

다공성 실관막을 이용한 투과추출 공정에 관한 연구
-PP 및 PTFE실관막을 이용한 에탄올의 투과추출 특성에 관한 연구-

정원 · 황의윤 · 이호원* · 김우식

연세대학교 공과대학 화학공학과

*제주대학교 공과대학 화학공학과

A Study on the Perstraction Process Using Microporous Hollow Fiber
-The Characteristics of Ethanol Perstraction Using PP and PTFE Hollow Fiber-

Won Cheong, Eui-Yoon Hwang, Ho-Won Lee* and Woo-Sik Kim

Dept. of Chemical Eng., Yonsei Univ.

*Dept. of Chemical Eng., Cheju National Univ.

요 약

PP 및 PTFE 실관막을 이용하여 xylene-HAc(acetic acid)-water계, MIBK-ethanol-water계 및 TBP-ethanol-water계에서의 압력차 변화, 수용상 및 유기상 유속 변화에 따른 아세트산 및 에탄올의 투과추출 실험을 행하였다. xylene-HAc-water계에서 구한 막상에서의 물질전달계수로 부터 실관막의 굴곡률을 구할 수 있었는데, PP 재질의 Celgard X10-400 및 PTFE 재질의 Tex TA001실관막의 굴곡률은 각각 1.82 및 1.43이었다.

에탄올의 투과추출시 투과 flux 및 총괄물질전달계수는 추출 용매로서 MIBK를 사용한 경우가 TBP를 사용한 경우보다 큰 것으로 나타났으며 이러한 경향은 유기상 유속이 증가함에 따라 뚜렷이 나타났다. 또한 총괄물질전달계수는 유기상 유속의 증가에 따라 비선형적으로 증가하였는 바, 이들 사이에 $K_o \propto V_{or}^{-0.35}$ 인 관계가 있음을 확인하였다. 에탄올의 투과추출에 있어서 Gore Tex TA001실관막을 사용한 경우 율속단계는 막상에서의 물질전달이었다.

Abstract

The perstraction of ethanol and acetic acid were performed for three systems of xylene-acetic acid-water, MIBK-ethanol-water, and TBP-ethanol-water, The operating variables were pressure difference between aqueous and organic phase, and superficial velocities of aqueous and organic phases.

The tortuosities of PP hollow fiber membrane of Celgard X10-400 and PTFE hollow fiber membrane of Tex TA001 were found to be 1.82 and 1.43 respectively, They were obtained from mass transfer coefficients in membrane phase for xylene-acetic acid-water systems.

The permeation flux and overall mass transfer coefficient for MIBK-ethanol-water system are larger than those for TBP-ethanol-water system. This tendency is magnified with increasing the superficial velocity of organic phase. Overall mass transfer coefficient(K_o) increases nonlinearly with the increase of superficial velocity of organic phase(V_{or}), and the relationship between K_o and V_{or} is that $K_o \propto V_{or}^{-0.35}$. For ethanol perstraction using the hollow fiber membrane of Gore Tex TA001, the mass transfer in membrane phase is the rate-limiting step.

1. 서 론

투과추출(perstraction) 조작은 투과(permeation)와 추출(extraction)의 합성어로서 막을 사이에 두고 두 상의 흐름을 분리 유지시켜 하나 혹은 그 이상의 용질을 추출하기 위한 분리조작이다.

투과추출 공정은 두 상이 막에 의해 분리되어 있어 packed extractor, spray tower extractor, pulsed extractor 등의 기존의 장치가 갖는 범람(flooding), 편류(channeling)현상을 억제할 수 있으며, 추출 후 두 상을 분리시키는 조작이 필요없고, 기존의 장치가 갖는 유속의 제한 및 밀도차의 제한이 없다. 또한 공정이 간단하고, 에너지 소모량이 적으며, 용매의 직접 접촉에 의한 부작용이 우려되는 생화학적인 추출계에서도 이용이 가능하다.^{1,2,3}

특히, 실관막을 이용한 투과추출은 단위부피당 두 상간의 접촉면적을 크게할 수 있어 물질전달 효과가 크기 때문에 핵연료 재처리 공정, 중금속 이온의 정제, 비타민 알카로이드 등의 식품 추출 등에 널리 이용될 가능성이 높다.^{4,5}

한편 무한한 바이오 매스로 부터 생산이 가능한 에탄올은 석유에너지 수요의 급격한 증가에 따라 석유에너지의 대체용으로 또는 옥탄가를 높이기 위한 가솔린의 첨가제로서 사용이 시도되고 있다.

에탄올 수용액 중의 에탄올 회수는 지금까지, 건조제의 이용, 섬유실(textile yarn)을 이용한 gas chromatograph법, 증류법을 이용한 회수 공정 등의 연구가 진행되어 왔으며, 그 중에서도 증류공정을 이용하여 에너지 효율을 개선하려는 연구가 주를 이루어 왔으나⁶ 발효 생산물로 부터 에탄올의 분리에 사용되는 증류법의 비경제성으로 인해 이를 보편화하기에는 어려움이 있어 증류법을 용매 추출법으로 대체하는 것이 보다 경제성을 높일 수 있는 것으로 보고된 바 있다.⁷

따라서 본 연구에서는 다공성 실관막을 이용한 에탄올 투과추출 공정 개발의 일환으로서, polypropylene(PP) 재질의 Celgard X10-400 실관막과 polytetrafluoroethylene(PTFE) 재질의 Gore Tex TA001 실관막을 사용하여, xylene-HAc(acetic acid)-water 계에 대한 유기상 및 수용상 유속변화에 따른 총

괄물질전달계수의 변화로 부터 막상(membrane phase)에서의 물질전달계수 및 막의 굴곡률을 구하였으며, MIBK(methylisobutylketone)-ethanol-water계 및 TBP(tributylphosphate)-ethanol-water계에 대한 유기상 및 수용상 유속 변화에 따른 총괄물질전달계수 및 flux변화로부터 물질전달속도를 규명하였고, 이로 부터 PP막과 PTFE막 및 유기용매로 사용한 MIBK와 TBP의 추출 효과를 비교하였다.

2. 이론적 고찰

다공성 실관막을 이용한 투과추출은 다공성 실관막을 사이에 두고 두 상의 혼합을 방지한 상태에서 막을 통한 용질의 확산에 의하여 추출 분리하는 방법이다. 여기서 막은 한 상이 다른 상으로 분산되는 것을 방지하는 기능만을 하고 용질의 선택적 전달 매체로서의 기능은 하지 않으나, 막의 특성에 따라 용질의 전달 형태가 달라지게 되는데 그림 1과 같이 소수성 막내에서는 막의 세공내에 유기상만이 침투하여 채워지게 되므로 막내에서의 용질 확산은 유기상에서 일어나게 된다. 한편 물질전달계면은 고분자막의 특성과 유기상과 수용상층의 압력차에 의하여 형성되는 바, 소수성 막에서 수용상의 압력을 유기상보다 크게하면, 유기상이 수용상 층으로 넘어오는 것을 막을 수 있으며, 이때의 압력차는 임계투과 압력의 범위내로 유지하도록 한다⁴.

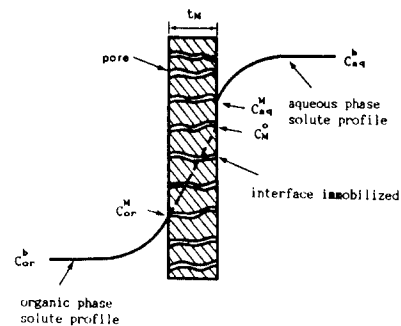


Fig. 1. Solute concentration profile in perstraction of hydrophobic membrane.

2-1. 총괄물질전달계수(overall mass transfer coefficient)

총괄물질전달계수와 각 상의 개별물질전달계수와 상관계를 구하기 위하여 설정한 가정은 다음과 같다.

- I) 물질 전달은 정상상태에서 이루어진다.
- II) 막의 세공 크기는 일정하며, 세공입구에서 굽음(curvature)효과는 무시한다.
- III) 막의 젖음 특성은 막내에서 동일하다.
- IV) 막 세공내의 확산은 용질의 비간섭확산에 의해서만 일어난다.
- V) 수용상 경계층과 유기상 경계층에서의 물질전달은 film-type으로 간주한다.
- VI) 용질의 화학적 반응이나 해리는 일어나지 않는다.

본 추출계에서 용질의 물질전달속도는 각 상의 물질전달계수와 총괄물질전달계수에 의해 다음의 식(1)~식 (4)와 같이 나타낼 수 있으며

$$NA_o = K_{aq}(C_{aq}^b - C_{aq}^M) \pi d_o L_n \dots\dots\dots (1)$$

$$K_M(C_M^o - C_{or}^M) \pi d_{1m} L_n \dots\dots\dots (2)$$

$$K_{or}(C_{or}^M - C_{or}^b) \pi d_i L_n \dots\dots\dots (3)$$

$$K_o(C_{or}^* - C_{or}^b) \pi d_o L_n \dots\dots\dots (4)$$

식 (4)를 다시 표시하면 식 (5)와 같다.

$$\frac{1}{K_o \pi d_o L_n} = \frac{1}{NA_o} \times \left[(C_{or}^* - C_M^o) - (C_M^o - C_{or}^M) - (C_{or}^M - C_{or}^b) \right] \dots\dots\dots (5)$$

여기서 K_{aq} , K_M 및 K_{or} 은 수용상, 막상 및 유기상에서의 물질전달계수이며, K_o 는 총괄물질전달계수이다.

한편, 본 추출에서의 분배계수, m 은 다음과 같이 정의되며,

$$m = \frac{\text{상 계면에서의 유기상 농도 } C_M^o}{\text{상 계면에서의 수용상 농도 } C_{aq}^M} \dots\dots(6)$$

C_{or}^* 와 평형 관계에 있는 수용상 농도를 C_{aq}^b 라 하면 유기상과 수용상의 평형 관계로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{or}^* = m C_{aq}^b \dots\dots\dots (7)$$

앞에서 정의 한 식(6) 식 (7)를 식 (5)에 대입하고, 식 (1)~(4)의 관계를 이용해 정리하면 총괄물질전달계수의 개별물질전달계수의 관계는 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{K_o} = \frac{m}{K_{aq}} + \frac{1}{K_M} = \left(\frac{d_o}{d_{1m}} \right) + \frac{1}{K_{or}} \left(\frac{d_o}{d_i} \right) \dots\dots (8)$$

따라서, 총괄물질전달저항($R_T = 1/K_o$)은 수용상에서의 물질전달저항($R_{aq} = m/K_{aq}$), 막상에서의 물질전달저항($R_M = 1/K_M \cdot d_o/d_{1m}$)과 유기상에서의 물질전달저항($R_{or} = 1/K_{or} \cdot d_o/d_i$)의 합으로서 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_T = R_{aq} + R_M + R_{or} \dots\dots\dots (9)$$

2-2. 개별 물질전달계수(individual mass transfer coefficient)

2-2-1. 막상에서의 물질전달계수

막상에서의 물질전달계수를 구하기 위해서 분배계수 m 이 매우 낮은 계를 선택한다. 분배계수가 매우 낮은 계에서 $m/K_{aq} \ll 1/K_{aq}, 1/K_M, 1/K_{or}$ 이므로 식 (8)에서 m/K_{aq} 항은 다른 항에 비해 무시된다.

막상에서의 물질전달계수는 수용상과 유기상 흐름 특성과는 무관하고 유기상의 유속 V_{or} 을 증가 시키며 따라 유기상의 물질전달저항 $1/K_{or}$ 은 일정한 비율을 가지고 감소하여 유기상의 유속이 무한대에 접근함에 따라 $1/K_{or}$ 은 0에 접근하게 된다. 따라서 $1/K_o$ vs, $1/V_{or}$ 의 관계를 도시하면 직선관

계를 얻을 수 있으며 이 직선의 절편으로 부터 막상에서의 물질전달계수를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{K_o} \Big|_{\text{intercept}} = \frac{1}{K_M} \frac{d_o}{d_{1m}} \dots\dots\dots (10)$$

한편 막상에서의 물질전달계수 K_M 은 유효 확산 계수 D_{eff} 와 막두께 t_M 으로서 다음과 같이 표현되며,

$$K_M = \frac{D_{eff}}{t_M} \dots\dots\dots (11)$$

막의 굴곡률(tortuosity)을 τ_M , 세공률(porosity)을 ϵ_M 이라 하면 유효 확산계수 D_{eff} 는 다음식과 같이 나타낼 수 있으므로

$$D_{eff} = \frac{D_{or}\epsilon_M}{\tau_M} \dots\dots\dots (12)$$

막상에서의 물질전달계수는 다음의 식(13)과 같이 표현된다.

$$K_M = \frac{D_{or}\epsilon_M}{\tau_M t_M} \dots\dots\dots (13)$$

여기서 ϵ_M , τ_M 및 t_M 은 막의 고유값이므로 동일한 막의 경우 막상에서의 물질전달 계수는 유기상의 확산계수에 의존하게 된다.

2-2-2. 수용상에서의 물질전달계수

분배계수가 낮지 않은 계에서는 수용상에서의 물질전달저항, m/k_{aq} 은 막상 및 수용상에서의 물질전달저항과 비교해 무시될 수 없으며, 유기상 유속이 무한대에 접근함에 따라 유기상의 물질전달저항 $1/K_{or}$ 은 0에 접근하게 된다. 이러한 조건 하에서 식 (8)은 다음의 식 (14)와 같이 된다.

$$\frac{1}{K_o} = \frac{m}{K_{aq}} + \frac{1}{K_M} \left(\frac{d_o}{d_{1m}} \right) \dots\dots\dots (14)$$

이 때 $(1/K_o - 1/K_M \cdot d_o/d_{1m})$ vs. V_{or}^{-1} 의 관계를 도시하고, 이 직선의 절편으로 부터 수용상에서의 물질전달계수를 얻을 수 있다.

$$(1/K_o - 1/K_M \cdot d_o/d_{1m})_{\text{intercept}} = m/K_{aq} \dots\dots\dots (15)$$

2-2-3. 유기상에서의 물질전달계수

각 조작 조건에서 구한 K_M 및 K_{aq} 와 관계식(8)을 이용하여 유기상에서의 물질전달 계수, K_{or} 을 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치 및 재료

3-1-1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 개략적 공정도를 그림 2에 나타내었다. 일정온도(25°C)로 유지된 수용상(에탄올 또는 아세트산 수용액)과 유기상(xylene, MIBK 또는 TBP)은 일정 압력과 유량으로서 각각 원심펌프(Micro Pump Co., U.S.A)와 질소 압력에 의해 실관형 모듈의 shell side와 tube side로 각각 도입되도록 하였다. 이 때 모듈 및 배관은 water jacket를 이용하여 일정온도(25°C ± 0.3°C)로 유지하였다. 유기상 및 수용상의 미세 유량과 미세 압력은 모듈 양단에 있는 조름 밸브와 압력조절 밸브로서 조절하였고, 모듈의 도입구 및 배출구에 압력계를 설치하여 모듈내의 압력을 측정하였다.

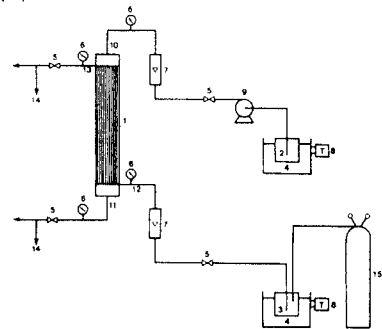


Fig. 2. Schematic diagram of flow loop for perstraction.

한편 본 연구에 사용한 막 추출기틀 그림 3과 같은 실관형으로서 두라늄을 사용하여 제작하였고, 내부에 에폭시 수지로 실관막을 포팅하여, 유기상은 막 내부로 수용상은 막 외부로 향류로 흐르도록 하였다. 실관형 모듈의 직경은 1cm로 하였고 에폭시 수지로 포팅한 부분을 제외한 두상의 유효 접촉 길이는 18cm로 일정하게 하여 본 연구에 사용된 두 가지 실관막을 서로 비교할 수 있게 하였다. 또한 모듈 본체와 head의 결합 부분에는 완전한 밀착을 위해 teflon재질의 o-ring을 사용하였고 장치의 배관은 부식을 방지하기 위해 stainless steel sus 316 tube로 제작하였다.

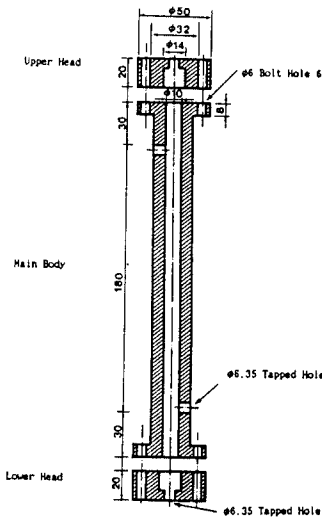


Fig. 3. Schematic diagram of hollow fiber module.

3-1-2. 실관막

본 연구에 사용된 다공성 실관막은 미국 Celanese Co.의 polypropylene(pp) 재질인 Celgard X10-400 실관막과 W/L/ Gore Associates. Inc.의 polytetrafluoroethylene(PTFE) 재질인 Gore Tex TA001 실관막을 사용하였는 바, 막의 세공은 타원형으로서 유효세공크기는 각각 0.05 μ m 및 2 μ m이고 그 밖의 두 실관막의 특성치는 표 1과 같다.

Table 1. Characteristics of microporous hollow fiber

Fiber characteristics	Specification	
	CelgardX10-400	GoreTexTA001
Material	Polypropylene (PP)	Polytetrafluoroethylene(PTFE)
Property	Hydrophobic	Hydrophobic
Porosity	30%	50%
Effective Pore Size	0.05 μ m	2.0 μ m
Burst strength	380 psi	171 psi
Internal Diameter	400 μ m	1000 μ m
Wall Thickness	30 μ m	400 μ m
Outer Diameter	460 μ m	1800 μ m

3-1-3. 포팅 화합물

실관막 포팅을 위한 포팅 화합물은 유기용매와 수용상에 대해서 저항력이 크고 접착성이 우수하며, 적당한 점도를 갖고 있어야 한다. 본 연구에서는 포팅 화합물로서 접착성 및 내용매성이 클 뿐만 아니라 포팅 작업에 적합한 점도(600~950cp)를 갖고 있는 CIBA-GEIGY사의 AY103에폭시수지를 사용하였고 경화제로는 HY956을 사용하였으며, PTFE막의 경우에는 에폭시 수지와 접착을 위해 화학적 전처리⁸을 한 후 포팅하였다.

3-2. 투과추출 실험

본 실험의 진행은 먼저 유기 용매가 실관막과 접촉하기 전에 수용상을 모듈의 쉘측 도입구를 통하여 보낸 후 유기상을 수용상과 향류 방향으로 보내면서 각 상의 유속과 압력을 조절하였으며, 이때의 실관막 내외의 압력차(ΔP)는 34.5~206.8 kPa로 유지 하였는 바, 이러한 조작은 막의 세공을 통하여 유기상이 누출됨으로서 야기되는 에멀전 현상을 방지하기 위해 필요하다. 각 상의 유속과 압력을 고정시킨 뒤 4~5분 정도의 시간 간격을 두어 정상상태를 유지한 후 각 상의 시료를 채취하여 농도를 분석하였는 바, 아세트산의 농도는 phenolphthalein 지시약을 사용하여 NaOH용액으로 중화적용하여 측정하였으며, 에탄올의 농도는 가스 크로마토그래피(G.C.-7A, Shimadzu, Japan)로 분

석하였다.

측정된 아세트산 또는 에탄올 농도로부터 투과 flux 및 총괄물질전달계수(K_o)를 산정하였는 바, 실관막 단위면적 및 단위시간당의 추출된 용질의 양으로 정의된 투과 flux와 유기상을 기준으로 한 총괄물질전달계수는 각각 식 (16) 및 식 (17)과 같다¹³.

$$\text{Flux} = (C_{or}|_{z=0} - C_{or}|_{z=L}) Q_{or} / (\pi d_o L N) \quad \dots (16)$$

$$K_o = \frac{Q_{or}(C_{or}|_{z=0} - C_{or}|_{z=L})}{\pi d_o L N} \times \ln \left(\frac{mC_{aq}|_{z=L} + C_{or}|_{z=L}}{mC_{aq}|_{z=0} + C_{or}|_{z=0}} \right) \frac{1}{(mC_{aq}|_{z=L} + C_{or}|_{z=L}) - (mC_{aq}|_{z=0} + C_{or}|_{z=0})} \quad (17)$$

한편 실험 조작 조건은 표 2와 같고 본 연구에 사용된 실관형 모듈은 실관막의 종류 및 포팅 밀도 (potting density)에 따라 4가지이며 이에 대한 비 표면적은 표 3과 같다.

Table 2. Variables and operating ranges

Variables systems	Operating Ranges		
	Xylene-HAc* -water	MIBK-eth- anol-water	TBP-ethanol -water
Aqueous Phase Superficial Velocity[cm/s]	0.12~2.36	0.19~3.86	0.19~3.86
Organic Phase Superficial Velocity[mol/L]	PP 1.41~28.22	0.31~6.23	0.33~6.23
	PTFE 3.54~70.74	0.96~19.24	0.96~19.24
Aqueous Inlet Concentration[mil/L]	0.5	0.5	0.5
Transmembrane Pressure Difference[kPa]	34.5~206.8	34.5~206.8	34.5~206.8

* HAc : Acetic acid

Table 3. Hollow fiber module details

Module No.	Hollow Fiber	Potting Density	Number of Fiber	Surface Area per Unit Volume[cm ² /cm ³]
1	PP	0.10	47	8.65
2	PP	0.45	213	39.19
3	PTFE	0.10	3	2.16
4	PTFE	0.45	13	10.08

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 용액의 물성값 측정 및 계산

4-1-1. 확산계수

크실렌에서의 아세트산의 확산계수는 비해리성 유기 용매에서의 유기상의 확산계수 예측에 가장 적합한 King et al.의 식⁹을, 그 밖의 계에서의 확산계수는 가장 범용적으로 사용되는 Wilke-Chang 식¹⁰을 이용하여 계산하였는 바, 각상에서의 아세트산 및 에탄올의 확산계수 계산 결과는 표 4와 같다.

이 때, 크실렌에서의 아세트산의 확산계수는 크실렌이 표 5와 같은 조성을 갖는 혼합물이므로 Perkins와 Geankoplis가 제시한 확산에 대한 mixing rule¹¹을 사용하여 계산하였다.

Table 4. Diffusion coefficients of acetic acid and ethanol

Extraction System	Organic Phase ($D_{or} \times 10^5, \text{cm}^2/\text{s}$)		Aqueous Phase ($D_{or} \times 10^5, \text{cm}^2/\text{s}$)	
	Cal. Value	Lit. Value	Cal. Value	Lit. Value
Xylene-HAc-Water	2.20	2.21	1.24	1.19
MIBK-Ethanol-Water	3.23	3.12	1.10	1.00
TBP-Ethanol-Water	0.92	0.94	1.10	1.00

Table 5. Composition of mixed xylenes(supplied by Fisher Scientific).

Component	Composition (wt%)
o-Xylene	17%
m-Xylene	47%
p-Xylene	24%
Ethylbenzene	12%

4-1-2. 분배계수

순수한 유기용매와 각 농도의 에탄올 수용액을 각각 50 mL씩 취하여 플라스크에 넣고 완전 밀봉 후 25°C 로 항온한 채 자석교반기로 24시간 이상 교반하였다. 그 후 고속 원심 분리기(20PR-520, Hitachi, Japan)를 이용하여 두 상을 분리하고 각 상에서의 용질 농도를 측정하여 분배계수를 구하였는 바 그 결과는 표 6 및 표 7과 같다.

Table 6. Distribution coefficients of acetic acid at 25°C

5System	Xylene-HAc-water					
C_{aq}^b [mol/L]	0.21	0.42	0.5	0.84	1.32	1.75
m [—]	0.0106	0.0106	0.0106	0.0138	0.0190	0.0266

Table 7. Comparison of m and α measured from the present study with some previous measurements.

System	m*	α^{**}	C_{aq} (mol/L)	t(°C)	Authors
MIBK-ethanol-water	0.43	13.7	0.5	25	this work
	0.34	11.0	0.8	25	Dadgar, Foutch14
	0.50	15.0	0.2	30	Munson, King15
TBP-ethanol-water	0.795	10.1	0.5	25	this work
	0.79	12.0	0.2	30	Munson, King15
	0.54	8.3	1.0	25	Roddy16

* m : distribution coefficient

** α : separation factor, $\alpha = m/\beta$

β : equilibrium ratio.

$$\beta = \frac{\text{water content in extract phase}}{\text{water content in raffiant phase}}$$

xylene-HAc-water계에서 아세트산은 크실렌 상에서 결합이 되고 water상에서는 해리가 되어 분배계수가 농도에 의존¹²하게 되므로 물질전달연구를 위한 이러한 계의 사용은 부적합한 것으로 알려져 왔다. 그러나 본 연구에서 사용한 낮은 농도(0.5 mol/L이하)에서 아세트산의 분배계수는 0.0106으로 일정하였고, 이는 Prase et al.의 결과(0.015 mol/L)와 유사하였다. 또한 MIBK-ethanol-water 계 및 TBP-ethanol-water 계에서 에탄올의 분배계수는 수용상에서의 에탄올 농도가 0.5 mol/L이하에서 각각 0.43 및 0.795로 일정한 값을 나타내었다.

4-2. Xylene-HAc-water계에서 아세트산의 투과추출

PP 및 PTFE실관막의 막 저항을 구하기 위해 분배계수가 매우 낮은 xylene-HAc-water계에 대한 아세트산의 투과추출 실험을 행하여 각상의 유속 변화에 따른 총괄물질전달계수의 변화를 그림 4에 나타내었다.

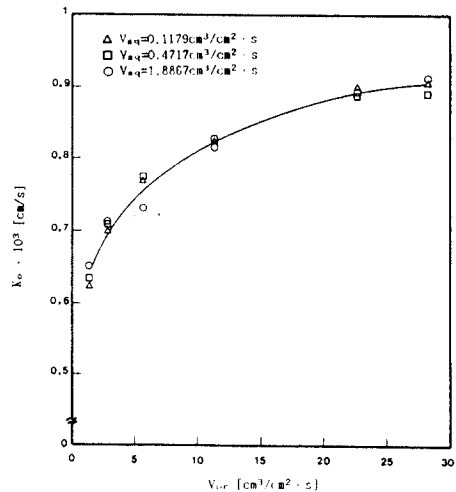


Fig. 4. Effect of V_{or} on K_o for xylene-HAc-water system (potting density=0.1, T=25°C, $\Delta P=68.9$ kPa, PP hollow fiber).

이 결과가 유기상 유속이 증가함에 따라 총괄물질전달계수는 비선형적으로 증가하나, 수용상 유속 변화에 따른 총괄물질전달계수는 각 점들이

하나의 균을 이루고 있어 수용상 유속의 변화에 대해서는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

한편 총괄물질전달계수는 유기상 유속의 증가에 따라 일정한 비율로 증가하였는 바, $1/K_o$ vs. $V_{or}^{-0.35}$ 의 관계를 Wilson plot¹³하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 이 때, 직선 관계를 만족시키는 지수 ν 는 최소자승법(least square method)으로 구하였는 바, 이 값은 0.35로서 tube내의 흐름이 층류이고 농도 경계층의 두께가 작은 경우의 물질 전달상관 관계식인 Leveque 식 (13)의 지수 1/3과 일치하였으며, 이 직선의 절편으로부터 구한 막상에서의 물질전달계수는 $1.14 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 이었고, 이 결과와 식 (13)으로 부터 구한 PP실관막의 굴곡률은 1.82이었다. 또한 이와 같은 방법에 의해 구한 PTFE실관막상에서의 물질전달계수와 굴곡률은 각각 $0.19 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 및 1.43이었다.

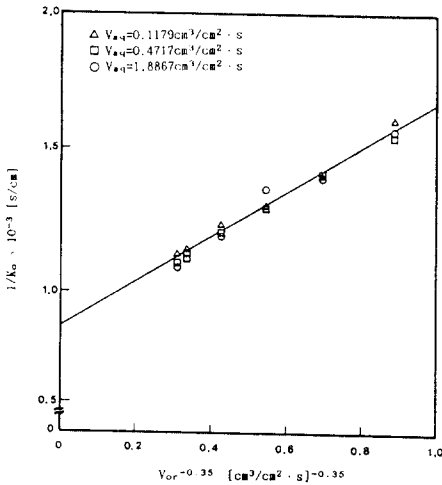


Fig. 5. Wilson plot for tube side superficial velocity, xylene-HAc-water system (potting density = 0.1, T = 25°C, ΔP = 68.9 kPa, PP hollow fiber).

4-3. 에탄올의 투과추출

4-3-1. 투과 flux

PP실관막을 포팅한 모듈에서 추출 용매로서 MIBK 및 TBP를 사용한 경우 유기상 및 수용상 변화에 따른 투과 flux변화를 각각 그림 6 및 그림 멤브레인 제1권 제1호, 1991

7에 나타내었다.

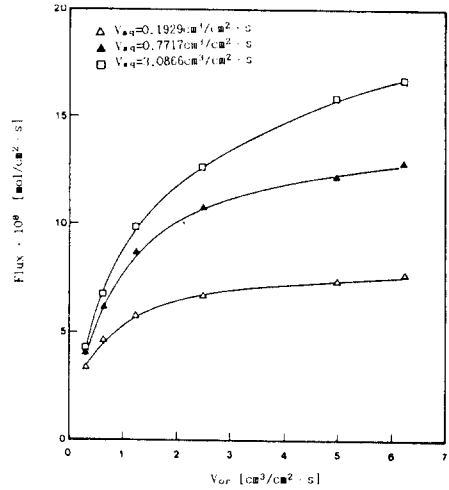


Fig. 6. Effect of V_{or} on flux for MIBK-ethanol-water system (potting density = 0.45, T = 25°C, ΔP = 68.9 kPa, PP hollow fiber).

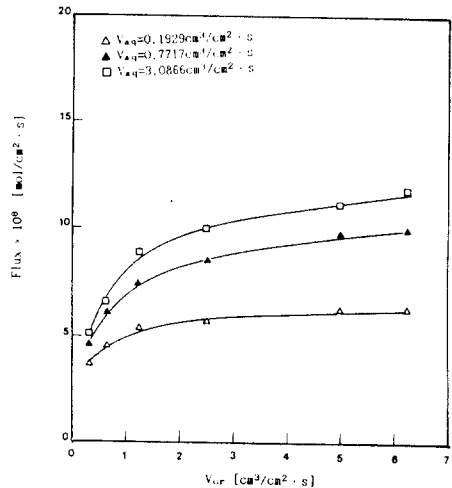


Fig. 7. Effect of V_{or} on flux for TBP-ethanol-water system (potting density = 0.45, T = 25°C, ΔP = 68.9 kPa, PP hollow fiber).

유기상 및 수용상 유속이 증가함에 따라 에탄올의 투과 flux는 증가하였으며, 유기상 유속 변화에 대한 투과 flux는 추출 용매로서 TBP를 사용한 경우보다 MIBK를 사용한 경우가 더 크게 나타났는 바, 이는 막상에서의 에탄올의 유효확산계수가

TBP-ethanol-water계에서 더 크기 때문에 가장 큰 원인으로 사료된다.

한편 PTFE실관막을 포팅한 모듈에서 용매로서 MIBK를 사용한 경우 유기상 및 수용상 유속 변화에 따른 투과 flux의 변화를 그림 8에 나타내었다. 그 결과 유기상 및 수용상 유속이 증가함에 따라 에탄올의 투과 flux는 증가하였으나, 투과 flux는 PP실관막을 사용한 경우보다 낮게 나타났는데, 이는 PTFE실관막에서의 물질전달저항이 PP실관막에서의 물질전달저항보다 크기 때문으로 판단된다. 즉, 막상에서의 물질전달저항은 실관막의 세공률(porosity)에 반비례하고 막의 두께에 비례하는 바, PTFE막의 경우 PP막에 비해 세공률에 대한 막 두께의비가 7.8배 크기 때문이다.

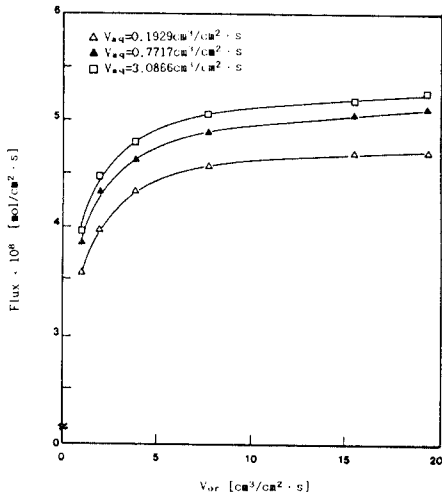


Fig. 8. Effect of V_{or} on flux for MIBK-ethanol-water system (potting density=0.45, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\Delta P=68.9\text{ kPa}$, PTFE hollow fiber).

4-3-2. 물질전달계수

수용상 및 유기상의 일정 유속에서 실관막 내외의 압력차 변화에 따른 총괄 물질전달계수의 영향을 살펴보았는 바, 그림 9에 나타낸 바와 같이 34.5~206.8 kPa까지의 압력차 변화에 대해서 총괄물질 전달계수의 변화는 없었으며, 이로부터 임계 압력 이내에서 막 기공내의 에탄올의 투과추출 속도는 용질의 확산에 의해서만 영향 받음을 알 수 있다.

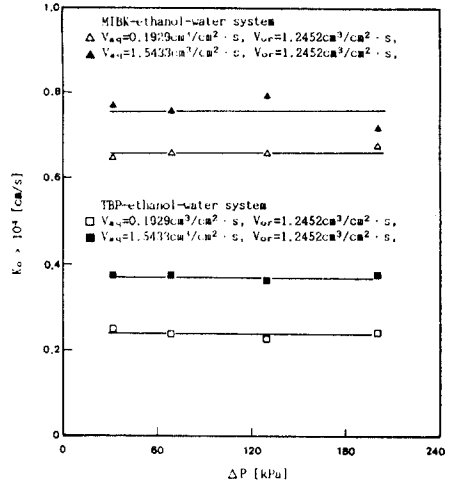


Fig. 9. Effect of applied pressure difference on K_o for PP hollow fiber (potting density=0.1, $T=25^{\circ}\text{C}$).

추출 용매로서 MIBK 및 TBP를 사용한 경우 PP막에서의 유기상 및 수용상 유속 변화에 따른 총괄물질전달계수 변화를 그림 10에 나타내었다. 이 결과 유기상 및 수용상 유속이 증가함에 따라 총괄물질전달계수는 비선형적으로 증가하였으며, 이는 유기상 및 수용상 유속이 증가함에 따라 각 상에서의 경계층저항이 감소하기 때문으로 사료된다. 또한 용매로서 MIBK를 사용한 경우가 TBP를 사용한 경우보다 총괄물질전달계수가 큰 것으로 나타났는 바, 이는 MIBK에서 에탄올의 확산계수가 TBP에서의 확산계수보다 크기(약 3.5배) 때문으로 판단된다.

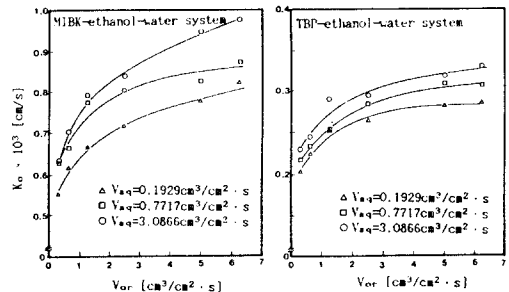


Fig. 10. Effect of V_{or} on K_o for PP hollow fiber (potting density=0.45, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\Delta P=68.9\text{ kPa}$).

한편 PTFE막에서의 유기상 및 수용상 유속 변화에 따른 총괄물질전달계수의 변화를 그림 11에 나타내었다. 이 결과 유기상 및 수용상의 유속이 증가함에 따라 유기상 및 수용상에서의 물질전달 저항이 감소하여 물질전달계수는 비선형적으로 증가하였으며, PP막에서의 경우보다는 낮은 총괄물질전달계수를 나타내고 있는 바, 이는 막상에서의 물질전달저항의 차이에 기인하는 것으로 에탄올의 투과추출에 있어서 막상에서의 물질전달저항이 지배적이었음을 알 수 있다.

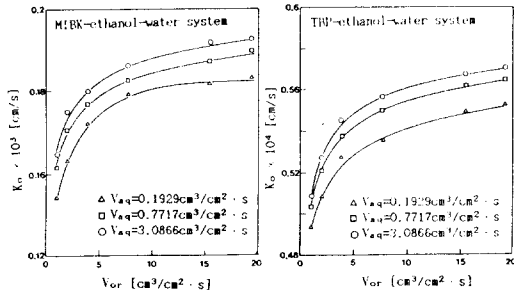


Fig. 11. Effect of V_{or} on K_o for PTFE hollow fiber (potting density=0.45, $T=25^{\circ}C$, $\Delta P=68.9$ kPa).

한편, 막상에서의 물질전달계수는 식 (13)과 같이 표현되며, 여기서 세공률, 막두께 및 굴착률은 막의 고유한 특성값이므로 MIBK-ethanol-water계 및 TBP-ethanol-water계에서의 K_M 은 xylene-HAc-water계에서 구한 K_M 을 이용하여 다음의 관계식 (16) 및 (17)으로 부터 구할 수 있다.

$$K_M|_{MIBK-ethanol} = K_M|_{xylene-HAc} \cdot$$

$$\frac{D_{or}|_{MIBK-ethanol}}{D_{or}|_{xylene-HAc}} \dots\dots\dots (6)$$

$$K_M|_{TBP-ethanol} = K_M|_{xylene-HAc} \cdot$$

$$\frac{D_{or}|_{TBP-ethanol}}{D_{or}|_{xylene-HAc}} \dots\dots\dots (7)$$

이로 부터 구한 PP막에서의 $K_M|_{MIBK-ethanol}$ 및 $K_M|_{TBP-ethanol}$ 은 각각 $1.675 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 및 $4.767 \times$
 멤브레인 제1권 제1호, 1991

10^{-4} cm/s 이었으며 PTFE막에서의 물질전달계수는 각각 $K_M|_{MIBK-ethanol} = 0.283 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 및 $K_M|_{TBP-ethanol} = 0.804 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 으로서 막상에서의 물질전달계수는 PTFE막보다 PP막에서, TBP보다는 MIBK를 사용한 경우가 보다 큼을 알 수 있다.

또한, 수용상에서의 물질전달계수를 구하기 위하여 유기상 유속변화에 따른 총괄물질전달계수의 변화를 $1/K_o$ vs, $1/V_{or}^v$ 로서 Wilson plot하여 PTFE막에서의 경우를 그림 12에 나타내었다. 이 직선의 절편은 m/K_{aq} 으로서 수용상에서의 물질전달저항을 의미하여 수용상 유속이 증가함에 따라 수용상에서의 물질전달저항은 감소 즉, 수용상에서의 물질전달계수가 증가함을 알 수 있다.

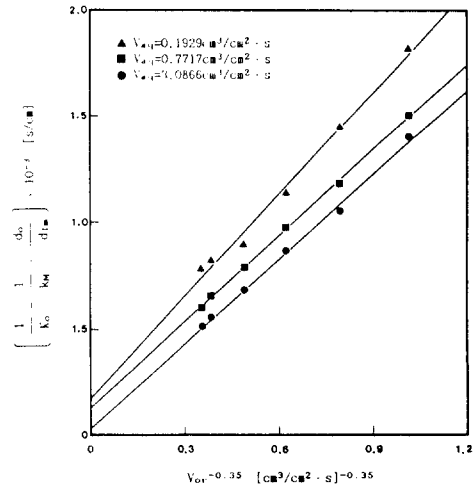


Fig. 12. Wilson plot for tube side superficial velocity. MIBK-ethanol-water system (potting density=0.45, $T=25^{\circ}C$, $\Delta P=68.9$ kPa, PTFE hollow fiber).

4-3-3. 물질전달저항

유기상 유량의 변화에 따른 각 상의 물질전달계수를 물질전달저항으로 환산하여 그림 13 및 그림 14에 나타내었다. 본 실험 조건하에서 수용상에서의 물질전달저항은 막상 및 유기상에서의 경우보다 상대적으로 작아 이로부터 물질전달계수가 수용상 유속에 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 또한 물질전달저항은 막상에서의 물질전달저항이 지배적이었으며 이러한 현상은 PTFE막을 사용한 경우

현저히 나타났다. 따라서 다공성 실관막을 이용한 에탄올의 투과추출에서 추출 속도를 증가시키기 위해서는 세공률이 크고 막두께 및 굴곡률이 낮은 실관막의 개발이 필요하다.

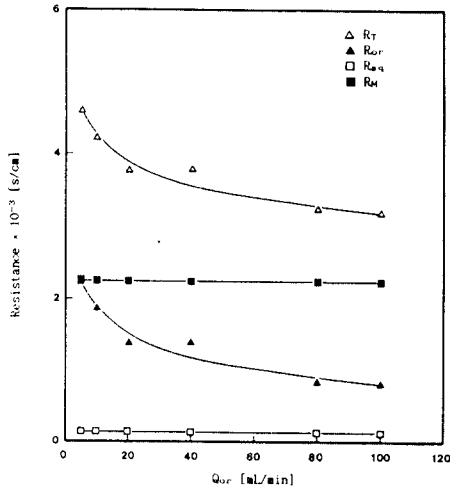


Fig. 13. Effect of Q_{or} on mass transfer resistance for TBP-ethanol-water system ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\Delta P=68.9\text{ kPa}$, $Q_{aq}=40\text{ ml/min}$, PP hollow fiber),

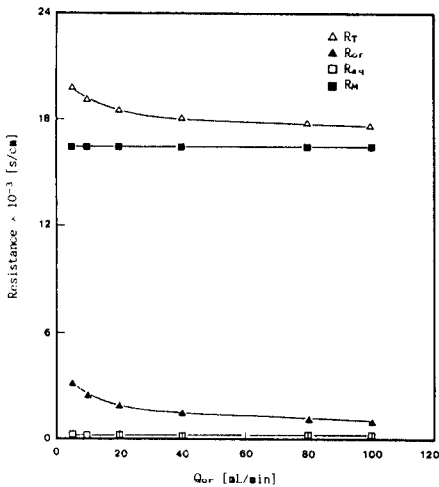


Fig. 14. Effect of Q_{or} on mass transfer resistance for TBP-ethanol-water system ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\Delta P=68.9\text{ kPa}$, $Q_{aq}=40\text{ ml/min}$, PTFE hollow fiber),

5. 결 론

PP 및 PTFE 실관막을 이용한 에탄올 투과추출 특성엔 관한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. xylene-HAc-water계에서 구한 막상에서의 물질 전달계수로 부터 실관막의 굴곡률을 구할 수 있었던 바, Celgard X10-400 및 Gore Tex TA001 실관막의 굴곡률은 각각 1.82 및 1.43이었다.
2. 투과 flux 및 총괄물질전달계수는 추출 용매로서 MIBK를 사용한 경우가 TBP를 사용한 경우보다 큰 것으로 나타났으며 이러한 경향은 유기상 유속이 증가함에 따라 뚜렷이 나타났다.
3. 유기상 유속이 증가함에 따라 총괄물질전달계수는 비선형적으로 증가하였으며, $K_o \propto V_{or}^{-0.35}$ 임을 확인하였다.
4. 에탄올 투과추출에 있어서 Gore Tex TA001 실관막을 사용한 경우 율속단계는 막상에서의 물질전달이었는데, 막상에서의 물질전달계수는 $K_M|MIBK\text{-ethanol} = 0.283 \times 10^{-3}\text{ cm/s}$ 및 $K_M|TBP\text{-ethanol} = 0.804 \times 10^{-4}\text{ cm/s}$ 이었다.

기호설명

- A_o : surface area at d_i , d_{1m} and d_o of hollow fiber [cm²]
- C_M^o : concentration of solute species in membrane at membrane-water phase interface [mol/L]
- C_{or}^M : concentration of solute species in membrane at membrane-organic phase interface [mol/L]
- C_{or}^b : bulk concentration of solute species in organic phase [mol/L]
- C_{or}^* : bulk concentration of solute species in equilibrium with C_{aq}^b [mol/L]
- C_{aq}^b : bulk concentration of solute species in aqueous phase [mol/L]
- C_{aq}^M : concentration of solute species in membrane

at membrane-aqueous phase interface [mol/L]

d_i : inner diameter of a hollow fiber [cm]

d_o : outer diameter of a hollow fiber [cm]

d_{lm} : logarithmic mean diameter of a hollow fiber [cm]

D_{eff} : effective diffusion coefficient [cm²/s]

D_{or} : diffusion coefficient in organic phase [cm²/s]

K_M : mass transfer coefficient of solute species in membrane phase [cm/s]

K_{or} : organic boundary layer mass transfer coefficient of solute species [cm/s]

K_{aq} : aqueous boundary layer mass transfer coefficient of solute species [cm/s]

K_o : overall organic phase mass transfer coefficient based on mass transfer coefficient of solute species [cm/s]

L : length of contacted area between organic and aqueous phase [mol/L]

m : solute distribution coefficient between organic and aqueous phase [—]

n : number of hollow fiber [—]

N : molar flux of solute [mol/cm² · s]

N_A : molar flux of solute A [mol/cm² · s]

ΔP : pressure of aqueous phase minus pressure of organic phase [Pa]

R_T : total (i. e. overall) mass transfer resistance [s/cm]

R_{or} : mass transfer resistance in organic phase [s/cm]

R_{aq} : mass transfer resistance in aqueous phase [s/cm]

R_M : mass transfer resistance in membrane phase [s/cm]

t_M : membrane thickness [cm]

V_{aq} : superficial velocity of aqueous phase [cm³/cm² · s]

V_{or} : superficial velocity of organic phase [cm³/cm² · s]

Q_{aq} : volumetric flow rate of aqueous phase [mL/min]

Q_{or} : volumetric flow rate of organic phase [mL/min]

Z_{or} : longitudinal coordinate [—]

그리스 문자

α : separation factor [—]

β : equilibrium ratio [—]

ε_M : porosity of membrane [—]

τ_M : tortuosity of membrane [—]

ν : power of V_{or} in the variation of $1/K_o$ with $1/V_{or}$ [—]

참고문헌

1. N.A.D'elia, L.Dahuron, and E.L.Cussler, J. of Memb. Sci., 29, 309(1986).
2. R.Prasad, and K.K.Sirkar, J. of Memb. Sci., 26, 79(1986).
3. R.Prasad, and K.K.Sirkar, J. Sep. Sci. Tech., 22(2&3), 619(1987).
4. L.Dahuron, and E.L.Cussler, AICHE J., 34 (1), 130(1988).
5. M.CMYang, and E.L.Cussler, AICHE J., 32 (11), 1910(1986).
6. F.F.Hartline, Science, 206(5), 41(1979).
7. L.Marion, Chem. Eng., 86(5), 78(1979).
8. A.H.Landrock, "Adhesives Technology Handbook", Vol. 1, Noyor Publications, NJ(1985).
9. C.J.King, L.H.Hseuch, and K.W.Mao, J. Chem. Eng. Data, 10, 348(1965)
10. C.R.Wilke, and P.Chang, AICHE J., 1, 264 (1955).
11. L.T.Perkins, and C.J.Geankoplis, Chem. Eng. Sci., 24, 1035(1969).
12. A.Kiani, R.R.Bhave, and K.K.Sikar, J. of Memb. Sci., 20, 125(1984).
13. A.H.P.Skelland, "Diffusional Mass Transfer", Wiler, NY(1974).

14. A.M.Dadger, and G.L.Foutch, Biotech. Bioeng. Symp., 15, 611(1986).
15. C.L.Munson, and C.J.King, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 23, 109(1984).
16. J.W.Roddy, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20, 104(1981).

감 사

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.