

알카놀아민 수용액을 이용한 연소배가스 중의 CO₂/SO₂/NO₂ 동시 흡수속도에 관한 연구

서종범 · 최원준* · 김재원** · 최봉욱*** · 오광중†

부산대학교 환경공학과
609-735 부산시 금정구 장전동 산30
*한국에너지기술연구원 온실가스연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
**동국제강(주)
135-280 서울 강남구 테헤란로 412
***울산광역시 상수도사업본부
689-862 울산광역시 울주군 청량면 동천리 529
(2009년 5월 12일 접수, 2009년 8월 18일 채택)

The Simultaneous Absorption Rate of CO₂/SO₂/NO₂ from Flue Gas with Aqueous Alkanolamine Solutions

Jong-Beom Seo, Won-Joon Choi*, Jae-Won Kim**, Bong-Wook Choi*** and Kwang-Joong Oh†

Department of Environmental Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

*Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Union steel building 412 Teherallo Kang-nam gu, Seoul 135-280, Korea

***Water Quality Institute of Ulsan Metropolitan, 529 Dong Cheon-li, Cheongnyang-myeon, Ulju-gun, Ulsan 689-862, Korea

(Received 12 May 2009; accepted 18 August 2009)

요 약

알카놀아민흡수제에 대한 CO₂/SO₂/NO₂의 흡수속도를 살펴보기 위해 현재 널리 사용되는 흡수제인 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP)와 monoethanolamine(MEA)를 비교하기 위하여 평면교반조에서 CO₂/SO₂/NO₂의 흡수속도실험을 수행하여 흡수속도와 반응속도상수를 구하였다. 반응속도상수는 실험값으로부터 구할 수 있으며 실험은 다양한 실험조건에서 수행되었다. 각각의 흡수제에 대하여 3, 5, 10 wt.%으로 농도가 증가함에 따라 흡수속도는 AMP와 MEA AMP가 MEA에 비해서 약 14~20% 높은 것으로 나타났다. CO₂, SO₂ 그리고 NO₂는 각각의 영역에서 기-액 접촉계면을 통해 액상으로 전달되는 기체의 확산속도와 액상 내에서 일어나는 반응속도의 상대적 크기에 따른 흡수속도를 예측할 수 있다. 또한 CO₂ 흡수공정에 있어서 일정분압 이상의 SO₂와 NO₂는 CO₂ 흡수속도 및 흡수용량에 영향이 있기 때문에 흡수탑으로 유입되기 전 복합가스의 분압조정이 반드시 필요할 것으로 판단된다.

Abstract – In this study, alkanolamine was used to achieve high absorption rates for CO₂ as suggested at several literatures. The absorption rates of aqueous AMP and MEA solutions with CO₂, SO₂, NO₂ were measured using a stirred-cell reactor. The reaction rate constants were determined from the measured absorption rates. The performances were evaluated under various operating conditions. As a result, the reactions with SO₂, NO₂ into aqueous AMP and MEA solutions were classified as an instantaneous reaction respectively. The absorption rates increased with increase of the reaction temperature and the concentration of absorbents. The simultaneous absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into 3, 5, 10 wt.% MEA at various pressure of CO₂/SO₂/NO₂, was more increased 14~20% than AMP solution. We investigated the effect of SO₂ and NO₂ on the simultaneous absorption of CO₂/SO₂/NO₂ from a flue gas. The performances were evaluated under various operating conditions in order to investigate the absorption characteristic.

Key words: Carbon Dioxide, Sulfer Dioxide, Nitrogen Dioxide, Simultaneous Absorption, 2-amino-2-methyl-1-propanol, Ammonia, Monoethanolamine, Monoethanolamine

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjoh@pusan.ac.kr

‡ 이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

지구온난화의 문제가 국지적, 국내적 환경문제에서 범지구적 문제로 확대 인식되면서 국제적인 환경정책들이 발전하기 시작하여 1992년 6월 브라질의 리우에서 개최된 유엔 환경개발회의에서 온실가스 배출 감축을 통하여 지구온난화에 따른 이상 기후현상을 예방하기 위한 유엔 기후변화협약(UNFCCC, UN Framework Convention on Climate Change)이 채택되었다. 이러한 온실가스 배출감축 의무를 이행하기 위해서는 온실가스 저감, 특히 CO₂ 저감에 따른 경제적 부담이 크므로 이를 최소화시키고 CO₂ 감축효과를 높일 수 있는 제어공정 기술에 관한 연구가 시급한 실정이다. 우리나라의 경우 의무감축부담이 현실화될 경우 2020년 CO₂ 배출량 전망치 대비 10%를 줄일 경우 GDP의 0.29%인 3조 9천억원의 GDP 감소가 예상된다고 보고되고 있다. 따라서, 보다 경제성을 고려한 효율적인 접근방법이 필요하며, 이러한 측면에서 온실가스 저감정책 수행 시 발생하는 환경적 이익으로 SO_x, NO_x, TSP 등의 대기오염 물질 감소, 농작물 피해 감소 등에 의한 환경편익도 51.6%가 발생하여 CO₂ 저감비용의 71%에 이를 것으로 예상하고 있다. 따라서 CO₂ 저감을 통한 부가적 이익에 관한 연구와 경제성을 높일 수 있는 효율적 상용기술의 개발이 요구되고 있다. 이러한 방안의 일환으로 CO₂의 주발생원인 에너지 분야 즉, 화력발전소, 소각시설 등에서는 CO₂와 함께 SO_x, NO_x가 다량 배출되므로 이를 동시에 제거하는 기술개발이 유리한 방안이 될 것으로 기대된다.

흡수분리기술의 국내적용은 상용화 실적이 많아 기술의 신뢰성이 높으며, 처리용량이 크다는 장점과 국내기술 여건상 수용이 용이하므로, CO₂ 분리제거기술로의 적용 가능성이 매우 큰 기술로 평가되며 흡수공정의 최적화와 연소 배가스의 특성에 적용할 수 있는 다기능성(다목적용) 흡수제를 개발하여 CO₂ 외의 대기오염원인 SO₂와 NO₂를 동시에 제거함에 따라 복합배출가스 처리비용을 낮출 수 있다[1-5].

이를 위하여 본 연구에서는 CO₂/SO₂/NO₂ 복합흡수 시스템에서 기존의 화학흡수제인 AMP와 MEA에 대한 CO₂/SO₂/NO₂의 흡수제 농도와 복합가스의 분압의 변수에 따라 흡수속도 측정하여 흡수/재생 연속공정에서의 적용가능 여부와 설계 및 운전을 위한 기초자료를 제시하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 흡수제와 CO₂간의 반응메커니즘

아민계 흡수제는 주로 식 (1)~(7)의 반응을 통해 CO₂를 흡수하며, 먼저 1차, 2차 아민 흡수제는 수용액에서 수산기와 aminobase 형태로 해리한다.



알카놀아민 수용액으로 CO₂를 흡수할 때 대개의 반응하에서 일어나는 주 반응은 다음과 같으며[6], 여기서 R은 CH₂CH₂OH이고 R'은 1차 아민에서는 H, 2차 아민에 대해서는 CH₂CH₂이다[7].

Carbamate formation:



Bicarbonate formation:



한편, zwitterion 메커니즘이 1차와 2차 아민에 대한 carbamate 형성을 지배한다고 일반적으로 받아들여지고 있으며, 이 경우 흡수제와 CO₂가 반응할 때 첫 단계에서는 식 (5)와 같은 중간 매개체 zwitterion(RR'NH⁺COO⁻)을 형성한다.



입체장애아민인 AMP의 경우는 1차 아민과 같은 메커니즘으로 CO₂와 반응하며, zwitterion 메커니즘에 따른 주요 반응은 다음 식 (6)~(7)과 같으며, 여기에서 R은 C(CH₃)₂CH₂OH이다.

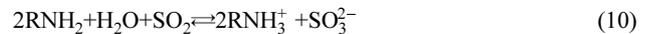


2-2. 흡수제와 SO₂간의 반응메커니즘

아민계 흡수제와 SO₂의 반응은 식 (8)~(9)에서 나타낸 바와 같이 먼저 1차, 2차 아민 흡수제는 수용액에서 수산기와 aminobase 형태로 해리한다. 아울러, SO₂와 AMP의 반응은 물[8]과 알칼리 수용액[9]에서 일어나는 SO₂의 반응이 결합하여 일어난다고 가정하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

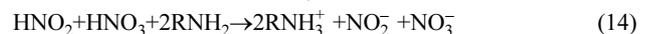
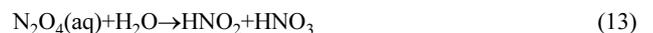
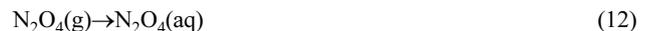


이들 반응의 총괄 반응은 다음과 같다.

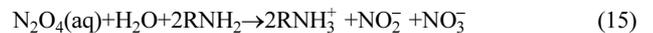


2-3. 흡수제와 NO₂간의 반응메커니즘

NO₂와 AMP의 반응은 물과 질산 수용액[10]에서 일어나는 NO₂의 반응이 결합하여 일어난다고 가정하여 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].



N₂O₄에 대한 총괄 반응은 다음과 같다.



3. 실험재료 및 방법

3-1. 실험재료

본 실험에 사용된 흡수제는 99% AMP(2-amino-2-methyl-1-propanol, Acros, USA), 98.5% MEA(Monoethanolamine, Junsei, JPN)으로 초순수 증류수를 이용하여 실험에 사용될 수용액을 제조하였으며, 실험에 사용된 기체는 99.99%의 CO₂, SO₂ 및 1.01%의 NO₂이며 각각의 기체를 실험조건에 따라서 혼합하여 사용하였다.

3-2. 장치 및 방법

본 실험에서는 기체흡수실험을 위해 기-액 접촉교반조를 사용하

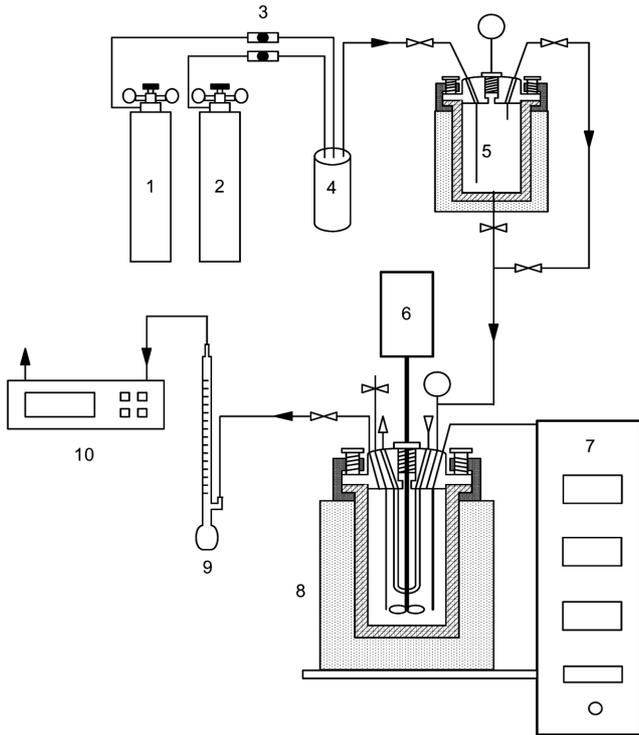


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for measurement of absorption rate.

- | | |
|---|--|
| 1. N ₂ cylinder | 6. Magnetic drive |
| 2. CO ₂ , SO ₂ and NO ₂ cylinder | 7. Controller of temperature and stirrer speed |
| 3. Mass flow controller | 8. Reactor (Agitated vessel) |
| 4. Mixing chamber | 9. Soap film flow meter |
| 5. Saturator | 10. Analyzer |

여 실험을 수행하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 흡수장치는 주입부로서 가스 실린더 및 기체의 유량을 조절하는 질량유량조절기(MFC; 5850E, Brooks Instruments, USA, 오차: ±0.01%), 반응부로서 혼합되어 공급되는 주입가스의 온도를 유지시켜 주기 위한 공급조(saturator)와 기체가 흡수되는 교반조(reactor), 그리고 측정부로서 흡수속도를 측정하기 위한 비누막 유량계(soap bubble meter) 및 CO₂ analyzer(ZRF model, Fuji Electric, Japan, 0~20 vol.%, NDIR)로 구성되어 있다.

교반조의 크기는 부피 1,134 cm³(내경 9.5 cm, 높이 16 cm)의 원통형으로 316 SUS으로 제작하였으며, 중앙에는 내부를 확인할 수 있도록 파이프를 제작하였다. 본 교반조는 electric band heater를 이용하여 온도를 조절하고, K-type thermocouple(오차: ±0.1 K)에 의해 측정하였으며, 직류모터를 통하여 교반할 수 있도록 하였다. 한편, 모든 조절은 제어판에서 조절할 수 있도록 일체형으로 제작하였다(RM-8400, Hanwoul Eng. Inc., Korea). 기-액 접촉교반조 내벽에는 폭이 5 mm인 유리판 2개를 일정간격으로 부착시켜 방해판(baffle) 역할을 할 수 있도록 하였고, 316 SUS로 제작한 임펠라(70 mm×20 mm)는 흡수액을 넣은 후 액수면과 바닥사이의 1/2 위치에 설치하였다.

먼저 교반조의 electric band heater를 이용하여 희망하는 온도로 조정하였다. 기체 흡수장치의 온도가 주어진 온도로 일정해진 후, 가스유량조절기를 이용하여 실험하고자 하는 가스분압으로 교반조

에 일정하게 공급하였으며 깔때기를 사용하여 흡수용액을 교반조 내부로 주입함과 동시에 교반기를 회전시켰다. 이때 교반속도는 기-액 접촉면적이 깨지지 않는 50 rpm에서 기체상과 액상을 접촉시켰으며, 기-액 접촉면적은 주입된 액체의 부피와 액체의 높이를 측정하여 구하였고 그 값은 70.88 cm²이었다.

한편, 흡수되는 가스의 양을 계산하기 위해 교반기 배출구에 설치된 비누막 유량계 및 Gas Analyzer NDIR(Non-Dispersive Infrared) 방식의 분석기기(ZRF(1DNY1), FUJI Electric, 일본, 0~20%)를 통해 가스의 유량을 시간변화에 따라 측정하여 이로부터 액상에 흡수된 가스의 양을 구하였으며, 흡수속도(N_T)는 초기의 반응기로 들어가는 가스의 유량에서 반응기 안에서 흡수되고 나오는 유량의 차이로부터 흡수된 가스의 양을 구하여 반응기의 기액계면의 단위 면적당 흡수된 몰수로 환산하여 구하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 흡수제 농도에 따른 CO₂/SO₂/NO₂ 흡수속도

AMP 수용액 및 MEA 수용액의 3성분계(CO₂/SO₂/NO₂) 가스에 대한 동시 흡수속도를 대표적으로 293, 303, 313 K 온도조건에서 살펴보았다. 10, 20, 30 wt.% AMP와 MEA 흡수액을 이용하여, CO₂/SO₂/NO₂의 분압 15/1/1 kPa 시에 흡수하는 CO₂/SO₂/NO₂의 흡수속도를 측정하였다. 교반속도는 기-액 접촉계면에서의 기상저항을 무시하고, 기-액접촉계면을 평형하게 유지하기 위하여 50 rpm으로 유지하였다.

Fig. 2은 AMP 수용액 농도에 따른 흡수속도를 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 10, 20, 30 wt.% AMP 수용액에 대해서 CO₂/SO₂/NO₂ 동시 흡수속도는 각각 4.51~5.42×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹, 5.18~6.65×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹, 5.65~7.37×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹로 AMP 농도에 따라 흡수속도가 증가하는 것으로 나타났다.

MEA 수용액 농도에 따른 CO₂/SO₂/NO₂ 흡수속도를 Fig. 3에 나

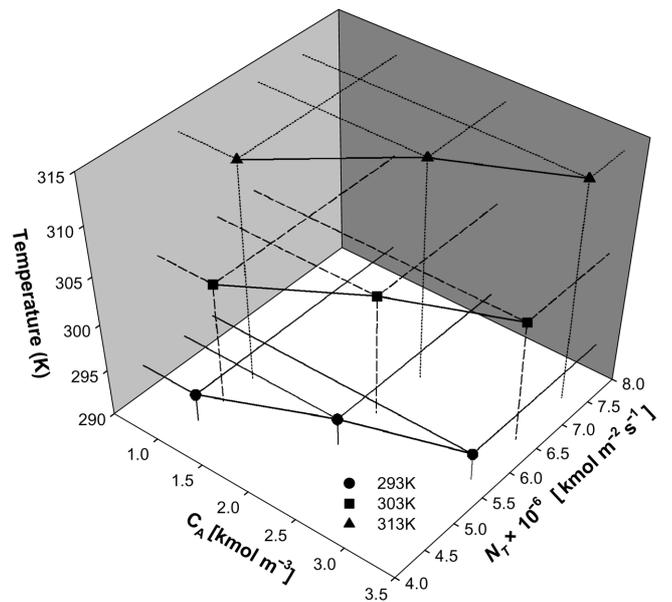


Fig. 2. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous AMP solution as a function of AMP concentration(10, 20, 30 wt.%).

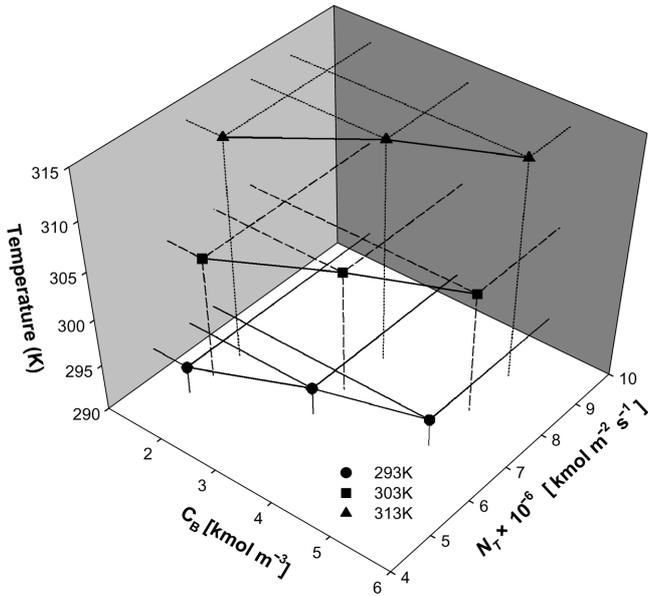


Fig. 3. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous MEA solution as a function of MEA concentration (10, 20, 30 wt.%).

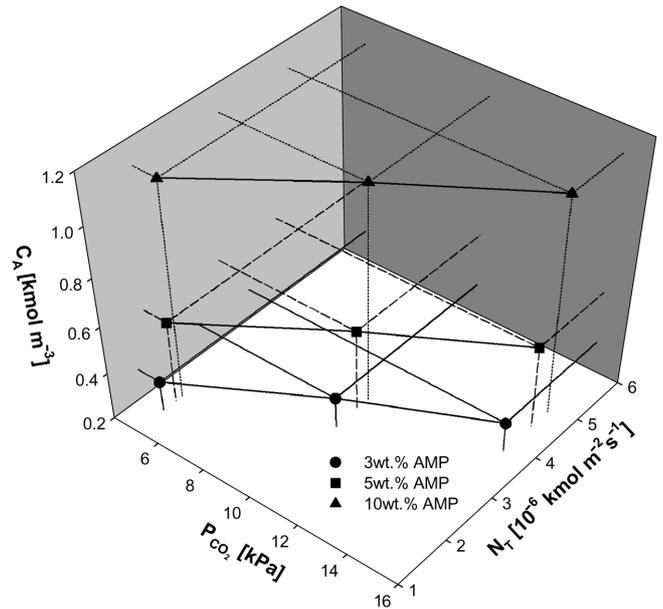


Fig. 4. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous AMP solution as a function of p_{CO₂} at different C_A (AMP concentration), p_{SO₂}=1 kPa, p_{NO₂}=1 kPa and 303 K.

타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 MEA와 AMP 흡수제 농도가 10 wt.%에서 30 wt.%로 증가함에 따라 복합가스의 흡수속도는 각각 67.8~96.8%, 47.4~82.5% 증가하였다. MEA를 이용한 CO₂ 흡수속도는 AMP보다 대략 14.3~20.4% 높게 나타났다. 그리고, MEA와 AMP 흡수제 농도가 30 wt.%보다 클 경우 CO₂ 흡수효율의 증가율은 감소하는 것으로 관찰됨에 따라 40 wt.% 이상의 고농도에서는 H₂O의 부족으로 인하여 RR'NH₂⁺ 및 RR'NH 이온의 생성을 방해할 수 있는 inhibition 현상이 발생할 수 있으며, 또한 열화각을 고려할 때 효율적인 흡수제 농도로 30 wt.%가 가장 적절한 것으로 판단된다.

또한 z축을 이루는 온도에 따라서 증가하는 것으로 나타났으나 농도축에 대한 증가보다는 적은 것으로 나타났다. 이는 기-액접촉 계면에서 농도구배 증가에 따른 물질전달의 촉진 때문으로 판단되며, 293~313 K의 저온에서 온도에 따라 흡수속도가 증가하는 것은 고온에서 흡수제의 CO₂/SO₂/NO₂의 흡수가 화학반응을 수반하여 더 높은 반응속도를 가지기 때문으로 판단된다.

아울러, AMP 및 MEA의 농도변화에 따른 CO₂/SO₂/NO₂ 복합가스의 흡수속도값을 Table 1에 제시하였다.

Table 1. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous AMP and MEA solution as a function of AMP concentration (10, 20, 30 wt.%)

Amine solutions [kmol m ⁻³]	N _T (kmol m ⁻² s ⁻¹)			
	293 K	303 K	313 K	
C _A (AMP)	1.1	4.513	4.928	5.424
	2.2	5.184	5.854	6.655
	3.3	5.657	6.484	7.376
C _B (MEA)	1.64	5.158	5.741	6.412
	3.28	6.049	6.861	7.926
	4.92	6.641	7.754	8.880

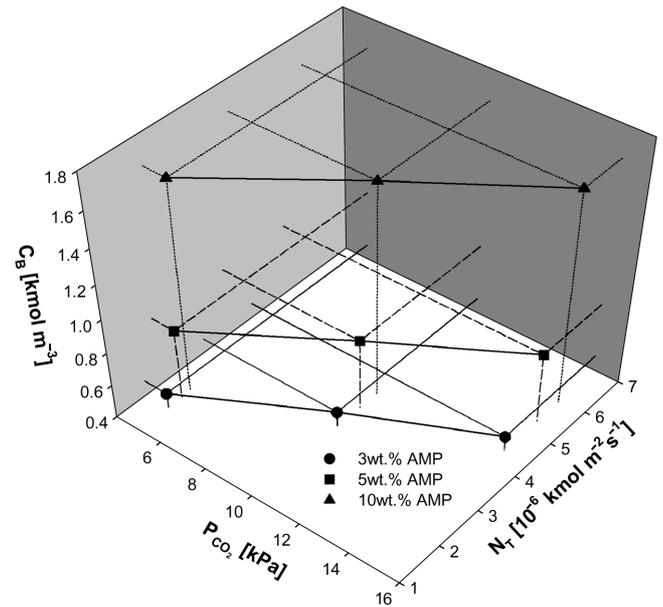


Fig. 5. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous MEA solution as a function of p_{CO₂} at different C_B (MEA concentration), p_{SO₂}=1 kPa, p_{NO₂}=1 kPa and 303 K.

4-2. CO₂ 분압에 따른 영향

AMP 및 MEA 수용액에 대하여 CO₂의 분압이 흡수속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 SO₂와 NO₂의 분압을 1 kPa로 고정하고, 3, 5, 10 wt.% AMP와 MEA 수용액에 CO₂ 분압을 5, 10, 15 kPa로 변화한 실험조건에서 CO₂ 분압과 수용액 농도의 변화에 따른 흡수속도를 Fig. 4~5에 나타내었다.

Fig. 4는 CO₂ 분압에 따른 흡수속도를 AMP 수용액의 농도 변수로 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 3~10 wt.% AMP 수용액에 대해서 CO₂/SO₂/NO₂ 동시 흡수속도는 5 kPa에서 1.54~1.92×10⁻⁶ kmol m⁻² s⁻¹, 15 kPa에서는 3.83~4.87×10⁻⁶ kmol m⁻² s⁻¹로

Table 2. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous AMP and MEA solution as a function of p_{CO₂} at different C_A (AMP concentration) and C_B (MEA concentration), p_{SO₂}=1 kPa, p_{NO₂}=1 kPa and 303 K

p _{CO₂} [kPa]	N _T (kmol m ⁻² s ⁻¹)			
	3 wt.%	5 wt.%	10 wt.%	
C _A (AMP)	5	1.5422	1.7935	1.9233
	10	2.7873	3.2422	3.4953
	15	3.8324	4.4899	4.8746
C _B (MEA)	5	1.7134	2.0446	2.2522
	10	3.1413	3.7383	4.1769
	15	4.3958	5.3160	5.9470

나타나 AMP의 농도가 증가함에 비례하는 경향을 보였다. 아울러, Fig. 5는 MEA 수용액의 3~10 wt.% 농도증가에 따라 동시 흡수속도는 5 kPa CO₂에서 1.71~2.25×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹, 15 kPa CO₂에서 4.39~5.94×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹로 같은 농도의 AMP에 비해 1.11~1.21 배 높은 것으로 나타났다. 하지만, CO₂ 제거효율은 실험수행 경과 25분까지는 10 wt.% MEA가 높았다가 이후로는 10 wt.% AMP가 높은 것으로 관찰되었다.

AMP와 MEA 두 흡수제의 CO₂ 분압변화에 대한 흡수속도값을 Table 2에 제시하였다.

4-3. SO₂ 분압에 따른 영향

AMP 및 MEA 수용액에 대하여 SO₂의 분압이 흡수속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 CO₂ NO₂의 분압을 각각 15, 1 kPa로 고정하고, 3, 5, 10 wt.% AMP와 MEA 수용액에 SO₂ 분압을 1, 3, 5 kPa로 변화한 실험조건에서 SO₂ 분압과 수용액 농도의 변화에 따른 흡수속도를 Fig. 6~7에 나타내었다.

Fig. 6은 SO₂ 분압에 따른 흡수속도를 AMP 수용액의 농도 변수로 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 10~30 wt.% AMP

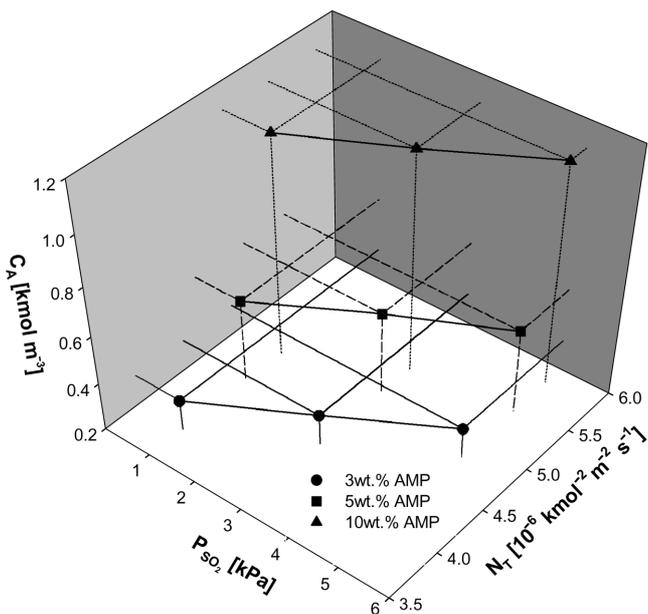


Fig. 6. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous AMP solution as a function of p_{SO₂} at different C_A (AMP concentration), p_{CO₂}=15 kPa, p_{NO₂}=1 kPa and 303 K.

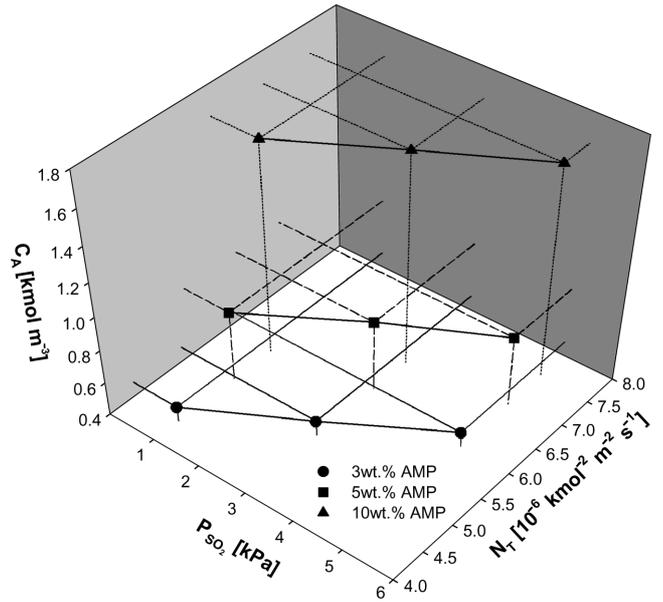


Fig. 7. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous MEA solution as a function of p_{SO₂} at different C_B (MEA concentration), p_{CO₂}=15 kPa, p_{NO₂}=1 kPa and 303 K.

수용액에 대해서 CO₂/SO₂/NO₂ 동시 흡수속도는 1 kPa에서 3.83~4.87×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹, 3 kPa에서는 4.31~5.32×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹, 5 kPa에서는 4.82~5.82×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹로 나타나 AMP의 농도가 증가함에 비례하는 경향을 보였다. Fig. 7은 MEA의 농도 3~10 wt.% 수용액에 따른 흡수속도를 SO₂ 분압의 변수로 나타낸 것으로 흡수제의 농도 증가에 따라 흡수속도는 증가하였다. 그러나 SO₂ 분압의 증가에 따른 흡수속도는 수화반응의 영향이 크에 따라 수용액 농도에 따른 증가율이 CO₂에 비해 낮았으며, 이는 높은 SO₂의 분압이 CO₂/SO₂/NO₂ 동시 흡수 시 흡수속도의 감소를 야기하기 때문인 것으로 판단된다.

한편, SO₂ 분압변화에 대한 복합가스의 흡수속도값을 Table 3에 정리하여 제시하였다.

4-4. NO₂ 분압에 따른 영향

CO₂/SO₂/NO₂의 복합가스에서 NO₂의 분압이 흡수속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 AMP 및 MEA 수용액에 대하여 실험을 수행하였다. Fig. 8에서는 AMP에 대하여 NO₂ 분압을 0.5, 1 kPa로 변화한 실험조건에서 NO₂ 분압과 수용액 농도의 변화에 따른 흡수속도를 나타내었다.

Table 3. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous AMP and MEA solution as a function of p_{SO₂} at different C_A (AMP concentration) and C_B (MEA concentration), p_{CO₂}=15 kPa, p_{NO₂}=1 kPa and 303 K

p _{SO₂} [kPa]	N _T (kmol m ⁻² s ⁻¹)			
	3 wt.%	5 wt.%	10 wt.%	
C _A (AMP)	1	3.8324	4.4899	4.8746
	3	4.3155	4.9910	5.3211
	5	4.8200	5.4288	5.8211
C _B (MEA)	1	4.3958	5.3160	5.9470
	3	5.1786	6.1789	6.7631
	5	6.0250	6.9163	7.5441

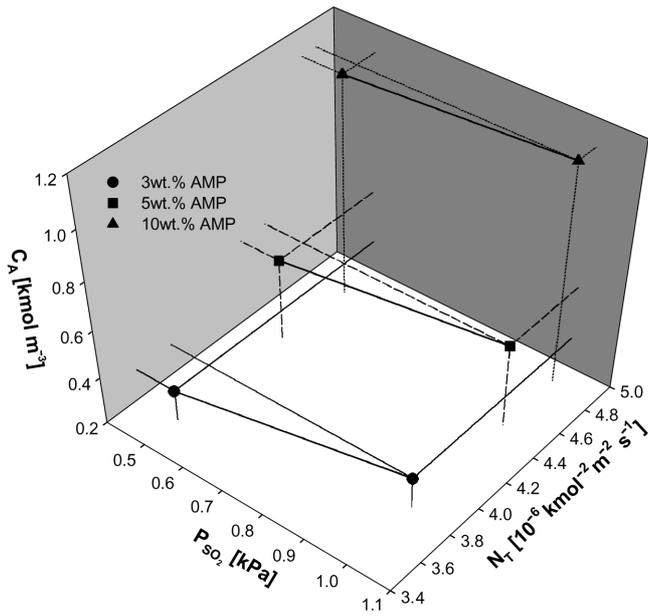


Fig. 8. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous AMP solution as a function of p_{NO₂} at different C_A (AMP concentration), p_{CO₂}=15 kPa, p_{SO₂}=1 kPa and 303 K.

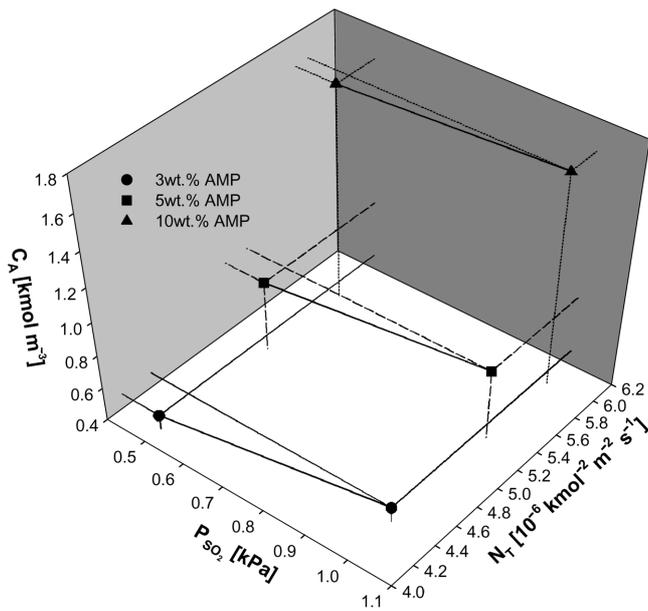


Fig. 9. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous MEA solution as a function of p_{NO₂} at different C_A (AMP concentration), p_{CO₂}=15 kPa, p_{SO₂}=1 kPa and 303 K.

그림에서 보는 바와 같이 3~10 wt.% AMP 수용액에 대해서 CO₂/SO₂/NO₂ 동시 흡수속도는 0.5 kPa에서 3.61~4.78×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹, 1 kPa에서는 3.83~4.87×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹로 나타났으며 AMP의 농도가 증가함에 비례하는 경향을 보였다. Fig. 9는 MEA 수용액의 3~10 wt.% 농도증가에 따라 동시 흡수속도는 0.5 kPa NO₂에서 4.14~5.83×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹, 1 kPa NO₂에서 4.40~5.95×10⁻⁶ kmol m⁻²s⁻¹로 같은 농도의 AMP에 비해 14~22% 증가하였다.

아울러, NO₂ 분압변화에 대한 복합가스의 흡수속도값을 Table 4에 정리하여 제시하였다.

Table 4. The absorption rate of CO₂/SO₂/NO₂ into aqueous AMP and MEA solution as a function of p_{NO₂} at different C_A (AMP concentration) and C_B (MEA concentration), p_{CO₂}=15 kPa, p_{SO₂}=1 kPa and 303 K

p _{NO₂} [kPa]	N _T (kmol m ⁻² s ⁻¹)			
	3 wt.%	5 wt.%	10 wt.%	
C _A (AMP)	0.5	3.6101	4.3238	4.7771
	1	3.8324	4.4899	4.8746
C _B (MEA)	0.5	4.1408	5.1193	5.8281
	1	4.3958	5.3160	5.9470

5. 결 론

본 연구에서는 화학흡수법을 이용한 연소배가스의 CO₂/SO₂/NO₂를 동시 흡수/분리하기 위하여 AMP와 MEA 수용액을 이용하여 흡수제 농도, 온도 및 각 기체의 분압에 따른 동시 흡수속도의 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) AMP 및 MEA 농도가 증가할수록 기-액 접촉계면에 흡수되는 복합가스의 양이 증가하여 농도구배 증가에 따라 물질전달이 촉진된다. MEA와 AMP 흡수제 농도가 10 wt.%에서 30 wt.%로 증가됨에 따라 대표적으로 15 kPa의 CO₂, 1 kPa의 SO₂ 그리고 1 kPa NO₂의 분압에 대하여 각각 67.8~96.8%, 47.4~82.5% 증가하였다. MEA를 이용한 복합가스의 흡수효율은 AMP보다 대략 20.4~14.3% 높게 나타났다. MEA와 AMP의 반응속도 차이에 의한 흡수효율의 차이 때문인 것으로 판단된다.

(2) AMP 및 MEA 수용액에 대하여 CO₂의 분압이 흡수속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 각각 CO₂, SO₂ 및 NO₂의 분압을 고정하고, 10, 20, 30 wt.% AMP와 MEA 수용액에 대한 흡수속도를 측정된 결과, CO₂, SO₂ 그리고 NO₂는 각각의 영역에서 기-액 접촉계면을 통해 액상으로 전달되는 기체의 확산속도와 액상 내에서 일어나는 반응속도의 상대적 크기에 따른 흡수속도를 예측할 수 있다. 또한 CO₂ 흡수공정에 있어서 일정분압 이상의 SO₂와 NO₂는 CO₂ 흡수속도 및 흡수용량에 영향이 있기 때문에 흡수탑으로 유입되기 전 복합가스의 분압조정이 반드시 필요할 것으로 판단된다.

(3) 화력발전소에서 배출되는 연소배가스 조성과 같이 CO₂ 15 kPa 및 SO₂와 NO₂의 비교적 낮은 분압조건에서 흡수제와의 반응 및 물과의 수화반응으로 인하여 CO₂ 흡수에 큰 영향 없이 CO₂/SO₂/NO₂를 동시에 흡수할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 NH₃ 첨가에 따른 AMP 수용액을 이용한 CO₂/SO₂/NO₂ 복합흡수공정을 적용할 경우, 기타 처리 시설을 거치지 않아도 CO₂ 저감과 함께 배출되는 SO₂ 및 NO₂의 동시 제거가 가능할 것으로 기대된다.

감 사

This work is financially supported by Korea Ministry of Environment (MOE) as “Human Resource Development Project for Waste to Energy”.

참고문헌

1. Mandal, B. P., Guha, M., Biswas, A. K. and Bandyopadhyay, S. S., “Removal of Carbon Dioxide by Absorption in Mixed Amines:

- Modelling of Absorption in Aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA Solutions,' *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 6217-6224(2001).
- Xiao, J., Li, C.-W. and Li, M.-H., "Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions 2-amino-2-methyl-1-propanol+monoethanolamine," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 161-175(2000).
 - Oh, K.-J., Kim, D.-U., Shon, B.-H. and Lee, J.-J., "A Study on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP) and Piperazine," *221st ACS National Meeting, Fuel Chem. Div. Prep.*, **46**, 65-66(2001).
 - Choi, W.-J., Cho, K.-C., Lee, S.-S., Shim, J.-G., Hwang, H.-R., Park, S.-W. and Oh, K.-J., "Removal of Carbon Dioxide by Absorption Into Blended Amines: Kinetics of Absorption into Aqueous AMP/HMDA, AMP/MDEA, and AMP/Piperazine Solutions," *Green Chemistry*, **9**, 594-598(2007).
 - Lee, D.-H., Choi, W.-J., Moon, S.-J., Ha, S.-H., Kim, I.-G. and Oh, K.-J., "Characteristics of Absorption and Regeneration of Carbon Dioxide in Aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol/ammونيا Solutions," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 279-285(2008).
 - Xu, S., Otto, F. D. and Mather, A. E., "Physical Properties of Aqueous AMP Solutions," *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 71-75(1991).
 - Xu, S., Wang, Y. W., Otto, F. D. and Mather, A. E., "Representation of Equilibrium Solubility Properties of CO₂ with Aqueous Solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol," *Chem. Eng. Proc.*, **31**, 7-12(1992).
 - Hikita, H., Asai, S. and Nose, H., "Absorption of Sulfur Dioxide into Water," *AIChE J.*, **24**, 147-149(1978).
 - Hikita, H., Asai, S. and Tsufi, T., "Absorption of Sulfur Dioxide into Aqueous Solution Sodium Hydroxide and Sodium Sulfite Solution," *AIChE J.*, **23**, 538-544(1977).
 - Denbigh, K. G. and Prince, A. J., "Kinetics of Nitrous Gas Absorption in Aqueous Nitric Acid," *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 790-801(1947).
 - Gray, P. and Yoffe, A. D., "The Reactivity and Structure of Nitrogen Dioxide," *Chem. Rev.*, **55**, 1069-1154(1955).