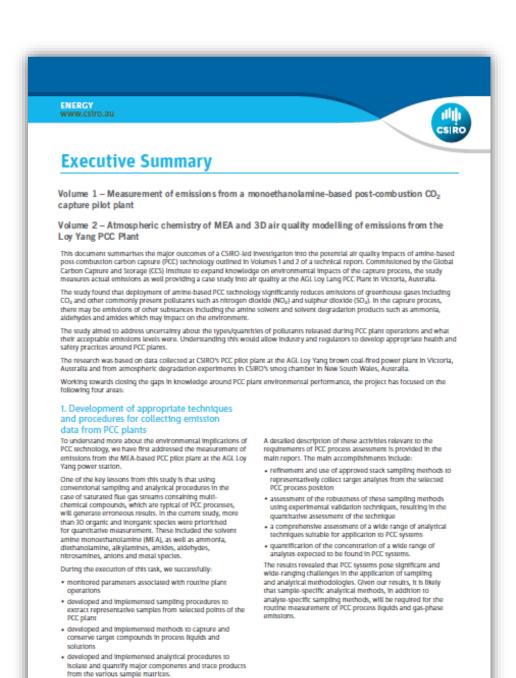
기술실행 보고서

제 1 권 - 모노에탄올아민(monoethanolamine)계 연소 후 CO2 포집 파일럿 플랜트의 배출량 측정

제 2 권 - 모노에탄올아민(이하 MEA)의 대기화학과 Loy Yang 연소 후 이산화탄소 포집 플랜트(이하 PCC)에서 배출된 배기가스의 3D 대기질 모델링



© Global Carbon Capture and Storage Institute Ltd 2015

Unless stated otherwise, copyright to this publication is owned by the Global Carbon Capture and Storage Institute Ltd (Global CCS Institute) or used under license. Apart from any fair dealings for the purpose of study, research, reporting, criticism or review as permitted under the Copyright Act 1968 (Cth), no part may be reproduced by any process without the written permission of the Global CCS Institute.

This work is published by The Global CCS Institute in the interest of knowledge sharing. If any part of this translation is inconsistent with the source, the source shall govern.

본 보고서는 지식공유의 목적으로 글로벌CCS협회에서 발행되었습니다. 원문과 번역본의 상이한 부분이 있다면, 모두 원문이 기준입니다.

기술실행 보고서

제 1 권 – 모노에탄올아민(monoethanolamine)계 연소 후 CO2 포집 파일럿 플랜트의 배 출량 측정

제 2 권 - 모노에탄올아민(이하 MEA)의 대기화학과 Loy Yang 연소 후 이산화탄소 포집 플랜트(이하 PCC)에서 배출된 배기가스의 3D 대기질 모델링

이 문서는 호주연방과학원(이하 CSIRO)이 주도한 아민계 연소 후 이산화탄소포집 기술의 대기질 영향에 대 한 조사의 주요 결과를 요약한 것이다. 포집 공정의 환경 영향에 대한 지식을 확대하기 위하여 국제탄소포 집저장연구소(Global Carbon Capture and Storage Institute: 이하 GCCSI)가 시작한 이 연구는 실제 배출량을 측정하였으며, 호주 빅토리아주에 위치한 AGL의 Loy Lang PCC 플랜트에서 대기질(air quality)에 대한 사례 연구(case study)를 제공하고 있다.

연구의 결과, 아민계 PCC 기술은 CO2와 그 외에 흔하게 발생하는 오염물질(이산화질소(NO2) 및 이산화황 (SO₂) 등)의 배출을 감소시킨다는 사실이 밝혀졌다. 포집 공정에서는 환경에 영향을 줄 수 있는 암모니아, 알데히드, 아미드 같은 용매 분해 생성물과 아민 용매 등이 포함된 다른 성분이 배출될 수 있다.

이 연구는 PCC 플랜트가 운영되는 동안 배출된 오염물질의 종류/양에 대한 불확실성을 해결하고 이 물질들 의 허용 배출 수준이 얼마인지 알아내는 것을 목표로 진행하였으며, 이를 통해 관련 업계와 규제당국은 PCC 플랜트의 건강 및 안전 실무지침을 개발할 수 있게 되었다.

연구는 호주, 빅토리아주에 위치한 AGL Loy Yang 갈탄-화력발전소에 설치된 CSIRO의 PCC 파일럿 플랜트 와 호주 뉴사우스웨일즈에 위치한 CSIRO의 스모그 챔버에서 진행된 대기 중 분해 실험에서 수집된 데이터 를 기반으로 하였다.

본 프로젝트는 PCC 플랜트 환경 성능의 부족한 부분을 보완하기 위한 작업의 일환으로 다음의 4개의 분야 에 집중하고 있다.

절차의 개발

PCC 기술이 환경에 끼치는 영향에 대하여 좀 더 알 아내기 위하여, 우선 AGL Iol Yang 발전소의 MEA 기 반 PCC 파일럿 플랜트에서 배기가스 측정을 실시하 였다.

이 연구에서 얻은 중요한 교훈 중 하나는, PCC 공정 에서 일반적으로 발생하는 다수의 화학물질을 함유 한 포화된 연도가스(flue gas) 스트림의 경우에 기존 의 샘플링 및 분석 절차를 사용하는 것이 잘못된 결 과를 만들어낸다는 사실이었다. 최근 연구에서는 우 선적으로 30개 이상의 유기오염물질 및 무기오염물 질에 대한 양적 측정이 실시되었다. 이 물질에는 아 민 용매인 모노에탄올아민(MEA)를 비롯하여 암모니 아, 디에탄올아민, 알킬아민, 아미드, 알데히드, 니트 로사민, 음이온 및 금속성분이 포함되었다.

이 작업을 수행하는 동안 아래와 같은 작업을 성공 적으로 수행하였다:

- 정기적인 플랜트 가동과 관련된 파라미터를 모니터 링하였다.
- PCC 플랜트의 선택 지점으로부터 대표 표본을 추 출하기 위한 샘플링 절차를 개발 및 실행하였다.
- 공정 액체 및 용액에서 목표 화합물을 포집하고 보 존하는 방법을 개발하고 실행하였다.

1. PCC 플랜트 배출 데이터 수집을 위한 방법과 • 주요 성분을 분리하고 측정하며, 다양한 샘플 매트 릭스(sample matrices)로부터 생성물을 추적하기 위 한 분석 절차를 개발하고 실행하였다.

> PCC 공정 평가에 필요한 조건과 관련된 활동들에 대해 보다 자세한 설명은 주보고서에서 제공된다. 이 작업의 주요 성과는 다음과 같다

- 선택된 PCC 공정 포지션으로부터 목표한 분석물 질(analyte)을 수집하기 위한 공인된 스택 샘플링 (Stack sampling: 굴뚝가스 샘플링) 기법의 개선 및 사용
- 실험적 검증 기법을 사용하여 상기 샘플링 방식의 안정성(robustness)의 평가와 이에 따른 샘플링 방 식의 정량적 평가
- PCC 시스템에 적용하기에 적합한 다양한 분석 기 법의 종합적인 평가
- PCC 시스템 안에서 발견될 것으로 예상되는 다양 한 분석물질(analyte)의 농도를 측정

그 결과 PCC 시스템은 샘플링 및 분석 방법을 적용 할 때 다양하고 심각한 어려움을 겪고 있음이 드러 났다. 이러한 결과를 고려할 때 PCC 공정 액체 및 기체상 배출의 정기적 측정을 위하여 분석물질-특정 적 표본수집 방법(analyte-specific sampling methods)뿐만 아니라. 표본-특정적 분석 방법 (sample-specific analytical methods)이 필요하게 될 것이다.

2. 선택된 용매의 대기 중 분해를 설명하는 적절 3. 주요 오염물질의 지상 농도와 환경내의 거동 한 화학적 메커니즘의 개발

일단 대기 중으로 배출되면 아민과 그것의 분해 생 성물은 2차 오염물질을 생산하는 복잡하고 비선형적 인 화학 반응을 겪게 된다. 질소산화물(NOx)과 그 외의 휘발성 유기 화합물(이하 VOC)이 존재할 때, 배출원에서는 아민이 라디칼과 반응하여 포름알데히 드 같은 2차 생성물을 생성하거나 수상(water phase: 물방울)또는 입자상 물질로 나뉠 것이다. 또한 아민 배출은 오존 알데히드, 유기 에어로졸과 같은 2차 오 염물질의 형성과정을 변화시킬 것이다.

배출의 영향을 정확히 예측하고 측정하기 위해서는 대기 중에서의 아민의 산화를 설명하는 화학적 메커 니즘이 필요하다. 이러한 메커니즘은 관련 오염물질 의 지상 농도를 예측하기 위한 대기질 모델 안에 포 함될 수 있다.

아민의 광산화에 대한 본 연구는 CSIRO의 스모그 챔버를 사용하여 실행되었다. 이 스모그 챔버 실험은 MEA의 대기 중 분해를 설명하는 화학적 메커니즘을 만들거나, 기존 매커니즘을 변경하기 위해 사용되었 다. 이 분야에서 이전에 발표된 결과와는 달리, 이번 연구에서 수행된 실험에는 다른 반응성 VOC들이 추 가적으로 포함되었다. 이러한 VOC의 포함을 통하여 라디칼과 반응하기도 하는 다른 유기화합물이 존재 할 때의 아민의 분해를 고려하게 된다.

이 실험은 MEA가 다른 오염물질뿐만 아니라 오존 및 2차 유기 에어로졸을 생성할 수 있는 광화학 전 구체(photochemical precursor)라는 것을 보여주었다. 이러한 2차 오염물질의 생성은 공기 덩어리 안에 들 어있는 NOx 및 다른 VOC의 양에 따라 조절된다.

NOx와 VOC가 존재하는 곳에서 MEA를 사용한 스모 그 챔버 실험은 광화학적 반응을 통하여 많은 양의 에어로졸과 보통 정도의 암모니아를 생성하였다. 이 실험에서는 특정 조건 하에서 가능한 NOx-싱크(흡 수)가 눈에 띄었으며, 이것은 VOC가 존재하지 않는 MEA 실험에서는 드러나지 않았다.

이 연구를 통해 MEA의 대기 중 분해를 설명하는 화 학적 매커니즘을 개발하였고, 이것을 대기질 모델링 에 사용할 수 있는 다른 불완전한 메커니즘(semidetailed mechanisms)과 통합하였다.

을 예측하였다.

대기 오염은 동적인 대기 안에서 지속적으로 복잡한 화학반응을 겪는다.

이 연구가 진행되는 동안 개발된 능력의 적용을 실 제로 증명하기 위하여, 우리는 AGL Loy Yang 발전소 의 PCC시설의 개조를 통해 가능한 대기오염물질의 변화를 조사하였다. 이 시나리오는 CSIRO의 대기 중 배기가스 기상학적/화학적 운반 모델링 시스템을 사용하여 시뮬레이트(모의실험)되었으며, 주보고서에 서 논의된 파일럿 플랜트의 운전 특성 및 화학적 변 환 메커니즘 개발을 기반으로 실시되었다.

이 시스템은 라트로브 밸리(Latrobe Valley) 안의 대 기 특성을 시뮬레이트하였고, 더 나아가 관련 오염물 질의 배출원(source), 흡수(sink) 및 운반(transport) 특성도 시뮬레이트하였다. 이 모의실험은 라트로브 내의 공기오염물질의 배출과 (precursor)을 검사하고, 호주의 멜버른(Melbourne)과 질롱(Geelong)을 에워싸고 있는 라트로브 밸리와 포 트 필립(Port Phillip) 지역의 대기분수계(airshed) 사이 의 대기 교환도 검사하기 위하여 마련되었다.

포트 필립 지역으로부터 운반된 공기는 라트로브 밸 리를 도시의 오염물질로 가득 채울 수 있다. 이는 계 곡의 대기와 섞여 대기의 특성을 변화시키게 된다. 마찬가지로 라트로브 밸리로부터 포트 필립 지역으 로 운반되는 공기는 PCC에 의해 생성된 오염물질에 노출되는 인구의 규모를 크게 증가시킬 수 있다.

이 모델링 시스템은 한달(2005년 3월)간의 기간을 시뮬레이트하는데 사용되었다. 이 한 달의 기간은 다음에 근거하여 선택되었다.

- 적정 수준의 대기 화학 조성
- 라트로브 밸리 및 포트 필립 지역의 대기분수계 (airsheds) 사이의 대기의 교환
- 산불 연기의 영향
- 상승되는 플룸(발전소에서 나오는 연기)을 지표면 으로 빠르게 혼합하기에 적합한 대류 조건

한 달이라는 기간은 만성적인 건강 문제를 야기할 수도 있는 장기적인 오염물질 누적을 평가하기에는 비교적 짧은 기간이지만, PCC 설비를 평가하기 위해 사용될 방법을 설명하기에는 적합하다. 선택된 달에 는 잡목림의 산불(bushfire)이 일어나는 기간과 높은 대기오염 현상이 발생하기 좋은 기상학적 조건을 지 닌 기간이 포함되어 있다.

기존 오존의 섭동(perturbation)은 발전소의 NOx 배출을 통해 일어났기 때문에, 모델링된 기간 동안의 빅토리아 지역 내 최대 오존량에 대한 AGL Loy Yang의 통상적인 기여도에 PCC 설비는 거의 영향을 끼치지 않았다. PCC를 가동하는 시나리오에서 NOx 배출이 10% 미만으로 변동됨에 따라 오존에 대한 영향도 미미하였다.

또한 MEA와 반응물질인 니트로사민(nitrosamine)과 니트라민(nitramine)의 지상 농도도 매우 작게 모델링되었다. PCC 플랜트로부터 나올 것으로 예상되는흥미로운 오염물질인 니트로사민과 니트라민의 예상농도는 이러한 등급의 화합물에 대하여 현재 논의된배출기준량보다 훨씬 더 적었다.

이 결과는 배출원(source) 조건의 강한 함수관계가될 것으로 보인다. 예를 들면 일차 오염물질은 배출율(emission rate)과 선형적 종속관계를 나타내었고, 굴뚝 높이에서는 기하급수적 종속관계를 나타내었다. 부양성이 적은 플룸(연기)으로 배출되거나 더 낮은 높이에서 배출되는 증가된 PCC 공정의 배출물질은 지상에서 더욱 큰 영향을 초래할 수 있다. MEA의 배출이 자릿수 단위로 크게 증가된 민감도 분석에서는 MEA의 예상 지상 농도가 대략 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 니트로사민과 니트라민 같은 2차반응물질은 선형적인 증가에 미치지 못하는 좀더 적은 증가를 보여주었다. 그 이유는 아마도 히드록실라디칼(수산기)의 가용성 및 환경적 조건 등의 요소때문에 생산율(production rates)이 제한되기 때문으로보인다.

이 실험과는 다른 플랜트 배출조건과 환경을 가진 타 지역 아민-기반 PCC 플랜트에 대해서 이러한 실 험결과가 일반화될 수는 없음에 주의할 필요가 있다. 각각의 플랜트는 아래 제시된 체계에 설명된 바와 같이 서로 다른 방식으로 취급되어야 한다.

4. 미래의 성공적인 PCC 상용화를 위하여 PCC 배출의 평가를 위한 보편적인 체계를 개발

현재의 프로젝트에서 얻은 결과는 ANLEC(Australian National Low Emission Coal R&D)를 통해 지원받은 유사한 프로젝트에서 얻은 결과를 보완하였다. 이 두 프로젝트의 통합된 결과는 아민-기반 PCC 플랜트에서 나온 배출물질의 환경 영향을 평가하기 위한 보편화된 체계를 수립하는 것이 가능하도록 만들었다.

이 체계는 플랜트로부터 데이터를 수집하기 위해 필요한 안정적인 접근방식을 설명해준다. 수집된 데이터는 엔지니어들이 공정 운전 조건을 최적화하기 위해 사용하거나, 규제기관이 플랜트 배출량이 환경적인 안전 기준을 초과하지 않도록 규제하기 위해 사용할 수 있다.

각 지역의 대기질 모델링 프로젝트는 MEA 대기 중 분해를 위해 우리가 개발한 화학적 메커니즘을 사용 하여 PCC 배출의 환경 영향을 조사할 수 있다. 그리 고 지상의 오염 물질 농도를 예측하여 이에 상응하 는 건강 및 환경 위험 평가가 수행되도록 할 수 있 다.

- 이 체계의 제시된 개요는 다음과 같다.
- 1. 선택된 아민 용매는 PCC 플랜트에서의 대규모로 사용하기 전에 그것이 분해 생성물을 형성할 가능성을 차단해야 한다. 이러한 절차는 CO_2 포집을 위한 파일럿 플랜트 또는 산업용 플랜트에서 용매(solvent)가 사용될 경우 만들어질 수 있는 모든 독성 물질 또는 발암성 물질 형성에 대한 정보를 제공하여 준다
- 2. PCC플랜트의 운영이 이루어지는 동안 플랜트를 빠져나는 오염물질농도에 대한 자료를 수집하는 것이 중요하다. 플랜트의 여러 부분에서 오염물질농도의 정보를 수집하기 위해서, 이 프로젝트에서 사용된 것과 같은 인증 받은 샘플링 및 분석 기법이 선택되고 보급되어야 한다.
- 3. 아민의 대기 화학 조사를 MEA보다 장래가 더 유 망한 PCC에서 사용할 다른 용매로 확대시키는 것은 매우 중요하다.
- 4. 선택된 용매에 대한 대기 화학적 메커니즘을 사용하는 대기질 모델링을 실행함으로써 오염물질농도 및 인구에 대한 노출을 평가한다. 이것은 모노에탄올 아민(MEA)를 사용하여 운영되는 PCC 플랜트에 대한 이번 프로젝트에서 조사되었다.
- 5. PCC 관련 오염물질에 대한 추가적인 통제와 배출 제한이 필요한지를 확인한다.
- 6. 대중을 비롯하여 관련된 모든 단체에게 결과를 전 달한다.
- 이 체계의 적용은 플랜트의 환경적인 부분을 운영하고, 검증하고, 감시하고, 평가하는 것에 관련된 모든 단체에게 사용자가 정보를 제공할 수 있도록 만들어

주요 연구결과의 요약

이 연구의 결과는 연소후 포집의 개발과 더 보편적으로는 CCS의 개발에서 있어서 중요한 발판이 될 것이다. 이 연구는 아민 배출의 문제에 관련된 긍정적인 결과를 제공할 뿐만 아니라, 전세계의 탄소포집 플랜트에서 나오는 배출물질을 측정하기 위해 사용할 수 있는 안정적인 샘플링 및 분석 방법을 확립하였다. 실험과 수 치모델링을 통해 생산된 데이터를 바탕으로, 주요 연구결과는 다음과 같이 요약되었다.

배출될 수 있는 물질은 무엇인가?

- 공학적인 제어 방법이 사용되지 확산은 무엇인가? 않으면 MEA, 암모니아, 아세트알 • 스모그 챔버 실험을 통해 포집 데히드, 아세톤, 포름알데히드가 과정에서 여러 가지 화합물의 형 산이 크다.
- 트라민의 배출된 정도는 무시할만 수도 있다. 한 수준이었고 건강에 악영향을 주거나 현재의 대기질 기준을 초 과할 가능성은 극히 적었다.
- 아민 플랜트 유래의 오염물질 배 출에도 불구하고, 연소후 포집시설 이 갖춰진 발전소에서 나온 연도 가스(flue gas)는 이 기술이 적용 되지 않은 플랜트보다 더 적은 수 준의 오염을 배출하는 더욱 깨끗 한 시설이 될 것으로 기대된다. 또 한 연도 가스로부터 CO2를 제거하 는 공정은 다른 일반적인 오염물 질들을 크게 감소시킬 것이다.

식을 얻었다.

배출물질의 형성 메커니즘과 대기 어떠한 방법으로 배출을 제어하는 가?

• 현재의 대기질 기준/지침을 준수 할 수 있도록 적절한 공학적 통제 탄소포집 공정으로부터 배출될 공 성 메커니즘에 대한 심도 깊은 지 수단을 사용하여 배출을 제거, 최 소화, 통제할 수 있다.

• Loy Yang PCC의 가동 중에 발 또한 여려가지 기후 조건과 대기 적당한 엔지니어링 방법을 준비함 암성이 의심되는 니트로사민과 니 질 조건에서 대기 확산을 밝혀낼 으로써 다양한 대기질 기준/지침 에 명시된 한도 아래로 배출량을 유지할 수 있으며, 이를 통해 플랜 트의 배출이 환경에 최소한의 영 향을 끼치도록 할 수 있다.

연락처

전화: 1300 363 400

+613 9545 2176

e메일: enquiries@csiro.au 웹사이트: wwww.csiro.au

CSIRO에 대하여

호주는 과학과 혁신에 미래를 걸었습니다. 호주의 국 립 과학 연구소인 CSIRO는 아이디어와 과학기술 그 리고 번영, 성장, 건강, 지속가능성을 만들어내는 기 술의 원천입니다. CSIRO는 호주 정부, 산업, 비즈니 스 그리고 지역사회를 위하여 봉사하고 있습니다.