한국에너지공학회지(1997), 제6권 제2호
Energy Engg. J(1997), Vol. 6, No. 2, pp. 203~211

화학흡수법에 의한 연소폐가스 중 지구온난화 가스 CO_2 분리에 관한 연구

안성우 · 김영국 · 송호철 · 박진원
연세대학교 공과대학교 화학공학과

A Study on the Separation of CO_2 from Flue Gas by Chemical Absorption

Sung-Woo Ahn, Young-Kook Kim, Ho-Cheol Song and Jin-Won Park
Department of Chemical Engineering, Yonsei University

요 약

본 연구에서는 지구 온난화 연소폐가스를 모델로 한 CO_2-N_2 혼합 기체의 화학흡수법에 의한 기체 분리 실험을 행하였다. 반회분식 기포부상 반응 장치를 이용하여 최적흡수액의 조건을 탐색하였고, 충진 흡수탑을 이용하여 흡수 속도를 측정, 실험 결과를 이론적 예측값과 비교 · 분석하여 흡수현상에 대한 적절한 해석을 하고자 하였다. 본 실험에 사용한 흡수제는 Monoethanolamine(MEA)이었고, 대상 기체는 화력발전소의 연소배가스의 주요성분이 N_2 79%, CO_2 15%, O_2 4%인 바, N_2: CO_2가 몰비 85:15의 비율인 모델가스를 혼합기체로 사용하였다. 실험조건하에서 CO_2 loading과 CO_2 제거율을 측정하였고, 흡수속도를 구하기 위하여 Enhancement factor를 도입하고 Film 모델과 Higbie 모델을 적용하였다. 흡수액의 최적농도는 4-5 M인 것으로 나타났으며, Higbie model에 의한 흡수속도 예측은 실측치와 잘 일치하여 연소폐가스 중의 고농도 CO_2 가스의 흡수에 적용이 가능한 것으로 나타났다.

Abstract — This study is on the separation of Global warming effect gas, CO_2 by chemical absorption from mixture of CO_2-N_2 which was modeled after flue gas of fire power plant. Investigation of optimum condition for absorbent was carried out by using sparged vessel apparatus. Through packed tower experiments, applicabilities of two absorption models were tested by comparing experimental results with theoretical values. Absorbent used in the experiments was Monoethanolamine (MEA) and gas mixture was made in the mole composition of 15% CO_2 and 85% N_2. Through estimations of CO_2 loading and CO_2 removal efficiency, optimum concentration of absorbent was found in the range of 4~5 M. To find a rate of absorption, an enhancement factor was introduced. Values of rate of absorption were calculated by Film model and Higbie model, respectively. Higbie model showed good agreement with experimental results. Therefore, this models is considered to be applicable to the CO_2 separation process for flue gas from fire power plant.

1. 서 론

인류는 문명의 발달 이후 인구의 급격한 증가와 산업의 발달로 인한 에너지의 급격한 사용증가 등으로 이전에 없었던 환경의 위기에 처해있다. 산성비, 오존층 파괴, 지구 온난화 등 여러 가지 지구 환경문제들이 인류의 생활과 자연 생태계를 위협하고 있다. 그 중에서도 지구 온난화와 그로 인한 각종 영향들이 최근 주목을 받고 있으며, 신속하고도 구체적인 대응이 필요한 문제 중의 하나이다.

이러한 지구온난화 문제에 가장 크게 영향을 미치는 것은 이산화탄소이다. 이산화탄소는 근래에 이르기까지

천연가스의 정제, 암모니아 합성공장의 수소가스 정제 등과 같이 생산가스의 품질 향상을 위해 제거되는 대상으로서 그 분리가 이루어져 왔다. 그러나 최근 들어 온실가스에 의한 지구온난화문제가 심각해짐에 따라 온실가스 발생량의 제어라는 측면에서 이산화탄소를 다루어야 할 필요가 생긴 것이다. 그 구체적인 대응책으로는 이산화탄소의 분리 및 회수, 해중저장, 지중격리, 광합성에 의한 흡수, 해양흡수 및 에너지로서의 유효 이용, 발전 사이클의 연구 등이 추진되고 있다[1].

지금까지의 이산화탄소의 분리, 회수 기술로는 흡수법, 흡착법, 막분리법 등이 대표적이다. 본 연구에서 수행한 화학적인 흡수법은 이산화탄소와 반응하는 흡수제를 이용, 화학적 반응으로 흡수를 촉진시키는 방법으로 기존의 물리적 흡수보다 많은 양의 가스를 처리할 수 있으며 낮은 이산화탄소 분압하에서도 효율적인 제거가 가능해 많이 이용되는 방법이다[1].

화학 흡수법은 가스와 흡수제 사이의 선택적으로 높은 용해도를 이용하는 방법이다. 그러므로 상대적으로 낮은 압력 하에서도 이산화탄소를 흡수할 수 있는 공정이다. 화학흡수법은 천연가스와 정유소 가스 등으로부터의 이산화탄소 제거에 많은 실적이 있고, 고순도의 분리가 가능하며, 흡수액의 농도를 높임으로서 시설의 처리량 증가와 대량처리에의 시설비 삭감을 이룰 수 있다는 장점을 가지고 있다. 흡수액의 선정에 있어서는 이산화탄소의 흡수량이 크고, 불가용성으로 회석이 가능하며, 부식성이 적으며, 가스처리 후의 이산화탄소 잔류농도가 낮고, 경제적으로 가격이 유리한 흡수제의 선택이 필요하다[2].

화학흡수법에서 이산화탄소를 제거하는데 많이 사용되는 흡수제로는 알카놀아민 계열의 흡수액이 있다. 알카놀아민은 알콜의 형태와 개수에 따라 Monoethanolamine(MEA), Diethanolamine(DEA), Triethanolamine(TEA), Methyldiethanolamine(MDEA), Diisopropanolamine (DIPA) 등으로 나뉜다.

본 연구에서는 우리 나라 화력발전소에서 발생되는 배기 가스를 모델로 하여 화학 흡수법에 의한 이산화탄소의 흡수실험을 행하였다. 실험은 반회분식 기포부상 반응기와 충진 흡수탑을 이용하여 N_2:CO_2가 몰비 85:15의 비율인 혼합가스를 대상으로 행하였다. 흡수액으로는 1차 아민인 MEA를 사용하였다. 실험 조건하에서 흡수액의 최적 조건을 탐색하고, 화학적 흡수를 설명하는 모델식들로부터 계산한 매개변수들을 이용하여 Enhancement factor를 계산하였으며, 이로부터 흡수속도를 예측하였다. 또한 예측한 흡수속도와 실험 결과를 비교 · 검토함으로써 각 모델들의 적용 타당성을 살펴보았다.

2. 이론적 배경

흡수제로 쓰이는 알카놀아민은 적어도 하나이상의 히드록시 기(hydroxyl group)와 하나의 아미노 기(amino group)를 가지고 있다. 일반적으로 히드록시 기는 증기압을 낮추어 주고 물에 대한 용해도를 증가시켜 주는 것으로 알려져 있다. 반면에 아미노 기는 산기체의 흡수가 일어나도록 하는데 필요한 수용액의 알칼리를 제공하는 역할을 한다고 알려져 있다[2].

MEA와 같은 1차 아민은 반응열이 커서 흡수제 재생시에 에너지가 많이 소모되며, 농도가 높은 경우, 부식문제를 일으키는 경향이 있지만 빠른 반응속도를 가지며 값이 저렴하다. 이에 비해 MDEA로 대표되는 3차 아민은 1차나 2차 아민에 비해 부식성이 적지만, 반응열이 낮아서 반응속도가 상당히 느린 편이다[3].

앞에서도 상술했듯이 MEA는 $-NH_2$, -OH의 두 개의 기능기를 가지고 있다. 이 두 개의 기능기는 다음의 반응과 같이 이산화탄소와 반응한다.

$-NH_2 + CO_2 \rightarrow$ -NHCOOH, substituted carbamic acid

$-OH + CO_2 \rightarrow$ -OCOOH, substituted carbonic acid

두 생성물은 모두 산성이며 $-NH_2$기가 가수화(hydrolized)된 $-NH_3^+$에 의해 중화된다.

β-aminoethyl carbonic acid의 생성반응은 pH가 11이상인 염기 용액에서만 일어난다. 약간 탄소화된 아민 용액의 pH가 10이하인 점을 감안하면 β-aminoethyl carbonic acid의 생성은 무시 할 수 있다. 따라서 앞으로 MEA는 RNH_2로 간단히 표현한다. 여기서 R은 OH · CH_2 · CH_2-기로 불활성으로 간주한다.

초기 아민농도가 a_o M(=gmol/lit.)인 MEA수용액이 $a_o\theta$M의 이산화탄소와 화학적으로 결합하였다고 할 때, 생성되는 여러 가지 화학종들, 유리 아민(free amine, RNH_2), 아민 이온(RNH_3^+), carbamic ion($RNHCOO^-$), carbonic ion(CO_3^{2-}) 그리고 수산화이온(OH^-)의 평형 농도를 Astarita, Marrucci 그리고 Gioia는 다음과 같이 제안하였다[4].

$$
\begin{aligned}
&0.02 < \theta < 0.48 \\
&[RNH_2] = a_o\,(1-2\theta) \\
&[RNH_3^+] = a_o\theta \\
&[RNHCOO^-] = a_o\theta \\
&[CO_3^{2-}] \fallingdotseq [HCO_3^-] \fallingdotseq 0 \\
&[OH^-] = K_h \frac{\sqrt{1-2\theta}}{\theta}
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

여기서 K_h는 아민 이온을 형성하는 아민과 물과의 반응의 평형상수이다. θ가 위의 조건을 만족할 때 전체적

인 반응은 다음과 같이 carbamate를 생성하는 반응이다.

$$CO_2 + 2RNH_2 \rightarrow RNHCOO \cdot RNH_3 \quad (2)$$

반응 (2)은 다음의 두 단계의 반응을 통해 일어난다.

$$CO_2 + RNH_2 \rightarrow RNHCOO^- + H^+ \quad (3)$$

$$RNH_2 + H^+ \rightarrow RNH_3^+ \quad (4)$$

반응 (4)는 이온성이고 실제로는 순간적인 반응이다. 따라서 이 반응은 반응 (3)에 이어서 순간적으로 일어나는 반응으로 볼 수 있다. 따라서 반응 (2)의 속도식은 아래와 같이 표현된다[5].

$$r = k_{MEA}[CO_2][RNH_2] \quad (5)$$

속도 상수 k_{MEA}는 Blauwhoff 등에 의해 다음 식으로 주어졌다[6].

$$\log k_{MEA} = 10.99 - \frac{2152}{T(K)} \quad (6)$$

이산화탄소와 MEA의 반응은 식 (2)에 나타났듯이 비가역 2차 반응으로 볼 수 있다. 일반화 시켜 용해된 기체 A가 용해된 반응물 B와 반응하여 생성물 P를 생성한다고 하면 그 반응식은 다음과 같다.

$$A + zB \rightarrow yP \quad (7)$$

여기서 z, y는 각각의 양론계수이다.

흡수 현상을 설명하는 모델 중의 하나인 Film model을 적용하여 화학반응을 고려한 물질 전달 수지식을 세워보면 다음과 같다.

$$D_A\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - k_{MEA}ab = 0$$

$$D_B\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - zk_{MEA}ab = 0 \quad (8)$$

D_A, D_B는 각각의 확산계수이며, a, b는 각각의 농도이다.

경계조건은 다음과 같다.

$$a = A^*, \quad x = 0$$
$$a = A^o, \quad x = \delta$$
$$b = B^o, \quad x = \delta$$
$$\frac{db}{dx} = 0, \quad x = 0$$

여기서 A^o, B^o는 각각의 농도이고, A^*는 계면에서의 평형 농도, δ는 film의 두께이다.

식(8)의 완전한 분석해(analytical solution)는 구할 수 없으며 근사적인 해를 구할 수밖에 없다. 일반적으로 식(8)의 해는 Enhancement factor, E의 형태로 표현된다. Enhancement factor, E는 화학반응의 영향력을 나타내는 지표의 하나로서 다음과 같이 정의되는 인자이다[7].

$$\text{Enhancement factor (E)} = \frac{\text{반응하는 액체 속으로 주어진 시간에 흡수된 기체의 양}}{\text{반응이 없는 액체 속으로 같은 시간에 흡수된 기체의 양}}$$

E값을 이용해 Van Krevelen과 Hoftijzer(1948)는 A^o=0인 경우에 대해 처음으로 근사적인 분석해를 다음과 같이 제안하였다[8].

$$\frac{\bar{R}}{k_L A^*} = E = \frac{\sqrt{M\frac{E_i - E}{E_i - 1}}}{\tanh\sqrt{M\frac{E_i - E}{E_i - 1}}} \quad (9)$$

여기서

$$M = \frac{D_A k_{MEA} B^o}{k_L^2} \quad (10)$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B B^o}{zD_A A^*} \quad (11)$$

으로 정의된다. 여기서 k_L은 liquid film에서의 물질전달계수이다. E_i는 순간반응인 경우의 Enhancement factor이다. 식(9)는 처음에 확산계수가 같은 경우에 제한되어 제안되었으나 후에 서로 다른 확산계수에 대해서도 적용이 가능한 것으로 밝혀졌다. 그러나, Van Krevelen 과 Hoftijzer의 식은 양변에 모두 E가 있어서 정확한 값을 구하기에는 불분명하다. Wellek은 E값을 예측할 수 있는 새로운 식을 제안하였다[9].

$$E = 1 + \left(1 + \left(\frac{E_i - 1}{E_1 - 1}\right)^{1.35}\right)^{\frac{1}{1.35}} \quad (12)$$

여기서 E_1은 일차반응의 Enhancement factor로 root $\sqrt{M}$/tanh $\sqrt{M}$로 정의된다. Wellek의 식은 가장 정확한 해와 3%이내의 오차를 보이는 것으로 보고되었다. 따라서, M, E_i, E_1을 통해 구한 E값을 이용하여 식(9)에 적용하면 비가역 2차반응을 동반하는 흡수 속도를 구할 수 있다.

흡수현상을 설명하는 또다른 모델인 Higbie 모델의 경우 2차 비가역 반응을 고려한 물질전달의 미분 방정식은 다음과 같다.

$$D_A\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{\partial a}{\partial t} + k_{MEA}ab$$

$$D_B\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = \frac{\partial b}{\partial t} + zk_{MEA}ab \quad (13)$$

경계조건은

$$a = A^{\circ}, \quad b = B^{\circ}, \quad x > 0, \quad t = 0$$

$$a = A^{\circ}, \quad b = B^{\circ}, \quad x = \inf, \quad t > 0$$

$$a = A^{*}, \quad \frac{\partial B}{\partial x} = 0, \; x = 0, \; t > 0$$

식(13)도 마찬가지로 비선형적인 쌍미분 방정식이므로 완전한 분석해를 구할 수는 없다. Hikita와 Asai는 다음과 같은 식으로 Enhancement factor를 제안했다[10].

$$E = \left[\sqrt{M'\left(\frac{E_i - E}{E_i - 1}\right)} + \frac{\frac{8}{\pi}}{\sqrt{M'\left(\frac{E_i - E}{E_i - 1}\right)}} \right] \times \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{4}{\pi} M'\left(\frac{E_i - E}{E_i - 1}\right)} = \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{4}{\pi} M'\left(\frac{E_i - E}{E_i - 1}\right) \right] \tag{14}$$

여기서 $M' = \frac{\pi}{4} k_{MEA} B^{\circ} t^{*}$이다. DeCoursey(1974)는 위의 모델을 위한 Enhancement factor를 다음과 같이 제안하였다[11].

$$E = -\frac{M}{2(E_i - 1)} + \sqrt{\frac{M^2}{4(E_i - 1)^2} + \frac{E_i M}{(E_i - 1)} + 1} \tag{15}$$

DeCoursey의 식은 같은 경우를 설명하는 다른 모델에 근거한 E값과 3%이내의 오차를 갖는다고 알려져있다.

3. 실 험

3-1. 혼합가스와 흡수액

이산화탄소 혼합가스는 화력발전소의 연소 배가스를 모델로 하여 N_2:CO_2가 몰비 85:15의 비율인 합성가스를 사용하였다. 화학흡수법에 사용한 흡수제는 MEA 수용액이며 MEA의 구조와 대표적인 물성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Structural formula and properties of MEA[2].

Property	MEA
Structural formula	HO-C-C-N(H)(H)
Molecular weight	61.09
Specific gravity	1.0179 20/20°C
Boiling point, °C	171 at 1 atm
Freezing point, °C	10.5
Absolute viscosity, cps	24.1 at 20°C
Vapor pressure, mmHg	0.36 at 20°C

3-2. 실험 장치

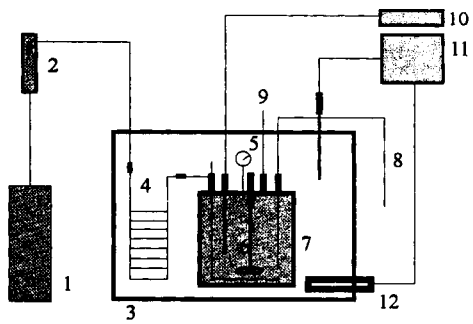
3-2-1. 반회분식 기포부상 실험 장치

기체 흡수실험을 위한 반회분식 기포부상 반응 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 스테인레스 스틸로 제작되었고 반응기의 윗부분에는 가스 도입을 위한 도입부, 배출부, 시료 채취를 위한 밸브, 교반 장치, 온도계, 압력측정을 위한 압력계가 부착되어 있다. 반응기는 항온조 안에서 항온으로 유지되며, 유량계를 통해 일정한 유량을 가진 기체는 항온조안에 장치되어있는 지름 1/4 in., 15 m의 동관을 지나면서 반응기내의 흡수액과 같은 온도를 가지게 된다. 반응은 상압의 압력 하에서 진행되도록 하였다. 반회분식 기포부상 실험 장치는 실험 온도 고정과 이산화탄소의 MEA 수용액에의 흡수량 측정과 CO_2 loading을 측정하기 위해 사용되었다.

3-2-2. 충진탑 흡수 실험 장치

충진탑 흡수 실험 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 흡수탑의 재질은 아크릴로 실험실규모의 소형으로 제작하였다. 충진물로는 6 mm의 Raschig ring을 사용하였다. 항온조안에서 일정한 온도를 갖게 된 흡수액은 무맥류 펌프를 통해 일정한 유속으로 탑의 상부에서 도입되고, 또 다른 항온조안에서 일정한 온도로 유지된 기체는 유량계를 통해 탑의 하부에서 도입된다. 흡수탑의 상, 하단에는 기체 포집을 위한 포집구와 액체 시료를 샘플링하기 위한 밸브가 각각 부착되어 있다. 반응한 후의 액체는 탑의 하부에 따로 설치되어있는 저장탱크에 모이고 필요에 따라 펌프를 이용하여 다시 항온조로 재순환된다.

충진탑에서의 실험 절차는 다음과 같다. 항온으로 유지된 흡수액은 무맥류 펌프를 통해 탑의 상부에 부착되어있는 분배기를 통해 일정한 유속으로 도입된다. 흡수액이 도입된 후 흡수액과 같은 온도를 가진 일정한 유속의 기체가 탑의 하부에서 도입된다. 탑이 정상상태에



1.gas tank 2.flowmeter 3.water bath 4.brass pipe 5.pressure gauge 6.agitator 7.reactor 8.sample tab 9.vent(gas out) 10.thermometer 11.controller 12.heater

Fig. 1. Schematic diagram of sparged vessel apparatus.

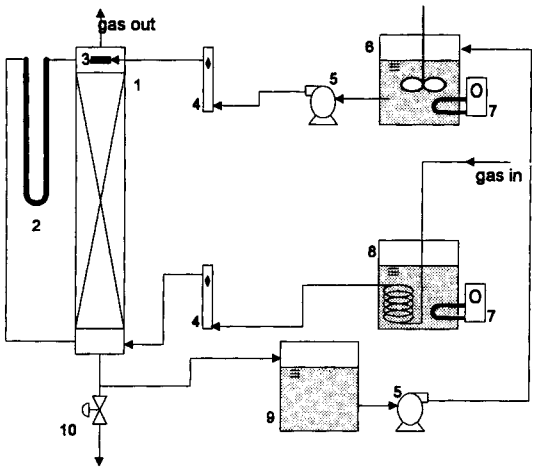


Fig. 2. Schematic diagram of absorption tower apparatus.

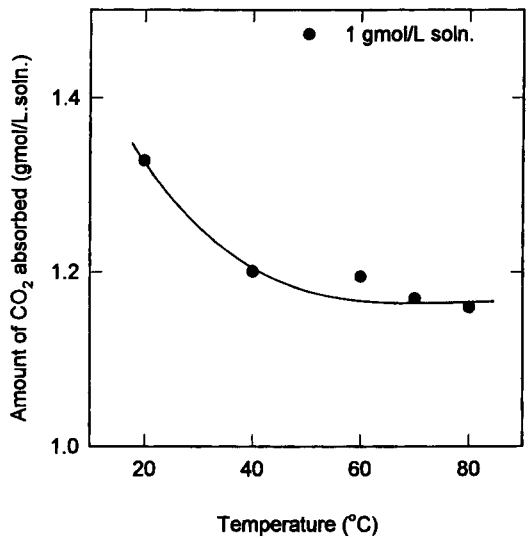


Fig. 3. Effect of temperature on CO_2 absorption in MEA.

도달할 때 이산화탄소 흡수 효율을 측정하였다. 흡수효율은 액상과 기상의 시료를 채취하여 구하였다.

3-3. 분석 방법

기상의 분석은 Gas Chromatography(G.C.)를 이용하였고, 액상의 분석은 마찬가지로 HCl을 이용한 적정법을 사용하였다[12].

액상 분석법은 다음과 같다. 액체 시료에 NaOH를 과량 첨가하여 물리적으로 녹아있는 이산화탄소를 고정시키고 흡수 반응의 중간 물질인 HCO_3^-를 모두 CO_3^{2-}로 전환시킨다. $BaCl_2$ 수용액을 과량으로 첨가하여 24시간 동안 실온에서 방치한 후 수용액 속에 존재하는 CO_3^{2-}이온을 모두 $BaCO_3$의 형태로 전환시켜 침전시킨다. 수용액에 페놀프탈레인 지시약과 메틸오렌지 지시약을 차례로 넣어 염산으로 적정한 양으로부터 흡수된 이산화탄소의 양을 계산 한다. 액체 시료의 적정이 끝나면 사용한 염산을 NaOH로 재적정을 하여 적정에 사용된 염산의 농도를 역으로 정확하게 계산한다.

4. 실험 결과

4-1. 흡수온도

흡수에 영향을 주는 인자로는 온도, 압력 그리고 흡수액의 농도를 생각할 수 있다. 일반적인 물리 흡수의 경우 온도가 낮을수록 그리고 압력이 높을수록 흡수가 잘 일어난다. 그러나 화학 흡수의 경우에는 온도가 상승함에 따라서 반응속도가 증가하기 때문에 그 영향을 고려하여야 한다. 온도의 상승은 반응속도를 높여 흡수를 촉진시키기는 하지만 대신 흡수의 또다른 구동력이 되는 계면 농도를 저하시켜 흡수를 저해하게 된다. 압력은 화력 발전소에서 배출되는 연소 배가스가 상압이므로 고려해야할 인자에서 제외 시켰다.

온도의 변화에 따른 이산화탄소의 흡수량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 20, 40, 60, 70, 80°C에서 순수 CO_2기체를 1 M MEA 수용액에 흡수시켰다. 그림에 나타났듯이 온도가 증가할수록 일반적인 흡수에서 나타나는 현상과 동일하게 흡수량이 줄어드는 경향을 나타내었다. 그러나 흡수량은 40°C를 넘어서면서부터 감소추세가 현저히 저하되어 크게 변화가 없었다. 이는 온도의 상승에 따른 반응속도의 증가가 온도의 상승에 따른 구동력의 감소를 상쇄시켜 주기 때문인 것으로 사료된다. 연소 배가스는 그 온도가 상당히 고온이다. 따라서 배출 후 처리 전에 냉각단계를 거쳐야 한다. 그러나 냉각 후에도 어느 정도 높은 온도를 지니게 된다. 따라서 40°C이상의 온도에서는 상대적으로 흡수량의 감소가 매우 적기 때문에 고온의 연소 배가스의 특성을 나타낸다고 가정하고 본 실험에서는 실험의 온도를 40°C로 고정하였다.

4-2. 흡수액의 농도

흡수에 영향을 주는 또 다른 인자로 상정한 농도의 영향을 살펴보기 위해 흡수액의 농도를 변화시켰다. 각 농도에서의 시간에 따른 흡수량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 각 농도에서 흡수량은 시간에 따라 점진적으로 증가하였으며 약 3시간 정도가 경과하면 더 이상 흡수

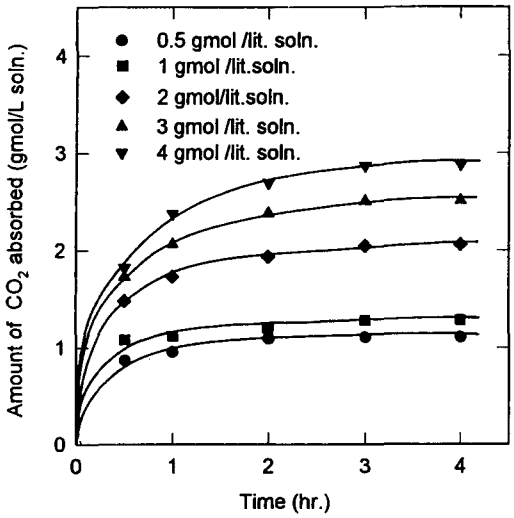


Fig. 4. The amount of CO_2 absorbed with time at different MEA concentration.

가 일어나지 않고 평형에 도달하는 것을 실험적으로 알 수 있었으며 이로부터 각 농도에서의 최대 흡수량을 결정할 수 있다. 또한 농도가 증가함에 따라서 최대 흡수량은 증가하였다. 단위 흡수제 당 흡수하는 CO_2의 양을 알아보기 위해 단위 흡수제당 흡수되는 CO_2의 양인 CO_2 loading을 다음과 같이 정의하였다.

$$\alpha = CO_2 \text{ loading} = \frac{\text{흡수된 } CO_2\text{의 몰 수}}{\text{사용된 MEA 몰 수}} \qquad (16)$$

농도에 따른 α값의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. α는

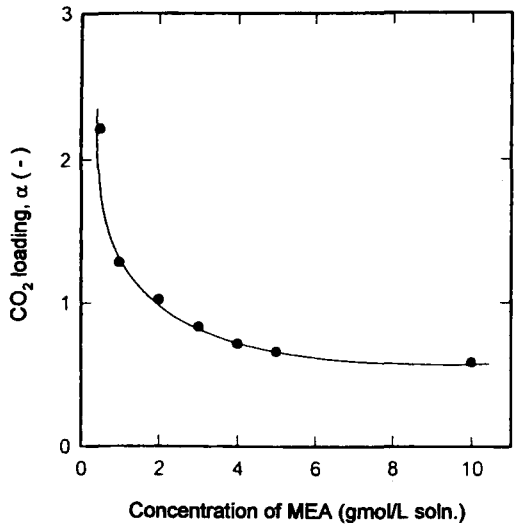


Fig. 5. The variation of α with amine concentration.

낮은 농도 영역에서는 농도가 증가함에 따라서 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 그러나 4~5 M 이상의 영역에서는 감소의 경향이 줄어들어 변화가 매우 적었다. α의 값이 일정하다는 것은 단위 흡수액이 흡수하는 CO_2의 양이 일정하다는 의미를 가진다. 따라서 α값을 기준으로 생각하여 볼 때 5 M 농도 이상의 영역에서의 흡수는 비경제적이며 흡수액의 최적 농도는 그 영역 아래에 존재할 것으로 사료된다.

4-3. 혼합가스로부터의 CO_2 제거율

각 농도에서의 CO_2의 제거율을 비교하기 위하여 흡수탑 실험을 행하여 보았다. 앞에서 실험 조건을 나타내었는데 이는 CO_2의 제거율을 비교하기 위하여 상호비교가 가능한 조건을 임의로 선택한 것이다. 같은 조건하에서의 농도에 따른 CO_2의 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 CO_2의 제거율은 농도에 따라서 증가하는 경향을 보였다. 그러나 4 M 이상의 농도에서는 제거율이 더 이상 증가하지 않았다. 이는 주어진 조건하에서는 더 이상 흡수액의 농도를 증가시켜도 더 높은 CO_2의 제거율을 얻을 수는 없다는 것을 의미한다. 따라서 앞의 α값의 결과와 CO_2 제거율로부터 주어진 조건하에서 흡수액의 최적 농도는 4~5 M라는 것을 알 수 있었다.

4-4. 흡수 속도의비교

반응을 동반한 흡수에서는 Enhancement factor의 계산이 매우 중요하다. Enhancement factor는 화학반응의 영향을 나타내므로 그 값을 찾음으로 간편하게 흡수 속도

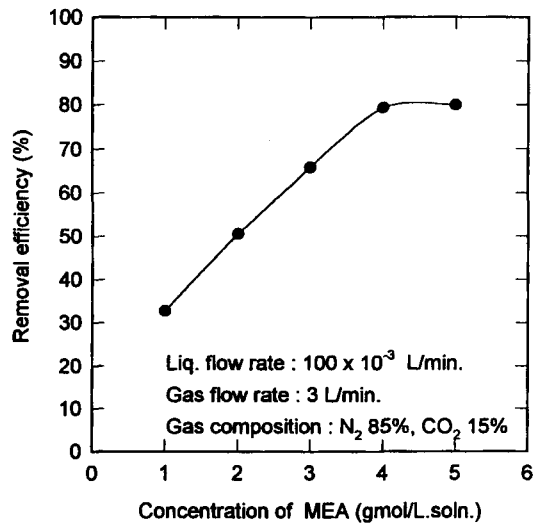


Fig. 6. Removal efficiency of CO_2 at different concentration of MEA.

를 예측할 수 있기 때문이다. Enhancement factor의 예측과 흡수 속도의 측정은 충진탑 실험을 통해 구하였다.

Film 모델을 적용하면 Enhancement factor는 Welleck이 제안한 식(12)와 같이 표현된다. E값을 예측하기 위해서 필요한 변수들은 물질전달계수 k_L, 확산계수 D_A, 반응속도상수 k_{MEA}, 기체와 액체의 계면에서 평형을 이루고 있는 용해 기체의 액상에서의 농도 A*, 벌크 용액에서의 MEA의 농도 B°이다. 물질전달계수와 확산계수 그리고 반응속도상수는 문헌에서 주어진 관계식들로부터 구하며 계면에서의 용해 기체의 농도 A*는 Henry의 법칙을 따른다고 가정하였다.

Fig. 7은 무차원군 $\sqrt{M}$의 변화에 따른 E_i값의 변화를 두 모델에 대하여 나타낸 것이다. $\sqrt{M}$값의 변화에 대해서 E_i값은 1.1~2.6 정도의 값을 갖는다. Fig. 8은 E_i값의 변화에 따른 E값의 변화를 마찬가지로 두 모델에 대하여 나타낸 그림이다. Film 모델의 경우 E_i값의 변화에 상관없이 E는 2의 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다. Fig. 7에서 보면 모든 $\sqrt{M}$값이 E_i값보다 꽤 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이것은 MEA와 CO_2의 반응이 빠르게 일어난다는 것을 의미한다. 이런 경우 E_i값과 E의 값이 거의 같게된다[7]. 그러나 Fig. 8에 나타나 있듯이 film 모델의 경우 E_i값에 상관없이 일정하다. 이것은 film 모델이 주어진 반응 기구를 원활히 설명하지 못함을 의미한다고 하겠다.

한편 Higbie 모델의 경우 Fig. 7에서 알 수 있듯이 film 모델의 경우와 마찬가지로 모든 $\sqrt{M}$값이 E_i값보다 꽤 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다. E_i와 E를 비교하는 그림 Fig. 8을 보면 E의 값이 E_i값과 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 이는 전술했듯이 MEA 수용액과 CO_2의 반응이 매우 빠른 반응임을 나타내는 것이다. 실제로 MEA와 CO_2의 반응은 매우 빠른 반응으로 알려져 있다. 따라서 Higbie 모델은 본 반응 기구를 잘 설명하는 것으로 생각할 수 있다.

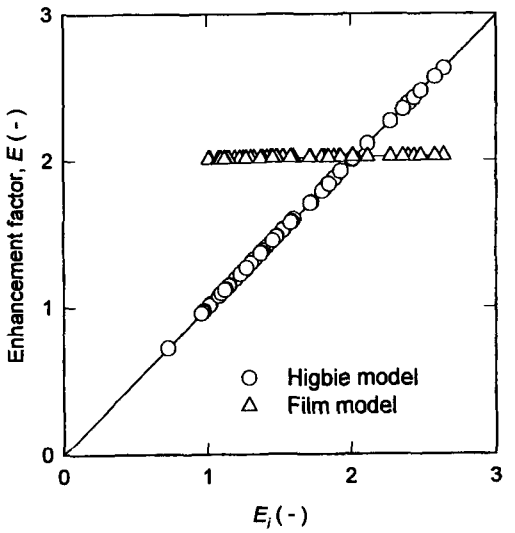


Fig. 8. Enhancement factor for second order reaction according to E_i by Film model and Higbie model.

MEA 수용액의 농도변화에 따른 Enhancement factor의 변화는 Fig. 9에 나타내었다. Film 모델의 경우

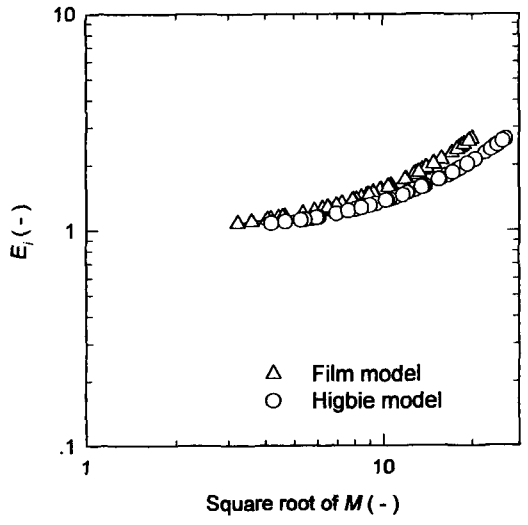


Fig. 7. Comparison of E_i to square root of M for second order reaction by Film model and Higbie model.

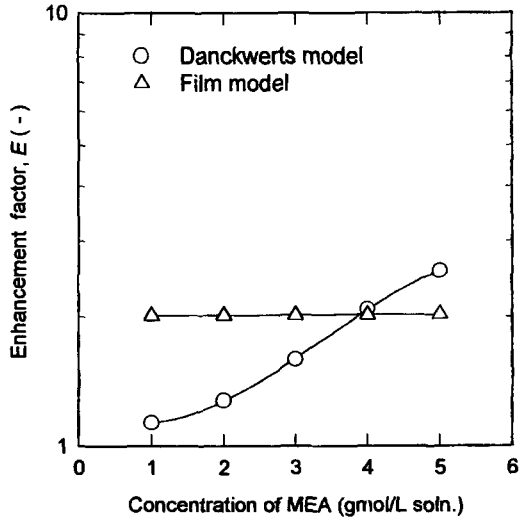


Fig. 9. Enhancement factor for second order reaction according to concentration of MEA by Film model and Higbie model.

MEA 수용액의 농도의 변화에 상관없이 E값이 2부근에서 일정한 것을 알 수 있다. 하지만, Higbie 모델의 경우는 농도의 증가에 따라서 E값도 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서, film 모델과 비교해 보았을 때 Higbie 모델은 흡수액의 농도의 영향을 E factor에 잘 반영하는 것으로 사료된다.

이상의 Enhancement factor의 계산으로부터 농도에 따른 이론적인 흡수속도식을 계산할 수 있다. 각 모델에 대하여 각각 식(9)를 적용하여 흡수속도를 예측했다. 흡수속도의 직접적인 측정은 흡수탑에 도입되는 흡수액의 아민 농도와 배출되는 아민의 농도의 차이와 흡수제의 유속을 이용하여 측정한다. 흡수액의 농도에 따른 CO_2의 흡수속도를 Fig. 10에 나타내었다. 전체적으로 흡수속도는 흡수액의 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 농도가 2~4 M인 영역에서 흡수속도는 급격히 증가하였고 그 이상의 농도 영역에서는 다시 흡수속도의 증가가 둔화되었다. 그림에서 보듯이 film 모델의 경우 다른 두 모델에 비해 비교적 큰 값을 예측해 내는 것을 알 수 있다. 또한 실험치와도 많은 오차를 보이는 것을 알 수 있다. 실험을 통해 직접 측정한 흡수속도와 비교하여 볼 때 Higbie 모델이 비교적 실험치와 일치함을 볼 수 있다. 어느 정도 일정하게 실험 측정치가 계산값보다 크게 측정되었는데 이는 흡수과정 중 계면에서 발생할 수 있는 난류(turbulence)의 영향이라고 생각되어진다. Film 모델의 경우 실험치와 많은 오차를 보이는 것은 앞의 Enhancement factor 계산에서도 나타났듯이 film 모델이 농도의 변화에 민감하지 못해 E 값을 정확하게 계산해 주지 못하기 때문인 것으로 사료된다. 또

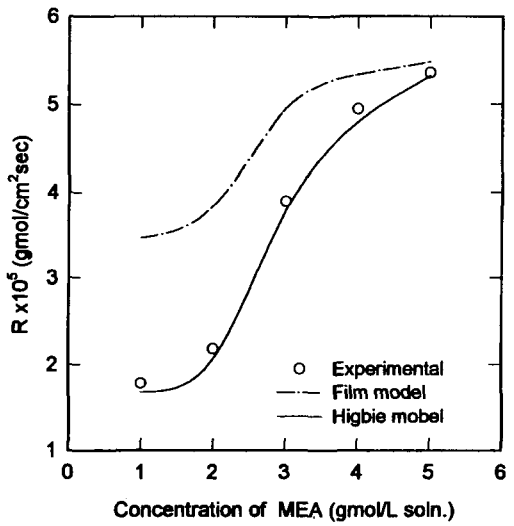


Fig. 10. Rate of absorption at different concentration of MEA.

한 이 모델이 물질전달계수를 실제와는 달리 확산계수에 비례하는 것으로 예측하는 것에도 그 원인이 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 반회분식 기포부상 반응 장치와 충진 흡수탑을 이용하여 CO_2-N_2 혼합가스의 흡수실험을 행하였다. 흡수액으로 사용한 MEA의 최적 농도를 탐색해 보았으며, Enhancement factor를 실험결과로부터 예측해 보았다. 실험을 통해 측정한 흡수속도와 제안된 모델에 의해 예측한 값을 비교, 분석하였다. 연구의 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MEA 수용액에 대한 이산화탄소의 흡수량은 온도의 증가에 따라 감소하였다. 감소의 경향은 온도가 증가할수록 줄어들었는데, 이는 온도의 증가가 반응 속도를 향상시켜 온도 증가에 따른 구동력의 감소를 상쇄시키기 때문인 것으로 사료된다.

2. 주어진 실험의 조건하(온도 40°C, 기체유속 3 L/min., 액체유속 85~110×10^{-3} L/min.)에서 구해진 MEA 수용액의 최적 농도는 4~5 M인 것으로 나타났다.

3. Film 모델, Higbie 모델을 적용하여 Enhancement factor를 계산하여 보았다. Higbie 모델은 빠른 반응의 조건인 $\sqrt{M} > E_i$, $E \fallingdotseq E_i$의 조건을 모든 농도의 경우에 잘 만족하는 것으로 나타났다.

4. 각 모델을 적용하여 흡수속도를 예측하고 실험결과와 비교하여 본 바, Higbie 모델은 실험 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다. 이는 Higbie 모델은 농도의 영향을 E값에 반영하는 반면, film 모델은 농도의 영향에 둔감하게 반응하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 전자의 모델은 고농도인 연소배가스 중의 CO_2 흡수를 위해 필요한 고농도 공정을 모사하는데 적절함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 95년도 핵심전문연구과제(951-1103-028-2)로 수행된 것으로 상기재단의 재정적인 지원에 감사를 드립니다.

사용기호

a_o : total amine concentration [M(=gmol/L)]
a : concentration of reactant A [M]
A* : concentration of dissolved gas A at interface, in equilibrium with gas at interface [M]
A^o : concentration of A in bulk of liquid [M]

A_e : concentration of A in equilibrium with bulk liquid [M]
B^o : concentration of B in bulk liquid [M]
D : diffusivity [cm^2/s]
E : enhancement factor for second-order reaction [-]
E_1 : enhancement factor for first-order reaction [-]
E_i : enhancement factor for instantaneous reaction [-]
k_{MEA}: second-order rate-constant for reaction for CO_2 with MEA [$cm^3/gmol \cdot s$]
k_L : liquid film mass transfer coefficient [cm/s]
r : rate of reaction [$gmol/cm^3 \cdot s$]
R : rate of absorption [$gmol/cm^2 \cdot s$]
t : time [s]
t* : time of exposure of liquid to gas [s]
T : temperature [K]
α : CO_2 loading [-]
θ : carbonation ratio of amine solutions [-]

참고 문헌

1. 박진원 외: 화학공업과 기술, **11**(4), 2 (1993).
2. A.L. Kohl and Riesenfeld, F.C.: "Gas Purification" Gulf Pub., Houston (1985).
3. D.A. Glasscock, J.E. Critchfield and G.T. Rochelle: *Chem. Eng. Sci.*, **46**(11) 2829 (1991).
4. Giovanni Astarita: "Mass Transfer with Chemical Reaction" Elsevier Pub. Co. Amsterdam (1967).
5. P.V. Danckwerts: *Chem. Eng. Sci.*, **34** 443 (1979).
6. P.M.M. Blauwhoff *et al.*: *Chem. Eng. Sci.*, **39**(2) 207 (1984).
7. P.V. Danckwerts, F.R.S.: "Gas-Liquid Reactions" McGraw-Hill, New York (1970).
8. Van Krevelen, D.W. and P.J. Hoftijzer: *Rec. Trav. Chim.*, **67** 563 (1948).
9. R.M. Wellek, R.J. Brunson and F. H. Law: *Can. J. chem. Engng.*, **56** 181 (1978).
10. H. Hikita, S. Asai, Y. Katsu and S. Ikuno: AIChE Journal, **25**(5) 793 (1979).
11. W.J. DeCoursey: *Chem. Eng. Sci.*, **29** 1867 (1974).
12. 송재훈: 화학공학과 석사학위 논문, 한국과학기술원, 대전 대한민국 (1996).