

Sodium Dioctyl Sulfosuccinate의 기-액 계면간 흡착열에 관한 연구

이 근희, 박 동재, 송 근*, 정 갑섭**, 신 정호
부산대학교 공과대학 화학공학과,
울산화학(주)*, 동명전문대학**

A Study on the Heat of Adsorption at Gas-Liquid Interface of Sodium Dioctyl Sulfosuccinate

G. H. Lee, D. J. Park, G. Song*, K. S. Jeong**, J. H. Shin
Dept. of Chem. Eng., Pusan National University
Ulsan Chemical Co., Ltd.*, Dongmyung Junior College**

서 론

미량의 유해 및 독성성분에 대한 효과적인 분리제거 및 회수가 환경오염 방지와 자원회수의 견지에서 관심의 대상이 되고 있으며 이러한 미량성분의 분리제거에 있어서 공학상의 제조조건에 적합한 분리기술의 하나가 계면 활성물질이 기-액 계면에 흡착하는 특성을 이용하는 기포-포말 흡착분리이다.

이에 관한 연구로는 다단 포말분리장치에 의한 음이온 계면활성 물질의 제거, 흡착교질부상분리의 전기적 고찰, 포말분리에 있어서 분리선택도에 미치는 농도 효과, 기포분리법에 의한 음이온 활성물질 및 양이온의 제거, 포말 분리에 의한 Cu, Cd, Pb 이온의 제거, Cr의 침전부상분리, Ni, Cd, Cu 및 Pb 등 금속이온과 미립자의 회분 및 연속 기포-포말 흡착분리에서 계면활성 물질의 농도, 기포탑이 크기, 기체유량, pH 등 제 조작변수의 영향과 흡착분리 모형이 이론적 해석 등 여러 연구가 보고되어 있고 기-액 계면 흡착조작의 기초자료인 흡착열에 관한 연구로는 포말간에 동반되는 본체액의 완전 배액하에서 흡착열을 구하는 관계식을 도출하여 DLH protein의 흡착열을 구한 연구와 Sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzene sulfonate의 흡착열에 대한 연구등이 있다.

완전 배액하에서 흡착열을 구하려면 포말간에 동반되는 본체액을 완전히 배액시켜야 하므로 완전 배액은 실험상 극히 곤란할 뿐 아니라 완전 배액에 접근할수록 포말의 파쇄가 곤란하고 포말의 파쇄액(formate)이 고농도로 농축되어 농도 측정에 오차가 커진다. 따라서, 본 연구에서는 실제 분리조작에 활용할 수 있는 기초적인 자료를 구하기 위하여 포말간의 동반액체를 고려하고 이상용액과 단분자 흡착의 가정 하에서 회분조작에 대한 물질수지로부터 흡착열을 구하는 관계식을 도출하여 이 관계식과 sodium dioctyl sulfosuccinate (SDSS)에 대한 회분 흡착분리 실험결과에서 흡착열을 계산하였다. 그 결과를 완전배액의 관계식으로 구한 결과와 비교하여 흡착모형을 고찰하였고 회분 기포-포말 흡착분리에서 계면활성물질 sodium dioctyl sulfosuccinate의 pH에 따른 농도의 영향을 고찰하였다.

이 론

포말을 완전배액할 때 회분식 해석

본 연구에서는 매우 희박용액을 취급하므로 이상용액으로 가정할 수 있다. 따라서 활동도 a 대신에 농도 C 를 사용할 수 있어 표면상(침자S)과 액본체상(침자B)에 대한 화학포텐셜 μ_S 와 μ_B 는 다음과 같이 된다.

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln C_S \quad (1)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln C_B \quad (2)$$

표면상과 액본체상이 평형에 있을 때 두 상에 있는 계면활성물질의 화학포텐셜이 서로 같으므로, 식(1)과 식(2)로부터 다음과 같이 표면상과 액본체간의 평형농도 관계식이 얻어진다.

$$C_S/C_B = e^{\lambda/RT}, \quad \lambda = \mu_S^0 - \mu_B^0 \quad (3)$$

회분식 조작에서 포말이 완전배액되어 foamate가 표면상만으로 된다면 $dV_D = dV_S = -dV_B$ 로 된다. V_B 는 기포내 본체액의 체적유량, V_S 는 표면상의 체적유량이다. 미소 시간동안 액본체중의 계면활성물질의 감소량은 foamate중에 배출되는 량과 같으므로 물질수지는 다음과 같다.

$$(C_B V_B) - (C_B - dC_B)(V_B - dV_B) = (C_S + dC_S)dV_S \quad (4)$$

2차 미분항을 무시하면 다음 식(5)가 얻어진다.

$$\frac{dV_B}{V_B} = \frac{dC_B}{C_S - C_B} \quad (5)$$

식(3)를 식(5)에 대입하고 기포내 용액의 최초농도와 부피를 C_B^0, V_B^0 로 표시하고 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln \frac{V_B^0}{V_B} = \frac{1}{e^{\lambda/RT} - 1} \cdot \ln \frac{C_B^0}{C_B} \quad (6)$$

포말간 동반액체를 고려할 때의 회분해석

포말과 함께 overflow하는 본체액이 완전배액 되지 않는다면 foamate는 포말에 동반되는 본체액과 표면상으로 형성된다. 표면상의 체적유량을 V_S , 동반액의 체적유량을 V_A 로 표시하면 foamate의 미소 체적유량 dV_D 가 분리관에서 overflow할 때 물질수지는 다음과 같이 된다.

$$(V_D + dV_D)(C_D + dC_D) - (V_D C_D) = (C_S + \frac{dC_S}{2})dV_S + (C_B + \frac{dC_B}{2})dV_A \quad (7)$$

$V_D = V_A + V_S$ 이고 $V_A \gg V_S$ 이므로 식(7)은 다음과 같이 된다.

$$d(C_D V_D) = C_S \cdot dV_S + C_B \cdot dV_A \quad (8)$$

표면상을 단분자층으로 가정하여 그 두께 δ 가 일정하다면 미소시간 $d\theta$ 동안에 overflow하는 표면상의 체적유량 dV_S 는 다음식으로 주어진다.

$$dV_S = \frac{3\delta G}{r} \cdot d\theta \quad (9)$$

식(9)과 식(3)을 식(8)에 대입하고, 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\int d(V_D C_D) - \int C_B dV_D = \frac{3\delta G}{r} e^{\lambda/RT} \cdot \int C_B d\theta \quad (10)$$

실 험

기포흡착 분리장치의 기포 분리관은 내경 7cm, 높이 200cm인 아크릴관을 사용하였다. 공기를 사용하여 분리관 하단에 설치된 분산판으로 기포를 도입하였으며 평균 기포직경은 0.05cm이었고 공기유량은 needle valve와 rotameter로 조절하여 0.5~2 l/min의 범위에서 실험하였다. 분리관 상부에서 배출되는 포말은 700rpm으로 회전하는 다공원통 포말파쇄기에 도입하여 원심력으로 파쇄하여 일

정 시간간격으로 유량과 농도를 측정하였고 같은 시간에 분리관내의 액농도와 체적유량의 변화를 측정하였으며 실험농도 범위는 $0.4 \sim 2 \times 10^{-3} (\text{mol}/\ell)$ 로 하였다.

계면활성물질의 농도는 전기전도도 측정장치(Metrohm 644)를 사용하여 측정하였으며, $2 \times 10^{-3} (\text{mol}/\ell)$ 이하의 범위에서 농도 대 비전도도간에 직선관계가 만족되었고 이 검량선으로부터 농도를 구하였다.

결 과

SDSS를 사용하여 회분실험한 결과를 식(6)에 따라 Fig.1, 2에 도시한 결과 식(6)과 같은 $\ln(V_B^0/V_B)$ 대 $\ln(C_B^0/C_B)$ 의 직선관계로는 표시되지 않음을 알 수 있다. 이 직선관계의 불성립은 포말간에 동반되는 본체액을 고려하지 않았기 때문이다. 동반액체를 고려한 식(10)의 각 적분항을 구하여 식(10)에 따라 도시한 결과 Fig.3과 같이 직선으로 잘 표시되었다. 이 Fig.3의 직선관계의 성립은 기-액계면흡착에서 흡착열의 계산법으로 식(10)의 정확성을 표시하고 있으며, 식(10)의 도출과정에서 설정하였던 가정을 지지하고 있다. 따라서 본 실험의 농도 범위에서 SDSS의 흡착모형은 단분자 흡착이라 할 수 있다. SDSS의 단분자층의 두께는 알려져 있지 않으나 구조식이 유사한 sodium lauryl acid의 단분자 흡착시 두께 δ 는 $1.87 \times 10^{-7} \text{cm}$ 이므로 SDSS의 δ 도 거의 같을 것으로 가정하여 이 값을 사용하여 SDSS의 흡착열 λ 를 구하였다. Fig.3에서 slope가 3.2407(ml/min)이므로 식(8)에서 $e^{\lambda/RT} \cdot 3\delta G/r = 3.2407$ 로 되어 $\delta = 1.87 \times 10^{-7} (\text{cm})$, $G = 0.7 (\ell/\text{min})$, $r = 0.25 (\text{cm})$ 를 대입하면 10°C 에서 λ 는 3187(cal/mol)이 된다.

또 계면활성물질 SDSS의 pH에 따른 농도의 영향을 알기 위하여 실험한 결과를 Fig.4에 표시하였으며, pH에 따른 농도의 영향이 거의 없음을 알았다.

참 고 문 헌

1. J.H.Shin, K.S.Jeong, S.S.Lee : HWAHAK KONGHAK, 22, 167(1984)
2. J.H.Shin, S.K.Min, K.S.Jeong : HWAHAK KONGHAK, 27, 33(1989)
3. G.N.Shah, R.Lemlich : Ind.Eng.Chem.Fundam, 9, 280(1970)
4. D.J.Wilson : Sep.Sci, 12, 447(1977)
5. R.A.Leonard, R.Lemlich : AichE.J, 11, 18(1965)

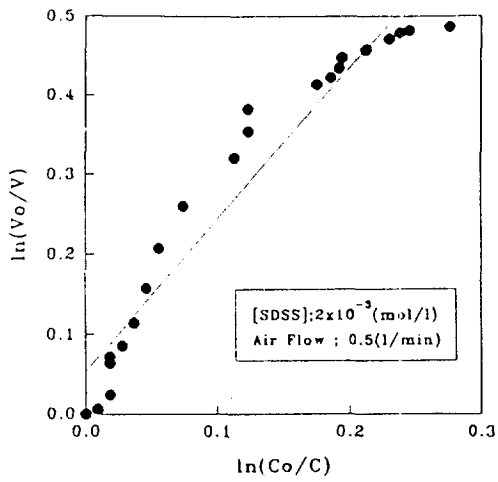


Fig. 1. $\ln(V_o/V)$ vs. $\ln(C_o/C)$.

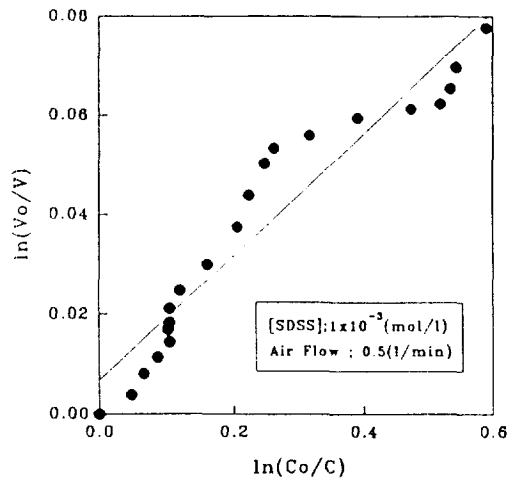


Fig. 2. $\ln(V_o/V)$ vs. $\ln(C_o/C)$.

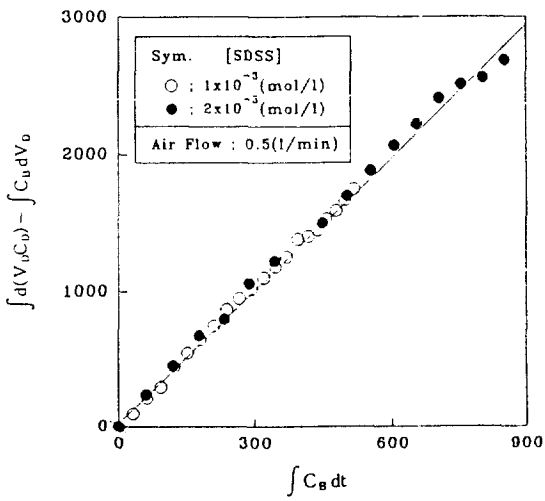


Fig. 3. $\int d(V_o C_o) - \int C_n dV_D$ vs. $\int C_n dt$

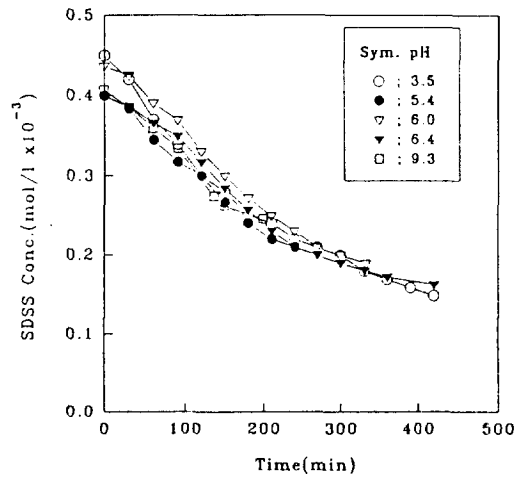


Fig. 4. SDSS Conc. vs. Time...