

과산화수소 농축을 위한 투과증발공정 모델링

구연후휴 · 이성택 · 최수형[†]

전북대학교 반도체·화학공학부
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
(2010년 12월 8일 접수, 2011년 4월 6일 채택)

Modeling of a Pervaporation Process for Concentrating Hydrogen Peroxide

Huu Hieu Nguyen, Sung Taek Lee and Soo Hyung Choi[†]

School of Semiconductor and Chemical Engineering, Chonbuk National University,
664-14, 1 ga, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 561-756, Korea
(Received 8 December 2010; accepted 6 April 2011)

요 약

본 연구의 목적은 과산화수소 농축을 위한 투과증발공정의 수학적 모델을 제시하는 것이다. 대상공정은 NASA에서 개발한 것으로 쉘과 멤브레인 튜브들로 구성되어 있다. 쉘과 튜브에는 각각 과산화수소용액과 sweep gas가 향류로 흐른다. 이때 막을 통해 투과증발되는 기체에는 과산화수소보다 물분자가 더 많기 때문에 과산화수소를 농축할 수 있다. 이 공정의 수학적 모델은 투과물의 흡수-확산 메커니즘에 기초한 비선형 편미분 및 대수 방정식, 투과물 플럭스의 온도 의존성에 대한 아레니우스 관계, 그리고 막 모듈 내의 액상 농도와 흐름에 대한 질량 및 운동량 수지식의 형태로 개발하였다. 과산화수소 농축물 농도의 동적 거동은 제안된 모델의 단순화된 형태를 풀어 모사하였고 그 결과값을 NASA 특허에서 보고된 실험자료와 비교하였다.

Abstract – The objective of this study is to propose a mathematical model for a pervaporation process for concentrating hydrogen peroxide. The process was developed by NASA, which consists of a shell and membrane tubes, where a liquid hydrogen peroxide solution flows in the shell, and a sweep gas flows in the tubes countercurrent to each other. The liquid retentate is concentrated as more water molecules permeate and evaporate through the membrane than hydrogen peroxide. For this process, a mathematical model has been developed in the form of a system of nonlinear partial differential algebraic equations based on a sorption-diffusion mechanism for permeation, an Arrhenius relationship for the temperature dependency of the permeate flux, and mass and momentum balances for the liquid concentrations and flows in the membrane module. The dynamic behavior of the concentration of hydrogen peroxide in the retentate side has been simulated by solving a simplified version of the proposed model, and the result is compared with the experimental data reported in the NASA patent.

Key words: Modeling, Pervaporation Process, Concentrating, Hydrogen Peroxide, Membrane

1. 서 론

과산화수소(H_2O_2)는 친환경적이며 효과적인 산화제로 산업 전반에서 다양하게 사용되고 있다[1]. 대부분의 과산화수소는 AO (anthraquinone oxidation) 공정으로 미정제 과산화수소(25~45 wt%)를 제조한 후 상용등급으로 농축한다[2]. 특히, 85~98 wt%의 농도로 농축된 고농도 과산화수소(high test peroxide, HTP)는 촉매와 접촉하게 되면 뜨거운 증기와 산소로 급격하게 분해되기 때문에 로켓의 추진제로도 사용이 가능하다[1,3]. 과산화수소를 농축하는 대표적인 방법은 감압증류법이고 이 방법으로 제조시 상업증류보다는 덜 위험

하지만 고농도의 과산화수소 증기를 다루어야 하므로 본질적으로 매우 위험하다. 최근 NASA에서 Nafion[®]과 polysulfone hollow fiber 막을 이용한 막분리기술을 이용하여 고농도 과산화수소 농축을 위한 투과증발공정을 개발하였다[4]. 이 방법은 고농도 과산화수소를 액상으로만 다루기 때문에 상대적으로 안전하다.

투과증발(pervaporation, PV) 공정은 선택적 투과막을 이용해 부분증발을 일으켜 액체 혼합물 분리에 사용되는 막 기술이다[5]. Fig. 1에 나타난 것처럼, 대기압 하에서 공급된 유입물이 막과 접촉한 후 진공이나 sweep gas에 의해 막을 통하여 투과증발되며 이때 과산화수소분자보다 물분자가 상대적으로 더 많이 투과증발되기 때문에 과산화수소의 농축이 가능하다. 이 공정의 추진력은 공급물과 투과물 사이의 분압 차로 인한 화학적 활동도 차이로 발생한다[6,7].

막을 통한 분자의 이동은 광범위하게 연구되어 왔고, 물질전달공

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: soochoi@jbnu.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

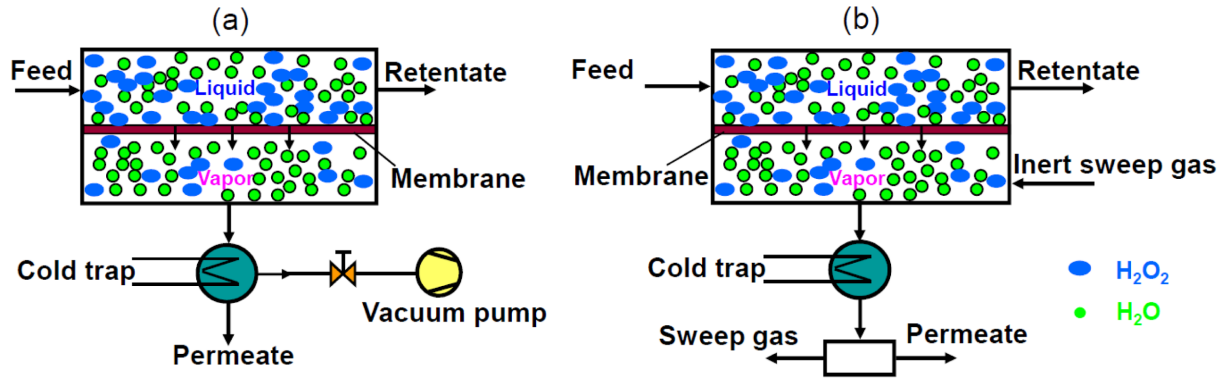


Fig. 1. Schematic diagram of PV using (a) vacuum pump, and (b) sweep gas.

정을 예측하기 위한 많은 모델이 제안되었다. 그 중에서 용해-확산 메커니즘은 선택적 수차, 확산, 증발의 단계로 발생하는 투과증발을 묘사하는데 있어 가장 널리 사용되었다[8-10]. 또한 투과증발에 대한 추진력은 온도의 함수이므로 아레니우스 관계식을 투과물 플럭스에 적용할 수 있다[9].

본 연구에서는 투과증발공정을 설계하기 위해 용해-확산 메커니즘과 아레니우스 관계식을 결합하여 투과플럭스를 예측했다. 또한 막 농축기에서 과산화수소의 농도와 흐름을 보기 위해 질량과 운동량 수지식에 근거한 비선형 편미분 대수 방정식을 세웠다. 이 모델을 이용하여 과산화수소 농도의 동적 거동을 예측하고 NASA에서 발표한 실험결과와 비교할 것이다.

2. 모델링

2-1. 투과 방정식

투과증발공정의 물질전달은 흡수-확산 메커니즘(Fig. 2)과 투과계수[6,7]의 아레니우스 관계식으로 표현할 수 있다. 이러한 접근으로 물질의 투과물 플럭스(J_i)는 다음과 같이 표현된다.

$$J_i = Q_{ref,i} \exp \left[-\frac{E_{PV,i}}{R} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] (\gamma_i x_i p_{Sat,i}^0 - \gamma_i p_P) \quad (1)$$

만약 멤브레인을 통과한 투과물이 다량의 sweep gas와 섞이면 $y_i \approx 0$, 진공이 걸리면 $p_P \approx 0$ 이므로 투과된 물질의 분압은 무시할 수 있다. 즉, 물질이 투과되는 추진력은 공급된 물질의 증기압만으로 발생하

게 되고 투과물 플럭스 방정식의 최종형태는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$J_i = Q_i \gamma_i x_i p_{Sat,i}^0 \quad (2)$$

여기서 Q_i 는 다음과 같이 정의된 투과계수이다.

$$Q_i = Q_{ref,i} \exp \left[-\frac{E_{PV,i}}{R} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3)$$

과산화수소(γ_H)와 물(γ_W)의 활동도 계수는 다음 식으로 추정할 수 있다[11].

$$\gamma_H = \exp \left\{ \frac{x_W^2}{RT} [B_0 + B_1(3 - 4x_W) + B_2(1 - 2x_W)(5 - 6x_W)] \right\} \quad (4)$$

$$\gamma_W = \exp \left\{ \frac{(1 - x_W)^2}{RT} [B_0 + B_1(1 - 4x_W) + B_2(1 - 2x_W)(1 - 6x_W)] \right\} \quad (5)$$

여기서 $B_0 = -1017 + 0.97T$, $B_1 = 85$, $B_2 = 13$, $R = 1.987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 인 보편기체상수이다.

과산화수소와 물의 증기압(mmHg)은 주어진 온도(K)에서 각각 다음 식으로 계산할 수 있다[11].

$$\log p_H(T) = D + \frac{A}{T} + B \log T + CT \quad (6)$$

여기서 $D = 44.5760$, $A = -4025.3$, $B = -12.996$, $C = 4.6055 \times 10^{-3}$ 이다.

$$\log p_W(T) = G + \frac{A}{T} + B \log T + CT + DT^2 + ET^3 + FT^4 \quad (7)$$

여기서 $G = 19.3011421$, $A = -2892.3693$, $B = -2.892736$, $C = -4.9369728 \times 10^{-3}$, $D = 5.606905 \times 10^{-6}$, $E = -4.645869 \times 10^{-9}$, $F = 3.7874 \times 10^{-12}$ 이다.

2-2. 질량 및 운동량 수지식

관형막 모듈 내 농축물이 흐르는 경로는 Fig. 3과 같다. 과산화수소 수용액은 쉘안으로 흐르고 막으로 둘러싸인 관 내부로 sweep gas가 흐른다. 다시 말해 관 사이의 틈으로 과산화수소 수용액이 흐르고, sweep gas가 향류로 관 내부에서 흐른다[12]. 물분자가 막을 지나 관 내부로 이동하면서 과산화수소 수용액이 농축된다.

농축물에 대한 각 성분의 질량수지식은 다음의 편미분 방정식으

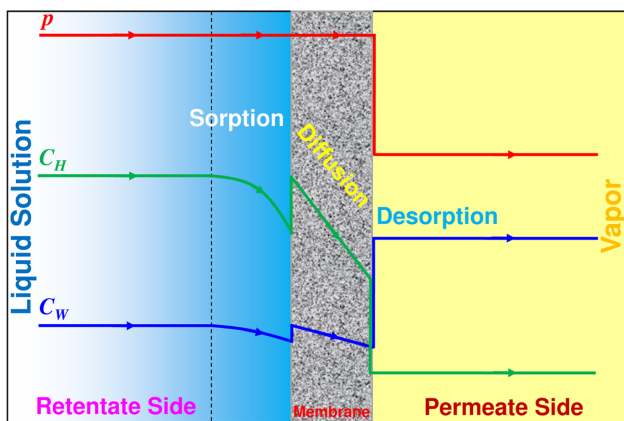


Fig. 2. Schematic representation of concentration and pressure profiles through the membrane.

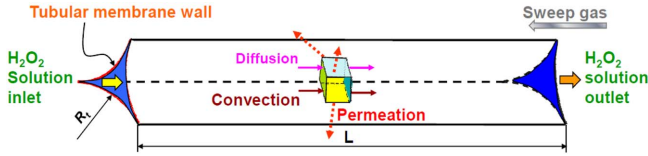


Fig. 3. A path for the retentate flow in the tubular membrane module.

로 표현한다.

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{u}C_H - D\nabla C_H) \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_W}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{u}C_W - D\nabla C_W) \quad (9)$$

연속 방정식과 외부 힘이 무시된 압축성 Navier-Stokes 방정식으로부터 농축물은 다음의 식으로 표현한다[13].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{u}) + \mathbf{u} \cdot \nabla(\rho \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \left(\frac{2}{3}\mu - k \right)(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] \quad (11)$$

여기서 μ 는 열역학적 상태에만 의존하고 속도장에는 의존하지 않는다고 가정되었고, k 는 액체나 다원자분자가 아니고 단원자분자 이상기체인 경우 0이다.

밀도(kg/m^3)는 다음과 같이 계산한다.

$$\rho = M_H C_H + M_W C_W \approx \frac{x_H M_H + x_W M_W}{\frac{x_H M_H}{\rho_H} + \frac{x_W M_W}{\rho_W}} \quad (12)$$

2-3. 초기조건 및 경계조건

위 방정식을 풀기 위한 계의 경계는 Fig. 4에 보이는 것과 같이 유체가 흐르는 경로의 1/6로 정의하였다.

초기조건은 셀이 정지된 물로 채워져 있고 관내에 sweep gas도 흐르지 않는다.

초기: $t=0$, $R_i < r < R_i/\cos\theta$, $0 < \theta < \pi/6$, $0 < z < L$

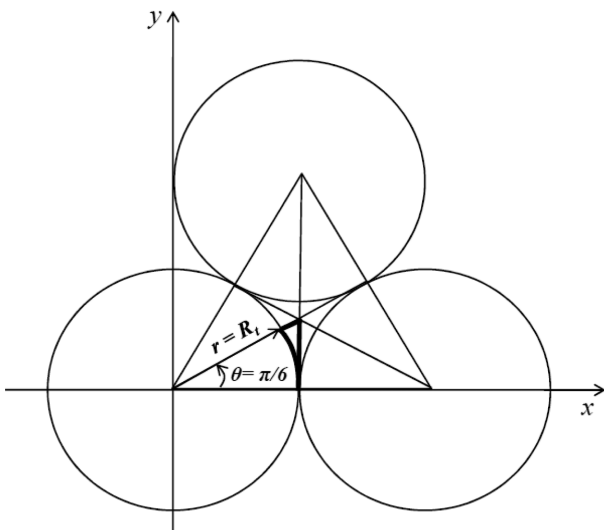


Fig. 4. Cross section of the boundaries of the system.

$$C_H(r, \theta, z, 0) = 0, C_W(r, \theta, z, 0) = \rho_W/M_W, u_r(r, \theta, z, 0) = u_\theta(r, \theta, z, 0) = u_z(r, \theta, z, 0) = 0 \quad (13)$$

입구경계조건은 공급물의 조성하고 유속으로 정의하였다.

입구: $R_i < r < R_i/\cos\theta$, $0 < \theta < \pi/6$, $z=0$, $t > 0$

$$C_H(r, \theta, 0, t) = C_{H0}, C_W(r, \theta, 0, t) = C_{W0}, u_r(r, \theta, 0, t) = u_\theta(r, \theta, 0, t) = 0, u_z(r, \theta, 0, t) = u_0 \quad (14)$$

출구경계조건으로 압력은 대기압이고 물질전달은 대류만 존재한다고 가정하였다. 즉, 출구경계를 노출시키고 농축물의 농도에 대한 어떤 제한사항도 두지 않았다.

출구: $R_i < r < R_i/\cos\theta$, $0 < \theta < \pi/6$, $z=L$, $t > 0$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z}(r, \theta, L, t) = 0, p(r, \theta, L, t) \approx 1 \text{ atm} \quad (15)$$

막표면의 경계조건은 투과물 플럭스와 점착조건으로 다음과 같이 주었다.

막 표면: $r=R_i$, $0 < \theta < \pi/6$, $0 < z < L$, $t > 0$

$$-D_i \frac{\partial C_i}{\partial r}(R_i, \theta, z, t) + u_r(R_i, \theta, z, t)C_i(R_i, \theta, z, t) = J_i, u_\theta(R_i, \theta, z, t) = u_z(R_i, \theta, z, t) = 0 \quad (16)$$

위 식에서 J_i 의 계산에 필요한 물분율은 다음과 같이 계산한다.

$$x_H = \frac{C_H}{C_H + C_W}, x_W = \frac{C_W}{C_H + C_W} \quad (17)$$

마지막으로, 경계 $r=R_i/\cos\theta$ 및 $\theta=\pi/6$ 에 대칭조건을 적용한다.

3. 모 사

본 연구에서는 앞서 제시한 모델식 (8)~(11) 대신 다음과 같은 간단한 1차원 모델식을 사용하였다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(u C_i) + D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{2nR_i}{R_s^2 - nR_i^2} J_i \quad (18)$$

3차원 모델에서 투과증발은 r 방향 경계조건이지만 1차원 모델에서는 z 방향만 존재하므로 투과증발이 원식에 반영되었다.

나머지 모델방정식은 다음과 같다.

$$J_i = Q_i \gamma_i x_i p_{Sat,i}^0 \quad (2)$$

$$x_H = \frac{C_H}{C_H + C_W}, x_W = \frac{C_W}{C_H + C_W} \quad (17)$$

$$C_H + C_W = \phi(x_H) = \left(\frac{x_H}{\phi_H} + \frac{x_W}{\phi_W} \right)^{-1} \quad (19)$$

초기조건($t=0$, $z>0$)은 다음과 같다.

$$C_H(z, 0)=0, C_W(z, 0)=\phi_{H0}, x_H(z, 0)=0, x_W(z, 0)=1, J_H(z, 0)=0, J_W(z, 0)=0, u(z, 0)=0 \quad (20)$$

공급조건($z=0$, $t>0$)은 다음과 같다.

$$C_H(0, t)=x_{H0} \phi(x_{H0}), C_W(0, t)=(1-x_{H0}) \phi(x_{H0}), x_H(0, t)=x_{H0}, x_W(0, t)=1-x_{H0}, u(0, t)=u_0 \quad (21)$$

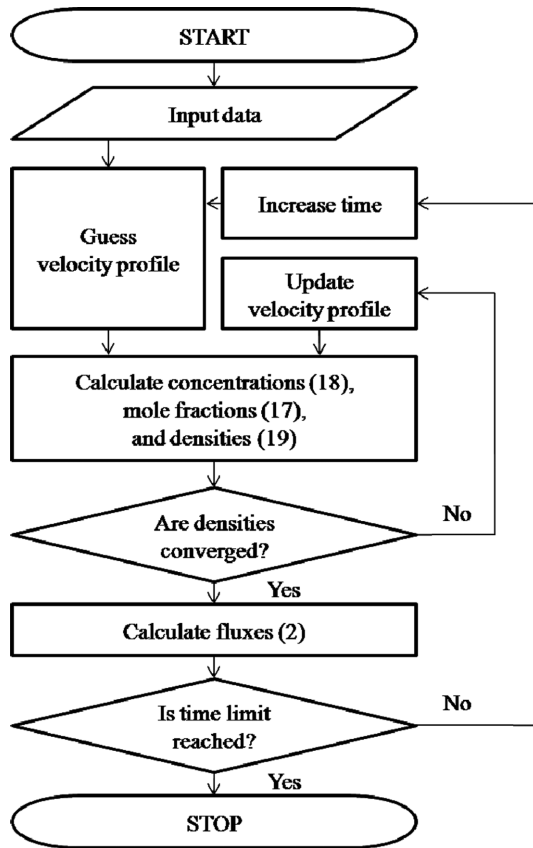


Fig. 5. Flowchart of numerical solution of the proposed model equations.

Table 1. Data for simulation

Parameter	Value	Source
Feed mole fraction of H ₂ O ₂	0.6156	[4]
Density of H ₂ O ₂ , kg/m ³	1447	[14]
Density of H ₂ O, kg/m ³	998.4	[14]
Density of feed solution, kg/m ³	1302	Calculated
Feed concentration of H ₂ O ₂ , kmol/m ³	28.77	Calculated
Feed concentration of H ₂ O, kmol/m ³	17.96	Calculated
Initial concentration of H ₂ O, kmol/m ³	55.42	Calculated
Feed temperature, °C	19	[4]
Permeation coefficient of H ₂ O ₂ , mol/(s·m ² ·bar)	0.07	Estimated
Permeation coefficient of H ₂ O, mol/(s·m ² ·bar)	0.04	Estimated
Membrane area, m ²	55.74	[4]
Membrane tube radius, m	0.002	Chosen
Length of tube, m	1	Chosen
Number of tubes	4436	Calculated
Tube bundle radius, m	0.14	Chosen
Shell radius, m	0.14	Chosen
Feed flow rate, mol/s	0.063	Chosen
Binary diffusivity, m ² /s	1.37×10 ⁻⁹	[15]
Dynamic viscosity, Pa·s	1.24×10 ⁻³	[1]

모델식의 수치해는 상용 tool을 사용하지 않고 C++로 직접 코딩하여 구했다. 편미분 방정식의 시간에 대한 적분은 Euler 방법을, 위치에 따른 속도분포 계산은 Newton-Raphson 방법을 사용했다. Fig. 5는 위의 1차원 모델로 단순화한 모델식을 푸는 방법을 흐름도로 나

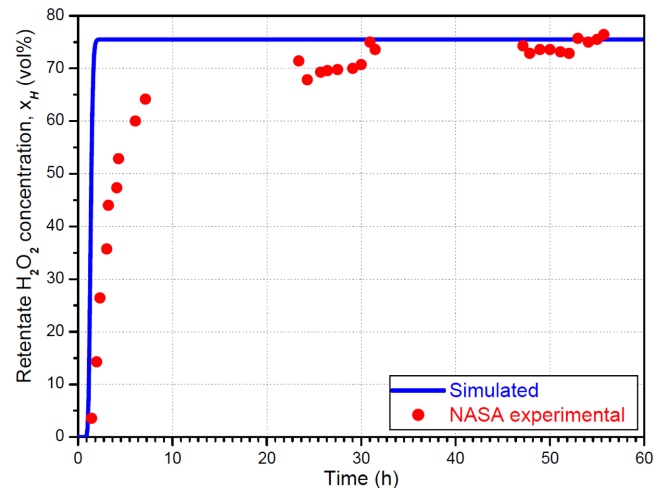


Fig. 6. Comparison between simulation and experimental results.

타낸 것이고, 모사에 사용한 데이터는 Table 1에 정리하였다.

Fig. 6은 19 °C에서 67.6 vol% 과산화수소 공급물에 대하여 1차원 모델로부터 얻은 모사결과와 NASA의 실험값을 비교한 것이다[4]. 시뮬레이션 결과가 정상상태에서 실험결과와 맞도록 멤브레인의 투과계수를 결정했으며 단순모델을 사용했기 때문에 과도기 응답에서 실험결과와 차이를 보이고 있다.

본 연구에서는 멤브레인 성능 지표로 투과유량, 수율, 선택도를 택하였으며 각각 다음과 같이 정의된다.

투과유량:

$$F_R = F_F - F_P \quad (22)$$

수율:

$$Y = \frac{F_{R,H}}{F_{F,H}} \quad (23)$$

선택도:

$$S = \frac{F_{P,W}}{F_{P,H}} \quad (24)$$

이들 모두 높을수록 좋으나 일반적으로 투과유량과 선택도는 서로 반비례 경향을 갖는다. 이 지표들의 시간에 따른 거동을 Fig. 7에 나타내었다.

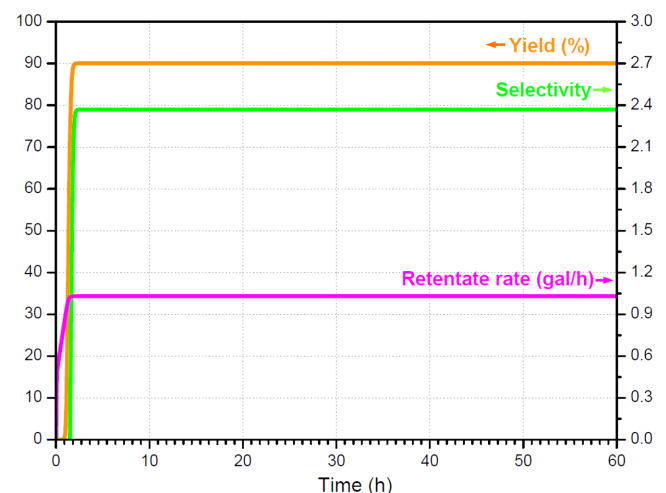


Fig. 7. Predicted performance of the pervaporation process.

4. 결 론

본 연구에서는 과산화수소를 농축하는 투과증발공정의 동적거동을 모사할 수 있는 수학적 모델을 개발하였고, 단순형태에 기초한 모사 결과를 NASA의 실험 결과와 비교했다. 이를 통해 NASA 공정에서 사용된 막의 각성분에 대한 투과계수를 추정할 수 있었으며, 이는 향후 막 개발 및 공정개선의 지표로 사용할 수 있을 것으로 예상된다.

NASA 특허에 의하면 유속이 1 gal/h일 때 H₂O₂ 85 vol%의 농도를 얻기 위해 필요한 Nafion[®]막의 면적은 600 ft²이다[4]. NASA에서 사용한 Nafion[®]은 효율적이고 polysulfone은 가격이 저렴한 편이다. Nafion[®]막의 가격은 \$1,400/m²이고[16], 이로 인해 발생하는 높은 공정비용 때문에 Nafion[®]보다 선택도는 낮지만 polysulfone보다 내구성이 높은 막을 찾을 것을 제안한다.

향후에는 제안된 모델에 에너지저장식을 도입하고 낮은 선택도를 가진 막을 사용할 경우의 효과를 분석하여 적용할 것이다. 또한 NASA에서 사용한 sweep gas대신 진공을 이용한 투과증발공정을 연구할 예정이다. 제안된 모델은 경제적인 투과증발공정을 설계하는데 있어 과산화수소의 농축뿐만 아니라 알코올의 탈수화와 같은 비슷한 응용분야에 기여할 수 있으리라 생각한다.

사용기호

C	: molar concentration[kmol/m ³]
D	: diffusivity[m ² /s]
E _{PV}	: activation energy[kJ/mol]
F _F	: feed molar flow rate[mol/s]
F _P	: permeate molar flow rate[mol/s]
F _R	: retentate molar flow rate[mol/s]
I	: unit tensor
J	: permeate flux[mol/(s·m ²)]
k	: dilatational viscosity[Pa·s]
M	: molecular weight[kg/kmol]
n	: number of tubes in the shell
p	: pressure[Pa]
p _H	: saturated vapor pressure of pure H ₂ O ₂ [mmHg]
p _P	: permeate pressure[bar]
p _W	: saturated vapor pressure of water[mmHg]
Q	: permeation coefficient[mol/(s·m ² ·bar)]
Q _{ref}	: permeation coefficient at a reference temperature[mol/(s·m ² ·bar)]
R	: universal gas constant[kJ/(mol·K)]
r	: radius[m]
R _s	: radius of shell[m]
R _t	: radius of tube[m]
S	: selectivity
T	: absolute temperature[K]
t	: time[s]
T _F	: feed temperature[K]
T _{ref}	: reference temperature[K]
u	: velocity[m/s]
Y	: yield
y	: permeate mole fraction
z	: length of tube[m]

그리스 문자

γ	: activity coefficient
θ	: angle[rad]
μ	: dynamic viscosity[Pa·s]
ρ	: mass density[kg/m ³]
φ	: molar density[kmol/m ³]

아래첨자

i	: water or hydrogen peroxide
H	: hydrogen peroxide
W	: water
0	: feed

참고문헌

1. Jones, C. W., *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, MPG Books Ltd, Bodmin, Cornwall, UK(1999).
2. Martin, J. M. C., Brieva, G. B. and Fierro, J. L. G., "Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook Beyond The Anthraquinone Process," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6962-6984(2006).
3. Ventura, M., Wernimont, E., Heister, S. and Yuan, S., "Rocket Grade Hydrogen Peroxide (RGHP) for use in Propulsion and Power Devices - Historical Discussion of Hazards," *American Institute of Aeronautics and Astronautics - AIAA*(2007).
4. Parrish, C. F., "Concentration of Hydrogen Peroxide", *U.S. Patent* 7122166 B2(2006).
5. Olsson, J. and Trägårdh, G., "Pervaporation of Volatile Organic Compounds from Water I. Influence of Permeate Pressure on Selectivity," *J. Membr. Sci.*, **187**, 23-37(2001).
6. Dutta, B. K., Ji, W. and Sikdar, S. K., "Pervaporation: Principles and Applications," *Sep. Purif. Methods*, **25**(2), 131-224(1997).
7. Huang, R. Y. M. (Ed.), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam(1991).
8. Lipnizki, F. and Tragardh, G., "Modeling of Pervaporation: Models to Analyze and Predict the Mass Transport in Pervaporation," *Sep. Purif. Methods*, **30**, 49-125(2001).
9. Pereira, C. C., Ribeiro, Jr. C. P., Nobrega, R. and Borges, C. P., "Review: Pervaporative Recovery of Volatile Aroma Compounds from Fruit Juices," *J. Membr. Sci.*, **274**, 1-23(2006).
10. Wijmans, J. G. and Baker, R. W., "The Solution-Diffusion Model: A Review," *J. Membr. Sci.*, **107**, 1-21(1995).
11. Schumb, W. C., Satterfield, C. N. and Wentworth, R. L., "Hydrogen Peroxide," *Amer.Chem. Soc. Monograph*, **128**(1955).
12. Parrish, C. F., "Hydrogen Peroxide Concentrator," *NASA Tech Briefs* 2294(2007).
13. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., *Transport phenomena*, 2nd ed., Wiley(2002).
14. Perry, R. H. and Green, D. W., *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, New York(1999).
15. Miley, G. H., Hawkins, G. and Englander, J., "Development of a Coupled 2D-3D Fuel Cell Model for flow Field Analysis," COM-SOL Users Conference, Boston(2006).
16. Logan, B. E., *Microbial Fuel Cells*, Wiley(2008).