HWAHAK KONGHAK Vol. 37, No. 2, April, 1999, pp. 205-209
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

벤젠-노말헵탄 혼합물의 액막분리에 있어서 초음파균질화의 효능

김병석 · 정태수†

성균관대학교 화학공학과
(1998년 7월 24일 접수, 1998년 11월 25일 채택)

Efficacy of Ultrasonic Homogenization in the Separation of Benzene-n-Heptane Mixture by Liquid Membrane

Byoung-Suk Kim and Tai-Soo Chung†

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received 24 July 1998; accepted 25 November 1998)

요 약

액체막에 의하여 벤젠-노말헵탄 혼합물을 분리함에 있어서 초음파균질화의 효능에 대하여 연구하였다. 사용한 계면활성제로는 두 종류의 음이온 계면활성제로 트리에탄올아민 로릴 썰페이트와 소디움 폴리옥시에틸렌(2) 로릴 에테르 썰페이트이다. 초음파균질화에 의하여 얻은 분리계수의 최고치를 같은 조건에서 기계적 교반에 의하여 얻은 분리계수의 최고치와 비교하여 보면 트리에탄올아민 로릴 썰페이트의 경우에는 약 세 배이고 소디움 폴리옥시에틸렌(2) 로릴 에테르 썰페이트의 경우에는 약 한 배 반이었다. 소디움 폴리옥시에틸렌(2) 로릴 썰페이트를 사용하였을 경우 가장 좋은 분리계수를 나타내었을 때 가장 적은 액막 파괴를 관찰하였다.

Abstract—In the separation of benzene-n-heptane mixture by liquid membrane, the efficacy of ultrasonic homogenization in emulsification was studied with two anionic surfactants. The two anionic surfactants used were triethanolamine lauryl sulfate and sodium polyoxyethylene(2) lauryl ether sulfate. The highest value of the separation factor obtained by ultrasonic homogenization was approximately three times as large as that for triethanolamine lauryl sulfate and one and a half times as large as that for sodium polyoxyethylene(2) lauryl sulfate when the mechanical stirring was used on the same operational conditions. The lowest membrane breakup was observed when the highest value of the separation factor was achieved with sodium polyoxyethylene(2) lauryl sulfate.

Key words: Liquid Membrane, Ultrasonic Homogenization, Separation, Surfactant, Membrane Breakup

1. 서 론

분리공정 중에서 막분리공정은 기존의 분리공정과 같이 상변화에 따르는 열 도입 및 방출과정이 없어 에너지 사용면에서 경제적이고, 열에 약한 물질이나 용질의 성질 변화 없이 물질을 분리, 정제할 수 있는 장점이 있다. 에너지 절약형 분리기술로 기대되고 있는 액체막 분리 공정은 막의 두께가 얇고 물질전달면적이 넓으며 막의 형성이 용이한 장점을 가지고 있으며, 또한 물리적 조작으로 장치가 간단하고 증류나 결정화처럼 상변화가 없으므로 상온에서 조작할 수 있는 이점이 있다. 이와 같은 액체막에 의한 분리법은 Li[1]에 의해 탄화수소 분리에 처음으로 적용되었다. 그는 서로 섞이지 않는 유기 용액과 수용액에 친수성인 계면활성제를 첨가하여 안정한 O/W형(oil in water) 에멀션을 만들고 이를 유기 용매에 분산시켜 O/W/O형(oil in water in oil)의 액막을 만들어 투과 속도의 차이를 이용하여 탄화수소 혼합물을 분리하였다. 그 후 Cassamatta 등[2]과 Cussler[3]는 액체막의 물질전달 현상 및 형성방법 그리고 연속공정에서의 적용 가능성 여부 등을 연구하였으며 Kato와 Kawasaki[4]는 투과량 증대를 위한 여러 가지 방법을 제시하였다.

에멀션형 액체막은 다른 액막에 비해 물질전달 표면적이 매우 크기 때문에 용질의 투과량과 분리속도가 크지만 막의 안정성이 시간이 지남에 따라 저하되어 분리효율이 저하된다. 여기서 막의 안정성에 유화장치가 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 장치들에는 혼합기, 콜로이드밀, 균질화기 및 초음파균질화기 등이 있다[5,6]. 특히 초음파균질화에 의한 유화는 다른 유화방법과 비교할 때 여러 가지 장점을 가지고 있다. 동일한 입자 크기를 제조하는데 고압균질화기보다 훨씬 적은 동력이 필요하며 진동날개 이외에는 동작부분이 없으므로 장치를 단순하고 견고한 형태로 다양하게 설계할 수 있다.

본 실험은 초음파균질화기에 의한 벤젠과 노말헵탄 혼합물의 액막분리에 있어서 계면활성제의 종류, 유화기에서의 초음파의 조사강도에 따른 초음파 진폭 변화, 정치시간이 분리계수에 미치는 영향을 측정 분석하였다. 초음파균질화기의 tip을 tapered micro tip과 flat tip을 각각 사용하여 초음파 진폭의 변화가 분리계수에 미치는 영향을 검토

†E-mail : tschung@yurim.skku.ac.kr

Table 1. Physical properties of benzene and n-heptane

Properties	Component	
	Benzene(C_6H_6)	n-Heptane(C_7H_{16})
Boiling point at 760 mmHg(℃)	80.10	98.4
Surface tension at 20 ℃(dyne/cm)	28.18	19.79
Solubility in water at 25 ℃(g/100 g)	0.1780	0.000293

하였다. 또한 실험에서 수반되는 막파괴에 대한 실험을 병행하였다.

2. 실 험

시료로 사용한 벤젠과 노말헵탄은 일본 Junsei Chemical사의 특급 시약이며 물성은 Table 1에 나타내었다[7-9]. 용매로 사용한 케로신은 일본 Junsei Chemical 사의 1급 시약을 사용하였다. 액막 파괴율실험에 있어서 중요한 역할을 하는 염료는 물에 대한 용해도가 아주 작은 한국 Oriental Chemical사의 Brilliant oil blue(1-butyl-amino-4-methyl-amino anthraquinone)인 유용성 청색 염료를 사용하였다. 본 실험에 사용한 계면활성제는 음이온 계면활성제로 sodium polyoxy-ethylene (2) lauryl ether sulfate(SBL-2N-27, Nikkol Chemical Co., Japan), tri-ethanolamine lauryl sulfate(TEALS, Nikkol Chemical Co., Japan)이다.

본 실험에서 사용한 실험장치는 크게 유화기와 접촉기로 나눌 수 있다. 유화기와 접촉기는 300 ml 비이커를 사용하였다. 초음파균질화기(Ultrasonic Generator Model 450, Branson Ultrasonics Co., USA)의 tip은 tapered micro tip 1/8 in diameter와 flat tip 1/2 in diameter 두 종류를 사용하였고 용액면에 위치하도록 하였다. Tapered micro tip 1/8 in diameter의 규격은 tapered end 직경 0.15 in, untapered end 직경 0.38 in, tapered length 3.61 in, untapered length 2.56 in이다. 교반기를 사용한 유화기는 직경 40 mm의 four-blade propeller로 유기상과 수용액상의 중간위치에 오도록 고정하였다. 접촉기에 사용된 교반기는 직경 45 mm의 four-blade paddle(직교 blades, blade의 수직 깊이 7.5 mm, shaft의 직경 6 mm)로서 용기 바닥으로부터 약 1 cm 높이의 위치에 오도록 하였다. 유화기의 교반속도는 정전압 전동기에 analog가 부착된 control box를 연결하여 stroboscope(Model MSX-XA, Sugawara Lab., Inc., Japan)를 사용하여 조절하였다. 초음파균질화기의 조사강도는 자체에 내장된 output controller로 조절하였다. 접촉기의 교반속도는 digital형인 미국 Glas-Col사의 GT24 stirring system(Model 099D HST220)을 사용하여 조절하였다. 접촉기의 항온을 유지하기 위해 물중탕으로부터 유화기와 접촉기의 외부재킷으로 물을 순환시켜 25±1 ℃의 항온을 유지하였다. 실험장치의 상세 설명과 실험 순서는 문헌에 주어져 있다[10, 11].

유화기에서 벤젠과 노말헵탄을 각각 50 wt%의 일정성분으로 섞은 혼합물과 계면활성제용액(surfactant+H_2O)을 섞어서 유화장치(교반기, 초음파균질화기)의 다양한 강도하에 10분간 교반시켜 O/W형 에멀션을 제조하였다. 액체막을 통한 탄화수소의 투과실험은 항온에서 수행하고, 계면활성제의 농도는 고정시키고 초음파균질화기의 조사시간, 조사강도, 접촉기에서의 정치시간을 변수로 하여 액막의 투과특성에 대한 실험을 수행하였다. 이와 병행하여 교반기에서의 유화강도를 변수로 실험하여 위의 결과와 비교하였다. 용매인 케로신을 250 rpm으로 교반하면서 이에 따로 제조한 에멀션을 서서히 가하면 액적상태로 분산되어 O/W/O형 액막이 제조되며, 이 액막을 통하여 벤젠과 노말헵탄의 선택적 투과가 일어나게 된다. 한편 일정시간 후에 교반을 멈추고 정치하면 용매층과 에멀션층으로 분리되며, 10 ml 주사기를 사용하여 용매층으로부터 시료를 채취하여 gas-chromatography로 분석을 하였다. 국내 영인과학 제품으로 Model 680D인 gas-chromatography를 사용하여 thermal conductivity detector법으로 분석하였으며, column은 Hewlett-Packard Co.의 OV-101로 내경이 1/8 in, 길이가 6 ft인 stainless steel을 사용하였다. Carrier gas는 He(99.99 %)으로 국내 Union사 제품을 사용하였다.

액막 파괴로 인해 원료 혼합물이 비선택적으로 직접 용매로 전달되기 때문에 이로 인해 투과도가 증가될 수 있으므로 Li[1]에 의해 제안된 dye tracer technique을 이용하여 투과실험과 동일한 조건에 대하여 막의 안정성에 관한 실험을 하였다. 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 분석법으로 분석하였다. 액막 파괴율의 측정에 사용한 ultraviolet absorption spectroscopy는 Hitachi recording spectrophotometer model UV-3210으로서 일본 Hitachi사 제품이며, 사용염료가 647 nm에서 최대 흡광도를 나타내므로 이 흡광도에서 시료를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분리계수는 추출에서 선택도, 증류에서 비휘발도와 같이 그 값이 1보다 클수록 분리가 용이하다. 분리계수는 노말 헵탄 분배계수에 대한 벤젠 분배계수의 비이며 각 분배계수는 용매상 몰분율에 대한 에멀션상 몰분율로서 이론적 설명은 문헌에 주어져 있다[12].

초음파균질화기를 사용함에 있어서 시료를 항온 즉 25±1 ℃로 유지하기 위해 적정한 초음파 지속시간(duty cycle)을 측정하였다. Alkyl ether sulfate계인 SBL-2N-27, alkyl sulfate계인 TEALS의 음이온 계면활성제들을 유화제로 사용한 경우에 유화시 초음파균질화기의 tip의 종류 및 조사강도, 교반기의 혼합강도, 에멀션과 용매 접촉시의 정치시간을 변수로 하여 실험하였으며, 유화시 초음파균질화기를 사용했을 때와 교반기를 사용했을 때를 비교 검토하였다. 각각의 실험에서 유화기에서의 계면활성제의 농도는 0.3 wt%, O/W비는 1:1로 고정하여 실험하였으며, 유화시간 10분, 접촉기에서의 접촉시간 10분, 교반속도는 250 rpm, O/W형 에멀션과 용매의 부피의 비는 1:3으로 고정하여 실험하였다[13]. 또한 유화기와 접촉기는 25±1 ℃를 유지하였고 초음파의 진동수는 19.850-20.050 kHz를 유지하였다. 위 실험조건들은 각 조작에서 가장 좋은 조건들로서 예비실험을 통하여 결정하였다.

3-1. 초음파균질화기의 온도효과

Fig. 1은 tapered micro tip 1/8 in diameter를 사용했을 경우 유화시간 10분일 때 탄화수소혼합물과 계면활성제용액(SBL-2N-27, H_2O)을 시료로 하고 초음파의 진폭과 매초당 진동의 지속시간(duty cycle)에 따른 온도 변화를 나타내었는데 지속시간이 낮을수록 25 ℃에 접근하는 경향을 볼 수 있었고 duty cycle 20 %에서 항온을 유지하였다. 여기서 duty cycle 20 %는 유화시 항온을 유지하기 위한 조건은 만족시키지만 안정한 에멀션을 형성시키기 위한 조사시간으로 너무 짧았다. 따라서 유화시 항온을 유지함과 동시에 안정한 에멀션 형성을 위한 적절한 duty cycle을 40 %로 하였다. 본 실험에서는 초음파의 연속파(continuous wave)대신에 맥파(pulse wave)를 사용하여 냉각수로부터 시료로 전해지는 열전달 시간을 늘임으로써 항온을 유지할 수 있었다.

3-2. 분리계수

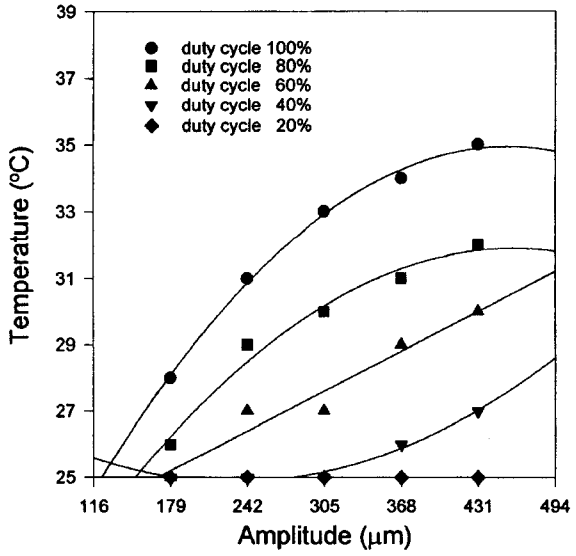

Fig. 1. Effect of ultrasonic intensity in emulsification on temperature rise of feed(tapered micro tip 1/8 in diameter).

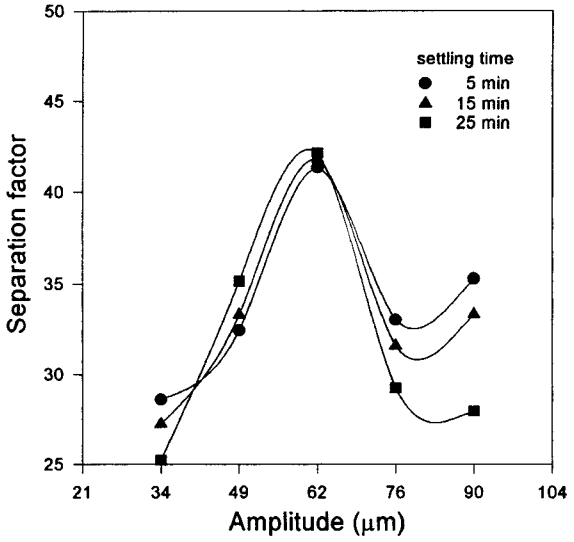

Fig. 3. Separation factor vs. amplitude in ultrasonic emulsification with TEALS(flat tip 1/2 in diameter).

벤젠과 노말헵탄 혼합물의 분리계수 변화를 유화기에서의 초음파 균질화기의 초음파 진폭 및 tip의 종류, 교반기의 혼합강도, 계면활성제의 종류, 접촉기에서의 정치시간에 따라 실험한 결과를 Fig. 2-6에 나타내었다. Goswami와 Rawat[14]는 최적 교반속도에 도달할 때까지는 교반속도가 증가할수록 액적의 크기가 작아짐과 동시에 그 수도 증가하며 표면장력이 커지고 막이 안정화된다고 보고하였다. 이것은 에멀션이 용매와 접촉하여 물질이 투과할 때 액막의 파괴율을 감소시키고 물질의 전달속도를 증가시키는 원인이 된다. 따라서 각 계면활성제마다 적절한 에멀션의 크기와 개수의 분포를 얻기 위한 최적의 유화속도가 요구된다. 본 실험에서는 초음파균질화기의 초음파 진폭과 접촉기에서의 정치시간을 변수로 분리계수 변화를 알아보았다. 모든 투과특성실험에서 초음파균질화기의 duty cycle은 40 %로 하였다. 진폭변화에 비하여 정치시간변화는 분리도에 큰 영향을 끼치지 않는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2는 TEALS를 사용하고 tip은 tapered micro tip 1/8 in diameter를 사용한 경우 진폭 305 μm, 정치시간 25분에서 분리계수 36.3으로 가장 높은 분리계수를 보였다. 또한 최적의 조사강도를 지나면서 분리계수가 감소하는데 이것은 액적의 직경이 너무 작아 용매와 접촉시 액적이 서로 엉켜 붙거나 두 개 또는 그 이상의 액적이 서로 합체되므로 비표면적이 감소되기 때문으로 사료된다. Fig. 3은 같은 계면활성제에 flat tip 1/2 in diameter를 사용한 경우 모든 초음파 진폭들에서 tapered micro tip을 사용한 경우보다 높은 분리계수를 나타내었으며 진폭 62 μm, 정치시간 25분에서 분리계수 42.1로 가장 높은 분리계수를 보였고 그 이상의 진폭에서는 분리계수가 낮아지는 경향을 보였다. Fig. 2와 3에서 분리계수가 최대로 나타나는 최적의 진폭보다 증가할 경우 분리계수가 감소하다가 더 큰 값을 보여주고 있는데, 특히 Fig. 3에서 진폭 90 μm에서의 분리계수는 진폭 76 μm에서보다 더 큰 값을 나타내고 있는 바 이는 진폭 90 μm에서 액막이 비교적으로 더 안정화되었을 가능성을 추정할 수 있다.

Fig. 4는 SBL-2N-27을 사용하고 tapered micro tip을 사용한 경우 진

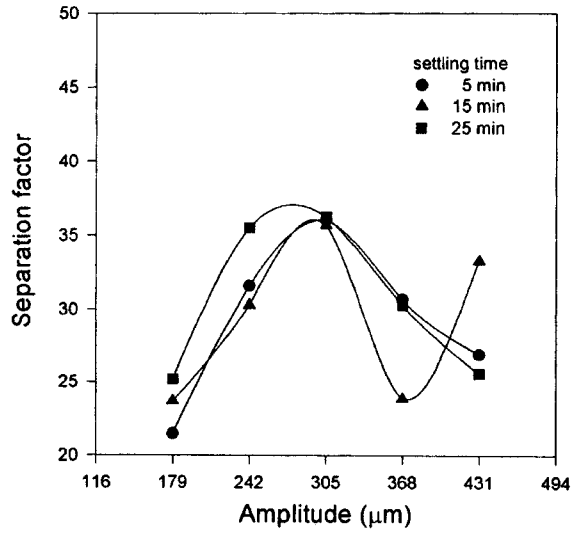

Fig. 2. Separation factor vs. amplitude in ultrasonic emulsification with TEALS(tapered micro tip 1/8 in diameter).

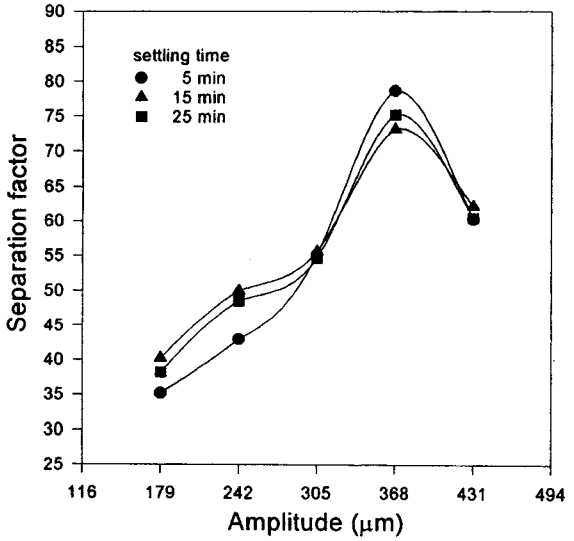

Fig. 4. Separation factor vs. amplitude in ultrasonic emulsification with SBL-2N-27(tapered micro tip 1/8 in diameter).

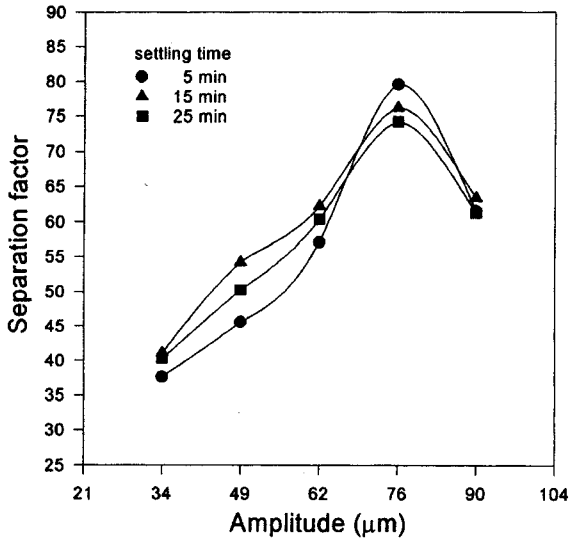

Fig. 5. Separation factor vs. amplitude in ultrasonic emulsification with SBL-2N-27(flat tip 1/2 in diameter).

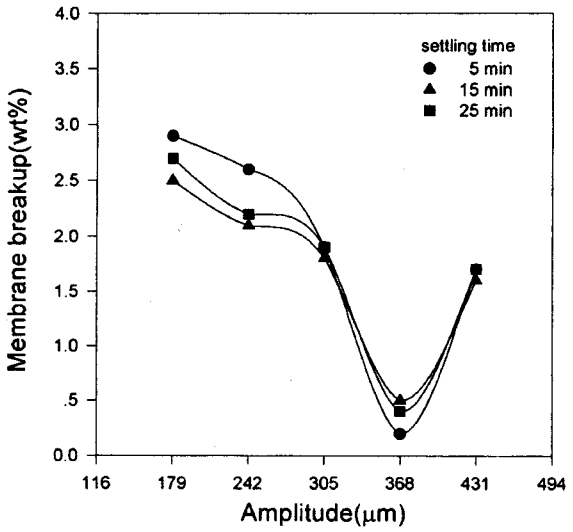

Fig. 7. Membrane breakup vs. amplitude in ultrasonic emulsification with SBL-2N-27(taperd micro tip 1/8 in diameter).

폭 368 μm, 정치시간 5분일 때 분리계수 78.7로 계면활성제 TEALS 보다 더 긴 진폭에서 가장 높은 분리계수를 보였다. Fig. 5에서는 Fig. 3에서와 같이 flat tip를 사용한 경우 전반적으로 거의 모든 초음파 진폭들에서 tapered micro tip을 사용한 것 보다 높은 분리계수를 나타내었고 진폭 76 μm, 정치시간 5분에서 분리계수 79.6으로 가장 높은 값을 보였다. 위의 결과로부터 flat tip을 사용한 경우에 tapered micro tip을 사용한 경우보다 분리계수가 높게 나타난 것은 flat tip이 tapered micro tip에 비하여 액적의 크기를 비교적으로 더 작게 하고 또한 액적의 수도 증가시켜 더 높은 분리계수를 나타내었다고 사료된다.

Fig. 6은 동일한 조업조건하에서 유화시 교반기의 교반속도에 따른 각각의 계면활성제에 대해 분리계수를 나타내었다. 정치시간변화는 분리도에 큰 영향을 주지 않는 것으로 관찰되었으며 가장 좋은 분리도를 나타내는 정치시간인 10분으로 하여 실험하였다. SBL-2N-27을 사용했을 경우 1,600 rpm에서 분리계수 57.0으로 가장 높은 값을 보였고 TEALS를 사용한 경우 1,200 rpm에서 분리계수 16.0으로

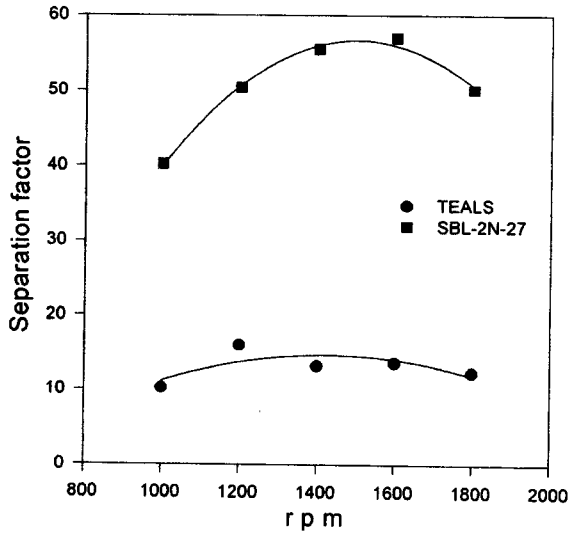

Fig. 6. Separation factor vs. rpm of stirrer in emulsification.

가장 높은 값을 보였다. 이는 초음파균질화기의 flat tip을 사용한 경우와 비교하여 볼 때 TEALS를 계면활성제로 사용시 1/3정도의 낮은 분리계수이고 SBL-2N-27을 계면활성제로 사용시 2/3정도 되는 낮은 분리계수를 나타낸 것이다. 위의 결과로부터 유화기로 초음파 균질화기를 사용할 때 안정화된 에멀션 형성에 효과적이며 따라서 더 높은 분리계수를 얻게 됨을 확인할 수 있었다. 초음파에 의한 균질화로 액적의 크기가 작아짐과 동시에 그 수도 증가하여 안정화된 액막이 형성되고 따라서 투과 면적이 증가하여 높은 분리계수를 나타내었으며, 가장 높은 분리계수를 보이다가 진폭이 증가함에 따라 분리계수가 감소하는 것은 액적이 너무 작아 용매와 접촉시 액적들이 서로 합체되어 투과 면적이 감소되기 때문이라 사료된다.

3-3. 액막의 안정성

액막 파괴로 인해 원료 혼합물이 비선택적으로 직접 용매로 전달되기 때문에 이로 인해 투과도가 증가될 수 있으므로 투과특성 실험에서의 막파괴율을 구하기 위해 dye tracer technique을 이용하여 막의 안정성 실험을 하였다. Fig. 7에서 음이온 계면활성제인 SBL-2N-27을 사용했을 경우 초음파 진폭과 접촉기에서의 정치시간에 따른 막파괴율을 보여주고 있다. 초음파 진폭이 커질수록 막파괴율이 감소하다 진폭 368 μm에서 정치시간 5분일 때 막파괴율 0.2 wt%로 가장 낮은 파괴율을 나타내고 있다. 이 수치에서 가장 좋은 분리계수를 투과특성실험에서 보여주었으며 바로 taperd micro tip 1/8 in diameter를 사용할 경우 이 진폭이 SBL-2N-27을 계면활성제로 유화액막분리시에 최적의 에멀션 크기와 개수의 분포를 갖는 것을 추정할 수 있다.

4. 결 론

초음파균질화를 이용한 벤젠과 노말헵탄 혼합물의 액막분리에 있어서 초음파균질화기의 각 tip에 따른 진폭, 계면활성제의 종류, 정치시간을 변수로 분리계수와 막안정성에 미치는 영향을 분석하였다. 투과특성실험에서 tapered micro tip 1/8 in diameter로 초음파균질화하였을 때 음이온 계면활성제 TEALS 사용시에는 초음파 진폭 306 μm에서 분리계수 36.3, 음이온 계면활성제 SBL-2N-27을 사용했을 때 초음파 진폭 368 μm에서 분리계수 78.7로 가장 좋은 분리계수를 보였다. Flat tip 1/2 in diameter로 초음파균질화하였을 경우 TEALS

사용시 초음파 진폭 62 μm에서 분리계수 42.1, SBL-2N-27 사용시 초음파 진폭 76 μm에서 분리계수 79.6으로 가장 좋은 분리계수를 보였다. 이는 동일한 조업조건하에서 교반기를 유화기로 사용했을 때의 가장 좋은 분리계수보다 TEALS의 경우는 약 3배, SBL-2N-27의 경우는 1.5배 정도 높은 분리계수를 보인 것이다. 막안정성실험에서는 초음파균질화기의 tip을 tapered micro tip 1/8 in diameter를 사용하고 계면활성제를 SBL-2N-27로 사용하였을 때 진폭 368 μm에서 막파괴율 0.2 wt%로 가장 낮은 파괴율을 나타내었으며 바로 이 진폭에서 가장 좋은 분리계수를 보여주었다.

참고문헌

1. Li, N. N.: *AIChE J.*, **17**(2), 459(1971).
2. Cassamatta, G., Bouchez, D. and Angelino, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 145(1978).
3. Cussler, E. L.: *J. Memb. Sci.*, **1**, 319(1976).
4. Kato, S. and Kawasaki, J.: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 585(1987).
5. Becher, P., ed.: "Encyclopedia of Emulsion Technology", Marcel Dekker, New York, **1**, 65, 129(1983).
6. Fogler, H. S.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **67**, 1(1971).
7. Marsden, C. and Mann, S.: "Solvents Guide", 2nd ed., Cleaver-Hume, London, **65**, 307(1963).
8. Riddick, J. A. and Bunger, W. B.: "Organic Solvents Techniques of Chemistry", Vol. 2, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 67, 86, 107(1970).
9. McAuliffe, C.: *J. Phy. Chem.*, **70**, 1267(1966).
10. Chang, B. M. and Chung, T. S.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **25** (3), 209(1987).
11. Nam, S.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **17**(6), 377(1979).
12. Park, J. O. and Chung, T. S.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **35**(4), 578 (1997).
13. Shah, N. D. and Owens, T. C.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **11**, 58(1972).
14. Goswami, A. N. and Rawat, B. S.: *J. Memb. Sci.*, **24**, 145(1985).