

거품에서의 기포크기 분포

최상준* · 임선기

*경북대학교 공과대학 화학공학과
한국과학기술원 화학공학과
(1985년 11월 5일 접수, 1986년 2월 10일 채택)

A Bubble Size Distribution in Foam

Sang June Choi* and Son Ki Ihm

*Dept. of Chem. Eng., Kyung Pook National University
Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology
(Received 5 November 1985; accepted 10 February 1986)

요 약

분사에 의하여 만들어진 거품의 초기기포크기 분포를 발표된 분포식들과 비교하였다. 기포크기 분포의 변화에 대하여 기체확산을 고려한 모델식으로 부터 얻은 계산치와 실험치가 서로 잘 일치하는 것을 확인하였다. 아울러 거품의 표면적 감소와 평균기포반경의 변화에 대한 초기기포크기 분포의 영향을 검토하였다.

Abstract—The initial size distribution of bubbles in a foam prepared by sparging technique was compared with the proposed distribution functions. It was confirmed that the data on the change of bubble size distribution were in good correlation with the results obtained from the model equation based on the interbubble gas diffusion. The effect of the initial bubble size distribution on the decrease of the surface area and the change of mean radii were also discussed.

1. 서 론

거품(Foam)분리기술은 기-액 계면에 계면활성 물질이 흡착하는 성질을 이용하여 중금속이온등 미량성분의 분리에 많이 이용되고 있다[1, 2, 3].

거품은 액체 체적에 비해 큰 표면적을 가진다. 따라서 거품의 합착(coalescence)은 계의 자유에너지를 감소시킴으로써 수반되는 자발적인 현상으로 일어난다. 또한 거품은 연속상에 분산된 기포의 집합체이므로 완전히 균일한 기포크기 분포를 얻을 수 없으며, 기포크기 분포는 그것의 생성과정에 의존

한다[4]. 최근들어 거품분리기술의 이용이 늘어남과 더불어 거품의 안정과 표면적에 중요한 영향을 미치는 기포크기 분포에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

초기기포크기 분포에 대한 연구는 교반에 의해 만들어진 거품에 대하여 de Vries[5]가 제안한 실험식이 있다. 그리고 Gal-or와 Hoelscher[6]는 Maxwell-Boltzmann 형태의 이론적인 분포식을 제안했으며, Lemlich[7]는 Boltzmann 형태의 기포크기 분포식을 제안하였다.

거품의 합착에 의한 기포크기 분포의 변화는 두

가지 현상에 의해 일어난다 [8]. 한가지는 기포사이의 액체필름이 얇아져서 필름의 파괴에 의해서 일어나며, 계면활성제를 사용한 안정한 거품에서는 무시할 수 있다. 다른 한가지는 기포사이의 기체확산에 의해 일어난다. 굴곡이 있는 계면에서의 압력차이는 Laplace와 Young 법칙에 의해서 주어진다. 액체상에 크기가 다른 기포들이 분산될 때 Laplace와 Young 법칙에 의해서 작은 기포의 기체 압력이 큰 기포의 기체압력보다 높아, 작은 기포에서 큰 기포로 기체확산이 일어나 큰 기포는 성장하고 작은 기포는 소멸하게 된다.

거품의 기포사이의 기체확산에 의한 기포크기 분포에 대한 연구는 다음과 같다. de Vries [5]는 기체확산이 작은 기포에서 상대적으로 무한히 큰 기포로만 기체확산이 일어난다고 가정하여 작은 기포의 소멸속도를 예측하는 식을 제안하였다. 그러나 그는 작은 기포로부터 기체를 받아들이는 큰 기포의 성장에 대하여는 이론식을 얻지 못하였다. Lemlich [9]는 모든 크기의 기포에 대하여 기체확산에 기준을 둔 모델식을 제시하였다. 그리고 Lemlich [9]의 모델을 이용하여 Ranadive와 Lemlich [10]는 초기기포크기 분포가 기포사이의 기체확산에 미치는 영향을 관찰하였다.

본 연구에서는 거품분리 공정에서 많이 사용되는 분사(sparging)에 의해 만들어진 거품의 초기기포크기 분포와 종래의 세가지 제안된 분포식과 비교하고자 한다. 또한 기체확산에 근거를 둔 모델식이 기포크기 분포변화를 예측할 수 있는지 실험으로 확인하고, 거품의 표면적, 평균기포 반경등이 초기기포크기 분포와 기포크기 분포 변화에 어떻게 영향을 받는지 관찰하고자 한다.

2. 이 론

2-1. 초기기포크기 분포곡선

초기기포크기 분포곡선은 de Vries [5], Gal-or and Hoelscher [6], 그리고 Lemlich [7]에 의해 제안된 세가지 분포함수가 있다. 각각을 무차원 형태로 나타내면 다음과 같다.

$$\text{de Vries: } \phi(R, O) = \frac{2.082 R}{(1 + 0.347 R^2)^4} \quad (1)$$

Gal-or and Hoelscher: $\phi(R, O)$

$$= \frac{32}{\pi^2} R^2 \exp(-4R^2/\pi) \quad (2)$$

$$\text{Lemlich: } \phi(R, O) = \frac{\pi}{2} R \exp(-\pi R^2/4) \quad (3)$$

실험에서 얻은 불연속적인 초기기포크기 실험치는 내삽하여 연속함수로 바꾸었다. 내삽은 piece-wise polynomial 내삽법을 사용하였다 [11].

2-2. 기포간의 기체확산

생성된 거품에서는 기포간의 기체확산에 의해서 기포크기 분포의 변화가 일어나게 된다. 거품에서 각각의 기포는 기포간의 기체확산에 의해서 그것의 반경 r 에 의존해서 성장하고 소멸한다고 가정할 수 있다. 그래서 각 기포의 성장속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dr}{dt} = \Phi(r, t) \quad (4)$$

Lemlich [9]는 기체확산이 기포와 기포사이에 존재하는 액체와 먼저 일어난다고 가정하였다. 기포사이에 존재하는 액체에 녹아있는 기체농도는 전체 기포의 평균반경에 상응하는 기체농도를 가지며 전체 거품에서 일정하고 시간에 따라 변화한다고 가정하였다. 위와 같은 가정에 의해서 기체확산에 기준을 둔 모델식은 다음과 같이 주어진다. 그리고 상세한 유도과정은 Appendix 1에 수록하였다.

$$\Phi(r, t) = k \left(\frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r} \right) \quad (5)$$

여기서, r_{21} 은 순간적인 평균기포 반경이며

$$r_{21} = \frac{\int_0^\infty r^2 f(r, t) dr}{\int_0^\infty r f(r, t) dr} \quad (6)$$

k 는 다음과 같은 변수들의 집합이다.

$$k = 2J\gamma\bar{R}T/P_a \quad (7)$$

(5) 식은 기포의 직경이 r_{21} 보다 작은 것은 소멸하고, 기포의 직경이 r_{21} 보다 큰 것은 성장하여 시간에 따라 기포크기 분포의 변화가 일어남을 나타낸다. (5) 식을 무차원 변수, $\theta = kt/r_{10}^2(0)$, $R = r/r_{10}(0)$, $r_{21} = r_{21}/r_{10}(0)$ 를 사용하여 무차원 형태로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{dR}{d\theta} = \frac{1}{R_{21}} - \frac{1}{R} \quad (8)$$

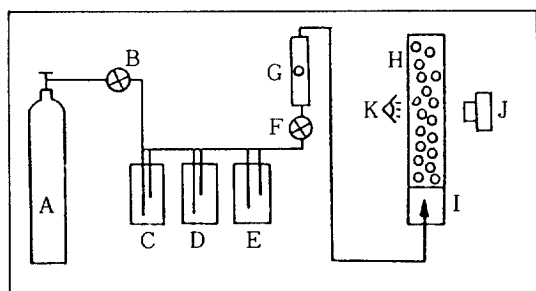


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

A : nitrogen supply B : valve
C : humidifier D : moisture trap
E : buffer F : micro needle valve
G : rotameter H : foam column
I : bubbler J : photographic unit
K : flash

이론적으로 기포크기 분포변화를 예측하기 위해서 앞에서 제안된 초기기포크기 분포와 실험에서 얻은 측정치를 내삽하여 얻은 분포곡선을 (8) 식의 초기조건으로 사용하여 기포크기 분포의 변화를 예측하였다. 계산은 초기기포크기 분포곡선을 3500 class interval로 나누고, 무차원 반경간격을 0.002로 하고, 무차원 시간 간격을 0.01로 하여 Runge-kutta 방법을 사용하였으며, 계산 예는 무차원 시간 $\theta = 2.3$ 인 경우 Appendix 2에 수록하였다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 거품컬럼 (foam column)

실험장치는 그림 1에 나타내었다. 거품컬럼은 직경 5 cm, 높이 30 cm의 유리로 만들었으며, 연속적인 기포크기 분포를 얻기 위해서 극히 조악한 소결 유리프리트를 사용하였다. 거품은 질소를 1.0 kg/cm²의 압력으로 조절하여 완충탱크를 사용하여 안정하게 한 다음, 정교한 니들밸브를 사용하여 일정한 유량을 유지하여 만들었다. 거품컬럼은 공기조화된 방에서 25±1°C를 유지하여 실험을 행하였다. 0.5% sodium lauryl sulfate와 0.2% lauryl alcohol의 혼합액을 계면활성제로 사용하여 안정한 거품을 얻을 수 있었다[12].

3-2. 기포크기 측정

기포크기 분포를 측정하기 위하여 100 mm F4 마

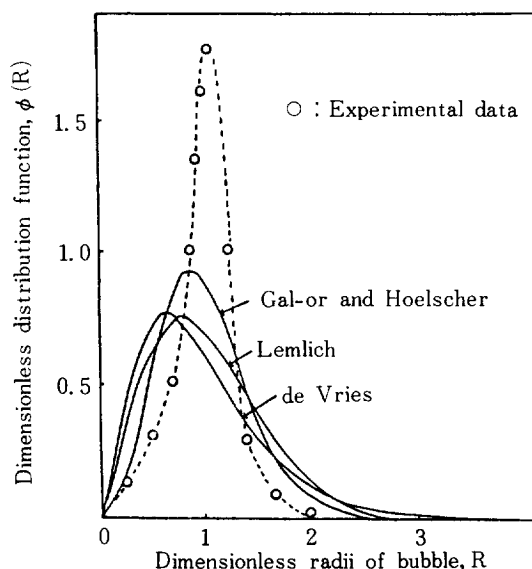


Fig. 2. Dimensionless initial bubble size distribution curves for three functions and experimental data (gas flow rate = 190 ml/min).

크로렌즈에 접사링을 부착한 사진기 (Ashahi Pentox F 1.2)를 사용하였다. 그리고 그림 1에서 처럼 거품컬럼 뒷편에 플래시를 장치하여 조명하였다. 촬영조건은 f stop이 16일 때 가장 선명한 사진을 얻을 수 있었으며, ASA 125 흑백필름을 사용하였다. 기포의 크기는 컬럼에 부착된 0.5 cm의 눈금을 근거로 계산하였으며 시간에 따라 측정된, 뒤에 나올 그림 3과 같은 사진에서 기포의 크기를 재고 숫자를 세어 기포크기 분포를 얻을 수 있었으며, 표면적은 거품을 구형으로 가정하여 크기분포로부터 계산된다. 거품의 형태가 원이 아닌 다각형의 경우에는 대각선의 길이를 수회 측정하여 평균한 값을 equivalent diameter로 취하였다. 그리고 벽면 효과에 의한 통계적인 표본추출 편견에 대하여서 de Vries[5]의 이론적인 식을 사용하여 실험에서 얻은 분포함수를 수정하여 실제 분포함수로 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 2에 유리스파저 (glass sparger)에 의해 만들어진 실험치와 세가지 제안된 초기기포크기 분포를 비교하였다. 실험치와 세가지 제안된 초기기포크기

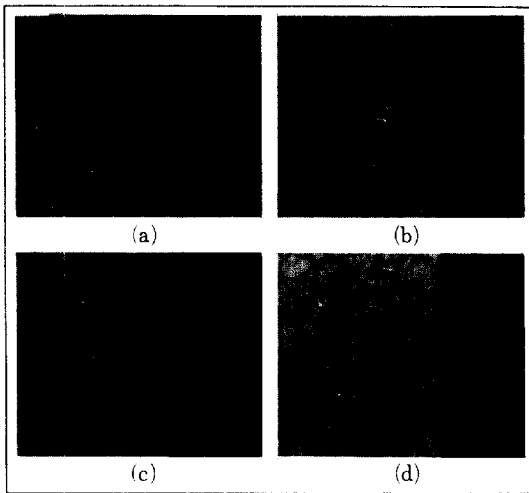


Fig. 3. Photographs of a foam generated by sintered glass sparger at different times.

(a) 0 min. (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 90 min.
(gas flow rate=190 ml/min)

분포와는 상당한 차이를 보임을 알 수 있다. de Vries[5]의 식은 교반에 의해 만들어진 거품에 대한 실험식이며, 거품이 교반에 의하여 만들어지는 경우는 생성도중 기포사이의 합착과 파괴에 의하여 충분한 접촉이 일어나 표면에너지 교환이 일어난다. 그리고 기포의 에너지에 기준을 두어 얻은 Gal-or와 Hoelscher[6] 및 Lemlich[7]의 이론적인 분포식도 기포사이의 에너지 교환이 일어나므로 교반에 의해 만들어지는 거품에 적합하다. 그러나 본 실험에서처럼 분사에 의해 만들어지는 경우는 기포사이의 접촉이 이루어지기 힘들어 에너지 교환이 충분히 일어나지 않으므로 종래에 제안된 분포식이 적합하지 않게 된다.

그림 3에 사진으로 찍어 얻은 기포크기 분포를 보이고 있다. 거품은 시간이 경과함에 따라 큰 기포는 성장하고 작은 기포는 소멸하여 기포크기 분포변화가 일어남을 보이고 있다.

그림 4에 시간이 경과함에 따른 생성된 거품의 기포크기 분포변화를 기체확산을 고려한 모델식을 이용하여 예측하였다. 실험에서 얻은 불연속의 기포크기 분포 실험치를 piecewise polynomial 내삽하여 얻은 연속함수를 무차원 시간 $\theta=0$ 에 나타내었다. 그리고 위의 연속함수를 초기기포크기 분포함수로 사용하여 식(8)을 계산하였다. 무차원 시간 θ

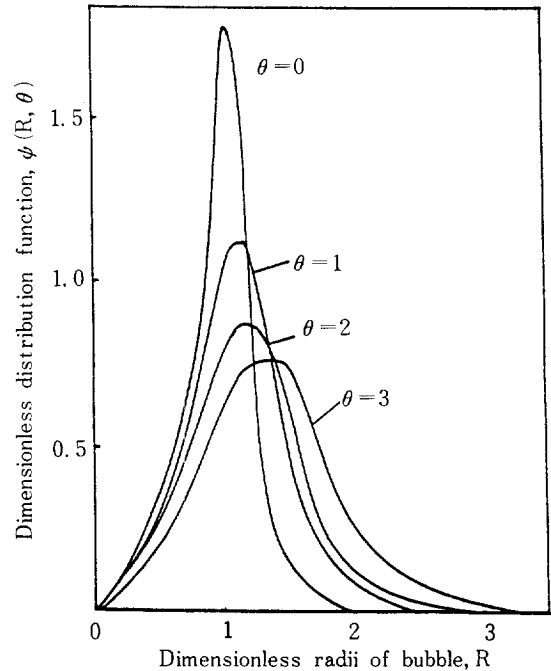


Fig. 4. Dimensionless distribution function $\phi(R, \theta)$, for the computation applied to the initial distribution of experimental curves (gas flow rate=190 ml/min).

가 경과함에 따라 기포크기 분포의 변화가 일어나며, 무차원 평균기포 반경이 증가하는 것을 보이고 있다. 여기서 $\phi(R, \theta)$ 는 현재 남아있는 기포수에 기준을 둔 빈도분포함수이다.

그림 5와 6에 20분, 30분이 경과한 후의 실험치

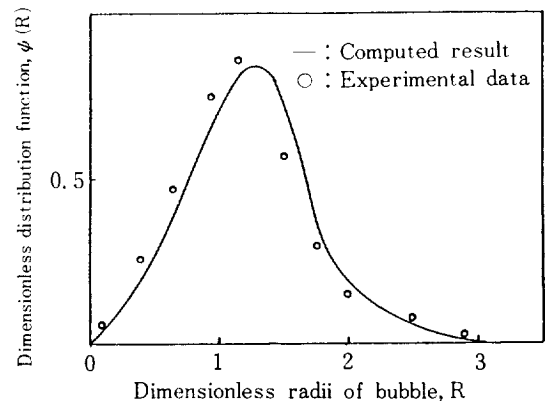


Fig. 5. Comparison of experimental data with computed result at same dimensionless arithmetic mean radius ($R_{10} = 1.27$, corresponding to 20 min).

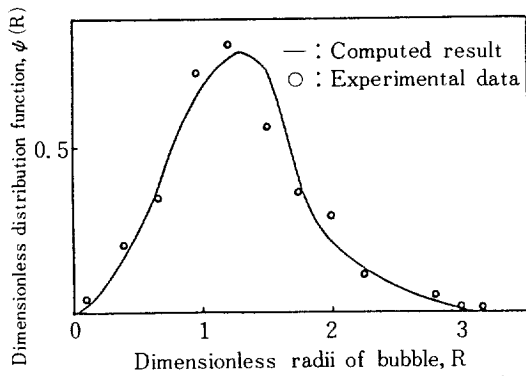


Fig. 6. Comparison of experimental data with computed result at same dimensionless arithmetic mean radius ($R_{10} = 1.37$, corresponding to 30 min).

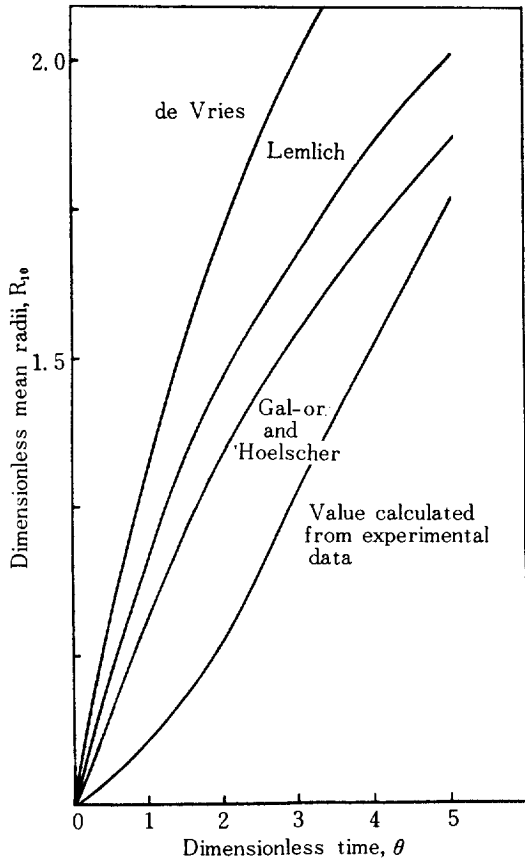


Fig. 7. Dimensionless mean radii, R_{10} versus dimensionless time.

와 이론치를 보이고 있다. 시간이 30분 이상 경과 하였을 경우는 거품이 완전히 다면체 형태가 되어, 기포의 형태가 구형이라고 가정 한 모델식에서 얻은

이론치와 비교하기 힘들어 30분까지 만의 실험치와 비교하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 실험치가 이론치보다 작은 기포의 분율이 더 많은데 이것은 불균일한 기포의 경우 작은 기포가 더 많이 유리벽에 존재하는 기포분리(bubble segregation) 현상이 일어나 유리벽을 통해서 사진을 찍어 얻은 기포분포와 내부의 기포분포가 차이가 나기 때문이다[13]. 그러므로 유리벽에서의 기포분리 영향을 고려하면 이론치와 실험치가 더 접근할 수 있을 것이다.

그림 7은 무차원 시간 θ 에 따른 무차원 평균기포 반경 R_{10} 의 변화를 보이고 있는데, 초기기포크기 분포에 아주 민감하게 의존하고 있음을 알 수 있다.

그림 8은 초기기포크기 분포가 표면적의 변화에 미치는 영향을 나타내고 있다. Lemlich와 Ranadive [11]는 표면적의 변화는 초기기포크기 분포에 약간 의존한다고 하였으며, Monsalve와 Schechter [14]는 아주 민감하게 의존한다고 하였다. 그림 8에서 관찰할 수 있듯이 표면적의 변화는 초기기포크기에 약간 의존함을 보이고 있다. de Vries, Lemlich, Gal-or와 Hoelscher의 초기기포크기 분포의 편차는 각각 0.43, 0.27, 0.18이고 실험치의 편차는 0.077이다. 그러므로 균일한 기포분포를 가질수록 안정

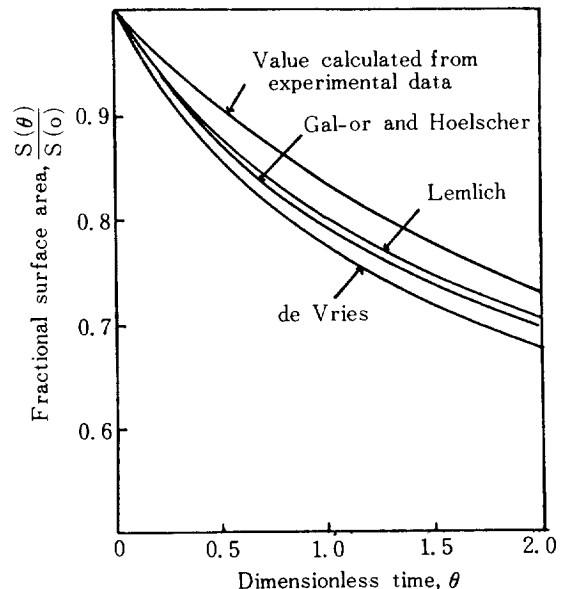


Fig. 8. The progressive decrease in the relative surface area of the bubbles, computed from theory.

한 거품을 형성한다.

5. 결 론

1. 거품분리 공정에 널리 이용되는 분사방법에 의해 만들어진 거품의 초기기포크기 분포는 종래의 제안된 분포식과 차이가 난다.

2. 생성된 거품의 합착에 의한 기포크기 분포의 변화는 안정한 거품에서 기포간의 기체확산에 의하여 일어나며, 기체확산을 고려한 모델식으로 묘사될 수 있음을 실험을 통하여 확인하였다.

3. 평균기포 반경은 초기기포크기 분포의 민감한 함수이고, 표면적의 변화는 초기기포크기 분포에 약간 의존하며, 균일한 거품이 안정함을 보였다.

Appendix 1 : 기체확산 모델식 유도

기체확산 모델식은 다음과 같은 가정에 의하여 얻어졌다.

(i) 기체가 한 기포에서 다른 기포로 바로 확산되지 않고 기포사이에 존재하는 액체에 먼저 확산된다.

(ii) 액체중의 기포농도는 헨리의 법칙에 의해서 액체내의 상당압력으로 간주한다.

(iii) Laplace와 Young 법칙에 의해서 액체중의 상당압력은 반경이 ρ 인 가상적인 구형기포에 존재한다고 간주한다.

어떤 크기의 기포와 액체사이의 압력차이는 Laplace와 Young 법칙에 의해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta p = 2\gamma \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{r} \right) \quad (\text{A-1})$$

여기서 ρ 는 액체중의 상당압력의 가상적인 구형기포의 반경이다.

그리고 일반적인 속도식

$$-\frac{dm}{dt} = -JA\Delta p \quad (\text{A-2})$$

여기서 m 은 시간 t 에서 기포에서의 기체몰수, J 는 Permeability이며, A 는 표면적이며 $4\pi r^2$ 이다.

(A-1)과 (A-2)를 결합하면

$$\frac{dm}{dt} = 8\pi J\gamma \left(\frac{r^2}{\rho} - r \right) \quad (\text{A-3})$$

여기서 거품에서의 기체몰수의 보존을 생각하면 $\Sigma(dm/dt) = 0$ 이다. 모든 기포에 대하여 합하면 (A-3)식은

$$\Sigma n \left(\frac{r^2}{\rho} - r \right) = 0 \quad (\text{A-4})$$

여기서 n 은 반경 r 을 가지는 기포이다.

그래서 평균 ρ 는 (A-4)식으로 부터

$$\rho = \frac{\Sigma nr^2}{\Sigma nr} \quad (\text{A-5})$$

$$\text{or } \rho = \frac{\int_0^\infty r^2 f(r, t) dr}{\int_0^\infty r f(r, t) dr} \quad (\text{A-6})$$

(A-6)식은 (6)식과 같으므로 ρ 는 순간적인 기포 반경 r_{21} 과 같아진다.

그리고 이상기체 법칙과 구의 체적으로 부터 기포에서의 기체몰수는

$$m = \frac{4\pi Pa r^3}{3RT} \quad (\text{A-7})$$

(A-3), (A-6), (A-7)식을 결합하면 (5)식이 얻어진다.

$$\frac{dr}{dt} = k \left(\frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r} \right) \quad (5)$$

Appendix 2 : 모델식으로 부터 얻은 계산결과 예 ($\theta = 2.3$ 인 경우)

Interval	Class Mark (R)	No. of bubble. ($\phi(R)$)
1	0.1581	0.0715012
35	0.9829	0.6939545
70	1.3132	0.8449738
105	1.5514	0.6954951
140	1.7462	0.4052930
175	1.9153	0.1886595
210	2.0673	0.1758074
245	2.2070	0.1149306
280	2.3374	0.1097791
315	2.4605	0.0994013
350	2.5779	0.0843535
385	2.6904	0.0653079
420	2.8028	0.0430266
455	2.9043	0.0183408
490	3.0066	0.0090988
:	:	:
2940	6.6056	0.000000

Total Number of bubble = 77.54733

Total bubble surface area = 1829.87966

$R_{10} = 1.270812$

NOMENCLATURE

- f : frequency distribution function of bubble radii
 J : gas permeability
 K : parameter, $2J\sqrt{RT}/Pa$
 n : number of bubbles of radius r
 P_a : pressure of surroundings (atmosphere)
 R : dimensionless radius, $r/r_{10}(0)$
 R_{10} : dimensionless arithmetic mean radius of bubbles, $r_{10}/r_{10}(0)$
 R_{21} : dimensionless mean radius of bubbles by second moment over first moment, $r_{21}/r_{10}(0)$
 \bar{R} : ideal gas constant
 r : bubble radius
 r_{10} : arithmetic mean radius of bubbles
 $r_{10}(0)$: initial arithmetic mean radius of bubbles
 r_{21} : mean radius of bubbles by second moment over first moment
 $S(0)$: initial surface area of bubbles
 $S(\theta)$: surface area of bubbles at dimensionless time θ
 T : absolute temperature
 t : time

Greek Letters

- γ : surface tension
 θ : dimensionless time
 ϕ : dimensionless frequency distribution function of bubble radii based on the number of bubbles present initially
 ψ : dimensionless frequency distribution function of bubble radii based on the number of bubbles actually present

- ϕ : function describing the variation of radius with time

REFERENCES

1. Brunner, C.A. and Lemlich, R.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **2**, 297 (1963).
2. Huang, S.D., Fann, C.F. and Hsieh, H.S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 504 (1982).
3. Somasundaran, P.: *Sep. Purf. Methods*, **1**, 117 (1972).
4. Angelidou, C., Psimopoulos, M. and Jameson, G.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 671 (1979).
5. de Vries, A.J.: "Foam Stability," Rubber-Stichtings, Delft (1957).
6. Gal-or, B. and Hoelscher, H.E.: *AIChE J.*, **12**, 499 (1966).
7. Lemlich, R.: *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 153 (1982).
8. Lemlich, R.: in "Chemical Engineers Handbook," Vol 17, 29, R.H. Perry and C. H. Chilton, ed., McGraw-Hill, NY (1972).
9. Lemlich, R.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **17**, 89 (1978).
10. Ranadive, A.Y. and Lemlich, R.: *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 392 (1979).
11. Conte, S.D. and Boor, C.D.: "Elementary Numerical Analysis" 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY (1980).
12. Sharma, M.K. and Shah, D.O.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **23**, 213 (1984).
13. Cheng, H.C. and Lemlich, R.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **22**, 105 (1983).
14. Monsalve, A. and Schechter, R.S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 327 (1984).