

셀-튜브형태의 막모듈을 이용한 중금속 제거공정 모사연구

윤병훈 · 김정후 · 이종협[†]

서울대학교 화학공학과
(1997년 12월 8일 접수, 1998년 3월 26일 채택)

Performance Estimation of Tubular Supported Liquid Membrane for Heavy Metal Removal Processes

Byung-hoon Yoon, Chung-hoo Kim and Jongheop Yi[†]

Department of Chemical Engineering, Seoul National University
(Received 8 December 1997; accepted 26 March 1998)

요 약

함침액막법(supported liquid membrane technique)은 수용액에 포함된 물질을 제거할 수 있는 에너지 절약형 기술로 알려져 있다. 본 연구에서는 셀-튜브형태의 막모듈을 이용하여 수용액 중의 중금속을 제거, 회수하는 공정에 대한 성능을 예측하고자 모델링 연구를 수행하였다. 본 모델링에서는 경계층에서의 물질전달저항, 계면에서의 금속 이온과 킬레이트 수송물질 간의 반응, 막내부에서 물질전달저항을 동시에 고려하였다. 공급용액의 pH를 일정하게 유지하면서 운전하는 경우, 병류와 향류 흐름에 대하여 해석적인 해를 구하였고, 공급용액에서 pH가 변하는 경우에 대한 수치해를 구하였다. 막모듈의 무차원 길이가 약 0.2보다 작을 때는 병류 또는 향류로 운전할 경우 공급용액 농도 감소속도가 큰 차이가 없었으나, 막모듈의 길이가 이보다 길어지면서 향류로 운전될 경우 공급용액의 유출농도는 병류로 운전될 경우와는 달리 계속 감소하였다. 또, 반응에 의하여 생성되는 수용액 중의 수소이온농도의 증가는 공급용액에서 금속이온과 킬레이트제 간의 반응속도의 감소를 초래하여 수용액 중의 금속이온의 제거속도가 상당히 감소되었다. 따라서, 함침액막법을 이용한 셀-튜브형태의 막모듈의 운전시 공급용액의 pH를 일정하게 유지함으로써, 특정 금속이온에 대한 선택성이 우수하고, 빠른 제거 성능을 유지할 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 막모듈의 성능에 영향을 미치는 주요인자 중 반응속도 상수 및 확산계수의 영향 등에 관하여 조사하였다. 이 결과는 킬레이팅 물질의 선택과, 모듈의 설계, 운전조건의 선택을 위한 기초자료로 사용될 수 있다.

Abstract— Modeling studies are carried out to estimate the performance of the processes for the removal and recovery of heavy metal ions in aqueous solutions using the shell-and-tube type modules of supported liquid membranes. The mathematical model includes the boundary mass transfer resistance in the bulk solutions, the interfacial reaction between metal ions and impregnated chelating agents, and the diffusion in the membrane pores. Analytic solutions are obtained for cocurrent and countercurrent flows of feed and strip solutions respectively, when the hydrogen ion concentration(pH) is constant. The metal ion removal efficiency of the membrane modules is examined when the feed side pH is constant and when changed. Results show that the performances of cocurrent and countercurrent operations of feed and strip solutions have similar trends, when the dimensionless length is less than 0.2 under the given conditions. However, the effluent metal concentration for the countercurrent flow of feed decreases to zero value for the dimensionless membrane module length greater than 0.2, while the feed concentration approaches to equilibrium for the cocurrent flow. It is also found that the metal ion flux is decreased by slow interfacial reaction rate which results from decreasing pH of the feed when the feed is operated without pH adjustment. The selectivity and removal rate of the metal ion could be increased by constant pH operation in the feed side. The effects of interfacial reaction rate constants and diffusivities of metal-complex ions on the performance of membrane modules are studied. The results would provide a basis for the design and operation of tubular supported liquid membrane modules to select chelating agents and operation conditions.

Key words: Tubular Supported Liquid Membrane, Heavy Metal Removal, Modeling

[†]E-mail: jyiecerl@plaza.snu.ac.kr

1. 서 론

합침액막(supported liquid membrane)은 폐수 중의 유해한 중금속을 제거하거나 유용한 금속을 회수하는 효과적인 기술로 알려져 왔다. 특히, 종래의 다른 분리 기술에 비하여 저농도에서 고농도로의 물질 수송이 가능하고[1], 적절한 수송물질을 사용하여 선택도를 높일 수 있으며, 고가의 추출제 사용량이 적고, 에너지 소비가 적으며, 공정이 단순하고, 스케일업이 쉽다는 장점이 있다[2-8].

지금까지 수용액 중의 금속이온의 제거에 이용된 합침액막의 지지체는 대부분 유기 고분자막이었다. 막의 형태로는 평판형과 튜브형 그리고 중공사막(hollow fiber)형이 사용된다. 중공사막을 사용한 연구들로 oxime[7], PC-88A, DETE, LIX 84, HDEHP 등을 추출제로 희귀 지각 금속(rare earth metal)[8], Pd(II)[9], 구리, 크롬, 수은, 카드뮴[7, 12], Lanthanum[13], Vanadium[14], Co[15] 등의 다양한 금속이온에 대한 제거과정에 대한 실험이나 모델링이 수행되었다.

고분자를 이용한 막은 온도, 산도 및 여러 화학물질에 민감하며, 기계적 안정성이 나쁜 단점이 있다[6]. 이러한 단점을 극복하기 위하여 담체로써 세라믹 물질을 사용하는 방법이 있다. 이를 이용하여 디스크 형태의 합침 세라믹막의 구리이온에 대한 분리 성능 실험이 Yi와 Tavlarides[6]에 의해 수행되었으며, 이 실험에서는 수송물질로써 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime을 사용하여 구리이온의 계면에서 반응속도상수를 구하였고 구리이온의 수용액상에서 확산계수와 구리-수송물질 화합물의 막내에서 확산계수를 측정하였다. 또 이 실험결과를 이용한 셀-튜브형태의 모듈에 대한 물질전달 현상에 관한 이론적 해석이 수행되었다[16].

금속이온의 추출과정은 추출제의 농도, 금속농도, pH 등 여러 가지 변수에 영향을 받는다. 금속이온은 주입용액의 농도가 높아지면 플럭스(flux)는 감소하며[13], 주입용액의 pH가 감소하면 플럭스도 감소하고, 탈거부의 수소이온농도가 증가하면 플럭스도 증가한다[14]. 또한, 금속이온의 플럭스는 추출제의 농도에 따라 비례하다 어느 값 이상에서는 감소한다[17]. 혼합된 다른 금속이온의 종류에 따라 선택도가 달라진다[18].

튜브형태의 합침액막에 관한 모델링은 주로 중공사막(hollow fiber membrane)에 대하여 수행되어 왔다[4, 7, 10, 18-20].

튜브형태의 합침액막의 물질전달 현상에 영향을 미치는 변수들로서 반경방향 속도구배[18], 유속[21], 표면의 불규칙함[22] 등이 있다. 또한, 막내에서 확산은 선택도에 큰 영향을 준다[15]. 합침액막에서 물질전달 현상에는 확산에 의한 물질 전달뿐만 아니라 금속과 수송물질의 계면에서의 반응도 큰 영향을 미친다[2, 4, 6, 10, 14].

지금까지의 연구는 튜브형태의 합침액막의 성능을 예측하기 위하여 막 표면에서의 화학적 평형 또는 용액과 막과의 계면에서의 물질 전달저항을 무시하거나 일정한 값으로 가정하였다. 그러나 실제 공정에서 튜브형태의 합침액막을 적용할 경우 내부 또는 외부를 흐르는 용액의 농도와 방향, 막의 성질에 따라 화학적 평형이 성립되지 않거나 계면에서의 물질전달계수를 무시하지 못하는 경우가 발생할 수 있다. 그러므로 본 논문에서는 중금속 이온의 제거 과정을 전달 현상-계면반응-확산-계면반응-전달현상의 다섯단계로 가정하여 모델링하였다.

본 모델링에서는 셀-튜브형태의 막모듈형상을 가진 합침액막을 이용하여 중금속을 제거 또는 회수하는 공정에서 일정한 크기를 갖는 막모듈을 이용하여 병류 또는 향류로 운전하였을 경우 공급용액으로부터의 금속이온 제거성능의 차이를 비교하였다. 병류로 운전할 경우에 용액내의 산도를 일정하게 운전하는 경우와 산도가 변하는 경우에 대하여 용액내에서 금속이온 제거성능을 예측하였다. 또한, 금속이온의 성분이 두 가지인 경우에 대하여 병류로 운전하는

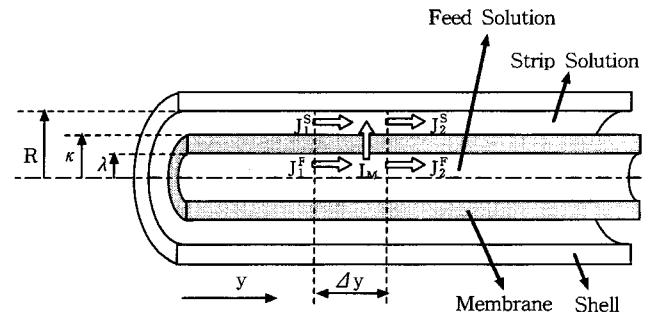


Fig. 1. Schematic of shell-and-tube type supported liquid membrane for cocurrent flow.

경우, 두 금속이온의 반응속도차이와, 이 경우에 막내부에서 금속-킬레이트 복합물의 확산계수가 달라질 경우에 대하여 용액 중의 금속이온 농도의 변화를 살펴보았다.

연구 결과 막모듈의 크기가 일정한 경우, 운전조건 중 병류와 향류에 의한 금속이온의 제거성능 차이는 크지 않았고, 공급용액의 수소이온농도가 금속이온의 전달속도에 영향을 미쳐서 공급용액의 수소이온농도를 조절하는 것이 중요함을 알았다.

2. 수학적 배경

본 모델링에서는 셀-튜브형태의 막모듈이 내부에 내부반경이 λR 이고 외부반경이 κR 인 튜브형태의 다공성막으로 구성되어 있으며 막모듈의 내부반경은 R 이다. 막내부에는 공급용액(feed solution)이 흐르며 막외부와 셀 사이에는 탈거용액(strip solution)이 흐른다. 이에 대한 개략도가 Fig. 1에 나타나 있다.

본 연구에서는 공급용액과 탈거용액의 흐름에 대하여 이들 유체는 잘 발달된 층류를 가정하였고, 온도변화에 의한 효과는 무시하였다.

공급용액의 금속이온은 막과 계면에서 막세공내에 담지되어 있는 킬레이트 수송물질과 복합반응을 하여 금속-킬레이트 복합물을 형성한다. 형성된 복합물은 세공내 확산에 의하여 탈거용액층의 계면으로 이동하고 탈거반응(strip reaction)을 하여 금속이온을 탈거용액으로 수송한다.

2가 금속이 킬레이트 화합물을 이루는 반응에 대하여 수용액 계면에서의 반응양론식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



여기에서 M^{2+} 는 수용액상의 금속이온, \overline{HR} 은 유기상의 킬레이팅수송물질, $\overline{MR_2}$ 는 유기상에서 킬레이팅물질-금속 복합물, H^+ 는 수용액상의 수소이온을 나타낸다.

반응속도식은 5단계의 기본반응(elementary reaction)으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다[5].

$$R^i = k_{+i}^i C_M^i \frac{C_{HR}^i}{C_H^i} - k_{-i}^i C_{MR_2}^i \frac{C_H^i}{C_{HR}^i} \quad i=F \text{ or } S \quad (2)$$

여기서, i 는 공급용액상(F)과 탈거용액상(S)이며, R^i 는 i 용액상에서 계면에서의 반응속도이고 C_j^i 는 i 용액상에서 성분 j 의 계면농도를 나타낸다.

금속이온과 킬레이트 수송물질은 식 (1)에 나타난 반응을 하므로 금속이온이 이동하는 방향과 반대방향으로 수소이온이 이동한다. 따라서 수소이온농도를 인위적으로 고정시키지 않으면 반응이 진행됨에 따라 공급용액의 pH는 감소하고 탈거용액의 pH는 증가한다. 따

라서, 식 (2)에 나타난 것과 같이 계면에서 반응속도는 수소이온농도의 함수이고 반응이 진행됨에 따라 수소이온의 농도가 달라지므로 반응속도도 달라진다.

본 연구에서는 pH를 일정하게 유지시키는 경우와 pH가 변하는 현상을 고려한 경우에 대하여 수용액상 성분의 물질수지식을 세우고 이에 대한 지배방정식의 해를 구하였다. pH가 일정한 경우는 공급용액과 탈거용액의 흐름이 병류와 향류인 경우에 대하여 각각 해석적인 해를 구하였고, pH가 변하는 경우는 수치해석법으로 유한차분법(FDM)을 이용하여 구하였다.

2-1. 단위길이당 막을 통한 선속도(flux): J_M

Fig. 1에 나타나 있는 길이 Δy 인 구간에서, 공급용액에서 탈거용액으로 수송되는 금속이온의 경로는 벌크 공급용액에서 막과의 계면으로 이동, 막과 공급용액의 계면에서의 복합반응, 막내세공을 통한 탈거용액의 계면으로 확산, 막과 탈거용액의 계면에서 탈거반응, 막과 탈거용액 계면에서 벌크 탈거용액으로 이동의 5단계를 거친다[6].

이와 같은 금속이온수송에 대한 각 단계의 몰유속을 길이 Δy 에 대하여 정리하면 다음과 같다.

벌크 공급용액에서 막과의 계면으로 이동:

$$M_1 = 2\pi\lambda R\Delta y \frac{D_M^F}{\delta^F} (C_M^F - C_M^{F*}) \quad (3a)$$

공급용액의 계면에서 복합반응:

$$M_2 = 2\pi\lambda R\Delta y \varepsilon (k_{+F} C_M^{F*} - k_{-F} C_{MR}^{F*}) \quad (3b)$$

막내세공을 통한 탈거용액의 계면으로 확산:

$$M_3 = 2\pi\lambda R\Delta y \varepsilon \frac{D_{MR}}{\ln\left(\frac{\kappa}{\lambda}\right)} (C_{MR}^{F*} - C_{MR}^{S*}) \quad (3c)$$

막과 탈거용액의 계면에서 탈거반응:

$$M_4 = 2\pi\lambda R\Delta y \varepsilon (k_{-S} C_{MR}^{S*} - k_{+S} C_M^{S*}) \quad (3d)$$

탈거용액의 계면에서 벌크 탈거용액으로 이동:

$$M_5 = 2\pi\lambda R\Delta y \frac{D_M^S}{\delta^S} (C_M^{S*} - C_M^S) \quad (3e)$$

여기에서, M_1 - M_5 는 각 단계에서 몰유량(gmol/s)이고, k_{+F} , k_{-F} , k_{+S} , k_{-S} 는 각각 공급용액(F)과 탈거용액(S)에서 정반응과 역반응 반응속도 상수이며, δ^F 와 δ^S 는 공급용액과 탈거용액에서 물질전달 경계층 두께이고, ε 는 막의 세공도이고, D_M^F 와 D_M^S 는 금속이온의 공급용액과 탈거용액에서 확산계수이며, D_{MR} 은 막내에서 금속-킬레이트 복합물의 확산계수이다.

준정상상태를 가정하고, 막단위길이당 몰선속 J_M 을 유도하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_M = K_W \left(\frac{C_M^F}{K^F} - \frac{C_M^S}{K^S} \right) \quad (4)$$

여기에서,

$$\frac{1}{K_W} = \frac{1}{2\pi R} \left(\frac{1}{\lambda k_M^F K^F} + \frac{1}{\lambda \varepsilon k_{-F}} + \frac{R \ln\left(\frac{\kappa}{\lambda}\right)}{\varepsilon D_{MR}} + \frac{1}{\kappa \varepsilon k_{-S}} + \frac{1}{\kappa k_M^S K^S} \right)$$

$$K^F = \frac{k_{-F}}{k_{+F}}$$

$$K^S = \frac{k_{-S}}{k_{+S}}$$

이다. 이때, K_W 는 총괄물질전달계수이고, K^F 와 K^S 는 역반응속도 상수에 대한 정반응속도 상수의 비이며, k_M^F 와 k_M^S 는 각각 공급용액과 탈거용액에서 금속이온 M의 외부물질전달계수이다.

2-2. 병류

공급용액과 탈거용액이 병류로 흐르는 경우에 대하여 식 (4)를 이용하여 금속이온에 대한 물질수지식을 세우면 다음과 같은 지배방정식을 얻는다.

$$\frac{dC_M^F}{dy} = -\frac{K_W}{Q_F} \left(\frac{C_M^F}{K^F} - \frac{C_M^S}{K^S} \right) \quad (5)$$

$$\frac{dC_M^S}{dy} = -\frac{K_W}{Q_S} \left(\frac{C_M^F}{K^F} - \frac{C_M^S}{K^S} \right) \quad (6)$$

여기에서, Q_F 와 Q_S 는 공급용액과 탈거용액의 부피유량이다.

병류의 경우에 경계조건은 다음과 같다.

$$C_M^F|_{y=0} = C_M^{F,in} \quad (7)$$

$$C_M^S|_{y=0} = C_M^{S,in} \quad (8)$$

식 (5)-(8)을 무차원 변수를 사용하여 정리하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dX_M^F}{dY} = -\frac{K_W^*}{K^F} X_M^F + \frac{K_W^*}{K^S} X_M^S \quad (9)$$

$$\frac{dX_M^S}{dY} = \frac{Q_{F/S}}{K^F} X_M^F - \frac{Q_{F/S}}{K^S} X_M^S \quad (10)$$

$$X_M^F|_{Y=0} = 1 \quad (11)$$

$$X_M^S|_{Y=0} = X_{M,S/F}^{in} \quad (12)$$

여기에서, $X_M^i = \frac{C_M^i}{C_M^{F,in}}$ $i = F, S$

$$Y = \frac{y}{\frac{\bar{V}_F}{\bar{V}_F}} = \frac{y}{(\kappa - \lambda)^2 R^2} \frac{D_{MR}}{D_{MR}}$$

$$X_{M,F/S}^{in} = \frac{C_M^{S,in}}{C_M^{F,in}}$$

$$K_W^* = \frac{K_W}{\pi \lambda^2 D_{MR}} \frac{1}{(\kappa - \lambda)^2}$$

$$Q_{F/S} = \frac{Q_F}{Q_S}$$

무차원 길이 Y 는 공급 용액의 막모듈내에서의 체류시간과 금속이온의 막을 통한 확산시간의 비를 나타낸다[5,6].

미분방정식 (9)-(12)의 해석해는 다음과 같다.

$$X_M^F = \frac{Q_{F/S} + X_{M,S/F}^{in}}{Q_{F/S} + K_{S/F}} - \frac{X_{M,S/F}^{in} - K_{S/F}}{Q_{F/S} + K_{S/F}} e^{-\alpha Y} \quad (13)$$

$$X_M^S = \frac{Q_{F/S} + X_{M,S/F}^{in}}{Q_{F/S} + K_{S/F}} K_{S/F} + \frac{X_{M,S/F}^{in} - K_{S/F}}{Q_{F/S} + K_{S/F}} Q_{F/S} e^{-\alpha Y} \quad (14)$$

$$\text{여기에서, } K_{S/F} = \frac{K^S}{K^F}$$

$$\alpha = K_W^* \left(\frac{1}{K^F} + \frac{Q_{F/S}}{K^S} \right)$$

2-3. 향류

공급용액과 탈거용액이 향류로 흐르는 경우 식 (4)를 이용하여 금속이온 M의 정상상태 물질수지식으로부터 금속이온의 농도에 관한 지배미분방정식을 유도하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_M^F}{dy} = -\frac{K_W}{Q_F} \left(\frac{C_M^F}{K^F} - \frac{C_M^S}{K^S} \right) \quad (15)$$

$$\frac{dC_M^S}{dy} = -\frac{K_W}{Q_S} \left(\frac{C_M^F}{K^F} - \frac{C_M^S}{K^S} \right) \quad (16)$$

무차원 변수를 도입하여 위 식을 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dX_M^F}{dY} = -\frac{K_W^*}{K^F} X_M^F + \frac{K_W^*}{K^S} X_M^S \quad (17)$$

$$\frac{dX_M^S}{dY} = -\frac{Q_{F/S} K_W^*}{K^F} X_M^F + \frac{Q_{F/S} K_W^*}{K^S} X_M^S \quad (18)$$

경계조건은 식 (19), (20)과 같다.

$$X_M^F|_{Y=0} = 1 \quad (19)$$

$$X_M^S|_{Y=Y_L} = X_{M,S/F}^{in} \quad (20)$$

여기에서 Y_L 은 y 가 L 일 때 Y 값이다.

식 (17)-(20)으로부터 해석해를 구하면 식 (21), (22)와 같다.

$$X_M^F = \frac{X_{M,S/F}^{in} - Q_{F/S} e^{-\beta Y_L}}{K_{S/F} - Q_{F/S} e^{-\beta Y_L}} + \frac{K_{S/F} - X_{M,S/F}^{in}}{K_{S/F} - Q_{F/S} e^{-\beta Y_L}} e^{-\beta Y} \quad (21)$$

$$X_M^S = \frac{X_{M,S/F}^{in} - Q_{F/S} e^{-\beta Y_L}}{K_{S/F} - Q_{F/S} e^{-\beta Y_L}} K_{S/F} + \frac{K_{S/F} - X_{M,S/F}^{in}}{K_{S/F} - Q_{F/S} e^{-\beta Y_L}} Q_{F/S} e^{-\beta Y} \quad (22)$$

여기에서

$$\beta = K_W^* \left(\frac{1}{K^F} - \frac{Q_{F/S}}{K^S} \right)$$

이다.

2-4. 수소이온농도가 변하는 2성분계 병류 모델링

본 연구에서는 두 가지 금속이온(M1, M2)이 포함된 수용액을 함침액막법을 이용하여 금속이온을 제거하고자 할 때, 수용액의 수소이온농도가 변하는 경우 그 성능을 예측하고자 하였다.

수소이온농도가 변하는 계에서 물질전달현상은 식 (2)에 나타난 바와 같이 수소이온농도의 변화에 영향을 받는다. 그러나, 일반적으로 함침액막을 이용한 중금속 제거, 회수공정에서 공급용액의 금속이온농도는 낮고, 탈거용액의 수소이온농도는 높게 운전되는 경우 공급용액에서의 수소이온농도변화는 계면에서의 반응속도에 영향을 미치나, 탈거용액의 수소이온농도변화는 무시할 수 있다. 또한, 막 경계층에서 수소이온에 대한 물질전달 저항은 금속이온의 물질

전달 저항보다 상당히 작은 값으로 고려하여 무시하였다.

반응속도식 (2)에 의하여 k_{+F} , k_{-F} , K_M^F 를 수소이온농도의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$k_{+F} = \frac{k_{+F,M}^*}{C_H^F} \quad (23)$$

$$k_{-F} = k_{-F,M}^* C_H^F \quad (24)$$

$$K_M^F = K_M^* C_H^{F^2} \quad (25)$$

금속이온이 두 성분일 경우 공급용액과 탈거용액에 대한 금속이온 M1, M2의 정상상태 물질수지식으로부터 지배방정식을 유도하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_{M1}^F}{dy} = -\frac{J_{M1}}{Q_F} \quad (26)$$

$$\frac{dC_{M2}^F}{dy} = -\frac{J_{M2}}{Q_F} \quad (27)$$

$$\frac{dC_{M1}^S}{dy} = \frac{J_{M1}}{Q_S} \quad (28)$$

$$\frac{dC_{M2}^S}{dy} = \frac{J_{M2}}{Q_S} \quad (29)$$

여기서 J_{M1} , J_{M2} 는 식 (4)에 나타나 있는 단위길이 막을 투과하는 금속이온 M1, M2의 홀력스(flux)이다.

양론식 (1)에 의하여 막을 통한 수소이온의 선속도는 금속이온 선속도의 두 배이다. 따라서 공급 용액에서 수소이온 물질수지식으로부터 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_H^F}{dy} = \frac{2}{Q_F} J_{M1} + \frac{2}{Q_F} J_{M2} \quad (30)$$

식 (3), (4)에 식 (23), (24), (25)를 대입하여 홀력스를 수소이온농도의 함수로 나타낸 후 식 (27)-(30)에 대입하고 무차원 변수를 도입하여 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX_{M1}^F}{dY} = -\frac{Kw_{M1}^*}{Q_F} \left(\frac{X_{M1}^F}{K_{M1}^{F,in} X_H^{F^2}} - \frac{X_{M1}^S}{K_{M1}^S} \right) \quad (31)$$

$$\frac{dX_{M2}^F}{dY} = -\frac{Kw_{M2}^*}{Q_F} \left(\frac{X_{M2}^F}{K_{M2}^{F,in} X_H^{F^2}} - \frac{X_{M2}^S}{K_{M2}^S} \right) \quad (32)$$

$$\frac{dX_{M1}^S}{dY} = Kw_{M1}^* Q_{F/S} \left(\frac{X_{M1}^F}{K_{M1}^{F,in} X_H^{F^2}} - \frac{X_{M1}^S}{K_{M1}^S} \right) \quad (33)$$

$$\frac{dX_{M2}^S}{dY} = Kw_{M2}^* Q_{F/S} \left(\frac{X_{M2}^F}{K_{M2}^{F,in} X_H^{F^2}} - \frac{X_{M2}^S}{K_{M2}^S} \right) \quad (34)$$

$$\frac{dX_H^F}{dY} = 2Kw_{M1}^* X_{M1/H}^{F,in} \left(\frac{X_{M1}^F}{K_{M1}^{F,in} X_H^{F^2}} - \frac{X_{M1}^S}{K_{M1}^S} \right) + 2Kw_{M2}^* X_{M2/H}^{F,in} \left(\frac{X_{M2}^F}{K_{M2}^{F,in} X_H^{F^2}} - \frac{X_{M2}^S}{K_{M2}^S} \right) \quad (35)$$

병류일 때 경계조건은 다음과 같다.

$$X_{M1}^F|_{Y=0} = 1 \quad (36)$$

$$X_{M2}^F|_{Y=0} = 1 \quad (37)$$

$$X_{M1}^S|_{Y=0} = X_{M1,S/F}^{in} \quad (38)$$

$$X_{M2}^S|_{Y=0} = X_{M2,S/F}^{in} \quad (39)$$

$$X_H^F|_{Y=0} = 1 \quad (40)$$

사용한 무차원 변수의 정의는 다음과 같다.

$$X_j^i = \frac{C_j^i}{C_j^{F,in}}, \quad i=F, S, \quad j=M1, M2 \text{ or } H \quad (41a)$$

$$K_j^{F,in} = K_j^F C_H^{F,in2}, \quad j=M1, M2 \quad (41b)$$

$$X_{j/H}^{F,in} = \frac{C_j^{F,in}}{C_H^{F,in}}, \quad j=M1, M2 \quad (41c)$$

$$X_{j,S/F}^{in} = \frac{C_j^{S,in}}{C_j^{F,in}}, \quad j=M1, M2 \quad (41d)$$

식 (31)-(40)의 해는 수치해석법으로 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

모델링에서 적용한 막모듈은 Coors Ceramic 회사의 제품(P-6 등)을 대상으로 하였다. 셀의 반경은 1cm이고, 다공성 세라믹막의 내부반경은 0.6cm이고, 외부반경은 0.75cm이며, 기공도는 0.65이다. 공급용액에서 금속이온의 유입농도는 0.03 gmol/l, 유입 용액의 pH는 3이고, 탈거용액은 초기에 금속이온이 포함되어 있지 않는 pH 0.3의 H₂SO₄ 수용액을 사용한 것으로 하였다. 공급용액과 탈거용액의 유속비를 식 (42)와 같이 조절하면 막을 통한 압력차가 없어서 막의 세공에 함침된 킬레이팅물질이 누출되는 현상을 방지할 수 있다[16].

$$Q_{F/S} = \frac{\lambda^2}{1 - \kappa^2} \frac{\lambda^2}{1 + \kappa^2 - \frac{1 - \kappa^2}{\ln(1/\kappa)}} \quad (42)$$

본 모델링에서는 금속이온 M1은 구리이온인 경우를 고려하여 이미 보고된[6] 반응속도상수와 물질전달계수를 사용하였다. 금속이온 M2에 대한 파라미터는 반응속도의 차이에 의한 금속이온의 전달속도 또는 선택도의 차이를 관찰하기 위하여 반응속도상수만 M1과 다르게 설정하였고 물질전달계수는 금속이온 M1과 같도록 하였다. Table 1에는 금속이온 M1과 M2의 반응속도상수 및 물질전달계수의 값이 나타나 있다.

식 (31)-(40)의 해는 Runge-Kutta-Fehlberg법[23]을 사용하여 구하였으며 IBM-PC Pentium 166 MHz에서 프로그램을 수행하였다.

병류의 해석해 식 (13)과 (14)에서 무차원 길이 Y가 무한히 긴 경우 공급용액의 농도와 탈거용액의 농도는 평형을 이루게 되며 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X_M^F|_{\infty} = \frac{Q_{F/S} + X_{M,S/F}^{in}}{Q_{F/S} + K_{S/F}} \quad (43)$$

$$X_M^S|_{\infty} = \frac{Q_{F/S} + X_{M,S/F}^{in}}{Q_{F/S} + K_{S/F}} K_{S/F} \quad (44)$$

$$\frac{X_S}{X_F}|_{\infty} = K_{S/F} \quad (45)$$

이 경우, 가능한 유출농도인 X_M^F 가 작고, X_M^S 가 커야 막의 성능이 우수하다고 볼 수 있다. 식 (43)과 (44)는 일정한 차원을 갖는 막시스템에서 병류로 운전할 경우 유량비가 증가할수록 그 성능은 감소하며 이때 유량비($Q_{F/S}$)와 분리상수비($K_{S/F}$)가 막시스템에서의 공급용액($X_M^F|_{\infty}$) 및 탈거용액($X_M^S|_{\infty}$)에 미치는 관계를 나타낸다. 즉, $K_{S/F}$ 가 증가하면 X_M^F 는 감소하고 X_M^S 는 증가하지만, $Q_{F/S}$ 가 증가하면 X_M^F 와 X_M^S 가 동시에 증가함을 알 수 있다. 또한 식 (43)과 (44)는 막의 축방향에서의 어느 지점에서나 압력이 같을 경우 압력차가 없어야 한다는 조건인 식 (42) 때문에, 모듈형상과 관련된 함수이며 유속과는 관계가 없음을 보여준다. 식 (45)는 병류로 운전할 경우 막의 길이가 무한히 긴 경우에 탈거용액과 공급용액의 유출농도의 비는 반응속도상수에만 관련되는 값임을 나타낸다.

향류의 경우도 막의 길이가 무한히 긴 경우에 대하여 식 (21)과 (22)로부터 공급용액과 탈거용액의 유출농도를 구하면 다음 식과 같다.

$$X_M^F|_{\infty} = \frac{X_{M,S/F}^{in}}{K_{S/F}} \quad (46)$$

$$X_M^S|_{\infty} = X_{M,S/F}^{in} + Q_{F/S} \left(1 - \frac{X_{M,S/F}^{in}}{K_{S/F}} \right) \quad (47)$$

식 (46)과 (47)로부터 향류 흐름일 때 막의 무차원 길이가 무한히 긴 경우에 공급용액의 유출농도는 유량비와 관계없음을 나타내고, 탈거용액의 유출농도는 유량비가 증가하거나 분리상수가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 특히, 탈거용액 유입 금속이온농도가 영이면, 공급용액의 유출농도가 영이 되고, 탈거용액의 유출 금속이온농도는 유량비의 값과 같아짐을 나타낸다.

공급용액과 탈거용액의 흐름을 병류와 향류로 운전할 경우에 대하여 막의 무차원 길이에 따른 공급용액의 출구에서의 금속농도 분

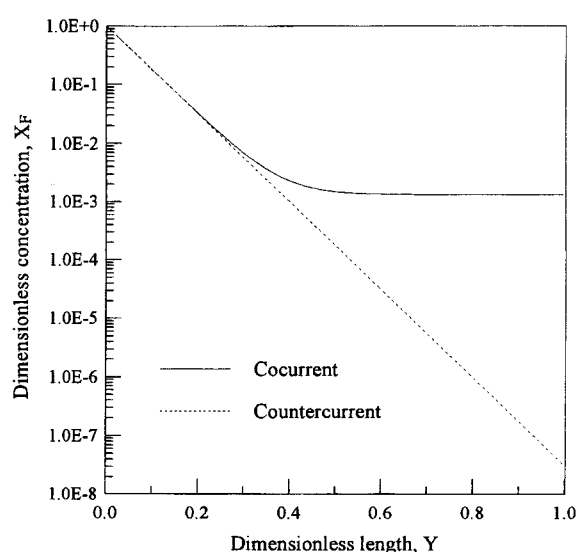


Fig. 2. Dimensionless feed concentration change with dimensionless length for constant pH of feed solution.

Table 1. Reaction rate constants and diffusivities of metal ions M1 and M2[6]

M1		M2	
$k_{-F,M1}^-$	7/3E-7 cm/s/(gmol/l)	$k_{-F,M2}^-$	$k_{-F,M1}^- * 2$
$k_{+F,M1}^+$	7.1E-3 cm(gmol/l)/s	$k_{+F,M2}^+$	$k_{+F,M1}^+ / 5$
$k_{-S,M1}^-$	3.6E-6 cm/s	$k_{-S,M2}^-$	$k_{-S,M1}^- / 5$
$k_{+S,M1}^+$	6.9E-8 cm/s	$k_{+S,M2}^+$	$k_{+S,M1}^+ * 2$
D_{M1}	5E-6 cm ² /s	D_{M2}	5E-6 cm ² /s
D_{MR}	2.3E-7 cm ² /s	D_{MR}	2.3E-7 cm ² /s

포가 Fig. 2에 나타나 있다. 무차원 막의 길이가 0.2보다 짧은 경우는 병류와 향류의 유출농도가 같은 값을 보인다. 그러나, 무차원 길이가 길어짐에 따라 병류운전일 경우 공급용액 중 금속이온의 유출농도가 일정한 값에 도달하는 반면, 향류일 경우는 막의 무차원 길이가 길어짐에 따라 유출농도가 계속 감소함을 보인다. 이는 병류의 경우에 공급용액의 유출지점에서 금속이온농도가 탈거용액과 평형농도를 이루지만, 향류의 경우는 탈거용액의 금속이온농도가 평형이 아니므로 막을 통한 금속이온의 전달이 계속되기 때문이다. 따라서, Fig. 2로부터 공급용액의 농도의 목표값에 따라 향류 또는 병류에 대한 무차원 길이 Y 를 결정할 수 있다.

Fig. 3은 공급용액과 탈거용액의 흐름을 병류로 운전하였을 때 공급용액의 pH를 일정하게 유지하면서 운전하는 경우와 공급용액의 pH가 변하는 경우에 대한 식 (31)-(35)의 수치해를 구한 결과이다. 이 그림은 공급용액 중의 금속이온농도를 무차원 길이에 따라 나타내었다. 이 결과에 pH가 일정한 경우는 해석해인 식 (14)를 동시에 도시하여 비교하였는데 수치해와 일치하였다. 공급용액은 금속이온

이 탈거용액으로 수송됨에 따라 반응식 식 (1)에 따라 공급용액의 수소이온농도가 증가하여 pH가 감소한다. 따라서 식 (25)에 보인 바와 같이 K^f 값도 증가한다. K^f 값이 증가하면 막을 통한 금속이온의 이동이 감소하게 된다. 즉, pH를 일정하게 유지하지 않은 경우가 pH를 일정하게 유지한 경우보다 공급용액의 유출농도의 감소량이 상당히 적다. 따라서 함침액막을 이용한 중금속제거 공정에서 공급용액의 pH를 일정하게 유지하면 모듈의 성능저하를 방지할 수 있을 것으로 고려된다.

금속이온의 종류가 두 가지이고, 용액의 흐름이 병류일 때, 공급용액의 pH를 일정하게 운전하는 경우와 pH의 변화가 있는 경우에 대하여 무차원 길이에 따른 공급용액과 탈거용액의 금속이온의 농도 변화가 Fig. 4와 5에 나타나 있다. Fig. 4에서 반응속도 상수의 차이에 의하여 선택도가 결정되며, 정반응속도가 크고 역반응속도가 작을수록 선택도가 증가함을 알 수 있다. 또한, 공급용액의 pH를 일정하게 유지하는 경우에는 공급용액의 pH가 변화하도록 하는 경우와 비교하여 막모듈의 무차원 길이에 따른 공급용액의 금속이온의 농

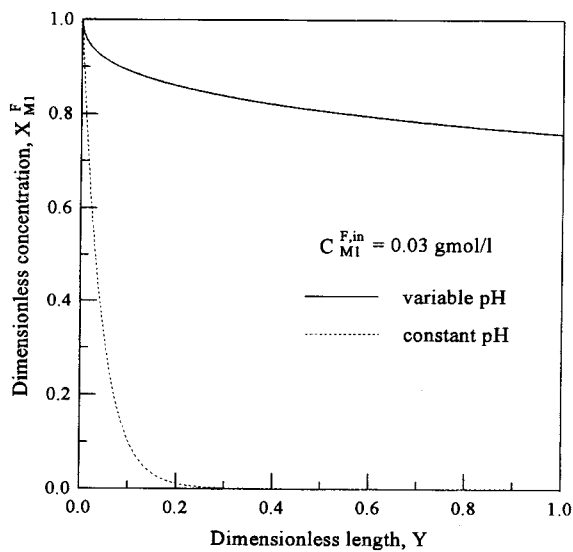


Fig. 3. Feed metal ion concentration change with membrane length for constant pH and variable pH conditions.

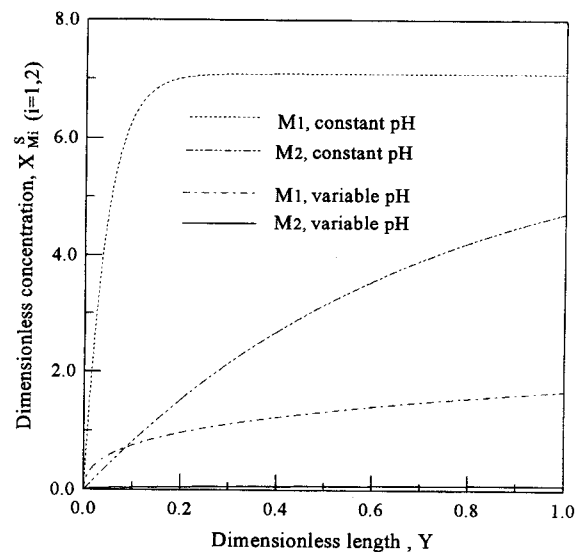


Fig. 5. Strip side metal ion concentration change with dimensionless length.

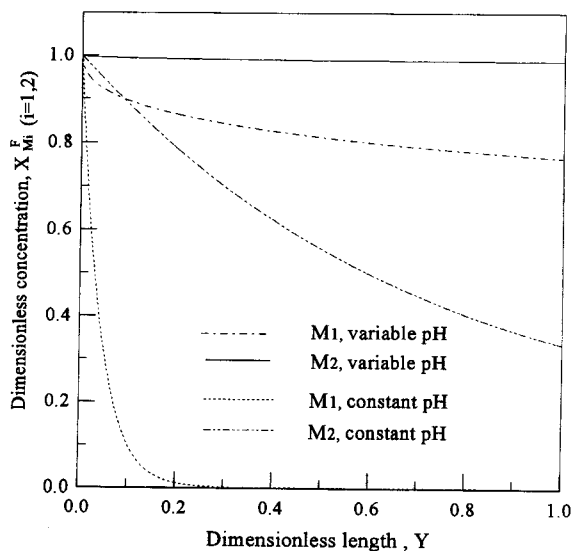


Fig. 4. Feed side metal ion separation change with dimensionless length.

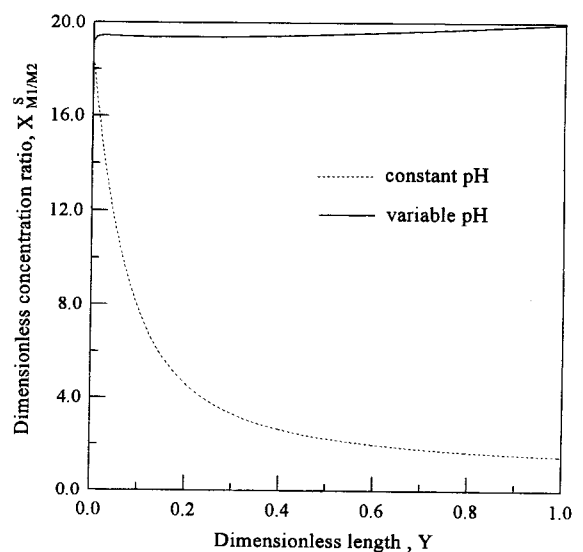


Fig. 6. Strip side metal ion concentration ratio change with dimensionless length.

도감소 정도가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 이미 보고된 다른 연구결과와도 잘 일치하였다[2, 4, 7, 16].

Fig. 5에서 막모듈의 무차원 길이에 따른 탈거용액에서 금속이온의 농도변화를 나타내었다. 본 모델링 조건에서 pH가 일정한 경우 탈거용액에서 금속이온 M1의 농도가 공급용액의 농도보다 높은 지점에서도 물질전달이 계속 일어나서 유출농도가 공급용액 유입농도의 7배로 농축됨을 알 수 있다. 금속이온 M1의 유출농도는 무차원 길이가 0.2인 지점에서 pH가 일정한 경우는 평형값인 7에 가까운 반면 pH가 변하는 경우는 공급용액의 유입농도와 거의 같음을 알 수 있다. 즉, pH가 변하는 경우는 pH가 일정한 경우에 비하여 성능이 1/7로 됨을 알 수 있다.

반응속도상수의 차이에 따른 비교로서 탈거용액에서 M1과 M2의 농도비가 Fig. 6에 나타나 있다. pH가 일정한 경우는 M1의 농도가 평형에 도달한 후 M2의 전달이 계속 이루어지므로 두 금속이온의 농도비가 시간에 따라 감소하지만 pH가 변하는 경우는 M1의 농도 증가가 계속 이루어지고 M2의 농도증가가 작으므로 농도비가 높게 유지되고 있다.

이와 같이, 공급용액의 pH를 일정하게 유지함으로써, 특정 금속이온에 대한 선택성이 우수하고, 빠른 제거성능을 유지할 수 있다. 이때, 막모듈의 무차원 길이에 따른 pH의 변화를 예측함으로써 이를 공급용액의 pH를 조절하기 위한 정보로 사용할 수 있다. Fig. 7에 그 결과가 나타나 있다. 공급용액에서 금속이온의 입구농도가 0.03 gmol/l일 경우 무차원 길이가 1일 때 pH는 3에서 1.7로 감소함을 알 수 있다. 이 그림으로부터 공급용액의 유입 pH가 5인 경우는 무차원 길이가 짧은 때는 pH가 3인 경우에 비하여 pH가 급격하게 감소하지만, 무차원 길이가 길어지면 pH가 3인 경우와 거의 일치함을 알 수 있다. 이는 pH가 5일 때 반응속도상수의 값이 pH가 3일 때에 비해 크기 때문에 금속이온의 이동량이 유입 pH가 3인 경우에 비하여 더 많고 따라서 공급용액의 유입 pH가 5일 때 공급용액으로 수소이온의 이동량이 많기 때문이다. 이와 같이, 이 결과로부터 무차원 길이가 어느 정도 이상(본 연구조건에서는 $Y=0.4$)에서는 물질전달속도가 pH에 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 즉, 공급용액의 pH가 낮아지게 되면 반응속도가 감소하여 계면에서는 평형을 이룰 것이며 막내부에서 금속이온을 전달하는 금속-킬레이트 복합물의 전달속도가 막모듈을 통한 전달현상에 속도결정단계로 작용할 것으로 보인다. 이 경우, 금속-킬레이트 화합물의 확산계수를 크게 함으로

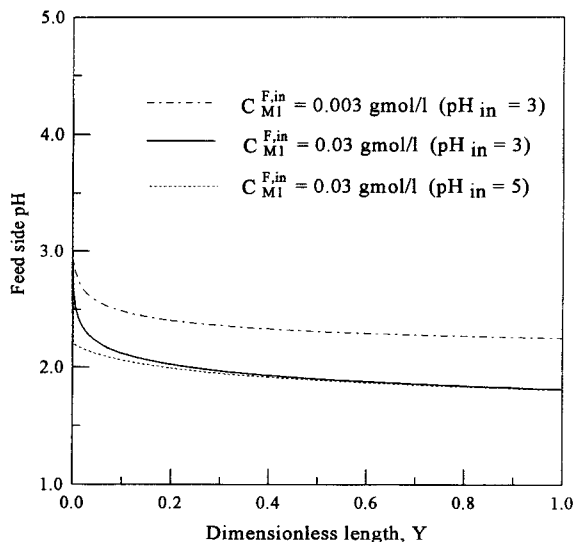


Fig. 7. Feed side pH change with dimensionless length.

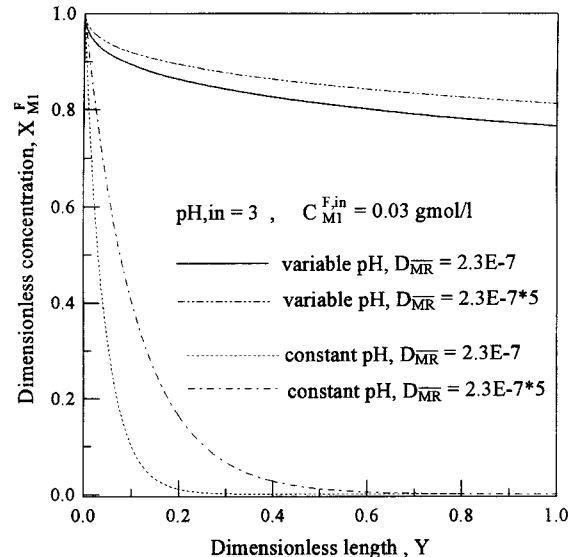


Fig. 8. Feed side metal ion concentration change with dimensionless length for different diffusivity of metal-chelation agent complex.

금속이온의 분리를 위한 물질전달속도를 증가시킬 수 있을 것이다. Fig. 8에 pH를 일정하게 유지하면서 운전하는 경우와 pH가 변하는 경우에 대하여 막내부에서 금속-킬레이트 화합물의 확산계수가 달라질 경우에 대한 결과가 나타나 있다. 막내부에서 금속-킬레이트 화합물의 확산계수가 줄어드는 경우에도 공급용액의 출구농도가 증가함을 관찰할 수 있다. 금속-킬레이트 복합물의 확산계수가 감소하면 막을 통한 물질전달량이 감소하기 때문에 공급용액의 출구농도가 증가한다[16].

4. 결 론

셀-튜브형태의 막모듈을 이용하여 수용액 중의 중금속을 제거, 회수하는 공정에 대한 수치적인 해를 구하였다. 공급용액의 pH가 일정하게 유지된다고 가정하였을 때 병류와 향류 흐름에 대하여 무차원 길이에 대한 무차원 농도의 해석적인 해를 구하였고, 공급용액에서 수소이온의 농도가 변하는 경우에 무차원 농도의 수치해를 구하였다.

탈거용액의 유출농도를 높이고 공급용액의 유출농도를 낮추려면 K_{SF} 값을 크게 해야 하고 Q_{FS} 값은 막사이의 압력차가 없어야 한다는 조건 때문에 유속과는 무관한 값이고 Q_{FS} 가 변하면 공급농도와 탈거농도에 서로 반대의 효과를 가져온다.

병류와 향류는 막의 무차원 길이가 짧을 때는 큰 차이가 없었고, 막의 길이가 길어지면 향류일 때 공급용액의 유출농도가 병류와는 달리 계속 감소할 수 있다는 차이점이 있었다. 이상과 같이 살펴 본 바와 같이 금속이온의 이동으로 인한 수소이온농도의 증가는 공급용액에서 금속이온과 킬레이트제 사이의 반응속도의 감소를 초래하여 금속이온의 전달량을 상당히 감소시켰다. 본 모델링에서는 준정상상태의 가정으로부터 농도분포를 구하였기 때문에 막모듈의 입구에서부터 탈거용액에서 금속이온의 농도증가가 일어났지만 실제 공정에서는 막내부에서 금속-킬레이트 화합물의 확산시간이 소요되므로 일정 구간의 비정상상태 물질전달이 일어나는 구간(공급용액의 농도는 감소하지만 탈거용액에서의 금속이온농도 증가는 없는 구간)이 존재할 것이다. 또한 킬레이트제의 농도가 높다고 가정하여 본 모델링에서는 이 항을 반응속도상수에 포함하여 계산하였지만, 더 정확한 계산을 위해서는 반응속도식에서 킬레이트제의 농도효과

를 고려할 필요가 있다.

본 연구결과는 합침액막을 이용하여 폐수 중의 중금속을 선택적으로 제거하기 위한 공정설계시 물질전달량을 최대화하기 위한 반응성과 확산계수가 뛰어난 이온킬레이팅물질의 선택이나 성능을 최적화할 수 있는 조업조건의 확립을 위한 기본적인 자료를 제공할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구를 위한 한국과학재단의 연구비 지원(KOSEF 941-1100-006-2)에 감사드립니다.

사용기호

C_j^i	: concentration of j specie at the i side [gmol/l]
D_j^i	: diffusion coefficients of j specie in the i side solution [cm ² /s]
k_{+i}	: forward reaction rate constant at the i side [cm/s]
k_{-i}	: reverse reaction rate constant at the i side [cm/s]
K^i	: ratio of reverse to forward reaction rate coefficients at the i side
K_w	: overall mass transfer coefficients [cm ² /s]
K_w^*	: defined in Eq. (18)
H^+	: hydrogen ion in the aqueous phase
\overline{HR}	: chelation acid in the organic phase
J_M	: molar flow rate of metal ion M in unit membrane length [gmol/(cm s)]
L	: length of the membrane [cm]
M_1 - M_5	: mass transfer rate at unit membrane Δy [gmol/s]
M^{2+}	: metal ion species
\overline{MR}_2	: metal complex in the organic phase
Q_i	: volumetric flow rate of the i side solution [cm ³ /s]
R^i	: interfacial reaction rate expression at i side [gmol/(cm ² s)]
R	: inner radius of the membrane housing shell [cm]
\bar{v}_i	: flow velocity of the i side solution [cm/s]
X_j^i	: dimensionless concentration of species j in the i side solution, Eq. (51a)
$X_{j,FIS}^{in}$: ratio of dimensionless feed inlet concentration and strip inlet concentration
y	: axial distance down the tubular module [cm]
Y	: dimensionless axial distance

그리스 문자

δ^i	: boundary layer thickness at the i side
ϵ	: porosity of membrane
κ	: outside radius of the tubular membrane over R
λ	: inside radius of the tubular membrane over R

상첨자

—	: organic phase
F_{in}	: feed inlet
i	: i side, i=feed or strip side

i^* : interfacial at i side, i=feed or strip side

하첨자

$+j$: forward reaction at j phase
$-j$: reverse reaction at j phase
F/S	: feed value over strip value
S/F	: strip value over feed value

참고문헌

1. Park, S. W., Kaseger, C. F., Moon, J. B. and Kim, J. H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 596(1996).
2. Dansei, P. R., Horwitz, E. P. and Vandegrift, G. F.: *Sep. Sci. & Tech.*, **16**, 201(1981).
3. Tanigaki, M., Shiode, T., Ueda, M. and Eguchi, W.: *Sep. Sci. & Tech.*, **23**, 1145(1988).
4. Kim, J. and Stroeve, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1101(1989).
5. Prasad, R. and Sirkar, K. K.: "Membrane-based Solvent Extraction", Membrane Handbook, Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Eds., Van Nostrand Reinhold, New York, 727(1992).
6. Yi, J. and Tavlarides, L. L.: *AIChE J.*, **38**, 1957(1992).
7. Guha, A. K., Yun, C. H., Basu, R. R. and Sirkar, K. K.: *AIChE J.*, **40**, 1223(1994).
8. Yi, J.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 391(1995).
9. Lee, H., Evans, D. F. and Cussler, E. L.: *AIChE J.*, **24**, 860(1978).
10. Kubota, F., Goto, M., Nakashio, F. and Hano, T.: *Sep. Sci. & Tech.*, **30**, 777(1995).
11. Yoshizuka, K., Yasukawa, R., Koba, M. and Inoue, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 59(1995).
12. Yun, C. H., Prasad, R., Guha, A. K. and Sirkar, K. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1186(1993).
13. Kataoka, T., Nishiki, T., Muto, A. and Kato, D.: *Sep. Sci. & Tech.*, **30**, 621(1995).
14. Juang, R. and Lo, R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1011(1994).
15. Mohapatra, R., Kanungo, S. B. and Sarama, P. V. R. B.: *Sep. Sci. & Tech.*, **27**, 765(1992).
16. Yi, J. and Tavlarides, L. L.: *AIChE J.*, **41**, 1403(1995).
17. Juang, R. and Liang, J.: *Chem. Eng. Comm.*, **126**, 13(1993).
18. Saito, K.: *Sep. Sci. & Tech.*, **29**, 1335(1994).
19. Dahuron, L. and Cussler, E. L.: *AIChE J.*, **34**, 130(1988).
20. Paunovic, R. N., Zavargo, Z. Z. and Tekic, M. N.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1069(1993).
21. Uriaga, A. M. and Irabin, J. A.: *AIChE J.*, **39**, 521(1993).
22. Juhasz, N. M. and Deen, W. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 556(1991).
23. Davis, M. E.: "Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers", John Wiley & Sons, NY(1983).
24. Chung, C. B.: *Korean J. Chem. Eng.*, **8**(4), 240(1991).
25. Choi, K. H., Lee, S. J., Shul, Y. G. and Lee, T. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 171(1996).