

<總說>

表面張力이 蒸溜塔 効率에 주는 영향에 關하여

李 允 容*

1. 緒 言

蒸溜塔의 効率は 混合溶液의 物性, 塔의 運轉條件, 型式 및 構造에 큰 영향을 받는다. 따라서 蒸溜塔의 効率 예측, 設計改良 및 Scale-up을 하기 위해서는 塔 効率에 주는 이들 諸因子의 영향에 關한 광범한 知識이 필요하다. 이와 관련하여 최근 混合溶液의 表面張力과 塔 効率에 關한 研究는 큰 주목을 끌어 왔으며 이에 關한 知識에 많은 진보가 있었다.

2. 二成分系 混合液의 分類

蒸溜塔에서 塔頂에서 塔底部로 흐르는 還流의 表面張力은 그의 組成과 溫度가 變함에 따라 變하게 된다. Zuiderweg와 Harmens⁽¹⁾는 이 還流의 表面張力이 變하는 方向에 따라 二成分系 混合液을 세 가지로 分類하였다.

a. 表面張力 正系(Surface Tension Positive System)

低沸點成分의 表面張力이 高沸點의 表面張力보다 적어서 還流의 表面張力이 塔底部로 내려갈수록 增加하는 系.

b. 表面張力 負系(Surface Tension Negative System).

低沸點成分의 表面張力이 高沸點의 表面張力보다 커서 還流의 表面張力이 塔底部로 내려갈수록 減少하는 系.

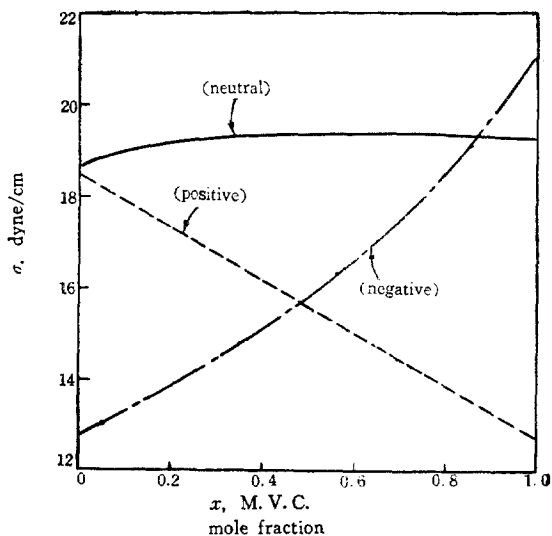
c. 表面張力 中性系(Surface Tension Neutral System)

또는 點成分과 高沸點成分의 表面張力이 거의 같거나 比 低沸揮發度가 매우 낮아서 還流의 表面張力 變化가 거의 없는 系.

그림 1에 몇 가지 二成分系 混合液의 表面張力과 組成 사이의 關係를 표시하였다.

3. 表面張力과 氣液接觸面積

蒸溜塔의 効率は 氣液接觸面積의 大小에 크게 左右



Positive: n-Heptane/Toluene
Negative: Benzene/n-Heptane
Neutral: Acetone/Methanol

Fig. 1. Variation of Surface Tension at Boiling Points with Mole Fraction of the M. V. C.

되어, 接觸面積이 크면 높아지고 反對로 接觸面積이 작으면 떨어진다. Tray 塔에서는 이 氣液接觸은 Tray 위의 液體와 이를 通過하는 上昇氣泡 사이에서 이루어져, 氣泡가 上昇 도중 깨지거나 다른 氣泡와 會合하면 接觸面積이 작아져서 塔의 効率が 낮아진다는 것을 예상할 수 있다.

Zuiderweg와 Harmens⁽¹⁾는 여러 가지 二成分系 混合液을 小形 實驗用 多孔板塔(Oldershaw Column)에서 蒸溜한 結果 그림 2에 표시한 것과 같이, 塔의 効率は 表面張力 正系의 경우가 表面張力 負系의 경우보다 훨씬 높으며 Tray 위의 氣液接觸은 그림 3에서 볼 수 있는 것과 같이 表面張力 正系에 있어서는 氣泡가 깨지거나 會合하지 않는 매우 安定한 泡沫狀으로 되고, 表

*韓國科學技術研究所

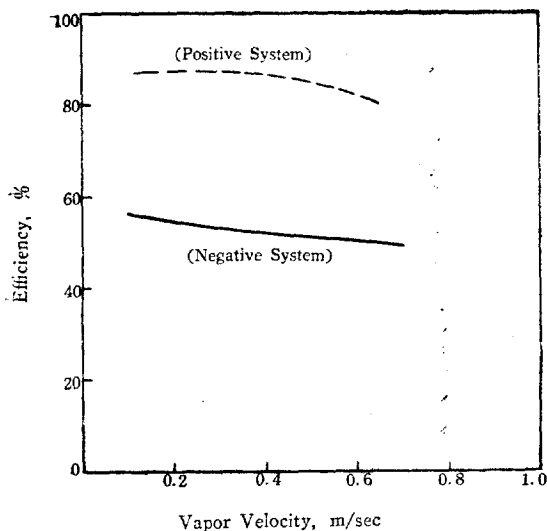


Fig. 2. Separating Power of Oldershaw Sieve Plates (Ref. 1)

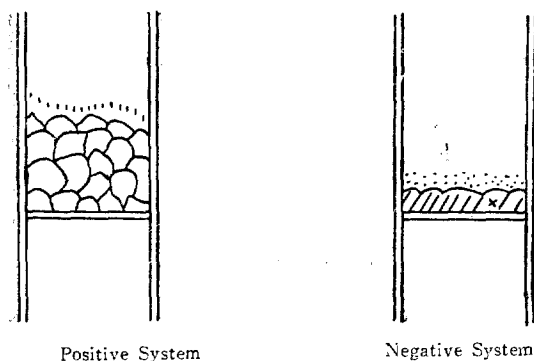
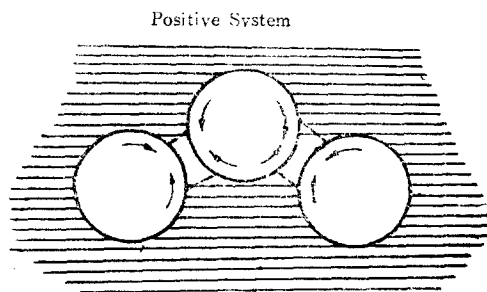


Fig. 3. Interfacial Structure on Oldershaw Sieve Plates

면장력 負系에서는 氣泡이 깨지거나 서로 會合하는 不安定한 모습으로 되어 있음을 관찰하였다. 이와 비슷한 결과는 그 후에 많은 연구자들에 의해서도 報告되었다. (2, 3, 4)

以上과 같은 二成分系 混合液의 表面張力 特性和 氣液接觸面積과 이에 따른 塔의 效率 사이의 關係를 Zuideweg과 Harmens⁽¹⁾는 다음과 같이 說明하고 있다. 表面張力이 큰 液體가 表面張力이 작은 液體와 接觸을 하던 急激한 收縮現象이 일어나는 Marangoni Effect⁽⁵⁾는 잘 알려져 있다. 이런 現象은 氣液接觸面에서도 物質傳達에 依해서 일어나는 表面張力勾配 (Surface tension Gradient)로 말미암아 일어날 수 있다. Tray 위에서 두 개의 氣泡이 接觸하게 되는 경우를 생각해 보면 物質傳達는 다른 部分의 液體에 比하여 두 氣泡이 接觸하고 있는 얇은 液膜에서 우선적으로 일어나서 比較的의 빨리 氣相과의 平衡狀態에 接近하게 되어 液膜의

低沸點成分濃도가 減少한다. 表面張力 正系의 경우에는 이 液膜의 表面張力は 液本體(Bulk liquid)의 表面張力보다 커지게 되며, 이로 인한 液膜의 收縮은 本體(Bulk)의 液을 끌어들이어 얇은 液膜을 補強한다. 이 結果 氣泡은 깨지거나 會合하지 않게 되어 Tray 위에는 安定한 泡沫이 形成된다. 한편 表面張力 負系의 경우



Shaded areas denote liquid of lower surface tension.

Fig. 4. Schematic Illustration of the Stabilization of Vapor Bubbles in a "Positive" System (Ref. 1)

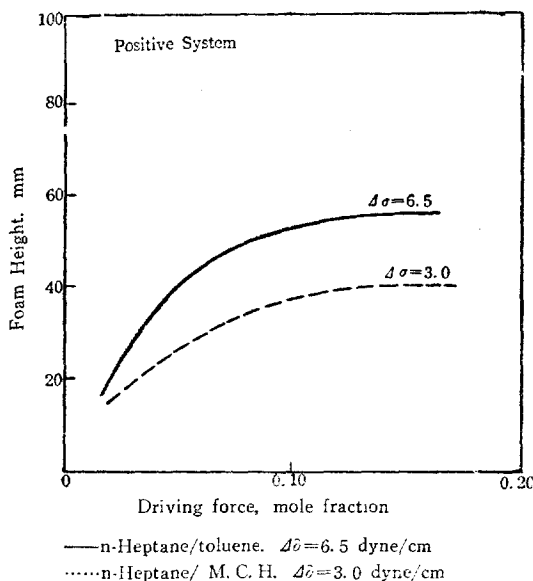


Fig. 5. Influence of Driving Force on Foam Height on Oldershaw Sieve Plates with Increasing Surface Tensions of Reflux (Ref. 1)

에는 氣泡 사이의 液膜의 表面張力は 液本體보다 적어지게 된다. 膜의 液體는 液本體 쪽으로 끌려가서 膜의 두께는 점점 얇아지게 되며, 이 結果 氣泡은 쉽게 깨지거나 서로 會合한다(Fig. 4 참조). 따라서 表面張力 負系에서는 表面張力 正系에 比하여 氣液接觸面積이 적어지며 塔의 效率도 낮아진다.

混合液 成分間의 表面張力差와 物質傳達速度의 大小는 氣液表面에서의 表面張力 勾配의 大小를 決定할 것

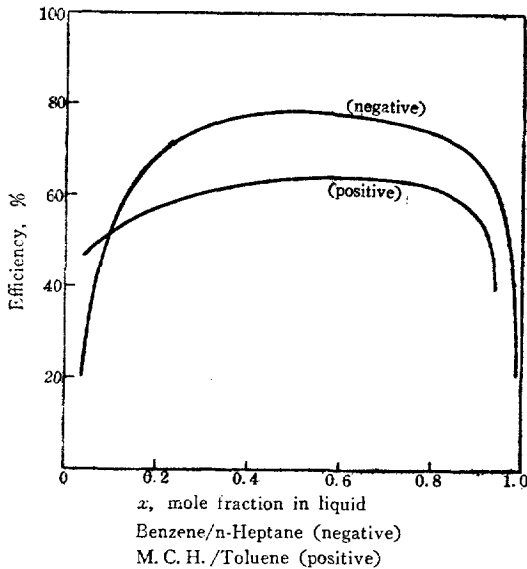


Fig. 6. Separating Power of Sieve Plates under Tray Condition (Ref. 10)

이고, 이것은 또한 Tray 위의 기액접촉면적에 영향을 줄 수 있을 것이다. 표면장력 정계에 있어서 Zuiderweg와 Harmens⁽¹⁾는 그림 5에 표시한 것과 같이 Tray 위의泡沫의 높이는 성분간의 표면장력차와 Concentration Driving Force에 비례하는 것을 관찰하였으며, 특히泡沫의 높이와 Concentration Driving Force(따라서 물질傳達速度)의 관계는 蒸溜塔의 効率과 混合液의 濃度간의 關係를 說明하는 데 많이 引用되었다.^(1,4,6,7) 그러나 Haselden과 Thorogood⁽⁸⁾는 표면장력 정계인 N_2-O_2 系를 小形 多孔板塔에서 관찰한 結果 泡沫高와 Concentration Driving Force는 比例하지 않으며, Driving Force가 적을 때에도 상당한 높이의 泡沫이 形成되는 것으로 보아 氣泡은 아주 적은 量의 物質 傳達로서도 充分히 安定된다고 記述하고 있다. 또한 Haselden과 Hart⁽⁹⁾는 混合液 成分간의 表面장력차의 크기와 泡沫高는 無關係를 관찰하였고, 실제로 氣泡의 安定性을 決定하는 基準은 氣液表面 局部에서 일어나는 表面장력의 時間變化率이라고 推測하고 있다.

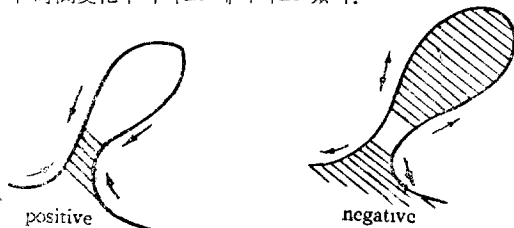


Fig. 7. Schematic Illustration of the Possible Effects of Surface Tension Difference on the Stability of the Neck During Drop Formation. Shaded Areas Denote Liquid of High Surface Tension. (Ref. 10)

Tray 塔에서 蒸氣速度가 增加하면 Tray 위의 氣液接觸機構는 液相連續인 Foam regime(Bubbly dispersion)으로부터 氣相連續인 Spray regime으로 根本적으로 變하게 되어, 蒸溜塔 効率에 미치는 證因子에 對해 再考를 해야 한다.

Sawistowski 等⁽¹⁰⁾은 蒸溜塔을 Spray Condition으로 運轉했을 때 그림 6에서 볼 수 있는 것과 같이 表面장력 負系가 正系보다 높은 效率를 나타냄을 發見했으며, 이 現象은 表面장력 負系의 경우에 正系보다 작은 液滴이 쉽게 形成되어 氣液接觸面積이 커진 結果라고 說明했다. 그림 7은 液體表面에서 液滴이 形成되는 機構를 나타낸다. 物質傳達는 液滴이 떨어지기 바로 直前 液體의 體積이 가장 작은 狹窄한 목(Neck)에서 우선적으로 일어날 것이다. 表面장력 負系의 경우에는 이 목의 表面장력은 다른 部分의 表面장력보다 적어진다. 따라서 Marangoni Effect는 이 목을 더욱 가늘게 할 것이고 液滴이 形成되는 것을 促進시킨다. 反對로 表

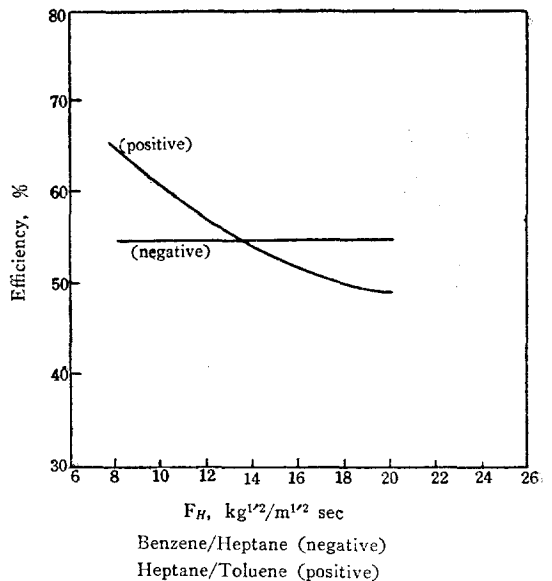


Fig. 8. Comparison of the Variation of Plate Efficiency with Hole Velocity for the Negative and Positive Systems (Ref. 11)

面장력 正系의 경우는 목에서의 表面장력이 增加되어 液滴形成이 저지되며, 結果적으로 氣液 接觸面積은 表面장력 負系보다 적게 된다. 그림 8은 表面장력 正系와 負系의 混合液을 多孔板塔에서 蒸溜했을 때의 塔의 効率과 蒸氣速度와의 關係를 明確하게 表示하고 있다. 即 蒸氣速度가 낮으면 表面장력 正系의 效率가 負系보다 높고 反對로 蒸氣速度가 크면 表面장력 負系의 效率가 正系보다 높아지는 것을 볼 수 있다.

液滴의 크기는 또한 液體의 絕對表面장력에도 영향

을 받으며, 表面張力이 적을수록 形成되는 液滴의 크기는 작아진다. (11, 12, 13, 14)

따라서 Spray Condition에서는 塔의 効率は 混合液의 表面張力이 적을수록 높아진다(Fig. 9). 이로부터 萬一 蒸溜塔의 Tray 間隔이 充分하여 飛沫同伴(Entrainment)으로 인한 効率低下를 무시할 수 있다면, 表面張力 正系 混合液의 경우 塔의 効率は 低沸點成分의 濃도가 커질수록, 높아지고 表面張力 負系 混合液의 경우에는 低沸點成分의 濃도가 적은 쪽에서 높아질 수 있다는 것을 예상할 수 있다.

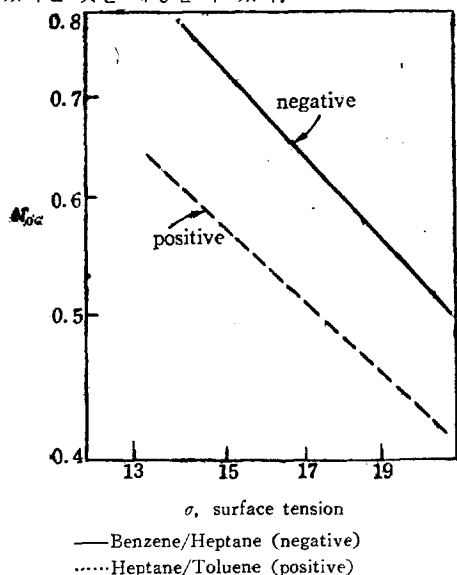


Fig. 9. Variation of Plate Performance with Surface Tension under Spray Conditions (Ref. 11)

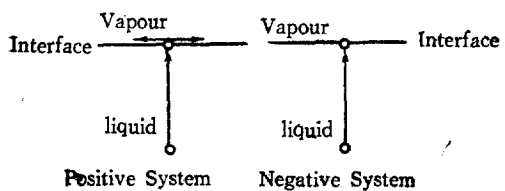


Fig. 10. Surface Renewal Model

4. 表面張力과 表面再生(Surface Renewal)

混合液의 表面張力이 蒸溜塔 効률에 주는 영향은 液相의 渦動과 氣液 接觸面의 表面 再生效果의 면에서도 고찰할 수 있다.

Danckwerts, Sawistowski 그리고 Smith⁽¹⁵⁾에 의하면, 相當한 液相의 渦動과 液膜物質傳達抵抗이 存在할 때는 表面張力 正系 混合液은 表面再生을 促進시켜 塔의 効률을 높이고, 反對로 表面張力 負系 混合液은 表面再生을 沮止시켜 塔의 効률을 낮춘다. 그림 10은

Danckwerts等⁽¹⁵⁾의 表面再生機構를 간단히 표시한 것이다. 氣液 表面의 液體에서는 液本體에 比하여 氣相과의 平衡狀態에 빨리 接近하게 되므로 低沸點 成分의 濃도가 液本體보다 적게 된다. 그래서 氣液接觸表面液體의 表面張力이 液本體에서보다 커지게 되는 表面張力 正系의 경우를 보면, 液相의 渦動으로 因하여 氣液表面에 닿는 Eddy는 低沸點成分의 濃도가 크고 表面張力이 적은 液體를 수반하게 된다. 이것은 氣液表面의 張力은 不均衡을 이루게 되고, 表面張力이 적은 液體가 Marangoni Effect에 依하여 表面上에 퍼지게 된다. 이런 現象은 계속 液相의 對流作用을 補強시켜 表面再生을 더욱 促進시키며, 이로 因하여 物質傳達係數는 높아지고 따라서 塔의 効률도 높아진다. 表面張力 負系의 경우에는 反對로 液本體로부터 氣液表面에 도달하는 液體는 氣液表面의 液體보다 큰 表面張력을 갖게 되고, 이 結果 이 液體는 表面에 퍼지지 않아 表面再生을 沮止한다. 따라서 物質傳達係數는 表面張力 正系와 比較하여 낮게 된다.

Grassman과 Anderes⁽¹⁶⁾, Anderes⁽¹⁷⁾ 및 Frank⁽¹⁸⁾ 등은 液體 內에 氣泡이 上昇할 때 物質傳達로 因하여 氣泡表面의 表面張力이 增加하면 物質傳達係數는 그 反對의 경우보다 높아지는 實驗結果를 얻은 바 있으며, 또한 Biddulph⁽¹⁹⁾는 氣液表面積이 一定하게 유지되도록 고안한 Pool Column의 効률이 表面張力 正系 混合液을 蒸溜할 때 더 높음을 관찰함으로써(그림 11) 表面再生理論을 確認하고 있다.

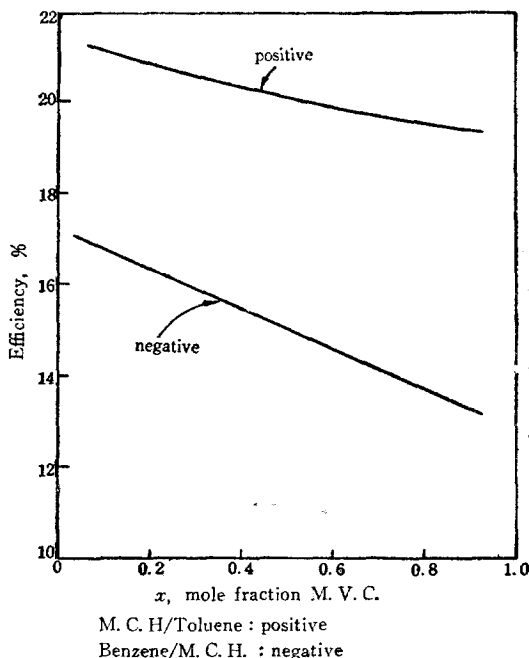


Fig. 11. Pool Column Results

또한 Danckwerts 등⁽¹⁵⁾은 表面張力 正系 混合液에 있어서 表面再生効果는 氣液表面에 惹起되는 表面張力勾配에 比例한다고 언급하고 있다. 그들에 依하면 氣液 表面의 表面張力勾配는 氣液表面液體와 液本體의 表面張力差에 比例하고, 이것은 또한 混合液의 濃도와 表面張力の 關係가 直線的(linear)이라면 Concentration driving force에 比例하게 된다. 따라서 二成分系 混合液에서 Concentration driving force는 어느 濃度에서는 最大值를 갖게 되므로 塔의 效率도 最大值를 갖게 된다. 그러나 Biddulph⁽¹⁹⁾는 Pool Column에서 成分間의 表面張力差가 다른 두 가지 表面張力 正系 混合液(Methyl cyclo hexane/Toluene과 Methanol/water)을 蒸溜했을 때 塔의 效率에 大差가 없고, 또 溶液의 組成을 變化시켰을 때 最大效率이 나타나지 않음을 관찰하였다.

5. 表面張力과 大形 蒸溜塔 效率

표 1에 몇 가지 大形 蒸溜塔의 效率를 混合液의 表面張力特性和 함께 표시하였다. 一般의 大形 蒸溜塔에서는 以上 記述한 表面張力의 影響이 크게 나타나지 않음을 볼 수 있다. 여기에는 여러 가지 原因이 있겠으나, 그 중에는 大形 蒸溜塔의 큰 蒸氣速度에 依한 液相의 渦動과, Tray 上的 높은 液高로 인한 어떤 代表的인 氣液接觸構造(泡沫 또는 Spray)의 形成不能 및 混合液의 不純物로 인한 表面張力影響의 消滅⁽¹⁵⁾ 등이 있을 것이다.

Table 1. Efficiency of Large Columns

Column Diameter	System	Efficiency	Ref.
18 in. (Sieve).	n-Heptane/Toluene(Positive)	9% increase compared to negative system	21
	Benzene/Toluene (Neutral)		
0.45 m (Sieve)	n-Heptane/Toluene(Positive)	85%	1
	Benzene/Toluene (Neutral)	80%	
4 ft. (Bubble-cap)	Cyclohexane/n-Heptane(Negative)	80%	22
5.5 ft. (Bubble-Cap)	Methylene Chloride / Ethylene Chloride	80%	22

6. 結 論

混合液의 表面張力과 蒸溜塔 效率과의 關係를 살펴 보았다. 混合液의 表面張力은 氣液表面積과 表面再生에 큰 影響을 주며, 이것은 또한 塔의 運轉條件과 塔의 大小에 따라 다르게 나타난다. 따라서 蒸溜塔을 Scale-up 하거나 設計할 때는 이 混合液의 表面張力이 주는 影響을 고려해야 한다.

使用 記號

- M. V. C : The More Volatile Component
 x : Mole fraction of the more volatile component
 N_{OG} : Number of overall transfer units.
 F_H : Hole F-factor.

참고 문헌

- Zuiderweg, F. J. and Harmens, A. *Chem. Eng. Sci.*, **9**, 89 (1958)
- Ellis, S. R. M. and Bennett, R. J. *J. Inst. Petrol*, **46**, 19(1960)
- Ellis, S. R. M., Barker, P. E., and Contractor, R. M. *Trans. Inst. Chem. Engrs (London)* **38**, 21 (1960)
- Catchpole, J. P. *Ph. D. Thesis University of Birmingham, England* (1962)
- Marangoni, C. *Ann. Phys. Lpz.*, **143**, 337(1871)
- Contractor, R. M. *Ph. D. Thesis. University of Birmingham, England* (1959)
- Marsan, A. *Ph. D. Thesis. University of Birmingham, England.* (1966)
- Haselden, G. G. and Thorogood, R. N. *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **42**, 81 (1964)
- Haselden, G. G. and Hart, D. J. *Int. Symp. Distillation (Brighton)*, (1969)
- Sawistowski, H., and Bainbridge, G. S. *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 993 (1964)
- Sawistowski, H. and Fane, A. G. *Int. Symp. Distillation (Brighton)*, (1969)
- Vermeulen, T., Williams, G. M. and Langlois, G. E. *Chem. Eng. Progr*, **51**, 85 F (1955)
- Hassod, D. and Mitzrachi, J., *Trans. Inst. Chem. Engrs (London)*, **39**, 415 (1961)
- Degoedern, C. W. T. *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 1115 (1965)
- Danckwerts, P. V., Sawistowski, H. and Smith, W. *Int. Symp. Distillation (Brighton)*, (1960)
- Grassman, P. and Anderes, G. *Chem. Ing. Tech*, **31**, 154 (1959)
- Anderes, G. *Chem. Ing. Tech.*, **34**, 597 (1962)
- Frank, A. *Chem. Ing. Tech.*, **32**, 330 (1960)
- Biddulph, M. W. *Ph. D. Thesis, University*

- of Birmingham (England)*, 1966
20. Ruckenstein, E. *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 505 (1964)
21. Zuiderweg, F. J., Verburg, H. and Gilissen, F. A. H. *Int. Symp. Distillation*, (1960)
22. Tray Efficiencies in Distillation Columns, *Am. Inst. Chem. Engrs.*, University of Delaware, (1958)