

청정환경기술

Polyacrylamide 비뉴튼액체에서의 이산화탄소의 화학흡수

황병진, 박상욱*

부산대학교 화학공학과
609-735 부산시 금정구 장전동 산 10

(2008년 10월 27일 접수; 2008년 11월 17일 수정본 접수; 2008년 11월 18일 채택)

Chemical Absorption of Carbon Dioxide into Non-Newtonian Polyacrylamide Solution

Byung-Jin Hwang and Sang-Wook Park*

Division of Chemical Engineering, Pusan National University
San 30 Jangjun-dong, Gumjung-gu, Busan 609-735, Korea

(Received for review October 27, 2008; Revision received November 17, 2008; Accepted November 18, 2008)

요 약

Polyacrylamide (PAA) 수용액의 유변학적 특성이 CO₂의 흡수속도에 미치는 영향을 고찰하기 위해 25°C, 1기압에서 평판조의 흡수기(교반조의 임펠러 크기 0.05 m, 교반속도 50 rpm)를 사용하여 PAA 수용액에 CO₂의 흡수실험을 행하였다. 제시한 Deborah수와 CO₂의 물질전달계수와와의 상관관계식으로부터 물질전달계수를 구하여 triethanolamine을 첨가한 PAA수용액에서 CO₂의 화학흡수속도의 산출에 사용하였다. PAA수용액에서 CO₂의 흡수속도는 동일점도의 기준에서 뉴튼액체에서의 값보다 감소하였다.

주제어 : 흡수, 이산화탄소, 폴리아크릴아미드, 점탄성액체매

Abstract : Absorption rate of carbon dioxide was measured in the aqueous polyacrylamide (PAA) solution containing triethanolamine (TEA) of 0~2.0 kg mol/m³ in a flat-stirred vessel with an impeller of 0.05 m and agitation speed of 50 rpm at 25°C and 101.3 kPa. The chemical absorption rate of CO₂ was estimated by mass transfer mechanism based on the film theory using the physicochemical properties containing the liquid-side mass transfer coefficient of CO₂ and the kinetics of reaction between CO₂ and TEA to compare with the measured rate. The aqueous PAA solution acted as a reducing agent by viscoelastic property of non-Newtonian liquid based on the same viscosity of the solution.

Key words : Absorption, Carbon dioxide, Polyacrylamide, Viscoelastic liquid

1. 서 론

기체를 흡수하는 액체의 수력학적 거동이 기체의 흡수에 영향을 미치기 때문에 기체의 흡수 메커니즘의 해석에 있어서 이들 액체의 특성을 고려하여 해석한다. 액체가 비뉴튼액체인 경우 비뉴튼액체는 뉴튼액체와 서로 다른 유변학적 특성으로 인하여 액체의 흐름에 있어서 수력학적 거동이 매우 다르게 나타난다[1-3]. 예를 들면 점탄성(viscoelastic) 비뉴튼액체에 기체가

흡수될 경우 탄성의 영향으로 액체에 흡수된 기체의 확산속도가 뉴튼액체와 비교하여 오히려 더 증가하는 경향을 나타내기도 한다. 또한 미생물에 의한 발효공정에서 수용액에 현탁되어 있는 미생물은 표면(skin)이 수력학적으로 불안정하여 점탄성 비뉴튼액체를 일부 첨가하여 기포탑에서 미생물의 표면의 손상을 방지할 수 있다. 산업적으로 사용되는 비뉴튼액체로 구성된 발효조, 현탁계, 에멀션계, 기포탑 또는 유동층계가 많아짐에 따라 유변학적 거동의 해석에 관한 중요성이 증가함에도 불

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : swpark@pusan.ac.kr

구하고 흡수속도에 영향을 미치는 유변학적 특성에 관한 연구는 충분히 정립되어 있지 않으며, 이에 대한 연구조차 서로 상이한 결과를 제시하고 있다.

박 등은 polyisobutylene[4], polyethyleneoxide[5], silica[6], xanthun gum[7]과 같은 점탄성 비뉴튼액체의 수용액에 CO₂를 흡수시켜 비뉴튼액체의 유변학적 특성이 화학흡수에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 polyacrylamide(PAA)수용액에 2-amino-2-methyl-1-propanol[8], methyldiethanolamine[9], NaOH[10], monoethanolamine[11] 등과 같은 알칼리 반응물을 첨가하여 점탄성이 화학흡수에 미치는 영향을 연속적으로 연구하였다. 본 연구에서는 박 등[8-11]이 수행한 PAA의 수용액에서 CO₂의 반응물로서 triethanolamine (TEA)을 선정하여 PAA액체의 유변학적 특성이 화학흡수에 미치는 영향을 고찰하였다. CO₂의 화학흡수속도의 산출에 사용되는 CO₂의 부피물질전달계수(k_{1A})는 박 등[11]이 제시한 상관관계식으로부터 구하였다.

2. 이론

TEA(B)가 첨가한 PAA수용액에 흡수한 CO₂(A)는 TEA와 다음과 같은 반응이 일어난다.



여기서 TEA의 화학당량계수(ν)를 1[12]로 사용하였다.

TEA는 증기압이 매우 적어 비휘발성 물질이고, 기체상에서 순수한 CO₂를 사용하여 기체상에서 물질저항은 없으며, 기-액 계면에서 상평형이 성립하며, 반응 (i)은 다음과 같이 2차 반응으로 가정하면,

$$r_A = k_2 C_A C_B \quad (1)$$

경막셀로부터 액막내에서 CO₂와 TEA의 물질수지식은 다음과 같다.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k_2 C_A C_B \quad (2)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dz^2} = k_2 C_A C_B \quad (3)$$

$$z = 0; \quad C_A = C_{Ai}, \quad \frac{dC_B}{dz} = 0 \quad (4)$$

$$z = z_L; \quad C_A = 0, \quad C_B = C_{BL} \quad (5)$$

여기서 k₂는 반응속도상수, D_i와 C_i는 i성분의 확산계수와 농도를 나타낸다.

화학반응에 의한 흡수속도의 촉진계수(β)는 다음과 같이

정의된다.

$$\beta = \frac{N_A}{N_{A0}} = \frac{da}{dx} \Big|_{x=0} \quad (6)$$

여기서 N_A와 N_{A0}는 각각 반응이 수반된 CO₂의 플럭스, 반응이 수반되지 않은 플럭스이며, a는 CO₂의 용해도(C_{Ai})에 대한 무차원 농도(C_A/C_{Ai})이며 x는 무차원 확산축(z/z_L)이다. 반응이 수반된 CO₂의 흡수속도(R_A)는 다음 식에서 얻어진다.

$$R_A = \beta R_{A0} \quad (7)$$

여기서 R_{A0}는 화학반응을 수반하지 않는 흡수속도로서 k_{1A}C_{Ai}V_L이며 V_L은 액체의 부피이다.

3. 실험

CO₂의 흡수속도를 측정하기 위하여 사용한 준 회분식 흡수기는 4개의 방해판이 부착된 내경이 0.102 m, 높이가 0.151 m의 파이렉스재질로 제작한 원통형이며 임펠러의 크기가 0.05 m의 교반기를 액체의 중간 부분에 부착하였다. 액체의 표면이 육안으로 흔들리지 않는 범위의 교반속도 50 rpm에서 액체를 교반시켰다. 액체의 표면적은 주입한 액체의 부피(0.3 dm³)와 액체의 높이(0.942 m)를 각각 측정하여 산출하였으며 그 값은 43.2 × 10⁻⁴ m²이었다. 흡수기와 CO₂의 흡수속도는 박 등[11]이 사용한 동일한 흡수기에서 사용한 방법으로 측정하였다. PAA의 농도(C_{PAA})범위는 1~100 kg/m³이며, TEA의 농도(C_{Bo})범위는 0~2.0 kg mol/m³이었다. PAA는 평균 분자량 = 10,000의 Aldlich Co.의 제품을 사용하였으며 TEA는 시약용(순도 = 99%) Aldlich Co.의 제품을 정제하지 않은 상태에서 사용하였다.

4. 물리화학적 특성

CO₂의 용해도는 Kennard and Meiser[13]가 사용한 기체의 압력차이의 변화로부터 측정하였으며, 측정과정을 박 등[11]에 상세하게 나타내었다. TEA수용액에서 CO₂의 용해도는 Wang 등[14]이 제시한 다음과 같은 실험식으로부터 구하였다.

$$C_{Ai} = 2.1 \times 10^{-7} \exp(-1572.2/T) \quad (8)$$

여기서 T는 절대온도이다.

수용액의 밀도(ρ)와 점도(μ)는 비중계(Duran)와 Cannon-Fenske형(Schott)점도계를 각각 사용하여 측정하였다. TEA수용액에서 CO₂의 확산계수(D_{ATEA})는 Dankwerts and Sharma[15]가 제시한 다음과 같은 식에서 구하였다.

$$D_{ATEA} = (1.978 - 0.57C_{Bo} - 0.02C_{Bo}^2) \times 10^{-9} \quad (9)$$

TEA수용액에서 TEA의 확산계수(D_{BTEA})는 물에서 TEA와 CO_2 의 확산계수, D_{Bw} 와 D_{Aw} 의 비로서 다음과 같은 식에서 구하였다.

$$D_{BTEA} = D_{ATEA} \frac{D_{Bw}}{D_{Aw}} \quad (10)$$

여기서 D_{Aw} 와 D_{Bw} 는 1.97×10^{-9} [15], 7.11×10^{-10} m^2/s [15]를 각각 사용하였다. PAA수용액에서 i 성분의 확산계수(D_i)는 점도와 분자량으로 수정한 Stoke-Einstein식에서 다음[16]과 같이 구하였다.

$$D_i = D_{iTEA} (\mu_w/\mu)^{3.7} \sqrt{M_w/M_i} \quad (11)$$

여기서 i 는 CO_2 와 TEA를 각각 나타내며, M 은 분자량, w 와 p 는 물과 PAA를 각각 나타낸다.

CO_2 와 TEA의 반응에서 반응속도상수(k_2)는 다음 Eq. 12에서 구하였다.

$$\log k_2 = 6.934 - \frac{1989.2}{T} \quad (12)$$

PAA수용액에서 CO_2 의 $k_L a$ 는 박 등[11]이 제시한 실험식으로부터 산출하였다.

$$\frac{k_L a d^2}{D_A} = 0.0082 \left(\frac{d^2 N \rho}{\mu} \right)^{1.17} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.68} (1 + 54.7 D_e)^{-0.45} \quad (13)$$

여기서 d , N , D_e 는 각각 임펠러의 직경, 교반속도, Deborah 수이다. D_e 는 특성물질시간(λ)과 특성공정시간(t)의 비율로서 정의[17]되며 다음과 같은 식에서 산출한다.

$$D_e = \frac{\lambda}{t} = \frac{A}{K} \gamma^{b-n-1} N \quad (14)$$

여기서 N 은 원통형 흡수기내에서 교반속도이며 K 와 n 은 $\tau = K \gamma^n$ 에서 A 와 b 는 $N_1 = A \gamma^b$ 에서 지수이다. 유변물성측정기(parallel disk type, diameter=0.05 m; gap=0.001 m; ARES Rheometer)를 사용하여 전단속도(γ)의 변화에 대한 전단응력(τ)과 primary normal stress difference (N_1)를 각각 측정하여 이들 지수를 구하였다. Eq. 14의 γ 는 원통형 교반액체에서의 값으로서 다음 식에서 얻어진다[18].

$$\gamma = \frac{4\pi N}{n} \quad (15)$$

본 연구에서 D_e 는 원통형 흡수기내에서 50 rpm의 교반속도에서 Eq. 14와 Eq. 15로부터 산출하였다.

이상과 같은 방법으로 C_{PAA} 변화에 따라 구한 점도, CO_2 의

확산계수, 용해도, 밀도, 및 PAA수용액의 유변학적 특성치를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 PAA수용액의 b 와 A 의 값이 0이 아닌 것으로 보아 PAA수용액은 점탄성 액체(viscoelastic liquid)에 해당되며 C_{PAA} 가 증가함에 따라 점탄성 거동이 증가하였다.

5. 결과 및 고찰

PAA수용액의 유변학적 거동이 CO_2 의 흡수속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 PAA수용액과 TEA를 용해한 PAA수용액에 CO_2 를 흡수하여 흡수속도, R_{Ao} 와 R_A 를 각각 측정하였다. TEA의 농도(C_{Bo})는 0~2.0 $kg\ mol/m^3$ 범위이며 PAA의 농도(C_{PAA})는 1, 10, 50, 100 kg/m^3 을 사용하였다.

C_{PAA} 변화에 따라 측정된 k_L 를 반 대수좌표를 사용하여 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 알 수 있는 바와 같이 C_{PAA} 가 증가함에 따라 k_L 은 감소하였다. 이는 C_{PAA} 증가에 의해 PAA수용액의 점도가 증가하여 CO_2 의 확산계수의 감소[19]에 기인한다. 한편, PAA수용액의 점탄성 유변학적 특성이 k_L 에 미치는 영향을 검토하기 위하여 주어진 C_{PAA} 에서 Eq. 13으로부터 산출한 k_L 과 PAA수용액을 탄성 특징을 배제한 ($D_e=0$) 뉴턴액체(imaginary liquid로 칭함)로 가정하여 Eq. 13에서 k_L 를 산출하여 각각 Figure 1에 도시하였다. 만약 PAA수용액이 점탄성 특징이 없는 뉴턴액체이면 PAA에 의한 점도 증가로 물에서 k_L 보다 감소하여 imaginary liquid의 k_L 이 될 것이다. 그러나 Figure 1에 나타난 바와 같이 PAA수용액의 k_L 가 imaginary liquid의 k_L 보다 감소한 것으로 보아 동일 점도에서 PAA수용액의 탄성이 k_L 를 감소시키는 역할을 하고 있다고 판단된다.

Figure 1에서 구한 k_L 과 Table 1의 용해도를 사용하여 구한 R_{Ao} 를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 PAA수용액의 R_{Ao} 가 imaginary liquid의 R_{Ao} 보다 감소하였다. Table 1에

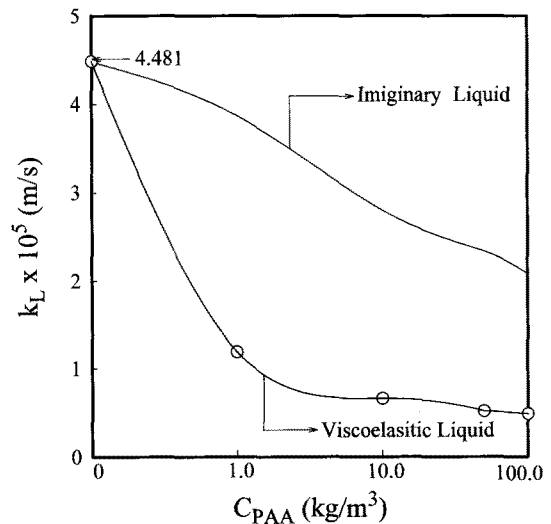


Figure 1. Mass transfer coefficient of CO_2 against PAA concentration.

Table 1. The physicochemical and rheological properties of CO₂ and aqueous PAA solution

PAA (kg/m ³)	Viscosity × 10 ³ (Ns/m ²)	Diffusivity × 10 ⁹ (m ² /s)	Solubility (kg · mol/m ³)	Density (kg/m ³)	Rheological properties			
					n	K × 10 ³	b	A × 10 ³
0	1	1.970	0.039	1000	1.0	1.0	-	-
1	1.011	1.9666	0.038	1005	0.92	1.34	0.25	30.9
10	0.172	1.7463	0.036	1010	0.86	3.71	0.13	57.6
50	2.811	1.6750	0.036	1016	0.78	6.16	0.11	188.2
100	3.451	1.6219	0.035	1032	0.76	7.15	0.1	294.8

나타난 바와 같이 용해도는 주어진 C_{PAA}의 범위에서 매우 미미하게 감소하기 때문에 C_{PAA}의 증가에 대한 R_{A0}의 감소 현상은 k_L의 동일한 현상으로 해석된다.

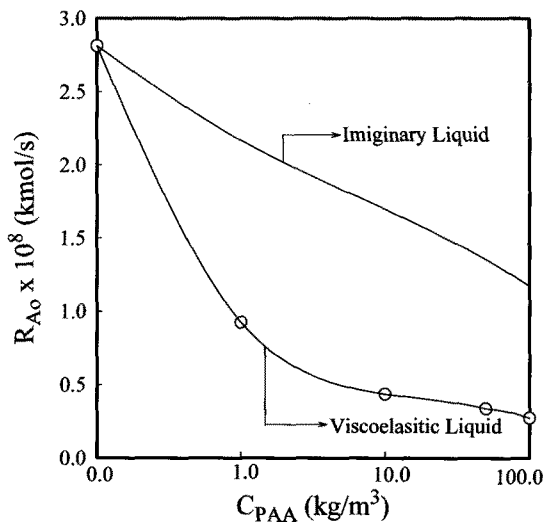


Figure 2. Physical absorption rate of CO₂ against PAA concentration.

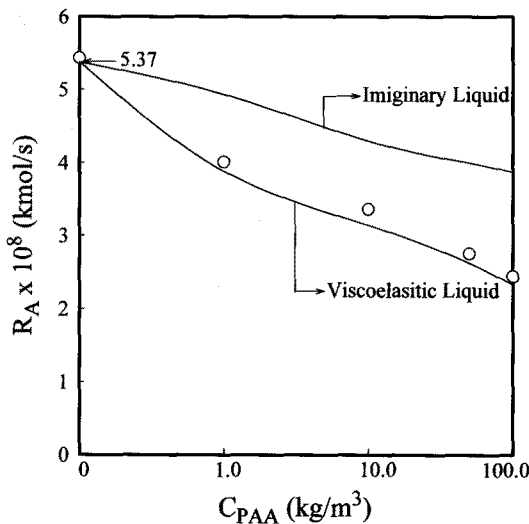


Figure 3. Chemical absorption rate of CO₂ against PAA concentration at 1.0 kg mol/m³ of TEA.

CO₂와 TEA의 화학반응에 의한 화학흡수에 미치는 PAA 수용액의 유변학적 특성의 영향을 검토하기 위하여 1 kg mol/m³의 대표적인 C_{B0}에서 C_{PAA}변화에 대한 R_A를 측정하여 Figure 3에 도시하였다. Figure 2에서와 같이 imaginary liquid에서 R_A를 산출하여 도시하였다. Figure 3에 나타난 바와 같이 C_{PAA} 변화에 대한 R_A의 경향은 Figure 2의 결과와 동일하였다. Eq. 7에서 같이 βR_{A0}로 나타낸 R_A에서 β는 CO₂와 TEA의 화학반응의 반응속도에 의존하여 유변학적 특성에 무관하다고 가정하면[10] R_A는 R_{A0}의 경향과 동일하게 해석된다.

물과 100 kg/m³의 대표적인 C_{PAA}에서 C_{B0}변화에 따라 측정된 R_A와 imaginary liquid의 R_{A0}를 사용하여 산출한 R_A를 Fig. 4에 각각 도시하였다. Figure 4에 나타난 바와 같이 C_{B0}가 0에서 2.0 kg mol/m³까지 증가함에 따라 R_A는 증가하였다. 이는 C_{B0}가 증가함에 따라 반응속도가 증가한 것에 기인한다. 동일 C_{B0}에서 viscoelastic liquid에서 R_A가 물에서 R_A보다 감소한 것과 viscoelastic liquid에서 R_A가 imaginary liquid의 R_A보다 감소한 것은 Figure 1에서 서술한 바와 같이 점도의 증가와 PAA수용액에서 k_L의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 취급한 PAA수용액이 CO₂의 흡수속도를 지연시킬 수 있는 감소제(reducing agent)가 될 것으로 판단된다. 이와 같은 현상은 박 등[8-11]이 제시한 AMP, MDEA, NaOH,

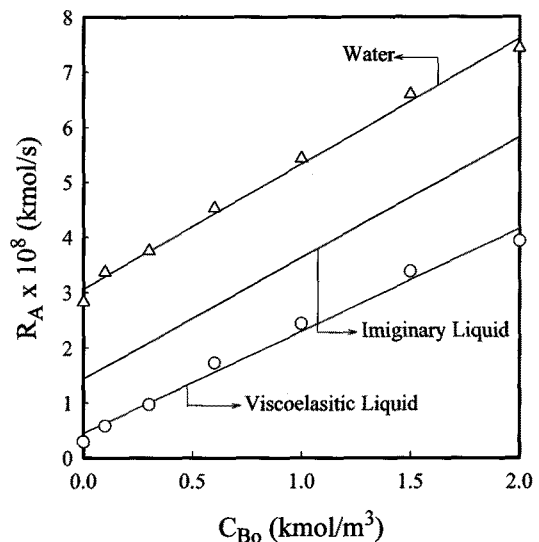


Figure 4. Chemical absorption rate of CO₂ against TEA concentration at 100 kg/m³ of PAA.

MEA와 같은 알칼리 PAA수용액에서도 imaginary liquid보다 작은 R_A 를 나타냈다. 한편 Figure 4에 도시한 solid line들은 Eqs. 4, 5의 경계조건을 사용하여 구한 Eqs. 2, 3의 미분방정식의 해와 Eq. 6으로부터 β 를 산출하여 나타낸 R_A 이다. 산출값은 상관관계수, 0.981로서 측정값에 잘 접근하였다. 이로부터 4절에서 사용한 물리화학적 물성치는 타당성이 있는 것으로 판단된다.

5. 결 론

25°C, 1기압에서 평판조의 흡수기를 사용하여 TEA가 용해된 PAA수용액에서 CO₂의 흡수속도를 측정하였다. 점탄성을 나타내는 Deborah수와 CO₂의 흡수속도의 상관관계식으로부터 구한 물질전달계수와 CO₂와 TEA의 화학반응을 수반한 물질수지식을 사용하여 CO₂의 화학흡수속도를 산출하였다. CO₂의 물리 및 화학흡수속도는 PAA수용액의 점탄성에 영향을 받았으며, PAA수용액은 동일 점도의 기준에서 뉴튼액체보다 흡수속도를 감소시키는 감소제의 역할을 하였다.

감 사

본 연구는 장학금을 주신 Brain Korea 21 사업단에 감사를 드립니다.

사용기호

C_i	i 성분의 농도 ($\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$)
d	임펠러의 직경 (m)
D_e	Deborah 수
D_i	i 성분의 확산계수 (m^2/s)
k_2	반응속도상수 ($\text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}$)
k_L	물질전달계수 (m/s)
N	교반속도 (1/s)
N_1	primary normal stress difference ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}^2$)
N_A	플럭스 ($\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
t	특성공정시간 (s)
T	온도 (K)
r_A	반응속도 ($\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)
R_A	흡수속도 ($\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{s}$)

그리스문자

β	축진계수
γ	전단속도 (1/s)
τ	전단응력 (N/m^2)
λ	특성물질시간 (s)
μ	점도 ($\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$)
ν	화학당량계수
ρ	밀도 (kg/m^3)

아래첨자

A	CO ₂
B	TEA
i	기-액 접촉계면
o	물리흡수
w	물

참고문헌

- Sandall, O. C., and Patel, K. G., "Heat Transfer to Non-Newtonian Pseudoplastic Fluids in Agitated Vessels," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**, 139-144 (1970).
- Yagi, H., and Yoshida, F., "Gas Absorption by Newtonian and Non-Newtonian Fluids in Sparged Agitated Vessel," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 488-493 (1975).
- Ranade, V. R., and Ulbrecht, J. J., "Influence of Polymer Additives on the Gas-Liquid Mass Transfer in Stirred Tanks," *AIChE J.*, **24**, 796-803 (1978).
- Park, S. W., Cho, H. B., Son, I. J., and Kumazawa, H., "CO₂ Absorption into w/o Emulsion with Aqueous Amine Liquid Droplets," *Sep. Sci. Technol.*, **37**, 639-661 (2002).
- Park, S. W., Choi, B. S., and Lee, J. W., "Chemical Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous PEO Solution of Monoethanolamine," *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 3261-3275 (2005).
- Park, S. W., Choi, B. S., and Lee, J. W., "Chemical Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Colloidal Silica Solution with Diethanolamine," *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 3265-3278 (2006).
- Park, S. W., Choi, B. S., Song, K. W., Oh, K. J., and Lee, J. W., "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Xanthan Gum Solution Containing Monoethanolamine," *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 3537-3554 (2007).
- Park, S. W., Choi, B. S., Jung, H. I., and Lee, J. W., "Chemical Absorption of Carbon Dioxide with AMP in Aqueous PAA Solution," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153**, 551-554 (2004).
- Park, S. W., Choi, B. S., and Lee, J. W., "Mass Transfer of Carbon Dioxide in Aqueous PAA Solution of MDEA," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 1205-1211 (2004).
- Park, S. W., Choi, B. S., Lee, B. D., and Lee, J. W., "Chemical Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous PAA Solution of NaOH," *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 911-926 (2005).
- Park, S. W., Choi, B. S., and Lee, J. W., "Effect of Polyacrylamide on Absorption of Carbon Dioxide in Aqueous Polyacrylamide Solution containing Monoethanolamine," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 7-13 (2007).
- Littel, R. J., van Swaaij, W. P. M., and Versteeg, G. F., "Kinetics of Carbon Dioxide with Amine in Aqueous Solution," *AIChE J.*, **36**, 1633-1640 (1990).
- Kennard, M. L., and Meisen, A., "Solubility of Carbon Dioxide

- in Aqueous Diethanolamine Solutions at Elevated Temperature and Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 309-312 (1984).
14. Wang, Y. W., Xu, F. D., and Mather, A. E., "Solubility of N₂O in Alkanolamines and Mixed Solvents," *Chem. Eng. J.* **48**, 31-40 (1992).
15. Danckwerts, P. V., and Sharma, M. M., "The Absorption of Carbon Dioxide into Solutions of Alkalis and Amines," *Chem. Eng.* **44**, 244-280 (1966).
16. Lohse, M., Quicker, G., and Deckwer, D.-W., "Diffusivity and Solubility of Carbon Dioxide in Diluted Polymer Solutions," *AIChE J.*, **27**, 626-631 (1981).
17. Macosko, C. W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, VCH Publishers, Inc., New York, 1994.
18. Metzner, A. B., and Otter, R. E., "Agitation of Non-Newtonian Fluids," *AIChE J.*, **3**, 3-10 (1975).
19. Cussler, E. L., *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, New York, 1984.