

Sublimatography 의 V. C. P. 및 물질전달에 관한 연구 (II)

—Sublimato-tube 내에서의 승화량, 증기압, 물질전달 계수등의 상호관계—

金 柱 奉 *

Studied on the Mass Transfer and the Vacuum Condensing Point of Sublimatography (II)

—Relation between the molar velocity, pressure and mass transfer coefficient in the sublimato-tube—

* Joo Bong Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A University

Abstract

The relation between the molar velocity (N), vapor pressure (P_s , P_h) and mass transfer coefficient (k_g) in the sublimato-tube was studied where by;

- (1) The results of the calculation through Langmir's equation by the experimental data of heating temperature (t_h), vacuum condensing point (V.C.P), molar velocity of sublimation (N) are shown as follows;

$$P_h/P_s = \gamma, \quad P_h = \gamma P_s$$

- (2) The relation between the vapor pressure (P_s) at the vacuum condensing point, γP_s at the heating temperature and the sublimation velocity (G) was linearly coincident, that is

$$\log P_s^n = kG \quad n=0.835 \sim 0.98 \quad \log (\gamma P_s)^{n'} = k'G \quad n'=1.0 \sim 1.51$$

- (3) The relation between the vacuum condensing point and the molar velocity of sublimation was also linear as figure 5. It was shown that we could get the vacuum condensing point by the calculation through the experimental measurement of the velocity of sublimation.

- (4) The relation between the molar velocity of sublimation, diffusion coefficient, and mass transfer coefficient;

The results of the calculation for k_g of Anthracene ($D_o=0.0421$) through Fick's law at the steady state in the sublimato-tube appeared as table 6 and it was shown that some experimental correcting factor β is necessary between equation(5) and (7). According to the results of the calculation on the correcting factor β , J factor of mass transfer becomes as equation(10).

서 론

이미 Stull, Behrens, Fischer, Gross, Grodsky^{1)~3)} 등이 V.C.P. (Vacuum condensing point)를 이용하면 혼합물계의 분리가 가능 하다고 했고 Kuradani, Shimauchi⁴⁾ 등은 새로운 물리화학 실험법의 하나로써 취급하고 있으며 Shibata, Saito, Yamagawa, Yoshi-

mura, Kinoshida, Kamii^{5)~15)} 등에 의하여 sublimatography 에 의한 혼합물계의 분리 및 분석 화학에의 응용이 보고되어 있다.

본 실험은 이미 발표한 제 1 보¹⁶⁾에 이어 Sublimatography 에 있어서 가열승화온도 (t_h)와 V.C.P. 와의 관계가 각 물질에 따라 일정한 관계가 있으므로 Sublimato-tube 내에서의 승화량, V.C.P, 증기압, 확산계수 및 물질전달계수 등의 상호관계가 어떻게 나타날것인가

*東亞工大 化學工學科

를 다음과 같이 안트라센, 안트라퀴논 및 할로 진화 수
은(II) 화합물 등으로 실험한 결과를 보고하는 바이다.

실 험

1. 시 약

염화 제이 수은은 MALLINCRODT CHEMICAL
WORKS (N. F. POWDER) 제, 브롬화 제이 수은은
KANTO CHEMICAL Co, INC (Extra pure Reagent)
제, 그리고 요오드화 제이 수은은 J. T. BAKER

CHEMICAL Co. ('Baker Analyzed' Reagent)
제를 그대로 사용하였고, 또 안트라센과 안트라퀴논은
KISHIDA CHEMICALS (CHEMICAL REAGENT)
제를 Sublimatoscope[®]) (진공도 10^{-2} mmHg, 가열온도
200-210°C)로서 승화시켜 재결정된 것을 사용하였다.

2. 장 치

TOSHINSHYA (Tokyo, Japan) 제작인 Fig. 1 와
같은 개량형 Sublimato-scope[®])를 사용하였다.

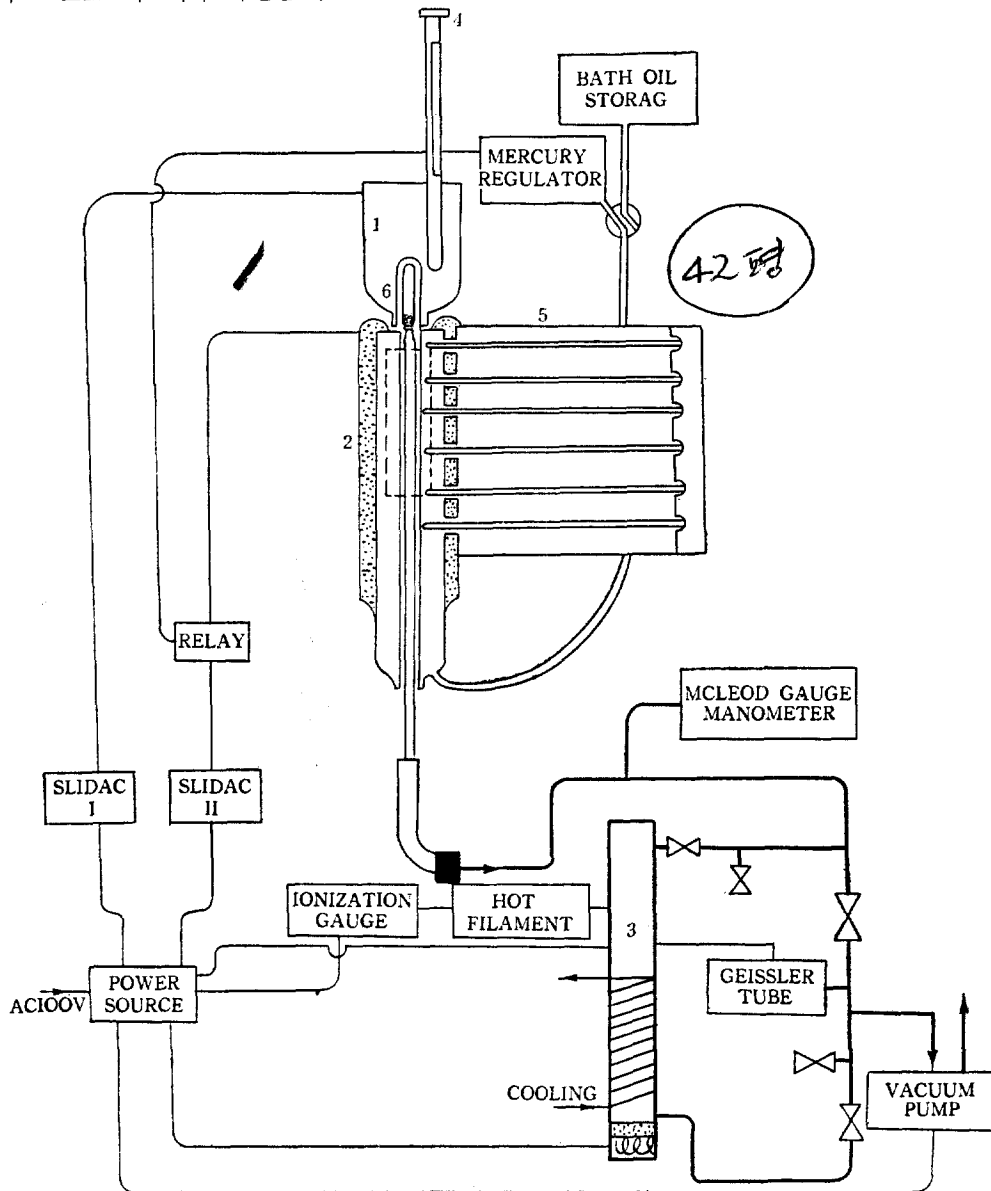


Fig. 1 Schematic Apparatus for Sublimatography

- | | |
|------------------------------|--|
| 1. UPPER FURNACE | 2. CONSTANT TEMPERATURE GRADIENT FURNACE |
| 3. OIL DIFFUSION PUMP | 4. THERMOMETER (t_h) |
| 5. THERMOMETER (t_1-t_0) | 6. SAMPLING TUBE (SUBLIMATO-TUBE) |

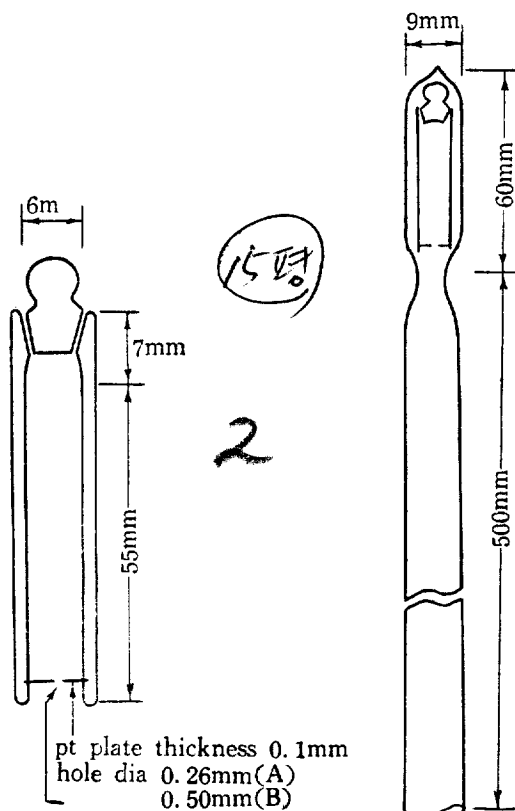


Fig. 2 Weighting tube & Sublimato-tube

3. V. C. P, 승화량 및 진공도 측정

(3.1) Sublimato-tube의 윗 부분인 sample chamber에 Fig. 2과 같은 weighting tube (매 실험마다 시료를 약 0.5—0.1g. 범위에서 미량천칭으로 정확히 달아 넣음)를 넣는다.

(3.2) 이관을 가열온도 보다 낮은 온도 기울기를 나타내는 constant temperature gradient furnace에 넣어 고정시키고 약 20분동안 온도평형이 이루어 지도록 기다린다.

(3.3) 다음 다른 한 끝을 vacuum system에 연결하고 관속의 진공도가 10^{-2} mmHg가 되도록 맞춘다.

(3.4) 이때 관속의 진공도는 Geissler tube와 Mcleod Gauge manometer로서 측정하여 실험중 진공도가 일정하도록 vacuum system을 조정한다.

(3.5) 이와 같이 온도 평형과 진공도가 일정해지면 sample chamber 부분을 upper furnace로 덮어씌워 일정한 온도로 가열하면 승화가 시작된다. 이때 가열승화온도가 $t_h(^{\circ}\text{C})$ 이다.

(3.6) 가열시간의 경과에 따라 Sublimato-tube내에 승화된 증기분자의 이동과 함께 응축이 시작된다. 이때

응축이 결정되는 부분의 온도가 그 시료의 V. C. P 이다.

(3.7) 일정한 시간동안 승화시킨 다음 실험을 중지하고 sample chamber속에 들어있는 weighting tube를 꺼내어 미량천칭으로 그 무게의 감소를 칭량하여 단위 시간에 대한 시료의 승화량을 구 하였다.

이 론

(1) 물질전달계수 (k_g) 및 확산계수, 확산량의 관계
Ficks의 식에 의하면

$$dw = -\frac{D}{RT} \cdot A \cdot \frac{\pi}{\pi - P_A} \cdot \frac{dP_A}{dZ} \cdot d\theta$$

$$N_A = \frac{dw}{Ad\theta} = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{\pi}{\pi - P_A} \cdot \frac{dP_A}{dZ}$$

적분하면,

i) 양단의 증기압 차가 적은 경우

$$N_A = \frac{dw}{Ad\theta} = \frac{D}{RTZ} \cdot \frac{\pi}{(\pi - P_{Av})} \cdot (P_{A1} - P_{A2}) \quad (1)$$

ii) 양단의 증기압차가 큰 경우

$$N_A = \frac{dw}{Ad\theta} = -\frac{D}{RTZ} \cdot \frac{\pi}{P_{Bm}} \cdot (P_{A1} - P_{A2}) \quad (2)$$

Sublimatography에서의 P_{A1} , P_{A2} 에 해당하는 P_h , P_s 의 차이가 극히 작으므로 (1)식에 적용하면,

$$N = \frac{dw}{Ad\theta} = \frac{D}{RT_m Z} \cdot \frac{\pi}{\pi - P_{av}} (P_h - P_s)$$

한편 실험에 의하면

$$P_h/P_s = \gamma, \quad P_h = \gamma P_s$$

이 되고 일반적으로

$$D = D_o \left(\frac{T_m}{T_o} \right)^n \left(\frac{P_o}{P} \right)$$

이므로

$$N = D_o \left(\frac{T_m}{T_o} \right)^n \left(\frac{P_o}{P} \right) \frac{\pi}{RT_m Z} \cdot \frac{1}{\pi - P_{av}} \cdot (\gamma P_s - P_i) \quad (3)$$

이 성립된다.

(2) 물질전달 계수와 승화량, γP_s 와의 관계

(3) 식에서

$$N = k_g (\gamma P_s - P_i) \quad (4)$$

단,

$$k_g = D_o \left(\frac{T_m}{T_o} \right)^n \left(\frac{P_o}{P} \right) \frac{\pi}{RT_m Z} \cdot \frac{1}{\pi - P_{av}} \quad (5)$$

(3) 물질전달 계수와 Colburn 의 J. factor 의 관계

(1), (3), (4)식을 Sublimato-tube 내의 확산에 적용하면

$$N = \frac{D\pi}{RT_m \left(\frac{Z}{\beta} \right) (\pi - P_{av})} (\gamma P_s - P_i) \quad (6)$$

단, β 는 Sublimato-tube 내에서의 확산거리 Z 에 대한 보정계수

$$k_g = \frac{D\pi}{RT_m \left(\frac{Z}{\beta} \right) (\pi - P_{av})} \quad (7)$$

그러므로

$$Z = \frac{D\pi}{RT_m \left(\frac{k_g}{\beta} \right) (\pi - P_{av})} \quad (8)$$

한편 Colburn 에 의하면

$$\frac{d}{(Z/\beta)} = 0.023 \left(\frac{du_o}{\mu} \right)^{0.83} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.44} \quad (9)$$

(8), (9)에서

$$\frac{dRT_m(\pi - P_{av})(k_g/\beta)}{D\pi} = 0.023 \left(\frac{du_o}{\mu} \right)^{0.83} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.44}$$

$$\frac{k_g(\pi - P_{av})}{\frac{\pi u_o}{RT_m} \beta} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.56} = 0.023 \left(\frac{du_o}{\mu} \right)^{-0.17}$$

$$\frac{k_g(\pi - P_{av})}{G_m \beta} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.56} = 0.023 \left(\frac{du_o}{\mu} \right)^{-0.17}$$

Sublimato-tube를 확산 model로 하여 실험결과를 적용하려면 확산거리에 대한 보정계수 β 를 구하여야 하고, 실험을 통하여 구한 결과 $\beta \approx 20$ 이었다. 그러므로

$$\frac{k_g(\pi - P_{av})}{G_m} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.56} = 0.46 \left(\frac{du_o}{\mu} \right)^{-0.17} \quad (10)$$

이 얻어지고, 따라서 J factor는

$$\frac{k_g(\pi - P_{av})}{G_m \beta} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.56} = \beta \left(\frac{du_o}{\mu} \right)^{-0.17}$$

이 된다.

고 찰

(1) V. C. P (t_c)에 있어서의 포화증 기압(P_s)과 승화량과의 관계를

Langmir 식,

$$N = \alpha P_s \sqrt{\frac{M}{2\pi RT_c}}$$

이 적용하여 계산한 결과,

$$P_h/P_s = \gamma, \quad P_h = \gamma P_s$$

의 관계가 성립되고 진공도 10^{-2} mmHg에서는 Table 1-5 와 같고,

$$P_s^n = kG$$

$$(rP_s)^{n'} = k'G$$

$$n \log P_s = \log G + \log k$$

$$\log P_s = \frac{1}{n} \log G + \frac{1}{n} \log k$$

로서 Fig. 3, 4 와 같은 직선관계를 나타내어 이때

$$n=0.835\sim 0.98$$

$$n'=1.0\sim 1.51$$

임을 알았다.

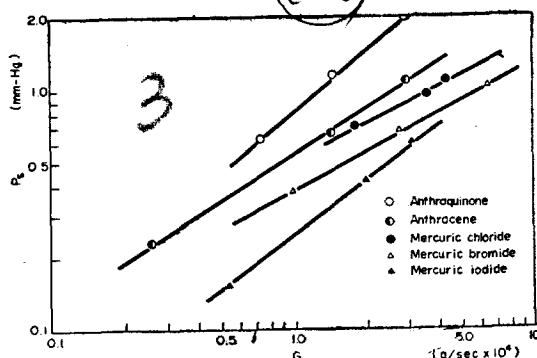


Fig. 3 Plots of P_s vs G

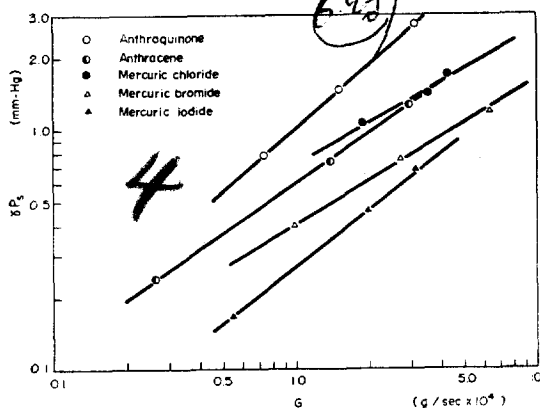


Fig. 4 Plots of γP_s vs G

Table 1. Sublimation Quantity & Saturated Vapor Pressure at t_h -V. C. P of Anthracene

Exp. No.	I	II	III
$t_h(^{\circ}\text{C})$	150	180	210
G (g/sec $\times 10^4$)	0.2660	1.4397	3.0232
N (g-mol/sec $\times 10^6$)	0.1494	0.8088	1.6970
$\log(N \times 10^7)$	0.1744	0.9078	1.2297
V. C. P ($^{\circ}\text{C}$)	100	108	114
γP_s (mm-Hg)	0.2432	0.7324	1.2685
P_s (mm-Hg)	0.2285	0.6719	1.1328
γ	1.1	1.1	1.1
$\log \gamma P_s$	-0.6140	-0.1353	0.1034
$\log P_s$	-0.6411	-0.1727	0.0542

Table 2. Sublimation Quantity & Saturated Vapor Pressure at t_h -V. C. P of Anthraquinone

Exp. No.	I	II	III
$t_h(^{\circ}\text{C})$	200	220	240
G (g/sec $\times 10^4$)	0.7450	1.5320	3.1622
N (g-mol/sec $\times 10^6$)	0.3581	0.7365	1.5203
$\log(N \times 10^7)$	0.5539	0.8671	1.1819
V. C. P ($^{\circ}\text{C}$)	133	136	145
γP_s (mm-Hg)	0.7852	1.4738	2.8172
P_s (mm-Hg)	0.6319	1.1597	2.1694
γ	1.3	1.3	1.3
$\log \gamma P_s$	-0.1050	0.1685	0.4498
$\log P_s$	-0.1994	0.0644	0.3364

Table 3. Sublimation Quantity & Saturated Vapor Pressure at t_h -V. C. P. of Mercuric Chloride

Exp. No.	I	II	III
$t_h(^{\circ}\text{C})$	180	200	220
G (g/sec $\times 10^4$)	1.8504	3.5625	4.3125
N (g-mol/sec $\times 10^6$)	0.6828	1.3145	1.5912
$\log(N \times 10^7)$	0.8343	1.1188	1.2017
V. C. P ($^{\circ}\text{C}$)	93	98	102
γP_s (mm-Hg)	0.8038	1.1331	1.2741
P_s (mm-Hg)	0.728	0.9517	1.1231
γ	1.1	1.1	1.1
$\log \gamma P_s$	-0.0949	0.0542	0.1052
$\log P_s$	-0.1410	-0.0215	0.0503

Table 4. Sublimation Quantity & Saturated Vapor Pressure at t_h -V. C. P of Mercuric Bromide

Exp. No.	I	II	III
$t_h(^{\circ}\text{C})$	150	180	210
G (g/sec $\times 10^4$)	0.9943	2.7696	6.4842
N (g-mol/sec $\times 10^6$)	0.2762	0.7693	1.8105
$\log(N \times 10^7)$	0.4411	0.8861	1.2578
V. C. P ($^{\circ}\text{C}$)	92	97	102
γP_s (mm-Hg)	0.4080	0.7606	1.1885
P_s (mm-Hg)	0.3795	0.6859	1.0478
γ	1.1	1.1	1.1
$\log \gamma P_s$	-0.3893	-0.1189	0.0751
$\log P_s$	-0.4208	-0.1637	0.0203

Table 5. Sublimation Quantity & Saturated Vapor Pressure at t_h -V. C. P of Mercuric Iodide

Exp. No.	I	II	III
$t_h(^{\circ}\text{C})$	150	180	210
G (g/sec $\times 10^4$)	0.5432	1.9901	3.1125
N (g-mol/sec $\times 10^6$)	0.1197	0.4383	0.7186
$\log(N \times 10^7)$	0.0781	0.6418	0.8565
V. C. P ($^{\circ}\text{C}$)	98	105	108
γP_s (mm-Hg)	0.1638	0.4621	0.6805
P_s (mm-Hg)	0.1534	0.4208	0.6055
γ	1.1	1.1	1.1
$\log \gamma P_s$	-0.7857	-0.3353	-0.1672
$\log P_s$	-0.8142	-0.3760	-0.2178

(2) V. C. P 와 승화량과의 관계

Fig. 5 와 같은 직선관계를 나타내며, 승화량의 실험적 측정치에 따라 계산적으로도 V. C. P 를 구할 수 있다.

(3) 승화량, 확산계수 및 물질전달계수와의 관계

승화속도와 응축속도 사이에 평형이 이루어지면 증기흐름은 정상상태로 되고, 관내의 승화증기의 이동은 분자확산에 의한 것으로 Fick's 식에 적용한 결과, 안트라센인 경우¹⁷⁾ ($D_0=0.0421$)의 k_g 가 Table-6과 같이 되고 (5)식과 (7)식 사이에 일정한 보정계수 β 가 실험적으로 나타나고 이의 값을 넣어 계산한 결과, 물질전달의 J. factor 는 (10)식과 같다.

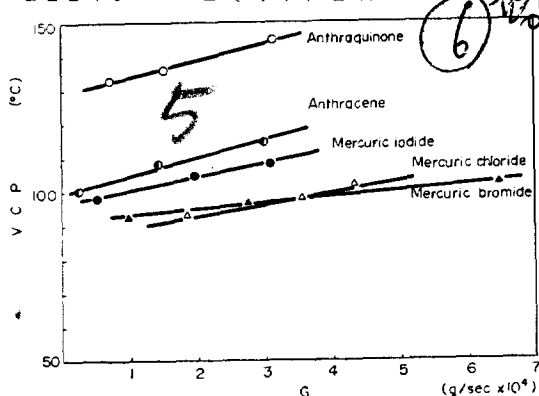


Fig. 5 Plots of V. C. P vs G

Table 6. k_g of Anthracene

Eq.	$N = k_g(\gamma P_s - P_s)$ $k_g = \frac{N}{\gamma P_s - P_s}$	$N = \frac{D\pi\beta}{RT_m Z(\pi - P'_{av})}(\gamma P_s - P_s)$ $k_g = \frac{D\pi\beta}{RT_m Z(\pi - P'_{av})}$ $D = D_0 \left(\frac{T_m}{T_0}\right)^2 \left(\frac{P_0}{P'}\right)$ $\beta \approx 20$
No.		
k_{g1}	10.1633×10^{-6}	10.4×10^{-6}
k_{g2}	13.3686×10^{-6}	11.2×10^{-6}
k_{g3}	12.5055×10^{-6}	11.4×10^{-6}
k_{gav}	11.6×10^{-6}	11.0×10^{-6}

결론

- (1) 온도 기울기를 가진 유리관 벽에 승화증기가 응축하는 경우, 관속을 흐르는 증기의 량(G)과 응축한 계점(V. C. P)에 있어서의 증기압력(γP_s)과의 사이에는 실험적으로

$$(\gamma P_s)^n = kG$$

의 관계가 얻어진다.

- (2) 각 시료의 가열승화온도 (t_h)와 V. C. P 가 물질에 따라 일정한 관계가 있음을 알 수 있고 나아가서 고진공, 고온에서의 유량(N) 및 확산계수(D) 그리고 물질전달계수(k_g) 사이에도

$$N = \frac{D}{RT_m Z} \cdot \frac{\pi}{\pi - P_{av}} (P_h - P_s)$$

즉,

$$N = D_0 \left(\frac{T_m}{T_0}\right)^2 \left(\frac{P_0}{\gamma P_s}\right) \frac{1}{RT_m Z} \cdot \frac{\pi}{\pi - P_{av}} (P_h - P_s)$$

따라서,

$$k_g = D_0 \left(\frac{T_m}{T_0}\right)^2 \left(\frac{P_0}{\gamma P_s}\right) \frac{1}{RT_m Z} \cdot \frac{\pi}{\pi - P_{av}}$$

$$\frac{k_g(\pi - P_{av})}{G_m \beta} \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{0.56} = 0.023 \left(\frac{du \rho}{\mu}\right)^{-0.17}$$

의 관계가 성립하여 물질에 따라 k_g 와 V. C. P 사이에도 각각 일정한 관계가 있고 확산거리에 대한 보정계수 β 를 실험적으로 구 하므로써 고진공, 고온에 있어서의 k_g 및 D 를 구할 수가 있다.

의 기 호

- t_c ; V. C. P (Vacuum Condensing Point) [°C]
 t_h ; 가열승화온도 [°C]
 P_s ; t_c 에서의 포화증기압 (mmHg)
 P_h ; t_h 에서의 포화증기압 (mmHg)
 γ ; P_h/P_s (물질에 따라 일정한 값)
 P_{av} ; t_h , t_c 에서의 포화증기압의 산술평균값 (mmHg)
 T_c ; $t_c + 273$ [°K]
 T_m ; t_h , t_c 의 대수평균 + 273 [°K]
 N ; 단위시간의 승화량(유량) [g·mol/cm²·sec]
 M ; 분자량
 α ; 응축계수
 d ; Sublimato-tube의 내경 [cm]
 D_0 ; T_0 (°C), P_0 (1atm)일때의 확산계수 [cm²/sec]
 π ; 전체 압력(진공도) (mmHg)
 R ; 기체상수 [mmHg·cm³/g·mol·°K]
 β ; Sublimato-tube 내에서의 확산거리 Z 에 대한 보정계수

k_g ; 물질전달계수	(mol/cm ² sec)
D ; 확산계수	(cm ² /sec)
G ; 승화량	(g/sec)
G_m ; $\pi u/RT$	(mol/cm ² sec·mmHg)
μ ; 점도	(g/cm·sec)
Z ; 확산거리	(cm)
ρ ; 밀도	(g/cm ³)
W ; 확산에 의한 이동량	(g)
A ; Sublimato-tube 의 단면적	(cm ²)
θ ; 시간	(sec)
N_A ; A gas 의 이동속도	(mol/cm ² sec)
P_{A1} ; 일방확산 모델에서 A gas 의 초압	(mmHg)
P_{A2} ; " " 의 확산후의 압력	(mmHg)
P_B ; " B gas 의 분압	(mmHg)
P_{av} ; $(\pi - P_{A1})$ 과 $(\pi - P_{A2})$ 의 산술평균	(mmHg)
P_{Bm} ; $(\pi - P_{A1})$ 과 $(\pi - P_{A2})$ 의 대수평균	(mmHg)
k, k' ; 비례상수	(—)

References

1. D. R. Stull; *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517 (1947).
2. M. Behrens, A. Fischer; *Natur Wiss.*, **41**, 13 (1954).
3. D. Gross, G. Grodsky; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1678-80 (1955).
4. K. Kuradani, T. Shimauchi; "Recent Experimental methods in Physical Chemistry" Vol. 1 p. 66 (Nankodo, Tokyo 1957).
5. E. Shibata, S. Saito; *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 604-9 (1959).
6. E. Shibata; *VACUUM CHEMISTRY* (Shinku Kagaku) **8**, 8 (1960).
7. E. Shibata; *Kagaku no Ryoiki*, **15**, 150 (1961).
8. E. Shibata, S. Saito; *JAPAN ANALYST* (Bunseki Kagaku) **10**, 928-33 (1961).
9. K. Yamagawa; *Kagaku no Ryoiki*, **16**, 2 (1962).
10. K. Yoshimura; *JAPAN ANALYST* (Bunseki Kagaku) **11**, 397-400 (1962).
11. K. Yoshimura; *ibid.*, **11**, 488-92 (1962).
12. K. Yoshimura; *ibid.*, **11**, 678-82 (1962).
13. K. Yoshimura; *ibid.*, **11**, 683-7 (1962).
14. S. Saito, M. Kinoshida, I. Kamii; *VACUUM CHEMISTRY* (Shinku Kagaku) **12**, 252-5 (1964).
15. M. Kinoshida, S. Saito; *ibid.*, **13**, 5-8 (1965).
16. J. B. Kim, J. U. Sohn; *DAEHAN HWAHAK HWOEJEE* (*J. Kor. Chem. Soc.*) **14**, 321-6 (1970).
17. "International Critical Table", **5**, 62. (McGraw-Hill, N. Y., 1939).