

침상형 α -Goethite를 분산시킨 혼탁기포탑에서의 기포경과 물질전달계수[II]

고재천 · 김범식 · 김철웅 · 이정민 · 이보성*

한국화학연구소 화학공학부
*충남대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 9월 9일 접수, 1992년 1월 3일 채택)

Bubble Size and Mass Transfer Coefficient in Acicular α -Goethite Suspension in a Slurry Bubble Column[II]

Jaecheon Koh, Beomsik Kim, Chulung Kim, Jungmin Lee and Bosung Rhee*

Chemical Engineering Lab. 1., KRICT
*Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University
(Received 9 September 1991; accepted 3 January 1992)

요약

1N-NaOH 수용액에 미세한 침상형 α -Goethite(평균길이 0.27 μm)가 혼탁된 기포탑에서 물질전달 현상에 대하여 연구하였다. 기포경을 측정하기 위하여 2-point probe를 사용하였다. 측정된 기포경은 log-normal분포를 나타냈으며 공塔속도와 혼탁농도의 증가에 따라 기포경의 분포는 unimodal에서 multimodal로 변화되었다. 계산된 Sauter 평균 기포경(d_{vs} , volume-to-surface mean bubble diameter)은 공塔속도와 혼탁농도의 증가에 따라 최소치를 보인 후 증가하는 경향을 보였다. 물질전달계수(k_L)는 0.9 wt% 미만에서 증가현상을 보였으며 0.9 wt% 이상일 경우 고체농도의 증가에 따라 급격히 감소하였고, 또한 Sauter 평균 기포경(d_{vs})이 커짐에 따라 증가현상을 보였다. 본 혼탁기포탑에서의 물질전달계수는 아래와 같이 무차원군과 고체농도비(wt%)의 항으로 잘 나타낼 수 있었다.

$$\text{Sh} = 1.0 \times 10^{-5} \text{Sc}^{1.53} \text{Re}^{0.79} \text{Bo}^{0.51} / (1 + 8. \times \Phi^{2.73})$$

Abstract—Mass transfer phenomena were studied in a slurry bubble column in which fine acicular α -Goethite particles(average length 0.27 μm) were suspended in 1N-NaOH solution. In order to measure bubble diameter, two-point probe was used. Distribution of measured bubble diameters in the slurry bubble column was showed log-normal and changed from unimodal to multimodal with increasing the superficial gas velocity and solid concentration. Sauter mean bubble diameter(d_{vs} , volume-to-surface mean bubble diameter) was minimized at transition region, but above that region, it was increased by increasing superficial gas velocity and solid concentrations. Liquid side mass transfer coefficient(k_L) was increased below 0.9 wt% solid concentration but was suddenly decreased above 0.9 wt% by concentrating the solid. The k_L was also increased with increasing the Sauter mean bubble diameter. Liquid side mass transfer coefficient can be represented as following equation by dimensionless groups and wt% concentration on this system and conditions.

$$\text{Sh} = 1.0 \times 10^{-5} \text{Sc}^{1.53} \text{Re}^{0.79} \text{Bo}^{0.51} / (1 + 8. \times \Phi^{2.73})$$

1. 서 론

혼탁기포탑은 slurry 측대반응, 미생물 발효, 폐수 및 유독가스의 제거 등 많은 화학공업분야[2]에 이용되고 있으나 혼탁기포탑에 대한 물질전달 현상은 아직 정확히 규명되지 못한 상태에 있으며, 특히 고체의 영향에 대하여 발표되는 문헌마다 상당한 차이를 보이고 있다.

Joosten 등[3]은 250 μm 이하의 여러 종류의 고체(glass bead, sugar와 poly ethylene bead)가 혼탁된 기포탑들에서 소량의 고체 투입은 오히려 용량물질전달계수를 증가시키는 현상을 보인다고 보고하였다. 또한 고체의 양을 더욱 증가시키면 용량물질전달계수는 일정한 값을 유지하다가 어느 농도 이상에서 급격한 감소를 보인다고 하였다. Koh 등[4]은 주어진 공탑기상 유속하에서 적은 양의 고체(Goethite)를 투입시킬 경우 용량물질전달계수는 기포탑에 비해 약간의 감소현상을 보였고 고체농도가 증가함에 따라 용량물질전달계수는 일정한 값을 유지하였으며, 0.75 wt% 이상의 고체농도부터 급격히 감소하였음을 보고하였다. Sada 등[5]도 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 혼탁시킨 수용액에서 CO_2 가스의 화학흡수를 위하여 기포탑을 이용하여 측정한 결과 용량물질전달계수의 변화는 소량의 고체를 투입했을 때 기포탑에서 얻은 값과 같았으나 고체농도의 증가에 따라 Joosten 등[3]의 결과와 잘 일치하고 있었으며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용한 경우 약 5 wt%의 혼탁 용액에서 최대치를 보이며 급격히 감소하고 있음을 보고하였다. Ledakowicz 등[6]은 50-200 μm 크기의 glass bead, alumina bead, Kieselguhr 등을 이용한 혼탁기포탑에서 용량물질전달은 고체의 투입에 의하여 증가되는 것으로 보고하였으나 Quicker 등[7]이 행한 실험결과는 activated carbon을 혼탁시킨 것을 제외하고 모두 감소하고 있음을 보고하였고 Deckwer 등[8]이 제시한 model식을 이용하여 나타내었다. 그러나 아주 작은 침상 입자인 α -Goethite를 혼탁시킨 알칼리 혼탁용액에서 Koh 등[4]이 행한 실험결과, 용량물질전달계수는 Deckwer 등[8]의 실험식과 잘 일치하지 않고 Nakao 등[9]이 제시한 점탄성(visco-elastic) 성질이 있는 수용액에서 사용된 model식의 변형된 식으로 나타내었을 때 실험결과를 잘 나타낼 수 있음을 보고하였다. Schügerl 등[10-13]은 일정 조건하에서 미생물을 배양하는 혼탁기포탑 혹은 교반 반응기에서 산소의 물질전달 현상을 잘 설명하고 있다. 반응기 내의 기체체류량은 시간에 따라 변화되고 있음을 보였고, 또한 반응기 내의 기포크기도 작아지며 물질전달 또한 미생물이 자람에 따라 저하되고 있음을 발표하여 곰팡이 등과 같은 작은 고체입자에 의하여 slurry의 성질이 점점 더 점탄성 성질을 띠어가고 있음을 암시하였다. 최근

Moo-young과 Kawase[14]에 의하여 생물반응기의 용액성질과 비슷한 model용액으로서 점탄성 성질이 있는 separan수용액을 이용하여 기포탑에서의 물질전달 현상과 수력학(hydrodynamic)적 성질에 관하여 연구결과를 발표한 바 있다. 그러나 미세고체를 투입한 혼탁용액에서 고체입자가 기포탑에서 물질전달에 미치는 영향에 대하여 연구된 논문은 많지 않다. 일반적인 현상은 고체의 혼탁에 의해서 용량물질전달계수는 감소, 또는 증가하며 혼탁 고체농도의 증가에 따라 거의 일정하다가 어느 농도 이상에서는 급격한 감소를 보이며 혼탁 고체의 종류 및 크기에 따라 이러한 현상을 보이는 고체 농도치도 변하고 있음을 알 수 있다.

본 연구는 Koh 등[4]이 발표한 논문의 제2보로서 녹음 및 녹화용 자성기록재료의 기초원료인 침상형 Goethite (α -FeOOH)를 제조하기 위한 반응기 설계 자료를 획득하고자 하였다. 침상형 α -Goethite의 제조는 알칼리 용액에 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (고체)가 혼탁된 기포탑에서 용해된 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 이온과 용존산소의 화학반응으로 제조[15, 16]되므로 특히 산소의 물질이동은 화학반응을 동반한 전달현상으로 설명되며 가장 핵심적인 부분이다. 따라서 침상형 α -Goethite 제조를 위한 반응기 설계를 위하여서는 이가철 이온의 화학반응속도[17]와 혼탁기포탑에서 공기기포로부터 이동되는 산소의 물질전달속도 및 기포탑 내부의 수력학적 현상 파악은 매우 중요하다. 따라서 알칼리 수용액에 불용인 침상형 α -Goethite를 1N-NaOH 수용액에 분산시킨 혼탁기포탑에서 공기로서 기포화시킬 때 기포경 분포, 기-액비계면적과 기포에 의한 산소의 물질전달계수와 고체와의 관계를 구하고자 하였으며 무차원군을 이용하여 예측할 수 있는 모델식을 구하였다.

2. 실 험

2-1. 장치

산소의 물질전달계수를 측정하기 위하여 기체체류량과 용량물질전달계수의 측정과 아울러 상승하는 기포의 크기를 측정하여야 한다. 실험장치와 실험조건은 제1보[3]에서와 같고, 기포탑 내의 유동하는 기포의 크기를 측정하기 위하여 저항탐침을 제작 설치하였다. 기포에 의하여 전기저항 탐침에서 발생되는 전기신호를 처리하기 위하여 digital input과 time generator가 들어있는 신호처리기(한도실업-model Lab. 8000)를 설치하였고, 이 신호처리기는 Trigem AT(IBM P/C AT compatible) computer와 결선되어 신호가 해석되고 자료가 수집되도록 하였다.

2-2. 재료와 혼탁액의 점도 특성

혼탁액의 제조에 사용된 1N-NaOH 수용액과 침상형 α -Goethite는 제 1보에서 사용된 것과 동일하며 실험은 혼탁고체농도는 0.2-4 wt%, 공급속도는 1.4-15 cm/s, 측정온도는 20°C에서 수행하였다. 혼탁액점도의 수치해석을 위하여 제 1보에서 측정한 자료를 이용하여 Ostwald-de Waele의 Power law에 따라 최소자승법으로 n과 K값을 구하여 사용하였으며 이를 Table 1에 수록하였다.

2-3. 방법

2-3-1. 기체체류량과 용량물질전달계수의 측정

기체체류량의 측정과 용량물질전달계수의 계산은 제 1보[3]에서 사용한 방법과 결과를 그대로 이용하였다.

2-3-2. 기포직경의 측정과 기액비계면적의 계산

혼탁기포를 상승하는 기포의 직경을 측정하기 위하여 Fig. 1의 a와 같이 2-point 탐침을 제작하여 사용하였다. 탐침부위의 상세도는 Fig. 1의 b와 같다. 각각의 전기저항 탐침은 chromel과 alumel로 되어 있으며 그 직경은 0.02 cm이고 절연피복으로서 0.005 cm 테프론이 입혀져 있다. 전류를 공급하는 base로서 1/8" monel tube를 사용하였고 monel tube와 피복된 2개의 탐침 선은 epoxy로 고정시키고 epoxy 고정부분과 피복을 벗긴 탐침까지의 절연부분은 친수성 성질을 감소시키기 위하여 paraffin으로서 상부를 도포하였다. α -Goethite로

Table 1. Rheological properties of α -Goethite particle suspension in 1N-NaOH solution applied^a

α -Goethite concentration [wt %]	n	K [mPa·sec ⁿ]
0.1	0.998	1.5
0.3	0.996	2.7
0.5	0.967	3.3
0.75	0.754	27.7
1.0	0.654	66.7
2.0	0.390	1146.7
3.0	0.342	2971.7
4.0	0.327	5088.7

$$\eta_{eff} = K \cdot |r|^{n-1} @ \text{Temperature } 20^\circ\text{C}$$

현탁된 전해질 용액에서 기포에 의하여 야기되는 저항 변화를 전압변화로 변환시켜주기 위하여 Fig. 2와 같이 전자회로를 설치하고 신호처리기의 digital input이 감응할 수 있는 전압으로 조정할 수 있도록 하였다. 또한 oscilloscope(금성-model V650-R-)로서 신호처리기에 접속된 부위의 digital input인 특성신호를 항상 감지할 수 있도록 하였다. 하부 탐침과 상부 탐침 및 상승하는 기포에 의하여 나타나는 특성신호는 Fig. 1의 c와 같고 기포가 탐침을 통과하여 야기되는 절연시간 t_1 과 t_2 를 측정함으로서 기지의 양단 탐침간의 거리(L)로부터 상승기포의 유속(U_B)을 측정할 수 있으므로 다음 (1), (2)

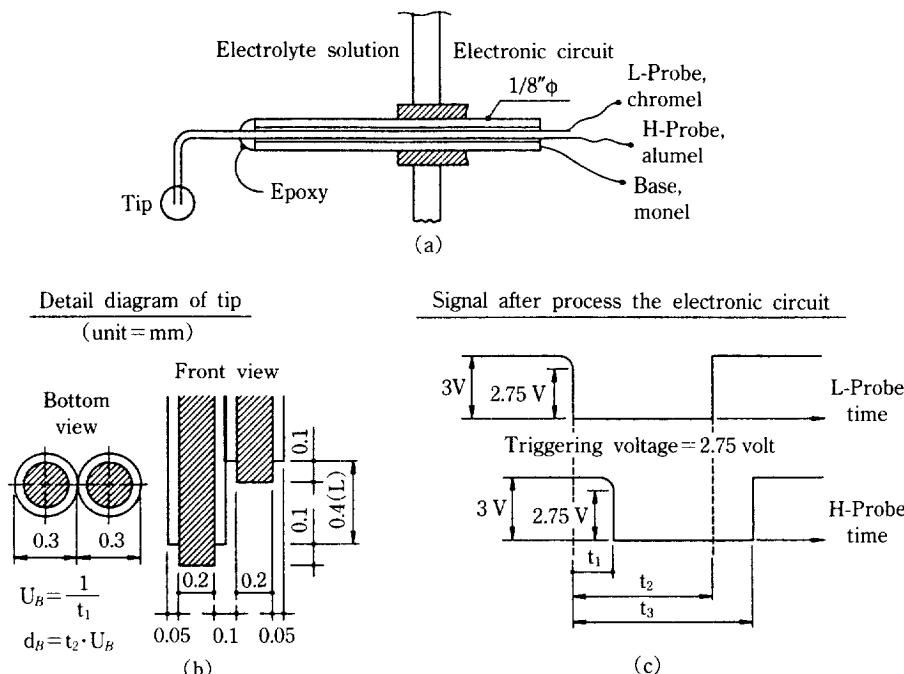


Fig. 1. Diagram of resistance probe and its signals.

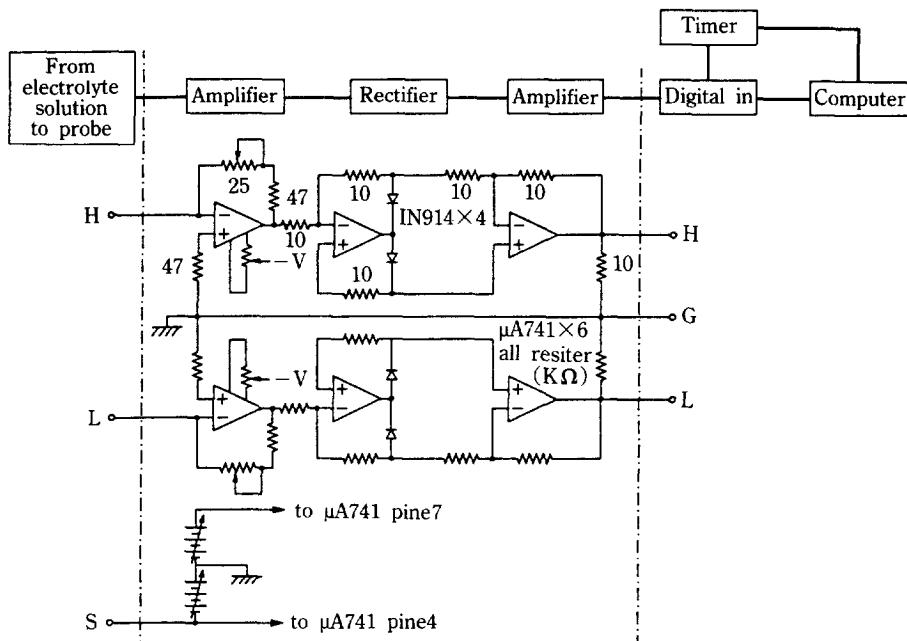


Fig. 2. Schematic diagram of electronic circuit for the probe.

식에 의하여 상승기포의 직경(d_B)을 계산할 수 있다.

$$U_B = L/t_1 \quad (1)$$

$$d_B = U_B \cdot t_2 \quad (2)$$

기포의 상승속도를 정밀히 측정하기 위하여 1 μ sec 까지 측정할 수 있는 time signal generator를 사용하였다. 저항탐침에 의하여 만들어지는 신호에서 ON과 OFF 신호를 포착하고 이 신호의 변화에 따른 시간간격의 측정은 assembler language를 이용하여 ON 및 OFF의 상태 변화를 추적함과 동시에 변화를 일으킨 시각을 time signal generator로부터 읽어서 기포의 상승속도를 정확히 계산할 수 있고 또한 이로부터 기포경을 구할 수 있도록 fortran program과 함께 Fig. 3과 같이 흐름도를 구성하였다.

Calderbank[19]는 기포탑 내의 기포형상과 거동에 대한 연구에서 pseudo plastic 성질을 띠는 3% CMC 수용액에서 상승하는 탄산가스의 기포를 추적 조사한 결과 기포경이 2.02 cm 미만인 경우 그 기포의 편심율 (maximum width/maximum height)을 0.75 이상 1.0 미만으로서 기포 후미에 꼬리가 달린 구형기포인 것으로 발표하였다. 또한 Burckhart와 Deckwer[20]가 기포탑에서 전해질 용액으로 실험한 기포경의 분포와 기액비 계면적의 결과에서 전해질 수용액일 경우 물에서보다 기포는 구형으로 존재할 가능성이 높다고 하였다. 본

실험에서도 1N-NaOH 전해질 수용액에 α -Goethite를 혼탁시킨 혼탁액은 pseudo plastic 수용액으로 볼 수 있고[3], 측정결과 기포경은 평균 0.5 cm 정도로써 2.0 cm에 미치지 못하였으므로 기포의 형태를 구형으로 가정하였다. 따라서 측정된 기포경과 기체체류량으로부터 다음 (3)과 (4)식에 의하여 Sauter 평균 기포경 (volume to surface mean bubble diameter, d_{vs})과 기액비계면적(specific interfacial area)을 구할 수 있다.

$$d_{vs} = \frac{\sum N_i \cdot d_{Bi}^3}{\sum N_i \cdot d_{Bi}^2} \quad (3)$$

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_{vs}} \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 기포의 직경과 분포

Fig. 4는 1N-NaOH 수용액과 이 용액에 α -Goethite를 분산시킨 혼탁용액을 사용하여 일정한 공기 유속에서 저항탐침법으로 측정한 1,000개 이상의 기포경의 누적분포를 log-normal distribution probability chart로 나타낸 것으로 대표적인 예이다. 기상유속이 6.45 cm/s이고 고체를 투입하지 않은 계의 기포경분포는 Fig. 4의 확률 chart로부터 누적분포가 동일 기울기를 가지므로,

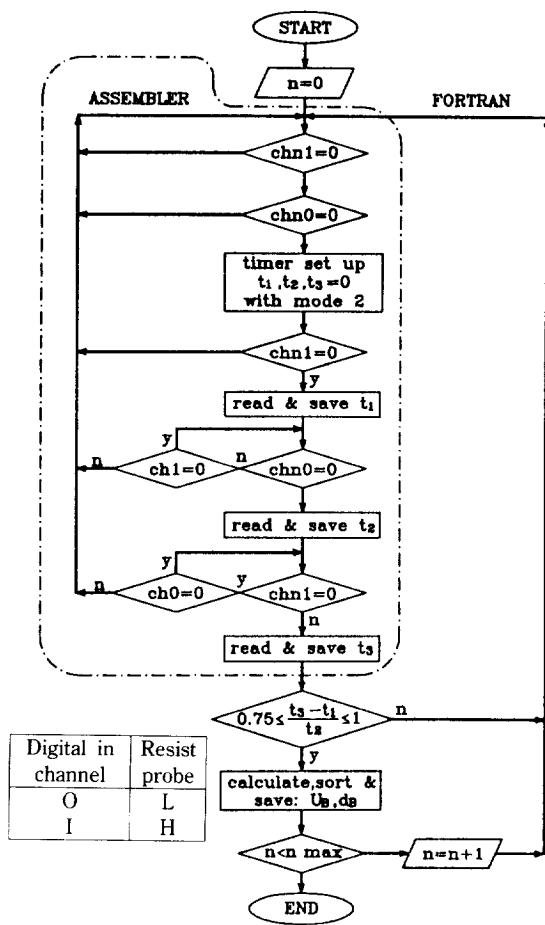


Fig. 3. Computer flow chart for detecting the bubble velocity & bubble diameter.

unimodal 형태의 log-normal 분포임을 알 수 있으며, 또한 기상유속이 빠르거나 고체입자가 현탁되어 있을 경우 기울기의 변곡부분을 중심으로 둘로 나누어진 직선을 보이고 있어 작은 기포가 존재하는 기포군과 큰 기포가 존재하는 기포군으로 나누어지는 bimodal 혹은 multimodal 형태의 log-normal 분포를 형성하고 있음을 알 수 있다. 기포群 내에서 상승하는 기포의 크기와 분포에 대하여 Akita와 Yoshida[21], Kim 등[22], Schumpe와 Deckwer[23], Buchholz 등[24]도 log-normal distribution을 보인 결과와 같다. Buchholz 등[24]은 기상유속이 증가하거나 distributor로부터 먼 거리에 따라서 unimodal에서 multimodal 형태의 log-normal distribution으로 진행되어 감을 보고하였다. 이상의 현상에 대하여 Mihail과 Straja[25]는 수학적인 방법으로 bubble size distribution에 대한 model을 만들어 설명하고 있

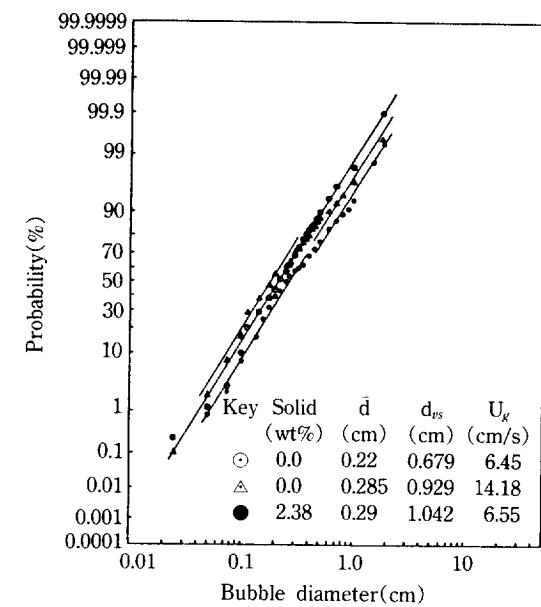


Fig. 4. Log-normal probability of bubble diameter.

으며 여기에서 제시한 model식과 Buchholz 등[24]이 실험한 결과와 아주 잘 일치하고 있음을 보였고 unimodal에서 bimodal distribution으로 진행되는 과정을 설명하고 있다. 본 실험결과에서도 기상유속의 증가에 대하여 unimodal에서 bimodal로 bimodal에서 multimodal로 진행하는 현상은 같으나 고체농도가 높은 곳에서는 유속이 낮더라도 bimodal 이상의 기포군이 존재하고 있음을 보이고 있어 고체농도가 높아질수록 churn turbulent 영역은 유속이 낮은 곳으로 이동 확대된 것으로 Schumpe와 Deckwer[23]의 결과와 일치하고 있다.

기포의 평균경 계산은 기포의 분포가 unimodal인 경우 Fig. 4의 log-normal distribution 확률 chart에서 아주 정확하게 기포의 평균경과 표준편차를 쉽게 구할 수 있으나 bimodal 이상인 경우에는 기포의 평균경과 표준편차를 구하기 어렵다. Fig. 5는 unimodal 기포분포를 가지는 기포군에 대하여 확률지로부터 구한 기포의 평균경과 이 값을 이용하여 log-normal distribution의 관계식[21, 23]으로 계산된 결과(실선) 및 computer에 의하여 측정되고 계산된 결과를 그림으로 나타낸 것이다. 또한 bimodal인 경우에도 확률 chart로부터 오차를 감안하여 평균경과 표준편차를 구할 수 있고 computer에서 측정된 결과 비교하여 나타낸 것으로 Fig. 5에서와 같이 측정된 기포경의 분포는 log-normal distribution이론식과 잘 일치하고 있으며 확률 chart로 구한 평균 기포경과 Sauter 평균 기포경은 computer에 의

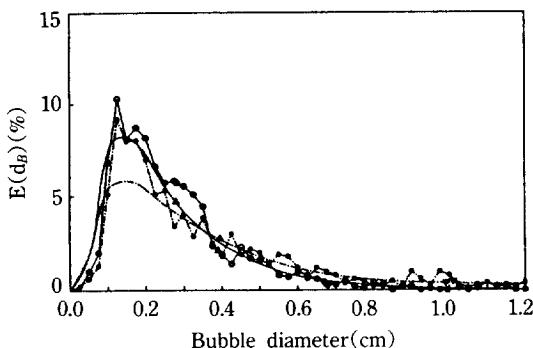


Fig. 5. Typical bubble size distribution & calculate log-normal distribution.

- ▽ : Sauter mean diameter
- △ : Bubble mean diameter
- : 1N-NaOH no solid $U_g = 6.45 \text{ cm/s}$
- : Log-normal distribution
- : Log-normal distribution
 $\sigma_{\ln} = 0.0693, \exp(\ln d_B) = 0.22$
- : Log-normal distribution
 $\sigma_{\ln} = 0.0727, \exp(\ln d_B) = 0.29$
- $E(d_B) = \frac{1}{d_B \cdot \sigma_{\ln}^2 \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln d_B - \bar{\ln} d_B)^2}{2 \sigma_{\ln}^2}\right\}$

하여 측정되고 계산된 것과 차이가 없음을 보여주고 있다.

Fig. 6은 기상유속의 변화에 의한 Sauter 평균 기포경(d_{ls})의 변화를 나타낸 것으로서 각 실선은 각 실험조건에서 구한 point의 경향을 보기 위해 polynomial fitting(3rd order)한 결과이다. 고체의 농도가 0.9 wt% 미만일 경우 Sauter 평균 기포경은 기상유속의 증가에 따라 감소하다가 유속이 3 cm/s 이상에서 서서히 증가하고 있다. 이러한 증가현상은 Kawagoe 등[26]과 Poggemann 등[27]의 실험결과와 일치하고 있음을 보여주고 있다. 고체농도가 0.9 wt% 이상 경우 공기유속에 대한 Sauter 기포경의 변화는 기상유속의 증가에 따라 큰 변화없이 1 cm 내외로서 0.9 wt% 이하에서 측정된 Sauter 평균 기포경보다 크게 나타나고 있음을 보이고 있다. 위와 같은 현상은 혼탁고체 농도증가에 따라 혼탁액의 점도가 증가한 결과로 생각되며 고체 농도에 따라 일관된 현상을 보이지 않는 것은 혼탁액의 점도특성 뿐만 아니라 다른 요인이 있는 것 같다. 특히 고체의 농도가 높은 혼탁액에서는 pseudo plastic 성질이 상대적으로 커서 이러한 혼탁액속을 이동하는 기포들은 용액의 점탄성 성질의 영향을 받아 기포의 분열과 합체현상이 빈번히 일어나지 못하고 단지 분산된 직상부인 turbulent flow영역에서 형성된 큰 기포가 그대로 유동하여

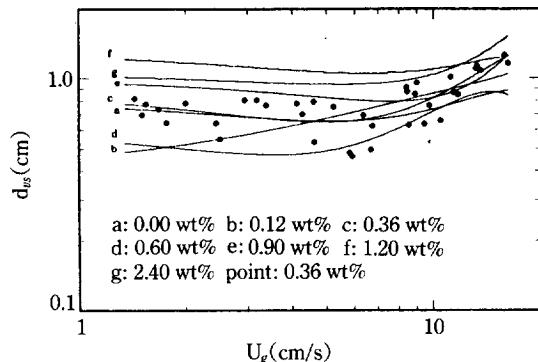


Fig. 6. Dependence of Sauter mean bubble diameter on superficial gas velocity

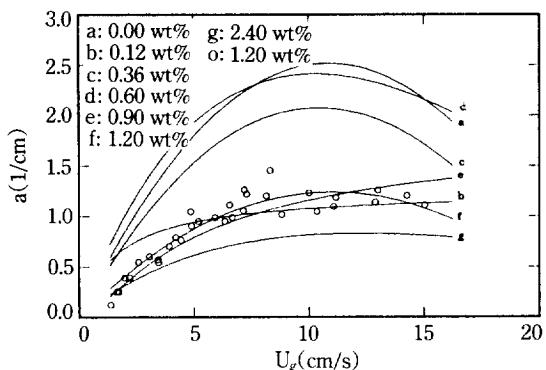


Fig. 7. Dependence of gas-liquid specific interfacial area on superficial gas velocity.

기포크기가 유속에 관계없이 일정하게 나타난 결과로 보인다[33].

3-2. 기액비계면적

Fig. 7은 기상유속과 기액비계면적(specific interfacial area)의 관계를 보이고 있다. 실선은 각 실험조건에서 얻은 point의 경향을 보기 위해서 polynomial(2nd order)로 fitting한 결과이다. Bubble flow 영역에서 기액비계면적은 기상유속의 증가에 대하여 비례적으로 증가하고 공기유속이 약 10 cm/sec에 이르면 최대가 되었다가 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. Bubble flow 영역에서 고체를 혼탁시키지 않은 용액의 기상유속에 대한 기액비계면적의 결과는 Quicker 등[7]이 행한 실험결과와 잘 일치하고 있다. Bubble flow 영역에서 기상유속의 증가에 대한 기액비계면적의 증가 원인은 기포의 합체현상이 분열현상보다 적어 작은 기포경분포와 기체체류량의 증가로 인하여 기액비계면적의 증가를 가져온 것으로 보이며 공기유속이 10 cm/sec를 넘으면

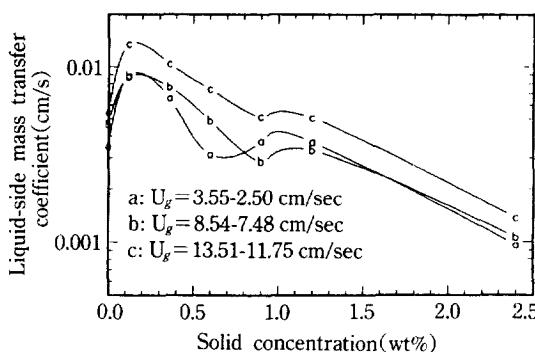


Fig. 8. Dependence of liquid-side mass transfer coefficient on solid concentration [wt%].

서 bubble flow 영역을 지나 churn turbulent flow 영역 및 특히 slug flow 영역에서는 기포밀도의 증가에 의하여 기포는 합체되고 분열은 억제되어 큰 기포로 존재할 확률이 높아지므로 기액비계면적의 감소를 가져오는 것으로 보인다. 고체 농도를 0.12 wt%로 아주 적게 혼탁시켰을 경우 기액비계면적의 커다란 감소는 단지 전해질 수용액 속의 기포주위의 전하밀도가 고체 투입에 의하여 감소하여 기체체류량을 떨어뜨린 원인으로 인하여 일어난 현상으로 설명할 수 있다[4]. 점차 고체의 농도를 0.6 wt%까지 높여가면 기액비계면적은 증가하다가 그 이후 일정한 감소현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 현상은 고체에 의한 점도의 증가로 인하여 기액비계면적의 감소가 일어났다고 볼 수 있다.

3-3. 물질전달계수

기액간의 물질전달계수는 제 1보에서 보고된 용량물질전달계수를 구하는 식으로부터 구하고 위에서 계산된 기액비계면적으로부터 다음식에 의하여 구하여진다.

$$k_L = \frac{(k_L \cdot a)_{calc}}{(a)_{meas}} \quad (6)$$

위의 식 (6)에 의하여 구하여진 물질전달계수를 혼탁 고체 농도에 대하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 의하면 미량의 고체 혼탁으로 물질전달계수는 약간 증가하였으며 고체 농도의 증가와 함께 급격히 감소하고 있음을 나타내고 있다. 고체를 혼탁시킴으로서 점도의 증가를 가져와 물질전달을 감소시킬 것으로 예상되었으나 오히려 적은 양의 고체 혼탁은 물질전달을 증대시키는 결과를 보이고 있다. 이러한 현상은 혼탁된 고체입자가 액막(liquid film)보다 적을 경우 용액과 액막사이를 자유롭게 이동하며 운반자(carrier)의 역할을 담당하여 액막의 형성을 막기 때문으로 생각된다. 즉, Deckwer 와

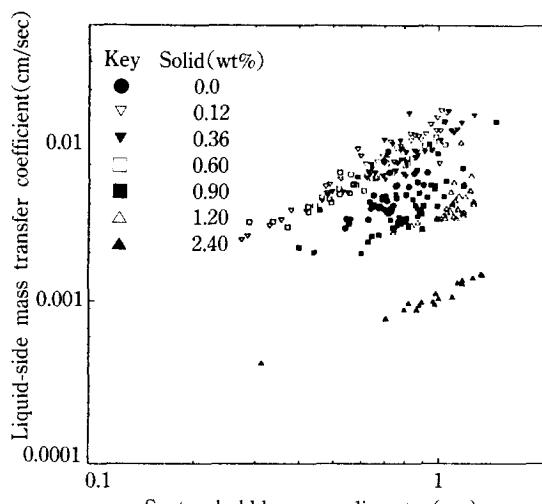


Fig. 9. Liquid-side mass transfer coefficient as function of Sauter mean bubble diameter.

Schumpe[28]도 300 μm의 입자보다 50 μm의 입자를 혼탁시켰을 때 용량물질전달계수가 증대됨을 발표하여 이를 시사하였고 Albal 등[29]도 44 μm의 oil shale을 사용하여 행한 실험결과에서 적은 입자의 oil shale이 용량물질전달계수를 증가시키는 것을 보고한 바 있다. 또한 Chandrasekaran과 Sharma[30]와 Quicker 등[7]의 실험에서 미세한 activated carbon 입자를 혼탁시켰을 때 용량물질전달계수의 증가를 나타내었고 혼탁된 고체입자의 표면적에 의하여 물질전달 현상이 증대되었음을 보이고 있어 이를 뒷받침하고 있다. 이러한 혼탁용액의 용량물질전달계수의 증기는 고체투입에 의하여 기액비계면적의 증가현상이 있거나 물질전달계수의 증가현상 등으로 크게 두 현상으로 나누어 볼 수 있다. 그러나 본 system에서 Fig. 7과 같이 기액비계면적이 고체투입에 의하여 급격한 감소현상이 있었는데도 불구하고 용량물질전달계수의 값이 고체를 투입하지 않은 용액보다 뚜렷한 증가는 없었지만 비슷한 값을 나타낸 것은 액막보다 적은 미세한 혼탁고체가 액막과 용액사이를 원활히 이동하며 운반자역할을 하므로 상대적으로 물질전달계수를 증가시켜 전체적인 용량물질전달계수를 끌어 올린 것으로 본다[4]. 그러나 고체가 많이 혼탁될 경우 점도가 급격히 높아지며 고체입자 서로의 자유로운 이동을 제한하므로 물질전달계수의 값이 현저히 감소된다. 따라서 Fig. 8에 나타난 것과 같이 혼탁된 고체의 농도가 0.9 wt% 이하에서 물질전달계수는 고체를 혼탁시키지 않았을 경우보다 높게 나타나고 있고 0.9 wt% 이상 높아질 때 고체농도에 대하여 지수함수적으로 감소하고 있음을 보이고 있다.

Table 2. Calculated parameters of equation (7) from experimental data

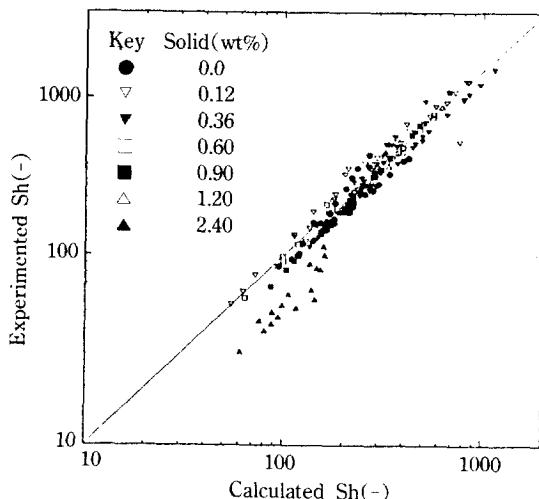
Parameters	Value	Standard deviation
b1	1.0×10^{-5}	7.084×10^{-6}
b2	1.53	7.194×10^{-2}
b3	0.79	4.983×10^{-2}
b4	0.51	4.499×10^{-2}
b5	8.0	1.088
b6	2.73	5.792×10^{-2}

Fig. 9는 본 실험에서 측정된 Sauter 평균경과 물질전달계수와의 관계를 나타낸 것이다. 이 결과는 기포크기에 따라서 물질전달계수가 비례하여 증가하고 있음을 보여 Akita와 Yoshida[21], Nakao 등[9]의 실험결과와 일치하고 있다. 본 system과 같은 혼탁용액에서의 물질전달 현상은 혼탁고체의 농도가 0.9 wt% 이상 증가하게 되면 기포주위 액막은 혼탁고체로 인하여 두꺼워져서 물질전달은 매우 어렵게 된다. 따라서 혼탁용액에서 기포주위의 액막은 순수용액이나 고형구에서 보인 액막의 두께보다 커질 수 있으므로 물질전달계수는 이를 값보다 오히려 줄어들 수 있음을 뚜렷하게 보이고 있다. 따라서 그 폭은 혼탁용액의 농도뿐만 아니라 고체입자크기와 종류와 물성에 의하여 크게 영향을 받을 것으로 생각된다.

물질전달계수와 기포입자크기 및 용액의 여러 가지 물성 등을 감안하여 무차원화로 표현한 대표적인 것으로 Sherwood number에 대하여 Schmidt number와 Reynolds number를 사용하여 표현한 Valentin[1]과 또한 Sherwood number에 대하여 Schmidt number와 Galileo number 및 Bond number를 이용하여 혼탁용액에서의 물질전달 현상을 경험식으로 표현한 Fukuma 등[33]이 있다. 그러나 위의 대표적인 무차원 model식과 고체 농도항을 추가하여 최소자승법에 의하여 구하여진 결과를 비교하여 본 결과 Fukuma 등[33]이 사용한 무차원화로 표현하였을 때 전체적으로 30%의 오차안에서 대체적으로 잘 맞았으나 무차원화 중에서 Galileo number의 영향이 크지 않게 나타났다. 따라서 Galileo number대신 Reynolds number를 사용하고 고체 농도항을 추가하여 만든 아래와 같은 model식으로 표현하였을 때 본 실험결과와 잘 일치시킬 수 있었으며, 최소자승법에 의하여 상수와 계수를 계산한 결과는 Table 2와 같고 측정된 결과와 계산결과를 비교 도시하여 보면 Fig. 10과 같다.

$$Sh = b_1 \cdot (Sc)^{b_2} (Re)^{b_3} (Bo)^{b_4} / (1 + b_5 \cdot \Phi^{b_6}) \quad (7)$$

무차원화의 측정범위는 $7 < Sh < 1045$, $660 < Sc < 66850$,

**Fig. 10. Parity plot of dimensionless analysis from equation (7).**

$10 < Re < 3460$, $1 < Bo < 30$ 였다. 이상의 무차원식에 사용된 점도의 계산은 Nishikawa 등[34]의 실험식인 $\eta_{eff} = K \cdot (50 \cdot U_c)^{n-1}$ 을 이용하였다. 최소자승법에 의하여 구한 상수와 계수로서 계산한 결과와 측정결과는 Sherwood number에 대하여 correlation coefficient는 0.967였으며 고체 농도가 2.4 wt%인 경우 일부를 제외한 전 농도에서 15% 이내의 오차범위 내에서 잘 표현되었다. 이는 고체의 혼탁농도가 높을 경우 점탄성 성질로 인한 측정의 오차와 계의 물리 화학적 성질 변화를 무차원화으로 완전히 표현하기 어렵기 때문에으로 추측된다. 따라서 혼탁된 고체와 물질전달에 영향을 주는 parameter에 대하여 보다 많은 연구가 필요하다.

4. 결론 및 검토

전해질용액인 1-N NaOH 수용액에 장축의 평균 길이가 $0.27 \mu\text{m}$ 이고 표준편차가 $0.07 \mu\text{m}$ 인 정규분포를 갖는 침상입자인 α -Goethite를 혼탁시켰을 때 얻어진 결과는 다음과 같다.

(1) 혼탁용액의 기포분포는 log-normal 분포를 나타내었으며 기상유속과 혼탁농도가 높아질 경우 multimodal 형태로 이동함을 보였다.

(2) 평균 d_{es} (volume-to-surface mean bubble diameter)는 공급속도에 따라 약간의 감소를 보이다 다시 증가하는 현상을 보였으며 기액비계면적(a)은 공급속도에 따라 최대치를 보이고 있다.

(3) 혼탁용액에서의 물질전달계수는 본 실험조건에서 고체의 농도가 0.9 wt%미만에서 증가현상을 나타내었고

0.9 wt% 이상에서 급격한 감소현상을 나타내었다.

(4) 혼탁기포탑에서의 물질전달계수는 기포의 크기와 비례하여 증가하였으며 혼탁농도가 0.9 wt% 이상 증가 할수록 급격히 감소하여 mobile surface에 rigid surface로 이동함을 보이고 있음을 나타내었다.

(5) 물질전달을 무차원화 고체의 혼탁농도로서 나타낼 경우 식 (7)로서 15%의 오차한계 내에서 잘 나타낼 수 있다.

NOMENCLATURE

a	: specific interfacial area [1/cm]
$(a)_{meas}$: measured a [1/cm]
b_1, b_2, \dots, b_5	: parameters
d	: measured bubble mean diameter [cm]
d_{Bi}	: each bubble diameter [cm]
d_{vs}	: Sauter bubble mean diameter [cm]
D	: diffusivity of oxygen [cm ² /sec]
K	: fluid consistency index [mPa·sec]
k_L	: liquid side mass transfer coefficient [cm/sec]
$(k_L a)_{calc}$: calculated $k_L a$ from model equation(4), [1/sec]
L	: length from probe tip to tip(see Fig. 2) [cm]
N_i	: number of bubbles [-]
n	: flow behavior index [-]
U_G	: superficial gas velocity [cm/sec]
U_{gh}	: interstitial gas velocity, U_G/ϵ_G [cm/sec]
t_1, t_2	: typical response time by occurring bubble(see Fig. 2) [sec]
Bo	: Bond number, $gd_{vs}^2 \rho_1$ [-]
Ga	: Galileo number, $gd_{vs}^3 \rho_1^2 / \mu_1^2$ [-]
Re	: Reynolds number, $d_{vs} U_{gh} \rho_1 / \mu_1$ [-]
Sc	: Schmidt number, $\mu_1 / \rho_1 D$ [-]
Sh	: Sherwood number, $k_L d_{vs} / D$ [-]
ϵ_G	: gas hold-up [-]
Φ	: solid concentration [wt%]
ρ_1	: density of liquid [g/cm ³]
μ_1	: viscosity of slurry, $K \cdot (50 \cdot U_g)^{n-1}$ [mPa·sec]
σ_1	: surface tension of liquid [dyne/cm]
s_{ln}	: standard deviation of log-normal distribution

REFERENCES

1. Valentin, F. H. H.: "Absorption in Gas-Liquid Dispersions", Spoon, F. N., Ltd, London(1967).
2. 室山勝彦: ケミカル エンジニアリング, 12, 26 (1984).
3. Joosten, G. E. H., Schilder, J. G. M. and Janssen, J. J.: *Chem. Eng. Sci.*, 32, 563(1977).
4. 고재천, 김범식, 이정민, 이보성: 화학공학, 27(1), 23(1989).
5. Sada, E., Kumazawa, H. and Lee, C. H.: *Chem. Eng. Sci.*, 38, 12(1983).
6. Ledakowicz, S., Kokunin, R., Brehm, A. and Deckwer, W.-D.: *Chem.-Eng.-Tek.*, 55, 8(1983).
7. Quicker, G., Schumpe, A. and Deckwer, W.-D.: *Chem. Eng. Sci.*, 39, 1(1984).
8. Deckwer, W.-D., Nguyen-Tien, K., Schumpe, A. and Serpemen, Y.: *Biotec. and Bioeng.*, 24, 461 (1982).
9. Nakao, K., Tacheuchi, H., Kataoka, H., Kaji, H., Otake, T. and Miyauchi, T.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 577(1983).
10. Schügerl, K., Lucke, J. and Oels, U.: "Bubble Column Bioreactors", *Adv. in Biochem. Eng.*, 7, 1 (1977).
11. Schügerl, K., Lucke, J., Lehmann, J. and Wagner, F.: "Application of Tower Bioreactors in Cell Mass Production", *Adv. in Biochem. Eng.*, 8, 63(1978).
12. Schügerl, K.: "Oxygen Transfer into Highly Viscous Media", *Adv. in Biochem. Eng.*, 19, 71(1981).
13. Schügerl, K.: "Characterization and Performance of Single and Multistage Tower Reactors with Outer Loop for Cell Mass Production", *Adv. in Biochem. Eng.*, 22, 93(1982).
14. Moo-Young, M. and Kawase, Y.: *Can. J. of Chem. Eng.*, 65, (1987).
15. Kiyama, M.: *Bull. of the Chemical Society of Japan*, 47, 1646(1974).
16. 木山雅雄: "微粉末の湿式法による製造技術", Ceramic Data Book, 137(1983).
17. 고재천, 이정민, 이보성: 화학공학, 25(5), 435(1987).
18. 이정민, 이철호, 이학성, 고재천, 류명환: "알칼리 수용액 중에서 이가철의 공기산화에 관한 연구", 과학기술처, 기본연구과제, 1986.
19. Calderbank, P. H.: *The Chemical Engineer*, Oct., CE209(1967).
20. Burckhart, R. and Deckwer, W.-D.: *Chem. Eng. Sci.*, 30, 351(1975).
21. Akita, K. and Yoshida, F.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 13(1), 84(1974).
22. Kim, S. D., Baker, C. G. J. and Bergougnou, M. A.: *Chem. Eng. Sci.*, 32, 1299(1977).
23. Schumpe, A. and Deckwer, W.-D.: *Chem. Eng. Sci.*, 35, 2221(1980).

24. Buchholz, H., Buchholz, R., Lücke, J. and Schüger, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1061(1978).
25. Mihail, R. and Straja, S.: *Chem. Eng.*, **33**, 71(1986).
26. Kawagoe, K., Nakao, K. and Otake, T.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **8**(3), 254(1975).
27. Poggemann, R., Steiff, A. and Weinspach, P.-M.: *Ger. Chem. Eng.*, **6**, 236(1983).
28. Deckwer, W.-D. and Schumpe, A.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **55**(8), 591(1983).
29. Albal, R. S., Shah, Y. T., Schumpe, A. and Carr, N. L.: *The Chem. Eng. J.*, **27**, 61(1983).
30. Chandrasekaran, K. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 669(1977).
31. Calderbank, P. H. and Moo-Young, M. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 39(1961).
32. Locket, M. J. and Kirkpatrick, R. D.: *Trans. Instrn. Chem. Engrs.*, **53**, 276(1975).
33. Fukuma, M., Muroyama, K. and Yasunishi, A.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **20**(3), 321(1987).
34. Nishikawa, M., Kato, H. and Hashimoto, K.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**(1), 133(1977).