

## 유화형 액막법에 의한 Zn 성분의 추출시 액막의 안정성

오 치 훈 · 황 재 석\* · 심 재 우 · 이 철 태

단국대학교 공과대학 화학공학과, \*신흥전문대학 환경관리과  
(1997년 4월 1일 접수, 1997년 6월 10일 채택)

### The Stability of Liquid Membrane in the Extraction of the Zn Component by Liquid Surfactant Membrane Process

Chi-Hoon Oh, Jai-Suk Hwang\*, Jae-Woo Shim, and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

\*Dept. of Environmental Management, Shinheung Junior College, Kyungki 480-020, Korea

(Received April 1, 1997, Accepted June 10, 1997)

요 약 : 유화형 액막을 이용하여  $D_2EHPA$ -Kerosene-Span 80- $H_2SO_4$  계에서 Zn 성분의 추출시 액막의 안정성에 영향을 미치는 에멀전의 파괴, swelling 현상 및 에멀전의 morphology를 조사하였다. Zn 성분의 추출시 액막의 안정성에 대한 최적 조건은 계면활성제 Span 80의 농도 2~3 vol. %, 추출담체  $D_2EHPA$ 의 농도 5~7 vol. %, 막강화제 paraffin oil의 농도 10 vol. % 였으며, 외부수용액에 대한 에멀전의 비 0.1, 유기상에 대한 내부수용액의 비는 1.0이 적절하였다.

**Abstract** : The stability of liquid membrane in the extraction process was investigated through the extraction of the Zn component by using W/O/W emulsion type liquid surfactant membrane which was  $D_2EHPA$ -Kerosene-Span 80- $H_2SO_4$  system. The highest stability for liquid membrane through the Zn extraction process was obtained under the following conditions. That conditions were that span 80 concentration, as surfactant, of 2~3 vol. % ;  $D_2EHPA$  concentration, as extractant, of 5~7 vol. % ; paraffin oil concentration, as membrane strengthening agent, of 10 vol. % ; emulsion volume ratio to the external aqueous phase volume of 0.1, and internal aqueous phase volume ratio to the organic phase volume of 1.0.

### 1. 서 론

액막법(liquid surfactant membrane process)은 생체막에 나타나는 능동 수송 현상 혹은 촉진 수송 현상을 인공적으로 모방하여 저농도의 물질을 선택적으로 분리농축할 수 있는 분리공정의 하나이다. 이 액막법은 공정자체가 간단하고 낮은 투자비용, 낮은 조업비용, 수상에 대한 유기상의 낮은 용해도로 인한 추출담체의 필요량이 줄어드는 점등의 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라 용매추출의 장점을 유지하면서 단일공정 내에서 추출과 역추출이 동시에 진행되고 특히 저에너지의 공정이란 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이에 따라 액막법을 이용한 많은 응용 연구가 이루어진바 있으며 수용액중에 존재하는 저농도의 고가의 금속이온을 선택적으로 분리 농축하고자 하는 연구 결과[1~5] 및 viscous rayon제조 공장중 방사공정에서 발생하는 아연 폐액으로부터 아연의 회수공정등은 액막

법을 산업에 적용하여 성공한 좋은 예라 할 수 있다[6].

그러나 이 액막법은 추출반응중 에멀전이 파괴되거나 또는 에멀전내로 물이 혼입되어 액적이 커지면서 액막이 약해져 깨지는 팽윤(swelling) 현상 등으로 인하여 추출효율이 떨어지고 그로 인한 목적성분과 불순성분과의 선택율을 떨어뜨리는 단점을 가지고 있다[7~9]. 이러한 단점들은 모두 총괄적으로는 액막의 안정성에 기인하는 현상이며 액막의 안정성의 유지는 액막법을 이용한 분리공정등 그 응용의 승패를 좌우하는 매우 중요한 인자라고 볼 수 있다. 그러므로 유화형 액막법의 상용화 및 실용화를 위해서는 액막의 안정성에 대한 반응기구와 안정성을 유지할 수 있는 방안에 대한 연구가 함께 이루어져야 한다. 액막의 안정성은 계면활성제의 종류, 계면활성제의 농도, 추출담체의 종류, 추출담체의 농도, 외부수용액 부피에 대한 에멀전의 부피비, 유기상 부피에 대한 내부 수용액의 비, 교반속도, 막 강화제의 종류, 막강화제의 농도등 많은 변수들

에 직간접적으로 영향을 받으며 이들 변수가 안정성에 미치는 breaking point가 존재한다는 점 때문에 추출속도 및 추출효과를 액막의 안정성과 함께 논의 한다는 것은 매우 어렵다. 이러한 이유로 유화형 액막공정에 대한 모델의 선정이나 그 모델식의 점검에 어려움이 있으며 무리한 가정이 도입되어 여러가지 모델식이 제안[10~14]된 바 있음에도 실제 반응계를 잘 설명할 수 있는 모델식이 없으며 또한 그나마 수식이 너무나 복잡하여 실제 반응계에 적용하기에는 너무나 비경제적이다. 그러므로 유화형 액막법의 상용화 및 실용화를 위해서는 액막의 안정성에 영향을 미치는 여러 변수들을 실험적으로 검토하는 것이 더 낫을 것이며 그 접근 방법에서도 실제 액막의 안정성과 관련이 있는 morphological한 견지에서 액막의 안정성에 미치는 변수를 조사해 보는 것이 바람직할 것이다.

따라서 본 연구는 이러한 측면에서 먼저 W/O/W(water in oil in water)형 다상 에멀전을 제조하여 액막의 안정성과 팽윤 현상에 미치는 에멀전의 조성 및 반응조건 등을 검토하고 나아가 에멀전의 안정성에 영향을 미치는 에멀전의 파괴와 팽윤 현상에 대한 정량적인 메카니즘을 규명하여 Zn 함유용액을 대상으로 액막법에 의한 Zn 성분의 효과적인 상용화 분리공정에 적용할 수 있는 기초자료를 얻고자 하였다. 본 연구에서 Zn 성분을 분리대상으로 선택한 것은 액막법 공정의 최초의 산업적 적용이 Zn 성분이라는 점과 또한 본 연구자들이 제강공업에서의 아크제강로(Electric Arc Furnace)에서 발생하는 dust 중의 Zn 성분을 액막법에 의해 회수하는 공정의 개발을 궁극적인 연구의 목표로 삼고있기 때문이다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1. 액막의 파괴 및 그 기구

액막의 파괴란 곧 에멀전의 파괴를 의미한다. 이 에멀전의 파괴 현상은 추출반응시 불가피하게 일어나는 현상으로 내부 수용액 상에 추출농축된 금속 이온이 다시 외부 수용액 상으로 누출되거나 또는 내부 수용액상의 산 이온이 외부 수용액 상으로 누출되어 외부수용액상의 pH를 저하시켜 반응효율을 떨어뜨리는 원인이 되고 있다. 이러한 액막파괴에 대한 기구에 대해서 아직은 확립된 이론은 없으나 추출반응 중 교반에 의한 전단력(shear force)이 작용하여 발생된다고 생각하고 있다.

이 액막의 파괴는 곧 액막의 안정성과 직결되며 액막의 파괴는 주어진 여러 변수의 영향을 받는다. 그러므로 이들 주어진 변수들에 대한 액막파괴의 속도가 조사될 수 있으며 추출반응의 효과적인 조업을 위해서는 이들 주어진 변수들에 대한 액막파괴의 속도가 최소가 될 수 있는 조건의 선정이 매우 중요한 것이다. 액막의 파괴 즉, 에멀전의 파괴도  $\epsilon$  은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\epsilon = \frac{V_{we} C_{te}}{V_{wi}^0 C_{ti}^0} \quad (1)$$

여기서  $C_{te}$ 는 반응시간  $t$ 에서 외부수용액상 중의 tracer의 농도,  $C_{ti}^0$ 는 내부수용액상 중의 초기 tracer의 농도이며,  $V_{we}$ 는 반응시간  $t$ 에서 외부수용액의 부피,  $V_{wi}^0$ 는 초기 에멀전 내

부 수용액의 부피이다.

파괴되지 않고 남아있는 액막의 양은  $(1-\epsilon)$ 에 비례한다고 가정하면 파괴속도  $\frac{d\epsilon}{dt}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = K_b(1-\epsilon) \quad (2)$$

식(2)를 초기조건( $t=0, \epsilon=0$ )에서 적분하면

$$\ln(1-\epsilon) = -K_b t \quad (3)$$

여기서 속도상수  $K_b$ 는 액막 파괴시의 tracer의 속도상수이며 “액막파괴 속도상수”라고 칭하겠다. 따라서 액막의 안정성에 미치는 각 변수에 따라 액막파괴속도 상수  $K_b$ 를 구할 수 있으며, 효과적인 추출반응의 진행을 위해  $K_b$ 가 최소가 될 수 있는 액막의 안정성에 미치는 각 변수의 적정치 또는 임계치를 구할 수 있다.

### 2.2. 에멀전의 팽윤(swelling) 현상

팽윤 현상은 추출반응중 막의 안정성에 영향을 미치는 또 다른 현상으로 여기에는 크게 두가지 현상으로 설명이 되는데 삼투압차에 의해 외부수용액상이 에멀전상 내부로 혼입되는 현상에 의한 것과 기계적 교반에 의해서 외부수용액상의 에멀전내부로 혼입되는 현상에 의한 것이 있다. 삼투압차에 의한 팽윤 현상은 추출액의 농도를 저하시키는 원인이 되고 기계적 교반에 의한 팽윤 현상은 에멀전상의 수분을 증가시켜 점도가 증가되므로써 에멀전상의 분산상태를 나쁘게 만들고 따라서 추출반응후 외부수용액상과 에멀전상의 분리효과를 떨어뜨리는 등 실용화 단계에서 조업공정에 나쁜영향을 미치므로 팽윤 문제는 중요한 문제점으로 지적되고 있다. 그러나 아직까지 이 팽윤에 대한 mechanism과 대책에 대한 연구결과와 몇편의 연구[15~19]가 진행되었을뿐 극히 미진한 상태에 있다.

Fujinawa[18]는 교반에 의한 물의 혼입량은 다음과 같은 경험식으로 나타내었다.

$$\frac{V_{ent}}{V_{io}} = 7.7(0.04 + \log C_s)e^{-5.2} \phi_0 \quad (4)$$

여기서  $V_{ent}$ 는 기계적 혼입량,  $V_{io}$ 는 초기 내부수용액상의 부피,  $C_s$ 는 계면활성제의 농도,  $\phi_0$ 는 초기 에멀전 내부수상의 부피 분율이다. 또한 삼투압에 의한 물의 투과용량계수를 다음의 경험식으로 표현하였다.

$$K_p A v_w = 3.4 \times 10^{-10} (0.79 - \phi_0) C_s^{0.52} \quad (5)$$

여기서  $K_p$ 는 물질전달계수,  $A$ 는 계면적,  $v_w$ 는 물의 물부피이다.

그리고 Matsumoto[19]는 삼투압에 의한 팽윤 속도식을 다음과 같이 제안한 바 있다.

$$J_w = -L_p A_m RT (g_2 c_2 - g_1 c_1) \quad (6)$$

여기서  $J_w$ 는 물의 부피 플럭스,  $L_p$ 는 막의 수력학적 계수,  $A_m$ 은 막면적,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도,  $g$ 는 삼투계수이며  $c$

는 용질의 농도이다. 하첨자 1과 2는 각각 막양쪽에서의 농도가 묽은것과 진한 것을 의미한다.

(4), (5) 및 (6) 식을 통해 볼 때 팽윤 현상의 원인은 삼투압 및 기계적 교반으로 볼 수 있으나 결국 (4) 및 (5) 식으로부터 팽윤 현상은 계면활성제의 농도가 클수록 크며 에멀전상 내부 수용액의 분율 및 외부수용액상의 분율 그리고 (6)식에서 내부 수용액의 전해질 농도차, 유기상의 구성성분 그리고 에멀전의 계면적과도 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

3. 시료 및 실험

3.1. 시 료

액막의 안정성을 조사하기 위한 본 실험에서 사용한 금속이온은 1급시약인  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 을 증류수에 용해하여 사용하였고 에멀전의 제조를 위해 사용된 추출담체는  $D_2EHPA$ (Di-2-ethyl hexyl phosphate)이며 계면활성제는 span 80(Sorbitan monoleate) 그리고 희석제는 시약급의 kerosene을 사용하였으며 촉진제인 음이온 계면활성제는 특급시약인  $CH_3COONa$ 를 사용하였다. 또한 황산, liquid paraffin도 특급 시약을 사용하였으며 증류수는  $18.5 M\Omega$  이상의 초순수를 사용하였다. 그리고 액막의 안정성 여부를 측정기 위한 tracer로는  $Li^+$  이온을 사용하였으며, 이를 위해  $LiCl$ 를 사용하였다.

3.2. 실험장치 및 실험방법

3.2.1. 실험장치

Fig. 1은 본 연구에 사용된 실험장치도이다. 사용된 추출교반조는 3ℓ 크기의 외경  $\phi = 170$  mm, 내경  $\phi = 160$  mm, 높이 255 mm의 pyrex제 reactor이며 impeller는 날개가 2개 달린 것을 테프론으로 코팅시켜 제조한 것으로 내부에는 교반효율을 증진시키기 위해 4개의 baffle을 설치하였다. 그리고 교반기는 교반속도 조절장치가 부착된 motor를 사용하였으며 반응조내 온도를 균일하게 하기위해 water bath를 이용하였다.

3.2.2. 실험 방법

(1) W/O형 에멀전의 제조

Fig. 2는 본 실험에 사용한 emulsion의 제조공정을 나타낸 것이다. 나타낸 바와 같이  $D_2EHPA$ 와 span 80을 kerosene을 용매로 하여 각각 5%와 3% 용액을 제조하면 이 두가지 혼합용액이 유기상이 되며 여기에 황산을 150 g/l 즉, 1ℓ 중에 81.52 ml를 용해시킨 것을 내부수용액으로 하여 유기상대 내부수상의 비를 1:1 조건으로 하였으며 여기에 막 강화제로 paraffine oil을 전체용액에 대하여 10 vol. %로 넣고 high speed mixer 기 (rpm 10,000이상)에서 20분간 강력 혼합교반시켜 W/O(water in oil)형 에멀전을 제조하였다.

(2) 에멀전 파괴현상 측정

금속성분의 추출공정에서 에멀전이 파괴되는 경우 외부 수용액에서 액막 내부로 이미 추출된 금속성분이 외부 수용액상으로 역추출된다. 그 결과 추출율이 저하되는 현상이 나타나는데 실제 실험에서 추출율의 저하의 원인이 전적으로 액막의 파괴로 인한 것인지 추출담체에 의한 영향인지 알 수 없다. 그

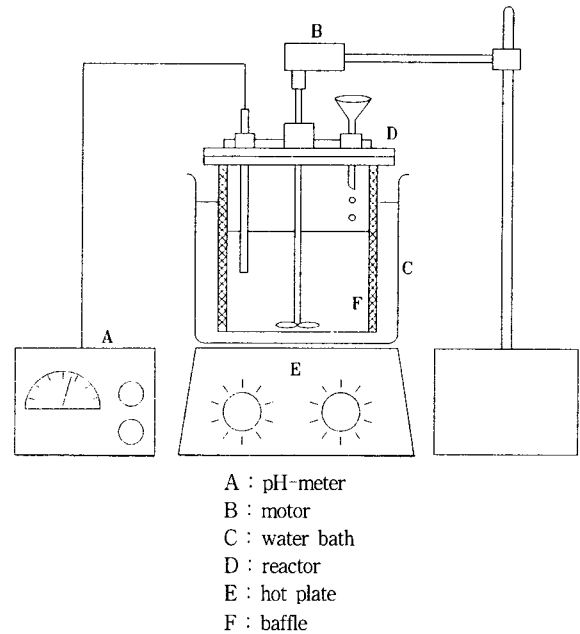


Fig. 1. Experimental apparatus of liquid surfactant membrane process.

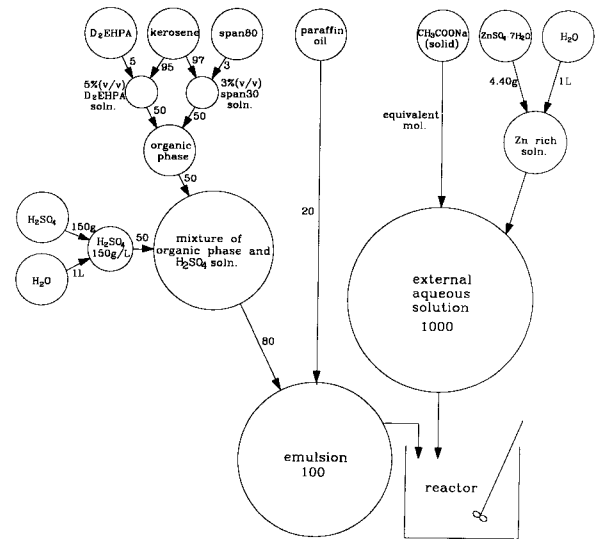


Fig. 2. Mass flow diagram for the preparation of emulsion and the extraction of zinc using liquid surfactant membrane process in this study.

러므로 이러한 에멀전 파괴 현상을 측정하기 위해서는 추출담체로 사용되는  $D_2EHPA$ 와 상호작용이 없는 물질이 사용되어야 하므로 본 연구에서는  $Li^+$  이온을 사용하였다. 예비실험을 통해  $Li^+$  이온을 본 연구에서의 추출담체인  $D_2EHPA$ 에 적용해 본 결과  $D_2EHPA$ 에 의해 유기상으로 이동되지 않았음을 확인하였다. 따라서 에멀전 파괴현상 실험을 위해서 앞서 에멀전의 시료제조에서 언급한 바와 같은 방법으로 에멀전을 제조하나

에멀전 파괴현상 실험의 tracer로서 1500ppm Li<sup>-</sup>를 첨가하여 제조하였다. 그리고 이렇게 에멀전을 외부 수용액상에 분산시켜 일정시간동안 교반하면서 에멀전의 파괴현상으로 인하여 추출되는 Li<sup>-</sup> 이온을 Atomic absorption spectrophotometer를 사용하여 정량하였고, 에멀전의 파괴도는 앞서의 식(1)에 의해 구하였다.

(3) 에멀전의 팽윤 현상 측정

에멀전의 팽윤 현상의 측정을 위해서는 앞서 파괴 현상과는 달리 Li<sup>-</sup> 이온의 사용없이 금속성분의 추출을 위한 에멀전을 제조하여 이것을 외부수용액상에 분산시키는데 이때 외부수용액을 일정량의 순수한 물만을 사용하였다. 다음 에멀전을 membrane filter(pore size: 0.45 μm)로 여과 분리하였다. 여기서 얻어진 외부수용액상의 물은 에멀전 상으로 혼입되고 남은 양으로 계산되므로 시간에 따른 물의 양을 측정함으로써 팽윤 속도를 측정하였다.

(4) 에멀전의 morphological 고찰

에멀전의 파괴 현상 또는 팽윤 현상에 따른 에멀전의 형태상의 변화를 관찰하기 위하여 광학현미경(MEJII사)를 사용하여 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 계면활성제의 농도가 액막의 안정성에 미치는 영향

유화형 액막조작에 있어 가장 중요한 것은 앞서 언급한 바와 같이 안정한 액막(emulsion)을 제조하는 것이다. 막의 파괴는 농축한 금속을 다시 원료상으로 유출시킬 뿐 만 아니라 내부수상에 들어있는 산 용액을 유출시키므로써 추출의 근본적인 구동력인 [H<sup>+</sup>]의 구배를 작게함으로써 추출효율을 떨어뜨리는 요인이 된다.

따라서 본 연구에서는 먼저 본 실험에 계면 활성제로 사용하려는 span80의 농도 변화에 따른 에멀전의 안정성에 관해 조사하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 내부 수용액으로 150 g/l 황산과 paraffin oil 10 vol. %, D<sub>2</sub>EHPA 3 vol. %, 유기상에 대한 내부수용액의 부피비(V<sub>i</sub>/V<sub>o</sub>) 1.0, 외부수상에 대한 에멀전의 부피비(V<sub>e</sub>/V<sub>wo</sub>) 0.1 그리고 교반속도를 200 rpm의 조건으로 고정시키고 span80의 농도변화에 따른 액막 파괴율과 막파괴 속도상수 K<sub>b</sub>를 나타낸 것이다. 나타낸 바와같이 span80의 막 파괴율이 span80의 농도가 높아질수록 막 파괴도 ln(1-ε)가 작아지고 있다. 이것은 Fig. 4에 나타낸 막파괴 속도상수 K<sub>b</sub> 값에서도 나타나는 바와 같이 계면활성제 span80은 외부수용액이 Zn인 경우 1%보다는 2%에서부터 막파괴가 농도에 크게 의존하지 않는다고 사료된다.

Fig. 5는 막의 안정성에 관한 또다른 실험으로 물 투과에 의한 액막의 팽윤을 나타내주는 현상을 정량적인 방법으로 실험한 결과이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 계면활성제 span 80의 농도가 증가함에 따라 팽윤성이 커지는 현상을 보여주고 있는데 이것은 계면장력(interfacial tension)이 감소하고 이때 에멀전의 액적이 분열 또는 합일(coalescence)현상이 일어나고 동시에 외부수용액의 수분이 액막안으로 침투하게 된다고 하

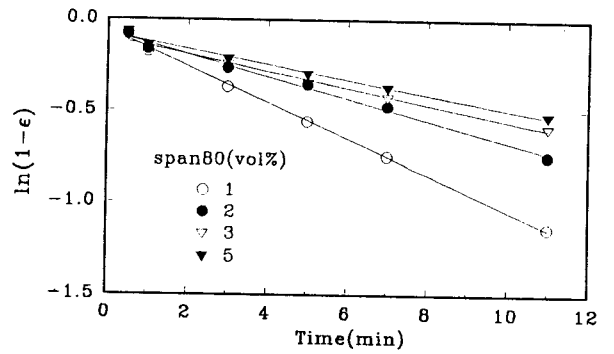


Fig. 3. Effect of span80 concentration on the breaking up emulsion.

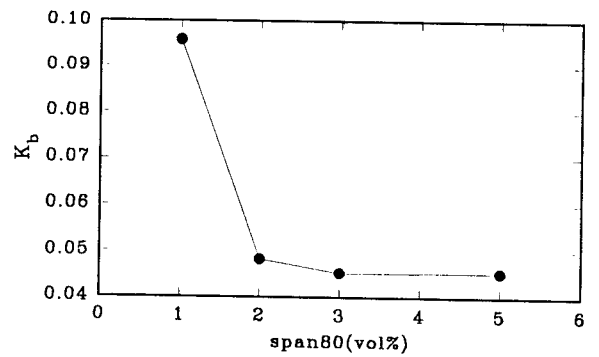


Fig. 4. Constant of breaking up emulsion on the various span 80 concentration.

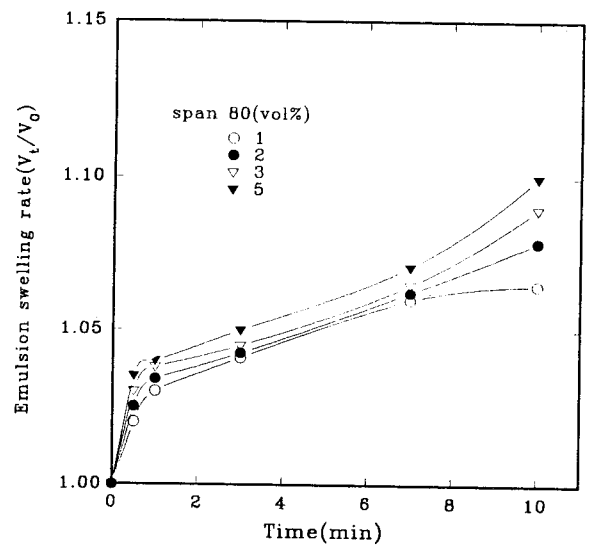


Fig. 5. Effect of span80 concentration on emulsion swelling rate.

는 Ohtake[20, 21]등이 발표한 이론과 잘 일치 하고 있다. 그리고 이때 계면활성제의 농도 뿐만 아니라 사용하는 담체, 용매, 내부수상의 염의 종류에 따라 같은 계면활성제라도 다소 영향을 받을 수 있으므로 사용하는 화합물의 특성을 잘 이해

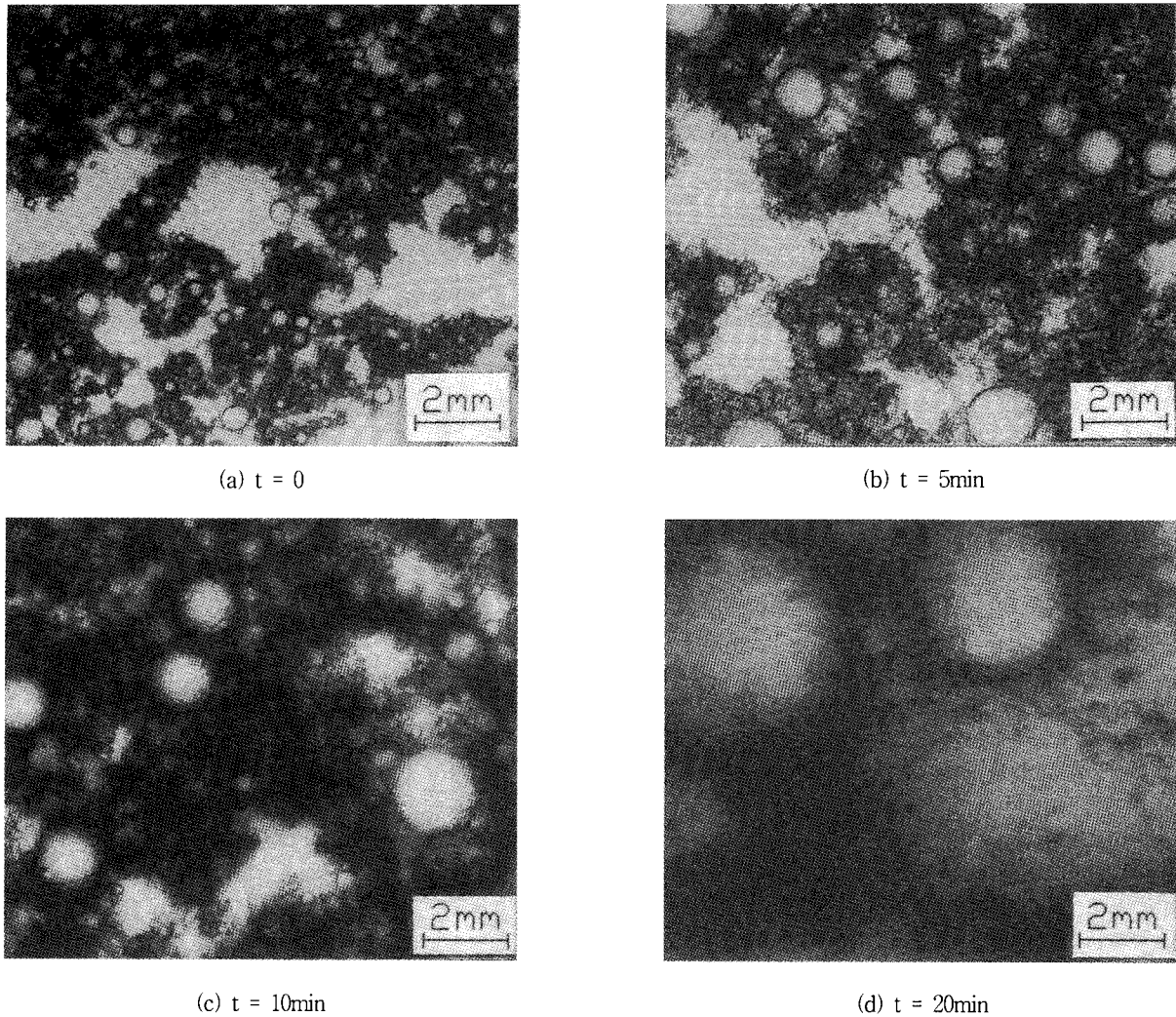


Fig. 6. Optical micrographs of emulsion phase during the extraction with agitation time(Magnification : 600 times).

하여 최적의 조건을 찾는 것이 필요하다고 사료된다.

그리고 Fig. 6은 본 실험에서 최적조건에서의 유화형 액막공정으로 실험하기 위한 방법의 일환으로 제조된 에멀전의 형상과 안정성을 관찰하기 위해 제조된 에멀전을 시간별로 촬영한 광학현미경 사진이다. 이 사진에서 보여진 바와 같이 에멀전을 제조한 직후의 사진에서는 액적의 지름이 1~100 $\mu$ m 정도 이던 것이 5분이 되면서 0.1~0.5mm로 급격히 커지면서 많은 수의 액막이 없어졌고 다시 10분후에는 액적의 크기가 1~2mm로 커졌으며, 마지막으로 20분이 경과한 후에는 대다수의 액적이 파괴된 후 극히 일부만 남아 있는 것을 알 수 있다. 따라서 에멀전은 제조 후 즉시 액막실험을 하는것이 효과적이라 사료된다.

4.2. 액막의 안정성에 대한 추출담체의 농도의 영향

추출담체로서 D2EHPA는 일정조건에서 외부 수용액상에 녹아있는 금속성분만을 선택적으로 중성상태로 만듦으로서 금속성분을 유기상내로 이동시키는 운반자 역할을 하게 된다. Fig. 7과 Fig. 8은 span 80을 3 vol. %로 하고 그 밖의 조건은 앞서의 4.1의 조건으로 하여 담체로 D2EHPA의 농도만을 변화시키

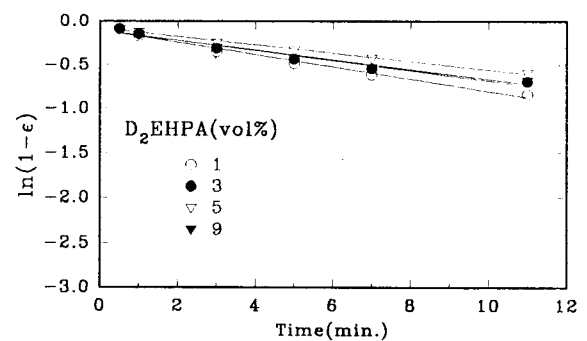


Fig. 7. Effect of D<sub>2</sub>EHPA concentration on the breaking up emulsion.

며 에멀전의 막파괴도 및 막파괴 속도상수 K<sub>b</sub>값을 조사한 것이다. 나타낸 바와 같이 담체 D<sub>2</sub>EHPA의 농도가 증가하면서 5%까지는 막파괴도가 감소하다가 9%에서는 오히려 파괴도가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이와 같은 현상은 두 가지로 설명이 가능하다. 하나는 다량으로 들어간 담체가 계면활성제와

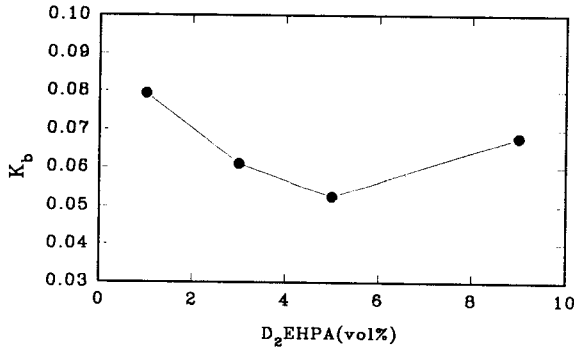


Fig. 8. Constant of breaking up emulsion on the various D<sub>2</sub>EHPA concentration.

반응하여 계면활성제의 역할을 하지 못하게 하므로서 일어나는 현상이라고 생각되고, 다른 하나는 D<sub>2</sub>EHPA의 점성이 5%를 넘어서면서 오히려 점성이 떨어지는 이유 때문이라고 사료된다. 또한 Fig. 9는 팽윤속도를 나타낸 것이다. Fig. 9에서도 5~7분까지는 D<sub>2</sub>EHPA의 농도에 큰 영향없이 시간에 따른 팽윤경향성을 갖으나 반응시간이 10분이 경과 하면서 9%를 넘는 시료에서 팽윤속도가 증가되고 있음을 보여주고 있는데 이러한 현상은 Fujinawa[18]등이 LIX64N 등의 담체를 이용하여 Cu추출 실험시 일정 이상의 담체는 오히려 팽윤속도를 증가시킨다는 보고와 일치하는 것이다.

4.3. 막강화제의 영향

에멀전의 안정성에 미치는 영향의 조건에는 많은 연구가 진행되어져 왔다. 그중 흡착막의 굳기와 외부수용액의 점성에 따라 에멀전의 안정성에 영향이 있음을 감안하여 본 실험에서는 앞에서와 같은 조건에 막강화제로 paraffin oil을 10 vol.%, 20 vol.%, 그리고 40 vol.%까지 증가시키며 액막 파괴도 및 막 파괴상수 K<sub>b</sub>를 구하였으며, 이의 결과는 Fig. 10 및 Fig. 11과 같다. 나타낸 바와 같이 막강화제인 paraffin oil의 양을 증가시킬수록 막 파괴도 및 파괴속도상수 K<sub>b</sub>값이 현격하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 또 팽윤현상은 Fig. 12에 나타난 바와 같이 paraffin oil의 양을 증가시키므로서 팽윤속도도 감소함을 알 수 있다. 그러나 paraffin oil의 양이 과잉으로 주입될 경우 점성이 커져서 이온의 이동도(mobility)가 감소하게 됨으로서 추출율이 감소할 것이다. 따라서 본 실험조건에서 paraffin oil의 적정량은 10 vol.%로 정하는 것이 좋을 것이라고 사료된다.

4.4. 외부수용액에 대한 에멀전의 비(V<sub>e</sub>/V<sub>wo</sub>)

외부 수용액에 대한 에멀전의 양은 금속이온을 추출할 수 있는 용량(capacity)과도 일맥 상통하므로 에멀전의 양이 많아질수록 막 파괴율 및 막 파괴 속도상수 K<sub>b</sub>값이 감소하리라는 것은 예측할 수 있는 바이다. Fig. 13과 Fig. 14는 앞서의 4.1의 조건하에서 외부 수용액에 대한 에멀전의 비가 막파괴도 및 막파괴 속도상수 K<sub>b</sub>에 미치는 영향을 조사한 것이다. 나타낸 바와 같이 에멀전의 비가 증가할수록 반대로 막 파괴도와 막파괴 속도상수가 급격히 증가하고 있다. 이와 같은 현상은 과도한 에멀전의 형성으로 인하여 계의 전체적인 비표면적이 커져서 오는 현상이라고 사료되며, Fig. 15에서도 같은 이유로

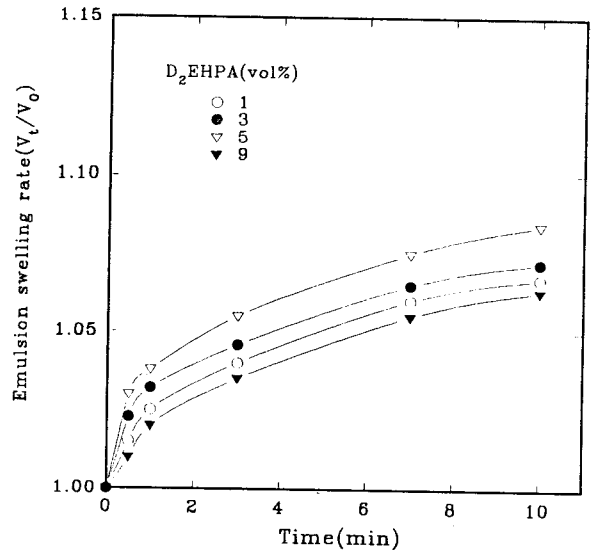


Fig. 9. Effect of D<sub>2</sub>EHPA concentration on emulsion swelling rate.

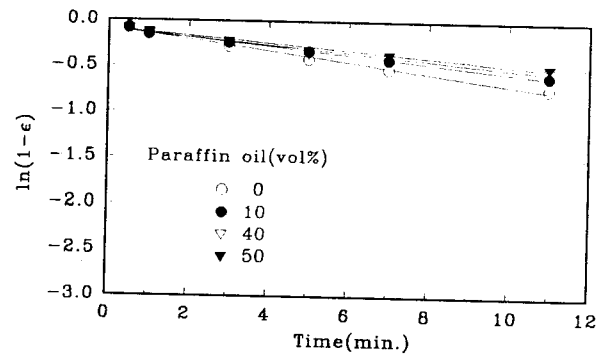


Fig. 10. Effect of paraffin oil concentration on the breaking up emulsion.

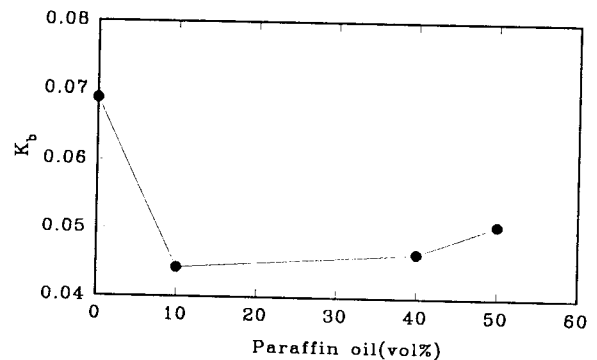


Fig. 11. Constant of breaking up emulsion on the various paraffin oil concentration.

더 많은 양의 에멀전으로 인하여 팽윤현상을 촉진 시키는 것으로 사료된다.

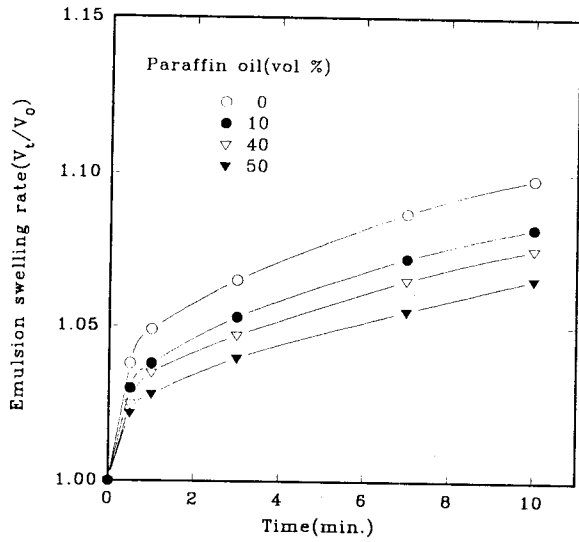


Fig. 12. Effect of paraffin oil concentration on emulsion swelling rate.

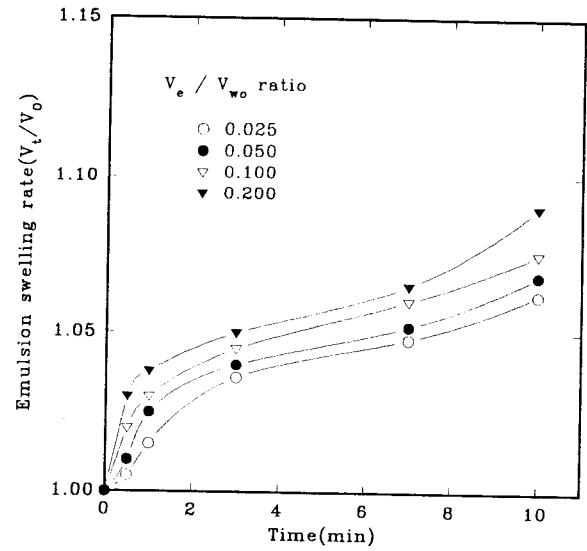


Fig. 15. Effect of  $V_e/V_{wo}$  ratio on emulsion swelling rate.

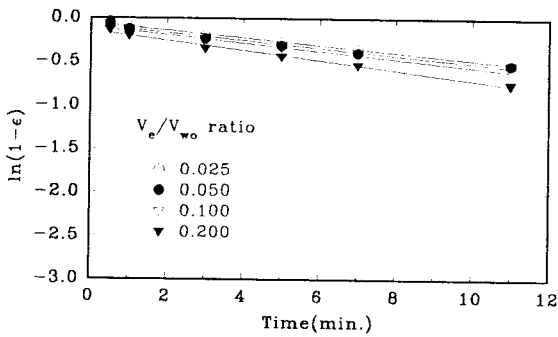


Fig. 13. Effect of  $V_e/V_{wo}$  ratio on the breaking up emulsion.

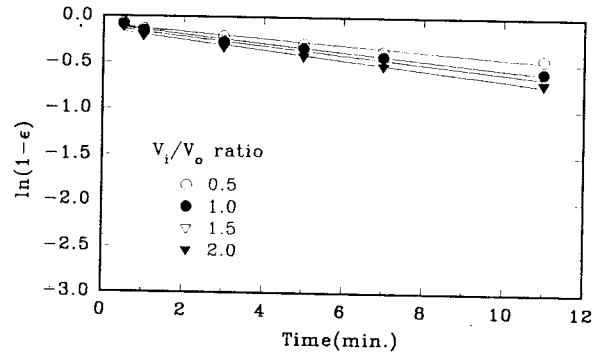


Fig. 16. Effect of  $V_i/V_o$  ratio on the breaking up emulsion.

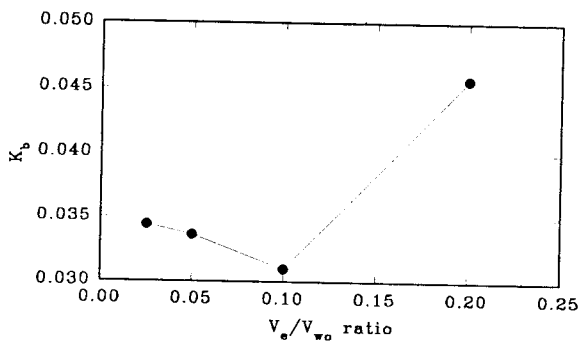


Fig. 14. Constant of breaking up emulsion on the various  $V_e/V_{wo}$  ratio.

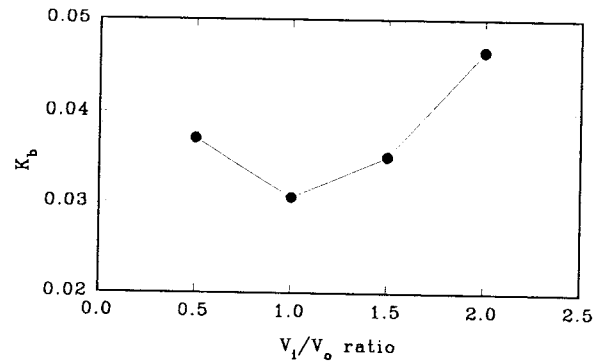


Fig. 17. Constant of breaking up emulsion on the various  $V_i/V_o$  ratio.

4.5. 유기상에 대한 내부수용액의 부피비

Fig. 16, Fig. 17 및 Fig. 18은 유화형 액막의 가장 기본적인 에멀전 제조시에 유기상에 대한 내부 수용액의 양이 증가한다면 막 파괴도 및 막 파괴속도상수가 커질 것이라는 생각에서 앞서의 4.1의 동일한 실험조건에  $V_i/V_o$ 의 비율만을 0.5~2.0까

지 변화시키며 막파괴도 및 막파괴 속도상수  $K_b$  그리고 팽윤 속도를 조사한 것이다. 나타난 바와 같이 유기상이 많을수록 즉  $V_i/V_o$ 의 비가 작을수록 막 파괴도와 막 파괴 속도상수가 작아짐을 알 수 있고 팽윤 현상도 같은 이치라고 사료되어 이후에 실험에서는  $V_i/V_o$ 의 비를 1:1의 비로 선택하였다.

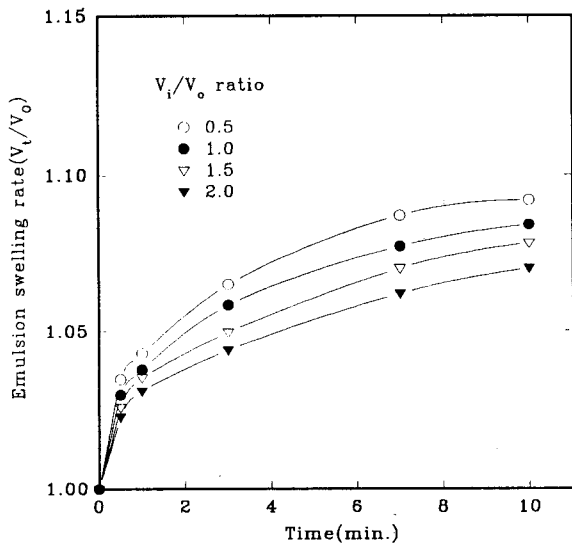


Fig. 18. Effect of  $V_i/V_o$  ratio on emulsion swelling rate.

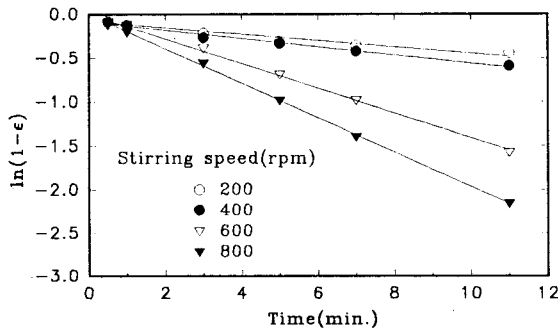


Fig. 19. Effect of stirring speed on the breaking up emulsion.

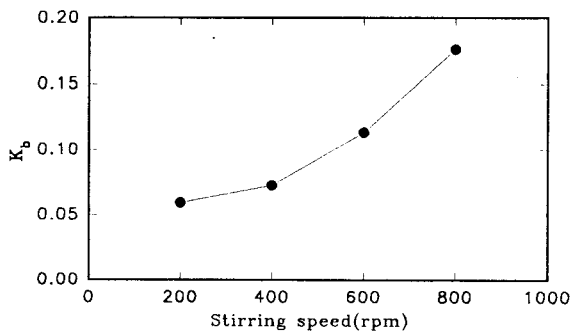


Fig. 20. Constant of breaking up emulsion on the various stirring speed.

4.6. 추출반응시 교반속도의 영향

Fig. 19와 Fig. 20은 추출 반응시에 교반속도가 에멀전의 크기 및 막 파괴에 커다란 영향을 미칠것으로 사료되어 앞서와 동일한 조건에서 교반속도만을 200~800 rpm까지 변화시키며 막과피도 및 막과피 속도상수  $K_b$ 를 조사한 것이다. 나타낸 바와 같이 교반속도를 증가시키에 따라 막 파괴도와 막 파괴 속도상수가 크게 상승하는 것을 볼 수 있는데 이것은 교반속도

를 증가시키게 되면 그만큼 반응액의 에멀전은 미소 액적으로 되면서 에멀전의 전체적인 비표면적이 증가하게 되고 따라서 그만큼 막 파괴 속도가 증가되기 때문이라고 생각된다. 따라서 교반 속도는 느릴수록 막의 안정성은 증가될 수 있으나 추출효율을 고려하여 결정되어야 할 것이다.

5. 결 론

이상의 유화형 액막법에 의한  $D_2EHPA$ -Kerosene-Span80- $H_2SO_4$ 계에서 Zn 성분의 추출시 액막의 안정성에 관한 연구결과는 다음과 같다. 계면활성제 span 80의 농도는 2~3 vol.%가 적절하였으며, 액막의 거동은 반응개시 5분까지는 액막이 존재하나 그 이후에는 막 파괴 속도가 크다는 것을 알 수 있었다. 추출담체의 농도는 5~7 vol.%까지는 안정하였으나 9 vol.%에서는 오히려 안정성이 떨어졌으며, 막 강화제의 농도는 10 vol.%, 외부수용액에 대한 에멀전의 비는 0.1이 적절하였으며, 유기상에 대한 내부수용액의 비는 1.0 이하가 적절하였다. 교반 속도는 느릴수록 막의 안정성은 증가될 수 있으나 추출효율을 고려하여 결정되어야 할 것이다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원(과제번호: 96-0502-03-01-3)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사 용 기 호

- A : interfacial area for water permeation [ $m^3$ ]
- $A_m$  : area of the membrane [ $m^2$ ]
- $C_s$  : concentration of surfactant in oil phase [wt%]
- $C_t$  : breakup tracer concentration [ $mol/m^3$ ]
- c : solute concentration [ $mol/m^3$ ]
- g : osmotic coefficient
- $J_w$  : volume flux of water [ $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]
- $K_b$  : breakup rate constant [ $s^{-1}$ ]
- $k_p$  : mass transfer coefficient of water permeation [m/s]
- $L_p$  : hydrodynamic coefficient of emulsion
- R : gas constant [ $KJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ]
- T : absolute temperature [K]
- t : time [s]
- $V_{ent}$  : volume of mechanical entrainment [ $m^3$ ]
- $V_i$  : volume of internal water phase [ $m^3$ ]
- $v_w$  : volume of aqueous solution [ $m^3$ ]

그리스 문자

- $\phi$  : volume fraction of inner water phase in w/o emulsion [-]
- $\epsilon$  : degree of breakup [-]
- $\nu_w$  : molar volume of water

첨 자

- 0 : t=0 or C=0



- 1,2 : the less concentration and the more concentration solution on the two sides of the membrane, respectively  
 e : external aqueous solution  
 I : internal aqueous solution

## 참고 문헌

1. J. Strzelbick and W. Charewicz, *Hydrometallurgy*, **5**, 243 (1980).
2. N. N. Li and R. P. Cahn, *Hydrometallurgy*, **9**, 277(1983).
3. S. Weiss and V. Grigoriev, *J. Membr. Sci.*, **12**, 119(1982).
4. J. W. Frankenfeld, R. P. Cahn and N. N. Li, *Separ. Sci. Technol.*, **12**, 1051(1978).
5. W. Halwachs, E. Flaschel and K. Schugerl, *J. Membr. Sci.*, **6**, 33(1980).
6. W. Fürst, R. Wachter and R. Marr, *Proc. World Congress III*, **3**, 331(1986).
7. A. M. Hochhauser and E. L. Cussler, *AIChE Symp. Ser.*, **71**, 136(1975).
8. T. Watanabe, H. Fukuda, M. Tanaka and R. Abe, *J. Soc. Cosmet. Chem., Japan*, **16**, 34(1982).
9. 藤繩勝彦, 小松珠美, 寶澤光紀, 今石宣之, 井野一, (W/O)/W 型乳化液膜法におけるエマルジョン相の膨潤, 化學工學論文集, 10-2(1984).
10. C. C. Chan and C. J. Lee, *J. Membr. Sci.*, **20**, 1(1984).
11. A. L. Bunge and R. Noble, *J. Membr. Sci.*, **21**, 55(1984).
12. R. P. Borwankar, C. C. Chan, D. T. Wasan, R. M. Kurzeja, Z. M. Gu and N. N. Li, *AIChE J.*, **34**, 753(1988).
13. P. Plucinski and J. Szust, *J. Membr. Sci.*, **38**, 261(1988).
14. Masahiro Goto, Kazuo Kondo and Fumiyuki Nakashio, *J. Chem. Eng., Japan*, **22**, 71(1989).
15. T. P. Martin and G. A. Davies, *Hydrometallurgy*, **2**, 217 (1977).
16. T. Kinugasa, K. Watanabe, H. Takeuchi, *J. Chem. Eng., Japan*, **22**, 593(1989).
17. T. Ohtake, T. Hano and K. Takagi, *J. Chem. Eng., Japan*, **21**, 272(1988).
18. K. Fujinawa, T. Morishita, M. Hozawa and H. Ino, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 226(1984).
19. S. Matsumoto, T. Inoue, N. Kohda and K. Ikura, *J. Colloid Inter. Sci.*, **73**, 13(1980).
20. T. Ohtake, T. Hano, K. Takagi and F. Nakashio, *J. Chem. Eng., Japan*, **20**, 443(1987).
21. T. Ohtake, T. Hano and K. Takagi, *J. Chem. Eng., Japan*, **21**, 272(1988).