

소수성막을 이용한 금속추출 및 물질전달에 관한 연구

이 용 진 · 김 영 일*[†] · 박 동 원

동아대학교 화학공학과, *동서대학교 화학공학과
(1998년 6월 23일 접수, 1998년 8월 31일 채택)

A Study on the Mass Transfer and Metal Extraction by Use of Hydrophobic Membrane

Ryong-Jin, Lee, Young-Il, Kim*[†], and Dong-Won, Park

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea
*Department of Chemical Engineering, Dong Seo University, Pusan 617-716, Korea
(Received June 23, 1998; accepted August 31, 1998)

요 약: 소수성실관막을 이용하여 수용액 중의 Cr(VI)을 TDA로 추출하고, 이를 NaOH 수용액으로 회수하였다. 역추출공정에서의 물질전달속도는 추출공정에 비해 작았으며, 이러한 결과는 소수성막의 내부를 유기상이 흐르게 되면 추출과정에서는 무시할 수 있었던 막저항이 작용하기 때문이라 판단된다. 막수량을 달리한 4개의 막모듈(60, 100, 150, 300가닥)을 제작하였으며, 각 모듈에 대해 수용상 및 유기상의 유량이 물질전달속도에 미치는 영향에 대해서도 검토하였다. 이 실험으로부터 소수성막을 이용한 추출공정에서는, 막내부를 흐르는 수용상의 유량이 물질전달속도에 큰 영향을 주었으나 유기상 유량의 영향은 미약하다는 것을 알 수 있었다. 반면, 역추출공정에서의 물질전달속도는 수용상(회수액)유량에도 유기상(Cr-TDA 착화합물)의 유량에도 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

Abstract: It was investigated that the extraction of Cr(VI) from aqueous solution into the organic TDA and the stripping(back extraction) of Cr(VI) from the Cr(VI)-TDA complex into NaOH aqueous solution by hydrophobic hollow fiber membrane. It was found that the mass transfer rates of stripping process were smaller than those of the extraction process. This result was expected that membrane resistance, neglected in the extraction process, acts on the stripping process when organic phase flow in the tube side of the hydrophobic membrane. Hollow fiber modules were made by potting the desired number(60, 100, 150, 300fibers). We also examined the effect of flow rates of aqueous and organic phase on the mass transfer rate in the membrane modules. From these experiments, we identified for the extraction process by using hydrophobic membrane, the effect of flow rate of aqueous phase on the mass transfer rate was significant, but that of organic phase was negligible one. In the stripping process, however, mass transfer rate depend neither flow rate of aqueous(stripping solution) phase nor that of organic(Cr-TDA complex) phase.

Key words: Hydrophobic, Membrane, Cr(VI), Extraction

1. 서 론

각종 산업현장 및 수처리분야 등에 다양하게 이용되고 있는 막분리공정은 막투과현상에 대한 인식과 함께 막분리조작에 대한 연구가 1900년대에 시작되어, 해수의 담수화공정[1]에 처음 도입됨으로써 실용화가 이루어졌으며 기존의 분리조작이 공업적으로 응용된 시기에 비하면 그 역사가 일천하다. 산업적 응용의 차원에서 막공정은 처리액의 농도에 따라 고품분의 완전분리가 불가능하다는 것과 막오염의 문제와 오염물질의 제거에 따른 분리효율의 저하 등 중요한 난점이 해결되지 않았음에도 불구하고, 열변성물질에 대한 상온조작이나 선택분리능력이 우수하다는 점과 함께 설비가 단순하고 조작이 간편하여 투자비용 및 운전비용이 저렴하다는 특징 [2-4]이 있어, 최근에는 초순수제조[5], 폐수처리[6] 및 중금속제거 [7], 기체혼합물의 분리 및 농축[8], 의약품정제[9] 및 생체의약[10] 등 다양한 분야에서 막공정의 실용화를 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.

막공정에서 막액 내에 특정 용질과의 화학적 친화성이 상대적으로

로 큰 물질을 추출담체로 사용하여 분리조작을 하면, 반응성이 큰 추출제가 용질과 착화합물을 형성하여 액막에 대한 용해도를 증가시키기 때문에 일반적으로 단순확산보다 물질이동 속도가 빠르다. 이러한 추출제의 이용을 통하여 현저하게 높은 선택성을 기대할 수 있으며[11], 용질의 농도구배와 반대방향으로 물질을 전달시키는 능동수송공정으로 고농축성과 고선택성이 주목받고 있다. 이에 따라, 각종 추출제의 개발과 추출제를 이용한 분리공정에 대하여 활발히 연구되었다[12-14]. 추출담체 중 장쇄지방족 아민류는 염기성 추출제로서 이미 오래 전부터 유화액막을 이용한 분리조작 등에서 각종 중금속의 추출제로 널리 이용되어져 왔다. Sato 등[15]은 산성수용액으로부터 trioctylamine(TOA)를 담체로 여러 가지 2가 중금속을 추출한 연구를 통해, 추출영향 인자로서 원료 수용액 내의 산 종류와 산 농도에 따른 분배비의 차이에 대해 보고 한 바 있으며, Ando 등[16]은 TOA/n-heptane 계에 span80을 계면활성제로 첨가시킨 유화액막에 의해 산성수용액 중에 미량으로 존재하는 크롬이온의 추출을 행하여, 초기추출속도에 미치는 각 농도의 영향을 실험적으로 구명하였다.

분리조작에 이용되는 액체막은 추출과 역추출을 단일장치에서 동시에 진행시킬 수가 있다는 것이 큰 장점으로서, 그 중 지지형액막은 지지체의 두께가 충분히 얇고 막의 강도도 안정하기 때문에

[†] 주 저자 (e-mail: dwpark@daunet.donga.ac.kr)

내구성이 우수하고 분리효율이 뛰어난 막이다. 지지액막에 사용되는 모듈은 여러 종류가 있으나, 특히 실관형모듈은 용질투과에 있어서 물질전달계수(K_w)의 크기는 다른 장치와 비교할 때 큰 차이가 없지만, 표면에 수많은 미세공이 있어 단위부피당 표면적(a)이 매우 크므로 $K \cdot a$ 의 곱은 기존 분리장치에 비하여 대단히 크다. 또한, 실관막 내·외부유체의 흐름이 완전히 독립적이므로 기존 장치에서 문제가 되고 있는 편류나 부하현상이 적으며 막의 물리, 화학적 안정성이 우수하며 분리효율이 높고, 막액처리가 간편하다는 특징이 있어 투자비, 운전비 면에서 경제적인 막모듈로 평가되고 있다. Sirkar 등[17]은 내경 100 μm , 길이 48 cm인 소수성 polypropylene 실관막을 사용하여, 추출담체로서 TOA를, 회수액으로서 NaOH용액을 사용하여 시트르산의 분리 및 회수에 관한 연구를 보고한 바 있다. Nanoti 등[18]은 소수성실관형 추출장치에서 유화액막을 이용하여 수용액으로부터 폐놀을 제거하는 연구를 통하여 고농도의 폐놀용액을 사용할 경우에도 액막의 파괴나 팽윤은 거의 무시할 정도로 작아 기존 액-액장치에 비해 실관형 추출장치가 우수함을 나타내었으며, 이 연구를 통해 총괄물질전달계수가 다른 공정변수들에 비해 유속에 강하게 의존한다는 것을 밝혔고, 이 때의 물질전달계수를 resistance-in-series 모델에 의해 해석하였다. 또한, Elmore 등[19]은 실관 크기의 분포(fiber size distribution)가 소수성실관막 분리장치의 성능에 미치는 영향에 대한 연구를 통하여 실관막에서 물질전달이 일어날 때 유효물질전달계수는 모든 실관의 크기가 평균치(동일한 크기)를 가진다고 가정했을 때의 값보다 작다는 것을 알았으며, 동일한 크기분포를 가진 실관에서는 실관 내부로 흐르는 유체에서의 물질전달저항이 총괄물질전달 속도를 지배하는 조건에서 유효물질전달계수가 가장 크게 나타난다는 것을 보고하였다.

그러나 실관막을 이용한 용질분리는 비교적 최근에 연구된 것으로서, 막제조기술이나 추출공정 개발과 관련하여 해결해야 할 과제가 많이 남아있다. 따라서, 실관막을 이용한 분리조작의 실용화를 위하여 실관막모듈을 이용한 추출기구에 대한 보다 명확한 구멍과 막분리에 있어서 물질전달속도에 영향을 미치는 인자들의 정량적 해석에 관한 다각적인 연구가 필요한 실정이다. 이와 같은 기초연구와 인식에서, 본 연구는 실관막분리 조작의 연속공정개발을 위한 기초작업으로서 소수성실관막을 중금속추출용 반응기로 사용하였을 때 물질전달계수에 미치는 유속의 영향을 검토하고자 산성수용액중의 Cr(VI)을 tridodecylamine(TDA)으로 추출, 이를 NaOH수용액으로 역추출함에 있어서 실관막 내·외부 유속을 변화시켜 그에 따른 총괄물질전달계수를 구하여 물질전달 특성을 검토하였다.

2. 실험

본 연구에 사용한 실관막은 내경 200 μm , 막기벽두께 40 μm , 평균세공경 0.3 μm , 세공율 70%, 유효길이 150 mm인 polyethylene 재질의 소수성막(Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)으로써 수량을 각각 60, 100, 150, 300가닥으로 변화시킨 4개의 모듈을 사용하여 Table 1과 같이 실관막 내·외부의 유량을 변화시켜 실험하였다. 유량변화의 영향을 검토하기에 앞서 총괄물질전달계수의 산출을 위한 분배비 실험에서는 Cr(VI)의 농도를 100 ppm, 추출제 TDA는 0.01 mol/dm³의 농도로 *o*-xylene에 희석시켜 제조하였다. 중금속 수용상은 HCl농도를 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/dm³으로 조절하고 이 수용액 100 dm³을 유기상 추출제 100 dm³와 혼합하여 25 °C에서 4 시간 동안 충분히 교반시켜 중금속을 추출시킨 후 수용액 내의 Cr(VI) 잔류농도를 분석하였다. 역추출은 추출실험 결과 분배비가 가장 큰 조건에서 추출이 완료된 Cr(VI)-추출제(complex) 100 dm³와 NaOH 농도를 $1.0 \times 10^0 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/dm³으로 조절된 회수액

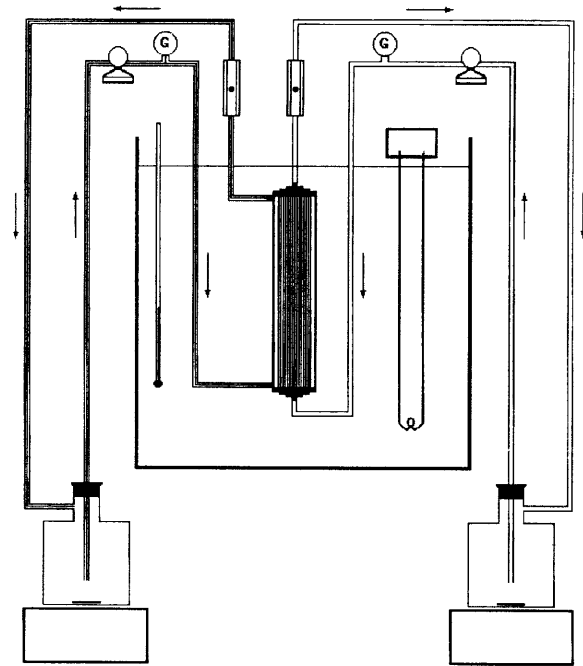


Figure 1. Schematic of experimental apparatus by use of hydrophobic hollow fiber membrane module.

Table 1. Scheme of Experiment for Flow Rate Variation in the Hollow Fiber Membrane Module

* Quantities of hollow fibers : 60, 100, 150, 300 fibers

	Aqueous feed flow rate variation	a	Tube side - Aqueous	$3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ m ³ /s
			Shell side - Organic	2.0×10^{-6} m ³ /s
Extraction	b	b	Tube side - Organic	2.0×10^{-6} m ³ /s
			Shell side - Aqueous	$3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ m ³ /s
	c	c	Tube side - Organic	$3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ m ³ /s
			Shell side - Aqueous	2.0×10^{-6} m ³ /s
d	d	Tube side - Aqueous	2.0×10^{-6} m ³ /s	
		Shell side - Organic	$3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ m ³ /s	
Stripping	e	e	Tube side - Organic	$3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ m ³ /s
			Shell side - Aqueous	2.0×10^{-6} m ³ /s
	f	f	Tube side - Aqueous	2.0×10^{-6} m ³ /s
			Shell side - Organic	$3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ m ³ /s
g	g	Tube side - Aqueous	$3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ m ³ /s	
		Shell side - Organic	2.0×10^{-6} m ³ /s	
h	h	Tube side - Organic	2.0×10^{-6} m ³ /s	
		Shell side - Aqueous	$3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ m ³ /s	

100 dm³를 각각 혼합하여 역시 4시간 동안 역추출하고, 회수액에 함유된 Cr(VI)농도를 분석하였다.

실관막에서의 추출실험은 분배비 실험에서와 동일한 염산농도로 조절된 100 dm³의 원료수용액과 동일 부피의 추출제를 반응시켰으며, Figure 1에서와 같이 미량펌프를 이용하여 중금속막 내부(tube side)와 막외부(shell side)로 각 용액을 병류로 이송시켰다. 막기벽의 세공을 통하여 물질전달이 일어나고 원료수용액과 유기상추출

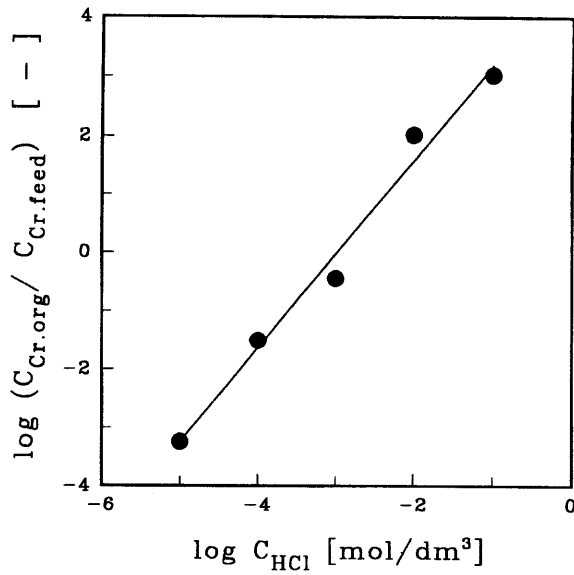


Figure 2. Dependence of distribution ratios on initial concentration of HCl in feed solution for the extraction of Cr(VI) by TDA.

제는 다시 저장용기로 배출되어 막반응기로 재순환 된다. 역추출반응 역시 동일한 형태로 진행되나, 이 때는 Cr(VI)-추출제를 함유하고 있는 유기상과 회수액인 NaOH수용액이 막모듈에서 병류로 흐르게 된다. 이러한 과정을 실관막의 수량을 달리한 4가지 모듈 각각에 대하여, 각 흐름의 유량을 변화시키면서 진행하였다. 추출 또는 역추출이 진행되는 동안 원료 또는 회수액 내에 존재하는 Cr(VI)의 농도를 일정 시간간격으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출분배비와 총괄물질전달계수

분배비 실험을 통하여 각 조건에서 분배비를 구한 결과, Figure 2는 수용액의 HCl농도를 변화시켰을 때의 분배비를 나타낸 것이다. 장쇄알킬아민류 담체인 TDA는 음이온교환 반응의 형태로 착체를 형성하기 때문에 음이온교환제라고도 하는 염기성추출제로서, 양이온과 음이온을 동시에 수송시키는 정방향 복합투과가 일어난다. TDA와 같은 3급아민의 경우는 우선 수용액 중의 산과 반응하며, 생성된 암모늄염이 금속염과 부가착체를 형성하여 액막 내부로 투과시키므로 추출제의 농도가 일정할 경우 분배비는 수용액 내의 염소이온의 농도에 비례하게 되어[20], 본 연구의 주어진 농도범위 내에서는 염산농도가 0.1 mol/dm³일 때 가장 높은 분배비가 나타났다.

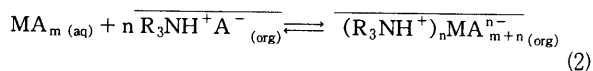
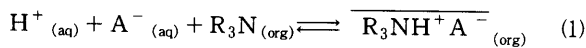


Figure 3은 분배비 실험과 동일한 HCl 농도조건에서 막투과 실험을 행하여, 시간변화에 따른 수용액 내 Cr(VI)의 잔류농도 감소변화를 나타낸 것으로서, 30분 경과에 평형농도의 70%가, 1시간 경과시 90% 이상이 추출되었으며 이는 막분리 조작에서 실관막을 모듈로 사용할 경우 단위부피당 표면적이 대단히 크기 때문에 물질전달이 신속히 진행된다는 것을 나타내고 있다. 실관막을 이용한

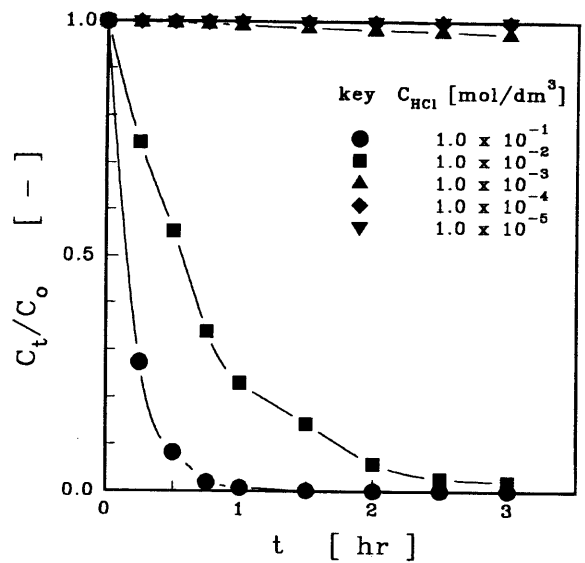


Figure 3. Concentration of Cr(VI) vs. time for the extraction of Cr(VI) by TDA in hydrophobic hollow fiber membrane.

막투과시 물질전달속도의 산출은, 막내부와 각 저장용기에서의 용질에 대한 물질수지, 분배비 및 각 시간별 용질의 농도로부터 식 (3)의 좌변인 농도감소비를 구하고, 이를 시간에 대해 도식한 직선의 기울기로부터 식 (3)을 이용하여[21] 총괄물질전달계수 Kw를 구할 수 있다.

$$\ln \left(\frac{C_t^i(1 + V_t/HV_s) - C_t V_t/HV_s - C_s^i/H}{C_t^i - C_s^i/H} \right) = -t \left[\left\{ \frac{1/V_t + 1/HV_s}{1/Q_t + 1/HQ_s} \right\} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{4K_w L/v_t d}{HQ_s/(H Q_s + Q_t)} \right) \right\} \right] \quad (3)$$

식 (3)에서 H와 C는 분배비와 Cr(VI)의 농도이며, V, Q, v는 각각 용액의 초기부피, 체적유량, 유속이며 L과 d는 막의 길이와 직경이다. 하첨자 t는 막내부(tube side)를, s는 막외부(shell side)를, 상첨자 i는 초기값을 각각 나타낸다.

식 (3)을 이용하여 총괄물질전달계수를 구한 결과 Figure 4에서 HCl농도변화에 따른 전반적인 경향은 분배비에서의 결과와 유사하며 최대 Kw 값은 1.8×10⁻⁵ m/s 로서 실관막을 이용한 분리조작에서의 물질전달 계수에 관한 다수의 연구들[22-24]의 결과(1.0×10⁻⁷ ~ 1.0×10⁻⁵ m/s)와 비교할 때 유사한 범위의 값을 알 수 있다.

3.2. 역추출분배비와 물질전달계수

추출분배비의 결과로부터 추출율이 우수한 HCl 농도 0.1 mol/dm³에서 추출한 Cr(VI)-추출제를 NaOH 농도를 변화시킨 회수액으로 역추출하였다. 그 결과 Figure 5는 NaOH 농도변화에 따른 회수율을 Cr(VI)의 분배비로 나타낸 것으로서 NaOH농도가 주어진 농도범위에서 증가할수록 회수율이 증가하고 있으며, 분배비는 추출조작에 비해 작은 값이지만 100이상(회수율 99% 이상)을 나타내어 높은 회수율을 보이고 있다.

추출에서의 동일한 방법으로 식 (3)의 농도감소비를 구하여 기울기로부터 역추출에서의 총괄물질전달계수를 구한 결과 Figure 6에서와 같이 역추출속도는 추출속도에 비해 작은 값을 나타내고 있다. 이는 본 연구와 같이 소수성막을 사용할 경우 추출과정에서는 막외부의 유기상이 막세공을 채우고 있기 때문에 총괄저항식을

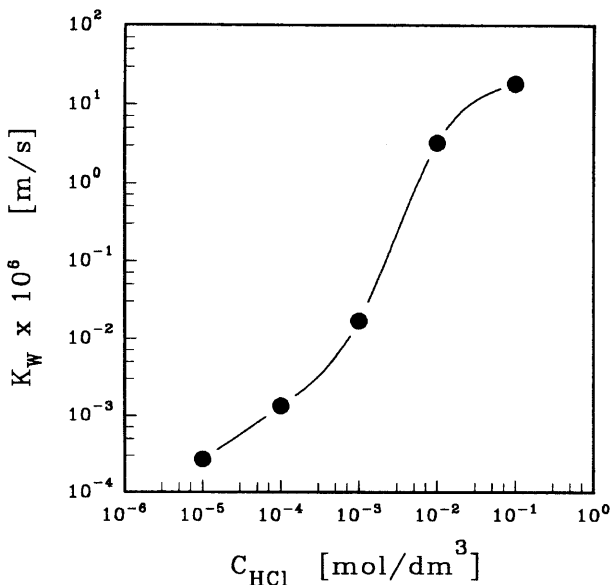


Figure 4. Effect of initial concentration of HCl in feed solution on overall mass transfer coefficient for the extraction of Cr(VI) by TDA in hydrophobic hollow fiber membrane.

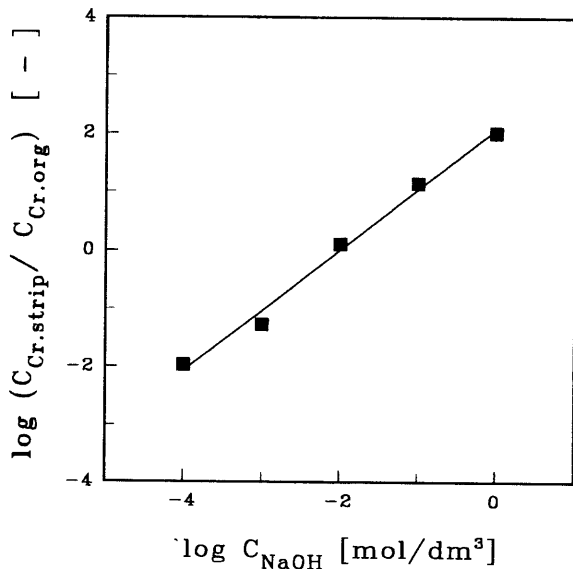


Figure 5. Dependence of distribution ratios on initial concentration of NaOH in stripping solution for the stripping of Cr(VI) from Cr-TDA complex.

식 (4)와 같이 둘 수 있으며, 이때 분배비가 크면 막저항과 막외부 저항은 작아지게 된다. 그러나 역추출과정에서는 막내부로 유기상이 흐르게 되므로 총괄저항식은 식 (5)로 되어 추출과정에서는 무시할 수 있었던 막저항이 추가적으로 작용하기 때문에 총괄물질전달계수가 추출과정에 비해 상대적으로 작은 값을 나타내게 된 것이라 생각한다.

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_m H} + \frac{1}{k_s H} \quad (4)$$

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_s H} \quad (5)$$

Table. 2는 현재까지의 실험결과로서 추출시 원료수용액의 HCl 농도별 평형상태에서 Cr(VI) 잔류농도, 분배비 및 총괄물질전달계수와 역추출시 회수액의 NaOH 농도별 평형상태에서 유기상 내의 Cr(VI) 잔류농도, 분배비 및 총괄물질전달계수를 나타낸 것이다.

3.3. 물질전달계수에 대한 유속의 영향

본 연구에서와 같이 소수성 실관막을 사용할 경우 막의 세공은 유기상에 의해 충전되므로, 추출과정에서는 막세공 및 유기상 본체에서의 물질전달저항 식에 분배비항이 포함되나, 역추출과정에서는 분배비항이 이들 식에 포함되지 않는다. 따라서, 소수성막 세공 내에서의 물질전달저항은, 추출과정에서는

$$\frac{1}{k_m} = \frac{\delta}{D_{eff} H} = \frac{r \delta}{D_m H \epsilon} \quad (6)$$

역추출과정에서는,

$$\frac{1}{k_m} = \frac{\delta}{D_{eff}} = \frac{r \delta}{D_m \epsilon} \quad (7)$$

한편, 막내부 및 외부에서의 물질전달계수인 k_t 와 k_s 는 무차원수들의 상관관계식을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있으며,

$$\frac{k d}{D} = A \cdot \left(\frac{d v}{\nu} \right)^\alpha \left(\frac{\nu}{D} \right)^\beta \left(\frac{d}{L} \right)^\gamma \quad (8)$$

본 연구조건에서 실관막 내부의 흐름은 $Re < 100$ 이므로 Sieder 등 [25]이 제안한 실험식을 이용하면 식 (9), (10)으로 나타낼 수 있으며,

$$\frac{k_t d_i}{D_t} = A_t \left(\frac{v_t d^2}{L D_t} \right)^{1/3} \quad (9)$$

Table 2. Experimental Data for the Extraction and Stripping of Cr(VI) by use of Hydrophobic Hollow Fiber Membrane

Extraction				Stripping			
$C_{HCl,feed}$ [mol/dm ³]	$C_{eq,feed}$ [ppm]	$C_{Cr.org}/C_{Cr.feed}$ [-]	$K_{w,extg} \times 10^6$ [m/s]	$C_{NaOH,strip}$ [mol/dm ³]	$C_{eq,strip}$ [ppm]	$C_{Cr.strip}/C_{Cr.org}$ [-]	$K_{w,strip} \times 10^6$ [m/s]
1.0×10^{-1}	0.09	1062.830	18.150	1.0×10^0	0.96	103.039	3.471
1.0×10^{-2}	0.95	104.152	3.217	1.0×10^{-1}	6.63	14.080	1.150
1.0×10^{-3}	73.48	0.361	0.017	1.0×10^{-2}	43.75	1.284	0.425
1.0×10^{-4}	96.99	0.031	0.001	1.0×10^{-3}	94.80	0.054	0.038
1.0×10^{-5}	99.94	0.0006	0.0003	1.0×10^{-4}	98.84	0.0109	0.0045

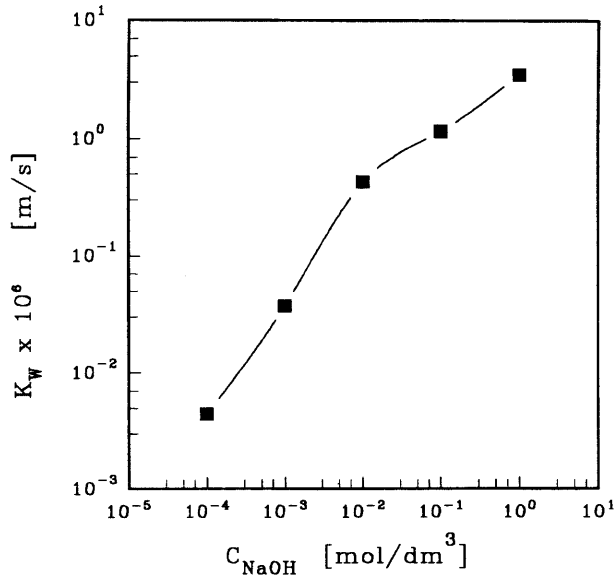


Figure 6. Effect of initial concentration of NaOH in stripping solution on overall mass transfer coefficient for the stripping of Cr(VI) in hydrophobic hollow fiber membrane.

$$\frac{1}{K_w} = \left(\frac{d}{A_t D_t} \right) \left(\frac{L D_t}{v_t d^2} \right)^{1/3} + \left(\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_s H} \right) \quad (10)$$

실관막 외부에서의 무차원수들의 상관관계는 Cussler 등[26]이 제안한 식을 이용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{k_s d_e}{D_s} = A_s \left(\frac{v_s d_e^2}{L v} \right) \left(\frac{\nu}{D_s} \right)^{1/3} \quad (11)$$

$$\frac{1}{K_w} = \left(\frac{d_e}{A_s D_s H} \right) \left(\frac{L \nu}{v_s d_e^2} \right) \left(\frac{D_s}{\nu} \right)^{1/3} + \left(\frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_m} \right) \quad (12)$$

유량을 일정하게 두고 원료내의 산농도와 회수액 농도의 최적값을 구한 이상의 실험결과로부터, 추출시 수용액의 HCl농도는 0.1 mol/dm³으로, 역추출시 회수액의 NaOH농도는 1.0 mol/dm³으로 고정하였으며 Cr(VI) 및 TDA의 농도는 이전과 동일하게 유지시켜 Table 1에 나타낸 실험조건에 따라 4종류의 소수성실관막 모듈에 대해 막내·외부의 유량을 변화시켜 그 영향을 검토하였다.

Figure 7은 막내부(tube side)로 Cr(VI) 수용상을, 외부(shell side)로 TDA유기상을 공급하면서 수용상 유량만을 변화시켰을 때의 총괄물질전달계수를 나타낸 것으로서, 막내부의 수용액 유량증가에 따라 물질전달계수도 증가하며, 동일 유량에 대해서는 막수량이 적을수록 물질전달계수가 증가하는 현상을 보이고 있다. 이에 대하여 Figure 8은 Figure 7과 반대로, 막내부에 TDA유기상을 공급하고 외부로 수용상을 공급하면서 역시 수용상의 유량만을 변화시킨 결과이다. Figure 7과 같이 수용액의 유량증가에 따라 총괄물질전달계수가 증가하고 있으나, 그 값은 Figure 7에 비해 작은 값을 나타내고 있다.

수용상과 유기상의 공급 위치만 바꾸어 수용상의 유량만을 변화시킨 이 두가지의 결과로부터, Figure 7과 같이 수용상이 막내부로 흐르는 경우는, 본 연구에서 사용하는 막이 소수성막이므로 두 액

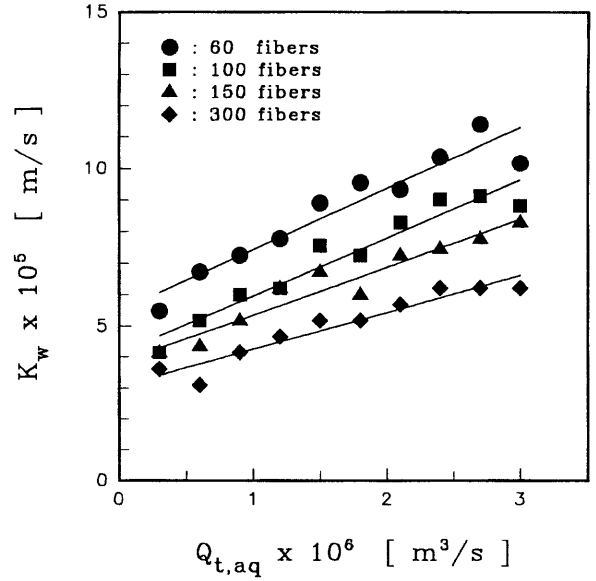


Figure 7. Overall mass transfer coefficients vs. aqueous feed flow rates. tube side : aqueous feed, shell side : organic extractant, $Q_{s,org} : 2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

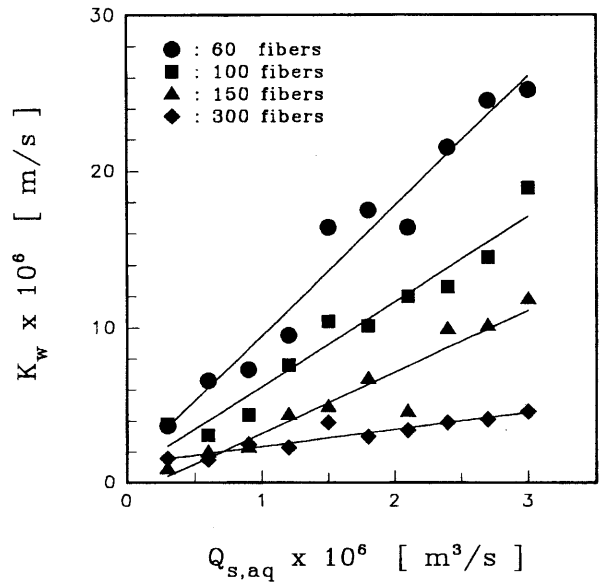


Figure 8. Overall mass transfer coefficients vs. aqueous feed flow rates; tube side : organic extractant, shell side : aqueous feed, $Q_{t,org} : 2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

간의 접촉 계면이 막내부쪽의 벽면에 형성된다. 일반적으로 막분리 공정에서 물질전달속도는 상접촉계면에서의 경계층두께와 용질 확산속도의 비에 비례하므로, 막내부 수용상의 유량증가는 접촉계면에서 형성되는 경계층의 두께를 감소시키는 효과를 나타낸다고 볼 수 있으며, 또한 Cr(VI)-TDA계는 분배비가 대단히 큰 계로서 막기공(pore)에서의 용질 이동속도가 빠르기 때문에 큰 물질전달계수를 보이는 것이라 판단된다. 반면 Figure 8에서의 물질전달속도 둔화는 수용상의 경계층 두께 감소에 따른 물질전달 촉진 효과를 초과하는 저항 요인이 작용한다고 추측할 수 있으며, 이 저항요인으

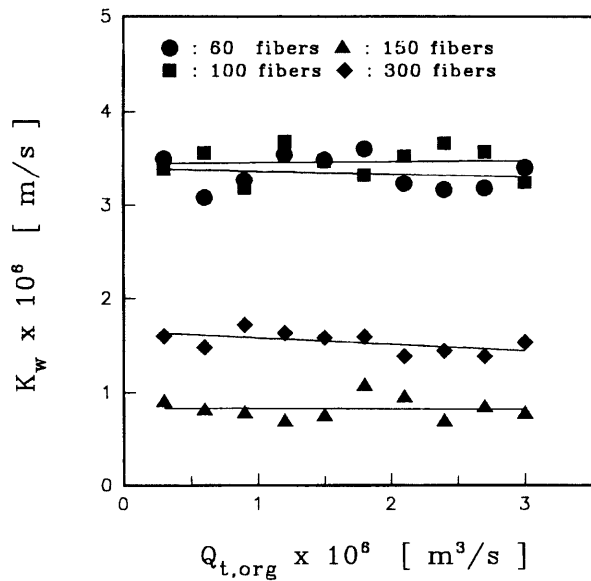


Figure 9. Overall mass transfer coefficients vs. organic extractant flow rates; tube side : organic extractant, shell side : aqueous feed, $Q_{s,aq} : 2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

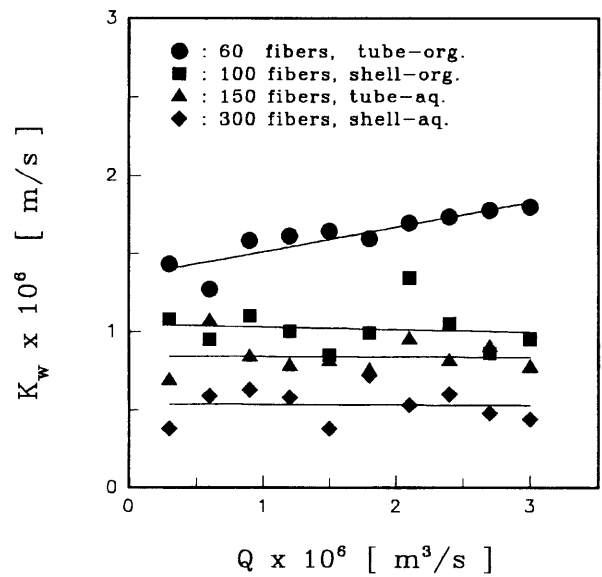


Figure 11. Overall mass transfer coefficient vs. organic extractant and aqueous strip solution flow rates.

- tube side - organic complex flow rate variation
- shell side - organic complex flow rate variation
- ▲ tube side - aqueous strip solution flow rate variation
- ◆ shell side - aqueous strip solution flow rate variation

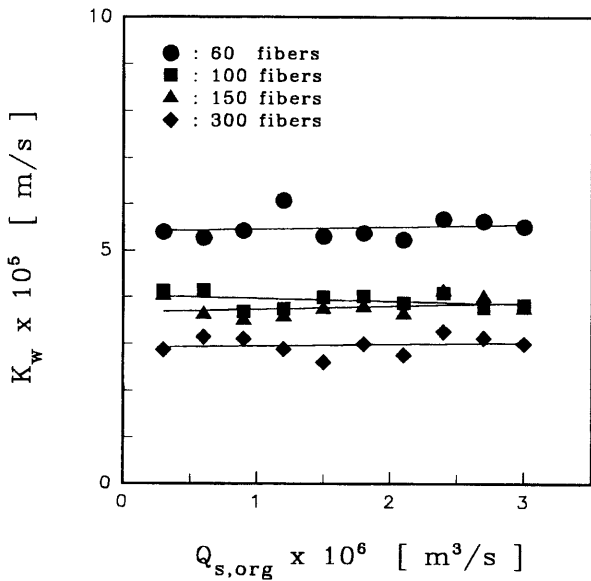


Figure 10. Overall mass transfer coefficients vs. organic extractant flow rates; tube side : aqueous feed, shell side : organic extractant, $Q_{t,aq} : 2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

로서 편류(channelling)를 생각할 수 있다. 이런 편류의 효과는 Figure 7과 Figure 8의 뚜렷한 차이 중 하나로 직선의 기울기가 서로 다르다는 것을 들어 확인할 수 있겠는데, Figure 8에서는 막 수량이 증가할수록 기울기가 감소하고 있으며 막수량이 가장 큰 300가닥의 경우 유속변화에 거의 영향을 받지 않고 있다. 이는 한정된 공간 내에서 막수량이 증가함에 따라 막외부를 흐르는 수용액의 유로가 더욱 제한되어, 편류 현상이 가중되는 것이라 생각되며 이 영향으로 두 액간의 접촉 기회가 상대적으로 감소하여 상대적으로 작은 물질전달계수를 가지는 것이라 생각된다.

수용상의 유량변화에 따라 물질전달계수가 증가하는 결과를 통

해, 이번에는 유기상의 유량을 변화시켜 추출실험을 하였다. Figure 9는 내부로 TDA유기상을 보내면서 그 유량만을 변화시킨 결과로서 유기상의 유량에 따른 총괄물질전달계수의 변화는 거의 발생하지 않았다. Figure 10 역시 유기상을 막외부로 보내면서 유기상의 유량만을 변화시킨 결과로서, 이 역시 물질전달속도가 유기상의 유량변화에는 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 단, Figure 9에서의 물질전달계수의 값이 Figure 10에서의 값보다 다소 작은 것은, Figure 9에서는 막외부 수용액 쪽에서의 부가적인 편류현상이 작용하기 때문이라 판단된다.

추출실험을 통해 유량에 따른 물질전달속도의 변화 결과를 바탕으로, 역추출에서도 앞에서의 4가지 조건을 반복하였다. 추출실험에 대해 변화된 실험조건은, Cr(VI)수용액이 Cr(VI)-TDA complex로, 추출제가 회수액으로 각각 바뀌어진 조건이다. 그 결과 Figure 11은 각 모드에 대해 대표적으로 한가지씩만 나타낸 것으로서 역추출에서는 유기상인 complex나 수용상인 NaOH수용액에 대해 모두 그 유량변화에 따른 물질전달계수의 변화는 찾기 어려웠다.

4. 결 론

소수성 실관막을 이용하여 중금속을 추출 및 회수함에 있어서 각 흐름의 변화가 물질전달속도에 미치는 영향을 검토한 이상의 결과를 정리하여 현 단계에서 판단할 수 있는 것은, 실험 조건으로써 소수성실관막을 모두로 사용하고, 분리대상인 용질이 수용상쪽에 있을 경우는 그 원료수용상이 막내부를 흐르거나 외부를 흐르거나 관계없이 수용상의 유량증가에 따라서는 물질전달속도가 증가하지만, 유기상의 유량변화에는 영향을 받지 않는다는 것이다. 그 이유는 궁극적으로 막의 재질이 소수성이나 친수성이나에 따라 형성되는 접촉면의 위치에 의해 접촉면쪽의 유속에 따라 물질전달 속도가 변화된다는 것이며, 물질전달속도가 원료 수용상의 유량증가에 비례하더라도 소수성막 외부로 흐를 경우에는 편류의 영

향으로 인해 물질전달속도가 다시 둔화될 수도 있다는 것을 알 수 있었다. 한편, 소수성막에서 막투과 대상물질이 유기상쪽에 있을 경우는, 그 원료유기상이나 회수용 수용상의 유량변화가 물질전달 속도를 변화시키지 않는다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 연속공정 개발을 위한 기초작업으로서의 본 연구목적에 고려해 본다면, 추출과 역추출을 연결하여 동시에 수행할 경우 분배비 실험을 통해 목적용질에 대한 추출율 및 회수율이 큰 추출제와 회수액을 선택하여, 추출모듈은 소수성을 사용하면서, 내부로는 수용상을 높은 유속으로 공급하고, 외부로는 유기상을 공급하는 것이 유리하며, 역추출모듈은 친수성을 사용하면서, 내부로는 유기상 complex를 높은 유속으로 공급하면, 추출 및 역추출의 전체적인 물질전달계수가 증가할 것이라 생각한다. 또한, 실용화를 위해서는 막의 물리적인 규격과 그에 대한 shell규격의 적정비율로서 막수량의 적정성에 대한 충분한 검토가 이루어져야 할 것이라 생각한다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 '96 신진연구인력 연구장려금 지원사업의 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사 용 기 호

C_t, C_s	: solute concentrations	[mol/dm ³]
C_t^i, C_s^i	: solute concentrations, at t=0	[mol/dm ³]
d	: fiber diameter	[m]
H	: distribution ratio	[-]
K_w	: overall mass transfer coefficient	[m/s]
k_t	: mass transfer coefficient of tube side	[m/s]
k_m	: mass transfer coefficient of membrane	[m/s]
k_s	: mass transfer coefficient of shell side	[m/s]
L	: fiber length	[m]
Q_t, Q_s	: flow rates	[m ³ /s]
t	: time	[s]
v_t	: velocity of tube side	[m/s]
V_t, V_s	: reservoir volumes of tube and shell phase	[m ³]

참 고 문 헌

1. 妹尾 學, "膜の化學", 日本化學會, Ch. 1, 7(1987).
2. R. W. Spillman, *Chem. Eng. Progr.*, **85**, 41(1989).
3. R. Basu and K. K. Sirkar, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**, 119(1992).
4. D. Takigawa, *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 325(1992).
5. T. Hori, M. Hashino, A. Omori, T. Matsuda, K. Takasa and K. Watanabe, *J. Memb. Sci.*, **132**, 2,203(1997).
6. Y. H. Wan, X. D. Wang and X. J. Zhang, *J. Memb. Sci.*, **135**, 2, 263(1997).
7. E. Klein, D. Yeager, R. Seshadri and U. Baummeister, *J. Memb. Sci.*, **129**, 1, 31(1997).
8. S. Q. Xiao and K. Li, *Chem. Eng. Research & Design*, **75**, A4, 438(1997).
9. V. N. Golubev and S. Benamara, *Ind. Aliment. Agric.*, **108**, 1075(1991).
10. M. R. Pillarella and A. L. Zydney, *J. Biomech. Eng.*, **112**, 220(1990).
11. J. Lamb, R. Bruening, D. Linsley, C. Smith and R. Izatt, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 13(1990).
12. A. Sengupta, R. Basu and K. Sirkar, *AIChE J.*, **34**, 1698(1988).
13. R. Charizia and E. Horwitz, *Solv. Ext. and Ion Exch.*, **8**, 65(1990).
14. Z. Lazarova and L. Boyadzhiev, *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 493(1992).
15. T. Sato, H. Watanabe and H. Suzuki, *Solv. Ext. and Ion Exch.*, **4**, 5, 987(1986).
16. K. Ando, S. Masaoka, M. Akiyoshi and E. Obata, 日本化學工學論文集, **14**, 3, 417(1988).
17. R. Basu and K. K. Sirkar, *AIChE*, **37**, 383(1991).
18. A. Nanoti, S. K. Ganguly, A. N. Goswami and B. S. Rawat, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4369(1997).
19. S. Elmore and G. G. Lipscomb, *J. Memb. Sci.*, **98**, 1, 49(1995).
20. 駒澤 勳, "分離工學", 化學工學の進歩 第25集, Ch.5, 75(1991).
21. N. D. D'Elia, L. Dahuron and E. L. Cussler, *J. Memb. Sci.*, **29**, 309(1986).
22. P. R. Danesi, *J. Memb. Sci.*, **20**, 231(1984).
23. R. Prasad, A. Kiani, R. R. Bhave and K. K. Sirkar, *J. Memb. Sci.*, **26**, 79(1986).
24. P. R. Alexander and R. Callahan, *J. Memb. Sci.*, **35**, 57(1987).
25. E. N. Sieder and G. E. Tate, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1429(1936).
26. L. Dahuron and E. L. Cussler, *AIChE J.*, **34**, 130(1988).