

수용액상 MEK 분리용 접촉식 분리막 시스템에 대한 물질전달계수: 실험 및 이론적 고찰

안효성 · 오윤진 · 이수복* · 이용택†

충남대학교 화학공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

*한국화학연구원 화학기술연구부

305-600 대전시 유성구 장동 100

(2003년 2월 10일 접수, 2003년 5월 7일 채택)

Mass Transfer Coefficient on Membrane Contactor System for Separation of MEK from its Aqueous Solution: Experimental and Theoretical Aspects

Hyo Seong Ahn, Yoon Jin Oh, Soo-Bok Lee* and Yong Taek Lee†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Advanced Chemical Technology Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received 10 February 2003; accepted 7 May 2003)

요 약

휘발성 유기 용매 중의 하나인 MEK(methyl ethyl ketone)를 수용액으로부터 평막형 접촉식 분리막을 이용하여 분리하고자 하였으며, 사용된 접촉식 분리막 장치에 대한 이론적, 실험적 총괄 물질 전달 계수를 구하고자 하였다. 회분식 분리 실험 장치에 상업용 다공성, 소수성 PVDF 분리막을 설치 이용하였으며 분리막 표면 위에 형성되는 농도 분극 경계층에 대한 Sh 수(Sherwood number), Re 수(Reynolds number), Sc 수(Schmidt number)의 관계식을 지지액막을 이용한 페놀 분리 실험을 통하여 결정하였다. 이 관계식을 사용하여 동일한 실험장치에 설치한 접촉식 분리막으로 용매를 사용 MEK를 분리하는데 필요한 이론적 총괄 물질 전달 계수를 산출하였다. 회분식 접촉식 분리막 실험 장치에 대한 실험적 총괄 물질 전달 계수를 얻기 위한 식을 도출하였으며, MEK 분리 실험 결과를 적용하여 실험적 총괄 물질 전달 계수 값을 얻을 수 있었다. 이론적 총괄 물질 전달 계수와 실험적 물질 전달 계수 값들은 같은 차수를 보여주는 범위에서 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

Abstract – MEK(methyl ethyl ketone), one of major volatile organic compounds(voc), was separated from its aqueous solution using a flat membrane contactor. The overall mass transfer coefficient was analyzed theoretically for the membrane contactor utilized and it was compared with the overall mass transfer coefficient observed experimentally. A correlation equation of Sherwood number was determined in terms of Reynolds number and Schmidt number for the concentration boundary layer which might exist on the surface of the commercially available porous PVDF membrane installed in a batch type apparatus. This correlation equation was determined experimentally from a separation experiments of phenol by a supported liquid membrane set up in the same apparatus. It was applied to estimate a theoretical overall mass transfer coefficient of MEK through the membrane contactor installed in the same apparatus. An experimental overall mass transfer coefficient could be obtained from the equation which was derived to describe the MEK separation phenomena in the batch type membrane contactor. The theoretical overall mass transfer coefficient was in good agreement with the experimental overall mass transfer coefficient in a sense that they are in the same order of magnitude.

Key words: Membrane Contactor, Correlation Equation, MEK Separation, Mass Transfer Coefficient

1. 서 론

산업의 급격한 발달에 따라 많은 양의 물을 다양한 용도로 산업체의 생산 현장에서 사용하게 되었고, 이에 따라 배출되는 산업 폐수는 수질

을 오염시키는 주 원인 중의 하나로 인식하게 되었다. 산업체의 생산 품목에 따라 오염 물질의 종류는 각각 다르며, 배출되는 오염원의 오염 정도도 각각 다르다. 이에 산업체 현장에서는 오염원의 농도를 배출 허용 기준보다 낮게 유지 관리하기 위하여 자체적인 노력을 기울이고 있다. 폐수로부터 오염원을 처리하는데 분해, 응집 및 침전 기술이 보편적으로 사용되고 있는데 대부분 이 비용이 원가에 영향을 미치고 있기 때문에 이러한 비용을 줄이기 위해 많은 연구가 수행되고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ytleee@cnu.ac.kr

수질 오염원의 효율적인 분리 기술 연구는 오염원의 제거를 통하여 수질을 양호한 상태로 보존함과 동시에 오염원의 회수, 재활용 측면에서 매우 필요하다고 할 수 있다. 또한 수질 오염 물질의 종류가 다양하기 때문에 오염원 별로 가장 적합한 분리 기술의 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 유기 용매로 많이 사용되는 MEK(methyl ethyl ketone)를 수용액상으로부터 분리막 접촉기를 이용하여 분리하고자 하였다.

대표적 코팅 용제인 MEK는 저비점의 화학적으로 안정한 물질이며 가연성의 무색 액체로 특유의 케톤향을 갖는다. 우수한 용매로서의 성질을 가지며 빠르게 증발하고, 다른 유기 용매와 잘 섞인다. MEK는 테이프 및 전자, 페인트, 잉크, 접착제, 폴리우레탄 제조 등에 사용되는 대표적인 용제로서, 국내 생산이 되지 않아 전량 수입에 의존하고 있는 실정이며, 주 수출국인 일본과 미국의 담합으로 가격이 오를 전망이다. 최근의 코팅 용제 시장은 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds), HAPs(Hazardous Air Pollutants) 및 오존 파괴 물질 등의 사용 규제가 강화되고 있는 가운데 안정적으로 성장하고 있다[1]. MEK는 호흡기, 피부, 눈의 자극을 유발할 수 있으며 잠재적 건강 영향을 살펴보면 흡입으로서 MEK에 단기 노출 경우, 자극이 발생할 수 있고, 메스꺼움, 구토, 두통, 호흡곤란, 졸음, 술 취한 느낌 등을 일으키며 폐에 영향을 미칠 수 있다. 또 장기 노출되는 경우에는 마비 및 경련을 유발한다. 섭취에 대한 단기 노출은 흡입과 비슷하며, 혼수가 야기될 수 있다. 또 MEK는 중추 신경계에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다[2].

수용액상으로부터 MEK를 분리하고자 많은 연구가 수행된 바 있으며, 매우 다양한 종류의 MEK 분리 기술이 보고되고 있다. 그 동안 보고된 MEK 분리 기술로는 증류법, 활성탄소섬유(activated carbon fiber)나 고분자 흡착제를 이용한 흡착 및 탈착법, 수용액상에서 분리막을 이용한 분리, 흡수탑을 사용한 분리법 등이 있다.

공비 증류를 이용한 MEK 분리법은 최저 공비점을 형성하는 MEK-물 또는 MEK-물-톨루엔의 혼합물로부터 아세톤 첨가제를 사용한 MEK 공비증류법에 관한 이론적 연구가 Kim 등[3]과 Kim 등[4]에 의해 수행된 바 있다. 또, 고정층 흡착 장치를 이용하여 고분자 흡착제인 SP850을 기상 흡착제에 적용, 흡착 및 탈착에 관계된 변수들을 변화시킨 MEK 흡착 연구가 Lee 등[5]에 의해 연구되었다.

활성탄을 이용한 MEK 분리 방법은 가장 많은 연구가 이루어진 연구 분야이다. 입상활성탄, 섬유활성탄 및 고분자 흡착제를 사용하여 MEK를 분리한 실험 결과, 입상활성탄 및 섬유활성탄은 초기 MEK 흡착량이 많은 반면 상온에서 재생 후에는 흡착량이 감소하였고, 고분자 흡착제는 초기 흡착량도 매우 높았고, 상온에서 재생 후의 흡착량도 초기 흡착량과 비슷하다는 실험 결과가 Lee 등[6]에 의해 연구되었다. 또, MEK를 활성탄소섬유(activated carbon fabrics)를 이용한 흡착/제거 효율에 대한 연구가 Davis 등[7]에 의해 발표되었다. 서로 다른 7가지 형태의 활성탄소를 이용한 VOC의 흡착 결과, MEK는 특유의 흡착에너지(absorption energy), 흡착엔탈피(absorption enthalpy), 자유에너지(free energy), 엔트로피(entropy) 등을 가진다는 사실이 Chiang 등[8]에 의해 발표되었다.

막분리 방법을 이용하여 MEK를 분리한 연구도 수행된 바 있다. Elabd와 Barbari[9]는 vinyl alcohol을 11 wt% 및 19 wt% 함유하는 vinyl alcohol/vinyl butyral(VA/VBu) 공중합체(copolymer)에서 MEK의 확산에 관하여 연구하였다. 또한 silicalite-1 zeolite membrane에 의한 수용액상에서의 MEK 분리 연구가 Smetana 등[10]에 의해 수행되었다.

복합화약을 제조하는 공정에서 사용하는 용매로 MEK, ethyl acetate, toluene 등이 사용되는데 이들 중 대기중으로 방출되는 용매를 회수하기 위해서 흡수탑 장치를 설계하여 회수하는 연구가 Shim 등[11]에 의해 수행되었다.

이밖에도 MEK 혼합물을 산화시키는 방법[12], 플라즈마에 의한 MEK 제거 방법[13] 등이 연구된 바 있다.

본 연구에서는 폐수에 함유된 휘발성 유기물질인 MEK를 분리하여 재활용할 수 있는 접촉식 분리막을 이용한 분리 기술을 개발하고자 한다. 상업용 다공성 소수성 PVDF(polyvinylidenedifluoride) 분리막이 장착된 평막형 분리막 모듈의 공급측에 MEK 수용액을 사용하고, 탈거측에 추출용 유기 용매를 사용하여 분리막을 경계로 양측을 접촉시켜 수용액상의 MEK를 유기 용매 내로 분리한다. 이 휘발성 유기 물질을 함유한 추출 용액은 증류(distillation)나 투과증발법(pervaporation)을 이용하면 휘발성 유기 물질만을 선택적으로 분리할 수 있으며, 선택적으로 휘발성 유기 물질이 분리된 추출 용액은 다시 접촉식 분리막 모듈에 공급하여 재사용할 수 있다. 지지액막을 이용한 수용액상의 페놀 분리 실험을 통하여 사용된 실험 장치에 대한 Sh수(Sherwood number), Re수(Reynolds number), Sc수(Schmidt number)의 관계식을 도출하고, 이 관계식을 이용하면 동일한 실험 장치를 사용하는 분리막 접촉기의 총괄물질전달계수를 이론적으로 계산할 수 있다. 이론적 총괄물질전달계수를 실험을 통하여 얻어진 실험적 총괄물질전달계수와 비교하고자 하였다.

2. 이 론

2-1. 분리막 기공의 굴곡도

굴곡도(tortuosity, τ)는 다공성 분리막 내부에 존재하는 세공의 굴곡 정도를 나타내는 인자이며, 분리막을 이용한 분리 메커니즘 규명에 중요한 변수로 작용한다. 사용되는 고분자 분리막의 굴곡도는 다음에 나타낸 식 (1)을 사용, 실험에서 얻어진 값으로 결정할 수 있다[14].

$$\ln\left(\frac{C_{f,0}-C_{s,0}}{C_f-C_s}\right) = \frac{2\varepsilon A}{\tau \delta V} D_{AB} t \quad (1)$$

$C_{f,0}$, $C_{s,0}$ 는 각각 공급측 및 탈거측의 초기 농도, C_f , C_s 는 공급측 및 탈거측의 농도, ε 는 공극률, A 는 접촉면적, τ 는 굴곡률, V 는 공급측과 탈거측의 부피가 동일한 경우의 부피, D_{AB} 는 확산계수, t 는 시간이다.

2-2. 지지액막을 이용한 실험 장치의 Sh수와 Re수의 상관관계 방정식

Sh수는 교반기가 사용되는 분리시스템에서 교반의 영향을 받는 물질 전달계수(k)와 확산계수(D_{AB})의 관계를 나타내는 인자로 Sh수가 클수록 시스템은 교반에 의한 물질전달효과가 확산계수에 의한 물질전달보다 지배적임을 의미하게 된다. Sh수는 다음식과 같이 정의된다.

$$N_{Sh} = \frac{k d}{D_{AB}} \quad (2)$$

k 는 국부물질전달계수, d 는 교반기 직경이다.

본 연구에 사용된 접촉식 분리막 실험 장치의 Sh수를 계산하기 위해서는 시스템의 물질전달계수 k 와 확산계수 D_{AB} 를 알아야 한다. 사용된 분리 실험 장치의 Sh수를 얻기 위하여 지지액막을 사용한 페놀 분리 실험을 통하여 분리 실험 장치의 Sh수를 얻고자 하였다. 물질전달계수 k 를 얻기 위해서 필요한 이론식은 다음과 같은 과정을 통하여 유도할 수 있다.

평판형 지지액막을 통한 페놀의 전형적 농도 분포를 Fig. 1에 나타내었다. 분리 시스템으로서 지지액막(supported liquid membrane, SLM)을 사용하였다. 페놀은 공급측 수용액상(aq.f)으로부터 다공성 분리막 세공에 지지된 수송체 함유 유기 용매 액막을 통과한 후, 탈거측 수용액상(aq.s)로 이동된다. 페놀의 플릭스(J_{PhOH})는 공급측 수용액상(aq.f), 분리막 내부, 순수한 물인 탈거측 수용액상(aq.s)에 대하여 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$J_{PhOH} = k_{aq,f}(C_{b,aq,f} - C_{1,aq,f}) \quad (3)$$

$$= k_m(C_{1,m} - C_{2,m}) \quad (4)$$

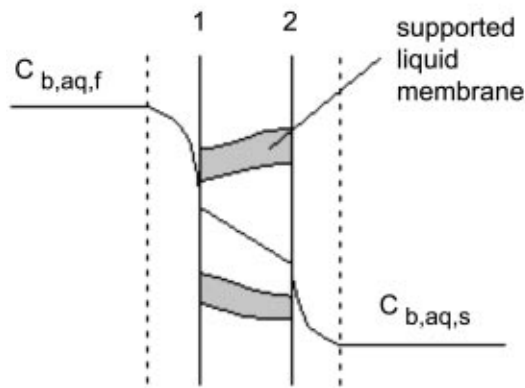


Fig. 1. Concentration profile for phenol separation.

$$= k_{aq,s}(C_{2,aq,s} - C_{b,aq,s}) \quad (5)$$

$$= K_{overall}(C_{b,aq,f} - C_{b,aq,s}) \quad (6)$$

$k_{aq,f}$, k_m , $k_{aq,s}$ 및 $K_{overall}$ 은 각각 공급측, 분리막 내부, 탈거측 국부물질전달계수 및 총괄물질전달계수이며, $C_{b,aq,f}$, $C_{b,aq,s}$ 는 공급측 및 탈거측의 벌크 농도, $C_{1,aq,f}$ 는 공급측과 분리막 계면에서의 공급측 농도, $C_{2,aq,s}$ 는 탈거측과 분리막 계면에서의 탈거측 농도, $C_{1,m}$, $C_{2,m}$ 은 각각 공급측 및 탈거측과 분리막 계면에서의 분리막측 농도이다.

분리막 내부의 국부물질전달계수 k_m 은 분리막 기공내에 지지된 용매 내의 페놀 확산계수(D_{PhOH})와 공극률(ϵ)에 비례하고 페놀이 통과하는 전체 기공의 길이를 나타내는 두께(δ)와 굴곡도(τ)의 곱에 반비례하므로 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다. 다만 실험 온도와 지지 액막 내 페놀 농도가 크게 변하면 지지 액막 내의 페놀 확산 계수가 변화될 수 있으나 일정한 실험 온도와 낮은 페놀 농도를 사용할 경우 확산 계수는 크게 변화하지 않는다. 공극률, 두께, 굴곡도는 다공성 분리막의 물리적 특성이므로 일정한 값을 갖는다. 따라서 분리막 내부의 국부물질전달계수 k_m 은 상수로 가정하여 사용할 수 있다[15].

$$k_m = \frac{D_{PhOH}\epsilon}{\tau\delta} \quad (7)$$

분배 계수(distribution coefficient, K_D)는 평형 상태의 수용액상 페놀 농도와 유기상 페놀 농도의 비율로 나타내며, 공급측과 탈거측 모두 수용액이므로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_D = \frac{C_{or,eq.}}{C_{aq,f,eq.}} = \frac{C_{or,eq.}}{C_{aq,s,eq.}} = \frac{C_{or,eq.}}{C_{aq,eq.}} \quad (8)$$

$C_{or,eq.}$, $C_{aq,eq.}$, $C_{aq,f,eq.}$, $C_{aq,s,eq.}$ 는 각각 유기상 평형농도, 수용액상 평형농도, 공급측 수용액상 평형농도, 탈거측 수용액상 평형농도이다. 식 (8)을 이용하면 유기상에 해당하는 식 (4)의 $C_{1,m}$ 과 $C_{2,m}$ 은 다음과 같다.

$$C_{1,m} = K_D C_{1,aq,f} \quad (9)$$

$$C_{2,m} = K_D C_{2,aq,s} \quad (10)$$

식 (9), (10)을 식 (4)에 대입하고 식 (3)-(6)을 다시 정리하면 다음과 같이 총괄물질전달계수와 국부물질전달계수의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{K_{overall}} = \frac{1}{k_{aq,f}} + \frac{1}{K_D k_m} + \frac{1}{k_{aq,s}} \quad (11)$$

탈거측 수용액상으로서 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 사용하면, 공급측 수용액상으로부터 수송된 페놀은 나트륨이온(Na^+)과 반응하여 페놀나트륨염(sodium phenolate)으로 전환되므로 탈거측 수용액상에서의 순수한 페놀의 농도는 항상 0이 된다. 이 경우에 $1/k_{aq,s}$ 항이 제거되어

식 (12)와 같이 간단하게 정리될 수 있다[16]. 실험적으로 얻을 수 있는 $K_{overall}$, K_D 와 이론적으로 얻을 수 있는 k_m 을 이용하면 수용액상의 $k_{aq,f}$ 을 산출할 수 있다.

$$\frac{1}{K_{overall}} = \frac{1}{k_{aq,f}} + \frac{1}{K_D k_m} \quad (12)$$

이와 같이 얻어진 수용액상의 국부물질전달계수 k 값을 이용하여 Sh 수를 구할 수 있으며, Sh수는 식 (14), (15)와 같이 정의되는 Re수와 Sc 수의 합수로 식 (13)과 같이 나타낼 수 있다. 식 (13)의 지수 1/3은 참고 문헌[17]을 참조하였다.

$$N_{Sh} = a N_{Re}^b N_{Sc}^{1/3} \quad (13)$$

단, N_{Re} , N_{Sc} 무차원수는 다음과 같이 정의된다.

$$N_{Re} = \frac{r d^2 \rho}{\mu} \quad (14)$$

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (15)$$

r 은 교반기의 초당 회전수, ρ 는 밀도, μ 는 점도를 나타낸다. 수력학적 조건에 의해서 결정되는 농도 분극에 의한 국부물질전달계수(k)는 사용되는 실험 장치, 분리막 및 교반 속도가 동일한 경우 일정한 값을 갖게 된다. 따라서 평판형 지지 액막 시스템에 의해 구한 국부물질전달계수를 이용하여 얻을 수 있는 Sh수, Re수, Sc수의 상관관계식인 식 (13)을 동일한 실험 장치, 분리막과 교반 속도로 구성 운전되는 평판형 분리막 접촉기의 국부물질전달계수를 이론적으로 구할 경우 그대로 적용할 수 있다.

2-3. 지지액막 실험 장치를 이용한 총괄물질전달계수 산출

Fig. 1과 같은 지지액막 시스템에서 실험적으로 총괄물질전달계수를 얻는 실험식은 다음과 같은 과정에 의해 유도된다. 페놀이 평판 지지액막을 통해 이동될 때 페놀의 수지는 다음 식과 같다.

$$-\frac{V dC_{aq,f}}{A dt} = K_{overall}(C_{aq,f} - C_{aq,s}) \quad (16)$$

탈거측 수용액상으로서 수산화나트륨 수용액이 사용되면 탈거측에서의 페놀 농도는 0이므로, 식 (16)은 다음과 같이 정리된다.

$$-\frac{V dC_{aq,f}}{A dt} = K_{overall} C_{aq,f} \quad (17)$$

식 (17)을 $t=0$ 에서 $C_{aq,f} = C_{aq,f}^0$, $t=t$ 에서 $C_{aq,f} = C_{aq,f}$ 의 조건을 사용하여 적분하면 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{C_{aq,f}}{C_{aq,f}^0}\right) = -\frac{K_{overall} A}{V} t \quad (18)$$

시간 변화에 따른 공급측의 농도 $C_{aq,f}$ 를 측정하면 총괄물질전달계수 $K_{overall}$ 을 실험적으로 얻을 수 있다. 따라서 페놀 수용액을 공급측, 수산화나트륨 수용액을 탈거측으로 사용하는 실험에서 분배 계수 K_D 가 일정한 값을 나타내는 공급측 초기 농도를 사용하고 교반기의 속도를 변화시키면 Re수의 변화에 따른 총괄물질전달계수를 식 (18)을 이용하여 얻을 수 있다. 얻어진 총괄물질전달계수를 식 (12)에 대입하여 국부물질전달계수 $k_{aq,f}$ 를 구한 다음 Sh수의 값을 실험적으로 결정할 수 있으며, 이 실험값을 이용하여 식 (13)의 상수 a , b 를 결정할 수 있다.

2-4. 분리막 접촉기에서의 MEK 분리를 위한 총괄물질전달계수 이론식과 실험식 유도

공급측으로 MEK 수용액을 사용하고 탈거측으로 유기용매를 사용하

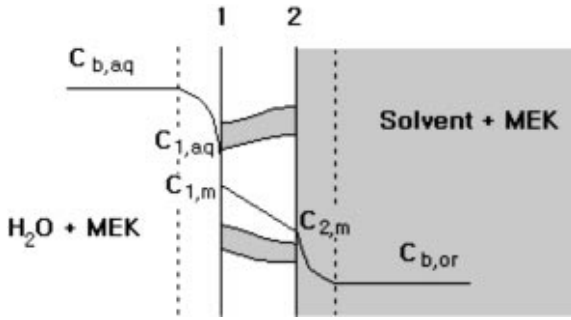


Fig. 2. Concentration profile for MEK separation.

는 평판형 분리막 접촉기에서의 전형적 MEK 농도분포를 Fig. 2에 나타내었다. 분리막 접촉기를 사용하면 MEK는 지지액막을 사용하는 페놀 분리의 메커니즘과 다른 메커니즘으로 공급측으로부터 탈거측으로 이동된다. MEK는 공급측의 국부물질전달계수 k_{aq} 에 의해 분리막 쪽으로 이동되고 분리막 내부의 농도 차에 의해 탈거측으로 투과되며 탈거측에서는 탈거측 국부물질전달계수 k_{or} 에 의해 이동된다. 이와 같은 메커니즘을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$J_{MEK} = k_{aq}(C_{b,aq} - C_{1,aq}) \quad (19)$$

$$= k_m(C_{1,m} - C_{2,m}) \quad (20)$$

$$= k_{or}(C_{2,m} - C_{b,or}) \quad (21)$$

$$= K_{overall}(C_{b,aq} - C_{b,aq}^*) \quad (22)$$

k_{aq} , k_{or} 은 수용액상 및 유기상의 국부물질전달계수, $C_{b,aq}$, $C_{b,or}$ 은 수용액상 및 유기상의 벌크농도이며, $C_{b,aq}^*$ 는 유기상에 대응하는 수용액상의 농도로서, 분배 계수의 식을 사용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{b,aq}^* = \frac{C_{b,or}}{K_D} \quad (23)$$

같은 방법으로 분리막 내부의 농도 $C_{1,m}$, $C_{2,m}$ 을 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$C_{1,m} = K_D C_{1,aq} \quad (24)$$

$$C_{2,m} = K_D C_{2,aq}^* \quad (25)$$

식 (19)-(25)를 정리하면 총괄물질전달계수를 국부물질전달계수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{K_{overall}} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{1}{K_D} \left(\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{or}} \right) \quad (26)$$

한편, 위와 같은 분리막 접촉기를 사용할 때, 실험적으로 총괄물질전달계수 $K_{overall}$ 을 구하는 실험식은 다음과 같이 유도된다. 접촉기 내의 물질 전달 미분 수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{V dC_{b,aq}}{A dt} = K_{overall}(C_{b,aq} - C_{b,aq}^*) \quad (27)$$

MEK에 대한 총괄물질전달계수는 아래와 같다.

$$V_{aq} C_{b,aq}^0 = V_{aq} C_{b,aq} + V_{or} C_{b,or} \quad (28)$$

V_{aq} 와 V_{or} 은 각각 공급측 수용액과 탈거측 유기상의 부피를 나타낸다.

분배 계수의 정의에 따라 $C_{b,or} = K_D C_{b,aq}^*$ 이므로 식 (28)을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$V_{aq} C_{b,aq}^0 = V_{aq} C_{b,aq} + V_{or} K_D C_{b,aq}^* \quad (29)$$

공급측 부피 V_{aq} 와 탈거측 부피 V_{or} 이 같다면, 각 상의 부피를 나타내는 하첨자를 제거할 수 있다. 식 (29)를 $C_{b,aq}^*$ 에 관하여 정리하면 다음과 같다.

$$C_{b,aq}^* = \frac{C_{b,aq}^0 - C_{b,aq}}{K_D} \quad (30)$$

식 (30)을 식 (27)에 대입하고 정리하면 다음과 같은 미분수지식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_{b,aq}}{\left(1 + \frac{1}{K_D}\right) C_{b,aq} - \frac{1}{K_D} C_{b,aq}^0} = -\frac{A}{V} K_{overall} dt \quad (31)$$

식 (31)을 $t=0$ 에서 $C_{b,aq}=C_{b,aq}^0$, $t=t$ 에서 $C_{b,aq}=C_{b,aq}$ 의 조건을 사용하여 적분하면 다음과 같은 결과식 (32)를 얻을 수 있다.

$$\ln \left[\left(\frac{1}{1 + K_D} \right) \frac{C_{b,aq}}{C_{b,aq}^0} - \frac{1}{K_D} \right] = -K_{overall} \left(\frac{1}{1 + K_D} \right) \frac{A}{V} t \quad (32)$$

식 (26)을 이용하여 얻어진 총괄물질전달계수의 이론값과 실험에 의한 결과와 식 (32)를 이용하여 얻어진 실험적 총괄물질전달계수를 비교함으로써 이론값의 정확도를 알 수 있다. 식 (26)을 이용한 이론적 총괄물질전달계수의 계산에는 수용액측(공급측)의 국부물질전달계수 k_{aq} 와 유기상측(탈거측)의 국부물질전달계수 k_{or} 을 알아야 한다. 이 두 종류의 국부물질전달계수는 동일한 실험 장치를 사용하는 경우에 식 (13)을 사용하여 얻을 수 있다. 식 (13)을 MEK 분리의 경우에 대하여 공급측과 탈거측 각각에 대하여 적용하면 다음과 같다.

$$\frac{k_{aq} d}{D_{MEK,aq}} = a N_{Re,aq}^b \left(\frac{v_{aq}}{D_{MEK,aq}} \right)^{1/3} \quad (33)$$

$$\frac{k_{or} d}{D_{MEK,or}} = a N_{Re,or}^b \left(\frac{v_{or}}{D_{MEK,or}} \right)^{1/3} \quad (34)$$

v_{aq} , v_{or} 은 각각 수용액상 및 유기상의 동점도이다.

식 (33), (34)로부터 탈거측 국부물질전달계수 k_{or} 은 식 (35)와 같다.

$$k_{or} = k_{aq} \frac{D_{MEK,or}}{D_{MEK,aq}} \left[\left(\frac{v_{or}}{D_{MEK,or}} \right) \left(\frac{v_{aq}}{D_{MEK,aq}} \right) \right]^{1/3} \left[\frac{N_{Re,or}}{N_{Re,aq}} \right]^b \quad (35)$$

따라서, 주어진 교반기 속도를 사용하는 경우 Re 수를 계산할 수 있고, 이 Re 수와 Sc 수를 사용하여 식 (33)으로부터 공급측 국부물질전달계수 k_{aq} 를 계산할 수 있으며, 이 k_{aq} 를 식 (35)에 대입하면 탈거측 국부물질전달계수 k_{or} 을 계산할 수 있다. 계산된 k_{aq} 와 k_{or} 을 식 (26)에 대입하면 이론적 총괄물질전달계수를 얻을 수 있다.

3. 실험

3-1. 시약 및 재료

분리막의 굴곡도, 지지액막을 이용한 페놀 분리 실험, 분배 계수 실험, 접촉기를 이용한 MEK 분리 실험에 사용된 MEK(Mallinckrodt, U.S.A.), TMP(2,2,4-Trimethyl pentane, Mallinckrodt, U.S.A.), dodecane(Acros, U.S.A.), phenol(Junsei, Japan), tri-n-butyl phosphate(Junsei, Japan), methanol(Oriental Chemical Industries, Korea), toluene(Oriental Chemical Industries, Korea), hexane(DUKSAN, Korea), acetonitrile(DUKSAN, Korea), water(DUKSAN, Korea) 등은 HPLC급 또는 EP급의 시약을 사용하였으며, 별도의 정제없이 사용하였다. 소수성 분리막은 PVDF로 만

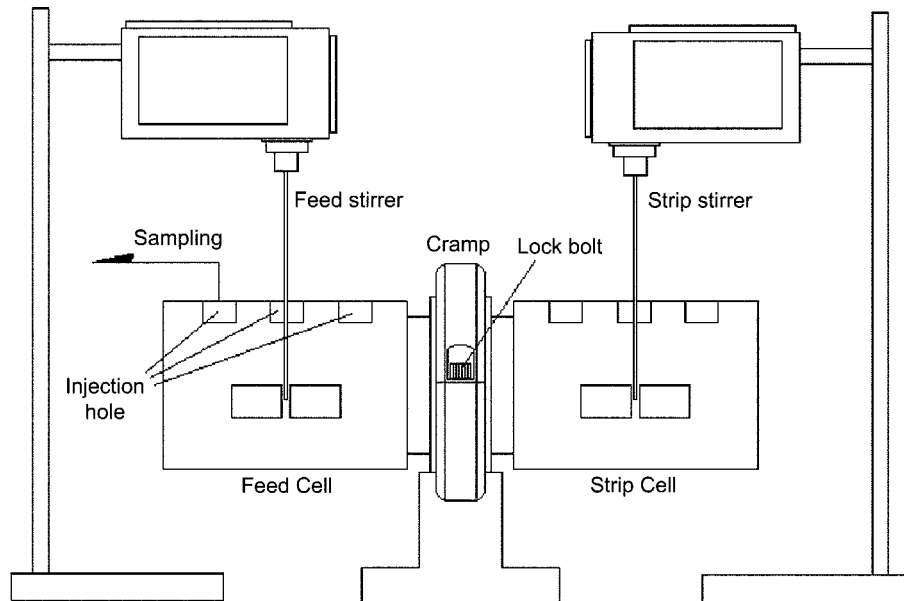


Fig. 3. A schematic of experimental apparatus.

들어진 Millipore 제품(형태: disk, 공극률: 70%, 평균기공크기: 0.45 μm , 두께: 120 μm , Millipore, U.S.A.)을 사용하였다.

3-2. 장치 및 방법

3-2-1. 굴곡도 측정

분리막의 굴곡도는 핵산 내에서의 확산계수가 알려진 톨루엔을 사용하여 측정하였다. 굴곡도 측정에 사용된 실험 장치는 페놀 분리 실험 및 MEK 분리 실험에서 사용된 장치와 동일한 장치이다. 실험에 사용된 회분식 분리 실험 장치는 폴리에틸렌과 테프론으로 이루어진 몸체와 알루미늄으로 제작된 플랜지(flange)로 이루어져 있으며 이러한 형태는 플랜지와 몸체의 분리가 가능하기 때문에 분리막을 설치한 다음 고정 상태와 누수 여부를 정밀하게 확인할 수 있는 장점이 있다. 각 몸체의 상부측 3개의 외부 연결구를 통하여 교반, 시료 채취 등을 수행할 수 있도록 하였다. 사용된 실험 장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었으며, 규격을 Table 1에 요약하였다.

톨루엔을 핵산에 용해시켜 10,000 mg/l의 톨루엔/핵산 용액을 제조하여 실험 장치의 공급측에 제조된 핵산 용액을, 탈거측에는 순수한 핵산 용액을 각각 220 ml 씩 넣은 후, 일정 시간 간격으로 공급측 및 탈거측에서 미량을 취하여 분석한다.

3-2-2. 페놀 분리에 의한 국부물질전달계수 측정 실험

Tri-n-butylphosphate(TBP) 유기 용매에 PVDF 분리막을 24시간 담가 다공성 지지막 내부의 기공에 용액을 함침시킨다. 함침된 막을 실험 장치에 장착 후 공급측에 페놀 수용액 220 ml 주입한 후 탈거측을 통하여 누수 여부를 확인하고, 탈거측에 1 M 수산화나트륨 수용액 220 ml를 넣고 교반기를 작동시킨다. 일정 시간 간격으로 마이크로피펫을 사용하여 공급측에서 시료를 채취하여 분석한다.

3-2-3. 분배 계수 측정

마이크로피펫을 사용하여 유기상을 5 ml 취한 바이알들을 준비하고, 정해진 여러 농도의 MEK 수용액을 바이알에 각각 5 ml씩 넣는다. 바이

알의 입구를 마개로 밀봉하고 격렬하게 흔들어 준 후 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 항온조에서 24시간동안 두어 평형에 도달하게 한다. 24시간이 경과된 후 분리된 두 층 중에서 MEK 수용액층 중 일부를 시료로 취하여 분석한다.

3-2-4. MEK 분리 실험

MEK 분리 실험은 페놀 분리 실험과 유사한 방식으로 수행되었다. MEK 분리 실험은 지지액막을 사용하는 실험이 아니기 때문에 유기상을 함침시킬 필요가 없다. 따라서 MEK 분리 실험은 다공성 PVDF 분리막을 장착시킨 다음 일정 농도로 MEK를 물에 희석한 수용액을 220 ml 주입하고 분리기의 탈거 유기 용매를 같은 부피만큼 주입한다. 실험은 분배 계수가 일정한 영역에 속하는 수용액상의 MEK 농도를 사용하여 실험하였다. 또한, 페놀 분리 실험 결과를 통해 알 수 있듯이, 교반기의 회전속도로서 최대의 총괄물질전달계수를 얻을 수 있는 500 rpm(revolution per minute)으로 고정하였다. 정해진 속도로 교반기를 작동한 다음 일정 시간 간격으로 수용액 상의 시료를 채취, 분석한다. 탈거측으로 수산화나트륨 수용액 대신 MEK 추출 성능이 우수하다고 알려진 dodecane과 2,2,4-trimethyl pentane을 유기상으로 사용하여 실험을 수행하였다.

3-2-5. 분석

굴곡도 실험에 사용된 톨루엔과 페놀 분리 실험에 사용된 페놀의 분석은 HPLC(YL 9300, YoungLin, Korea)를 사용하여 분석하였으며, Nova_Pak[®] C18(60Å, 4 μm , Waters, U.S.A.)를 칼럼으로 사용하였다. Acetonitrile 50 vol.%, 물 50 vol.%의 혼합용액을 5 ml/min의 유속으로 맞추어 이동상으로 사용하였고, 20 μl 의 시료 채취관(sample loop)을 사용하였다.

MEK의 농도 분석은 GC(M600D, YoungLin, Korea)를 사용하였으며, PORAPAK Q(80/100 mesh, Hewlett Packard, U.S.A.) 충전칼럼을 사용하여 FID(flame ionization detector) 검출기로 분석하였다. 이동상으로 사용한 질소의 유속은 30 ml/min로 유지하였으며, 오븐의 온도는 최초 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 12분간 상승시켜 220 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올린 후 3분간 유지하도록 프로그래밍하여 사용하였다. 주입기의 온도는 200 $^{\circ}\text{C}$, 검출기의 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하여 사용하였다.

Table 1. Specification of batch membrane cell

Volume of each cell	250 ml
Contacting area of membrane	11.34 cm^2
Main body material	PE, PTFE
Flange material	aluminium
Impeller	PTFE, diameter(d)=4 cm

4. 결과 및 고찰

4-1. 굴곡도

시간에 따른 공급측과 탈거측의 톨루엔의 농도 변화를 Fig. 4에 나

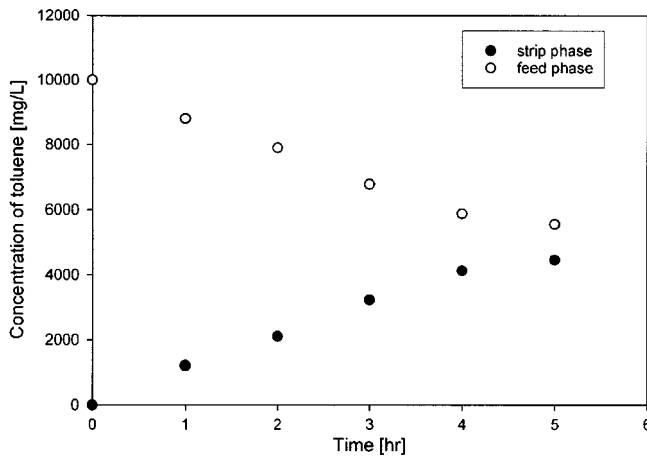


Fig. 4. Concentration change of toluene. temperature=25 °C, impeller speed=500 rpm, impeller diameter=4 cm.

타내었다.

Fig. 4의 실험 결과를 식 (1)에 대입하여 얻어진 3시간 동안의 평균 굴곡도는 3.05이었으며, 이 값을 이후의 분리 실험에 사용하였다.

4-2. 페놀 분리 실험을 통한 물질전달 상관관계식 상수 결정

페놀 분리 실험을 통하여 Sh 수와 Re 수 및 Sc 수 관계식의 상수 a 와 b 를 결정하기 위해서는 먼저 식 (12)의 상수항인 K_D 와 k_m 을 결정하여야 한다. 분리막 내부의 국부물질전달계수 k_m 은 식 (7)에 의해 얻어진다. k_m 의 계산에 필요한 상수항의 값은 PVDF 분리막의 제조사인 Millipore에서 제공한 공극률($\epsilon=0.7$)과 분리막 두께($\delta=120\mu m$)를 사용하였고, 굴곡도 실험을 통하여 얻어진 굴곡도($\tau=3.05$)를 사용하였다.

지지액막의 합침 용 유기상으로 사용된 Tri-n-butyl phosphate(TBP) 내에서 페놀의 확산계수 D_{PhOH} 는 다음과 같은 Wilke-Chang 식[18]을 사용하여 얻었으며, 몰부피, \tilde{V} 는 Tyn-Calus 식[19]을 사용하여 계산하였다.

$$D_{PhOH,TBP} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi_{TBP} M_{TBP})^{1/2} T}{\mu_{TBP} \tilde{V}_{PhOH}^{0.6}} \quad (36)$$

$$\tilde{V}_{PhOH} = 0.285 V_{c,PhOH}^{1.048} \quad (37)$$

ϕ 는 용매의 결합인자, M 은 용매의 분자량, T 는 절대온도, \tilde{V} 는 용질의 몰부피, V_c 는 용질의 임계몰부피이다.

실험 결과를 계산하는데 필요한 물질의 화학적, 물리적 특성치는 참고문헌[20]을 통하여 얻었다. 페놀의 임계점에서의 몰부피는 $229\text{ cm}^3/\text{mol}$ 이며, 이 값을 식 (37)에 대입하여 얻은 페놀의 몰 부피는 $\tilde{V}_{PhOH}=84.7\text{ cm}^3/\text{mol}$ 이고, TBP 중의 페놀의 확산계수 $D_{PhOH,TBP}=7.403 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ 로 얻을 수 있다. 따라서 분리막 내부에서 페놀의 국부물질전달계수 $k_m=1.4159 \times 10^{-4}\text{ cm/s}$ 로 계산되었고, 분배 계수 K_D 는 참고문헌[21]에서 얻은 290을 사용하였다.

계산된 k_m 과 K_D 및 식 (12), (2), (14), (15)를 사용하고 교반기 속도 변화에 따른 실험적 총괄물질전달계수 $K_{overall}$ 로부터 국부물질전달계수를 산출함으로써 Sh 수를 Re 수와 Sc 수의 함수로 나타낼 수 있다.

물에 대한 페놀의 확산계수 D_{PhOH,H_2O} 는 TBP에 대한 페놀의 확산계수와 같은 방식으로 계산된 $1.172 \times 10^{-5}\text{ cm/s}$ 를 사용하였다. Table 2에 교반기 속도 변화에 따른 Sh 수 계산 값을 나타내었으며, 교반기 회전속도에 따른 총괄물질전달계수의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 분배 계수 K_D 가 일정한 값을 나타내는 회박액의 농도로 적합한 공급측 초기 농도로서 $1,000\text{ mg/l}$ 를 선정하여 실험을 수행하였다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 교반기 회전 속도를 증가시키면 총괄물질전

Table 2. Sherwood number variations in terms of revolution per minute (rpm)

rpm	$K_{overall}$ [cm/s]	k_{adj} [cm/s]	N_{Re}	N_{Sh}	N_{Sc}
100	3.2369×10^{-4}	3.2626×10^{-4}	2,961	111.35	
200	4.9618×10^{-4}	5.0225×10^{-4}	5,922	171.42	
300	9.3070×10^{-4}	9.5228×10^{-4}	8,882	325.01	768
400	1.0733×10^{-3}	1.1021×10^{-3}	11,843	376.15	
500	1.4339×10^{-3}	1.4858×10^{-3}	14,803	507.10	

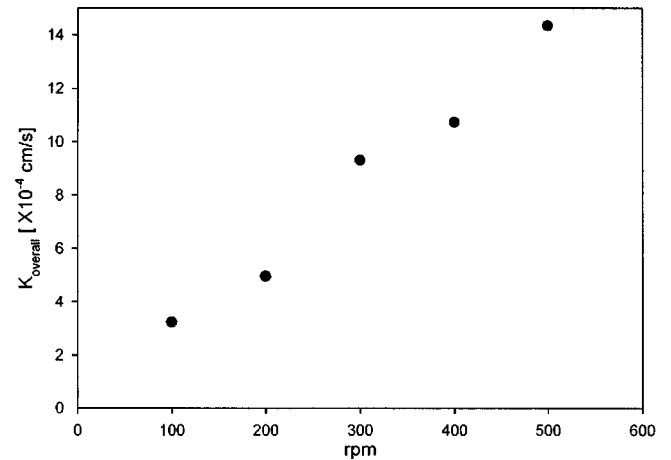


Fig. 5. Variations of $K_{overall}$ in terms of rpm.

달계수가 증가하는데 이 현상은 분리막의 공급측 면과 탈거측 면에 작용하는 경계층의 두께가 얇아지기 때문인 것으로 생각된다. 회전 속도가 500보다 큰 경우에는 총괄물질전달계수가 감소하는 현상이 나타나는데 이것은 경계층이 너무 얇아지고 격렬한 난류 흐름이 생겨 분리막 내부에 함침된 유기상이 수용액상으로 점차적으로 분리되어 나오거나, 난류 형성에 따른 수용액상 표면으로부터의 공기 기포 유입에 따라 소수성의 공기 기포가 같은 소수성인 분리막 기공에 함침된 유기상이 쉽게 떨어져 나올 수 있도록 하기 때문인 것으로 판단된다.

Sh 수와 Re 수, Sc 수의 상관관계를 나타낸 식 (13)의 양변에 자연로그를 취하여 정리하면 이용하기 쉬운 다음과 같은 형태의 대수식 형태로 전환시킬 수 있다.

$$\ln N_{Sh} = \ln a + b \ln N_{Re} + \frac{1}{3} \ln N_{Sc} \quad (38)$$

식 (38)에 실험에서 얻어진 N_{Sc} 값을 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln N_{Sh} = b \ln N_{Re} + (2.2146 + \ln a) \quad (39)$$

식 (39)에 의거하여 $\ln N_{Re}$ 를 x축으로 $\ln N_{Sh}$ 를 y축으로 하는 그래프를 그리면, 그 기울기로부터 상수 b 를, y축 절편으로부터 상수 a 를 얻을 수 있다. Fig. 6에 $\ln N_{Re}$ 대 $\ln N_{Sh}$ 의 그래프를 나타내었다. 그래프의 기울기로부터 상수 b 는 0.958, y축 절편으로부터 상수 a 는 5.358×10^{-3} 의 값을 얻었다. 이 값들을 이용하여 본 연구에 사용된 분리 실험 장치의 Sh 수, Re 수, Sc 수의 상관관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$N_{Sh} = (5.358 \times 10^{-3}) N_{Re}^{0.958} N_{Sc}^{1/3} \quad (40)$$

4-3. 분배 계수 결정

참고문헌[22]을 통하여 MEK/물/유기 용매 계에서 MEK에 대하여 추출 성능이 뛰어난 것으로 알려진 2가지 유기 용매를 선정하여 분배 계수를 측정하였다. 선정된 유기 용매들의 일반적인 물성을 Table 3에 정리하였다.

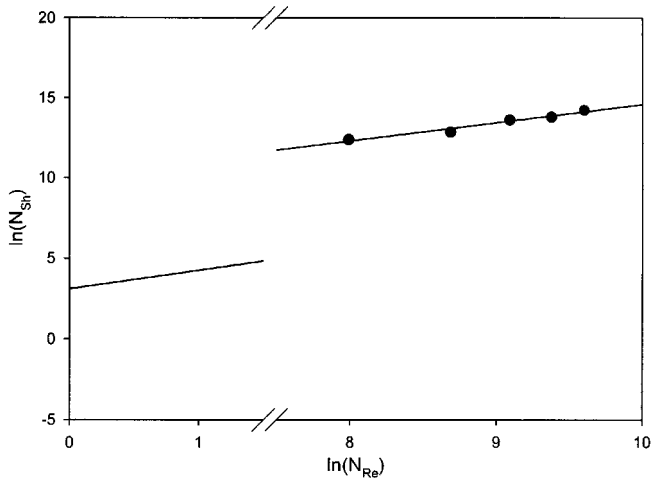
Fig. 6. Plot of $\ln N_{Re}$ vs. $\ln N_{Sh}$, applicable in $3,000 < N_{Re} < 15,000$.

Table 3. Physical properties of organic solvents

Solvents	Molecular weight	Boiling point [°C]	Density [g/cm ³]	Viscosity [cP]
Dodecane	170.34	216	0.750	1.508
2,2,4-trimethyl pentane	114.23	98-99	0.692	0.502

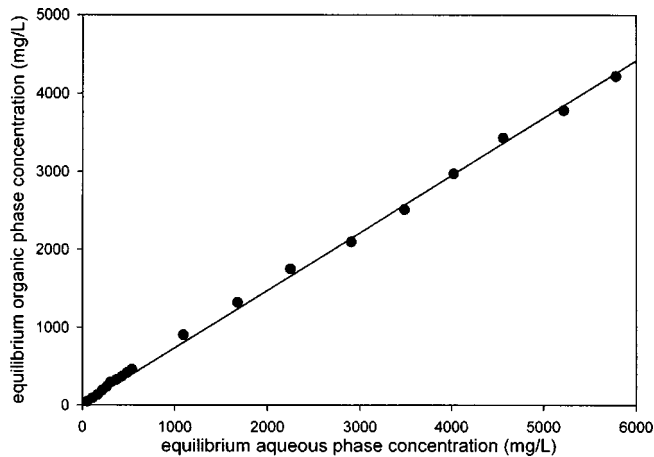


Fig. 7. Distribution coefficient of MEK in dodecane.

분배 계수의 정의에 관한 식 (8)을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$C_{or,eq.} = K_D C_{aq,eq.} \quad (41)$$

즉, 수용액상 평형농도 $C_{aq,eq.}$ 를 x축으로, 유기상 평형농도 $C_{or,eq.}$ 를 y축으로 하는 그래프의 기울기가 분배 계수 K_D 에 해당된다. Fig. 7과 Fig. 8에 dodecane과 2,2,4-trimethyl pentane(TMP) 각각에 대한 MEK의 분배 계수를 얻기 위한 그래프를 나타내었으며 그래프의 기울기로부터 얻어진 분배 계수값은 각각 0.7363과 0.7536이었다.

TMP에 대한 MEK의 분배 계수값은 dodecane의 경우와 비슷한 값을 나타내었다.

4-4. 접촉식 분리막 물질전달계수

유기상으로 dodecane 혹은 TMP를 사용하고, 공급측 MEK 초기 농도 1,000 mg/l를 사용한 분리 실험 결과로서 시간 변화에 따른 수용액상의 MEK의 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 6시간 동안의 실험 결과, dodecane을 유기상으로 사용한 경우 수용액상의 MEK 농도는 점진적으로 감소되었으며, 그래프의 기울기가 일정한 값을 나타내는 것으로

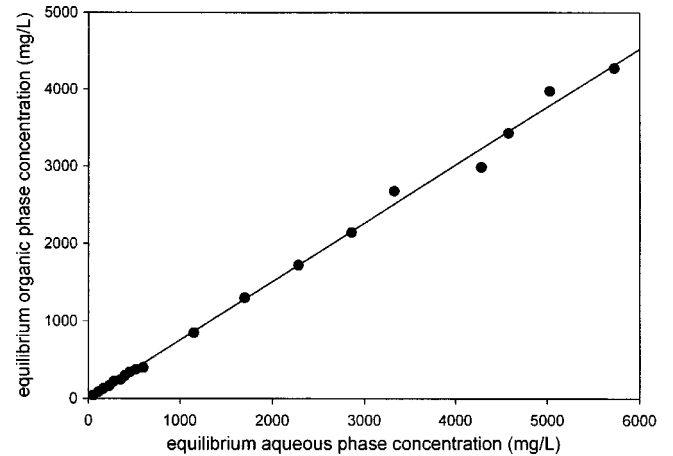


Fig. 8. Distribution coefficient of MEK in TMP.

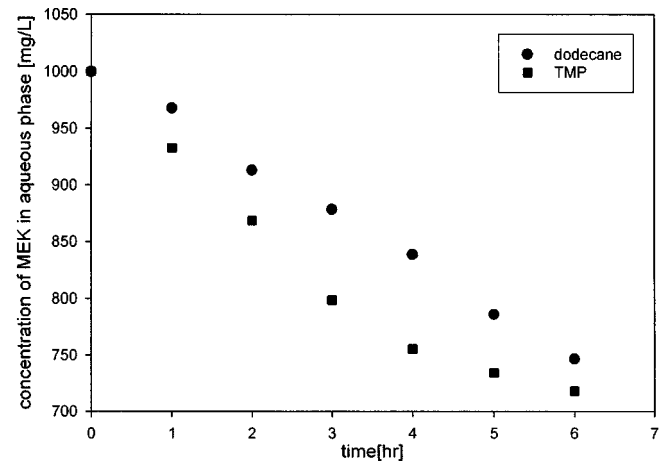


Fig. 9. Concentration of MEK in aqueous phase as a function of time with two different organic phases.

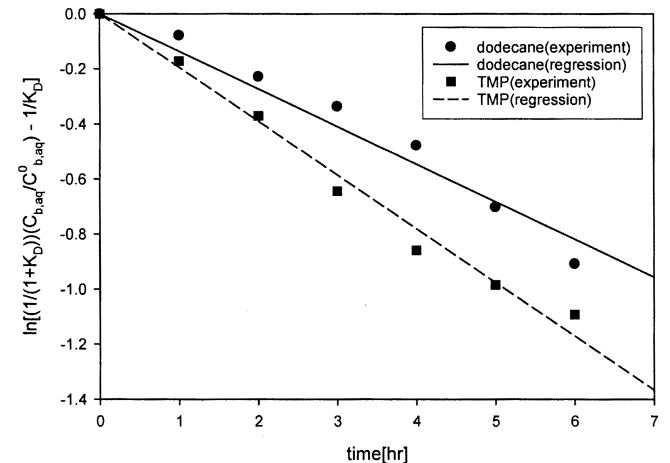


Fig. 10. Plot of Eq. (32) as a function of time with two different organic phases.

보아, 6시간 이후에도 충분한 MEK 분리 능력을 가지고 있을 것으로 판단된다. 그러나 유기상으로 TMP를 사용한 경우 dodecane과 마찬가지로 점진적으로 감소되었지만, 4시간 이후에는 분리 능력이 다소 떨어져 그래프의 기울기가 점차 완만하게 바뀌어 확인할 수 있었다.

분리 실험 결과를 식 (32)에 따라 시간 변화에 따른 $\ln[(1/(1+k_D))(C_{b,aq.}/C_{b,aq.}^0) - 1/k_D]$ 값으로 변형하여 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 볼 수

Table 4. Theoretical mass transfer resistances

Organic phase		$\frac{1}{k_{aq}}$	$\frac{1}{K_D k_m}$	$\frac{1}{K_D k_{or}}$	$\frac{1}{K_{overall}}$
Dodecane	value	750.02	5369.85	1376.71	7496.58
	%	10.00	71.63	18.37	100.00
TMP	value	750.02	2333.94	438.33	3522.30
	%	21.29	66.26	12.45	100.00

Table 5. Overall mass transfer coefficients for MEK separation by membrane contactor

Organic phase	Overall mass transfer coefficients, experimental [cm/s]			Overall mass transfer coefficients, theoretical [cm/s]
	Initial concentration [mg/l]			
	500	1,000	10,000	
Dodecane	2.0162×10^{-4}	3.1226×10^{-4}	2.6035×10^{-4}	1.3339×10^{-4}
TMP	5.4407×10^{-4}	4.4634×10^{-4}	5.3243×10^{-4}	2.8391×10^{-4}

있듯이 실험값들은 식 (32)로 잘 나타낼 수 있었으며 기류기로부터 실험적 총괄물질전달계수를 얻을 수 있었다.

최대의 총괄물질전달계수를 얻을 수 있는 회전속도인 500 rpm에 의해 Re수가 결정되고, 수용액의 점도, 밀도 및 수용액에서의 MEK의 확산계수로 얻어지는 Sc수가 결정되면 식 (40)에 의해 Sh수를 계산할 수 있다. Sh수의 정의에 따라 수용액측의 국부물질전달계수 k_{aq} 를 얻을 수 있으며, 예측된 k_{aq} 를 식 (35)에 대입하여 유기상측의 국부물질전달계수 k_{or} 을 얻을 수 있다. 계산된 분리막 내부의 국부물질전달계수 k_m 과 실험을 통해 얻어진 분배 계수 K_D 를 식 (26)에 대입하면 이론적인 총괄물질전달계수를 산출할 수 있고, 실험을 통해 얻어진 총괄물질전달계수와 비교할 수 있다.

국부물질전달계수들이 총괄물질전달계수에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 식 (26)의 각 항들의 값을 Table 4에 정리하였다. Table 4에서 볼 수 있듯이, 국부물질전달계수의 역으로 나타나는 물질전달저항은 dodecane과 TMP 모두에서 분리막 내부의 물질전달저항이 가장 크게 나타남을 알 수 있다. Dodecane의 경우 전체 물질전달저항 중 약 71%, TMP의 경우 약 66%를 차지해 접촉식 분리막 기술에 의한 MEK의 분리는 분리막 내부에서의 분리 속도가 전체 시스템의 분리 속도의 율속 단계로 작용함을 알 수 있다. 수용액상 측의 물질전달 저항값은 dodecane과 TMP의 영향을 받지 않아 같은 값을 나타내지만 유기상 측의 물질전달저항은 dodecane이 TMP보다 약 3배가량 크게 나타나는데, 이것은 식 (35)를 통해 알 수 있듯이, 두 물질의 밀도 차가 크지 않은 상황에서 dodecane의 점도가 약 3배 크기 때문에 유기상에서의 확산계수 $D_{MEK,or}$ 의 값이 TMP에서 더 크게 나타나고, 점도가 작은 TMP의 Re수 값이 커지므로, 결과적으로 TMP의 k_{or} 값이 커지게 되기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 유기상으로 사용되는 물질의 점도가 증가하면 수용액측의 물질전달저항이 총괄물질전달계수에 미치는 영향보다 유기상측의 물질전달저항이 미치는 영향이 더욱 커짐을 알 수 있다.

Table 5에 실험적으로 얻어진 총괄물질전달계수와 이론적으로 얻어진 총괄물질전달계수를 나타내어 비교하였다. Table 5에서 알 수 있듯이 dodecane과 TMP 모두 실험적으로 얻어진 총괄물질전달계수가 이론적으로 얻어진 총괄물질전달계수보다 1.5-2배 정도 크게 나타남을 알 수 있다. 실험적 총괄물질전달계수와 이론적 총괄물질전달계수는 같은 10^{-4} 의 차수를 갖고 있는 범위내에서 비교적 잘 일치한다고 볼 수 있다. 이론적 총괄물질전달계수가 약간 작게 나타나는 것은 다음과 같은 몇 가지 원인에 기인할 수 있을 것으로 예상된다. 즉, 총괄물질전달계수의 이론식 유도과정에서 알 수 있듯이 다공성 분리막의 물리적 특성들이 영향을 미칠 수 있다고 사료된다. 즉, 다공성 분리막은 균일한 실린더 형상의 기공들이 일정 굴곡율을 지닌다고 가정하고 식을 유도하였다. 그러나 실제 분리막 내의 기공은 실린더 형상이 아니고, 불규칙한 형태와 크기 분포를 나타내는 기공으로 구성되어 있다. 따라서 위에서 서술한

기공의 굴곡율 값을 이론적 값으로 사용할 수 있으나 정확하게 표현된 값은 아니라고 할 수 있다. Table 4에서 알 수 있듯이, 분리막 자체에 의한 물질전달저항이 율속단계이기 때문에 기공의 굴곡율이 전체 총괄물질전달계수에 큰 영향을 줄 것으로 사료된다. 즉, 실제 굴곡율 값이 측정된 값보다 작을 경우 이론적 총괄물질전달계수 값은 크게 증가할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 실험적으로 측정된 총괄물질전달계수로부터 역계산으로 굴곡율 값을 산출하여 사용한다면 이론적 총괄물질전달계수 값이 실험값에 근접할 수 있을 것으로 사료되며 이 부분에 대한 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 생각된다. 또한, 총괄물질전달계수의 계산 시 사용되는 수용액상 및 유기상의 밀도, 점도 등을 대입할 때 순수한 용매인 물과 유기상의 값을 사용하였다. 이로 인한 오차도 이론적 총괄물질전달계수에 영향을 줄 것으로 판단된다. 용질인 MEK가 다량 함유되면 밀도 및 점도에 크게 영향을 줄 수 있지만, 실험에 사용한 MEK 농도는 수용액에 영향을 줄 정도가 아닌 미량의 MEK가 녹아 있는 경우에 해당하므로 개발된 식에 순수 용매값을 사용하여도 무방할 것으로 사료된다. 이에 따라, 계산된 총괄물질전달계수는 실험적 총괄물질전달계수와 약간의 오차가 발생하였지만, 본 연구를 통해 얻은 Sh수의 Re수 및 Sc수와 상관관계식으로 총괄물질전달계수를 예측, 사용할 경우 약간의 오차를 감수한다면 큰 무리가 없을 것으로 판단된다.

5. 결 론

소수성 고분자 분리막을 이용하는 접촉식 분리막 기술을 사용하여 수용액상의 MEK를 유기상으로 추출하는 연구를 수행하여 실험적 총괄물질전달계수를 얻을 수 있었으며 총괄물질전달계수를 이론적으로 예측할 수 있는 관계식을 도출하였다. 페놀 분리 실험을 통하여 본 연구에 사용된 실험 장치의 Sh수와 Re수 및 Sc수의 상관관계식을 도출하였으며, dodecane, TMP를 사용하여 수용액상의 MEK를 유기상으로 추출하는 실험을 수행하여 총괄물질전달계수를 얻을 수 있었다. 이론적으로 계산된 총괄물질전달계수와 비교한 결과, 약간의 차이가 있었지만 같은 차수를 갖는 범위 내에서 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2001년도 충남대학교 자체연구비의 지원에 의해 연구되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

A : contact area [cm²]

C	: concentration [mg/cm ³]
D	: diffusivity [cm ² /s]
d	: diameter of impeller [cm]
J	: flux [g/cm ² · s]
K _{overall}	: overall mass transfer coefficient [cm/s]
k	: individual local mass transfer coefficient [cm/s]
M	: molecular weight [g/mol]
r	: revolution per second of impeller [rps]
T	: temperature [K]
t	: time [s]
V	: volume of feed and strip side [cm ³]
\tilde{V}	: molar volume [cm ³ /mol]

무차원군

N _{Re}	: reynolds number
N _{Sh}	: sherwood number
N _{Sc}	: schmidt number

그리스 문자

δ	: thickness of membrane [cm]
ϵ	: porosity
μ	: viscosity [g/cm · s]
ρ	: density [g/cm ³]
τ	: tortuosity
ϕ	: association factor

아래첨자

A	: solute
B	: solvent
aq	: aqueous side
or	: organic side
b	: bulk
f	: feed side
s	: strip side
1	: interface between feed solution and membrane
2	: interface between membrane and strip solution
0	: initial condition
c	: critical point

참고문헌

1. Chemical Market Research Inc., Chemical Journal, 14(1997).
2. Korean Occupational Safety & Health Agency, MSDS(2002).
3. Kim, H. K., Lee, J. S., Han, J., Nah, B. K., Jung, Y. S. and Song, H. K., "A Theoretical Study on MEK-Water Separation by Azeotropic Distillation," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(2), 213-224(1995).
4. Kim, H. K., Kim, S. H., Han, J., Nah, B. K., Jung, Y. S. and Song, H. K., "A Theoretical Study on the Separation of MEK from MEK-Water-Toluene Mixture by Azeotropic Distillation," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(2), 201-207(1996).
5. Lee, H. W., Nah, K. S., Moon, I., Song, H. K. and Nah, B. K., "Recovery of MEK with Polymer Adsorbent," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(2), 276-283(1999).
6. Lee, H. W., Kim, J. S., Han, J., Song, H. K. and Nah, B. K., "Adsorption and Desorption Characteristics of MEK with Activated Carbon and Polymer Adsorbents," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(1), 120-125(1999).
7. Davis, W. T., Kim, G. D. and Perry, T. C., "Study of the Adsorption/Removal Efficiency of Woven and Nonwoven Activated Carbon Fabrics for MEK," *Sep. Sci. and Tech.*, **36**(5-6), 931-940(2001).
8. Chiang, H. L., Huang, C. P. and Chiang, P. C., "The Adsorption of Benzene and Methyl ethyl ketone onto Activated Carbon: Thermodynamic Aspects," *Chemosphere*, **46**(1), 143-152(2002).
9. Elabd, Y. A. and Barbari, T. A., "Separating Solvation from Molecular Diffusion in Polymers," *AIChE J.*, **47**(6), 1255-1262(2001).
10. Smetana, J. F., Falconer, J. L. and Noble, R. D., "Separation of Methyl Ethyl Ketone from Water by Pervaporation using a Silicalite Membrane," *J. of Memb. Sci.*, **114**(1), 127-130(1996).
11. Shim, J. S., Kim, H. S., Lee, K. B., Lee, J. K. and Park, B. S., "Solvent Vapor Treatment Technology(I): Design of Absorption Tower," Korean Institute of Chemical Engineers, **6-1**, Seoul, 1661(2000).
12. Burgos, N., Paulis, M., Antxustegi, M. M. and Montes, M., "Deep Oxidation of VOC Mixtures with Platinum Supported on Al₂O₃/Al Monoliths," *Applied Catalysis B: Environmental*, **38**(4), 251-258(2002).
13. Chang, M. B. and Chang, C. C., "Destruction and Removal of Toluene and MEK from Gas Streams with Silent Discharge Plasma," *AIChE J.*, **43**(5), 1325-1330(1997).
14. Geankoplis, C. J., Mass Transfer Phenomena, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, NY(1972).
15. Yun, C. H., Prasad, R. and Sirkar, K. K., "Membrane Solvent Extraction Removal of Priority Organic Pollutants from Aqueous Waste Streams," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(7), 1709-1717(1992).
16. Urtiaga, A. M., Ortiz, M. I. and Salazar, E., "Supported Liquid Membranes for The Separation-Concentration of Phenol. 1. Viability and Mass-Transfer Evaluation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(3), 877-886(1992).
17. Marangozis, J. and Johnson, A. I., "A Correlation of Mass Transfer Data of Solid-Liquid Systems in Agitated Vessels," *Canadian J. of Chem. Eng.*, Dec., 231-237(1962).
18. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, NY(1960).
19. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
20. Dean, J. A., Lange's Handbook of Chemistry, 14th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1992).
21. Ahn, H., Lee, Y., Yoon, I. J. and Kim, M., "Supported Liquid Membrane Composed of Tri-n-butyl Phosphate or Liquid Polymer for Phenol Separation," *Membrane Journal*, **8**(4), 228-234(1998).
22. Perry, R. H. and Chilton, C. H., Chemical Engineers' Handbook, 5th ed., McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo(1973).