

고압고온 재생조건에서의 암모니아수-CO₂ 반응특성

김윤희 · 이광복 · 박성열 · 고창현 · 박종호 · 범희태 · 한명완^{*†} · 김종남[†]

한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2009년 11월 18일 접수, 2009년 12월 20일 채택)

Characteristics of Aqueous Ammonia-CO₂ reaction at Regeneration Condition of High Temperature and Pressure

Yun Hee Kim, Kwang Bok Yi, Sung Youl Park, Chang Hyun Ko, Jong-Ho Park, Hee Tae Beum,
Myungwan Han^{*†} and Jong-Nam Kim[†]

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

^{*}Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 18 November 2009; accepted 20 December 2009)

요 약

암모니아수를 이용한 이산화탄소 흡수분리공정에서 흡수액의 재생조건(온도, 압력)이 이산화탄소 흡수성능에 미치는 영향을 조사하였다. 실험에 사용된 흡수액은 탄산암모늄((NH₄)₂CO₃)을 물에 용해시켜서 CO₂ 로딩(mol CO₂/mol NH₃)이 0.5, 용액 내의 암모니아수 농도가 14, 20, 26 및 32 wt%로 되도록 제조하였고, 이산화탄소의 흡수에 앞서 재생압력(6~18 bar)을 조절하면서 120~160 °C의 온도범위로 제조된 흡수액을 가열하여 재생하였다. 재생된 흡수액을 기포 반응기에 넣고 12 vol%의 CO₂를 함유한 기체를 주입하여 흡수반응을 수행하였다. 실험결과 26 wt%의 암모니아수가 대체적으로 CO₂ 흡수량이 높았으며, 특히 재생온도가 150 °C, 재생압력이 14 bar일 때의 CO₂ 흡수량은 본 연구의 실험조건에서 45 ml CO₂/g solution으로 가장 높은 값을 보였다. 적정을 통해 재생된 용액을 분석한 결과 재생압력이 높아질수록 암모니아 손실량은 감소하고, 재생온도가 높아질수록 암모니아 손실량이 증가하였다. 또한 암모니아 농도 증가에 따라 암모니아 손실량이 비례적으로 증가하였다. Electrolyte NRTL 모델을 사용하여 Aspen Plus에 적용한 결과 실험 데이터와 거의 일치함을 보였다.

Abstract – In the field of the CO₂ absorption process using aqueous ammonia, the effects of regeneration pressure and temperature on CO₂ absorption performances of the aqueous ammonia were investigated. The absorbents were prepared by dissolving ammonium carbonate solid in water to grant the resulted solution 0.5 CO₂ loading (mol CO₂/mol NH₃) and various ammonia concentration (14, 20, 26 and 32 wt%). As-prepared absorbents were regenerated at high pressure and temperature (over 120 °C and 6 bar) before the absorption test. The absorption test was carried out by injecting the simulated gas that contains 12 vol% of CO₂ into a bubbling reactor. The introduction of 26 wt% of the ammonia concentration for CO₂ absorption test resulted in the higher absorption capacities than other experimental conditions. In particular, when the absorbents with 26 wt% of the ammonia were regenerated at 150 °C and 14 bar, the highest absorption capacity, 45 ml CO₂/g, was obtained. According to the analysis of absorbents using acid-base titration, the ammonia loss during the regeneration of the absorbents with a fixed ammonia concentration decreased as the regeneration pressure increased, while it increased as the regeneration temperature increased. In the condition of fixed regeneration pressure and temperature, as expected, the ammonia loss increased as the ammonia concentration increased. The measured CO₂ loadings and ammonia concentrations of absorbents were compared to the values calculated by Electrolyte NRTL model in Aspen Plus.

Key words: Aqueous Ammonia, Carbon Dioxide, Absorption, Regeneration, Simulation

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jnkim@kier.re.kr or mwhan@cnu.ac.kr

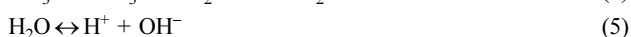
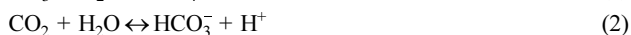
1. 서 론

산업화 활동의 증가와 함께 화석연료 사용의 지속적인 증가로 인해 대기 중의 CO₂ 농도도 급격하게 증가하는 추세이다. 기후변화 관련 전문가들은 대기 중 CO₂ 농도의 증가가 지구의 평균기온을 상승시켜 극지방의 빙하를 녹여 해수면을 상승시키는 피해를 가져올 뿐만 아니라 홍수, 가뭄, 폭풍 등 엄청난 재해를 초래할 수 있다고 경고하고 있다. 이러한 CO₂의 발생원은 매우 다양하나 대규모의 발생원으로 석탄 화력발전소가 대표적이다. 따라서, 지구온난화에 관련하여 CO₂의 배출량을 감축하기 위해서는 대량 발생원인 화력발전소를 대상으로 CO₂ 포집기술을 우선적으로 적용하는 것이 논리적인 선택으로 받아들여진다[1].

이산화탄소 포집기술은 크게 연소 전 포집, 연소 후 이산화탄소 포집, 그리고 순산소연소로 나뉜다. 이 중 연소 후 이산화탄소 포집 기술로는 흡수법, 흡착법, 막분리법 등이 주로 연구되고 있다. 그 중 화학적 흡수법이 화력발전소에서 발생하는 이산화탄소를 처리하기에 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 석탄 화력발전소에서 발생하는 이산화탄소를 흡수하기 위한 흡수제로는 모노에탄올아민(monoethanolamine)이나 디에탄올아민(diethanolamine)과 같은 아민 계열의 물질이 오랜 기간 동안 연구됐으며, 단순한 분리 회수가 아닌 상품성이 있는 제품으로써 이산화탄소를 생산하기 위한 아민 흡수공정은 이미 상용화되어 가동되고 있다[2-5]. 하지만 아민계 흡수공정은 산성가스로 인한 아민 변질, 그리고 설비의 부식 등의 단점이 있으며 흡수제의 재생에 필요한 에너지가 높아서 발전소 배가스에 적용되기 어렵다[6,7].

최근 화력발전소로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 새로운 흡수제로서 암모니아수가 제안되어 실험실 규모를 거쳐 실증규모의 연구가 진행되고 있다[8,9]. 암모니아수를 이용한 이산화탄소 분리공정은 현재 상용화된 아민류 공정에 비하여 CO₂ 흡수용량이 크고 흡수제의 값이 저렴하며, 재생에너지가 적게 드는 등 장점이 많아 경제적인 공정으로 판단된다[10,11].

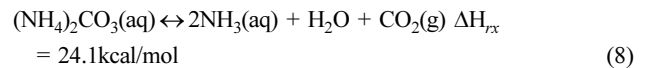
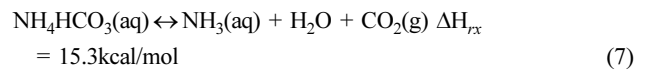
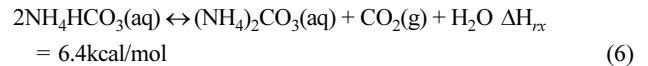
암모니아와 이산화탄소의 반응은 온도와 압력에 따라 다양한 형태의 반응식으로 형성된다. NH₃-CO₂-H₂O 반응은 아래와 같이 나열될 수 있다.



위 반응식들과 같이 암모니아수를 이용하여 CO₂를 흡수하는 반응에서는 탄산암모늄, 중탄산암모늄과 같이 CO₂를 포함하는 암모늄염이 생성된다.

Darde 등[12]은 120 °C에서 CO₂ 로딩에 따른 CO₃²⁻, HCO₃⁻, 그리고 NH₂COO⁻ 이온의 물분율 변화를 실험과 전산모사를 통해 조사하였다. 그들의 연구결과에 따르면 CO₂ 로딩에 관계없이 CO₂를 포함하는 이온종은 HCO₃⁻와 NH₂COO⁻이며, CO₂ 로딩이 0.5일 때 NH₂COO⁻가 HCO₃⁻보다 약 두 배 정도의 물비로 존재하게 된다. 또한 온도가 10 °C이고, CO₂ 로딩이 0.5이하일 경우에 CO₃²⁻ 이온이 가장 많은 비율로 존재하고 HCO₃⁻는 거의 존재하지 않는다고 보고하고 있다.

다음은 재생 시 반응들과 반응열을 나타낸 것이다[10].



중탄산암모늄이 탄산암모늄으로 반응되는 반응식 (6)에서는 CO₂ 분리과정에 필요한 반응열이 가장 작고 반응식 (8)은 가장 큰 반응열을 보여준다. 따라서 반응식 (6)에 부합하는 재생 메커니즘을 가지도록 재생반응을 유도하면 CO₂ 회수공정의 재생에너지를 최소화시킬 수 있다.

암모니아수를 이용한 CO₂ 포집공정은 크게 상온에서 CO₂를 흡수하고, 상압에서 재생하는 상온/상압공정과 저온(0~10 °C)에서 흡수하고 가압상태에서 재생시켜 고압(10 bar 이상)의 CO₂를 생산하는 저온/고압공정으로 구분된다.

상온/상압 암모니아수 흡수공정을 가장 먼저 제안한 미국의 에너지기술연구소(NETL)는 Powerspan과 벤취규모의 연속공정 실험을 수행하고 실제 석탄 화력발전소 배가스의 일부를 처리하는 파일롯 플랜트를 건설하여 가동 중이다. NETL에서는 MEA 공정과 비교하였을 때 암모니아를 이용한 CO₂ 회수 기술은 재생공정에서 물의 증발을 동반하지 않기 때문에 증발 잠열만큼의 에너지를 줄일 수 있으며, 높은 CO₂ 흡수용량을 가지며, 흡수액 비용이 저렴하다는 장점을 내세우고 있다. 또한 암모니아 배가스 중의 NO_x, SO_x와 반응하여 생길(NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃ 형태의 염을 비료로 판매하여 CO₂ 회수 비용을 추가적으로 낮출 수 있어서 경제적인 기술개발이 가능하다고 주장하였다[10].

ALSTOM 공정은 암모니아수를 이용하여 저온(0~10 °C)에서 이산화탄소를 흡수한 흡수액을 고압으로 재생탑으로 이송해서 가열함으로써 20 bar 이상의 고압 CO₂를 생산할 수 있다고 주장하고 있다. Alstom이 주장하는 이 공정은 높은 이산화탄소 제거율, 높은 이산화탄소 흡수용량뿐 아니라 고압의 재생으로 인한 고압의 이산화탄소 회수가 가능하여 추후 이송 시 액화에 필요한 압축비용이 절감되는 장점을 가지고 있다[12].

본 연구에서는 저온흡수/고압 재생에서의 반응 특성 및 흡수 성능에 재생압력과 온도가 미치는 영향을 조사하였다. 이 시스템을 소규모의 반회분식으로 구현하여 실험을 수행하였다. 암모니아 농도, 재생압력, 재생온도를 변화시키면서 CO₂ 흡수용량 및 흡수속도를 조사하였으며, 적정분석으로 재생 시 NH₃의 손실량을 측정하였다. 또한 재생반응을 상업용 모사프로그램인 Aspen Plus로 Electrolyte NRTL 모델을 사용하여 얻은 모사결과를 실험결과와 비교하였다.

2. 실험

2-1. 재생실험

재생을 위한 장치 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 재생반응기는 내경 25.4 mm, 높이 740 mm의 스테레스 스틸로 제작하였으며 반응기 전체 부피는 300 ml가 되도록 제작되었다. 재생을 위한 흡수액은 반응기의 하단을 기준으로 440 mm까지 채워지며 460 mm부터 640 mm까지 직경 3 mm의 유리구슬로 채워 오차를 유발할 수 있는 빈

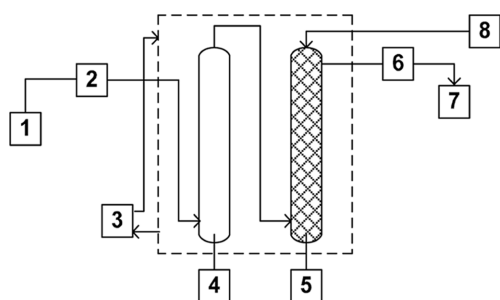


Fig. 1. Schematic diagram of high pressure regeneration equipment.

1. Mixed CO₂ and N₂ gas
2. Mass flow controller
3. Temperature controlled liquid circulator
4. Bubbling reactor(sintered filter)
5. Scrubber reactor
6. Pump
7. Water reservoir
8. CO₂ analyzer

공간을 최소화하였다. 반응기 내부를 균일하게 가열하기 위해 반응기 전체를 열선으로 감고 5 cm 이상의 두께로 유리섬유를 이용하여 단열하였다.

반응기 내부의 온도와 압력 데이터는 온도계와 압력계를 설치하여 실시간으로 수집하였다. 또한 재생반응기의 측면에는 재생 시 얻어진 CO₂의 포집을 위한 CO₂ 저장용기를 설치하였다.

CO₂ 저장용기의 부피는 1,200 ml이며 재생반응기와 마찬가지로 스테레스 스틸로 제작되었다. 저장용기 상단에 내부 온도와 압력을 확인하기 위해 온도계와 압력계를 각각 설치하였다.

흡수액을 제조하기 위해서 고상의 탄산암모늄((NH₄)₂CO₃), Aldrich 구입)을 물에 용해시켰는데 이는 인위적으로 암모니아수의 CO₂ 로딩을 조절하기 위해서 쓰이는 일반적인 방법이다[13]. 탄산암모늄이 물에 용해되면 온도와 압력조건에 따라 존재 가능한 이온종들 사이에서 평형을 이루게 되기 때문에 암모니아수에 동일한 CO₂ 로딩이 될 때까지 이산화탄소를 직접 반응시켜 제조된 용액과 물리적 혹은 화학적으로 동일한 물성을 갖게 된다. 따라서 본 연구에서 사용된 용액제조 방법을 통해서 실제 공정조건에서 순환되는 흡수액의 물성구현이 가능하다. 제조된 흡수액 142.25 ml를 취하여 재생반응기에 투입하였다. 반응기 내의 용액이 가열됨에 따라 흡수액 내의 탄산암모늄이 분해되어 기상의 CO₂와 암모니아 분압이 상승하여 반응기 내 압력이 상승한다.

재생반응기의 온도가 올라가면 재생온도를 원하는 값으로 고정시킨 후 재생반응기 상단에 있는 1/4" 니들 밸브(Hy-lok, 고압용)를 조작하여 재생반응기 내의 압력이 원하는 값이 되도록 조심스럽게 배출되는 기체의 흐름을 조절하였다.

니들 밸브를 통해 나오는 기체의 흐름이 멈추고 밸브를 닫아도 재생반응기 내부의 압력이 일정하게 유지되면 밸브를 완전히 닫고 재생반응기 내부의 온도가 30 °C 이하, 압력이 0 bar가 될 때까지 재생반응기를 냉각시켰다.

그 후에 재생반응기 하단에 있는 1/4" 밸브를 사용하여 재생된 흡수액 샘플을 받아 적정(848 Titrino plus, Metrohm) 분석하여 재생 후

Table 1. Regeneration conditions

NH ₃ Concentration (wt%)	CO ₂ Loading (mol CO ₂ /mol NH ₃)	Pressure (bar)	Temperature (°C)
32, 26, 20, 14	0.5	6	120, 130, 140
		10	130, 140, 150
		14	130, 140, 150
		18	140, 150, 160

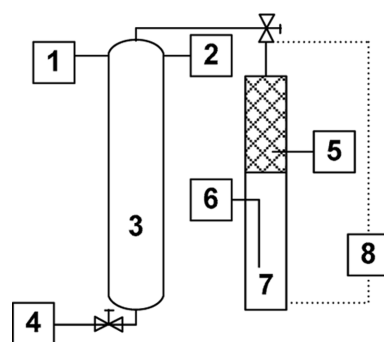


Fig. 2. Schematic diagram of low temperature absorption equipment.

1. Pressure sensor
2. Temperature sensor
3. CO₂ storage tank
4. Vacuum pump
5. Glass beads
6. Thermocouple
7. Regeneration reactor
8. Heat

의 NH₃의 농도와 CO₂ 로딩을 계산하였다.

고압 재생에 적용된 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 흡수실험

암모니아수의 농도와 재생조건에 따른 CO₂ 흡수용량을 측정하고 최적의 흡수조건을 조사하기 위하여 기포반응기를 설치하고 CO₂ 흡수실험을 실시하였다. 흡수실험을 위한 장치의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다.

흡수반응기의 내경은 25.4 mm, 높이는 500 mm이고 유리반응기 두께로 이루어졌으며 첫 번째 반응기는 모사가스(CO₂/N₂: 12 vol% CO₂)가 주입되는 흡수반응기이고 두 번째 반응기는 CO₂ 분석기(CO₂ analyzer, Fuji Electric systems Co. Ltd.)에 암모니아가 유입되는 것을 방지하기 위한 암모니아 세정탑이다. 흡수반응기 상단에서 나오는 기체는 암모니아 세정탑 하단으로 들어가서 세정탑 상단에서 나오는 물과 접촉하여 암모니아를 완전히 제거된 뒤에 CO₂ 분석기로 주입되었다. 암모니아 세정을 위해 세정탑으로 유입되는 물의 양은 5 ml/min로 고정되었다. 세정탑에서 방출되는 물은 다른 과정을 거치지 않고 폐기되었다. 흡수반응기 내부의 하단에는 분산기(2 μm pore size)가 설치되었고 이를 통하여 모사가스가 용액 내로 균일하게 분산되어 흡수용액과 접촉하게 된다. 이 두개의 반응기는 수조안에 설치되며 수조의 물은 항온조에 의해 순환되어 일정 온도(4 °C)로 유지되었다. 냉각된 재생 용액 80 ml를 기포반응기에 투입하고 질소를 흘려 반응기 내부의 공기를 완전히 제거하고 이산화탄소 분석기의 CO₂ 수치가 0이 될 때까지 반응기에 질소를 흘려주었다. 모사가스(CO₂/N₂)는 mass flow controller (MFC, Brooks, 5850E)를 통해 125 ml/min(standard condition) 유속으로 흡수반응기 하단에 주입되었다. 흡수반응기와 세정탑을 거쳐서 나온 기체는 CO₂ 분석기로 공급되어 흡수액에 흡수되지 않고 배출되는 CO₂의 농도가 연속적으로 측정되었다. 흡수 제거율이 90%까지 떨어지면 실험을 중지하고 흡수용액을 회수하여 적정분석을 통해 흡수 후의 NH₃ 농도와 CO₂ 로딩 값을 측정하였다. 이산화탄소 제거율은 아래와 같이 계산되었다.

$$\text{이산화탄소제거율} = \frac{N(\text{CO}_{2,\text{in}}) - N(\text{CO}_{2,\text{out}})}{N(\text{CO}_{2,\text{in}})} \times 100$$

N(CO_{2,in}): 흡수장치로 유입되는 이산화탄소의 몰수

N(CO_{2,out}): 흡수장치에서 배출되는 이산화탄소의 몰수

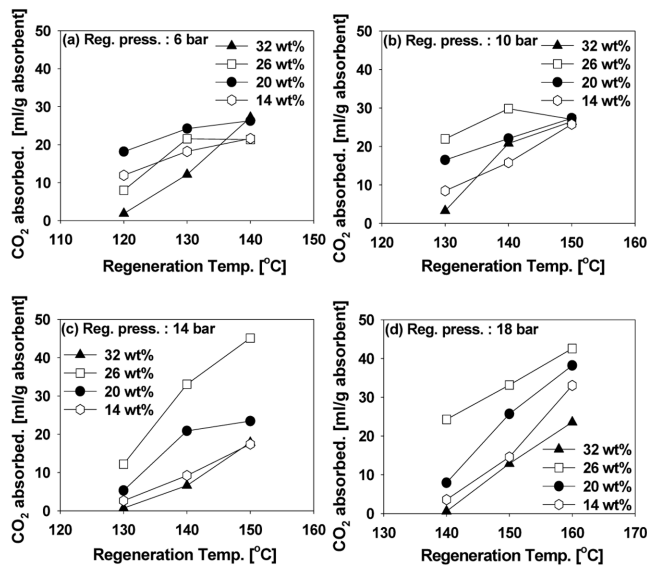


Fig. 3. The amount of CO₂ absorbed as a function of regeneration temperature. (a) 6 bar, (b) 10 bar, (c) 14 bar, (d) 18 bar

3. 결 과

3-1. 흡수용량비교

흡수반응기와 암모니아 세정탑을 거쳐 CO₂ 분석기로 유입되는 기체 내의 CO₂ 농도를 시간의 함수로 연속적으로 측정하여 암모니아수의 CO₂ 흡수용량을 조사하였다. 재생온도와 재생압력 그리고 암모니아 농도에 따른 CO₂ 흡수용량을 Fig. 3에 각각 나타내었다. CO₂ 흡수용량은 암모니아수 1 g당 흡수된 암모니아기체의 부피(ml)로 표시되었으며 CO₂의 제거율이 90% 이상을 유지하는 조건에서만 한정되어 계산되었다. Fig. 3(a)에는 재생압력이 6 bar일 경우, 재생온도와 암모니아 농도에 따른 흡수액의 흡수용량을 나타내었다. 실험결과, 대체적으로 높은 온도에서 재생된 흡수액이 높은 흡수용량을 나타내었다. 이는 지극히 예측 가능한 결과였으며, 재생온도가 높을수록 이산화탄소가 포함된 이온 중들이 분해가 많이 되었기 때문이라고 사료된다. 특이한 사항으로는 120 °C의 재생온도 기준으로 흡수용량을 살펴보면, 흡수용량이 암모니아 농도와 비례하거나 반비례하여 나타나지 않고 20 wt%의 암모니아 농도에서 가장 높은 흡수용량을 나타내고 있다. 반면 140 °C에서 재생된 흡수액의 흡수용량은 암모니아 농도가 20 wt%와 32 wt%인 경우 유사한 수치를 보이며 가장 높고, 각 농도간의 흡수용량의 차이도 120 °C 재생 시와 비교하여 줄어든 것을 알 수 있다. 이는 각기 다른 재생조건에 따라 높은 흡수용량을 달성할 수 있는 최적의 암모니아 농도가 있다는 것을 암시한다. Fig. 3(b)는 재생압력 10 bar일 때의 흡수용량을 나타낸 것이다. 26 wt%의 암모니아를 지니는 흡수체는 재생온도가 130 °C, 140 °C일 경우, 재생 온도가 증가함에 따라 흡수용량이 비례적으로 증가하였지만 150 °C에서 재생된 흡수체의 흡수용량은 현저하게 감소되었다. 반면 다른 농도의 흡수체들은 재생온도가 증가함에 따라 흡수용량도 증가하였지만 재생온도 150 °C에 도달하게 되면 모두 비슷한 흡수용량으로 수렴하는 현상을 보여주었다. Fig. 3(c)는 재생압력이 14 bar일 경우를 나타낸 것이며, 모든 재생압력에 대하여 온도가 증가함에 따라 흡수용량이 증가하였다. 특히 26 wt%의 암모니아를 지니는 흡수체일 경우에는 가장 높은 흡수용량을 보여주었다.

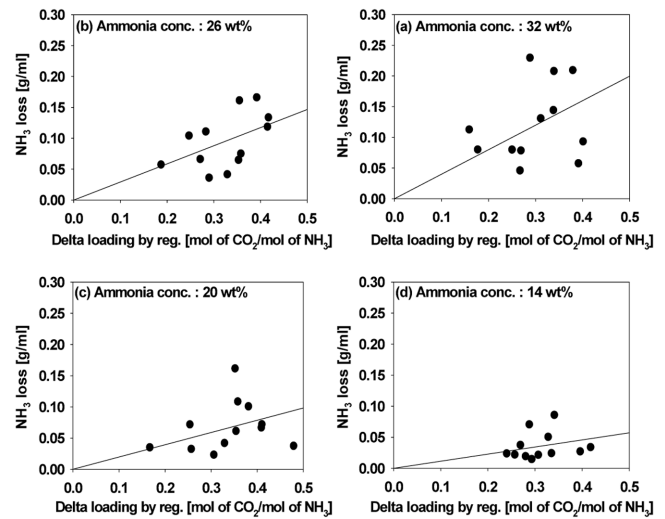


Fig. 4. Ammonia loss during the regeneration and the absorption with various experimental conditions. Delta loading (0.5-CO₂ loading after regeneration) (a) 32 wt%, (b) 26 wt%, (c) 20 wt%, (d) 14 wt%.

Fig. 4(d)는 재생온도가 증가함에 따라 흡수용량이 비례적으로 증가하였고 흡수용량의 증가폭도 커졌으며, 26 wt%의 암모니아를 지니는 흡수체가 가장 높은 흡수용량을 보여주었다. 전체적인 결과를 분석하면 재생온도가 증가함에 따라 흡수 시에 흡수용량이 증가하지만 조건 범위를 넘어가는 온도에서는 암모니아 손실량이 증가하기 때문에 흡수용량에 영향을 준다. 또한 재생압력도 흡수용량에 영향을 미치므로 재생온도, 압력 그리고 암모니아수의 농도에 따른 최적의 조건이 필요하다. 본 연구의 결과에 따르면, 최적의 조건은 암모니아 농도가 26 wt%이고 재생온도는 150 °C, 그리고 재생압력이 14 bar 일 때 45 ml CO₂/g solution의 가장 높은 흡수용량을 보인 것으로 나타났다. 따라서 10 bar 이상의 이산화탄소를 얻기 위해서는 암모니아 농도가 20~32 wt% 사이일 때 재생온도는 140 °C 이상, 재생압력은 10 bar 이상의 조건이 유리한 것으로 판단된다.

3-2. 암모니아 손실량 측정

Fig. 4에는 흡수액 재생에 의한 암모니아 손실량을 각기 다른 암모니아 농도별로 흡수액의 재생정도에 따라 나타내었다. 흡수액의 재생정도는 초기 재생 전 흡수액의 CO₂ 로딩(0.5 mol CO₂/mol NH₃)에서 재생 후의 CO₂ 로딩을 뺀 값을 델타로딩으로 표현하였다. 즉, 재생정도가 높을수록 재생 전과 재생 후의 CO₂ 로딩의 차가 크게 된다. Fig. 4의 네 개의 그래프를 살펴보면, 암모니아수의 농도에 관계없이 재생이 많이 된 흡수액일수록 재생되는 동안 손실된 암모니아의 양도 큰 것으로 나타난다. 암모니아 농도가 높을수록 재생되는 동안 손실된 암모니아의 양도 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 고압재생을 포함하는 암모니아수 공정을 설계할 경우에는, 재생압력과 재생온도를 고려하여 흡수액의 재생 전과 재생 후의 CO₂ 로딩 값을 예측하고 이에 따른 암모니아 손실을 추정하여 재생탑에서 증발되는 암모니아를 회수하기 위한 장치의 크기를 결정하여야 한다. 예를 들어, 암모니아 농도가 32 wt%이고, 재생 전 흡수액의 CO₂ 로딩이 0.5 이고, 재생된 후에는 0.2일 경우에는 단위 암모니아수 부피당 암모니아 손실량이 0.12 g/ml 정도가 된다. 따라서 이에 해당되는 암모니아 손실을 방지할 수 있는 암모니아 세정탑 및 회수탑의 크기가 결정되

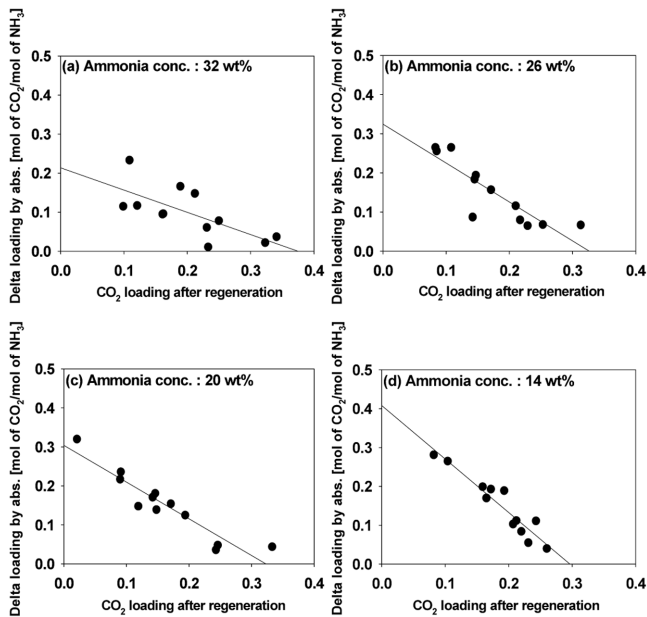


Fig. 5. Absorption capacities in term of delta CO₂ loading. Delta loading (CO₂ loading after absorption-CO₂ loading after regeneration) (a) 32 wt%, (b) 26 wt%, (c) 20 wt%, (d) 14 wt%.

어야 한다.

Fig. 5에는 재생후의 CO₂ 로딩에 따라 델타 로딩과의 관계를 나타내었는데, 여기서 델타로딩은 흡수 후 흡수액의 CO₂ 로딩에서 재생 후 흡수액의 CO₂ 로딩을 뺀 값으로 표현하였다. 그래프들의 기울기를 살펴보면, 암모니아 농도가 감소할수록 기울기가 커지며 가장 낮은 암모니아 농도인 14 wt% 흡수제의 흡수액일 경우에 기울기가 가장 컸다. 암모니아 농도가 증가할수록 흡수 시에 CO₂와의 반응에 참여하지 않는 자유 암모니아 비율이 높아지고 암모니아의 증발이 쉽게 유발되어 암모니아 손실량이 많아진다. 반면 암모니아 농도가 낮은 경우에는 흡수액 내에 존재하는 암모니아의 비율이 높아지며 결과적으로 이산화탄소와 반응하는 암모니아의 비율도 높아지게 된다. 실제의 흡수분리공정의 설계에 있어 암모니아 농도가 낮은 흡수액을 사용하면 암모니아 손실을 최소화할 수 있으나, 단위 흡수액 무게당 CO₂ 흡수용량이 작아 장치의 대형화를 유발할 수 있으며, 암모니아 농도가 높은 경우에는 흡수용량을 증가시켜 장치의 크기를 줄일 수 있으나 부가적으로 암모니아 손실을 막기 위한 장치가 커지게 되는 결과를 얻을 수 있다. 따라서, 흡수공정의 설계에는 흡수용량과 암모니아 손실량을 종합적으로 고려하여, 암모니아 농도를 결정하여야 한다.

3-3. 전산모사

Electrolyte NRTL 모델을 이용하여 Aspen Plus에 실험 시 사용된 조건(온도, 압력, NH₃ 농도, CO₂ 로딩)을 적용하여 재생 후 CO₂ 로딩과 NH₃ 농도를 계산하고 실험결과와 비교하였다. 이를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6(a)와 (a')에 보여지듯이 암모니아 농도가 32 wt%인 흡수제의 경우에는 실험결과와 계산된 결과의 편차가 심하게 나타났다. 이는 과량의 자유 암모니아로 인한 실험오차에 의해 발생한 것으로 보인다. 이를 제외한 세 개의 그래프를 살펴보면 실험치와 전산모사한 결과가 거의 유사하게 나타났다. 또한 실험에 사용된 암모니아 농도가 감소할수록 암모니아 농도의 변화는 재생온도에 둔

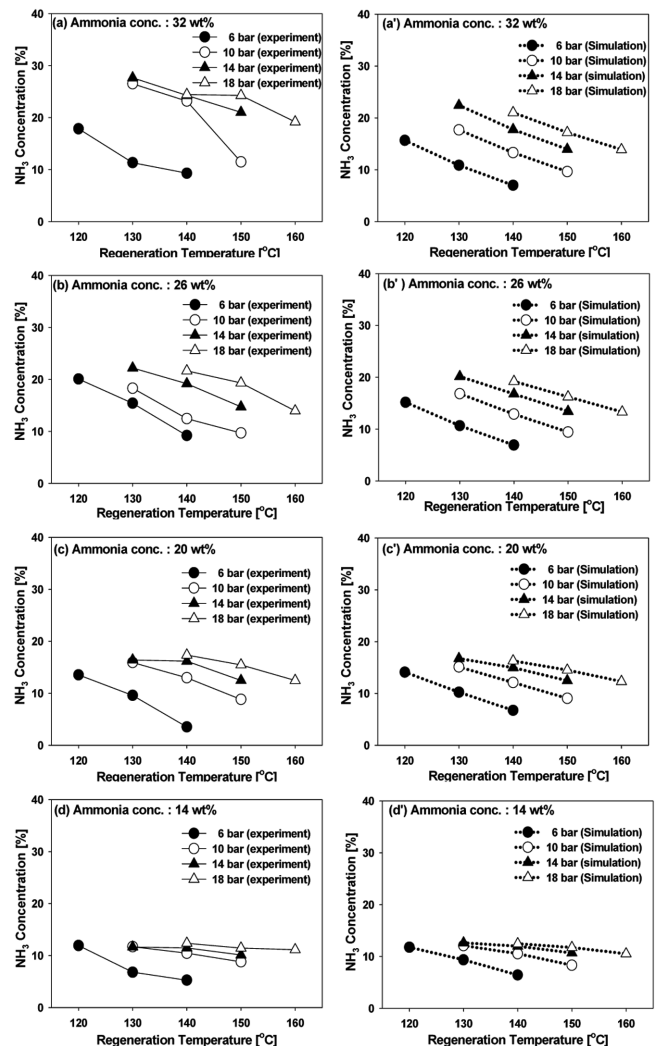


Fig. 6. Ammonia concentration of absorbent after regeneration (Experimental vs Simulation).

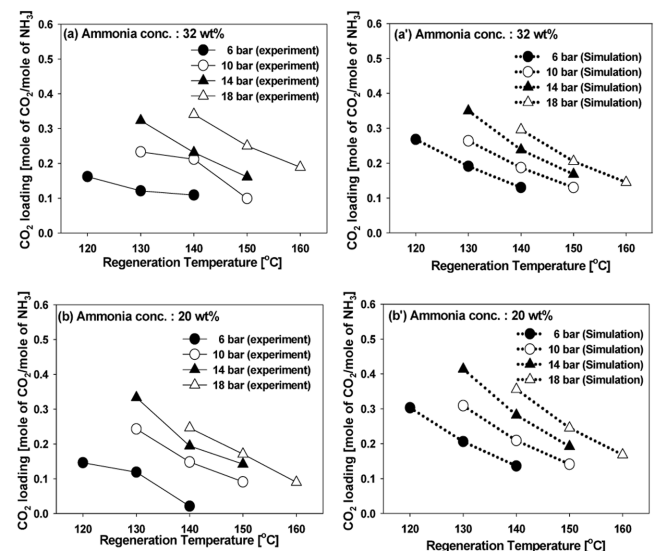


Fig. 7. CO₂ loading of absorbents the values after regeneration (Experimental vs Simulation).

감해지는 것을 알 수 있다. 이는 앞 절에서 설명한 암모니아 손실에 대한 실험결과와 일치한다. Fig. 7에는 재생압력과 재생온도에 따른

CO₂ 로딩 값을 32 wt%와 20 wt%의 암모니아를 지니는 흡수제에 대해 전산모사하여 나타내었다. 그 결과 다소 차이를 보이나 재생온도가 높아짐에 따라 CO₂ 로딩이 감소하는 경향은 모두 일치하였고, 같은 재생온도 조건일 때 재생압력이 높아짐에 따라 CO₂ 로딩이 증가하였다.

4. 결 론

암모니아수를 이용한 이산화탄소 회수 공정에서 재생압력과 재생온도가 흡수액의 이산화탄소 흡수성능에 미치는 영향을 조사하였다. 실험한 결과 대체적으로 높은 온도에서 재생된 흡수액이 높은 CO₂ 흡수용량을 나타내었다. 26 wt%의 암모니아를 지니는 흡수제가 재생 후에 대체적으로 높은 흡수용량을 보였으며 특히 재생온도가 150°C, 재생압력이 14 bar일 때 45 ml CO₂/g solution으로 높은 값을 보였다. 결과적으로 10 bar 이상의 이산화탄소를 얻기 위해서는 암모니아 농도가 20~32 wt% 사이일 때 재생온도는 140°C 이상, 재생압력은 10 bar 이상의 조건이 유리한 것으로 판단되었다. 재생된 용액을 적정을 통해 분석한 결과 재생압력이 높아질수록 암모니아 손실량은 감소하고, 재생온도가 높아질수록 암모니아 손실량이 증가하는 것을 확인하였으며, 암모니아 농도증가에 따라 암모니아 손실량이 비례적으로 증가하였다. 재생 후에 측정된 암모니아 농도와 CO₂ 로딩 값을 Electrolyte NRTL 모델에 적용하여 Aspen Plus로 계산한 수치와 비교한 결과 과량의 자유 암모니아를 포함하고 있는 32 wt%의 암모니아를 지니는 흡수제를 제외한 다른 암모니아 농도의 흡수제는 실험에서 얻은 결과와 거의 유사하게 나타났다. 또한 재생압력과 재생온도에 따른 CO₂ 로딩에 대해 살펴보면 다소 차이를 보였지만 대체적으로 재생온도가 높아짐에 따라 CO₂ 로딩이 감소하는 경향은 모두 일치하였고, 같은 재생온도 조건일 때 재생압력이 높아짐에 따라 CO₂ 로딩이 증가하였다. 이로써, 본 연구의 고압재생 실험 시에 암모니아수를 이용한 CO₂ 흡수분리 공정에서 고압재생을 도입하는 경우 공정의 설계에 고려하여야 할 조건들을 제시하였다.

참고문헌

1. Fernando, H., Venezia, J., Rigdon, C. and Verma, R., "Capturing King Coal, Deploying Carbon Capture and Storage Systems in

- the U.S. at Scale," ISBN 978-1-56973-684-5.
2. Park, H. S., You, J. K., Hong, W. H. and Kim, J. N., "Absorption Rate of Carbon Dioxide into Blended Ammonia Solution with Amine Additives in a Stirred Cell Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 185(2009).
3. You, J. K., Park, H. S., Hong, W. H., Park, J. and Kim, J. N., "Modeling of Operating Conditions of Ammonia Water Absorbent for Removal of Carbon Dioxide in Flue Gas," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 258(2007).
4. You, J. K., Park, H. S., Yang, S. H., Hong, W. H., Kang, J. K., Yi, K. B. and Kim, J.-N., "Influence of Additives Including Amine and Hydroxyl Groups on Aqueous Ammonia Absorbent for CO₂ Capture," *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4323(2008).
5. Kim, Y. J., You, J. K., Hong, W. H., Yi, K. B., Ko, C. H. and Kim, J.-N., "Characteristics of CO₂ Absorption into Aqueous Ammonia," *Sep. Sci. Technol.*, **43**, 766(2008).
6. Diao, Y. F., Zheng, X. Y., He, B. S., Chen, C. H., Xu, X. C., "Experimental Study on Capturing CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing," *Energy Convers. Manage.*, **45**, 2283(2004).
7. Wolsky, A. M., Daniels, E. J. and Jody, B. J., "CO₂ Capture from the Flue Gas of Conventional Fossil-Fuel-Fired Power Plants," *Environ Prog.*, **13**, 214(1994).
8. Bai, H. and Yeh, A. C., "Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2490(1997).
9. Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J. and Prausnitz, J. M., "Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes," *AIChE J.*, **24**, 996(1978).
10. Yeh, J. T., Resnik, K. P., Rygle, K. and Pennline, H. W., "Semi-batch Adsorption and Regeneration Studies for CO₂ Capture by Aqueous Ammonia," *Fuel Proc. Tech.*, **86**, 1533(2005).
11. Yeh, A. C. and Bai, H., "Comparison of Ammonia and Monoethanolamine Solvents to Reduce CO₂ Greenhouse Gas Emissions," *Sc. Total Environ.*, **228**, 121(1999).
12. Darde, V., Thomsen, K., Well, W. and Stenby, E., "Chilled Ammonia Process for CO₂ Capture," *Energy Procedia.*, **1**, 1035(2008).
13. Puxty, G., Rowland, R. and Attalla, M., "Comparison of the Rate of CO₂ Absorption and Monoethanolamine," *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 915(2010).