

입체 장애 알카놀아민 혼합 수용액에서 중탄산칼륨 결정의 냉각 반응매 결정화

조창신[†], 정태성*, 윤형철, 김종남, 이영우^{†*}

한국에너지기술연구원 석유가스연구실
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152
[†]충남대학교 에너지과학기술학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99

(2014년 10월 1일 접수; 2014년 10월 17일 수정본 접수; 2014년 10월 29일 채택)

Cooling and Antisolvent Crystallization of Potassium Bicarbonate in the Presence of Sterically Hindered Alkanolamines

Chang Sin Jo[†], Taesung Jung*, Hyoung Chul Yoon, Jong-Nam Kim, and Young Woo Rhee^{†*}

Petroleum and Gas Laboratory, Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

[†]Department of Energy Science and Technology, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received for review October 1, 2014; Revision received October 17, 2014; Accepted October 29, 2014)

요 약

이산화탄소 흡수공정은 대규모의 이산화탄소를 처리하는데 유리하지만, 다량의 흡수액을 재생하는데 필요한 현열과 증발열로 인한 에너지 비용 상승이 단점으로 지적되고 있다. 이를 극복하기 위해 이산화탄소를 흡수한 탄산칼륨 흡수액을 냉각 결정화시켜, 다량의 물로부터 이산화탄소가 많이 포함된 중탄산칼륨 결정을 선택적으로 분리할 수 있다. 본 연구에서는 이산화탄소 분리효율을 높이기 위해 입체 장애 알카놀아민 첨가제를 도입하여, 이들이 중탄산칼륨 연속식 결정화에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 결정의 석출량은 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(2-amino-2-methyl-1-propanol, AMP), 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판디올(2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, AMPD), 2-아미노-2-히드록시메틸-1,3-프로판디올(2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, AHPD)의 순서로 증가하였으며, 반응매로 작용하는 첨가제들의 히드록실기 개수와 관계가 있는 것으로 나타났다. 탄소 핵자기공명분광 분석 결과, 첨가제들은 입체 장애 효과에 의해 중탄산 이온의 생성을 유도하고 과포화도를 상승시킨 것으로 나타났다. 또한, 첨가제들은 과포화도 상승을 통해 평균 입도와 결정 성장 속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 입체 장애 알카놀아민 첨가제는 중탄산칼륨 결정화를 촉진함으로써, 물로부터 이산화탄소의 분리효율을 향상시키고 재생에너지를 저감시킬 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 결정화, 중탄산칼륨, 입체 장애 알카놀아민, 이산화탄소

Abstract : CO₂ absorption processes have a good potential for large scale capture of CO₂ but a large amount of absorbing solution has to be regenerated, undesirably increasing the consumption of energy such as sensible heat and latent heat of vaporization. In this study, a cooling crystallization process which would separate the CO₂-rich potassium bicarbonate crystals from CO₂-lean water was developed to reduce the energy penalty. Sterically hindered alkanolamine additives were used to enhance the CO₂ removal efficiency and their antisolvent effect on the crystallization was found in a continuous cooling crystallizer. The production yields of crystals were increased in the sequence of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) < 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol (AMPD) < 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (AHPD), which are related to the number of hydroxyl groups in the additive molecules. Using ¹³C carbon nuclear magnetic resonance, the additives favored the formation of bicarbonate ions by steric hindrance effect and increased the supersaturation of KHCO₃. It is shown that the additives increase the mean size of crystals and crystal growth rate by increasing supersaturation. The additives are promising for enhancing the CO₂ removal efficiency and reducing the regeneration energy cost of CO₂ absorbing solution by promoting KHCO₃ crystallization.

Keywords : Crystallization, Potassium bicarbonate, Sterically hindered alkanolamine, Carbon dioxide

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tjung@kier.re.kr, ywrhee@cnu.ac.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/kset.2014.20.4.383 pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

최근 지구온난화 문제에 대응하기 위해 화력발전소와 철강, 시멘트 등 산업시설에서 배출되는 대량의 이산화탄소를 포집하는 기술들에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다[1,2]. 포집 기술 중 습식 흡수법은 알칼리성 아민 흡수 용액을 이용하여 화학반응에 의해 이산화탄소를 포집하는 기술로써, 연소 후 배출되는 대량의 이산화탄소를 제거하는데 유리할 것으로 기대되고 있다. 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA) 공정은 대표적인 아민 흡수공정으로서 기존 석유화학공정에서 상용화된 기술이다. 그러나 이를 화력발전소에 그대로 적용하면 전력비가 70% 이상 상승할 것으로 예상되고 있다[3]. 비용 상승의 주요 원인은 이산화탄소와 반응한 아민을 재사용하기 위해 탈거탑에서 대량의 흡수액을 고온에서 재생하는 공정이 필요하므로, 에너지 비용이 상승하기 때문이다. 이와 함께 아민의 높은 비용과 고온에서의 증발 및 분해에 따른 손실, 그리고 장치 부식 문제들도 지적되고 있다[1,4].

탄산칼륨(potassium carbonate, K_2CO_3)은 아민에 비해 흡수제의 가격이 저렴하고, 증발에 의한 흡수제의 손실이 없으며, 열화학적 안정성이 우수한 장점이 있다. 또한, 이산화탄소 흡수반응에서 주반응이 이산화탄소와 아민에 의한 카바메이트(carbamate) 생성반응이 아닌, 중탄산(bicarbonate, HCO_3^-)의 생성반응이므로, 탄산칼륨 수용액의 재생에너지가 아민에 비해 상대적으로 낮다. 대표적인 예로서 Benfield 공정은 100 °C의 고온에서 30~40 wt%의 고농도 탄산칼륨 수용액을 이용하여 이산화탄소를 흡수 및 탈거하는 공정이며, 천연가스 처리 및 철광석 환원공정 등에 적용되어 왔다[5-7]. 최근에는 탄산칼륨 흡수액을 화력발전소에서 배출되는 대량의 연소 배가스 처리에 적용하고자, 흡수속도 향상용 아민 첨가제를 이용한 탄산칼륨 흡수액 개발이 이루어지고 있다[8-10].

그러나 탄산칼륨 흡수액과 이산화탄소의 반응열이 아민에 비해 낮은 장점에도 불구하고, 흡수액 재생을 위해 고온의 탈거탑에서 다량의 수용액을 가열해야 하므로, 현열 및 물의 잠열 등에 소요되는 에너지가 여전히 높은 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 최근의 습식 흡수공정에서는 이산화탄소 포집 공정 비용을 저감하기 위해 다량의 흡수액을 재생하는 대신, 물로부터 이산화탄소를 많이 포함하는 흡수제를 선택적으로 분리하여 재생하는 연구들이 제안되고 있다.

최근 Pandit et al.[11]과 Moon et al.[12]은 탄산칼륨 흡수액을 이용하여 이산화탄소를 많이 포함하는 고체염을 수용액으로부터 분리하여 재생하는 방법에 대해 보고한 바 있다. 30~40 wt% 이상의 고농도 탄산칼륨 흡수액을 이용하여, 60~70 °C에서 운전되는 흡수탑 조건에서 이산화탄소를 흡수시키면, 용액의 탄산(carbonate, CO_3^{2-})이 중탄산으로 전환되어 중탄산칼륨($KHCO_3$) 형태로 존재한다. 이를 25~35 °C로 냉각시키면 고체 중탄산염을 포함하는 슬러리 용액을 만들 수 있다[12]. 즉, 냉각 결정화를 이용하여, 이산화탄소는 적게 포함하고 물은 많이 포함하는 액체로부터, 이산화탄소를 많이 포함하는 고체염을 선택적으로 상분리할 수 있다. 물을 많이 포함하는 흡수

액은 흡수탑으로 재순환하고, 생성된 결정은 탈거탑에서 이산화탄소를 분리하고 흡수 전의 이산화탄소가 적게 포함된 상태로 재생시켜 흡수액으로 재사용할 수 있다[13].

냉각 결정화에 의한 이산화탄소의 제거 효율을 향상시키기 위해, 중탄산염 결정의 석출량을 향상시킬 필요가 있다. 중탄산칼륨의 용해도는 온도가 낮아지면 감소하는 경향이 있으나[14], 냉각에너지 비용 문제로 25 °C 이하로 낮추는 데 한계가 있다. 또한, 40~50 wt% 이상의 탄산칼륨 수용액을 사용할 경우 흡수탑에서도 결정이 석출되어 탑내에서 흡수액의 흐름에 문제가 발생할 수 있다. 따라서 이산화탄소 제거 효율을 높이기 위해, 냉각 이외의 추가적인 방법으로 중탄산염 결정의 석출량을 향상시킬 필요가 있다. 최근 Moon et al.[12]은 중탄산칼륨의 결정화에서 흡수속도 향상 첨가제로 사용된 AMP와 AMPD가 회분식 결정화기에서 결정의 석출량을 향상시킬 수 있는 가능성을 확인한 바 있다. 그러나 이들 첨가제에 의한 결정 입자의 특성과 결정화 속도 등에 대한 영향에 대한 연구는 진행된 바 없으며, 다른 문헌에서도 중탄산칼륨의 결정화 실험에 대해 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 AMP, AMPD 및 AHPD 등 수용성의 입체 장애 알카놀아민(sterically hindered alkanolamine)들이 중탄산칼륨의 연속식 냉각 결정화에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 이를 위해 중탄산칼륨 결정의 형태 및 석출량에 대해 확인하였고, 결정 입도 측정과 개체밀도(population density) 분석을 통해 결정 성장 속도 등에 대해서도 고찰하였다. 한편, 이들 입체 장애 알카놀아민 첨가제가 결정화 용액에 존재하는 탄산, 중탄산, 카바메이트 등의 이온종 분포에 미치는 영향에 대해서도 흡수액 성분 분석을 통해 확인하였다.

2. 결정화 속도

MSMPR (mixed suspension mixed product removal) 결정화기에 대해, 입자의 응집과 파괴가 없는 경우 정상상태에서의 개체수지식(population balance equation)은 다음과 같이 표현될 수 있다[15,16].

$$\frac{d(G(L)n(L))}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad (1)$$

여기서 L , $G(L)$, τ 는 각각 결정 입자의 크기, 입자 크기 L 에서의 결정 성장 속도, 체류시간을 의미한다. 입자 크기 L 에서의 밀도를 의미하는 개체밀도, $n(L)$ 은 식 (2)와 같이 표현될 수 있다. 이는 결정화 실험에서 입도분석을 통해 실험적으로 구한 부피 평균 비율, q_i 와 입자 크기, L 로부터 계산될 수 있다.

$$n(L) = \frac{M_T q_i}{k_v \rho_s L^3 \Delta L} \quad (2)$$

여기서 M_T , k_v , ρ_s 는 각각 슬러리 중 결정 입자의 농도, 결정의 형상인자 및 밀도이다. 그리고 ΔL 은 이웃하는 입자 크기 구

간(L_i, L_{i+1})의 차이를 의미한다.

한편, 결정 성장 속도에 대한 표현은 여러 실험 연구에 의해 보고된 바 있으며[17], Abegg et al.[18]은 다음의 식으로 표현하였다.

$$G(L) = G_0(1 + \gamma L)^b \quad (3)$$

이때 G_0 와 γ 는 크기가 0인 입자의 결정 성장 속도와 $1/(\tau G_0)$ 를 의미하며, 이들과 $b(<1)$ 는 실험적으로 결정되는 값이다. 상기 결정 성장 속도식 (3)을 이용하여 개체수지식을 정리하면 다음과 같다.

$$n(L) = n^0(1 + \gamma L)^{-b} \exp \left[\frac{1 - (1 + \gamma L)^{1-b}}{1-b} \right] \quad (4)$$

여기서 n^0 는 결정핵의 초기 개체 밀도이다. 한편, 결정 성장 속도가 입자의 크기와 무관하여($b = 0$), 개체 밀도가 결정 입자의 크기에 지수적으로 감소하는 경향을 나타낼 경우, 위 식을 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$n(L) = n^0 \exp(-\gamma L) \quad (5)$$

식 (5)를 이용하여 L 과 $\ln [n(L)/n^0]$ 에 대한 선형회귀분석으로부터 기울기, γ 를 구할 수 있고, 결정 성장 속도, $G_0(=1/(\tau \gamma))$ 를 계산할 수 있다.

3. 실험방법

3.1. 결정화 용액 제조

흡수탑으로부터 배출되는 탄산칼륨 흡수액은 이산화탄소를 흡수하여 중탄산칼륨과 혼합된 형태이므로, 결정화 실험에 사용된 용액은 탄산칼륨(Samchun, 99.5%)과 중탄산칼륨(Samchun, 99%)을 증류수(18 M Ω)에 혼합하여 준비하였다. 이때 용액 중에서 탄산 이온이 중탄산 이온과 혼합된 정도를 의미하는 탄산-중탄산(carbonate to bicarbonate, CTB) 전환율 ($[\text{HCO}_3^-]/([\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]) \times 100\%$)이 35%가 되도록 흡수액을 혼합하였고, 이는 이산화탄소가 풍부한 조건에 해당된다. 탄산칼륨 흡수액의 농도는 용액 중의 중탄산칼륨이 모두 탄산칼륨으로 존재할 경우로 가정되는 35 wt% 상당(equivalent)의 농도로 선택하였다.

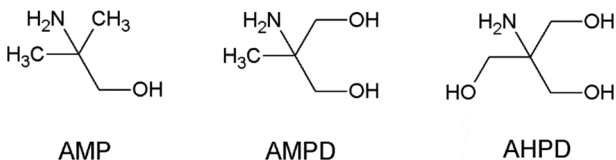


Figure 1. Molecular structure of sterically hindered alkanolamines: AMP, AMPD, AHPD.

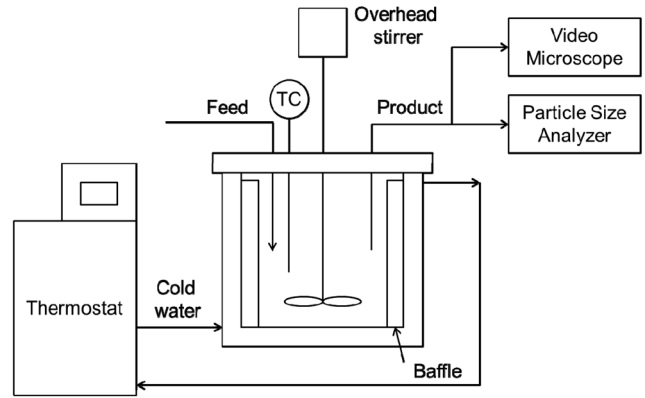


Figure 2. Schematic representation of continuous cooling crystallizer.

한편, 결정화 용액의 첨가제로 입체 장애 알카놀아민 용액인 AMP (Aldrich, 90%, 89.14 g/mol), AMPD (TCI, 98%, 105.14 g/mol), AHPD (Aldrich, 99.8%, 121.14 g/mol)을 2.5, 5, 7.5, 10 wt%의 농도로 결정화 용액에 혼합하였다(Figure 1). 이때 혼합한 첨가제의 양 만큼 결정화 용액에서 물을 미리 제거하여 준비하였다.

3.2. 연속식 냉각 결정화

Figure 2에 연속식 냉각 결정화 장치의 개략도를 나타내었다. 결정화기는 내경이 77 mm, 높이가 65 mm인 이중유리관 재질이며, 내부에는 방해판(baffle)을 설치하였다. 결정화기 상부는 오링과 클램프를 이용하여 덮개로 밀폐시켰다. 결정화기 상부 중앙에는 교반기를 장착하였고, 프로펠러 타입의 임펠러(직경 60 mm, 테플론)를 결정화기 바닥면으로부터 15 mm 높이에 위치시켜 300 rpm의 속도로 결정화 용액을 균일하게 교반하였다. 한편, 결정화기 내부의 열전쌍(T-type)을 이용하여 온도를 실시간으로 측정하였고, 항온순환조(Jeiotech, RW-2025G)를 이용하여 결정화기에 냉각수를 공급함으로써 결정화기 내부의 온도를 25 °C로 유지시켰다.

반응물 혼합 용액을 냉각 결정화기로 유입하기 전에, 고체가 용해가 되는 맑음점(clear point) 이상인 70 °C로 가열하였다. 혼합 용액은 정량펌프를 이용하여 10 mL/min의 유속으로 결정화기에 유입시켰다. 체류시간은 30분으로 고정하였고, 정상상태가 되는 450분까지 결정화를 진행하였다. 배출되는 슬러리 용액은 감압 여과(Whatman No. 40, 8 μ m)를 하여 석출된 결정을 용액으로부터 분리하였다. 회수된 결정은 60 °C의 건조기에서 4시간 동안 건조시킨 뒤, 무게를 측정하여 결정 생성 수율(g-crystal/100 g-solution)을 계산하였다.

3.3. 결정 및 용액 분석

생성된 결정의 형태는 비디오현미경(video microscope, VM, Sometch, ICS Pro)을 이용하여 관찰하였으며, 결정의 구조는 분말 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku, D/MAX-2200, Cu K α)을 통해 확인하였다. 결정의 크기 분포와 부피

평균 크기는 레이저 회절 입도 분석기(particle size analyzer, PSA, Microtrac, S3500, 780 nm laser, 0.02~2000 μm)를 이용하여 측정하였다. 한편, 냉각결정화 후 슬러리 용액으로부터 결정을 제거한 용액을 회수하여, 탄소 핵자기공명(¹³carbon nuclear magnetic resonance, ¹³C-NMR, Bruker, Ascend, 400 MHz) 분석을 통해 용액 중에 존재하는 중탄산 이온, 탄산 이온, 카바메이트 이온들의 비율에 대해 확인하였다[19]. 이를 위해 회수한 여과액 0.5 mL와 D₂O (Aldrich) 0.1 mL를 NMR 튜브에 넣고 혼합하여, 상온에서 ¹³C-NMR 분석을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 결정의 형태 및 구조

35 wt%의 탄산칼륨과 10 wt%의 첨가제 혼합 용액으로부터 냉각 결정화를 통해 생성된 결정의 형태를 Figure 3에 나타내었다. 첨가제가 존재하지 않을 경우 침상형의 결정이 형성되었으며, 결정의 응집 또는 파괴가 관찰되지는 않았다. AMP가 첨가제로 존재할 경우에도 입자의 형태는 침상형을 유지하였으나, AMPD와 AHPD를 첨가시에는 입자의 장축 대비 단축의 비가 작아져 사각형에 가까워지는 것으로 나타났다. 이러한 입자 모양의 변화는 결정면의 성장 속도 변화에 의한 것으로 풀이될 수 있으나[20], 이에 대한 해석을 위해서는 추가적인 분석이 필요하다.

생성된 결정의 구조를 분말 X-선 회절분석을 통해 관찰한 결과, 입체 장애 알카놀아민 첨가제의 유무와 혼합량에 관계 없이 모두 중탄산칼륨인 것으로 확인되었다(Figure 4). 이에 반해 무수 탄산칼륨과 K₂CO₃·1.5H₂O 등 기타 결정의 석출은 관찰되지 않았다. 이것은 중탄산칼륨의 용해도가 무수 및 수화물 탄산칼륨의 용해도에 비해 낮아, 중탄산칼륨이 우선하게 석출되기 때문이다[14].

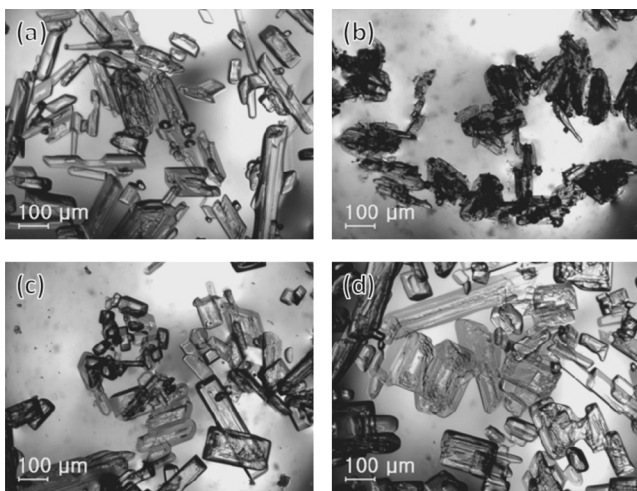


Figure 3. Video microscope images of crystals separated from precipitating 35 wt% K₂CO₃ solution (a) without additive, with (b) 10 wt% AMP, (c) 10 wt% AMPD, (d) 10 wt% AHPD.

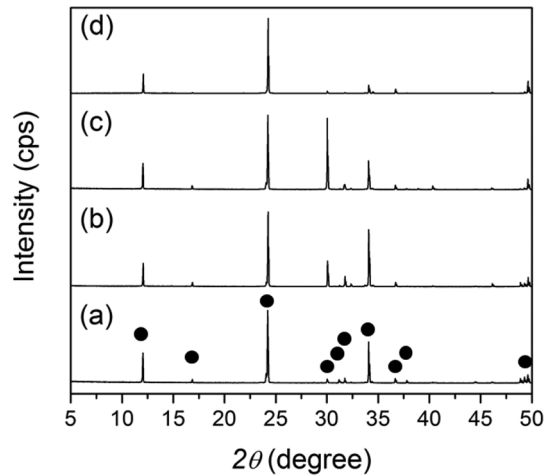


Figure 4. Powder X-ray diffraction patterns of crystals separated from precipitating 35 wt% K₂CO₃ solution: (a) without additive, with (b) 10 wt% AMP, (c) 10 wt% AMPD, (d) 10 wt% AHPD (circles: characteristic peaks for KHCO₃ crystals).

한편, 본 연구에서 사용된 입체 장애 알카놀아민과 달리, 피페라진(piperazine, PZ)을 첨가할 경우 피페라진 카바메이트 칼륨 결정(K₂PZ(COO)₂)이 석출되기도 하였다[21]. 이러한 카바메이트 결정의 경우 열분해 온도가 350 °C로, 중탄산칼륨의 150 °C에 비하면 매우 높다. 또한, 중탄산칼륨 결정에는 입체 장애 알카놀아민이 포함되지 않는 반면, 카바메이트 결정은 아민 화합물이므로 재생이 불필요한 아민도 재생해야 하는 단점이 있다. 따라서, 재생이 필요한 결정의 양과 열분해 재생 공정의 공급 열원의 온도(약 200 °C)를 고려할 때, 중탄산칼륨이 생성되는 입체 장애 알카놀아민 첨가제가 피페라진 보다 유리하게 적용될 수 있다.

4.2. 결정 석출량

35 wt% 탄산칼륨과 입체 장애 알카놀아민 첨가제 혼합 용액에 대해, 첨가제 혼합량에 따라 생성된 중탄산칼륨 결정의 석출량의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 첨가제가 존재하지 않을 때 100 g의 용액으로부터 4.1 g의 결정이 석출되었다. 그러나 2.5, 5, 7.5, 10 wt%의 AMP가 혼합될 경우 5.4, 5.1, 5.0, 6.8 g으로 증가하는 것으로 나타났다. AMPD의 경우 AMP에 비해 석출량이 보다 높아, 100 g 용액 당 각각 6.2, 5.8, 6.9, 7.7 g으로 증가하였다. 또한 AHPD의 혼합에 의해서도 결정 석출량은 100 g 용액 당 6.5, 6.2, 7.2, 8.3 g으로 증가하는 것으로 확인되었다. 이들 입체 장애 알카놀아민의 첨가에 의한 결정 석출량의 증가는 반응매로서의 작용에 의한 것으로 풀이된다. 일반적으로 무기염이 용해된 수용액에 유기용매가 혼합되면, 이는 반응매로 작용하여 무기염의 용해도를 낮추고 결정의 석출을 유도한다[22]. 본 연구에서 사용된 입체 장애 알카놀아민은 중탄산칼륨 결정을 용해시키지 않고 용해도를 낮추어 석출량을 증가시킨 것으로 판단된다. 실제로 35 wt%의 탄산칼륨 혼합용액에 대해 중탄산칼륨의 맑음점을 측정된 결과,

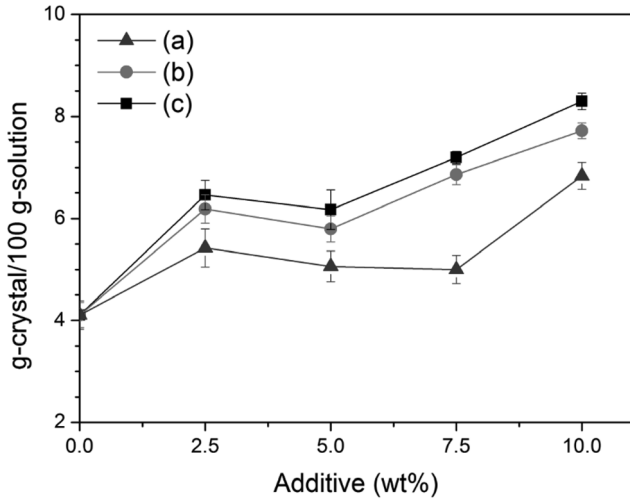


Figure 5. Amount of crystals (g-crystal per 100 g-solution) separated from precipitating 35 wt% K₂CO₃ solution with additives: (a) AMP, (b) AMPD, (c) AHPD.

첨가제가 존재하지 않을 때 46.2 °C인데 비해, 5 wt%의 AMP, AMPD, AHPD가 존재할 때 각각 50.4, 53.4, 56.7 °C로 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 입체 장애 알카놀아민 첨가제에 의한 맑음점의 증가는 용해도의 감소를 의미한다.

결정의 석출량이 AMP, AMPD, AHPD의 순서로 증가하는 것은 이들 첨가제 분자의 구조와 관련이 있다. 이들 입체 장애 알카놀아민은 친수성으로 물과 잘 섞이는 특징이 있으며, 아민의 개수와 탄소의 개수가 각각 1개와 4개로 동일하다. 그러나 AHPD의 히드록실(hydroxyl)기가 3개로서, 2개의 AMPD와 1개의 AMP 보다 많다(Figure 1). 반응매 중의 히드록실기는 용매인 물 분자와 수소 결합을 하므로, 히드록실기의 개수가 많을수록 물 분자와의 친화도가 높다[23]. AHPD는 3개의 히드록실기를 가지므로 AMP 및 AMPD에 비해 물과 강한 인력을 가질 수 있다. 이는 무기염과 물의 친화도를 낮추게 되어 용해도를 떨어뜨릴 수 있다. 따라서, 이들 첨가제의 히드록실기 개수로 인해, 맑음점과 결정 석출량이 영향을 받음으로 해석된다.

4.3. 여과액 이온종 분석

결정화 슬러리 용액에서 여과를 통해 결정을 분리하고 남은 용액에 대해, ¹³C-NMR을 이용하여 이온종을 분석한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 일반적으로 중탄산 및 탄산 이온의 피크는 한 개의 피크를 형성하며, 탄산 이온 대비 중탄산 이온의 양이 많아지면 피크가 작은 값으로 이동한다[19]. 첨가제 AMP, AMPD, AHPD가 10 wt%로 혼합될 경우 중탄산 및 탄산 이온의 피크는 166.72, 166.14, 166.01 ppm으로 나타났다. 이러한 피크의 변화로부터 [HCO₃]/[CO₃²⁻]의 몰 비는 AMP, AMPD, AHPD의 순으로 증가하였음을 알 수 있다. 즉, 첨가제에 의해 용액 중 중탄산 이온이 증가하였음을 의미한다. 중탄산 이온의 증가는 이와 화학평형을 이루는 고체상 중탄산칼륨의 석출량 증가와 관계가 있을 것으로 예상된다.

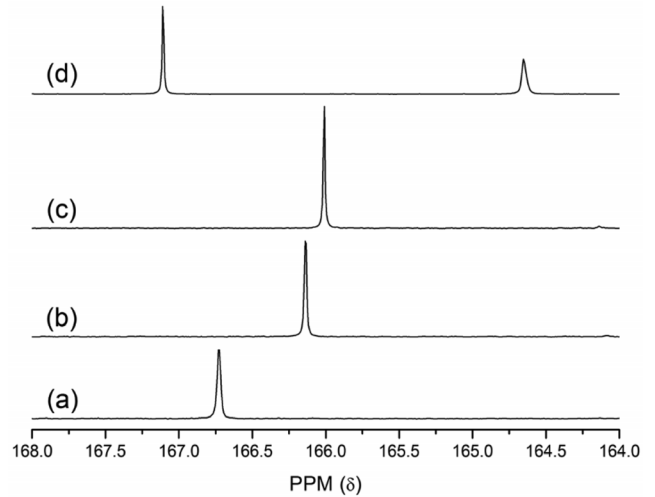


Figure 6. ¹³C-NMR spectra for the filtered solution from precipitating 35 wt% K₂CO₃: with (a) 10 wt% AMP, (b) 10 wt% AMPD, (c) 10 wt% AHPD, (d) 10 wt% MEA.

한편, 이들 입체 장애 아민이 혼합될 경우, 160~170 ppm에서는 한 개의 중탄산 이온 및 탄산 이온 피크가 관찰되었다. 그러나 10 wt%의 MEA가 혼합될 경우, 167.11 ppm에서의 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 피크와 함께, 164.65 ppm에서 MEACOO⁻ (MEA carbamate) 피크가 관찰되었다. MEA는 1차 아민으로써 안정한 카바메이트 이온을 형성하는 것으로 알려져 있다[24]. 이에 반해 본 연구에서 사용된 AMP, AMPD, AHPD는 1차 아민이지만, 아민기에 인접한 탄소에 메틸기 또는 히드록시메틸기가 이웃하여 이산화탄소와의 반응에 대해 입체 장애 효과를 나타낸다. 따라서 이들 입체 장애 아민들은 불안정한 카바메이트를 형성하는 것으로 알려져 있다[24-26]. 실제로 ¹³C-NMR 분석에서 입체 장애 아민이 혼합된 경우, 카바메이트 피크는 나타나지 않았다. 이것은 카바메이트가 분해되어 다시 아민 분자와 중탄산 이온으로 쉽게 전환되었기 때문이다.

탄산칼륨 흡수액은 아민에 비해 흡수속도가 느린 단점이 있으므로, 흡수속도 향상 첨가제의 혼합이 필요하다[27]. MEA 등 1차, 2차 아민은 입체 장애 아민에 비해 흡수속도 향상에 유리하나, 안정한 카바메이트를 형성하므로 이를 재사용하기 위해서는 재생에너지가 필요한 단점이 발생한다[28,29]. 또한, 이들 입체 장애 아민들은 카바메이트가 아닌 아민의 형태를 유지하는 동시에 중탄산의 형성을 유도하므로, 본 연구에서 목적으로 하는 중탄산칼륨의 과포화도 향상과 결정 석출에 유리할 것으로 예상된다.

4.4. 결정화 속도

Figure 7에 입도분석기로부터 측정된 부피 평균 입자 크기와 첨가제 종류 및 농도에 의한 크기 변화를 나타내었다. 첨가제가 없을 때 입자의 크기는 약 134 μm로 측정되었다. AMP의 농도가 2.5, 5, 7.5, 10 wt%로 증가할 때, 입자의 평균 크기는 128, 142, 204, 297 μm로 점차 증가하였다. AMPD와 AHPD가 첨가될 경우에도 평균 입자 크기의 증가가 관찰되었으며, 10

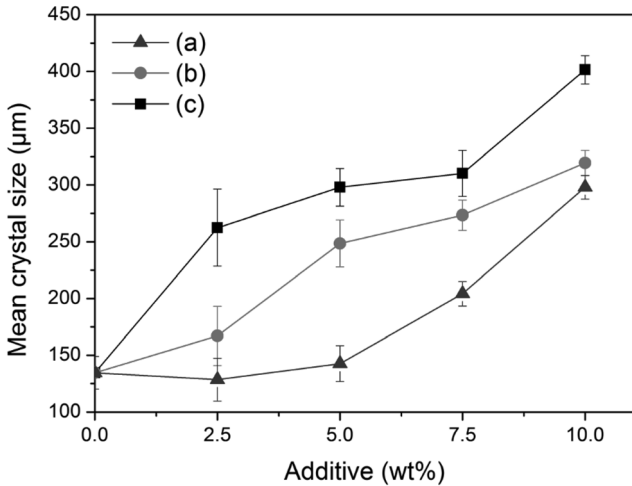


Figure 7. Mean crystal size of crystals separated from precipitating 35 wt% K₂CO₃ solution with additives: (a) AMP, (b) AMPD, (c) AHPD.

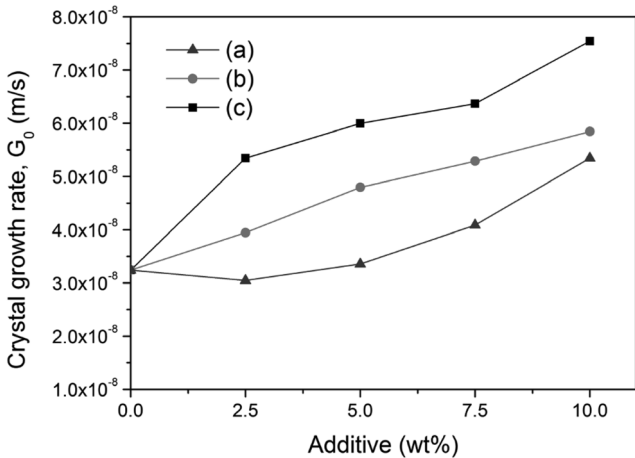


Figure 8. Effect of additives on crystal growth rate for 35 wt% K₂CO₃ solution: (a) AMP, (b) AMPD, (c) AHPD.

wt% 첨가시 각각 319, 401 μm로 나타났다. 한편, 입도분포와 개체수지식을 통해 계산된 입자의 결정 성장 속도를 Figure 8에 나타내었다. 첨가제가 존재하지 않을 때에 비해 첨가제의 양이 증가할수록 결정 성장 속도가 증가하는 경향을 보였다. 또한, 10 wt%의 AMP, AMPD, AHPD를 혼합시 결정 성장 속도는 첨가제가 존재하지 않을 때의 3.2 × 10⁻⁸ m/s에서 5.3 × 10⁻⁸, 5.8 × 10⁻⁸, 7.5 × 10⁻⁸ m/s로 각각 증가하였다. 첨가제에 의한 결정 성장 속도 증가는 입자의 크기 증가 경향(Figure 7)과 잘 일치한다.

앞서 설명한 바와 같이 본 연구에서 사용된 입체 장애 알카놀아민들은 무기염과 물의 친화도를 낮추는 반응매로 작용하여, 용해도를 감소시키고 과포화도를 상승시킬 수 있다. 실제로 ¹³C-NMR 분석 결과로부터, 입체 장애 알카놀아민 첨가제들의 혼합에 의해 중탄산 이온 농도가 증가함을 확인하였고, 이를 통해 중탄산칼륨의 농도 즉, 과포화도를 상승함을 유추

할 수 있다. 또한, AHPD의 예를 들면 첨가 농도가 농도가 0, 5, 10 wt%로 증가함에 따라 결정화 용액의 맑음점은 46.2, 56.7, 68.7 °C로 증가하는 것으로 관찰된다. 이러한 맑음점의 증가는 5, 10 wt%의 AMP (50.4, 60.6 °C) 및 AMPD (53.4, 64.8 °C)의 경우에서도 나타난다. 맑음점의 증가는 중탄산칼륨의 용해도의 감소를 의미하며, 따라서 첨가제에 의해 용액 중 중탄산칼륨의 과포화도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 과포화도의 상승은 첨가제의 혼합 농도가 증가할수록, 그리고 히드록실기의 개수에 영향을 받는 반응매 작용에 따라 AMP, AMPD, AHPD의 순서로 강하게 나타났다. 일반적으로 결정 성장 속도는 용액 중 용질의 농도 즉, 과포화도에 지수적으로 비례하는 것으로 알려져 있다[30]. 따라서 반응매의 첨가로 인한 과포화도의 상승으로 인해, 중탄산칼륨의 결정 성장 속도가 향상되고 결과적으로 입자의 크기가 증가한 것으로 판단된다. 이와 같이 생성된 입자의 크기가 증가하면 물로부터 고체 중탄산염의 침전 및 여과가 용이하므로, 이산화탄소 흡수-재생 공정에서의 분리효율을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

5. 결론

본 연구에서는 AMP, AMPD, AHPD 등 입체 장애 알카놀아민 첨가제가 중탄산칼륨 결정화에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 이산화탄소가 흡수된 35 wt% 탄산칼륨 용액에 대해 연속식 냉각 결정화기를 이용하여 결정화 실험을 수행한 결과, 첨가제의 농도가 높아짐에 따라 결정 석출량이 증가하는 것으로 나타났다. 이들 첨가제는 무기염 혼합 수용액에 대해 반응매로 작용하여 중탄산칼륨의 용해도를 낮춤으로써 결정화를 유도한 것으로 풀이된다. 또한 결정의 석출량이 AMP, AMPD, AHPD의 순서로 증가한 것은, 분자 내의 히드록실기의 개수가 많을수록 물과의 친화도가 높기 때문인 것으로 보인다. 탄소 핵자기공명분광 분석 결과, 이들 첨가제들은 입체 장애 효과에 의해 중탄산 이온의 생성을 유도하여 중탄산칼륨의 과포화도를 상승시키는 것으로 확인되었다. 과포화도의 상승은 결정의 석출량 뿐만 아니라 결정의 평균 크기와 결정 성장 속도 및 핵생성 속도도 증가시킨 것으로 나타났다. 본 연구에서 사용된 AMP, AMPD, AHPD 등 입체 장애 알카놀아민 첨가제는 중탄산칼륨 결정화를 촉진함으로써, 물로부터 이산화탄소와 흡수액의 분리효율을 향상시키는 데 유리할 것으로 예상된다. 향후 이러한 결정화법을 습식 흡수공정에 적용함으로써 현열과 증발열 등 에너지를 저감할 수 있고, 포집에너지 비용을 저감할 수 있을 것으로 기대된다.

감사

본 논문은 한국에너지기술연구원 주요사업(B4-2431-02, GP 2013-0022)의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

References

1. Zaman, M., and Lee, J. H., "Carbon Capture from Stationary

- Power Generation Sources: A Review of the Current Status of the Technologies,” *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1497-1526 (2013).
2. Markewitz, P., Schreiber, A., Vögele, S., and Zapp, P., “Environmental Impacts of a German CCS Strategy,” *Energy Procedia*, **1**, 3763-3770 (2009).
 3. Abu-Zahra, M. R. M., Niederer, J. P. M., Feron, P. H. M., and Versteeg, G. F., “CO₂ Capture from Power Plants. Part II. A Parametric Study of the Economical Performance Based on Mono-Ethanolamine,” *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1**, 135-142 (2007).
 4. Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., and Ramshaw, C., “Post-Combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-Art Review,” *Chem. Eng. Res. Des.*, **89**, 1609-1624 (2011).
 5. Benson, H. E., Field, J. H., and Jameson, R. M., “CO₂ Absorption Employing Hot Potassium Carbonate Solutions,” *Chem. Eng. Prog.*, **50**, 356-364 (1954).
 6. Field, J. H., Johnson, G. E., Benson, H. E., and Tosh, J. S., “Removing Hydrogen Sulfide by Hot Potassium Carbonate Absorption,” Bureau of Mines Reports, Washington D.C., pp. 5660-5680 (1960).
 7. Berrouk, A. S., and Ochieng, R., “Improved Performance of the Natural-Gas-Sweetening Benfield-Hipure Process Using Process Simulation,” *Fuel Process Technol.*, **127**, 20-25 (2014).
 8. Cullinane, J. T., and Rochelle, G. R., “Carbon Dioxide Absorption with Aqueous Potassium Carbonate Promoted by Piperazine,” *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 3619-3630 (2004).
 9. Thee, H., Suryaputradinata, Y. A., Mumford, K. A., Smith, K. H., Silva, G. D., Kentish, S. E., and Stevens, G. W., “A Kinetic and Process Modeling Study of CO₂ Capture with MEA-Promoted Potassium Carbonate Solutions,” *Chem. Eng. J.*, **210**, 271-279 (2012).
 10. Kim, Y. E., Choi, J. H., Nam, S. C., and Yoon, Y. I., “CO₂ Absorption Capacity Using Aqueous Potassium Carbonate with 2-Methylpiperazine and Piperazine,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 105-110 (2012).
 11. Pandit, J. K., Harkin, T., Anderson, C., Ho, M., Wiley, D., and Hooper, B., “CO₂ Emission Reduction from Natural Gas Power Stations Using a Precipitating Solvent Absorption Process,” *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **28**, 234-247 (2014).
 12. Moon, C. H., Jung, T., Cho, C. S., Kim, J.-N., and Rhee, Y. W., “Effect of Alkanolamine Additives on CO₂ Absorption Rate and Salt Formation of K₂CO₃ Aqueous Solution,” *Clean Technol.*, **20**, 146-153 (2014).
 13. Anderson, C., Ho, M., Harkin, T., Wiley, D., and Hooper, B., “Large Scale Economics of a Precipitating Potassium Carbonate CO₂ Capture Process for Black Coal Power Generation,” *Greenhouse Gases Sci. Technol.*, **4**, 8-19 (2014).
 14. Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Ed., CRC Press, 2007.
 15. Randolph, A. D., and Larson, M. A., Theory of Particulate Processes, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 1988.
 16. Mullin, J. W., Crystallization, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993.
 17. Tavare, N. S., Industrial Crystallization: Process Simulation Analysis and Design, Plenum Press, New York, 1995.
 18. Abegg, C. F., Stevens, J. D., and Larson, M. A., “Crystal Size Distributions in Continuous Crystallizers When Growth Rate Is Size Dependent,” *AIChE J.*, **14**, 118-122 (1968).
 19. Mani, F., Peruzzini, M., and Stoppioni, P., “CO₂ Absorption by Aqueous NH₃ Solutions: Speciation of Ammonium Carbamate, Bicarbonate and Carbonate by a ¹³C NMR Study,” *Green Chem.*, **8**, 995-1000 (2006).
 20. DeOliveira, D. B., and Laursen, R. A., “Control of Calcite Crystal Morphology by a Peptide Designed to Bind to a Specific Surface,” *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10627-10631 (1997).
 21. Hilliard, M. D., “A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas,” Ph.D. Dissertation, University of Texas at Austin, 2008.
 22. Fosbøl, P. L., Thomsen, K., and Stenby, E. H., “Solubility Measurements in the Mixed Solvent Electrolyte System Na₂CO₃-NaHCO₃-Monoethylene Glycol-Water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2218-2228 (2009).
 23. Cogoni, G., Baratti, R., and Romagnoli, J. A., “On the Influence of Hydrogen Bond Interactions in Isothermal and Nonisothermal Antisolvent Crystallization Processes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 9612-9619 (2013).
 24. Vaidya, P. D., and Kenig, E. Y., “CO₂-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies,” *Chem. Eng. Technol.*, **30**, 1467-1474 (2007).
 25. Hook, R. J., “An Investigation of Some Sterically Hindered Amines as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1779-1790 (1997).
 26. Bougie, F., and Iliuta, M. C., “Sterically Hindered Amine-Based Absorbents for the Removal of CO₂ from Gas Streams,” *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 635-669 (2012).
 27. Shen, S., Feng, X., and Ren, S., “Effect of Arginine on Carbon Dioxide Capture by Potassium Carbonate Solution,” *Energy Fuels*, **27**, 6010-6016 (2013).
 28. Kim, Y. E., Lim, J. A., Jeong, S. K., Yoon, Y. I., Bae, S. T., and Nam, S. C., “Comparison of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous MEA, DEA, TEA, and AMP Solutions,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 783-787 (2013).
 29. Barzagli, F., Mani, F., and Peruzzini, M., “A ¹³C NMR Investigation of CO₂ Absorption and Desorption in Aqueous 2,2'-Iminodiethanol and N-Methyl-2,2'-Iminodiethanol,” *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **5**, 448-456 (2011).
 30. Franke, J., and Mersmann, A., “The Influence of the Operational Conditions on the Precipitation Process,” *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1737-1753 (1995).