

## 염수 전기분해와 연계한 이산화탄소의 전환 공정 연구

이동욱 · 이지현 · 이정현 · 광노상 · 이수진\* · 심재구†

한전 전력연구원  
34056 대전광역시 유성구 문지로 105  
\*PSE Korea  
35229 대전광역시 서구 대덕대로 239  
(2016년 8월 10일 접수, 2016년 10월 17일 수정본 접수, 2016년 10월 31일 채택)

## A Study on a Process for Conversion of Carbon Dioxide through Saline Water Electrolysis

Dong Woog Lee, Ji Hyun Lee, Junghyun Lee, No-Sang Kwak, Sujin Lee\* and Jae-Goo Shim†

KEPCO Research Institute, 105, Munji-Ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34056, Korea  
\*PSE Korea, 239, Daedeok-daero, Seo-gu, Daejeon, 35229, Korea  
(Received 10 August 2016; Received in revised form 17 October 2016, accepted 31 October 2016)

### 요 약

석탄 화력발전 연소 배가스에 포함된 이산화탄소를 염수의 전기분해를 통해 얻어진 가성소다와 반응시켜 중탄산나트륨, 염소, 수소 등을 생산하는 공정에 대하여 실험과 전산모사를 병행하였다. Bench 규모 공정을 디자인하여 가성소다에 의한 이산화탄소 전환 공정에 대하여 실험하였고 같은 공정을 공정 모델링을 통해 전산모사 하였다. 실험결과와 전산모사 결과의 비교를 통해 모델의 신뢰성을 확인하였고, 상용급 공정에 대한 모델링을 수행하였다. 상용급 공정에 대한 열 및 물질수지를 계산하였고 반응기내 온도분포와 CO<sub>2</sub> 흡수율을 도출하였다. 본 연구를 통해 온실가스 저감뿐만 아니라 CO<sub>2</sub> 전환을 통한 경제성까지 갖춘 본 공정에 대한 기술 신뢰성을 확보할 수 있을 것이다.

**Abstract** – A process, which converts carbon dioxide contained in the flue gas of coal-fired power plants to sodium bicarbonate, was studied experimentally and numerically. In this process, the carbon dioxide reacts with sodium hydroxide which is produced through saline water electrolysis. A bench scale reactor system was prepared for experiments of this process and numerical process modeling was performed for the bench scale reactor system. Comparing the process modeling results with the experimental data, responsibility of the process modeling was confirmed. Using this model, commercial scale process was simulated. Mass and energy balance of this process were calculated. Temperature profile in the reactor and carbon dioxide removal rate were obtained.

**Key words:** CO<sub>2</sub> Capture, CO<sub>2</sub> Utilization, Chemical Absorption, Process Simulation

### 1. 서 론

최근 지구온난화로 인한 기후이변과 기상재해가 빈번하게 발생되고 있어 어느 때보다 온실가스 배출 저감에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 우리나라에서도 INDC (Intended Nationally Determined Contribution, 국가 온실가스 감축 자발적 기여)가 설정되고 이와 관련하여 온실가스 감축목표가 구체적으로 정해졌으며 따라서 실현 가능한 온실가스 감축계획이 요구되고 있다[1]. 전력 및 열 생산부문에서 연간 배출되는 이산화탄소는 전체 온실가스 배출량의 42%

정도로 온실가스 배출량이 가장 많은 분야이다[2]. 따라서 석탄화력의 지속적 활용을 통한 안정적 전력공급을 위해서는 이산화탄소를 포집하여 이송, 격리하는 기술(CCS, Carbon Capture and Storage)이 필수적이다[3,4]. CCS 기술은 대규모 배출원으로부터 이산화탄소를 포집 및 저장하는 기술이라는 측면에서 온실가스 저감효과가 매우 큰 기술로 평가 받지만 포집된 CO<sub>2</sub>의 저장소 확보가 미진한 국내 상황에서는 실증 플랜트의 적용에 제한이 있다.

최근에는 CO<sub>2</sub>를 화학적으로 전환하여 연료 등의 유용한 화합물로 전환하는 기술(CCUS, Carbon Capture, Utilization and Sequestration)이 부각되고 있다[5]. CCUS 기술 중 탄산광물화 전환 기술은 CO<sub>2</sub>를 양이온과 반응시켜 고정화하는 기술로 지중 저장시 발생할 수 있는 유출 문제나 그에 따른 모니터링 문제 등으로부터 자유롭기 때문에 CO<sub>2</sub>를 안정적으로 저장할 수 있는 기술로 평가 받고 있다. CO<sub>2</sub>를 활용 가능한 물질(탄산칼슘, 중탄산나트륨 등)으로 전환하는데도

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jgshim5@kepco.co.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.

탄산광물화 기술이 적용될 수 있다. 본 기술은 온실가스 저감효과 뿐만 아니라 생산물 판매를 통한 수익 창출까지 가능한 기술로 평가 받고 있기 때문에 관련 연구가 활발히 진행 중이다. 가성소다(NaOH) 등의 알칼리 용액을 이용해 CO<sub>2</sub>를 전환하여 탄산나트륨 등으로 전환하는 연구는 실험실규모에서 수행된 바 있다[6,7]. 실증급 규모의 프로젝트가 진행 중인 곳은 미국의 Skyonic 사, Calera사, 네덜란드의 Twence 사 등이 있다.

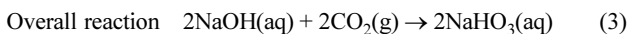
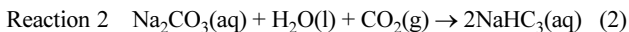
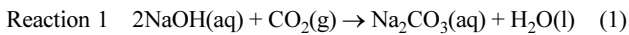
Skyonic사는 SkyMine라는 프로젝트 명으로 2010년부터 연구를 수행 중이며 연간 75,000톤 규모의 CO<sub>2</sub>를 전환할 수 있는 플랜트를 시멘트 공장에 적용하여 운영 중에 있다[8]. 또한 네덜란드의 Twence 사는 2011년부터 폐기물 소각발전에서 나오는 배가스의 CO<sub>2</sub>를 중탄산나트륨으로 전환하는 연구를 진행 중이며 연간 8,000톤의 중탄산나트륨을 생산할 수 있는 규모의 플랜트를 운전 중이다[9]. Calera사 또한 전기분해공정과 연계하여 CO<sub>2</sub>를 탄산칼슘 등으로 전환하는 기술을 연구 중이며 0.1 MW급 파일럿 플랜트를 운전 중이다[10].

본 논문에서는 염수의 전기분해를 통해 생산된 가성소다를 이용해 발전소 배가스의 CO<sub>2</sub>를 중탄산나트륨으로 전환하고 동시에 염소, 수소 등을 생산하는 공정에 대해 논의하고자 한다. 본 공정은 염수 전기분해 공정(Chlor-Alkali Process)과 탄산화공정(Carbonation Process)으로 구성되어 있다. 탄산화공정에 대해 실험실 규모에서 구성한 반응시스템을 이용해 실험을 수행하였다. 또한 전체 공정에 대하여 상용급 플랜트의 공정모사를 수행하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 탄산화반응

CO<sub>2</sub>는 대표적인 산성가스의 하나로 가성소다(NaOH)와 반응하여 아래와 같이 일차적으로 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 생산하고 최종적으로 중탄산나트륨(NaHCO<sub>3</sub>)을 생산한다.



각 반응의 엔탈피(ΔH), 엔트로피(ΔS), 깁스 자유에너지(ΔG)는 Table 1에 나타나 있다.

두 반응 모두 기본적으로 발열반응이고 깁스 자유에너지가 모두 음의 값이기 때문에 상온에서 자발적으로 진행된다. 그러나 1번 반응에 비해 2번 반응의 깁스 자유에너지의 절대값이 훨씬 적고 따라서 반응 동력이 매우 떨어진다는 것을 확인할 수 있다.

CO<sub>2</sub>의 탄산화반응은 (1) CO<sub>2</sub> 가스가 물에 녹아서 탄산(carbonic acid, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 형성, (2) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 수소이온을 잃고 중탄산이온(bicarbonate, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)을 형성, (3) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 수소이온을 잃고 탄산이온(carbonate ion, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)을 형성하는 과정을 거친다.



Table 1. Thermodynamic parameters of each reaction at room temperature [11]

	ΔH(kJ/mol)	ΔS(kJ/mol K)	ΔG(kJ/mol)
Reaction 1	-169.8	-0.137	-128.97
Reaction 2	-129.1	-0.334	-29.56

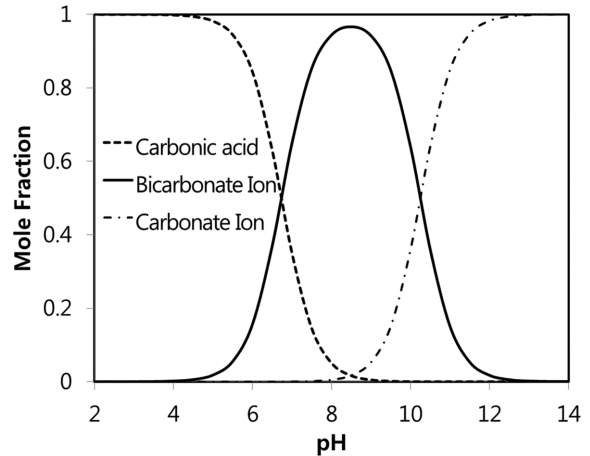
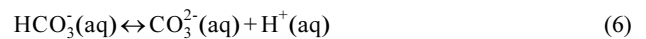
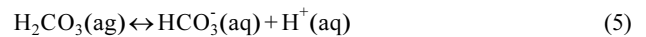


Fig. 1. pH vs. mole fraction of carbonate species (Bjerrum Plot).



식 (5)와 (6)의 상온에서 평형상수는 식 (7)과 같이 표현할 수 있다[12].

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.73}, \quad K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.26} \quad (7)$$

유사정상상태 가정을 도입하여 탄산화 이온 시스템의 전체 농도(C<sub>total</sub>)가 일정하다고 가정하면(C<sub>total</sub> = [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] + [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] = constant), pH에 따라서 각 성분의 몰 분율을 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다[13]. 본 연구에서 목표로 하는 중탄산이온(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 농도값을 최대로 하기 위해서는 반응기의 pH 값을 8-9로 유지하는 것이 가장 중요하다는 것을 확인할 수 있다.

### 2-2. 염수 전기분해 공정

염수 전기분해 공정(chlor-alkali process, C-A process)은 고농도의 염수(brine, NaCl solution)를 전기분해하여 염소(Cl<sub>2</sub>), 수소(H<sub>2</sub>) 그리고 가성소다(NaOH)를 생산하는 공정을 말한다[14,15]. 염수 전기분해 공정은 염소와 가성소다의 산업적 활용성이 매우 높기 때문에 1800년대부터 개발되어 널리 적용되고 있는 공정으로, 크게 격막법

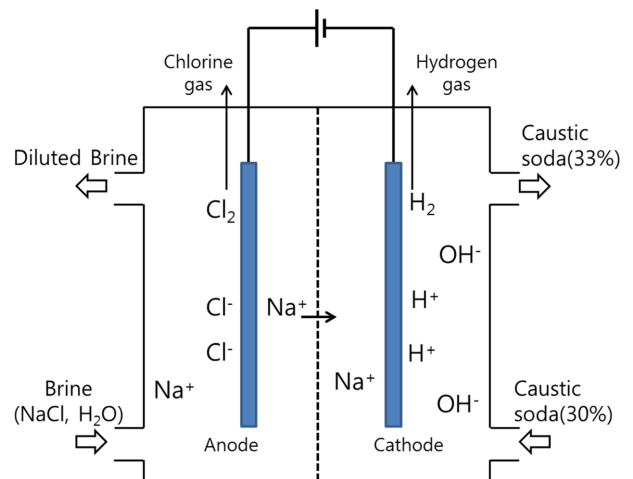
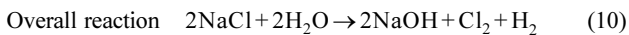
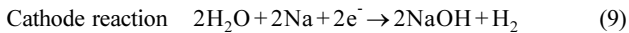
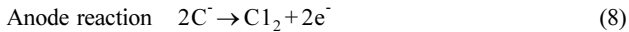


Fig. 2. Schematic diagram of chlor-alkali process.

(diaphragm cell process), 수은법(mercury cell process), 멤브레인 법(membrane cell process)로 분류될 수 있다. 격막법과 수은법은 환경적 이슈와 생산물의 순도 관련 문제 등으로 인해 점점 감소하는 추세이며[16,17], 최근에는 이온 전도성 고분자 전해질막을 이용한 멤브레인법을 적용한 염수 전기분해 공정의 시장점유율이 증가하고 있다.

Fig. 2에 멤브레인법을 적용한 C-A 공정을 간략하게 나타내었다. 양극에서 염소 이온이 산화되면서 염소가스가 생성되며(식 (8)), 음극에서는 환원반응에 의해 수소가스와 가성소다가 생성된다(식 (9)).



음극에서 가성소다 용액은 순환되기 때문에 별도의 농축공정 없이도 33%까지 용액의 농도를 높일 수 있으며 미반응 염수는 외부로 배출되어 유입수 농도 제어에 재활용된다.

### 3. 탄산화공정 실험

고효율 탄산화반응 시스템을 개발하기 위해 본 연구에서는 2 kgCO<sub>2</sub>/day급 BSU (bench scale unit)를 제작하였다. Fig. 3에 탄산화반응 공정의 대략적인 구조가 나타나있다. 각 흡수반응기의 내경은 80 mm, 높이는 300~1000 mm 내외이다. 흡수탑의 내부는 structured packing (TPT Pacific)으로 구성하였다. 각 흡수탑의 내부를 확인 할 수 있도록 투명 아크릴 재질로 하단부에 pH meter (Orion Star A211)를 배치하여서 실시간으로 반응물의 산도를 측정할 수 있도록 하였고, 각 흡수탑 후단에 CO<sub>2</sub> 분석기(KONICS KN-2000W)를 배치하여서 각 반응기에서 흡수되는 CO<sub>2</sub>의 양을 측정하였다. 각 반응기에서 액체를 이송하기 위한 펌프와 액체의 반응기내 순환을 위한 펌프를 장착하였으며 가스는 펌프를 따로 사용하지 않고 보배의 압력을 이용해 반응기 후단까지 밀어주는 방법을 사용하였다.

일반적으로 석탄화력 배가스의 조성은 습분을 제외하고 N<sub>2</sub> 81%, CO<sub>2</sub> 14%, O<sub>2</sub> 4.5%, SO<sub>2</sub> 30 ppm, ash 15 mg/Sm<sup>3</sup>이다. 산소는 고려할 필요가 없으며, SO<sub>2</sub>와 ash 성분은 극미량이므로 본 실험에서는 고려하지 않았다. 따라서 주입가스는 CO<sub>2</sub> 14%에 N<sub>2</sub> 86%의 혼합

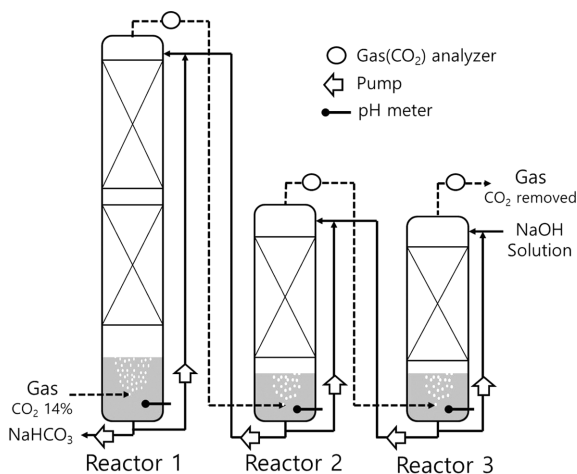


Fig. 3. Schematic diagram of the carbonation reactor system. Solid line represents line for liquid transfer and dashed line represents line for gas transfer.

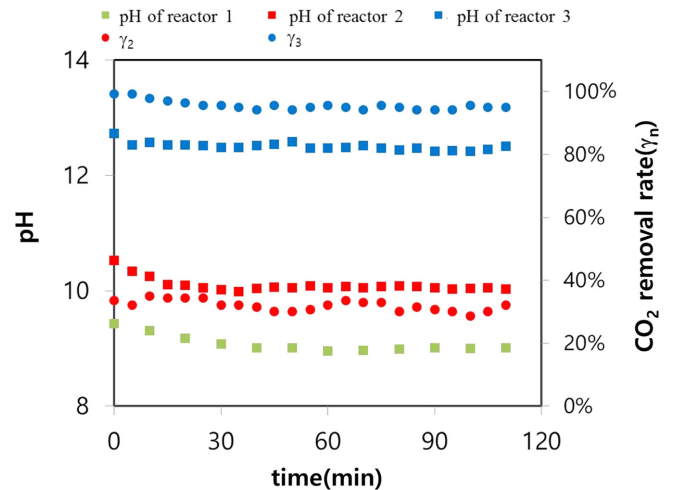


Fig. 4. Experimental results obtained with the base operation conditions.

가스를 5 L/min의 속도로 1번 반응기로 주입해주었고, 가성소다는 15 wt%의 용액을 약 8 mL/min의 유속으로 3번 반응기를 통해 주입해주었다.

각 반응기에서의 CO<sub>2</sub>의 흡수율( $\gamma_n$ )을 식 (11)과 같이 계산할 수 있다.

$$\gamma_n = 100 \times \left( 1 - \frac{C_{out,n}(100 - C_0)}{C_0(100 - C_{out,n})} \right) \quad (11)$$

$C_0$ 는 주입된 혼합가스에서 CO<sub>2</sub> 농도(14%),  $C_{out,n}$ 은 n번 반응기 후단에서 배출되는 가스에서 CO<sub>2</sub> 농도이다.

Fig. 4에 BSU 운전결과를 나타내었다. 각 반응기의 pH는 평균 9.0, 10.2, 12.5로 나타났다. 1번 반응기의 경우 최종적으로 중탄산나트륨이 생성되는 반응기이기 때문에 가장 pH가 낮게 유지되었고, 3번 반응기의 경우 가성소다 용액이 직접적으로 주입되기 때문에 pH가 가장 높게 유지되었다. 최종적인 CO<sub>2</sub> 흡수율( $\gamma_3$ )은 평균 98% 정도로 나타났다. 이는 일반적으로 CO<sub>2</sub> 포집설비에 요구되는 흡수율 90%를 충분히 만족시키는 수치이다. 생산된 중탄산나트륨은 XRD 정량분석(카이스트 중앙분석센터, 2-q scan)을 통해 순도를 측정하였고 순도 97.3%로 측정되었다. 시판 시약 중탄산나트륨(Sigma-Aldrich)을 같은 방법으로 정량분석한 결과 순도가 97.8%로 측정되었음을 고려한다면 상당히 높은 순도의 중탄산나트륨이 생산된 것을 확인할 수 있다.

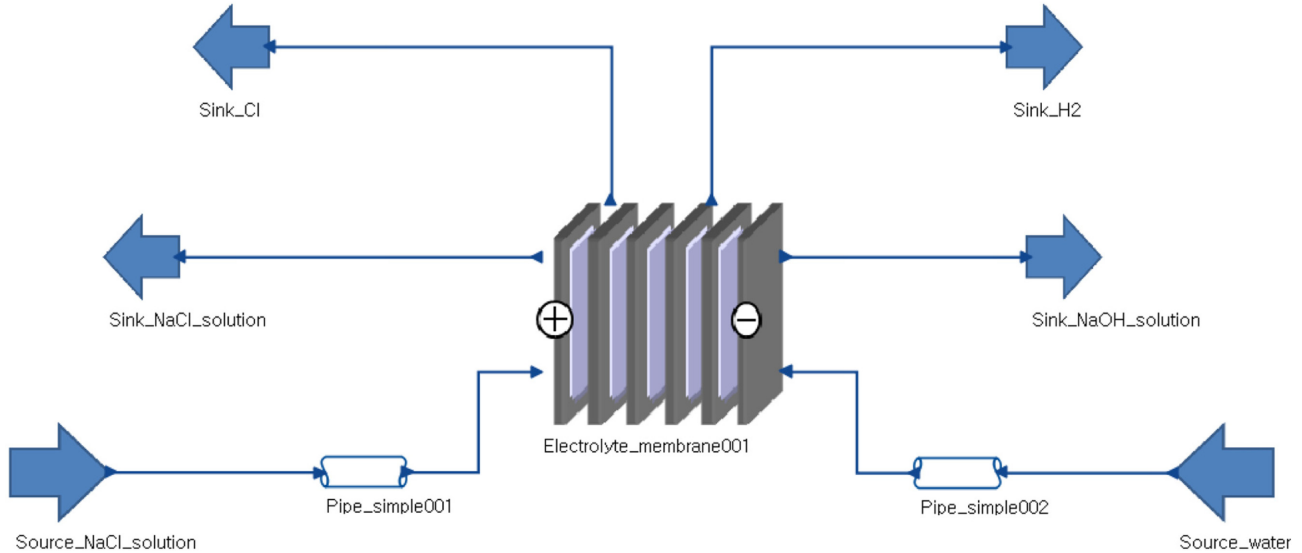
### 4. 공정모사

#### 4-1. 염수 전기분해 공정의 모사

전산 모사의 신뢰성을 검증하기 위해 실험과 같은 2 kgCO<sub>2</sub>/day급 탄산화반응기부터 전산모사를 수행하였다. 2 kg의 CO<sub>2</sub>를 처리하기 위해서는 양론적으로 약 1.82 kg의 가성소다(NaOH)가 필요하며, 15 wt%의 수용액을 통해 주입하기 위해서는 10.3 kg의 물의 주입되어야 한다. 따라서 본 전기 분해 공정 모사에서는 15 wt%의 가성소다 수용액을 12.12 kg/day로 생산하기 위한 공정에 대해 수행되었다. 염수의 농도는 주입 농도 26 wt% NaCl, 배출 농도 24 wt% NaCl로 가정하였다. 각 공정별 투입 원료량과 생성된 가성소다 및

**Table 2. Mass balance of chlor-alkali process**

Scale	CO <sub>2</sub>	NaCl	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NaOH
2 kgCO <sub>2</sub> /day	2 kg/day	3.27 kg/day	1.60 kg/day	0.045 kg/day	1.82 kg/day
5 MW	100 ton/day	126.15 ton/day	80.7 ton/day	2.3 ton/day	91 ton/day


**Fig. 5. Processbuilder model for C-A process.**

수소/염소가스의 양은 Table 2에 정리 되어 있다. 본 연구에서는 gPROMS ProcessBuilder과 열역학적 물성 및 물질 전달 관련 성질들에 대해서는 OLI<sup>®</sup> thermodynamic engine (OLI Systems, Inc., Morris Plains, NJ, USA)를 이용하여 계산하였다. 본 모사에 사용된 모델은 Fig. 5와 같다.

NaOH 기준으로 1.82 kg/day를 생산하기 위해 필요한 NaCl의 양은 본 모델의 계산결과 약 3.27 kg/day이며, 이때 발생하는 Cl<sub>2</sub>는 1.6 kg/day, H<sub>2</sub>는 0.045 kg/day이다. 각 가스에 포함된 수분함량은 각각 0.2 wt%, 6 wt%이며 이는 흡수 공정을 거치며 제거되어야 한다. 같은 방법으로 5 MW(CO<sub>2</sub> 처리량 기준 100 ton/day)급 설계를 위한 계산도 수행하였다(Table 2).

#### 4-2. 탄산화공정의 모사

본 연구에서 구성한 탄산화공정은 Fig. 3과 같이 총 3개의 반응기로 구성되어 있으며 반응성 향상을 위해 각 반응기에는 순환 흐름을 구성하였다. 전기 분해 공정에서 만들어진 가성소다는 세 번째 반응기의 상부로 공급되며 배가스는 1번 반응기의 하단부로 공급되는 교차 흐름 방식으로 운전 된다. 가성 소다 유량 및 순환유량을 조절하여 각 반응기에서의 pH를 조절 할 수 있으며 이에 따라 CO<sub>2</sub> 제거율 및 중탄산 소다의 순도가 결정된다. CO<sub>2</sub> 제거율을 유지 하면서 중탄산나트륨의 순도를 높이는 것이 주요 운전 목표이다.

본 공정에 대해서는 gPROMS Processbuilder과 Advanced model library for Gas Liquid Contactors (AML:GLC)에 포함되어 있는 packed-bed reactor model을 활용하여 상세 모델링을 수행 하였다. AML:GLC는 주요 물리화학 현상(absorption of CO<sub>2</sub>, electrolyte interactions in the liquid phase and impact on solubility of CO<sub>2</sub>)들을 동시에 고려한 모델이며 이를 통해 위험성을 최소화 할 수 있는 반응기 설계가 가능하다.

본 AML:GCL모델에서 고려된 주요 현상들은 다음과 같다.

- 에너지/물질 수지
- Stefan-Maxwell의 적용, 화학반응 및 전기전위의 적용을 통한 기상과 액상간의 에너지 전달
- 기액 계면상에서의 열역학적 평형
- 액상에서 화학반응, 전해질의 열역학 및 이온 평형
- 각 장비에서의 수압

열역학적 물성 및 물질 전달 관련 성질들에 대해서는 OLI<sup>®</sup> thermodynamic engine (OLI Systems, Inc., Morris Plains, NJ, USA)를 이용하여 계산하였다. 본 연구에서는 기상에서는 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 고상에서는 NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 각각 고려되었으며, 액상에서는 이온 성분이 포함되었다. 배가스에 존재할 수 있는 SO<sub>x</sub>등의 미량 성분들은 본 연구에서는 고려되지 않았다. 열역학적 평형(Thermodynamic equilibrium)은 각 성분간의 기-액 평형 및 이온 평형이 모두 고려되었다.

흡수된 CO<sub>2</sub>및 OH이온간의 반응 속도는 다음과 같이 표현 되었다.

$$-r_{CO_2} = k_1 \gamma_{OH} [OH^-] \gamma_{CO_2} [CO_2] \quad (12)$$

$-r_{CO_2}$ 는 CO<sub>2</sub> 소모 속도(mol/L·sec), k<sub>1</sub>은 반응속도 상수, g<sub>i</sub>는 성분 i의 활동도 계수(activity coefficient)이다. pH는 수소 이온의 활성도의 음의 로그 값으로 계산되며, 수소이온의 활성도는 수소이온의 농도(moles/kg water)와 활동도 계수의 곱으로 표현된다.

탄산화 반응기 모델은 반응기 size 및 packing 물질의 영향이 모두 고려되었으며 다음과 같은 가정을 통해 구성되었다.

- 1) 기상과 액상의 접촉면인 필름에서는 액상과 기상이 모두 평형 상태이다.
- 2) 물질전달 속도는 Maxwell-Stefan diffusion 이론에 따른다.

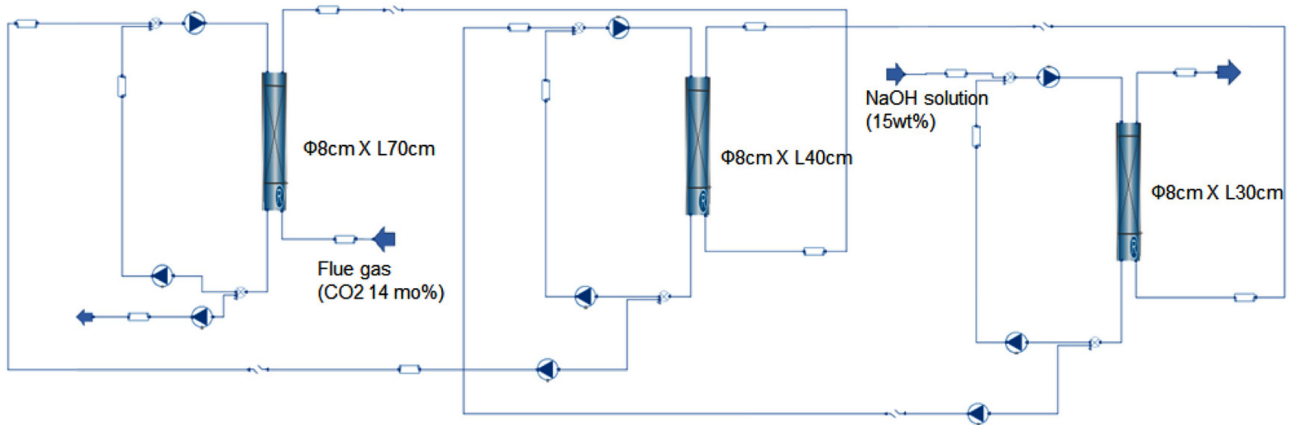


Fig. 6. Processbuilder model for carbonation process.

- 3) 각 bulk상에서는 완전 혼합 상태를 이룬다.
  - 4) 액상 및 기상에서의 조성 및 온도는 radial 방향으로의 분포는 없다.
  - 5) 액상 및 기상의 radial 방향으로의 흐름 분포도 없다.
- 마지막으로 외기의 영향은 다른 변수 대비 효과가 크지 않다고 가정하였으며, 따라서 탄산화 반응기는 adiabatic condition에서 계산되었다고 볼 수 있다.

#### 4-2-1. Bench 규모(2 kgCO<sub>2</sub>/day급) 탄산화공정의 모사

Bench 규모 탄산화공정은 실험과 동일하게 흡수탑 내경은 80 mm, 높이는 300~1000 mm 내외로 구성하였고 각 흡수탑의 내부는 structured packing으로 구성하였다. CO<sub>2</sub> 14 vol%의 가스를 5L/min (2 kg CO<sub>2</sub>/day 처리 기준)의 속도로 bicarbonation 반응기로 주입해 주었고, 가성소다 15 wt%의 용액을 약 8 ml/min의 유속으로 주입 해주었다. 각 반응기는 접촉 효율을 높여 주기 위해 순환 흐름을 구성해 주었으며 약 80 ml/min의 유속으로 운전 하였다.

현재 실험 결과를 그대로 모사하기 위해 Fig. 6와 같은 모델을 ProcessBuilder에서 구성하였다. 실제 실험 시스템과 동일하게 3단 반응기로 구성하였으며, 모사 조건 또한 실험 조건과 동일한 조건을 적용하였다.

Table 3에 실제 실험 데이터와 모사 결과를 비교해 놓았다. 식 (11)을 통해 계산된 CO<sub>2</sub> 포집율은 실험결과의 경우 Fig. 4에서 확인한 바와 같이 98% 이상으로 나타났으나 본 전산모사 결과상으로는 91% 정도로 나타났다. 생산된 중탄산나트륨의 순도는 전산모사 결과는 93.8%로 나타났다.

Fig. 7(a)는 각 반응기에서의 liquid 및 vapor의 온도 분포를 보여 준다. 반응이 활발하게 일어나는 3번 반응기의 온도가 가장 높고 1번 반응기의 온도가 가장 낮음을 알 수 있다. 또한 실제 반응기 내 온도는 feed온도 대비 높게 유지됨을 알 수 있다. 또한 모든 반응기에서 공통으로 기상의 온도가 액상의 온도보다 낮게 유지된다. 반응이 액상에서 일어나고, 이때 발생한 반응열이 기상으로 전달되기

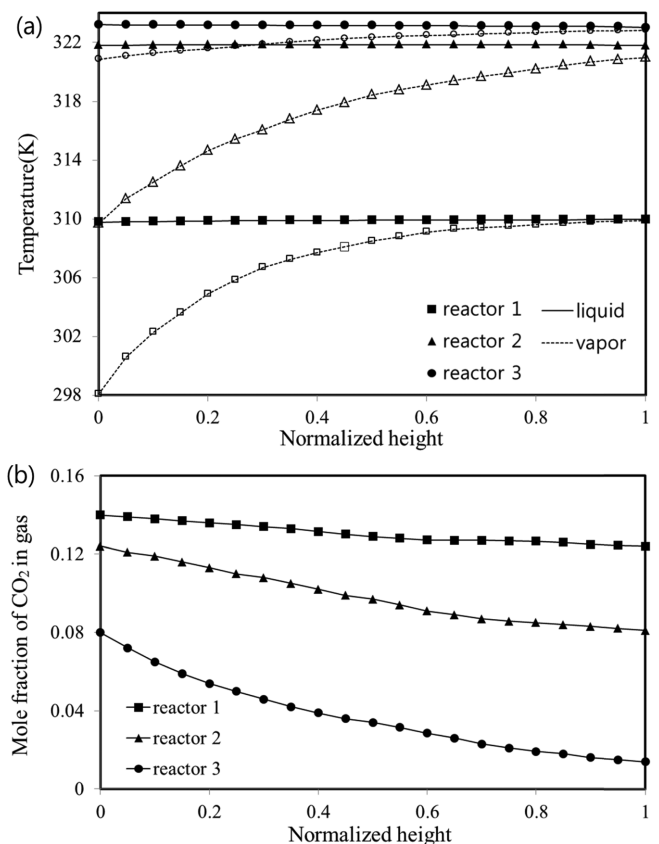


Fig. 7. Simulation result for the bench scale unit (2 kgCO<sub>2</sub>/day). (a) Temperature distribution in each reactor. (b) Concentration distribution of CO<sub>2</sub> in each reactor.

때문이다.

Fig. 7(b)는 각 반응기 내에서 CO<sub>2</sub>의 농도 분포를 보여준다. 각 반응기의 하단부로 가스가 주입되어서 CO<sub>2</sub>가 제거되고 상단부로 빠져나가기 때문에 위로 올라갈수록 CO<sub>2</sub>의 농도가 감소되는 것을

Table 3. Experimental results and simulation results of carbonation process (2 kgCO<sub>2</sub>/day)

	Experimental results			Simulation results		
	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3
pH	8.8 ~ 9.2	10.0 ~ 10.5	12.0 ~ 12.5	8.1	8.6	12.2
CO <sub>2</sub> absorption rate ( $\gamma_3$ )		> 98 %			91.1 %	
Purity of NaHCO <sub>3</sub>		97 %			93.8 %	



확인 할 수 있다. 또한 NaOH가 CO<sub>2</sub>와 활발하게 반응하는 3번 반응기에서의 CO<sub>2</sub> 제거량이 가장 큰 것을 볼 수 있다. 반면에 1번 반응기의 경우 CO<sub>2</sub>를 거의 흡수하지 못하는 것으로 보인다. 이는 실험 결과와도 일치하는 현상으로, 중탄산나트륨이 생성되는 반응(식 (2))이 탄산나트륨 생성반응(식 (1))에 비해 매우 느리기 때문이다. 따라서 충분한 체류시간을 보장해주어야 하고 그에 따라 1번 반응기의 높이가 다른 반응기보다 높게 디자인 되었다. 본 전산모사 모델링을 통해 확립된 모델이 2 kgCO<sub>2</sub>/day급 탄산화공정의 실험 결과와 잘 부합한다는 사실을 확인 할 수 있고 따라서 본 전산모사 모델의 신뢰성을 담보할 수 있다.

#### 4-2-2. 상용급(5 MW급) 탄산화공정의 모사

상용급(5 MW급) 탄산화공정은 기본적으로 bench 규모 모델을 그대로 적용하였다. CO<sub>2</sub> 처리량은 100 ton/day이며 이를 처리하기 위해서는 15 wt%의 NaOH 용액이 분당 400 L 주입되어야 한다. 탄산화공정의 dimension은 반응 효율과 bench 규모 공정의 실험 및 모사 결과 등을 고려하여 설정하였다. 각 반응기의 높이를 14 m, 8 m, 6 m로 상정하였으며, 반응기 내경은 4 m로 설정하였다. 반응기 내부에서 액상의 순환유량은 4,000 L/min으로 설정하였다.

Table 4에 전산모사 결과인 각 반응기의 pH, CO<sub>2</sub> 제거율, 생산 중탄산나트륨의 순도 등이 나타나있다. 각 반응기의 pH가 bench 규모 실험 결과보다 다소 낮게 나타난 것을 알 수 있다. 또한 식 (11)을 통해 계산한 CO<sub>2</sub> 흡수율도 91.5로 실험치 보다는 다소 낮게 나타났다. 그러나 일반적으로 CO<sub>2</sub> 포집설비에 요구되는 포집율 90% 보다는 여전히 높은 수치임을 알 수 있다.

중탄산나트륨 순도는 실험에서는 97% 내외로 높게 나온 반면 전산모사에서는 94.2%로 나타났다. 중탄산나트륨은 탄산나트륨과의 용해도 차이를 이용해 침전물을 분리해 내는 방법으로 얻어진다. 그러나 전산모사에서는 이러한 과정을 고려하지 않고 생산되는 모든 중탄산나트륨과 탄산나트륨의 양을 이용해 순도를 측정하였다. 따라서 탈수 및 건조 공정을 거친다면 훨씬 높은 순도의 중탄산나트륨을 얻을 수 있을 것으로 보여진다.

Fig. 8(a)에 각 반응기 내부의 온도분포를 나타내었다. NaOH와 CO<sub>2</sub>가 가장 많이 반응하는 3번 반응기의 온도가 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 전반적으로 bench 규모 탄산화공정에 비해 반응기가 10배 이상 높기 때문에 상대적으로 반응기의 하단부에서부터 온도 평형에 도달한다. 모든 반응기에서 가스가 주입되는 하단부의 온도가 낮고 상부로 올라갈수록 온도가 높아지는 양상을 보인다. 3번 반응기의 경우 액상의 온도가 상단부에서 낮아지는 것을 확인할 수 있는데 이는 상단부에서 상온의 NaOH 용액이 주입되기 때문이다.

Fig. 8(b)는 각 반응기 내에서 CO<sub>2</sub>의 농도 분포를 보여준다. 위로 올라갈수록 CO<sub>2</sub>의 농도가 감소되는 경향은 bench 규모 탄산화공정과 유사하다. 14% 농도로 1번 반응기 하단부로 주입된 배가스가 각 반응기를 거쳐 최종적으로 약 1%의 농도로 3번 반응기 상단부

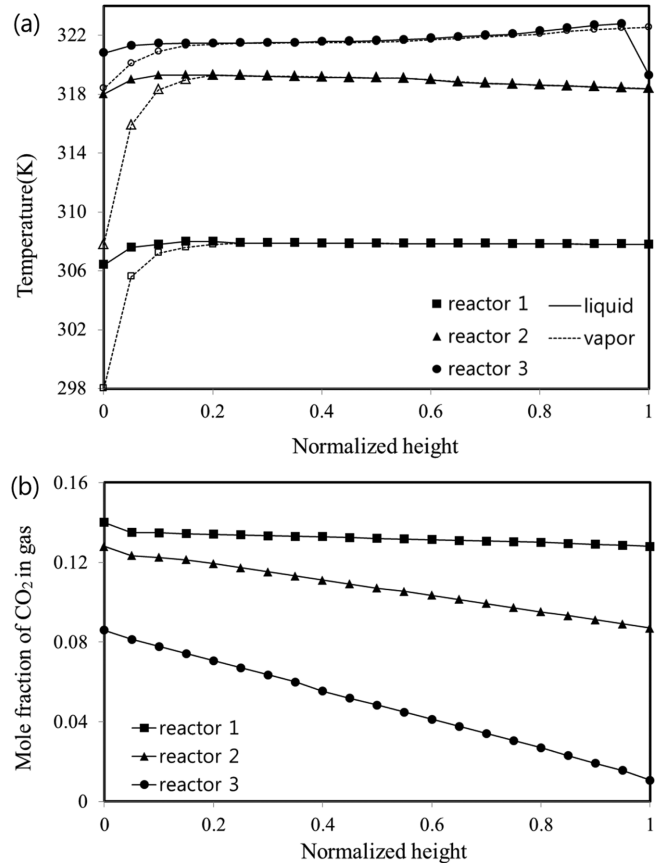


Fig. 8. Simulation result for the commercial scale unit (5 MW, 100 tonCO<sub>2</sub>/day). (a) Temperature distribution in each reactor. (b) Concentration distribution of CO<sub>2</sub> in each reactor.

로 배출된다. 따라서 각 반응기의 상단부로 올라갈수록 CO<sub>2</sub>의 농도가 낮아지며, 1, 2, 3번 반응기 순으로 CO<sub>2</sub> 농도가 낮아진다. Fig. 8(a)에서 확인한 바와 같이 온도는 반응기 하단부에서 급변하여 평형에 도달하는 반면 CO<sub>2</sub> 농도는 선형적으로 고르게 변화하는 양상을 보인다. 이는 반응기 내부에서 CO<sub>2</sub> 흡수반응이 고르게 일어나고 있음을 보여주고 반응기가 효율적으로 디자인 되었음을 의미한다.

## 5. 결 론

본 연구를 통해 CO<sub>2</sub> 전환공정에 대하여 실험실 규모에서 실험을 수행하고 상용급 공정에 대한 전산모사를 수행하였다. 전산모사 결과 중탄산나트륨의 순도가 실험치보다 낮게 나온 이유는 중탄산나트륨과 탄산나트륨의 용해도 차이를 이용한 분리 공정을 고려하지 않았기 때문으로 분석된다. 또한 소량의 불순물도 탄산나트륨으로 상용으로 사용하는데 전혀 문제가 되지 않는 성분이다. 본 연구를 통해 실험실 규모에서 개발한 공정에 대하여 전산모사 기법을 활용해 그 가능성을 입증하였다고 볼 수 있다.

Table 4. Experimental results and simulation results of carbonation process (5 MW)

	Experimental results (2 kgCO <sub>2</sub> /day)			Simulation results (5 MW, 100 tonCO <sub>2</sub> /day)		
	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3
pH	8.8~9.2	10.0~10.5	12.0~12.5	8.0	8.6	11.0
CO <sub>2</sub> absorption rate ( $\gamma_3$ )		> 98%			91.5%	
Purity of NaHCO <sub>3</sub>		97%			94.2%	

본 공정에 대하여 경제성 평가가 이미 수행된 바 있다[18]. 그 결과를 간략히 요약하면 5 MW급 공정의 20년 상업 운전을 가정할 경우 내부수익률 67.2%, 순현재가치 346,922백만원으로 산출되었다. 상용급 규모의 플랜트 운전시 본 공정은 충분히 경제성이 있는 기술로 평가 가능하다. 따라서 실험실 규모에서 개발된 본 공정의 파일럿급, 상용급으로 확대가 필요하다.

## 감 사

본 연구는 (주)한국동서발전의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

## Reference

1. [http://www4.unfccc.int/submissions/INDC/Published Documents/ Republic of Korea/1/INDC Submission by the Republic of Korea on June 30.pdf](http://www4.unfccc.int/submissions/INDC/Published_Documents/Republic_of_Korea/1/INDC_Submission_by_the_Republic_of_Korea_on_June_30.pdf).
2. CO<sub>2</sub> Emission from Fuel combustion, IEA(2013).
3. Wee, J. H., Kim, J., Song, I., Song, B. and Choi, K., "Reduction of Carbon-dioxide Emission Applying Carbon Capture and Storage (CCS) Technology to Power Generation and Industry Sectors in Korea," *J. KSEE.*, **30**(9), 961-972(2008).
4. Lee, J. H., Kwak, N. S., Lee, I. Y., Jang, K. R., Lee, D.W., Jang, S. G. and Shim, J. G., "Performance and Economic Analysis of Commercial-scale Coal-fired Power Plant with Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(5), 800-807(2015).
5. Park, S. E., Chang, J. S. and Lee, K. W., "Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability : Proceedings of the 7th International Conference on Carbon Dioxide Utilization," Elsevier(2014).
6. Yoo, M., Han, S. J. and Wee, J. H., "Carbon Dioxide Capture Capacity of Sodium Hydroxide Aqueous Solution," *J. Env. Man.*, **114**, 512-519(2013).
7. Yoo, M., Han, S. J., Shin, J. and Wee, J. H., "A Study on Carbon Dioxide Capture Performance of KOH Aqueous Solution Via Chemical Absorption," *J. KSEE.*, **34**(1), 55-62(2012).
8. <http://skyonic.co.kr/skymine>.
9. [http://www.twence.nl/en/actueel/Dossiers/Dossier Bicarbonate/120411 producing sodium bicarbonate.docx](http://www.twence.nl/en/actueel/Dossiers/Dossier_Bicarbonat/120411_producing_sodium_bicarbonat.docx).
10. [http://www.calera.com/beneficial-reuse-of-CO<sub>2</sub>/process.html](http://www.calera.com/beneficial-reuse-of-CO2/process.html).
11. Ebbing, D. D., General Chemistry, Houghton Mifflin Company, Boston(1990).
12. Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Kortzinger, A., and Dickson, A. G., "Total Alkalinity: The Explicit Conservative Expression and Its Application to Biogeochemical Processes," *Mar. Chem.*, **106**(1), 287-300(2007).
13. Andersen, C. B., "Understanding Carbonate Equilibria by Measuring Alkalinity in Experimental and Natural Systems," *J. Geosci. Edu.*, **50**(4), 389-403(2002).
14. Moorhouse, J., Modern chlor-alkali technology, John Wiley & Sons, New York, NY, 45-90(2008).
15. Park, I. K. and Lee, C. H., "Chlor-alkali Membrane Process and its Prospects," *Memb. J.*, **25**(3), 203-215(2015).
16. [http://www.eurochlor.org/media/9385/3-2-the\\_european\\_chlor-alkali\\_industry\\_an\\_electricity\\_intensive\\_sector\\_exposed\\_to\\_carbon\\_leakage.pdf](http://www.eurochlor.org/media/9385/3-2-the_european_chlor-alkali_industry_an_electricity_intensive_sector_exposed_to_carbon_leakage.pdf).
17. Lodenius, M. and Esa, T., "Environmental Mercury Contamination Around a Chlor-alkali Plant," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **32**, 439-444(1984).
18. Lee, J. H., Lee, D. W., Jang, S. G., Kwak, N., S., Lee, I. Y., Jang, K. R., Choi, J. S. and Shim, J. G., "Economic Evaluations for the Carbon Dioxide-involved Production of High-value Chemicals," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 347-354(2014).