

## 이산화탄소 연속흡수공정의 소비동력 저감 연구

김선, 김형택  
아주대학교 에너지학과

### A Study on the Energy Saving Methodology in CO<sub>2</sub> Absorption Process

Seok Kim, Hyung-Taek Kim  
Dept. of Energy Studies, Ajou University

#### 1. 서론

연소과정에서 필연적으로 발생하는 이산화탄소는 교토메카니즘의 시행이 임박한 현 시점에서 배출저감의무의 대상으로써 가장 큰 비중을 차지하고 있는 온실가스 중 하나이다. 이에 대하여 우리나라는 대규모 배출시설인 발전 및 제강산업 부문에서 이산화탄소 저감을 최우선으로 하는 최적시스템을 시급히 구축하여야 할 필요성이 있다.

이산화탄소 분리법 중 가장 널리 이용되고 있는 gas sweetening공정은 화학흡수제를 이용한 흡수법이며 미국의 경우 gas sweetening공정의 95% 이상이 amine을 이용한 화학흡수 공정이다. 이 외에도 증공사막을 이용한 분리법과 물리적 흡수법 등이 사용되고 있다. 그러나 amine을 이용한 화학흡수법은 오랜 기간의 연구에 의한 기술 축적에도 불구하고 amine의 열화에 따른 손실, 장치의 부식 그리고 흡수제 재생에 투입되는 에너지가 큰 점 등의 원인으로 인하여 operating cost가 다른 공정에 비하여 높다는 단점을 가지고 있다.

본 연구의 목적은 이산화탄소의 화학적흡수공정에 소요되는 동력을 저감하는 방법을 공정 모사를 통하여 제안하는 것이다. 이를 위하여 현재 한국에너지기술연구원에서 운전중인 Bench-scale의 이산화탄소 연속흡수 장치를 모사하였다. 공정 모사를 위해 상용 공정모사프로그램인 ASPEN PLUS 12.1을 사용 하였으며 재생탑으로 유입되는 흡수제의 온도, 유입류의 분기를 통하여 최적의 재생탑 운전조건을 도출하였다. 또한 계산된 자료를 이용하여 전체 공정에 소모되는 에너지를 예측하고 기존 공정과 비교하였다.

#### 2. 이론

Amine 용액을 포함한 공정의 모사를 위해 ASPEN PLUS의 Physical Property Model인 Amines를 사용 하였다. 액상 혼합성분의 K-value와 엔탈피 계산에 사용된 Amines thermodynamic data package는 Kent-Eisenberg 모델에 기반하고 있으며 이 모델은 대부분 gas sweetening의 주된 대상이 되는 H<sub>2</sub>O, amine 및 H<sub>2</sub>S와 CO<sub>2</sub>로 구성된 시스템에 제한적으로 사용된다. Monoethanolamine과 이산화탄소의 주된 반응은 식 (1) ~ (6)과 같으며 용액속의 이산화탄소

물분율을 얻기 위하여 Henry 상수를 이용한다. 물질수지를 풀기 위한 화학평형 방정식과 Henry 상수는 온도와의 관계식으로 표현할 수 있으며 각각 식(7), 식(8)과 같다. 각 화학식의 평형상수는 공정모사기에 내장된 값을 사용하였다.



$$\ln K_i = A_{1i} + A_{2i}/T + A_{3i}/T^2 + A_{4i}/T^3 + A_{5i}/T^4 \quad (7)$$

$$\ln H_i = B_{1i} + B_{2i}/T \quad (8)$$

### 3. 공정 모사 및 최적화

#### 3.1 공정모사

본 연구의 대상이 된 설비는 현재 한국에너지기술연구원에서 가동 중인 이산화탄소 연속흡수장치로써 실험에 사용되는 배기가스의 조성은  $\text{CO}_2=13-14\%$ ,  $\text{N}_2=82-83\%$ ,  $\text{O}_2=3-5\%$ 이다. 이산화탄소 흡수공정의 개괄적인 flow diagram을 Figure 1에 제시하였다.

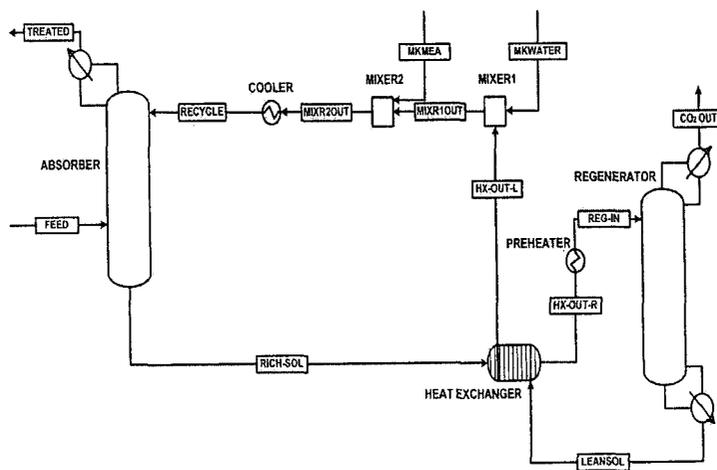


Figure 1. Conventional Process

흡수제 용액과 배기가스의 맞흐름 과정에서 이산화탄소를 흡수한 흡수제는 열교환기를 거치면서 재생된 고온의 흡수제와 1차적으로 에너지를 교환하여 온도가 상승하며 재생탑에 들어가기 전 예열기를 통하여 탈거에 용이한 고온조건에 이르게 된다. 재생탑의 상부로 유입된 흡수제 용액은 하부로 내려오면서 이산화탄소와 흡수제 수용액이 분리되며 재열기(reboiler)에서 추가적인 에너지를 공급하여 이산화탄소의 분리를 더욱 원활하게 한다. 이산화탄소가 탈거된 고온의 흡수제 수용액은 열교환기에서 상대적으로 저온인 이산화탄소를 흡수한 흡수제 수용액에 에너지를 전달하고 냉각기를 거쳐 흡수탑으로 재순환하는 과정을 반복한다. 본 연구는 배기가스 유량이 55 l/min, 흡수제의 유량은 2 l/min인 operating condition에 한하여 실시하였으며 같은 방법론으로 여러 운전조건에 적용할 수 있다. 사용된 흡수제는 Monoethanolamine (MEA) 30wt% 수용액이며 흡수탑 및 재생탑의 모사에는 RadFrac column을 적용하였다.

### 3.2 최적화

공정의 최적화는 재생탑의 최적화와 이에 따라 발생하는 열교환망(Heat Exchanger Network: HEN)의 최적화로 나눌 수 있다. 재생탑의 최적화는 I.L. Leite, D.A. Sama 등이 제안한 excessive driving force의 분산 및 균일화 방법에 기초하여 진행 되었다. 하나의 Feed가 재생탑으로 유입되는 기존의 공정에서는 feed stage에서 발생하는 과도한 액서지 손실을 막기 위하여 예열기가 도입되었으며 이로 인하여 전체적인 흡수제의 재생과정에 투입되는 에너지가 과다해 지는 단점이 있다. 본 연구에서는 재생탑에서 발생하는 열역학적 손실을 저감할 수 있도록 feed를 분기시켜 재생탑으로 유입시켰으며 Pinch 이론에 기반하여 분기된 feed의 예열을 위한 최적의 HEN을 구성하였다. 최적 HEN 구성 diagram과 개선된 공정은 각각 Figure 2, Figure 3과 같다.

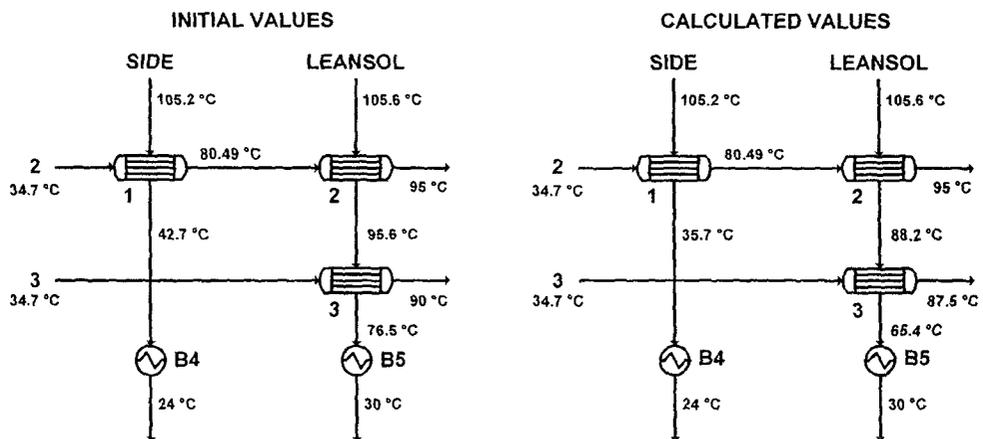


Figure 2. Heat Exchanger Network

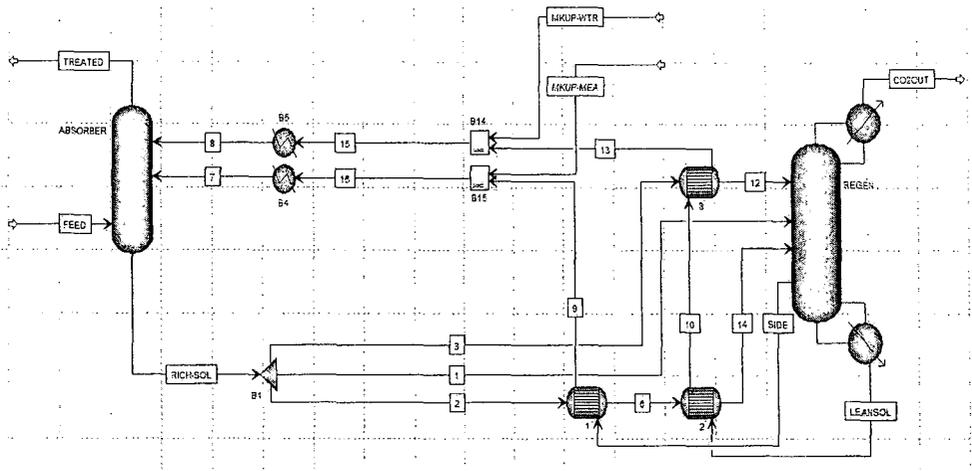


Figure 3. Modified Process

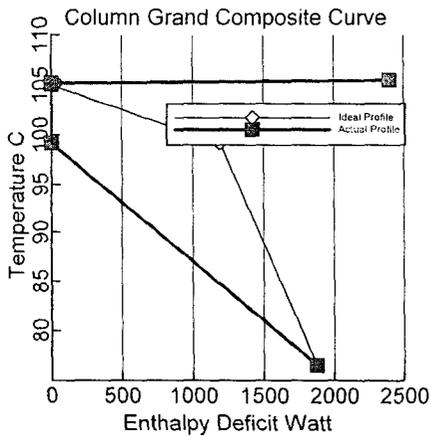
Stream의 열교환은 열교환기의 hot side inlet과 cold side outlet의 온도를 최대한 접근시키면서 평균 온도차의 변화가 가능한 일정하도록 구성하여 열역학적 손실을 최소화 할 수 있도록 설계하였다. Figure 2의 INITIAL VALUE는 HEN설계 초기에 일정한 흐름 열용량을 가정하여 구성한 값이며 CALCULATED VALUE는 실제 Aspen Plus에서 계산된 값이다. Stream의 온도변화에 따른 비열 변화가 고려되었으므로 3~10°C 정도의 온도차이가 생기며 이에 따라 흡수탑으로 유입되는 lean amine solution의 냉각부하가 변화하게 된다.

#### 4. 결과

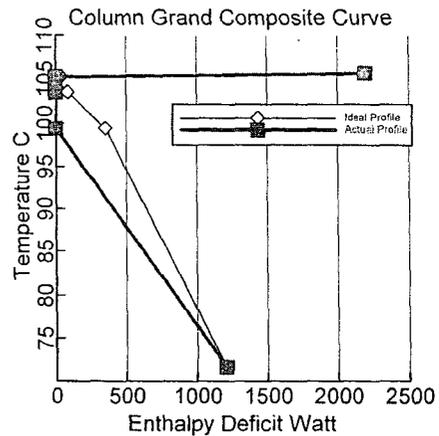
재생탑으로의 feed를 Figure 2와 같이 분기시킨 결과는 Column Grand Composite Curve(CGCC)의 변화를 통하여 분석해 볼 수 있으며 Aspen Plus 12.1을 이용하여 계산한 결과는 Figure 4와 같다. 최적화 수행 후 actual profile이 ideal profile로 표시되어 있는 minimal thermodynamic condition에 더욱 근접하였으며 Table 1에서와 같이 기존 대비 약 32%의 소비동력 감소효과가 있는 것으로 계산 되었다.

Table 1. Total requirement of energy

Conventional (Watt)		Modified (Watt)	
Preheater	1470.9	Cooler	1449.9(B5)
Cooler	1771.6		232.8(B4)
Regenerator	Condenser	Regenerator	Condenser
	1681.5		1096.4
	Reboiler		Reboiler
	2400		2200
Total	7324	Total	4979.1



Conventional process



Modified process

Figure 4. Column Grand Composite Curve(CGCC) in Regenerator

### 5. 결론

한국에너지기술연구소에서 운전중인 이산화탄소 연속 흡수장치의 모사를 기준으로 하여 ASPEN PLUS 12.1를 이용한 공정개선을 수행 하였다. 배가스 유량 55 l/min 및 흡수제 유량 2 l/min.의 operation condition에 한하여 수행한 결과 기존 대비 약 30%의 소요동력 절감 효과를 나타내었다. 기본적 방법론인 feed의 분기 및 열교환을 통한 에너지 회수의 최적화를 통하여 화학흡수공정의 재생탑 설계시 참고할 수 있도록 하였다.

## 감사의글

본 연구는 에너지관리공단(청정에너지사업지원)으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Chris Hendriks, Carbon Dioxide Removal from Coal-Fired Power Plants, Kluwer Academic Publishers, pp. 17~49, Netherlands (1994)
2. MinSu Ko, Chan Ik Park, Hwayong Kim, Modelling and simulation of gas sweetening process using amines, Journal of the Korean Institute of Gas, 7(3), pp. 7~12 (2003)
3. I.L. Leites, D.A. Sama, N.Lior, The theory and practice of energy saving in the chemical industry: some methods for reducing thermodynamic irreversibility in chemical technology processes, Energy 28, pp. 55~97 (2003)
4. B. Linnhoff et al., A user guide on process integration for the efficient use of energy, The institution of chemical engineers, pp. 7~52 (1994)
5. ASPEN Plus Manual, Physical Property Data (2002)