

투과증발 공정에서의 투과 플럭스 예측

오한기, 이광래
강원대학교 공과대학 화학공학과

Prediction of Permeation Flux in Pervaporation Process

Han-Ki Oh, Kwang-Rae Lee
Department of Chemical Engineering, Kangwon National University

1. 서론

투과증발에 의한 액체혼합물의 분리 또는 수중에 함유되어 있는 휘발성 유기화합물(VOC)의 제거공정에서 각 성분의 투과 플럭스를 예측하는 것은 막의 분리성능을 예측할 수 있으므로 투과증발 공정 설계에 매우 중요하다. Upstream에서의 혼합물 농도에 따른 downstream에서의 농도를 예측할 수 있기 때문에 실험을 수행하지 않고도 분리성능을 예측할 수 있기 때문이다. 특히, 용매와 막재료의 물성치만으로 각 성분의 투과 플럭스를 예측할 수 있으면 특정 혼합물의 분리에 우수한 막재료의 성분을 디자인하거나, 특정한 막재료에 적합한 혼합물계를 선정하는데 유용하게 이용할 수 있다.

본 연구에서는 수중에 함유된 toluene, chloroform, methanol의 PDMS(polydimethylsiloxane)막에 대한 투과 플럭스를 예측하였다. 이론적으로 계산된 막에 대한 각 용매의 투과 플럭스를 기존 연구자들의 실험값 [1,2]과 비교하여 이론적인 예측 가능성을 검토하였다.

2. 이론

2. 1. 고분자막에 대한 용매의 용해도

혼합용액과 가교결합고분자가 팽윤평형을 이룰 때 막내외의 성분 i 의 활동도 a_i 가 같게 된다.

$$a_i^l = a_i^m \quad (1)$$

여기서, 위첨자(superscript) l 은 액체상, m 은 막(고분자)상을 표시한다. 본 연구에서는 공급부 용액상의 농도에 따른 고분자막계면에 대한 용매의 수축량을 예측하기 위하여 공급부 용액상의 농도에 따른 활동도(a_i^l)는 UNIFAC[3]식을 사용하여 계산하였다. 또한, a_i^l 와 같아지는 공급부 고분자막계면에서 용매의 농도에 따른 활동도(a_i^m)는 UNIFAC-FV[4]식과 non-linear regression을 사용하여 목적함수 $\sum(a_i^l - a_i^m)^2$ 를 최소화하는 값, 즉 공급부 막계면에 수축된 각용매의 체적분율(volume fraction, $\phi_{i,j}$)을 계산하였다.

2. 2. 고분자막에서의 용매의 확산

Vrentas-Duda의 자유부피이론에 의해서 가교결합고분자에 대한 용매의 자기확산계수를 나타내는 식은 다음과 같다[5].

$$D_1 = D_0 \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \times \exp\left[-\frac{(w_1 \widehat{V}_1^* + w_2 \xi \widehat{V}_2^*)}{\left(w_1 \frac{\widehat{V}_{FM}}{v} + w_2 f_2 \delta\right)}\right] \quad (2)$$

고분자/용매계에서는 자기확산계수(D_1) 보다는 상호확산계수(D)가 실제의 물질전달현상을 분석하는데 사용된다. Bearman[6]은 상호확산계수와 자기확산계수간의 관계를 다음과 같이 제안하였다.

$$D = \left(\frac{D_1 \omega_1}{RT}\right) (1 - \omega_1) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} \quad (3)$$

식(3)의 $(\partial \mu_1 / \partial \omega_1)_{T,P}$ 항을 UNIFAC-FV식으로 표현하였다.

2. 3. 투과 플럭스(Permeation flux)

Stern[7]이 제안한 고분자막을 통한 성분 i 의 투과 플럭스는 고분자에 대한 용매의 국부 부피 조성(local volume fraction, ϕ)과 상호확산계수, D 의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_i = \frac{1}{l} \int_0^{\phi_{i,2}} \frac{D}{1 - \phi_i} d\phi_i \quad (4)$$

3. 결과 및 토론

이론적으로 계산된 값은 Favre et al.[1]와 Ji et al.[2]의 실험값과 비교하였다. PDMS막의 경화도에 따른 밀도(1.1115, 1.1293, 1.1345, 1.1507)를 사용하여 막의 밀도에 따른 용매의 용해도를 예측하고 투과 플럭스를 계산하였다. 본 연구에서 사용한 PDMS막은 소수성 고분자이므로, 물은 다른 용매에 비해 상당히 적은 양이 수축된다. 따라서, PDMS막에 대한 수용액 혼합물로부터 정용매(good solvent)의 수축은 2성분으로 볼 수 있으며[1], 공

공급 용액상은 물/용매 2성분계, 막상은 용매/PDMS막 2성분계로 간주하여 계산하였다.

막의 팽윤을 촉진시키는 정용매(good solvent)인 toluene과 chloroform은 실험값과 이론적인 예측값이 잘 일치하였다. 공급부 용매의 농도가 증가할수록 투과 플럭스는 증가하였으며, 막의 밀도는 감소함에 따라 투과 플럭스가 증가함을 알 수 있다. 따라서, 투과 플럭스를 향상시키기 위해서는 막의 밀도를 작게 하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있다. Chloroform의 투과 플럭스의 이론적 계산값이 실험값과 약간 벗어나는데 chloroform의 공급부 조성이 toluene의 공급부 조성과 같이 낮은 농도라면 잘 일치할 것으로 판단된다. 이것은 Bearman[6]이 제안한 식(3)이 저농도 범위에서 성립하기 때문이다.

막의 팽윤을 억제시키는 부용매(poor solvent)인 methanol은 정용매의 경우와는 달리 계산값과 실험값에 상당한 오차를 보였다.

4. 참고문헌

1. Eric Favre et al., J. Membrane. Sci. 92, 169-184(1994)
2. Wenchang Ji et al., J. Membrane. Sci. 93, 1-19(1994)
3. Robert C. Reid et al., "The properties of gases & liquids", McGraw-Hill, Fourth Ed. 1986
4. Takeru Ohishi and John M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17(3), 333-339(1978)
5. J. S. Vrentas and C. M. Vrentas, J. Appl. Polym. Sci. 42, 1931-1937(1991)
6. Bearman, R. J., J. Phys. Chem. 65, 1961(1961)
7. Stern, S. A. et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 21:467(1983)

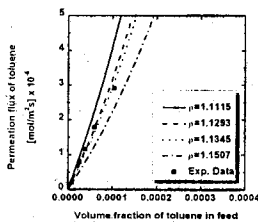


Fig. 1. Experimental data(Ji et al. 1994) and theoretical predictions for flux of toluene in PDMS at 30°C

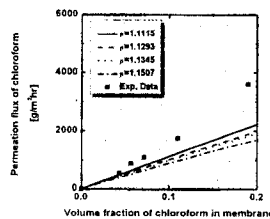


Fig. 2. Experimental data(Favre et al. 1994) and theoretical predictions for flux of chloroform in PDMS at 40°C