

헥탄과 물 2 성분 혼합계에서의 액-액 분리현상

김 성 석 · 최 창 균
서울대학교 공과대학 화학공학과
(1981년 10월 31일 접수)

Liquid-Liquid Separation in the Binary Mixture of n-Heptane and Water

Sung-Seok Kim and C.K. Choi
*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

(Received; October 31, 1981)

요 약

헥탄과 물을 사용하여 액-액 2성분계 혼합물의 분리특성을 실험적으로 조사하였다. 혼합시간, 온도, 상비가 분리에 미치는 영향을 조사하고 액적의 크기를 측정하였다. 이를 근거로 분리특성을 예측하는 데 유용한 아래의 실험식을 유도하였다.

$$Re = 2,730 Bo \left(\frac{1 - \phi}{1 + \phi^{\frac{1}{3}}} \right)^{2.5}$$

ABSTRACT

In the binary system of n-heptane and water the mechanism of liquid-liquid separation was investigated experimentally. The effects of the mixing time, temperature and phase ratio on phase separation were examined. The drop sizes were estimated, using photographic measurements. Based on present experimental data, the following empirical equation for predicting separation characteristics was produced:

$$Re = 2,730 Bo \left(\frac{1 - \phi}{1 + \phi^{\frac{1}{3}}} \right)^{2.5}$$

1. 서 론

용매 추출은 우라늄, 중석 등의 선택적인 금속 추출공정에서는 물론 유기화학 공업에서도 광범위하게 활용되고 있다. 추출공정에서는 혼합조-분리조(mixer-settler)가 널리 사용되고 있는데 이는 제작과 가동이 쉽고, 또한 처리하는, 용액에 관계없이 높은 효율을 기대할 수 있기 때문이다.^{1,2)} 혼합조-분리조에서는 계에 따라서 액적의 변형이 다양하고, 액적 자체의 내부순환운동, 액적의 진동, 경계층의 분리현상, 액적 주위의 와류, 계면의 불안정성등 물질이동에 미치는 인자들이 매우 많다.^{3,4,12)} 이와 같이 추출시에는 복잡한 유체역학적인 문제가 수반됨으로써 이에 대한 분명한 해석을 어렵게 하고 있다. 더우기 혼합조의 기계적인 혼합과정 때문에 단일 액적의 제반 현상만으로는 혼합특성을 해석하기가 어렵다. 때문에, 일반적으로는 취급하는 물질에 따른 회분식실험과 연속식 기초 실험을 거친 후 대형화하여 산업화시키고 있다.^{4~9)}

본 연구에서는 독성이 적고 물질간에 부수적인 반응이 일어나지 않는 비교적 안전한 헵탄(n-heptane)과 물 2성분계를 선정하여 혼합조에서의 기계적인 혼합에 의한 액적의 생성과정과 합체과정을 고찰하였다. 액적을 사진 촬영하여 분리속도와 액적크기 사이의 관계를 조사하였으며, 이를 근거로 분리특성을 예측하는데 필요한 실험식을 유도하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

기계적인 혼합에 의하여 액적을 생성하고, 생성된 액적을 합체시키기 위하여 Fig. 1과 같은 혼합조를 제작 사용하였다. 교반조는 직경 10cm인 투명 아크릴통으로 만들었고, 방해판, 임펠러(impeller) 직경, 교반날개 등은 탱크직경에 따라서 표준화 시켰다. 임펠러는 stainless steel로 된 "flat blade"의 disk turbine형을 사용하였고, 이에 대한 구체적인 구조는 Fig. 1에 설

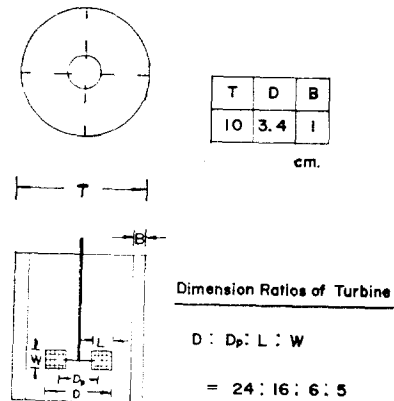


Fig. 1. Baffled Tank Mixer.

명되어 있다.

교반조건에서의 생성된 액적크기는, 임펠러를 정지시키는 순간에 교반조 하부에서 부터 2cm 되는 위치에 사진기 초점을 맞추어서 찍었다 (Asahi Pentax $f = 2.8$, shutter speed = $1/250$ sec). 사진기는 Fig. 1의 교반기에 광원과 90° 각도를 유지시켜 설치하였다. 확대배율의 기준은 직경 2mm의 철사를 혼합조 벽 근처에 위치시켜 설정하였다.

본 실험에서는 교반과 교반기 중간에 정류기를 설치하여 교반속도를 일정하게 유지시켰다. ($1,200 \pm 10$ rpm 범위) 또한, 혼합조를 항온조 속에 넣고 Magcon 온도계로 온도를 (25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 교반속도는 Stroboscope (Sugawara Shibasaku Co. 제품, Model: S-124 M)를 사용하여 측정하였다.

주어진 교반조건에서, 촬영된 액적에 대한 분포는 사진관독기 (Recordak)를 이용하여 임의의 1cm^2 에 해당되는 면적 속에 있는 액적을 모두 고려하였다. (전체 숫자가 100~200개 정도)이 때의 평균 액적크기(d_{av})는

$$d_{av} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (1)$$

에 의하여 계산하였다.

실험 절차는 아래와 같다.

- 가) 혼합조를 아세톤과 물로 깨끗하게 세척한 후 건조시키고 다시 증류수로 내부를 씻어낸다.
- 나) "sensitive relay"의 온도 조절기를 작동

시켜 항온조의 온도를 실험온도로 유지시키고, 실험에 필요한 양의 액체들을 항온조 속에 1~2 시간동안 방치하고 임펠러 위치를 조정한다.

다) "universal stirrer"의 회전수를 stroboscope로 점검하여 일정하게 유지한다.

라) 일정한 온도로 유지된 증류수와 헥탄을 상비에 따라서 정량하여 증류수를 먼저 탱크에 일정량 채운다.

마) 교반기를 작동하고 분산상을 적당량씩 투입하면서 일정시간 동안 교반시킨 후 중지시킨다.

바) 교반기 정지 순간부터, 혼합조에 부착된 눈금을 통하여 분리되는 상태를 stop watch로 측정한다. 또한, 교반기를 정지시킨 순간에 액적 사진을 찍는다.

2-2. 시 료

본 연구에서 사용된 n-heptane은 "鹿1級 關東化學(株)" 제품(비중: 0.685, 점도: 0.4 c.p.)이며, 물은 증류수를 사용하였다. 헥탄과 물 사이의 계면장력은 "drop weight method"에 의하여 조사하였는데 52.3 dyne/cm(25°C)이었다.

3. 실험 결과 및 고찰

위의 실험절차에 의하여 헥탄/물 2 성분계 혼합물에 대한 (1) 임펠러 회전수가 상분리에 미치는 영향, (2) 온도의 영향, (3) 액적 크기의 영향을 다음과 같이 고찰하였다.

3-1. 분리 특성

전액체 깊이를 10 cm로하고 이 높이의 1/3에 임펠러를 위치시켜 교반하여 혼합상태를 조사하였다. van Heaven과 Beek¹⁹⁾의 실험식에 의하면 25°C에서 수용액을 연속상으로 하였을 때 본 계에 대한 이론적인 최소교반속도가 1,400 rpm 정도이다. 본 실험에서는 1,200 rpm에서 1분 이상 교반시켰을 때 두 상이 거의 완전 혼합되는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 25°C에서 전체 액 깊이를 10 cm, 교반속도를 1,200 rpm, 그리고 교반시간을 5~30 분으로 고정하여

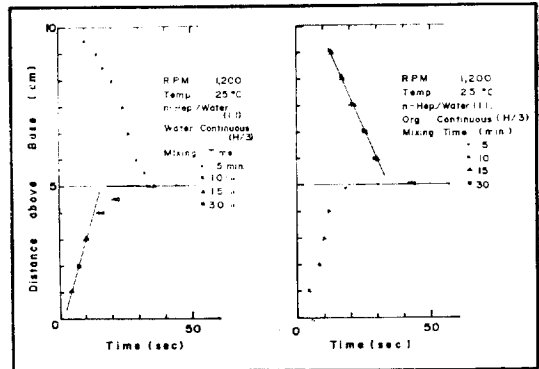


Fig. Standard batch separation profile (O/W & W/O)

Fig. 2. Typical batch separation profile (O/W and W/O)

실험을 수행하였다. 본 실험에서 얻어진 결과중의 일부를 예시하면 Fig. 2와 같다. 연속상이 불인 경우, 유기액적의 부유와 계면합체의 두 과정에 의하여 분산층이 분리된다. 혼합액이 분리될 때, 액적의 부유선과 합체선 두 경계선이 나타나는데 각각 다른 속도로, 최종 계면을 향하여 움직인다. 합체의 경우, 교반기가 멈춘 후 어느 정도 정체시간(delay time)이 소요된다. As-senov와 Slater²³⁾는 이러한 현상은 액적이 충전되고 합체되는 기간의 일부라고 하였다. 이러한 정체시간이 본 계에서는 수초에서 십여초 정도였다. 그림에서 수용액을 연속상으로 하였을 때나 유기용액을 연속상으로 하였을 때, 분산액적의 부유 또는 침강속도가 초기에 거의 일정함을 알 수 있다. 두 경우 모두 합체속도는 액적의 초기 속도에 비해서 불규칙적인 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. 따라서 액적의 초기 부유 또는 침강속도를 액적의 "종말속도"로 정의하고 이를 근거로 실험식들을 유도하였다.

3-2. 온도의 영향

온도 변화에 따른 종말속도의 변화를 살펴보면 Fig. 3과 같다. 온도가 증가하면, 유기액적의 경우(O/W) 종말속도가 수용액적의 경우(W/O)보다 증가하게 됨을 알 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라서 합체빈도(coalescence frequency)가 증가하는 경향에 기인된 것으로 생각된다. 이러한 현상은 Barnea와 Mizrahi²⁴⁾, Vij-

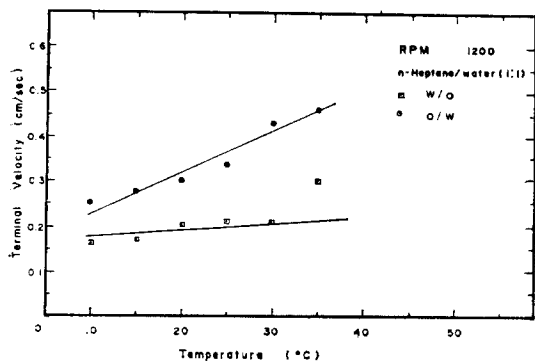


Fig. 3. Effect of Temperature on Terminal Velocity

ayan과 Ponter²⁵⁾에 의하여 조사된 바 있다. 상온에서는 W/O의 종말속도가 온도변화에 따라서 거의 완만한 것으로 나타났다.

3-3. 종말 속도

수용액을 분산상으로 하였을 때 분산상 분물에 따른 수용액적의 침강종말 속도는 Fig. 4와 같다. 즉, 분산상 분물이 증가함에 따라서 종말속도가 거의 일정한 비율로 감소되었다. Fig. 5

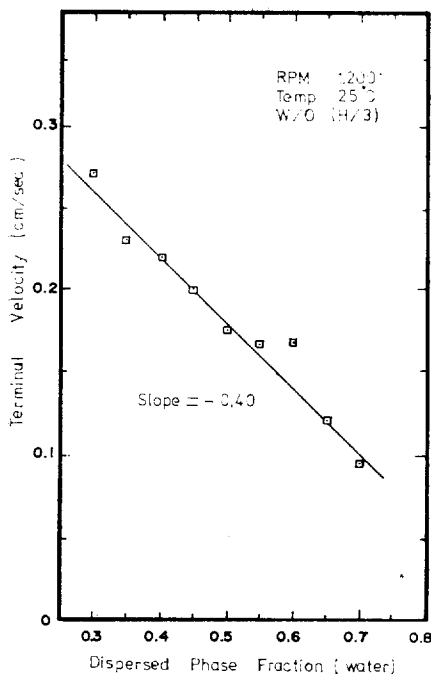


Fig. 4. Dispersed Phase fraction versus terminal velocity of water drops

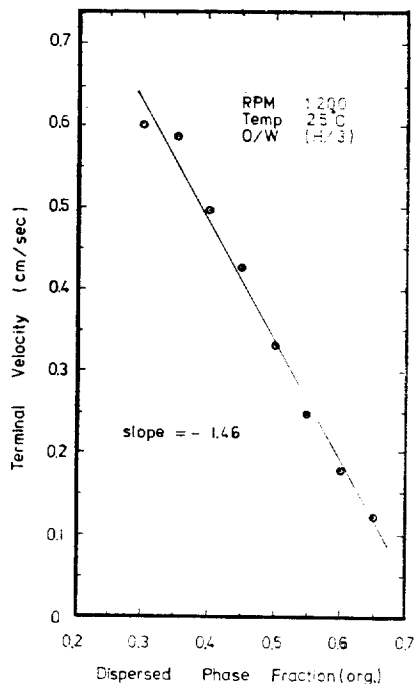


Fig. 5. Dispersed phase fraction versus terminal velocity of n-heptane drops

는 유기액상을 분산상으로 하였을 때 수용액상에 분산된 유기액적의 부유종말 속도를 분산상 분물에 대하여 나타낸 것인데, 이때에는 연속상이 유기액인 경우에 비하여 종말속도의 감소 경향이 커졌다. 이러한 분리현상을 체제화시키기 위하여 다음과 같이 조사하였다.

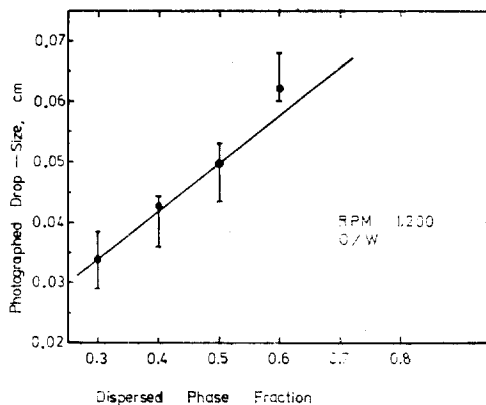


Fig. 6. Dispersed phase fraction versus photographed drop size

3-4. 실험식

평균 액적크기(d_{av})와 분산상 분율(ϕ) 및 Weber 수 사이의 관계는

$$\frac{d_{av}}{D} = \alpha We^{-0.6}(1 + \beta\phi) \quad (2)$$

으로서, 이제까지 많은 사람들^{10, 12, 13, 15~22, 28)}에 의하여 발표되어져 왔다. 여기서 D 는 임펠러의 직경, We 는 Weber 수($We = \rho_c N^2 D^3 / \sigma$), ϕ 는 분산상의 부피분율을 나타낸다. ρ_c 는 연속상의 밀도, N 은 회전수, σ 는 표면장력을 표시한다. 분산상분율을 0.3에서 0.6 까지 변화시켰을 때, 실측된 유기액적크기는 Fig. 6과 같다. 액적크기는 평균액적크기를 중심으로 전반적인 정상분포를 보여주었는데 오차는 10% 정도였다. 그림에서 점으로 표시한 것이 주어진 분산상 분율에서의 평균액적 크기를 나타낸다. 본 실험치를 근거로 (2)식의 α, β 값을 구하면 $\alpha = 0.072$, $\beta = 6.5$ 가 되었는데, 측정된 액적은 이 실험식의 15% 오차 범위내에 분포되었다. 따라서 본 실험 결과, 고반에 의하여 생성된 액적크기를 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{d_{av}}{D} = 0.072 We^{-0.6}(1 + 6.5\phi) \quad (3)$$

발표된 식^{14~17, 20)}에 의한 계산 결과와 함께 Fig. 7에 도시하였다. 현재의 실험결과는 Gnanasun-

daram²⁰⁾의 실험식에 가장 근접하는 것으로 나타났다.

평균 액적크기와 종말속도(U_t), 분산상 분율(ϕ) 및 유체역학적인 영향을 고려하면 아래와 같은 무차원군으로 표시가 가능하다.^{26, 27, 29)}

$$Re = K B_o^r M_o^q \left(\frac{1 - \phi}{1 + \phi^{\frac{1}{3}}} \right)^r \quad (4)$$

여기서 ϕ 는 분산상 분율, Re 는 Reynolds 수, B_o 는 Bond 수, M_o 는 Morton 수로 각각 아래와 같이 정의된다.

$$Re = \frac{d_{av} U_t \rho_c}{\mu_c} \quad (5)$$

$$B_o = \frac{g d_{av}^2 \Delta \rho}{\sigma} \quad (6)$$

$$M_o = \frac{g \mu_c^4}{\rho_c \sigma^3} \quad (7)$$

본 연구에서 측정된 실험치들을 사용하면 M_o 수가 일정하므로 식(4)로부터 $P = 1.0$, $r = 2.5$ 를 얻게된다. 따라서 아래와 같은 관계식이 얻어진다.

$$Re = 2,730 B_o \left(\frac{1 - \phi}{1 + \phi^{\frac{1}{3}}} \right)^{2.5} \quad (8)$$

위 식은 Fig. 7에 보이는 바와 같이 $\phi = 0.3 \sim 0.6$, $Re = 1.0 \sim 2.3$ 의 현재의 실험 범위내에서 5% 이내의 오차를 보이며 잘 맞는 것으로 나타났다. 위의 식에서 보면 ϕ 가 일정하면 Reynolds 수가 Bond 수에 비례하게 된다. Grace²⁶⁾는 Reynolds 수가 Bond 수의 0.75~1.5승에 비례한다고 보고한 바 있다. 분산상 분율이 증가하면 식(3)에 의하여 생성되는 액적크기는 증가하지만 액적 상호간의 간섭효과로 인하여 분리속도는 Fig. 5에 보이는 바와 같이 감소하게 된다. 또한 이 경우 Bond 수는 증가하게 된다. 이와 같은 경향을 식(8)이 잘 설명하여 주고 있다. 따라서 분산상 분율이 증가될 때, 종말속도의 감소 경향이 액적크기의 증가 경향보다 커지게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

헨탄-물 2 성분계의 액-액 분리 실험을 통하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

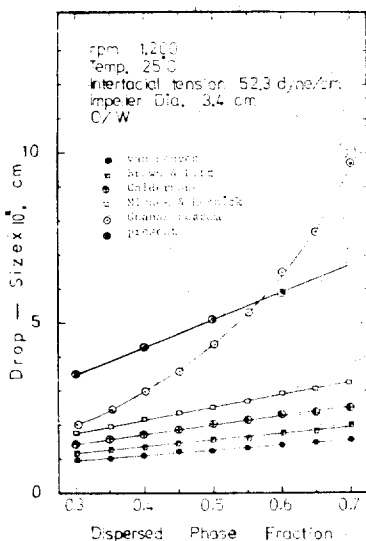


Fig. 7. Comparison of drop sizes with existing correlations

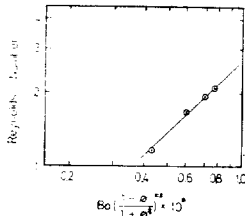


Fig. 8. Derivation of the Coefficient in Correlation (8)

1) 교반속도와 분산상 분율의 변화에 따른 생성된 평균 액적크기는

$$\frac{d_{av}}{D} = 0.072 W_e^{-0.6} (1 + 6.5\phi)$$

형태의 관계식으로 표현된다.

2) 일정한 교반속도에서 분산상 분율이 증가하는 경우, 액적크기는 증가하였으나 종말속도는 감소하였다. 본 실험 결과를 근거로 다음과 같은 상관 관계식을 얻었다.

$$Re = 2.730 B_0 \left(\frac{1 - \phi}{1 + \phi^{\frac{1}{3}}} \right)^{2.5}$$

감 사

본 연구를 후원하여 주신 한국과학기술원, 특히 화학공정 연구실장 윤창구 박사님께 감사드립니다.

사용 부호

$$B_0 \text{ Bond 수 } \left(\frac{g d_{av}^2 \Delta \rho}{\sigma} \right)$$

$$D \text{ impeller 직경 } [\text{cm}]$$

$$d_{av} \text{ 평균 액적크기 } [\text{cm}]$$

$$g \text{ 중력 가속도 } [\text{cm/sec}^2]$$

$$M_0 \text{ Morton 수 } \left(\frac{g \mu_c^4}{\rho_c \sigma^3} \right)$$

$$N \text{ 회전수 } [\text{rpm}]$$

$$Re \text{ Reynolds 수 } \left(\frac{d_{av} U_t \rho_c}{\mu} \right)$$

$$U_t \text{ 종말속도 } [\text{cm/sec}]$$

$$We \text{ Weber 수 } \left(\frac{\rho_c N^2 D^3}{\sigma} \right)$$

α, β 상수

σ 계면장력 $[\text{dyne/cm}]$

ϕ 분산상 분율

μ 점도 $[\text{poise}]$

참 고 문 헌

1. Akell, R.B., and Du Pont, E.I., Chem. Eng. Prog., **62**(1966), 50.
2. Smith, K.L., Ext. Met. Symp. Melbourne Univ., Nov. (1975)
3. Pavies, J.T., and Radeal, E.K., "Interfacial Phenomena," Academic Press, New York(1961), 302.
4. Jeffreys, G.V., Davies, G.A., and Pitt, K., AICh E.J., **16**(1970), 823.
5. Mack, D.E. and Kroll, A.E., Chem. Eng. Prog., **44**(1948), 189.
6. Rushton, J.H., and Oldshue, J.Y., Chem. Eng. Prog., **49**(1953), 161.
7. Ryan, A.D., Daley, F.L., and Lowrie, R.S., ORNL-2951, Oct. (1960)
8. Lott, J.B., and Warwick, J.C.I., Trans. Soc. Min. Engrs. Soc. Min. Engrs. AIME., **252**(1972), 25.
9. Glasser, D., and Arnold, D.R., Minerals Sci. Engng., **8**(1976), 23.
10. Epstein, B., Ind. & Eng. Chem., **40**(1948) 2289.
11. Hinze, J.O., AICh E.J., **1**(1955), 289.
12. Rumscheidt, and Mason, S.G., J. Colloid Sci., **16**(1961), 238.
13. Bayens, C.A., and Laurence, R.L., I. & E.C.(Fundam.), **8**(1969), 71.
14. Calderbank, P.H., Trans. Instn Chem. Engrs., **36**(1958), 443.
15. Brown, D.E., and Pitt, K., Chem. Eng. Sci., **29**(1974), 345.
16. van Heuven, J.W., and Beek, W.J., I.S. E.C. **71**(1971), 70.
17. Mlynec, Y., and Resnick, W., AICh E. J., **18**(1972), 122.
18. Church, J.M., and Shinnar R., Ind. & Eng. Chem., **53**(1961), 479.
19. Seymour, L.R., Verhoff, F.H., and Curl,

- R.L., I. & E.C. (Process Des. Dev.), **17** (1978), 101.
20. Gnanasundaram, S., Dagaleesan, T.E., and Laddha, G.S., Can. J. Chem. Eng., **57**(1979), 141.
21. Molag, M., and Drinkenberg, A.A.H., I. & E.C.(Fundam.), **19**(1980), 275.
22. Rajagopal, E.S., Kolloid Z., **162**(1959), 7.
23. Assenov, A., and Slater, M.J., Hydram-etal., **2**(1976), 157.
24. Barnea, E., and Mizrahi J., Trans. Instn Chem. Engrs., **53**(1975), 83.
25. Vijayan, S., Furrer, M., and Ponter, A. B., Can. J. Chem. Eng., **54**(1976), 269.
26. Grace, J.R. Trans. Instn Chem. Engrs., **51**(1973), 116.
27. Kumar, A., and Hartland, S., Can. J. Chem. Eng., **58**(1980), 154.
28. Mersmann, A., and Grossman, H., Int. Chem. Engng., **22**(1982), 581.
29. Barnea, E., and Mizrahi, J., Can. J. Chem. Eng., **53**(1975), 461.

