

초음파균질화 액막에 의한 수용액 중 아닐린의 분리

남상일 · 정태수[†]

성균관대학교 화학공학과
440-746 수원시 장안구 천천동 300
(2002년 8월 5일 접수, 2002년 11월 15일 채택)

Separation of Aniline from Aqueous Solution by Ultrasonically Homogenized Liquid Membrane

Sang Il Nam and Tai-Soo Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea
(Received 5 August 2002; accepted 15 November 2002)

요 약

수용액 중 아닐린의 분리에 대한 연구로서 초음파균질화에 의하여 조제한 액막을 사용하였다. 초음파균질화에 있어서 조사강도와 조사지속시간 그리고 계면활성제 농도 등의 변수가 아닐린의 분리에 미치는 영향을 검토하였다. 최적 조건에서 최고 99.4% 분리를 이룰 수 있었다.

Abstract – A study of separation of aniline from aqueous solution was undertaken by using ultrasonically homogenized liquid membrane. The effect of such variables as ultrasonic intensity, ultrasonic duration and surfactant concentration was examined. The highest separation of 99.4% could be achieved at the optimal conditions.

Key words: Liquid Membrane, Separation, Ultrasonic Homogenization, Aniline

1. 서 론

액막에 의한 분리는 막을 통한 분자의 확산과 막에서 분자의 용해도 차이를 이용한 막의 선택적 투과원리를 응용한 것으로 막이 두껍고 접촉면적이 적어서 투과속도가 느린 고체막보다 막의 두께가 매우 얇아 추출물질의 이동속도가 빠르고 동일체적에 대해서 큰 접촉면적을 얻을 수 있어 효과적이다[1].

에멀전형 액막은 다른 액막에 비해 물질전달 표면적이 매우 크기 때문에 용질의 투과량과 분리속도가 크다. 그러나 막의 안정성이 시간에 따라 저하되어 분리효율이 떨어진다. 따라서 막 안정성이 분리효율에 중요한 역할을 한다. 이러한 막 안정성을 지배하는 인자는 계면활성제, 용매 및 내수상의 성질과 농도, 체적비 등과 같은 막제조시의 변수들, 그리고 에멀전의 제조 방법과 에멀전이 공급용액과 접촉시 조건 등을 들 수 있다. 에멀전 제조에 있어서 유화장치가 안정한 막을 형성하는데 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 장치들에는 단순한 기계적 교반기, 콜로이드밀, 초음파균질화기 등이 있다[2]. 이들의 목적은 분산상을 연속상 중에 분산시켜서 완전히 형성된 에멀전의 분산상 입자 크기를 작게 하여 일정기간 동안 입자의 크리밍이나 입자의 합일을 일으키지 않도록 하는 것인데, 이 중 초음파균질화기에 의해 제조된 에멀전은 매우 작은 액적을 형성하게 된다. 따라서 큰 접촉

면적을 가지게 되어 물질전달 속도와 막 안정성을 향상시킬 수 있다.

본 실험에서는 액막을 이용하여 수용액 중 아닐린을 분리함에 있어서 계면활성제의 농도, 내부수용액의 농도와 체적비 등을 변수로 하여 유화시 우수한 성능을 시험하고 있는 초음파균질화기를 사용하여 조사강도, 조사지속시간이 분리능에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험

아닐린은 일본 Yakuri Pure Chemicals 사의 특급시약이고 내부 수용액으로 사용한 염산은 한국 Duksan Pure Chemicals 사의 일급시약이며, 용매로 사용한 kerosene은 한국 Duksan Pure Chemicals 사의 1급시약이다. 사용한 계면활성제는 Span 80(sorbitan monooleate, HLB 4.3, Duksan Pure Chemicals)이다. 외수상 아닐린이 액막을 통과한 후 유제안의 염산과 반응하여 아닐린 클로라이드를 생성하며 이는 액막에 녹지 못하고 내부수용액에 갇히게 되어 높은 분리능을 이룰 수 있다.

본 실험에서 사용한 실험장치는 크게 유화기와 접촉기로 나눌 수 있다. 초음파균질화기(ultrasonic generator model 450, Branson Ultrasonics Co., U.S.A.)를 사용한 유화기는 100 ml beaker를 사용하고 tip은 flat tip 1/2 in. diameter로 용액면에 위치하도록 하였다. 교반기를 사용한 유화기는 100 ml beaker를 사용하고 직경 40 mm의 four-blade propeller로 유기상과 수용액상의 중간위치에 있도록 고정하였다. 접촉기에 사용된 교반기는 직경 45 mm의 four-blade paddle로서 400 ml beaker를 사용하였다. 유화기의 교반속도는 정전압 motor에 analog가 부착된 control box

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tschung@yurim.skku.ac.kr

를 연결하여 stroboscope(Sugawara Lab. Inc., Japan model MSX-XA)를 사용하여 조절하였다. 초음파균질화기의 조사강도는 자체에 내장된 output controller로 조절하였다. 점촉기의 교반속도는 digital형인 미국 Glas-Col사의 GT24 stirring system(model 099 D HST220)을 사용하여 조절하였다. 점촉기의 항온을 유지하기 위해 water bath 내에서 유화기와 점촉기의 실험을 행하고 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 항온을 유지하였다. 실험 장치의 상세 설명은 문헌에 주어져 있다[3].

유화기에서 제조한 W/O 에멀전을 점촉기에서 외수상인 아닐린 수용액에 가하면서 교반속도 200-600 rpm에서 실험하여 가장 좋은 교반속도 400 rpm으로 하여 점촉시간에 따른 W/O/W형 에멀전을 제조하였다. 일정시간후에 교반을 멈추고 10분동안 정치하면 에멀전층과 아닐린수용액층으로 분리되며 10 ml 주사기를 사용하여 아닐린수용액층으로부터 시료를 채취하여 U.V. spectrophotometer(Hitachi Co., Japan, model U-3210)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험은 수용액 중 아닐린의 분리에 대한 효능을 분석하고 나아가서 가장 좋은 분리를 하기 위한 조건을 찾는 것이다. 효율적인 분리를 하기 위해서는 액막의 안정성을 높게 유지하는 것이 중요하며 계면활성제 농도, 내부수용액의 농도와 체적비, 초음파 조사강도, 조사지속시간 등의 변수가 분리에 미치는 영향을 분석하였다. 아닐린 초기농도 1,000 ppm일 때, 계면활성제 농도 11 vol%, 점촉 교반속도 400 rpm, 내부수용액 HCl 농도 6 M, 내부수용액과 계면활성제의 체적비 1.0, 에멀전과 외수상의 체적비 0.25 그리고 초음파조사강도 66 watt와 조사시간 60초에서 최고 분리효율 99.4%를 이룰 수 있었다. 분리된 아닐린의 초기농도에 대한 백분율을 분리효율이라 하였다. 이는 한 변수만 변화시켜가며 차례로 얻은 조건으로 각 변수의 영향을 차례로 분석하기로 한다.

Fig. 1은 점촉기에서 교반속도에 따른 아닐린의 분리 효과를 나타내고 있다. 점촉기에서 교반속도를 제외한 다른 고정 변수들의 값은 결과 및 고찰의 시작 부분에서 주어진 수치와 동일하다. 교반속도가 증가함에 따라 분리효율이 증가됨을 볼 수 있다. 교반속도가 200 rpm일 때는 교반속도가 작으므로 외수상에 분산되는 에멀전 액적의 크기가 크게 형성된다. 따라서 외수상과 점촉되는 에멀전의 점촉면적이 작아지게 되고 이는 아닐린의 액막을 통한 내수상으로의 투과를 줄이는 효과를 나타내어 분리 양을 작게 만든다. 교반속도가 증가함에 따라 외수상에 분산되는 에멀전 액적의 크기가 더 작아지게 되고 이는 표면적을 증가시켜 외수상의 아닐린이 액막을 많이 투과하여 내수상으로 이동하게 되어 분

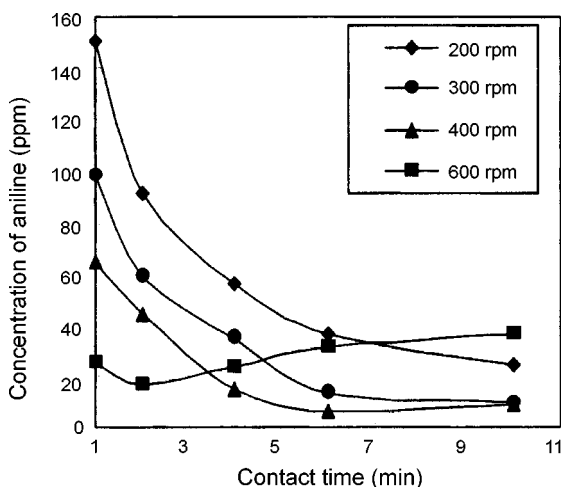


Fig. 1. Effect of stirring speed on aniline separation.

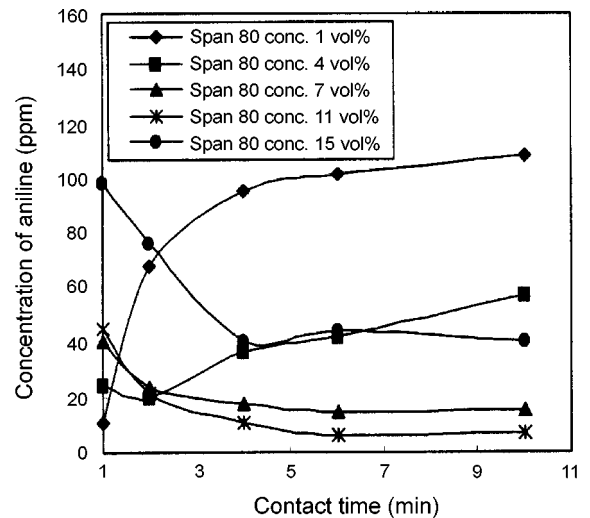


Fig. 2. Effect of surfactant concentration on aniline separation.

리양이 증가하게 된다. 교반속도 400 rpm일 때 가장 좋은 분리효율을 나타내었다. 교반속도 600 rpm에서는 에멀전 액적의 크기가 더 작아지게 되고 표면적의 증가로 인해 점촉 시간 초기 아닐린의 투과속도는 증가하나 점촉 시간이 길어지면서 외수상의 아닐린의 농도가 다시 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이는 팽윤현상에 의한 것이라 사료되며[4, 5] 이는 외수상의 물이 액막을 통과하여 내수상으로 들어가므로써 내수상의 부피가 증가하는 현상을 말한다. 팽윤현상이 일어날 경우 액막속에 갇혀 있던 내수상의 부피증가로 인해 복에멀전의 막이 파괴되어 내수상이 외수상으로 유출된다. 따라서 외수상에서의 아닐린 농도가 다시 증가하여 분리 효율을 떨어뜨리게 된다.

Fig. 2의 실험결과에서 볼 수 있듯이 계면활성제 농도가 11 vol%인 경우 점촉시간 6분에서 가장 좋은 분리효율을 나타내었다. 계면활성제 농도 이외의 다른 고정 변수들은 결과 및 고찰의 시작 부분에서 주어진 값과 동일하다. 계면활성제 농도가 가장 낮은 1 vol%인 경우는 막이 얇아 초기에는 분리능이 좋으나 점촉시간이 길어질수록 불안정한 액막으로 내수상의 유출이 일어나 아닐린의 분리 효과가 떨어짐을 볼 수 있다.

Fig. 3은 초음파 균질화기의 조사강도 변화에 따른 아닐린의 분리효과를 나타내고 있다. 초음파 균질화기의 조사강도를 제외한 다른 고정 변수들은 결과 및 고찰의 시작 부분에서 언급한 값과 동일하다. 초음파

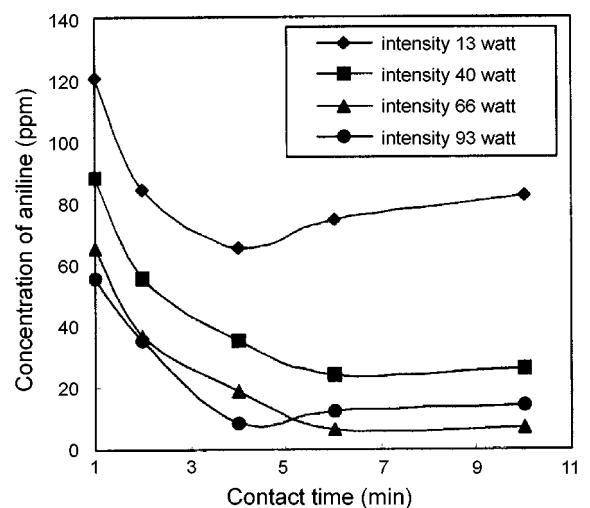


Fig. 3. Effect of ultrasonic intensity on aniline separation.

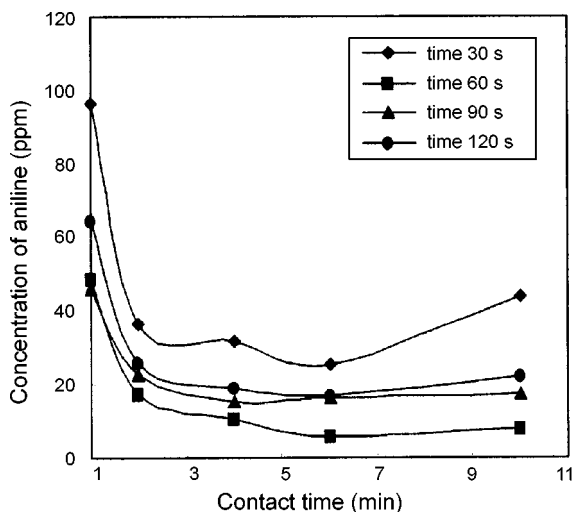


Fig. 4. Effect of ultrasonic duration on aniline separation.

균질화기 조사강도의 세기가 커질수록 유화가 잘 되어 안정한 에멀전을 형성하게 된다. 그러나 강도가 너무 커질 경우에 온도상승의 원인이 된다[6]. 조사강도가 13 watt 일 때는 강도의 세기가 약하여 충분한 교반이 일어나지 않으므로 W/O의 유화가 불안정하게 만들어져 W/O/W 제조시 충분한 액적을 만들지 못하여 아닐린의 분리효율이 떨어짐을 볼 수 있다. 조사강도 66 watt에서 접촉시간 6분 일 때 가장 좋은 분리효율을 나타내었다. 조사강도 93 watt에서는 분리효율이 좋았으나 접촉시간 4분 이후에는 아닐린의 분리율이 떨어짐을 볼 수 있으며 이는 조사강도가 강해 접촉시간이 길어짐에 따라 9.1 °C 온도상승을 야기해 액막을 불안정하게 만든 것으로 사료된다.

Fig. 4는 초음파 균질화 조사시간 변화에 따른 아닐린의 분리량 변화를 나타내고 있다. 초음파 균질화 조사시간을 제외한 다른 고정 변수들은 결과 및 고찰의 시작 부분에서 언급한 값과 동일하다. W/O의 충분한 유화를 위해서는 어느 정도 이상의 조사시간을 필요로 하며 유화 시간이 부족할 경우에는 불안정한 에멀전을 형성하게 된다. 조사시간이 30초인 경우는 접촉시간 3분까지는 빠른 분리를 나타내지만 그 이후에는 불안정한 에멀전 형성으로 인해 곧 막의 파괴가 일어남을 알 수 있다. 조사시간이 60초, 접촉시간 6분에서 가장 높은 분리효율을 나타내었다. 조사시간이 60초를 넘어서면서부터 오히려 분리효율이 약간씩 떨어

어짐을 알 수 있는데 이는 조사시간이 길어짐으로써 유화기에서 최고 10.7 °C 온도상승[5]을 야기하고 이로 인해 에멀전을 불안정하게 만들어 아닐린의 분리효율이 떨어진 것으로 사료된다.

Fig. 5는 내부수용액 HCl농도 변화에 따른 아닐린의 분리효율을 나타내었다. HCl농도 이외의 다른 고정 변수들은 결과 및 고찰의 시작 부분에서 언급한 수치와 동일하다. 내부수용액 HCl농도가 증가함에 따라 아닐린의 분리효율이 증가함을 알 수 있다. 1M HCl일 경우에는 아닐린이 액적상 안에서 HCl용액과 빨리 중화가 이루어져 HCl의 낮은 농도로 인해 접촉시간 5분 후부터 더 이상 분리가 이루어지지 않고 6M HCl 농도에서 접촉시간 6분에서 가장 좋은 분리효율을 나타내었다. 5M HCl과 6M HCl의 농도에서는 비슷한 분리효율을 보이는데 6M HCl에서 좀 더 안정한 분리효율을 나타내었다. 6M HCl 이상에서는 6M HCl에 비하여 더 분리할 수 있는 아닐린이 극히 적다고 판단되어 6M HCl에서 실험하였다. 접촉시간 6분 이후에는 분리효율이 떨어짐을 볼 수 있는데 이는 높은 HCl농도로 인해 계면활성제의 친수성을 감소시켜 유제를 파괴하여 차차 불안정한 액막을 형성하게 되어 분리효율이 떨어지게 된다. 또한 접촉시간이 길어짐에 따라 외수상 물분자들이 높은 농도의 내부수상으로 액막을 통해서 이동하여 팽윤현상에 의한 막파괴로 분리능이 떨어진다고 사료된다.

Fig. 6은 내부수용액의 체적비에 따른 아닐린의 분리효율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 내부수용액 체적비 이외의 다른 고정 변수들은 결과 및 고찰의 시작 부분에서 언급한 수치와 동일하다. HCl 수용액/계면활성제 용액의 체적비가 1:1인 경우에 접촉시간 6분에서 가장 좋은 분리효율을 나타내었다. 체적비가 3:2인 경우에는 막을 형성하는 계면활성제 용액이 부족하여 막이 얇아져 안정성이 떨어지므로 접촉시간 2분 이후에는 분리능이 저하됨을 볼 수 있다. 체적비가 1:1보다 큰 경우는 막을 형성하는 케로신 용액이 막을 두껍게 형성하게 된다. 체적비가 1:4인 경우를 보면 전체적으로 분리효율이 훨씬 떨어짐을 볼 수 있다. 막이 두꺼워지고 그로 인해 물질전달 저항의 증가로 외수상의 아닐린이 내부수상으로 투과하는 것을 어렵게 만들어 분리효율을 떨어뜨린다.

Fig. 7은 에멀전 투여량과 외부수용액상의 체적비가 아닐린 제거효율에 미치는 영향을 나타내었다. 에멀전 투여량(Ve)과 외부수용액상의 체적(Vw)비를 제외한 다른 고정 변수들은 결과 및 고찰의 시작 부분에서 언급한 수치와 동일하다. 에멀전의 양이 증가할수록 분리효율은 증가한다. 에멀전 양이 증가할 경우 W/O/W의 제조시 외수상에 분산되어 만들어진 북에멀전의 양이 증가하고 이는 아닐린이 에멀전의 막과 접촉할 수 있는 면적이 증가되어 아닐린의 투과도 증가되어 분리효율이

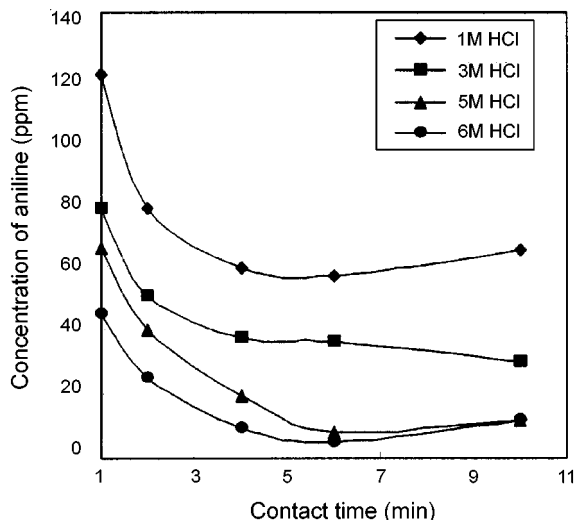


Fig. 5. Effect of HCl concentration on aniline separation.

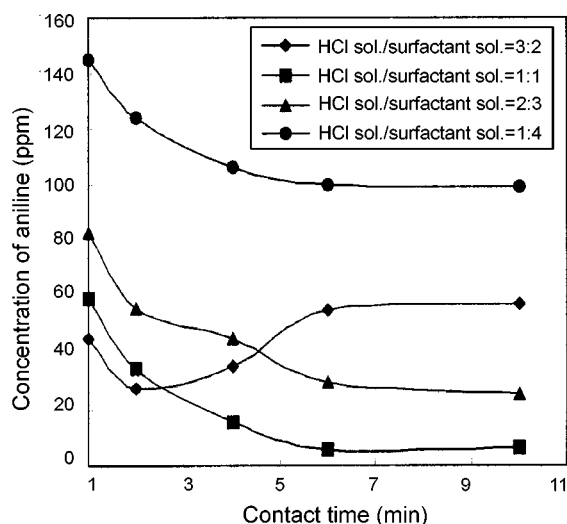


Fig. 6. Effect of HCl/surfactant ratio on aniline separation.

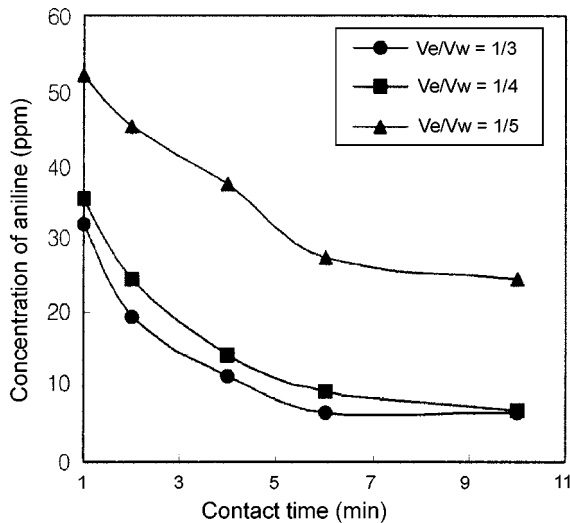


Fig. 7. Effect of the amount of W/O emulsion solution on aniline separation.

증가하게 된다[7]. 에멀전/외부수용액상의 체적비가 1:3과 1:4에서는 접촉시간에 따른 아닐린 제거량에 있어 경향이 비슷하게 나타났다. 1:3에서 좀 더 안정한 에멀전을 형성하였으나 그 차이가 크지 않아 경제성을 고려하여 실험은 1:4로 하였다.

유화시 초음파균질화기를 사용했을 경우와 유화시 기계적 교반기를 사용했을 경우 아닐린의 분리능을 비교하여 보았다. 유화시 기계적 교반기의 유화시간은 예비실험을 통해 충분한 교반으로 안정한 W/O를 만들 수 있는 교반속도 1,000 rpm, 교반시간 4분으로 하였다. 유화시 기계적 교반기를 사용하여 아닐린을 분리하였을 경우 가장 좋은 분리효율은 접촉시간 4분에서 99.0%를 나타내었고 유화시 초음파균질화기를 사용하였을 경우 가장 좋은 분리효율은 접촉시간 6분에서 99.4%를 나타내었다. 따라서 유화시 기계적 교반기를 사용하는 것보다 초음파균질화기를 사용하는 것이 보다 안정한 에멀전을 형성하여 더 좋은 분리효율을 나타냄을 확인하였다.

4. 결 론

초음파균질화 액막을 사용하여 수용액 중 아닐린을 분리함에 있어서 초음파균질화 조사강도와 조사시간, 계면활성제 농도, 내부수용액 농도

와 체적비 그리고 접촉 교반속도가 아닐린 분리효율에 미치는 영향을 분석하였다. 아닐린의 초기농도 1,000 ppm을 사용하여 최적 조건인 초음파균질화 조사강도 66 watt와 조사시간 60초, 계면활성제 농도 11 vol%, 내부수용액 HCl농도 6 M, 접촉교반속도 400 rpm, 내부수용액과 계면활성제의 체적비 1.0 그리고 에멀전과 외수상의 체적비 0.25에서 최고 99.4% 분리를 이룰 수 있었다. 초음파균질화를 사용했을 경우 기계적 교반기를 사용했을 경우보다 더 높은 분리효율을 얻을 수 있음을 밝혔다.

참고문헌

1. Plucinski, P., "The Influence of Solubilization Upon the Permeation of Aromatic Hydrocarbons through Liquid Membrane," *J. Memb. Sci.*, **23**(1), 105-109(1985).
2. Becher, P., "Encyclopedia of Emulsion Technology," Marcell Dekker, Inc., New York, N. Y., Vol. 1, 65-67, 129(1983).
3. Chang, B. M. and Chung, T. S., "Separation of Benzene-Cyclohexane Mixture by Emulsion-Type Liquid Membrane," *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **25**(3), 209-216(1987).
4. Terry, R. E., Li, N. N. and Ho, W. S., "Extraction of Phenolic Compounds and Organic Acids by Liquid Membranes," *J. Memb. Sci.*, **10**(2, 3), 305-323(1982).
5. Abou-Neme, I. and van Peteghem, A. P., "Kinetic Study of the Emulsion Breakage during Metals Extraction by Liquid Surfactant Membranes(LSM) from Simulated and Industrial Effluents," *J. Memb. Sci.*, **70**(1), 65-73(1990).
6. Kim, B. S. and Chung, T. S., "Efficacy of Ultrasonic Homogenization in the Separation of Benzene-n-Heptane Mixture by Liquid Membrane," *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **37**(2), 205-209(1999).
7. Wan, Y. H., Wang, X. D. and Zhang, X. J., "Treatment of High Concentration Phenolic Waste Water by Liquid Membrane with N503 as Mobile Carrier," *J. Memb. Sci.*, **135**(2), 263-270(1997).