

중공사모듈에 의한 수용액으로부터 유기오염물의 제거

유 흥 진*

Removal of Organic Pollutants from Aqueous Solution by Hollow Fiber Module

Hong-Jin Yoo*

요 약 본 연구는 폐수로부터 몇 가지의 유기오염물(Phenol, 2-Chlorophenol, Nitrobenzene)을 비분산 용매추출법으로 동시 제거하는 실험이다. 몇 가지의 용매(MIBK, IPAc, Hexane)에 대하여 분배계수를 구하였고, 용매와 폐수사이의 향류와 병류 흐름에 의한 추출 실험을 하였다. 수용액상의 유량이 증가함에 따라 용매와의 접촉시간이 짧아져 제거율이 떨어지고, 용매의 유량이 증가함에 따라 제거율이 증가함을 알 수 있었다. 그리고 병류보다는 향류에서 유기오염물의 제거율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 유기오염물만이 아닌 다른 중금속 오염물 등도 처리할 수 있는 산업용 폐수처리장치의 개발을 위한 기초자료로 쓰일 수 있다.

Abstract This study is to remove several organic pollutants from wastewater by non-dispersive membrane solvent extraction technique. The distribution coefficients of several solvents were determined and the experimental system was operated counter-currently and cocurrently with respect to the aqueous phase and solvent. In these experiments, as the flow rate of aqueous solution increased, due to being shortened contact time to solvent, the rate of removal of organic pollutants decreased and as the flow rate of solvent increased, the rate of removal increased. Meanwhile, the rate of removal of organic pollutants for the countercurrent flow system was higher than that for the cocurrent flow system.

Key Words : Membrane Solvent Extraction, Wastewater, Organic Pollutants

1. 서 론

최근 산업폐수에 의한 수질오염으로 인하여 수질환경 오염에 대한 관심이 국내에서 높아지고 있으며, 전 세계적으로도 수질 오염의 방지를 위한 각종 연구가 활발히 진행되고 있다. 하천의 수질오염은 각종 폐수에 포함되어 있는 유기물질이나 중금속에 의해 주로 이루어지며, 이러한 오염물질들 및 중금속을 효과적으로 제거하기 위한 여러 방법들이 제안되어져 왔다. 국내외적으로 현재 사용되는 방법에는 증류, 흡착, 용매추출, 막(membrane)을 이용한 역삼투공정, 정밀여과공정 등이 있다. 이들 방법들 중에서 막을 이용하는 공정이 에너지 소비 및 공정효율 면에서 유리하여 최근 많이 연구되고 있다.

본 연구의 관심 대상인 폐수로부터 유기오염물을 제거하는 데는 용매추출법이 많이 사용되어 왔다. 기존의

액-액 추출법에서는 두 액상의 접촉에 의해 한 상이 다른 상으로 분산되어 분산상과 연속상이 존재하게 된다. 두 액상간의 접촉을 위해 스프레이 탑, 충전칼럼이 사용되어져 왔다. 이러한 공정에서는 결과적으로 분산된 상이 다시 뭉쳐서 상 분리가 일어나는데 때때로 에멀전 형성에 의하여 용매가 손실 될 수도 있어 공정경제에 손실을 가져오게 되고, 또다른 세정(clean-up)공정을 요구하게 된다. 이와 같은 에멀전의 형성은 기존의 용매추출법에서 큰 단점이 되고 있다. 다른 단점은 폐수 흐름의 변화가 일어날 때 처리장치 내에서 flooding현상이 일어날 수 있다는 것이다.

Patterson[1]은 폐수로부터 페놀을 추출하는데 기존의 용매추출법을 사용하였으며, Joshi et al.[2]은 불과 여러 유기용매 사이에서 극성 유기오염물의 평형분배에 대해 연구하여 용매추출에 의한 유기오염물 제거의 가능성을 타진하였다.

한편, 기존의 용매추출법에 의한 유기오염물 처리의 문제점을 해소하기 위하여 두 액상의 접촉용 막을 이용하는 비분산 용매추출법이 Kiani et al.[3], Frank와

*순천향대학교 신소재화학공학과
Tel: 041-530-1358

Sirkar[4], Prasad와 Sirkar[5] 등에 의해 개발되었다. Ding과 Cussler[6]는 두 상간의 압력차의 필요성을 위 방법에서 제거하기 위해 막의 기공내에 젤을 사용하는 법에 대해 연구하였다. Prasad와 Sirkar[5]는 중공사형 모듈(Hollow Fiber Module)을 사용하였을 때 단위 부피당 용질 추출율이 상당히 높음을 발견하였다. HFM 막은 위에서 언급한 모든 제한적 요소를 극복할 뿐만 아니라 부피당 집적면적을 크게 하고, 혼합하는데 필요한 동력이 없어도 되며 더 높은 압력에 저항하는 능력을 제공한다. Hutter et al.[7]은 유기물 추출에, Daharon et al.[8]은 생화학물질 추출에 막을 이용한 비분산 용매 추출법을 이용하였다. Daiminger et al.[9]와 Yun et al.[10]은 미세공-비친수성 중공사형 모듈을 이용하여 폐수로부터 중금속을 처리하는데 대한 기초연구를 실시하였다.

또한, Yun et al.[11]은 이 방법을 사용하여 폐수로부터 유기오염물을 제거하는 연구를 하였다. 이들은 오염물로서 페놀, 톨루엔 등을 사용하였으며 추출용매로는 MIBK(methyl isobutyl ketone)등을 사용하였다. 중공사형 모듈을 이용한 공정은 기존의 방법보다 낮은 용매의 흐름율로 조업이 가능하여 고가의 용매 사용시 유리하고, 후속장치에서의 용매회수에도 경제적 이득을 가져올 수 있다는 여러 가지 면에서 유리한 점이 많아 앞으로 그 사용범위가 확대될 것으로 기대된다[12, 13, 14]. 국내에서는 이 방법을 이용한 폐수처리에 관한 연구가 아직은 미비하다고 할 수 있다.

따라서, 본 연구는 산업폐수중의 유기오염물질의 일종인(phenol, 2-chlorophenol, nitrobenzene)등을 분리, 회수하기 위해 중공사형모듈(HFM)을 사용한 파일럿 실험으로서 여러 가지 용매에 대한 용질의 분리능을 비교 평가하여 폐수처리 공정설계에 기초적인 자료를 제공하기 위함이다.

2. 실험방법 및 장치

2.1 시료 및 측정기구

본 실험의 모사폐수를 만들기 위해서 페놀(C_6H_5OH , Junsei Chemical Co., Ltd), 2-클로로페놀(CCl_6H_4OH , Kanto Chemical Co., Inc), 나이트로벤젠($C_6H_5NO_2$, Duksan Pure Chemical Co., Ltd)을 사용하였으며, 데이터를 얻는데 필요한 여러 농도의 수용액은 실험실에서 제조된 초순수 증류수로 만들었다. 이를 위해 마이크로 피펫과 고정밀도 저울이 사용되었다.

분배상수 측정 실험을 위해 glass stoppered, 자석교반기 및 분리퍼넬이 사용되었으며, 분배상수 측정 실험의 결과 모사폐수중의 오염물의 추출을 위한 용매로서

Methyl Isobutyl Ketone(MIBK; ACS Grade)을 선택하였다.

HFM의 수용액 출구와 용매 출구에서의 유기 오염물 농도를 측정하기 위하여 영인에서 제작된 HPLC와 Waters Corp.(Mass.,U.S.A)로 부터 구입한 C18 125 A 10 μm HPLC column을 사용하였다. HPLC의 농도 측정 범위는 항류의 경우 0~9.5 mg/l이고, 병류는 2.6~34.4 mg/l이었다. 오차범위는 $\pm 5\%$ 이었다.

HPLC의 이동상(mobile-phase)액을 제조하는데 Acetonitrile(HPLC Grade; Fisher)과 초순수 증류수를 60 : 40의 비로 하였으며, 실험 후 HPLC를 세척하기 위해서 Methanol(HPLC Grade; Fisher)과 초순수 증류수를 이용하였다.

비분산 용매 추출 실험을 위해서 사용된 Hollow Fiber Module(HFM)은 Hoechst Celanese Corp.의 Separations Products Division으로부터 구입한 Liquid-Cel Extra-Flow 2.5 \times 8 Membrane Contactor 이었다.

HFM 및 사용된 미세 기공 막(microporous membrane)에 대한 자세한 사양은 Table 1에 나타나 있다.

HFM에 대한 구조 및 크기를 Figure 1에 나타내었다

Table 1. Data for a HFM

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

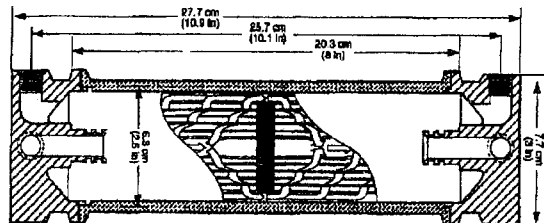


Figure 1. Cartridge dimensions of a HFM.

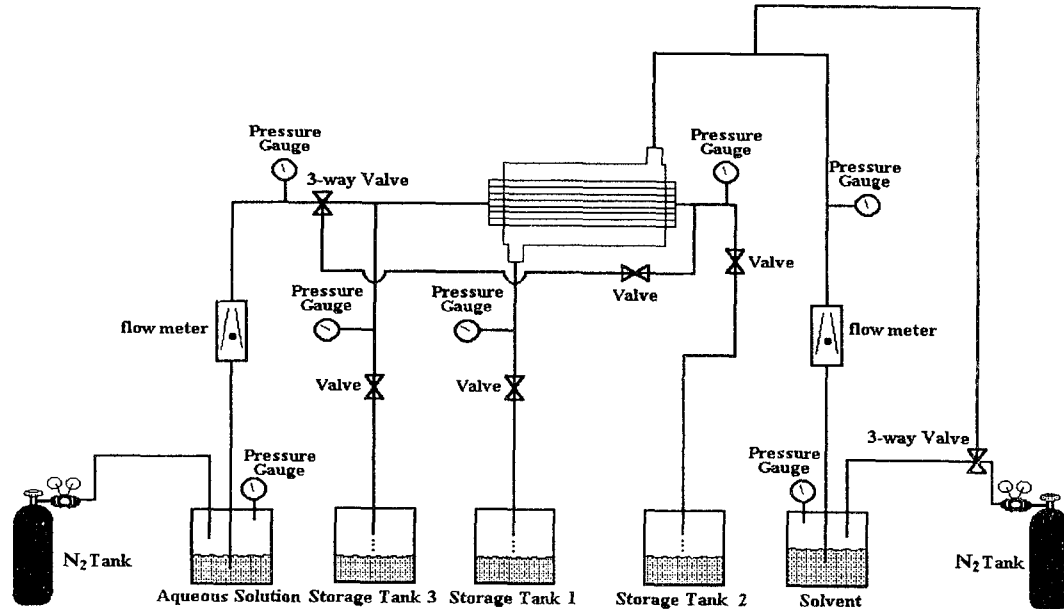


Figure 2. Experimental setup.

본 연구의 비분산 용매추출에는 미세기공 비친수성 막으로 구성된 중공사형 모듈(HFM)을 사용하여 전체적인 실험장치를 구성하였다. 이를 Figure 2에 나타내었다.

2.2 실험절차

본 연구의 비분산 용매추출 실험절차에 대한 간략한 기술은 다음과 같다.

- 1) 일정한 농도의 유기 오염물 용액과 추출 용매를 tank에 각각 저장한다.
- 2) N₂ gas를 aqueous solvent tank에 흘려 보내어 tank의 압력을 0.9 kgf/cm²으로 유지시킨 후, tank 위에 부착된 on-off valve를 열어 액체를 5 ml/min의 flow rate를 유지하면서 일 정시간 동안 기다려 tube-side 출구 쪽에서 액체가 나오는지 확인한다.
- 3) N₂ gas를 solvent tank에 흘려 보내어 tank의 압력을 0.4 kgf/cm²으로 유지시킨 후, 위와 같이 하여 shell-side 출구 쪽에서 solvent가 나오는지 확인한다.
- 4) 원하는 유량으로 aqueous solution과 solvent의 유량계를 다시 조절한 후, 일정 시간의 간격을 유지하면서 출구 쪽에서 sampling을 실시한다.
- 5) 채취된 sample은 HPLC를 이용하여 농도를 측정한다.
- 6) Once-through mode가 끝난 후, 다른 조건하에서 실험을 하고자 할 때는 먼저 N₂ gas로 module을 purge 시킨 후 위와 유사한 절차를 따른다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 일정 농도의 모사페수 혼합액중의 유기오염물질(phenol : 500 ppm, 2-chlorophenol : 1200 ppm, nitrobenzen : 600 ppm) 등을 HFM을 이용하여 비분산 용매추출법으로 분리하는 것이다.

먼저, 각각 오염물의 용매에 대한 분리능을 알아보기 위해 분배계수를 측정하였다. 유기용매상과 수용액상을 같은 부피(50 ml)로 플라스크에 넣고 12시간 정도 교반시킨 후 분리 퍼널에 넣고 2시간 정도의 정지시간을 두어 완전한 분리가 일어난 후 HPLC를 이용하여 각 상의 농도를 측정하였다. 그에 대한 결과는 Table 2에 나타내었는데, 이를 보면 본 연구에 사용한 오염물을 추출하기에 MIBK가 가장 적합한 것을 알 수 있다. 그 결과는 Table 2에 나타내었다.

3.1 향류실험(Countercurrent flow)

3.1.1 모사페수 유량변화에 따른 영향

Table 2. Distribution Coefficients

pollutant	solvent		
	MIBK	IPAc	Hexane
phenol	90.35	63.75	0.25
2-chlorophenol	294.3	261	8.84
nitrobenzen	394.98	297.46	32.91

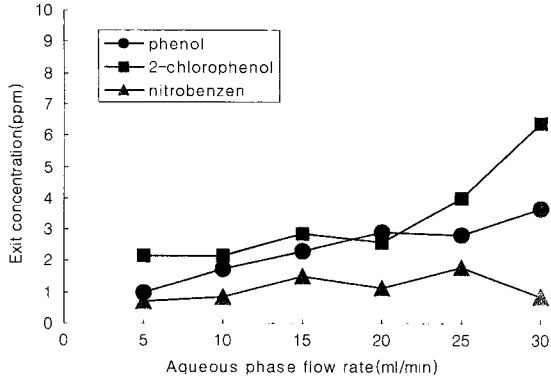


Figure 3. Concentration of the organic pollutant in the exit aqueous phase from HFM. (MIBK 10 ml/min)

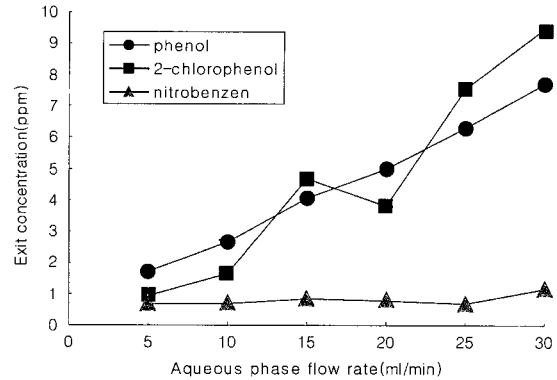


Figure 5. Concentration of the organic pollutant in the exit aqueous phase from HFM. (MIBK 5 ml/min)

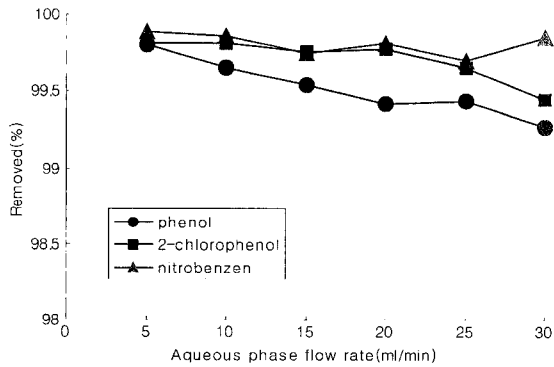


Figure 4. Percent removal of the organic pollutant in the exit aqueous phase from HFM. (MIBK 10 ml/min)

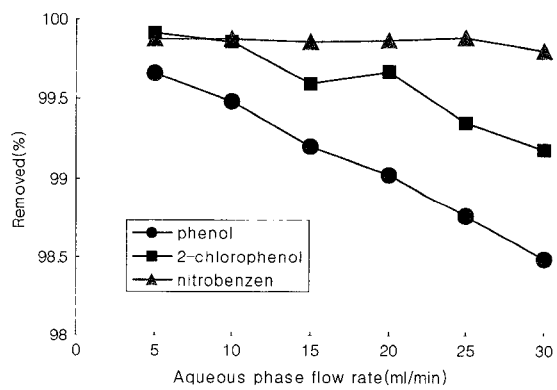


Figure 6. Percent removal of the organic pollutant in the exit aqueous phase from HFM. (MIBK 5 ml/min)

추출 유기용매인 MIBK의 유량을 10 ml/min과 5 ml/min으로 고정을 시키고, 모사폐수의 유량을 단계적으로 변화할 주면서 실험을 실시하였다. 일정한 것은 아니지만 수용액의 유량이 커짐에 따라 출구농도가 높아지는 것을 볼 수 있는데 이는 용매와의 접촉시간이 짧기 때문이다. 또한, 나이트로벤젠의 제거율이 다른 오염물질에 비하여 높은 것을 볼 수 있는데 Table 2에 나타나 있듯이 분배계수가 상대적으로 크기 때문이다. 그리고, 유기용매를 낮게 하여 실험을 행한 것과 높게 고정하여 실험을 행한 것과는 제거율면에서 큰 차이는 없었다. 이에 용매의 손실을 고려한다면 낮은 유량으로 고정을 시켜 운영하는게 타당하다고 판단된다.

Figure 3~4는 추출용매의 유량을 10 ml/min으로 고정했을 때의 결과 그래프이다.

Figure 5~6은 추출용매의 유량을 5 ml/min으로 고정했을 때의 결과 그래프이다.

3.1.2 추출용매의 유량변화에 따른 영향

모사폐수의 유량을 5 ml/min으로 고정을 하고, 추출용매의 유량변화를 주면서 샘플링을 실시하여 농도를 측정하였다. 용매에 대해 분배계수가 가장 큰 나이트로

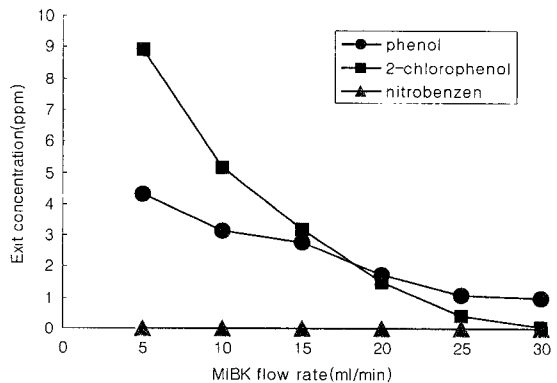


Figure 7. Concentration of the organic pollutant in the exit aqueous phase from HFM. (Aqueous phase 5 ml/min)

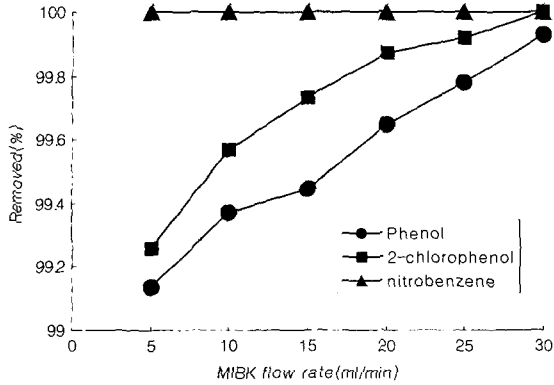


Figure 8. Percent removal of the organic pollutant in the exit aqueous phase from HFM. (Aqueous phase 5 ml/min)

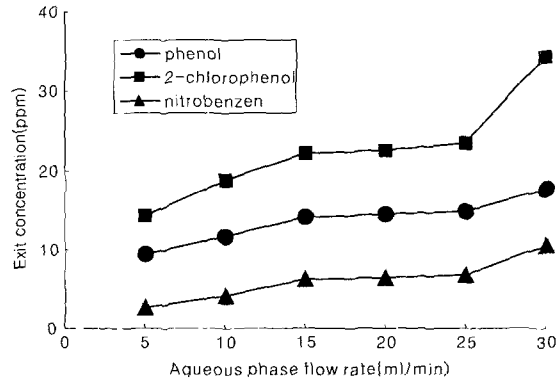


Figure 9. Concentration of the organic pollutant in the exit aqueous phase from HFM. (MIBK 5 ml/min)

벤젠은 거의 완전한 제거가 이루어졌으며, 추출용매의 유량이 증가할수록 유출되는 유기오염물의 농도는 줄어들었으나 실제 공정에서 용매의 사용량에는 한계가 있을 것이다.

Figure 7~8은 모사폐수의 유량을 5 ml/min으로 고정했을 때의 결과 그래프이다.

Figure 3과 5의 data와 Figure 7, 8의 data는 다르게 나타났으나, 오차라기 보다는 두 액상간의 압력의 차이를 각각 다른 조건에서 실험하여 나타난 결과로 볼 수 있다. Figure 3과 5의 압력과 Figure 7, 8의 압력을 같은 조건에서 실험을 하였다면, 오차내로 들어올 것이다. 추가 실험을 계속하여 두 액상간의 압력차이에 따른 exit농도의 차이를 계속 추적, 비교할 것이다.

3.2 병류실험(Countercurrent flow)

두 액상이 같은 방향으로 흐르도록 하여 실험을 하였다. 향류 실험과의 비교를 위해 추출용매의 유량을 5 ml/min으로 고정을 하고, 모사폐수의 유량에 변화를 주어 샘플의 농도를 측정하였다. 동일조건의 향류흐름에 반하여 제거율이 저조하다. 이는 두 액상간의 접촉시간이 짧아져 추출이 잘 일어나지 않는 것으로 사료된다. 또한, 향류와 달리 수용액상 출구에서 다량의 용매가 흘러나오는 것을 볼 수 있는데 이것은 용매와 수용액상이 같은 경로를 흐르기 때문에 액-액 계면에서 저항이 작아 유속이 빨라져 용매의 손실을 가져오는 것으로 판단된다. 결국, 같은 조업시간과 같은 양의 용매 가용에도 불구하고 제거율이 향류흐름 보다 떨어지는 것이므로 실제 공정에 있어 병류흐름 방식은 사용하지 않는 것이 바람직하다.

Figure 9~10은 추출용매의 유량을 5 ml/min으로 고정했을 때 병류실험에 대한 결과 그래프이다.

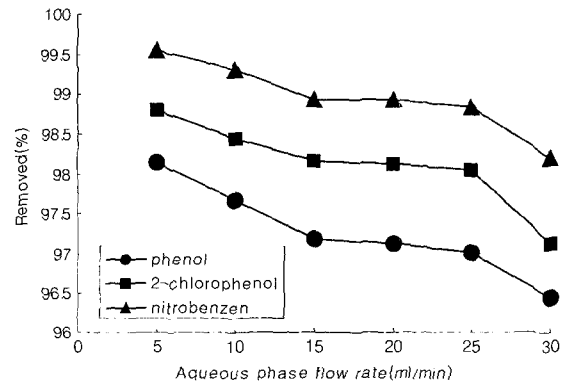


Figure 10. Percent removal of the organic pollutant in the exit aqueous phase from HFM. (MIBK 5 ml/min)

4. 결 론

본 연구에서는 모사폐수중의 유기오염물질을 분리해 내기 위해서 미세기공 비친수성 증공사형 모듈을 이용한 비분산 용매추출법이 사용되었으며, 추출용매로는 유기오염물질에 대하여 몇 가지 용매를 가지고 분배계수 측정 실험의 결과로 MIBK를 이용하였다. 전체 시스템은 향류 및 병류로 운영이 되었다. 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 향류 실험에서 용매의 유량을 고정시켰을 때, 모사폐수의 유량이 증가할수록 출구에서의 유기오염물의 농도는 높아졌다. 이는 용매와의 접촉시간이 짧기 때문이다.

2) 향류 실험에서 모사폐수의 유량을 고정시키고, 추출용매의 유량을 증가시켰을 때 유기오염물의 농도는 감소하였으나, 용매의 유량이 높다는 것은 그만큼 용매의 손실을 감수해야 하므로 최소유량으로 최대 제거

율을 얻을 수 있는 효과적인 공정 시스템을 갖추는게 중요하다.

3) 병류 실험에서는 같은 조건의 향류 실험보다는 제거율이 저조하다. 또한, 두 액상의 저항이 없기 때문에 유속의 흐름도 빨라져 용매의 손실도 가져 온다.

4) 위의 모든 결론을 종합하여 볼 때, 제거효율면에서 향류 실험이 실제 공정에 있어서 타당하며 처리비용면에 있어서는 용매의 사용량을 증가시키는 것 보다는 처리코자 하는 유기오염물의 유량을 변화시키는 것이 타당하다고 사료된다.

위 결론들은 향후 실시될 공정설계 및 모사를 위한 비교자료로 이용될 수 있으며, 폐수처리 장치 개발을 위한 기초자료로 쓰일 수 있다.

감사의 글

본 연구는 순천향대학교의 교내 자체연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] J. W. Patterson, "Industrial Waste Water Treatment Technology", 2nd ed., Butterworth, Boston, MA, 1985.
- [2] D. K. Joshi, J. J. Senetar, and C. J. King, "Solvent Extraction for Removal of Polar-Organic Pollutions from Water", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 748, 1984.
- [3] A. Kiani, R. R. Bhave, and K. K. Sirkar, "Solvent Extraction with Immobilized Interfaces in a Microporous Hydrophobic Membrane", *J. Membrane Sci.*, 20(2), 125, 1984.
- [4] G. T. Frank, and K. K. Sirkar, "An Intergrated 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.
- [5] R. Prasad, and K. K. Sirkar, "Microporous Membrane Solvent Extraction", *Sep. Sci. Technol.*, 22(2,3), 619, 1987.
- [6] H. Ding, and E. L. Cussler, "Fractional Extraction with Hollow Fibers with Hydrogel-filled Walls", *AIChE J.*, 37(6), 855, 1991.
- [7] J. C. Hutter, G. F. Vandegrift, L. Nunez, and D. H. Redfield, "Removal of VOCs from Groundwater Using Membrane-Assisted Solvent Extraction", *AIChE J.*, 40, 166, 1994.
- [8] L. Dahuaron, and E. L. Cussler, "Protein Extraction with Hollow Fibers", *AIChE J.*, 34, 130, 1988.
- [9] U. Daiminger, P. Plucinski, and W. Nitsch, "Poteincial of Hollow Fiber Modules for Mondispersive Chemical Extraction", *Chem. Ing. Tech.*, 67, 217, 1995.
- [10] C. H. Yun, R. Prasad, A. K. Guha, and K. K. Sirkar, "Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1186, 1993.
- [11] 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.
- [12] A. Gableman, and Hwang, S.-T. "Hollow Fiber Membrane Contactors", *J. Membrane Sci.* 159, 61-106, 1999.
- [13] R. Gawronski, and B. Wrzesinska, "Kinetics of Solvent Extraction in Hollow-Fiber Contactors", *J. Membrane Sci.* 168, 213-222, 2000.
- [14] Petter Hills, "Membrane Technology in Water and Wastewater treatment", ROYAL SOCIETY CHEMISTRY. 2000.