

온도에 따른 암모니아 용액에 의한 CO₂ 포집 반응의 변화 양상

김수연 · 최예슬 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경공학과

Variation of the CO₂ Capture Reaction by Ammonia Solution with Temperature

Soo-Yeon Kim · Ye-Seul Choi · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
(Received 30 September 2011, Revised 4 November 2011, Accepted 7 November 2011)

Abstract

The features of the capture reaction of CO₂ by ammonia solution have been investigated along with the effect of temperature on the reaction based upon computer program-utilizing calculation and thermodynamic estimation. The stable region of CO₃²⁻ was observed to increase with temperature and the change of the stable region of CO₃²⁻ with temperature was greater than the temperature variation of the stable region of other carbonate species. The distribution diagram for NH₄⁺ - NH₃ system was constructed and the rise of temperature resulted in the decrease of the stability of NH₄⁺ ion, which was thought to be due to the endothermic nature of its acidic dissociation. Considering the introduction of Ca²⁺ ion in the carbon capture reaction by NH₄⁺, the temperature was observed to be important in the determination of the order of reaction between carbonate ion and these cations. The removal process of CO₂ gas by ammonia solution was presumed to occur in open system and the temperature variations of the concentration of carbonate system species along with their total concentration were calculated for the proper control and design of the real process.

keywords : Ammonia solution, CO₂ capture, Temperature, Thermodynamic estimation

1. 서론

전 세계적으로 산업화와 개발 위주의 경제성장이 진행됨에 따라 지구의 자정능력이 저하되고 환경이 악화됨으로써, 기후변화와 같이 범지구적인 차원의 대응을 요하는 환경문제가 발생하게 되었다. 인간의 활동이 기후에 영향을 미치기 시작한 1970년경부터 지난 2004년 사이 지구 온실기체 배출증가량은 70%에 달하며, 이로써 인위적인 요인과 자연적인 요인에 의해 기후변화가 분명히 발생하고 있다(IPCC, 2007). 대기 중의 열을 흡수하고 저장함으로써 온실 효과를 유발하는 온실기체는 메탄(CH₄)과 염화불화탄소(CFCs), 그리고 아산화질소(N₂O) 등이 있지만, 이 가운데에서도 이산화탄소의 온실효과 기여도가 65% 정도로 가장 큰 편이다(IPCC, 2007). 따라서 전 세계적으로 이산화탄소를 줄이기 위한 많은 협상과 논의가 이루어지고 있으며, 우리나라 역시 저탄소 정책을 수립함으로써 온실기체 감축과 기후변화 적응에의 노력을 다하고 있다. 이러한 흐름에 따라 UN 등의 국제기구와 많은 국가들이 자국의 온실기체 저감을 위한 기술개발을 확보하기 위한 노력을 기울이고 있다(김정인과 김진욱, 2008). 이의 일환으로 정부와 기업들은 신재생에너지로의 대체, 에너지효율의 향상, 그리고 이산화탄소

포집저장 등의 기술을 통하여 기후변화에 대응하는 방법을 모색하고 있는 바, 이 중 대기 이산화탄소 농도 안정화에 필요한 온실기체 저감량의 약 14~19% 정도가 이산화탄소 포집저장기술에 의해 달성될 것으로 간주되고 있다(서봉국 등, 2011; 위정호 등, 2008; IEA, 2008).

이산화탄소 포집저장기술은 인위적인 요인 및 태양활동이나 화산활동, 그리고 생물권·대기권·수권·빙권·지권의 5가지 기후 시스템의 상호작용을 포괄하는 자연적인 요인에 의해 발생한 이산화탄소를 포집(capture)하고, 이를 저장 또는 격리함으로써 대기로 배출하지 않고 처리하는 기술을 총칭한다. 그리고 이는 크게 연소 후(post-combustion) 포집 기술, 연소 전(pre-combustion) 포집기술, 그리고 순산소연소(oxyfuel combustion) 포집기술로 분류될 수 있다(이창근, 2009; Damen et al., 2006; Gibbins and Chalmers, 2008; Kaggerud et al., 2006; Pires et al., 2011; Thiruvenkatachari et al., 2009; Valenti et al., 2009). 기존 발전소에 상대적으로 유용하게 적용될 수 있는 연소 후 포집기술은 습식아민 기술, 암모니아기술, 분리막기술, 그리고 건식흡수기술 등으로 세분될 수 있다. 그 중 암모니아를 기반으로 한 이산화탄소 포집 기술은 아민기반기술과 같은 다른 포집 공정에 비해 상대적으로 더 경제적인 기술인 것으로 파악되고 있으나, 휘발성이 높은 암모니아의 특성 상 온도가 높아질수록 암모니아가 휘발되는 양이 증가하여 공정에 불리한 영향을 미칠 수 있으므로 공정의 온도를 낮게 유지해야 한다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

한편, 암모니아는 아민에 비해 산소 및 기타 무기 불순물들에 의한 분해도가 낮은 특성을 가진다(Zhuang et al., 2011). 그러므로 암모니아를 기반으로 한 탄소포집 기술에는 아민을 기반으로 한 기술 대비 단지 절반 정도의 재생 에너지만이 필요한 것으로 간주되고 있다(Rackley, 2010; Strube et al., 2011). 또한, 암모니아의 우수한 흡수성으로 인하여 낮은 농도의 경우에도 상대적으로 더 높은 포집 효율을 기대할 수 있는 것으로 사료된다(Strube et al., 2011). 그러나 대규모 처리에의 적용 및 상용화에의 비용 절감 차원에서 한계가 있으며, 이에 대한 연구가 상대적으로 미미한 것으로 간주되고 있다.

본 연구에서는 암모니아 용액에 의한 이산화탄소 포집 반응에서 암모니아 및 이산화탄소의 평형 반응을 이해하고 온도변화에 따른 암모니아와 탄산 평형 반응의 변화를 분포 모식도를 통해 검토하였다. 또한, 동시에 발생할 수 있는 서로 다른 탄소 포집 반응의 온도에 따른 변화를 열역학적으로 고찰하였으며, 이로부터 실제 공정이 이루어지는 열린계에서의 온도에 따른 CO₂ 및 탄산계의 변화 양상 해석에 대한 개연성을 검토하였다. 특히 기존의 관련 연구에서 거의 고려되고 있지 않은 포집 반응에 미치는 온도의 영향을 정량적으로 고찰함으로써, 보다 명확하고 체계적인 암모니아 용액에 의한 대기 중 이산화탄소 제거 공정의 해석을 도모하였다. 이는 차후 이산화탄소 포집 거동을 예측하고 최적 포집 조건의 경제성과 효율을 논의하기 위한 기초적 자료를 제공함으로써, 본 연구 내용을 기반으로 한 이산화탄소 포집 기술이 전 세계적인 기후변화 대응책의 한 일환으로 작용할 수 있을 것으로 기대된다.

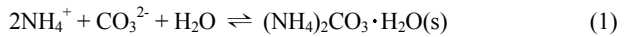
2. 연구방법

2.1. Visual MINTEQ에 의한 분포 모식도 산정

Visual MINTEQ은 자연 수계에서의 수작, 금속류의 화학종 분포, 그리고 용해도 평형 등 화학적 평형 모델을 계산하는 프로그램으로서, 매우 복잡한 화학적 평형을 간편히 모델링할 수 있기 때문에 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 CO₂가 수중에 용해되어 형성되는 H₂CO₃^{*} 및 이의 해리에 의해 형성되는 HCO₃⁻와 CO₃²⁻의 pH에 따른 이온화율의 변화를 Visual MINTEQ 3.0을 이용하여 검토하였다. pH 간격은 0.5단위로 검토되었으며 대기 중 CO₂ 기체의 농도인 350 µg/L 및 298 K에서의 헨리 상수를 고려하여 탄산계의 총 농도는 1×10⁻⁵ M로 설정하였다. 또한 온도가 탄산계에 미치는 영향을 파악하기 위해, 온도에 따른 이온화율의 변화 거동을 고찰해보았다. 이를 통해 온도변화에 따른 시스템 포인트의 변화 양상을 알아본 바, 이의 보다 면밀한 파악을 위해 시스템 포인트에 해당하는 pH값을 소수점 둘째자리까지 도출하였다.

NH₄⁺는 CO₃²⁻와 반응하여 수화물 상태의 고체를 생성하며(식 (1)), 이 반응에 의해 탄소 포집이 이루어지게 된다(Darde et al., 2009). 따라서 탄소포집에 미치는 온도의 영향을 고려하기 위해서는 NH₄⁺에 대해서도 온도변화에 따른

이온화율 및 시스템 포인트 등의 변화 양상을 살펴볼 필요가 있는 바, 탄산계의 경우와 동일한 방법으로 검토해보았다.



2.2. 열역학 계산

H₂CO₃^{*}, HCO₃⁻, 그리고 CO₃²⁻는 수중 다른 이온종들이 존재할 경우 이들과 반응을 하며 이에 의해 암모니아 용액에 의한 포집 반응이 영향을 받게 된다. 암모니아 용액에 의한 이산화탄소 포집 반응은 근본적으로 CO₂ 기체의 용해에 의해 형성되는 산성 물질이 암모니아 용액에 의해 중화되는 산/염기 중화 반응이다. 암모니아와 더불어 이산화탄소 포집 공정에 효율적으로 적용될 수 있는 물질로 탄산칼슘(CaO)이 고려될 수 있다. CaO은 현재 여러 산업에 광범위하게 적용되고 있는 광물질로서 경제성 및 반응 효율 측면에서 CO₂의 용해에 의해 형성되는 탄산계 이온종들을 효과적으로 중화시킬 수 있는 적절한 물질로 간주할 수 있다. 본 연구에서는 암모니아 용액에 의한 이산화탄소 포집 과정에서 암모니아 대체물질로서의 CaO의 활용 가능성을 파악하기 위해 이에 의한 중화 반응이 병행될 경우의 온도에 따른 반응 특성을 검토해보고자 하였다.

CaO의 첨가에 의한 이산화탄소 포집 반응은 CaO의 수화 반응에 의해 형성되는 Ca²⁺ 이온과 CO₂ 기체의 용해에 의해 형성되는 CO₃²⁻와의 CaCO₃ 형성반응(식 (2))에 의한 것으로 생각할 수 있다.



또한, CO₃²⁻는 앞서 식 (1)에서 제시한 바와 같이 NH₄⁺와도 반응하므로, 두 반응은 서로 경쟁적으로 진행되는 것으로 고려될 수 있다(Fig. 1). 따라서 두 반응의 열역학 자료를 이용한 열역학 계산을 통해 반응의 특성을 파악함으로써, 두 반응에 의한 이산화탄소 포집량의 상대적 비교가 가능할 것으로 간주하였다. 열역학 계산에 의해 도출된 ΔH°로부터의 온도변화에 따른 두 반응의 진행 양상의 변화 및 관련 반응들의 깃스 자유 에너지의 변화로부터의 반응간 선행 가능성에 대한 고찰을 통해 각 반응의 특성에 대

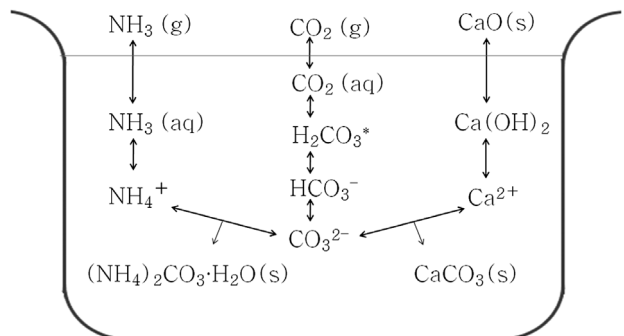


Fig. 1. Scheme of the competitive reactions occurring in aqueous environment for the capture of CO₂(g) by Ca²⁺ and NH₄⁺.

한 검토를 수행하였다. 또한 NH_4^+ , Ca^{2+} , 그리고 CO_3^{2-} 의 온도변화에 따른 농도를 평형반응 및 깁스 자유 에너지에 의거한 열역학 계산을 통해 산출하였다. 열역학 계산 과정에서 사용된 자료는 현재 관련 연구과정에서 가장 광범위하게 인용되고 있는 자료 등에 의거하여 반응의 계산결과에 대한 신뢰성을 제고시키고자 하였다(Lide, 2006; Stumm and Morgan, 1996).

2.3. 탄소 포집 반응계

실제 암모니아 용액에 의한 탄소 포집 공정은 대기의 CO_2 를 물로 이동시킴으로써 형성되는 과정이며, 이는 열린계 조건에서 진행되는 반응이라 할 수 있다. 따라서 실제 열린계에서 H_2CO_3^* , HCO_3^- , 그리고 CO_3^{2-} 의 농도 및 이들의 총합으로 2.1.에서 설정한 C_T 의 pH 및 온도에 따른 변화를 검토하였다.

열린계에서의 H_2CO_3^* , HCO_3^- , 그리고 CO_3^{2-} 의 농도는 CO_2 용해에 대한 헨리 상수와 산해리 상수를 이용해 산정하였으며, 이에 따른 pC-pH 그래프를 도출하였다. 온도에 따른 관련 평형상수의 변화는 반트 호프 식을 통해 보정하였고, 이 결과에 의거하여 헨리 상수와 산해리 상수를 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄산계 및 NH_4^+ - NH_3 의 분포 모식도

기체상의 이산화탄소를 제거하기 위해 CO_2 를 수중에 용해시키면 그 일부가 탄산으로 전환되며, 식 (3) 및 (4)에

제시된 바와 같이 이 과정에서 생성된 H_2CO_3^* 가 순차적으로 해리하여 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 를 형성한다. 그리고 이 전 과정은 온도의 변화에 따라서 정량적으로 진행되게 된다.

$$\text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-, K_{a,1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (3)$$

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}, K_{a,2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (4)$$

CO_2 의 용해에 의해 생성된 H_2CO_3^* 및 이의 해리에 의해 형성된 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 를 총칭하여 탄산계라고 하며, 이들의 상대적인 양은 온도가 일정할 경우 pH의 함수로 결정된다. 어느 특정 물질이 수중에서 반응을 일으켜 이의 결과로 여러 화학종들이 형성될 때, 이들 화학종들의 전체 농도에 대한 특정 화학종의 농도의 비를 이온화율(α)이라고 하며, 일반적으로 pH에 따른 화학종들의 이온화율을 제시한 것을 분포 모식도라 한다(Snoeyink and Jenkins, 1980). 분포 모식도는 열역학자료에 의해 도출되고 탄산계를 포함한 일반적인 화학반응에 대한 열역학 data가 298K에 해당함을 고려할 때, 온도가 달라짐에 따라 분포 모식도 또한 변화하게 될 것으로 간주할 수 있다.

Fig. 2는 25~70°C 구간에서 탄산계 수용액에 대해 온도 변화에 따른 이의 분포 모식도들을 나타낸 결과이다. 이로 부터 알 수 있는 바와 같이 온도에 따른 각 이온의 농도 변화로 인해 이온들의 안정 영역이 미소하나마 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, CO_3^{2-} 의 α 를 나타내는 곡선의 온도에 따른 변화양상이 다른 이온 종들의 경우에 비해

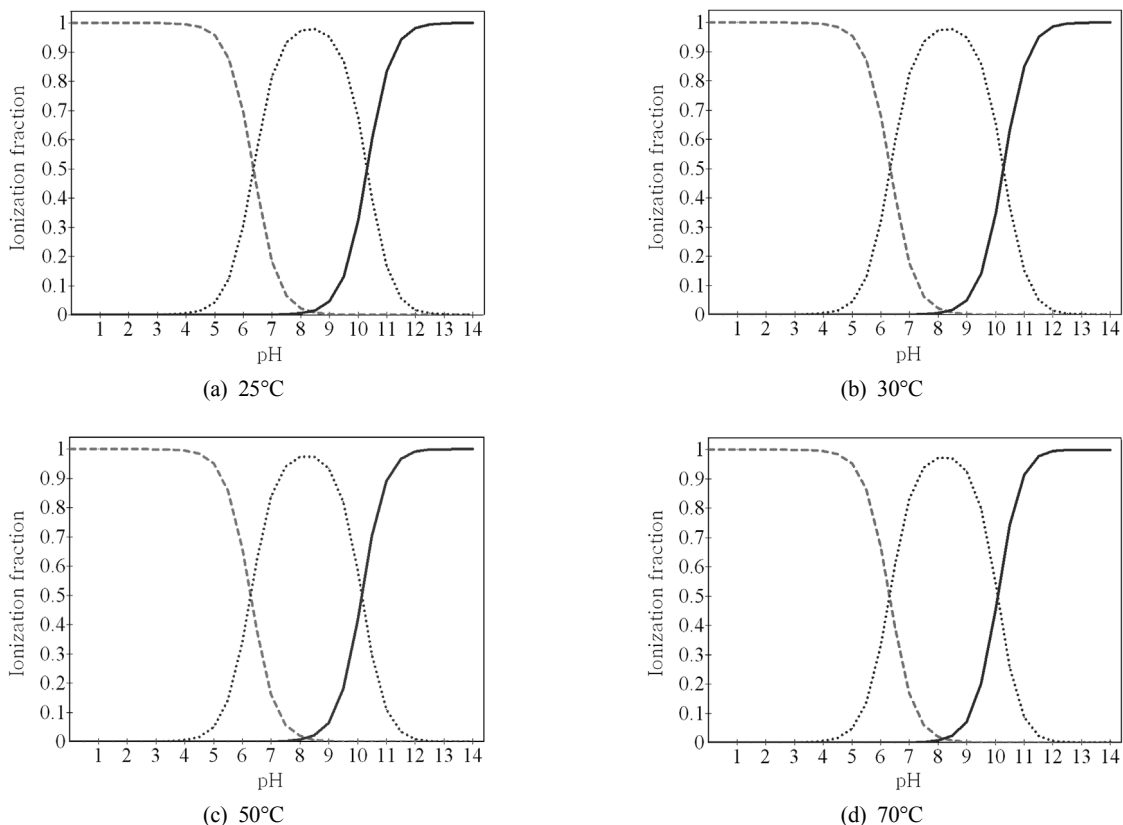


Fig. 2. The distribution diagrams for carbonate system at various temperatures (H_2CO_3^* : ---, HCO_3^- : ···, CO_3^{2-} : —)

상대적으로 크게 나타나고 있는 바, 온도가 증가할수록 pH가 감소하는 방향으로 α 를 나타내는 곡선이 이동함을 확인할 수 있다. 이는 온도의 증가에 따라서 HCO₃⁻로부터 CO₃²⁻가 유도되는 2차 해리반응이 1차 해리반응에 비해 상대적으로 더 큰 비중으로 진행됨으로써 전반적인 total dissociation이 활발하게 이루어져 CO₃²⁻의 농도가 증가한 것으로 파악된다.

온도변화에 따른 각 화학종들의 변화를 더욱 더 명확히 파악하기 위하여, 탄산계의 시스템 포인트의 변화를 30°C부터 90°C까지 보다 세밀한 10°C 간격의 조건에서 검토하였다. 시스템 포인트란 수화 반응의 결과로 형성된 화학종들의 이온화율이 서로 동일한 수치를 보이는 pH를 의미하는 바(Snoeyink and Jenkins, 1980), 일염기산 혹은 일산염기와 같이 해리 후 형성되는 H⁺ 및 OH⁻ 이온의 수가 한 개인 경우에는 시스템 포인트는 수치적으로 산/염기해리 상수의 음의 로그값과 일치하게 된다. 본 연구에서 고려되고 있는 H₂CO₃^{*}는 식 (3) 및 (4)에 제시된 반응과 같이 두 단계의 이온화과정을 거치므로 시스템 포인트가 두 개이며 그 값은 각각 수치적으로 -log K_{a,1} 및 -log K_{a,2}와 동일한 pH이다. 이 중 H₂CO₃^{*}와 HCO₃⁻간의 평형 반응에 해당하는 첫 번째 시스템 포인트는 온도가 변화함에 따라 그 증감의 폭이 미소한 것으로 파악된 반면, HCO₃⁻ 및 CO₃²⁻간의 평형에 의한 두 번째 시스템 포인트는 온도가 증가할수록 상대적으로 크게 감소하는 특성을 나타내었다(Fig. 3).

온도가 변화에 따라 이처럼 다른 경향성을 나타내는 탄산계의 두 시스템 포인트로부터, 온도가 탄산계 변화 양상에 미치는 영향의 심화적인 해석을 시도하였다. 우선, 각 온도(T)에 따른 시스템 포인트와 표준 상태인 25°C에서의 시스템 포인트 간 차이를 첫 번째 및 두 번째 시스템 포인트에 대하여 각각 산출하였고, 첫 번째 시스템 포인트 간 차이의 절대값에 대한 두 번째 시스템 포인트 간 차이의 절대값 비를 변이비율(variation ratio)이라 명명하였다(식 (5)). 이를 25°C를 기준으로 한 온도차이(ΔT)에 따른 그래프로 나타낸 것이 Fig. 4이다.

$$\text{variation ratio} = |S_{C,T} - S_{C,0}| / |S_{H,T} - S_{H,0}| \quad (5)$$

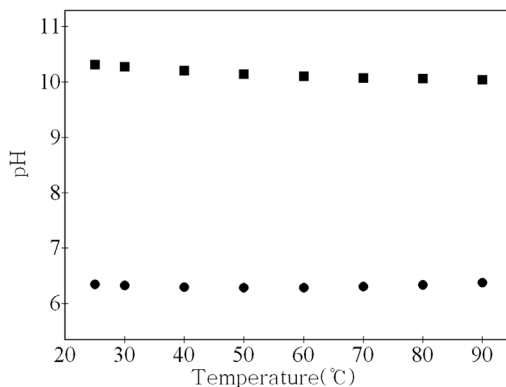


Fig. 3. The variation of two system points of carbonate system with temperature (H₂CO₃^{*} - HCO₃⁻ system point: ●, HCO₃⁻ - CO₃²⁻ system point: ■).

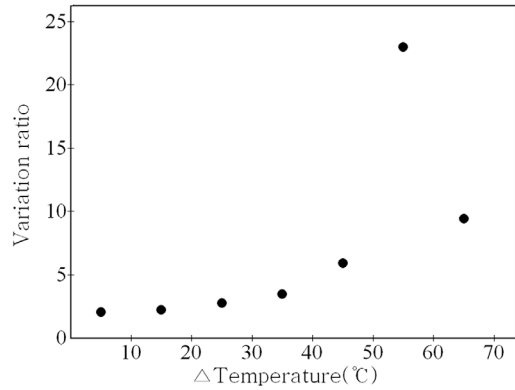
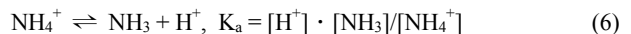


Fig. 4. The change of variation ratio of carbonate system according to temperature difference based upon 25°C.

- S_{H,T} : T°C에서의 H₂CO₃^{*} - HCO₃⁻ 시스템 포인트
- S_{H,0} : 25°C에서의 H₂CO₃^{*} - HCO₃⁻ 시스템 포인트
- S_{C,T} : T°C에서의 HCO₃⁻ - CO₃²⁻ 시스템 포인트
- S_{C,0} : 25°C에서의 HCO₃⁻ - CO₃²⁻ 시스템 포인트

변이비율은 온도차이가 커질수록 증가하다가 온도차이가 55°C인 부근에서 최댓값을 보인 후 급격히 감소하였다. 이는 80°C 부근에서의 첫 번째 시스템 포인트 값이 25°C에서의 그 값과 비슷하여 차이가 거의 나지 않는 반면, 두 번째 시스템 포인트의 온도별 차이의 절대값은 계속 증가하였기 때문이다. 따라서 25°C 이상 90°C 이하의 범위 중 80°C 부근에서 첫 번째 시스템 포인트에 비해 두 번째 시스템 포인트가 온도변화의 상대적인 영향을 가장 많이 받으며, 이는 실제 CO₃²⁻를 통한 탄소 포집 공정 조절 시 중요한 변수 중 하나로 작용할 것으로 예상된다.

암모니아 기체가 수중에 용해되어 생성된 NH₄⁺는 H₂CO₃^{*}와 마찬가지로 물의 pH에 따라 H⁺를 해리시키며(식 (6)), 정반응이 진행될수록 CO₃²⁻와 반응할 수 있는 NH₄⁺의 농도는 감소하게 된다.



앞서 언급한 바와 마찬가지로 암모니아 용액에 의한 탄소 포집 반응에 미치는 온도의 영향을 파악하기 위해 온도에 따른 NH₄⁺의 농도변화를 검토할 필요가 있는 바, 이를 위해 NH₄⁺ - NH₃의 온도에 따른 분포 모식도를 작성하였다(Fig. 5). NH₄⁺의 α 를 나타내는 곡선은 온도가 증가함에 따라 전반적으로 pH가 감소하는 방향으로 이동하는 것으로 파악되었으며, 이는 곧 NH₄⁺ - NH₃의 시스템 포인트가 감소했음을 의미한다(Table 1). 즉, 온도가 높아질수록 NH₄⁺의 농도가 감소한 바, 이는 NH₄⁺와 반응하여 포집될 수 있는 CO₃²⁻의 농도가 증가한 것과는 상반된 결과를 나타내었다.

3.2. 열역학 계산

식 (1) 및 (2) 반응의 온도변화에 따른 진행 양상을 검토해보기 위해 각 반응식의 정방향 ΔH° 를 계산한 결과 각각 -6.13kJ/mol, -0.1kJ/mol의 값을 얻었다. 두 수치 모두 0

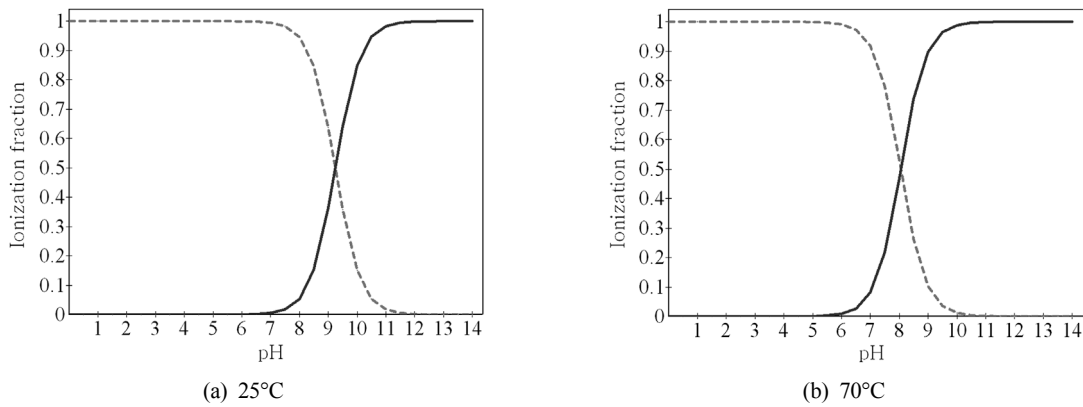


Fig. 5. The distribution diagrams for NH₄⁺ - NH₃ system at different temperatures (NH₄⁺: ---, NH₃: —).

Table 1. Variation of pH corresponding to NH₄⁺ - NH₃ system point with temperature

Temperature(°C)	25	30	50	70
System point				
pH	9.25	9.10	8.54	8.05

보다 작은 값이므로 발열반응임을 확인할 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 두 반응 모두 그 진행에 있어 부정적인 영향을 받게 된다. 따라서 온도가 증가할수록 NH₄⁺와 Ca²⁺에 의한 탄소 포집 효과는 감소할 것으로 예상된다.

다음으로 두 반응 간의 ΔG를 비교하기 위하여 아래의 식을 이용하여 그 값을 도출하였으며, 식 (1)의 Q를 Q₁, 식 (2)의 Q를 Q₂라 나타내었다(식 (7)~(9)). 또한 이온 강도를 0으로 간주하여 각 이온들의 활동도와 농도를 동일한 값으로 계산하였다.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \tag{7}$$

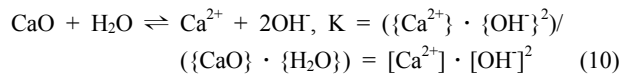
$$Q_1 = \frac{\{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})\}}{\{[\text{NH}_4^+]^2 \cdot \{\text{CO}_3^{2-}\}} = \frac{1}{([\text{NH}_4^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}])} \tag{8}$$

$$Q_2 = \frac{\{\text{CaCO}_3(\text{s})\}}{\{[\text{Ca}^{2+}] \cdot \{\text{CO}_3^{2-}\}} = \frac{1}{([\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}])} \tag{9}$$

식 (1) 및 (2)에서 표준 상태에서 생성물이 안정한 상태 일 때의 ΔG° 값이 0임을 고려할 때, 식 (7)은 ΔG = RTlnQ로 표현할 수 있다. 식 (1)과 (2)의 반응이 동시에 일어나고 온도 및 CO₃²⁻의 농도가 같다는 조건 하에서, ΔG의 상대적인 크기는 식 (8)의 [NH₄⁺] 및 식 (9)의 [Ca²⁺]로부터 결정된다. 따라서 이 두 반응에 영향을 미치는 NH₄⁺와 Ca²⁺의 농도 외에 다른 요인은 일정하다고 간주할 경우, NH₄⁺와 Ca²⁺의 상대적인 농도 비교를 통해 반응 간의 선행 가능성을 제시하는 것이 가능할 것으로 고려할 수 있다. 식 (1) 및 (2)의 ΔG를 각각 ΔG₁, 그리고 ΔG₂라 할 때, [NH₄⁺] > ([Ca²⁺]/e)^{0.5}인 조건에서는 ΔG₁ < ΔG₂인 결과가 도출되는 바, 상기 조건에서는 NH₄⁺로 인한 탄소 포집 반응성이 Ca²⁺로 인한 것보다 상대적으로 더 우세하게 진행될

것으로 예측할 수 있다. 따라서 암모니아 용액에 의한 CO₂ 제거 시, Ca²⁺를 동시에 사용하고자 할 경우 이러한 열역학적 계산 결과 및 경제성 등을 고려하여 반응 조건을 설정함이 가능할 것으로 판단할 수 있다.

상기 3.1의 결과와 그 해석으로부터, 온도가 변함에 따라 식 (1)의 반응물인 CO₃²⁻와 NH₄⁺의 농도변화는 상반된 경향성을 나타내는 것으로 파악된 바, 탄소 포집 반응의 효율성에 영향을 미치는 이 두 이온과 식 (2)에서의 반응물인 Ca²⁺의 온도변화에 따른 정량적인 농도변화의 경향성을 고찰하였다. Fig. 1에 따르면 CaO는 수중에서 Ca(OH)₂를 형성하고, 이는 해리반응을 통해 Ca²⁺를 생성한다(식 (10)).



따라서 식 (10)의 평형상수와 H₂CO₃^{*}로부터 CO₃²⁻가 형성되는 식 (3) 및 (4)의 평형상수, 그리고 NH₄⁺의 농도와 관련된 식 (6)의 평형상수를 식 (11)의 열역학 계산에 반영하여 온도변화에 따른 K를 산출함으로써 각 이온의 농도를 도출할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \tag{11}$$

이러한 계산 과정에서 H₂CO₃^{*}의 농도는 25°C일 때 CO₂ 기체의 분압과 기체/액체(물) 간의 평형이 고려된 값인 1×10⁻⁵M로 설정하였다. 또한, 식 (11)의 평형상수 K를 통한 각 이온들의 농도 산출 시, H⁺ 및 OH⁻의 농도가 계산의 결과에 직접적으로 영향을 미치는 바, 공정의 적합성 및 CO₃²⁻의 농도 등을 고려한 pH 7 및 pH 11의 조건에서 각 이온들의 온도에 따른 농도변화를 검토하여 탄소제거반응에 미치는 온도의 영향을 파악하고자 하였다. Fig. 6은 이러한 계산의 결과를 그래프로 나타낸 것으로, 계산 과정에서 암모니아의 농도는 앞서 설정된 H₂CO₃^{*}의 농도 및 이와 반응비를 고려한 농도인 2×10⁻⁵M과, 기존 연구에서 제시되었던 암모니아용액을 이용한 탄소 포집 시 최적의 농도조건인 20wt.%를 설정하였다(Zhuang et al., 2011).

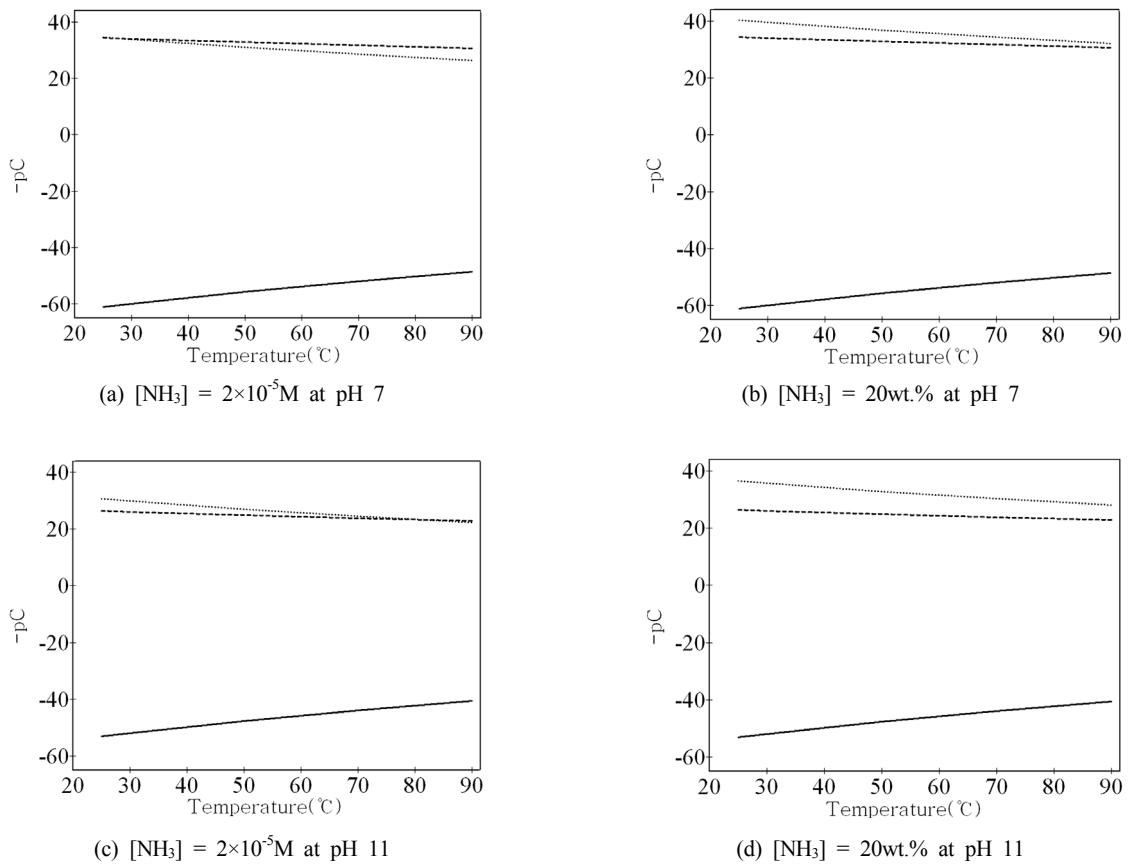


Fig. 6. The variations of the concentration of NH₄⁺ (···), Ca²⁺ (---), and CO₃²⁻ (—) with temperature in several conditions.

Fig. 6으로부터 온도 및 pH가 각각 증가함에 따라 NH₄⁺ 농도 감소 및 CO₃²⁻ 농도 증가의 결과가 도출된 것을 확인할 수 있으며, 이는 상기 3.1의 결과와 상응함을 확인할 수 있다. 온도 증가에 따른 Ca²⁺의 농도는 감소하는 것으로 파악되었는데, 이의 감소율은 NH₄⁺ 농도의 감소율보다 작은 것으로 파악되었다. 따라서 NH₄⁺가 Ca²⁺보다 온도변화에 상대적으로 더 민감하게 영향을 받는다고 간주할 수 있는 바, 이는 실제 암모니아에 의한 탄소 포집 공정 시 온도와 농도를 조절하는 데 중요한 변수로 작용할 것으로 예상된다. 한편, NH₃의 농도 설정에 따라 NH₄⁺의 농도가 달라지므로, NH₃의 농도를 높이는 것이 CaO의 농도를 높이는 것보다 탄소 포집 반응의 효율을 상대적으로 더 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 이는 NH₃와 비교 시 CaO의 물에 대한 상대적으로 낮은 용해성에 관계되는 사항이며, 또한 유체인 NH₃와 물(액체) 간의 유사균질(pseudo-homogeneous) 반응의 생성물인 NH₄⁺의 농도 증가분이 식 (10)에서 고체인 CaO와 액체인 H₂O 간의 불균질(heterogeneous) 반응을 통해 생성된 Ca²⁺의 농도 증가분에 비해 상대적으로 클 것으로 판단되기 때문이다. 한편, pH에 따른 Ca²⁺와 CO₃²⁻, 그리고 NH₄⁺에의 농도 변화에 의해서도 탄소 포집 반응이 영향을 받을 것으로 고려할 수 있는 바, 특히 pH 11과 같은 강염기 조건의 경우 식 (6)에서 제시된 반응이 정방향으로 진행될 것이며, 이는 암모니아 용액에 의한 탄소포집반응에 부정적인 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있

다. 따라서 NH₄⁺ 및 Ca²⁺에 의한 이산화탄소 포집이 경쟁적으로 진행되는 반응임을 고려할 때, 적절한 공정 조건 도출을 위해서는 pH 조건 역시 중요한 요인으로 작용하게 될 것으로 사료된다.

3.3. 열린계에서의 탄산계

상기 도출된 결과들을 실질적인 탄소 포집 공정에 적용하기 위해서는 CO₂의 인위적인 주입을 통한 열린계에서의 반응 양상을 고려하여야 한다. 따라서 열린계 조건에서 온도변화에 따라 달라지는 CO₂의 용해거동 및 이에 따른 탄산계의 변화를 검토할 필요가 있을 것으로 사료된다. 이때, 온도에 따른 수증 CO₂ 농도의 변화는 헨리의 법칙에 의거하여 산출될 수 있다(식 (12)).

$$c = K_H \cdot P \tag{12}$$

- c : 용질의 농도
- K_H : 헨리 상수
- P : 용액 위의 기체상에서의 용질의 분압

대기를 구성하는 모든 기체의 분압이 온도에 따라 일정한 양상으로 변화한다고 가정하면 온도에 따른 수증 CO₂의 농도변화는 헨리 상수의 변화만을 고려하여 예측할 수 있다. 헨리 상수를 포함한 대부분의 평형상수는 표준 상태

인 25°C에서의 값이 제시되어 있으므로 실제 다른 온도에서 진행되는 반응에 대한 평형상수는 다음의 반트 호프 식을 통해 보정할 필요가 있다.

$$\ln(K_1/K_2) = (\Delta H^\circ/R) \cdot (1/T_2 - 1/T_1) \quad (13)$$

- K_1 : 절대온도 T_1 에서의 평형 상수
- K_2 : 절대온도 T_2 에서의 평형 상수
- ΔH° : 표준 엔탈피 변화
- R : 기체 상수

Table 2는 수중 이산화탄소 용해반응에 대한 헨리 상수의 온도별 값을 식 (13)에 의해 계산한 결과이며, 이로부터 온도가 증가함에 따라 헨리 상수가 작아짐으로써 기체상태의 CO_2 가 물에 용해되는 양이 감소함을 알 수 있다. 따라서 헨리의 법칙만을 고려할 경우에는 온도의 증가는 탄소 포집 효율의 저감으로 이어지게 될 것으로 사료된다. 그런데, 탄소 포집 반응의 전체 과정을 고려할 때 이산화탄소의 용해반응에 대한 온도의 영향 뿐 아니라 용해된 이산화탄소에 의해 형성되는 탄산의 해리반응에 미치는 온도의 영향 또한 고려되어야 할 필요가 있다. Table 3은 반트 호프 식을 이용하여 $H_2CO_3^*$ 의 1차 및 2차 해리반응에 대한 평형상수를 도출한 결과인 바, 이로부터 $H_2CO_3^*$ 의 해리정도는 온도에 따라 증가됨을 파악할 수 있다. 즉, 온도가 높아질수록 $H_2CO_3^*$ 의 이온화는 촉진되며 이의 결과에 의해 형성되는 HCO_3^- 및 CO_3^{2-} 의 농도변화에 의해서도 탄소포집 반응은 영향을 받을 것으로 예측할 수 있다.

상기 언급한 바와 같이 열린계에서 기체상태의 이산화탄소의 거동은 헨리의 법칙에 의거한 대기와 물 간 CO_2 기체의 평형 및 이에 따른 탄산계 평형 반응을 모두 고려함으로써 파악할 수 있는 바, 아래의 평형반응에 대한 계산식을 이용하여 탄산계를 구성하는 이온종들의 농도 및 이들의 총 농도를 산정할 수 있다. 즉, 식 (14)는 기체 용해 반응의 평형상태에 의거하여 도출되는 $[H_2CO_3^*]$ 의 pC, 그리고 식 (16) 및 식 (18)은 식 (15)와 식 (17)에서 단계적 해리반응의 평형상수를 이용하여 표현되는 $[HCO_3^-]$ 및

$[CO_3^{2-}]$ 의 pC, 그리고 식 (19)는 앞의 식들에서 도출된 탄산계 이온종들의 총 농도를 나타내고 있다.

$$-\log[H_2CO_3^*] = -\log(K_H \cdot P) \quad (14)$$

$$[HCO_3^-] = ([H_2CO_3^*] \cdot K_{a,1})/[H^+] = (K_H \cdot P \cdot K_{a,1})/[H^+] \quad (15)$$

$$-\log[HCO_3^-] = pH + pK_{a,1} - \log(K_H \cdot P) \quad (16)$$

$$[CO_3^{2-}] = ([HCO_3^-] \cdot K_{a,2})/[H^+] = (K_H \cdot P \cdot K_{a,1} \cdot K_{a,2})/[H^+]^2 \quad (17)$$

$$-\log[CO_3^{2-}] = 2pH + pK_{a,1} + pK_{a,2} - \log(K_H \cdot P) \quad (18)$$

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (19)$$

Fig. 7은 이러한 계산과정을 거쳐 산출된 25°C에서의 탄산계 이온종 및 이들의 총 농도의 pH에 따른 변화양상을 pC-pH 다이어그램 상에 제시한 것이다. 이 때, $H_2CO_3^*$ 의 농도는 앞서 언급한 바와 같이 25°C에서 평형상태의 이산화탄소 기체 용해도에 의거한 $1 \times 10^{-5} M$ 로 설정하였다. 이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, HCO_3^- 및 CO_3^{2-} 의 농도는 열린계에서 pH가 상승함에 따라 증가하며 pH에 따른 농도의 증가율은 HCO_3^- 에 비해 CO_3^{2-} 가 더 큰 것으로 파악되었다. 또한 pH 6.5 및 8.5 근처에서부터 $[HCO_3^-]$ 와 $[CO_3^{2-}]$ 가 각각 $[H_2CO_3^*]$ 를 상회하는 것으로 검토되었으며, 이에 의거하여 탄산계 이온종들의 총 농도, C_T 는 pH 5.5 부근에서 양의 기울기를 가지는 직선의 형태로 변화하는 것으로 파악되었다. 이러한 C_T 의 변화양상은 대기로부터 수중으로 용해되는 이산화탄소 기체의 양을 정량적으로 나타내고 있는 바, 이러한 열린계에서의 pH에 따른 이산화탄소 총 용해량의 변화에 대한 검토 결과는 탄소 포집 공정의 설계 및 운영에 있어서 의미있는 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

암모니아 용액에 의한 탄소 포집 공정의 효율은 탄산계 이온종들의 온도에 따른 농도 변화에 의해 직접적인 영향

Table 2. Henry's constants for the dissolution reaction of carbon dioxide gas into water at different temperatures

Temperature(°C)	25	30	50	70
Henry's constants				
K_H	$10^{-1.47}$	$10^{-1.53}$	$10^{-1.73}$	$10^{-1.92}$

Table 3. Acid dissociation constants of carbonic acid at various temperatures

Temperature(°C)	25	30	50	70
Acid dissociation constants				
$K_{a,1}$	$10^{-6.35}$	$10^{-6.33}$	$10^{-6.25}$	$10^{-6.17}$
$K_{a,2}$	$10^{-10.33}$	$10^{-10.29}$	$10^{-10.13}$	$10^{-9.99}$

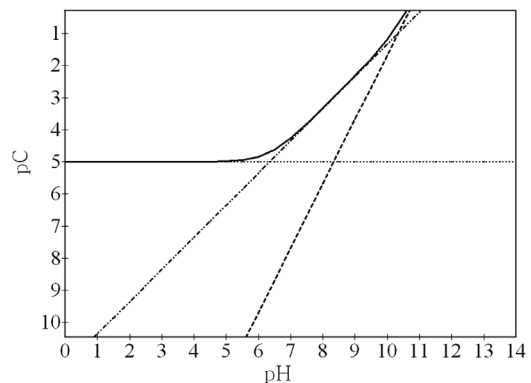


Fig. 7. The change of pC for carbonate species according to pH in open system at 25°C (C_T : —, $H_2CO_3^*$: ···, HCO_3^- : - · - ·, CO_3^{2-} : ---).

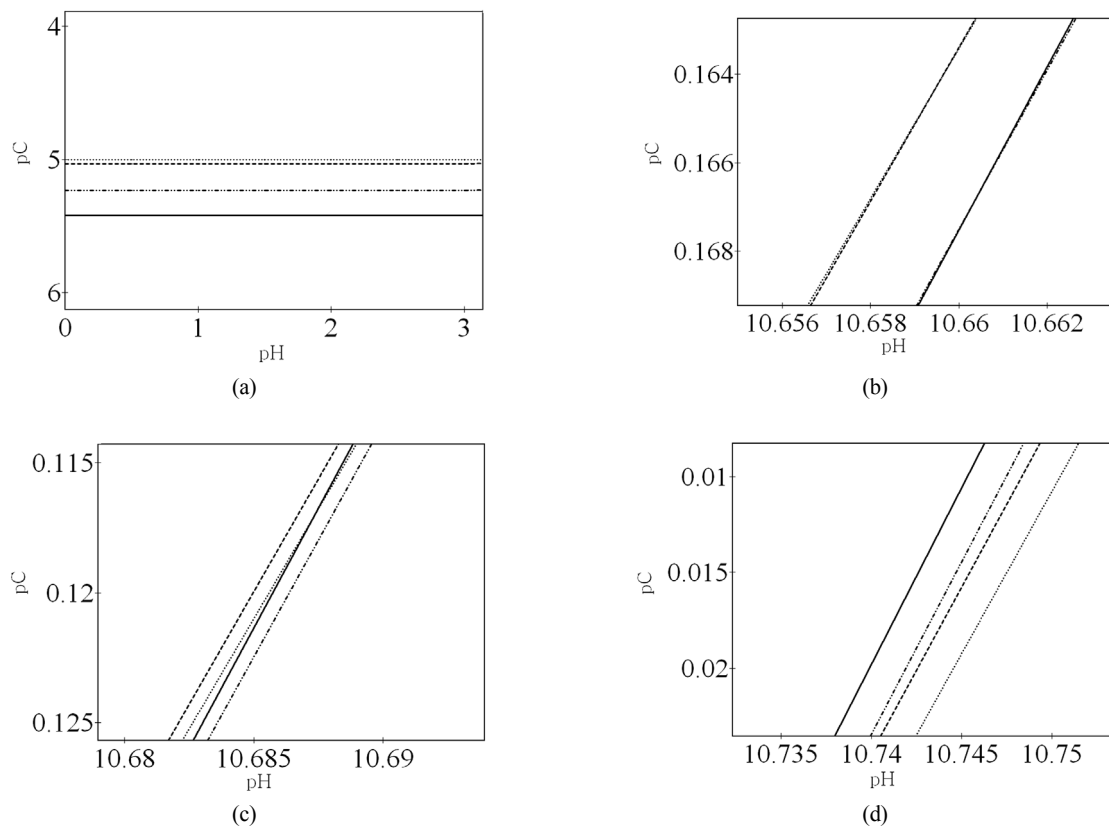


Fig. 8. The change of the total concentration of carbonate species according to pH in open system at different temperatures (25°C: ···, 30°C: ---, 50°C: - · - · -, 70°C: —) in several pH ranges : (a) low pH range, (b)~(d) high pH ranges.

을 받는 바, Table 2와 3에 제시된 이산화탄소의 용해반응 및 산해리 반응에 대한 온도별 평형상수를 식 (14)~(18)에 적용하여 온도 변화에 따른 C_T의 변화양상을 파악하였다. Fig. 8은 이의 결과를 제시한 것으로, 낮은 pH 범위에서는 (Fig. 8(a)) C_T에 H₂CO₃*가 주된 영향을 미치므로 온도 증가에 따라 C_T가 감소하는 반면, pH 10 이상의 범위에서는 C_T에 CO₃²⁻의 농도가 주된 영향을 미치므로 온도가 증가함에 따라 C_T가 증가하는 것으로 나타났다. 즉, pH 10 부근의 알칼리성 조건에서는 C_T가 CO₃²⁻의 농도에 의해 결정되는 바, 이는 동일한 온도에서도 헨리의 법칙에 의한 효과 및 H₂CO₃*의 해리에 의한 효과가 C_T에 미치는 영향력이 pH에 따라 각각 달라짐을 의미한다. 즉, 낮은 pH 영역에서는 헨리의 법칙에 의거하여 온도 증가에 따른 수중의 CO₂ 용해량의 저감이 더 크게 작용하는 반면, 높은 pH 영역에서는 알칼리도에 의한 산의 중화 반응에 의한 영향이 더 강하게 작용하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 열린 계에서 탄산계 이온종들의 총 농도에 미치는 온도의 영향을 정량적으로 고려함은 탄소 포집 반응에 있어서 매우 중요한 사항이므로 이에 대한 면밀한 검토가 필요한 것으로 고려할 수 있는 바, Fig. 8(b)~(d)는 염기성 조건에서 산의 중화 효과에 의한 온도에 따른 C_T의 변화양상을 미소한 pH 변화에 대해 검토한 결과이다. 이로부터 이산화탄소의 용해에 의해 형성되는 C_T는 온도 및 pH의 영향을 밀접하게 받음을 파악할 수 있으며, 실제 암모니아 용액을 사용

한 염기성 조건에서의 탄소 포집 공정의 운영에 있어서 온도가 상승된 조건에서는 C_T 증가에 의한 탄소 포집 효율의 증대를 예상할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 암모니아 용액에 의한 이산화탄소 포집 반응에 미치는 온도의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

온도가 변화함에 따라 수중 탄산계를 이루는 H₂CO₃* , HCO₃⁻, 그리고 CO₃²⁻의 농도 및 이의 안정영역은 변화하였다. 특히, CO₃²⁻의 농도는 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 상대적으로 온도의 영향을 더 크게 받는 것으로 파악되었다. 반면 CO₃²⁻와 반응하여 탄소 포집 반응을 일으키는 NH₄⁺의 농도는 온도가 감소할수록 증가하였다. 따라서 암모니아 용액을 이용한 탄소 제거 공정에서는 온도가 상승하게 되면 탄산계의 총 농도가 일정한 상황에서는 CO₃²⁻ 농도가 차지하는 비율이 상대적으로 증가하여 NH₄⁺와의 반응에 있어 호조건이 형성되기는 하지만, 이와 반응하여 탄소를 포집할 수 있는 NH₄⁺의 농도는 감소하게 되어 탄소 포집 반응의 효율이 변화하게 될 것으로 간주되었다.

이산화탄소 포집 반응으로 경쟁적으로 작용하는 (NH₄)₂CO₃·H₂O(s) 및 CaCO₃(s) 형성반응은 모두 발열반응으로 파악된 바, 온도의 증가는 두 반응에 부정적으로 작

용하고 이는 탄소포집반응의 효율에 직접적인 영향을 미칠 것으로 사료되었다. 온도 및 CO_3^{2-} 농도가 동일한 조건에서는 $[\text{NH}_4^+] > ([\text{Ca}^{2+}]/e)^{0.5}$ 일 때 NH_4^+ 와 CO_3^{2-} 간 반응이 Ca^{2+} 와 CO_3^{2-} 간 반응보다 더 우세한 것으로 파악되었다. Ca^{2+} 의 온도에 따른 농도변화는 NH_4^+ 와 마찬가지로 감소하였으나 그 변화율은 상대적으로 작았으며, NH_3 농도를 상승시키는 것이 CaO 의 농도를 높이는 것에 비해 탄소 포집 반응의 효율을 더욱 크게 향상시킬 것으로 사료되었다. 또한, NH_4^+ 및 Ca^{2+} 에 의한 이산화탄소 포집반응은 pH 및 온도의 영향을 밀접하게 받는 것으로 고려되었다.

실질적인 탄소 포집 반응이 열린계에서 진행되는 과정임을 고려해 반트 호프 식에 의거하여 평형상수를 보정해 온도에 따른 탄산계 이온종들의 농도 및 이들의 총농도의 변화양상을 검토하였다. 헨리의 법칙만을 고려할 경우에는 온도증가에 따라 탄소 포집 효율이 감소할 것으로 예상되나, 탄산의 해리반응을 동시에 고려할 경우 온도가 상승함에 따라 H_2CO_3^* 의 이온화도가 향상되어 이에 의해서도 탄소포집반응은 영향을 받을 것으로 예측되었다. 열린계에서의 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 의 농도는 각각 pH 6.5 및 8.5 이상의 조건에서 H_2CO_3^* 의 농도를 상회하는 것으로 파악되었으며, 열역학적 계산을 통해 도출된 온도에 따른 탄산계 이온종들의 총농도의 변화는 탄소 포집 공정의 설계와 운영에 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료되었다.

사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0093461).

참고문헌

- 김정인, 김진욱(2008). 한·중·일의 기후변화 대응 정책에 대한 비교 연구. *동북아경제연구*, **20**(2), pp. 49-82.
- 서봉국, 김정훈, 안효성, 장봉준, 이규호(2011). 연소 후 이산화탄소 분리(CCS)를 위한 분리막 연구동향. *한국공업화학회지*, **14**(3), pp. 1-13.
- 위정호, 김정인, 송인승, 송보윤, 최경식(2008). 국내 전력 발전 및 산업 부문에서 탄소 포집 및 저장(CCS) 기술을 이용한 이산화탄소 배출 저감. *대한환경공학회지*, **30**(9), pp. 961-972.
- 이장근(2009). 이산화탄소 포집기술 최신 개발 현황. *한국공업화학회 공업화학 전망*, **12**(1), pp. 30-42.
- Damen, K., van Troost, M., Faaij, A., and Turkenburg, W. (2006). A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO_2 capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, **32**(2), pp. 215-246.
- Darde, V., Thomsen, K., van Well, W. J. M., and Stenby, E. H. (2009). Chilled ammonia process for CO_2 capture. *Energy Procedia*, **1**(1), pp. 1035-1042.
- Gibbins, J. and Chalmers, H. (2008). Carbon capture and storage. *Energy Policy*, **36**(12), pp. 4317-4322.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007). *Climate Change 2007*. Geneva, Switzerland.
- International Energy Agency (IEA) (2008). *Energy Technology Perspective 2008 : Scenarios & Strategies to 2050*. Paris, France.
- Kagerud, K. H., Bolland, O., and Gundersen, T. (2006). Chemical and process integration: synergies in co-production of power and chemicals from natural gas with CO_2 capture. *Applied Thermal Engineering*, **26**(13), pp. 1345-1352.
- Lide, D. R. (2006). *Handbook of Chemistry and Physics, 87th*, Taylor & CRC Press, Florida.
- Pires, J. C. M., Martins, F. G., Alvim-Ferraz, M. C. M., and Simões, M. (2011). Recent developments on carbon capture and storage : An overview. *Chemical Engineering Research and Design*, **89**(9), pp. 1446-1460.
- Rackley, S. A. (2010). *Carbon Capture and Storage*, Butterworth-Heinemann, Burlington.
- Snoeyink, V. L. and Jenkins, D. (1980). *Water Chemistry*, Wiley, New York.
- Strube, R., Pellegrini, G., and Manfrida, G. (2011). The environmental impact of post-combustion CO_2 capture with MEA, with aqueous ammonia, and with an aqueous ammonia-ethanol mixture for a coal-fired power plant. *Energy*, **36**(6), pp. 3763-3770.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York.
- Thiruvengkatchari, R., Su, S., An, H., and Yu, X. X. (2009). Post combustion CO_2 capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Progress in Energy and Combustion Science*, **35**(5), pp. 438-455.
- Valenti, G., Bonalumi, D., and Macchi, E. (2009). Energy and exergy analyses for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process (CAP). *Energy Procedia*, **1**(1), pp. 1059-1066.
- Zhuang, Q., Pomalisa, R., Zhenga, L., and Clements, B. (2011). Ammonia-based carbon dioxide capture technology: Issues and solutions. *Energy Procedia*, **4**, pp. 1459-1470.