

고압에서의 나트륨계 흡수용액의 이산화탄소 흡수특성

오명석¹, 이진우², 차왕석^{1*}

¹군산대학교 토목환경공학부, ²경기대학교 환경에너지시스템공학과

CO₂ Absorption in Sodium Solution at High Pressure

Myoung-Seog Oh¹, Jin-Woo Lee² and Wang-Seog Cha^{1*}

¹Department of Civil & Environmental Engineering, Kunsan National University

²Department of Environmental Energy System Engineering, Kyounggi University

요약 나트륨계 흡수용액의 이산화탄소 흡수특성을 알아보기 위하여 회분식 기-액 흡수평형 반응기를 이용하여 Na₂CO₃ 5%, 10%, 15%, 20% 수용액에 대한 이산화탄소 흡수능 및 초기흡수속도를 측정하였으며 반응온도는 40°C이었다. 또한, 알칼리염계 흡수제(KHCO₃, CaCO₃, K₂CO₃)들의 혼합에 따른 초기흡수속도를 비교하였다. 농도에 따른 실험결과 10%의 Na₂CO₃에서 가장 좋은 흡수능 및 흡수속도를 보였고, 알칼리염계 흡수제들 중에서 K₂CO₃와 혼합할 때 흡수속도가 다소 증가되었다. Na₂CO₃ 5% 용액의 초기흡수속도를 개선시키기 위하여 Pz와 Pp를 각각 첨가하여 실험한 결과, 증진제를 첨가함으로써 초기흡수속도를 증가시킬 수 있었다.

Abstract The absorption capacity and initial absorption rate in 5 %, 10 %, 15 % and 20 % Na₂CO₃ under the constant temperature at 40°C and the initial absorption rate in mixture of different alkaline salts such as KHCO₃, CaCO₃ and K₂CO₃ were measured using batch type stirred cell contractor. 10 % Na₂CO₃ showed the highest absorption capacity and Na₂CO₃ and K₂CO₃ showed the somewhat increased absorption capacity and initial absorption rate respectively. Further more, we have studied the effect of adding Pz and Pp to Na₂CO₃. The result showed that absorption rate of CO₂ was increased by adding these additives.

Key Words : Carbon dioxide, Chemical Absorption, Sodium carbonate, Absorption capacity

1. 서론

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

현재까지의 이산화탄소 분리·회수공정의 연구는 연소가스에서 발생하는 이산화탄소의 농도와 압력이 낮아 적용하기 쉬운 화학흡수법이 대부분이다. 그 중에서도 알카놀 아민류의 흡수제를 이용한 화학흡수법은 현재 이산화탄소를 제거를 위한 가장 보편적인 기술이며, 특히

MEA가 주로 사용되어 왔다. MEA는 낮은 반응성, 저렴한 가격, 안정한 carbamate 생성, 낮은 분자량을 갖는 장점이 있으나 고농도로 적용할 경우 높은 부식성을 나타내는 단점이 있다. 이러한 부식성을 억제하기 위해 부식방지제를 첨가해야 하는 문제점이 있다[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[6,7]. K₂CO₃는 고온에서 Syngas를 처리하는데 아주 효과적이며, amine을 K₂CO₃에 첨가함으로써 흡수능의 향상, 배가스로부터의 가스처리와 이산화탄소 회수와 같은 적용범위를 넓히는 이점들을 발견하였

본 논문은 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(CE3-101-1-0-1)으로 수행되었음

*교신저자: 차왕석(wscha@kunsan.ac.kr)

접수일 08년 10월 09일

수정일 09년 03월 19일

게재확정일 09년 03월 23일

대[8]. 텍사스대학(오스틴)에서는 K_2CO_3 를 이용한 흡수 시스템을 개발하였고 그 흡수제는 piperazine의 촉매작용으로 증진됐다. K_2CO_3/Pz 시스템은 MEA의 흡수율보다 10~30%정도 증가했다. 또한 아민제열보다 재생시에 더 낮은 에너지를 요구한다[9].

상압인 연소 후 조건에서 배가스에 포함된 이산화탄소를 제거하는데 많이 적용된 알칼리염계 흡수제를 고압인 연소전 조건(약 50기압이하)에의 응용 가능성을 파악하고자 하였다.

본 연구에서는 알칼리염계 흡수제들 중에서 Na_2CO_3 의 이산화탄소 흡수능을 알아보기 위하여 회분식 기-액 흡수평형반응기에서 조사하였으며, 시간에 따른 흡수된 CO_2 몰수를 이용하여 초기흡수속도 연구도 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

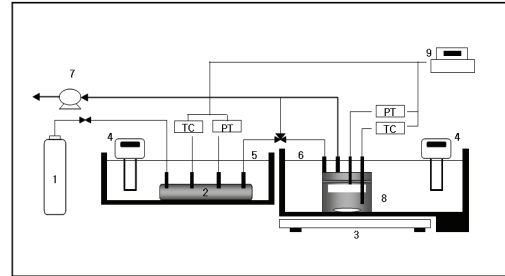
본 실험에서 사용한 기-액 흡수평형반응기는 그림 1에 나타내었다. 반응기는 크게 가스 저장조와 흡수평형 반응기로 구성되며, 일정한 온도로 유지하기 위하여 Bath circulator에 위치하였다.

가스 저장조에서 이산화탄소를 일정한 온도로 유지시킨 후 반응기로 공급하며, 부피는 220ml이다. 가스 저장조로부터 공급된 이산화탄소와 흡수제와의 흡수반응이 일어나는 흡수평형 반응기의 부피는 210ml이다. 각각의 가스 저장조와 흡수평형 반응기에는 온도와 압력을 측정할 수 있도록 K-type 온도센서와 압력센서가 설치되었다. 측정된 온도는 Autonics의 T4W1에 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 순도는 99%(Aldrich Co.)이상이었다.

2.2 실험방법

가스 저장조와 흡수평형 반응기가 위치한 Bath circulator의 온도를 목표 운전온도까지 상승시킨 후 가스 저장조로 순도 99.99%이상의 CO_2 를 주입하고, 흡수제를 넣은 흡수평형 반응기를 waterbath에 위치하여 가스 저장조와 연결한다. 흡수평형 반응기에 남아있는 불순물은 Vacuum pump를 이용하여 진공상태로 만들어서 제거한

다. 가스 저장조의 CO_2 와 흡수평형 반응기의 흡수제가 목표 운영온도로 일정하게 유지되면, 가스 저장조로부터 흡수평형 반응기로 CO_2 를 공급한다.



- | | |
|-----------------------|----------------|
| 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 | |

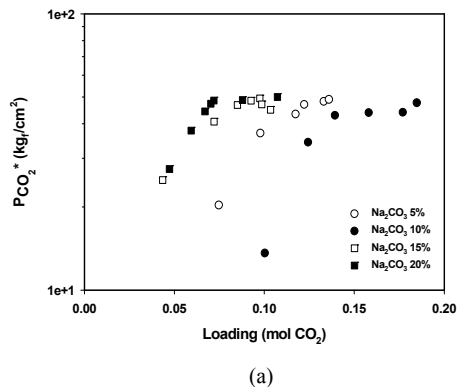
[그림 1] CO_2 화학흡수 실험을 위한 실험장치 개략도

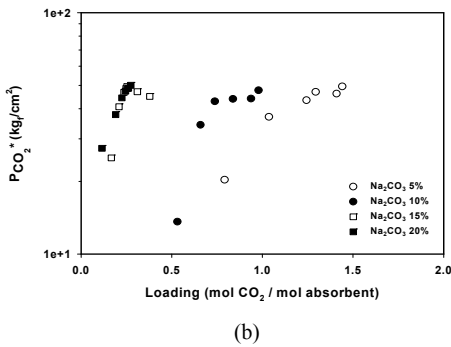
가스 저장조에서 CO_2 를 공급하기 전의 압력과 공급후의 압력차를 이용하여 흡수평형 반응기로 공급된 CO_2 의 몰수를 계산하였으며, 흡수반응으로 인한 반응기내의 압력이 일정시간동안 감소하지 않는 기-액 평형상태에 도달하면 반응기내의 압력을 이용하여 남아있는 CO_2 의 몰수를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Na계 용액의 흡수특성

Na계 용액의 농도에 따른 이산화탄소 흡수특성을 알아보기 위하여 각각의 Na_2CO_3 5%, 10%, 15%, 20%의 농도로 흡수평형실험을 하였다.



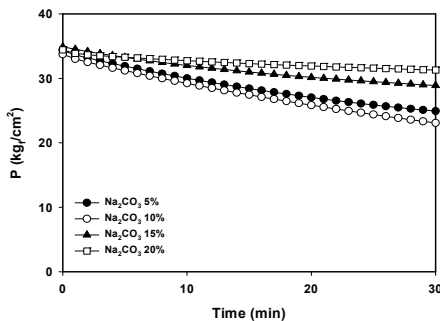


[그림 2] 40℃에서 Na₂CO₃농도(5,10,15,20%)에 따른 CO₂ 평형부분압의 변화

그림 2는 40℃에서 Na₂CO₃용액의 농도별 이산화탄소 부하에 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 높은 흡수능을 보였다.

흡수평형실험 후 5%의 농도에서는 아무런 물질도 석출되지 않았으나, 10%에서는 미량의 물질이, 그리고 15%이상의 농도에서는 많은 양의 물질이 석출되었으며, 그로 인하여 흡수능 및 흡수속도가 급격히 저하된 것으로 생각된다. 이산화탄소 흡수평형실험 후 Na₂CO₃용액의 농도가 높아질수록 고체상태로 석출되는 양이 많아짐을 육안으로 확인할 수 있었다. 그리고 흡수실험과정 중 흡수액에서의 PH 변화는 없었으며, 나트륨 등 알칼리염의 석출이 일어나지 않고 각 실험조건별 흡수능력 비교가 가능한 가장 적합한 온도가 40℃이었다.



[그림 3] 40℃에서 Na₂CO₃농도(5,10,15,20%)에 따른 CO₂ 초기흡수속도 변화

그림 3은 시간에 따른 이산화탄소 흡수압력의 변화를 나타낸 그림이다.

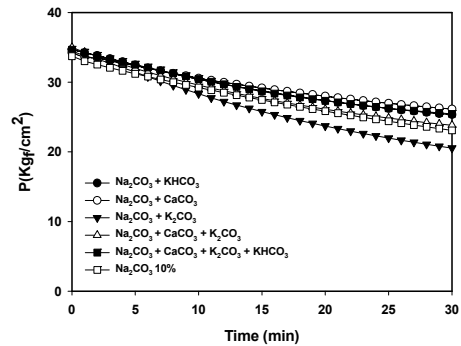
이산화탄소 부하량에 따른 흡수능실험에서도 좋은 흡수능을 보였던 5%와 10% Na₂CO₃용액이 빠른 흡수를 보였으며 그 중에서도 10%의 Na₂CO₃용액이 조금 더 빠른 것으로 나타났다. 흡수속도는 반응시작 후 10분동안 감소된 이산화탄소의 mol로서 계산하였고, 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타난 것과 같이 10%의 Na₂CO₃용액이 0.00369로 가장 높았고, 5%는 0.00352, 15%는 0.00236, 그리고 20%는 0.00137로 가장 낮았다.

[표 1] 40℃에서 Na₂CO₃농도(5,10,15,20%)에 따른 CO₂ 압력의 감소속도

농도	5%	10%	15%	20%
흡수속도 (atm/min)	0.0035	0.0036	0.0023	0.0013

3.2 알칼리금속 혼합에 따른 Na계 흡수용액의 흡수특성

Na₂CO₃용액과 알칼리염계 흡수제와의 혼합시 이산화탄소 흡수능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Na₂CO₃용액에 KHCO₃, CaCO₃, K₂CO₃를 혼합하여 모두 0.1M이 되게 하였다.



[그림 4] 40℃에서 Na₂CO₃농도(5,10,15,20%)에 따른 CO₂ 초기흡수속도 변화

그림 4는 40℃에서 다양한 알칼리염계 흡수제와의 혼합조건별 시간에 따른 이산화탄소 흡수압력변화이며, 10% Na₂CO₃의 결과와 비교하였다.

알칼리염계 흡수제와의 혼합시 초기흡수속도는 대부분 감소하였으나 K₂CO₃의 경우에는 다소 증가되었다. 본 실험에 사용된 알칼리염계 흡수제들은 이전 실험을 통하여 이산화탄소의 흡수능과 흡수속도를 연구하였으며, 그 결과 K₂CO₃와 Na₂CO₃가 상대적으로 CaCO₃와 KHCO₃에

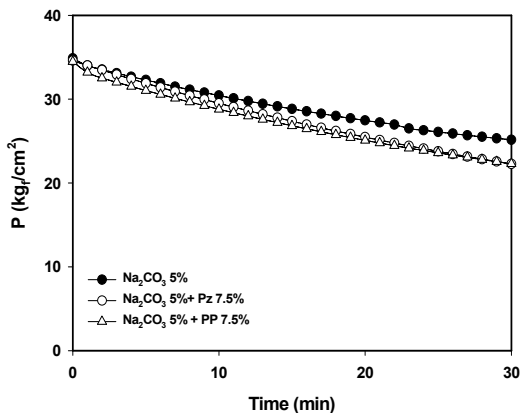
비하여 높은 흡수능과 흡수속도를 보였으며, 그 중에서도 K_2CO_3 가 가장 뛰어났다. 이러한 결과를 고려하면 Na_2CO_3 보다 낮은 흡수특성을 가진 $CaCO_3$ 와 $KHCO_3$ 와의 혼합시에는 단독의 Na_2CO_3 보다 감소될 것이며, K_2CO_3 와 혼합시에는 증가될 것으로 판단되었으며, 실험결과도 같은 경향을 보였다.

3.3 증진제 첨가에 따른 초기흡수속도

Na_2CO_3 용액의 초기흡수속도를 개선하기 위하여 증진제로써 Pz(Piperazine)과 Pp(Homo Piperazine)를 첨가하여 초기흡수속도에 미치는 영향을 알아보았다. 앞선 농도별 이산화탄소 흡수능 실험결과에서 아무런 물질도 석출되지 않았던 5%의 Na_2CO_3 용액에 7.5%의 Pz와 Pp를 첨가하였으며, 그림 5은 증진제별 시간에 따른 이산화탄소 흡수압력의 결과이다.

증진제를 첨가한 경우의 압력감소변화가 더 큰 것으로 나타났으며, Pz와 Pp의 기울기는 비슷한 경향을 보였다. K_2CO_3 의 흡수능 증진제로서 널리 이용되었던 Pz의 경우, Na계 흡수용액에서도 증진제로서의 활성을 나타내었다.

증진제첨가에 따른 흡수속도는 표 2에 나타내었다. 표 2에 나타낸 것과 같이 0.00352의 값을 나타내었던 5%의 Na_2CO_3 의 초기흡수속도가 Pz를 첨가한 경우 0.00417로 증가하였고, Pp를 첨가한 경우에는 0.00465로 증가하였으며, Pz보다는 Pp의 초기흡수속도가 다소 높았다. 그리고 초기흡수속도 변화는 궁극적으로 반응기내 흡수액의 흡수량의 변화를 나타낸다.



[그림 5] 40℃에서 5% Na_2CO_3 , 5% Na_2CO_3 + 7.5Pz 그리고 5% Na_2CO_3 +7.5Pp 조건에서의 CO_2 초기흡수속도

[표 2] 40℃에서 5% Na_2CO_3 , 5% Na_2CO_3 + 7.5Pz 그리고 5% Na_2CO_3 +7.5Pp 조건에서의 CO_2 압력의 감소속도

흡수제	Na_2CO_3 5%	Na_2CO_3 5% + Pz 7.5%	Na_2CO_3 5% + Pp 7.5%
흡수속도 (atm/min)	0.00352	0.00417	0.00465

4. 결론

5%, 10%, 15%, 20% Na_2CO_3 수용액의 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 Na_2CO_3 의 혼합물의 경우 $KHCO_3$ 와 $CaCO_3$ 를 혼합시에는 흡수속도가 감소된 반면, K_2CO_3 를 혼합할 경우 다소 증가되었다. Na_2CO_3 5% 용액의 초기흡수속도를 개선시키기 위하여 증진제로서 Pz와 Pp를 각각 첨가하여 40℃에서 연구한 결과, 초기흡수속도를 증가시킬 수 있었으며, 그 중에서도 Pp의 초기흡수속도가 가장 높았다.

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 CO_2 in a masspercent 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- CO_2 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] Andrea Corti. "Thermoeconomic evaluation of CO₂ alkali absorption system applied to semi-closed gas turbine combined cycle" Energy. 29, pp. 415-426. 2004
- [7] K. B. Lee, A. Verdooren, H. S. Caram, S. Sircar "Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite" Journal of Colloid and Interface Science. 308, pp. 30-39, 2007
- [8] J. Tim cullinane, G. T. Rochelle, "Thermodynamics of aqueous potassium carbonate, piperazine, and carbon dioxide", Fluid Phase Equilibria, pp. 197-213, 2005.
- [9] J. Tim Cullinane, Gary T. Rochelle, " Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine", Chemical Engineering Science, 59, pp. 3619-3630, 2004

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야>
폐기물 가스화 및 열분해

오 명 석(Myong-Seog Oh)

[준회원]



- 2007년 2월 : 군산대학교 환경공학(공학사)
- 2007년 2월 ~ 현재 : 군산대학교 환경공학과 석사과정

<관심분야>
이산화탄소 포집기술

이 진 우(Jin-Woo Lee)

[정회원]



- 2006년 3월 ~ 현재 : 경기대학교 환경에너지시스템공학과 (박사과정)

<관심분야>
촉매전환, 이산화탄소 포집기술