

## 흡착성 고체입자의 슬러리에 CO<sub>2</sub> 기체 흡수

박상욱 · 홍종태 · 박문기 · 김성수\* · 구마자와 히데히로\*\*

부산대학교 공과대학 화학공학과

\*지산간호보건전문대학 환경관리과

\*\*일본 경도대학교 공학부 화학공학과

(1993년 2월 4일 접수, 1993년 4월 26일 채택)

## Gas Absorption of CO<sub>2</sub> into Slurry of Fine Adsorptive Particle

Sang-Wook Park, Jong-Tae Hong, Moon-Ki Park, Sung-Soo Kim\* and Hidehiro Kumazawa\*\*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

\*Dept. of Environmental Science and Technology, Ji-San Junior College

\*\*Dept. of Chem. Eng., Kyoto University, Japan

(Received 4 February 1993; accepted 26 April 1993)

### 요 약

25°C, 1 atm에서 준 회분식 교반조 흡수기를 사용하여 activated carbon, white carbon 및 용융 alumina의 슬러리에 흡수시킨 CO<sub>2</sub> 기체의 흡수속도를 측정하여 Danckwerts의 plot방법을 사용하여 CO<sub>2</sub> 기체의 액상측 물질전달계수를 구하였다. 슬러리에 CO<sub>2</sub> 기체의 포화농도와 고체입자의 부피분율은 선형관계가 성립하였으며, 이 선형관계식으로부터 activated carbon 및 용융 alumina의 흡착평형상수를 구하였으며, 그 값은 각각 57.4, 4.35 및 0이었다. 측정한 액상측 물질전달계수를 사용하여 슬러리농도 증가에 따라 증가한 흡수속도 촉진계수를 표면갱신설로서 해석하였다. 입자의 크기에 따라 나타난 흡수촉진현상을 표면갱신속도를 사용한 왕복 메카니즘으로 설명하였다.

**Abstract**—The absorption of carbon dioxide into slurry was carried out using a stirred absorber in the presence of solid particles like activated carbon, white carbon and fused alumina at 25°C and 1 atm. The liquid-side mass transfer coefficient of CO<sub>2</sub> gas could be obtained using the Danckwerts' plot with the experimental absorption rates. The adsorption equilibrium between the dissolved gas in the solution and the adsorbed gas onto the surfaces of solid particles was instantaneously attained linearly, and the adsorption equilibrium constants of activated carbon, white carbon and fused alumina were 57.4, 4.75 and 0, respectively. The surface renewal model modified with the shuttle mechanism could explain the enhancement phenomena of absorption rates into slurry of the particles smaller than or equal to the liquid thickness calculated by the film theory.

### 1. 서 론

기-액 접촉계면을 통하여 기체가 흡수될 때의 물질 전달기구에 대한 이론적 또는 실험적 연구는 많은 연구자에 의하여 진행되어 왔다. 특히 고체 입자가 현탁

(suspension)된 액체에 기체가 흡수되어 화학반응을 일으킬 경우 촉매 또는 반응물로서 작용하는 고체입자가 기체 흡수에 미치는 영향에 대한 검토는 슬러리 반응기 설계에 매우 중요하다.

Ramachandran과 Sharma[1] 등 몇몇 연구자[2-7]

들은 고체입자가 현탁된 슬러리에서 기체의 흡수기구를 사용하기가 간편한 경막설로서 설명하였다. 그러나 고체입자가 첨가됨으로서 슬러리 점도 또는 액상층 경막의 수력학적 조건이 고체 입자가 첨가되지 않은 경우와 비교하여 서로 다르게 나타나기 때문에[8], 슬러리에 기체가 흡수될 때 흡수현상을 관찰하기 위해서는 액상층 물질전달계수에 대한 고체입자의 종류, 크기 및 슬러리 농도의 영향을 고려해야 될 것이다.

활성탄과 같은 기체의 흡착능을 지닌 다공질 고체 입자의 슬러리에서 물질전달계수는 고체입자의 크기, 농도 등에 따라 상당한 차이를 나타내어 이와 같은 슬러리에 기체흡수에 관한 연구가 많은 연구자[9-18]에 의해 진행되어 오고 있다. 이들중 몇몇 연구[13, 15-18]는 다공질 고체입자가 물질전달계수를 촉진하며, 촉진효과가 입자크기에 의존하는 결과를 제시하였다. 즉, 고체입자가 경막설에서 계산된 액체경막 두께보다 작은 경우, 액상 경막내에 존재하는 입자는 액체에 용해된 기체를 흡착하여 액체 본체로 이동하고, 이동된 입자는 액체 본체에서 흡착한 기체를 탈착시킨 후 다시 경막 내로 이동하여 기체를 흡착하는 과정을 반복함으로써 물질전달계수를 촉진하는 왕복기구(shuttle mechanism)를 제시하였다. 그러나 이들 연구는 경막설 또는 침투설을 사용하여 왕복기구에 의한 촉진효과를 정성적으로 설명하였을 뿐 입자의 크기, 슬러리 농도 및 흡착능과 흡수속도 촉진에 미치는 영향을 정량적으로는 제시하지 않았다.

일반적으로 액체에 기체흡수의 흡수 메커니즘을 설명함에 있어 흡수속도의 측정값에 대한 해석은 기-액 접촉방법에 따라서도 다르게 나타난다. 기-액 접촉방법을 짚은 법만으로 사용할 경우 액막의 속도분포를 정확히 정의할 수 있기 때문에 흡수속도 측정값에 대한 해석이 침투설로서 가능하나[19-21], 계면 면적이 평면인 교반조 흡수기를 사용할 경우 액체내에 분산되어 있는 고체입자의 거동이 기-액 접촉계면 부근에서 입자의 크기에 따라 복잡하게 나타남으로 흡수속도 측정치를 침투설보다는 표면갱신설로서 해석하여 입자의 거동을 고찰할 필요가 있다.

본 연구에서는 흡착능을 지닌 다공질 고체입자와 비다공질 입자의 수용액 슬러리에 CO<sub>2</sub> 기체를 준 회분식(semi-batch)의 평면교반조 흡수기에 흡수시켜 흡수속도를 측정하여 CO<sub>2</sub> 기체의 액상층 물질전달계수를 구하고, 슬러리에서 기체의 흡수속진 결과로부터 표면갱신이론을 사용하여 흡수와 흡착이 결합된 흡수 모델을 제시하고, 흡수속도 촉진현상을 표면갱신속도로서 설명하였다.

## 2. 이 론

기체를 흡착할 수 있는 슬러리에 기체가 흡수될 경우 슬러리에 흡수된 기체(A)의 총량은 액체에 흡수된 양과 고체입자에 흡착된 양으로 나타내며 A에 대한 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(1-\phi)\frac{\partial C_A}{\partial t} + \phi\frac{\partial q_A}{\partial t} = (1-\phi)D_A\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (1)$$

입자 단위부피당 입자 표면에 흡착된 A의 농도,  $q_A$ 와 액체에 용해된 A의 농도,  $C_A$ 가 매우 작을 경우  $q_A$ 와  $C_A$ 는 순간적으로 흡착평형이 이루어지며, 다음 식과 같이 선형 등온흡착이 성립한다고 가정하면,

$$q_A = K_A C_A \quad (2)$$

식 (1)은 다음과 같이 변형된다. 여기서  $K_A$ 는 흡착평형상수이다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{Ac}\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (1)$$

여기서,

$$D_{Ac} = \frac{(1-\phi)D_A}{1-\phi+\phi K_A} \quad (4)$$

식 (3)의 초기 및 경계조건은 다음과 같다.

$$t=0, \quad x \geq 0 \quad ; C_A=0 \quad (5)$$

$$t>0, \quad x=0 \quad ; C_A=C_{Ai} \quad (6)$$

$$t>0, \quad x \rightarrow \infty \quad ; C_A=0 \quad (7)$$

표면갱신설을 사용하여 식 (3)의 해석해에 의하여 기-액 접촉계면에서 액체에 흡수된 A의 flux,  $N_A'$ 는 다음과 같다[22].

$$N_A' = C_{Ai}\sqrt{D_{Ac}s} \quad (8)$$

여기서  $s$ 는 표면갱신속도(surface renewal rate)이다.

액체의 운동에 의해서 고체입자의 일부가 기-액 접촉계면 부근에 존재한다고 가정하면 슬러리에 흡수된 A의 flux,  $N_A$ 는 액체에 흡수된 A의 flux와 고체입자 표면에 흡착된 A의 flux와의 합으로 나타낼 수 있기 때문에 기-액 접촉계면에서 슬러리에 흡수된 A의 flux,  $N_A$ 는 식 (9)와 같이 표현된다.

$$N_A = (1-\phi)N_A' + \phi K_A N_A' \quad (9)$$

따라서, 식 (8)과 (9)로부터  $N_A$ 는 다음과 같이 나타내어

진다.

$$N_A = C_{Ai} \sqrt{(1-\phi + \phi K_A)(1-\phi)} D_A s \quad (10)$$

슬러리가 액체인 경우,  $\phi$ 는 0이 됨으로 이 경우 A의 flux,  $N_A''$ 는 다음과 같다.

$$N_A'' = C_{Ai} \sqrt{D_A s'} \quad (11)$$

여기서,  $s'$ 는 슬러리가 액체인 경우의 표면경신속도이다.

한편 경막설에서의 흡수속도,  $N_A (= k_L C_{Ai})$ 와 식 (10)을 비교하면, 슬러리의 기체흡수에서 액상측 물질전달 계수,  $k_L$ 과 표면경신속도,  $s$ 와의 관계는 다음과 같이 나타내어진다.

$$k_L = \sqrt{(1-\phi + \phi K_A)(1-\phi)} D_A s \quad (12)$$

슬러리에 흡수된 A의 flux,  $N_A$ 와 고체입자가 첨가되지 않은 경우 액체에 흡수된 A의 flux,  $N_A''$ 와의 비,  $N_A/N_A''$ 를 슬러리에 의한 촉진계수  $\beta$ 라 정의하면,  $\beta$ 는 식 (10)과 (11)로부터 다음과 같이 나타내어진다.

$$\beta = \sqrt{(1-\phi + \phi K_A)(1-\phi)} (s/s') \quad (13)$$

고체입자의 크기가 경막설에서 추산되는 액막두께보다 작을 경우 기-액 접촉계면 부근에서 움직이는 슬러리의 거동이 액체의 운동거동과 일치하여 움직인다면, 식 (13)

에서  $s$ 와  $s'$ 는 동일하므로  $\beta$ 는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\beta = \sqrt{(1-\phi + \phi K_A)(1-\phi)} \quad (14)$$

### 3. 실험

#### 3-1. 시료의 물성치 및 용해도 측정

본 실험에 사용된 CO<sub>2</sub> 기체는 기상측 물질전달 저항을 무시할 수 있도록 순도 99.5%의 것을 사용하였고, 슬러리 용액 제조에 사용되는 고체입자는 activated carbon(신기화학주식회사, 입자의 크기에 따라 AC1과 AC2라 칭함), white carbon(삼영화학주식회사, WC라 칭함) 및 용융된 alumina(Fujimi Chemical Co. Japan, AL이라 칭함)를 사용하였다.

실험에 사용된 고체입자와 슬러리의 밀도는 pycnometer를 사용하여 측정하였으며, 입자직경과 입도분포

Table 1. Physical properties of the solid particles

Solid	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mean diameter ( $\mu$ m)	K <sub>A</sub> (-)
AC1	1.661	1246.4	25.33	57.4
AC2	1.661	1246.4	344.50	57.4
WC	1.980	59.6	8.33	4.35
AL	4.485	0.0	23.01	0

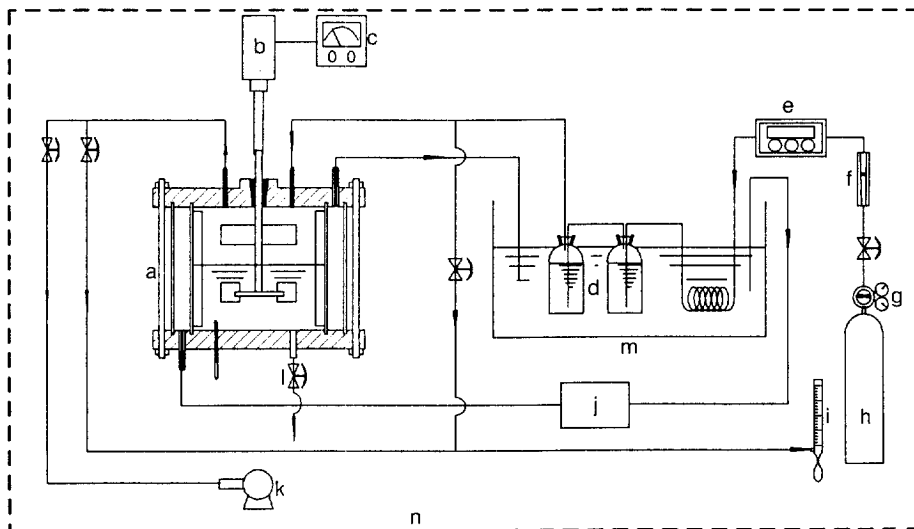


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                       |                              |                            |                 |
|-----------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|
| a : Agitated vessel   | e : Mass flow controller     | i : Soap bubble meter      | m : Water bath  |
| b : Motor             | f : Gas flow meter           | j : Immersion circulator   | n : Air chamber |
| c : Motor controller  | g : Gas regulator            | k : Vacuum pump            |                 |
| d : Saturation bottle | h : CO <sub>2</sub> cylinder | l : Slurry solution outlet |                 |

는 입도분포 측정기(Horiba Capa-700)를 사용하여 측정하였다. 비표면적은 액체질소 흡착법(BET)에 의해 측정하였다. 각 슬러리 농도는 고체입자를 105°C에서 건조한 후 평량하여 제조하였다. 각 고체입자의 밀도, 비표면적, 평균직경을 Table 1에 나타내었다.

슬러리에 CO<sub>2</sub>의 용해도는 중량법[20]을 사용하여 측정하였다. 25 cm<sup>3</sup>의 용기에 탈기된 증류수에 주어진 농도로 조제한 슬러리를 주입한 후 CO<sub>2</sub> 기체를 접촉시켜 용기의 무게가 항량이 되었을 때 슬러리에 용해된 CO<sub>2</sub>의 무게를 측정하여 CO<sub>2</sub>의 용해도, C<sub>TS</sub>를 구하였다. 대기압 25°C에서 물에 대한 CO<sub>2</sub>의 용해도 측정값, C<sub>AI</sub>는  $3.46 \times 10^{-5} (\pm 0.07) \text{ gmol/cm}^3$ 이었으며, 이 값은 문헌치[23],  $3.39 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3$ 에 근접한 것으로 보아 본 실험에서 사용된 중량법으로 측정한 기체의 용해도값은 타당하다고 할 수 있다.

### 3-2. 흡수속도 측정

실험에 사용된 교반조와 흡수장치를 Fig. 1에 나타내었다. 교반조는 내경 0.132 m, 높이 0.132 m인 원통형 pyrex 유리로 제작하였으며, 교반조 내벽에 폭이 교반조 직경의 1/10인 유리판 4개를 일정 간격으로 부착시켜 방해판(baffles) 역할을 할 수 있도록 하였으며, stainless steel로 만든 교반기(Rushton type 6-flat blade disk turbine)와 유리로 제조한 평판형 교반기를 슬러리 수용액상과 기체층의 1/2 높이에 각각 설치하고 가변식 모터로써 회전수를 조정하였다.

흡수실험을 25°C로 유지한 air chamber에서 행하였으며, 교반조내의 슬러리 수용액과 CO<sub>2</sub> 기체는 수조를 사용하여 항온으로 유지시켰다. CO<sub>2</sub> 기체는 흡수기 주입전에 포화(saturation bottle)를 통과시켜 흡수관내의 기-액 접촉에서 물증기가 기체쪽으로 증발하는 것을 방지하였다. 교반조 입구에서 CO<sub>2</sub> 기체의 유량은 기체 질량조절기를 사용하여  $90 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min}$ 로 고정하였다. 교반조내에  $750 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 의 슬러리 용액을 채우고 슬러리 용액에 존재하는 용존 기체를 20분간 진공으로 탈기시킨 후 CO<sub>2</sub> 기체를 교반조내로 주입시켜 교반조의 입구와 출구에서 기체 유량을 비누막 유량계(soap film flowmeter)로 측정하여 CO<sub>2</sub>의 흡수속도, R<sub>A</sub>를 구하였다[16].

기체 흡수속도를 구하기 위하여 사용된 고체입자(AC1, AC2, WC 및 AL)의 농도를 0에서 20 kg/m<sup>3</sup>까지, 교반속도를 80에서 300 rpm까지 변화시키면서 흡수실험을 행하였다.

## 4. 결과 및 고찰

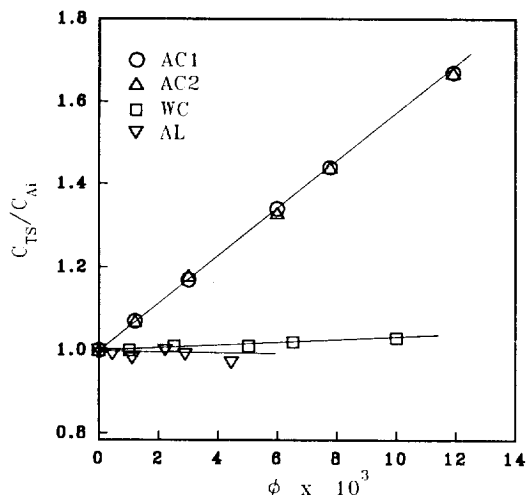


Fig. 2. Saturated concentration of CO<sub>2</sub> in slurry as a function of volume fraction of solid particle.

### 4-1. 흡착평형상수

슬러리에 포함된 CO<sub>2</sub>의 용해도, C<sub>TS</sub>는 식 (15)와 같이 액체에 포화된 양과 고체입자에 흡착된 양의 합으로 나타낼 수 있다.

$$C_{TS} = (1 - \phi) C_{AI} + q_{Ai} \phi \quad (15)$$

C<sub>AI</sub>의 값이 매우 작기 때문에 액체에 포화된 CO<sub>2</sub>의 농도, C<sub>AI</sub>와 고체입자에 흡착된 농도, q<sub>Ai</sub>는 선형등온흡착으로 흡착평형이 성립된다고 가정하면 흡착평형식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_{Ai} = K_A C_{Ai} \quad (16)$$

따라서 식 (15)는 다음과 같은 식 (17)로 변형된다.

$$\frac{C_{TS}}{C_{AI}} = 1 + \phi(K_A - 1) \quad (17)$$

고체입자의 농도변화에 따라 측정한 슬러리에 CO<sub>2</sub>의 용해도, C<sub>TS</sub>를 입자의 부피분율,  $\phi$ 에 대해서 Fig. 2에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 직선관계를 잘 성립하였으며, 실험치들의 직선 회귀법에 의해 구한 기울기로부터 K<sub>A</sub>값을 구하여 Table 1에 나타내었다. 비표면적이 큰 고체입자의 K<sub>A</sub>가 작은 입자에 비해서 크게 나타났으며, 활성탄의 경우 입자 크기에 관계없이 K<sub>A</sub>는 동일하였으며, 비표면적이 무시할 정도로 매우 작은 용융 알루미늄의 경우 측정한 K<sub>A</sub>는 0이었다.

#### 4-2. 흡수촉진계수

본 흡수실험에서 사용한 교반속도, 80, 150, 250, 300 rpm에서 기-액 접촉계면이 굴곡모양을 나타내기 때문에 기-액 접촉계면의 단위 면적당 기체흡수속도에 필요한 접촉면적을 정확히 알 수 없어 흡수속도 측정값으로부터 직접 액상측 물질전달계수,  $k_L$ 을 구할 수 없으므로, 본 실험에서는 Danckwerts의 plot방법[24]에 따라 준 1차 화학반응이 수반된 기체 흡수실험을 행하여 액상측 물질전달계수와 기-액 접촉계면 면적을 동시에 구하였다.

Arsenite이온이 존재하는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 완충용액에 용해된 CO<sub>2</sub>는 수용액에 존재하는 CO<sub>2</sub><sup>-2</sup>이온과 반응하여 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>을 생성하며, 이 때 CO<sub>2</sub>의 반응은 준 1차 반응이 되며[24], CO<sub>2</sub>흡수속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[25].

$$R_A = a C_{Ai} [k_L^2 + D_A k_1]^{1/2} \quad (18)$$

여기서,  $k_1$ 은 완충용액에 존재하는 arsenite와 CO<sub>2</sub>가 반응할 경우 1차 반응속도정수이며, 다음과 같이 나타내어진다[24].

$$k_1 = k_0 + k_1 [\text{AsO}_2^-] \quad (19)$$

여기서,  $k_1$ 을 구하기 위하여 필요한  $k_0$ 와  $k_1$ 은 문헌치 0.86 s<sup>-1</sup>[26]과 350 m<sup>3</sup>/kg-ion s[26]을 사용하였다.

완충용액에 주입한 NaAsO<sub>2</sub> 농도에 대한 AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온의 농도비,  $\alpha$ 는 식 (20)으로부터 구할 수 있다[24].

$$\alpha = \frac{K}{K + [H^+]} \quad (20)$$

여기서,  $K$ 는 NaAsO<sub>2</sub>의 해리상수이며, 이온강도,  $I$ 의 영향을 받으며, 다음식에서 구할 수 있다[24].

$$\text{p}K = 9.294 - \frac{\sqrt{I}}{1 + 3.03\sqrt{I}} + 0.055 I \quad (21)$$

수용액의 이온 강도를 일정하게 유지하기 위하여 carbonate 완충용액의 농도를 0.5 kmol/m<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 0.5 kmol/m<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub>로 고정하고, 슬러리에 NaAsO<sub>2</sub>의 농도를 0.002에서 0.1 kmol/m<sup>3</sup>로 변화시키면서 완충용액의 pH값과 CO<sub>2</sub>의 흡수속도,  $R_A$ 를 측정하였다.

NaAsO<sub>2</sub> 각 농도변화에 따라 측정한  $R_A$ 와 식 (19)-(21)로부터 구한  $k_1$ 을 사용하여  $R_A^2$ 에 대한  $k_1$ 의 plot에 직선의 기울기와 절편으로부터  $k_L$ 과  $a$ 를 구하였다.  $R_A^2$ 과  $k_1$ 에 대해서 Fig. 3에 입자의 직경이 25.33×10<sup>-6</sup> m인 활성탄의 슬러리에서 기체흡수를 대표적으로 도시하였으며, 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 직선을 잘 만족하였으며, 식 (18)을 사용하여 이 직선의

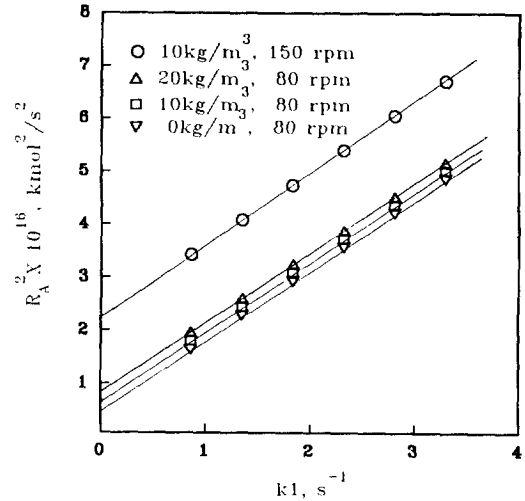


Fig. 3. Danckwerts' plots for absorption of CO<sub>2</sub> into 0.5 kmol/m<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0.5 kmol/m<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> containing varying amounts arsenite for AC1 slurries.

기울기와 절편으로부터  $k_L$ 과  $a$ 를 구하였다. 식 (18)에서 CO<sub>2</sub>의 용해도,  $C_{Ai}$ 는 물에서 측정된 용해도, 3.46×10<sup>-2</sup> kmol/m<sup>3</sup>를 본 실험에서 사용된 완충용액의 이온강도, 2 kmol/m<sup>3</sup>로 보정된[27] 용해도, 2.25×10<sup>-2</sup> kmol/m<sup>3</sup>를 사용하였으며,  $D_A$ 는 25°C, 1 atm에서 물에 대한 확산계수, 1.95×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s[28]에 완충용액의 점도변화에 따른 Stokes-Einstein식으로부터 산출된 1.53×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s를 사용하였다. Table 2에 각 슬러리 농도와 교반속도에 대해 구한  $k_L$ 을 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 교반속도 80 rpm인 경우 슬러리 농도가 0, 10, 20 kg/m<sup>3</sup>로 증가함에 따라 기울기는 거의 동일하여  $a$ 는 거의 비슷한 값을 나타내었으며, 절편이 증가하여  $k_L$ 은 증가하였다. 또한 슬러리 농도 10 kg/m<sup>3</sup>에서 교반속도가 80에서 150 rpm으로 증가함에 따라  $k_L$ 과  $a$ 가 증가하였다. 따라서  $k_L$ 은 슬러리의 농도와 교반속도의 증가에 따라 증가하였으나,  $a$ 는 농도에 무관하고 교반속도에 의존하였다. 액체에서의  $a$ 와 슬러리에서  $a$ 가 동일한 것으로 보아 슬러리에서  $k_L$ 과  $a$ 를 구하기 위하여 사용된 Danckwerts의 plot 방법이 타당하다고 할 수 있다.

평균직경이 344.5×10<sup>-6</sup> m인 활성탄의 경우 교반속도가 80과 150 rpm에서는 완충용액의 고체입자가 균일하게 분산되지 않아 AC2의 경우 250과 300 rpm에서  $k_L$ 을 구하였다.

Danckwerts의 plot방법으로 구한 슬러리에서의 CO<sub>2</sub>의 액상측 물질전달계수,  $k_L$ 로부터 얻어진 기-액 접촉 단위면적당 CO<sub>2</sub>흡수속도,  $N_A$ 와 고체입자가 없는 경우의

Table 2. Liquid side mass transfer coefficient( $k_L$ ) obtained by the Danckwerts' plot method

Solid	$d_p(\mu\text{m})$	$K_A$	rpm	conc.( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$\phi \times 10^3$	$k_L \times 10^5 (\text{m}/\text{s})$	$\beta_{exp}$	$s(\text{l}/\text{s})$
Activated carbon	25.33	57.4	80	0	0	2.402	1.000	0.377
				2	1.203	2.491	1.037	0.380
				5	3.001	2.596	1.081	0.378
				10	5.984	2.751	1.145	0.384
				13	7.766	2.831	1.179	0.367
			150	20	11.898	3.118	1.298	0.385
				0	0	4.396	1.000	1.263
				2	1.203	4.543	1.033	1.265
				5	3.001	4.753	1.081	1.267
				10	5.984	5.047	1.148	1.265
				13	7.766	5.248	1.193	1.262
			250	20	11.898	5.647	1.285	1.262
				0	0	9.623	1.000	6.052
				2	1.203	9.933	1.032	6.046
				5	3.001	10.384	1.079	6.045
				10	5.984	11.023	1.146	5.973
				13	7.766	11.479	1.193	6.036
			300	20	11.898	12.369	1.285	6.056
				0	0	13.695	1.000	12.258
				2	1.203	14.135	1.032	12.244
				5	3.001	14.739	1.076	12.180
				10	5.984	15.709	1.147	12.131
			344.5	13	7.766	16.335	1.193	12.223
				20	11.898	17.572	1.283	12.223
			250	0	0	9.623	1.000	6.052
				2	1.203	9.730	1.011	5.802
				5	3.001	9.930	1.032	5.528
				10	5.984	10.590	1.101	5.513
				13	7.766	10.690	1.111	5.235
			300	20	11.898	11.650	1.211	5.372
				0	0	13.695	1.000	12.258
				2	1.203	13.872	1.000	11.792
				5	3.001	14.320	1.046	11.497
				10	5.984	15.380	1.123	11.629
			20	13	7.766	15.840	1.157	11.493
				20	11.898	17.040	1.244	11.490

$N_A^\circ$ 와의 비,  $\beta_{exp}$ 와 식 (12)를 사용하여  $s$ 를 산출할 수 있었으며, 이 값들을 Table 2에 나타내었다.

슬러리에 기체가 흡수될 때 흡수된 기체가 용액에 흡수되고 동시에 고체입자에 흡착되는 흡수-흡착 메커니즘을 규명하기 위하여 슬러리의 고체입자 부피분을 변화에 대한 실험치,  $\beta_{exp}$ 를 교반속도 250 rpm을 대표적으로 하여 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 실선은 식 (14)로부터 산출된  $\beta$ 의 이론값이며,  $25.33 \times 10^{-6} \text{ m}$  크기의 활성탄과 백카본의 경우는 실험치가 이론치에 2.3 % 평균편차 범위에서 잘 일치하였으며 Table 2에 나타낸 바와 같이 교반속도 변화에 따라 입자크기가 작은

활성탄(AC1)과 백카본의 슬러리에서  $s$ 는 수용액에서의  $s^\circ$ 와의 거의 같은 값이기 때문에  $\beta$ 는 식 (14)로부터  $\phi$ 와  $K_A$ 에만 의존한다. 따라서 AC1을 대표적으로 Fig. 5에서 나타난 바와 같이  $\beta$ 는 교반속도에 무관하였다. Fig. 4와 5의 실험결과에서 AC1과 WC의 슬러리와 같이 크기가 경막설에서 산출된 액막의 두께( $\delta$ ),  $20.3 \times 10^{-6} \text{ m}$ 보다 거의 같거나 작은 입자는 계면에서 본체까지 균일하게 움직이는 액체와 함께 운동하여 계면부근에 존재하는 입자는 액체에 용해된 기체를 흡착하여 액체본체로 이동되고, 이동된 입자는 흡착한 기체를 탈착시킨 후 다시 계면 부근으로 이동하여 기체를 흡착하는 과정을 반복

Table 2. Continued

Solid	$d_p(\mu\text{m})$	$K_A$	rpm	conc. (kg/m <sup>3</sup> )	$\phi \times 10^3$	$k_L \times 10^5 (\text{m/s})$	$\beta_{exp}$	s(l/s)
White carbon	8.33	4.35	80	0	0	2.402	1.000	0.377
				2	1.009	2.406	1.002	0.377
				5	2.519	2.410	1.003	0.377
				10	5.025	2.415	1.005	0.377
				13	6.523	2.417	1.006	0.376
				20	10.000	2.430	1.012	0.377
			150	0	0	4.396	1.000	1.263
				2	1.009	4.400	1.001	1.262
				5	2.519	4.410	1.003	1.264
				10	5.025	4.421	1.006	1.263
				13	6.523	4.431	1.008	1.264
				20	10.000	4.447	1.012	1.263
			250	0	0	9.623	1.000	6.052
				2	1.009	9.631	1.001	6.048
				5	2.519	9.651	1.003	6.052
				10	5.025	9.676	1.006	6.048
				13	6.523	9.691	1.007	6.046
				20	10.000	9.735	1.012	6.054
			300	0	0	13.695	1.000	12.258
				2	1.009	13.715	1.002	12.265
				5	2.519	13.744	1.004	12.274
				10	5.025	13.780	1.006	12.267
				13	6.523	13.802	1.009	12.264
				20	10.000	13.857	1.012	12.266
Fused alumina	23.01	0	80	0	0	2.402	1.000	0.377
				2	0.446	2.382	0.992	0.371
				5	1.113	2.414	1.005	0.382
				10	2.225	2.380	0.991	0.372
				13	2.890	2.368	0.986	0.369
				20	4.440	2.406	1.002	0.382
			250	0	0	2.402	1.000	6.052
				2	0.446	2.397	0.998	6.045
				5	1.113	2.400	0.999	6.056
				10	2.225	2.398	0.998	6.044
				13	2.890	2.394	0.997	6.042
				20	4.440	2.392	0.996	6.042

함으로써  $\beta$ 를 촉진한다고 할 수 있다. 따라서 이들 슬러리에서 기체 흡수속도의 촉진현상은 선형 등온흡착 평형이 포함된 표면갱신설로부터 구한 표면갱신속도로써 해석할 수 있다.

Fig. 4에서 입자의 크기가 액막의 두께보다 훨씬 큰 AC2의 경우  $\beta_{exp}$ 는 식 (14)에서 얻어진 계산치보다 작은 값으로 나타났으며 Table 2에서 슬러리의 각 농도마다  $\beta_{exp}$ 는 교반속도가 250에서 300 rpm으로 증가함에 따라 증가하여  $\beta$ 는 교반속도에 의존함을 알 수 있으며, 수용액에서 표면갱신속도가 슬러리에서의 값보다 크게 나타난 것( $s/s^0 < 1$ )으로 보아 입자가 큰 경우 기-액 계면

부근에서의 입자의 운동이 액체의 운동보다 느리게 나타남으로서 입자가 작은 AC1보다 흡수촉진계수가 작은 것으로 생각된다. 그러나 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 교반속도 300 rpm에서 수용액의  $s^0$ 에 대한 슬러리의  $s$ 와의 비,  $s/s^0$ 가 250 rpm의 비보다 크게 나타난 결과는 교반속도가 매우 증가하면 AC2와 같이 입자가 큰 슬러리에서도 입자의 거동이 액체의 거동에 접근하여 흡수촉진계수를 증가시킬 수 있으리라 추측된다.

용융 알루미늄 슬러리의 경우, Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 슬러리의 농도에 따라  $s$ 값이 액체에서의  $s^0$ 와 거의 동일한 것은 용융 알루미늄 입자의 거동이 액체의

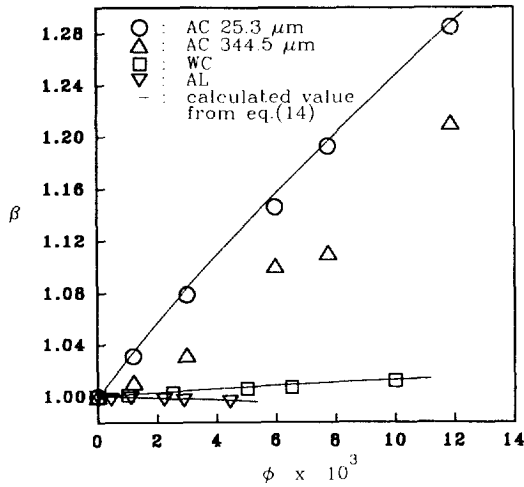


Fig. 4. Enhancement of CO<sub>2</sub> absorption as a function of volume fraction of slurries at stirring speed 250 rpm.

거동과 같다고 할 수 있으나, Fig. 4에서 나타난 바와 같이 흡착능이 없는 용융 alumina의 경우는  $\beta$ 가 슬러리의 농도증가에 따라 1과 거의 같은 값을 나타내어, 용융 alumina가 CO<sub>2</sub>를 흡착하지 않기 때문으로 생각되며, BET 측정에서 알 수 있는 바와 같이 비표면적이 0인 결과와 일치한다. 다만 용융 alumina와 같이 흡착능이 없는 고체입자의 첨가에 대한  $\beta$ 값이 첨가된 고체입자의 부피분율에 직선적으로 감소하는 연구결과[19]와 비교하여  $\beta$ 가 감소하지 않는 현상은 용융 알루미늄의 부피분율 실험범위가 매우 작아 실험오차에 기인된다고 추측한다.

## 5. 결 론

25°C, 1 atm에서 준 회분식 교반조 흡수기를 사용하여 activated carbon, white carbon 및 용융 alumina 고체입자의 슬러리 수용액에 흡수되는 CO<sub>2</sub>기체의 흡수속도를 측정하여 Danckwerts의 plot방법을 사용해서 액상측 물질전달계수를 구할 수 있었다.

슬러리에 CO<sub>2</sub>기체의 포화농도와 고체입자의 부피분율은 선형관계가 성립하였으며, 이 선형관계식으로부터 구한 activated carbon과 white carbon의 흡착평형상수값은 각각 57.4와 4.35이었으며, 용융 알루미늄의 경우 흡착평형상수값은 0으로서 흡착능이 없었다.

경막실로부터 산출된 액막의 두께보다 작거나 같은 크기의 흡착성 입자를 지닌 슬러리에 기체의 흡수 메커니즘은 순간선형흡착이 수반된 표면갱신설로 해석할

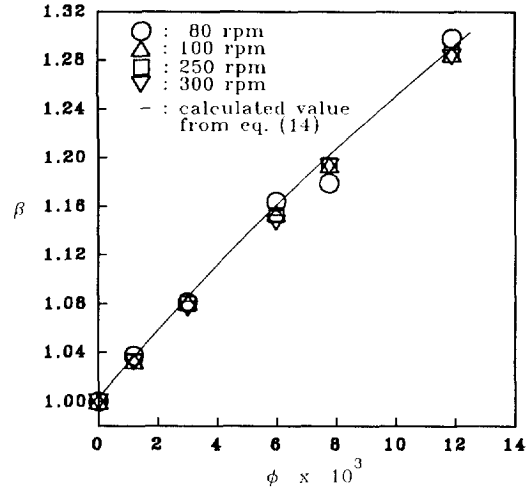


Fig. 5. Enhancement of CO<sub>2</sub> absorption as a function of volume fraction of AC1 slurry at various stirring speed.

수 있었으며, 흡수속도 촉진현상은 표면갱신속도를 사용한 왕복기구로써 설명할 수 있었으나, 액막의 두께보다 큰 흡착성 입자의 경우 흡수촉진 계수 측정값은 표면갱신설로 구한 이론치 보다 작아 일치하지 않았다.

## 감 사

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학 육성과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

## 사용기호

- $a$  : gas-liquid interfacial area [ $\text{m}^2$ ]
- $C_A$  : concentration of dissolved CO<sub>2</sub> in liquid [ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ]
- $C_{Ai}$  : concentration of dissolved CO<sub>2</sub> in liquid at the interface in equilibrium with gas phase [ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ]
- $C_{TS}$  : total concentration of dissolved CO<sub>2</sub> in slurry at equilibrium with gas phase [ $\text{kmol}/\text{m}^3$  of slurry]
- $D_A$  : diffusion coefficient of dissolved CO<sub>2</sub> [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $D_{Ac}$  : corrected diffusion coefficient dissolved by eq. (4) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $d_p$  : average diameter of particle size [ $\text{m}$ ]
- $K_A$  : equilibrium adsorption constant defined by eq. (2) [—]



- $k_L$  : liquid-side mass transfer coefficient for slurry [m/s]  
 $k_L''$  : liquid-side mass transfer coefficient for liquid [m/s]  
 $N_A'$  : gas absorption rate per unit interfacial area of liquid in slurry [kmol/m<sup>2</sup> s]  
 $N_A$  : gas absorption rate per unit interfacial area of the slurry [kmol/m<sup>2</sup> s]  
 $N_{Af}$  : gas absorption rate based on film theory [kmol/m<sup>2</sup> s]  
 $N_A^o$  : gas absorption rate per unit interfacial area for liquid [kmol/m<sup>2</sup> s]  
 $q_A$  : amount of adsorbed CO<sub>2</sub> on solid particle [kmol/m<sup>3</sup> of solid]  
 $q_{Ai}$  : amount of adsorbed CO<sub>2</sub> on solid particle in equilibrium with  $C_{Ai}$  [kmol/m<sup>3</sup> of solid]  
 $R_A$  : gas absorption rate [kmol/s]  
 $s''$  : surface renewal rate in liquid [1/s]  
 $s$  : surface renewal rate in slurry [1/s]  
 $t$  : gas-liquid contact time [s]  
 $x$  : distance between liquid surface [m]

#### 그리스 문자

- $\alpha$  : ratio of concentration of AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> to that of feed NaAsO<sub>2</sub> [-]  
 $\beta$  : absorption enhancement factor [-]  
 $\delta$  : penetration depth of solute gas,  $D_A/k_L^o$  [m]  
 $\phi$  : volume fraction of solid particle in slurry [-]

#### 참고문헌

- Ramachandran, P. A. and Sharma, M. M. : *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1681(1969).
- Uchida, S., Koide, K. and Shindo, M. : *ibid.*, **30**, 644(1975).
- Uchida, S., Koide, K. and Wen, C. Y. : *ibid.*, **32**, 447(1977).
- Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A. : *ibid.*, **32**, 1165(1977).
- Niiyama, H. and Smith, J. M. : *AIChE. J.*, **23**, 592(1977).
- Uchida, S., Moriguchi, H., Maejima, H., Koide, K. and Kageyama, S. : *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 690(1978).
- Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A. : *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 715(1979).
- Joosten, G. E. H., Schilder, J. G. M. and Janssen, J. J. : *ibid.*, **32**, 563(1977).
- Kars, R. L., Best, R. J. and Drinkenburg, A. H. : *Chem. Eng. J.*, **17**, 201(1979).
- Sylvester, N. D. and Dianat, S. : *Ind. Eng., Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 199(1980).
- Miyachi, M., Iguchi, A., Uchida, S. and Koide, K. : *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 640(1981).
- Ptasinski, K. J. and van Swaaij, W. P. M. : *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1943(1986).
- Nagy, E., Blickle, T. and Ujhidy, A. : *ibid.*, **41**, 2193(1986).
- Quicker, G., Alper, E. and Decker, W. D. : *AIChE. J.*, **33**, 871(1987).
- Holstvoogd, R. D., van Swaaij, W. P. M. and van Direndock, L. L. : *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2181(1988).
- Quicker, G., Alper, E. and Decker, W. D. : *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, 32(1989).
- Karve, S. and Juvecar, V. A. : *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 587(1990).
- Mehra, A. : *ibid.*, **45**, 1525(1990).
- Park, S. W., Kim, S. S. and Kim, J. H. : *Hwahak Konghak*, **28**, 52(1990).
- Park, S. W., Kim, S. S. and Han, S. B. : *ibid.*, **28**, 327(1990).
- Park, S. W. and Kim, S. S. : *ibid.*, **28**, 379(1990).
- Danckwerts, P. V. : *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1460(1951).
- 海老原熊 : “化學工學便覽”, 丸善株式會社, 東京, 日本, p. 59(1988).
- Alper, E., Deckwer, W. D. and Danckwerts, P. V. : *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1263(1980).
- Danckwerts, P. V. : “Gas-Liquids Reactions”, McGraw-Hill, New York, NY, p. 109(1970).
- Roberts, D. and Danckwerts, P. V. : *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 961(1962).
- Danckwerts, P. V. : “Gas-Liquids Reactions”, McGraw-Hill, New York, NY, p. 18(1970).
- Thomas, W. J. and Adams, M. J. : *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 668(1965).