

유동층 CO₂ 회수공정을 위한 흡수제의 흡수 및 재생특성

이창근 · 홍선욱 · 조성호 · 손재익 · 최정후^{*,†}

한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*건국대학교 화학공학과, 차세대환경기술센터
143-701 서울시 광진구 화양동 1
(2004년 10월 18일 접수, 2005년 1월 7일 채택)

Absorption and Regeneration Characteristics of a Sorbent for Fluidized-Bed CO₂ Removal Process

Chang-Keun Yi, Sun-Wook Hong, Sung-Ho Jo, Jae-Ek Son and Jeong-Hoo Choi^{*,†}

Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
*Department of Chemical Engineering, Innovative Environmental Technology Center, Konkuk University,
1, Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea
(Received 18 October 2004; accepted 7 January 2005)

요 약

연소기체로부터 이산화탄소를 흡수하는 유동층 공정에 사용되는 흡수제의 흡수 및 재생 반응특성을 측정 및 고찰하였다. 유동층 공정을 위해서 제조된 흡수제 Sorb NH의 흡수 및 재생 반응속도는 순수한 Na₂CO₃보다 더 빨랐다. 흡수 반응에서 Sorb NH의 겉보기 활성화에너지는 -10,100 cal/g mol, 순수한 Na₂CO₃의 겉보기 활성화에너지는 -12,200 cal/g mol 이었다. 재생반응에서 Sorb NH의 겉보기 활성화에너지는 약 12,050 cal/g mol, 순수한 Na₂CO₃의 활성화에너지는 약 11,320 cal/g mol이었다.

Abstract – Absorption and regeneration characteristics of sorbent used in a fluidized-bed process to capture CO₂ from flue gas have been measured in a thermo gravimetric analyzer. A sorbent Sorb NH prepared for fluidized-bed process was faster than pure Na₂CO₃ in absorption and regeneration reaction rate. Activation energy of apparent absorption reaction of sorbent Sorb NH was estimated as -10,100 cal/g mol and that of pure Na₂CO₃ as -12,200 cal/g mol. Activation energy of apparent regeneration reaction of sorbent Sorb NH was estimated as about 12,050 cal/g mol and that of pure Na₂CO₃ as about 11,320 cal/g mol.

Key words: Carbon Dioxide, Removal, Fluidized Bed, Model, Simulation

1. 서 론

화석연료의 연소로 대기 중 이산화탄소의 농도는 계속 증가하며, 이에 따른 지구온난화와 이상기후의 발생 가능성이 세계적으로 공론화되면서 이산화탄소의 배출억제 혹은 포획에 관한 논의가 국제적으로 커다란 관심사로 떠오르고 있다. 지구 온난화에 따른 이상기후 현상을 예방하기 위해서 1992년 6월 리우 환경회의에서 유엔 기후변화협약이 채택되었고, 1997년 일본에서 CO₂ 배출에 대한 선진국 감축의무를 합의한 교토의정서가 채택되면서 이 논의는 점점 더 구체적인 협약이행단계로 접어들고 있다. 또 이 국제적인 협약은 지구환경보호 뿐만 아니라 자국의 경쟁력과 경제활동 보호를 위

한 경제협약으로 발전하고 있다. 이제 세계적으로 우리나라의 위상도 크게 격상되면서 이에 대한 대비가 필요하다.

직접적인 CO₂ 회수기술 중의 하나로 연료의 연소로 발생한 CO₂를 배기체로부터 포획하여 순수한 기체로 분리하여 수송과 저장이 용이하고 또 전환에 사용될 수 있도록 하는 기술을 들 수 있다. 근래에는 경제성이 개선된 공정으로 재생용 건식 흡수제를 이용한 유동층 흡수공정이 고려되고 있으며[1], 이는 건식 고체 흡수제에 CO₂기체를 흡수하는 유동층 흡수탑과 흡수제에 흡수된 CO₂기체를 배출하는 유동층 재생탑으로 구성되어 있으며, 흡수제는 흡수탑과 재생탑을 순환한다. 이 공정에서 성능이 우수한 흡수제의 개발은 매우 중요하며, 다양한 종류의 흡수제 개발이 시도되고 있다[2-10]. 흡수제 성분은 적용온도를 비롯한 공정의 특성에 최적으로 선정되며, 보일러의 최종 하류에 적용되는 조건에서 Na 화합물 흡수제가 고려될 수 있다[2, 10]. Green 등[2]과 Liang 등[10]은 Na₂CO₃를 흡수제

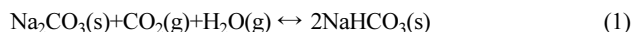
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choijhoo@konkuk.ac.kr

로 사용하여 열중량분석기에서 흡수반응특성을 고찰하였으며, CO₂ 흡수반응속도는 CO₂ 농도가 증가함에 따라서 증가하였으며, H₂O 농도가 증가함에 따라서 증가하였다[2]. 흡수반응온도가 증가하면 역반응의 증가에 의해서 흡수제 표면에서 반응기체의 농도가 증가하여 반응기체의 확산전달이 감소하기 때문에 겉보기 반응속도는 감소하는 것으로 보고하였다[2, 10].

본 연구에서는 국내에서 개발된 한 Na₂CO₃ 흡수제의 반응특성을 열중량분석기를 사용하여 측정하고 고찰하였다. 실험실 규모 유동층 흡수 및 재생 공정의 반응조건을 모사하는 조건에서 흡수반응의 겉보기 반응속도, 활성화에너지, 빈도인자, 재생반응의 활성화에너지를 고찰하였다.

2. 이 론

Na₂CO₃에 의한 CO₂의 흡수반응은 반응온도 70 °C 이하에서 다음과 같이 고려되었다[10].



흡수반응은 발열반응이며($\Delta H_r^\circ = -135 \text{ kJ/mol Na}_2\text{CO}_3$), 역반응은 흡열반응이다.

반응기체의 조성이 일정할 때, 흡수반응속도가 고체 중의 반응물(Na₂CO₃, H₂O, CO₂)의 농도에 비례한다고 가정하면 반응속도는 다음과 같이 표현될 수 있다[2].

$$\frac{dx}{dt} = k_c(1-x)C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

$$\text{초기 조건: } x=0 \text{ at } t=0 \quad (3)$$

여기서 x 는 고체반응물의 흡수반응 전환율, t 는 시간, k_c 는 겉보기 흡수반응속도, $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 는 수분의 농도, C_{CO_2} 는 이산화탄소의 농도이다. 일정한 기체농도에서 초기조건을 사용하여 식 (2)를 적분하면

$$-\ln(1-x) = kC_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{CO}_2}t \quad (4)$$

흡수반응과 유사하게 재생반응의 속도를 다음과 같이 표현하면,

$$\frac{dx'}{dt} = k_r(1-x')f(C_{\text{H}_2\text{O}}, C_{\text{CO}_2}) \quad (5)$$

$$\text{초기 조건: } x'=0 \text{ at } t=0 \quad (6)$$

여기서 x' 는 고체반응물의 재생반응 전환율, t 는 시간, k_r 는 겉보기 재생반응속도이다. 일정한 기체농도에서 초기조건을 사용하여 식 (5)를 적분하면

$$-\ln(1-x') = k_r f(C_{\text{H}_2\text{O}}, C_{\text{CO}_2})t \quad (7)$$

결과적으로 흡수반응과 재생반응의 조건에서 시간에 따른 전환율의 관계로부터 반응속도상수를 결정하고, 반응의 활성화에너지를 구할 수 있다.

3. 실험

실험에 사용된 흡수제는 Na₂CO₃를 함유하고 있고, 평균입경 0.119 mm이고 분무법에 의해서 제조한 Sorb NH와 동양제철화학에서 시판하는 순수한 NaHCO₃를 500 °C에서 소성시킨 순수한

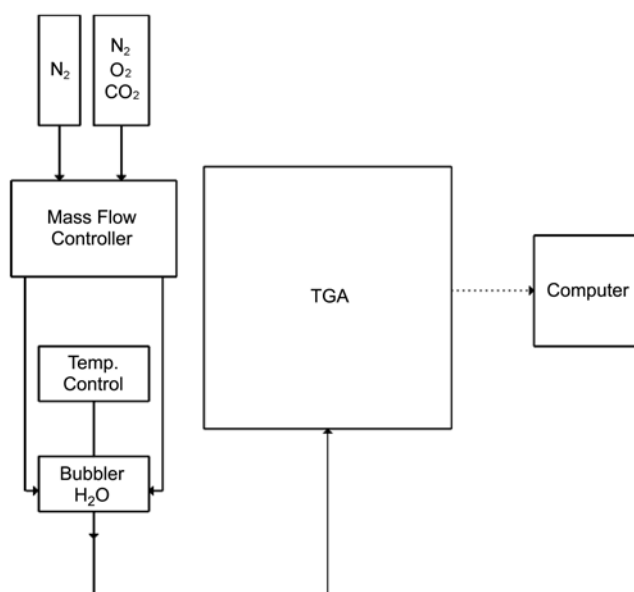


Fig. 1. Flow diagram of experimental setup.

Na₂CO₃(평균입경 0.091 mm)이다.

흡수제의 흡수-재생 반응실험에는 열 중량 분석기(Du Pont thermogravimetric analyzer(TGA)-951)를 사용하였다(Fig. 1). 이 TGA는 수평형 반응기로 반응 기체를 최대 1 liter/min까지 흘려보낼 수 있다. 반응기는 직경 23 mm의 수정관이다. 이 장치의 무게 측정 한계는 2 µg이며, 시료와 시료 접시를 포함하여 500 mg까지 무게 측정이 가능하다. TGA 반응기의 제어 및 측정값의 저장은 Du Pont 9900 열 분석기에 의해 이루어진다. 이 열 분석기에 의해 TGA-951 열 중량 분석기의 가열로는 0.5-100 °C/min 범위의 속도로 가열될 수 있으며, 노 내 온도가 1,200 °C까지 변화될 수 있다. 또한, 컴퓨터에 저장된 결과를 시간, 온도, 무게감량, 감량 속도 등으로 도시할 수 있다.

TGA의 영점을 맞추고, 안정한 상태가 되면 시료를 10 mg 정도 주입하였다. 실험은 CO₂ 흡수반응과 재생반응으로 나뉘어 수행되었다. 흡수조건은 N₂ 기체를 100 ml/min으로 흘려보내며 반응온도까지 가열한 후 반응조건에서 연소기체를 모사한 기체로 CO₂ 10.8%, O₂ 4.5%, H₂O 10.5%, N₂ 74.2%의 혼합물을 유량 100 ml/min으로 주입하며 반응을 진행하였다. 흡수반응의 온도는 40, 50, 60, 70 °C로 변화되었다. 재생반응에는 CO₂가 흡착된 시료가 사용되었다. 재생 조건에서는 N₂ 기체를 100 ml/min로 주입하였다. 병행되는 실험실 규모 유동층 흡수-재생 공정 실험에서 재생반응이 N₂ 기체 분위기에서 진행되기 때문에 이를 모사하기 위해 동일한 조건에서 실험되었다. 재생온도는 90, 110, 130, 150 °C로 변화되었다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Sorb NH를 흡수제로 사용하여 흡수반응을 진행하며 흡수제 질량의 변화를 나타낸다. 시간이 경과함에 따라서 흡수반응의 진행으로 질량이 증가하였고, 온도가 낮을수록 CO₂ 흡수율이 높게 나타났다. 이론적으로 포화에 따른 무게증가 비는 약 125%로 40 °C에서는 반응시간 동안에 포화상태에 도달하는 것으로 판단되었다.

Fig. 3은 순수한 Na₂CO₃를 흡수제로 사용하여 흡수반응을 진행하며 흡수제 질량의 변화를 나타낸다. 시간이 경과함에 따라서 흡

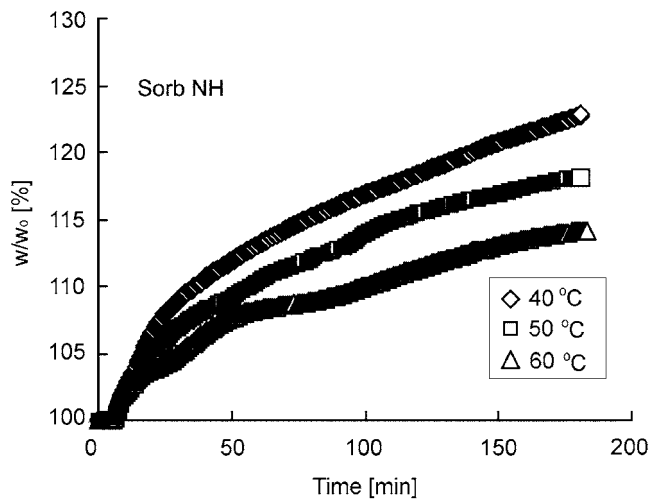


Fig. 2. Carbonation of sorb NH according to temperature.

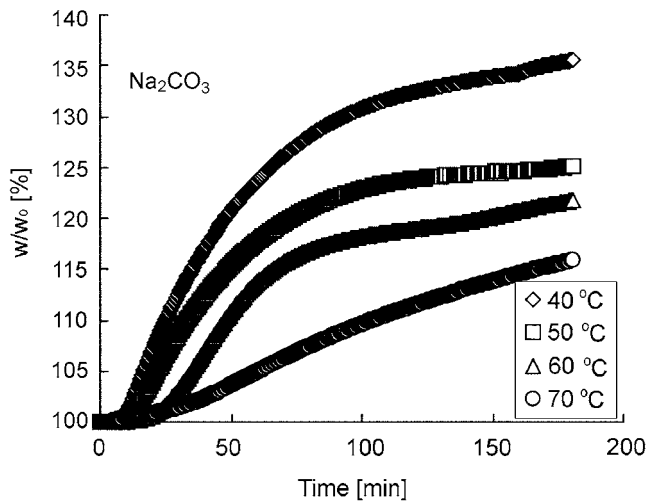


Fig. 3. Carbonation of Na_2CO_3 according to temperature.

수반응의 진행으로 질량이 증가하였고, Sorb NH와 마찬가지로 온도가 낮을수록 CO_2 흡수율이 높았다. 40 °C에서는 이론전환율의 약 86%에 도달하였다. 반응온도가 증가함에 따른 반응속도의 감소는 온도가 증가하면 역반응 속도의 증가로 입자표면에서 반응기체의

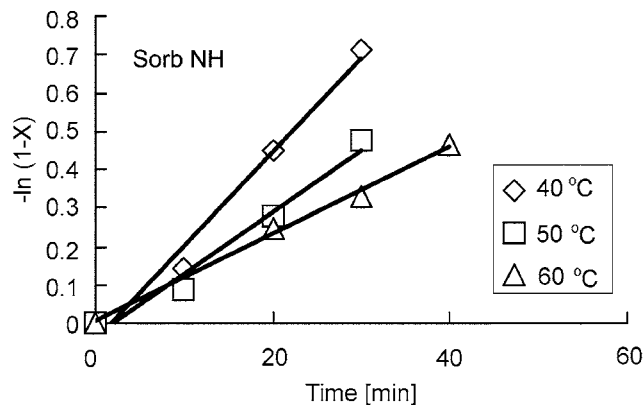


Fig. 4. Carbonation rate of Sorb NH according to temperature.

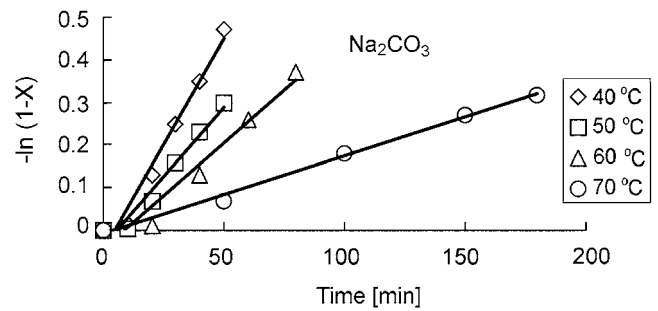


Fig. 5. Carbonation rate of Na_2CO_3 according to temperature.

농도가 증가하여 물질전달속도가 감소하기 때문인 것으로 사료되었다[10].

Fig. 4는 Sorb NH의 흡수반응에서 시간에 따른 반응전환율의 관계를 나타낸다. 식 (4)의 관계가 비교적 잘 적용됨을 알 수 있었다. 직선의 기울기로부터 얻어지는 겔보기 반응속도 상수는 온도가 증가함에 따라서 감소하였으며, 7.51×10^8 – $1.98 \times 10^9 \text{ cm}^6/\text{g mol}^2/\text{min}$ 의 값을 보였다. Fig. 5는 순수한 Na_2CO_3 의 흡수반응에서 시간에 따른 반응전환율의 관계를 나타낸다. 식 (4)의 관계가 역시 비교적 잘 적용됨을 알 수 있었다. 직선의 기울기로부터 얻어지는 겔보기 반응속도 상수는 온도가 증가함에 따라서 감소하였으며, 1.27×10^8 – $8.04 \times 10^8 \text{ cm}^6/\text{g mol}^2/\text{min}$ 의 값을 보였다. 순수한 Na_2CO_3 의 반응속도는 Sorb NH보다 작았다. Green 등[2]은 순수한 Na_2CO_3 를 흡수제로 사용하여 온도 60–80 °C 범위에서 8.76×10^7 – $7.32 \times 10^8 \text{ cm}^6/\text{g mol}^2/\text{min}$ 의 반응속도를 얻었으며, 온도가 더 높음에도 불구하고 본 연구에서 Na_2CO_3 를 사용하여 얻은 값과 유사하였다. 한편, Liang 등[10]의 보고에 의하면 흡수반응온도 70 °C 이상에서는 Wegscheider의 염 혹은 Wegscheiderite($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$)가 생성되며, 이의 영향이 있는 것으로 추측되었다.

Fig. 6과 Fig. 7은 흡수제 Sorb NH와 순수한 Na_2CO_3 의 흡수반응에서 얻어진 겔보기 반응속도상수를 온도에 따라 나타내고 있다. 겔보기 반응속도상수는 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 온도가 증가함에 따라서 역반응이 증가하여 흡수제 표면에서 반응기체의 농도가 증가하여 반응기체의 물질전달속도가 감소하기 때문으로 보고되었다. 결과적으로 역반응의 영향이 포함된 Sorb NH 흡수제의 흡수반응 활성화에너지는 $-10,100 \text{ cal/g mol}$, 빈도인자는 175.6

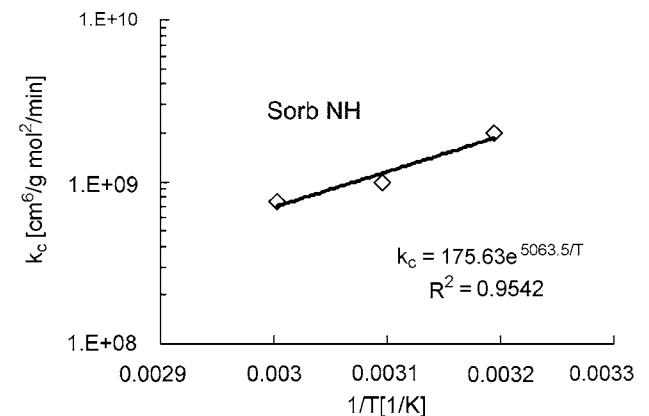


Fig. 6. Rate constant of carbonation of Sorb NH according to temperature.

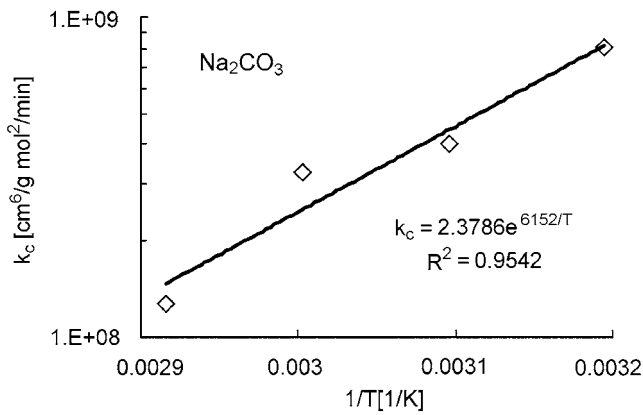


Fig. 7. Rate constant of carbonation of Na₂CO₃ according to temperature.

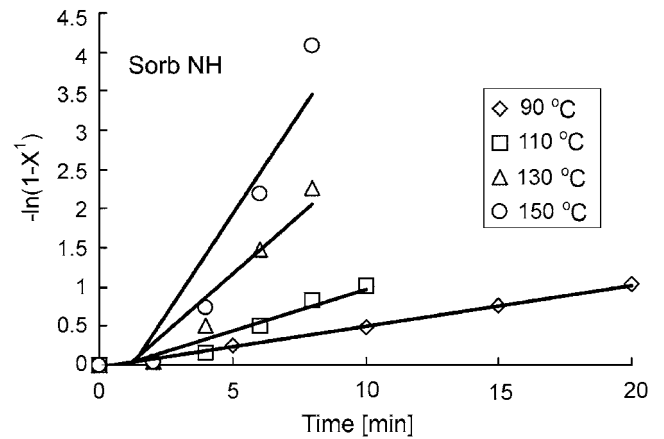


Fig. 10. Regeneration rate of Sorb NH according to temperature.

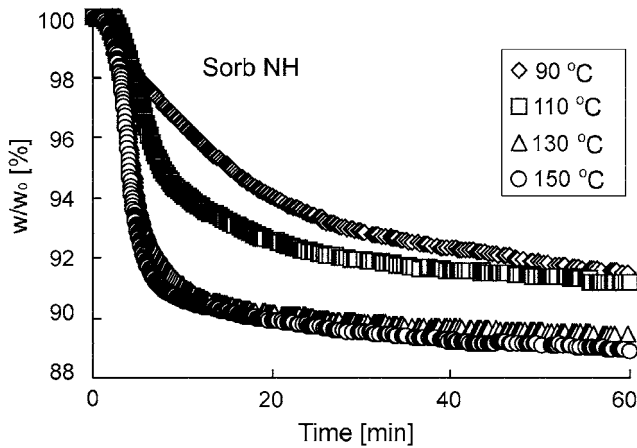


Fig. 8. Regeneration of Sorb NH according to temperature.

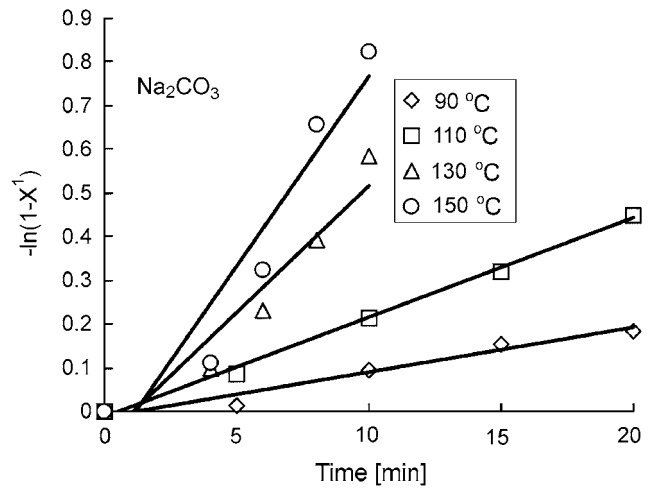


Fig. 11. Regeneration rate of Na₂CO₃ according to temperature.

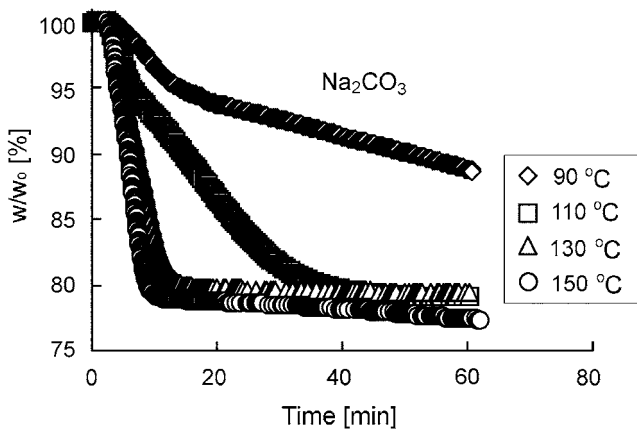


Fig. 9. Regeneration of Na₂CO₃ according to temperature.

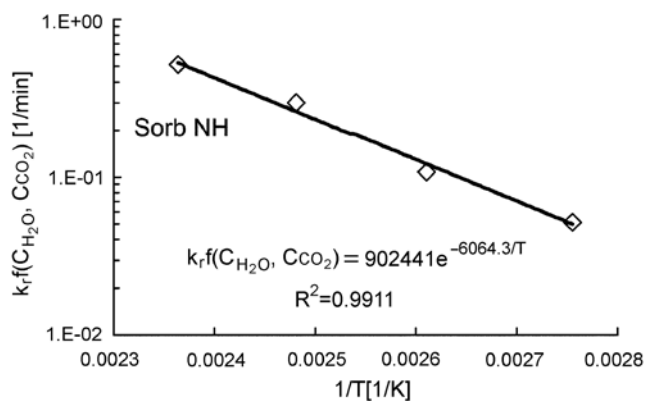


Fig. 12. Rate constant of regeneration of Sorb NH according to temperature.

cm⁶/g mol²/min, NaHCO₃ 흡수제의 흡수반응 활성화에너지는 -12,200 cal/g mol, 빈도인자는 2.379 cm⁶/g mol²/min이었다. 순수한 Na₂CO₃를 흡수제로 사용한 Green 등[2]의 결과로부터 얻어진 겉보기 흡수반응의 활성화에너지는 -24,670 cal/g mol, 빈도인자는 5.57×10⁻⁸ cm⁶/g mol²/min이었다.

Fig. 8은 CO₂가 약 74% 흡수된 Sorb NH의 재생반응에서 시간

에 따른 질량의 변화를 나타낸다. 시간이 경과함에 따라서 질량은 감소되며, 반응온도가 높을수록 질량의 감소속도는 증가하였다. Fig. 9는 CO₂가 약 37% 흡수된 순수한 Na₂CO₃의 재생반응에서 시간에 따른 질량의 변화를 나타낸다. Sorb NH와 유사하게 시간이 경과함에 따라서 질량은 감소되며, 반응온도가 높을수록 질량의 감소속도

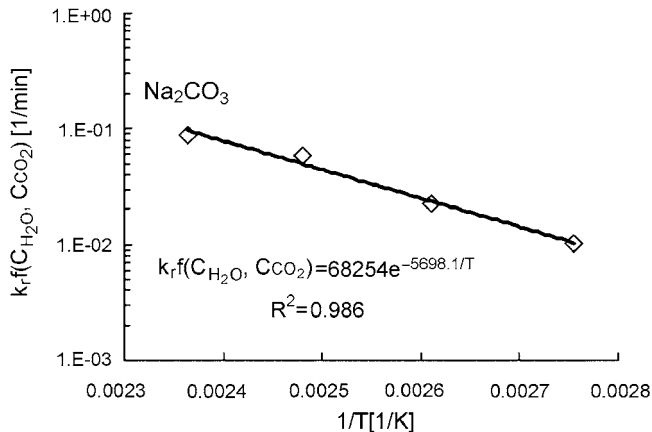


Fig. 13. Rate constant of regeneration of Na_2CO_3 according to temperature.

는 증가하였다.

Fig. 10은 흡수제 Sorb NH의 재생반응에서 시간에 따른 재생반응의 전환율을 시간에 따라 나타낸다. 질소 분위기하에서 생성되는 CO_2 와 H_2O 의 농도가 매우 작고 유사하여 거의 상수라고 고려할 때 식 (7)의 관계가 잘 적용됨을 알 수 있었다. 온도가 높을수록 재생반응의 반응속도상수가 증가하였으며, $0.0518\text{--}0.515\text{ min}^{-1}$ 의 범위를 보였다. Fig. 11은 순수한 Na_2CO_3 흡수제의 재생반응에서 시간에 따른 전환율의 관계를 나타낸다. Sorb NH와 유사하게 질소 분위기하에서 생성된 CO_2 와 H_2O 의 농도가 매우 작고 유사하여 거의 상수라고 고려할 때 식 (7)의 관계가 잘 적용됨을 알 수 있었다. 온도가 높을수록 재생반응의 반응속도상수가 증가하였으며, $0.0101\text{--}0.878\text{ min}^{-1}$ 의 범위를 보였다. 순수한 Na_2CO_3 의 재생반응속도는 Sorb NH보다 느리게 진행되었다.

Fig. 12와 Fig. 13은 Sorb NH와 순수한 Na_2CO_3 의 재생반응에서 반응기체농도가 거의 일정하다고 가정될 때 반응속도상수와 온도의 정성적인 관계를 나타낸다. 기율기로부터 얻어지는 재생반응의 활성화에너지는 Sorb NH의 경우에 $12,050\text{ cal/g mol}$, 순수한 Na_2CO_3 는 $11,320\text{ cal/g mol}$ 이었다.

5. 결 론

연소기체로부터 이산화탄소를 흡수하는 유동층 공정에 사용되는 흡수제의 흡수 및 재생 반응특성을 측정 및 고찰하였다. 유동층 공정을 위해서 제조된 흡수제 Sorb NH의 흡수 및 재생 반응속도는 시판되는 순수한 NaHCO_3 를 소성하여 얻어진 Na_2CO_3 보다 더 빨랐다. 흡수반응에서 Sorb NH의 겉보기 활성화에너지는 $-10,100\text{ cal/g mol}$, 빈도인자는 $175.6\text{ cm}^6/\text{g mol}^2/\text{min}$, 순수한 Na_2CO_3 의 겉보기 활성화에너지는 $-12,200\text{ cal/g mol}$, 빈도인자는 $2.379\text{ cm}^6/\text{g mol}^2/\text{min}$ 이었다. 재생반응에서 Sorb NH의 겉보기 활성화에너지는 $12,050\text{ cal/g mol}$, 순수한 Na_2CO_3 의 활성화에너지는 $11,320\text{ cal/g mol}$ 이었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 이산화탄소 저감 및 처리기술 개발사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

- $C_{\text{H}_2\text{O}}$: concentration of water vapor [kg mol/m^3]
- C_{CO_2} : concentration of CO_2 [kg mol/m^3]
- ΔH_r° : heat of reaction at 25°C and 1 atm [J/kg mol]
- k_c : apparent reaction rate of carbonation of sorbent [$\text{m}^6/\text{kg mol}^2/\text{s}$]
- $k_{r,f}$: apparent reaction rate of regeneration of sorbent, including effect of gas concentration [$1/\text{s}$]
- R^2 : regression coefficient [—]
- t : time [s]
- T : temperature [K]
- x : conversion of carbonation reaction of sorbent [—]
- x' : conversion of regeneration reaction of sorbent [—]

참고문헌

1. Abanades, J. C., Rubin, E. S. and Anthony, E. J., "Sorbent Cost and Performance in CO_2 Capture Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(13), 3462-3466(2004).
2. Green, D. A., Turk, B. S., Gupta, R. P., Lopez-Ortiz, A., Harrison, D. P. and Liang, Y., "Carbon Dioxide Capture from Flue Gas using Dry Regenerable Sorbents," Quarterly Technical Progress Report, DOE Cooperative Agreement No.: DE-FC26-00NT40923, US DOE(2001).
3. Gray, M. L., Soong, Y., Champagne, K. J., Pennline, H., Baltrus, J., Stevens, R. W., Jr., Khatri, R., Chuang, S. S. C. and Khan, S., "Carbon Dioxide Capture Sorbents," Proceeding of 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, CD-Rom(2003).
4. Xu, X., Song, C., Andresen, J. M., Miller, B. G. and Scaroni, A. W., "Selective Capture of CO_2 from Boiler Flue Gases by a Novel CO_2 "Molecular Basket" Adsorbent," Proceeding of 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, CD-Rom(2003).
5. Sakadjian, B. B., Gupta, H., Iyer, M. V. and Fan, L.-S., "Vacuum Calcination of High Reactivity Calcium Carbonate Sorbents Used in the Separation of CO_2 from Flue Gas," Proceeding of 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, CD-Rom(2003).
6. Iyer, M., Gupta, H., Sakadjian, B. and Fan, L.-S., "Novel Calcium-based Reactive Separation of CO_2 from Flue Gas: Effect of SO_2 ," Proceeding of 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, CD-Rom(2003).
7. Essaki, K., Kato, M., Yoshikawa, S., Nakagawa, K., Moniwa, S. and Yamada, K., "High Temperature CO_2 Removal using Packed Bed of Lithium Orthosilicate Pellets," Proceeding of 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, CD-Rom(2003).
8. Ryu, C. K., Lee, J. B., Oh, J. M. and Yi, C. K., "Dry Regenerable Sorbents for CO_2 Capture from Flue Gas," Proceeding of 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, CD-Rom(2003).
9. Contarini, S., Barbini, M., Del Piero, G., Gambarotta, E., Mazzamuro, G., Riocci, M. and Zappelli, P., "Solid Sorbents for the Reversible Capture of Carbon Dioxide," in "Greenhouse Gas Control Technologies," Gale, J. and Kaya, Y. (Eds.), Elsevier Science Ltd., CD-Rom(2003).
10. Liang, Y., Harrison, D. P., Gupta, R. P., Green, D. A. and McMichael, W. J., "Carbon Dioxide Capture using Dry Sodium-Based Sorbents," *Energy & Fuels*, **18**(2), 569-575(2004).