

지지 액막을 통한 이산화탄소의 촉진수송

염봉렬, 이용희, 이용택, 박유인*, 이규호*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*분리소재연구실, 한국화학연구소

Facilitated Transport of Carbon Dioxide through Supported Liquid Membrane

Bong Yoel Yeom, Yonghee Lee, Yongtaek Lee, Yu-In Park*, Kew-Ho Lee*

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

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

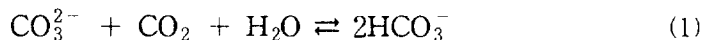
서론

액막을 통한 이산화탄소의 분리시에 액막으로서 단순히 순수한 물만을 사용하는 것보다 용질의 투과속도를 증가시키기 위하여 액막내에 용질의 수송을 촉진시키는 수송담체를 첨가하는 방법이 종종 사용되어 왔다[1,2]. 첨가된 수송담체는 이산화탄소와 가역적 화학반응을 일으키어 수송복합화합물을 형성하고, 이렇게 형성된 수송복합화합물과 미반응의 이산화탄소가 농도가 낮은 액막의 반대면으로 확산이동하게 되므로, 이러한 계에서의 이산화탄소의 이동속도는 단독확산할 경우의 물질전달속도보다 상대적으로 빠르다. 이와같은 현상을 촉진수송(facilitated transport)이라 하는데, 촉진수송의 비율은 액막에 사용되는 화학흡수제의 종류와 농도, 액막의 두께와 온도 그리고 공급되는 이산화탄소의 분압 등에 따라서 변한다.

본 연구에서는 가스흡수공정에 흡수제로서 많이 사용되어 왔던 탄산염계의 화학물질 중 비교적 물리화학적 성질들이 잘 알려진 탄산칼륨을 촉진수송담체로 사용하여 촉진수송 비율을 구하고자 하였으며 이를 얻기 위한 전단계로서 Fig.1 과 같이 액막내의 각 화학종들에 대한 농도구배를 구하고자 하였다. 그림에서와 같은 이산화탄소와 중탄산이온의 농도분포를 얻기 위해서 이들에 관한 물질수지식을 세운 결과 비선형 연립 상미분 방정식을 얻었다. 이들의 해를 구하기 위하여 컴퓨터 프로그램을 개발하고자 하였으며, 또한 개발된 프로그램을 사용하여 여러조건에서의 이산화탄소의 촉진수송 인자를 예측 상호 비교하고자 하였다.

이론

액막 내에서 가역적으로 이루어지는 총괄 반응식은 다음과 같다[1,2].



위의 반응식에서 볼 수 있는 바와 같이 전체적으로 이산화탄소의 이동과 관련된 화학물질들은 용존 이산화탄소, 중탄산이온, 탄산이온, 수소이온, 수산화이온이므로 이들의 농도구배를 구하기 위해서 각각의 물질에 대한 물질 수지식을 세울 수 있으며 적절한 경계조건이 주어지면 농도구배와 더불어 이산화탄소의 총괄투과속도를 구할 수 있다[1,2].

수소이온과 수산화이온의 액막 내의 농도구배는 평형 관계식으로부터 구할 수 있으므로 최종적으로 풀어야 할 식은 이산화탄소와 중탄산이온에 대한 2차원 2차 미분방정식들이다. 따라서 평형관계식과 전기 중성도 조건등을 사용하면 아

래와 같은 최종식들을 얻을 수 있다[1,3].

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

$$\begin{aligned} \frac{d^2C_3}{dx^2} &= -\alpha^2 \left(\frac{D_{CO_2}}{D_{HCO_3^-}} \right) \left(\frac{\widehat{C}_1(0)}{\widehat{C}_3(T)} \right) \\ &\times \left[C_1 - m \frac{C_3^2}{(1-C_3)} \right] \left[1 + n \frac{(1-C_3)}{C_3} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

단,

$$\alpha^2 = \frac{k_1 L^2}{D_{CO_2}}, \quad n = \frac{k_2 K_4}{2k_1 K_5}, \quad K = \frac{k_1}{k_{-1} K_5}$$

$$m = \frac{\widehat{C}_3^T}{K \widehat{C}_1(0)} = \frac{2k_{-1} K_5 \widehat{C}_3^T}{K_1 \widehat{C}_1(0)}$$

위의 미분방정식들을 풀기 위해서 필요한 경계조건들은 다음과 같다.

$$C_1 = 1.0, \quad \frac{dC_3}{dx} = 0 \quad \text{at } x = 0 \quad (4)$$

$$C_1 = \frac{\widehat{C}_1(L)}{\widehat{C}_1(0)}, \quad \frac{dC_3}{dx} = 0 \quad \text{at } x = 1 \quad (5)$$

수치해석

탄산염 수용액 액막 내의 이산화탄소와 중탄산이온의 농도를 나타낸 두 식은 비선형 연립 상미분 방정식(nonlinear coupled ordinary differential equations)이므로 해를 구하기 위하여 수치해석 방법을 사용하였다. 미분방정식들의 양쪽 경계면에 부과된 경계조건들을 만족하는 해를 구하는 문제이므로 수학적으로 두지점 경계조건 문제(two points boundary value problem)에 속한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 기존의 전문 프로그램들 중 하나인 IMSL MATH/LIBRARY 소프트웨어를 사용하였다.

결과 및 토론

Fig.2는 본 연구를 통해 개발된 프로그램을 통해 얻은 자료들을 이용해서 도식화한 이산화탄소와 중탄산이온의 전형적인 무차원 농도구배를 나타낸다. 이때 얻은 농도구배를 이용하여 아래와 같이 정의되는 촉진인자 F를 얻을 수 있다[1].

$$F \text{ (facilitation factor)} = \frac{N_{CO_2}^T}{N_{CO_2, P}}$$

단, $N_{CO_2}^T$ 와 $N_{CO_2, P}$ 는 각각 전체 이산화탄소의 투과속도와 순수물을 액막으로 사용하였을 때 얻을 수 있는 이산화탄소의 투과속도를 의미한다.

(1)액막 두께의 영향

이산화탄소의 농도는 액막과 가스의 경계면에서 급격히 변화하고 중탄산이

온의 농도기울기도 액막의 두께가 증가할수록 증가하는데, 이와같은 결과로 Fig.3에서 볼 수 있는 바와 같이 액막의 두께가 증가함에 따라 촉진인자가 증가함을 알 수 있다. 이론에서 정의한 α 는 다공성 촉매에서의 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 예상된다. 즉 이는 투과하는 이산화탄소와 수송담체로 사용된 탄산염이 충분히 반응할 시간이 주어진 결과로서 나타난 현상이라고 생각된다.

(2) 수송담체 농도의 영향

Fig.4에 수송담체 농도 증가에 따른 촉진수송 변화를 나타내었는데, 액막의 두께가 0.05cm 이상인 경우 수송담체로 사용된 탄산염의 농도가 증가할수록 촉진인자의 증가율도 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. 반면에 액막의 두께가 매우 작은 경우 수송담체의 농도가 촉진수송에 미치는 영향은 매우 작음을 알 수 있다.

(3) 이산화탄소 분압의 영향

Fig.5에 촉진인자에 미치는 이산화탄소의 분압의 영향을 나타냈는데, 액막 두께가 작은 경우에는 수송담체 농도의 경우와 같이 촉진인자에 대한 분압의 영향이 거의 없음을 알 수 있었으며, 액막의 두께가 증가할수록 촉진인자의 값이 증가함을 알 수 있었다. 특히 분압이 작은 경우 촉진인자의 액막 두께에 대한 증가율이 훨씬 크게 나타났으며, 이는 액막 내의 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.

(4) 온도의 영향

Fig.6과 같이 촉진인자에 대한 온도의 영향을 고려하면, 액막의 두께가 증가할수록 촉진인자의 값들이 증가함을 알 수 있었으며, 온도가 높은 경우 그 증가율은 온도가 낮은 경우에 비하여 상당히 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 이산화탄소와 액막 내에 공급된 탄산염 간의 반응속도가 온도가 높은 경우에 더 빠르게 일어나기 때문이라 생각된다.

결론

각 조건들에 대한 영향을 고려한 결과, 이산화탄소와 중탄산이온이 반응할 수 있는 충분한 시간 이상을 이산화탄소가 액막 내에 머무를 수 있을 때 촉진수송 효과가 크게 나타남을 알 수 있었고, 온도를 높여주는 것처럼 반응이 빠르게 일어날 수 있는 조건을 형성함으로써 촉진수송 효과를 증대시킬 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Meldon et al., "Facilitated transport of carbon dioxide", *Chem. Eng. Commun.*, **16**, pp263-300.(1982)
2. Otto N. C. and Quinn J. A., "The facilitated transport of carbon dioxide through bicarbonate solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **26**, pp949-961.(1971)
3. Suchdeo S. R. and Schultz J. S., "The permeability of gases through reaction solutions: the carbon dioxide-bicarbonate membrane system", *Chem. Eng. Sci.*, **29**, pp.3-22.(1974)

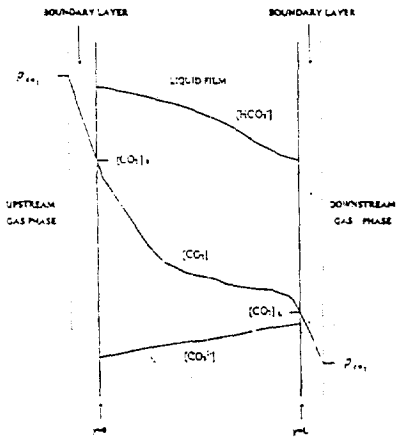


Fig.1 Schematic diagram of concentration profiles of chemical species in carbonate aqueous liquid membrane.

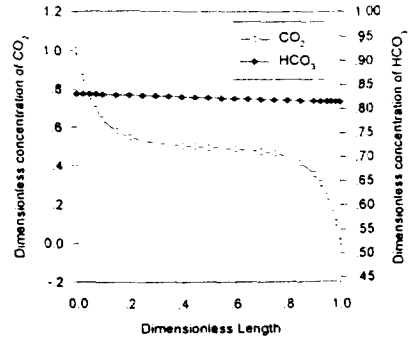


Fig.2 Dimensionless Concentration of CO_2 and HCO_3^- vs. Dimensionless Length. ($L=0.1\text{cm}$, $p_u=0.5\text{atm}$, $p_d=0.001\text{atm}$, $\text{CT3}=5.0$)

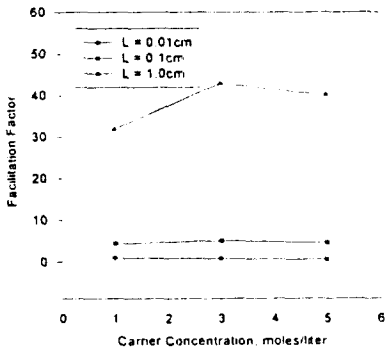


Fig.3 Facilitation Factor vs. Carrier Concentration as a Function of Membrane Thickness. ($p_u=0.05\text{atm}$, $p_d=0.001\text{atm}$, $T=298.15\text{K}$)

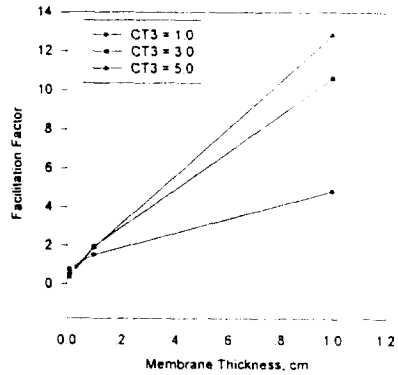


Fig.4 Facilitation Factor vs. Membrane Thickness as a Function of Carrier Concentration. ($p_u=0.5\text{atm}$, $p_d=0.001\text{atm}$, $T=298.15\text{K}$)

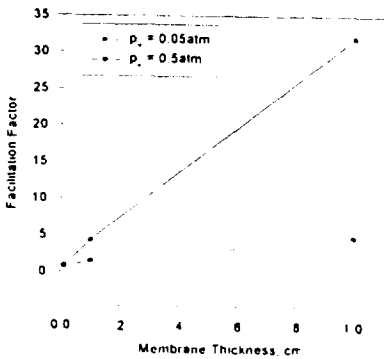


Fig.5 Facilitation Factor vs. Membrane Thickness as a Function of Upstream Pressure. ($p_d=0.001\text{atm}$, $\text{CT3}=1.0$, $T=298.15\text{K}$)

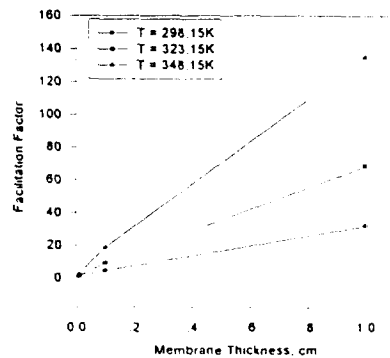


Fig.6 Facilitation Factor vs. Membrane Thickness as a Function of Temperature. ($p_u=0.05\text{atm}$, $p_d=0.001\text{atm}$, $\text{CT3}=1.0$)