

습식배연탈황공정에서 SO₂ 흡수에 대한 혼합 유기산 첨가제의 효과

김은호 · 이재천 · 이형근* · 김인원†

건국대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

(1998년 4월 21일 접수, 1998년 8월 11일 채택)

Effect of Mixed Organic Acid Additives on SO₂ Absorption in Wet Flue Gas Desulfurization Process

Eun Ho Kim, Jae Chun Lee, Hyung-Keun Lee* and In-Won Kim†

Department of Chemical Engineering, Kon-Kuk University

*Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research

(Received 21 April 1998; accepted 11 August 1998)

요 약

습식배연탈황공정의 SO₂ 제거효율이 낮은 공정이나 또는 스케일의 형성, 석회석 이용도의 저하 등 여러 문제가 발생된 공정을 대상으로 공정 설비를 교체 또는 보수하지 않고 반응용액 중에 첨가제를 주입하여 제거효율을 높일 수 있다. 첨가제로서의 유기산 용액은 물질전달속도를 향상시키는 역할을 한다. 본 연구에서는 기술적 신뢰성과 SO₂ 제거효율을 향상시킬 수 있는 첨가제의 특성을 연구하였다. 첨가제의 영향을 고려한 석회석의 반응성을 예측하기 위하여 평형반응과 approximate surface renewal theory를 이용한 모델을 구성하고 수치해를 구할 수 있는 알고리즘을 개발하였다. 또한 enhancement factor를 증가시키기 위한 첨가제 선택기준을 제시하고 부산물로 생산된 유기산 혼합 용액의 효과와 선택성에 관한 모사를 수행하였다.

Abstract—In the existing wet flue gas desulfurization processes which have problems of low SO₂ removal efficiency, formation of scale and low limestone utilization, the adding additives to the reactants help enhance SO₂ removal. This is quite attractive since no process changes or large capital expenditure are needed. The organic acid additives enhance the rate of mass transfer. In this work, the properties of additives were studied to improve the reliability and to increase SO₂ removal efficiency. SO₂ absorption into organic solutions were modeled by approximate surface removal theory and equilibrium reaction equations and a solution algorithm for numerical solution was developed. Also the criteria of selection of additives were suggested. The mass transfer enhancement by mixed organic acid, which was a byproduct of a company, was tested theoretically as an inexpensive alternative additive.

Key words : Flue Gas Desulfurization, Organic Acid Additive, Approximate Surface Renewal Theory, SO₂ Absorption

1. 서 론

배연탈황(Flue Gas Desulfurization, FGD)공정은 연료 중의 유황분이 연소되어 생성된 SO₂ 등의 황산화물을 흡수, 산화, 환원, 흡착 등의 방법을 이용하여 제거하는 공정으로서 국내에서는 2002년까지 석탄 및 중유 화력발전소 29기에 배연탈황 장치를 설치 또는 계획 중에 있다.

습식배연탈황공정의 순환슬러리내에서는 미반응 석회석, SO₂와 석회석의 반응에 의한 반응물이 기체-액체-고체의 삼상(three phase)으로 공존하며, 공정을 효율적으로 운전하기 위해서는 SO₂의 흡수반

응과 석회석의 용해반응을 이해하는 것이 필수 요소가 된다. 또한 기체-액체 경계면, 고체-액체 경계면에서의 물질전달특성을 잘 파악해야 할 뿐 아니라, 이 경계면에서 물질전달속도를 향상시키는 것이 매우 중요한 요소가 된다. 배연탈황공정의 SO₂ 제거효율이 낮게 설계된 기존의 공정이나 또는 스케일의 형성, 석회석 이용도의 저하 등 여러 문제가 발생된 공정을 대상으로 공정 설비를 교체 또는 보수하지 않고 반응용액 중에 첨가제를 주입하여 기술적 신뢰성과 제거효율을 높일 수 있다. 첨가제로서의 유기산 용액은 물질전달속도를 향상시키는 역할을 한다.

본 연구에서는 첨가제의 영향을 고려한 석회석의 반응성을 예측하기 위하여 approximate surface renewal theory와 화학평형 반응식을 이용한 모델을 구성하고 수치해를 구할 수 있는 알고리즘을 개발하

†E-mail : inwon@kkucc.konkuk.ac.kr

었다. 또한 enhancement factor를 증가시키기 위한 첨가제 선택기준을 제시하고 부산물로 생성된 유기산의 혼합 용액의 효과와 선택성에 관한 모사를 수행하였다.

2. 첨가제의 물리화학적 특성

SO₂ 가스가 석회석 슬러리내에서 흡수 및 석회석의 용해반응이 일어날 때 기체-액체 경계면에서는 pH가 낮기 때문에 SO₂ 용해도와 흡수속도를 감소시키는 현상이 일어나고 액체-고체 경계면에서는 pH가 높기 때문에 석회석의 용해도와 용해속도가 저하된다. 반응 슬러리내에서 일어나는 두 pH 조건을 최적으로 조절하는 것은 매우 중요하며, 이러한 목적을 위해 첨가제를 사용하고자 하는 연구가 시작되었다.

첨가제의 종류는 물에 용해되는 알칼리 첨가제와 유기산 첨가제로 구분할 수 있으며, 물에 녹는 알칼리 첨가제는 sulfite, sulfate, carbonates, hydroxides 염의 형태로 물에 녹아 염기도를 제공함으로써 SO₂의 물질전달을 향상시킨다.

또한 유기산은 반응기내에서 완충작용을 하게 되는데, 이와 같은 작용을 하는 첨가제는 반응이 일어나는 용액내에서 알칼리로 작용하여야 한다. 이러한 첨가제는 석회석 슬러리용액의 기-액 경계면(pH 3-3.5)과 전체 반응용액(pH 5-5.5)에서 완충능력(buffer capacity)을 가져야 하며, 따라서 이러한 유기산 buffer의 pKa값은 3.0과 5.0 사이에 존재해야 한다. 여기서 pKa값은 산의 해리상수에 밀이 10인 대수로그 값에 음의 부호를 붙인 것이다.

또한 이와 같은 첨가제가 운전 중에 있는 공정에 주입되어 좋은 효과를 내기 위해서는 화학적으로도 안정해야 하고, 독성이 없어야 하며, 또한 값이 저렴하여야 한다. 예를 들면 benzoic, phthalic, adipic, glycolic의 4개 유기산의 경우를 보면 50 °C에서 칼슘이나 마그네슘의 당량적인 혼합염에 대한 용해도는 benzoic, glycolic과 같은 monobasic acid들은 감소한다.

Mobley와 Chang[1]이 제시한 물질전달 모델에 의하면 가장 좋은 첨가제의 pKa값은 4-5 정도이며, pKa값이 낮을수록 강산이 된다. Chang과 Rochelle[2]은 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 buffer 첨가제들을 선정하고 개발한 물질전달 모델을 이용하여 각 첨가제의 성능을 평가하였다.

탈황공정에서 SO₂ 제거효율과 석회석 이용도를 향상시키기 위해서는 슬러리의 산도를 최적으로 맞추어야 하며, 이를 위해서 유기산 첨가제들을 이용한 석회석 슬러리의 pH 조절에 관한 많은 연구가 이루어졌다.

석회석을 용해시키는데 가장 효과적인 유기산으로서 aromatic acid 보다는 저분자량의 aliphatic acid들이 효과적이다. 또한 Cl⁻, OH⁻, phenyl기의 치환체는 수소에 대해 치환되지 않은 산보다 효과가 작으며, 특히 polycarboxylic acid들은 석회석을 효과적으로 용해하는데 효과가 있는 것으로 나타났다.

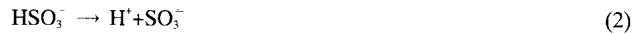
Rochelle 등[3,4]은 유기산 첨가제를 선택하는데 몇 가지 기준을 제안하였고 그 기준에 의해 첨가제를 선정하였다. 그 기준은 적당한 용해도, 낮은 휘발성, 화학적 안정성, 무독성, 높은 이용률, 그리고 낮은 가격 등이며, 이들은 자신들이 개발한 물질전달 모델을 이용하여 여러 가지 유기산 첨가제의 성능을 비교, 평가하였다[5].

2-1. 첨가제의 화학적 반응 메커니즘

석회석 슬러리를 이용하여 폐가스에서 SO₂를 흡수하는 공정은 액상의 물질전달 저항에 의해 제한되며, Hatfield 등[6,7]은 유기산과 같은 완충 첨가제는 물질전달속도를 효과적으로 향상시켜 준다는 것을 실험결과를 통해 보여주었다.

Adipic acid, acetic acid 등의 유기산으로 완충된 용액내에서 SO₂ 흡수는 여러 가지 평형반응을 가지고 있으며 이는 approximate surface renewal theory에 의해 모델화할 수 있다. 이 모델에 따르면 10 mM에서 20 mM 정도의 adipic acid를 완충첨가제로 넣음으로 물질전달을 증진시켜 준다는 것을 보여준다. 즉 강제산화는 경계층에서 SO₂의 가수분해를 증진시킴으로 SO₂의 흡수속도를 향상시켜줄 것으로 예상된다.

SO₂를 pH 4에서 7까지의 범위에서 adipic acid가 첨가되어 있는 완충 수용액 속에 흡수시킬 때 다음과 같은 4가지 반응이 나타난다.



여기서 H₂Ad는 adipic acid를 나타내며 HAd⁻, Ad²⁻는 각각 adipate ion들을 나타낸다. 식 (1)의 반응은 SO₂의 가수분해 반응에 의한 흡수를 나타낸다. 이 반응에서의 정반응속도상수는 $3.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (20 °C)로 측정되었다[2].

식 (2)-(4)의 반응은 모두 양자 전이 반응이며 식 (1)의 반응에 비하여 훨씬 높은 반응속도를 가지고 있다. 그러므로 4개의 반응은 모두 동시에 진행된다고 생각할 수 있다. 일반적인 조건하의 석회석 슬러리 반응에서 식 (1)의 반응은 가역반응으로 처리되어야 한다. 그러므로 SO₂의 흡수는 여러 가지의 평형반응을 가지는 자발적인 물질전달 공정이라고 볼 수 있다.

2-2. 평형상수와 활동도 계수

25 °C에서 위의 4가지 반응들의 열역학적 평형상수를 K₁, K₂, K₃, K₄라고 하고 다음에 나타내었다. 여기서 α는 각 물질의 활동도(activity)를 나타낸다.

$$K_1 = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{HSO}_3^-}}{\alpha_{\text{SO}_2}} = 1.3 \times 10^{-2} \quad (\text{Johnstone와 Leppla}[8])$$

$$K_2 = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{SO}_3^{2-}}}{\alpha_{\text{HSO}_3^-}} = 6.2 \times 10^{-8} \quad (\text{Tartar와 Garretson}[9])$$

$$K_3 = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{HAd}^-}}{\alpha_{\text{H}_2\text{Ad}}} = 3.82 \times 10^{-5} \quad (\text{Gane와 Ingold}[10])$$

$$K_4 = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{Ad}^{2-}}}{\alpha_{\text{HAd}^-}} = 3.87 \times 10^{-6} \quad (\text{Gane와 Ingold}[10]) \quad (5)$$

평형상수와 활동도는 온도와 농도의 함수이고, 실제 조업 온도가 25 °C가 아니므로 다음의 식들을 이용하여 각각의 활동도를 계산한 후 평형상수를 계산하였다.

열역학적 평형상수(thermodynamic equilibrium constant)는 다음의 식과 같이 농도 평형상수(concentration equilibrium constant)와 활동도 계수(activity coefficient)들의 곱으로 표현된다.

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HSO}_3^-}}{\gamma_{\text{SO}_2}} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} \\ K_2 &= \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HSO}_3^-}} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \\ K_3 &= \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HAd}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{Ad}}} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{HAd}^-]}{[\text{H}_2\text{Ad}]} \\ K_4 &= \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Ad}^{2-}}}{\gamma_{\text{HAd}^-}} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{Ad}^{2-}]}{[\text{HAd}^-]} \end{aligned} \quad (6)$$

활동도 계수는 Modified Debye-Huckel equation에 의해 계산된다.

$$\log \gamma_i = A z_i^2 \left[\frac{-I^{1/2}}{1 + B a_i I^{1/2}} + b_i I \right] + U_{M_i} I \quad (7)$$

여기서 A, B, U_M은 각 이온들의 특성 매개변수(characteristic parameter)이며, ionic strength, I는 전하(Z)의 제곱과 농도와의 곱의 합으로 다음 식으로 계산된다.

$$I = \frac{1}{2} \sum M_j \cdot Z_j^2 \quad (8)$$

2-3. Approximate Surface Renewal Theory

기-액 접촉 시 기체와 액체 사이에는 경계면(interface)이 생성되는데 이 경계면의 위치는 표면(surface)의 농도와 시간의 변화에 따라 변하게 된다. 막(film) 모델에서는 기-액상에 일정한 두께의 정체된 막이 존재한다고 가정하였다. 그러나 실제로 반응과 흡수가 같이 일어나는 경우에는 막 모델은 부적당하다. Surface renewal model에서는 부분적 평균 조성을 가지는 경계면에서의 액상의 재배치를 기초로 하는 모델이다. 이 이론의 기본적 개념은 액상의 표면을 서로 다른 생성시간을 가진 모자이크 형태로 생각한다. Surface renewal theory는 SO₂ 흡수를 잘 설명하고 있으나 편미분 방정식의 해로 나타나기 때문에 사용하기가 복잡하다. Chang 등[4,5]은 막 이론의 물질 전달식의 해(solution)와 surface renewal theory의 해를 비교한 결과 막 이론의 해에 있는 확산계수(diffusivity)를 확산계수의 제곱근의 값으로 대체할 경우 surface renewal theory의 해와 10% 이내의 근사값을 가짐을 보였다. 이를 approximate surface renewal theory라 한다.

Approximate surface renewal theory에 의한 물질수지식의 해는 다음과 같다.

SO₂에 대한 물질수지식

$$\sqrt{D_{SO_2}} [SO_2] + \sqrt{D_{HSO_3^-}} [HSO_3^-] + \sqrt{D_{SO_3^{2-}}} [SO_3^{2-}] = b_1 x + b_2 \quad (9)$$

전하수지식

$$\begin{aligned} \sqrt{D_{H^+}} [H^+] - \sqrt{D_{HSO_3^-}} [HSO_3^-] - 2\sqrt{D_{SO_3^{2-}}} [SO_3^{2-}] - \sqrt{D_{HA}} [HA^-] \\ - 2\sqrt{D_{Ad^{2-}}} [Ad^{2-}] = b_3 x + b_4 \end{aligned} \quad (10)$$

첨가제에 대한 물질수지식의 해

$$\sqrt{D_{H_2Ad}} [H_2Ad] + \sqrt{D_{HAd^-}} [HAd^-] + \sqrt{D_{Ad^{2-}}} [Ad^{2-}] = b_5 x + b_6 \quad (11)$$

식 (9)-(11)에서의 b 값들은 다음의 경계조건으로부터 계산한다.
경계조건

at $x=0$, $[SO_2]=[SO_2]_i$

$$\begin{aligned} \sqrt{D_{H^+}} \cdot \frac{d[H^+]}{dx} - \sqrt{D_{HSO_3^-}} \cdot \frac{d[HSO_3^-]}{dx} - 2\sqrt{D_{SO_3^{2-}}} \cdot \frac{d[SO_3^{2-}]}{dx} \\ - \sqrt{D_{HAd^-}} \cdot \frac{d[HAd^-]}{dx} - 2\sqrt{D_{Ad^{2-}}} \cdot \frac{d[Ad^{2-}]}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\sqrt{D_{H_2Ad}} \cdot \frac{d[H_2Ad]}{dx} + \sqrt{D_{HAd^-}} \cdot \frac{d[HAd^-]}{dx} + \sqrt{D_{Ad^{2-}}} \cdot \frac{d[Ad^{2-}]}{dx} = 0 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{at } x=\delta, \quad [SO_2]=[SO_2]_0 \\ [H^+]=[H^+]_0 \\ [H_2Ad]=[H_2Ad]_0 \end{aligned} \quad (14)$$

여기서 하첨자 i는 경계면을 나타내고 0은 액체 용액을 나타낸다.

2-4. Enhancement Factor

Enhancement factor는 반응이 있을 때 가스의 액상으로의 흡수량과 반응이 없을 때의 흡수량 비이다. 즉 반응에 의해서 흡수가 증진된 정도를 나타내는 값이다. Enhancement factor를 사용하여 SO₂ 흡수속도가 첨가제에 의해서 증진되는 정도를 표현할 수 있다.

$$\phi = \frac{\text{The amount of gas absorbed into a reacting liquid}}{\text{The amount of gas absorbed into liquid when there is no reaction}}$$

SO₂의 흡수에 관하여 enhancement factor는 아래와 같이 표현된다.

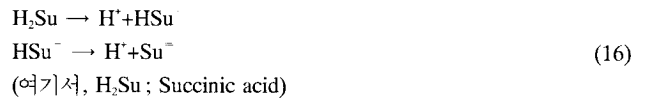
$$\begin{aligned} \phi = 1 + \{ \sqrt{D_{HSO_3^-}} ([HSO_3^-]_i - [HSO_3^-]_0) \\ + \sqrt{D_{SO_3^{2-}}} ([SO_3^{2-}]_i - [SO_3^{2-}]_0) \} / \{ \sqrt{D_{SO_2}} ([SO_2]_i - [SO_2]_0) \} \end{aligned} \quad (15)$$

Approximate surface renewal theory의 해를 식 (15)에 대입하여 enhancement factor의 값을 계산한다.

2-5. 혼합 첨가제의 영향

Adipic acid와 같은 유기산 용액의 가격은 비싼 편이므로 공정의 부산물로 나오는 DBA(dibasic acid)와 같은 유기산의 혼합물을 첨가제로 사용할 수 있을 것이다. 두 종류 이상의 유기산이 혼합되었을 경우의 물질전달의 변화를 예측하기 위하여 혼합 첨가제의 SO₂ 흡수율의 영향을 분석하였다. 본 연구에서는 succinic acid를 또 다른 혼합된 유기물로 설정하였다.

2성분 혼합 첨가제의 연구에서 쓰이는 방정식들은 1성분 첨가제에서 쓰인 approximate surface renewal theory를 같은 방법으로 사용하며, 반응식은 식 (16)의 반응식이 추가된다.



각각의 농도들의 해는 adipic acid에서 나타난 바와 같은 방법으로 풀 수 있다. 이에 따라 enhancement factor를 계산하면 adipic acid에서의 식 (15)와 같은 식으로 얻을 수 있다. 3성분에서도 2성분과 마찬가지로 방법으로 수식들을 확장시켜 유도할 수 있다.

3. 첨가제의 SO₂ 흡수율의 영향 모사

Adipic acid와 같은 유기산 용액과 혼합 유기산 용액의 SO₂ 흡수율 미치는 영향을 분석하기 위해서 approximate surface renewal theory를 이용한 물질수지식과 평형관계식, 활동도 계수식들을 이용하여 경계면과 액체 용액내의 [H⁺], [HSO₃⁻], [H₂SO₃], [SO₃²⁻], [H₂Ad], [Ad⁻], [HAd⁻] 농도들을 컴퓨터 모사를 통하여 구하였다. 구하여진 농도로부터 첨가제에 의한 enhancement factor의 값의 변화를 구하였다. 본 연구에서 사용한 컴퓨터 알고리즘은 Fig. 1에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

첨가제의 영향을 측정하기 위해 먼저 adipic acid를 첨가제로 선택하여 연구를 수행하였다. Adipic acid의 첨가량에 따른 enhancement factor의 값의 변화를 계산하여 Chang[5]의 실험값과 비교하였다. 다음의 Table 1과 Fig. 2에서 알 수 있듯이 실험을 통해 측정된 값과 approximate surface renewal theory를 사용하여 구한 해가 일치함을 보여주고 있다. 계산된 enhancement factor가 측정된 값과 약간의 차이를 보이는 것은 계산에서는 용액의 pH를 5.0으로 고정시켰기 때문이다. 첨가제의 양이 증가함에 따라 enhancement factor가 40까지 증가하였다. 경계면에서의 SO₂의 농도가 작을수록 enhancement fac-

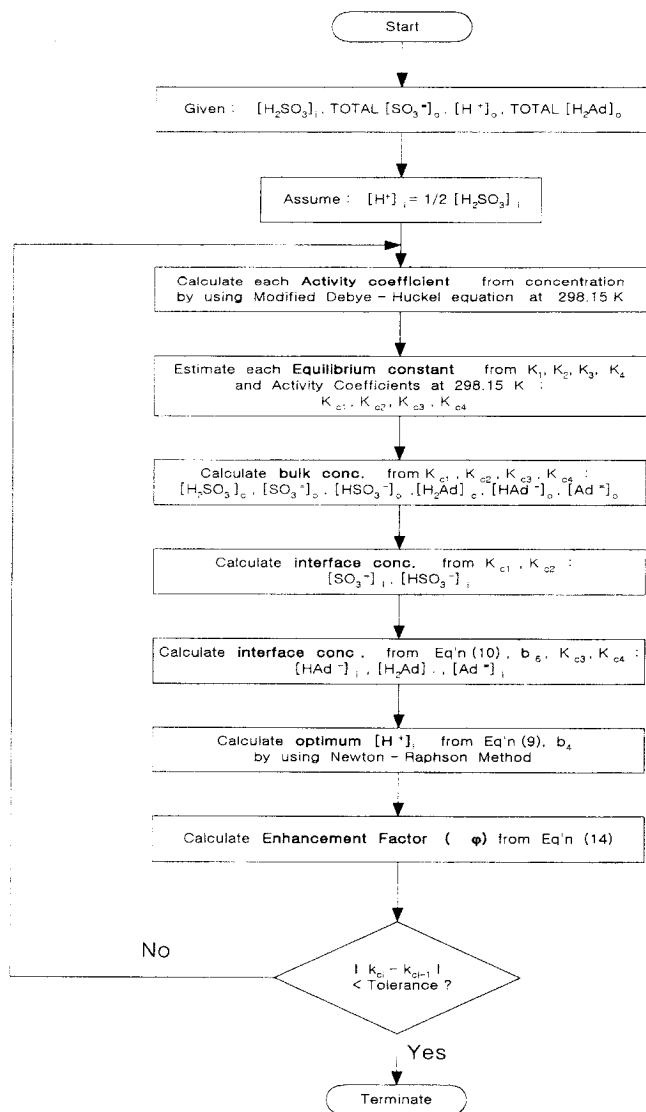


Fig. 1. Flow chart of the calculation of concentration at interface and bulk solution.

Table 1. Comparison of experimental and theoretical enhancement factor

| Amount of adipic acid ($2[\text{Ad}^-]_o + [\text{HAD}^-]_o$ (M)) | pH | Conc. of SO_2 (M) | Enhancement factor (ϕ) | |
|--|------|----------------------------|-------------------------------|-------------|
| | | | Experimental* | Theoretical |
| 1.3×10^{-2} | 5.02 | 2.0×10^{-3} | 8 | 6.9 |
| 1.3×10^{-2} | 5.01 | 1.0×10^{-3} | 11.6 | 11.1 |
| 1.3×10^{-2} | 5.05 | 5.0×10^{-4} | 20.1 | 18.8 |
| 1.5×10^{-2} | 5.33 | 2.0×10^{-4} | 38.7 | 42 |
| 1.7×10^{-2} | 5.61 | 1.0×10^{-3} | 14.0 | 13.2 |
| 9.1×10^{-3} | 4.63 | 1.0×10^{-3} | 11.6 | 8.9 |
| 9.1×10^{-3} | 4.61 | 2.0×10^{-4} | 26.8 | 28.9 |
| 2.0×10^{-2} | 4.70 | 2.0×10^{-3} | 10.1 | 8.8 |
| 1.9×10^{-2} | 4.68 | 5.0×10^{-4} | 28.6 | 25 |
| 2.6×10^{-2} | 5.01 | 2.0×10^{-3} | 10.5 | 10.4 |
| 2.6×10^{-2} | 5.03 | 1.0×10^{-3} | 18 | 18 |
| 2.6×10^{-2} | 5.01 | 5.0×10^{-4} | 31.9 | 32 |

*The values are from Chang[5].

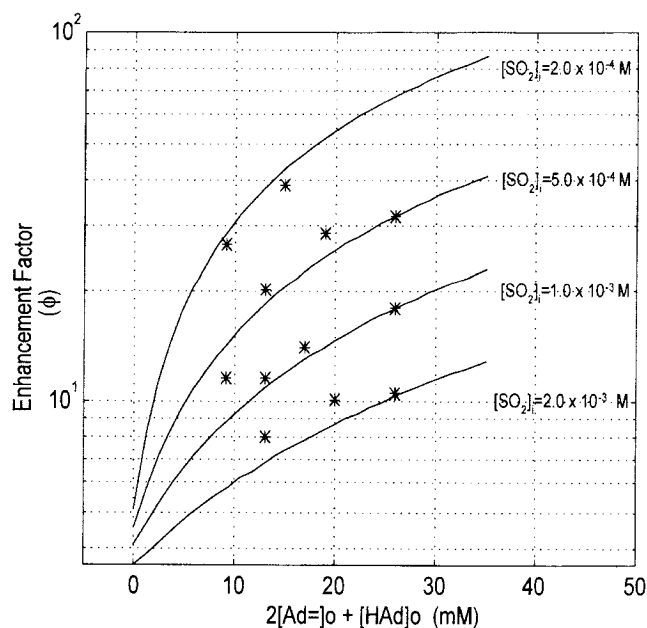


Fig. 2. Mass transfer enhancement by adipic acid. Asterisks represent the experimental values and solid lines denote the theoretical values.

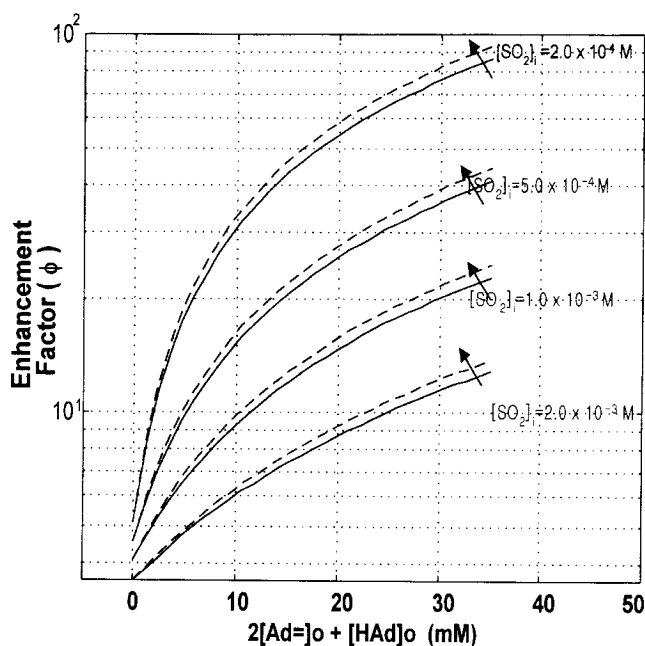


Fig. 3. Effect of diffusivity increase on enhancement factor.

tor가 큼을 알 수 있다.

첨가제의 물리화학적 성질에 따른 물질전달의 변화를 관찰하기 위하여 확산계수 등의 증감에 따른 enhancement factor의 변화를 계산하는 매개변수 분석(parametric analysis)을 하였다. 실제 우리가 원하는 첨가제는 물질전달을 향상시켜 주는 것이므로, 본 연구에서는 각 변수를 증가 또는 감소시켜 이에 따른 enhancement factor 변화를 분석하여 첨가제의 선택기준을 제시하고자 연구를 수행하였다.

첨가제의 매개변수 분석법에 의한 민감도(sensitivity)는 확산계수, 평형상수, 활동도 계수를 각각 변화시켜 계산하고 결과를 얻었다. Fig. 2는 확산계수를 20% 증가시켰을 때 enhancement factor가 증가

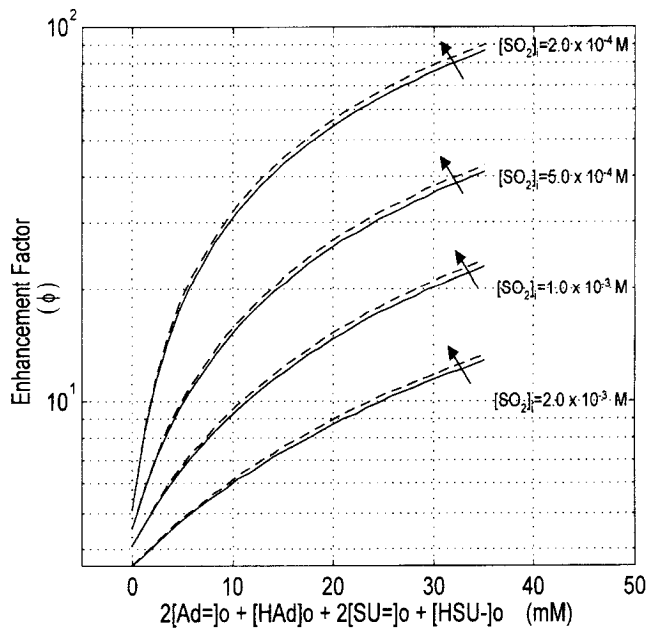


Fig. 4. Mass transfer enhancement by mixed organic acid. Solid lines denote adipic acid and dotted lines denote a mixture of adipic acid and succinic acid.

함을 보여주고 있다. 결과적으로 enhancement factor는 확산계수에 의해 가장 큰 영향을 받으며, 평형상수의 증가에 따라 오히려 감소함을 알 수 있다. 활동도 계수의 값은 실제 변화에 큰 영향을 주지 못하고 있음을 알 수 있다. 매개변수 분석법에 의해 확산계수가 enhancement factor에 가장 큰 영향을 준다는 것을 알았다. 이에 따라 adipic acid 보다 확산계수가 약 1.2배가 큰 succinic acid를 7:3으로 혼합하여 첨가제로 사용하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 enhancement factor가 증가하였음을 알 수 있다.

5. 결 론

습식배연탈황공정에서 SO₂의 흡수의 혼합 첨가제의 영향을 살펴보고 enhancement factor의 값의 변화를 관찰하였다. 본 연구의 결론을 다음과 같이 정리하였다.

- (1) Approximate surface renewal theory와 평형상수식, 활동도 계수 예측식들을 이용하여 SO₂ 흡수에 있어서 첨가제의 영향에 대한 모델을 구성하고 수치적 해를 구할 수 있는 알고리즘을 개발하였다.
- (2) 첨가제의 물리화학적 성질의 변화에 따른 enhancement factor의 변화를 분석하여 첨가제의 선택기준을 알아보았다. Enhancement factor를 증가시키기 위한 유기산의 첨가 시 확산계수가 큰 유기산을 선택하는 것이 좋다.
- (3) Adipic acid와 succinic acid 같은 단일 첨가제는 가격이 비싸므로 adipic acid나 cyclohexanone 제조공정에서 발생하는 부산물인 DBA

를 첨가제로 사용할 수 있다. 혼합 첨가제에 대한 물질전달 항상의 효과를 혼합 첨가제의 enhancement factor를 계산하여 혼합첨가제의 가능성을 보였다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구소와 포항공과대학 공정산업의 지능자동화 연구센터의 지원에 의해 수행되어 이에 감사드립니다.

사용기호

| | |
|----------|---|
| a_i | : ion size parameter |
| b | : integration constant |
| D | : diffusivity of component [cm^2/s] |
| I | : ionic strength [M] |
| K | : thermodynamic equilibrium constant |
| K_c | : effective equilibrium constant in concentration units |
| M | : molarity [gmol/L] |
| α | : component activity [M] |
| γ | : activity coefficient |
| δ | : film thickness [cm] |
| ϕ | : mass transfer enhancement factor |

하첨자

| | |
|---------|-------------------------------|
| 1,2,3,4 | : reaction 1, 2, 3, 4 |
| i | : at the gas-liquid interface |
| o | : at the bulk liquid |
| [] | : concentration [gmol/L] |

참고문헌

1. Mobley, J. D. and Chang, C. S.: *JAPCA*, **31**, 1249(1981).
2. Chang, C. S. and Rochelle, G. T.: *AIChE J.*, **28**, 9(1982).
3. Rochelle, G. T. and King, C. J.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **16**, 67 (1977).
4. Chang, C. S. and Rochelle, G. T.: *AIChE J.*, **27**, 292(1981).
5. Chang, C. S.: Ph.D. Dissertation, University of Texas at Austin (1979).
6. Hatfield, J. D., Kim, Y. K. and Mullins, R. C.: U.S. Environmental Protection Agency, APTD-1137, PB210-793(1972).
7. Hatfield, J. D. and Potts, J. M.: Proceedings of Second International Lime/Limestone Wet-Scrubbing Symposium, **1**, 263, APTD-1161 (1971).
8. Johnstone, G. A. and Leppla, P. W.: *JACS*, **56**, 2233(1934).
9. Tartar, H. V. and Garretson, H. H.: *JACS*, **63**, 808(1941).
10. Gane, R. and Ingold, C. K.: *JACS*, **53**, 2153(1931).