

이산화탄소 5 ton/day 흡수분리 Pilot Plant 운전 특성

오민규 · 박소진[†] · 한근희* · 이종섭* · 민병무*

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2011년 5월 30일 접수, 2011년 7월 6일 채택)

The Operational Characteristics of CO₂ 5 ton/day Absorptive Separation Pilot Plant

Min-Gyu O, So-Jin Park[†], Keun-Hee Han*, Jong-Seop Lee* and Byoung-Moo Min*

Chung Nam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 30 May 2011; accepted 6 July 2011)

요 약

석탄화력 발전소의 연소 배가스를 시간당 1,000 Nm³을 처리할 수 있는 이산화탄소 분리용 pilot plant를 설치하여 화학흡수제인 mono-ethanolamine(MEA)과 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP)를 이용해서 운전특성을 연소 배가스 유량과, 흡수용액 순환유량을 주 실험변수로 분석하였다. MEA 20 wt%를 기준으로 연소 배가스 유량이 100 m³/hr 감소할수록 이산화탄소 제거율이 평균 6.7% 증가하였으며 흡수용액 순환유량이 1,000 kg/hr 증가에 따라 이산화탄소 제거율은 약 2.8% 상승하였고 110 °C 재가열기 온도에서 90% 이상의 이산화탄소 제거효율을 나타냈다. MEA가 AMP보다 높은 제거효율을 보였고 MEA(20 wt%) 실험에서 이산화탄소의 제거율이 75.5%인 ASPEN plus의 모사 결과보다 10% 높은 85.5%로 나타났다.

Abstract – The pilot scale experiments can handle the flue gas up to 1,000 Nm³/hr for separation of carbon dioxide included in real flue gas at coal-fired power plant. The operational characteristics was analyzed with the main experimental variables such as flue gas flow rate, absorbent circulation rate using chemical absorbents mono-ethanolamine(MEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol(AMP). The more flue gas flow rate decreased in 100 m³/hr in the MEA 20 wt% experiments, the more carbon dioxide removal efficiency was increased 6.7% on average. Carbon dioxide removal efficiency was increased approximately 2.8% according to raise of the 1,000 kg/hr absorbent circulation rate. It also was more than 90% at 110 °C of re-boiler temperature. Carbon dioxide removal efficiency of the MEA was higher than that of the AMP. In the MEA(20 wt%) experiment, carbon dioxide removal efficiency(85.5%) was 10% higher than result(75.5%) of ASPEN plus simulation.

Key words: Carbon Dioxide, Absorbents, Absorption, Separation, Alkanol Amine

1. 서 론

화석연료 사용증대에 따라 이산화탄소를 포함한 대기 중 온실가스의 증가로 지구 평균기온은 0.6 °C 상승하였으며, 빙하와 영구동토의 해빙, 해수면 상승, 극한기후의 증가 등 지구환경 변화의 요인이 되고 있다. 이와 같은 지구환경의 변화로 인한 대표적인 현상으로 기후변화를 언급하고 있으며, 유엔 산하 “기후변화에 관한 정부 간 패널(Intergovernmental Panel on Climate Change; IPCC)”은 이러한 기후변화에 대한 과학적인 증거와 함께 인간 활동에 의하여 발생되었다는 주장과 대기 중의 온실가스 농도 증가속도의 급증에 따라 21세

기에는 20세기보다 기후변화가 더 빠르게 진행될 수 있다는 경고를 하고 있다[1].

이러한 근거로 인하여 기후변화협약과 교토의정서 등과 같은 국제적인 협의를 통하여 기후변화의 주요 요인인 지구 온난화 방지에 대한 공동대처 방안으로 이미 일부 선진국에서는 온실가스 배출규제가 가시화되고 있으며, 우리나라도 Post-Kyoto체제에서는 선진국과 같이 온실가스 배출규제 국가로 분류될 것으로 예상되는 가운데 이에 대한 정책적 기술적 대응방안의 수립이 필요한 상태이다.

위와 같은 필요성에 따라 국내 온실가스 총 배출량의 80% 이상을 차지하고[2] 있는 에너지 분야에서 배출되는 대규모 연소배가스 중 이산화탄소를 포집하기 적합한 흡수공정의[3,4] 적용을 위한 격상연구의 기반을 마련하고자 본 연구를 수행하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@cnu.ac.kr

2. 이론적 고찰

2-1. 이산화탄소 흡수 공정

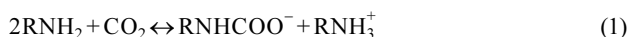
흡수탑에서 충전탑형식은 탑내에 충전물을 충전시켜 기·액간에 접촉면적을 크게 함으로써 효율적인 물질전달 현상이 일어나게 하는 장치이다. 흡수탑에서 이산화탄소의 흡수반응에 영향을 미치는 요인들은 충전물의 종류, 연소 배가스와 흡수용액의 접촉시간 및 면적, 용매의 농도, 탑의 높이 등이다. 이들 요인 중 기·액 접촉시간과 면적을 증가하기 위해서는 충전물과 액체·기체의 분배기의 성능이 중요하다. 최근 사용되는 고효율 충전물은 높은 공극률을 가지고 액체 체류량이 적고 압력손실이 적어 물질전달에 많은 장점을 가지고 있기 때문에 이산화탄소 흡수탑을 경제적으로 운전할 수 있다. 흡수탑에서 액체와 기체의 분포도 또한 이산화탄소 흡수율에 큰 영향을 미친다. 즉, 흡수탑을 효율적으로 운전하기 위해서는 액체와 기체의 분배기를 액체와 기체가 탑 전체에 고르게 분포되게 설계해서 서로의 접촉빈도를 높일 수 있어야 한다[5,6]. 일반적인 이산화탄소의 흡수공정은 다음과 같다.

이산화탄소 흡수공정은 두 개의 주요부로 나누어지는데, 하부의 이산화탄소 흡수부와 상부의 처리된 가스세정부로 구분된다. 배가스는 Blower를 통하여 흡수탑 하부로 인입된다. 이산화탄소가 혼합된 연소 배가스는 흡수탑의 반응존(Packing)을 통하여 상부로 이동되는 가운데 흡수탑 상부와 중간부분 두 곳에서 분사되는 흡수용액(amine solution)과 반응존의 물질표면에서 접촉하게 된다. 이때에 배가스 중 이산화탄소는 흡수용액에 흡수되고 흡수탑 하부에서 Rich Amine solution(이산화탄소를 흡수한 흡수용액)은 열교환기를 거쳐 재생탑(stripper)으로 이동된다.

2-2. 이산화탄소 흡수 메커니즘

이산화탄소 흡수제로 많이 사용되는 알칸올아민은 분자 내에 수산기(-OH)와 아민기(-NH₂)를 동시에 가지는 물질이다. 이 알칸올아민과 이산화탄소의 흡수반응은 산-염기 중화반응과 이산화탄소가 수분해 염기촉매 반응 메커니즘으로 해석되고 있다.

1, 2차 알칸올아민이 이산화탄소와 반응할 때는 cabamate 생성 반응이 일어나며, 이 반응은 Caplow[7], Danckwerts[8] 등이 제시했던 zwitterion 메커니즘을 따르는 것으로 알려져 있다. MEA가 대표적인 1, 2급 알칸올아민에 포함되어 있는 질소의 lone pair 전자가 이산화탄소와 일시적으로 결합하면 carbamate가 생성된다. 이 반응은 비교적 낮은 온도에서 일어나며, 가열되면 이 평형은 아민과 이산화탄소의 해리가 일어난다. 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



일반적인 조건 하에서 식 (1)과 같은 MEA와 이산화탄소와의 반응에 의해 생성된 carbamate(RNHCOO⁻)는 안정하여 MEA의 이산화탄소 부하능이 양론적으로 0.5를 넘지 못하게 된다[9]. 그러나 이산화탄소의 압력이 증가하면 평형부하가 0.5를 넘어서게 되는데 이는 cabamate가 식 (2)와 같이 가수분해되면서 생성된 자유아민(RNH₂)이 이산화탄소와 추가적으로 반응하기 때문이다. Carbamate의 가수분해에 의한 bicarbonate 생성반응은 다음과 같다.



N-methyldiethanolamine(MDEA) 등의 3급 알칸올아민과 AMP 등의 입체장애아민(sterically hindered amine)이 이산화탄소와 반응하여 생성된 cabamate는 입체장애효과로 인해서 불안정하여 식 (1), (2)의 반응이 동시에 일어나 마치 cabamate가 생성되지 않는 것과 같은 반응특성을 보이고 이산화탄소 부하능이 1.0 mol CO₂/mol amine에 근접할 수 있다. 이런 불안정한 입체구조는 아민과 이산화탄소가 낮은 온도에서 분리할 수 있게 작용하므로 이산화탄소 탈거시 에너지를 저감시킬 수 있다. 그러나, MEA와 같이 입체장애가 없는 1차 아민의 경우 입체적으로 안정하여 아민과 이산화탄소를 분리하는데 탈거에너지가 더 소요되어 설비의 운전비가 증가되는 것이다[10].

AMP의 흡수특성은 흡수속도 면에서 MEA에 비하여 약간 늦으나, 흡수제의 흡수능력은 MEA에 비하여 양호하다고 Hook[11]는 보고하였다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험 장치

본 연구에서 대상으로 삼고 있는 연소 배가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 0.3 MW급 pilot plant의 규모는 비교적 대용량인데, 이는 적용하는 분리방법인 흡수분리공정이 이미 상용화 실적이 많고, 기술 성숙도가 높은 것에 기인된 것이며, 본 실험을 위하여 설치한 pilot plant는 기존의 상용 공정설계 및 모사 프로그램인 ASPEN plus를 이용하여 설계되었으며, 설계기준과 결과는 다음의 Table 1과 같다.

기본적으로는 이산화탄소 화학흡수제인 MEA(20 wt%)를 기본 흡수제로 하고, 연소 배가스의 최대 처리량은 1,000 m³/hr로 설계하여, 제작 설치하였으며, 본 실험장치의 공정도는 다음의 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 본 실험장치는 유입되는 연소 배가스와 흡수용액을 접촉시켜 이산화탄소만을 선택적으로 흡수하는 흡수탑과 이산화탄소를 흡수한 흡수용액이 가열 재생되는 재생탑으로 구성된 전형적인 흡수공정의 형태로 설치되었다.

흡수탑의 내경은 0.6 m, 총 높이는 약 9.5 m이며, 연소 배가스는 하단에서 유입되고 유입된 연소 배가스와 흡수용액간의 접촉시간과 접촉효율을 높이기 위해 충전재(IMTP 25#)로 충전하였다. 재생탑은 내경 0.45 m, 총 높이 6.6 m이며, 재생탑의 하부에는 흡수용액에 포함된 이산화탄소를 탈거, 재생하기 위하여 스팀으로 가열되는 재가열기(최대 가열온도, 140 °C)를 설치하였으며, 재가열기에 유입되는 열(증기)은 발전소의 증기터빈에서 배출되는 압력 10 kg/cm², 온도 250 °C로 추가증기를 사용하였다. 또한, 재생탑은 흡수탑과 같은 충전재로 충전하여 설치하였다.

본 pilot plant는 PLC를 이용하여 각 운전변수를 변화시키거나 측정값을 on-line으로 제어 컴퓨터에 수록이 가능하도록 구성하였으며, 전체적으로 자동으로 운전이 가능하도록 구축하였다.

Table 1. Design Basis

Parameters	Values
Input gas	Coal fired flue gas
Input gas flow-rate(max.)	1,000 m ³ /hr(15~25 °C, 1 kg/cm ²)
Temperature of input gas	80 °C
Pressure of input gas	1.2 kg/cm ²
CO ₂ concentration of input gas	about 14%
Absorbent	MEA (20 wt%)
Removal efficiency of CO ₂	> 75.5%

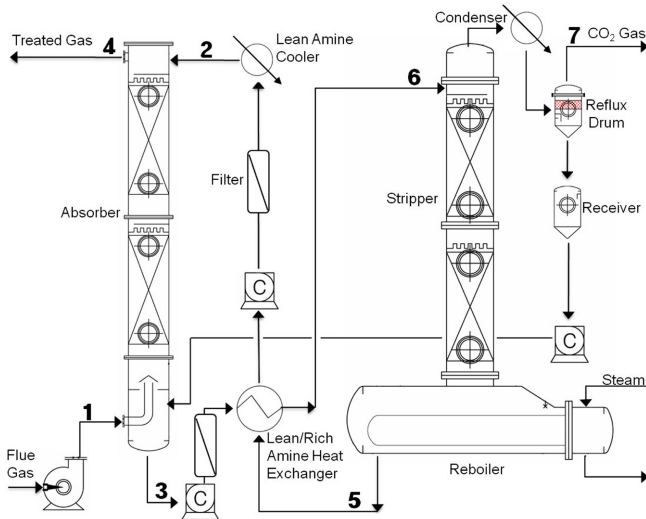


Fig. 1. Process flow diagram of pilot plant for CO₂ removal from flue gas.

3-2. 실험 방법

일정농도의 흡수용액을 흡수탑과 재생탑의 탑저수위가 50%가 되도록 주입하고 흡수용액 순환펌프를 작동하여 수위유지와 흡수탑 및 재생탑 내의 흡수용액 농도가 균일하도록 하면서 재가열기(Reboiler)에 증기를 유입하여 재생탑 온도를 실험조건에 맞게 맞추고 연소배가스를 실험조건 유량으로 흡수탑에 공급한 후 본 시스템이 안정적으로 운전되었을 때, 각종 운전변수에 대한 측정값과 분석치로부터 이산화탄소 제거율 등을 계산하였다.

본 실험에서 주요 실험변수로는 연소 배가스 공급량, 흡수제의 종류 및 농도, 흡수용액 순환유량, 재가열기의 온도 등인데, 이들의 실험변수는 다음의 Table 2와 같으며, 본 실험에서 이용한 연소 배가스의 주요성분은 다음의 Table 3과 같다.

본 실험에서 사용한 흡수제는 MEA(삼진화학, 99%), AMP(SIGMA ALDRICH, 95%)를 사용하였으며, 실험을 위하여 별도로 만들어진 흡수용액 혼합용기를 이용하여 본 pilot plant 용으로 약 800 kg의 수용액을 제조하여 흡수탑 및 재생탑에 충전하였다.

또한, 본 실험에서는 흡수용액의 농도변화와 각 지점에서의 가스 농도를 GC를 이용하여 분석하였는데, 운전 중 가스 농도 분석은 연소 배가스의 유입농도, 흡수 후 농도 및 재생가스의 순도를 확인하기 위하여 연소 배가스 유입부, 흡수탑 상단 및 재생탑 상단에서 가스 시료를 채취하여 Sample conditioner를 통하여 수분과 입자상 물

Table 2. Experimental Variables

Variables	Range
Flue gas flow rate	400~900 m ³ /hr
Absorbent	MEA/AMP (13.7/20/30 wt%)
Absorbent circulating rate	3,000~4,000 kg/hr
Temperature in Reboiler	95~125 °C

Table 3. Compositions of flue gas

Components	Concentration(vol%)
O ₂	6~9
CO ₂	13~14
N ₂	76~82
SO ₂	0~50 (ppm)

질을 제거한 뒤에 GC를 이용하여 성분을 분석하였다.

가스분석에 사용한 GC는 Agilent 7890모델로 TCD, CTR concentric packed column를 사용하였으며, 분석조건은 carrier gas로 He를 이용하여 33 ml/min로 유지하면서 분석하였으며, GC의 oven 온도는 65 °C로 일정하게 유지하였고, injector의 온도는 200 °C, TCD의 온도는 250 °C에서 분석하였다.

본 실험에서 이산화탄소 제거율은 흡수탑으로 유입되는 배가스 농도와 정제 후 배출되는 정제가스의 농도 차와 각 가스의 유량으로부터 산출되는 이산화탄소 양의 차에 의해 계산하였다.

흡수용액의 농도 분석은 흡수용액을 재생탑에서 흡수탑으로 공급하는 순환펌프에서 lean amine solution(이산화탄소가 탈기된 흡수용액)을 채취하여 GC(Agilent 6890, FID, Tenax TA column)를 사용하여 분석하였다. 분석조건은 초기 oven 온도를 150 °C로 0.5 분 동안 유지한 후 6 °C/min로 300 °C까지 온도를 가열하였으며, FID의 온도는 300 °C로 하였다.

분석에 사용한 Tenax TA는 2,6-diphenyl-para-phenylene oxide를 기초로 한 다공성 polymer로, 400 °C 이상의 온도에서도 열적 안정성을 유지하는 특성을 갖고 있으며, 물질전달과 용리가 빨라 성분별 피크의 분리가 확실한 장점이 있다.

4. 결과 및 고찰

4-1. Pilot plant 실험장치의 재현성 실험

Pilot plant는 규모가 크고 변수별 운전 특성상 on-off에 따른 안정한 상태에 도달하는 시간도 길어 운전결과와의 차이가 발생할 수도 있다. 따라서 실험변수별 운전특성을 살펴보기 이전에 pilot plant 운전 결과의 신뢰성을 검증하기 위하여 13.7 wt% MEA(2.24 M)에 대하여 동일한 조건에서 배가스의 유입유량에 따른 이산화탄소 제거율 변화실험을 반복하였다.

Fig. 2는 13.7 wt% MEA에 대하여 흡수탑 온도 35 °C, 재생탑 온도 110 °C, 탈기탑 후단 압력 0.30~0.35 kg/cm², 흡수용액 순환유량 4000 kg/hr, 이산화탄소 농도 14.19~14.94%의 조건에서 각각 연소 배가스유량(400, 500, 600, 700, 800, 900 m³/hr) 변화에 따른 이산화탄소 제거효율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같

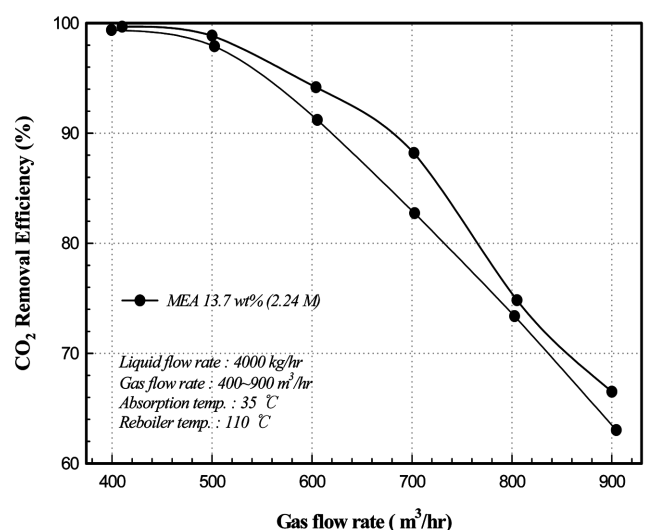


Fig. 2. Reproducibility of pilot plant testing with MEA 13.7 wt%.

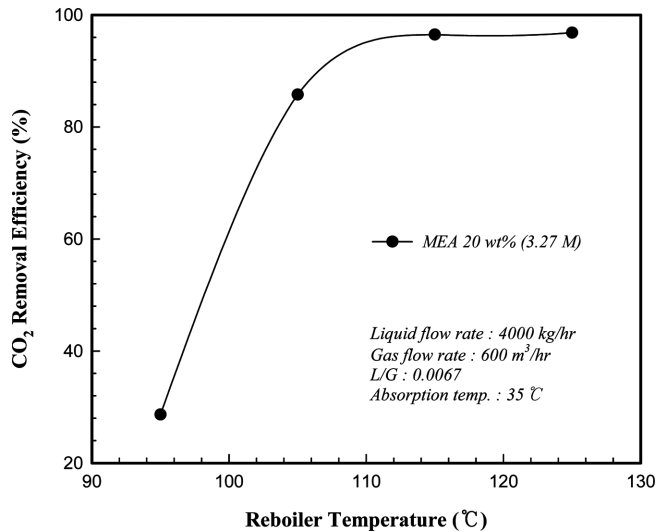


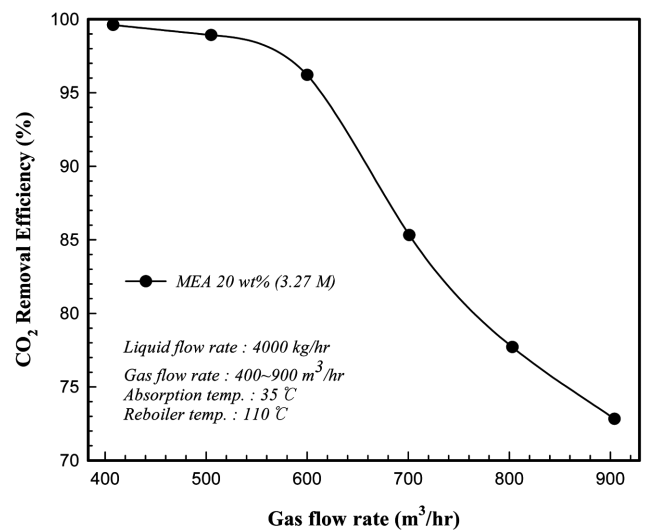
Fig. 3. Effect of the Re-boiler temperature for MEA 20 wt%.

이 가스유량에 따른 MEA의 이산화탄소 제거효율은 1차와 2차 실험에서 오차 범위가 약 $\pm 3\%$ 이내로 설비의 재현성이 확보되었다고 사료된다.

4.2. 재가열기 온도변화에 따른 영향

이산화탄소 흡수분리 공정에서 발생하는 운전비용 중 가장 많은 부분을 차지하는 것이 탈거탑에서의 재생에너지이므로 재가열기의 에너지를 줄이는 것이 곧 흡수공정에서 운영비를 줄이는 것이다. 따라서 재가열기의 온도에 따른 이산화탄소 제거율의 변화 실험을 살펴해보았다. 운전조건으로는 20 wt% MEA(3.27 M) 수용액을 이용하여 흡수탑 온도 35 °C, 연소 배가스 유입온도 40 °C, 흡수용액 순환 유량 4,000 kg/hr, 연소 배가스 유입유량 600 m³/hr에서 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 재가열기 온도가 증가할수록 이산화탄소 제거효율은 증가하였다. 이는 재가열기 온도가 높을수록 탈거탑에서 흡수용액과 이산화탄소와의 분리가 잘 되어 흡수된 이산화탄소의 양이 적어지며, 이 흡수용액(lean amine solution)은 흡수탑으로 유입되어 이산화탄소와 재흡수시 재가열기 온도가 낮을 때와 비교하여 상대적으로 이산화탄소대환 흡수 능력이 커지기 때문이다. 115 °C의 온도에서 97%의 이산화탄소 탈거효율을 보였으며, 비교적 낮은 온도인 105 °C에서는 86%의 탈거효율을 보였다. 따라서, 90~95%

Fig. 4. The effects of flue gas flow rate on CO₂ removal efficiency with MEA 20 wt%.

의 높은 이산화탄소 탈거효율 및 흡수량을 위해서는 110 °C에서 운전하는 것이 효율적이라고 판단된다.

4.3. 가스유량에 따른 영향

연소 배가스의 유입량은 설비운전에 있어 기본적으로 확보하여야 할 변수로 두 개의 상(phase) 중 많은 양이 유입되는 가스상이 운전 효율에 많은 영향을 줄 수 있다. 따라서 본 실험에서는 연소 배가스 유량에 따른 이산화탄소 제거효율 변화 실험을 수행하였다. 운전조건으로는 20 wt% MEA(3.27 M) 수용액을 이용하여 흡수탑 온도 35 °C, 연소 배가스 유입온도 40 °C, 흡수용액 순환유량 4,000 kg/hr, 연소 배가스 유입유량 400~900 m³/hr으로 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 연소 배가스 유량이 증가함에 따라 제거되는 이산화탄소의 양은 줄어들며, 가스유량 400~600 m³/hr까지는 95% 이상의 높은 이산화탄소 제거효율을 보임과 동시에 전체적으로 큰 변화가 없어 보다 많은 연소 배가스를 고효율로 처리할 수 있지만, 그 이상의 가스유량에서는 이산화탄소 제거효율이 감소하여 700 m³/hr에서는 85.5%로 감소하였다. 이는 흡수탑의 용량이 일정하여 동일한 조건에서 운전시 시간 내에 유입되는 가스의 양이 많아짐에 따라 단위면적당 유속이 빨라 접촉시간이 줄어들기 때문이다.

Table 4. Results of Aspen simulation for MEA 20 wt%(related to Table 1 and Fig. 1)

Stream Id No.		1	2	3	4	5	6	7
From		Stack	Stripper	Absorber	Absorber	Stripper	Absorber	Stripper
To		Absorber In	Absorber In	Stripper In	Vent	Absorber In	Stripper In	CO ₂ Gas
Phase		Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor
Description		Flue-Gas	Lean Amine	Rich Amine	Treated Gas	Lean Amine	Rich Amine	CO ₂ Gas
Sub-Stream								
Total Flow	kg/hr	795.00	3994.00	4098.51	690.48	3994.00	4098.51	104.51
CO ₂	kg/hr	107.32	90.62	171.61	26.34	90.62	171.61	80.98
CO ₂	wt.-frac	0.13	0.02	0.04	0.038	0.02	0.042	0.77
Total Flow	m³/hr	700.99	3.93	4.09	626.63	4.29	4.23	116.79
Temp.	°C	67.00	35.00	50.90	39.97	112.20	80.00	107.80
Pressure	kg/cm ²	1.13	4.00	1.12	1.05	1.48	4.30	1.39

위의 결과에서와 같이 연소 배가스의 양을 증가시켜 높은 이산화탄소 제거효율을 얻어 보다 경제적인 조건에서 설비를 운영할 수 있는 연소 배가스 유량은 700 m³/hr 이하이며, 90% 이상의 이산화탄소 제거효율을 얻기 위해서는 연소 배가스 유량을 650 m³/hr 부근의 조건으로 유지하여 운전하는 것이 유용할 것으로 판단된다.

위의 실험결과에서 연소 배가스 유입량 700 m³/hr, 흡수용액 순환 유량 4,000 kg/hr일 때 85.5%의 제거율을 보이는 반면 Aspen 모사 결과는 이산화탄소 공급량 107.32 kg 중 80.98 kg이 포집, 회수되어 75.5%의 제거율을 보였다. Aspen 모사결과와 실험결과의 10% 차이는 실험시 공급되는 배가스의 온도가 43.4 °C이고 Aspen 모사에서 공급 배가스의 온도 조건이 67 °C로 실험시 공급 배가스의 온도가 낮아 MEA의 발열반응이 원활하게 진행되어서 제거율이 높은 것으로 판단된다. 배가스 온도의 상승에 의한 이산화탄소 제거율의 감소는 심재구 등의 연구 결과에서 재확인하였다[12]. Aspen 모사결과 Table 4와 같다.

4.4. 흡수용액 순환유량에 따른 영향

흡수용액 순환유량이 많으면 많을수록 제거되는 이산화탄소의 양은 많아지지만, 그만큼 동력비와 흡수제 구입비용이 많이 소요된다. 따라서 본 pilot plant를 운전하는데 있어 이산화탄소 제거효율에 큰 영향을 미치는 흡수용액 순환유량을 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 운전조건으로는 20 wt% MEA(3.27 M) 수용액을 이용하여 흡수탑 온도 35 °C, 연소 배가스 유입온도 40 °C, 흡수용액 순환유량 3,000 kg/hr, 연소 배가스 유입유량 400~900 m³/hr으로 실험을 수행하였고 Fig. 4의 결과와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 흡수용액 순환유량이 3,000 kg/hr에서 4,000 kg/hr로 증가함에 따라 이산화탄소 제거효율이 증가한다는 것을 알 수 있다. 한편, 본 pilot plant에서는 흡수용액 순환유량이 5,000 kg/hr까지 운전이 가능하도록 설계되어 있으나 4,000 kg/hr에서도 높은 이산화탄소 제거효율을 얻을 수 있었다.

4.5. 흡수용액 농도에 따른 영향

흡수용액의 농도가 높을수록 제거되는 이산화탄소의 양은 증가하

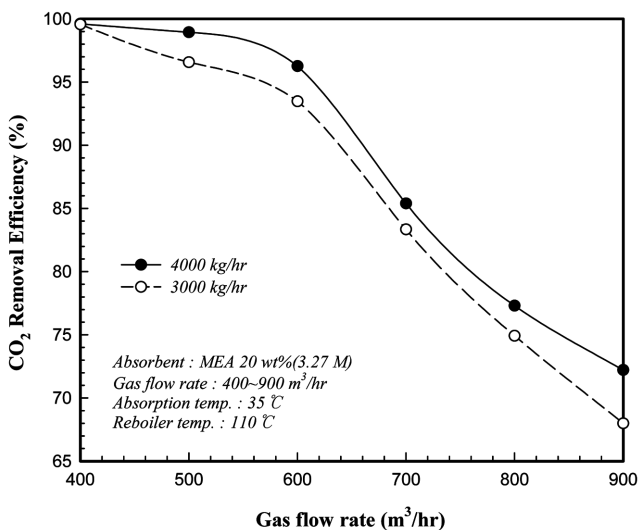


Fig. 5. The effects of absorbent circulation flow rate on CO₂ removal efficiency with MEA 20 wt%.

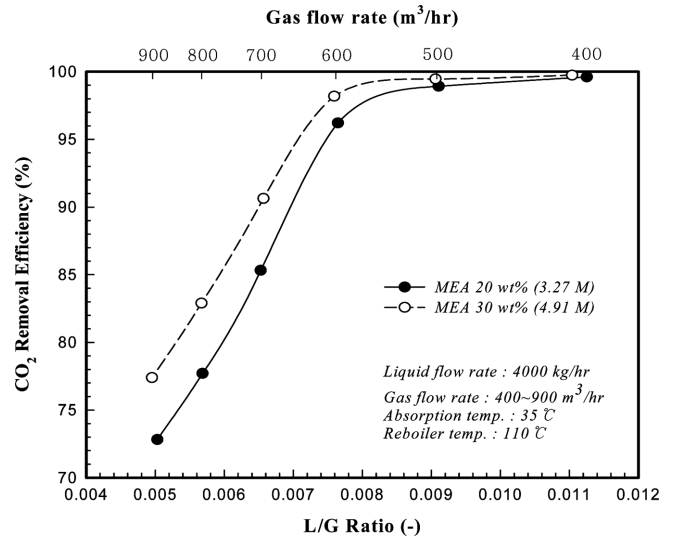


Fig. 6. Effects of the concentration of absorbent on CO₂ removal efficiency with MEA.

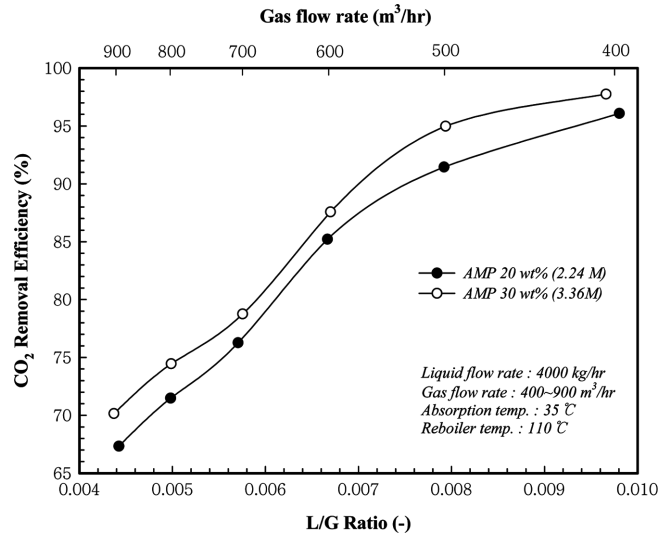


Fig. 7. Effects of the concentration of absorbent on CO₂ removal efficiency with AMP.

게 되지만 흡수제 구입비용의 증가와 장치의 부식 등과 같은 부정적인 요소도 발생하게 된다. 그러므로 흡수제가 공정 전체에 미치는 다양한 영향들을 고려하여 흡수용액의 농도를 결정할 필요성이 있다. 따라서 본 실험에서는 흡수용액의 농도 변화에 따른 이산화탄소 제거효율을 살펴보고 동일 몰농도에서 흡수제의 제거효율 비교를 하였다. 운전조건으로는 20, 30 wt%의 MEA와 AMP 수용액과 13.7 wt%의 MEA 수용액을 이용하여 흡수탑 온도 35 °C, 연소 배가스 유입온도 40 °C, 흡수용액 순환유량 4,000 kg/hr, 연소 배가스 유입유량 400~900 m³/hr으로 실험을 수행하여 Fig. 6, 7과 8에 나타내었다.

Fig. 6에서 흡수용액 농도별 연소 배가스 유량에 따라 비슷한 양상을 보이고 있으나, 20 wt% MEA(3.27 M) 흡수용액은 L/G ratio 0.0074 이하에서 이산화탄소 제거율이 95% 이하로 급격히 감소하지만 30 wt% MEA(4.86 M) 흡수용액을 이용하였을 경우에는 L/G ratio 0.007까지도 95%의 높은 이산화탄소 제거효율을 보였다.

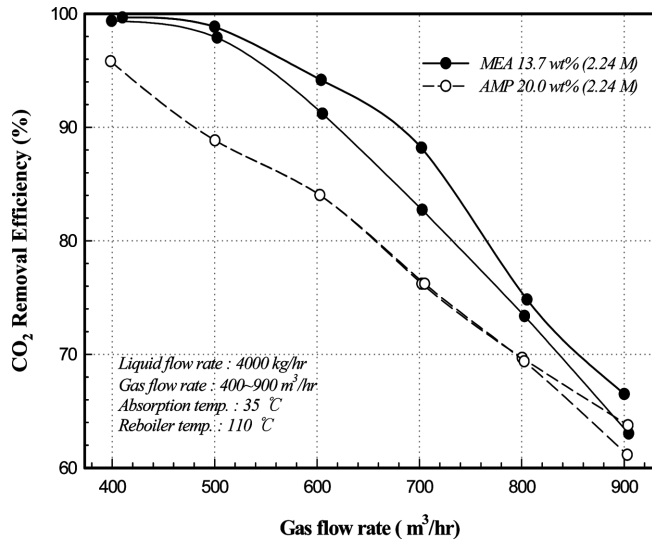


Fig. 8. The effects of absorbent on CO₂ removal efficiency with MEA 13.7 wt% and AMP 20 wt%.

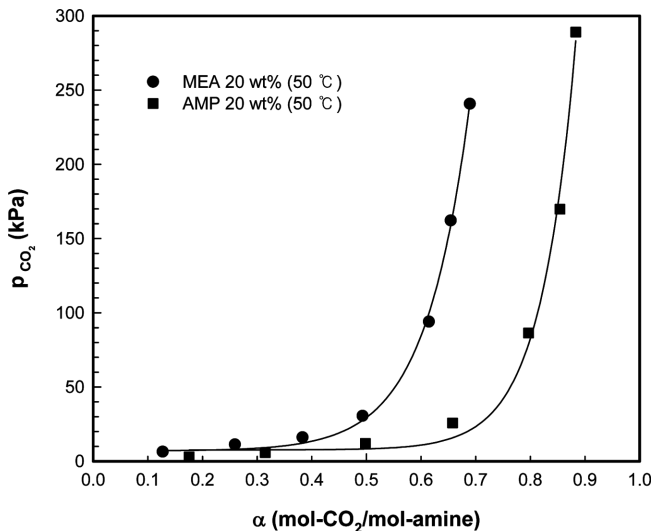


Fig. 9. Equilibrium(α : loading ratio) of CO₂-MEA and CO₂-AMP system at 50 °C.

Fig. 7에서도 마찬가지로 30 wt% AMP(3.36 M) 흡수용액을 이용하여 연소 배가스 유입유량에 변화를 주었을 경우, 20 wt% AMP(2.24 M) 흡수용액을 이용하였을 경우에 비해 연소 배가스 유량 변화에 따라 약 3% 높은 이산화탄소 제거효율을 보였다.

Fig. 8에서는 이산화탄소의 제거효율이 동일 물농도에서 MEA가 AMP보다 높았다. 하지만 Fig. 9의 이산화탄소 흡수평형실험을 보면 분압이 100 kPa 부근에서 MEA는 약 0.6 mol, AMP는 약 0.81 mol 정도의 이산화탄소를 흡수하여 MEA보다 AMP가 높은 흡수능력을 보여 반대의 특성을 보이고 있다. 이는 MEA와 AMP의 이산화탄소 결합기속도상수(k_{app})가 각각 0.279 min⁻¹, 0.086 min⁻¹로 MEA의 이산화탄소 흡수속도가 빠르기 때문에 실제 기-액 흡수공정에서 이산화탄소 제거율이 높다고 판단된다[13,14]. 흡수평형 실험과 같은 실험실 결과가 실증 설비에 적용했을 경우 일치하지 않을 수 있어 흡수제의 보다 정확한 특성을 파악하기 위해서는 pilot plant 실험이 필요하다고 판단된다.

5. 결 론

일반적으로 이산화탄소 흡수제로 많이 사용되는 MEA와 AMP를 적용하여 석탄을 연소하는 발전설비의 실 연소 배가스를 이용한 이산화탄소 흡수분리 pilot plant의 운전특성실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) pilot plant 운전결과와 신뢰성을 검증하기 위해 13.7 wt% MEA(2.24 M)에 대하여 동일 실험을 반복수행한 결과 MEA의 이산화탄소 제거효율이 $\pm 3\%$ 이내의 차이를 보였다. 따라서 연소 배가스 공급유량에 따라 실험 오차가 존재하고 있으나, 대용량 장치로서는 충분히 재현성이 있음을 확인할 수 있다.

(2) 이산화탄소의 탈거를 위한 재가열기 온도변화 실험에서는 20 wt% MEA(3.27 M) 수용액을 이용할시 재가열기 온도가 95 °C에서 10 °C 상승하면서 이산화탄소 제거효율이 58% 급상승하였고 115 °C의 온도에서 97%의 이산화탄소 제거효율을 보였다. 90~95%의 높은 이산화탄소 제거효율을 위해서는 110 °C에서 운전하는 것이 효과적이었다.

(3) MEA 흡수용액 순환유량이 1,000 kg/hr 증가할 경우 이산화탄소 제거효율이 약 2.8% 상승하였고 흡수용액 농도를 10 wt% 증가시키면 제거효율이 약 5.3% 상승했다. 이로부터 흡수용액의 순환유량과 농도의 증가대비 이산화탄소 제거효율을 비교해볼 때 큰 차이를 보이지 않지만 농도의 영향이 더 크다는 것을 알 수 있다. 위 결과에 이어서 AMP의 흡수용액 농도를 10 wt% 증가하면 제거효율이 약 3.4% 상승하여 AMP보다 MEA의 흡수용액 농도 상승이 이산화탄소 제거율에 좀 더 영향을 준다는 것을 알 수 있다. AMP 20, 30 wt%는 배가스유량이 각각 630 m³/hr, 670 m³/hr 이하에서 90%이상의 이산화탄소 제거율을 나타냈다.

(4) 연소 배가스유량에 따른 이산화탄소 제거효율 변화 실험에서 20 wt% MEA(3.27 M) 수용액을 사용하여 가스유량 400~600 m³/hr까지는 제거효율의 큰 변화가 없이 95% 이상의 높은 이산화탄소 제거효율을 보였다. 하지만 배가스유량이 600 m³/hr에서 100 m³/hr씩 증가할수록 평균 8.8% 제거율이 하락하여 700 m³/hr 이상에서는 높은 이산화탄소 제거효율을 기대할 수 없다. 따라서 MEA 20 wt%(3.27 M) 기준으로 90% 정도의 이산화탄소 제거효율을 얻기 위한 연소 배가스 유량은 650 m³/hr, 흡수용액 순환량은 4,000 kg/hr, 재가열기 온도는 110 °C이라고 사료된다.

(5) 동일한 2.24 M의 MEA와 AMP의 이산화탄소 제거효율은 AMP의 흡수능력이 높음에도 불구하고 흡수제를 적용할 때에는 흡수 반응속도가 빠른 MEA가 우수하다는 것을 대용량 pilot plant에서 확인했다. 이 결과로 볼 때 상용화를 위한 이산화탄소 흡수공정의 흡수제의 선정과정에서 pilot plant 실험을 통해 흡수제의 특성을 파악할 필요성이 있다고 판단된다.

감 사

본 연구는 지식경제부에서 지원하는 에너지·자원기술개발사업(2006CCD11P011A)의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Houghton, J. T. Y., Ding, D. J., Griggs, M., Noguera, P. J., van der Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 1, February, 2012

- Linden, X., Dai, K. and Maskell, C. A. Johnson(Eds.), "Climate Change 2001: Science Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," *IPCC*, 2-12(2001).
2. <http://www.greengrowth.go.kr/www/policy/result/tong01/tong01.cms>.
3. Baek, I. H., Son, J. E., Min, B. M., Choi, W. K., Nam, S. C., Cho, H. D., Lee, J. S. and Rho, S. W., "Development of Absorbent for Recovery of Carbondioxide from Flue Gas," *KIER Research Report*, 2-10(1997).
4. Seo, Y. W., Moon, Y. S., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effects of Steam and Temperature on CO₂ Capture Using a Dry Regenerable Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **43**(4), 537-541(2005).
5. Suh, J. M., Choi, D. H., Park, J. S. and Kim, J. H., "A Study on the Hydraulic Behavior and Desorption of CO₂ gas in the Counter-current Packing Tower," *J. Korea Society of Environmental administration*, **4**(2), 33-39(1998).
6. Korea Institute of Science and Technology, "A Study on the Scale-up of Packed Column," (1991).
7. Caplow, M., "Kinetics of Cabamate Formation and Breakdown," *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6795-6803(1968).
8. Danckwerts, P. V., "The Reaction of CO₂ with Ethanolamines," *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 443(1979).
9. Yih, S. M. and Shen, K. P., "Kinetics of Carbon Dioxide Reaction with Sterically Hindered 2-amino-2methyl-1-propanol Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2237-2241(1988).
10. Kumar, P. S., Hogendoorn, J. A. and versteeg, G. F., "Kinetics of the Reaction of CO₂ with Aqueous Potassium Salt of Taurine and Glycine," *AIChE J.*, **49**(1), 203-213(2003).
11. Hook, R. J., "An Investigation of Some Sterically Hindered Amine as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(5), 1779(1997).
12. Shim, J. G., Kim, J. H., Jang, K. R. and Eum, H. M., "Absorption Characteristics of MEA with Carbon Dioxide from the Real Flue Gas using a Pilot Plant," *J. Korean Society of Environmental Engineers*, **25**(12), 1557-1563(2003).
13. Seo, J. B., Choi, W. J., Kim, J. W., Choi, B. W. and Oh, K. J., "The Simultaneous Absorption Rate of CO₂/SO₂/NO₂ from Flue Gas with Aqueous Alkanolamine Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(5), 639-645(2009).
14. Min, B. M., et al. "Development of Simultaneous Absorptive Separation Technology for Flue-gas Treatment," *KIER Research Report*(2009).