

이산화탄소의 촉진전달에 미치는 변수영향

지용채 · 정용원 · 임선기

한국과학기술원 화학과

(1985년 11월 15일 접수, 1986년 1월 25일 채택)

Parameter Effects on the Facilitated Transport of Carbon Dioxide

Y. C. Chee, Y. W. Jung, and S. K. Ihm

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Seoul 131, Korea*

(Received 15 November 1985; accepted 25 January 1986)

요 약

경계층 근사법을 이용하여 sodium bicarbonate와 sodium arsenite가 염기성 수용액막을 통한 이산화탄소의 촉진전달에 미치는 영향을 수용액의 이온세기와 pH의 관점에서 조사하였다. Sodium bicarbonate의 함량이 증가할수록 용액의 pH는 높아지는 반면 막 양단간에 걸친 pH의 차이는 줄어들었다. 같은 이온세기에서 sodium arsenite의 함량이 증가하면 막내부의 bicarbonate이온의 농도구배가 심해졌으며 pH와 그의 기울기는 감소하였다. Sodium arsenite는 이산화탄소의 수화반응의 촉매역할 뿐만 아니라 용액의 pH를 조절해주는 완충작용을 하여 이산화탄소의 전달을 촉진시켜주는 것이 확인되었다.

Abstract—Effect of sodium bicarbonate and sodium arsenite on the facilitated transport of carbon dioxide through alkaline liquid membrane was investigated in view of the ionic strength and the pH of the solution through the boundary layer approximation. With the increase in the content of sodium bicarbonate, the pH of the solution increased while the difference of pH across the membrane decreased. Under the same ionic strength of the solution the concentration gradient of bicarbonate ion in the membrane increased and the pH and its gradient decreased with the content of sodium arsenite. It was confirmed that sodium arsenite facilitated the transport of carbon dioxide not only by catalyzing the hydrolysis of carbondioxide but also by buffering the pH.

1. 서 론

염기성 수용액막을 통한 CO₂의 촉진전달 현상은 이산화탄소의 농도구배에 의한 순수한 확산 (pure diffusion)과 수용액중의 반응물과 CO₂가 반응하여 생성된 HCO₃⁻이온과 CO₃²⁻이온들의 농도구배에 의

한 확산이 합쳐져서 일어난다[1, 2].

염기성 수용액막을 통한 CO₂의 촉진전달 현상은 CO₂와 O₂의 분리를 목적으로 연구되기 시작하였으며[3], 수용액에 첨가된 여러가지 염이나 촉매들이 CO₂의 촉진전달에 미치는 영향등이 조사되었다[4, 5]. Meldon등[2]은 CO₂의 분압이 0.1atm 이하인

영역에서 두장의 silicone polycarbonate membrane 사이에 낮은 농도의 NaOH 수용액 혹은 NaAsO₂가 첨가된 NaOH 수용액을 넣어 만든 액막을 이용하여 NaOH와 NaAsO₂가 CO₂의 촉진전달에 미치는 영향을 설명하였다. Jung과 Ihm[6]은 첨가된 NaAsO₂와 NaHCO₃의 농도가 높은 수용액을 다공성의 millipore filter에 적셔서 만든 액막을 이용하여 CO₂의 분압이 0.1atm 이상인 조건에서의 CO₂ 촉진전달에 미치는 이들 물질들의 영향을 설명하였다.

본 논문에서는 이러한 연구의 일환으로 수용액중에 NaHCO₃와 NaAsO₂가 첨가됨에 따라 일어나는 액막 내부의 이온세기, 각 성분의 분포 및 pH의 변화를 이론적으로 고찰하고 이러한 변화가 CO₂의 촉진전달에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 이론 전개

2-1. 염기성 수용액에서의 CO₂의 반응

CO₂가 염기성 수용액에 녹아들어 가면 수용액의 pH에 따라 각기 다른 반응을 하며[7], 촉매의 첨가에 따라 새로운 반응이 일어난다. 또한 수용액중 각 이온들 사이에는 해리반응이 일어난다. 이러한 관계식들은 참고문헌[6]의 (1)~(9)식에 잘 나타나 있다.

2-2. 기본관계식 및 경계조건

Fig. 1과 같은 촉진전달계에서의 CO₂의 flux 및 막 내의 임의의 지점에서의 각 성분의 분포를 알기 위해서는 다음과 같은 몇가지 관계식을 풀어야 한다.

a) 기본 관계식

• 물질 수지식

정상상태에 있는 액막 내의 임의의 지점에서 CO₂의 확산과 반응사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다[6].

$$\frac{d}{dx}(N_{CO_2}) = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (1)$$

• 총 CO₂ flux 식

액막내에서 반응에 의하여 생성되는 HCO₃⁻과 CO₃²⁻의 flux도 CO₂의 flux에 포함되어야 하므로

$$N_{CO_2} + N_{HCO_3^-} + N_{CO_3^{2-}} = \frac{D_{CO_2} \cdot a \cdot P_{CO_2}^u}{L} \cdot \phi \quad (2)$$

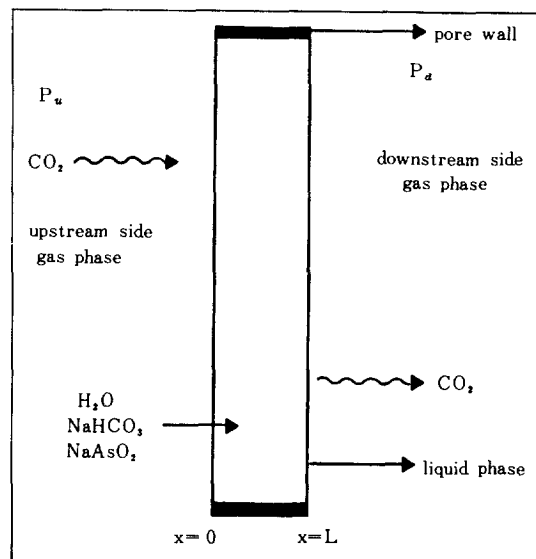


Fig. 1. Schematic diagram of transport system(6).

• 전기적 중성식

용액내의 각 이온 성분들 사이에는 다음과 같은 전기적 중성식이 성립한다.

$$[Na^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [As(OH)_2O^-] = 0 \quad (3)$$

이때 (3)식의 각 이온성분들의 농도는 $1.0 \sim 10^{-3}$ mole/l인 반면 H⁺이온과 OH⁻이온의 농도는 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mole/l 및 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mole/l 이기 때문에 (3)식에서는 H⁺이온과 OH⁻이온의 영향을 무시하였다.

b) 경계 조건

(1)~(3)식의 주관계식을 푸는데에는 액막과 기체 경계면에서의 Henry의 법칙에 따른 평형관계, CO₂ 이외의 성분의 비휘발조건 및 막 내부의 임의의 위치에서의 유량일정조건등이 사용되었으며 이는 참고문헌[6]의 식(10)~(20)에 잘 표시되어 있다.

총 CO₂의 flux를 구하는 (2)식에서 각 이온성분들의 flux는 Nernst-Plank식을 사용하여 구하여야 한다.

$$N_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{D_i C_i Z_i B}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (4)$$

그러나, 보통은[2,6] 전기적 potential gradient에 의한 확산은 무시할만 하므로 본 논문에서는 다음과 같은 Fickian flux만을 포함한 식을 사용하였다.

$$N_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (5)$$

(5)식과 각 이온들의 평형관계식인 참고문헌 [6]의 (7), (9)식 및 (27), (28)식의 총 이온농도등의 상관관계로부터 $As(OH)_2O^-$ 이온의 농도를 참고문헌 [6]의 (29)식과 같이 구할 수 있다. 이들을 (1)~(3)의 기본 관계식에 넣어 정리하면 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{d^2[CO_2]}{dx^2} = \left\{ \frac{k_1}{D_{CO_2}} + \frac{k_2}{D_{CO_2}} \frac{K_3}{K_4} \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} + \frac{k_3}{D_{CO_2}} \right. \\ \left. \frac{C_T}{1 + (K_4/K_3)([HCO_3^-]/[CO_3^{2-}])} \right\} \\ \times \{ [CO_2] - \frac{K_4}{K_1} \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \} \quad (6)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dx} + \frac{D_{HCO_3^-}}{D_{CO_2}} \frac{d[HCO_3^-]}{dx} + \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{CO_2}} \frac{d[CO_3^{2-}]}{dx} \\ = \frac{\alpha \cdot P_{CO_2}}{L} \cdot \phi \quad (7)$$

$$1 - \frac{[HCO_3^-]}{[Na^+]} - 2 \cdot \frac{[CO_3^{2-}]}{[Na^+]} - \\ \frac{C_T}{[Na^+]\{1 + (K_4/K_3)([HCO_3^-]/[CO_3^{2-}])\}} = 0 \quad (8)$$

(6)~(8)의 관계식을 풀기 위한 data들은 참고문헌 [6]의 Table 1에 기록되어 있으며 이온세기에 따른 용해도, 확산계수 및 비소산의 pK_s 에 대한 보정을 해주었다.

3. 경계층 근사법

비선형인 미분방정식 (29)~(31)식을 풀기 위하여 경계층 근사법을 사용하였다. 막의 양쪽 경계면에서의 농도는 평형상태의 농도와 다음과 같은 관계가 있다.

$$[C_i] = [\tilde{C}_i] + \delta [C_i] \\ (i = CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-}) \quad (9)$$

경계면을 제외한 core에서는 반응이 평형을 이루고 있기 때문에 다음과 같은 평형관계식들이 성립한다.

$$[\tilde{CO}_2] - \frac{K_4}{K_1} \frac{[\tilde{HCO}_3^-]}{[\tilde{CO}_3^{2-}]} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d[\tilde{CO}_2]}{dx} + \frac{D_{HCO_3^-}}{D_{CO_2}} \frac{d[\tilde{HCO}_3^-]}{dx} + \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{CO_2}} \frac{d[\tilde{CO}_3^{2-}]}{dx} \\ = \frac{\alpha \cdot P_{CO_2}}{L} \cdot \phi \quad (11)$$

$$1 - \frac{[\tilde{HCO}_3^-]}{[\tilde{Na}^+]} - 2 \frac{[\tilde{CO}_3^{2-}]}{[\tilde{Na}^+]} - \\ - \frac{C_T}{[\tilde{Na}^+]} \frac{1}{1 + (K_4/K_3)([\tilde{HCO}_3^-]/[\tilde{CO}_3^{2-}])} = 0 \quad (12)$$

core에서의 식들과 경계면에서의 관계식들을 이용하여 참고문헌 [6]의 (41)~(51)식에 해당하는 과정을 거쳐 (6)식의 물질수지식을 다음과 같이 바꿀 수 있다.

$$\frac{d^2}{dx^2} \{ [\tilde{CO}_2] + \delta [CO_2] \} \\ = \left\{ \frac{k_1}{D_{CO_2}} + \frac{k_2}{D_{CO_2}} \frac{K_3}{K_4} \frac{1}{[\tilde{HCO}_3^-]/[\tilde{CO}_3^{2-}]} \right. \\ \left. + \frac{k_3}{D_{CO_2}} \frac{C_T}{1 + (K_4/K_3)([\tilde{HCO}_3^-]/[\tilde{CO}_3^{2-}])} \right\} \\ \times \{ 1 + \frac{K_4}{K_1} \frac{[\tilde{HCO}_3^-]}{[\tilde{CO}_3^{2-}]} \left(\frac{2[\tilde{CO}_3^{2-}] - [\tilde{HCO}_3^-] \cdot W}{\frac{D_{HCO_3^-}}{D_{CO_2}} + \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{CO_2}} \cdot W} \right) \} \\ \times \delta [CO_2] - \frac{1}{\Lambda^2} \delta [CO_2] \quad (13)$$

(13)식의 좌변에서 $[CO_2]$ 의 2차 도함수를 무시하면 (14)식과 같은 비선형 상미분 방정식이 나오는데

$$\frac{d^2 \{ \delta [CO_2] \}}{dx^2} - \frac{1}{\Lambda^2} \delta [CO_2] \quad (14)$$

경계면에서의 평형농도로부터 계산되는 상수의 Λ 값을 대입하면 (14)식은 선형의 상미분 방정식이 된다. (14)식의 해는 다음과 같다.

$$\delta [CO_2] = \delta [CO_2]_0 e^{x/\Lambda_0 \cdot L} = \{ [CO_2]_0 \\ - [\tilde{CO}_2]_0 \} e^{-x/\Lambda_0 \cdot L} \quad x=0 \quad (15)$$

$$\delta [CO_2] = \delta [CO_2]_L e^{\frac{-(L-x)}{\Lambda_L \cdot L}} = \{ [CO_2]_L \\ - [\tilde{CO}_2]_L \} e^{\frac{-(L-x)}{\Lambda_L \cdot L}} \quad x=L \quad (16)$$

주관계식들과 주변식들을 이용하여 CO_2 의 flux를 계산하는 방법은 참고문헌 [6]의 (58)~(61)식에 자세히 설명되어 있다.

막 내부의 임의의 지점에서의 각 성분의 농도는 (10)식을 $x=0$ 에서 L 까지 적분한

$$[\tilde{CO}_2]_0 - [\tilde{CO}_2]_L + \frac{D_{HCO_3^-}}{D_{CO_2}} \{ [\tilde{HCO}_3^-]_0 - [\tilde{HCO}_3^-]_L \} \\ + \frac{D_{CO_3^{2-}}}{D_{CO_2}} \{ [\tilde{CO}_3^{2-}]_0 - [\tilde{CO}_3^{2-}]_L \} = \phi \quad (17)$$

(17)식으로부터 입구로부터 x 만큼 떨어진 지점에서의 각 성분의 평형농도의 관계식을 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} & [\widetilde{\text{CO}_2}]_x + \frac{D_{\text{HCO}_3^-}}{D_{\text{CO}_2}} [\widetilde{\text{HCO}_3^-}]_x + \frac{D_{\text{CO}_3^{2-}}}{D_{\text{CO}_2}} [\widetilde{\text{CO}_3^{2-}}]_x \\ &= [\widetilde{\text{CO}_2}]_0 + \frac{D_{\text{HCO}_3^-}}{D_{\text{CO}_2}} [\widetilde{\text{HCO}_3^-}]_0 + \frac{D_{\text{CO}_3^{2-}}}{D_{\text{CO}_2}} [\widetilde{\text{CO}_3^{2-}}]_0 \\ & - \phi \cdot x/L \end{aligned} \quad (18)$$

(18)식에 $[\widetilde{\text{CO}_2}]_x$ 와 $[\widetilde{\text{HCO}_3^-}]_x$ 의 값을 가정하고, 문헌[6]에서 구한 flux 및 입구농도들을 대입하면 x 에서의 $[\widetilde{\text{CO}_3^{2-}}]_x$ 의 농도를 얻을 수 있다. 이 $[\widetilde{\text{CO}_3^{2-}}]_x$ 를 (10)~(12)식에 대입하여 새로운 $[\widetilde{\text{CO}_2}]_x$ 와 $[\widetilde{\text{HCO}_3^-}]_x$ 를 구할 수 있다. 이 과정을 되풀이하면 평형상태의 $[\widetilde{\text{C}}_i]_x$ 를 구할 수 있다. 평형을 벗어난 농도는 (15)와 (16)식으로부터 얻은 다음식에 의하여 구하였다.

$$\begin{aligned} [\text{C}_i]_x &= [\delta \text{C}_i]_0 \exp(-x/\Lambda_0 \cdot L) + [\widetilde{\text{C}}_i]_x \\ & + [\delta \text{C}_i]_L \exp(-(L-x)/\Lambda_0 \cdot L) \end{aligned} \quad (19)$$

4. 결과 및 검토

4-1. 이온세기의 영향

이온들을 포함한 염기성 수용액에서 각 성분의 flux를 계산하는 과정에 사용된 확산계수 D_i 는 용액의 이온세기에 따라 다음의 관계식과 같이 변화한다 [8~10].

$$D_{\text{CO}_2, \text{I.S}} = 1.92 \times 10^{-5} \exp \left\{ -10.1 \left(\frac{\text{I.S}}{1/18 - \text{I.S}} \right) \right\} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} D_{i, \text{I.S}} &= D_{i, 1.0 \times 10^{-5}} \exp \left\{ 10.1 \left(\frac{1.0 \times 10^{-5}}{1/18 - 2 \times 10^{-5}} \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\text{I.S}}{1/18 - 2 \times 10^{-5}} \right) \right\} \quad (21) \\ & (i = \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}) \end{aligned}$$

여기에서 용액중의 이온세기(Ionic Strength, I.S)는 다음과 같이 정의되며 (20), (21)식에서의 경우에는 1 cc 당의 농도로 환산한 수치이다.

$$\text{I.S} = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (22)$$

본 논문에서 고려한 액막에서는 내부의 위치에 따라 각 이온성분의 농도가 달라지므로 이들이 각 위치에서의 총 이온세기 및 확산계수분포에 미치는 영향을 고려해야 한다.

Fig. 2는 초기에 정해진 이온세기와 (20), (21)식에

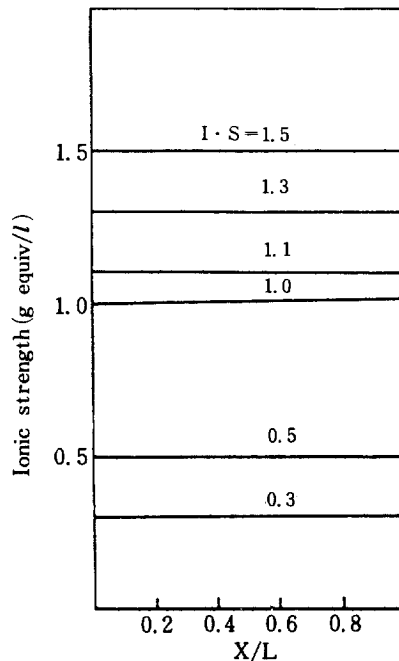


Fig. 2. Ionic strength profile in the liquid film.

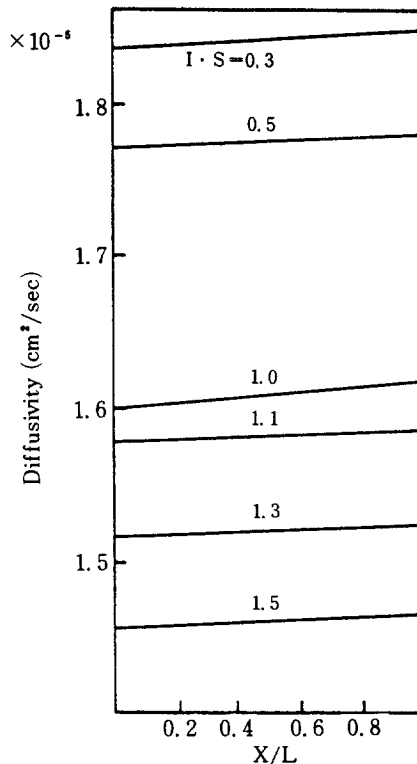


Fig. 3. Diffusivity profile of CO_2 in the liquid film.

의하여 결정되는 확산계수를 사용하여 막 내부의 각 위치에서의 이온성분들의 농도를 구하고 이를 다시 (22)식에 대입하여 그 위치에서의 이온세기를 계산한 결과이다. 초기 이온세기에 따른 이온세기의 절대치의 차이는 있으나 막 내부에서의 위치에 따른 이온세기는 CO_2 의 분압이 0.1~1 atm인 범위에서 초기 이온세기와 큰 차이가 없었다. 또한 이온세기와 첨가된 염들의 총 농도의 합은 절대치에서 큰 차이가 없었다.

Fig. 3과 Fig. 4는 Fig. 2의 결과로부터 막내의 각 위치에서의 총이온세기를 (20), (21)식에 대입하여 구한 CO_2 와 HCO_3^- 이온 및 CO_3^{2-} 이온의 막 내부에서의 확산계수 분포이다. 이들 역시 초기 이온세기 차이에 따른 확산계수의 절대적 차이는 있었으나, 막 내부의 위치에 따른 확산계수의 차이는 무

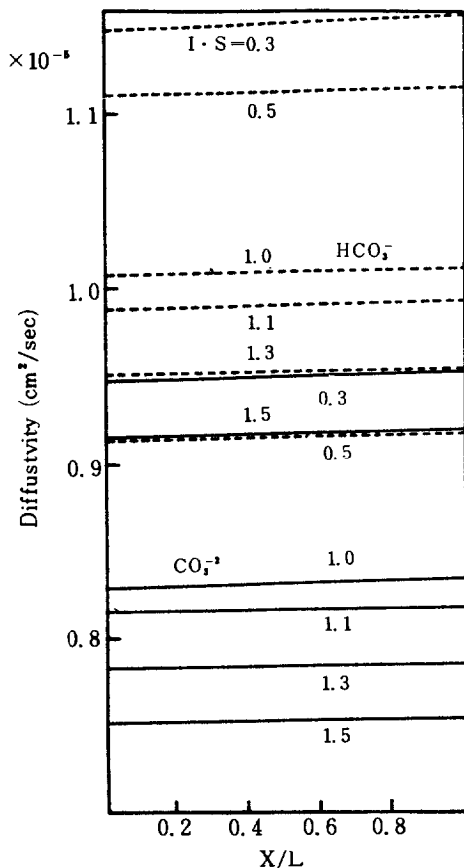


Fig. 4. Diffusivity profiles of HCO_3^- and CO_3^{2-} in the liquid film.

Table 1. Influence of ionic strength and CO_2 upstream partial pressure on CO_2 flux ($\times 10^{-4} \text{cc/cm}^2 \text{sec}$).

$P_{\text{CO}_2, u}$ (atm)		0.1	0.3
NaHCO_3 (mole/l)	0.5	0.41	0.85
	1.5	0.56	1.21
NaHCO_3 + NaAsO_2 (mole/l)	0.34+0.16	1.40	2.18
	1.0+0.5	3.33	5.66

시할 만 하였다.

4-2. NaHCO_3 와 NaAsO_2 의 영향

Table 1은 앞서 서술한 방법에 의하여 계산된 CO_2 의 flux가 첨가된 염의 농도증가 및 CO_2 의 분압증가에 따라 변화하는 양상을 수화반응의 촉매인 NaAsO_2 가 있는 경우와 없는 경우에 대하여 보여 주고 있다.

NaHCO_3 만 첨가된 경우 NaHCO_3 의 함량이 증가하면 CO_2 의 flux가 증가하였으며, CO_2 의 분압이 증가함에 따라서도 flux가 증가하였다. NaAsO_2 가 첨가된 경우에도 이와 마찬가지로 NaAsO_2 의 함량증가와 CO_2 의 분압증가에 따라 CO_2 의 flux가 증가하였다. 이러한 현상은 이미 발표된 실험결과[6]와 일치한다.

이때, NaHCO_3 와 NaAsO_2 가 첨가되면 계의 이온세기와 pH가 모두 증가하게 되며 각 이온성분의 농도 분포등도 바뀌게 된다. 이중 이온세기만의 증가는 앞의 식(20)~(22)에서 알 수 있듯이 확산계수를 감소시켜 flux의 감소를 유발한다. 실험결과[6]의 Fig. 6에 이러한 현상이 보고되어 있다. 따라서 NaHCO_3 나 NaAsO_2 가 첨가됨에 따른 CO_2 flux 증가의 원인은 이온세기 증가에 따른 것이 아니라 pH나 이온성분 농도분포의 변화라 할 수 있다. Fig. 5는 Table 1의 결과중 NaHCO_3 만이 포함되어 있고 CO_2 의 분압이 0.1 atm인 액막 내에서의 HCO_3^- 이온과 CO_2 의 농도 및 pH의 분포를 보여주고 있다. HCO_3^- 이온은 총 Na^+ 이온에 대한 상대치로, CO_2 는 입구측에서의 CO_2 농도에 대한 상대치로 표시하였다.

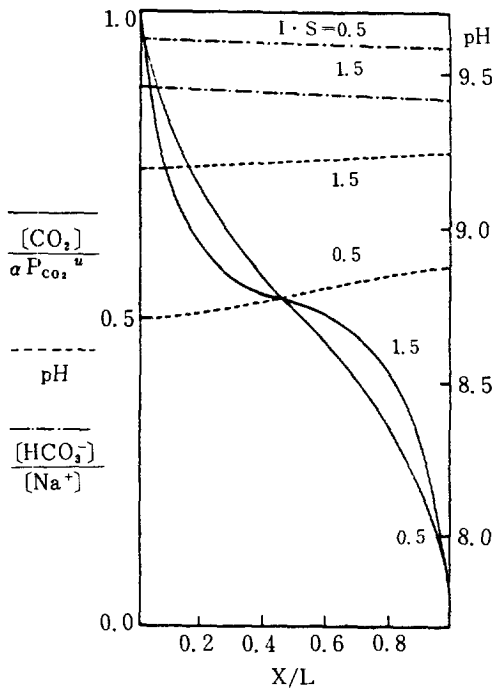


Fig. 5. Concentration profiles in the liquid film.
($P_{CO_2}^u = 0.1 \text{ atm}$, NaHCO_3)

용액중의 이온세기가 0.5g equiv/l에서 1.5g equiv/l로 증가함에 따라 pH는 증가하고 HCO_3^- 이온의 농도가 상대적으로 감소하였다. 이는 염기성인 NaHCO_3 의 함량이 증가함에 따라 계의 pH가 증가하고 H^+ 이온의 농도가 낮아짐에 따라 (4)식 [6]의 빠른 이온평형 반응에 의하여 HCO_3^- 이온의 농도가 줄어 들었기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 막 양 단간의 pH차이는 NaHCO_3 의 함량이 증가함에 따라 줄어들었다. 따라서 산성기체인 CO_2 가 보다 염기성을 띠고 있는 출구쪽으로 빠져나가기가 수월해진다. 이러한 원인들이 복합적으로 작용하여 출구쪽에서의 CO_2 의 농도 기울기가 심화되고 따라서 CO_2 의 flux가 증가되었다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 총 이온농도와 CO_2 의 분압이 Fig. 5와 같으나 수용액 중에 NaAsO_2 가 첨가된 경우이다. HCO_3^- 이온의 농도가 Fig. 5의 경우보다 낮는데 이는 HCO_3^- 이온을 제공하는 NaHCO_3 의 함량이 상대적으로 낮아졌기 때문이다. HCO_3^- 이온의 농도기울기는 심화되었으며 이온세기 증가에 따른 HCO_3^- 이온의 절대치와 pH의 변화는 Fig. 5와 같은 경향을

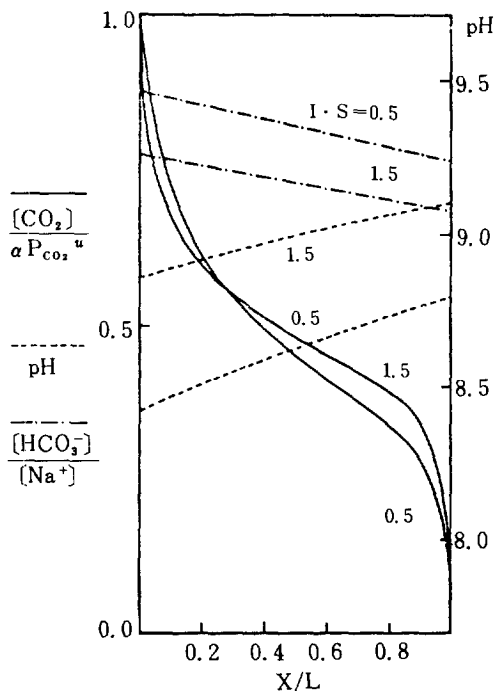


Fig. 6. Concentration profiles in the liquid film.
($P_{CO_2}^u = 0.1 \text{ atm}$, $\text{NaHCO}_3 : \text{NaAsO}_2 = 2 : 1$)

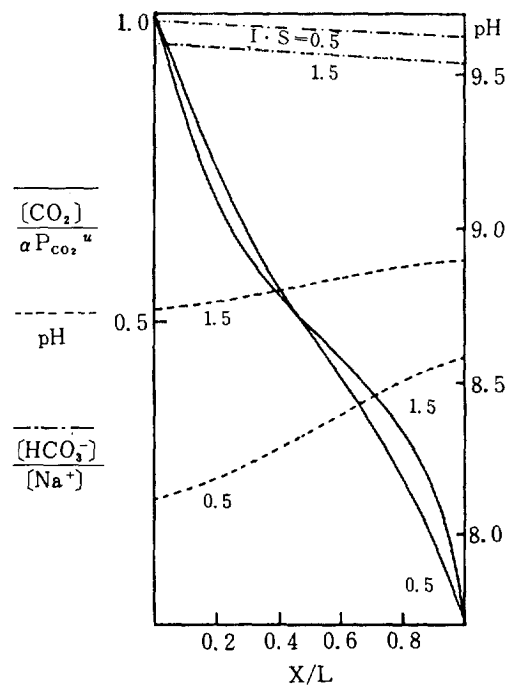


Fig. 7. Concentration profiles in the liquid film.
($P_{CO_2}^u = 0.3 \text{ atm}$, NaHCO_3)

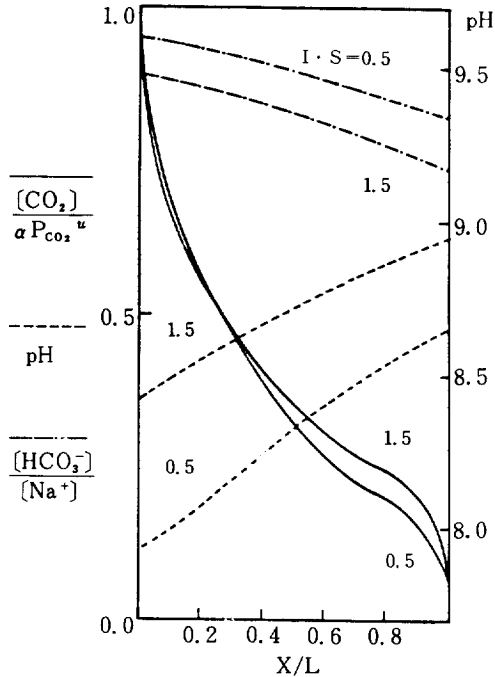


Fig. 8. Concentration profiles in the liquid film.
($P_{CO_2}^u = 0.3 \text{ atm}$, $\text{NaHCO}_3 : \text{NaAsO}_2 = 2 : 1$)

보여주고 있다. 따라서 NaAsO_2 가 첨가되면 수화 반응의 촉진에 의하여 HCO_3^- 이온의 농도구배가 심화되고 이것이 CO_2 의 flux를 증가시킨다고 볼 수 있다.

Fig. 7은 Fig. 5와 조건이 같고 CO_2 의 분압만 0.3 atm 으로 증가한 경우이다. CO_2 의 분압이 0.1 atm 인 경우보다 HCO_3^- 이온의 절대적 농도가 높고 기울기가 심한데 이는 (1), (2)의 반응에서 [6] CO_2 의 유입농도가 커지므로 HCO_3^- 이온이 많이 생성되고 또한 이들의 화산계수가 CO_3^{2-} 이온보다 커서 (Fig. 4) 출구쪽으로 빨리 이동하기 때문이다. 이온세기 증가에 따른 pH와 HCO_3^- 이온 농도의 변화 경향은 Fig. 5, Fig. 6과 같다. 따라서 앞의 Fig. 5, Fig. 6의 경우에서 언급되었던 CO_2 의 flux 증가에 미치는 pH와 HCO_3^- 이온의 영향이 이 경우에도 적용될 수 있다.

Fig. 8은 Fig. 6과 같은 조건에서 CO_2 의 분압이 0.3 atm 으로 증가한 경우이다. 앞에서 열거하였던 CO_2 의 flux 증가요인들이 모두 나타났다.

Table 2는 첨가된 염들 중에서 NaAsO_2 의 함량이 증가됨에 따라 CO_2 의 flux가 증가하는 것을 보

Table 2. Influence of NaAsO_2 content and ionic strength on CO_2 flux ($\times 10^{-4} \text{ cc/cm}^2 \text{ sec}$).

I · S*	0.5	1.5
S · R**		
0.1	0.96	1.40
0.4	2.29	3.47

*I · S = ionic strength, g equiv/l

**S · R = salt mole ratio,

$\{\text{NaAsO}_2 / (\text{NaAsO}_2 + \text{NaHCO}_3)\}$.

여주고 있다. 촉매의 함량과 이온세기가 증가할수록 CO_2 의 flux는 증가하였다.

Fig. 9는 Table 2에 수록된 결과들의 막 내부에서의 각 성분 및 pH의 분포를 보여주는 것이다. 이온세기가 0.5 g equiv/l 인 경우 NaAsO_2 와 NaHCO_3 중에서 NaAsO_2 몰분율이 0.1에서 0.4로 증가함에 따라 HCO_3^- 이온의 농도 기울기가 심화되었으며 pH는 전체적으로 감소하였다. 막 양단간의 pH 차이는 Fig. 5 ~ 8의 결과와는 반대로 pH가 낮은 경우에 줄어들었다. 이러한 현상은 이온세기가 1.5 g equiv/l 인 경우에도 마찬가지였다. NaAsO_2 의 몰분율이

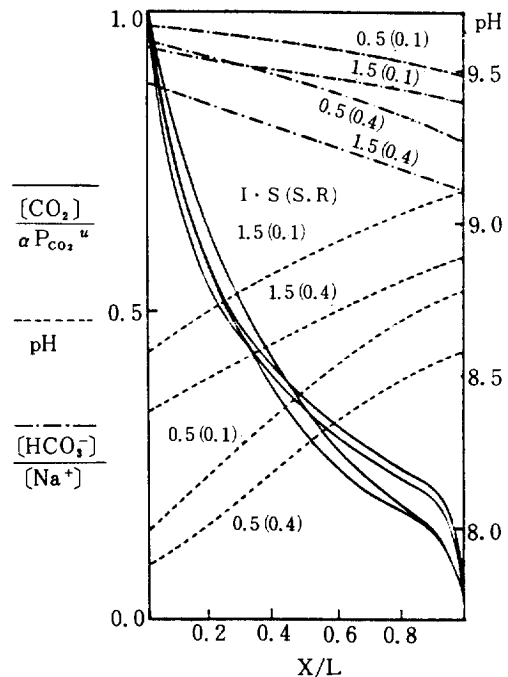


Fig. 9. Concentration profiles in the liquid film.
($P_{CO_2}^u = 0.1 \text{ atm}$)

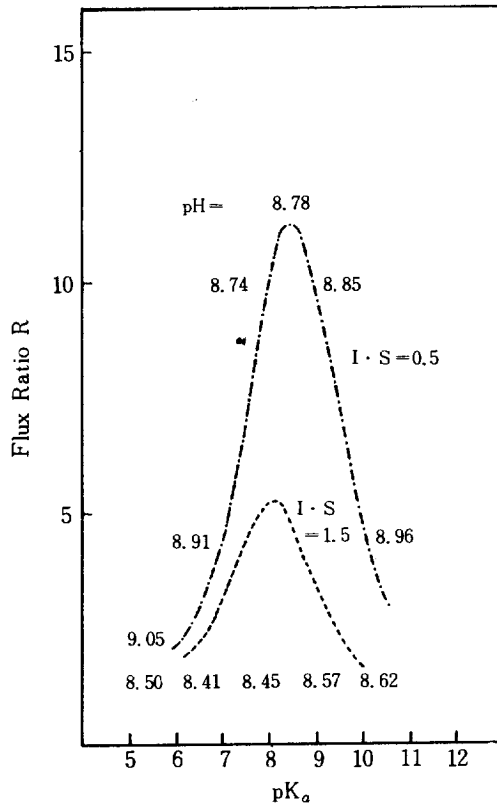


Fig. 10. Effect of pK_a of weak acid upon system pH and flux ratio.

($P_{CO_2}^u = 0.3 \text{ atm}$, $S \cdot R = 0.4$)

고정되고 이온세기가 증가하면 HCO_3^- 이온의 농도 기울기는 거의 변화가 없지만 pH는 높아지고 기울기가 감소하였다.

Table 2 와 Fig. 9 를 종합해 보면 $NaAsO_2$ 가 첨가됨으로써 HCO_3^- 이온의 농도구배가 심화되며 용액의 pH가 낮아져서 CO_2 의 flux가 증가한 반면 $NaHCO_3$ 만이 있는 경우에는 용액의 pH가 높아져서 CO_2 의 flux가 증가하였다.

Fig. 10은 pK 값이 다른 약산염이 첨가 되었을때 사용된 염의 pK 값과 막의 출구에서의 pH의 관계가 촉진전달 정도를 나타내는 flux ratio에 미치는 영향을 보여주고 있다. 사용된 염의 pK 값과 pH의 값이 비슷한 영역에서, 즉 buffer effect가 최대인 영역에서 촉진전달 효과가 가장 크게 나타났다.

따라서 수용액중의 $NaAsO_2$ 의 함량이 증가함에 따르는 pH의 감소효과가 $NaHCO_3$ 의 함량증가에

따른 pH 증가효과를 억제하여 용액의 pH가 $NaAsO_2$ 의 pK 부근에서 머물게할 때 촉진전달 효과가 가장 커짐을 알 수 있다. Table 2 의 결과중에서 이온세기 1.5 g equiv/l $NaAsO_2$ 몰비 0.4 인 경우의 CO_2 flux가 최대이며 Fig. 9 의 결과에서 이때의 용액의 pH가 9.0 부근에서 머무는 것이 이를 뒷받침해 주고 있다. CO_2 의 분압이 0.1 atm 일 경우에도 Fig. 10과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

5. 결 론

1. 경계층 근사법을 이용하여 실험적으로 측정 불가능한 액막 내부에서의 각 성분의 농도 분포 및 이들이 CO_2 의 촉진전달에 미치는 영향을 예측할 수 있었다.

2. $NaHCO_3$ 함량이 증가함에 따라 계의 pH는 증가하고 그 기울기는 감소하였다. 같은 이온세기의 수용액에서 $NaAsO_2$ 의 함량이 증가하면 HCO_3^- 이온의 농도기울기는 더욱 심화되고 계의 pH는 감소하였다.

3. $NaAsO_2$ 가 CO_2 의 수화반응의 촉매역할 뿐만 아니라 계의 pH를 조절해 주는 완충작용을 하여 CO_2 의 촉진전달을 증가시키는 것을 확인할 수 있었다.

NOMENCLATURE

- C_i : concentration of species i
- \tilde{C}_i : equilibrium concentration of species i
- C_M : overall cation concentration in the liquid film
- C_T : overall weak acid concentration in the liquid film
- D_i : diffusion coefficient of species i
- K_j : reaction equilibrium constant of reaction j
- k_j, k_{-j} : forward and reverse reaction rate constant respectively of reaction j
- L : liquid film thickness
- N_i : diffusive flux of species i
- $P_{CO_2}^u$: upstream CO_2 partial pressure
- $P_{CO_2}^d$: downstream CO_2 partial pressure

pK_6 : $-\log_{10} K_6$

R : ratio of flux in the reactive system to that in system with film of H_2O

r_j : local net rate of reaction j

W : defined by eq. (50) [6]

x : position in the liquid film

Z_i : valance

Greek symbols

α : solubility of CO_2 in the liquid film

Λ : defined by eq. (13)

ϕ : dimensionless CO_2 flux defined by eq.(2)

ϕ_e : electric potential

REFERENCES

1. Hwang, S.T. and Kammermeyer : "Membranes in Separation," John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1975).
2. Meldon, J.H., Smith, K.A., and Colton, C K.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 939 (1977).
3. Ward, W.J. and Robb, W.L. : *Science*, **156**, 1481 (1967).
4. Suchdeo, S.R. and Schultz, J.S. : *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 13 (1974).
5. Otto, N.C. and Quinn, J.A. : *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 949 (1971).
6. Jung, Y.W. and Ihm, S.K. : *Hwahakkonghak*, **20**, 365 (1982); English translation in *Int. Chem. Eng.*, **24**, 74 (1984).
7. Danckwerts, P.V. : "Gas Liquid Reaction," McGraw-Hill, N.Y. (1970).
8. Joosten, G.E. and Danckwerts, P.V. : *J. Chem. Engng. Data*, **17**, 42 (1972).
9. Hammer, W.J. and De Wane, H.H. : U.S. Dept. Commerce, Dec. NSRDS NBS 33 (1970).
10. Perry, J.H. : "Chemical Engineers Handbook," 6th ed. McGraw-Hill (1984).