

## 접선흐름 및 교차흐름 실관형 막모듈에서의 투과추출 특성

이 호 원\*

### Perstraction Characteristics in Tangential Flow and Cross Flow Hollow Fiber Module

Ho-Won Lee\*

#### ABSTRACT

The perstraction experiments of acetic acid, ethanol and phenol have been undertaken under various experimental conditions such as pressure difference changes, superficial velocity changes, and potting density changes in four system with different distribution coefficients. In these experiments tangential flow and cross flow hollow fiber modules potted with different hollow fiber were used. The mass transfer coefficients in organic and aqueous phases could be expressed in dimensionless form as functions of Reynolds number, Schmidt number and potting density. In perstraction of acetic acid and ethanol in MIBK-acetic acid-water system and TBP-ethanol-water system, the mass transfer resistance in membrane phase overrode that in organic and aqueous phases. In MIBK-phenol-water system, the mass transfer resistance in aqueous phase was dominant. In the case of using cross flow hollow fiber module, the mass transfer effect showed an enhancement over tangential flow hollow fiber module due to the reduction of both dead area and boundary layer resistance in aqueous phase. This was observed to be dominant in MIBK-phenol-water system, that in xylene-acetic acid-water system, respectively.

**Key words** : Perstraction, Cross flow, Hollow fiber module, Mass transfer resistance

#### 기호설명

$A_o$  : 실관막의 외표면적 [ $\text{cm}^2$ ]

$C$  : 용질 농도 [ $\text{mol/L}$ ]

$d$  : 실관막의 직경 [ $\text{cm}$ ]

$d_m$  : 실관막의 로그평균 직경 [ $\text{cm}$ ]

$d_h$  : 실관형 막모듈 셀층의 수력학적 직경 [ $\text{cm}$ ]

$D_{\text{eff}}$  : 유효 확산계수 [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$D$  : 분자 확산계수 [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$k$  : 개별 물질전달계수 [ $\text{cm/s}$ ]

\* 제주대학교 화학공학과

Dept. of Chemical Eng., Cheju Nat'l Univ.

- $K_o$  : 총괄 물질전달계수 [cm/s]
- $L$  : 실관막의 유효 길이 [cm]
- $m$  : 분배계수 [—]
- $n$  : 실관막의 수 [—]
- $N$  : 용질의 선속 [mol/cm<sup>2</sup>s]
- $\Delta P$  : 실관막 내외부의 압력차 [Pa]
- $Q$  : 유량 [mL/s]
- $R_T$  : 총 물질전달저항 [s/cm]
- $R$  : 물질전달저항 [s/cm]
- $t_M$  : 막 두께 [cm]
- $V$  : 공탑 속도 [cm/s]

약자

- CFHFM : 교차흐름 실관형 막모듈
- HAc : 아세트산
- MIBK : methyl-isobutyl-ketone
- PD : 포팅 밀도 [—]
- TBP : tributyl-phosphate
- TFHFM : 접선흐름 실관형 막모듈

하첨자

- $i$  : 실관막의 내계면
- $o$  : 실관막의 외계면
- $s$  : 실관형 막모듈의 셀측
- $t$  : 실관형 막모듈의 튜브측

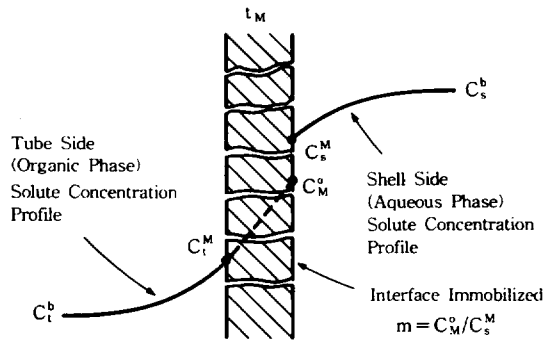
상첨자

- $b$  : 벌크
- $M$  : 막

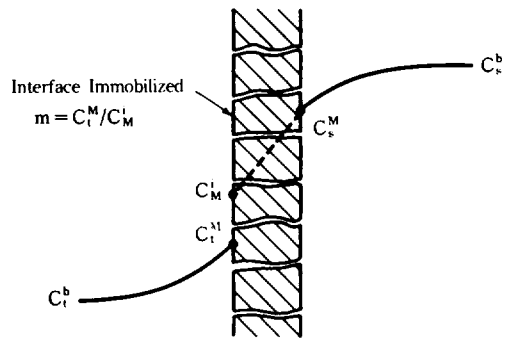
1. 서 론

막분리 공정에 사용되는 막모듈(membrane module)의 종류에는 평판형(plate and frame type), 관상형(tubular type), 나선형(spiral wound type) 및 실관형(hollow fiber type)등이 있다. 평판형은 filter press와 유사한 구조를 갖는 것으로서 한외여과, 역삼투 및 투과증발 등에 주로 사용되며, 막의 세척 및 교체는 용이하나 초기투자가 크다는 단점을 갖고 있다. 관상형은 내부 직경이 1~2cm로서 한외여과 및 정밀여과 등에 주로 사용되고 있는데 유속을 적절히 조절하여 fouling을 줄일 수 있으나 단위 부피당 막의 면

적이 작아 역시 초기 투자가 크게 되며 운전비가 높은 단점이 있다. 나선형은 역삼투, 기체 분리 등에 많이 사용되고 있는데 단위 부피당 면적이 비교적 크기 때문에 투자비는 작으나, 용질 농도가 높은 경우 농도 분극 현상이 심하게 생기는 단점이 있다. 반면에 실관형은 비교적 fouling이 일어나기 쉬운 단점이 있으나 단위 부피당 면적이 크기 때문에 투자비 및 운전비 면에서 가장 유리하다<sup>(1)</sup>.



(a) Hydrophobic Membrane.



(b) Hydrophilic Membrane.

Fig. 1 Solute concentration profiles of hydrophobic and hydrophilic membrane

실관형 막모듈을 이용한 투과추출은 다공성 실관막을 사이에 두고 추출상(extract phase)과 추잔상(raffinate phase)의 혼합을 방지한 상태에서 실관막의 세공을 통한 용질의 확산에 의하

여 추출 분리하는 방법이다<sup>(2)</sup>. 여기에서 막은 두 상의 혼합을 막는 역할을 하며 막의 특성에 따라 용질의 전달형태가 달라지게 된다. 즉 Fig. 1과 같이 소수성 막에서는 막의 세공 내에 유기상만이 침투하여 채워지게 되므로 막내에서의 용질 확산은 유기상에서 일어나게 되며, 반대로 친수성 막에서는 막의 세공 내에 수용상만이 침투하여 채워지게 되므로 막내에서의 용질 확산은 수용상에서 일어나게 된다. 또한 물질전달계면은 고분자막의 특성과 추출상과 추진상의 압력차에 의하여 형성되는데 소수성 막을 사용한 경우에는 수용상의 압력을 유기상의 압력보다 크게 하면, 즉 셸측(shell side)의 압력을 실관막 내의 압력보다 크게 조작하면 유기상이 수용상 측으로 넘어오는 것을 막을 수 있으며 이때의 압력차는 임계투과 압력의 범위 내로 유지되도록 한다.

이와 같이 투과추출 공정에 실관형 막모듈을 사용할 경우, 막에 의해 두 상이 분리되어 있기 때문에 기존의 추출 공정에 비해 분산상을 기계적으로 분산시키는 공정 및 추출 후 두상을 분리시키는 공정이 불필요하고 범람 및 편류 현상이 억제되며 동반흐름(entrainment)에 의한 용매의 유실을 막을 수 있을 뿐만 아니라 두 상간의 접촉면적을 크게 할 수 있어 보다 큰 물질전달 효과를 얻을 수 있다.

투과추출 기술은 1976년 L. T. C. Lee<sup>(3)</sup>에 의해 처음으로 도입된 이후, A. Kiani 등<sup>(4)</sup>과 R. Prasad 등<sup>(5)</sup>은 소수성 평판막을 이용한 액액추출의 물질전달 속도에 대한 연구결과를 발표하였으며, B. M. Kim<sup>(6)</sup>은 금속의 선택적 추출에 투과추출 공정을 이용하였다. M. C. Yang과 E. L. Cussler<sup>(7)</sup>는 실관형 막모듈의 기체흡수 및 액액추출에의 이용 가능성을 제시하였고, R. Prasad와 K. K. Sirkar<sup>(8, 9)</sup>는 친수성 및 소수성 막에 대한 투과추출 효과를 비교하였으며, L. Dahuron과 E. L. Cussler<sup>(10)</sup>는 투과추출 기술을 단백질 추출에 응용한 바 있다. 또한 최근에 이<sup>(11)</sup>는 접선희름 및 교차흐름 실관형 막모듈을 이용한 아세트산의 투과추출 공정과 기존의 추

출 공정과의 물질전달 효과를 비교하였으며, 이와 김<sup>(12)</sup>은 실관형 막모듈을 이용한 투과추출에서 투과추출 인자가 물질전달에 미치는 영향을 이론적으로 해석한 바 있다.

본 연구에서는 투과추출용 실관형 막모듈 개발의 일환으로서, 접선희름 실관형 막모듈(tangential flow hollow fiber module)과 난류가 유발되어 물질전달 효과를 높일 수 있도록 고안된 교차흐름 실관형 막모듈(cross flow hollow fiber module)을 각각 사용하여 분배계수가 상이한 xylene-acetic acid-water계, MIBK-acetic acid-water계, TBP-ethanol-water계, MIBK-phenol-water계에서 아세트산, 에탄올 및 페놀의 투과추출 실험을 행하였다. 수용상 및 유기상의 유속 변화 및 포팅밀도 변화에 따른 실험 결과로부터 총괄 물질전달계수를 구하여 투과추출 속도를 규명하였으며, 막상, 수용상 및 유기상 각각에 대한 물질전달 계수의 실험적 예측 방법을 제시하고, 이를 각상의 물질전달 저항으로 환산, 비교하였다. 또한 분배계수가 서로 다른 각 계에 대하여 접선희름 실관형 막모듈과 교차흐름 실관형 막모듈을 이용한 투과추출 공정의 물질전달 효과를 비교하였다.

## II. 이 론

### 2.1 총괄 물질전달계수

실관형 막모듈 내에서의 미발달된 농도분포로 인해 물선속은 축방향에 따라 변하게 된다. 따라서 본 추출계에서는 모듈 입구와 출구에서의 로그평균 농도차로부터 총괄 물질전달계수(overall mass transfer coefficient)를 구하였으며, 총괄 물질전달계수와 각상의 물질전달계수와의 상관관계를 구하기 위하여 사용한 가정은 다음과 같다.

1. 물질전달은 정상상태에서 이루어진다.
2. 각상에서 물리적 성질은 일정하다.
3. 실관막 양측의 세공 크기는 일정하며 세공 입구에서의 굽음 효과는 무시한다.
4. 용질의 화학적 반응이나 결합 또는 해리는

일어나지 않는다.

5. 막 세공 내에서의 확산은 용질의 비간섭 확산에 의해서만 일어난다.

6. 수용상 및 유기상 경계층에서의 물질전달은 film-type으로 간주한다.

위의 가정 하에서 용질 한 성분에 대한 수용상에서 유기상으로의 물질전달 속도는 각상의 물질전달계수와 총괄 물질전달계수에 의해 다음의 식 (1)~식 (4)와 같이 나타낼 수 있으며,

$$NA_o = k_s(C_s^b - C_s^M)\pi d_o L n \quad (1)$$

$$= k_M(C_M^o - C_t^M)\pi d_{lm} L n \quad (2)$$

$$= k_t(C_t^M - C_t^b)\pi d_t L n \quad (3)$$

$$= K_o(C_t^b - C_t^b)\pi d_o L n \quad (4)$$

식(4)를 다시 나타내면 식(5)와 같다.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{K_o \pi d_o L n} \\ &= \frac{1}{NA_o} [(C_t^b - C_M^o) + (C_M^o - C_t^M) \\ & \quad + (C_t^M - C_t^b)] \end{aligned} \quad (5)$$

여기서,  $k_s$ ,  $k_M$ , 및  $k_t$ 는 각각 수용상, 막상 및 유기상에서의 물질전달계수이며,  $K_o$ 는 총괄 물질전달계수이다.

한편 본 추출계에서의 분배계수  $m$ 은 식(6)과 같이 정의되며,

$$m = \frac{C_M^o}{C_s^M} \quad (6)$$

$C_s^b$ 와 평형관계에 있는 유기상 농도를  $C_t^b$ 라 하면 유기상과 수용상의 평형관계로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_t^b = mC_s^b \quad (7)$$

식 (6) 및 식 (7)을 식 (5)에 대입하고 식 (1)~식 (3)의 관계를 이용하여 정리하면 총괄 물

질전달계수와 개별 물질전달계수의 관계는 다음과 같게된다.

$$\frac{1}{K_o} = \frac{m}{k_s} + \frac{d_o}{k_M d_{lm}} + \frac{d_o}{k_t d_t} \quad (8)$$

따라서 총괄 물질전달저항( $R_T$ )은 수용상에서의 물질전달저항( $R_s = m/k_s$ ), 막상에서의 물질전달저항( $R_M = 1/k_M \cdot d_o / d_{lm}$ ) 및 유기상에서의 물질전달저항( $R_t = 1/k_t \cdot d_o / d_t$ )의 합으로서 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_T = R_s + R_M + R_t \quad (9)$$

## 2.2 막상에서의 물질전달계수

분배계수,  $m$ 이 매우 낮은 계에서  $m/k_s \ll 1/k_M$ ,  $1/k_t$ 이므로 식(9)에서 수용상에서의 물질전달저항은 막상 및 유기상에서의 물질전달저항에 비해 무시된다. 또한 유기상의 유속을 증가시키기에 따라 유기상에서의 물질전달저항은 0에 접근하게 된다. 따라서  $1/K_o$  vs.  $1/V_t^b$ 의 관계를 도시하면 직선의 관계를 얻을 수 있으며, 이 직선의 절편으로부터 막상에서의 물질전달계수를 얻을 수 있다<sup>(13)</sup>.

$$\left(\frac{1}{K_o}\right)_{intercept} = \left(\frac{1}{k_M}\right)\left(\frac{d_o}{d_{lm}}\right) \quad (10)$$

한편 막상에서의 물질전달계수는 가정 5에 의해 유효확산계수,  $D_{M,eff}$ 와 막 두께  $t_M$ 으로서 식 (11)과 같이 나타낼 수 있으며,

$$k_M = \frac{D_{M,eff}}{t_M} \quad (11)$$

막의 굴곡률과 세공률을 각각  $\tau_M$ ,  $\epsilon_M$  이라 하면 유효확산계수는 다음과 같이 표현되므로

$$D_{M,eff} = \frac{D_M \epsilon_M}{\tau_M} \quad (12)$$

막상에서의 물질전달계수,  $k_M$ 은 다음과 같게 된다.

$$k_M = \frac{D_M \epsilon_M}{\tau_M t_M} \quad (13)$$

### 2.3 수용상에서의 물질전달계수

분배계수가 매우 낮지 않은 계에서는 수용상에서의 물질전달저항은 다른 항에 비해 무시될 수 없고, 유기상의 유속이 무한대로 접근함에 따라 유기상에서의 물질전달 저항은 0에 접근하므로 유기상 유속이 무한히 큰 경우에서의 총괄 물질전달저항은 다음과 같이 된다.

$$R_T = \frac{1}{K_o} = \frac{m}{k_s} + \frac{d_o}{k_M d_{im}} \quad (14)$$

따라서  $(1/K_o - 1/k_M \cdot d_o/d_{im})$  vs.  $1/V_t^v$ 의 관계를 도시하고 이 직선의 절편으로부터 수용상에서의 물질전달계수를 구할 수 있다.

$$\left( \frac{1}{K_o} - \frac{d_o}{k_M d_{im}} \right)_{intercept} = \frac{m}{k_s} \quad (15)$$

### 2.4 유기상에서의 물질전달계수

수용상 물질전달계수의 예측 방법과 동일한 방법으로  $(1/K_o - 1/k_M \cdot d_o/d_{im})$  vs.  $1/V_s^v$ 의 관계를 도시하여 이 직선의 절편, 즉 식 (16)으로부터 유기상 물질전달계수,  $k_t$ 를 구하거나, 또는 각 조작조건에서 구한  $k_M$  및  $k_s$ 와 관계식 (8)로부터 구할 수 있다.

$$\left( \frac{1}{K_o} - \frac{d_o}{k_M d_{im}} \right)_{intercept} = \frac{d_o}{k_t d_i} \quad (16)$$

## III. 실험

### 3.1 실험장치 및 재료

본 연구에 사용된 실험장치의 개략적 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 용질인 아세트산, 에탄올 또는 페놀을 함유한 수용액과 크실렌, TBP 또는 MIBK 등의 유기용매는 일정유량과 압력으로 조절되어 막 추출기의 셸측(shell side)과 튜브측(tube side)으로 각각 도입되도록 하였다.

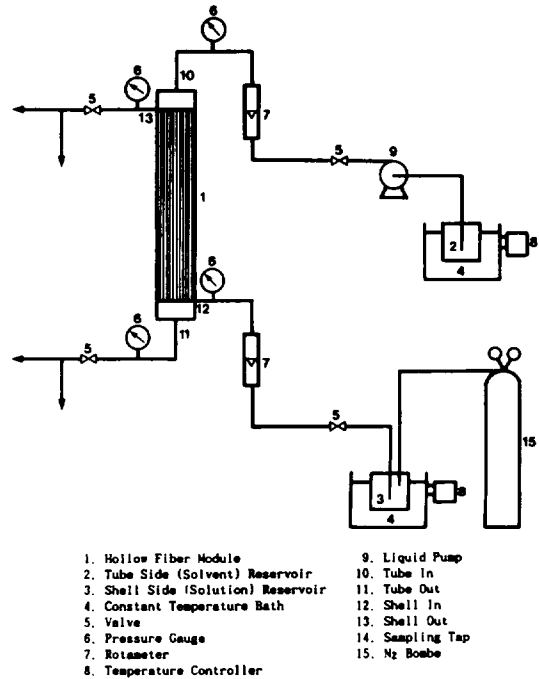


Fig. 2 Schematic diagram of a hollow fiber module and flow loop for perstraction

접선흡름 실관형 막모듈은 Fig. 3과 같은 형태로써 수용상의 흐름은 실관막의 접선흡 방향으로 흐르게 된다. 유로의 직경은 10mm인 원형으로 하였고 유로의 길이는 240mm 되게 튜라늄으로 제작하였다. 이때 막모듈에서 실제로 추출이 행해지는 부분은 용매 도입구 및 배출구로부터 30mm 떨어진 부분으로 하였다.

한편 수용상 측의 물질전달 저항을 줄이기 위하여 수용상의 흐름이 실관막을 교차하여 흐르도록 고안된 교차흐름 실관형 막모듈을 Fig. 4에 나타내었다. 교차흐름 실관형 막모듈은 유로의 너비 및 높이를 각각 6mm 및 13.09mm로 제작하여 유로면적을 접선흡름 실관형 모듈의 유로면적과 같게  $0.7854\text{cm}^2$ 으로 하였으며, 유로의 길이 또한 포팅부분을 제외한 180mm로 하여 두 모듈의 성능을 비교할 수 있도록 제작하였다. 두 모듈은 모두 윗판 및 아래판을 보울트로서 본체와 고정시킬 수 있게 하였고, 완전한 밀착을 위해 본체와 판 사이에 Teflon 재질의 o-ring을 삽입하였다.

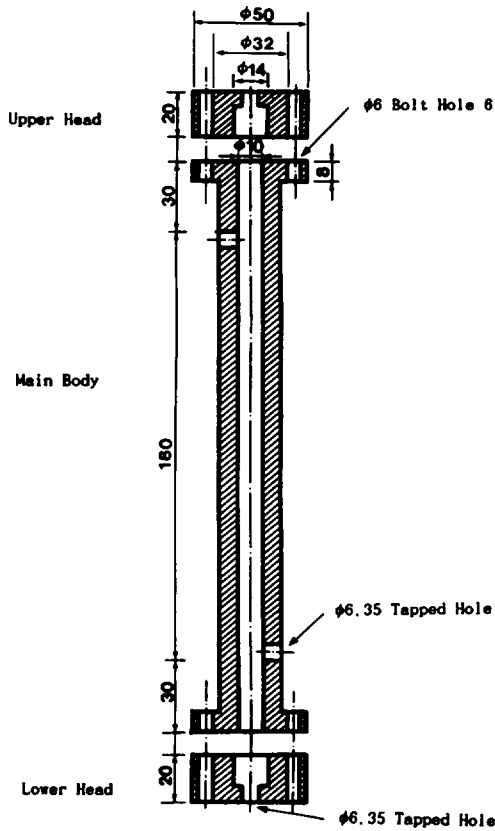


Fig. 3 Schematic diagram of tangential flow hollow fiber module

일정온도( $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ )로 유지된 수용상 및 유기상은 일정 압력과 유량으로서 각각 원심 펌프(Micro Pump Co., U. S. A.)와 질소 압력에 의해 막모듈에 도입된다. 이때 유기상 및 수용상의 미세 유량과 미세 압력은 막모듈 양단에 있는 조름 밸브(throttle valve)와 압력 조절 밸브(model B-4H, Nupro Co., U. S. A.)로서 조절하였으며, 모듈의 도입구 및 배출구에 압력계(0~206.8kPa, 정도 13.8kPa, 우진기계, 한국)를 설치하여 모듈내의 압력을 측정하였고, 실험장치의 모든 배관은 부식 방지를 위해 스테인레스 스틸 316 튜브로 하였다.

한편 본 연구에 사용된 막은 미국 Celanese사에서 제조된 상업용 실관막으로서 세공률(porosity), 세공크기(pore size) 및 내외경이 서

로 다른 Celgard X10-400 및 Celgard X20-240의 2종류 막을 사용하였다. 이 두 가지 실관막은 모두 산, 알칼리 및 용매 등에 내성이 뛰어난 폴리프로필렌 재질의 소수성 막으로서, X10-400 및 X20-240의 유효 세공크기는 각각  $0.05\mu\text{m}$  및  $0.065\mu\text{m}$ 이고 세공률은 각각 30% 및 40%이다.

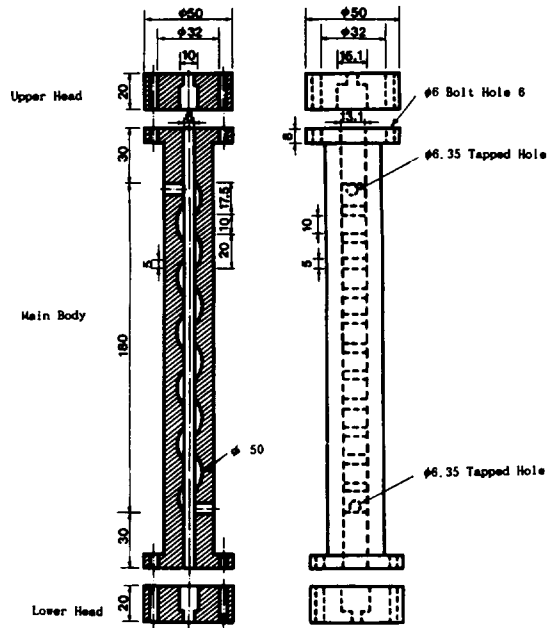


Fig. 4 Schematic diagram of cross flow hollow fiber module

### 3.2 계의 선정

접선흐름 및 교차흐름 실관형 막모듈에서의 투과추출 특성을 규명하기 위하여 분배계수로서 상이한 xylene-HAc-water계, MIBK-HAc-water계, TBP-ethanol-water계 및 MIBK-phenol-water계를 선정하여 아세트산, 에탄올 및 페놀의 투과추출 실험을 행하였는 바, 이중 xylene-HAc-water계는 실관막의 저항을 구하기 위하여 선정하였으며 그 밖의 계에 대한 선정 이유 및 중요성은 다음과 같다.

아세트산은 셀룰로오스 아세테이트, 초산비닐, 합성고무, 섬유 및 의약품 등의 주요 원료로

서 사용되며, 이러한 공정에서 발생하는 부산물 및 폐수 중에는 아세트산이 다량 함유되어 있다<sup>(14)</sup>. 이러한 아세트산 용액으로부터의 아세트산 분리는 물과 아세트산의 낮은 상대 휘발도로 인해 일반적인 증류법 보다는 용매추출, 공비증류 및 추출증류에 의한 방법이 더 적당하다. 특히 P. Eaglesfield 등<sup>(14)</sup>의 아세트산 분리방법에 대한 비용평가 결과에 의하면 아세트산 함유량이 35%(w/w)이하에서는 용매추출에 의한 분리가 공비증류 및 추출증류에 의한 분리보다 매우 유리한 것으로 보고된 바 있어, 일반적인 공정에서의 아세트산 분리는 용매추출에 의한 방법이 가장 적당하다.

무한한 바이오매스로부터 생산이 가능한 에

탄올은 석유 에너지 수요의 급격한 증가에 따라 석유 에너지의 대체용으로 또는 옥탄가를 높이기 위한 가솔린에의 첨가제로서 사용이 시도되고 있다. 그러나 발효 생성물로부터 에탄올의 분리에 사용되는 증류법의 비경제성으로 인해 이를 보편화하기에는 어려움이 있으며, 따라서 증류법을 용매추출법으로서 대체하는 것이 보다 경제성을 높일 수 있는 것으로 보고된 바 있다<sup>(15)</sup>.

또한 폐놀은 석유 정제 및 석유 화학공정, 코오크스 공정, 석탄 기화 및 액화 공정을 비롯한 많은 화학공정에서 수용상의 형태로 대량 방출되며, 이러한 폐놀 용액으로부터 폐놀을 분리하는 주요방법으로는 증류법 및 용매추출법을 들 수 있다. 그러나 폐놀 농도가 92%(w/w)일 때

Table 1 Specification of chemicals used

Component		Manufacturing Company	M. W.	S. G.
Solvent	Xylene	Fisher, GR	106.16	0.86
	MIBK	Yakuri Pure Chemicals, ER	100	0.802
	TBP	Fluka, EP	266.32	0.976
Solute	HAc	Yakuri Pure Chemicals, GR	60.05	1.053
	Ethanol	Duksan Pharmaceutical, GR	46	0.797
	Phenol	Yakuri Pure Chemicals, GR	94.11	1.071
Titration	NaOH	Duksan Pharmaceutical, GR	40	2.15
Indicator	Phenolphthalein	Kyoung Dong Chemicals, GR	318.33	1.299

Table 2 Hollow fiber module details

Module No.	Membrane	Potting Density	No. of Fiber	Surface Area per Unit Volume[cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]	Flow Type
1	X10-400	0.1	47	8.65	TFHFM
2	X20-240	0.1	111	13.32	TFHFM
3	X10-400	0.25	118	21.71	TFHFM
4	X10-400	0.35	165	30.36	TFHFM
5	X10-400	0.45	213	39.19	TFHFM
6	X10-400	0.55	260	47.84	TFHFM
7	X10-400	0.35	165	30.36	CFHFM
8	X10-400	0.45	213	39.19	CFHFM
9	X20-240	0.35	389	46.68	TFHFM
10	X20-240	0.45	500	60.00	TFHFM
11	X20-240	0.35	389	46.68	CFHFM
12	X20-240	0.45	500	60.00	CFHFM

페놀과 물은 공비 혼합물을 형성하므로 증류법 보다는 용매추출법이 더 적당한 것으로 보고되고 있다<sup>(16)</sup>.

한편 아세트산, 에탄올 및 페놀 추출을 위한 용매의 선정은 용매의 분배계수 및 경제성 등을 검토하여 선정하였는 바, 본 연구에 사용한 용질 및 용매의 물리적 특성치는 Table 1과 같다.

### 3.3. 실험방법

#### 3.3.1 투과추출실험

본 연구에 사용된 실관형 막모듈은 실관막의 종류, 포팅밀도(potting density) 및 흐름 형태에 따라 12가지이며 이에 대한 단위부피당의 막 표면적은 Table 2와 같다.

실관막의 세공을 통해서 유기상이 누출함

로서 생기는 에멀전 현상을 방지하기 위하여 유기상이 실관막과 접촉하기 전에 수용상을 실관형 막모듈의 쉘측 도입구를 통하여 보낸 후 유기상을 수용상과 향류방향으로 보내면서 각 상의 압력과 유속을 조절하였으며, 이 때의 막 내외부의 압력차는 34.5~206.8kPa로 임계압력 이내로 유지하였다.

수용상과 유기상의 유속과 실관막 내외의 압력을 고정시킨 뒤 4~5분 정도의 시간 간격을 두어 정상상태를 유지한 후 각 상의 시료를 채취하여 농도를 분석하였으며, 4 가지 계에 대한 본 실험의 조작 조건은 Table 3과 같다.

#### 3.3.2 분석

아세트산의 분석은 0.001N, 0.005N 및 0.01N

Table 3 Variables and operating range

System	Phase	Variables				
		Superficial Velocity[cm/s]	Reynolds No.	Schmidt No.	Inlet Conc. [mol/L]	Transmembrane Press. Diff. [kPa]
Xylene-HAc-Water	Aqueous	0.12 ~ 5.10	1.38~58.58	439	0.5	34.5 ~ 206.8
	Organic	0.26 ~ 33.19	1.29~164.37	559	0	
MIBK-HAc-Water	Aqueous	0.14 ~ 5.10	1.63~16.10	439	0.5	34.5 ~ 206.8
	Organic	0.26 ~ 11.24	1.29~56.73	359	0	
TBP-Ethanol-Water	Aqueous	0.14 ~ 5.10	1.61~15.96	813	0.5	34.5 ~ 206.8
	Organic	0.26 ~ 11.24	0.30~13.25	3705	0	
MIBK-Phenol-Water	Aqueous	0.14 ~ 5.10	1.57~15.56	508	0.5	34.5 ~ 206.8
	Organic	0.26 ~ 11.24	1.30~57.08	857	0	

Table 4 Operation conditions of gas chromatography for ethanol and phenol analysis

Content	Condition	
	Ethanol	Phenol
Column	Stainless Steel (2.1 m × 3 mm)	Stainless Steel (1.5 m × 3 mm)
Packing Material	Chromosorb W (80/100) OV-1	Shimalite W(NAW) (60~80) Versamid 900
Column Temp.	215 °C ~ 295 °C	160 °C
Temp. Programing	2 min 32 °C/min 8 min	
Injection Temp.	300 °C	190 °C
Carrier Gas Flow Rate	25 mL/min	40 mL/min
Sampling Size	1 µL	1 µL
Sensitivity	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
Detector	FID	FID



Table 5 Diffusion coefficients of acetic acid, ethanol and phenol.

Extraction System	Diffusion Coefficients, $\times 10^{-5}$ [cm <sup>2</sup> /s]				Distribution Coefficient [-]	
	Organic Phase		Aqueous Phase		Exp. Value	Lit. Value
	Cal. Value	Lit. Value	Cal. Value	Lit. Value		
Xylene-Acetic Acid-Water	2.20	2.21 <sup>(3)</sup>	1.24	1.19 <sup>(18)</sup>	0.0106	0.012 <sup>(1)</sup>
MIBK-Acetic Acid-Water	2.21	2.76 <sup>(7)</sup>	1.24	1.19 <sup>(18)</sup>	0.488	0.054 <sup>(7)</sup>
TBP-Ethanol-Water	0.92	0.94 <sup>(5)</sup>	1.10	1.00 <sup>(18)</sup>	0.794	0.79 <sup>(5)</sup>
MIBK-Phenol-Water	2.50	-	1.11	0.99 <sup>(9)</sup>	38.56	-

NaOH용액으로 중화 적정하여 측정하였는 바, 이때의 지시약으로는 phenolphthalein을 사용하였고 pH meter(DD-215, Dong Woo Medical System Co., 한국)로 확인 분석하였다. 또한 에탄올 및 페놀의 농도는 가스크로마토그래피(G.C.-7A, Shimazu, Japan)로 분석하였으며, 이때의 분석 조건을 Table 4에 각각 나타내었다.

3.4 용액의 물성값 측정 및 계산

3.4.1 밀도 및 점도

25℃의 일정 조건하에서 아세트산, 에탄올 및 페놀 용액들의 농도 변화에 따른 밀도 및 점도는 각각 Pycnometer와 Cannon-Fenske 모세관 점도계(No. 50, No. 100, No. 150, minimum flow time 200sec)를 사용하여 측정하였다.

3.4.2 확산계수

크실렌 및 MIBK에서의 아세트산에 대한 확산계수는 비해리성 유기 용매에서의 유기산의 확산계수 예측에 가장 적합한 King의 식<sup>(17)</sup>을, 그 밖의 계에서의 확산계수는 Wilke-Chang식<sup>(18)</sup>을 각각 이용하여 계산하였는 바, 그 결과는 Table 5와 같다.

3.4.3 분배계수

순수한 유기 용매와 0.5 mol/L의 수용액을 각각 50 mL씩 취하여 플라스크에 넣고 완전 밀봉 후 25℃로 항온한 채 자석교반기로 24시간 교반하였다. 교반 후 고속 원심 분리기(20PR-52D, Hitachi, Japan)를 이용하여 4000 RPM으로 15분 동안 회전시킨 후 두상을 정제, 분리하고 각

상의 농도를 측정하여 분배계수를 구하였는 바, 그 결과는 Table 5와 같다.

VI. 실험결과 및 고찰

4.1 접선흐름 실관형 막모듈에서의 투과추출

4.1.1 Xylene-acetic acid-water계에서의 아세트산의 투과추출

Celgard X10-400 및 X20-240의 2 종류 실관막의 막 저항을 구하기 위해 xylene-HAc-water계에서 유기상 및 수용상의 유속변화에 따른 총괄 물질전달계수 변화를 측정하여 이를 Fig. 5에 나타내었다.

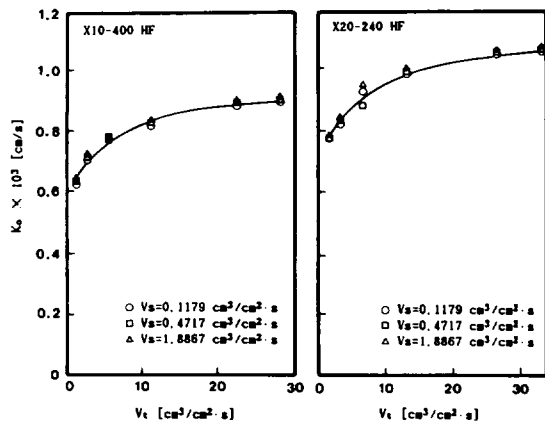


Fig. 5 Effect of  $V_t$  on  $K_o$  for xylene-HAc-water system (PD=0.1,  $\Delta P=68.9$ kPa)

이 결과 유기상 유속의 증가에 따라 총괄 물

질전달계수는 비선형적으로 증가하나 수용상 유속의 변화에 따른 총괄 물질전달계수는 각 점들이 하나의 균을 이루고 있어 수용상 유속에 대해서는 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

한편 유기상의 유속 증가에 따라 총괄 물질전달계수는 일정한 비율로 증가하였는 바, 두 종류 실관막에 대한  $1/K_o$  vs.  $1/V_i^\nu$ 의 관계를 Wilson plot<sup>(13)</sup>하여 Fig. 6에 나타내었다. 이때 최소자승법에 의해 직선관계를 만족하는  $\nu$  값은 0.35로서 이 값은 튜브내의 흐름이 층류이고 농도 경계층의 두께가 작은 경우의 물질전달 상관관계식인 Leveque 식<sup>(17)</sup>의 지수 1/3과 일치하였으며, 이 직선의 절편으로부터 식(10)과 식(13)을 이용하여 구한 X10-400 및 X20-240 실관막의 굴곡률은 각각 1.82 및 1.93이었다. 이때 굴곡률은 막의 고유한 특성값이므로 주변의 실관막에 의해 영향을 받지 않는 조건인 PD=0.1에서의 막상 물질전달계수 값으로부터 구하였다.

4.1.2 에탄올의 투과 추출

실관막 내외의 압력차 변화에 대한 총괄 물질전달계수의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 34.5~206.8kPa의 압력차 변화에 대하여 총괄 물질전달계수의 변화는 없었으며, 이 결과로부터 임계압력 이내에서의 막 세공내의 물질전달속도는 용질의 확산에 의해서만 영향받음을 알 수 있다.

한편 총괄 물질전달계수에 대한 포팅밀도와 유기상 및 수용상 유속의 영향을 살펴보기 위해서 이에 대한 총괄 물질전달계수의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 유기상 유속 및 수용상 유속의 증가에 따라 총괄 물질전달계수는 비선형적으로 증가하였는 바, 이는 각 상 경계층에서의 물질전달저항이 각 상 유속의 증가에 따라 감소하기 때문이다. 또한 포팅밀도의 증가에 따라 총괄 물질전달계수는 감소하였는 바, 이는 포팅밀도 증가에 따른 유효 물질전달 면적의 감소와 정체되는 수용상이 증가하기 때문으로 사료된다.

막상, 수용상 및 유기상에서의 물질전달계수

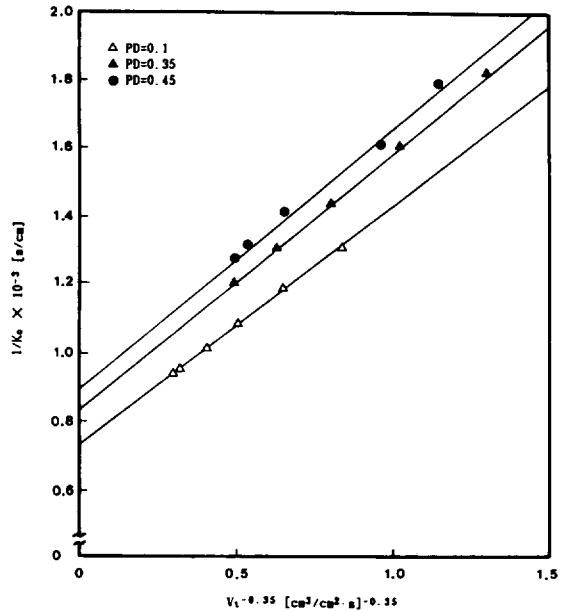


Fig. 6 Wilson plot for tube side superficial velocity, xylene-HAC-water-system (X20-240 hollow fiber)

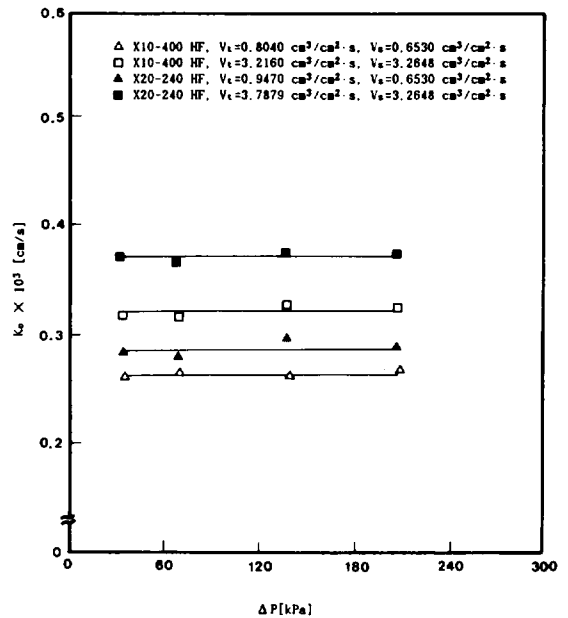


Fig. 7 Effect of applied pressure difference on  $K_o$  for TBP-ethanol-water system (PD=0.35)

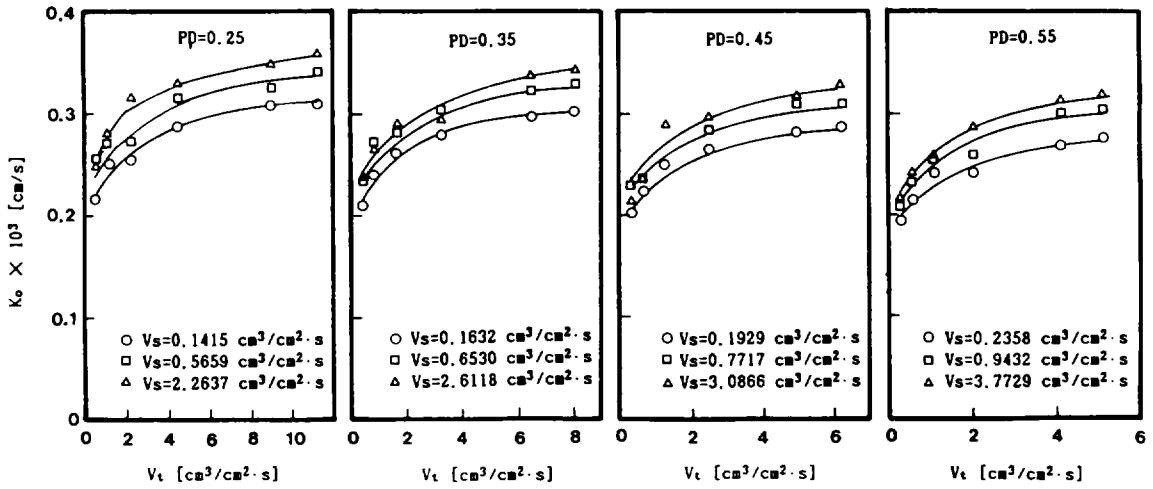


Fig. 8 Effect of  $V_t$  on  $K_o$  for TBP-ethanol-water system (X10-400 hollow fiber,  $\Delta P=68.9\text{kPa}$ )

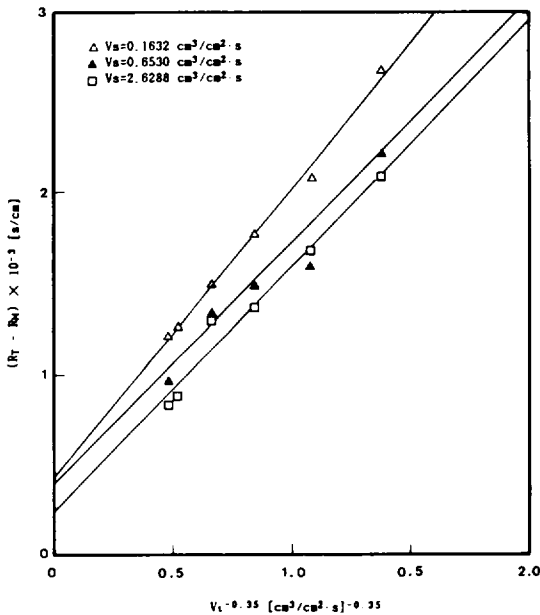


Fig. 9 Wilson plot for tube side superficial velocity, TBP-ethanol-water-system (X10-400 hollow fiber, PD=0.35)

는 총괄 물질전달계수와와의 관계식(8)과 식(13), (15) 및 (16)으로부터 구할 수 있다. 먼저 막상에서의 물질전달계수는 식(13)과 같고, 여기서

$\epsilon_M$ ,  $t_M$  및  $\tau_M$ 은 막의 고유 특성값이므로 TBP-ethanol-water계에서의  $k_M$ 은 xylene-HAC-water계에서 구한  $k_M$ 을 이용하여 다음의 식 (17)로 부터 구하였다.

$$k_M |_{\text{TBP-ethanol}} = k_M |_{\text{xylene-HAC}} \frac{D_M |_{\text{TBP-ethanol}}}{D_M |_{\text{xylene-HAC}}} \quad (17)$$

한편 수용상에서의 물질전달계수를 구하기 위하여 유기상 유속 변화에 따른 총괄 물질전달 계수 변화의 결과를  $(R_T - R_M)$  vs.  $1/V_t^\nu$ 로서 Wilson plot하여 Fig. 9에 나타내었다. 이때 최소승법에 의해 직선관계를 만족하는  $\nu$ 는 xylene-HAC-water 계에서와 같은 0.35이었는데, 이 직선의 y축 절편은  $m/k_s$ 로서 수용상에서의 물질전달저항을 의미하며 수용상 유속이 증가함에 따라 수용상에서의 물질전달저항은 감소함을 나타내고 있다.

한편 포팅밀도 변화에 따른 각 상의 물질전달계수를 물질전달저항으로 환산하여 이 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과 본 실험 조건하에서 물질전달저항은 막상에서의 물질전달저항이 지배적이었으며 수용상에서의 물질전달저항

은 상대적으로 작아 물질전달속도는 수용상 유속에 의해 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

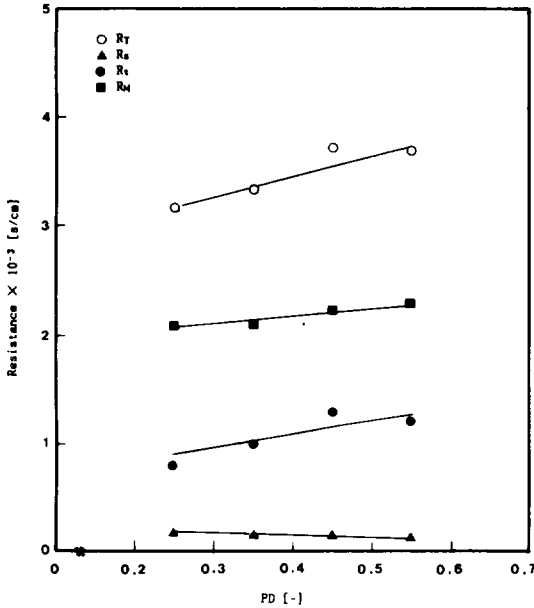


Fig. 10 Resistances,  $R_t$ ,  $R_M$ ,  $R_s$  and  $R_T$  as functions of potting density for TBP-ethanol-water system (X10-400 hollow fiber,  $Q_t=Q_s=40\text{mL/min}$ )

4.1.3 Phenol의 투과추출

유기상 유속 변화 및 수용상 유속 변화에 따른 총괄 물질전달계수의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 그 결과 수용상 유속의 증가에 따라 총괄 물질전달계수는 xylene-HAc-Water계 및 TBP-ethanol-water계에 비해 비선형적으로 급격히 증가하였으나, 유기상 유속 변화에 따라서는 거의 변화가 없었다. 또한 포팅밀도 증가에 따른 유기상 및 수용상의 접촉면적 감소에도 불구하고 포팅밀도 증가에 따라 총괄 물질전달계수는 거의 변화가 없음을 알 수 있었는데, 이러한 결과들로부터 물질전달속도는 유기상에서의 물질전달보다 수용상에서의 물질전달에 의해 더 큰 영향을 받음을 예측할 수 있다.

MIBK-phenol-water계에서의 막상 물질전달계수는 앞에서와 같은 방법에 의해 xylene-

HAc-water계에서 구한  $k_M$  값을 이용하여 다음의 식 (18)로부터 구하였다.

$$k_M |_{\text{MIBK-phenol}} = k_M |_{\text{xylene-HAc}} \frac{D_M |_{\text{MIBK-phenol}}}{D_M |_{\text{xylene-HAc}}} \tag{18}$$

Wilke-Chang식으로부터 계산된 MIBK에서의 phenol의 확산계수는  $2.50 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 로서 이로부터 계산된  $k_M |_{\text{MIBK-phenol}}$ 은  $k_M |_{\text{TBP-ethanol}}$ 의 2.72 배이다.

한편 수용상에서의 물질전달계수는 Fig. 12에 나타난 바와 같이 유기상 유속 변화에 따른 총괄 물질전달계수의 결과를 Wilson plot하여 구하였는 바, 이 때 직선관계를 만족하는  $\nu$  값은 xylene-HAc-water계 및 TBP-ethanol-water계에서와 같은 0.35이었다.

한편 Fig. 13에 나타난 바와 같이 MIBK-phenol-water계에서의 물질전달저항은 TBP-ethanol-water계에서와는 달리 수용상에서의 물질전달저항이 지배적이었던 바, 이는 페놀이 아세트산 및 에탄올과 비교하여 큰 분배계수를 갖고 있기 때문으로 판단된다.

4.1.4 물질전달계수의 무차원 관계식

일반적으로 물질전달계수는 열전달과의 유사성 이므로로부터 다음의 무차원화된 관계식으로 표현된다<sup>(19)</sup>.

$$k = \alpha \left( \frac{D}{d_h} \right) \text{Re}^\beta \text{Sc}^\gamma \tag{19}$$

아세트산, 에탄올 및 페놀용액의 투과추출에 있어서 식 (19)의 Reynolds수에 대한 지수  $\beta$ 는 유기상 또는 수용상 유속 변화에 따른 물질전달계수의 변화로부터 구하였는 바, 유기상 물질전달계수의 경우는 0.35, 수용상 물질전달계수의 경우에는 0.56이었다.

또한 Schmidt수의 지수  $\gamma$ 는 본 연구에서 사용된 MIBK-HAc-water계, TBP-ethanol-water계 및 MIBK-phenol-water계의 Schmidt수 변

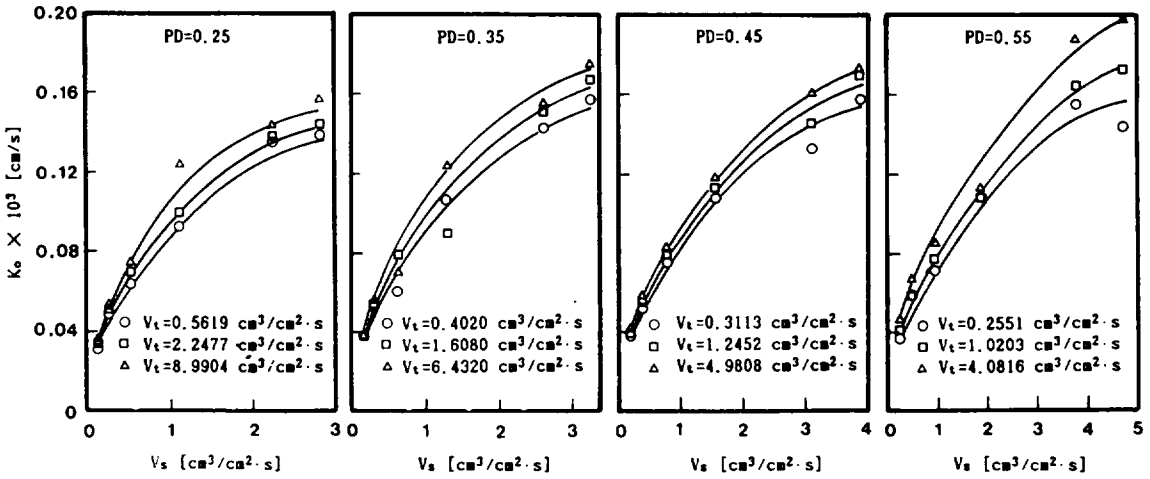


Fig. 11 Effect  $V_s$  on  $K_o$  for MIBK- phenol-water system (X10-400 hollow fiber,  $\Delta P=68.9$ kPa)

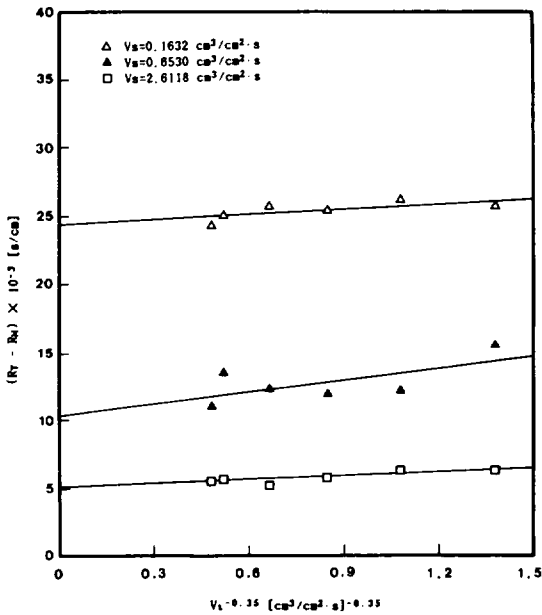


Fig. 12 Wilson plot for tube side superficial velocity, MIBK-phenol-water system (X10-400 hollow fiber, PD=0.35)

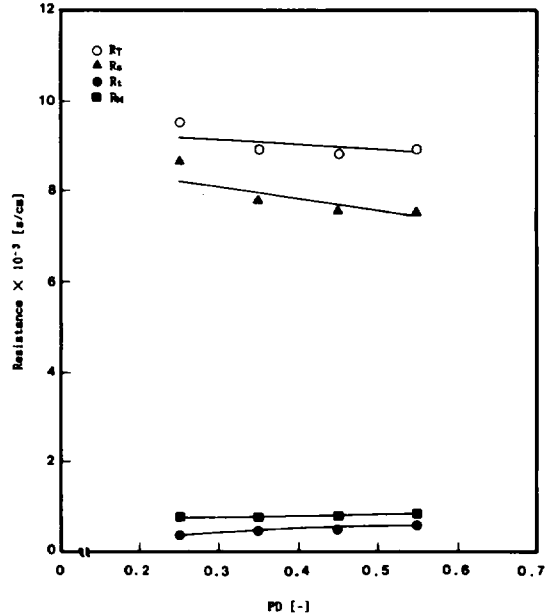


Fig. 13 Resistances,  $R_t$ ,  $R_m$ ,  $R_s$  and  $R_T$  as functions of potting density for MIBK-phenol-water system (X10-400 hollow fiber,  $Q_t=Q_s=40$ mL/min)

화로부터 구하였는 바, 유기상 및 수용상에 관계없이 지수  $\gamma$ 는 0.33이었다.

이러한 실관형 막모듈에서의 무차원 관계식

은 실관형 막모듈과 기하학적인 구조가 유사한 다관 원통형 열교환기에서의 결과와 비교될 수

있는 바, J. G. Kundsens과 D. L. Katz<sup>(20)</sup>의 실험 결과에 의하면 열교환기의 쉘측에서 층류흐름 및 난류흐름에 대한 Reynolds수의 비례지수는 각각 0.5 및 0.6이며, Prandtl수의 비례지수는 0.33으로서 이 결과와 비교할 때 결정된 비례지수  $\beta$  및  $\gamma$ 는 타당성이 있음을 알 수 있다.

한편 비례상수  $\alpha$ 는 포팅밀도의 함수로서 유기상 및 수용상 물질전달계수의 경우 각각  $(1-PD)^{0.19}$  및  $(1-PD)^{1.28}$ 에 비례하였는 바, 유기상 및 수용상 물질전달계수에 대한 무차원 관계식은 상대오차 25%이내에서 다음의 식으로 나타낼 수 있었다.

$$k_t = 5.2325 \left( \frac{D_t}{d_i} \right) \left( \frac{d_i}{L} \right)^{0.51} (1-PD)^{0.19} (Re_t)^{0.35} (Sc_t)^{0.33} \quad (20)$$

$$k_s = 5.5619 \left( \frac{D_s}{d_h} \right) \left( \frac{d_h}{L} \right)^{0.21} (1-PD)^{1.28} (Re_s)^{0.56} (Sc_s)^{0.33} \quad (21)$$

#### 4.2 교차흐름 실관형 막모듈에서의 투과 추출

교차흐름 실관형 막모듈에서 xylene-HAc-water계에 대한 유기상 및 수용상 유량변화에 따른 총괄 물질전달계수 변화를 측정하여 Fig. 14에 나타내었다. 이때 교차흐름 실관형 막모듈의 경우 쉘측 수용상의 유로 단면적이 높이에 따라 변하여 수용상의 경우에는 공압속도 (superficial velocity)로는 표현이 불가능하므로 공압속도 대신에 유량변화에 따른 총괄 물질전달계수 변화로서 고찰하였다. 그 결과 유기상 유량 증가에 따라 총괄 물질전달계수는 비선형적으로 증가하나 수용상 유량 증가에 대해서는 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 접선흐름 실관형 모듈의 경우와 동일하나, 동일 조건하에서의 총괄 물질전달계수는 접선흐름 실관형 모듈에 비해 약간 큰 것으로 나타났는 바, 이러한 이유는 xylene-

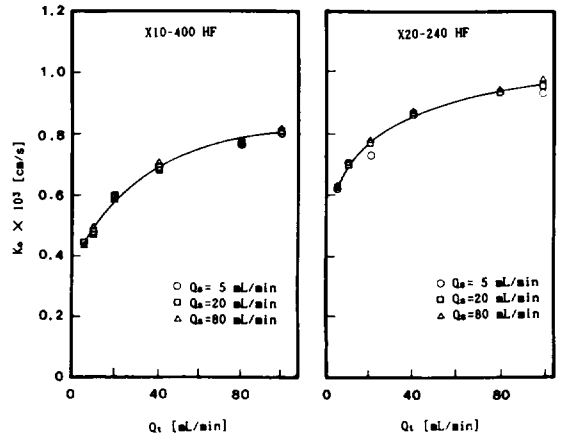


Fig. 14 Effect of  $Q_t$  on  $K_o$  for xylene-HAc-water system ( $PD=0.35$ ,  $\Delta P=68.9$ kPa)

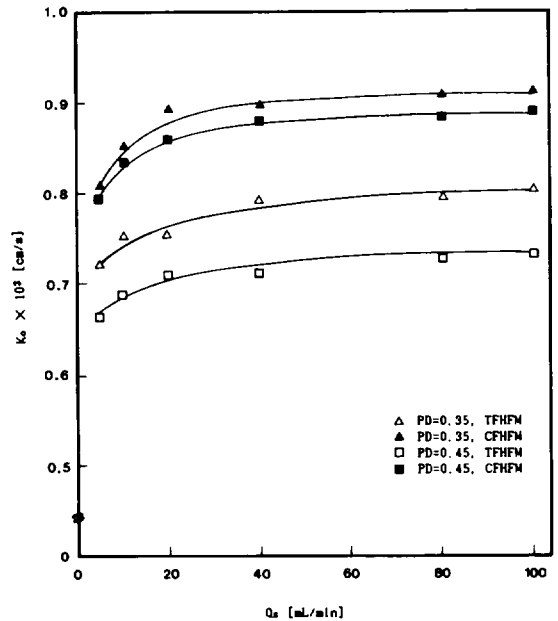


Fig. 15 Comparison of overall mass transfer coefficient in CFHFM with that in TFHFM for MIBK-HAc-water system (X20-240 hollow fiber,  $Q_t=80$ mL/min)

HAc-water계에서는 분배계수가 매우 작아 수용상에서의 물질전달저항이 무시되기 때문에 교차흐름에 의한 수용상 경계층 저항의 감소로는 설명될 수 없으며, 교차흐름에 의해 수용상

이 실관막 bundle의 중심부까지 충분히 침투하여 수용상과 유기상의 유효접촉면적의 감소현상을 제거함으로써 생기는 효과 때문으로 사료된다.

한편 MIBK-HAc-water계에 대한 수용상 유량 변화에 따른 교차흐름 실관형 모듈에서의 총괄 물질전달계수 변화를 접선희름 실관형 모듈에서의 결과와 비교하여 Fig. 15에 나타내었다. 이 결과 교차흐름 실관형 모듈에서의 경우 접선희름 실관형 모듈에서의 경우와 같이 유기상 및 수용상 유량이 증가함에 따라 물질전달저항의 감소로 인해 물질전달속도는 증가하였고, 동일한 조건하에서 교차흐름 실관형 모듈에서의 물질전달속도는 접선희름 실관형 모듈의 경우보다 빠른 것으로 나타났다. 이는 교차흐름에 의한 사각 면적 및 수용상 경계층 저항의 감소로 설명될 수 있는 바, 그림에 나타난 바와 같이 포팅된 실관막의 수가 증가할수록 두 가지 형태 모듈간의 물질전달속도 차가 커지는 것으로부터

후자의 이유보다 전자의 이유에 의한 효과가 더 큼을 예측할 수 있다.

또한 교차흐름 실관형 모듈에서의 MIBK-phenol-water계에 대한 유기상 및 수용상 유량 변화에 따른 물질전달속도 변화를 두 가지 다른 계 및 접선희름 실관형 모듈에서의 결과와 비교하여 이를 Fig. 16 및 Fig. 17에 나타내었다. 이 결과 MIBK-phenol-water계에서의 폐놀의 투과추출 속도는 유기상 유속 변화에 따라서는 거의 일정하였으나 수용상 유속의 증가에 따라서는 비선형적으로 증가하였다. 또한 교차흐름 실관형 모듈과 접선희름 실관형 모듈의 물질전달속도 차이는 폐놀 추출의 경우가 아세트산 및 에탄올 추출의 경우보다 크게 나타났는데, 그 이유는 폐놀 추출의 경우에는 높은 분배계수로 인해 수용상에서의 경계층저항이 큰 바, 교차흐름에 의해 수용상 경계층 저항의 감소 효과가 크기 때문으로 사료된다.

따라서 교차흐름 실관형 막모듈은 유효면적

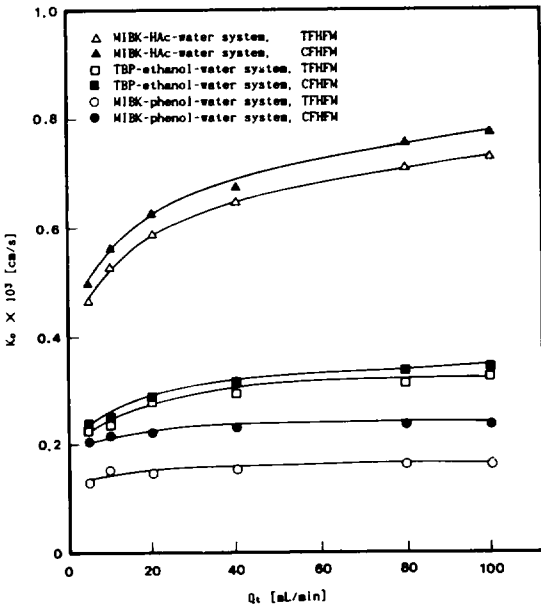


Fig. 16 Comparison of overall mass transfer coefficient in CFHF with that in TFHF (X20-240 hollow fiber, PD =0.45,  $Q_s=80$ mL/min)

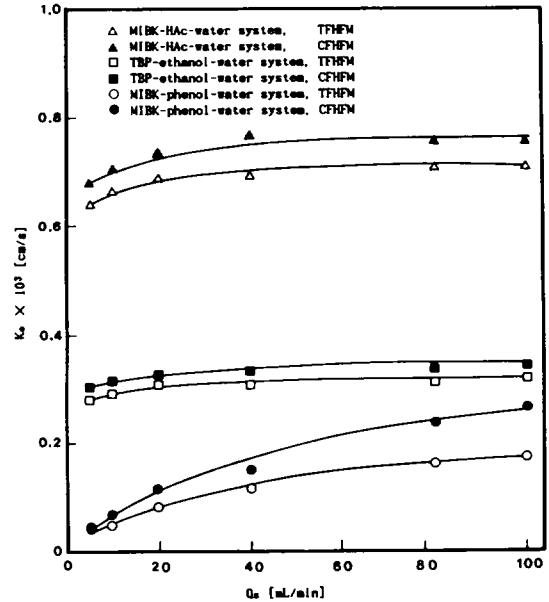


Fig. 17 Comparison of overall mass transfer coefficient in CFHF with that in TFHF (X20-240 hollow fiber, PD =0.45,  $Q_t=80$ mL/min)

감소 현상의 제거와 수용상 경계층 저항의 감소 효과를 볼 수 있는 바, xylene-HAc-water계의 경우와 같이 분배계수가 작은 경우에는 유효면적 감소 현상의 제거 효과가 크고, MIBK-phenol-water계의 경우와 같이 분배계수가 큰 경우에는 수용상 경계층 저항의 감소 효과가 크다고 할 수 있다.

한편 세 가지 계로부터 구한 유기상 물질전달계수는 Reynolds수, Schmidt수의 함수로서 상대오차 25%이내에서 다음의 무차원 관계식으로 나타낼 수 있었다.

$$k_t = 1.6459 \left( \frac{D_t}{d_i} \right) \left( \frac{d_i}{L} \right)^{0.33} (Re_t)^{0.35} (Sc_t)^{0.33} \quad (22)$$

## V. 결 론

접선히름 및 교차흐름 실관형 막모듈에서의 아세트산, 에탄올 및 페놀의 투과추출 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MIBK-HAc-water계 및 TBP-ethanol-water계에서의 아세트산 및 에탄올의 투과추출에서는 막상에서의 물질전달 저항이 지배적이었으나, MIBK-phenol-water계에서는 수용상에서의 물질전달 저항이 지배적이었다.

2. 접선히름 실관형 모듈에서의 유기상 및 수용상의 물질전달계수는 다음과 같이 나타낼 수 있었으며,

$$k_t = 5.2325 \left( \frac{D_t}{d_i} \right) \left( \frac{d_i}{L} \right)^{0.51} (1 - PD)^{0.19} (Re_t)^{0.35} (Sc_t)^{0.33}$$

$$k_s = 5.5619 \left( \frac{D_s}{d_h} \right) \left( \frac{d_h}{L} \right)^{0.21} (1 - PD)^{1.28} (Re_s)^{0.56} (Sc_s)^{0.33}$$

교차흐름 실관형 모듈에서의 유기상 물질전달계수는 포팅밀도에 관계없이 다음과 같이 나

타낼 수 있었다.

$$k_t = 1.6459 \left( \frac{D_t}{d_i} \right) \left( \frac{d_i}{L} \right)^{0.33} (Re_t)^{0.35} (Sc_t)^{0.33}$$

3. 교차흐름 실관형 막모듈의 경우, 접선히름 실관형 막모듈과 비교할 때 사각면적과 수용상 경계층 저항이 감소되어 보다 큰 물질전달 효과를 얻을 수 있었는데, xylene-HAc-water계의 경우와 같이 분배계수가 작은 경우에는 사각면적의 감소에 의한 물질전달 효과가 크고, MIBK-phenol-water계의 경우와 같이 분배계수가 큰 경우에는 수용상 경계층 저항의 감소에 의한 물질전달 효과가 컸다.

## 참고문헌

1. 유영제, 1989, 생물화공에서의 막분리공정, *화학공업과 기술*, Vol. 7, No. 2, pp. 25-31.
2. Matsumura, M. and Märkl, H., 1986, Elimination of ethanol inhibition by perstraction, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 28, pp. 534-541.
3. Lee, L. T. C., Ho, W. S. and Liu, K. J., 1976, Membrane solvent extraction, U. S. Patent 3,956,112, May 11.
4. Kiani, A., Bhave, R. R. and Sikar, K. K., 1984, Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane, *J. Memb. Sci.*, Vol. 20, 125-137.
5. Prasad, R., Kiani, A. Bhave, R. R. and Sikar, K. K., 1986, Further studies on solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane, *J. Memb. Sci.*, Vol. 26, pp. 79-97.
6. Kim, B. M., 1984, Membrane-based solvent extraction for selective removal and recovery of metals, *J. Memb. Sci.*, Vol. 21, pp. 5-13.



7. Yang, M. C. and Cussler, E. L., 1986, Designing hollow fiber contactors, *AIChE J.*, Vol. 32, pp. 1910-1919.
8. Prasad, R. and Sikar, K. K., 1987, Microporous membrane solvent extraction, *Sep. Sci. Tech.*, Vol. 22, No. 2, 619-632.
9. Prasad, R. and Sikar, K. K., 1988, Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules, *AIChE J.*, Vol. 34, No. 2, pp. 177-188.
10. Dahuron, L. and Cussler, E. L., 1988, Protein extraction with hollow fibers, *AIChE J.*, Vol. 34, No. 1, pp. 130-141.
11. 이호원, 1994, 투과추출용 실관형 막모듈의 최적 설계 및 아세트산의 투과추출 효과에 관한 연구, *제주대학교 논문집*, Vol. 39, pp. 209-221.
12. 이호원, 김우식, 1995, 규칙 배열된 실관막을 이용한 투과추출에서 물질전달의 이론적 해석, *화학공학*, Vol. 33, No. 2, pp. 165-176.
13. Wilson, E. E., 1915, A basis for rational design of heat transfer apparatus, *Trans. ASTM*, Vol. 37, pp. 47-57.
14. Eaglesfield, P., Kelly, B. K. and Short, J. F., 1953, Recovery of acetic acid from dilute aqueous solutions by liquid-liquid extraction -part 2, *Ind. Chem.*, Vol. 29, pp. 243-353.
15. Roddy, J. W., 1981, Distribution of ethanol-water mixtures to organic liquids, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 20, pp. 104-108.
16. Greminger, D. C., Burns, G. P., Lynn, S., Hanson, D. N., King, C. J., 1982, Solvent extraction of phenols from water, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 21, pp. 51-54.
17. Frank, G.T., 1988, Membrane solvent extraction with hydrophobic microporous hollow fibers and extractive bioreactor development for ethanol production, Ph. D. Dissertation, Stevens Inst. Technol., Hoboken, NJ, pp. 201-203.
18. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., 1987, The properties of gases and liquids, 4th ed., McGraw-Hill, NY, pp. 598-600.
19. Skelland, A. H. P., 1974, Diffusional mass transfer, Wiley-Interscience Pub., NY, pp. 163-167, 231-289.
20. Kundsen, J. G. and Katz, D. L., 1958, Fluid dynamics and heat transfer, McGraw-Hill, NY, pp. 231-289.