

이산화탄소 아민계 흡수제의 열화특성에 관한 실험

현주수, 한근희, 남성찬, 엄희문¹, 민병무*
한국에너지기술연구원 화석에너지환경연구부, ¹한전전력연구원
(hjs1261@kier.re.kr*)

The Degradation of Characteristics for CO₂ Absorbent

Hyun Ju-Soo, Han Keun-Hee, Nam Sung-Chan, Eum Hee-Moon¹,
Min Byoung-Moo*

Department of Fossil Energy & Environment Research, Korea Institute of Energy
Research, ¹Korea Electric Power Research Institute
(hjs1261@kier.re.kr*)

서 론

연소배가스 또는 공정 배출가스로부터 유해성분을 분리하기 위하여 적용할 수 있는 기술은 흡수분리법, 흡착분리법, 막분리법 및 침냉법으로 구분된다. 흡수분리법은 처리용량이 크고 기술의 신뢰성이 높아 지구온난화현상의 주요인이 되는 연소배가스중의 CO₂ 분리제거기술로 적용 가능성이 가장 큰 기술로 평가되고 있다.

흡수분리기술은 흡수제, 공정최적화 및 설계기술의 3개 분야로 구분되며, 우선적으로 추진되어야 핵심적인 요소기술은 흡수제 개발 분야이다.

흡수제로 알칼놀 아민과 연소배가스와의 반응 공정에서 아민과 이산화탄소와의 반응 외에 기타 산성가스(SO₂, NO_x)와 과잉산소(O₂)는 흡수제의 재생 성능저하와 재료의 부식 현상을 심화시키며, 이산화탄소와의 반응성이 양호한 흡수제가 이산화탄소와의 반응성이 낮은 흡수제 보다 열화현상이 심한 것이 일반적이다.

본 연구에서는 연소배가스중의 이산화탄소 분리에 적합한 흡수제 개발을 위해 흡수제의 흡수-탈거 반복 연속실험을 수행하였으며, 이산화탄소가 포화된 각 흡수제의 IR Spectrum을 분석하여 열화 특성을 비교 분석하였다. 본 실험에 사용된 흡수제는 MEA, AMP 흡수제와 AMP/HMDA 혼합 흡수제이다.

실험장치 및 방법

가. 실험장치

흡수제의 열화특성을 분석하기 위하여 본 연구에서 이용한 실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 일정온도를 유지할 수 있는 Water bath내에 250ml의 흡수제를 담아 이산화탄소를 흡수시키는 흡수 반응조와 흡수반응이 완료된 후 흡수 반응조를 탈거온도까지 가열할 수 있는 Oil-bath를 별도로 설치하였으며, 공급 가스는 흡수 반응조 바닥에 설치된 기포 발생기를 통과하여, 미세 기포로 흡수제와 접촉하도록 제작하였다.

공급되는 가스는 가스 유량계(Rota-meter)를 이용하여 공급유량을 조절할 수 있도록 하였으며, 흡수 또는 탈거하는 과정에서 증발되는 흡수제 또는 수분을 포집하기 위하여 응축기를 설치하였다.

그리고 공급되는 가스의 흡수과정을 monitoring하기 위하여 가스분석기로 Testo350 Gas Analyzer를 설치하였으며, 이 가스 분석기는 컴퓨터와 연결하여 초 단위로 측정 데이터를 처리할 수 있는 Data acquisition system을 구축하였다.

나. 실험방법

흡수제 250ml를 실험장치의 흡수조에 주입한 뒤, water bath의 온도를 실험온도(50℃)로 유지하여 흡수제의 온도가 실험온도와 동일하게 되었을 때, 공급가스의 유량을 2.0l/분으로 조절하면서 공급한다.

가스를 공급함과 동시에 가스 분석기를 작동시켜 흡수조를 통과한 가스의 농도변화를 추적하여 농도의 변화가 없을 때에 실험을 종료하여 IR분석용 시료를 채취하여 IR분석을 의뢰하였으며, 흡수와 탈거를 반복할 경우는 흡수가 완료된 흡수조를 120℃의 온도로 유지되고 있는 oil bath로 이동, 탈거하여 다시 흡수시키는 반복 실험을 수행하여 흡수제의 열화 특성을 분석하였다.

본 실험에서 사용한 가스는 모사가스로 실제 연소 배가스와는 약간의 차이가 있으나, 흡수제의 열화에 많은 영향을 미치는 황산화물, 질소산화물 등의 가스는 실제 연소배가스의 농도를 고려하여 모사가스의 농도로 제조, 사용할 수 있도록 하였다. 다만, 단순한 흡수제의 열적 특성에 의한 열화 특성을 분석하기 위하여서는 이산화탄소와 산소 및 질소로 구성된 모사가스를 이용하여 흡수, 탈거실험을 수행하였다.

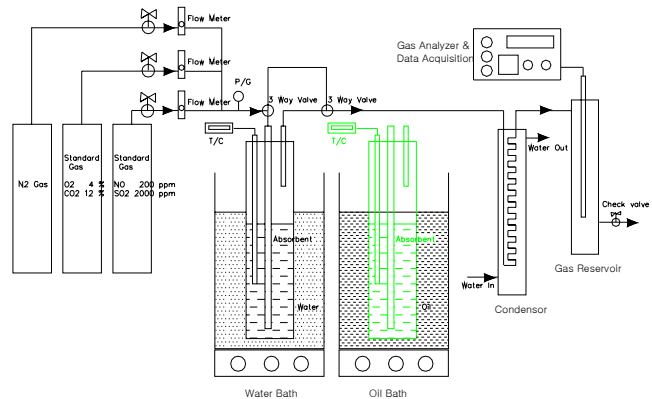


Fig. 1. System schematic diagram for CO₂ absorption & stripping test

실험결과 및 고찰

가. 흡수제의 IR Spectrum

MEA, AMP 및 HMDA 흡수제의 화학적 기능을 갖는 결합 구성요소를 보면, O-H, N-H, C-H, C=O, C=N, C-C 등이 있을 수 있다. 이러한 흡수제의 화학적 관능기에 의한 IR 흡수 파장수를 분석한 결과는 Fig. 2와 같다.

각 흡수제의 IR흡수 band는 약 2700~3700정도, 800~1800에서 크게 나타나고 있으며, 이들 흡수band와 관련 있는 화학적 결합구조는 그림에 표시하였다.

MEA, AMP 및 HMDA의 구조적 특징은 매우 상이하나 실제로 IR spectrum에 나타나는 IR 흡수특성은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

나. 이산화탄소 포화 흡수제의 IR spectrum

MEA, AMP 및 HMDA 흡수제를 이산화탄소 포화시킨 후 측정한 IR Spectrum은 각각 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5와 같다. 흡수제와 이산화탄소와의 흡수반응으로 변화되는 흡수제의 구조는 주로 C-O, C=O, C-N, C=N, N-H임을 알 수 있다.

특히, MEA 흡수제는 이산화탄소와 반응하여 생성되는 카바메이트로 인하여 C=N, C-N, C-O, C=O, N-H의 구조적 변화가 초래된 것으로 유추할 수 있다.

AMP 흡수제와 AMP/HMDA혼합 흡수제에 대한 이산화탄소 포화시 변화되는 IR Spectrum은 MEA의 변화와는 약간 다른 양상을 나타내고 있다. 이는 흡수반응 메카니즘에서 언급한 바와 같이 3급 또는 입체장애 흡수제인 AMP와 이산화탄소가 반응할 때 형

성된 카바메이트가 분해하는 과정에서 $C=N$, $C-N$, $C-O$, $C=O$, $N-H$ 등의 구조적 변화가 MEA보다 단순하게 변화한 것에 기인된 것이며, 또한 AMP/HMDA 혼합 흡수제는 HMDA의 농도가 5%로 낮아 HMDA에 의한 IR Spectrum의 변화에 크게 영향을 주지 못하고 AMP의 Spectrum이 주도하였기 때문인 것으로 판단된다.

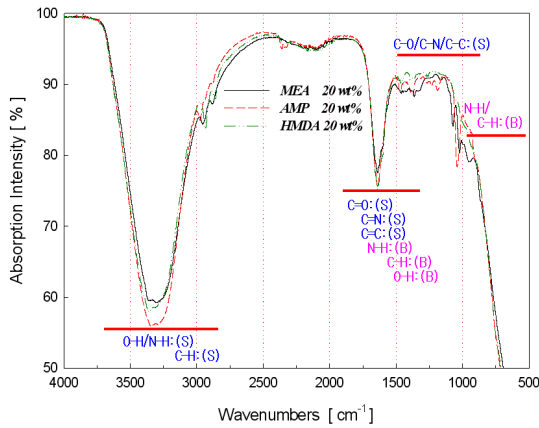


Fig. 2. IR Spectrums of each absorbent before CO_2 absorption

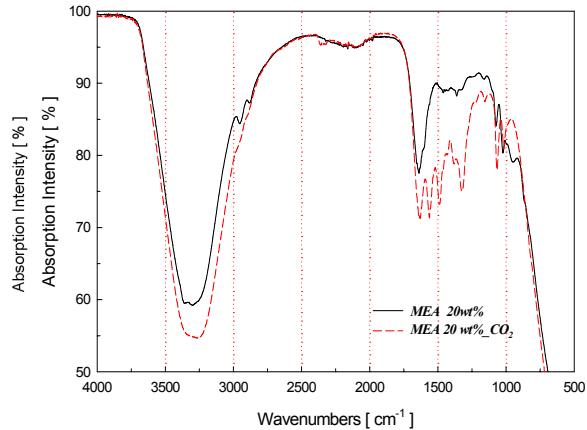


Fig. 3. IR Spectrums of MEA absorbent before and after CO_2 absorption

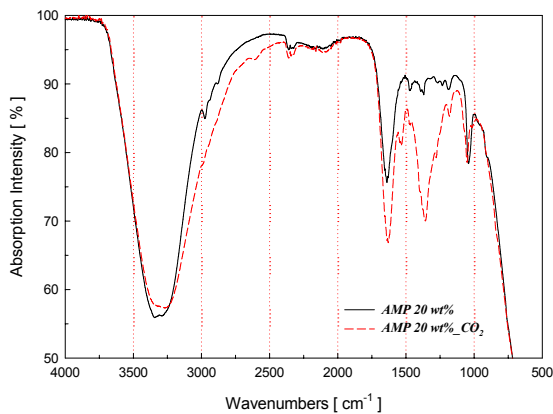


Fig. 4. IR Spectrums of AMP absorbent before and after CO_2 absorption

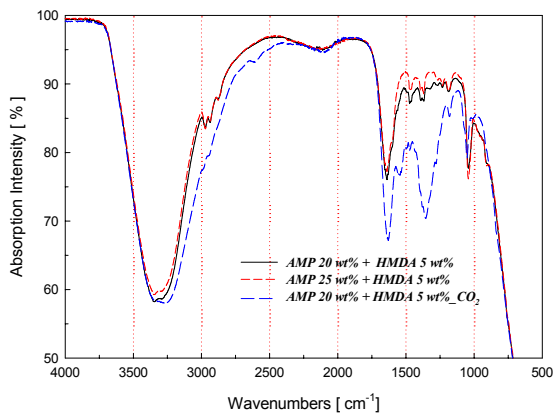


Fig. 5. IR Spectrums of AMP/HMDA absorbent before and after CO_2 absorption

다. 흡수-탈거 반복 흡수제의 IR spectrum

AMP/HMDA 혼합 흡수제에 이산화탄소 흡수, 탈거과정을 반복한 흡수제를 IR분석한 결과는 Fig. 6과 같다. 파장수 3000대와 800대에서 반복횟수가 증가할수록 흡수band의 크기가 증가하는 것으로 나타났다.

특히, 800대의 파장수 부근은 반복횟수가 증가할수록 IR흡수율이 증가하고 있는데, 이는 N-H, C-H의 구조적 변화에 기인된 것으로 이 부분이 열화의 우려가 있는 부분으로 생각할 수 있다.

라. 연소배가스 반응 흡수제의 IR spectrum

흡수제의 열화를 확인하기 위한 다른 실험적인 방법의 하나로 실제 연소배가스를 이용한 연속흡수분리장치에서 약 80일간 실제 연소배가스와 반응한 MEA(30%) 흡수제의

IR분석 결과는 Fig. 7과 같다. 이산화탄소(CO₂) 뿐만 아니라 산성가스(SO₂, NO_x)와 과잉 산소(O₂)가 함유된 연소배가스와 장시간 연속 반응시킨 MEA 흡수제는 IR spectrum에 큰 변화를 보여 열화현상이 심화된 것을 알 수 있다.

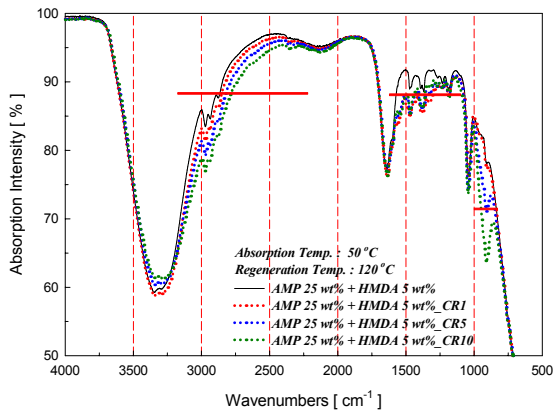


Fig. 6. IR Spectrums of AMP/HMDA absorbent before and after CO₂ absorption(10 times recycle)

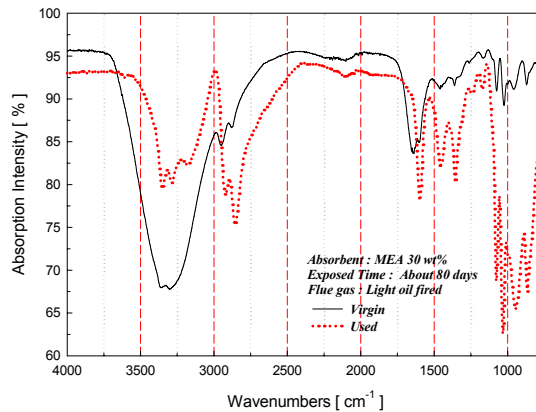


Fig. 7. IR Spectrums of MEA absorbent after real flue gas absorption(80 days recycle)

결론

연소배가스중의 이산화탄소는 알카놀 아민계 흡수제에 의하여 분리 제거된다. 그러나 이산화탄소의 흡수와 탈거가 반복됨에 따라 흡수제의 열화로 인해 흡수능력이 저하된다. 따라서 본 연구에서는 연소배가스용 내열화성 흡수제 개발을 위해 이산화탄소가 포화된 3종의 흡수제를 IR Spectrum 분석을 하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) AMP 및 MEA와 AMP/HMDA 흡수제에 대하여 FT-IR 분석결과 각 흡수제의 구성 기능기들이 유사하여 대개 일정한 wavenumber에서 흡수band가 나타나는 것으로 측정되었다.
- 2) 이산화탄소의 흡수, 탈거 반복실험을 통하여 IR Spectrum을 비교한 결과 MEA가 AMP에 비하여 월등히 복잡한 peak를 나타내고 있어, 열화면에서도 AMP가 우수한 것으로 나타났다.
- 3) 각 흡수제를 TG 분석한 결과 대개 80%정도가 수분인 특성에 의하여 이산화탄소를 흡수하지 않은 경우에 TG 곡선은 약간의 차이는 있으나, 그 변화의 폭은 이산화탄소를 흡수한 경우에 비하여 작게 나타났다.
- 4) 흡수제의 탈거 재생열을 산출하기 위하여 각 흡수제에 대하여 DSC를 측정하고, 이 결과로부터 계산된 흡수제 MEA, AMP 및 AMP/HMDA의 탈거 재생열은 각각 964.1, 498.5 및 288.2 kcal/kg-CO₂인 것으로 나타나 에너지 소비 면에서 AMP/HMDA 흡수제가 가장 우수한 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) 민병무 외, "연소 배가스 중 이산화탄소의 신 흡수제 개발"에 관한 최종보고서, 통상 산업부, December (1997)
- 2) Shinichirou Morimoto, Kotarou Taki and Tadashi Maruyama, "Current Review of CO₂ Separation and Recovery Technologies", RITE, October (2002)
- 3) 기후변화협약대책위원회, "기후변화협약 대응 제3차 종합대책", February (2005)