

## 液膜法에 의한 分離・精製技術

朴 賢 洙・柳 在 亨

韓國에너지研究所 大德工學센터

## Separation and Purification Using Liquid Membrane

Hyun-Soo Park and Jae-Hyung Yu

Korea Advanced Energy Research Institute,  
Daeduk Engineering Center, Chung-Nam 300, Kowea

### 요 약

최근 다방면의 分離工程에 응용되고 있는 液膜法을 既存 溶媒抽出工程과 비교하여 그 장단점을 검토하고 液膜의 種類와 特徵 및 液膜의 物質傳達機構등을 설명하였으며, 工業化에 대비한 최근의 研究動向과 技術開發方向을 소개하였다.

### ABSTRACT

Liquid membrane technique, applied recently in many separation processes, was reviewed in comparison with the conventional solvent extraction method. In this paper, the classification, characteristics and mass transfer mechanism of the liquid membrane process were discussed. Recent trend in R&D for industrial applications was also introduced.

### 1. 序 論

人類의 社會活動이 持續되는 한, 資源開發, 食糧 및 에너지 開發, 環境汚染防止등은 現代科學技術에 賦課된 主要課題이다. 이러한 社會的 要求에 副應하여 多方面의 分離工程에 適用할 수 있는 새 分離法의 開發이 활발히 進行되고 있다.

逆浸透法(reverse osmosis), 電氣透析法(electrodialysis), 限外濾過法(ultrafiltration) 등을

利用한 膜에 의한 分離, 精製工程은 現在 工業的 規模로 發展되고 있으며, 또한 固體膜을 液體膜으로 代替하여 固體膜의 缺點을 補完한 液膜法 分離工程도 1970年代 이후 상당히 많은 研究가 隨行되고 있으므로 앞으로 既存의 溶媒抽出 및 이온交換 方法과의 並用이나 代替로까지 發展할 수 있을 것으로 展望된다.

溶媒抽出法은 熱에너지의 消耗가 적고 有機溶媒의 再循環 使用이 可能하기 때문에 지금까지 널리 使用되어 왔다. 이러한 溶媒抽出法의 長點

을 固守하면서 抽出과 逆抽出의 兩過程을 單一裝置로 동시에 隨行하고 多成分系에서 보다 選擇성이 높은 分離技術이 液膜法에 의하여 開發되었다. 1968年 美國 Exxon Research and Engineering Company의 N.N. Li<sup>3)</sup>가 有機溶液과 水溶液에 界面活性劑를 添加하여 安定한 에멀전을 만들고 이것을 炭化水素 混合物 溶液에 分散시켜 o/w/o(oil in water in oil)型 液膜에 의하여 炭化水素를 分離하므로써 特許를 얻은 이래 液膜法에 의한 分離技術은 多方面에 걸쳐 활발한 研究가 進行되고 있다.

지금까지 液膜法을 適用한 研究分野로는 主로 炭化水素 混合物의 分離, 金屬物質의 分離, 濃縮, 廢水處理, 가스混合物의 分離등이며 최근 數年동안 그 應用分野가 점점 擴大되고 있다.<sup>1), 58), 70)</sup> 특히 金屬物質의 分離에 있어서는 鑛山에서 採鑛되는 各種 金屬 및 核燃料物質의 分離, 濃縮에 關하여 상당한 研究가 이루어졌으며, 그 중 일부는 實用化되기도 하였다.

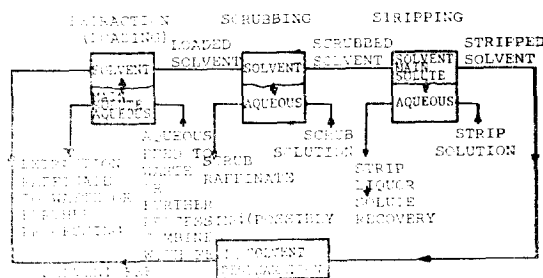
液膜에 의한 分離操作은 液相 혹은 氣相의 容質을 液膜을 통하여 다른 液相 혹은 氣相으로 移動시키는 것으로 Ward,<sup>49)</sup> Li,<sup>4)</sup> Cussler<sup>35), 51-53)</sup> 등과 기타 研究者<sup>6), 50), 54-56)</sup>들은 液膜의 形成, 液膜을 통한 物質傳達機構 등을 說明하므로써 液膜法이 各種 容質이나 이온의 選擇의 分離에 광범위하게 應用될 수 있음을 밝혔다. 그러나 이 液膜法에 의한 分離工程을 効率的으로 工業化하기 위해서는 理論적으로나 技術적으로 아직 解決되어야 할 問題點이 있는 것으로 思料되며 本稿에서는 液膜의 種類와 特徵 및 液膜을 통한 簡單한 物質傳達機構등을 說明하고 液膜法에 關한 最近의 研究動向과 實用化에 대비한 技術開發 方向을 소개하므로써 앞으로의 이 分野 研究에 參考가 되었으면 한다.

## 2. 液膜의 種類 및 特徵

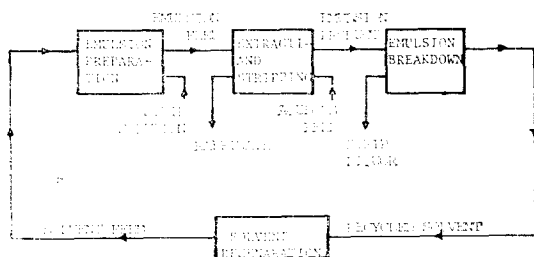
液膜이라 함은 有機溶液 또는 水溶液으로 構成된 薄膜을 말하며 그 속에 抽出溶媒를 含有하고 있거나 아니면 膜 自體가 여러 溶質에 대하여 選擇적인 溶解度를 가지고 있는 物質이다. 대

부분의 抽出溶媒는 一般 溶媒抽出에 使用되는 것들이며, 抽出溶媒 이외의 添加劑가 加해지는 경우도 있다.

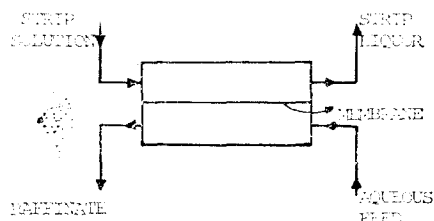
液膜의 種類로는 液滴型, 에멀전型(liquid surfactant membrane) 및 隔膜型(supported liquid membrane)의 3가지가 있다. 液滴型과 에멀전型은 다같이 界面活性劑를 含有한 薄膜으로 前者는 壽命이 짧고 不安定하여 破壞되기 쉬우므로 보통은 液滴徑이 작은 에멀전型이 採擇되고 있다. 隔膜型은 2개의 多孔性膜 사이에 抽出溶媒를 密封한 形態나 多孔性膜의 微孔 內에 抽出溶媒를 浸透시킨 形態 혹은 抽出溶媒에 添加劑를 섞어 薄膜으로 固化시킨 것등이다.



a) Solvent Extraction Process



b) Liquid Surfactant Membrane Process



c) Supported Liquid Membrane Process

Fig. 1. Schematic Flowsheets of Hydrometallurgical Extraction Processes



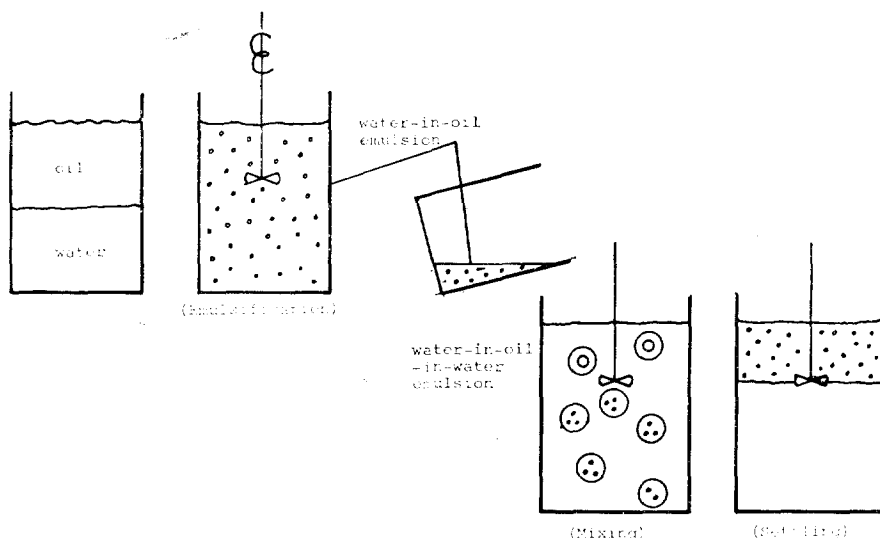


Fig. 3. Preparation of Water-in-Oil-in-Water Emulsion

은 水溶相 小液滴들을 包含하고 있는데 이들의 크기는 통상  $1 \sim 100 \mu$ 의 直徑으로 分布되어 있으며, 에멀전 液滴의 直徑은  $0.02 \sim 0.2 \text{ cm}$  정도다. <sup>13), 50), 63)</sup>

分離工程에 適用되는 에멀전型 液膜의 問題點은 液膜製造의 再現性, 液膜의 物理的 安定性, 液膜을 통한 溶質의 透過度 등이다. w/o/w型 에멀전의 製造法과 特性에 關해서는 지난 수년간 다수의 研究가 隨行되었다. <sup>74-84), 91-94)</sup> w/o/w型 에멀전의 流動特性은 에멀전의 粘度, 內部水溶液의 構造와 安定性, 內部水溶液과 外部水溶液의 滲透壓差등 여러가지 因子로부터 影響을 받는다. 이러한 因子들은 內部水溶液의 體積分率에 직접적인 影響을 미치며, 특히 內外 두水溶液의 滲透壓差가 생기면 液膜을 통한 물의 移動이 일어난다. 많은 연구자<sup>85-89)</sup>들은 물의 移動速度를 測定하여 다음과 같은 물의 液膜透過速度式으로부터 물의 透過係數를 구하였다.

$$J_w = -LART(g_2c_2 - g_1c_1) \quad (1)$$

여기서  $L$ 은 소위 液膜의 水力學的 透過係數이며  $A$ 는 界面積,  $R$ 은 氣體常數,  $T$ 는 絕對溫度,  $g$ 는 滲透係數,  $c$ 는 溶質의 濃度이며, 下添子 1, 2는 各各 液膜 양쪽의 低濃度 領域과 高濃度 領域을 표시한다.

液膜의 在現性에 대하여는 Lee<sup>25), 26)</sup> 등의 研究에서 取扱되었는데 LIX 64 N 含有液膜에 對한 Ni의 透過速度에서 3배 정도의 變化幅이 있었으며, 이의 原因은 液膜의 不安定性에 起因하는 것으로 豫測된다. Lee<sup>34)</sup>는 液膜의 不安定性을 4가지 즉, 液膜의 崩壞, 內部 小液滴의 合體, 에멀전 液滴의 合體, 그리고 外部溶液이 에멀전 液滴 內에 浸透하여 安定化되는 現象으로 分類하였다. 一般적으로 界面活性劑의 濃度を 增加시키거나 粘度가 큰 稀釋劑를 使用하여 보다 安定한 液膜을 製造할 수 있으나 이는 物質傳達抵抗을 크게 할 뿐만 아니라 에멀전의 崩壞를 더 어렵게 하므로 安定성과 透過速度 및 回收面에서 서로 相反性을 나타낸다. 그밖에 安定성에 影響을 미치는 因子들은 內部水溶液의 體積分率, 攪拌速度 등으로서 이 값들이 클수록 에멀전의 破壞率이 增加한다. <sup>27), 29), 30), 91)</sup>

溶媒抽出過程에서는 抽出平衡論의인 抽出能力, 選擇性등이 操業條件의 결정에 필요한 主要 因子지만 液膜法에서는 平衡論보다는 速度論의 立場이 더 重要하다. 이러한 觀點으로부터 몇 研究者<sup>17) 18) 23) 95)</sup>들이 에멀전 液滴의 物質移動에 關한 理論의 모델을 提示하였으며, 모델의 推定值가 實驗의 傾向에 接近하는 結果를 얻었다.

### (3) 隔膜型 液膜

隔膜型 液膜은 抽出溶媒에 可塑劑를 添加하여 薄膜으로 固型化시킨 形態나 多孔性膜의 細孔 內에 抽出溶媒를 浸透시킨 形態로 使用한다. 前者는 膜內部的 擴散速度가 작고 機械的 强度가 약하지만 後者는 支持體의 두께가 충분히 얇고 膜의 强度도 어느 정도 安定하기 때문에 物質傳達 機構나 濃縮機構등의 基礎研究에 使用되고 있다. 그러나 界面積比가 작고 壽命이 길지 않기 때문에 開發에 實用段階에 이르기까지는 아직도 많은 研究의 여지가 남아 있다.

多孔性膜은 無機物質이나 有機物質 모두 使用可能하며 高分子膜<sup>37), 40), 41), 46), 71)</sup>이나 유리섬유지(glass fiber paper)<sup>36)</sup>가 주로 많이 使用된다. 隔膜型 液膜의 製造過程은 먼저 隔膜의 細孔을 眞空으로 만들고 稀釋劑로 稀釋한 溶媒抽出劑를 細孔 內에 浸透시킨다.<sup>26), 34), 59)</sup>

그밖에 levextrel resin<sup>60), 61)</sup>도 液膜으로 使用할 수 있으며, 스즈끼<sup>39)</sup> 등은 TBP, cellulose triacetate(TAC) 등을 混合, 6~9  $\mu$ 의 薄膜을 製造하여 우라늄의 分離濃縮에 應用하였다.

隔膜型 液膜은 操業 도중 抽出溶媒가 水溶液으로 溶出하여 抽出劑의 損失이 일어나며, 이것은 抽出能力을 減少시키므로 결국 膜의 交替가 불가피하게 되어 費用의 增加를 초래한다. 이러한 溶媒의 損失을 防止하기 위해서는 供給液에 抽出溶媒를 少量 添加하여 미리 溶解度까지 飽和시켜 操業하는 方法이 있다. 그러므로 隔膜型 液膜은 그 固有의 長點을 계속 유지하면서 보다 壽命이 길고 溶質의 透過度가 큰 液膜 製造技術의 開發이 期待되고 있다.

## 3. 液膜의 物質傳達機構

液膜의 物質傳達機構는 크게 두가지로 나눌 수 있다. 즉, 擔體輸送을 隨伴하지 않는 경우(un-facilitated transport)와 擔體輸送을 隨伴하는 경우(carrier facilitated transport)이다. 前者는 주로 液滴型이나 에멀전型 液膜에 適用되며 液膜에 대한 溶質의 溶解度差를 利用하여 分離

하는 경우이고 後者의 경우는 擔體 혹은 擔體와 界面活性劑를 동시에 含有하는 膜으로 擔體의 輸送效果에 의하여 特定溶質이나 이온을 낮은 濃度 領域으로부터 높은 濃度 領域으로 移動시킬 수 있는 特徵을 가지고 있다.<sup>36), 39), 51), 68)</sup>

### (1) 擔體輸送을 隨伴하지 않는 경우

液膜이 擔體를 含有하지 않을 때 物質移動은 單純擴散(passive diffusion) 즉, 透過하는 物質의 濃度差에 의하여 일어난다. 液膜 內部的 濃度分配을 一定하다고 假定할 때 物質移動速度는 다음과 같다.

$$J = p\Delta C = \frac{Dk}{l}\Delta\bar{C} \quad (2)$$

여기서  $D$ ,  $k$ ,  $l$ 은 각각 透過物質의 擴散係數, 分配係數, 膜의 두께를 표시하며  $\Delta\bar{C}$ 는 膜 內部 양쪽 界面의 濃度差다. 擴散係數는 物質에 따라 큰 變化가 없기 때문에  $\Delta\bar{C}$  및  $l$ 을 一定하게 하면 결국 分離效果는  $k$ 의 값이 左右하게 되고 Table 5에서 보는 것처럼 混合物의 溶解度比가 클수록 分離係數도 크다는 것을 알 수 있다.

透過한 物質을 生成液에서 化學反應에 의하여 液膜에 溶解되지 않는 다른 化合物로 變化시키면 結果적으로 濃度差에 의한 推進力이 增大되어 擴散이 促進된다.<sup>64), 65)</sup> 그 例로서는 에멀전型 液膜을 使用하여 廢水 중의 페놀을 除去할 때 페놀을 에멀전 液滴 內부에 分散되어 있는 NaOH와 反應시켜 液膜에 溶解되지 않는 나트륨페놀레이트로 만드는 것을 들 수 있다.

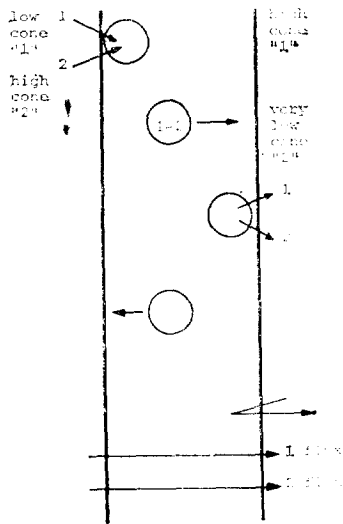
### (2) 擔體輸送을 隨伴하는 경우

液膜에 擔體가 含有된 경우는 一般的으로 單純擴散보다 物質移動速度가 더 빠르다. 왜냐하면 反應性이 큰 擔體가 透過物質과 錯化合物을 形成하여 液膜에 대한 溶解度가 커지기 때문이다.

擔體를 含有한 液膜의 多成分係 擴散은 3가지 形態로 일어난다. 첫째 能動輸送(active transport)이라는 것은 生體膜의 “나트륨 펌프” 등에 해당되는 것으로 아데노신트립호스페이트(ATP)가 加水分解되므로써 나트륨의 移動에 필

Table 1. Co-transport Membrane Systems

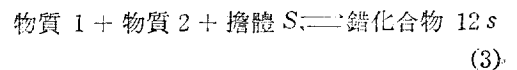
Membrane	Solute	Energy source
Rat jejunum	Sugars	$\text{Na}^+$
Rabbit small intestine	Amino acids	$\text{Na}^+$
Brain	Ascorbic acid acetate	$\text{Na}^+$
Triethylamine in xylene	$\text{Hg}^{++}$	$\text{H}^+$
Macrocyclic polyethers in tetrachloroethane	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$ or $\text{Li}^+$
Tridodecylamine in polybutenes	$\text{CrO}_4^-$	$\text{H}^+$
Tertiary amine in dodecane	$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$	$\text{H}^+$



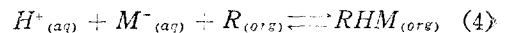
요한 에너지를 供給하여 나트륨이 低濃度 領域에서 高濃度 領域으로 즉, 그 濃度勾配의 逆方向으로 移動하는 現象이다. 다른 2가지는 複合 輸送(coupled transport)으로서 한 物質의 單純 擴散이 다른 物質의 移動에 필요한 에너지를 공급하는 現象으로 두 物質의 移動이 같은 방향으로 일어나면 正方向輸送(co-transport), 서로 반대 방향으로 일어나면 逆方向輸送(counter-transport)이라 부른다.

#### ① 正方向輸送 및 物質傳達機構

正方向輸送의 基本 物質傳達機構는 Fig. 4와 같으며, Table 1에 正方向移動의 여러가지 實例를 들었다. 擔體는 物質 1, 2와 다음과 같이 反應한다.



液膜의 좌측계면에서는 (3)식의 正反應, 우측계면에서는 (3)식의 逆反應이 일어나고 液膜에서는 모든 物質이 單純擴散에 의하여 移動한다. 生體膜의 경우는 나트륨 이온과 포도당등이 미지의 擔體에 의하여 移動하며 대부분의 人造膜은 다음과 같이 음이온과 양이온이 擔體와 結合하여 移動한다.



편의상 膜 이외의 移動抵抗을 생략하고 界面에서의 錯化合物 生成速度가 擴散速度에 비하여 대단히 빠르다고 假定할 때 定常狀態의 物質 1의 移動速度를 구해보자.

各物質의 移動速度式과 物質收支式은

$$J_i = -D_i \Delta C_i \quad i = 1, 2, s, 12s \quad (5)$$

- Step(1)  
Carrier reacts both Solute which is being pumped and Solute 2 which supplies the energy.
- Step(2)  
Carrier complex diffuses across the membrane.
- Step(3)  
Solute 2 and Solute 1 are both released from carrier.
- Step(4)  
Empty carrier diffuses across the membrane.
- Step(5)  
Uncomplexed solute "1" can't diffuse back because of low solubility.

Fig. 4. Co-transport Mechanism

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = -r_{12} \quad i = 1, 2, s \quad (6)$$

$$\frac{\partial J_{12s}}{\partial x} = r_{12} \quad (7)$$

$r_{12}$ 는 錯化合物 12s의 生成速度이다. 液膜의 좌측(L) 및 우측(R)에 있는 溶液과 접하는 膜界面에서는 各各 동일한 分配係數  $k$ 를 가진다고 하면 境界條件은

$$x = 0, C_i = k_i C_{iL} \quad i = 1, 2 \quad (8)$$

$$x = l, C_i = k_i C_{iR} \quad i = 1, 2 \quad (9)$$

또 擔體와 錯化合物이 溶出되지 않는 條件에서 膜內 全擔體의 平均濃度는

$$C^0 = \frac{1}{l} \int_0^l (C_s + C_{12s}) dx \quad (10)$$

$$J_s + J_{12s} = 0 \quad x = 0, l \quad (11)$$

한편 平衡關係式에서

$$C_{12s} = k_{12} C_1 C_2 C_s \quad (12)$$

液膜 內부의 濃度勾配를 一定하다고 假定하고 (8)–(12)식의 條件으로부터 (5)–(7)식을 풀어 物質 1의 移動速度를 구하면

$$\begin{aligned} J_1 &= J_1 + J_{12s} \\ &= \frac{D_1 k_1}{l} (C_{1L} - C_{1R}) + \frac{D_{12s} k_1 k_2 K_{12} C^0}{l} \\ &\quad \left( \frac{C_{1L} C_{2L}}{1 + k_1 k_2 K_{12} C_{1L} C_{2L}} - \frac{C_{1R} C_{2R}}{1 + k_1 k_2 K_{12} C_{1R} C_{2R}} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

(13)식의 우측 제 1항은 單純擴散, 제 2항은 正方向의 複合輸送效果를 나타낸다. 그리고 대부분의 경우 제 2항의 값이 제 1항보다 훨씬 더 크며 이때 物質 1의 移動은 그 濃度差에 의존하는 것이 아니라 濃度の 積  $C_1 C_2$ 의 差에 의존한다.

(13)식을 더 일반적인 移動速度式으로 표시하면

$$\begin{aligned} -J_1 &= -(J_1 + J_{12s}) \\ &= p_{11} \frac{\Delta C_1}{l} + p_{12} \frac{\Delta C_2}{l} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} p_{11} &= D_1 k_1 \\ &+ \frac{D_{12s} k_1 k_2 K_{12} C^0 \bar{C}_2}{(1 + k_1 k_2 K_{12} C_{1R} C_{2R})(1 + k_1 k_2 K_{12} C_{1L} C_{2L})} \end{aligned} \quad (15)$$

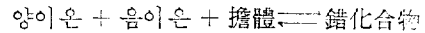
$$\begin{aligned} p_{12} &= \\ &\frac{D_{12s} k_1 k_2 K_{12} C^0 \bar{C}_1}{(1 + k_1 k_2 K_{12} C_{1R} C_{2R})(1 + k_1 k_2 K_{12} C_{1L} C_{2L})} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\bar{C}_i = \frac{C_{iL} + C_{iR}}{2} \quad i = 1, 2 \quad (17)$$

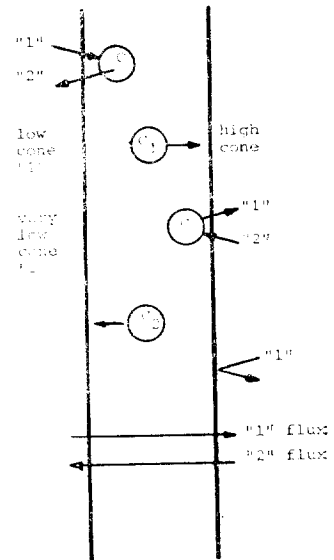
物質 2를 物質 1의 移動에 필요한 에너지 供給源이라 하면 正方向輸送에서는  $p_{12}$ 가 항상 陽의 값이 된다.

그리고 複合輸送效果의 尺度가 되는  $p_{12}/p_{11}$ 比는 單純擴散에 의한 移動을 무시할 수 있을 경우  $\bar{C}_1/\bar{C}_2$ 의 比와 같다.

擔體—溶質間의 反應이 다음과 같이 이온쌍의 形成에 의하여 이루어진다면, <sup>(35), (38), (45)</sup>



$$\begin{aligned} J_i &= \frac{D_i k_i}{l} (a_{iL}^2 - a_{iR}^2) + \frac{D_{is} k_i K C^0}{l} \\ &\quad \left( \frac{a_{iL}^2}{1 + k_i K a_{iL}^2} - \frac{a_{iR}^2}{1 + k_i K a_{iR}^2} \right) \end{aligned} \quad (18)$$



- Step 1 Carrier C reacts with the solute being pumped "1", releasing the energy-supplying solute "2"
- Step 2 The carrier complex diffuses across the membrane.
- Step 3 The energy-supplying solute "2" reacts with the carrier complex, releasing solute "1"
- Step 4 The carrier-complex returns across the membrane.
- Step 5 Uncomplexed solute can not diffuse back across the membrane because of low solubility.

Fig. 5. Counter-transport Mechanism

Table 2. Counter-transport Membrane Systems

Membrane	Solute	Energy source
Erythrocytes	Galactose	Glucose
Rat heart	Arabinose	Glucose
Monensin in octanol	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Cholanic acid in decanol	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Dithiazone in carbon tetrachloride	Zn <sup>++</sup>	H <sup>+</sup>
Oximes in polybutenes	Ni <sup>++</sup>	H <sup>+</sup>
Tertiary amine in dodecane	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>--</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>

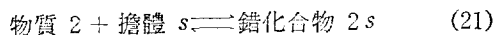
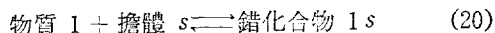
單純擴散을 무시할 수 있고  $a^2_L \gg a^2_R$  및  $k_i K a^2_L \ll 1$  인 特殊條件에서 (18)식은 다음과 같이 간단히 표시할 수 있다.

$$J_i = \frac{D_{is} k_i K C^0}{l} a^2_L \quad (19)$$

즉, 이온쌍의 移動速度는 이온 活動度의 제곱에 비례함을 알 수 있다. 한편, park<sup>57)</sup>은 電解質溶液의 이온쌍의 移動에 대하여 그 移動速度가 이온 活動度의 제곱에 비례함을 實驗적으로 證明하고 液膜法으로 구한 平衡常數와 이온의 選擇性이 溶媒抽出法의 경우와 一致함을 立證하였다.

## ② 逆方向輸送 및 物質傳達機構

液膜에 含有된 擔體는 상상외로 큰 多成分效果를 나타낸다. 이것은 특히 生體系에서 더 選擇적이고 강하다. Fig. 5에 보는 바와 같이 液膜에 含有된 擔體는 物質 1 및 物質 2와 경쟁적으로 反應하며, 物質 2의 移動은 物質 1이 그 濃度勾配의 逆方向으로 移動하게 하는 에너지를 供給한다.



液膜의 좌측계면에서는 (20)식의 正反應과 (21)식의 逆反應이 동시에 일어나고 液膜의 우측계면에서는 그 반대 現象이 일어난다.

Table 2에 逆方向輸送의 여러가지 實例를 들었는데 生體膜의 경우는 나트륨과 당분의 이동이 대표적이며 대부분의 人造液膜에서는 物質 1은 金屬이온, 物質 2는 水素이온으로서 水素이온의 移動이 液膜界面의 酸-鹽基 反應에 의하여 계속 유지되는 한 金屬이온의 移動을 促進시

킨다.

여기서도 앞서와 같이 擴散에 비하여 錯化合物 生成速度가 대단히 빠르다고 假定하고 定常狀態의 移動速度를 구해보자.

各物質의 移動速度式과 物質收支式은 다음과 같다.

$$J_i = -D_i \Delta C_i \quad i = 1, 2, s, 1s, 2s \quad (22)$$

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = -r_i \quad i = 1, 2 \quad (23)$$

$$\frac{\partial J_{is}}{\partial x} = r_i \quad i = 1, 2 \quad (24)$$

$$\frac{\partial J_s}{\partial x} = -(r_1 + r_2) \quad (25)$$

여기서  $r$ 은 錯化合物 生成速度이다. 平衡關係式으로부터

$$C_{is} = K_i C_i C_s \quad i = 1, 2 \quad (26)$$

液膜界面의 境界條件 및 膜內 擔體의 平均濃度는

$$x = 0, C_i = k_i C_{iL} \quad i = 1, 2 \quad (27)$$

$$x = l, C_i = k_i C_{iR} \quad i = 1, 2 \quad (28)$$

$$C^0 = \frac{1}{l} \int_0^l (C_s + C_{1s} + C_{2s}) dx \quad (29)$$

$$J_s + J_{1s} + J_{2s} = 0 \quad x = 0, l \quad (30)$$

液膜 内部의 濃度勾配를 一定하다고 假定하고 (27)~(30)식의 條件으로부터 (22)~(25)식을 풀어 物質 1의 移動速度를 구하면

$$\begin{aligned} J_1 = J_1 + J_{1s} = & -\frac{D_1 k_1}{l} (C_{1L} - C_{1R}) \\ & + \frac{D_{1s} k_1}{l} [R(1 + k_2 K_2 \bar{C}_2)] \\ & (C_{1L} - C_{1R}) - \frac{D_{1s} k_1}{l} \\ & (R k_2 K_2 \bar{C}_1) (C_{2L} - C_{2R}) \quad (31) \\ R = & K_1 C^0 / [(1 + k_1 K_1 C_{1R} + k_2 K_2 C_{2R})] \end{aligned}$$

$$(1 + k_1 K_1 C_{11} + k_2 K_2 C_{2L})] \quad (32)$$

$$\bar{C}_i = \frac{C_{iL} + C_{iR}}{2} \quad i = 1, 2 \quad (33)$$

(31)식의 우측 제 1 항 및 제 2 항은 모두 물질 1의 농도차에 의존하며 전자는單純擴散, 후자는物質 1과 擔體와의反應에 의한移動을 나타내고 있다. 제 3 항은 물질 2와 擔體와의反應效果 즉, 逆方向輸送의 複合效果를 표시하는 항이다.

(31)식을 다음과 같이 더욱 일반적인移動速度式으로 표시하면

$$\begin{aligned} -J_1 &= -(J_1 + J_{12}) \\ &= p_{11} \frac{\Delta C_1}{l} + p_{12} \frac{\Delta C_2}{l} \end{aligned} \quad (34)$$

$$p_{11} = D_1 k_1 + D_{12} k_1 R (1 + k_2 K_2 \bar{C}_2) \quad (35)$$

$$p_{12} = -D_{12} k_1 R k_2 K_2 \bar{C}_1 \quad (36)$$

逆方向輸送에서는  $p_{12}$ 가 항상 陰의 값이 되고 複合效果는  $-p_{12}/p_{11}$ 의 比로 표시된다.單純擴散이 擔體輸送에 의한 擴散보다 훨씬 작은 경우  $R$ 이 1보다 훨씬 크며

$$-\frac{p_{12}}{p_{11}} = \frac{k_2 K_2 \bar{C}_1}{1 + k_2 K_2 \bar{C}_2} \quad (37)$$

$k_2 K_2 \bar{C}_2$ 의 값이 1에 비하여 극히 작을 때는 이 비가  $\bar{C}_1$ 에 따라 직선적으로 변하지만 그 값이 1에 비하여 상당히 클 때는  $\bar{C}_1/\bar{C}_2$ 가 어떤 最大值를 가지므로 複合效果가 最大로 되는 점이 存在한다는 것을 알 수 있다.

## 4. 液膜法の 産業的 應用

### (1) 金屬物質의 分離

1958년 Li<sup>31)</sup>에 의해서 液膜法이 開發된 이래 金屬物質의 分離工程에 適用할 수 있는 可能性이 다각적으로 검토되었으며 Cussler<sup>29)</sup> 등은 최초로 擔體 含有 液膜을 Cr의 分離濃縮에 應用하였다. 隔膜型 液膜을 최초로 이용한 사람은 Bloch<sup>52)</sup> 등이었는데 최근에는 이 方法을 이용한 金屬物質의 分離도 많은 관심을 끌고 있다. 실제로 液膜法이 金屬物質의 分離過程에 應用되는 例를 Table 3에 나열하였다. 현재까지는 이들이 대부분 에멀전型 液膜으로 사용되지만 隔膜

Table 3. Metal Transfer Across Liquid Surfactant Membranes<sup>71)</sup>

Metal Ion Transferred	Extractant	Reference
Cu <sup>++</sup>	LIX64N	20, 21, 43
"	LIX65N	47, 48
"	LIX70	22, 42
"	SME529	31, 44
"	Kelex 100	22, 42
"	benzoylacetone	23, 33
"	DEHPA	22, 24, 42
"	stearic acid	63
"	lauric acid	22, 42
"	caproic acid	22
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> <sup>++</sup>	LIX64N	25, 26
Co <sup>++</sup> , Ni <sup>2+</sup>	LIX70	22
"	Kelex 100	22
"	DEHPA	22, 27
"	lauric acid	22
"	caproic acid	22
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> <sup>++</sup>	LIX64N	25, 26
U(VI)	DEHPA/TOPO	28
Cr(VI)	tertiary amines	19, 20, 29, 30
Cd(CN <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	Aliquat 336	20
Hg <sup>++</sup>	Alamine 336	20
UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	tertiary amine	39, 40, 41, 46

型 液膜의 製造技術이 發展되면 더 進歩的인 分離工程을 確立할 수 있을 것이다.

各種 金屬物質에 따라 適當한 抽出劑의 選擇을 위한 錯化合物 化學에 관한 研究도 Cussler<sup>66)</sup> 등에 의하여 이루어졌는데 참고로 Co, Ni, Cu에 대한 各種 抽出劑의 選擇性을 Table 4에 표시하였다.

### (2) 廢水處理

에멀전型 液膜을 이용하여 廢水 중의 重金屬, 암모니아, 페놀 등 汚染物을 除去할 수 있다.<sup>12)</sup> <sup>-16), 32), 62), 65)</sup> 汚染物은 대개 低濃度 범위에서 除去되며 에멀전 液滴 内部에서 化學反應을 일으켜 液膜에 不溶性인 化合物로 變하므로 擴散이 促進된다. 또 液膜은 界面에 存在하는 여러가지

**Table 4.** Selectivity Coefficients for Liquid Surfactant Membranes<sup>7D</sup>Feed solutions: 1 g l<sup>-1</sup> each metal as nitrateInitial inner phase: 2.0 M HNO<sub>3</sub>

Phase ratio(inner phase : membrane : outer phase) : 1 : 1 : 10

Membrane		Contact time, min	Feed pH	Selectivity Coefficient		
Extractant	vol. %			Cu/Ni	Cu/Co	Co/Ni <sup>a</sup>
DEHPA	6.3	60	2.25	228	70.8	
"	"	"	3.10	11.6	1.5	
"	"	"	3.60	1.2	1.0	
Kelex 100	5.4	40	1.8	71.4	25.0	
" "	"	"	3.2			25.2
LIX70 <sup>b</sup>	5.0	"	1.5	61.7	20.1	
"	"	"	5.8			1.6
Caproic acid	3.0	"	3.5	4.2	4.0	
" "	"	"	5.1			2.6
Lauric acid <sup>c</sup>	"	"	3.5	14.5	11.6	
" "	"	"	5.1			1.0

(a) no copper present

(b) feed solutions 1 g/l each metal as sulphate, initial inner phase 150 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

(c) 1.87 mM lauric acid in membrane

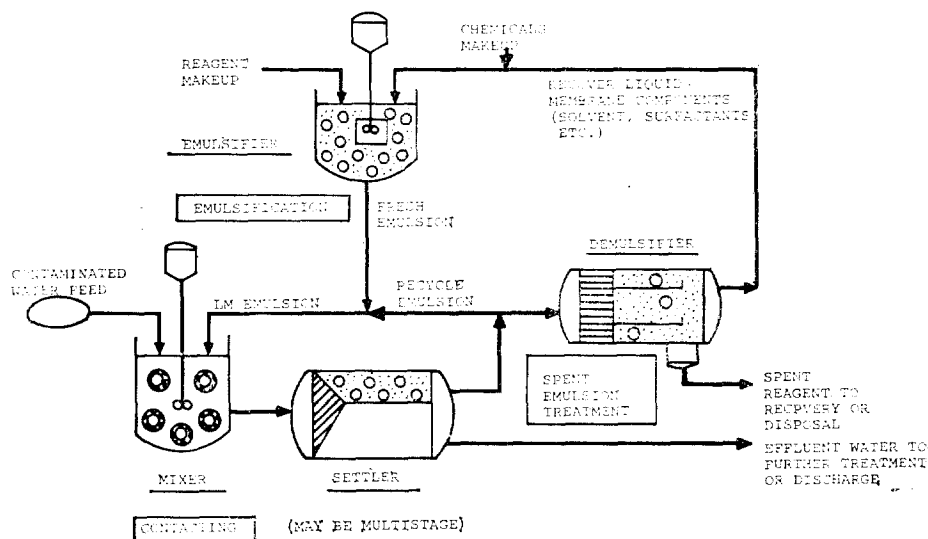
**Fig. 6.** Schematic Diagram of LM Water Treating Process

Table 5. Effect of Water Solubility on the Selectivity of Liquid Membrane<sup>4)</sup>

Mixture	Surfactant: Saponin Temperature: 25°C	
	Solubility ratio	Separation factor determined in single-drop runs
Benzene/n-Hexane	187.5	106
Toluene/2,4 Dimethyl pentane	127.0	36
Toluene/n-Hexane	54.2	7.2
n-Hexadiene/n-Hexane	17.8	5.7
cyclo-Hexane/n-Hexane	5.8	3.2
n-Hexylene/n-Hexane	5.3	2.9

有機物質이나 微細立子 등의 浮遊物을 吸着하기 때문에 凝集이나 靜直의 役割도 겸할 수 있다. 液膜 製造는 除去하고자 하는 物質에 따라 적당한 界面活性劑, 添加劑, 및 內部水溶液의 種類를 選擇해야 할 것이다. Fig. 6에 廢水處理工程의 概略圖를 圖示하였으며 廢水에서 除去할 수 있는 몇 가지 汚染物質의 例는 다음과 같다.

Organic Acids	Cations	Anions
Phenol	Cupric	Sulfide
Acetic acid	Mercuric	Nitrate
Citric acid	Ammonium	Phosphate
	Silver	Cyanide

### (3) 炭化水素 混合物的 分離

物理的, 化學的 性質이 類似한 炭化水素 混合物를 液滴型 혹은 에멀전型 液膜法으로 分離할 수 있다. <sup>1), 6-11), 63)</sup> 炭化水素 混合物的 分離機構는 擔體輸送을 隨伴하지 않는 物質傳達機構에 속하며 各種 炭化水素의 溶解度差를 分離過程에 應用한 것이다. Table 5는 사포닌 含有 液膜에 의한 炭化水素 混合物的 分離도를 나타낸 것으로 溶解度 比가 클수록 分離係數의 값도 클 수 있다. 또 膜에 含有된 界面活性劑의 濃도와 그 種類도 透過速度에 영향을 미친다. Table 6은 토루엔-헵탄系的 토루엔 透過速度에 미치는 界面活性劑의 영향을 표시한 것이며 비이온性 界面活性劑보다 이온性 界面活性劑가 더 透過速度

를 增大시킴을 알 수 있다. 界面活性劑의 濃도는 膜의 安定性 및 透過速度에 相反의인 效果를 나타내므로 이를 참작하여 대개 1~2%가 많이 사용되고 있다. 그밖에 界面活性劑의 構造가 透過速度에 영향을 미치는 경우도 있다. <sup>4)</sup> 예를 들면 nonyl phenoxy 界面活性劑의 경우 ethyleneoxy 基가 많이 붙고 親水性基를 가진 直鎖形 分子가 길수록, 그러나 pluronic 界面活性劑의 경우는 반대로 直鎖形 分子가 짧을수록 透過速度가 增加하는 것으로 알려져 있다.

### (4) 其他

그밖에 液膜法은 아미노산, <sup>96)</sup> 아세트알데히드

Table 6. Toluene Diffusion Rate Through the Surfactant Film on a Single Feed Drop<sup>9)</sup>

Surfactant concentration : 0.1% in water Feed: 1/1 Toluene/heptane	
Surfactant	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

와 같은 有機物質의 分離에 應用되고 있으며 炭化弗素를 이용한 血液에 酸素를 傳達하는 工程,<sup>58)</sup> 血液이나 血漿으로부터 毒素을 除去하는 工程<sup>67)</sup> 에도 應用되고 있다. 또 酵素作用에 의하여 廢水 중의 窒酸이나 亞窒酸 이온을 破壞시킬 때 酵素 주위를 液膜으로 包圍하여 酵素의 損失을 防止하는데도 이용된다.

## 5. 結 論

지금까지 살펴본 바와 같이 液膜法은 에너지 消耗과 溶媒의 所要量이 적으며, 複合輸送效果에 의하여 特定物質의 選擇性を 높일 수 있는 등 既存 分離法보다 많은 長點을 가지고 있어 그 應用分野와 産業的 適用範圍가 점점 擴大되고 있다. 에멀전型 液膜의 경우는 보다 安定한 液膜의 製造와 에멀전의 崩壞技術의 向上이 要求되며 隔膜型 液膜의 경우도 機械的 強度가 크고 溶媒의 損失이 적은 液膜 製造技術의 發展이 期待되고 있다. 또한 多成分系에서 選擇的 分離效果를 促進시킬 수 있는 實用的 擔體의 開發도 重要な 研究果題가 될 것이다.

## 使用 記 號

- $\alpha$  活動度(M)
- $C$  溶液濃度(mol/cm<sup>3</sup>)
- $C^0$  擔體의 平均濃度(mol/cm<sup>3</sup>)
- $\bar{C}$  液膜의 兩界面 平均濃度(mol/cm<sup>3</sup>)
- $D$  擴散係數(cm<sup>2</sup>/sec)
- $J$  物質移動速度(mol/sec·cm<sup>2</sup>)
- $k$  分配係數
- $K$  化學平衡常數
- $l$  液膜두께
- $p$  液膜透過係數(cm/sec)
- $r$  反應速度(mol/sec·cm<sup>3</sup>)
- $x$  液膜두께에 대한 座標

## 下添子

- $i$  物質 種類
- $s$  擔體

$is$  物質  $i$  와 擔體의 錯化合物

$L$  left

$R$  right

## 참 고 문 헌

1. P. Meares, "Membrane Separation Processes," Elsevier, Amsterdam, 1976.
2. N.N.Li, U.S. patent 3,389,078 June 18, 1968.
3. N.N.Li, U.S. patent 3,410,794 Nov. 12, 1968.
4. N.N.Li, *AIChE J.*, **17**(2) (1971) 459.
5. N.N.Li, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **10**(1971), 214.
6. N.D. Shah and T.C. Owens, *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Develop.*, **11**(1) (1972), 58.
7. N.N.Li and R.P. Cahn, U.S. patent 4,056,462 Nov. 1, 1977.
8. C.H. Lee, *Separation Sci. Tech.*, **16**(1) (1981), 25.
9. W.L. Robb and W.J. Ward, *Science*, **156** (1967), 1481.
10. N.N.Li, U.S. patent 1,303,494 Jan. 17, 1973.
11. S.L. Matson, C.S. Herrick and W.J. Ward III, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **16**(3) (1977), 370.
12. N.N.Li, R.P. Cahn and A.L. Shrier, U.S. patent 3,617,546 Nov. 2, 1971.
13. N.N.Li and A.L. Shrier, "Recent Developments in Separation Science," vol. 1, CRC Press, Cleveland, 1972. p.163.
14. R.P. Cahn and N.N.Li, *Separation Sci.*, **9**(1) (1974), 505.
15. E.S. Matulevicius and N.N.Li, *Separation and Purification Methods*, **4**(1) (1975), 73.
16. S.K. Ihm, K.S. Kim and S.J. Choi, *KIChE J.*, **19**(3) (1981), 217.
17. G. Casamatta, L. Boyadzhiev and H. Angelino, *Chem. Eng. Sci.*, **29**(1974), 2005.
18. M. Teramoto, H. Takihana, M. Shibut-

- ami, T. Yuasa, Y. Miyake and H. Teranishi, *J. Chem. Eng. Japan*, **14**(2) (1981), 122.
19. D.K. Schiffer, A. Hochhauser, D.F. Evans and E.L. Cussler, *Nature*, **250** (1974), 484.
20. T. Kitagawa, Y. Nishikawa, J.W. Frankenfield and N.N.Li, *Environ. Sci. Technol.*, **11**(1977), 602.
21. R.P. Cahn and N.N.Li, u.s. patent 4, 086,163, 1978.
22. W. Charewicz and J. Strzelbicki, Proceedings of the October Symposium on Mining and Metallurgy, Yugoslavia, 29 Sept.-2 Oct. 1977, (publ 1978) p. 271.
23. K. Kondo, K. Kita, I. Koida, J. Irie and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **12** (3) (1979), 203.
24. J. Strzelbicki and W. Charewicz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**(1978), 1415.
25. D.F. Evans, M.E. Duffey, K.H. Lee and E.L. Cussler, "Colloid Interface Sci.," **5** (Proc. Int. Conf.) 50th, Academic, New York, 1978. p. 119.
26. K.H. Lee, D.F. Evans and E.L. Cussler, *AIChE J.*, **24**(5) (1978), 860.
27. J. Strzelbicki and W. Charewicz, *Sep. Sci. Technol.*, **13**(2) (1978), 141.
28. J.W. Frankenfield, N.N.Li and R.L. Bruncati, Ger. Offen., 2,758,546 (1978)
29. A.M. Hochhauser and E.L. Cussler, *AIChE Symp. Ser.*, **71**(152) (1975), 136.
30. T. Braun and A.B. Farag, *Anal. Chim. Acta*, **100**(1978), 619.
31. T.P. Martin and G.A. Davies, *Hydrometallurgy*, **2**(4) (1977), 315.
32. N.N.Li, R.P. Cahn and A.L. Shrier, U.S. patent 3,779,907 Dec 18, 1973.
33. K. Kondo, S. Takahashi, T. Tsuneyuki and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **11**(3) (1978), 193.
34. K.H. Lee, *Ph. D. Thesis*, Carnegie-Mellon University, 1977.
35. C.F. Reusch and E.L. Cussler, *AIChE*, **19**(4) (1973), 736.
36. E.M. Choy, D.F. Evans and E.L. Cussler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**(1974), 7085.
37. R.W. Baker, M.E. Tuttle, D.H. Kelly and H.K. Lonsdale, *J. Membrane sci.*, **2**(1977), 213.
38. M.E. Duffey, D.F. Evans and E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **3**(1978), 1.
39. H. Matsuoka, M. Aizawa and S. Suzuki, *J. Membrane Sci.*, **7**(1980), 11.
40. W.C. Babcock, R.W. Baker and K.L. Smith, *J. Membrane Sci.*, **7**(1980), 71.
41. W.C. Babcock, R.W. Baker, E.D. Lachapelle and K.L. Smith, *J. Membrane Sci.*, **7**(1980), 89.
42. J. Strzelbicki and W. Charewicz, *Hydrometallurgy* **5**(1980), 243.
43. P.R. Dansei, E.P. Horwitz and G.F. Wandegrift, *Separation Sci. Technol.*, **16** (2) (1981), 201.
44. T.P. Martin and G.A. Davies, Intern. Solvent Ext. Conf(ISEC'80), Liege, Belgium(1980), 80-230.
45. J.D. Lanb, J.J. Christensen, S.R. Izah, K. Bedke, M.S. Astin and R.M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**(10) (1980), 3399.
46. W.C. Babcock, R.W. Baker, D.J. Kelly and E.D. Lachapelle, Intern. Solvent Ext. Conf.(ISEC'80), Liege, Belgium (1980), 80-90.
47. K. Kondo, K. Kita and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **14**(1) (1981), 20.
48. T. Imato, H. Ogawa, S. Morooka and Y. Kato, *J. Chem. Eng. Japan*, **14**(4) (1981), 289.
49. W.J. Ward III, *AIChE J.*, **16**(3) (1970), 405.
50. R.D. Steele and J.E. Halligan, *Separation Sci.*, **10**(4) (1975), 461.
51. E.L. Cussler, *AIChE J.* **17**(6) (1971), 1300.
52. F. Caracciolo, E.L. Cussler and D.F. Evans, *AIChE J.* **21**(11) (1975), 160.
53. E.L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **1**(1976), 319.
54. L. Boyadzhiev, T. Sapundzhiev and E. Bezenshek, *Separation Sci.*, **12**(5) (1977), 541.

55. K.A. Smith, J.H. Meldon and C.K. Colton, *AIChE J.*, **19**(1) (1973), 102.
56. J.D. Goddard, J.S. Schultz and S.R. Suchdeo, *AIChE J.*, **20**(4) (1974), 625.
57. H.S. Park, *Docteur Ingenieur Thesis*, EN.S.C. of Strasbourg, 1981.
58. T.H. Maugh, *Science*, **193** (1976), 134.
59. D.S. Flett, *Chem. Ind.* (1977), 641.
60. H.W. Kauczor and A. Meyer, *Hydrometallurgy*, **3**(1) (1978), 65.
61. H.W. Kauczor, Paper presented to meeting, Soc. of Chem. Ind., London, 28 Mar. 1979.
62. R. Bloch, Ind. Biol. Waste Treat. Processes, Proc. Symp., 1969, (Flinn. J.E. Ed.), New York: Plenum (1979), 171.
63. A.G. Kepp., R.J. Marr and F.E. Moser, I. Chem. Symposium Series **54**(1978), 279.
64. N.N.Li, *J. Membrane Sci.*, **3**(1978), 265.
65. J.W. Frankenfield and N.N.Li, "Recent Developments in Separation Science," vol. 3, ORO press, Cleveland (1977), 285.
66. E.L. Cussler and D.F. Evans, *Sep. Purif. Methods*, **3**(2) (1974), 399.
67. W. Halwachs, W. Völkel and K. Schüglerl, Intern. Solvent Ext. Conf. (ISEC'80), Liege, Belgium (1980), 80-88.
68. E.L. Cussler and M.M. Breuer, *AIChE J.*, **18**(4) (1972), 812.
69. P. Alessi, I. Kikic, B. Canepa and P. Costa, *Sep. Sci. Technol.*, **13**(7) (1978), 613.
70. M.M. Hafez, Intern. Solvent Ext. Conf. (ISEC '80), Liege, Belgium (1980), 80-89.
71. J. Melling, LR 330(ME), Warren Spring Lab., U.K. (1979)
72. N.N.Li, T. Hucal and R.P. Cahn, U.S. Patent B 525,204 (1976)
73. J.D. Lamb, J.J. Christensen and R.M. Izatt, *J. Chem. Education*, **57**(3) (1980), 227.
74. J.R. Hansen, *J. Phys. Chem.*, **78**(3) (1974), 256.
75. K. Letts and R.A. Mackay, *Inorg. Chem.*, **14**(12) (1975), 2990.
76. P. Sherman, "Emulsion Science," Academic, New York, 1968.
77. R.H. Engel, S.J. Riggi and M.J. Fahrenbach, *Nature*, **219** (1968), 856.
78. S. Matsumoto, Y. Kita and D. Yonezawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **57**(1976), 353.
79. Y. Kita, S. Matsumoto and D. Yonezawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**(1977), 87.
80. S. Matsumoto, M. Kohda and S. Murata, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**(1977), 149.
81. S.S. Davis and A.S. Burbage, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**(1977), 361.
82. E. Sheppard and N. Tcheurekdjian, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**(1977), 564.
83. Y. Kita, S. Matsumoto and D. Yonezawa, *J. Chem. Soc. Japan* (1977), 748.
84. Y. Kita, S. Matsumoto and D. Yonezawa, *J. Chem. Soc. Japan* (1978), 11.
85. P. Mueller D.O. Rudin, H.T. Tien and W.C. Westcott, "Recent Progress in Surface Science," vol. 1, Academic, New York (1964), 379.
86. T. Hanai and D.A. Haydon, *J. Theoret. Biol.*, **11**(1966), 370.
87. C. Huang and T.E. Thompson, *J. Mol. Biol.*, **15**(1966), 539.
88. A.D. Bangham, De Gier, J. and G.D. Greiville, *Chem. Phys. Lipids*, **1**(1967), 225.
89. H.T. Tien and H.P. Tuig, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**(1968), 702.
90. J.P. Reeves and R.M. Dowben, *J. Membrane Biol.*, **3**(1970), 123.
91. S. Matsumoto and M. Kohda, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**(1) (1980), 13.
92. K. Takahashi, F. Ohtsubo and H. Takeuchi, *J. Chem. Eng. Japan*, **14**(5) (1981), 416.
93. M. Bourrel, J.L. Salager, R.S. Schechter and W.H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**(2) (1980), 451.
94. M. Bourrel, A. Graciaa, R.S. Schechter

- and W.H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**(1) (1979), 161.
95. R. Marr, H.J. Bart, M. Siebenhofer, Intern. Solvent Ext, Conf. (ISEC '80), Liege, Belgium(1980), 80-144.
96. I.P. Behr and J.M. Lehn, *J. Amer. chem. Soc.* **15**(1973), 6108.

