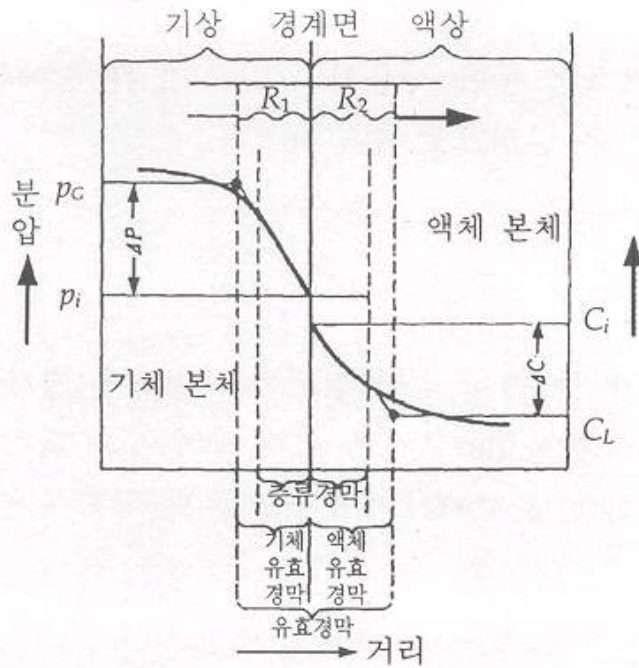


13. 가스 흡수 (Absorption Theory)

13.1 머리말

1. 이중경막설 (double film theory) by Lewis Whitman

두상(phase)이 접할 때, 두상이 접한 경계면의 양측에 경막이 존재한다는 가정. 이 때 확산을 일으키는 추진력은 두상에서의 확산물질의 농도차 또는 분압차이며 주어진 온도, 압력에서 평형상태가 되면 물질의 이동은 정지한다. 기-액 두상의 본체에서는 확산물질의 농도(또는 분압) 기울기차가 거의 없으니 기-액의 경막내에서는 농도 기울기가 있으며 두 상의 경계면에서 평형을 이루려고 하기 때문이다.



- $P_G(\text{atm}), C_L(\text{kmol}/\text{m}^3)$: 각 상의 본체에서의 분압 및 압력
- $P_i(\text{atm}), C_i(\text{kmol}/\text{m}^3)$: 경계면에서의 기체 및 액체의 분압 및 압력
- 경막두께 = 확산거리

기체가 액상으로 흡수되고, 기-액 양 경막으로의 확산이 일어난다면 다음의 조건이 성립되는 것으로 가정한다.

조건

- 1) 기-액의 계면에서는 저항이 없고 순간적으로 평형이 성립되며 계면에 있어서 확산가스의 분압 P_i 와 확산가스의 농도 C_i 간에는 Henry 법칙이 성립한다.

$$P_i = H C_i$$

여기서, H : Henry상수(atm m³/kmol)

2) 확산가스의 기상분압 P, 액상농도 C, 경막 내의 분압분포 및 농도분포는 시간적으로 변화가 없고 정상상태에 있다. 확산가스 A의 경막으로의 흡수량을 “단위시간, 단위면적당의 물질이동량 N_A (kmol/hr · m²)”으로 정의할 때, 확산량과 같다.

<참고> Fick의 제1법칙(확산법칙)

$$N_A = \frac{M}{A} = -D \frac{dC}{dx}$$

그러므로 경막 내에서의 물질전달 N_A는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$\text{기상경막 내 } N_A = k_g (P_{A1} - P_{A2}) = k_g (P_G - P_i)$$

$$\text{액상경막 내 } N_A = k_\ell (C_{A1} - C_{A2}) = k_\ell (C_i - C_L)$$

$$\text{계면에서 } N_A = k_g (P_G - P_i) = k_\ell (C_i - C_L)$$

$$-\frac{k_\ell}{k_g} = \frac{(P_G - P_i)}{(C_L - C_i)}$$

여기서, k_g : 가스의 질량전달 계수 (kmol/hr·m²-atm)

k_ℓ : 액상 물질의 질량전달 계수 (kmol/hr·m²-kmol/m³)=(m/hr)

경계면에서의 P_i와 C_i는 실험으로 구할 수 없고 작도로 구해야 한다.

2. 총괄물질전달 계수

가스경막과 액체경막의 경계면에 있어서 저항은 확산저항에 비하여 대단히 적기 때문에 무시한다. 따라서 보통 표시되는 평형값 이라면 경계면에서의 값이다. 가스 흡수의 경우에 있어서도 경계면에서 경계면의 온도에서 P_i, C_i 사이의 순간적으로 평형이 일어난 것으로 본다. 평형상태의 gas와 액체는 Henry 법칙이 적용되는 것으로 해석한다.

1) 액상경막내에서의 물질전달 : $N_A = k_\ell(C_i - C_L)$

$$-\frac{k_l}{k_g} = \frac{(P_G - P_i)}{(C_L - C_i)} = \frac{(P_G - HC_i)}{(C_L - C_i)} \quad (\because P_i = HC_i)$$

$$-k_l(C_L - C_i) = k_g(P_G - HC_i)$$

$$C_i k_l - C_L k_l = k_g P_G - k_g H C_i$$

$$C_i(k_l + k_g H) = k_g P_G + C_L k_l$$

$$C_i = \frac{k_g P_G + C_L k_l}{(k_l + H k_g)}$$

$$N_A = k_\ell(C_i - C_L)$$

$$= k_l \left[\frac{k_g P_G + C_L k_l}{(k_l + H k_g)} - C_L \right] = k_l \left[\frac{k_g P_G + C_L k_l - C_L k_l - C_L H k_g}{k_l + H k_g} \right] = \frac{k_l k_g (P_G - C_L H)}{k_l + H k_g} = \frac{P_G - C_L H}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}}$$

현재, 가스상의 물질 분압(P_G)과 평형상태에 있는 액상에서의 물질 농도를 C^* 이라고 하면,

$$P_G = H \cdot C^*$$

그러므로,

$$N_A = \frac{H \cdot C^* - C_L H}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}} = \frac{H(C^* - C_L)}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}} = \frac{C^* - C_L}{\frac{1}{H k_g} + \frac{1}{k_l}}$$

$$\boxed{\frac{1}{H k_g} + \frac{1}{k_l} = \frac{1}{K_L}}$$

$$N_A = \frac{C^* - C_L}{\frac{1}{K_L}} = K_L (C^* - C_L)$$

$$\text{즉, } \boxed{N_A = K_L (C^* - C_L)}$$

K_L = 총괄 액상물질 전달계수 (overall liquid phase mass transfer coefficient)

(단위 : m/hr)

2) 기상경막 내에서의 물질전달

만약 액 본체의 농도 C_L 과 평형상태에 있는 가스분압농도를 P^* 라 하면,

$$P^* = H \cdot C_L$$

$$N_A = \frac{P_G - C_L H}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}} = \frac{P_G - P^*}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}} = \frac{P_G - P^*}{\frac{1}{K_G}} = K_G (P_G - P^*)$$

$$\boxed{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l} = \frac{1}{K_G}}$$

즉, $N_A = K_G (P_G - P^*)$

K_G = 총괄 기상 물질 전달계수 (overall gas phase mass transfer coefficient)

(단위: kmol/m² hr atm)

3) 지배적인 경막저항의 판단

어떤 물질 전달 과정에서 가스경막 저항과 액측경막 저항 중에서 어느것이 지배적인가를 결정하려 할 때에는 H(Henry 상수) 의 값 즉, 용해도의 크기를 알아야 한다.

(가) 용해도가 매우 작은 경우(=H 값이 매우 클 경우)

- $\frac{1}{Hk_g} + \frac{1}{k_l} = \frac{1}{K_L}$ 에서 Hk_g 값이 커지므로 $k_l \approx K_L$ 가 됨
- 즉, 액상경막에서의 저항이 물질이동의 지배적인 인자가 된다.
- 가스분산형 흡수장치가 유리하다.

(나) 용해도가 매우 클 경우(=H 값이 매우 작을 경우)

- $\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l} = \frac{1}{K_G}$ 에서, H/k_l 값이 무시되므로 $K_G \approx k_g$ 가 됨
- 즉, 가스 물질의 이동에 있어서 가스경막에서의 저항이 지배적인 인자가 된다.
- 액분산형 흡수장치를 사용하는 편이 바람직하다.

3. 물질수지와 조작곡선

L_a : 탑 상부로 유입되는 액체 전체 몰유량(mol/time)
 V_a : 탑 상부로 배출되는 가스 전체의 몰유량(mol/time)
 L_b : 탑 하부로 배출되는 액체 전체 몰유량(mol/time)
 V_b : 탑 하부로 유출되는 가스 전체의 몰유량(mol/time)

L' : 순수 액상용매만의 몰유량 (mol/time)
 V' : 순수 운반가스만의 몰유량 (mol/time)

x_a, x_b : L_a, L_b 에 포함된 오염물질의 액상 분율
 y_a, y_b : V_a, V_b 에 포함된 오염물질의 기상 분율

경계선에서의 물질수지식

유입량 = 유출량

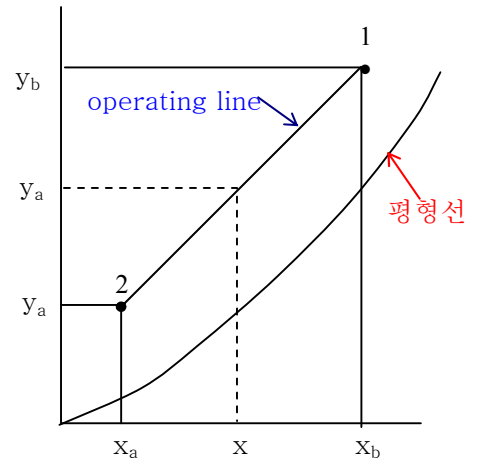
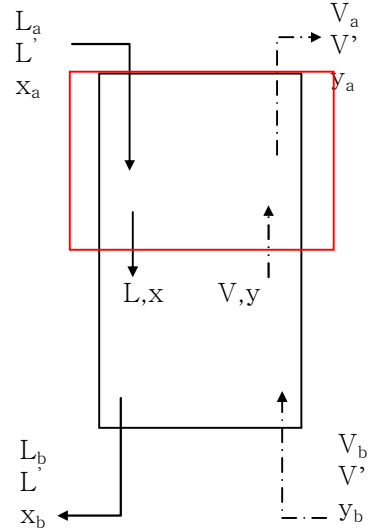
유량 : $L_a + V = L + V_a$
 오염물질량 : $L_a \cdot x_a + V \cdot y = L \cdot x + V_a \cdot y_a$
 그러므로

$$y = \frac{Lx + V_a y_a - L_a x_a}{V} = \frac{L}{V}x + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V}$$

즉, 가스 중의 오염물질의 농도(y)를 용액이 흡수하는 오염물질 농도(x)로서 표현하는 그래프 작성 가능

이때, 기울기는 L/V 즉,
 “처리가스유량에 대한 용액의 유량비”가 된다.

그런데 L 과 V 는 흡수탑의 위치에 따라 즉, 반응의 진행정도에 따라 계속 변하는 값이다.
 그러므로 공정진행에 상관없는 값인 순수용매의 유량(L')와 순수운반가스의 유량(V')에 대한 값으로서 바꾸어 표현하면 더 편리하게 운전곡선을 활용할 수 있다.



따라서,

X : 순수 액상용매에 대한 오염물질의 물분율

Y : 순수 운반가스에 대한 오염물질의 물분율

$$X = \frac{x}{1-x} \qquad Y = \frac{y}{1-y}$$

이러면

$$L_a \cdot X_a + V \cdot y = L \cdot X + V_a \cdot y_a$$

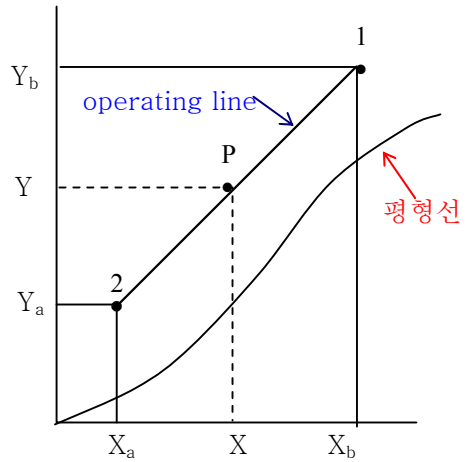
$$L_a \cdot X_a - L \cdot X = V_a \cdot y_a - V \cdot y$$

$$L' \frac{x_a}{1-x_a} - L' \frac{x}{1-x} = V' \frac{y_a}{1-y_a} - V' \frac{y}{1-y}$$

$$L' \left(\frac{x_a}{1-x_a} - \frac{x}{1-x} \right) = V' \left(\frac{y_a}{1-y_a} - \frac{y}{1-y} \right)$$

$$L'(X_a - X) = V'(Y_a - Y)$$

$$(Y_a - Y) = \frac{L'}{V'}(X_a - X)$$



P 점 : 탑의 임의의 점에서의
기상분체와 액상분체내의 물질 A의 농도

참고> 교제에서는,

$$\frac{y}{1-y} = \frac{L'}{V'} \left(\frac{x}{1-x} \right) + \left[\frac{y_b}{1-y_b} - \frac{L'}{V'} \frac{x_b}{1-x_b} \right]$$

4. 최소액가스비 및 설계액가스비

조작선이 평형곡선에 접선이 되는 점 (X_{cl})을 지날 때 세정액의 유량이 최소가 된다.

기울기(L/V)가 더 작으면 조작선이 평형선보다 더 아래 위치하게 됨
 물로부터 탈착이 일어나게 된다.

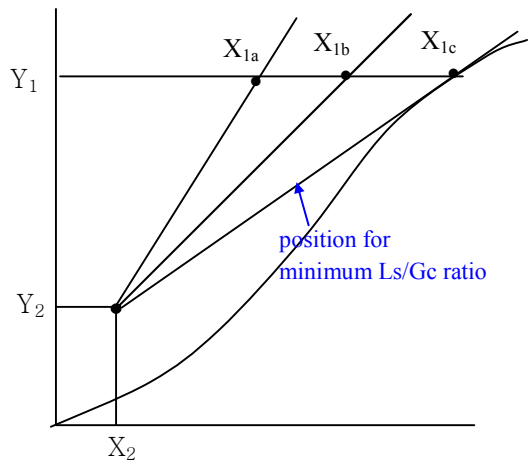
최소유량상태에서 조작선과 평형곡선이 만나는 물질이동을 위한 추진력이 0이 된다.

그러므로 설계유량은 최소유량보다는 커야 한다.

- 설계유량이 최소유량보다 조금 큰 경우
 - = 조작곡선의 기울기가 상대적으로 작은 경우
 - ⇒ 흡수를 위한 추진력이 작다.
 - ⇒ 탑이 높아야 한다.

- 평균 추진력이 커지게 하기 위해서
 - = 조작곡선의 기울기가 상대적으로 커져야 한다.

- ⇒ 세정액의 사용이 많아진다.
- ⇒ 펌프동력이 커진다.
- ⇒ 탑의 높이는 줄일 수 있다.



4. 충전탑 높이의 결정

4-1 이동단위 (transfer unit)의 개념

충전탑 높이는 물질이동에 대한 총괄저항, 평균추진력, 유효접촉면적에 의해 결정됨
 계속적으로 투입되는 가스와 용매 사이의 흡수반응은 미소의 시간단위로 평형을 이루며 전체 흡수반응이 진행된다고 본다. 이때, 그 미소단위의 평형이 이루어질 때까지의 물질의 질량전달 효율을 “이동단위 높이”로 가정하고 기체가 액체로 확산되어 분리되는 평형에 도달하는 총괄분리의 난해도(이동단위 수)를 곱하면 반응전체에 요구되는 흡수탑의 높이를 구할 수 있다.

$$Z = HTU \cdot NTU$$

오염가스나 흡수액 안에 있는 유해가스의 농도와 용해도 함수 두 가지로 설명할 수 있다. 그러나, 유해가스 처리의 경우 일반적으로 유해가스에 대하여 용해도가 큰 흡수액을 사용하므로 가스경막 저항이 물질전달속도를 지배한다. 그러므로 기상농도의 변화에 대하여 구할 수 있다.

$$Z = HTU \cdot NTU = H_{OG} \cdot N_{OG}$$

4-2 이동단위수(NTU)의 해석과 계산

4-2-1 조작곡선에 의한 이동단위수의 결정

A-B; 평형선 C-D: 조작선

D점 : (Xb, Yb)

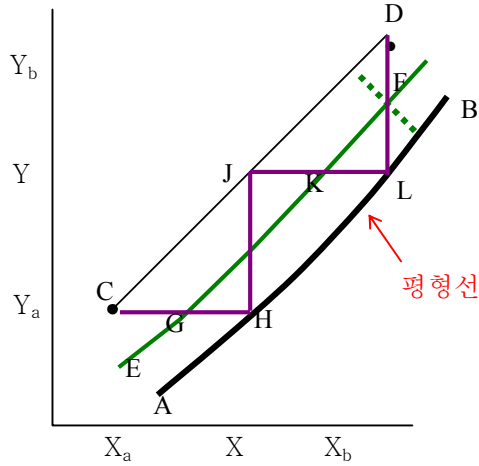
배출 용액중 오염물질 농도
= 유입 오염물질농도

C점 : (Xa, Ya)

탑상부에서의 유입용액 중의 오염물질농도
= 배출가스 중의 오염물질 농도

E-F선

= A-B와 C-D사이의 수직이등분선을 연결



- 1) C-H 수평선을 그릴 것
- 2) C-G = G-H 가 되도록
- 3) H-J 수직선을 그릴 것
- 4) C-H-J = 하나의 가스 이동 단

이러한 작도를 D점에 이를 때 까지 계속함
(참고) D점에서 수직선을 그으면서 시작해도 됨

4-2-2 이동 단위수 (NTU)의 물리적 해석

$$N_{OG} = \frac{\text{전체 농도 변화 (total change in concentration)}}{\text{평균 추진력 (average driving force)}}$$

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y^*} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} = \text{총괄분리의 난해도}$$

4-3 이동단위높이 (HTU) 의 계산

$$H_{OG} = \frac{V/S}{K_y \cdot a} = \frac{G_{My}}{K_y \cdot a} = \frac{G_{My}}{K_G \cdot P \cdot a}$$

- V = 가스의 몰유량(mol/time)
- S = 흡수탑 단면적(m²)
- G_{My} = V/S = 가스의 전체 mol 속도(kmol/m² · hr)
= 단위시간당 흡착제 단위 면적 당 가스mol수
- K_y = 기상 총괄 물질 이동계수 (kmol/m² · hr) = K_G · P
- a = 단위 용적 당 유효접촉면적
- K_G = 총괄 기상물질 전달계수 (kmol/m² · hr · atm)

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$$

K_y 총괄가스상 계수(kmol/m² · hr)

k_y 가스 경막계수(kmol/hr m² Δy)

k_x 액체 경막 계수(kmol/hr m² Δx)

m 평형선의 기울기

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}$$

K_G = 총괄 기상 물질 전달계수 (kmol/m² · hr · atm)

k_g = 가스질량전달계수(kmol/m² · hr · atm)

k_l = 액상질량전달계수 (m³/m² · hr)

4-3 이동단위높이 (HTU) 의 계산

$$Z = HTU \cdot NTU = H_{OG} \cdot N_{OG}$$

$$Z = \left(\frac{G_{My}}{K_y \cdot a} \right) \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y^*}$$

HTU

$$= \left(\frac{G_{My}}{K_y \cdot a} \right) : \text{가동조건하의 증진물의 질량 전달 효율}$$

= H_{OG} : 각 가스막 계수에 기초한 전달 단위 높이

NTU

$$= \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y^*} : \text{총괄분리의 난해도}$$

= N_{OG} : 각 구동력에 기초한 전달 단위 수