

실관막 반응기에 의한 Cu(II)의 액-액 추출에 관한 연구

김만수, 김영일, 박동원
 동아대학교 공과대학 화학공학과

A Study on the Liquid-Liquid Extraction of Cu(II)
 by Hollow Fiber Membrane Reactor.

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

서론

막을 이용한 분리 방법중에는 담체를 이용하는 방법으로 유화액막법, 지지액막법¹⁾ 등이 주로 사용되고 있는데 실관막을 이용한 지지액막법은 표면에 수많은 미세공을 가진 불활성 중공사를 지지막으로 막 내측으로는 수용상의 용질을, 막 외측²⁾으로는 추출상의 유기용매를 막을 통해 연속적으로 접촉시키는 방법으로 loading, channeling 등이 없고³⁾ 특정 성분에 대한 선택 분리가 용이하고, 분리조작이 간편하며 에너지 부담이 적은 반면 분해효율이 기존 장치에 비해 큰 이유로^{4,5)} 점차 산업적인 규모로 확대되고 있다.

본 연구에서는 소량의 Cu(II)를 TOA, D2EHPA, EHPNA 추출제로 실관막을 이용한 분리를 행하여 pH변화에 따른 총괄물질전달계수를 산출하였으며, 추출제의 변화에 따른 추출효과를 검출하였다.

이론

추출제에 의한 Cu(II)의 추출반응이 진행되는 동안 시간 변화에 따른 추출량을 연속 순환되는 수용상 저장액 내의 농도로부터 구하여 이들 농도 변화로 총괄물질전달계수(Kw)를 구한다. 아래의 (1)식은 Kw 산출을 위한 실험식이다.⁶⁾

$$\ln \left\{ \frac{C_A(1 + \frac{V_i}{HV_i}) - C_i \frac{V_i}{HV_i} - \frac{C_i}{H}}{C_i - \frac{C_i}{H}} \right\} = -t \left[\left\{ \frac{\frac{1}{V_i} + \frac{1}{HV_i}}{\frac{1}{Q_i} + \frac{1}{HQ_i}} \right\} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\frac{AK_s L}{d_p}}{\frac{HQ_i}{HQ_i + Q_i}} \right) \right\} \right] \quad (1)$$

총괄물질전달계수의 역수인 총괄저항은 개별물질전달계수의 역수인 개별저항의 합으로서 식(2)와 같이 표현할 수 있다⁷⁾

$$\frac{1}{K_W} = \frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_{mem}} + \frac{1}{k_s \cdot H} \quad (2)$$

여기서, 첨자 *t*, *mem* 및 *s*는 각각 막내부, 막세공 및 막외부(shell 측)를 의미한다. 또한, 막저항은 식(3)과 같이 확산계수와 분배계수 및 막특성치에 의존하며,

$$\frac{1}{k_{mem}} = \frac{\delta}{D_{eff} \cdot H} = \frac{\tau \cdot \delta}{D_m \cdot \epsilon \cdot H} \quad (3)$$

k_t 와 k_s 는 식(4)와 같이 무차원수들의 상관관계식으로부터 구할 수 있다⁸⁾.

$$\frac{k \cdot d}{D} = (A) \cdot \left(\frac{d \cdot v_t}{\nu} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^\beta \cdot \left(\frac{d}{L} \right)^\gamma \quad (4)$$

따라서, 실관막 모듈의 물질전달에 있어서, 막내부의 물질전달이 전체 물질전달을 지배한다고 가정하면, 본 연구조건인 경우는 흐름이 $N_{Re} < 100$ 인 층류이므로 식(4)로부터 식(5)를 얻을 수 있으며,

$$\frac{k_t \cdot d}{D_t} = (1.86) \cdot \left(\frac{d^2 \cdot v_t}{L \cdot D_t} \right)^{1/3} + \left(\frac{1}{k_{mem}} + \frac{1}{k_s \cdot H} \right) \quad (5)$$

반면 막외부의 물질전달이 지배한다면 식(6)으로 둘 수 있다.

$$\frac{k_s \cdot d_e}{D_s} = (8.8) \cdot \left(\frac{d_e^2 \cdot v_s}{L \cdot \nu} \right) \cdot \left(\frac{\nu}{D_s} \right)^{1/3} + \left(\frac{1}{k_t} + \frac{1}{k_{mem}} \right) \quad (6)$$

실험

1) 평형실험

수용상과 유기상으로 제조한 두 용액을 각각 100ml씩 취하여 수용상은 HCl 또는 NH_4OH 로 0.01 단위까지 pH조절 후 비이커에 유기상 100ml와 혼합하여 회분반응으로 1시간동안 교반하여 평형상태에 달한 하층액을 일정량 채취, 각 조건에서의 분배계수의 변화를 구하였다.

2) 추출실험

수용액 중에 함유된 미량의 $Cu(II)$ 이온을 추출분리하기 위해 소수성 실관 150가닥으로 된 실관막 모듈에 원료 수용액에 대해 pH를 변화시켜 실관 내부로 이송시켰고, 이온장도 조절을 위해 HCl으로 포화된 TOA, D3EHPA, EHPNA를 실관 외부로 이송시키면서 추출을 진행시켰다. 추출을 진행시키면서 수용상 저장액으로부터 일정량을 취하여 회석 후 농도를 분석하였다.

결과 및 토의

본 연구의 실험장치는 Fig.1과 같으며, 추출반응에 대한 각 추출제의 영향을 검토하기 위해 수용상의 초기 pH를 변화시키면서 각각 추출제의 잔류농도감쇠비의 변화를 조사한 결과 Fig.2에서와 같이 EHPNA의 잔류농도 감소량이 양호한데 비해 TOA나 D2EHPA는 다소 떨어지는 것을 알 수 있었다. pH변화에 따른 분배비와 총괄물질전달계수와의 관계를 나타낸 Fig.3에서 각각의 추출제들은 pH 8에서 K_w 값이 최대가 되어 $Cu(II)$ 추출이 최적 조건임을 알 수 있으며, 본 연구에서 TOA나 EHPNA와 같은 경우에는 분배비가 큰 경우에 물질전달이 잘됨을 보여주고 있어 분배비 경향과 유사하나 D2EHPA의 경우에는 pH 7일때 K_w 가 큼을 보여줘 특이한 상태가 되었다.

또한 Table 1에 추출 실험 데이터를 나타내었으며, 본 실험의 결과가 이론식과 얼마나 부합성이 좋은지를 검토하기 위해 총괄물질전달계수의 이론치와 실험치를 비교한 Fig.4에서 데이터들은 거의 원점을 지나는 직선으로 나타나며, 이는 실험 결과가 이론상의 식과 잘 부합됨을 알 수 있다.

Table 1. Extraction data for Cu(II)-extractants by use of hollow fiber membrane module.

pH	time [hr]	TOA			D2EHPA			EHPNA		
		$C_f \times 10^4$ [mol/l]	H [-]	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	$C_f \times 10^4$ [mol/l]	H [-]	$K_w \times 10^4$ [cm/s]	$C_f \times 10^4$ [mol/l]	H [-]	$K_w \times 10^4$ [cm/s]
6	1.0	4.508	0.960	2.14	6.662	9.202	9.64	6.045	0.422	0.63
	2.0	4.391			4.356			5.739		
	3.0	4.176			1.112			5.722		
	4.0	4.084			0.396			5.628		
7	1.0	1.750	5.879	7.09	1.296	11.403	15.2	2.052	5.656	4.59
	2.0	1.622			0.994			2.025		
	3.0	1.538			0.675			1.682		
	4.0	1.163			0.645			1.202		
8	1.0	0.207	50.94	9.54	0.227	49.955	10.3	0.073	120.05	7.02
	2.0	0.190			0.174			0.066		
	3.0	0.185			0.167			0.019		
	4.0	0.154			0.157			0.013		
9	1.0	4.708	1.879	4.92	3.242	12.746	9.20	4.052	18.26	6.38
	2.0	4.560			2.627			3.571		
	3.0	4.415			1.317			3.350		
	4.0	4.258			0.582			2.831		
10	1.0	4.700	0.920	1.82	0.696	11.494	8.3	1.435	5.826	3.44
	2.0	4.662			0.250			1.346		
	3.0	4.607			0.155			1.180		
	4.0	4.167			0.069			1.172		

참고문헌

- 1) R. M. IZATT, D. K. Roper, R. L. Bruening, J. D. Lamb : J. Membrane Sci., 45, 73 (1989).
- 2) Joe Lemanski, and G. Glenn Lipscomb : AICHE J., 41, 2322 (1995).
- 3) B. M. Kim : J. Membrane Sci., 21, 5 (1884).
- 4) R. W. Peters, Y. Ku, and D. Bhattacharyya : AICHE symposium series, 81, 243, 165 (1985).
- 5) L. Dahuron, and E. L. Cussler : Aiche J., 34, 1130 (1988).
- 6) Ulrich A. Daiminger, Andreas G. Geist, Walter Nitsch, and Pawel K. Plucinski : Ind.Eng. Chem. Res., 35, 184, (1996).
- 7) Gary L. Gilleskie, Jennifer L. Parker, and E. L. Cussler : AICHE J., 41, 1413 (1995).
- 8) M. C. Yang, and E. L. Cussler : AICHE J., 32 1910 (1986)

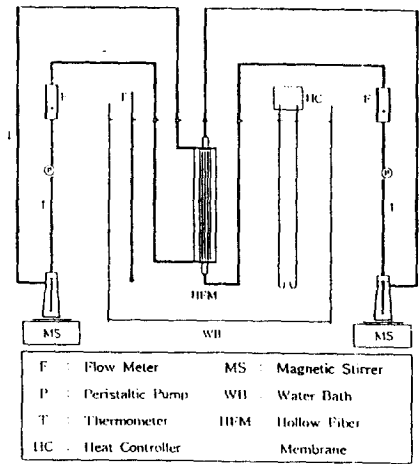


Fig 1 Schematic diagram for extraction apparatus of hollow fiber membrane.

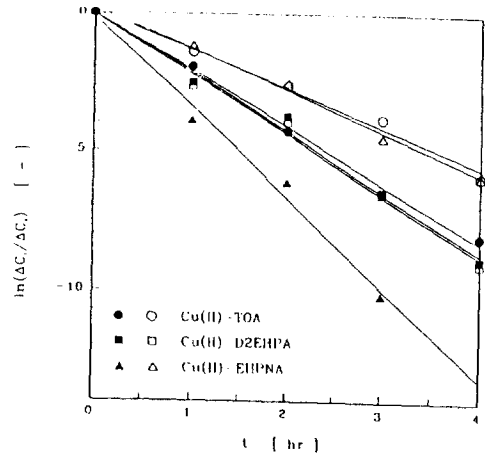


Fig 2 $\ln(\Delta C_1/\Delta C_2)$ vs. time at maximum H for extraction of Cu(II) into extractants.

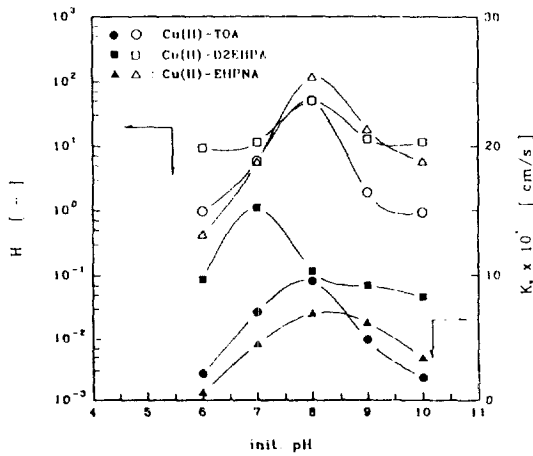


Fig 3 H vs. init pH and K, vs. init. pH for extraction of Cu(II) into extractants

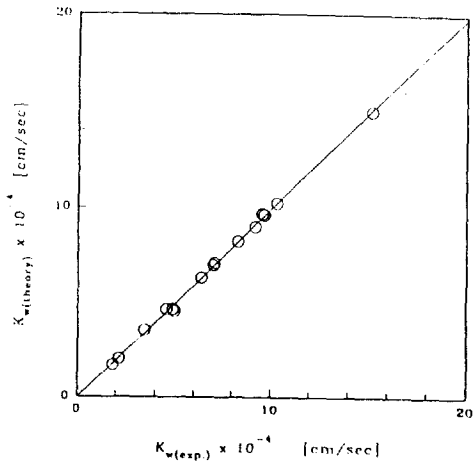


Fig 4 Comparison of overall mass transfer coefficients for calculated values vs. experimental values