

## 고온의 기포접촉에 의한 에탄올 회수공정에 관한 연구

이원영 · 여상도\* · 최용희

경북대학교 식품공학과, \*경북대학교 화학공학과

### Study on the Ethanol Recovery Process using Direct Contact Heat Exchange

Won-Young Lee, Sang-Do Yeo\* and Yong-Hee Choi

Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University

\*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

#### Abstract

Direct contact heat exchange (DCHE) method has been employed to investigate the separation of ethanol from dilute aqueous solutions. Bubbles at high temperature were dispersed into a continuous liquid phase, generating temperature gradient in air-liquid interface, which causes heat and mass transfer accordingly. The experiments were performed in the ranges of jet regime air flow. The air-water stripping coefficient increased 5~10 and 1~1.5 times as temperature and air flow rate increased, respectively. The recovery ratio based on the initial ethanol concentration reached into 80% at the air flow rate of 84.88 m/min. The initial ethanol concentration showed little effect on the stripping coefficient and the recovery ratio.

Key words: direct contact heat exchange, stripping coefficient, ethanol fermentation

#### 서 론

제 2차 세계대전 이후 몇년 동안은 값싼 원유와 석유화학 촉매제의 발전으로 석유의 부생산물인 에틸렌으로부터 생성된 에탄올이 거의 모든 시장을 점유하고 있었다. 그러나 1973년 OPEC 국가들의 갑작스런 수출규제로 미국, 서유럽, 일본 등의 선진 산업국가들은 원유 부족사태에 직면하게 되어 값이 비싸고 수급이 불안한 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지를 찾게 된바, 그 결과로 바이오 매스를 이용한 발효 에탄올 농축액을 이용하는 방법이 다각도로 검토되어지고 있다<sup>(1)</sup>.

바이오 매스는 그 종류에 따라 섬유질, 전분질, 그리고 당질 바이오 매스로 분류되며, 바이오 에너지란 바이오 매스로부터 얻어지는 에너지를 의미하는 총괄적인 용어이다<sup>(2)</sup>. 바이오 매스를 에너지로 전환하는 기술적 방법에 관한 연구는 크게 두 가지 방향으로 진행되어 왔으며 그 하나가 미생물과 열을 이용한 발효와 열분해에 의한 고분자로부터 저분자로의 전환에 관한 연구로, 많은 노력이 투자되었으나 아직 상업화할 수 있을 만큼 성공하지는 못하였다. 다른 또 하나는 기존의 기술을 향상시켜 무수 에탄올 생성시 소비되는 총 에너지 효율을 높이는 방법이다. 그러나 발효에 의해서 얻어지는 에탄

올의 농도는 낮기 때문에 이것으로부터 기존 증류공정을 통하여 순수한 에탄올을 얻기 위해서는 많은 에너지가 필요하며 이를 대체할 수 있는 공정이 개발 되어 에너지 소모를 줄일 수 있다면 에너지원으로서의 바이오 매스의 경제성을 현저히 높일 수 있을 것이다. 이러한 관점에서 역삼투압법, 이온교환막법, 투과증발법 등의 분리막 공정을 이용하는 방법이 새롭게 시도되고 있으나 그 중 투과 증발법이 일부 실용화 되고 있을 뿐이다<sup>(3-5)</sup>.

본 실험에서는 에탄올 농축시 증류공정이 고 에너지를 소비하는 단점과 분리막 공정이 고가의 설치비를 요한다는 단점 등이 있어, 저농도 바이오 에너지인 에탄올의 회수공정 개발의 일환으로 Direct Contact Heat Exchange(DCHE, 고온기포접촉) 법을 도입하여 에탄올의 회수를 시도하였다. DCHE 법은 고온의 기포를 액상과 직접 접촉시켜 액상과 기포상 간의 온도 및 농도구배를 이용하여 원하는 물질을 기포상으로 이동시켜 액상으로부터 stripping 하는 공정으로, 해수의 증발조작과 우유등 식품류의 농축에 응용되고 있다<sup>(6,7)</sup>. 본 실험에서는 에탄올 수용액과 고온의 기포를 접촉시켜 에탄올을 stripping 하고, 그때 액상과 기상간의 에탄올의 stripping coefficient 와 공기유속과 온도에 따른 회수율을 조사하였다.

#### 재료 및 방법

##### 실험장치 및 재료

본 실험에서 사용된 고온기포접촉법의 실험장치 개략

Corresponding author: Yong-Hee Choi, Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

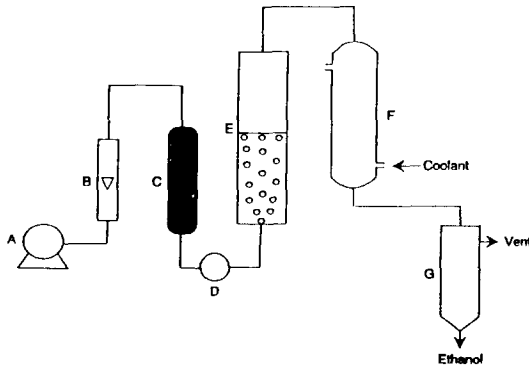


Fig. 1. Direct contact heat exchange apparatus for ethanol stripping

- A. Air Compressor  
 B. Flow Meter  
 C. Gas Heater  
 D. Temperature Controller  
 E. Stripping Chamber  
 F. Condenser  
 G. Separator

도는 Fig. 1과 같다. 먼저 실린더형의 stripping chamber (지름 6 cm, 높이 60 cm)에 일정한 농도로 조제한 500 ml의 에탄올 수용액을 충전한 다음 compressor에서 공기를 일정한 유속으로 공급하고 온도조절기를 이용하여 가열기에서 각 실험조건별로 가열하여 지름 3 cm의 orifice를 통과시켜 고온의 기포를 형성시킨다. 생성된 기포는 액상에 분산, 상승하며 에탄올을 stripping시킨 다음 응축기를 통과하여 에탄올과 분리된다. 시료는 고구마 전분을 발효, 농축시킨 95% 주정을 P사로부터 구입하여 실험조건별로 회석하여 사용하였다.

#### 에탄올의 농도측정

에탄올 농도분석은 gas chromatography(Pye Unicam, Phillips, England)를 사용하였으며 column 은 porapack-Q(Waters Co., 80~100 mesh), detector는 flame ionized detector, carrier gas는 질소(30 ml/min)를 사용하였다. Column, injector, detector의 온도는 각각 170, 190, 210 °C로 유지하였고, injection volume은 2  $\mu$ l, 내부표준물질로는 2-propanol을 사용하였다.

#### 에탄올의 분리

고온기포접촉에 의한 물질분리의 원리는 고온의 기체가 기포의 형태로 액상으로 전개되어 고온의 기포막으로부터 액상으로의 열전달이 일어나 기포속의 증기압보다 기포 주변을 둘러 싸고 있는 액상의 증기압이 커져 액상의 vapor는 기포로 증발하게 된다. 이때 기포는 강한 circulation과 agitation 작용을 일으켜 적은 열 차이로 서도 효율적인 열전달을 이루게 하며 기포가 포화된 후에도 잉여열은 액상으로 전달되어 액상의 증기압을 높여 증발효과를 더욱 증대시키게 된다. 이러한 고온기포접촉에 의한 물질분리 원리를 에탄올 분리공정에 적

Table 1. Reynolds numbers of pure water and pure ethanol as a function of air flow rate

Flow rate (m/min)	Pure water $N_{Re}$	Pure ethanol $N_{Re}$
28.29	14119	9266
56.58	28236	18531
84.88	42356	27798

용해 보기 위하여 에탄올의 농도를 발효에 의해 생성된 배양액 속의 에탄올 농도 수준인 저농도의 0.85에서부터 4.96, 9.22 mol/L까지의 세 구간의 농도로 나누고 실험 조건을 온도 50, 100, 150°C, 공기유속 28.29, 56.58, 84.88 m/min의 세 조건으로 하여 4시간 동안 에탄올을 stripping 하였으며 그때 30분 간격으로 시료를 채취하여 용액의 농도를 측정하였다.

#### 결과 및 고찰

##### 에탄올의 물질전달

연속적인 액상과 그에 분산되는 기포간에 발생하는 물질전달현상은 광범위하게 연구되어 왔으며 이 현상을 규명하기 위해서는 각 실험조건에 기인한 기-액상에 발생하는 기포의 크기를 알아야 하는 데 단일 orifice의 경우 유속에 따라  $N_{Re} > 200$  일때는 single bubble regime,  $200 < N_{Re} \leq 2100$  일때는 intermediate regime, 그리고  $N_{Re} > 2100$  일때는 jet regime으로 크게 분류한다<sup>(8)</sup>. Single bubble regime과 intermediate regime에서는 실험식을 이용하여 기포의 크기를 측정할 수 있으나 jet regime에서 발생된 기포는 turbulent 구간에서 그 형상이 잘 보존되지 않고 불규칙적이며 기포의 상승과 더불어 아주 미세한 기포로 재분해되어 버리기 때문에 단일 기포와 액체의 연속상 사이의 잘 규명된 물질전달 현상을 설명하기가 매우 어렵다고 보고되어 있다<sup>(8, 11)</sup>.

본 실험에서 사용된 에탄올 수용액의  $N_{Re}$  범위를 예측하기 위하여 순수 물과 순수 에탄올의 유속에 따른 orifice 출구에서 계산된  $N_{Re}$  값을 Table 1에 나타내었다. 그 값은 물일 경우 14,100에서 42,300의 영역, 에탄올일 경우에 9,200에서 27,700의 영역에 존재하며, 본 실험에 사용된 혼합용액의  $N_{Re}$ 는 순수 물과 순수 에탄올의 영역 사이에 존재하게 되어 turbulent의 jet regime을 형성함을 알 수 있다. 따라서 본 실험영역에서는 single bubble regime이나 intermediate regime에서와 같이 계면장력과 액상과 기상의 밀도를 이용하여 기포의 지름을 계산하고 그때의 기포와 액상간의 물질전달현상을 규명하는 방법은 유용하지 않을 것으로 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 기포가 발생해 연속적인 액상을 상승하는 과정에서 액상과 기포상 사이의 물질전달현상에 초점을 맞추기 보다, 기포가 상승해 액상을 떠날 때 기-액상의 접촉면에서 파괴되어 기포속에 흡수되었던 에탄올이 기

상으로 stripping 되는 현상에 관점을 두어 에탄올의 물질전달현상을 설명하였다.

수용액상 내에서 에탄올의 물질수지를 취하면,

$$\text{Accumulation} = \text{Input} - \text{Output} + \text{Generation} \quad (1)$$

여기서 유입량과 생성량은 없으며 액상과 기상의 에탄올 농도와 액상의 총 부피는 시간의 함수이므로 식 (1)은 다음과 같이 된다.

$$-\frac{d}{dt} [C_l(t) V(t)] = -C_v(t) vS \quad (2)$$

여기서  $C_l(t)$ : concentration of ethanol in liquid phase (mol/L)

$C_v(t)$ : concentration of ethanol in air phase which leaves air-liquid interface (mol/L)

$V(t)$ : volume of liquid phase (L)

$v$ : air flow rate (m/min)

$S$ : cross sectional area of stripping chamber ( $m^2$ )

식 (2)을 풀어쓰고 양변을  $V(t)C_l(t)$ 로 나누면,

$$\frac{dC_l(t)}{C_l(t)} + \frac{dV(t)}{V(t)} = -\frac{C_v(t)}{C_l(t)} \frac{vS}{V(t)} dt \quad (3)$$

여기서 액상을 떠나는 기포와 그때 액상의 순간 에탄올 농도 비인 air-water stripping coefficient,  $K_s$ 를 정의하면 다음과 같다.

$$K_s = \frac{C_v(t)}{C_l(t)} \quad (4)$$

$K_s$ 값은 air stripping으로 인한 에탄올의 순간농축효율을 나타내며 기-액 평형상간의 성분분포를 표시하는 평형분배상수와는 상이한 의미를 가진다. 다음의 초기조건을 이용하며 식 (3)을 적분 정리하면 식 (5)와 같다.

$$\begin{aligned} t=0 \quad C_l &= C_l(0), \quad V = V(0) \\ t=t \quad C_l &= C_l(t), \quad V = V(t) \\ \ln \left[ \frac{C_l(t)V(t)}{C_l(0)V(0)} \right] &= -K_s \frac{t}{\theta} \end{aligned} \quad (5)$$

즉,

$$C_l(t) = C_l(0) V_t \exp(-K_s t/\theta) \quad (6)$$

여기서,  $V_t$ :  $V(0)/V(t)$ , volume ratio  
 $\theta$ :  $V(t)/vS$ , characteristic time

Air-water stripping coefficient,  $K_s$  값은 식 (5)에 의해 도식적으로 구할 수 있으며 그 값과 식 (6)을 이용하여 임의의 시간  $t$ 에서 에탄올 수용액의 농도를 예측할 수 있다.

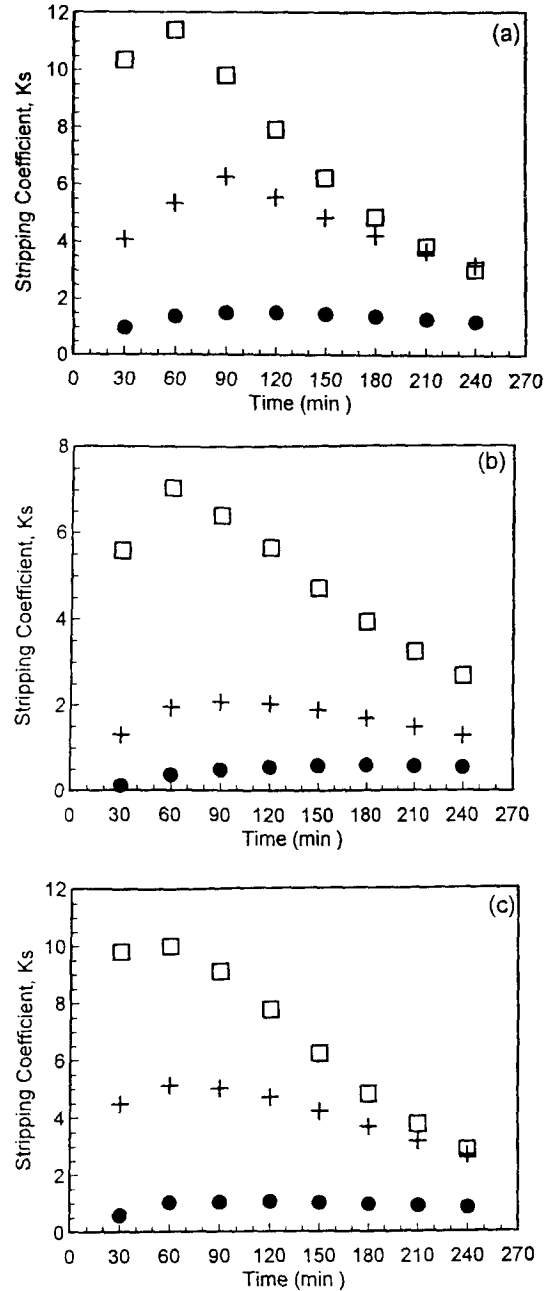


Fig. 2. Air-water stripping coefficient as a function of time at air flow rate of 56.58 (m/min) and at various initial concentrations of (a) 0.85 (mol/L), (b) 4.96 (mol/L), (c) 9.22 (mol/L)  
 ●, 50°C; +, 100°C; □, 150°C

Air-Water Stripping Coefficient

식 (4)에서 정의된 air-water stripping coefficient,  $K_s$  값은 주어진 조건에서 공기에 의한 수용액상의 에탄

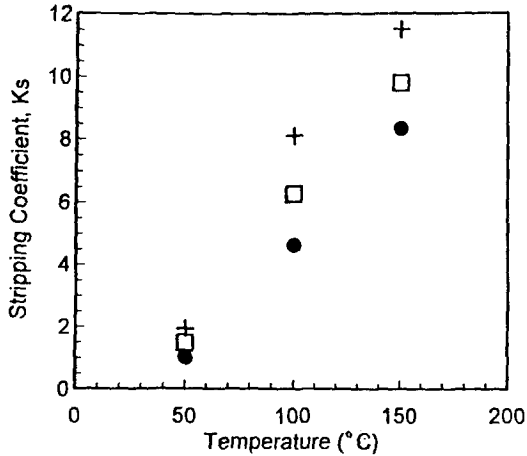


Fig. 3. Air-water stripping coefficient measured at 90 min as a function of temperature at initial concentration of 0.85 (mol/L)

●, 28.29 m/min; □, 56.58 m/min; +, 84.88 m/min

올의 stripping 효율을 나타내는 척도이다. Fig. 2는 일정한 공기 유속(56.58 m/min)하에서 초기 에탄올의 농도를 0.85, 4.96, 9.22 mol/L로 변화시키고 유입되는 공기의 온도가 각각 50, 100, 150°C 일때, 시간에 따른 stripping coefficient의 값을 나타낸 것이다. 일반적으로 시간에 따라 Ks값은 90분대까지는 증가하다가 그 이후 감소하여 각 온도에서 극대점을 나타내었으며 그 경향은 온도가 높을수록 크게 나타났다. Ks값의 초기 증가구간은 상온하에 있던 에탄올 수용액이 유입 공기에 의해 가열되는 과정으로, 비교적 일정한 액상의 농도에 비해 stripping 되는 기상의 농도가 급격히 증가함을 의미한다. 극대점 이후의 감소는 수용액의 가열로 물의 증기압이 상승하므로 에탄올과 동반되어 stripping 되는 물의 양이 증가하여 기상의 농도가 감소하기 때문이다. 고온일수록 그 감소율이 증가함은 이 사실을 입증하고 있다. Ks값에 대한 초기 에탄올 농도의 영향은 일정 온도와 유속에서 크게 나타나지 않았다.

Fig. 3은 유속과 온도의 변화가 Ks 값에 미치는 영향을 알기위해 그 값이 대체로 극대점을 보이는 90분 일때의 Ks 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 온도의 경우에는 실험구간의 온도가 증가할 때마다 Ks 값이 5~10배 증가하였으며, 유속의 변화에 따라서는 Ks값이 각 온도구간에 대하여 1~1.5배의 값을 나타내어 온도보다는 Ks 값에 적은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 일반적으로 유속이 느릴때는 기포가 액상과의 접촉시간이 길어지고 기포 모양을 제대로 갖춰 에탄올 분자를 기포내에 잘 보관한 상태로 상승할 수 있어 더 나은 분리능력을 나타낼 것으로 생각되나 본 실험에서 행한 유속의 조건은 모두 jet regime에서 행하였기 때문에 유속에 따른 Ks 값의 차이는 크지 않게 나타났으며 고온일때 Ks 값이

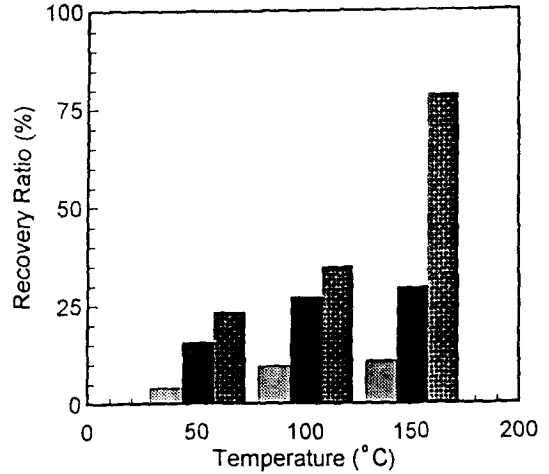


Fig. 4. Ethanol recovery ratio as a function of temperature and air flow rate at initial concentration of 0.85 (mol/L)

▨, 28.29 m/min; ■, 56.58 m/min; ▩, 84.88 m/min

큰 이유는 기포와 액상간의 온도구배에 따른 물질전달 구동력이 커져 기포막 사이로 물질전달이 원활히 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

### 회수율

회수율은 본 실험에서 행한 stripping 조작의 총 시간인 240분 동안 회수된 에탄올의 양과 초기에 투입된 양의 비로 정의된다. Fig. 4는 온도의 변화에 따른 에탄올 회수율을 공기 유속별로 나타낸 것으로써 온도가 높고 유속이 클수록 회수율이 증가함을 보여주고 있다. 이는 고온일수록 에탄올 분리능력이 크고 빠른 유속일수록 액상으로부터 기상으로 stripping 시키는 공기의 이송능력이 향상되기 때문인 것으로 사료된다. 초기 에탄올 농도의 변화에 따른 회수율의 변화는 비슷한 경향을 나타내었으며 초기농도에 따른 회수율의 변화는 크지 않게 나타났다.

### 요 약

고온의 기포를 액상에 분산시켜 형성되는 기-액상간의 온도구배로 인한 열 및 물질전달 방법인 고온기포접촉법을 도입하여 수용액으로부터 에탄올의 분리능력을 검토하고 회수율을 살펴보았다. 기포의 높은 분산속도는 액상내에서 jet regime을 형성하였으며 온도와 유속에 따라 air-water stripping coefficient는 각각 5~10, 1~1.5배 증가하였다. 액상과 기포의 온도차가 클수록 stripping coefficient의 값이 높았으며 유속보다는 온도가 분리능력이 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 회수율은 고온일 때와 유속이 클수록 증가해 150°C, 84.88

m/min 일때 80%의 회수율을 나타내었다. 고온기포접 촉법은 stripping coefficient가 에탄올의 초기농도에 큰 영향을 받지 않으므로, 알코올 발효공정에서 배양액의 농도가 5% 이상 높아지면 알코올 생성균주의 성장장해를 일으켜 알코올 생산 수율이 떨어지는 생산물 저해작용을 줄이고 알코올을 회수하는 공정으로 응용될 수 있다.

## 문 헌

1. Maiorella, B.L.: Ethanol. In Comprehensive Biotechnology, Moo-Young, Murray (ed), Pergamon Press, Oxford, vol.3 p.862 (1985)
2. 이용현: 바이오 에너지 개발현황 및 실용화 전망. 주정공업, 11(3), 49 (1991)
3. 최광호: 투과증발공정을 이용한 에탄올의 농축. 주정공업, 11(1), 58 (1991)
4. 최은수, 김진현, 유영재: 투과증발과 결합된 발효 공정의 모델링 및 특성. 한국산업미생물학회지, 20(4), 451 (1992)
5. 민병렬: Counter current reverse osmosis를 이용한 에너지 절약형 에탄올 농축공정의 개발. 고생산성 연속 알코올 발효공정 개발에 관한 연구 (I). 동력자원부, p. 187 (1990)
6. Zaida, A.H. and Sarma, S.C.: Milk concentration by direct contact heat exchange. *J. Food Proc. Eng.*, 9, 63 (1986)
7. Wilke, C.R., Cheng, C.T., Ledesma, V.L. and Porter, J.W.: Direct contact heat transfer for sea water evaporation. *Chem. Eng. Prog.*, 59(12), 69 (1963)
8. Perry, R.H.: Gas in liquid dispersions. In Perry's chemical engineers' handbook, Green, D. and Perry, R.H. (ed), McGraw-Hill, p.18-57 (1984)
9. Pinczewski, W.V.: The formation and growth of bubble at a submerged orifice. *Chem. Eng. Sci.*, 36, 405 (1981)
10. Schmidt, H.: Bubble formation and heat transfer during dispersion of superheated steam in saturated water. *J. Mass Heat Transfer*, 20, 653 (1977)
11. Dean, J.A.: Lange's Handbook of Chemistry, Dean J.A. (ed), p.5-87 (1992)
12. Jr. Moon, G.D.: Recovery of Biological Products by Distillation. In Comprehensive Biotechnology, Moo-Young, Murry (ed), vol.3, p.557 (1985)

(1994년 10월 11일 접수)