

Sodium계 건식흡수제의 CO₂ 흡수/재생 및 SO₂ 농도의 영향

강승엽 · 조기철 · 이규홍* · 오광중[†]

부산대학교 환경공학과 · *울산광역시청 환경관리과

(2008년 1월 10일 접수, 2008년 1월 25일 채택)

CO₂ Absorption/Regeneration of Sodium-based Dry Sorbent and the Effect of SO₂ Concentration

Seung-Yub Kang · Ki-Chul Cho · Gou-Hong Lee* · Kwang-Joong Oh[†]

Department of Environmental Engineering, Pusan National University · *Environmental Science Technology, Ulsan Metropolitan City Hall

ABSTRACT : According to the worldwide interest to control CO₂ which contributes to global warming 50%, new techniques to reduce CO₂ are under development. Therefore, this study investigated that CO₂ absorption/regeneration of Sodium-based dry sorbent and the effect of SO₂ concentration in the fixed bed reactor. The dry sorbents were prepared in the condition of different PVA contents and calcination temperatures. As the results of this study, BET surface area showed 832.79 m²/g and SEM result showed possibility as dry sorbent due to having of much micropore distribution. Also, the fixed bed reactor showed decreased CO₂ absorption capacity with SO₂ injection, because of the generation of Na₂SO₃ and Na₂SO₄.

Key Words : CO₂, Absorption/Regeneration, SO₂, Dry Sorbent

요약 : 지구 온난화에 대한 기여도가 50% 이상인 CO₂를 제어하려는 국제적 관심에 따라 CO₂ 제어에 대한 새로운 기술개발이 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 PVA함량 및 소성온도에 따라 흡수제를 제조하여 고정층에서 CO₂ 흡수/재생 연속 실험 및 SO₂ 농도에 관한 실험을 수행하였다. 연구 결과, 비표면적은 832.79 m²/g로 나타났고, SEM 측정결과 미세기공이 발달하여 건식흡수제로서의 가능성을 보였으며, CO₂ 흡수/재생 연속 실험에서는 SO₂ gas가 존재할 경우 부반응물질인 Na₂SO₃와 Na₂SO₄생성으로 CO₂ 흡수능 저하를 보였다.

주제어 : 이산화탄소, 흡수/재생, SO₂, 건식흡수제

1. 서론

지구온난화의 문제가 국지적, 국내적 환경문제에서 범지구적 문제로 확대 인식되면서 국제적인 환경정책들이 발전하기 시작하였다. 1992년 6월 유엔 기후변화협약(UNFCCC, UN Framework Convention on Climate Change)이 채택되었고, 1997년 기후변화협약 제 3차 당사국총회에서 온실가스 배출감축의무를 규정하고, 선진국의 감축목표를 주요내용으로 하는 교토의정서(Kyoto Protocol)를 채택하여 선진 38개국은 제 1차 공약기간(2008년~2012년) 중 온실가스 배출량을 1990년 대비 전체 평균 5.2% 감축하도록 규정하고 있다. 2004년 가을에 러시아가 교토의정서를 승인함에 따라 2005년 2월 교토의정서가 발효되어¹⁾ 국·내외적으로 CO₂ 제어에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 지금까지 CO₂ 제어를 위해 실용화되었거나 연구되어온 방법으로는 흡수법, 흡착법, 막분리법 등이 있

지만, 건식 흡수제를 사용하는 고체 흡수법은 고체간 상분리가 쉽게 일어날 수 있어 조작이 간편하고, 기체의 흡수에서 일어나는 고체와 기체의 반응과 생성된 고체에서 기체를 회수하는 탈착 반응온도를 각각 조절함으로써 기체의 분리와 회수가 용이하고, 기체의 탈착반응으로부터 흡수제의 재생이 쉬우며, 액체에 의한 기체 흡수와 같이 추가공정이 필요하지 않다는 장점이 있다. 또한, 습식공정에 비하여 상대적으로 공정의 부피가 작고 대량의 물이 필요하지 않기 때문에 경제적인 이점이 있을 뿐만 아니라 습식 공정에 비하여 압력차의 손실이 없이도 기-고 접촉이 좋기 때문에 에너지 소비가 적다.²⁾ CO₂ 흡수를 위한 건식 흡수제로는 Ba, Ca, K, Li, Mg, Na과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속을 사용할 수 있으나, Ba, Ca, Li, Mg 등은 CO₂ 흡수를 위한 반응온도가 300℃ 이상의 고온에서 반응성을 가지는 반면, K과 Na은 40~80℃의 낮은 온도에서도 뛰어난 반응성을 나타내므로 부가적인 열원의 공급이 필요 없다는 장점이 있고, 생성물인 중탄산염(NaHCO₃, KHCO₃)으로의 전환 반응에서 수분이 반응물 역할을 하기 때문에 화력발전소에서 발생하는 수분을 함유한 배기가스

[†] Corresponding author
E-mail: kjoh@pusan.ac.kr
Tel: 051-510-2417

Fax: 051-583-0559

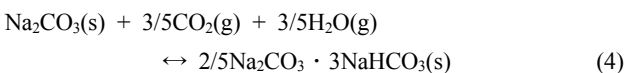
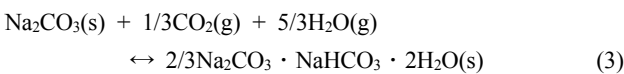
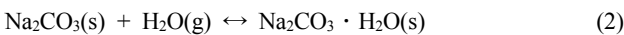
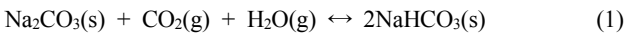
를 처리할 경우 수분을 그대로 이용할 수 있다는 특징이 있다. 특히, Na는 K 흡수제의 재생온도가 250℃ 이상인 것에 비해 120~150℃의 온도에서 쉽게 재생이 되므로 200℃ 이하로 배출되는 배기가스를 재생공정에 필요한 에너지원으로 그대로 사용할 수 있어 에너지 측면에서 매우 유리하다.³⁾

따라서 본 연구에서는 PVA함량(0~11.2%) 및 소성온도(500~900℃)에 따른 흡수제를 제조하여 CO₂흡수능, 내마모도, BET 분석을 통한 세공분포, SEM 분석을 통한 입자의 미세구조와 표면 상태를 관찰하여 dry sorbent제조 조건을 도출하고, 고정층 반응기에서 흡수/재생 연속실험과 배가스인 SO₂가 CO₂ 흡수능에 미치는 영향을 파악하여 향후, 화력발전소와 같은 대규모 온실가스 발생 공정으로부터 CO₂를 경제적으로 회수할 수 있는 기초 설계 자료를 제시 하고, 국제적인 협약에 의한 의무감축이 현실화 될 경우 이에 대응하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1. CO₂ 흡수반응 특성

Na₂CO₃ 건식흡수제를 이용한 CO₂ 흡수반응은 carbonation 조건에서 CO₂ 흡수에 의한 주 생성물인 NaHCO₃와 부반응 물질(Na₂CO₃ · H₂O, Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O와 Na₂CO₃ · 3NaHCO₃(Wegscheider's salt))이 생성되며, 반응식은 식 (1)~(4)와 같이 나타난다. 모든 반응에서 수분이 관여하므로 흡수반응을 위해 지속적으로 수분을 공급하여야 하나, 화력발전소 등에서 발생하는 배가스에는 5~12%의 수분이 포함되어 배출되므로 이를 처리할 경우 생성물인 중탄산염(NaHCO₃)으로의 전환 반응에 배가스 내 수분을 그대로 이용할 수 있는 장점이 있다.



식 (1)~(4)의 반응은 calcination 조건에서 가역적이다. (2) 반응을 제외한 모든 반응들은 CO₂ 제거에 관한 반응들이나, 반응 (3)과 (4)의 경우 Na₂CO₃ 1 mole당 제거되는 CO₂가 각각 0.33 mole과 0.6 mole로서 식 (1)의 반응보다 효율이 낮으므로, 식 (1)이 가장 이상적인 반응이며, 이는 반응기 운전시 CO₂ 분압과 배가스 온도 및 배가스내 수분 함량에 의해 결정된다.

식 (5)~(7)은 배가스 내에 존재하는 HCl과 SO₂에 의한

건식흡수제의 부반응을 나타내고 있다. HCl과 SO₂가 관계된 이런 반응들은 calcination 조건 하에서 비가역적이므로 건식흡수제의 재생이 불가능하고 부반응 물질이 다량 존재할 경우 흡수제의 지속적인 감소가 나타나 CO₂ 흡수능의 저하 및 운전가능 시간의 단축을 가져오게 된다.

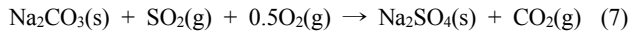
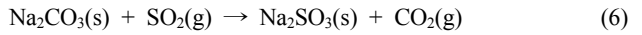
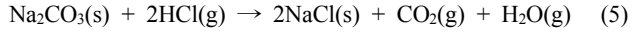


Table 1은 반응 (1)~(7)에 대한 평형 상수를 나타내고 있다. 온도가 증가됨에 따라 평형상수(K)가 감소된다는 사실은 모든 반응들이 발열반응임을 설명해 주고 있으며, carbonation과 hydration 반응들은 온도가 낮을수록 잘 일어나며, 부반응 물질과 관계된 반응들은 모든 온도 범위에서 잘 일어나는 것으로 나타나고 있다. 주어진 반응의 평형 상수는 식 (8)로 정의된다.⁴⁾

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \prod a_i^{v_i} \quad (8)$$

여기서, K : 평형상수

ΔG^0 : standard Gibbs energy of a reaction

R : 가스 상수 = 1.987 cal/(K · mol) = 8.314 J/(K · mol)

T : 절대 온도(K)

a_i : i 성분의 활동도(activity)

v_i : i 성분의 화학양론 계수(생성물에 대해서는 양의 값, 반응물에 대해서는 음의 값)

2.2. Dry sorbent의 마모

입자 마모 속도 측정에 관한 표준 방법은 류 등⁵⁾의 마모 지표 측정법이 있다. 이는 ASTM(American Standard Tasting

Table 1. Equilibrium constants for possible reactions in this system

Temperature ℃	Log K for Reaction						
	Eq.(1)	Eq.(2)	Eq.(3)	Eq.(4)	Eq.(5)	Eq.(6)	Eq.(7)
60	3.592	0.982	2.445	2.028	24.086	8.126	48.875
70	2.972	0.71	1.882	1.654	23.437	7.848	47.258
80	2.387	0.453	1.351	1.299	22.825	7.587	45.734
90	1.835	0.211	0.848	0.964	22.246	7.34	44.293
100	1.312	-0.019	0.373	0.647	21.698	7.106	42.93
120	0.345	-0.445	-0.508	0.058	20.686	6.674	40.411
140	-0.527	-0.832	-1.304	-0.476	19.772	6.284	38.137
160	-1.318	-1.184	-2.03	-0.964	18.941	5.929	36.073
180	-2.038	-1.508	-2.694	-1.411	18.184	5.605	34.192
200	-2.697	-1.806	-3.304	-1.824	17.489	5.307	32.47

Material) D757-95 방법을 개선하여 제시된 방법으로 일반적인 마모 지표(AI : attrition index)와 수정 마모 지표(CAI: corrected attrition index)를 결정하여 사용한다. 마모 지표(AI(t): attrition index) 또는 공기 고속 분사 지표(AJI(t): Air Jet Index)는 정해진 시간에 고체의 마모 손실 백분율이다. 이 값은 정확히 정해진 시간(t) 후 미세 분말 포집기에 포집된 비산 손실 고체의 총량을 초기 고체 총 무게에 대한 백분율로 나타낸 것으로, AI(t) 또는 AJI(t)로 표기한다. 여기서 t는 시간이다. 정확히 한 시간 단위에 해당하는 자료를 수집하지 못한 경우에도 도표에서 또는 선형 회귀법(linear regression fitting)으로 내삽 혹은 외삽하여 사용될 수 있다. 주로 상용 운전에서 촉매나 흡수제의 단기 마모 손실을 나타내는 지표로 사용된다. 예를 들어, 5시간 후 마모로 인한 고체 손실률은 다음과 같이 계산한다.

$$AI(5) = \frac{f(5)}{S} \times 100 \tag{9}$$

위 식에서 S는 초기 고체 총 무게, f(5)는 5시간 동안에 미세 분말 포집기에 포집된 비산 손실 고체 무게이다.

수정 마모 지표(CAI(t): Corrected Attrition Index) 또는 수정 공기 고속 분사 마모 지표(CAJI(t): Corrected Air Jet Index)는 마모 지표(AI)에서 초기 총 고체 중에 포함된 미세 분말 무게를 고려하여 보정된 지표이다. 초기 총 고체 중에 보유된 미분(fines)을 구분하기 위해서 실험 초기에 일정한 시간 동안(1시간) 포집된 비산 손실 고체를 아래 식에서 나타내는 바와 같이 마모에 의해서 생성된 미분에서 제외하였다. 이는 AI와 함께 입자의 마모 특성을 나타내거나 비교하는데 적합하다.

$$CAI(5) = \frac{f(5) - f(1)}{S} \times 100 \tag{10}$$

위 식에서 f(1)은 처음 한 시간 동안 비산 입자 포집기에 포집된 고체의 무게이다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. Dry sorbent 제조

본 연구에서는 활성탄을 지지체로 사용하여 활성성분으로 Na₂CO₃를 함침 시키는 방법으로 지지체와 활성물질이 내외부 모두 일체화된 구조를 갖도록 흡수제를 제조하였고, 제조 방법은 Fig. 1에 나타내었다.

Table 2는 활성탄을 지지체로 사용하여 PVA 함량, 소성 온도 따른 CO₂ 흡수능 및 내마모도를 알아보기 위한 조성을 나타낸 것이다.

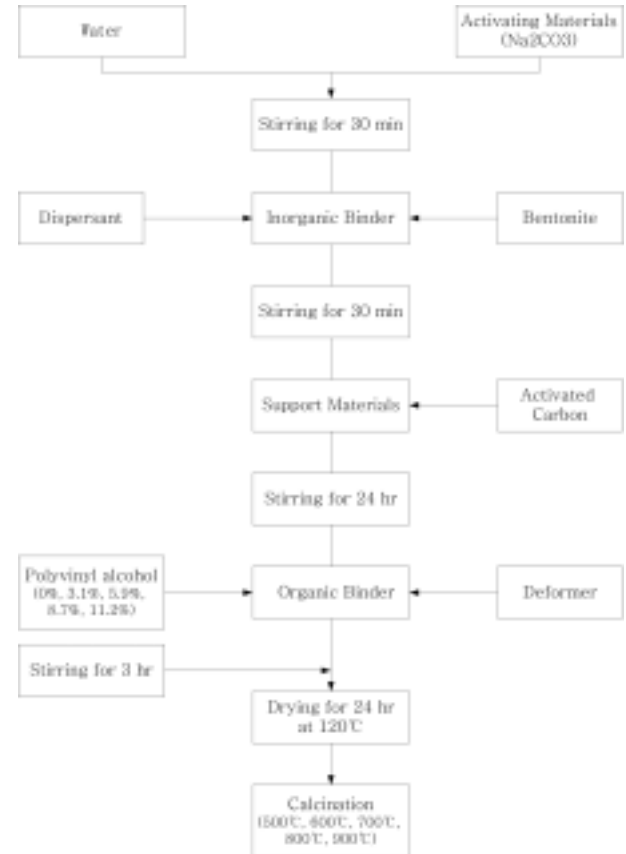


Fig. 1. Flow diagram for preparation of dry sorbent.

Table 2. Composition and preparation condition of dry sorbent

	Raw materials				Additives		Calcination temperature (°C)	Water/Support
	Support (%)	Na ₂ CO ₃ (%)	Bentonite (%)	PVA (%)	Dispersant (mL)	Deformer (mL)		
DRS1	63.2	20	16.8	0	2	1	700	2.6
DRS2	61.2	19.3	16.3	3.1	2	1	700	2.6
DRS3	59.4	18.8	15.8	5.9	2	1	700	2.6
DRS4	57.6	18.2	15.3	8.7	2	1	700	2.6
DRS5	56.1	17.7	14.9	11.2	2	1	700	2.6
DRS6	61.2	19.3	16.3	3.1	2	1	500	2.6
DRS7	61.2	19.3	16.3	3.1	2	1	600	2.6
DRS8	61.2	19.3	16.3	3.1	2	1	800	2.6
DRS9	61.2	19.3	16.3	3.1	2	1	900	2.6

흡수제의 조성은 흡수제 지지체로서 ((주)한일 그린텍)을 주원료로 사용하고, 활성 성분으로는 Na₂CO₃(extra pure, JUNSEI Japan co. Ltd.)를 첨가하였다. 무기결합제로는 Bentonite(Chemical pure, JUNSEI Japan co. Ltd)를 그리고 분산제(HS-Dispersant 5800H, San Nopco Korea co. Ltd.)를 첨가하여 출발 조성으로 하였다. 여기에 유기결합제인 PVA (Polyvinyl Alcohol, Kuraray co. Ltd. Japan)와 소포제(SN-Deformer 485, San Nopco Korea co. Ltd.)를 첨가하여 슬러리를 제조한 다음 진공 건조기(HAN BAEK, HB-501L) 120°C에서 24시간 건조 시키고 공기 분위기 하의 전기로 (Dong Yang Science NO. 415)에서 3시간 소성하여 dry sorbent를 제조하였다.

3.2. Attrition Test 장치

본 실험에서는 유동화에 의한 dry sorbent의 마모 특성을 알아보기 위하여 Forsythe와 Hertwig의 연구결과⁶⁾에 기초하여 Gwyn⁷⁻⁹⁾에 의해 사용되었던 Fig. 2와 같은 Three hole air jet 장치를 이용하였다.

1/8 in. 두께의 아크릴 원판에 1/64 in. 크기의 orifice를 통과하는 고속의 공기가 32.1 mm 내부직경과 700 mm 높이의 아크릴로 제작된 주탑에서 건식흡수제가 유동화 함으로써 마모가 발생하며, 고속의 공기는 반응기 상부가 127 mm 직경으로 확대됨에 따라 유속이 감소하게 된다. 콤프레셔(Hanshin piston)로부터 주입되는 공기는 트랩을 통과하면서 수분, 기름 성분 및 입자상 물질이 제거되며 압력

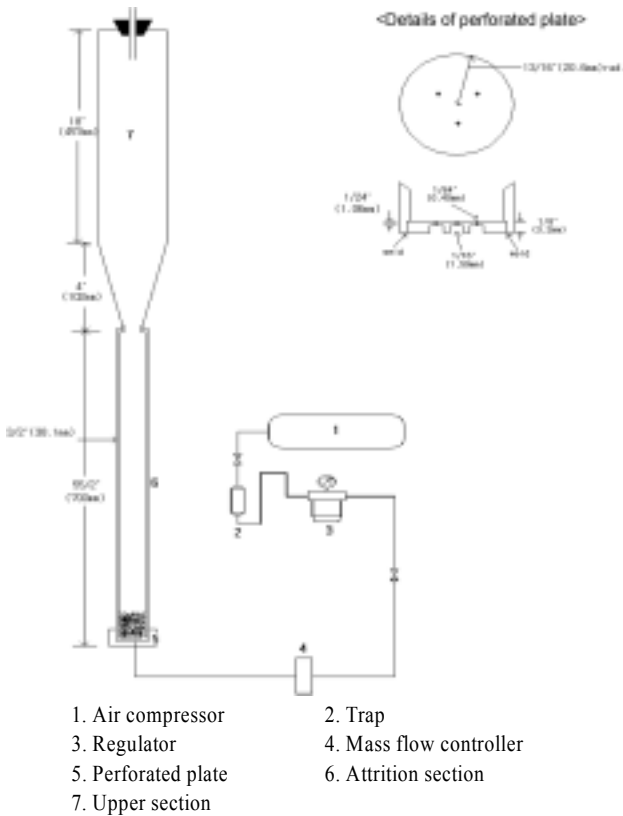


Fig. 2. Experimental apparatus for attrition test.

조절기에서 일정한 압력으로 조절된 다음, mass flow controller(5850E, Brooks Co.)를 통해 일정한 유량으로 조절 되도록 하였고, dry sorbent를 40/60 mesh로 체거름한 다음 이 중 50 g을 취하여 반응기 내에 충전하고 고속의 공기를 공급함으로써, 건식흡수제가 빠르게 가속화되고 서로 부딪히게 되어 마모가 발생하도록 하였다. 실험 과정 중 장치들을 정기적으로 두드려주어 벽에 붙어있는 dry sorbent가 반응기 내로 돌아가도록 하였고, 실험 시작 5 hr후 포집병에 남아있는 dry sorbent를 회수하여 내마모 손실량 [Attrition Index(AI)%]과 수정 마모 지표(CAI: corrected attrition index)를 구하였다.

3.3. 고정층 장치

3.3.1. 실험장치

본 연구에서 사용한 반응 장치는 Fig. 3과 같은 소형 고정층 반응기를 이용하였으며 반응장치의 주요 구성은 모사 가스 제조부, 반응부, 가스분석부, 가스후처리장치로 구성되어 있다. 반응기 재질은 부식에 전혀 영향을 주지 않는 Pyrex 유리를 사용하였으며, 반응기의 내경은 2.5 cm, 높이는 50 cm로 원통형 전기로 내부에 수직으로 설치하여 실험을 수행하였다. 또한, 반응기 입구 및 중간에 K-type 열전대를 설치하여 반응기내의 온도를 측정하였으며, 반응기 중간위치에 다공성 유리판을 부착되어 있다.

3.3.2. 실험방법

흡수 반응시 CO₂ 가스는 화력발전소에 배출되는 농도와 유사한 10%로 유지하였으며, balance gas는 N₂를 사용하였고, 유입유량은 CO₂ 흡수 및 재생 반응 모두 100 mL/min 을 유지하면서 실험을 수행하였다. 반응기에서 배출되는

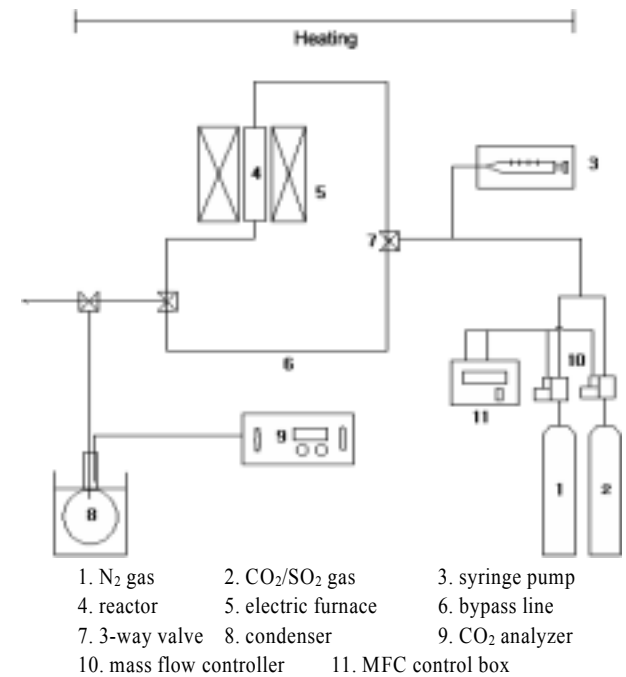


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

가스는 냉각기를 거치면서 냉각에 의한 수분의 응축이 이루어지도록 한 후 FTIR(Fourier-Transformation Infrared) 방식의 ZRF model(Fuji Electric, 0~20%)과 GIR 5000 model(Hitec Instruments, 0~100%)의 CO₂ 분석기를 이용해 시간에 따라 배출되는 CO₂ 농도를 측정하였다. CO₂를 흡수하기 전 각각의 dry sorbent는 반응온도 60℃에 해당하는 포화수증기량인 19% H₂O를 N₂가스와 함께 60분 동안 주입하여 수분 전처리 과정을 거쳤다. CO₂ 흡수시 반응온도는 60℃로 유지하였으며, 반응시 수분의 농도는 실패가스의 조건과 유사한 10%로 고정하였고, 재생과정은 110~150℃의 온도에서 N₂만을 주입하면서 실험을 수행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. PVA 함량 및 소성온도에 따른 영향

본 연구에서는 활성탄을 지지체로 사용하여 PVA함량 및 소성온도에 따른 총 9개의 dry를 Table 2에 의해 제조하여 내마모성과 CO₂ 흡수능 실험을 통해 제조된 sorbent의 특성을 파악하였다.

Table 3은 제조된 9개의 dry sorbent CO₂ 흡수능과 식 (9), 식 (10)을 통해 구한 내마모도를 나타낸 것으로 PVA함량에 따른 내마모도 실험결과 AI는 6.2~7.5%, CO₂ 흡수능은 3.43 mg CO₂/g Sorbent~4.57 mg CO₂/g Sorbent로 나타났고, 소성온도에 따른 내마모도 실험결과 AI는 5.3~7.3%, CO₂ 흡수능은 3.88 mg CO₂/g Sorbent~5.03 mg CO₂/g Sorbent로 나타났다. 제조된 9개의 dry sorbent중 DRS7 sorbent가 내마모율과 CO₂흡수능에 있어 가장 좋은 효율을 보였고, 제조된 dry sorbent DRS7의 CO₂ 흡수능을 일반 상업용 활성탄((주)한일 그린텍)과 비교분석한 결과 일반 상업용 활성탄의 경우 CO₂ 흡수능이 2.61 mg CO₂/g Sorbent로 나타나 제조된 흡수제 DRS7이 약 1.9배 더 높아 건식 흡수제로서의 가능성을 보였다.

4.2. BET 측정

흡수제를 기상용으로 사용하려면 미세 기공들을 발달시

키고 액상용으로 사용하려면 중간세공들 이상의 세공들을 발달시켜야 한다. Dubinin은 활성탄의 세공분포를 3분산 세공계로서 세공반경의 크기에 따라서 20 Å 이하를 미세세공, 20~200 Å은 중간세공 그리고 200 Å 이상을 거대세공이라 제안했고, IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 결정한 바에 의하면 미세세공(micropores)은 세공직경이 20 Å 이하, 중간세공(mesopores)은 20~500 Å, 거대세공(macropores)은 500 Å 이상으로 분류하였다.

Fig. 4에 나타내어진 BET 선도에 의해 구해진 BET 표면적은 832.79 m²/g으로 나타나 지지체로 사용한 일반 상업용 활성탄에 비해 감소한 것으로 나타났는데 이는, 활성물질인 Na₂CO₃와 무기결합제인 bentonite첨가에 따라 표면이 조밀해져 기공면적과 기공률 감소로 BET표면적이 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 BJH 방법으로 세공크기에 따른 세공부피를 나타낸 것으로 중간 및 거대 세공 분포보다 미세세공의 분포가 대부분임을 확인 할 수 있었다. 이를 통해서 제조된 DRS7 sorbent가 기상의 물질을 흡수하는데 용이함을 알 수 있었다.

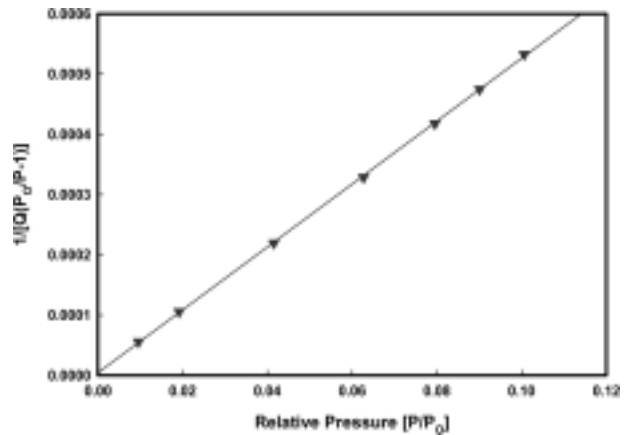


Fig. 4. BET surface area of DRS7 sorbent.

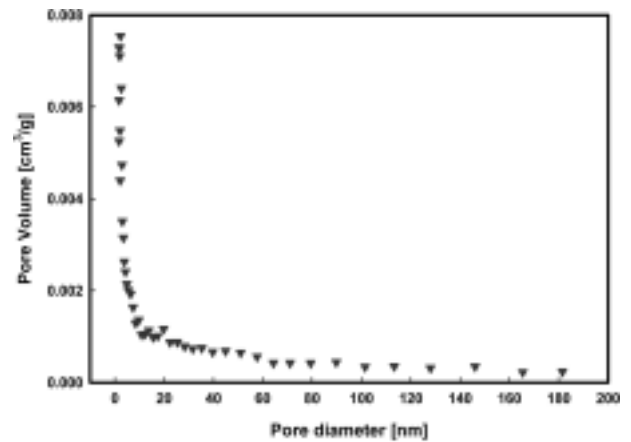


Fig. 5. Incremental pore volume of DRS7 sorbent according to poresize calculated by BJH Method.

Table 3. Composition of dry sorbent with variables

	CO ₂ absorption capacity(mg CO ₂ /g Sorbent)	Weight of Sorbent after 1 hr(g)	Weight of Sorbent after 5 hr(g)	Attrition Index (%)	Corrected Attrition Index(%)
DRS1	3.87	200.49	203.78	7.5	6.6
DRS2	4.57	200.19	203.02	6.2	5.6
DRS3	3.79	200.26	203.24	6.5	5.9
DRS4	3.70	200.31	203.31	6.7	6.0
DRS5	3.43	200.18	200.58	7.4	6.9
DRS6	4.87	200.18	202.91	5.9	5.4
DRS7	5.03	200.19	202.56	5.3	4.7
DRS8	4.13	200.18	203.23	6.6	6.1
DRS9	3.88	200.18	203.59	7.3	6.8

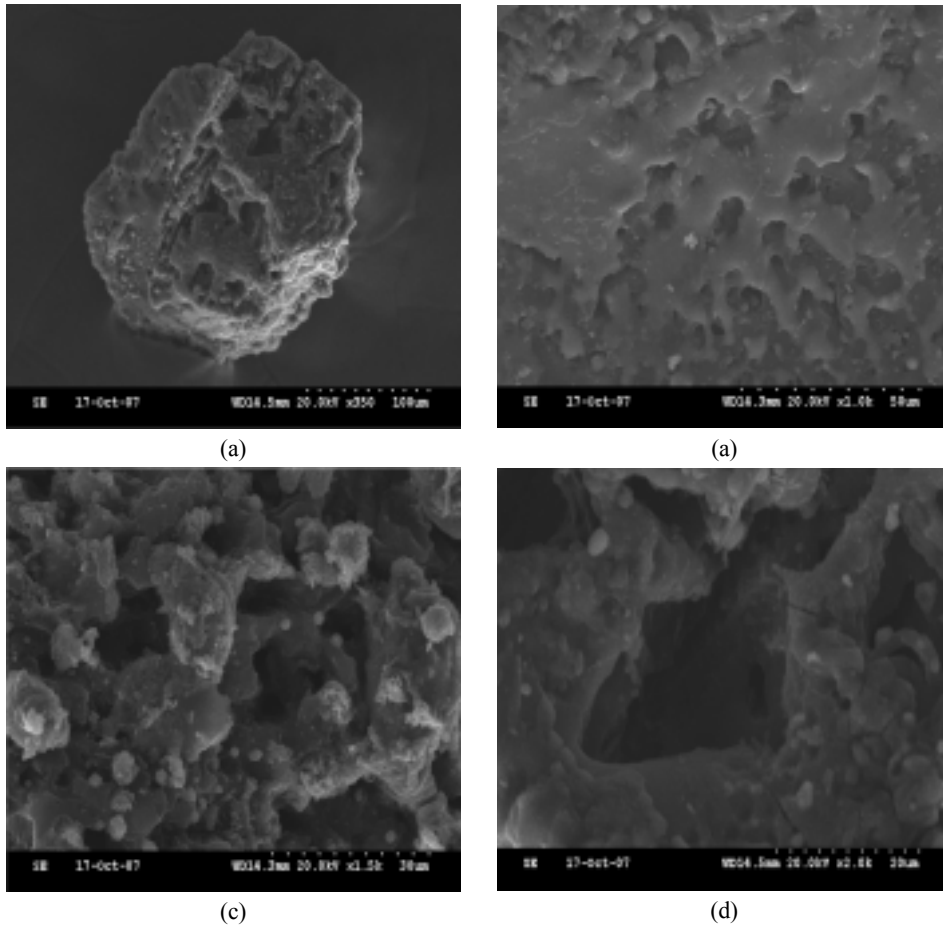


Fig. 6. Scanning Electron Microscope images of DRS7 sorbent. (a):350X, (b):1000X, (c):1500X, (d):2000X

4.3. SEM 측정

Fig. 6은 제조된 흡수제 DRS7 sorbent 입자의 미세구조와 표면상태를 관찰하기 위하여 Scanning Electron Microscope(SEM-HITACHI S3500N)을 통해서 350배, 1,000배, 1,500배, 2,000배로 관찰하였다. Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 분무건조법에 의해 제조된 sorbent와 같이 완전 구형형상의 입자 형태를 나타내지는 않았지만, Fig. 6(b), (c)의 입자의 표면에서 많은 기공이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있어, 제조된 dry sorbent DRS7의 CO₂ 흡수능이 지지체로 사용한 활성탄의 물리적 흡착과 활성물질로 사용된 Na₂CO₃의 화학적 흡수에 의해 일반 상업용 활성탄 비해 CO₂ 흡수능이 증가한 것으로 판단된다. 또한 Fig. 6(d)에서 제조된 입자 표면뿐만 아니라 입자 내부에도 많은 부피의 기공이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

4.4. 흡수/재생 연속실험

공정의 경제성을 더 향상시키기 위하여 쉽게 재생 가능한 흡수제가 요구되고 이러한 흡수제 재생은 비용을 저감시킬 뿐 아니라 소비된 흡수제의 처리와 흡수제 교체 비용을 절감시킬 수 있다. 재생에 의해 생성된 CO₂는 쉽게 저장 및 처분이 가능한 형태로 회수할 수 있어야 한다. 흡

수제의 재생에 가장 크게 영향을 미치는 변수는 온도이며, 온도가 너무 낮으면 Na₂CO₃의 생성을 초래하고, 재생온도가 높으면 재생에 드는 비용이 상승하므로 바람직하지 않다.

Fig. 7은 DRS7 건식 흡수제를 10% H₂O, 10% CO₂, 흡수온도 60℃로 완전히 흡수시킨 다음 150℃에서 N₂로 재생시켜, 이 과정을 1 cycle로 간주하고 반복하여 cycle 실험을 수행한 결과 값이다. 그림의 파파곡선에서 보는 것과 같이 10% H₂O로 전처리한 흡수제의 경우 CO₂를 100% 흡수하는 지속시간은 2 cycle에서 가장 좋은 흡수능을 보였으나, sorbent 1 g당 제거된 CO₂의 g수인 흡수능에서는 5.05 mg CO₂/g Sorbent, 5.11 mg CO₂/g Sorbent, 5.01 mg CO₂/g Sorbent, 4.98 mg CO₂/g Sorbent, 4.95 mg CO₂/g Sorbent로 거의 유사하게 나타나 흡수/재생 연속실험에서도 CO₂ 흡수속도가 거의 줄어들지 않는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8(a)는 재생과정에서 온도 변화에 따라 배출되는 CO₂ 탈착량을 측정된 결과로 90℃까지는 CO₂탈착 현상을 볼 수 없었으나, 90℃이후부터 CO₂가 배출되기 시작해서 120℃에서 대부분의 CO₂가 배출되었고, 5 cycle동안 흡수/재생 과정에서 CO₂ 탈착곡선이 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Green 등³⁾이 제시한 NaHCO₃가 Na₂CO₃로 완전하게 하소하기 위해서는 온도를 약 105℃ 이상으로 맞추어야 하는 것과 거의 유사하게 나타났고, 흡수제의 재생

이 효과적으로 이루어지고 있음을 증명해 준다. 그리고 재생과정에서의 수분의 영향을 파악하기 위해 CO₂ 흡수가 끝난 흡수제에 N₂와 수분을 동시에 주입하여 재생 실험을 실시하였다.

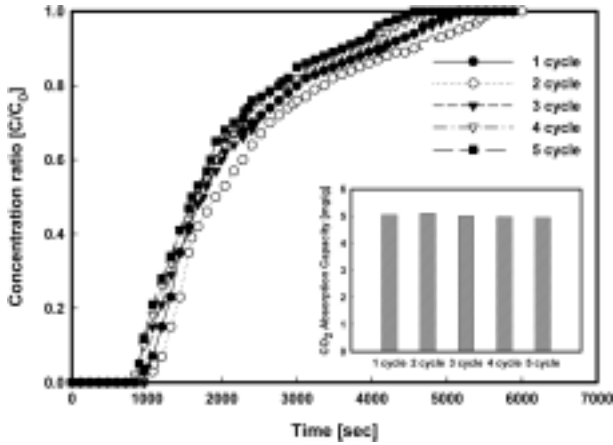


Fig. 7. Breakthrough curve and CO₂ absorption capacity of DRS7 sorbent with cyclic operations.

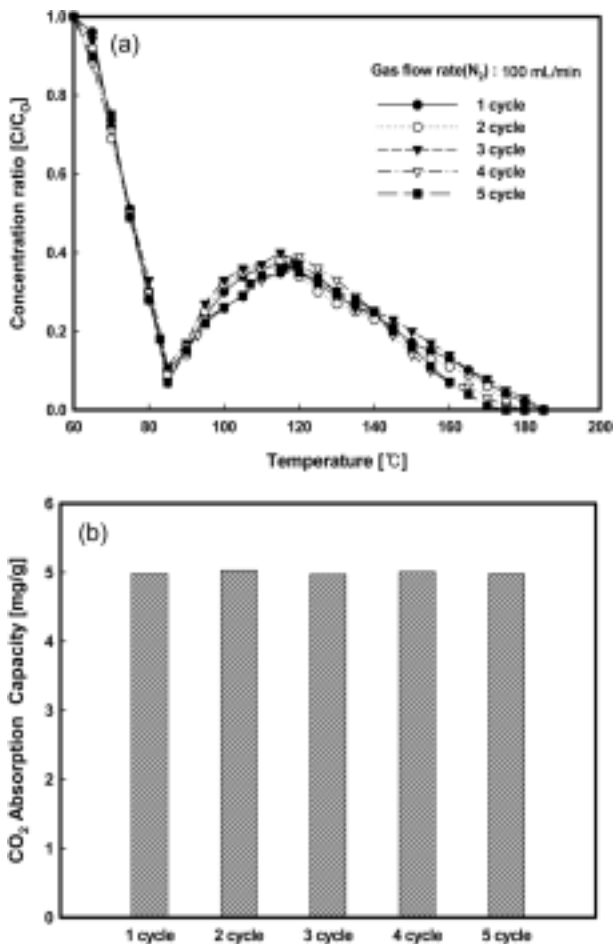


Fig. 8. (a) CO₂ emissions of DRS7 sorbent during regeneration by nitrogen at 150°C. (b) CO₂ absorption capacity of DRS7 sorbent during regeneration with 10% H₂O at 150°C.

Fig. 8(b)는 150°C의 재생과정에서 10% H₂O의 수분을 넣은 경우의 CO₂ 흡수능을 나타낸 그래프이다. 이 경우에도 흡수/재생 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 거의 유사함을 알 수 있고, Fig. 7의 150°C에서 N₂만으로 재생한 경우와 비교해 볼 때 CO₂ 흡수능에 있어 별 차이는 없었다.

4.5. SO₂ 농도의 영향

화석연료의 연소로 인해 발생하는 배가스 내에는 화석연료 내 함유되어 있는 황의 연소로 인해 황산화물이 포함되어 있다. 이러한 황산화물은 배가스 처리장치에 의해 일부 제거되기는 하지만, 일정 농도의 SO₂ 및 H₂S가 배가스에 함유되어 배출된다. 공정의 경제성을 더 향상시키기 위하여 쉽게 재생 가능한 흡수제가 요구되고 이러한 흡수제 재생은 비용을 저감시킬 뿐 아니라 소비된 흡수제의 처리와 흡수제 교체 비용을 절감시킬 수 있다.

Fig. 9는 제조된 DRS7 sorbent의 CO₂/SO₂ 동시흡수 조건에서 SO₂ 농도가 0, 50, 100, 150, 200 ppm일 때 시간에 따른 배출가스 중의 CO₂ 제거율을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 반응기체에 포함된 SO₂ 농도가 증가함에 따라 CO₂가 100%흡수되는 지속시간이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 배가스내의 황산물이 주 반응인 2.1절의 식 (1)반응보다 Table 1의 평형상수 값에 의해 식 (6), 식 (7)과 같은 반응이 더 빨리 일어나 주입된 SO₂가 Na₂CO₃와 쉽게 반응하여 Na₂SO₃ 및 Na₂SO₄ 등으로 전환되어 제조된 건식흡수제의 CO₂ 흡수능에 악영향을 미친 것으로 판단된다.

4.6. SO₂ 주입시 흡수/재생 연속실험

Fig. 10은 DRS7 sorbent를 H₂O 10%, CO₂ 10%, SO₂ 200 ppm를 주입하여 4.4절과 같은 방법으로 실험을 수행 하였다. Fig. 7의 CO₂ 만을 흡수하는 경우와는 다르게 CO₂/SO₂ 동시흡수 반응에서는 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 3 cycle까지는 유사한 경향을 나타내었지만, 4

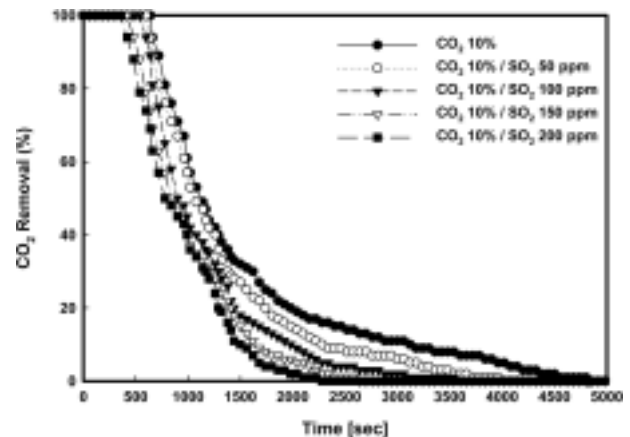


Fig. 9. (a) CO₂ removal as a function of time for CO₂/SO₂ capture condition at different SO₂ concentrations.

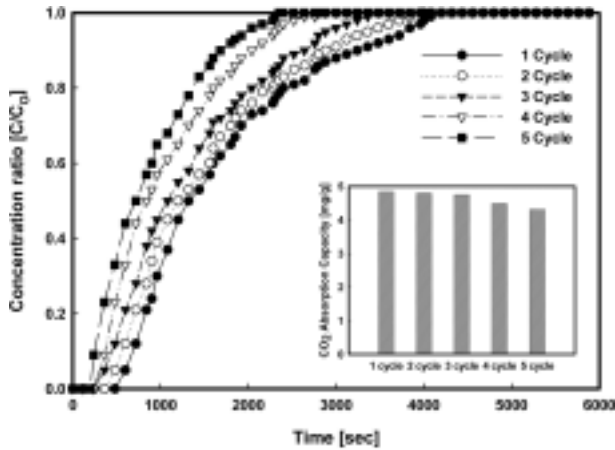


Fig. 10. Breakthrough curve and CO₂ absorption capacity of DRS7 sorbent with cyclic operations.

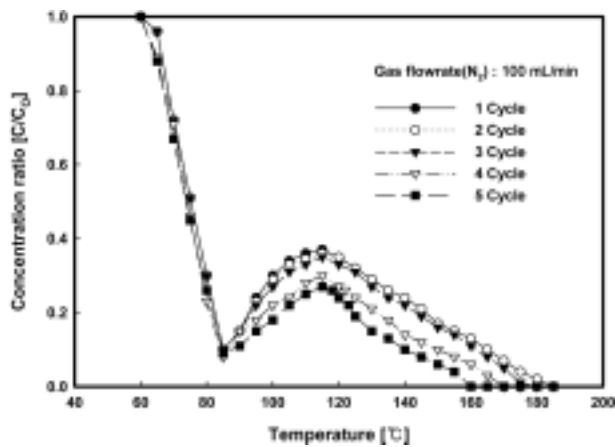


Fig. 11. Outlet CO₂ concentration of DRS7 sorbent during re-generation by nitrogen at 150°C.

cycle부터 CO₂ 흡수능이 감소되기 시작하였다. 또한 재생 과정 중 온도변화에 따라 배출되는 CO₂ 농도를 측정한다. Fig. 11에서도 3 cycle까지는 약 120°C에서 거의 유사한 배출농도를 나타내었지만, 4 cycle부터 배출되는 CO₂ 농도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 주 반응인 2.1절의 식 (1)반응식이 일정한 재생온도에서 가역적으로 건식흡수제의 재생이 가능한 반면, 식 (6), 식 (7)반응식의 경우 calcination 조건 하에서 비가역적으로 건식흡수제의 재생이 불가능하여 부반응 물질인 Na₂SO₃ 및 Na₂SO₄는 CO₂ 흡수로 인해 생성된 NaHCO₃와는 달리 150°C의 저온에서는 Na₂CO₃로 전환되지 않고 건식흡수제 내부에 그대로 존재하여 건식흡수제의 CO₂ 흡수능의 저하를 발생시킨 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 화력발전소에서 배출되는 이산화탄소 회수를 위한 건식흡수제를 제조하여 내마모도, CO₂ 흡수능 BET, SEM측정을 통해 dry sorbent를 선정하고, 고정층 반

응기에서 흡수/재생 연속실험과 SO₂농도에 따른 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 활성탄을 지지체로 PVA함량, 소성온도에 따른 dry sorbent 9개를 제조하여 내마모도 및 CO₂ 흡수능 실험을 수행한 결과, DRS7 sorbent의 경우 내마모도는 5.3%, CO₂ 흡수능은 5.03 mg CO₂/g Sorbent로 일반 상업용 활성탄 ((주)한일 그린텍)보다 제조된 흡수제 DRS7이 약 1.9배 더 높은 CO₂ 흡수능을 보였고, BET 측정결과 표면적은 832.79 m²/g로 나타났으며 미세기공이 발달되어 있어 기상용 건식 흡수제로서의 가능성을 보였다.

2) 고정층 반응기에서 CO₂ 흡수/재생 연속실험 결과, 2 cycle에서 가장 좋은 CO₂ 흡수시간을 보였지만, sorbent 1 g당 제거된 CO₂의 g수인 흡수능에서는 거의 유사하게 측정되어 흡수/재생 연속실험에서 CO₂ 흡수속도가 거의 줄어들지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 온도 변화에 따른 CO₂ 탈착량을 측정된 5 cycle 동안 흡수/재생 과정에서 CO₂ 탈착곡선이 거의 일치해 NaHCO₃가 Na₂CO₃로 재생이 효과적으로 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

3) 고정층 반응기에서 CO₂ 흡수능에 미치는 SO₂농도에 따른 실험결과, SO₂가 Na₂CO₃와 쉽게 반응하여 Na₂SO₃ 및 Na₂SO₄ 등으로 전환되어 제조된 건식흡수제의 CO₂흡수능이 감소하였다. 또한, CO₂/SO₂ 흡수재생 연속공정에서도 반복횟수가 증가함에 따라 가역반응이 아닌 비가역적 반응으로 인해 재생시 부 반응물질인 Na₂SO₃ 및 Na₂SO₄가 sorbent내 다량 존재하여 CO₂ 흡수능이 감소한 것으로 나타나 화석연료로 인한 CO₂ 발생공정 적용시 제조된 건식흡수제의 CO₂ 흡수효율을 최대화하면서 부반응물질의 생성을 억제하기 위해서는 전처리 단계에서 SO₂ 제어에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2006-521-D00247)이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 과학기술부/한국전력연구원, “건식재생용 고체흡수제를 이용한 배가스 CO₂ 회수기술 개발,” (2005).
2. 통상 산업부, “연소 배가스중 이산화탄소 신흡수제 개발에 관한 최종보고서,” (1997).
3. David A. Green, Brian S. Turk, Raghubir Gupta and Alejandro Lopez-Ortiz, “Carbon dioxide capture from flue gas using dry regenerable sorbents,” Reserach Triangle Institute(2001).
4. Trusch, R., “Carbon Dioxide Control in Spacecraft by Regenerable Solid adsorbents,” Space Congr., 4th Cocoa

- Neach, Fla, 1-31~1-56(1967).
5. 류청걸, 위영호, 이증범, "IGCC용 고온건식 탈황제 개발 연구 동향(II)," 화학공업과 기술, 한국화학공학회, **17**(1), 41~52(1999).
 6. W. L. Forsythe and W. R. Hertwig, "Attrition Characteristics of Fluid Cracking Catalyst, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1200~1206(1949).
 7. Gwyn, J. E., "On the Particle Size Distribution Function and the Attrition of Cracking Catalysts," *AICHEJ*, **15**(1), 35~39(1969).
 8. 오광중, 이상섭, 우광재, 문길호, "유동층 공정에서 Dry sorbent의 마모와 CO₂ 흡착 특성," 대한환경공학회지, **25**(11), 1375~1381(2003).
 9. Cho, K. C., Lee, E. Y., Choung, Y. H., Park, S. W., and Oh, K. J., "Attrition and CO₂ adsorption of dry sorbents in fluidized bed," *Studies in Surface Science and Catalysis*, **159**, 549~552(2006).