

슬러리 수용액에 순간 비가역 반응을 수반한 기체 흡수의 표면갱신 모델

박상욱[†] · 서동수 · 박문기* · 김성수** · 구마자와 히데히로***

부산대학교 공과대학 화학공학과

*경산대학교 환경보건학과

**지산간호전문대학 환경관리과

***일본 경도대학교 공학부 화학공학과

(1993년 12월 18일 접수, 1994년 3월 22일 채택)

Surface Renewal Model of Gas Absorption with Instantaneous Irreversible Reaction in Aqueous Slurry

Sang-Wook Park[†], Dong-Soo Suh, Moon-Ki Park*,
Sung-Soo Kim** and Hidehiro Kumazawa***

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**Dept. of Environmental Health, Kyungsan University, Kyungsan*

***Dept. of Environmental Science and Technology, Jisan Junior College, Pusan*

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

(Received 18 December 1993; accepted 22 March 1994)

요 약

25°C, 대기압에서 준 회분식 교반조 흡수기를 사용하여 입자의 크기가 3.20 μm 와 168.0 μm 인 난용성 고체입자, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 슬러리에 CO_2 기체를 흡수시켜 CO_2 기체의 흡수속도를 측정하였다. 슬러리에서 CO_2 와 OH^- 이온의 반응은 순간 비가역 반응이며, 액막의 두께보다 작은 크기의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 슬러리에 기체흡수속도 측정값은 액막의 두께보다 큰 경우보다 큰 값을 나타내었다. CO_2 와 OH^- 의 화학반응이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 고체입자의 용해속도에 영향을 미쳐 고체입자의 크기에 의한 흡수속도 촉진현상을 슬러리에서 순간 비가역 화학반응이 수반된 표면갱신설로서 해석하였으며, 입자의 크기가 경막설로부터 산출한 액막의 크기보다 작은 경우 흡수속도 측정값으로부터 구한 촉진계수 측정값은 표면갱신설로부터 산출한 이론값에 잘 접근하였다.

Abstract—The absorption of carbon dioxide into aqueous slurry was carried out using a stirred absorber in the presence of solid particles such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 25°C and 1 atm. The reaction between dissolved carbon dioxide and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a slurry was an instantaneous irreversible reaction. The absorption rate in solid suspension containing fine particles smaller than the liquid film thickness was considerably higher than the rate in a saturated solution containing large particles. It was explained by the fact that the dissolution of solid was enhanced by the reaction between the absorbed gas and the dissolved solid species in the liquid film. The enhancement factor could be explained by the surface renewal theory and was compared with those by the film theory and the penetration theory.

1. 서 론

기-액 접촉계면을 통하여 기체가 흡수될 때의 용질의 물질전달 기구에 대한 이론적 또는 실험적 연구는 많은 연구자에 의하여 진행되어 왔다. 특히 고체입자가 분산(dispersion)된 액체에 기체가 흡수되어 화학반응을 일으킬 경우, 촉매 또는 반응물로서 작용하는 고체입자가 기체흡수속도에 미치는 영향에 대한 검토는 슬러리에 기체의 흡수에서 첨가한 고체입자에 의한 슬러리 점도 또는 액상층 경막의 수력학적 조건이 고체입자가 첨가되지 않은 경우와 비교하여 다르게 나타나기 때문에[1-8], 슬러리에 기체의 흡수현상을 관찰하기 위해서는 액상층 물질전달계수에 미치는 고체 입자의 종류, 크기 및 슬러리농도의 영향을 고려해야 된다.

많은 연구자들은 액체에 흡수된 기체와 고체입자의 용존 반응물과 화학반응을 일으킬 경우(화학흡수라 칭함), 반응식과 반응조건의 종류에 따라 복잡하기 때문에 화학반응이 수반하지 않은 기체흡수메카니즘에 반응항을 첨가하여 화학흡수 메카니즘을 단순화 하였다. 슬러리에 고체 입자가 난용성이면 액체 본체의 농도를 포화농도로 취급할 수 있고, 용존기체와의 반응이 순간 비가역이면 농도에 대한 비선형반응식을 선형화 할 수 있는 특징 때문에 슬러리에 화학흡수 메카니즘에 관한 대부분의 연구는 CO_2 또는 SO_2 기체와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 또는 CaCO_3 고체입자 반응계를 주로 사용하였다.

일반적으로 기체흡수메카니즘을 설명함에 있어 흡수속도의 측정값에 대한 해석은 기-액 접촉방법에 따라 서로 다르게 나타난다. 기-액 접촉방법을 젖은 벽탐으로 사용할 경우 액막의 속도 분포를 충분히 정의할 수 있기 때문에 흡수속도 측정값에 대한 해석이 침투설로서 가능하다[9-11], 기-액 접촉 계면이 평면인 평면교반기 흡수기에서는 액체 본체의 혼합이 균일한 교반에서 사용되는 경막설, 또는 기체에 노출된 액체요소(element)의 노출시간을 동일하게 취급한 침투설로서 설명한 연구가 대부분이다.

그러나 평면교반조에서 액체내에 분산되어 있는 고체입자의 거동이 입자의 크기에 따라 복잡하여 기-액 접촉계면부근에서 입자의 거동을 균일하게 간주할 수 없기 때문에[12] 흡수메카니즘은 경막설 또는 침투설 보다는 표면생성설로 해석하여 입자의 거동에 대한 영향을 고찰할 필요가 있다.

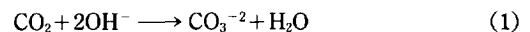
슬러리에 화학흡수에서 고체입자의 용해속도가 화학흡수속도에 영향을 미칠 수 있으며, 입자의 용해도가 작은 고체입자의 슬러리에서 입자의 크기에 따라 용해속도가 흡수속도에 미치는 영향이 다르게 나타난다.

경막설에서 산출한 액막의 두께보다 입자크기가 작을 경우 흡수속도는 입자의 용해속도에 의해 촉진되며 이에 대한 촉진현상을 대부분 경막설[2, 13-18]과 침투설[19]로서 해석하였으나 표면생성설로서 설명한 연구는 아직 보고되어 있지 않다.

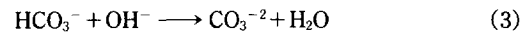
본 연구에서는 준 회분식 평면교반조에서 CO_2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응계를 선정하여, 난용성 고체입자 반응물의 슬러리에 흡수된 기체가 용존 고체입자와의 반응이 순간 비가역반응일 경우 화학흡수메카니즘을 표면생성설로 해석하고, 고체입자의 크기변화에 대한 흡수속도측정값을 이론치와 비교함으로써 기체흡수속도 촉진현상을 정량적으로 설명하였다.

2. 이 론

많은 연구[20-23]에 의해 알려진 바와 같이 수용액에 용해된 CO_2 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 총괄반응은

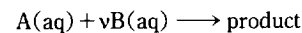


이지만, 이 반응은



의 순서로 일어나며 식 (2)반응이 반응속도를 지배하는 율속단계[24]가 됨으로 식 (1)반응은 CO_2 와 OH^- 에 대해 각각 1차인 총괄 2차 비가역반응이 된다.

액체에 흡수된 기체 A와 액체에 용해된 고체입자 B와의 반응기구를 다음과 같이 간단히 표현하면, 기체 측의 저항을 무시하며, A와 B의 반응이 순간 비가역이고,



기-액 계면 부근에 존재하는 입자의 용해속도가 반응속도에 의하여 촉진될 경우 기-액 접촉계면으로부터 z 위치에 반응지점을 설정하여 A의 확산과 고체 입자 B의 용해 및 A와 B의 화학반응을 수반한 각 성분의 확산방정식은 다음과 같다[19].

$0 \leq z \leq z_r$ 에 대해서,

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{k_s a_s}{\nu} \left(1 + \frac{\nu C_A}{C_{BS}} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \right) C_{BS} \quad (4)$$

$z \geq z_r$ 에 대하여,

$$D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} = \frac{\partial C_B}{\partial t} - k_s a_s (C_{BS} - C_B) \quad (5)$$

식 (4)에서 기-액 접촉 부근에 입자가 존재함으로서 입

자의 용해속도는 $1 + \frac{vC_A}{C_{BS}} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}}$ 만큼, 촉진된다.

식 (4), (5)의 C_A 와 C_B 의 해를 구하기 위한 초기 및 경계조건은 다음과 같다.

$$\left. \begin{aligned} t=0, z \geq 0; C_A=0, C_B=C_{BS} \\ t>0, z=0; C_A=C_{Ai} \\ z=z_r; C_A=C_B=0 \\ -D_A \frac{dC_A}{dz} = \frac{D_B}{v} \frac{dC_B}{dz} \\ z \rightarrow \infty; C_B=C_{BS} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

C_A 와 C_B 를 표면경신설에 근거로 한 아래식 (7)과 같이 Laplace변환을 사용하면

$$\bar{C} = \int_0^\infty s e^{-st} C(z, t) dt \quad (7)$$

식 (4)와 (5) 및 초기조건과 경계조건은 다음과 같이 각각 나타낼 수 있으며,

$$D_A \frac{d^2 \bar{C}_A}{dz^2} = \left(s + k_s a_s \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \right) \bar{C}_A + \frac{k_s a_s}{v} C_{BS} \quad (8)$$

$$D_B \frac{d^2 \bar{C}_B}{dz^2} = (s + k_s a_s) \bar{C}_B - (s + k_s a_s) C_{BS} \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} z=0; \bar{C}_A=C_{Ai} \\ z=z_r; \bar{C}_A=\bar{C}_B=0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$-D_A \frac{d\bar{C}_A}{dz} = \frac{D_B}{v} \frac{d\bar{C}_B}{dz}$$

$$z \rightarrow \infty; \bar{C}_B=C_{BS}$$

식 (8)과 (9)의 해를 각각 다음과 같이 구할 수 있다.

$0 \leq z \leq z_r$ 에 대해서

$$\begin{aligned} C_A = & \left(C_{Ai} + \frac{k_s a_s C_{BS}}{v D_A \alpha} \right) \frac{\sinh[\sqrt{\alpha}(z_r - z)]}{\sinh(\sqrt{\alpha} z_r)} \\ & + \left(\frac{k_s a_s C_{BS}}{v D_A \alpha} \frac{\sinh(\sqrt{\alpha} z)}{\sinh(\sqrt{\alpha} z_r)} - 1 \right) \end{aligned} \quad (11)$$

$z \geq z_r$ 에 대해서

$$C_B = C_{BS} \left(1 - \frac{\exp(-\sqrt{\beta} z)}{\exp(-\sqrt{\beta} z_r)} \right) \quad (12)$$

여기서,

$$\alpha = \frac{s + k_s a_s \sqrt{D_A/D_B}}{D_A} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{s + k_s a_s}{D_B} \quad (14)$$

기-액 접촉계면, $z=0$ 에서 기체의 flux, N_A 는 아래와 같이 정의되므로,

$$N_A = -D_A \frac{d\bar{C}_A}{dz} \Big|_{z=0} \quad (15)$$

식 (11)로부터 N_A 는 다음과 같이 정리된다.

$$\begin{aligned} N_A = C_{Ai} \left[D_A \sqrt{\alpha} \coth(\sqrt{\alpha} z_r) + \frac{k_s a_s q_B}{\sqrt{\alpha}} \right. \\ \left. \left(\coth(\sqrt{\alpha} z_r) - \frac{1}{\sinh(\sqrt{\alpha} z_r)} \right) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

여기서, $q_B = v C_{BS} / C_{Ai}$

경계조건중, $-D_A \frac{d\bar{C}_A}{dz} \Big|_{z=z_r} = \frac{D_B}{v} \frac{d\bar{C}_B}{dz} \Big|_{z=z_r}$ 을 사용하여

식 (11)과 (12)로부터 다음 식 (17)을 얻을 수 있으며, 이 식으로부터 반응지점, z_r 을 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{\alpha}}{\sinh(\sqrt{\alpha} z_r)} + \frac{k_s a_s q_B}{D_A \sqrt{\alpha}} \left(\frac{1}{\sinh(\sqrt{\alpha} z_r)} \right. \\ \left. - \coth(\sqrt{\alpha} z_r) \right) = \frac{q_B}{r} \sqrt{\beta} \end{aligned} \quad (17)$$

여기서, $r = D_A / D_B$

표면경신설을 사용하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 포화용액에서의 A의 flux, N_A^o 는 다음 식과 같이 나타내고,

$$N_A^o = C_{Ai} \sqrt{D_A s} \coth(\sqrt{\alpha} z_r) \quad (18)$$

화학반응에 의한 흡수속도의 측정계수, ϕ 를 화학흡수 속도, N_A 와 물리흡수속도, N_A^o 의 비로써 정의하면, ϕ 는 식 (16)과 (18)로부터 다음과 같은 식 (19)로 표현된다.

$$\begin{aligned} \phi = \frac{N_A}{N_A^o} = \frac{\sqrt{1 + \kappa \sqrt{r}}}{\coth(x_r)} \left[\left(1 + \frac{\kappa q_B}{1 + \kappa \sqrt{r}} \right) \right. \\ \left. \coth(x_r \sqrt{1 + \kappa \sqrt{r}}) - \frac{\kappa q_B}{1 + \kappa \sqrt{r}} \frac{1}{\sinh(x_r \sqrt{1 + \kappa \sqrt{r}})} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

여기서, $\kappa = k_s a_s / s$

$$x_r = z_r \sqrt{s/D_A}$$

3. 실험

3-1. 흡수속도측정

물과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 슬러리에 CO_2 기체의 흡수속도, R_A 와 R_A 의 측정값은 전보[12]에서와 동일한 교반조를 사용하여 구하였다. 교반조는 내경 13.2 cm, 높이 13.2 cm인 원통형 파이렉스 유리로 제작하였으며, 교반조 내벽에 폭이 교반조 직경의 1/10인 유리판 4개를 일정간격으로 부착시켜 방해판(baffle)역할을 할 수 있도록 하였으며, stainless steel로 만든 교반기(Rushton type 6-flat blade disk turbine)와 크기가 교반조 내경의 1/2인 유리로 제조한 평판형 교반기를 슬러리 수용액상과 기체층의 1/2 높이에 각각 설치하고 가변식 모터로써 교반속도를 조정하였다. 교반조내의 슬러리 수용액과 CO_2 기체는 항온조에서 항온으로 유지시켰다. CO_2 기체는 흡수기 주입전의 포화조(saturation bottle)를 통과시켜 흡수기 내의 기-액 접촉계면에서 물중기가 기체쪽으로 증발하는 것을 방지하였다. 기체측 물질저항을 무시하기 위하여 순도 99.5% CO_2 기체를 사용하였다. 슬러리에 고체 입자는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Junsei Chemical Co. Japan) 시약급으로서 평균직경이 8.60 μm 과 168.0 μm 크기 두 가지를 사용하였다. 교반조내에 주어진 농도로 조제한 슬러리 수용액 750 cm^3 을 채우고 슬러리 수용액에 존재하는 용존기체를 20분간 진공으로 탈기시킨 후 질량조절기로서 일정유량으로 유지시킨 CO_2 기체를 주입하여 기체와 슬러리를 일정 교반속도로 교반하면서 교반조의 출구에서 CO_2 유량을 비누막 유량계(soap film flow meter)로 측정하여 흡수속도를 구하였다.

3-2. 물성치 측정

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 고체입자와 슬러리 수용액의 밀도는 pycnometer를 사용하고, 입자의 크기는 입도분포 측정기(Horiba Capa-700)를 사용하여 측정하였다.

슬러리 수용액의 고체입자의 농도는 0에서 20 wt% 까지 변화시키면서 교반속도 150 rpm에서 수용액에 고체입자를 분산시켜 25°C, 대기압에서 흡수실험을 행하였다.

물에서 CO_2 의 용해도는 전보[12]에서 측정한 $3.46 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3$ 을 사용하고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 슬러리 수용액에서 CO_2 의 용해도, C_{A1} 는 전해질 수용액에 대한 Van Krevelen과 Hoffitzer[26]의 방법으로 계산한 값을 사용하였다.

CO_2 기체의 물에서의 액상측 물질전달계수, k_L 는 교반속도 150 rpm에서 전보[12]에서 측정된 값, $4.40 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 을 사용하였다.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 고체입자의 물에 대한 용해도는 25°C에서

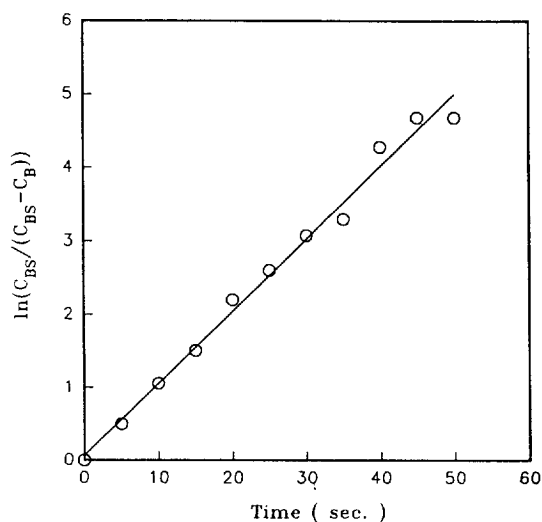


Fig. 1. $\ln[C_{BS}/(C_{BS}-C_B)]$ vs. dissolution time of 1.0 wt% slurry at 25°C and 150 rpm.

100 cc증류수에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 고체입자 5 g을 주입하여 교반시킨 후 수용액에 용해한 OH^- 이온농도를 0.1 N-HCl 표준용액으로 적정하여 측정하였으며, 측정값은 $2.16 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3$ 이었다.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 고체입자가 물에 용해될 때 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 물질전달계수, k_s 는 회분식 용해조에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 물질수지식 (20)으로부터 구한 식 (21)에서 구하였다.

$$\frac{dC_B}{dt} = k_s a_s (C_{BS} - C_B) \quad (20)$$

$$\ln\left(\frac{C_{BS}}{C_{BS}-C_B}\right) = k_s a_s t \quad (21)$$

즉, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 고체입자의 농도 1.0 wt%의 수용액을 교반속도 150 rpm에서 교반시켜 용해시간 t 변화에 따라 pH meter를 사용하여 수용액내 OH^- 농도의 측정으로부터 C_B 를 구하여, 식 (21)을 사용하여, Fig. 1에 $\ln[C_{BS}/(C_{BS}-C_B)]$ 을 t 에 대하여 도시하였으며, Fig. 1에 나타난 바와 같이 실험치들은 원점을 지나는 직선을 잘 만족하였으며, 직선의 기울기로부터 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해 물질전달계수, k_s , $3.11 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 을 구하였다.

물에 대한 CO_2 의 확산계수, D_A 는 문헌치[26], $1.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 슬러리 수용액에서 고체입자의 농도변화에 대한 CO_2 의 확산계수는 슬러리의 점도 보정을 한 Stokes-Einstein 식으로부터 산출하였다.

슬러리에서 OH^- 이온의 확산계수, D_B 는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화용액에서 전해질 용액에 대한 Van Krevelen과 Hoffijzer[25]의 식으로부터 계산하였으며, 그 값은 $2.96 \times$

$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었다.

4. 결과 및 고찰

순간 비가역반응을 수반한 슬러리에 기체흡수메카니즘을 설명하기 위하여 기-액 접촉계면 부근에 존재하는 입자의 용해속도가 흡수속도를 촉진시킬 경우 흡수기구를 본 연구에서 취급한 표면갱신설을 경막설 및 침투설과 비교하였다.

Uchida[2]의 경막설에서 A와 B의 농도분포는 다음과 같은 식 (22)와 (23)으로 나타내며, 이들 식에서 필요한 반응면, z_r 은 식 (24)로부터 산출한다.

$0 \leq z \leq z_r$ 에 대하여,

$$C_A = \left(C_{Ai} + \frac{D_B C_{BS}}{d_{Av}} \right) \frac{\sinh m(z_r - z)}{\sinh m z_r} + \frac{D_B C_{BS}}{D_{Av}} \left(\frac{\sinh m z}{\sinh m z_r} - 1 \right) \quad (22)$$

여기서,

$$m = \left(\frac{k_s a_s}{D_B} \right)^{1/2}$$

$z_r \leq z \leq \delta$ 에 대하여,

$$C_B = C_{BS} \left[1 - \frac{\sinh m(\delta - z)}{\sinh m(\delta - z_r)} \right] \quad (23)$$

$$m D_A C_{Ai} \coth m z_r + \frac{m D_B C_{BS}}{v} \left(\coth m z_r - \frac{1}{\sinh m z_r} \right) = \frac{m D_B C_{BS}}{v} \coth m(\delta - z_r) + m \left(D_A C_{Ai} + \frac{2 D_B C_{BS}}{v} \right) \left(\coth m z_r - \frac{1}{\sinh m z_r} \right) \quad (24)$$

기-액 접촉계면 부근에 존재하는 입자의 용해속도에 의하여 촉진되는 흡수속도의 촉진계수, ϕ 는 다음과 같다.

$$\phi = \frac{D_A C_{Ai} \coth m z_r + \frac{m D_B C_{BS}}{v} \left(\coth m z_r - \frac{1}{\sinh m z_r} \right)}{k_L C_{Ai} \left(1 + \frac{C_{BS}}{v C_{Ai}} \frac{D_B}{D_A} \right)} \quad (25)$$

Uchida[19]의 침투설을 사용하여 C_A 와 C_B 는 식 (26)과 (27)로부터 구할 수 있다.

$0 \leq z \leq z_r$ 에 대하여,

$$C_A = \frac{C_{Ai}(1 + q_B)}{2} \left[\exp \left(\sqrt{\frac{k_s a_s}{D_B}} z \right) \right]$$

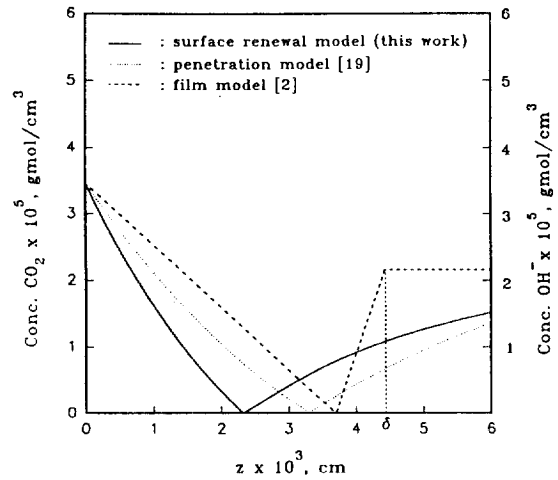


Fig. 2. Concentration profile of CO_2 and OH^- in the 20 wt% fine particle of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry.

$$\text{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{\frac{k_s a_s D_A t}{D_B}} \right) + \exp \left(-q \frac{k_s a_s}{D_B} z \right) \text{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{\frac{k_s a_s D_A t}{D_B}} \right) - q_B C_{Ai} \quad (26)$$

$z_r \leq z$ 에 대하여,

$$C_B = -C_A \quad (27)$$

또한 고체입자의 용해속도에 의한 촉진계수, ϕ 는 다음과 같다.

$$\phi = (1 + q_B) \text{erf}(\sqrt{\gamma/D_A}) \left[\left(\frac{\sqrt{k_s a_s t}}{2} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{k_s a_s t}} \right) \text{erf} \sqrt{k_s a_s t} + \frac{1}{2} \exp(-k_s a_s t) \right] \quad (28)$$

식 (28)에서 필요한 γ 는 다음식 (29)로부터 산출된다.

$$\text{erfc}(\sqrt{\gamma/D_B}) = \frac{C_{BS}}{C_{Ai}} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \text{erf}(\sqrt{\gamma/D_A}) \exp(\gamma/D_A - \gamma/D_B) \quad (29)$$

슬러리 농도 20.0 wt%를 대표적으로 하여 Fig. 2에 각 모델에 대한 농도분포를 식 (11), (12)와 (23), (24) 및 (26), (27)로부터 산출하여 도시하였으며, 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 표면갱신설에 의한 반응면이 기-액 접촉계면에 가장 가깝게 존재하며, 기-액 접촉계면에서의 농도구배, $(dC_A/dz)|_{z=0}$ 의 값이 표면갱신설에서 구한 값이 제일 크고 경막설에서 제일 작은 순서가 되며, 흡수속도도 이와 같은 순서로 됨을 알 수 있다.

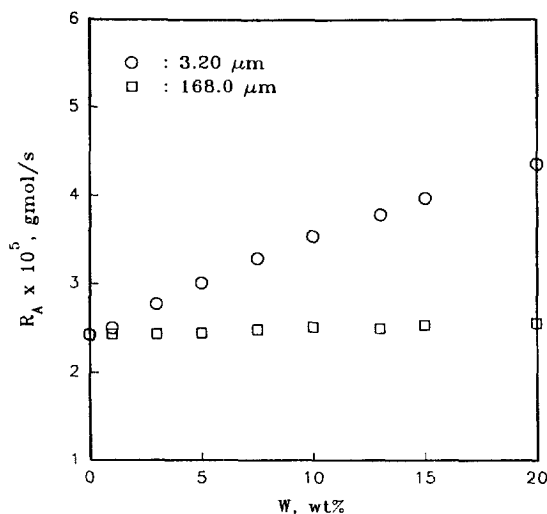


Fig. 3. Effect of the concentration of Ca(OH)_2 in the slurry on absorption rate of CO_2 .

난용성 고체입자, Ca(OH)_2 슬러리에 CO_2 기체의 화학흡수에서 입자의 크기가 흡수속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 150 rpm에서 고체입자의 평균직경이 3.20 μm 와 168.0 μm 인 슬러리 농도를 1.0에서 20.0 wt%까지의 범위에서 CO_2 기체의 흡수속도, R_A 를 측정하여 슬러리 농도변화에 대한 R_A 를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 고체입자의 농도가 0인 경우의 R_A 는 Ca(OH)_2 포화용액에 CO_2 기체를 흡수시켜 측정한 R_A 의 값이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 입자의 크기가 3.20 μm 인 경우 슬러리의 농도가 증가함에 따라 R_A 는 증가하였으며, 168.0 μm 인 경우 R_A 는 슬러리의 농도에 무관하게 일정하였으며, Ca(OH)_2 포화용액에서 흡수속도와 동일한 값을 나타내었다.

일반적으로 알칼리 수용액에 흡수된 CO_2 의 화학반응은 순간 비가역반응으로 알려져 있기 때문에[20-24], 기-액 접촉부근과 반응면 사이에 존재하는 OH^- 이온의 농도는 CO_2 반응물과의 반응으로 0가 되며, CO_2 기체의 흡수속도는 OH^- 이온의 농도에 의존한다.

한편, 고체입자, Ca(OH)_2 와 같은 슬러리의 경우 입자의 크기가 경막설에서 산출한 액막의 두께, $\delta(=D_A/k_L)$ 보다 작으면 많은 입자들이 기-액 접촉부근에 존재하게 된다. 따라서 식 (4)에서 나타낸 바와 같이 CO_2 와 Ca(OH)_2 고체입자가 용해하여 생성된 OH^- 와의 반응속도에 의하여 촉진된 고체입자의 용해속도가 흡수속도를 촉진하여 CO_2 의 흡수속도가 증가한다. 입자의 용해속도가 흡수속도를 촉진하는 현상을 정량적으로 취급하기 위하여 포화용액($w=0$)에서 CO_2 의 흡수속도,

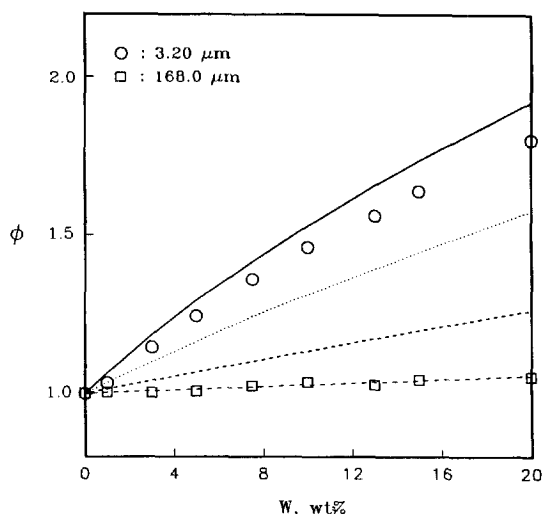


Fig. 4. Enhancement factor for the small and large particles of Ca(OH)_2 loadings.

(—: surface renewal model, ···: penetration model, ---: film model, -·-: film model without solid particle)

R_A^0 에 대한 슬러리에서 흡수속도, R_A 의 비를 촉진계수, ϕ 로 다음식 (30)과 같이 정의하고,

$$\phi = \frac{R_A}{R_A^0} \quad (30)$$

Fig. 3의 흡수속도 측정값을 사용하여 슬러리 농도변화에 대한 ϕ 를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 표면갱신설, 경막설 및 침투설로부터 얻어진 식 (19), (25) 및 (28)을 사용하여 슬러리 농도변화에 대한 ϕ 를 산출하여 나타내었다. 여기서 식 (19), (25) 및 (28)에서 필요한 δ , t 및 s 는 D_A/k_L , $D_A/\pi k_L^2$ 및 k_L^2/D_A 로부터 산출되며, 본 실험조건인 교반속도 150 rpm에서 측정한 k_L 와 D_A 값을 사용하여 δ , t 및 s 는 각각 44.3 μm , 0.321 sec 및 0.993 l/s 이었다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 Ca(OH)_2 고체입자의 평균직경이 3.20 μm 인 작은 경우 ϕ 의 측정값은 다른 모델보다 표면 갱신설로부터 산출한 이론값에 근접하였다.

평면교반조에서와 같이 기-액 접촉계면이 평면이고, 슬러리에서 고체입자의 크기가 동일하지 않아, 기-액 접촉계면에서 기체에 노출되는 각 액체요소의 노출속도가 균일하지 않다. 또한 식 (4)와 (5)에서 나타난 바와 같이 슬러리에 화학흡수는 기-액 접촉계면 부근에 존재하는 입자의 용해과정과 화학반응과정이 결합되어 나타내기 때문에 기-액 접촉계면으로부터 액상측 반응물의 농도분포가 선형관계가 설립할 수 없다. 즉 슬러

리에서 액막의 두께보다 작은 고체입자의 슬러리에 화학흡수기구는 침투설 또는 경막설로 해석하기 보다는 표면갱신설로 해석할 수 있다. 한편, 본 연구자의 전보 [12]에서 제시한 바와 같이 활성탄 입자의 크기가 액막의 두께보다 작은 경우 활성탄 슬러리에 흡수한 CO_2 기체의 흡착을 동반한 기체흡수기구를 표면갱신설로 해석하였다. 따라서 입자의 크기가 동일하지 않은 슬러리의 기체흡수에서 기체에 노출되는 각 액체요소의 노출시간은 균일하지 않아 슬러리의 화학흡수기구는 표면갱신설로서 해석함이 타당하다.

또한 Fig. 4에서 입자의 크기가 액막두께보다 훨씬 큰 경우($d_p = 168.0 \mu\text{m}$), ϕ 는 슬러리의 농도에 무관하게 일정한 값을 나타내었으며, 이는 액막두께 보다 큰 고체입자는 기-액 접촉계면 부근에 존재하는 입자가 적어 화학반응에 의해 용해속도가 촉진되는 영향이 적기 때문이며, 액체 본체내에 존재하는 OH^- 의 농도가 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 포화농도에 도달하여 일정한 값을 유지하기 때문에 일반적인 알칼리 수용액에 CO_2 순간 비가역 반응에 의한 흡수와 같은 거동을 나타낸 것에 기인한다고 추측된다.

5. 결 론

25℃, 대기압에서 준 회분식 교반조 흡수기를 사용하여 입자의 크기가 3.20 μm 와 168.0 μm 인 난용성 고체입자, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 슬러리에 CO_2 기체를 흡수시켜 CO_2 기체의 흡수속도를 측정하였다.

CO_2 와 OH^- 의 화학반응이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 고체입자의 용해속도에 영향을 미쳐 고체입자의 크기에 의한 흡수속도 촉진현상을 슬러리에서 순간 비가역 화학반응이 수반된 표면갱신설로서 해석하였으며, 입자의 크기가 경막설로부터 산출한 액막의 크기보다 작은 경우 흡수속도 측정값으로부터 구한 촉진계수 측정값은 표면갱신설로부터 산출한 이론값에 잘 접근하였다.

사용기호

- A : absorbed gas species in the A phase
 a_s : surface area of solid particle ($= 6w/\rho_s d_p$), [$\text{cm}^2/\text{cm}^3\text{-dispersion}$]
 B : dissolved reactive species present in the B phase
 C_A : concentration of dissolved CO_2 in liquid [gmol/cm^3]
 \bar{C}_A : s-multiplied Laplace transform of C_A defined in Eq. (7) [gmol/cm^3]
 C_{Ai} : concentration of dissolved CO_2 in liquid at the interface [gmol/cm^3]

- C_B : concentration of species B [gmol/cm^3]
 \bar{C}_B : s-multiplied Laplace transform of C_B defined in Eq. (7) [gmol/cm^3]
 C_{BS} : saturation solubility of solid [gmol/cm^3]
 D_A : diffusion coefficient of dissolved $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [cm^2/s]
 D_B : diffusion coefficient of dissolved $\text{CO}_2\text{-OH}^-$ [cm^2/s]
 k_L : mass transfer coefficient of CO_2 in liquid [cm/s]
 k_s : mass transfer coefficient for solid dissolution [cm/s]
 m : $(k_s a_s / D_B)^{1/2}$ [cm^{-1}]
 N_A : gas absorption rate per unit interfacial area of the slurry [$\text{gmol}/\text{cm}^2 \text{ s}$]
 N_A^o : gas absorption rate per unit interfacial area for liquid [$\text{gmol}/\text{cm}^2 \text{ s}$]
 q_B : $v C_{BS}/C_{Ai}$
 r : D_A/D_B
 R_A : gas absorption rate into slurry [gmol/s]
 R_A^o : gas absorption rate into saturated liquid [gmol/s]
 s : surface renewal rate in slurry [s^{-1}]
 t : gas-liquid contact time or dissolution time [s]
 w : concentration of solid in slurry [$\text{wt} \%$]
 z : distance from gas-liquid interface [cm]
 z_r : distance of reaction plane from gas-liquid interface [cm]

그리스 문자

- α : $[s + k_s a_s (D_A/D_B)^{1/2}] D_A$, defined by Eq. (13)
 β : $(s + k_s a_s)/D_B$, defined by Eq. (14)
 γ : parameter defined by Eq. (29)
 δ : film thickness in the film theory ($= D_A/k_L$) [cm]
 κ : $k_s a_s/s$
 v : stoichiometric coefficient [-]
 ϕ : enhancement factor [-]

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).

6. Uchida, S., Morguchi, H., Maejima, H., Koide, K. and Kageyama, S.: *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 690 (1978).
7. Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 715(1979).
8. Joosten, G. E. H., Schilder, J. G. M. and Janssen, J. J.: *ibid.*, **32**, 563(1977).
9. Park, S. W., Kim, S. S. and Kim, J. H.: *Hwahak Konghak*, **28**, 52(1990).
10. Park, S. W., Kim, S. S. and Han, S. B.: *ibid.*, **28**, 327(1990).
11. Park, S. W. and Kim, S. S.: *ibid.*, **28**, 379(1990).
12. Park, S. S., Hong, J. T., Park, M. K., Kim, S. S. and Kumazawa, H.: *ibid.*, **31**, 457(1993).
13. Ramachandran, P. A. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1681(1969).
14. Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A.: *ibid.*, **32**, 1499(1977).
15. Kojima, H., Hakuta, M., Kudoh, K., Ichinoseki, T. and Midorikawa : *J. of Chem. Eng. Japan*, **22**, 621 (1989).
16. Patwardhan, A. V. and Sharma, M. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 5(1989).
17. Dantuluri, S. R., Davis, W. T., Counce, R. M. and Reed, G. D.: *Separation Sci. Tech.*, **25**, 1843(1990).
18. Bhagwari, S. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 1130(1990).
19. Uchida, S., Miyachi, M. and Ariga, O.: *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 560(1981).
20. Danckwerts, P. V. and Kennedy, A. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 20(1958).
21. Nijssing, R. A. T. O., Hendriksz, R. H. and Kramers, H.: *ibid.*, **10**, 88(1951).
22. Sharmer, M. M. and Danckerts, P. V.: *ibid.*, **18**, 729 (1963).
23. Astarita, G.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **2**, 294 (1963).
24. Hikita, H. and Asai, S.: *Int. Chem. Eng.*, **4**, 332 (1964).
25. Van Krevelen, D. W. and Hoftijer, P. J.: *Chem. Industr. XXI Congr. Int. Chim. Industr.*, 168(1948).
26. Thomas, W. J. and Adams, M. J.: *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 668(1965).