

## 암모니아 수용액을 이용한 이산화탄소 탈거 반응시 탈거에너지 저감을 위한 첨가제의 영향

송호철, 현재휴, 박진원  
연세대학교 화학공학과

### The effect of additive to reduce the energy consumption for CO<sub>2</sub> stripping from aqueous ammonia solution containing CO<sub>2</sub>

Hocheol Song, Jae-Hyu Hyun, and Jin-won Park  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University

#### 서론

산업혁명 이후 급속히 진행되어온 산업의 발전은 인류에 많은 편리함을 가져다준 반면, 대기 오염, 수질 오염, 토양 오염 등의 환경 오염이라는 새로운 문제를 발생시켰다. 지구 온난화는 대기중에 존재하는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 같은 온실가스가 지표면에 복사된 후 우주공간으로 방출되는 장파인 적외선을 흡수·차단함으로써 온실과 같은 현상을 가져와 지구대기의 기온이 상승하는 것을 말하며, 이를 온실효과(Greenhouse Effect)에 의한 지구온난화(Global Warming)라 한다.

이와 같은 온실가스 이산화탄소를 제거하기 위한 공정으로 흡수공정을 선택하였다. 지금까지 실험되고 개발된 흡수제 중에서 알카놀아민계 흡수제가 가장 뛰어난 흡수능을 보이며 실제 공정에도 응용또한 가장 많이 진행되었다. 그러나, 기존의 알카놀아민계 흡수액 대신 ammonia 수용액을 이용하여 흡수 반응을 진행시키기 위한 연구가 수행되었다 [1,2]. Ammonia 수용액은 HCl과 SO<sub>2</sub>를 제거하기 위한 공정에 탁월한 성능을 보여 주고 있으나 CO<sub>2</sub> 흡수에 또한 응용될 수 있다. 본 연구에서는 CO<sub>2</sub>를 흡수 제거하기 위해 ammonia 수용액을 흡수제로 선정하여 CO<sub>2</sub>를 흡수시켰으며, 그 후 흡수한 CO<sub>2</sub>를 탈거시켜 다시 흡수액을 재사용하기 위한 공정에서 소모되는 에너지를 줄이기 위해 2가지 첨가제를 이용하여 그 효과를 관찰하였다. 첨가제로는 methanol과 ethylen glycol을 선택하였다.

#### 실험장치 및 방법

본 연구에서는 이산화탄소의 암모니아와 알카놀아민계 수용액에 대한 과과 곡선을 구하기 위해 반회분 반응기를 제작하였다. 반회분 반응기는 알카놀아민류에 의한 부식 방지를 위해 stainless steel로 제작되었고 총 부피는 약 1.5 l이다. 온도는 temperature controller-relay system으로 조절되며 기·액 접촉 면적의 증대를 통한 빠른 흡수를 위하여 magnetic bar를 이용해 1600rpm으로 교반하였다. 반회분 반응기의 개략도는 Fig. 1과 같다.

본 실험을 위한 흡수기체는 국내의 화력 발전소에서 배출되는 연소 가스의 주요 조성 과 유사하게 조절하였으며, N<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=85:15의 비율로 농도를 맞추었다.

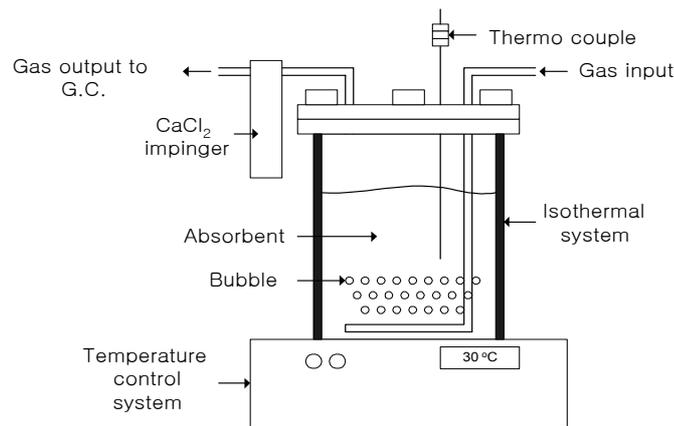


Fig. 1. Schematic diagram of semi-batch reactor

### 결과 및 토의

알카놀아민 수용액은 낮은 온도에서 용해도가 높고, 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하는 성질을 가진다. 그리고 물리적 흡수액에 비하여 용해도의 압력 의존성이 작은 반면, 반응열이 커서 흡수액의 재생시에 스팀을 사용하게 된다. 이 스팀을 사용하여 흡수액을 재생하므로 에너지 소모가 많고, 흡수액이 부반응을 일으킬 수 있으며, 장치의 부식 현상이 발생할 수 있으며, 흡수액의 가격이 높아지고 또 다른 환경문제를 야기할 수 있다는 단점이 있다.

알카놀아민 수용액인 MEA와 AMP는 CO<sub>2</sub>를 흡수할 경우 모두 발열 반응을 한다. 농도가 증가할수록 높은 발열 반응이 일어나고, MEA의 경우 AMP보다 약간 높은 발열 온도를 보인다고 알려져 있다. Ammonia를 사용하여 CO<sub>2</sub>를 흡수할 경우 온도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Ammonia의 경우, 20wt%미만의 저농도에서는 발열 반응을 나타내지만 알카놀아민 수용액과는 달리 20wt%이상의 고농도에서는 흡열-발열 반응이 일어난다고 있음을 알 수 있다. 또한 농도가 증가할수록 최고 온도 역시 증가함을 알 수 있다.

Methanol의 경우 대기압에서의 끓는점(Boiling point)이 64.7°C로서 매우 낮기 때문에 고온을 필요로 하는 탈거공정시 쉽게 휘발되버리는 단점이 있다. 따라서 높은 압력하의 조건에서 탈거탑을 운전해야 하는데, 이는 높은 압력이 끓는점(Boiling point)을 상승시키는 작용을 하기 때문이다. 그러나 ethylene glycol의 경우 끓는점(Boiling point)이 198°C로서 대기압에서 매우 높기 때문에 탈거시 별도의 압력을 필요로 하지않는 장점을 가지고 있다. 표 1에 간단한 물성을 표시하였다.

표 1. 물과 methanol, ethylene glycol의 물성

Name Properties	water	methanol	ethylene glycol
Formular	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Mol. weight	18.016	32.04	62.07
Specific gravity (20/20°C)	1.00	0.792	1.1000 ~ 1.117
Boling point(°C)	100	64.7	197.4
Specific heats (cal/g°C)	0.98 (20°C)	0.60 (20°C)	0.573 (20°C)

Fig. 3, 4에 methanol첨가에 따른 반응온도의 영향을 살펴보았다. Ammonia의 농도는 15, 25wt%로 고정하였고, 나머지 부분을 차지하는 물에 일정한 비율로 methanol을 첨가하여 반응시의 온도변화를 살펴보았다. 그림에서 알 수 있듯이 methanol의 첨가량이 증가할수록 발열온도가 상당히 감소함을 알 수 있다.

Fig. 5, 6에 ethylene glycol첨가에 따른 반응온도의 영향을 살펴보았다. ethylene glycol역시 일정한 비율로 증가시켜가면서 첨가시켰고, Ammonia의 농도는 위와 마찬가지로 15, 25wt%로 고정시켰다. 그림에서 알 수 있듯이 ethylene glycol 역시 마찬가지로 첨가량이 증가할수록 반응온도가 상당히 감소하는 결과를 나타냈다. 탈거의 관점에서 보면, 흡수액과 이산화탄소가 결합한 상태에서 비열(Specific heats)이 낮은 흡수액인 경우 열을 잘 전달시키기 때문에 작은 열을 흡수하고도 이산화탄소가 분리될 수 있다. 다시말하면 흡수액과 이산화탄소가 결합시 열을 조금만 방출해도 결합할 수 있다는 의미이다. 이것은 반응열이 감소했기 때문에 탈거시 열에너지 소모가 상당히 감소할거라는 예측을 가능케한다. 그러나 이는 단지 반응온도의 영향만을 고려한 것으로 최대 흡수 효율과 부하율에 대한 면밀한 검토가 다시 이루어져야 한다.

Fig. 7에 methanol과 ethylene glycol의 첨가에 따른 흡수부하능의 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 methanol의 경우는 첨가량이 증가할수록 약간씩 부하능이 감소하고는 있지만 현저한 차이를 보이지 않는걸로 보아 큰 영향을 미치지않는 것으로 판단된다. ethylene glycol의 경우는 제거효율의 경우에서와 마찬가지로 농도가 증가할수록 부하율이 감소하는 결과를 보이고 있다. 따라서 앞으로 제거효율과 부하율, 그리고 탈거시 비용등을 모두 고려한 경제적인 평가가 이루어져야 할 것이다.

### 감사의 글

본 연구과제는 2001년도 연세대학교 교내지원과제의 도움으로 진행되었습니다.

### 참고문헌

1. Yeh, A. C. and Bai, H., "Comparison of ammonia and monoethalamine solvents to reduce CO<sub>2</sub> greenhouse gas emissions", The science of total environment, 228, 121-133 (1999)
2. Bai, H. and Yeh, A.C., "Removal of CO<sub>2</sub> greenhouse gas by ammonia scrubbing, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 2490-2493 (1997)

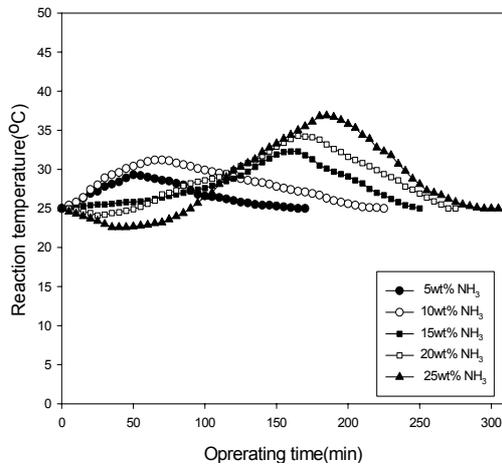


Fig. 2. Effect of  $\text{NH}_3$  conc. on the reaction temperature.

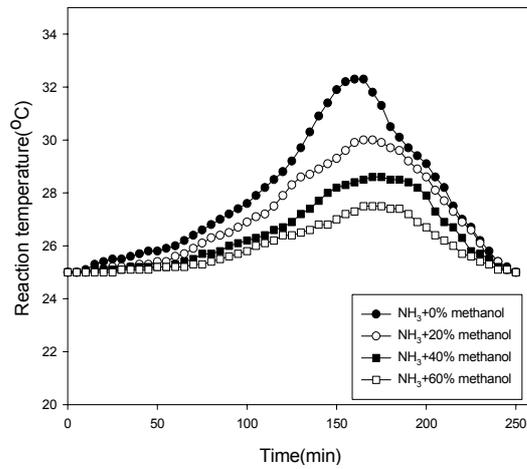


Fig. 3. Effect of methanol conc. on the reaction temp. when  $\text{NH}_3$  15wt% was used.

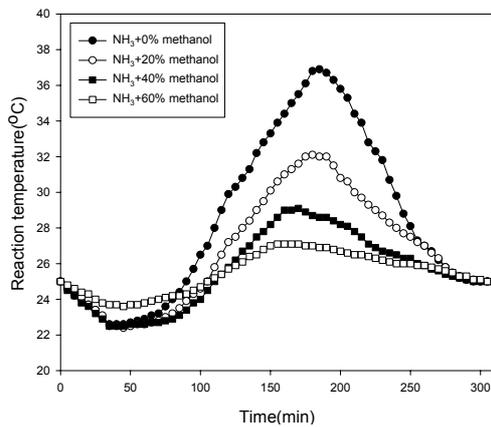


Fig. 4. Effect of methanol conc. on the reaction temp. when  $\text{NH}_3$  25wt% was used.

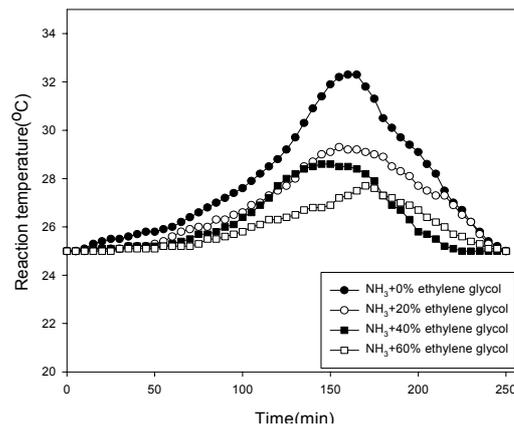


Fig. 5. Effect of ethylen glycol on the reaction temp. when  $\text{NH}_3$  15wt% was used.

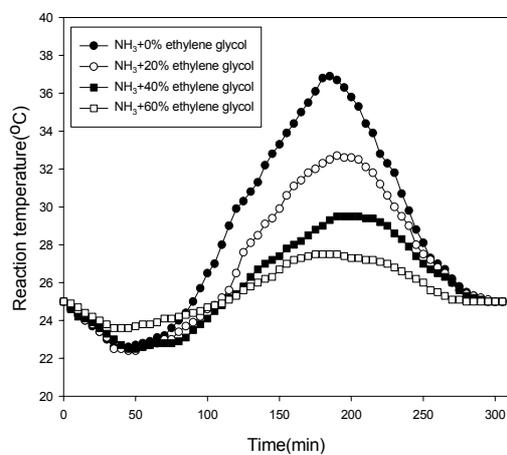


Fig. 6. Effect of ethylene glycol conc. on the reaction temp. when  $\text{NH}_3$  25wt% was used.

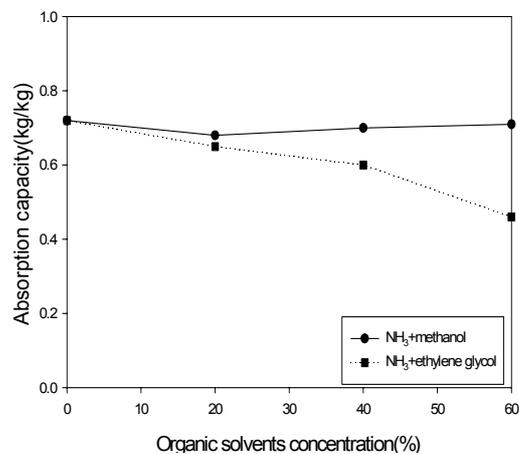


Fig. 7. Effect of additive on the  $\text{CO}_2$  absorption by ammonia solution.