

탄산칼륨 수용액 액막을 통한 이산화탄소의 촉진수송에 미치는 온도와 수송담체 농도의 영향

이용택[†] · 염봉열 · 이용희 · 박유인* · 이규호*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*한국화학연구소 분리소재연구센터

(1998년 3월 18일 접수, 1998년 7월 7일 채택)

Effect of Temperature and Carrier Concentration on a Facilitated Transport of CO₂ Across a Liquid Membrane of Potassium Carbonate Aqueous Solution

Yongtaek Lee[†], Bong-Yeol Yeom, Yonghee Lee, You-In Park* and Kew-Ho Lee*

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Chungnam National University

*Membrane and Separation Center, Korea Research Inst. of Chemical Tech.

(Received 18 March 1998; accepted 7 July 1998)

요약

액막내에서 이산화탄소의 투과 거동을 예측하기 위하여 액막으로서 탄산칼륨 수용액을 선정하여 액막내의 이산화탄소와 관련된 가역반응을 고려한 시스템 지배방정식의 모델해석을 수행하였다. 모델해석에 사용된 반응속도상수, 평형상수, 용해도 그리고 확산계수를 탄산이온의 농도와 온도의 함수로 나타내었으며, 문현값을 통하여 특정조건에서의 예측값을 확인하였다. 액막에서 이산화탄소의 투과에 영향을 미치는 중요한 인자들인 액막의 두께, 이산화탄소의 부분압력, 수송담체의 농도, 그리고 시스템의 온도를 실행 변수로 하여 이산화탄소의 투과속도를 예측할 수 있었다. 각각의 경우에 대하여 반응에 의한 이산화탄소의 투과속도 증가를 전체 이산화탄소의 투과속도와 촉진인자로 표현할 수 있었으며, 탄산칼륨 수용액내에서의 반응에 의하여 이산화탄소의 투과속도가 상당히 증가함을 알 수 있었다. 또한 온도가 증가함에 따라 전반적으로 투과속도와 함께 촉진인자가 증가함을 알 수 있었으며, 본 연구를 통해 액막에서의 이산화탄소 투과에 대한 수송담체의 농도와 온도를 포함한 효율적인 운전조건들을 제시할 수 있었다.

Abstract— Model analysis was carried out using the system controlling equations which include the reversible reactions of carbon dioxide with potassium carbonate to predict the permeation behavior of carbon dioxide in a potassium carbonate liquid membrane. The physicochemical properties of reaction rate constants, equilibrium constants, solubility and diffusion coefficient were represented as a function of the concentration of carbonate ion and the temperature; the calculated solubility and the predicted diffusion coefficient were found to be identical to those published data. The permeation rates could be successfully predicted with several important parameters: the thickness of liquid membrane, the partial pressure of carbon dioxide, the concentration of carrier and the temperature. The increment of the permeation rate was represented in terms of the facilitation factor as a function of carrier concentration. It was found that the permeation rate of carbon dioxide increases significantly as the concentration of carrier increases. The facilitation factor considerably increases together with the permeation rate as the temperature increases. The effective operating conditions could be obtained through this model analysis for the permeation rate as well as the facilitation factor of carbon dioxide across the liquid membrane.

Key words : Carbon Dioxide, Liquid Membrane, Facilitation Factor, Potassium Carbonate

1. 서 론

이산화탄소는 지구온난화를 야기시키는 주요 기체성분이므로, 이를 발생원으로부터 효율적으로 분리, 회수 그리고 재사용을 위한 농

축기술의 개발은 매우 중요하다. 기존의 공정들에 의한 이산화탄소의 정제는 높은 처리비를 요구하기 때문에 에너지가 적게 들고, 이산화탄소에 대한 제거 선택도가 높은 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다. 기존공정의 대체공정으로서 최근에 산업화되기 시작한 분리막 공정은 시스템이 간단하고 운전이 용이하며 크기에 있어서도 작고 에너지 효율적이기 때문에 이산화탄소의 분리 · 회수에 이용되

*E-mail : ytleee@hanbat.chungnam.ac.kr

기 시작하였다. 고분자 분리막을 이용한 이산화탄소 분리공정 개발뿐만 아니라 고분자 분리막의 모든 장점을 지니고 있으면서 촉진수송(facilitated transport) 메카니즘을 이용하여 선택도(selectivity)와 투과도(permeability)를 크게 향상시킬 수 있는 액막 공정의 개발도 활발하게 이루어져 왔다[1].

액막을 통한 이산화탄소의 분리시에 액막으로서 얇은 중탄산이온 용액층을 통한 이산화탄소의 촉진수송에 대해서 지금까지 많은 연구가 수행되었다[2-8]. 액막을 통한 이산화탄소의 분리시에 액막으로서 순수한 물을 사용하는 것보다 액막내에 용질의 수송을 촉진시키는 수송담체를 첨가하여 용질의 투과속도를 증가시키는 방법이 효율의 증대 측면에서 관심의 대상이 되고 있다. 액막내에 첨가된 수송담체는 이산화탄소와 가역적 화학반응을 일으켜 수송복합화합물을 형성하고, 이렇게 형성된 수송복합화합물과 미반응의 이산화탄소가 농도가 낮은 액막의 반대면으로 확산 이동하게 되므로, 이러한 계에서의 이산화탄소의 이동속도는 단독 확산 경우의 물질전달 속도보다 상대적으로 빠르다. 이와 같은 현상을 촉진수송이라 하는데, 촉진수송의 정도는 액막으로 사용되는 수송담체의 종류와 농도, 액막의 두께와 온도 그리고 공급되는 이산화탄소의 분압 등에 따라서 변한다[9].

본 연구에서는 가스흡수공정에 흡수제로서 많이 사용되어 왔던 탄산염계의 화학물질 중 탄산칼륨(K_2CO_3) 수용액을 촉진수송담체로 사용하여 촉진수송 비율을 구하고자 하였으며 특히 많은 연구자들이 상온에서, 일정한 수송담체의 농도를 이용하여 촉진수송비율을 얻고자 연구를 수행한데 비하여 액막공정에 사용된 운전온도와 수송담체 농도가 촉진수송에 미치는 영향에 대한 연구가 확인된 바에 의하면 거의 수행되지 않았으므로 본 연구에서는 상기한 많은 변수들의 영향은 물론 본 연구의 핵심부분인 운전온도와 수송담체의 농도들이 촉진수송에 미치는 영향을 심도있게 고찰하고자 하였다.

2. 이산화탄소의 액막 투과 속도 해석

Fig. 1과 같은 1차원 액막을 통한 이산화탄소의 투과속도를 근본적으로 이해하기 위하여 수용액상에 이온을 포함한 어떠한 화학물질들이 존재하는지를 체계적으로 살펴볼 필요가 있다. 액막내에는 자 유롭게 존재하는 이산화탄소 외에도 용해된 이산화탄소 분자가 물

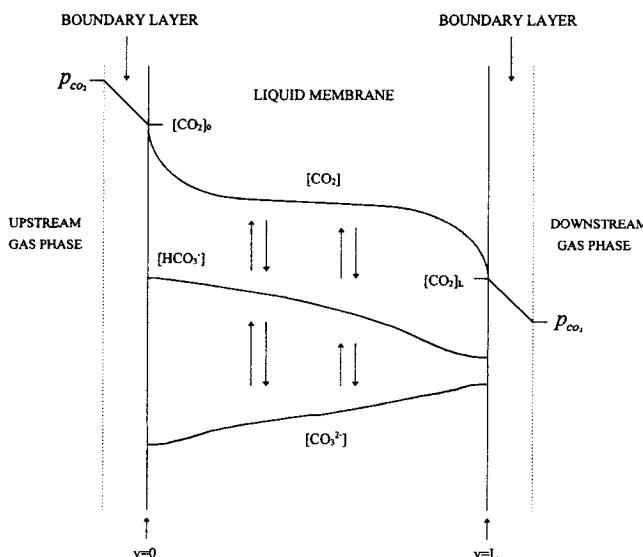


Fig. 1. Schematic diagram of concentration profiles of chemical species in aqueous carbonate liquid membrane.

분자나 물에 용해되어 있는 무기염이나 유기물들과 반응하여 여러 이온의 형태로서 존재하는 것으로 알려져 있다[3].

수용액상의 이산화탄소는 식 (1)에서 볼 수 있는 바와 같이 물과 반응하여 수소이온(H^+)과 중탄산이온(HCO_3^-)을 생성하고 여기서 생성된 중탄산이온은 농도구배에 따라 액막의 반대방향으로 확산이동하여 이산화탄소의 이동을 촉진하게 된다. 탄산칼륨은 물에 용해되어 용액내에서 알칼리이온(K^+)과 탄산이온(CO_3^{2-})으로 분해되고 생성된 탄산이온은 식 (2)에서 볼 수 있는 바와 같이 가수분해하여 중탄산이온과 수산화이온(OH^-)을 형성한다. 즉 액막에 수송담체로 넣어준 탄산염은 수용액 상에 용해된 이산화탄소와 직접 반응하는 것 이 아니라 수산화이온의 생성원으로서 작용한다.



위의 식 (2)에 의해서 생성된 수산화이온은 이산화탄소와 반응하여 다음 식 (3)과 같이 중탄산이온을 형성하고, 식 (1)과 (2)에서 생성된 중탄산이온이 이산화탄소의 촉진수송 역할을 수행한다.



여기서 k_1 과 k_{-1} 은 각각 식 (1)의 정반응 속도상수와 역반응 속도상을 나타내며, k_2 와 k_{-2} 는 각각 식 (3)의 정반응 속도상수와 역반응 속도상을 나타낸다. 수소이온과 수산화이온은 식 (4)와 (5)에 의해서 결정되는데, 이 반응들은 매우 빠르게 진행되므로 평형상태로 가정할 수 있다[2].



위의 반응식에서 볼 수 있는 바와 같이, 전체적으로 이산화탄소의 이동과 관련된 화학물질들로서 용존 이산화탄소, 중탄산이온, 탄산이온, 수소이온 그리고 수산화이온들이 존재한다. 이들의 농도구배를 구하기 위해서 각각의 물질에 대한 물질 수지식을 세울 수 있으며, 적절한 경계조건이 주어지면 각 물질에 대한 계내에서의 농도구배를 구할 수 있다. 식 (4)로부터 수소이온의 농도를, 식 (4)와 (5)로부터 수산화이온의 농도를 구하여 이산화탄소의 액막내 어느 지점에서의 소멸속도식을 구하여 정리하면 식 (6)과 같다.

$$r_{CO_2} = k_1 \left(1 + \alpha \frac{2[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \right) \left([CO_2] - \beta \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \right) \quad (6)$$

여기에서 α 과 β 는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = \frac{k_2 K_2}{2k_1 K_1} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{k_{-1} K_1}{k_1} \quad (8)$$

액막내 일정 지점에 대한 미분 물질수지식을 세우고, 식 (6)을 대입한 후 적절한 무차원 변수들을 사용하여 정리하면 아래의 식 (9)와 같은 미분방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d^2C_1}{dx^2} = \varepsilon \left[1 + \alpha \frac{(1-C_3)}{C_3} \right] \left[C_1 - \gamma \frac{C_3^2}{(1-C_3)} \right] \quad (9)$$

$$\text{단, } C_1 = [\text{CO}_2]/[\text{CO}_2]_0, C_3 = [\text{HCO}_3^-]/[\text{M}^+]_r \quad (10)$$

여기서 $[\text{CO}_2]$ 와 $[\text{M}^+]$ 는 각각 공급 기체와 액막 경계면에서의 이산화탄소 농도와 총 알칼리 금속 농도를 의미한다. 또한 L 은 전체 액막의 두께를 나타낸다. 그리고 ϵ 과 γ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\epsilon = \frac{k_1 L^2}{D_{\text{CO}_2}} \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{2\beta [\text{M}^+]_r}{[\text{CO}_2]_0} \quad (12)$$

또한 $[\text{HCO}_3^-]$ 의 농도분포를 구하기 위한 모델식은 탄소의 물질보존법칙을 적용하여 유도할 수 있다.

$$\frac{d}{dx}(N_{\text{CO}_2} + N_{\text{HCO}_3^-} + N_{\text{CO}_3^{2-}}) = 0 \quad (13)$$

여기에, 이산화탄소와 중탄산이온의 투과속도식을 대입하여 중탄산이온에 대한 액막내 미분방정식을 유도하면 식 (14)와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d^2 C_3}{dx^2} = -\epsilon \left(\frac{D_{\text{CO}_2}}{D_{\text{HCO}_3^-}} \right) \left(\frac{[\text{CO}_2]_0}{[\text{M}^+]_r} \right) \left[1 + \alpha \frac{(1-C_3)}{C_3} \right] \left[C_1 - \gamma \frac{C_3^2}{(1-C_3)} \right] \quad (14)$$

결과적으로 식 (9), (14)와 같은 미분방정식들을 얻을 수 있으며, 이 식들을 풀기 위해서 4개의 경계조건이 필요하며, 그 경계조건들은 다음과 같다.

$$C_1 = 1.0, \quad \frac{dC_3}{dx} = 0 \quad \text{at } x = 0 \quad (15)$$

$$C_1 = \frac{[\text{CO}_2]_r}{[\text{CO}_2]_0}, \quad \frac{dC_3}{dx} = 0 \quad \text{at } x = 1 \quad (16)$$

3. 수치해석

탄산염 수용액 액막내의 이산화탄소와 중탄산이온의 농도를 나타낸 식 (9)와 (14)는 비선형 연립 상미분 방정식(nonlinear coupled ordinary differential equations)으로 해를 구하기 위하여 수치해석 방법을 사용하였다. 모든 프로그램을 FORTRAN 언어로 작성하였고 해석에 개인용 컴퓨터를 사용하였다.

미분방정식들의 양쪽 경계면에 부과된 경계조건들을 만족하는 해를 구하는 문제이므로, 수학적으로 두 지점 경계조건 문제(two points boundary value problem)에 속한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여

기존의 전문 프로그램들 중 하나인 IMSL 소프트웨어를 사용하였다. 이 소프트웨어내에 존재하는 미분방정식 SOLVER를 이용하기 위해서 SOLVER들이 요구하는 조건들을 외부에서 공급하여 주어야 하며, 특히 액막내의 그리드(grid) 지점에서 구하고자 하는 모든 종속 변수들에 대하여 초기 추정값들을 입력자료로 넣어 주어야 하므로 액막내의 전 구간에 걸쳐 평형 상태를 가정하고 구한 평형농도를 종속 변수들의 초기 추정값으로 사용하였다. 주프로그램에서는 초기 추정값을 산출하였고, IMSL MATH/LIBRARY의 BVPFD 부프로그램을 불러 농도들을 구하였다. 이렇게 계산된 농도분포값과 그 미분값인 농도구배 값을 이용하여 이산화탄소의 촉진인자를 계산하였다.

4. 결과 및 토론

수치해석에 필요한 이산화탄소의 용해도, 수용액내에서의 이산화탄소의 확산계수, 각 반응식의 속도상수들, 그리고 평형상수들은 온도에 따라 민감하게 변화하기 때문에 모두 온도의 함수로 정의하여 사용하였으며, 이산화탄소의 용해도와 확산계수는 수용액상의 수송 담체 농도의 함수로 나타내어 사용하였다. 이산화탄소의 용해도는 탄산이온의 물농도(m)가 증가하면 염배제효과(salting out effect)에 의하여 용해도는 감소하고[10], 온도가 증가하면 용해도가 감소하는 연구결과[4]를 참조하여 다음과 같은 식으로 용해도(H)를 예측하여 사용하였다.

$$H = 10 \left(\frac{14.40}{T} - 5.30 - 0.125m \right) \quad (17)$$

여기서 T는 K이고, m은 탄산염의 농도로서 단위는 mol/dm³이다. 그리고 H의 단위는 mol/dm³ · atm이다. 25 °C에서 측정된 순수물에 대한 용해도값[10]과 식 (17)에 의하여 구한 값은 0.3% 상대오차 범위 내에서 잘 일치함을 확인하였다.

탄산염 수용액 중의 이산화탄소의 확산계수는 탄산염 수용액의 점도에 반비례하는 것으로 알려져 있으며, 점도는 탄산염 농도가 증가할수록 증가하고, 온도가 증가할수록 감소한다는 연구결과들[11]을 감안한 식 (18)을 사용하여 예측하였다.

$$D_{\text{CO}_2} = \frac{2.35 \times 10^{-2} \exp(-2119/T)}{(1 + 0.354m)^{0.82}} \quad (18)$$

단 D_{CO_2} 와 T의 단위는 각각 cm²/sec과 K이다. 식 (18)에 의한 순수물 내의 25 °C에서 예측된 확산계수와 문헌값[4]을 비교한 결과 0.3%의 상대오차 범위내에서 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

액막내에서 발생하는 반응들과 관련된 각각의 반응속도 상수들과 평형상수들을 Table 1에 나타난 식들을 사용하여 예측하였다. Table

Table 1. Reaction rate and equilibrium constants

Constants	Equation	Unit	Reference
Equilibrium constant, K_1	$\log_{10} K_1 = -\frac{2902.4}{T} + 6.498 - 0.0238T$	$K_1 : \text{mol}/\text{dm}^3$	Danckwerts and Sharma(1966)
Equilibrium constant, K_2	$\log_{10} K_2 = -14.840 + 0.03184T$	$K_2 : \text{mol}^2/\text{dm}^6$	CRC H/B(1984)
Reaction rate constant, k_1	$\log_{10} k_1 = 329.850 - 110.541 \log_{10} T - \frac{17265.4}{T}$	$k_1 : \text{sec}^{-1}$	Danckwerts and Sharma(1966)
Equilibrium constant, K_3	$\log_{10} K_3 = -\frac{3404.7}{T} + 14.843 - 0.03279T$	$K_3 : \text{mol}/\text{dm}^3$	"
Reaction rate constant, k_2	$\log_{10} k_2 = 13.653 - \frac{2895}{T}$	$k_2 : \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}$	"
Equilibrium constant, K_4	$\log_{10} K_4 = \log_{10} K_3 - \log_{10} K_2$	$K_4 : \text{dm}^3/\text{mol}$	"

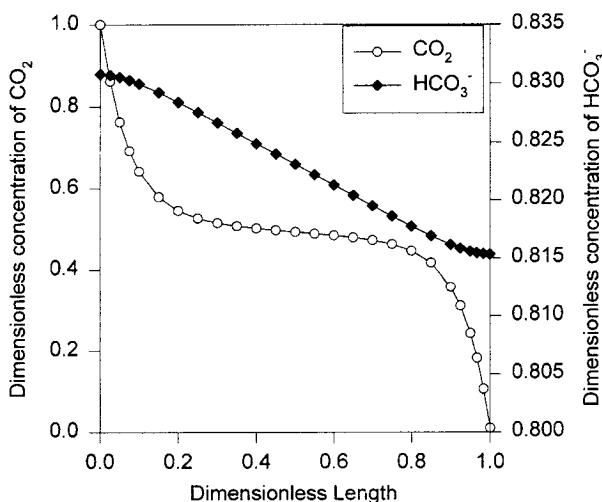


Fig. 2. Dimensionless concentration of CO_2 and HCO_3^- vs. dimensionless length.

($L=0.1 \text{ cm}$, $P_u=0.5 \text{ atm}$, $P_d=0.001 \text{ atm}$, $[K^+]=5.0 \text{ mol}/\text{dm}^3$)

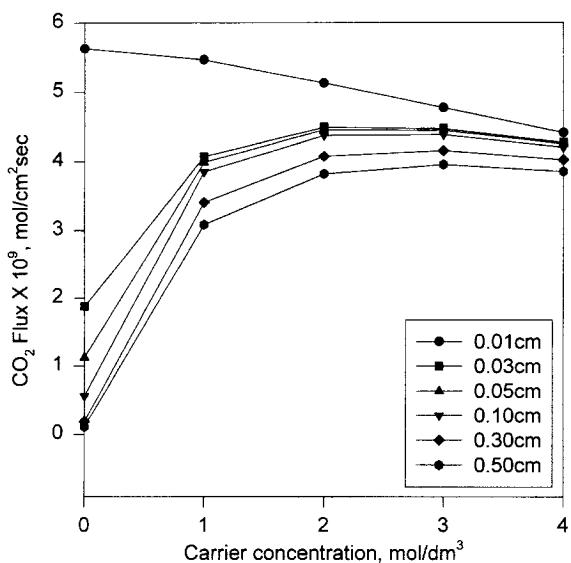


Fig. 3. CO_2 flux vs. carrier concentration as a function of membrane thickness.

($P_u=0.1 \text{ atm}$, $P_d=0.001 \text{ atm}$, $T=343.15 \text{ K}$)

1에 나타난 K_3 와 K_4 는 각각 식 (1)과 (3)의 평형상수를 의미한다. K_3 와 K_4 로부터 역반응 속도상수 k_{-1} 과 k_{-2} 를 각각 산출하여 해석에 사용하였다.

이상과 같이 대부분의 상수들을 온도와 농도의 함수로 표현하였으며 본 연구에서 사용된 범위에서 주어진 온도와 탄산염 농도에서의 이산화탄소의 예측된 용해도와 확산계수의 값을 실험값들과 비교한 결과 비교적 잘 일치하였음을 확인하였고, 이에 따라 이들 식들을 수치해석에 사용하여 큰 무리가 없을 것으로 생각되어 본 연구에서는 이 식들을 사용하여 예측한 상수값들을 사용하였다.

Fig. 2에 수치해석을 통해 얻은 결과들인 이산화탄소와 중탄산이온의 전형적인 무차원 농도구배를 나타내었다. 이렇게 얻은 농도구배를 이용하여 Fig. 3과 같은 이산화탄소의 투과속도를 얻을 수 있고, 계산된 이산화탄소의 투과속도를 사용하여 아래와 같이 정의되는 촉진인자 F 를 계산할 수 있다.

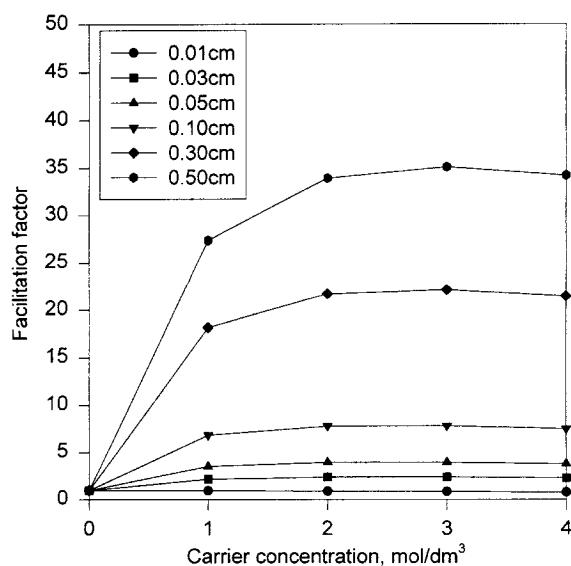


Fig. 4. Facilitation factor vs. carrier concentration as a function of membrane thickness.

($P_u=0.1 \text{ atm}$, $P_d=0.001 \text{ atm}$, $T=323.15 \text{ K}$)

$$F(\text{facilitation factor}) = \frac{N_{\text{CO}_2,T}}{N_{\text{CO}_2,P}} \quad (19)$$

단, $N_{\text{CO}_2,T}$ 와 $N_{\text{CO}_2,P}$ 는 각각 전체 이산화탄소의 투과속도와 순수물을 액막으로 사용하였을 때 얻을 수 있는 이산화탄소의 투과속도를 의미한다.

이산화탄소의 농도는 액막과 기체의 경계면에서 급격히 변화하고 중탄산이온의 농도기울기도 액막의 두께가 증가할수록 증가하는데, 이와 같은 결과로 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 액막의 두께가 증가함에 따라 촉진인자가 증가함을 알 수 있다. 식 (11)에서 정의한 ϵ 은 다공성 층매에서의 확산 및 반응에 나타나는 Thiele 계수와 같은 의미를 갖고 있으므로, 이 값이 커지면 반응이 총괄 투과속도를 지배하여 거의 평형영역에 가깝기 때문에 촉진인자의 값이 증가될 것으로 기대되며, 반대로 이 값이 작으면 확산이 총괄속도를 지배하여 거의 확산영역에 가깝기 때문에 수송담체와 결합한 중탄산이온의 농도가 전 액막 영역에 걸쳐 대략적으로 일정할 것으로 예상된다. 수송담체로 사용된 탄산염의 농도 증가에 따른 촉진인자의 증가율은 액막의 두께가 증가할수록 커지는 것을 알 수 있다. 이는 투과하는 이산화탄소와 수송담체로 사용된 탄산염이 충분히 반응할 시간이 주어진 결과로서 나타난 현상이라고 생각된다. 그러나 액막의 두께가 0.01 cm와 같이 작은 경우, 촉진인자의 값들이 1보다 작은 값으로 나타났으며, 수송담체의 농도가 증가할수록 감소함을 알 수 있었다. 이는 탄산칼륨 수용액을 액막으로 사용한 경우보다 순수한 물을 액막으로 사용한 경우에 이산화탄소의 투과도가 더 큰 것을 의미하며, 그 이유는 이산화탄소의 용해도가 탄산염에 의하여 급격히 감소하는 효과가 생성된 중탄산이온의 농도구배에 의한 촉진효과보다 훨씬 더 크기 때문에 생각된다. 반면에 액막의 두께가 0.05 cm 이상인 경우 수송담체로 사용된 탄산염의 농도가 증가할수록 촉진인자의 증가율도 액막의 두께가 증가함에 따라 현저히 커지는 것을 알 수 있었고, 이러한 현상은 이산화탄소 분자들과 수용액상의 더 많은 탄산염 분자들이 반응할 수 있는 충분한 시간을 확보하여 그 증가율이 커지는 것으로 추측된다. 또한 액막의 두께가 0.3 cm 이상인 경우 탄산염의 농도가 증가함에 따라 촉진인자는 증가하다가 감소하는데, 이는 식 (18)에서 볼 수 있는 바와 같이 어느 정도의 수송담체 농

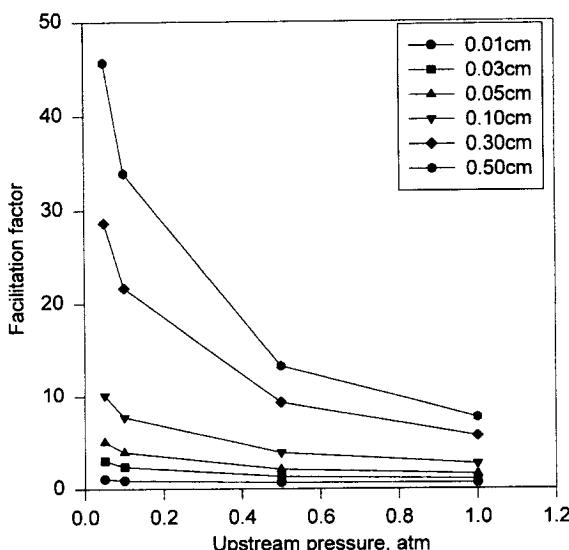


Fig. 5. Facilitation factor vs. upstream pressure as a function of membrane thickness.

($P_d=0.001$ atm, $T=323.15$ K, $[K^+]=2.0$ mol/dm 3)

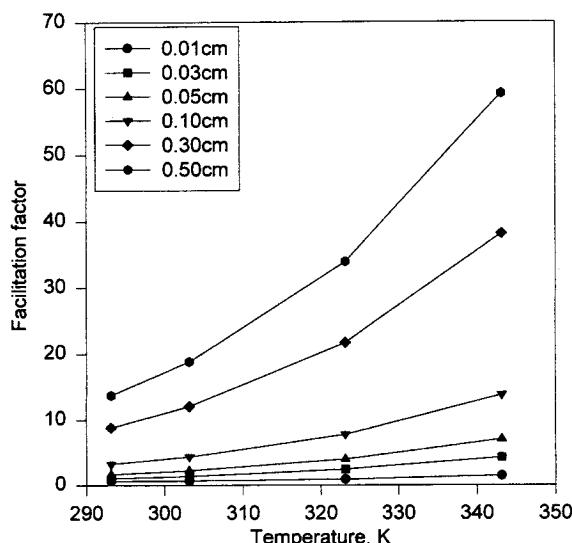


Fig. 6. Facilitation factor vs. temperature as a function of membrane thickness.

($P_u=0.1$ atm, $P_d=0.001$ atm, $[K^+]=2.0$ mol/dm 3)

도에서는 탄산염에 의한 이산화탄소의 수송 촉진효과가 더 크다가 농도가 어느 이상 높아지면 오히려 탄산염에 의한 이산화탄소와 중탄산이온의 확산계수의 급격한 감소로 인한 수송 저해가 반응에 의한 촉진효과보다 더 커지기 때문이라 생각된다. 따라서 공정의 최적화가 필요하다.

수용액상의 이산화탄소의 농도와 이산화탄소 분압의 관계는 헨리의 법칙을 따르기 때문에 매우 밀접한 관계에 있음을 알 수 있고, 공급 기체와 액막 경계면에서의 액막내 이산화탄소의 농도는 분압에 선형적으로 비례하여 증가한다. Fig. 5에 촉진인자에 미치는 이산화탄소의 분압의 영향을 나타냈는데, 액막 두께가 작을 경우에는 수송 담체 농도의 경우와 같이 촉진인자에 대한 분압의 영향이 거의 없음을 알 수 있으며, 액막의 두께가 증가할수록 촉진인자의 값이 증가함을 알 수 있다. 특히 분압이 작은 경우 촉진인자의 액막 두께에 대

한 증가율이 훨씬 크게 나타났으며, 이는 액막내의 한정된 수송담체들과 대부분 반응하여 촉진효과가 크게 나타난 것으로 사료된다. 이에 반하여 이산화탄소의 분압이 큰 경우는 한정된 수송담체의 농도로 인하여 충분히 이산화탄소가 반응할 수 없어 촉진인자의 값이 낮게 나타난 것으로 생각된다.

액막 두께를 변화시킴에 따라 온도가 촉진인자에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었는데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 촉진인자가 증가함을 알 수 있으며, 온도가 높은 경우 그 증가율은 온도가 낮은 경우에 비하여 상당히 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 반응속도 상수들이 온도에 따라 증가하므로 이산화탄소와 액막내에 공급된 탄산염 간의 반응속도가 온도가 높은 경우에 더 빠르기 때문에 이산화탄소의 수송에 온도의 상승에 따른 촉진효과가 물질전달 저항보다 훨씬 크게 작용하기 때문으로 생각된다. 뿐만 아니라 이산화탄소와 중탄산이온의 확산계수도 크게 증가함에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 액막의 두께가 작은 경우에는 촉진효과가 거의 없음을 알 수 있었는데, 이는 온도상승에 의한 촉진효과보다 확산에 의한 이산화탄소의 수송이 시스템을 지배하기 때문으로 생각된다.

5. 결 론

액막의 두께가 증가함에 따라 촉진인자가 증가함을 알 수 있었으며, 수송담체로 사용된 탄산염의 농도가 증가할수록 이산화탄소의 투과속도와 촉진인자가 어느 정도 증가하였다가 감소함을 알 수 있었다. 따라서 적절한 수송담체 농도선택의 최적화가 필요할 것으로 생각된다. 또한 액막의 두께가 0.01 cm보다 작은 경우에는 순수물을 액막으로 사용할 때보다도 촉진인자의 값이 오히려 작았으나, 두께가 0.05 cm 이상인 경우에는 수송담체의 농도가 증가할수록 촉진수송 효과가 정상적으로 점점 증가함을 알 수 있었다. 촉진인자에 미치는 분압의 영향은 액막 두께가 작을 경우에는 예상했던 바와 같이 촉진인자에 대한 분압의 영향이 거의 없음을 알 수 있었으며, 액막의 두께가 증가할수록 촉진인자의 값이 증가함을 알 수 있었다. 온도가 높은 경우 촉진인자의 증가율은 온도가 낮은 경우에 비하여 상당히 크게 나타남을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 G7 환경공학 기술 개발사업(1996년-1997년)의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

C_i	: dimensionless concentration of a component i [-]
D	: diffusivity [cm 2 sec $^{-1}$]
F	: facilitation factor [-]
H	: solubility [dm $^{-3}$ atm $^{-1}$ mol]
k_1	: forward rate constant of reaction (1) [sec $^{-1}$]
k_{-1}	: reverse rate constant of reaction (1) [dm 3 mol $^{-1}$ sec $^{-1}$]
k_2	: forward rate constant of reaction (3) [dm 3 mol $^{-1}$ sec $^{-1}$]
k_{-2}	: reverse rate constant of reaction (3) [sec $^{-1}$]
K_1	: equilibrium constant of reaction (4) [dm $^{-3}$ mol]
K_2	: equilibrium constant of reaction (5) [mol 2 dm $^{-6}$]
K_3	: equilibrium constant of reaction (1) [dm $^{-3}$ mol]
K_4	: equilibrium constant of reaction (3) [dm 3 mol $^{-1}$]
L	: diffusion length [cm]

m	: concentration of K_2CO_3 [dm^{-3} mol]
M	: alkali metal
N	: flux of chemical species [$cm^{-2} sec^{-1}$ mol]
P	: pressure [atm]
r	: rate of disappearance of the component i [$cm^{-3} sec^{-1}$ mol]
T	: absolute temperature [K]
x	: dimensionless length, y/L [-]
y	: length parameter in liquid membrane [cm]

그리아스 문자

α	: constant defined by Eq. (7)
β	: constant defined by Eq. (8)
γ	: constant defined by Eq. (12)
ε	: constant defined by Eq. (11)

하첨자

o	: point at $y=0$
d	: downstream
L	: point at $y=L$
p	: pure water
T	: total
u	: upstream

참고문헌

1. Meldon, J. H., Stroeve, P. and Gregoire, C. E.: *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 263(1982).
2. Otto, N. C. and Quinn, J. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 949(1971).
3. Suchdeo, S. R. and Schultz, J. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 13(1974).
4. Danckwerts, P. V. and Sharma, M. M.: *Chemical Engineer*, CE 244(1966).
5. Suchdeo, S. R. and Schultz, J. S.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **67(114)**, 165(1971).
6. Smith, K. A., Meldon, J. H. and Colton, C. K.: *AIChE J.*, **19**, 102 (1973).
7. Jung, Y. W. and Ihm, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 365(1982).
8. Chee, Y. C., Jung, Y. W. and Ihm, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 227(1986).
9. Noble, R. D. and Way, J. D.: *ACS Symposium Series*, American Chemical Society(1987).
10. Astarita, G., Savage, D. W. and Bisio, A.: "Gas Treating with Chemical Solvents", John Wiley & Sons, New York(1983).
11. Kloosterman, E. G., de Vries, S. M., Kalsbeek, H. and Drinkenburg, B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2216(1987).
12. Weast, R. C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 65th ed., CRC Press. Inc., Boca Raton(1984).