

# 추출 분리 조작

김 우 식

(연세대학교 화학공학과)

## 1. 서론

추출조작은 일반적으로 액-액 또는 고-액 간의 불균일 접촉에 의한 물질의 분리기술로서 한 액상을 다른 액상중에 액적으로 분산시켜 용질을 이동시키는 방식의 액-액추출(liquid-liquid extraction 또는 solvent extraction)과 용매를 고체에 접촉시켜 고체로부터 용질을 이동시키는 방식의 고-액 추출(solid-liquid extraction 또는 leaching)로 대별되며, 이 두가지 방식은 이미 오래전 부터 공업적으로 이용되어 왔다.

이러한 추출조작에서 용질의 이동은 액-액, 고-액간의 계면을 통하여 이루어지므로 계면에서의 물질이동, 액적의 생성 및 합체, 추출탑에서의 축방향 혼합계수등의 이동론적 관점에서의 연구와 더불어 높은 계면적을 유지시켜 추출효율을 증가시키기 위한 추출장치의 개량 및 개발에 대한 연구가 끊임없이 계속되어 왔다.

또한 최근에 들어서 추출효율의 향상, 특정성분의 신속한 추출, 열변성물질의 선택적 추출등을 목적으로 액체막에 의한 추출분리, 초임계 기체에 의한 추출분리등의 새로운 추출조작

도 널리 연구되고 있다.

본 논문에서는 액-액, 고-액 추출분리 조작에 대한 기본원리, 이에 관련된 각종 추출장치의 특성 및 응용분야를 설명하고, 또한 최근에 새로운 분리기술로서 연구되고 있는 액체막에 의한 추출분리, 초임계 기체에 의한 추출분리의 기본원리 및 응용가능분야에 대해 설명하고자 한다.

## 2. 액-액 추출(Solvent Extraction)

액-액 추출조작은 한 액상을 다른 액상중에 액적으로 분산시켜 이때 생기는 계면을 통하여 용질을 이동시키므로 계면에서의 물질전달 속도의 규명이 필요하며, 이는 액적의 분산정도 및 축방향 혼합계수등에 영향을 받게된다. 따라서 액-액 추출장치의 설계를 위해서는 액적분산, 축방향 혼합 및 계면에서의 물질전달 속도에 대한 이해가 필수적으로 요구되며, 최종적으로는 HETS (height of equivalent theoretical stage) 또는 HTU를 낮게하고 처리용량 (throughput)을 크게하여 추출효율(=throughput/HETS)이 높도록 설계되어야 한다.<sup>1)</sup>

### 2-1. 기본원리

#### 2-1-1. 액적분산

액적은 연속상의 난류흐름 및 기계적 힘으로 분산되고, 액적간의 충돌에 의하여 합체되므로 이 분산과 합체의 정도가 액적의 분산정도를 결정하게되며, 이는 추출효율에 지배적인 인자로서 인식되고 있다. 액적분산은 장치구조, 접촉 방식, 조작조건, 기계적 교반의 유무·형식·정도, 두 액상의 물질특성 등 유체역학적 조건에 의해 지배되나, 액적의 합체는 이들 조건이



1940. 1. 26생  
 • 延世大 工大 化工科 卒業  
 • 延世大 大学院 化工科 卒業  
 (工学碩士, 工学博士)  
 • 美 North Carolina 大  
 大学院 수학  
 • 美 Lehigh 大 化工科  
 研究教授  
 • 韓國 化学工学會 總務理事  
 (評議員)  
 • (現在) 延世大 工大  
 化工科 科長  
 延世春秋社 主幹

Table 1. Definition of characteristic velocity.

Gayler & Pratt <sup>4)</sup> (1951)	$\frac{U_d}{\phi_a} + \frac{U_c}{1-\phi_a} = U_o(1-\phi_a) = U_r$
Gayler 등 <sup>5)</sup> (1953)	$\frac{U_d}{\phi_a} + \frac{U_o}{(1-\phi_a)} = U_{op}(1-\phi_a) = U_{rp}$
Kung & Beckman <sup>6)</sup> (1961)	$\frac{U_d}{\phi_a} + k_1 \left( \frac{U_c}{1-\phi_a} \right) = U_o(1-\phi_a) = U_{rk}$
Strand 등 <sup>7)</sup> (1962)	$\frac{U_d}{\phi_a} + \frac{U_c}{1-\phi_a} = C_r U_o(1-\phi_a) = U_r$

외에 물질이동의 유무, 물질이동의 방향, 용질·불순물등의 종류 및 농도등 계면현상에 관계하는 인자들에 의해서도 영향을 받게된다. 따라서 액-액 추출조작에서의 액적 분산의 양상은 상당히 복잡하여 그동안의 많은 연구에도 불구하고 그의 현상규명 및 관계식의 제시는 아직도 불충분한 상태이다.<sup>2)</sup>

액적분산 특성의 표현은 분산상 체류량(hold-up)  $\phi_a$ 와 Sauter 평균 액적 입경(Sauter mean diameter)  $d_{32}$ 로 부터<sup>3)</sup> 다음식에 의한 액-액 계면적 a의 결정으로 귀착되며, 이때  $\phi_a$ 는 특성속도(characteristic velocity)  $U_o$ 로서 Table 1의 여러방법으로 표현된다.<sup>4, 5, 6, 7)</sup>

$$a = \frac{6\phi_a}{d_{32}}, \quad d_{32} = \frac{\sum d_e^3}{\sum d_e^2}, \quad d_e = \sqrt[3]{d_1^2 \cdot d_2} \quad (1)$$

2-1-2. 축방향 혼합

일반적으로 추출장치의 설계에서는 각상의 흐름을 plug flow로 가정하고 있으나 실제로는 각상의 축방향 혼합이 존재하므로 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 액-액 계면에서의 농도차(기

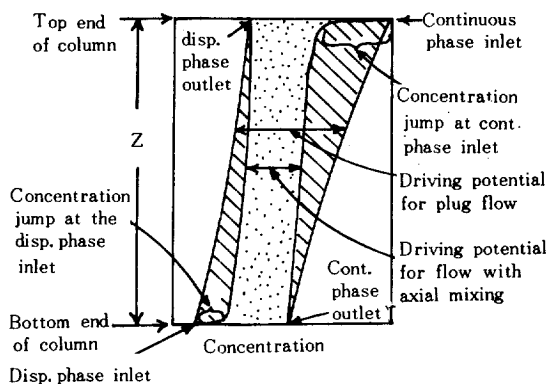


Fig. 1. Effect of axial mixing on concentration driving force.

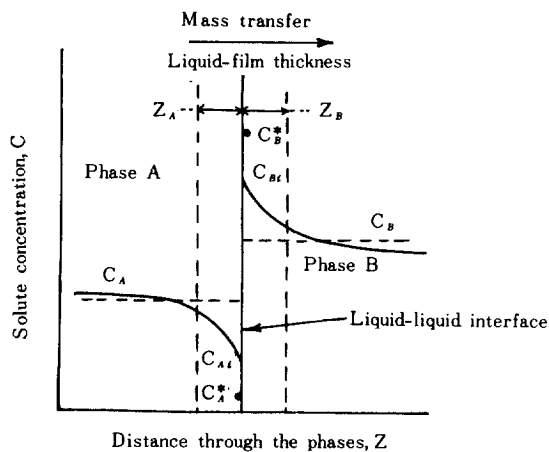


Fig. 2. Concentration profiles in interphase mass transfer.

력)가 감소하여 물질전달 속도가 느려지게 된다.<sup>8)</sup>

축방향 혼합은 액-액 추출장치의 종류 및 추출탑내에서의 각상의 흐름양상에 의해 유발되며, 특히 연속상의 축방향 혼합이 추출효율 감소에 지배적 요인으로 지적되고 있다. Sleicher에<sup>9)</sup> 의하면 연속상의 축방향 혼합은 첫째, 유체의 난류 흐름 및 축방향으로의 분자 확산 둘째, 유속의 불균형에 의한 반경방향으로의 혼합에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 축방향 혼합에 대한 수학적 표현은 Miyauchi<sup>10)</sup> 및 Sleicher에<sup>9)</sup> 의하여 발표된바 있다.

2-1-3. 물질전달 속도

액-액 계면에서의 물질전달 속도는 Fig. 2의 이중경막(two film) 이론으로서 다음식으로서 표현된다.<sup>11)</sup>

$$N = k_A a (C_A - C_{Ai}) = k_B a (C_{Bi} - C_B) \quad (2)$$

$$N = k_A a (C_A - C_A^*) = k_B a (C_B^* - C_B) \quad (3)$$

따라서 물질전달 속도는 액-액 계면적, 농도차(기력), 및 물질전달 계수에 의해 결정된다. 실제의 추출장치에서는 계면난류현상,<sup>12, 13)</sup> 액적의 합체 및 재분산 등<sup>1, 14)</sup>의 유체역학적 특성도 물질전달 속도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 장치의 다양성 유체역학적 해석의 난해성, 추출계의 복잡성 등 때문에 아직도 이중경막 이론이 액-액 간의 물질전달에 대한 주요 표현식으로 쓰이고 있다. Table 2에 계면

Table 2. Factors affecting rate of mass transfer <sup>1)</sup>.

**Mass-Transfer Coefficients**

- Phase composition—governing diffusivity and causing interfacial turbulence
- Temperature—by affecting diffusion rates
- Degree and type of agitation—governing film thickness and interfacial turbulence
- Direction of mass transfer—depending on phase dispersed
- Physical properties of the system (densities, viscosities, interfacial tension, etc.)

**Interfacial Area**

- Phase composition—by affecting the phase densities and interfacial tension
- Temperature—by affecting the interfacial tension
- Degree and type of agitation—by creating a more intimate dispersion of two phases
- Phase ratio
- Physical properties of the system—interfacial tension, etc.

**Concentration Driving Force**

- The solute concentration of the bulk of the two phases
- Distribution coefficient—governing  $C_{A1}$  and  $C_{B1}$
- Temperature— affecting distribution coefficient

Table 3. Summary of features and fields of application of liquid-liquid extraction <sup>2)</sup>.

소배양식	주출장치	일반특성	이론단수	적용범위					응용분야
				탑경(m)	$\left(\frac{\sigma}{\Delta\rho g}\right)^{1/2}$ (cm)	$\Delta\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	고체함유율(%)	상비	
중력	D Spray탑	구조간단	≤1.0	-	<0.6	>0.03	<0.1	≈1.0	Petrochemical Chemical
	D 충전탑	부식액 사용가능	<10	-	<0.6	>0.03	≈0	≈1.0	
	D Baffle 탑	장치비 저렴	<10	-	<0.6	>0.03	<0.1	≈1.0	
	M 다공판 탑	효율양호	<10	<3.6	<0.6	>0.05	≈0	<5	
기계적교반	Mixer-Settler	안정조작용이							Petrochemical Nuclear Fertilizer Metallurgical
	교반조형	용통성 양호	<20	-	>0.6	>0.05	<0.1	<5	
	M Pump-mix형 수직형	고점성액사용가능	<20	-	>0.6	>0.05	<0.1	≈1.0	
	M Scheibel 탑	설치면적 작음	<10	<8.0	>0.6	>0.05	<0.1	≈1.0	
	M ARD 탑	처리효율, 장치비 적당	<15	<2.5	>0.6	>0.05	≈0	≈1.0	
	D 회전원판탑	적당	<10	<6.5	>0.6	>0.05	≈0	≈1.0	
	D Oldshue-Rushton 탑		<10	<4.5	>0.6	>0.05	<1.0	≈1.0	
	D Graesser 추출기	**	<5	-	>0.6	>0.05	<1.0	≈1.0	
D Kuhni 탑	물성변동에 대한 적용성 양호	<10	<2.0	<0.6	>0.03	<1.0	<6		
액동·진동	D 맥동충전탑	고효율, 내부 이동부분없음	<15	<3.0	>0.6	>0.05	≈0	≈1.0	Nuclear Petrochemical Pharmaceutical Metallurgical Chemical
	D 맥동다공판탑	고효율	<15	<3.0	>0.6	>0.05	<1.0	≈1.0	
	M 진동다공판탑	고효율	<15	<2.0	>0.6	>0.05	<1.0	<5	
	M Karr 탑	용통성 양호	<15	<2.0	>0.6	>0.05	<1.0	<5	
원심력	D Podbielniac	불안정물질사용 가능	<5	-	>0.2	>0.02	≈0	<5	Pharmaceutical Nuclear Petrochemical
	M Luwesta	설치면적 작음, 고효율	<5	-	>0.2	>0.02	≈0	<5	
	M Robatel		<10	-	>0.2	>0.02	≈0	<5	

\*D : 미분접촉식      M : 다단접촉식      \*\* 고체함유액 사용가능, 유연성 양호

적, 농도차(기력) 및 물질전달 계수에 미치는 제 인자들의 영향을 종합하여 나타내었다.<sup>1)</sup>

## 2-2. 장치 특성 및 응용

액-액 추출에 사용되는 장치는 단순한 형태의 mixer-settler, 충전탑을 비롯하여 맥동이나 기계적 교반에 의해 추출효율을 향상시킨 다단연속장치에 이르기까지 다양하며, 현재에도 특정 액-액 추출계에의 응용성 및 추출효율을 높이기 위한 장치의 개량 및 개발이 계속되고 있다. 이러한 장치의 개량 및 개발은 설계의 기본원리에 따라 처리용량 및 물질전달 속도를 증가시키고, 축방향 혼합을 낮게하는 방향으로 추진되고 있다.

액-액 추출장치는 액적분산의 방식에 따라 중력에 의한 방법과 기계적 힘에 의한 방법으로 대별되며, 추출조작의 형식에 따라서는 미분 접촉식(differential contactor)과 다단접촉식(multistage contactor)으로 분류되기도 한다. Table 3에 액-액 추출장치의 분류, 일반적 특성, 적용범위 및 응용분야를 종합하여 나타내었다.<sup>2, 15)</sup>

### 2-2-1. 중력에 의해 액적분산을 하는 장치

두 액상간의 계면장력이 낮아( $\sigma < 15 \text{ dyne/cm}$ ) 액적분산이 용이하거나 이론단수가 크지 않은 경우에 주로 이용되며 spray탑, 충전탑, 다공판탑이 이 형식의 장치에 속한다.<sup>16, 17, 18)</sup>

이 형식의 장치는 기계적 힘에 의해 액적분산을 하는 장치에 비해 상간의 접촉효율이 낮고, 분산상의 channeling 현상 및 연속상의 역혼합 현상이 심해 추출효율은 낮으나, 이론단수가 크게 요구되지 않는 washing, treating, neutralization 조작이나 기계적 힘에 의해 부식이 생길 수 있는 액-액계에 널리 사용되고 있다.<sup>9)</sup>

Fig. 3에 중력에 의해 액적분산을 하는 액-액 추출장치를 나타내었다.

### 2-2-2. 기계적 교반에 의해 액적분산을 하는 장치

두 액상간의 계면장력이 커서( $\sigma > 15 \text{ dyne/cm}$ ) 액적분산이 용이하지 않은 경우에 주로 이용되며 교반등의 기계적 에너지를 가하여 액적

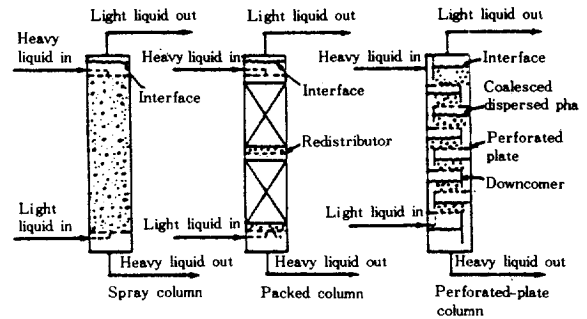


Fig. 3. Unagitated column extractors.

분산을 한다.<sup>2)</sup> 이 형식의 장치는 액-액 추출장치중 가장 먼저 개발된 mixer-settler와 회전교반형 탑으로 대별된다.

#### 가) Mixer-Settler

두 액상의 혼합부와 정지부가 연결된 형태로서 초기에는 box형의 것이 사용되었으나, 두 액상의 도입과 혼합을 동시에 행할 수 있는 pump-mix 형이 개발되면서<sup>19)</sup> 현재에는 이 형식의 것이 주로 사용되고 있다. 이 장치는 유연성 및 처리 용량이 커서 현재에도 산업적으로 널리 사용되고 있으나, 장치비가 높고, 설치면적이 큰 단점이 있다.

#### 나) 회전 교반형탑(Rotary-Agitated Column)

이 장치는 원리상 mixer-settler를 상하로 배열하여 한 탑내에 조합시킨 것으로서, 이 형식의 추출장치는 액적 분산 및 역혼합 방지 방식에 따라 여러 형태가 개발되어 있으며, 장치의 개선 및 개발이 가장 활발히 진행되고 있는 형식으로서 초기의 Scheibel 탑,<sup>20)</sup> 회전원판탑(RDC)<sup>21)</sup> 으로부터 Graesser (RTL)추출기,<sup>22)</sup> Kuhni탑에<sup>23)</sup> 이르기까지 다양한 종류가 개발되어 석유, 금속, 비료, 의약 공업등에 널리 이용되고 있다.

이 형식의 장치는 HETS는 낮으나 액적의 분산 정도에 따라 처리량 및 역혼합의 변화정도가 심하여 추출효율은 그다지 높지 못한 단점이 지적되고 있다. Fig. 4에 회전교반형탑의 대표적인 몇가지 종류를 나타내었다.

### 2-2-3. 맥동 및 진동에 의해 액적 분산을 하는 장치

연속상에 맥동을 주어 상분산을 행하는 맥동탑과 원판·다공판등에 상하 진동을 주어 상분

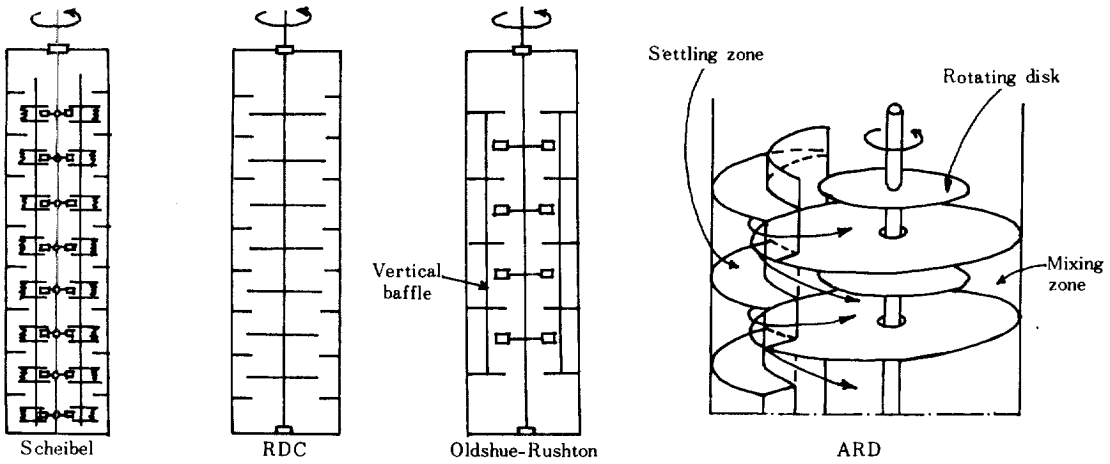


Fig. 4. Typical rotary agitated columns.

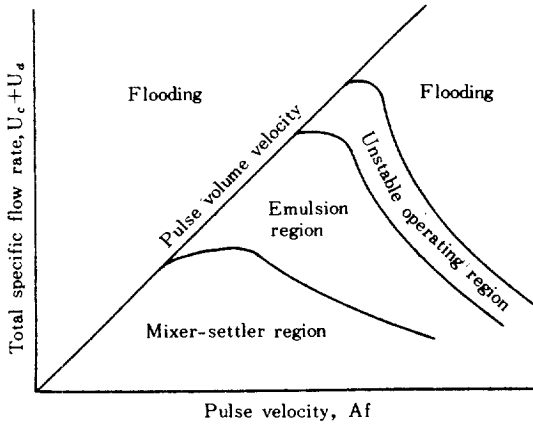


Fig. 5. Regions of operation of a pulsed perforated-plate column.

산을 행하는 진동탑의 두가지가 있다.

가) 맥동탑 (Pulsed Column)

펌프에 의한 맥동, 공기에 의한 맥동 등으로서 상분산을 하며 대용량의 탑에 효과적으로 널리 실용화 되어 있다. 맥동탑은 액적분산이 반경방향으로 균일하고 추출 효율이 탑경에 의존하지 않는 장점이 있으나, Fig. 5에 나타낸 바와 같이 맥동이 부족하거나 맥동이 너무 크면 flooding 현상이 유발되므로 적절한 맥동조건에서의 조작성이 요구된다.<sup>15)</sup>

나) 진동(왕복)판 탑

다공판을 downcomer가 없는 상태에서 상하 진동시켜 상분산을 행하는 장치로서 개공률이 큰 Karr탑이 균일한 분산을 얻을 수 있고 처리량 및 추출효율이 높아 널리 사용되고 있으

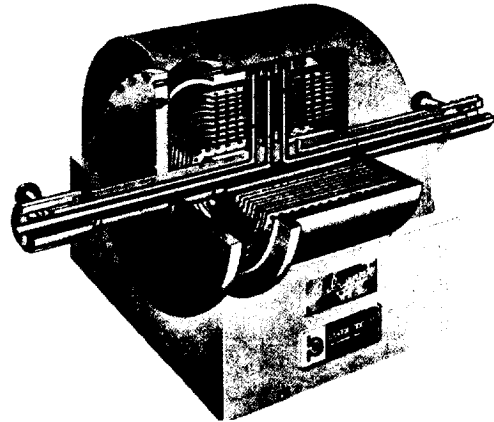


Fig. 6. Podbielniak centrifugal extractor.

며, 특히 부유물질이 포함된 계에 유용하여 의 약 및 금속공업에의 이용이 활발하다.<sup>8)</sup>

2-2-4. 원심력에 의해 액적 분산을 하는 장치

화학적으로 불안정한 물질(항생제등)의 추출이나 상분리가 어려운 계에 주로 사용되며, 회전축의 주위에 다공형의 원관을 겹겹이 쌓은 Fig. 6과 같은 형태의 Podbielniak형이<sup>24)</sup> 최초로 사용되었으나 현재에는  $\alpha$ -Laval, Luwesta, Westfalia, Robatel형의 것이 널리 사용되고 있다.<sup>1, 8, 17)</sup>

3. 고-액 추출 (Leaching)

고-액 추출은 고체와 용매를 접촉시켜 고체로부터 용질을 추출하는 조작으로서 통상 침출(leaching)이라고 불리우나 이를 이용하는

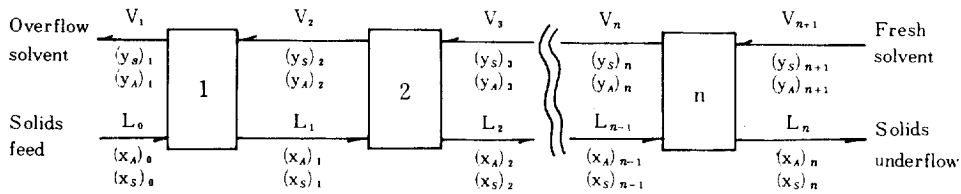


Fig. 7. Continuous countercurrent leaching system.

공정에 따라서는 decoction, lixiviation, percolation, infusion, elutriation, decantation 등<sup>15)</sup>으로 불리기도 한다.

고-액 추출에서의 물질전달 속도는 고체내의 용질의 분포상태, 입자의 크기·형상등에 의해 지배되므로<sup>1)</sup> 취급하는 고체의 특성에 따라 용매의 선택, 고체의 전처리 유무, 추출조작(회분, 연속, 향류, 병류) 및 추출장치의 선택이 달라지게 된다.

3 - 1. 기본원리

3 - 1 - 1. 고체의 특성

고체내의 용질의 분포상태 및 고체의 형상등에 따라 용매의 고체내로의 확산속도, 용질의 용매에로의 확산속도, 고체로부터의 추출용액의 확산속도등이 달라지게 되며, 이들 확산속도가 물질전달 속도에 지배적인 인자가 되고 있다.<sup>1,17)</sup>

따라서 각각의 확산속도를 증가시키고 고-액간의 접촉면적을 증가시키기 위해서는 고체의 전처리가 필요하기도 하며, 이 조작으로서는 일반적으로 crushing, grinding, cutting 및 특별한 형태로의 변형등이 행하여 지고 있다.

3 - 1 - 2. 조작이론

연속 다단 침출의 경우 고체를 포함한 용매의 흐름을 underflow, 용질을 포함한 용매의 흐름을 overflow라 하며, 이때의 추출 효율은 이상단(ideal stage) 또는 평형단(equilibrium stage)의 개념으로서 표시된다. Fig. 7의 연속 침출의 경우 정상상태에서의 물질수지로부터 다음식의 조작선을 얻을 수 있다.

$$(y_A)_{n+1} = \frac{L_n}{L_n + (V_o - L_o)} (x_A)_{n+1} + \frac{V_o(y_A)_o - L_o(x_A)_o}{L_n + (V_o - L_o)} \quad (4)$$

이 식으로부터 침출에 필요한 평형단 또는

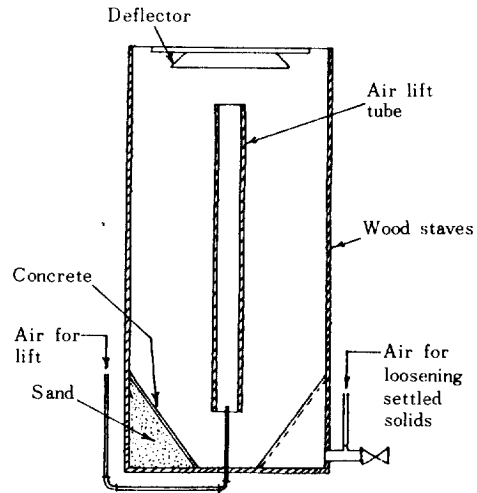


Fig. 8. Pachuca tank

추출효율은 (4)식의 기울기  $\frac{L_n}{L_n + (V_o - L_o)}$ 의 변화여부에 따라 대수적, 도식적 또는 해석적 방법으로 구할 수 있다.<sup>1)</sup>

3 - 2. 장치 특성 및 응용

고-액 추출장치는 대부분 경험적, 실험적 요소에 의해 설계, 운전되고 있다. 즉 장치의 소요 단수를 결정할 경우 overflow와 underflow간의 조성 및 underflow에서 고체에 동반되는 용매량 등이 실험적으로 결정되어야만 장치설계가 가능한 실정이다.

이러한 고-액 추출장치의 설계에 있어서 용질을 보다 효율적으로 이동시키기 위한 접촉방식의 선정이 가장 중요한 요소로 인식되고 있으며, 이 접촉방식은 회분조작, 반연속조작, 연속조작으로 대별된다.

3 - 2 - 1. 회분 추출장치(Pot Extractor)

고체 원료를 다공판 또는 격자등의 위에 놓고 여기에 용매를 고체에 잠기도록 하여 추출을 행하는 방식으로서 경우에 따라서는 교반(기계적 교반, 공기식 교반), 가운, 가압하여

조작되기도 하며, 보통 일회의 추출이 끝난뒤에는 새로운 용매를 가하여 조작을 되풀이 하게 된다. 이 조작방식은 용매의 소모가 많고 고-액간의 접촉이 나빠 추출효율이 낮은 단점이 있으나 아직도 금속, 제당공업등에 널리 사용되고 있다.<sup>25)</sup> Fig. 8에 금속공업에 널리 사용되고 있는 공기식 교반방식의 Pachuca tank<sup>26)</sup>를 나타내었다.

3-2-2. 반 연속 추출장치

회분 추출장치에 연속적으로 용매를 공급, 배출하는 추출장치로서 용매를 공급하는 방법에 따라 Fig. 9와 같이 spray 방식, 완전잠김방식, intermittent 배출방식으로 구분된다.<sup>1, 25)</sup>

특히 이러한 반 연속 추출장치중에서 연속 향류 접촉의 원리를 응용하여 몇개의 추출조가 한 장치로 조작되는 diffuser battery 방식이 널리 이용되고 있다.

이 방식에서 고체는 각 추출조에 연속적으로 공급되며 용매는 이 고체와 향류로 접촉(Shanks system) 하게 된다. 이 방식은 추출조작중에 온도의 변화가 요구되거나 가압상태에서의 추출이 필요한 경우에 널리 사용되고 있다.<sup>25)</sup> Fig. 10에 사탕수수로부터 설탕의 추출에 사용되는 Shanks방식의 diffuser battery 추출장치를 나타내었다.

3-2-3. 연속 추출장치

추출 효율을 높이기 위하여 고체 및 용매를 연속으로 흐르게 하여 추출을 행하는 장치로서 향류다단 추출방식이 널리 사용되고 있다. 이 추출장치는 고체의 이동이 수반되므로 고체 수송방식에 따라 여러형태의 추출장치가 개발되어 있다. 또한 용매를 이동시키는 방식에는 고체위에 용매를 spray시켜 고체층을 관류시키는 방식(spray법), 고체층을 침적해서 흐르게

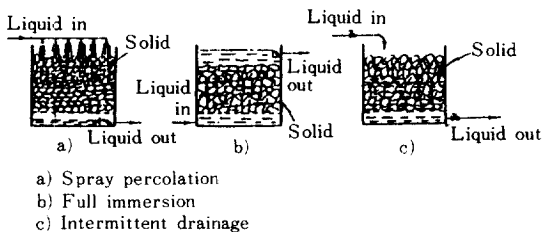


Fig. 9. Methods of solid-liquid contacting.

하는 방식(immersion법)의 두가지가 있다.<sup>25)</sup> Spray법은 channeling을 일으키는 단점이 있으나 추출액 농도가 높고 추출액에의 고체의 함유도가 적다. Immersion방식은 추출액에의 고체의 함유도 및 용매의 손실이 크나 추출효율이 높고 장치의 크기를 줄일 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 용매의 이동방식으로서는 spray 식이 금속, 식품공업등에 널리 사용되고 있다.

Fig. 11에 대표적인 몇가지 종류의 연속 추출장치를 나타내었다.

4. 새로운 추출분리 조작

4-1. 액체막에 의한 추출

액체막에 의한 추출은 한 액상 또는 기상의 용질을 액체막을 통하여 다른 액상 또는 기상으로 이동시키는 분리기술로서 액체막의 형태에 따라 액적형, 에멀전형, 격막형으로 구분되며, 추출과 역추출의 과정을 단일장치에서 동시에 수행할 수 있고, 에너지의 소모가 적어 근래에 들어 새로운 분리조작으로서 관심의 대상이 되고 있다.<sup>28, 29)</sup>

4-1-1. 기본원리

액체막에 의한 추출의 물질전달 과정은 Fig. 12에 나타낸 용질의 농도분포로부터 다음의 5 단계로 나눌 수 있다.<sup>30)</sup>

- 1) phase A를 통한 용질 확산
- 2) 액체막에의 용질의 흡착(sorption)
- 3) 액체막을 통한 용질의 확산
- 4) 액체막으로부터의 용질의 탈착(desorption)
- 5) phase B를 통한 용질 확산

이 과정중에서 특히 3)의 단계가 이 추출조작의 특성을 결정하는 단계로서 액체막에서의 용

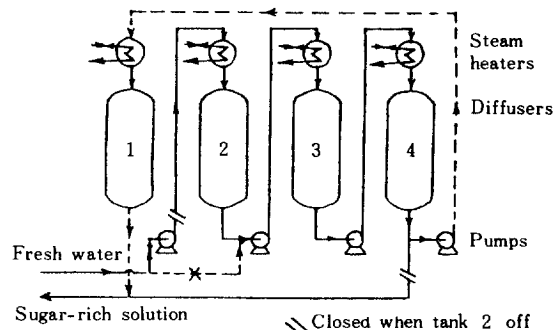


Fig. 10. Shanks system for leaching of sugar from sugar beets.

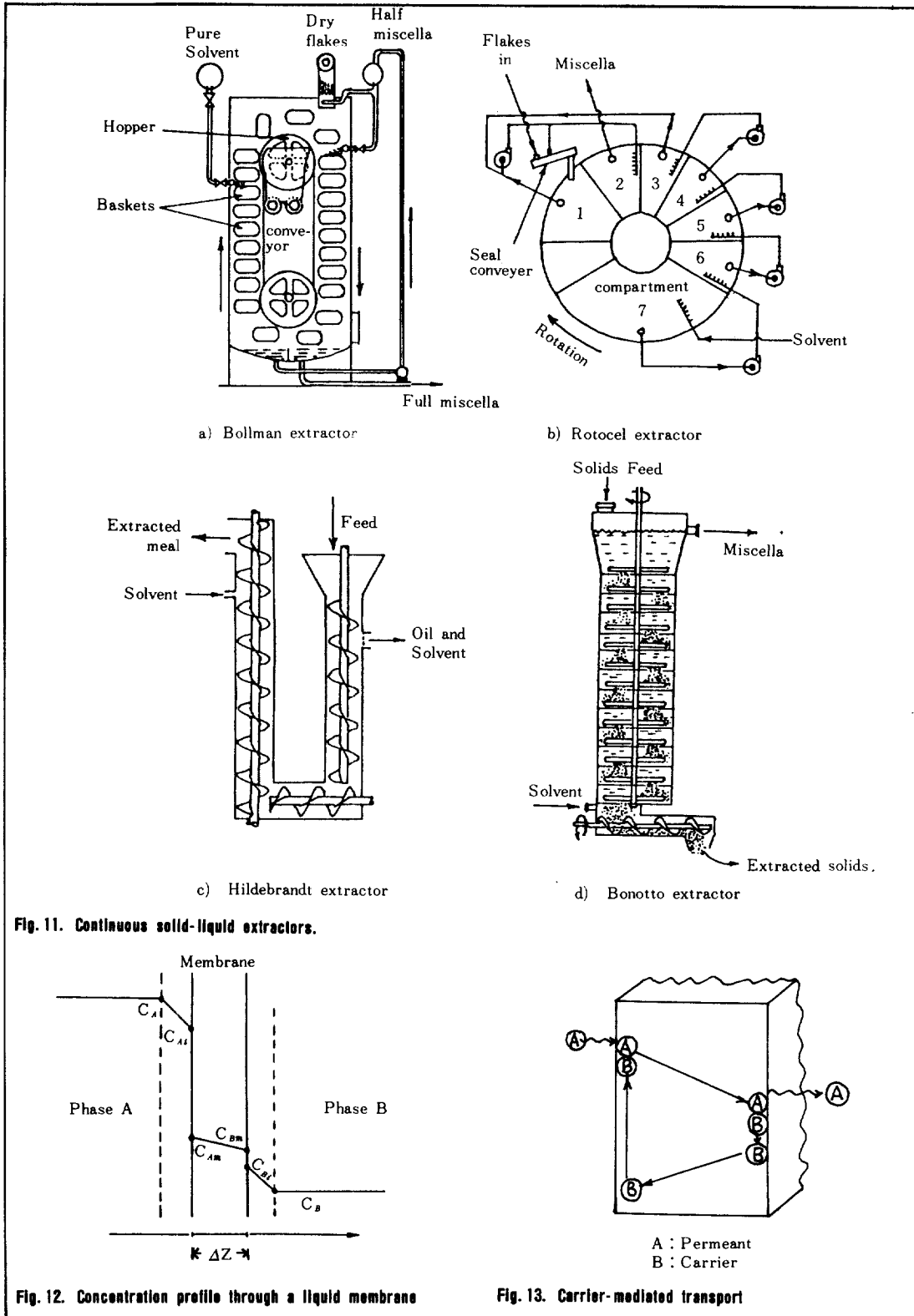


Fig. 11. Continuous solid-liquid extractors.

Fig. 12. Concentration profile through a liquid membrane

Fig. 13. Carrier-mediated transport



질의 용해도, 확산계수 및 액체막 두께가 이 추출조작의 선택성 및 추출속도에 지배적인 인자로 인식되고 있다.

액체막의 선택성과 추출속도는 액체막에 “담체(carrier)”를 함유시켜 증가시킬 수 있는데, 이 원리를 “담체에 의한 수송(carrier medi-

ated transport)”이라 하며 그 과정을 Fig. 13에 나타내었다.<sup>31)</sup> 이 경우 용질 A의 물질전달 속도는 담체 B와의 복합체 형성으로 액체막에서의 용해도가 증가하여 액체막 양단의 농도차기력이 증가되므로 단순확산의 액체막에서 보다 상당히 커지게 된다.

Table 4. Applications of liquid membrane extraction <sup>31)</sup>

Material A	B	Carrier C	D	Membrane
<i>C<sub>0</sub>-transport</i>				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	Alkali cat. phosphate	OH <sup>-</sup>	Kerosene
Hg <sup>2+</sup>	HCl	Alamine	NaOH	Paraffin (emulsion)
Hg <sup>2+</sup>	HCl	N(C <sub>8-10</sub> ) <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>	Xylene
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Trioctylamine	OH <sup>-</sup>	Xylene
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Triocylamine	OH <sup>-</sup>	Oil (emulsion)
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Alamine-366	OH <sup>-</sup>	Oil (emulsion)
Alkali Cat.	Cl <sup>-</sup>	Crown ethers	-	CHCl <sub>3</sub> (diagram)
<i>Counter-transport</i>				
Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	LIX64N	NaCHOO	Kerosene in porous Polymer membrane
Amino acids	OH <sup>-</sup>	Tricaprylammonium chloride	buffer	Oil (emulsion)
Cu <sup>2+</sup> ; Pb <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> ; Cd <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Fatty acids	buffer	Kerosene (emulsion)
Na <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> K <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Monesin-cholic acid	-	Octanol (diaphragm, Dialysis paper)
Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	LIX64N	-	Mineral oil (emulsion and porous polymer membrane)
Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Shell, SME 529	-	Oil (emulsion)
Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	LIX64N	-	Oil (emulsion)
Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Stearic acid	buffer	Paraffin (emulsion)
Mandelic acid	H <sup>-</sup>	Optically active benzylamine derivative	-	CHCl <sub>3</sub>
Na <sup>+</sup>	H <sup>-</sup>	Stearic acid	-	Oil (stirred cell)
Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	H <sup>-</sup>	Polycarbonic acid	-	n-Octanol (stirred cell)
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	H <sup>-</sup>	Cepheline	-	Higher alcohols (stirred cell)
Na <sup>+</sup>	H <sup>-</sup>	B 2 EHPA	-	n-Amyl alcohol (stirred cell)
Cl <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Amberlite LA- 2	-	Benzene, etc.
Cation/Anion		Liquid ion exchanger		(stirred cell)

A, B : permeated materials C : carrier D : impermeated materials outside membrane

4-1-2. 응용분야

N. N. Li에 의해 액체막에 의한 탄화 수소의 분리가 이루어진 이래 이 추출분리 조작의 응용 가능분야가 여러 연구자들에 의해 검토되어 왔다.<sup>32-35)</sup>

액체막을 이용한 추출분리가 응용될 수 있는 분야로서는 금속이온추출, 탄화수소 혼합물의 분리, 유기용질의 분리, 폐수처리, 의용공학적인 응용등이며, 지금까지의 연구결과를 종합하여 Table 4에 나타내었다.

액체막에 의한 폐수처리 공정은 특히 phenol, 초산등의 유기산, 암모니아, 아민등의 약염기의 제거에 유용한 것으로 알려져 있으며, 일본에서는 액체막을 이용한 폐수처리 공정의 실용화를 추진하고 있다.<sup>36)</sup>

의용공학적인 응용으로서서는 혈액에 산소를 공

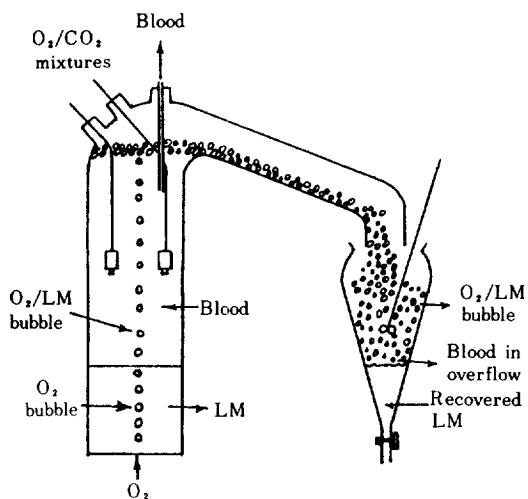


Fig. 14. Hemoglobin oxidation using a liquid membrane.

Table 5. Transfer properties of gases, liquids, and supercritical gases.

Fluid (condition)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (g/cm. s)	Diffusivity (cm <sup>2</sup> /s)
Gas (STP)	(0.6-2) × 10 <sup>-3</sup>	(1-3) × 10 <sup>-4</sup>	0.1-0.4
-----			
Supercritical			
Gas			
(P <sub>c</sub> , T <sub>c</sub> )	0.2-0.5	(1-3) × 10 <sup>-4</sup>	0.7 × 10 <sup>-3</sup>
(4P <sub>c</sub> , T <sub>c</sub> )	0.4-0.9	(3-9) × 10 <sup>-4</sup>	0.2 × 10 <sup>-3</sup>
-----			
Liquid (STP)	0.6-1.6	(0.2-3) × 10 <sup>-2</sup>	(0.2-2) × 10 <sup>-4</sup>

급하는 공정 (Fig. 14) 과<sup>37)</sup> 혈액으로부터 독성 물질을 제거하는 공정<sup>38)</sup>에의 이용이 연구되고 있다.

4-2. 초임계 기체에 의한 추출

초임계 기체에 의한 추출은 임계온도 및 압력을 넘어서는 기체 (초임계 기체, supercritical gas)의 용매특성을 이용하는 분리조작으로서, 1971년 Paul과 Wise가 초임계 기체의 용매특성을 이용한 추출의 원리를 직관적으로 설명한 후,<sup>39)</sup> 초임계의 CO<sub>2</sub>, ethylene등을 이용한 추출연구가 진척되어 기존의 분리 조작인 증류 및 액-액 추출과 비교하여 몇가지 우수한 장점 및 초임계 기체추출의 이용 가능한 분야가 제시되었다.<sup>40, 41)</sup>

초임계 기체추출은 증류와 비교하여 낮은 온도(보통 상온)에서 분리조작이 이루어지므로 휘발성이 낮고 열에 약한 물질(향료, 천연식물, 의약품, 동물성유지)의 추출에 유리하며, 액-액 추출용매와 비교하여 초임계 기체는 Table 5에 나타낸바와 같이 확산계수가 크고, 밀도 및 점도가 낮아 특정성분을 액-액 추출보다

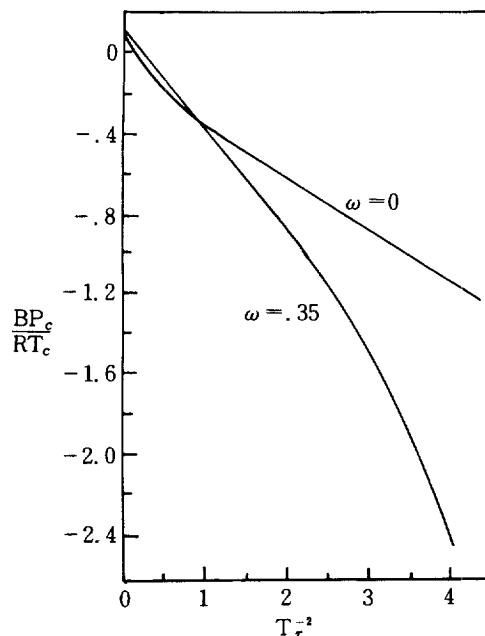


Fig. 15. Correlation of the 2nd virial coefficient of non-polar gases.

신속하게 추출할 수 있으며, 추출후 추출용질과 용매의 분리가 단지 온도 및 압력의 미량 변화로서 쉽게 될 수 있다는 장점이 있다.<sup>42, 43)</sup>

4 - 2 - 1. 기본원리

초임계 기체에 의한 추출원리는 상태방정식으로서 설명할 수 있다. 고체로부터 초임계 용매에 의해 용질을 추출할 경우 초임계 기체에 의 용질의 용해도는 다음식으로서 표시된다.<sup>44)</sup>

$$y_2 = E \frac{P_2^s}{P} \quad (5)$$

이때 Virial 상태방정식에 의해 추출능 E (enhancement factor) 는

$$\ln E = \frac{V_2^s - 2B_{12}}{V} \quad (6)$$

이때, 여기서 2nd Virial 계수 B는 대응상태 원리로 부터 다음식으로 표시된다.

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f_0(T_r) + \omega f_1(T_r) \quad (7)$$

따라서 (6), (7)식과 Fig. 15로 부터 추출온도 및 압력에 따른 추출능 E의 변화를 설명할 수 있다.<sup>45)</sup>

1) 추출온도를 감소시키면 기체의 부피가 감소하므로 Virial 계수 B가 감소하고 따라서 추출능 E가 증가한다. 그러나 온도를 감소시키면 고체의 증기압이 감소하여 추출능 E가 감소하게 되므로 최적의 추출온도가 존재한다.

Table 6. Applications of supercritical gas extraction<sup>41)</sup>

○ Fuel industry	: coal, oil-shale, peat 로 부터 liquid fuels 및 organic chemicals의 생산
○ Food industry	: food substances 및 flavours의 추출, 유해성분 (카페인, 니코틴)의 제거
○ Single cell protein manufacture	: cell protein substance 로 부터 hydrocarbon substance의 추출
○ Recovery of waste materials	: 유용 성분의 회수, liquid fuels의 생산
○ Waste water treatment	: 유용성분의 회수, 유해성분의 제거
○ Desalination	: sea, brackish water의 담수화
○ Chromatographic separation	: 분리효율의 개선 (Supercritical Gas Chromatograph)

2) 높은 임계 온도를 갖는 기체가 추출용매로서 더 유용하다.

3) 추출압력을 증가시키면 기체의 부피가 감소되며 따라서 추출능 E가 증가한다.

추출온도 및 압력에 따라 추출능 E가 변화하며 일반적으로 초임계 기체추출은 다음의 범위 내에서 조작된다.<sup>45)</sup>

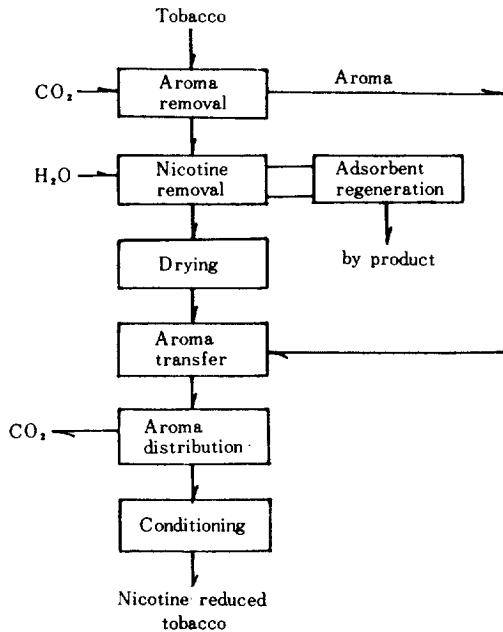


Fig. 16. Extraction of nicotine from tobacco with supercritical CO<sub>2</sub>.

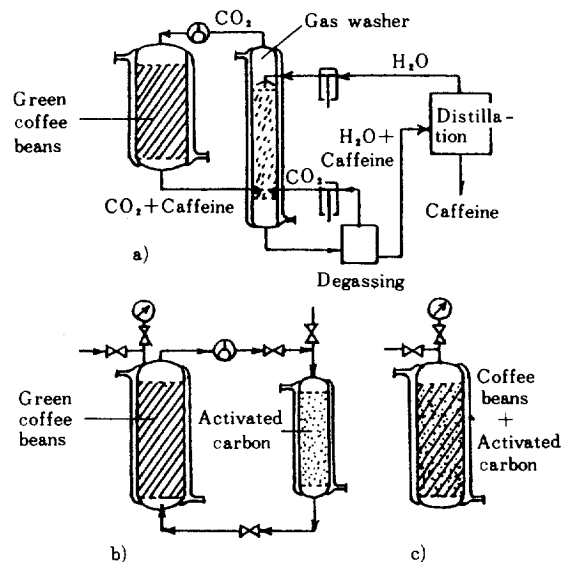


Fig. 17. Decaffeination of coffee beans with supercritical CO<sub>2</sub>.

$$1.0 < T_r < 1.2, 0.5 < P_r < 4, 0.5 < \rho_r < 2$$

#### 4-2-2. 응용분야

초임계 기체에 의한 추출조작은 식품, 의약품 및 에너지 산업분야에 유용한 분리조작으로서 알려져 있는바, 이와 관련된 응용가능 분야를 종합하여 Table 6에 나타내었다.<sup>40-43)</sup> 특히 독일의 경우에는 천연식물로 부터 향료, 니코틴, 카페인등의 추출에 초임계 기체를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이의 공정 응용예를 Fig. 16 및 Fig. 17에 나타내었다.<sup>46, 47, 48)</sup>

#### 5. 결론

추출분리조작은 이미 오래전 부터 공업적으로 이용되어 왔으나, 계면에서의 물질이동, 액적분산, 축방향 혼합등에 미치는 인자들의 복잡성, 장치의 다양성 등 때문에 이동론적 관점에서의 연구가 미흡하여 추출장치의 설계는 아직도 경험적, 실험적인 요소에 의해 이루어지고 있는 실정이다. 따라서 추출의 효율을 높이기 위해서는 물질이동 기구에 대한 명확한 규명과 새로운 장치의 개발 및 기존장치의 개량등이 필요하다.

또한 새로운 추출분리조작으로서의 액체막에 의한 추출분리, 초임계 기체에 의한 추출분리는 추출효율의 향상, 특정성분의 신속한 추출, 열변성 물질의 선택적 추출등에 효과적인 특성이 밝혀지고 있으며, 이 조작들의 실용화를 위해서는 추출에 대한 보다 확실한 기본원리의 규명, 조작 결정인자의 정립, 실용화의 방해 요인 해결(액체막 파괴의 개선, 고압장치의 개발), 각 이용 가능 분야에 대한 설계인자의 선정등에 대한 깊이 있는 연구가 이루어져야 된다.

#### 사용기호

a	: specific interfacial area, $\text{cm}^{-1}$
Af	: pulse velocity, cm/sec
C	: concentration, especially of solute, $\text{gmole}/\text{cm}^3$
d <sub>1</sub>	: drop diameter (longitudinal), cm
d <sub>2</sub>	: drop diameter (axial), cm
d <sub>32</sub>	: Sauter mean diameter, cm
d <sub>e</sub>	: effective drop diameter, cm
E	: enhancement factor
k	: mass transfer coefficient, 1/sec

L	: underflow rate, $\text{gmole}/\text{sec}$
N	: rate of mass transfer, $\text{gmole}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$
P <sub>2</sub> <sup>s</sup>	: vapor pressure of pure solid, atm
P <sub>c</sub>	: critical pressure, atm
P <sub>r</sub>	: reduced pressure
T <sub>c</sub>	: critical temperature, K
T <sub>r</sub>	: reduced temperature
U <sub>o</sub>	: characteristic velocity, cm/sec
U <sub>r</sub>	: sleep velocity, cm/sec
U	: velocity, cm/sec
V <sub>2</sub> <sup>s</sup>	: solid molar volume, $\text{cm}^3/\text{gmole}$
V	: overflow rate, $\text{gmole}/\text{sec}$
x <sub>n</sub>	: underflow mole fraction leaving n stage
y <sub>n</sub>	: overflow mole fraction leaving n stage
y <sub>2</sub>	: solubility of solid in gas
Z	: distance, column height, cm
$\rho$	: density, $\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_r$	: reduced density
$\phi$	: hold-up
$\sigma$	: interfacial tension, dyne/cm
$\omega$	: acentric factor

#### Subscripts

A	: Solute A, phase A, solute A basis
B	: solute B, phase B
C	: continuous phase
d	: dispersed phase
i	: interface
m	: membrane phase
S	: solvent s basis

#### Superscripts

*	: in equilibrium with bulk concentration in other phase
---	---

#### 참고문헌

- Schweitzer, P.A. ed., "Hand-book of Separation Techniques for Chemical Engineers", McGraw-Hill, New York (1979).
- Hirata, A., 化学工学 48(9), 664(1984).
- Sprow, F.B., Chem. Eng. Sci., 22, 435(1967).
- Gayler, R. and H.R.C. Pratt, Trans. IChE., 29, 110 (1951).
- Gayler, R. et al., Trans. IChE. (London), 31, 57, 69 (1953).
- Kung, E.Y. and R.B. Beckman, AIChE J., 7, 319 (1961).

7. Strand, C.P. et al., *AIChE J.*, 8, 252 (1962).
8. Laddha, G.S. and T.E. Degaleesan. "Transport Phenomena in Liquid Extraction", TATA McGraw Hill, New Delhi (1976).
9. Sleicher, C.A., *AIChE J.*, 5, 145 (1959).
10. Miyauchi, T. and T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 2, 113 (1963).
11. Lewis, W.K., and W.G. Whitman, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1215 (1924).
12. Bailes, P.J., Hanson, C., and Hughes, M.A., *Chem. Eng.*, 83(2), 86 (1976).
13. Davies, J.T., *Chem. Eng. Prog.*, 62(9), 89 (1966).
14. Hanson, C., ed., "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", Oxford, London (1971).
15. Mark, H.F., et al ed., "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 9, John Wiley & Sons, New York (1980).
16. Letan, R., and Kehat, E., *AIChE J.*, 13, 443 (1967).
17. Perry, J.H., & Chilton, C.H., "Chemical Engineer's Handbook", 5th ed., McGraw-Hill, New York (1973).
18. Treybal, R.E., "Liquid Extraction", 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1963).
19. Coplan, B.V., et al., *Chem. Eng. Prog.*, 50, 403 (1954).
20. Scheibel, E.G., *Chem. Eng. Prog.*, 44, 681 (1948).
21. Reman, G. H., Proceedings of 3rd World Petro. Congress, Hague, Netherland, Sect. III (1951).
22. Coleby, J., Brit. Pat. 860880; 972035; 1037573.
23. Lo, J.C. et al., "Handbook of Solvent Extraction.", John Wiley, N.Y. (1983).
24. Podbielniak, W.J., US Pat. 1936524; 2004001 (1935).
25. 김창은(역), 화학공학 편람. 대광서림, 서울(1976).
26. Lamont, A.G. W., *Can. J. Chem. Eng.*, 36, 153 (1958).
27. Badger, W.L., and Banchemo, J.T., "Introduction to Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York (1936).
28. 박현수, 유재형, 화학공학, 20(3), 171 (1982).
29. Li, N.N., and A.L. Shrier, "Recent Developments in Separation Science", Vol. 1, CRC Press, Cleveland (1972).
30. Marr, R., and A. Kopp, *Int. Chem. Eng.*, 22(1), 44 (1982).
31. Halwachs, W, and K. Schügerl, *Int. Chem. Eng.*, 20(4), 519 (1980).
32. Li, N.N., *AIChE J.*, 17(2), 459 (1971).
33. Cussler, E.L., *AIChE J.*, 17, 1300 (1971).
34. Schultz, J.S., "Recent Developments in Separation Science", Vol. 3, CRC Press, Cleveland (1977).
35. Cahn, R.P., and N.N. Li., *J. Membrane Sci.*, 1, 129 (1976).
36. Kitagawa, T., et al., *Environ. Sci. Technol.*, 11, 602 (1977).
37. Maugh, T.H., *Science*, 193, 134 (1976).
38. Wallace, H.W., et al., *Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs*, 19, 80 (1973).
39. Paul, P.F.M, and W.S. Wise, "The Principles of Gas Extraction", Mills & Boon, London (1971).
40. Zhuze, T.P., *Petroleum* (London), 23, 298 (1960).
41. Bott, T.R., *Chem. Ind.*, 15, 228 (1980).
42. Randall, L.G., *Sep. Sci. Tech.*, 17, 1 (1982).
43. Williams, D.F., *Chem. Eng. Sci.*, 36, 1769 (1981).
44. Prausnitz, J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1969).
45. Irani, C.A., and E.W. Funk, "Recent Developments in Separation Science", Vol. 3, CRC Press, Cleveland (1977).
46. Schneider, G.M., et al., "Extraction with Supercritical Gases", Verlag Chemie, Florida (1980).
47. Stahl E., et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 731 (1978).
48. Kunio, N., *化学工学* 47, 206 (1983).