

실관막 반응기에 의한 중금속의 액-액 추출에 관한 연구

김영일, 장상목, 박동원
동아대학교 화학공학과

A Study on the Liquid-Liquid Extraction of Heavy Metal by Hollow Fiber Membrane Reactor

Y. I. Kim, S. M. Chang, D. W. Park
Dept. of Chem. Eng. Dong-A Univ.

서론

특정 성분에 대한 선택분리가 용이하고, 분리조작이 간편하며, 에너지 부담이 적은 반면 분리효율이 기존 장치에 비해 큰 이유로 실관막을 이용한 분리공정은 점차 산업적인 규모로 확대되고 있다. 이에 따라 최근 막의 내구성과 분리효율에 있어서 ELM 보다 우수한 기능을 보이고 있는 중공사 자지액막법(HFSLM)에 대한 연구로서, 비반응성계에서 폐놀과 초산의 투과분리에 관한 연구가 보고된 바 있고, 중공사 모듈을 이용하여 기-액 흡수에 따른 물질전달계수를 산출하는 실험식 등이 제안되었다. 실관막에 의한 추출공정은 단위 부피당 표면적의 증가로 물질전달이 대단히 신속히 진행되어, 기체흡수의 경우 충진탑에 비해 약 10배, 액-액 추출의 경우 분산탑에 비해 수십 배 가량 물질전달 속도가 크다고 보고되고 있다. 본 연구에서는 미량의 Pb(II)을 TOA, PC-88A, DP-8R 추출제로 실관막을 이용하여 분리를 행하여, 각 계에서 모듈내의 분리기구를 해석하고, 반응율속단계의 결정과 총괄물질전달계수를 산출하였으며, 추출제 변화에 따른 선택추출 여부를 조사, 검토하였다.

이론

1. 총괄물질 전달 계수

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = -t \left[\left\{ \frac{\frac{1}{V_r} + \frac{1}{mV_r}}{\frac{1}{Q_r} + \frac{1}{mQ_r}} \right\} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\frac{4K_f L}{d_{tr}}}{\frac{mQ_r}{mQ_r + Q_r}} \right) \right\} \right] \quad (1)$$

여기서,

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = \ln \left\{ \frac{C_r(1 + \frac{V_r}{mV_r}) - C_r \frac{V_r}{mV_r} - \frac{C_0}{m}}{C_r - \frac{C_0}{m}} \right\} \quad (2)$$

2. 물질전달 저항

(1) 총괄저항

$$\frac{k \cdot d}{D} = (A) \cdot \left(\frac{d \cdot v_t}{\nu} \right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{\beta} \cdot \left(\frac{d}{L} \right)^{\gamma} \quad (3)$$

(2) 막 내부

$$\frac{k_t \cdot d}{D} = (1.5) \cdot \left(\frac{d^2 \cdot v_t}{L \cdot D} \right)^{1/3} \quad (4)$$

(3) 막 외부

$$\frac{k_s \cdot d_e}{D} = (8.8) \cdot \left(\frac{d_e^2 \cdot v_s}{L} \right) \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{\beta} \quad (5)$$

(4) 막 저항

$$k_M = \frac{D \cdot m}{\delta} = \frac{D \cdot \varepsilon}{\tau \cdot \delta} \quad (6) \quad \text{여기서, } D_{ab} = \frac{7.4 \times 10^8 (\phi_b M_b)^{0.5} T}{\mu} \quad (7)$$

실험

수용액 중에 함유된 미량의 Pb(II)이온을 추출분리하기 위해 친유성 실관 200가닥을 경질 유리용기에 넣어 포팅하고, 원료 수용액에 대해 pH를 변화시켜 실관 내부로 이송시켰고, 산성으로 포화된 TOA, PC-88A, DP-8R를 실관 외부로 이송시키면서 회분식으로 금속이온의 추출을 진행시켰다. 추출이 진행되는 동안 수용상 저장액으로부터 1ml를 취하여 일정 비율로 희석 후 농도를 분석하였다.

결과 및 토의

원료 중의 염산농도가 추출에 미치는 영향을 조사하기 위해 염산의 초기농도를 2×10^{-4} ~ $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 의 범위로, 추출제 농도를 0.01 ~ $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 1, 2에 나타내었다. Fig. 1은 농도 data를 식(1), (2)를 이용하여 계산한 결과로서, 시간에 따른 대수농도 감소비가 직선으로 나타나 이론식과 비교적 잘 일치함을 알 수 있으며, 또한, 수용상의 유속에 대한 영향을 조사한 결과로서, Fig. 3은 수용상의 유속이 $100 \text{ cm}^3/\text{hr}$ 이상에서는 잔류농도비가 현저하게 감소됨을 알 수 있으며, Fig. 4는 수용상과 유기상의 공급유속에 따른 총괄물질전달계수의 변화를 도시한 것으로, 그림으로부터 유기상 유속의 영향에 비해 수용상 유속의 영향이 지배적임을 알 수 있다.

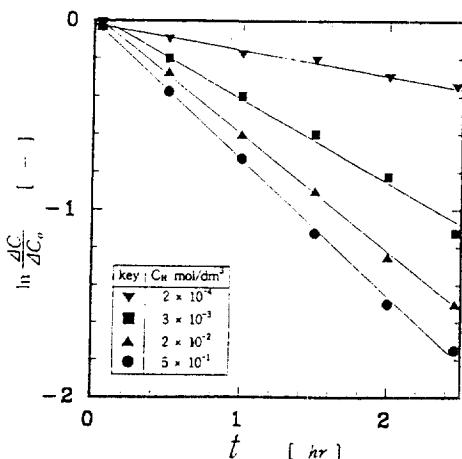


Fig. 1 Plot of $\frac{\Delta C}{C_0}$ vs. t with $[\text{HCl}]_{\text{aq}}$ for Pb(II).

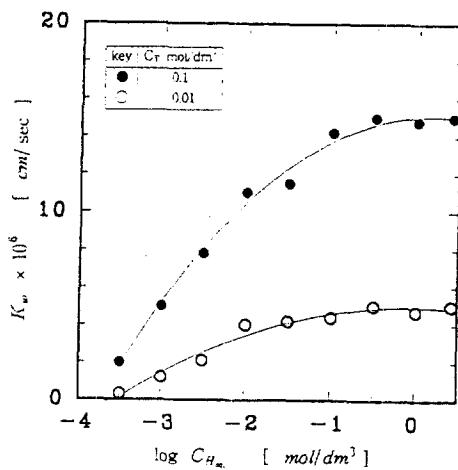


Fig. 2 Effect of initial $[HCl]_{aq.}$ and $[PC-88A]_{org.}$ on K_w .

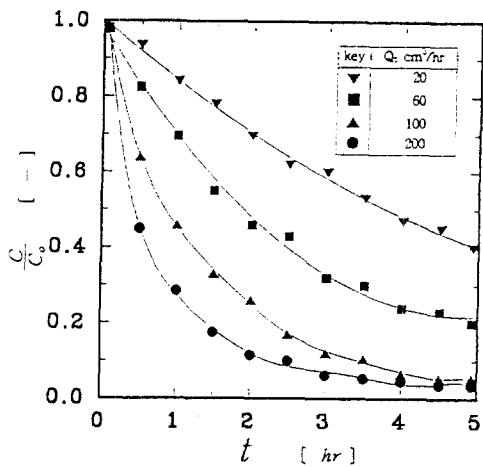


Fig. 3 Effect of flow rate of aq. on $\frac{C}{C_0}$ for Pb(II).

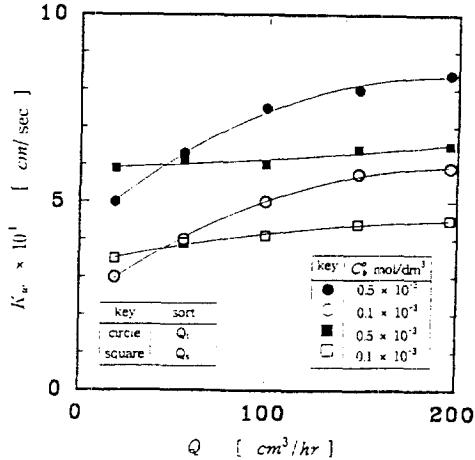


Fig. 4 Effect of flow rates on K_w for Pb(II).

또한, Pb(II)-TOA 계에 대해 모듈내의 물질전달기구를 세분하여 수용상 유속에 따른 실험값과 이론값을 Table 1.에 나타내었다. 실관막을 이용한 본 연구의 경우 수용상과 유기상에 대한 Pb(II)의 분배비가 약 100으로서 수용상의 경계층 저항의 비율이 매우 높음을 알 수 있다.

Table 1. Value of $K_{w_{\text{theory}}}$ and $K_{w_{\text{exp.}}}$.

run	velocity $\times 10$ (cm/s)	% of total resistance			$K_{w_{\text{theory}}}$ $\times 10^4$ (cm/s)	$K_{w_{\text{exp.}}}$ $\times 10^4$ (cm/s)
		m/k_w	$1/k_w$	$1/k_s$		
1	2.2	85.1	0.3	14.5	5.21	5.05
2	6.6	89.9	0.5	9.4	6.56	6.37
3	13.9	91.5	0.7	7.7	7.51	7.69
4	21.8	94.0	0.9	3.8	8.27	8.47

이상의 실험을 통하여 분배계수가 큰 계에서 친유성 막으로 구성된 실관막 모듈에서 물질전달저항식을 통해 물질전달 기구를 해석할 수 있으며, 실관 내부에서의 물질전달이 전체 물질전달속도를 지배하며, 유속에 따른 함수식은 다음과 같이 총괄물질전달계수가 수용상 유속의 0.33승에 비례함을 알 수 있었다.

$$K_w \frac{d}{D} = 1.91 \left(\frac{d^2 \cdot v_t}{L \cdot D} \right)^{0.33}$$

참 고 문 헌

- 1) N.N.Li : U.S.Pat., 3410794 (1968).
- 2) A. Sengupta, R.Basu, K.K.Sirkar : *AIChE J.*, **43**, 1689 (1988).
- 3) M.C.Yang, E.L.Cussler : *J. Membrane Sci.*, **31**, 1910 (1986).
- 4) Zhang, Qi, and E.L.Cussler : *J. Membrane Sci.*, **23**, 321 (1985a).
- 5) Kiani, A., R.R.Bhave, and K.K.Sirkar : *J. Membrane Sci.*, **20**, 125 (1984).
- 6) O.Loiacono, E.Drioli, R.Midnari : *J. Membrane Sci.*, **28**, 123 (1986).
- 7) P.R.Danesi, L.Y.Yinger : *J. Membrane Sci.*, **27**, 339 (1986).
- 8) P.R.Danesi, R.Chiarizia, A.Castagnola : *J. Membrane Sci.*, **14**, 161 (1983).
- 9) T.S.Hang, J.J.Kim, U.Y.Kim : *Polymer*, **15**, 6, 702 (1991).
- 10) R.M.Izarr, J.D.Lamb, R.L.Bruening : *Sep. Sci. & Tech.*, **23**, 1645 (1988).
- 11) W.C.Babcock, D.J.Kelly, D.t.Friesen : *Proc. ISEC.*, **83**, 373 (1983).