

## 소수성 실관막 모듈을 이용한 중금속추출에 관한 연구

김영일 · 진도원\* · 김종현\*\* · 최대웅\*\*\* · 박동원†

동아대학교 공과대학 화학공학과

\*大阪大學基礎工學部 化學工學科

\*\*동서대학교 응용공학부 화학공학과

\*\*\*동의대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 5월 15일 접수, 1996년 8월 5일 채택)

## A Study on the Extraction of Heavy Metals by use of Hydrophobic Hollow Fiber Membrane Module

Young-Il Kim, Do-Won Jin\*, Jong-Hyun Kim\*\*, Dai-Ung Choi\*\*\* and Dong-Won Park†

Department of Chem. Eng., Dong-A University

\*Department of Chem. Eng., Osaka University

\*\*Department of Chem. Eng., Dong Seo University

\*\*\*Department of Chem. Eng., Dong Eui University

(Received 15 May 1996; accepted 5 August 1996)

### 요 약

특정 용질에 대해 화학적 친화력을 가진 추출제를 사용하여 실관막 모듈을 통해 액-액추출 조작을 행할 경우, 실관막의 단위부피당 표면적이 매우 크기 때문에 물질전달이 대단히 신속하다. 본 연구에서는 Cd(II)와 Co(II)를 산성 수용액으로부터 추출하기 위해 소수성 실관막을 사용하였으며, 추출제로서는 D2EHPA(di-2-ethylhexylphosphoric acid), TOPO(trioctylphosphine oxide) 및 TOA(tri-*n*-octylamine)를 사용하였다. 그 결과, Cd(II)는 TOPO에 양호하게 추출되었으며, D2EHPA는 Co(II)에 대해 우수한 추출제로 작용하였다. 소수성 실관막에서의 유속단계를 결정하기 위해 실관막 내·외부의 유속에 대한 영향을 실험하였다. 분배비가 큰 계에서는 실관 내부수용액에서의 물질전달이 전체 물질전달을 지배하였으며, 본 연구에서  $K_m$ 와 실관 내부유속과의 상관관계는  $(K_m d/D)=1.89(d^2 v_i/LD)^{1/3}$ 를 얻었다. 반면, 분배비가 작은 계의 경우는 실관막 내부저항이 막세공에 비해 작았다.

**Abstract**—When liquid-liquid extractant processes through the hollow fibers membrane module by using extractants having the chemical affinity for a specific solute, mass transfer is unusually fast because of the large surface area per volume of the hollow fiber membrane. The extractions of Cd(II) and Co(II) from acidic aqueous solution were carried out by using the hydrophobic hollow fiber membrane. The extractants used in this work were D2EHPA(di-2-ethylhexylphosphoric acid), TOPO(trioctylphosphine oxide) and TOA(tri-*n*-octylamine) for the metal ions extraction. Cd(II) was extracted very well by TOPO, D2EHPA was good extractant for Co(II) extraction. To determine the rate controlling step in the hydrophobic hollow fibers, we also examined the effect of inside and outside flow rates of the hollow fibers membrane. For the system with high distribution ratio, mass transfer in the inside aqueous feed dominated the overall mass transfer, and in this paper, correlation between  $K_m$  and inside velocity was obtained as  $(K_m d/D)=1.89(d^2 v_i/LD)^{1/3}$ . On the other hand, for the system with low distribution ratio, the resistance in the inside of hollow fibers was much less than membrane resistance.

**Key words:** Hydrophobic Hollow-Fiber, Extraction

### 1. 서 론

분리공정에 있어서 다공성 막의 이용은, 기존 공정에 비해 운전비용의 절감, 분리조작의 용이성, 열변성물질에 대한 저온조작 등의 특징 외에 상변화의 동반없이 특정성분에 대한 선택분리 및 농축이 가능하며, 그 물질전달이 대단히 신속히 진행된다[1, 2]. 이는 막이

가지고 있는 작은 세공들에 의해 단위부피당 표면적이 증가하기 때문이며 특히, 세공률이 높은 실관을 다발로 묶어 반응기로 사용함으로써 기-액흡수 또는 액-액추출의 경우 흡수탑, 충전탑 및 혼합침강기 등의 장치들에 비해 두 액간의 접촉면적이 대단히 크고, 실관 내·외부유체의 흐름이 완전히 독립적이므로 편류, 부하현상이 발생하지 않으며[3], 유화형 액막의 난점인 막 내구성과 관련하여 막

의 물리·화학적 안정성이 우수하고 분리효율이 높으며[4,5], 평판형 지지액막에 비해 막액 처리가 간편하다는 특징이 있어서[6] 이러한 실관막을 이용한 연구가 최근 활발해지고 있다.

막 반응기를 이용한 추출공정에 관한 연구로서, Babcock 등[7]은  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ 의 혼합수용액에서 Alamine 336을 담체로 이용하여 우리나라를 선택추출한 연구결과를 보고하였고, Harada와 Shiomu[8]는 추출거동이 다른 두 종류의 담체 D2EHPA(di-2-ethylhexylphosphoric acid)와 TOA(tri-*n*-octylamine)를 혼합하여 Fe(III)와 Zn(II)을 분리하는 연구를 행하였다. 또한 Denesi 등[9]은 Celgard 2400의 미세공 지지막을 이용하여 담체없이 수용상의 초산과 유기상의 MIBK(methylisobutylketone), 크실렌 등과의 추출분리를 통해 분배비가 추출속도에 미치는 영향을 검토하였다. 그 외 금속이온의 추출과 관련하여, 각종 추출담체를 개발하여 금속이온에 대한 추출거동, 분리기구 및 물질전달속도를 연구[10-14]하거나 추출에 미치는 여러 가지 영향인자들을 고찰[15,16]하는 등 다양한 연구가 진행되어 왔다. 액-액 추출공정에 있어서, 일반적으로 용질플럭스는 확산속도와 분배비에 의존하며, 확산계수는 동일 용매 내에서 대부분 유사한 값을 가지므로 분배비의 차이가 곧 선택추출을 좌우하게 된다. 따라서 특정 용질과의 화학적 친화성이 상대적으로 큰 물질을 담체로 사용하여, 접촉면적이 큰 실관막 모듈에서 액-액추출 조작을 할 경우, 선택추출과 신속한 물질전달속도를 동시에 얻을 수 있으므로 산업적인 응용이 기대되고 있으나, 제막기술이나 추출공정의 개발과 관련하여 해결해야 할 과제가 많이 남아 있어 아직 실관막을 이용한 분리조작의 실용화는 부분적으로 밖에 이루어지지 않고 있는 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는 소수성 실관막을 이용하여 Cd(II)와 Co(II)를 분리하고자 추출담체로서 di-2-ethylhexylphosphoric acid(D2EHPA), trioctylphosphine oxide(TOPO) 및 tri-*n*-octylamine(TOA)를 사용하여, 각 반응계에서 금속이온들에 대한 추출제들의 거동과 추출률을 조사하여 중금속에 대한 선택추출 능력을 검토하고, 소수성 막이 가지고 있는 특성에 따라 실관막 모듈에서의 물질전달 과정에서 전달저항을 구하여, 반응율속단계를 결정함으로써 실관막을 이용한 중금속 추출조작 기술에 대한 기초자료를 제시하고자 한다.

## 2. 이 론

실관막 모듈내에서의 물질전달은 막기벽을 통한 용질의 이동으로 진행되며, 용질중금속의 물질수지와 실험으로 분석한 각 시간별 수용상내의 중금속 잔류농도로부터 농도감소비를 구하여 이로부터 총괄물질전달계수,  $K_w$ 를 계산할 수가 있으며, Zang과 Cussler[17]가 실관막에서의 기체흡수 실험으로부터 막내부 물질전달계수에 대해 제안한 식을 적용하면, 본 연구에서와 같이 병류흐름에 대한 총괄물질전달계수의 관계식은 식 (1)과 같으며,

$$\ln \left[ \frac{C_i \left( 1 + \frac{V_i}{HV_s} \right) - C''_i \frac{V_i}{HV_s} - \frac{C''_i}{H}}{C''_i - \frac{C''_i}{H}} \right] = -t \left[ \left\{ \frac{\frac{1}{V_i} + \frac{1}{HV_s}}{\frac{1}{Q_i} + \frac{1}{HQ_i}} \right\} \left\{ 1 - \exp \left( - \frac{4K_w L}{\frac{d^2 v_i}{dV_i}} \right) \right\} \right] \quad (1)$$

윗 식에서 H는 분배계수, V와 Q는 두 용액의 부피와 유량을 나타내며, 첨자 t, s는 각각 막내부 수용상과 외부 유기상의 항을 의미한다. 식 (1)의 좌변은 수용상 내부에서의 농도감소비로서 각 시간에서의 수용액내 중금속농도를 측정하여 농도감소비를 구하고 이를 시간에 대해 도식하여 그 기울기로부터  $K_w$ 를 구하였다.

실관막 모듈을 이용한 물질전달 과정을 막내부, 막세공 및 외부 유기상에서의 용질확산으로 단계를 구분함으로써 각 단계에서의 물질전달저항을 비교하여 반응율속단계를 결정할 수가 있다. 총괄저항은 다음식 (2)와 같이 개별저항의 합으로 표현할 수 있으며,

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_{mem}} + \frac{1}{k_s \cdot H} \quad (2)$$

본 연구에서와 같이 소수성 실관막을 이용할 경우 막세공은 외부의 유기상에 의해 충전되므로 용질의 분배계수항은 막세공 및 외부 유기상에 대한 식내에 포함되게 된다. 따라서, 이때의 막저항은 다음과 같이 세공내에서의 확산계수와 분배계수 및 막두께, 세공률(porosity), 굴곡률(tortuosity) 등의 막 특성치들로 나타내어진다.

$$\frac{1}{k_{mem}} = \frac{\delta}{D_{eff} \cdot H} = \frac{\tau \cdot \delta}{D_m \cdot \epsilon \cdot H} \quad (3)$$

또한, 막내·외부에서의 물질전달계수  $k_i$ 와  $k_s$ 는 무차원수들의 상관관계식을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{k \cdot d}{D} = (A) \cdot \left( \frac{d \cdot v}{v} \right)^a \cdot \left( \frac{v}{D} \right)^b \cdot \left( \frac{d}{L} \right)^c \quad (4)$$

유속단계를 추정을 위해, 먼저 막 내부에서의 물질전달이 전체물질전달을 지배한다고 가정하면, 본 연구에서 막내부의 흐름은 층류이므로 식 (4)는 Sieder와 Tate[18]가 제안한 식 (5)와 (2)로부터 식 (6)을 얻을 수 있으며

$$\frac{k_i \cdot d}{D_i} = (1.86) \cdot \left( \frac{d^2 \cdot v_i}{L \cdot D_i} \right)^{1/3} \quad (5)$$

$$\frac{1}{K_w} = \left( \frac{d}{1.86 \cdot D_i} \right) \cdot \left( \frac{L \cdot D_i}{d^2 \cdot v_i} \right)^{1/3} + \left( \frac{1}{k_{mem}} + \frac{1}{k_s \cdot H} \right) \quad (6)$$

이에 반해 실관막 외부에서 용질의 이동이 전체물질전달을 지배한다면 식 (7)을 식 (2)에 대입하여 식 (8)을 얻을 수 있다.

$$\frac{k_s \cdot d_s}{D_s} = (8.8) \cdot \left( \frac{d_s^2 \cdot v_s}{L \cdot v} \right) \cdot \left( \frac{v}{D_s} \right)^{1/3} \quad (7)$$

$$\frac{1}{K_w} = \left( \frac{d_s}{8.8 \cdot D_s \cdot H} \right) \cdot \left( \frac{L \cdot v}{d_s^2 \cdot v_s} \right) \cdot \left( \frac{D_s}{v} \right)^{1/3} + \left( \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_{mem}} \right) \quad (8)$$

따라서, 식 (6)과 (8)로부터 실관막 내·외부의 유속을 변화시켰을 때 해당 유속이 총괄저항에 미치는 영향을 조사함으로써 본 연구에서의 유속단계를 결정하였다.

## 3. 실험

내경 200  $\mu\text{m}$ , 막두께 40  $\mu\text{m}$ , 평균세공경 0.3  $\mu\text{m}$ 의 소수성 실관 300가닥을 내경 10 mm, 길이 150 mm의 용기내에 수직으로 고정시켜 실관막 모듈을 제작하여 Fig. 1과 같이 25°C의 항온조내에 설치하였고, 자석교반기로 저장조 내부의 농도분포를 균일하게 유지하였으며, 추출이 진행되는 동안 실관외부를 흐르는 유기상이 막 기벽의

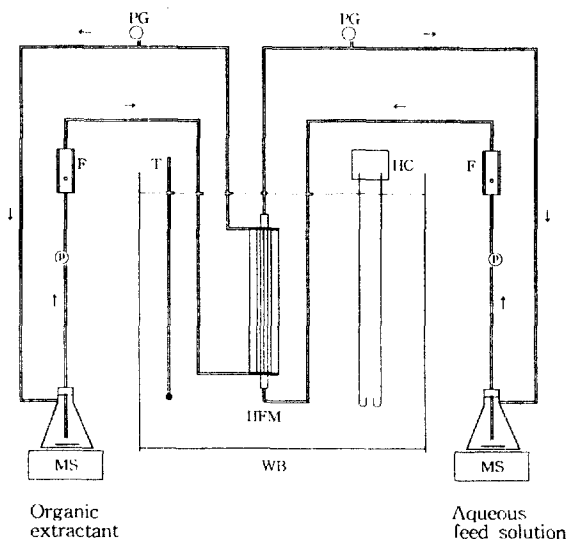


Fig. 1. Schematic diagram for extraction apparatus of hollow fiber membrane.

F : Flow meter                      MS : Magnetic stirrer  
P : Pump                              PG : Pressure gauge  
T : Thermometer                  WB : Water bath  
HC : Heat controller              HFM : Hollow fiber membrane

세공을 통해 수용상 쪽으로 침투되는 것을 방지하기 위하여, 실관 내·외부의 압력차가 일정하게 유지될 수 있도록 유속을 조절하여 두 상간의 접촉면적이 안정되도록 하였다.

각 반응계에서 평형분배비의 측정은 수용상의 초기 염산농도를 변화시켜 실험하였다. 초기염산농도를  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 로 조절하여 중금속을 Cd(II)  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , Co(II)  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  각각 함유한 원료수용액 200  $\text{dm}^3$ 와 D2EHPA를 *n*-heptan에, TOPO는 benzene에 각각  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 의 동일 농도로 희석시키고, TOA는 *o*-xylene에  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 로 희석시킨 후 염산에 포화시켜 유기상추출제를 제조하여, 각 유기상을 수용액과 같은 부피로 혼합하고 충분히 교반시켜 수용상내의 중금속 농도를 원자흡광분광기로 분석하였다.

실관막 모듈에 의한 추출실험은 중금속 농도를 Cd(II)  $8.9 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , Co(II)  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 로 하여 초기염산농도를 변화시켜 200  $\text{dm}^3$ 의 원료수용액을 제조하고, 추출제는  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 의 동일 농도로 유기용제에 희석시켜 유기상을 제조하여, 원료수용액은 실관 내부로 공급하고, 추출제는 실관 외부로 공급하였으며, 두 흐름을 병류로 순환공급하면서 추출이 완료될 때까지 수용상 저장용기내에 잔류하는 중금속의 농도를 시간별로 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 분배비의 측정

수용상의 초기 염산농도를 변화시키면서 각 추출반응계에서의 물질 분배비를 구하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 초기염산 농도를  $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \text{ mol/dm}^3$ 로 변화시킨 Cd(II)의 경우는 TOA에 가장 양호하게 분배되었으며 TOPO에는 분배비가 70 이하로 상대적으로 작은 값을 보였으며, 높은 분배비를 나타내는 초기염산농도는 TOA의 경우  $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 의 범위로 TOPO( $5.0 \times 10^{-5}$  내외)에 비해 다소 넓은 영역을 보였다. 또한 DP-8R에는 거의 분배되지 않음을 알 수 있었다. 이와 비교하여 Co(II)의 경우는 Fig. 3과 같이 TOA와 D2EHPA에 비슷한 수준으로 양호한 분배비를 보이고 있

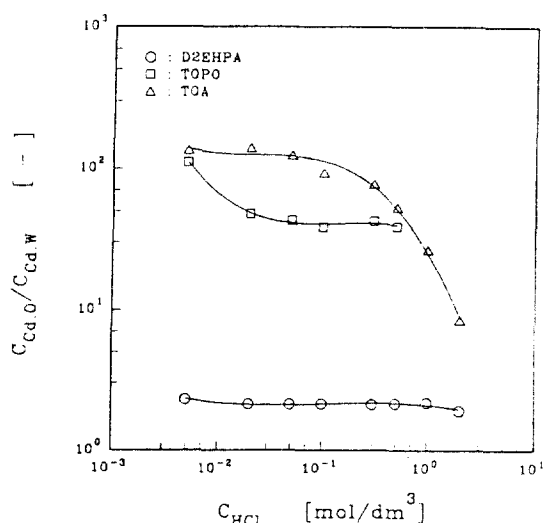


Fig. 2. Distribution ratio vs. init.[HCl] for extraction of Cd(II) into extractants.

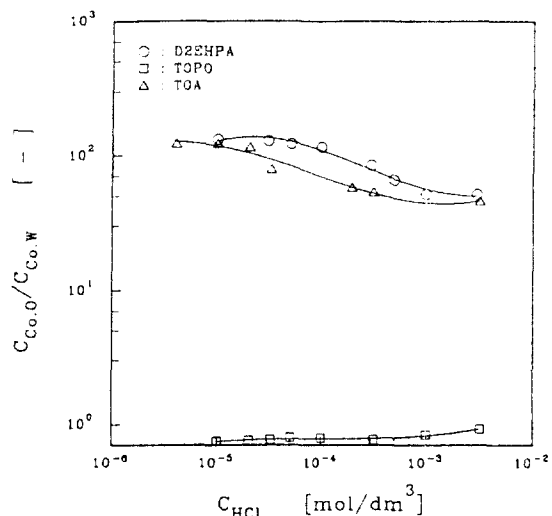


Fig. 3. Distribution ratio vs. init.[HCl] for extraction of Co(II) into extractants.

으며 반면 TOPO의 경우는 1 이하의 대단히 낮은 분배비를 나타내었다. Fig. 4는 각 계에서 최대 분배비를 나타낸 조건에서의 각 시간별 수용액 내 중금속 농도비를 나타낸 것으로서, 4시간 이내에 추출은 대부분 완료되었음을 알 수 있었다.

### 4-2. 실관막에서의 물질전달계수와 분배비

각 반응계에서 추출제들의 추출능력을 검토하기 위해서 본 연구에서는 물질전달계수를 구하여 그 값을 분배비와 비교해 봄으로써, 물질전달에 대한 분배비의 영향을 조사하였다. 이를 위해 시간별로 분석한 수용액 내에서의 중금속 농도로부터 식 (1)을 이용하여 수용액에서의 농도감소비를 구하고, 이를 시간변화에 대해 도시하여 그 기울기로부터 총괄물질전달 계수를 구하였다. 각 계에 대한 분배특성 결과를 바탕으로 수용액에서의 초기 염산농도 변화에 따른 결과 중 최대 분배비를 나타낸 조건에서의 농도비 변화를 시간에 대해 도시하여 Fig. 5에 나타내었으며 Fig. 5에서의 기울기로부터  $K_w$ 를 구하여 Fig. 7에 나타내었다. 초기염산 농도의 영향에 있어서  $K_w$ 는 분배비와 유사한 경향을 보이고 있으나, 두 중금속에 있어서 추출률이

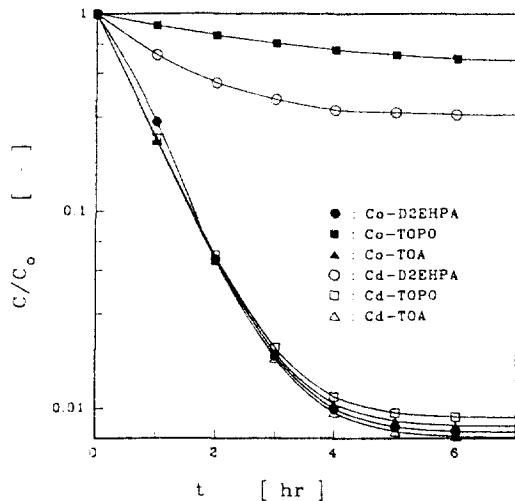


Fig. 4.  $C/C_0$  vs. time at  $\max.(C_{MO}/C_{MX})$  for extraction of metals into extractants.

높은 두 가지 추출제의 경우 분배비와  $K_w$ 의 비교하면,  $K_w$  차이가 분배비의 차이보다 크며 이것은 실관막을 이용한 액-액추출에서는 분배비의 영향 외에 다른 요인이 총괄물질전달에 영향을 미치고 있음을 추측할 수 있었다.

#### 4-3. 개별물질전달 저항과 율속단계

실관막 모듈내에서의 물질전달과정을 세단계로 가정하여 각 단계에서의 물질전달계수 및 개별물질전달 저항을 비교함으로써 실관막에서의 반응율속단계를 결정할 수가 있다. 이에 따라 본 연구에서의 율속단계를 결정하기 위해, 실관막 내·외부 유속이  $K_w$ 에 미치는 영향을 비교하였다. 식 (6)을 이용하여 세단계의 물질전달과정 중 막 내부 수용액으로부터 막 내표면까지의 물질전달이 총괄저항을 지배한다는 가정하에, 실관막 내부유속의 변화에 따른 총괄저항을 구한 결과로서 Fig. 7과 8은 추출물이 우수한 Co(II)-TOA계와 Cd(II)-TOPO계에 대한 것으로서, 두 경우의 절편인  $(1/k_{mem} + 1/k_H)$ 의 값이 '0'에 대단히 가까운 값을 나타내고 있으며, 식 (6)에서의 막저항과

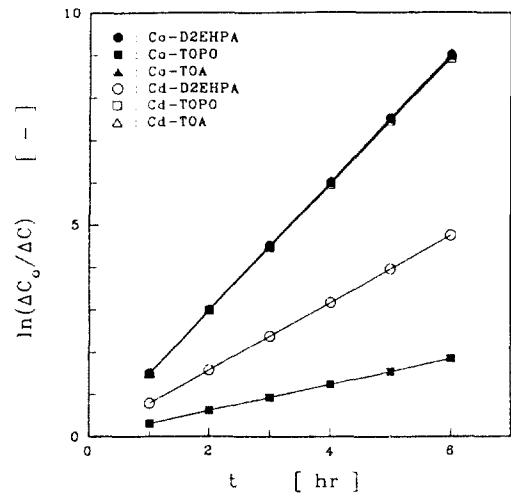


Fig. 5.  $\ln(\Delta C_0/\Delta C)$  vs. time at  $\max.(C_{MO}/C_{MX})$  for extraction of metals into extractants.

막외부저항은 무시할 수 있음을 의미하며 따라서 실관막에서의 율속단계는 막내부에서의 물질전달과정임을 알 수 있었다.

다음은 막 내부저항이 지배적이라는 가정의 타당성을 위해, 반대로 막외부 저항이 지배적이라는 가정하에 Co(II)-TOA계에 대하여 식 (8)을 이용하여 막 외부 유속이  $(1/K_w)$ 에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었으며, 결과로부터 실관막 외부유속의 변화에 거의 무관한  $K_w$ 를 보이고 있으며, 이는 막외부 저항이 지배적이라는 가정에 크게 벗어남을 알 수 있다. 반면 Fig. 10에서는 식 (6)과 식 (8)을 이용하여 Co(II)-TOPO계에 대해 실관막 내·외부유속을 각각 변화시켰을 때의 결과를 나타낸 것으로서  $(1/K_w)$ 값이 두 유속변화에 대해 거의 차이가 없는  $3.5 \times 10^4 [s/m]$ 의 값을 보이고 있다. 이 결과는 Fig. 7의 결과와 상반된 것으로서, 본 연구에서와 같이 소수성 실관막을 사용했을 때, 막세공은 막외부와 동일한 유기상의 추출제로 충전되므로 Cd(II)-TOPO 및 Co(II)-TOA계와 같이 분배비가 큰 계의 경우 막세공 및 막외부에서의 물질전달은 막내부에 비해 대단히 신속하므로, 막내부에서의 물질전달이 율속단계가 되고, 이에 반해 Co(II)-TOPO

Table 1. Distribution ratio and mass transfer coefficient for init.  $C_{HCl}$  variation

Co(II)-D2EHPA			Co(II)-TOPO			Co(II)-TOA		
$C_{HCl}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\frac{C_{MO}}{C_{MW}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	$C_{HCl}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\frac{C_{MO}}{C_{MW}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	$C_{HCl}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\frac{C_{MO}}{C_{MW}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]
$1.0 \times 10^{-5}$	132.75	15.773	$1.0 \times 10^{-5}$	0.93	0.312	$5.0 \times 10^{-6}$	124.33	13.992
$3.0 \times 10^{-5}$	128.49	14.572	$3.0 \times 10^{-5}$	0.77	0.274	$1.0 \times 10^{-5}$	123.54	14.058
$5.0 \times 10^{-5}$	122.06	13.875	$5.0 \times 10^{-5}$	0.79	0.280	$3.0 \times 10^{-5}$	116.37	12.771
$1.0 \times 10^{-4}$	115.74	12.566	$1.0 \times 10^{-4}$	0.80	0.283	$6.0 \times 10^{-5}$	79.88	11.554
$3.0 \times 10^{-4}$	85.19	11.694	$3.0 \times 10^{-4}$	0.77	0.274	$2.0 \times 10^{-4}$	58.51	10.907
$5.0 \times 10^{-4}$	66.75	11.219	$1.0 \times 10^{-3}$	0.76	0.271	$5.0 \times 10^{-4}$	54.42	10.472
$1.0 \times 10^{-3}$	52.33	10.351	$3.0 \times 10^{-3}$	0.75	0.268	$3.0 \times 10^{-3}$	46.15	8.259

Co(II)-D2EHPA			Co(II)-TOPO			Co(II)-TOA		
$C_{HCl}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\frac{C_{MO}}{C_{MW}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	$C_{HCl}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\frac{C_{MO}}{C_{MW}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	$C_{HCl}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\frac{C_{MO}}{C_{MW}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]
$5.0 \times 10^{-3}$	2.30	1.370	$5.0 \times 10^{-3}$	111.56	12.244	$5.0 \times 10^{-3}$	135.99	19.050
$2.0 \times 10^{-2}$	2.12	1.309	$2.0 \times 10^{-2}$	48.08	10.094	$2.0 \times 10^{-2}$	140.73	18.441
$5.0 \times 10^{-2}$	2.12	1.277	$5.0 \times 10^{-2}$	43.15	8.185	$5.0 \times 10^{-2}$	124.95	14.283
$1.0 \times 10^{-1}$	2.13	1.305	$1.0 \times 10^{-1}$	38.50	7.390	$1.0 \times 10^{-1}$	93.10	9.3274
$3.0 \times 10^{-1}$	2.11	1.227	$3.0 \times 10^{-1}$	42.75	5.901	$3.0 \times 10^{-1}$	77.65	5.1087
$5.0 \times 10^{-1}$	2.14	1.300	$5.0 \times 10^{-1}$	38.97	4.665	$5.0 \times 10^{-1}$	53.19	4.3102

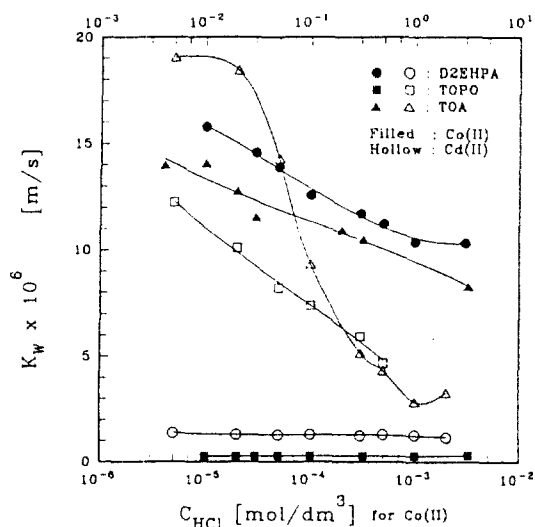


Fig. 6. Mass transfer coefficients vs. init.[HCl] for extraction of metals into extractants.

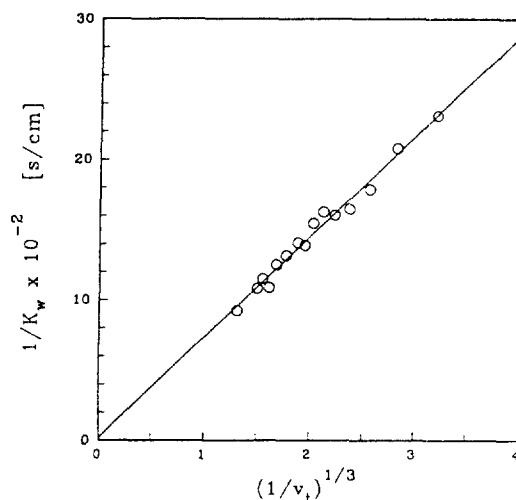


Fig. 8. Overall mass transfer resistance vs.  $(1/v_t)^{1/3}$  for extraction of Cd(II) into TOPO extractant.

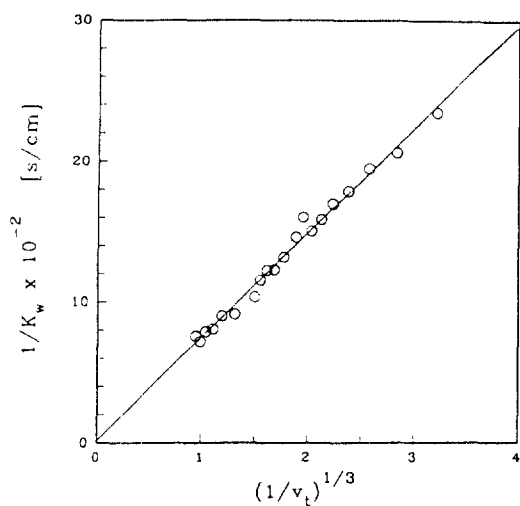


Fig. 7. Overall mass transfer resistance vs.  $(1/v_t)^{1/3}$  for extraction of Co(II) into TOA extractant.

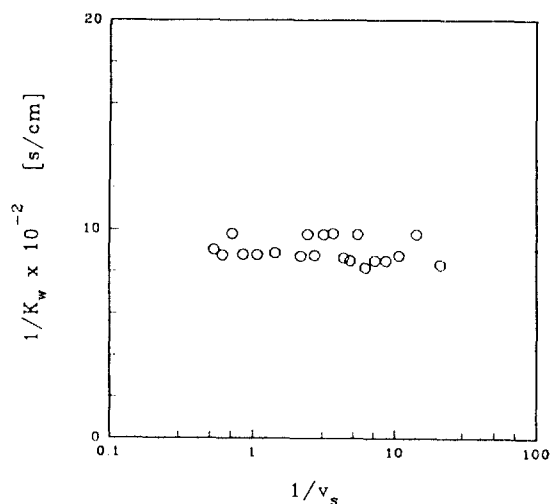


Fig. 9. Overall mass transfer resistance vs.  $(1/v_s)$  for extraction of Co(II) into TOA extractant.

Table 2. Effect of tube side velocity on overall resistance

$v_t$ [cm/s]	Co-TOA	Cd-TOPO	Co-TOPO	$v_s$ [cm/s]	Co-TOA	Co-TOPO
	$1/K_w \times 10^{-2}$ [s/cm]	$1/K_w \times 10^{-2}$ [s/cm]	$1/K_w \times 10^{-3}$ [s/cm]		$1/K_w \times 10^{-2}$ [s/cm]	$1/K_w \times 10^{-3}$ [s/cm]
0.030	23.35	23.11	34.35	0.047	8.32	34.32
0.044	20.53	20.79	32.83	0.070	9.76	34.76
0.059	19.44	17.85	35.44	0.093	8.74	34.74
0.074	17.83	16.48	34.83	0.115	8.50	33.50
0.089	16.95	16.04	35.95	0.138	8.52	34.52
0.103	15.84	16.26	34.84	0.162	8.17	33.17
0.118	15.03	15.46	35.03	0.185	7.76	35.75
0.133	16.02	13.88	36.02	0.208	8.51	33.51
0.148	14.60	14.07	34.60	0.232	8.64	34.68
0.177	13.18	13.17	34.18	0.278	9.81	34.81
0.207	12.29	12.51	35.29	0.323	9.75	34.75
0.236	12.24	10.88	34.24	0.370	8.76	33.76
0.266	11.57	11.51	34.57	0.417	9.77	35.76
0.296	10.36	10.81	35.36	0.463	8.73	33.73
0.443	9.13	9.23	34.13	0.695	8.87	34.87

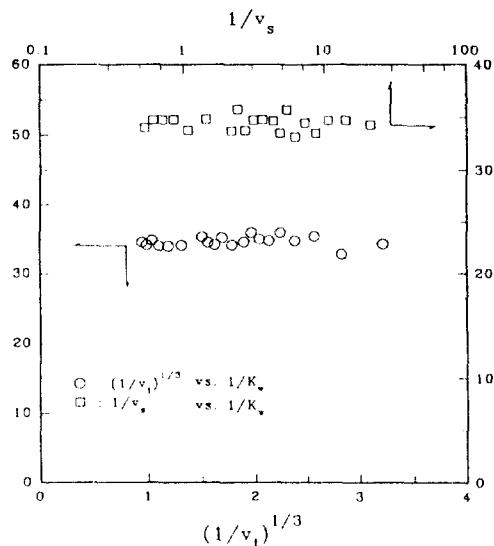


Fig. 10. Overall mass transfer resistance vs.  $(1/v_s)^{1/3}$  and  $(1/v_s)$  for extraction of Co(II) into TOPO.

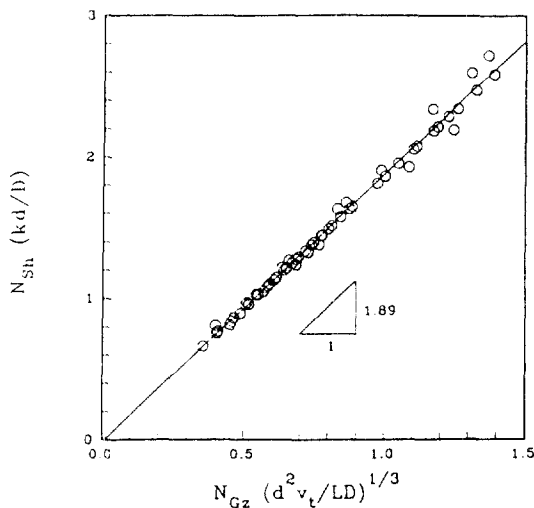


Fig. 11.  $N_{Sh}$  vs.  $N_{Gz}$  for inside hollow fiber.

와 같이 분배비가 적은 계에서는 중금속에 대한 추출제의 반응성이 미약함으로 막내부의 물질전달 저항 영향은 막세공에서의 저항에 비해 상대적으로 미약하여 무시가능한 정도임을 알 수가 있다. 따라서 Fig. 7-10의 결과는 각 반응계에 있어서 분배효과의 차이로 볼 수 있으며, 본 실험으로부터 분배비가 큰 계의 경우 물질전달 속도를 증가시키기 위해서는 소수성 실관막을 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있었다. 또한 Fig. 11은 본 연구의 소수성 실관막 내부에서의 물질전달계수를 Sherwood수와 Graetz수로서 나타낸 것으로서 두 무차원수의 비로부터 기울기 1.89를 얻을 수 있었다. 이 값은 Yang과 Cussler[19]의 실험결과 1.64와는 다소 차이가 있으며 이는 실관막의 특성치에 따른 차이로 생각된다.

## 5. 결 론

Cd(II) 및 Co(II)에 대한 중금속 액-액추출 실험과 그 결과에 대한 고찰로부터 Cd(II)는 TOPO와 TOA에, Co(II)는 D2EHPA 및 TOA에 양호하게 분배되었으며, Cd(II)-D2EHPA 및 Co(II)-TOPO계는 아

주 낮은 분배비를 나타내었다. 소수성 실관막 모듈을 이용하였을 때의 물질전달계수는 분배비와 경향은 유사하나 분배비 외에 다른 요인이 실관막을 통한 물질전달에 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 또한, 소수성실관막 내부에 용질을 함유한 수용액을, 실관막 외부에 추출제를 함유한 유기상을 공급했을 때, 분배비가 큰 계의 경우는 실관막 내부에서의 물질전달 과정이 전체물질전달 속도를 지배함으로써 이때 막 및 막외부에서의 물질전달 저항은 무시할 수 있음을 알았으며, 이와 반대로 분배비가 낮은 계의 경우는 막저항이 실관막 내·외부의 물질전달저항에 비해 지배적임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 각 계에서의 분배비에 기인한 것으로 본 연구에서와 같이 소수성 막을 사용할 경우 분배비가 큰 계에 대해서는 막내부에서의 물질전달 저항을 최소화함으로써 보다 큰 물질전달 속도를 얻을 수 있을 것으로 추측된다. 본 연구에서 사용한 실관막 내부에서의 물질전달계수를  $N_{Sh}$ 와  $N_{Gz}$ 로 나타낸 결과 1.89의 비를 얻을 수 있었다.

## 사용기호

- $C_i, C_o$  : solute concentrations
- $C_i^o, C_o^o$  : solute concentrations, at  $t=0$
- $d$  : fiber diameter
- $d_e$  : equivalent diameter,  $4 \times (\text{cross section/wetted perimeter})$
- $D_m, D_s, D_o, D$  : diffusion coefficients
- $D_{eff}$  : effective diffusion coefficient
- $H$  : partition coefficient
- $k_i, k_{mem}, k_o$  : individual mass transfer coefficients, in the inner solution, in the membrane, and in the outer solution, respectively
- $K_o$  : overall mass transfer coefficient
- $L$  : fiber length
- $Q_i, Q_o$  : flow rates
- $t$  : time
- $v_i, v_o$  : velocity
- $V_i, V_o$  : reservoir volumes
- $\alpha, \beta, \gamma$  : exponents
- $\delta$  : membrane thickness
- $\epsilon$  : porosity of hollow fiber
- $\nu$  : kinematic viscosity
- $\tau$  : tortuosity of hollow fiber pore

## 참고문헌

1. Cussler, E. L. and Evans, D. F.: *Separation and Purification Methods*, **3**, 399(1974).
2. Matsumoto, M., Shimauchi, H., Kondo, K. and Nakashio, F.: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **5**, 301(1987).
3. Alexander, P. and Callahan, R.: *J. Membrane Sci.*, **35**, 57(1987).
4. Nakano, M., Takahashi, K. and Takeuchi, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 326(1987).
5. Loiacono, O., Drioli, E. and Molinari, R.: *J. Membrane Sci.*, **27**, 337(1986).
6. Sidhoum, M., Sengupta, A. and Sirkar, K. K.: *AIChE J.*, **34**, 417 (1988).
7. Babcock, W. C., Friesen, D. T. and Lachapelle, E. D.: *J. Membrane Sci.*, **26**, 303(1986).
8. Harada, M. and Shiomi, N.: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 572(1986).
9. Danesi, P. R., Yinger, L. R. and Rickert, P. G.: *Solvent Extraction*

- and Ion Exchange*, **2**, 781(1984).
10. Tanigaki, H., Hashiguchi, Y., Shiode, T., Mori, Y. and Eguchi, W.: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **5**, 305(1987).
  11. Igawa, M., Saito, A., Sasamura, N. and Tanaka, M.: *J. Membrane Sci.*, **14**, 59(1983).
  12. Danesi, P.R., Chiarizia, R. and Castagnola, A.: *J. Membrane Sci.*, **14**, 161(1983).
  13. Li, N.N., Chan, R.P., Naden, D. and Lai, R.W.M.: *Hydrometallurgy*, **9**, 277(1983).
  14. Tadaaki, N. and Bautista, R.G.: *AIChE J.*, **31**, 2093(1985).
  15. Izatt, R.M., Bruening, R.L., Clark, G.A., Lamb, J.D. and Christensen, J.J.: *Separ. Sci. Technol.*, **22**, 661(1987).
  16. Fujinawa, K., Morishita, M., Hazawa, M., Imaishi, N. and Ino, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 632(1984).
  17. Zhang, Q. and Cussler, E.L.: *J. Membrane Sci.*, **23**, 321(1985).
  18. Sieder, E.N. and Tate, G.E.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1429(1936).
  19. Yang, M.C. and Cussler, E.L.: *AIChE J.*, **32**, 1910(1986).