

## Settler 에 있어서의 液液相分離

韓 能 源\*

## Liquid-liquid Phase Separation in the Settler

Neung-won Han

Dept. of Chem. Eng., Chon-nam University

## Abstract

With highly pure liquid-liquid systems, the phase separation process of temporary emulsion is studied. The process could be summarized in a separation diagram composed of settling, accumulation and coalescence curves.

The agitator speed to form emulsion has little effect on the phase separation of the emulsion because of quick drop to drop coalescence at the beginning of separation. Larger volume fraction of the dispersed phase allows more rapid coalescence and the separation time for a given height of emulsion is nearly constant as the phase ratio varies.

## 1. 緒 論

Mixer-settler 는 二 設비나 운전이 간단하며 效率이 높다는 長點이 있어 抽出을 위시한 많은 液液系점촉操作에 사용되고 있다. 이 操作은 먼저 교반조에서 한 液相을 다른 液相中에 분산시켜 이른바 一時乳化液상태를 유지시켜준 다음 이를 settler에서 파괴시켜 各相을 分離 回收하는 것이다. 그런던 이때 settler에서의 相分離의 難易는 操作의 效率에 적지않은 영향을 미치며<sup>(1)</sup> 장치사용의 適否를 결정하는 중요한 因子로 되고 있다. 그럼에도 불구하고 교반조의 교반에 관한 문제에 대하여는 많은 研究가 되어 있는데 反하여 settler의 相分離에 관한 研究는 극히 막연하며 단편적인 것 밖에 찾아 볼 수 없다.

Meissner<sup>(2)</sup> 등은 不安定乳化液의 파괴현상에 있어서의 몇가지 사실들을 發見하고 특히 그의 파괴속진을 위해서는 分散相의 용적比를 증가시키는 것이 有效하다 하였다. Rodger<sup>(3)</sup> 등은 液液分散條件과 생성되는 界面積과의 관계를 연구 함에 있어서 分散體의 相分離시

간과 界面積과의 관련성을 구하려 하였으나 실패에 그쳤다. Ryon<sup>(4)</sup> 등은 연속 settler의 scale up에 대하여 몇가지 資料를 發表하였고 此外로는 몇몇 단편적인 관련연구들이 있을뿐이다. <sup>(5)(6)(7)</sup>

一時乳化液의 자연파괴에 의한 相分離는 分散, 연속 兩相間의 밀도差 및 重力에 의한 分散液滴의 이동과 液滴相互間의 合一 及 液滴의 파괴 등 일련의 복잡한 과정으로 이루어진다. 여기에는 各相의 物性, 乳化液의 分散상태, settler의 材質 및 형태 등등 많은 因子들이 관련되며 특히 실제操作에 있어서 混入이 불가지한 汚染物質의 存在는 界面현상에 극히 예민하게 작용하여 相分離에 重大한 영향을 미친다.

本研究는 效率인 settler설계를 목적으로 하여 먼저 非汚染液液系의 回分式 相分離過程을 定量的으로 파악하였고 몇가지 관련因子들의 영향을 조사한 것이다

## 2. 實驗裝置 및 方法

교반조는 內徑 98mm 인 유리탱크이며 stainless steel 製 표준형 baffle 을 장치하였다. 탱크의 底面中央에는

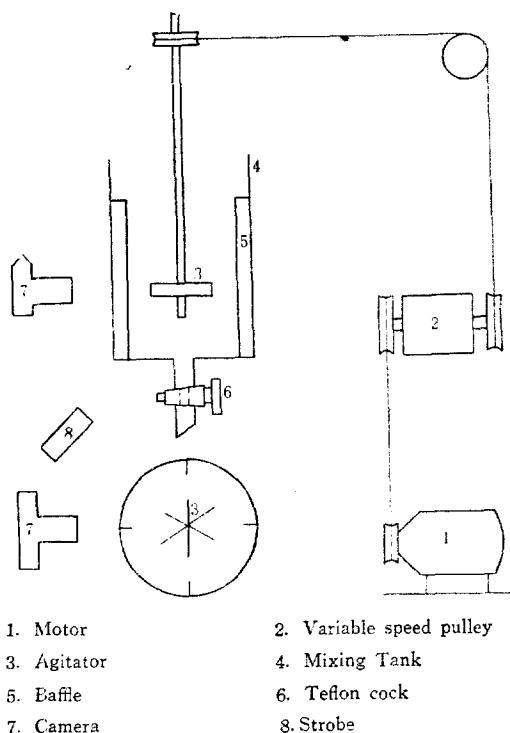


Fig. 1. The experimental apparatus

排出口가 있으며 콕크는 teflon 製(그리스無用)이다. 교반기는 6枚 平板패들형이고 패들의 길이는 탱크內徑의 1/2이며 폭은 10mm 이다. 교반軸이나 패들도 모두 stainless steel 製이다. settler 로서는 別個의 용기를 사용하지 않고 교반조에서 교반을 그친후 바로 相分離가 되도록 하였다. 즉 교반조로서 settler 를 겸하였다. 別途의 settler 를 사용하면 교반조로부터 옮기는 도중에 상당한 변화가 일어남으로 定量的實驗으로는 적당치 않다.

실험은 해당 液液系를 교반조에 교반조內徑과 거의 같은 10cm 높이 만큼 넣고 교반기를 액체의 中心部에 위치하도록 한다음 회전시킨다. 회전속도는 變速機에서 조절하며 그 속도는 회전계로서 재었다. 實驗에 있어서는 汚染物質의 混入防止에 極力 주의하였다. 液體와 접촉하는 모든 장치나 器具類는 먼저 洗劑로서 씻고 重クロム산가리黃酸용액에 2시간 以上 담갔다가 충분히 량의 수도물 및 증류수로 씻었다. 사용된 有機溶劑類는 모두 試藥特級品이며 물은 새로 만든 증류수를 사용하였다. 各液液系는 미리 충분히 相互 飽和시켜 사용하되 飽和靜置後의 兩相의 界面部分은 버렸다. 汚染物質은 界面으로 모이기 때문이다. 또 實驗中 데이터의 再現性은 수시로 조사하였으며 再現性이 나타나

지 않을 때는 새로운 試料를 사용하였다.

사진은 55mm 렌즈카메라에 接寫環(Asahi Pentax)을 장치하여 촬영하였다. 照明은 1/2,000 초 strobe 에 적당한 半透明板을 부쳐 光量을 조절하였다. 物性測定에 있어 밀도는 比重計를 사용하였으며 粘度는 Ostwald 의 粘度計에 의하였고 界面張力은 Harkins 의 液滴法에 의하여 측정하였다.

### 3. 實驗結果 및 考察

#### a. 相分離의 過程 및 分離線圖

Settler 에서의 相分離 即 一時乳化液의 自然적 파괴 과정은 먼저 分散液滴들이 연속相液體中에서 그의 밀도차이에 따라 上昇 또는 下降을 함으로서 시작된다. 分散液滴들은 또한 교반정지 직후부터 相互 충돌에 의한 合一을 이르게 급속히 成長하여간다. 그리하여 乳化液의 一端에는 液滴이 累積되어 液滴層이 형성되며 他端에는 맑은 연속相액체가 나타난다. 液滴層은 그중의 모든 액적들이 서로 접해져 있는 상태이며 따라서 액적층內에서의 액적의 合一도 활발히 일어난다. 액적층內의 액적들은 그 크기가 서로 같지 않고 형태도 球形으로부터 상당히 변형되어 있어 分散相의 容積 %는 Ostwald 의 74.02% 보다 훨씬 큰 90%內外로 되고 있다. 액적층은 그 一端에서는 液滴의 累積이 어느 期間 동안 계속되며 他端에서는 액적들이 파괴되어 分散액적이 드디어 연속액체狀으로 되어간다. 이렇게하여 결국엔 液滴層이 소멸케 되며 이로서 一次分離(primary break)가 끝난다.

以上の 相分離과정에 있어서 settler 內의 諸狀態를 時間적으로 나타낸 것을 分離線圖(Separation diagram)라 이른다.

그림 3의 分離線圖에서 (I)은 乳化液狀이다. (II)는 液滴層이며 (III)은 分離되어 맑아진 連續相액체이다. (IV)는 액적층의 破滴으로 생성된 分散相液이다. (III)과 (IV)에는 一次分離完了後에도 서로 상대相의 微滴들이 entrainment 로 남아 있다. 이는 二次分離로서 제거된다. (II)와 (IV)와의 境界線은 液滴의 파괴를 나타내며 이를 破滴線(Coalescence curve)으로 한다. 破滴線의 모양은 해당 液液系에 따라 다르며 일반적으로 경사가 완만한 초기期間(a-b)과 終末期間(c-d)이 있고 그 사이에 定速期間(b-c)이 있게 된다. (I)과 (II)와의 境界線은 액적의 累積을 나타내며 累積線(Accumulation curve)이라 한다. 累積線은 分散相의 容積分率이 클수록 차차 不明確하게 된다. (I)과 (III)과의 境界線은 移動液滴群의 끝端을 나타내며 沈降線(Settling curve)이다.

Fig. 2 a

Fig. 2. b

Fig. 2 c

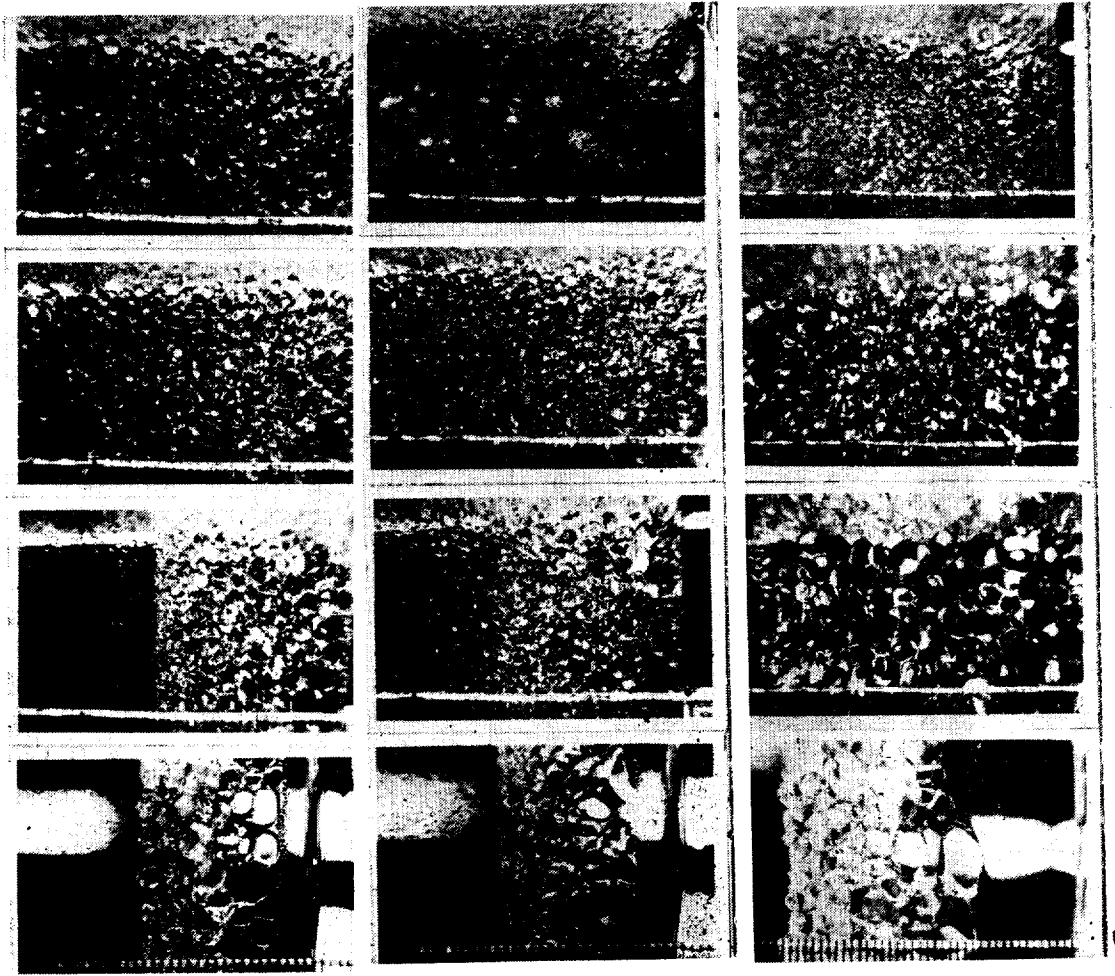


Fig. 2-a Separation of benzen/water dispersion  $\phi_D=0.2$ ,  $N=320\text{rpm}$ , from up to down, agitation 2sec, 5sec, 12sec

Fig. 2-b Separation of benzene/water dispersion  $\phi_D=0.2$   $N=700\text{rpm}$ , from up to down agitation 2sec, 5sec, 12sec.

Fig. 2-c Separation of benzene/water dispersion,  $\phi_D=0.4$ ,  $N=480\text{rpm}$ , from left, agitation, 2sec, 5sec, 12sec

相分離速度를 최종적으로 지배하는 것은 액적의 파괴속도 卽 액적층의 소멸속도이다. 액적층의 소멸속도는 分離線圖의 破滴線의 기울기로서 나타난다.

#### b. 相分離에 대한 攪拌速度의 영향

液液攪拌時의 攪拌속도는 分散液滴의 크기에 決定的 영향을 미친다. 그런데 攪拌정지 후의 相分離에는 별 영향이 없다. 그림 5에서 보면 均一攪拌이 되었다고 볼 수 있는 攪拌속도 250rpm 으로부터 550rpm 정도에 이르도록 分離時間에 거의 變化가 나타나지 않는다.

또 그림 6을 보면 攪拌속도는 그후의 分離과정에도 영향이 없음을 알 수 있다. 단지 600rpm 이상으로 攪拌하면 오히려 分離시간이 단축된 결과가 나왔는데 이것은 實驗장치의 성능상 高速攪拌일 때는 空氣混入을 이르게 했기 때문으로 본다. 卽 攪拌중 混入되는 空氣의 일부가 液滴 속에 氣泡로서 남게 되어 이것이 settling 이나 coalescence 를 촉진한 결과이다. 저속攪拌時 人爲적으로 空氣를 混入시켜도 같은 결과가 나타난다. 따라서 空氣混入은 相分離를 촉진시키기 위한 方法으로

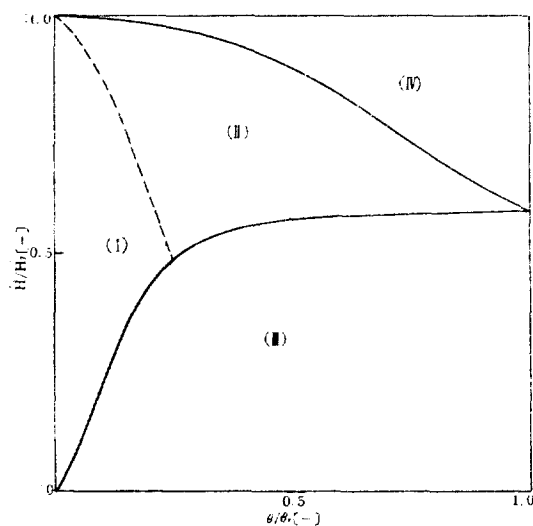


Fig. 3. Separation diagram, benzene/water.  $\phi_D=0.4$   
 $N=450\text{rpm}$ ,  $H_T=10\text{cm}$ ,  $\theta_T=19\text{sec}$

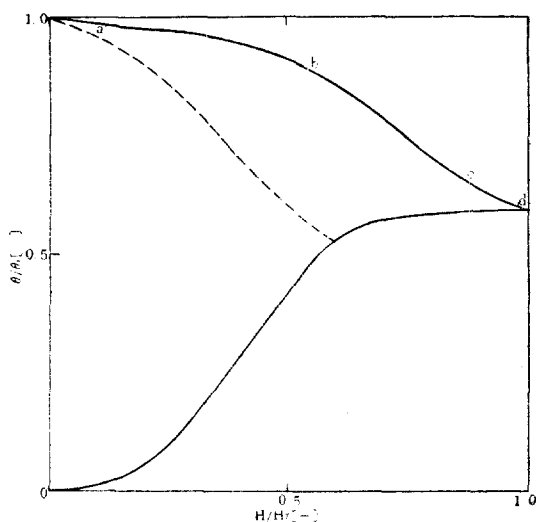


Fig. 4. Separation diagram, ethyl acetate/water.  
 $\phi_D=0.4$   $N=450\text{rpm}$ ,  $H_T=10\text{cm}$ ,  $\theta_T=9.5\text{sec}$ .

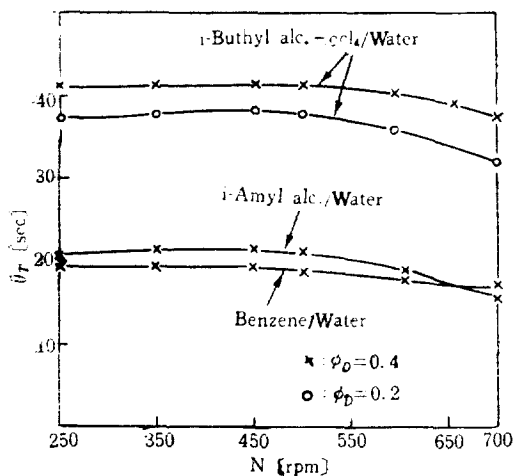


Fig. 5. Agitator speed vs. separation time

사용될 수 있을 것이다.

相分離에 교반속도의 영향이 나타나지 않는다는 것은 相分離開始點에서의 分散液滴의 크기가 相分離에 대하여 아무 意義가 없다는 것을 뜻한다. 그 원인은 다음과 같이 생각할 수 있다. 即 相分離의 開始直後부터 分散액적들은 相互 충돌 合一되어 短時間안에 成長하여 버린다. 이때 成長速度는 微小액적이 多數 있을수록 다시 말하면 교반속도가 클수록 빨라져서 교반속도의 영향이 상쇄되어 버린다. 그림 2-a 와 그림 2-b 를 비교하여 보면 교반정지후 2초에서 벌써 그 차이가 없

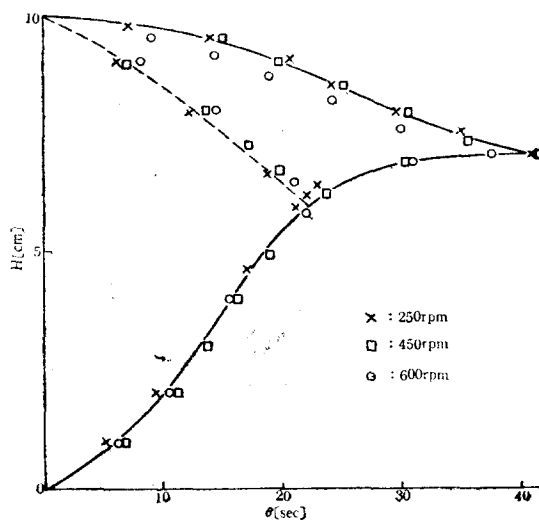


Fig. 6. Effect of agitator speed to separation, *i*-Buthyl AIC- $\text{CCl}_4$ /water,  $\phi_D=0.3$

어짐을 알 수 있다.

물론 이러한 현상은 非汚染液系에 限한다. 界面汚染性物質이 存在할 때는 액적의 合一속도가 훨씬 느려지고 따라서 전체 分離時間이 길어질 뿐 아니고 교반속도의 영향이 크게 나타난다. 相分離時間에 대한 교반속도의 영향 有無로서 해당액액계의 汚染與否를 判別하는 기준으로 삼을 수 있다. 非汚染液系에 있어서는 교반開始로부터 分散液滴의 合一, 分散의 平衡에 도달할 때까지의 시간도 짧아서 1~2 분 정도의 교반으로 足하였다.

### c. 分散相의 容積分率( $\phi_D$ )와 相分離速度

一定한 높이의 乳化液의 相分離時間은 그중의  $\phi_D$ 의 크기에 관계없이 거의 일정하다(그림 7). 따라서 그림 8과 같이  $\phi_D$ 가 클수록 破滴速度가 커진다. 그림 9

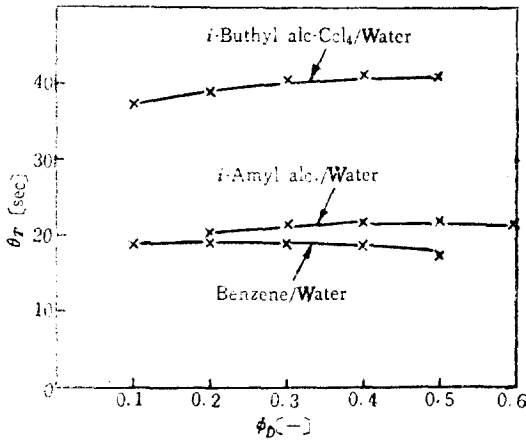


Fig. 7 Effect of  $\phi_D$  to separation time,  $N=450\text{rpm}$ ,  $H_T=10\text{cm}$

는 破滴線의 定速期間에 있어서의 기울기 卽 定速破滴速度와  $\phi_D$ 와의 관계이다. 여기에서

$$-\left(\frac{dH}{d\theta}\right) \cdot \frac{1}{\phi_D} = \text{const}$$

인 관계가 얻어진다. 이것은 分散液量이 많을수록 습

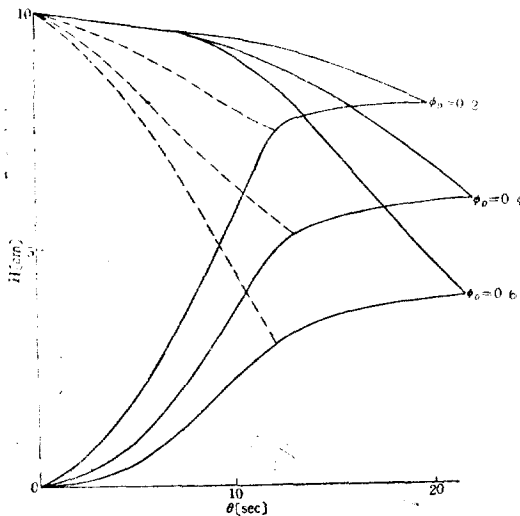


Fig. 8 Effect  $\phi_D$  to separation diagram, *i*-Amyl alc./water,  $N=450\text{rpm}$

一成長이 빨라지는 結果 때문이며 그림 2-a와 2-c를 비교하여 보면 알 수 있다.  $\phi_D$ 가 0.5에 가까울수

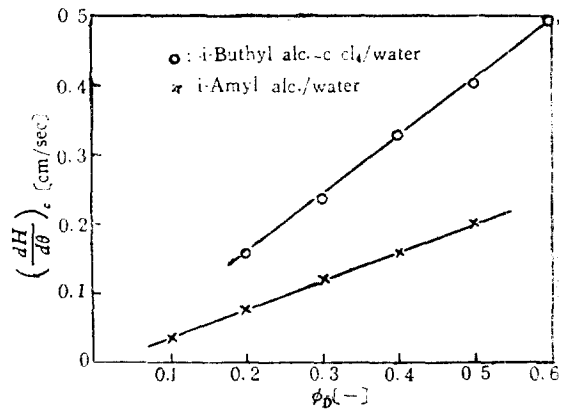


Fig. 9 Constant coalescence rate vs.  $\phi_D$ ,  $N=450\text{rpm}$

록 一次分離後의 兩相에 있어서 entrainment가 적어지는 것은 Meissner 등에 의해서 發見된 것과 같다.

Table 1. Physical properties of systems and separation time at  $\phi_D=0.4$

System	$\Delta\rho$	$\mu_c$ c. p.	$\mu_D$ c. p.	$\sigma_i$ dyne/cm	$\theta_T$ sec
<i>i</i> -Buthyl alc. - $\text{ccl}_4$ /Water	0.148	1.3382	3.3196	2.744	41.0
<i>i</i> -Amyl alc./Water	0.169	1.0620	3.7020	5.692	21.7
Ethyl acetate/Water	0.095	1.1880	0.4812	6.370	9.5
MIBK/Water	0.194	1.0212	0.6066	10.616	7.7
Benzene/Water	0.128	0.8027	0.5745	34.318	19.0
Tetralin/Water	0.030	0.9734	2.0763	36.800	150

### d. 物性과 相分離速度

相分離速度에 關連되는 液液系의 物性으로서 兩相間의 밀도差, 兩相의 粘度 및 界面張力을 들 수 있다. 이들이 相分離速度에 미치는 影響에 關하여는 아직 定量的인 關係에 이르지 못하였으므로 몇몇 실험치 만을 表 1에 나타낸다.

## 4. 結 言

액액攪拌으로 생성되는 一時乳化液의 settler에서의 相分離過程을 分離線圖의 형식으로 나타내었으며 分離線圖는 스티리의 沈降曲線과 비슷한 모양으로 된다. 相分離에 있어서의 가장 중요한 과정은 液滴層의 파괴이다.

액액分散時의 攪拌속도는 均一혼합이 이루어지며 空氣나 汚染物質의 混入이 없는限 相分離에 거의 影響을 주지 않는다. 分散相의 容積分率이 증가하면 그에 正比例하여 液滴層의 파괴속도가 커지고 그 結果 全體相分離時間은 兩相의 容積比에 關係없이 거의 一定하게 된다.

## 記

本研究를 지도하여준 東京工大의 藤日, 早川 兩教授  
에게 감사드립니다.

## Nomenclature

- $H$  : Height, cm.  
 $H_t$  : Total Height of dispersion, cm.  
 $N$  : Agitator speed, rpm.  
 $\theta$  : Duration time, sec.  
 $\theta_T$  : Total separation time, sec.  
 $\phi_D$  : Volume fraction of dispersed phase.  
 $\mu_C, \mu_D$  : Viscosity of continous phase and dispersed  
 phase, respectively, c. p.  
 $\Delta\rho$  : Density difference  
 $\sigma_i$  : Interfacial tension  
 $A/B$  : A in B dispersion

## Literatures

- 1) C. A. Sleicher, Jr., *A. I. Ch. E. Journal*, **6**, 529 (1960)
- 2) H. P. Meissner and B. Chertow, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 856 (1946)
- 3) W. A. Rodger, V. G. Trice, and J. H. Rushton, *Chem. Eng. Progr.*, **52**, 515 (1956)
- 4) A. D. Ryon, F. L. Daley, and R. S. Lowrie, *Chem. Eng. Progr.*, **55**, 70 (1959)
- 5) T. Gillespie and Eric K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 173 (1956)
- 6) H. Groothuis and F. J. Zuiderweg, *Chem. Eng Sci.*, **19**, 63 (1964)
- 7) S. Gondo, K. Hisatomi, K. Kusunoki, I. Nakamori, *Kagaku Kogaku*, **32**, 923 (1968)