

## 성형화된 CaO 상에서 이산화탄소의 탄산화·탈탄산화 반응 특성 연구

류완호<sup>†</sup> · 권태리 · 이원목 · 이철우 · 안재영\* · 백일현\*\*

한밭대학교 화학공학과 에너지청정기술연구소

305-719 대전시 유성구 덕명동 산 16-1

\*공주대학교 화학공학과

314-701 충남 공주시 신관동 182

\*\*한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

(2003년 3월 31일 접수, 2003년 7월 22일 채택)

## Characteristics of Carbonation and Decarbonation of Carbon Dioxide over Calcium Oxide

Wan-Ho Roo<sup>†</sup>, Tae-Ri Kwon, Won-Mook Lee, Chul-Woo Lee, Jae-Young Ahn\* and Il-Hyun Baek\*\*

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, RCECT

San 16-1 Duckmyoung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182 Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research, Energy & Environ., Research Department, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 31 March 2003; accepted 22 July 2003)

### 요 약

MSR(methane steam reforming)공정 중 발생하는 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위하여 CaCO<sub>3</sub>에 무기바인더를 이용하여 구형의 CaO 반응물질을 제조하였다. 반응물질의 특성을 알아보기 위하여 반응온도, 농도, 접촉시간 등의 운전조건에 대한 변화와 CO<sub>2</sub>와의 반응성에 대하여 연속 흐름식 반응장치를 이용하여 실험하였다. 반응물질의 소성온도는 850 °C에서 반응성이 가장 좋았지만 탈탄산화 공정을 고려하여 950 °C로 결정하였다. GHSV를 3,000 hr<sup>-1</sup>으로 고정시켜 놓고 실험한 결과, 반응기의 온도는 800 °C, 유입되는 CO<sub>2</sub>의 농도는 10%에서 반응성이 가장 좋았다.

**Abstract** – The adsorbent was prepared to separate CO<sub>2</sub> gas generated from MSR process. Characteristics of carbonation and decarbonation of the adsorbent have been examined in a continuous reactor system in respect to temperature, concentrations at contact time. The decarbonation of CO<sub>2</sub> onto adsorbents slowly occurred in this temperature range from 850 °C to 950 °C. However, the maximum carbonation ability was obtained at GHSV of 3,000 hr<sup>-1</sup>, temperature of 800 °C and CO<sub>2</sub> concentration of 10% (N<sub>2</sub> balance).

**Key words:** Adsorbent, Carbonation, Decarbonation, GHSV, CO<sub>2</sub>

### 1. 서 론

화석연료를 이용한 에너지 이용 기술분야를 연구하고 있는 많은 연구자들은 에너지 효율을 높이고, 최종 생성물로 발생하는 CO<sub>2</sub>를 저감시킬 수 있는 시스템 개발에 관심을 두고 있다. 온실가스 처리를 위한 CO<sub>2</sub> 분리공정 기술은 공기 중에서의 CO<sub>2</sub> 흡착분리, 막 분리, 흡수 및 액화 분리 등이 있으나, 이러한 공정들은 CO<sub>2</sub> 분리시 많은 에너지 소비로 운전비가 많이 들기 때문에 경제성 문제로 인하여 실용화되기에는 아직도 많은 논란이 되고 있다. 따라서 최근 선진국에서 경제성 재고를 위해 새로운 개념의 공정을 개발하게 되었는데 이 공정은 연소·반응 중

에 CO<sub>2</sub>를 원천적으로 포획(capture)하는 기술로써 이에 대한 연구가 집중적으로 수행되고 있다. 이에 대한 CaO에 대한 CO<sub>2</sub>의 반응성 평가는 반응기 내에 분말을 이용할 수 없기 때문에 구형(spherical type) 및 펠릿(pellet type)형태로 반응물질을 제조, 소성하여 탈탄산화 시킨 후, MSR(methane steam reforming)공정의 반응기에 촉매와 함께 넣어 생성되는 CO<sub>2</sub>를 원천적으로 포획하는 연구를 하였다[1, 2].

이 단위 공정은 에너지 효율을 높이기 위하여 고안된 hybrid형 석탄 가스화 연료전지 공정과는 다른 석탄가스화 반응과 CO<sub>2</sub> 제거반응을 동시에 수행할 수 있으며, CO<sub>2</sub> 재생과정도 분리공정에서 나오는 폐열을 이용함으로써 에너지 효율을 극대화 할 수 있는 장점을 가지고 있다[1].

공정 시스템의 탄산화·탈탄산화(carbonation-decarbonation) 반응은 기본적으로 열역학적 평형 부근에서 반응을 수행하여야 하고, 발열반응이며, 불균일 반응이기 때문에 반응 속도론적 해석을 비롯한 반응 특성을

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: whroo@hanbat.ac.kr

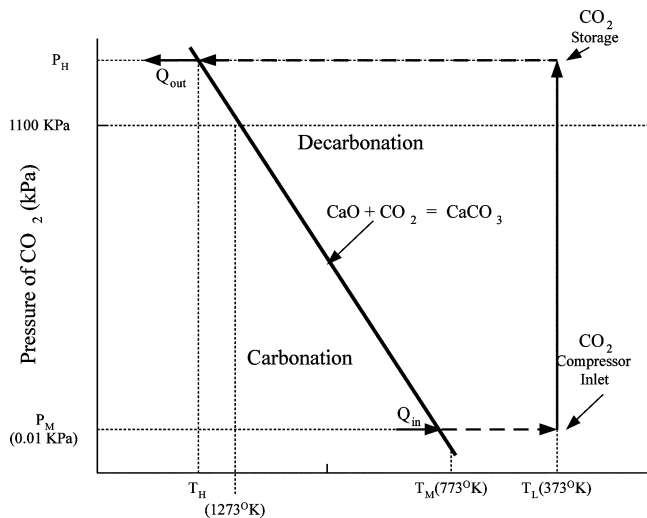


Fig. 1. Schematic diagrams of CaO-CO<sub>2</sub> compressor system.

정확하게 해석하는 것은 매우 중요하다. 특히 열역학적인 변수 중에서 온도와 압력변화에 따른 탄산화·탈탄산화 경향을 추정할 수 있는 것으로 Haul's equilibrium line을 들 수 있는데 이를 Fig. 1에 나타내었다[3, 4]. 이 그림에서와 같이 CaO에 대한 CO<sub>2</sub>의 탄산화·탈탄산화 반응은 온도와 압력 변수에 따라서 크게 좌우된다. 이러한 열역학적인 특성은 순수한 CaO를 이용하여 얻은 결과이며, 본 실험에서 사용된 구형의 CaO는 CaCO<sub>3</sub>에 무기바인더로 장석과 벤토나이트를 첨가하여 제조하였기 때문에 기본적인 반응과는 차이는 있겠다.

본 연구는 화학공정을 이용한 CO<sub>2</sub>의 원천 포획 공정개발의 초기단계로 MSR공정을 3개의 반응기를 연속적으로 운전시, 반응기 내에서 발생하는 CO<sub>2</sub>를 고체 알칼리 산화물을 이용하여 회수하는 hybrid공정을 개발하는 연구로써[5-7], CO<sub>2</sub>가 탄산화와 탈탄산화되는 과정에서 발생하는 열을 반응기 시스템 외부로 배출하지 않고 반응기 내에 있는 반응열을 사용함으로써 에너지 이용을 극대화하고, 동시에 탄산화·탈탄산화반응을 일으킴으로 기존의 분리공정보다 간편하고 단순화시켜 원천적으로 CO<sub>2</sub>를 제거하고자 하였다. 실험에 사용할 반응물질로 CaO를 선택하였고, 이 반응물질은 CaCO<sub>3</sub>를 전구체로, 장석과 벤토나이트를 바인더로 사용하여 구형의 CaCO<sub>3</sub>를 제조, 소성 하였다[8-10]. 따라서 반응물질을 소성온도에 따른 물성분석(구조변화, 표면적, 기공도, 조성 등)과 반응 온도, CO<sub>2</sub>의 농도, 접촉시간 등 반응조건의 변화에 따른 CO<sub>2</sub>와의 반응성을 측정하였으며, 연속 흐름식 반응 장치를 이용하여 반응기 내에서의 변수에 따른 CO<sub>2</sub>의 탄산화·탈탄산화 반응에 대한 최적 운전조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. CaO 성형 및 분석

Hybrid 공정에서 CO<sub>2</sub> 제거를 위하여 높은 활성도를 가지면서 MSR 반응 조건에서 기본 물성 및 형태를 유지할 수 있는 물질을 제조하고자 하였다. 이에 따른 제조 및 성형방법을 Fig. 2에 나타내었다. 초기의 성형 조건으로는 CaCO<sub>3</sub>에 무기바인더의 비율을 10, 20, 30, 40%를 혼합하여 제조하였지만 10-30% 혼합된 구형의 CaCO<sub>3</sub>는 경도(마찰경도 및 충격경도)가 50% 이하로써 충격에 의해 부서지는 현상을 보여 주었고, 바인더를 40% 첨가하여 제조한 반응물질은 경도가 95%로 매우 우수함을 보여주었다.

따라서 본 연구에서는 장기이용이 가능한 구형의 CaCO<sub>3</sub>를 제조하기 위해 무기바인더를 전체 무게비 중 40%를 혼합하여 사용하였다.

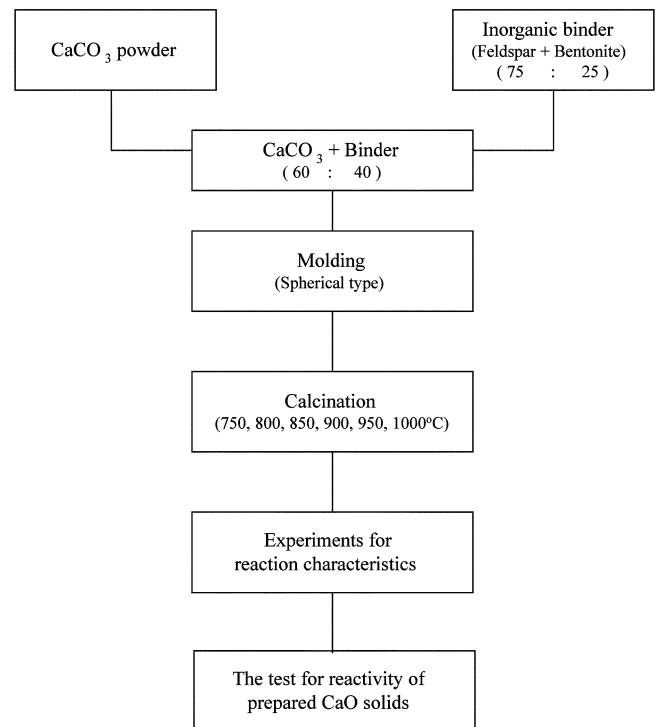


Fig. 2. Manufacturing procedure of CaO from CaCO<sub>3</sub>.

그림에 나타난 바와 같이 성형화 공정은 CaCO<sub>3</sub>에 무기 바인더로 장석과 벤토나이트를 전체 무게비의 40%를 첨가, 구형 성형장치를 이용하여  $\phi 3$ , 5 mm 크기의 구형의 CaCO<sub>3</sub>를 제조하였고, 제조된 성형체를 Fig. 3에 나타내었다.

제조된 반응물질은 소성온도에 따라서 무게 변화(TGA)와 조성(ICP), 구조 및 상변화(XRD), Porosity, 비 표면적(BET), SEM 등의 물성 분석을 하였다.

#### 2-1-1. 소성 온도에 따른 반응물의 무게 변화

구형의 반응물질에 함유되어 있는 불순물과 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위하여 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1,000 °C의 온도에서 2시간동안 소성을 하였으며, 승온 조건은 20 °C/min으로 하였다.

소성은 High Temperature Tube Furnace(Thermolyne 59300)를 이용하였으며, 반응물 혼합 용기로는 Quartz재질의 dish를 사용하였다. 이를 이용하여 분석한 소성 전·후의 무게변화를 Table 1에 나타내었다.

이 표에 나타난 바와 같이 소성 온도에 따라서 27-28%의 질량 변화가 일어나고 있는데, 이는 CaCO<sub>3</sub>가 분해, CaO로 되면서 나타나는 무게 감량이며, 이론적인 감량보다 많이 나타나는 이유로는 성형화하는 과정에서 사용된 수분이 대부분이며, 무기바인더로 사용된 Na 장석이 일부 분해되면서 나타나는 감량이라 판단된다.

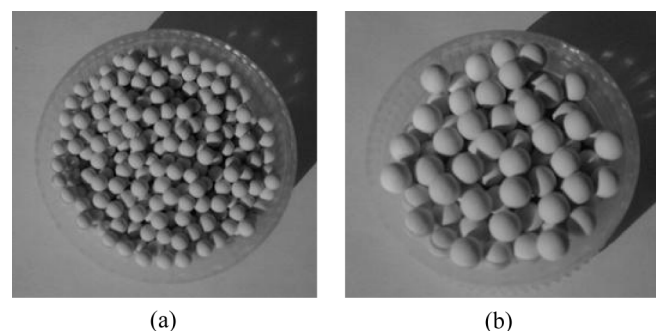


Fig. 3. Picture of spherical type CaO. (a)  $\phi 3$  mm (b)  $\phi 5$  mm.

**Table 1. Weight loss of the solid reactants prepared with  $\text{CaCO}_3$  on calcination temperature**

Temperature (°C)	Weight (g)			Conditions
	Before	After	Weight loss (%)	
750	5.013	3.644	27	Increasing temp. rate : 20 °C/min
800	5.011	3.629	27	
850	5.013	3.655	27	
900	5.010	3.604	28	Calcination time : 2 hr
950	5.018	3.625	28	
1,000	5.023	3.614	28	

**Table 2. Decomposition of prepared  $\text{CaCO}_3$  solid on calcination temperature**

Reactants on calcination temperature, (°C)	Carbon content, (%)
0	8
750	0.43
800	0.24
850	0.17
900	0.20
950	0.13
1,000	0.09

### 2-1-2. 원소 분석

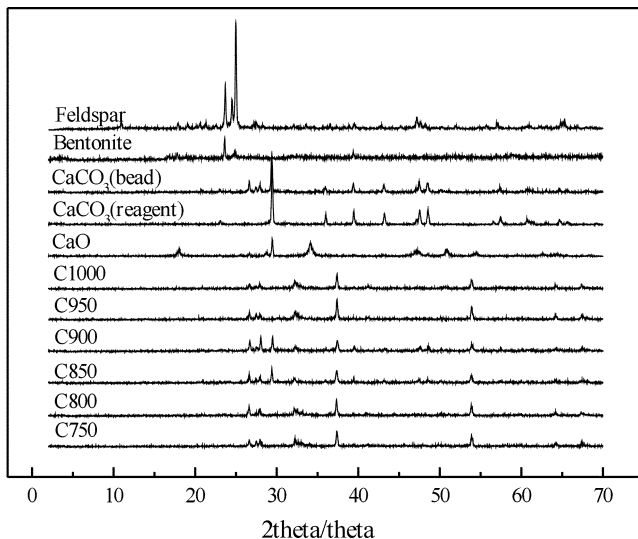
소성 온도 변화에 따른 반응물의 carbon 잔존 함유량을 Elemental Analysis (CE Instruments., EA 1108)를 사용하여 측정하였다. Detector는 TCD를 사용하였고, carbon의 측정 범위는 0.01-100%이며, 소성한 반응물을 분쇄하여 원소분석을 하였다. 반응물을 소성하기 전과 각각의 온도로 소성하였을 때 잔존하는 carbon의 함량을 원소분석기로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과 소성하는 과정에서 반응물 중에 탄소성분이 95%이상 탈착되었음을 알 수 있었다.

### 2-1-3. XRD 분석

반응물은 제조조건 및 성형 조건에 따라 물성이 크게 변화할 수 있다. 이는 바인더의 함유량에 따라서 조성이 변할 수도 있고, 소성온도에 따라서 변할 수도 있다.

따라서 반응물의 소성 전·후의 결정구조와 입자 크기를 분석하기 위해 X-ray Diffractometer(Rigaku Co. Miniflex)를 사용하였고, 이를 반응물의 소성 전과 후의 결정구조를 알아보고자 하였다.

$\text{CaCO}_3$ 와 CaO, 무기 바인더로 사용된 Na-장석과 벤토나이트를 비교 물질로 사용하였으며, 각 시료의 XRD pattern을 온도변화에 따라 소성

**Fig. 4. XRD patterns of prepared CaO solids on calcination temperature.**

된 반응물의 결정 구조와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 소성된 반응물들은 서로 유사한 결정 구조를 나타내었지만, 초기 전구물질인  $\text{CaCO}_3$ 는  $\text{CO}_2$  분해 후의 물질인 CaO와의 결정구조와 일치하지는 않았다. 그 이유는 첫째로 반응물인  $\text{CaCO}_3$ 에 무기 바인더를 혼합하여 제조하였기 때문에 제조된 구형의 반응물질이 무기 바인더로 사용된 장석의 영향으로 다르게 나타났었다고 판단되어지며, 두 번째로는 순수한 CaO의 결정구조는 등축 결정인데 비해서  $\text{CaCO}_3$ 가 분해되면서 만들어진 CaO는 무정형의 구조로 나타나기 때문으로 판단된다[11]. 또한 반응물 중에서도 온도가 높아지면서 peak가 다르게 나타내어지는 이유는 무기바인더로 사용된 물질인 장석이 고온에서 소결되면서 표면적이 급격히 줄어들고 표면이 매끄럽게 되면서 부분적으로 상 변이가 일어났다고 판단된다.

### 2-1-4. TGA 분석

소성된 반응물의 온도에 따른  $\text{CO}_2$ 의 반응성을 조사하기 위해 TGA(thermo gravimetric analyzer, Du Pont Co., M/N: SDT 2960)를 이용하였다.

TGA의 분석조건으로  $\text{CO}_2$  유량은 100 ml/min, 온도 범위는 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1,000 °C에서 각각 반응물의 반응성을 측정하였으며, 승온 속도는 10 °C/min으로 설정하였다. 각각의 온도로 소성한 반응물과  $\text{CO}_2$ 와의 탄산화 반응성을 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 보면 850 °C, 900 °C, 950 °C로 소성된 반응물이 탄산화 반응이 가장 좋게 나타나고 있으며, 반대로 750 °C와 800 °C에서 소성된 반응물은 그보다 약 8% 정도 감소된 반응성을 보여 주었다.

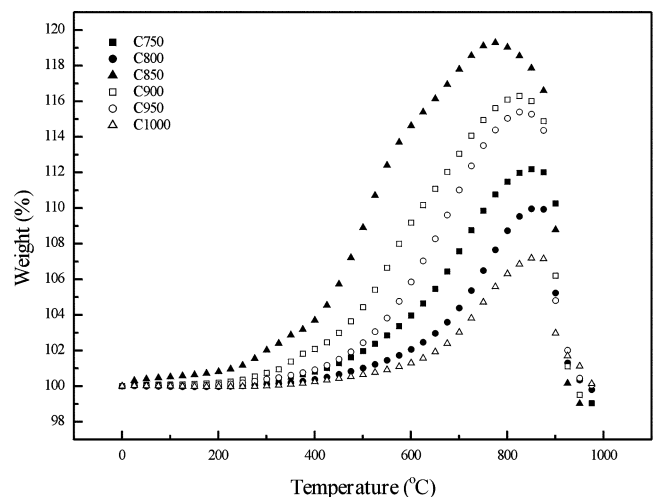
또한 1,000 °C 이상의 온도에서 소성된 반응물은 약 7% 정도만이 반응성을 나타내고 있는데, 이는 무기바인더로 사용된 장석이 고온에서 소결되면서 CaO의 표면적이 줄어들어서 생긴 결과라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 소성온도에 따라서 반응성이 가장 좋은 850 °C보다 높은 온도인 950 °C에서 소성하여 사용하기로 하였다. 이는 반응기 내에서 탄산화 되어  $\text{CaCO}_3$ 로 된 반응물질을 탈 탄산화 하기 위한 열역학적 조건이 950 °C인 점을 고려하여, 처음부터 950 °C에서 소성한 반응물을 사용하여 반응성을 측정하였다.

### 2-1-5. 반응물의 기공도(porosity)와 BET 측정

반응물의 외부물질전달에 영향을 줄 수 있는 macropore distribution을 알아보고자 기공도와 비표면적과 기공분포를 측정하여 Table 3에 나타내었다.

수는 침투법에 의한 porosity 측정(Prosimeter, Micromatrics Co.)을 위해 소성된 반응물질을 분쇄한 후 건조기에서 105 °C로 5시간동안 건조하였다. 수는 침투법을 이용한 소성 온도에 따른 반응물질의 기공도

**Fig. 5. TGA curves on carbonation with prepared CaO solids.**

를 측정된 결과 기공도는 26-28% 정도를 나타내었으며, 반응물질의 비 표면적과 기공분포 측정은 BET(Micromeritics Co., M/N:ASAP 2010)를 이용하였다.

소성된 구형의 반응물을 미 분쇄한 후 200 °C에서 20시간 동안 기공 속에 잔존하는 가스를 완전히 제거하였다. 비 표면적은 질소가스를 이용하여 5 point(0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3)의 상대압력으로 측정하였다. 표에 나타난 바와 같이 비 표면적은 반응물의 소성 온도가 750 °C와 800 °C에서는 14(m<sup>2</sup>/g), 850 °C에서는 13(m<sup>2</sup>/g)으로 나타났지만 그 이상의 온도에서는 10(m<sup>2</sup>/g)이하로 소성 온도가 증가할수록 비 표면적은 상대적으로 감소하는 경향을 보여주었다.

기공의 평균 직경은 반응물의 소성 온도가 증가할수록 기공의 평균 직경 또한 감소하는 것으로 나타났다. 이는 반응물의 표면에서 소결되면서 비 표면적과 기공의 평균직경을 상대적으로 감소시키는 것으로 판단된다.

비 표면적과 기공의 크기가 반응물의 흡착능에 절대적인 요인은 아니지만 반응물의 확산 저항과 밀접한 관계가 있으며 Fig. 5에 나타난 TGA 곡선과 비교해 볼 때 유사한 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

#### 2-1-6. SEM 측정

소성온도에 따른 반응물질의 구조를 분석하기 위하여 SEM(Hitachi Co. M/N: S-2500)을 이용하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 사진에서 보면 순수한 CaO는 전형적인 등축 결정계의 결정구조를 하고 있으며, CaCO<sub>3</sub>는 정육면체의 결정구조를 나타내고 있지만 구형으로 제조한 반응물질은 CaCO<sub>3</sub>가 분해되어 생성되는 CaO의 흰색 무정형 결정구조를 이루고 있는 것을 볼 수 있다.

또한 CaCO<sub>3</sub>의 분해에 의해 생성되는 CaO는 낮은 온도에서 소성된 것이 비표면적과 기공률이 커서 반응성이 우수하고, 소성온도가 높으면 결정이 커지는 현상이 나타난다고 되어있다[11].

소성온도가 높을수록 결정의 크기가 커지고 낮은 온도에서 소성한 반응물질들은 조밀하게 되어있어 비표면적과 기공률이 크게 나타나고 있

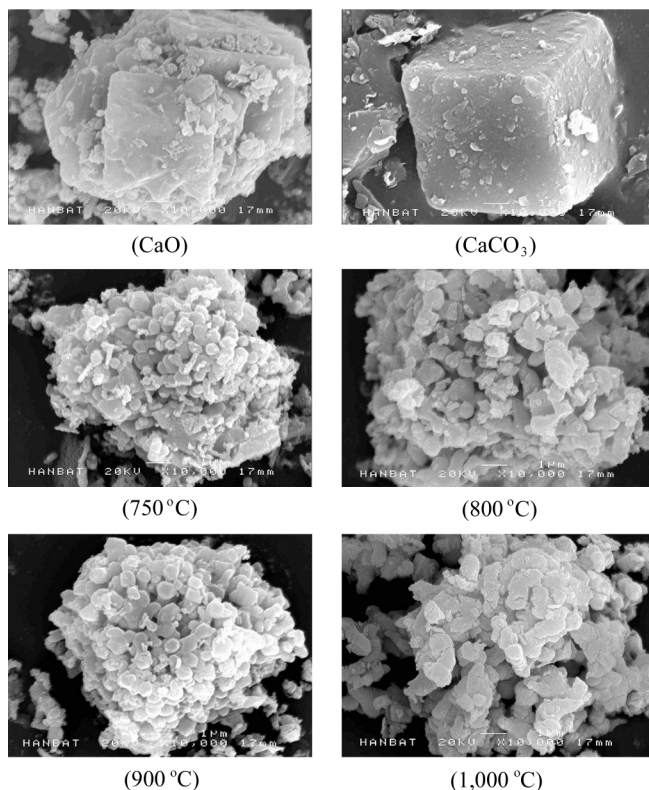


Fig. 6. SEM photographs on calcination temperature.

Table 3. Porosity and BET surface area of prepared CaO solids on calcination temperature

Samples on calcination temperature (°C)	Porosity (%)	Average pore diameter (Å)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
0	-	169.2	2.1
750	28	144.4	14
800	28	123.9	14
850	27	125.0	13
900	27	113.2	8
950	27	67.3	5
1,000	26	45.8	5

다. 이는 Table 3에 나타난 기공도 측정과 비표면적 측정값에서의 결과와도 잘 일치한다.

#### 2-2. 반응성 측정

구형의 반응물질을 이용한 탄산화와 탈 탄산화 반응의 실험장치를 Fig. 7에 도시하였다. 실험장치는 모사가스 주입장치, 반응장치, 분석장치로 구분되며, 모사가스 주입장치는 N<sub>2</sub> gas와 CO<sub>2</sub> gas의 유량을 조절하기 위해 MFC(mass flow controller)를 사용하였다. 주 반응장치는 가열할 수 있는 로와 반응기(2.6×60 cm, stainless steel)를 사용하였으며, 반응기는 PID 온도조절기를 사용하여 온도를 제어하였고, 압력은 상압

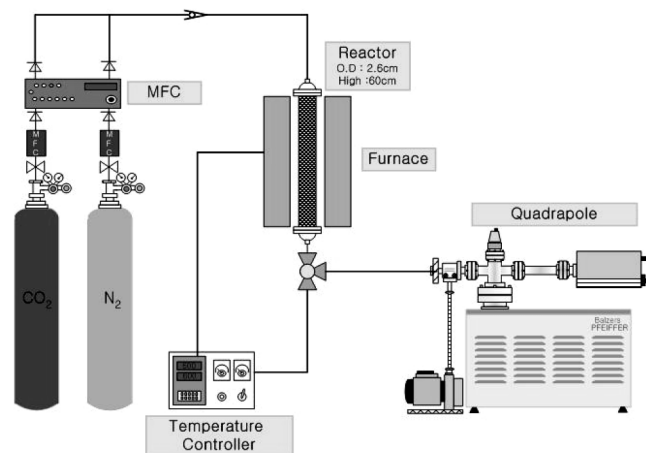


Fig. 7. Continuous reaction system for test of reactivity.

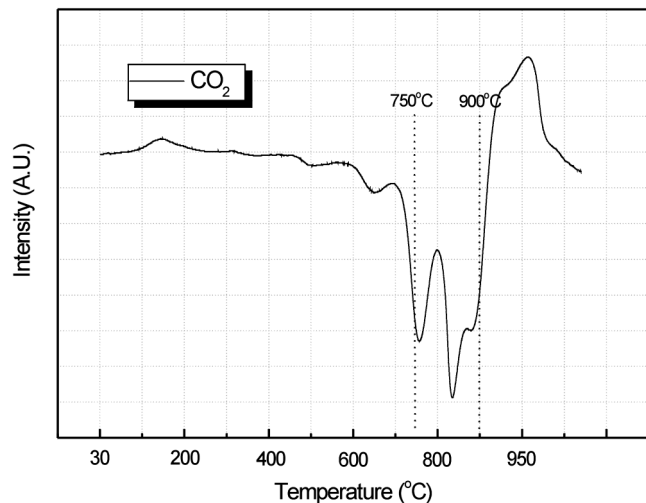


Fig. 8. Temperature programmed reaction on prepared CaO solids calcined at 950 °C.

Table 4. Standard reaction conditions for reactivity test

Variables	In case of temperature change	In case of concentration change
Solid reactant	Calcined at 950 °C with CaCO <sub>3</sub>	Calcined at 950°C with CaCO <sub>3</sub>
Reaction temperature (°C)	700, 800	800
CO <sub>2</sub> conc.(mol%) in N <sub>2</sub>	10	6, 8, 10, 12
Reaction pressure (atm)	1	1
GHSV(hr <sup>-1</sup> )	3,000	3,000
Loading volume of solid reactant (ml)	1.6	1.6

에서 실험하였다. 최종적으로 반응물의 정량 분석을 위하여 질량분석기(Mass-spectrometer, QMS-421, Balzers. Co.)를 사용하였다.

반응실험은 반응기 중앙에 950 °C로 소성한 구형의 반응물을 채워 넣고, 나머지 부분에 알루미늄 불을 충전하여 가스의 흐름을 분산시켜서 실험하였다.

반응물질의 탄산화·탈탄산화 반응의 온도범위를 설정하기 위해 반응물질은 1.39 g(부피=1.6 ml)을 사용하였고, GHSV는 3,000 hr<sup>-1</sup>으로 고정시키고, 혼합기체인 N<sub>2</sub> 가스와 순수한 CO<sub>2</sub> 가스를 주입하면서 950 °C 까지 분당 10 °C씩 승온 시키면서 실험하여 Fig. 8과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이 그림에서 보면 반응물에 대한 CO<sub>2</sub>의 반응온도 범위가 750 °C와 900 °C 사이에서 이루어짐을 알 수 있었고, 900 °C 이상에서는 탈탄산화 반응이 이루어짐을 확인 할 수 있었는데 이는 900 °C 이상에서는 강한 흡열반응인 역반응(탈탄산화 반응)에 의해 나타난 결과라 판단된다.

이와 같은 결과를 기준으로 하여 CO<sub>2</sub> 반응실험에 대한 온도 범위를 설정하여 실험 조건을 결정한 것을 Table 4에 나타내었다. 이 표에 나타난 바와 같이 실험 조건으로는 반응온도를 750 °C, 800 °C, 1기압, GHSV=3,000 hr<sup>-1</sup>으로 고정시켰으며, 반응물의 부피는 1.6 ml, 승온속도는 20 °C/min로 하면서 반응온도까지 N<sub>2</sub> 가스를 주입하면서 승온시킨 다음, 질소 90%, CO<sub>2</sub> 10%의 혼합가스를 주입시켜 주면서 실험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 일정 온도에서의 CO<sub>2</sub> 반응실험

반응물의 성능을 평가하기 위하여 반응온도는 750 °C와 800 °C, 825 °C, 850 °C에서, 1기압, GHSV는 3,000 hr<sup>-1</sup>으로 고정시켜 놓고 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

실험은 반응물을 충전한 반응기에 질소와 CO<sub>2</sub>의 혼합기체를 주입시

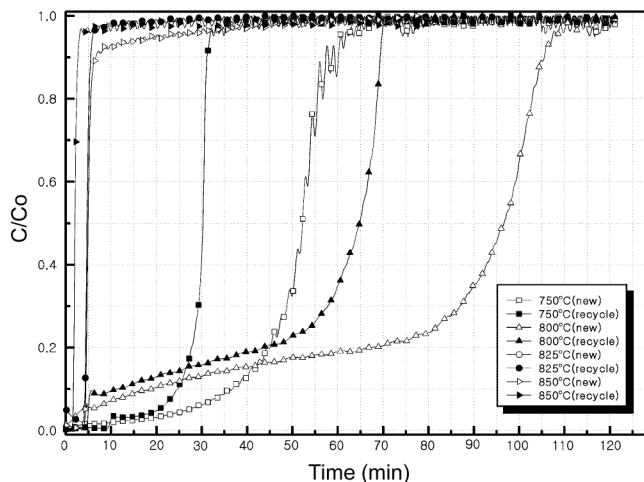


Fig. 9. Carbonation rate of prepared CaO solids on concentration of CO<sub>2</sub>.

Table 5. Practical to theoretical consumption ratio of CO<sub>2</sub> on reaction temperature

Temperature (°C)	750°C (fresh)	750°C (recycle)	800°C (fresh)	800°C (recycle)
Practical consumption(ml)	373.33	227.63	543.66	479.19
Practical/theoretical consumption (%)	65	41	97	86

켜 주면서 CO<sub>2</sub>의 소모량을 분석하였으며, 반응기를 950 °C까지 승온하여 1시간동안 탈탄산화 시킨 후 다시 실험을 하였을 경우를 비교하여 나타낸 과과곡선이다.

이 그림에서 보면 750 °C에서 처음 반응물을 충전하여 실험한 결과 약 40분에 걸쳐서 CO<sub>2</sub>와의 반응이 이루어지고 있고, 이를 950 °C에서 1시간 동안 탈탄산화 반응을 시킨 후 다시 탄산화 반응을 실험 할 때는 그보다 15분 정도가 줄어든 약 25분간에 걸쳐 반응이 이루어짐을 알 수 있었다.

반응온도가 800 °C에서는 초기반응일 경우 80분간 CO<sub>2</sub>와의 반응이 이루어지다가, 이를 950 °C에서 1시간 탈탄산화 반응을 시킨 후 다시 탄산화 반응을 실험한 결과에서는 약 60분간에 걸쳐서 반응이 이루어짐을 알 수 있었다. 그러나 825 °C와 850 °C에서는 거의 탄산화 반응이 일어나지 않았다. Fig. 9에 나타난 결과를 정적분하여 CO<sub>2</sub> 소모량과 이론량을 비교하여 Table 5에 나타내었다. 표에 나타난 것처럼 800 °C에서 초기 반응은 97% 이루어 졌다. 이를 950 °C에서 1시간동안 탈탄산화 후 다시 사용한 경우는 86%로 반응성은 떨어졌지만 반응시간은 60 분 동안 진행되므로 CO<sub>2</sub> 반응물로서 우수한 성능을 나타내주고 있다고 판단된다. 750 °C에서도 초기반응은 65%이었으며 재사용하였을 경우의 반응성은 41%를 보여주었다.

따라서 본 실험에서는 반응물을 처음 충전하였을 때 나타내주는 반응성과 재사용하였을 때 나타난 반응성에 결과를 토대로 800 °C에서 농도변화에 따른 반응성 실험을 수행하고자 하였다.

#### 3-2. 농도 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 반응실험

Fig. 10은 Fig. 9에서 나타낸 결과를 토대로 800 °C, 1기압, GHSV를 3,000 hr<sup>-1</sup>으로 고정시켜 놓고 혼합기체인 질소와 CO<sub>2</sub>의 농도를 6%, 8%, 10%, 12%로 변화시켜 주면서 실험한 결과이다. CO<sub>2</sub>의 농도는 MSR 공정에서 주입되는 CH<sub>4</sub>의 양이 1 Nm<sup>3</sup>/hr 일 때 생성될 수 있는 CO<sub>2</sub>의 농도 범위를 고려하여 결정하였다.

이 그림에서 보면 CO<sub>2</sub>의 농도가 가장 높은 12%에서 초기의 반응성은 상당히 좋지만 반응시간이 30분 정도 경과함에 따라서 급격히 반응이 끝나는 경향을 보여주고 있다. CO<sub>2</sub> 농도가 상대적으로 낮은 6%와 8%의 경우는 탄산화 반응은 서서히 진행은 되지만 반응성이 불안정적으로 움직이는 경향을 보여주고 있다. 그러나 CO<sub>2</sub>의 농도를 10%로 하여 반응 실험한 결과는 60분간에 걸쳐서 꾸준히 반응이 이루어지고 있고, 반응성도 일정하게 나타났다. 이 그림을 면적비로 정적분하여 CO<sub>2</sub> 소모량과 이론량을 비교하여 Table 6에 나타내었다. 그 결과 CO<sub>2</sub>의 농도가 10%일때 86%로 반응이 가장 잘 이루어졌고, 6%에서 43%, 8%에서 57%, 12%의 경우에는 67%를 보여주었다. 따라서 반응온도 800 °C

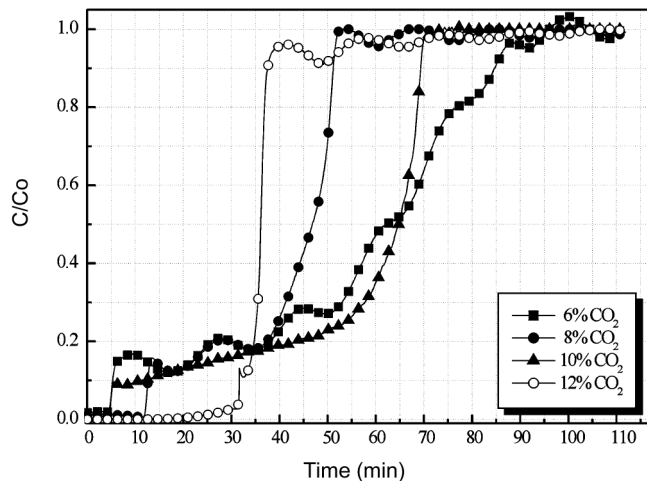


Fig. 10. Carbonation rate of prepared CaO solids on reaction time at isothermal condition.

Table 6. Practical to theoretical consumption ratio of CO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> concentration in feed

CO <sub>2</sub> concentration in N <sub>2</sub> (mol%)	6	8	10	12
practical consumption (ml)	240	320	479	384
practical/theoretical consumption (%)	43	57	86	67

에서 CO<sub>2</sub>의 농도를 변화시켜 주면서 실험한 결과 CO<sub>2</sub>의 농도가 12% 일 때 부분적인 반응성은 가장 좋았지만 연속공정상에서 1개 반응기에서의 반응시간을 고려하여 CO<sub>2</sub>의 농도가 10% 일 때 본 연구에서의 최적 반응 조건으로 하였다.

#### 4. 결 론

본 실험은 화학공정을 이용한 CO<sub>2</sub>의 원천 포획 공정개발에서 hybrid 공정 중 발생하는 CO<sub>2</sub>를 연속 반응기 내에서 탄산화·탈탄산화 반응을 시키기 위해 CaCO<sub>3</sub>를 이용하여 구형의 반응물질을 제조하였으며, CO<sub>2</sub> 원천 포획 공정 개발에 적용하기 위한 여러 조건하에서 기초실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. CaCO<sub>3</sub>를 이용하여 제조된 구형의 CaO는 850 °C에서 소성한 것이 반응성은 가장 좋게 나타났지만 탈 탄산화 반응을 고려, 950 °C로 소성하여 반응실험을 하였다. 온도에 따른 CO<sub>2</sub>의 반응성 실험은 800 °C에서 가장 좋았으며, 이의 성능은 fresh solids 상에서는 800 °C에서 80분 동안에 전화율이 97%에 도달하

였고, 이를 950 °C에서 1시간 동안 탈 탄산화 반응 후 반복 사용할 경우, 60분 동안에 반응이 완결되었다. 이때의 전화율은 86%로 11%가 감소하였다. CO<sub>2</sub> 농도변화에 따른 실험에서는 반응시간을 고려할 때 반응율은 농도가 10%에서 우수하게 나타났다. 또한 반응물인 구형의 CaO는 장시간 반응기 내에서 반응실험을 수행한 뒤에도 그 형태가 그대로 유지되었고, CO<sub>2</sub>와 탄산화·탈 탄산화 반응의 효율 면에서도 우수한 성능을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. Duane C. M. and George P., "CO<sub>2</sub> Acceptor Process Pilot Plant" CONOCO Coal Development Company(1976).
2. Michio Ishibashi, "Technology for Removing Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gas by the Physical Adsorption Method," *Energy Convers Mgmt*, **37**(6-8), 929-933(1996).
3. Shibata, T., Watanabe, F., Matsuda, H. and Hasatani, M., "Applicability of Zeolite for CO<sub>2</sub> Storage in a CaO-CO<sub>2</sub> High Temperature Energy Storage System," *Energy Convers Mgmt*, **38**(10-13), 1025-1033(1997).
4. Ding, Y. and Alpay, E., "Equilibria and Kinetics of CO<sub>2</sub> on a Hydro-talcite Adsorbent," *Chemical Eng. Science*, **55**, 3461-3474(2000).
5. Meiner, D. L. and Arthur, D. L., "Kinetic of Desorption, Adsorption and Surface Diffusion of CO<sub>2</sub> on MgO," *Surface Science*, **261**, 141-154(1992).
6. Ritter, J. A. and Yang, R. T., "Equilibrium Adsorption of Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1679-1686(1998).
7. Ivanova, A. S. and Moroz, B. L., "Effect of Heat-treatment Condition on the Specific Area of Calcium Oxide," *Inorganic Materials*, **34**(4), 345-347(1998).
8. Sarkar, S. C. and Bose, A., "Role of Activated Carbon Pellets in Carbon Dioxide Removal," *Energy convers Mgmt*, **38**, Suppt. S105-S110(1997).
9. Zhong, O. and Bjerle, I., "Calcination Kinetics of Limestone and the Microstructure of Nascent CaO," *Thermochimica Acta*, **223**, 109-120(1993).
10. Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D., "Effect of the Product Layer on the Kinetics of the CO<sub>2</sub>-Lime Reaction," *AIChE J.*, **29**(1), 79-86(1983).
11. Chang, B. G., Jung, C. J. and Lee, J. H., "Material Chemistry of Cement," Chonam National Univ., Press(1998).