

CO₂흡착을 위한 CaO제조

김길수, 최은주, 이태종, 류완호*, 백일현*
경북대학교 화학공학과
*한국에너지기술연구소

CaO manufacture for CO₂ adsorption

Kim GilSoo, Choi EunJoo, Lee TaeJong, Baek Il Hyun
Dep. of Chem. Eng. Kyungpook National University
*Korea institute of energy research

1. 서론

본 연구는 화석연료를 전기 에너지로 전환하는 과정에 있어, 단위 화학반응에서 발생하는 열 이동 관계를 효과적으로 조합하여 외부 열원 공급을 줄이고, 연소반응 결과 발생하는 배기가스 중 지구 온난화의 주요 원인 물질인 CO₂를 연소 반응 후 분리가 아닌, 반응 중 포획의 개념으로 제거하는 새로운 석탄 가스화 연료 전지 발전 공정 개발을 전제로 CaO를 이용한 이산화탄소 포획공정의 주요 반응인 CaO와 이산화탄소의 흡·탈착현상 연구와 최적의 CaO제조를 목표로 한다.

CaO를 이용한 이산화탄소 포획 공정을 살펴보면, 이산화탄소를 CaO로 흡착하여 Calcium Carbonate로 만들어, 이산화탄소를 포획한 후 탈착 공정을 통해 재생하면서 이산화탄소를 분리한다. Water Gas Shift 반응과 동일한 조건에서, 흡착이 진행되므로 고온·고압 반응조거이 예상된다. Shift 반응과의 hybrid system임을 고려한다면, shift반응에 사용될 촉매가 가지는 강도와 유사한 형태의 pellet이나 bead의 CaO 알갱이를 제조해야 할 것이다. 이러한 목표하에 CaO 제조방법으로 Powder 형태의 CaCO₃를 고압 압축성형 후 소성하는 방법을 사용하였다. 실험은 Batch type의 흡착 반응장치를 통해 CaO에 대한 이산화탄소의 흡착 Isotherm을 구하였다.

2. 이론

액상에서 기상으로의 상 변화 시 Gibb's Free Energy 변화가 zero라는 사실로부터 Vapor Pressure를 계산할 수 있는 Claus-Clapeyron Equation이 유도가 된다. 이 식을 chemical reaction에 적용하여 표준상태에서의 Enthalpy와 반응 표준생성열 Table로부터 P vs. 1/T plot을 이론적으로 도출할 수 있다. 이 plot을 사용하면 온도·압력 변화 조건에 따른 흡·탈착 경향을 추정할 수 있다.



CaCO₃(s)를 I 상 CaO(s) + CO₂(g)를 II 상으로 둔다면, 평형에서 Gibbs energy

변화가 zero라는 사실로부터 다음 관계가 성립한다.

$$dG^I = dG^{II} \quad (1)$$

$$dG = V dP^{sat} - S dT \quad (2)$$

$$V^I dP^{sat} - S^I dT = V^{II} dP^{sat} - S^{II} dT \quad (3)$$

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{S^I - S^{II}}{V^I - V^{II}} = \frac{\Delta S^{II I}}{\Delta V^{II I}} \quad (4)$$

$$G^I = G^{II} \quad (5)$$

Gibbs free energy 정의에

$$G = H - TS \quad (6)$$

식(6)을 식(5)에 G^I 와 G^{II} 에 대입하면 식(7)을 얻는다.

$$H^I - TS^I = H^{II} - TS^{II}$$

$$S^I - S^{II} = \frac{H^I - H^{II}}{T}$$

$$\Delta S^{II I} = \frac{\Delta H^{II I}}{T} \quad (7)$$

식(7)을 식(4)에 대입하면

$$\frac{dP^{CO_2}}{dT} = \frac{\Delta H^{II I}}{T \Delta V^{II I}} \quad (8)$$

낮은 압력하에 기체는 이상기체로 간주하고 고체의 몰부피는 기체의 몰부피에 비하여 무시 할 만하다고 가정하면,

$$\Delta V^{II I} = V^{II} = \frac{RT}{P^{CO_2}} \quad (9)$$

식(9)를 식(8)에 대입하면

$$\frac{dP^{CO_2}}{dT} = \frac{\Delta H^{II I}}{R T^2 / P^{CO_2}}$$

또는

$$\frac{dP^{CO_2}/P^{CO_2}}{dT/T^2} = \frac{\Delta H^{II I}}{R}$$

미분식을 이용하여 식을 변형하면

$$\frac{dP^{CO_2}}{P^{CO_2}} = d \ln P^{CO_2}, \text{ 그리고 } d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{d \ln P^{CO_2}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^{II I}}{R} \quad (10)$$

$\Delta H^{II I}$ 와 $\Delta S^{II I}$ 가 본연구의 흡·탈착 영역에서 일정하다고 가정하면

$$\ln P^{CO_2} = -\frac{\Delta H^{II I}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^{II I}}{R} \quad (11)$$

식(11)을 그래프로 도시하여 Fig.1을 나타내었다.

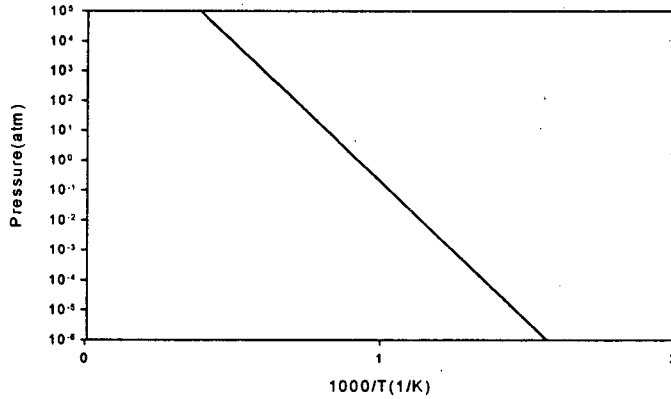


Fig. 1 The equilibrium dissociation line of CaCO_3

3. 실험

Steam Reforming 반응과의 hybrid system을 고려할 경우, 높은 활성도와 함께 일정한 강도를 가지는 pellet이나 bead 형태의 CaO 알갱이를 제조해야 한다. 여기서는 powder 형태의 CaCO_3 를 고압으로 압축 성형한 후 소성하는 방법을 이용하였다. 실험에 사용한 흡착 전구체는 (주)백광소재에서 구매한 석회석을 Ball Mill을 이용하여 분쇄한 것으로 mesh size 200에 통과한 일정한 powder를 사용한다.

3g의 CaCO_3 를 molder에 넣고 유압프레스를 이용해 설정 압력까지 가압한다. 미세 입자간에 공기가 존재하기 때문에 가압하더라도 성형된 palette는 잘 부서러지고, 모서리 부분이 가루로 떨어져 나간다. 그래서 가압, 분쇄하는 과정을 적어도 3번 이상 반복하여 disc형태로 만든다. 다시 disc모양의 시료를 일정 크기로 다시 분쇄하고 이것을 소성로에서 분당 3°C 로 승온 후, 1000°C 에서 30분간 온도를 유지하면서 소성한 후 서서히 냉각시킨다.

성형 압력을 변화해 가며 molding한 후, 소성하여 만든 CaO 입자의 크기나 Pore

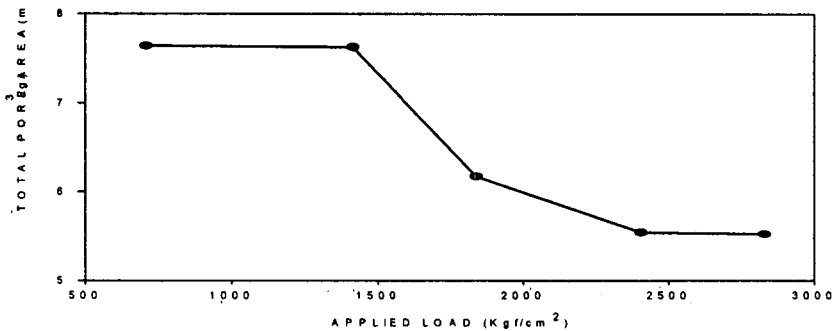


Fig. 2 Comparison of total pore area at each molding pressure

size distribution의 변화를 살펴보았다. Fig.2에 따르면 상당량의 macro pore가 생성됨을 알 수 있다. 성형압력 변화에 따른 total pore size를 Fig.2에 나타내었다. 약 2,500kg/cm²의 성형압력 이상의 영역에서는 total pore size에 변화가 없으므로, 이를 근거로 Molding pressure는 2829kg/cm²에 고정하여 실험하였다.

Fig.3은 압력 변화에 따라서 소성을 한 CaO시료들의 세공구조 변화를 porosi-meter로 분석하여 나타낸 그림이다. 흡착제의 세공 분포는 2000Å와 20000Å부근에서 이분산 형태를 나타낸다. 압력을 707Kgf/cm²에서 2829Kgf/cm²까지 변화를 주었을 때 2000Å부근 세공의 분포는 변화가 거의 없는 반면에 20000Å부근에서 압력에 따라 분포가 감소하는 경향을 보이고 있다. 20000Å부근의 세공은 성형압이 증가하면 감소하는 것으로 보아 입자와 입자 사이 공극으로 보여지고, 2000Å부근의 세공은 CaCO₃가 소성과정에서 분해되면서 생성되는 세공으로 간주할수있다.

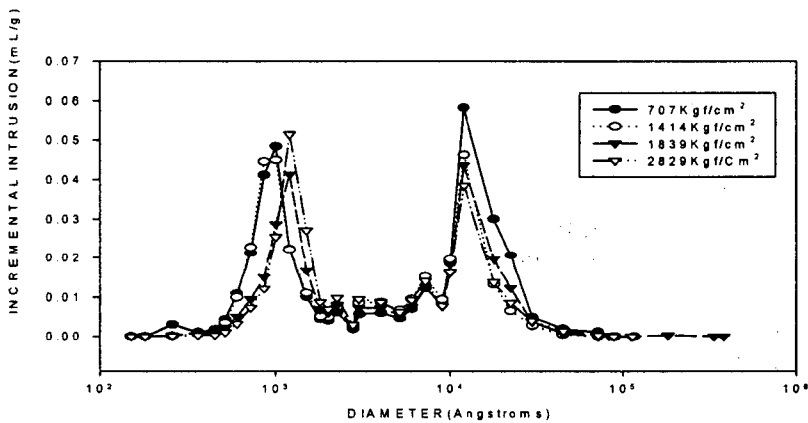


Fig. 3 Comparison of total pore area at each molding pressure

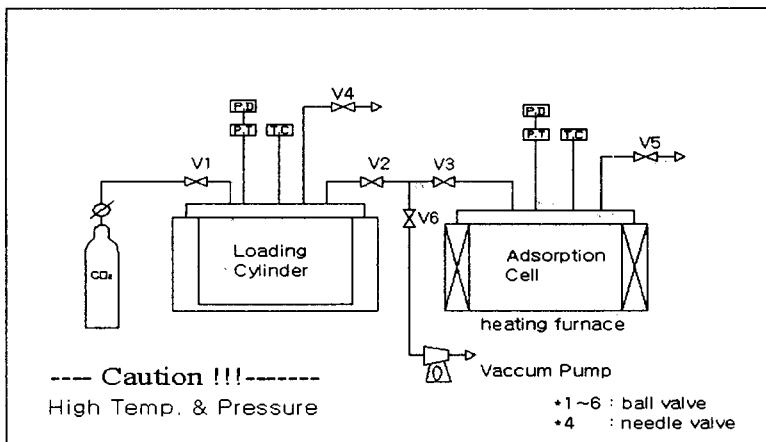


Fig. 4 Batch type adsorption experimental apparatus.

위와 같은 방법으로 제작, 분석한 CaO로 고온·고압조건에서의 이산화탄소와의 흡·탈착 isotherm을 얻기 위해 Fig.4와 같은 batch type의 반응기를 제작했다. Loading Cylinder와 Adsorption Cell로 크게 구성되어 있는 이 장치에서 압력과 온도가 일정한 상태를 평형으로 간주하고, 간단한 양론비를 통해 흡착량을 계산할 수 있다. 흡착 평형 데이터는 Virial 상태방정식을 이용하여, 흡착 전을 (1), 흡착 후를 (2)로 두고, 실험에서 측정된 온도와 압력을 변수로 한 물질수지를 이용하여 흡착량을 계산한다.

$$\left| \frac{P_l V_l}{Z_l R T_l} \right|_1 = \left| \frac{P_l V_l}{Z_l R T_l} \right|_2 + \left| \frac{P_a V_a}{Z_a R T_a} \right|_2 + |n|_2$$

$$Z = 1 + B^o \frac{P_r}{T_r} + \omega B \frac{P_r}{T_r}$$

$$B^o = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

- Z: compressibility factor
a: adsorption cell state
l: loading cylinder on adsorption
n: the mole number of adsorption
P_r: reduced pressure
T_r: reduced temperature
ω: acentric factor

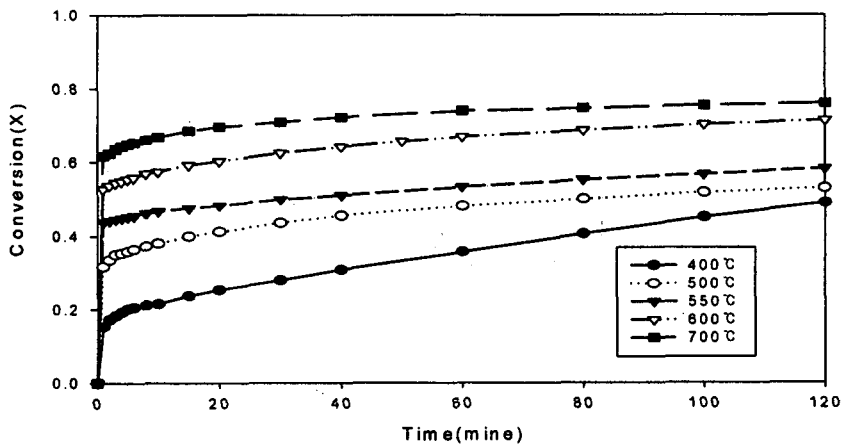


Fig. 5 Conversion of calcium oxide when carbonated at 400-700 °C

Fig 5는 400°C ~ 700°C에서의 CaO에 대한 이산화탄소의 흡착동온선이다. 700°C

에서 최대 전환을 80%에 근접함을 나타낸다. 온도가 높아질수록 전반적인 전환율이 높아지며, 흡착후 수분 이내 흡착 초기에 대부분의 전환이 일어나며 그 이후는 micro pore로의 chemisorption에 의한 전환이 진행됨을 알 수 있다.

3. 결론

1. 고압 성형 압축법을 통해 일정 강도를 가지는 pellet형태의 CaO 흡착제를 제조하였다.
2. batch type 흡착장치를 사용하여 400-700℃ 온도 영역에 걸친 CaO에 대한 이산화탄소의 흡착 isotherm을 구하였다.
3. 흡착 온도가 높아질수록 이산화탄소에 대한 CaO의 흡착 전환율이 높아졌다.

참 고 문 헌

1. A. J. Dedman and A. J. Owen, Trans. Faraday Soc., 58, 2027(1962).
2. S. K. Bhatia, D. D. Perlmutter, AIChE Journal, no. 1, Vol. 29, 79-86 (1983).
3. Kyaw. Kyaw, Masanobu Hasatani, Journal of chemical engineering of japan, vol 29. no 1, 112-118(1996).
4. Kyaw. Kyaw, Hitooki Natsuda, Journal of chemical engineering of japan, vol 29 .no 1. 119-125(1996).
5. Aysegul Ersoy-Mericboyu and Sadriye Kucukbayrak Thermochemica Acta, 232. 225-232(1994).
6. A. M. Mulokozi and E. Lugwisha, Thermochemica Acta 194. 375-383, (1992).
7. Kyaw , T. Shibata, Energy Convers. Mgmt vol 38. no 10-13. 1025-1033(1997).
8. Chun Han and Douglas P. Harrison, Separation science and technology, vol 32. no 1-4. 681-697(1997).
9. Hydrogen, Chun Han and Douglas P. Harrison, Chemical Engineering Science, vol 49. no 24B. 5785-5883(1994).
10. Yukioka Kato, Daisuke Saku, Journal of chem. Eng. of JAPAN vol 30. no 6.1013-1019(1997).