

SO₂ 단일 기포의 순수한 물에 대한 흡수

한성범* · 박판욱

*동의공업전문대학 화학공학과

부산대학교 공과대학 화학공학과

(1985년 4월 11일 접수, 1985년 7월 11일 채택)

SO₂ Absorption into Pure Water by a Single Rising Bubble

Han, Sung Bum* and Park, Pan Wook

**Department of Chemical Engineering, Dong Eui Technical Junior College*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Pusan National University

(Received 11 April 1985 ; accepted 11 July 1985)

요 약

SO₂ 단일기포의 순수한 물에 대한 흡수를 25°C의 정제한 흡수관내에서 행하였다. 순수한 물층을 부력에 의해 상승하는 SO₂ 단일기포는 용해됨에 따라서 기포의 형상이 구형에서 편구형으로 연속적인 상호변환을 일으켰으며 이에 따른 기포의 편심율은 대체로 1 부근 값에서 진동하였다.

기포의 표면적과 순간상승속도는 기포의 편심율 변환주기에 따라 진동하는 값을 보이고, 특히 기포의 액상물질전달 계수는 편심율의 진동주기에 따라 진동증가하는 값을 가졌다.

SO₂ 단일기포와 순수한 물간의 흡수에서 계면의 가수분해반응에 의하여 생성된 수소이온의 물질전달 촉진효과가 거의 무시되어 SO₂의 액상물질 전달속도는 film model로 해석되었으며, 실제 흡수속도와 10% 이내로 접근한 결과를 보였다.

Abstract – The absorption rate of SO₂ gas bubble into pure water had been measured at 25°C, by a single rising bubble of SO₂ through a quiescent pure water column.

During dissolution, the bubble shape was deformed alternately from spherical to oblate or prolate form with the bubble ascending and the eccentricity of a bubble had vibrated around unit value by the deformation period. The rising velocity and the surface area of a bubble was also vibrating with the performance of shape deformation.

The liquid phase mass transfer coefficient had been affected mainly by the bubble deformation and the value showed the increasing tendency with the oscillating cycle.

The absorption rate of the instantaneous reversible hydrolysis of dissolved SO₂ was modeled and agreed within 10% deviation by the theory of film model.

For the hydrolysis rate of dissolved SO₂ was enhanced a little by the producing hydrogen ion.

1. 서 론

SO₂의 수용액에 대한 흡수는 기액접촉 계면에서 순간가역적으로 일어나며 가수분해가 동반되는 물질전달 과정이다 [1, 4, 7, 8, 9].

폐가스나 대기중의 미량의 SO₂를 회수하거나 분리하는 조작은 대기공해나 환경오염 문제의 중요한 관심이며 기액접촉분리공정의 한 부분으로 계면의 물질전달현상을 규명하는 것이 대단히 중요하다.

SO₂와 수용액간의 흡수속도 model에 대하여 Dankwerts는 액상에 용해된 SO₂가 용매인 액상본체나 용액중의 반응성분과 순간적으로 반응하고, 액상의 용해된 SO₂와 반응생성물의 확산계수가 서로 같을 때 흡수속도 model을 물리적흡수 model로 표현하였으나, 계면의 가수분해반응은 충분히 설명할 수 없었다 [7]. Olander는 흡수반응이 가역적이고 화학적 평형이 성립하는 흡수과정에서 해석적인 film model을 제안하였다 [9]. Chang은 기액계면에서 흡수과정의 가수분해반응이 순간가역적으로 진행하고 화학평형이 성립하는 흡수과정의 물질전달속도를 수치해석으로 얻어 surface renewal model의 approximate mass transfer enhancement factor를 정의하였다 [2, 3, 4, 25].

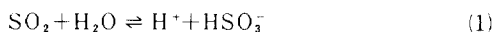
그러나, SO₂와 순수한 물간의 흡수반응은 기액계면에서 순간가역적으로 일어나고 가수분해가 동반하므로 정확한 흡수 model을 규명하기란 쉽지 않으며, 특히 SO₂ 단일기포와 순수한 물간의 흡수속도 model에 대한 연구는 소개된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 SO₂ 단일기포를 정제한 연속상의 순수한 물중으로 통과시키면서 흡수조작을 행하고 흡수현상과 흡수 data를 film model과 approximate surface renewal model로 비교하여 SO₂ 단일기포와 순수한 물간의 흡수속도 model을 규명하고자 하였다.

2. 이 론

2-1. 화학흡수기구

SO₂가 순수한 물에 용해할 때 액상계면에서 순간가역적으로 가수분해가 다음과 같이 일어난다 [1, 3, 4, 5, 8].



반응 (1)의 농도평형상수 (K_c)는 다음식으로 표시된다.

$$K_c \cdot C_{\text{SO}_2} \rightleftharpoons C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HSO}_3^-} \quad (2)$$

순수한 물에 SO₂가 흡수될 때 액상에는 용해된 SO₂와 반응생성물인 H⁺와 HSO₃⁻만이 존재하며 계면에는 순간적인 전기적 중성 (electrical neutrality)이 요구되므로 액상계면의 H⁺와 HSO₃⁻의 농도와 확산계수는 같아야만 한다 [1, 2]. 따라서 반응 (1)의 가수분해반응을 다음과 같은 가역적인 평형반응형으로 나타낼 수 있다.

$$A \rightleftharpoons 2B \quad (3)$$

Chang은 반응 (3)과 같은 순간가역적인 흡수반응이 액상계면에서 일어날때, 반응물인 A만이 계면에서 확산하고 다른 반응성분들은 비확산성으로 평형반응에만이 관여하며, A의 계면농도는 일정하고 액상중의 각 반응성분의 확산계수 값이 반응의 진행에 상관없이 항상 일정하다는 가정으로부터 반응 (3)의 비정상상태 물질수지식에서 surface renewal model에 의한 물질전달속도를 수치해석으로 구하여 approximate mass transfer enhancement factor를 다음과 같이 정의하였다 [2, 25].

$$\phi_s = 1 + \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{K_c^{\frac{1}{2}}}{C_{A_i}^{\frac{1}{2}} + C_{A_0}^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (4)$$

Olander는 반응 (3)과 같은 가역적인 평형반응에 대하여 film model에 의한 해석적인 물질전달 속도식으로 부터 film model의 mass transfer enhancement factor를 아래와 같이 나타내었다 [2, 9].

$$\phi_F = 1 + \left(\frac{D_B}{D_A} \right) \left\{ \frac{(K_c/4)^{\frac{1}{2}}}{C_{A_i}^{\frac{1}{2}} + C_{A_0}^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (5)$$

식 (4)의 ϕ_s 는 식 (5)의 (D_B/D_A) 를 $(D_B/D_A)^{\frac{1}{2}}$ 으로 보정하여 얻은 근사식으로 $(D_B/D_A) = 1$ 일때 ϕ_s 와 ϕ_F 는 같은 값으로 정의되며, $(C_{A_i}/K) \leq 0.1$ 인 영역에서 ϕ_s 와 ϕ_F 는 (D_B/D_A) 의 값에 관계없이 서로 거의 비슷한 값을 가지고 $(D_B/D_A) > 1$ 이면 $\phi_F > \phi_s$ 이고, $(D_B/D_A) < 1$ 이면 $\phi_F < \phi_s$ 로 되며, D_A 와 D_B 의 차가 크면 클수록 서로 크게 다른 값을 나타낸다 [2, 25].

SO₂ 단일기포와 순수한 물계에서 $(D_B/D_A) = 0.658$ 로 식 (4), (5)의 ϕ_s 와 ϕ_F 를 실제반응의 흡수 data로 구하여 물질전달 촉진효과를 비교하고, 흡수속도 model이 어느 model에 가까운가를 역 추정해 보았다. SO₂의 흡수속도는 mass transfer enhan-

cement factor를 이용하여 다음과 같이 나타내었다(1).

$$N_A = \phi \cdot K_L^* \cdot \bar{A} \cdot (C_{At} - C_{Ao}) \quad (6)$$

2-2. 액상 물질전달계수(K_L^*)

SO₂ 단일기포와 순수한 물간의 흡수에서 기상의 SO₂ 농도 (purity = 99.90%) 가 매우 높아 액면계에 SO₂가 포화농도로 용해되므로 흡수는 액계면에서 순간 비가역적으로 일어날 것이다. 따라서 기상제면의 물질전달저항은 무시되어 액상제면의 물질전달저항을 총괄저항으로 볼 수 있다(1).

흡수계는 등온으로 조작되고 순수한 물은 비압축성유체이며, 기액계면에서 Henry의 법칙이 적용되고, SO₂는 순수기체로 가정하였다.

SO₂ 단일기포에 대하여 이상기체의 상태 방정식을 적용하여 다음식을 얻었다(23).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{RT} \left(\frac{dV}{dt} \right) + \frac{V}{RT} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (7)$$

흡수 column 내의 임의 위치의 단일기포에 작용하는 압력은 기포표면의 표면장력이 무시될 때 기포의 액두와 외압의 합으로 나타난다.

$$P = \rho_L \cdot Z + \rho_L \cdot Z_B \quad (8)$$

밀폐계(closed system)에서 외압($\rho_L \cdot Z_B$)은 없으므로 $Z_B = 0$ 이고 식(8)을 시간에 대하여 미분하면 식(9)가 된다.

$$\frac{dP}{dt} = \rho_L \left(\frac{dZ}{dt} \right) \quad (9)$$

흡수 column 내의 순수한 물은 완전히 탈가스된 순수한 물이므로 액상의 SO₂ 농도는,

$$C_{Ao} = 0 \quad (10)$$

기액계면에서 기포의 SO₂ 분압과 계면에 용해하는 SO₂ 농도에 대한 Henry의 식은 다음과 같이 나타난다.

$$C_{At} = H \cdot P_{SO_2} \quad (11)$$

SO₂의 흡수속도식에서 가수분해에 의한 물질전달 촉진효과를 무시한 물리적인 흡수인 경우 mass transfer enhancement factor 즉, $\phi = 1$ 을 식(6)에 대입하고 식(7)에서 식(11)의 관계를 식(6)에 대입하면 물리적인 흡수과정의 액상물질 전달계수(K_L^*)는 다음과 같은 식으로 표현된다(16).

$$K_L^* = -\frac{1}{HRT} \left\{ \frac{1}{A} \left(\frac{dV}{dt} \right) + \frac{V}{A} \cdot \frac{1}{(Z+Z_B)} \left(\frac{dZ}{dt} \right) \right\} \quad (12)$$

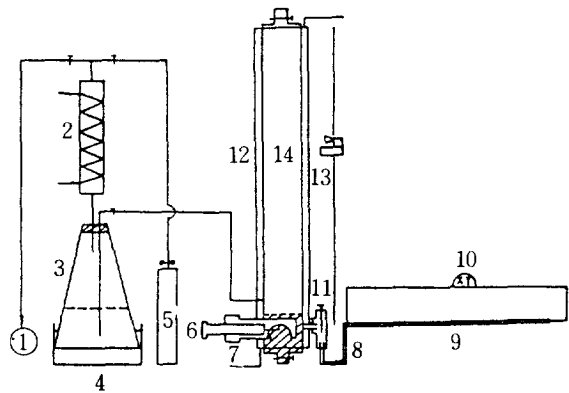


Fig. 1. Schematic diagram with constant volume equipment for gas dissolution.

- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1. Vacc. pump | 8. U tube |
| 2. Cooler | 9. Capillary |
| 3. Solu tx. | 10. XY recorder |
| 4. Heater | 11. Stopper |
| 5. N ₂ bome | 12. Column jacket |
| 6. Syringe | 13. Camera & rail |
| 7. Gas cup | 14. Column |

순수한 물중을 상승하는 SO₂ 단일기포는 Weber No.의 영향으로 구형(spherical) 또는 편구형(oblate or prolate spheroid)으로 변형되므로 일정한 부피의 단일기포 표면적은 기포의 형상에 따라 그 표면적이 달라 질 수 있다. 편구형기포의 표면적은 정상적인 타원구형일때는 기포의 장축(main axis)과 단축(minor axis)으로 쉽게 구할 수 있으나 그렇지 못할 때는 기포형상에서 측정하는 장축과 단축의 측정오차 때문에 실제와 크게 다른 결과를 가져온다. 따라서 본 연구에서는 기포의 장축과 단축의 측정오차를 보정한 Deindorfer의 결과식을 이용하여 편구형기포의 표면적을 계산하였다(23).

$$\bar{A} = \frac{\pi a'^2}{2} + \pi b'^2 \cdot \frac{\ln \{ (1+e) / (1-e) \}}{4e} \quad (13)$$

$$e = \left(\frac{a'^2 + b'^2}{a'^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

3. 실험

흡수장치는 Fig. 1과 같다. 외부와 완전히 밀폐된 흡수 column (Pyrex : 8φ×300cm)에 2차 증류하여 탈가스 시킨 순수한 물을 채우고 column 외부는 4각형의 투명 jacket을 설치하여 흡수계의 항

온과 column 벽의 광학적인 lens effect를 방지하였다. Column 내의 하부에 Hg-pool을 설치하여 gas-cup (stainless steel 제) 과 U형관을 장치하고 Pt 전극($\phi=0.04$ cm, 10Ω)을 모세관(Pyrex: hole size = $0.2\phi \times 100$ cm) 내에 삽입하여 6V (DC)의 정전압을 인가하고 XY recorder (U-228, PANTOS)에 연결한 후 U형관에 모세관을 수평으로 연결하였다.

SO₂ 기체 (purity=99.90%, Union carbide Co.)는 순수한 물로 완전히 흡수시켜 humid effect를 방지하고 micro syringe (Hamilton microliter # 810)로 일정부피를 채취하여 gas cup을 통하여 Hg-pool내에서 5분간 항온으로 안정시킨 후 순수한 물중으로 단일기포를 형성시켜 상승시켰다.

순수한 물중을 상승하는 단일기포는 흡수 column 전면에 설치한 고속촬영기 (CANNON A-1, motor driving speed=4~6 cts/sec)를 기포의 상승속도에 따라 이동시키면서 고감도 film (ASA=400, B/W, Kodak)으로 촬영하고 기포사진에서 기포의 상승시간, 위치, 형상 및 크기를 profile project (Decision = 1/50 mm, Mitutoyo)로 분석하였다.

흡수 column 내의 단일기포는 용해와 수두변화에 따라 부피가 변화되며, 따라서 모세관내의 수은변위로 나타난다. 수은변위에 따른 P_e 전극의 정전압강하를 입력으로 한 XY recorder의 전압강하 graph에서 단일기포의 부피변화를 측정하였다.

3-1. 기포부피의 측정과 보정

흡수 column 내의 SO₂ 단일기포의 부피는 순수한 물이 비압축성유체이고, 밀폐계이므로 모세관내의 수은변위량으로 나타나며 XY recorder의 전압강하 강도인자와는 다음과 같은 관계가 있었다.

$$I = 10 \cdot x \quad (15)$$

단일기포의 부피는 XY recorder의 전압강하강도인자와 모세관의 부피보정계수로 부터 구하여 흡수 data를 얻기 위해 초기기포수두 위치로 환산한 값을 단일기포의 부피로 하였다. 또 식(12)의 K_L⁰을 얻기 위하여 SO₂를 이상기체로 가정하였으므로 단일기포의 부피를 SO₂의 압축인자로 보정하여 실제 기포의 부피로 계산에 이용하였다.

$$V = 0.01875 \times 10^{-3} \cdot I \cdot \left(\frac{Z}{Z_0}\right) \left(\frac{1}{Z_{SO_2}}\right) \quad (16)$$

3-2. 물리적 상수의 추정

순수한 물에 용해한 SO₂는 액상에서 수화된 SO₂, H⁺와 HSO₃⁻의 상태로 존재한다. 순수한 물중의 수화된 비 ion화 SO₂의 물리적 용해도는 넓은 온도와 농도범위에 적용되는 Harris의 실험식[24]

$$H = \exp. \left\{ 2581.1 \left(\frac{1}{T} \right) - 9.3795 \right\} \quad (17)$$

에서 25°C 순수한 물에 용해하는 비 ion화 SO₂의 Henry정수 값으로 H=1.201을 계산에 사용하였다. 그리고, 기포내의 SO₂분압은 SO₂기체 (purity = 99.90%)를 순수기체로 보고, 식(8)에서 기포의 액두로 구하였다.

기액계면의 Henry의 식에서 액계면의 SO₂농도는 기포의 SO₂분압으로 표현된다.

$$C_{A_i} = H \cdot P_{SO_2} \quad (18)$$

반응(1)의 농도평형상수는 Hikita의 결과 식에서 25°C 무한희석용액에 대한 K_c=1.70×10⁻²을 계산으로 얻었다[4].

$$\log K_c = 6.7369 - \left(\frac{770.5}{T} \right) - 0.01986 \times T \quad (19)$$

순수한 물에 대한 비 ion화 SO₂의 확산계수는 25°C, 0.003~0.1 (mole/l) 농도 범위에서 Harned conductimetric technique에 의한 Lealst의 결과를 보정하여[19], D_{SO₂}=2.02×10⁻⁵을 얻었다.

또, H⁺와 HSO₃⁻의 유효확산계수는 서로 같아야 하며, Nernst의 식으로 부터[18], 25°C 순수한 물에 대한 D_{H⁺} (=D_{HSO₃⁻})=1.33×10⁻⁵을 계산으로 구하였다.

$$D_{\pm}^0 = \frac{2RT}{Fa^2} \cdot \frac{\lambda_{H^+}^0 \cdot \lambda_{HSO_3^-}^0}{(\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{HSO_3^-}^0)} \quad (20)$$

4. 결과 및 고찰

SO₂ 단일기포의 초기크기, 0.020 (D_e=0.33), 0.025 (D_e=0.36), 0.060 (D_e=0.48), 0.150 (D_e=0.66) 및 0.200 ml (D_e=0.68 cm)인 기포를 25°C 항온의 정제한 순수한 물중으로 상승시켜 흡수조작을 행하고, 초기 기포크기 0.200 ml (D_e=0.68 cm)와 0.020 ml (D_e=0.33 cm)인 기포에 대하여 흡수 data를 중점적으로 고찰하였다. 대표적인 흡수 data는 appendix에 수록하였다.

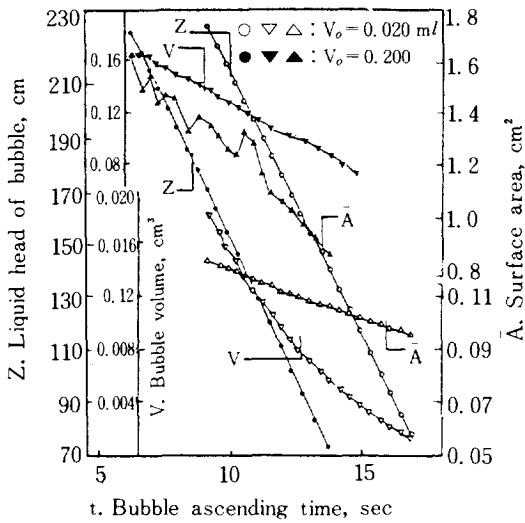


Fig. 2. Plot related to bubble volume, surface area and head with bubble ascending time.

4 - 1. 단일기포의 용해현상

단일기포는 순수한 물중을 부력에 의하여 나선운동을 하면서 상승하고, 기포내 기상의 SO₂ 농도는 대단히 크기 때문에 기상에서 액계면으로 순간 가역적으로 흡수되어 기포의 형상 변화를 가져온다. 기포의 용해현상을 보기위해 기포사진에서 기포의 수두, 식(14)의 기포표면적 및 식(16)의 기포부피를 기포상승시간에 따라 Fig. 2에 도시하였다. 기포의 상승시간에 따른 기포의 부피와 수두는 거의 직선적으로 감소하나 기포의 표면적은 기포형상 변화에 따라 진동하는 값을 보인다. 이러한 기포 표면적의 진동현상은 초기 기포크기 $V_0=0.020\text{ml}$ ($D_e=0.33\text{cm}$)인 기포의 형상변화에 의한 편심율이 $E=0.6050$ ($+0.3130/-0.1748$)의 범위에서 진동할때 $V_0=0.200\text{ml}$ ($D_e=0.68\text{cm}$)인 기포는 $E=0.8115$ ($+0.1371/-0.0906$)의 범위로 진동편차 커서 기포형상이 심한 편구형으로 전환되기 때문이며, 따라서 기포표면적의 진동현상은 초기 기포부피가 클수록 심하게 일어난다.

Fig. 3에 $V_0=0.020\text{ml}$ ($D_e=0.33\text{cm}$)인 기포에 대하여 기포의 상당직경, 편심율 및 순간 상승속도를 기포의 수두에 따라 나타내었다. 기포수두 감소에 따른 상당직경은 거의 선형으로 감소하나 기포의 편심율은 0.8 부근 값에서 순간 상승속도는 18 (cm

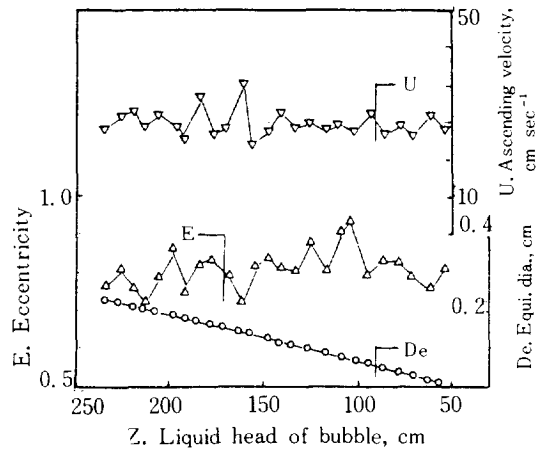


Fig. 3. Corelation of bubble eccentricity, ascending velocity and equivalent diameter with bubble liquid head, for bubble initial volume 0.020 ml.

/sec) 값 근처에서 편심율의 변환주기에 따라 진동하는 값을 보인다. 따라서 SO₂ 단일기포내의 SO₂가 기상계면에서 액상계면으로 순간 비가역적으로 흡수됨에 따라 단일기포의 부피는 감소하게 되고 그에 따른 상당직경 및 표면적이 같이 감소되어야 하나, 순수한 물중을 부력에 의해 상승하는 단일기포의 계면에 작용하는 기포형상의 구형화력인 표면장력과 변형화력인 관성력의 영향으로 기포의 형상변환이 주기적으로 일어나서 형상인자인 편심율과 표면적 값이 기포형상변화 주기에 따라서 진동하게 된다.

또 기포의 상승속도는 기포가 순수한 물중을 부력에 의해 상승할 때 나선운동을 하며, 동시에 기포형상이 편구형 ($E < 1$ 또는 $E > 1$)에서 구형 ($E \approx 1$)으로 전환될 때 순간 상승속도가 증가하고, 반대로 구형에서 편구형으로 될 때 감소하며 편심율의 진동주기에 따라 진동값을 나타내고 초기 기포부피가 클수록 진폭은 크게 나타났다.

4 - 2. 액상 물질전달계수 (K_L^*)

SO₂ 단일기포와 순수한 물간의 물질전달 저항은 기상계면의 저항과 액상계면의 저항으로 나타나나 단일기포내의 SO₂ 농도가 대단히 높아 액계면의 SO₂ 농도가 매우 커지므로 기상계면의 저항은 무시된다[1, 10, 11, 12, 13]. 따라서 액상계면의 저항이

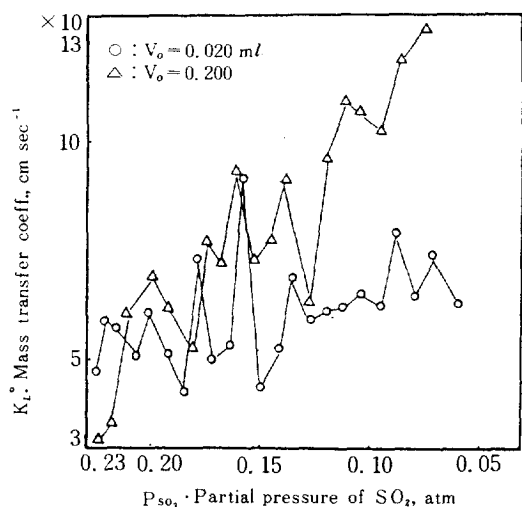


Fig. 4. Comparison of liquid phase mass transfer coefficient with partial pressure of SO_2 .

지배저항이 되므로 액상계면의 물질전달계수가 총괄 물질전달계수로 된다. 식(11)의 액상물질전달 계수를 흡수 data로 부터 얻어 SO_2 의 분압에 따라 Fig. 4에 도시하였다. K_L 은 기포내의 SO_2 분압 감소에 따라 초기 기포부피가 큰 기포일때 작은 기포일때보다 다소 큰 값을 가지나 모두 진동하면서 증가한다. K_L 값의 진동원인을 알아보기 위해 Fig. 5에 기포의 SO_2 분압에 따른 K_L 값과 편심율을 도시

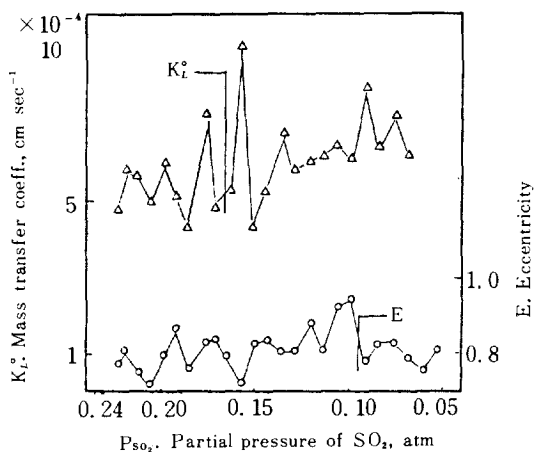


Fig. 5. Correlation of liquid phase mass transfer coefficient and bubble eccentricity with partial pressure of SO_2 , for bubble initial volume 0.020 ml.

하고, Fig. 6에 기포의 SO_2 분압에 따른 K_L 값과 기포의 순간 상승속도와와의 관계를 나타내었다. Fig. 5에서 SO_2 분압 감소에 따른 편심율은 1 부근 값에서 진동하고 K_L 값은 편심율의 진동주기에 따라 같은 주기로 진동하면서 증가하는 값을 보이고, 편심율의 진폭이 커질때 따라서 큰 진폭을 나타낸다. 또 Fig. 6에서 K_L 값은 기포의 순간상승속도에 따라 역시 같은 진동주기를 갖고 순간 상승속도의 진폭이 증가할때 같은 주기로 증가하는 진폭값을 보인다. 따라서 Fig. 4에서 P_{SO_2} 가 0.22인 부근에서 K_L 값이 반전되는 현상은 기포형상변화에 따른 기포의 편심율이 $V_0=0.200\text{ml}$ 인 기포는 0.45에서 0.72로 다시 0.50으로 심한 편구형 영역에서 변환할때 $V_0=0.020\text{ml}$ 인 기포는 0.76에서 0.81로 다시 0.75로 편구형에서 근사 구형으로 전환되며 이때 $V_0=0.020\text{ml}$ 기포의 순간 상승속도가 편구형에서 구형으로 변화될때 더욱 증가된 값을 가지게 되어 K_L 값의 반전현상이 나타남을 Fig. 5와 Fig. 6에서 추론된다.

식(11)의 K_L 은 기포의 표면적에 반비례하고 상승속도와 부피 변화속도에 비례한다. SO_2 단일 기포의 용해에 따라 기포의 부피는 일정히 감소하나 기포의 표면적과 순간 상승속도 및 부피 변화속도가 기포형상인자인 편심율의 변화주기에 따라 진동하는 값을 보여, 기포형상변화에 크게 영향을 받아 따라

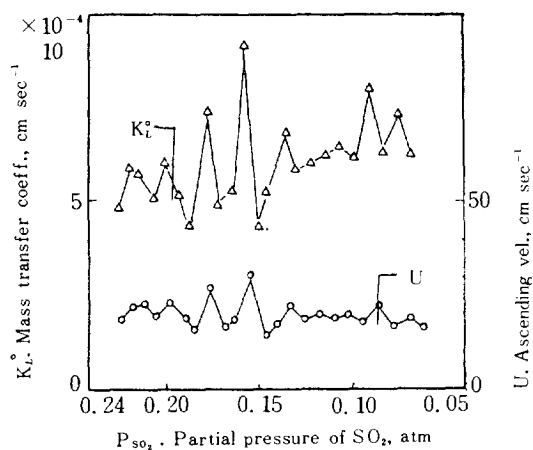


Fig. 6. Correlation of liquid phase mass transfer coefficient and bubble ascending velocity with partial pressure of SO_2 , for bubble initial volume 0.020 ml.

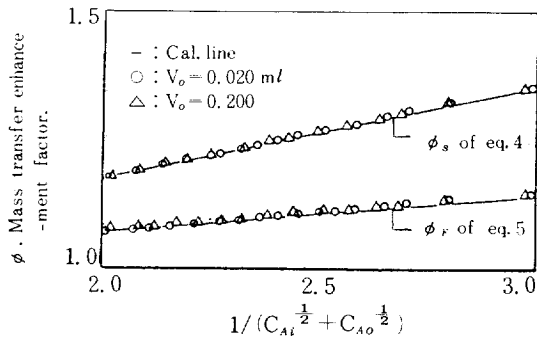


Fig. 7. Comparison of experimental mass transfer enhancement factor.

서 K_L^o 값도 기포의 편심율 변환주기에 따라 같은 주기로 진동하면서 증가하였다.

4 - 3. 물질전달속도

SO₂와 순수한 물체의 흡수는 액상계면에서 A ⇌ 2B 형의 순간 가역적인 가수분해반응으로 진행된다. 흡수과정의 가수분해반응 생성물인 H⁻ (또는 HSO₃⁻)와 액상에 용해된 비 ion화 SO₂의 순수한 물에 대한 확산계수비, (D_B/D_A)=0.658일때 film model의 mass transfer enhancement와 surface renewal model의 mass transfer enhancement를 1/(C_{Ai}^{1/2} + C_{Ao}^{1/2})에 따라 Fig. 7에 비교하였다. 식(4)와 식(5)에서 흡수 data로 구한 ϕ_s와 ϕ_F는 1/(C_{Ai}^{1/2} + C_{Ao}^{1/2}) 값에 따라 직선적으로 증가하고, 반응(3)의 반응계 성분간의 유효확산계수비, (D_B/D_A)^{1/2} / (D_B/D_A)=1.233일때 (ϕ_s/ϕ_F)_{av}=1.156으로 surface model이 film model 때보다 가수분해반응의 생성물인 H⁻에 의해 15% 이상 더 촉진됨을 알수 있었다.

SO₂ 단일기포의 순수한 물에 대한 실제 흡수속도는 SO₂ 기체를 이상기체로 가정하여 이상기체의 상태방정식에서 계산하였다.

$$N_{A \text{ EXP}} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\Delta(PV)}{\Delta t} \quad (21)$$

식(21)의 SO₂ 흡수속도를 초기 기포크기에 따라 SO₂ 분압에 대해 Fig. 8에서 비교하였다. SO₂ 분압의 감소에 따른 SO₂ 단일기포의 흡수속도는 대체로 초기 기포크기가 클 때 큰 값을 가지며 진동하면서 감소한다. 이러한 현상은 SO₂ 단일기포의 액상 물질전달계수와 표면적이 기포의 형상변화에 의한

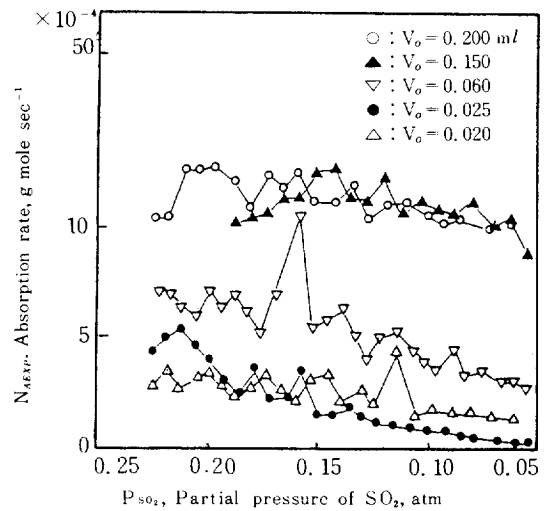


Fig. 8. Comparison of experimental absorption rate of various bubble volume with SO₂ partial pressure.

편심율의 변화에 크게 영향을 받아 편심율의 진동주기에 따라 진동하는 값을 가지기 때문이며 따라서 SO₂ 단일기포의 물질전달속도도 역시 편심율의 진동주기에 따라 진동하는 값을 보이게 된다.

Fig. 9에서 SO₂의 분압에 따른 식(21)의 N_{A EXP}와 film model의 N_{AF} 및 surface renewal model의 N_{AS}를 서로 비교하였다. N_{AF}는 식(5)의 ϕ_F를 식(6)에 대입하여 계산하고, N_{AS}는 식(4)의 ϕ_s를 식(6)에 대입하여 실험에서 얻은 흡수 data로부터 계산

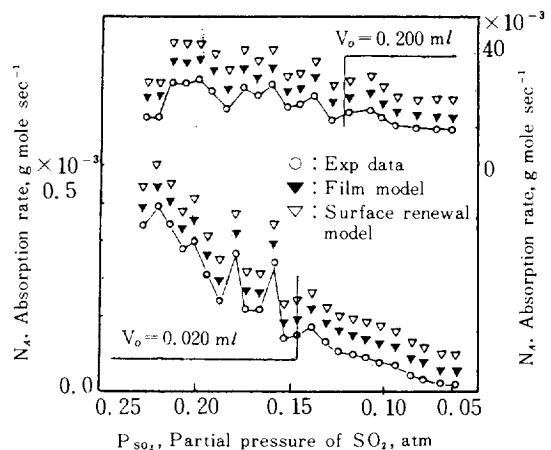


Fig. 9. Comparison of absorption rate with SO₂ partial pressure.

하였다. Fig. 9에서 SO_2 분압의 감소에 따른 $N_{A \text{ Exp}}$ 는 진동값을 보이면서 점차 감소하고, N_{AF} 와 N_{AS} 는 $N_{A \text{ Exp}}$ 보다 큰 값을 보이면서 같은 성향을 나타내었다. 특히 N_{AF} 는 $N_{A \text{ Exp}}$ 값에 10% 미만으로 접근하고 있으나 N_{AS} 는 30% 정도의 큰 오차를 가졌다. Chang은 기액접촉계면이 일정히 유지되는 연속교반 반응기에서 $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 계의 확산계수비 (D_B/D_A) = 1.165 일때 SO_2 의 흡수속도는 surface renewal model의 속도식이 film model보다 더 적절함을 보였다[1]. 그러나, 본 실험의 영역에서 SO_2 단일기포와 순수한 물간의 흡수속도는 surface renewal model보다 film model에 의한 속도값이 실제 흡수속도에 더 접근한 값을 보인다. 이와같은 결과는 SO_2 단일기포와 순수한 물계의 가수분해반응의 생성물인 H^+ 와 반응물인 수화된 SO_2 의 확산계수비, (D_B/D_A) = 0.658로 1보다 작아 H^+ 의 ion 확산속도가 액상에 용해된 비 ion화 SO_2 의 확산속도보

다 느려, 가수분해반응에 의해 생성된 H^+ 가 액계면의 전하구배 (electrical gradient)에 거의 영향을 미치지 못하여 반응계의 타 ion의 확산속도를 촉진시키지 못하기 때문이다.

따라서 SO_2 단일기포와 순수한 물간의 흡수과정은 가수분해에 의한 H^+ 의 촉진작용을 거의 받지않아 H^+ 의 촉진효과를 고려한 N_{AF} 나 N_{AS} 보다 작은 값을 나타낸다. 그러므로 SO_2 단일기포의 순수한 물에 대한 흡수속도는 (D_B/D_A) = 0.658이므로 가수분해반응에 의한 물질전달 촉진효과가 낮은 Olander의 film model로 해석하는 것이 surface renewal model보다 더 효과적임을 알 수 있다.

5. 결 론

SO_2 단일기포의 순수한 물에 대한 흡수속도를 알아보기 위해 25℃ 항온에서 단일기포의 초기 크기

Appendix: Experimental and absorption rate data of pure $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

$V_0 = 0.020 \text{ ml}$

FN	t	Z	a	b	V	E	\bar{A}	U	K_L	D_e	ϕ_F	ϕ_S	$N_{A \text{ Exp}}$	N_{AF}	N_{AS}
1	9.18	233.0	9.4	7.2	0.0200	0.7660	0.3607	18.9189	0.0004995	0.34	1.0825	1.2033	0.0498009	0.05281	0.05870
2	9.49	225.9	8.8	7.2	0.0187	0.8182	0.3427	22.9032	0.0006117	0.33	1.0838	1.2065	0.0562139	0.05963	0.06638
3	9.81	218.7	8.8	6.6	0.0174	0.7500	0.3292	22.5000	0.0006031	0.32	1.0851	1.2099	0.0516044	0.05475	0.06104
4	10.18	211.6	9.4	6.8	0.0161	0.7234	0.3147	19.1892	0.0005183	0.31	1.0866	1.2134	0.0410462	0.04358	0.04867
5	10.48	204.8	8.6	6.8	0.0150	0.7907	0.2966	22.6667	0.0006358	0.31	1.0880	1.2169	0.0459244	0.04883	0.05461
6	10.87	197.2	8.2	7.2	0.0138	0.8780	0.2789	19.4872	0.0005351	0.30	1.0897	1.2210	0.0350974	0.03726	0.04175
7	11.31	190.3	8.2	6.2	0.0127	0.7561	0.2669	15.6818	0.0004497	0.29	1.0913	1.2250	0.0272242	0.02897	0.03252
8	11.58	183.0	8.4	7.0	0.0116	0.8333	0.2497	27.0370	0.0007719	0.28	1.0931	1.2294	0.0421248	0.04480	0.05039
9	11.98	176.0	8.4	7.0	0.0106	0.8333	0.2352	17.5000	0.0005151	0.27	1.0949	1.2339	0.0254653	0.02712	0.03057
10	12.37	168.7	8.6	6.8	0.0097	0.7907	0.2215	18.7179	0.0005484	0.26	1.0969	1.2390	0.0245269	0.02611	0.02949
11	12.59	161.7	8.6	6.2	0.0087	0.7209	0.2092	31.8183	0.0009588	0.26	1.0990	1.2441	0.0388439	0.04142	0.04689
12	13.08	154.5	8.2	6.8	0.0079	0.8293	0.1923	14.6939	0.0004490	0.25	1.1013	1.2497	0.0160138	0.01707	0.01938
13	13.49	147.3	8.4	7.0	0.0070	0.8333	0.1785	17.5610	0.0005466	0.24	1.1038	1.2557	0.0172736	0.01843	0.02097
14	13.81	140.0	8.4	6.8	0.0062	0.8095	0.1652	22.8125	0.0007185	0.23	1.1064	1.2623	0.0200179	0.02136	0.02437
15	14.19	132.7	8.2	6.6	0.0055	0.8049	0.1517	19.2105	0.0006200	0.22	1.1093	1.2694	0.0150736	0.01609	0.01841
16	14.59	125.0	8.4	7.4	0.0048	0.8810	0.1375	19.2500	0.0006246	0.21	1.1126	1.2776	0.0130136	0.01387	0.01593
17	14.98	117.5	9.0	7.2	0.0041	0.8000	0.1253	19.2308	0.0006417	0.20	1.1162	1.2863	0.0114769	0.01225	0.01412
18	15.37	109.8	7.8	7.2	0.0035	0.9231	0.1115	19.7436	0.0006755	0.19	1.1202	1.2962	0.0100920	0.01076	0.01246
19	15.81	101.6	7.8	7.4	0.0029	0.9487	0.0987	18.6364	0.0006414	0.18	1.1249	1.3079	0.0078999	0.00840	0.00977
20	16.14	94.0	8.6	6.8	0.0024	0.7907	0.0875	23.0303	0.0008370	0.17	1.1299	1.3201	0.0084668	0.00904	0.01056
21	16.58	86.2	8.0	6.6	0.0019	0.8250	0.0753	17.7278	0.0006636	0.15	1.1356	1.3343	0.0053370	0.00569	0.00668

$V_0 = 0.200 \text{ ml}$

FN	t	Z	a	b	V	E	\bar{A}	U	K_L	D_e	ϕ_F	ϕ_S	N_{AEXP}	N_{AF}	N_{AS}
1	6.31	231.0	16.8	7.6	0.1824	0.4524	1.7530	21.8750	0.0003171	0.70	1.0829	1.2042	0.1489639	0.16159	0.17970
2	6.68	223.7	13.8	10.0	0.1820	0.7246	1.5833	19.7298	0.0003673	0.70	1.0842	1.2075	0.1514791	0.16391	0.18255
3	6.98	216.6	16.2	8.2	0.1785	0.5062	1.6739	23.6667	0.0006368	0.70	1.0856	1.2109	0.2715749	0.29121	0.32483
4	7.31	209.0	13.4	9.2	0.1744	0.6866	1.5496	23.0303	0.0006954	0.69	1.0871	1.2147	0.2654549	0.28451	0.31790
5	7.64	201.2	17.4	9.8	0.1700	0.5632	1.5790	23.6364	0.0007199	0.69	1.0888	1.2188	0.2699045	0.28935	0.32391
6	7.98	194.0	14.8	7.8	0.1659	0.5270	1.5778	21.1765	0.0006495	0.68	1.0904	1.2228	0.2344255	0.25189	0.28248
7	8.47	186.4	12.2	11.2	0.1613	0.9180	1.4346	15.5102	0.0005399	0.68	1.0922	1.2273	0.1705824	0.18325	0.20592
8	8.81	178.5	17.0	9.8	0.1563	0.5765	1.4858	23.2353	0.0008026	0.67	1.0942	1.2323	0.2519283	0.27065	0.30479
9	9.18	170.8	17.0	9.8	0.1512	0.5765	1.4536	20.8109	0.0007514	0.66	1.0964	1.2375	0.2209088	0.23763	0.26822
10	9.48	163.1	16.0	9.8	0.1461	0.6125	1.4034	25.6666	0.0009728	0.65	1.0986	1.2430	0.2639589	0.28426	0.32163
11	9.93	154.8	15.6	10.4	0.1403	0.6667	1.3461	18.4445	0.0007506	0.64	1.1012	1.2495	0.1860108	0.20015	0.22709
12	10.31	146.5	15.8	9.8	0.1360	0.6203	1.3345	21.8421	0.0008063	0.64	1.1040	1.2564	0.1868869	0.20222	0.23013
13	10.64	137.9	17.2	7.4	0.1310	0.4302	1.4280	26.0606	0.0009483	0.63	1.1072	1.2643	0.2220830	0.24024	0.27432
14	11.18	129.1	16.8	7.4	0.1254	0.4405	1.3768	16.2963	0.0006471	0.62	1.1108	1.2732	0.1372409	0.14845	0.17015
15	11.58	120.4	16.4	9.4	0.1196	0.5732	1.2445	21.7500	0.0009883	0.61	1.1148	1.2829	0.1770730	0.19182	0.22075
16	11.99	111.2	17.0	10.8	0.1129	0.6353	1.1740	22.4390	0.0011344	0.60	1.1194	1.2943	0.1780202	0.19262	0.22272
17	12.37	102.3	15.4	10.2	0.1082	0.6623	1.1335	23.4211	0.0011141	0.59	1.1245	1.3069	0.1544421	0.16879	0.19616
18	12.81	93.4	15.8	9.8	0.1028	0.6203	1.1074	20.2273	0.0010641	0.58	1.1303	1.3211	0.1322441	0.14455	0.16896
19	13.31	83.3	16.0	10.4	0.0952	0.6500	1.0441	20.2000	0.0012440	0.57	1.1380	1.3401	0.1317396	0.14307	0.16847
20	13.81	73.7	15.6	10.0	0.0874	0.6410	0.9883	19.2000	0.0013242	0.55	1.1467	1.3615	0.1180195	0.12850	0.15258
21	14.31	63.3	17.0	10.6	0.0778	0.6235	0.9186	20.8000	0.0016610	0.53	1.1583	1.3901	0.1201554	0.12999	0.15600

0.020 ml ($D_e = 0.33 \text{ cm}$)에서 0.200 ml ($D_e = 0.68 \text{ cm}$) 범위의 SO₂ 단일기포를 액층높이 300 cm인 정채한 순수한 물중으로 상승시켜 흡수조작을 행하였다.

순수한 물중을 부력에 의하여 상승하는 SO₂ 단일기포는 나선운동을 하면서 용해흡수되고 흡수의 진행에 따라 단일기포의 부피와 상당직경은 거의 선형으로 감소하였다.

용해에 따른 단일기포의 형상은 구형기포 ($E \approx 1$)에서 편구형기포 ($E > 1$ 또는 $E < 1$)로 연속적인 상호변환을 일으키고 그에 따른 기포의 편심율과 표면적은 연속적인 진동 값을 나타내었다. 단일기포의 순간 상승속도는 기포의 형상변환 주기에 따라 기포의 편심율과 같은 주기로 초기 기포 크기에 따라서 일정한 속도값 부근에서 진동하는 값을 가졌다.

액상물질 전달계수는 기포의 형상변환에 의한 기포의 표면적과 순간 상승속도가 진동하는 값을 가

지게 되어 기포의 형상인자인 편심율의 변환주기에 따라 진동하면서 발산하는 값을 보였다.

SO₂ 단일기포와 순수한 물체에 대한 흡수는 단일기포와 순수한 물과의 기액접촉계면에서 $A \approx 2B$ 형의 순간 가역적인 가수분해가 액상계면에서 일어나서 진행되고, 이때 가수분해반응계의 확산계수비, $(D_B/D_A) = 0.658$ 이었으며 film model에 대한 surface renewal model의 mass transfer enhancement factor 비, $(\phi_S/\phi_F) = 1.156$ 으로 surface renewal model이 film model보다 가수분해에 의한 흡수속도가 1.15배 더 촉진됨을 나타내었다. SO₂ 단일 기포에 의한 SO₂의 실제 흡수속도는 surface renewal model보다는 30% 정도 작게, 그리고 film model보다는 10%미만의 낮은 값을 보이며 접근하였다.

따라서 SO₂ 단일기포와 순수한 물간의 흡수과정에는 가수분해반응의 생성물인 H⁺의 ion 확산 속도가 비 ion화 SO₂의 확산속도보다 작아 H⁺에 의한

물질전달 촉진효과가 거의 없어 물질전달 촉진효과가 작은 Olander의 film model이 SO_2 단일기포와 순수한 물간의 흡수속도를 표현하는데 더 효과적이었다.

NOMENCLATURE

A, B : Component of reaction (3)
 \bar{A} : Actual surface area of bubble defined by eq. (13)
 a : Actual major diameter of bubble, cm
 a' : Equivalent bubble major diameter defined by $a' = (6v/\pi E)^{1/3}$
 b : Actual minor diameter of bubble, cm
 b' : Equivalent bubble minor diameter defined by $b' = a' \cdot E$
 C : Concentration of any component, g mole/cm³
 C_{At} : Concentration of gas dissolved in liquid phase in equilibrium with gas phase, g mole/cm³
 C_{Ao} : Concentration of gas in liquid bulk, g mole/cm³
 D_{A,D_B} : Diffusivity of gas and material in liquid phase, cm²/sec
 D_e° : Effective diffusivity of ions, cm²/sec
 D_e : Diameter of sphere of equivalent volume to bubble defined by, $D_e = (6v/\pi)^{1/3}$, cm
 e : Eccentricity of bubble defined by eq. (14)
 E : Bubble eccentricity defined by (Max. height)/(Max. width) of bubble, cm/cm
 Fa : Faraday=96488 coulombs/g. equivalent
 H : Henry's law constant, g mole/l. atm
 I : Pen amplitude in x-y recorder, cm
 Kc : Equilibrium constant for concentration of reaction(1), g mole/l
 K_L° : Liquid phase mass transfer coefficient defined by eq. (12), cm/sec
 n : Number of moles of gas, g mole
 N_A, N_{AF}, N_{AS} : Absorption rate of experimental, film model, and surface renewal model, g mole/sec
 P : Pressure, atm
 P_{SO_2} : Partial pressure of SO_2 , atm
 R : Universal gas constant, l.atm/g mole. °K

T : Absolute temperature, °K
 t : Time, sec
 V : Bubble volume, cm³
 U : Bubble rising velocity, cm/sec
 x : Length of mercury in capillary, cm
 Z : Liquid depth above bubble, cm
 Z_B : Liquid depth equivalent to barometric pressure, atm
 Z_o : Liquid depth above bubble at original position, cm
 Z_{so_2} : Compressibility factor of SO_2 , $Z_{\text{so}_2} = 0.9500$
 ρ_L : Liquid phase density, g/cm³
 λ° : Equivalent ionic conductance, cm²/g mole/ohm
 ϕ, ϕ_F, ϕ_s : Mass transfer enhancement factor, film model and surface renewal model

REFERENCES

1. Chang, C.S. and Rochelle, G.T.: *AIChE. J.*, 27, 2, 292 (1981).
2. Chang, C.S. and Rochelle, G.T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 4, 379 (1982).
3. Chang, C.S. and Rochelle, G.T.: *AIChE. J.*, 28, 2, 261 (1982).
4. Hikita, H., Asai, S. and Nose, H.: *AIChE. J.*, 24, 1, 147 (1978).
5. Hikita, H., Asai, S. and Nose, H.: *AIChE. J.*, 23, 4, 538 (1977).
6. Hikita, H., Asai, S. and Nose, H.: *AIChE. J.*, 28, 6, 1009 (1982).
7. Dankwerts, P.V.: *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1045 (1968).
8. Eigen, M., Kustin, K. and Maas, G.: *Z. Phys. Chem.*, 30, 131 (1961).
9. Olander, D.R.: *AIChE. J.*, 6, 2, 233 (1960).
10. Lamourelle, A.P. and Sandall, O.C.: *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1035 (1977).
11. Sridharan, K. and Sharma, M.M.: *Chem. Eng. Sci.*, 31, 767 (1976).
12. Popovic, M. and Deckwer, W.D.: *Chem. Eng. Sci.*, 30, 913 (1975).
13. Deckwer, W. D., Allenbach, U. and Bretschneider, H.: *Chem. Eng. Sci.*, 32, 43

- (1977).
14. Davenport, W.G., Richardson, F.D. and Bradshaw, A.V.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1221 (1967).
 15. Sandoval, J.G., Robles, Riba, J.P. and Couderc, J.P.: *Trans. I. Chem. E.*, **58**, 132 (1980).
 16. Calderbank, P.H., Johnson, D.S. and Loudon, J.: *Chem. Eng.*, **25**, 233 (1970).
 17. Lealister, D.G. and Lyons, P.A.: *Aust. J. Chem.*, **33**, 1869 (1980).
 18. Harned, H.S. and Nuttall, R.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1460 (1949).
 19. Lealister, D.G.: *J. Chem. Eng. Data.*, **29**, 281 (1984).
 20. Lealister, D.G.: *Can. J. Chem.*, **61**, 1494 (1983).
 21. Hikita, H., Asai, S. and Ishikawa, H.: *Chem. Eng. J.*, **17**, 77, (1979).
 22. Hoshino, H.: *Int. Chem. Eng.*, **11**, 2, 353 (1971).
 23. Deindorfer, F.H.: Ph.D. Dissertation, The Univ. of Pennsylvania, Penn. (1962).
 24. Rabe, A.E. and Hanis, J.F.: *J. Chem. Eng. Data.*, **8**, 333 (1963).
 25. Chang, C.S.: Ph.D. Dissertation, The Univ. of Texas, Austin (1979).