

비뉴턴 액막에서 Cr(VI)의 물질전달

권기한, 김종현*, 박상욱
부산대학교 응용화학공학부, *동서대학교 화학공학과

Mass Transfer of Cr(VI) by non-Newtonian membrane liquid

K. H. Kwon, J. H. Kim*, and S. W. Park
Division of Chemical Engineering, Pusan National University
*Department of Chemical Engineering, Dongseo University

서론

담체액막은 다공질 고분자의 세공내에 운반체를 담지시킨 액체막으로서 기체 또는 액체의 용질을 분리하는데 사용된다. 담체액막법은 공급측에서 용질이 액막내에서 운반체와 반응하여 착체를 생성하고, 막내에서 농도구배에 의하여 스트리핑측으로 확산하여 스트리핑측에서 탈 용해되어 분리가 일어남으로서 용질의 분자확산에 반응이 수반된 물질전달이 추가되기 때문에, 용질의 전달속도가 증가하여 촉진전달 효과를 나타냄으로서 선택성과 투과속도를 동시에 증가시킬 수 있다.

점탄성 비뉴턴액체와 뉴턴액체는 상이한 유변학적 특성을 나타내기 때문에 지지액막의 담체를 용해한 액체가 점탄성 비뉴턴액체의 거동을 지닐 경우 액막내에 확산되는 용질의 확산계수는 비뉴턴액체의 유변학적 특성을 고려해야 한다.

본 연구에서는 다공질 친유성 고분자 지지막에 운반체인 4급 암모늄염, tricaprylylmethylammonium chloride (Aliquat 336)을 비뉴턴액체에 용해된 용액을 함침시켜 형성한 담체액막(ILM)을 사용하여 수용액 중의 Cr(VI)을 분리하였다. 액막의 액체가 점탄성 비뉴턴액체의 거동을 나타내기 위해 Polyisobutylene(PIB)과 Polybutene(PB)을 톨루엔에 용해시켰다. 주어진 Cr(VI)농도, 운반체 농도, 스트리핑측 NaOH 농도에서 PB, PIB의 농도변화에 대해 공급측 총괄물질전달계수를 측정하여 공급측 총괄물질전달계수와 유변학적 상관관계를 고찰하였다.

본론

다공질 고분자 세공 내에 담지된 운반체(B)는 비휘발성 액체이고, 용질(A)과의 반응이 가역반응인 경우 용질의 농도구배에 의한 분자확산과 액막내의 운반체와 용질과의 반응에서 생성된 생성물(C)의 농도구배에 의한 분자확산이 추가되어 용질의 전달속도가 촉진될 경우(Fig. 1), 정상상태에서 액막내에서 각 성분의 확산방정식과 경계조건은 다음과 같다.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - r_A = 0$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} - r_A = 0$$

$$D_C \frac{d^2 C_C}{dx^2} + r_A = 0$$

$$x = 0 ; C_A = C_{A0}, \quad dC_B/dx = dC_C/dx = 0$$

$$x = L ; C_A = C_{AL}, \quad dC_B/dx = dC_C/dx = 0$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L (C_B + C_C) dx = C_{BT}$$

여기서, r_A 는 가역반응속도로서 다음과 같다.

$$r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_C$$

각 성분의 확산방정식과 경계조건을 무차원으로 변형시키면 다음과 같다.

$$\frac{d^2 a}{dy^2} = \delta^2 ab - \frac{\delta^2}{K} c$$

$$\frac{d^2 b}{dy^2} = \frac{\delta^2}{q} ab - \frac{\delta^2}{qK} c$$

$$\frac{d^2 c}{dy^2} = -\frac{\delta^2}{r_c q} ab + \frac{\delta^2}{r_c q K} c$$

$$y = 0 ; a = 1, \quad db/dy = dc/dy = 0$$

$$y = 1 ; a = a_L, \quad db/dy = dc/dy = 0$$

$$\int_0^1 (b + c) dy = 1$$

여기서, $a = C_A/C_{A0}$, $b = C_B/C_{BT}$, $c = C_C/C_{BT}$, $a_L = C_{AL}/C_{A0}$, $y = x/L$,

$$q = D_B C_{BT} / D_A C_{A0}, \quad r_c = D_C / D_B, \quad \delta = L \sqrt{k_1 C_{BT} / D_A}$$

운반체에 의해 A의 물질전달속도의 촉진계수는 다음과 같이 정의한다.

$$\beta = \frac{-D_A (dC_A/dx)|_{x=0}}{(D_A/L)C_{A0}} = -\left. \frac{da}{dy} \right|_{y=0} \quad (1)$$

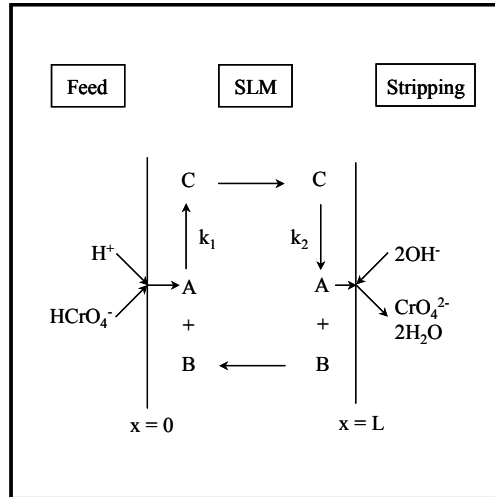


Fig. 1. Facilitated transport of chromium accompanied by the reversible reaction with a carrier in liquid membrane.

실험

본 연구에서 사용한 Cr(VI)의 분리조는 전보[1]에서 사용한 연속교반식 막분리기로서 공급측과 스트리핑측 크기는 각각 내경 10 cm, 두께 3 cm의 원형통이며, 담체액막의 지지막은 친유성 다공질 고분자 평판막으로서 polytetrafluoroethylene (Teflon, 공극율 85%, 굴곡도 1.35, 막두께 0.0145 cm)재질을 사용하였다. Cr(VI)의 농도는 자외선 분광광도계(HP 8452, 540 nm)에 의해 측정하였다.

공급측 Cr(VI)의 수용액의 pH를 3, Cr(VI)의 농도, 50ppm, 공급측과 스트리핑측 교반속도는 각각 500 rev/min, 액막내에 PB의 농도, 0~30wt%, PIB, 0~1wt%의 톨루엔 용액, 스트리핑측을 1kmol/m³의 NaOH 수용액으로 한 실험 조건에서 경시변화에 대한 공급측 수용액에서 Cr(VI)의 농도를 측정하여 공급측 총괄물질전달계수를 구하였다.

Cr(VI)의 공급측 총괄물질전달계수 측정

공급측과 스트리핑측의 부피가 동일하고, 이들 부피와 비교하여 액막의 부피는 매우 적어 액막의 부피를 무시하면, Cr(VI)의 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{V}{S} \frac{dC_{Af}}{dt} = \frac{V}{S} \frac{dC_{As}}{dt} = K^o(C_{Af} - C_{As}^*) \quad (2)$$

스트리핑측 수용액이 NaOH일 경우, 스트리핑측으로 전달된 Cr(VI)과 NaOH와의 반응이 순간반응이면, 스트리핑 본체에서 Cr(VI)의 농도는 0이 되므로 식 (2)는 다음과 같이 변형된다.

$$-\frac{dC_{Af}}{C_{Af}} = K^o a t \quad (3)$$

여기서 a는 공급측 단위부피 당 액막의 접촉면적이다.

식 (3)에서 접촉시간 t에 대해 적분하면 다음과 같은 식이 얻어지며,

$$\ln \frac{C_{Af}}{C_{Afo}} = -K^o a t \quad (4)$$

여기서 C_{Afo}는 공급측에 공급된 Cr(VI)의 초기농도이다.

경시변화에 대해 공급측에서 Cr(VI)의 농도를 측정하여 식 (4)으로부터 공급측 총괄물질전달계수 값을 구할수 있다.

결론

고분자용액, 고분자용융물, 가교된 탄성체 등은 변형에 대해서 점성저항과 탄성을 모두 보인다. 이러한 재료들은 변형력이 제거되면 원래의 위치로 돌아오려는 탄성의 성질과 흐름에 대한 저항을 보이는 점성저항을 동시에 보여준다. 특히 이러한 물질들의 탄성을 나타내는 정도를 Weissenberg수 (Wi)나 Deborah수 (De)로 표시되며, Wi와 De는 다음과 같이 정의된다.

$$Wi = \frac{N_1}{\tau_{12}} \quad (5)$$

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad (6)$$

여기서, N₁은 1차 법선응력차이며, τ₁₂는 전단응력, λ는 유체특성시간(characteristic liquid time), t는 공정특성시간(characteristic process time)이며, λ는 식 (7)과 같이 정의된다.

$$\lambda = \frac{N_1}{\eta \dot{\gamma}^2} \quad (7)$$

만일 점탄성 용액이 지수법칙을 만족한다고 하면 τ₁₂, η 및 N₁은 다음과 같이 나타낼 있으며,

$$\tau_{12} = K \dot{\gamma}^n \quad (8)$$

$$\eta = K \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (9)$$

$$N_1 = A \dot{\gamma}^b \quad (10)$$

식 (5)의 Wi는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Wi = \frac{A}{K} \dot{\gamma}^{b-n} \quad (11)$$

따라서 점탄성액체의 유변학적 물성치인 K , n , A , b 값을 측정하면 식 (11)로부터 이 액체의 Wi 를 구할 수 있다.

액막내의 액체를 PB의 농도, 0~30wt%, PIB, 0~1wt% 톨루엔 용액으로 한 액막에서 Cr(VI)의 공급측 총괄물질전달계수, K_o 와 액체의 겔보기 점도를 측정하여 점도변화에 대한 K_o 을 대수좌표에 플롯하여 Fig.2에 나타내었다. Fig.2에서 흑색 서클 표시는 액막의 액체가 톨루엔인 경우로서 플롯은 선형관계를 나타내었다. 이는 확산계수는 점도에 반비례함으로서 K_o 가 점도에 반비례한 것으로 기인되며, PB 또는 PIB용액에서 플롯은 선형관계가 성립하지 않았다. 이는 PB 또는 PIB 톨루엔 용액이 비뉴턴액체의 거동을 나타내기 때문이며 비뉴턴액체의 거동의 영향을 K_o 에 결부시키기 위해 각 용액에서 유변학적 특성값 n , K , b , A 을 사용하여 식(11)로부터 Wi 을 구하여 Fig.3에서와 같은 상관관계를 제시하였다. Fig.3에서 알 수 있는 바와 같이 플롯은 비뉴턴액체의 유변학적 특성이 결부된 K_o 가 점도에 대해 선형관계가 성립할 수 있음을 확인하였다.

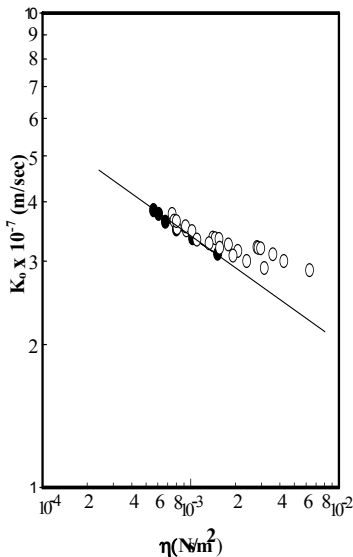


Fig 2 Correlation of K_o of G(M) in liquid membrane with viscosity of PB/PIB/d solution

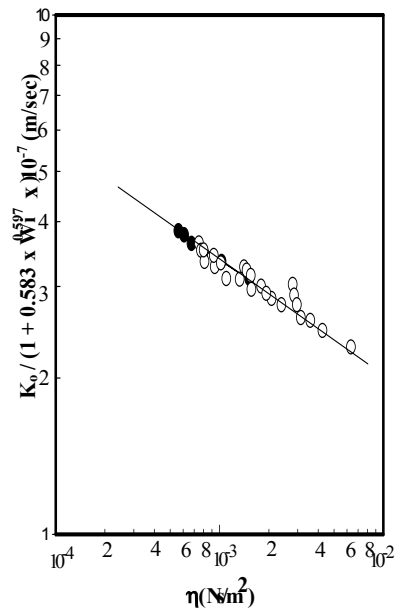


Fig 3 Correlation of K_o of G(M) in liquid membrane with viscosity of HBBP/d solution by Weissenberg number.

참고문헌

1. 박상욱, 김병식, 김건우, 손인조, “연속교반식 막분리기를 이용한 6가 크롬의 물질전달”, 한국화학공학회 추계학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 6(2), 3181-3184(2000).