

액-액 교반조내에서의 물질이동용량계수 및 액적경의 특성

이 영 세†

경북대학교 나노소재공학과
742-711 경북 상주시 가장동 386
(2012년 6월 28일 접수, 2012년 7월 29일 채택)

Characteristic of Mass Transfer Volumetric Coefficient and Sauter Mean Diameter in a Liquid-Liquid Agitated Vessel

Young Sei Lee†

School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 386 Gajang-dong, Sangju, Gyeongbuk 742-711, Korea
(Received 28 June 2012; accepted 29 July 2012)

요 약

환경 및 화학공업에서 액-액 교반조내의 특성을 파악하는 일은 매우 중요하다. 액적 부근의 물질이동용량계수 $k_L a$ 와 Sauter 평균경 d_{32} 은 에스테르의 알칼리 가수분해반응을 이용하여 임펠러 부착위치나 액높이를 변화시켜 측정하였다. 그 결과 아래와 같은 이들의 양호한 상관식을 얻었다.

$$d_{32} = 0.270 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2} P_{VI}^{0.4}} \right) k_L a = 0.49 \left(\frac{6\phi D_A}{d_{32}^2} \right) \left(\frac{P_I d_{32}^4}{\rho V^3} \right)^{0.193} Sc^{1/3}$$

Abstract – Grasp of characteristics within liquid-liquid agitated vessel are very important to environment and chemical industry. Mass transfer volumetric coefficient and the Sauter mean diameter of near the droplet were measured by varying the impeller position and liquid height using the alkaline hydrolysis reaction of esters. As a result, following their good correlation was obtained.

$$d_{32} = 0.270 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2} P_{VI}^{0.4}} \right) k_L a = 0.49 \left(\frac{6\phi D_A}{d_{32}^2} \right) \left(\frac{P_I d_{32}^4}{\rho V^3} \right)^{0.193} Sc^{1/3}$$

Key words: Process of Environmental Pollutants, Mass Transfer Volumetric Coefficient, Sauter Mean Diameter, Liquid - Liquid Agitated Vessel, Impeller Position, Liquid Height

1. 서 론

교반 반응장치는 가장 일반적인 환경 및 화학장치의 하나로 환경 산업, 화학공업이 성립하여 지금에 이르기 까지 넓은 분야에서 사용되어져 왔고 그 거동도 점점 명확해지고 있다. 그러나 환경, 화학 공업의 여러 분야에 비해서 교반에 관한 연구 분야는 아직 규명되지 않는 점이 많이 있는 실정이다. 더구나 화학제품의 하이테크화에 따라 더욱 세밀한 교반반응조작이 요구되고, 고효율의 환경오염 물질 처리공정, 수처리, 폐기물 처리 및 에너지 절약 측면에서의 교반혼합 조작에 관한 연구의 발전이 요구되고 있다. 또한 새로운 혼합, 교반장치의 개발[1] 및 액화연료의 혼합특성에 관련된 연구가 진행되고 있다[2].

환경산업 및 화학공학 분야 중 교반, 혼합 반응조작은 액-액계, 고-액계, 기-액-고계 등의 이상계에서의 조작이 많다. 이상계 교반조작

의 하나인 액-액계 교반조작은 교반조내에서 액상의 분산상태가 중요한 환경산업 및 단위조작에서 널리 이용되어져 왔으며 특히 액-액추출, 이상계반응, 유화중합 및 최근에는 다상 에멀션이나 마이크로 캡슐화 제법으로서도 활용되어지고 있다.

그러나 이와 같은 이상계 교반은 균상계 교반에 비해서 교반조내의 현상이 상당히 복잡하고 충분한 고찰이 이루어지지 않고 있다.

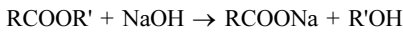
액-액 간의 화학반응이나 물질이동을 시키는 액-액 접촉 조작의 목적은 상호 용해하기 어려운 두 용액 중 하나를 다른 하나의 액 중에 미세한 액적으로 분산시켜 두 액상간의 액-액 계면적을 증가시키는 것과 액적 둘레의 경막저항을 감소시킴으로서 물질이동을 촉진시키는 것이다. 또한 이들의 프로세스에서는 액상과 액상 간의 물질이동이 율속으로 진행되는 경우가 많기 때문에 물질이동 및 액적경의 거동을 정확히 파악할 필요가 있다. 지금까지 물질이동에 관한 많은 연구[3-6]가 이루어져 왔고 분산과정의 메카니즘은 Calderbank과 Moo-Young[7]의 상관법이 간편하다고 잘 알려져 있는데 분산계가 미소입자인 경우는 오차가 크게 일어나는 문제점이 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysl@knu.ac.kr

따라서 본 연구에서는 환경산업 및 화학공업에서의 많이 이용되는 교반조작의 특성을 에스테르 알칼리 가수분해반응을 이용하여 안정화한 분산상태를 만들어 에스테르가 액-액 계면을 통하여 용해하고, 알칼리와 반응하여가는 현상을 고찰하여 액적의 물질이동용량계수와 직경을 구하여 액-액 교반조내의 특성을 규명하여 환경산업 및 화학공업에 이바지하는 것을 목적으로 한다.

2. 이론 및 해석방법

교반조내에 일어나는 에스테르의 알칼리 가수분해반응은 다음과 같은 화학반응식으로 나타낼 수 있다.



여기서 에스테르의 물에 대한 용해도가 매우 작기 때문에 에스테르는 구상액적으로 존재하게 된다. 다음으로 에스테르가 액적계면의 농도 경막을 통하여 용해하고 물중의 알칼리와 반응하여 가는 현상을 Fig. 1과 같은 모델을 생각할 수 있다. 그림중의, C_A , C_B 는 각각 에스테르, 알칼리의 벌크중 농도, C_{Ai} 는 액-액 계면에서의 에스테르 농도, C_{A0} 는 액적중의 에스테르 농도이다. 에스테르의 물성값을 Table 1에 나타내었다.

반응은 다음과 같은 가정 하에서 일어나는 것으로 한다. 첫째, 에스테르는 물중에서 구상액적으로 존재한다. 둘째, 액적경은 반응을 통하여 일정하다. 셋째, 알칼리는 물중에서 같은 농도로 혼합한다. 넷째, 에스테르는 액적계면의 농도경막을 통하여 용해하고 물의 벌크 중에서 알칼리와 반응한다. 다섯째, 반응은 에스테르, 알칼리에 대하여 각각 1차 반응이다. 이상의 모델 및 가정으로부터 반응 속도식은 액적인 에스테르가 농도경막을 통하여 물의 상으로 용해하여 가는 과정과 물중에서 알칼리와 반응하여가는 과정의 2가지 요소가 있다고 생각하여 다음과 같은 물질수지식을 도출하였다.

물중의 에스테르, 알칼리의 농도변화는 다음 (1) 및 식 (2)으로 나

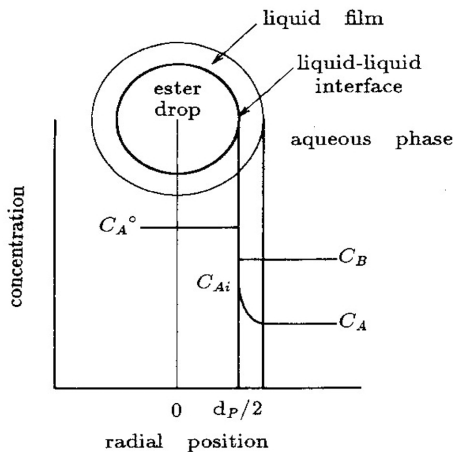


Fig. 1. Concentration profiles in droplet model.

Table 1. Physical properties of ester at 30

n-Hexyl Acetate	
D_A	$8.13 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
D_{Ai}	$0.38 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
σ	$14.77 \times 10^{-3} \text{ N/m}$
k_2	0.097 l/mol-s

타낼 수 있다.

$$\frac{dC_A}{dt} = k_L a (C_{Ai} - C_A) - k_2 C_A C_B \tag{1}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_A C_B \tag{2}$$

여기서 식 (1)의 우변 제 1항은 에스테르의 경막 확산 과정을 나타내고 제 2항은 물중에서의 반응과정을 나타내고 있다. 또 식 (1)의 k_L 은 물질이동계수, a 는 단위체적당 액적계면적, k_2 는 반응속도정수를 나타낸 것이다. 에스테르, 알칼리의 겉보기 농도를 각각 \bar{C}_A , \bar{C}_B 라 하면 에스테르의 체적분율이 작을 때 다음 식 (3)의 관계를 얻을 수 있다.

$$\bar{C}_A = (1 - \phi)C_A + \phi C_A^o \approx C_A + \phi C_A^o \tag{3}$$

$$\bar{C}_B = (1 - \phi)C_B \approx C_B \tag{4}$$

여기서 C_A^o 는 순 에스테르의 농도, ϕ 는 에스테르의 체적분율이다. 또한 시간 $t=0$ 에서 초기조건은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$C_A = C_{A0} = C_{Ai} \quad C_B = C_{B0} \quad \bar{C}_A = \bar{C}_{A0} \quad \bar{C}_B = \bar{C}_{B0} \tag{5}$$

여기서 첨자 0는 초기값을 나타낸다.

알칼리 가수분해반응의 화학양론적 관계로부터 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$\bar{C}_{A0} - \bar{C}_A = \bar{C}_{B0} - \bar{C}_B \tag{6}$$

여기서 시간경과에 따른 분산상 에스테르의 체적변화를 나타내는 식을 구하기 위해 식 (3)에서 $t=0$ 의 경우를 고려하면 다음 식 (7)의 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{\bar{C}_A - C_A}{\bar{C}_{A0} - C_{A0}} \tag{7}$$

여기서 액적경은 반응을 통하여 일정하다는 둘째 가정으로부터 단위체적당 액-액 계면적 a 는 분산상 체적분율 ϕ 에 비례하므로 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{a}{a_0} = \frac{\phi}{\phi_0} = \frac{\bar{C}_A - C_A}{\bar{C}_{A0} - C_{A0}} \tag{8}$$

식 (1)에 식 (4), (8)을 대입하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_A}{dt} = k_L a_0 \left(\frac{\bar{C}_A - C_A}{\bar{C}_{A0} - C_{A0}} \right) (C_{Ai} - C_A) - k_2 C_A \bar{C}_B \tag{9}$$

또한 식 (2)에 식 (4)를 대입하면 다음 식 (10)을 얻을 수 있다.

$$\frac{d\bar{C}_B}{dt} = -k_2 C_A \bar{C}_B \tag{10}$$

식 (9), (10)을 각각 무차원화하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_A^*}{dt^*} = K \left(\frac{1 - \theta_B (1 - \bar{C}_B^*) - C_A^*}{1 - C_{A0}^*} \right) (C_{Ai}^* - C_A^*) - (C_{Ai}^* \bar{C}_B^*) \tag{11}$$

$$\frac{d\bar{C}_B^*}{dt^*} = -\frac{C_A^* \bar{C}_B^*}{\theta_B} \quad (12)$$

여기서 식 (11), (12)의 각 무차원수를 아래에 나타내었다.

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad \bar{C}_B^* = \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_{B0}} \quad C_{Ai}^* = \frac{C_{Ai}}{C_{A0}} \quad \theta_B^* = \frac{\bar{C}_{B0}}{C_{A0}} \quad (13)$$

또 $t=0$ 에서의 초기조건은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$C_A^* = C_{Ai}^* \quad \bar{C}_B^* = 1 \quad (14)$$

식 (11)과 식 (12)을 연립시켜 Runge-Kutta 법으로 수치해석 하였다. 식 (13)중의 C_A , \bar{C}_B 는 변수이고 C_{A0} , \bar{C}_{B0} 는 측정 가능한 초기값이다.

반응속도 정수 k_2 는 온도에만 의존하는 값이고 일정한 온도조건 하에서는 일정값이 된다. 30 °C에서의 n-Hexyl Acetate의 반응속도 정수 k_2 는 Hiraoka 등[8]이 구한 값($k_2=0.097$ l/mol·s)을 이용하였다.

K를 파라미터로서 수치해석 하여 알칼리의 겉보기 농도를 나타 낸 실험값 \bar{C}_{Bobs} 과 계산값 \bar{C}_{Bcal} 의 오차가 최소가 되는 K값을 구 하여 물질이동용량계수 $k_L a$ 을 결정하였다.

단위체적당 액적계면적 a_0 는 분산상 체적분율 ϕ_0 와 Sauter 평균 직경 d_{32} 사이에 다음 식과 같은 관계가 성립된다.

$$a_0 = \frac{6\phi_0}{d_{32}} \quad (15)$$

액적경의 측정으로부터 구한 d_{32} 를 기초로 각 조건에 대한 a_0 를 결정하고 $k_L a_0$ 로부터 a_0 를 분리하여 물질이동계수 k_L 을 결정한다. 여기서 ϕ_0 는 초기의 분산상 체적분율이고 에스테르가 조금 물중에 용해하고 있는 것을 고려하면 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\phi_0 = \frac{V_{A0}}{V_W + V_{A0}} \approx \frac{V_{A0}}{V_W} = \frac{V_{A,ad} - (C_{Ai}/C_A^0)V_W}{V_W} \quad (16)$$

여기서 $V_{A,ad}$ 는 초기에 가한 에스테르의 체적이고 V_{A0} 는 물중에 용 해한 에스테르의 체적분율 뿐 에스테르의 체적이다.

3. 실험장치 및 방법

실험에 사용한 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 교반조는 직경 170 mm인 유리제 평저원통조를 사용하였고 교반조내에는 교반조 직경의 1/10의 폭을 가진 방해판을 4매 설치하였다. 교반 임펠러는 스테인레스제 패들임펠러를 이용하였다. 사용한 패들임펠러의 크기를 Table 2에 나타내었다.

실험은 교반조에 이온교환수를 넣고 온도를 30 °C로 일정하게 유지하며 교반을 개시하였다. 같은 온도의 에스테르를 빠르게 교반조에 투입하여 교반조내에 미소 액적으로 분산시켰다. 반응개시 때 에스테르의 겉보기 농도는 0.025 mol/L, 체적분율 ϕ 는 0.004가 되도록 조정하였다. 교반조내에 분산시킨 에스테르가 정상상태가 되는 약 20분 후에 같은 온도에서 1 mol/L의 알칼리 수용액을 가해 반응을 개시하였다. 이때 교반조내의 알칼리 농도는 0.05 mol/L이었다. 반응의 추적은 반응개시로부터 5분 간격으로 전기전도도계로 알칼리의 시간에 대한 농도변화를 측정하였다. 전기전도도의 값은 사전에

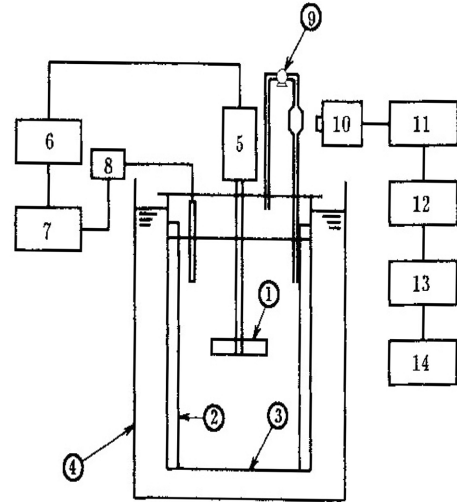


Fig. 2. Experimental apparatus.

- | | |
|--------------------|--------------------------------|
| 1. Paddle impeller | 8. Electric conductivity meter |
| 2. Baffle | 9. Peristaltic pump |
| 3. Vessel | 10. Microscope |
| 4. Thermostat | 11. Video camera |
| 5. Motor | 12. Computer |
| 6. Control box | 13. AC adaptor |
| 7. Recorder | 14. Videotape recorder |

Table 2. Impeller Dimensions

Paddle Impeller	
b/d	0.2 ~ 0.4
d	70 mm
n_p	4, 6
D	170 mm

적정법에 따라서 측정된 알칼리 농도와와의 관계를 조사, 검정선을 만들어 두었다. 기록계로 교반기의 토크값과 알칼리 농도의 시간에 따른 변화를 기록하였다.

액적경의 측정은 반응개시 후 연동필름를 이용하여 반응 교반조 내로부터 액을 빨아올려 액적 측정부를 통한 후 반응 교반조에 액을 되돌려 순환시킨다. 액적 측정부를 통과한 액적은 현미경에 의해 약 400배 확대된 카메라를 통해 비디오에 녹화시킨다. 평균 액적경은 반응 종료 후 비디오에 녹화한 액적을 컴퓨터 영상 처리한 것으로부터 구했다.

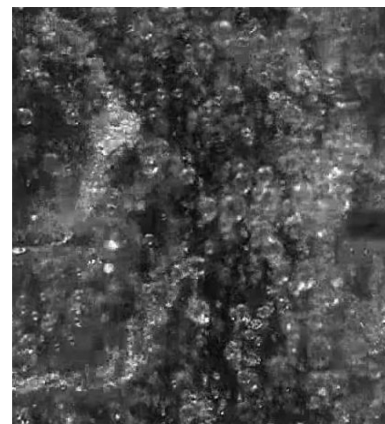


Fig. 3. Photograph of dispersion droplet shape.

액적 측정부를 통과한 분산액적의 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

교반임펠러의 부착위치에 대한 영향을 고찰하기 위해 액높이 $H/D=1.5, 1.0, 0.5$ 로 각각 일정하게 하여 임펠러 부착위치를 변화시켜 실험하였고, 액높이의 영향을 고찰하기 위해 임펠러로부터 액자유 표면까지의 거리 H_1 을 $1/2D, 1/4D$ 로 각각 일정하게 하여 임펠러에서 교반조 바닥까지의 거리 H_2 를 변화시켜 실험하여 물질이동용량 계수 및 액적경 $k_L a$ 의 상관에 대해 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 교반조내 액높이 및 임펠러 부착 위치가 d_{32} 에 미치는 영향

일반적으로 동력수 N_p 는 임펠러의 부착위치의 영향을 받는다고 알려져 있다[4]. Fig. 4 및 5에 교반임펠러의 부착위치(사용한 임펠러는 $b/d=0.2, 0.3, 0.4$ 인 6매날 패들임펠러)와 액높이(사용한 임펠러는 $b/d=0.2$ 인 6매날 패들임펠러)의 영향에 대한 실험조건을 나타내었다.

액-액 교반조작에서는 먼저 분산액 평균직경의 예상이 중요하다. 분산상이 저점도에서 체적분율이 상당히 작은 경우에 대한 연구는 비교적 많이 제출되어 왔고 Chen과 Middleman[9]와 Calderbank[10]로 대표되는 바와 같이 Sauter 평균직경은 다음식으로 정의되는 Weber 수의 함수로 정리된다고 보고되어 왔다.

$$We_e = \frac{n^2 d^3 \rho}{\sigma} \quad (17)$$

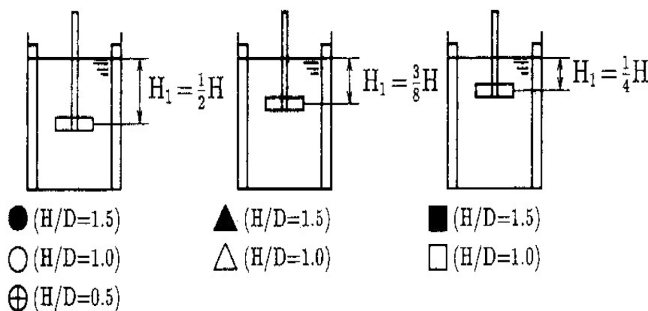


Fig. 4. Experimental condition for effect of impeller position.

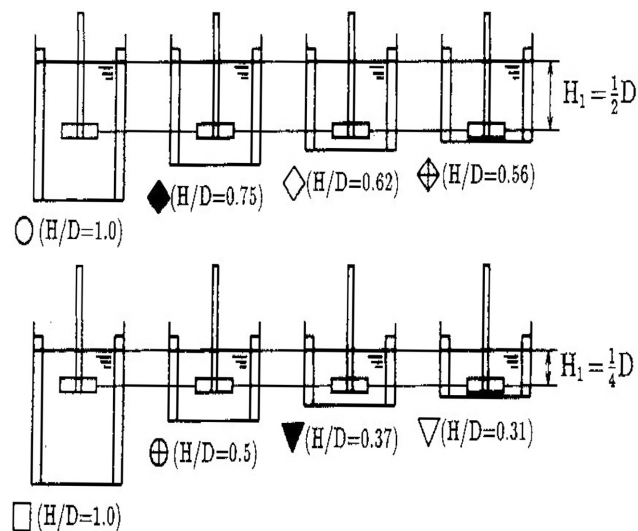


Fig. 5. Experimental condition for effect of liquid height.

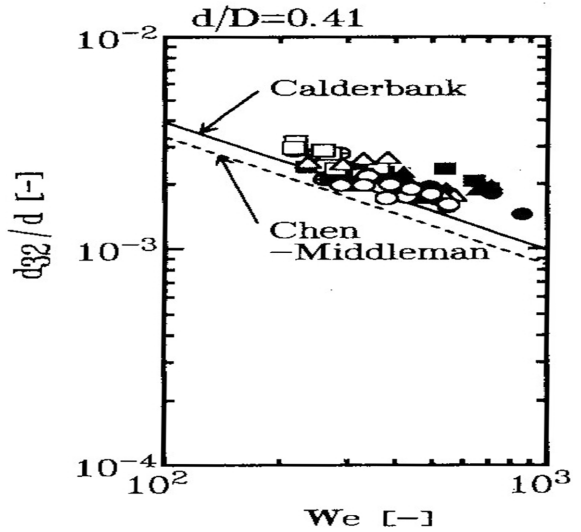


Fig. 6. Effect of We_e on d_{32} for impeller position.

실험을 통해 실측한 Sauter 평균직경 d_{32} 와 We_e 수의 관계를 플롯트한 그림을 Fig. 6에 나타내었다. 그림중의 실선 및 점선은 Calderbank와 Chen과 Middleman에 의해 제출된 액적경 상관식이 고 다음식으로 나타난다.

Calderbank

$$\frac{d_{32}}{d} = 0.06(1 + 9\phi)We_e^{-0.6} \quad (18)$$

Chen-Middleman

$$\frac{d_{32}}{d} = 0.53We_e^{-0.6} \quad (19)$$

과거에 제출된 액적경 상관식은 연구자에 따라 조금의 차이가 있는데 We_e 수의 지수는 모두 -0.6 승에 거의 일치하고 있다.

본 실험에 의한 Sauter 평균경 d_{32} 는 Chen과 Middleman나 Calderbank의 상관식 보다는 다소 큰 값을 나타내지만 We_e 수의 영향은 과거에 보고된 상관식과 같이 $d_{32} \propto We_e^{-0.6}$ 으로 잘 일치함을 알았다. Mochizuki 등[11]에 의하면 “평균 액적경은 임펠러 날폭 b 와 임펠러 직경 d 의 비(b/d)에 따라 변하기 때문에 평균경을 수에 상관하면 b/d 에 따라 절편에 차이가 생긴다”라고 보고하고 있다. b/d 가 다른 3종류의 임펠러를 이용한 교반임펠러의 부착위치가 액적경 d_{32} 에 영향을 미치는 실험과 한 종류의 임펠러를 이용하여 액높이가 액적경 d_{32} 에 영향을 미치는 실험 결과를 비교하면 액높이가 액적경 d_{32} 에 영향을 미치는 실험 결과가 다소 좋은 상관을 얻을 수 있다고 볼 수 있는데 명확한 차이는 볼 수 없었다. Hinze[12]는 분산상이 저점도에서 체적분율이 상당히 작은 경우, 액적에 작용하는 응력 $\Delta\tau$ 와 액적을 구형으로 유지하고자 하는 계면응력 σ/d 의 비가 어떤 일정한 임계치를 넘어서면 액적의 분열이 일어나는 것으로 생각하여 다음식으로 나타내었다.

$$\frac{\Delta\tau d}{\sigma} > \text{constant} \quad (20)$$

일반적으로 액적은 관성력과 점성력이 작용하는데 본 실험과 같이 저점도의 유체를 취급하는 경우 액적에 작용하는 힘은 관성력이

지배적이라고 생각할 수 있어 다음 식으로 상관할 수 있다.

$$\Delta\tau \propto \overline{\rho u^2(d)} \quad (21)$$

여기서 $\overline{\rho u^2(d)}$ 는 거리 d 만큼 떨어진 난류중에서의 상대속도의 자승평균이다.

Hinze에 의해 도입된 정상상태에서 최대안정 액적경 d_{max} 는 식 (20)의 임계조건으로부터 규정된 것으로 식 (20), (21)로부터 최대안정 액적경 d_{max} 에 대한 기초식 식 (22)를 얻을 수 있다.

$$\frac{\overline{\rho u^2(d_{max})d_{max}}}{\sigma} = \text{constant} \quad (22)$$

일반적으로 국소등방성난류하에서 상대속도의 자승평균치는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\overline{u^2(d_{max})} \propto (\epsilon d_{max})^{2/3} \quad (23)$$

여기서 ϵ 는 단위체적당 에너지 소비속도이고 다음 식으로 나타낸다.

$$\epsilon = \frac{P}{V\rho} \quad (24)$$

식 (22)에 식 (23), (24)를 대입하여 d_{max} 에 대해 풀면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$d_{max} \propto \frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2}P_V^{0.4}} \quad (25)$$

여기서 P_V 는 단위체적당 교반소요동력이고 다음 식으로 정의된다.

$$P_V \equiv \frac{P}{V} \equiv \frac{P}{\frac{1}{4}\pi D^2 H} \quad (26)$$

Sprow[13]는 최대안정 액적경 d_{max} 와 Sauter 평균경 d_{32} 사이에는 기하학적으로 비슷하다고 보고하고 있다. Sprow의 보고에 의하면 Sauter 평균경 d_{32} 는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$d_{32} \propto d_{max} \propto \frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2}P_V^{0.4}} \quad (27)$$

Sauter 평균직경 d_{32} 와 단위체적당 교반소요동력 P_V 를 살펴보면 식 (27)에 의하면 Sauter 평균직경 d_{32} 와 P_V 의 -0.4승에 비례하는 것으로 나타난다.

한계범위가 있지만 본 실험결과 액높이 및 임펠러 부착 위치가 d_{32} 에 미치는 영향은 모두 식 (27)을 거의 만족시키고 있는 것으로 사료된다.

McManamey[14]는 액적의 분열이 실제 일어나는 것은 임펠러 근방이라는 것에 주목하여 다음 식을 얻었다.

$$d_{32} \propto \frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2}P_V^{0.4}} \quad (28)$$

여기서 P_V 는 교반임펠러의 선회체적 기준 시 소요동력이라 부르며 다음 식으로 정의된다.

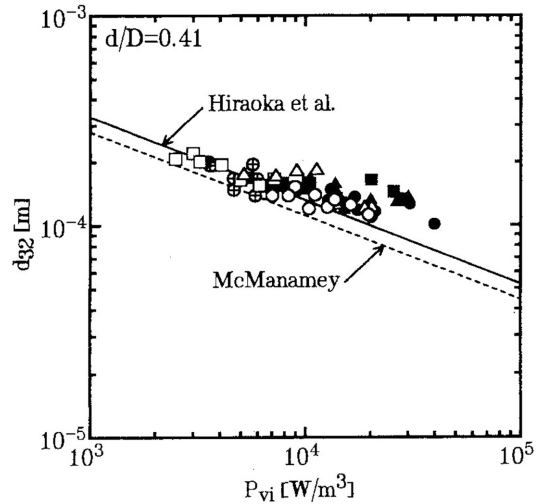


Fig. 7. Comparison of correlation equation of d_{32} for impeller position.

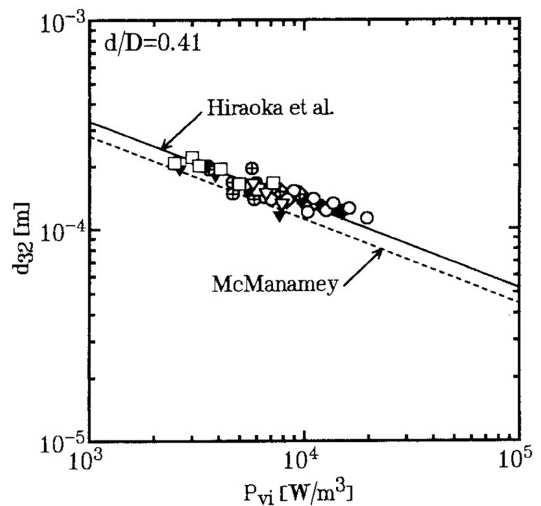


Fig. 8. Comparison of correlation equation of d_{32} for liquid height.

$$P_{Vi} \equiv \frac{P}{V_i} \equiv \frac{P}{\frac{1}{4}\pi d^2 b} \quad (29)$$

Fig. 7 및 8에 Sauter 평균직경 d_{32} 와 교반임펠러의 선회체적 기준 시 단위체적당 교반소요동력 P_{Vi} 를 플롯한 그림을 나타내었다. 그림중의 실선 및 점선은 Hiraoka 등[15], McManamey[14]에 의해 제출된 액적경 상관식이고 다음 식으로 나타낸다.

$$\text{Hiraoka et al. } d_{32} = 0.261 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2}P_{Vi}^{0.4}} \right) \quad (30)$$

$$\text{McManamey } d_{32} = 0.221 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2}P_{Vi}^{0.4}} \right) \quad (31)$$

P_{Vi} 가 큰 부분인 경우 Sauter 평균직경 d_{32} 는 타 연구자의 데이터와 비교하면 다소 큰 값을 취하는 것을 알았다. 이것은 고회전수에서 실험을 하였기 때문에 액 표면으로부터 기체를 흡입하여 그 결과 임펠러의 분산효율이 저하되었기 때문이고 또한 임펠러 회전시

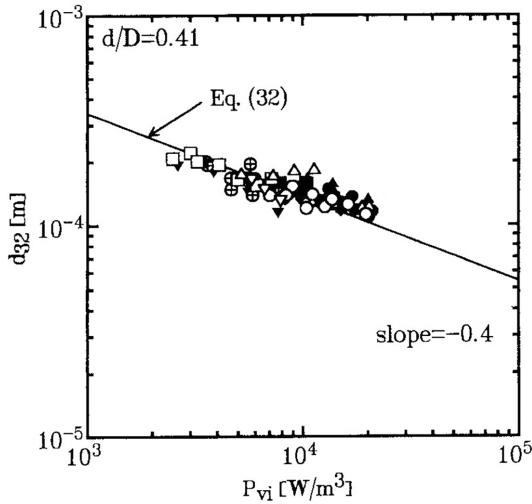


Fig. 9. Correlation of d_{32} for paddle impeller.

임펠러 날쪽 뒤측에 사공간이 생겨 나타나는 현상이라 사료된다. 기체흡입에 의해 액적이 충분히 분산되지 않았던 데이터를 제거한 후 Sauter 평균직경 d_{32} 를 플로트한 그림을 Fig. 9에 나타내었다. 그림중의 실선은 P_{vi} 의 기울기를 Hiraoka 등 및 McManamey와 같이 -0.4 로 고정하여 절편을 결정한 것이다. 본 실험의 데이터는 그림중의 실선에 잘 상관하였고 액 높이가 $H/D=0.31$ (key ∇)때 Sauter 평균직경 d_{32} 는 다음 식으로 상관된다는 것을 알았다.

$$d_{32} = 0.270 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2} P_{vi}^{0.4}} \right) \quad (32)$$

여기서 식 (32)를 Sauter 평균직경 d_{32} 의 상관식으로 제출하였다.

4.2. 교반조내 액높이 및 임펠러 부착 위치가 $k_L a$ 에 미치는 영향

물질이동용량계수 $k_L a$ 를 단위체적당 교반소요동력 P_v 에 대해 살펴보면 물질이동용량계수 $k_L a$ 는 P_v 에 비례하지만 교반임펠러의 형상이나 액높이가 다름에 따라 절편에 차이가 발생하여 하나로 모이는 상관은 얻을 수 없었다.

물질이동용량계수 $k_L a$ 를 교반임펠러의 선회체적 기준시 소요동력 P_v 에 대해 플로트한 그림을 Fig. 10 및 11에 나타내었다. 그림중의 실선은 교반임펠러의 부착위치를 변화시킨 실험 및 액 높이 변화 즉 임펠러로부터 교반조 바닥까지 거리를 변화시킨 실험의 데이터를 최소화승한 것으로 다음 식으로 나타냈다.

$$k_L a \propto P_{vi}^{0.75} \quad (33)$$

앞 절에서 Sauter 평균직경 d_{32} 는 교반임펠러의 선회체적 기준시 소요동력 P_v 에 상관된다고 기술하였는데 Fig. 10 및 11로부터 물질이동용량계수 $k_L a$ 도 P_{vi} 에 비교적 양호한 상관을 얻을 수 있다는 것을 알았다. 이 결과로부터 물질이동도 액적의 분열과 같이 임펠러 부착위치나 액 높이에 의하지 않고 임펠러 날 근처에서 지배적으로 일어난다고 사료된다.

액면으로부터 기체의 흡입에 의해서 액적 분산효율이 저하한 P_{vi} 큰 영역에서는 단위체적당 액-액 계면적 a 가 감소하여 그 결과 $k_L a$ 도 저하된다는 것을 확인하였다. 또 P_{vi} 가 작은 영역에서의 $k_L a$ 의 값

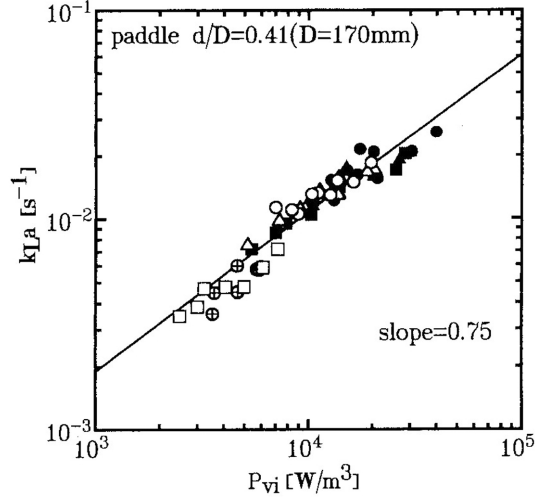


Fig. 10. Effect of power input per unit volume swept by impeller on $k_L a$ for experiment impeller position.

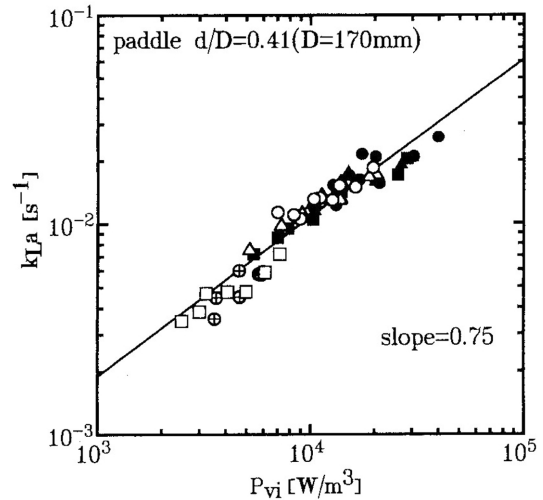


Fig. 11. Effect of power input per unit volume swept by impeller on $k_L a$ for experiment liquid height.

도 다소 저하하고 있는 것을 알았다. 저동력 교반에서는 액 표면에 부유하는 에스테르를 완전하게 교반조 내에 흡입하여 분산할 수 없기 때문에 충분한 액-액 계면적을 얻을 수 없어 물질이동용량계수 $k_L a$ 가 저하한 것으로 고찰된다.

식 (15)를 이용하여 물질이동용량계수 $k_L a$ 로부터 단위체적당 액-액 계면적 a 를 떼어내 얻은 물질이동계수 k_L 을 P_{vi} 에 대해 플로트한 그림을 Fig. 12 및 13에 나타내었다. 그림중의 실선은 Calderbank과 Moo-Young[7]에 의해 보고된 상관식으로 다음 식으로 표현된다.

$$k_L = 0.13 \left(\frac{P_{vi} v}{\rho} \right)^{1/4} \left(\frac{v}{D_A} \right)^{-2/3} \quad (34)$$

물질이동계수 k_L 도 $k_L a$ 와 마찬가지로 교반임펠러의 선회체적기준의 교반소요동력 P_{vi} 로 비교적 양호한 상관을 얻을 수 있다는 것을 알았다.

교반조내에 분산된 액체입자-유체 사이의 물질이동계수 k_L 도 고-액계의 경우와 마찬가지로 입자주위의 액의 난류변동과 서로 다른 상간의 상대속도에 지배되므로 식 (35)의 상관식이 적용된다.

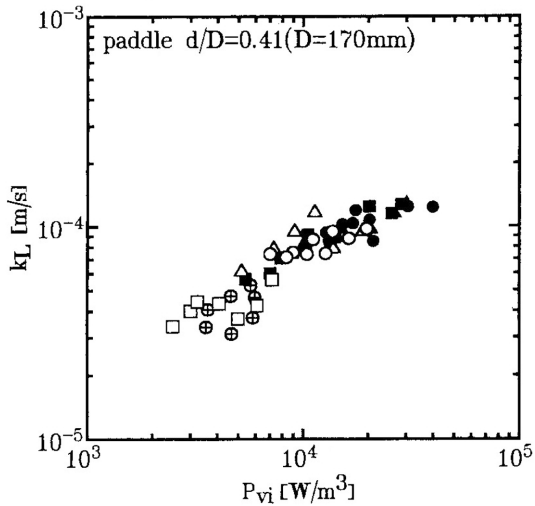


Fig. 12. Effect of power input per unit volume swept by impeller on k_L for experiment impeller position.

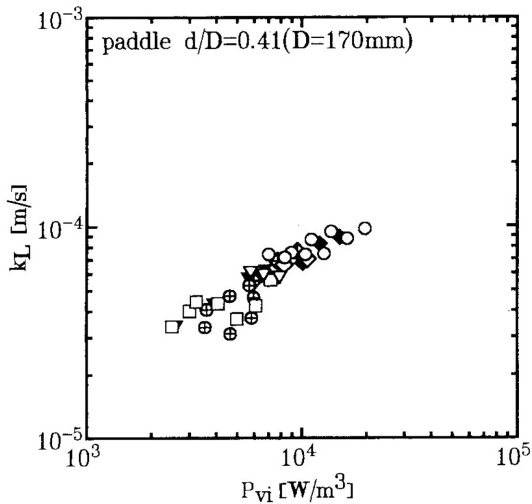


Fig. 13. Effect of power input per unit volume swept by impeller on k_L for experiment liquid height.

$$Sh = 2 + \alpha Re^a Sc^b \quad (35)$$

여기서 Sh, Re 및 Sc는 다음 식으로 정의되는 무차원수이다.

$$Sh \equiv \frac{k_L d_p}{D_A} \quad (36)$$

$$Re \equiv \frac{U d_p}{\nu} \quad (37)$$

$$Sc \equiv \frac{\nu}{D_A} \quad (38)$$

Re 수에 포함되어 있는 입자-유체간의 상대속도 U에 국소등방성 이론에 의거하여 식 (23)을 이용하면 식 (37)은 다음식과 같이 변형된다.

$$Re = \frac{P_V^{1/3} d_p^{4/3}}{\rho^{1/3} \nu^3} = \left(\frac{P_V d_p}{\rho \nu} \right)^{1/3} \quad (39)$$

물질이동계수 k_L 의 상관에 관계있는 보고는 비교적 많은 연구자에 의해서 보고되고 있는데 그 몇 가지를 아래에 나타내었다.

$$\text{Levins et al.}[16] \quad Sh = 2 + 0.5Re^{0.62} Sc^{1/3} \quad (40)$$

$$\text{Kikuchi et al.}[17] \quad Sh = 2 + 0.47Re^{0.63} Sc^{1/3} \quad (41)$$

$$\text{Asai et al.}[18] \quad Sh = \{2^{5.8} + (0.61Re^{0.58} Sc^{1/3})^{5.8}\}^{1/5.8} \quad (42)$$

계수 α 및 Re 수의 지수 a는 보고자에 따라 다소 차이가 있지만 Sc 수의 지수 b는 어느 것이나 1/3로 일정하다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서도 Sc 수의 지수는 1/3로 나타났으며 물질이동계수 k_L 에 관하여 무차원 상관을 행한 그림을 Fig. 14, 15에 나타내었다. 그림중의 실선 및 점선은 식 (40), (41), (42)을 나타낸 것이다. 실험

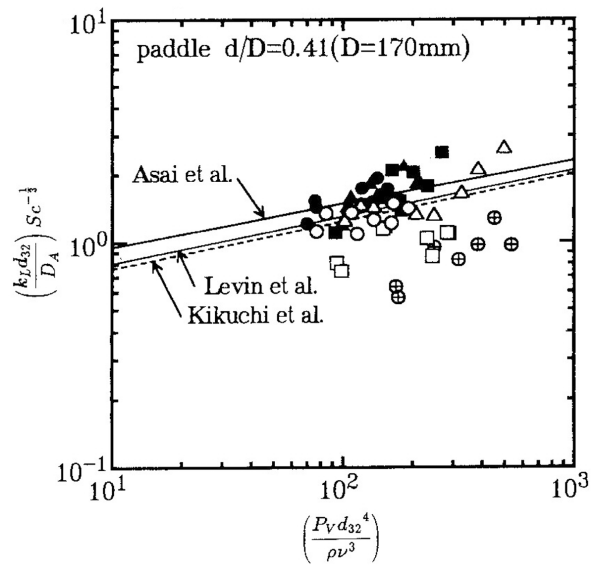


Fig. 14. Comparison of correlation equation of mass transfer Coefficient for impeller position.

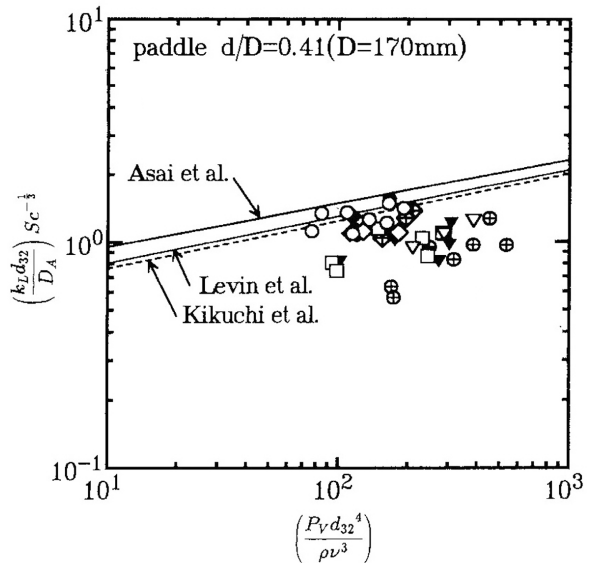


Fig. 15. Comparison of correlation equation of mass transfer Coefficient for liquid height.

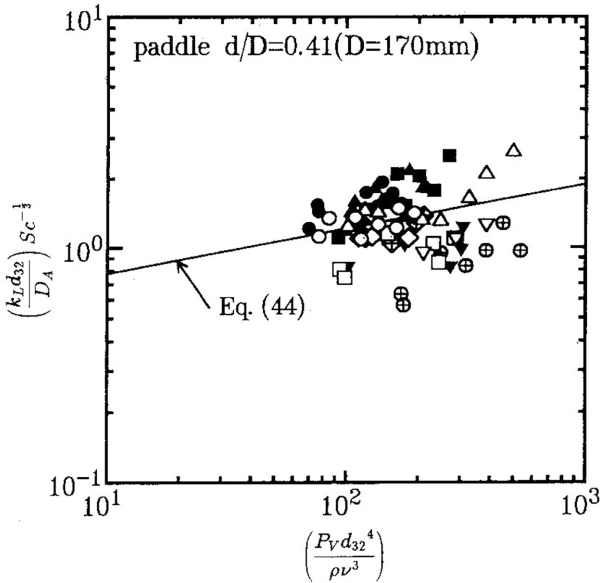


Fig. 16. Dimensionless correlation of mass transfer coefficient.

데이터에 다소 흐트러짐을 볼 수 있는데 이는 고-액 분산계와 같은 경향을 나타내고 있어 액-액계에서도 고-액계 물질이동 상관식의 적용이 가능하다고 사료된다.

교반임펠러의 부착위치 및 액 높이의 영향을 고찰하기 위한 실험 데이터를 정리하여 Re 수의 지수를 Asai 등[18]의 상관식과 같게 하고 식 (35)의 정수 2를 무시하여 실험 데이터의 오차가 최소가 되는 지수 α 를 결정된 그림을 Fig. 16에 나타내었다. 그림중의 실선은 다음 식으로 표현된다.

$$\frac{k_L d_{32}}{D_A} = 0.49 \left(\frac{P_L d_{32}^4}{\rho v^3} \right)^{0.193} Sc^{1/3} \quad (43)$$

단위체적당 액-액 계면적 a 는 Sauter 평균경 d_{32} 를 이용하여 다음 식으로 구할 수 있다.

$$a = \frac{6\phi}{d_{32}}$$

식 (43)을 물질이동계수 k_L 에 대해서 풀어 위 식을 곱하면 물질이동용량계수 $k_L a$ 는 다음 식으로 나타낸다.

$$k_L a = 0.49 \left(\frac{6\phi D_A}{d_{32}^2} \right) \left(\frac{P_L d_{32}^4}{\rho v^3} \right)^{0.193} Sc^{1/3} \quad (44)$$

Sauter 평균경 d_{32} 를 나타낸 식 (32)를 식 (44)에 대입하여 얻은 값을 물질이동용량계수 $k_L a$ (cal)로 하여 $k_L a$ 의 실측값 $k_L a$ (obs)와 플로트한 그림을 Fig. 17에 나타내었다.

액 표면에 부유하는 에스테르를 완전히 거두지 않은 저동력 영역에서의 실험 데이터를 제거하면 양자 사이에는 매우 양호하게 일치하였다. 또한 본 상관으로부터 임펠러 부착위치나 액 높이에 의한 물질이동용량계수 $k_L a$ 의 차이는 볼 수 없었다. 따라서 식 (44)를 단단 임펠러에서의 물질이동용량계수 $k_L a$ 의 상관식으로 제안하였다.

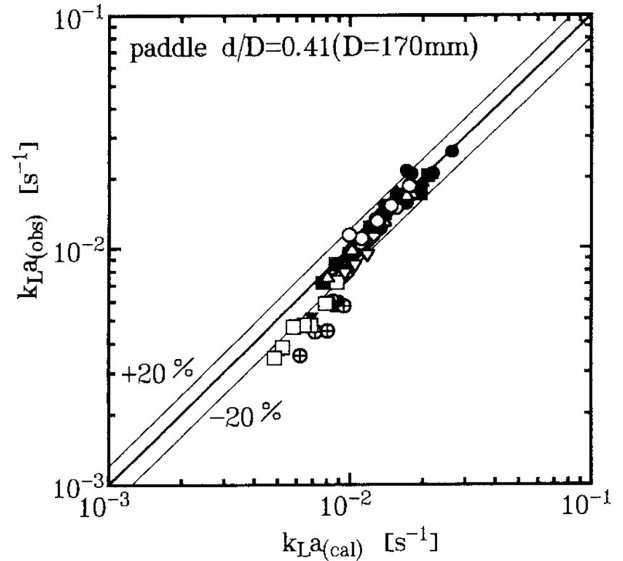


Fig. 17. Comparison of observed $k_L a$ with calculated one for paddle impeller.

5. 결 론

에스테르의 알칼리 가수분해반응을 이용하여 임펠러 부착위치나 액높이를 변화시켜 액적 부근의 물질이동용량계수 $k_L a$ 와 Sauter 평균경 d_{32} 를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. Sauter 평균경 d_{32} 는 Chen과 Middleman나 Calderbank의 상관식 보다는 다소 큰 값을 나타내지만 W_e 수의 영향은 과거에 보고된 상관식과 같이 $d_{32} \propto W_e^{-0.6}$ 으로 잘 일치함을 알았다. 액-액 교반조에서의 액적의 분열은 액높이를 변화시킨 실험으로부터 명확히 임펠러 부근에서 지배적으로 일어나는 것을 알았다. 또한 액 높이가 $H/D=0.31$ 일때 Sauter 평균경 d_{32} 는 다음 식으로 상관된다는 것을 알았다. 이 상관식을 Sauter 평균경 d_{32} 의 상관식으로 제출하였다.

$$d_{32} = 0.270 \left(\frac{\sigma^{0.6}}{\rho^{0.2} P_{Vi}^{0.4}} \right)$$

물질이동용량계수 $k_L a$ 도 P_{Vi} 에 비교적 양호한 상관을 얻을 수 있다는 것을 알았다. 이 결과로부터 물질이동은 액적의 분열과 같이 임펠러 부착위치나 액 높이에 의하지 않고 임펠러 날 근처에서 지배적으로 일어남을 알았다. 액 표면에 부유하는 에스테르를 완전히 거두지 않은 저동력 영역에서의 실험 데이터를 제거하면 계산값과 실측값 사이에는 매우 양호하게 일치하였다. 또한 본 상관으로부터 임펠러 부착위치나 액 높이에 의한 물질이동용량계수 $k_L a$ 의 차이는 볼 수 없었다. 따라서 다음식과 같은 물질이동용량계수 $k_L a$ 의 상관식을 제출하였다.

$$k_L a = 0.49 \left(\frac{6\phi D_A}{d_{32}^2} \right) \left(\frac{P_L d_{32}^4}{\rho v^3} \right)^{0.193} Sc^{1/3}$$

감 사

이 논문은 2010년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

사용기호

a	: interface area per unit volume [m^{-1}]
b	: blade width [m]
C_A	: concentration of ester [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
$\overline{C_{Ai}}$: concentration of ester at interface [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
$\overline{C_A}$: apparent concentration of ester [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
C_A^o	: concentration of pure ester [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
C_B	: concentration of alkali [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
$\overline{C_B}$: apparent concentration of alkali [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
d	: impeller diameter [m]
d_{max}	: maximum droplet diameter [m]
d_{32}	: Sauter mean diameter [m]
D	: vessel diameter [m]
D_A	: diffusivity [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
h	: clearance of between upper and lower impellers [m]
H	: liquid height [m]
H_1	: clearance of impeller from liquid surface [m]
H_2	: clearance of impeller from tank bottom [m]
K	: dimensionless parameter [-]
k_L	: mass transfer coefficient [m]
k_{La}	: mass transfer volumetric coefficient [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
n	: stirred speed of impeller [s^{-1}]
n_p	: number of impeller blade [-]
N_p	: power number [-]
P	: power input [W]
P_V	: power input per unit volume [$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$]
$P_{\overline{v_i}}$: power input per unit volume swept by impeller [$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$]
Re	: Reynolds number [-]
Sc	: Schmidt number [-]
Sh	: Sherwood number [-]
t	: time [s]
T	: torque [$\text{N}\cdot\text{m}$]
$\overline{u^2}$: mean-square fluctuating velocity [$\text{m}\cdot\text{s}^{-3}$]
V_A	: volume of pure ester composing droplet [m^3]
$V_{A,ad}$: volume of pure ester added in vessel [m^3]
V_W	: volume of water added in vessel [m^3]
We	: Weber number [-]

그리스문자

ε	: energy dissipation rate per unit mass of liquid [$\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$]
θ	: blade angle made with horizontal [$^\circ$]
θ_B	: molar concentration ratio [-]
ν	: kinematic viscosity [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}$]
ρ	: density [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
σ	: interfacial tension [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]
$\Delta\tau$: shear stress [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
ϕ	: volume fraction of droplet [-]

위첨자

*	: dimensionless
---	-----------------

아래첨자

A	: ester
B	: alkali
cal	: calculated value
obs	: observed value
0	: initial value

참고문헌

1. Kato, Y., Hiraoka, S., Fukumoto, S., Tada, Y., Nagatsu, Y., Ohm-asa, R., Koh, S. T. and Lee, Y. S., "Flow Visualization and Numerical Analysis of a New Mixing Equipment with Vibratory Fins," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(1), 1-5(2010).
2. Kim, C. H., Chun, S. H., Shin, D. W., Kim, L. H., Lee, H. C. and Baek, Y. S., "CDF Simulation for Mixture Characteristic of DME-propane Liquefied Fuels," *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **50**(2), 328-333(2012).
3. Keey, R. B. and Glen, J. B., "Area-free Mass Transfer Coefficients for Liquid Extraction in a Continuously Worked Mixer," *AIChE J.* **15**(6), 942-947(1969).
4. Schindler, H. D. and Treybal, R. E., "Continuous-phase Mass-transfer Coefficients for Liquid Extraction in Agitated Vessels," *AIChE J.* **14**(5), 790-798(1968).
5. Skelland, A. H. P. and Lee, J. M., "Drop Size and Continuous-phase Mass Transfer in Agitated Vessels," *AIChE J.* **27**(1), 99-111(1981).
6. Skelland, A. H. P. and Moeti, L. T., "Mechanism of Continuous-phase Mass Transfer in Agitated Liquid-liquid Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(11), 2258-2267(1990).
7. Calderbank, P. H. and Moo-Young, M. B., "The Continuous Phase Heat and Mass-transfer Properties of Dispersions," *Chem. Eng. Sci.*, **16**(1, 2), 39-54(1961).
8. Hiraoka, S., Kamei, N., Kato, Y., Tada, Y., Asai, K., Hibino, S. and Yamaguchi, T., "Mass Transfer Volumetric Coefficient and Droplet Diameter in Liquid- Liquid Dispersions Stirred with a Paddle Impeller with Wire Gauze," *J. Chem. Eng. Japan*, **26**(2), 227-229(1993).
9. Chen, H. T. and Middleman, S., "Drop Size Distribution in Agitated Liquid-liquid Systems," *AIChE J.*, **13**(5), 989-995(1967).
10. Calderbank, P. H., "Physical Rate Processes in Industrial Fermentation, Part 1: The Interfacial Area in Gas-Liquid Contacting with Mechanical Agitation," *Trans. IChemE*, **36**, 443-458(1958).
11. Mochizuki, M. and Sato, K., "Drop Diameter Near the Tip of Turbine Impeller," *Kag. Kog. Ronbunshu*, **10**(1), 49-55(1984).
12. Hinze, J. O., "Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting in Dispersion Processes," *AIChE J.*, **1**(3), 289-295(1955).
13. Sprow, F. B., "Distribution of Drop Sizes Produced in Turbulent Liquid-liquid Dispersion," *Chem. Eng. Sci.*, **22**(3), 435-442(1967).
14. McManamey, W. J., "Sauter Mean and Maximum Drop Diameters of Liquid-liquid Dispersions in Turbulent Agitated Vessels at Low Dispersed Phase Hold-up," *Chem. Eng. Sci.*, **34**(3), 432-434(1979).
15. Hiraoka, S., Tada, Y., Suzuki, H., Mori, H., Aragaki, T. and Yamada I., "Correlation of Mass Transfer Volumetric Coefficient with Power Input in Stirred Liquid-Liquid Dispersions," *J. Chem. Eng. Japan*, **23**(4), 468-474(1990).

16. Levins, B. E. and Glastonbury, J. R., "Particle-Liquid Hydrodynamic and Mass Transfer in a Stirred Vessel Part II-Mass Transfer," *Trans. IChemE*, **50**, 132-146(1972).
17. Kikuchi, K., Tadakuma, Y., Sugawara, T. and Ohashi, H., "Effect of Inert Particle Concentration on Mass Transfer between Particles and Liquid in Solid-Liquid Two-Phase Upflow through Vertical Tubes and in Stirred Tanks," *J. Chem. Eng. Japan*, **20**(2), 134-140(1987).
18. Asai, S., Konishi, Y. and Sasaki, Y., "Mass Transfer between Fine Particles and Liquids in Agitated Vessels," *J. Chem. Eng. Japan*, **21**(2), 107-112(1988).