

평면 교반조에서의 CO₂ 기체흡수에서 교반속도에 따른 기-액 계면 면적에 관한 연구

박 문 기 · 문 영 수

경산대학교 환경보건학과
(1994년 8월 20일 접수)

A Study on Gas-Liquid Interfacial Areas with the Stirrer Speeds for CO₂ Absorption in Agitated Vessel

Moon-Ki Park and Yung-Soo Moon

Dept. of Environmental Health, Kyungsan University, Kyungsan Korea
(Manuscript received 20 August 1994)

Abstract

Catalytic slurry reactors, in which a solid maintained in the form of fine particles suspended in a liquid, are frequently used in chemical and biochemical and industries. In these processes the particle loading is normally low so that the effects of particles on the liquid-film mass transfer coefficient and the gas-liquid interface area are assumed to be negligible. But it is known from the works, amongst others, that the finely powdered activated carbon can increase the gas-liquid mass transfer significantly in surface-aerated reactors.

The stirred cell (13.2cm inside diameter) contained four baffles and at the stirring speeds range of 80~300rpm, the gas-liquid interfacial area could be considered as that of the cross section of the vessel (that is, 130.1cm²). When the stirrer speeds were increased, the effective interfacial area was slightly higher than the geometric area and was obtained experimentally from the Danckwerts' plots.

Key Words : gas-liquid interfacial area, Duckwert's plot, stirred dell, mass transfer coefficient.

1. 서 론

기-액 접촉계면을 통하여 기체가 흡수될 때의 물질전달기구에 대한 이론적 또는 실험적 연구는 많은 연구자에 의하여 진행되어 왔다 (Ranachandran and Sharma, 1969 ; Uchida *et al*, 1975; Sada *et al.*, 1977 ; Niiyama and Smith, 1977 ; Joosten *et al.*, 1977). 기-액 계면에서의 물질전달 현상은 물

리적 또는 화학적 분리조작의 해석에 기초가 되며 화학공정 단위조작, 고분자 가공, 대기오염 방지기술, 발효의 미생물학적 공정, 폐기물의 생물학적 처리공정 등 산업적인 분야에 큰 비중을 차지하고 있다. 특히 고체입자가 분산(dispersion)된 액체에 기체가 흡수되어 화학반응을 일으킬 경우 고체입자가 촉매 또는 반응물로서 작용할 때 고체입자의 거동이 기체흡수에 미치는 영향에 대한 검토는 슬

러리 반응기 설계에 매우 중요하다 (Kars *et al.*, 1979 ; Sylvester and Dianat, 1980 ; Miyachi *et al.*, 1981 ; Tinge *et al.*, 1987).

Juvekar와 Sharma (1973)는 급속교반 (mechanical agitation)에 의한 기포탑에서 lime 슬러리에 CO₂ 기체를 흡수시켜 흡수속도를 측정하고, 이온강도가 2.0 kg-ion/m³인 Na₂CO₃-NaHCO₃ 완충용액에서 기-액 접촉면적을 측정하여 구한 물질전달계수를, 경막설에서 산출한 흡수속도 계산값과 비교하여 lime과 CO₂의 반응을 빠른 반응으로 규명하였으며, Quicker와 Alper 등(1989)은 물과 완충용액에 대한 CO₂ 흡수에서 미세한 고체입자가 첨가된 stirred cell에서 흡수속도를 측정하였으며 고체입자의 첨가량에 따른 흡수속도 변화와 교반속도변화에 따른 기-액 계면면적의 변화를 고찰하여 물질전달계수를 측정하였다.

특히 교반조에서의 교반속도의 변화에 따른 기-액 계면면적의 변화는 교반이 없거나 아주 느린 교반속도에서의 기계적 기-액 접촉면적과는 달리 굴곡모양을 나타내기 때문에 기-액 접촉면적의 단위면적당 기체흡수속도에 필요한 접촉면적을 정확하게 알 수 없으므로 직접 액상측 물질전달 계수를 구할 수 없다.

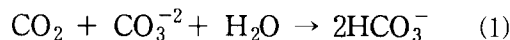
따라서 본 연구에서는 Dankwerts의 plot 방법 (Alper *et al.*, 1980)에 따라 준 1차 화학반응이 수반된 기체흡수 실험을 행하여 액상측 물질전달 계수와 기-액 접촉계면면적을 동시에 구하고자 한다. 이러한 연구는 기-액 계면 면적이 기체의 액상측 물질전달계수에 미치는 영향을 고찰함으로써 교반속도를 조절하여 기체흡수속도의 최적범위를 산출하는 실험변수가 될 수 있고 여러가지 대기오염가스를 제어하는 흡수탑의 흡수 효율증가를 위한 경제적 설계에 적용할 수 있으리라 생각된다.

2. 이 론

2.1. 기-액 접촉계면 면적(a)과 물질전달 계수(k_L⁰)

Arsenite이온이 존재하는 Na₂CO₃-NaHCO₃ 완

충용액에 용해된 CO₂는 수용액에 존재하는 CO₃²⁻ 이온과 반응하여 HCO₃⁻을 생성하며, 이때 CO₂의 반응은 준 1차 반응이 되며, CO₂ 흡수속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$R_A = a C_{A_i} [(k_L^0)^2 + D_{A k_1}]^{1/2} \quad (2)$$

여기서 k₁은 arsenite가 존재하는 완충용액에 용해된 CO₂가 반응할 경우 1차 반응속도정수이며, 다음과 같이 나타내어진다.

$$\begin{aligned} k_1 &= k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_c [\text{cat.}] \\ &= k_0 + k_c [\text{cat.}] \\ &= k_0 + k_c [\text{AsO}_2^-] \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 [cat.] 와 k_c는 arsenite 이온의 농도와 반응속도 상수이다. 완충용액에 주입한 NaAsO₂ 농도에 대한 AsO₂⁻ 이온의 농도비, ζ는 식 (3)으로부터 구할 수 있다.

$$\zeta = \frac{K}{K + [\text{H}^+]} \quad (4)$$

여기서 K는 NaAsO₂의 해리상수이고 이온강도, I의 영향을 받으며, 다음식에서 구할 수 있다.

$$\text{pk} = 9.294 - \frac{\sqrt{I}}{1 + 3.03\sqrt{I}} + 0.055I \quad (5)$$

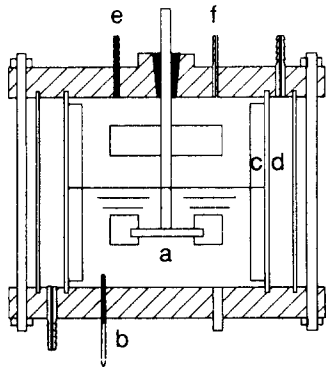
따라서 NaAsO₂의 농도변화에 따라 용액의 pH 값과 CO₂의 흡수속도, R_A를 측정하여 식 (3)-(5)로부터 반응속도정수, k₁을 구하고 식 (2)를 사용하여 R_A² 에 대한 k₁을 plot하여 직선의 기울기와 절편으로부터 기-액 계면 면적, a와 물질전달계수, k_L⁰를 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

기체 흡수실험에 사용된 교반조(agitated vessel)

를 Fig. 1에 나타내었다. 교반조는 내경 13.2cm, 높이 13.2cm인 원통형 pyrex 유리로 제작하였으며, 교반조 내벽에 폭이 교반조 직경의 1/10인 유리판 4개를 일정 간격으로 부착시켜 방해판(baffles)역할을 할 수 있도록 하였으며, stainless steel로 만든 교반기(Rushton type 6-flat blade disk turbine)와 유리로 제조한 평판형 교반기를 슬러리 수용액상과 기체층의 1/2 높이에 각각 설치하고 가변식 모터로써 회전수를 조정하였다. 흡수실험은 25 °C로 유지한 공기실에서 행하였으며, 교반조내의 수용액과 CO₂기체는 수조를 사용하여 항온으로 유지시켰다. CO₂기체는 흡수기 주입전에 포화조(saturation bottle)를 통과시켜 흡수관 내의 기-액 접촉에서 물이 기체층으로 증발하는 것을 방지하였으며, 교반조 입구에서 CO₂ 기체의 유량은 기체 질량조절기를 사용하여 일정하게 조절하였다.



a : Impeller(6-flat-blade turbine) b : Thermometer
c : Standard baffle d : Water jacket
e : Gas inlet f : Gas outlet

Fig.1. Schematic diagram of agitated vessel.

3.2. 실험방법

교반조 내에 750 cm³의 수용액을 채우고 수용액에 존재하는 용존 기체를 20분간 진공으로 탈기시킨 후 CO₂ 기체를 교반조 내로 주입시켜 교반조의 입구와 출구에서 기체 유량을 비누막 유량계(soap film flowmeter)로 측정하여, 흡수시간 변화에 대한 입구와 출구에서의 유량차이가 일정할 때

의 흡수속도를 CO₂의 흡수속도, R_A로 하였다. Fig. 2에 대표적으로 Ca(OH)₂의 포화용액과 슬러리농도 5, 10, 20 wt%에서 R_A를 나타내었다. 측정된 CO₂기체의 흡수속도, R_A로부터 기-액 접촉계면의 단위면적당 흡수속도를 구하기 위하여 필요한 접촉계면적은 본 실험에서 사용한 교반의 기하학적 표면적, 130.1 cm²을 사용하여야 하나, 수용액내의 CO₂의 기체농도 또는 고체입자의 균일한 분산을 위하여 수용액을 교반해야 하므로 수용액의 교반에 따라 접촉계면이 평면이 아닌 굴곡 모양을 나타내기 때문에 앞에서 소개한 Danckwerts의 화학반응에 의한 방법을 사용하여 계면면적을 구하였다.

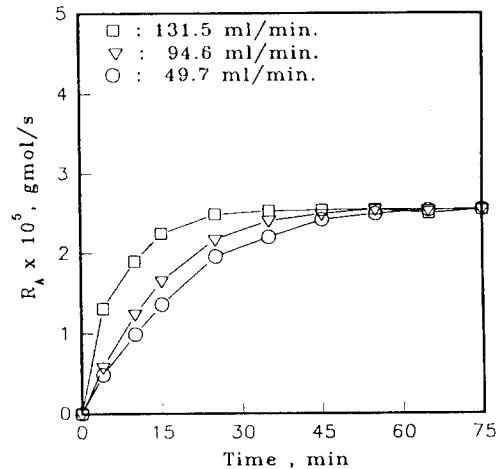


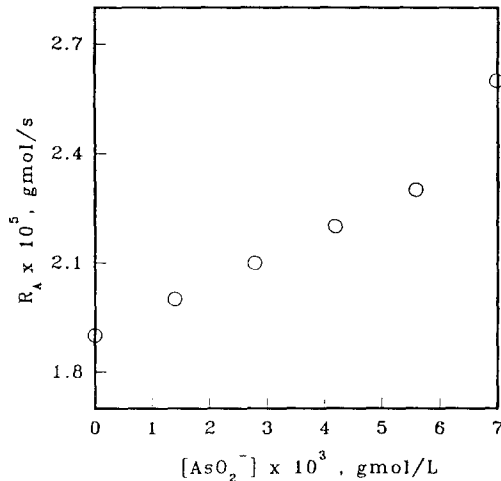
Fig. 2. Effect of absorption rate on the gas flow rate at 25°C.

CO₂기체의 흡수속도, R_A는 NaHCO₃ 완충용액(0.5 mol/l NaHCO₃ + 0.5 mol/l Na₂CO₃, NaAsO₂; 0.002~0.01gmol/l), 흡착성 슬러리 수용액(2~20 g/L), 반응성 슬러리 수용액(0.01~0.2 g/cm³)에서, 교반속도의 변화 범위는 80에서 300 rpm에서 측정하였다. 기체의 유량변화가 R_A에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기체유량을 25.8에서 253.2 cm³/min로 변화시키면서 1.0 mol/l NaOH 수용액과 0.2 g/cm³의 Ca(OH)₂ 슬러리에서 교반속도 80과 300 rpm에서의 R_A를 각각 측정하였으며 Fig. 3에서와 같이 측정된 R_A가 큰 차이가 없는 것으로 보아 기체 유량변화가 R_A에 영향을 미

Table 1. Sample calculation to check the pseudo first order conditions of 0.5M Na₂CO₃ / 0.5M NaHCO₃ buffer solution at 250 rpm, 25°C

NaAsO ₂	pH	[H ⁺] × 10 ¹⁰ (gmol/l)	K × 10 ¹⁰	ζ	[AsO ₂ ⁻] × 10 ³ (gmol/l)	k ₁	R _A × 10 ⁵ (gmol/l)	(R _A) ² × 10 ¹⁰ (gmol/s) ²
0	9.5	3.162	7.304	0.697	0	.860	1.9	3.678
0.002	9.5	3.162	7.304	0.697	1.39	1.348	2.0	4.000
0.004	9.5	3.162	7.304	0.697	2.79	1.836	2.1	4.456
0.006	9.5	3.162	7.304	0.697	4.18	2.324	2.2	4.713
0.008	9.5	3.162	7.304	0.697	5.58	2.812	2.3	5.157
0.010	9.5	3.162	7.304	0.697	6.97	3.299	2.6	6.579

치지 않는다고 생각되며, 각 실험에 대한 CO₂ 기체유량을 130 cm³/min.로 고정하였다.

Fig. 3. Absorption rate of CO₂ in arsenite ion concentration at 250 rpm.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡수속도 측정

수용액의 이온 강도를 일정하게 유지하기 위하여 carbonate 완충용액의 농도를 0.5M Na₂CO₃와 0.5M NaHCO₃로 고정하고, 슬러리에 NaAsO₂의 농도를 0.002에서 0.1gmol/l로 변화시키면서 완충용액의 pH값과 CO₂의 흡수속도, R_A를 측정하였다.

흡수시간 Δt에서 흡수기 입구와 출구에서 CO₂의 부피유량 ΔV를 측정하고 실험조건에서 취급

한 CO₂기체가 이상기체라고 가정하면 흡수속도, R_A는 아래식으로 부터 구할 수 있다.

$$R_A = \frac{dn}{dt} = \left(\frac{P}{RT} \right) \frac{dV}{dt} \quad (6)$$

여기서 본 실험의 교반조 흡수기에서 행한 25°C, 대기압에서의 측정된 흡수속도 값을 대표적으로 Table 1에 나타내었으며 Fig. 3에 250 rpm에서의 arsenite 이온 농도에 따른 흡수속도 R_A를 도시하였다. 그림에서와 같이 arsenite 이온 농도의 증가에 따라 흡수속도는 증가하였으며 교반속도의 증가에 따라서도 흡수속도는 증가함을 나타내었다.

4.2. 기-액 접촉계면 면적

NaAsO₂ 농도변화에 따라 식 (2)-(5)로부터 k₁을 구하여, 그 결과를 Table 1에 나타내었고, 식 (2)를 사용하여, 식 (6)에서 구한 R_A²에 대한 k₁을 Fig. 4에 plot하였으며, CO₂의 용해도 C_{Ai}는 순수한 물에 대해서 측정된 용해도, 3.46 × 10⁻² gmol/l를 본 실험에서 사용된 완충용액의 이온강도, 2 gmol/l로 보정한 용해도, 2.25 × 10⁻² gmol/l를 사용하였으며 CO₂의 확산계수 D_A는 25°C, 대기압 하에서 물에 대한 확산계수, 1.95 × 10⁻⁵ cm²/s (Perry and Green, 1984)에서 완충용액의 점도변화를 측정하여 Stokes-Einstein 식(7) (Lohse *et al.*, 1981)로 부터 구하였으며 그 값은 1.53 × 10⁻⁵ cm²/s 이었다.

$$\frac{D_A \mu}{T} = \text{const.} \quad (7)$$

또한 식 (3)에서 k_1 을 구하기 위해 필요한 k_0 와 k_c 는 CO₂의 완충용액에 대한 반응속도 상수 값으로 여러 연구자들이 이용하고 있는 문헌치(Alper et al., 1980), $0.86s^{-1}$ 과 350 l/g-ion s 를 각각 사용하였다.

고체입자가 첨가된 슬러리 용액에서의 기-액 계면 면적의 변화를 살펴보기 위해 교반속도를 80rpm으로 고정하고 슬러리로써 분말상의 활성탄을 사용하여 농도를 증가시켜 가면서 실험을 행한 결과 Fig. 5에서와 같이 슬러리 농도가 0, 10, 20 g/l로 증가함에 따라 기울기는 큰 변화없이 거의

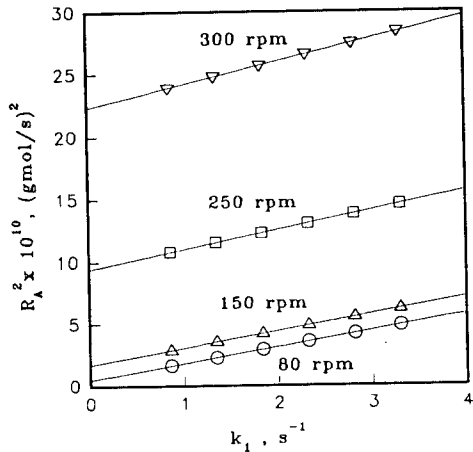


Fig. 4. Danckwerts' plots for absorption of CO₂ into 0.5gmol/L Na₂CO₃/0.5gmol/L NaHCO₃ containing various amounts of arsenite.

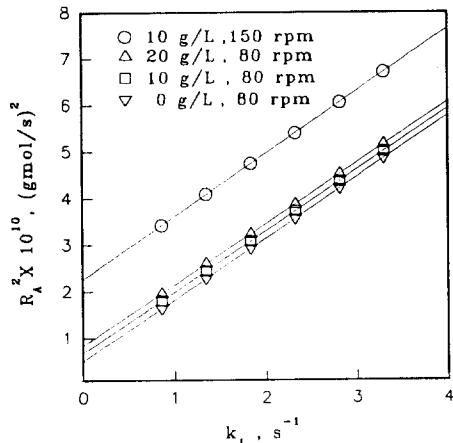


Fig. 5. Danckwerts' plots for absorption of CO₂ into 0.5gmol/L Na₂CO₃/0.5gmol/L NaHCO₃ containing various amounts of arsenite for activated carbon slurry.

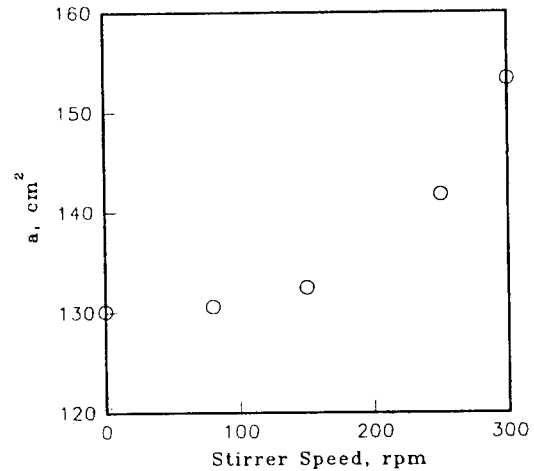


Fig. 6. Interfacial areas with various stirrer speeds.

동일하여 기-액계면면적, a 는 비슷한 값을 나타내었으며, 절편이 증가하여 물질전달계수, k_L^0 는 증가하였다.

교반속도에 따른 영향을 살펴보기 위해 슬러리 농도 10 g/l에서 교반속도가 80에서 150 rpm으로 증가함에 따라 k_L^0 와 a 가 증가하였다. 따라서 k_L^0 는 슬러리의 농도와 교반속도의 증가에 따라 증가하였으나, a 는 농도에 무관하고 교반속도에 의존하였다. 또한 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 직선을 잘 만족하였으며 직선의 기울기와 절편으로부터 기-액 계면 면적, a 와 물질전달계수, k_L 를 구하였다. 그 결과를 Table 2에 나타내었고, Fig. 6에 도시하였으며 그림에서와 같이 교반속도가 증가함에 따라 기-액 계면 면적은 130.6 cm^2 에서 153.4 cm^2 으로 증가하였으며, 또한 300 rpm 이상의 교반 속도에서는 교반속도에 따른 계면 면적의 정확한 측정은 힘들었으나 계면 면적의 변화는 거의 없이 일정한 값, 153.4 cm^2 을 나타내었다.

Table 2. Interfacial areas and liquid side mass transfer coefficient with the various stirrer speed

stirrer speed (rpm)	$a \text{ (cm}^2\text{)}$	$k_L^0 \times 10^3 \text{ (cm/s)}$
80	130.6	2.402
150	132.5	4.396
250	141.8	9.623
300	153.4	13.695

5. 결 론

이상의 연구를 토대로 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었고 이러한 결과는 많은 산업현장의 기체흡수 공정이나 대기오염 방지기술에서 기체흡수를 촉진하기 위해 첨가되는 흡착성 고체입자 및 반응성 고체입자가 첨가된 흡수기에서의 흡수 메카니즘 해석의 기초자료를 활용할 수 있으리라 기대된다.

1) 실험에 사용한 평면교반조에서의 기하학적으로 평면인 기-액계면 면적(130.1 cm^2)보다 반속도가 80 rpm에서 300 rpm이상으로 증가함에 따라 130.6 cm^2 에서 153.4 cm^2 으로 약 2~18%의 기-액계면 면적이 증가되었으며 그에 따른 물질전달계수값도 $2.402 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 에서 $13.695 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 로 증가하였다.

2) 실험에 사용한 완충용액에 고체입자를 첨가하였을 때의 기-액 계면면적의 영향을 고찰하기 위해 활성탄을 농도별로 첨가하였으나 입자의 농도에는 기-액계면적, a가 무관함을 알 수 있었고 교반속도에 따라 증가함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

Ramachandran, P.A. and M.M. Sharma, 1969, Absorption with Fast Reaction in Slurry Containing Sparingly Soluble Fine Particles, Chem. Eng. Sci., 24, 1681.

Uchida, S., K. Koide, and M., Shindo, 1975, Gas Absorption with Fast Reaction into a Slurry Containing Fine Particles, Chem. Eng. Sci., 30, 644.

Sada, E., H. Kumazawa and M.A. Butt, 1977, Single Gas Absorption with Reaction in a Slurry Containing Fine Particles, Chem. Eng. Sci., 32, 1165.

Niiyama, H. and J.M. Smith, 1976, Adsorption of Nitric Oxide in Aqueous Slurries of Activated Carbon : Transport Rates by Moment Analysis of Dynamic Data, AIChE. J., 22, 961.

Joosten, G.E.H., J.G.M. Schilder and J.J. Janssen, 1977, The Influence of Suspended Solid Material on the Gas-Liquid Mass Transfer in Stirred Gas-Liquid, Chem. Eng. Sci., 32, 563.

Kars, R.L., R.J. Best and A.A.H. Drinkenburg, 1979, The Sorption of Propane in Slurries of Active Carbon in Water, Chem. Eng. J., 17, 201.

Sylvester, N.D. and S. Dianat, 1980, Oxygen Absorption and Adsorption in Aqueous Slurries of Powdered Activated Carbon, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 201.

Miyachi, M., A. Iguchi, S. Uchida and K. Koide, 1981, Effect of Solid Particles in Liquid-phase on Liquid-side Mass Transfer Coefficient, Can. J. Chem. Eng., 59, 640.

Tinge, J.T., K. Mencke and A.A.H. Drinkenburg, 1987, The Absorption of Propane and Ethane in Slurries of Activated Carbon in Water - I, Chem. Eng. Sci., 42, 1899.

Juvekar, J.A. and M.M. Sharma, 1973, Absorption of CO_2 in a Suspension of Lime, Chem. Eng. Sci., 28, 825.

Quicker, G., Z. Li, W.D. Deckwer, and E. Alper, 1989, Equilibrium Adsorption of Carbon Dioxide by Aqueous Slurries of Solid Particles J. Chem. Eng. Data, 34, 263.

Danckwerts, P.V., 1970, Gas liquid Reactions, McGraw-Hill, New York.

Alper, E., W.D. Deckwer and P.V. Danckwerts, 1980, Comparison of Effective Interfacial Areas with Actual Contact Area for Gas Absorption in a Stirred Cell, Chem. Eng. Sci., 35, 1263.

Perry, R.H. and D. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 50th Ed., McGraw-Hill Book Co. 3-258 (1984).

Lohse, M., E. Alper, G. Quicker and W.D. Deckwer, "Diffusivity and Solubility of Carbondioxide in Diluted Polymer Solutions", AIChE J., 27, 626(1981).