Journal of Environmental Science International
25(3); 385~393; March 2016

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2016.25.3.385

ORIGINAL ARTICLE

실험실 규모 이산화탄소 흡수장치의 연속운전시 모노에탄올아민 열화 특성

강지아 · 우원구 · 임호진*
경북대학교 환경공학과

Degradation of Monoethanolamine during Continuous Operation of a Laboratory Scale CO_2 Absorption System

Ji-A Kang, Wongu Woo, Ho-Jin Lim*
Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

Oxidative and thermal degradation of alkanolamines for a promising CO_2 capture technology of absorption might cause decrease in CO_2 capture efficiency and formation of hazardous byproducts. In this study, characteristics of a representative absorbent of monoehtanolamine (MEA) were examined for a long term operation using a laboratory scale absorption system. An CO_2 absorption system with ID 56 mm and absorption zone height 100 cm was developed for the characterization. Absorption solution of 30 wt% MEA was circulated at 100 mL/min to treat air with 15% CO_2 and 1 ppm NO at 10 L/min. Temperatures of absorber and stripper were maintained at 40℃ and 120℃, respectively. For the course of 5 weeks continuous operation, MEA concentration was decreased approximately by 70% and CO_2 removal efficiency was dropped from 95% to 65%. Ionic byproducts of NH_4^+, NO_2^-, and NO_3^- were accumulated up to 48 g/mL, 0.2 g/mL, and 1.5 g/mL, respectively, tracking the variation of MEA concentration. Formation of various organic byproducts were also observed.

Key words : Alkanolamine, Monoethanolamine(MEA), Carbon dioxide, Absorption, Degradation

1. 서 론

이산화탄소를 물리, 화학적 방법으로 포집한 후 저장소까지 수송하여 안정적으로 저장하는 일련의 기술을 CCS (carbon capture and storage)라고 한다. CCS 기술은 2050년 이산화탄소 전체 감축 목표량 중 약 19%를 담당할 것으로 예측하고 있으며, 특히 이산화탄소 대량 발생 분야인 발전 부문에서만 전체 감축 목표량이 약 10% 담당할 것으로 예측되고 있다(IEA, 2010).

IEA(2010)에 따르면 대표적인 흡수제인 MEA의 경우 이산화탄소 1 톤을 제거하는데 MEA 0.0032 톤이 대기로 배출된다. MEA가 손실되면 포집효율이 떨어지게 되며 공정의 효율을 유지하기 위해 흡수제의 일부 또는 전체를 교체해야 한다(Abdi, 1997). 흡수제를 교체하는 비용은 전체 공정 비용의 약 4%에 달한다고 보고된다 (Zoannou et al., 2013). 공정 상 계속해서 가해지는 산소와 높은 열에 의한 산화나 열화반응에 의한 대표적인 유해 생성 물질로는 포름알데히드, 니트로스아민 등이

Received 19 October, 2015; **Revised** 13 January, 2016;
Accepted 15 January, 2016
***Corresponding author** : Ho-Jin Lim, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone : +82-53-950-7546
E-mail : hjlim@knu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

알려져 있다(Bellona, 2009). 이런 생성 물질들은 MEA와 함께 배출될 가능성이 높다. MEA는 알레르기성 기침 등 호흡기 질환을 야기할 수 있으며, 포름알데히드와 니트로스아민은 발암성 물질인 것으로 알려져 있다(Riddar, 2013; McDonald et al., 2014). 1차 아민인 MEA에 비해 aminomethylpropanol(AMP), methyldiethanolamine(MDEA), piperazine(PZ) 같은 2차나 3차 아민은 상대적으로 분해속도가 느린 것을 확인하였다(Fredriksen and Jens, 2013).

대부분의 아민 손실에 관한 선행연구는 회분식 흡수장치로 실험하였다. 회분식 흡수장치에서 MEA는 농도와 CO_2 함량이 높을수록 열화속도가 빠르게 나타났다(Davis and Rochelle, 2009; Zoannou et al., 2013). MMEA(N-methylethanolamine)는 MEA와 같이 온도조건을 100℃으로 고정하고 실험했을 때 CO_2 분압이 높을수록 열화속도가 빠른 것으로 확인된다(Lepaumier et al., 2011a). Wang et al.(2014)은 AMP와 PZ에 대해서 실험을 했는데 이산화탄소 유입없이 산소만 주입했을 때 재생온도가 높아질수록 열화속도가 증가하는 것을 확인하였다. 선행 연구에 따르면 아민 손실에 영향을 미치는 인자는 크게 이산화탄소 분압, 재생 온도로 확인된다. 이산화탄소 분압이 2배 높아지면 손실률 역시 2배 가까이 높아지고, 재생온도가 높아질수록 아민손실률이 높아지는 것으로 확인된다. Davis and Rochelle(2009)의 연구를 제외한 다른 연구의 경우 아민 손실률이 50%가 넘는 것을 확인할 수 있다. Davis and Rochelle(2009)의 연구는 수백 mL로 실험한 다른 연구와 다르게 10 mL 용량으로 실험을 했고 아민 손실률과 열화생성물의 생성량이 거의 완벽히 매치되는 것으로 보아 아민이 가스 상태로 유실된 것이 거의 없는 것으로 확인된다.

MEA의 대표적인 열분해 생성물로는 oxazolidinone (OZD), N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine(HEEDA), N-(2-hydroxyethyl)imidazolidinone(HEIA)가 알려져 있다(Polderman et al., 1955; Lepaumier et al., 2011b; Gouedard et al., 2012). MEA의 산화 생성물은 주로 유기산, 질소 함유 무기 이온, 알데히드류, 아미드류, 고리형 고분자화합물이다(Gouedard et al., 2012; Fredriksen and Jens, 2013).

흡수제 열화현상으로 인해 발생되는 문제나 피해가 우려되는 만큼 이에 대한 연구가 많이 진행되어야 하지만 실상은 그렇지 않다. 특히 연속운전을 통한 분해특성에 대한 연구는 매우 빈약한 수준이다. 본 연구의 목적은 실험실 규모 CO_2 흡수장치를 제작하여 평가하고, 대표적인 흡수제인 MEA의 장기운전시 열화 및 흡수 특성을 파악하는 것이다. 이를 통해 다양한 흡수제의 분해특성을 평가 시스템 및 기법을 구축하는 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험방법 및 실험장치

장기운전시 MEA의 CO_2 흡수 및 열화 특성을 평가하기 위해 제작된 CO_2 흡수장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 CO_2 흡수장치는 크게 흡수탑, 재생탑, 세정탑으로 구성되어 있다. 흡수탑 및 재생탑은 각각 탄소강과 스테인리스 강(SUS 304)으로 제작하였다. 모두 내경과 높이가 각각 56 mm와 2 m이며, 흡수와 탈기 층의 높이는 1 m이다. 스테인리스 강(SUS 304)으로 제작한 세정탑은 내경 56 mm, 높이 50 cm이다. 탑 내부에는 기액면의 흡수 면적을 증가시키기 위해 충진물을 채워 넣었다. 흡수탑에는 외경 6 mm인 폴리프로필렌 튜빙을 6 mm 길이로 절단하여 사용하였고, 재생탑과 세정탑에는 외경 6 mm인 테프론 튜빙을 6 mm 길이로 절단해서 사용했다. 흡수액이 증발되어 손실되는 것을 방지하기 위해 흡수탑과 재생탑의 상부에 응축기를 설치하였다. 이 응축기는 파이렉스 유리로 된 코일형태이며 코일의 길이가 40 cm이다. 재생탑 내부에서 흡수액이 액체상으로 유지될 수 있도록 역압조절기(077-S-005-3NP4, Drastar)를 재생탑 배출구에 장착하여 압력을 0.35 kg/m^2으로 유지하였다. 흡수탑과 재생탑에는 내부의 온도 분포를 측정하기 위해 열전대를 탑 하단을 기준으로 높이 350 mm 위치에 500 mm 간격으로 흡수탑과 재생탑에 각각 6개와 4개 설치하였다. 또한 온도를 연속적으로 측정하기 위하여 온도지시계를 이용하여 실시간 모니터링 했다. 재생탑 하단에는 히터를 부착하고 온도조절기(TZ4ST, 오토닉스, 한국)를 이용하여 조절하였다. 흡수탑과 재생탑 사이를 이동하는 흡수액의 이동 경로를 열교환기 형태로 제작하여 열효율을 증가시켰다. 길이 100 cm인 외경 3/8” 스테인리스 강 튜빙의 내부에 길이 150 cm인 외경 1/4” 스테인리스 강 튜빙을 넣고 양단에 T형 피팅을 연결해 제작하였다. 흡수액이 재생탑으로 유입되는 부분의

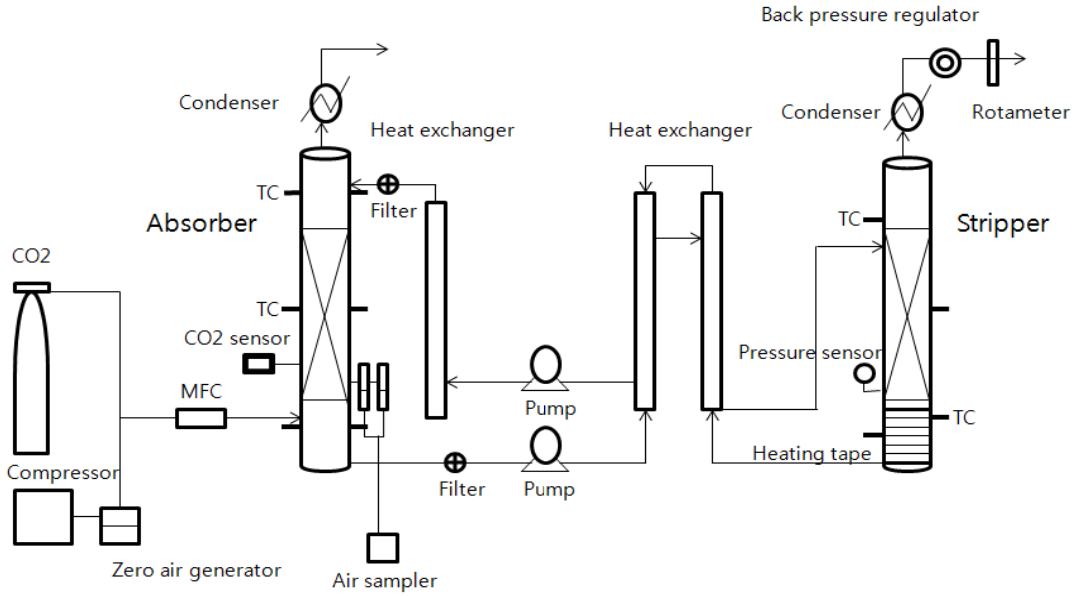

Fig. 1. Schematic of CO_2 absorption system for continuous operation.

열교환기의 외부를 열선으로 감싸 온도조절기를 이용하여 조절하였다.

본 실험에서는 MEA(E9508, Aldrich, USA)를 초순수(<18.2 MΩ-cm)에 녹여 제조한 30 wt% MEA 수용액을 흡수액으로 사용하였다. 이 용액에는 탄소강 흡수탑의 부식과 거품발생을 방지하기 위해 1 ppm Maxamine (57C, GE, USA)이 포함되어 있다. 실험을 수행하기 전에 흡수장치 내부의 오염물질의 제거하기 위해 1 ppm Maxamine 수용액 300 mL를 주입한 뒤 순환펌프로 30분 동안 세정하는 과정을 3번 반복했다.

세정이 완료된 장치에 흡수액 700 mL를 주입한 후 운전을 시작하였다. 처리가스 유입온도는 40℃, 흡수탑 온도 40℃, 재생탑 온도 120℃로 유지하였다. 흡수액 순환유량은 100 mL/min 이며, 매일 흡수액 용량을 측정하여 700 mL가 되지 않을 경우 세정탑 용액으로 700 mL로 맞춰주었다. 영공기 발생기(Balston 모델 SJ1HP, Parker, 미국)에서 발생된 공기에 고순도 CO_2(동서가스)와 1000 ppm NO(동서가스) 고압가스를 희석시켜 15% CO_2와 1 ppm NO로 혼합한 공기를 처리가스로 사용하였다. 처리가스는 물이 채워진 버블러를 통과시켜 가습시킨 후 10 L/min으로 흡수탑 하단의 유입구로 주입하였다. 재생탑 상부에 연결된 응축기의 온도는 -20℃로 유지하였다. 흡수탑의 CO_2 전단 및 후단 농도를 NDIR CO_2센서(GMT221, Vaisala, 핀란드)로 측정하였다. 이때 샘플링 펌프, 솔레노이드 밸브, 타이머를 이용해 10분 단위로 교대로 측정할 수 있게 하였다. 이 흡수/재생 연속공정은 약 5주간 운전하였다.

연속 운전시 재생탑을 거쳐 흡수탑 상부로 유입되는 흡수액 (lean solution)에 있는 MEA는 CO_2와 반응하면서 흡수탑 하부로 흘러내렸다. 흡수탑 하부에서 재생탑 상부로 이동된 흡수액 (rich solution)에서 MEA와 CO_2 결합이 깨지면서 MEA가 재생되어 흡수탑 상부로 이동하였다. 흡수탑 상부를 통과한 처리 가스에 있는 MEA와 분해생성물은 세정탑 용액 (water wash solution)에 흡수되어 제거되었다.

2.2. 분석 및 측정방법

매일 흡수제 용량 확인과 샘플을 채취하기 위해 일정한 시간에 1시간 정도 운전을 정지시켰다. 흡수제의 용량을 700 mL로 유지하기 위해 흡수제가 부족할 경우 세정탑의 용액을 빼내 흡수제의 용량을 보충하였다. 또 매일 흡수탑 전단과 후단에서 각 10 mL씩 시료를 채취한 뒤 흡수탑에 CO_2와 반응하지 않은 새 30 wt% MEA 용액

Table 1. GC-MS analysis condition for MEA and organic byproducts

Parameters	Values
GC	Agilent 6890N-5975 GC-MSD
Column	RTX - 5Amine (L 30 m × ID 0.25 mm × t 0.25 μm)
Injection Volume	3 μL
Oven temperature	40℃; 40℃-120℃ 3℃/min; 120℃-270℃ 20℃/min; 270℃ 3 min
Injection temperature	275℃
Split ratio	2:1

Table 2. IC analysis condition for inorganic anions

Parameters	Cations	Anions
Column	Dionex CS14a (ID 4 × L250 mm)	Dionex AS14 (ID 4 × L 250 mm)
Column Temp	35℃	35℃
Mobile phase	22 mN H_2SO_4	3.5 mmol Na_2CO_3, 1 mmol $NaHCO_3$
Flow rate	1.0 mL/min	1.2 mL/min
Suppressor	Dionex CSRS 4 mm	Dionex ASRS 4 mm
Injection volume	25 μL	25 μL
Run time	25 min	15 min

20 mL를 채워 넣었다.

채취된 액체샘플의 MEA와 유기 분해 생성물은 GC-MS(Agilent, 6890N-5975 GC-MSD)를 사용해 측정하였고, 무기이온 성분은 IC(Dionex, ICS3000)로 분석했다. GC-MS와 IC의 자세한 분석조건은 Table 1과 Table 2에 명시되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CO_2 흡수장치 성능 및 재현성

실험실 규모 이산화탄소 흡수장치의 연속운전의 성능 및 안정성을 확인하기 위해 연속운전과 동일한 조건으로 단기 운전을 5번 반복 수행하였다. 운전 시작 후 1시간 이내에 CO_2 측정값이 안정화되었다. CO_2 측정값이 안정화된 후 1시간 운전할 때 제거효율을 Fig. 2에 나타내었다. 제거효율은 90% 수준에서 약 ±2% 이내의 변동으로 좋은 재현성을 보여주었다. 이는 선행연구에서 보고된 CO_2 제거효율인 90~95% 수준과 유사하였다(Choi et al., 2009; Lin et al., 2010; Arachchige et al., 2012). CO_2 제거효율은 운전 조건에 따라 차이를 나타내게 된다. 일반적으로 가스 유량과 흡수액 순환 속도가 낮으면 CO_2 제거효율이 증가하고, 처리가스의 흡수탑 내부 체류시간의 증가와 재생온도의 증가도 CO_2 제거효율을 증가시킨다.

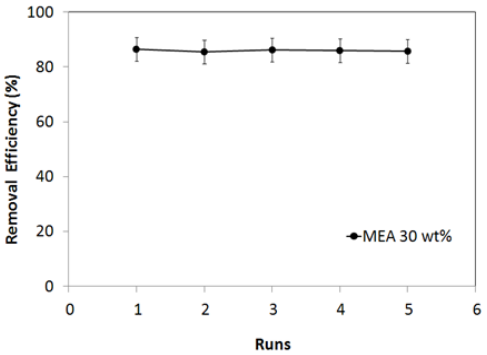

Fig. 2. Reproducibility of CO_2 removal efficiency for short term operation using 30 wt% MEA.

3.2. 장기 운전시 MEA 손실

Fig. 3에 나타낸 것처럼 운전 시작 직후 MEA 농도는 약 300 mg/mL로 측정되었고, CO_2 제거효율은 95%이었다. 1000시간 정도 계속된 장기 연속운전 기간 동안 MEA 농도는 점차 감소하는 경향을 보인다. 이산화탄소 제거효율도 MEA 농도와 거의 유사한 경향을 나타내었다. 운전 초기에 일시적으로 제거효율이 상승한 것은 흡수제의 분해생성물의 영향이나 CO_2 센서의 과대측정에 의한 것으로 추측된다. 5주 후 MEA 농도는 80 mg/mL으로 약 75% 가량 손실이 되었다. 또한 CO_2 제거효율은 65%로 초기에 비해 30% 가량 낮아진 것을 확인할 수 있었다. MEA 농도 감소율과 이산화탄소 제거 효율 감소율의 차이가 있는 것은 MEA가 분해되면서 NH_3와 아민류 같이 CO_2와 반응할 수 있는 질소를 포함한 성분으로 바뀌어 흡수액에 남아 있기 때문인 것으로 생각된다 (Polderman et al., 1955; Lepaumier et al., 2011b; Gouedard et al., 2012; Fredriksen and Jens, 2013).

세정탑에서 MEA 농도도 흡수탑에서 MEA 감소 경향과 비슷하게 나타났으며, 평균 28 mg/mL로 흡수탑에서 초기 농도의 1/10에 해당하는 수치이다. 세정탑에서 검출된 MEA는 흡수탑에서 배출된 MEA에 의한 것이다. 흡수제 및 분해 생성물이 대기로 배출되는 것을 방지하기 위해 세정탑의 설치와 적절한 운전이 필요하다는 것을 의미한다.

연속운전의 후반부에 3일 간격으로 두 차례 정전이 있었지만, Fig. 4에서 확인되는 것처럼 시스템 내부 MEA의 총 질량에는 거의 영향을 주지 않은 것으로 확인되었다. MEA의 총 질량은 흡수탑 후단의 농도와 부피를 곱해 나온 질량과 세정탑 농도와 부피를 곱해 나온 질량의 더한 값이다.

Davis and Rochelle(2009)의 연구에 따르면 MEA의 농도가 8주 후 65%정도 손실된 것을 확인하였다. Table 2에서 확인되듯 다른 연구 결과와 비슷하거나 높은 손실률을 보인다. 조사된 선행 연구는 모두 배치식으로 실험하였다. Davis and Rochelle(2009)과 Zoannou et al.(2013)의 연구는 실험 조건에 따른 아민 손실률과 분해생성물의 종류와 양에 대해 집중적으로 했다. Lepaumier et al.(2011a)의 연구는 MMEA의 손실에 대한 연구를 열적 열화와 산화에 대해 집중적으로 실험하였다. Wang and Jens(2014)의 연구는 AMP와 PZ에 대한 것으로 아민 손실과 산화생성물에 초점을 맞춰 연구하여 CO_2를 주입하지 않고 실험을 진행하였다.

Zoannou et al.(2013)의 연구에 따르면 CO_2 분압을 2배 증가시켰을 때 같은 시간 동안 아민이 1.5배 더 높은 손실률을 보인다. Lepaumier et al.(2011a)의 연구에서는 MMEA에 대해 CO_2 주입 유무에 따른 실험을 했을 때 MMEA 또한 CO_2 분압이 아민 손실률에 기여하는 것으로 확인된다. Davis and Rochelle(2009)의 연구에 따르면 40% MEA수용액과 30% MEA수용액의 손실률을 비교했을 때 MEA 농도가 높을수록 손실률이 높은 것으로 확인된다. 같은 온도에서 실험했을 경우 Zoannou et al.(2013)의 연구와 같이 CO_2 분압을 2배 증가시켰을 때 아민 손실률이 2배 가까이 높아지는 것으로 확인된다. 재생 온도별 실험에서는 CO_2 분압이 0.4 mol 일 때 10

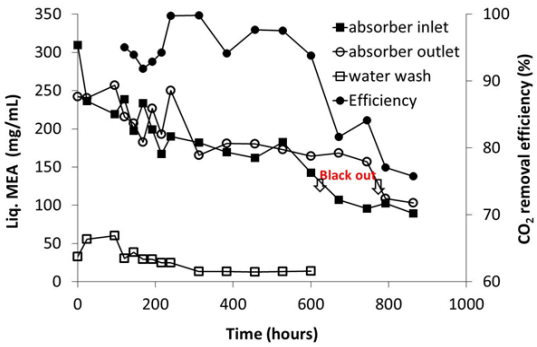

Fig. 3. Temporal profiles of MEA concentration and CO_2 removal efficiency.

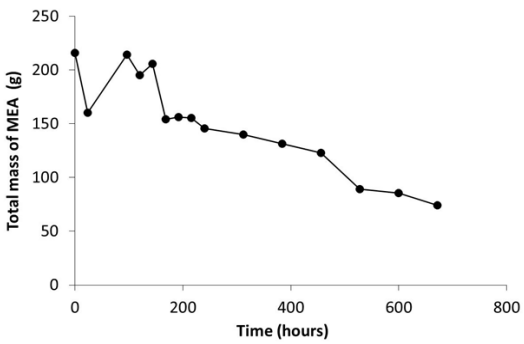

Fig. 4. Temporal profiles of total MEA mass.

Table 3. Literature review on degradation of alkanolamines

Refs	Absorbent (wt %)	Term (wk)	Temp (^oC)	CO_2 (mol/mol MEA)	Reactor type	Loss (%)
Zoannou et al.(2013)	MEA (30)	8	120	0.37	Batch	83
	MEA (30)	8	120	0.19	Batch	57
Davis et al.(2009)	MEA (40)	8		0.4	Batch	48
	MEA (30)	8	135	0.4	Batch	42
	MEA (30)	8	135	0.2	Batch	20
	MEA (30)	8	120	0.4	Batch	9
	MEA (30)	8	100	0.4	Batch	4
Lepaumier et al.(2011a)	MMEA (30)	5	100	-	Batch	10
	MMEA (30)	5	100	0.5	Batch	57
Wang et al.(2014)	AMP (40)	1.5	140	-	Batch	18
	AMP (40)	1.5	100	-	Batch	12
	AMP (40)	1.5	120	-	Batch	14
	AMP (40)	1.5	120	-	Batch	42
	PZ (15)	5.7	100-140	-	Batch	70
	PZ (40)	20	165	-	Batch	4.1

0℃, 120℃, 135℃에서 실험을 했는데 100℃와 120℃에서는 큰 차이가 없고 135℃에서 높은 손실률을 보이는 것으로 보아 아민 손실에 온도가 크게 기여하는 것으로 판단된다. Wang and Jens(2014)의 실험에서는 아민 손실과 산화생성물 관계를 확인하는 데 초점을 두고 실험을 진행했는데, 일정한 산소 분압 조건에서 재생온도가 높을수록 아민손실률이 높은 것을 확인하였다.

3.3. 질소함유 무기 이온 생성

Fig. 5는 대표적인 분해 생성물인 NH_4^+ 이온의 농도 변화를 나타내고 있다. NH_4^+ 이온은 흡수탑 전단과 후단에서 농도가 비슷하였고, NH_4^+ 총 질량은 운전 시작 후 100시간 정도에 최고 30 g까지 증가하였다가 운전이 끝날 때에는 3 g까지 감소하였다. 초기에 증가한 것은 MEA가 분해되면서 축적된 것이고, 운전기간 중 MEA가 지속적으로 감소하고 NH_4^+ 이온은 상평형에 따라 NH_3 가스로 배출되거나 다른 생성물로 전환되기 때문인 것으로 추정된다(Mertens et al., 2013). MEA 총 질량이 약 70% 감소될 때 NH_4^+ 이온은 유사한 수준인 80% 정도 감소하였다. Goff and Rochelle(2004)는 NH_4^+ 이온 농도가 MEA 농도에 따라 증감하는 것으로 보고하였다. 세정탑에서도 흡수탑과 비슷한 경향을 보였지만 농도는 훨씬 낮아서 평균 8 g 수준이었다.

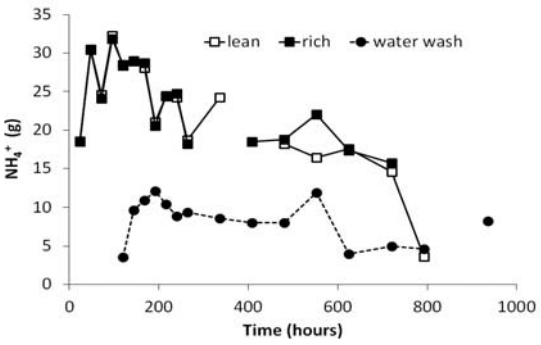

Fig. 5. Temporal profiles of mass of NH_4^+ ion in lean and rich solution and water wash solution.

NO_2^- 이온의 경우 Fig. 6에 나타난 것처럼 전반적으로 흡수탑 전단에 비해 흡수탑 후단에서 농도가 낮았다. 흡수탑 전후단의 평균 질량은 120 mg, 세정탑은 평균 55 mg으로 측정되었다. 농도가 증감을 반복하지만 거의 일정한 수준의 분포를 유지하는 것은 흡수제가 꾸준히 분해되지만 NO_2^- 이온이 중간 물질로 작용하여 생성과 반

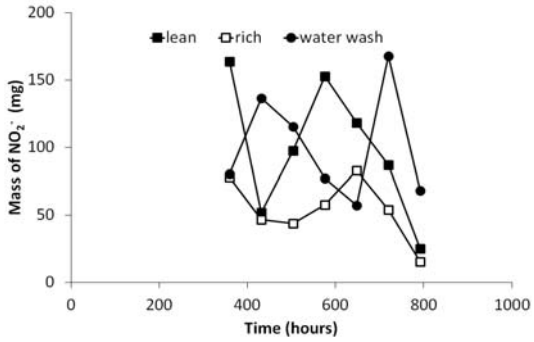

Fig. 6. Temporal profiles of mass of NO_2^- ion in lean and rich solution and water wash solution.

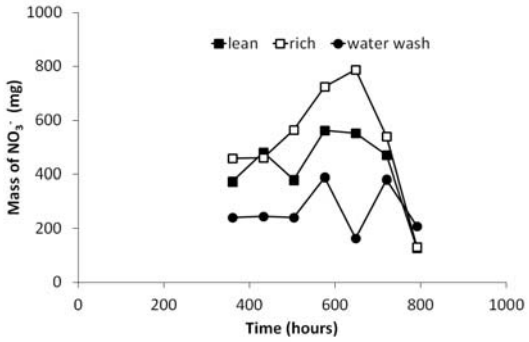

Fig. 7. Temporal profiles of mass of NO_3^- ion in lean and rich solution and water wash solution.

응이 반복되는 것으로 판단된다. 700시간이 지난 후 급격히 감소하는 것은 NH_4^+ 이온처럼 MEA 농도가 감소함에 따라 NO_2^- 이온의 상평형에 따른 NO_2 가스로 배출되는 것과 관련이 있다고 생각된다.

Fig. 7에 나타나듯 NO_3^- 이온은 전반적으로 흡수탑 후단이 전단보다 더 많이 측정되었고, 세정탑은 훨씬 낮은 수준이었다. NO_3^- 이온의 최고 질량은 800 mg으로 NO_2^- 이온에 비해 4배 정도 높은 수준을 보였다. Strazisar et al.(2003)은 재생된 MEA 흡수액을 분석했을 때 NO_3^- 농도가 NO_2^- 농도보다 2배 이상 높은 것을 보고하고 있다. 또한 Dai et al.(2012)의 연구는 세정탑 용액에서 NO_2^- 이온 농도가 NO_3^- 이온보다 8배 이상 높은 것을 보여주고 있다. 이것은 세정탑에서 NO_2^-와 NO_3^- 질량이 비슷한 본 연구 결과와 차이를 보이고 있다. 한편 흡수제가 큰 폭으로 감소한 시점에 NO_3^- 이온 역시 비슷한 경향으로 감소하는 것을 보아 NO_3^- 이온이 MEA 분해반응에 상당히 긴밀히 관여하는 것으로 추측된다.

3.4. 유기 분해 생성물

MEA는 열분해 또는 산화되어 다양한 형태의 유기 생성물을 만든다(Polderman, 1955; Fredriksen and Jens, 2013). 이로 인한 MEA 농도의 감소는 CO_2 제거효율을 낮추고 흡수액 분사 노즐의 막힘 현상 등을 야기할 수 있다. Fig. 8은 본 연구에서 확인된 유기 분해 생성물의 GC-MS 크로마토그램을 보여주고 있다. Ethylamine, N-methylformamide, guanidine, N-methylacetamide

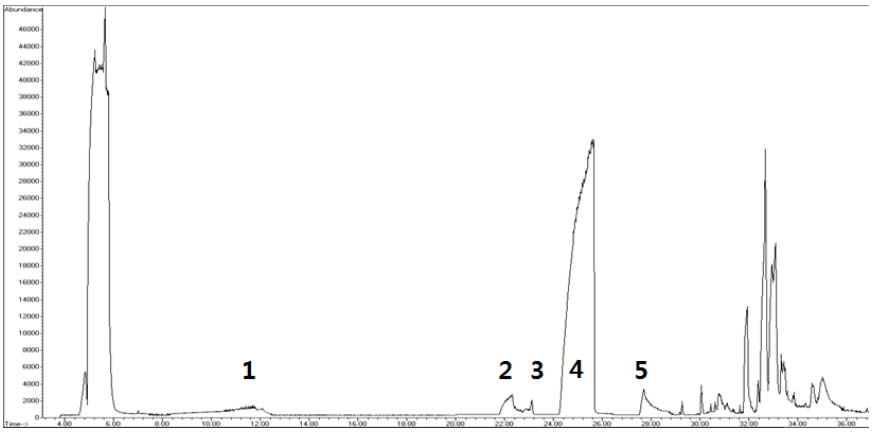

Fig. 8. GC-MS chromatogram for degradation products of MEA. 1. Ethylamine, 2. N-methylformamide, 3. guanidine, 4. triethyleneglycol (internal standard), 5. N-methylacetamide.

로 추정되는 생성물과 함께 다양한 생성물이 검출되었다. 유기 분해 생성물에 대한 확인 및 정량분석은 향후 연구에서 추진할 계획이다.

4. 결 론

CO_2 흡수제의 장기운전시 분해특성을 평가할 수 있는 흡수시스템을 제작하여 운전 성능을 평가하였다. 탄소강과 스테인리스 강으로 동일한 크기(내경 56 mm x 높이 2 m)로 각각 제작된 흡수탑과 재생탑은 흡수와 탈기 층의 높이가 1 m이었다. 30 wt% MEA 수용액을 사용한 1시간 단기운전에서 90±2%의 높은 CO_2 제거효율과 재현성이 나타났다. 이 시스템을 사용하여 대표적인 흡수제인 MEA의 분해특성을 약 1000시간 연속운전을 통해 평가하였다.

선행연구와 같이 MEA는 상당히 빠른 속도로 분해되어 제거되었으며, 이에 따른 이산화탄소 제거효율의 감소가 측정되었다. 흡수액으로 사용한 30% MEA는 1000시간 후에 약 70% 감소했으며, 이산화탄소 제거 효율은 95%에서 65%로 약 30% 감소했다. CO_2 제거효율의 감소폭이 상대적으로 작은 것은 MEA가 분해되면서 NH_3와 아민류 같이 CO_2와 반응할 수 있는 질소를 포함한 성분으로 바뀌어 흡수액에 남아 있기 때문인 것으로 생각된다. 향후 CO_2 흡수장치의 최적 운전을 위해 CO_2 흡수제의 분해 생성물의 CO_2 흡수특성에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

NH_4^+ 이온은 흡수탑 전단과 후단에서 농도가 비슷하였다. 운전 초반에 최고 질량이 30 g까지 증가하였다가 마지막에는 3 g까지 감소하였다. NO_2^- 이온의 양은 흡수탑 전단이 평균 120 mg으로 후단의 55 mg에 비해 높았던 반면 세정탑과 유사한 수준이었다. NO_3^- 이온은 흡수탑 전단과 후단이 비슷한 수준이었고, 세정탑은 상대적으로 상당히 낮았다. 흡수액에 NO_3^- 이온이 NO_2^- 이온에 비해 4배 정도 높은 수준으로 측정되었다. 이들 3가지 질소 함유 이온들은 농도는 MEA 농도에 크게 의존하였고, 이것은 주로 기액 평형에 따른 배출에 의한 것으로 판단된다. NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- 이온이 흡수액에 지속적으로 축적되지 않고 기액평형을 통해 대표적인 대기오염물질인 NH_3와 NOx 형태로 배출되는 것은 대기오염 측면에서 상당히 중요한 의미가 있다. 향후 흡수액에 있는 이온성분과 함께 NH_3와 NOx의 배출에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20142010201810).

REFERENCES

Abdi, M. A., 1997, Purification of partially degraded diethanolamine solutions, Ph. D. Dissertation, University of British columbia, Vancouver, Canada.

Arachchige, U. S. P. R., Mohsin, M., Melaaen, M. C., 2012, Optimized carbon dioxide removal model for gas fired power plant, International Journal of Energy and Environment, 4(1), 39-48.

Bellona, 2009, Amines Used in CO_2 Capture - Health and Environmental Impacts, Bellona Report, Oslo, Norway.

Choi, W. J., Seo, J. B., Jang, S. Y., Jung, J. H., Oh, K. J., 2009, Removal characteristics of CO_2 using aqueous MEA/AMP solutions in the absoption and regeneration process, Jounal of Environmental Sciences, 21(7), 907-913.

Dai, N., Shah, A. D., Hu, L., Plewa, M. J., McKague, B., Mitch, W. A., 2012, Measurement of nitrosamine and nitramine formation from NOx reactions with amines during amine-based carbon dioxide capture for postcombustion carbon sequest -ration, Environmental Sciences & Technology, 46, 9793-9801.

Davis, J., Rochelle, G., 2009, Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions, Energy Procedia, 1, 327-333.

Fredriksen, S. B., Jens, K. J., 2013, Oxidative degradation of aqueous amine solution of MEA, AMP, MDEA, PZ: A review, Energy Procedia, 37, 1770-1777.

Goff, G. S., Rochelle, G. T., 2004, Monoethanolamine degradation: O_2 mass transfer effects under CO_2 capture conditions., Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(20), 6400-6408.

Gouedard, C., Picq, D., Launay, F., Carrette, P. L., 2012, Amine degradation in CO_2 capture. I. A review, International Journal of Greenhouse Gas Control, 10, 244-270.

IEA, 2010, Energy Technology Perspectives 2010 - Scenarios & Strategies to 2050, IEA Publications, 61 2010 14 1P1, Paris, France.

Lepaumier, H., Grimstvedt, A., Vernstad, K., Zahlsen, K., Svendsen, H., 2011a, Degradation of MMEA at absorber and stripper conditions, Chemical Enginee -ring Science, 66, 3491-3498.

Lepaumier, H., Silva, E. F., Einbu, A., Grimstvedt, A., Jacob, N. K., Zahlsen, K., Svendsen, H. F., 2011b, Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments, Energy Procedia, 4, 1652-1659.

Lin, C. C., Lin, Y. H., Tan, C. S., 2010, Evaluation of alkanoamine solutions for carbon dioxide removal in cross-flow rotating packed beds, Journal of Hazardous Materials, 175(1-3), 344-351.

McDonald, J. D., Kracko, D., Doyle-Eisele, M., Garner, C. E., Wegerski, C., Senft, A., Knipping, E., Shaw, S., Rohr, A., 2014, Carbon capture and sequestration: an exploratory inhalation toxicity assessment of amine-trapping solvents and their degradation products, Environmental Science & Technology, 48, 10821-10828.

Mertens, J., Lepaumier, H., Dsagher, D., Thielens, M. L., 2013, Understanding ethanolamine (MEA) and ammonia emissions from amine based post combustion carbon capture: lessons learned from field tests, International Journal of Greenhouse Gas Control, 13, 72-77.

Polderman, L. D., Dillon, C. P., 1955, Why monoeth -anolamine solution breaks down in gas treating service, Proceedings of the Gas Conditioning Conference, 49-56.

Riddar, J. B., 2013, Isocyanates, amines and alkanolamines - sampling, chromatography and detection, Ph.D. Dissertation, Stockholm University, Stockholm, Sweden.

Strazisar, B. R., Anderson, R. R., White, C. M., 2003, Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO_2 Capture Facility, Energy & Fuels, 17, 1034-1039.

Wang, T., Jens, K. J., 2012, Oxidative degradation of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent for postcombustion CO_2 capture, Environmental Science & Technology, 51, 6529-6536.

Wang, T., Jens, K. J., 2014, Oxidative degration of aqueous PZ solution and AMP/PZ blends for post-combustion carbon dioxide capture, International Journal of Greenhouse Gas Control, 24, 98-105.

Zoannou, K. S., Sapsford, D. J., Griffiths, A. J., 2013, Thermal degradation of monoethanolamine and its effect on CO_2 capture capacity, International Journal of Greenhouse Gas Control, 17, 423-430.