

## 액-액 물질 이동계의 계면난류에 관한 연구

김용식\* · 김해성\* · 김우식

연세대학교 공과대학 화학공학과

\*명지대학교 공과대학 화학공학과

(1985년 6월 11일 접수, 1985년 9월 25일 채택)

## A Study of Interfacial Turbulence of Liquid-Liquid Mass Transfer System

Yong-Sick Kim\*, Hae-Sung Kim\* and Woo-Sik Kim

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei Univ., Seoul 120, Korea*

*\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120, Korea*

(Received 11 June 1985; accepted 25 September 1985)

### 요 약

본 연구는 액-액물질 이동계에서의 계면난류에 관한 연구로서 tributylphosphate (TBP)-ethanol (EtOH)-sodium hydroxide 계에서 TBP-에탄올의 혼합비와 액적의 직경을 변화시켜 계의 물리화학적 특성과 계면의 유체역학적 특성을 변화시키면서 이에 따른 Marangoni 효과와 미소교란해석 (small disturbance analysis)에 의한 불안정 조건을 분석 검토하였으며, 이때의 물질이동계수를 무차원수 Sh, Sc, Mo 및 Jo와 다음과 같이 상관시켰다.

$$Sh = \alpha \{Sc Mo^{-0.149} (Jo - 0.857)\}^{0.72}$$

**Abstract** — In the present work the interfacial turbulence of a tributyl phosphate (TBP)-ethanol (EtOH)-sodium hydroxide system was analysed through small disturbance theory and interfacial instability conditions in the viewpoint of Marangoni effect according to physico-chemical and hydrodynamic properties which were varied with the volume ratios of TBP to ethanol and drop diameters.

The interfacial instability condition was discussed in terms of the critical Marangoni number and the mass transfer coefficients were correlated with dimensionless groups of Sh, Sc, Mo, and Jo as follows:

$$Sh = \alpha \{Sc Mo^{-0.149} (Jo - 0.857)\}^{0.72}$$

### 1. 서 론

계면에서의 물질이동현상은 분리조작의 해석에 가장 기초가 되는 자료로서 물질이동에 관한 이론의 발전과 함께 경막설, 침투설, 경계층이론 등에 의하여 모델화 되었다. 일반적으로 계면에서의 물

질이동 속도는 농도구배에 비례하고 경막저항에 반 비례하며 이 경막저항은 농도수준과 물질이동 방향 및 농도구배의 크기에 무관하다. 그러나 때로는 용매추출계에서 물질이동계수가 농도수준과 물질이동방향 및 농도구배의 크기에 영향을 받아서 수십 퍼센트에서 수배까지 증가한 것으로 보고된 바

있다[1]. 이와 같은 현상은 농도구배에 따라 계면 장력구배가 야기되어 계면에서의 유체역학적 특성이 불안정하게 되고 계면난류가 촉진되기 때문이라고 설명하고 있다. 이와같이 농도차에 의한 계면장력 구배가 계면에서의 유동을 불안정하게 함으로써 물질이동속도에 영향을 미치는 현상인 Marangoni 효과 혹은 Marangoni 불안정성[1-7]은 밀도차에 기인하는 Rayleigh 불안정성과 함께 미소교란해석(small disturbance analysis)을 통하여 Pearson[6], Sternling과 Scriven[8], Brian[9-11] 등에 의하여 그 이론이 제시되었고, 계면난류가 존재하는 물질 이동계의 물질이동기구와 그 속도식은 Linde등[12], Sawistowski등[13], Olander와 Reddy[14], Davies[15], Levich[16], Lide와 Heideger[3], Bakker[17], Ruckenstein[18] 등에 의하여 연구되었다. 그러나 위의 연구 사례들은 Marangoni 효과에 관하여 정성적으로만 검토하였거나 물리화학적 특성치와 계면난류의 상관관계만을 다루었고 계면의 불안정성 조건에 관해서는 체계적으로 연구한 바 없었다. 따라서 본 연구에서는 계면난류가 일어나는 물질이동계로서 TBP-EtOH-NaOH를 선택하고, TBP/EtOH의 혼합비와 액적의 크기에 따른 물리화학적 특성과 유체역학적 특성을 변화시켜 각 특성치의 변화에 따른 Marangoni 효과를 계면에서의 임계 Marangoni 수인  $Mc$ 로 얻어진 불안정성 조건과 비교·검토 하였으며, 이때의 물질이동계수를  $Sh$ 와  $Sc$ ,  $Mo$ ,  $Jo$  등의 무차원군으로 해석하고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. Marangoni 불안정성 조건

Fig. 1과 같이 질산농도  $c_o$ 인 연속상에서  $c_i$ 인 계면으로 물질이동이 일어날때, 연속상의 질산은 분산상의 가성소다와 반응하므로 물질이동기구의 주저항은 연속상에만 존재하는바, 액적의 접선방향의 좌표 및 속도성분을  $x, u$ , 법선상의 좌표 및 속도성분을  $y, v$ , 농도 경계층 두께를  $\delta_c$ , 경계층의 두께를  $l$ 이라하면, 계면에서의 농도와 속도분포 함수 및 무차원 변수는 다음과 같이 표현할 수 있다[6, 10].

$$c = c^o + c', \quad v = v^o + v', \quad u = u^o + u' \quad (1)$$

$$c' = (c_o - c_i) F(\xi) g(\eta) e^{\rho \tau} \quad (2)$$

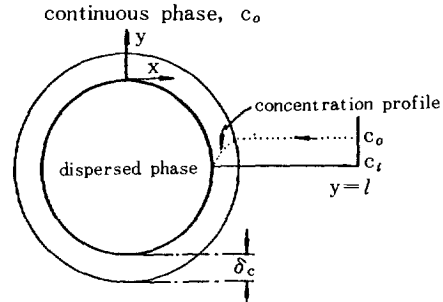


Fig. 1. Concentration profile at the liquid-liquid interface.

$$v' = \frac{D}{\delta_c} F(\xi) f(\eta) e^{\rho \tau} \quad (3)$$

$$\xi = \frac{x}{\delta_c}, \quad \eta = \frac{y}{\delta_c}, \quad \tau = \frac{tD}{\delta_c^2} \quad (4)$$

여기서  $F(\xi)$ 는  $\frac{d^2 F}{d\xi^2} + \omega^2 F = 0$ 을 만족한다.

한편, 연속상에서 액적 내부로 물질이동이 일어날 때 계면에서의 운동방정식과 대류확산 방정식에 상기 식들을 대입하고 선형화시키면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\{p - Sc(\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \omega^2)\} (\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \omega^2) f = 0 \quad (5)$$

$$\{(\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \omega^2) - p\} g = \Phi' f \quad (6)$$

여기서  $\Phi$ 는 농도교란이 없을 때의 무차원 농도분포 함수로서  $(c^o - c_i)/(c_o - c_i)$ 로 정의되며  $\Phi'$ 는  $\eta$ 에 관한 1차 미분이다.

이 방정식의 경계조건은  $\eta = \lambda$ 에서

$$f(\lambda) = 0, \quad f'(\lambda) = 0, \quad g(\lambda) = 0, \quad g'(\lambda) = 0 \quad (7)$$

$\eta = 0$ 에서

$$f(0) = 0$$

$$f''(0) = M \omega^2 g(0) \quad (8)$$

$$g'(0) = B g(0) + \frac{\delta}{\delta_c} p g(0) + \omega^2 S g(0) - A f'(0)$$

이다[9].

식(5), (6)과 경계조건식(7), (8)로부터 “neutral stability” 조건[10, 11]은

$$M = \frac{2(\frac{B}{\omega} + \omega S + 1)}{\frac{1}{4\omega^2} \{1 - e^{-2\omega} (1 + 2\omega) - A\}} \quad (9)$$

이 되므로 파동수  $\omega$ 가 존재하는  $M$ 의 최소값을  $M_c$ 라 하면 Marangoni 불안정성 조건은

$$M > M_c \quad (10)$$

이다.

## 2-2. 경계층의 두께와 물질이동계수

본체농도  $c_o$ , 계면농도  $c_i$ 인 연속상으로부터 액적 내로 물질이동이 일어날 때 연속상에만 물질이동저항이 존재하고 경계층의 두께가 액적의 반경에 비하여 무시할 수 있다면 확산방정식과 초기조건 및 경계조건은

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (11)$$

$$c = c_o; t \leq 0 \quad (12)$$

$$\left. \begin{aligned} D \frac{\partial c}{\partial y} &= k_c (c_o - c_i); y=0 \\ c^* &= c_i; y=0 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

이며 그 해 [19]는 다음 식으로 표시된다.

$$\frac{c - c_o}{c^* - c_o} = \operatorname{erf} \left\{ \frac{y}{2\sqrt{D\theta}} \right\} + \exp \left\{ \frac{k_c y}{D} + \frac{k_c^2 \theta}{D} \right\} \cdot \operatorname{erfc} \left\{ \frac{y}{2\sqrt{D\theta}} + \frac{k_c \sqrt{\theta}}{\sqrt{D}} \right\} \quad (14)$$

경계층의 두께  $\delta_c$ 는 다음 식으로 정의되므로 [10]

$$\frac{1}{2} \delta_c (c_o - c_i) = \int_0^\infty (c_o - c) dy \quad (15)$$

(14)식을 대입하면 (16)식으로 주어진다.

$$\delta_c = \frac{4\sqrt{D\theta/\pi}}{1 - \exp(k_c^2 \theta/D) \operatorname{erfc}(k_c \sqrt{\theta}/\sqrt{D})} - \frac{2D}{k_c} \quad (16)$$

한편, 연속상에 물질이동저항이 존재하고 계면난류가 없으면 액적으로의 물질이동계수는 [20]

$$Sh = 0.60 Pe^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

으로 표시되므로 계면난류가 존재하는 경우에 무차원수로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$Sh = \alpha (Sc \cdot Re)^{\beta/2} \quad (18)$$

액적의 종말속도는 [21]

$$U_T = \frac{\mu_c}{\rho D_F} Mo^{-0.149} (Jo - 0.857) \quad (19)$$

이며, 여기서  $Jo$ 는 다음과 같이  $Ho$ 로 표시되므로

$$\left. \begin{aligned} Jo &= 0.94 Ho^{0.757}; 2 < Ho \leq 59.3 \\ Jo &= 3.42 Ho^{0.441}; Ho > 59.3 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$Ho = \frac{4}{3} Eo \cdot Mo^{-0.149} \cdot \left( \frac{\mu_c}{\mu_o} \right)^{-0.14} \quad (21)$$

물질이동계수는

$$Sh = \alpha \{ Sc Mo^{-0.149} (Jo - 0.857) \}^{\beta/2} \quad (22)$$

로 표시된다.

## 3. 실험장치 및 실험방법

TBP (tributyl phosphate) - EtOH (ethanol) - NaOH계에서 질산은 연속상으로부터 물질이동하여 분산상인 수용액에 존재하는 가성소다와 반응하는데, 이때 반응속도는 충분히 크므로 액적내의 저항은 연속상의 저항에 비하여 무시될 수 있으며 그 주저항은 연속상에 존재함을 알 수 있다. 연속상과 분산상의 접촉방식을 회분식으로 하고 균일하게 형성된 액적을 낙하시키면서 물질이동 하는 양이 연속

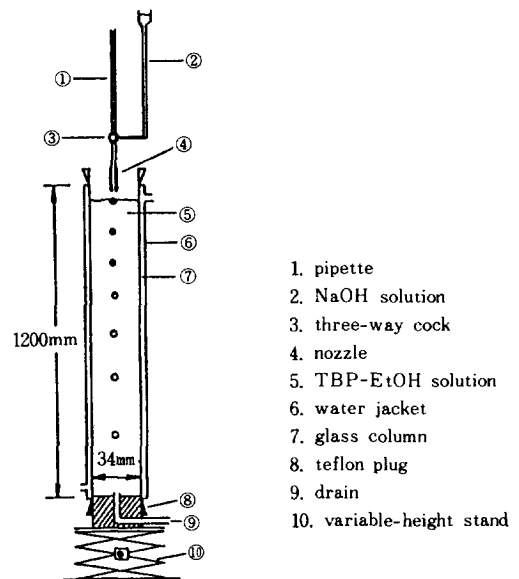


Fig. 2. Experimental apparatus for mass transfer measurement.

상의 농도 변화에 대하여 무시되도록 접촉시킨다면 연속상의 농도는 일정하므로 분산상의 농도변화로 부터 용이하게 물질이동계수를 결정할 수 있다. Fig. 2는 물질이동계수 측정장치로서 기지농도인 생성소다 수용액을 피펫으로 평량한 다음에 액적의 수로 부터 액적의 크기를 결정하고 질산함유 유기상 내로 낙하시키면 페놀프탈레인 지시약으로 발색시킨 액적은 물질이동하는 질산에 의하여 무색이 되는데, 이 지점까지의 낙하거리와 낙하시간을 측정하면 다음 관계식으로 부터 물질이동계수를 결정할 수 있다.

$$-\frac{dc_{OH}}{dt} = k_c a_d (c_H - c_H^*) \quad (23)$$

형성된 액적의 체적이 유기상의 체적에 비하여 충분히 적다면 연속상의 질산농도  $c_H$ 는 일정하고 중화반응에 의하여  $c_H^*$ 는 0이 되므로

$$k_c = \frac{D_F (-\Delta c_{OH})}{6 c_H t} \phi_s \quad (24)$$

$$\phi_s = \frac{2Ar^{2/3}}{1 + \frac{Ar^2}{\sqrt{1-Ar^2}} \ln \left( \frac{1+\sqrt{1-Ar^2}}{Ar} \right)} \quad (25)$$

$$Ar = (1 + 0.163 E_o^{0.757})^{-1}; E_o < 40; Mo < 10^{-6} \quad (26)$$

이 되는데,  $\phi_s$ 는 유기상 내로 낙하하는 액적이 타원형일 때의 표면적에 관한 보정계수 [22]로서 장경과 단경의 비  $Ar$ 의 함수이며,  $Ar$ 는 Morton수,  $Mo$ 와 Eotvos수,  $E_o$ 의 함수로 표시할 수 있다 [21]. 따라서 물질이동계수를 얻기 위해서는 수산이온 농도의 변화량만 결정되면 되는데, 그 농도변화는 페놀프탈레인의 변색점이  $pH=10.0$ 이므로 수산이온의 초기농도와 변색점농도  $1 \times 10^{-4} \text{ kg mole/m}^3$ 의 차로서 계산할 수 있다.

Table 1에는 물질이동계로서 선택된 TBP-EtOH-NaOH 계의 물리화학적 특성의 변화에 관한 물질이동 실험의 범위와 연속상과 분산상에서의 질산과 수산 이온의 농도를 표시하였고, Table 2에는 TBP와 EtOH의 체적비 50:7일때 각 상에서의 농도변화와 액적의 크기 및 종말속도에 관한 실험범위를

Table 1. Physical properties of mass transfer systems.

continuous: TBP-EtOH containing  $HNO_3$ , dispersed: NaOH aqueous solution at  $25 \pm 0.5^\circ C$

system	conc. of solution, $kg \cdot mole/m^3$	density, $kg/m^3$	viscosity, $kg/m \cdot s \times 10^3$	interfacial tension, $N/m \times 10^3$	diffusivity, $m^2/s \times 10^{10}$	slope of linear variation with respect to $c$ , $N \cdot m^2/kg \cdot mole \times 10^3$
TBP-EtOH (50/0)	0.598	998	4.83		2.38	
NaOH solution	0.146	1007	1.03	7.21		3.81
NaOH solution	0.206	1010	1.44	7.47		3.39
TBP-EtOH (50/2)	0.569	988	4.68		2.91	
NaOH solution	0.146	1007	1.03	7.28		3.00
NaOH solution	0.206	1010	1.44	7.26		2.96
TBP-EtOH (50/4)	0.537	980	4.24		2.96	
NaOH solution	0.146	1007	1.03	7.30		2.85
NaOH solution	0.206	1010	1.44	7.51		2.84
TBP-EtOH (50/7)	0.525	968	3.73		3.28	
NaOH solution	0.146	1007	1.03	7.05		0.003
NaOH solution	0.206	1010	1.44	7.07		1.81
TBP-EtOH (50/10)	0.489	961	3.58		3.12	
NaOH solution	0.146	1007	1.03	6.31		1.07
NaOH solution	0.206	1010	1.44	6.14		1.57

**Table 2. Concentration, drop size and terminal velocity range for mass transfer experiments at 25°C.**

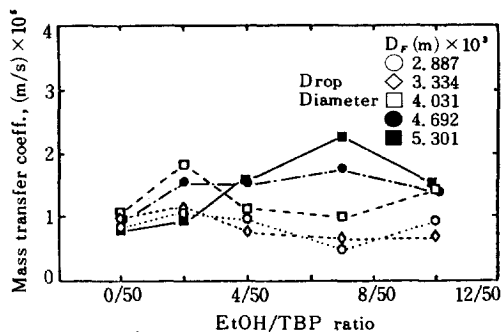
continuous phase	TBP-EtOH (50/7) containing HNO <sub>3</sub>
dispersed phase	NaOH aqueous solution
conc. of HNO <sub>3</sub> , kg mole/m <sup>3</sup>	0.0607, 0.112, 0.156, 0.241, 0.351, 0.354, 0.622, 1.06
conc. of NaOH, kg mole/m <sup>3</sup>	0.017, 0.0173, 0.0239, 0.0322, 0.141, 0.208
drop diameter, m	0.002 - 0.005
terminal velocity, m/s	0.01 - 0.05

나타내었다. 여기에서 측정된 물성치 중 각 상의 밀도와 점도는 비중계와 Cannon-Fenske 점도계로 측정하였고 계면장력은 Harkins-Brown 보정계수를 이용한 액적 중량법으로, 주저항이 존재하는 연속상에서 질산의 확산계수는 "Stokes' diaphragm" 로 측정하였다. 연속상의 질산농도와 분산상의 가성소다 농도는 중화정정법으로 측정하였고, 액적의 종말속도는 측정된 낙하거리와 낙하시간으로 부터 계산하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. Marangoni 효과

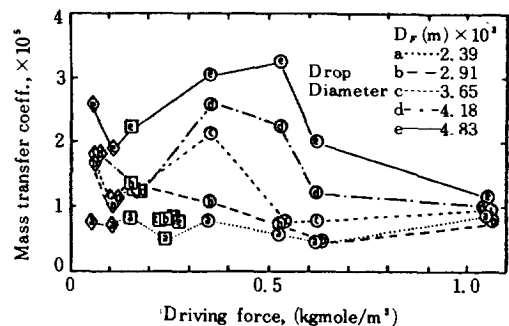
물질이동계로 선정된 TBP-EtOH-NaOH계의 Marangoni 효과와 알콜의 함량비 변화에 따른 물질이동계수는 액적의 크기와 물질이동의 추진력인 농도



**Fig. 3. Effect of EtOH/TBP ratio on mass transfer coefficient for various drop diameter.**

차의 변화에 따라서 측정되었고, 계면의 불안정성 이론을 적용하여 Marangoni 효과를 규명하였다.

Fig. 3에는 농도차가  $0.544 \pm 0.05$  kg mole/m<sup>3</sup> 일때 알콜의 함량비가 물질이동 계수에 미치는 영향을 도시한 것으로, 유기상의 희석제로 사용된 에탄올은 액적의 직경에 따라서 물질이동계수를 증가시켰으며, EtOH/TBP 혼합비가 0/50, 2/50, 4/50, 7/50, 10/50 일때 최소물질이동계수에 대한 최대물질이동계수의 비는 각각 1.36, 1.99, 2.07, 4.73, 2.20으로 36-373%의 증가율을 보여 주었다. 이와같이 물질이동계수가 액적의 크기에 따라서 36-373%라는 큰 증가율을 보인 것은 Marangoni 효과에 기인하는 것으로 사료되며, 그 효과는 에탄올 함량이 7/50에서 가장 크게 나타났다.



**Fig. 4. Effect of concentration driving force on mass transfer coefficient for various drop diameter.**

Fig. 4에는 EtOH/TBP 혼합비 7/50인 TBP-EtOH-NaOH계에서 액적의 직경과 농도차에 따른 물질이동계수의 변화를 도시하였다. 물질이동계수는 주로 농도차에 의존하지만, 그 의존범위는 유한하여 일정농도차 이상에서는 일정하였으며, 액적의 직경이 클수록 그 변화율은 증가하였다. 이와같이 물질이동계수가 농도차에 의존하면서 액적의 직경에 크게 영향을 받는 것은 Marangoni 효과와 액적의 직경이 서로 상관되는 것을 의미하며,  $0.6$  kg mole/m<sup>3</sup> 이내에서 효과적이었다. 따라서 TBP-EtOH-NaOH계의 Marangoni 효과는 에탄올의 함량과 액적의 직경에 의존하므로 불안정성 이론과 비교함으로써 물질이동계의 물리화학적 특성치와 액적 주변의 유체역학적 특성과의 관계를 규명할 수 있었다.

#### 4-2. Marangoni 불안정성 조건

물질이동에 관한 Marangoni 효과는 그 불안정성 조건으로부터 예측할 수 있는데 물질이동계의 계면에서의 무차원수  $M$ 가 임계무차원수  $Mc$ 보다 크면 계면난류가 존재하고  $M$ 가  $Mc$ 보다 작다면 파동수  $\omega$ 가 존재할 수 없으므로 Marangoni 효과는 없다. 따라서 임계무차원수  $Mc$ 가 계산되고  $M$ 가 점도, 확산계수, 경계층의 두께, 계면내에서의 농도구배와 계면장력구배로부터 결정되면 물질이동계의 Marangoni 효과에 관한 존재유무를 판정할 수 있다.

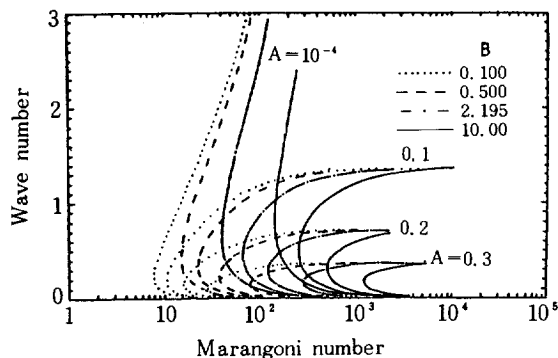


Fig. 5. Neutral stability curve for various interfacial turbulence number.

Fig. 5는 무차원수  $S$ 가  $B$ 에 비하여 무시될 때  $A$ 를 매개변수로 하여  $M$ 과  $B$ 의 관계를 도시한 것이다.  $A$ 와  $S$ 는 각각 용질이 계면에 흡착될 때 계면에 용질이 축적된 정도와 계면에서의 표면확산을 나타내는 무차원수로, 본 실험범위 내에서는 각각  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$ – $10^{-4}$ 이었다.  $A$ 와  $S$ 가 큰 물질이동계는 계면난류가 억제되므로 본 연구에서는  $A$ 와  $S$ 가 무시되는 물질이동계를 선택하였다. 또한, 경계층의 두께비를 나타내는  $\lambda$  값은 수평면에서의 경계층 이론으로 추산할 때 21.5 이상의 범위이었다[23]. Fig. 5로부터  $A=10^{-4}$ 일때 파동수  $\omega$ 가 존재하는 최소값의  $M$ 으로  $Mc$ 를 구한 결과  $B$ 가 0.1, 0.5, 2.195, 10일때 각각 8.0, 15.0, 40.0, 146이었다.

한편, TBP-EtOH-NaOH 용액계의 무차원수  $M$ 은 점도, 확산계수, 경계층의 두께, 계면에서의 농도구배와 계면장력구배로부터 계산되었다. 점도와 확산계수 및 계면장력구배는 Table 1에서 구하고 계면에서의 농도구배와 경계층의 두께는 (14)식과 (16)식으로 부터 결정하였다. 이와같은 방식으로 계산

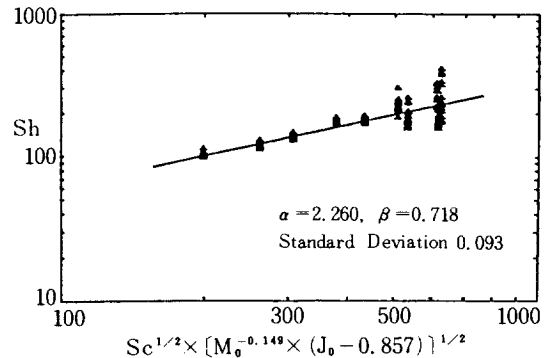


Fig. 6. Dimensionless group analysis for TBP-EtOH(50/0)-NaOH system.

된 무차원수  $M$ 은  $10^3$ – $10^4$  범위로 임계무차원수  $Mc$ 보다 큰 값으로 Marangoni 효과가 존재함을 불안정성 이론에 의하여 입증할 수 있었다.

#### 4-3. 물질이동계수의 무차원 해석

TBP-EtOH-NaOH계에서 측정된 물질이동계수는 계면에서의 물질이동 기구와 그 유체학적 특성을 고려하여  $Sh$ ,  $Sc$ ,  $M_o$ ,  $J_o$  등의 무차원수로 표시되는 상관식으로 제시되었다. Fig. 6–10는 에탄올과 TBP의 혼합비에 따라서  $Sh$ 와  $Sc$ ,  $M_o$ ,  $J_o$ 의 상관식으로 제시된 이론식과 실험치를 도시한 것으로 제시된 이론식이 Marangoni 효과가 존재하는 경우의 물질이동계수를  $Sh$ 와  $Sc$ ,  $M_o$ ,  $J_o$ 의 상관식으로 정량화될 수 있음을 밝혀 주었다. 본 연구에서 얻은 무차원식은 다음과 같으며, 측정된 물질전달계수를 기준으로 한 표준편차는 에탄올과 TBP의 혼합비가 0/50, 2/50, 4/50, 7/50, 10/50일때 각각

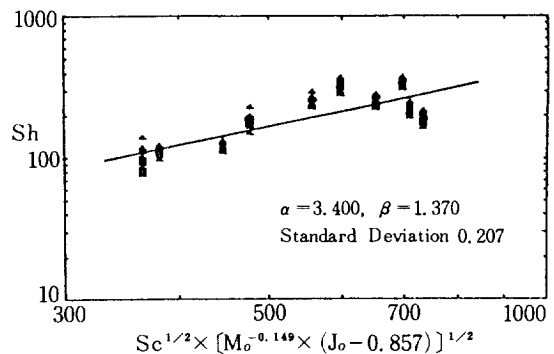


Fig. 7. Dimensionless group analysis for TBP-EtOH(50/2)-NaOH system.

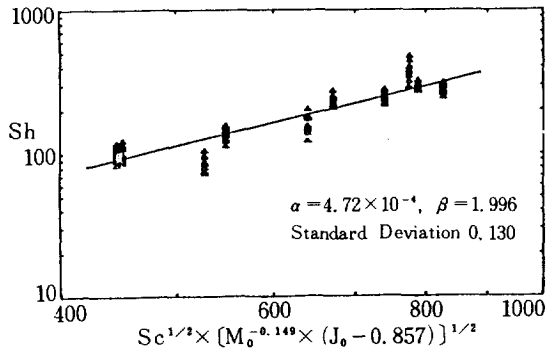


Fig. 8. Dimensionless group analysis for TBP-EtOH(50/4)-NaOH system.

9.3%, 20.7%, 13.0%, 11.6%, 18.5% 이었다.

$$Sh = \alpha \{Sc \cdot M_0^{-0.149} (J_0 - 0.857)\}^{\beta/2}$$

EtOH/TBP 혼합비 0/50;  $\alpha = 2.260$ ,  $\beta = 0.718$

EtOH/TBP 혼합비 2/50;  $\alpha = 3.400$ ,  $\beta = 1.370$

EtOH/TBP 혼합비 4/50;  $\alpha = 4.72 \times 10^{-4}$ ,  
 $\beta = 1.996$

EtOH/TBP 혼합비 7/50;  $\alpha = 9.53 \times 10^{-10}$ ,  
 $\beta = 3.944$

EtOH/TBP 혼합비 10/50;  $\alpha = 1.47 \times 10^{-6}$ ,  
 $\beta = 2.798$

무차원 상관식의  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 에탄올과 TBP의 혼합비에 따라서 서로 다른 값을 나타내었다. 즉, 물질이동계가 정해지면 일정한 값을 취하였으나 에탄올과 TBP의 혼합비가 변하여 다른 물질이동계가 되면 서로 다른 값을 취하였으므로,  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 물질이동계에 의존하는 값을 알 수 있었다. 계면난류가 없는 경우의  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 (17)식으로 부터  $\alpha = 0.60$ ,  $\beta = 1.0$

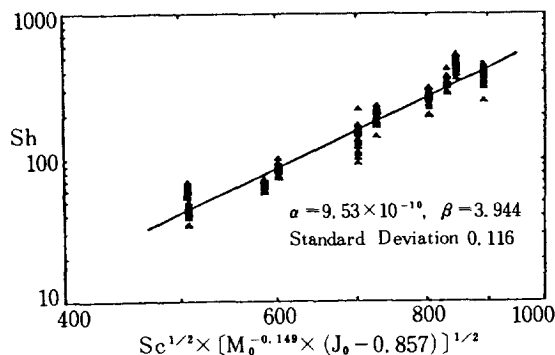


Fig. 9. Dimensionless group analysis for TBP-EtOH(50/7)-NaOH system.

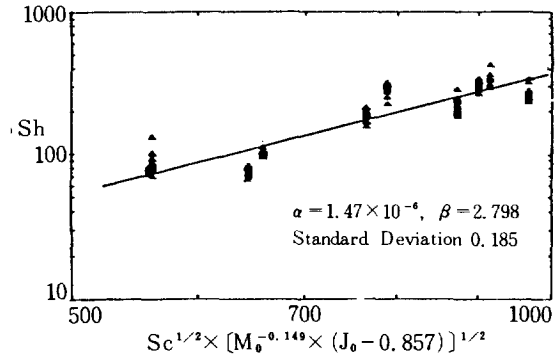


Fig. 10. Dimensionless group analysis for TBP-EtOH(50/10)-NaOH system.

으로서 물질이동계에 무관한 반면 계면난류가 있는 경우의  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 물질이동계에 의존하므로 Marangoni 효과에 의존하게 됨을 유추할 수 있었다. 본 물질이동계는 계면장력의 구배에 기인하는 Marangoni 효과가 계면에 작용하여 계면난류를 일으키는 경우로서, 물질이동계가 정해지면 Marangoni 효과의 정도가 정해지므로, 에탄올과 TBP의 혼합비가 정해지면 무차원수 A, B, S도 일정한 값을 취할 것으로 사료된다. A, B, S가 상수이면 그 무차원수들은 상관식 (22)식의  $\alpha$ ,  $\beta$ 에 반영되는 바 에탄올과 TBP의 혼합비가 정해질때  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 일정한 값을 취하였다. 그러나, 에탄올과 TBP의 혼합비가 달라지면 Marangoni 효과의 정도가 변화하므로 A, B, S는 다른 값을 취하고, 상수  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 물질이동계에 의존하게 되었다. 이와같은 관점에서,  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 에탄올과 TBP의 혼합비와 Marangoni 효과에 의존하게 됨을 확인할 수 있었다.

## 5. 결 론

Tributyl phosphate (TBP)-ethanol-sodium hydroxide계에서 TBP와 에탄올의 혼합비와 액적의 직경을 변화시켜 계의 물리화학적 특성과 계면의 유체역학적 특성을 달리하면서 이 변화에 따른 Marangoni 효과와 미소교란해석에 의한 불안정 조건을 비교 검토하고, 이때의 물질이동계수를 무차원수 Sh와 Sc, Mo, Jo로 무차원해석한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 본 물질이동계의 Marangoni 효과는 TBP와 에탄올의 혼합비가 50:7에서 가장 크고 액적의 직

경이 클수록 증가하였으며, 불안정 조건으로 제시된 Marangoni수  $M$ 와 임계무차원수  $Mc$ 로 확인 할 수 있었다.

2. Marangoni 효과가 존재하는 tributyl phosphate (TBP)-ethanol-sodium hydroxide 계의 물질이동 계수는 무차원수  $Sh$ 와  $Sc$ ,  $Mo$ ,  $Jo$ 의 상관식으로 다음과 같이 제시되었다.

$$Sh = \alpha \{Sc Mo^{-0.149} (Jo - 0.857)\}^{1/2}$$

## NOMENCLATURE

- $A$  :  $\frac{\Gamma^o}{\delta_c (c_o - c_i)}$ , Adsorption number, dimensionless
- $Ar$  : Aspect ratio for spheroid, dimensionless
- $a_d$  : Interfacial area of drop,  $m^2/m^3$
- $B$  :  $\frac{\delta_c \cdot k_c}{D}$ , Interfacial turbulence number, dimensionless
- $c$  : Concentration of solute or reactant,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $c_i$  : Concentration at the interface,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $c_H$  : Concentration of nitric acid,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $c_H^*$  : Equilibrium concentration of nitric acid,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $c_o$  : Bulk concentration of solute,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $c^o$  : Unperturbed concentration of solute,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $c'$  : Perturbed concentration of solute,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $c^*$  : Equilibrium concentration of solute,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $c_{OH}$  : Concentration of hydroxyl ion,  $kg \text{ mole}/m^3$
- $D$  : Diffusivity of solute in continuous phase,  $m^2/s$
- $D_F$  : Diameter of detached drop,  $m$
- $D_s$  : Surface diffusivity of solute,  $m^2/s$
- $E_o$  :  $\frac{g \Delta \rho D_F^2}{\gamma}$ , Eotvos number, dimensionless
- $F(\xi)$  : Function of  $\xi$ , dimensionless
- $f(\eta), g(\eta)$  : Function of  $\eta$ , dimensionless
- $g$  : Gravitational acceleration,  $m/s^2$
- $Ho$  : Function defined by eqn. (21), dimensionless

- $Jo$  : Function defined by eqn. (20), dimensionless
- $k_c$  : Mass transfer coefficient based on continuous phase,  $m/s$
- $l$  : Boundary layer thickness,  $m$
- $M$  :  $\frac{\delta_c \sigma (c_o - c_i)}{\mu D}$ , Marangoni number, dimensionless
- $Mo$  :  $\frac{g \mu^4 \Delta \rho}{\rho^2 \gamma^3}$  Morton number, dimensionless
- $Mc$  : Critical Marangoni number, dimensionless
- $Pe$  :  $\frac{D_F U_T}{D}$ , Peclet number, dimensionless
- $P$  : Growth rate constant of disturbance, dimensionless
- $Re$  :  $\frac{D_F U_T \rho}{\mu}$ , Reynolds number, dimensionless
- $S$  :  $\frac{D_s \delta}{D \delta_c}$ , Surface diffusion number, dimensionless
- $Sc$  :  $\frac{\nu}{D}$ , Schmidt number, dimensionless
- $Sh$  :  $\frac{k_c D_F}{D}$ , Sherwood number, dimensionless
- $t$  : Time,  $s$
- $U_T$  : Terminal velocity of drop,  $m/s$
- $u, v$  : Small velocity components in  $x$ , and  $y$  directions respectively,  $m/s$
- $u^o, v^o$  : Unperturbed velocity components in  $x$ , and  $y$  directions respectively,  $m/s$
- $u', v'$  : Perturbed velocity components in  $x$ , and  $y$  directions respectively,  $m/s$
- $x$  : Coordinate in the tangential direction,  $m$
- $y$  : Coordinate in the vertical direction,  $m$
- $\alpha, \beta$  : Constants in eqn. (18), dimensionless
- $\Gamma^o$  :  $\delta (c_o - c_i)$ , Unperturbed surface concentration in Gibbs adsorption layer,  $kg \text{ mole}/m^2$
- $\gamma$  : Interfacial tension,  $N/m$
- $\delta$  :  $\frac{\sigma}{R T}$ , Gibbs depth,  $m$
- $\delta_c$  : Concentration boundary layer thickness in continuous phase,  $m$
- $\eta$  :  $\frac{y}{\delta_c}$ , Dimensionless variable, dimensionless
- $\theta$  : Contact time in penetration theory,  $s$
- $\lambda$  :  $\frac{l}{\delta_c}$ , Ratio of the boundary layer thickness to the concentration boundary layer



- thickness, dimensionless
- $\mu$  : Viscosity, kg/m s
- $\mu_c$  : Viscosity of continuous phase, kg/m s
- $\mu_w$  :  $9 \times 10^{-4}$  kg/m.s, Viscosity of water, kg/m s
- $\nu$  : Kinematic viscosity,  $m^2/s$
- $\xi$  :  $\frac{x}{\delta_c}$ , Dimensionless variable, dimensionless
- $\rho$  : Density,  $kg/m^3$
- $\sigma$  :  $-\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ , Slope of linear variation with respect to c,  $N m^2/kg \text{ mole}$
- $\tau$  :  $\frac{tD}{\delta_c^2}$ , Dimensionless time, dimensionless
- $\Phi(\eta)$ :  $(c-c_i)/(c_o-c_i)$ , Dimensionless concentration
- $\phi_s$  : Correction factor for interfacial area, dimensionless
- $\omega$  : Wave number, dimensionless

## REFERENCES

- Hanson, C.: "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", Pergamon, Oxford (1971), pp. 293-366.
- Berg, J.C. and Morig, C.R.: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 937 (1969).
- Lide, T. and Heideger, W.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1031 (1970).
- Orell, A. and Westwarter, J.W.: *AIChE J.*, **8**, 350 (1962).
- Sada, E., Ameno, T. and Ando, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1269 (1977).
- Pearson, J.R.A.: *J. Fluid Mech.*, **4**, 489 (1958).
- Davies, J.T.: "Turbulence Phenomena", Academic Press, New York (1972), pp. 327-347.
- Scriven, L.E. and Sternling, C.V.: *J. Fluid Mech.*, **19**, 321 (1964).
- Brian, P.L.T.: *AIChE J.*, **17**, 765 (1971).
- Brian, P.L.T. and Ross, J.R.: *AIChE J.*, **18**, 582 (1972).
- Brian, P.L.T. and Smith, K.A.: *AIChE J.*, **18**, 231 (1972).
- Linde, H., Schwartz, E. and Greger, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 823 (1967).
- Austin, L.T., Ying, W.E. and Sawistowski, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 1109 (1966).
- Olander, D.R. and Reddy, L.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 67 (1964).
- Davies, J.T.: "Turbulence Phenomena", Academic Press, New York (1972), pp. 186-188.
- Levich, V.G.: "Physico-Chemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliff (1962), pp. 591-667.
- Bakker, C.A.P., Fentener Van Vlissinger, F.H. and Beek, W.T.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1349 (1967).
- Ruckenstein, E.: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 363 (1968).
- Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", Oxford Univ., London (1975), pp. 35-37.
- Harriot, P.: *Can. J. Chem. Eng.*, **40**, 60 (1962).
- Clift, R., Grace, J.R. and Weber, M.E.: "Bubble, Drops, and Particles", Academic Press, New York (1978), pp. 175-176.
- Mekasut, L., Molinier, J. and Angelino, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 821 (1978).
- Levich, V.G.: "Physico-Chemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliff (1962), pp. 80-91.