

재생반응 조건이 CO₂ 건식 K-계열 흡수제의 흡수능력에 미치는 영향

김윤섭*** · 박영철* · 조성호* · 류호정* · 이영우**† · 이창근*†

*한국에너지기술연구원 온실가스연구실

305-343 대전광역시 유성구 가정로 152

**충남대학교 에너지과학기술대학원

305-764 대전광역시 유성구 대학로 99

(2014년 9월 19일 접수, 2014년 9월 30일 수정본 접수, 2014년 10월 2일 채택)

Effects of Regeneration Conditions on Sorption Capacity of CO₂ Dry Potassium Sorbent During Carbonation

Yunseop Kim***, Young Cheol Park*, Sung-Ho Jo*, Ho-Jung Ryu*, Young Woo Rhee***† and Chang-Keun Yi**†

*Greenhouse Gas Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 19 September 2014; Received in revised form 30 September 2014; accepted 2 October 2014)

요 약

본 연구에서는 재생가스조성에 따른 건식 흡수제의 재생률, CO₂ 흡수능 그리고 응집 특성에 관한 연구를 실시하였다. 실험은 내경 0.05 m, 높이 0.8 m이며 석영으로 제작된 회분식 기포 유동층 반응기에서 수행되었으며 흡수제는 연속공정의 흡수반응기 후단에서 채취한 입자를 사용하였다. 반응성에 관한 연구는 재생반응 유동화 기체의 조성을 CO₂, H₂O, N₂의 농도를 다양하게 변화시키며 수행하였다. 실험결과 재생온도가 증가함에 따라 흡수반응 동안의 흡수능이 증가하는 경향을 나타내었으며 재생기체에 포함된 수분의 함량이 증가함에 따라 흡수능이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 재생반응기체로 N₂ 100%를 사용한 경우 흡수반응 동안의 흡수능이 가장 높게 나타났으며, (H₂O+N₂)를 사용한 경우, CO₂ 100%를 사용한 경우, (H₂O+CO₂)를 사용한 경우 순으로 흡수능이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 응집특성에 관한 연구는 흡수제의 입자크기 변화와 흡수반응기체에 포함된 수분의 농도가 응집에 미치는 영향을 살펴 보았다. 실험결과 수분함량이 높고 입자크기가 작을수록 응집입자가 많이 생성되는 것으로 나타났다.

Abstract – In this study, we investigated carbonation-regeneration and agglomeration characteristics of dry sorbents. Experiment has been proceeded in the batch-type reactor, which is made of quartz: 0.05 m of I.D and 0.8 m in height. The sorbents that is collected at the cyclone of the carbonation reactor of continuous process were used in this study. The reactivity was studied at the various concentrations of water vapor, N₂ and CO₂ in the fluidizing gas at regeneration reaction. As a result, the reactivity increased as the regeneration temperature increased, the reactivity decreased as the concentration of water vapor increased. The absorption capacity showed the highest value in case of using N₂ 100% as regeneration gas. And decreased in order of H₂O+N₂, CO₂ 100% and H₂O+CO₂. The agglomeration characteristics were investigated according to the particle sizes and concentrations of water vapor at carbonation reaction. As a result, the particle with smaller size and higher concentration of water vapor showed the higher agglomeration characteristic.

Key words: Post-combustion CO₂ Capture, CO₂ Sorbents, Sorption Capacity, Regeneration, Agglomeration

1. 서 론

대기중의 이산화탄소 농도는 산업화 시대 이후 급증한 화석연료의 사용량으로 인해 매우 증가 하였다. 이산화탄소는 그 자체만으로는

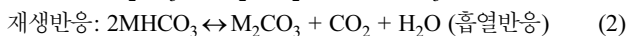
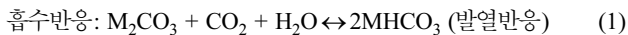
독성을 가지지 않지만 이상기후변화, 사막화 등을 유발하는 온실효과의 주된 원인 중 하나이다. 세계적으로 대기 중 이산화탄소의 농도를 더 이상 증가하지 않도록 하기 위한 방안에 대한 다양한 시도가 이루어지고 있다[1,2]. 그 중 이산화탄소를 포집하여 저장하는 기술(CCS, Carbon Capture and Storage)은 온실효과를 완화시킬 수 있는 현실적인 기술적 방안의 하나로 여겨진다. 이 중 포집기술은 크게 연소전(Pre-combustion), 순산소연소(Oxy-fuel combustion), 연소후(Post-combustion)로 세 가지 형태의 기술이 있다[3,4]. CCS 기술이 상업화되기 위해서는 CO₂와의 높은 반응성, 저렴한 포집비

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ckyi@kier.re.kr or ywrhee@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

용, 적은 에너지 사용량을 가져야 한다. 최근 이러한 조건들을 만족시키는 기술로써 재생가능한 알칼리 금속 혹은 알칼리 토금속을 사용하여 연소후 발생하는 배가스로부터 이산화탄소를 포집하는 기술이 주목을 받고 있다[4-6]. 재료값이 비교적 저렴한 알칼리 금속을 사용하기 때문에 흡수제의 생산비 절감이 가능하여 공정에 필요한 전체적인 비용절감이 가능하다는 장점이 있으며, 재생반응에 필요한 에너지가 적고 습식흡수제와 비교하였을 때 폐수가 발생되지 않으며 장치의 부식문제가 적다는 장점을 가지고 있다[7]. 알칼리 금속입자를 사용한 CO₂ 포집기술은 흡수제가 CO₂를 흡수하는 반응이 일어나는 흡수반응과 CO₂를 흡수한 흡수제가 이동하여 CO₂와 분리되며 재생되는 재생반응으로 이루어져 있다. 공정에서 일어나는 일련의 과정들은 아래의 반응식을 통해 표현할 수 있다[8].



식 (2)에서 볼 수 있듯이 재생반응은 흡열반응으로써 150 °C 이상의 열원을 필요로 하므로 재생률을 높이고 열원 공급을 위한 에너지까지 모두 고려하여 최적의 반응온도 조건을 선정할 필요가 있으며 또한, 최종적으로 재생된 기체로부터 CO₂를 선택적으로 회수하여야 하므로 유동화와 반응성까지 모두 고려한 최적의 재생유동화 기체를 선정해 줄 필요가 있다. 재생유동화 기체로서 H₂O를 선정할 경우 재생온도가 낮은 조건에서는 반응기 내부에 수분이 발생하여 흡수제가 응집되어 유동화가 원활히 일어나지 않아 반응성이 감소하는 문제가 발생할 수 있기 때문에 반응성과 응집 모두를 고려한 최적의 유동화 기체 선정이 필요하다. 최적의 재생반응 조건을 선정하기 위해 다양한 선행연구들이 수행되었는데, Yi 등[6]은 반응온도 별 재생반응 실험을 한 결과 반응온도가 증가할수록 재생반응 속도가 빨라진다고 보고하였으며, Seo 등[9]은 온도별 재생반응 실험을 수행한 결과 300 °C 이상의 온도에서 완벽히 재생이 이루어졌다고 보고하였다. Park 등[10]은 재생반응 온도에 따른 CO₂ 흡수능을 분석하였으며, 실험결과와 재생반응 온도가 높아질수록 CO₂ 흡수능이 증가한다고 보고하였다. Kim 등[11,12]은 연속공정에서 재생반응 온도 및 유동화 기체를 변수로 하여 CO₂ 흡수능을 분석하였고 실험결과와 재생반응 온도가 증가할수록 그리고 H₂O의 농도가 증가할수록 CO₂ 흡수능이 증가한다고 보고하였다. Lee 등[13]은 고체배출구조를 수정한 연속공정에서 재생유동화 기체의 조성도에 따른 CO₂ 흡수능을 분석하였는데 실험결과 Kim 등[12]의 결과와 동일하게 H₂O의 농도가 증가할수록 CO₂ 흡수능이 증가한다고 보고하였다.

본 연구에서는 회분식 기포 유동층 장치에서 N₂, CO₂, H₂O를 재생기체로 선정하여 다양한 조성도의 변화와 재생온도의 변화에 따른 재생반응 후 흡수능의 CO₂ 흡수능을 분석하였다. 또한 입자크기와 주입되는 H₂O의 농도 변화에 따른 흡수제의 응집정도를 분석하였다.

2. 실험

2-1. CO₂ 건식흡수제

연소 후 CO₂ 회수를 위한 건식 흡수제 입자로서 재생반응 조건

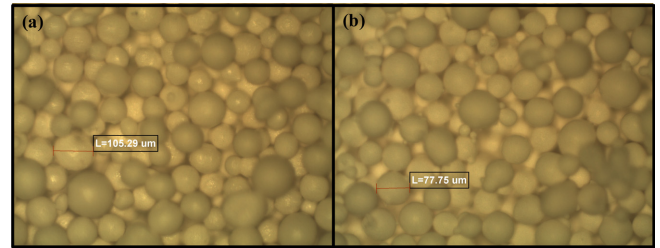


Fig. 1. Microscopic image of P-2 CO₂ absorbent.

변화에 따른 흡수능 실험에서는 실증규모 연속공정 플랜트의 흡수반응 후 사이클론에서 포집한 입자를 사용하였다. 반면, 입자크기와 흡수반응 조습량에 따른 응집량 실험을 위해서는 신규 P-2 입자를 사용하였다. 본 실험에 사용된 흡수제는 한전전력연구원에서 공급된 P-2 건식흡수제이다. Fig. 1(a)에는 재생반응 조건변화 실험에서 사용된 연속공정에서 사용중인 P-2 흡수제의 광학현미경 사진을 나타내었으며, Fig. 1(b)에는 입자크기 변화에 따른 응집량 실험에서 사용된 신규 P-2 흡수제의 광학현미경 사진을 나타내었다. Fig. 1(a)에 나타난 흡수제는 CO₂, H₂O와 반응 후의 입자이므로 표면에 수분이 남아있으며, 반면 Fig. 1(b)에 나타난 흡수제는 사용되지 않은 신 흡수제이므로 표면이 건조하게 보인다. Table 1에는 입자특성을 보여준다. Table 1에 나타난 바와 같이 흡수제는 분무건조법에 의해 제조되고 K₂CO₃가 35 wt% 포함되어 있으며 이론적 CO₂ 흡수량은 11.14 wt%이다. Table 2에는 각각의 실험에서 사용된 입도분포를 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 신규 P-2 흡수제의 입자크기는 최소 24 μm에서 최대 206 μm로 나타났으며 가장 높은 비중을 차지한 크기는 75~106 μm로 나타났다. 연속공정에서 사용중인 P-2 흡수제의 경우 입자크기는 최소 22 μm에서 최대 228 μm로 나타났으며 104~124 μm 크기의 입자가 45.79%로 가장 많은 비중을 차지하였다. Fig. 1에 보이는 바와 같이 입자의 형상은 구형이며 분무건조법에 의해 제조되었으므로 입자의 대량생산이 용이한 특징이 있다.

2-2. 실험장치

상압 조건에서 CO₂ 흡수제의 흡수-재생 반응실험을 위해 Fig. 2와 같은 회분식 유동층 반응기를 사용하였다. 반응기는 기체주입부, 기포유동층 형태의 주반응기, 가스 후처리 장치와 가스분석기 등으로

Table 2. Size distribution of the P-2 sorbents

Particle Size (μm)	Weight percent (%)	Particle Size (μm)	Weight percent (%)
	Fresh		Sampled
150~206	8	148~228	14.71
125~150	16	124~148	25.87
106~125	20	104~124	45.79
75~106	36	74~104	12.85
53~75	14	22~74	0.78
24~53	6		

Table 1. Summary of CO₂ sorbents characteristics

Sorbents	K ₂ CO ₃ content [wt%]	Preparation method	Particle size range [μm]	Sorption Capacity [wt%]
Fresh P-2	35	Spray drying	24~206	11.14
Sampled P-2	35	Spray drying	22~228	11.14

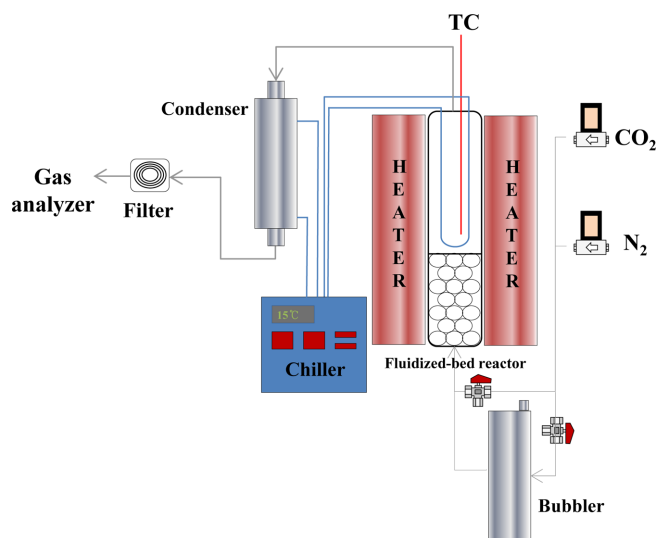


Fig. 2. Schematic of batch type fluidized bed reactor.

구성되어 있다. 유동층 반응기는 내경 0.05 m, 높이 0.8 m의 석영 유리관(quartz)로 제작되었으며 전기히터 내부에 수직으로 설치되어 있다. 각각의 기체는 질량유량계(MFC, Brooks Instrument)로 정량하여 수분공급을 위한 기포탑(bubbler)을 거치거나 우회하여 반응기로 공급되도록 하였다. 반응기 온도는 전기로와 온도제어기를 사용하여 조절하였으며 고체층 내부에 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. 발열반응으로 인한 반응기 온도상승을 제어하기 위해 반응기 내부에 수랭식 열교환기를 설치하였으며 냉각수를 공급하는 방법으로 반응기 내부온도를 제어하였다. 반응기 내부에는 주입되는 기체의 분산을 위해 다공판(porous plate) 형태의 분산판을 설치하였으며, 분산판 하부에는 주입되는 기체의 분산을 돕기 위해 유리구슬을 충전하였다. 배출기체는 응축기를 거치면서 수분이 제거되고 필터에서 분진이 제거된 후 온라인 기체분석기(ABB, Advance Optima)에 의해 CO₂ 농도가 실시간으로 측정되었다. 유동층 반응기 내부의 온도, CO₂ 농도는 PLC를 통하여 PC에 저장되었다.

2-3. 실험조건 및 방법

모든 실험조건에서 유동층 반응기 내에 125 g의 흡수제를 장입

하였으며, 서로 다른 조건에서 재생반응을 거친 후 동일한 조건에서 흡수반응을 수행하여 재생반응 조건이 흡수반응성에 미치는 영향을 해석하고자 하였다. Table 3에는 재생반응조건이 흡수반응성에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험조건을 요약하여 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 먼저 흡수반응성에 미치는 재생온도의 영향을 살펴보기 위해 150, 180, 210 °C의 세 가지 온도에서 재생반응을 수행하였으며, 이후 동일 조건에서 흡수반응을 수행하였다. 또한 흡수반응성에 미치는 재생기체 조성의 영향을 파악하기 위해 H₂O와 N₂의 혼합기체를 사용하여 재생하는 조건(Case A)과 H₂O와 CO₂의 혼합기체를 사용하여 재생하는 조건(Case B)을 고려하였으며 각각의 조건에서 수분의 함량을 0부터 57.1%까지 변화시켰다. 결과적으로 Case A와 Case B의 조건에서 1) N₂로만 재생하는 경우, 2) CO₂로만 재생하는 경우, 3) N₂ 분위기에서 H₂O의 함량이 변하는 경우, 4) CO₂ 분위기에서 H₂O 함량이 변하는 경우를 모두 실험할 수 있도록 조건을 선정하였다.

한편, 재생반응기체에 포함된 수분함량이 높고 재생온도가 낮은 경우에는 수분에 의해 흡수제의 응집이 발생할 수 있다. 수분함량 변화에 따른 입자 응집의 가장 직접적인 측정 방법은 반응 후 입자를 회수하여 응집된 입자량을 정량하는 방법이지만, 본 연구에서 재생반응은 흡수반응에 비해 높은 온도(150, 180, 210 °C)에서 수행되었기 때문에 직접적인 정량은 어려웠으며 재생반응 동안 발생하는 입자의 응집을 육안으로 관찰하였다. 또한, 재생반응뿐만 아니라 흡수반응에서도 흡수반응기체에 포함된 수분에 의해 반응기 내의 열교환기와 반응기 벽면에 입자의 응집이 발생하는데 재생반응에 비해 비교적 낮은 온도에서 수행된 흡수반응의 경우에는 수분함량 변화에 따라 반응 후 응집된 입자량을 정량할 수 있었다. Table 4에는 흡수반응 동안 흡수제의 응집에 미치는 수분함량과 입자크기의 영향 파악 및 응집에 의한 흡수반응성 변화를 살펴보기 위한 실험조건을 요약하여 나타내었다. Table 4에 나타난 바와 같이 서로 다른 수분함량 조건(12.3, 19.8%)에서 흡수반응을 수행하였으며, 이 때 CO₂ 농도는 건조기체 기준으로 11%로 동일하게 선정하였다. 또한 입자크기 변화에 따른 흡수제의 응집특성 변화를 살펴보기 위해 Table 4에 나타난 실험조건에 대해 여섯 가지 (24~53, 53~75, 75~106, 106~125, 125~150, 150~206 μm)의 서로 다른 입자 크기 분포를 갖는 입자를 사용하여 실험하였다.

여섯 가지 크기의 입자에 대해 각각의 실험조건으로 흡수반응을

Table 3. Summary of experimental conditions and variables

Reaction	Temperature (°C)	Gas velocity (m/sec)	Pressure (atm)	Time (hour)	Notation	CO ₂ Concentration (%)	H ₂ O Concentration (%)	N ₂ Concentration (%)
Regeneration	150 180 210	0.039~ 0.045	ambient	1.0	Case A H ₂ O+N ₂	0	0	100
						0	12.2	87.8
						0	19.8	80.2
						0	30.8	69.2
						0	46.8	53.2
						0	57.1	42.9
					Case B H ₂ O+CO ₂	100	0	0
						87.8	12.2	0
						80.2	19.8	0
						69.2	30.8	0
						53.2	46.8	0
						42.9	57.1	0
						9.7 (11%, dry basis)	12.3	78
Carbonation	70	0.03	1.00	1.00				

Table 4. Summary of experimental conditions and variables for agglomeration test during carbonation

Reaction	Temperature (°C)	Gas velocity (m/sec)	Pressure (atm)	Time (hour)	Amount of absorbents (g)	CO ₂ Concentration (%)	H ₂ O Concentration (%)	N ₂ Concentration (%)
Carbonation	70	0.03	ambient	1.00	125	9.7 (11%, dry basis)	12.3	78.0
						8.9 (11% dry basis)	19.8	71.4

수행한 후, 열교환기를 탈착하여 열교환기에 부착된 입자의 무게를 측정하였으며, 반응기 내부에 남아있는 입자를 꺼낸 후 간극(aperture) 2 mm인 표준체(standard sieve)를 사용하여 2 mm 이상의 입자를 선별하였고 반응기 벽에 부착된 입자의 무게도 함께 측정하였다. 최종적으로 응집된 입자의 총 무게는 열교환기 및 반응기 벽에 부착된 입자무게와 2 mm 이상의 크기를 갖는 입자 덩어리의 무게를 합한 값으로 결정하였으며, CO₂ 흡수량 변화가 응집입자량 변화에 미치는 영향을 최소화하기 위해 아래의 식 (3)과 같이(흡수제+수분)만의 무게를 계산하였다.

$$W_{S+W} = W_{S+W+CO_2} - \left(\frac{V_{CO_2} \times 44 \text{ g/gmol}}{22.4 \text{ L}} \right) \quad (3)$$

W_{S+W} 는 반응 후 측정된 흡수제+수분의 무게를 의미하며, W_{S+W+CO_2} 는 반응 후 측정된 흡수제+수분+흡수된 CO₂의 무게를 의미한다. V_{CO_2} 는 흡수반응 동안 흡수된 CO₂의 누적된 부피를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡수능 결정

Fig. 3에는 대표적으로 150 °C에서 H₂O와 N₂의 혼합기체를 사용하여 재생반응을 거친 후(Case A), Table 3의 흡수반응 조건에서 흡수반응을 수행하는 동안에 시간에 따라 측정된 배출기체 중의 CO₂ 농도 변화를 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따라 배출기체 중의 CO₂ 농도가 급격히 증가하였으며 이후 감소한 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 반응초기에는 CO₂가 흡수제에 흡수되면서 비교적 낮은 CO₂ 농도를 나타내고, 흡수제의 흡수능력까지 CO₂를 흡수한 후에는 주입 CO₂ 농도인 11%(건조기체 기준) 수준까지 CO₂ 농도가 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 3

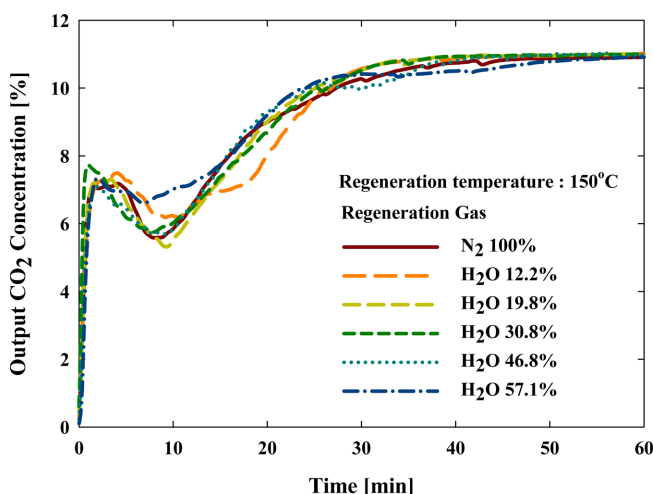


Fig. 3. Typical trends of output CO₂ concentration during carbonation after regeneration at different conditions.

에 나타난 바와 같이 모든 조건에 대해 시간이 경과할수록 CO₂의 농도가 점차 증가하였고 1시간이 경과하기 전에 흡수반응이 종료되었다. Yasyerli 등[14]과 Ramachandran과 Kulkarni[15]는 기체-고체 반응으로 인하여 고체 생성물이 형성될 경우 고체 반응물의 표면에 형성되는 고체 생성물에 의해 확산 저항이 증가하여 반응성이 저하된다고 보고한 바 있으며 Park 등[10]은 흡수반응에서 생성된 고형물은 탄산염과 중탄산염으로 구성되어 있기 때문에 반응시간이 경과함에 따라 탄산염의 양은 감소하고 중탄산염의 양이 증가함으로써 반응성이 저하된다고 하였다. 본 연구에서는 1시간 동안 주입 및 배출된 CO₂ 농도 값을 기준으로 물질수지를 해석하여 단위 시간당 흡수된 CO₂량을 결정하였고 이를 적분하여 총 흡수된 CO₂량을 계산하였다. 최종적으로 각 조건에서 흡수제의 흡수능은 100 g의 흡수제가 흡수한 CO₂의 무게(g-CO₂/100g-absorbent)로 나타내었다.

3-2. 흡수능에 미치는 재생온도와 재생기체 조성의 영향

Fig. 4에는 서로 다른 재생온도(150, 180, 210 °C)와 재생기체 조성 조건에서 재생반응을 수행한 후 Table 3의 흡수반응 조건에서 흡수반응을 수행하였을 때 각 실험조건에서 측정된 흡수능력을 비교하여 나타내었다. Fig. 4에서 (a)는 재생기체로 H₂O와 N₂의 혼합기체를 사용한 경우(Case A)의 결과를 나타내며 (b)는 재생기체로 H₂O와 CO₂의 혼합기체를 사용한 경우(Case B)의 결과를 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 Case A와 Case B 모두 동일한 재생기체 조성에서 재생온도가 증가함에 따라 흡수반응 동안의 흡수능이 증가하는 경향을 나타내었으며 Kim 등[11]이 CO₂ 흡수제로 K₂CO₃를 사용했을 경우 재생반응온도가 높을수록 흡수반응에서의 CO₂ 흡수능이 증가한다고 보고한 결과와 일치하였다. 이는 식 (2)에 나타냈듯이 CO₂ 흡수제의 재생반응이 흡열반응이므로 온도가 높을수록 재생반응이 원활하게 일어나며, 이로 인해 흡수제에 포함된 수분과 CO₂의 배출이 많아지므로 흡수반응과정에서 흡수능이 증가하는 것으로 사료되었다. 또한 모든 온도조건 및 재생기체 조건에서 수분의 함량이 증가함에 따라 흡수능이 다소 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 식 (2)에 나타낸 재생반응식에서 알 수 있듯이, 재생기체 중의 수분 함량이 높아지면 재생반응에 의한 생성물인 H₂O의 분압이 높아지므로 재생반응이 저하되기 때문으로 사료된다. 한편, 재생기체로 (H₂O+CO₂)를 사용한 경우(Fig. 4(b)), 재생온도가 낮을 때(150 °C)에는 재생기체 중 수분함량 증가에 따른 흡수능의 감소가 다른 조건에 비해 급격하게 나타났다. 이는 재생반응기체로 (H₂O+CO₂)를 사용하였고 재생온도가 낮기 때문에 다른 조건에 비해 재생이 원활하게 일어나지 않았으며, 이로 인해 다른 조건들에 비해 재생반응 후 흡수제에 남아있는 수분과 CO₂의 함량이 높기 때문으로 판단된다. H₂O 함량이 동일한 조건에서 재생기체로 (H₂O+N₂)를 사용한 경우와 (H₂O+CO₂)를 사용한 경우를 비교하면 (H₂O+N₂)를 사용하여 재생한 후의 흡수능이 높게 나타났는데 이는 재생기체로 CO₂를 함께 사용하면, 재생반응에 의한 생성물인 CO₂의 분압도 함께 높아지므로 재생반응이 더욱 저하되기 때문으로 사

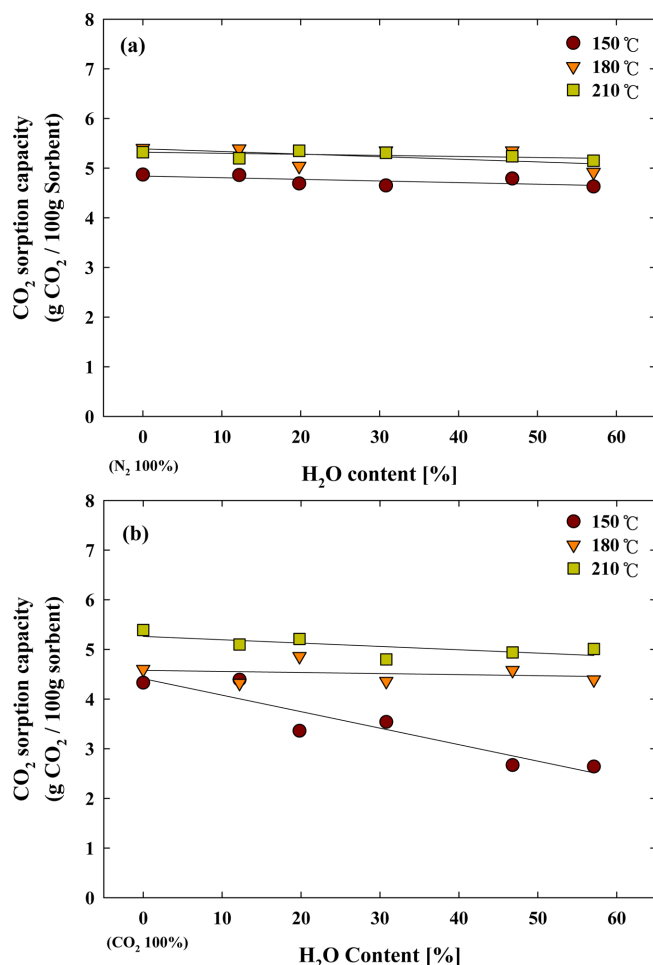


Fig. 4. Effects of regeneration temperature and gas composition on sorption capacity during carbonation.

료되었다. 결과적으로 Fig. 4(a)와 (b)를 함께 고려하면, 비교적 낮은 온도 150, 180 °C에서는 재생반응기체로 N₂ 100%를 사용한 경우에 흡수반응 동안의 흡수능이 가장 높게 나타났으며, (H₂O+N₂)를 사용한 경우, CO₂ 100%를 사용한 경우, (H₂O+CO₂)를 사용한 경우 순서로 흡수능이 감소하는 경향을 나타내었다. 반면, 높은 재생온도 210 °C에서는 N₂ 100%를 사용한 경우와 CO₂ 100%를 사용한 경우의 CO₂ 흡수능이 비슷한 결과를 나타내었고 또한 비교적 높게 나타났으며, (H₂O+N₂)를 사용한 경우와 (H₂O+CO₂)를 사용한 경우는 낮은 온도에서 나타난 결과와 동일한 순서로 감소하는 경향을 나타내었다.

이와 같은 조건에서 흡수반응 동안에 추가적으로 수분이 공급됨에 따라 흡수제의 응집현상이 일어나며 육안으로 관찰한 결과 재생온도 150 °C 조건에서 재생반응기체로 (H₂O+CO₂)를 사용한 경우 수분의 함량이 증가함에 따라 흡수제의 응집이 더욱 많이 발생하였기 때문에 재생률이 감소해 흡수반응에서의 CO₂ 흡수능이 감소하였다.

3-3. 흡수제의 응집에 미치는 수분함량과 입자크기의 영향

Fig. 5에 나타난 바와 같은 수분함량 증가에 따른 입자응집의 영향을 비교적 낮은 온도에서 수행되는 흡수반응 과정에서 재확인하였다. 흡수반응 동안 흡수제의 응집에 미치는 수분함량과 입자크기의 영향을 해석하기 위해 흡수반응을 거치지 않은 신규 흡수제를

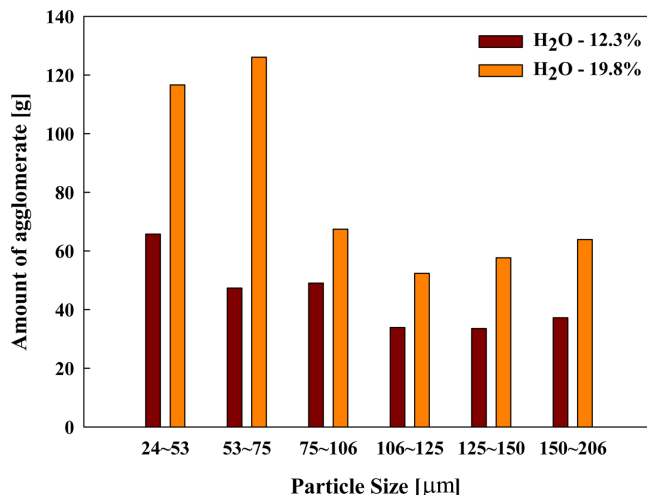


Fig. 5. Effects of water content and particle size on amount of agglomerate formation during carbonation.

사용하였으며 Table 4에 나타낸 바와 같이 CO₂+H₂O+N₂ 혼합기체를 사용하고, 수분 함량을 12.3, 19.8%로 변화시켰을 때 1시간 동안의 흡수반응 후 응집된 입자량을 정량하였다. Fig. 5에는 서로 다른 수분함량 조건에서 여섯 가지(24~53, 53~75, 75~106, 106~125, 125~150, 150~206 μm)의 서로 다른 입자크기분포를 갖는 입자를 사용하여 흡수반응을 수행하였을 때 흡수반응 후 생성된 응집입자의 무게를 비교하여 나타내었다. Seo 등[16]은 유동화기체로써 과도한 수분이 공급될 경우 조해성이 강한 K₂CO₃에 의해 흡수제가 응집이 된다고 보고한 바 있다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 수분함량이 높고 입자크기가 작을수록 응집입자가 많이 생성되는 것으로 나타났다. Fig. 4(b)와 Fig. 5를 함께 고려하면 재생반응과 흡수반응 모두 수분함량이 증가할수록 흡수제의 응집현상이 많이 발생하는 것으로 판단되었다. 한편, 입자크기가 작은 경우에는 큰 입자에 비해 단위질량당 표면적이 넓어 반응 초기에 주입되는 수분을 흡수할 수 있는 확률이 높으므로 큰 입자에 비해 입자의 응집이 많이 발생하는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

재생반응조건이 CO₂ 흡수제의 흡수능력에 미치는 영향을 파악하기 위해 재생온도와 재생기체의 조성을 변화시키면서 재생반응을 수행한 후 동일한 조건에서 흡수반응을 수행하여 흡수능력의 차이를 비교하였다. 동일한 재생기체 조성에서 재생온도가 증가함에 따라 흡수반응 동안의 흡수능이 증가하는 경향을 나타내었으며 재생기체에 포함된 수분의 함량이 증가함에 따라 흡수능이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 재생반응기체로 N₂ 100%를 사용한 경우에 흡수반응 동안의 흡수능이 가장 높게 나타났으며, (H₂O+N₂)를 사용한 경우, CO₂ 100%를 사용한 경우, (H₂O+CO₂)를 사용한 경우 순서로 흡수능이 감소하는 경향을 나타내었다. 재생기체로 (H₂O+CO₂)를 사용하고 재생온도가 낮은 경우에는 재생기체 중 수분함량 증가에 따른 흡수능의 감소가 다른 조건에 비해 급격하게 나타났는데, 이는 수분함량 증가에 따른 흡수제의 응집량 증가 때문으로 해석할 수 있었다. 수분함량 증가에 따른 입자 응집의 증가를 흡수반응 과

정에서 추가적으로 확인하였으며 수분함량이 높고 입자크기가 작을수록 응집입자가 많이 생성되는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 2010201020007B). 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. Wuebbles, D. J. and Jain, A. K., "Concerns about Climate Change and The Role of Fossil Fuel Use," *Fuel Process. Technol.*, **71**, 99-119(2001).
2. Mavroudi, M., Kaldis, S. P. and Sakellariopoulos, G. P., "Reduction of CO₂ Emissions by a Membrane Contacting Process," *Fuel*, **82**, 2153-2159(2003).
3. Zhao, C., Chen, X. and Zhao, C., "CO₂ Absorption Using Dry Potassium-Based Sorbents with Different Supports," *Energy Fuels*, **23**, 4683-4687(2009).
4. Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. and Meyer, L., "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage," New York(2005).
5. Hoffman, J. S. and Pennline, H. W., "Investigation of CO₂ Capture Using Regenerable Sorbents," The Proceedings of 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference(2000).
6. Yi, C. K., Hong, S. W., Jo, S. H., Son, J. E. and Choi, J. H., "Absorption and Regeneration Characteristics of a Sorbent for Fluidized-Bed CO₂ Removal Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 294-298(2005).
7. Yi, C. K., "Advances of Carbon Capture Technology," Climate Change Technology Research(2009).
8. Liang, Y. and Harrison, D. P., "Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-Based Sorbents," *Energy Fuels*, **18**, 569-575(2004).
9. Seo, Y. W., Moon, Y. S., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effects of Steam and Temperature on CO₂ Capture Using A Dry Regenerable Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(4), 537-541(2005).
10. Park, K. W., Park, Y. S., Park, Y. C., Jo, S. H. and Yi, C. K., "Study of CO₂ Carbonation-Regeneration Characteristics of Potassium-Based Dry Sorbents According to Water Vapor Contents of Inlet Gas and Regeneration Temperature in the Cycle Experiments of Bubbling Fluidized-Bed Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(3), 349-354(2009).
11. Kim, K. C., Kim, K. Y., Park, Y. C., Jo, S. H., Ryu, H. J. and Yi, C. K., "Study of Hydrodynamics and Reaction Characteristics of K-based Solid Sorbents for CO₂ Capture in a Continuous System Composed of Two Bubbling Fluidized-bed Reactors," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(4), 499-505(2010).
12. Kim, K. C., Park, Y. C., Jo, S. H. and Yi, C. K., "The Effect of CO₂ or Steam Partial Pressure in The Regeneration of Solid Sorbents on The CO₂ Capture Efficiency in The Two-interconnected Bubbling Fluidized-beds System," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(10), 1986-1989(2011).
13. Lee, D. Y., Kim, K. C., Park, Y. C., Han, M. H. and Yi, C. K., "Analysis of CO₂ Capture Efficiency in Relation to the Inlet Moisture Content of the Regenerator in the Continuous Process by using Sorbent Analysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 654-658(2012).
14. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, I. and Dogu, T., "Breakthrough Analysis of H₂S Removal on Cu-V-Mo, Cu-V, and Cu-Mo Mixed OXides," *Chem. Eng. Comm.*, **190**(5), 1055-1072(2003).
15. Ramachandran, P. A. and Kulkarni, B. D., "Approximate Analytical Solution to Gas-Solid Noncatalytic Reaction Problem," *Ind. Eng. Chem. Res. Process Des. Dev.*, **19**(4), 717-719(1980).
16. Seo, Y. W., Jo, S. H., Ryu, H. J., Bae, D. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effect of Water Pretreatment on CO₂ Capture Using a Potassium-based Solid Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 457-460(2007).