

充填氣泡塔에 있어서 Spiral Wire의 充填效果에 關한 研究(Ⅱ)

—氣-液物質傳達系의 特性因子들을 中心으로—

金 雨 植

延世大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1977. 2. 23)

A Study on the Packing Effects of Spiral Wires in the Packed Bubble Column

Woo-Sik Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering

Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received February 23, 1977)

요 약

전보에 발표한 충전 기포탑 연구의 일환으로서 본 연구에서는 이미 정하여진 최적치수의 spiral wires로 충전하고 기액 접촉 물질전달계에서의 제 특성인자들을 중심으로 실험하였는바, 물질전달계의 기액계면적, 물질전달계수 및 축방향 혼합계수등을 측정하여 spiral wires의 충전효과를 규명하였다. 그 결과 충전계의 기액계면적과 물질전달계수는 비충전계보다 각각 2배, 4배 증가하였고, 축방향 혼합계수는 비충전계의 1/2로 감소하였다.

Abstract

The behavior of the gas-liquid contact was studied in a bubble column packed with spiral wires to increase the contact effects. Carbon dioxide-air mixture was passed into potassium carbonate-bicarbonate buffer solution. Under the optimum condition ($D=6$ mm, $P/D=2$) of the spiral wire packing, the interfacial area for the packed column became approximately two times of that for the column without spiral wires and the liquid-side mass transfer coefficient for the packed column was approximately four times of that for the unpacked column. The axial mixing coefficient of the packed system decreased to one half of the unpacked system.

1. 서 론

본 연구는 「화학공학」 제13권 제2호에 발표한 바 있는 Spiral Wire의 充填效果에 關한 계속연구로서 충전계와 비충전계로 나누어 실험하였는바 충전계의 경우에는 제1보에서 결정된 適定

치수인 Spiral circle diameter 6 mm, Pitch/Diameter ratio 2의 spiral wire로 충전시켰으며, 각각의 경우 기액계 면적과 물질전달 계수 그리고 축방향 혼합계수를 측정하여 기-액접촉물질 전달계의 특성을 규명코저 하였다. 本研究에서 bubble size에 대한 영향이 클것으로 생각되나

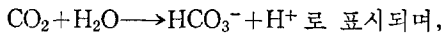
복잡성을 피하기 위하여 고찰하지 않았으며 gas distributor는 前報에서와 同一한 것을 固定 使用하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1 기액계면적과 물질전달계수 측정

기액계면적과 물질전달계수를 측정하는 여러 방법중에서 가장 정확한 방법은 흡수법이라고 1, 2, 7, 10) 보고되었는 바^{4, 8, 13, 14)}, 본 실험에서는 흡수법 중에서 Dankwerts plot 법⁴⁾을 택하였다. 액측으로는 potash 용액 (potassium buffer solution)에 NaOCl을 첨가하였고 기측으로는 CO₂-공기 혼합물을 사용하였다.

본 기액계에서의 화학반응식은



물질전달속도식은

$$\left(\frac{R}{A^* \sqrt{D}} \right)^2 = a^2 k_1 + \left(\frac{k_1 a}{\sqrt{D}} \right)^2$$

이다⁴⁾.

여기서 $\left(\frac{Ra}{A^* \sqrt{D}} \right)^2$ 은 반응속도상수 K_1 에 대하여 선형관계에 있으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터 기액계면적과 액측 물질전달계수를 구하였다. 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 실험조작조건은 Table. 1와 같다. 특히 이때 사용되는 KCl은 반응계의 물리적 성질을 일정하게 유지시키는 작용 뿐만 아니라, 촉매인 NaOCl의 활성을 증가시켜 준다. 충전계와 비충전계에 대하

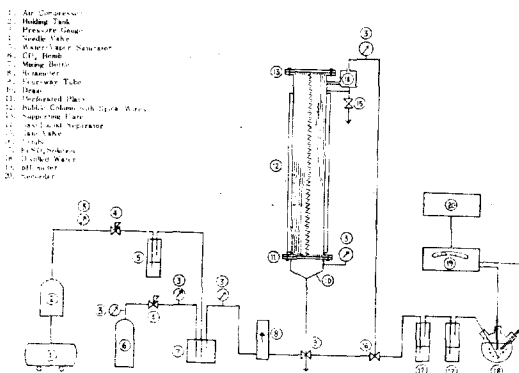


Fig. 1. Schematic flow diagram for CO₂ absorption experimental apparatus.

Table 1. The operating conditions of the unpacked and packed systems.

[K ₂ CO ₃] = 0.60 ± 0.01 gmole/l
[KHCO ₃] = 0.25 ± 0.005 gmole/l
[KCl] = 1.92 ± 0.05 gmole/l
[NaOCl] = 0 ~ 0.27 gmol/l
CO ₂ partial pressure : 2.0 × 10 ⁻² ~ 8.0 × 10 ⁻² atm
Superficial gas velocity : 4 ~ 23 cm/sec
Froth height : 75 cm ± 1.0 cm
Liquid density : 1.16 ~ 1.18 gr/cm ³
Liquid viscosity : 1.15 ~ 1.31 c.p.
pH(solution) : 10.4
Total pressure : 1.03 ± 0.01 atm
Temperature (column) : 25 ± 2°C
Packing fraction : 0.02 이하

여 각각 반 연속적가액 접촉으로 조작하여 실험하였고 충전계는 최적치수의 spiral wire로 충전하였다.

가. 물질전달계의 농도측정

(1) CO₂ 농도의 측정

기상에서의 CO₂ 농도는 W. B. Cambell과 H. A. Hobbs의 pH method³⁾로 측정하였다. 즉, CO₂-공기 혼합물을 25°C의 증류수에 흡수시키고, 이때 pH를 측정하여 식

$$pH = -\frac{1}{2} (-7.9 + \log P_{CO_2})$$

로 CO₂ 가스의 분압을 측정하였다. 탑 상부로 유출되는 CO₂-공기 혼합물중 염소가스를 제거하기 위하여 FeSO₄ 용액층에 통과시켰으며 pH 메타에 자동기록장치를 연결시켜 측정기록하였다.

(2) 액상의 농도측정

액상으로는 potash 용액 (조성은 Table 1 참조)을 사용하였고, [CO₃²⁻]와 [HCO₃⁻]는 NaOCl을 첨가하기 전에 자동전위차 적정기로 측정하였으며, [Cl⁻]는 Mohr 법²¹⁾으로, [NaOCl]은 요오드 적정법²¹⁾으로 측정하였다.

나. 물리화학적 상수의 측정 및 보정

(1) 전해질에 있어서의 CO₂의 확산계수

CO₂의 확산계수는 $\left(\frac{D^u}{T} \right) = C$ 식을 사용하여 점도 및 온도를 측정하여 결정하였다.

(2) 전해질에 있어서의 CO₂ 용해도

CO₂의 용해도는 Van Kerevelen 과 Hoftyzer 의 식⁵⁾

$$\log (H/H_w) = \sum I_i h_i \quad (h_i = h_+ + h_- + h_g)$$

로 결정하였다. 이때 h_i 는 Dankwerts Data⁵⁾로부터 구하였다.

(3) 속도상수 K₁의 측정

본 반응계의 속도상수는 NaOCl 촉매의 농도를 측정하여 결정하였는데, 반응속도상수와 촉매의 농도와의 관계는 R. Pohorecki 에 의하여 laminar-jet 방법으로 측정한 data⁹⁾를 이용하였다.

(4) 온도에 대한 보정

온도보정은 5°C 이내의 범위내에서 내삽법으로 보정하였고, 속도상수 K₁은 Arrhenius 방정식으로 보정하였으며, 본 반응계에서의 NaOCl 촉매의 활성화 에너지의 값은 8,400 cal/mole 로 하였다⁹⁾.

2-2. 축방향 혼합계수의 측정

기포탑 하부로 증류수와 공기를 연속적으로 병류로 유입시키고 tracer(1N-KCl)를 탑상부로

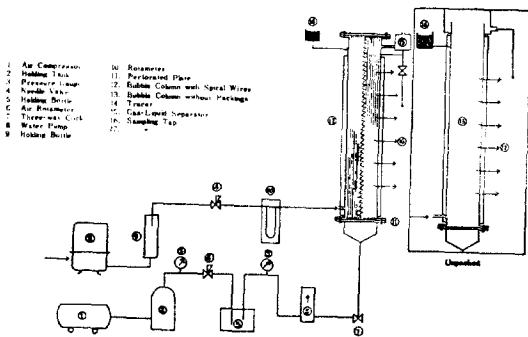


Fig. 2 Schematic flow diagram of experimental apparatus for measuring axial mixing coefficients.

Table 2. Dimensions and operating conditions for unpacked and packed system in backmixing experiments.

Column	Diameter (cm)	Height (cm)	Superficial gas velocity (cm/sec)	Operating condition	Fluid velocity
Unpacked	7.5	180	4~23	• air+distilled water • cocurrent • roomtemp	trace : 15ml/min distilled water : 1320ml/min
Packed spiralwire D=6mm P/D=2	7.5	120	"	"	"

부터 유입시킨 후 정상상태에서의 농도분포를 추적함으로써 축방향 혼합계수를 측정하였다.

정상상태에서의 tracer의 농도분포를 측정하기 위하여 기포탑에 일정한 간격으로 여러 개의 sampling tap을 만들고 일정한 시간간격으로 동시에 sampling을 한 후 conductivity meter로 측정하였다.

정상상태에서 tracer에 대한 물질수지를 취하고 풀면,

$$D_L \frac{\partial C}{\partial X} - U_L C = 0$$

B. C $X=L$ 에서 $C=C_0$

$$\frac{C}{C_0} = \exp. \left[-\frac{U_L(L-X)}{D_L} \right] \text{이 된다}^{11)}.$$

이때 $\ln \frac{C}{C_0}$ 와 $(L-X)$ 와의 관계를 작도하여 이 직선의 기울기로 부터 축방향 혼합계수를 결정하였다.

축방향 혼합계수의 측정장치는 Fig. 2와 같으며, 조작조건과 장치규격을 Table. 2에 표시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 기액 계면적과 물질전달 계수

Spiral wire 충전계의 기액계 면적과 물질전달 계수는 비충전계보다 각각 2배, 4배 증가하였다.

비충전계와 충전계에 대한 실험결과는 Table 3과 같으며 Fig. 3, 4에 비충전계와 충전계에 대한 Dankewerts plot를 도시하였는 바, 이로부터 결정한 비충전, 충전계의 기액계면적과 물질전

Table 3. CO₂ absorption in the unpacked and packed systems.(a) CO₂ absorption in the unpacked system

$u_g \left(\frac{ R_g }{A^* \sqrt{D}} \right)^2 \times 10^{-3}$ (cm/sec) (cm ⁻² sec ⁻¹)	k_1 (sec ⁻¹)	a^- (cm ⁻¹)	k_L (cm/sec)	$k_L a$ (sec ⁻¹)	
4.91	0.828 0.930 1.33 1.44 1.79	923 1,113 1,627 1,770 2,230	0.894	0.031	0.028
5.73	0.847 1.50 1.60 2.00 1.87	923 1,627 1,708 2,070 2,100	0.934	0.033	0.031
10.2	1.41 1.60 1.91 2.34 2.54	620 790 940 1,120 1,240	1.39	0.028	0.039
11.5	1.73 2.17 2.66 3.22 3.96	560 720 920 1,110 1,280	1.71	0.028	0.048
14.0	2.63 2.70 3.65 3.88 4.62	660 740 1,020 1,090 1,250	1.84	0.030	0.055
17.9	2.42 3.08 3.55 4.28 4.63	420 600 660 790 890	2.18	0.030	0.065

(b) CO₂ absorption in the packed system

$u_g \left(\frac{ R_a }{A^* \sqrt{D}} \right)^2 \times 10^{-3}$ (cm/sec) (cm ⁻² sec ⁻¹)	k_1 (sec ⁻¹)	a (cm ⁻¹)	k_L (cm/sec)	$k_L a$ (sec ⁻¹)	
6.09	0.442	414	1.72	0.127	0.218
	0.470	492			
	0.513	501			
	0.561	838			
	0.670	1,130			
	0.709	1,390			
6.73	0.515	164	20.8	0.118	0.245
	0.548	293			
	0.763	590			
	0.708	645			
	0.607	784			
	0.845	940			
10.6	0.906	324	2.53	0.128	0.324
	1.07	563			
	1.23	845			
	1.29	921			
	1.45	1,150			
13.0	1.17	210	3.10	0.119	0.369
	1.30	300			
	1.35	450			
	1.53	543			
	1.80	806			
	1.97	1,002			
17.4	1.63	190	3.59	0.120	0.431
	1.67	250			
	1.89	446			
	2.17	627			
	2.41	803			
	2.66	998			

달계수는 Fig. 5, 6 과 같다

Fig. 5 에 도시한 바와 같이 충전계의 기액계면적은 비충전계보다 약 2 배 증가하였으며, 비충전계의 기액계 면적은 superficial gas velocity의 0.7 승에 비례하였는데, 이것은 Mashelkar 와 sharma¹⁵⁾, Towell¹⁶⁾의 연구결과와 일치하였으며, 충전계의 기액계 면적은 superficial gas velocity의 0.68 승에 비례하였다. 그런데, Sahay

와 sharma¹²⁾는 rasching ring, intallox saddle 및 pall ring 으로 충전시켰을 때, 기액계면적이 superficial gas velocity 의 0.5 승에 비례한다고 보고하였고, Voyer 와 Miller 는 cylindrical mesh screen 으로 충전시켰을 때, 기액계면적은 superficial gas velocity 의 변화와는 무관하다고 보고하였는데, 이와 같은 상이한 결과는 충전물의 기하학적 구조 및 충전방법에 따라 기포의 분산효과가 상이하다는 것을 의미한다.

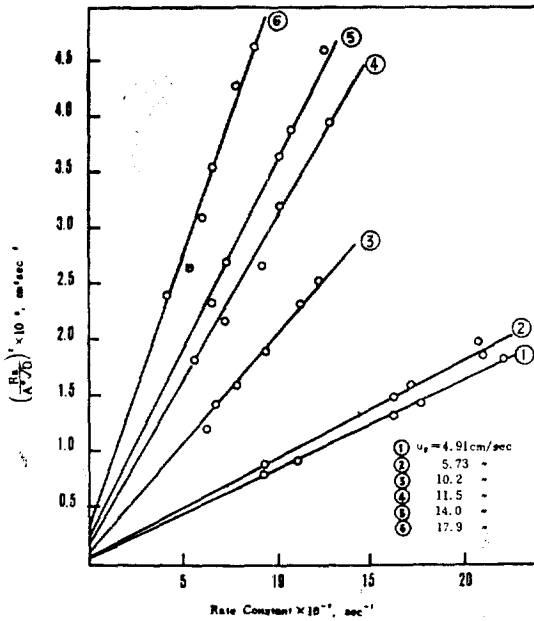


Fig. 3. The Dankwerts plot in the unpacked system.

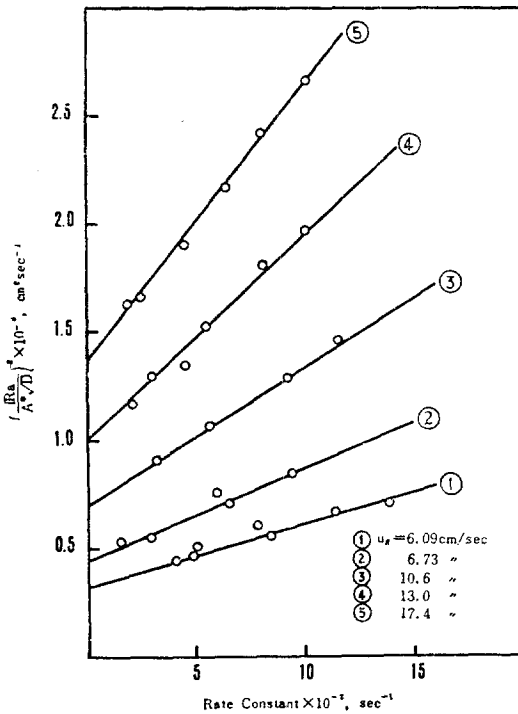


Fig. 4. The Dankwerts plot in the packed system.

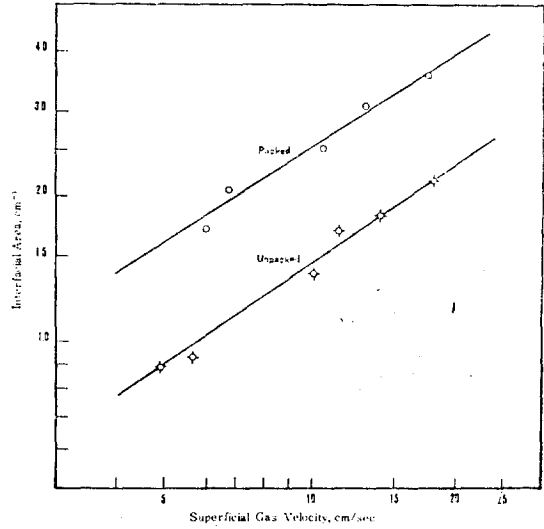


Fig. 5. Relationship between interfacial area and superficial gas velocity in the unpacked and packed systems.

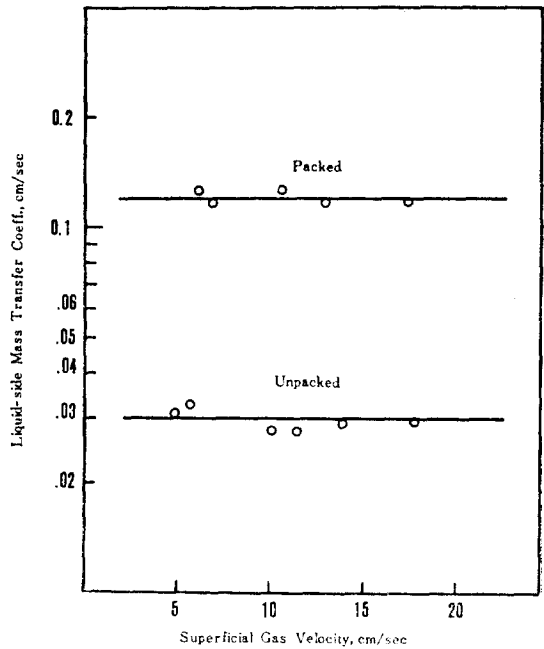


Fig. 6. Liquid-side mass transfer coeff. in the unpacked and packed systems.

Fig. 6 에 superficial gas velocity 에 대한 spiral wire 충전계와 비충전계의 물질전달계수를 도시하였는 바, spiral wire 충전계의 물질전달계수는 비충전계보다 약 4배 증가하였으며, 이는 spiral wire 가 우수한 turbulence promoter 로써 작용한 것이 아닌가 생각되나 이에 대한 결론은

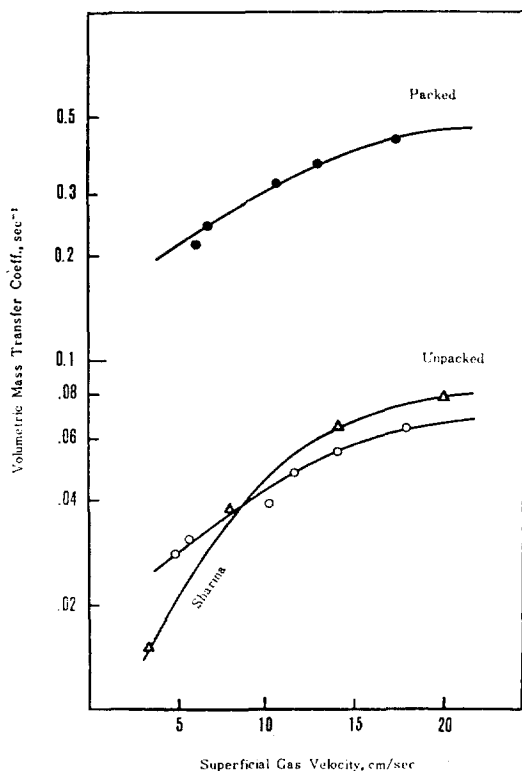


Fig. 7. Relationship between volumetric mass transfer coeff. and superficial gas velocity in the unpacked and packed systems.

더 자세한 관찰을 한 뒤에 次報에 발표하겠다. 또한 충전계와 비충전계의 물질전달계수는 superficial gas velocity의 변화에 대하여서는 무관하였다.

Fig. 7에 superficial gas velocity에 대한 용량 물질전달계수를 도시하여 충전계와 비충전계의 물질전달속도를 비교하였다. spiral wire 충전계의 용량물질 전달계수는 비충전계보다 약 7배 증가하였다.

3-2. 축방향 혼합계수

비충전계와 spiral wire 충전계의 superficial gas velocity 변화에 대한 기포탑의 농도분포를 측정하여 비충전계와 spiral wire 충전계의 축방향 혼합계수를 구하였으며 그 결과를 Table 4에 종합하였다.

Table 4. The axial mixing coefficients in the unpacked and packed systems.

Unpacked System		Spiral Wire-Packed System	
Superficial gas Velocity (cm/sec)	Axial mixing coefficient (cm ² /sec)	Superficial gas velocity (cm/sec)	Axial mixing coefficient (cm ² /sec)
4.14	86	4.18	21.5
5.86	79	5.92	34.9
7.61	76	10.6	49.1
10.4	88.6	14.0	45.6
13.7	105.5	19.3	45.0
15.5	112.5	23.0	49.0
23.0	114		

Table 4을 작도하면, Fig. 8과 같은 바, 비충전계의 경우 낮은 범위의 superficial gas velocity에 대해서는 축방향 혼합계수가 약간 불규칙한 현상을 보였는데, 이와같은 현상은 기액혼합계의 유형(flow pattern)의 전이(transition) 때문에 생겨진 현상이라고 사료되며, 또한 대체적으로 비충전계의 경우 분산 "모델" (dispersion model)이 잘 맞지 않기 때문이라고 설명할 수 있다. 충전계의 경우 superficial gas velocity가 10m/sec까지 증가할 때는 혼합계수도 증가하다가 그 이상의 gas velocity에서는 변하지 않았다.

비충전계와 충전계의 축방향 혼합계수는 전반적으로 충전계가 훨씬 낮으며, 따라서 spiral wire 충전의 역혼합저지효과가 잘 나타났다.

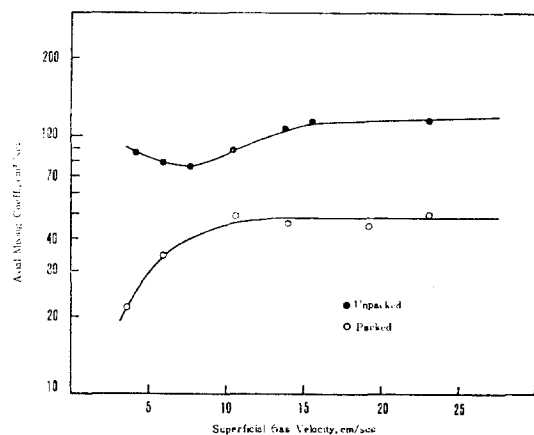


Fig 8. Relationship between axial mixing coeff. and superficial gas velocity in the unpacked and packed systems.

4. 결 론

기액간의 물질전달 속도는 기액계면적과 물질 전달계수 및 추진력에 의하여 결정되는 데, 본 연구에서는 독창적 충전방식으로 spiral wire를 고안하여 기액계 (CO₂-potash solution)를 충전시키고 물질전달 속도향상에 대한 충전효과를 규명하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 단, 본 기액계에서의 bubble size에 대해서는 전보에서와 동일한 gas distributor를 고정 사용하였으므로 계의 average size가 一定할 때의 관찰 결과이다.

즉, CO₂-potash 용액계에서 spiral wire (D=6mm, P/D≅2) 충전제와 비충전제의 물질전달 속도에 대한 실험분석 결과,

가. 충전제의 기액계면적은 비충전제보다 약 2배 증가하였고 superficial gas velocity의 0.68승에 비례하였다.

나. 충전제의 물질전달계수는 비충전제보다 약 4배 증가하였으며, superficial velocity에는 무관하였다.

다. 충전제의 측방향 혼합계수는 비충전제보다 약 2분의 1로 감소하였으며, superficial gas velocity 10 cm/sec 이상에서는 일정하였다.

이 결과들은 spiral wire 충전물의 기액계에 대한 재분산효과와 역혼합저지 및 계면난류효과 의 우수함을 나타내었다.

사용기호

Latin symbols

- a Interfacial area per unit volume, cm⁻¹
- A^* Concentration of dissolved gas at interface, in equilibrium with gas at interface, g mole/cm³
- c, c_0 Concentration, g·mole/l
- C Numerical constant
- D Molecular diffusivity, cm²/sec or diameter of spiral circle, mm
- DL Axial or longitudinal diffusion coefficient, cm²/sec
- h_i Solubility factor of i component, +ion,

-ion and gas, l/g mole

H Henry constant, P_i/A^* , (atm·cm³)/g-mole

H_w H value in water, atm·cm³/g-mole

I_i Ionic strength of i component, G mole/l

k_1 First-order rate constant, sec⁻¹

k_L Liquide-side mass transfer coefficient, cm/sec

L Height of tracer loation from bottom, cm

P Pitch of spiral wire, mm,

PCO_2 Partial pressure of CO₂·atm

T Temperature, °K or °C.

U_g Superficial gas velocity, cm/sec

U_l Superficial liquid velocity, cm/sec

X Height of sample tap from bottom, cm.

Script symbol

$|R$ Rate of absorption per unit area of surface after contact time, g-mole/cm²·sec.

Greek symbols

μ Viscosity of liquid, poise

참고문헌

1. H. K, Abdel-Aal, G. B. Stiles, C. D. Holland, *A. I. Ch. E. JI.*, **12** (1966), 174.
2. P. H. Calderbank, M. B. Moo-Young, R. Bibby, *Proceedings of the 3rd European Symposium on Chemical Reaction Eng.*, (1964), 91.
3. W. B. Campbell, H. A. Hobbs, *Chem, Eng.*, **19** (1966), 137.
4. P. V. Danckwerts, M. M., *Brit. Chem. Eng.*, **15** (1970), 222.
5. P. V. Danckwerts, "Gas-Liquid Reactions," McGra-Hill Book Co., New York, 1970.
6. J. T. Davies, "Turbulence phenomena," Academic, New York and London, 1972.
7. S. Hartland, J. C. Mecklenburgh, *Brit. Chem. Eng.*, **15** (1970), 216.
8. R. A. Mashelker, M. M. Sharma, *Trans.*

- Inst. Chem. Engrs.*, **48** (1970), T162.
9. R. Pohorecki, *Chem. Eng. Sci.*, **23** (1968), 1447.
 10. T. Reith, *Brit. Chem. Eng.*, **15** (1970), 1159.
 11. T. Reith, S. Renken, B. A., Israel, *Chem. Eng. Sci.*, **23** (1968)
 12. B. N. Sahay, M. M. Harma, *Chem. Eng. Sci.*, **28** (1973) 2245
 13. M. M. Sharma, P. V. Dankwerts, *Chem. Eng. Sci.*, **18** (1963), 729
 14. Ibid., *Trans. Frday Soc.*, **59** (1963), 386
 15. M. M. Sharma, R. A. Mashelkar, Paper Presented at Tripartite Chem. Eng. Conference, Symposium on mass Transfer with Chemical Reaction, Montreal, September. 1968.
 16. G. D. Towell, C. P. Strand, G. H. Ackerman, *A. I. Ch. E.*, Symposium Ser., No10 (1965), 97
 17. R. D. Voyer, A. I. Miller, *Can. J. Chem. Eng.*, **46** (1968), 335
 18. 金雨植, 金應洙, “기포탐의 동특성에 관한 연구” 延世大學校 産業技術研究所 論文輯, **5** (1974), 26
 19. 金雨植, 金海星, 張浩相, “기포탐에 있어서 Spiral wire의 충전효과에 관한 연구,” “화학공학,” **13** (1975), 55.
 20. 李承務, 鄭雲洙, 金雨植, 金俊炯, “기액계 기포탐의 활용에 관한 연구(I), “화학공학,” **12** (1974), 337.
 21. 李吉相, “分析化學” 東明社 (1964).