

역류하는 2상용액계의 물질이동과정의 평균국부겉면 반응속도를 계산하는 한가지 방법

김증만, 한경찬

수소, 리튬, 붕소와 같은 가벼운 원소들의 동위원소분리는 동위원소교환반응에 기초하고있으며[1-3, 7] 동위체분리를 위하여 공업에서는 주로 충전탑들이 리용된다.[4, 5] 충전탑의 설계를 위하여서는 총괄반응속도방정식, 단위체적당 총괄물질이동결수, HETP(등가리론단높이)를 구하는것이 필요하다. 일반적으로 역류하는 2상용액계에서 산화-환원반응과정의 총괄반응속도는 해석적으로 계산되지 않으며 단위체적당 체적물질이동결수와 HETP는 주로 실험적으로 구한다.[6]

우리는 총괄반응속도방정식을 산화-환원반응이 진행되는 불균일계에서 연구하였다.

1. 역류하는 2상용액계에서 동위원소교환반응의 국부겉면반응속도

차이하는 밀도를 가지는 두 용액이 반대방향에서 흐른다고 하자.(그림) 문제를 간단히 하기 위하여 경계면근방에서 속도분포를 무시하고 1차원인 경우(실제로 평판형접촉장치)를 생각하자.

2개의 동위원소성분들이 2개의 상에 분포되기때문에 주어진 문제는 4성분문제로 되며 정상상태에서 주어진 과정을 해석하는 방정식들은 다음과 같이 표시된다.

상 1(수용액상)에서

$$w_0 \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2}, \quad w_0 \frac{\partial c_B}{\partial z} = D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial y^2} \quad (1)$$

상 2(아말감상)에서

$$u_0 \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial z} = \bar{D}_A \frac{\partial^2 \bar{c}_A}{\partial y^2}, \quad u_0 \frac{\partial \bar{c}_B}{\partial y} = \bar{D}_B \frac{\partial^2 \bar{c}_B}{\partial y^2} \quad (2)$$

여기서 D_A , D_B , \bar{D}_A , \bar{D}_B 각각 상 1과 2에서 성분 A와 B의 확산결수이다.

단위요소의 입구와 출구에서는 다음의 조건이 만족된다.

$$\left. \begin{aligned} z=0; \quad C_A=C_{A0}, \quad C_B=C_{B0} \\ z=z_0; \quad \bar{C}_A=\bar{C}_{A0}, \quad \bar{C}_B=\bar{C}_{B0} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

여기서 $z=0$ 은 상 2의 류입점이고 $z=z_0$ 은 상 1의 류입점이며 C_{A0} , C_{B0} , \bar{C}_{A0} , \bar{C}_{B0} 은 상 경계면에서 대응하는 점들에서 가벼운 성분의 농도이다.

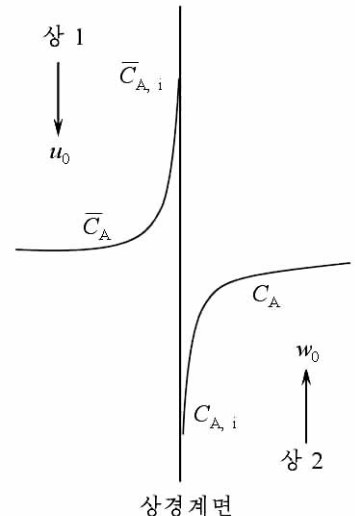


그림. 상경계면근방에서 동위원소성분들의 농도분포

경계조건은 상경계면에서 국부결면반응속도가 경계면에서 확산흐름밀도와 같다는데로부터 결정된다. 만일 두 상의 경계면에서 산화-환원반응이 진행된다면 결면반응속도는 경계면근방에서 동위원소성분들의 농도로 환산된 부틀러-볼머방정식으로 해석될수 있다. 개별적성분들의 결면요소반응이 1차반응일 때 총괄반응은 2차가역반응으로 가정할수 있다. 이때 경계조건은 개별적성분들의 경계면농도에 의하여 다음과 같다.

$$\left. \begin{aligned} -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial y} \right)_{y=0} &= -k_1 C_{Ai} \bar{C}_{Bi} + k_2 \bar{C}_{Ai} C_{Bi} = j \\ -D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial y} \right)_{y=0} &= k_1 C_{Ai} \bar{C}_{Bi} - k_2 \bar{C}_{Ai} C_{Bi} \\ -\bar{D}_A \left(\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial y} \right)_{y=0} &= k_1 C_{Ai} \bar{C}_{Bi} - k_2 \bar{C}_{Ai} C_{Bi} \\ -\bar{D}_B \left(\frac{\partial \bar{C}_B}{\partial y} \right)_{y=0} &= -k_1 C_{Ai} \bar{C}_{Bi} + k_2 \bar{C}_{Ai} C_{Bi} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

여기서 C_{Ai} , C_{Bi} , \bar{C}_{Ai} , \bar{C}_{Bi} 은 상경계면에서 대응하는 성분들의 농도이다.

산화-환원반응이 진행되는 상경계면에서 동위원소성분의 농도는 자리표와 시간의 함수로 된다. 경계조건(식 (4))과 초기조건(식 (3))을 가지는 방정식 (1), (2)를 풀어 국부반응속도 j 를 계산할수 있다.

두가지 조건(식 (3), (4))을 만족시키는 해석적인 근사풀이는 준정상근사에서 다음의 형식으로 표시된다.

$$j = \frac{1}{2\psi} [1 + \varphi - \sqrt{(1 + \varphi^2) - 4\psi(-k_1 c_{A0} \bar{c}_{B0} + k_2 \bar{c}_{A0} c_{B0})}] \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \varphi &= k_1[(\tau_1, D_A) \bar{c}_{B0} + (\tau_2, \bar{D}_A) c_{A0}] + k_2[(\tau_1, D_B) \bar{c}_{A0} + (\tau_2, \bar{D}_B) c_{B0}] \\ \psi &= k_3(\tau_2, \bar{D}_A)(\tau_1, D_B) - k_1(\tau_1, D_A)(\tau_2, \bar{D}_B) \\ (\tau_1, D_A) &= 2\sqrt{\tau_1 / \pi D_A}, \quad (\tau_1, D_B) = 2\sqrt{\tau_1 / \pi D_B} \\ (\tau_2, \bar{D}_A) &= 2\sqrt{\tau_2 / \pi \bar{D}_A}, \quad (\tau_2, \bar{D}_B) = 2\sqrt{\tau_2 / \pi \bar{D}_B} \end{aligned} \quad (6)$$

$\varepsilon = \alpha - 1 \ll 1$ 일 때 j 에 대한 다음의 근사풀이가 얻어진다.

$$j = \frac{-k_1 c_{A0} \bar{c}_{B0} + k_2 \bar{c}_{A0} c_{B0}}{1 + \frac{2k_1}{\sqrt{\pi}} \left(\sqrt{\frac{\tau_1}{D_A}} \bar{c}_{B0} + \sqrt{\frac{\tau_2}{D_B}} c_{A0} \right) + \frac{2k_2}{\sqrt{\pi}} \left(\sqrt{\frac{\tau_2}{\bar{D}_A}} c_{B0} + \sqrt{\frac{\tau_1}{\bar{D}_B}} \bar{c}_{A0} \right)} \quad (7)$$

초기농축구역에서는 다음의 식이 만족된다.

$$j \cong \frac{k_2[x_0(1-y_0) - \alpha y_0(1-x_0)]}{1 + \frac{2k_2}{\sqrt{\pi}} \left(\sqrt{\frac{z}{w_0 D_A}} \times \frac{\alpha}{c} + \sqrt{\frac{z_0 - z}{u_0 \bar{D}_A}} \times \frac{1}{\bar{c}} \right)} \quad (8)$$

확산근사에서는 식 (8)에서 분모의 첫항을 무시할수 있으므로 국부결면반응속도는 다음과 같다.

$$j_{\text{diff}} \cong \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{x_0(1-y_0) - \alpha y_0(1-x_0)}{\sqrt{\frac{z}{w_0 D_A} \cdot \frac{\alpha}{c}} + \sqrt{\frac{z_0 - z}{u_0 \bar{D}_A} \cdot \frac{1}{\bar{c}}}} \quad (9)$$

2. 평균겉면반응속도

실험에서는 매 순간의 국부반응속도가 아니라 일정한 구역에서 평균화된 반응속도가 측정된다. 그러므로 일정한 공간체적(3차원)이나 선형구간(1차원)에서 국부반응속도를 평균하는 문제가 제기된다.

문제를 간단히 하기 위하여 1차원이라고 하자. 이때 일정한 구역에서 평균화된 속도는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\bar{j}_{\text{diff}} = \frac{1}{z_0} \int_0^{z_0} j_{\text{diff}} dz = \int_0^1 j_{\text{diff}} d\theta \quad (10)$$

여기서 z_0 은 단위요소의 길이이다.

이 평균화과정은 다음과 같이 설명할 수 있다. 요소구역의 크기가 최소일 때 이 구역에서 성분의 농도는 평균농도와 같으며 이 값은 체적농도로 될 수 있다.

식 (9), (10)에 의하여 평균화된 국부겉면반응속도는 다음과 같이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \bar{j}_{\text{diff}} \cong \sqrt{\pi} C \sqrt{\frac{w_0 D_B}{z_0}} [x(1-y) - \alpha y(1-x)] \frac{a+b}{\sqrt{a^2+b^2}} \times \\ \times \left(1 - \frac{ab}{2\sqrt{a^2+b^2}} \ln \left| \frac{1+b/\sqrt{a^2+b^2}}{1-b/\sqrt{a^2+b^2}} \cdot \frac{1+a/\sqrt{a^2+b^2}}{1-a/\sqrt{a^2+b^2}} \right| \right) \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 x 와 y 는 각각 상 1과 2에서 가벼운 동위원소성분의 몰분률이며

$$a = \alpha(1-x) + x\sqrt{D_A/D_B} \quad (12)$$

$$b = \sqrt{w_0 D_B / u_0 \bar{D}_B} \cdot c \left[\alpha y + \sqrt{\bar{D}_B / \bar{D}_A} (1-y) \right] / \bar{c}. \quad (13)$$

여기서 c 와 \bar{c} 는 각각 상 1과 2에서의 화학농도이다.

식 (11)을 리용하여 평균겉면반응속도에 미치는 여러가지 인자들의 영향을 평가할 수 있다. 우선 파라미터 a 와 b 의 크기를 평가하자.

식 (12)를 변형하면 다음과 같다.

$$a = \alpha + (\sqrt{D_A/D_B} - \alpha)x$$

일반적으로 임의의 원소의 동위원소성분들인 경우에 $D_A \cong D_B$, $\alpha \cong 1$ 이 만족되며 초기농축구역 $x \ll 1$ 에서 다음의 관계가 만족된다.

$$a \cong \alpha \quad (14)$$

한편 식 (13)을 변형하면 다음과 같다.

$$b = \sqrt{w_0 D_B / u_0 \bar{D}_B} \cdot c \left[\sqrt{\bar{D}_B / \bar{D}_A} + (\alpha - 1)y \right] / \bar{c}$$

이때 $\bar{D}_A \cong \bar{D}_B$, $\alpha - 1 \ll 1$ 이므로 초기농축구역에서 다음의 관계가 만족된다.

$$b \cong \sqrt{\frac{w_0 D_B}{u_0 \bar{D}_B}} \cdot \frac{c}{\bar{c}} \quad (15)$$

만일 식 (13)에서 $\sqrt{D_B/D_A}(1-y)$ 가 무시된다면 확산근사에서 평균겉면반응속도는 다음의 형태로 표시될 수 있다.

$$\bar{j}_{\text{diff}} \cong \sqrt{\frac{\pi}{z_0}} \cdot \frac{[x(1-y) - \alpha y(1-x)]}{\frac{\alpha}{\sqrt{w_0 D_B}} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{\sqrt{u_0 D_B}} \cdot \frac{1}{c}} \quad (16)$$

평균겉면반응속도식 (16)으로부터 각이한 인자들의 영향을 근사적으로 평가할 수 있다.

확산구역에서 겉면반응속도는 확산계수, 흐름속도, 매개 상에서 성분들의 물분률과 계의 특성, 크기에 의존한다.

맺 는 말

4성분대류확산모형을 리용하는 방법으로 2상용액계의 충전탑에서 평균겉면반응속도를 계산하기 위한 한가지 방법을 연구하였다. 준정상근사에서 얻어진 해석적인 속도방정식은 충전탑에서 물질이동과정을 연구하는데 효과적으로 리용될 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Gu Zhiguo et al.; Progress in Chemistry, **23**, 9, 1892, 2011.
- [2] J. R. Black et al.; J. Am. Chem. Soc., **231**, 29, 9904, 2009.
- [3] M. Saleem et al.; Appl. Physics, B **87**, 723, 2007.
- [4] V. Evren et al.; Chemical Engineering Journal, **57**, 67, 1995.
- [5] B. Benadda et al.; Chemical Engineering Science, **55**, 6265, 2000.
- [6] T. Sugiyama et al.; J. Nucl. Sci. Tech., **37**, 3, 273, 2000.
- [7] 肖啸庵 等; 同位素分离, 原子出版社, 203, 1999.

주체104(2015)년 1월 5일 원고접수

A New Method for Calculating the Mean Local Surface Reaction Rate of the Mass Transfer Process in the Countercurrent Two Phase Liquid System

Kim Jung Man, Han Kyong Chan

We suggested a new method calculating the reaction rate in the heterogeneous system of countercurrent two phase liquid. This method is based on the solution of the four components convection diffusion equation in the countercurrent two phase liquid system. The reaction rate can be described in the form of the mean local surface reaction rate which averaged the local surface reaction rate in a small zone including the given point.

Key words: isotope separation, two phase liquid system, diffusion approximation