

용매 추출계에서 단일액적으로부터의 물질 전달

김 래 현 · 최 창 균

서울대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1981. 5. 10)

Mass Transfer from Single Drop in Solvent Extraction

L.H. Kim and C.K. Choi

Department of Chemical Engineering

College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received May 10, 1981)

요 약

n-octanol-인산-물의 삼성분계에서 분산상의 인산 액적이 연속상의 n-octanol 속을 낙하하면서 물질이동이 일어날 때, 액적의 운동 양상과 계의 물리적 특성이 물질이동계수에 미치는 영향을 조사하였다. 종말속도는 인산 농도가 증가할 수록 물질이동이 없는 계에서 도출된 Klee와 Treybal 식과 큰 차이를 나타내었다. 계의 특성에 의해 저농도에서 연속상의 물질이동계수에 관한 무차원 해석의 결과 다음식을 얻었다.

$$Sh_c = 0.26 Re_c^{1.13} Sc_c^{0.6}$$

고농도의 경우 위의 식을 이용하여 분산상의 물질이동계수를 구하여 비교한 결과, 침투 이론에 의한 값과 대체로 일치함을 보였다.

Abstract

The mass transfer of phosphoric acid from a single water drop falling in a continuous phase of n-octanol and the related drop dynamics were studied experimentally. For the drops of low acid concentration the terminal velocity agreed well with the prediction of Klee and Treybal. But its deviation was increased with the increase in acid concentration. The mass transfer coefficient in the continuous phase was well represented by

$$Sh_c = 0.26 Re_c^{1.13} Sc_c^{0.6}$$

Also, it was found that the dispersed phase coefficient for the drops of high concentration

is favorably predicted by the model based on the penetration theory.

1. 서 론

액-액 추출은 대부분 한 상을 액적의 형태로 다른 연속상의 유체에 분산시켜 이루어지므로 단일 액적으로부터 물질 이동에 대한 연구는 추출 현상의 규명 뿐만 아니라 추출 장치의 설계에 있어서도 가장 기본적인 중요한 문제가 된다. 그러나 분산된 액적이 다른 유체속을 운동하게 되면 액적 내부의 순환운동, 액적 자체의 요동(oscillatory motion)뿐만 아니라 액적 외부의 경계층 분리현상, 후류(wake), 계면의 불안정성(interfacial instability) 등 유체역학적 운동이 동반되어 이에 대한 규명을 어렵게 하고 있다. 때문에 운동액적에 대한 물질이동을 연구하는 데는 계의 특성뿐만 아니라 액적의 유동상태도 동시에 고찰할 필요가 있다.

물질이동을 동반하지 않는 계에서 낙하시 기본적인 유동현상은 Klee와 Treybal¹⁾, Hu와 Kinter²⁾, Krishnal, Bond와 Newman³⁾ 등에 의하여 연구되어 왔으며 물질이동이 수반될 때는 Berg와 Henkel⁴⁾, Mekasut, Molinier와 Angelino⁵⁾, Rose와 Kinter⁶⁾ 등에 의해서 연구된 바 있으나 그 계와 범위에 있어서 매우 한정되어 있었다. 본 연구에서는 n-octanal-인산-물의 새로운 계에 대하여 액적의 형성단계를 지나 정상 상태로 낙하하는 단일 액적으로부터 인산이 연속상의 n-octanol 상으로 이동할 때의 유동현상 및 물질 전달 특성을 조사하였다. 본 계는 인산 농도에 따라 점도, 표면장력, 밀도의 변화가 크므로 농도 변화만으로 넓은 범위의 물리적 특성에 대한 영향을 연구할 수 있는 강점이 있다.

2. 이론적 고찰

2-1. 총괄 물질이동계수

물질이동 기구로서 이중 격막이론(two-film

theory)을 도입하면 총괄 물질이동계수는 분산상과 연속상의 물질이동계수와 분배율(distribution ratio)을 관련시켜 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{k_d} + \frac{m}{k_c} \quad (1)$$

여기서 K_d 는 총괄 물질이동계수, k_d 는 분산상의 물질이동계수, k_c 는 연속상의 물질이동계수를 나타내며, m 은 두 상간의 용질의 분배율이다.

실험에 의한 총괄 물질이동계수는 액적에 대한 물질수지로 부터 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$-\frac{d(C_d V_d)}{dt} = K_d A (C_d - C_d^*) \quad (2)$$

여기서 C_d 는 분산상의 농도이며, C_d^* 는 연속상과 평형을 이루는 분산상의 농도이고, V_d 는 액적의 부피이다. A 는 액적의 표면적을 나타낸다. 여기서 연속상의 농도를 아주 낮게 유지하면 $C_d^* = 0$ 이 되고, 위 식은 적분되어 개략적으로 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$K_d = -\frac{d_e}{6 t_e} \ln \frac{(C_d V_d)_{\text{initial}}}{(C_d V_d)_{\text{final}}} \quad (3)$$

여기서 d_e 는 상당직경, t_e 는 연속상과의 접촉한 총 시간이다. 한편 $\frac{1}{k_d} \ll \frac{m}{k_c}$ 일 때는 분산상의 저항이 무시되어 총괄 물질이동계수는 $mK_d = k_c$ 가 되어 실험적으로 연속상만의 이동계수를 얻을 수 있다.

2-2. 연속상의 물질이동계수

연속상의 Higbie의 침투 이론⁷⁾을 적용시키면 연속상의 물질이동계수는 다음식으로 표시된다.

$$k_c = 2 \left(\frac{D_c}{\pi t_e} \right)^{1/2} \quad (4)$$

이 식에서 반경 방향의 속도를 무시하면 접선 방향의 속도만 존재하고 액적 외부 필름(film)의 "life time"을 West⁸⁾ 등의 가정에 따라 액적 직경에 대한 종말속도의 비($t_e = d_e/u_i$)로 나

타내면 (4)식은 아래식으로 변형된다.

$$k_c = 1.13 Re_c^{1/2} Sc_c^{1/2} \frac{D_c}{d} \quad (5)$$

여기서 k_c 는 연속상의 물질이동계수, D_c 는 연속상의 확산계수, d 는 액적의 직경이다. Re 는 Reynolds 수를, Sc 는 Schmidt 수를 나타낸다.

이 외에도 액적의 유동상태에 따라 많은 이론식과 실험식이 발표되었다. 분산상의 저항을 무시할 수 있을 때 앞에서 언급한 바와 같이 $k_c = mK_d$ 가 되어 분배율 m 은 분배곡선으로부터 구하고 총괄 물질이동계수는 실험에 의해 구할 수 있다. 따라서 연속상에 대하여 다음과 같이 Sherwood 수를 Reynolds 수와 Schmidt 수의 합수로 하여 무차원 해석을 행할 수 있다.

$$Sh_c = f(Re_c, Sc_c) \quad (6)$$

2-3. 분산상의 물질이동계수

1931년 Newman¹¹⁾은 액적 내부에 운동이 없는 정지상태의 액적에 대해 외부의 저항을 무시하고 이론적으로 분산상의 이동계수 값을 얻었다. Kronig와 Brink¹²⁾는 Hardamard¹³⁾가 제시하는 액적 내부의 층류 순환운동 상태를 물질전달에 도입함으로써 액적이 다른 유체 속을 운동할 때 일어나는 내부 순환운동의 경우에 대하여 외부 저항을 무시하고 이론적으로 해석하였다. Reynolds 수가 더욱 증가하게 되면 Hardamard 형태의 층류 순환운동은 불규칙한 반경 방향의 운동이 나타나서 난류의 운동 양상을 나타낸다. 이러한 경우에 대하여는 Handlos와 Baron¹⁴⁾ 등이 연속상의 저항을 무시하고 분산상만의 물질이동계수를 유도하였다.

3. 실험

3-1. 계의 물리적 특성

연속상의 n-octanol은 순도 1급 일본 關東化學株式會社 제품을 사용하였으며 실험전 증류수로 포화시킨 후 사용하였다. 인산은 일본 昭和化學株式會社 제품(H_3PO_4 , 기준 85 wt%)을 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. 시료의 모든 물

성치는 25°C 정온에서 측정되었다. 점도는 Ostwald 점도계를, 밀도는 피크로메타를 사용하여 측정하였다. 연속상의 확산계수는 Wilke-Chang¹⁵⁾식에 의해, 분산상은 인산이 물에 약전해질이므로 약전해질 확산에 잘 적용되는 식으로 알려진 Bidstrup와 Geanlcoplis¹⁶⁾식에 의해 추정되었다. 계면장력은 액적부피방법¹⁸⁾(drop-volume method)에 의해 측정하여 그 결과를 Fig. 1에 제시한다. 물-인산-n-octanol 계의 농도에 따른 추출능을 알아보고 계의 특성을 알아보기 위해 평형곡선과 분배곡선을 실험에 의해 얻어 그 결과를 Fig. 2, 3에 도시한다. 이 상점점(plait point)은 실험적으로 측정하기 곤란하므로 Tretybal¹⁹⁾ 추정방법에 의해 결정하여 중량%로 인산 79.0%, 물 13.1%, n-octanol 7.9%를 얻었다. 특히 Fig. 3의 분배곡선에서 인산이 45 wt% 근방에서 분배능이 급격히 변화함을 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 45 wt% 이하를 저농도, 45 wt% 이상은 고농도 지역으로 구분한다.

3-2. 실험장치

컬럼은 내부관(내경 5.4 cm, 외경 5.7 cm)의 부관(내경 7.5 cm, 외경 7.9 cm)을 사용하여 이

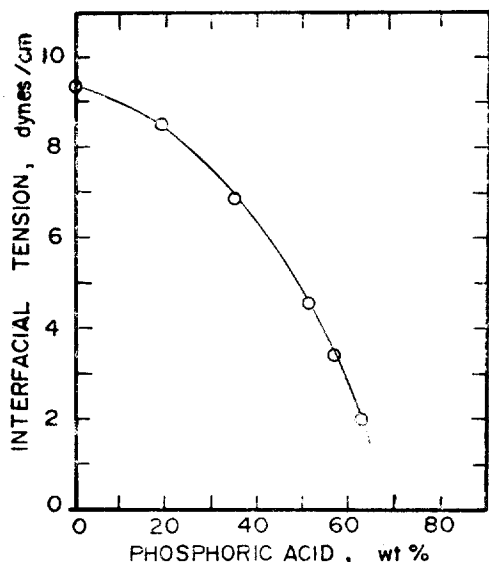


Fig. 1. Effect of solute on interfacial tension at 25°C.

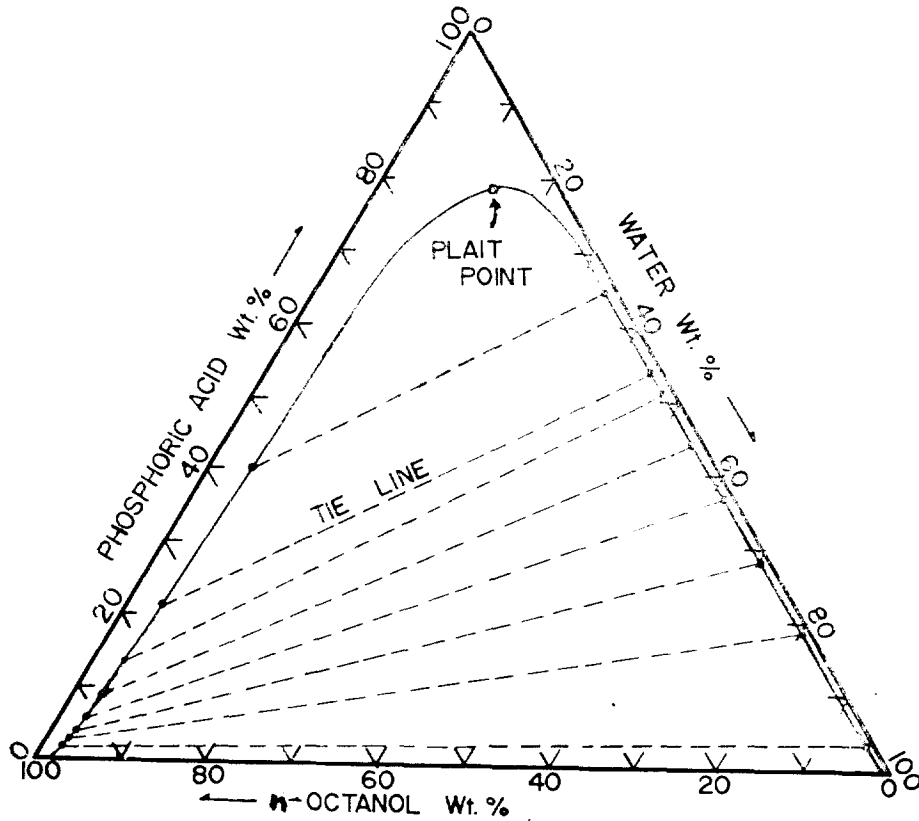


Fig. 2. Ternary liquid equilibria at 25°C

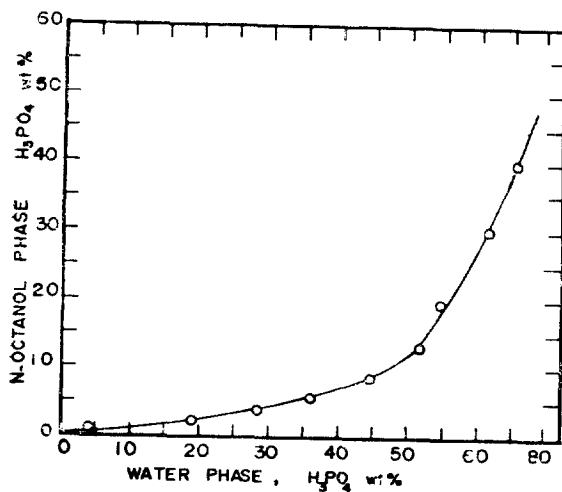
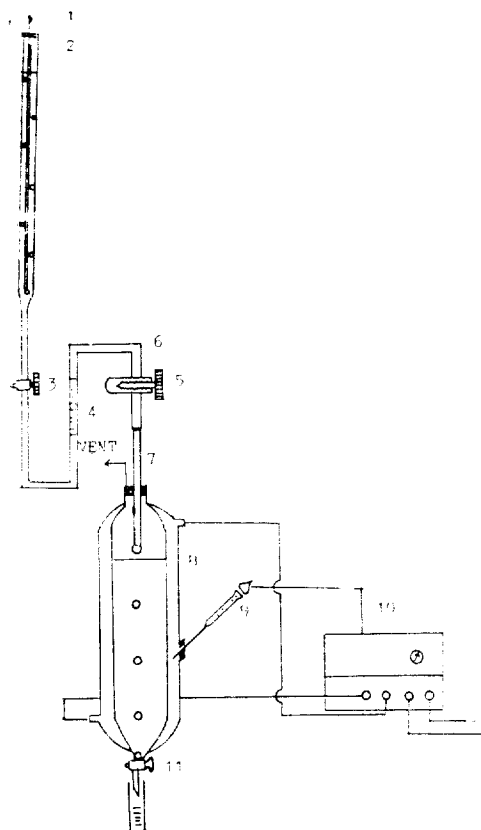


Fig. 3. Distribution of phosphoric acid between water and n-octanol at 25°C

중 유리판으로 제작하였다. 그 사이는 저온 온도 조절기를 이용하여 물을 순환시킴으로써 항상 일정 온도 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하도록 하였다. Fig. 4와 같이 컬럼의 하단부는 합착(coalescence) 효과를 최대한 줄이기 위하여 콘(cone) 형태로 제작되었으며 그 아래는 스톱 콕크를 부착하였다. 분산상의 주입장치는 일정 두(head)를 유지하기 위하여 100 ml 뷰렛을 사용하여 윗부분은 고무마개로 밀폐하고 여기에 모세관을 끼워서 사용하였다. 이때 두는 모세관 끝의 공기가 들어오는 위치에 의존한다. 노즐은 여러 종류의 유리판을 사용하였으며 액적이 형성되는 끝 부분은 고운 sand paper(No. 1000)로 연마하여 아주 고른 평평한 면을 유지하도록 하였다. 따라서 액체가 일정하게 wetting되어 유속을 일정하게 하면 항상 같은 크기의 액적을 형



1. GLASS TUBE(ϕ 2mm) 2. BURET(100 ml)
3. TEFLON STOP COCK 4. ROTAMETER
5. TEFLON NEEDLE VALVE
6. TEFLON TUBE 7. GLASS NOZZLE
8. EXTRACTOR
9. MACON THERMOMETER
10. LOW TEMP. CIRCULATOR
11. STOP COCK

Fig. 4. Experimental apparatus

성시킬 수 있었다. 분산상의 유속 조절은 오염을 최대한 방지하고 정확성을 유지하기 위하여 테프론 니들 밸브를 사용하였다. 다른 요인에 의한 유속 변화를 살피고 반복 실험을 위해 로타메타를 부착하였다.

3-3. 실험절차 및 방법

Fig. 4에서 밸브3과 밸브5를 열어 뷰렛속의 모세관 내부 인산을 모두 제거한 다음 유량

계를 보면서 침상밸브로 원하는 유속을 결정한다. 밸브3을 닫은 후 뷰렛의 눈금을 읽고 다시 밸브3을 열면서 실험을 시작한다. 액적의 수를 세고 컬럼 하단부의 밸브11을 열어 연속적으로 콘에 고인 인산을 메스실린더에 수집한다. 동시에 50 cm 거리를 낙하하는 시간을 초시계로 측정하여 종말속도를 측정한다. 밸브3을 닫고 뷰렛의 눈금을 읽어 실험을 마친다. 정확한 유속은 실험을 행한 전체시간과 주입 유량으로부터 구하여 액적 하나의 부피는 총 주입유량과 연속상을 통과 후 유량의 산술 평균값을 액적수로 나누어서 구하였다. 액적 직경은 부피를 기준으로 상당직경을 구하여 사용하였다. 종말속도는 충분한 가속기간을 지난 노즐에서 10 cm 떨어진 곳에서 부터 50 cm 낙하시간을 측정하여 구하였다. 액적이 연속상을 통과하면서 이동한 물질이 동량은 분산상을 수산화나트륨으로 흡식 적정하여 구하였다. 이때 지시약으로 methyl orange를 사용하였다.

4. 결과 및 검토

4-1. 유체 역학적 현상

액적의 상당직경에 대하여 종말속도를 도식한 결과가 Fig. 5~7에 나타나 있다. 여기서 농도는 액적의 평균인산농도를 나타낸다. 그림으로부터 액적의 크기가 증가함에 따라 그 속도도 증가하다가 최고속도에 도달한 후 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 최고속도를 나타내는 액적보다 약간 작은 크기의 액적에서 부터 변형과 경계층의 분리, 후류(wake)를 관찰할 수 있었으며, 이것보다 더 큰 액적은 요동의 발생과 함께 zig-zag 운동을 하면서 낙하하는 것을 볼 수 있었다. 그림들 상호간 인산 농도가 다른 경우를 비교하여 보면 분산상의 인산 농도가 증가함에 따라 더 작은 액적에서 최고 종말속도를 나타내었다. 또한 그 값도 저농도 때 보다 작게 나타났다. Klee와 Treybal이 제시한 식의 값과 본 실험치를 비교해 보면 물질이동이 적은 낮은 농도(인산 20 wt%)의 경우는 식의 값과

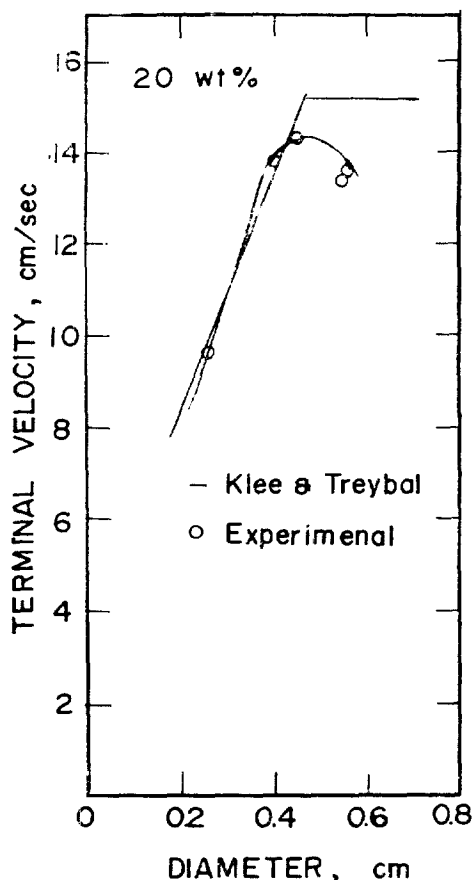


Fig. 5. Comparison between calculated and experimental values of terminal velocity for 20 wt% of H_3PO_4 .

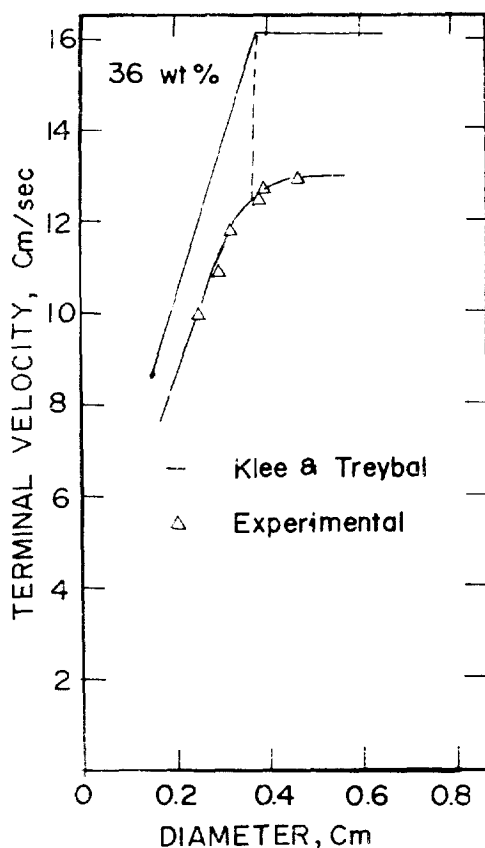


Fig. 6. Comparison between calculated and experimental values of terminal velocity for 36 wt% of H_3PO_4 .

실험치가 상당히 근접해 있으나 농도가 증가할수록 그 편차가 커짐을 볼 수 있다. 이는 물질이동을 수반하는 계에서는 종말속도의 추정치에 Klee와 Treybal 식을 사용할 수 없음을 말해 준다. 그러나 최고 종말속도를 나타내는 액적의 직경은 실험된 모든 인산농도에서 Klee와 Treybal 식의 값과 잘 일치하였다. Fig. 8은 항력계수에 대한 Reynolds 수를 도시한 것으로 항력계수가 최소값을 보이기 이전까지는 모두 고체구보다 작은 항력계수 값을 보였다. 이와 같은 현상은 2절에서 언급한 이론에 의하면 액적내

부의 순환운동의 영향이라고 생각할 수 있다. 계수 값이 최저점을 지나 갑작스런 증가는 진동의 영향이며 이는 육안으로 관찰된 사실과도 잘 일치하였다.

이상의 사실들을 종합해 볼 때 Garner와 Skelland¹⁷⁾이 언급한 것 처럼 최고속도는 액적의 요동의 발달에 의존하며 이 요동의 발달은 계의 물리적 특성, 특히 계면장력이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 본 실험에서 액적의 유동양상은 내부순환하는 액적과 진동하는 액적임을 알 수 있다.

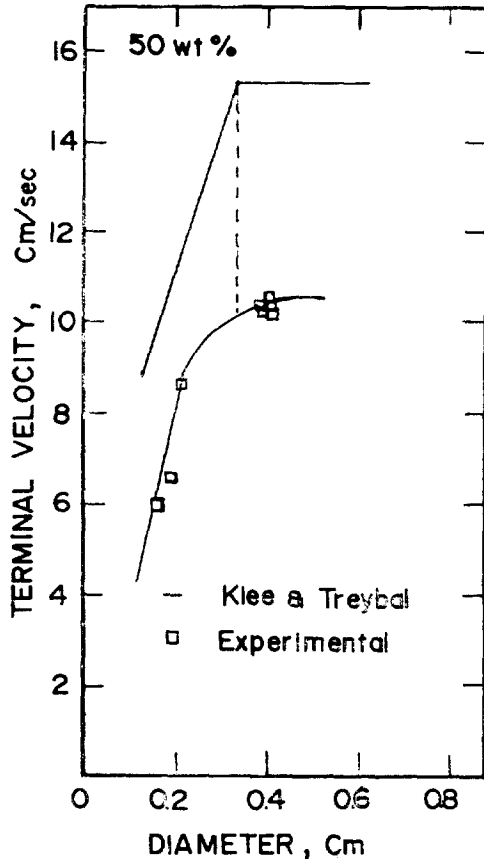


Fig. 7. Comparison between calculated and experimental values of terminal velocity for 50 wt% of H_3PO_4 .

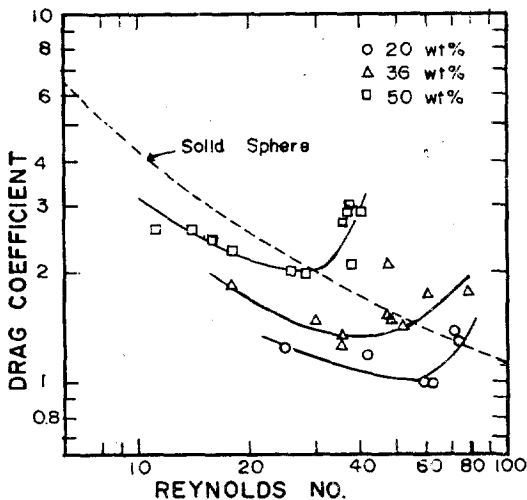


Fig. 8. Variation of drag coefficient with Reynolds No.

4-2. 물질이동현상

본 연구는 위와 같은 유동상태가 동반되는 n-octanol-인산-물 계의 액적으로부터 물질이동을 해석하는데 인산 농도가 45 wt% 근방에서 점도나 분배율이 현저한 기울기의 차를 나타냄으로써 45 wt% 이하의 저농도 지역과 45 wt% 이상의 고농도 영역으로 구분하였다. 저농도 경우는 분배곡선에서 m 의 값이 10 이상의 값을 가지며 점도 또한 고농도에 비하여 작아서 전달기구로서 이중경막설을 적용할 때 분산상의 저항을 무시할 수 있어 연속상의 물질이동계수는 $k_c = m/K_D$ 와 같이 분배율과 총괄 물질이동계수로 표시할 수 있다.

1) 연속상의 물질이동계수

분산상의 농도가 저농도일 때 앞에서 언급한 이유에 의거하여 연속상의 물질이동계수를 실험적으로 구해 모델식과 비교되었다. Fig. 9는 West 모델식과의 비교로서 일부의 영역에서만 이 식과 일치하고 다른 영역에서는 벗어남을 볼 수 있다. 실험치가 작게 나타나는 지역은 실제 액적 외부의 경계층에서 유체의 혼란상태가 이론적으로 가정한 유동상태보다 덜 심한 상태이기 때문에 액적 외부에서 film의 존재시간이

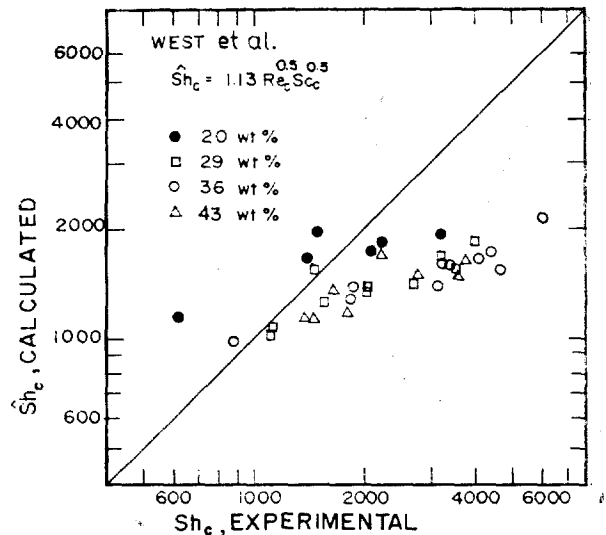


Fig. 9. Experimental versus calculated Sherwood No. by West et al.'s equation.

$t_e = d_c/u_i$ 보다 더 길어짐으로써 새로운 연속상과 접할 수 있는 기회가 적어짐에 따라 나타나는 결과라고 설명할 수 있다. 실험치가 더 크게 나타나는 영역의 경우는 액적의 유동상태가 관찰된 타에 의하면 진동상태이고 후류와 경계층의 분리현상이 동반되는 상태이다. 이는 (5)식이 침투이론으로 부터 유도될 때 가정에서 접선 방향의 속도만 고려하고 반경 방향의 속도는 무시하였을 뿐만 아니라 경계층의 분리, 후류, 계면에서의 요동 등을 고려하지 않았기 때문에 이와 같이 실험치가 (5)식에 의한 추정치보다 2~3배 까지 크게 나타나는 것으로 판단된다. 때문에 본 연구에서는 저농도의 경우 연속상에 대한 무차원 해석이 실험치로 부터 이루어졌다. Sherwood 수를 Reynolds 수와 Schmidt 수의 함수로 놓고 상수를 결정된 상관 관계식은 아래와 같다.

$$Sh_c = 0.26 Re_c^{1.13} Sc_c^{0.6} \quad (7)$$

Reynolds 수의 승수는 침투모델에 의한 0.5 보다는 상당히 크고 Garner와 Tayeban이 발표한 1에는 상당히 접근된 1.13을 가졌으며 Schmidt 수의 승수는 침투모델의 0.5와 Garner와 Tayeban이 제시한 0.7의 중간값인 0.6을 나타냈다. Fig. 10은 실험치와 (7)식의 비교인데 전 농도 범위에서 액적의 운동상태에 관계없이 대

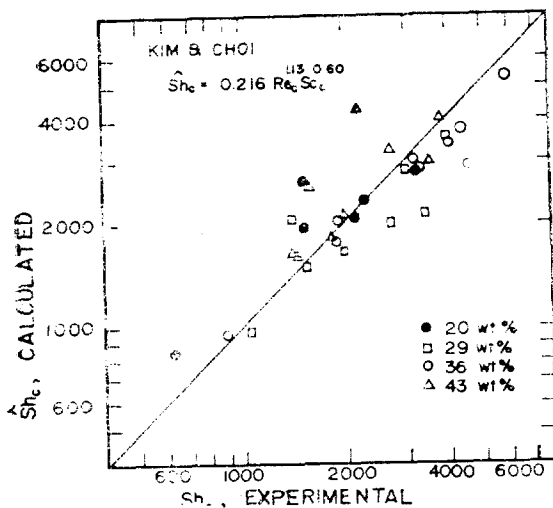


Fig. 10. Experimental versus calculated Sherwood No. by Kim and Choi's equation

체적으로 잘 일치함을 볼 수 있다.

2) 분산상의 물질이동계수

고농도의 경우에는 분배율이 저농도일 때보다 n-octanol 상에 유리하게 전개될 뿐만 아니라, 액적 내부의 점도도 증가하게 되어서 액적 내부저항을 무시할 수 없게 된다. 때문에 실험에서 구한 총괄 물질이동계수는 두 저항이 복합하여 나타나게 된다. 본 연구에서는 이러한 고농도의 상태에 이중격막이론이 적용된다고 가정하고 양쪽 저항을 분리하여 분산상의 물질이동계수에 대한 해석을 시도하였다. 즉 저농도에서 얻은 연속상에 대한 관계식을 고농도의 연속상에 적용하여 고농도일 때 실험에서 구한 총괄 물질전달 계수로 부터 분산상의 물질이동계수를 분리하였다. Fig. 11에서는 이와같이 분리된 값을 연속상의 저항을 무시하고 분산상에만 저항이 존재한다고 가정하고 이론적으로 얻은 여러 모델식의 값과 비교하였다. 여기서 대체로 본 실험치가 West 식의 값에 접근하는 것으로 보아 액적 내부 운동상태는 액적의부상상태에 비하여 상당히 둔화되어 있음을 예측할 수 있다. 또한 이러한 운동상태는 Handlos와 Baron이 가정한

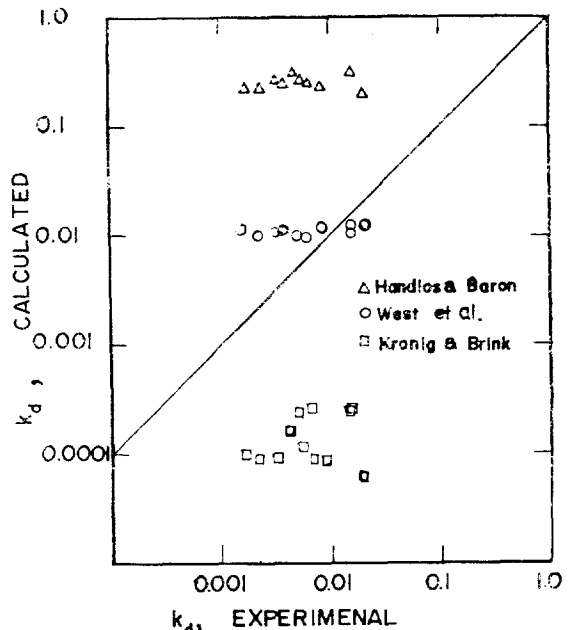


Fig. 11. Experimental versus calculated mass transfer coefficients in the dispersed phase.

난류상태와 Kronig 와 Brink 가 가정한 층류상태의 중간 정도의 유동상태 임을 알 수 있다.

결 론

액적이 낙하하면서 물질이동이 일어날 때의 본 연구 결과를 요약하면 아래와 같다.

1. 종말속도는 인산 농도가 증가할 수록 Klee 와 Treybal 에 의한 식의 값과 차이를 나타내었으나 최고속도를 갖는 액적의 직경은 농도에 관계없이 식의 값과 잘 일치하였다.

2. 연속상의 물질이동계수에 대한 무차원 해석 결과식은 다음과 같다.

$$Sh_c = 0.26 Re_c^{1.13} Sc_c^{0.6}$$

3. 고농도의 경우 연속상에 윌 식을 적용하여 총괄 물질이동계수로 부터 분리된 분산상의 물질이동계수는 침투이론에 의한 모델식과 대체로 일치하였다.

감 사

본 연구는 부분적으로 한국과학기술연구소와 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 이루어졌다. 본 연구를 위하여 많은 협조를 하여 주신 한국과학기술연구소 화학공정 연구실장 윤 창구 박사께 사의를 표합니다.

사용 부호

- A Surface area(cm²)
 C Concentration(mol/cm³)
 C_D Drag coefficient
 D_C Diffusivity in continuous phase(cm²/sec)
 d Drop diameter(cm)
 d_e Equivalent drop diameter(cm)
 g Acceleration of gravity(cm/sec²)
 k Individual mass transfer coefficient(cm/sec)
 K_D Overall mass transfer coefficient(cm/sec)
 r Drop radius(cm)

- Re Reynolds number($du_i\rho/\mu$)
 T Temperature(°C)
 t Time(sec)
 t_c contact time(sec)
 t_e Exposure time($t_e = d/u_i$)
 Sc Schmidt number($\mu/\rho D$)
 Sh Scherwood number(kd/D)
 u_i Terminal velocity(cm/sec)
 V Volume(cm³)

참고 문헌

1. Klee, A. T., and Treybal, R. E., AIChE. J., 2 (1956), 444.
2. Hu, S., and Kinter, R. C., AIChE. J., 1 (1955), 42.
3. Bond, W. N., and Newton, D. A., Phil Mag., 5 (1928), 794.
4. Berg, R. L., and Henkel, W. M., Ind. Eng. Chem., 2 (1971), 852.
5. Mekasut, L., J. Molinier, and Angelno, H. Chem. Eng. Sci., 33 (1978), 821.
6. Rose, D. M., and Kinter, R. C., AIChE. J., 12 (1966), 530.
7. Higbie, R., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 31 (1935), 365.
8. West, F. B., Herrman, A. J., Chong, A. T., and Thomas, L. E. K., Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 621.
9. Griffith, R. M., Chem. Eng. Sci., 12 (1960), 198.
10. Garner, F. H., and Tayeban, M., Anal Real Soc. Espan. Fis. Quim (Madria), B 56 (1960), 479.
11. Newman, A. B., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 27 (1913), 203.
12. Kronig, R., and Brink, J. C., Appl. Sci. Res., A 2 (1950), 142.
13. Hadamard, J., Compt. Rend., 152 (1911), 1735.
14. Handlos, A. E. and T. Baron, AIChE. J., 3 (1957), 127.
15. Wilke, C. R., and Chang, P., AIChE. J., (1955), 264.

16. Bidsrup, D.E, and Geankopolis, C.T., Chem. Eng. Data, 8 (1963), 170.
17. Garner, F.H., and Skelland, A.H.P, Chem. Eng. Sci., 4 (1955), 149.
18. Harkins, W.D., and Browns, F.E., J. Am. Chem. Soc., 41 (1919), 499.
19. Treybal, R.E., "Liquid Extraction", 2nd edition, McGraw-Hill, New York (1963).