

액-액 분산계의 상대점도에 관한 연구

양지원 · 허병기* · 목영일**

한국과학기술대학 화학공학과

*인하대학교 생물공학과

**아주대학교 화학공학과

(1989년 2월 21일 접수, 1989년 9월 5일 채택)

Studies on the Relative Viscosities of Liquid-Liquid Dispersion Systems

Ji-Won Yang, Byung-ki Hur*, and Young-Il Mok**

Department of Chemical Engineering, Korea Institute of Technology

*Department of Biochemical Engineering, Inha University

**Department of Chemical Engineering, Ajou University

(Received 21 February 1989; accepted 5 September 1989)

요 약

액-액 분산계의 유동적 특성인 상대점도에 관하여 분산상의 부피농도 외에 액적 입도분포를 고려하여 수학적 모델, $\mu_r = \exp[A\Phi + B\Phi^2]$ 을 제시하였다. 이 식에서 A와 B는 연속상과 분산상의 점도, 분산상의 액적 입도분포, 분산상의 액적 직경, 분산상과 연속상 계면의 점도 특성의 함수로 표현된다.

본 연구에서 제안한 모델의 타당성을 검토하기 위하여, 문헌에 발표된 여러 종류의 분산계의 상대점도에 관한 자료들을 본 모델에 적용하여 실험치와 계산치를 비교한 결과, 모델에 의한 계산치가 실험치에 대하여 0%에서 3.86% 사이의 오차분포를 나타내었으며, 에멀전계에 대해서는 4.09%의 오차범위 내에서 실험치와 일치하였다.

Abstract—The relative viscosity of dispersion was investigated focussing the attention on the drop size distribution as well as the volume concentration of the dispersed phase:

$$\mu_r = \exp [A \Phi + B \Phi^2]$$

where Φ is the volume concentration of the dispersed phase; A and B are functions of drop size distribution of the dispersed phase and viscosities of the continuous and the dispersed phases.

In order to validate the proposed model, published data were applied to the model and were compared with calculated results. The errors between experimental viscosities and calculated values ranged from 0% to 3.86% depending on the materials of dispersions. Also the same model has been applied to the emulsion system. Predicted viscosities of emulsions by the model agreed with experimental data reasonably well giving a maximum error of 4.1%.

1. 서 론

액-액 분산계는 서로 섞이지 않는 두 액체를 수송하거

나 교반시키는 과정에서 발생하는 현상으로, 액적들이 파괴되는 속도보다 재 결합하는 속도가 비교적 빠르기 때문에 불안정한 분산상태를 형성한다. 일반적으로 분

산상태는 액적의 평균 입도에 따라 분산계 (50-600 μ) 와 에멀전계 (1-10 μ)로 분류된다. 이때 분산상의 액적 입도 분포는 분산계를 구성하고 있는 분산상과 연속상의 물리적 성질과 분산상의 부피농도 및 교반강도, 교반기의 장치특성 등에 의해 영향을 받는다[1-4].

분산계의 유효점도는 계의 이동현상을 해석하는 데 중요한 물리적 성질의 하나이며, 분산계의 상대점도는 분산계의 유효점도와 연속상의 점도의 비로써 정의되어 지고 있다[1, 5, 6]. 분산계의 상대점도는 분산상의 부피농도, 액적 입도 분포, 각 상의 점도, 두 상 사이의 계면장력 등의 영향을 받는다. 고-액 부유계에서 일어나는 현상과는 달리, 액-액 분산계에서는 액적 내부에서 액체의 순환, 계면에서의 부분적인 순환, 액적들의 변형과 상호작용 및 두 액상 사이의 상용 등 복잡한 현상 때문에 상대점도에 관한 이론식을 유도하기는 어렵다. 따라서 분산계의 상대점도는 부유계의 상대점도에 관한 연구결과로부터 유추하여 해석하여 왔다.

고체입자가 구형이고, 그 부피농도가 희박한 부유계에 대하여서는 Einstein[7, 8]이 구체 주위의 층류의 완곡에 따른 속도구배 증가를 고려하여 상대점도에 관한 이론식을 다음과 같이 유도하였다.

$$\mu_r = \mu_0 / \mu_c = 1 + 2.5 \Phi, (\Phi \rightarrow 0) \quad (1)$$

윗 식에서 Φ 는 용액 내의 고체의 농도, 즉 부유상의 부피농도를 의미하고, μ_r 은 부유계의 상대점도, μ_0 는 부유계의 유효점도, μ_c 는 연속상의 점도를 의미한다.

고농도의 부유계에서는 고체입자 사이의 충돌 및 결합, 유체역학적 상호작용, 입자의 회전 등으로 인한 무질서한 현상을 나타내기 때문에 계를 간단한 모형으로 표현할 수 없다. 따라서 고농도인 부유계의 상대점도식은 입자간의 상호작용을 고려한 Reflection Technique과 Cell 모형을 이용하여 식 (1)을 확장시킴으로써 얻은 준 이론식들이다[5, 9-15]. 이 식들 중에서 가장 대표적인 식은 다음과 같이 표현되는 지수식이다.

$$\mu_r = \exp[2.5 \Phi / (1 - \Phi)] \quad (2)$$

Taylor는 분산상의 농도가 희박한 분산계에 대하여, i) 액적이 충분히 작을 경우 액적은 거의 구형을 유지하며, ii) 액적의 계면에서의 응력은 접선방향으로만 전달되고, iii) 계면에서는 미끄러짐이 없고, iv) 액적의 변형은 무시할 수 있다는 조건하에서 연속상과 분산액적 사이의 계면에서 응력의 전달로 인하여 발생하는 액적 내부의 순환을 고려한 식 (3)을 이론적으로 유도하였다.

$$\mu_r = 1 + 2.5 \Phi \left[\frac{0.4 \mu_c + \mu_a}{\mu_c + \mu_a} \right], (\Phi \rightarrow 0) \quad (3)$$

여기서, μ_a 는 분산상의 점도를 나타낸다.

Oldroyd[16, 17]는 Taylor의 식을 확장하여 계면에서의 부분순환까지 고려한 식 (4)를 유도하였다.

$$\mu_r = 1.25 \Phi \left\{ \frac{\frac{2}{5} \mu_c + \mu_a + \frac{4}{5} \left(\frac{2S + 3\sigma}{d} \right)}{\mu_c + \mu_a + \frac{4}{5} \left(\frac{2S + 3\sigma}{d} \right)} \right\}, (\Phi \rightarrow 0) \quad (4)$$

윗 식에서 d 는 액적의 입도, S 는 계면의 이차원적 전달점도, 그리고 σ 는 계면의 면적점도를 의미한다. 식 (4)는 분산상의 액적 직경이 d 로 균일한 경우에만 유효한 식으로 분산상의 액적이 분포를 형성하고 있는 경우에는 적용할 수 없다.

고농도의 분산계에서의 상대점도는 앞에서 언급한 복잡한 현상 때문에 이론식을 직접 구하지 못하고 식 (2), (3) 및 (4)에 유추하여 실험식을 유도하여 사용하고 있다[1, 18, 19]. 분산계에서는 분산상의 농도가 증가함에 따라 상 전환, 비-뉴턴 거동 및 불규칙적이고, 비가역적인 현상 등이 발생하여 상대점도가 급격하게 변하기 때문에 이 실험식들은 분산상의 농도가 약 3% 이하에서만 유효하다[18, 19].

고농도의 액-액 분산계에서 상대점도에 대한 액적간의 상호작용의 영향과 액적 내부의 순환에 의한 영향이 없다는 가정하에 Barnea와 Mizrahi[20]는 식 (2)를 식 (4)에 유추함으로써 다음과 같은 상대점도식을 구하였다.

$$\mu_r = \exp \left[\frac{2.5 \Phi}{1 - \Phi} \left(\frac{0.4 + \mu_a^* / \mu_c}{1 + \mu_a^* / \mu_c} \right) \right] \quad (5)$$

여기서 μ_a^* 는 식 (4)의 $[\mu_a + 4/5(2S + 3\sigma)/d]$ 항으로써 분산상의 유효점도라고 정의하였다. 여러 종류의 분산계에서 두 액상 사이의 상용효과를 고려한 분산상의 농도와 계의*상대점도를 측정하여 식 (5)의 결과와 비교함으로써 분산상의 농도가 30% 이하에서는 윗 식이 타당하다는 것을 실험적으로 밝혔다.

액-액 분산계의 상대점도와 분산상의 부피농도와와의 함수 관계에 대하여 현재까지 제안된 모형들은 다음과 같은 제한조건하에서 이론적 혹은 실험적으로 유도되었다.

- i) 분산상의 부피농도가 희박하다.
- ii) 분산상은 구형 액적으로 연속상에 분산되어 있으며 입도는 균일하다.
- iii) 분산상의 액적은 충분히 작아서 구형을 계속 유지하며 액적의 변형이 없다.
- iv) 분산상의 액적들은 상호 작용이나 간섭의 영향이

없다.

본 연구에서는 i) 분산상의 입도가 균일한 경우는 물론 임의의 분포를 형성하고 있는 경우, ii) 분산상 액적의 내부 순환이 있으며, iii) 분산상과 연속상 계면에서의 부분 순환이 있으며, iv) 분산상의 농도가 Taylor 나 Oldroyd 의 상대점도식의 범위를 벗어날 경우에 대하여, 액적-액적, 액적군-액적군 사이의 상호 작용이 액-액 분산계의 상대점도에 미치는 영향을 고려한 상대점도식을 도출하고, 문헌상에 발표된 실험결과를 유도된 식에 적용하여 그 타당성을 검토하였다.

2. 이 론

일정한 온도에서 임의의 액적 분포를 형성하고 있는 액-액 분산계의 분산상의 전 액적은 액적의 크기가 서로 다른 여러 개의 군으로 형성되어 있으며, 각 군 내에 포함되어 있는 액적은 크기가 동일하며 농도는 매우 희박하다고 가정하였다. 연속상에 첫 액적 군이 첨가된 분산계에 두번째 액적군이 첨가될 때 처음 분산계를 두번째 군에 대한 연속상으로 간주하였다. 이와 같은 방법으로, 임의의 액적 입도 분포를 형성하고 있는 고농도의 분산계는 각각의 연속상에 매우 적은 양의 액적 군들이 연쇄적으로 첨가되어 이루어진다고 해석하였다.

위의 물리적 모형을 토대로 하여 분산상의 총 부피에 대하여 직경이 d_i 인 액적들로 구성된 액적 군이 점유하는 부피분율을 유도해 보자. 분산상이 직경이 d_i 인 액적 군에서 시작하여 직경이 d_n 인 액적 군으로 형성되어 있으며 직경 d 의 침자가 큰 것이 작은 것보다 직경이 큰 것을 나타내고 있다면 분산상의 부피는 다음식으로 표현된다.

$$V_d = \sum_{i=1}^n V_i \quad (6)$$

위 식에서 V_d 는 분산상의 총 부피, V_i 는 직경이 d_i 인 액적 군의 부피를 의미한다.

연속상에 직경이 d_1 인 액적 군에서부터 직경이 d_i 인 액적 군까지 첨가된 분산계에서 직경 d_i 인 액적 군이 차지하는 부피분율 Φ_i 는 다음과 같다.

$$\Phi_i = \frac{V_i}{V_c + \sum_{j=1}^i V_j} = \frac{\Phi_i f_i}{(1 - \Phi_i) + \Phi_i \sum_{j=1}^i f_j} \quad (7)$$

위 식에서 V_c 는 연속상의 부피를 나타내고, Φ_i 는 분산계 총 부피에 대한 분산상의 부피농도를 나타내며 식 (8)과 같다.

$$\Phi_i = \frac{V_d}{V_c + V_d} = \frac{V_d}{V_i} \quad (8)$$

식 (7)에서 f_i 는 분산상의 총 액적 부피에 대한 직경이 d_i 인 액적 군의 부피분율로써 식 (9)와 같다.

$$f_i = V_i / \sum_{j=1}^n V_j = \frac{V_i}{V_d} \quad (9)$$

연속상에 직경이 d_1 인 액적 군이 첨가된 분산계에서는 분산상의 농도가 매우 희박하므로 식 (10)과 같이 Oldroyd 식으로 상대점도를 표시할 수 있다.

$$\mu_{r1} = g(\Phi_1) = \frac{\mu_{s1}}{\mu_c} = 1 + 2.5 \left[\frac{0.4\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{s1}}{\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{s1}} \right] \Phi_1, (\Phi_1 \rightarrow 0) \quad (10)$$

위 식에서 μ_{s1} 은 다음과 같다.

$$\mu_{s1} = \frac{2S + 3\sigma}{d_1} \quad (11)$$

식 (10)의 오른쪽 괄호안의 항을 다음 식과 같이 표시하자.

$$K_1 = 2.5 \left[\frac{0.4\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{s1}}{\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{s1}} \right] \quad (12)$$

위의 분산계에 직경 d_2 인 액적 군이 첨가될 경우에 대하여 고찰하여 보자. 직경 d_1 의 액적 군과 연속상으로 형성된 분산계를 직경 d_2 인 액적 군에 대하여 연속상으로 간주하면, d_2 의 액적 군 역시 그 농도가 매우 희박하기 때문에 다음식과 같이 Oldroyd 의 상대점도 식으로 표현할 수 있다.

$$\mu_{r2} = g(\Phi_2) = \frac{\mu_{s2}}{\mu_{s1}} = 1 + 2.5 \left[\frac{0.4\mu_{s1} + \mu_d + 0.8\mu_{s2}}{\mu_{s1} + \mu_d + 0.8\mu_{s2}} \right] \Phi_2, (\Phi_2 \rightarrow 0) \quad (13)$$

식 (13)에 식 (10)과 (12)를 대입하고 정리하면 식 (14)와 같이 된다.

$$\frac{\mu_{s2}}{\mu_{s1}} = 1 + 2.5 \left[\frac{0.4\mu_c + \mu_d + 0.4\mu_c K_1 \Phi_1 + 0.8\mu_{s2}}{\mu_c + \mu_d + \mu_c K_1 \Phi_1 + 0.8\mu_{s2}} \right] \Phi_2, (\Phi_1, \Phi_2 \rightarrow 0) \quad (14)$$

위 식에서 오른쪽 괄호안의 항에 대하여 고찰하여 보자. 식 (14)의 Φ_1 과 Φ_2 는 영에 접근한다. 따라서 괄호안의 항은 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$\left[\frac{0.4\mu_c + \mu_d + 0.4\mu_c K_1 \Phi_1 + 0.8\mu_{s2}}{\mu_c + \mu_d + \mu_c K_1 \Phi_1 + 0.8\mu_{s2}} \right]_{\Phi_1 \rightarrow 0} = \frac{0.4\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{s2}}{\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{s2}} \quad (15)$$

식 (14) 및 식 (15)로부터, μ_{r2} 는 아주 작은 오차를 내포한 식 (16)으로 표현할 수 있다.

$$\mu_{r2} = g(\Phi_2) = \frac{\mu_{\Phi_2}}{\mu_{\Phi_1}} = 1 + 2.5 \left(\frac{0.4\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{s2}}{\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{s2}} \right) \Phi_2 \\ = 1 + K_2 \Phi_2, \quad (\Phi_2 \rightarrow 0) \quad (16)$$

같은 논리를 $\mu_{r3}, \mu_{r4}, \dots, \mu_{rn}$ 에 대하여 적용하면 임의의 직경 d_i 인 액적 군에 대한 상대점도식은 다음과 같다.

$$\mu_{ri} = g(\Phi_i) = \frac{\Phi_i}{\mu_{\Phi_{i-1}}} = 1 + 2.5 \left(\frac{0.4\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{si}}{\mu_c + \mu_d + 0.8\mu_{si}} \right) \Phi_i \\ = 1 + K_i \Phi_i, \quad (\Phi_i \rightarrow 0) \quad (17)$$

식 (10), (16) 및 (17)로부터 액-액 분산계에 대한 상대점도식은 다음과 같이 각 액적 군의 부피농도의 함수로 유도된다.

$$\mu_r = \frac{\mu_{\Phi_i}}{\mu_c} = g(\Phi_i) \\ = \frac{\mu_{\Phi_1}}{\mu_c} \cdot \frac{\mu_{\Phi_2}}{\mu_{\Phi_1}} \dots \frac{\mu_{\Phi_{(n-1)}}}{\mu_{\Phi_{(n-2)}}} \cdot \frac{\mu_{\Phi_n}}{\mu_{\Phi_{(n-1)}}} \quad (18)$$

식 (18)에 식 (10)에서 식 (17)까지를 대입하면 분산계의 상대점도식은 다음과 같이 된다.

$$\mu_r = \prod_{i=1}^n (1 + K_i \Phi_i), \quad (\Phi_i \rightarrow 0) \quad (19)$$

식 (19)의 양변을 대수로 취하면,

$$\ln \mu_r = \ln(1 + K_1 \Phi_1) + \ln(1 + K_2 \Phi_2) + \dots \\ + \ln(1 + K_n \Phi_n) \quad (20)$$

식 (20)의 오른쪽의 i 항은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$H(\Phi_i) = \ln(1 + K_i \Phi_i) \quad (21)$$

윗 식의 우변을 Taylor의 멱급수로 전개하면 다음과 같이 된다.

$$H(\Phi_i) = H(0) + \frac{\Phi_i}{1!} H'(0) + \frac{\Phi_i^2}{2!} H''(0) + \frac{\Phi_i^3}{3!} H'''(0) \\ + \dots = K_i \Phi_i - \frac{K_i^2}{2} \Phi_i^2 + \frac{2}{3!} K_i^3 \Phi_i^3 + \dots \quad (22)$$

식 (22)에서 4차 이하의 항은 그 값이 매우 작기 때문에 무시하고 식 (22)에 적용하면 상대점도식은 다음과 같이 간단히 된다.

$$\ln \mu_r = \sum_{i=1}^n K_i \Phi_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n K_i^2 \Phi_i^2 + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n K_i^3 \Phi_i^3 \quad (23)$$

윗 식의 Φ_i 를 식 (7)을 이용하여 Φ_i 의 함수로 표시하면,

$$\ln \mu_r =$$

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{K_i f_i \Phi_i}{1 - \Phi_i (1 - \sum_{j=1}^i f_j)} \right] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[\frac{K_i f_i \Phi_i}{1 - \Phi_i (1 - \sum_{j=1}^i f_j)} \right]^2 \\ + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \left[\frac{K_i f_i \Phi_i}{1 - \Phi_i (1 - \sum_{j=1}^i f_j)} \right]^3 \quad (24)$$

식 (24)의 우변 각 항을 Taylor 멱급수로 전개하고 Φ_i^4 이하의 항을 무시하면 다음 식과 같이 된다.

$$F_1(\Phi_i) = \frac{K_i f_i \Phi_i}{1 - \Phi_i (1 - \sum_{j=1}^i f_j)} \\ = K_i f_i \Phi_i + (1 - \sum_{j=1}^i f_j) K_i f_i \Phi_i^2 + (1 - \sum_{j=1}^i f_j)^2 K_i f_i \Phi_i^3 \quad (25)$$

$$F_2(\Phi_i) = \left[\frac{K_i f_i \Phi_i}{1 - \Phi_i (1 - \sum_{j=1}^i f_j)} \right]^2 \\ = 2 f_i K_i \Phi_i^2 + (1 - \sum_{j=1}^i f_j) K_i^2 f_i^2 \Phi_i^2 \quad (26)$$

$$F_3(\Phi_i) = \left[\frac{K_i f_i \Phi_i}{1 - \Phi_i (1 - \sum_{j=1}^i f_j)} \right]^3 = f_i^3 K_i^3 \Phi_i^3 \quad (27)$$

식 (25), (26), (27)을 식 (23)에 대입하면 액-액 분산계의 상대점도식은 다음식으로 표현된다.

$$\ln \mu_r = \left[\sum_{i=1}^n K_i f_i \right] \Phi_i + \left[\sum_{i=1}^n (1 - \sum_{j=1}^i f_j) K_i f_i - \sum_{i=1}^n f_i K_i \right] \Phi_i^2 \\ + \left[\sum_{i=1}^n (1 - \sum_{j=1}^i f_j)^2 K_i f_i - \sum_{i=1}^n (1 - \sum_{j=1}^i f_j) K_i^2 f_i^2 \right] \Phi_i^3 \\ + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n K_i^3 f_i^3 \Phi_i^3 \quad (28)$$

윗 식 우변의 첫째 항은 액적 군 사이의 상호작용이 없고 단지 액적의 회전 및 계면에서의 부분순환이 상대점도에 미치는 영향을 고려한 항이며, 둘째 항은 두 액적 군 사이의 상호작용이 상대점도에 미치는 영향을 고려한 것을 대변하며, 셋째 항은 세 개의 액적 군 사이의 상호작용을 고려한 항으로 해석할 수 있다.

식 (28)에서 K_i 는 분산상과 연속상의 물리적 성질 및 입도의 함수이고, 괄호안의 항은 분산상의 입도분포의 함수이기 때문에 일정한 입도분포를 갖는 분산계에서는 상수로 취급할 수 있다. 또한 Φ_i^3 이하의 항은 대단히 작기 때문에 무시하면, 분산계에서 상대점도 μ_r 과 분산상의 부피농도의 함수관계는 식 (29)로 표현된다.

$$\mu_r = \exp[A \Phi_i + B \Phi_i^2] \quad (29)$$

한편 윗 식에서 Φ_i^2 을 무시하고, 입도가 균일하고,

$\Phi_t \rightarrow 0$ 인 조건을 적용하면 식 (29)는 다음과 같이 Oldroyd 상대점도식이 된다. $\Phi_t = 0$ 인 경우에는 μ_r 은 1이 되어 연속상의 점도와 동일하게 되어 극한일 경우에도 식 (29)가 유효하다는 것을 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

고농도의 액-액 분산계에 대한 본 연구 모형의 타당성을 검토하기 위하여 문헌[7], [18], [19] 및 [20]에서 발표한 상대점도의 자료들을 본 연구의 모형에 적용하여 그 결과를 비교분석하였다. Fig.1은 액-액 분산계에서 분산상의 부피농도와 상대점도와의 함수관계를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 분산상의 부피농도와 상대점도는 액-액 분산계를 이루고 있는 물질의 종류에 따라서 서로 다른 함수 관계를 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. Fig.1에 나타나 있는 액-액 분산계의 다른 여러 종류의 분산계에 대하여서도 서로 다른 함수관계를 발견할 수 있었다.

Einstein 식, 지수식, Taylor 식으로 분산상의 상대점도를 계산했을 때 실측치와의 오차를 분석해보면, i) 고-액 부유계의 상대점도를 나타내는 식으로써는 액-액 분산계의 상대점도를 나타낼 수 없으며, ii) Taylor 식은 분산상의 농도가 영에 접근할 경우를 제외하고는 상당한 오차를 유발하며, iii) 상대점도식에 의한 계산치가 실측치에서 벗어나는 정도는 분산상의 부피농

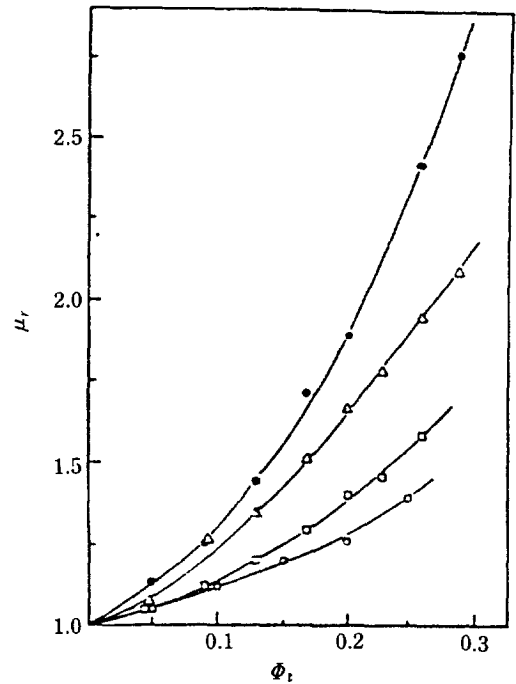


Fig. 1. Functional relationship between the volume fraction of the dispersed phase and the measured relative viscosity.

○: in toluene-95% glycerin dispersion, □: in toluene-89% glycerin dispersion, △: in toluene-76% glycerin dispersion, ●: in water-M oil dispersion.

Table 1. Constants in the proposed equation for dispersion and emulsion system (* symbols correspond with those in Fig. 5.)

Dispersed phase	Continuous phase	A	B	Symbol
toluene	95% glycerin	0.99	1.32	⊗
toluene	89% glycerin	1.06	2.78	⊙
toluene	82.5% glycerin	1.45	2.67	⊠
toluene	76% glycerin	1.52	2.18	⊡
ethylene glycol	M oil	2.25	2.30	⊕
M oil	ethylene glycol	2.00	3.31	⊖
water	silicon oil	2.11	3.63	○
water	M oil	2.43	3.81	●
tetradecane	ethylene glycol	2.28	3.23	▲
tetradecane treated by activated carbon	ethylene glycol	1.91	3.61	△
fat	skim milk	3.09	3.41	○
fat	skim milk + water	4.00	2.89	□
fat	skim milk + condensed skim	2.90	5.28	●
fat	skim milk + cane sugar	3.29	3.71	■
water	hexadecane with surfactants	2.85	4.65	▲

도가 증가할수록 커지는 경향을 나타내어 최소 0%의 오차에서부터 최대 60% 오차를 나타내었다. 따라서 분산상의 부피농도의 함수만으로 표현된 기존의 상대점도식으로는 고농도의 액-액 분산계의 상대점도식을 잘 대변할 수 없음을 알 수 있었다.

본 연구의 모델과 액-액 분산계의 상대점도의 실험치와의 관계를 분석하여 보자. 문헌 [6], [18], [19], [20]의 실험치를 식 (29)에 대입한 후 각각의 분산계와 에멀전계에 대하여 최소 자승법으로 상수 A와 B를 구하여 그 결과를 Table 1에 수록하였다. Table 1에 표시한 부호는 Fig. 2에 나타낸 것과 동일하다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 15종류의 분산계 및 에멀전계에 대하여 실험치와 계산결과 사이의 평균 절대오차는 0.61-2.17%이었으며, 최대 절대오차는 1.48-4.09%이었다.

따라서 여러 종류의 분산계와 에멀전계의 상대점도에 관한 실험치와 본 연구의 계산치가 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 상대점도에 관한 본 연구의 모형이 분산계를 구성하고 있는 물질에 관계없이 잘 적용됨을 알 수 있다. 그러나 서론에서 언급했듯이 분산상의 농도가 30% 이상 증가하면, 계의 상대점도가 비정상적으로 변화하기 시작하므로 식 (29)는 분산상의 농도가 30% 이하의 범위 내에서 무리없이 이용될 수 있을 것이다.

식 (29)의 상수 A와 B는 분산상과 연속상의 점도, 액적 내부의 순환, 계면에서의 부분적인 순환, 계면의 점도특성, 액적 입도분포가 상대점도에 미치는 영향을

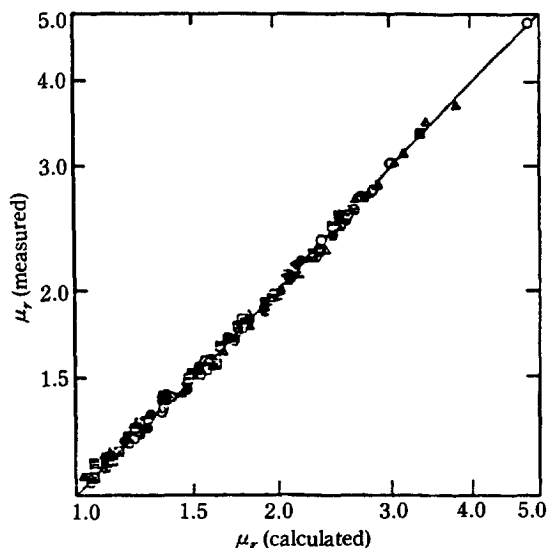


Fig. 2. Comparison of relative viscosities between calculated values and published data [6,17,18,20].

내포한 상수들이다. Table 1에서 보는 바와 같이 상수 A와 B는 계를 구성하는 물질에 따라서 0.99에서 4.0, 1.32에서 5.28 사이에 분포되어 있다. 이런 현상은 임의의 액적 입도분포를 내포한 고농도의 분산계에서 상대점도는 분산계를 구성하는 물질의 물리적 특성, 분산상의 부피농도는 물론 액적 입도분포와 함수관계를 나타내고 있다는 것을 설명하고 있다. 더욱이 액-액 분산계의 상대점도를 분산상의 부피농도만의 함수로 표현한 상대점도식의 값과 실험치 사이의 오차가 최소 0%에서 최대 60%까지를 나타내고 있는 반면, 분산상의 액적 입도, 입도분포 등의 영향을 고려한 본 연구의 상대점도식은 최대오차 5% 이내에서 실험치와 잘 일치하고 있다. 따라서 액-액 분산계의 상대점도는 액적 입도 및 입도분포 등과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 또한 Table 1의 결과는 고농도의 분산계에서의 상대점도에 관한 본 모델을 에멀전 영역까지 확장하여 적용할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 3은 여러 종류의 분산계에 대하여 본 연구의 결과와 실험치 사이에 식 (30)으로 정의된 오차 %를 분산상의 부피농도에 따라서 나타낸 그림이다. 이 결과에

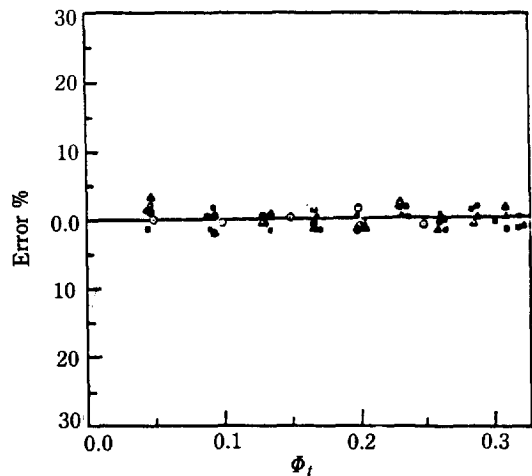


Fig. 3. Error percentage between the measured relative viscosities and the values calculated by the equation (30) according to the volume concentration of the dispersed phase.

○ : in toluene-95% glycerin dispersion, ● : in toluene-89% glycerin dispersion, △ : in toluene-76% glycerin dispersion, ▲ : in toluene-82.5% glycerin dispersion, □ : in ethylene glycol-M oil dispersion, ■ : in M oil-ethylene glycol dispersion.

의하면 오차 %는 부피농도의 변화에 관계없이 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. Einstein 식, 지수식 및 Taylor 식은 분산상의 농도가 증가함에 따라 오차 %가 증가하는 현상을 나타내었으며, 분산상의 농도가 영에 접근하는 경우에만 실측치에 접근하는 경향을 나타내었다. 그러나 본 연구의 결과는 분산상의 농도 0%에서 30%까지에 걸쳐 실측치에 아주 접근함을 알 수 있었다.

4. 결 론

고농도의 분산계에서 분산상의 부피농도와 액적 입도 및 입도분포가 상대점도에 미치는 영향을 연구한 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 액-액 분산계의 상대점도를 분산상의 부피농도의 함수관으로 표현된 상대점도식의 값은 실측치와 최소 0%의 오차에서부터 최대 60%의 오차를 나타내어 액-액 분산계의 상대점도는 분산상의 부피농도만의 함수가 아니라는 것을 알 수 있다.

2. 임의의 액적 입도분포를 내포한 분산계에서 분산상의 액적들을 균일한 크기의 구형 액적들로 구성된 수 개의 군으로 나누고 희박한 농도의 각 군이의 연속상에 연쇄적으로 첨가되는 상태로 계를 해석하였다. 이때 각 액적 군에 대하여 Oldroyd 상대점도식을 적용함으로써 다음 수학적 모형을 유도하였다.

$$\mu_r = \exp [A \Phi_i + B \Phi_o]$$

윗 식에서 A와 B는 연속상과 분산상의 점도, 분산상의 액적 입도분포, 분산상의 액적 직경, 분산상과 연속상 계면의 점도 특성의 함수로 표현되며, 분산계를 구성하는 물질에 따라서 0.99에서 2.43, 1.32에서 3.81 사이에 분포되어 있었다.

3. 문헌에서 발췌한 여러 종류의 분산계의 상대점도에 관한 실험치와 본 연구의 계산치를 비교한 결과, 오차는 0%에서 3.86%에 걸쳐 분포되어 있었고 평균 오차는 1.12%를 나타내었다.

4. 본 연구에서 제시한 분산계의 상대점도에 관한 모형을 예열전계와 마이크로 예열전계에 대하여 적용시켜 본 결과, 계산치가 0%에서 4.09%의 오차범위 내에서 실험치와 일치하였다.

5. 본 연구의 결과와 실측치 사이의 오차는 분산상의 부피농도에 따라서 어떤 경향을 나타내는 것이 아니라, 농도에 관계없이 균일하게 분포됨을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

- A, B : constants
 d, d_i : diameter of drops
 f_i : volume fraction of drops
 K : constant
 V_c : volume of the continuous phase
 V_d : volume of the dispersed phase
 V_i : volume of drops having diameter d_i in the dispersed phase
 V_t : total volume of a dispersion

Greek Letters

- μ_c : viscosity of the continuous phase
 μ_{cd} : viscosity of the pseudo-continuous phase
 μ_d : viscosity of the dispersed phase
 μ_d : effective viscosity of the dispersed phase
 μ_r : relative viscosity of a dispersion
 $\mu_e, \mu_{e,i}$: effective viscosity of a dispersion
 Φ : volume concentration of the dispersed phase in a dispersion
 Φ_i : fractional volume concentration of drops
 Φ_o : volume concentration of the dispersed phase molecularly solubilized in the continuous phase

REFERENCES

- Matsumoto, S. and Sherman, P.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **30**, 525 (1969).
- Djakovic, L., Dokic, P., and Redivojevic, P.: *Kolloid-Z.*, **244**, 324 (1971).
- Djakovic, L., Dokic, P., Redivojevic, P., and Kler, V.: *Colloid & Polymer Sci.*, **254**, 907 (1976).
- Djakovic, L. and Dokic, P.: *Colloid & Polymer Sci.*, **256**, 1177 (1978).
- Mooney, M.: *J. Colloid Sci.*, **6**, 162 (1951).
- Kim, K.J.: M. E. Thesis, Ajou Univ., Suwon, Korea (1983).
- Einstein, A.: *Ann. Phys.*, **19**, 286 (1906).
- Einstein, A.: *Ann. Phys.*, **34**, 591 (1911).
- Thomas, D.G.: *J. Colloid Sci.*, **20**, 267 (1965).
- Guth, E. and Simha, R.: *Kolloid-Z.*, **74**, 266 (1936).
- Saito, N.: *J. Phys. Soc.(Japan)*, **5**, 4 (1950).
- Vand, V.: *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 217 (1948).
- Manley, R.S.T.J. and Mason, S.G.: *Can. J. Chem.*, **33**, 763 (1955).
- Happel, J.: *J. Appl. Phys.*, **28**, 1288 (1957).
- Barnea, E. and Mizrahi, J.: *Chem. Eng. J.*, **5**, 171 (1973).
- Oldroyd, J.G.: *Proc. Roy. Soc. Ser. A.*, **218**, 122

- (1953).
17. Oldroyd, J.G.: *Proc. Roy. Soc. Ser. A.*, **232**, 567 (1955).
18. Falco, J.W., Walker, R.D., and Shah, D.O.: *AIChE J.*, **20**, 510 (1974).
19. Leviton, A. and Leighton, A.: *J. Phys. Chem.*, **40**, 71 (1936).
20. Barnea, E. and Mizrahi, J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 120 (1976).