

담체로 D₂EHPA를 함유한 지지액막을 통한 Co(II)의 이동

남세종·김창호*·이재홍

인하대학교 화학공학과

*(주)유공

(1988년 9월 8일 접수, 1989년 2월 2일 채택)

Transport of Co(II) through Supported Liquid Membrane Containing D₂EHPA

Se Jong Nam, Chang Ho Kim, and Jae Hong Lee

Department of Chemical Engineering, Inha University

*Yokong Limited

(Received 8 September 1988; accepted 2 February 1989)

요 약

D₂EHPA를 포함하는 지지액막을 통하여 Co(II)를 추출하는 실험에서, 액막중 D₂EHPA의 농도, Feed중 초기 Co(II) 농도, 초기 수소이온 농도의 변화에 따른 추출속도를 측정하였다.

D₂EHPA와 Co(II)의 Feed측 수상계면에서의 1차 반응과 액막내 Co(II) 착체의 확산을 속도지배단계로 하여 다음의 투과속도식을 제안하고 실험결과와 비교 검토하였다.

$$\ln(C_M/C_M^0) - q(1 - C_M/C_M^0) = pt$$

모든 실험데이터는 제안된 식에 의하여 잘 상관시킬 수 있었다. 이 식중에 q는 막중 D₂EHPA 농도와, Feed중 초기 Co(II)에 무관하며, Feed중 초기 수소이온 농도에 비례하였으며, p는 D₂EHPA 농도에 비례하고 Feed중 초기 Co(II)와 수소이온 농도에 반비례하였다.

Abstract—The extraction of cobalt(II) was carried out using a supported liquid membrane containing di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (D₂EHPA) as a mobile carrier, and the effects of concentrations of carrier as well as initial cobalt (II) and hydrogen ion concentrations of the feed on extraction rates were investigated.

Taking into account interfacial first order reaction between Co(II) and D₂EHPA, and membrane diffusion as simultaneous controlling factors, an equation describing the permeation rate has been derived as follow.

$$\ln \frac{C_M}{C_M^0} - q \left(1 - \frac{C_M}{C_M^0}\right) = -pt$$

In this equation, q was affected proportionally to hydrogen concentration in feed solution, and p was affected proportionally to D₂EHPA concentration in oil phase and inversely proportional to initial concentration of Co(II) and hydrogen ion in feed aqueous solution.

The experimental values can be correlated well by the equation.

1. 서 론

액막분리공정은 담체선택에 따라 액막에 선택성을 부여할 수 있고 희박한 금속용액으로부터 금속을 분리 농축할 수 있으며, 추출하는데 정추출과 역추출을 한장치 내에서 동시에 할 수 있는 등 장점을 지니고 있어서 유기혼합물의 분리, 금속이온 혼합물의 분리와 희박금속 이온의 농축을 비롯하여 최근에는 기체혼합물의 분리까지 응용하는 연구가 되고 있다.

액체막분리를 막을 통한 물질의 이동기구에 따라 살펴보면 첫째로 막 양측용액에 용질의 농도차가 있을 때 고농도측의 용질이 막에 용해하여 저농도측으로 이동하는 경우로, 용질이 혼합물인 경우 막에 대한 용해도의 차이가 분리율을 결정하게 된다. 둘째로 막내에 용질과 가역적으로 결합하는 물질, 즉 담체를 첨가하여 액막내에서는 용질-담체의 복합체가 되어 이동하는 것으로 촉진수송이라 하며, 혼합물을 분리하기 위하여는 용질에 대한 선택성이 있는 담체를 사용하여야 한다. 이상은 용질투과의 추진력으로 화학 potential(농도구배, 전위차 등)의 구배에 따라 일어나는 물리화학적 수송현상으로 수동수송(passive transport)이라 하며 물리 potential, 활동도계수를 무시할 수 있는 경우는 용질은 고농도측으로부터 저농도측으로 이동하며 유속(flux)은 농도구배에 비례한다. 세째로 에너지에 의하여 농도구배와 역행하여 저농도측에서 고농도측으로 용질이 역투과(reverse permeation)하는 경우로, 역삼투에 의한 순수제조에는 압력이 그 에너지원이며 수용액중 금속이온의 추출농축(uphill transport)은 높은 수소이온 농도가 그 에너지원이다. 생체액막에서는 생화학적 에너지에 의하여 역투과가 일어나며 이를 능동수송(active transport)이라 한다.

본 연구에서는 액막에 담체로 D₂EHPA를 가하여 고분자막에 함침지시시킨 막의 한쪽에 금속용액을 다른 쪽에 강산용액을 두어 H⁺ 농도의 차를 금속이온의 이동추진 에너지로 하였다. 함침형 지지액막은 액막이 안정하며 막두께와 막면적이 조작중 불변하고 확실하기 때문에 액막을 통한 물질이동기구를 연구하는데 적절하다.

D₂EHPA 추출제에 의한 금속이온의 추출속도와 추출기구에 관한 우수한 연구들이 최근 발표되고[1, 2] 있으나, 추출-액막투과-역추출이 동시에 일어나는 액막투과속도 해석에 이를 그대로 응용하기에는 너무 복잡하여서 추출속도에 미치는 착체형성 주반응[12]만을 고려

하기로 하였다.

Co(II)의 추출에 사용된 대표적인 착체형성제는 D₂EHPA[3], Kelex 100[4], TTA[5, 6], TBP[7], Versatic 911[8] 등이며 이들중 D₂EHPA에 의한 추출연구가 제일 활발하다.

금속이온의 담체함유 액체막 투과의 해석에 있어서 Baker 등[9], Vokel 등[10], Imato 등[11]은 금속 착체의 액체막 확산만이 속도지배단계라는 모델을 제시하고 있으나 초기실험치만을 상관시킬 수 있다. 한편 Kondo 등[12]은 에멀전형 액막투과에 있어서 투과유속을 금속이온 농도, 착체형성제 농도, 수소이온 농도의 역승으로 표시하였다. 최근에 Danesi[13, 14] 등은 수용액과 막(착체형성제 함유 유기용매상) 계면에서 속도결정단계반응을 고려하는 모델을 제안하여 실험치를 상관시키고 있으나 영향인자들의 영향을 충분히 고찰하지 못하였다. 또한 Huang 등[15]도 계면에서 속도결정단계반응을 고려한 유속식을 제안하고 있으나 실험결과를 만족할 만큼 상관시키지 못하고 있다.

본 연구에서는 D₂EHPA-benzene을 고분자막에 함침시킨 액체막을 통하여 Co(II)를 추출 농축하는데 있어서 교반속도, 착체형성제, D₂EHPA 농도, 수소이온 농도, Co(II)의 초기농도의 영향을 고찰하고 계면에서 이온종의 분배, 속도지배단계의 착체형성반응과 액체막중 착체의 확산을 고려한 속도식을 제안하고 실험결과와 상관시켜 비교 검토하였다.

2. 이 론

투과현상: 희박한 Co(II)함유 수용액(feed)에서 Co(II) 이온이 di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (이하 D₂EHPA라 표기하고 식에서는 그 이량체를 HR로 표기한다.) 함유 액막을 통과하여 탈거(striping) 수용액으로 이동하는 현상을 간단히 Fig. 1에 표시하였다.

이를 다음의 4단계로 나누어 생각할 수 있다. 제 1단계는 Co(II)가 F상(feed phase)에서 농도차에 의하여 막계면으로 이동하는 단계, 제 2단계는 계면 F상에 있는 Co(II)가 착체형성제(HR)와 반응하여 착체 CoR₂가 계면막상(oil phase, 이후 0상이라 함)에 형성되는 과정, 제 3단계는 CoR₂가 0상에서 F측으로부터 S측(striping solution)으로 농도차에 의하여 확산하는 과정, 제 4단계는 S상쪽으로 이동한 CoR₂가 H⁺와 반응하여 Co(II)가 S상으로 탈거이동하는 것으로, 높

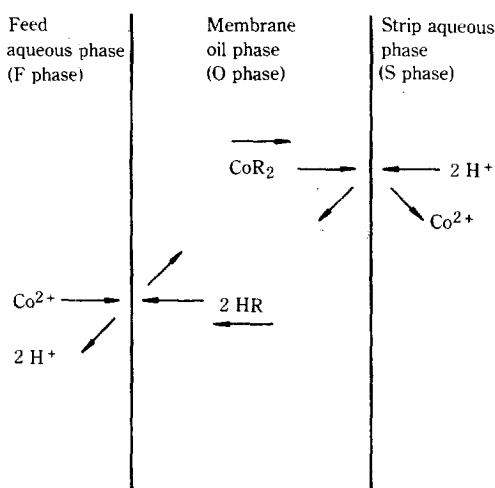


Fig. 1. Simplified diagram of liquid membrane for cobalt extraction.

은 H^+ 농도 때문에 0상의 S측 계면 CoR_2 의 농도는 무시할 수 있는 것으로 간주하는 것이 통례이다[12, 15-17].

투과속도 모델 : (제 1단계) $Co(II)$ 가 F상 본체로부터 막계면까지의 전달유속(J_M)은 $Co(II)$ 의 전달계수를 k_M 라 하면

$$J_M = k_M (C_M - C_{M1}) \quad (1)$$

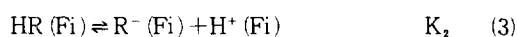
이다. C_M 는 F상 본체 $Co(II)$ 의 농도, C_{M1} 는 F상 막계면에서 $Co(II)$ 의 농도이다. 그러나 이는 용액과 막의 접촉속도에 의존하며 교반에 의하여 저항은 극소화할 수 있고 전체속도 해석에서 무시할 수 있다[18, 19].

(제 2단계) F상 막계면에서 $Co(II)$ 가 담체 D_2EHPA 와 반응하여 0상의 F측 계면에 CoR_2 가 되는 반응은 다음과 같이 이루어진다[12].

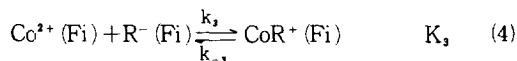
HR의 0상과 F상 계면에서 분배



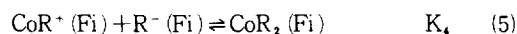
계면 F상에서 HR의 해리



계면 F상에서 $Co(II)$ 와 R^- 의 반응



CoR^+ 와 R^- 의 반응



F상계면에 형성된 $CoR_2(Fi)$ 가 0상 계면으로 분배



이상의 반응에서 Kondo 등[12]에 의하면 속도결정단

계반응은 (4)이며 전반응속도는 F측 계면에서 다음과 같다.

$$r = k_3 k_1 k_2 \left(\frac{C_{M1} \cdot C_{HR01}}{C_{H1}} - \frac{1}{K} \frac{C_{MR201} \cdot C_{H1}}{C_{HR01}} \right) \quad (7)$$

여기서 $K(K_1^2 K_2^2 K_3 K_4 K_5)$ 는 전반응의 평형정수이다. (7)에서 역반응을 무시하고 단위체적당 막접촉면적을 a 라 하면 $Co(II)$ 의 유속은

$$J_M = \frac{r}{a} = k_R \left(\frac{C_{M1} \cdot C_{HR01}}{C_{H1}} \right) \quad (8)$$

이 된다. 여기서 $k_R = K_1 K_2 K_3 / a$, C_{M1} 는 F상 계면에서 $Co(II)$ 의 농도, C_{HR01} 는 0상 F측 계면에서 HR의 농도, C_{H1} 은 F상 계면에서 H^+ 농도이다.

초기 0상의 HR의 농도를 C_{HR}^0 , 초기의 F상 H^+ 의 농도를 C_H^0 , C_M^0 를 초기 F상의 $Co(II)$ 농도라 하면 다음의 양론관계가 성립한다.

$$C_{HR}^0 = C_{HR01} + 2C_{MR201} \quad (9)$$

$$C_H = C_H^0 + \beta (C_M^0 - C_M) \quad (10)^*$$

F상에 있어서 교반을 격렬히 하면 물질전달저항은 무시할 수 있으므로[18, 19] $C_{M1} = C_M$, $C_{H1} = C_H$ 로 놓을 수 있으니까 식 (9), (10)을 식 (8)에 대입하면

$$J_M = k_R \frac{C_M (C_{HR}^0 - 2C_{MR201})}{C_H^0 + \beta (C_M^0 - C_M)} \quad (11)$$

이 된다.

(제 3, 4단계) 지지액막에서 CoR_2 의 이동은 지지액막의 상당확산계수를 D' , 막두께를 δ , 0상의 탈거수용액측 MR_2 의 농도를 C'_{MR201} 라 하면 MR_2 의 유속은

$$J_M = J_{MR2} = \frac{D'}{\delta} (C_{MR201} - C'_{MR201}) \quad (12)$$

이 된다. 여기서 0상의 탈거수용액측 농도 C'_{MR201} 는 S상의 높은 H^+ 농도 때문에 $C_{HR201} \gg C'_{HR201}$ 로 보아 C'_{MR201} 는 무시한다[12, 15-17]. 따라서 식 (12)는 다음과 같이 된다.

$$J_M = \frac{D'}{\delta} C_{MR201} \quad (13)$$

Feed의 용적을 V_F , 막의 면적을 A 라 하면

$$J_M = - \frac{V_F}{A} \frac{dC_M}{dt} \quad (14)$$

가 성립한다. 식 (11)에 식 (13), (14)를 대입하고 적분하면 F상중 $Co(II)$ 의 농도와 시간 t 사이의 관계식을 얻을 수 있다.

* Appendix

$$\ln \frac{C_M}{C_M^0} - \frac{C_M^0}{C_H^0 + \beta C_M^0} \left(\frac{2\delta}{D} k_r - \beta \right) \left(1 - \frac{C_M}{C_M^0} \right) = \frac{A k_r C_{HR}^0}{V_F (C_H^0 + \beta C_M^0)} t$$

여기서

$$\beta = 2K_i/C_B + 2C_H^0/C_B \quad (15')$$

이며 F상에 원충용액을 쓰지 않을 경우는 $\beta=2$ 이다. 식 (15)에서 시간에 무관한 항을 q, p로 놓으면 (15) 식은

$$\ln \frac{C_M}{C_M^0} - q \left(1 - \frac{C_M}{C_M^0} \right) = -pt \quad (16)$$

이 된다. 여기서

$$q = \frac{C_M^0}{C_H^0 + \beta C_M^0} \left(\frac{2}{D} k_r - \beta \right) \quad (16')$$

$$p = \frac{A k_r C_{HR}^0}{V_F (C_H^0 + \beta C_M^0)} \quad (16'')$$

이며 여기서 p는 Danesi[14]가 제안한 membrane permeability coefficient P와 $q=(A/V)P$ 관계가 성립한다.

3. 실험

3-1. 실험장치 및 재료

지지액막투과 장치는 Fig. 2와 같이 교반기를 부착한 두 유리용기(각 용량 200 ml) 사이에 액막용액을 함침시킨 고분자막을 고정하였다. 장치를 일정한 온도($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$)로 조절되는 항온조속에 넣어서 투과실험을 하였다. 액막용액을 고분자막에 함침시키기 위하여는 Fig. 3과 같이 다공성 스텐레스 소결판을 고정시킨 액막함침장치[20]를 제작하여 사용하였다.

본 실험에 사용한 중요한 시약은 다음과 같다.

Reagent	Grade	Manufacturer
cobalt chloride	E.P	HAYASHI
hydrochloric acid	G.R	MERK
sodium acetate	E.P	JUNSEI
acetic acid	G.R	SHINYO
benzene	E.P	JUNSEI
liquid paraffin		SHINYO
D ₂ EHPA	G.R	TOKYO KASEI
span 80		JUNSEI

실험에 사용한 고분자막은 두께 1.5×10^{-2} cm, 공경 1

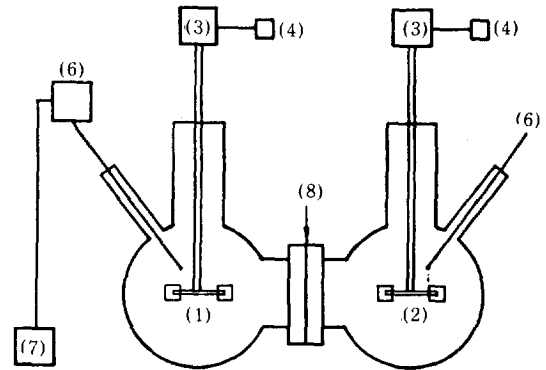


Fig. 2. Experimental apparatus.

- (1) Aqueous feed solution
- (2) Aqueous strip solution
- (3) Agitator
- (4) Tachometer
- (5) Thermometer
- (6) pH meter
- (7) Recorder
- (8) Supported liquid membrane

μm , 공경을 82%인 cellulose nitrate 막(Toyo Roshi.)을 사용하였다.

3-2. 실험방법

함침액막제조 : Fig. 3과 같이 소결다공판상에 여지를 놓고 그 위에 고분자막을 놓은 다음 밀부분을 서서히 진공으로 하면서 액체막액을 고분자 다공막속에 완전히 함침시킨 다음 밀봉용기에 넣어 보관하였다가 사용하였다.

Co-D₂EHPA 착제(CoR_2)의 확산계수 측정 : 막의 특성값을 구하기 위하여 순수만을 함침시킨 막을 Fig.

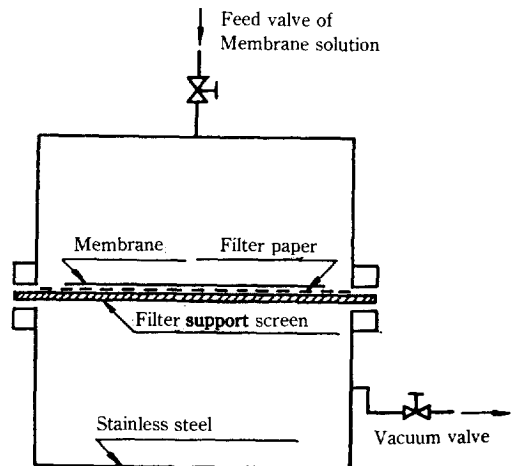


Fig. 3. Impregnation apparatus.

2의 투과장치에 설치하고 확산계수를 정확히 알고 있는 금속이온 수용액을 한쪽에, 다른 쪽에는 순수를 넣고 교반하면서 농도를 측정하여 막의 특성값을 얻었다. 같은 막에 D_2EHPA 의 용제로 사용한 유기용액(benzene)을 함침시킨 막을 투과기에 설치한 후 한편에는 CoR_2 유기용액($Co-D_2EHPA$ -benzene)을, 다른 편에는 유기용액(benzene)을 넣고 양편을 일정온도에서 교반하면서 Co 의 농도를 측정하여 CoR_2 의 확산계수를 산출하였다[21].

$Co(II)$ 의 D_2EHPA 함유지지액막투과 실험 : 일정 농도의 D_2EHPA -benzene 용액을 함침시킨 고분자막을 Fig. 2의 투과장치에 설치한 다음 일정농도의 $Co(II)$ 의 수용액을 원충용액에 의하여 일정 pH로 조절한 feed액을 한쪽에, 다른 쪽에는 1N HCl 수용액을 탈거액으로 주입한 다음 $25 \pm 0.1^\circ C$ 로 조절하는 항온조에 넣어 양쪽을 교반하였다. Feed액과 탈거액은 주입하기 전에 $25^\circ C$ 에서 D_2EHPA -benzene을 포화시켜서 투과중 액막이 용출되는 것을 예방하였다. $Co(II)$ 의 투과량은 feed 용액을 시간에 따라 1ml씩 시료로 취하여 polarographic 분석기(EG & G Co. Model 264)로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. $Co-D_2EHPA$ 착체확산계수

순수를 함침시킨 막을 설치한 투과장치(Fig. 2)의 한쪽에는 $CuSO_4$ 수용액을 다른 쪽에는 순수를 넣어 $25^\circ C$ 에서 투과속도를 측정하고 $Cu(II)$ 의 확산계수 $6.74 \times 10^{-6} cm^2/sec$ 를 다음 Geankoplis 등이 제안한 식 [21]

$$\ln \frac{C_{Ms}^0 - C_M^0}{C_{Ms} - C_M} = 2 \frac{\epsilon}{z} \frac{A}{\delta V_F} D_{AB} t \quad (17)$$

에 대입하여 막특성계수 ϵ/z 를 구하였다. 여기서 C_{Ms}^0 , C_{Ms} 는 탈거측용액의 초기와 시간 t 에서 농도이고, C_M^0 , C_M 는 feed 측 초기, 시간 t 에서 농도이다. 이 실험에 사용한 cellulose nitrate 막인 경우는 $\epsilon/z = 0.240$ 이었다.

다음에는 benzene을 함침시킨 막을 설치한 투과장치의 한쪽에는 $Co-D_2EHPA$ -benzene 용액을 탈거용액에 benzene을 사용하여 $25^\circ C$ 에서 $Co(II)$ 의 투과실험을 하고 전에 구한 ϵ/z 값을 식 (17)에 대입하여 $Co-D_2EHPA$ 의 확산계수를 구하였다. 이렇게 측정한 benzene 중 $Co-D_2EHPA$ 확산계수는 $25^\circ C$ 에서

$5.96 \times 10^{-7} cm^2/sec$ 이다. 다음의 막투과식의 유도에서는 상당확산계수 $D' = (\epsilon/z) D_{AB}$ 를 사용하였다.

4-2. $Co(II)$ 의 D_2EHPA 함유지지액막의 투과속도

금속이온의 담체함유액막을 투과하는 속도에 영향을 미치는 인자로 1) 액막중 담체농도, 2) feed 용액의 H^+ 농도, 3) feed중 금속이온 농도, 4) 용액의 교반속도, 5) 탈거용액의 H^+ 농도를 생각할 수 있다. 4)는 교반속도가 증가할수록 투과속도가 증가하나 200 rpm 이상에서는 별로 증가하지 않음을 볼 수 있으므로 본 연구의 모든 투과실험에서 교반속도는 300 rpm으로 하고 계면의 물질전달저항은 무시하였다. 5)는 탈거용액의 H^+ 농도를 강산(1N HCl)으로 하였으므로 탈거용액측 계면에서 $Co-D_2EHPA$ 농도($C'_{MR,ol}$)는 무시될 만큼 적은 것으로 간주하고 $Co(II)$ 투과에 있어 탈거용액중 H^+ 농도의 변화의 영향은 무시한다.

지지액막중 D_2EHPA 농도의 영향 : D_2EHPA 함유 지지액막을 설치한 투과장치(Fig. 2)에 feed측에는 $Co(II)$ 의 농도를 $3.39 \times 10^{-6} mol/cm^3$, H^+ 농도를 $3.16 \times 10^{-9} mol/cm^3$ (pH=5.5) 원충용액으로 하고 탈거용액은 1N HCl 수용액으로 하고 양측은 300 rpm의 교반속도로 하면서 $25^\circ C$ 에서 feed 측 $Co(II)$ 농도

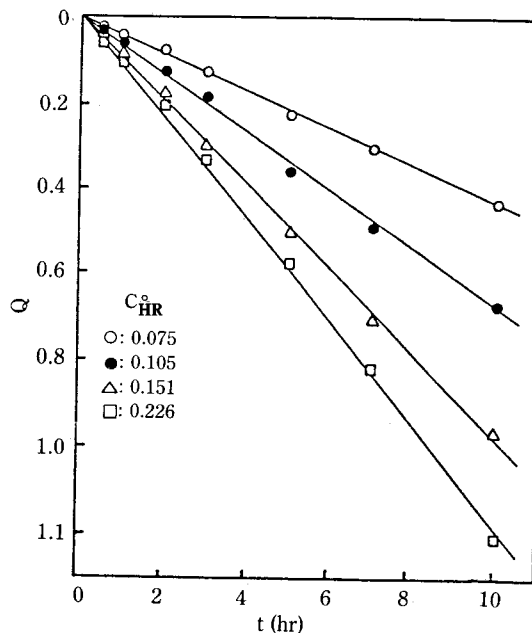


Fig. 4. Effect of D_2EHPA concentration in membrane on extraction rate.

$C_{HF}^0 = 3.16 \times 10^{-9} mole/cm^3$, $C_{MF}^0 = 3.39 \times 10^{-6} mole/cm^3$, rpm. = 300, $T = 25^\circ C$

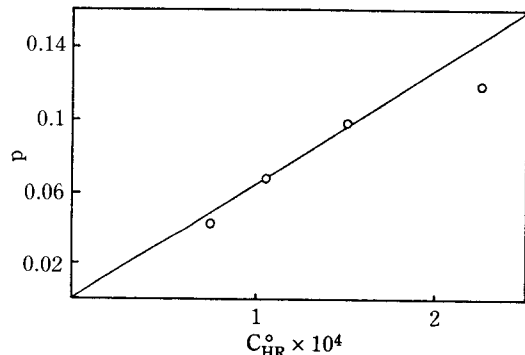


Fig. 5. p vs. C_{HR}^0 .
 $C_{HF}^0 = 3.16 \times 10^{-9}$ mole/cm³, $C_{MF}^0 = 3.39 \times 10^{-6}$ mole/cm³, $T = 25^\circ\text{C}$

의 변화를 측정하였다. 액막중 D₂EHPA 농도는 7.5×10^{-5} , 15.1×10^{-5} , 22.6×10^{-5} mol/cm³로 변화시켰다.

식 (16), (16')에 의하면 D₂EHPA의 농도 C_{HR}^0 에 의하여 p 만이 변화한다. 따라서 실험값들을 식 (16)에 대입하여 q 의 최적값을 구하면 $q=0.494$ 이고 식 (16)의 좌변항을 Q^{**} 라 하여 t 에 대하여 작도하면 Fig. 4와 같이 된다. Fig. 4의 각선의 기울기 p 를 구하여 C_{HR}^0 (D₂EHPA의 농도)에 따라 작도하면 Fig. 5와 같이 양호한 직선관계가 성립하며 그 기울기는 $0.63 \text{ sec}/(\text{mole}/\text{cm}^3)$ 이다.

Feed중 초기 Co(II) 농도의 영향: Feed 수용액중 초기 Co(II)의 농도가 투과속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 25°C 에서 지지액막중 D₂EHPA 농도를 15.1×10^{-5} mol/cm³, feed중 H⁺의 농도를 3.16×10^{-9} mol/cm³, 탈거용액중 H⁺ 농도를 1N로 하고 초기 Co(II) 농도를 1.697×10^{-6} , 3.39×10^{-6} , 5.09×10^{-6} , 6.787×10^{-6} mol/cm³로 하였을 때 feed중 C_M 의 변화를 시간에 따라 측정하였다.

식 (16')에서 $C_H^0 \ll C_M^0$ 이므로 C_H^0/C_M^0 를 무시하면 q 는 C_M^0 에 무관하게 된다. 이상 실험값으로부터 최적 q 값을 구하면 $q=0.398$ 이고 Q 대 t 를 작도하면 Fig. 6과 같이 실험값을 잘 상관시킬 수 있다. Fig. 6에서 각선의 기울기 p 를 구하여 식 (16)에 의하여 $1/p$ 대 C_M^0 를 작도하면 직선관계가 잘 성립한다.

Feed 수용액중 초기 H⁺ 농도가 투과속도에 미치는 영향: Feed중 H⁺의 초기농도가 Co(II) 막투과속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 막중 D₂EHPA 농도는 1.51×10^{-4} mol/cm³, Feed중 초기 Co(II) 농도는

$$^{**}Q = \ln(C_M/C_M^0) - q(1 - C_M/C_M^0)$$

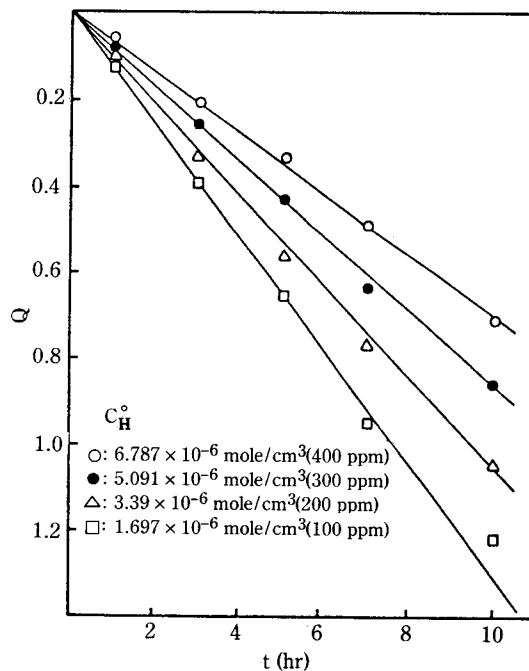


Fig. 6. Effect of initial Co(II) concentration on extraction rate.

3.39×10^{-6} mol/cm³로 하고 feed중 H⁺의 농도를 3.16×10^{-9} (pH=4.5), 1×10^{-8} , 3.16×10^{-9} , 1×10^{-9} mol/cm³로 변화시켜가면서 투과속도를 측정하였다. 식 (15), (16)에 의하면 q 와 p 는 둘 다 C_H^0 의 함수이므로 각 C_H^0 에 대한 C_M 대 t 측정치를 식 (16)에 대입하여 최적 q , p 를 구하고 Q 를 구하여 t 에 대하여 작도하면 Fig. 8과 같이 실험값이 잘 상관됨을 볼 수 있다. q

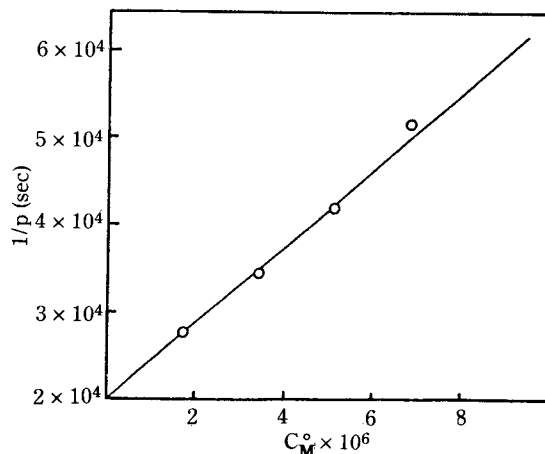


Fig. 7. $1/p$ vs. C_M^0 .

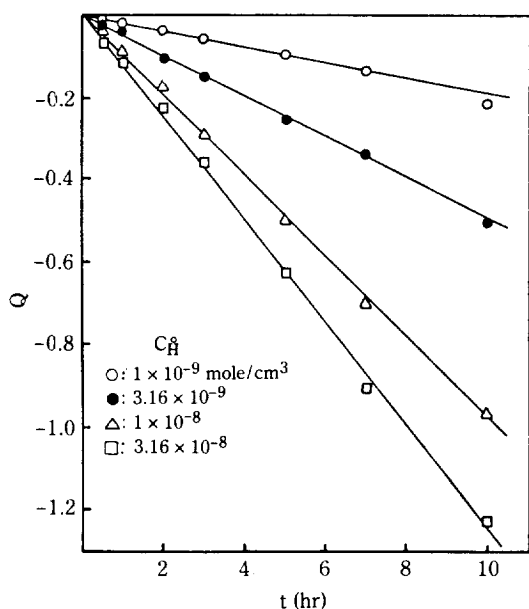


Fig. 8. Effect of H^+ concentration feed solution on $Co(II)$ transfer rate.

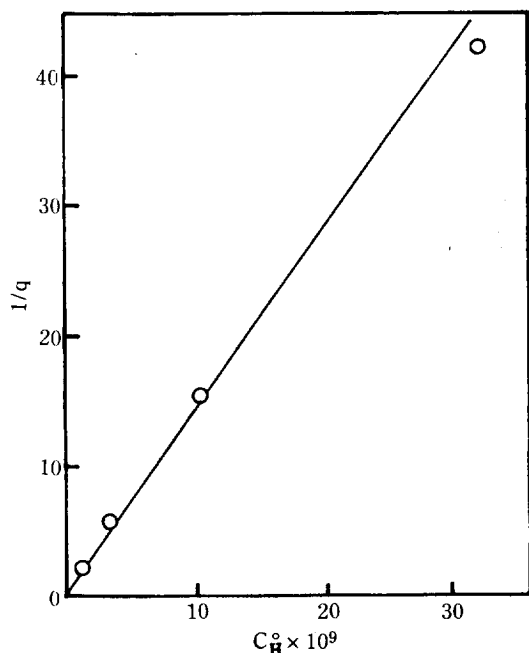


Fig. 9. $1/q$ vs. C_H^0 .

값과 C_H^0 의 관계는 식 (15')를 식 (16')에 대입하면 q 대 $1/(C_H^0+b)$ 로 상관시킬 수 있으며 이를 작도하면 Fig. 9와 같으며 p 대 C_H^0 관계를 식 (16'')에서 예견 되는 것처럼 $1/p$ 대 C_H^0 로 작도하면 Fig. 10과 같이 직

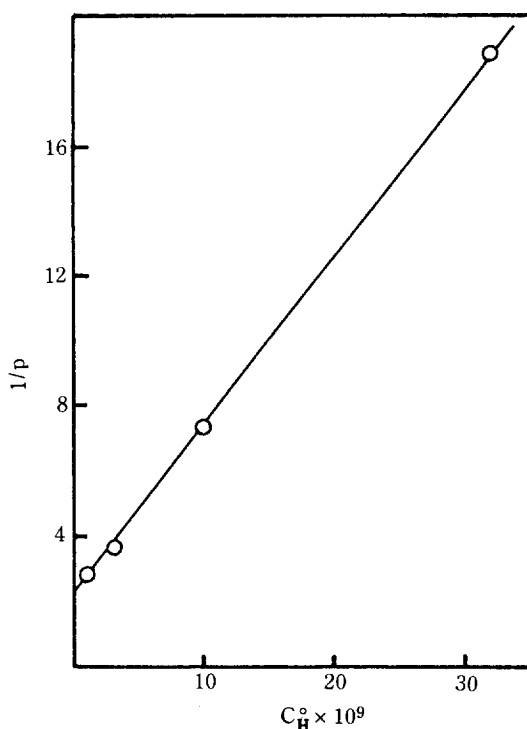


Fig. 10. $1/p$ vs. C_H^0 .

선이 된다.

4-3. 제안한 식에 대한 고찰

제안한 식 (16)은 액막중 담체로 첨가한 D_2EHPA 의 농도, feed 용액중 초기 $Co(II)$ 의 농도, feed 용액의 초기 H^+ 농도를 각각 변화시켜가며 얻은 $Co(II)$ 의 시간에 따른 농도변화를 Fig. 4, 6, 8과 같이 작도하면 전 실험구간의 값에 대하여 잘 상관시킬 수 있음을 확인하였다.

D_2EHPA 농도변화의 영향을 상관시키는데 Fig. 4 작도에 사용한 $q=0.494$ 와 4-1에서 측정한 상당확산 계수 D' 를 식 (16')에 대입하면 미지수 $k_R/\beta=7.16 \times 10^{-6} \text{ cm/sec}$ 이고 초기 $Co(II)$ 농도의 영향을 고찰하는 실험값을 상관시킬 때 사용한 $q=0.389$ 와 D' 를 역시 식 (16')에 대하여 구한 $k_R/\beta=6.62 \times 10^{-6} \text{ cm/sec}$ 로써 거의 같은 값을 나타낸다. 또한 q 와 H^+ 농도 (C_H^0) 관계도 Fig. 9에 의하여 식 (16')의 관계가 성립함을 알 수 있다. 식 (16'')에 의하면 p 는 D_2EHPA 의 농도(C_{HR}^0), 초기 $Co(II)$ 의 농도(C_M^0), 초기 feed 중 H^+ 의 농도(C_H^0)의 함수이고 이는 Fig. 5, 7, 10에 의하여 식 (16'')의 관계가 성립함을 입증하였다.

5. 결 론

담체로 D₂EHPA를 함유한 지지액막을 Co(II)가 투과하는 속도를 담체농도, feed중 초기 Co(II) 농도, feed중 H⁺의 농도를 변수로 하여 측정하였다.

투과속도식은 막계면에서 Co(II)와 담체의 속도지배 단계반응과 지지액막내 Co-D₂EHPA 착체화산저항을 고려하여 유도한 식 $\ln(C_M/C_M^0) + q(1 - C_M/C_M^0) = -pt$ 을 제안하였다. 여기서 q는 D', C_M⁰와 C_H⁰의 함수이나 H⁺ 농도가 적을 때는 C_M⁰에는 무관하고 p는 C_{HR}⁰, C_M⁰, C_H⁰에 의하여 결정되며 이론적인 관계가 잘 성립함을 확인하였다.

Appendix

Feed 수용액에는 완충용액을 사용하였다. 따라서 급속이동(C_M⁰-C_M)에 맞먹는 H⁺의 이동은 2(C_M⁰-C_M)이므로 F상중 H⁺ 농도는 완충용액으로 가한 약산의 농도를 C_A, 그 염의 농도를 C_B라 하면 C_M⁰=k_fC_A/C_B이니까

$$C_H = K_f \frac{C_A + 2(C_M^0 - C_M)}{C_B - 2(C_M^0 - C_M)} \frac{C_H^0 + 2K_f(C_M - C_M^0)/C_B}{1 - 2(C_M^0 - C_M)/C_B}$$

이고 이를 Tayler 급수전개하여 선형화하면

$$C_H = C_H^0 + \left(\frac{2F_f}{C_B} + \frac{2}{C_B} C_H^0 \right) (C_M^0 - C_M) \\ = C_H + \beta (C_M^0 - C_M)$$

이며 β는 C_H⁰의 함수이다.

NOMENCLATURE

A	: Area of liquid membrane
a	: Area of unit volume (cm ² /cm ³)
C	: Concentration of chemical species (g mol/cm ³)
D	: Distribution ratio
D'	: Effective diffusion coefficient of membrane (cm ² /sec)
D _{AB}	: Diffusion coefficient (cm ² /sec)
δ	: Thickness of membrane (cm)
ε	: Porosity
J	: Flux of chemical species (g mol/cm ² ·sec)
k	: Mass transfer coefficient (cm/sec)
K _f	: Ionization constant
p	: Permeability coefficient (cm/sec)
r	: reaction rate (g mol/cm ³ ·sec)
t	: Time (sec)
V	: Volume of aqueous solution (cm ³)

z : Tortuosity

Subscripts

B	: Salt in buffer solution
F	: Aqueous feed phase
H	: Hydrogen ion
HR	: Dimeric species of D ₂ EHPA
i	: Interface
M	: Metal species
MR ₂	: Metal-D ₂ EHPA complex
o	: Organic phase

Superscript

o : Initial value

REFERENCES

1. Ting-Chia Huang and Ruey-Shin Juang: *J. Chem. Eng. of Japan*, **19**, 397 (1986).
2. Son-Ki Ihm, Hwa-Yong Lee, and Dong-Hui Lee: *J. Membrane Sci.*, **37**, 181 (1988).
3. Brisk, M.L. and McManamey, W.J.: *J. Appl. Chem.*, **19**, 109 (1969).
4. Flett, D.S., Cox, M., and Heels, J.D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2197 (1975).
5. 川本博, 赤岩英夫: *分析化学*, **24**, 127 (1975).
6. Akaiwa, H., Kawamoto, H., and Ishii, T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2077 (1974).
7. Rao, P.K., Sarma, P.V.R.B., Pandey, V.M., Mohanty, B.C., and Jena, P.K.: *Trans. Indian. Inst. Met.*, **28**, 488 (1975).
8. Ritcey, G.M. and Lucas, B.H.: p. 463 "Proceeding of the International Solvent Extraction Conference 1974", Soc. of Chem. Ind. London (1974).
9. Baker, R.W., Tuttle, M.E., Kelly, D.J., and Lonsdale, H.K.: *J. Membrane Sci.*, **2**, 213 (1977).
10. Völkel, W., Halwachs, W., and Schügerl, K.: *J. Membrane Sci.*, **6**, 19 (1980).
11. Imato, T., Ogawa, H., Morooka, S., and Kato, Y.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **14**, 289 (1981).
12. Kondo, K., Kita, K., Koida, I., Irie, J., and Baka-shio, F.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **12**, 203 (1979).
13. Danesi, P.R. and Clanetti: *J. Membrane Sci.*, **14**, 175 (1983).
14. Danesi, P.R., Horwitz, E.P., and Richert, P.G.: *J. Phys. Chem.*, **87**, 4708 (1983).
15. Huang, T.C. and Juang, R.S.: *J. Membrane Sci.*, **31**, 209 (1987).
16. Danesi, P.R., Horwitz, E.P., Vandergrift, G.F., and Chiarizea, R.: *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 201 (1981).

17. Komazawa, T., Otahe, T., and Yamashita, T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**(1), 127 (1983).
18. Cussler, E.L.: *AIChE J.*, **17**, 405 (1971).
19. Lee, K.H., Evans, D.F., and Cussler, E.L.: **24**, 860 (1978).
20. Evans, F., Duffey, M.E., Lee, K.H., and Cussler, E.L.: *Colloid Interface Sci.* 5 50th Academic New York, p. 119 (1978).
21. Bidstrup, D.E. and Geankoplis, C.J.: *J. Chem. Eng. Data* **8**, 170 (1963).