

아민계 연소 후 포집 플랜트의 공정 모델링



Australian National Low Emissions Coal
Research and Development

Project:
**Environmental Impacts of Amine-based CO₂ Post
Combustion Capture (PCC) Process**

**Activity 3: Process Modelling for Amine-based Post-
Combustion Capture Plant**

Deliverable 3.2 Progress Report

Revision	Description	Issue Date
01	Draft	January 2012
02	Revision	April 2012
03	Revision 2	June 2012

www.csiro.au

Prepared by
CSIRO – Advanced Coal Technology Portfolio



프로젝트 팀

Do Thong
Narendra Dave
Paul Feron
Merched Azzi

문의

Merched Azzi
CSIRO Energy Technology
+61 2 94905307
Merched.azzi@csiro.au

저작권 및 면책조항

모든 권리는 © 2012 CSIRO 법이 허용하는 범위 내에서 보유되며 저작권이 적용되는 이 발행물의 어떤 부분도 CSIRO의 서면 허가 없이는 어떤 형태·수단으로도 복제, 혹은 복사될 수 없다.

주요 면책조항

CSIRO는 이 발행물에 포함된 정보가 과학적 연구에 근거한 일반 진술로 구성되어 있음을 밝힌다. 독자가 주지해야 할 사항은 이 정보가 완전하지 않을 수 있거나 어떤 특정한 상황에서 사용될 수 없을 수도 있다는 것이다. 사전에 전문적·과학적·기술적인 자문을 구하지 않고 이 정보에 의존하거나, 이 정보에 기초해서 조치를 취해서는 아니 된다. 법이 허용하는 범위 내에서 CSIRO (직원 및 컨설턴트 포함)는 모든 결과에 대해 어느 누구에 대한 어떠한 책임도 지지 않으며, 이는 이 발행물 (일부나 전부) 및 이에 포함된 정보나 자료를 사용함으로써 직·간접적으로 발생하는 모든 손실, 손상, 비용, 지출 및 이에 국한되지 않는 기타 보상을 포함한다.

감사의 글

저자 일동은 호주 국립 저탄소 연구 및 개발 (ANLEC R&D)을 통해 제공된 재정 지원에 대해 감사를 표합니다. ANLEC R&D는 Australian Coal Association Low Emissions Technology Limited 및 호주 정부의 청정에너지 사업을 통해 지원됩니다.

저자들은 건설적이고 상세한 의견을 제공하여 이 보고의 질을 향상시킨 Barry Hopper에 대해서도 감사 드립니다. 저자들은 또한, CSIRO 도서관 서비스 직원들의 협력과 지대한 노력에도 감사의 마음을 전합니다.



요약

본 보고서에서는 MEA, MDEA, AMP, PZ 및 이들의 선택적 조합으로 구성된 열산화 분해산물의 형성에 관한 과학적 문헌이 검토되었다. 이 분야에서 전체적으로 활발한 활동이 있었음에도 불구하고, 아민 용액의 분해에 대한 완전한 특성 표기 및 수량화를 위해 수행된 실험 작업의 양 및 그 결과들은, 용액 분해산물의 예상 대기 배출량에 비추어 볼 때, 산업 규모의 아민 기반 연소 후 포집 플랜트에 적용되는 양이, 사전에 예상했던 것보다 훨씬 미치지 못하는 것으로 나타났다.

보고된 반응 조건 및 적용된 분석 방법의 광범위한 보급은 실험실과 파일럿 플랜트 기반의 분해 연구에 대한 직접적인 비교를 어렵게 만드는 원인이 된다. 그럼에도 불구하고 실험 연구, 파일럿 플랜트 규모 실험, 그리고 아민 용액의 분해에 관해 여러 상업 기술 판매업체가 제공하는 공개된 기술 정보로부터 분명하게 알 수 있는 것은, 이들 용액이 연소 후 CO₂ 포집의 산업 환경에서 가장 확실하게 열산화 분해를 통과한다는 점이다. 분해의 범위 및 형성된 분해 산물의 유형은 아민 구조 및 공정의 운영 상태에 따라 달라진다. 이들 조건 중에서 아민의 농도, 아민의 CO₂ 로딩, 흡수기 반응 온도, 용액 축열 장치 온도, 그리고 연도가스 내의 산소, SOX, NOX 및 부유성 고형물의 양, 부유성 고형물의 구성 (Fe, Ni, V, P, Cr, CO 등), 그리고 분해를 위한 플랜트 장비 건설 자재의 축매 효과 등이 이 글에서 부각될 것이다. 공정 통제 및 용액 재생 횟수 등 플랜트 운영 작업 또한, 용액 분해 범위 및 형성된 분해산물의 유형을 결정할 것이다.

일반적으로 아민 용액의 잠재적 분해산물 (열산화 분해의 조합)은 다음 중 하나 이상의 항목에 해당될 가능성이 있다.

암모니아, 제 1아민 / 알카놀아민, 제 2아민 / 알카놀아민, 제 3아민 / 알카놀아민, 알데히드류 (포름알데히드, 아세트알데히드), 카르본 산염, 아마이드, 피페라진, 피페라지논, 니트로사민, 이미다졸리돈, N, N-분포 우레아 및 니트라민. 지속적인 연구에 의해 추가 산물이 확인될 시, 기타 화합물이 이 목록에 추가될 수 있다.

이들 분해산물의 정확한 화학 구조는 원 아민 (parent amine)과 이에 따른 분해 반응 경로에 달려 있다.

수많은 파일럿 플랜트 규모의 CO₂ 포집 캠페인이 전 세계에서 진행되고 있지만 플랜트 내 분해산물의 형성과 이들 산물의 대기 배출을 완전하게 설명하는 플랜트 관련 재료 균형에 대한 연구는 지금까지 단 한 건도 없었다. 그럼에도 불구하고 이들 캠페인은 아래사항에 대해 확인한다.

- a) 여러 연구 단체가 지금까지 실험실 연구에서 확인한 것보다 많은 양의 분해산물이 산업 플랜트 환경에서 형성되었다.
- b) 산업 환경에서는 열화 분해보다 산화 분해가 용액 분해에 전체적으로 더 많이 기여한다.
- c) 열 안정성 염 및 열화 분해 아민 산물의 증기 단계에서의 대기 배출은 최저 수치이며 우려할 정도가 아닌 것으로 보인다.
- d) 캐나다의 Boundary Dam 및 ITC 파일럿 플랜트 모두에서 MEA /MDEA 캠페인 중 1, 2, 3, 6-테트라히드로-1-니트로소피리딘의 형성과 검출을 확인한 이래, 산업 플랜트 환경에서의 니트로소기 화합물 형성이 실현되었다. 주목할 사항은 Boundary Dam 파일럿 플랜트는 원래 Union Carbide가 건설했고 이후 Fluor Ltd가 Fluor Econamine 기술을 기반으로 SaskPower를 위해 보수했으며, 두 건의 아민 캠페인을 위해 특허 부식 방지제를 사용했다는 것이다. 이에 따라 캘리포니아 트로나의 Kerr-McGee/ABB Lumus 기술 기반의 연소 후 CO₂ 포집 플랜트에서 묶은

아민 용액의 니트로사민이 검출됐다. Strazisar et al 2003에서 이들 복합물은 mL 당 2.91 μmol 용액까지 형성되었을 수도 있다고 주장한 것은 정확했다. Trona 플랜트에서도 묽은 아민 (MEA) 농도가 20% w/w 미만인데도 불구하고 특허 부식 방지제를 사용한다는 점이 주목할 만하다.

e) 현재 권장되고 있으며 연소 후 CO₂ 포집을 위해 상업적 기술 판매업체가 사용할 가능성이 있는 부식 방지제는 용액 분해 촉매로 작용될 수도 있다. 구리, 바나듐, 코발트 그리고 감소 중인 가스 가공 산업의 환경에 사용된 기타 금속을 포함한 부식 방지제가 연소 후 포집 산화 환경에서의 용액 분해를 위한 촉매임은 확실하다. Rochelle 외 연구진은 용액 분해 실험실 연구를 통해 이를 확정했다.

f) 흡수기의 세정 탑 하단은 CO₂ 포집 플랜트로부터 다양한 아민 용액 및 이들의 휘발성 분해 산물의 대기 방출을 통제하는데 있어 중요한 역할을 한다. AspenPlus 가상시뮬레이션 결과가 분명하게 시사하는 것은 세정 탑 수행이 주변 상황에 특히 냉각수 온도에 영향을 받는다는 것이다. 가능한 낮은 온도에서 이 탑을 운영할 경우 휘발성 분해 산물의 방출을 상당히 감소시킬 수 있다. 흡수기의 내부 냉각 혹은 CO₂ 연도 가스 물 세정 이전에 흡수기의 압축가능 종류의 하단 (리플렉스 콘덴서 사용) 분리 등 기타 가공 혹은 장비 수행 개선책이 대기 방출 감소에 확실히 도움이 될 것임은 자명한 일이다.

캘리포니아주 트로나의 포집 플랜트 운영 수행에 관한 발행 정보와 MHI Ltd의 기술 관련 정보가 분명하게 명시하는 것은 연도 가스 불순물 즉, 부유성 고형물, SOX 및 NOX가 용액 분해 및 아민 용액의 대기 방출에 상당한 기여를 한다는 것이다. 사실 MHI 데이터에서는 흡입기 주입구의 SOX 함량을 3 ppmv에서 1 ppmv으로 감소함으로써 KS-1 및 MEA 용액의 대기 방출을 반 이상으로 줄임을 명확하게 보여준다. 더 나아가 최근 발행된 MHI의 정보에는 CO₂의 협소한 배기 흐름의 에어로졸 형성을 제거하기 위해서는, 흡입기 주입구의 연도 가스 SOX 함량이 0.1 ppmv 미만이어야 함을 언급한다. 마찬가지로 흡입기의 침전물 형성, 거품 및 범람을 피하고 용액의 금속 촉매 분해를 줄이기 위해서는 묽은 아민 용액의 미립자 레벨이 무게가 1 ppm 초과가 되지 않아야 한다. 이 모든 것이 의미하는 바는 높은 효율, 최저 용액 분해 및 최저 대기 방출을 가진 CO₂ 흡수/분리 시스템의 안정된 수행을 위해서는 연소 후 CO₂ 포집 플랜트의 물 세정 탑과 직접 접촉 냉각기가 효과적으로 작동되어야 한다는 것이다. 이는 호주 상황에서 특히 중요한데 호주의 발전소가 de-SOX 및 de-NOX 시스템을 보유하지 않기 때문이다.

환경적으로 최소한의 부정적 영향 하의 아민 기반 연소 후 포집을 위한 아민 용액의 선택이라는 관점에서 볼 때 아래 지침을 주목할 필요가 있다.

- i. 제 2 아민은 가장 높은 니트로사민 형성 위험이 있으며 제 3 아민이 그 다음으로 높다. 제 1 아민은 가장 낮은 니트로사민 형성 위험을 가진다.
 - ii. 모든 것이 동일할 경우, 낮은 증기 압력의 용액이 높은 증기 압력 용액보다 더 안전하다.
 - iii. 모든 것이 동일할 경우, 분해에 견디는 더 안정된 용액이 덜 안정된 것보다 더 안전하다. 이는 더 안정된 용액이 분해 산물의 방출이 더 낮기 때문이다.
- 상기 지침을 사용할 때 이 보고서에서 고려된 아민 용액은 아래와 같이 최대 부정적인 영향에서 최소의 부정적 영향 순으로 등급이 매겨질 수가 있다.

PZ > AMP > MEA > MDEA



세계 여러 지역에서 진행되는 파일럿 플랜트 프로그램의 발행물에서 볼 수 있는 것은 흡수기의 주입구 및 배출구에서 가스 및 액체 흐름, 분리기, 흡수기 및 스트리퍼의 물 세정 탑 하단의 특성 표시 및 수량화가 완전히 파악되지 않았다는 것이다. 이 단계에서 아민 소비에 관해 물질 균형 근접을 시도한 파일럿 플랜트 기반 분해 연구 (RWE/LINDE/BASF Nideraußem Pilot Plant, 9.3조)가 유일하게 하나 있었는데 분해 산물의 형성과 물질 균형에서 이들의 대기 방출의 형성을 포함했다. 그러나 불행히도 이 물질 균형은 용납될만한 정확성에 근접하지 않으며 더구나 액체 국면의 방출이 수량화되지 않았다.

지적할 사항은 상기 연구가 유럽의 갈탄 화력 발전소에서 수행되지 않았다는 것인데 유럽에서는 석탄 기반 발전소가 최신 de-SOX, de-NOX 및 호주 석탄 화력 발전소에 적용되지 않는 분진 여과 시스템을 갖추고 있다. 따라서, 호주 석탄 화력 발전소에 연계된 연소 후 CO2 포집 플랜트로부터의 용액 분해 및 대기 배가스를 예상하기 위한 유럽의 용액 분해 연구를 사용하기 이전에 고려되어야 할 연도 가스 상태에 강력한 변수가 있다. 유럽의 여름과 겨울 시즌을 위한 주위 조건은 내륙과 해변 지역 모두 호주의 주위 조건과 판이하다. 따라서, 물 세정 탑의 수행에 대한 주위 조건의 영향은 호주 환경에서 유럽 연구를 활용할 때도 고려되어야 한다.

호주의 연도 가스 상태 및 주위 조건이 이에 상응하는 유럽 혹은 미국/캐나다 상황과 상이하기 때문에 직접 접촉 냉각기 (DCC) 및 흡수기와 분리기의 물 세정 탑 하단 모두 이에 맞게 설계되어야 할 것이다. 질소 산화물의 제거뿐만 아니라 연도 가스 탈황화가 호주의 연소 후 포집 플랜트를 위해 DCC 탑 자체에서 수행될 수 있다면 더욱 바람직하게 될 것이다. 이는 호주 석탄 화력 발전소의 CO2 포집 비용을 감소시킬 가능성을 지니며 순수 발전소 효율성에 대한 긍정적 영향도 가지게 된다.

상기 발견 사항에 기초하여 차후 과업 프로그램은 아래를 포함해야 할 것이다.

- I. 플랜트의 유입 및 배출 흐름 주위에 폐쇄 시스템의 물질 균형을 수반하는 호주의 파일럿 플랜트 스케일의 CO2 포집 플랜트에서 가스 및 액체 흐름 모두에 아민의 분해 산물의 완전한 특성 표시 및 수량화. 이 파일럿 플랜트는 현재 운영되는 산업 스케일의 연소 후 CO2 포집 플랜트의 대표격인 가스-액체 흐름 시스템에서 안정된 상태로 운영될 것이 기대된다.
- II. 아민 용액의 연도 가스 불순물의 부정적 영향을 최소화하고 그 다음에 아민 용액의 대기 방출 및 이들의 분해 산물의 최소화를 위해 호주 파일럿 플랜트 스케일에서 흡수기 및 분리기의 DCC 탑과 물 세정 탑 하단 주위의 과정 개선.
- III. 호주의 기존 혹은 석탄 발전소에 연계된 완전한 스케일의 아민 용액 기반 연소 후 포집 플랜트로부터 예상되는 대기 방출 예상 능력을 향상하기 위해 상기 I, II 단계를 통해 관찰된 용액 분해 동태 및 분해 산물의 결과를 설명 첫 번째 원칙 (예: 분자 모델링 원칙 이용)에서 상향 접근법 수학적 모델로 개발.