

알칼리 용액이 포함된 에멀션에서의 이산화탄소의 흡수반응 특성

박상욱[†] · 류정한 · 이성수* · 황경선** · 구마자와 히데히로***

부산대학교 공과대학 화학공학과

*포항산업과학연구원

**국방과학연구소

***경도대학 화학공학과

(1996년 10월 1일 접수, 1997년 5월 15일 채택)

Gas Absorption of CO₂ into Emulsion with Alkaline Aqueous Solutions

Sang-Wook Park[†], Jung-Han Ryu, Sung-Su Lee*, Kyong-Son Hwang** and Hidehiro Kumazawa***

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

*Environmental & Energy Research Division, RIST

**Agency for Defence Development

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

(Received 1 October 1996; accepted 15 May 1997)

요 약

평면교반조를 사용하여 대기압, 25 °C에서 벤젠을 연속상, NaOH수용액을 분산상으로한 W/O 형태의 에멀션에 CO₂ 기체 흡수속도는 유기상에서의 CO₂ 용해도가 물에서보다 훨씬 크며, 또한 수용액상에서 CO₂와 NaOH는 화학반응을 일으키기 때문에 연속상내 존재하는 수용액 분산상에 의해 촉진될 수 있음을 알 수 있었다. W/O 형태의 에멀션에 대한 CO₂ 흡수속도는 NaOH농도, 에멀션크기 및 교반조의 교반속도 등과 같은 실험변수의 변화에 따라 측정하였다. 불균일 반응계에서 화학반응을 수반한 경막설로서 구한 이론값과 실험으로부터 측정된 촉진계수값은 상당히 근접함을 알 수 있었다. 또한 위 모델을 각각 준1차법과 근사법을 사용하여 검토하였다.

Abstract—From experiments in a stirred cell contactor with flat gas-liquid interfaces, it is shown that the rate of mass transfer of carbon dioxide into a W/O emulsion with benzene-NaOH aqueous solution can be enhanced by the presence of small amounts of a dispersed aqueous phase in a organic phase, provided that the solubility of carbon dioxide in the organic phase is larger than in water and that chemical reaction between carbon dioxide and NaOH occurs in the aqueous phase. The rate of CO₂ absorption into W/O emulsion were measured according to the change of experimental variables such as concentration of NaOH, the size of emulsion droplets, and the stirring speed. A diffusion model with a chemical reaction based on film theory in the discontinuous phase is proposed that predicts the experimentally observed enhancement factors with a reasonable accuracy. This model is also analyzed by an approximate solution and the method based on the pseudo 1st-order reaction.

Key words: Gas Absorption, Carbon Dioxide, Emulsion, Diffusion

1. 서 론

기-액 접촉 경계면을 통하여 이루어지는 기체흡수에 관한 연구는 이론적 또는 실험적 측면에서 오랫동안 이루어져 왔다. 기-액 접촉 계면에서의 물질이동현상은 물리적 또는 화학적 분리조작에 대한 해석의 기초로서 화학공정의 단위조작, 고분자가공, 발효의 미생물학적 공정, 폐기물의 생물학적 처리방법, 슬러리 처리방법 등 산업적 공정에서 중요한 분야이다.

기체의 흡수속도를 증가시키기 위해 기포탑, 충전탑 등과 같이 기-액 접촉방법을 달리하거나 기체에 대한 용해도가 큰 흡수제의 선택,

또는 반응물 첨가와 같은 방법들을 사용하고 있다. CO₂기체의 화학 흡수에서 CO₂는 산성기체이기 때문에 CO₂와의 반응은 알칼리성분을 반응물로 하는 중화반응으로서 알칼리 수용액을 주로 흡수제로 사용한다. 한편 물리흡수에서 CO₂의 용해도가 물보다 큰 유기용매를 사용할 수 있으나 화학반응이 수반되지 않기 때문에 흡수속도를 증가시키는데 있어서 유기용매에 의한 화학흡수방법은 적합하지 않다.

용해도증가와 화학반응을 동시에 수반하여 용질의 물질전달속도를 증가시키기 위한 방법으로서 불균일 액상으로 구성된 액상계면 활성막(liquid surfactant membrane) 추출공정이 있다[1]. 이 방법은 Ni, Co, Cu, Pb 등의 금속이온 분리[2], 식초산[3], amino acid 등의

유기산분리[4], 폐수 중 페놀류의 분리[5, 6] 등 산업적으로 널리 이용되고 있다. 분리하고자 하는 용질의 종류에 따라 유기상과 수용액상의 접촉방법, 계면활성제의 선정, 에멀션의 제조방법에 관한 연구와 불균일 액상간 화학반응을 수반한 물질전달기구의 해석에 대한 연구가 폭넓게 진행되어 오고 있다.

화학흡수에서 확산막두께보다 작은 크기의 고체입자를 첨가하거나 수용액보다 용해도가 큰 유기용제를 첨가하면 확산막두께내에 존재하는 고체입자나 유기용제가 기체를 흡착 또는 흡수하여 기체의 농도를 증가시킴으로서 흡수속도가 촉진되는 연구[7-17]가 보고되어 있다. 그러나 이들 연구에서는 연속상인 수용액에서 화학반응이 일어나기 때문에 기-액 계면의 면적이 한정되어 흡수속도의 증가범위가 제한된다. 한편 분산상에서 화학반응이 일어날 경우 분산상의 표면적을 증가시킴으로서 흡수속도를 증가시킬 수 있으나 이에 대한 연구는 되어 있지 않다.

본 연구에서는 화학반응이 분산상에서 일어나는 W/O형태의 에멀션에 CO₂기체를 흡수시켜 NaOH농도, 에멀션 크기, 에멀션 교반속도 등의 변화에 따라 CO₂의 흡수속도를 측정하고, NaOH 수용액을 포함한 에멀션에서의 화학반응이 수반된 물질전달현상을 해석하고, 이론값과 비교 검토하고자 한다.

2. 이 론

에멀션의 연속상으로 흡수된 기체(A)가 두께가 z_L 인 액체경막내에 존재하는 분산상으로 이동되어 분산상내에 존재하는 반응물(B)과 반응할 경우 에멀션내에서의 경막설을 가정한 화학흡수과정을 Fig. 1에 나타내었다.

액체는 유기용제의 연속상과 수용액의 에멀션 분산상으로 구성되며, 분산상은 구형이며, 기-액 접촉계면($z=0$)에서 경막 두께, z_L 지점까지 A가 이동되는 동안 경막내에 존재하는 분산상으로 A가 이동하여 반응으로 소멸됨으로서 z_L 지점에서 A의 농도(C_A)는 0이며, 기체-연속상 및 연속상-분산상 계면에서 A의 농도는 평형으로 가정하였다.

Fig. 1에서 P_A 는 기체내 A성분의 분압, C_{Ai} 는 기-액 접촉계면에서의 A성분의 농도, C_A 는 액막내 연속상에 존재하는 A성분의 농도, c_A 와 c_B 는 분산상내에 존재하는 A, B성분의 농도, c_A^* 는 연속상과 분산상의 접촉계면에서 연속상의 농도와 평형인 분산상에서 성분 A의 농도를 나타낸다.

액체에 흡수된 기체 A가 액체경막내에 분산된 구형 분산상내로 이동하여 분산상내에 존재하는 반응물 B와 화학반응이 다음과 같이 일어날 경우



정상상태에서 분산상내에서 화학반응이 수반된 확산방정식[18]과 경계조건은 다음과 같다.

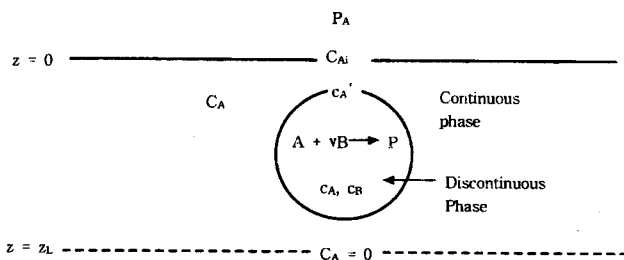


Fig. 1. Chemical absorption path of gas(A) into W/O emulsion phase.

$$D_{EA} \left(\frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \right) = \nu k_2 c_A c_B \quad (2)$$

$$D_{EB} \left(\frac{d^2 c_B}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_B}{dr} \right) = \nu k_2 c_A c_B \quad (3)$$

$$r=R; \quad c_A = c_A^* = H_A C_A, \quad \frac{dc_B}{dr} = 0 \quad (4)$$

$$r=0; \quad \frac{dc_A}{dr} = \frac{dc_B}{dr} = 0 \quad (5)$$

식 (2)와 (3)의 확산방정식과 식 (4)와 (5)의 경계조건은 다음과 같이 무차원형으로 변형된다.

$$\frac{d^2 \alpha_A}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{d\alpha_A}{dy} = m_A^2 \alpha_A \alpha_B \quad (6)$$

$$\frac{d^2 \alpha_B}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{d\alpha_B}{dy} = \frac{m_A^2}{r_B q_B} \alpha_A \alpha_B \quad (7)$$

$$y=1; \quad \alpha_A = 1, \quad \frac{d\alpha_B}{dy} = 0 \quad (8)$$

$$y=0; \quad \frac{d\alpha_A}{dy} = \frac{d\alpha_B}{dy} = 0 \quad (9)$$

여기서, $\alpha_A = \frac{C_A}{C_{Ai}}$, $\alpha_B = \frac{C_B}{C_{Bo}}$, $y = \frac{r}{R}$, $m_A = R \sqrt{k_2 \frac{C_{Bo}}{D_{EA}}}$,

$$r_B = \frac{D_{EB}}{D_{EA}}, \quad q_B = \frac{C_{Bo}}{\nu c_A^*} = \frac{C_{Bo}}{\nu H_A C_A} = \frac{\left(\frac{C_{Bo}}{\nu H_A C_{Ai}} \right)}{Y_A} = \frac{q_B^o}{Y_A}$$

한편, 연속상과 분산상의 경계면을 통하여 분산상 내부로 전달되는 A의 물질전달속도와 경계면에서 초기농도, c_{Bo} 인 B와 반응하는 A의 반응속도와의 비를 A의 유효계수(effectiveness factor), E_f 라고 정의하면[19], E_f 는 다음과 같다.

$$E_f = \frac{4 \pi R^2 n_A}{\frac{4}{3} \pi R^3 k_2 c_A^* c_{Bo}} = \frac{3}{m_A^2} \frac{d\alpha_A}{dy} \bigg|_{y=1} \quad (10)$$

여기서 $n_A = \frac{dc_A}{dr} \big|_{r=R}$ 로 정의되는 A의 플럭스이며, E_f 는 식 (6)과

(7)의 해로부터 구할 수 있으며, 주어진 반응계에서 E_f 는 c_A^* 만의 함수임을 식 (6)과 (7)로부터 판단된다.

한편, 경막설에서 경막내에 용해된 기체의 물질수지식은 다음과 같다.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = (1-\epsilon) k_2 c_A^* c_{Bo} E_f = (1-\epsilon) k_2 H_A C_A c_{Bo} E_f \quad (11)$$

여기서 경계조건은 다음과 같다.

$$z=0; \quad C_A = C_{Ai} \quad (12)$$

$$z=z_L; \quad C_A = 0 \quad (13)$$

물질수지식과 경계조건을 무차원형으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{d^2 Y_A}{dx^2} = M E_f Y_A \quad (14)$$

$$x=0; \quad Y_A = 1 \quad (15)$$

$$x=1; Y_A=0 \quad (16)$$

$$\text{여기서, } x = \frac{z}{z_L}, Y_A = \frac{C_A}{C_{Ai}}, M = \frac{(1-\epsilon)k_z c_{Bo} H_A D_A}{k_L^2}, k_L = \frac{D_A}{z_L}$$

화학흡수속도와 물리흡수속도의 비를 화학반응에 의한 촉진계수 (Φ)라 정의하면 Φ 는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\Phi = \frac{N_A|_{z=0}}{N_A^o|_{z=0}} \quad (17)$$

식 (17)에서 $N_A|_{z=0}$ 와 $N_A^o|_{z=0}$ 는 기-액 접촉계면에서 화학흡수와 물리흡수의 흡수속도를 각각 다음과 같이 나타내며, 물리흡수속도는 경막설을 적용하였다.

$$N_A|_{z=0} = -D_A \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} \quad (18)$$

$$N_A^o|_{z=0} = D_A \frac{C_{Ai}}{z_L} \quad (19)$$

따라서 촉진계수(Φ)는 식 (18)과 (19)를 사용하여 무차원형으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Phi = - \left. \frac{dY_A}{dx} \right|_{x=0} \quad (20)$$

식 (6)과 (7)의 해와 식 (10)을 사용하여 E_f 를 구하고 이로부터 구한 식 (14)의 해와 식 (20)을 사용하여 화학흡수에 의한 촉진계수를 구할 수 있다.

2-1. 식 (1)의 화학반응이 준 1차 반응인 경우

에멀선내 성분 B의 농도가 A의 농도보다 매우 커서 B의 농도가 초기농도 c_{Bo} 로서 일정하면, α_B 는 1이 되어 정상상태에서 화학반응이 수반된 확산방정식과 경계조건의 무차원 형태는 다음과 같다.

$$\frac{d^2 \alpha_A}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{d\alpha_A}{dy} = m_A^2 \alpha_A \quad (21)$$

$$y=1; \alpha_A=1 \quad (22)$$

$$y=0; \frac{d\alpha_A}{dy}=0 \quad (23)$$

경계조건 (22)와 (23)을 사용하여 미분방정식 (21)의 해석해와 식 (10)으로부터 E_f 는 각각 다음과 같다.

$$\alpha_A = \frac{\sinh(m_A y)}{y \sinh(m_A)} \quad (24)$$

$$E_f = \frac{3}{m_A} \left(\frac{1}{\tanh m_A} - \frac{1}{m_A} \right) \quad (25)$$

식 (25)는 m_A 의 정의에서 나타낸 바와 같이 주어진 에멀선계의 특성치로서 기-액 접촉계면으로부터 위치에 무관한 상수이다.

식 (14)로부터 경계조건 (15)와 (16)을 사용하여 Y_A 의 해석해는 다음과 같다.

$$Y_A = \frac{\sinh[\sqrt{ME_f}(1-x)]}{\sinh \sqrt{ME_f}} \quad (26)$$

따라서 Φ 의 정의식 (20)을 사용하면 준 1차 반응인 경우 Φ 는 다음과 같다.

$$\Phi = \frac{\sqrt{ME_f}}{\tanh \sqrt{ME_f}} \quad (27)$$

2-2. 근사해(approximated solution)로서 확산방정식의 해석

에멀선내 성분 B의 농도가 액적 표면의 농도, c_{Bi} 로서 일정하다고 가정하면 에멀선내에서 화학반응에 의하여 소멸되는 B의 양과 A의 양과의 관계는 정상상태에서 다음과 같다.

$$\frac{4}{3} \pi R^3 (c_{Bo} - c_{Bi}) = v \int_0^R 4 \pi r^2 (c_A^* - c_A) dr \quad (28)$$

식 (28)을 무차원화하면,

$$1 - \alpha_{Bi} = \frac{3}{q_B} \int_0^1 y^2 (1 - \alpha_A) dy \quad (29)$$

가정에 의하여 c_B 는 일정한 농도, c_{Bi} 가 되며 경계조건 식 (8)을 사용하여 식 (6)의 해석해는 다음과 같다.

$$\alpha_A = \frac{\sinh(m_A \eta y)}{y \sinh(m_A \eta)} \quad (30)$$

식 (30)을 식 (29)에 대입하여 적분하면,

$$\alpha_{Bi} = 1 - \frac{1 - E_f}{q_B} \quad (31)$$

식 (10)과 (30)으로부터 E_f 는 다음과 같다.

$$E_f = \frac{3}{m_A \eta} \left\{ \frac{1}{\tanh(m_A \eta)} - \frac{1}{m_A \eta} \right\} \quad (32)$$

$$\text{여기서, } \eta = \sqrt{\alpha_{Bi}}, \alpha_{Bi} = \frac{c_{Bi}}{c_{Bo}}$$

식 (31)에서 $q_B \rightarrow \infty$ 이면 α_{Bi} 는 1, 즉 η 는 1이 되어 식 (32)은 식 (25)와 일치하여 준 1차 반응인 경우가 된다.

식 (31)를 식 (32)에 대입하면,

$$E_f = \frac{3}{m_A \sqrt{1 - \frac{1-E_f}{q_B}}} \left[\frac{1}{\tanh \left(m_A \sqrt{1 - \frac{1-E_f}{q_B}} \right)} - \frac{1}{m_A \sqrt{1 - \frac{1-E_f}{q_B}}} \right]$$

또는,

$$E_f = \frac{3}{m_A \sqrt{1 - \frac{(1-E_f)Y_A}{q_B^o}}} \left[\frac{1}{\tanh \left(m_A \sqrt{1 - \frac{(1-E_f)Y_A}{q_B^o}} \right)} - \frac{1}{m_A \sqrt{1 - \frac{(1-E_f)Y_A}{q_B^o}}} \right] \quad (33)$$

식 (33)과 (14)로부터 Y_A 를 구하여 식 (20)으로부터 Φ 를 구할 수 있다.

3. 실험

3-1. 시약

분산상으로 사용한 알칼리 수용액에서 NaOH(Junsei Chem. Co. Ltd.)와 연속상에서 benzene(Junsei Chem. Co. Ltd.)은 시약급을 사용하였다.

유화제로는 Tween 80(polyoxyethylene-sorbitan monooleate:HLB=15)과 Arlacel 83(sorbitan sesquioleate:HLB=3.7)을 각각 40:60으로 혼합하여 사용하였다.

기체흡수실험에 사용된 N₂와 CO₂는 순도 99.5% 이상의 기체를 사용하였다.

3-2. 에멀션제조

본 실험에 사용된 에멀션은 유화제가 6 wt%로 용해된 benzene 용액에 NaOH 수용액을 첨가시켜 homomixer(PowerGen 700D, Fisher Scientific Co.)를 사용하여 1500, 5000 및 10000 rpm의 교반속도에서 제조하였다.

유화제가 용해된 벤젠용액에 NaOH 수용액을 첨가하였을 때 수용액의 액적상태를 육안으로 확인함으로써 본 에멀션이 W/O 형태로서 간주하였으며, 본 에멀션의 HLB 계산값, 8.22는 Marr와 Kopp[2]가 W/O 형태로 규정한 HLB 3-8범위에 해당됨을 알 수 있다.

제조된 에멀션의 액적분포와 크기는 Image Analyzer(Leitz TAS Plus)를 사용하여 200배의 배율로서 측정하였으며, 교반속도 1500, 5000 및 10000 rpm에서 제조한 액적의 반지름은 각각 0.0003, 0.001, 0.0015 cm이었다.

연속상으로서 벤젠용액과 분산상으로서 NaOH 수용액으로 제조한 W/O 형태의 에멀션을 일주일 이상 실온에서 방치한 결과 액적의 크기가 변화되지 않음을 관찰할 수 있어 에멀션의 안정성을 확인할 수 있었다.

3-3. 실험장치 및 방법

에멀션에서의 기체흡수속도실험은 기체흡수기(Fig. 2)를 사용하여

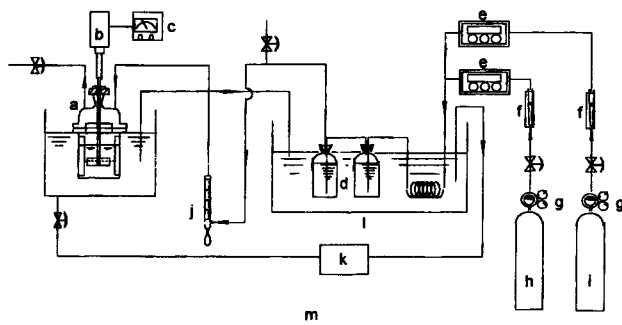


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| a : Agitated vessel | h : CO ₂ cylinder |
| b : Motor | i : N ₂ cylinder |
| c : Motor controller | j : Soap bubble meter |
| d : Saturation bottle | k : Immersion circulator |
| e : Mass flow controller | l : Water bath |
| f : Gas flow meter | m : Air chamber |
| g : Gas regulator | |

행하였다. 흡수기는 내경 50 mm, 높이 150 mm인 원통형 파이렉스 유리로 제작하였으며, 흡수기 내벽에 폭이 5 mm인 유리판 4개를 일정간격으로 부착시켜 방해판(baffle) 역할을 할 수 있도록 하였으며, 파이렉스로 제작한 교반기(25 mm×15 mm)를 용액의 1/2위치에 설치하고, 기-액 접촉계면이 교란되지 않는 범위의 교반속도 100, 150 및 200 rpm에서 교반시켰다. 실험온도를 일정하게 유지시키기 위하여 실험장치 주위를 공기실(air chamber)분위기로 하였으며, 흡수기는 항온조내에 설치하여 온도를 조정하였다. 흡수기에 주입되는 기체의 유량은 질량유속조절기(mass flow controller)로 조정하였으며, 주입되는 기체는 benzene-용액 포화조를 통과시켜 흡수기내의 기-액 접촉에서 benzene이 기체쪽으로 증발하는 것을 방지하였다. 흡수실험은 25 °C, 대기압에서 행하였다.

일정유량의 기체를 흡수기에 퍼지(purge)시키면서 조제한 에멀션(50 ml)을 흡수기내에 주입한 후 흡수기 퍼지(purge)밸브를 닫으면서, 흡수기 입구에 부착된 배기(vent)밸브를 열고, 교반을 시작하면서 입구에 부착된 비누막 유량계(soap film flowmeter)로서 흡수기 입구로 들어가는 CO₂의 시간변화에 따라 측정된 부피변화로부터 기체의 흡수속도를 구하였다.

Benzene-물 계의 에멀션에 시간변화에 따라 흡수된 CO₂의 부피변화로부터 k_L을 구하였으며 교반속도 100, 150, 200 rpm에서 측정된 k_L은 각각 0.00455 cm/s, 0.00513 cm/s, 0.01034 cm/s이었다.

4. 결과 및 고찰

기체-액체-에멀션 계에서 연속상 및 분산상내 기체(A)와 에멀션내 반응물(B)의 농도분포는 A와 B의 반응속도정수(k₂), 연속상에서 A의 확산계수(D_A), 분산상내에서 A와 B의 확산계수(D_{EA}, D_{EB}), 연속상과 분산상간 CO₂의 분배계수(H_A), 연속상에서 A의 용해도(C_A) 등과 같은 물성치와 반응물 주입농도(c_{Bo}), 분산상내의 액적크기(R), 연속상에서 A의 물질전달계수(k_L), 부피분율(ε), A의 분압(P_A) 등과 같은 실험변수에 영향을 받는다.

에멀션내에서 기체반응흡수의 흡수기구를 고찰하기 위해 본 연구에서는 벤젠내 NaOH 수용액 에멀션을 형성하여 CO₂기체를 흡수시킨 CO₂-벤젠-NaOH 수용액계를 선택하고 NaOH 농도범위, 0.1-2.0 mol/l, 에멀션을 제조하기 위해 사용한 교반속도는 1500-10000 rpm까지 변화시켜 에멀션크기, 0.0001-0.001 cm, 흡수기의 교반속도를 100-200 rpm으로 변화시켜 CO₂의 물질전달계수, 0.001-0.01 cm/s 범위에서 흡수속도를 측정하였다. 흡수속도 이론값을 구하기 위해 필요한 물성치는 문헌치를 사용하였으며, NaOH 수용액에서 CO₂의 화학반응을 수반한 다음과 같은 반응이 율속단계로서 NaOH와 CO₂의 당량계수(v)는 1이 되며[20],



이 반응에서 반응속도상수(k₂)는 Pinsent 등[21]이 구한 다음과 같은 추산식에서 산출하였다.

$$\log k_2 = 13.635 - \frac{2895}{T} \quad (35)$$

Table 1. Physical and experimental properties

$k_2=8.416 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol/s}$	$\epsilon=0.6$	$v=1$
$D_{EA}=1.820 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{EB}=3.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_A=3.853 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
$C_A=1.107 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	$H_A=0.302$	$k_L=4.552 \times 10^{-3} - 1.034 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$
$R=3-15 \times 10^{-4} \text{ cm}$	$C_{Bo}=0.1-2.0 \text{ mol/l}$	

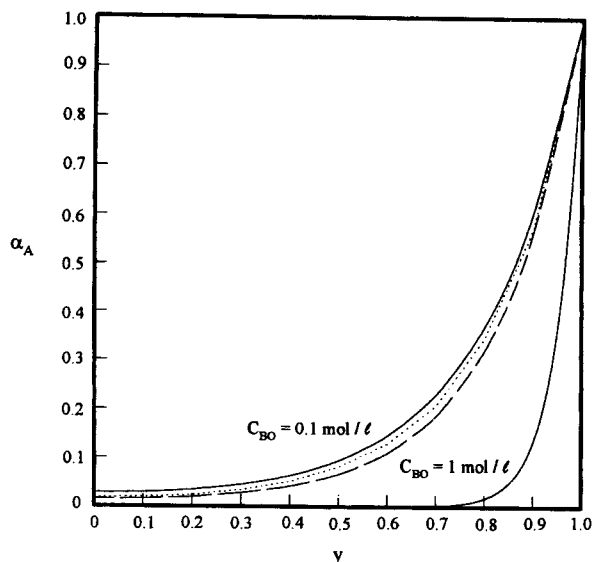


Fig. 3. Dimensionless concentration profile of CO₂ in the water phase for 3 models.

(--- : pseudo-1st order, : approximated, — : numerical)

벤젠용액에서 CO₂의 확산계수(D_A), NaOH 수용액에서 CO₂의 확산계수(D_{EA}), OH⁻의 확산계수(D_{EB})는 Wilke-Chang식[22]으로부터 구하였다. 벤젠상에서 CO₂의 용해도(C_{Ai})는 문헌치[23]에서 구하였으며, 벤젠-수용액계면에서의 CO₂의 분배계수(H_A)는 물에서의 CO₂의 용해도(c_A), 3.34×10^{-5} mol/cm³[23]와 벤젠에서의 CO₂의 용해도(C_{Ai}), 1.107×10^{-4} mol/cm³[23]의 비로서 구하였다. 이와 같이 하여 구한 물성치들과 실험변수값을 Table 1에 나타내었다.

확산방정식 (6), (7)과 물질수지식 (14)를 사용하여 화학반응에 의한 흡수속도 촉진계수를 구하는데 있어서 에멀선내 성분 B의 농도가 초기농도로 일정한 준 1차 반응으로서의 해석해와 액-액 계면의 농도로 일정한 경우의 근사해 및 물질수지식 (6), (7)의 수치해를 사용하였다. 3가지 방법을 비교하기 위해 Table 1의 물성치 중 R=0.001 cm, k_L=0.01034 cm/s에서 c_{Bo}가 0.1과 1.0 mol/l인 경우를 대표적으로 하여 기-액 계면에 위치한 에멀선내 A의 농도 분포를 Fig. 3에 나타내었다.

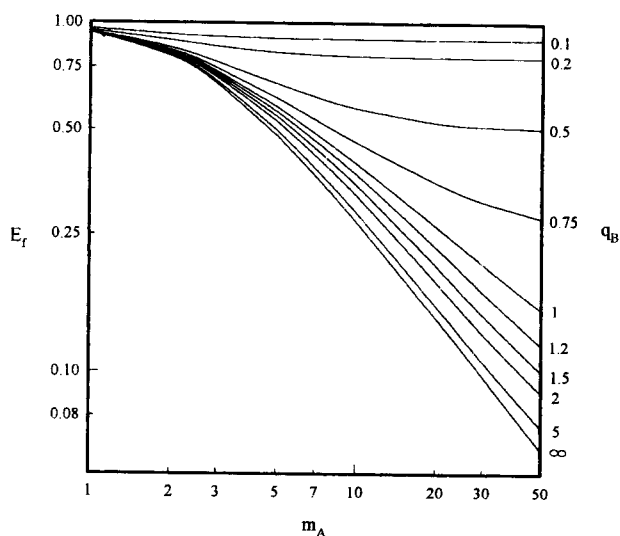


Fig. 4. Effect of m_A on effectiveness factor for various q_B .

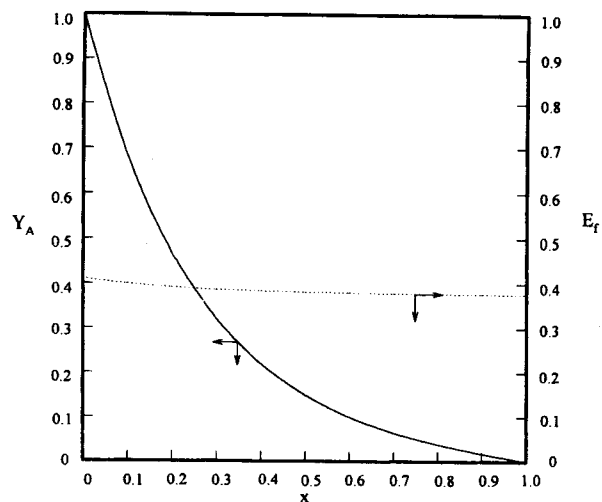


Fig. 5. Dimensionless concentration profile of CO₂ and effectiveness factor profile in the benzene phase.

(— : Y_A , : E_f)

Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 c_{Bo}가 0.1 mol/l인 경우 3가지 방법에 따라 구한 α_A 는 상이하였으며, 근사해로부터 구한 α_A 가 준 1차 반응의 경우보다 수치해의 α_A 에 근접하였다. 한편 c_{Bo}가 1.0 mol/l인 경우 두 방법은 수치해의 α_A 와 잘 근접하였다. 이는 CO₂-NaOH 반응계와 같이 반응이 매우 빠른 반응영역에서 NaOH농도가 1.0 mol/l와 같이 큰 경우는 에멀선내 B의 농도는 일정하게 유지될 수 있음을 알 수 있다. 차후 실험변수에 대한 α_A 의 농도분포, E_f, ϕ 등의 영향을 고찰함에 있어서 물질수지식의 해는 근사해로서 해석하였다.

연속상에 흡수한 CO₂가 에멀선내로 전달되어 NaOH와 반응할 경우 CO₂의 전달속도와 반응속도와의 관계를 해석하기 위해 q_B를 매개변수로 하여 m_A변화에 대한 E_f를 근사해로부터 구하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 주어진 q_B에 대해서 m_A 증가에 따라, 또는 주어진 m_A에 대해서 q_B증가에 따라 E_f는 감소하며 E_f는 q_B에 대해 점근선(asymptote)이 존재하였다. 이는 기-액 접촉계면으로부터 임의로 정해진 x에 위치한 에멀선으로 전달되는 CO₂의 전달속도가 반응속도보다 에멀선의 크기, 반응속도정수, NaOH

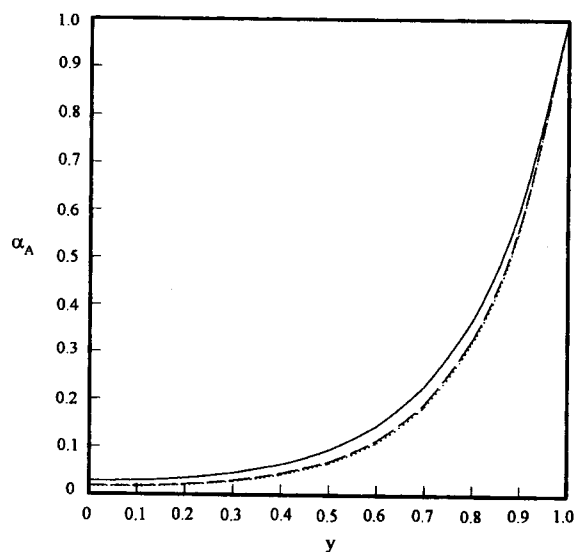


Fig. 6. Dimensionless concentration profile of CO₂ in the water phase. (— : $x=0$, --- : $x=0.5$, : $x=1.0$)

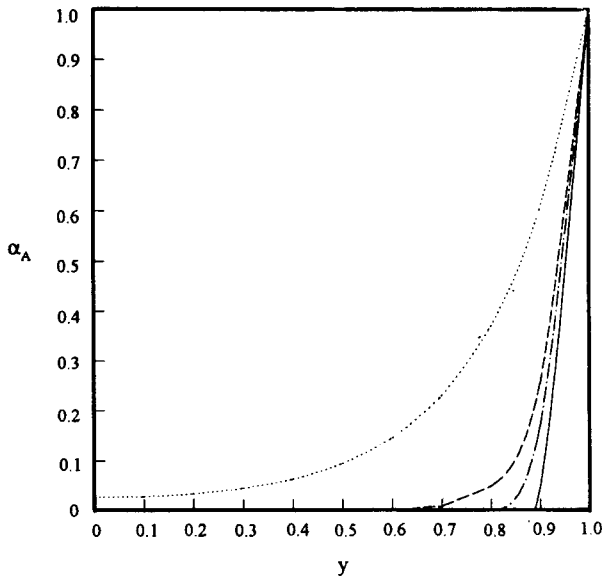


Fig. 7. Effect of C_{BO} on dimensionless concentration profile of CO_2 in the water phase.

(.....: $C_{BO}=0.1$ mol/l, ----: $C_{BO}=0.5$ mol/l, - · - · - : $C_{BO}=0.8$ mol/l, — : $C_{BO}=4$ mol/l)

농도가 증가함에 따라 작아지며, 주어진 물성치에서 $x=0$ 에서 δ 까지 변화에 따라 전달속도가 반응속도보다 작아지는 것으로 해석할 수 있다.

기-액 접촉계면으로부터 연속상의 위치변화에 대한 CO_2 의 농도, E , 및 에멀션내 CO_2 의 농도분포의 영향을 고찰하기 위해 c_{BO} 가 0.1 mol/l인 경우를 대표적으로 하여 식 (14), (30) 및 (33)을 사용한 근사 해로부터 α_A , Y_A 및 E 를 구하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에서 기-액 계면에서 에멀션의 위치, x 가 증가함에 따라 Y_A 는 급격히 감소한 반면, E 는 완전히 감소하였다. 또한 Fig. 6에서 액-액 계면으로부터 y 가 증가함에 따라 에멀션내에 α_A 는 증가하였다. 이는 화학반응에 의해 A 가 소멸하여 기-액 계면에서 x 가 증가할수록 연속상에 잔존하는 C_A 는 감소함으로써, 액-액 계면을 통해 전달되는 A 의 물질전달 속도가 액적내의 반응속도보다 작아져 E 가 감소한 것으로

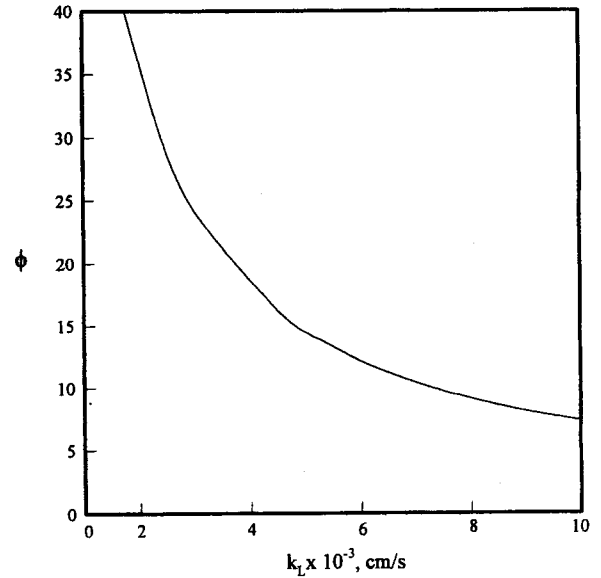


Fig. 9. Effect of mass transfer coefficient on enhancement factor.

해석된다. 따라서, Fig. 6에서와 같이 x 가 증가함에 따라 에멀션내 α_A 는 감소하지만 x 가 0.5이상에서는 x 가 1의 위치에서 α_A 에 근접하여 감소폭이 매우 작았다.

NaOH의 농도가 ϕ 에 미치는 영향을 고찰하기 위해 c_{BO} 를 0.1 mol/l에서 4.0 mol/l까지 변화시키면서 기-액 접촉계면에 위치한 에멀션내의 A 의 농도분포와 촉진계수를 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 c_{BO} 가 증가할수록 α_A 는 감소하였으며 점근선(asymptote)이 존재하였다. Fig. 8에서 c_{BO} 가 증가할수록 ϕ 가 증가하였다. 이는 c_{BO} 가 증가할수록 에멀션내에 반응속도가 증가하여 흡수속도가 증가하기 때문이다.

CO_2 의 물질전달계수 변화에 대한 ϕ 의 영향을 검토하기 위해 k_L 변화에 대한 ϕ 를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 k_L 증가에 따라 ϕ 는 감소하였다. 이는 교반속도가 증가함에 따라 물리흡수속도가 증가한 것으로 해석된다.

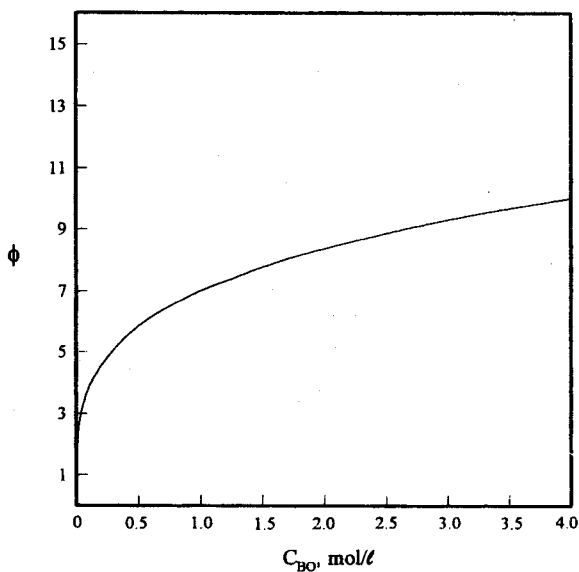


Fig. 8. Effect of C_{BO} on enhancement factor.

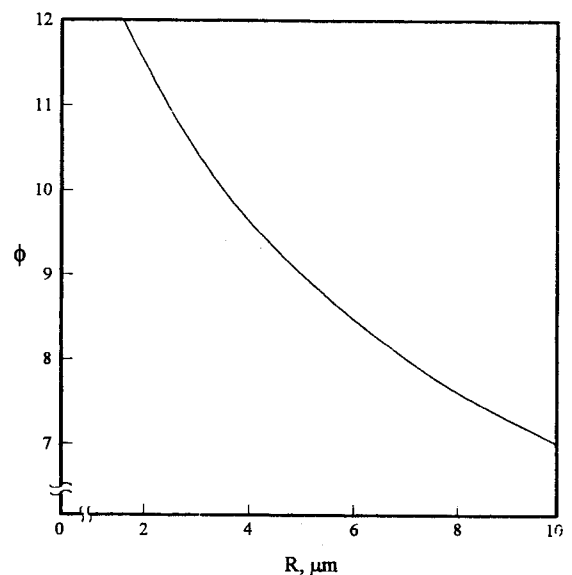


Fig. 10. Effect of emulsion size on enhancement factor.

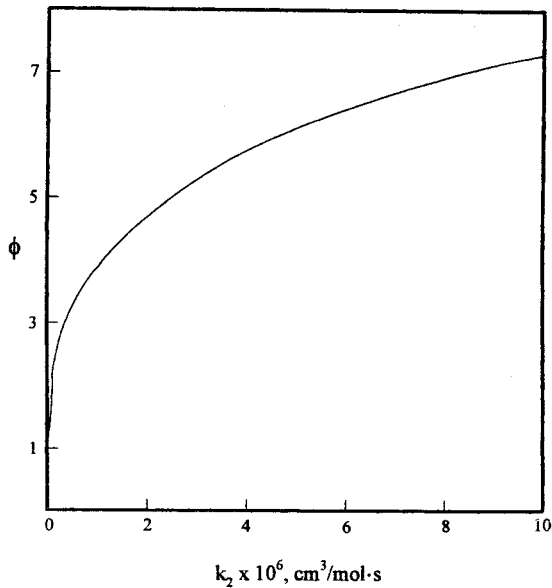


Fig. 11. Effect of reaction rate constant on enhancement factor.

에멀션의 크기가 ϕ 에 미치는 영향을 고찰하기 위해 R 변화에 대한 ϕ 를 구하여 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 에멀션크기가 증가할수록 ϕ 는 감소하였다. 이는 식 (10)에서 에멀션 크기가 증가할수록 $\left. \frac{d\alpha_A}{dy} \right|_{y=1}$ 은 증가하나 m_A 의 증가폭이 커서 E_f 가 감소하는 것으로 해석된다. 즉 에멀션의 크기가 작을수록 경막내 존재하는 에멀션수가 증가하여 액막내 B의 농도가 증가한 결과로 생각된다.

반응속도정수가 ϕ 에 미치는 영향을 검토하기 위해 k_L 변화에 대한 ϕ 를 구하여 Fig. 11에 나타내었다. 이들 그림에서 k_L 가 증가할수록 ϕ 는 증가하였다. 이는 반응속도정수가 증가하면 반응속도가 증가하여 촉진계수는 증가하기 때문이다.

C_{B0} , k_L , R 의 변화에 대해 ϕ 를 측정하여 근사해로부터 구한 계산값

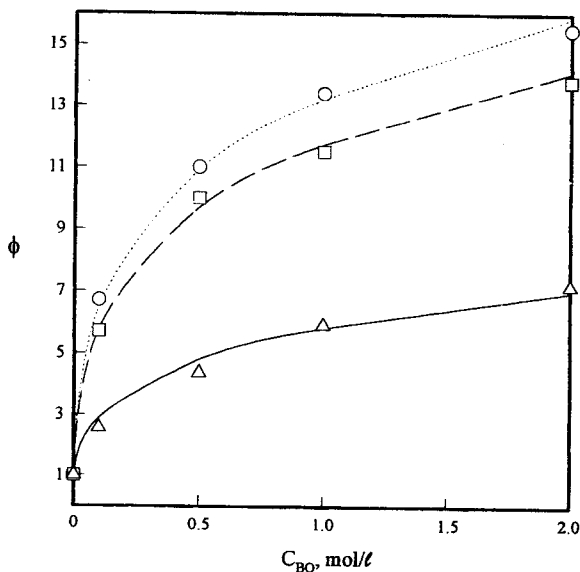


Fig. 12. Effect of mass transfer coefficient on enhancement factor.
(.....○: $k_L=4.55 \times 10^{-3}$, ---□: $k_L=5.13 \times 10^{-3}$, —△: $k_L=1.03 \times 10^{-2}$ cm/s)

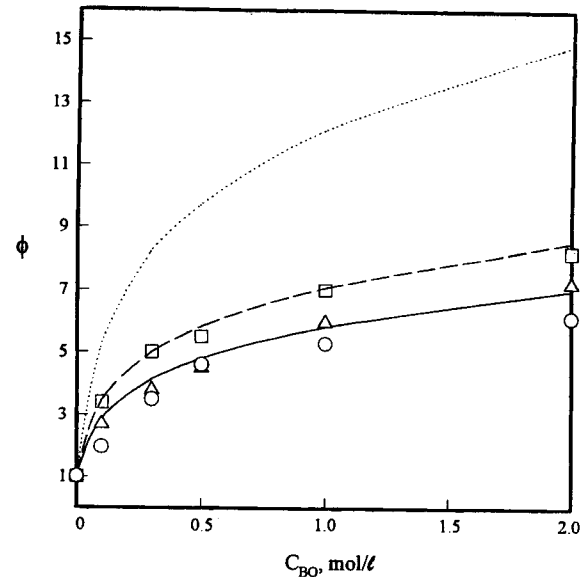
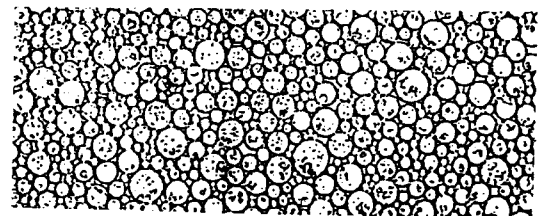


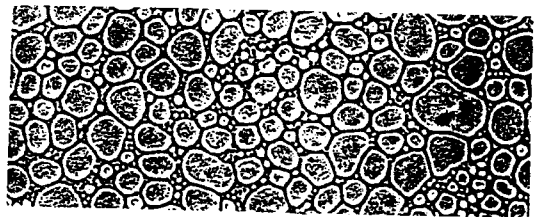
Fig. 13. Effect of emulsion size on enhancement factor.
(.....○; 3 μm, ---□; 10 μm, —△; 15 μm)

과 비교하였다. C_{B0} 을 0.1-2.0 mol/l, k_L 을 4.55×10^{-3} cm/s, 5.13×10^{-3} cm/s, 1.03×10^{-2} cm/s에 대해서 에멀션크기 0.0015 cm를 대표적으로 하여 Fig. 12에 나타내었다. C_{B0} 의 증가와 k_L 의 감소로 ϕ 는 증가하였으며, 실험값은 계산값과 잘 일치하는 것으로 보아 본 연구에서 제시한 모델식의 타당성을 나타내 주었다.

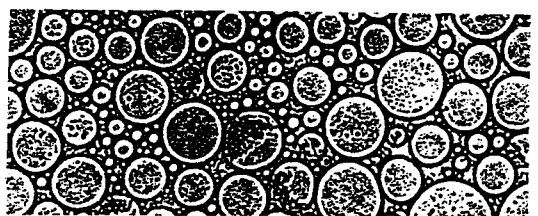
k_L 가 1.03×10^{-2} cm/s를 대표적으로 하여 에멀션의 반지름이 0.0003, 0.001, 0.0015 cm인 경우 ϕ 의 계산값과 측정값을 Fig. 13에 나타내었



R = 3 μm



R = 10 μm



R = 15 μm

100 μm

Fig. 14. Photograph of W/O type emulsion by Image Analyzer.
(Leitz Tas Plus 1×400).

다. 에멀션의 크기가 감소함에 따라 ϕ 의 계산값은 증가하였다. ϕ 의 실험값은 에멀션크기가 0.001 cm와 0.0015 cm에서는 계산값과 잘 일치하였으나 0.0003 cm인 경우는 실험값이 계산값보다 작게 나타났다. 이는 Fig. 14에 에멀션 분포상태로부터 알 수 있는 바와 같이 에멀션 크기가 0.0003 cm인 경우 0.001 cm 또는 0.0015 cm인 경우보다 액적들이 서로 매우 가깝게 형성되어 있어 에멀션 입자간 연속상의 분율이 적어져 연속상으로부터 에멀션에 전달되는 CO₂의 전달량이 적어짐으로써 ϕ 측정값이 감소되거나, 0.0003 cm 크기와 같이 작은 경우 액적의 운동에너지가 적어져 기-액 접촉계면까지 도달되지 않아 액막내 에멀션이 균일하게 존재하지 않음으로서 ϕ 측정값이 감소되는 것으로 추측할 수 있으나 이에 대한 정량적 고찰은 본 연구의 후속연구로서 수행할 계획이다.

5. 결 론

벤젠을 연속상, NaOH 수용액을 분산상으로 한 W/O형태의 에멀션에 CO₂기체를 stirred cell에서 흡수시켜 CO₂의 흡수속도를 측정하였다. NaOH농도, 에멀션 크기, 흡수기의 교반속도를 변화시켜 측정된 흡수속도와 벤젠-물 계에서 측정된 물리흡수속도에 대한 촉진계수를 구하였다.

W/O형태에서 연속상과 분산상에서 CO₂의 물질수지식으로부터 얻어진 화학반응이 수반된 확산방정식의 해를 사용하여 CO₂의 촉진현상에 대한 모사를 시도하였다. 에멀션내의 반응물 NaOH의 농도를 주입농도와 액-액 계면에서의 농도로 가정한 물질수지식으로부터 구한 촉진계수에 대한 근사해와 수치해를 비교한 결과 근사해는 수치해에 근접하여 벤젠-NaOH 수용액의 에멀션계에서 CO₂의 흡수는 근사해로서 해석할 수 있었다.

NaOH농도증가, 교반속도 감소 및 에멀션크기의 감소에 따라 촉진계수는 증가하였으며, 실험치는 이론치에 잘 근접하였으나 에멀션크기가 0.0003 cm인 경우 실험치는 이론치에 큰 차이를 나타내었다. 이는 에멀션의 크기가 매우 작은 경우 연속상내 분산된 에멀션의 분산상태가 0.0003 cm보다 큰 경우와 상이한 것으로 추측된다.

참 사

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었습니다.

사용기호

- A : carbon dioxide
 B : NaOH
 C_i : concentration of i component in benzene phase [mol/l]
 c_i : concentration of i component in discontinuous phase [mol/l]
 D : diffusivity [cm²/s]
 E_f : effectiveness factor, as defined in Eq. (10)
 H : Henry constant
 k₂ : reaction rate constant [cm³/mol · s]
 k_L : mass transfer coefficient of carbon dioxide in benzene phase [cm/s]
 m_A : dimensionless variable defined as $R \sqrt{k_2 \frac{C_{Bo}}{D_{EA}}}$
 M : dimensionless variable defined as $\frac{(1-\epsilon) k_2 c_{Bo} H_A D_A}{k_L^2}$

- N : mass transfer rate at gas-liquid interface with chemical reaction in emulsion phase
 N^o : mass transfer rate at gas-liquid interface without chemical reaction in emulsion phase
 n_A : mass transfer rate through liquid-liquid interface into discontinuous phase [mol/cm² · s]
 P_A : partial pressure of CO₂ in gas phase [atm]
 R : emulsion radius [cm]
 r : radial distance in emulsion phase [cm]
 r_B : dimensionless diffusivity, defined as $\frac{D_{EB}}{D_{EA}}$
 q_B : dimensionless concentration at liquid-liquid interface, defined as $\frac{C_{Bo}}{VC_A^*}$
 q_B^o : dimensionless concentration at gas-liquid interface, defined as $\frac{C_{Bo}}{vH_A C_{Ai}}$
 x : dimensionless film thickness, defined as $\frac{z}{z_L}$
 Y : dimensionless concentration in benzene phase
 y : dimensionless radius, defined as r over R
 z : film thickness [cm]

그리스 문자

- v : stoichiometric coefficient
 α_i : dimensionless concentration of i component in emulsion phase
 ε : volume fraction of benzene in the emulsion phase
 Φ : enhancement factor, as defined in Eq. (17)

첨자

- i : gas-liquid interface
 * : liquid-liquid interface
 o : initial
 E : emulsion phase
 A : carbon dioxide
 B : NaOH

참고문헌

- Noble, R. D., Wag, J. D. and Bunge, A. L.: *Ion Exch. Solvent Extr.*, **10**, 63(1988).
- Marr, R. and Kopp, A.: *Int. Chem. Eng.*, **22**, 44(1982).
- Yan, N., Huang, S. and Shi, Y.: *Sep. Sci. Tech.*, **22**, 801(1987).
- Thien, M. P. and Hatton, T. A.: *Sep. Sci. Tech.*, **23**, 819(1988).
- Crook, E. H., McDonnel, R. P. and McNully, J. T.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**, 113(1975).
- Kim, K. S., Choi, S. J. and Ihm, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 801(1987).
- Gehlawat, J. K. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 1173(1968).
- Yoshida, F., Tamane, T. and Miyamote, Y.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **9**, 570(1970).
- Linek, V. and Benes, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 1037(1976).
- Alper, E., Wichtendahl, B. and Deckwer, W. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 217(1980).

11. Pal, S., Sharma, M. M. and Jrvekar, V.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 317(1982).
12. Janakiraman, B. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 817 (1983).
13. Mehra, A. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 2382(1985).
14. Bruining, W. J., Joosten, G. E. H., Beenackers, A. A. C. M. and Hofman, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1873(1986).
15. Mehra, A. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1071(1988).
16. Mehra, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 899(1988).
17. Park, S. W., Hong, J. T., Park, M. K., Kim, S. S. and Kumazawa, H.: *Hwahak Konghak*, **31**, 457(1993).
18. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley and Sons, Inc., New York, 544(1960).
19. Sada, E. and Kumazawa, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 945(1982).
20. Hikita, H. and Takatsuka, T.: *Chem. Eng. J.*, **11**, 131(1976).
21. Danckwerts, P. V. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng.*, **October**, 244 (1966).
22. Wilke, C. R. and Chang, P.: *AIChE J.*, **1**, 264(1955).
23. 高松武一郎: "化學工學便覽", 丸善株式會社, 日本, 東京, 59(1988).