

## 溶解過程을 同伴하는 固·液系 混合에 關한 考察

黃 正 儀\* · 姜 錫 浩\*\*

### A Study on Solid-Liquid Mixing System Accompanying Dissolution Process

J. W. Hwang\*, S. H. Kang\*\*

\*Dept. of Chemistry, Kyongpuk National Univ.

\*\*Dept. of Chem. Eng., Chunggu College

In a cylindrical mixing tank, several mixing effects have studied with the aid of the dissolution rate constant  $K$  induced by Hixon. The solid-liquid mixing system consists of two cases, one contains larger amounts of solid  $\text{NaCl}$  (180g of  $\text{NaCl}/1$  of water) compared with those of liquid water. The other small amounts of solid salt (50g of  $\text{NaCl}/22$  l of water).

For the former, four kinds of agitators are used to compare their agitation characteristics. The mixing effect of the 4-bladed, and the 6-bladed paddle agitators are more excellent than that of the 6-straightly bladed, and the 6-curved-bladed turbine agitator.

The mixing effect increases proportionally according to the increasing rpm of agitation. For the latter, three kinds of agitators are used and the mixing effect of the straightly-bladed turbine is better than that of the 4-bladed paddle, and worse than that of the 6-bladed paddle agitator.

The influence of rpm of agitation increases the mixing effect in the lower range of rpm, but for the higher speed than 360 rpm, the mixing effect is invariable. And the influences of solid amounts on  $K$  values are also researched and compared with a new method for illustrating the mixing effect.

#### I. 序 論

混合系는 크게 分類해서 固·固, 固·液, 氣·液 및 液·液系 등으로 나눌 수가 있으나 각각의 系가 적용되는 分野는 전혀 다르다. 이러한 系의 混合은 理想的 完全混合의 程度와 그에 所要되는 最少時間 및 動力의 三要素에 관련되는 일이기 때문에 混合現象에 관한 研

究는 주로 이들 3要素 사이의 關係를 究明하는데 集中되고 있다. 이 중에서 液·液系의 混合은 混和性液體인 경우에는 混合時間에 對한 고려를 할 필요가 없을 정도로 빠르므로 flow-mixing이 더욱 有效적이다.<sup>1,2)</sup>

한편 固·固系 混合에 있어서는 요구되는 完全混合의 程度를 實驗의 혹은 統計의 方法에 依해서만 推定할 수가 있어서 理論의 展開가 보다 곤란한 형편이다.<sup>3)</sup>

이와는 달리 固·液系의 混合에서는 混合度를 나타내려는 試圖가 보다 많았으며 이론적 연구나 실험적

\* 慶北大 文理大 化學科

\*\* 靑丘大 化工科

고찰의 成果가 크다. 혼합도를 결정하는데 있어서는 固體粒子가 液體內에서 용해하는 용해속도를 비교하는 방법이 사용되고 실제로 많은 研究가 이루어졌으며 混合時間과 所要動力에 관한 關係式이 提案되기도 하였다.<sup>5,6,7)</sup>

本 論文에서는 溶解過程을 同伴하는 固·液系의 混合을 供給되는 固體量이 많은 경우와 固體量이 적은 경우의 攪拌特性을 圓筒型混合槽에서 4種의 攪拌翼을 사용하고 그외의 變數 즉 攪拌翼의 回轉數 및 液體에 대한 固體의 供給量을 變化시켜서 이들 變數의 影響을 混合時間에 따라서 調査하였다.

## II. 實驗裝置 및 方法

### A. 裝置

混合槽는 지름 30cm, 높이 45cm의 圓筒型이며 그 밑 바닥에는 지름 5cm 인 sleeve(길이 10cm)를 달아서 回分操作은 물론 連續混合操作에 대한 混合效果를 測定할 수 있게된 장치이다(Fig. 1). 攪拌翼은 paddle型 2種(A, B), turbine型 2種(C, D)등의 4個이며 각 攪拌翼의 지름은 10cm 이다. 攪拌軸은 1cm의 지름이고 그 回轉數는 160, 360, 800 rpm 등으로 可變이다.

### B. 試料

固·液系混合에 사용되는 試料는 가능한대로 混合度(混合效果)를 쉽게 측정할 수 있는 物質들이 사용되는데 소금은 대량으로 얻을 수 있고 그 粒子의 크기에 따르는 溶解速度<sup>9)</sup>의 差異는 있으나 均一한 粒徑을 선택한다면 混合 tank 안에서 용해속도를 조사하는데

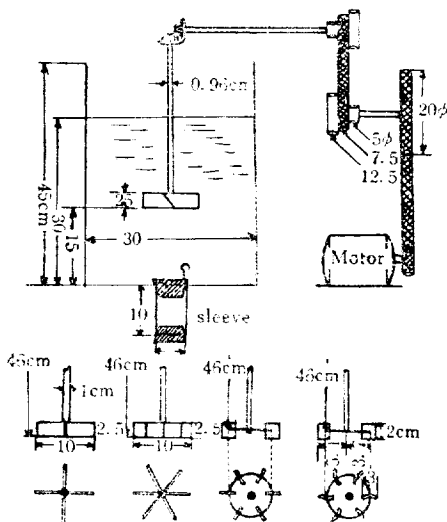


Fig. 1. The Schematic Diagram of the Apparatus and Detail of the Agitators

매우 적당한 것이며 액체로서는 上水道水를 사용할 수 있다.

固·液系 混合에서는 固體의 表面積이 용해속도에 영향을 주므로<sup>9)</sup> 固體의 供給量이 액체에 비하여 많은 경우에는 王소금을 사용하였고 그 粒度分布는 Table 1과 같다. 한편 固體의 供給量이 적은 경우에는 용해속도를 촉진시키기는 하지만 소량의 고체가 사용되므로 큰 粒子의 소금을 사용하면 粒度에 의한 영향이 너무 커지므로 粒度가 작은 再製鹽이 사용되었는데 細鹽의 成分分析値는 Table 2와 같다.

粒子크기에 대한 영향을 조사하였는데 이때 사용된 용융소금입자의 크기는 지름 4.3cm 이고 무게 80g의 球形粒子였다. 다른 크기의 粒子에 대하여는 調査하지 않았다.

Table 1. Screen Analysis of Coarse Crystalline NaCl Salt Particle Top-fed

Tyler Std Screen Mesh	+4	4/5	5/7	7/10	10/14	-14
Weight %	2.0	9.8	25.2	25.0	17.2	9.1

Table 2. Screen Analysis of Fine Crystalline NaCl Salt Particle Sleeve-filled

Tyler Std Screen Mesh	+8	8/14	14/20	20/35	-35
Weight %	8.1	64.7	23.3	3.8	0.1

### C. 結晶소금의 供給 및 分析方法

混合槽에 供給하는 固體의 량에 따라서 그 용해속도를 측정하는 방법을 다르게 하였는데 固體의 供給量이 적은 경우에는 용액 단위량에 대한 소금의 량이 매우 적으므로 실험오차를 줄이기 위하여 물을 넣지 않은 tank의 바닥 sleeve 洞空 속에 미리 소량의 소금을 充填하고 고무마개를 눌러서 물을 넣은 뒤 定常流動狀態가 되도록 한 뒤에 고무 마개를 제거하는 순간부터 시간을 측정하고 각 시간마다 액 속에 담근 電氣傳導度測定用 cell에 연결한 conductivity bridge의 저항을 읽도록 하였다. Cell의材質은 stainless steel로 하였고 cell 자체의 cell constant는 比較實驗이므로 定하지 않았다. 液內의 cell의 위치는 교반축과 교반탱크 벽의 中間點에서 水面下 10cm 되는點이다. Bridge의 눈금판에서 읽은 용액의 저항 R ohm 의 물 22l 속에 녹은 소금의 량 W'g 을 나타내는 例는 Fig. 2에 보였다.

한편 固體의 供給量이 많은 경우에는 앞에서와 같이 물을 tank의 30cm 높이 까지 채우고 攪拌翼의 位置는 中心바닥으로부터 15cm 되는點에 있도록 하고 물의 流動狀態가 定常狀態가 되게 한 후 王소금을 톨 1/當 50g, 180g 혹은 360g 씩 5秒內에 投入하고 그 순간부터

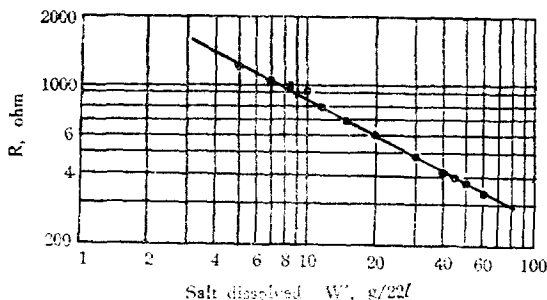


Fig. 2. Calibration Chart of R ohm to W' gram of Salt Dissolved

1, 2, 5, 10 분 경과할 때 cell의 위치와 같은點에서 filter 달린 10ml 흡피펄로 試料溶液을 取하고 증발접시에 옮겨 120°C 以下에서 건조하여 남은 찌꺼기를 용액중에 녹여있는 소금의 량 W' 로 하였다.

球形粒子的 경우에는 앞에서 사용한 細鹽을 800°C 에서 용융하여 球形으로 成形한 것인데 역시 전도도 측정으로서 용액의 농도를 측정하고 混合度の 表示法에 대한 理論을 考察하였다.

### III. 結果와 檢討

#### A. 混合度の 表示法

溶解性 固體가 液體에 용해하는 速度를 비교함으로써 混合現象을 論한 例는 1931年 A. W. Hixon<sup>8,9,10)</sup>에 의한 것이 처음인데 그의 三乘根의 方程式<sup>9)</sup>이 混合時間 및 기타 混合條件의 影響을 比較하는데 사용되었으나 混合에 所要되는 動力에 관한 研究가 이루어진 것은 그뒤의 他研究者들<sup>11,12)</sup>에 의한 것이 많다.

Hixon<sup>10)</sup>은 固·液系 混合에서의 混合度を 結晶固體의 溶液內에서의 溶解速度定數로서 표시하였고 이것은 Fick's Law

$$\frac{dW}{d\theta} = -kS(C_s - C) \quad (1)$$

에 의해서 誘導된다. W는 混合이 시작된 후  $\theta$  時間에 溶液中에 남아있는 固體의 무게, S는 그때의 結晶이 가지는 全表面積,  $C_s$ 는 飽和狀態에 있어서의 溶液의 濃度 즉 용액의 부피 V속에서 녹을 수 있는 固體의 最大 무게  $W_s$ 로 表示되며, C는  $\theta$  時間에서의 濃도 즉  $\frac{W_s - W}{V}$ 가 된다.  $W_s$ 는 용해에 관하여는 액체 V에 공급되는 결정 고체의 무게이다. (1)式은 다음과 같이 變形되는

$$V \left( \frac{dW}{d\theta} \right) = -kS(W_s - W_0 + W) \quad (2)$$

또  $S = k_1 W^{2/3}$ 이므로  $W_s - W_0 = g$ 라고 두면

$$V \left( \frac{dW}{d\theta} \right) = -KW^{2/3}(g + W) \quad (3)$$

메이 成立한다. (3)式을 積分하기 위해서 (4)式과 같이 變形하면

$$V \int_{W_0}^W \frac{dW}{W^{2/3} + W^{5/3}} = -K \int_0^\theta d\theta \quad (4)$$

가 된다. (4)式을 積分하면

$$K_1 \theta = \frac{V}{a^2} \left[ \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2\sqrt{3}a(b-x)}{3a^2 + (2b-a)(2x-a)} + 1.1513 \log \frac{(a+b)^2 (a^2 - ax + x^2)}{(a+x)^2 (a^2 - ab + b^2)} \right] \quad (5)$$

를 얻는데 여기서  $a = g^{1/3}$ ,  $b = W_0^{1/3}$ ,  $x = W^{1/3}$ 이며 固體가 液體에 溶解하는 速度를 表示하는 一般式으로 알려져 있어서 溶解速度定數  $K_1$ 이 混合의 程度를 表示하는데 쓰인다. 全實驗에 대하여 V를 一定하다고 두면

(i) 混合이 일어나는 系에 供給되는  $W_0 = W_s$  되게 한다면

$$K_2 \theta = (W^{-2/3} - W_0^{-2/3}) \quad (6)$$

이 成立된다.

(ii) 또 용해과정에서 용액의 농도 변화가 무시될 수 있다면 (1)式은  $\frac{dW}{d\theta} = -kSC_k = -K_3 W^{2/3}$ 가 되어서

$$K_3 \theta = W_0^{1/3} - W^{1/3} \quad (7)$$

이 된다.

(iii) 또 용해가 일어나는 동안에 고체의 표면적의 변화가 없다고 가정하면  $S = k_1 W_0^{2/3}$ 가 되므로

$$K_4 \theta = \ln W_s - \ln(W_s - W_0 + W) \quad (8)$$

이 된다.

따라서 混合度は (5), (6), (7) 및 (8)式 中の K들로서 表示되며 各 變數에 의한 K 값을 비교하여 混合效果를 比較한다. (5)式의  $K_1$  값 계산이 복잡하므로 (7)式의  $K_3$  값을 쓰는데  $K_1$ 과  $K_3$  값은 Table 3에 比較하였다. 각  $\theta$ 에서  $K_1$  및  $K_3$ 의 값은 서로 10<sup>2</sup> 位數의 差異가 있는데  $K_3$ 의 誘導에 있어서  $C = C_k =$ 一定이라는 假定으로 인한 結果이며 그 이외의 근소한 差異는 실험오차의 限界를 고려한다면 滿足할 수 있다. 따라서  $K_3$ 가 여러가지 混合變數에 따르는 混合效果를 表示하기에 充分한 측정결과가 된다. Table 4도 역시

Table 3. Comparison of  $K_1$  and  $K_3$  (Run No. 18) at  $W_s = 180g/l$ , Agitator=B rpm=160 and Baffle=1

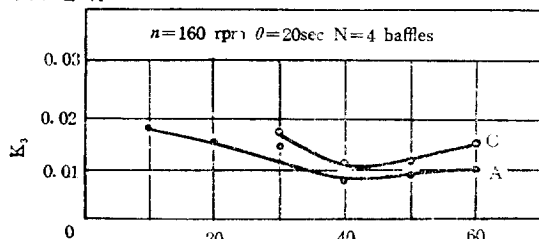
$\theta$ (min)	1	2	5	10	20
Salt dissolved $W' = W_s - \text{ог}/l$	108.4	142.8	153.2	153.8	154.7
Salt remained $W$ (g/l)	71.6	37.2	26.8	26.2	25.3
$X = W^{1/3}$	4.18	3.33	2.99	2.96	2.92
$K_3$	1.47	1.15	0.53	0.27	0.14
$K_1 \times 10^2$	1.53	1.31	0.71	0.36	0.18
$K_1$	0.0153	0.0131	0.0071	0.0036	0.0018

$K_1$ 과  $K_3$ 의 比較表인데 용융염에 대한 것이며  $K$  값들이 시간에 따라서 달라지는 정도는 Table 3과는 다르게 一定値를 나타내지만 역시  $\theta$ 가 작은 범위에서는  $K$  값이急變한다.

Table 4. Comparison of  $K_1$ ,  $K_3$  and  $K_4$  For Molten Salt-Sphere that is at  $W_0=82.3\text{g}/22\text{l}$ , Diameter = 4.3cm, Agitator=B, rpm=360 and Baffle=4

$\theta$ (min)	0.5	1	2	5	10	20
Salt dissolved $W'$ (g/22l)	3.1	4.3	7.7	18.1	34.7	75.2
Salt remained $W$ (g/22l)	79.2	78.0	74.6	62.2	47.6	7.1
$X=W^{1/3}$	4.92	4.27	4.21	4.00	3.62	1.92
$K_1 \times 10^4$	0.456	0.301	0.280	0.266	0.276	0.463
$K_3$	0.120	0.080	0.070	0.070	0.073	0.122
$K_4 \times 10^3$	0.340	0.230	0.020	0.200	0.190	0.210

한편  $K$  값은  $W_0$ 의 變化에 영향을 받는다. 結晶소금을 充塡하였을 때 소금이 완전히 녹더라도 용액의 농도 변화는 실제로 무시할 수 있으므로  $K_3$ 만으로 混合度를表示할 수가 있다. Fig. 3은  $W_0$ 에 따른  $K$ 의 變化를表示한다.



$W_0$  = initial amount of salt charged, g/22l  
Fig. 3.  $K_3$  Relative with  $W_0$  Charged

## B. 測定結果

試料소금을 投入(或은 sleeve 마개를 除去)한 뒤, 각 시간마다 측정된 용액전기저항으로부터 계산한  $W'$ 는 Fig. 4에 그 一部를 보였다.  $\theta$ 와  $W'$ 는 直線的 關係를

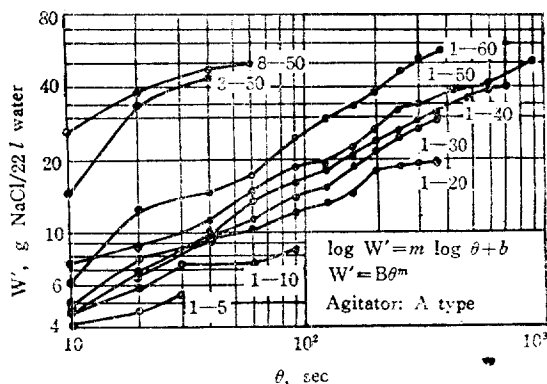


Fig. 4. Logarithmic Plot of  $W'$  with  $\theta$

Note: The numbers of line plotted designates  $n-W_0$  that is  $n=\text{rpm}$ , and  $W_0=\text{g}/22\text{l}$

보이므로 實驗値의 信賴度를 增加시킨다. 이 直線的 關係로부터 얻어지는 各線의 기울기  $m$ 가  $W'$ 에 영향을 받는 정도는 (III-E)項에 論한다.

## C. 攪拌翼의 形態

Fig. 5는 攪拌翼 A, B, C에 따라서  $K_3$ 의 차이를 나타낸 것이다. 소금의 充塡量이 5~60g/22l 되는 각 경우에서도 類似한 結果를 얻었다. 같은 형태의 교반날개의 크기와 混合槽의 크기의 相關關係에 따르는  $K_3$ 의 變化에 대한 調査<sup>5)</sup>는 되어 있으나 형태가 다르고 교반날개의 크기가 같은 것들 사이에 생기는 差異를 究明한 예는 文獻에서 發見하지 못하였다.

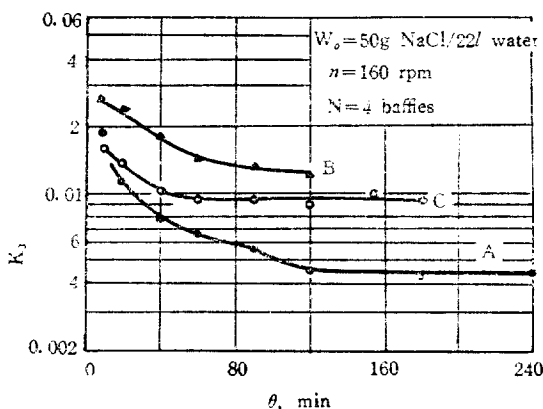


Fig. 5. Plot of  $K_3$  and  $\theta$  in the Case of Small Amounts of Salt Filled in the Bottom-hole

한편 投入하는 소금의 量이 많은 경우에 대한 예는 Fig. 6에 표시하였다.  $K_3$ 가 時間의 경과에 따라서 감소하는 현상은 녹은 소금의 量이 증가하므로 固·液의 境界에서의 농도차이가 작아지는데 原因이 있다고 본다.  $K_3$ 로 比較하면 6-bladed-paddle型 (B)는 가장 混合效果가 좋고 다음 A, C, D의 順으로 낮아짐을 보인다.  $\theta=10\text{min}$  이후에서는 교반날개의 형태에 관계없이  $K_3$ 값이 一致하는데 이것은 混合效果의 比較를 농도차이가 큰  $\theta=5\text{min}$  以前에 行하는 것이 妥當함을 나타내는 것이다.

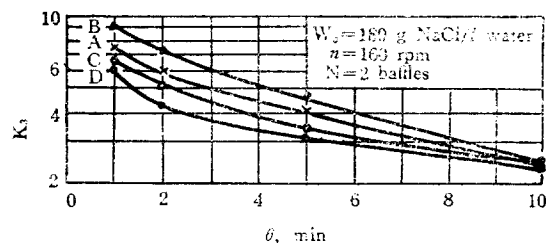


Fig. 6. Plot of  $K_3$  and  $\theta$  in the Case of Large Amounts of Salt Fed from the Top

또 용융된 球形소금입자를 試料로 사용하고 攪拌翼 B, D에 대하여 조사한 바로는  $K_3$  값이 시간에 따라서 변화하지 않으나 초기 시간에서의  $K_3$  값은 급격한 변화를 주었다(Table 4 參照). B 및 D型的 교반날개에 따른  $K$  값이 차이도 매우 작는데 이것은 용융된 상태의 NaCl 성분이 액체에 용해되는 속도가 너무 느린데에 원인이 있고 교반익에 따르는 差異를 比較하기가 곤란함을 알 수 있다.

#### D. 攪拌速度的影響

Sleeve-hole 에 소금을 充塡하고 3 段의 回轉數에 대하여  $t=20\text{sec}$ 에서의  $K_3$ 를 Fig. 7에 보였다. 360rpm 이상에서는  $K_3$ 가 回轉數에 영향을 거의 받지 않고 그 이하에서는 급격한 증가를 보이는데  $K_3$ 를 포함하는 Sherwood數가 Reynolds數 $=6.7 \times 10^4$ 의 前後에서 서로 相異한 方程式으로 表示되는 Hixson<sup>4)</sup> 및 大山<sup>13)</sup>의 研究와 定性的으로 類似한 結果임을 알 수 있다.

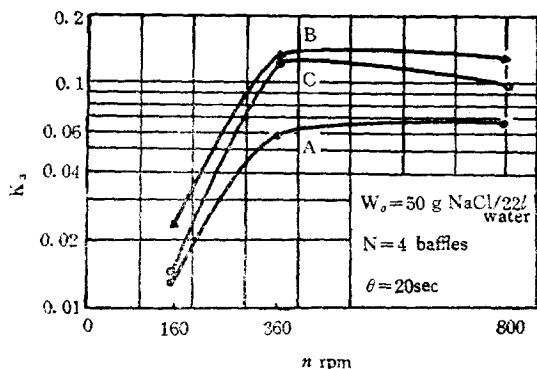


Fig. 7.  $K_3$  vs rpm of Agitation Speed for Small Amounts of Salt filled in the Sleeve

한편  $W_0$ 가 큰 값일 때에는  $K_3$ 가 rpm의 증가에 따라서 계속 증가함을 보인다(Fig. 8). rpm의 變化를 더 많이 許容치 못한 까닭에 確實한 結論을 내릴 수 없으나 소금의 供給量이 많은 경우에는 360rpm 부근의  $K_3$

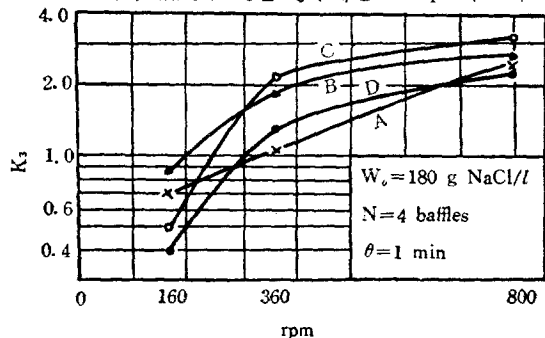


Fig. 8.  $K_3$  vs. rpm for Large Amounts of Salt fed from the Top

로 판단할 때 혼합효과는 C, B, D, A의 순서로 감소함을 본다. 이것은 소금의 充塡量이 적은 경우와는 對照인데  $W_0$ 의 증가에 따라서  $K_3$ 값이 rpm에 의하여 더욱 큰 영향을 받는다는 解析이 된다.

#### E. 混合效果의 다른 表示法

Fig. 4에 나타난  $\theta$ 와  $W'$ 의 plot의 기울기  $m$ 은 混合效果에 미치는 固/液의 比에 영향을 받음을 알 수 있고 이  $m$  값으로서 混合效果를 나타내는 새로운 방법이 될 可能性을 보인다.  $W_0$ 에 대한  $m$ 의 plot는 Fig. 9에 있는데,  $m$ 이 용해속도 즉 혼합효과를 定性的으로 표시할 뿐이나  $m$ 은 一回의 실험에서 한 값 뿐인데 Fig. 3의  $K_3$ 는 一回 실험에서 많은 값을 얻을 수 있으므로 定性的인 影響을 끼침을 알 수 있다.

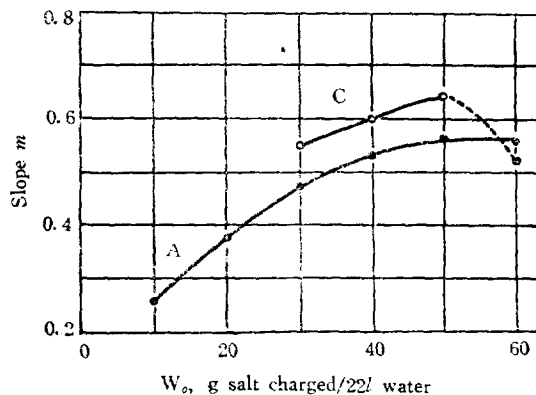


Fig. 9. Estimation of Mixing Effect depending upon  $W_0$ . (Refer to Fig. 4)

#### IV. 結 論

圓筒型 混合槽에서 溶解過程을 포함하는 固·液系의 混合에서 固體의 量이 液體의 量에 비하여 많을 때에는 paddle型 攪拌翼(A, B)는 turbine型 攪拌翼(C, D)보다 混合效果가 좋으며 회轉數의 증가에 따라서 우수한 효과도 있다.

固體의 量이 보다 적은 범위에서는 360rpm 부근에서 混合效果가 急變함을 定性的으로 밝혔고 교반익 C, B, A의 順으로 그 효과에 차이가 있음을 알았다. 소량의 고체를 용해시켜서 측정한 混合度의 表示는 溶解速度 定數  $K_3$ 에 의한 것이 가장 適當하고 調査方法의 改善만 이루어진다면 液·液系에도 적용할 수 있는 可能性을 보였다.

混合에 관계하는 고체의 量이 적을 때에는 混合效果의 다른 표시법으로 時間과 溶解量  $W'$ 에 의해서 구해지는  $W'=B\theta_m$ 의 關係式중의  $m$ 값으로 표시할 수 있다.

## 記 號

$a = (W_s - W_e)^{1/3}$   
 $b = W_e^{1/3}$   
 $k, k_1$  = Proportional constant  
 $K, K_1$  = Dissolution rate constant for the general case (cm/sec)  
 $K_2$  = Dissolution rate constant for saturated concentration of solid salt fed (cm/sec)  
 $K_3$  = Dissolution rate constant for negligible concentration change (cm/sec)  
 $K_4$  = Dissolution rate constant for constant solid surface assumed (cm/sec)  
 $m$  = Slope of the line constructed by  $\log W'$  and  $\log \theta$   
 $n$  = Revolution per minute of agitator  
 $N$  = Number of baffles attached to the tank wall  
 $R$  = Resistance of the mixed solution detected by the conductivity bridge (ohm)  
 $V$  = Volume of water fed in the tank (l)  
 $W$  = Weight of solid NaCl remained in the tank at  $\theta = 0$  (g/l) or (g/22l)  
 $W_e$  = Weight of solid NaCl charged at  $\theta = \theta$  (g/l) or (g/22l)  
 $W_s$  = Weight of Solid NaCl at saturation assumed (g/l) or (g/22l)  
 $W' = W_e - W$  = Weight of salt dissolved at  $\theta = 0$   
 $x = W^{1/3}$   
 $\theta$  = Mixing time (min) or (sec)

## 文 獻

1. J. H. Rushton, J. Y. Oldshue; Chem. Eng. Progr. **49** (4) 165 (1953)
2. 永田, 北村, 藤永, 谷井; 化學工學 **15** (2) 59 (1951)
3. W. L. Bader J. T. Banchero: Introduction to Chemical Engineering (McGraw-Hill Book Co.) pp. 609 (1955)
4. A. H. Hixson, S. J. Baum; Ind. Eng. Chem. **33**, 478 (1941)
5. A. H. Hixson; Ind. Eng. Chem. **25**, 1196 (1933)
6. 永田; 化學工學 **20**, (11), 610 (1956)
7. 永田, 横山, 南條; 化學工學 **17**, (3), 98 (1953)
8. A. H. Hixson, J. H. Crowell; Ind. Eng. Chem. **23**, (10), 1160 (1931)
9. A. H. Hixson, J. H. Crowell; Ind. Eng. Chem. **23**, (9), 1002 (1931)
10. A. H. Hixson, J. H. Crowell; Ind. Eng. Chem. **23**, (8), 923 (1931)
11. A. H. Hixson, S. J. Baum; Ind. Eng. Chem. **34**, 134 (1942)
12. J. H. Rushton; Chem. Eng. Progr. **46**, 467, (1950)
13. 大山, 遠藤; 化學工學 **20**, (12), 664 (1956)
14. 永田, 横山, 本堅宗; 化學工學 **15**, (2), 49 (1951)