

# 규칙충전물을 적용한 화학흡수법에 의한 이산화탄소 제거에 관한 연구

김재홍 · 김형호 · 김장호<sup>\*</sup>

부산 사하구 하단2동 동아대학교 환경공학과

(접수일자 : 2003. 1. 14 / 채택일자 : 2003. 2. 18)

## A Study on CO<sub>2</sub> Removal by Chemical Absorption Using Structured Packing

Kim Jae-Hong · Kim Hyoung-Ho<sup>\*</sup> · Kim Jang-Ho

Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University

Hadan2-Dong, Saha-Gu, Busan, 604-714, Korea, Busan, 604-714, Korea

### 요 약

As a result of study on factor affecting absorption efficiency using the structured packing, Mellapak N. 250Y for the chemical absorption of CO<sub>2</sub> that cause global warming due to development of industry, it is shown that Mellapak N. 250Y has lower pressure drop and superior efficiency of mass transfer than 25mm Pall ring. Also, in the absorption process, it produces high efficiency in the increase of load and concentration of absorption liquid and produces low efficiency in the increase of temperature. In the effect of overall mass transfer coefficient for 15% MEA on the temperature variation of absorbent, when absorbent temperature for 15% MEA varied as 25, 50, 80°C, overall mass transfer coefficients were shown as 0.83, 1.00, 0.90 kmol/m<sup>3</sup>-h-kPa.

**keywords** : Chemical absorption, CO<sub>2</sub>, Structured packing

### 1. 서 론

산업화에 따른 대기중의 이산화탄소는 온실효과를 일으키는 중요한 물질로서 이것의 농도증가는 대기의 온도를 상승시키는 요인이 된다. 지난 수 십년간 화석연료의 사용은 지구상의 대기에 CO<sub>2</sub> 농도를 높이는데 기여했다. 이러한 영향으로 인한 기후변화, 해수면의 상승, 기후변화에 따르는 생태학적, 건강적 영향으로 인해 이산화탄소의 제거에 대한 관심이 고

조되고 있다. 최근 도쿄에서 기후변화에 따른 전세계적인 협약이 이루어졌으며, 협약에서 선진국 및 개발국을 대상으로 하여 각 국가별 제어설정치를 설정하고 2008-2012년까지 1990년보다 적어도 5%이하로 감소하자는 합의에 도달하였다.[1] 이 협약을 준수하기 위해서는 무방출시스템의 개발, 연소공정의 개선 마지막으로 산업현장에서 대기로 배출되는 다른 폐가스로부터 CO<sub>2</sub>의 분리는 필수적인 요소가 되었다. CO<sub>2</sub>의 분리기술로는 흡착, 수용액 속의 흡수(물리,

화학적), 흡착, 막분리를 포함한 여러 가지 방법이 있다.[2] 페가스로부터 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 액체용매 상의 흡수는 가장 유용하고 경제적인 공정으로 알려져 있다. 이산화탄소 흡수 과정은 보통 이산화탄소 상에서 액체용매로 제거되는 흡수과정과 사용된 용액에서의 이산화탄소를 분리하여 회수하는 공정으로 이루어지며, 흡수액은 결합형태에 의해 물리적인 흡수제와 화학적인 흡수제로 나누어진다. 화학적인 흡수제로는 NaOH, Monoethanolamine(MEA), 2-Amino 2-Ethyl 1-Propanol(AMP)[3] Diethanolamine(DEA), Triethanolamine(TEA), Methyldiethanolamine(MDEA) 등의 알카놀아민류, Ammonia[4], Salt Hydrates Tetramethylammonium fluoride tetrahydrate[5]등이다.

이산화탄소 흡수는 기본적으로 CO<sub>2</sub>를 함유하는 가스가 액체 흡수용액에 접촉할 때 일어나기 때문에 흡수과정은 흡수탑에서 제공되는 기-액 접촉의 정도에 크게 좌우된다. 현재는 분리를 목적으로 개발된 많은 여러 가지 형태의 칼럼이 있다. 가장 일반적으로 사용되는 것이 충전탑으로서 사용되는 충전물은 규칙충전물과 임의 충전물로 나누어지며, 규칙충전물은 일반적으로 임의 충전물과 비교하여 낮은 압력손실로서 훌륭한 물질전달을 이끌어낸다. 이러한 뛰어난 특성 때문에 규칙충전물은 많은 산업현장에서 관심이 증대되고 있다. CO<sub>2</sub>의 흡수적용에 있어서 사용되는 규칙충전물의 포텐셜에 기인하는 규칙충전물의 특성을 이해하는 것은 칼럼을 설계하는데 정확도 및 경제성의 측면에서 필수적이다. 본 연구의 목적은 규칙충전물인 Mellapak N250Y를 적용하여 CO<sub>2</sub>흡수에 있어서 규칙충전물의 특성에 대해 조사하고 흡수효율에 영향을 미치는 운전인자에 대해서 연구하고자 한다. 가스 및 액체부하에 따른 수력학적 연구와 가스부하와 CO<sub>2</sub>부하, 흡수액 부하, 흡수액 온도, 흡수액 농도가 물질전달에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

## II. 재료 및 방법

MEA수용액의 온도에 따른 이산화탄소의 흡수량 측정위해 순수이산화 탄소를 기포식 회분반응기에 투입한 후 동일온도의 흡수액과 이산화탄소를 공급한 후 수용액을 채취하여 용해된 이산화탄소의 량

을 계산하였다[6]. 이산화탄소의 유량은 1000ml/min, 흡수액의 량은 500ml로 하였다. 연속실험을 위한 충전탑은 충전 높이 1.00m, 직경 0.15m인 PYREX 유리제 원통을 이용하여 제작하였으며 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 충전물은 임의 충전물로는 25mm, Pall ring, PE를 규칙충전물로는 Mellapak N 250.Y를 이용하였다. 사용된 충전물은 Fig. 2에 나타냈으며 물리적인 특성자료는 Table 1에 나타내었다.[7] 분배기는 여러형태가 있으나[8] 노즐형을 이용하였으며 분배밀도는 2320 1/m<sup>2</sup> 로하였으며, 흡수액 및 가스상의 입 출구에서 온도 및 농도를 측정할 수 있게 하였다. 가스상의 농도는 적외선 이산화탄소 분석기를 이용하여 측정하였고, 흡수액중의 CO<sub>2</sub>농도는 적정법을 이용하여 측정하였다. 압력손실측정은 U-Manometer를 이용하였으며, 가스유속은 덴퍼를 이용하여 조절하였고, 흡수액의 유량은 밸브를 이용하여 조절하도록 하였다.

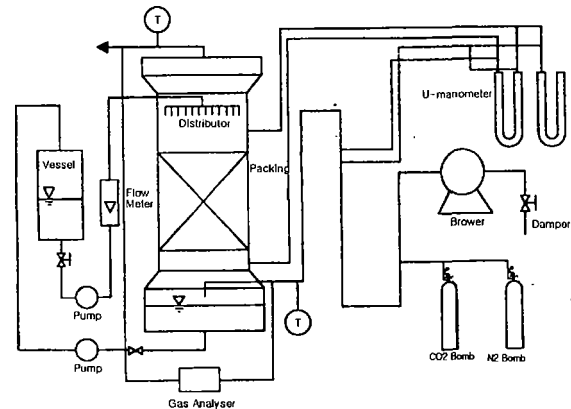
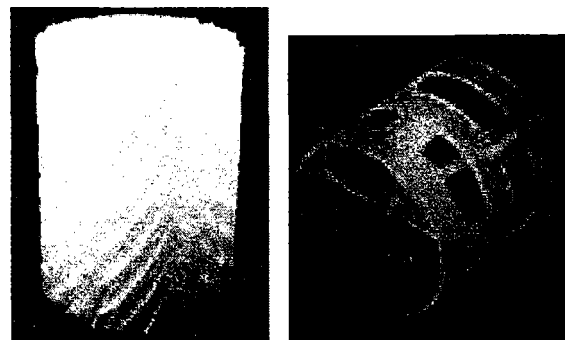


Fig. 1 Schematic Diagram of Pilot plant.



(a) Mellapak N 250Y.

(b) Pall ring

Fig. 2 Packing used testing.

Table 1. Characteristic values of packing using in this study.

	25mm Pall ring, PE	Mellapak N 250.Y
Manufacturer/Country	A/Korea	Sultz/Swiss
Size(mm)	25×25111.0	150×317
Packing Density, N(L/m <sup>3</sup> )	48700	178
Surface, a(m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	148	250
ε(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	0.905	0.960

사용된 흡수액은 MEA이었으며, 순도 99%의 시약급을 사용하였으며, 농도는 부피비 10~30%로서 조제하였다. 항온을 유지하기 위하여 항온수조를 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

충전탑내에서 충전물의 유체역학적 특성은 충전탑을 운전하는 기초자료로서 압력손실, 액체함량등이다. 압력손실의 측정은 가스부하의 변동 및 액체부하의 변동에 따라서 수행되었으며 Fig. 3에는 규칙충전물인 Mellapak N 250Y, 임의 충전물인 Pall ring에 대해서 나타내었고, 가스부하의 변동에 따르는 액체함량은 Fig. 4에 나타내었다.

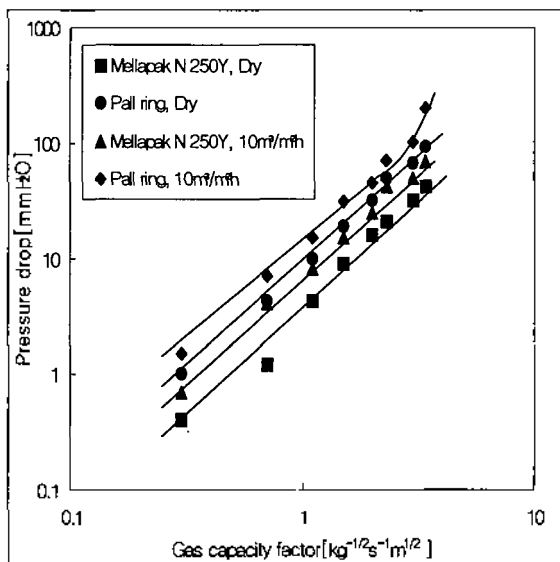


Fig. 3. Pressure drop as function gas capacity factor.

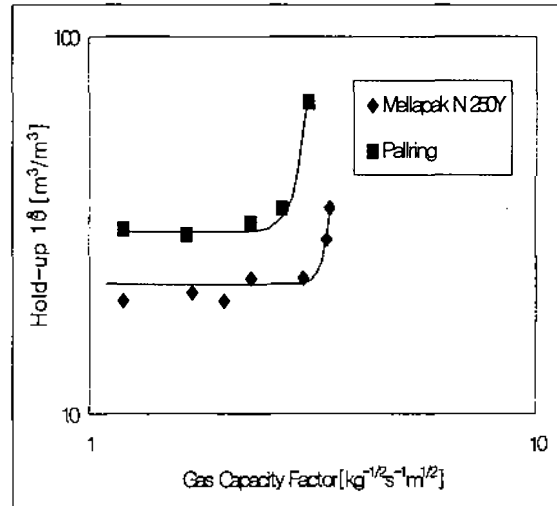


Fig. 4 Hold-up as function gas capacity factor.

Fig. 3에서 나타내었듯이 가스부하가 상승함에 따라 액체부하의 증가와 더불어 압력손실은 증가됨을 알 수 있다.

규칙충전물인 Mellapak N 250Y. 과 불규칙 충전물인 Pall ring과 동일한 조건에서 비교하였을 때 Mellapak N 250Y이 약 40%의 낮은 압력손실에서 운전이 가능하다.

Fig. 4에서는 Air/Water 시스템에서 액체부하  $u_{L0}$ 를 일정하게 하고 가스부하를 변동하였을 때 가스부하인수를 나타내었다. 부하점 이전에서는 Mellapak N 250Y 및 Pall ring 모두 가스부하는 액체함량에 영향이 적으나 부하점 이후에는 급속하게 증가함을 볼 수 있다.

흡수액의 온도에 따르는 흡수효율을 실험하기 위해 흡수액의 온도를 20, 40, 60, 80℃로 하여, 흡수액의 농도 15%의 용액을 이용한 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 흡수액의 온도가 증가함에 따라 흡수량이 줄어드는 경향을 나타내었다. 이는 일반적인 흡수에서 나타나는 현상과 동일한 것이다.<sup>8)</sup> 그러나 흡수액의 온도가 40℃를 넘으면서 감소추세가 현격히 저하되어 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 이는 온도상승에 따른 반응속도의 증가가 동시에 일어나기 때문으로 사료된다.

가스부하에 따른 영향을 연구하기 위해서 일반적으로 이산화탄소의 흡수공정에는 낮은 가스부하로

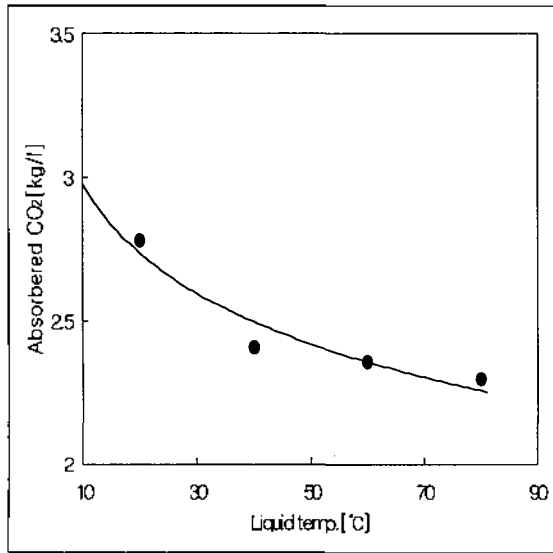


Fig. 5 Temperature effect of Absorbed CO<sub>2</sub> capacity in MEA.

운전되기 때문에 가스부하를 0.25, 0.5, 1 kg<sup>1/2</sup>·s<sup>-1</sup>·m<sup>-1/2</sup>로 변화시켰으며, 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 유입 CO<sub>2</sub>는 10 kPa이며, 액체농도는 15% MEA를 이용하였고 흡수액의 온도는 25 °C의 조건이다.

실험결과에 의하면 물질전달의 영향은 가스부하의 변화에는 영향이 적다는 것을 가스부하인수의 함수로서 총괄물질전달계수로서

보여지고 있다. 이는 Tontiwachwuthikul등[9]의 연구에 따른 가스부하인수에는 영향이 민감하지 않다는 결과와 일치하고 있다. 가스부하의 증가는 기체 벌크에서 기-액 계면으로 이동하는 CO<sub>2</sub> 분자의 양의

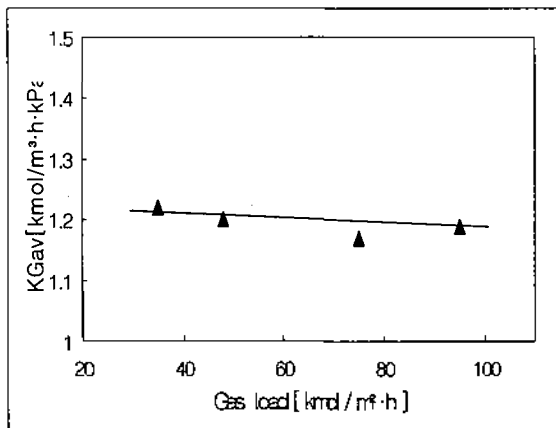


Fig. 6 Effect of gas load overall mass transfer coefficient.

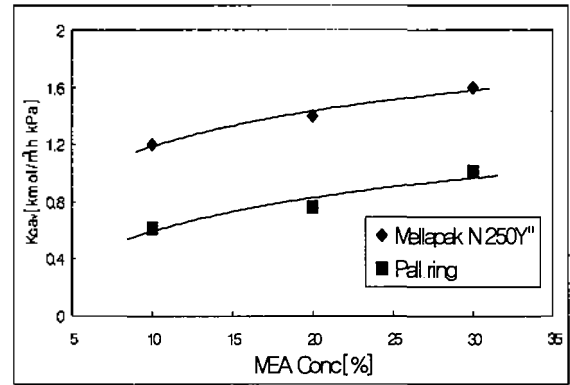


Fig. 7 Effect of MEA concentration on overall mass transfer coefficient.

증가를 허용하며, 이는 더 높은 물질 이동의 성과를 가져온다. 흡수액 농도는 이산화탄소-MEA시스템에서의 총괄물질전달계수 KGav값에 영향을 끼치는 다른 요소이다. Fig. 7는 CO<sub>2</sub>가스부하 10kPa의 조건에서 10~30%의 MEA농도를 변화시킬 때 효율을 나타내고 있으며 농도의 증가에 따라 효율이 증가함으로 나타났다.

이러한 증가의 이유는 더 높은 액체 농도가 높은 액측의 물질전달계수(k<sub>L</sub>)를 유발하고 가스측 물질전달계수(k<sub>G</sub>)에 부분적으로 영향을 미치기 때문이다. 계면에서의 농도구배의 차에 의한 반응속도를 촉진하는 것으로 Mimura[10]등의 연구결과와 일치하였다.

이산화탄소의 유입량을 변화시킨 이산화탄소 부하에 대한 영향은 Fig. 8에 나타내었고, KGav값이 강하게 이산화탄소 부하에 의존하는 것으로 나타났다.

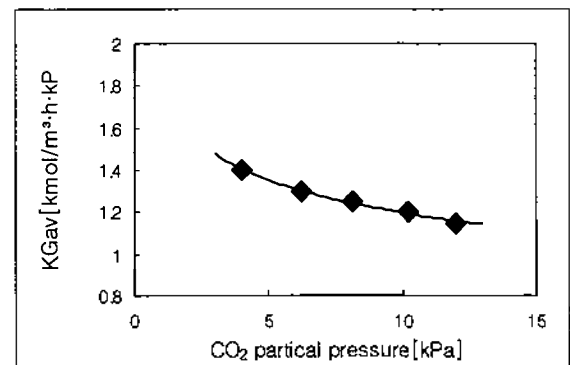


Fig. 8 Effect of CO<sub>2</sub> partial pressure on overall mass transfer coefficient.

흡수액 온도 25℃, 가스부하 70 kmol/m<sup>2</sup>h, 흡수액부하 10 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h의 조건에서 실험한 결과 CO<sub>2</sub>의 부하가 증가함에 따른 총괄물질전달계수의 감소는 이산화탄소와 반응하는 자유 아민의 농도가 줄어들어 따른 결과이다. K<sub>Gav</sub>는 CO<sub>2</sub>농도가 4.1 kPa에서 12.4 kPa로 증가했을 때 약 30%까지 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 9에는 연속식 충전탑에서의 액체부하 및 충전물의 종류에 따른 흡수효율을 나타내고 있다.

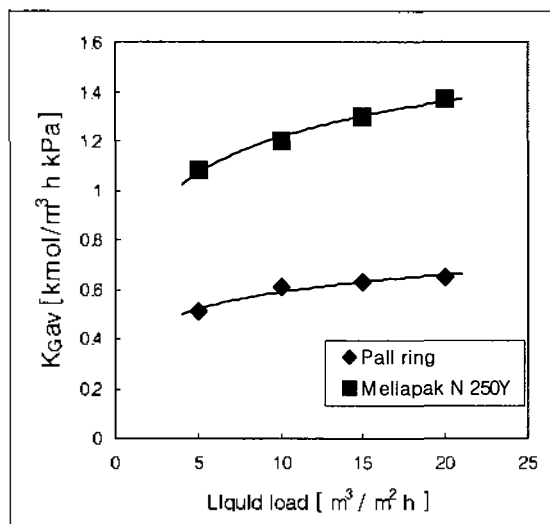


Fig. 9 Effect of liquid load on overall mass transfer coefficient.

흡수액의 부하에 대한 영향은 액체상에서 이산화탄소 부하의 영향 및 아민농도의 영향으로 나눌 수 있다. 흡수액의 온도는 25℃, 흡수액의 농도는 15%로 고정하고, 흡수액의 부하를 5, 10, 15, 20[m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h]로 변화할 때 흡수액의 부하의 증가는 더 높은 K<sub>Gav</sub>를 가져오며, 이는 흡수액의 증가에 따르는 흡수분자의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 많은 MEA가 단위시간당 이산화탄소와 반응이 증가하기 때문이다. 액체부하변화는 이산화탄소의 반응을 위한 효과적인 면적의 정도에 영향을 끼치기 때문에 높은 액체부하의 결과는 높은 효율을 예상할 수 있다.[11] 그러나 Mellapak N 250.Y의 경우 유효면적에 영향을 덜 받음을 알 수 있어, 충전물 유효면적의 증가에 따른 영향이 적음을 알 수 있었다. 규칙충전물인 Mellapak 250Y는 Pall ring에 비해 2배이상 높은 총괄물질전달

계수를 가져와 단위 높이당 고효율로 운전됨으로 나타났다.

#### IV. 결론

발전소, 산업현장에서 발생하는 지구온난화의 원인물질인 CO<sub>2</sub>를 화학적으로 흡수제어하는데 있어 규칙충전물인 Mellapak N. 250Y를 이용하여 흡수효율에 영향을 미치는 인자들을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 규칙충전물인 Mellapak N 250.Y은 전통적인 임의 충전물인 Pall ring보다 낮은 압력손실로서 운전이 가능하며 물질전달의 효율도 우수한 것으로 나타났다.
2. 가스부하는 액상 물질전달이 흡수 공정을 제어하는 가장 중요한 인자이지만 K<sub>Gav</sub>에는 많은 영향을 주지 않는다.
3. 흡수액 부하증가는 액체상의 물질전달상수 증가와 물질전달 유효면적의 증가에 기인한 결과 K<sub>Gav</sub>의 증가를 나타내었다.
4. 흡수액 온도는 낮을수록 흡수량은 많지만 40℃ 이상에서는 영향이 거의 없었으며 나타났으며,
5. 규칙 충전물은 임의 충전물보다 뛰어난 성능을 보인다. 액체부하의 변화조건에서 실험한 결과 단위 체적당 큰 기하학적 표면적을 가지는 Mellapak N 250.Y은 임의 충전물(Pall ring, 25mm)보다 K<sub>Gav</sub>가 2배나 큰 것으로 나타났다.

#### 참고 문헌

- [1] 국무조정실기후변화협약 실무대책회의, 기후변화협약 대응 종합대책, 1999
- [2] 통상산업부, 연소배가스 중 이산화탄소의 신흡수제 개발에 관한 연구보고서, 1995
- [3] Adisorn Aroonwials, Amornvadee Veawab and Paitoon Tontiwachwuthikul, Behavior of the Mass-Transfer Coefficient of Structured Packing in CO<sub>2</sub> Absorbers with Chemical Reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2044-2050, 1999

- [4] Hsunling Bai and An Chin Yeh, Removal of CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2490-2493, 1997
- [5] R. Quinn, J. B. Appleby and G. P. Pez, Salt Hydrates : New Reversible Absorbent for carbon Dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 329-335, 1995
- [6] 안성우, 화학흡수법에 의한 연소폐가스중 지구온난화 가스 CO<sub>2</sub>분리에 관한 연구, 연세대 석사논문, 1997
- [7] R. Billet, Packed Column Analysis and Design, Ruhr University, Bochum, Germany, 1992
- [8] R. Billet, Packing Tower in Processing and Environmental Technology, VCH, 34-37, 1995
- [9] Paitoon Tontiwachwathikul and Adisorn Aroonwilas, Mass Transfer Studies High Performance Structured Packing for CO<sub>2</sub> Separation Processes, *Energy Convers. Mgmt.* Vol. 38, pp.75-80, 1997
- [10] Tomio Mimura, Hidenobu Simayoshi, Taiichiro Suda, Masaki Iijima, and Sigeaki Mituoka, Development of Energy Saving Technology for Flue gas Carbon Dioxide Recovery in Power Plant by Chemical Absorption Method and Steam System, *Energy Convers. Mgmt.* Vol 38, pp.57-62, 1997
- [11] Z.P. Xu, A. Afacan and K.T. Chung, Predicting Mass transfer in packed Columns Containing Structured Packing, *trans IChemE*, Vol. 78, 91-99, 2000