

CO₂ 분리회수를 위한 Bench 규모의 화학흡수분리공정 운전특성 연구

남성찬, 박성열, 이종섭, 민병무, 임정수*

한국에너지기술연구원 청정에너지연구부, (주)영성산업*

Study of Bench scale Chemical Absorption Process for CO₂ Separation

Nam S. C., Park S. Y., Lee J. S., Min B. M., Lim J. S.*

Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research(KIER),
Yoosung P.O Box 107, Taejon 305-333, Korea

요 약

실험실규모(0.5Nm³/hr)의 이산화탄소 연속흡수분리장치의 실험결과를 바탕으로 Bench규모(5Nm³/hr)의 이산화탄소 연속흡수분리장치 설계하였다. MEA용 이산화탄소 연속흡수분리장치를 4개의 흡수탑과 2개의 탈기탑을 연결하여 각각 독립적으로 실험할 수 있도록 장치를 제작하고 실험변수에 따른 이산화탄소의 흡수분리효율을 측정하였다. 설치된 실험장치에 대하여 주어진 실험범위에서 실험한 결과, 이산화탄소 제거율이 45~100%에 존재함을 확인하였다. 실험결과와 설계기준을 고려한 scale-up factor는 설계결과와 실험결과를 종합하였을 때, 각각 1.00~1.85인 것으로 산출되었다.

1. 서 론

기후변화협약 제7차 당사국 총회(COP7, Marrakech)의 결과로 교토의정서에 의한 선진국의 온실가스 감축계획 이행방안 타결됨에 따라, 우리나라를 포함한 선발개도국에 대한 온실가스 감축의무부담 문제가 강력히 요구될 것으로 예상되는데, 적어도 2차 공약기간(2013~2017년)에는 의무감축에 참여하여야 할 것으로 예측되고 있다. 아직까지 확정된 안은 아니나, 국제적인 동향으로 보아 우리나라도 전체 온실가스의 90%이상을 차지하고 있는 이산화탄소에 대한 배출저감 기술이 2010년 이후부터는 전력부분이 포함된 에너지분야에 부분적으로 적용되어야 할 것으로 판단된다.

에너지 분야에서의 이산화탄소 배출을 제어할 수 있는 방안은 기존의 에너지이용 시스템을 유지하면서 연소 보일러와 같은 이산화탄소 배출설비에 이를 분리할 수 있는 분리설비를 설치하여 분리, 제거하는 경우와 저 탄소 에너지원으로 전환하는 방법으로 구분할 수 있는데, 양자 모두 산업체의 경제활동 위축과 에너지이용 시스템의 혼란이 예상된다. 현재의 기술과 경제적 수준으로 보아, 기존설비를 유지하면서 우선적으로 검토될 수 있는 이산화탄소 저감방법은 에너지 절약기술의 보급확대이나, 궁극적으로는 배출된 이산화탄소를 분리, 회수하여 처리하는 방안이 강구되어야 한다. 화학공정에서 배출되는 공정가스를 포함한 연소 배가스 중에 포함된 이산화탄소의 분리, 회수하는 방법은 심냉법(증류법), 흡착법, 흡수법 및

막분리법 등이 고려될 수 있으며, 이들 기술은 이미 상용화되었거나, 상용화 직전의 기술로 평가되고 있다. 특히, 화학 흡수법은 연소 배가스 중에 포함된 이산화탄소를 분리, 회수하기 위하여 1970년대와 1980년대 초에 대용량으로 미국에서 설치되어 운전된 바가 있는 등 다른 분리공정에 비하여 기술적 완속도와 경제적인 면에서 연소 배가스로의 적용이 비교적 양호한 것으로 알려지고 있는 공정으로, 단기간 내에 대용량으로 실용화가 가능한 분리 회수 공정이다. 흡수공정은 물리 또는 화학 흡수법으로 구분되나 일반적으로 연소 배가스와 같이 이산화탄소의 농도가 낮은 경우는 화학 흡수공정이 유효한 것으로 알려지고 있으며, 그 동안 많은 연구자들의 공정개선과 흡수제 성능향상에 대한 기술개발의 결과로 주로 이용되는 흡수제인 알카놀 아민류에 대한 이산화탄소의 용해도, 증기압, 내열화성 및 탈거열의 저 에너지화 등과 흡수탑(탈거탑)의 구조개선 등에 의하여 흡수공정의 효율이 크게 향상되었다.

이산화탄소를 공정 또는 연소 배가스로부터 효율적으로 회수하기 위하여서는 우선적으로, 흡수제의 특성이 중요하고, 이를 근거로 한 흡수공정의 설계기술 확보와 공정의 최적화가 이루어져야 하는데, 국내의 기술수준은 외국의 기술 의존도가 높아 설계를 포함한 관련기술의 국산화가 시급한 실정이다.

이와 같은 필요성에 의하여 본 연구는 흡수공정에서 선진국의 know-how로 묶여있는 설계기술과 관련된 기본자료의 확보의 시급성을 해소하기 위하여 흡수탑에서의 물질전달 특성과 흡수탑 및 탈거탑의 특성분석 실험과 아울러 자체적인 scale-up을 통한 결과를 Demoplant에 접목시킴으로서 관련 국내기술의 기반과 상용화(실증화)를 위한 기본자료 및 관련설비를 확보하고자 한다.

2. 실험 및 방법

2-1. 흡수제 조제

본 실험에 사용된 흡수제인 알카놀 아민 수용액은 일본 Junsei사, MERCK사, Aldrich사 등 시약급 알카놀 아민(MEA, DEA, TEA, MDEA 등)을 이용하여 1차 증류수로 무계농도로 희석하여 제조하였다. 이 중에서 주로 사용한 알카놀 아민인 MEA는 공업용을 구입하여 사용하였으며, 성분을 분석한 결과 시약급과의 순도차이가 없었음을 확인할 수 있었다.

조제된 흡수제를 장치에 주입하기 전에 장치의 내부와 연결관을 증류수를 이용하여 수 차례 세척하고 하루를 지난 뒤, 조제된 흡수제를 분석한 후, 약 30 l를 흡수제 순환펌프와 연결하여 장치 내로 공급하여 연소 배가스 공급없이 수 시간 순환하여 흡수제가 균일화되도록 하였으며, 흡수분리장치의 흡수제 교환 시에도 이와 같은 동일한 방법을 적용하였다.

2-2. 연속 흡수분리장치 실험방법

연속 흡수분리의 실험을 위하여 먼저 2대의 흡수제 순환 펌프를 이용하여 동일한 유량으로 pumping되어, 흡수탑 탑저의 액면 높이와 재비기의 액면 높이가 일정하게 유지되도록 흡수제 순환펌프를 조정한다. 이 때 흡수제의 순환 유량은 흡수탑 입구와 출구에서의 유량을 마이크로 터빈형의 유량계로 측정, 순환펌프의 유량을 조절토록 하였으며, 흡수제의 흡수탑 주입온도(15~18℃)와 재비기의 온도를 유지하기 위하여 Chiller 및 전기 가열식의 재비기와 예열기를 이용하여 각각 실험온도로 고정한다. 각 부분의 온도와 흡수탑 및 재비기의 액면 높이가 일정하게 유지되었을 때, 부속장치로 설치된 경유보일러(30,000 kcal/hr)를 가동하여, 연소 배가스를 확보한다. 발생된 연소 배가스는 1, 2차에 걸쳐 냉각하여 연소 배가스 중의 수분을 제거하고 다시 검댕이를 제거하기 위한 2단 여과장치를 통하여 압축기(Diaphragm 펌

프, 250 ℓ/min)로 압축하여 연소 배가스 저장조로 공급하였다.

압축된 저장조의 연소 배가스를 밸브와 유량계(Dry Gas Meter, 일본 Sinakawa사 제)를 이용하여 실험조건에 맞는 공급유량을 고정함과 동시에 연소 배가스의 성분을 가스크로마토그래피를 이용하여 분석한다. 이와 같은 과정에서 온도 및 액면의 높이가 약간 변화하는데, 이를 조절하면서 연속 흡수장치의 조건이 안정화(약 2시간)되길 기다린다. 장치의 온도, 유량 및 액면의 높이가 안정화되었을 때, 공급가스, 정제가스 및 분리된 이산화탄소의 유량을 측정하고, 흡수탑의 압력차 각 부위의 온도 및 압력을 측정함과 동시에 각 가스의 조성(산소, 질소 및 이산화탄소)을 분석하여 연소 배가스 중의 이산화탄소 제거율을 포함한 실험 결과치를 일괄적으로 계산할 수 있는 Excel sheet를 이용, 처리하였다.

또한, 본 장치에는 흡수탑의 높이에 따른 흡수 특성을 측정할 수 있는 흡수탑 높이별 sampling port를 설치하여 필요시에 분석하도록 하였으며, 흡수탑의 입구 및 출구에서의 흡수제 pH를 측정하기 위하여 2개의 pH meter(Orion 720A)와 probe를 흡수제 이송관 내에 설치하여 계속적으로 측정하였다.

모든 가스 sample은 sample conditioner를 통하여, 수분과 미세 흡수제 입자 등이 제거되어 가스 크로마토그래피로 주입되도록 하였으며, 사용된 흡수제는 일정 기간별로 sampling하여 흡수제의 농도 및 열화 생성물에 대한 정성 분석이 가능하도록 하였다.

Sample Conditioner는 최저온도 3℃, 최고온도 100℃로 유속은 2 ℓ/min으로 조절하여 가스 분석기로 유입되는 증발수분의 양을 최소화하였으며, 온도측정은 K형 열전대를 사용하였으며, 압력은 Dwyer의 Differential Pressure Gauge(range : 0~300 cm of water)를 사용, 탈거탑과 흡수탑 상단과 하단의 압력차를 측정하였고, 본 실험에 사용된 가스크로마토그래피는 제조된 표준가스를 이용, 매일 1회 보정하여 사용하였다.

2-3. 분석방법

가스성분 분석을 위하여 사용된 분석장비는 CO₂용 IR가스분석기와 황산화물과 질소산화물 및 일산화탄소를 분석할 수 있는 복합형 연소 배가스 성분 분석기인데, 이들의 정확도와 재현성이 낮아 기본이 되는 이산화탄소 및 산소와 질소의 정확한 분석을 위하여 가스크로마토그래피로 전환하여 분석하였다. 가스크로마토그래피의 재현성을 높이기 위하여 가스 sample 주입량을 고정시키기 위하여 일정한 유량으로 공급되는 sample가스 유도관에 자동 injection시스템을 설치하여 on-line으로 가스의 성분이 분석되도록 하였으며, 사용된 가스 크로마토그래피는 HP 9860으로 TCD와 Packed column을 이용하여 가스의 성분을 분석하였다. 또한, 흡수제의 조성은 TravellR Portable(ATR-FTIR Spectrometer System, SensIR사)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡수제 및 연소 배가스 공급량에 따른 이산화탄소 제거율 특성

연속 흡수분리장치에서의 실험은 충전제인 Pro-pak을 기준으로 하여 흡수제의 순환유량과 연소 배가스 공급량을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 본 실험에서의 흡수제 순환유량과 연소 배가스 공급량은 각각 1.0~3.0 ℓ/min 및 35~85 ℓ/min(상온)이며, 흡수제는 MEA 30%로써 예열기 및 재비기의 온도는 95℃로 공정하여 실험을 수행하였다.

Fig 1에서 보시는 바와 같이 흡수제의 순환유량이 증가하고 연소 배가스의 공급유량이 감소할수록 이산화탄소의 제거율이 증가하고 있었다. 주어진 실험조건에서 90%이상의 이산화

탄소 제거율과 연소 배가스 처리량($5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$)을 유지하기 위하여 순환되어야 할 흡수제의량은 $3.0 \text{ l}/\text{min}$ 이상이 되어야 할 것으로 나타났다.

연소 배가스의 평균 체류시간에 따른 이산화탄소의 제거율은 다음의 Fig. 2와 같은데, 이 그림에서 보는 바와 같이 흡수제의 순환속도에 따라 90%이상의 제거율을 나타내기 위하여서 최소한 연소 배가스 평균체류시간을 6~11초 이상의 유지하여야만 하는 것으로 나타났다. 특히, 흡수탑의 충전물에 따라서 가스의 평균체류시간에 많은 차이가 예상되는데, 일반적으로 공극률(Void volume)이 큰 충전체일수록 가스의 평균체류시간의 증가가 예상된다. 본 실험에서는 특정한 충전물(Pro-pak)을 대상으로 실험하였으나, 충전물이 없는 공탑에서의 가스 평균체류시간과의 비교를 위하여 공탑 체류시간을 계산한 결과 약 8~24초까지 분포하여 실제 실험으로부터 산출된 평균체류시간보다는 약 31%정도 낮게 나타났다.

3-2. L/G Ratio에 따른 이산화탄소 제거율 특성

흡수탑에서의 L/G ratio는 흡수제의 순환속도와 연소 배가스의 공급량에 따라서 변한다. 본 실험의 범위에서는 약 $10 \sim 88 \text{ kg-mole}/\text{kg-mole}$ 사이인 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 90%이상의 제거율을 유지하기 위하여 고려되어야 할 L/G비는 최소한 $18 \sim 38 \text{ kg-mole}/\text{kg-mole}$ 이상인 것으로 측정되었으며, 이들의 결과는 다음의 Fig. 3과 같다.

3-3. 흡수탑의 형태에 따른 이산화탄소 제거율 특성

본 실험장치는 4개의 흡수탑을 설치하여, 밸브의 조작으로 각각 독립적으로 실험할 수 있도록 장치가 설치되었다. 이들 흡수탑은 기존의 실험결과를 이용한 random packed column과 유리제품의 sieve tray형 column 및 wire gauze형의 structured column으로 구성되어 있는데, sieve tray형 column은 10단으로 구성된 흡수탑 2개를 직렬로 연결하였으며, 이 제품은 미국 Stanford사 제품을 구입하여 설치하였다. Structured column인 Intalox wire gauze (IWG, Norton사)로, 직경이 94mm에 450mm의 높이로 4개를 아크릴 column(500mm)에 충전하여 직렬로 연결하였으며, 측정된 공극율은 65.8%이고 재질은 스테인리스 304로 제작되어 설치되었다.

이들 3개 column에 대한 실험결과는 다음의 Fig. 4와 같은데, 이 그림에서 보는 바와 같이 Pro-pak으로 충전한 흡수탑의 흡수효율이 가장 우수하였으며, sieve tray형이 가장 불리하게 나타났다. 특히, sieve tray형 흡수탑인 경우에는 기-액 접촉현상이 원활치 못한 상태로 흡수제의 유속이 클수록 흡수제가 유도관로를 타고 탑 상부에서 탑 하부로 바로 내려오는 경우가 발생하였으며, sieve tray 위에 설치하는 흡수제 holding guide벽의 높이의 제한으로 고효율의 이산화탄소 분리효과를 나타내지 못하고 있었으며 이로 인하여 높은 연소 배가스 공급량에서 이산화탄소 제거율이 다른 흡수탑에 비하여 낮은 것으로 분석되었다. 이와 같은 결과는 sieve tray형 흡수탑이 일반적으로 증류탑에서 많이 이용되는 바와 같이 본 실험에서와 같은 흡수설비로는 부적절한 것으로 결론을 내릴 수 있었다.

3-4. 흡수제에 따른 이산화탄소 제거율 특성

기존 상용 흡수제인 MEA를 기준으로, AEPD(2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol) 20.0wt%와 혼합 흡수제(MDEA+HMDA)를 이용하여 흡수성능 실험을 수행하였다. 그 결과는 다음의 Fig. 5와 같은데, 이 그림에서 보는 바와 같이 MEA를 제외한 두가지 흡수제 모두가 MEA만큼 이산화탄소 분리효율이 양호하지 못한 것으로 나타났다. 현재 상용 흡수제로 가장 많이 이용되고 있는 MEA의 성능은 이산화탄소의 흡수속도가 빠르나 재료의 부식성이 강하고 열화성과 재생열이 높다는 단점이 있어 이를 개선한 흡수제가 개발되고 있는데, 본

실험에서 사용한 MDEA 흡수제는 3급 아민으로 부식성과 열화성이 낮고, 재생열도 비교적 낮은 것으로 알려지고 있다. 3급 아민의 이와 같은 단점을 개선하기 위하여 접근하는 방법은 주 흡수제에 첨가제를 첨가하는 방법과 주 흡수제를 흡수제 재생 관점에서 기본 물질을 바꾸는 방법 등이 검토되고 있으나, 흡수제의 개선은 단기간에 해결될 문제는 아닌 것으로 알려지고 있다.

4. 결 론

본 실험결과를 기준으로 본 실험영역 내에서의 이산화탄소 제거율이 90% 이상이 되는 이산화탄소 연속흡수분리장치의 최적 운전조건은 다음과 같았다.

- 연소 배가스 공급량 ; 90 l/min
- 흡수제 순환속도 ; 3.0 l/min 이상
- 흡수제 ; MEA 30%
- Packing Material ; Pro-pak
- 예열기(재비기) 온도 ; 100℃

이와 같은 결론을 바탕으로 향후 국내 흡수분리기술의 국산화와 발전소를 포함한 이산화탄소 대량 배출시설에 대한 배출규제에 대응할 수 있는 기술로의 발전이 필요한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Gianni Astarita, David W. Savage and Attilio Bisio : John Wiley & Son(1982).
2. Kohl : "Gas Purification"(1960).
3. Satori et al. : "Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues", The Royal Society of Chemistry, Sweden, 207(1994).
4. "International Test Network for CO₂ Capture; Report on a Workshop", Section A4, IEA GHG R&D Program, Report No. PH3/33(Dec. 2000).
5. 川井利長 外 : "炭酸가스回收技術", NTS, 279(1991).
6. "Tower Internals Guide", Norton Chem. Pro. Products Co., p. G-1(1998).
7. Klaus Sattler, Hans Jacob Feindt : Thermal Separation Process; Principles and Design, VCH, New York (1994).

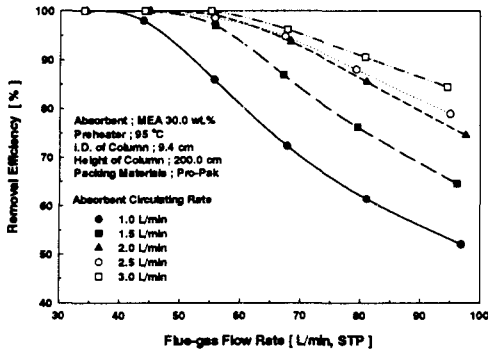


Fig. 1 연소배가스 공급량에 따른 CO₂ 제거율 특성

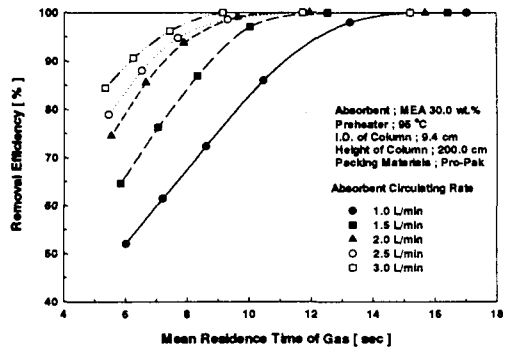


Fig. 2 가스의 평균체류시간에 따른 CO₂ 제거율 특성

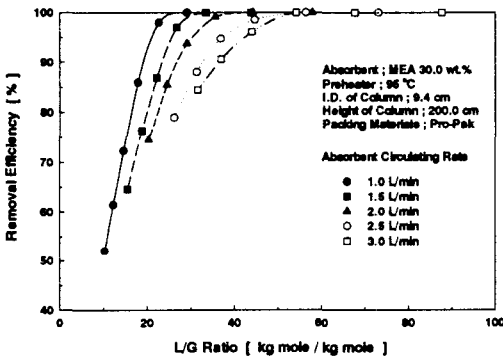


Fig. 3 L/G Ratio에 따른 CO₂ 제거율 특성

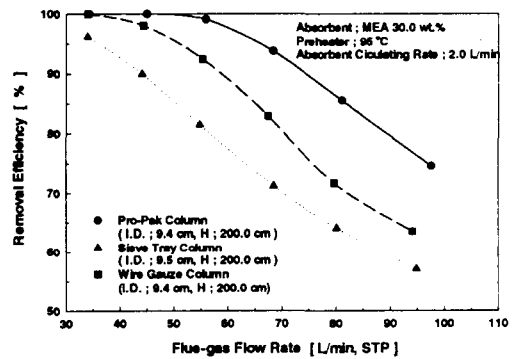


Fig. 4 흡수탑의 형태별 CO₂ 제거율 특성

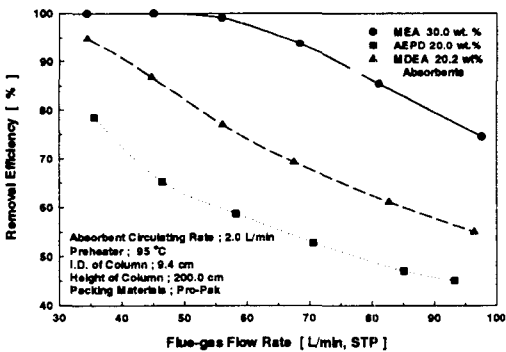


Fig. 5 흡수제별 이산화탄소 제거율 특성