# 연소전 조건에서 물리흡수제를 이용한 이산화탄소 흡수특성

백근호<sup>1</sup>, 유승한<sup>1</sup>, 차왕석<sup>1\*</sup> <sup>1</sup>군산대학교 토목환경공학부

# Carbon Dioxide Absorption Property of Physical Sorbent in the Pre-Combustion Condition

**Geun-Ho Baek**<sup>1</sup>, **Seung-Han You**<sup>1</sup> and **Wang-Seog Cha**<sup>1\*</sup> <sup>1</sup>School of civil and Environmental Engineering, Kunsan National University

**요 약** 본 논문에서는 주요 온실가스인 이산화탄소를 고압 환원 분위기인 연소전 조건에서 회수하기 위해 물리흡수 제인 DMSO, Sulfone, PEG를 이용하여 이산화탄소 흡수특성을 조사하였다. 회분식 기-액 평형반응기를 이용하여 흡수 반응온도 및 압력에 따른 이산화탄소 용해도와 물리흡수제의 재생성, 그리고 초기흡수특성을 연구하였다. 실험결과 PEG가 이산화탄소 용해도 및 초기 흡수능력이 가장 우수하였다. 그리고 PEG를 비롯한 물리흡수제가 다양한 흡수반 응온도 및 압력에서 우수하게 재생됨을 확인할 수 있었다.

Abstract In this study,  $CO_2$  absorption properties at high pressure condition that can apply pre-combustion  $CO_2$  capture were investigated for physical sorbent such as PEG, DMSO, and Sulfone. The  $CO_2$  Solubility, regeneration, and initial absorption rate with temperature and pressure were measured using batch type stirred cell contactor. The PEG showed the highest  $CO_2$  solubility and initial absorption rate. It can be found that all the physical sorbents used in this experiments were almost completely regenerated at various temperature and pressure.

Key Words : Carbon dioxide, PEG, Absorption capacity, Physical absorbents.

## 1. 서론

최근 발생하는 지구의 기후 변화가 전 세계적인 이슈 가 되면서 온실가스에 대한 관심이 높아지고 있다. 오늘 날 발생되는 기상이변의 주원인이 온실가스이며, 이는 세 계적인 환경문제로 야기되면서 주요 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하는 이산화탄소를 제거하는 방법에 대한 관심이 높아지고 있다. 온실가스의 중가는 더 높은 온도 의 세계기후를 초래할 것이며, 다양한 기상모델은 지구의 평균기온이 2100년까지 1.4~5.8℃정도 오를 것이라고 추정한다. 세계적으로 80%이상의 에너지를 화석연료로 부터 공급하고 있기 때문에 화석연료의 사용은 더욱더 증가할 것으로 예상된다. 화석연료로부터 발생하는 온실 가스 저감을 위해 1997년 38개국이 "교토의정서"를 체결 하여 2012년까지 온실가스 배출량을 1990년대보다 평균 5.2% 감소시키기로 합의하였다[1-3]. 이런 온실가스의 문 제는 우리나라도 예외가 될 수 없으므로 이산화탄소 포 집 및 제거 기술을 확보할 필요성이 있다고 여겨진다.

화석연료 사용 및 각종 배출원에서 배출되는 이산화탄 소를 회수하는 기술은 순산소 연소(Oxyfuel), 연소전 포 집(Pre-combustion), 연소후 포집(Post-combustion)으로 나눠진다. 연소 배기가스에 적용되는 회수 및 제거 공정 중 가장 상용화되어 있는 방법으로는 분리특성에 따라 크게 흡수법, 흡착법, 막분리법, 산소부하 연소법 그리고

본 논문은 군산대학교 공학연구소의 연구지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다. \*교신저자 : 차왕석(wscha@kunsan.ac.kr) 접수일 10년 08월 19일 수정일 (1차 10년 10월 26일, 2차 10년 11월 13일) 게재확정일 10년 11월 19일

#### 심냉법등이 있다[4-5].

이 중 흡수법이 가장 많이 활용되고 있고, 흡수법의 대 표적인 화학 흡수제로는 알카놀 아민류 흡수제로서 그 종류로는 MEA(mono- ethanol- amine), DEA(diethanolamine), DGA(diglycol- amine), TEA(triethanol- amine), DIPA(di- iso- propanol- amine), MDEA(methyldiethanol- amine), AMP(2-amino- 2-methyl- 1-propanol), AMPD(2-amino- 2-methyl- 1,3-propandiol)등이 있다.

알카놀 아민류 흡수제의 장점은 높은 흡수능, 빠른 반 응성, 재생의 용이함, 저렴한 가격 및 이산화탄소의 대량 제거 등이 있다. 그러나 흡수제의 재공급에 따른 비용문 제, 고농도일 경우 장치부식 문제, 재생시 필요한 높은 재 생열 등의 단점을 가지고 있다.

기존 국내 연구의 대부분이 상압에서 낮은 농도의 이 산화탄소를 회수하기 위해 알카놀 아민류나 알칼리염계, 칼륨계의 흡수제를 이용하였으나 고압 환원 분위기인 연 소 전 조건에서 물리흡수제를 단독적으로 사용하는 연구 는 미비한 실정이다[6-10].

본 연구에서는 고압 CO<sub>2</sub>조건에서 물리 흡수제를 이용 하여 이산화탄소의 용해도 및 흡수특성을 알아보기 위해 회분식 기-액 흡수 평형반응기를 이용하였으며 물리흡수 제의 초기 흡수속도 및 재생성도 살펴보았다.

## 2. 실험 장치 및 방법

#### 2.1 실험장치

본 실험에서 사용된 기-액 흡수 평형장치는 그림 1에 나타내었다. 장치는 크게 고압 저장용기와 반응셀로 구성 되며, 일정한 온도 유지를 위하여 수조에 위치하였다. 고 압 저장용기에서 이산화탄소를 일정한 온도로 유지시킨 후 반응셀로 공급하였고, 고압 저장용기의 부피는 약 240 ml이다.

고압 저장용기로부터 공급된 이산화탄소와 흡수제와 의 흡수반응이 일어나는 반응셀의 부피는 약 70ml이다. 각각의 고압 저장용기와 반응셀의 압력은 압력센서를 이 용하여 측정하였으며, 온도는 K형 열전대를 이용하여 수 조에서 측정하였다. 압력은 압력센서(Red lion Co. PAXCDC-SERIAL 모델)를 이용하여 자동으로 표시되며 1분 간격으로 데이터로 기록되게 하였다. 반응셀의 불순 물을 제거하기 위하여 진공펌프와 연결시켰고, 반응셀 내 의 흡수제를 연속적으로 교반시키기 위해 길이 20mm의 마그네틱 바와 반응셀 하부에 교반기를 설치하여 흡수반 응 동안에 충분한 교반을 하였다. 반응셀로 주입되는 흡 수제의 양은 10ml으로 하였으며, 사용된 시약의 순도는 99%이상이다.



[그림 1] 이산화탄소 흡수 실험을 위한 실험장치 개략도

#### 2.2 실험방법

고압 저장용기와 반응셀이 위치한 수조의 온도를 목표 운영온도까지 상승시킨 후 고압 저장용기로 순도 99.99% 이상의 CO<sub>2</sub>를 주입하고 고압 저장용기와 연결한다. 반응 셀에 남아있는 불순물은 진공펌프를 이용하여 제거하였 으며, 고압 저장용기의 CO<sub>2</sub>와 반응셀내 흡수제의 온도편 차를 최소화하기 위해 1시간 동안 수조에서 방치하였다.

흡수반응시간은 8시간이며, 흡수반응이 완료되면 반 응셀이 위치한 수조의 온도를 상승시키는 방법으로 해당 압력에서의 온도 변화에 따른 용해도를 조사하였고, 반응 셀 내부의 교반속도는 250rpm으로 하였다.

용해도 계산방법은 고압 저장용기에서 CO<sub>2</sub>를 주입하 기 전의 압력과 주입 후의 압력차를 이용하여 반응셀로 공급된 CO<sub>2</sub>의 몰수를 계산하였고, 흡수반응 후 반응셀 내부의 남은 압력을 이용하여 용해된 CO<sub>2</sub>의 몰수를 계 산하였다. 주입된 CO<sub>2</sub> 몰수와 남은 CO<sub>2</sub> 몰수의 차에 반 응셀 내부의 CO<sub>2</sub> 부피를 곱하여 흡수제 몰당 흡수된 CO<sub>2</sub> 의 몰수를 구하고 이를 바탕으로 몰분율을 계산하였다.

탈착 방법은 모든 흡수 반응이 종료되면 수조의 온도 를 95℃로 상승시켜 교반하면서 진공분위기에서 1시간 동안 탈착하였다. 또한 다양한 온도에서 흡수실험을 실시 하여도 충분히 재생되는지를 파악하기 위해 30℃~70℃ 의 온도에서 흡수실험 후 재생조건을 동일하게 한 후 재 생정도를 파악하였다.

점도의 측정은 흡수실험 전·후의 시료를 채취하여 점 도계(BROOKFIELD Co. DV-II Pro 모델)로 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

## 3.1 물리흡수제의 초기흡수속도

반응셀내 이산화탄소의 압력감소속도는 반응셀내의 물리흡수제의 이산화탄소 흡수속도를 의미하므로 반응셀 내 이산화탄소 압력이 급격히 감소하면 물리흡수제의 이 산화탄소 흡수속도가 매우 빠름을 나타낸다. 따라서 초기 압력감소속도를 이용하여 반응셀에 주입된 물리흡수제의 정량적인 흡수속도를 개략적으로 계산할 수 있다. 일반적 으로 고압 환원분위기의 연소전 상태에서 액체인 물리흡 수제와 기체인 이산화탄소와의 기-액 계면에서의 흡수반 응은 짧은 시간에 이루어지기 때문에 각 물리흡수제의 초기흡수속도가 매우 중요하다. 물리흡수제의 초기흡수 속도를 알아보기 위해 물리흡수제인 Sulfone(Tera methylene Sulfone), PEG(Poly(ethylene glycol) dimethyl ether), DMSO(Dimethyl Sulfoxide)를 반응셀에 각각 10ml 씌 주입한 후, 고압 저장용기와 반응셀의 온도를 40℃로 맞춘 후 흡수실험을 실시하였으며, 이때 주입한 이산화탄 소의 압력은 25기압이었다. 흡수실험결과를 나타낸 그림 2에서 PEG와 DMSO를 주입한 반응셀의 경우 내부 기체 상의 압력은 액상으로의 이산화탄소 흡수에 따라 초반 10분까지는 빠른 흡수속도를 보이다 이후 점점 느려져 최종적으로 평형에 도달하였으나, Sulfone을 주입한 경우 는 PEG나 DMSO보다 훨씬 완만하게 감소하다가 약 40 분 이후부터 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이산화탄 소 흡수속도를 정량적으로 비교하기 위해 각 흡수제의 시간에 따른 압력변화 곡선을 회귀분석 하여 구한 값을 표 1에 나타내었다. PEG의 경우 초기흡수속도 면에서 Sulfone보다 약 1.8배, DMSO보다 약 1.08배 높은 수준인 것으로 나타났다.



[그림 2] 물리흡수제의 초기흡수특성

[표 1] 물리흡수제의 초기흡수속도

| 흡수제                 | PEG    | DMSO   | Sulfone |  |  |
|---------------------|--------|--------|---------|--|--|
| 초기흡수속도<br>(mol/min) | 0.0536 | 0.0499 | 0.0299  |  |  |

#### 3.2 반응온도에 따른 물리흡수제의 용해도

반응온도에 따른 물리흡수제의 이산화탄소의 용해도 를 알아보기 위하여 각각의 물리흡수제를 반응셀에 주입 한 후 반응온도를 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃로 증가시 키면서 각 온도에서의 이산화탄소 용해도를 측정한 후 이를 그림 3에 나타내었다.



[그림 3] 반응온도에 따른 물리흡수제의 용해도

그림 3에서 전체적으로 PEG를 포함한 3종류의 물리 흡수제 공히 반응온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용 해도는 점진적으로 감소하였다. 그리고 PEG가 실험한 온 도영역에서 가장 높은 용해도를 가짐을 알 수 있다.

#### 3.3 물리흡수제의 재생특성

#### 3.3.1 재생특성

물리흡수제를 이용한 연소전 조건의 이산화탄소 흡수 공정에서 사용되는 대부분의 흡수제는 흡수공정 특성상 다량의 물리흡수제가 사용되므로 사용되는 물리흡수제는 공정 루프내에서 비교적 손쉽게 재생되어야만 경제성을 확보할 수 있다. 따라서 온도나 압력변화에 의해 적절하 게 재생되는 흡수제만이 이산화탄소 흡수공정에 적용될 수 있다. 물리흡수제에 흡수된 이산화탄소는 G. J. Oh의 논문을 참고하여 약 95℃의 온도에서 진공을 걸어 한 시 간 동안 탈착하였다. 탈착 후 반응셀의 온도가 40℃에 도 달하면 재생된 물리흡수제를 사용하여 동일한 압력과 온 도조건에서 흡수실험을 반복 수행하였다[11].



[그림 4] 물리흡수제 PEG와 DMSO의 재생특성

그림 4는 물리흡수제인 PEG, Sulfone, DMSO의 재생 특성을 나타낸 그림이다. 그림에서 모든 물리흡수제는 공 히 거의 동일한 흡수특성곡선을 보이고 있음을 알 수 있 다. 이는 모든 물리흡수제 모두 거의 우수하게 재생됨을 의미한다. 이러한 결과는 흡수제들의 시간에 따른 압력변 화 곡선을 회귀분석 하여 얻은 초기흡수속도를 상호비교 한 표 2에서 확인할 수 있다. 실험에 사용한 물리흡수제 모두 3회 사용하여도 원시 료 대비 약 6~10%내외의 오차범위에서 우수하게 재생 됨을 알 수 있다.

[표 2] 물리흡수제의 흡수 및 탈착 후 PEG와 DMSO의 초기흡수속도

|                                 | 흡수제     | PEG    | DMSO   |
|---------------------------------|---------|--------|--------|
| 초기<br>흡수<br>속도<br>(mol/<br>min) | 원시료     | 0.0536 | 0.0499 |
|                                 | 1차 재생시료 | 0.0484 | 0.0486 |
|                                 | 2차 재생시료 | 0.0481 | 0.0468 |

#### 3.3.2 반응온도에 따른 재생특성

반응온도에 따른 물리흡수제의 용해도 재생특성 알아 보기 위하여 각각의 물리흡수제를 반응셀에 각각 10ml씩 주입 후, 고압 저장 용기와 반응셀의 온도를 30℃로 조절 후 반응셀에 약 25bar의 이산화탄소를 주입하여 반응 온 도를 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃로 증가시키면서 이산 화탄소 용해도를 측정하였다. 흡수반응 종료 후 상기 제 시된 탈착 방법으로 실행 후 반응셀의 온도가 초기 흡수 실험 온도인 30℃로 감소할 때까지 대기 상태에서 장시 간 방치 후 초기 흡수 실험과 같은 방법과 조건으로 실험 을 실시하였다. 반응온도에 대한 물리흡수제의 재생성의 영향을 조사하기 위해 가장 흡수력이 우수한 PEG를 대 상으로 30℃에서 70℃까지 반응온도를 매 10℃ 상승시키 면서 각 반응온도에서 3회에 걸쳐 흡수 및 탈착실험을 수 행하였으며, 이때 각 반응온도에서 흡수 및 탈착의 반복 시행으로 인한 용해도 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 3회에 걸쳐 흡수 및 탈착실험을 수행하여도 각 온 도에서의 용해도변화는 약 10% 오차범위에 들 정도로 매우 적음을 알 수 있다.



[그림 5] 반응온도에 따른 물리흡수제인(PEG)의 재생특성

따라서 상기의 결과로부터 PEG의 경우 연소 전 조건 에서 물리흡수제가 사용될 수 있는 온도영역에서 매우 우수하게 재생될 수 있음을 유추할 수 있다.

#### 3.3.2 물리흡수제의 점도변화

물리흡수제의 흡수반응 전·후 및 탈착 과정에서의 물 성변화를 조사하기 위하여 각각의 반응 단계별 점도를 측정하였다.

| 측정온도       | PEG  | DMSO | Sulfone |
|------------|------|------|---------|
| 24.2~24.5℃ | (CP) | (CP) | (CP)    |
| 흡수 반응전     | 3.27 | 1.23 | 4.57    |
| 흡수 반응후     | 3.29 | 1.34 | 4.89    |
| 1차탈착 후     | 3.57 | 1.65 | 4.7     |
| 2차탈착 후     | 3.41 | 1.59 | 5.08    |

[표 3] 물리흡수제의 흡수 및 탈착반응 전후 점도 변화

연소전 조건에서 물리 흡수제를 이용한 이산화탄소 흡 수공정에서 중요한 변수 중의 하나가 흡수제의 점도가 높으면 기-액간 물질전달이 어려울 뿐만 아니라, 흡수제 를 순환시킬 때 소요 동력이 많이 드는 문제점이 있다. 그리고 흡수반응 중 흡수제가 이산화탄소와 반응할 시 점도 등을 포함한 일부 물성이 변하기도 한다. 흡수 및 탈착반응 반복에 따른 PEG, DMSO, Sulfone의 점도변화 를 표 3에 나타냈다. PEG의 경우 흡수 및 탈착반응이 진 행됨에 따라 점도가 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있으나 전체적인 변화는 약 9%내외일 정도로 작은 편이 다. DMSO의 경우 1차 탈착 후 점도가 약 34% 증가하였 으나 2차 탈착 후에는 다시 감소하여 원시료 대비 약 29% 증가한 수준 이였다. Sulfone 의 경우 2차 탈착 후 PEG와 유사하게 약 11%정도의 점도 증가가 있었다. Junhua Huang의 보고에 의하면 이산화탄소 흡수 후 흡수 제의 점도가 증가한다고 하였다[12]. 따라서 상기의 결과 로부터 흡수 및 탈착반응에 따른 물리흡수제의 점도는 증가하였으며 점도변화는 PEG의 경우가 가장 작음을 알 수 있다.

## 4. 결론

연소 전 CO<sub>2</sub> 포집과 같은 고압조건에 적용하기위해 물리흡수제인 PEG를 포함한 DMSO, Sulfone의 이산화탄 소 흡수반응에 대한 초기흡수속도, 용해도 그리고 재생특 성에 대한 실험을 수행하였다. 물리흡수제 중 초기흡수속도에 있어 PEG가 가장 높았 으며 그 다음이 DMSO, Sulfone 순 이었다. 흡수제의 흡 수성능을 나타내는 용해도는 40℃조건에서 PEG의 경우 0.38, Sulfone의 경우 0.21, DMSO의 경우 0.17로 실험한 전범위의 온도에서도 PEG의 용해도가 가장 높았다. 그리 고 PEG를 포함한 3종류 물리흡수제 모두 만족할만하게 재생되었으며, 재생과정 중 점성변화는 PEG와 Sulfone의 경우 변화정도가 매우 낮은 수준이었다.

## 참고문헌

- 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] C. M. White, B. R. Strazisar, E. J. Granite, J. S. Hoffman, H. W. Pennline, "Separation and Capture of CO<sub>2</sub> from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations-Coalbeds and Deep saline Aquifers", J. Air Waste Management. Association., 53, pp. 645-715, 2003.
- [3] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mcilvrisd, "Advances in CO<sub>2</sub> capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program", International Journal of Geenhouse Gas Control, 2, pp. 9-20, 2007.
- [4] 이재정, 오광중, 손병현, "AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol) 수용액에서 piperazine 첨가시 CO2흡수에 미 치는 영향", 대한환경공학회지, 19, 7, pp. 871-880, 1997.
- [5] E. K Shin, B. C. LEE, J. S. Lim, "High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3 -methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", J. of Supercritical Fluids, 45, pp. 282-292, 2008.
- [6] 정순관, 김대훈, 백일현, 이시훈, "이온성액체를 활용한 이산화탄소 회수", Korean Chem. Eng. Res., 46, 3, pp. 492-497, 2008.
- [7] 한근희, 이종섭, 민병무, "입체장애아민 AMP(2-amino 2-methyl 1-propanol)수용액의 CO2흡수특성", Korean Chem. Eng. Res., 45, 2, pp. 197-202, 2007.
- [8] 오명석, 이진우, 차왕석, "고압에서 나트륨계 흡수용액
  의 이산화탄소 흡수특성", 산학기술학회논문지, 제 10
  권, 제 3호, pp. 602-606, 2009.
- [9] 장원진, 윤여일, 박상도, 이영우, 백일현, "연소전 이산 화탄소 포집을 위한 N-methyldiethanolamine과 Piperazine혼합 수용액의 이산화탄소 흡수", J. Korea Ind. Eng. Chem., 19, pp. 645-651, 2008.

- [10] 김영은, 남성찬, 이용택, 윤여일, "K2CO3/homopiperazine 수용액의 이산화탄소 흡수 특성", Appl. Chem. Eng., 21, 3, pp. 284-290, 2010.
- [11] 오광중, 이상섭, 최원준, 이재정, 손병현, "MEA/AMP 혼합 흡수제를 이용한 이산화탄소 흡수 및 재생 특성", 대한환경공학회지 25권 5호 pp. 609-615, 2003.
- [12] Junhua Huang, Tomas Ruther, "Why are Ionic Liquids Attractive for CO2 Absorption? An Overview", Aust. J. Chem., 62, pp. 298-308, 2009.

## 백근호(Geun-Ho Baek)

## [준회원]



- 2009년 2월 : 군산대학교 환경공 학과(공학사) • 2009년 2월 ~ 현재 : 군산대학
  - 교 환경공학과 석사과정

## <관심분야> 이산화탄소 포집기술

## 유 승 한(Seung-Han You)

#### [준회원]



- 2010년 2월 : 군산대학교 환경공 학과(공학사)
- 2010년 2월 ~ 현재 : 군산대학 교 환경공학과 석사과정

<관심분야> 이산화탄소 포집기술

## 차왕석(Wang-Seog Cha)

## [정회원]

- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공 학과(공학사)
  - 1985년 2월 : 고려대학교 화학공 학과(공학석사)
  - 1993년 8월 : 고려대학교 화학공 학과(공학박사)
  - 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학 교 토목환경공학부 교수

<관심분야> 폐기물 가스화 및 열분해