

미세 멜라민입자를 함유한 다단교반형 반응기에서의 이산화황가스 제거

이제근·이기호·허철구·전해수*

부산수산대학 환경공학과

*고려대학교 화학공학과

(1988년 5월 9일 접수, 1988년 9월 7일 채택)

Removal of Sulfur Dioxide in a Multi-Stage Agitated Reactor Containing Melamine Fine Particles

Jea-Keun Lee, Ki-Ho Lee, Chul-Goo Hu, and Hai-Soo Chun*

Dept. of Environ. Eng., National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-023, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Korea University, Seoul 136-701, Korea*

(Received 9 May 1988; accepted 7 September 1988)

요 약

기-액 접촉면적과 미세입자의 용해속도를 증진시킬 수 있는 다단교반형 반응기내에서 미세 멜라민입자를 함유한 슬러리 용액에 의한 이산화황가스 제거실험을 행하였다.

기-액-멜라민입자 슬러리계에서 멜라민 미세입자는 기-액흡수반응이 진행되는 동안 지속적으로 용해되어 흡수반응에 이용됨을 확인할 수 있었으며, SO_2 의 흡수는 용액중에 free melamine이 존재하는 한 계속됨을 볼 수 있었다. 또한 반응생성물인 melamine sulfate는 열분해에 의해 쉽게 재생시킬 수 있었으며, 재생된 멜라민은 순수 멜라민과 유사한 SO_2 흡수특성을 보였다.

멜라민 슬러리 용액의 온도 및 슬러리 농도변화에 따른 멜라민의 이용율은 용액의 온도 및 슬러리 농도가 높을수록 감소하였다. SO_2 의 제거효율은 용액의 pH, 슬러리 농도 및 액-기 비, 교반속도 등이 증가함에 따라 증가하였으나, 용액의 온도가 높아지게 되면 감소함을 보였다.

Abstract—The sulfur dioxide gas mixture was bubbled and removed through the water solution which contain suspended melamine particles using a multi-stage agitated reactor to increase gas-liquid interfacial area and the dissolution rate of melamine particles.

In gas-liquid-melamine fine particle system, it was found that the melamine fine particles was continuously dissolved and was used in SO_2 absorption. Therefore SO_2 absorption reaction was continued until the free melamine particles was completely consumed. The experiment also showed that the melamine sulfate produced from the reaction was easily regenerated by the thermal decomposition. And the SO_2 absorption capacities of the melamine regenerated by the thermal decomposition was similar to those of fresh melamine.

The amount of SO_2 removed per one mole of melamine decreased as the temperature of solution raised and the slurry concentration of solution increased. The SO_2 removal efficiency increased with agitation speed, pH of solution, slurry concentration of solution and liquid-gas flow ratio, however, decreased with the temperature of solution.

1. 서 론

배기 가스 탈황법(Flue Gas Desulfurization Process)은 현재까지 여러가지 방법들이 개발되어 있으나[1-4], 그중 소석회/석회석 슬러리 수용액에 황산화물을 통과시켜 흡수제거하는 습식 탈황법이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 소석회/석회석 슬러리 세정법에서는 탈황시 생성되는 최종 산물(CaSO_3 또는 CaSO_4)의 폐기처분 및 조업시 반응기나 관 내부에 스케일이 형성되는 등의 문제점을 갖고 있어[1-6], 이를 보완하기 위해 소석회/석회석 대신 산화마그네슘이나 구연산 등을 이용함으로써 탈황시 생성된 최종 산물을 재생하여 반응물로 재이용하려는 재생식 공정이 개발된 바 있다. 그러나 이들 재생공정에서는 재생공정이 복잡하고, 재생시 많은 에너지가 소모되기 때문에 아직까지는 실용화되지 못한 실정이다. 그런데 멜라민 슬러리를 함유한 수용액을 흡수제로 사용하게 되면 황산화물의 제거효율이 좋을 뿐만 아니라 탈황공정에서 생성된 황산화물인 melamine sulfate는 비교적 낮은 온도(105-200°C)에서 재생이 가능하다고 보고된 바 있어[6-8], 타 방법에 비해 경제적이고 바람직한 배기탈황법인 것으로 생각된다.

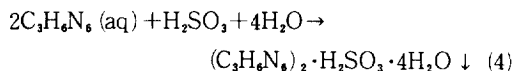
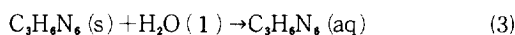
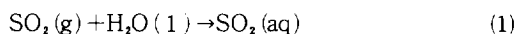
또한 습식 탈황법의 대부분이 용해 가능한 고형 미세입자를 함유한 슬러리 수용액내에서 황산화물을 흡수제거하는 기-액-고반응계(gas-liquid-solid reaction)를 이용하고 있다. 이와같은 기-액-고반응계에서 황산화물의 제거효율을 증진시키기 위해서는 기-액접촉면적을 크게 하고, 용액내의 미세입자의 용해속도를 증진시켜야 한다. 그러나 기존의 배기 가스탈황에 이용되고 있는 흡수장치에는 기-액접촉면적의 저하에 따른 제거효율의 저감 및 미세입자의 용해가 원활하지 못해, 반응생성물이 미세입자의 표면에 난용성 피막을 형성하여 반응물질의 이용율을 감소시키는 문제점을 야기시키고 있다.

본 연구에서는 멜라민 미세입자를 함유한 슬러리 수용액을 이용하여 이산화황가스의 흡수실험을 행하면서 기-액-멜라민 슬러리계의 반응특성을 파악하고 반응생성물인 melamine sulfate의 열분해에 의한 재생성 및 슬러리 농도와 흡수액의 온도변화에 따른 멜라민의 이용율을 검토한다. 또한 슬러리를 균일하게 혼합시킬 뿐 아니라, 기-액접촉면적과 고형 미세입자의 용해속도를 증진시킬 수 있는 다단계반형 반응기를 이용하여 처리가스의 유량, 흡수액의 온도 및 유량, 슬러리 농도, 교반속도 등의 변화에 따른 이산화황가스 제거효율을 측

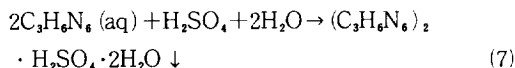
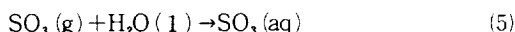
정하여 제거효율에 대한 실험변수들간의 상관관계를 얻고자 한다.

2. 멜라민 슬러리 수용액에서 SO_2 의 흡수반응기구

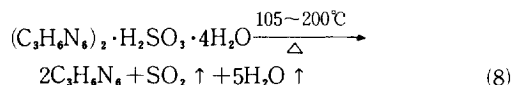
가용성 멜라민 미세입자를 함유한 슬러리 수용액에 의한 황산화물의 흡수실험은 Kohler 등[6]에 의해 처음 고안되었으며, 반응 mechanism은 다음과 같다.



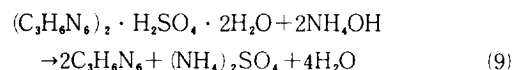
Kohler 등[6]의 보고에 의하면 반응 (4)는 거의 비가역적으로 신속하게 진행되고, 용액중에 존재한 멜라민 슬러리가 지속적으로 용해되는 한 반응은 계속된다고 하였으나, 용액의 온도와 용액중의 아황산의 농도에 따라 최종 산물은 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 또는 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 생성됨을 보고하였다. 또한 배기가스중에 SO_3 가 존재하거나 산소에 의한 SO_2 가 SO_3 로 산화될 경우에는 다음과 같은 반응이 일어난다.



반응 (1)에서 (4)과정을 거쳐 생성된 침전물중 melamine sulfate는 반응 (8)에 나타난 것과 같이 105-200°C 정도의 온도에서 멜라민과 SO_2 로 열분해시킬 수 있으나,



반응 (5)에서 (7)과정을 거쳐 생성된 melamine sulfate는 멜라민의 용융점인 332°C보다 높은 532°C에서 열분해되기 때문에 열분해에 의해서는 재생이 불가능하지만 반응 (9)에 나타난 바와 같이 멜라민보다 강한 염기인 암모니아 수용액을 이용한 화학적 치환반응에 의해 멜라민으로 재생이 가능하며,



부산물로 얻어진 황산암모늄은 비료로서 이용할 수 있다.

3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 실험장치

실험에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 다단교반형 반응기는 내경이 12cm인 아크릴관을 6cm 씩 절단하여 flange에 의해 7개를 연결하여 전체 높이가 42cm가 되도록 제작하였다. 반응기 구조는 가스와 용액의 역혼합흐름(back mixed flow)을 방지하기 위해 2mm 두께의 아크릴판에 직경 3cm 구멍이 뚫린 역혼합흐름 방지용 분할판을 각 flange 사이에 설치하여 7개의 chamber가 되도록 하였으며, 각 chamber의 내벽엔 4개의 방해판을 각각 부착시켰다. 또한 반응기 중심에 교반용 shaft를 수직으로 설치하였고 shaft 상에 stainless steel로 제작한 원반 터빈 7개를 각 chamber의 중앙에 위치하도록 설치하였다. 방해판, 임펠러 직경, 교반날개 등은 반응기 직경에 대해 표준화시켜 제작하였다[9]. 교반속도를 일정하게 유지하기 위하여 정류기(Kikusui Electronic Corp.; Model: PAD 35-28L)의 정전압 조절방식을 이용하였으며 반응기와 가변모터축 사이에는 가스누설을 막고 모터축 회전시 윤활작용을 할 수 있도록 그리이스를 바른 카본 seal을 설치하였다.

용액은 저장조로부터 rotameter를 거쳐 반응기 상부

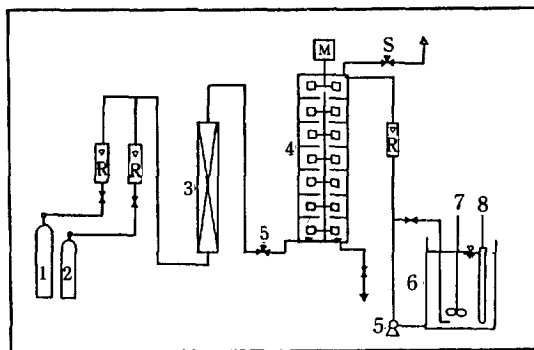


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------|--------------|
| 1. N ₂ bomb | 3. gas mixer |
| 2. SO ₂ bomb | 4. reactor |
| 5. pump | 6. reservoir |
| 7. stirrer | |
| 8. heater and thermometer | |
- M; variable-speed motor, S; sampling port

Table 1. Experimental conditions

Variables	Batch operation	Continuous flow operation
SO ₂ concentration(% V/V)	0.2	1.0
Slurry (melamine particle) concentration(% V/V)	1-6	1-6
Gas flow rate(l/min)	0.7	45-75
Liquid/gas flow ratio($\times 10^2$)	—	0.9-1.5
Liquid temperature(°C)	10-60	10-60
Agitation speed(rpm)	165	100-532
Reynolds number	—	6000-36000
Viscosity(cP)	1.0019-1.1037	1.0019-1.1037

로 주입되어 반응기 하부로 배출되고, 가스는 SO₂ 붐과 N₂ 붐으로부터 각기 다른 regulator와 rotameter를 거쳐 가스혼합기에 들어와 혼합된 후 반응기 하부에 설치된 가스 분산판을 통해 반응기에 주입되어 반응기 상부로 배출되며, 배출가스 중의 SO₂ 농도는 SO₂ 자동분석기(Yanaco EJ-500S)에 의해 분석되어 recorder에 기록된다.

3-2. 실험방법

멜라민 슬러리 농도 및 용액의 온도를 변화시키면서 SO₂-물-멜라민 슬러리계의 흡수특성과 멜라민 슬러리의 이용율(멜라민 1몰당 제거시킬 수 있는 SO₂의 몰수)을 파악하기 위해 다단교반형 반응기를 회분식 형태로 하여 일정 농도의 멜라민 슬러리 용액을 850 ml/만 큼 반응기내에 채운 후 0.2% 농도의 SO₂ 가스를 0.7 l/min의 유속으로 반응기내로 주입하면서 용액의 pH 변화와 배출가스 흐름중의 SO₂ 농도를 연속 측정하였다.

또한 다단교반형 흐름반응기에서 SO₂ 제거효율에 대한 처리가스의 유량, 흡수액의 온도 및 유량, 슬러리 농도, 교반속도 등의 영향을 파악하기 위해 반응기내의 용액의 높이를 항상 36cm가 되도록 용액의 배출밸브를 조절하면서 각 실험조건(Table 1)에서 배출가스 중의 SO₂ 농도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. SO₂-H₂O-멜라민 슬러리계의 반응특성

기-액-멜라민 슬러리계의 반응특성을 파악하기 위해 일정량의 슬러리 용액(850 ml)을 채운 후 회분식 형태

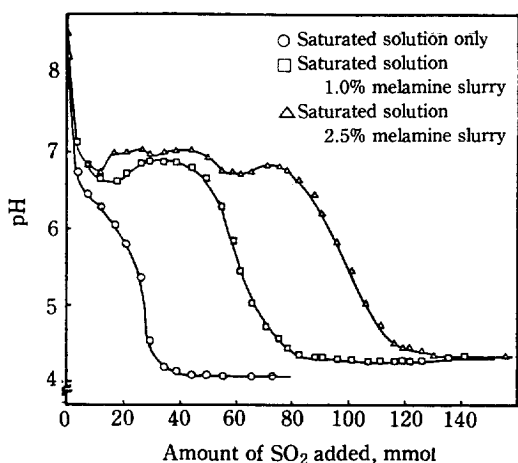


Fig. 2. The variation of pH with respect to the amount of SO_2 added to reactor.

에서 SO_2 주입에 따른 용액의 pH 변화와 반응기로부터 배출되는 SO_2 농도를 측정하여 그 결과를 Fig. 2와 3에 나타냈다. Fig. 2에서, 초기 멜라민 수용액의 pH는 슬러리 농도에 무관하게 pH 8.2-8.5 범위의 값을 나타내나 SO_2 를 주입하기 시작하면 pH가 갑자기 7.0 부근으로 떨어지는데, 이는 SO_2 가 단순히 물에 흡수되는 단계라고 볼 수 있다. 이 상태에서 SO_2 가스의 주입을 계속하게 되면 슬러리 농도에 따라 용액의 pH는 각기 다른 양상을 나타낸다. 멜라민 포화용액의 경우엔 SO_2 의 주입량에 따라 용액의 pH가 7.0을 잠시

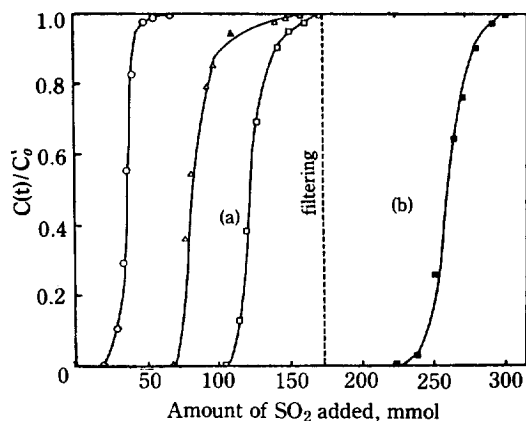


Fig. 3. The variation of SO_2 breakthrough curve according to the melamine slurry concentration.

- ; saturated solution only
- △ ; saturated solution + 1.0% melamine slurry
- ; saturated solution + 2.5% melamine slurry
- ; filtrate solution + 2.5% melamine solution

유지하다 계속 낮아져 최종적으로는 pH 4.1까지 떨어진다. 이와같은 이유는 SO_2 가 물에 흡수되어 용액중의 멜라민 성분과 반응하여 멜라민이 소모되고 용액중의 아황산이 계속적으로 축적되기 때문에 pH는 계속해서 떨어지게 된다. 그러나 멜라민 슬러리 농도 1.0%와 2.5%에서는 SO_2 가스의 주입량과는 무관하게 일정시간 동안 pH 6.5-7.0을 유지함을 볼 수 있는데, 이 단계는 SO_2 의 흡수반응속도와 멜라민의 용해속도가 거의 비슷하여 반응 (4)가 정상상태에서 진행되기 때문이며, 슬러리 농도가 높을수록 이 단계의 지속시간이 길어짐을 볼 수 있으나 SO_2 가스의 주입이 계속되게 되면 최종적으로 pH는 4.1-4.3 정도로 떨어지게 된다. 또한 Fig. 3(a)의 결과에서 용액중의 슬러리 농도가 증가함에 따라 흡수액 단위부피당 SO_2 의 흡수량은 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 용액중에 존재한 미세한 멜라민입자가 기-액흡수반응이 진행되는 동안 지속적으로 용해되어 흡수반응에 이용되기 때문이다.

또한 SO_2 의 흡수반응이 더 이상 일어나지 않은 용액(초기 멜라민 슬러리 농도가 2.5%인 용액)을 여과한 후 여과액에 멜라민 슬러리 농도가 2.5%가 되도록 멜라민입자를 첨가하여 동일한 조건에서 SO_2 가스를 주입한 Fig. 3(b)의 결과가 Fig. 3(a)의 결과와 유사한 양상을 보이고 있다.

Fig. 2와 3의 결과로부터, 용액중에 존재한 미세 멜라민입자는 기-액흡수반응이 진행되는 동안 지속적으로 용해되어 흡수반응에 이용되며, 용액내에 free melamine이 존재하는 한 SO_2 의 흡수반응은 계속됨을 알 수 있었다.

4-2. 멜라민의 재생성(regenerativity) 및 이용

멜라민 슬러리 용액을 함유한 회분식 반응기에 SO_2 가스를 주입하여 SO_2 의 흡수가 더 이상 일어나지 않을 때 용액을 여과하여 여과된 고형물(반응생성물)을 암모니아 수용액과 증류수에 의해 반복 세척한 후 가열로에서 가온을 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 유지하면서 실온에서 200°C 까지 가열하게 되면 고형물이 멜라민으로 재생성됨을 알 수 있었다. 이상의 과정을 거쳐 재생시킨 멜라민의 재생여부와 흡수제로의 재이용 가능성을 확인하기 위해 실험에서 재생시킨 멜라민과 순수한 멜라민을 각각 2% 슬러리 용액으로 만들어 동일한 조건에서 SO_2 흡수실험을 행한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4의 결과에서 재생 멜라민이 순수 멜라민에 비해 흡수액 단위 부피당 SO_2 흡수량이 약간 떨어짐을 볼 수 있으나 재이용이 가능함을 볼 수 있었으며, 전술한 방법에 의해서 재생

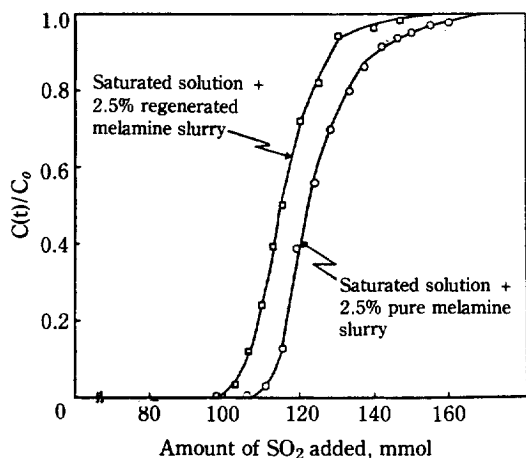


Fig. 4. Comparison of SO_2 breakthrough curve between pure melamine and regenerated melamine.

이 가능하다는 것을 알 수 있었다. Fig. 4의 결과에서 재생 멜라민이 순수 멜라민에 비해 흡수액 단위부피당 SO_2 흡수량이 약간 떨어짐을 볼 수 있는데, 이와같은 결과는 반응 (7)에 의해 생성된 melamine sulfate가 재생과정시 불충분한 세척에 의해 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 5는 멜라민 슬러리 용액의 온도 및 슬러리 농도 변화에 따른 멜라민의 이용율(멜라민 1몰당 흡수된 SO_2 의 몰 수)을 측정한 결과이다. Fig. 5의 결과에서 용액의 온도가 높을수록, 멜라민 슬러리 농도가 증가할수록 멜라민의 이용율이 감소함을 볼 수 있다. 이와같은 결과를 정량적으로 설명하기 위해서는 반응 (4)에

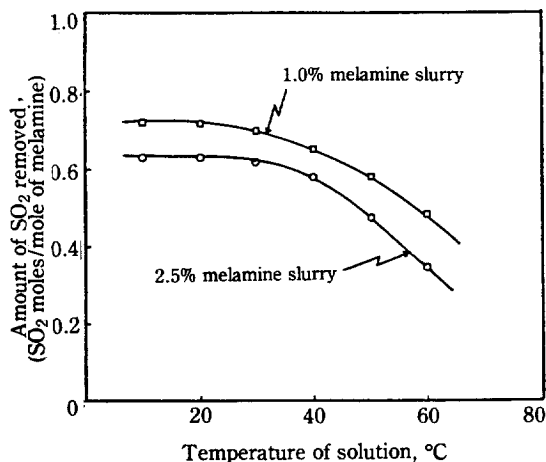


Fig. 5. Effect of temperature of solution on SO_2 absorption capacity.

대한 정량적인 반응기구의 규명이 요구되나 Kohler 등 [7]은 용액의 온도가 56°C 보다 높을 경우, 유입되는 SO_2 가스농도가 0.2%보다 낮게 되면 용액중의 아황산농도가 낮아져 반응 (4)의 생성물은 안정한 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 형성하지만, 유입되는 SO_2 가스농도가 높을 경우엔 용액중의 아황산농도가 높아져 반응 (4)의 생성물은 초기에 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되고, 이 생성물은 아황산과 반응하여 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 형성한다고 보고하였다. 이와같은 결과는 용액의 온도가 높아짐에 따라 용액중의 멜라민입자의 용해속도는 증가하나 SO_2 가스의 용해도가 감소하여, 결과적으로 기체막 저항이 반응속도를 지배하게 되어 반응 (4)의 생성물은 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 형태의 침전물을 형성한다. 그러나 온도가 낮을 경우엔 SO_2 가스의 용해도가 증가하고 기체막 저항이 감소하여 반응생성물은 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 형태의 침전물이 생성되기 때문에 온도가 낮아짐에 따라 멜라민의 이용율이 증가하게 된다.

Rochelle 등[10]은 석회석 슬러리 용액에서 슬러리 농도가 증가하게 되면 입자의 용해속도는 증가하게 되나, 슬러리 입자가 너무 미세하거나 교반이 불충분할 경우 확산층내에서 석회석 입자표면에 불용성 피막이 형성되어, 석회석의 용해속도가 감소된다고 보고한 바 있는데, 본 실험에서 멜라민 슬러리 농도가 높을 때 멜라민의 이용율이 떨어지는 Fig. 5의 결과도 이와같은 이유 때문인 것으로 생각된다.

그러므로 멜라민 슬러리 용액으로 SO_2 를 흡수제거할 경우 흡수액의 온도를 30°C 이하로 유지하는 것이 바람직하며, 동시에 멜라민의 이용율을 증진시키기 위해서는 멜라민입자의 용해속도를 증진시키고, 기체막 저항을 감소시키기 위해 적절한 교반이 필요하다고 생각된다.

4-3. SO_2 제거효율

SO_2 제거효율에 대한 pH의 영향을 Fig. 6에 나타냈다. 교반형 반응기내에서 교반속도가 적당할 경우, 앞에서 언급했던 바와 같이 용액의 pH가 6.5 이상에서는 SO_2 의 흡수반응속도와 멜라민의 용해속도가 거의 비슷하여 반응 (4)가 정상상태에서 일어나기 때문에 98% 이상의 SO_2 제거효율을 보이나, pH 5.0 이하에서는 SO_2 제거효율이 급격히 떨어져 pH 4.3 이하에서는 SO_2 제거가 거의 일어나지 않음을 볼 수 있다. 멜라민 슬러리 용액에서 pH의 영향에 대한 연구결과가 발표된 바 없어 비교할 수 없으나, 석회석 슬러리 용액

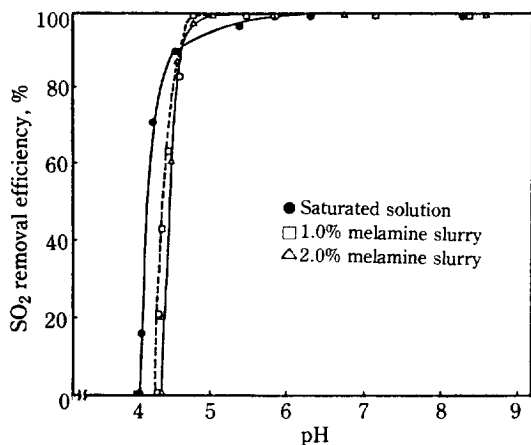


Fig. 6. Effect of pH on SO₂ removal efficiency (agitation speed; 163 rpm).

을 이용하여 SO₂ 제거실험을 행한 결과[10, 16-20]에서도 pH가 6.0 이하로 낮아지게 되면 석회석 슬러리의 용해속도는 증가하게 되나 SO₂의 제거효율은 감소한다고 보고한 바 있다. 그러므로 멜라민 슬러리에 의해 SO₂를 제거할 경우엔 pH를 5.0 이상이 되도록 유지하는 것이 필요하리라 생각된다.

Fig. 7은 용액의 온도 및 슬러리 농도변화에 따른 SO₂ 제거효율관계를 나타낸 결과로서 슬러리 농도 5% 이하에서는 슬러리 농도가 증가함에 따라 SO₂ 제거효율이 증가함을 보이나, 슬러리 농도 5% 이상에서는 슬러리 농도증가에 따른 SO₂ 제거효율은 무관함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 Uchida 등[8], Sada 등[11]의 결과에서도 나타난 바와 같이 교반형 반응기에서 슬

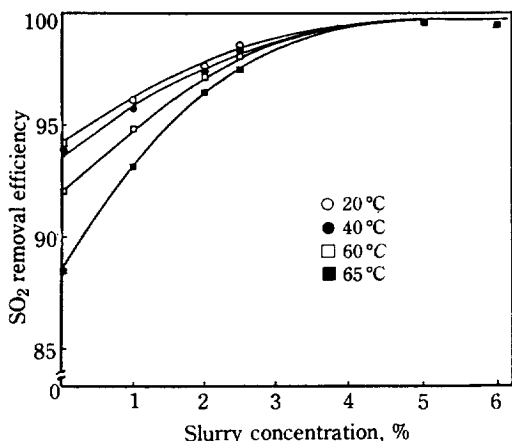


Fig. 7. Effect of slurry concentration on SO₂ removal efficiency.

러리 농도가 증가하면 입자간의 충돌빈도가 증가하여 [12] 기-액확산층 및 액-고간의 확산층이 감소하여 SO₂의 흡수속도 및 멜라민의 용해속도가 증진되는 반면, 슬러리 농도의 증가에 따라 용액의 점도가 증가되어 SO₂의 흡수속도를 제한하기 때문이다. 또한 Fig. 7의 결과에서 보면, 슬러리 농도 4% 이상에서는 SO₂ 제거효율에 대한 흡수액 온도의 영향은 나타나지 않으나, 슬러리 농도가 낮을수록 SO₂ 제거효율에 대한 흡수액 온도의 영향은 더욱 크게 나타났다. 특히 흡수액의 온도가 40°C까지는 SO₂ 제거효율의 감소폭이 그다지 크지 않으나 그 이상의 온도에서는 온도의 상승에 따라 SO₂ 제거효율이 급격히 감소함을 볼 수 있는데, 이는 SO₂의 용해도가 온도상승에 따라 40°C까지는 서서히 감소하다가 그 이상의 온도에서는 크게 감소[15]하는 것과 경향이 일치하며, 이와같은 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 SO₂의 흡수반응에서 용액의 온도가 상승함에 따라 멜라민입자의 용해속도는 증가하나, 온도가 증가함에 따라 기체측 저항이 증가하여 SO₂의 제거효율이 감소하게 된다. Kohler 등[6]도 용액의 온도 증가에 따른 SO₂ 제거효율이 감소한다고 보고한 바 있다.

Fig. 8은 액-기 비에 따른 SO₂ 제거효율의 관계를 나타낸 결과로써, 액-기 비가 증가함에 따라 SO₂ 제거효율은 증가함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 기-액흡수반응에서 액-기 비가 증가하게 되면 일정 가스단면유속에서 액체의 체류시간이 감소하게 되고, 결과적으로 fresh한 멜라민 수용액의 공급량이 증가하여 물질전달

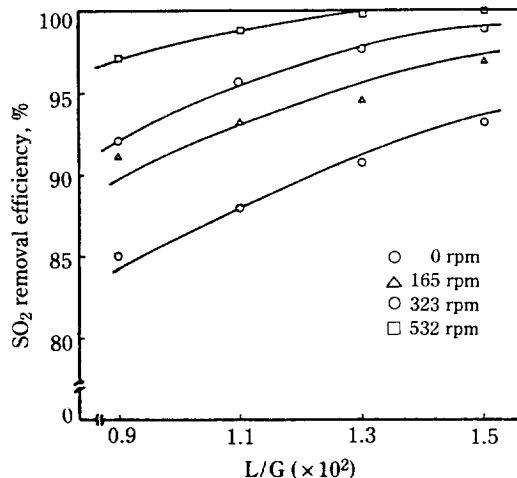


Fig. 8. Effect of liquid-gas flow ratio on SO₂ removal efficiency.

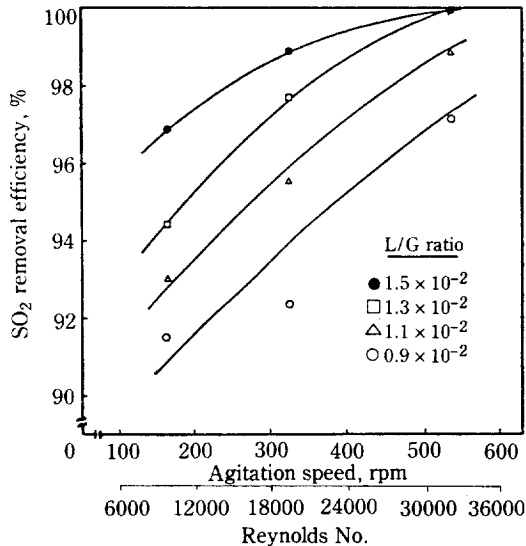


Fig. 9. Effect of agitation speed on SO₂ removal efficiency.

의 기력인 농도구배가 커지기 때문에 흡수속도는 증가하게 된다.

Fig. 9는 SO₂의 제거효율에 대한 교반속도의 영향을 나타낸 결과이다. Fig. 9의 결과에서 교반속도가 커짐에 따라 SO₂ 제거효율이 증가함을 볼 수 있는데, 이는 교반속도가 증가하면 impeller와 기포간의 전단력이 커져 기포가 더욱 잘게 쪼개어짐으로 인해 기-액접촉면적이 커질 뿐만 아니라 용액의 교반으로 인한 와류발생에 의해 기-액확산층이 감소하여 기-액간의 물질전달속도가 증진되며, 또한 멜라민입자와 용액간의 확산층이 감소되어 멜라민입자의 용해속도가 커지기 때문이다[8, 13].

멜라민 슬러리 용액을 이용하여 SO₂ 가스를 제거할 경우 SO₂ 제거효율에 대한 CO₂, CO, NO, O₂ 등 공존가스의 영향은 거의 무관하다고 보고된 바 있으나 [7], O₂의 존재에 의해 SO₂가 SO₃로 산화됨에 따라 반응 (5), (6), (7)에 따른 melamine sulfate가 형성되어 재생시 충분한 암모니아수 세척이 요구됨을 확인할 수 있었다.

4-4. SO₂ 제거효율에 대한 실험변수들의 상관관계

멜라민 슬러리 용액과 SO₂ 가스가 서로 향류로 흐르는 다단교반형 반응기내에서 SO₂ 흡수 제거효율에 영향을 미치는 인자들은 유입가스의 온도(T_g), 용액의 온도(T_s), 용액중의 슬러리농도(C), 가스 유입량(G), 액체 유입량(L) 및 교반속도(N) 등이며 식 (10)과 같

이 나타낼 수 있다.

$$\eta = f(T_g, T_s, C, G, L, N) \quad (10)$$

유입가스 및 용액의 온도를 일정하게 유지한 상태에서 SO₂ 흡수 제거효율에 대한 실험변수들간의 상관성을 무차원식으로 표현하기 위해 액체 유입량과 가스 유입량을 액-기비로 나타내고, 교반속도는 식 (11)과 같은 Reynolds수로 나타낼 경우[14],

$$N_{re} = 10,754ND^2\rho/\mu \quad (11)$$

식 (10)은 다음과 같이 표현된다.

$$\eta = f(L/G, N_{re}, C) \quad (12)$$

식 (11)에서 슬러리를 함유한 용액의 점도는 용액중의 슬러리 부피분율(ϕ_s)이 0.1보다 작을 경우 다음과 같은 Mori & Ototake식에 의해 계산이 가능하다[15].

$$\mu/\mu_o = 1 + 1.56\phi_s/(0.52 - \phi_s) \quad (13)$$

또한 식 (12)의 슬러리 농도항은 식 (13)에서의 슬러리 부피분율로 대체 가능하여 식 (12)를 식 (14)와 같이 간략화시킬 수 있다.

$$\eta = f(L/G, N_{re}) \quad (14)$$

다단교반형 반응기로부터 얻은 Fig. 8 및 9의 결과를 회귀법으로 처리하여 SO₂ 제거효율에 대한 실험변수들을 correlation하게 되면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있으며,

$$\eta = 97.41 (L/G)^{0.051} (N_{re})^{0.022} \quad (15)$$

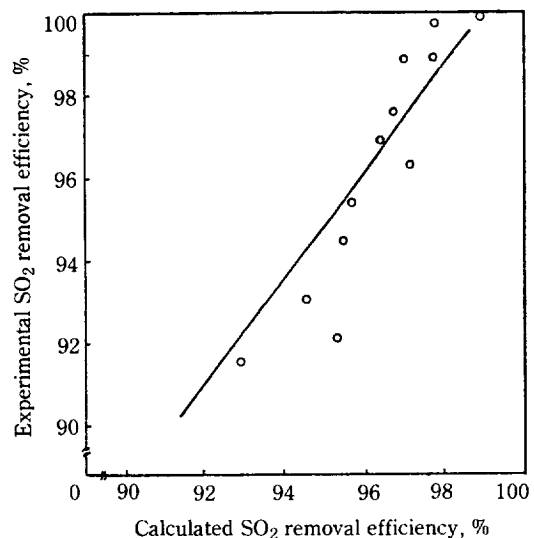


Fig. 10. Comparison of calculated SO₂ removal efficiency with experimental results.

식 (15)는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 상관계수가 0.953으로 실험결과와 잘 일치하였다.

5. 결 론

기-액접촉면적과 미세입자의 용해속도를 증진시킬 수 있는 다단교반형 반응기를 이용하여 멜라민 미세입자를 함유한 슬러리 용액에 의한 아황산가스의 흡수실험을 행하면서 기-액-멜라민 슬러리계의 반응특성과 멜라민의 재생성 및 이용율, 그리고 조업변수들과 SO₂ 제거 효율과의 관계 등을 파악한 결과 ;

1. 멜라민 슬러리 용액중의 멜라민입자는 기-액흡수 반응이 진행되는 동안 지속적으로 용해되어 흡수반응에 이용됨을 확인할 수 있었으며, SO₂의 흡수는 용액중에 free melamine이 존재하는 한 계속된다.

2. 반응생성물인 melamine sulfate는 낮은 온도에서 열분해에 의해 재생이 가능하였으며, 재생 멜라민을 이용하여 SO₂ 제거실험을 행한 결과 순수 멜라민과 흡수특성이 유사함을 볼 수 있었다.

3. 멜라민 슬러리 용액의 온도 및 슬러리 농도변화에 따른 멜라민의 이용율은 용액의 온도가 높을수록, 멜라민 슬러리의 농도가 증가할수록 감소하였다.

4. SO₂ 제거효율은 멜라민 슬러리 용액의 pH가 낮을수록, 용액의 온도가 높을수록 감소하였으나, 용액중의 멜라민 슬러리 농도가 증가하면 SO₂ 제거효율은 증진됨을 볼 수 있었다.

5. 액-기 비 및 교반속도에 따른 SO₂ 제거효율은 액-기 비 및 교반속도가 클수록 증가하였으며, 이들 변수들에 대해 다음과 같은 상관식을 얻을 수 있었다.

$$\eta = 97.41 (L/G)^{0.051} \cdot (N_{Re})^{0.022}$$

감 사

이 논문은 1987년도 문교부 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

C : Slurry concentration in solution, %
 Co : Inlet SO₂ concentration, ppm
 C(t) : Exit SO₂ concentration, ppm
 D : Impeller diameter, in.
 G : Inlet gas flow rate, l/min
 L : Inlet solution flow rate, l/min
 N : Impeller speed, rpm
 N_{Re} : Reynolds number, ND²ρ/μ
 Tg : Inlet gas temperature, °C
 Ts : Solution temperature, °C

η : Sulfur dioxide removal efficiency, %
 μ : Viscosity of slurry solution, cP
 μ_o : Viscosity of solution, cP
 ρ : Specific gravity of solution
 ϕ_s : Volume fraction of solids for liquid-solid suspensions

REFERENCES

1. Martin, A.E.: "Emission Control Technology for Industrial Boilers", Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J. (1981).
2. Leivo, C.C.: EPA-600/7-78-030 a,b, San Francisco, CA (1978).
3. Behrens, G.P. and Dickerman, J.C.: EPA-600/7-83-062 (1983).
4. Cheremisinoff, P.N. and Young, R.A.: "Air Pollution Control and Design Handbook", Marcel Dekker, Inc., New York (1977).
5. Slack, A.V.: *Environ. Sci. Tech.*, **7**, 110 (1973).
6. Kohler, J.J., Gautney, J., Kim, Y.K., and McCullough, J.F.: U.S. Patent, 4,139,597 (1979).
7. Gautney, J., Kim, Y.K., and Hatfield: *J. Air Pollution Control Association*, **32**(3), 260 (1982).
8. Uchida, S., Miyazaki, M., and Masumoto, S.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**(10), 1527 (1984).
9. McCabe, W.L., Smith, J.C., and Harriott, P.: "Unit Operations of Chemical Engineering", 4th ed., McGraw-Hill (1985).
10. Rochelle, G.T., Chan, P.K.R., and Toprac, A.T.: EPA-600/7-83-043 (1983).
11. Sada, E., Kumazawa, H., and Lee, C.H.: Proc. PACHEC 183, Vol. 1, p 213, Seoul, Korea (1983).
12. Postlethwaite, J. and Holdner, D.N.: *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 31 (1975).
13. Uchida, S., Moriguchi, M., Maegima, H., Koida, K., and Kageyama, S.: *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 690 (1978).
14. Oldshue, J.Y.: "Fluid Mixing Technology", Chem. Eng. McGraw-Hill Pub. Co., New York (1983).
15. Perry, R.H. and Chilton, C.H.: "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed., McGraw-Hill (1973).
16. Potts, J.M., et al.: Second Int. Lime/Limestone Wet Scrubbing Symposium, Nov. (1971).
17. Devitt, T., et al.: EPA-600/7-78-032 a,b, March (1978).
18. Kim, Y.K., Deming, M.E., and Hatfield, J.D.: *ACS, Div. Env. Chem., Prepr.*, **13**(2), 33 (1973).
19. Epstein, M., et al.: Proc. Symposium on Flue Gas Desulfurization, New Orleans, Vol. 1, March (1976).
20. Hargrove, O.W. and Merrill, R.S.: EPRIFP-639, Radian Corp., Austin, TX, Dec. (1977).