

연소전 조건에서 알칼리염계 흡수제의 CO₂ 흡수특성

오명석*, 백근호*, 차왕석*

*군산대학교 환경공학과

e-mail: wscha@kunsan.ac.kr

CO₂ absorption of alkaline salt in the pre-combustion condition

Myoung-Seok Oh*, Guen-Ho Back*, Wang-Seog Cha*

*School of civil and Environmental Engineering, Kunsan National University

요 약

주요 온실가스인 이산화탄소를 회수 및 저장(Carbon Capture and Storage)하는 기술은 주로 적은 CO₂농도를 가지는 연소후 포집공정이 개발 및 적용되었으나, 최근에는 보다 적극적으로 이산화탄소를 분리하기 위하여 연소전 석탄가스화복합발전(IGCC)과 같은 공정에 적용하여 반응공정 중에 생성되는 높은 농도의 CO₂를 분리하는 공정이 선진국을 중심으로 활발히 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 고압의 연소전 조건에서 아민계보다 흡수속도는 느리나 생성가스에 유입되는 O₂, SO_x, NO_x에 의한 부반응 현상, 휘발에 의한 손실, 열적 열화현상이 나타나지 않는 알칼리염계 흡수제의 CO₂ 흡수특성에 대하여 연구하였다.

1. 서론

오늘날 발생하는 세계의 기후변화의 주된 원인은 온실가스이며, 이것은 세계사회가 직면한 아주 중대한 환경적 문제이다. 증가되는 온실가스는 세계기후를 더 높은 온도로 초래할 것이며, 다양한 기상모델은 세계평균기온이 2100년도까지 1.4~5.8℃ 정도 오를 것이라고 추정한다[1].

현재까지의 이산화탄소 분리·회수공정의 연구는 연소가스에서 발생하는 이산화탄소의 농도와 압력이 낮아 적용하기 쉬운 화학흡수법이 대부분이다. 그 중에서도 알카놀 아민류의 흡수제를이용한 화학흡수법은 현재 이산화탄소를 제거를 위한 가장 보편적인 기술이며, 특히 MEA가 주로 사용되어 왔다. MEA는 높은 반응성, 저렴한 가격, 안정한 carbamate 생성, 낮은 분자량 그리고 부식성으로 인하여 고농도일 경우 부식방지제가 필요하다[2-5]. 이러한 문제점을 가지고 있는 MEA를 대체할 수 있는 흡수제로서 알칼리염계 흡수제들이 널리 연구되고

있다.

Research Triangle Institute(RTI)는 건조하고, 가격이 저렴하며 재생가능한 흡수제로서 Na₂CO₃와 CO₂와의 반응을 연구하고 있다(Nelson et al., 2005, 2006a,b). K₂CO₃는 고온에서 Syngas를 처리하는데 아주 효과적이며, amine을 K₂CO₃에 첨가함으로써 흡수능의 향상, 배가스로부터의 가스처리와 이산화탄소 회수와 같은 적용범위를 넓히는 이점들을 발견하였다[6]. Austin의 텍사스대학은 K₂CO₃를 이용한 흡수시스템을 개발하였고 그 흡수제는 piperazine의 촉매작용으로 증진됐다. K₂CO₃/Pz 시스템은 MEA의 흡수율보다 10~30%정도 증가했다. 또한 아민계열보다 재생시에 더 낮은 에너지를 요구한다(Rochelle,2006).

본 연구에서는 알칼리염계 흡수제들 중에서 Na₂CO₃의 이산화탄소 흡수능을 알아보기 위하여 회분식 기-액 흡수평형반응기에서 조사하였으며, 시간에 따른 흡수된 CO₂몰수를 이용하여 초기흡수속도 연구도 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

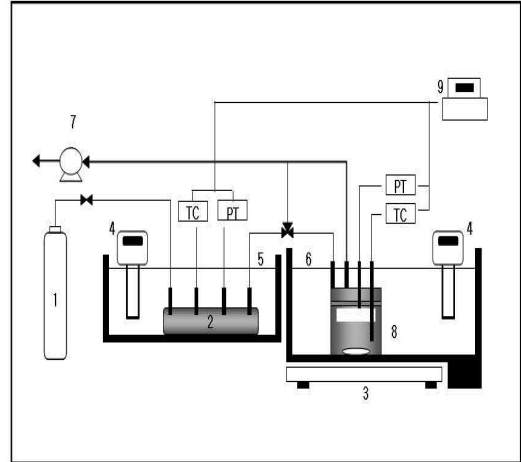
본 실험에서 사용한 기-액 흡수평형반응기는 그림 1에 나타내었다. 반응기는 크게 가스 저장조와 흡수평형 반응기로 구성되며, 일정한 온도로 유지하기 위하여 Bath circulator에 위치하였다.

가스 저장조에서 이산화탄소를 일정한 온도로 유지시킨 후 반응기로 공급하며, 부피는 220ml이다. 가스 저장조로부터 공급된 이산화탄소와 흡수제와의 흡수반응이 일어나는 흡수평형 반응기의 부피는 210 ml이다. 각각의 가스 저장조와 흡수평형 반응기에는 온도와 압력을 측정할 수 있도록 K-type 온도센서와 압력센서가 설치되었다. 측정된 온도는 Autonics의 T4WI에 표시되고, 압력은 red lion의 PAX Analog Panel meter에 표시되어 1분간격으로 데이터로 기록되게 하였다. 흡수평형 반응기의 불순물을 제거하기 위하여 Vacuum pump와 연결시켰고, 반응기내의 흡수제를 연속적으로 교반시키기 위한 멀티포인트 자석교반기를 반응기 아래부분에 위치하였다. 흡수평형 반응기로 주입되는 흡수액의 양은 100ml로 하였으며, 사용된 시약은 순도 99%이상이다.

2.2 실험방법

가스 저장조와 흡수평형 반응기가 위치한 Bath circulator의 온도를 목표 운영온도까지 상승시킨 후 가스 저장조로 순도 99.99%이상의 CO₂를 주입하고, 흡수제를 넣은 흡수평형 반응기를 waterbath에 위치하여 가스 저장조와 연결한다. 흡수평형 반응기에 남아있는 불순물은 Vacuum pump를 이용하여 진공상태로 만들어서 제거한다. 가스 저장조의 CO₂와 흡수평형 반응기의 흡수제가 목표 운영온도로 일정하게 유지되면, 가스 저장조로부터 흡수평형 반응기로 CO₂를 공급한다.

가스 저장조에서 CO₂를 공급하기 전의 압력과 공급후의 압력차를 이용하여 흡수평형 반응기로 공급된 CO₂의 몰수를 계산하였으며, 흡수반응으로 인한 반응기내의 압력이 일정시간동안 감소하기 않는 기-액 평형상태에 도달하면 반응기내의 압력을 이용하여 남아있는 CO₂의 몰수를 계산하였다.



- | | |
|-----------------------|----------------|
| 1. CO ₂ | 6. Water Bath |
| 2. Gas Cylinder | 7. Vacuum Pump |
| 3. Magnetic Stirrer | 8. Reactor |
| 4. Heating Circulator | 9. Computer |
| 5. Water bath | |

[그림 1] The scheme of experimental apparatus for chemical absorption of CO₂.

3. 실험결과

3.1. Na계 용액의 흡수특성

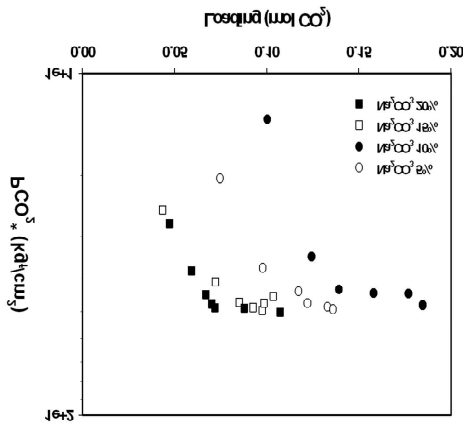
Na계 용액의 농도에 따른 이산화탄소 흡수특성을 알아보기 위하여 각각의 Na₂CO₃ 5%, 10%, 15%, 20%의 농도로 흡수평형실험을 하였다. 그림 2는 40℃에서 Na₂CO₃용액의 농도별 이산화탄소부하에 따른 흡수액의 흡수평형압력으로, (a)는 흡수제로의 이산화탄소 mole만 고려한 경우이며, (b)는 흡수제의 mole당 이산화탄소 mole을 고려한 경우이다.

그림 2의 (a)를 통하여 10% Na₂CO₃에서 흡수평형압력이 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 그에 반해 15%와 20%의 농도에서는 이산화탄소 부하량이 적은 범위에서부터 평형압력을 보였으며 5%와 10%는 상대적으로 높은 이산화탄소 부하량에서부터 평형압력이 나타났다. 그림 2의 (b)에서 흡수제의 mole을 고려할 경우에는 농도가 가장 낮은 5%의 Na₂CO₃에서 가장 낮은 평형압력을 보였다.

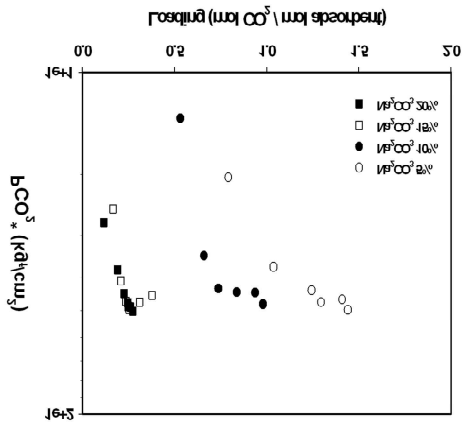
4. 결론

5%, 10%, 15%, 20% Na₂CO₃수용액의 이산화탄소 흡수능과 흡수속도를 40℃에서 연구하였으며, 그 결과 10%의 농도에서 가장 좋은 흡수능과 흡수속도를 보였다. 흡수평형 실험 후 15%이상의 농도에서는

많은 양의 물질이 석출되었으며 흡수능 및 흡수속도가 급격히 감소하였다. 알칼리염계 흡수제들과 Na₂CO₃의 혼합물의 경우 KHCO₃와 CaCO₃를 혼합 시에는 흡수속도가 감소된 반면, K₂CO₃를 혼합할 경우 다소 증가되었다. Na₂CO₃ 5% 용액의 초기흡수속도를 개선시키기 위하여 증진제로서 Pz와 PP를 각각 첨가하여 40℃에서 연구한 결과, 초기흡수속도를 증가시킬 수 있었으며, 그 중에서도 PP의 초기흡수속도가 가장 높았다.



(a)



(b)

[그림 2] The equilibrium partial pressure of CO₂ in 5%, 10%, 15%, 20% Na₂CO₃ at 40°C.

참고문헌

[1] M. Williams., "Climate change: information kit. Geneva: the United Nations Environment Programme (UNEP) and the United Nations Framework Convention on Climate Change", UNFCCC, 2002.

[2] Y. G. Li., A. E. Mather., "Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanolamine solution", Ind. Eng. Chem. Res., pp. 2006 - 2015, 1994.

[3] F. Y. Jou, A. E. Mather, F. D. Otto, "The solubility of CO₂ in a 30masspercent monoethanolamine solution", Can. J. Chem. Eng., pp. 140 - 147, 1995.

[4] Y. Liu, L. Zhang, S. Watanasiri, "Representing vapor - liquid equilibrium for an aqueous MEA - CO₂ system using the electrolyte nonrandom-two-liquid model", Ind. Eng. Chem. Res., pp. 2080 - 2090, 1999.

[5] S. Ma'mun, H. F. Svendsen, K. A. Hoff, O. Juliussen, "Selection of new absorbents for carbon dioxide capture", Energy Conversion and Management, pp. 251-258, 2007.

[6] J. Tim cullinane, G. T. Rochelle, "Thermodynamics of aqueous potassium, carbonate, piperazine, and carbon dioxide", Fluid Phase Equilibria, pp. 197-213, 2005.