

유기방향물질의 의사 2성분계 확산계수

제1보 : 설탕수용액중 Benzaldehyde의 확산계수

강 안수 · 이 태희*

명지대학 화학공학과, *연세대학교 화학공학과

(1982년 6월 1일 수리)

Pseudo-Binary Diffusion Coefficients of Organic Aroma Component

I. The Diffusion Coefficient of Benzaldehyde in Aqueous Sugar Solution

An Soo Kang and Tae Hee Lee*

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Seoul 122.

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120.

(Received June 1, 1982)

Abstract

The measurement of cell constant in a diaphragm-cell method is the most important factor. In order to get the correct cell constant, the diffusion coefficients of potassium chloride were measured, at various concentration and temperature of potassium chloride solution, and at the stirring rate in the cell.

The pseudo-binary diffusion coefficients of organic aroma component (benzaldehyde) in sugar solution has been measured at various concentration and temperature with the cell constant obtained above.

Experimental results were compared and discussed with the semi-empirical equations from literatures. And, especially, the diffusion coefficient of benzaldehyde, D_{sa} for a small solute diffusing in a viscous solvent of larger molecules is proportional to the -0.82 power of the viscosity of aqueous sugar solution, μ at constant temperature, $D_{sa}\mu^{0.82} = \text{constant}$.

서 론

회박한 용액에서 2성분계 확산계수는 지금까지 많이 연구되어 왔으며 Wilke-Chang식 등 여러 반실험식(semi-empirical equation) 등^(1~3)에 의하여 쉽게 예측할 수 있지만, 건조 및 농축 등 많은 화학공정에서 필요한 고농도 용액에서의 다성분계 확산계수는 분자간의 상호작용 및 복잡한 열역학적 특성치를 필요로 하기 때문에 이에 대한 연구도 부족하고 이론적으로 쉽게 예측하기 어렵다⁽⁴⁾. 다성분계에서의 이러한 난점을 해결하기 위한 한 방법으로 의사 2성분계(pseudo-binary

system)를 가정하는 경우가 많다^(4~6).

액-액 확산계수의 측정방법은 Fick의 제 1 법칙 또는 제 2 법칙을 이용한 정상상태방법과 비정상상태방법으로 구별할 수 있다⁽⁷⁾. 또 측정방법에 따라 여러 방법으로 나누어 볼 수 있다^(8,9).

이 중에서 정상상태방법의 하나인 격막 cell 방법은 장치가 간단하고 측정하기 쉽다. 이 방법은 Hartley⁽⁸⁾, Gordon⁽¹⁰⁾, Stokes⁽¹¹⁾, 및 Mills 등⁽¹²⁾에 의하여 장치와 이론식이 개선되었다. 고농도에서의 당분의 2성분계 확산계수에 관한 일련의 연구로 Dole 및 공동연구자 등^(13~15)에 의하여 설탕 및 글루코오스의 수용액 및 혼합수용액에 대하여 과포화상태까지 2성분계 확산계

수를 측정 한 것이 있다.

유기방향물질은 식품의 품질을 좌우하는 중요한 인자이다. 특히 액체식품의 건조나 농축시 방향물질의 보존도⁽¹⁶⁾를 결정하는데 필요한 액체식품중 유기방향물질의 확산계수에 관한 연구로는 Menting, Hoogstad와 Thijssen⁽⁹⁾이 meltodextrine 수용액중 물과 아세톤 및 알콜류의 확산계수를 방사선 동위원소와 방향물질의 동은 흡착선을 이용하여 측정하였다. 또 Chandrasekaran과 King⁽¹⁷⁾은 물-당분-유기 방향물질의 3성분계에서 확산계수를 측정하였다.

본 연구에서는 cell 상수의 측정에 필요한 최적 온도, 온도 및 교반속도를 결정하였고 실험의 농도를 0~60%, 그리고 용액의 온도를 20~40°C까지 변화시켜 설탕수용액중 benzaldehyde의 의사 2성분계 확산계수를 격막 cell을 이용하여 측정하였다. 실험자료와 Wilke-Chang식, Tang-Himmelblau식 등과 비교하여 parameter를 구하였고 고점도 범위(5×10⁴~5Pa.s)에서 점도와 확산계수간의 관계를 규명하였다.

재료 및 방법

재 료

Benzaldehyde 및 설탕은 Merck사 특급시약을 사용하였고 열화칼륨은 와시하타사 특급시약을 사용하였다 또 본실험에 사용된 증류수는 마이크로여과지(Gelman. 사제품, 세공의 크기 0.2~10μm)로 여과하고 가열하여 살균한 후 사용하였다.

이론적 배경

가. 전해질 용액의 확산

이상적인 전해질 용액에서 이온(ion)의 물리적 성질은 가성성(additive property)를 갖는다. 그러나 이온과 이온 및 이온과 용매사이의 인력 및 척력때문에 실제용액 특히 농도가 큰 용액의 경우 이상용액의 가성성에서 편차가 생긴다.

Onsager와 Fuoss⁽¹⁸⁾는 이상용액의 가성성에서 편차를 고려하여 전해질 용액의 확산계수와 농도사이의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

D = 1.7873 × 10⁻¹³ T ((n1^0 n2^0 / (n1^0 + n2^0)) (1 + C (∂lnγ / ∂c))) ... (1)

여기서 n1^0 및 n2^0는 무한 희석시 양이온 및 음이온의 당량전도도(equivalent-conductance), c는 전해질의 농도이고 γ는 전해질의 활동도 계수이다.

Nernst의 한계확산계수(limiting diffusion coefficient)는 식 (1)의 (∂lnγ/∂c) 항을 무시하면 얻을 수 있다. 그러나 전해질의 농도가 큰 경우에는 Gorden 등⁽¹⁰⁾ 여러 연구자들에 의하여 이론이 제기되었으나 아직까지

전해질의 활동도계수에 대한 농도의존성을 확실히 규명할 수 없으므로 실험치에 의존할 수 밖에 없다.

수용액중 열화칼륨의 농도가 0.05N 이하인 경우 비 이 상용액에서 Harned 등^(19,20)에 의한 이론식을 간단히정리하면 25°C에서 다음과 같은 근사식으로 나타낼 수있다.

D × 10^9 = 1.9958 - 1.170 / sqrt(C) ... (2)

나. 의사 2성분계 확산계수

다성분의 혼합매질에서 매우 희박한 용질이 확산되는 경우, 이 희박한 용질을 제외한 모든 성분을 하나의 성분으로 보면 용질과 기타성분의 의사 2성분계로 생각할 수 있다.

Shuck와 Toor⁽⁵⁾에 의하면 의사 2성분계에서 성분 i의 확산 flux(ji)는 다음과 같이 표현된다.

ji = Di,m * sqrt(Ci) ... (3)

여기서 Di,m은 의사 2성분계에서 i성분의 확산계수이다. 이 경우 분자 상호간의 작용을 나타내는 상호확산계수(cross diffusion coefficient, Dij)는

lim_{ci->0} Dij = 0 이므로 i ≠ j Di,m = lim_{ci->0} Dij 이 된다 ... (4)

순수한 2성분계의 확산계수를 사용하여 의사 2성분계의 확산계수를 이론적으로 예측할 수 있다. Bird 등⁽²¹⁾은 3성분계에서 Stefan-Maxwell 식으로 부터 의사 2성분계의 유효확산계수(effective diffusion coefficient)를 다음과 같이 유도하였다.

Di,m = 1 / ((x2 / D12) + (x3 / D13)) ... (5)

Holmes⁽²²⁾ 및 Tang과 Himmelblau⁽⁶⁾는 실험결과 식 (5)이 30%의 오차를 가져오는 것을 발견하였다. 이것은 식(5)이 점도의 영향을 고려하지 않았기 때문이다.

Tang과 Himmelblau는 Eyring의 반응속도론으로 부터 출발하여 의사 2성분계에서 각 성분의 점도를 고려한 확산계수를 다음과 같이 유도하였다.

Di,m * ε = (D12 * μ2^1-ε) * (D13 * μ3^1-ε) * ε ... (6)

여기서 ε는 실험적으로 얻을 수 있는 인자이다. Tang과 Himmelblau⁽⁶⁾ 및 Olander⁽²³⁾ 등은 ε = 0.5 그리고 Perkins와 Geankoplis⁽²⁴⁾는 ε = 0.2를 제안하였다. 또 Holmes는 ε는 0~0.5의 값으로 체에 따라 다른 값을 갖는다고 보고하였다. 그러나 식(6)은 실험으로부터 D12와 D13을 결정하여야 하는 단점이 있다.

Perkins와 Geankoplis는 의사 2성분계에 있어서 Wilke-Chang식을 수정하여 다음과 같이 제안하였다.

Di,m = (7.4 × 10^-5 (φ M23)^0.6 T) / (tm sqrt(V1^0.5)) ... (7)

여기서 $\phi M_{23} = x_2 \phi_2 M_2 + x_3 \phi_3 M_3$ 으로 유효분자량이며 ϕ_2 와 ϕ_3 는 매질 2와 매질 3에서의 회합인자이다. 또 M 은 분자량이며 \bar{V} 는 몰분자용이다. 이들은 초산-에탄올-물계의 전 농도범위에서 실험치와 식(7)간에 14.1%의 오차가 있음을 인정했다.

확산계수의 점도의존성은 저점도인 경우(5×10^{-3} Pa.s 이하) 매질이나 확산되는 물질에 따라 크게 영향을 받지 않고 Stokes-Einstein 및 Eyring의 이론이나 Wilke-Chang식을 이용할 수 있다. 그러나 용액의 점도가 큰 경우 Komiyama와 Fuoss⁽²⁵⁾, Hiss와 Cussler⁽²⁶⁾ 및 King⁽¹⁾의 연구결과를 비교 분석하여 보면 확산계수는 점도의 -0.7에서 -0.87승에 비례하고 이 차이는 매질이나 확산되는 물질의 분자용, 분자간력(활동도계수) 등이 증요한 인자로 작용한다. 특히 고점도 용액에서는 매질의 점도에 따라 확산계수에 미치는 영향이 크며 확산활성화에너지와 점도활성화에너지의 차로써 설명할 수 있다.

Simons와 Ponter⁽⁴⁾는 2성분계에서 점도가 확산계수에 미치는 영향을 다음과 같은 일반화된 식으로 나타내었다.

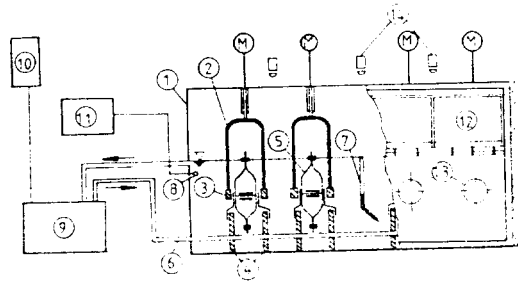
$$\frac{D_{\mu}^{(E_d/E_{\mu})}}{T} = \text{constant} \dots\dots\dots(8)$$

여기서 E_D 와 E_{μ} 는 각각 확산과정과 점성흐름에서의 활성화에너지이다. 그러나 고점도 용액에서 의사 2성분계 확산계수와 점도의 관계는 Hiss 및 Cussler 등에 의하여 정성적으로는 설명이 가능하나 이론적인 근거가 없는 실정이므로 실험에 의존할 수 밖에 없다.

장치 및 방법

가. 확산장치

확산실험장치는 Fig. 1과 같이 단열된 항온조로 되어 있으며 그 내부에 4개의 Stokes의 격막cell을 설치하였다. 이 cell은 구멍이 뚫린 원통형의 아크릴수지로 고정하고 역시 원통형의 지지대에 고정시켰다. 이 cell 주위에 알미늄으로 만든 \cap 모양의 막대기에 4개의 영구자석을 부착하여 cell 내의 교반봉을 격막에서 적당한 거리를 유지하며 회전하도록 하였다. 이 cell 위칸의 교반봉은 유리봉에 연철심을 넣어 봉한 것으로 물에 뜨게 만들었으며 cell 아래칸의 교반봉은 teflon을 입힌 일반자석 교반봉을 사용하였다. 확산장치 내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 정밀항온조(Haake D2-L, $\theta \pm 0.03^{\circ}\text{C}$)를 용량이 큰 국산 항온조와 결합하여 10l/min의 유량으로 물을 순환시켜 항온조 내의 온도가 $\theta \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 를 넘지 않게 하였다. 확산장치의 온도는 Chromel-alumel 열전대를 사용, Toa 2-pen recorder로 항



- 1. Thermostic vessel
- 2. Aluminium arm
- 3. Permanent magnet
- 4. Cell supporter
- 5. Stokes' diffusion cell
- 6. Water inflow pipe
- 7. Thermometer
- 8. Thermocouple
- 9. Const. temperature circulator
- 10. Precision thermostat
- 11. Recorder
- 12. Door
- 13. Transparent window
- 14. Electric lamp

Fig. 1. Apparatus measuring for diffusion coefficients of potassium chloride in aqueous solution

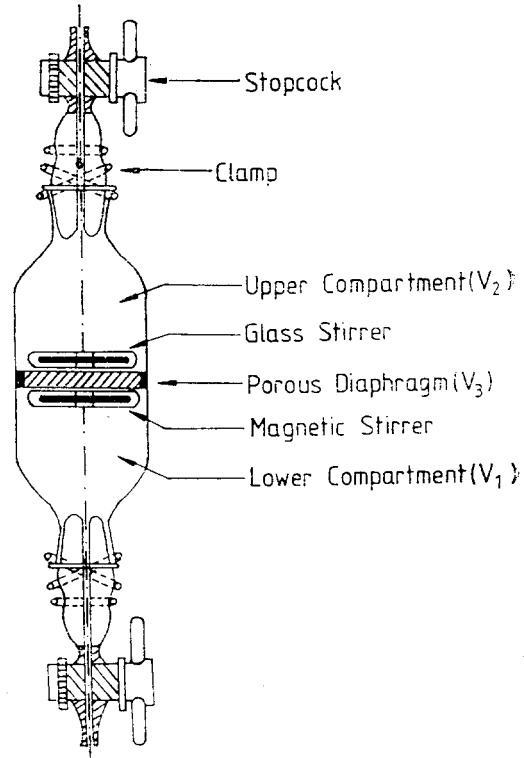


Fig. 2. Stokes' diaphragm-cell

상 기록하였다.

나. 염화칼륨의 확산계수

본 실험에 사용된 Stokes의 격막 cell은 Fig. 2와 같

다. 격막은 세공의 크기가 4~6 μ m인 소결(sintering)된 borosilicate 유리 (size G-4)로 된 것이다. 이 정도의 세공의 크기는 미생물이나 먼지 등에 의한 오염으로 세공이 막힐 위험이 있으므로 증류수를 마이크로 여과지로 여과하여 사용하였다. 또 기포가 생기는 것을 방지하기 위하여 확산실험 전에 세공 내의 물을 아스피레이터로 뽑아내었다. Cell 상수는 0.5N 염화칼륨용액으로 25°C에서 측정하였다. Cell의 아래칸에 염화칼륨용액을 격막까지 채운 후 윗칸에는 여과된 증류수를 채운다. Cell을 확산장치에 넣은 후 교반하여 2시간 동안 방치하여 격막내에 염화칼륨의 농도가 선형이 되도록 하였다. 다음에 Cell 윗칸의 용액을 버리고 여과된 증류수로 3회 씻은 다음 다시 항온조 내에서 계의 온도로 조절된 여과된 증류수로 채운다. 이 때가 확산이 시작되는 시작이며 cell내의 압력변동에 의한 확산을 방지하기 위하여 윗칸의 콕크(cock)를 30분 가량 열어둔다. 확산은 대략 10%의 용질이 확산되면 중지하고 이 때까지의 확산시간 Δt 를 기록한다.

Cell의 윗칸 및 아래칸에서 물질수지를 취하고 Fick의 법칙을 이용하여 적분하면 다음과 같다⁽¹²⁾.

$$\beta = \frac{1}{D_{k1} \Delta t \left(1 - \frac{\lambda}{6}\right)} \ln \left[\left(\frac{C_{10} - C_{20}}{C_{1e} - C_{2e}} \right) \left(1 - \frac{\lambda}{6} \right) \right] \dots (9)$$

여기서 C_{10} 및 C_{1e} 는 확산 전과 후의 cell 아래칸의 농도이며, C_{20} 및 C_{2e} 는 확산 전과 후의 cell 윗칸의 농도이다. 그리고 $\lambda = 2V_3 / (V_1 + V_2)$ 로 V_3 는 cell 내의 세공의 부피이고 V_1 및 V_2 는 각각 cell 윗칸 및 아래칸의 부피로 λ 의 값은 실제 0.01이하가 되도록 제작함으로써 무시할 수 있다. C_{10} 는 윗칸과 아래칸의 용적이 다르므로 물질수지를 취하여 다음식에서 구하였다.

$$C_{10} = C_{1e} + (C_{2e} - C_{20}) \cdot G \dots (10)$$

$$\text{여기서 } G = \left(V_2 + \frac{V_3}{2} \right) / \left(V_1 + \frac{V_3}{2} \right) \dots (11)$$

확산 cell 윗칸의 초기농도 $C_{20} = 0$ 이므로 식(8)은 다음과 같이 된다.

$$\beta = \frac{1}{D_{k1} \cdot \Delta t} \ln \frac{C_{1e} + G \cdot C_{2e}}{C_{1e} - C_{2e}} \dots (12)$$

Cell 상수는 식(12)에 문헌^(11,20)에서 구한 25°C에서의 염화칼륨의 확산계수를 대입하여 구한다. 확산 후의 염화칼륨의 농도는 Mohr 법에 의한 적정과 Conductometer (Toa CM-24)로 전기전도도를 측정하여 농도로 환산하였다.

염화칼륨의 확산계수의 측정은 cell 상수를 측정시와 같은 방법으로 하였다. 여기서 사용한 cell 상수는 실험 전과 후에 측정된 값의 평균치를 사용하여 식(12)에서 확산계수를 계산하였다.

염화칼륨, 수용액의 농도를 0.0025에서 0.5N까지 그

리고 온도를 20, 25 및 30°C로 변화하여 수용액에서 염화칼륨의 확산계수를 측정하였다. 또 cell 내의 교반속도를 0에서 80rpm까지 변화하여 교반속도의 영향을 조사하였다.

다. 설탕수용액중 benzaldehyde의 의사 2성분계 확산계수의 측정

격막 cell 내에는 설탕용액이 들어있으므로 미생물의 번식을 방지하기 위하여 35% 과산화수소와 수산화칼륨 포화용액으로 cell을 살균한 후, 여과된 증류수로 세공을 세척하고 건조하여 사용하였다. 확산실험과정에서는 0.1%의 안식향산을 첨가하여 미생물의 번식을 방지하였다. 실험방법은 염화칼륨의 확산계수를 측정시와 같은 방법으로 cell의 위칸 및 아래칸에 같은 농도의 설탕수용액 및 안식향산을 넣었고 cell의 아래칸에만 1000ppm의 benzaldehyde를 넣어 아래칸에서 위칸으로 확산하도록 하였다. 그리고 같은 방법으로 설탕수용액의 농도 및 온도의 변화에 따라 3~18일간 확산시켰다. 확산과정중 설탕용액에 benzaldehyde와 안식향산이 혼합되어 있으므로 자외선 분광기로는 측정이 곤란하므로 FID형 gas chromatography (Varian Aerograph No. 1400)를 이용하여 액상물질로 carbowax 20M을 사용하여 benzaldehyde의 농도를 측정하였다. 이때 설탕용액이 column을 오염시키는 것을 방지하기 위하여 300cm \times $\frac{1}{8}$ // s/s column에 유리섬유를 채운 후 column앞에 삽입하였다. 이 유리섬유로 채워진 column은 설탕이 column 표면에 caramel 화하여 탄화하였으므로 주기적으로 갈아 끼웠다.

액체시료는 Hamilton 주사기(model no. 1770)로 1 μ l를 주입하였다. 농도는 peak 면적을 미리 만들어 놓은 표준 보정표와 비교하여 농도로 환산하였으며 benzaldehyde의 농도가 1000ppm 이하일 경우 benzaldehyde의 농도는 peak 면적과 선형적인 관계를 보인다.

확산계수는 염화칼륨과 같은 방법으로 이미 측정한 cell 상수, 확산시간 및 cell의 아래칸 및 위칸에서의 농도를 식(12)에 대입하여 계산하였다.

결과 및 고찰

Cell 상수의 결정에 필요한 최적조건

Fig. 3은 20, 25 및 30°C에서 수용액중의 염화칼륨의 미분확산계수와 농도의 평방근과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 염화칼륨의 농도가 0.025N ($\sqrt{c} = 0.15$) 이하에서는 Harned 등에 의한 식(2)와 같은 경향을 나타낸다. 즉 염화칼륨수용액의 농도가 0.05N 이하에서는 농도의 증가에 따라 확산

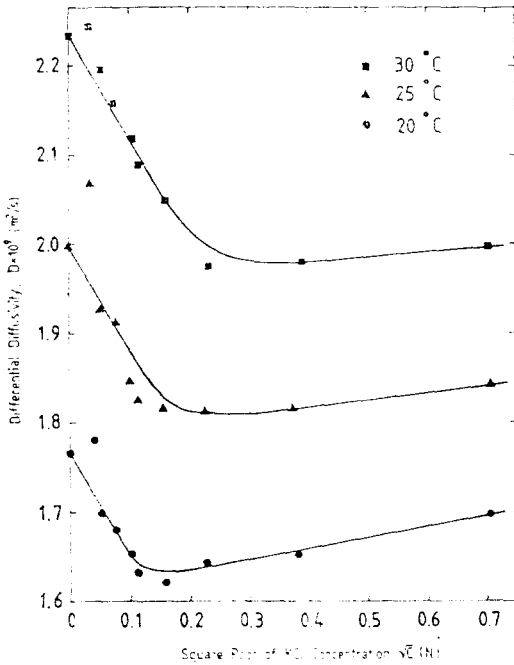


Fig. 3. Effect of the square root of potassium chloride solution on differential diffusion coefficient

계수가 크게 감소한다. 또 용액의 농도가 0.0025N 일 때 염화칼륨의 확산에 의하여 이동하는 이외에 세공의 표면에서 표면이동하기 때문에 확산계수가 커진다.

그러나 염화칼륨의 농도가 0.05N 이상인 경우에는 이온간의 인력 및 척력이 커지므로 식(1)의 $(\partial \ln i / \partial c)$ 항 때문에 확산계수가 조금씩 증가한다.

즉 염화칼륨수용액의 농도가 0.05N 이하인 경우 염화칼륨의 확산계수는 용액의 농도가 조금씩 변화해도 확산계수는 크게 변하므로 농도의 측정에 따른 실험오차가 커지게 된다. 그러나 염화칼륨의 농도가 0.05N 이상인 경우 농도의 증가에 따라 확산계수는 민감하지 않으므로 실험오차가 적어지게 된다. 그러므로 수용액 중 격막cell 방법으로 염화칼륨의 확산계수를 측정할 때 0.05N 이상에서 cell 상수를 측정하는 것이 오차가 적은 범위라는 것을 알 수 있다.

확산계수에 대한 온도의 영향은 확산활성화에너지⁽⁴⁾에서 쉽게 이해할 수 있으며 온도가 낮을수록 확산계수와 용액의 농도가 선형적인 관계를 갖는 농도범위가 좁아지므로 cell 상수를 측정시 가능하면 낮은 온도에서 측정하는 것이 좋다.

Fig. 4는 cell 상수와 회전속도의 관계를 나타낸 것이다. 교반하지 않을 때와 비교하여 40~80rpm에서는 교반속도에 관계없이 cell 상수가 일정하다. 즉 교반속

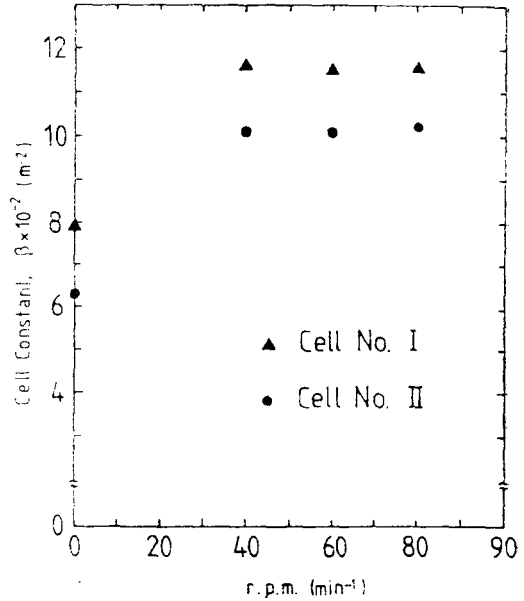


Fig. 4. Effect of revolution of magnetic stirrer on cell constants

도가 작을 때는 cell의 윗칸 및 아래칸의 용액이 잘 혼합되지 않으므로 격막에 경계층이 생겨 격막뿐만 아니라 경계층에서도 확산이 일어나기 때문이다.

이상의 결과에서 본 실험에서 cell 상수는 염화칼륨의 농도 0.5N, 온도 25°C 및 교반속도 60rpm에서 측정하였다.

설탕수용액중 benzaldehyde의 확산계수가. 농도의 영향

Fig. 5는 설탕수용액의 농도변화에 따른 benzaldehyde의 의사 2 성분계 확산계수를 용액의 온도를 매개변수로 하여 나타낸 것이다. 여기서 설탕수용액의 농도가 높은 경우 benzaldehyde의 확산계수는 설탕농도에 따라 거의 직선적인 관계를 나타낸다. 그러나 농도가 커질수록 확산계수는 지수함수적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 25°C에서 설탕의 농도가 0에서 60%로 증가할 때 확산계수는 대략 20배 정도 감소한다.

Fig. 6은 설탕수용액의 점도와 benzaldehyde의 확산계수를 온도를 매개변수로 나타낸 것이다. 여기서 직선의 기울기가 -0.82로 온도에 거의 관계없이 일정한 것을 알 수 있다. 다만 온도에 따라서 종좌표의 절편 값이 다르기 때문에 $D_{ba} \mu^{0.82} = \text{const.}$ 에서 상수의 값이 변하는 것을 알 수 있다. 이것은 $D_{ba} \mu^{0.82} / T$ 의 값이 온도 및 농도에 관계없이 거의 일정한 사실에서 알 수 있다. 그러나 20°C, 저점도 용액에서 편기가 생기는 것은 실험오차 때문이다. 그러므로 20~40°C에서 $D_{ba} \mu^{0.82} / T = \text{일정}$ 이라고 놓을 수 있다. 즉 일정한 온도

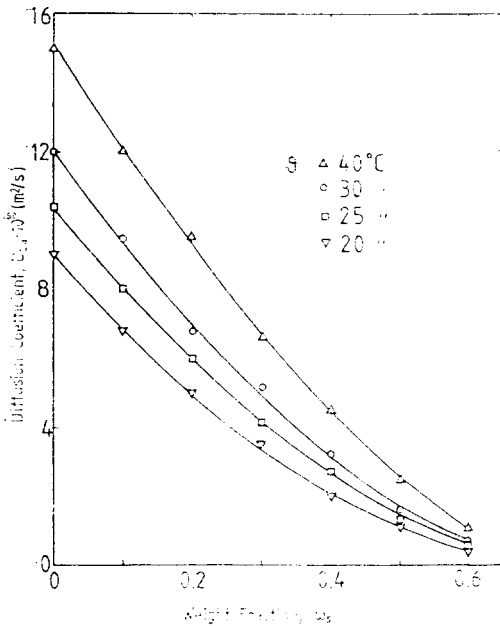


Fig. 5. Effect of sucrose concentration on diffusion coefficients of benzaldehyde at various temperature

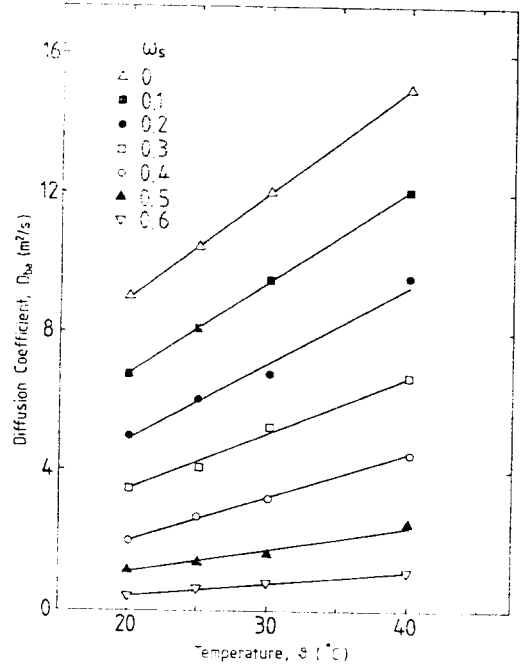


Fig. 7. Effect of system temperature on diffusion coefficient of benzaldehyde at various concentration

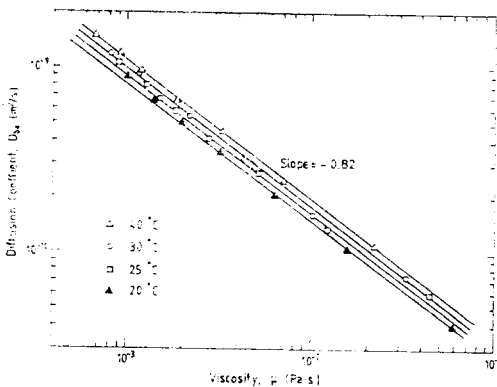


Fig. 6. Viscosity dependence of diffusion coefficients of benzaldehyde at various temperature

에서 $D_{12}\mu^{0.82}$ = 일정이라고 놓을 수 있다. Hiss 등⁽²⁶⁾은 고농도의 탄화수소 용액에서 $D\mu^{0.8}$ 이 일정하다는 것을 밝혔다. 또 이것은 설탕용액중 *n*-헥산올, 에틸아세테이트 및 에틸알코올의 3성분계 확산계수를 측정한 King의 연구결과, 즉 $D\mu^{0.86}$ = 일정과 거의 일치하며 그차이는 분자용 및 분자간력에 기인한다.

나. 온도의 영향

Fig. 7은 설탕용액의 농도가 일정할 때 온도의 변화에 따른 확산계수를 나타낸 것이다. 여기서 용액의 농도가 높아짐에 따라 확산계수가 증가하는 것을 알 수 있

고 농도가 높을수록 온도의 영향이 큰 것을 알 수 있다.

온도에 의한 확산계수의 영향을 쉽게 알 수 있는 척도로 확산활성화에너지를 생각할 수 있다. 공이론(hole theory)에 의하면 분자간 응집력에 관계되는 공(hole)의 형성에 필요한 에너지와 확산되는 분자가 한 공에서 다른 공으로 도약하는데 필요한 에너지장벽의 합이 확산활성화에너지이고 확산계수와 다음과 같이 연관시킬 수 있다.

$$D = D_0 \exp[-E_D/RT] \dots\dots\dots(13-a)$$

또 점도활성화에너지도 다음과 같이 연관된다.

$$\mu = \mu_0 \exp[E_v/RT] \dots\dots\dots(13-b)$$

Fig. 8은 농도의 변화에 따른 benzaldehyde의 확산활성화에너지와 점도활성화에너지를 비교한 것이다. 여기서 확산활성화에너지와 점도활성화에너지는 같은 경향을 나타내며 점도와 확산계수가 밀접한 관계에 있는 것을 알 수 있다.

다. 이론식과 실험치의 비교

Fig. 9는 Tang-Himmelblau식과 수정된 Wilke-Chang식에 의하여 계산한 benzaldehyde의 확산계수를 실험치와 비교한 것이다. Tang-Himmelblau식에 의하여 확산계수를 구하는 방법은 설탕 등의 고체에서는 어려운 점이 있다. 즉 순수용액상태의 확산계수나 점도를 정의할 수 없기 때문에 새로운 가상적인 농도를 정의

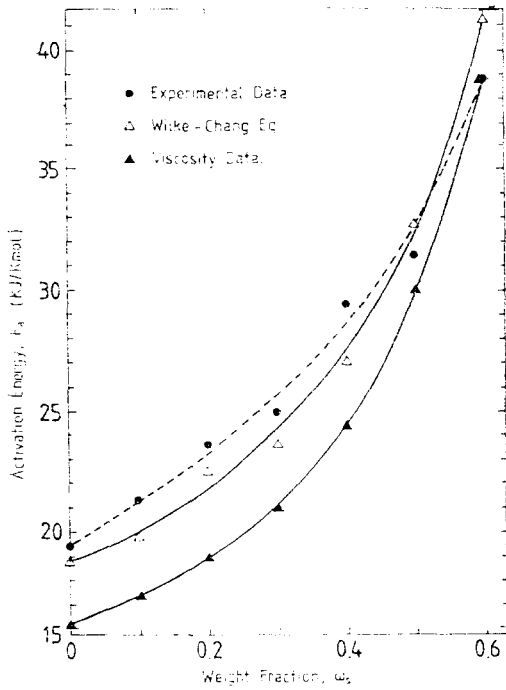


Fig. 8. Relationship between the activation energy and sugar concentration

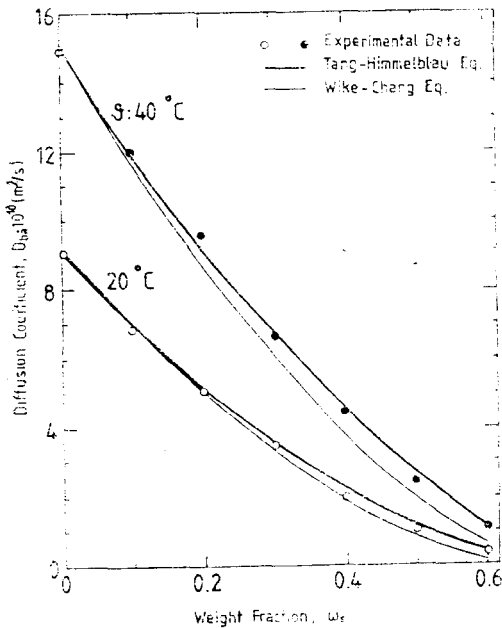


Fig. 9. Comparison of experimental diffusion coefficients with Wilke-Chang and Tang-Himmelblau equation

할 필요를 느낀다⁽⁶⁾. 즉 물의 물분율, x_2 와 설탕의 물분율, x_3 를 60% 설탕용액을 기준으로 $x_2^+ = 0$, $x_3^+ = 1$

로 정한다. 그러므로 D_{12} 는 0% 때, D_{13} 는 60% 때의 확산계수가 된다.

Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 설탕수용액의 농도가 낮은 범위에서는 Wilke-Chang식과 실험치가 거의 일치하였으나 용액의 농도가 증가하면 오차는 커진다. 그러나 Tang-Himmelblau식은 전 구간에서 실험치와 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Wilke와 Chang⁽¹⁾은 회합인자가 알려지지 않았을 때는 $\phi = 1$ 의 값을 사용하는 것을 권장하였다. 그러나 본 연구에서 설탕의 회합인자, $\phi_s = 1$ 로 계산하면 최고 33% 정도의 오차가 생기므로 설탕과 비슷한 분자구조를 가진 에탄올과 비교하여 $\phi_s = 1.5$ 를 취하여 계산한 결과 역시 최고 27%까지 오차가 생겼다. 시험오차범위로 계산한 결과 $\phi_s = 2$ 때 최소 3.67에서 최대 21.6%로 가장 적은 오차를 보였다. 이 값과 물의 회합인자 $\phi_w = 2.6^{(24)}$ 을 사용하여 식(7)로 계산한 확산계수값은 실험치와 최대오차 6.3%가 된다. 한편 Tang과 Himmelblau에 의한 식(6)으로 계산한 값은 실험치와 최대 오차 4.1%의 오차를 보인다. 식(5)에 의한 확산계수는 최고 40%까지 오차가 생겼으며 이 결과로 부터 유요 확산계수는 고농도 용액에서는 사용할 수 없음을 알았다.

Fig. 10은 설탕용액중 benzaldehyde의 확산계수를 전 농도 범위에서 나타낸 것이다. 여기서 설탕농도 0~60% 범위의 D_{12} 는 측정치이고, 설탕농도 61~75%의 것

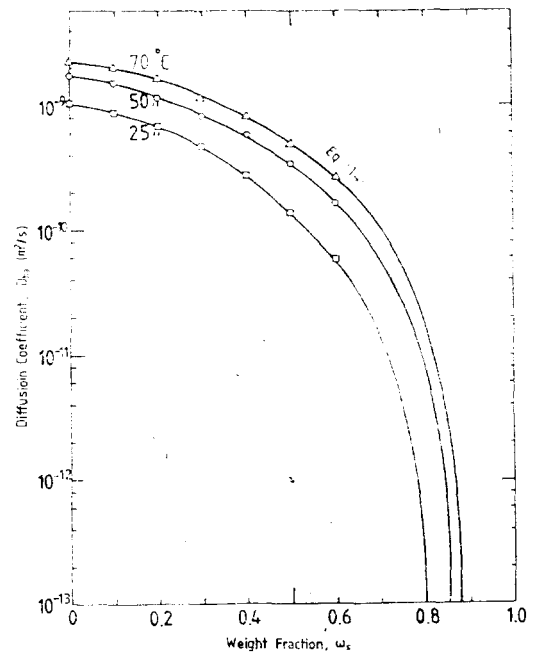


Fig. 10. Diffusion coefficients of benzaldehyde in sucrose solution at 25.50 and 70°C

은 Fig.6에서 외삽법으로 구한 확산계수를 사용하여 Tang-Himmelblau식으로 계산한 값이다. 또 설탕농도 70% 이상의 것은 지금까지 실험과 계산으로 구한 확산계수를 종합하여 다음식에서 최소자승법으로 상수 A 및 B를 결정한 후 계산한 D_{ba} 값이다.

$$D_{ba} = A \exp(-B/\sqrt{C_w}) \dots\dots\dots(14)$$

여기서 설탕의 농도가 30%까지는 확산계수와 농도 사이에 거의 직선관계이나 그 이상에서는 지수함수적으로 감소하는 것을 알 수 있다.

요 약

설탕용액중 benzaldehyde의 의사 2성분계 확산계수를 농도 및 온도를 변화시켜 측정하여 이론식과 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻어 내었다.

1. 20~40°C의 일정한 온도에서 설탕용액중 benzaldehyde의 확산계수는 점도의 -0.82승에 비례하며 이것은 매질이나 확산되는 물질에 따라 차이가 생긴다.

2. 일정한 온도에서 적어도 두개 이상의 농도에서 확산계수를 알 수 있다면 Tang-Himmelblau식을 이용하여 Wilke-Chang식 보다 정확하게 확산계수를 예측할 수 있으며 설탕용액에서 $\epsilon=0.2$ 라 놓을 수 있고, 설탕의 회합인자, $\phi_s=2$ 라 놓을 수 있다. 또 Bird 등에 의한 effective diffusivity는 고점도 범위에서는 사용할 수 없다.

3. 열화칼륨을 이용하여 격막 cell 방법으로 cell 상수를 결정할 때 수용액중 열화칼륨의 확산계수가 농도의 영향을 크게 받는 농도범위, 즉 0.05N 이상에서 측정하는 것이 좋으며 온도의 영향은 크지 않으나 상온 부근의 저온에서 측정하는 것이 좋다.

사 의

본 연구는 1981년도 산학협동재단의 연구비 지원으로 이루어진 것입니다. 물질양면으로 도와주신 산학협동재단에 깊은 감사를 드립니다.

기 호 설 명

A, B	Constants
C_i	Concentration of component i , g mole/l or kg/m ³
D, D_i	Diffusion coefficient, m ² /s
E	Activation energy, kJ/kmole
j_i	Diffusional flux of component i , kmole/m ² s
l	Effective pore length, m
M_i	Molecular weight, kg/kmole
T	Absolute temperature, K
t	Time, s

V_i	Volume, m ³
x_i	Mole fraction of component i
x_i^*	Fictitious mole fraction of component i
β	Cell constant, m ⁻²
ϵ	Factor
λ	Relation between volume
μ	Dynamic viscosity, Pa.s
φ_i	Association parameter of component i
ω_i	Weight fraction of component i
γ_i^0	Equivalent conductance of species i at infinite dilution, cm ² /equiv·ohm

Subscripts

e	end
i, j	component
m	mixture
0	initial
1	lower compartment or component
2	upper compartment or component
3	diaphragm or component

문 헌

1. Wilke, C.R. and Chang, P.: *AICHE J.*, 1, 264 (1955).
2. Othmer, D.F. and Thakar, M.S.: *Ind. Eng. Chem.*, 45, 589(1953).
3. Scheibel, E.G.: *Ind. Eng. Chem.*, 46, 2007 (1954).
4. Simons, J. and Ponter, A.B.: *Can. J. Chem., Eng.*, 53, 541 (1975).
5. Shuck, F.O. and Toor, H.L.: *J. Phy. Chem.*, 67, 540 (1963).
6. Tang, Y.P. and Himmelblau, D.M.: *AICHE J.*, 11, 54 (1965).
7. Ghai, R.K., Ertl, H. and Dullien, F.A.L.: *AICHE J.*, 20, 1 (1974).
8. Hartley, H.S. and Runnicles, R.L.: *Proc. Roc. Soc., London*, 168A, 401 (1938).
9. Menting, L.C., Hoogstad, B. and Thijssen, H.A. C.: *J. Food Technol.*, 5, 111 (1970).
10. Gordon, A.R.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 46, 285 (1945).
11. Stokes, R.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 763(1950).
12. Mills, R.L., Woolf, L.A. and Watts, R.O.: *AICHE J.*, 14, 671 (1968).

13. English, A.C. and Dole, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3900(1953).
14. Gladden, J.K. and Dole, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 9900(1953).
15. Weir, F.E. and Dole, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 302(1958).
16. Kang, A.S., Schornick, G. and Loncin, M.: *Zeit. Lebensmittel-Technol.*, **30**, 317(1979).
17. Chandrasekaran, S.K. and King, C.J.: *AIChE J.*, **18**, 513(1972).
18. Onsager, L., *Ann. of the N.Y. Acad. of Sci.*, **46**, 241(1945).
19. Harned, H.S.: *Chem. Rev.*, **40**, 461(1947).
20. Harned, H.S. and Nuttal, R.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1460(1949).
21. Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N.: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York(1960).
22. Holmes, J.T., Olander, D.R. and Wilke, C.R.: *AIChE J.*, **8**, 646(1962).
23. Olander, D.R.: *AIChE J.*, **9**, 207(1963).
24. Perkins, L.R. and Geankoplis, C.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1035(1969).
25. Komiyama, J. and Fuoss, R.M.: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **69**, 829(1972).
26. Hiss, T.G. and Cussler, E.L.: *AIChEJ.*, **19**, 698(1973).