

액적의 합체와 혼합조-분리조에서의 분리 (제 2 부 : 연속 실험)

김성석·최창균

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1987년 6월 12일 접수, 1987년 12월 19일 채택)

Coalescence of Liquid Droplets and Separation in a Mixer-Settler (Part 2: Continuous Experiments)

Sung Seok Kim and Chang Kyun Choi

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 12 June 1987; accepted 19 December 1987)

요 약

혼합조-분리조에서 연속실험을 통하여 액-액계의 혼합물의 분리특성을 조사하였다. 회분계에서의 분리현상은 연속계의 분산대에서의 분리와 유사한 거동을 보이기 때문에, 기존의 관계식으로 합체기구를 고찰하였다. 본 실험 범위내에서는 액적의 합체가 충돌이 지배적임을 시사하였다. 또한 회분계와 연속계의 분리성능을 연결할 수 있는 다음과 같은 상관식을 제시하였다.

$$\frac{\Delta H}{d_o} = 310 \left(\frac{Q/A}{U_s} \right)^{1.40}$$

Abstract—The study on liquid-liquid separation characteristics in continuous mixer-settler systems was investigated experimentally. Since separation phenomena in a batch system was similar to those in the dispersion band in a continuous system, the coalescence mechanism was investigated by existing correlations. In the present experimental range it may be stated that drop coalescence was caused mainly by drop collisions. Finally, the following correlation to connect the separation performance of a batch system with that of a continuous system was generated:

$$\frac{\Delta H}{d_o} = 310 \left(\frac{Q/A}{U_s} \right)^{1.40}$$

1. 서 론

중력분리조에서의 분리현상은, 밀도차나 중력의 영향에 의하여 분산대에 충전된 분산액적들 사이의 충돌에 의한 합체로 간주할 수 있으므로 이들의 합체과정을 Smoluchowski 모델을 도입하여 해석할 수 있다. 주어진 교반조건에 따라서 생성된 액적들이 분리조에서의

이동은 단일 액적의 거동과는 다른 현상을 보인다[1]. 이들의 이동에 미치는 영향은 분산물에 대한 유사정력학적 영향과 점도에 대한 운동량 및 용기 벽면의 방해효과 등이 복합적으로 작용한 형태이다[2~5]. 그리고 분산대에서의 액적들간의 합체에 대하여 두 단계로 나눌 수 있는데, 첫번째 단계는 액적들 사이의 충돌단계이고, 그 다음 단계는 경막 사이의 연속상이 배수되

고 경막이 파열되어 무질서한 교란이 일어나는 과정이다. 전자는 Smoluchowski 모델로서, 후자는 주어진 시간동안에 합체될 가능성에 대한 확률 개념을 도입하여 설명할 수 있다[3, 6]. 이들은 제한된 범위에서 액적크기와 체류시간 사이에 비례 관계를 갖는다.

한편, 연속분리 침강조에서 형성된 분산대의 특성은 교반조의 기계적인 특성과 취급하는 계의 물성치와 함수 관계를 갖고 있다[2, 7~12]. 이러한 함수 관계를 얻기 위하여 많은 연구자들이 제한된 범위의 실험 결과로 해석하였으나, 본 연구에서는 좀 더 일반화된 관계로부터 회분계와 연속계를 연결하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 그림에서 보이는 바와같이 두탱크(head tank)로부터 유량계를 통하여 일정량의 수용액과 유기용액이 혼합조(직경 10cm 투명 아크릴로 제작, 측면에 액적 촬영을 위하여 두께 1mm slide glass 부착)로 유입되며, 혼합조에서 생성된 분산액적이 분리조로 유출된다. 교반조

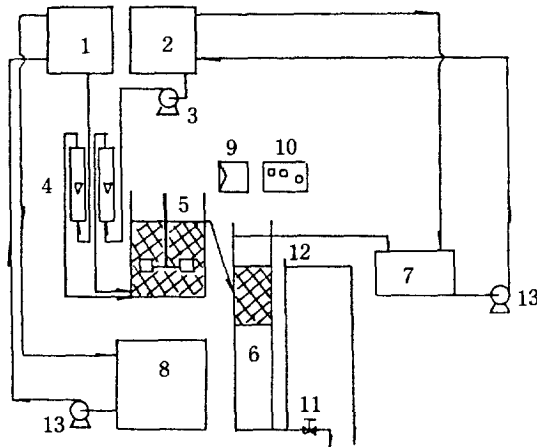


Fig. 1. The apparatus for continuous experiments.

1. Aqueous phase head tank
2. Organic phase head tank
3. Pump
4. Rotameter
5. Mixing tank
6. Settler
7. Organic receiver tank
8. Aqueous receiver tank
9. Stroboscope
10. Rectifier
11. Valve
12. Air vent
13. Recycling pump

는 회분 실험에서 사용한 것과 동일한 것이고 분리조는 직경이 8cm인 아크릴 원통으로 길이는 1m이다. 이 실험에서는 분산 액적들이 분리조에 유입되는 위치에 따라서 분산대에 영향을 주므로[13, 14], 이 점을 해결하기 위하여 분리조 상단에서 15cm되는 위치에 직경 2cm의 유입구를 고정하는 반면에 수용액은 분리조 하부에 직경 1cm 유출구를 만들었다. 한 곳은 밸브를 조절하여 유출시키고 다른 곳은 유기액의 유출구와 같은 위치에 일류(overflow)구를 설치하여 주어진 유량에 따른 분산대의 형성 위치를 한정시켰기 때문에 편류 현상을 방지할 수 있었다. 유기용액의 유입용량을 증가시키기 위하여 유기용액의 두탱크와 유량계 사이에 펌프를 설치하였다. 그리고 교반조의 에멀전을 분리조로 송액시키는 부분을 제외하고는 모든 송액 line을 직경 1cm의 polyethylene관을 사용하였다. 연속 실험에서 사용한 시료는 n-heptane-물, iso-octane-물계이다.

2-2. 연속 실험 과정

연속 실험은 아래와 같은 절차에 의하여 수행되었다.

- 1) 회분 실험 과정의 가)~라)와 같은 절차를 거친다[1].
- 2) 각 head tank에 새로운 용액을 채우고 교반기를 전체액 깊이의 1/3 위치에 맞춘다.
- 3) 교반조와 분리조에 일정량의 용액을 채우고, 실험장치를 가동한다.
- 4) 유량계로 유량을 조절하고, 분리조에서의 분산대 위치를 일정하게 유지하기 위하여 분리조의 연속상 유출 밸브를 조절하여, 정상상태에 도달하게 한다(보통 1시간 가동).
- 5) 모든 조건이 정상상태에 도달했을 때, 분산대 두께를 측정한다.
- 6) 유량계의 밸브를 이용하여 연속상과 분산상의 교반조 유입구를 빨리 막고 교반기를 정지하여 교반조내에 생성된 분산액적의 사진을 찍고 교반조내의 분산대의 분리시간을 측정한다.
- 7) 연속 실험과 동일한 체류시간에서의 회분 실험을 반복한다.
- 8) 모든 실험이 끝난 후, 시료의 물성치를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 연속분리 침강조의 특성

주어진 조건의 가동시점으로부터 정상상태에 도달하

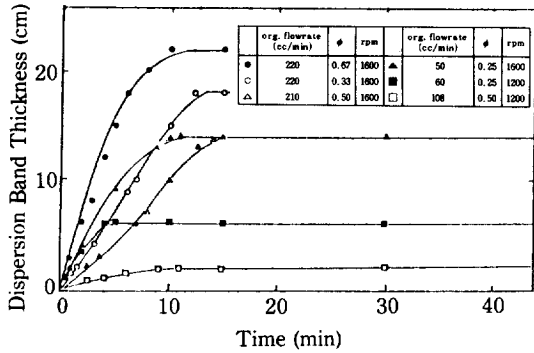


Fig. 2. Time versus dispersion band thickness in the continuous system at various flow conditions.

기까지의 연속분리 침강조에 형성되는 분산대는 Fig. 2에서 보이는 바와 같다. 중력 침강조에 형성된 분산대의 특성은 분리조로 유입되는 분산물의 단위 면적당 유입되는 유량과 분리조에서의 분리속도 차이가 가동시점으로부터 일정한 크기의 분산대 두께로, 증가 상태를 보이다가 정상상태에 도달했을 때는 분산물의 유입속도와 분리속도는 같게 되어서 주어진 교반조건과 유량에 의한 분산대 두께는 일정한 상태를 유지한다. 본 실험 결과들은 정상상태에 도달되었다고 판단되는 가동시점으로부터 한시간 후의 분산대 두께를 기준으로 한 것이다. 이때 형성된 분산대는 동일한 유량이라고 하더라도 상비에 따라서 분산대 두께가 달라지고, 교반속도가 증

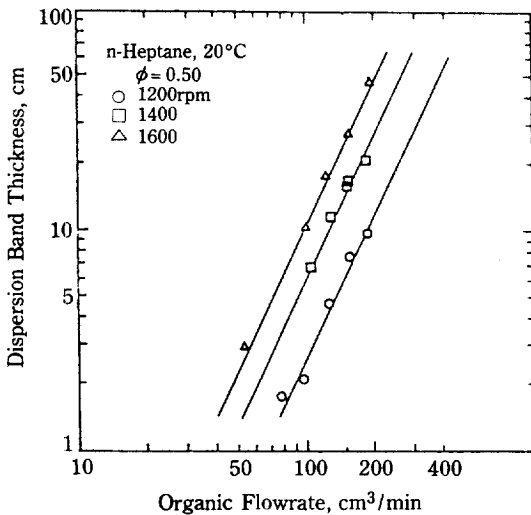


Fig. 3. Continuous separation characteristics for the n-heptane-water system ($\phi=0.50$).

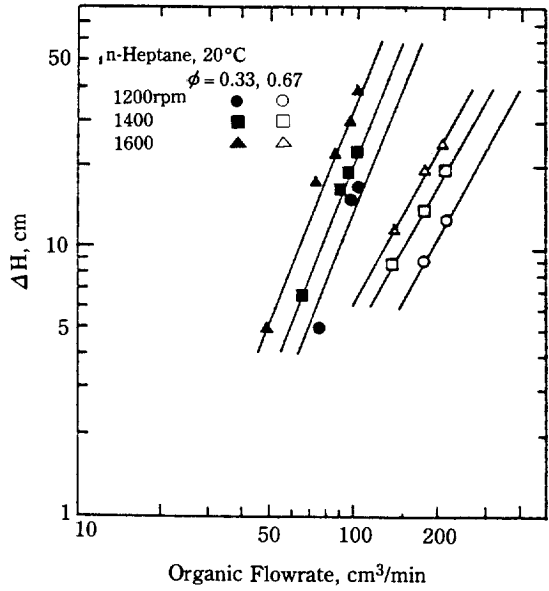


Fig. 4. Continuous separation characteristics for the n-heptane-water system ($\phi=0.33$ and 0.67).

가하면 분산대 두께가 증가되어짐을 알 수 있다. Fig. 3~6은 n-heptane과 iso-octane의 체류량을 0.33, 0.50 및 0.67일 때, 처리용량과 분산대 두께 사이의 관계를 보여준 것이다. 전반적으로 기울기는 체류량이 증가

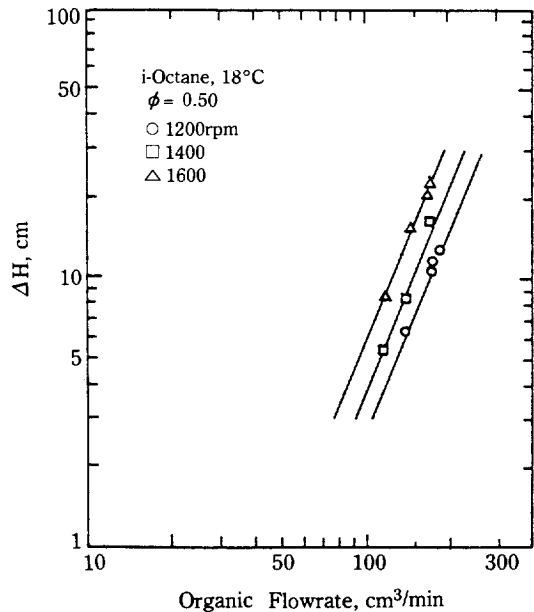


Fig. 5. Continuous separation characteristics for the iso-octane-water system ($\phi=0.50$).

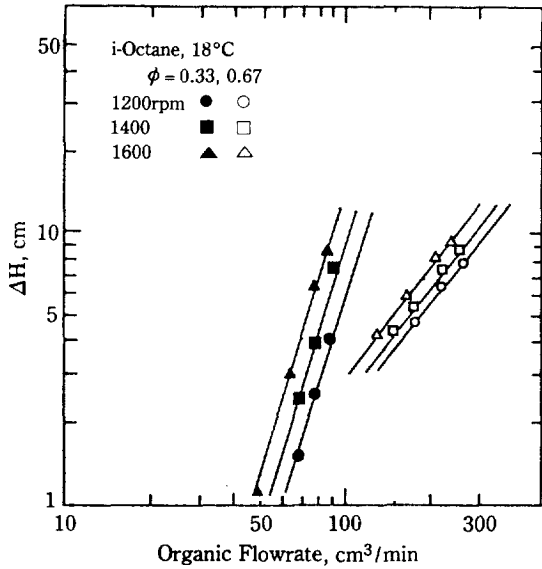


Fig. 6. Continuous separation characteristics for the iso-octane-water system ($\phi = 0.33$ and 0.67).

함에 따라서 감소하는 경향을 보였고, 주어진 교반조건에서의 처리용량이 증가하면 분산대 두께가 증가하였다.

3-2. 연속분리 침강조와 회분분리속도와의 상관성

3-2-1. 액적크기와 체류시간과의 관계

회분계와 연속계 사이의 상관성을 찾기 위해서 체류량 변화에 따른 초기 액적크기 (d_0)를 조사한 것이 Fig. 7이다. 체류량을 일정하게 유지한 상태에서의 처리용량에 관계없이 일정한 액적크기를 나타내고 있다.

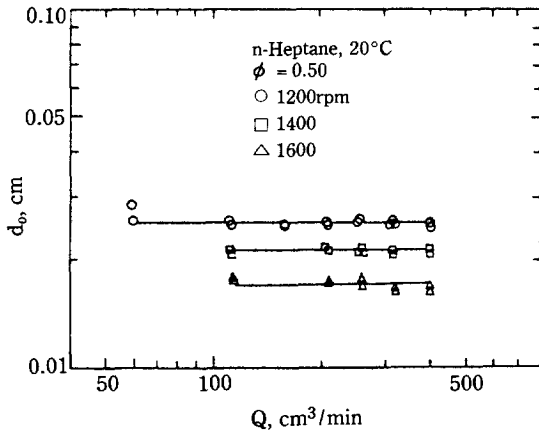


Fig. 7. Photographed drop size versus total throughput for n-heptane ($\phi = 0.50$).

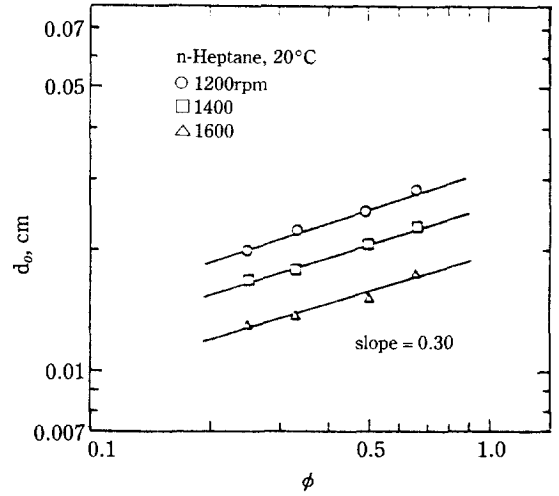


Fig. 8. Average photographed drop size versus holdup for n-heptane.

이와 같은 관계는 회분 실험에서의 교반시간에 따른 액적크기를 조사한 결과와 일치하여 본 연구에서 선정된 시약들은 교반시간에 둔감한 계임을 시사한다. 생성된 액적들은 교반강도의 영향을 받기 때문에 실험 결과에서는 이와같은 교반강도의 영향이 잘 나타나 있다.

교반강도와 체류량이 일정한 조건에서 처리용량의 변화에 무관하게 일정한 액적크기의 분포를 체류량과 평균 액적크기 사이의 관계로 도시한 것이 Fig. 8과 Fig. 9이다. 그림에서 보이듯이 체류량이 증가함에 따

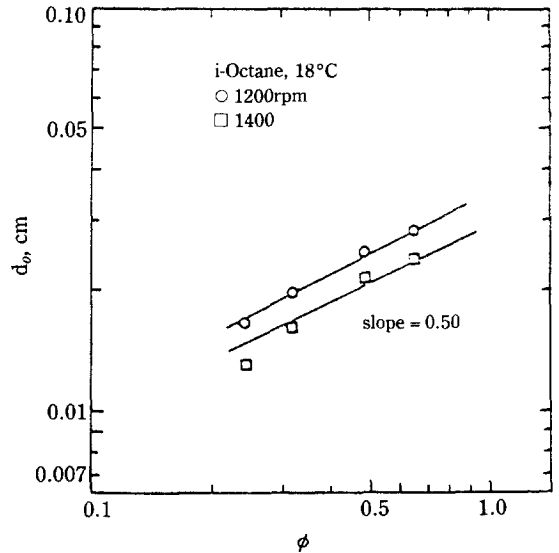


Fig. 9. Average photographed drop size versus holdup for iso-octane.

라서 액적크기는 선형적으로 증가하고 있으며 n-heptane과 iso-octane의 체류량에 대응하는 액적크기의 증가율은 각각 0.30, 0.50으로서 iso-octane의 증가율이 더 컸다. 이와같은 결과는 회분 실험에서 얻어진 결과와 잘 일치하였다. 한편, 체류량의 변화에 따른 체류시간과 교반조에서의 액적크기(d_o)를 조사하였다. 이는 회분계의 초기 액적크기에 해당된다. 일반적으로 액적크기와 체류시간 사이에는 다음과 같은 비례 관계가 있는 것으로 발표되었다[2, 7].

$$\frac{d}{d_o} \propto t^{1/3} \quad (1)$$

본 연구에서는 분산대에서의 합체기구를 조사하기 위하여 주어진 교반조건에서 생성된 액적크기와 평균체류시간(τ)으로 이들의 관계를 조사하였다. 평균체류시간은 분산대 두께 및 유량과 다음과 같은 관계가 있다.

$$\tau = \frac{\Delta H}{(Q/A)} \quad (2)$$

최종 액적크기 d 가 거의 일정하다고 가정하여, n-heptane과 iso-octane의 데이터를 액적크기와 체류시간 사이의 관계로 도시하면 Fig. 10과 같고, j 값은 3.10이었다. 이때의 체류시간은 40초에서 850초 범위에 분포되어 있다. Barnea와 Mizrahi[2]에 의하면 심층형 분리조에서 충돌이 지배적인 경우, j 값이 3 정도 된다고 언급한 바 있는데, 이 경우 합체과정은 액적과 액적 사이의 충돌이 지배적이었음을 시사한다.

3-2-2. 새로운 상관식

회분계와 연속계 사이를 연결시킨 많은 연구가 있었다[2, 9, 14~17]. 회분계와 연속계를 지배하는 매개변수들은 장치의 기하학적 구조와 치수, 계의 물성치, 교반조건 및 유량 등이다. 연속계에 대한 대부분의 연

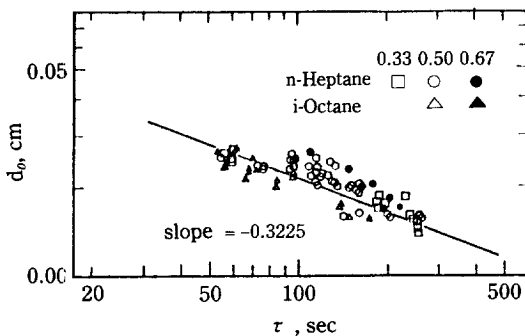


Fig. 10. Relationship between average residence time and the initial drop size for n-heptane and iso-octane.

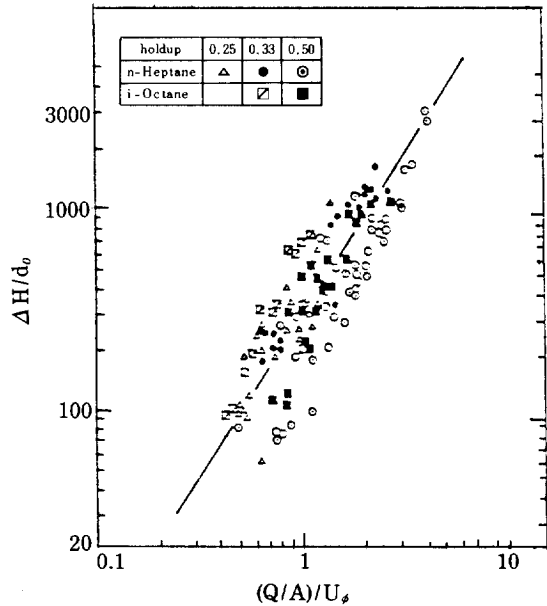


Fig. 11. Comparison of the Eq.(3) with experimental data.

구에서는 이들 매개변수중 분리조에 유입되는 유량과 분산대 두께 사이의 관계로 나타냈다. 이 경우 일정한 경향을 나타내지 못하였기 때문에 매우 제한된 형태의 상관식들만 제시하였다. 회분계와 연속계 사이를 연결하는데, 모든 매개변수들은 직접 또는 간접적으로 두계에 영향을 주지만, 주어진 교반조건에 따라서 직접적으로 영향을 미치면서 일정한 크기로 나타낼 수 있는 변수들은, 회분계에서는 액적크기(d_o)와 이 액적들의 분리속도(U_s)이고, 연속계에서는 단위 면적당 유량(Q/A)와 분산대 두께(ΔH)이다. 분리속도를 연속상에 대한 상대적인 분리속도(U_s)로 나타냈을 때 상관성이 좋았으며, 이를 Fig. 11에 제시하였고 다음과 같은 식으로 표현되었다.

$$\frac{\Delta H}{d_o} = 310 \left(\frac{Q/A}{U_s} \right)^{1.40} \quad (3)$$

이때의 상관계수는 0.829이고, 표준오차는 4.5%이었다. 실험범위에서 이 식은 체류량이 결정되면 교반조건에 따른 액적크기 분포가 일정하게 되어서, 식(3)은 Ryon 등[9]이 제안한 식으로 변환된다. 이 식은 유량이 증가하면 분산대가 증가하는 현상을 쉽게 알 수 있다. 만약, 유량을 일정하게 유지한 상태에서 낮은 교반속도로 혼합시키면 액적크기는 증가하고 분리속도는 크게 증가하게 되어 결국 분산대 두께가 감소하는 효과가 나타나는데, 이러한 관계를 위 상관식이 잘 보여주고

있다. 비록 교반시간의 영향을 받는 제라고 하더라도, 유량을 일정하게 유지한 상태에서 교반시간이 길어지면 액적이 더 작은 크기로 깨어져 나가기 때문에 분리속도는 감소될 것이며, 따라서 분산대의 두께가 증가하게 된다.

한편, Jeelani와 Hartland[18]가 제시한 결과와 비교하여 볼 때, 회분 데이터로부터 예측된 분산대 두께는 처리유량과 분산대 두께 사이의 관계로만 표시되었기 때문에 교반강도의 변화에 따른 분산대의 두께 변화를 알 수 없다. 본 연구에서 얻어진 상관식에 의하면 처리유량 뿐만 아니라 교반강도의 변화에 따른 분산대 두께의 변화까지 반영하기 때문에 더 포괄적이고 타당성이 있는 결과라고 사료된다.

3-3. 종합 검토

본 연구에서 제시한 상관식들의 타당성을 조사하기 위하여, 주어진 계와 동력으로부터 전보[1]의 식(6)에 의하여 액적크기를 계산하고 식(13)에 의하여 분리속도 U_{ϕ} 를 예측한다. 이를 이용하여 연속분리조에서의 분산대 두께를 계산하여 측정치와 비교검토하는데, 전보에 제시한 식을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{d_o}{D} = 0.026 (1+20 \phi) We^{-0.6} \quad (4)$$

$$Re_{\phi} = 1.11 \times 10^{-12} Bo_{\phi}^{1.25} Mo^{-1.60} \left(\frac{1-\phi}{1+\phi^{1/3}} \right)^{2.60} \quad (5)$$

n-heptane의 주어진 교반조건(44.2 dyne/cm, 1400 rpm, 27°C)으로부터 식(4)에 의하여 액적크기를 계산하고, 식(5)로부터 분리속도 U_{ϕ} 를 계산하여 실험치와 비교한 것이 Fig. 12이다. 그림에서 실선으로 표시한

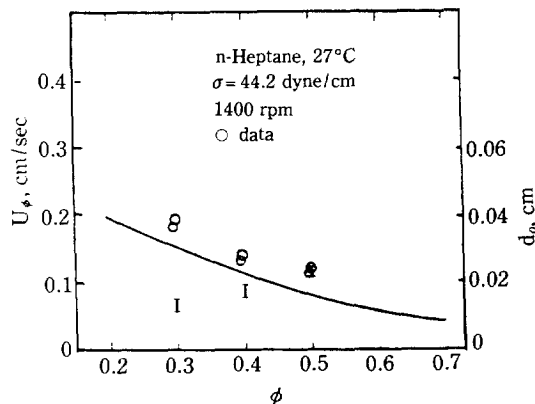


Fig. 12. Comparison of calculated separation velocity with experimental results for n-heptane.

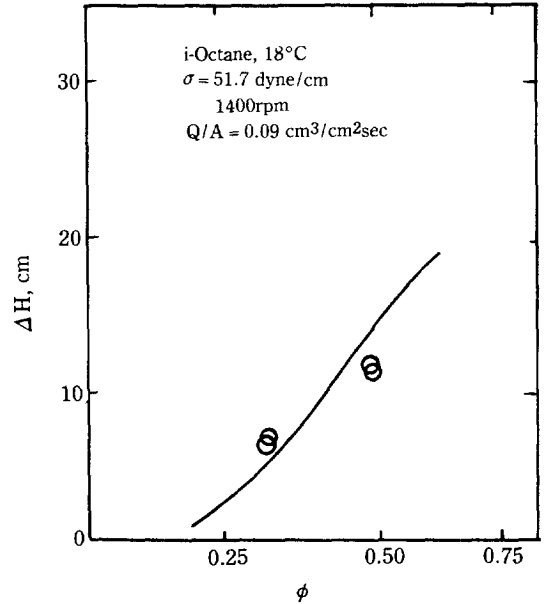


Fig. 13. Comparison of the calculated dispersion band thickness by Eq. (3) with experimental results for iso-octane.

것은 계산치로서 실험값에 근접한 결과를 보여주고 있다. 이때의 액적크기 구간을 동시에 나타냈는데 체류량이 증가함에 따라서 증가하였다.

이와같은 결과로부터 연속계를 설명하는 상관식(3)으로부터 iso-octane(51.7 dyne/cm, 1400 rpm, 18°C,

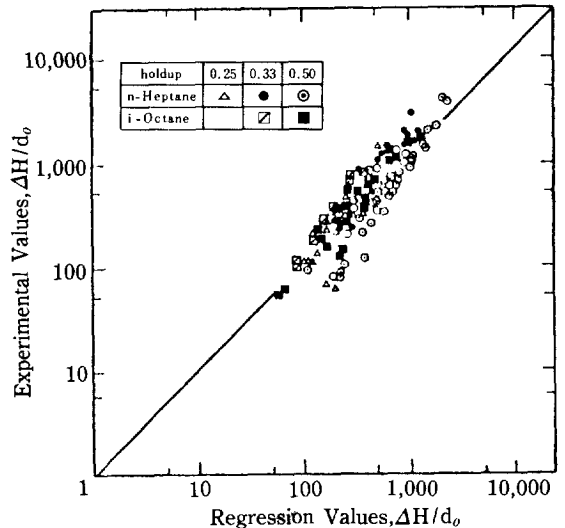


Fig. 14. Comparison of calculated values with experimental results for the continuous system.

$Q/A = 0.09 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 에 대한 분산대 두께를 실험치와 비교한 것이 Fig. 13이다. 체류량이 0.50까지는 비교적 이 상관식이 잘 설명하여 주고 있다. 이들의 관계를 체류량이 0.25, 0.33 및 0.50에 대하여 실험값과 비교한 것이 Fig. 14이다. 여기에서는 상당히 양호한 상관성을 보여주고 있다.

4. 결 론

혼합조에서 교반이 정상상태라는 조건으로부터, 일정한 액적크기, 분리속도, 배출유량과 분산대 두께 사이의 상관성을 확인하여, 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\frac{\Delta H}{d_o} = 310 \left(\frac{Q/A}{U_\phi} \right)^{1.40}$$

NOMENCLATURE

A	: surface area of settler, cm^2
Bo	: Bond number, $g d_o^2 \Delta \rho / \sigma$
Bo _φ	: modified Bond number
d	: drop diameter, cm
d _o	: initial drop diameter, cm
g	: gravitational acceleration
ΔH	: dispersion band thickness, cm
Mo	: Morton number, $g \mu_c^2 / \rho_c \sigma^3$
Q	: total volumetric flowrate, cm^3 / sec
Re _φ	: modified Reynolds number
t	: coalescence time, sec
U _{BS}	: batch separation velocity, cm/sec
U _φ	: relative velocity between the drops and continuous phase, cm/sec
μ	: viscosity, g/cm sec
ρ	: density, g/cm ³

σ	: interfacial tension, dyne/cm
τ	: average residence time, sec
φ	: holdup or volumetric dispersed phase fraction

REFERENCES

1. Kim, S.S. and Choi, C.K.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 45 (1988).
2. Barnea, E. and Mizrahi, J.: *Trans. Instn. Chem. Eng.*, **53**, 61 (1975).
3. Barnea, E. and Mizrahi, J.: *Chem. Eng. J.*, **5**, 171 (1973).
4. Barnea, E. and Mizrahi, J.: *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 461 (1975).
5. Barnea, E. and Mizrahi, J.: *I&EC. (Fundam.)*, **15**, 120 (1976).
6. Vand, V.: *Phys. Colloid Chem.*, **52**, 217 (1948).
7. Glasser, D., et al.: *Minerals Sci. Eng.*, **8**, 23 (1976).
8. Golob, J. and Modic, R.: *Trans. Instn. Chem. Eng.*, **55**, 207 (1977).
9. Ryon, A.D., et al.: ORNL-2591 (1960).
10. Barnea, E.: *Hydrometal.*, **5**, 15 (1980).
11. Barnea, E.: *ibid.*, **5**, 127 (1980).
12. Allak, A.M.A. and Geffreys, G.V.: *ISEC 74*, **2**, 265 (1974).
13. Barnea, E.: *Trans. Instn. Chem. Eng.*, **56**, 73 (1978).
14. Kumar, A. and Hartland, S.: *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 154 (1980).
15. Gondo, S. and Kusnoki, K.: *Hydrocarbon Proc.*, Sep. 209 (1969).
16. Veiler, A.M.S., et al.: *ISEC 77, CIM Special*, **21**, 399 (1979).
17. Dalingaros, W., et al.: *Can. J. Chem. Eng.*, **65**, 210 (1987).
18. Jeelani, S.A.K. and Hartland, S.: *AIChE J.*, **31**, 711 (1985).