

## 인산-옥탄올-물 삼성분계에서 액적내부의 물질전달

박 준 서, 최 창 균, 김 래 현

서울대학교 공과대학 화학공학과

(1982년 7월 19일 접수, 1983년 12월 15일 채택)

## Mass Transfer inside Drops in the Ternary System of Phosphoric Acid, n-Octanol and Water

J. S. Park, C. K. Choi, and L. H. Kim

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

(Received 19 July 1982; accepted 15 December 1983)

### 요 약

액적의 유동상태와 농도에 따른 물리적 특성이 분산상의 물질이동계수에 미치는 영향을 인산-옥탄올-물 삼성분계에서 실험적으로 고찰하였다. 상승하는 동안 액적의 유동상태는 전 실험범위에 걸쳐 진동과 wobbling 현상을 보였다. 본 실험범위에서 분산상의 물질이동계수를 무차원 해석한 결과 아래의 상관관계식을 얻었다.

$$Sh_d = 0.117 Pe_d^{0.71} \left( \frac{\mu_c}{\mu_d + \mu_c} \right)^{0.92}$$

**Abstract**—The effects of drop dynamics and physical properties on the dispersed-phase mass transfer coefficient were studied experimentally in the ternary system of phosphoric acid-n-octanol-water.

In the present experiments, the drops showed oscillation and wobbling during the rising period. Using the experimental results, the following dimensionless correlation was produced for representing the dispersed-phase mass transfer:

$$Sh_d = 0.117 Pe_d^{0.71} \left( \frac{\mu_c}{\mu_d + \mu_c} \right)^{0.92}$$

### 1. 서 론

용매추출은 유지 및 제약공업, 석유화학공업에서의 탈황공정과 윤활유처리, 그리고 우라늄 및 중석 정제, 습식인산의 정제등에 널리 이용되고 있다. 추출공정에서 가장 근본적인 액-액 계면을 통한 물질전달기구에 대한 이해는 그 복잡성 때문에 오랜동안 학문적으로 중요한 연구대상이 되어 왔다. 이러한 현상을 연구하는데 두 계면을 정지상태에서

접촉시키는 방법과 실제이용에 가까운 동적인 상태에서 접촉시키는 방법이 이용되고 있다[1]. 본 연구는 후자에 속하는 것으로 액적이 연속상 내부를 운동하면서 물질전달이 일어나는 경우이다. 이때 계면의 운동량 전달에 의하여 액적내부에 순환운동이 발생되는데, 이는 내부물질이동계수에 중요한 역할을 하게된다[1~3]. 그러나 내부 유동의 정도를 외부의 상태와 연관시켜 해석하기가 어려워 대부분 연속상과 무관하게 액적내부상태를 이론적으로 가

정함으로서 내부이동계수값을 추정하였다[2, 3]. 한편 농도변화가 계의 물리적 특성에 큰 차이를 가져오는 경우도 물질이동계수를 변화시키는 중요한 요인이 될 수 있다. 본 연구진은 이미 옥탄올-인산-물의 삼성분계에서 하강하는 액적의 연속상에 대한 물질이동현상을 연구한 바 있다[4]. 본 연구는 이의 연속으로 동일한 계에서 인산을 함유한 옥탄올 액적을 연속상인 물속을 상승시킬 때, 액적 내부의 순환상태와 농도에 따른 물리적 특성의 변화가 분산상의 물질이동계수에 미치는 영향에 대한 체계화를 주목적으로 하고 있다.

## 2. 분산상의 물질이동계수

액적으로부터 물질이동이 일어날 때 접촉시간이 짧은 경우, 반 무한이라는 가정에서 액적내의 농도는 다음식으로 표시된다[5].

$$\frac{C_{ao}-C_a}{C_{ao}-mC_{\infty}} = 6 \sqrt{\frac{D_a t_c}{\pi d^2}} \left( \frac{1}{1 + m\sqrt{D_a/D_c}} \right) \quad (1)$$

위의 식은 액-액의 두 상이 액적상태로 접촉하는 경우,  $t_c$  동안 확산 이동후에 액적 내부의 평균농도  $C_a$ 의 변화를 나타내는 결과이다. 여기서  $m\sqrt{D_a/D_c}$ 의 값에 따라 어느 쪽의 저항이 계의 물질이동을 지배하는가를 판단할 수 있다.  $m\sqrt{D_a/D_c} \gg 1$  일 경우는 외부의 연속상의 저항이 계의 물질이동을 좌우하며,  $m\sqrt{D_a/D_c} \ll 1$  일 때 내부저항이 지배하게 된다[5]. 또한 접촉시간이 긴 경우에 있어서도  $m\sqrt{D_a/D_c}$ 가 분산상의 Sherwood수보다 매우 작을 경우, 외부저항을 무시할 수 있다[5]. 본 연구에서는 액적내부의 물질이동 저항을 연구하기 위하여 인산을 함유한 옥탄올을 분산상으로 하고 물상을 연속상으로 하여 인산이 액적으로부터 연속상으로 이동하는 계를 선택하였다. 이는  $m\sqrt{D_a/D_c} \ll 1$  과  $m\sqrt{D_a/D_c} \ll Sh_d$ 의 조건을 모두 만족시키는 경우로서 연속상의 저항을 무시할 수 있어서, 총괄물질이동계수( $k_a$ )는 분산상의 물질이동계수( $k_d$ )와 동등하게 된다. 따라서 분산상의 물질이동계수는 액적에 대한 물질수지로 부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d(C_a V_a)}{dt} = k_a A (C_a - C_a^*) \quad (2)$$

여기에서  $C_a$ 는 분산상의 농도이고,  $C_a^*$ 는 연속상

의 벌크농도와 평형을 이루는 분산상의 농도이다. 따라서  $C_a$ 는 직접 측정 가능하고,  $C_a^*$ 는 분배곡선에서 구할 수 있다. 위 식을 적분하면 다음 (3)식과

$$k_a = \frac{d_a}{6t_c} \ln \frac{(C_a - C_a^*)_{\text{initial}}}{(C_a - C_a^*)_{\text{final}}} \quad (3)$$

같고, 위 식을 이용하여 실험적으로 분산상의 개별 물질이동계수를 구할 수 있다.

한편 이론적으로 이와 같이 연속상의 저항을 무시하고, 액적내부의 유동상태에 따라 많은 사람들이 연구하여 왔다. Newman[6]은 액적내부에 운동이 없는 정지상태의 액적에 대해 외부의 저항을 무시하고 이론적으로 분산상의 이동계수를 얻었다. Kronig와 Brink[2]는 액적내부의 층류순환운동 상태를 물질전달에 도입함으로써 액적이 다른 유체속을 운동할 때 발생하는 내부순환운동의 경우를 해석하였다. 그러나 위의 결과식들은 급수해의 형태로 나타나서 계산이 복잡하므로 본 연구에서는 Newman 식은 Vermuelen[7]이 발표한 근사식을 이용하였다. Kronig와 Brink 식은 Calderbank와 Korchinsk[8]가 제시한 근사식에 의해 물질이동계수를 구하였다. Handlos와 Baron[3]은 내부 유동이 더욱 심한 상태를 모사하는데 불규칙한 반경 방향의 운동을 고찰하여 난류형태의 유동에서의 물질이동계수를 이론적으로 얻었다. 그러나 이들식의 실제 적용에서 이동계수를 예측하고자 할 때, 어떤 기준으로 식을 선택할 것인가도 문제가 될 뿐 아니라, 연속상과의 상관관계 인자가 고려되지 않은 문제가 있다. 한편 Skelland와 Welleck[9]등은 무차원수를 이용하여 이성분계에서 대하여 제한된 해석을 시도하였다.

## 3. 무차원 해석

Higbie[10]의 침투이론에 따르면 내부물질이동계수  $k_a$ 는 다음 (4)식으로 표시된다.

$$k_a = 2 \left( \frac{D_a}{\pi t_c} \right)^{1/2} \quad (4)$$

여기서 접촉시간  $t_c$ 에 유체역학적인 상태를 도입하고자 한다. Danckwert[11]의 "Surface renewal" 개념을 기반으로,  $t_c$ 을 벌크상의 유체군에 의하여 계면이 renewal되어 접촉하는 노출시간(the time of exposure)  $t_e$ 로 생각한다. 이때  $t_e$ 는 물질이동

계수  $kd$ 에 대한 강제대류의 영향을 대변해 주는 변수로서 계의 유체역학적인 유동상태에 의해 좌우된다. 본 연구에서는 이 유동상태를 Levich[12]가 액적이 유체속을 creeping 흐름으로 운동할 때 이론적으로 얻은 계면속도  $V_i$ 로 나타내고자 한다.  $V_i$ 는 (5)식과 같다.

$$V_i = \frac{M_c}{2} \frac{U_t}{\mu_c + \mu_d} \sin \theta \quad (5)$$

위 식에서 액적 계면에서의 속도  $V_i$ 는 액적의 종말속도로 표현되었다. 이때 각 위치의 평균속도를 구하기 위하여  $\theta$ 에 대하여 적분하면 다음 (6)식을 얻는다.

$$\bar{V}_i = \frac{\mu_c}{\pi} \frac{U_t}{\mu_c + \mu_d} \quad (6)$$

위 식을 이용하여 계면이 renewal되는 시간  $t_e$ 를 상당직경  $d_e$ 와 연관시켜 (7)식과 같이 표시할 수 있다. (4)식에 (6), (7)식을 대입하여 무차원수로 나타내면 (8)식과 같이 쓸 수 있다.

$$t_e = \frac{d_e}{\bar{V}_i} \quad (7)$$

$$Sh_d = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe_d^{1/2} \left( \frac{\mu_c}{\mu_c + \mu_d} \right)^{1/2} \quad (8)$$

위의 식에 포함된 가정은 내부 순환의 최대한계를 중요시한 것이다. Peclet수와 점도비의 승수는 앞에서 언급한 바와 같이 실제유동에서 Reynolds수가 커졌을 때, 액적의 변형 및 진동, 계면 난류현상을 동반 하게 되면 (8)식의 값에서 벗어나게 된다. 이러한 이유로 본 연구에서는 이들 승수를 미지수로 놓아 (9)식과 같이 표시하고 실험치로 부터 통계적인 방법에 의하여 상수를 결정하고자 한다.

$$Sh_d = \alpha Pe_d^a \left( \frac{\mu_c}{\mu_c + \mu_d} \right)^b \quad (9)$$

## 4. 실험

### 4-1. 시 료

본 실험을 위하여 연속상으로는 순수한 증류수를 분산상으로는 일본 關東化學 제품의 옥탄올( $n$ -octanol)을 사용하였다. 인산은 昭和化學 주식회사 제품( $H_3PO_4$ 기준 85wt%)을 희석하여 사용하였다.

### 4-2. 물리적 특성

본 계에 대한 계면장력, 삼성분계곡선은 이미 김래현, 최 창균[4]에 의하여 발표된 바 있다. 따라

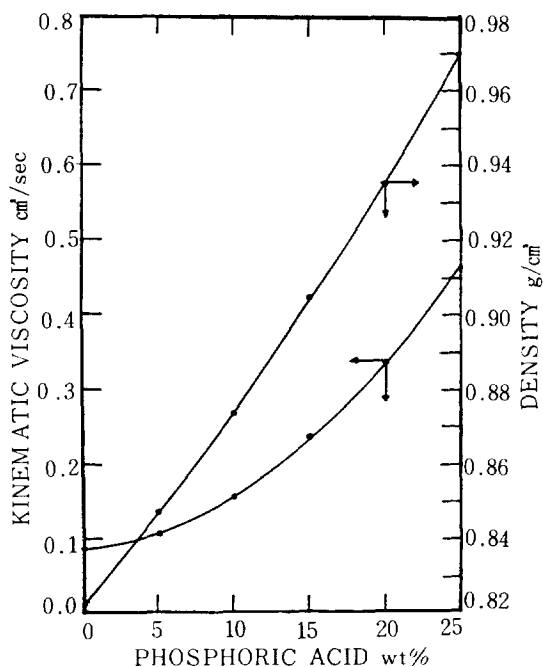


Fig. 1. The physical properties of  $\eta$ -octanol impregnated with  $H_3PO_4$  at 25°C

서 본 연구에서는 이를 보완하기 위하여 25°C에서 인산을 함유한 옥탄올에 대하여 밀도 및 동점도를 인산농도에 따라 측정하였다. 밀도는 pycrometer로 측정하였으며 점도는 Ostwald 점도계로 측정하였다. 결과를 요약하면 Fig. 1과 같다. 본 그림에서 보듯이 본 계는 인산농도의 변화에 따라 물리적 특성의 변화폭이 넓은 것이 특징이다. 분산상의 확산계수는 Wilke-Chang[13]식을 사용하였으며 연속상의 확산계수는 Bidstrop와 Greankoplis[14]가 제시한 식을 사용하였다.

### 4-3. 실험장치 및 방법

실험장치의 개략도는 Fig. 2와 같으며 물질전달이 일어나는 컬럼은 이중 유리관으로 제작하여, 그 사이로 25°C 물을 순환시켜, 컬럼내부를 등온상태로 유지케하여, 열대류현상과 같은 온도영향을 제거하였다. 내부컬럼의 직경은 5.5cm로 이러한 크기는 Storm과 Kinter[15]가 제시한 식에 의하면, 벽면이 종말속도에 미치는 영향은 2% 이내로서 본 연구에서는 무시했다. 또한 컬럼의 상부 끝에서 액적이 합체되는 곳에서의 물질전달을 무시하기 위하여, Fig. 2와 같이 원뿔의 형태로 제작하여 액적이

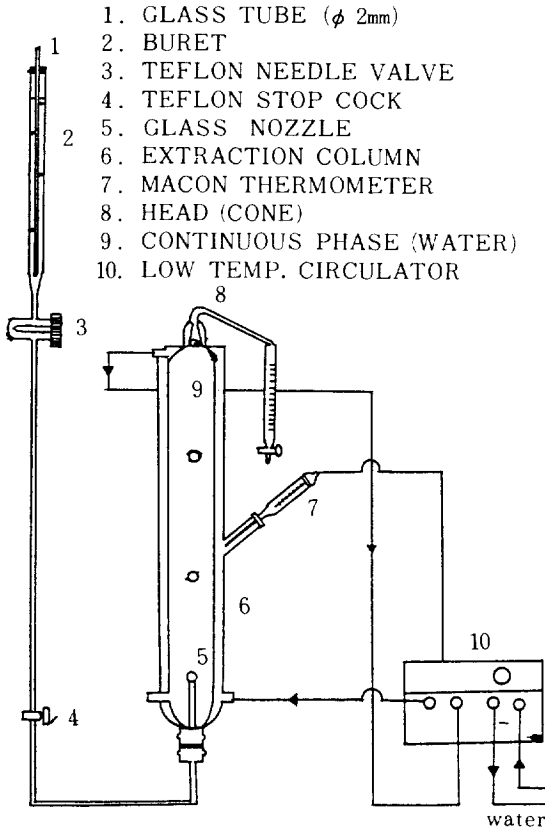


Fig. 2. Experimental apparatus

들어간 직후 바로 모세관을 통해 연속상으로 부터 분리 배출되도록 하였다. 액적은 유리노즐에 의하여 형성되었으며, 액적의 크기는 노즐의 외경과 내경 분산상의 주입속도에 의하여 결정된다. 주입장치는 50ml 뷰렛에 모세관을 꽂아 일정 두(頭)를 유지하게 함으로써, 주입유량을 일정하게 할 수 있었다. 액적 하나의 부피는 총 주입유량과 연속상을 통과 후 유량을 산술평균하고, 이것을 총 액적수로 나누어서 구하였다. 액적의 직경은 부피로부터 상당직경( $d_e$ )을 구하여 사용하였다. 종말속도는 충분한 가속기간이 지난, 노즐에서 10cm 떨어진 곳에서부터, 50cm 상승시간을 측정하여 구하였다. 물질이동이 일어나는 연속상에서 체류시간은 노즐에서 액적이 형성되어 합체되는 순간까지의 시간으로 측정되었다.

항력계수는 부력에 의하여 상승하는 액적의 힘의 수지[16]부터 다음식에 의하여 구하였다.

$$C_D = \frac{4}{3} \frac{\Delta \rho g d_e}{\rho_c U_t^2} \quad (10)$$

이동한 인산량은 추출컬럼에서 배출된 분산상을 증류수로 세번 역추출하여, 0.1N NaOH로 습식분석하였다. 이때 사용된 지시약은 methyl orange 이었고, 분석시 역추출율은 98% 이상이였다.

## 5. 결과 및 검토

### 5-1. 유체역학적인 현상

액적이 정지된 연속상을 이동하면서 나타내는 유체역학적 현상은 실험에서 구한 종말속도와 항력계수로 부터 내부순환의 정도와 요동등의 유동현상을 유추하고 육안으로 관찰된 사실과도 비교하였다. Fig. 3은 액적의 상당직경의 변화에 대한 종말속도를 도시한 것이다. 액적의 직경이 증가하면 종말속도도 증가하다가 최고속도를 갖는다. 이러한 이유는 액적의 변형에 의한 형태항력의 증가와 와류등에 의한 요동의 발생에 기한다[17, 18]. 본 실험에서도 액적이 불규칙한 wobbling 운동과 약간의 나선형으로 상승하는 것이 관측되었다. 또한 물질이동이 없는 경우와 있는 경우 종말속도에 큰 차이를 나타내었고 농도에 따른 차이도 보였다. Reyn-

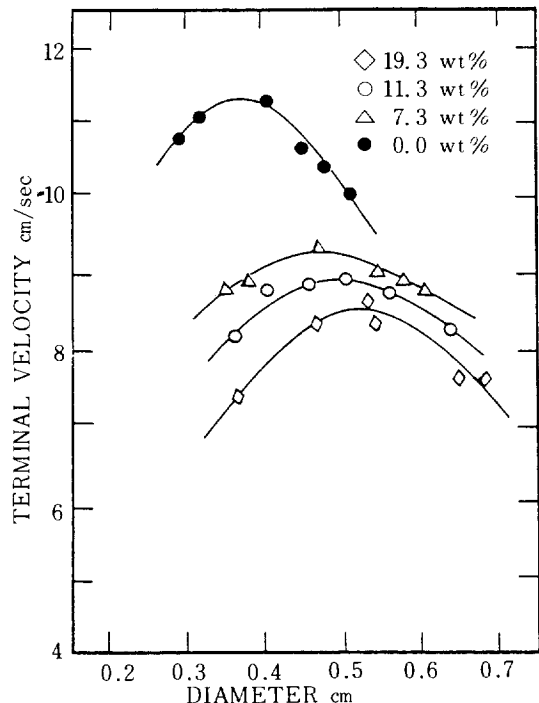


Fig. 3. Drop terminal velocity vs. equivalent drop diameter by experiment

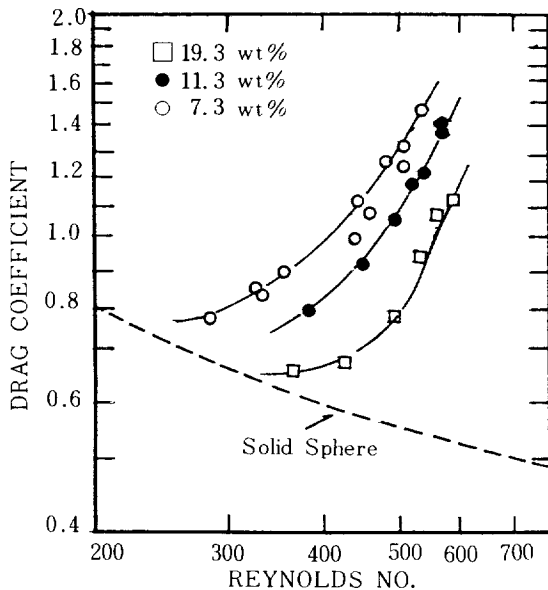


Fig. 4. Drag coefficient vs. Reynolds number

olds 수에 대한 항력계수는 Fig. 4 와 같다. 고체구의 경우는 Reynolds수가 증가하면 항력계수가 감소하나, 액적의 경우는 어떤값 이상의 Reynolds 수에서 그림과 같이 항력계수가 증가한다. 이러한 원인은 형태항력의 증가와 진동 (oscillation) 과 wobbling의 발생 때문이다[17, 18]. 이와 같은 사실로부터 액적내부의 유동상태는 상당히 심한 순환운동에 반

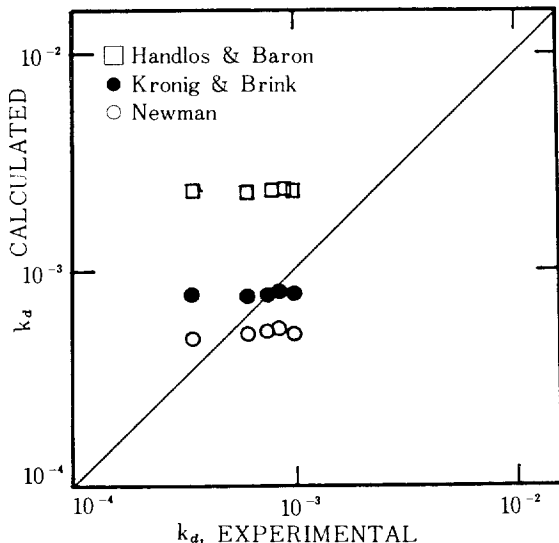


Fig. 5. Experimental vs. calculated mass transfer coefficients in the dispersed phase for 7.3wt%  $H_3PO_4$  drops

경방향의 운동이 가미된 상태인 것으로 예측할 수 있다.

## 5-2. 모델식과의 비교

분상상에 대하여 기존의 모델에 의해 구한 물질 이동계수를 실험치와 비교하였다. 농도에 따라 Fig. 5~7에 비교 결과를 제시하였다. 여기서 내부순환을 가정한 Kronig와 Brink[2] 결과와 Handlos와 Baron[3]의 결과가 실험치에 접근하고 있으나, 어느 모델식도 실험치를 일률적으로 만족시키지 못하였다. 이와같은 이유는 이상적인 유동을 가정한 모델이 본 실험의 유동현상에서 설명한 바와같은 복잡한 유동액적의 현상을 표현하지 못했다고 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 3 절에서 얻은 (9)식에

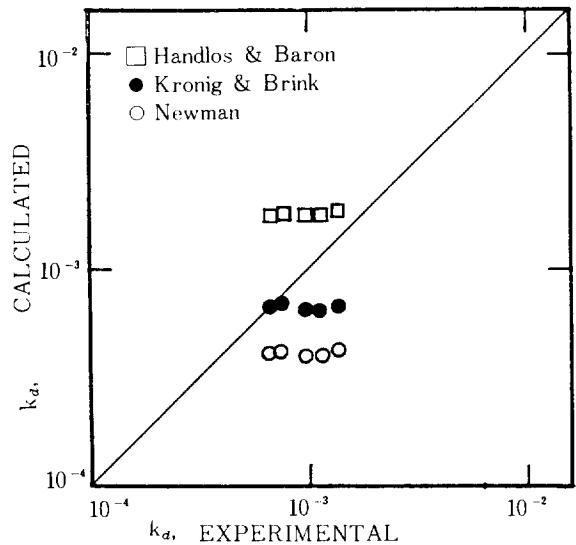


Fig. 6. Experimental vs. calculated mass transfer coefficients in the dispersed phase for 11.3 wt%  $H_3PO_4$  drops

나타난 무차원군을 인자로 실험치로부터, "multiple regression method"를 이용하여 (9)식의 상수를 결정하였다. 통계 처리는 "IBM-360 SSP Package"를 사용하였다. 그 상관관계식의 결과는 (11)식으로 표현되었다.

$$Sh_a = 0.117 Pe_a^{0.71} \left( \frac{\mu_c}{\mu_c + \mu_a} \right)^{0.92} \quad (11)$$

위의 식은  $145 \leq Pe \leq 1654$ ,  $13.2 \leq \mu_c / (\mu_c + \mu_a) \leq 33.1$  범위에 적용 가능하며 multiple correlation 계수는 0.90이다. Peclet수에 대한 승수의 오차범위

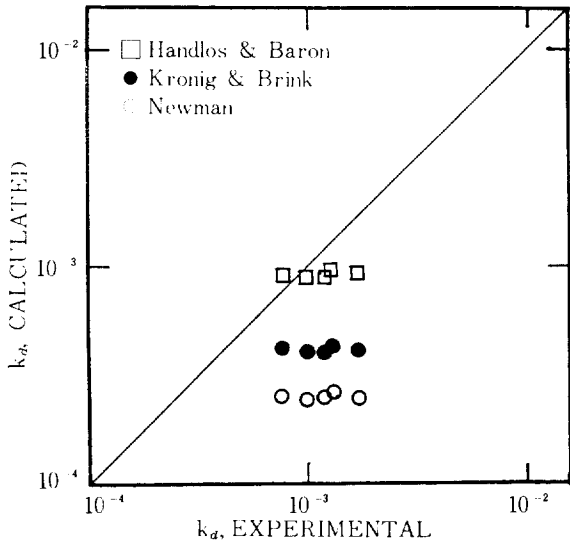


Fig. 7. Experimental vs. calculated mass transfer coefficients in the dispersed phase for 19.3wt%  $H_3PO_4$  drops

는  $0.71 \pm 0.15$ 이고, 점도비에 대한 승수 오차범위는  $0.92 \pm 0.29$ 이다. (8)식과 (11)식의 비교에서 Peclet의 승수가 실험식에서 값이 더욱 큰 것은 액적의 유체역학적인 현상에서 전기한 사실을 잘 설명해주는 결과로서, 진동과 wobbling운동에 의해 대류의 영향이 더욱 커진 것을 반영해 주고있다. Fig. 8은 실험치와 (11)식의 계산치를 비교한 그림이다. 여기에 대각선은 두 값이 일치하는 선이다. 대체로 전

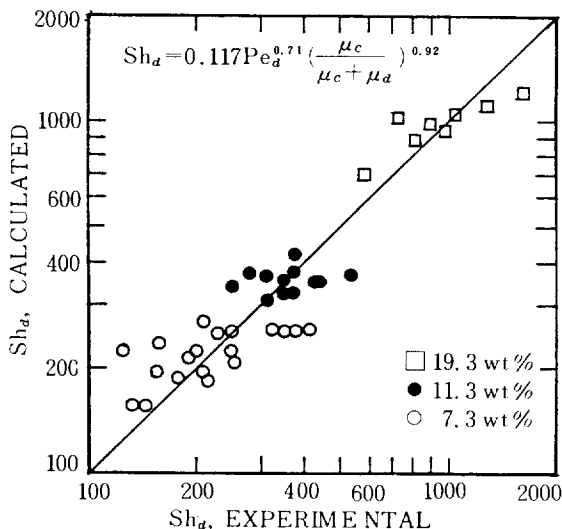


Fig. 8. Experimental vs. calculated Sherwood number by equation (11)

범위에 걸쳐서 잘 맞는 것을 알 수 있다. 한편 다른 인자들을 고려한 무차원군 (Reynolds수, Schmidt수, Weber 수 등)에 의한 해석도 수행하였으나 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다. (11)식의 더욱 정확한 이해를 위해서 액-액 계면에서 내부순환운동에 대한 계면전동의 영향이 유체역학적으로 규명되어야 한다고 생각된다.

## 6. 결 론

연속상을 통하여 상승하는 액적의 내부 물질이동 계수에 대한 본 연구결과는 다음과 같다.

1. 기존의 모델식들은 연속상과 액적 내부 유동 상태를 연관시키지 않아 액적의 외적 유동상태로부터 효과적으로 분산상의 이동계수를 추정할 수 없으며 단순화된 가정으로 본 계와 같이 농도도 따라 물성치의 변화가 큰 경우 잘 맞지 않는다

2. 진동을 수반하는 분산상의 물질이동계수는 실험치에 의하여 무차원 해석결과 다음식으로 표현되었다.

$$Sh_d = 0.117 Pe_d^{0.71} \left( \frac{\mu_c}{\mu_d + \mu_c} \right)^{0.92}$$

## 사용부호

- A ; Surface area ( $cm^2$ )
- a ; See equation (9)
- b ; See equation (9)
- C ; Concentration
- $C_D$  ; Drag coefficient
- D ; Diffusivity ( $cm^2/sec$ )
- d ; Diameter of drop (cm)
- $d_e$  ; Equivalent diameter (cm)
- g ; Acceleration of gravity ( $cm/sec^2$ )
- k ; Individual mass transfer coefficient ( $cm/sec^2$ )
- K ; Overall mass transfer coefficient ( $cm/sec$ )
- m ; Phase distribution ratio
- r ; Drop radius (cm)
- $t_c$  ; Contact time (sec)
- $t_e$  ; Exposure time (sec)
- $U_t$  ; Terminal velocity ( $cm/sec$ )
- V ; Volume

$V_i$  ; Velocity defined by equation(5) (cm/ sec)

#### Dimensionless Group

Pe ; Peclet number ( $d_e U_i / D$ )

Re ; Reynolds number ( $d_e U_i \rho / \mu$ )

Sc ; Schmidt number ( $\mu / \rho D$ )

Sh ; Sherwood number ( $kd/D$ )

We ; Weber number ( $d_e U_i^2 \rho / \sigma$ )

#### Greek letters

$\alpha$  ; Constant of the equation (9)

$\mu$  ; Viscosity (g/cm sec)

$\pi$  ; 3.14159

$\rho$  ; Density (g/cm<sup>3</sup>)

$\sigma$  ; Interfacial tension(dyne/cm)

$\theta$  ; Radian

#### Subscripts

c ; Continuous phase

d ; Dispersed phase

i ; Interface

#### 참고문헌

1. Rozen, A. M. and Krylov, S. V. : Int. Chem. Eng., 6 (1966), 429.
2. Kronig, R. and Brink, J. C. : Appl. Sci. Res., A2 (1950), 142.
3. Handlos, A. E. and Baron, T. : AIChE. J., 3 (1957), 127.
4. Kim, I. H. and Choi, C. K. : J. KICChE., 19 (1981), 159.
5. Clift, R. : "Bubbles, Drops and Particles," Academic Press, New York (1973), pp. 56.

6. Newman, A. B. : Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 27 (1931), 203.
7. Vermuelen, T. : Ind. Eng. Chem., 45 (1954), 1664.
8. Calderbank, P. H. and I. J. Korchisk, : Chem. Eng. Sci., 6 (1956), 65.
9. Skelland, A. H. P. and Welleck, R. M. : AIChE. J., 10 (1964), 491.
10. Higbie, R. : Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 31 (1935), 365.
11. Danckwerts, P. V. : Ind. Eng. Chem 43 (1951), 1460.
12. Levich, V. G. : "Physicochemical Hydrodynamics," Prentice Hall (1962), pp. 395.
13. Wilke, C. R. and Chang, P. : AIChE. J., 1 (1955), 264.
14. Bidsrup, D. E. and Greankoplis, C. T. : J. Chem. Eng. Data, 8 (1963), 170.
15. Storm, J. R. and Kinter, R. C. : AIChE. J., 4 (1958), 153.
16. Perry, R. H. and C. H. Chilton, : "Chemical Engineer's Handbook," Fifth Edition, McGraw-Hill (1973), pp 5-62.
17. Hu, S. and Kinter, R. C., : AIChE. J., 1 (1955), 42.
18. Kinter, R. C. : "Advances in Chemical Engineering," Academic Press, New York (1963), pp. 51.

#### 감 사

본 연구를 지원하여 주신 한국과학기술연구원 화학공정연구실장 윤창구 박사께 감사드립니다.