

액막법에 의한 폐수중의 페놀제거

임선기 · 김교선 · 최상준
한국과학기술원 화학공학과

(접수 1981. 5. 11)

Phenol Removal from Waste Water by Liquid Membrane Technique

Son-Ki Ihm, Kyo-Seon Kim, and Sang-June Choi

*Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 151, Korea*

(Received May 11, 1981)

요 약

회분식과 연속식의 액막법에 의해 폐수중의 페놀제거에 관하여 실험 조사하였다. 실험 변수로서 교반 속도, 폐수중의 페놀 농도, 수산화나트륨 농도, 계면활성제의 농도, 계면활성제 용액과 수산화나트륨 용액의 용적비, 페놀 폐수와 w/o 에밀전의 용적비 등의 영향을 회분식 실험에 의해 관찰하였다.

2-단의 교반조와 분리조를 이용한 연속 실험에서 1 wt%와 0.5 wt%의 수산화 나트륨 용액을 이용하여 1,000 ppm의 페놀 폐수를 환경 허용 기준치인 5 ppm 이하로 제거할 수 있었다. 용매 추출법이나 미생물에 의한 처리와 같은 종래의 페놀 제거 방법에 대한 액막법의 장점에 관하여 조사하였다.

Abstract

Experimental investigation has been made on the removal of phenol from waste water by liquid membrane technique employing both batch and continuous operations. The effects of system variables, such as mixing intensity, phenol concentration in the feed, concentration in the feed, concentration of sodium hydroxide, surfactant concentration, volume ratio of surfactant solution to sodium hydroxide solution and volume ratio of feed to w/o emulsion,

were analyzed systematically with batch operation. For the continuous operation with a two-stage mixer-and-settler, the level of phenol concentration can be lowered by using 1 wt. percent and 0.5 wt. percent sodium hydroxide solution from 1,000 ppm. to below 5 ppm. which is the upper limit in the environmental protection act. Some advantages of liquid membrane technique over conventional removal methods such as solvent extraction and biological treatment were observed in the experiment.

1. 서 론

폐수 중의 페놀은 석유 정유 공업, 석유 화학 공업, 플라스틱 공업, 페놀 수지 공업, 코올타르 증류 등에서 주로 발생하고 있다. 산업체에서는 폐수중의 페놀을 제거하기 위하여 물리 화학적 방법과 미생물에 의한 처리등이 많이 이용되며 폐수 중의 페놀 농도에 따라서 처리방법이 달라질 수 있다.^{1), 2), 3)} 고농도의 페놀 폐수(500 ppm 이상)에는 대부분이 유기 용매에 의한 추출법을 이용하며 유기 용매로는 isopropyl ether 나 벤젠을 많이 사용한다. 용매 추출법은 페놀의 회수는 가능하나 처리된 폐수 중의 페놀 농도가 환경 기준 허용치인 5 ppm 을 넘으므로 재처리를 필요로 하며 용매의 회수에 열이 많이 필요하고 유기 용매가 폐수 중의 용해도에 따라 손실되는 단점이 있다. 중간 농도의 페놀 폐수(5~500 ppm)에는 페놀의 회수가 불리하고 미생물에 의한 처리를 많이 사용한다. 미생물에 의한 처리는 페놀의 농도가 아주 높거나 희박하면 적용하기가 힘들며 폐수 중에 중금속이나 유독 물질을 포함할 때에는 전처리를 필요로 한다. 한편, 저농도의 페놀 폐수(5 ppm 이하)는 활성탄이나 오존에 의해 처리할 수 있으나, 페놀의 환경 기준 허용치가 5 ppm 이므로 별 문제가 되지 않는다.

액막법에^{4~14)} 의해 폐수 중의 페놀을 제거할 수 있으며 water-in-oil-in-water(w/o/w) 형태의 에멀전을^{15), 16)} 이용한다. 페놀 제거를 위한 w/o/w 에멀전은^{11~14)} 친유성인 계면 활성제를 포함하는 오일에 수산화나트륨 수용액을 가하면서 강하게 교반하여 water-in-oil(w/o) 에멀전

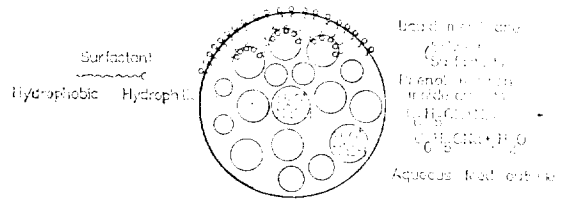
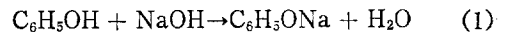


Fig. 1. Liquid surfactants system for water-in-oil-in-water emulsion¹³⁾

을 만든 다음 이를 페놀 폐수 중에 가하면서 서서히 교반하면 만들어지고 이는 Fig. 1 과 같이 나타난다.¹³⁾ 만들어진 w/o/w 에멀전의 내부 수용액은 수산화나트륨 수용액의 작은 액적으로 이루어지며 연속상인 외부 수용액은 페놀 수용액이고 그 중간은 계면 활성제로 안정화된 오일상으로 이루어진다.

외부 수용액 중의 페놀은 확산에 의해 액막인 오일상을 통과하며 w/o 에멀전 내의 내부 수용액에 도달하면 수산화나트륨과 다음의 산-알칼리 반응을 일으킨다.



외부 수용액 중의 페놀이 확산에 의해 내부 수용액으로 들어가는 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹³⁾

$$\frac{dN}{dt} = (D)(\text{area})(\Delta c / \Delta x) \quad (2)$$

(2)식에서 D 는 페놀의 확산 계수를 나타내며 $\Delta c = c_0 - c_i$ 로 나타나는데 내부 수용액중의 페놀은 (1)의 반응에 의해 없어지게 되므로 $c_i = 0$ 이 된다. 그러므로 $\Delta c = c_0$ 가 되어 농도차가 최대될 수 있으며, 계속해서 페놀이 내부 수용액으로 확산될 수 있다. 약산성인 페놀은 수용액 중의 해리 상수가 25°C 에서 1.28×10^{-10} 으로 대부분이 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 로 존재하므로 오일상인 액

막에 녹을 수 있으나 내부 수용액 중에서 반응에 의해 생긴 소디움 페놀레이트는 강전해질로 대부분이 $C_6H_5O^-$ 와 Na^+ 로 존재하여 액막에 녹지 못하므로, 외부 수용액으로 확산되지 못하고 내부 수용액 중에 갇혀 있게 된다. Fig. 1의 w/o/w 에멀전의 내부는 수산화나트륨 수용액의 아주 작은 액적으로 뿔뿔하게 채워져 있으므로 외부 수용액 중의 페놀이 확산되어 옴에 따라 w/o 에멀전의 바깥 부분에 있는 수산화나트륨 수용액의 액적이 중화된 후 차례로 안쪽에 있는 수산화나트륨 수용액의 액적이 중화된다.

본 연구에서는 회분식 실험에 의해 액막법에 영향을 끼치는 여러 변수의 영향을 종래의 $Li^{(13)}$ 에 의한 연구에서 보다 더 조직적으로 조사하였으며 연속식 실험에서 1,000 ppm의 페놀 폐수를 환경 허용 기준치인 5 ppm 이하로 제거하였고 원심 분리기에 의해 계면 활성제 용액을 회수하여 실험하였다.

2. 실험 장치 및 방법

(1) 실험 장치 및 재료

페놀 제거를 위한 2-단 연속 실험의 공정도를 Fig. 2에 나타냈다. w/o 에멀전을 만드는 유화조(T_1)는 200 mm(높이) \times 7 mm(두께) \times 170 mm(외경)의 PVC 관으로 만들었으며 w/o/w 에멀전을 만드는 교반조(T_2, T_3)는 300 mm(높이) \times 7 mm(두께) \times 300 mm(외경)의 PVC 관을 이용했다. 유화조와 교반조에는 혼합이 잘 이루어지도록 각각 4개의 baffle을 설치했으며 w/o 에멀전과 처리된 폐수가 분리되는 분리조(S_1, S_2)는 350 mm(높이) \times 7 mm(두께) \times 300 mm(외경)의 PVC 관으로 만들었다. 유화조(T_1)에 사용된 교반기(M_1)는 고속 회전이 가능한 AC 모터를 이용했으며 교반조(T_2, T_3)에 사용된 교반기(M_2, M_3)는 저속에서 변속이 가능한 DC 모터를 이용했다. 한편 실험 재료로써 오일상으로는 미네랄 오일을 이용했고 친유성인 비이온성 계면 활성제로 HLB 값이 4.3인 Span 80을 사

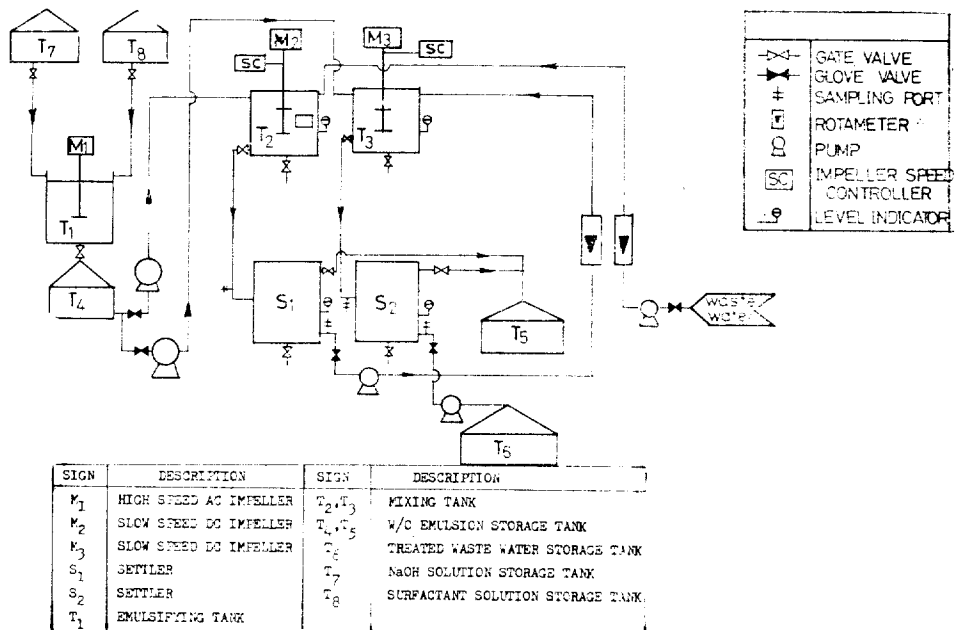


Fig. 2. Schematic diagram of 2-stage continuous system

용했으며 페놀만이 들어 있는 폐수를 처리했다.

(2) 회분식 실험

Fig. 2의 공정도에서 유화조(T_1), 교반조(T_2), 분리조(S_1)를 사용하여 회분식 실험을 하였다. 유화조(T_1)에서는 Span 80이 가해진 미네랄 오일에 수산화나트륨 수용액을 넣으면서 충분히 교반하여 w/o 에멀전을 만든 다음 이를 교반조(T_2)에 페놀 폐수와 함께 가하고 서서히 교반하여 Fig. 1과 같은 w/o/w 에멀전이 형성되도록 하였다. 외부 수용액 중의 페놀은 역막을 통하여 내부 수용액으로 확산되어 제거되며 시간에 따라서 50 cc 비이커에 시료를 채취하여 UV spectrophotometer로 페놀 농도를 측정하였다.

(3) 연속식 실험

2-단의 교반조와 분리조를 이용한 연속 실험의 공정도를 역시 Fig. 2에 나타냈다. 페놀 폐수는 유화조(T_1)에서 만들어진 w/o 에멀전에 의해 교반조(T_2)에서 w/o/w 에멀전을 형성하여 일차로 처리된 다음 분리조(S_1)로 보내진다. 분리조(S_1)에서 비중차에 의해 처리된 폐수와 w/o 에멀전으로 나누어지며 처리된 폐수는 교반조(T_3)로 보내져서 새로운 w/o 에멀전으로 다시 처리된 후 분리조(S_2)로 가게 된다. 분리조(S_1 , S_2)에서 분리된 w/o 에멀전은 에멀전 저장 탱크(T_5)로 보내지며 두 번째 처리된 폐수는 저장 탱크(T_6)에 보내진다. w/o 에멀전과 폐수의 유속은 교반조에서의 체류 시간이 30 분이 되도록 조정하였으며 시료는 분리조(S_1 , S_2)에서 나오는 처리된 폐수를 채취하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

(1) 회분식 실험의 결과 및 고찰

① 내부 수용액이 순수한 물인 경우와 수산화나트륨 수용액인 경우의 비교 :

Fig. 3는 w/o/w 에멀전의 내부 수용액이 순수한 물인 경우와 수산화나트륨 수용액인 경우의 실험 결과를 나타냈으며, 수산화나트륨 수용

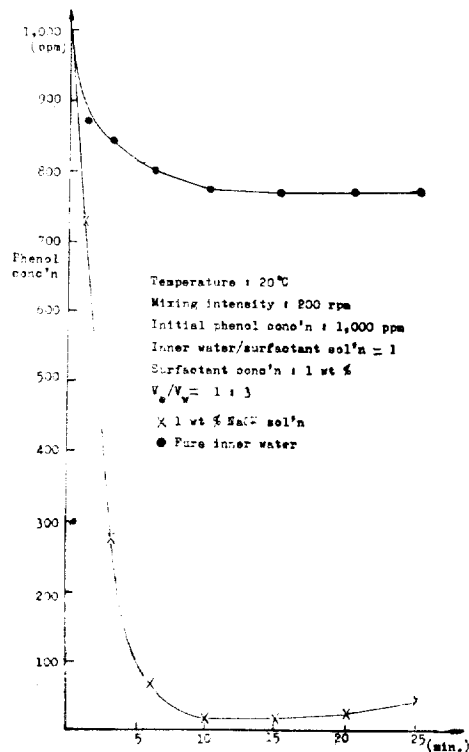


Fig. 3. Effect of NaOH solution on phenol removal with time

액인 경우에는 1,000 ppm에서 10 ppm까지, 순수한 물인 경우에는 770 ppm까지 제거되었다.

내부 수용액이 수산화나트륨 수용액이면 확산된 페놀이 (1)의 반응에 의해 없어지므로 계속해서 페놀이 확산될 수 있는 반면에, 내부 수용액이 순수한 물이면 외부 수용액 중의 페놀이 확산되어 그대로 남아 있으므로 내부 수용액과 외부 수용액의 농도가 같을 때 평형에 도달하여 확산이 멈추게 된다.

② 교반조에서 교반 속도의 영향 :

교반조에서의 교반 속도를 100 rpm에서 300 rpm까지 변화시키고 그 외의 변수는 일정하게 유지시킨 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 교반 속도가 증가하면 w/o 에멀전의 크기가 작아지게 되므로 물질 전달에 필요한 표면적이 증가하게 되어 외부 수용액 중의 페놀이 빨리 제거된다. 그러나 본 실험에서는 교반 속도가 250 rpm을 넘으면 시간이 경과함에 따라 w/o 에멀전이 많

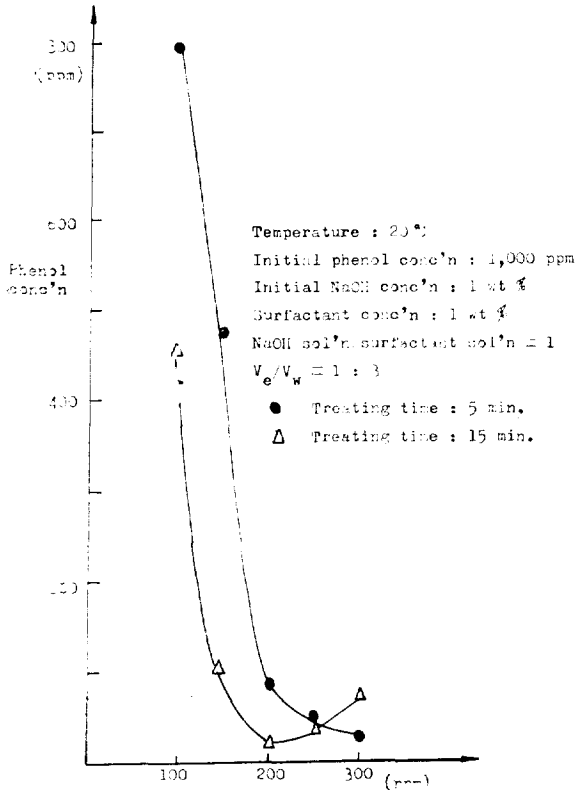


Fig. 4. Effect of mixing intensity on phenol removal

이 깨어져서 내부 수용액으로 확산된 페놀이 다시 나오게 되어 외부 수용액 중의 페놀 농도가 다시 증가하고 있었다.

③ 초기 페놀 농도의 변화에 따른 영향 :

폐수 중의 초기 페놀 농도를 5,000, 3,000, 1,000 ppm 으로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈으며 700, 45, 10 ppm 까지 각각 제거할 수 있었다. 이 실험 결과에서 액막법이 비교적 넓은 범위의 페놀 농도에 대해 적용할 수 있음을 확인했다.

④ 초기 수산화나트륨의 농도 변화에 따른 영향 :

초기 수산화나트륨의 농도를 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%로 변화시킨 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 수산화나트륨의 농도가 낮으면 페놀이 확산되어 들어옴에 따라서 w/o 에멀전의 바깥 부분에 있는 수산화나트륨 수용액의 액적이

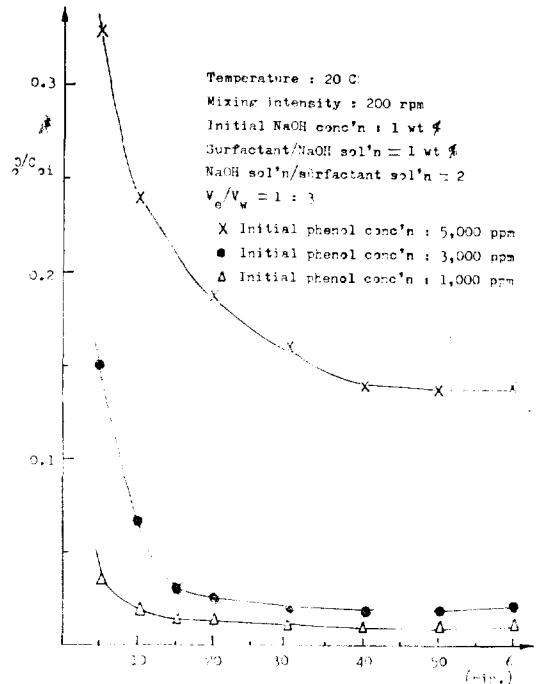


Fig. 5. Effect of initial phenol concentration on phenol removal with time

빨리 중화되므로 페놀이 확산되는 데 필요한 거리가 길어져서 페놀 제거 속도가 느려지게 된다. 반면에 수산화나트륨의 농도가 너무 높으면 시간이 경과함에 따라 w/o 에멀전이 불안정해져서 페놀이 많이 증가하고 있는 데 이는 수산화나트륨이 계면 활성제의 친수성을 감소시키기 때문이다.^{17), 18)}

⑤ 계면 활성제 농도의 변화에 따른 영향 :

계면 활성제 용액 내에서 계면 활성제의 농도를 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 변화시킨 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 계면활성제의 농도가 작으면 w/o 에멀전이 불안정하여 시간이 경과함에 따라 외부 수용액 중의 페놀 농도가 빨리 증가하고 있으나, 1 wt% 이상에서는 거의 비슷한 결과를 얻었다. 이는 계면 활성제의 농도가 1 wt%를 넘으면 수용액과 계면 활성제 용액의 경계면은 계면 활성제로 거의 채워져서 그 이상의 계면 활성제는 별로 영향을 주지 못하기 때문이다.

⑥ 계면 활성제 용액과 수산화나트륨 수용액

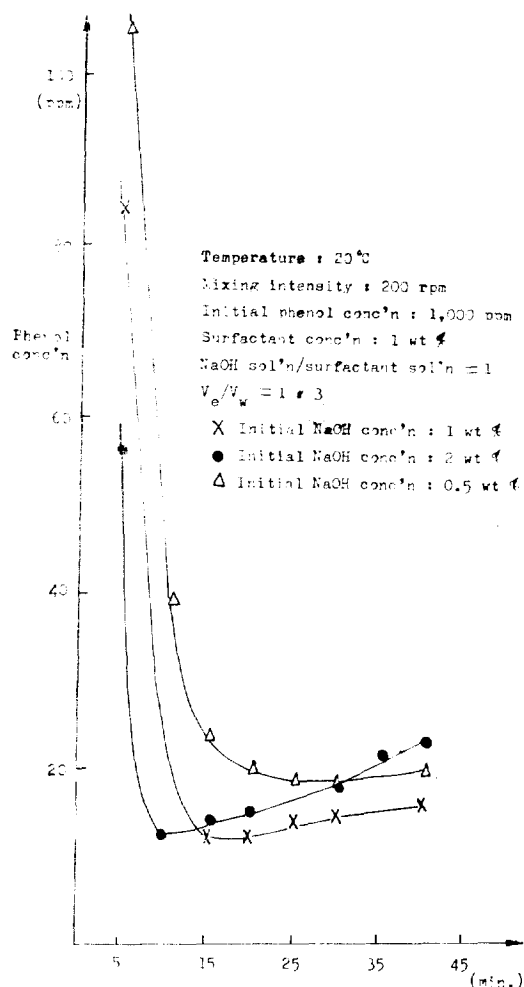


Fig. 6. Effect of initial NaOH concentration on phenol removal with time

비의 변화에 따른 영향 :

w/o 에멀전과 페놀 수용액의 양은 일정하게 유지시키고 w/o 에멀전을 이루는 계면 활성제 용액과 수산화나트륨 수용액의 비율 0.5, 1.0, 2.0 으로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 여기에서 대부분의 계면 활성제는 수산화나트륨 수용액과 계면 활성제 용액의 경계면에 존재하므로 계면 활성제의 양은 w/o 에멀전의 안정성이 거의 비슷하도록 수산화나트륨 수용액의 양에 비례하여 증가시켰다. 계면 활성제 용액과 수산화나트륨 수용액의 비율이 증가하면 w/o 에멀전 내에서 수산화나트륨 수용액의 부피 분율이 감소하여 페놀의 확산에 필요한 거리

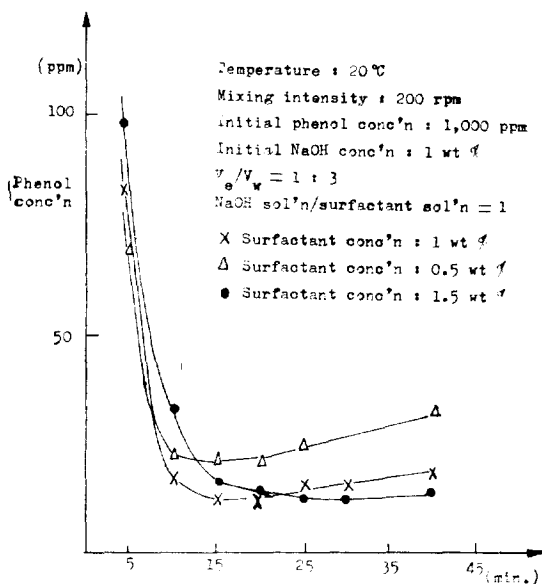


Fig. 7. Effect of surfactant concentration on phenol removal with time

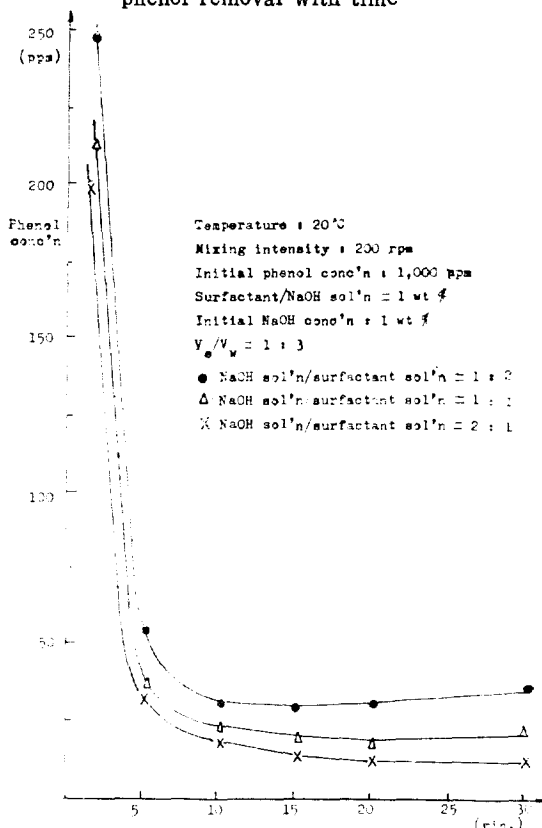


Fig. 8. Effect of volume ratio of surfactant solution to NaOH solution on phenol removal with time

가 증가하므로 페놀 제거가 느리게 된다.

⑦ 페놀 수용액과 w/o 에멀전비의 변화에 따른 영향 :

페놀 수용액과 w/o 에멀전의 비가 1, 2, 3 으로 변화할 때의 실험 결과를 Fig. 9에 나타냈다. w/o 에멀전의 양이 증가함에 따라 물질 전달에 필요한 표면적이 증가하므로 페놀이 쉽게 제거되고 있다.

⑧ w/o 에멀전의 안정성에 관한 실험 결과 :

액막법에 의한 페놀의 제거시 w/o 에멀전의 안정성이 중요한 문제이다. w/o 에멀전이 안정되지 못하여 깨질 경우 내부 수용액으로 확산된 페놀이 다시 외부 수용액으로 나올 뿐만 아니라 내부 수용액인 수산화나트륨 수용액이 페놀 수용액 중에 나오면 페놀이 소듐 페놀레이트로 바뀌게 되는 데 소듐 페놀레이트는 오일상에 녹지 않으므로 더 이상의 확산이 일어나지 않게 된다.

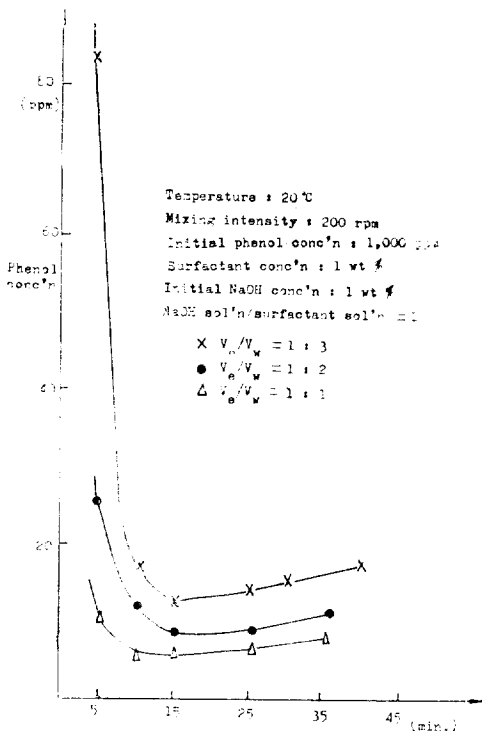


Fig. 9. Effect of the ratio of phenol solution to w/o emulsion on phenol removal with time

w/o 에멀전의 안정성을 측정하기 위하여 1,000 ppm 페놀 수용액에 수산화나트륨을 가하고 이를 Span 80 을 포함하는 미네랄 오일에 가하면서 교반하여 w/o 에멀전을 만든 다음 이 w/o 에멀전을 순수한 물에 가하면서 교반하면 w/o/w 에멀전이 형성된다. 여기에서 만들어진 w/o/w 에멀전의 내부 수용액은 수산화나트륨과 소듐 페놀레이트의 수용액이며 외부 수용액은 순수한 물로 이루어진다. 내부 수용액 중의 소듐 페놀레이트는 액막인 오일상에 녹지 않으므로 w/o 에멀전이 깨진 경우에만 외부 수용액으로 나올 수 있다. 그러므로 외부 수용액 중의 소듐 페놀레이트의 양을 측정함에 의해 w/o 에멀전의 깨진 정도, 즉 안정성을 측정할 수 있으며 수산화나트륨 농도, 계면 활성제 농도를 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 여기에서 계면 활성제의 농도가 0.5 wt%에서 1.0 wt%로 증가함에 따라 w/o 에멀전의 안정성이 증가하고 있으며 수산화나트륨의 농도가 1 wt%에서 2 wt%로 증가함에 따라 외부 수용액 중의 소듐 페놀레이트가 급격히 증가하고 있는데, 이는 강전해질인 수산화나트륨이 계면 활성제의 친수성을 상당히 약화시켜서 w/o 에멀전이 불안정해지기

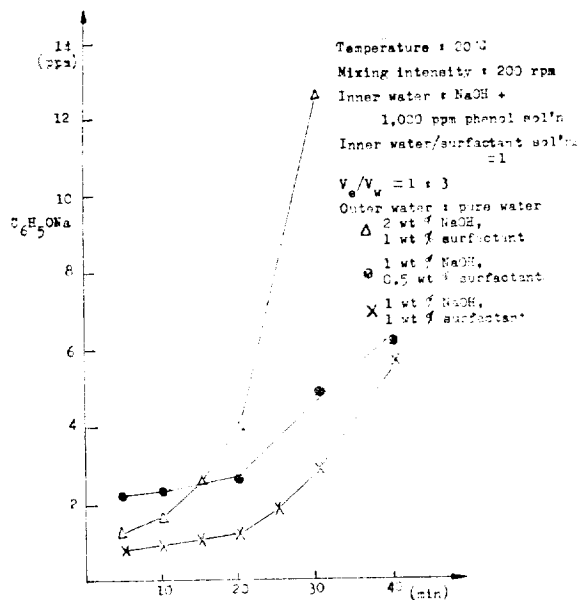


Fig. 10. Effect of electrolyte and surfactant concentration on w/o emulsion stability

Table 1. 1 wt% 수산화나트륨 수용액의 결과

phenol sol'n/w/o emulsim	phenol concentration(ppm)	
	1 st stage	2nd stage
4	51.0	2.6
5	63.6	4.8
6	93.0	5.8

Table 2. 0.5 wt% 수산화나트륨 수용액의 결과

phenol sol'n/w/o emulsion	phenol concentration(ppm)	
	1 st stage	2nd stage
3	67.0	4.8
4	126.0	17.1

때문이다.^{17, 18)}

(2) 연속식 실험 결과 및 고찰

내부 수용액 중의 수산화나트륨 농도를 1 wt%, 0.5 wt%로 각각 변화시키고 계면 활성제 농도를 1 wt%, 교반 속도 200 rpm, 초기 페놀 농도 1,000 ppm, 수산화나트륨 용액과 계면 활성제 용액의 비를 1로 유지하며 2단 연속 실험한 결과를 Table 1, Table 2에 나타냈다.

Table 1과 Table 2의 2단 연속 실험 결과에서 1,000 ppm의 페놀 폐수에 대해 수산화나트륨 농도가 1 wt%일 때에는 페놀 수용액과 w/o 에멀전의 비가 5일 때까지, 수산화나트륨 농도가 0.5 wt%일 때에는 페놀 수용액과 w/o 에멀전의 비가 3일 때까지 환경 허용 기준치인 5 ppm 이하로 떨어뜨릴 수 있었다.

(3) 계면 활성제 용액의 회수

액막법을 실제 공정에 적용할 때 계면 활성제 용액을 회수할 수 있으면 더욱 유리하다. 본 실험에 사용된 w/o 에멀전은 저장 탱크(T_5)에 저장되는데, 5시간 정도 경과하면 층 분리되기 시작하여 위에는 미네랄 오일, 밑에는 수산화나트륨과 페놀의 수용액, 그 중간에는 미네랄 오일, 계면 활성제, 물, 전해질로 이루어진 microemulsion을 형성한다.^{17), 18), 19)} 중간의 microemuls-

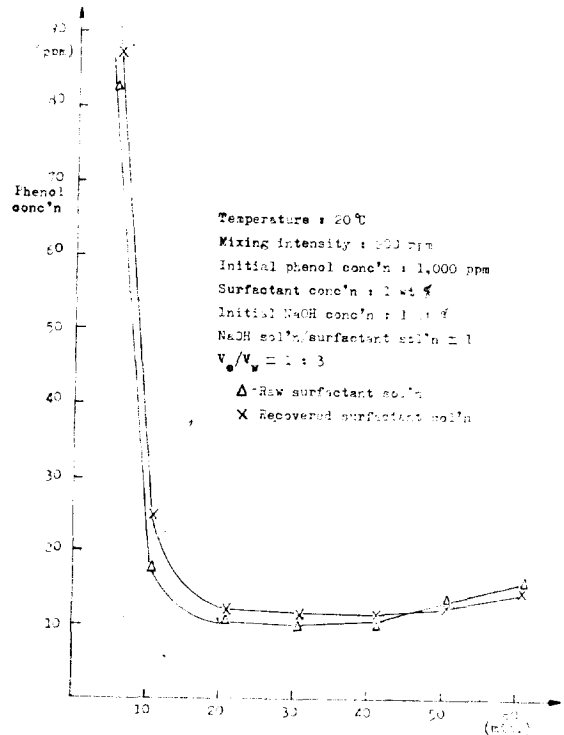


Fig. 11. Effect of surfactant solution on phenol removal with time: raw mineral oil and recovered mineral oil

ion과 위에 있는 미네랄 오일을 원심 분리기에서 처리한 결과 95% 가량의 미네랄 오일을 회수할 수 있었다. 회수한 미네랄 오일을 이용하여 페놀을 제거한 결과를 Fig. 11에 나타냈으며 원래의 미네랄 오일과 비슷한 결과를 얻었다.

4. 결 론

이상의 실험에 의해 폐수 중의 페놀 제거시 액막법에 영향을 끼치는 여러 변수의 영향을 조사하였으며 액막법이 페놀 제거에 매우 효율적임을 확인할 수 있었다. 또한 2단의 교반조와 분리조를 이용한 연속 실험에서 1,000 ppm의 페놀 폐수를 5 ppm 이하로 떨어뜨릴 수 있었다.

종래의 페놀 제거 방법인 용매 추출법이 높은 농도의 페놀 농도에, 미생물에 의한 방법이 비교적 낮은 농도의 페놀 농도에 적용할 수 있는 반면에 액막법은 넓은 범위의 페놀 농도에 적용

할 수 있음을 확인할 수 있었으며 용매 추출법이 용매의 회수에 상당한 열을 필요로 하나 액막법에서는 원심 분리기에 의해 계면 활성제 용액을 쉽게 회할수 있었다.

Nomenclature

- C Phenol concentration
 C_i Phenol concentration of inner water phase
 C_o Phenol concentration of outer water phase
 C_{oi} Initial phenol concentration of outer water phase
 D Diffusivity of phenol
 HLB Hydrophile-lipophile balance
 N Amount of phenol permeated
 t Time
 w/o Water-in-oil
 $w/o/w$ Water-in-oil-in-water
 x Coordinate of liquid membrane thickness

References

1. J.W. Patterson, "Waste Water Treatment Technology," 2nd ed., Ann Arbor Publishers, Inc., Ann Arbor, 1972, p. 199.
2. E.B. Besselievre, "The Treatment of Industrial Wastes," McGraw-Hill, New York, 1969, p. 195.
3. H.R. Jones, "Pollution Control in the Petroleum Industry," Noyes Data Corporation, London, 1973, p. 209.
4. N.N. Li, AIChE J., 17 (1971), 459.
5. N.N. Li, Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 10 (1971), 214.
6. E.L. Cussler, and D.F. Evans, Sep. Purif. Method, 3 (1974), 399.
7. R.D. Steele, and J.E. Halligans, Sep. Sci., 9 (1974), 219.
8. E.M. Choy, D.F. Evans, and E.L. Cussler, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974), 7085.
9. P. Alessi, K.B. Canepa, and P. Costa, Sep. Sci. Technol., 13 (1978), 613.
10. G.Casamatta, C.Chavarie, and H. Ang-elino, AIChE J., 24 (1978), 946.
11. N.N. Li, R.P. Cahn, and A.L. Shrier, US. Patent 3,617,546, 1971,
12. N.N. Li, and A.L. Shrier, "Recent Developments in Separation Science," Chemical Rubber Co., New York, 1972, p. 163.
13. R.P. Cahn and N.N. Li, Sep. Sci., 9 (1974), 505.
14. E.S. Matulevicius, and N.N. Li, Sep. Sci., 4 (1975), 73.
15. P.Becher, "Emulsions: Theory and Practice," 2nd ed., Reinhold Publishing Co., New York, 1966, p. 95.
16. P.Sharman, "Emulsion Science," Academic Press, New York, 1966.
17. W.H. Wade, J.C. Morgan, R.S. Schechter, K. Jacobson, and J.L. Salager, Soc. Pet. Eng. J., 18 (1978), 242.
18. M.Bourrel, J.L. Salager, R.S. Schechter, and W.H. Wade, J. Colloid Interface Sci., 75 (1980), 451.
19. M.Bourrel, A. Graciaa, R.S. Schechter, and W.H. Wade, J. Colloid Interface Sci., 72 (1979), 161.

