

연소전 조건에서 물리흡수제를 이용한 이산화탄소 흡수특성

백근호¹, 유승한¹, 차왕석^{1*}
¹군산대학교 토목환경공학부

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

Geun-Ho Baek¹, Seung-Han You¹ and Wang-Seog Cha^{1*}

¹School of civil and Environmental Engineering, Kunsan National University

요약 본 논문에서는 주요 온실가스인 이산화탄소를 고압 환원 분위기인 연소전 조건에서 회수하기 위해 물리흡수제인 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 흡수반응온도 및 압력에서 우수하게 재생됨을 확인할 수 있었다.

Abstract In this study, CO₂ absorption properties at high pressure condition that can apply pre-combustion CO₂ capture were investigated for physical sorbent such as PEG, DMSO, and Sulfone. The CO₂ Solubility, regeneration, and initial absorption rate with temperature and pressure were measured using batch type stirred cell contactor. The PEG showed the highest CO₂ 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 이슈가 되면서 온실가스에 대한 관심이 높아지고 있다. 오늘날 발생하는 기상이변의 주원인이 온실가스이며, 이는 세계적인 환경문제로 야기되면서 주요 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하는 이산화탄소를 제거하는 방법에 대한 관심이 높아지고 있다. 온실가스의 증가는 더 높은 온도의 세계기후를 초래할 것이며, 다양한 기상모델은 지구의 평균기온이 2100년까지 1.4~5.8℃정도 오를 것이라고 추정한다. 세계적으로 80%이상의 에너지를 화석연료로부터 공급하고 있기 때문에 화석연료의 사용은 더욱더

증가할 것으로 예상된다. 화석연료로부터 발생하는 온실가스 저감을 위해 1997년 38개국이 “교토의정서”를 체결하여 2012년까지 온실가스 배출량을 1990년대보다 평균 5.2% 감소시키기로 합의하였다[1-3]. 이런 온실가스의 문제는 우리나라도 예외가 될 수 없으므로 이산화탄소 포집 및 제거 기술을 확보할 필요성이 있다고 여겨진다.

화석연료 사용 및 각종 배출원에서 배출되는 이산화탄소를 회수하는 기술은 순산소 연소(Oxyfuel), 연소전 포집(Pre-combustion), 연소후 포집(Post-combustion)으로 나뉜다. 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

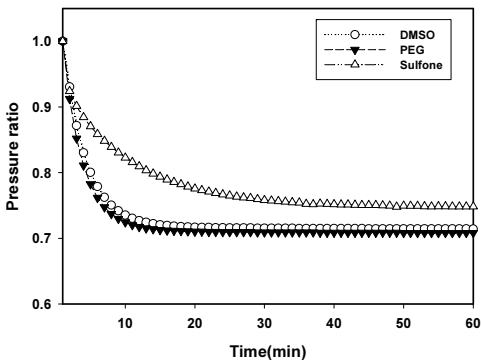
수정일 (1차 10년 10월 26일, 2차 10년 11월 13일)

게재확정일 10년 11월 19일

3. 실험결과 및 고찰

3.1 물리흡수제의 초기흡수속도

반응셀내 이산화탄소의 압력감소속도는 반응셀내의 물리흡수제의 이산화탄소 흡수속도를 의미하므로 반응셀 내 이산화탄소 압력이 급격히 감소하면 물리흡수제의 이산화탄소 흡수속도가 매우 빠름을 나타낸다. 따라서 초기 압력감소속도를 이용하여 반응셀에 주입된 물리흡수제의 정량적인 흡수속도를 개략적으로 계산할 수 있다. 일반적으로 고압 환원분위기의 연소전 상태에서 액체인 물리흡수제와 기체인 이산화탄소와의 기-액 계면에서의 흡수반응은 짧은 시간에 이루어지기 때문에 각 물리흡수제의 초기흡수속도가 매우 중요하다. 물리흡수제의 초기흡수속도를 알아보기 위해 물리흡수제인 Sulfone(Teramethylene Sulfone), PEG(Poly(ethylene glycol) dimethyl ether), DMSO(Dimethyl Sulfoxide)를 반응셀에 각각 10ml 씩 주입한 후, 고압 저장용기와 반응셀의 온도를 40℃로 맞춘 후 흡수실험을 실시하였으며, 이때 주입한 이산화탄소의 압력은 25기압이었다. 흡수실험결과를 나타낸 그림 2에서 PEG와 DMSO를 주입한 반응셀의 경우 내부 기체상의 압력은 액상으로의 이산화탄소 흡수에 따라 초반 10분까지는 빠른 흡수속도를 보이다 이후 점점 느려져 최종적으로 평형에 도달하였으나, Sulfone을 주입한 경우는 PEG나 DMSO보다 훨씬 완만하게 감소하다가 약 40분 이후부터 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이산화탄소 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.



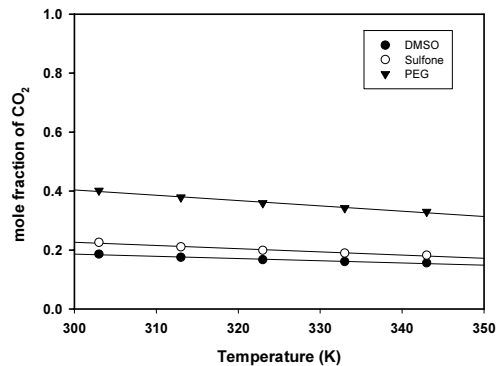
[그림 2] 물리흡수제의 초기흡수특성

[표 1] 물리흡수제의 초기흡수속도

흡수제	PEG	DMSO	Sulfone
초기흡수속도 (mol/min)	0.0536	0.0499	0.0299

3.2 반응온도에 따른 물리흡수제의 용해도

반응온도에 따른 물리흡수제의 이산화탄소의 용해도를 알아보기 위하여 각각의 물리흡수제를 반응셀에 주입한 후 반응온도를 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃로 증가시키면서 각 온도에서의 이산화탄소 용해도를 측정된 후 이를 그림 3에 나타내었다.



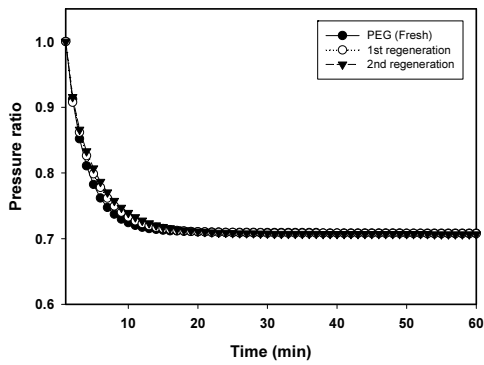
[그림 3] 반응온도에 따른 물리흡수제의 용해도

그림 3에서 전체적으로 PEG를 포함한 3종류의 물리흡수제 공히 반응온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도는 점진적으로 감소하였다. 그리고 PEG가 실험한 온도영역에서 가장 높은 용해도를 가짐을 알 수 있다.

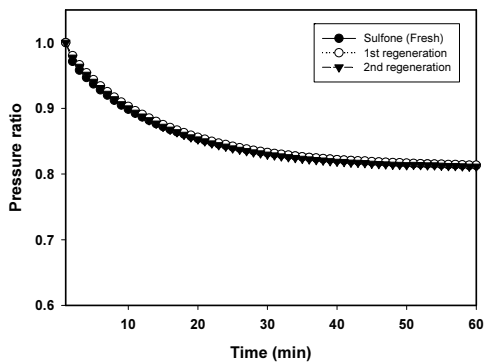
3.3 물리흡수제의 재생특성

3.3.1 재생특성

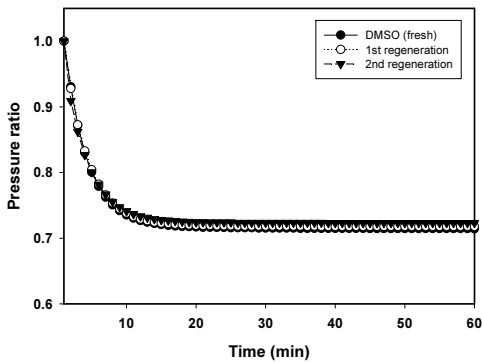
물리흡수제를 이용한 연소전 조건의 이산화탄소 흡수 공정에서 사용되는 대부분의 흡수제는 흡수공정 특성상 다량의 물리흡수제가 사용되므로 사용되는 물리흡수제는 공정 루프내에서 비교적 손쉽게 재생되어야만 경제성을 확보할 수 있다. 따라서 온도나 압력변화에 의해 적절하게 재생되는 흡수제만이 이산화탄소 흡수공정에 적용될 수 있다. 물리흡수제에 흡수된 이산화탄소는 G. J. Oh의 논문을 참고하여 약 95℃의 온도에서 진공을 걸어 한 시간 동안 탈착하였다. 탈착 후 반응셀의 온도가 40℃에 도달하면 재생된 물리흡수제를 사용하여 동일한 압력과 온도조건에서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



(a) PEG



(b) Sulfone



(c) DMSO

[그림 4] 물리흡수제 PEG와 DMSO의 재생특성

그림 4는 물리흡수제인 PEG, Sulfone, DMSO의 재생 특성을 나타낸 그림이다. 그림에서 모든 물리흡수제는 공히 거의 동일한 흡수특성곡선을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 모든 물리흡수제 모두 거의 우수하게 재생됨을 의미한다. 이러한 결과는 흡수제들의 시간에 따른 압력변화 곡선을 회귀분석 하여 얻은 초기흡수속도를 상호비교한 표 2에서 확인할 수 있다.

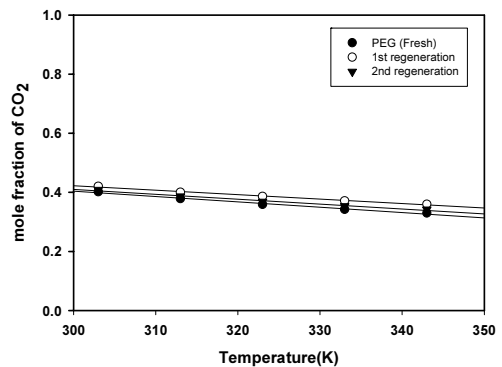
실험에 사용한 물리흡수제 모두 3회 사용하여도 원시료 대비 약 6~10%내외의 오차범위에서 우수하게 재생됨을 알 수 있다.

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

	흡수제	PEG	DMSO
초기 흡수 속도 (mol/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 알아보기 위하여 각각의 물리흡수제를 반응셀에 각각 10ml씩 주입 후, 고압 저장 용기와 반응셀의 온도를 30℃로 조절 후 반응셀에 약 25bar의 이산화탄소를 주입하여 반응 온도를 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃로 증가시키면서 이산화탄소 용해도를 측정하였다. 흡수반응 종료 후 상기 제시된 탈착 방법으로 실행 후 반응셀의 온도가 초기 흡수 실험 온도인 30℃로 감소할 때까지 대기 상태에서 장시간 방치 후 초기 흡수 실험과 같은 방법과 조건으로 실험을 실시하였다. 반응온도에 대한 물리흡수제의 재생성의 영향을 조사하기 위해 가장 흡수력이 우수한 PEG를 대상으로 30℃에서 70℃까지 반응온도를 매 10℃ 상승시키면서 각 반응온도에서 3회에 걸쳐 흡수 및 탈착실험을 수행하였으며, 이때 각 반응온도에서 흡수 및 탈착의 반복 시행으로 인한 용해도 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 3회에 걸쳐 흡수 및 탈착실험을 수행하여도 각 온도에서의 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 조건에서 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 물성변화를 조사하기 위하여 각각의 반응 단계별 점도를 측정하였다.

[표 3] 물리흡수제의 흡수 및 탈착반응 전·후 점도 변화

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

연소전 조건에서 물리 흡수제를 이용한 이산화탄소 흡수공정에서 중요한 변수 중의 하나가 흡수제의 점도가 높으면 기-액간 물질전달이 어려울 뿐만 아니라, 흡수제를 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 점도변화를 표 3에 나타냈다. PEG의 경우 흡수 및 탈착반응이 진행됨에 따라 점도가 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있으나 전체적인 변화는 약 9%내외일 정도로 작은 편이다. DMSO의 경우 1차 탈착 후 점도가 약 34% 증가하였으나 2차 탈착 후에는 다시 감소하여 원시료 대비 약 29% 증가한 수준 이었다. Sulfone의 경우 2차 탈착 후 PEG와 유사하게 약 11%정도의 점도 증가가 있었다. Junhua Huang의 보고에 의하면 이산화탄소 흡수 후 흡수제의 점도가 증가한다고 하였다[12]. 따라서 상기의 결과로부터 흡수 및 탈착반응에 따른 물리흡수제의 점도는 증가하였으며 점도변화는 PEG의 경우가 가장 작음을 알 수 있다.

4. 결론

연소 전 CO₂ 포집과 같은 고압조건에 적용하기위해 물리흡수제인 PEG를 포함한 DMSO, Sulfone의 이산화탄소 흡수반응에 대한 초기흡수속도, 용해도 그리고 재생특성에 대한 실험을 수행하였다.

물리흡수제 중 초기흡수속도에 있어 PEG가 가장 높았으며 그 다음이 DMSO, Sulfone 순 이었다. 흡수제의 흡수성능을 나타내는 용해도는 40℃조건에서 PEG의 경우 0.38, Sulfone의 경우 0.21, DMSO의 경우 0.17로 실험한 전범위의 온도에서도 PEG의 용해도가 가장 높았다. 그리고 PEG를 포함한 3종류 물리흡수제 모두 만족할만하게 재생되었으며, 재생과정 중 점성변화는 PEG와 Sulfone의 경우 변화정도가 매우 낮은 수준이었다.

참고문헌

- [1] 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 CO₂ 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 CO₂ 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 미치는 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 흡수용액의 이산화탄소 흡수특성", 산학기술학회논문지, 제 10 권, 제 3호, pp. 602-606, 2009.
- [9] 장원진, 윤여일, 박상도, 이영우, 백일현, "연소전 이산화탄소 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.

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

백 근 호(Geun-Ho Back)

[준회원]



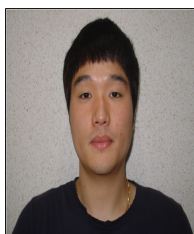
- 2009년 2월 : 군산대학교 환경공학과(공학사)
- 2009년 2월 ~ 현재 : 군산대학교 환경공학과 석사과정

<관심분야>
이산화탄소 포집기술

<관심분야>
폐기물 가스화 및 열분해

유 승 한(Seung-Han You)

[준회원]



- 2010년 2월 : 군산대학교 환경공학과(공학사)
- 2010년 2월 ~ 현재 : 군산대학교 환경공학과 석사과정

<관심분야>
이산화탄소 포집기술