

氣泡塔안에서 炭酸암모늄 溶液의 製造에 關한 研究

崔鍾雲・李鎬仁

서울대학교 工科大学 工業化學科

(1986년 4월 8일 접수, 1987년 1월 13일 채택)

A Study on the Production of Ammonium Carbonate in a Bubble Column

Jong Woon Choi and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received 8 April 1986; accepted 13 January 1987)

요 약

기포탑안에서 암모니아와 탄산가스를 물중에 화학흡수시켜, 황산암모늄을 제조하기에 적합한 농도의 탄산암모늄 용액을 제조하기 위한 기초자료를 얻기 위하여 일련의 연구가 행하여졌다. 두 기체가 기포탑안에서 동시에 흡수되었고, 정상상태에 도달하기에 충분한 시간이 경과된 후 탑밖으로 유출되는 용액을 분석하여 흡수속도가 측정되었다. 실험결과는 유사1차반응에 대한 수치해석의 결과와 잘 일치하였고, 석고와의 반응에 의하여 황산암모늄을 제조하기에 적합한 34.1 wt%의 탄산암모늄 용액을 기포탑안에서의 화학흡수반응에 의하여 쉽게 얻을 수 있었다.

Abstract—A study was carried out to get fundamental informations on the production of ammonium carbonate solution whose concentration is suitable for producing ammonium sulfate by chemical absorption of ammonia and carbon dioxide into water in a bubble column. Two reactant gases were simultaneously absorbed in the bubble column, and the rates of absorption of the gases were determined by chemical analyses of liquid leaving the bubble column after a sufficient time for a steady state to be reached. The experimental results agreed well with the results of numerical solution for the case of pseudo first-order reaction, and the ammonium carbonate solution of 34.1 wt%, which would be suitable for producing ammonium sulfate from its reaction with gypsum, could be easily obtained by the chemical absorption in a bubble column.

1. 서 론

암모니아와 탄산가스로부터 고농도의 탄산암모늄 용액을 제조하는 공정은 석고법[1]에 의하여 황산암모늄을 제조하는데 있어서 매우 중요한 공정이다. 석고의 복분해반응에 원료로 사용되는 탄산암모늄 용액의 일반적인 제법은, 암모니아 가스를 물에 흡수시켜 암모니아

수를 만든 후 여기에 탄산가스를 화학흡수시키는 방법[2]과, 두 가스를 물에 동시 화학흡수시키는 방법이 있는데, 그 중 단일 흡수기안에서 NH_3 와 CO_2 가스를 동시 흡수시켜 탄산암모늄 용액을 제조하는 공정에 관하여는 많은 연구가 행해져 왔으며[3-7], 현재 공업적으로 실용화되어 있는 것은 제트형 흡수기[6]로서 4-5 개의 흡수기를 연결하여 4 물 정도의 탄산암모늄 용액

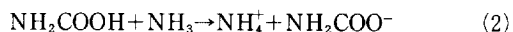
을 얻고 있다. 그러나 제트형 흡수기는 노즐을 통하여 얻어지는 laminar jet인 물에, 그 주위를 둘러싸고 있는 NH_3 와 CO_2 가스가 동시에 화학흡수되므로 기액 접촉시간이 다른 종류의 흡수기에 비하여 짧기 때문에 단일 흡수기안에서 고농도의 탄산암모늄 용액을 얻을 수 없으므로 여러 개의 제트형 흡수기를 연결하여 사용해야 하는 결점을 갖고 있다.

탄산암모늄의 생성열은 34.5 kcal/mole 로 매우 높고 [8], 분해온도는 60°C [9]로 비교적 낮기 때문에, 분해 온도보다 낮은 온도에서, 안정한 상태의 탄산암모늄 용액을 얻기 위해서는 흡수공정중 냉각이 필요하다 [4].

본 연구는 반응열의 제어가 용이하고, 액체의 체류시간이 크며, 또한 조작이 용이한 기포탑 [10]을 사용하여 탄산암모늄 용액의 제조에 관한 기초자료를 얻기 위하여 행해졌으며, 또한 Brian 등 [11]이 사용한 침투이론 [12]을 적용하여 본 실험에 적합한 경계조건과 매개변수의 값을 택하여 수치해석을 행한 후, 이것으로 부터 얻어진 수치해석의 결과와 실험결과가 잘 일치하는 지를 살펴 보았다.

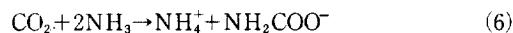
2. 이 론

Faurholt [13]와 Pinsent 등 [14]은 CO_2 와 NH_3 가스가 물에 흡수된 후, 다음과 같은 과정을 거쳐 탄산암모늄이 생성됨을 알았다.



반응 (1)에 의하여 생성된 NH_2COOH 는 반응 (2)에서와 같이 NH_3 와 반응하여 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 를 생성하나, NH_4^+ 와 NH_2COO^- 로 대단히 빠르고 비가역적으로 일부가 이온화한다. NH_2COO^- 는 반응 (3)에서와 같이 물과 반응하여 NH_4CO_3^- 를 생성하는데, 이 반응은 다른 것에 비하여 반응속도가 너무 느리기 때문에 대부분 흡수장치 밖에서 일어난다 [6]. 따라서 탄산암모늄의 생성반응의 일부인 CO_2 와 NH_3 의 화학흡수반응에 대한 유효속단계는 반응 (1)이 된다고 한다 [6].

반응 (1)과 (2)의 전체반응 (net reaction), 즉 CO_2 와 NH_3 의 화학흡수반응,



에서 볼 수 있듯이 CO_2 1 몰에 대해 NH_3 2 몰이 반

응에 의해 소모된다.

Pinsent 등 [14]은 암모니아와 암모늄 이온의 완충 용액과 CO_2 수용액과의 반응에 관한 실험결과로부터, 반응 (6)은 다음과 같이 표시되는 2 차반응속도식,

$$r_A = k_2 [\text{CO}_2] [\text{NH}_3] \quad (7)$$

에 따라 진행되고, 식 (7)중의 반응속도상수 (k_2)와 반응온도 (T)는 다음과 같은 관계식으로 표시됨을 알았다.

$$\log k_2 = 11.13 - 2,530/T \quad (8)$$

용해도가 큰 반응성기체 B가 용해되어 있는 용액에 용해도가 작은 반응성기체 A가 화학흡수되는 반응이, 식 (7)과 같이 반응성분 A와 B의 농도에 각각 1 차로 비례하는 2 차반응에 대하여 Brian 등 [11]은 침투이론을 적용하여 수치해를 얻었다. 본 실험에서와 같이 반응성기체 A와 B가 동시에 흡수되어 식 (7)과 같은 2 차반응속도식에 따라 화학흡수반응이 진행되는 경우에 대하여, Roper 등 [15]은 무차원 접촉시간 (θ)의 2 승근이 3 보다 작을 때, 제한된 매개변수의 변화에 대하여 침투이론을 적용하고 액본체에서 A와 B의 농도가 모두 0이라는 제한된 경계조건을 사용하여 수치해를 얻었다. 그러나 Pangarkar와 Sharma [7]에 의하면 이러한 경계조건은 애상속으로 확산하는 두 기체의 유동이 화학양론적으로 존재할 때에만 가능하다고 한다.

CO_2 와 NH_3 의 화학흡수반응에 관한 Othmer와 Tharkar [16]의 실험식에 의하면, 본 연구에서 고려한 온도범위에서 매개변수중의 하나인 NH_3 와 CO_2 의 확산계수비 r 은 1.18로 거의 일정하기 때문에 r 의 값을 1.18로 고정시키고, 다른 매개변수인 기액계면에서의 NH_3 와 CO_2 의 농도비 q 를 변화시키고, 또한 본 실험에 적합한 경계조건을 택하여 Brian 등 [11]과 Rosenberg [17]의 수치해석법을 참고로 MV-8000 컴퓨터를 사용하여 수치해석을 행하였다.

3. 실험

3-1. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 기포탑은 내경이 5.4 cm이고 길이가 110 cm인 유리관으로 만들어졌으며, 탑안의 온도를 제어하기 위하여 내경이 0.4 cm, 길이가 300 cm인 유리관으로 만들어진 냉각관을 탑의 하부로 부터 100 cm의 높이로 탑안에 부착하였고, 냉각수의 유량을 조절하여 반응온도를 제어하였다. 탑안의 수위는 수위조절밸브를 사용하여 조절

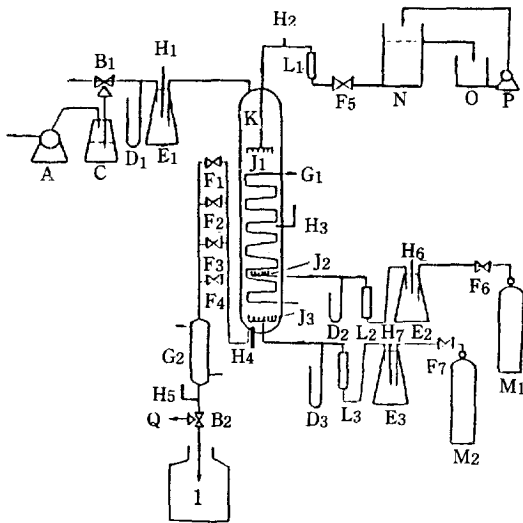


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for the production of ammonium carbonate in the bubble column.

A: Wet flowmeter, B₁, B₂: 3-Way valve
 C: Absorption bottle
 D₁, D₂, D₃: Mercury manometer
 E₁, E₂, E₃: Trap
 F₁, F₂, F₃, F₄, F₅, F₆, F₇: 2 Way valve
 G₁, G₂: Condenser
 H₁, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆: Thermometer
 I: Distributor
 J₁, J₂, J₃: Perforated distributor
 K: Bubble column, L₁, L₂, L₃: Rotameter
 M₁, M₂: Gas cylinder
 N: Constant water level tank
 O: Water make-up tank, P: Circulating pump
 Q: Sampling point

하였고, 탑안으로 일정한 유속의 물을 공급하기 위하여 정수위조를 설치하였다. 또한 탑안으로 공급되는 물과 기체가 탑안에서 골고루 분산될 수 있도록 물과 기체의 입구에 각각 다공성 분산기를 설치하였다.

Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하여 NH₃와 CO₂를 물에 동시 화학흡수시키는 실험을 행한 실험방법은 다음과 같다.

정수위조 N으로부터 일정한 속도로 탑안에 공급되는 물은 유량조절밸브 F₅를 통하여 조절되고 유량계 L₁으로 유량이 측정된 후, 탑안에 설치되어 있는 다공성 분산기를 통하여 탑안으로 분산되었다. 탑의 하부에서 탑안으로 공급되는 NH₃와 CO₂ 가스는 각각 저장용기 M₁과 M₂의 압력조절기와 유량계 L₂와 L₃의 미세유량조절기를 통하여 유량이 조절된 후, 유량계 L₂

와 L₃에 의하여 탑안으로 공급되는 양이 측정되었다. 탑안의 수위는 2 방발브 F₁, F₂, F₃ 및 F₄를 개폐함으로써 일정하게 조절되었다. 반응온도는 냉각관 G₁을 통하여 흐르는 냉각수의 양을 조절하여 제어되었고, 온도계 H₃와 H₄에 의하여 측정되었다.

한편, 탑밖으로 유출되는 흡수액은 냉각관 G₂로 흐르는 냉각수의 양을 조절하여 언제나 20°C로 일정하게 유출되었고, 시료채취구 Q를 통하여 채취되어 분석되었다. 탑밖으로 유출되는 미흡수 NH₃ 가스는 규정농도의 황산용액이 들어있는 흡수병 C에서 흡수되어 정량되었고, CO₂ 가스가 산성용액에서 흡수되지 않는 성질을 이용하여, 흡수병 C를 통과한 CO₂ 가스의 양은 습식유량계 A에 의하여 측정되었다.

3-2. 분석방법

3-2-1. CO₂의 분석[18]

분석시료 용액에 규정농도의 0.1N NaOH 용액을 이론양보다 약간 과잉으로 가한 후, 여기에 증류수 약 100 ml를 가한 다음에 액의 부피가 약 반으로 줄어들 때까지 용액을 약하게 끓여 분석시료 용액속에 함유되어 있는 NH₃를 완전히 밖으로 축출한다. 그리고나서 0.5N BaCl₂ 용액을 이론양보다 약간 과잉으로 가하여 BaCO₃로 완전히 침전시킨 후, 과잉으로 가해진 NaOH를 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 사용하여 규정농도의 0.1N 옥살산으로 역적정하여, 기포탑안에서 화학흡수된 후 탑밖으로 유출되는 용액속에 함유되어 있는 CO₂를 정량하였다.

3-2-2. NH₃의 분석[19]

분석시료 용액에 지시약으로 브롬페놀블루 용액을 가한 후, 규정농도의 0.1N HCl 용액을 이론양보다 약간 과잉으로 가하여 CO₂를 시료용액 밖으로 완전히 축출한 다음에 과잉으로 가해진 HCl을 0.1N NaOH 용액으로 역적정하여 NH₃를 정량하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. CO₂의 공급속도 및 탑수위의 영향

흡수반응온도를 32±1°C, 물의 공급속도를 194.9 gr-mole/hr (3,508gr/hr), NH₃ 가스의 공급속도를 33.2±0.6 gr-mole/hr로 각각 일정하게 고정시키고, CO₂ 가스의 공급속도 및 탑안의 수위를 변화시키면서 CO₂와 NH₃ 가스의 화학흡수실험을 행한 결과가 Fig. 2-5에 나타나 있다.

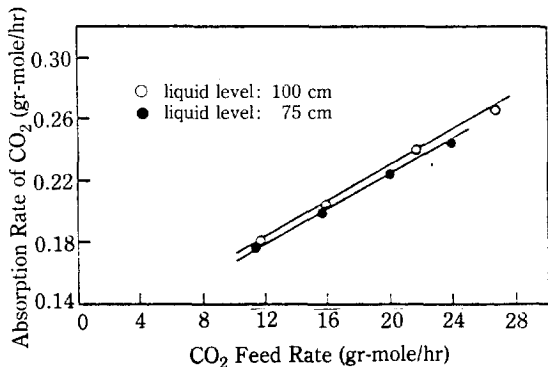


Fig. 2. Effect of CO₂ feed rate on the absorption rate of CO₂ in the bubble column (water feed rate: 194.9 gr-mole/hr, NH₃ feed rate: 33.2 ± 0.6 gr-mole/hr, absorption temperature: 32 ± 1°C).

Vanness[20]에 의하면, 경제성이 고려된 황산암모늄의 제조에는 30 wt% 이상의 고농도 탄산암모늄이 필요하다. 본 실험에서 사용된 기포탑의 용량을 고려하여 물의 공급속도를 194.9 gr-mole/hr로 고정시켰을 때, 30 wt% 이상의 탄산암모늄 용액을 얻기 위해서는 적어도 31.32 gr-mole/hr의 NH₃ 공급속도가 필요함을, 탑내로 공급되는 NH₃가 탑내에서 모두 물에 흡수된다고 가정한 화학양론적 계산으로부터 알 수 있었다.

Fig. 2에서, 탑안으로 공급되는 CO₂의 유속이 증가할수록, 또 탑안의 수위가 높아질수록 CO₂ 가스의 화학흡수속도는 증가함을 알 수 있다. CO₂의 흡수가 화

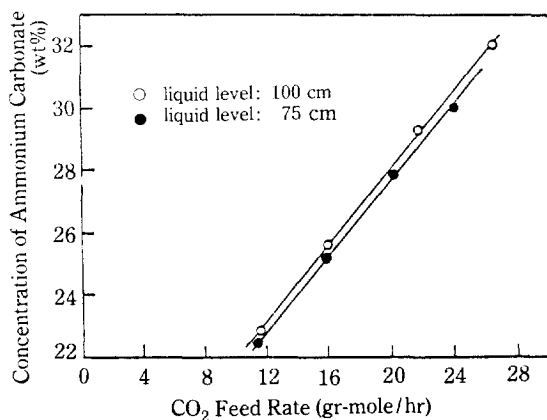


Fig. 3. Effect of CO₂ feed rate on the concentration of ammonium carbonate produced in the bubble column (water feed rate: 194.9 gr-mole/hr, NH₃ feed rate: 33.2 ± 0.6 gr-mole/hr, absorption temperature: 32 ± 1°C).

학반응을 수반하지 않는 물리흡수만에 의하여 물에 흡수되는 경우, CO₂의 흡수과정은 액경막에 의하여 지배되므로 CO₂의 공급속도가 증가할지라도 흡수속도는 거의 변하지 않을 것이 예상된다. 그러나 본 실험에서와 같이 화학반응을 수반하는 경우는, 식(7)에서 볼 수 있는 바와 같이 반응속도는 CO₂와 NH₃의 농도적에 비례하므로, CO₂의 공급속도가 증가할수록 반응에 의하여 소모되는 CO₂를 공급할 수 있는 능력이 커져서 식(6)의 반응속도가 증가하여 CO₂의 흡수가 촉진됨을 알 수 있다. 따라서 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 탑안에서 생성되는 탄산암모늄 용액의 농도는, 공급되는 CO₂의 유속이 증가함에 따라 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 2와 3으로부터, 탑안의 수위가 높아질수록 CO₂의 흡수속도 및 탄산암모늄 용액의 농도가 증가함을 알 수 있다. 이는 탑안의 수위가 높아질수록 탑안에서 기체가 받는 압력의 증가로 인하여 용해도가 증가하고, 또한 기액 접촉시간, 즉 반응시간이 길어지기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4로 부터, 탑안으로 공급되는 CO₂의 유속이 증가할수록 CO₂의 흡수율은 감소하고, 수위의 증가와 더불어 CO₂의 흡수율은 다소 증가함을 알 수 있다. 이는 수위가 높아질수록 기액 접촉시간이 길어지므로 CO₂의 화학흡수속도가 증가하여 흡수율은 다소 증가하지만, CO₂의 공급속도가 증가하는 양만큼 흡수속도의 증가가 따라가지 못하므로 CO₂ 유속의 증가에 따른 흡수율은 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 5로부터는, 탑안으로 공급되는 CO₂의 유속이 증가할수록, 또한 탑안의 수위가 높아질수록 탑안에서

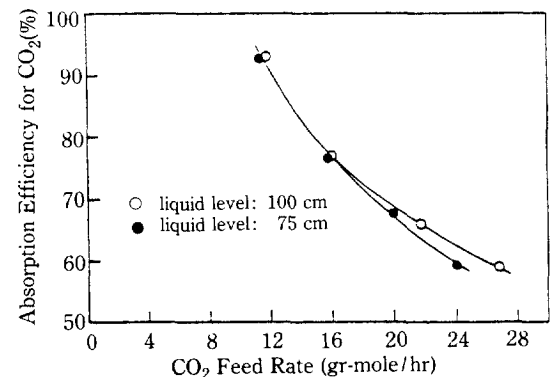


Fig. 4. Effect of CO₂ feed rate on the absorption efficiency of CO₂ in the bubble column (water feed rate: 194.9 gr-mole/hr, NH₃ feed rate: 33.2 ± 0.6 gr-mole/hr, absorption temperature: 32 ± 1°C).

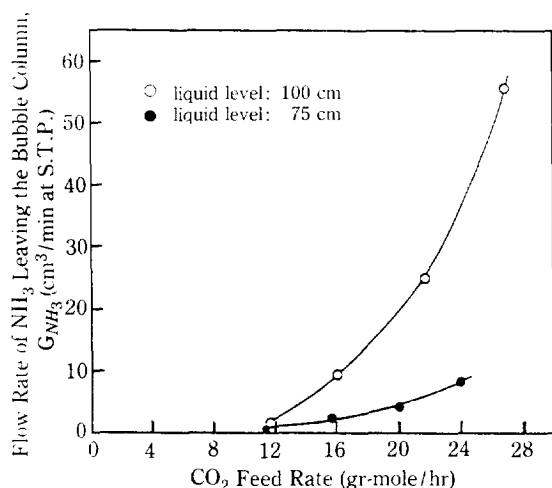


Fig. 5. Effect of CO_2 feed rate on the flow rate of NH_3 leaving the bubble column (water feed rate: 194.9 gr-mole/hr, NH_3 feed rate: 33.2 ± 0.6 gr-mole/hr, absorption temperature: $32 \pm 1^\circ\text{C}$).

화학흡수되지 않고 탑밖으로 유출되는 NH_3 의 양은 증가함을 알 수 있다. 이는, CO_2 의 유속이 증가할수록, Fig. 4에서 논의된 바와 같이, CO_2 의 흡수율은 낮아져 미흡수 CO_2 가스가 탑밖으로 유출되는 양은 더 커지게 되어, 이 미흡수 CO_2 가스가 파괴될 때 나타나는 비말 동반(entainment) 현상이 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 수위가 높을 때 탑밖으로 유출되는 NH_3 의 양이 증가하는 현상은 비말동반현상과 살수되는 물에 의한 NH_3 의 흡수현상으로 설명할 수 있다. 즉, 수위가 높아질수록 탑안의 수면으로부터 물이 살수되는 곳까지의 거리가 점점 짧아져, 비말동반현상으로 나타나는 비말들이 탑밖으로 유출되는 물이 증가한 뿐만 아니라 적하하는 물과의 접촉시간이 짧아지게 되므로, 물에 흡수되는 NH_3 의 양이 줄어들게 되어 탑밖으로 유출되는 NH_3 의 양은 증가하는 것으로 생각된다. 따라서 탑상부에 큰 공간, 즉 물이 살수되는 위치와 수면과의 거리를 충분히 고려하여 좁으로써 큰 비말은 탑아래로 떨어뜨릴 수 있으며, 큰 공간 중에서 작은 비말이 상승하는 동안 desorption 되는 유리 NH_3 가스를 물에 흡수시켜 가스출구관으로 배출되는 NH_3 가스량을 감소시킴으로써 기체출구관에서 생성되는 탄산암모늄의 생성을 가능한 한 방지할 수 있을 것으로 생각한다.

4-2. 흡수반응온도의 영향

탑안의 수위를 75cm, 물의 공급속도를 194.9 gr

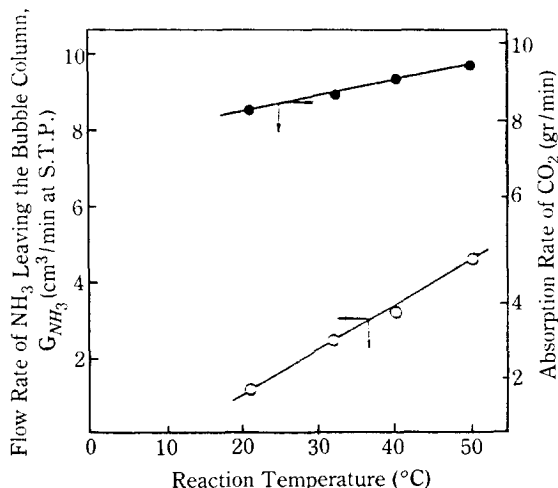
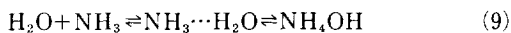


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the flow rate of NH_3 leaving the bubble column and on the absorption rate of CO_2 (water feed rate: 194.9 gr-mole/hr, CO_2 feed rate: 16 gr-mole/hr, NH_3 feed rate: 33 gr-mole/hr).

-mole/hr, NH_3 와 CO_2 가스의 공급속도를, 식(5)에서 볼 수 있는 바와 같이, 화학양론적 값인 2에 거의 가깝게 33과 16 gr-mole/hr로 각각 일정하게 고정시키고, 탑안의 흡수반응온도를 21, 32, 40 및 50°C 로 변화시켜 흡수실험한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다.

Fig. 6으로부터, 온도가 상승할수록 CO_2 의 흡수속도 및 탑안에서 미흡수되는 NH_3 의 양은 증가함을 알 수 있다. 이는 반응온도와 반응속도상수와의 관계를 나타내는 식(8)에서 볼 수 있듯이 온도상승에 의하여 반응속도가 증가하고, 따라서 CO_2 의 소모가 촉진되기 때문으로 생각된다. 한편, CO_2 의 소모촉진에 따라 CO_2 의 흡수속도는 증가하므로 미흡수된 CO_2 가스에 의하여 운반되는 NH_3 의 양은 적어질 것이나, 온도상승은 다음과 같은 수화과정,



를 좌측으로 이동시키기 때문에 탑안에서 미흡수되는 NH_3 의 양은, 실험온도범위에서 0.2 gr/hr 이하로 매우 적은 양이기는 하지만, 온도가 상승할수록 미흡수되는 NH_3 의 양은 증가하는 것으로 생각된다.

본 연구에서 기포탑을 사용하여 흡수실험을 행할 때, 온도가 상승할수록 가스출구관에 백색의 고체상물질이 점점 더 많이 생성되어, 탄산암모늄의 분해온도인 60°C 이상의 흡수반응온도에서는 흡수실험을 행한지 수 분안에 기체출구관이 완전히 막힘으로써 흡수실험은 불가능하였다. 따라서 이런 현상을 방지하기 위하여 기포

탐을 설계할 때, 첫째로, CO_2 가스에 의하여 운반되는 미흡수 NH_3 가스를 가능한 한 많이 흡수할 수 있도록 탐안으로 물을 끌고루 적하하고, 둘째로, 미흡수 NH_3 가스와 탐의 상부에서 적하하는 물과의 접촉시간을 길게 하기 위하여 탐안의 수위면과 물이 살수되는 위치와의 거리를 충분히 고려하고, 셋째로, 탄산암모늄의 분해온도인 60°C 이하의 흡수반응온도에서는 가능한 한 높은 온도에서 화학흡수반응을 진행시키는 것이 더 유리함을 Fig. 5와 6으로 부터 알 수 있다.

이상과 같은 실험결과들을 기초로 하여, 물의 공급속도 194.9 gr-mole/hr , CO_2 와 NH_3 가스의 공급속도를 각각 32.0 및 32.66 gr-mole/hr , 반응온도를 40°C 로 하여 흡수실험을 행한 결과, 용액 $1,000 \text{ m}^3$ 중에 CO_2 가 3.94 mole , NH_3 가 7.88 mole 이 함유되어 있는, 즉 NH_3 와 CO_2 의 농도비가 2로서 정확히 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 조성을 주는 $34.1 \text{ wt}\%$ 의 탄산암모늄 용액을 얻을 수 있었다. 이와같이 얻은 탄산암모늄을 석고와의 반응에 대한 반응속도 및 반응 메커니즘을 규명하기 위한 원료로 사용하였다[21].

본 저자들이 기 발표한 결과[21]인 탄산암모늄의 생성열을 석고와 탄산암모늄과의 반응에 열원으로 사용할 수 있다는 점, 즉 사용열량이 많을수록 기포탐내의 온도는 저하한다는 점과 온도가 상승할수록 CO_2 와 NH_3 의 화학흡수반응이 촉진되어 보다 고농도의 탄산암모늄 용액이 얻어진다는 본 연구의 결과를 각각 고려하여, 이들 두, 상반된 온도효과에 따른 적정 반응온도로서 40°C 를 택하였다.

4-3. 화학흡수에 대한 수치해석

4-3-1. 경계조건 및 지배방정식

기포탐의 상부에서 탐안으로 공급되는, 반응성 기체 A와 B를 함유하고 있지 않은 용매의 양이, 탐안에 채워져 있는 용액의 양에 비하여 매우 적은 경우, 탐안으로 공급되는 기체 A와 B에 의한 back mixing으로 인하여 탐안의 용액이 완전하게 교반되고[10], 또한 탐안의 용액의 농도가 더 이상 변하지 않는 정상상태에 도달한 후, 기체와 액체가 접촉하기 전, 즉 $t=0$ 에서 A와 B의 농도는 액본체의 농도와 같다고 볼 수 있다. 또한 CO_2 와 NH_3 의 경우처럼 B의 용해도가 A의 그것에 비하여 매우 클 때, 액상안에 있는 A는 반응에 의하여 모두 소모되어 액본체에서 A의 농도는 0이 되지만, B의 농도는 기포탐안으로 공급되는 A의 유속에 따라 변화함을 본 실험에 의하여 알 수 있었다. 즉 경계조건은 탐안으로 공급되는 CO_2 의 유속에 따라 CO_2 의

경우는 변하지 않으나, NH_3 의 경우는 변함을 알았다. 따라서 각각의 설계조건에 대한 수치해는 너무 많아지게 되므로, 본 연구에서는 기액계면에서의 NH_3 와 CO_2 의 농도비가 어떤 범위일 때 CO_2 와 NH_3 가스의 화학흡수반응이 유사1차반응에 의하여 진행되는지를 살펴보기 위하여, NH_3 가 액상을 무한대까지 침투할 때, 즉 $x \rightarrow \infty$ 에서 NH_3 의 농도가 기액계면에서의 농도에 접근한다고 가정하여 다음과 같은 경계조건을 세웠다.

○ 초기조건

$$t=0, x>0 \text{ 일 때 ; } A=0, B=B_i=B_0. \quad (10)$$

○ 경계조건

$$t>0, x=0 \text{ 일 때 ; } A=A_i, B=B_i \quad (11)$$

$$t>0, x \rightarrow \infty \text{ 일 때 ; } A=0, B=B_i=B_0. \quad (12)$$

침투이론에 대한 물질수지로부터 얻어지는 비선형 연립미분방정식과 식 (10)-(12)와 같은 경계조건에, 다음과 같이 정의되는 무차원군,

$$a = \frac{A}{A_i}, \quad b = \frac{B}{B_i}, \quad \theta = k_2 B_i t,$$

$$Z = \sqrt{\frac{k_2 B_i}{D_A}} x, \quad r = \frac{D_B}{D_A}, \quad q = \frac{B_i}{\nu A_i}$$

를 대입하면, 다음과 같은 무차원의 지배방정식과 무차원의 경계조건이 얻어진다[11, 12].

$$\frac{\partial^2 a}{\partial Z^2} = \frac{\partial a}{\partial \theta} + ab \quad (13)$$

$$r q \frac{\partial^2 b}{\partial Z^2} = q \frac{\partial b}{\partial \theta} + ab \quad (14)$$

○ 초기조건

$$\theta=0, z>0 \text{ 일 때 ; } a=0, b=1 \quad (15)$$

○ 경계조건

$$\theta>0, z=0 \text{ 일 때 ; } a=1, b=1 \quad (16)$$

$$\theta>0, z \rightarrow \infty \text{ 일 때 ; } a=0, b=1 \quad (17)$$

4-3-2. 수치해석의 결과

Fig. 7은 두 반응성 기체의 확산계수비인 r 이 1.18, 무차원 접촉시간인 θ 가 80으로 일정한 경우, 무차원 농도 a 와 b 의 액상에서의 분포변화에 대한 수치해석의 결과를 나타낸다. 이 그림으로 부터, q 가 26.7 이상인 경우 기액계면($z=0$)에서 액본체($z \rightarrow \infty$)까지, 반응성분의 하나인 NH_3 의 농도는 변하지 않고 일정함을 알 수 있다. 이 결과로 부터, 기포탐안에서 NH_3 와 CO_2 가스가 동시에 화학흡수되는 반응은, q 가 26.7보다 클 때 다음 식,

$$r_A = k_1 [\text{CO}_2] \quad (18)$$

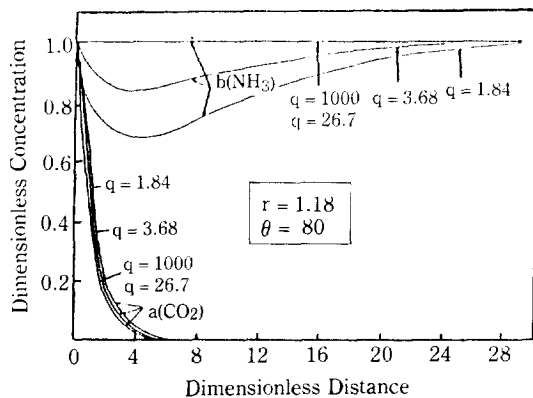


Fig. 7. Concentration profiles of CO_2 and NH_3 at $r = 1.18$ and $\theta = 80$.

와 같은 유사1차반응에 의하여 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 8은, r 이 1.18로 일정한 경우 q 의 변화에 따른 수치해의 변화를 나타낸다. 이 그림으로부터 q 가 증가함에 따라 수치해는 점선으로 표시된, Danckwerts [12]에 의하여 얻어진 유사1차반응에 대한 분석해,

$$\phi = \sqrt{1-M} \quad (19)$$

에 점차로 접근하여, q 가 26.7보다 큰 경우에 유사1차반응에 대한 분석해인 식(19)와, 모든 \sqrt{M} 에 걸쳐서 거의 일치함을 알 수 있다. 따라서 NH_3 와 CO_2 가스의 화학흡수반응의 경우 화학양론계수인 ν 는 식(6)에서 볼 수 있듯이 2 이므로, q 의 정의로부터 기액계면에서 NH_3 와 CO_2 의 농도비가 53.4 보다 클 때 NH_3 와 CO_2 의 화학흡수반응은 식(18)과 같은 유사1차반응에 의하여 진행됨을 알 수 있다.

기포탑안으로 공급되는 CO_2 와 NH_3 의 물비를 화학양론적인 값에 거의 가까운 16 gr-mole/hr와 33 gr-mole/hr로 일정하게 유지시키고, 흡수반응온도를 21, 32, 40, 50°C로 변화시켜 얻어진 실험결과인 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 기액계면에서 NH_3 와 CO_2 의 농도비가 60 이상의 값을 가지므로 NH_3 와 CO_2 가스가 화학양론적인 값으로 기포탑안으로 공급되는 화학흡수반응은 유사1차반응에 의하여 진

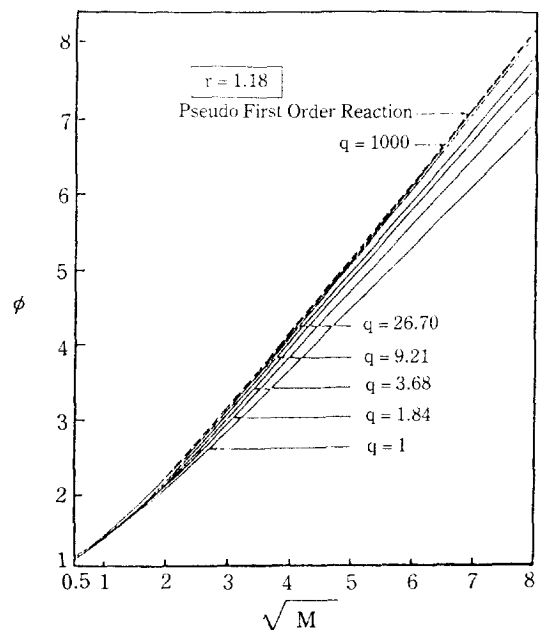


Fig. 8. Penetration theory solution at $r = 1.18$.

행됨을 알 수 있다.

이는 Pangarkar와 Sharma[7]가 사용한 유사한, 방법에 의하여, 실험결과를 다음과 같은 Danckwerts plot로 확인할 수 있었다. 다음과 같이 정의되는 단위 부피당 흡수속도,

$$\bar{R}a_e = a_e A_i k_L \quad (20)$$

에 1차반응에 대한 분석해,

$$\phi = k_L/k_L^* = \sqrt{1+M} = \sqrt{1 + \frac{k_2 B_i D_A}{(k_L^*)^2}} \quad (21)$$

를 대입하고 정리하면 다음과 같은 식(22)가 얻어진다.

$$\left(\frac{\bar{R}a_e}{A_i}\right)^2 = a_e^2 k_2 B_i D_A + a_e^2 (k_L^*)^2 \quad (22)$$

Danckwerts' plot인 $k_2 B_i D_A$ 대 $\left(\frac{\bar{R}a_e}{A_i}\right)^2$ 를 plot한 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. Fig. 9는 좋은 직선성을

Table 1. Simultaneous absorption of carbon dioxide and ammonia in water.

Temperature (°C)	$[\text{CO}_2]_i$ (g-mol/cm ³)	$\frac{[\text{NH}_3]_i}{[\text{CO}_2]_i}$	$[\text{NH}_3]_i$ (g-mol/cm ³)	$(\bar{R}a_e)_{\text{CO}_2}$ (g-mol/cm ³ ·sec)	k_2 (cm ³ /g·mol·sec)	D_{CO_2} (cm ² /sec)	$\left(\frac{\bar{R}a_e}{[\text{CO}_2]_i}\right)^2_{\text{CO}_2}$ (sec ⁻¹) ²	$k_2[\text{NH}_3]_i D_{\text{CO}_2}$ (cm ² /sec ²)
21	3.88×10^{-5}	59.0	2.29×10^{-3}	2.97×10^{-6}	3.35×10^5	1.73×10^{-5}	5.86×10^{-3}	0.013
32	2.76×10^{-5}	79.7	2.20×10^{-3}	3.05×10^{-6}	6.84×10^5	2.27×10^{-6}	0.012	0.034
40	2.33×10^{-5}	76.4	1.78×10^{-3}	3.23×10^{-6}	1.11×10^6	2.70×10^{-5}	0.019	0.054
50	1.81×10^{-5}	88.4	1.60×10^{-3}	3.33×10^{-6}	1.98×10^6	3.28×10^{-5}	0.034	0.104

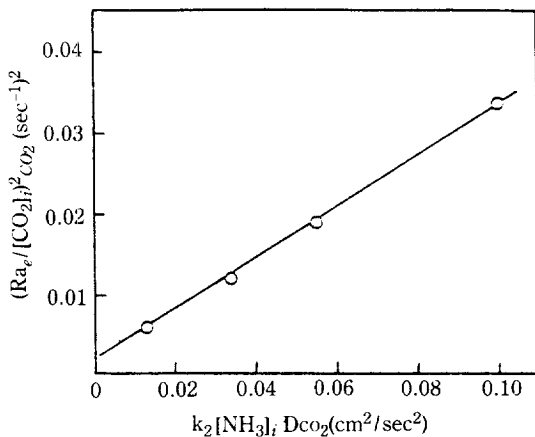


Fig. 9. Danckwerts' plot for the carbon dioxide-ammonia-water system (CO_2 feed rate: 16 gr-mole/hr, NH_3 feed rate: 33 gr-mole/hr, water feed rate: 194.9 gr-mole/hr).

보이므로 NH_3 와 CO_2 의 화학흡수반응은, 본 실험의 조건하에서, 유사1차반응에 의하여 진행됨을 확인할 수 있었다.

직선의 기울기와 절편으로부터 구해진 유효접촉면적 a_e 와 물리적 흡수계수 k_L^* 은 각각 $0.55 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 및 $8 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ 이었다.

계면에서의 CO_2 농도인 $[\text{CO}_2]_i$ 는, Hatch 등[6]에 의하여 CO_2 가 기체경막을 통하여 기액계면까지 확산하는데 저항을 무시할 수 있으므로 계면에서의 CO_2 농도는 일정하다고 보아, Pangarkar 등[7]이 사용한 방법과 같이 탑의 하부와 상부에서의 CO_2 분압의 대수 평균치와 Henry 상수로부터 계산되었다.

5. 결 론

1. 흡수반응온도, 기포탐수위, 탑안으로 공급되는 CO_2 의 유속이 증가할수록 CO_2 의 흡수속도, 탄산암모늄 용액의 농도, 그리고 탑안에서 미흡수되는 NH_3 의 양은 증가하였다.

2. 흡수반응온도가 40°C , 물의 공급속도가 194.9 gr-mole/hr, CO_2 와 NH_3 의 공급속도가 각각 32.0 및 32.66 gr-mole/hr 일 때, 석고와의 반응에 의하여 황 안비료를 제조하는데 원료로 사용되기에 적합한 34.1 wt%의 탄산암모늄 용액을 기포탐안에서 쉽게 얻었다.

3. 50°C 이하의 반응온도에서 CO_2 와 NH_3 가스의 화학흡수반응에 대한 수치해석에 의하여, 계면에서의 NH_3 와 CO_2 의 농도비가 53.4 이상일 때는 유사1 차반

응에 의하여 화학흡수반응이 진행되었으며, 이 수치해석의 결과는 실험결과와 잘 일치하였다.

4. 기포탐을 사용하여 탄산암모늄 용액을 제조할 경우, 비말동반현상에 따른 탄산암모늄 결정의 생성으로 인한 기체출구관의 막힘을 방지하기 위하여 기포탐 설계시, 탑에서 미흡수되는 CO_2 가스에 의하여 운반되는 NH_3 가스를 거의 완전하게 흡수할 수 있도록, 물이 살수되는 위치와 수면과의 거리를 충분히 고려하여야 한다.

NOMENCLATURE

- A : concentration of species A, mole/cm³
- A_i : concentration of species A at interface, mole/cm³
- a : A/A_i , dimensionless
- a_e : effective interfacial area per unit volume, cm²/cm³
- B : concentration of species B, mole/cm³
- B_i : concentration of species B at interface, mole/cm³
- B_o : concentration of species B in bulk of liquid, mole/cm³
- b : B/B_i , dimensionless
- D_A : diffusivity of species A, cm²/sec
- D_B : diffusivity of species B, cm²/sec
- k_1 : first-order rate constant, sec⁻¹
- k_2 : second-order rate constant, cm³/mole·sec
- k_L : chemical absorption coefficient, cm/hr
- k_L^* : physical absorption coefficient, cm/hr
- M : $k_2 D_A B_i / (k_L^*)^2$, dimensionless
- q : $B_i / \nu A_i$, dimensionless
- \bar{R} : absorption rate into agitated liquid, mole/hr·cm²
- r : D_B / D_A , dimensionless
- r_A : rate of reaction, mole/cm³·sec
- T : reaction temperature, K
- t : time, sec
- x : distance into liquid phase, cm
- Z : $\sqrt{\frac{k_2 B_i}{D_A}} x$, dimensionless
- θ : $k_2 B_i t$, dimensionless
- ν : stoichiometric coefficient, dimensionless
- ϕ : k_L / k_L^* , dimensionless

REFERENCES

1. 申允卿: "無機工業化學工程(下卷)", 寶晉齋 (1975).
2. Sauschelli, V.: "Fertilizer Nitrogen", Reinhold,

- New York, NY (1964).
3. 大塚英二: 工業化學雜誌, **63**, 1348 (1960).
 4. 小久保 良, 富田憲造, 横道孝二: 化學工學(日本), **27**, 831 (1963).
 5. 小久保 良, 富田憲造, 鈴木泰夫: 化學工學(日本), **28**, 828 (1964).
 6. Hatch, T.F. and Pigford, R.L.: *Ind. Eng. Chem., Fund.*, **1**, 209 (1962).
 7. Pangarkar, V.G. and Sharma, M.M.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 2297 (1974).
 8. Cosidine, D.M.: "Chemical and Process Technology Encyclopedia", McGraw-Hill, New York, NY (1974).
 9. Windholz, M. and Budavari, S. (editors): "The Merck Index", 9th ed., Merck & Co., Inc. Rahway, NJ (1976).
 10. Mashelkar, R.A.: *British Chem. Eng.*, **15**, 1297 (1970).
 11. Brian, P.L.T., Hurley, J.F. and Hasselfine, E.H.: *AIChE J.*, **7**, 226 (1961).
 12. Danckwerts, P.V.: "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill, New York, NY (1970).
 13. Faurholt, C.: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1 (1925).
 14. Pinsent, B.R.W., Pearson, L. and Roughton, F.J.W.: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1594 (1956).
 15. Roper, G.H., Hatch, T.F. and Pigford, R.L.: *Ind. Eng. Chem., Fund.*, **1**, 144 (1962).
 16. Othmer, D.F. and Tharkar, M.S.: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 589 (1953).
 17. Rosenberg, D.U.: "Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations", American Elsevier Publishing Co., New York NY (1969).
 18. Pang, H.T.: "Manufacture of Soda", Reinhold, New York, NY (1942).
 19. 한국공업표준협회, "한국공업규격", KS M 1106 (1980).
 20. Vanness, H.W.: *Chem. Eng.*, **57**, 102 (1950).
 21. 崔鍾雲, 李鎬仁, 申允卿: 化學工學, **23**, 253 (1985).