

실관막 모듈을 이용한 추출공정의 물질전달에 관한 연구

김 영 일 · 진 도 원* · 김 종 현** · 최 대 웅*** · 박 동 원

동아대학교 공과대학 화학공학과, *大阪大學基礎工學部 化學工學科

동서대학교 응용공학부 화학공학과, *동의대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 6월 18일 접수, 1996년 9월 2일 채택)

A Study on the Mass Transfer of Extraction Process by Use of Hollow Fiber Membrane Module

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

Dept. of Chem. Eng., Dong-A University, Pusan 604-020, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Osaka University, Osaka 560, Japan

**Dept. of Chem. Eng., Dong Seo University, Pusan 616-010, Korea

***Dept. of Chem. Eng., Dong Eui University, Pusan 614-714, Korea

(Received June 18, 1996, Accepted September 2, 1996)

요 약 : 실관막 모듈을 이용한 액-액추출은 반응기 단위부피당 표면적이 크므로 신속히 진행된다. 이러한 실관막내에서 추출제와 원료액은 빠른 속도로 접촉하며 두 흐름이 완전히 독립적이므로 부하나 편류현상이 일어나지 않는다. 본 연구에서는 실관막을 이용하여 수용액으로부터 중금속들을 추출하기 위한 추출제들의 선택성을 고찰하였다. 또한, 실관막 내에서 용질의 물질전달에 미치는 분배비의 영향을 확인하기 위하여, 분배비와 총괄물질전달계수를 비교하였다. 이로부터, 분배비가 높은 계는 낮은 계에 비해 실관막 모듈 내에서 물질전달에 미치는 분배비의 영향이 미약함을 알 수 있었다.

Abstract: Liquid-liquid extractions by use of hollow fiber membrane module are fast because of the large surface area per volume. In these membranes, the extractant and feed can be contacted at high speed and two flows are completely independent, so there are no problems with loading and channeling. In this paper, it was investigated the selectivities of extractants for extraction of heavy metals from aqueous solution into organic extractants by using the hollow fiber membrane. To identify the effect of distribution ratio on mass transfer in the membrane, we also compared the distribution ratio with mass transfer coefficient. From these experiments for the system with high distribution ratio, effect of the distribution ratio on mass transfer was weak compare with the low distribution ratio system in the hollow fiber membrane.

1. 서 론

실관막(hollow fiber membrane)을 이용한 액-액 추출 조작은 목적성분과 화학적으로 친화성이 큰 이송담체를 사용함으로써, 선택추출을 용이하게 할 수

있으며 특히, 세공율이 큰 실관를 다발로 끓어 모듈을 구성할 경우 액-액 접촉면적이 증가하게 되며 추출에 따른 물질전달이 대단히 신속하게 진행될 뿐만 아니라, 실관이 가지고 있는 구조적인 특성에 의해 기존 장치들의 난점인 부하, 편류 등의 현상이 일어

나지 않는다[1-3]. 이와 동시에 추출담체들을 다양하게 개발함으로써 추출에 따른 선택성을 높일 수 있게 되면서[4-7], 이들을 이용한 추출조작을 실관막 내에서 진행시켜 미량금속에 대한 선택추출 조작이 더욱 용이하게 되었고, 이에 따라 추출에 미치는 여러 가지 영향 인자들의 고찰에 대한 연구[8, 9] 등이 발표되었다. 막을 이용한 추출에 관한 연구로서 Danesi 등[10]은 TLAHCl을 추출담체로 이용하여 수용액으로부터 Cd(II)를 추출하였고, Babcock 등[11]은 여러 가지 금속이온들의 혼합수용액에서 Alamine 336을 담체로 우라늄을 선택적으로 추출하는 실험결과를 보고하였으며, Ashbrook[12]은 이송담체로서 C₉~C₁₁의 지방족 유기산혼합물인 Versalitic acid 911과 등유를 추출상으로, 각 pH 범위에서 황산암모늄 용액으로부터 Co(II)와 Ni(II)의 추출에 관한 연구결과를 발표하였다. 액-액 추출공정에 있어서, 일반적으로 용질플러스는 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, 제작기술이나 추출공정의 개발과 관련하여 해결해야 할 과제가 많이 남아 있어 아직 실관막을 이용한 분리조작의 실용화는 부분적으로 밖에 이루어지지 않고 있는 실정이다.

이에 따라 본 연구는 전보[13]에 대한 연속 연구로서 이전 연구에서는 TOA와 EHPNA를 담체로, 소수성실관 모듈내에서 Fe(II)와 Ni(II)를 추출함으로써 추출제의 선택성과 소수성실관 모듈에서의 율속 단계를 결정한 바 있다. 이번 연구에서는 추출제로서는 D2EHPA(di-2-ethylhexylphosphoric acid), EHPNA(di-2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester), TBP(tributylphosphate) 및 TOPO(trioctylphosphine oxide)를, 중금속으로서는 Pb(II)과 Zn(II)을 추가하여 Fe(II), Ni(II)-D2EHPA, TBP, TOPO 및 Pb(II), Zn(II)-EHPNA, TBP, TOPO의 형태로 반응계를 구성하고 각 계에서의 추출능력을 비교하여 미량금속 추출을 위한 추출제들의 특성을 검토하고, 추출제와 중금속들 간의 반응성과 관련한 평형분배비와 실관막 내에서의 추출에 따른 물질전달계수를 비교하여, 실관막 내에서 물질전달에

미치는 분배비의 영향을 조사하여 실관막을 이용한 액-액추출계에 대한 기초자료를 제시하고자 한다.

2. 실험

실관막 모듈을 제작하기 위해 내경 200 μm, 세공경 0.3 μm, 막두께 40 μm인 polyethylene 재질의 소수성 실관(일본 Mitsubishi Rayon Co. Ltd.) 200 가닥을 염선하여, 테이프를 이용하여 양쪽 가장자리를 일정 간격으로 부착한 후 원형의 관다발로 제작하였다. 실관 다발을 유리용기 내에 끼워 수직으로 세운 후 에폭시수지 및 수지경화제를 혼합한 경화액을 용기 아래 끝부분에서 실관 다발과 용기 사이에 기포가 없도록 주사하여 경화시켰으며, 동일 방식으로 다른 쪽도 경화시킨 후 양쪽 끝을 절단하여 실관막 모듈을 제작하였다. 제작한 실관막 모듈을 Fig. 1과 같이 25 °C 항온조에 설치하고, 실관막 내부로는 중금속 수용액을, 외부로는 추출제를 공급시켰다. 실관막 기벽의 세공을 통해 접촉한 중금속수용액과 추출용체는 저장용기로 배출된 후 모듈로 재순환되며, 반응이 진행되

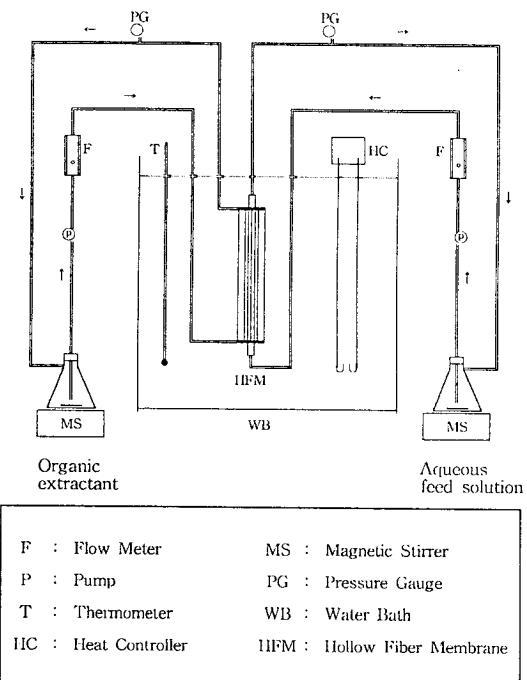


Fig. 1. Schematic diagram for liquid-liquid extraction apparatus by hollow fiber membrane reactor.

Table 1. Experimental Conditions for Metal Extraction by use of Hollow Fiber Module

Organic Phase		Aqueous Phase	
Extractants [5.0×10^{-3} mol/dm 3]	Solvents	Metals	Concentrations
D2EHPA	n-heptane	Fe(II), Ni(II)	Fe(II) : [1.8×10^{-3} mol/dm 3]
EHPNA	n-heptane	Pb(II), Zn(II)	Ni(II) : [1.7×10^{-3} mol/dm 3]
TBP	benzene	Fe(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)	Pb(II) : [4.8×10^{-4} mol/dm 3]
TOPO	benzene	Fe(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)	Zn(II) : [1.5×10^{-3} mol/dm 3]

는 동안 저장용기 내의 두 공급액은 자석교반기를 이용하여 농도분포를 균일하게 유지하였으며, 실험에 사용한 실관이 소수성이므로 추출이 진행되는 동안 실관외부를 흐르는 유기상이 막 기벽의 세공을 통해 수용상 쪽으로 침투되는 것을 방지하기 위하여, 실관 내·외부의 압력차가 5~10kPa 이상 유지되도록 하여 두 상간의 접촉계면이 안정되도록 하였다.

반응계의 구성은 Fe(II)와 Ni(II)에 대해 D2EHPA, TBP 및 TOPO를 추출제로 사용하였으며, Pb(II)와 Zn(II)에 대해서는 EHPNA, TBP 및 TOPO를 사용하여 추출반응을 진행시켰으며, 각 반응계에서 평형분배비의 측정은 수용상의 초기 염산농도를 변화시켜 실험하였다. 중금속을 2.0×10^{-2} mol/dm 3 함유한 원료수용액 200dm 3 에 대해, 각 중금속 종류에 따라 초기염산의 농도를 3.0×10^{-5} ~ $5.0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 로 조절하여 수용상으로 하였으며, 추출 유기상으로는 EHPNA/n-heptane, D2EHPA/n-heptane, TOPO/benzene 및 TBP/benzene로써 추출제의 농도를 5.0×10^{-2} mol/dm 3 으로 회석하였다. Table 1에 각 흐름에 대한 구성물질을 나타내었다. 제조한 수용상 및 유기상 용액을 같은 부피로 혼합한 후 충분히 교반시켜 평형상태에서 수용상 내의 중금속 잔류농도를 원자흡광분광기로 분석하였다.

실관막 모듈에 의한 추출실험은 Fe(II) 1.8×10^{-3} mol/dm 3 , Ni(II) 1.7×10^{-3} mol/dm 3 , Pb(II) 4.8×10^{-4} mol/dm 3 및 Zn(II) 1.5×10^{-3} mol/dm 3 를 각각 함유한 수용액을 분배비의 실험과 동일하게 초기염산농도를 변화시켜 200dm 3 의 원료수용액으로 제조하고, 5.0×10^{-3} mol/dm 3 의 동일 농도로 유기용제에 회석시킨 추출제를 유기상으로 제조하여, 원료수용액은 8.33×10^{-8} m 3 /s의 유량으로 실관 내부로 공급하고, 추출제는 8.33×10^{-7} m 3 /s의 유량으로 실관 외부로 공급하였으며, 두 흐름을 병류로 순환공급하면서 추출이 완료될 때까지 수용상 저장용기 내의 중금속의 농도를 시간별로 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 평형분배비

각 반응계에서 추출제들의 반응성에 근거한 추출율과 실관막 모듈에서의 추출속도를 비교해 보고자 원료수용액의 초기염산 농도에 따른 평형분배비를 측정하였다. Fe(II)의 경우 초기염산 농도를 3.0×10^{-3} ~ $5.0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 의 범위에서 변화시켜 해당 조건에서의 분배비를 측정한 결과 Fig. 2와 같이 3.0×10^{-3} ~ 5.0×10^{-3} mol/dm 3 의 초기염산 농도 범위에서 D2EHPA 및 TBP에 크게 분배되었으며, TOPO에 대해서는 상대적으로 낮은 분배비를 나타내었다. 또한, 초기염산농도를 3.0×10^{-5} ~ 5.0×10^{-3} mol/dm 3 의 범위로 변화시킨 Ni(II)의 경우는 D2EHPA에 대해 상대적으로 높은 분배비를 나타내었으며, TOPO 및 TBP에는 1 이하의 매우 낮은 값을 보였다. Pb(II)에 대한 평형실험 결과, Fig. 4에

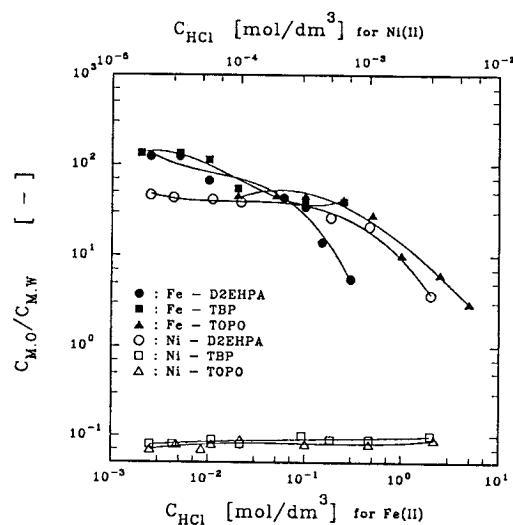


Fig. 2. Distribution ratio vs. init. [HCl] for extraction of Fe(II) and Ni(II) into extractants.

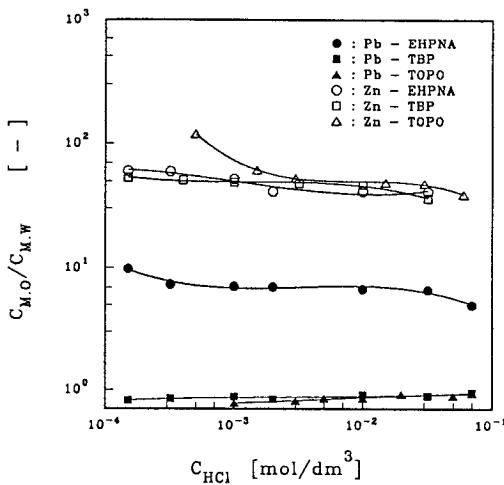


Fig. 3. Distribution ratio vs. init. $[HCl]$ for extraction of $Pb(II)$ and $Zn(II)$ into extractants.

서는 3가지 추출제에 대해 비교적 낮은 분배비를 보였으나 EHPNA의 경우 TBP나 TOPO에 대해 상대적으로 다소 높은 분배비를 나타내었다. 또한, $Zn(II)$ 의 경우는 TOPO에 대해 초기염산 농도 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$ 부근에서 다소 높은 값을 나타내고 있으나, 대부분의 염산 농도 범위에서 세가지 추출제에 대해 큰 차이가 없었다.

3.2 실관막 모듈에서의 물질전달

실관막모듈 내에서 각 반응계의 추출거동을 조사하여, 이를 분배비의 결과와 비교함으로써 물질전달에 미치는 분배비의 영향을 검토해 보고자, 중금속의 총괄물질전달계수를 측정하였다. 실관막에서의 물질전달은 막기벽을 통한 용질의 이동으로 진행되며, 용질에 대한 물질수지와 각 시간별로 측정한 수용액 내의 중금속 잔류농도로부터 농도감소비를 구하여 이로부터 총괄물질전달계수, K_w 를 얻을 수가 있다. Zang 등[14]이 실관막에서의 기체흡수 실험으로부터 막내부의 물질전달계수에 대해 제안한 식을 이용하면 병류흐름에 대하여,

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = -t \left[\left\{ \frac{1}{V_t} + \frac{1}{HV_s} \right\} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{4K_w L}{dV_t} \right) \right\} \right] \quad (1)$$

또한, 항류의 경우는

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} &= -t \left[Q \left(\frac{1}{V_t} + \frac{1}{HV_s} \right) \right. \\ &\quad \cdot \left. \left(\frac{1 - \exp^{-4K_w L/dV_t(1-Q/HQ)}}{1 - Q/HQ_s \cdot \exp^{-4K_w L/dV_t(1-Q/HQ_s)}} \right) \right] \quad (2) \end{aligned}$$

위 두식의 좌축항인 농도감소비는 다음식으로부터 구할 수 있다.

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = \ln \left\{ \frac{C_f \left(1 + \frac{V_t}{HV_s} - \frac{C_f}{HV_s} \frac{V_t}{H} - \frac{C_s}{H} \right)}{C_f - \frac{C_s}{H}} \right\} \quad (3)$$

위의 식(1)~(3)에서 H 는 분배계수, V 와 Q 는 두 용액의 부피와 유량을 나타내며, 첨자 t , s 는 각각 막내부 수용상과 외부 유기상의 향을 의미한다. 이 식들을 이용하여 각 시간에서의 수용액 내 중금속농도를 측정하여 농도감소비를 구하고, 이를 시간에 대해 도시하여 그 기울기로부터 K_w 를 구하였다. 따라서, 각 계에서의 분배특성을 바탕으로 수용액에서의 초기염산 농도를 변화시켜 실관막을 이용하여 추출실험을 행하였다.

그 결과로서 Fig. 4, 5는 최대분배비를 보이는 조건에서의 각 시간별 농도변화를 나타낸 것으로써, 대부분의 추출반응이 4시간 이내에 거의 완료되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 전보[13]에서 $Fe(II)$ -TOA, $Ni(II)$ -EHPNA 계에 대한 결과와 거의 유사한 추출속도이다. 또한 Fig. 6, 7에는 각 시간별로 분석한

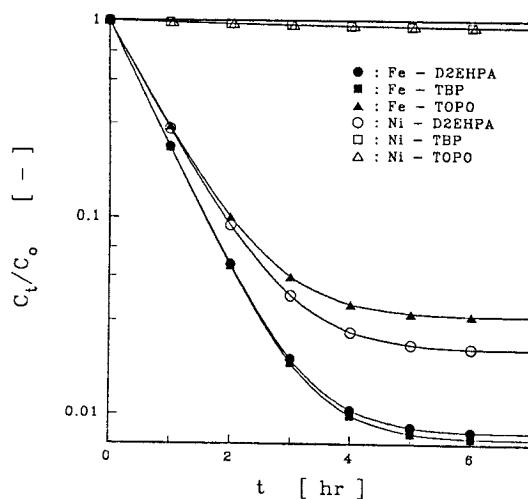


Fig. 4. C/Co vs. time at $\max(C_{M,0}/C_{M,W})$ for extraction of $Fe(II)$ and $Ni(II)$ into extractants.

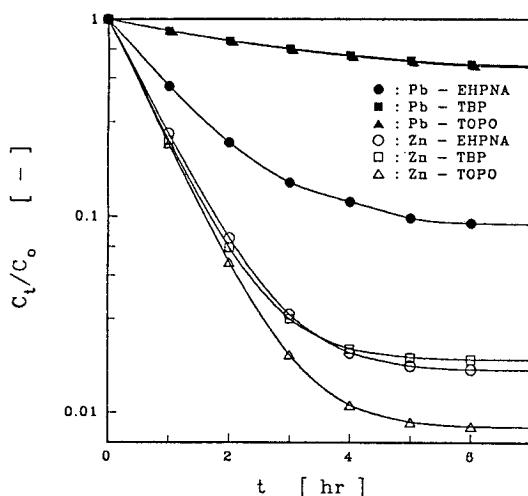


Fig. 5. C/Co vs. time at $\max.(C_{M,0}/C_{M,W})$ for extraction of $Pb(II)$ and $Zn(II)$ into extractants.

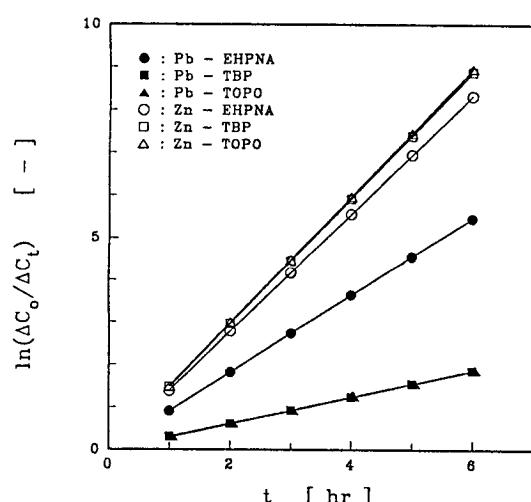


Fig. 7. $\ln(\Delta C_0/\Delta C)$ vs. time at $\max.(C_{M,0}/C_{M,W})$ for extraction of $Pb(II)$ and $Zn(II)$ into extractants.

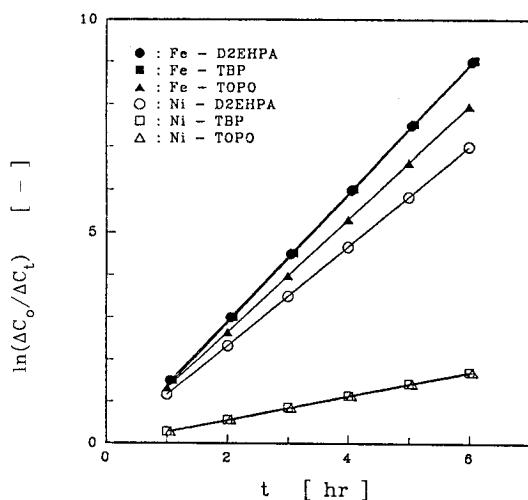


Fig. 6. $\ln(\Delta C_0/\Delta C)$ vs. time at $\max.(C_{M,0}/C_{M,W})$ for extraction of $Fe(II)$ and $Ni(II)$ into extractants.

수용상 내의 중금속 잔류농도와 식(3)을 이용하여 농도 감소비를 구하여 이를 시간에 대해 나타내었으며, Fig. 6, 7에서 해당 직선의 기울기로부터 각 계에 대한 총괄 물질전달계수를 구하였다. 그 결과로서 $Fe(II)$ 와 $Ni(II)$ 에 대하여 Fig. 8에, $Pb(II)$ 와 $Zn(II)$ 에 대해서 Fig. 9에 각각 나타내었으며, 염산농도에 따른 K_w 변화의 경향은 분배비의 결과와 큰 차이가 나타나지 않았다.

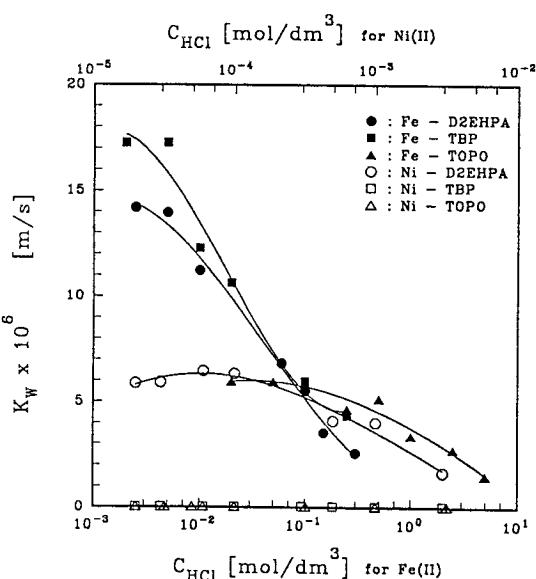


Fig. 8. Mass transfer coefficients vs. init. $[HCl]$ for extraction of $Fe(II)$ and $Ni(II)$ into extractants.

다. 추출제 TBP의 경우 $Fe(II)$ 와의 반응에서 초기염 산농도 $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ 전후에서 가장 큰 총괄물질 전달계수를 얻었으며, 반면 $Ni(II)$ 및 $Zn(II)$ 에 대해서는 아주 낮은 추출율을 나타내었다. 또한, TOPO는

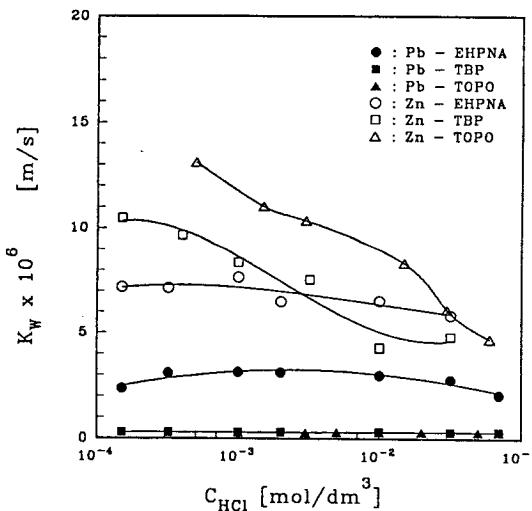


Fig. 9. Mass transfer coefficients vs. init. $[HCl]$ for extraction of $Pb(II)$ and $Zn(II)$ into extractants.

$Zn(II)$ 과의 반응에서 최대의 K_w 를 보였으나 $Pb(II)$ 및 $Ni(II)$ 과의 추출반응에서는 0.5 이하의 극히 낮은 K_w 를 나타내었다. 이러한 결과로부터 Fe-Ni-Zn의 혼합용액에서는 TBP를 이용하여 Fe를 용이하게 선택추출 할 수가 있을 것이며, 또한 $Zn-Pb-Ni$ 의 혼합용액에서는 TOPO에 의해 Zn 만을 양호하게 추출해 낼 수가 있을 것으로 추측된다[13]. 실관막모듈 내에서 추출에 따른 물질전달 속도에 미치는 분배비의 영향을 알아보기 위하여 각 계에서 분배비를 총괄물질전달계수와 비교한 결과 Table 2와 Fig. 10에서와 같이 각 반응계의 최대 분배비 변화에 따른 K_w 의 증가폭은 점진적으로 감소하고 있다. 즉, 낮은 분배비의 영역에서는 K_w 가 분배비의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가하고 있으나 분배비가 높아질수록 K_w 의 증가는 점점 둔화되고 있음을 보이고 있다. 이러한 경향으로부터 평형실험의 경우와는 달리 실관막 모듈을 사용할 경우, 분배비가 높은 계의 경우는 추출에 따른 용질의 물질전달 속도가 분배비 이외의 요인에 의해서도 영향을 받고 있음을 추측할 수가 있다. 이러한 요인은 막의 세공율 및 굴곡율과 실관막의 규격 및 막의 친수·소수성과 관련한 막의 특성에 따른 것이라 생각되며, 따라서 높은 분배비를 가진 계의 경우는 분배비가 낮은 계보다 실관막 내에서의 분배비 영향이 작다는 것을 알 수 있었다. 또한, Fig. 11은 이론식으로부터 계산한 K_w 와 실험결과로부터 구한 K_w

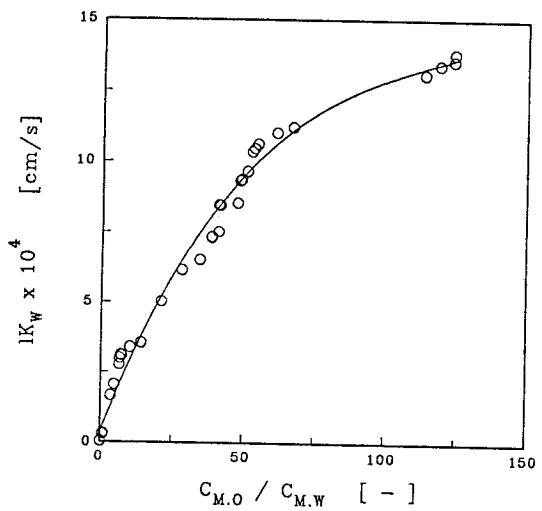


Fig. 10. Effect of distribution ratio on mass transfer in hollow fiber membrane.

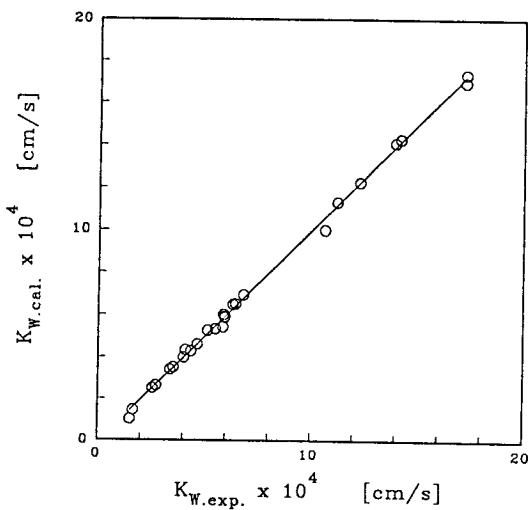


Fig. 11. Comparison of experimental $K_w.exp.$ vs. calculated $K_w.cal$ for the extraction systems.

를 비교하여 나타낸 것으로서 실험결과가 이론식에 비교적 양호하게 부합함을 알 수 있었다.

4. 결 론

수용액 내에 용존하는 미량 중금속을 제거하기 위하여 4종류의 추출제를 사용하여, 실관막 모듈에서 반응

Table 2. Distribution Ratio and Mass Transfer Coefficient for init. C_{HCl} variation

Fe(II)-D2EHPA			Fe(II)-TBP			Fe(II)-TOPO		
C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]
2.5×10^{-3}	124.22	14.203	2.0×10^{-3}	134.29	17.263	2.0×10^{-2}	46.25	5.953
5.0×10^{-3}	123.99	13.963	5.0×10^{-3}	134.05	17.262	5.0×10^{-2}	46.21	5.936
1.0×10^{-2}	67.086	11.233	1.0×10^{-2}	113.70	12.281	1.0×10^{-1}	45.87	5.882
6.0×10^{-2}	43.294	6.831	2.0×10^{-2}	54.66	10.643	2.5×10^{-1}	41.75	4.659
1.0×10^{-1}	34.68	5.522	1.0×10^{-1}	41.37	5.964	5.0×10^{-1}	28.44	5.147
1.5×10^{-1}	14.12	3.544	2.5×10^{-1}	39.45	4.370	1.0×10^0	10.31	3.384

Ni(II)-D2EHPA			Ni(II)-TBP			Ni(II)-TOPO		
C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]
3.0×10^{-5}	43.35	5.908	6.0×10^{-5}	0.09	0.047	5.0×10^{-5}	0.08	0.042
6.0×10^{-5}	41.60	6.469	1.0×10^{-4}	0.10	0.052	6.0×10^{-5}	0.09	0.047
1.0×10^{-4}	38.68	6.335	3.0×10^{-4}	0.08	0.042	1.0×10^{-4}	0.08	0.042
5.0×10^{-4}	26.28	4.107	5.0×10^{-4}	0.09	0.047	3.2×10^{-4}	0.07	0.037
1.0×10^{-3}	21.19	4.031	1.0×10^{-3}	0.08	0.042	1.0×10^{-3}	0.08	0.042
3.0×10^{-3}	3.68	1.663	3.0×10^{-3}	0.08	0.042	3.2×10^{-3}	0.07	0.037

Pb(II)-EHPNA			Pb(II)-TBP			Pb(II)-TOPO		
C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]
3.2×10^{-4}	7.41	3.096	7.0×10^{-2}	0.95	0.316	7.0×10^{-2}	0.94	0.314
1.0×10^{-3}	7.13	3.144	3.2×10^{-2}	0.89	0.304	5.0×10^{-2}	0.89	0.304
2.0×10^{-3}	7.06	3.112	1.0×10^{-2}	0.91	0.308	2.0×10^{-2}	0.92	0.310
1.0×10^{-2}	6.75	2.994	2.0×10^{-3}	0.84	0.294	1.0×10^{-2}	0.85	0.296
3.2×10^{-2}	6.64	2.771	1.0×10^{-3}	0.88	0.302	5.0×10^{-3}	0.85	0.296
7.0×10^{-2}	4.79	2.058	3.2×10^{-4}	0.85	0.296	3.0×10^{-3}	0.81	0.286

Zn(II)-EHPNA			Zn(II)-TBP			Zn(II)-TOPO		
C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	C_{HCl} [mol/dm ³]	$\frac{C_{\text{M.O.}}}{C_{\text{M.W.}}}$	$K_w \times 10^4$ [cm/s]
1.5×10^{-4}	60.51	7.204	1.5×10^{-4}	53.44	10.482	5.0×10^{-4}	119.08	13.112
3.2×10^{-4}	59.76	7.156	4.0×10^{-4}	51.05	9.658	1.5×10^{-3}	61.30	11.031
1.0×10^{-3}	52.10	7.663	1.0×10^{-3}	49.05	8.370	3.0×10^{-3}	52.66	10.350
2.0×10^{-3}	41.07	6.482	3.2×10^{-3}	47.61	7.549	1.5×10^{-2}	48.48	8.331
1.0×10^{-2}	41.01	6.518	1.0×10^{-2}	46.57	4.284	3.0×10^{-2}	47.41	6.093
3.2×10^{-2}	40.89	5.824	3.2×10^{-2}	35.89	4.791	6.0×10^{-2}	38.57	4.676

을 진행시킨 실험결과 및 고찰을 통하여, 추출제 TBP는 Fe(II)에 대해 양호한 추출능력을 나타내었으며, 반면 Ni(II) 및 Zn(II)에 대해서는 아주 낮은 추출율을 나타내었다. 또한, TOPO는 Zn(II)에 대해 우수한 추출체로 작용하였으나, Pb(II) 및 Ni(II)과의 추출반응에서는 0.5 이하의 극히 낮은 K_w 를 나타냄으로써, 중금속 혼합용액에 대해 적절한 추출제를 선택하면 선별분리가 용이함을 추측할 수가 있었다. 또한 실관막 모듈 내에서 추출에 따른 물질전달 속도에 미치는 분배비의 영향에 대한 검토로부터 실관막을 사용할 경우, 낮은 분배비의 영역에서는 K_w 가 분배비의 증가에 따라 증가하지만 높은 분배비의 영역에서는 K_w 의 증가가 점점 둔화되며, 이는 분배비가 높은 계의 경우 추출에 따른 용질의 물질전달 속도가 반응성에 근거한 분배비 외에도 막 자체가 가진 고유 특성에 의해 영향을 받게 되며, 본 연구조건에서 사용한 실관막의 경우는 분배비 100 이상에서 이와 같은 현상이 나타났으며, 이러한 요인들에 의해 높은 분배비를 가진 계의 경우는 분배비가 낮은 계보다 실관막 모듈 내에서의 물질전달에 미치는 분배비의 영향이 작다는 것을 알 수 있었다.

Nomenclatures

C_b, C_s	: solute concentrations
C_b^0, C_s^0	: solute concentrations, at t=0
d	: fiber diameter
d_e	: equivalent diameter, $4 \times (\text{cross section}/\text{wetted perimeter})$
D_m, D_b, D_s, D	: diffusion coefficients
D_{eff}	: effective diffusion coefficient
H	: partition coefficient
k, k_{mem}, k_s	: individual mass transfer coefficients, in the inner solution, in the membrane, and in the outer solution, respectively
K_w	: overall mass transfer coefficient
L	: fiber length
Q, Q_s	: flow rates
t	: time
v_b, v_s	: velocity
V_b, V_s	: reservoir volumes
Greek letters	
α, β, γ	: exponents

δ	: membrane thickness
ϵ	: porosity of hollow fiber
ν	: kinematic viscosity
τ	: tortuosity of hollow fiber pore
Sub Scripts	
mem	: membrane (pore) of hollow fiber
s	: outside of hollow fiber
i	: inside of hollow fiber

참고문헌

- E. L. Cussler and D. F. Evans, *Separation and Purification Methods*, **3**, 399(1974).
- M. Matsumoto, H. Shimauchi, K. Kondo, and F. Nakashio, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **5**, 301(1987).
- P. Alexander and R. Callahan, *J. Membrane Sci.*, **35**, 57(1987).
- M. Igawa, A. Saito, N. Sasamura, and M. Tanaka, *J. Membrane Sci.*, **14**, 59(1983).
- N. Tadaaki and R. G. Bautista, *AIChE J.*, **31**, 2093(1985).
- N. N. Li, R. P. Chan, D. Naden, and W. M. Lai, *Hydrometallurgy*, **9**, 277(1983).
- H. Tanigaki, Y. Hashiguchi, T. Shiode, Y. Mori, and W. Eguchi, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **5**, 305(1987).
- K. Fujinawa, M. Morishita, M. Hazawa, N. Imaishi, and H. Ino, *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 632(1984).
- R. M. Izatt, R. L. Bruening, G. A. Clark, J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *Separ. Sci. Technol.*, **22**, 661(1987).
- P. R. Danesi, R. Chiarizia, and A. Castagnola, *J. Membrane Sci.*, **14**, 161(1983).
- W. C. Babcock, D. T. Friesen, and E. D. Lachapelle, *J. Membrane Sci.*, **26**, 303(1986).
- A. W. Ashbrook, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, **34**, 1721(1972).
- Y. I. Kim and D. W. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 237(1996).
- Q. Zhang and E. L. Cussler, *J. Membrane Sci.*, **23**, 321(1985).