

실관형 막모듈을 이용한 아세트산의 투과추출 특성에 관한 연구

이호원* · 김우식**

Study on the Perstraction Characteristics of Acetic Acid Using Hollow Fiber Modules

*Lee Ho-won**, *Kim Woo-sik***

Summary

The purpose of this study is to analyze the perstraction characteristics of acetic acid using hollow fiber modules. The perstraction experiments of acetic acid have been done under various experimental conditions such as pressure changes, superficial velocity changes in aqueous and organic phases, and potting density changes in two systems with different distribution coefficients.

There was no change in overall mass transfer coefficient with a change in the pressure difference between inside and outside hollow fiber. Tortuosity of hollow fibers used was obtained from mass transfer coefficients in the membrane phase. The overall mass transfer coefficient increased nonlinearly with an increase in organic and aqueous phase velocity where the proportion exponent was obtained as 0.35 and 0.56 respectively.

서 론

아세트산은 셀룰로오스 아세테이트, 초산 비닐, 합성고무, 섬유 및 의약품 등의 주요 원료로서 사용되며, 이러한 공정에서 발생하는 부산물 및 폐

수 중에는 아세트산이 다량 함유되어 있다. 이러한 아세트산 용액으로부터의 아세트산 분리는 물과 아세트산의 낮은 상대 휘발도로 인해 일반적인 증류법보다는 용매추출, 공비증류 및 추출증류에 의한 방법이 더 적당하다. 특히 아세트산의 함유량이 35wt% 이하에서는 용매추출에 의한 분리가 공비증류 및 추출증류에 의한 분리보다 매우 유리

* 공과대학 화학공학과

** 연세대학교 화학공학과

한 것으로 보고된 바 있어 일반적인 공정에서의 아세트산 분리는 용매 추출에 의한 방법이 가장 적당하다(Mark, 1978).

추출분리조작은 이 조작이 지니고 있는 독특한 특성과 다양한 응용성으로 인해 화학공업 및 이와 관련된 많은 산업분야에 이용되어 왔다. 그러나 기존의 추출장치는 두 가지의 커다란 문제점을 갖고 있는데, 첫째로 분산상을 기계적으로 분산시키는 공정 및 추출 후 분산상과 연속상을 분리시키는 공정이 반드시 필요하고, 추출 후 두상을 분리시키는데 많은 시간이 요구된다는 점과, 둘째로, 기존의 추출장치에서는 범람(flooding) 및 편류(channelling) 현상이 일어나기 쉬우므로 각 상의 유속 및 용매 선정시의 밀도차에 대한 제한이 크다는 것이다(Lo et al, 1983; Treybal et al, 1981).

일반적인 추출 공정에서의 이러한 문제점은 투과추출(perstraction)로서 해결될 수 있는 바, 투과추출이란 투과(permeation)와 추출(extraction)의 합성어로서 막을 사이에 두고 유기상과 수용상의 흐름을 분리 유지시켜 막을 통한 확산에 의해 분리하고자 하는 용질의 막에 의한 추출 분리조작을 말한다. 즉 막에 의해 두상이 분리되어 있기 때문에 분산상을 기계적으로 분산시키는 공정 및 추출 후 두상을 분리시키는 공정이 불필요하고, 범람 및 편류 현상이 억제되며 비탈(entainment)에 의한 용매의 유실을 막을 수 있다. 뿐만 아니라 이러한 투과추출 공정에 실관형 막 모듈을 사용할 경우 두상간의 접촉면적으로 크게할 수 있어 보다 큰 물질전달 효과를 얻을 수 있다.

이와같이 투과추출 기술은 기존의 추출기술에 비해 많은 장점을 가지고 있고, 최근 실관막의 제조기술이 발달됨에 따라 이에 대한 연구가 관심을 끌고 있다. Solvent swollen membrane extraction 기술이 C.T.C. Lee(1976)에 의해 처음으로 도입된 이래, A. Kiani(1984)와 R. Prasad(1987)는 소수성 평판막을 이용한 액추출의 물질전달 속도에 대한 연구결과와 친수성 및 소수성 막에 대한 추출 효과를 비교한 바 있으며, E.L. Cussler(1988) 등은 투과추출 기술을 단백질 추출에 응용한 바 있다.

그러나 실관형 막모듈을 이용한 투과추출에 대한 연구는 그 시도가 오래지 않은 최근의 일로서 아직까지 기초개발 단계에 머물러 있고, 지금까지의 이에 대한 연구도 현상학적 연구에만 국한되어 있어 투과추출의 분리특성에 대한 보다 확실한 규명과 함께 투과추출의 물질전달 효과 및 이의 정량적인 해석 등의 기초연구가 필요한 실정이다.

따라서 이에 본 연구에서는 두 종류의 소수성 실관막(X10-400, X20-240)을 포팅한 실관형 막모듈(hollow fiber module)을 이용하여 분배계수가 상이한 xylene-acetic acid-water계 및 MIBK-acetic acid-water계에서 아세트산의 투과 추출실험을 행하였다.

이 실험결과를 이용하여 수용상 및 유기상의 유속 변화, 압력차 변화 및 포팅밀도 변화에 따른 총괄 물질전달계수의 변화로 부터 물질전달 속도를 규명하였으며, 막상, 수용상 및 유기상 각각에 대한 물질전달 계수의 실험적 측정 방법을 제시하고, 이를 각 상의 물질전달 저항으로 환산 비교하였다.

이론적 고찰

실관형 막모듈을 이용한 투과추출은 다공성 실관막을 사이에 두고 추출상(extract phase)과 추진상(raffinate phase)의 혼합을 방지한 상태에서 실관막의 세공을 통한 용질의 확산에 의하여 추출 분리하는 조작이다. 여기에서 막은 두상의 혼합을 막는 역할을 하며 막의 특성에 따라 용질의 전달 형태가 달라지게 된다. 즉, Fig.1과 같이 소수성 막에서는 막의 세공내에 유기상만이 침투하여 채워지게 되므로 막내에서의 용질 확산은 유기상에서 일어나게 되며, 반대로 친수성 막에서는 막의 세공내에 수용상만이 침투하여 채워지게 되므로 막내에서의 용질 확산은 수용상에서 일어나게 된다.

또한 물질전달 계면은 고분자막의 특성과 추출상과 추진상의 압력차에 의하여 형성되는데 소수성막에서 수용상의 압력을 유기상의 압력보다 크게 조작하면, 즉 셸 측(shell side)의 압력을 실관

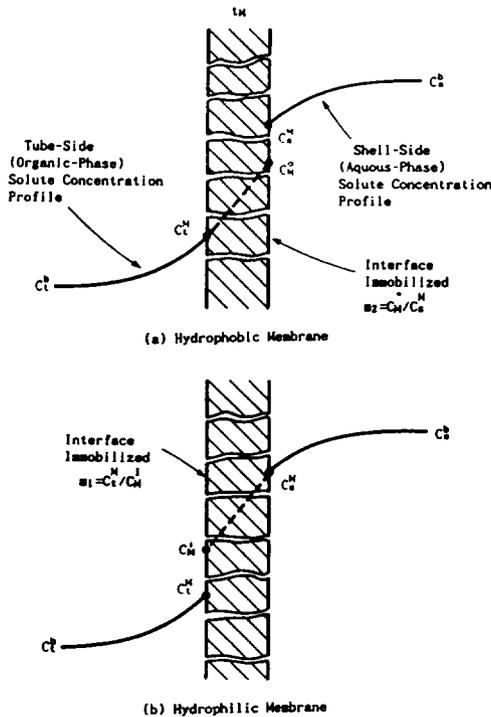


Fig. 1. Solute concentration profiles of hydrophobic and hydrophilic membrane.

막 내의 압력보다 크게 조작하면 유기상이 수용상 측으로 넘어오는 것을 막을 수 있다.

1. 평균 총괄물질전달계수 (module-average overall mass transfer coefficient)

실관형 막모듈에서의 용질의 농도분포는 직경에 대한 길이의 비율이 대단히 큰 경우 $(x/d) > 0.05 \cdot Re \cdot Sc$ 를 제외하고는 완전발달된 농도분포를 갖지 못하며, 이러한 실관형 막 모듈내에서의 미발달된 농도분포로 인해 물선속은 축방향에 따라 변하게 된다. 따라서 본 추출계에서는 모듈 입구와 출구에서의 로그 평균 농도차로 부터 총괄 물질전달 계수를 구하였으며, 이 총괄물질전달계수는 전체 모듈에서의 평균값이 되는 바, 평균 총괄 물질전달계수와 각상의 평균 물질전달계수와와의 상관

관계를 구하기 위하여 사용한 가정은 다음과 같다.

- 1) 물질전달은 정상상태에서 이루어진다.
- 2) 각상에서 물리적 성질은 일정하다.
- 3) 실관막 양측의 세공크기는 일정하며 세공입구에서의 굽음효과는 무시한다.
- 4) 용질의 화학적 반응이나 결합 또는 해리는 일어나지 않는다.
- 5) 막 세공내에서의 확산은 용질의 비간섭 확산에 의해서만 일어난다.
- 6) 수용상 및 유기상 경계층에서의 물질전달은 film-type으로 간주한다.

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

$$NA_o = \bar{k}_s (C_s^o - C_s^M) \pi d_o L_n \dots\dots\dots (1)$$

$$= \bar{k}_M (C_M^o - C_M^M) \pi d_{im} L_n \dots\dots\dots (2)$$

$$= \bar{k}_t (C_t^M - C_t^o) \pi d_t L_n \dots\dots\dots (3)$$

$$= \bar{K}_o (C_t^o - C_t^o) \pi d_o L_n \dots\dots\dots (4)$$

식 (4)를 다시 나타내면 식 (5)와 같다.

$$\frac{1}{K_o \pi d_o L_n} = \frac{1}{NA_o} \times \{ (C_t^o - C_M^o) + (C_M^o - C_t^M) + (C_t^M - C_t^o) \} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 \bar{k}_s , \bar{k}_M 및 \bar{k}_t 는 수용상, 막상 및 유기상에서의 평균 물질전달계수이며, \bar{K}_o 는 평균 총괄 물질전달계수이다.

한편 본 추출계에서의 분배계수 m 은 식 (6)과 같이 정의되며

$$m = \frac{\text{상 계면에서의 유기상 농도}}{\text{상 계면에서의 수용상 농도}} = \frac{C_M^o}{C_s^o} \dots\dots (6)$$

C_s^o 와 평형관계에 있는 유기상 농도를 C_t^{o*} 라 하면 유기상과 수용상의 평형관계로 부터 다음과 같이

나타낼 수 있다.

$$C_i^b = mC_s^b \dots\dots\dots (7)$$

식 (6) 및 식 (7)을 식 (5)에 대입하고 식 (1)~(3)의 관계를 이용하여 정리하면 평균 총괄물질전달계수(이하 총괄물질전달계수)와 평균 개별물질전달계수(이하 개별물질전달계수)와의 관계는 다음과 같게되며

$$\frac{1}{K_o} = \frac{m}{k_s} + \frac{d_o}{k_M d_{1m}} + \frac{d_o}{k_i d_i} \dots\dots\dots (8)$$

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

$$R_T = R_s + R_M + R_i \dots\dots\dots (9)$$

2. 막상에서의 물질전달계수

소수성 실관형 추출 모듈의 경우 분배계수, m 이 매우 낮은 계에서 $m/k_s \ll 1/k_M, 1/k_i$ 이므로 식 (8)에서 수용상에서의 물질전달 저항은 막상 및 유기상에서의 물질전달저항에 비해 무시된다.

또한 유기상의 유속을 증가시키에 따라 유기상에서의 물질전달저항 $1/k_i$ 은 0에 접근하게 된다. 따라서 $1/K_o$ vs. $1/v_i^0$ 의 관계를 도시하면 직선의 관계를 얻을 수 있으며 이 직선의 절편으로부터 막상에서의 물질전달계수를 얻을 수 있다.

$$(1/K_o)_{intercept} = (1/k_M) \cdot (d_o/d_{1m}) \dots\dots\dots (10)$$

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

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

막의 굴곡률과 세공률을 각각 τ_M, ϵ_M 이라 하면 유효확산계수는 다음과 같이 표현되므로

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

막상에서의 물질전달계수는 다음과 같게 된다.

$$\bar{k}_M = \frac{D_M \epsilon_M}{\tau_M t_M} \dots\dots\dots (13)$$

3. 수용상에서의 물질전달계수

분배계수, m 이 매우 낮지 않은 계에서 수용상에서의 물질전달저항은 다른 항에 비해 무시될 수 없고, 유기상의 유속이 무한대에 접근함에 따라 유기상에서의 물질전달저항은 0에 접근하므로 유기상 유속이 무한히 큰 경우에서의 총괄물질전달저항은 다음과 같이 된다.

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

따라서 $(1/K_o - 1/k_M \cdot d_o/d_{1m})$ vs. $1/v_i^0$ 의 관계를 도시하고 이 직선의 절편으로부터 수용상에서의 물질전달계수를 구할 수 있다.

$$(1/K_o - 1/k_M \cdot d_o/d_{1m})|_{intercept} = m/k_s \dots\dots\dots (15)$$

4. 유기상에서의 물질전달계수

수용상 물질전달계수의 예측 방법과 동일한 방법으로 $(1/K_o - 1/k_M \cdot d_o/d_{1m})$ vs. $1/v_i^0$ 의 관계를 도시하여 이 직선의 절편으로부터 유기상 물질전달계수를 구하거나,

$$(1/K_o - 1/k_M \cdot d_o/d_{1m})|_{intercept} = \frac{d_o}{k_i d_i} \dots\dots\dots (16)$$

또는 각 조작조건에서 구한 \bar{k}_M 및 \bar{k}_s 와 관계식(8)로부터 유기상의 물질전달계수, k_i 를 구할 수 있다.

실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 개략적 공정도를 Fig.2에 나타내었다. 용질인 아세트산을 함유한 수용액과 크실렌, 또는 MIBK (methyl-isobutyl-ketone) 등의 유기 용매는 일정량과 압력으로 조절되어 막 추출기의 셸 측(shell side)과 튜브 측(tube side)으로 각각 도입되도록 하였다.

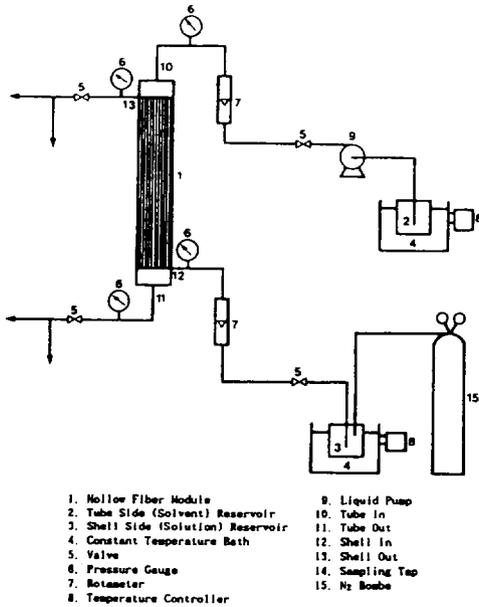


Fig.2. Schematic diagram of a hollow fiber module and flow loop for perstraction.

막 추출기는 Fig.3에 나타낸 바와 같은 실관형으로서 수용상의 흐름은 실관막의 접선 방향으로 흐르게 되며, 유로의 직경은 10mm인 원형으로 정하였고, 유로의 길이는 240mm되게 두라늄으로 제작하였다. 이 때 막 추출기에서 실제로 추출이 행해지는 부분은 유기 용매의 도입구 및 배출구의 포팅부분을 제외한 용매 도입구 및 배출구로부터 각각 30mm 떨어진 부분으로 하였다.

일정은도 ($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$)로 유지된 수용상 및 유기상은 일정 압력과 유량으로서 각각 원심 펌프(Micro

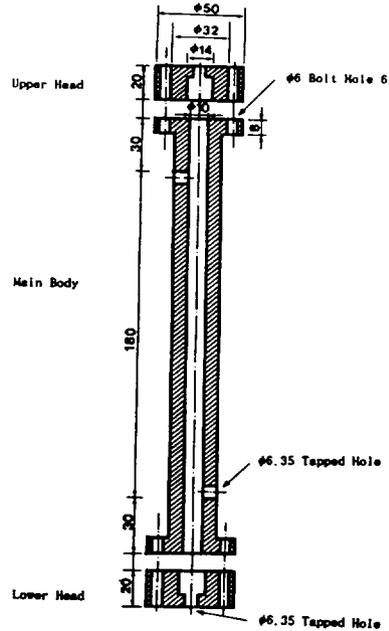


Fig.3. Schematic diagram of tangential flow hollow fiber module.

Pump. Co., U.S.A.)와 질소 압력에 의해 막 모듈에 도입된다. 이 때 유기상 및 수용상의 미세 유량과 미세 압력은 막 모듈 양단에 있는 조류 밸브(throttle valve)와 압력 조절 밸브(model B-4H, Nupro Co., U.S.A)로서 조절하였으며, 모듈의 도입구 및 배출구에 압력계(0~206.8 kPa, 정도 13.8 kPa, 우진기계, 한국)를 설치하여 모듈 내의 압력을 측정하였다. 또한 추출기 내로의 용액의 도입유량은 rotameter(0~100mL/min, 정도 5mL/min, Tokyo Keiso Co., Japan)로서 측정하였으며, 실험장치의 모든 배관은 부식 방지를 위해 스테인레스 스틸 316 튜브로 하였다.

2. 실관막

본 연구에 사용된 막은 미국 Celanese사에서 제조된 상업용 실관막으로서 세공률(porosity), 세공크기(pore size) 및 내, 외경이 서로 다른 Celgard X10-400 및 Celgard X20-240의 2종류

Table 1. Characteristics of Celgard X10-400 microporous hollow fiber.

Characteristics	Specification	Unit : g/cm ³ (density) , cP (viscosity)	
		Test Method	
Material	Polypropylene		
Property	Hydorphobic		
Porosity	30%	ASTM D-2873	
Pore Dimension	0.05×0.15μm	S.E.M.	
Effecive Pore Size	0.05μm	S.E.M.	
Tensible Break Strength	200g/filament	ASTM E96-66	
Resistance to Air Flow	20~60 Gurley Sec	ASTM D-729(B)	
Shrinkage, Axial Direction (Unrestrained)	2.5% Maximum	ASTM D-1204 60 Min., 90°C	
Internal Diameter (Nominal)	400μm	HCSPD Method	
Wall Thickness (Nominal)	30μm	HCSPD Method	
Outer diameter (Nominal)	460μm	HCSPD Method	

Table 2. Characteristics of Celgard X20-240 microporous hollow fiber.

Characteristics	Specification	Unit : ×10 ⁸ cm ³ /s	
		Test Method	
Material	Polypropylene		
Property	Hydorphobic		
Porosity	40%	ASTM D-2873	
Pore Dimension	0.065×0.19μm	S.E.M.	
Effecive Pore Size	0.065μm	S.E.M.	
Tensible Break Strength	380g/filament	ASTM E96-66	
Resistance to Air Flow	10~40 Gurley Sec	ASTM D-729(B)	
Shrinkage, Axial Direction (Unrestrained)	2.5% Maximum	ASTM D-1204 60 Min., 90°C	
Internal Diameter (Nominal)	240μm	HCSPD Method	
Wall Thickness (Nominal)	30μm	HCSPD Method	
Outer diameter (Nominal)	300μm	HCSPD Method	

막을 사용하였다.

이 두가지 실관막은 모두 산, 알칼리 및 용매 등에 내성이 뛰어난 폴리프로필렌 재질의 소수성 막으로서 X10-400 및 X20-240 실관막의 유효세공 크기는 각각 0.05 μ m 및 0.065 μ m이고 그 밖의 제조회사에 의해 제시된 특성값들을 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

3. 투과추출 실험

실험의 진행은 먼저 유기상이 실관막과 접촉하기 전에 수용상을 실관형 막 모듈의 셀 측 도입구를 통하여 보낸 후 유기상을 수용상과 향류방향으

로 보내면서 각 상의 압력과 유속을 조절하였으며, 이 때의 막 내외부의 압력차는 34.5~206.8kPa로 유지하였는 바, 이러한 조작은 실관막의 세공을 통해서 유기상이 누출함으로서 생기는 에멀전 현상을 방지하기 위해 필요하다.

수용상 및 유기상의 유속과 실관막 내외의 압력을 고정시킨 뒤 4~5분 정도의 시간을 두어 정상상태를 유지한 후 각 상의 시료를 채취하여 농도를 분석하였는 바, 아세트산의 분석은 0.001N, 0.005N 및 0.01N NaOH용액으로 중화적정하여 측정하였으며, 이 때의 지시약으로는 phenolphthalein을 사용하였다. 한편 본 실험의 조작 조건은 Table 3과 같다.

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	

실험 결과 및 고찰

1. 용액의 물성값 측정 및 계산

25 $^{\circ}$ C의 일정 조건하에서 아세트산 용액의 농도 변화에 따른 밀도 및 점도는 각각 pycnometer와 Cannon-Fenske 모세관 점도계(No.50, No.100, No.150, minimum flow time 200 sec)를 사용하여 ASTM D445에 준하여 측정하였다.

각 계에 대한 밀도 및 점도 측정 결과는 Table 4와 같으며, 용액의 농도가 0.5mol/L이하의 범위에서 농도 변화에 따른 밀도 및 점도 변화는 거의 일정한 것으로 나타났다.

크실렌 및 MIBK에서의 아세트산에 대한 확산

계수는 비헤리성 유기 용매에서의 유기산의 확산 계수 예측에 가장 적합한 King et al.의 식(Reid, 1986)을, 그 밖의 계에서의 확산계수는 Wilke-Chang 식(Reid, 1986)을 각각 이용하여 계산하였는 바, 그 결과는 Table 5와 같다.

한편 분배계수를 측정하기 위하여 먼저 순수한 유기 용매와 0.5mol/L의 수용액을 각각 50mL씩 취하여 플라스크에 넣고 완전 밀봉 후 25 $^{\circ}$ C로 향한 채 자석교반기로 24시간 교반하였다. 교반 후 고속 원심 분리기 (20PR-52D, Hitachi, Japan)를 이용하여 4000 RPM으로 15분 동안 회전시킨 후 두 상을 정제, 분리하고 각 상의 농도를 측정하여 분배 계수를 구하였는 바, xylene-HAc-water계 및 MIBK-HAc-water계에서의 분배 계수는 각각 0.0106 및 0.488이었다.

Table 4. Densities and viscosities of acetic acid

Unit : g/cm³(density) , cP (viscosity)

System		Concentration(mol/L)			
		0	0.1	0.3	0.5
Acetic Acid in Water	Density	-	0.9981	0.9997	1.0013
	Viscosity	-	0.9871	1.0039	1.0261
Acetic Acid in Xylene	Density	0.860	0.8608	0.8629	-
	Viscosity	0.6946	0.6970	0.7009	-
Acetic Acid in MIBK	Density	0.802	0.8033	0.8061	-
	Viscosity	0.6156	0.6235	0.6324	-

Table 5. Diffusion coefficients of acetic acid

Unit : ×10⁵ cm²/s

Extraction System	Organic Phase		Aqueous Phase	
	Cal. Value	Lit. Value	Cal. Value	Lit. Value
	Xylene-Acetic Acid-Water	2.20	2.21	1.24
MIBK-Acetic Acid-Water	2.21	2.76	1.24	1.19

2. Xylene-acetic acid-water계에서의 acetic acid의 투과추출

Celgard X10-400 및 X20-240의 2종류 실관막의 막 저항을 구하기 위해 xylene-HAc-water계에서 유기상 및 수용상의 유속변화에 따른 총괄물질전달계수 변화들 측정하였는 바, 이 결과들 Fig.4 및 Fig.5에 나타내었다.

이 결과 유기상 유속의 증가에 따라 총괄물질전달계수는 비선형적으로 증가하나 수용상 유속의 변화에 따른 총괄물질전달계수는 각 점들이 하나의 군을 이루고 있어 수용상 유속에 대해서는 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있으며, X20-240 실관막을 포팅한 모듈이 X10-400 실관막을 포팅한 모듈의 경우보다 물질전달속도가 빠른 것으로 나타났다.

또한 동일한 유기상 유속에서 포팅밀도가 0.1, 0.25, 0.35인 경우 총괄물질전달계수는 거의 변화가 없었으나, 포팅밀도가 0.45, 0.55로 증가함에

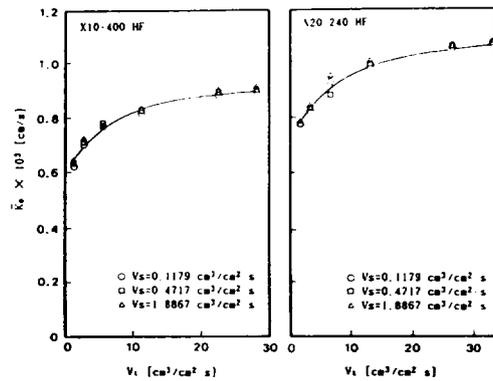


Fig.4. Effect of V₁ on \bar{K}_0 for xylene-HAc-water system.

(PD=0.1, ΔP=68.9kPa)

따라 총괄물질전달계수는 감소하는 경향을 나타내었는 바, 이는 포팅밀도, 즉 포팅된 실관막의 수가 증가함에 따라 실관막간의 접촉이 증가하여 사각면적(dead area)이 증가하기 때문으로 사료된다.

한편 유기상의 유속 증가에 따라 총괄물질전달

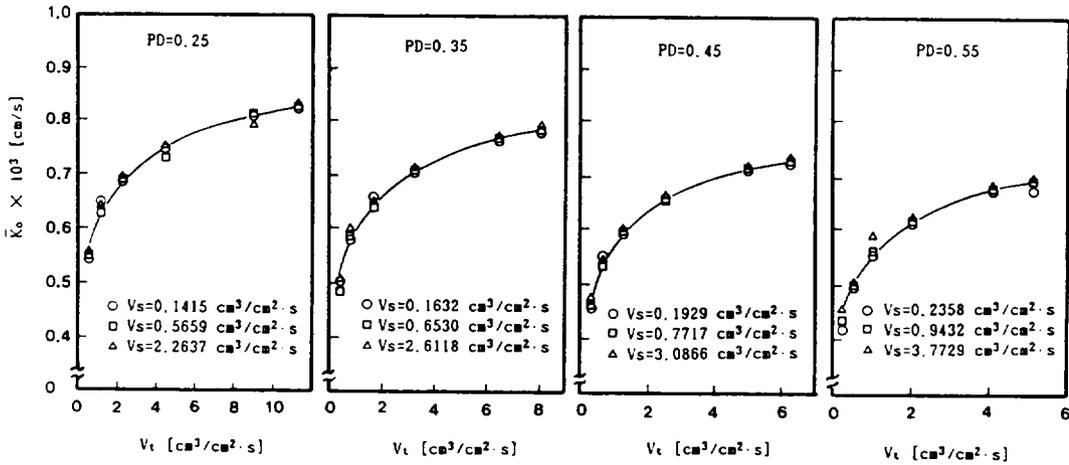


Fig. 5. Effect of V_t on \bar{K}_o for xylene-HAc-water system. (X10-400 hollow fiber, $\Delta P = 68.9$ kPa)

계수는 일정한 비율로 증가하였는 바, 두 종류 실관막에 대한 $1/\bar{K}_o$ vs. $1/V_t$ 의 관계를 Wilson plot (Treybal, 1981) 하여 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다. 이때 최소자승법에 의해 직선관계를 만족하는 ν 값은 0.35로서 이 값은 튜브내의 흐름이 층류이고 농도 경계층의 두께가 작은 경우의 물질전달 상관 관계식인 Leveque식 (Treybal, 1981)의

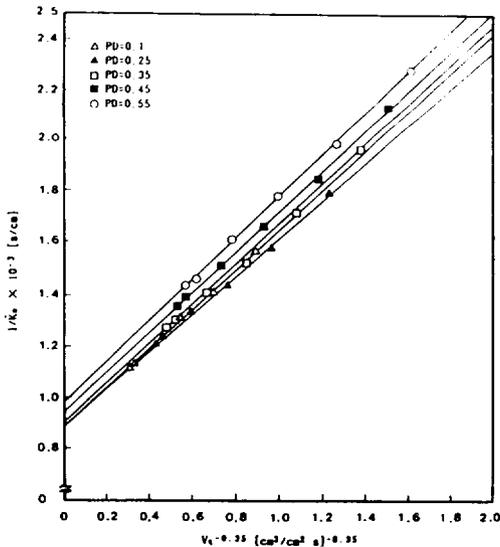


Fig. 6. Wilson plot for tube side superficial velocity, xylene-HAc-water system. (X10-400 hollow fiber)

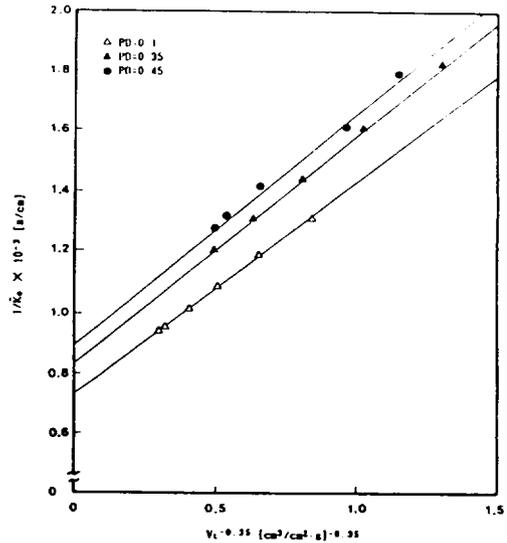


Fig. 7. Wilson plot for tube side superficial velocity, xylene-HAc-water system. (X20-240 hollow fiber)

지수 1/3과 일치하였으며, 이 직선의 절편으로 부터 식 (10)의 관계식을 이용하여 막상에서의 물질전달계수를 구하였다.

또한 이 결과와 식 (13)을 이용하여 구한 X10-400 및 X20-240 실관막의 굴곡률은 각각 1.82 및 1.93으로서 같은 폴리프로필렌 재질의 평판막 Ceigad 2400의 굴곡률 1.97 (Kiani, 1984),

Celgard 2500의 굴곡률 2.23(Prasad, 1987)과 거의 유사하였다. 이때 굴곡률은 막의 고유한 특성 값이므로 주변의 실관막에 의해 영향을 받지 않는 조건인 PD=0.1에서의 막상 물질전달계수 값으로부터 굴곡률을 구하였다.

3. MIBK-acetic acid-water계에서의 acetic acid의 투과추출

일정한 수용상 및 유기상 유속에서 각 상의 압

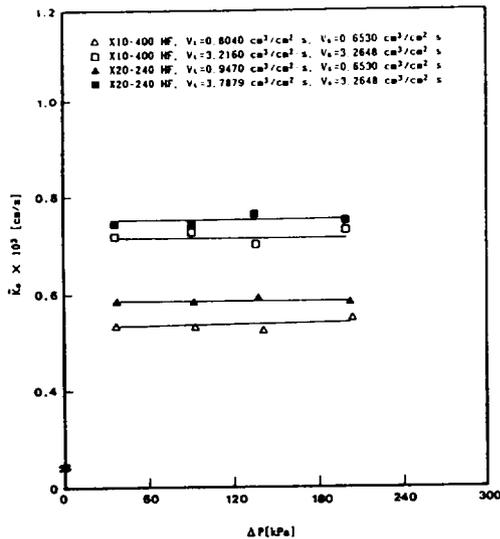


Fig. 8. Effect of applied pressure difference on \bar{K}_0 for MIBK-HAc-water system. (PD=0.35)

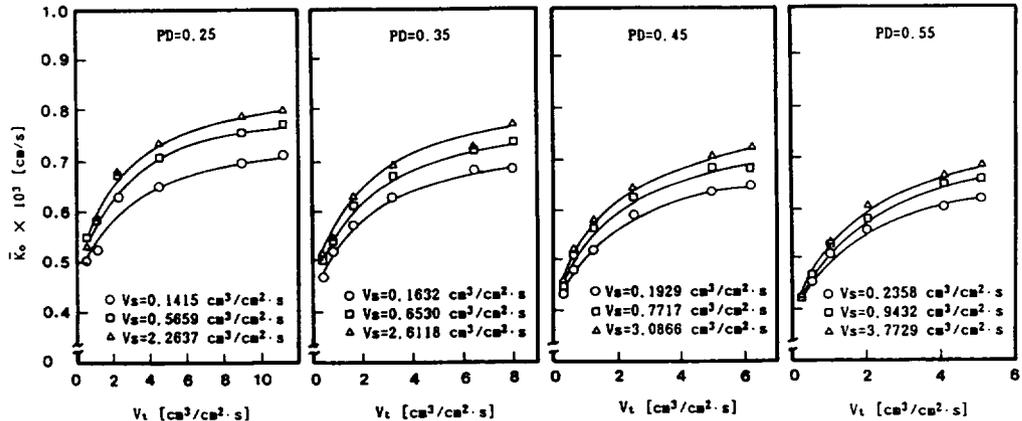


Fig. 9. Effect of V_t on \bar{K}_0 for MIBK-HAc-water system. (X10-400 hollow fiber, $\Delta P=68.9kPa$)

력차 변화에 대한 총괄물질 전달계수의 영향을 조사하였는 바, Fig.8에 나타난 바와 같이 34.5~206.7kPa까지의 압력차 변화에 대하여 총괄물질 전달계수의 변화는 없었으며 이 결과로부터 임계 압력 이내에서의 막 세공내의 물질전달속도는 용질의 확산에 의해서만 영향 받음을 알 수 있다.

한편 총괄물질전달계수에 대한 포팅밀도와 유기상 및 수용상 유속의 영향을 살펴보기 위해서 이를 Fig.9 및 Fig.10에 나타내었다. 이 결과 유기상 유속 및 수용상 유속의 증가에 따라 총괄물질 전달계수는 비선형적으로 증가하였는 바, 이는 각 상 경계층에서의 물질전달저항이 각 상 유속의 증가에 따라 감소하기 때문이며, 수용상 유속보다는 유기상 유속 변화에 대하여 더 큰 변화율 보임을 알 수 있다. 또한 포팅밀도의 증가에 따라 총괄물질 전달계수는 감소하였는 바, 이는 포팅밀도가 증가함에 따라 실관막 간의 접촉으로 인한 사각 면적의 증가와 정제되는 수용상이 증가하기 때문으로 사료된다.

한편, 막상, 수용상 및 유기상에서의 물질전달 계수는 총괄물질전달계수와와의 관계식 (8)와 식 (10), (15) 및 (16)으로 부터 구할 수 있다.

먼저 막상에서의 물질전달계수는 식 (13)와 같고, 여기서 ϵ_M , t_M 및 τ_M 은 막의 고유 특성값이므로 MIBK-HAc-water 계에서의 \bar{k}_M 은 xylene-HAc-water계에서 구한 \bar{k}_M 을 이용하여 다음의 식 (17)으로부터 구하였다.

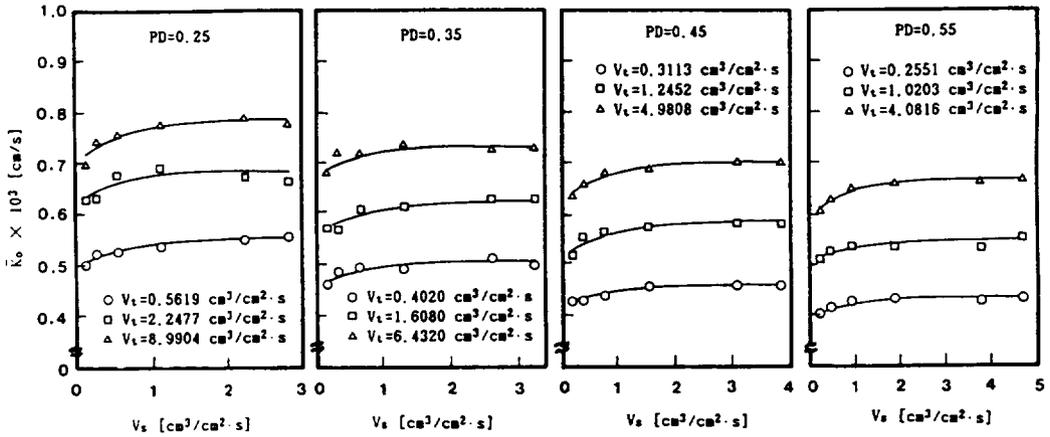


Fig. 10. Effect of V_s on \bar{K}_o for MIBK-HAc-water system. (X10-400 hollow fiber, $\Delta P=68.9kPa$)

$$\bar{k}_M|_{MIBK-HAc} = \bar{k}_M|_{xylene-HAc} \times \frac{D_M|_{MIBK-HAc}}{D_M|_{xylene-HAc}} \dots\dots\dots (17)$$

또한 수용상에서의 물질전달계수를 구하기 위하여 유기상 유속 변화에 따른 총괄물질전달계수 변화의 결과를 $(R_T - R_M)$ vs. $1/V_t^2$ 로서 Wilson plot 하여 Fig.11에 나타내었다. 이때 최소자승법에 의

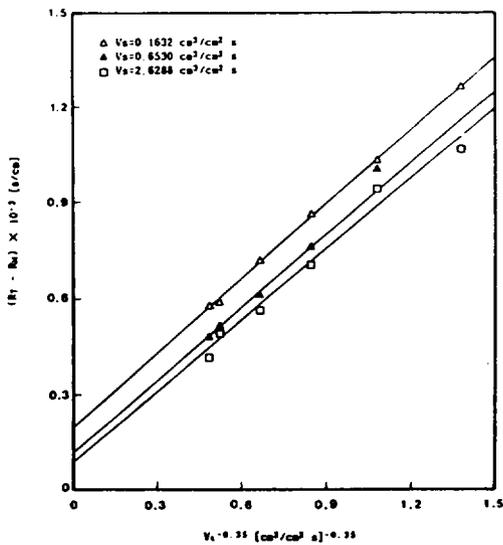


Fig. 11. Wilson plot for tube side superficial velocity, MIBK-HAc-water system. (X10-400 hollow fiber, PD=0.35)

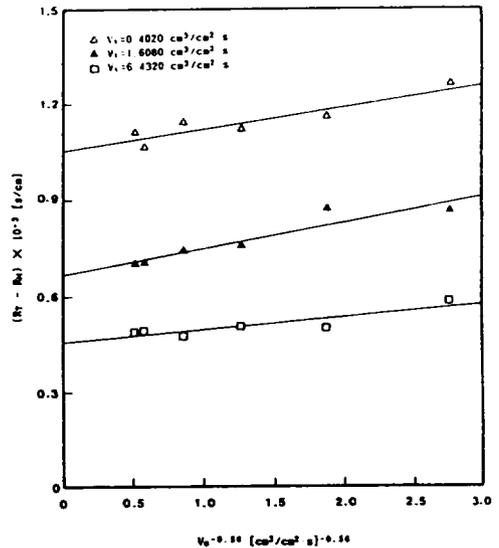


Fig. 12. Wilson plot for shell side superficial velocity, MIBK-HAc-water system. (X10-400 hollow fiber, PD=0.35)

해 직선관계를 만족하는 v 는 xylene-HAc-water 계에서와 같은 0.35이었던 바, 이 직선의 y축 절편은 m/\bar{k}_s 로서 수용상에서의 물질전달저항을 의미하며 수용상 유속이 증가함에 따라 수용상에서의 물질전달저항은 감소, 즉 수용상에서의 물질전달계수는 증가하는 것을 알 수 있다.

또한 유기상에서의 물질전달계수를 구하기 위하여 수용상 유속 변화에 따른 총괄물질전달계수 변

화의 결과물 ($R_T - R_M$) vs. $1/V_s^0$ 로서 Wilson plot 하여 Fig.12에 나타내었다. 이때 직선관계를 만족하는 v 는 0.56이었으며, 이 직선의 y축 절편은 $d_0 / (\bar{k}_t \cdot d_i)$ 로서 유기상에서의 물질전달저항을 의미하며 유기상 유속이 증가함에 따라 유기상에서의 물질전달저항은 감소하는 것을 알 수 있다.

이와 같은 방법으로 구한 유기상에서의 물질전달계수, \bar{k}_t^{plot} 의 타당성을 조사하기 위하여 식(8)에 의해 계산된 유기상에서의 물질전달계수, \bar{k}_t^{cal} 와 \bar{k}_t^{plot} 을 비교하여 그 결과물 Fig.13에 나타내었다는 바, Wilson plot에 의한 결과와 식(8)에 의해 계산된 결과가 잘 일치하고 있어 각 상의 개별물질전달계수를 구하는 데 있어서 Wilson plot의 방법이 타당함을 알 수 있었다.

한편 포팅밀도 변화에 따른 각 상의 물질전달계수를 물질전달저항으로 환산하여 이 결과물 Fig.14에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 본 실험 조건하에서의 물질전달저항은 막상에서의 물질전달저항이 지배적이었으며 수용상에서의 물질전달저항은 상대적으로 작아 물질전달속도가 수용상 유속에 의해 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

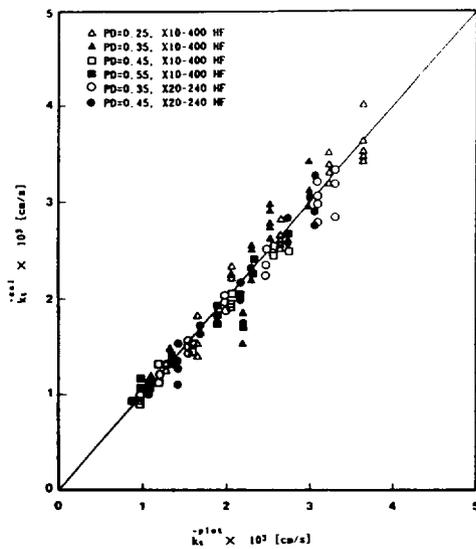


Fig. 13. \bar{k}_t^{cal} vs. \bar{k}_t^{plot} plot for MIBK-HAc-water system.

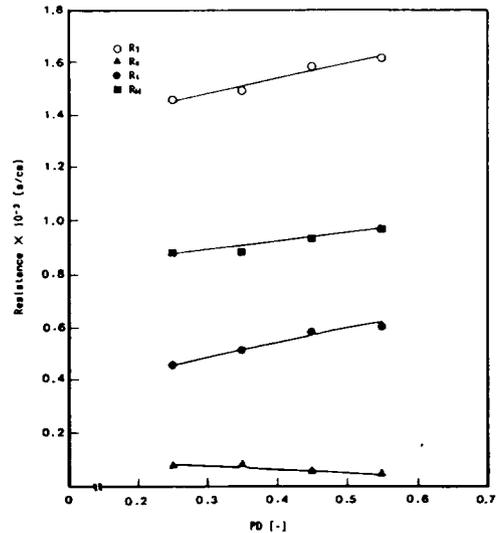


Fig. 14. Resistances, R_1 , R_M , R_S and R_T as functions of potting density for MIBK-HAc-water system. (X10-400 hollow fiber, $Q_1=Q_2=40\text{mL}/\text{min}$)

적 요

본 연구는 실관형 막 모듈을 이용한 아세트산의 투과 추출 특성을 해석하기 위한 연구로서, 추출 용매로 xylene과 MIBK를 사용하고 실관막으로서 는 세공률과 두께가 서로 다른 소수성 실관막을 사용하여 압력차 변화, 수용상 및 유기상의 유속 변화, 포팅밀도 변화에 따른 아세트 산의 투과추출 실험을 행하였다.

이 결과 압력차 변화에 따른 총괄물질전달계수의 변화는 없었으며, 이 결과로부터 임계압력이 내에서의 막세공내의 물질전달 속도는 용질의 확산에 의해서만 영향 받음을 알 수 있었다. 또한 xylene-HAc-water계의 경우 수용상 유속 증가에 따라 총괄물질전달계수는 거의 변화가 없었으나 유기상 유속 증가에 따라서는 비선형적으로 증가하였고, MIBK-acetic acid-water계의 경우에는 유기상 및 수용상 유속이 증가함에 따라 총괄물질전달계수는 모두 비선형적으로 증가하였으며 이때의 비례지수는 각각 0.35 및 0.56이었다.

한편 본 실험 조건하에서는 물질전달 저항은 막 상에서의 물질전달저항이 지배적이었고, X20-240 실관막을 포팅한 모듈이 X10-400 실관막을 포팅

한 모듈의 경우 보다 물질전달 속도가 빠른 것으로 나타났으며, 포팅밀도가 증가할수록 물질전달 속도는 감소하였다.

참 고 문 헌

- Kiani, A., R.R. Bhawe and K.K. Sikar, 1984. Solvent Extraction with Immobilized Interfaces in a Microporous Hydrophobic Membrane, *Journal of Membrane Science* 20 : 125~137.
- Lee, L.T.C., W.S. Ho and K.J. Liu, 1976. Membrane Solvent Extraction, U.S. Patent No. 3,956,112
- Lo, T.C., M.H.I. Baird and C. Hanson, 1983. Handbook of Solvent Extraction, John Wiley & Sons Inc.
- Mark, H.F., D.F. Othmer, C.G. Overberger and G.T. Seaborg, 1978. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology vol.8, Wiley-Interscience.
- Prasad, R. and K.K. Sirkar, 1987. Microporous Membrane Solvent Extration, *Separation Science Technology* 22 : 619~632
- Reid, R.C., J.M. Prausnitz and B.E. Poling, 1986. The Properties of Gases and Liquid, McGraw-Hill
- Skelland, A.H.P., 1974. Diffusional Mass Transfer, Wiley
- Treybal R. E., 1983. Mass Transfer Operations, McGraw-Hill