

에멀전형 액막의 제조과정에 따른 율속단계 변화

송동익 · 최상준

경북대학교 화학공학과
(1985년 3월 5일 접수, 1985년 4월 23일 채택)

Variations of Rate Controlling Step with Preparation Process of Emulsion-type Liquid Membrane

Dong-Ik Song, Sang-June Choi

Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

(Received 5 March 1985; accepted 23 April 1985)

요 약

액막을 이용한 페놀제거시의 실험조건을 사용하여 에멀전형 액막에 대한 수식모델을 비교, 분석하였다. 의정상상태를 가정하여 하나의 Water-in-Oil (W/O) 에멀전액적에 대한 총괄추출속도식을 유도하였다. 율속단계개념을 이용하여 제안된 각 모델이 적어도 각 연구자의 W/O 에멀전 제조조건하에서는 각기 타당함을 밝혔다. 추출속도 증대를 위한 W/O 에멀전 제조방안을 제시하였다.

Abstract — Mathematical models for emulsion-type liquid membrane were compared and analyzed using the experimental conditions of phenol removal from waste water. Overall extraction rate equation for a single water-in-oil (w/o) emulsion globule was derived under the pseudo-steady state approximation.

By means of the concept of rate controlling step, each proposed model was proved good under each investigator's w/o emulsion preparation conditions, at least.

Some helpful w/o emulsion preparation schemes were proposed for the increase of extraction rate.

1. 서 론

액막은 다공성 고분자막을 담체를 포함한 용액에 함침시켜 만든 지지액막(supported liquid membrane)과 계면활성제, 담체 등을 포함한 용액과 서로 섞이지 않는 용액으로 에멀전을 만든 다음, 이를 세 3의 연속상에 분산시켜 얻어지는 에멀전형 액막(emulsion-type liquid membrane)으로 크게 나눌 수 있다.

에멀전형 액막은 1968년 Li[1]에 의해 개발된 이래 상변화없이도 물질을 분리, 농축 혹은 제거 할 수 있어 에너지절약형 공정으로 크게 주목을 받고 있다[2-11]. 에멀전 제조시 혹은 추출단계에서의 교반속도에 따라 다르긴 하나, 일반적으로 에멀전 자신은 약 0.1~2mm의 직경을 가지며, 에멀전내부는 1~10 μ m의 직경을 가지는 작은 액적으로 채워져 있다[12]. Fig. 1에 에멀전형 액막계를 나타내었다. 이 경우 액막상은 에멀전의 안정성을 위해

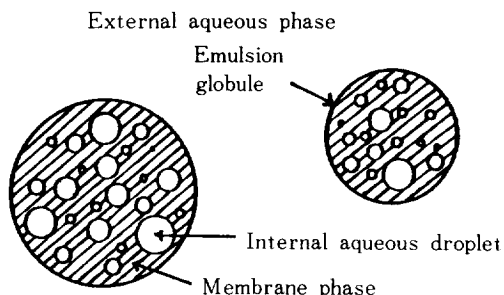


Fig. 1. Schematic diagram of the emulsion-type liquid membrane system.

계면활성제를 함유하는 것이 보통이며, 또한 경우에 따라서는 특정용질에 대한 추출선택성을 높이기 위해 액막상에만 녹는 담체를 함유하기도 한다. 추출속도를 최대로 하기 위해서는 액막 양쪽상간의 농도구배를 최대로 유지하여야 한다. 이러한 형태의 전달현상을 촉진전달(facilitated transport)이라 부르며 Matulevicius와 Li[8]는 이를 type 1 및 type 2 촉진전달로 분류하였다.

Type 1 촉진전달은 용질이 담체를 포함하지 않은 액막에 용해되어 액막내·외부의 농도차에 의해 내부로 확산되며 내부반응계면에서 내부시약과 반응하여 액막에 녹지 않는 다른 물질로 화합에 따라 내부계면에서 용질의 농도를 항상 영으로 유지해 농도구배를 최대로 하는 전달형태를 말하며, type 2 촉진전달은 액막에 포함된 담체가 추출코자 하는 성분과 선택적으로 결합하여 화합물을 생성한 후 농도차에 의해 내부로 확산되고 계면에서 내부시약과 반응하여 다시 담체와 추출성분으로 분리되면서 내부계면에서의 화합물의 농도가 영으로 되어 최대 농도구배를 갖게 되는 추출기구를 뜻한다.

액막에 대한 수식모델은 크게 hollow sphere 모델[8, 13]과 advancing front (AF) 모델[12] 그리고 외부액막층[14]을 가진 advancing front (AF) 모델[15]로 크게 나눌 수 있으며 Fig. 2에 이들을 나타내었다. Hollow sphere 모델은 에멀전내의 분산액적이 액막과 서로 섞이지 않는 연속상으로 분리된 채 에멀전을 이루고 있다고 가정한 모델이며, Ho 등[12]이 제안한 AF 모델은 에멀전내에 균일한 크기의 작은 분산액적이 움직이지 않고 고정되어 있으

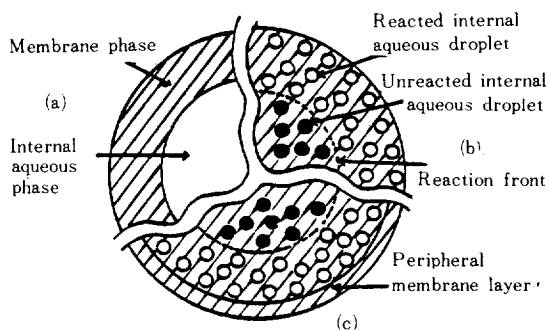


Fig. 2. Mathematical models for emulsion-type liquid membrane: (a) hollow sphere model, (b) advancing front (AF) model, (c) advancing front (AF) model with outer peripheral membrane layer.

며 액적내의 내부시약은 에멀전 외표면 가까이 있는 것부터 점차 소모되어 반응계면은 에멀전중심을 향해 이동한다고 가정한 것이다. Kim 등[15]이 제안한 외부액막층을 가진 AF 모델은 에멀전 표면에 얇은 액막만으로 된 층이 존재한다고 가정한 점 이외는 Ho 등[12]이 제안한 AF 모델과 동일하다.

폐수중의 페놀제거시의 type 1 촉진전달에 대한 회분식 실험결과로부터 제안된 각 모델은 적어도 각 연구자의 실험조건에서는 실험치와 잘 일치하고 있으나 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 Kim 등의 실험조건을 이용하면 그들이 제안한 외부액막층을 가진 AF 모델 계산치는 실험치와 잘 일치하나 Ho 등이 제안한 AF 모델 계산치와는 상당한 차이가 있었다[16]. 그러나 Kim 등이 제시한 외부액막층을 가진 AF 모델은 실험치와 모델식의 curve fitting을 통해 외부액막층의 두께를 결정하기 때문에 Ho 등의 실험치를 비롯한 어떤 실험치와도 일치 가능한 포괄적인 모델임은 분명하지만, Ho 등의 연구에 의하면 적어도 그들의 실험조건하에서는 curve fitting과 같은 매개변수추정 작업없이 최소한의 물성치만을 사용한 AF 모델 계산치가 실험치와 잘 일치하는 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서는 에멀전 제조시의 실험조건이 몇가지 점에서 크게 다르기 때문에 이러한 현상이 나타났으리라 생각되어 에멀전을 지나치게 단순화한 hollow sphere 모델은 제외한 채 외부액막층을 가진

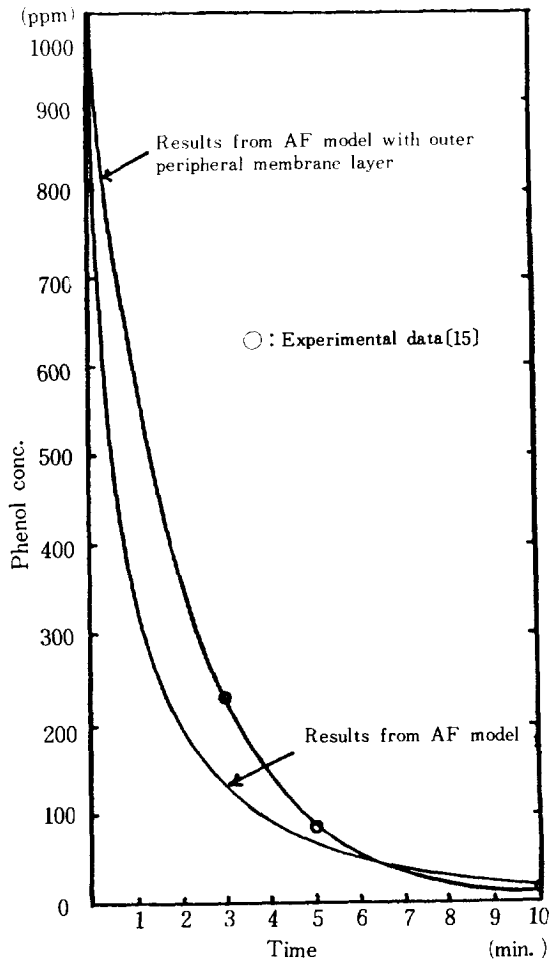


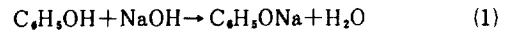
Fig. 3. Variations of external phase phenol concentration with time.

AF 모델을 기본모델로 택해 의정상상태하의 총괄 추출속도식을 구하고 에멀전 제조조건에 따른 율속단계변화를 살펴보았으며 아울러 추출속도 증대를 위한 에멀전 제조방안을 제시하였다.

2. 페놀제거시의 실험조건 비교

폐수중의 페놀을 제거하기 위한 에멀전형 액막의 회분식 실험을 요약하면 다음과 같다. 먼저 Water-in-Oil (W/O) 에멀전 제조단계로서, 계면활성제가 포함된 유기용액에 NaOH 수용액을 서서히 가하면서 교반하면 W/O 에멀전을 만들 수 있다. 그 다음에는 미량의 페놀이 용해된 외부수용액상에 제조된

W/O 에멀전을 교반에 의해 분산시켜 Water-in-Oil-in-Water (W/O/W) 에멀전을 형성한 후 시간경과에 따른 외부 수용액중의 페놀농도변화를 분석하는 페놀추출단계로 이어진다. 외부수용액상에 용해된 페놀은 에멀전표면으로 확산되고 외표면에서 유기액막에 용해되어 액막 내·외부의 농도차에 의해 내부로 확산된다. 확산된 페놀은 내부수용액적에 존재하는, 내부시약인 NaOH와 반응하여 sodium phenolate로 된다.



생성된 페놀염은 내부수용액적내에서 이온상태로 존재하므로 유전상수가 낮은 유기액막에 다시 용해됨이 없이 내부수용액상에 갇히게 되고 NaOH는 반응이 진행됨에 따라 점차 소모되어 그 반응계면이 에멀전중심으로 이동하게 되는 type 1 촉진전달을 일으키게 된다.

Ho등과 Kim등은 거의 비슷한 시기에 액막을 이용한 페놀제거시의 수식모델을 제각기 발표하였으며 Table 1에 실험조건을 대비하였다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 W/O에멀전 제조시 Ho등이 사용한 교반속도는 12,000rpm으로 Kim등이 사용한 교반속도에 비해 무려 10배나 되며, 이 강한 교반으로 인해 내부 수용액적의 평균반경은 후자의 약 1/5인 $0.5\mu m$ 로 나타났다. 또한 외부수용액중의 페놀에 대한 수용액상과 유기액막상간의 분배계수는 Ho등이 사용한 유기액막의 경우에 0.52로써 Kim등이 사용한 것과 비교하면 약 4배 정도 커서 추출속도를 증대시켜 주는 요인이 됨을 알 수 있다.

외부액막층을 가진 AF 모델에서는 외부액막층의 두께를 결정해야 하는 어려움이 있다. Kim등의 연구에 의하면 페놀 제거시의 회분식 실험치에 모델식을 curve fitting해 구한 두께와 에멀전과 내부액적의 기하학적 형상을 고려해 계산한 액막 두께가 서로 잘 일치하는 것으로 보고하고 있다[15]. 그 관계는 에멀전의 내부수용액상 부피분율이나 NaOH의 농도등 다른 실험변수에는 별다른 영향을 받음이 없이 다음 식으로 주어진다고 한다.

$$R_t = R_o - R_u \quad (2)$$

3. 총괄추출속도식

외부수용액상의 페놀농도가 항상 일정하도록 유

Table 1. Comparisons of experimental conditions.

	Experimental conditions	Investigators	
		Ho et al. [12]	Kim et al. [15]
W/O emulsion preparation stage	Membrane phase	96% S100N (a middle distillate and an isoparaffinic solvent)	99% Mineral oil
	Surfactant	1 wt% Span 80 3 wt% ENJ 3029	1 wt% Span 80
	NaOH conc. of internal aqueous phase	1.5wt%	0.25 or 1.0wt%
	Volume fraction of the internal aqueous phase in a W/O emulsion globule	0.36	0.5
	Stirring speed	12,000 rpm	1,300 rpm
	Preparation time	2 min.	10 min.
	Temperature	23 °C	20 °C
	Internal droplet radius	0.5 μ m	2.6 μ m
Permeation stage using W/O/W emulsions	Phenol conc. of initial external phase	770 ppm	1,000 ppm
	Distribution Coefficient	0.52	0.13
	Mixing intensity	400 rpm	600 rpm
	Average radius of W/O emulsion	0.05 cm	0.03 cm
Diffusion coefficients	Oil phase	$6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	$4.527 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
	Aqueous phase	$9.98 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	$9.359 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

지된 상태에서 W/O 에멀전 하나를 택해 총괄추출 속도식을 유도하였다. 에멀전내부 수용액중 NaOH의 농도를 높이면 막의 안정성은 다소 떨어지나 [17] 확산된 페놀과의 빠른 비가역반응으로 인해 내부반응계면에서의 페놀농도를 항상 영으로 유지해 주고 또한 내부 NaOH의 소모로 인한 반응계면 이동속도가 페놀의 확산속도에 비해 상대적으로 매우 느리게 되므로 의정상상태를 가정할 수 있게 된다.

Fig. 4에 의정상상태를 가정한 경우의 W/O 에멀전 내·외부의 페놀농도분포를 나타내었다. 에멀전 외부격막 물질전달속도는 다음 식으로 주어지며

$$r_1 = 4\pi R_o^2 k_i (C_o - C_{os}) \quad (3)$$

여기서, 페놀의 액상물질전달속도상수, k_i 는 다음 관계식에서 계산하였다[18].

$$\left(\frac{2C_o R_o k_i \bar{M}_w}{\rho D_w} \right) = 2.0 + 0.31 \left(\frac{\mu}{\rho D_w} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{8R_o^3 \rho \Delta \rho \cdot g}{\mu^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4)$$

에멀전 외표면에서 페놀의 상평형을 가정하면[12, 15],

$$C_{is} = m C_{os} \quad (5)$$

외부액막층에서의 확산속도는,

$$r_2 = 4\pi R_o^2 \cdot D_o \frac{dC_i}{dr} \Big|_{r=R_o} \quad (6)$$

NaOH가 반응하여 소진된 shell에서의 확산속도는,

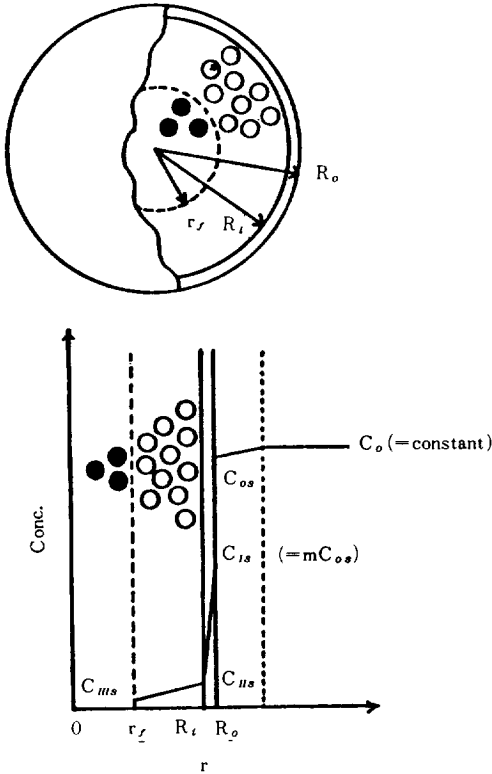


Fig. 4. Concentration profiles of phenol in an emulsion globule.

$$r_3 = 4\pi r_f^2 \{D_o(1-\phi) + D_w \cdot \phi/m\} \cdot \frac{dC_{II}}{dr} \Big|_{r=r_f} \quad (7)$$

내부반응계면에서는 액막상과 내부수용액상간의 상평형을 가정할 수 있고[12, 14, 15] 또한 비가역산·염기반응이 빠른 속도로 진행되므로,

$$r_4 = 4\pi r_f^2 \phi k_s C_{III s}/m \quad (8)$$

위의 식들을 이용하여 의정상상태하의 총괄추출 속도식을 구하면 다음과 같다.

$$r_{overall} = \frac{C_o}{\left[\frac{1}{4\pi R_o^2 k_i} + \frac{R_o(R_o - R_t)}{4\pi R_o^2 m D_o R_i} + \frac{r_f(R_t - r_f)}{4\pi r_f^2 m D_o(1-\phi) + D_w \phi R_i} + \frac{1}{4\pi r_f^2 \phi k_s} \right]} \quad (9)$$

내부수용액중의 NaOH 소모속도는 다음 식으로 주어진다.

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r_f^3 \phi \rho_m \right) = r_{overall} \quad (10)$$

총괄추출속도식을 대입하여 정리하면 내부반응계면이 반경위치 r_f 에 도달할 때까지의 총 소요시간

은,

$$t_c = \frac{\rho_m R_t}{C_o} \left(1 - \frac{r_f}{R_t}\right) \left\{ \left(\frac{\phi}{3}\right) \left\{ \left(\frac{r_f}{R_o}\right)^2 + \left(\frac{R_t}{R_o}\right) \left(\frac{r_f}{R_o}\right) + \left(\frac{R_t}{R_o}\right)^2 \right\} \right. \\ \left. \left\{ \frac{1}{k_i} + \frac{R_o}{m D_o} \left(\frac{R_o}{R_t} - 1\right) \right\} + \left(\frac{R_t}{6}\right) \left\{ \frac{\phi}{m D_o(1-\phi) + D_w \phi} \right\} \right. \\ \left. \left\{ 1 + \left(\frac{r_f}{R_t}\right) - 2 \left(\frac{r_f}{R_t}\right)^2 + \frac{1}{k_s} \right\} \right\} \quad (11)$$

이는 다시 에멀전외부액막 물질전달시의 소요시간과 외부액막층 확산시의 소요시간 그리고 반응한 shell을 통한 확산시간 및 내부반응계면에서의 반응에 소요되는 시간등으로 나눌 수 있으며, 내부수용액중 NaOH의 농도가 높아 산·염기반응 속도상수가 매우 크다고 가정하면 반응에 소요되는 시간은 무시할 수 있으므로 총소요시간은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$t_c = t_1 + t_2 + t_3 \quad (12)$$

여기서,

$$t_1 = \frac{\rho_m R_t \phi}{3 C_o k_i} \left(1 - \frac{r_f}{R_t}\right) \left\{ \left(\frac{r_f}{R_o}\right)^2 + \left(\frac{R_t}{R_o}\right) \left(\frac{r_f}{R_o}\right) + \left(\frac{R_t}{R_o}\right)^2 \right\} \quad (13)$$

$$t_2 = \frac{\rho_m R_t R_o \phi}{3 m C_o D_o} \left(1 - \frac{r_f}{R_t}\right) \left\{ \left(\frac{r_f}{R_o}\right)^2 + \left(\frac{R_t}{R_o}\right) \left(\frac{r_f}{R_o}\right) + \left(\frac{R_t}{R_o}\right)^2 \right\} \quad (14)$$

$$t_3 = \frac{\rho_m R_t^2 \phi}{6 C_o \{m D_o(1-\phi) + D_w \phi\}} \left(1 + \frac{2r_f}{R_t}\right) \left(1 - \frac{r_f}{R_t}\right)^2 \quad (15)$$

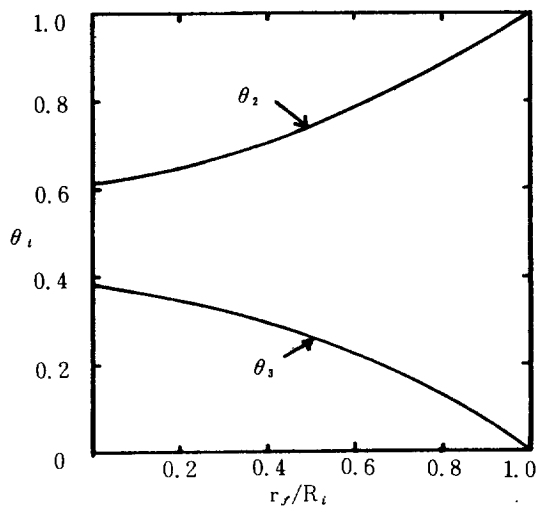


Fig. 5. Variations of each elapsed time fraction with dimensionless radius using the experimental data of Kim et al. [15].

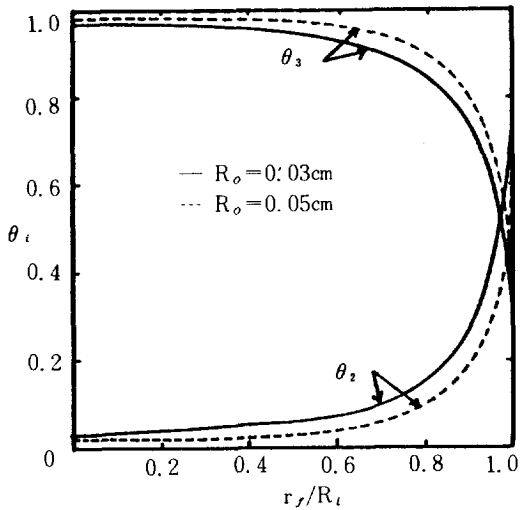


Fig. 6. Variations of elapsed time fraction with dimensionless radius using the experimental data of Ho et al. [12].

총소요시간에 대한 전달단계별 소요시간의 분율을 정의하면

$$\theta_i = t_i/t_c \quad (16)$$

이로부터 각 단계별 시간분율이 크면 클수록 그 전달단계가 율속단계로 됨을 확인할 수 있다.

4. 율속단계변화

Fig. 5에 Kim등의 실험조건을 사용하여 구한 무차원반경의 위치와 각 전달단계에서의 시간 분율관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 에멀전외부 격막물질전달저항은 페놀추출단계에서의 심한 교반에 의해 거의 무시할 수 있는 것으로 나타났으며 이는 여러 연구자[12, 15]들이 가정한 바와 일치한다. 또한 내부수용액중의 NaOH가 전부 소모(즉, $r_f = 0$) 되는 전 영역에 걸쳐 외부유기액막층에서의 확산저항이 율속단계로 됨을 알 수 있으며 이는 Kim등이 주장한 사실과 일치하고 있다. 따라서 외부유기액막층의 설정은 적어도 그들의 실험조건하에서는 타당한 것으로 생각할 수 있다.

이번에는 Ho 등의 실험조건을 사용하여 이들의 관계를 살펴보았다. Fig. 6에 나타낸 것과 같이 반응계면의 위치가 외표면 근처인 경우를 제외하고는

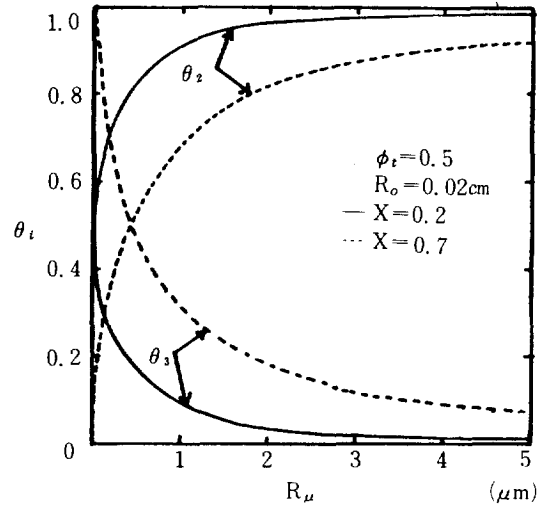


Fig. 7. Variations of rate controlling step with radius change of the internal droplet (in the case of $R_o = 0.02\text{cm}$; using the experimental data of Kim et al. [15]).

거의 전 구간에 걸쳐 내부의 반응한 shell에서의 페놀확산이 율속단계로 됨을 알 수 있다. 이는 외부유기액막층의 존재를 가정한 Kim 등과는 달리, Ho 등이 제안한 AF 모델 또한 적어도 그들의 실험조건하에서는 충분한 근거가 있음을 나타낸다고 하겠다.

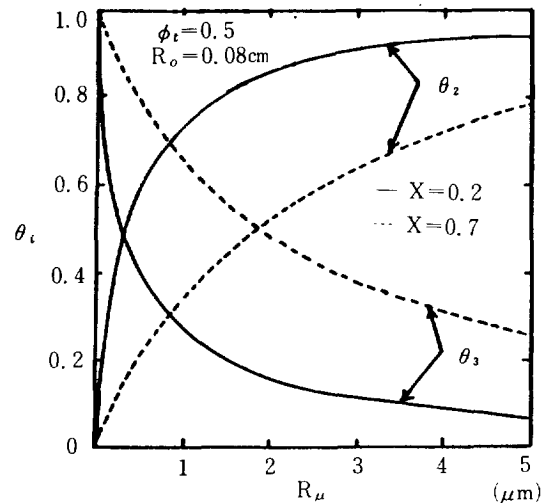


Fig. 8. Variations of rate controlling step with radius change of the internal droplet (in the case of $R_o = 0.08\text{cm}$; using the experimental data of Kim et al. [15]).

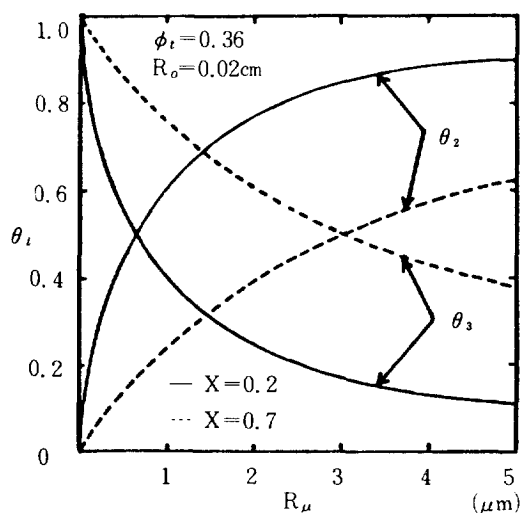


Fig. 9. Variations of rate controlling step with radius change of the internal droplet (in the case of $R_o=0.02\text{cm}$; using the experimental data of Ho et al. [12]).

추출초기 및 후반기에 있어서의 에멀전 내부액적의 반경변화에 따른 유속단계변화를, Fig. 7과 8에는 Kim 등의 실험조건을 사용하여, 그리고 Fig. 9와 10에는 Ho 등의 실험조건을 사용하여 각기 나타내었다. Fig. 7과 8로부터 W/O에멀전의 반경이 작을수록, 내부액적이 클수록 또한 추출초기단계일수록 외부유기액막층에서의 확산이 유속단계로 되어 Kim 등이 제시한 외부액막층을 가진 AF 모델이 잘 적용됨을 알 수 있고 Fig. 9와 10에 나타난 것과 같이 W/O에멀전의 반경이 클수록, 내부액적의 반경이 작을수록 그리고 추출후반기에 접어들수록 에멀전내부의 반응한 shell에서의 확산이 유속단계로 됨에 따라 Ho 등이 제안한 AF 모델이 잘 적용된다. 이 두 적용영역들은 제각기 Table 1에 나타난 각 연구자의 실험조건과 일치하고 있다.

W/O 에멀전 제조과정에 포함된 변수들이 추출속도에 미치는 영향을 살펴보면 총괄추출속도식에서 알 수 있는 바와 같이 W/O 에멀전의 반경이 작을수록, 유기액막에 대한 페놀의 분배계수가 클수록 또한 외부유기액막층의 두께가 얇을수록 추출속도는 증대된다. 따라서 추출속도증대 및 추출시기의 관점에서 보면 두 모델은 서로 상반된 적용성을 보이고 있음을 알 수 있다. 즉 추출속도증대를 위해

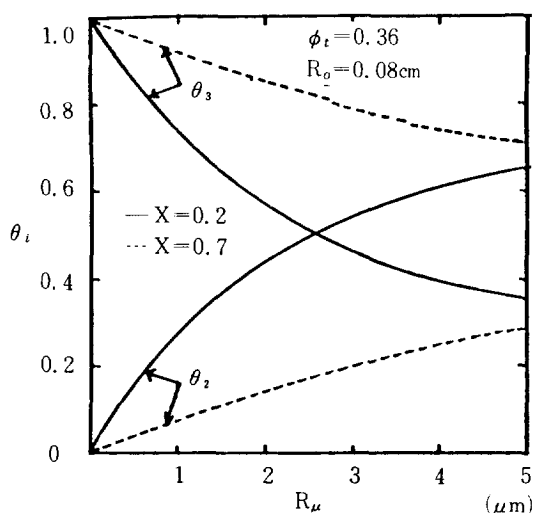


Fig. 10. Variations of rate controlling step with radius change of the internal droplet (in the case of $R_o=0.08\text{cm}$; using the experimental data of Ho et al. [12]).

W/O 에멀전의 반경이 작아야 한다는 조건은 Kim 등이 제안한 외부액막층을 가진 AF 모델의 적용영역과 부합되나 내부액적의 반경이 작아야 한다는 조건은 반대로 Ho 등이 제안한 AF 모델의 적용영역과 부합하기 때문이다. 또한 추출초기에는 내부 NaOH의 이용도가 낮아 Kim 등이 제시한 모델의 적용성이 높으나 추출후반기에 접어들수록 내부 NaOH의 이용도가 증대되어 Ho 등이 제안한 모델이 더 좋게 된다.

Fig. 11에는 시간에 따른 무차원내부반응계면의 위치를 나타내었다. Kim 등이 제조한 에멀전의 경

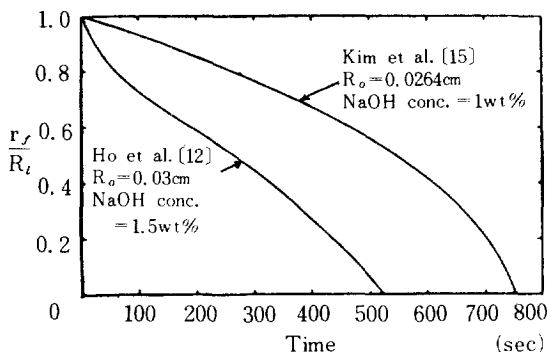


Fig. 11. Variations of dimensionless radius with time.

우 전 추출시간에 걸쳐 내부반응계면 이동속도는 점차 증가하고 있으나 추출이 진행됨에 따라 반응계면적 감소효과가 더 커서 추출속도는 떨어지게 된다. Ho 등이 제조한 에멀전의 경우에는 추출초기 단계에서 계면이동속도가 클 뿐만 아니라 반응계면적 또한 크기 때문에 추출속도가 빠르게 되고 점차 내부로 이동함에 따라 반응계면적 감소효과로 인해 추출속도는 떨어진다. 또한 Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 W/O 에멀전의 반경이 비슷한 경우에 비록 Ho 등이 제조한 에멀전의 내부수용액중에 포함된 NaOH의 물수가 2배 정도 많음에도 불구하고 더 빠른 시간내에 NaOH가 소진되는 것은 페놀에 대한 수용액상과 유기액막상간의 분배계수가 Kim 등이 사용한 유기액막에 비해 약 4배 정도 크기 때문이다.

5. 결 론

1. Kim 등이 제안한 외부유기액막층을 가진 AF 모델을 기본모델로 택해 폐수중의 페놀제거 공정에 대한 의정상상태하의 총괄추출속도식을 유도하였다.

2. 율속단계개념을 이용하여 Ho 등이 제안한 AF 모델과 Kim 등이 제안한 외부유기액막층을 가진 AF 모델을 비교하였으며 각 모델이 적어도 그들 각각의 실험 조건하에서는 세각기 타당함을 밝혔다.

3. Kim 등의 실험조건하에서는 그들이 보고한 바와 같이 외부유기액막층에서의 확산이 율속단계로 됨을 확인하였다.

4. 추출초기단계에서는 W/O에멀전의 반경이 작을수록 내부액적이 클수록 외부유기액막층에서의 확산이 율속단계로 되어 외부유기액막층을 가진 AF 모델의 적용성이 높은 반면 추출후반기에 접어들게 되면 W/O에멀전의 반경이 클수록 또한 내부액적의 반경이 작을수록 내부의 반응한 shell에서의 확산이 율속으로 됨에 따라 AF 모델이 잘 적용됨을 밝혔다.

5. Type 1 촉진전달의 경우 추출속도를 증대키 위해서는 W/O에멀전제조시 가능한 한 교환속도를 크게 하여 내부액적의 크기를 작게 하는 것이 외부유기액막층의 두께를 얇게 하기 때문에 좋으며 또한 추출고자 하는 용질에 대한 분배계수가 큰 유

기상을 액막상으로 택하는 것이 바람직하다.

NOMENCLATURE

- C_i : phenol concentration in the outer peripheral membrane layer
- C_{is} : membrane phase phenol concentration at the emulsion surface
- C_{ii} : membrane phase phenol concentration in the reacted inner shell
- C_{iis} : membrane phase phenol concentration at R_i
- C_{iis} : membrane phase phenol concentration at the reaction front
- C_o : phenol concentration of the external aqueous solution
- C_{os} : aqueous phenol concentration at the emulsion surface
- D_o : membrane phase phenol diffusivity
- D_w : aqueous phase phenol diffusivity
- g : acceleration of gravity
- k_L : liquid phase mass transfer coefficient
- k_s : reaction rate constant between phenol and NaOH at the inner reaction front
- m : distribution coefficient of phenol between the aqueous and the membrane phases
- M_w : average molecular weight of the external aqueous phase
- r : radius of the emulsion globule
- r_1 : phenol transfer rate in the external aqueous solution
- r_2 : phenol diffusion rate in the outer peripheral membrane layer
- r_3 : phenol diffusion rate in the reacted inner shell
- r_4 : reaction rate on phenol at the inner reaction front
- r_f : radius of internal reaction front
- $r_{overall}$: overall phenol extraction rate
- R_i : initial radius of the unreacted inner core
- R_o : radius of the w/o emulsion globule
- R_μ : radius of the internal aqueous droplet

- t : time
 t_e : elapsed time for mass transfer in the external aqueous phase
 t_o : elapsed time for diffusion in the outer peripheral membrane phase layer
 t_i : elapsed time for diffusion in the inner reacted shell
 t_c : total time required to reach r_f
 X : fractional conversion of NaOH ($= 1 - (\frac{r_f}{R_i})^3$)

Greek Letters

- ρ : density of the external aqueous phase
 ρ_m : molar density of NaOH
 $\Delta\rho$: density difference between the continuous and the emulsion phases
 μ : viscosity of the aqueous phase
 ϕ : volume fraction of the aqueous phase in a w/o emulsion globule for $0 < r < R_i$ ($= \phi_i (R_o/R_i)^3$)
 ϕ_i : volume fraction of the internal aqueous phase in a w/o emulsion globule
 θ_i : elapsed time fraction ($= t_i/t_c$)

REFERENCES

- Li, N.N.: U.S. Patent 3, 389, 078 (1968).
- Li, N.N. : U.S. Patent 3, 410, 794 (1968).
- Ollis, D.F., Thompson, J.B. and Wolynic, E.T.: AIChE J., **18**, 457 (1972).
- Reusch, C.F. and Cussler, E.L.: AIChE J., **19**, 736 (1973).
- Schiffer, D.K., Choy, E.M., Evans, D.F. and Cussler, E.L.: AIChE Symp. Ser., **70**, 150 (1974).
- Cussler, E.L. and Evans, D.F.: Sep. Purif. Methods, **3**, 339 (1974).
- Cahn, R.P. and Li, N.N.: Sep. Sci., **9**, 505 (1974).
- Matulevicius, E.S. and Li, N.N.: Sep. Purif. Methods, **4**, 73 (1975).
- Kondo, K., Kita, K., Koida, I., Irie, J. and Nakashio, E.: J. Chem. Eng. Japan, **12**, 203 (1979).
- Chan, R.P., Frankenfeld, J.W., Li, N.N., Naden, D. and Subramanian, K.N.: "Recent Developments in Separation Science," Vol. VI, CRC Press, Chap. 4 (1981).
- Marr, R. and Kopp, A.: Int. Chem. Eng., **22**, 44 (1982).
- Ho, W.S., Hatton, T.A., Lightfoot, E.N. and Li, N.N.: AIChE J., **28**, 662 (1982).
- Noble, R.D.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **22**, 139 (1983).
- Casamatta, G., Chavarie, C. and Angelino, H.: AIChE J., **24**, 945 (1978).
- Kim, K.S., Choi, S.J. and Ihm, S.K.: Ind. Eng. Chem. Fundam., **22**, 167 (1983).
- Song, D.I. and Choi, S.J. : Research Rev. Kyungpook Nat'l Univ., **36**, 501 (1983).
- Ihm, S.K., Kim, K.S. and Choi, S.J.: HWAHAK KONGHAK, **19**, 217 (1981).
- McCabe, W.L. and Smith, J.C.: "Unit Operations of Chemical Engineering," McGraw-Hill, 3rd ed., New York, NY (1976).