

(O/W)/O 에멀젼형 액막을 이용한 탄화수소 혼합물의 분리

정민조·박함용·오준택*·김종국**·신명훈***·김우식

연세대학교 화학공학과, *미국 Delaware대학교 화학공학과, **건양대학교 화학공학과, ***한국기술교육대학교
(1997년 4월 24일 접수, 1997년 8월 25일 채택)

Separation of Hydrocarbon Mixture Using (O/W)/O Emulsion Liquid Membrane

M. C. Jeong, H. Y. Park, J. T. Oh*, J. K. Kim**, M. H. Shin***, and W. S. Kim

Dept. of Chem. Eng., and Bioproducts Research Center, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Dept. of Chem. Eng., University of Delaware, Newark, Delaware 19716, USA

**Dept. of Chem. Engineering, Konyang University, Chung Nam 320-800, Korea

***Korea University of Technology and Education, Chung Nam 330-860, Korea

(Received April 24, 1997, Accepted August 25, 1997)

요약 : (O/W)/O 에멀젼형 액막을 이용하여 비점이 비슷한 벤젠-싸이클로헥산 혼합물을 분리하였다. 액막 제조 조건이 선택도, 회수율 및 에멀젼 액적의 크기에 주는 영향을 고찰하였으며, 다만 맥동 추출탑을 이용한 연속 추출 실험을 통하여 비정상상태와 정상상태에서의 추출 거동을 검토하였다. 추출실험결과 유화 교반 속도 4000 rpm, Tween 80 농도 0.4 %, 내유상에 대한 막상의 부피비 0.75, 연속상에 대한 분산 상의 부피비 0.5, 투파시간 10 분에서 선택도 및 벤젠의 회수율이 가장 좋았다. 에멀젼 액적의 크기 분포 측정 결과, 교반속도가 커질수록 또는 분산상의 microdrop holdup이 작을수록 분산상 액적의 평균크기가 작았으며, 분산상 microdrop holdup의 영향을 고려한 modified Calabrese의 식을 적용한 결과 turbulence damping constant의 값은 2.28이었다. 연속 추출 실험 결과 단내 교반속도 300 rpm, 맥동 횟수 2 times/sec, 연속상 유속 30 ml/min, 에멀젼상 유속 12.0 ml/min에서 가장 좋은 추출 효과를 얻을 수 있었다.

Abstract : The separation of benzene-cyclohexane mixture using (O/W)/O emulsion liquid membrane was studied. The operating parameters which can affect the selectivity, benzene yield, and emulsion size distribution were examined and determined by the batch type operation. The unsteady state and steady state extraction behavior in continuous pulse stirred reactor(CPSR) were verified. The optimum conditions for benzene selectivity and yield in batch operation were as follows; emulsion mixing intensity 4000 rpm, Tween 80 concentration 0.4%, volume ratio of membrane phase to internal phase 0.75, volume ratio of dispersed phase to continuous phase 0.5, and permeation time 10 minutes. As impeller speed increased and the microdrop holdup decreased, the Sauter mean diameter decreased. Turbulence damping parameter of modified Calabrese correlation considering microdrop holdup was 2.28. The optimum conditions of continuous operation were as follows; agitation speed 300 rpm, pulse frequency 2 times/sec, flow rate of continuous phase 30 ml/min, and flow rate of emulsion phase 12.0 ml/min.

1. 서 론

액막법에 의한 분리공정은 1960년대 후반 N.N.Li[1]에 의해 탄화수소 분리[1~4]에 처음으로 적용되었으며, 고 선택성, 고 농축성을 장점으로 한 에너지 절감형 고도 분리 기술로 그 응용 분야도 다양하다. 고분자막에 의한 분리가 대부분 용액 중의 용매를 투과시키고 용질의 투과를 저지하는 막의 특성을 이용하는 반면, 액막에 의한 분리 조작은 계면활성제에 의해 형성된 액막을 통하여 용질을 다른 상으로 투과시킴으로써 분리 혹은 농축시키는 분리 조작이다. 액막을 이용한 분리 공정은

막의 두께가 얇고 물질전달 표면적이 넓으며 막의 형성이 용이한 장점을 가지고 있는데, 대표적인 응용 분야는 폐수 처리[5, 6], 중금속 회수[7~10], 단백질 분리[11, 12] 등이다. 액막의 종류로는 지지 액막(supported liquid membrane)과 에멀젼 액막으로 나눌 수 있는 바, 지지 액막은 고체 지지층으로 다공성 실관막 및 평판막에 담체를 포함한 용매를 함침시켜 만든다. 반면 에멀젼형 액막은 서로 섞이지 않는 유기 용매와 수용액이 계면활성제에 의하여 안정화되는 성질을 이용한 것으로 W/O/W형(water-in-oil-in-water)과 O/W/O(oil-in-water-in-oil)이 있다. W/O/W 형태의 액막은 친유성인 계면활성제를 포함

한 유기 용매상에 수용액을 가하면서 강하게 교반하여 W/O 에멀젼을 만들고 이를 다시 수용액에 가하면서 서서히 교반하여 만든다. O/W/O 형태의 액막은 친수성인 계면활성제를 포함하는 수용액에 유기용매를 가하면서 강하게 교반하여 O/W 에멀젼을 만들고 이를 다시 유기 용매에 가하면서 서서히 교반하여 만든다. 이 때, 가운데 있는 수용액상이 막의 역할을 한다.

액막을 이용한 탄화수소의 분리는 feed내의 각 성분들의 액막을 통한 투과 속도의 차이를 이용한 선택도에 근거를 두고 있는데, 비점이 서로 비슷한 방향족과 지방족 탄화수소의 분리에 O/W/O 액막 공정을 적용할 수 있다. 가솔린이나 나프타로부터 방향족 화합물을 선택적으로 분리, 농축하는 공정은 가솔린의 옥탄가를 높이고 방향족 화합물의 함유량이 낮은 나프타를 얻기 위한 수단의 하나로 triethylene glycol을 용매로 사용하는 Udex법과 sulfone을 용매로 사용하는 UOP법의 추출공정이 널리 사용되고 있으나, 이와 같은 추출공정에서는 추출 속도를 증가시키기 위하여 비교적 고온(Udex process; 150°C, UOP process; 120°C)에서 조업할 뿐 아니라, 이에 따른 탄화수소 증발을 억제하기 위하여 가압하에서 조작하기 때문에 에너지 소비가 많은 단점이 있다. 이에 비하여 액막법에 의한 분리 공정은 동력비나 선택도, 조작 공정의 간단함 등의 측면에서 용매 추출법에 비하여 많은 장점을 가지고 있기 때문에 기존 공정을 대체할 수 있는 공정으로 기대를 모으고 있다.

이에 본 연구에서는 비점이 비슷한 벤젠과 싸이클로헥산을 분리 대상 탄화수소 혼합물로 선정하여 회분식 추출 실험을 통하여 액막 제조 변수별로 선택도와 회수율을 검토하여 최적 추출 조건을 결정하였다. 또한 각 변수에 따른 O/W 에멀젼 액막의 크기 분포를 측정하여 액-액 분산계에 대한 기존의 모델식과 비교 검토하였다. 다만 맥동 추출탑을 이용하여 연속 분리 실험을 행하였으며, 정상상태와 비정상상태에서 벤젠의 추출 거동을 검토하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 선택도

액막을 통하여 투과되는 성분 A의 flux는 emulsion phase와 receiving phase의 농도차의 항으로 표현될 수 있다[13].

$$N_A = K_A(C_{AF} - C_{AS}) \quad (1)$$

총괄 물질 전달 계수 K_A 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{K_A} = \frac{1}{k_{AF}} + \frac{S}{H_D D_A} + \frac{1}{k_{AS}} \quad (2)$$

여기서 $\frac{1}{k_{AF}}$ 는 내유상과 내부계면 사이의 경계층 저항의 합이다. $\frac{S}{H_D D_A}$ 는 막상의 저항이며, $\frac{1}{k_{AS}}$ 는 외부계면과 연속상 사이의 경계층 저항의 합이다. 막의 두께가 매우 얇지 않는 한 물층에서의 저항이 선택도를 좌우하게 되며 따라서 물에 대한 용해도가 투과 속도에 많은 영향을 미치게 된다. 물에 대한 용해도는 벤젠이 싸이클로헥산보다 훨씬 크기 때문에 벤젠의 투과 속도가 싸이클로헥산보다 크며 따라서 선택도(β) 값은 1보다

크게 된다. 본 실험에서는 선택도를 다음과 같이 정의하였다.

$$\beta = \frac{\text{wt\% benzene in permeate}}{\text{wt\% benzene in raffinate}} / \frac{\text{wt\% cyclohexane in permeate}}{\text{wt\% cyclohexane in raffinate}}$$

2.2. 에멀젼 액막 크기 예측

Calabrese 등[14]은 낮은 분산상 hold-up을 가지는 교반 액-액 분산계에서 외부난류에서 기인하는 액막 파괴 운동에너지 E_k 와 응집 에너지항인 접성에너지 E_s , 계면장력 E_s 를 연관시켜 방정식을 풀어 액막 지름에 대한 다음의 상관 관계식을 얻었다.

$$\frac{d_{32}}{d_0} = [1 + BN_{vi}]^{\frac{3}{5}} \quad (3)$$

$$N_{vi} = [\rho_c / \rho_d]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\mu_d \bar{\epsilon}^{-\frac{1}{3}} d_{32}^{\frac{1}{3}}}{\sigma} \right] \quad (4)$$

$$d_o = C_1 We^{-0.6} L \quad (5)$$

위 식은 액-액 분산계에서 액막 지름을 예측하는 대표적인 모델식이다. 액막 지름의 증가를 야기하는 분산상의 holdup의 영향에 대하여는 많은 연구가 이루어졌다[15]. 액막지름의 증가는 크게 두 가지 원인이 있다. 첫 번째로 액막들이 서로 가까이 접근해 있을 때, 연속상의 미세구조가 변형되어 액막들의 파괴를 야기하는 난류에너지가 약화된다. 두 번째로 높은 hold-up에서는 액막들의 합체가 일어날 가능성이 높아져 이로 인한 액막지름의 증가를 예상할 수 있다. 이 영향은 tank내의 정지 부분에 대해 지배적이고, impeller 부근이나 계면활성제에 의해 안정하게 분산된 부분에 대해서는 거의 무시될 수 있다. 난류 강도에 대한 damping effect는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$[\overline{u}_c(d)]^2_{\phi=\phi} = (1+\alpha\phi)^{-2} [\overline{u}_c(d)]^2_{\phi=0} \quad (6)$$

이 효과를 액막지름에 대한 Calabrese의 correlation[14]에 적용하면 다음과 같다.

$$\frac{d_{32}}{d_0} = [1 + BN_{vi}]^{\frac{3}{5}} \quad (7)$$

$$N_{vi} = [\rho_c / \rho_d]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\mu_d \bar{\epsilon}^{-\frac{1}{3}} d_{32}^{\frac{1}{3}}}{\sigma} \right] \frac{1}{(1 + \alpha\phi)} \quad (8)$$

$$d_o = C_1 (1 + \alpha\phi)^{1.2} We^{-0.6} L \quad (9)$$

Sharma 등은 분쇄에너지, 접성에너지, 표면장력을 연관시켜 Calabrese의 correlation을 개선한 다음과 같은 관계식을 얻었다[16].

$$\frac{d_{32}}{d_0} = [1 + BN_{vi}]^{\frac{3}{5}} \quad (10)$$

$$N_{vi} = [\rho_c / \rho_d]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\mu_d \bar{\epsilon}^{-\frac{1}{3}} d_{32}^{\frac{1}{3}}}{\sigma} \right] (1 + \alpha_1 \phi_1)^{-1} (1 + \alpha_2 \phi_2)^{-1} \quad (11)$$

$$d_o = C_1 (1 + \alpha_1 \phi_1)^{1.2} (1 + \alpha_2 \phi_2)^{1.2} We^{-0.6} L \quad (12)$$

$$We = N^2 L^3 \rho_c / \sigma \quad (13)$$

$$\bar{\epsilon} = C_2 N^3 L^2 \quad (14)$$

식 (10)~(14)은 O/W 에멀젼과 W/O 에멀젼 모두에 대하여 적용할 수 있으며, 에멀젼의 밀도, 점도, 계면장력 등의 물성과 실험 조건 등을 이용하여 에멀젼 액적의 크기를 예측할 수 있다.

3. 실험 방법 및 분석

3.1. 실험 방법

막상으로는 초순수를 사용하였고, 내유상인 벤젠은 Kata-yama사, 싸이클로헥산은 Junsei사의 특급 시약을 사용하였고 연속상인 xylene은 Katayama사의 시약을 사용하였다. 계면활성제는 Yakuri사의 Tween80을 사용하였다.

유화기를 이용하여 제조한 O/W 에멀젼 액막을 연속상에 균일하게 분산시켜 회분식 추출조에 의하여 교반속도 및 계면활성제의 농도 등의 영향을 고찰하였다. 회분식 추출조는 난류에 의한 물질 전달 효과를 촉진시키기 위하여 3개의 날개를 가진 impeller와 사각 baffle을 설치하였으며, digital tachometer를 이용하여 impeller의 교반 속도를 측정하였다.

연속식 추출 실험은 단단 교반 맥동 추출탑을 이용하였으며, 연속상인 xylene이 탑 하부로 연속적으로 주입되고 유화기를 이용해 제조된 O/W 에멀젼 액막은 microstalitic 펌프에 의해 지름 3 mm의 sus304관을 통해 탑 상부로 주입되어 향류 접촉된다. 단에 연결된 축에 맥동을 가하여 에멀젼이 응집되는 현상을 제거하고 에멀젼 액막의 탑 내 체류시간을 증가시켰다.

탑의 총 길이는 90 cm, 탑 직경은 5 cm로 하여 pyrex로 제작하였다. 탑 상하부에 길이 15 cm의 정체조를 설치하였으며, 탑 내부에 설치된 스테인레스 단은 외경이 5 cm, 내경이 2 cm로 제작하였고, 4 cm 간격으로 15개를 설치하였다. 시료 채취구는 1단과 2단의 간격이 8 cm이고 그 외의 간격은 12 cm로 설치하였다.

3.2. 액적 크기 분포 측정

액적 크기 분포 측정은 사각 baffle이 달린 실린더형 유리 용기에서 사진 촬영 기법으로 사용하였는 바, 사진 촬영시 광학적인 변형을 없애기 위하여 물이 담긴 사각 상자내에 유리 용기를 담아서 촬영을 하였다. 사진 촬영시 촛점 거리에 있는 에멀젼의 크기를 보다 선명히 확인하기 위해 용기의 굴곡도와 같은 검은색 배경판을 이용하였다(Fig. 1). 사진촬영은 70~210 mm AF Nikor f: 4~5.6 렌즈가 달린 Nikon F601 일안 카메라를 사용하였으며, 할로겐 조명을 이용하여 1/2000 sec의 속도로 촬영하였다. 현상한 사진을 광학 현미경을 이용하여 다시 200 배 확대 촬영하여 이로부터 에멀젼 액적의 크기 분포를 구하였다. 광학 현미경은 Nikon stereoscope SMZ-ET HFX-DX-35을 사용하였다.

3.3. 분석방법

외유상중의 벤젠과 싸이클로헥산의 농도는 gas chromatography (Shimadzu 7-A, FID)를 이용하여 분석하였다. Column($2\text{ m} \times 4\text{ mm}$)은 Chromosorb HWP 80/100 mesh에 10% AT-1200과 1% H_3PO_4 가 입혀진 충전물질을 사용하였으며, 분석시 column의 온도는 180°C로 유지하였다. Carrier 기체로는 Ar을 사용하였으며, 유량은 40 ml/min으로 하였다. 제조한 O/W 에멀젼의 점

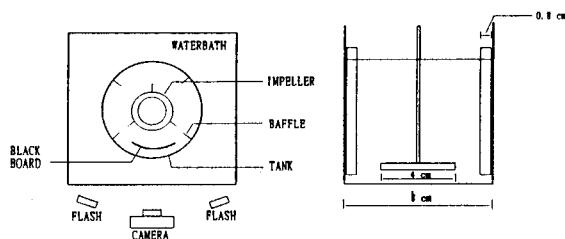


Fig. 1. Schematic diagram of batch extractor.

도는 Ostwald viscometer로 측정하였고 계면 장력은 모세관상승법을 이용하여 측정하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 회분식 분리 실험

4.1.1. 혼합 강도의 영향

유화시 교반 속도는 에멀젼의 비계면적과 안정성 등에 매우 큰 영향을 미치게 되며[17], 이중 비계면적은 물질 전달 속도를 결정하는 매우 중요한 변수이다. O/W 에멀젼 제조시 유화기의 교반 속도가 선택도와 회수율에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 교반 속도 4,000 rpm에서 선택도와 회수율 모두 최대값을 나타내었으며, 그 이상에서는 선택도와 회수율이 모두 감소하는 것으로 나타났다. 특히 선택도는 교반속도에 매우 민감하게 의존하여 6,000 rpm에서의 선택도는 4,000 rpm 경우의 1/2 이하를 나타내었다. 이로서 최적 교반 속도 이상과 이하에서는 미세액적이 불필요하게 크거나 작게 되어 선택도와 회수율이 감소하게 됨을 알 수 있다.

또한 투과 시간 변화에 따른 벤젠의 선택도와 회수율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 벤젠에 대한 선택도와 회수율은 투과 시간에 따라 크게 증가하여 벤젠의 투과 속도가 싸이클로헥산의 투과 속도보다 훨씬 빠른 것을 알 수 있다. 선택도는 투과 후 약 10분 경에 최대치를 나타내었으며 회수율은 약 15분 후에 최대치를 보이고 있다. 벤젠의 회수율은 5분까지 급격히 증가한 후 일정하게 유지되나, 선택도는 약 10분후 최대값 22.5였으며 이 후 급격히 감소하였다.

4.1.2. 계면활성제 농도의 영향

계면활성제의 농도는 액막의 안정성뿐만 아니라 에멀젼의 크기에도 커다란 영향을 미친다. 계면활성제의 영향에 대한 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 계면활성제 Tween80의 농도가 0.4 wt%일 때, 선택도와 회수율이 최대값을 나타내며 선택도에 큰 영향을 주었다. 계면활성제의 농도가 0.4 wt% 이상일 경우, 계면활성제 첨가에 의한 물질 전달 저항의 증가로 말미암아 선택도와 회수율이 모두 감소하였다. 계면활성제의 농도가 높은 경우에는 액막의 안정도는 증가하나, 점도의 증가로 인하여 물질전달 속도가 감소하게 된다. 또한 투과하는 물질은 물에 대한 용해도가 크게 작용하게 되는데, 계면활성제의 농도가 높은 경우에는 막 상에 존재하는 물의 양이 감소하여, 내유상에서 막상을 통과하는 물질의 물질 전달 속도를 떨어뜨리는 또 다른 원인이 된다.

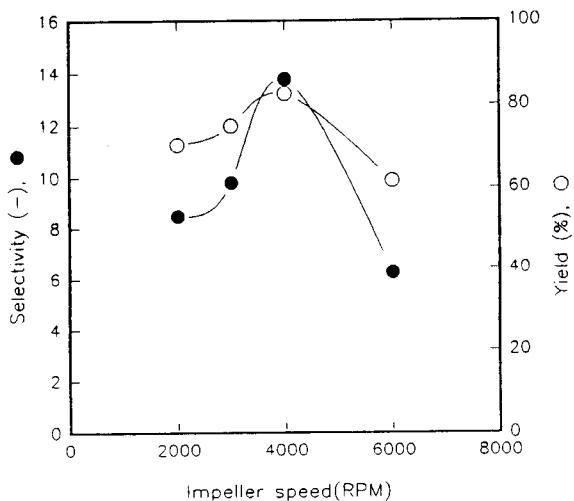


Fig. 2. Effect of agitation speed on selectivity and benzene yield. (Permeation time : 15minutes, Tween 80 conc. : 0.4 wt.%).

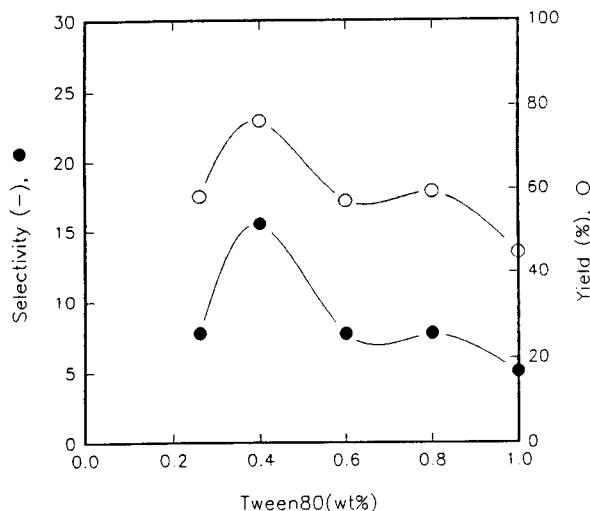


Fig. 4. Effect of Tween 80 concentration on selectivity and benzene yield. (Permeation time : 15minutes, Agitation speed : 4,000 rpm).

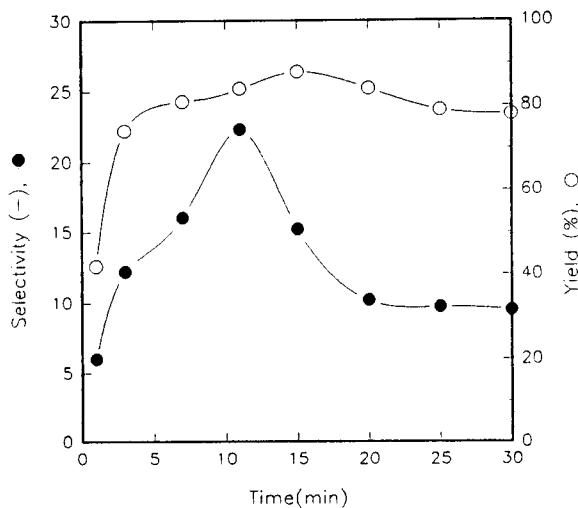


Fig. 3. Variation of selectivity and benzene yield with permeation time. (Agitation speed : 4,000 rpm, Tween 80 conc. : 0.4wt.%).

4.1.3. 각 상의 부피비 영향

O/W 에멀젼의 제조시 water / hydrocarbon 즉, 내유상에 대한 막상의 비가 벤젠의 선택도와 회수율에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 내유상에 대한 막상의 비는 에멀젼의 안정성과 막의 두께에 영향을 미치게 된다. 내유상에 대한 막상의 비가 0.75일 때, 선택도와 회수율이 최대값을 나타내고 있다.

분산상과 연속상의 부피비에 따른 선택도와 회수율의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. $K = \frac{\text{액상부피}}{\text{연속상부피}}$ 로 정의하였을 때, K 값이 감소할수록 선택도와 회수율이 증가함을 알 수 있다. K 값이 큰 경우에는 분산된 에멀젼 액적들의 합체가 일어날 가능성이 커지고 이에 따른 물질 전달 표면적이 감소하게 된다. 그리고 K 값이 큰 경우 외유상으로 투과된 벤젠의 양이 K 값이

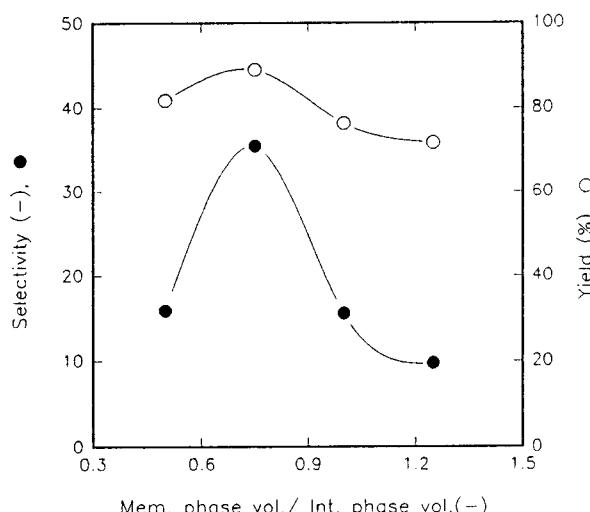


Fig. 5. Effect of volume ratio of membrane phase to internal phase in emulsion on selectivity and benzene yield. (Permeation time : 15 minutes, Tween 80 conc. : 0.4 wt.%, Agitation speed : 4,000 rpm).

작은 경우와 같다하더라도 외유상 중의 벤젠의 농도는 상대적으로 크게 되어 농도 추진력을 감소시키게 되며 이의 결과로 선택도와 회수율은 감소하게 된다. 반면, K 값이 작은 경우에는 분산된 에멀젼 액적들의 합체가 일어날 가능성이 작아지고 이에 따른 물질 전달 표면적인 증가하여 선택도와 회수율은 증가하였다.

4.2. 액적 크기 분포

액막 분리 공정에서 에멀젼 액적의 크기에 대한 예측은 물질 전달을 효과적으로 향상시켜 분리 효율을 높이기 위한 접촉 장치의 설계에 매우 중요한 인자로서 지금까지의 액막 분리 공정

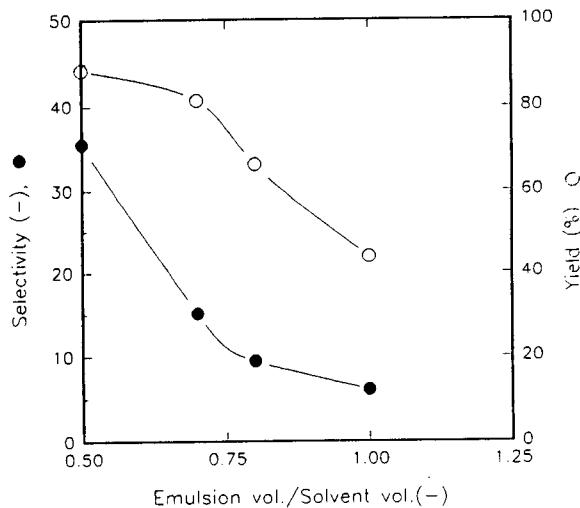


Fig. 6. Effect of emulsion/solvent ratio on selectivity and benzene yield. (Permeation time : 15 minutes, Tween 80 conc.: 0.4wt%, Agitation speed : 4,000 rpm).

에 대한 연구는 대부분 물질 전달에 대한 연구가 주를 이루었으며, 액적 크기 예측에 대한 연구는 상대적으로 불충분한 실정이다. 액막을 이용한 탄화수소의 분리 공정은 탄화수소 feed 가 계면활성제를 함유한 물과 함께 유화되어 크기 약 $1\text{ }\mu\text{m}$ 인 microdroplet으로 형성된 O/W 액-액 분리가 되고 이 O/W 액-액 분리가 연속상인 외부 유상에 분산되어 O/W/O 시스템에서 크기 약 $100\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 인 macrodrop을 형성한다[16]. 외관상 액막 투과는 액-액 분리 공정은 분산상 속에 존재하는 제 3상(microdrop)으로 인해 훨씬 복잡한 양상을 나타내게 되므로 기존의 액-액 추출계에 적용되던 모델식으로는 액막 분리 공정에서의 액적 크기 분포에 대한 효과적인 예측이 불가능하다.

Microdrop holdup이 각각 0.5, 0.7 및 1.0인 O/W 액-액 분리가 되도록 하여 연속상인 xylene에 분산시켜 macrodrop holdup이 0.01이 되도록 하였다. macrodrop holdup을 작게 하는 이유는 액-액 분리가 되도록 하였을 때, 액-액 분리 공정은 전체 액적의 합체를 최소화하기 위함이다. 이 때 계면활성제의 농도는 세 경우 모두 마찰 기준으로 0.4 wt%로 하였다.

교반 속도의 변화에 따른 액적의 크기 분포를 Fig. 7에 나타내었다. 교반 속도가 증가할수록 분산된 액적들의 크기가 균일하게 분포되었다. 500 rpm의 경우 분산된 전체 액적의 95%가 약 $300\text{ }\mu\text{m}$ 내에 존재하였으며, 400 rpm의 경우는 전체 액적 중 90%가 약 $450\text{ }\mu\text{m}$ 내에 존재하였다. 교반 속도가 500 rpm, 400 rpm일 경우 액적의 크기 분포는 정규 분포의 양상을 보였다. 반면 교반 속도가 비교적 낮은 300 rpm의 경우에는 분산된 액적의 크기 분포는 상당히 넓게 나타났다.

4.3. 액적 크기의 예측

평균 액적 크기에 대한 모델식과의 비교를 위하여 필요한 각

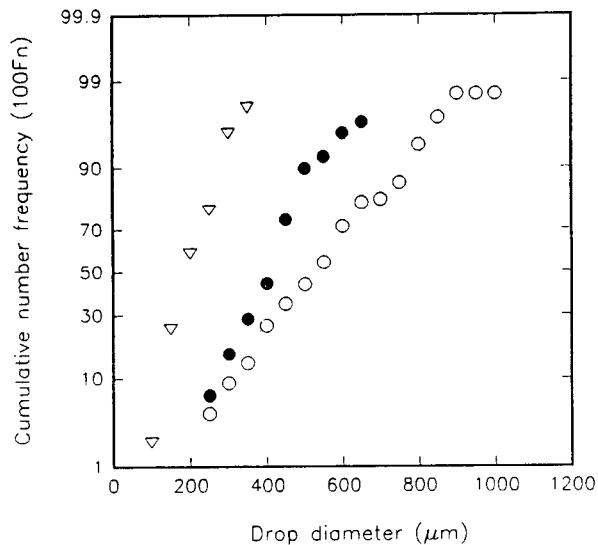


Fig. 7. Effect of impeller speed on drop size distribution, normal probability coordinate. (○ : 300 rpm, ● : 400 rpm, ▽ : 500 rpm, $\phi_2 = 0.5$, $\phi_1 = 0.01$, Tween 80 conc. : 0.4 wt%)

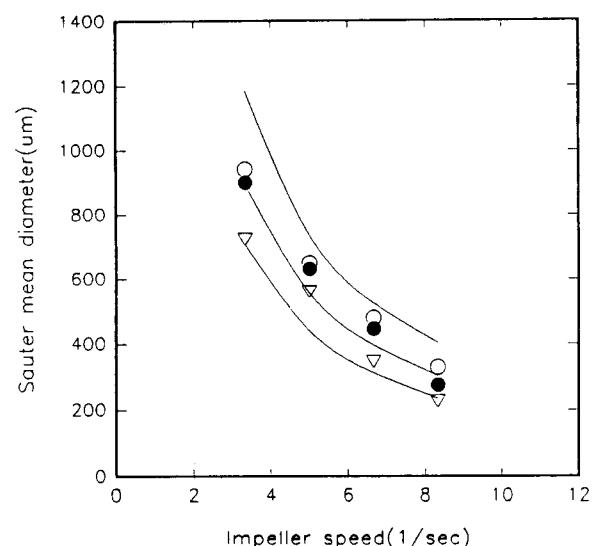


Fig. 8. Comparison of experimental drop diameter with model predicted value. (▽ : $\phi_2 = 0.5$, ● : $\phi_2 = 0.7$, ○ : $\phi_2 = 1.0$, $\phi_1 = 0.01$, Tween 80 conc. : 0.4wt%, symbols : experimental values, solid lines : model predicted values).

조건에서의 점도, 밀도, 표면장력 등을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 액-액 분리가 되도록 하였을 때, 액-액 분리 공정은 전체 액적의 95%가 약 $300\text{ }\mu\text{m}$ 내에 존재하였으며, 400 rpm의 경우는 전체 액적 중 90%가 약 $450\text{ }\mu\text{m}$ 내에 존재하였다. 교반 속도가 500 rpm, 400 rpm일 경우 액적의 크기 분포는 정규 분포의 양상을 보였다. 반면 교반 속도가 비교적 낮은 300 rpm의 경우에는 분산된 액적의 크기 분포는 상당히 넓게 나타났다.

Sauter mean diameter의 예측을 위하여 필요한 상수 중 B 와 C_1 의 값은 Calabrese 등이 제시한 4.08과 0.053을 적용하였으며 [14], C_2 는 Rushton[18]이 구한 0.97을 이용하였다. 각 상수값을 식 (10)~(15)에 대입하여 예측된 Sauter mean diameter를 실험치와 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 실험치와의 오차가 최소가 되는 damping constant a_1 과 a_2 의 값은 2.28로서 Sharma 등 [16]이 제시한 2.0과 큰 차이를 나타내지 않았다. Sauter mean

Table 1. Physical Characteristics of O/W Emulsion

Microdrop holdup (ϕ_1)	Viscosity (cp)	Density (g/cm ³)	Interfacial tension (dyne/cm)
0.5	13.1	0.921	19.7
0.7	16.6	0.915	19.7
1.0	20.5	0.902	19.7

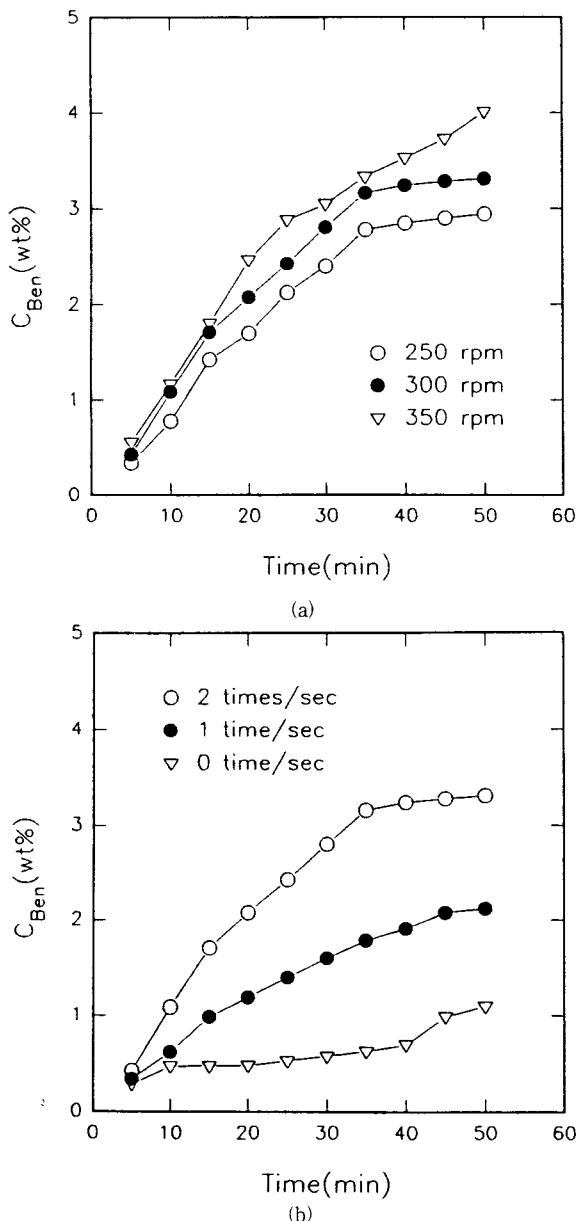


Fig. 9. Unsteady state extraction behavior of benzene according to (a) agitation speed and (b) pulse frequency speed in continuous pulse and stirred reactor(CPSR). ((a); pulse: 2 time/sec, continuous phase: 30 ml/min, dispersed phase: 12 ml/min (b); agitation: 300 rpm, continuous phase: 30 ml/min, dispersed phase: 12 ml/min).

diameter는 ϕ_2 가 증가함에 따라 커졌으며, 특히 교반 속도에 매우 크게 영향받았다. 모델식은 ϕ_2 가 0.7인 경우에 잘 예측하고 있으나, ϕ_2 가 1.0인 경우 비교적 큰 오차를 나타내었다.

4.4. 연속 분리 실험

탑 내 교반 속도에 따른 비정상상태 추출 거동을 Fig. 9(a)에 나타내었다. 교반 속도가 증가함에 따라 에멀젼 액막의 탑 내 균일한 분산으로 인해 추출율이 증가하나 350 rpm에서는 막파괴 현상으로 벤젠 뿐만 아니라 싸이클로헥산의 추출양도 많아져 분리 효과는 감소하였다. 본 실험 범위에서 장치 조작 35분 후에 정상 상태에 도달하였으며, 350 rpm에서는 막파괴 현상으로 인해 의유상 중의 벤젠의 농도가 계속 증가하여 정상 상태 도달 시간을 측정할 수 없었다.

맥동 횟수에 따른 비정상상태 추출 거동을 살펴본 결과, 맥동 2 times/sec에서 가장 높은 추출율을 보였다(Fig. 9(b)). 맥동을 가해주지 않았을 경우는 최적 교반 속도에서도 에멀젼 액막의 분산이 제대로 이루어지지 않았으며, 탑내 체류 시간도 짧아져 추출 효율이 현저히 떨어졌다. 위의 두 결과에서 맥동 횟수가 탑내 교반 속도보다 추출 속도에 더 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 10(a)에 연속상 유속에 따른 비정상상태 추출 거동을 나타내었는 바, 연속상 유속이 증가할수록 추출 효율이 감소함을 알 수 있는데 이는 연속상 유속이 빠를수록 체류 시간의 감소로 분산상과의 접촉 시간이 짧아졌기 때문이다. Fig. 10(b)에 에멀젼상 유속 변화에 따른 비정상상태 추출 거동을 나타내었는 바, 12.0 ml/min의 유속으로 에멀젼을 주입하였을 때 가장 좋은 분리 효과를 얻을 수 있었고 17.5 ml/min의 유속에서는 벤젠 뿐만 아니라 싸이클로헥산의 추출양도 많아져 분리 효과는 떨어졌다.

Fig. 11에 교반 속도 및 맥동 횟수에 따른 탑내 정상 상태에서의 농도 구배를 나타내었는 바, 교반 속도가 300 rpm까지 증가함에 따라 분산된 에멀젼 액적이 작아져 물질 전달 표면적의 증가와 함께 탑내 체류 시간이 길어져 분리 효과는 증가하나 (Fig. 11(a)), 350 rpm에서는 막의 안정성의 저하로 싸이클로헥산의 추출양도 많아져 분리 효과는 감소하였다. 맥동 횟수가 증가할수록 에멀젼 액적의 효과적인 분산이 잘 일어나고 에멀젼 액적의 탑내 체류 시간이 길어져 연속상과 충분한 접촉을 하여 추출 효율이 증가함을 알 수 있다(Fig. 11(b)). 연속상 유속과 에멀젼상 유속을 각각 30 ml/min과 12.0 ml/min으로 하였을 때 의유상 중의 벤젠과 싸이클로헥산의 농도비는 3.7이었다.

5. 결 론

(O/W)/O 에멀젼형 액막을 이용하여 비점이 비슷한 벤젠과 싸이클로헥산의 분리 실험을 행하였다. 회분식 분리 실험 결과, mixing intensity 4,000 rpm, 내부상에 대한 막상의 부피비 0.75, 연속상에 대한 에멀젼의 부피비 0.5, 투과 시간 10분 경과 후 최대의 선택도를 얻을 수 있었다. 계면활성제 농도는 막상 기준으로 0.4 wt%에서 선택도와 벤젠의 회수율이 가장 좋았으며, 계면활성제 농도가 더 높을 경우에는 막상의 안정성은 증가하나, 계면활성제 첨가에 의한 물질 전달 저항의 증가로 말미암아

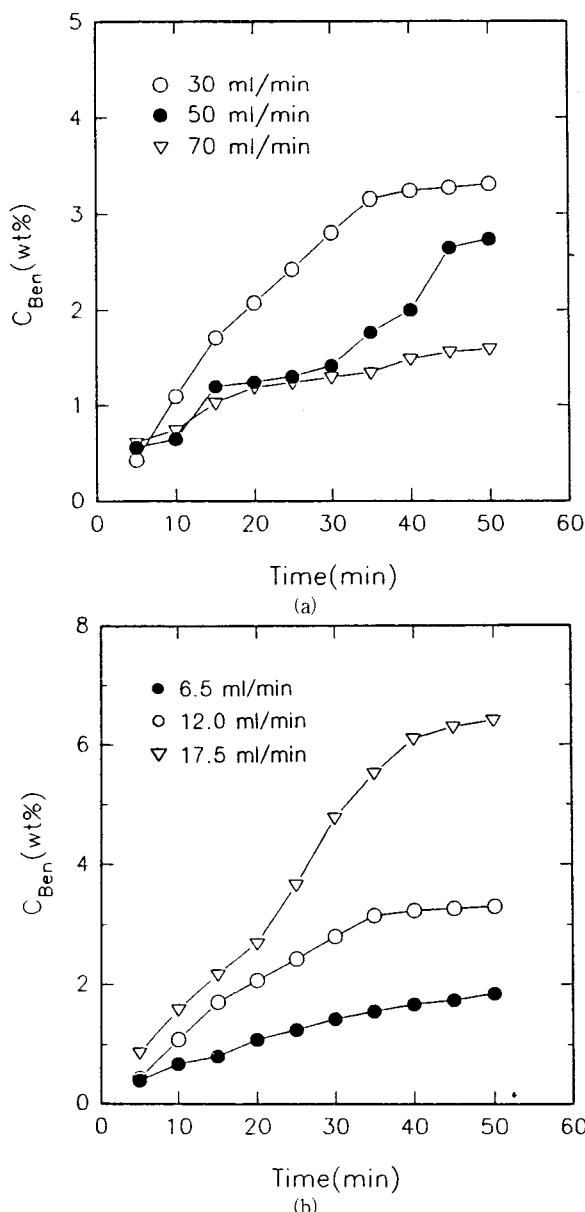


Fig. 10. Unsteady state extraction behavior of benzene according to (a) continuous phase flow rate and (b) dispersed phase flow rate in CPSR. ((a); agitation: 300 rpm, pulse: 2 times/sec, dispersed phase: 12 ml/min (b); agitation: 300 rpm, pulse: 2 times/sec, continuous phase: 30 ml/min).

선택도와 벤젠의 회수율이 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 분산된 에멀젼 액적의 크기 분포 측정 결과 교반 속도가 증가할수록, 분산상 점도가 감소할수록 분산된 액적의 크기는 균일하게 분포되었으며, 분산상 microdrop holdup이 작을수록 평균 액적 크기는 작았다. 분산상인 O/W 에멀젼의 microdrop holdup의 영향을 고려한 modified Calabrese correlation을 이용하여 계산한 turbulence damping constant는 2.28이었다.

연속 추출탑을 이용한 비정상상태 추출거동 실험을 행한 결과, 벤젠의 추출 속도는 탑내의 교반 속도와 백동 속도에 영향

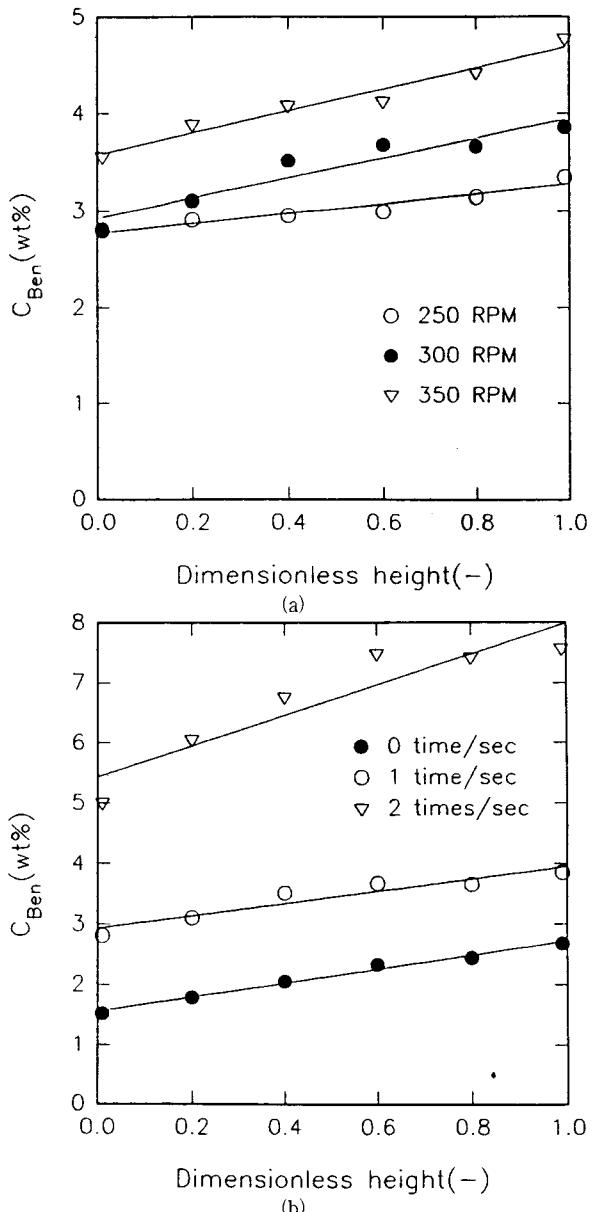


Fig. 11. Steady state concentration profile of benzene according to (a) agitation speed and (b) pulse frequency speed in CPSR. ((a); pulse: 2 times/sec, continuous phase: 30 ml/min, dispersed phase: 12 ml/min (b); agitation: 300 rpm, continuous phase: 30 ml/min, dispersed phase: 12 ml/min).

을 받았으며, 특히 백동 속도는 에멀젼의 체류 시간에 큰 영향을 미쳤다. 탑내 교반 속도 300 rpm, pulse frequency 2 times/sec, 연속상 유속 30 ml/min, 에멀젼상 유속 12.0 ml/min으로 하였을 때 외유상 중의 벤젠과 싸이클로헥산의 농도비가 3.7로 가장 높았다.

사 용 기 호

a_1, a_2	: turbulence damping constant [-]
B	: constant [-]
C_1, C_2	: constant [-]
C_i	: concentration of component i [g/cm^3]
C_{Ben}	: benzene concentration in external phase [wt%]
d	: drop diameter [μm]
d_0	: inviscid drop diameter [μm]
d_{32}	: Sauter mean drop diameter [μm]
D_i	: diffusivity of component i [m^2/sec]
E_k	: disruptive energy due to turbulence [$\text{kg}\cdot\text{m}/\text{sec}$]
E_s	: cohesive energy due to surface energy [$\text{kg}\cdot\text{m}/\text{sec}$]
E_v	: cohesive energy due to viscosity [$\text{kg}\cdot\text{m}/\text{sec}$]
H_i	: solubility in water of component i [g/g]
K_i	: overall mass transfer coefficient of component i [cm/sec]
K	: ratio of volume of emulsion to that of solvent [-]
L	: impeller diameter [cm]
N	: impeller speed [1/sec]
N_{vi}	: viscosity no. [-]
N_i	: mass flux of component i [$\text{g}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$]
R	: ratio of continuous phase flow rate to emulsion phase flow rate [-]
S	: thickness of aqueous phase in emulsion [cm]
$[\overline{u_c}(d)]^2$: mean square velocity fluctuation across distance d [m^2/sec^2]
u'	: flow velocity fluctuation of drop fluid induced by external turbulence [m/sec]
We	: Weber number($= \rho_c N^2 L^3 / \sigma$) [-]

Subscripts

F	: feed side
s	: solvent side

Greek letters

ε	: energy dissipation rate unit mass [m^2/sec^3]
ψ_1	: holdup, macrodrop [-]
ψ_2	: holdup, microdrop [-]

ρ_c	: density, continuous phase [g/cm^3]
ρ_d	: density, dispersed phase [g/cm^3]
μ_d	: absolute viscosity, dispersed phase [$\text{g}/\text{cm}\cdot\text{sec}$]
σ	: interfacial tension [dyne/sec]

참 고 문 헌

- Li, N. N., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **10**, 215(1971).
- Cahn, R. P. and Li, N. N., *J. Memb. Sci.*, **1**, 129(1976).
- Goswami, A. N., Rawat, B. S. and Krishna, R., *J. Memb. Sci.*, **25**, 101(1985).
- Teramoto, M. and Matusuyama, H., *J. Memb. Sci.*, **45**, 115(1989).
- Halwachs, W. and Flaschel, E., *J. Memb. Sci.*, **6**, 33(1980).
- Ihm, S. K. and Kim, K. S., *HWAHAK KONGHAK*, **19**, 217(1981).
- Fyles, T. M., *J. Memb. Sci.*, **46**, 67(1985).
- Ho, Y. C. and Wang, W. K., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **21**, 12(1982).
- Lee, K. H. and Cussler, E. L., *AIChE J.*, **24**, 860(1978).
- Kataoka, T. and Nishiki, T., *J. Memb. Sci.*, **46**, 67(1989).
- Thien, M. P. and Hatton, T. A., *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 819(1988).
- Kim, J. K., Ph. D. Dissertation, Yonsei Univ., Seoul, Korea(1992).
- Alessi, P., Kikic, I., Canepa, B. and Costa, P., *Sep. Sci. Technol.*, **13**, 613(1978).
- Calabrese, R. V., Chang, T. P. and Dang, P. T., *AIChE J.*, **32**, 657(1986).
- Lagisetty, J., Das, P., Kumar, R. and Gandhi, K. S., *Chem Eng. Sci.*, **41**, 65(1986).
- Sharma, A., Goswami, A. N. and Rawat, B. S., *J. Memb. Sci.*, **60**, 261(1991).
- Goswami, A. N. and Rawat, B. S., *J. Memb. Sci.*, **24**, 145(1985).
- Rushton, J. H., Costich, E. W. and Everett, H. J., *Chem Eng. Prog.*, **46**, 395(1950).