

염기성 수용액을 통한 이산화탄소의 촉진전달

정 용 원 · 임 선 기

한국과학기술원 화학공학과

(1982년 6월 25일 접수)

Facilitated Transport of Carbon Dioxide Through Alkaline Solutions

Yong-Won Jung and Son-Ki Ihm

Department of Chemical Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology,

P.O. Box 150, Chongyangni Seoul 131, Korea

(Received; June 25, 1982)

요 약

촉진전달의 mechanism을 설명하기 위하여 sodium-bicarbonate의 수용액 및 sodium-bicarbonate와 sodium-arsenite가 섞인 수용액에 대하여 실험을 하였다. 실험 결과 이산화탄소의 투과는 sodium-bicarbonate와 sodium-arsenite의 존재에 의하여 촉진되는 것이 확인되었다. 이산화탄소의 수화반응의 촉매로 알려져 있는 sodium-arsenite는 예상한대로 촉진전달에 중요한 역할을 하고 있음을 보여준다. 실험에 사용한 액막은 아는 농도의 sodium-arsenite의 수용액 및 sodium-bicarbonate와 sodium-arsenite가 섞인 수용액에 Millipore filter를 적시어 만들었다. 비선형 기본방정식을 근사적으로 풀기 위해 경계층 근사법(boundary layer approximation)을 사용하였으며, 근사해는 낮은 농도의 sodium-bicarbonate 농도 영역을 제외한 전 영역에서 실험 결과와 잘 맞고 있다.

ABSTRACT

A set of experiments was carried out for the aqueous solution of sodium bicarbonate, and also for that of both sodium bicarbonate and sodium arsenite to explain the mechanism of facilitated transport. It was confirmed that the permeation of carbon dioxide is facilitated by the presence of sodium bicarbonate and sodium arsenite. Sodium arsenite, which is well known as a catalyst for the hydration of carbon dioxide, plays a significant role in the facilitation as expected. The liquid membranes used in the experiment were made by soaking

the Millipore filters in the solutions of sodium bicarbonate and/or sodium arsenite with known-concentration. A boundary layer approximation has been used to solve the nonlinear governing equations, and the results are in fairly good agreement with experimental data in the most range of sodium bicarbonate concentration except its low concentration.

1. 서 론

촉진전달 현상은 주어진 용질의 농도구배에 의한 순수한 확산(pure diffusion)과 액막 내의 반응물과 용질과의 반응에 의해 생긴 물질들의 농도구배에 의한 확산이 합쳐져서 용질의 전달량이 증가되는 현상이다.¹⁾ 촉진전달 현상은 생체 내에서 주로 일어나며 생화학자들에 의해 연구되어 왔다. 최근에는 이러한 촉진전달 현상의 장점을 분리(separation)의 한 방법으로 이용하기 위해 화학공학에서도 많은 연구가 이루어지고 있다.

Enns²⁾는 물을 통한 CO₂의 확산량이 효소인 Carbonic anhydrase에 의해 증가되는 것을 밝혀냈다. Ward와 Robb³⁾는 CO₂와 O₂를 분리하는 장치를 개발할 목적으로 Cellulose acetate film 내에 6 M cesium-bicarbonate 용액을 immobilize 시킨 전달계를 만들었다. 그들은 이 실험에서 O₂에 대한 CO₂의 separation factor가 1,500 정도라는 결과를 얻었는데 참고로 순수한 물에 대한 CO₂와 O₂의 separation factor는 20 정도이다. 다공성 막에 용액을 적시는 immobilization technique 대신에 두개의 고분자막 사이에 용액을 넣어 액막을 만드는 방법이 있다. Otto와 Quinn⁴⁾은 두장의 Silicone rubber polymer support film 사이에 sodium-bicarbonate 용액을 넣어 그 두께를 조절하여 여러가지 두께에 대하여 실험을 하였으며, sodium-bicarbonate의 농도가 2 M 정도에서 상류 쪽의 membrane boundary에 순수한 CO₂만 존재할 경우, CO₂의 전달량은 순수한 물에 대한 경우보다 70%가 증가됨을 관찰했다.

Suchdeo와 Schultz⁵⁾는 bicarbonate 수용액에 대한 CO₂의 용해도와 확산계수를 조사하였으며

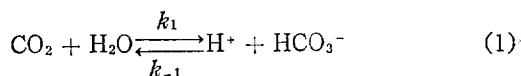
carbonic anhydrase에 대한 일반적인 연구도 하였다. Meldon⁶⁾은 CO₂의 분압이 0.1기압 이하인 영역에서, 고분자 막인 silicone polycarbonate membrane에 낮은 농도의 NaOH 수용액 및 sodium-arsenite가 첨가된 NaOH 수용액을 넣어 이들이 CO₂ 전달에 미치는 영향을 설명하였다.

본 논문에서는 높은 CO₂ 분압과 높은 수용액 농도에 대하여 Millipore filter 액막을 사용한 실험을 하여 CO₂의 분압, sodium-bicarbonate의 농도, sodium-chloride의 농도 및 sodium-arsenite의 농도에 따른 CO₂의 전달량의 변화를 측정하고 이를 이론치와 비교 검토하고자 한다.

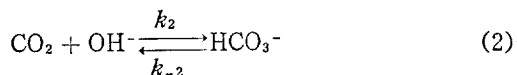
2. 이론 전개

1. 염기성 수용액에서의 CO₂의 반응기구

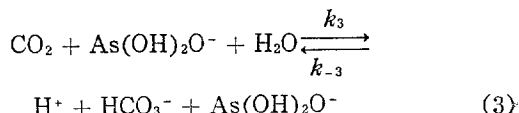
CO₂의 염기성 수용액에서의 반응은 pH의 값에 따라 크게 두 가지 형태의 반응으로 나눈다.⁷⁾ pH가 8보다 작은 영역에서는 다음과 같은 수화(hydration)반응이 주된 반응이다.



한편 pH의 값이 10보다 큰 경우에는 다음과 같은 반응이 주된 반응이다.



만일 여기에 CO₂ 수화반응의 촉매인 NaAsO₂가 들어가게 되면 반응은 다음과 같이 일어난다.



그 밖에 수용액에서 일어나는 반응은 다음과 같은 이온들 간의 해리반응이다.

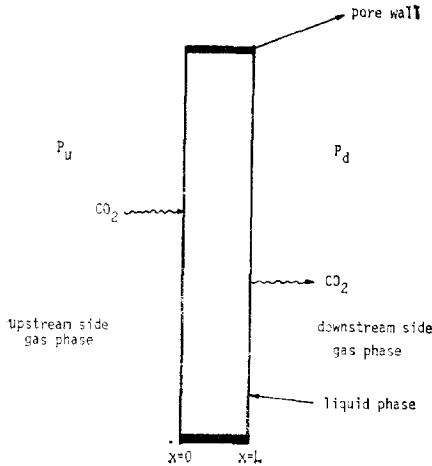
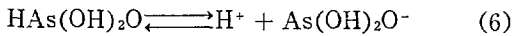
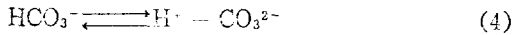


Fig. 1. Schematic Diagram of Transport System



식 (4), (5), (6)을 평형상수로 표시하면 아래와 같다.

$$K_4 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (7)$$

$$K_5 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (8)$$

$$K_6 = \frac{[\text{H}^+][\text{As(OH)}_2\text{O}^-]}{[\text{HAs(OH)}_2\text{O}]} \quad (9)$$

2. 경계조건 및 기본방정식

Fig. 1의 촉진전달계에서 액막과 기체간의 경계면들에서 기액의 평형이 이루어진다면 다음과 같은 Henry의 법칙이 성립한다.

$$[\text{CO}_2]_0 = \alpha P_u \quad (10)$$

$$[\text{CO}_2]_L = \alpha P_d \quad (11)$$

또한 이온들은 액막을 빠져나갈 수 없으므로 HCO_3^- 에 대하여 다음과 같은 식들이 성립한다.

$$x=0 \quad \frac{d}{dx} [\text{HCO}_3^-] = 0 \quad (12)$$

$$x=L \quad \frac{d}{dx} [\text{HCO}_3^-] = 0 \quad (13)$$

물질수지에 필요한 CO_2 의 반응속도식을 식 (1), (2), (3)에 대하여 순서대로 쓰면 다음과 같다.

$$\rho_1 = k_1[\text{CO}_2] - k_{-1}[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] \quad (14)$$

$$\rho_2 = k_2[\text{CO}_2][\text{OH}^-] - k_{-2}[\text{HCO}_3^-] \quad (15)$$

$$\rho_3 = k_3[\text{CO}_2][\text{As(OH)}_2\text{O}^-] - k_{-3}[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-][\text{As(OH)}_2\text{O}^-] \quad (16)$$

정상상태에서 액막 내의 임의의 지점에 대한 CO_2 의 물질수지는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d}{dx} (N_{\text{CO}_2}) = -\rho_1 - \rho_2 - \rho_3 \quad (17)$$

따라서 안으로 녹아들어난 CO_2 는 반응을 하여 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 을 생성하게 되며 이러한 이온들은 막 속에서 각자의 농도구배에 따라 확산을 일으키게 된다. 따라서 촉진전달에 의해 막을 빠져나오는 CO_2 의 플럭스는 CO_2 의 농도구배에 의한 플럭스와 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 의 농도구배에 의한 플럭스의 합으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁶⁾

$$N_{\text{CO}_2} + N_{\text{HCO}_3^{2-}} + N_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{D_{\text{CO}_2} \alpha P_u}{L} \phi \quad (18)$$

막 속에 넣어준 비활성 양이온 Na^+ 와 비소 이온은 막을 빠져나올 수 없으므로 양쪽 경계면에서 다음과 같은 식들이 성립한다.

$$N_{\text{HAs(OH)}_2\text{O}} + N_{\text{As(OH)}_2\text{O}^-} = 0 \quad x=0, L \quad (19)$$

$$N_{\text{Na}^+} = 0 \quad x=0, L \quad (20)$$

식 (19), (20)에서 처음에 용액에 넣어준 비소 이온과 sodium 이온의 농도는 일정하고 정상상태에서의 플럭스는 어느 지점에서나 일정해야 하기 때문에 임의의 지점에 대하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$N_{\text{HAs(OH)}_2\text{O}} + N_{\text{As(OH)}_2\text{O}^-} = 0 \quad (21)$$

$$N_{\text{Na}^+} = 0 \quad (22)$$

비활성 양이온 Na^+ 와 비소에 대한 물질보존 식은 아래와 같고,

$$\int_0^L [\text{Na}^+] d(x/L) = C_M \quad (23)$$

$$\int_0^L ([\text{HAs(OH)}_2\text{O}] + [\text{As(OH)}_2\text{O}^-]) d(x/L) = C_T \quad (24)$$

전기중성에 관한 식은 다음과 같다.

$$[\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{As(OH)}_2\text{O}^-] = 0 \quad (25)$$

식 (25)에서 H^+ 와 OH^- 의 농도는 다른 이온들의 농도보다 매우 작기 때문에 고려하지 않았다.

용액에서의 이온들의 플럭스는 Fickian 플럭스와 전기적인 potential 구배에 의한 플럭스의 합으로 나타내어지는 Nernst-Planck 식을 사용하게 되는데, 보통은 전기적 potential에 의한 확산은 무시할 만하므로 본 논문에서는 다음과 같이 Fickian 플럭스만을 포함한 식을 사용하였다.

$$N_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (26)$$

(21), (22), (23) 및 (24)식에서 $\text{HAs}(\text{OH})_2\text{O}$ 와 $\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$ 는 서로 크기가 비슷하므로 확산 계수도 거의 같다고 할 수 있다.⁶⁾ 따라서 아래와 같은 식이 얻어지며,

$$[\text{Na}^+] = C_M \quad (27)$$

$$[\text{HAs}(\text{OH})_2\text{O}] + [\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-] = C_T \quad (28)$$

또한 위의 식 (27) 및 (28)을 평형관계식인 (7) 및 (9)식과 연관시키면 다음과 같이 $\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$ 의 농도를 나타낼 수 있다.

$$[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_4}{K_5} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}} \quad (29)$$

계산상의 편의를 위해 다음과 같이 무차원화

한다.

$$A = \frac{[\text{CO}_2]}{\alpha P_u} \quad (30)$$

$$B = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_M} \quad (31)$$

$$C = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_M} \quad (32)$$

$$y = \frac{x}{L} \quad (33)$$

$$q_1 = \frac{C_M}{\alpha P_u} \quad (34)$$

$$q_2 = \frac{C_T}{C_M} \quad (35)$$

위의 무차원 형태의 변수 및 매개변수들을 가지고 식 (17), (18), (25) 및 경계조건들을 차례로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{d^2 A}{dy^2} = \left\{ \frac{k_1 L^2}{D_{\text{CO}_2}} + \frac{k_2 L^2}{D_{\text{CO}_2}} \frac{C_T}{1 + (K_4/K_5)(B/C)} + \frac{k_2 L^2}{D_{\text{CO}_2}} \frac{K_5}{K_4} \frac{C}{B} \right\} \left\{ A - \frac{K_4}{K_1} q_1 \frac{B^2}{C} \right\} \quad (36)$$

Table 1. Values of Physicochemical parameters⁶⁾

Type	Assigned Value
CO ₂ Solubility	$\alpha = 3.4 \times 10^{-5} \exp(-0.098I)$ mole cm ⁻³ atm ⁻¹
Diffusion Coefficients	$D_{\text{CO}_2} = 1.92 \times 10^{-5} \exp(-10.1Y)$ cm ² sec ⁻¹ $Y = \sum X_i / (1 - \sum X_i - \sum n_i X_i)$ For $I \leq 0.01$ equiv liter ⁻¹ : $D_i = D_{i,0} [1 - (B_1 + B_2/A_{0,i}) I^{1/2}]$ ($i = \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$) $B_1 = 0.2300$ (liter equiv ⁻¹) ^{1/2} $B_2 = 60.04$ cm ² ohm ⁻¹ equiv ⁻¹ (liter equiv ⁻¹) ^{1/2} $D_{i,0} = RT A_{0,i} / (F^2 Z_i)$ $A_{0,\text{HCO}_3^-} = 44.5$ cm ² ohm ⁻¹ equiv ⁻¹ $A_{0,\text{CO}_3^{2-}} = 69.3$ cm ² ohm ⁻¹ equiv ⁻¹ For $I > 0.01$ equiv liter ⁻² : $D_i = D_{\text{CO}_2} [D_i/D_{\text{CO}_2}]_{I=0.01}$ ($i = \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$)
Equilibrium and Rate Constants	$K_1 = K_3 = 4.36 \times 10^{-7}$ mole liter ⁻¹ $K_4 = 4.69 \times 10^{-11}$ mole liter ⁻¹ $K_5 = 10^{-14}$ mole ² liter ⁻² $k_1 = 0.043$ sec ⁻¹ $k_{-2} = 1.9 \times 10^{-4}$ sec ⁻¹ $k_3 = 7 \times 10^4$ cm ³ mole ⁻¹ sec ⁻¹ (arsenious acid) PK_5 for arsenious acid: $9.294 - I^{1/2} / (1 + 3.03I) + 0.055I$

$$\frac{dA}{dy} + \frac{D_{\text{HCO}_3^-}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 \frac{dB}{dy} + \frac{D_{\text{CO}_3^{2-}}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 \frac{dC}{dy} = -\phi \quad (37)$$

$$1 - B - 2C - \frac{q_2}{1 + \frac{K_4}{K_6} \frac{B}{C}} = 0 \quad (38)$$

$$y=0 \quad A=1 \quad \frac{dF}{dy} = 0 \quad (39)$$

$$y=1 \quad A = \frac{P_d}{P_u} \quad \frac{dB}{dy} = 0 \quad (40)$$

기본방정식을 풀기 위해 Table 1 과 같은 data 를 사용하였는데 용해도와 확산 계수 및 비소산의 PK₆에 대하여 이온세기에 대한 보정을 해주었다.

3. 경계층 근사법 (Boundary layer approximation : BLA)

비선형 기본방정식을 근사적으로 풀기 위해 경계층 근사법을 사용하였다. 이 방법은 막의 양쪽의 경계면 바로 근처에서는 평형에서 벗어난 경계층이 존재한다고 가정하는 것이다.⁸⁾ 반면 액막의 경계층을 제외한 core 부분에서는 반응은 평형에 있다고 간주한다. 따라서 core 부분에서는 다음과 같은 평형관계식이 성립한다.

$$\bar{A} - \frac{K_4}{K_1} q_1 \frac{\bar{B}}{\bar{C}} = 0 \quad (41)$$

$$\frac{d\bar{A}}{dy} + \frac{D_{\text{HCO}_3^-}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 \frac{d\bar{B}}{dy} + \frac{D_{\text{CO}_3^{2-}}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 \frac{d\bar{C}}{dy} = -\phi \quad (42)$$

$$1 - \bar{B} - 2\bar{C} - \frac{q_2}{1 + \frac{K_4}{K_6} \frac{\bar{B}}{\bar{C}}} = 0 \quad (43)$$

여기서 각 변수에 $-$ 은 평형값을 나타내는 것이며, (42)식은 다음과 같이 바꿔 쓸 수 있다.

$$\frac{d\bar{A}}{dy_0} = -\phi_0/S_0 \quad (44)$$

$$S_0 = 1 + \frac{D_{\text{HCO}_3^-}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 \left. \frac{d\bar{B}}{d\bar{A}} \right|_0 = \frac{D_{\text{CO}_3^{2-}}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 \left. \frac{d\bar{C}}{d\bar{B}} \right|_0 \frac{d\bar{B}}{d\bar{A}} \Big|_0 \quad (45)$$

윗 식에서 core 의 해를 경계면인 $y=0$ 에까지 연장시킨 것은 경계층의 해와의 matching 을 시키기 위해서이다. 경계층에서의 농도는 평형상태의 농도로부터 perturbation 이 된다. 따라서

농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A = \bar{A} + \delta A \quad (46)$$

$$B = \bar{B} + \delta B \quad (47)$$

$$C = \bar{C} + \delta C \quad (48)$$

여기에서 플럭스에 관한 식인 (37)식과 (42)식의 두 식과, 전기중성에 관한 식인 (38)식과 (43)식으로부터 임의의 지점에 있어서의 perturbation 농도 δA 와 δB 및 δC 의 상관관계식을 유도할 수 있는데, 이것은 임의의 지점 y 에 core 의 물질수지 및 전기중성을 경계층의 물질수지 및 전기중성과 matching 을 시킨 것이며 그 상관관계식은 다음과 같다.

$$\varepsilon C = W \delta B \quad (49)$$

$$W = \frac{q_2 \frac{K_4}{K_6} \frac{1}{\bar{C}} - \left(1 + \frac{K_4}{K_6} \frac{\bar{B}}{\bar{C}}\right)^2}{2 \left(1 + \frac{K_4}{K_6} \frac{\bar{B}}{\bar{C}}\right)^2 + q_2 \frac{K_4}{K_6} \frac{\bar{B}}{\bar{C}^2}} \quad (50)$$

$$\delta B = - \frac{\delta A}{\frac{D_{\text{HCO}_3^-}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 + \frac{D_{\text{CO}_3^{2-}}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 W} \quad (51)$$

식 (46), (47) 및 (48)을 기본방정식인 식 (36)에 넣어 δ^2 항 이상의 항들을 무시하면 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$\frac{d^2}{dy^2} (\bar{A} + \delta A) = \frac{1}{A^2} \delta A \quad (52)$$

$$\frac{1}{A^2} = \left\{ \frac{k_1 L^2}{D_{\text{CO}_2}} + \frac{k_3 L^2}{D_{\text{CO}_2}} \frac{C_T}{1 + (K_4/K_6)(\bar{B}/\bar{C})} + \frac{k_2 L^2}{D_{\text{CO}_2}} \frac{K_5}{K_4} \frac{\bar{C}}{\bar{B}} \right\} \times \left\{ 1 + \frac{K_4}{K_1} q_1 \frac{\bar{B}}{\bar{C}^2} \right\} \times \frac{[2\bar{C} - \bar{B}W]}{\left[\frac{D_{\text{HCO}_3^-}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 + \frac{D_{\text{CO}_3^{2-}}}{D_{\text{CO}_2}} q_1 W \right]} \quad (53)$$

식 (52)의 좌변의 2차 도함수 항에서 \bar{A} 보다는 δA 의 변화가 급격하므로 다음과 같이 보아도 무방하다.

$$\left| \frac{d^2(\delta A)}{dy^2} \right| \gg \left| \frac{d^2 \bar{A}}{dy^2} \right| \quad (54)$$

식 (54)를 식 (52)에 도입하면 perturbation 변수에 관한 비선형 상미분방정식이 나오게 되는데, 여기에서 방정식을 선형으로 바꾸기 위해 A 의 값은 경계면에서의 $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}$ 의 값을 대입한 상수로 놓는다. 이와 같은 방법이 가능한 것은

경계층의 두께가 아주 작다는 가정에 근거하며, 결과식은 아래와 같다.

$$\frac{d^2}{dy^2}(\delta A) = \frac{1}{A^2}(\delta A) \quad (55)$$

(55)식의 해는 다음과 같은 형태이다.

$$\text{at } y = 0 \quad \delta A = \delta A^0 e^{-y/A_0} = (A_0 - \bar{A}_0) e^{-y/A_0} \quad (56)$$

$$\text{at } y = 1 \quad \delta A = \delta A^L e^{-(1-y)/A_L} = (A_L - \bar{A}_L) e^{-(1-y)/A_L} \quad (57)$$

앞에서 구한 core의 해와 경계층의 해를 matching 시키기 위해 (39)식의 비휘발(nonvolatile) 조건을 도입한다.

$$\left. \frac{dB}{dy} \right|_0 = 0 = \left. \frac{d\bar{B}}{dy} \right|_0 + \left. \frac{d(\delta B)}{dy_0} \right|_0 \quad (58)$$

(53)식으로부터 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\left. \frac{d\bar{B}}{dy} \right|_0 = \frac{\bar{A}_0 - A_0}{A_0 \left(\frac{D_{HCO_3^-}}{D_{CO_2}} q_1 + \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{CO_2}} q_1 W \right)} \quad (59)$$

(44)식과 (59)식을 같게 놓으면 다음과 같은 플럭스 식을 유도할 수 있다.

$$\frac{\phi_0}{S_0} = \frac{A_0 - \bar{A}_0}{A_0 \left(\frac{D_{HCO_3^-}}{D_{CO_2}} q_1 + \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{CO_2}} q_1 W \right)} \quad (60)$$

또한 이와 유사한 방법을 $y=1$ 에 대하여 적용시키면 다음과 같은 플럭스 식이 유도된다.

$$\frac{\phi_L}{S_L} = \frac{\bar{A}_L - A_L}{A_L \left(\frac{D_{HCO_3^-}}{D_{CO_2}} q_1 + \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{CO_2}} q_1 W \right)} \quad (61)$$

한편 플럭스에 관한 세번째 식은 (42)식을 $y=0$ 에서 $y=1$ 까지 적분하면 얻어지는데 그 식은 아래와 같다.

$$\bar{A}_0 - \bar{A}_L + \frac{D_{HCO_3^-}}{D_{CO_2}} q_1 (\bar{B}_0 - \bar{B}_L) + \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{CO_2}} q_1 (\bar{C}_0 - \bar{C}_L) = \phi \quad (62)$$

결과적으로 경계조건 (39), (40)과 평형관계식 (41), (43)과 위에서 구한 플럭스에 관한 식인 (60), (61), 및 (62)식과 A 에 대한 식인 (53)식

을 사용하여 시행오차법을 통해 core 및 경계층의 전 영역의 해를 구할 수 있다. Lander등⁹⁾도 비슷한 perturbation matching 기법을 사용하여 $C^{14}O_2$ 의 확산을 설명하였다.

4. 단순확산

단순확산은 CO_2 가 아무 반응없이 물에 녹아 확산되어 나왔을 경우의 확산을 의미한다. 촉진 전달과 단순확산과의 비교를 위해 다음과 같은 매개변수를 정의하였다.

$$R = \frac{N_T}{N_0} \quad (63)$$

(63)식에서 R 은 플럭스 비이고, N_T 는 촉진 전달의 플럭스 N_0 는 단순확산의 플럭스를 뜻한다. 단순확산은 다음과 같은 Fick의 법칙을 사용하였다.

$$N_0 = -D_{CO_2} \frac{[CO_2]_L - [CO_2]_0}{L} \quad (64)$$

(64)식의 CO_2 의 확산계수는 순수한 물에서의 확산계수가 아닌 이온세기가 고려된 용액에서의 확산계수를 사용하였다.

2. 실험

1. 실험재료

실험에 사용한 막은 Millipore filter로서 Cellulose acetate와 nitrate로 만들어진 AAWP형 Millipore filter의이다 (Table 2 참조). pH는 sodium-bicarbonate로 조절하였고 CO_2 의 수화 반응의 촉매로는 sodium-arsenite를 사용하였

Table 2. Specification of Millipore Filter used in Experiments (from the manufacturer's catalogue)

Type	AAWP 09025
Pore size	0.8 μm
Thickness	180 μm
Diameter	90mm
Color	white
Surface shape	plane
Porosity	80%

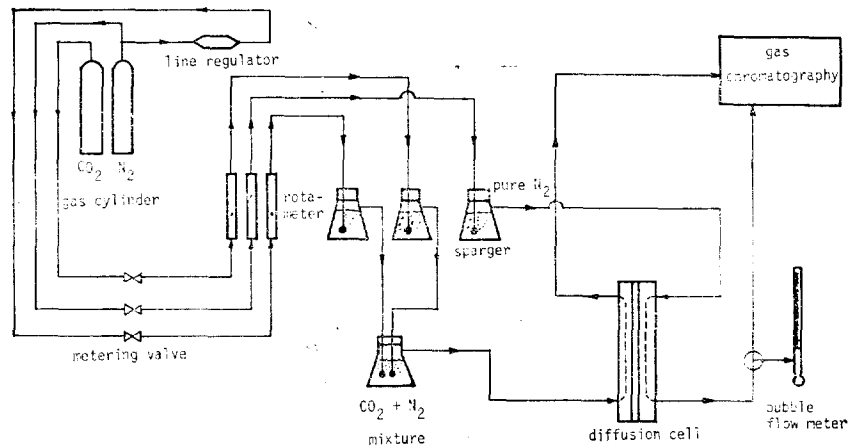


Fig. 2. Flow Diagram of Experiment for CO₂ Transport

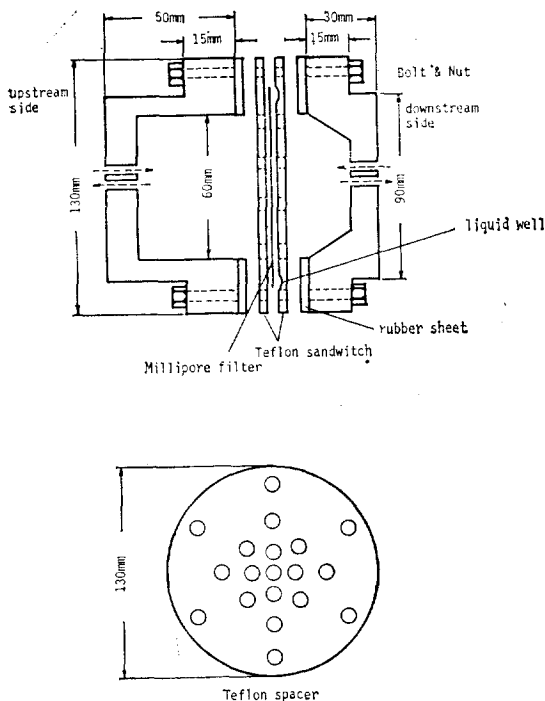


Fig. 3. Diffusion Cell

다. 실험에 사용한 기체는 N₂, He 및 CO₂ 이었다.

2. 실험장치

Fig. 2 와 같은 구성으로 실험을 하였다. 실험

험에 사용한 diffusion cell 은 Fig. 3 과 같으며 diffusion cell 의 상류쪽에는 CO₂와 N₂의 혼합 기체가 흐르게 하였고 하류쪽에는 N₂만을 흐르게 하여 투과되어 나온 CO₂를 Gas chromatography 로 분석할 수 있도록 하였다. 실험은 25°C, 1 atm에서 하였으며, diffusion cell 에 들어가는 기체들은 sparger 를 통하여 충분히 수증기로 포화시켜 액막에서 수분이 증발되는 것을 방지하였다.

diffusion cell 은 밀폐를 위해 고무판과 테프론 판을 사용하였고 테프론 판에는 구멍을 뚫어 CO₂가 전달되도록 하였다. 또한 수분의 증발로 인한 액막의 건조를 막기 위해 테프론 판 주위에 용액이 고일수 있는 고랑을 파서 증발된 수분이 모세관력에 의해 보충이 되게 하였다. diffusion cell 의 상류의 부피는 약 99cm³이고 하류의 부피는 약 24cm³로 하여 하류의 기체가 정체함이 없이 빨리 나올 수 있도록 하였다.

3. 실험방법

실험하고자 하는 농도의 용액에 Millipore filter 를 담그어 놓아 충분한 용액이 액막 내에 젖어 들어가도록 한다. 다음에 diffusion cell 을 설치하지 않은 상태로 metering valve 들을 조절하여 원하는 CO₂의 분압을 만들어 sparger 의 증류수를 CO₂로 포화시킨다.

그리고나서 diffusion cell에 Millipore filter를 loading 한다. diffusion cell의 상류에는 CO_2 의 분압을 조절하기 위해 CO_2 와 N_2 의 혼합기체를 통과시켰고 하류에는 N_2 만을 흘려보냈다. 상류와 하류의 기체의 유속은 액막의 용액의 증발량을 줄이기 위해 40 cc/min 이내의 유속을 택하였다. 하류 기체의 분석은 1시간 정도 경과하였을 때부터 하며 매 10분 간격으로 하여 더 이상의 농도 변화가 없으면 정상상태로 간주하였다.

3. 결과 및 검토

1. 확산거리의 결정

Millipore filter는 확산경로가 직선이 아니기 때문에 확산거리를 결정해 주어야 한다. 본 실험에서 확산거리는 Fick의 법칙에 의해 결정했다.

$$N = \frac{\alpha D}{L} \Delta P \quad (65)$$

Fig. 4는 순수한 물의 경우의 CO_2 의 전달플

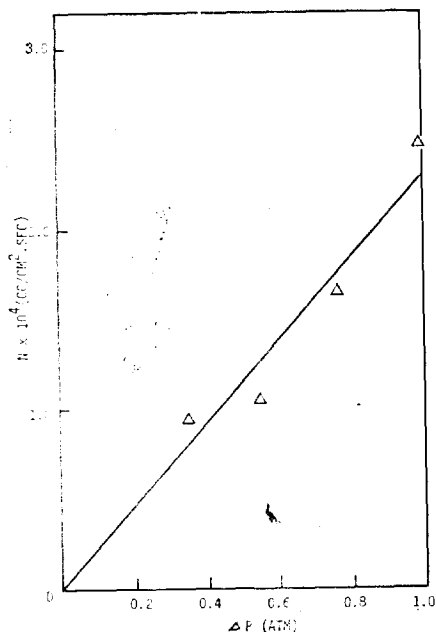


Fig. 4. Permeated Flux of CO_2 through the Millipore Filter with Neutral Water

럭스와 Δp 의 관계를 도식한 것인데, 여기에서 용해도 α 와 확산계수 D 는 25°C 순수한 물에서의 값들을 취하였다. 구해진 확산거리는 0.07cm이다.

2. NaHCO_3 농도의 영향

NaHCO_3 는 수용액 상태에서 염기성을 나타내며, 본 실험에서는 pH의 변화에 따른 CO_2 의 전달량의 변화를 보기 위해 실험재료로 택하였다. Fig. 5는 NaHCO_3 의 농도가 증가함에 따라 즉 pH가 증가함에 따라 CO_2 의 전달량이 증가됨을 보여준다. 일반적으로 용액에서의 기체의 확산계수는 용액 내의 이온들의 수가 많을 경우, 즉 이온세기가 클 경우에 작아지게 된다. 이온세기의 정의는 다음과 같다.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (66)$$

Fig. 6는 이온세기에 따른 CO_2 전달플럭스와

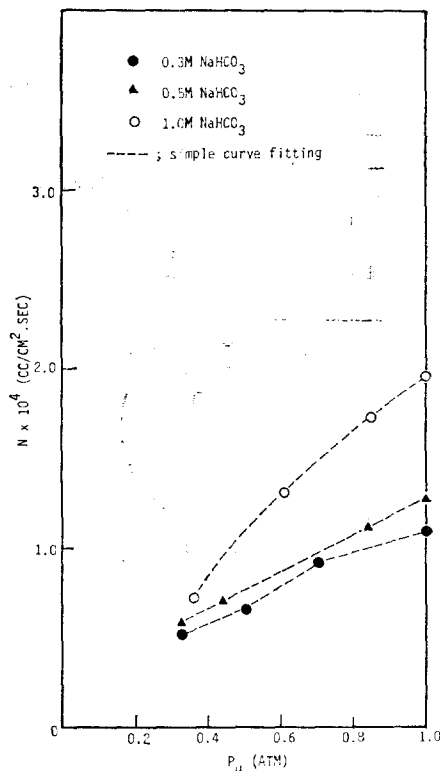


Fig. 5. Permeated Flux of CO_2 through the Millipore Filter with NaHCO_3

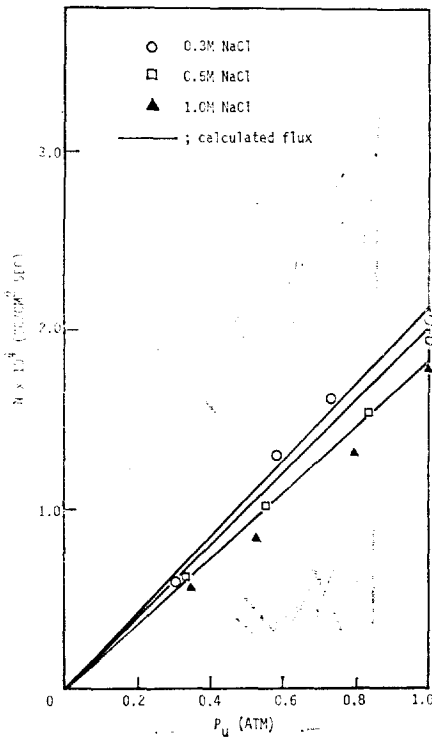


Fig. 6. Permeated Flux of CO_2 through the Millipore Filter with NaCl

변화를 나타낸 그림이다. 이온세기는 NaCl 수용액의 농도로 조절하였는데 그 이유는 NaCl은 중성염으로, pH의 변화를 주지 않기 때문이다. 실험결과는 NaCl의 농도가 높을수록, 즉 이온세기가 클수록 CO_2 의 전달량이 감소함을 나타내 준다. 위의 결과들로부터 CO_2 의 전달량은 pH의 값이 클수록, 그리고 이온세기는 작을수록 증가한다는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 1.0M NaHCO_3 수용액에 대한 CO_2 의 촉진전달 플럭스의 실험치와 근사해의 비교인데 실험치가 근사해와 비교적 잘 맞는 것을 나타내 준다. 이 그림에서 특기할만한 것은 상류의 CO_2 의 분압이 0.8 atm 이상일 경우에 근사해 및 실험치는 순수한 물의 경우보다 CO_2 의 전달량이 적다는 것이다. 이 결과는 CO_2 의 분압이 0.8 atm 이상에서는 이온세기에 의한 효과가 pH에 의한 효과보다 클 수 있다는 것을 나타내 준다. 근사해는 NaHCO_3 수용액의 농도가 1.0M인 경우 전 영역의 상류

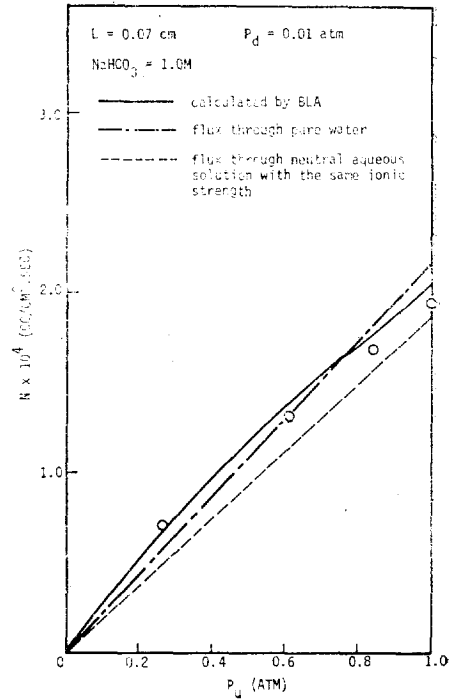


Fig. 7. Permeated Flux of CO_2 through the Millipore Filter with 1.0M NaHCO_3

CO_2 의 분압에 대하여 해를 구할 수 있었으며, NaHCO_3 수용액의 농도가 0.5M 및 0.3M에 대해서는 낮은 CO_2 분압에 대해서만 근사해를 구할 수 있었다. 이러한 근사해의 불안정성을 좌우하는 매개변수는 식(34)에서 정의된 q_1 인데, q_1 은 CO_2 의 농도에 대한 NaHCO_3 의 농도의 비를 나타낸다. 근사해는 q_1 의 값이 28 이상인 경우에 가능하였으며 그보다 작은 값일 경우에 해는 구할 수 없었다. 이는 q_1 의 값이 작게 되면 촉진전달을 일으킬 수 있는 NaHCO_3 의 농도가 CO_2 의 농도에 비해 작으므로 그만큼 반응에 의한 효과가 감소되어 core에서 더 이상 평형을 가정할 수 없게 된다. 이러한 촉진전달효과의 감소는 Fig. 8로 설명할 수 있다. Fig. 8은 촉진전달의 정도를 나타내는 비교값인 R과 상류 CO_2 의 분압과의 관계를 도시한 것인데, CO_2 의 분압이 증가함에 따라 R의 값이 감소함을 보여 준다.

Meldon⁶⁾은 낮은 상류 CO_2 의 분압인 0.1atm

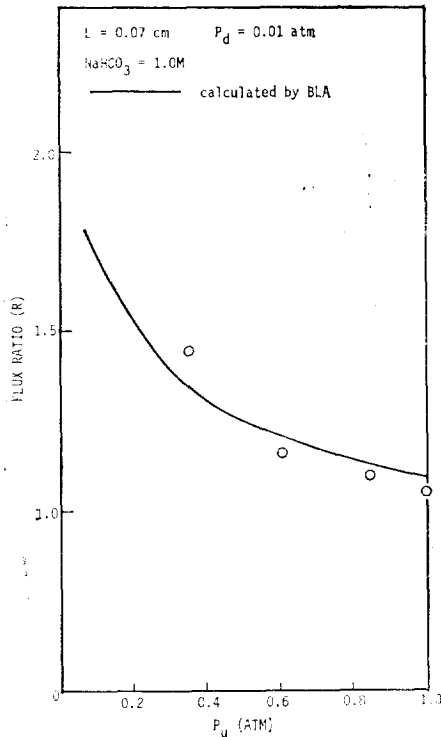


Fig. 8. Facilitation Ratio for 1.0M NaHCO₃

근처에서 근사해와 실험치를 구하였는데, 본 연구에서는 1.0 atm 까지의 높은 CO₂ 분압에 대하여 근사해와 실험치를 구하였으며 Meldon 이 거론하지 않은 이온세기와 pH의 효과에 대한 새로운 해석을 하였다.¹⁰⁾

3. NaAsO₂농도의 영향

sodium arsenite 는 CO₂수화반응의 촉매로 사용되며 수용액 상태에서 염기성을 띠게 된다. 염기성 수용액에 이것이 녹아들어 갔을 때 가장 많이 존재하는 이온의 형태는 As(OH)₂O⁻이며 이것이 H⁺와 해리평형 관계에 있다. 따라서 이러한 촉매가 수용액에 존재할 경우에 CO₂의 전달량이 증가하리라는 것은 예측할 수 있다.

본 논문에서는 NaAsO₂의 영향을 알아보기 위해 1.0M NaHCO₃용액에 각각 0.1M, 0.3M 및 0.5m의 NaAsO₂ 용액을 넣어 3가지 경우의 NaAsO₂ 농도에 대한 실험을 하였다.

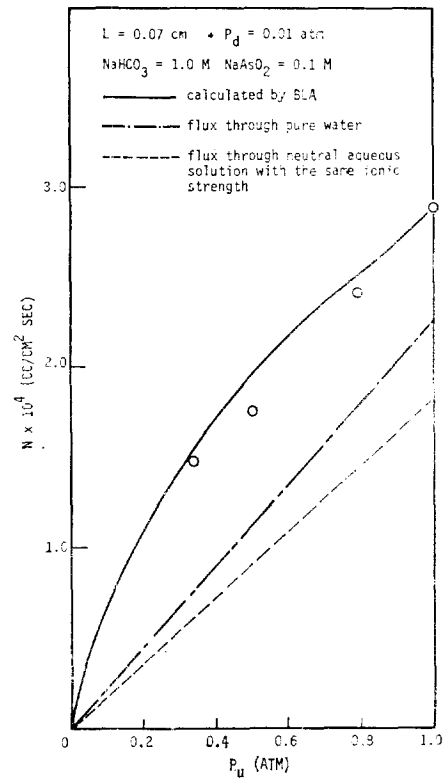


Fig. 9. Permeation Flux of CO₂ through the Millipore Filter with 1.0M NaHCO₃ Added with 0.1M NaAsO₂

Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11은 실험치와 근사해가 비교적 잘 맞고 있음을 보여주며 촉매인 NaAsO₂의 농도가 증가함에 따라 CO₂의 전달량이 증가함을 나타낸다. 이것은 앞에 제시한 모델 및 전달기구가 정성적 및 정량적으로 제를 잘 설명해 줄을 입증하는 것이다.

V. 결 론

1. NaHCO₃의 농도의 증가, 즉 pH의 증가에 따라 CO₂의 전달량은 증가하였다.

2. NaCl의 농도의 증가, 즉 이온세기의 증가에 따라 CO₂의 전달량은 감소하였고, 0.8atm 이상의 높은 CO₂ 분압의 경우에는 pH보다 이온세기의 효과가 CO₂의 전달에 더 큰 영향을 줄

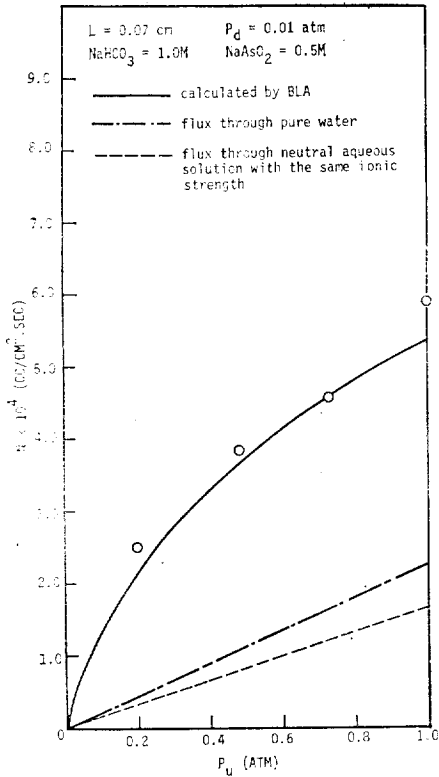


Fig. 10. Permeated Flux of CO_2 through the Millipore Filter with 1.0M NaHCO_3 Added with 0.3M NaAsO_2

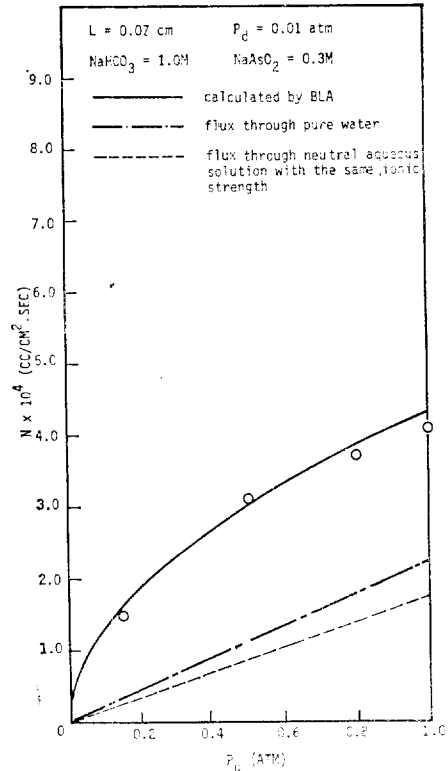


Fig. 11. Permeated Flux of CO_2 through the Millipore Filter with 1.0M NaHCO_3 Added 0.5M NaAsO_2

수 있다.

3. NaAsO_2 의 농도의 증가에 따라 CO_2 의 전달량은 증가하였고 실험치와 근사해는 어느 정도 잘 맞았다. 이것은 모델 및 전달기구가 계를 정성적 및 정량적으로 잘 설명해 줌을 입증한다.

4. 경제층 근사법은 전 실험영역에서 실험치를 잘 예견하였으나, NaHCO_3 의 농도가 낮은 경우에 해를 구할 수 없는 압력영역이 존재하였다. 이것은 경제층 근사법이 매개변수 q_1 에 대하여 불안정한 영역이 존재함을 나타내 준다.

Nomenclature

A Dimensionless concentrations of CO_2 defi-

ned by equation (30)

B Dimensionless concentrations of HCO_3^- defined by equation (31)

C Dimensionless concentrations of CO_3^{2-} defined by equation (32)

\bar{A} Dimensionless equilibrium concentration of CO_2

\bar{B} Dimensionless equilibrium concentration of HCO_3^-

\bar{C} Dimensionless equilibrium concentration of CO_3^{2-}

δ_A Defined by equation (46)

δ_B Defined by equation (47)

δ_C Defined by equation (48)

C_M Overall cation concentration in liquid film (Mol/cm³)

C_T Overall weak acid concentration (dissoci-

ated plus undissociated)

- D_i Diffusion coefficient of species i (cm²/sec)
 $D_{i,0}$ Limiting ionic diffusion coefficient of species at infinite dilution (cm²/sec)
 F Faraday's constant
 I Ionic strength (g-equiv/lit)
 K_j Reaction equilibrium constant of reaction j
 k_j Forward reaction rate constant of reaction j
 k_{-j} Reverse reaction rate constant of reaction j
 L Diffusion path length, (cm)
 N_i Diffusive flux of species i, (gmole/cm²sec)
 n_i Number of ions into which electrolyte dissociates (Table 1)
 P_d Downstream CO₂ pressure (atm)
 P_u Upstream CO₂ pressure (atm)
 PK_6 $-\log_{10} K_6$
 q_1 Defined by equation (34)
 q_2 Defined by equation (35)
 R Ratio of the flux in the reactive system with film of same ionic strength water; universal gas constant
 T Absolute temperature
 X_i Mole fraction of electrolyte, as computed for non-dissociated form (Table 1)
 X Position in the liquid film
 Y Function described in Table 1
 y Dimensionless position in the liquid film
 Z_i Valence (Table 1)

Greek symbols

- α Solubility of CO₂ in liquid film

β Valence of cation

- ΔD $D_{HCO_3^-} - D_{CO_3^{2-}}$ (cm²/sec)
 A Defined by equation (53)
 $A_{0,i}$ Limiting ionic conductance
 ρ_i Local net rate of reaction i
 Φ Dimensionless CO₂ flux, defined by equation (18)

Subscripts

- O Upstream side
 L Downstream side

REFERENCES

1. S.T. Hwang and Kammermeyer K., "Membranes in Separation," John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1975.
2. T. Enns, Science, 95(1967), 44.
3. W.J. Ward and W.L. Robb, Science, 156 (1967), 1481.
4. N.C. Otto and J.A. Quinn, Chem. Eng. Sci., 26(1971), 949.
5. S.R. Suchdeo and J.S. Schultz, Chem. Eng. Sci., 29(1974), 13.
6. J.H. Meldon, K.A. Smith and C.K. Colton, Chem. Eng. Sci., 32(1977), 939.
7. P.V. Danckwerts, "Gas Liquid Reaction," McGraw Hill, N.Y., 1970.
8. F. Kreuzer and L.J.C. Hoofd, Resp. Physiol., 15(1972), 104.
9. R.S. Lander, Ph. D. Dissertation, Univ. of Pennsylvania, 1977.
10. to be published