

중공사막(HFSLM)에 의한 Cd(II)의 분리에 관한 연구

황덕기 · 박동원

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 5월 4일 접수, 1993년 9월 24일 채택)

A Study on Separation of Cd(II) by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane

Duk-Ki Whang and Dong-Won Park

Department of Chem. Eng., College of Eng., Dong-A Univ., Busan 604-714, Korea
(Received 4 May 1993; accepted 24 September 1993)

요 약

HFSLM(hollow fiber supported liquid membrane)을 이용하여 추출제로서 TOA(tri-n-octylamine)을 방향족 유기용매에 희석하여 염산 수용액중에 존재하는 Cd(II)을 추출하는 실험을 행하였다. 물질전달계수를 구하기 위하여 일정 부피를 가지는 hollow fiber module을 사용하여 25°C, 0.01-5 mol/dm³의 HCl산성용액에서 수용상의 Cd(II)농도 0.1-0.5×10⁻³ mol/dm³, 유기용매인 o-xylene중에서의 TOA농도 0.1-0.6×10⁻¹ mol/dm³의 범위에서 실험하였다. 이를 통해 수용상의 염산의 농도 1 mol/dm³, 유속 80 cm³/hr에서 얻은 물질전달계수의 최대값이 8.47×10⁻⁴ cm/sec로서 본 실험의 범위내에서 이론값과 비교적 일치하였고, 또한 초기 염산의 농도가 높을수록, fiber내면의 유속이 증가할수록 물질전달계수가 증가하였다.

Abstract—The extraction of cadmium(II) in aqueous HCl solution was carried with TOA(tri-n-octylamine) dissolved in aromatic organic solvents using HFSLM(hollow fiber supported liquid membrane). Hollow fiber module with constant volume was utilized to measure mass transfer coefficients of the extraction with aqueous solutions containing 0.01-5 mol/dm³ of hydrochloric acid, 0.1-0.5×10⁻³ mol/dm³ of cadmium(II) and o-xylene diluted organic solutions containing 0.1-0.6×10⁻¹ mol/dm³ of TOA at 25°C. The experimental value of the overall mass transfer coefficient in the concentration of HCl 1 mol/dm³ was 8.47×10⁻⁴ cm/sec, which was accordant with theoretical value, and the mass transfer coefficient was increased with increasing initial concentration of HCL in aqueous solution and with increasing velocity of inner fibers.

1. 서 론

수용액중에 존재하는 금속이온의 분리에 있어서 이제까지 대부분의 분리방법이 추출담, 이온교환, 응집 등이었으나 최근들어 막(membrane)을 이용한 분리기술의 연구가 활발히 진행되고 있다.

막을 이용한 분리방법중 담체를 이용하는 방법으로

유화액막법(emulsion liquid membrane), 지지액막법(supported liquid membrane) 등[1]이 주로 사용되고 특히 미세공(micro porous)을 갖는 불활성 지지막에 막액을 함침시켜 분리에 사용하는 지지액막법[2]을 이용하여 용액중의 중금속 이온 등의 분리에 관한 연구[2-5]가 이루어지고 있다. 중공사(hollow fiber)를 이용한 지지액막법(hollow fiber supported liquid membrane)

은 표면에 수많은 미세공을 가진 불활성 중공사를 지지막으로, 막 내측으로는 수용상의 용질을, 막 외측(shell side)으로는 추출상의 유기용매를 중공사 막을 통해 연속적으로 접촉시키는 방법으로 증류 및 이온교환 등의 방법에서 흔히 일어날 수 있는 부하/loading), 편류(channeling) 등이 없고[6] 물질전달계수는 작으나 단위부피당 표면적($a=4/d$)이 약 $30 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 이상이므로 매우 높아 Ka 의 값은 재래의 추출장치에 비해 10-50배 정도 크다[7].

이 HFSLM 방법에 관한 연구보고는 Sirkar 등[8]은 비반응성계를 구성하여 phenol과 acetic acid를 추출 분리하였고, Zhang 등[9]은 HFSLM을 이용한 기-액흡수에 있어서 module내에서의 총괄 물질전달계수를 구하는 실험식을 제안하였다.

Yang 등[10]은 열전달과 기체흡수식으로부터 전개한 상관식을 이용하여 HFSLM 모듈의 총괄 물질전달계수 등을 고찰하였고, Cussler 등[11]은 HFSLM을 통한 액-액추출 연구에서 각종의 추출제를 사용하여 단백질의 추출과정을 통해 액-액추출 실험식을 고찰한 바 있다.

Izatt 등[12]은 유화액막법을 이용하여 수용액중의 Cd(II)을 분리하였고, Danesi 등[5]은 추출제로서 TL-AHCL(trilauryl ammonium chloride)을 사용한 지지액막법을 이용하여 수용액으로부터 Cd(II)을 분리하였다.

본 연구에서는 이러한 연구를 바탕으로 하여 HFSLM 모듈을 통한 수용액중의 Cd(II)의 추출 및 회수를 한 장치내에서 실행함으로써 막분리 기법의 실용화에 필요한 기초자료를 얻고자 한다.

이를 위해 추출제중 값이 싼 TOA를 추출제로 이용하여 HFSLM 모듈의 분리능에 영향을 주는 각 용액의 유속, 유기상에서의 추출제의 농도, 수용상중의 산의 농도 등의 변화에 대한 영향을 고찰함으로써 그 추출기구를 규명하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 염산 수용액중의 Cd(II)를 중공사막(HFSLM)을 이용하여 추출제로서 TOA(tri-n-octyl amine)을 사용하여 분리하는 실험을 행한다.

2-1. 실험장치

HFSLM module에 사용된 중공사(hollow fiber)는 일본 Mitsubishi rayon Co. Ltd.의 친유성 hollow fiber를 사용하고 그 물성치는 Table 1과 같다.

외측용기는 경질유리로서 내경 8 mm, 벽두께 2 mm, 길이 150 mm가 되도록 제작하여 사용하여 한외여과가

Table 1. Characteristic of hollow fiber

Material	Polyethylene
Inside diameter(μm)	180
Film thickness(μm)	40
Porosity(%)	70
Bubble point(kg/cm^2)	2.2
Average pore size(μm)	0.3

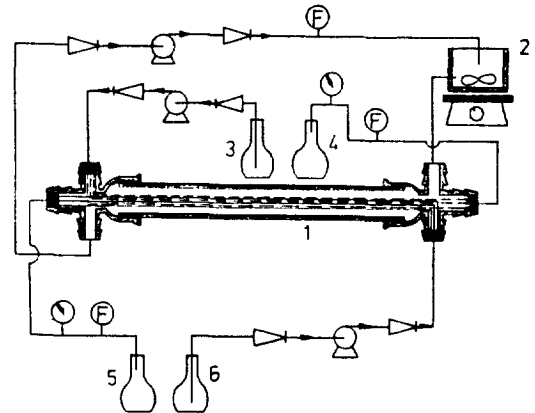


Fig. 1. Experimental apparatus of HFSLM module for continuous system.

- 1. HFSLM module
- 2. Organic solution
- 3. Strip solution in
- 4. Strip solution out
- 5. Aqueous solution in
- 6. Aqueous solution in

없는 200개의 중공사들을 나란히 놓고 중앙과 양 가장 자리에 폭이 좁은 테이프를 붙여 원형으로 말아 묶음으로 만든후 7%(w/w)의 TEPA(tetraethylene pentamine)가 첨가된 에폭시 수지(epoxy828, 건설회화)로서 유리판과 실판사이에 기포가 생기지 않도록 경화시켜 사용하였다.

이 때 사용된 에폭시 수지는 각종 유기용매의 변화에도 안정하고 중공사의 끝을 절단할 때 손상없이 절단할 수 있었다.

HFSLM 모듈의 구조는 Fig. 1에 나타내었으며 모듈의 양쪽에 있는 3개의 tap에 수용상 공급액, 회수액, 유기상 추출액의 출입이 가능하도록 실리콘 튜브를 연결하였고, 각 관에는 압력과 유량을 조절하기 위해 미량펌프와 유량계, 압력계를 부착하고 저장액들은 자석교반기로 400 rpm의 속도로 교반하면서 회분식 및 연속식으로 행하였다.

2-2. 실험방법 및 분석

추출실험에 사용한 추출제는 tri-n-octylamine(Fluka, G. R. grade)으로 이를 1 mol/dm^3 염산으로 포화시켜 사용하였으며, 추출제와 함께 사용된 유기용매는 o-xylene(Junsei chemical Co., Ltd., G. R. grade)으로 역시 1 mol/dm^3 염산으로 포화시켜 사용하였다.

추출용질은 염화 카드뮴(Junsei chemical Co., Ltd., G. R. grade)을 이온교환수에 용해시켜 원하는 농도의 카드뮴 용액을 제조하였고, 이온강도의 조절을 위해 염산을 사용하였고, 회수액으로 사용된 초산암모늄과 염화나트륨도 특급시약을 사용하였다.

회분식 실험에 사용된 유기상 추출액은 전처리된 o-xylene에 TOA를 일정비율로 희석하여 이를 1 mol/dm^3 염산용액과 1:1로 하여 20분간 교반한 후 정지하여 유기상을 분리한 용액 100 ml을 유기상 저장조에 넣고, 공급액에는 산으로 처리된 $0.1-0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 의 카드뮴 용액으로, 회수액에는 0.1 mol/dm^3 의 초산암모늄과 염화나트륨 용액으로 100 ml씩 넣은 후 병류 또는 향류로 행하였다. 일정한 시간후 수용상 저장조의 용질의 농도변화를 원자흡광 분광광도계(AA-646, Shimadzu)로 분석하였다.

같은 방법으로 공급액중의 산의 농도, 유기상 추출액중의 TOA농도, 각 흐름의 유속 등 조작변수를 변화시켜 각 인자들의 영향을 고찰하였다.

연속실험은 유기상중의 추출제의 농도를 0.06 mol/dm^3 , 유속을 $80 \text{ cm}^3/\text{hr}$ 로 유지하여 환류시키면서, 공급액의 카드뮴 이온의 농도 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 와 회수액의 초산암모늄의 농도를 1 mol/dm^3 으로 하여 연속적으로 공급하면서 수용상의 유속을 $20-80 \text{ cm}^3/\text{hr}$ 로 변화시키면서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분배계수 실험

수용액중의 염산의 농도에 따른 유기상과 수용상의 평형 분배비[H]를 구하기 위해 수용상중의 카드뮴 이온의 농도를 $8.9 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 로 고정하고 HCl과 H_2SO_4 의 농도를 $0.01-5 \text{ mol/dm}^3$ 으로 변화시킨 수용액과 HCl로 포화된 0.1 mol/dm^3 TOA/o-xylene의 유기상 용액을 25°C 에서 4시간동안 반응시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 분배계수가 최소가 되는 초기 HCl의 농도 0.1 mol/dm^3 이하에서는 산의 농도가 증가함에 따라 분배비가 감소하나 그 이상의 농도에서는 산의 농도의 증가에 따라 증가한다.

초기 HCl의 농도가 1 mol/dm^3 일 때 최대값을 얻을 수 있고, H_2SO_4 수용액과 비교하여 보면 0.1 mol/dm^3

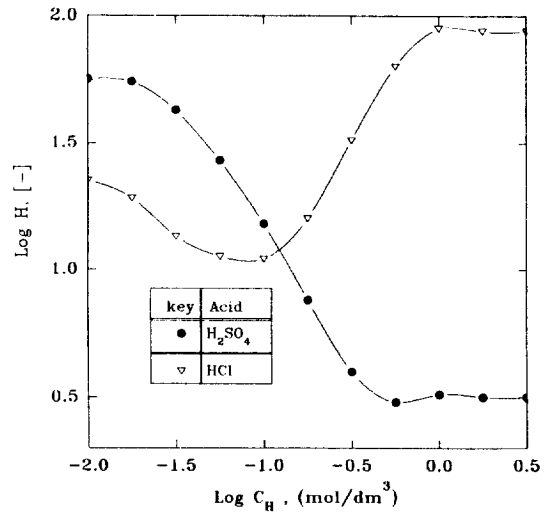
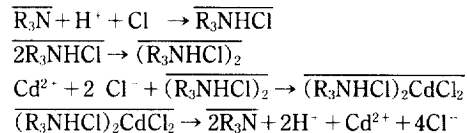


Fig. 2. Effect of concentration of hydrogen ion in aqueous phase for distribution ratio of Cd(II) on equilibrium extraction.

이상에서는 H_2SO_4 수용액의 분배비는 감소하는 반면 염산 수용액의 분배비는 증가하고 있다.

이를 통해 염기성 추출제중 TOA와 같은 알킬아민계의 추출제를 이용하는 경우 황산보다 염산을 사용하면 이온 강도가 큰 영역에서 높은 분배비를 얻을 수 있다.

따라서 Kojima 등[14]이 제안한 TOA에 의한 염산 수용액중의 금속이온을 분리하는 반응 메커니즘에 Cd(II)를 적용하면 그 반응 메커니즘은 다음과 같다[5].



3-2. 총괄 물질전달계수

HFSLM 모듈은 실관 반응기와 유기상 저장조 및 수용상 공급조 및 회수조로 구성되어 있으며 각 상에서의 용질의 농도는 모듈내의 위치에 따라 변하므로 위치에 따른 해석은 불가능하나 다음의 구조를 통해 물질전달 기구를 고려한다.

모듈내에서의 물질전달 과정은 공급액에서 유기상으로, 유기상에서 회수액으로 크게 나눌 수 있고 물질전달 계수를 고려하기 위해 다음과 같이 가정한다.

(1) 모듈에 사용한 중공사는 친유성으로 세공(pore)은 유기상으로 채워지고, (2) 추출제와 각 수용상의 용질간의 반응은 매우 빨라 반응의 영향은 분배계수로 표시할 수 있고, (3) 모듈내에서의 용질의 이동은 한

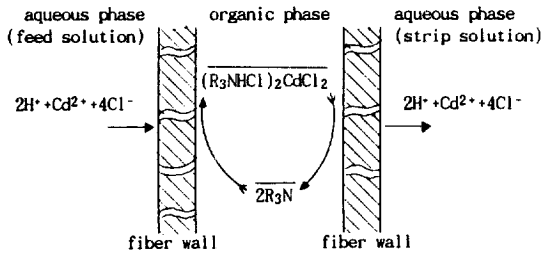


Fig. 3. Schematic diagram of transport mechanism for cadmium(II).

방향으로 일어난다.

정상상태에서 각 상계면에서의 용질의 플럭스는 같으므로, 공급액에서 유기상으로의 물질전달계수는 회분식 실험에서 수용상 공급액의 농도와 유기상의 농도로서 측정될 수 있으며 이들 농도의 변화로부터 총괄 물질전달계수(K_w)를 구할 수 있다.

공급액을 기준으로 한 용질의 플럭스는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$j = K_w(C_w - C_s/H) \quad (1)$$

여기서 j 는 용질의 플럭스, K_w 는 총괄 물질전달계수, C_w 와 C_s 는 수용상에서의 용질의 농도 및 유기상에서의 용질의 농도를 나타내고, H 는 평형상태에서의 분배비를 나타낸다.

총괄 물질전달계수를 구하기 위해 Cussler 등[11]이 제안한 HFSLM 모듈의 병류와 향류 흐름에 대한 실험식을 이용하면 다음과 같다.

병류 흐름에 대해서

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = -t \left[\left(\frac{1/V_w + 1/HV_s}{1/Q_w + 1/HQ_s} \right) \left(1 - \exp \left\{ -4 \frac{K_w L}{dv_w} (1 + Q_w/HQ_s) \right\} \right) \right] \quad (2)$$

향류 흐름에 대해서

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = -t \left[Q_w (1/V_w + 1/HV_s) \left\{ \frac{1 - \exp \Phi}{1 - (Q_w/HQ_s) \exp \Phi} \right\} \right] \quad (3)$$

여기서, $\Phi = -4K_w L/dv_w (1 - Q_w/HQ_s)$

식 (2)와 (3)의 하첨자 W 와 S 는 수용상 및 유기상을 표시하며, C 는 농도, V 는 저장액의 부피, Q 는 유속, t 는 시간을 나타낸다.

두 흐름에 있어서 식 (2)와 (3)의 왼쪽항의 임의의 시간에서의 농도비는 식 (4)로 구할 수 있다.

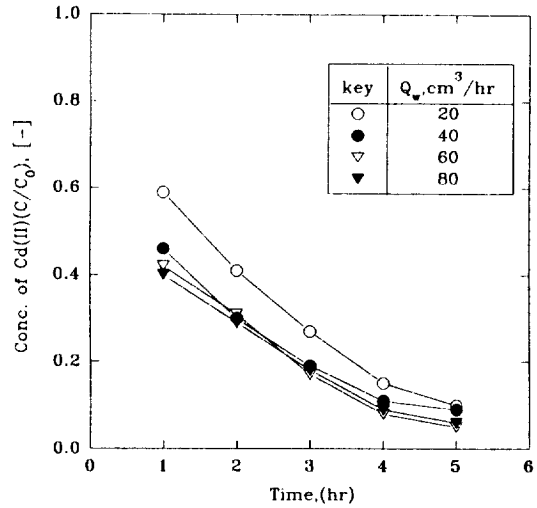


Fig. 4. Effect of aqueous flow rate for concentration ratio of Cd(II) on time courses in aqueous phase.

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = \ln \left(\frac{C_w(1 + V_w/HV_s) - C_w'V_w/HV_s - C_s'/H}{C_w' - C_s'/H} \right) \quad (4)$$

여기서 상첨자 o 는 각 상에서의 초기농도를 표시한다.

HFSLM module내에서 유속의 변화에 따른 총괄 물질전달계수는 공급액중의 염산의 농도, 유기상중의 TOA의 농도를 일정하게 유지하고 유속을 변화시키면서 회분식 조작을 행하여 식 (2)와 (4)에 의해 구하였다.

Fig. 4는 수용액상의 Cd(II)농도를 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 초기 염산의 농도를 1 mol/dm^3 로 유지하고 유기상의 TOA농도를 0.04 mol/dm^3 , 유기상의 유속을 $80 \text{ cm}^3/\text{hr}$ 로 일정하게 하였을 때, 수용상의 유속에 따른 농도 감소비를 시간의 변화에 따라 도식하였다.

시간의 변화에 따른 농도비를 식 (2)와 (4)를 이용하여 계산한 총괄 물질전달계수(K_w)를 Fig. 5에 도식하였고, 이 값들은 Cussler[15], Treybal 등[16]이 밝힌 묽은용액에서의 물질전달계수의 범위는 $10^{-3} - 10^{-6} \text{ cm/sec}$ 으로, Danesi 등[5]이 TLAHCL(tri laurylammonium chloride)을 추출제로 사용하여 유화액막법으로 수용액중의 카드뮴 이온을 분리한 결과의 물질전달계수는 $2 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 로서 본 실험에서 얻은 계수값과 비교하면 거의 일치하고 있다.

Fig. 5에서 유기상의 흐름을 $80 \text{ cm}^3/\text{hr}$ 로 일정하게 유지하고 수용상의 유속을 변화시킨 결과를 도식하였고, Fig. 6은 수용상의 흐름을 $80 \text{ cm}^3/\text{hr}$ 로 일정하게 유지하고 유기상의 유속을 변화시킨 결과를 나타내었다.

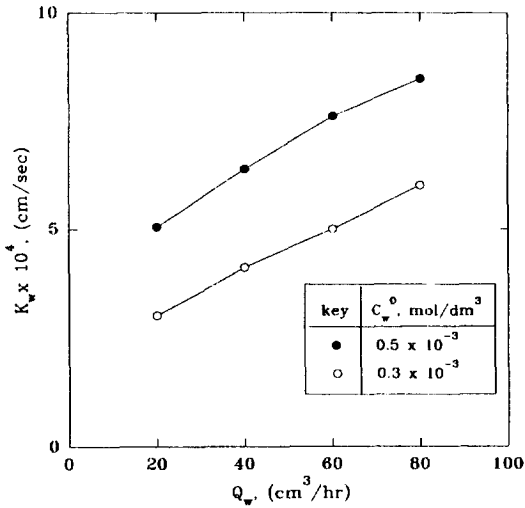


Fig. 5. Effect of aqueous flow rate in fiber for overall mass transfer coefficient of Cd(II) extraction.

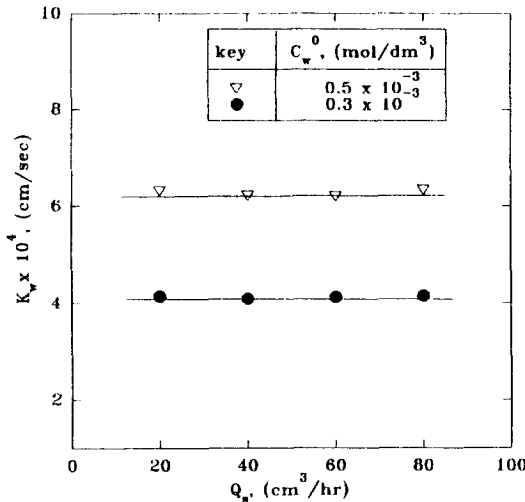


Fig. 6. Effect of organic flow rate on the overall mass transfer coefficient of Cd(II) extraction.

Fig. 5-6에서 본 실험모듈내에서의 물질전달속도는 유기상의 흐름과는 무관하며, 수용상의 공급액의 유속에만 의존한다는 것을 알 수 있다.

이 결과는 Kiani 등[17]이 초산과 xylene 및 MIBK를 사용하여 얻은 결과와는 대치되는 것으로, 이 차이는 Cussler 등[18]의 초산 추출실험에서 분배계수(H)의 값에 연관되는 것으로, H가 크면 수용상의 유속에 의존하여 물질전달속도가 영향을 받고, H가 작으면 수용상과 유기상의 유속에 무관하고 막에서의 확산에 의해 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다.

3-3. 반응 율속단계 결정

HFSLM 모듈을 이용하여 카드뮴을 분리할 경우 공급액, 회수액, 유기상중의 용질의 농도는 모듈내의 위치에 따라 변하므로 전달저항식을 통해서 반응 율속단계를 결정할 수 있다.

이를 위하여 실관막은 친유성으로서 수용액이 pore를 채우지 않으며, 실관막 모듈내에서의 막액의 두께는 일정하고 용질의 이동은 한쪽 방향으로만 일어난다고 가정을 하였다.

실관막을 통한 물질전달은 공급액으로부터 실관막 내부 표면까지의 물질전달 과정과 실관막을 통과면에서의 확산과정, 실관막의 외부 표면에서 유기상으로의 물질전달과정의 3단계로 이루어지고, 이러한 3단계를 통한 총괄 물질전달저항은 식 (5)로 나타낼 수 있다[15].

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{k_s H} \quad (5)$$

여기서, K_w는 HFSLM 모듈내의 총괄 물질전달계수, k_w는 중공사내의 물질전달계수이고, k_M은 중공사막에 있어서의 물질전달계수, k_s는 중공사 외부, 즉 유기상에서의 물질전달계수를 나타낸다. 식 (5)를 개별적으로 구분하면 실관막에서의 물질전달저항은 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$k_M = D/\delta \quad (6)$$

만약 유기상의 외부용액에 의해 실관막이 젖는다면 식 (7)로 나타내고

$$k_M = DH/\delta \quad (7)$$

실관막 내부의 수용상의 물질전달저항은 식 (8)과 같이 나타낼 수 있으며

$$k_w d/D = 1.5(d^2 v/LD)^{1/3} \quad (8)$$

실관막 외부의 유기상의 물질전달저항은 식 (9)로 나타낼 수 있다.

$$k_s d_r/D = 8.8(d_r^2 v/Lv)(v/D)^{1/3} \quad (9)$$

각 저항의 물질전달계수를 구하기 위해 확산계수 D는 Wilk-Chang(1955)의 경험식으로 구할 수 있으며 이 때 사용한 값은 7.2 × 10⁻⁶ cm²/sec[5]이고, 이와 병행하여 각 저항에 대한 분배계수를 구하고 식 (5)에 적용하여 이론값을 구하였다.

이론값과 실험값을 비교함으로써 물질전달 과정에서의 율속단계를 추정할 수 있고, 식 (5)에 의해 모듈내의 물질전달 과정을 각 저항별로 세분하여 계산할 수 있고 수용상의 유속에 따른 이론값과 실험값을 Table 2에

Table 2. Values of mass transfer coefficients for theory and experiment

Run	Velocity × 10 (cm/sec)	% of total resistance			K _w ·theory × 10 ⁴ (cm/s)	K _w ·exp. × 10 ⁴ (cm/s)
		1/k _w	1/k _M	1/k ₃ H		
1	2.2	85.1	0.3	14.5	5.21	5.05
2	4.4	89.9	0.5	9.4	6.56	6.37
3	6.6	91.5	0.7	7.7	7.51	7.69
4	8.8	94.0	0.9	3.8	8.27	8.47

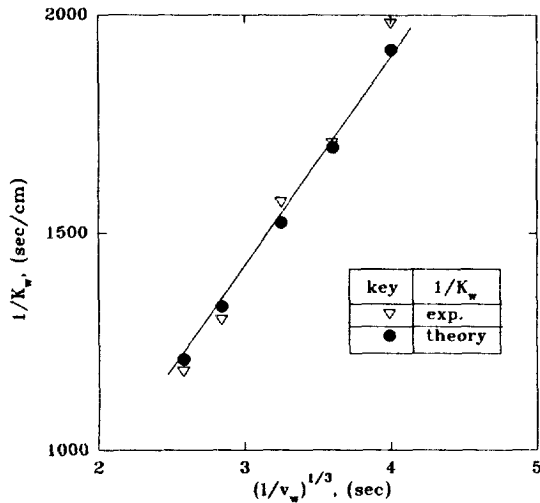


Fig. 7. Effect of aqueous velocity in fiber for overall mass transfer resistance of Cd(II) extraction.

나타내었다.

각 단계의 저항 %를 나타낸 Table 2를 보면, HFSLM 모듈을 이용한 본 실험의 경우 수용상과 유기상에 대한 카드뮴 이온의 분배비가 약 100으로서 수용상의 경계층 저항의 비율이 매우 높아 이 단계가 율속단계임을 알 수 있다.

따라서 본 실험의 모듈내에서의 율속단계는 수용상에 있으므로 유기상의 흐름을 일정하게 유지하고 수용상의 fiber내의 율속을 증가시킬 경우 모듈에 대한 물질전달 저항중 실관막과 유기상의 저항을 나타내는 식 (7)과 (9)는 소거되어 식 (5)는 (10)으로 나타낼 수 있다.

$$1/K_w = k_w d/D = 1.5(d^2 v/LD)^{1/3} \quad (10)$$

유기상의 흐름을 80 cm³/hr로 일정하게 유지하고 수용상의 공급액의 율속을 20-80 cm³/hr로 변화시켜 이를 실관막 내부의 속도로 계산한 결과를 Fig. 7에 도시하였다.

Fig. 7에서 보면 일정 조건하에서 수용상의 공급액의

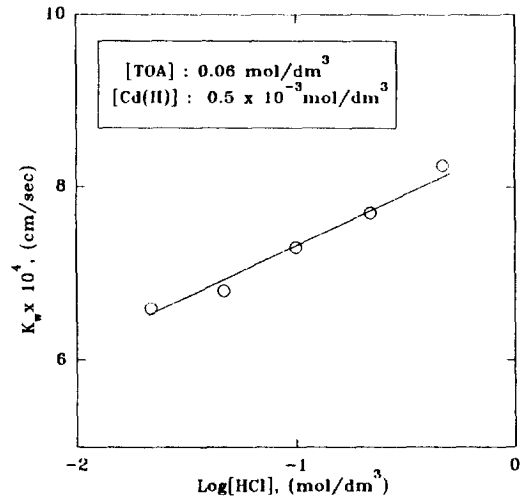


Fig. 8. Effect of initial concentration of HCl in aqueous solution on the mass transfer coefficient of Cd(II) extraction.

율속이 증가함에 따라 물질전달저항의 값들은 감소하므로 이는 율속이 증가하면 중공사막의 경계층의 두께 (약 0.004 cm)가 감소하여 전달저항이 감소한다[17]는 것을 확인할 수 있으며 본 실험을 통해 얻은 실험값과 일치하고 있음을 알 수 있다.

3-4. 기타 인자들에 의한 영향

HFSLM 모듈을 이용한 수용액중의 금속이온의 분리에 있어서 물질전달에 영향을 미치는 주요인자는 유기상 추출제의 종류와 농도, 유기용매의 종류, 수용상 공급액중의 염산의 농도 및 율속 등이 있다.

본 실험 수용상의 초기 염산 농도의 영향을 고찰하기 위하여 수용액중의 카드뮴의 농도를 0.5 × 10⁻³ mol/dm³, 수용상 및 유기상의 율속을 각각 80 cm³/hr, 유기상중의 TOA 농도를 0.06 mol/dm³으로 하여 수용상중의 초기 염산의 농도를 0.01-1 mol/dm³의 범위로 변화시키면서 분리실험을 행한 결과를 식 (2)와 (4)를 이용하여 총괄 물질전달계수와 초기 염산의 농도에 대하여 Fig. 8에 도시하였다.

Fig. 8에서 보면 초기 염산의 농도가 증가할수록 유기상으로의 물질전달계수가 직선적으로 증가함을 알 수 있으며 이 결과는 Danesi 등[5]이 지지막법을 이용한 Cd(II)의 분리 결과와 차이가 있고, 이 차이는 추출제의 특성에 기인되는 것으로 생각한다.

Fig. 9는 유기상중의 TOA 농도의 영향을 고찰하기 위하여 수용상의 Cd(II)의 농도를 0.5 × 10⁻³ mol/dm³, 염산의 농도를 1 mol/dm³으로 하여 유기상 xylene중의

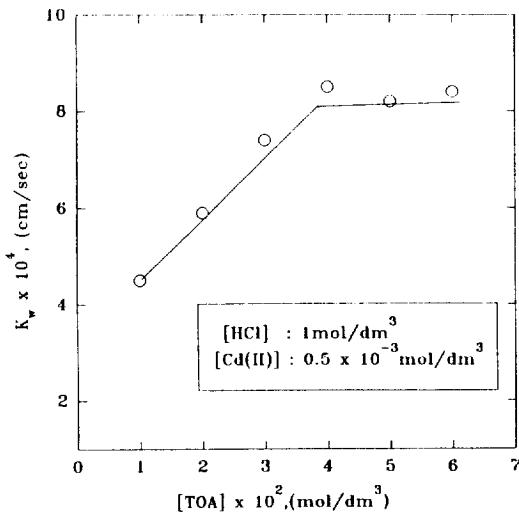


Fig. 9. Effect of concentration of TOA in organic phase on the overall mass transfer coefficient of Cd(II) extraction.

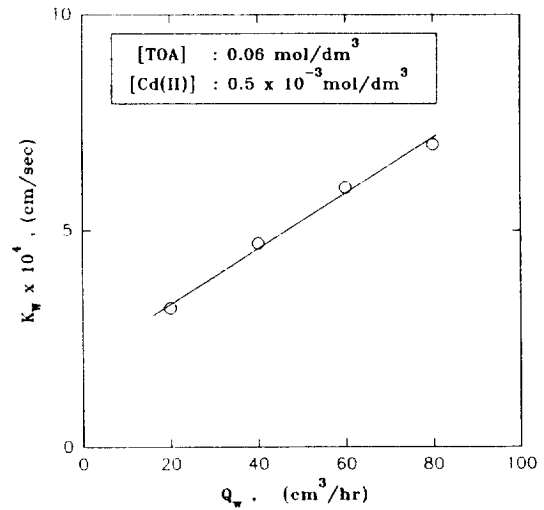


Fig. 11. Effect of aqueous flow rate in fiber for overall mass transfer coefficient of Cd(II) extraction on the continuous flows.

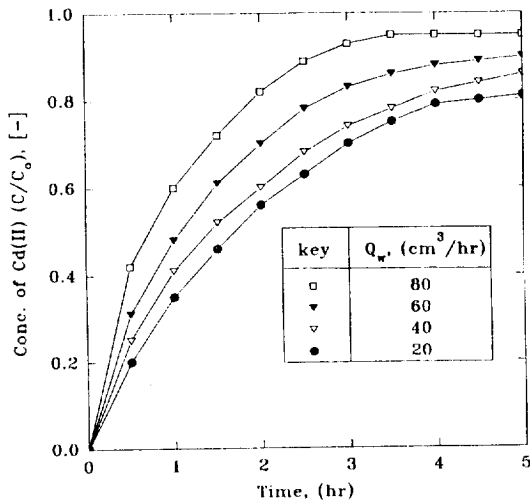


Fig. 10. Effect of aqueous flow rate for concentration ratio of Cd(II) on time courses in strip solution.

TOA 농도를 변화시켜 실험한 결과를 도시한 것으로 TOA 농도 0.04 mol/dm³까지는 거의 직선적으로 증가하지만 그 이상의 농도범위에서는 거의 일정함을 알 수 있다.

이것은 유기상중의 추출제가 다분자(주로 dimer)를 형성하는 농도 이하에서는 추출제의 농도가 증가할수록 물질전달계수가 증가하지만 그 이상의 농도에서는 영향을 미치지 않는다고 추론할 수 있다.

3-5. 연속식 실험

유기상중 TOA의 농도를 0.06 mol/dm³로 하여 유속을 80 cm³/hr로 일정하게 유지하여 환류시키면서, 수용상 공급액의 카드뮴의 농도를 0.5 × 10⁻³ mol/dm³, 회수액의 초산암모늄과 염화나트륨의 농도를 각각 0.1 mol/dm³, 수용상의 초기 염산의 농도를 1 mol/dm³로 하여, 유속을 20-80 cm³/hr의 범위로 변화시키면서 연속조작으로 카드뮴의 추출실험을 행한 결과를 Fig. 10에 도시하였다.

Fig. 10에서 세로축은 임의의 시간에서 회수액중의 용질의 농도비를 표시한 것으로 추출 초기에는 공급액중의 카드뮴이 유기상을 포화시킬 때까지 회수액중의 카드뮴의 농도는 낮으나 완전히 포화가 이루어진 3 hr 이후부터 공급액에서 유기상으로 추출되는 용질은 즉시 회수액중으로 전달되는 결과를 나타내었다.

이에 따라 정상상태까지 모듈내의 수용상의 유속의 증가에 따른 총괄 물질전달계수를 Fig. 11에 도시하였고, 회분식의 결과보다는 낮으나 증공사내의 유속이 증가할수록 물질전달계수가 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

HFSLM module을 이용하여 Cd(II)의 분리에 관해 여러 인자들을 변화시켜 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

수용액중의 Cd(II)은 TOA에 의해서도 잘 추출되며 본 모듈내에서의 물질전달계수는 25°C, 수용상의 Cd(II)농도 0.5 × 10⁻³ mol/dm³, 수용액의 초기 염산의 농

도 1 mol/dm^3 회수액의 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 의 농도 0.1 mol/dm^3 이고 유기상의 TOA농도 0.06 mol/dm^3 의 조건하에서 식 (2)와 (4)를 이용한 실험값은 $8.47 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ 이었다.

이는 Cussler 등[7]이 제안한 실험식의 계산값과 일치함을 알 수 있었다.

초기 염산의 농도가 높을수록 fiber 내면의 유속이 증가할수록 물질전달계수는 증가되며, 유기용액상의 TOA의 농도가 0.04 mol/dm^3 이상에서는 물질전달계수에 영향을 미치지 않고, 연속조작을 통한 실험에서 정상상태에 도달하는 시간은 3 hr.으로서 회분식의 결과와 동일하였다.

사용기호

a : surface area per volume [cm^2/cm^3]
 C : solute concentration [mol/dm^3]
 C_H : concentration of hydrogen ion [mol/dm^3]
 D : diffusion coefficient [cm^2/sec]
 d : hollow fiber diameter [cm]
 d_e : equivalent diameter [cm]
 H : distribution coefficient [-]
 j : solute flux [$\text{mol/cm}^2\text{sec}$]
 K_w : overall mass transfer coefficient [cm/sec]
 k : individual mass transfer coefficient [cm/sec]
 L : hollow fiber length [cm]
 Q : volumetric flow rate [cm^3/hr]
 t : time [sec]
 V : reservoir volume [cm^3]
 v : velocity [cm/sec]

그리스 문자

δ : effective membrane thickness [cm]
 ν : kinematic viscosity [cm^2/sec]

상첨자

o : initial solute concentration
 overbar "—" : organic phase

하첨자

m : membrane side

s : organic phase side
 w : aqueous phase side

참고문헌

1. Izatt, R. M., Lamb, J. D. and Bruening, R. L.: *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1645(1988).
2. Chiarizia, R., Castagnola, A., Danesi, P. R. and Horwitz, E. P.: *J. Memb. Sci.*, **14**, 1(1983).
3. Matsumoto, M., Shimauchi, H., Kondo, K. and Nakashio, F.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **5**(2), 301(1987).
4. Tanigaki, M., Hashiguchi, Y., Shiode, K., Mori, Y. and Eguchi, W.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **5**(2), 325(1987).
5. Danesi, P. R., Chiarizia, R. and Castagnola, A.: *J. Memb. Sci.*, **14**, 161(1983).
6. Kim, B. M.: *J. Memb. Sci.*, **21**, 5(1984).
7. Zhang, Q. and Cussler, E. L.: *J. Memb. Sci.*, **23**, 321(1985).
8. Sengupta, A., Basu, R. and Sirkar, K. K.: *AIChE J.*, **34**, 1689(1988).
9. Zhang, Q. and Cussler, E. L.: *J. Memb. Sci.*, **31**, 1548(1985).
10. Yang, M. C. and Cussler, E. L.: *AIChE J.*, **32**, 1910(1986).
11. Dahuron, L. and Cussler, E. L.: *AIChE J.*, **34**, 130(1988).
12. Izatt, R. M., Bruening, R. L., Wu, G. C., Cho, M. H. and Christensen, J. J.: *Anal. Chem.*, **59**, 2405(1987).
13. Dahuron, L.: Ph. D. Thesis, Univ. Minnesota, Minneapolis(1987).
14. Kojima, K. and HukuTom, H.: *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **60**, 1309(1987).
15. Cussler, E. L.: "Diffusion", Cambridge Univ. Press, London(1984).
16. Treybal, R. E.: "Mass Transfer Operation", 3rd ed., McGraw Hill, New York(1980).
17. Kiani, A., Bhave, R. R. and Sirkar, K. K.: *J. Memb. Sci.*, **20**, 125(1984).
18. D'elia, N. A., Dahuron, L. and Cussler, E. L.: *J. Memb. Sci.*, **29**, 309(1986).