

## 암모니아수 흡수제를 이용한 이산화탄소 제거 공정에서 침전생성이 조업 영역에 미치는 영향

유정균 · 박호석 · 홍원희<sup>†</sup> · 박종기\* · 김종남\*

한국과학기술원 생명화학공학과  
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1  
\*한국에너지기술연구원 화학공정연구센터  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
(2006년 1월 18일 접수, 2007년 1월 11일 채택)

### Effect of Precipitation on Operation Range of the CO<sub>2</sub> Capture Process using Ammonia Water Absorbent

Jong Kyun You, Ho Seok Park, Won Hi Hong<sup>†</sup>, Jongkee Park\* and Jong-Nam Kim\*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

\*Chemical Process Research Center, KIER, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 18 January 2006, accepted 11 January 2007)

#### 요 약

배가스 이산화탄소 처리를 위한 화학적 흡수공정의 새로운 흡수제로서 암모니아수의 적용 가능성을 고찰하였다. 이산화탄소 흡수용량과 침전 발생의 관점에서 적합한 암모니아수 흡수제 농도와 CO<sub>2</sub> 부하(loading, molCO<sub>2</sub>/molNH<sub>3</sub>)를 결정하였다. 이를 위하여 전해액에 대한 Pitzer 모델을 이용하여 암모니아 흡수제 농도에 따른 흡수용량과 침전 발생 여부를 계산하였다. 5 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O 이상의 암모니아수 흡수제를 사용하여 기존 아민류 흡수제 이상의 흡수용량은 얻을 수 있었다. 각 암모니아 흡수제 농도에서 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 침전의 발생으로 인하여 조업이 제약되는 CO<sub>2</sub> 부하를 구하였다. 5~14 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O의 암모니아 흡수제는 293, 313 K에서 CO<sub>2</sub> 부하 0.5 이상에서 침전이 발행하였다. 침전 생성 CO<sub>2</sub> 부하값 이하로 흡수탑을 조업함으로써 고농도 암모니아 흡수제가 배가스 CO<sub>2</sub> 처리 공정에 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 흡수용량과 침전발생을 고려하여 배가스 이산화탄소 처리를 위한 흡수제 최적온도는 암모니아수 농도에 따라 297~312 K이었다.

**Abstract** – Ammonia water was investigated as a new absorbent of the chemical absorption process for the removal of CO<sub>2</sub> in flue gas. The suitable range of ammonia water concentration and CO<sub>2</sub> loading (mol CO<sub>2</sub>/mol NH<sub>3</sub>) were decided in the point of view of CO<sub>2</sub> absorption capacity and NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> precipitation. The absorption capacity of CO<sub>2</sub> and the precipitation of NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> in liquid phase were calculated by the Pitzer model for electrolyte solution. The CO<sub>2</sub> absorption capacity of the ammonia water over 5 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O was higher than that of conventional amine absorbent. The CO<sub>2</sub> loadings where precipitation occurred were decided at various absorbent concentrations. These values were higher than 0.5 in the concentration range of 5-14 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O at 293, 313 K. The absorber for the removal of CO<sub>2</sub> in flue gas could be operated without NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> precipitation by using high concentration of ammonia water below these CO<sub>2</sub> loading values. The optimum temperature of the ammonia water absorbent for removal of CO<sub>2</sub> in flue gas was 297-312 K depending on the concentration of ammonia water.

Key words: Ammonia Water, Absorption, Carbon Dioxide, Precipitation, Pitzer Model

#### 1. 서 론

이산화탄소는 지구온난화의 주요원인으로 알려져 있다. 교토의정서 발효를 앞두고 각종 산업에서 발생하는 이산화탄소 제거를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 여러가지 이산화탄소 처리 방법 중, 액

상 흡수제에 의한 화학적 흡수법은 배가스 중의 이산화탄소를 처리하는데 가장 효과적인 공정으로 알려져 있다[1]. 화학흡수법을 이용한 이산화탄소의 처리공정에서 MEA(monoethanolamine), DEA(diethanolamine), MDEA(*N*-methyldiethanolamine), AMP(2-Amino-2-methyl-1-propanol) 등의 아민류 흡수제가 일반적으로 사용된다.

Yeh와 Bai[2-3]는 암모니아수가 아민 흡수제에 비해 흡수용량과 재생에너지 면에서 장점을 가진다고 주장하고 암모니아수를 배가스

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: whhong@kaist.ac.kr

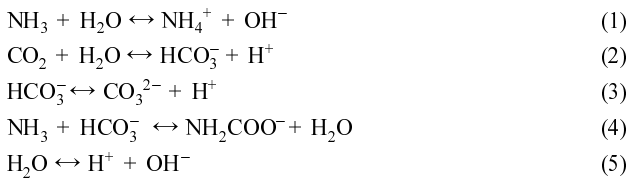
CO<sub>2</sub> 처리용 흡수제로 제시하였다. 암모니아수를 CO<sub>2</sub> 흡수 공정에 사용할 경우, 아민 흡수제와 달리 암모니아의 손실이 공정상의 문제가 될 수 있다. 암모니아의 손실은 기상, 액상에서의 침전 발생, 기상으로의 휘발 등의 원인을 들 수 있다.

암모니아수를 배가스 CO<sub>2</sub> 처리용 흡수제로 사용하려는 시도가 비교적 최근에 이루어져 보고된 바가 적다. 또한 흡수제로서의 가능성은 제시되었으나 실제 흡수장치에 적용된 예는 아직 없다.

본 연구에서 배가스 CO<sub>2</sub> 처리용 흡수공정에 암모니아수 흡수제의 적용 가능성을 고찰하였다. 이산화탄소 흡수용량과 침전발생의 관점에서 암모니아수 흡수제의 조업 조건을 결정하였다. 이를 위하여 흡수제에서 발생한 침전을 정성분석하였고, 전해액에 대한 Pitzer 모델을 사용하여 CO<sub>2</sub>를 포함한 암모니아수 흡수제에 존재하는 성분의 농도를 계산하였다.

## 2. 이 론

배가스 중 이산화탄소는 암모니아수 흡수제와 식 (1)~(5)의 반응을 하며 액상으로 흡수된다.



(1)~(5)의 반응과 더불어 고상 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이 침전반응으로 형성될 수 있다.

각 반응의 평형상수는 식 (6)~(10)과 같고, 그 값은 식 (11)의 형태로 보고되었다. 식 (11)에 대한 계수는 Table 1에 제시되었다[4, 5].

$$K_1 = \frac{m_{\text{NH}_4^+} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{NH}_4^+} \gamma_{\text{OH}^-}}{m_{\text{NH}_3} \gamma_{\text{NH}_3} a_w} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{m_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{H}^+}}{m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2} a_w} \quad (7)$$

$$K_3 = \frac{m_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{H}^+}}{m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (8)$$

$$K_4 = \frac{m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} \gamma_{\text{NH}_2\text{COO}^-} a_w}{m_{\text{NH}_3} m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{NH}_3} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (9)$$

$$K_5 = m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}}{a_w} \quad (10)$$

$$\ln K = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \quad (11)$$

식 (1)~(5)의 반응에 의해 흡수제는 NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,

Table 1. Coefficients for equilibrium constants for reaction (1) to (5) [4, 5]

$$\ln K = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T$$

| Reaction | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | 10 <sup>-4</sup> C <sub>4</sub> |
|----------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|
| 1        | 97.976         | -5,930.7       | -15.063        | -1.1127                         |
| 2        | 102.28         | -7,742.6       | -14.506        | -2.8104                         |
| 3        | 116.73         | -8,982.0       | -18.112        | -2.2249                         |
| 4        | 19.817         | 552.69         | -4.0400        | 0.46898                         |
| 5        | 140.932        | -13,445.9      | -22.4773       | 0                               |

NH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>의 이온종이 포함된 전해질 (electrolyte) 용액이 된다. 전해질 용액에 대한 과잉 Gibbs energy는 Pitzer[6]에 의해 식 (12)로 제시되었다[7].

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RTn_w M_w} &= f_1(I) + \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} m_i m_j (\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} f_2(I)) \\ &+ \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_i m_j m_k \tau_{ijk} \end{aligned} \quad (12)$$

식 (12)의 편미분으로 각 성분의 활동도 계수(activity coefficient)를 얻을 수 있다. 일반적으로 받아들여지는 가정으로 β<sub>ij</sub><sup>(1)</sup>를 무시하면[4] 활동도 계수는 식 (13)으로 얻어진다.

$$\ln \gamma_i = -A_\phi Z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right) + 2 \sum_{j \neq w} m_j \beta_{ij}^{(0)} + 3 \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_j m_k \tau_{ijk} \quad (13)$$

식 (13)의 활동도 계수와 식 (6)~(10)의 반응평형식 5개, 식 (14)~(16)의 물질수지식, 전하수지식(electroneutrality)을 연립방정식으로 풀어 각 성분의 평형농도(molality)를 구할 수 있다.

$$m_{\text{NH}_3, t} = m_{\text{NH}_3} + m_{\text{NH}_4^+} + m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} \quad (14)$$

$$m_{\text{CO}_2, t} = m_{\text{NH}_3, t} \alpha = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (15)$$

$$m_{\text{NH}_4^+} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} + m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} \quad (16)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 침전의 정성분석

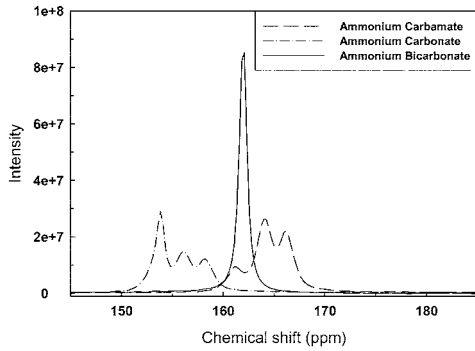
흡수공정은 액상 흡수제에 침전이 발생하지 않는 영역에서 조업되어야 한다. 이 영역 이상의 CO<sub>2</sub> 흡수로 인하여 암모니아 흡수제에 침전이 발생한 경우, 이 때 발생한 침전 성분을 확인하기 위하여 정성분석을 수행하였다. 침전이 발생한 암모니아수 흡수제를 여과하여 발생한 침전을 고상 NMR로 분석하였다.

암모니아수 흡수제에 CO<sub>2</sub>가 흡수됨에 따라 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 침전이 발생할 수 있다. 이 물질들의 기준 피크 위치를 찾기 위해 고순도 분말(> 99%)의 고상 NMR을 측정하여 Fig. 1(A)에 나타내었다. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>의 경우 162 ppm, NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>는 162, 167, 168 ppm, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 160 ppm 이하에서 전형적인 피크를 보였다.

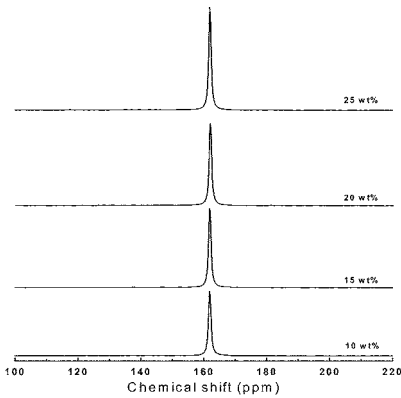
295 K의 상온에서 10~25 wt% 암모니아수에 CO<sub>2</sub>를 주입하여 침전이 육안으로 관찰될 때까지 반응시켰다. 흡수는 120분 동안 진행되었으며 최종용액의 pH는 암모니아 농도에 따라 8.1~9.2였다. 흡수제 내에 발생한 침전 분말 산물의 NMR 분석 결과를 Fig. 1(B)에 나타내었다. 고상 NMR 피크는 농도와 무관하게 162 ppm 근처에서 하나의 피크만 발견되어 침전물이 모두 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>임을 확인할 수 있었다. 이는 NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 염의 물에 대한 용해도가 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>에 비해 훨씬 크기 때문에 침전은 상대적으로 용해도가 낮은 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>로만 존재하는 것으로 사료된다. 또한 성분 농도 모델링에서는 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 침전만 고려되었다.

### 3-2. 액상 성분 농도 모델링

배가스 이산화탄소 공정의 흡수탑 조업조건을 고려하여 흡수제



(A) NMR spectra of ammonium carbamate, ammonium carbonate, and ammonium bicarbonate



(B) NMR spectra of products after the reaction between ammonia water and CO<sub>2</sub>

**Fig. 1.** NMR spectra of (A) ammonium carbamate, ammonium carbonate, and ammonium bicarbonate, (B) products after the reaction between ammonia water and carbon dioxide at various concentrations from 10 to 25 wt%.

온도 293~333 K, 암모니아수 농도 2 mol NH<sub>3</sub>/kg H<sub>2</sub>O 이상에서 액상 흡수제에 존재하는 성분들의 농도를 계산하였다. 모사 결과를 확인하기 위해 계산된 NH<sub>3</sub>의 농도와 CO<sub>2</sub>의 농도에 각각의 헨리상수를 곱하여 NH<sub>3</sub>와 CO<sub>2</sub>의 분압을 문헌에 보고된 값[8, 9]과 비교하여 Fig. 2와 3에 나타내었다. 흡수제 온도 293~333 K, 암모니아수 농도 2.1~11.8 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O의 범위에서 계산값과 문헌값이 잘 일치함을 볼 수 있다.

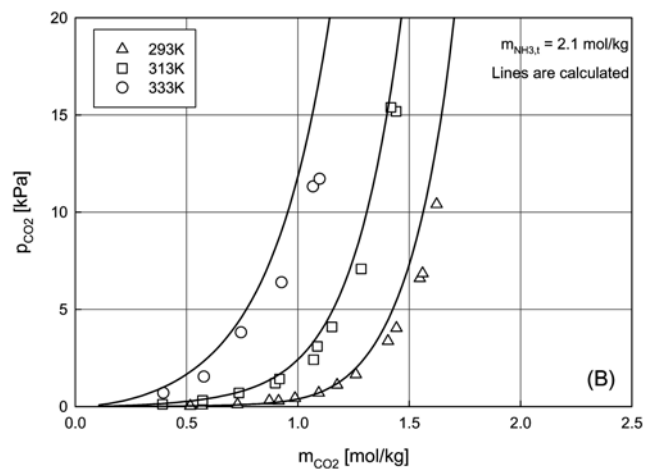
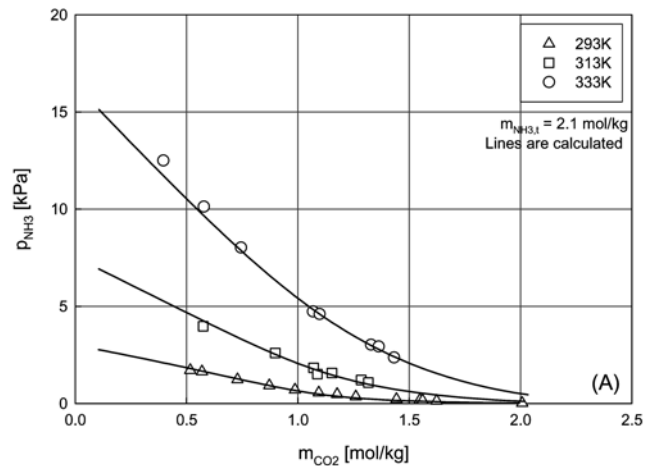
Edward 등[4]과 Kurz 등[8]은 식 (13)의 활동도 계수 계산을 위한 binary interaction parameter를 NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O계에 대하여 보고하였다. 고농도의 암모니아수에 대하여 Kurz 등[8]이 제시한 interaction parameter를 사용한 경우 계산값이 문헌값을 더 잘 모사하였다.

**3-3. 이산화탄소 흡수 용량**

암모니아 흡수제가 배가스 이산화탄소 공정에서 사용되기 위해서는 현재 사용되고 있는 아민류 흡수제 이상의 CO<sub>2</sub> 흡수용량을 보여야 한다. 암모니아수 농도에 따른 평형 CO<sub>2</sub> 흡수량을 대표적 아민계 흡수제인 MEA(monoethanolamine)와 AMP(2-Amino-2-methyl-1-propanol)를 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 5 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O(8 wt%) 이상의 암모니아수 흡수제를 사용하여 30 wt%의 상용 아민 MEA, AMP 보다 높은 평형 CO<sub>2</sub> 흡수용량을 얻을 수 있었다.

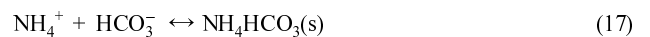
**3-4. 침전생성이 조업영역에 미치는 영향**

침전 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>는 식 (17)의 반응으로 형성되며 용해도곱(solubility 화학공학 제45권 제3호 2007년 6월



**Fig. 2.** Partial pressure of (A) NH<sub>3</sub> and (B) CO<sub>2</sub> in the 2.1 mol/kg NH<sub>3</sub> aqueous solution at various temperatures; △, □, ○-experimental data (Van Krevelen et al.[8]), Line - prediction, this work.

product)은 식 (18)로 제시되었다[8].



$$K_{NH_4HCO_3} = m_{NH_4^+} m_{HCO_3^-} \gamma_{NH_4^+} \gamma_{HCO_3^-} = \exp\left(8.3413 - \frac{2,365.32}{T}\right) \tag{18}$$

침전이 발생하는 CO<sub>2</sub> 부하(load)를 다음과 같은 방법으로 조사하였다. 흡수제 CO<sub>2</sub> 부하의 증가에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 농도 변화를 계산하였다. 두 이온 중의 활동도의 곱이 식 (18)의 용해도곱 보다 커지면 고상 침전물이 발생한다[8].

침전발생 영역에 대한 모델링을 확인하기 위하여 Kurz 등[8]의 문헌값과 비교하였다. Kurz 등[8]은 온도 313 K, 암모니아수 농도 6.3, 11.8 mol/kg에서 CO<sub>2</sub> 양에 따라 침전 생성 여부를 보고하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 모델링 결과는 침전이 발생하는 영역과 발생하지 않는 영역을 잘 구분하였다.

Fig. 6에 암모니아수 농도에 따라 액상 흡수제 내에 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 침전이 발생하기 시작하는 CO<sub>2</sub> 부하(α<sub>precipitation</sub>)를 나타내었다. 고상 침전물의 발생을 억제하기 위하여 이 CO<sub>2</sub> 부하 이하에서 흡수탑이 운전되어야 한다. 일반적인 배가스 CO<sub>2</sub> 처리공정에서 흡수제

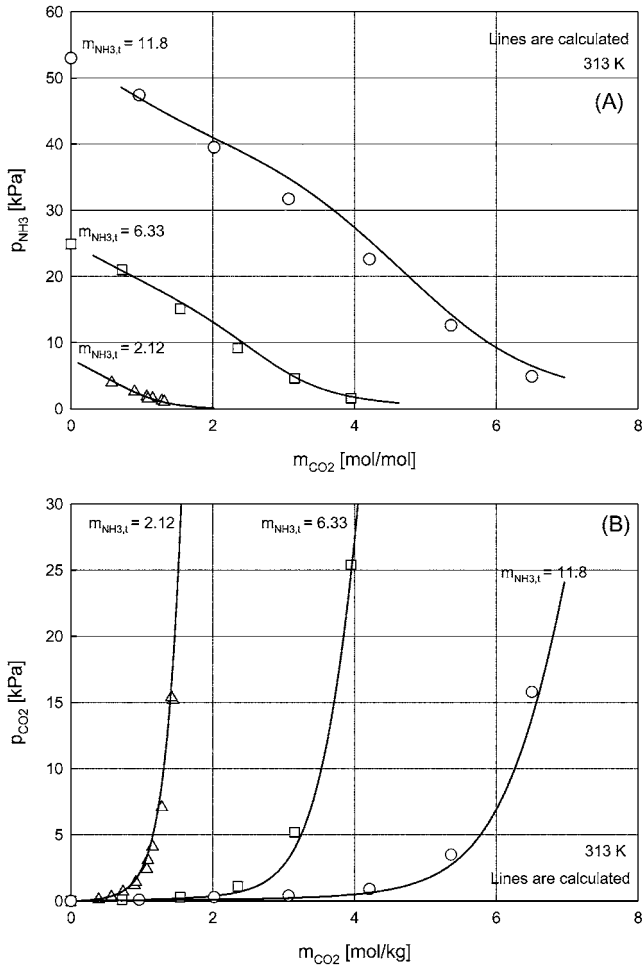


Fig. 3. Partial pressure of (A)  $\text{NH}_3$  and (B)  $\text{CO}_2$  in the various concentrations  $\text{NH}_3$  aqueous solution;  $\Delta, \square, \circ$ -experimental data (Kurz et al.[8], Van Krevelen et al.[9]), Line - prediction, this work.

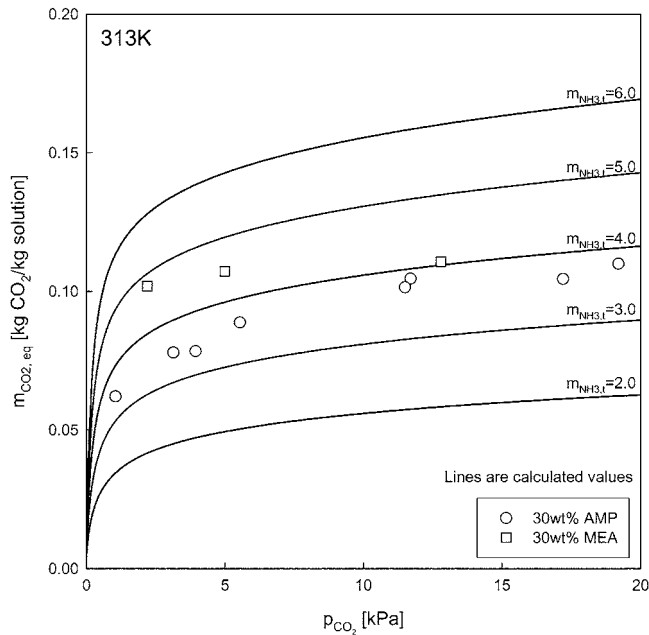


Fig. 4. Comparison of  $\text{CO}_2$  absorption capacity between ammonia water and conventional amine absorbents;  $\square$ -experimental data (Shen et al.[10]),  $\circ$ -experimental data (Li et al.[11], Seo et al.[12]), Line - prediction, this work.

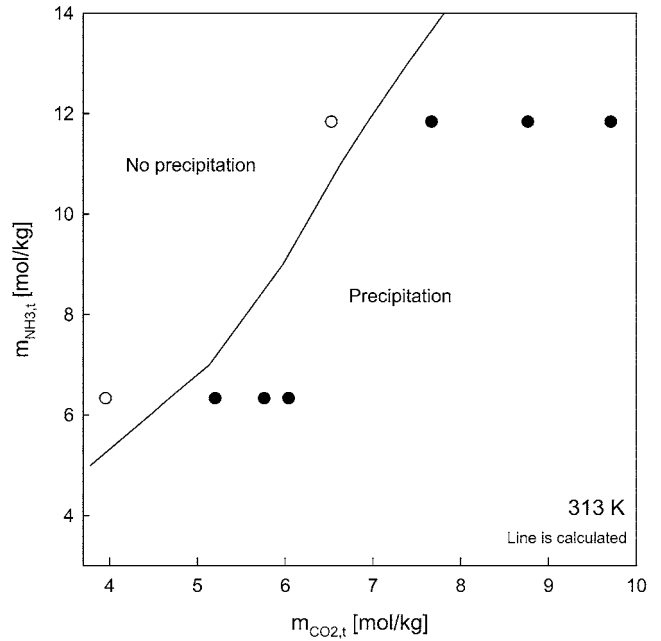


Fig. 5. Prediction of solubility limitation of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  at 313 K:  $\circ, \bullet$ -experimental data (Kurz et al.[8])  $\circ$ -without precipitation,  $\bullet$ -with precipitation, Line - prediction, this work.

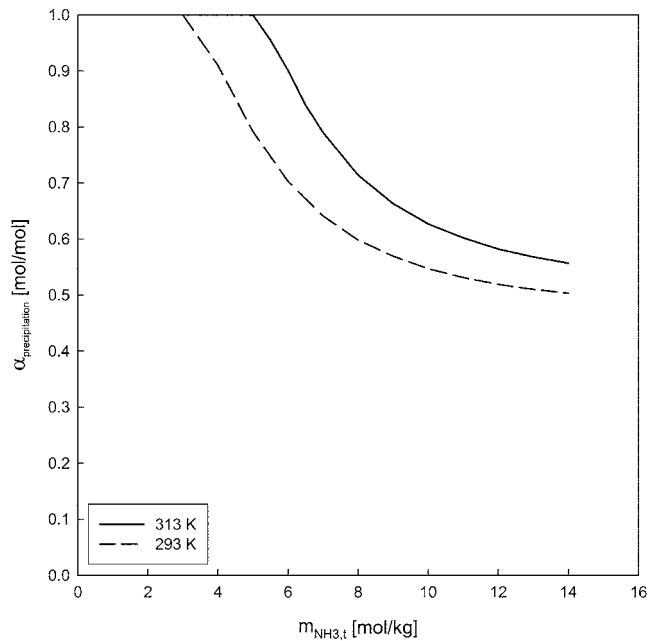


Fig. 6.  $\text{CO}_2$  loading of  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  precipitate formation at various concentration of ammonia water.

가  $\text{CO}_2$  부하 0.5 이하에서 조업됨을 고려할 때, 조업온도 293~313 K에 대하여 5 mol $\text{NH}_3$ /kg $\text{H}_2\text{O}$  이상의 고농도 암모니아수는 액상에서의 침전 문제없이 흡수제로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

### 3-5. 최대 조업 $\text{CO}_2$ 흡수량

일반적으로 흡수제의 최대  $\text{CO}_2$  부하량( $\alpha_{max}$ )은 기상과 평형을 이루는 값( $\alpha_{eq}$ )으로 결정된다. 온도가 낮을수록  $\text{CO}_2$ 의 용해도가 증가하므로  $\alpha_{eq}$ 가 증가하여 흡수에 유리하지만, 낮은 온도에서  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 의 침전 발생이 용이해져 조업 가능한 최대  $\text{CO}_2$  부하량

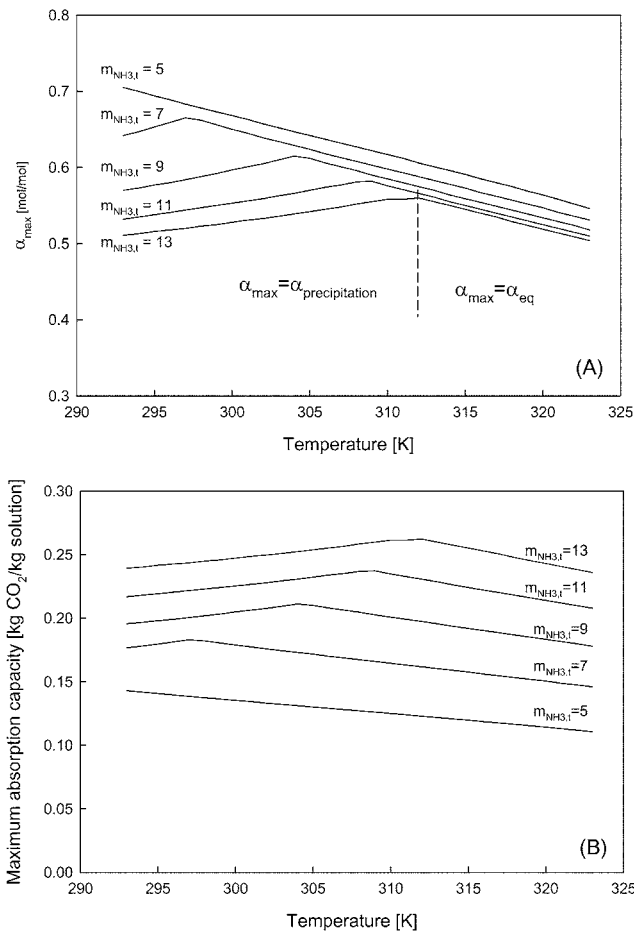


Fig. 7. Maximum (A) CO<sub>2</sub> loading and (B) CO<sub>2</sub> absorption capacity of ammonia water at various temperatures ( $p_{CO_2} = 15$  kPa).

이 침전이 발생하는 조건( $\alpha_{precipitate}$ )에서 제한될 수 있다. 따라서 Fig. 7(A)에 CO<sub>2</sub> 분압 15 kPa의 배가스에 대하여 암모니아수 흡수제의 온도, 농도별 최대 조업 CO<sub>2</sub> 부하량을 나타내었다. 5 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O의 흡수제에서는 침전이 발생하지 않으므로 최대 CO<sub>2</sub> 부하가 기상과 평형을 이루는 액상 조성( $\alpha_{eq}$ )에 의해 결정되었다. 7 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O 이상의 흡수제의 경우 침전이 발생하는 영역이 존재하여 낮은 온도 영역에서 최대 조업 CO<sub>2</sub> 부하가 침전이 발생하는 CO<sub>2</sub> 부하값( $\alpha_{precipitation}$ )으로 결정되었다. Fig. 7(A)에 나타난 바와 같이 가장 높은 최대 조업 CO<sub>2</sub> 부하량을 나타내는 온도는 7~13 mol NH<sub>3</sub>/kg H<sub>2</sub>O에 대해 297~312 K까지 변화하였다.

최대 조업 CO<sub>2</sub> 부하량을 최대 흡수 용량(kgCO<sub>2</sub>/kg solution)으로 나타내면 Fig. 7(B)와 같다. CO<sub>2</sub> 분압 15 kPa인 연소 배가스 처리에 대하여 암모니아 농도에 따라 최대 흡수 용량이 증대하며, 침전 발생을 고려할 때 각 농도에서 최적의 온도가 존재함을 볼 수 있다. 9 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O의 경우 최적 조건 303 K에서 최대 CO<sub>2</sub> 흡수용량 0.21 kg CO<sub>2</sub>/kg solution(1.6 kg CO<sub>2</sub>/kg NH<sub>3</sub>)을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

배가스 이산화탄소 처리용 암모니아수 흡수제로서 암모니아수의 적용 가능성을 고찰하였다. 이산화탄소 흡수용량과 침전 발생의 관점에서 적합한 암모니아수 흡수제 농도와 CO<sub>2</sub> 부하(load, molCO<sub>2</sub>/

molNH<sub>3</sub>)를 결정하였다.

CO<sub>2</sub> 흡수로 인하여 암모니아수 흡수제에 발생된 침전의 성분을 확인하기 위하여 6.5~20 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O(10~25 wt%) 암모니아수에서 발생한 침전을 NMR 정성분석하였다. 고상 NMR 피크는 농도와 무관하게 162 ppm에서만 발견되어 침전물이 모두 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>임을 확인하였다.

Pitzer 모델을 이용하여 암모니아 흡수제 농도에 따른 평형 흡수 용량과 CO<sub>2</sub> 흡수량에 따른 침전 발생 여부를 계산하였다. 5 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O 이상의 암모니아수 흡수제를 사용하여 기존 아민류 흡수제 이상의 흡수용량은 얻을 수 있었다. 각 암모니아 흡수제 농도에서 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 침전의 발생으로 인하여 조업이 제약되는 CO<sub>2</sub> 부하를 구하였다. 5~14 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O의 암모니아 흡수제는 293, 313 K에서 CO<sub>2</sub> 부하 0.5이상에서 침전이 발생하였다. 따라서 침전 생성 CO<sub>2</sub> 부하값 이하로 흡수탑을 조업함으로써 고농도 암모니아 흡수제가 배가스 CO<sub>2</sub> 처리 공정에 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 흡수용량과 침전발생을 고려하여 배가스 이산화탄소 처리를 위한 흡수제 최적온도는 암모니아수 농도에 따라 297~312 K이었다. 9 molNH<sub>3</sub>/kgH<sub>2</sub>O 암모니아수는 303 K에서 최대 CO<sub>2</sub> 흡수용량 0.21 kg CO<sub>2</sub>/kg solution(1.6 kg CO<sub>2</sub>/kg NH<sub>3</sub>)을 나타내었다.

#### 감 사

본 연구는 이산화탄소 저감 및 처리기술 개발사업단(CDRS, Carbon Dioxide Reduction and Sequestration R&D Center)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 사용기호

|                  |  |
|------------------|--|
| $A_\phi$         | : debye-Hückel constant [kg <sup>1/2</sup> mol <sup>-1/2</sup> ]           |
| $a_w$            | : activity of pure water [mol/kg]  |
| $b$              | : parameter in equation (13) [kg <sup>1/2</sup> mol <sup>-1/2</sup> ]      |
| $f_1(I), f_2(I)$ | : functions in Pitzer's equation   |
| $G^E$            | : total excess Gibbs free energy   |
| $I$              | : ionic strength [mol/kg]  |
| $K$              | : equilibrium constant of reaction with activities expressed in molalities |
| $M_w$            | : molecular weight of pure water [kg/mol]                                  |
| $m_i$            | : molality of species $i$ [mol/kg]   |
| $m_{CO_2,t}$     | : total molality of CO <sub>2</sub> [mol/kg]                               |
| $m_{CO_2,eq}$    | : molality of CO <sub>2</sub> in equilibrium with gas phase [mol/kg]       |
| $m_{NH_3,t}$     | : total molality of NH <sub>3</sub> [mol/kg]                               |
| $n_w$            | : number of moles of pure water [mol]                                      |
| $R$              | : gas constant   |
| $T$              | : temperature [K]  |
| $z_i$            | : ionic charges on species $i$ [-]   |

#### 그리스 문자

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| $\alpha$                             | : CO <sub>2</sub> loading = moles of CO <sub>2</sub> /moles of NH <sub>3</sub> [-] |
| $\beta_{ij}^{(0)}, \beta_{ij}^{(1)}$ | : binary interaction parameters defined by Pitzer                                  |
| $\gamma_i$                           | : activity coefficient of species $i$ (on molality scale)                          |
| $\tau_{ijk}$                         | : ternary interaction coefficient  |

참고문헌

1. Chakma, A., "Separation of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> from Flue Gas Streams by Liquid Membranes," *Energy Convers. Manage.*, **36**(6/9), 405-410(1995).
2. Yeh, A. C. and Bai, H., "Comparison of Ammonia and Monoethanolamine Solvents to Reduce CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas Emissions," *The Science of the Total Environment*, **228**(2/3), 121-133(1999).
3. Bai, H. and Yeh, A. C., "Removal of CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(6), 2490-2493(1997).
4. Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J. and Prausnitz, J. M., "Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes," *AIChE J.*, **24**(6), 966-976(1978).
5. Bieling, V., Rumpf, B. and Maurer, G., "An Evolutionary Optimization Method for Modeling the Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, **53**, 251-259(1989).
6. Pitzer, K. S., "Thermodynamics of Electrolytes," *J. Phys. Chem.*, **77**(2), 268-277(1973).
7. Bieling, V., Kurz, F., Rumpf, B. and Maurer, G., "Simultaneous Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Aqueous Solution of Sodium Sulfate in the Temperature Range 313-393K and Pressure up to 3 MPa," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1449-1460(1995).
8. Kurz, F., Rumpf, B. and Maurer, G., "Vapor-Liquid-Solid Equilibria in the System NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O from Around 310 to 470 K: New Experimental Data and Modeling," *Fluid Phase Equilibria*, **104**, 261-275(1995).
9. Van Krevelen, D. W., Hofijzer, P. J. and Huntjens, F. J., "Composition and Vapour Pressures of Aqueous Solutions of Ammonia, Carbon Dioxide, and Hydrogen Sulphide," *Rec. Trav. Chim. Pays-bas*, **68**, 191-216(1949).
10. Shen, K.-P. and Li, M.-H., "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine," *J. Chem. Eng. Data*, **37**(1), 96-100(1992).
11. Li, M.-H. and Chang, B.-C., "Solubilities of Carbon Dioxide in Water + Monoethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol," *J. Chem. Eng. Data*, **39**(3), 448-452(1994).
12. Seo, D.-J. and Hong, W. H., "Solubilities of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Diethanolamine and 2-Amino-2-methyl-1-Propanol," *J. Chem. Eng. Data*, **41**(2), 258-260(1996).