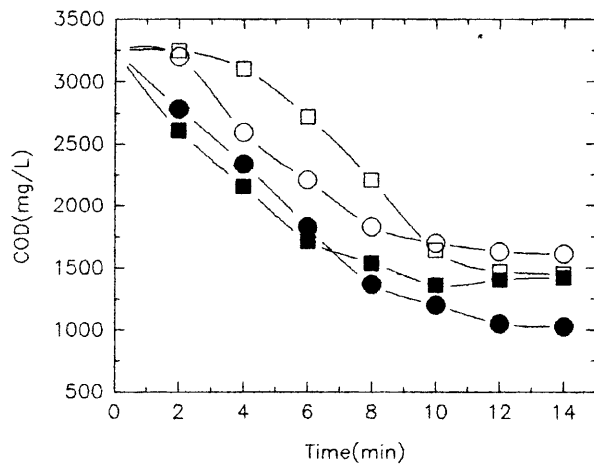
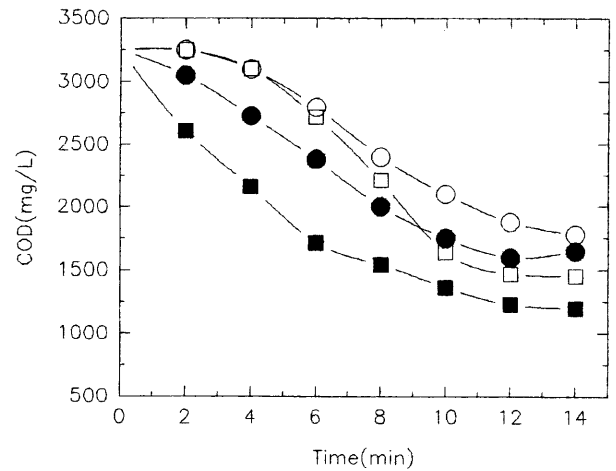


Figure 7. Transport of ionic materials through emulsion liquid membrane. D-M<sup>-</sup> or D-M<sup>+</sup>: ionic materials, X<sup>-</sup> or X<sup>+</sup>: carrier, C<sup>-</sup> or C<sup>+</sup>: counter ion.



**Figure 8.** Effect of surfactant concentration on leachate extraction. ○: Aliquat 2.7% + Arlachel 6%, □: Aliquat 2.7% + Arlachel 8%, ●: DEHPA 3.0% + Arlachel 8%, ■: DEHPA 3.0% + Arlachel 6%.



**Figure 9.** Effect of carrier concentration on leachate extraction. ○: Aliquat 3.6% + Arlachel 8%, □: Aliquat 2.7% + Arlachel 8%, ●: DEHPA 5.0% + Arlachel 8%, ■: DEHPA 3.0% + Arlachel 8%.

4) X<sup>-</sup>Cl 및 X<sup>-</sup>H<sup>+</sup> 담체는 양 계면(L2와 L1) 사이의 농도차에 의해 외부 수용액과 액막의 계면(L1)으로 확산 이동한다.

5) 외부 수용액과 액막의 계면(L1)에서 D<sup>-</sup>이온은 Cl<sup>-</sup>이온과 교환되며, D<sup>-</sup>이온은 H<sup>+</sup>이온과 교환되어 Cl<sup>-</sup> 및 H<sup>+</sup>는 외부 수용액으로 이동되고, X<sup>-</sup>D<sup>-</sup> 착체 및 X<sup>-</sup>D<sup>-</sup> 착체는 2)~5)의 과정을 반복하게 된다.

이상과 같은 투과 과정을 통하여 음이온 및 양이온 형태의 물질은 외부 수용액상으로부터 내부 수용액상으로 이동하게 되며, 동반이온(counter ion)인 Cl<sup>-</sup>이온 및 H<sup>+</sup>이온은 반대 방향인 내부 수용액상으로부터 외부 수용액상으로 이동하게 된다. 여기서, 이온이 이동되는 추진력은 양상 간의 동반 이온의 농도차라고 할 수 있으며, 이 경우 외부 수용액의 이온의 농도가 내부 수용액의 농도에 비해 낮을지라도 능동 수송(active transport)이 일어나게 되어 외부 수용액내 이온의 대부분이 제거될 수 있다.

일반적인 침출수의 농도가 3000~5000 mg/L 정도임을 고려할 때 액막을 이용한 침출수의 처리에 소요되는 시간은 기존의 다른 공정에 비해 짧음을 알 수 있다. 액막을 이용한 증속추출[2-4]이나, 단백질 분리[6,7]의 경우 추출평형 도달 시간이 20분 이상 소요되는 것으로 알려져 있다.

### 3.4. 계면활성제 농도

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.

Aliquat 336의 일정농도(2.7%)에 대한 Arlachel 80의 농도 영향을 Figure 8에 나타내었다. Arlachel 80의 양을 증가시킬 경우, 초기 제거 효과는 감소하였지만, 시간의 경과에 따라 COD 1450 mg/L로 최종 제거 효과는 증가하였으며 반응 14분까지 막의 팽윤 현상은 관찰되지 않았다. 그러므로 막상에 Aliquat 336을 2.7%, 내수상에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.6 mol/L를 포함하는 제막조건에서 반응시간 및 COD제거율을 함께 고려할 때 한 Arlachel 80의 농도는 8% 정도인 것으로 생각된다.

DEHPA(3%)를 사용하여 양이온성 물질의 제거 실험을 행한 경우에 있어서는 Figure 8에 나타난 바와 같이 Arlachel 80의 농도 6%인 경우에는 초기 제거 효과는 우수하였지만, 반응 10분(1360

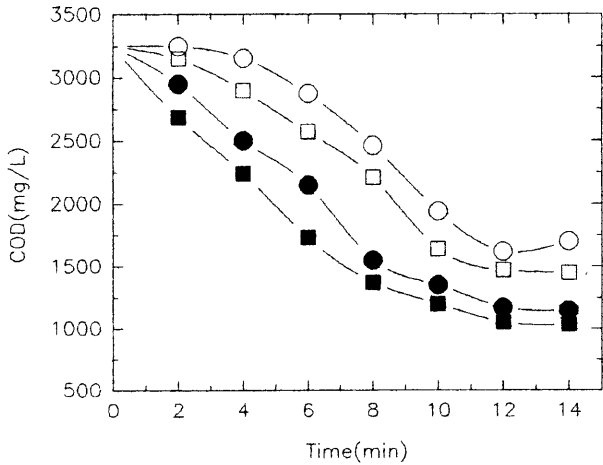
mg/L) 이상에서는 팽윤 현상에 의한 막의 파괴로 내수상의 유출 현상이 일어나 COD제거율이 감소하였다. 따라서 막상에 DEHPA를 3%, 내수상에 NaCl 0.4 mol/L를 포함하는 제막조건에서 반응 시간 및 COD제거율을 함께 고려할때 한 Arlachel 80의 농도는 6% 정도이다. 이후 양이온성 물질의 제거실험의 경우에 있어서는 Arlachel 80의 농도 8%로 실험을 행하여 COD를 1030 mg/L까지 감소시켰다.

### 3.5. 담체 농도

Aliquat의 농도변화에 따른 음이온성 물질 제거 효과를 Figure 9에 나타내었다. 막상에 Arlachel 80을 8%, 내수상에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.6 mol/L를 포함하는 제막 조건에서 담체의 농도가 2.7%일때 COD 1450 mg/L로 제거율이 가장 우수하였으나, 일정량(2.7%) 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 시간 당 반응할 수 있는 자유 담체 농도의 기여도에 비해 상당히 커지기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 9의 양이온성 물질의 경우 DEHPA 농도 5.0%인 경우 COD가 1600 mg/L로 감소되었으나 반응시간 12분 이상에서는 시간이 경과됨에 따라 외수상이 탁해지는 현상이 나타났는데, 이는 막상의 DEHPA가 외수상으로 유출되었기 때문으로 생각되며 막상에 Arlachel 80을 8%, 내수상에 NaCl 0.4 mol/L를 포함하는 제막 조건에서 DEHPA의 농도가 3.0%일때 COD 1200 mg/L로 나타났다.

DEHPA는 내수상 pH 2~4, Aliquat336는 내수상 pH 4~6 정도의 범위에서 좋은 효과를 내는 것으로 알려져 있으나, 내수상의 pH를 산성으로 만들기 위해 산을 첨가하면 에멀전 제조시 상대적으로 계면활성제의 첨가량을 증가 시켜야되기 때문에 추출효율이 감소되고, 산성으로 인한 에멀전 안정성이 떨어져 팽윤 현상에 의한 막의 파괴로 내수상의 유출 현상이 일어나 결과적으로 COD가 상승하는 등의 문제점으로 내수상의 pH 조절은 효과적이지 못한 것으로 나타났다. 따라서 내수상의 pH 조절보다는 외수상의 pH를 DEHPA를 사용하는 경우는 알칼리로 Aliquat의 경우는 산성으로 조절하는 것이 효과적일 것으로 생각되나 침출수의 특성은 수리



**Figure 10.** Effect of counter ion concentration on leachate extraction. ○: Aliquat 2.7% + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.9 mol/L, □: Aliquat 2.7% + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.6 mol/L, ●: DEHPA 3.0% + NaCl 0.6 mol/L, ■: DEHPA 3.0% + NaCl 0.4 mol/L.

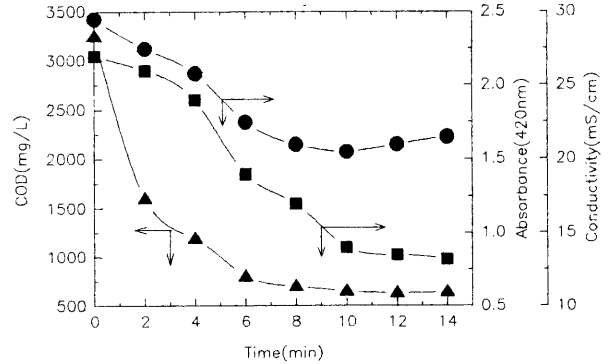
지질학적 영향, 매립지에 함유된 폐기물의 성상 그리고 매립지의 연령(또는 매립지의 안정화 정도), 기후, 온도 등에 따라 변화가 매우 심하기 때문에 침출수 처리 공정의 변화, 2차 오염 등의 문제를 복합적으로 고려해야 될 것으로 생각된다.

3.6. 동반이온 농도

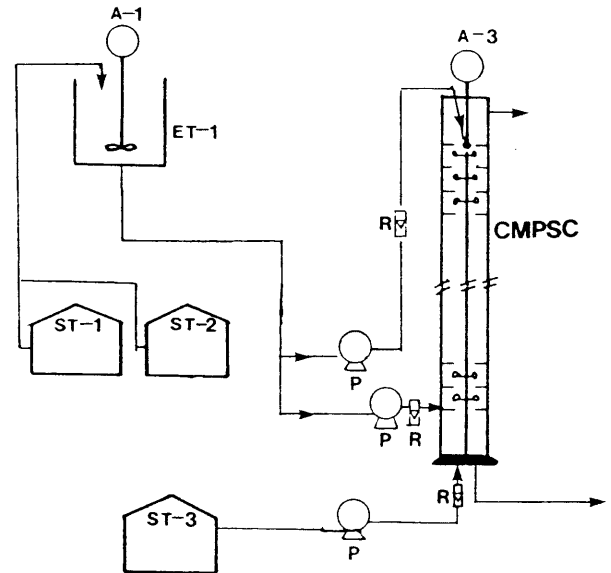
막상에 담체와 결합된 이온물질을 내부 수용액상으로 이동시키기 위한 stripping 물질로 음이온성 물질의 처리의 경우 본 실험에서는 NaCl을 사용하였으며, 이 경우 Cl<sup>-</sup> 이온이 동반 이온으로 작용한다. Figure 10의 음이온성 물질의 경우 내부 수용액의 NaCl의 농도가 0.4 mol/L일때 COD 1030 mg/L로 제거 효과가 가장 우수하였다.

반응 초기에는 동반 이온인 Cl<sup>-</sup> 이온의 증가로 액막내 착체의 분해 반응의 촉진으로 초기제거효과가 우수하나 반응이 경과함에 따라 반응에 필요한 동반 이온의 농도가 감소하기 때문에 최종 제거 효과가 거의 같은 것으로 생각된다. 또한 양이온성 물질의 처리의 경우에는 Figure 10에서 보듯이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도가 0.9 mol/L인 경우에는 막이 안정하지 못하여 반응 12분(COD 1620 mg/L) 후부터는 막의 파괴로 인한 내수상의 유출 현상이 나타났다. 이로부터 액막의 안정성을 고려한 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도는 0.6 mol/L일때 COD 1450 mg/L임을 알 수 있었으며, 이는 음이온성 물질의 처리의 경우와는 다른 경향을 나타내는 것으로 Aliquat를 담체로 사용한 경우 내수상의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도가 0.9 mol/L 이상일 때는 막의 안정성을 감소시키는 것으로 생각된다.

또한 Figure 11에 제막조건에서의 침출수의 처리결과를 나타내었다. 먼저 Aliquat를 함유한 액막으로 음이온성 물질을 처리한 후, DEHPA를 함유한 액막으로 양이온성 물질을 처리하는 두 단계의 실험을 행하였다. 침출수의 전도도는 초기 29.5 ms/cm에서 20.5 ms/cm로 감소하였으나 추출이 진행됨에 따라 내수상에 포함된 동반이온이 외수상으로 이동하기 때문에 전도도가 20.5 ms/cm 이하로는 떨어지지 않는 것으로 생각된다. 그리고 침출수의 420 nm에서의 초기흡광도는 2.3이었으며, 이를 두 단계로 처리한 후의 흡광도는 0.9로 감소시켜 60%의 색도 제거율을 얻었다. 처리 후 남아 있는 미량의 성분은 난분해성 유기물의 영향으로 생각된다.



**Figure 11.** Removal efficiency in two step extraction of leachate. ●: conductivity, ■: absorbance, ▲: COD Emulsion conditions: 35.6% LP + 8% Aralcel 80 + 53.4% Water + (3.0% DEHPA or 2.7% Aliquat) + (0.6 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or 0.4 mol/L NaCl).



**Figure 12.** Flow sheet of continuous multistages pulsed stirred column contained emulsion liquid membrane.

ET-1: 1st emulsifier, CMPSC: continuous multistages pulsed stirred column; ST: storage tank for internal aqueous phase(1), oil phase(2), external aqueous phase(3); A-1~3: agitators, P: pump, R: flow meter.

3.7. 연속식 추출장치

다단 교반 맥동 추출탑을 이용한 W/O 액막법 연속분리 공정의 흐름도를 Figure 12에 나타내었다. Feed tank로 부터 침출수를 탭 하부로 주입되고 유회기를 이용해 수용상보다 무거운 용매로 만들어진 에멀전 액막은 microstaltic pump에 의해 관을 통해 탑 상부로 주입되어 향류접촉된다.

반면에 수용상보다 가벼운 용매로 만들어진 에멀전 액막은 microstaltic pump를 이용해 탑 하부로 주입하므로서 병류 접촉시킨다. 추출탑내에 에멀전 액막의 체류시간 및 탑내의 난류를 높이기 위해 단을 설치하여야 하나 만든 단은 에멀전이 단상에 응집되고 재분산이 일어 나지 않는 문제점이 있다. 이러한 단상의 에멀전 응집 현상을 단을 연결한 축에 맥동을 가함으로서 맥동에 의한 추

출 효과 증진 및 단상에 에멀전이 응집되는 현상을 제거함으로써 에멀전 액막계의 연속공정으로서 다단 교반 맥동 추출탑의 유동 특성 및 연속공정의 조업변수에 따른 추출 실험을 통하여 에멀전 액막계를 침출수의 처리에 응용할 수 있는 가능성을 실험적으로 검토할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

에멀전을 이용하여 침출수내의 이온 물질의 회분식 추출 실험을 행하여 제막조건을 결정하였으며, 제조된 에멀전 액막의 제특성을 분석하여 에멀전 액막법을 이용한 난분해성 폐수처리 공정의 가능성을 확인 하였다.

액막을 이용한 침출수내의 이온 물질의 추출은 추출 시간 12분 후에 추출 평형에 도달 하였으며, 제막 조건에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 액막내 담체의 농도로서 일정량(Aliquat; 2.7%, DEHPA; 3.0 %) 이상의 담체는 막의 물질 전달 저항을 증가시켜 COD제거 효과를 감소시킴을 알 수 있었다.

막상의 계면활성제의 양 및 내수상의 동반 이온의 농도는 최종 COD제거 효과 보다는 추출 속도에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었으며 제막 조건 하에서 침출수의 처리 결과 색도의 60%을 12분 이내에 제거할 수 있었으며, COD의 경우에는 Aliquat336 함유 액막과 DEHPA 함유 액막으로 2단계 처리 실험을 행하여 80%의 COD제거율을 얻을 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 연세대학교 산업기술연구소 및 한국학술진흥재단에서 지원한 '96년도 국내 Post-Doc. 연수 내용 중의 일부로서 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Li N. N., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**, 215(1971).
2. Kataoka T. and Nishiki T., *J. Memb. Sci.*, **46**, 67(1989).
3. Fyles T. M., *J. Memb. Sci.*, **24**, 229(1985).
4. Draxler J. and Furst W., *J. Memb. Sci.*, **38**, 183(1988).
5. Goswami A.N. and Sharma A., *J. Memb. Sci.*, **70**, 283(1992).
6. Hong S. A. and Yang J. W., *J. Memb. Sci.*, **86**, 181(1994).
7. 김종국, "액막법 분리공정을 이용한 L-phenylalanine의 농축", 연세대학교 대학원, 서울(1991).
8. McKetta J. J. and Cunningham W. A., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Marcel Dekker Inc., New York(1988).
9. Uloth V. C. and Mavinic D. S., "Aerobic Bio-Treatment of a High-Strength Leachates", *J.EED, Proc. of ASCE*, **103**, 647 (1977).
10. Keenan J. D., "Chemical-Physical Leachates Treatment", *J. EED, Proc. of ASCE*, **109**, 1371(1983).
11. Robinson H. D. and Maris P. J., "The Treatment of Leachates from Domenstic Waste in Landfill", *J. WPCF*, **57**, 30(1985).
12. 조광명, 한국수질보전학회, **7**; 162(1991).
13. 김수생, 한국폐기물학회, **8**, 65(1991).
14. 이정선, 한국폐기물학회, **9**, 9(1992).
15. 김수생, 한국폐기물학회, **1**, 93(1984).
16. 김수생, "도시폐기물 매립장의 환경오염과 절감대책", 환경관리공단, 81(1987).
17. 김동윤, 한국수질보전학회, **4**, 16(1988).