



REVIEW

液體膜을 이용한 새로운 分離方法

南 世 宗

仁荷大學校 化學工學科

New Separation Method by Liquid Membrane

Sejong Nam

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Inha University, Incheon Korea*

Abstract

At present, new low cost separation techniques are needed for using poor resources, treatment of air and water pollution, and cutting down the separation energy.

Much attention has been directed toward the liquid membrane separation process which is one of the recently developed separation techniques. The transfer phenomenon has been observed with supported and unsupported liquid membranes, and especially the mechanism has been described with regard to the outline of passive diffusion, facilitated diffusion and facilitated transport.

The potential applications to the separation of hydrocarbons, the recovering of ions by using carrier-containing membrane and the catalytic liquid membrane reaction have been briefly considered.

要 約

貧乏한 資源의 改發, 大氣와 水質汚染의 處理와 에너지의 節減을 위하여 經濟的인 새로운 分離技術의 創案이 要求된다.

最近에 興味를 끌고 있는 새로운 分離方法의 하나인 液體膜에 의한 物質分離에 關하여 그 概要와 分離機構를 概說하였다. 應用例로 炭化水素混合物의 分離, 이온의 分離, 아민의 分離와 觸媒液膜을 利用한 反應에 對하여 간단히 紹介하였다.

1. 序 論

濃도가 큰 資源은 漸次 枯竭되어가 放置했던 稀薄한 資源도 開發해야 할 段階에 있으며, 大氣나 廢水의 公害處理를 위하여는 ppm 單位의 極히 稀薄한 物質을 分離하여야 한다. 그런데 이 에 필연적으로 소요되는 에너지 값은 계속 上騰하고 있으니 그야말로 에너지를 節減할 수 있는 劃期的인 새로운 分離方法의 創案이 要求된다.

따라서 最近에는 蒸發이나 蒸溜같이 相變化에 따른 潛熱을 필요로 하지 않는 새로운 分離方法으로 膜을 利用하는 方法이 눈부신 發展을 하고 있다. 그 중에서도 逆浸透壓法, 限外濾過法 등은 海水의 淡水化, 果汁의 濃縮, 工業廢水處理 등 多方面에 應用되고 있다.

그러나 이들 方法은 固體膜을 사용하기 때문에 耐壓性, 機械的強度, 透過流束의 増大, 透過面積의 増大(spiral wound, hollow fiber 로 많이 改善되었음), 溶液의 前處理, 膜의 洗淨 등 아직도 問題點이 많다.

따라서 새로운 分離方法을 創案하려는 努力은 多方面에 기울여지고 있다. 한편으로 生體膜은 溶液의 膜으로 되어 있으면서 여러가지 分離機能을 效率의으로 하고 있다는 데에 着眼하여 固體膜을 液體膜으로 代置하는 試圖가 이루어졌다. 透過膜을 液體膜으로 할 경우 膜의 두께를 얇게 할 수 있으며, 擴散係數가 크기 때문에 透過流束을 飛躍의으로 増大시킬 수 있고 透過面積을 크게 할 수 있다는 利點 때문에 새로운 研究의 對象이 되었다.

液體膜의 研究는 最近에 始作된 것이다. Robb 는 液體가 有望한 膜의 材料가 될 수 있다는 提案을 하고 Ward²¹⁾와 固定液膜을 利用하여 CO₂를 效果의으로 分離하는 研究를 하므로써 液體膜 研究의 先驅가 되었다. 또한 이 液體膜속을 CO₂가 透過할 때는 生體膜에서와 같이 促進輸送現象에 의한 것으로 解釋되었다. 이에 앞서서 1959년에 Scholander²²⁾와 Wittenber³⁰⁾는 hemoglobin 水溶液의 薄膜中 酸素의 定常狀態擴散에서 酸素는 hemoglobin에 의하여 促進輸送(facilitated transport) 혹은 能動輸送(activated transport)됨을 發見하였다. 그 후에 Li^{15,16,17)}와 Shah 등²⁵⁾에 의한 炭化水素混合物을 芳香族과 脂肪族으로 分離하는 研究, Ward III²⁹⁾의 研究를 비롯하여 液體膜을 利用한 이온의 分離等에 廣範한 研究가 進行되고 있다.

液體膜의 分離操作은 液相 혹은 氣相중의 溶質을 液體膜을 通하여 다른 液相 혹은 氣相中으로 透過시키므로써 溶質을 濃縮 혹은 分離하는 操作이다. 다음에 溶液—液體膜—溶液系를 對象으로 하여 液體膜의 分離와 그 特徵, 透過機構에 대하여 記述하고 炭化水素混合物의 分離와 이온의 選擇的인 分離에 대하여 最近의 研究成果를 例示하여 說明하겠다.

2. 液體膜의 分類

液體膜은 膜의 形成方式에 따른 分類와 物質의 透過機構에 따라 分類할 수 있다.

(1) 膜形成에 따른 分類

그 첫째는 固定液體膜으로, 두장의 固體膜 사이에 샌드위치狀으로 얇은 液體膜을 形成시키는 固體膜支持液膜(supported liquid membrane)²¹⁾과 多孔性固體膜에 液體를 含浸시키는 젖은 膜²⁰⁾(wet matrix)이 있다. 이러한 方法은 膜을 形成하는 液體가 양쪽의 어느 溶液에 溶解하거나 양쪽의 溶液과의 比重差가 적을 때도 可能하기 때문에 液膜成分의 選擇이 自由스럽다는 特點以外는 固體膜이 가지는 缺點을 지니고 있다.

둘째는 溶液相과 溶媒相에 不溶性인 界面活性劑 溶液을 使用하여 液膜을 形成시키는 「液體界面活性劑 膜」(liquid surfactant membrane)^{3,4,5,16)}이다. 이 경우는 界面活性劑膜으로 둘러싸인 溶液滴(혹은 溶媒滴)을 溶媒相(또는 溶液相)과 接觸시켜서 液膜을 通하여 溶質이 透過하도록 한다. 이때 液膜이 溶液과 溶媒에 不溶性이어야 하기 때문에 필연적으로 水溶液—油膜—水溶液 이거나 有機溶液—水膜—有機溶媒系를 形成하게 된다.

따라서 膜에 쓰이는 界面活性劑도 前者는 油溶

性 後者는 水溶性인 界面活性劑를 사용해야 한다. 또 이때 必要한 條件은 液膜으로 둘러싸인 溶液滴을 다른 連續相溶液에 分散시켜 接觸시킨 다음 溶液滴을 連續相과 分離하여야 하기 때문에 液滴과 連續相은 比重差가 있어야 한다. 이는 研究初期에 사용되었던 Fig. 1^{15,16,31)}과 같은 裝置로 잘 說明된다. 裝置는 下部에 있는 界面活性劑溶液 속에 分離하여야 할 溶液滴을 밀어 넣으면 溶液滴의 둘레에 界面活性劑液膜이 둘

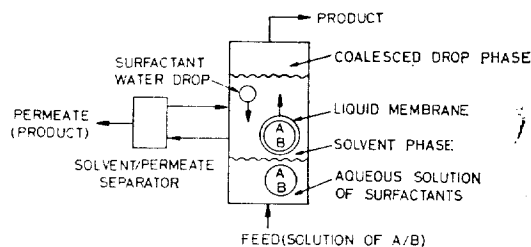


Fig. 1. Schematic Diagram of a Diffusion Column Operation

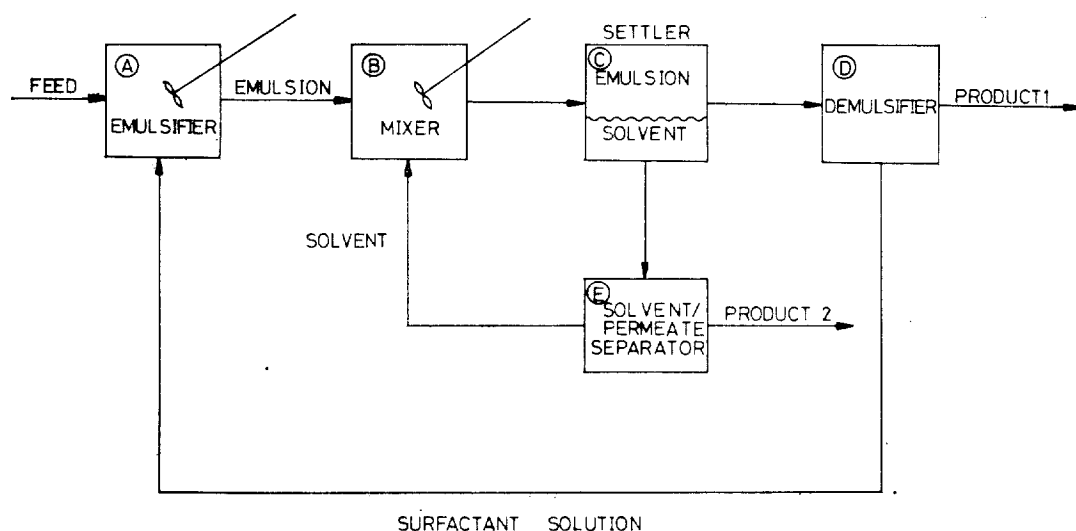


Fig. 2. Process Scheme Modified by Emulsifying Feed

러싸인 液滴이 形成되어 連續相인 溶液과 接觸하도록 한 것이다.

그 이후에 工業으로 應用하는데 目的을 두어 改良方法을 導入했다. 이는 Fig. 2와 같이 溶液(혹은 溶媒)과 界面活性劑를 高速攪拌하여 乳劑를 만들고 이를 連續相溶媒(또는 溶液)와 接觸시킨다.

이 方法은 液滴을 微粒化하므로써 液膜을 安定化하고 透過面積을 劃期的으로 增加시켜 透過速度를 크게 할 수 있었다. 이때 乳劑와 連續相을 接觸시킬 때 어떻게 乳劑가 破壞되지 않는 安定한 液體膜을 形成시키느냐 하는 것인데, 乳劑를 만들 때 膜強化劑를 添加하여 解決되었다.

水溶液膜에는 膜強化劑로 글리세린^{16,31)}을, 有

機系膜에는 流動파라핀¹¹⁾을 사용한다.

(2) 透過機構에 따른 分類

液體膜 내에서 溶質의 移動이 單純한 溶質의 擴散에 의하여 이루어지는 경우와 溶質이 다른 物質의 도움 即 擔體에 의하여 이루어지는 경우로 나눌 수 있는데 擔體는 移動速度를 빠르게 하기 위하여 加하는 경우와 溶質을 低濃度에서 高濃度 쪽으로 퍼올리게 하기 위하여 加하는 경우가 있다.

(i) 擴散移動膜(passive diffusion film)

이는 物質이 一般擴散과 같이 液膜兩側に 形成된 濃度差에 比例하여 即 Fick's 法則에 따라

膜內를 移動하는 경우로 單純히 物質이 液膜을 透過하는 速度差를 利用하여 混合物을 分離하는 것이다. 主로 이런 液膜은 界面活性劑溶液만으로 形成되며 物理的 化學的으로 類似的한 炭化水素混合物을 分離하는데 쓰인다. ^{2,15,16,17,25)}

混合物을 分離할 때 分離率(separation factor)은 液膜溶液에 대한 溶質의 溶解度差에 의하여 支配된다. ¹⁶⁾

한편 膜으로 둘러싸인 溶媒相(encapsulated phase)에, 透過된 物質과 反應하여 他物質을 生成하는 試藥을 添加하므로써 濃度推進力을 持續시켜 透過流束을 크게 하는 경우도 있다. ^{2,17)}

이런 例로는 水溶液으로부터 無機鹽의 除去,⁹⁾ 排水中 phenol의 除去¹⁷⁾ 등이 있다. 또 한 例로는 아스필린이나 에스텔系毒物(barbiturates 등)에 中毒되었을 때 油溶性界面活性劑와 알칼리의 乳劑로 洗滌하면 效果的으로 藥物을 除去할 수 있다고 報告¹⁸⁾되었다.

이때 藥物은 有機酸이므로 乳劑의 液膜을 透過하여 內部的 알칼리와 作用하면 이온化되고 이 이온은 膜에 不溶性이니까 膜 속에 藥物은 갇히게 된다.

(ii) 促進擴散膜(facilitate diffusion film)

膜溶液에 錯體形成試藥이나 擔體를 添加하여

이것에 의하여 物質이 移動되는 경우로 一種의 擔體輸送이다. 이 경우 物質移動은 膜兩側의 溶液이 平衡에 達할때 까지 일어나며 物質移動이 單純한 그 物質의 擴散에 의하여 일어나는 것보다 빠르게 하여 平衡에 到達하는 時間을 短縮하는 것이 特徵이다. 最終平衡은 膜을 隔하고 있는 溶液의 濃도가 一致하는 點이며 移動(uphill transport)은 濃도를 거슬러 일어나지 않는 點

Table 1. Ion Radius and Selectivity of Monensin

Ion	Selectivity	Radius
Na ⁺	8	0.98
K ⁺	3	1.33
Cs ⁺	2	1.7
Li ⁺	1	0.68

이 다음의 能動輸送이라 相異하다.

그 例를 들면 cuprous ammonium sulfate를 添加한 界面活性劑液膜에 의하여 hexane과 hexene의 混合物로부터 hexene을 選擇的으로 分離하는 것,¹⁸⁾ FeCl₂가 添加된 水溶液膜에서 NO가 促進移動되는 것,²⁹⁾ Table 1에 나타난 것 같이 cyclic-polyether 油膜에 의하여 이온을 그 크기에 따라 分離할 수 있는 것,¹⁹⁾ Hemoglobin

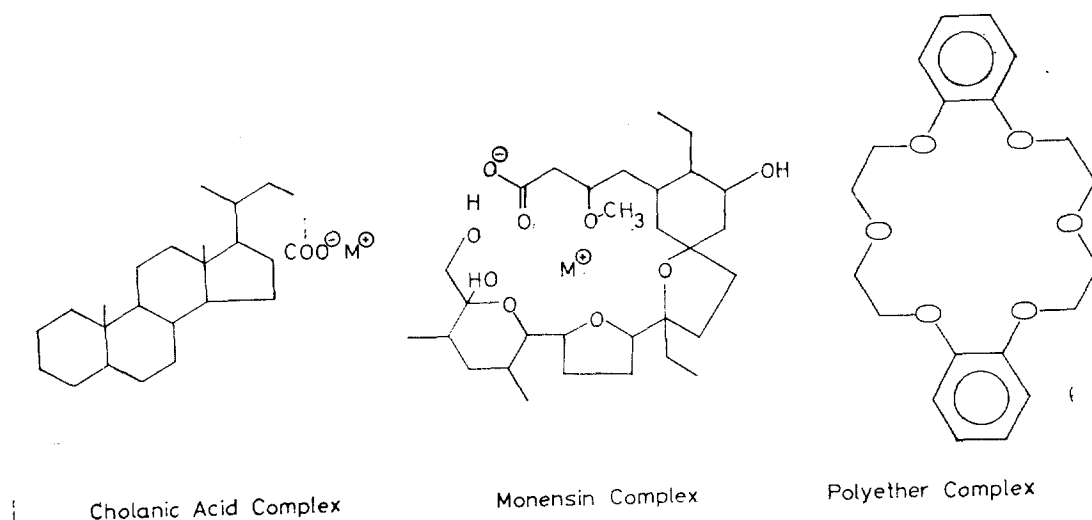


Fig. 3. Chemical Structures of Mobile Carriers

혹은 Myoglobin 이 存在하는 液膜內에서의 酸素의 擴散^{13,23,30)}, 赤血球에 의한 葡萄糖의 移動 등은 이 促進擴散現象이다. 또 黃酸은 芳香族炭化水素를, 強鹽基는 Mercaptane 을, 弱酸은 amine 을 促進擴散하는 것으로 알려졌다.¹⁸⁾

(iii) 能動輸送(facilitated transport or active transport)

이 膜은 擔體 혹은 擔體와 界面活性劑를 添加하여 만든 液膜으로 낮은 濃度の 溶液으로부터 높은 濃度の 溶液으로 特定溶質을 퍼올릴 수 있는 膜이다. 이는 生體膜 속에서의 物質移動現象과 같다. 擔體의 代表的例를 Fig. 3 에 例示했다.

Monensin 은 金屬이온의 주위를 包圍하여 包接錯體化하는 擔體이고 Cholane 酸은 金屬이온과 이온쌍을 形成하여 이온交換樹脂와 같은 役割을 나타내는 擔體이다.

또 Polyether 은 王冠狀의 構造를 가져서 그의 環狀部에 金屬鹽, 암모늄鹽, 有機陽이온化合物을 둘러 쌓아서 安定한 錯鹽을 形成하는 擔體이다. 이런 種類의 液體膜은 擔體의 選擇에 따라 貴金屬, 稀金屬, 重金屬 등의 分離, 有機物の 分離 등에 넓게 應用되리라 期待된다.

3. 炭化水素混合物的 分離

Benzene, *n*-hexane 과 같이 物理的性質이 거의 비슷한 炭化水素混合物도 液體膜을 利用하면 잘 分離^{2,15,16,25)}된다.

Fig. 2 는 分離工程의 略圖이다. 順序대로 說明하면, ① 分離하고자 하는 炭化水素混合物(H. C.)와 界面活性劑水溶液(Aq. sol.)을 乳化機에 넣어 高速攪拌하여 乳劑를 만든다. ② 이를 溶媒와 같이 接觸機(fermentor)에 넣어 攪拌接觸시킨다. ③ 다음에 溶媒相과 乳劑相을 比重에 依하여 分離하여, ④ 乳劑相은 demulsifier 에 넣어 抽殘液과 界面活性劑水溶液으로 分離하고, ⑤ 溶媒相은 蒸溜하여 透過液과 溶媒를 分離하는 것으로 1 段의 操作은 完成되는 것이다. 물론 이를 多段操作²⁾으로도 할 수 있다.

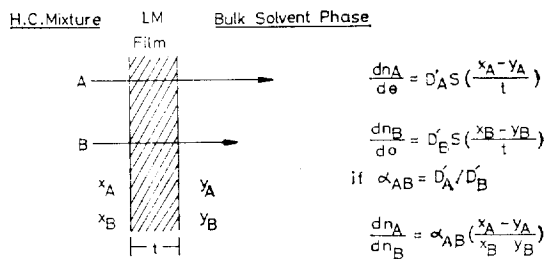


Fig. 4. Simplified Liquid Membrane Model

이 液體膜을 써서 좋은 性能의 分離를 하자면 分離하고자 하는 溶質의 透過速度가 다른 溶質에 比하여 클수록 效果의이다. 다음 Fig. 4 와 같이 簡單하게 透過모델³⁾을 생각하면 時間 θ 에 濃度 x_A, x_B g-mols/cm³의 H.C 混合物로 부터 두께 t -cm의 液膜을 通하여 A, B 成分의 濃도가 y_A, y_B 인 溶媒相으로 膜을 通하여 透過하는 A 成分은 速度는 다음 式으로 表示할 수 있다.

$$\frac{dn_A}{d\theta} = D'_A S \left(\frac{x_A - y_A}{t} \right) \quad (1)$$

여기서 n_A =g-mol of A permeating across membrane

D'_A =permeation rate constant for component A

S =surface area of membrane

같은 式이 B 成分에 대하여도 適用될 수 있다.

$$\frac{dn_B}{d\theta} = D'_B S \left(\frac{x_B - y_B}{t} \right) \quad (2)$$

(1)式을 (2)式으로 나누면 S 와 t 가 消去된 濃縮式을 얻을 수 있다.

$$\frac{dn_A}{dn_B} = (\alpha_{AB}) \left(\frac{x_A - y_A}{x_B - y_B} \right) \quad (3)$$

여기서 相對透過比(relative permeation ratio) α_{AB} 는 다음과 같다.

$$\alpha_{AB} = \frac{D'_A}{D'_B} \quad (4)$$

式 (3), (4)는 B 成分에 대한 A 成分의 濃縮은 分離되는 2 成分의 相對透過比의 函數임을 나타내고 있다. 또한 濃度の 微小變化區間에서는

Δn_A 는 Δy_A 에, Δn_B 는 Δy_B 에 比例하므로 다음 式이 成立한다.

$$\frac{\Delta n_A}{\Delta n_B} = \frac{\Delta y_A}{\Delta y_B} \quad (5)$$

따라서 (3) 式을 微分形으로 바꾸어 쓰면

$$\frac{\Delta n_A}{\Delta n_B} = \frac{\Delta y_A}{\Delta y_B} = (\alpha_{AB}) \left(\frac{x_A - y_A}{x_B - y_B} \right) \text{ or}$$

$$\alpha_{AB} = \frac{\Delta y_A}{\Delta y_B} \left(\frac{x_B - y_B}{x_A - y_A} \right) \quad (6)$$

그리고 初期에는 $y=0$ 혹은 $y \ll x$ 이므로

$$\alpha_{AB} \approx \frac{\Delta y_A}{\Delta y_B} \cdot \frac{x_B}{x_A} \quad (7)$$

로 表示할 수 있다. 따라서 溶媒相 속에 成分 A, B의 濃度 變化와 膜相 속의 濃度로부터 容易하게 α_{AB} 를 算出할 수 있다. 이렇게 算出되는 α_{AB} 는 選擇度(selectivity)¹⁵⁾ 혹은 分離係數(separation factor)²⁵⁾와 같으며, 蒸溜에서 比揮發度, 抽出에서 選擇도와 같이 α_{AB} 의 값이 1 보다 큰 값일수록 分離가 容易함을 意味한다.

相對透過比에 대한 여러 因子들의 影響에 대하여 Li¹³⁾, Shah²⁵⁾ 등은 廣範한 研究를 하였다. 다음에 이를 간추려 紹介하면 다음과 같다.

(i) 溶解度の 影響

透過物質이 膜에 잘 溶解될 수록 透過速度가 크며, 分離하고자 하는 溶質間에는 相對적으로

Table 2. Effect of Water Solubility on the Selectivity of Liquid Membrane

Mixture	Solubility ratio	Surfactant: Saponin Temperature: 25°C.
		Separation factor determined in single-drop runs
A ₆ /nC ₆	187.5	106
A ₇ /iC ₇	127.0	36
A ₇ /nC ₆	54.2	7.2
nC ₆ ⁺⁺ /nC ₆	17.8	5.7
cyclo C ₆ /nC ₆	5.8	3.2
nC ₆ ⁻ /nC ₆	5.3	2.9

A₆=Benzene, A₇=Toluene, iC₇=2,4 Dimethyl pentane.

Table 3. Toluene Diffusion Rate Through the Surfactant Film on a Single Feed Drop

Surfactant	Surfactant concentration: 0.1% in water Feed: 1/1 Toluene/heptane
	Diffusion rate, * g./ (hr) (100 sq. cm)
Tween (Polyoxyethylene Sorbitan Monolaurate)	10.2
Igepal (Nonylphenoxy-poly (ethyleneoxy) ethanol)	10.3
Saponin	12.1
Polyvinyl alcohol	16.6
Dodecyl trimethyl ammonium chloride	26.5
Sodium dodecyl sulfate	30.2

*Measured 10 min. after membrane formation

溶解度の 差가 클수록 分離가 容易하다. 溶解度の 比와 分離係數를 對比하면 다음 Table 2¹⁵⁾ 와 같다. 따라서 分離係數를 크게 하기 위하여 膜이 抽出하고자 하는 溶質을 選擇적으로 溶解하는 物質을 添加 할 수 있다.

(ii) 界面活性劑의 影響

Table 3¹⁵⁾은 toluene-heptane 系에 있어서 toluene의 透過速度에 미치는 界面活性劑의 影響을 조사한 것으로, 界面活性劑로써 非이온성인 것 보다 이온성이 강한 活性劑가 透過速度를 增大시킨다. 또한 界面活性劑의 構造에 따라서도 變하는 경우도 있다.¹⁵⁾

(iii) 攪拌速度와 接觸時間의 影響¹⁶⁾

Toluene heptane 系의 分離試驗에 의하면 Fig. 5와 같이 攪拌速度가 增加할수록 接觸時間이 길수록 分離係數가 增加함을 보여주고 있다. 그러나 Shah²⁵⁾ 등의 benzene-hexane 系 分離實驗에 의하면 20 분이 經過하던 急激히 減少함을 알 수 있다.

또한 溫度가 上昇할수록 透過速度가 增加¹⁵⁾하며 膜強化劑로 添加하는 글리세린의 量에 따라서는 減少하는 傾向을 보이고 있다.

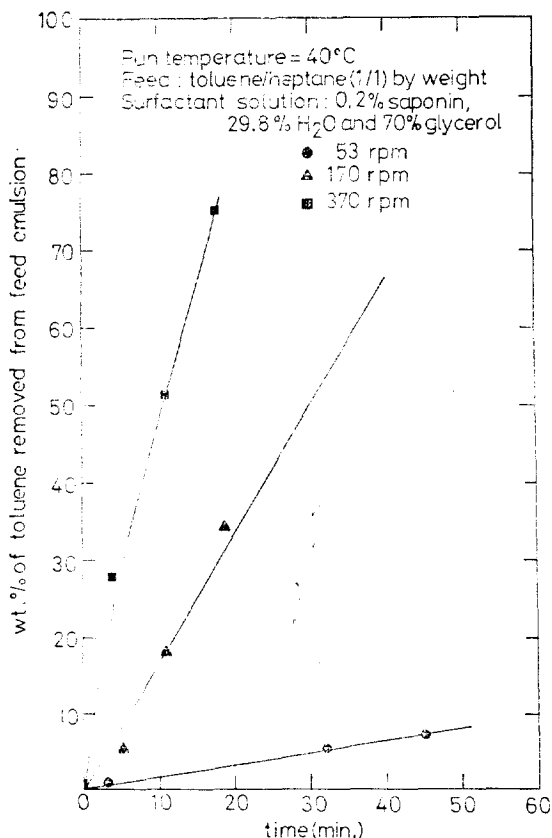


Fig. 5. Effect of Mixing Intensity on Permeation Rate

4. 擔體液膜에 의한 이온分離

液膜에 擔體를 포함하지 않은 경우는 溶解度 差에 의하여 分離率이 결정되지만 液體膜에 流動擔體를 포함하고 있는 경우에는 擔體가 特定 溶質과 結合하여 膜을 가로질러서 溶質을 輸送한다.

이때 擔體에 따라 單純한 液膜自體가 가지는 選擇度보다 큰 選擇度를 나타내며, 溶質의 濃도가 높은 쪽으로 溶質을 퍼올린다(uphill transfer). 이때 퍼올리는데는 에너지가 必要하며, 퍼올리는 이온이 陽이온인 경우는 H⁺(陽子)가 이 에너지

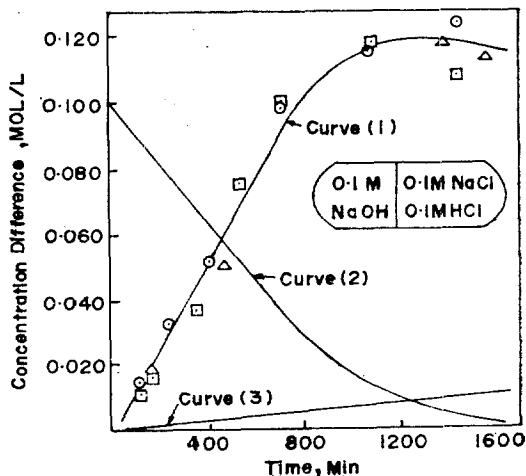


Fig. 6. Selective Transport of Sodium Against Its Gradient

를 供給한다.²⁰⁾ 이 現象은 마치 生體內에서 일어나는 能動輸送과 類似하다.

이런 경우의 대표적인 例^{6,7,20,22)}를 Fig. 6에 表示했다. Fig. 6의 右中間에 表示한 것처럼 擔體 monensins와 溶媒 octanol로 된 液膜 溶液을 glass paper에 含浸시키고 cellophane (dialysis paper)으로 兩面을 쌓아 만든 隔膜 形液膜을 사이에 두고 左側에는 0.1N NaOH 溶液을 右側에는 0.1N NaCl과 0.1N HCl 溶液을 넣어 接觸시키면, Na⁺가 右側으로 移動하며 Curve 1로 表示한 것 같이 Na⁺의 濃度差가 增加하고 H⁺는 左側으로 移動하여 Curve 2와 같이 減少한다.

여기서 H⁺의 濃도가 영이 되었을 때 Na⁺의 濃度差가 最大가 됨을 알 수 있다. Curve 3은 擔體를 사용하지 아니하였을 때 Na⁺의 濃度差를 나타내고 있다.

(i) 擔體輸送에 의한 이온의 透過機構

이상의 結果는 Fig. 7⁶⁾의 略圖에 나타난 機構에 의하여 잘 說明된다. ① 우선 膜의 左側에 있는 Na⁺는 擔體인 monensin과 빠른 反應에 의하여 錯體가 되고, ② 그의 濃度分配에 따라 右

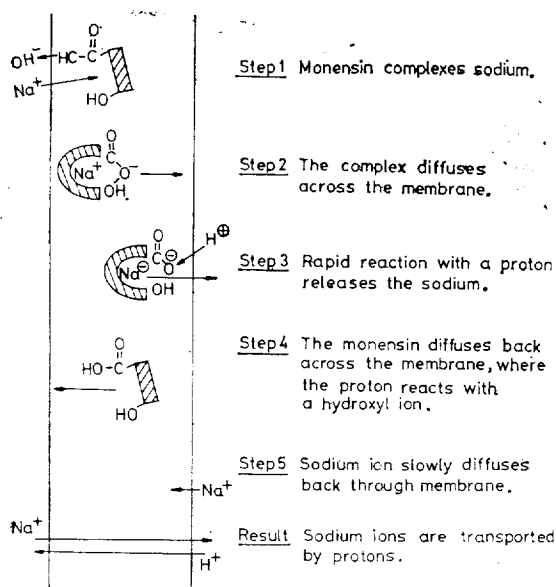


Fig. 7. Mechanism for Sodium Transport

側으로 擴散한다. ③ 다음에 右側에 到達하면 H^+ 와 反應하면서 Na^+ 를 高濃度液側에 放出한다. ④ H^+ 와 反應한 monensin은 그의 濃度勾配에 따라 다시 左側으로 移動하여 H^+ 가 分離되어 OH^- 와 反應하고 Na^+ 를 包接하여 錯體를 形成한다.

이렇게 擔體에 의하여 Na^+ 는 높은 濃度 쪽으로 膜을 通하여 移動하였고(左側에서 右側으로), H^+ 는 右側에서 左側으로 移動하였다.

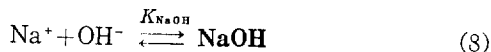
한편으로 이 現象과 同時에 나타난 濃度差를 없애는 方向으로 Na^+ 가 高濃度側에서 低濃度側으로 膜을 通하여 擴散한다. 따라서 이 兩者의 移動速度의 差가 Na^+ 移動의 正量으로 나타난다.

(ii) 化學的 考察과 流束式

液體膜을 通過하는 物質과 擔體의 化學的인 作用과 流束式에 대한 數學的인 解釋은 溶質과 擔體에 따라 相異^{3,5,10,11,12,13,14,20,24,26,27,29}하다. 本論에서는 Fig. 6과 Fig. 7에 묘사된 液體膜에 있어서 物理的인 作用을 더 明確하게 하기 위하여 化學的인 作用과 流束式에 關한 解釋⁶⁾을 다음에 例示하였다.

Fig. 7에서 膜 外側에 있는 溶質과 膜 內部에

있는 溶質사이에는 다음 式이 成立한다.

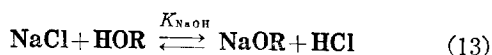
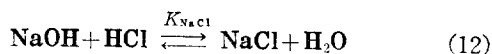


여기서 右側 고딕字는 膜內溶質을 意味하며 K_i 는 分配係數(partition coefficient)로 例를 들면 다음과 같다.

$$C_{NaOH} = K_{NaOH}(C_{Na^+} + C_{OH^-}) \quad (11)$$

膜의 溶媒는 非電解質이니까 溶質은 거의 全部 非解離狀態로 存在한다.

이들 溶質이 液膜에 溶解되면 다음 같은 反應이 進行된다.



여기서 OR과 M는 각각 Octanate와 monensin의 陰이온, 고 K_i 는 會合定數(association constant)로 다음 例와 같다.

$$C_{NaCl}C_{H_2O} = K_{NaCl}C_{NaOH}C_{HCl} \quad (15)$$

위에 (12)式的 反應은 酸-알칼리 反應이고 (13), (14)式的 是은 Fig. 7의 1, 2 段階에서 일어날 수 있는 反應이다. 여기서 (13)式的 反應은 膜의 溶媒인 octanol이 擔體와 같은 역할을 하는 것을 의미한다.

물론 膜內에서 $NaCl$ 의 이온化 등이 있을 수 있으나 省略하고 簡單한 數學的 解釋을 하기 위하여 以上の 6個 反應을 膜內에서 일어나는 主要한 것으로 한다.

다음에 主要한 假定은 次제로 以上の 모든 反應은 Fig. 7에서 2, 4 段階의 擴散보다는 대단히 빠르게 일어난다는 것이고, 우리는 膜內에서 모든 物質의 擴散係數는 同一하다는 것이다. 여기서 流束式은 다음과 같다.

$$j_i = -D(\partial C_i / \partial x) \quad (16)$$

여기서 j_i 와 C_i 는 膜內에서 流束이고 濃度이다.

各擔體의 全濃度は 錯體화된 것과 錯體化되지 않은 것을 包含하면 膜의 장소에 關係없이 一定하다. 即

$$C_{NaOR} + C_{HOR} = \bar{C}_{OR} \quad (17)$$

$$C_{NaM} + C_{HM} = \bar{C}_M \quad (18)$$

여기서 \bar{C}_{OR} 과 \bar{C}_M 는 각각 octanol 과 monensin 의 平均濃度이다. 膜內에 各物質種의 物質收支는

$$0 = -\frac{\partial}{\partial x} j_i + \sum r_{ij} \quad (19)$$

이며, 여기서 r_{ij} 는 溶質 i 와 溶質 j 의 反應速度이다.

全 Na^+ 의 流束은 膜內에서 Na^+ 를 포함하는 物質種의 流束의 合이다.

$$j_{Na^+} = j_{NaOH} + j_{NaCl} + j_{NaOR} + j_{NaM} \quad (20)$$

Na^+ 는 膜內에 蓄積되지 않으므로 全反應의 合은 영이 되어야 한다.

따라서 全 Na^+ 流束은

$$J_{Na^+} = -\frac{D}{l} [\Delta C_{NaOH} + \Delta C_{NaCl} + \Delta C_{NaOR} + \Delta C_{NaM}] \quad (21)$$

이다.

여기서 (8)式으로부터 (15)式까지 여러가지 反應과 式(17), (18)의 物質收支를 사용하여 (21)式의 膜內濃度差를 膜外側의 溶液의 濃度項으로 나타내면 다음과 같다.

$$J_{Na^+} = -\frac{D}{l} \left[\Delta \left\{ K_{NaOH} C_{Na^+} C_{OH^-} \right\} + \Delta \left\{ \frac{K_{NaOH} K_{HCl} K_{NaCl} C_{Na^+} C_{OH^-} C_{H^+} C_{Cl^-}}{K_{H_2O} C_{H_2O}} \right\} + \Delta \left\{ \bar{C}_{OR} / \left(1 + \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{K_{NaOH} K_{NaCl} K_{NaOR} C_{Na^+} C_{OH^-}} \right) \right\} + \Delta \left\{ \bar{C}_M / \left(1 + \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{K_{NaOH} K_{NaCl} K_{NaOR} K_{NaM} C_{Na^+} C_{OH^-}} \right) \right\} \right] \quad (22)$$

이 結果로부터 膜兩側의 濃度差와 分配係數의 差에 의하여 Na^+ 流束이 결정됨을 알 수 있다.

式(21)과 (22)의 意味를 살펴보면, 兩式에서 큰 괄호의 第1, 第2項은 $NaOH$ 와 $NaCl$ 의 流束을 表示하며, 이들은 膜內溶媒에 不溶이므로 이들 項은 無視할 수 있다. 第3項은 非選擇性擔體(nonselective mobile carrier)로 作用하는 octanol에 의한 Na^+ 流束이다. 이는 Fig. 6의 Curve 3에 相當하는 것으로 擔體에 依한 Na^+ 流束에 比較하면 僅少하다. 따라서 式(22)를 簡單히 하면, Na^+ 流束은 第4項만으로 表示될 수 있다.

$$J_{Na^+} \approx -\frac{D\bar{C}_M}{l} \left\{ 1 + \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{K_{NaOH} K_{NaCl} K_{NaOR} K_{NaM} C_{Na^+} C_{OH^-}} \right\}_0 \quad (23)$$

이 式에서 0는 膜의 $NaOH$ 溶液側을 意味한다. 이로부터 J_{Na^+} 는 \bar{C}_M 에 比例하고 $1/J_{Na^+}$ 는 $1/(C_{Na^+} C_{OH^-})$ 에 比例함을 알 수 있으며, 이는 實驗事實과 Fig. 8과 같이 잘 一致함을 보여준다.

(iii) 擔體의 이온에 對한 選擇性

Fig. 7에 表示한 것 같이 monensin은 陽이온을 運반한다. 이때 包接하여 生기는 穴徑은 一定한 크기를 가지고 있기 때문에 그 크기에 맞는 이온이 捕獲되기 쉽다. monensin이 Na^+ 를 選擇적으로 包接하는 것은 그 때문이다. Table 3

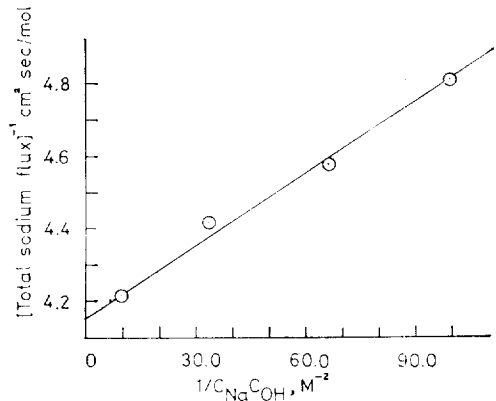
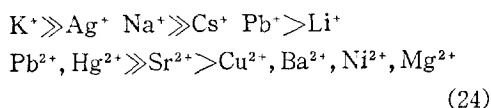


Fig. 8. Test of Eq. 23 With the Mobile Carrier Cholanic Acid

Table 4. Separation of Ions by Carriers

Solute	Solution	Carrier	Solution Transfer Direction
Na ⁺ , K ⁺ Li ⁺ , Cs ⁺	NaOH	Monensin in Octanol	HCl
Na ⁺ , K ⁺ Li ⁺ , Cs ⁺	NaOH	Cholanic in Octanol	HCl
Cu ⁺⁺	NH ₄ OH	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \text{ CH}_2 \text{ C} \text{ CH}_3 \end{array}$ in Chloroform or in CCl ₄	HCl
	NaOH	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \text{ CH}_2 \text{ C} \text{ CH}_3 \end{array}$ in Xylene	HCl
Zn ⁺⁺ , Pb ⁺⁺	pH 8.5 Citrate	Dithijone in CCl ₄	0.5 N HCl
Hg ⁺⁺	NaOH	Trioctylamine in Xylene	HCl
Cl ⁻ , SO ₄ ⁻⁻	NaOH	Trioctylamine in Xylene	HCl H ₂ SO ₄
Cr ₂ , O ₇ ⁻⁻	NaOH	Tridodecylamine in Hydrocarbon oil	H ₂ SO ₄
		Trioctylamine in Xylene	H ₂ Cr ₂ O ₇

은 이온半径에 따른 陽이온의 比選擇度を 表示하였다. 이런 이온에 대한 選擇은 大環狀高分子에서도 보여지며 1 價와 2 價의 陽이온에 대하여 下記順으로 捕獲된다.¹²⁾ 그러나 colanic 산에 대하여는 이런 選擇性を 나타내지 않는 것 같다.¹²⁾



5. 液體膜分離의 應用

(i) 各種이온의 分離^{6,10,11,13,14,22)}

여러가지 이온을 液體膜을 利用하여 分離한 例를 Table 4²³⁾에 表示했다. Table 4에는 液體膜을 中心으로 左側에 表示된 溶液中の 溶質이 膜을 透過하여 右側의 溶液에 퍼올려지는 경우이고 끝에 闕은 퍼올려지는 溶質과 에너지源인 H⁺의 移動方向을 表示하였다.

끝에 表示한 水溶液속의 Chrom 酸이온의 膜에 의한 除去는 대단히 効果的이다.

Hochhauser 등¹¹⁾에 의하면 pH 1.8로 유지된 Chrom 酸鹽 100 ppm 溶液에 0.1 M NaOH 水溶液滴이 4 wt. % tridodecylamine, 2 wt. % sorbitan monooleate, 19 wt. % hexachloro butadiene,

75 wt. % polybutadiene 으로된 液體膜으로 둘러싸여진 乳劑를 넣어 約 4 分程度 接觸시켜 chrom 의 90% 以上을 除去 할 수 있었다. 이때 0.1 M NaOH 水溶液에는 chrom 이 900 ppm 으로 濃縮되었다. 이 chrom 鹽의 透過機構는 上記 Na⁺의 것과 類似하며, 膜의 安定性은 粘度和 界面活性劑의 濃도가 클수록 乳劑 속에 포함되는 溶液量이 적을수록 좋은 것으로 나타났다.

(ii) 아미노酸의 分離¹⁾

Behr 등에 의하면 carboxylate 型의 amino 酸 RCH(NH₂)-COO⁻(AA⁻)은 陽으로 荷電한 擔體(N⁺, tricaprylyl methyl ammonium chloride, Aliquat 336)가 포함된 toluene 液膜에 의하여

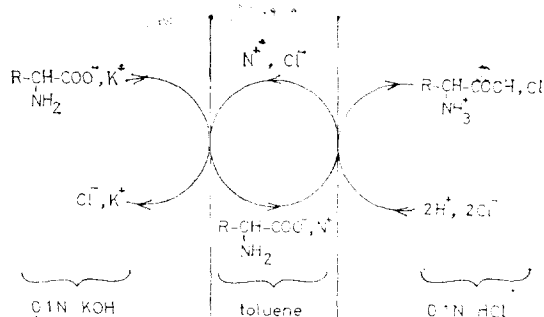


Fig. 9. Transport of Amino Acids Through a Toluene Barrier

Table 5. Rates of Transport of Amino Acids and Other Molecules Through a Liquid Membrane^a

Entry	Substrate	Rate of trans- port, 10 ³ mol/(hr cm ²)	Entry	Substrate	Rate of transport, 10 ³ mol/ (hr cm ²)
1	Phenylalanine	500	9	Glycyltyrosine	52
2	Tryptophan	475	10	Glycylphenyl- alanine	190
3	Leucine	250	11	Phenylalanyl- glycine	250
4	Tyrosine	200	12 ^b	Tyrosine	370
5	Valine	37	13 ^b	Tryptophan	220
6	Alanine	18	14 ^c	Tyrosine	100
7	Glycine	14	15 ^d	Acetylcholine	3000
8	Serine	8	16 ^e	OH ⁻	200

分離된다. 그透過機構는 Fig. 9와 같다. 左側의 0.1 N KOH 溶液 中에서 陰으로 荷電된 amino 酸이 膜속에 陽으로 荷電된 擔體 N⁺에 의하여 右側으로 移動하여 0.1 N HCl 水溶液에 N⁺을 받아 抽出된다. 이때 N⁺, Cl⁻은 膜內에서 膜의 左側界面으로 移動하여 AA⁻와 Cl⁻이 置換된다.

이 擔體 대신에 陰荷電을 한 擔體(DNNS⁻, dinonylnaphthalene sulfonate)를 쓰면 amino 酸은 上記와 逆方向으로 即 右側으로부터 左側으로 輸送된다.

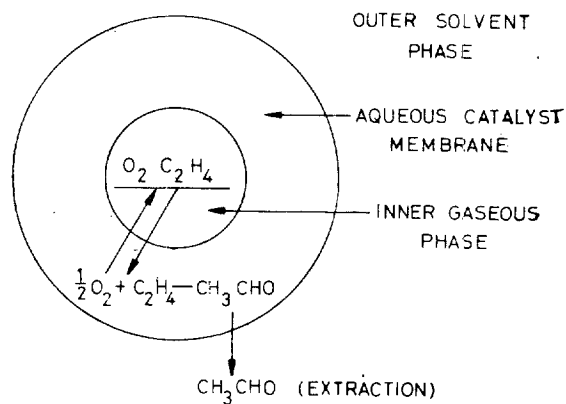


Fig. 10. Schematic Diagram of Catalytic Liquid Membrane

Table 5에 amino 酸의 種類에 따른 透過速度를 表示한 바와 같이 透過速度의 差를 利用하여 amino 酸을 分離할 수 있다.

(iii) 合成反應에의 觸媒液體膜의 應用³¹⁾

反應物質의 混合相-反應觸媒液膜-溶媒相이 되도록 係를 만들어, 反應物質이 膜中の 液體觸媒에 의하여 反應하고 生成物이 溶媒 속으로 抽出되도록 하는 方法이 試圖되고 있다. 그 代表的인 例는 ethylene을 酸化하여 acetaldehyde를 合成하는 Wacker process 反應에 液體膜을 쓴 경우로 그 機構는 Fig. 10에 表示한 바와 같다.

Table 6. Other Potential Applications of Catalytic Liquid Membrane Reactors

Reaction type	Reaction product	Ref.	Gas phase	Liquid phase
Oxidation	Vinyl acetate	(25)	C ₂ H ₄ , O ₂	Acetic acid soln. of PdCl ₂ -CuCl ₂
	Acetone	(25)	C ₃ H ₆ , O ₂	Aq. soln. of PdCl ₂ -CuCl ₂
	Acetic acid	(25)	CH ₃ CHO, O ₂	Acetic acid soln. of cobalt or manganous acetate
Carbonylation	Acetic acid	(26)	CH ₃ OH, CO	Aq. soln. of RhCl ₃ , with HI promoter
Oxychlorination	1, 2-Dichloroethane	(23)	C ₂ H ₄ , O ₂ , HCl	Aq. soln. of CuCl ₂ -CuCl
Hydroformylation	n-Butraldehyde	(24)	C ₃ H ₆ , CO, H ₂	Aq. soln. of ((C ₆ H ₅) ₃ P) ₂ Rh(CO)Cl

液膜은 界面活性劑로 saponin, 膜強化劑로 글리세린, 觸媒로 PdCl_2 와 CuCl_2 를 少量 包含한 水溶液이다. O_2 , C_2H_4 는 膜에 接하면서 觸媒에 의하여 CH_3CHO 가 되고 이는 溶媒 ethyl acetate 에 의하여 즉시 抽出된다. 이때 生成物이 連續的으로 除去되므로 적은 平衡定數를 갖는 反應이라도 高率로 進行시킬 수 있다. 이런 種類의 應用例를 Table 6 에 表示했다.

6. 結 論

膜分離技術에 있어 液體膜分離의 意義를 살펴 보고 液體膜을 그의 形成方法과 物質의 透過機構에 따라 分類하여 그 特徵을 概述하고 解釋方法을 例示했다. 또한 炭化水素混合物의 分離, 金屬이온의 分離, 아민의 分離와 觸媒液膜을 利用한 反應에 대하여 應用例를 들어 說明하였다.

앞으로 여러가지 混合物에 대한 液體膜을 利用한 分離可能性의 檢討, 乳劑와 連續相과의 接觸에 關한 解釋과 그 改善, 그리고 새로운 擔體의 開發 등의 研究가 期待된다.

References

- Behr, J.P. and J.M. Lehn: *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** 6108(1973)
- Cahn, R.P. and N.N. Li: *J. Membrane Science*, **1** 129(1976)
- Casamatta, G., D. Bouchez and H. Angelino: *Chem. Eng. Science*, **33** 145(1978)
- Casamatta, G., C. Chavarie and H. Angelino: *AIChE J.*, **24** 945(1978)
- Caracciolo, F., E.L. Cussler and D.F. Evans: *AIChE J.*, **21** 160(1975)
- Choy, E.M., D.F. Evans and E.L. Cussler: *J. Amer. Chem. Soc.*, **30** 7085(1974)
- Cussler, E.L.: *AIChE J.*, **16** 405(1970)
- Cussler, E.L. and D.F. Evans: *Separation and Purification Method*, Vol. 3
- Esso Research, USP 3, 617, 546(1971)
- Goddard, J.D.: *Chm. Eng. Science*, **32** 795 (1977)
- Hochhauser, A.M. and E.L. Cussler: *AIChE Symposium Series*, **71** 152(1975)
- Kataoka, T., T. Kamada and W. Eguchi: *Kagaku Kogaku, Japan*, **6** 178(1977)
- Kreuzer, F.: *Respiration Physiology*, **9** 1-30(1970)
- Lee, K.H., D.F. Evans and E.L. Cussler: *AIChE J.*, **24** 860(1978)
- Li, N.N.: *AIChE J.*, **17** 459(1971)
- Li, N.N.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **10** 215(1971)
- Li, N.N. and A.L. Shrier: *Recent Developments in Separation Science*, Vol. II
- Maugh T.H.: *Science*, **193** 134(1976)
- Moore, J.H. and R.S. Schechter: *AIChE J.*, **19** 741(1973)
- Reusch, C.F. and E.L. Cussler: *AIChE J.*, **19** 736(1973)
- Robb, W.L. and W.J. Ward: *Science*, **156** 1481(1967)
- Schiffer, D.K., E.M. Choy, D.F. Evans and E.L. Cussler: *AIChE Symp., Series* **70** 150(1974)
- Scholander, P.F.: *Science*, **156** 1481(1967)
- Schultz J.S., J.D. Goddard and S.R. Suchdeo: *AIChE J.*, **20** 417(1974)
- Shah, N.D. and T.C. Owens: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **11** 58(1972)
- Smith K.A., J.H. Meldon and C.K. Colton: *AIChE J.*, **19** 102(1973)
- Stroeve P., K.A. Smith and C.K. Colton: *2nd International Symposium on Oxygen Transport to Tissue Mainz, March 12-14* (1975)
- Steele, R.D. and J.E. Halliagan: *Separation Science*, **10** 461(1975)
- Ward III, W.J.: *AIChE J.*, **16** 405(1970)
- Wittenberg, J.B., *Biol. Bull.*, **1171** 402 (1959)
- Wolynic, E.T. and D.F. Ollis: *Chemtech February*, 111(1974)