

연소 배가스 중 CO₂ 회수 PSA 공정의 에너지 소비 효율 향상

박종호 · 범희태 · 양정일 · 한상섭 · 박종기 · 김종남 · 조순행

한국에너지기술연구원 분리공정연구센터

Improvement of energy efficiency of PSA process for CO₂ recovery from flue gas

J.H. Park, H.T. Beum, J.I. Yang, S.S.Han, J.K. Park, J.N. Kim and S.H. Cho
Separation Process Research center, Korea Institute of Energy Research(KIER),

1. 서 론

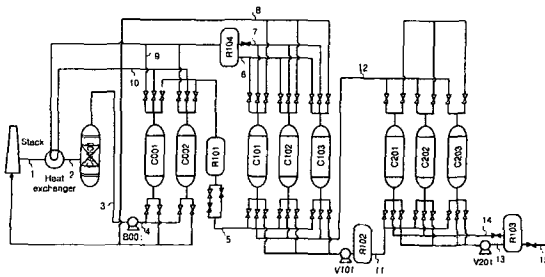
이산화탄소의 회수기술은 요즘 세계적으로 커다란 문제로 대두되고 있는 기후변화협약에 대응하는 기술의 중요한 부분이다. CO₂회수에는 흡수법, 흡착법, 심냉법, 막분리등이 적용될 수 있다. 그 중 흡수법이나 흡착법은 연소배가스에서 CO₂를 회수할 목적으로 많이 연구가 되었지만 아직 실제 발전소에 적용된 예는 거의 없는데 그 이유는 CO₂의 회수에 소비되는 에너지가 상당하여 회수비용과 폐기비용을 고려할 경우 전력의 단가가 많게는 2배정도 상승하기 때문이다[1]. 앞으로 어떤 기술이든지 단위 이산화탄소 생산에 필요한 에너지 소비가 작아야 실제 적용이 가능할 것이다.

화력발전소 연소배가스중 CO₂ 농도가 10~15%인 배가스로부터 99% CO₂를 분리·회수하는 흡착분리공정은 배가스를 스크러버로 보내어 분진을 제거한 다음에 전처리공정으로 수분을 제거하고 1단 PSA에서 CO₂ 농도를 50~60%로 농축시킨 후에 2단 PSA로 보내어 99%의 CO₂를 농축·회수하는 공정으로 구성되어 있다. 여기서는 공정의 최적화를 통하여 전처리공정구성 및 조업조건에 따른 2단 CO₂ PSA 공정의 소비전력에 미치는 영향을 살펴보고 이를 이용하여 에너지 소비를 절감할 수 있는 공정의 운전조건을 도출한다.

2. 실험장치 및 방법

[그림 1]에 본 연구에서 사용된 장치의 개략도를 나타내었다. 연소배가스는 가정용 보일러에서 직접 등유를 태워서 얻었다. 연소배가스중의 분진과 일부 SO_x 등은 제진탑을 지나면서 제거된다. 이렇게 처리된 연소배가스는 2개의 흡착탑으로 구성된 제습탑으로 주입된다. 제습탑은 활성 알루미나로 충전되어 있으며 연소배가스중의 수분을 제거하여 배가스의 이슬

점을 약 -35°C 이하로 유지하는 역할을 한다. 제습탑의 재생에는 1단 PSA에서 배출되는 가스를 사용하였다. 제습탑을 재생하기 위한 가스는 열교환기를 거치면서 일차 가열하면 약 45°C 정도의 온도가 얻어졌다. 45°C보다 고온의 재생가스를 얻기 위해서는 재생가스 라인에 열선을 설치하고 외부전원을 이용하여 가열하였다. 연소 배가스의 유량을 측정하기 위해서 제습탑으로 연소배가스



[그림 1] CO₂ 회수 장치 개략도

가 주입되는 라인에 와류형 유량계를 설치하였다. 이산화탄소를 농축하기 위한 PSA공정은 1단과 2단 PSA로 구성되어 있으며 각 단에는 3개의 흡착탑을 설치하여 2탑운전과 3탑운전이 동시에 가능하게 하였다. 제습탑을 거친 배가스의 이슬점과 CO₂ 농도는 각각 hygrometer 와 mass spectrometer를 사용하여 연속적으로 분석하였다. 그 외 제품 CO₂의 농도, 1단 PSA의 배가스 CO₂ 농도 2단 원료 가스중의 CO₂ 농도 등은 G.C.(shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 2단 제품의 CO₂ 유량과 2단 세정 가스의 유량은 mass flow meter를 사용하여 측정하였다.

3. 수학적 모델

2단 CO₂ PSA 공정의 에너지 소비를 분석하기 위해 사용된 수학적 모델은 아래와 같다.

1) 총괄 물질 수지식:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \sum_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

2) 각 성분의 물질 수지식:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(uc_i) + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

3) 에너지 수지식:

$$\begin{aligned} (\varepsilon CC_{pg} + \rho_b c_{ps}) \frac{\partial T_g}{\partial t} + \varepsilon CC_{pg} u \frac{\partial T_g}{\partial Z} + \frac{2h_w}{R_i} (T_g - T_w) - \\ \rho_b \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

4) 물질 전달식; 선형 구동 모델 (linear driving force model)

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (4)$$

5) 흡착탑 벽면에서의 에너지 수지식:

$$\rho_w C_{pw} (R_o^2 - R_i^2) \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2R_i h_w (T_g - T_w) + 2R_o U_a (T_w - T_{amb}) \quad (5)$$

6) 탑 내 압력 강하는 Ergun 식을 이용하여 계산하였다.

$$-\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{(\phi_s d_p)^2} u + 1.75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g}{\phi_s d_p} u^2 \quad (6)$$

위 식에서 ϕ_s 는 흡착제의 구형정도 (sphericity)를 나타낸다.

다성분의 흡착 평형 모델로는 이상 흡착상 이론을 적용하였다. 이상 흡착상 이론에서 각 성분의 분산 압력을 (spreading pressure) 구하기 위해 Langmuir 평형식을 적용하였다. 이상 흡착상 이론으로부터 각 성분의 흡착량을 구하기 위해서 FastIAS를 사용하였다.

CO₂ PSA 공정에서 전력의 소비는 1단 및 2단 진공펌프 그리고 연소 배가스 이송용 송풍기 등에서 발생한다. 실제 진공펌프나 송풍기에서 소모되는 에너지는 기체의 이송에 필요한 에너지와 기계적 효율의 함수이나 여기서는 기계적 효율을 100%로 보고 기체의 이송에 필요한 에너지만 고려하기로 한다. 기체 이송에 필요한 에너지는 다음의 식을 이용하여 근사해 볼 수 있다.

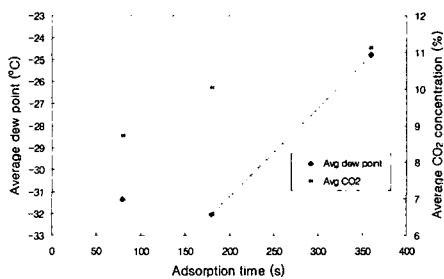
$$W = nRT \frac{k}{k-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(k-1)/k} - 1 \right] \quad (7)$$

위 식에서 k 는 기체의 열 용량 비 (C_p/C_v)이다.

4. 결과 및 고찰

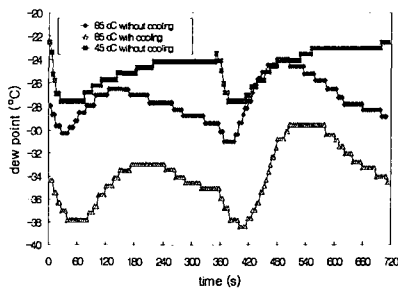
전처리 공정의 흡착 시간에 따른 공정 성능 변화

[그림 2]는 전처리 공정의 흡착시간에 따른 전처리 배가스중의 평균 이산화탄소 농도와 평균 이슬점을 나타낸다. 흡착시간의 증가에 전처리 배가스중의 이산화탄소 평균농도는 증가하고 이슬점도 증가함을 알 수 있다. 즉 전처리 공정의 흡착시간을 증가시키면 이산화탄소의 손실은 줄어들지만 처리된 배가스의 이슬점이 증가하여 2단 CO₂ PSA 공정의 성능이

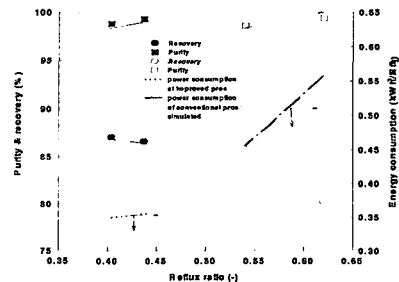


[그림 2] 전처리 공정의 흡착시간에 따른 전처리 배가스의 이슬점과 CO₂ 농도

저하될 가능성이 있다. 전처리 배가스의 이슬점을 낮추기 위해서는 연소배가스의 폐열을 이용하여 가열 세정을 수행하는 것이 필요하다. [그림 3]에 가열 세정과 냉각 스템을 도입하였을 때의 이슬점 변화를 나타내었다. 세정가스의 온도가 45°C일 때보다 85°C일 때 전처리 배가스의 이슬점이 더 낮은 것을 볼 수 있고 특히 가열 재생 후 냉각 스템을 도입하였을 경우가 이슬점이 가장 낮다. 가열 재생을 하면 흡착된 수분이 잘 탈착이 되지만 재생 후 흡착제의 온도가 높아지게 되어 흡착제의 흡착용량이 감소하게 된다. 이 두 가지 효과 때문에 45°C로 재생하였을 때와 85°C로 재생하였을 때의 이슬점에는 큰 차이가 보이지 않는다. 그러나 가열 재생 후 냉각 스템을 도입하면 흡착제의 온도가 내려가게 되어 흡착용량이 증가하게 되고 결과적으로 낮은 이슬점을 보이게 된다.



[그림 3] 가열세정 및 냉각스템을 도입하였을 때 전처리 배가스의 이슬점 변화



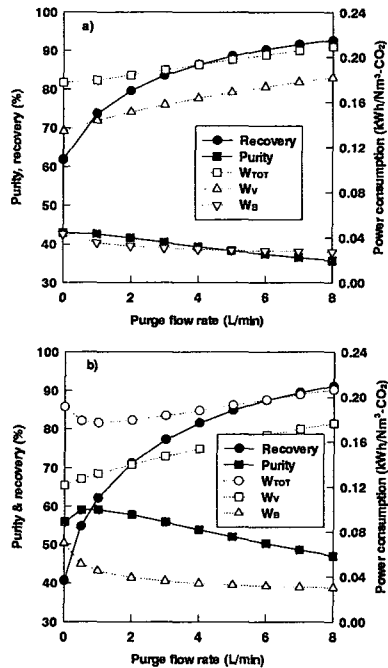
[그림 4] 기존공정과 개선된 공정의 성능 비교 (흑색 기호: 10% CO₂, 흰색 기호: 7.7% CO₂)

[그림 4]에 가열세정 및 냉각스템을 도입하여 전처리 공정에서 이산화탄소의 손실을 작을 때와 가열 및 냉각스템을 도입하지 않아 이산화탄소의 손실이 클 경우 즉 2단 CO₂ PSA 공정에 도입되는 이산화탄소의 농도가 각각 10%, 7.7% 일 경우 회수율, 순도, 그리고 전력원단위의 변화를 나타내었다. 전처리 공정에서의 CO₂ 손실을 줄임으로써 전력원단위를 약 36% 절감할 수 있음을 알 수 있다.

1단 저압세정유량에 따른 1단의 에너지 소비 변화

2단 전체 공정을 동시에 최적화를 수행하면 많은 운전 변수들의 상호 작용을 때문에 최적의 조업 조건을 도출하는데 많은 어려움이 따른다. 따라서 2단 공정 전체를 동시에 최적화하기 보다는 먼저 수학적 모델을 이용하여 1단 PSA 공정의 최적화를 수행하고자 하였다.

1단 저압 세정량이 공정의 성능에 미치는 영향을 전산모사를 통해서 알아보기 위하여 간단히 1단으로 구성되어 있으면서 흡착(140초)-탈착(20초)-저압세정(140초)-원료축압(20초)의 스텝으로 운전되는 공정에서 1단 저압 세정 유량에 따른 단위 이산화탄소 생산당 소비 전력을 조사하였으며 그 결과를 [그림 5]에 나타내었다. [그림 5]에 나타낸 전력원단위는 진공펌프 1기와 송풍기에서 소비되는 에너지를 합한 값이다. [그림 5]로부터 흡착 스텝 시간이 140초 일 경우에는 저압 세정 단계가 없을 때 전력원단위가 최소가 됨을 볼 수 있다. 그리고 송풍기에서의 전력 소비는 저압세정 가스 유량이 감소함에 따라 증가하고 진공펌프의 전력 소비는 감소함을 볼 수 있다. 최적의 세정 가스량은 공정의 조업 조건이 달라지면 달라지는데 공정의 스텝시간을 흡착(280초)-탈착(40초)-저압세정(280초)-원료축압(40초) 운전을 할 경우에는 세정을 하지 않을 때보다 세정을 할 경우에 전체 공정의 전력원단위가 낮아지는 지점을 관찰할 수 있으며 특정 저압 세정 유량에서 전력원단위가 최저가 됨을 알 수 있다.



[그림 5] 서로 다른 사이클 주기에서 1단 PSA의 성능에 미치는 세정유량의 영향,
 a)140초 흡착, b) 280초 흡착 (Feed: 135L/min,
 탈착 압력: 50 mmHg)

흡착 시간이 140초 인 경우에는 위와 같은 최적의 저압 세정 유량이 존재하는 것이 보이지 않는 이유는 세정 가스의 유량이 작은 경우에는 공정의 회수율이 높아서 송풍기에서 소비되는 전력의 비율이 상대적으로 낮기 때문이며 흡착시간이 280초 인 경우에는 세정 유량의 감소에 따라 공정의 회수율 감소가 두드러져 송풍기에서 소비되는 전력의 비율이 증가하게 되어 최적의 세정 유량이 형성되게 된다.

단위 부피의 이산화탄소를 생산하기 위하여 송풍기에서 소비되는 전력은 원료 중의 이산화탄소 농도와 공정의 회수율과 밀접한 관계가 있다. 즉 이산화탄소의 농도가 높고 공정의 회수율이 높으면 송풍기에서 소비되는 전력이 줄어든다. 일반적으로 일정한 원료 유량에서 세정가스의 양을 증가시키면 회수율은 증가한다. 따라서 송풍기의 전력소비는 세정가스의 양이 증가할수록 감소하게 된다.

반면 진공펌프에서의 전력소비는 탈착가스 중의 이산화탄소 농도가 높고 압축비가 낮을수록 감소한다. 일정한 원료 유량에서 세정가스의 양이 증가하면 탈착가스중의 이산화탄소는 어느 범위에서는 증가하다가 어느 시점을 지나면 감소한다. 이는 [그림 5]에서 보여지는 바와 같다. 또한 세정 가스 양의 증가에 따라 점점 더 많은 양의 이산화탄소가 높은 압축비에서 생산되기 때문에 평균적인 압축비도 증가하게 된다. 그러므로 진공펌프에서 소비되는 전력은 세정가스의 양이 증가함에 따라 증가하게 된다. 이와같이 세정가스의 양이 송풍기와 진공펌프의 전력소비에 서로 상이한 영향을 미치기 때문에 특정 세정가스 유량에서 전력소비가 최소가 된다.

2단 흡착시간이 PSA 공정의 에너지 소비에 미치는 영향

2단 PSA 공정의 공정구성을 <표 1>에 나타내었다. <표 1>의 공정구성으로 얻어진 실험 및 전산모사 결과를 [그림 6]에 나타내었다. 이 때 1단 저압 세정의 유량은 7.8L/min으로 고정하였으며 1단 탈착 압력은 50 mmHg, 2단 탈착 압력은 약 125 mmHg로 설정하였다. 전반적으로 실험 결과를 잘 예측하고 있음을 볼 수 있다.

<표 1> 2단 PSA 공정구성

시간 (초)	5	5	30	120	5	5	30	120
Bed A	공급	축입	흡착	탈착	공급	탈착	세정	
Bed B	공급	탈착	세정	공급	축입	흡착		

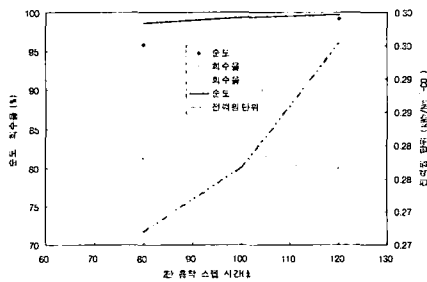
1단 PSA

시간 (초)	10	10	t _{ao}	10	10	t _{ao}
Bed A	공급	축입	흡착	공급	탈착	
Bed B	공급	탈착	공급	축입	흡착	

2단 PSA

도 되는 것으로 나타났다.

주어진 1단 흡착 시간에서 2단 흡착시간을 증가시키면 따라 제품 이산화탄소의 순도는 증가하고 전력원단위는 증가하는 것을 볼 수 있다. 2단 흡착 시간이 길어짐에 따라 2단 흡착탑의 유효 이용률은 증가하고 이는 제품의 순도 증가로 나타난다. 그러나 2단 흡착 시간이 증가하면 2단 흡착탑의 흡착 단계에서 배출되는 가스의 양은 늘어나고 이 가스는 다시 1



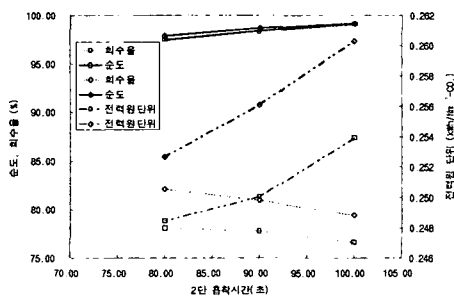
[그림 6] 2단 흡착 시간에 따른 공정 성능의 변화 (1단 탈착 압력: 50 mmHg, 2단 탈착압력: 125 mmHg, 1단 세정 유량: 7.8 L/min)

단 흡착탑으로 재순환되어 1단 진공펌프에서의 부하가 늘어나게 된다. 따라서 전체적인 공정의 전력 소비는 증가하게 되는 것이다. 1단 흡착탑의 흡착시간이 150 초이면서 2단 흡착탑의 시간이 120초인 경우 2단에 도입되는 이산화탄소의 양은 160초 동안 약 43L이며 그 중 흡착 스텝에서 배출되는 이산화탄소의 양은 약 14L로 2단에서의 회수율은 약 67%정도 였다. 반면 2단 흡착 시간이 100초인 경우에는 2단으로 도입되는 이산화탄소의 양이 약 37L이고 그 중 흡착스텝에서 배출되는 이산화탄소의 양은 약 7L로 2단에서의 회수율은 82%로 증가하였다. 2단 흡착시간이 120초 인 경우 2단 흡착에서 배출되는 이산화탄소의 증가가 1단으로 재순환되는 이산화탄소의 증가로 나타나고 이는 1단 진공펌프에서의 전력소비를 증가시킨다. 계산 결과에 의하면 1단 진공펌프의 전력소비가 차이가 나는데 2단의 흡착시간이 120초 일 경우에 1단 진공펌프의 전력소비가 0.21 kWh/Nm³-CO₂로 2단 흡착시간이 100초 일 때의 0.19 kWh/Nm³-CO₂ 보다 높다. 하지만 다른 부분 즉 송풍기나 2단 진공펌프의 전력 소비는 두 조업조건에서 거의 일정하였다.

1단 세정유량이 PSA 공정의 에너지 소비에 미치는 영향

<표 1>의 공정 구성에서 세정 가스의 양을 4.7 L/min으로 조업할 경우의 공정 성능을 이론적으로 계산한 결과를 [그림 7]에 나타내었다. 1단 저압 세정의 양을 감소시키면 1단 PSA의 회수율은 감소하지만 전력소비는 줄어든다. 1단 PSA 공정의 전력소비가 줄어들기 때문에 전체 공정의 전력원 단위도 줄어들게 된다. 1단 저압 세정 가스의 양을 7.8 L/min으로

로 조업한 경우보다 전력원단위가 99% 순도의 이산화탄소 생산 기준으로 약 10% 낮아진다. 하지만 공정의 회수율은 저압 세정 가스 양이 작을 때 낮아지는데 99% 순도의 이산화탄소 생산시 약 3% 감소한다. 1단 세정 유량의 감소에 따라 공정의 전력원단위가 감소하는 것은 세정유량이 작아짐으로써 1단 탈착가스 중의 이산화탄소가 높아지고 그와 더불어 단위 가스를 탈착하기 위한 압축비가 줄어들어서 1단 진공펌프에서의 전력소비가 감소하기 때문이다. [그림 7]에는 1단 흡착 시간을 150초 300초로 했을 경우를 함께 나타내었는데 1단 흡착 시간이 150초 일 때나 300초 일 때의 순도는 거의 유사하였다. 그러나 전력원단위는 흡



[그림 7] 저압 세정유량이 4.7 L/min 일 때 공정의 성능 (◇: 1단 흡착시간 150초 □: 1단 흡착시간 300초)

착시간이 300초일 경우가 낮고 회수율도 낮았다. 99% 순도 이산화탄소 생산을 가정할 경우 1단 흡착 시간을 300초로 하였을 때의 회수율은 약 77%였고 1단 흡착 시간을 150초로 할 때에는 80%정도의 회수율이 얻어지는 것으로 예측되고 있다. 전력원 단위 측면에서는 2단 흡착 시간을 300초로 하였을 경우 약 99% 순도의 이산화탄소 생산 시 약 0.254 kWh/Nm³-CO₂ 로 2단 흡착 시간을 150초를 하였을 경우에 비해 3% 정도 낮다. 서로 다른 1단 흡착 시간에서 공정 성능이 거의 유사하였다. 이는 1단 흡착탑의 크기를 현재 실험실 규모의 반으로

줄여도 거의 같은 공정 성능을 얻을 수 있을 것이라는 것을 말해준다

5. 결 론

연소 배가스로부터 고순도 CO₂를 회수하는 2단 CO₂ PSA 장치는 배가스 중의 CO₂ 농도에 따라 공정의 성능이 크게 좌우된다. 전처리 공정에 가열재생 및 냉각 스텝을 도입하여 그 결과 전처리공정에서 손실되는 이산화탄소의 양을 많이 줄일 수 있었고 10.5% CO₂ 연소배가스 농도를 거의 그대로 유지할 수 있었다. 전처리 공정에서 이산화탄소의 손실을 줄일 경우 공정의 생산성을 약 29% 향상시킬 수 있었고 에너지 소비도 약 36% 감축할 수 있었다. 수학적 모델을 이용하여 에너지가 다량으로 소비되는 1단 진공펌프의 에너지 효율을 극대화할 수 있는 조업조건을 알아보기 위하여 1단의 저압 세정유량이 에너지 소비에 미치는 영향을 조사하였다. 1단에서 적절한 세정은 에너지 효율을 향상시키고 생산되는 CO₂의 농도도 높이는데 효과가 있음을 알 수 있었다.

1단 PSA에 균압과 2단 PSA에 균압을 도입하여 재순환되는 제품 가스의 양을 줄임으로써 전력원 단위를 줄일 수 있음을 전산모사를 통하여 확인하였다. 기존 공정에 비해 1단에서 더욱 농축된 이산화탄소를 얻음으로써 2단의 탈착 압력을 높게 유지하여도 99%의 CO₂를 얻는데는 아무런 어려움이 없었으며 적정 탈착압력은 전산모사로 150 mmHg 정도였다. 1단 PSA에 균압과 2단 PSA에 균압만을 적용한 새로운 공정에서 얻어지는 회수율은 1단 저압 세정 가스의 유량이 7.8 L/min일 경우 81%정도였으며 그 때의 전력원 단위는 0.27 kWh/Nm³-CO₂, 4.7 L/min일 경우에는 0.25 kWh/Nm³-CO₂ 정도로 추산되었다. 이는 기존 공정과 비교하였을 때 회수율은 5% 감소에 전력원단위는 28% 감소한 결과이다.

참고문헌

1. Dave, N., G. Duffy, J. Edwards, J., and A. Lowe, ACARP Project No C7051 Report (2000)