

비분산 막-용매추출에 의한 유기오염물의 분리

유흥진 · 한성록

Separation of Organic Pollutants by Nondispersive Membrane-Solvent Extraction

Hong-Jin Yoo and Sung-Rok Han

요약 미세기공 중공사형 모듈을 이용한 비분산 막-용매 추출에 의하여 유기오염물을 폐수로부터 분리하였다. 시스템은 향류 및 병류로 각각 진행되었으며, 분배계수의 비교로부터 MIBK가 분리용 용매로 선정되었다. 향류의 분리도가 병류보다 우수하였으며, 총괄물질전달계수도 구하였다.

Abstract Organic pollutants (Phenol, 2-Chlorophenol, Nitrobenzene) were separated from wastewater by nondispersive membrane solvent extraction, using a microporous hydrophobic hollow fiber module. The system was operated countercurrently and cocurrently with the aqueous phase flowing through the fiber lumens and the solvent flowing through the shell side. The distribution coefficients of several solvents (MIBK, IPAc, Hexane) were examined and MIBK was selected as an extracting solvent. Separation efficiency of countercurrent flow method was better than that of cocurrent flow method. Also, the overall mass transfer coefficients were determined.

Key words : Nondispersive membrane solvent extraction, Microporous hydrophobic hollow fiber module, Extracting solvent, Distribution coefficient, Organic pollutants, Wastewater

1. 서 론

산업의 급격한 발달에 따라 많은 양의 물을 다양한 용도로 산업체의 생산현장에서 사용하게 되었고, 이에 따라 배출되는 산업폐수는 수질을 오염시키는 주 원인 중의 하나이다. 산업체의 생산품목에 따라 오염물질의 종류는 각각 다르며, 배출되는 오염원의 오염정도 역시 각각 다르다. 이에 산업체 현장에서는 오염원의 농도를 배출허용기준 보다 낮게 유지 관리하기 위하여 자체적인 노력을 기울이고 있다. 폐수로부터 오염원을 처리하는데는 분해, 응집 및 침전 기술이 보편적으로 사용되고 있는데 대부분 이 비용이 원가에 영향을 미치고 있기 때문에 이러한 비용을 줄이기 위해 많은 연구가 수행되고 있다. 환경규제강화에 따른 수처리 기술의 고도화, 수자원 부족, 수질저하 및 처리수의 재활용 등의 환경기술은 부족한 수자원의 확보를 위해 다양한 기술을 요구하고 있다. 현재 이러한 시점에서 막 분리법의 적용 범위는 양질의 음용수 공급과 공업용수의 생산, 하·폐

수의 처리와 재이용 등에 다양하게 적용되는 기술이며, 이러한 막 분리 기술은 염색, 염료폐수처리, 중수도처리, 하수처리, 도금 및 표면처리수의 종합폐수처리장, 매립지의 침출수처리 등에 다양하게 적용되고 있다.[1-4] 막 분리법에 의한 수처리의 최대 장점은 모든 부품이 모듈화 되어 있어서, 다른 화학적·생물학적 처리공정과 쉽게 혼성화(hybridization)가 가능하고, 시스템을 집적화 및 대량화에 아주 무난하다는 것이다. 또한 다른 어떠한 분리법보다 에너지 효율성, 작업성에 우위를 점하고 있으며, 현재 대단위 수처리 공정에서 뿐만 아니라 가정용 정수기에 탑재되어 있을 정도로 보편화되었다.[5] 막을 이용한 용매추출은 잘 선정된 고분자 막을 사이에 두고 추출상과 추진상의 흐름을 분리 유지시켜 분리하고자 하는 용질을 막을 통한 확산에 의하여 분리하는 추출조작이다. 이 조작은 종래의 용매추출 방법에서의 합체와 분산에 의한 혼합공정과 두 상을 분리하는 분리공정으로 구성된 이중조작을 피할 수 있다는 면에서 많은 이점을 지니게 된다.[6-8] 즉, 장치가 소형화되므로 투자비를 감소할 수 있으며 혼합에너지의 절약에서 유지비도 절감되고 특히, 혼합에 의한 부작용이 우려되는

생화학적 추출계등에는 적정한 조작이 된다.[9]

막 용매추출 공정의 공업적 차원에서의 응용 개발은 1976년 L. T. C. Lee 등이 "Solvent-swollen membrane extraction techniques"[10]에 대해 연구한 이래 1982년 S. L. Matson, J. A. Quinn 과 M. L. Schuler 등이 enzyme를 이용한 bioreactor의 설계 과정에서 이 반응 중 생성되는 에탄올이 반응억제제로 작용하므로 이를 제거하기 위한 공정으로 막 용매추출 공정이 연구된 바 있다. 폐수로부터 유기오염물을 제거하기 위한 방법에 두 액상의 접촉용 막을 이용하는 비분산 용매추출법이 연구, 개발되기 전까지는 종래의 용매추출법이 많이 사용되어 왔다. 기존의 액-액 추출법에서는 두 액상의 접촉에 의해 한 상이 다른 상으로 분산되어지는 것으로 분산상과 연속상이 존재하며 이 두상의 밀도는 보통 서로 다르다. 이 방법에서는 결과적으로 분산된 상이 다시 뭉쳐서 상분리가 일어나는데, 때때로 에멀전 형성에 의하여 용매가 손실 될 수 있는 단점이 있다. 또 다른 단점은 폐수흐름의 변화가 일어날 때 처리 장치내에서 flooding 현상이 일어날 수 있다는 것이다. 한편, J. W. Patterson,[11]은 폐수로부터 페놀을 추출하기 위해 기존의 용매추출법을 이용하였으며, Joshi, D. K.[12] 등은 물과 여러 유기용매 사이에서 극성 유기오염물의 평형분배에 대해 연구하여 용매추출에 의한 유기오염물 제거의 가능성을 타진하였다. 이러한 종래의 용매추출 공정에 의한 유기오염물 처리의 문제점을 해결하기 위한 일환으로 두 액상의 접촉용 막(membrane)을 이용하는 비분산 막 용매추출법은 K. K. Sirkar, R. R. Behave, A. Kiani[13] 등이 소수성 막을 이용한 용매추출에 관한 논문 발표를 시작으로 하여 G. T. Frank 와 K. K. Sirkar[14] 그리고 R. Prasad 와 K. K. Sirkar[15] 등에 의해 연구, 개발되었다. B. M. Kim[16] 은 금속의 선택적 제거와 회수에 대한 막 추출공정을 연구하였으며, D. O. Coney 와 C. L. Jin[17] 등은 중공사막 장치를 이용한 수용상내에 페놀의 추출에 대하여 연구하였다. N. A. D' Elia[18] 과 E. L. Cussler[19] 등이 중공사막 모듈에서의 액-액 추출을 주제로 논문을 제출한 바 있고, R. Prasad[20] 등은 앞서 발표한 논문의 내용을 보완하여 발표하였다. 1990년대에 들어와서 두 상간의 압력차의 필요성을 제거하기 위해서 막의 기공에 gel을 사용하는 방법이 H. Ding과 E. L. Cussler[21] 에 의해 연구되었다. R. Prasad와 K. K. Sirkar는 중공사형 모듈이 단위 부피당 용질의 추출율이 우수하다는 점을 발견하였고, J. C. Hutter[22] 등은 유기물질의 추출에, L. Dahuaron과 E. L. Cussler[23] 은 생화학물질 추출에 중공사막을 이용하였으며, Alonso등은 금속이온 추출에 막을 이용한 비분산 용매 추출법을 이용하였다.

U. Daiminger, W. Nitsch, P. Plucinski[24], C. H. Yun[25] 등은 미세공-비친수성 중공사형 모듈을 이용하여 폐수로부터 중금속을 처리하는데 대한 기초연구를 실시하였다. 또한, C. H. Yun[26] 등은 이 방법을 사용하여 폐수로부터 유기오염물을 제거하는 연구를 시도하였다. 이들은 오염물로 페놀, 톨루엔 등을 사용하였으며 추출용매로는 MIBK(Methyl Isobutyl Ketone)등을 사용하였다. 이상의 문헌 조사에서도 알 수 있듯이 기존의 용매추출법에 새로운 대안으로 막을 이용한 용매추출법이 개발화 되고 있으며, 그 중에서도 중공사막의 여러 장점이 대두되고 있다. 비분산 액-액 추출에 근거를 둔 Hollow Fiber Membrane은 종래의 추출법의 모든 제한을 보완할 뿐 만 아니라, 단위 부피당 면적을 크게 하고 두 상을 혼합하는데 별도의 동력이 필요없으며, 더 높은 압력에 저항하는 능력을 제공한다.[27]

이에 본 연구는 미세공 비친수성 막으로 구성된 Hollow Fiber Module을 액-액상의 접촉기구로 이용한 비분산 막 용매 추출공정으로서 사용될 여러 가지 용매 내에서의 용질의 분배계수를 구하고, 몇 가지의 유기오염물질을 향류 및 병류접촉에 의한 제거율을 데이터화 함으로서 실제공정에 적용시 적절한 용매의 선택과 산업폐수처리 공정의 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 이 론

다공성 미세기공 막을 이용한 액-액간의 용매추출은 수용상과 유기상 사이에 막(membrane)을 두어 두 상의 혼합을 방지한 상태에서 용질을 유기상으로 추출하는 방법이다. 물진전달 계면은 고분자 막의 특성과 유기상과 수용상측의 압력차에 의하여 형성이 되는데, 소수성 막에서 수용상의 압력을 유기상의 압력보다 크게 조작시키면 유기상이 수용상측으로 넘어오는 것을 막을 수 있다. 이 때의 압력차는 임계투과 압력의 범위내에서 조절하게 된다.[28-29] Fig. 1에 친수성 막과 소수성 막에서의 두 상간의 계면상태와 세공입(pore mouth)형태

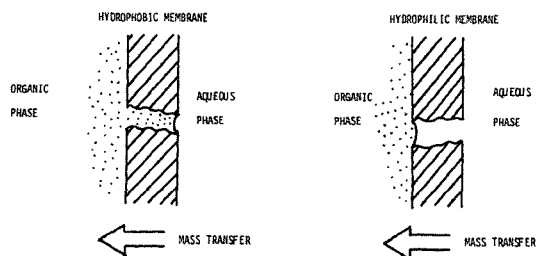


Fig. 1. Aqueous/organic interface for hydrophilic and hydrophobic membrane

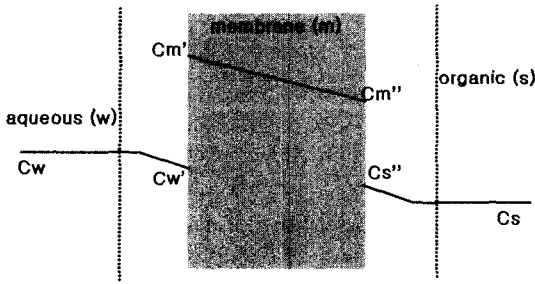


Fig. 2. Cocentration profile in the inside and outside of mebrane

를 나타내었다. Fig. 2는 소수성 막에서의 각 개별물질 전달을 설명하기 위한 막과 두 상간의 농도구배에 대한 그림이다.

2.1 소수성 막에서의 물질전달

소수성 막을 이용한 본 실험의 액-액 추출계에서의 물질전달은 다음과 같은 가정을 전제로 한다.

- ① 계면에서의 물질전달은 정상상태에서 이루어진다.
- ② 막 기공은 균일하며 막 양측의 계면조건은 같다.
- ③ 다공성 막의 젖음특성은 같다.
- ④ 기공 입구의 계면 곡면효과는 무시한다.30)
- ⑤ 막 양측에서의 경계층은 Film-Type 물질전달계수를 사용한다.
- ⑥ 용질 성분의 화학적 반응이나, 결합, 해리는 일어나지 않는다.

$$W = K_w A_w (C_w - C_w^*) \tag{1}$$

W는 물질전달율, C_w는 수용상에서의 용질의 농도, C_w^{*}는 평형조건의 용매상내 용질의 농도, A_w는 중공사 막의 안쪽 직경을 기준한 표면적이다.

용질은 수용액(w)에서 membrane(m)으로, 그리고 마지막으로 유기용매(s)쪽으로 추출된다.

이 세 부분에서의 용질의 농도와 관련이 있는 hollow fiber 안에서의 개별물질전달률은 식(2)와 같으며, 수용액을 기준으로 하는 총괄 물질전달계수(K_w)와 튜브쪽, 셸쪽, 멤브레인에 따르는 각 물질전달계수 k_i, k_o, k_m 사이의 관계를 나타낸다.

$$\begin{aligned} W &= k_i \pi d_i L (C_w - C_w') \\ &= k_m \pi d_m L (C_m' - C_m'') \\ &= k_o \pi d_o L (C'' - C_s) \end{aligned}$$

$$= K_w \pi d_i L (m_{wm} C_w - m_{ms} C_s) \tag{2}$$

수용액 상을 기준으로 한 총괄물질전달계수(K_w)와 tube쪽, shell쪽, 그리고 membrane을 적실 때 m_{ms} = 1 이라 하고 유기용액이 membrane을 적실 때 m_{wm} = 1 이라 한다. 수용액이 membrane을 적시고 튜브 쪽과 셸쪽 유기 용매의 흐름이 반대이면 m_{ms} = 1, m_{wm} = m_i 이다. 따라서 식(2)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{K_w d_i} = \frac{1}{k_i d_i} + \frac{1}{m_i K_w d_{im}} + \frac{1}{m_i K_o d_o} \tag{3}$$

식 (3)에서 K_w는 총괄물질전달계수이며, k_i는 튜브쪽 수용액 상에서의 개별 물질 전달 계수, k_m은 소수성 membrane에 대한 개별 물질 전달계수, k_o는 셸쪽 유기 용매 상에서의 개별물질전달계수이다. d_i와 d_o, d_{im}은 각각 hollow fiber에서의 내부 직경, 외부 직경, 대수 평균 지름이다. 이 식으로부터 총괄물질전달계수(K_w)를 구할 수 있다.

2.2 Module에서의 총괄물질전달계수

모듈은 액-액 추출장치로 하나의 분리공정 장치라 할 수 있다. 장치를 정상상태의 계로 본다면 이에 대해 물질수지식을 세울 수 있을 것이다. 이와 관련지어 물질 전달의 구동력인 농도차를 이용하여 시간에 대한 용질 농도의 변화를 측정함으로써 총괄물질전달계수(K_w)를 구할 수 있다.

$$k_w = \frac{(Q_w C_{iw}|_{in} - C_{iw}|_{out}) / A_c}{\Delta C_{ar}} \tag{4}$$

$$\Delta C_{ar} = \frac{\Delta C_1 + \Delta C_2}{2} \tag{5}$$

$$\Delta C_1 = C_{iw}|_{in} - \frac{C_{io}|_{out}}{m_i} \tag{6}$$

$$\Delta C_2 = C_{iw}|_{out} - \frac{C_{io}|_{in}}{m_i} \tag{7}$$

여기서, Q_w는 수용상의 부피유속이며, C_{iw}|_{in}와 C_{iw}|_{out}는 입구 및 출구에서 수용상의 용질농도, C_{io}|_{in}와 C_{io}|_{out}는 입구 및 출구에서 용매상의 용질농도이다. A_c는 접촉면적(즉, πd_iLN_f로써 d_i는 hollow fiber의 안지름, L은 hollow fiber의 길이, N_f는 hollow fiber의 총 개수를 말한다. 또한, 식 (3), (4)에서 m_i, 즉 분배계수 (Distribution Coefficient)는 다음과 같이 정의된다.

$$m_i = \frac{\text{유기 용매상에서의 용질의 농도}(C_{io})}{\text{수용액상에서의 용질의 농도}(C_{iw})} \tag{8}$$

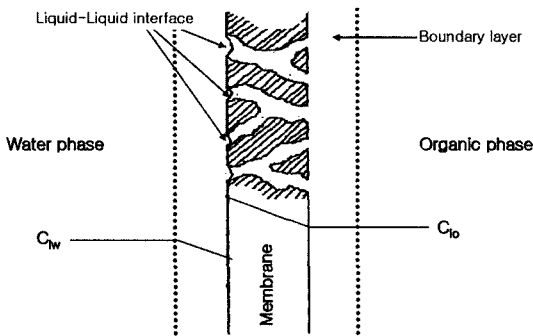


Fig. 3. Liquid-liquid extraction with a porous hydrophobic membrane

총괄물질전달계수(K_w)는 최종적으로 식(4)로부터 구할 수 있다. Fig. 3은 다공질 소수성 막을 사용한 액-액 추출에 관한 것으로 막에 의한 액-액 계면과 농도구배의 예를 나타내었다.

3. 실험재료 및 장치

3.1 시약(Chemicals)

추출실험에 사용된 유기용매로는 MIBK(Methyl Isobutyl Ketone), IPAc(Isopropyl Acetate), Hexane을 선택하여 실험하였다.

용질로는 Phenol, 2-Chlorophenol, Nitrobenzene을 사용하였다. 본 실험에 사용된 시약들은 Table 1에 나타내었다.

3.2 Hollow Fiber Module

비분산 막-용매추출을 위해 사용된 막모듈은 Polypropylene 재질의 미세기공 소수성막을 모듈화 시킨 것이다. 이에 대한 구조 및 크기는 Fig. 4에 나타내었고, Hollow Fiber Module 및 미세기공 막(microporous membrane)에 대한 규격·특성 등세부적 사항은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Specification of chemicals

Solvent	MIBK	Duksan Pure Chemical
	IPAc	Junsei Chemical
	Hexane	Duksan Pure Chemical
Solute	Phenol	Junsei Chemical
	2-Chlorophenol	Junsei Chemical
	Nitrobenzene	Duksan Pure Chemical

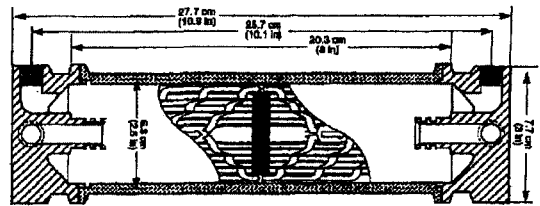


Fig. 4. Cartridge dimensions of a Hollow Fiber Module

Table 2. Data for Hollow Fiber Module

Module	
Dimensions(D×L)	8×28 cm
Effective Surface Area	1.4m ²
Effective Area/Volume	29.3 cm ² /cm ³
Max. Transmembrane Differential Pressure	4.2kg/cm ²
Membrane	
Type	celgard X30 240 Microporous Hollow Fiber
Material	Hydrophobic Polypropylene
Porosity	40%
Effective Pore Size	0.03m
Burst Strength(min)	27kg/cm ²

3.3 High Performance Liquid Chromatograph

본 추출실험에서 수용액 출구와 용매 출구에서의 유기오염물의 농도를 측정하는데는 HPLC (영린기기(주)-Model 930)가 사용되었다. 이 장치에는 UV detector와 Solvent delivery pump가 장착되어 있으며, HPLC Column으로는 μ Bonda-pak C18 125(Waters Corp., USA)를 사용하였다. 이동상 용매로는 Actonitril과 초순수를 6 : 4의 용량비로 혼합하여 완전 진공탈기를 시키고 사용하였다. 유기오염물의 흡수파장은 280nm로 하였는데 적절한 흡수파장을 선택하기 위해 UV/VIS Spectrophotometer (JASCO M-550)으로 사전적인 최대 흡수파장을 측정하였다. 이를 Table 3에 나타내었다. Table 4는 HPLC의 이동상용매 제조에 사용된 시약들이다. Fig. 5는 High Performance Liquid Chromatograph의 외관도를 나타낸 것이다.

3.4 전체 실험장치의 구성

본 연구의 비분산 용매추출 실험에는 미세기공 비친수성 막으로 구성된 증공사형 모듈을 액-액상의 접촉

Table 3. Absorbance & Wavelength of Organic Pollutants

Phenol	Wavelength(nm)	272	257	249
	Absorbance	2.441	2.482	2.485
2-Chlorophenol	Wavelength(nm)	283	267	259
	Absorbance	2.462	2.557	2.582
Nitrobenzene	Wavelength(nm)	345	304	281
	Absorbance	2.987	2.825	2.853

Table 4. Specification of chemicals for Mobile-Phase

AN(Acetonitril)	Fisher Scientific Korea Ltd, HPLC
Water (Pure Water)	Fisher Scientific Korea Ltd, HPLC

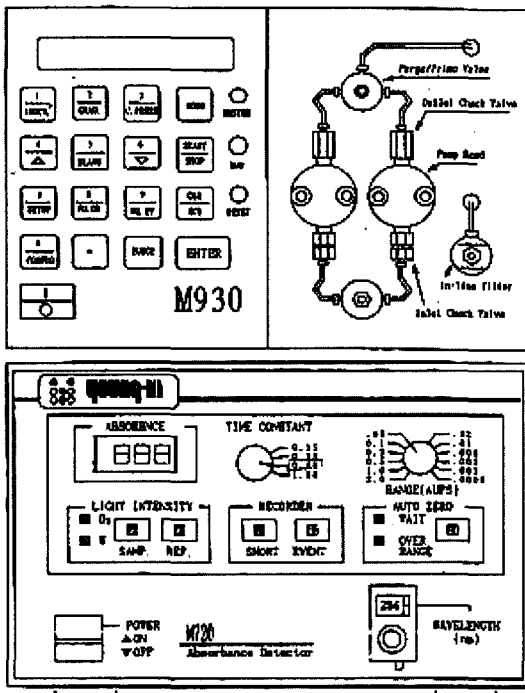


Fig. 5. Diagram of HPLC

기기로 사용하였다. 모듈을 장착한 전체적인 실험장치의 구성은 Fig. 6에 나타내었다. 실험장치의 조립에는 flow-meters, on-off valves, fine metering valves, 3-way valves, pressure gauges, pressure regulators, N₂ gas cylinders, 원료 및 용매를 보관하는 glass용기 등이 사용되었다. 양단에 있는 각 상의 glass용기의 압력은 초고순도 N₂ gas를 이용하여 일정 압력을 유지하게 하였다.

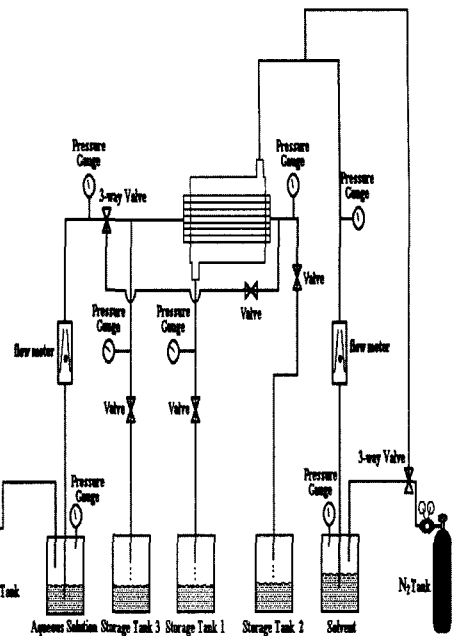


Fig. 6. Schematic of membrane solvent extraction setup

4. 실험방법 및 절차

4.1 검량선 작성 (HPLC Standard Curve)

검량선 작성을 위해 기지의 Phenol 농도(20, 40, 60, 80, 100ppm), 2-Chlorophenol(20, 40, 60, 80, 100ppm), Nitrobenzen(20, 40, 60, 80, 100ppm)을 이용하여 HPLC로 측정한다.

4.2 모사페수의 제조

모사페수의 제조시 용질을 녹이기 위해 사용한 용매는 순수 증류수만을 사용하였다. 제조된 모사페수는 검량선을 기준으로 한 HPLC 농도 측정으로 각 성분에 대한 농도를 알 수 있다.

4.3 분배계수의 측정

분배계수의 측정은 순수 유기용매와 수용액(제조된 모사페수)를 각각 50ml를 취하여 플라스크에 넣고, 완전 밀봉하여 25°C로 항온한 채 자석 교반기로 24시간 동안 교반하였다. 교반 시킨 후 두 상을 완전 정제 분리하여 각 상내에 용질의 농도를 HPLC를 이용하여 측정하였다.

4.4 HFM을 이용한 비분산 막-용매추출실험

유기오염물을 포함하는 모사페수를 추출에 사용된 용매와 향류 및 병류 방향으로 Hollow Fiber Module을

통과시켜 각각의 출구에서 방출액을 취하여 HPLC로 농도를 측정한다. 이때 모듈을 한번만 통과시키는 once-through mode를 이용하였다. Fig. 7에 미세기공 소수성 막에서의 수용액과 용매의 흐름방향을 나타내었다. Fig. 8은 Hollow Fiber Module 내부 전체에서의 수용액과 용매의 흐름방향을 나타내었다.

※ 본 추출실험에 대한 간략한 절차는 다음과 같다.

- 1) 제조된 모사페수와 추출용매를 각각의 용기에 채운다.
- 2) N₂ gas를 모사페수 glass 용기에 주입하여 용기내 압력을 1.1kgf/cm²으로 유지시킨다. 모사페수를 모듈의 tube-side로 5ml/min의 유량으로 유지하면서 출구쪽에서 방출액을 확인한다.
- 3) N₂ gas를 유기용매 glass 용기에 주입하여 용기내 압력을 0.6kgf/cm²으로 유지시킨다. 유기용매를 모듈의 shell-side로 5ml/min의 유량

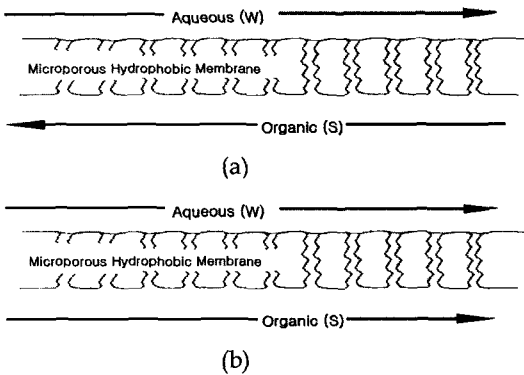


Fig. 7. Countercurrent flow(a) & Cocurrent flow(b) in the hydrophobic porous membrane

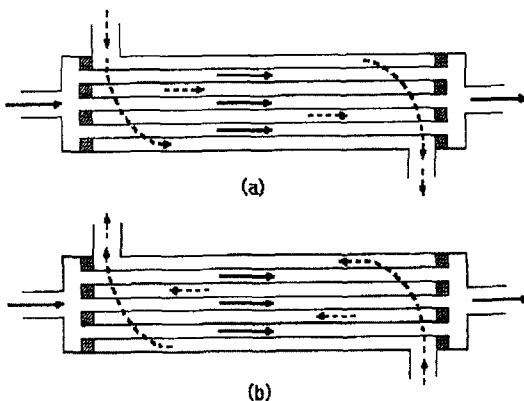


Fig. 8. Cocurrent flow(a) & Countercurrent flow(b) in the Hollow Fiber Module

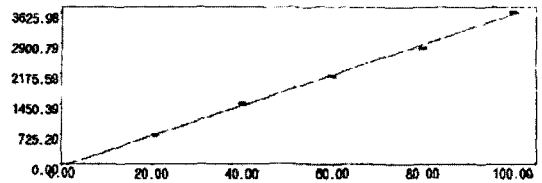
- 4) 원하는 유량으로 유량을 재조정 한 후, 일정시간(약 30min)동안 안정화 시켜 각 출구쪽에서 sampling을 실시한다.
- 5) 각 출구에서 채취한 방출액은 HPLC를 이용하여 농도를 측정한다.

5. 실험결과 및 고찰

5.1 검량선 및 모사페수중 용질농도

Fig. 9~11은 각 성분에 대하여 HPLC를 이용하여 작성한 검량선이다. X축은 농도(ppn)이고 Y축은 각 농도의 피크를 적분한 면적값이다.

Fig. 12~14는 작성된 검량선을 기준으로 모사페수중



Level	면적	농도	Response Factor
1	692	31	0.03002054
2	1458	64	0.02742416
3	2115	91	0.02835794
4	2768	124	0.02889787
5	3625	163	0.02757874

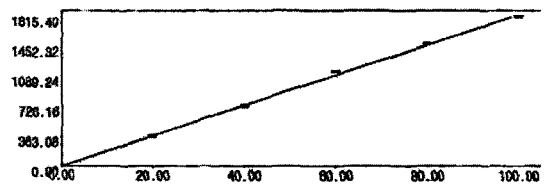
농도 = 1.347750 * 0.02756 * 면적

R - square = 0.997509

Average Response Factor = - 0.03062054

Response Factor = 농도 / Absolute 면적

Fig. 9. A HPLC standard curve of Phenol



Level	면적	농도	Response Factor
1	363	13	0.05495757
2	730	26	0.05479286
3	1487	53	0.05378264
4	1150	40	0.05214225
5	1815	66	0.05506440

농도 = -0.491464 * 0.054521 * 면적

R - square = 0.997850

Average Response Factor = - 0.05465757

Response Factor = 농도 / Absolute 면적

Fig. 10. A HPLC standard curve of 2-Chlorophenol

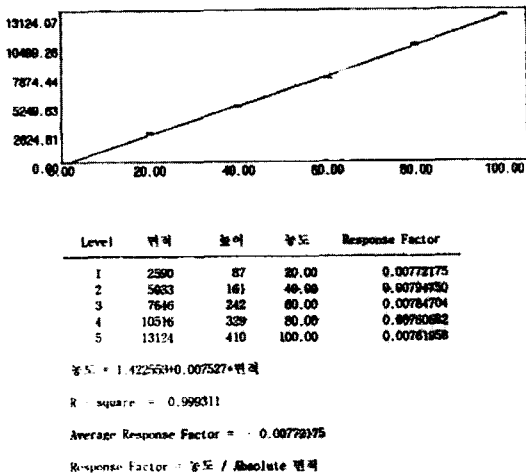


Fig. 11. A HPLC standard curve of Nitrobenzene

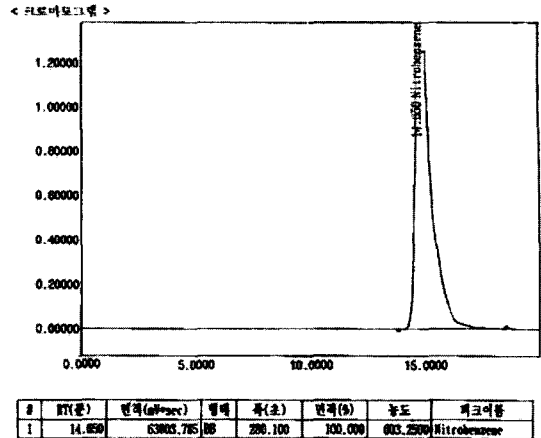


Fig. 14. A HPLC peak for aqueous phase (Nitrobenzene)

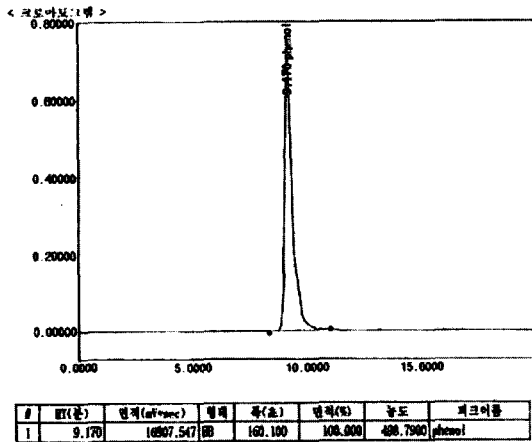


Fig. 12. A HPLC peak for aqueous phase (Phenol)

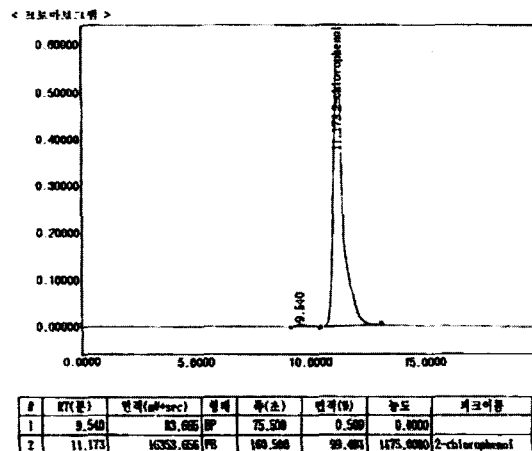


Fig. 13. A HPLC peak for aqueous phase (2-Chlorophenol)

의 각 성분의 농도를 나타낸 피크(peak)이다. Phenol은 498.79ppm, 2-Chlorophenol은 1175ppm, Nitrobenzene은 603.25ppm 으로 각각 측정되었다.

5.2 분배계수 측정

Table 5에 모사폐수중 포함된 유기오염물질인 각 용질의 추출용매로 사용된 용매별 분배계수의 측정 결과를 나타내었다.

5.3 Hollow Fiber Module을 통한 추출실험

5.3.1 향류실험(Countercurrent flow)

5.3.1.1 모사폐수 유량변화에 따른 추출용매별 농도변화와 제거율 용매별 각 성분의 수용상 모듈출구의 농도는 MIBK를 사용하였을 경우 Phenol이 3.52, 4.76, 7.16, 8.09, 9.38, 10.78ppm 이었고, 2-Chlorophenol이 5.87, 5.98, 8.29, 9.16, 12.05, 13.98ppm 이었으며, Nitrobenzene이 2.63, 2.65, 3.74, 4.35, 4.95, 4.69ppm 으로 측정되었다. 이에 대한 데이터를 Fig. 15~16에 나타내었다.

IPAc를 사용하였을 경우 Phenol이 3.8, 5.38, 8.4, 10, 11.76, 15.31ppm이었고, 2-Chlorophenol이 7.07, 8.28, 9.62, 13.82, 14.81, 17.57ppm이었으며, Nitrobenzene이

Table 5. Distribution Coefficients of Organic Pollutants

Pollutants	Distribution coefficient for given solvent		
	MIBK	Hexane	IPAc
Phenol	83	0.19	58.4
2-Chlorophenol	289	6.73	251
Nitrobenzene	396	28	297.5

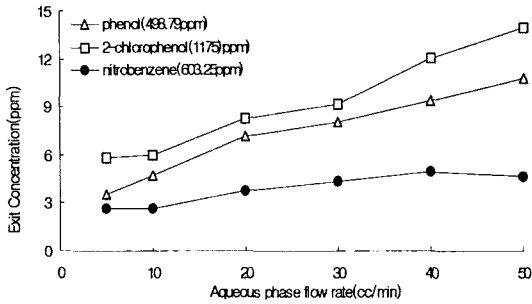


Fig. 15. Concentrations of organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : MIBK 10cc/min ; countercurrent flow)

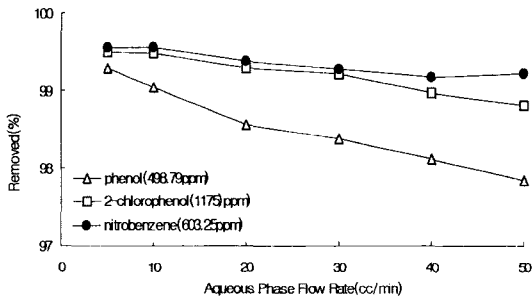


Fig. 16. Percent removal of the priority organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : MIBK 10cc/min ; countercurrent flow)

2.69, 2.7, 3.8, 4.52, 4.67, 5.54ppm으로 나타났다. 이에 대한 데이터를 Fig. 17~18에 나타내었다.

Hexane을 추출용매로 사용하였을 경우 Phenol이 384.97, 394.97, 414.85, 435.38, 421.62, 432.53ppm으로, 2-Chlorophenol이 53.28, 78.42, 115.29, 135.91, 179.64, 236.73ppm으로, Nitrobenzene이 27.62, 28.92, 30.74, 35.49, 37.46, 39.19ppm으로 측정 되었다. 이에

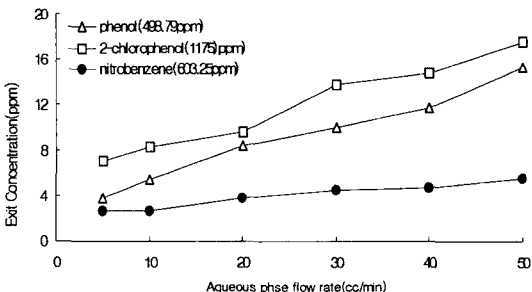


Fig. 17. Concentrations of organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : IPAc 10cc/min ; countercurrent flow)

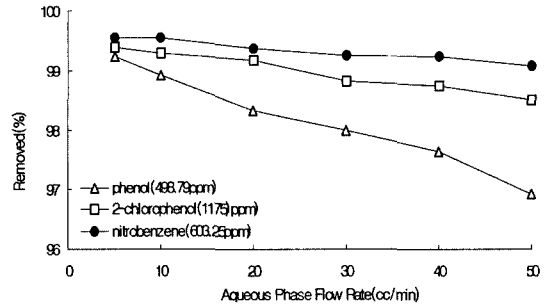


Fig. 18. Percent removal of the priority organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : IPAc 10cc/min ; countercurrent flow)

대한 데이터를 Fig. 19~20에 나타내었다.

5.3.1.2 추출용매의 유량증가에 따른 농도변화와 제거율 이번 실험은 용매의 유량을 20cc/min으로 늘려 고정율을 하였고, 모사폐수의 유량을 5, 10, 20, 30, 40, 50cc/min으로 단계별 변화를 주어 30min후에 출구쪽에 시료를 취하여 HPLC로 농도를 측정하였다. 추출용매로는 모든 용매를 다 사용하지 않았으며, MIBK만을 사용하여

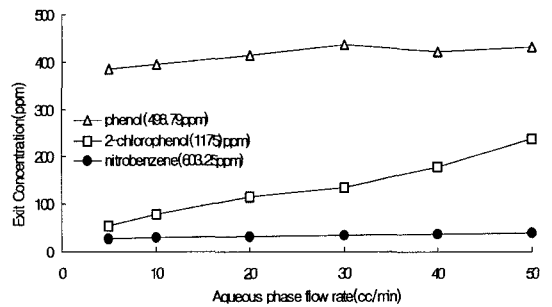


Fig. 19. Concentrations of organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : Hexane 10cc/min ; countercurrent flow)

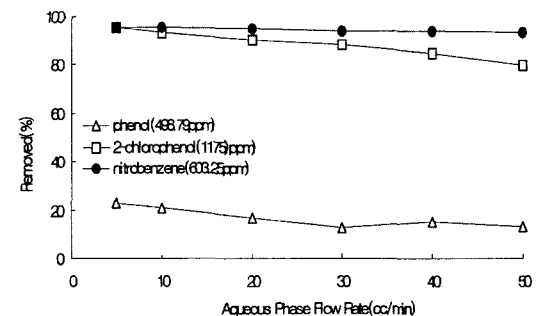


Fig. 20. Percent removal of the priority organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : Hexane 10cc/min ; countercurrent flow)

10cc/min으로 실험한 데이터와 비교하였다. 이때의 수용상 모듈출구의 농도는 Phenol의 경우 3.09, 3.82, 5.42, 6.01, 5.94, 6.76ppm으로 나타났고, 2-Chlorophenol의 경우 4.42, 5.14, 7.09, 7.35, 8.49, 10.9ppm 그리고 Nitrobenzene의 경우 0.99, 1.84, 3.11, 3.49, 3.77, 3.86ppm으로 측정되었다. Fig. 21~22에 각 성분의 출구농도와 제거율을 나타내었다.

5.3.2 병류실험(Cocurrent flow)

5.3.2.1 모사폐수 유량변화에 따른 농도변화와 제거율 (추출용매 MIBK)

향류실험과 같이 모사폐수 수용상과 용매상이 각각 tube-side, shell-side로 유입되는 것이나 두 상의 흐름 방향이 서로 역행하는 것이 아니라 같은 방향의 흐름을 갖게 하였다. 병류실험의 결과는 향류에 비해 액-액 계면에서의 두 상의 저항이 작아 물질전달이 향류에 비해 비효율적이라는 점을 감안하면 어느정도 예상을 할 수 있을 것이다. 향류실험의 데이터와의 비교를 위해 기타 조건은 동일하게 하였다. 즉, 추출용매로는 MIBK를 사용하였으며 MIBK의 유량은 10cc/min으로 고정을 하였다.

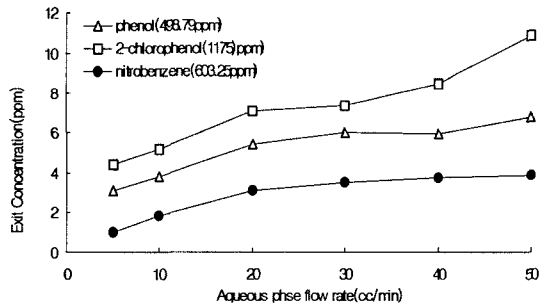


Fig. 21. Concentrations of organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : MIBK 20cc/min ; countercurrent flow)

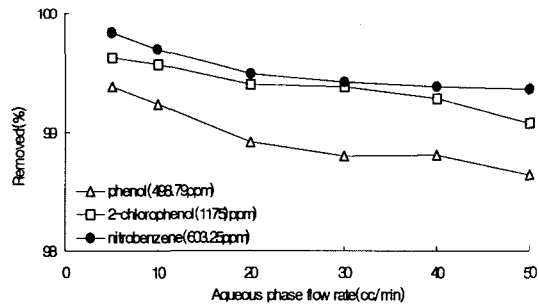


Fig. 22. Percent removal of the priority organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : MIBK 20cc/min ; countercurrent flow)

었다. 모사폐수의 유량 역시 5, 10, 20, 30, 40, 50cc/min으로 단계별로 조절하여 30min후에 수용액 모듈출구에서 시료를 취해 HPLC로 농도측정을 하였다. 향류 실험에서와 같이 모사폐수의 유량이 증가할수록 출구농도 역시 농도가 증가하여 제거율이 떨어졌으며 같은 조업조건인 향류접촉 보다 낮은 제거율을 보이므로 실제 공정 적용시에는 병류접촉 방식은 타당하지 않는 것으로 나타났다.

이때 모듈출구의 농도는 Phenol의 경우 11.44, 13.7, 17.18, 17.51, 18.01, 20.84ppm으로 나타났고, 2-Chlorophenol의 경우 17.81, 22.23, 26.59, 27.03, 27.93, 38.88ppm 그리고 Nitrobenzene의 경우 4.63, 6.14, 9.27, 9.34, 9.85, 11.58ppm으로 측정되었다. Fig. 23~24에 각 성분의 출구농도와 제거율을 나타내었다.

5.4 총괄물질전달계수(Kw)

용매의 유량을 10cc/min으로 고정시키고 모사폐수 유량을 5, 10, 20, 30, 40, 50cc/min으로 단계적으로 증가시켰을 경우 총괄물질전달계수 역시 증가하는 경향을 보였다. 세가지 용매중에 분리능이 우수한 MIBK의 경우 가장 높았으며, 세성분의 용질에서는 분배계수가 가

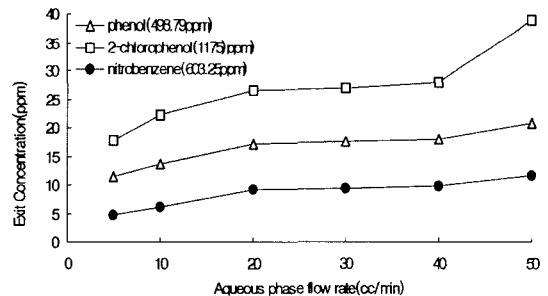


Fig. 23. Concentrations of organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : MIBK 10cc/min ; cocurrent flow)

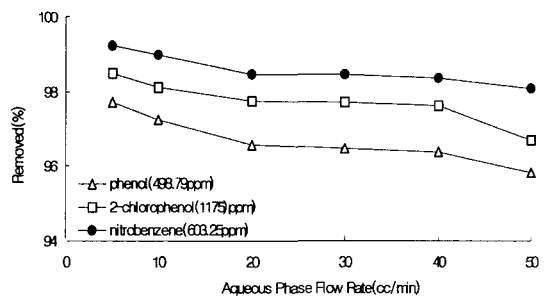


Fig. 24. Percent removal of the priority organic pollutants in the exit aqueous phase from the experimental HFM (Solvent : MIBK 10cc/min ; cocurrent flow)

장 높은 Nitrobenzene의 경우가 가장 높은 총괄물질전달계수 값을 보였다. 용매를 Hexane으로 사용한 경우 특히 phenol은 다른 성분에 비하여 아주 적은 계수값을 나타내었는데 이는 phenol의 Hexane에 대한 1도 안되는 적은 분배계수에 기인하는 것으로 나타났다. 추출용매로 MIBK를 사용하였을 경우 각 성분의 값은 phenol 경우 1.18, 2.36, 4.68, 6.99, 9.27, 11.53($\times 10^{-5}$)cm/sec였고, 2-chlorophenol 경우 1.18, 2.36, 4.71, 7.05, 9.36, 11.66($\times 10^{-5}$)cm/sec, Nitrobenzene 경우 1.18, 2.36, 4.71; 7.05, 9.39, 11.75($\times 10^{-5}$)cm/sec 으로 계산되었고, 이를 Fig. 25에 나타내었다.

추출용매로 IPAc(Isopropyl Acetate)를 사용하였을 경우 각 성분의 총괄물질전달계수는 phenol 경우 1.18, 2.36, 4.68, 6.97, 9.23, 11.37($\times 10^{-5}$)cm/sec, 2-chlorophenol 경우 1.18, 2.35, 4.70, 7.01, 9.32, 11.59($\times 10^{-5}$)cm/sec, Nitrobenzene 경우 1.18, 2.36, 4.71, 7.06, 9.40, 11.72($\times 10^{-5}$)cm/sec 으로 계산되었으며. 이를 Fig. 26에 나타내었다.

추출용매로 Hexane을 사용하였을 경우 각 성분의 총괄물질전달계수를 Fig. 27에 나타내었으며, phenol 경우 0.47, 0.72, 0.84, 0.75, 1.42, 1.35($\times 10^{-5}$)cm/sec 으로, 2-chlorophenol 경우 1.25, 2.39, 4.45, 6.41, 7.85,

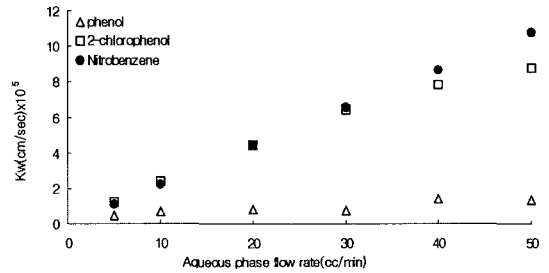


Fig. 27. Overall mass-transfer coefficients of organic pollutants (Solvent : Hexane 10cc/min ; countercurrent flow)

8.77($\times 10^{-5}$)cm/sec, Nitrobenzene 경우 1.12, 2.23, 4.44, 6.55, 8.68, 10.79($\times 10^{-5}$)cm/sec 으로 계산되었다

다음으로 용매의 유량을 20cc/min으로 늘려 고정을 하였고, 모사폐수의 유량을 5, 10, 20, 30, 40, 50cc/min으로 변화를 주었다. 유량이 증가함에 따라 총괄물질전달계수도 증가하는 성향을 나타냈으며, 용매유량을 10cc/min으로 할 때 보다 약간 높은 총괄물질전달계수 값을 나타내었다. 추출용매로는 모든 용매를 사용하지는 않았고 MIBK만을 사용하여 용매유량이 10cc/min 일 때와 비교하였다. 각 성분의 총괄물질전달계수를 Fig. 28에 나타냈다. phenol의 경우 1.18, 2.37, 4.71, 7.05, 9.41, 11.72($\times 10^{-5}$)cm/sec, 2-chlorophenol 경우 1.18, 2.36, 4.72, 7.07, 9.41, 11.72($\times 10^{-5}$)cm/sec, Nitrobenzene 경우 1.18, 2.37, 4.72, 7.07, 9.42, 11.78($\times 10^{-5}$)cm/sec 으로 계산되었다.

이번에는 용매유량을 10cc/min 으로 하고, 추출용매로는 MIBK만을 사용하여 향류실험과 비교를 하였다. 각 성분의 총괄물질전달계수는 phenol 경우 1.15, 2.27, 4.49, 6.73, 8.96, 11.07($\times 10^{-5}$)cm/sec 였고, 2-chlorophenol 경우 1.15, 2.30, 4.56, 6.84, 9.11, 11.17($\times 10^{-5}$)cm/sec, Nitrobenzene 경우 1.17, 2.33, 4.62, 6.94, 9.24, 11.48($\times 10^{-5}$)cm/sec 으로 나타났다. 예상된바 향류보다 제거율면에서 저

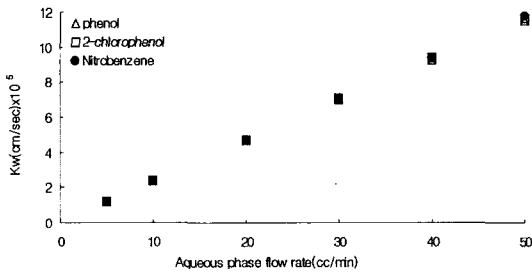


Fig. 25. Overall mass-transfer coefficients of organic pollutants (Solvent : MIBK 10cc/min ; countercurrent flow)

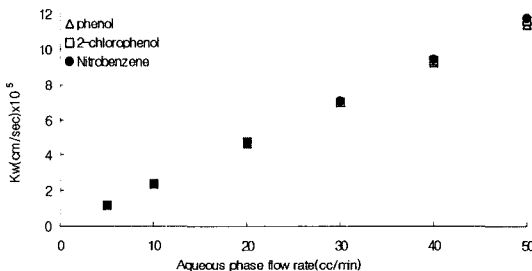


Fig. 26. Overall mass transfer-coefficients of organic pollutants (Solvent : IPAC 10cc/min ; countercurrent flow)

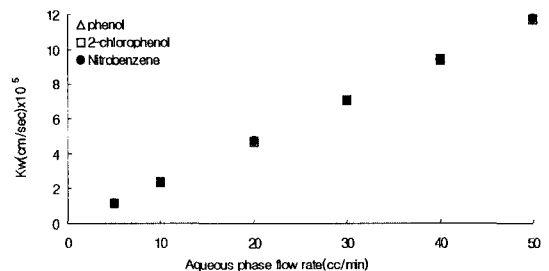


Fig. 28. Overall mass-transfer coefficients of organic pollutants (Solvent : MIBK 20cc/min ; countercurrent flow)

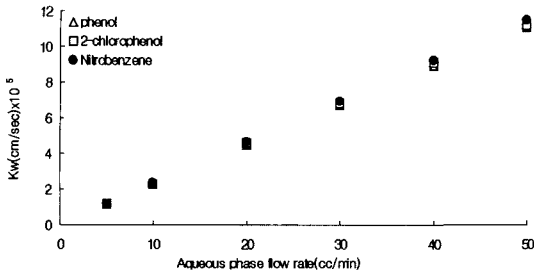


Fig. 29. Overall mass-transfer coefficients of organic pollutants (Solvent : MIBK 10cc/min ; cocurrent flow)

조한 제거율을 보여 물질전달 역시 저조한 경향을 나타내었다. 이를 Fig. 29에 나타냈다.

6. 결 론

미세다공성 비친수성 막으로 구성된 중공사형 모듈을 이용하여 몇가지 유기오염물질(Phenol, 2-Chlorophenol, Nitrobenzene)을 비친수성 막-용매추출에 의해 제거하는 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용매의 유량을 일정하게 고정하고 모사폐수의 유량을 단계적으로 증가 시켜 추출실험을 한 결과, 제거율이 감소하였다. 용질에 대한 분배계수가 가장 높은 MIBK를 사용하였을 경우 제거율이 우수하였으며, 오염물질중에서 Nitrobenzene의 제거율이 가장 높았다.

2. 용매의 유량을 두배로 고정하고 모사폐수의 유량을 단계적으로 증가시켜 실험한 결과, 고정된 용매의 유량이 적은 경우보다 제거율이 우수하였으나 탁월한 효과는 나타나지않았다. 이는 실제 공정에 적용시 용매의 손실을 의미하는 것이므로 최소유량의 용매를 사용하여 최대의 효율을 가질수 있는 공정 시스템을 갖추는게 중요하다.

3. 병류실험은 동일조건에 향류실험에 비해 효율이 떨어지므로 추출공정에서는 향류방식이 적합함을 알 수 있다.

4. 총괄물질전달계수는 분배계수가 높은 경우가 좀더 큰 수치를 나타내었다.

이상 본 연구로부터 얻어진 결과들은 보다 효과적이고 경제적인 폐수처리공정의 설계에 기초자료로 사용할 수 있기를 기대해본다.

7. 참고문헌

[1] D. R. Lloyd, "Membrane Materials Science : An

Overview", ACS Symp. Ser., 269, 1, 1985.

[2] J. G. Crespo, K. W. Boddeker, "Membrane Processes in Separation and Purification", Kluwer Academic Publishers, 1994.

[3] P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. de Pinho, "Synthetic Membranes : Science, Engineering and Applications", D. Reidel Publishing Co, 1983.

[4] R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley and Sons, 1985.

[5] 강용수, 정범석, "수처리용 고분자 분리막", 대한금속재료학회, 재료마당, Vol. 15, No. 6, 41~49, 10, 2002.

[6] Lo, Baird and Hanson, "Handbook of solvent extraction" John Wiley and Sons, 1983.

[7] P. A. Schweitzer, "Handbook of separation techniques for chemical engineers", McGraw-Hill, 1979.

[8] R. E. Treybal, "Mass transfer operations", McGraw-Hill, 3rd eds. 477, 1981.

[9] S. T. Hwang, K. Kammermeyer, "Membranes in separations" John Wiley and Sons, 1975.

[10] L. T. C. Lee, W. S. Ho, K. J. Liu, "Membrane solvent extraction", U. S. Patent 3, 956, 112, May 11, 1976.

[11] J. W. Patterson,, "Industrial Wastewater Treatment Tech", 2nd eds., Butterworth Boston, MA, 1985.

[12] D. K. Joshi, J. J. Senetar, C. J. King, "Solvent Extraction for Removal of Polar-Organic pollutants from Water", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 748, 1984.

[13] A. Kiani, R. R. Bhave, K. K. Sirkar, "Solvent Extraction with Immobilized Interfaces in a Microporous Hydrophobic Membrane", J. Memb. Sci., 20(2), 125, 1984.

[14] G. T. Frank, K. K. Sirkar, "An Integrate Bioreactor-Separator In Situ Recovery of Fermentation Products by a Novel Membrane-Based Dispersion-Free Solvent Extraction Technique", Biotechnol. Bioeng. Symp. Ser. No 17, 303, 1986.

[15] R. Prasad, K. K. Sirkar, "Microporous Membrane Solvent Extraction", Sep. Sci. Technol., 22(2, 3), 619, 1987.

[16] B. M. Kim, "Membrane-Based solvent extraction for selective removal & recovery recovery of metals", J, Memb. Sci. 21. 1984.

[17] D. O. Cooney, C. L. Jin, "Solvent extraction of phenol from aqueous solution in a hollow fiber device", Anaheim AIChE meeting, 1984.

[18] N. A. D' Elia, "Liq-Liq extraction in hollow fiber modules", M. S. Thesis, Univ. of Minnesota, 1985.

[19] N. A. D' Elia, L. Dahuron & E. L. Cussler, "Liq-Liq extraction with Microporous hollow fibers", J.

- Membr.Sci., 29, 1986.
- [20] R. Prasad, K. K. Sirkar, A. Kiani and R. R. Bhave, "Further-studies on solventextraction with Immobilized Interfaces in a icroporous Hydrophobic Membrane", J. Memb. Sci., 26, 1986.
- [21] H. Ding, E. L. Cussler, "Fractional Extraction with Hollow Fibers with Hydrogel-filled Walls.", AIChE J., 37(6), 855, 1991.
- [22] J. C. Hutter, G. F. Vandegrift, L. Nunez, D. H. Redfield, "Removal of VOCs from Groundwater Using Membrane-Assisted Solvent extraction", AIChE J., 40, 166, 1994.
- [23] L. Dahuaron, E. L. Cussler, "Protein Extraction with Hollow Fibers" AIChE J., 34, 130, 1988.
- [24] U. Diaminger, P. Plucinski, W. Nitsch, "Potential of Hollow Fiber Module for Mondispersive Chemical Extraction", Chem. Ing. Tech., 67, 217, 1995.
- [25] C. H. Yun, R. Prasad, A. K. GuHa, K. K. Sirkar, "Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1186, 1993.
- [26] C. H. Yun, R. Prasad, and K. K. Sirkar, "Membrane Solvent Extraction Removal of Priority Organic Pollutants from Aqueous Waste Streams", Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1709, 1992.
- [27] R. D. Noble, S. A. Stern, "Membrane Science Technology. : Principles and Application", Chapter 10, Elsevier Science B. V., Amsterdam. 1985.
- [28] K. Kamide, S. Manabe, "Characterization technique of straght-through porous membrane", Ultrafiltration membranes and applications, Plenum Press, 173, 1963.
- [29] B. S. Kim, P. Harriott, "Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes", J.,Colloid and Interface Sci.115, 1, 1987.
- [30] R. E. Treybal, "Liquid extraction", 2nd eds. McGraw-Hill, 11, 12 and 89, 1963.