

## 운반체 함침 유화액막에 의한 폐수중 크롬(VI)의 이동속도

禹仁成 · 金敬鎬 · 李相軫 · 姜安洙\* · 崔世永\*\*

三榮電子工業株式會社 三松研究所 \* 明知大學校 化學工學科 \*\* 清州大學校 化學科  
(1988年 3月 2日 接受)

### Transport Rate of Chromium ion from Waste Water through the Liquid Surfactant Membrane Containing Carrier

In-Sung Woo, Kyoung-Ho Kim, Sang-Jin Lee, An-Soo Kang, Sei-Young Choi

Samsung Research Institute, Sam Young Electronics Co.

\* Dept. of Chemical Engineering, Myongji Univ. \*\* Dept. of Chemistry, Cheongju Univ.

(Recived March, 2, 1988)

#### ABSTRACT

The transport of chromium(VI) ion from waste water through the liquid surfactant membrane containing tri-*n*-octylamine as a carrier, was analyzed by a slab model and was investigated through experiments.

For the experiment of membrane stability, concentrations of surfactant and liquid paraffin oil were analyzed. Extraction experiments were carried out to observe the effect of system variables, such as concentrations of carrier, and initial chromium(VI) ion in external aqueous phase at 25°C.

It is concluded that the most stable formation of liquid membrane emulsion was obtained when surfactant concentration is above 3 wt.% and liquid paraffin oil concentration is 50 vol.%.

The theoretical equation on the transport of chromium(VI) ion agreed well with the experimental results.

#### 1. 서 론

산업폐수 중의 크롬(VI)이온은 독성이 강한 중금속 이온으로 주로 전기도금, 피혁제품의 무두질공정(tanning) 및 염료의 제조공정, 합성고무 생산공정 등에서 많이 배출된다.<sup>1)</sup> 산업폐수 중 크롬(VI)이온의 제거는 3가크롬이온으로의 환원 및 침전법, 이온교환법, 증발법<sup>2)</sup> 등이 있으나 근래에 와서 액막법에 의한 폐수처리 공정이 개발되어 왔다. 액막에 의한 분리 및 제거공정은 용매추출의 장점을 유지하면서 장

치가 간단하고 분리시간이 빠른 효율적인 공정으로서 폐가스의 처리<sup>3)</sup>, 폐수처리 등<sup>4)</sup>의 여러분야에서 응용되고 있다. 유화액막은 일반적으로 용액의 성질에 따라서 water/oil/water 형태와 oil/water/oil 형태의 막이 있으며, Li<sup>5)</sup>에 의하여 최초로 개발되어 탄화수소 화합물의 분리<sup>6)</sup>, 중금속을 포함한 각종 금속 및 폐수처리 등<sup>7)</sup> 광범위하게 연구 되어 왔다.

폐수중 크롬(VI)이온의 처리에 관한 연구는 Kitagawa 등<sup>8)</sup>이 운반체로 Alamine 336을 사용하여 크롬(VI)이온을, LIX64W를 사용하여 구리이온

을, Aliquat 336 을 사용하여 카드뮴이온을 각각 분리하였고 Schiffer 등<sup>9)</sup>은 운반체로 tridodecylamine 를 사용하여 크롬(VI)의 이동기구를 조사하였다. Braun 등<sup>10)</sup>은 운반체로 tri-n-octylamine, Amberlite LA-1 및 TOPO (trioctyl-phosphine-oxide)를 사용하여 크롬(VI)이온의 분리에 미치는 운반체의 농도영향 및 여러공정 변수의 영향을 실험하였다.

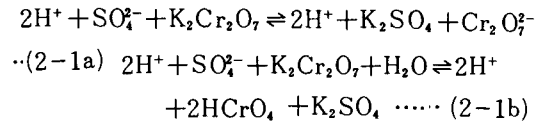
본 연구에서는 tri-n-octylamine 을 운반체로 W/O/W 유화액막을 제조하여 제면활성제 (Span 80)의 농도와 막강화제의 농도를 변화시켜 페수 중 크롬(VI)이온이 이동할 때 이동속도를 모델로 세워 실험을 통하여 검토하였다.

## 2. 이론적 배경

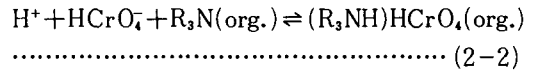
본 연구에서는 Wi/O/Wo(water in oil in water) 유화액막을 이용한 회분식추출에서 기존의 모델이 복잡한 수치계산이나 물성치를 효과적으로 연관시키지 못하는 단점이 있기 때문에 이를 해결하기 위하여 확산계수, 분배계수, 평형상수 및 액적크기 등의 측정가능한 실험치를 이용하여 물질전달 속도를 쉽게 알 수 있는 모델을 세웠다.

Wi/O/Wo 에멀전내에서 크롬(VI)이온이 이동되는 과정을 단계적으로 살펴보면 Fig. 1과 같이 4 단계로 나눌 수 있고 액막을 수용액 I 상과 II 상으로 분리시키고 수용액 I 상은 산성으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>

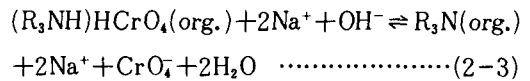
Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을, 수용액 II 상에는 알칼리성으로 NaOH 가 용해되어있다. 이온성 용질은 복합체만 형성하면 막을 자유롭게 이동 할 수 있으나 운반체는 유기용매인 키틴렌에만 용해하므로 액막에서 빠져나올 수 없다. 크롬(VI)이온, 수소이온 및 운반체 사이의 반응 메카니즘은 다음과 같다.



외부수용액과 에멀전의 경계면에서 운반체와 크롬(VI)이온, 수소이온의 이온쌍은 즉시 반응하여 복합체를 형성한다.<sup>11)</sup> 이온쌍으로 반응하는 것은 유전상수(dielectric constant)가 매우 낮기 때문이다.



복합체는 내부수용액(II 상)과 유기상의 경계면에서 다음과 같이 반응한다.



유화액막에 의한 크롬(VI)이온의 이동속도에 관한 모델을 세우기에 앞서 일반적인 Wi/O 형 에멀전 내부로 물질이 이동할 때 총괄물질 전달속도에 영향을 미치는 인자를 다음의 4가지로 구분할 수 있다.

- 1) 에멀전 외부수용액(external aqueous phase film)에서의 확산계수
- 2) 에멀전 표면에서의 운반체와 용질의 화학반응 속도상수
- 3) 에멀전매질 즉, 유기상에서의 확산계수
- 4) 미소액적(내부수용액상) 표면에서의 화학반응 속도상수

액막의 물질전달 속도를 예측하기 위한 모델로서는 Kondo 등<sup>12)</sup>이 제시한 것이 가장 간단하다. 이 모델에서는 3)의 확산이 지배하는 경우에 대하여 막의 두께를 일정하게 고정시켜 놓고 물질전달 속도를 나타내었다. Teramoto 등<sup>13)</sup>은 1)과 3)의 인자를 고려하여 에멀전액적을 구로 가정하여 수치해법으로 물질전달속도를 구하였다. 그 후 Ho 등<sup>14)</sup>은 페

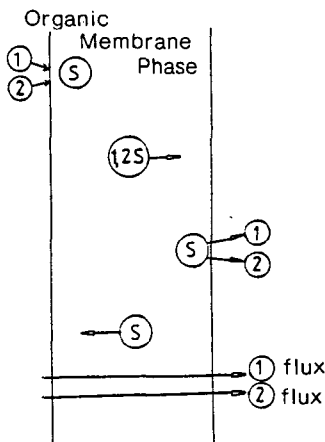


Fig. 1. The Co-transport Mechanism.

높의 분리에 있어서 페놀과 NaOH는 매우 빠른 비가역반응을 일으킨다고 가정하여 미소액적 내의 NaOH가 반응에 의하여 소모되므로 점점 내부로 이동하는 즉, 반응경계면을 moving boundary로 생각하여 advancing front model을 제시하였다.

본 연구에서는 에멀전 외부수상막에서 물질전달 저항(인자1)을 무시하여 다음과 같은 가정에서 Fig. 2와 같은 평판모델을 세웠다.

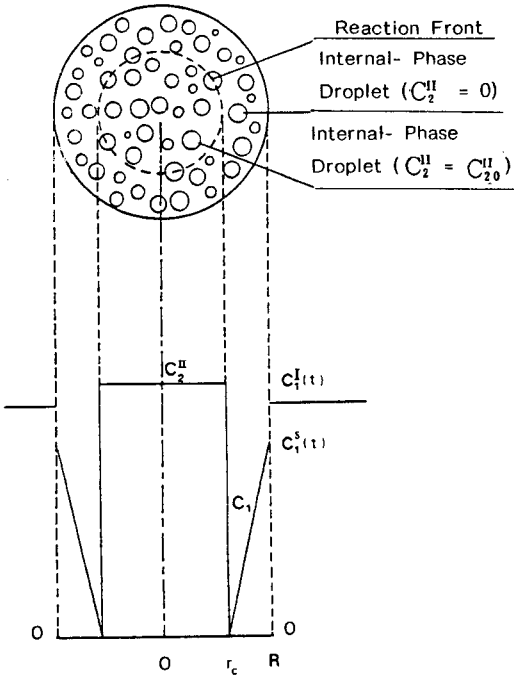


Fig. 2. Schematic diagram of a concentration profile through a liquid membrane.

가정 :

- 1)  $W_i/O$  에멀전 액적은 그 크기가 균일하다.
- 2) 에멀전 외부 수상막에서 물질전달 저항을 무시한다.
- 3) 에멀전 내부의 전환영역(이미 반응에 의하여 미소액적이 사용된 영역)에서 복합체의 농도는 선형이다.
- 4) 운반체 및 운반체와 용질의 복합체의 확산계수는 같고 일정하다.
- 5) 내부 수용액과 유기상의 경계면에서 중화반응

은 매우 빠른 비가역반응이므로 물질전달 저항을 무시한다.

의사정상 상태에서 에멀전 advancing front 즉, 전환영역을 얇은 평판(slab)으로 생각하면 농도분포는 다음과 같다.

$$\frac{\partial^2 C_1}{\partial^2 r} = 0 \dots\dots\dots (2-4)$$

$$B.C.: 1) r=R, C_1=C_1^S(t)$$

$$2) r=r_c, C_1=0$$

$$C_1=C_1^S(t) \left( \frac{r-r_c}{R-r_c} \right) \dots\dots\dots (2-5)$$

여기서  $C_1$ 은 액막 내에서 복합체의 농도,  $C_1^S(t)$ 은 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 외부 수용액 바로 안쪽의 액막 내에서 복합체의 농도,  $R$ 은 에멀전의 반경,  $r_c$ 는 advancing front의 좌표 및  $r$ 은 에멀전의 중심에서 부터의 거리좌표이다.

외부수용액(I 상)에서 농도는 다음과 같다.<sup>15)</sup>

$$C_1^S(t) = \frac{K_1 k_{p1} \bar{C}_s C_1}{1 + K_1 k_{p1} \bar{C}_s C_1} \dots\dots\dots (2-6)$$

여기서  $K_1$ 은 평형상수,  $K_{p1}$ 은 분배계수,  $\bar{C}_s$ 는 운반체의 평균농도 및  $C_1$ 은 외부수용액 중 크롬(VI)이온의 농도이다.

식(2-6)의 분모에서  $1 \gg K_1 K_{p1} \bar{C}_s C_1$  이므로<sup>15)</sup>

$$C_1 = K_1 k_{p1} \bar{C}_s C_1^S \left( \frac{r-r_c}{R-r_c} \right) \dots\dots\dots (2-7)$$

외부수용액에서 물질수지를 취하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} -V_w \frac{dC_1}{dt} &= n(4\pi R^2) D_e \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=R} \\ &= \frac{3}{R} V_e D_e \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=R} \dots\dots\dots (2-8) \end{aligned}$$

$$I.C.: t=0, C_1=C_1^0$$

여기서  $V_w$ 는 외부수용액의 부피,  $V_e$ 는 에멀전의 부피,  $D_e$ 는 액막 내에서 복합체의 확산계수 및  $n$ 은 에멀전의 갯수이다.

Advancing(reaction) front에서 물질수지를 취하면

$$-\frac{\phi}{\delta} C_2^II \frac{dr_c}{dt} = D_e \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=r_c} \dots\dots\dots (2-9)$$

$$I.C.: t=0, r_c=R$$

여기서  $\phi$  는 에멀전 내의 내부 수용액의 부피분율이고  $\delta$  는 양론계수이다.

식 (2-7)을 미분하면

$$\frac{\partial C_1}{\partial r} = \frac{\Omega C_1}{R-r_c} \dots\dots\dots(2-10)$$

여기서  $\Omega = K_1 k_{p1} \bar{C}_s$ 이다.

식 (2-10)을 식 (2-8)에 대입하면

$$-V_w \frac{dC_1}{dt} = \frac{3}{R} V_e D_e \Omega \frac{C_1}{R-r_c} \dots\dots\dots (2-11)$$

식 (2-10)을 식 (2-9)에 대입하면

$$-\frac{\phi}{\delta} C_2^n \frac{dr_c}{dt} = \frac{D_e \Omega C_1}{R-r_c} \dots\dots\dots (2-12)$$

식 (2-11)과 (2-12)에서  $C_1$  을 소거하고 적분하면

$$\frac{C_1}{C_{10}} = 1 - \frac{3 V_e \phi C_2^n}{R V_w \delta C_{10}} (R-r_c) \dots\dots\dots (2-13)$$

식 (2-13)을 식 (2-12)에 대입하고 변수 분리하면 다음과 같다.

$$\frac{(R-r_c) dr_c}{[1-\beta(R-r_c)]} = -\Gamma dt \dots\dots\dots (2-14)$$

I.C.:  $t=0, r_c=R$

여기서  $\beta = \frac{3 V_e \phi C_2^n}{R V_w \delta C_{10}}$

$$\Gamma = \frac{D_e \delta C_{10} \Omega}{\phi C_2^n}$$

식 (2-14)를 적분하면

$$\Gamma t = -\frac{1}{\beta} \left\{ (R-r_c) + \frac{1}{\beta} \ln[1-\beta(R-r_c)] \right\} \dots\dots\dots (2-15)$$

식 (2-15)를 정리하면 시간에 따른  $r_c$ 를 구할 수 있다.

$$t = -\frac{R^2 V_w^2 C_{10}}{9 V_e^2 C_2^n \phi D_e} \left\{ \frac{3 V_e C_2^n \phi (R-r_c)}{R V_w C_{10} \delta} + \ln \left[ 1 - \frac{3 V_e \phi C_2^n}{R V_w C_{10} \delta} (R-r_c) \right] \right\} \dots\dots (2-16)$$

식 (2-16)을 식 (2-13)을 이용하여 정리하면 시간의 변화에 따른 외부 수용액 중 용질 1의 농도를 다음과 같이 구할 수 있다.

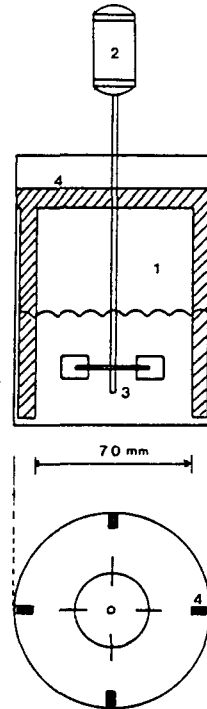
$$\frac{C_1}{C_{10}} - \ln \frac{C_1}{C_{10}} = \frac{9 K_1 k_{p1} V_e D_e C_2^n}{R^2 V_w C_{10} \delta} \bar{C}_s \alpha t + 1 \dots\dots\dots (2-17)$$

여기서  $\alpha = V_e/V_w$ 이다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 2. 1. 실험장치

알카리 수용액을 포함한 내부 수용액상을 운반체를 포함한 유기상으로 microencapsulation 하기 위한 Wi/O 에멀전 제조장치와 크롬(VI)이온을 분리하기 위한 W/O/W 추출장치를 Fig. 3에 나타내었다. 에멀전 제조장치는 폭 7mm의 stainless steel 제 방해판(baffle) 4개가 고정되어 있는 내경 70mm, 높이 70mm인 500ml 비커에 직경이 48mm인 4개의 개방형 끝은 날터빈(open straight-blade turbine)을 이용하여 에멀전을 이루는 유기상과 수용액사이 접하는 부분에 날개(impeller)가 위치하도록 하였다. 추출장치는 에멀전 제조장치와



1. Reactor      2. Variable speed drive  
3. Impeller    4. Baffle

Fig. 3. Schematic diagram of a emulsifier and extractor.

같은 장치로 폭 12mm의 방해판 4개가 고정 되어 있는 내경 100mm, 높이 110mm인 원통형 유리예제의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 water jacket를 항온조(Haake D2)와 결합하여 물을 순환시켰고 impeller는 직경이 50mm이고 날개가 6개인 개방형 끝은 날터빈을 사용하여 실험하였다.

### 3. 2. 실험재료

운반체는 아민 계통의 tri-*n*-octylamine((CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N, 95%, Fluka A. G.)을 사용하였고 액막의 점도를 높이기 위하여 막강화제로 1급 liquid paraffin(Junsei Chem. Co.)을 사용하였다. 계면활성제는 친유성인 비이온성 계면활성제로 HLB 값이 4.3인 Span 80(sorbitan mono-oleate, Junsei Chem. Co.)을 사용하였다. 액막을 구성하는 유기용매는 xylene(97%, Junsei Chem. Co.)을 사용하였다. 폐수처리 실험에 사용한 공해물질로는 산업체에서 많이 배출되고 있는 1급 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(99.5%, Junsei Chem. Co.)을 택하였고, 외부 수용액을 산성으로 유지하기 위하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(95%, Junsei Chem. Co.)를, 내부 수용액의 용질을 알카리로 유지하기 위하여 NaOH(93%, Nakarai Chem. Co.)을 사용하였다.

### 3. 3. 실험방법

#### 3.3.1. 액막의 안정성 실험

Wi/O/Wo(water in oil in water)계에서 에멀전의 안정도는 액막을 형성하는 유기용액의 점도, 계면활성제의 농도, 내부 수용액상(internal aqueous phase)과 외부 수용액상(external aqueous phase)에 함유된 이온의 종류, 농도 및 교반속도 등의 영향을 받는다. 유화액막의 안정성을 조사하기 위하여 내부 수용액은 0.1N NaOH와 1000 ppm K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 증류수에 용해시켜 일정한 농도로 제조하였다. 외부 수용액은 에멀전이 파괴된 후에 나오는 크롬(VI)이온을 측정할 수 있도록 순수한 증류수를 사용하였다. 유기상은 키실렌에 계면활성제의 농도를 1~5 wt%로, 막강화제를 20~70 vol.%로, Wi/O 에멀전의 내부 수용액과 외부 수용액의 부피비는 0.5~2로 각각 변화시키고 Wi/O 에멀전

과 외부 수용액의 부피비(Ve/Vwo)는 1/5로 고정하여 교반속도 200rpm, 25°C에서 실험하였고 일정 시간 간격으로 외부 수용액에서 시료를 채취하여 자외선 분광기로 농도를 측정하였다.

액막의 파괴도는 내부 수용액에서 외부 수용액으로 용출된 크롬(VI)이온의 백분율로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

액막의 파괴도(%) =

$$\frac{\text{외부수용액에 용출된 크롬(VI)이온의 양}}{\text{내부수용액에 존재하는 초기크롬(VI)이온의 양}} \times 100$$

#### 3.3.2. 에멀전의 제조와 추출실험

에멀전의 제조방법은 액막의 안정성 실험과 같은 조건으로 내부 수용액과 유기상을 혼합조에서 2000 rpm으로 10분 동안 고속교반하여 제조한다.

유기상(oil)액막은 친유성 계면활성제인 Span 80의 농도를 1~5wt%, 막강화제인 액체 파라핀의 농도를 20~70vol.% 및 운반체인 tri-*n*-octylamine의 농도를 1~5 wt%로 변화시켜 키실렌에 용해하여 제조하였다. 내부 수용액상은 수용액에 NaOH를 용해하여 0.01~0.1N 수용액으로 제조하였다.

추출실험은 추출조에 0.01~0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 200~1000 ppm의 크롬을 포함한 산성 외부 수용액을 먼저 넣은 후 위에서 제조한 Wi/O 에멀전을 가하면서 교반속도 200rpm, 25°C에서 실험하였다.

크롬(VI)이온의 농도측정은 일정한 시간 간격으로 주사기를 이용하여 교반액을 뽑아내어 정치시키면 밀도차에 의하여 상층에는 Wi/O 에멀전, 하층에는 외부 수용액 상으로 분리된다. 즉, 하층의 외부 수용액 상을 4ml 채취하여 자외선 분광기(Kontron Co. UVICON-820)로 흡광도를 측정하여 농도로 환산하였다.

## 4. 결과 및 고찰

본 연구에서 제안된 이론식을 검토하기 위하여 운반체의 농도변화 및 에멀전의 파괴와 외부 수용액의 부피비를 각각 변화시켜 이론값과 실험값을 비교하였다.

크롬(VI)이온의 이동속도에 미치는 운반체의 농도의 영향을 조사하기 위하여 운반체의 농도 변화에 따른 외부 수용액상에서 크롬(VI)이온의 초기농도와 추출후의 농도비를 이론식(2-17)과 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 실험은 내부 수용액상에 0.1 N NaOH, 유기액막상은 3wt% Span 80, 막강화제인 liquid paraffin oil 50vol.% 및 운반체의 농도를 1~5 wt%로 변화시켜 키실렌에 용해시켜 제조한 다음 유기액막상을 내부 수용액상과 부피비 1:1로 에멀전 장치를 이용하여 2000 rpm에서 10분 동안 고속교반하여 Wi/O 에멀전을 제조하였다. 크롬(VI)이온의 추출실험은 외부 수용액에 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1000 ppm, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>이 용해된 추출기에 Wi/O 에멀전을 3:1부피비로 넣은 후 200 rpm, 25°C에서 크롬(VI)이온의 이동속도를 측정하였다. 여기서 운반체의 농도가 증가할수록 크롬(VI)이온의 추출 속도는 증가하였다. 이것은 이론식(2-17)에서 알 수 있는 바와 같이 운반체의 농도(C<sub>s</sub>)가 증

가할수록 크롬(VI)이온의 추출 속도가 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 추출시간 5분 이내에서는 이론식과 실험식 사이에 오차가 생겼으나 5분 이후에는 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 즉, 본 평판모델은 수치해석에 의한 기존의 복잡한 advancing front model과 반대로 추출시간이 긴 경우 실험치에 접근하는 것을 보여주고 있다.

에멀전의 부피(V<sub>e</sub>)와 외부 수용액의 부피(V<sub>w0</sub>)의 비율 1/5, 1/3 및 1로 변화시키고 나머지 조건을 Fig. 4와 같이 하였을때 제거된 크롬(VI)이온의 외부 수용액에서의 농도비를 이론식(2-17)과 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 부피비(α)가 커질수록 크롬(VI)이온의 이동속도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 외부 수용액에 대한 에멀전의 부피비가 커짐에 따라 즉, 에멀전의 수가 증가되어 크롬(VI)이온과 액막 사이의 물질 전달 면적이 커짐으로 크롬(VI)이온의 이동량이 증가하게 된다.

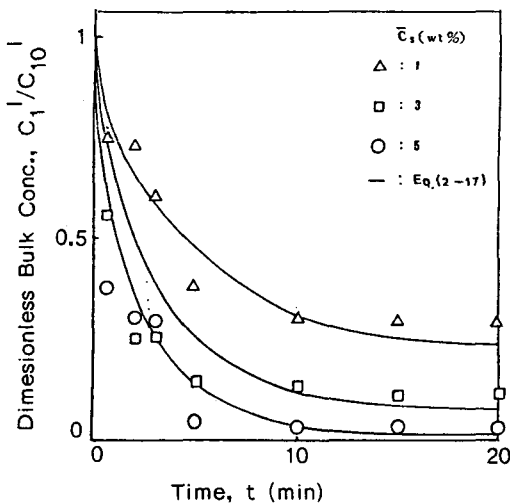


Fig. 4. Effect of carrier concentration on Dimensionless bulk concentration of chromium(VI).

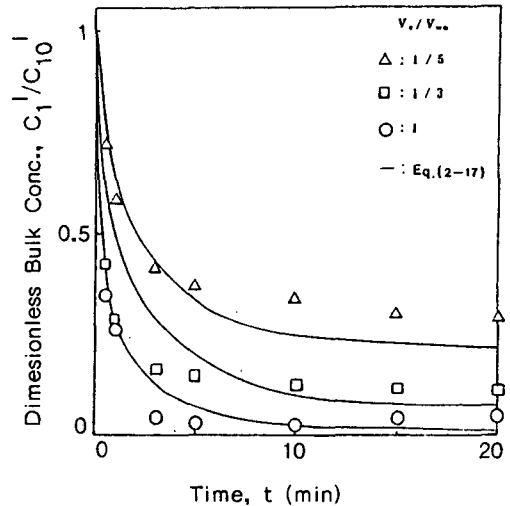


Fig. 5. Effect of  $V_e/V_{w0}$  volume ratio on dimensionless bulk concentration of chromium(VI).

### 5. 결론

유화액막을 이용하여 폐수 중의 크롬(VI)이온을 분리하기 위하여 운반체로 tri-n-octylamine, 막강화제로 liquid paraffin oil 및 계면활성제로

Span 80을 사용하여 유기상을 만든 후 수산화나트륨을 포함한 내부 수용액상과 고속교반하여 Wi/O 에멀전을 제조하였다. 이 에멀전을 크롬(VI)이온을 포함한 외부 산성 수용액과 교반하여 Wi/O/W<sub>0</sub> 에멀전을 만든 다음 외부에서 내부 수용액상으로 크롬

(VI)이온을 정방향 이동시켜 내부와 외부 수용액의 농도, 운반체의 농도 등의 변화에 따른 크롬(VI)이온의 이동속도를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 회분식 추출기를 사용하여 폐수 중 크롬(VI)이온을 추출할 때 운반체의 농도가 클수록,  $V_e/V_{wo}$ 의 비율이 클수록 이동속도는 커졌다.
2.  $W_i/O/W_o$  액막을 통하여 크롬(VI)이온을 분리할 때 크롬(VI)이온의 이동속도는 본 연구의 이론식과 잘 일치하였고 산업 폐수처리 공정에 이용될 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. R.C. Henney, M.C. Fralish, and W.V. Lacina, *J.W.P.C.F.*, **52**, 2755 (1980).
2. J.W. Patterson, *Waste Water Treatment Technology* 2nd ed., Ann Arbor Science Publishers Inc. (1972).
3. S.G. Kimura, S.L. Matson and W.J Ward., *Industrial Applications of Facilitated Transport* **4**, 11 (1972).
4. L. Boyadzhiev and E. Benzenshek., *J. Membrane Sci.*, **14**, 13 (1983).
5. R.P. Cahn and N.N.Li, *Separation Science* **9**, 505 (1974).
6. N.N.Li, *U.S Patent* 3410794 (1968).
7. R.P. Cahn and N.N.Li, *U.S. Patent*, 4086163 (1978).
8. T.Y. Kitagawa, Y. Nishigawa, J.W. Frankenfeld and N.N.Li, *Environ. Sci. Technol.* **11**, 602 (1977).
9. D.K. Schiffer, A.M. Hochhauser, D.F. Evans and E.L. Cussler., *Nature*, **250**, 484 (1974).
10. T. Braun, and A.B. Farag., *Anal Chim. Acta.* **100**, 619 (1978).
11. 임선기, 김교선, 최상준., *화학공학* **19**, 217 (1981).
12. K. Kondo. K. Kita and I. Koida., *J. Chem. Eng. (Japan)* **12**, 203 (1979).
13. M. Teramoto, H. Takihara, M. Shibutani and H. Teranish., *J. Chem. Eng. (Japan)* **14**, 122 (1981).
14. T.A. Hatton, E.N. Lightfoot and N. N.Li., *AIChE. J.* **28**, 662 (1982).
15. 우인성. 운반체를 합침시킨 액막에 의한 아미노산의 이동, 박사학위 논문, 명지대학교 (1986).