

## 연소 후 이산화탄소 포집용 흡수제의 비활성화 원인 규명

조민선\* · 채호진\* · 이수출\*<sup>†</sup> · 조성빈\* · 김태영\* · 이철호\* · 백점인\*\* · 김재창\*<sup>‡</sup>

\*경북대학교  
 41566 대구광역시 북구 대학로 80  
 \*\*한국 전력연구원  
 34056 대전광역시 유성구 문지로 105  
 (2019년 3월 1일 접수, 2019년 3월 18일 수정본 접수, 2019년 3월 22일 채택)

## Deactivation causes of dry sorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture

Min Sun Cho\*, Ho Jin Chae\*, Soo Chool Lee\*<sup>†</sup>, Seong Bin Jo\*, Tae young Kim\*\*, Chul Ho Lee\*,  
 Jeom-In Baek\*\* and Jae Chang Kim\*<sup>‡</sup>

\*Kyungpook National University, Daegu, 80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu, 41566, Korea  
 \*\*Korea Electric Power Research Institute, 105, Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34056, Korea  
 (Received 1 March 2019; Received in revised form 18 March 2019; accepted 22 March 2019)

### 요 약

연소 후 이산화탄소 포집용 고속 유동층 공정에서 사용되는 흡수제를 대량생산할 때, 흡수제 강도를 위해 여러 가지 물질을 사용한다. 본 연구에서는 흡수제 설계시 사용하는 물질 중 하나인 Micro-cell C (MCC)를 사용하여 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 기반 건식 흡수제(KMC)를 제조하였고, 흡수 및 재생 특성을 평가하였다. 흡수반응은 60 °C에서 실험하였고, 재생반응은 200 °C에서 실험하였다. KMC 흡수제의 연속실험 결과, 1 cycle임에도 불구하고 이론흡수능(95.4 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent)의 약 22%인 21.6 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent의 낮은 흡수능을 나타내었고, 5 cycle에서는 13.7 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent의 낮은 흡수능을 나타내었다. XRD 및 TG 분석결과, MCC에 함유된 Ca에 성분으로 인해 제조 및 흡수 과정에서 부반응 물질인 K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 구조가 생성됨에 따라 흡수제가 비활성화된 것을 확인하였다. 또한 흡수제 비활성화 문제를 해결하기 위해, MCC를 850 °C에서 먼저 소성하는 과정을 추가하여 흡수제(KM8)를 제조하였다. KM8 흡수제는 1 cycle에서 95.2 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent의 높은 흡수능을 나타낼 뿐만 아니라 5 cycle 동안 우수한 재생성을 나타내었다. 따라서 소성단계를 추가함으로써 부반응 원인물질 제거방법을 통해 흡수제의 비활성화를 해결할 수 있음을 확인하였다.

**Abstract** – Several materials are used to design the sorbents applied in a fast-fluidized bed process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. In this study, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-based dry sorbent (KMC) was prepared by using Micro-cell C (MCC), one of the materials used to design the sorbent, and then its CO<sub>2</sub> sorption and regeneration properties were evaluated. KMC sorbent showed a low CO<sub>2</sub> capture capacity of 21.6 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent, which is about 22% of the theoretical value (95.4 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent) even at 1 cycle, and showed a low CO<sub>2</sub> capture capacity of 13.7 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent at 5 cycles. It was confirmed that the KMC sorbent was deactivated due to the formation of a K<sub>2</sub>Ca (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> phase, resulting from the reaction of the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with the Ca component contained in the MCC. In order to solve the deactivation of sorbent, and KM8 sorbent was prepared by adding the process of calcining the MCC at 850 °C. The KM8 sorbent showed a high CO<sub>2</sub> capture capacity of 95.2 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent and excellent regeneration property. Thus, it was confirmed that the deactivation of the sorbent could be solved by adding the calcining step to remove the side reaction causing material.

Key words: Post-combustion CO<sub>2</sub> capture process, Dry sorbent, Calcium, Regeneration, Deactivation

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

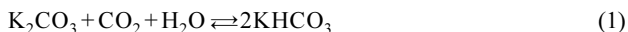
E-mail: kjchang@knu.ac.kr, soochool@knu.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

## 1. 서 론

온실가스로 인한 지구온난화는 기후변화를 유발하는 원인으로 주범인 이산화탄소의 배출량을 줄이기 위한 국제적인 노력이 계속되고 있다. 특히, 이산화탄소 감축 기술 중 하나인 연소 후 이산화탄소 포집기술은 상용화에 근접한 기술로써 많이 연구되고 있다[1-5]. 국내에서는 현재 중부발전의 보령화력발전소와 남부발전의 하동화력발전소 8호기에 설비된 10 MW급 파일럿 포집 플랜트 운전을 통해 이산화탄소 포집 기술에 대한 연구가 진행되고 있다. 하동화력발전소에서는 가장 대표적인 건식 흡수제인 칼륨기반 흡수제를 사용하고 있다[6-8]. 칼륨기반 건식 흡수제는 다음과 같은 반응을 통해 이산화탄소 흡수 및 재생과정을 반복한다[9].



이러한 연소 후 이산화탄소 포집 기술은 일반적으로 고속 유동층 공정에서 운전되므로 흡수제 제조 시  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 칼슘실리케이트 등과 같은 여러 가지 지지체 및 첨가제를 사용한다. 공정에서 사용되는 흡수제의 성능개선을 위해 각 구성성분 별 흡수제의 흡수 및 재생 특성에 대한 연구결과,  $\text{TiO}_2$ 를 사용한 칼륨기반 흡수제의 경우 흡수제 소성과정에서 생성되는  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 과 같은 부반응 물질이 생성됨에 따라 활성물질인  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 함량손실로 인해 흡수제의 흡수능이 저하됨을 확인하였다[10,11]. 반면,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 칼륨기반 흡수제는 초기에 높은 흡수능을 나타내지만 흡수 및 재생과정을 반복함에 따라 흡수능이 감소됨을 확인하였고, 이는 흡수반응 과정에 생성되는  $\text{KAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  구조가 재생되지 않음으로써 활성물질인  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 함량이 손실되었기 때문이다[12,13]. 그리고  $\text{ZrO}_2$  또는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 흡수제의 경우  $\text{TiO}_2$ 나  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 흡수제와는 달리 소성과정 및 반응과정에서 부반응 물질이 생성되지 않고 높은 흡수능과 우수한 재생성을 가지는 것을 확인하였다[10-17].  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  외에 칼슘실리케이트는 흡수제 강도 등의 이유로 일반적으로 많이 사용된다. 그러나 칼슘실리케이트를 사용한 칼륨기반 흡수제에 대한 흡수 및 재생특성에 대한 조사는 선행연구에서 진행되지 않았다.

본 연구에서는 흡수제 대량생산 시 사용되는 칼슘실리케이트인 Micro-cel C (MCC)를 사용하여  $\text{K}_2\text{CO}_3$  기반 건식 흡수제(KMC)를 제조하였고, 흡수 및 재생 특성을 평가하여 MCC가 공정에서 사용되는 흡수제에 미치는 영향에 대해 분석하였다. 또한 흡수제의 성능개선을 위해 흡수제의 반응 전과 후의 구조적 변화 및 재생특성을 XRD 및 TGA를 사용하여 분석하고, 흡수제의 문제점을 파악하여 그 원인을 해결하고자 한다.

## 2. 실험 및 방법

### 2-1. $\text{K}_2\text{CO}_3$ 기반 건식흡수제의 제조

$\text{K}_2\text{CO}_3$  기반 건식  $\text{CO}_2$  흡수제는 함침법을 사용하여 제조하였다. 전체 흡수제의 30 wt%에 해당하는 활성성분인  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Aldrich)를 증류수에 녹여 수용액을 만든 후 지지체 Micro-cel C (MCC) 70 wt%에 해당하는 양을 첨가하여 24시간 동안 교반시킨다. 이 혼합용액을 진공식 회전농축기(rotary vacuum evaporator)를 이용하여 건조시킨 후  $500^\circ\text{C}$ 에서  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 5시간동안  $\text{N}_2$  분위기에서 소성하여 제조하였다. 본 연구에서 사용된 지지체로는 흡

수제 대량 생산 시 사용되는 Micro-cell C (MCC)를 사용하였다. 흡수제의 성능개선을 위해 제조된 흡수제는 활성성분이 담지되기 전에 지지체인 MCC를  $850^\circ\text{C}$ 에서 먼저 소성하는 단계를 거쳐 활성성분인  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 담지하여 제조하였다. MCC를  $850^\circ\text{C}$ 에서 소성한 물질은 본문에서 MC-8로 명명하였다. 이렇게 제조한 흡수제는 표기상 편의를 위하여  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 K로 표기하였고 지지체의 경우 각 물질에 따라 MCC면 MC로 표기하였다. 예를 들어 KMC는  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 MCC에 함침하여 제조한 흡수제이고, KM8은  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 MC-8에 함침하여 제조한 흡수제이다.

### 2-2. 이산화탄소 흡수 및 재생 특성 평가

흡수제의 흡수 및 재생 특성 평가 장치는 고정층 반응기를 사용하였으며 반응기는 지름 1 cm의 석영관(Quartz tube)를 사용하였다.  $\text{CO}_2$  흡수반응은  $60^\circ\text{C}$ 의 온도에서  $\text{CO}_2$  농도 1 vol%, 수분 농도 9 vol% 존재 하에 진행하였고, 재생반응은  $200^\circ\text{C}$ 에서  $\text{N}_2$ 만으로 진행하였다.  $\text{CO}_2$  흡수 및 재생반응 시 반응온도는 PID 제어기(Proportional-Integral-Differential controller)가 장착된 전기로를 사용하여 온도를 조절하였다. 반응에 사용되는 가스의 전체 유량은  $40\text{ mL}/\text{min}$ 을 유지하였으며, 반응기 입구와 출구의 line은 반응가스 및 수증기의 응축을 방지하기 위하여  $100^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 반응기 출구에서 배출되어 나오는 가스는 TCD (Thermal Conductivity Detector)가 장착된 G.C. (Gas Chromatography; Donam instrument)를 사용하여 매 4분마다 자동 분석하였다. G.C.의 오븐 온도는  $120^\circ\text{C}$ 이고 운반기체는 수소가스를 사용하였으며, 검출기 온도는  $150^\circ\text{C}$ 이다. 칼럼은 Porapak Q를 사용하여  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  peak에 대해 확인하였다.

### 2-3. 흡수제의 구조 변화 분석

흡수제 제조 및 반응과정에서 나타나는 구조적 변화를 확인하기 위해 한국기초과학지원연구원 대구센터에서 powder X-ray diffraction (XRD) 분석을 진행하였다. 또한, 온도증가에 따른 상전이로 인한 무게변화량은 TA Instruments SDT-Q600을 사용하여 thermogravimetric analysis (TGA)를 측정하였다. 질소분위기에서 승온속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $900^\circ\text{C}$ 까지 온도에 따른 흡수제의 무게변화량을 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. KMC 흡수제의 흡수 및 재생 특성

MCC를 지지체로써 이용한  $\text{K}_2\text{CO}_3$  기반 건식흡수제의 흡수 및 재생 특성에 대해 조사하였다. Fig. 1은 KMC 흡수제의 흡수 및 재생

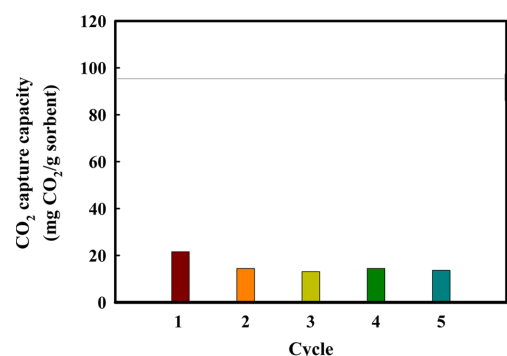


Fig. 1.  $\text{CO}_2$  capture capacities of the KMC sorbent during 5 cycles.

**Table 1. CO<sub>2</sub> sorption and regeneration properties of the potassium-based sorbents**

Support	CO <sub>2</sub> capture capacity (mg CO <sub>2</sub> /g sorbent)					Regeneration ratio	Ref.
	1 cycle	2 cycle	3 cycle	4 cycle	5 cycle		
MCC	21.6	14.4	13.1	14.5	13.7	63.4%	In this study
TiO <sub>2</sub>	44.3	45.6	45.2	46.3	44.7	100%	[10,11]
ZrO <sub>2</sub>	85.7	86.9	86.5	86.3	86.8	100%	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93.4	51.1	46.0	45.2	38.9	41.6%	
δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.4	71.3	70.9	70.5	70.2	74.4%	[12,13]
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93.8	94.5	95.1	94.9	94.3	100%	

연속실험 결과이다. 1 cycle에서 이론량의 약 22% 수준으로 21.6 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent의 낮은 흡수능을 나타낸다. 여기서 이론량은 식 (1)로부터 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 담지량 30 wt%를 기준으로 흡수제 1 g에 존재하는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1몰 당 흡수하는 1몰의 CO<sub>2</sub> 흡수량을 계산한 값이며 95.4 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent이다. 2 cycle, 3 cycle, 4 cycle, 5 cycle에서는 각각 14.4, 13.1, 14.5, 13.7 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent의 낮은 흡수능을 나타낸다. 이는 Table 1에 나타내었다.

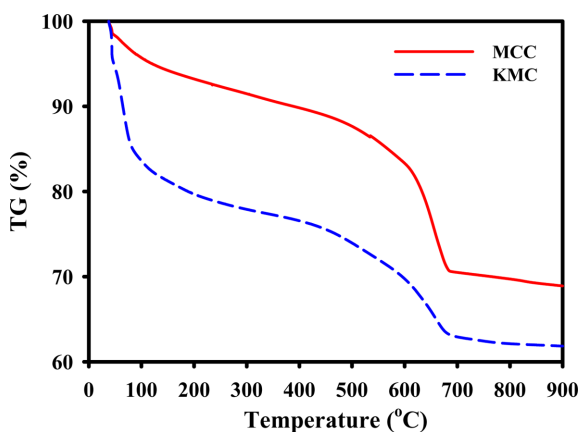
$$\text{Regeneration ratio (\%)} = \frac{(C_F)}{(C_I)} \times 100 \quad (2)$$

$C_F$ : CO<sub>2</sub> capture capacity at final cycle

$C_I$ : CO<sub>2</sub> capture capacity at initial cycle

Table 1에 나타낸 Regeneration ratio는 흡수제의 초기흡수능과 나중흡수능으로부터 식 (2)와 같이 계산되었다. Table 1에서 선행 연구와 함께 비교해 본 결과, KMC 흡수제는 TiO<sub>2</sub>를 사용한 흡수제와 같이 초기 흡수능이 낮음을 확인하였다. TiO<sub>2</sub>를 사용한 흡수제의 경우, 흡수능이 낮은 이유는 부반응물질이 생성됨에 따라 활성물질이 손실되기 때문이다[10,11]. 선행연구에서 KMC 흡수제가 TiO<sub>2</sub>를 사용한 흡수제와 마찬가지로 소성과정에서 구조변화가 일어나는지 확인하기 위해 소성 전 흡수제의 TG 분석을 진행하였다 (Fig. 2).

Fig. 2는 MCC와 소성 전 KMC의 TG 분석결과이다. TG는 상온에서 900 °C까지 질소분위기에서 승온속도 5 °C/min으로 분석하였다. 100 °C 부근에서 관찰되는 KMC의 첫 번째 무게변화량은 약 18 wt.%를 나타낸다. 두 번째 무게변화량은 500 °C 이상의 온도에서 관찰되며 약 12 wt.%를 나타낸다. 이는 MCC의 TG 분석결과에서

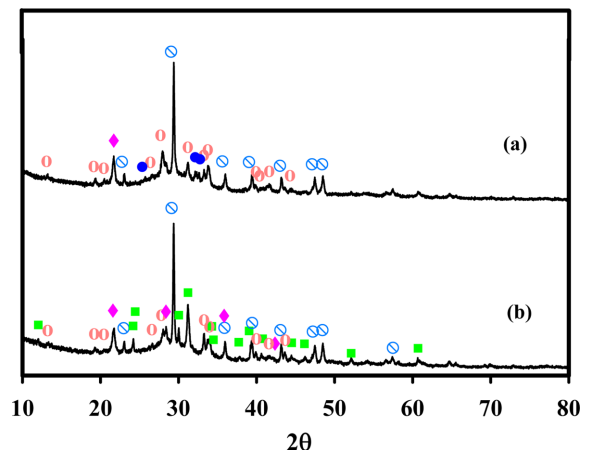


**Fig. 2.** TG curves of the MCC and the KMC sorbents before calcination.

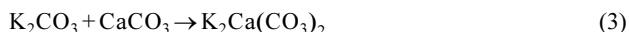
나타나는 무게 변화량과 유사한 온도에서의 관찰되며, MCC에 함유된 특정 성분이 600 °C에서 구조적 변화를 일으킨다는 것을 확인할 수 있다.

소성과정 및 반응과정에서 일어나는 KMC 흡수제의 구조적 변화를 확인하기 위해 XRD 패턴을 분석하였고, 이는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 소성과정을 거쳐 제조된 KMC 흡수제의 CO<sub>2</sub> 흡수 반응 전 XRD 패턴이고, Fig. 3(b)는 CO<sub>2</sub> 흡수 반응 후 XRD 패턴을 나타낸다. 각 심볼은 해당 구조(JCPDS Card No.)의 주요 2theta 위치를 나타낸다. 31.7, 32.2, 32.8, 34.3°의 위치에 나타나는 구조는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (JCPDS No. 49-1093)이고, 30.0, 31.2, 31.4, 34.1, 39.2°의 위치에 나타나는 구조는 KHCO<sub>3</sub> (JCPDS No. 01-086-0912)를 나타낸다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 KHCO<sub>3</sub> 구조 뿐만 아니라 CaCO<sub>3</sub> (JCPDS No. 01-086-2334)와 SiO<sub>2</sub> (JCPDS No. 01-076-0940) 구조가 각각 29.4, 36.0, 39.4, 43.2, 47.5, 48.5°와 21.8, 35.9°에서 관찰된다. 특히 27.9, 33.9°에서 관찰되는 K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (JCPDS No. 21-1287)이라는 부반응 물질을 확인했다. 이러한 결과로부터 흡수제 제조 시 다음 (3)과 같은 반응을 통해 K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 구조가 생성됨을 예상할 수 있었다.

Fig. 2의 무게변화량과 식 (4)에서 CaCO<sub>3</sub>로부터 분해되는 약 20 wt.%의 CO<sub>2</sub> 탈착량을 통해 MCC 전체에 함유된 CaCO<sub>3</sub>의 성분량은 약 45 wt%임을 계산하였다. 그러므로 흡수제 제조 시 사용된 MCC 70 wt% 중 CaCO<sub>3</sub>는 31.5 wt%으로 추정된다. CaCO<sub>3</sub> 함유량이 K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 구조가 생성되기 위한 양으로 충분하므로 약 24 wt%의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 CaCO<sub>3</sub>와 반응하여 K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 구조를 생성하였고 흡수제는 21.6 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent의 낮은 흡수능을 나타낸 것임을 확인할 수 있다.



**Fig. 3.** XRD patterns of the KMC sorbent before CO<sub>2</sub> sorption (a) and after CO<sub>2</sub> sorption (b); (●) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (○) CaCO<sub>3</sub>; (◆) SiO<sub>2</sub>; (⊙) K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (■) KHCO<sub>3</sub>.



이러한 결과를 통해 KMC 흡수제의 비활성화 원인은 MCC에 함유된 Ca계 성분으로 활성물질인  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 가 손실되었기 때문임을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 흡수제의 비활성화 원인을 해결하여 흡수제 성능을 개선하는 방안을 제안하고자 한다.

### 3.2. 흡수제 비활성화 원인 해결

Fig. 4는 MCC의 DTA 결과를 나타낸 그림이다. 그림을 보면, 600 °C와 700 °C 사이와 800 °C 부근에서 상변화로 인한 열적 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

이를 통해 얻어진 온도로부터 KMC 흡수제의 비활성화 원인인  $\text{CaCO}_3$  구조를 850 °C에서 소성하는 과정을 거쳐  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 와 반응하지 않는 다른 물질로 변화 시키는 방법을 제안하고자 한다.

Fig. 5는 MCC와 MCC를 850 °C에서 소성한 후의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다.

소성 전  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{SiO}_2$  구조로 이루어진 MCC는 소성 과정을 거쳐 비활성화 원인인  $\text{CaCO}_3$  구조는 관찰되지 않고 23.1, 25.3, 26.8,

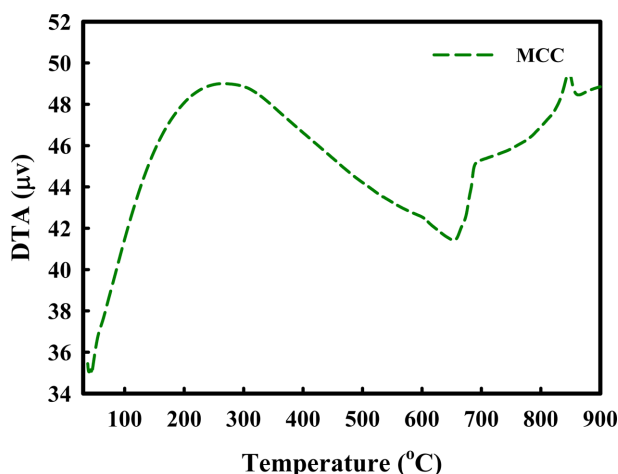


Fig. 4. DTA curve of the MCC.

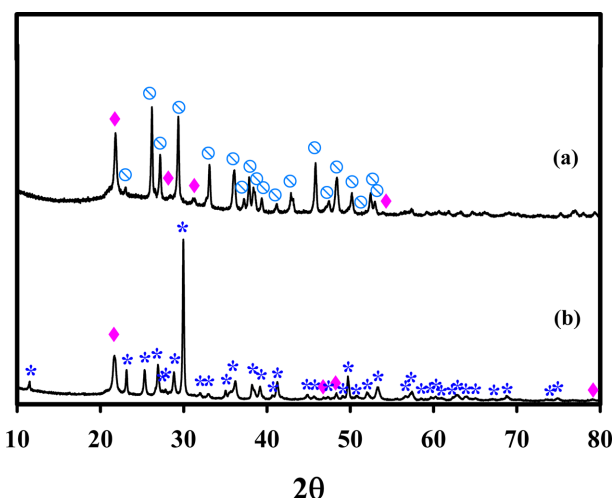


Fig. 5. XRD patterns of the MCC (a) and MCC after calcination at 850 °C (b); (○)  $\text{CaCO}_3$ ; (◆)  $\text{SiO}_2$ ; (\*)  $\text{CaSiO}_3$ .

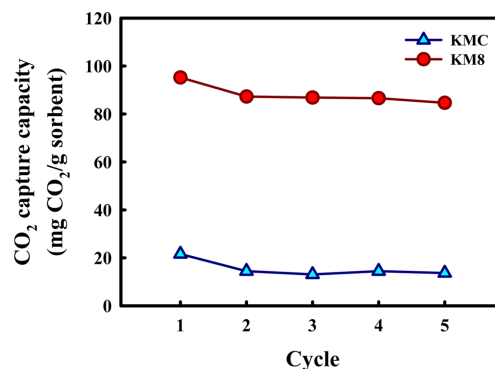


Fig. 6.  $\text{CO}_2$  capture capacities of the KMC and KM8 sorbents during 5 cycles.

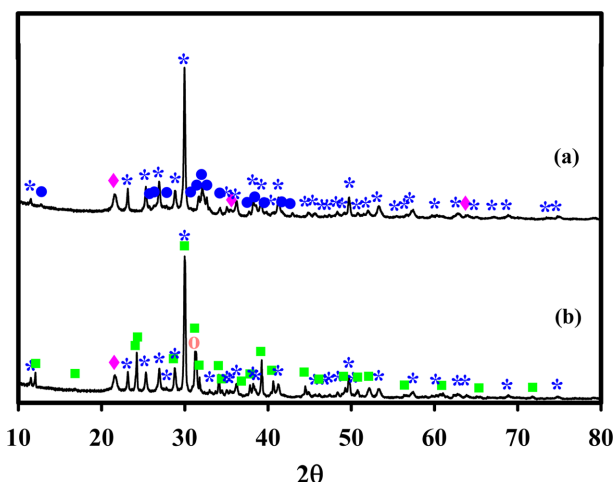


Fig. 7. XRD patterns of the KM8 sorbent before  $\text{CO}_2$  sorption (a) and after  $\text{CO}_2$  sorption (b); (●)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; (◆)  $\text{SiO}_2$ ; (\*)  $\text{CaSiO}_3$ ; (■)  $\text{KHCO}_3$ ; (○)  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ .

28.9, 30.0°의 피크 위치에서 관찰되는  $\text{CaSiO}_3$  (JCPDS No. 43-1460) 구조가 생성됨을 확인할 수 있다.

이렇게 소성한 MCC (MC-8)을 사용하여 제조한 흡수제(KM8)의 5 cycle 동안의 흡수능을 나타낸 그림이 Fig. 6이다. 1 cycle에서의 흡수능은 95.2 mg  $\text{CO}_2$ /g sorbent로 KMC의 흡수제보다 약 80% 성능이 향상된 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 5 cycle의 흡수능은 84.6 mg  $\text{CO}_2$ /g sorbent로 Regeneration ratio 값 89%의 우수한 재생성을 나타내는 것을 확인하였다.

Fig. 7은 KM8 흡수제의 소성과정과  $\text{CO}_2$  흡수반응 과정에서 나타나는 구조적 변화를 확인하기 위해 XRD 패턴결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 KM8 흡수제의 경우 KMC 흡수제와는 달리  $\text{K}_2\text{CO}_3$  손실의 원인인  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  구조가 관찰되지 않음을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 반응 과정에서도  $\text{K}_2\text{CO}_3$  함량의 손실이 거의 없이 모두  $\text{KHCO}_3$  구조로 전환된 것을 확인할 수 있다. 이러한 구조들의 재생특성을 보기위해 KMC와 KM8 흡수제의 5 cycle 동안  $\text{CO}_2$  흡수 반응 후 TG 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다.

$\text{KHCO}_3$  구조의 분해온도는 150 °C 부근임을 선행연구 결과로부터 확인할 수 있다[4]. Fig. 8의 150 °C 부근에서 관찰되는 KMC와 KM8 흡수제의 무게변화량은 각각 약 3 wt.%와 약 12 wt.%이다. 이는 각 흡수제의 흡수능과 유사하며  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 가  $\text{KHCO}_3$ 로 전환된



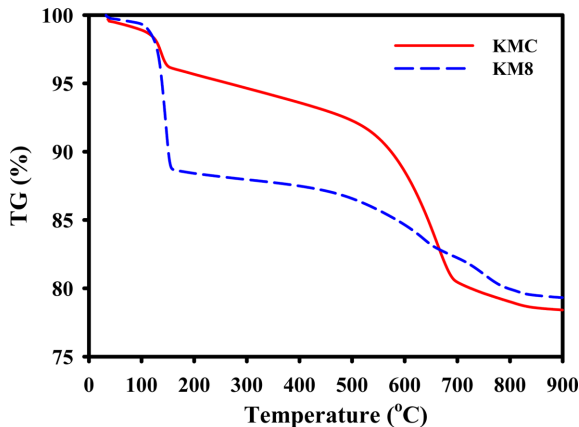


Fig. 8. TG curves of the KCC and KM8 sorbents after CO<sub>2</sub> sorption during 5 cycles.

값을 뜻한다. 또한 KM8 흡수제의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 함량 손실이 거의 없음을 증명하는 결과이기도 하다. 이러한 결과들로 부터 MCC를 사용한 흡수제의 비활성화 원인은 MCC 속에 함유된 Ca계 성분으로 인해 활성성분인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 함량이 손실되기 때문이고, 이는 Ca계 성분을 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 반응하지 않는 물질로 합성하는 방법을 통해 해결할 수 있다고 결론지을 수 있다.

본 논문에서는 연소 후 이산화탄소 포집용 흡수제의 흡수 및 재생특성에 미치는 MCC의 영향에 대해 분석하고 원인을 규명하였다. 뿐만 아니라 성능을 개선하는 방안을 제안하였다. 이렇게 개발한 흡수제를 공정에 적용하기 위해 향후 MCC를 850 °C에서 먼저 소성한 후 제조된 흡수제의 강도에 대해서 연구할 필요성이 있다.

#### 4. 결 론

흡수제 제조 시 강도를 위해 흔히 사용되는 칼슘실리케이트의 종류인 Micro-cel C (MCC)를 지지체나 첨가제로 사용하는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 기반 건식흡수제(KMC)의 흡수 및 재생 특성을 평가하여 비활성화 거동을 관찰하였다. 실험결과, KMC 흡수제의 흡수능은 21.6 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent로 이론량의 22%인 낮은 값을 나타내었다. 이는 XRD 및 TG 분석을 통해 MCC 속에 함유된 CaCO<sub>3</sub>로 인해 흡수제 제조 시 소성과정에서 부반응 물질인 K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 구조가 생성됨에 따라 활성성분인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 함량이 감소하였기 때문임을 확인하였다. 이러한 KMC 흡수제의 비활성화 원인을 해결하고자 MCC를 850 °C에서 소성함으로써 부반응 원인물질인 CaCO<sub>3</sub> 구조가 다른 부반응 원인 물질인 SiO<sub>2</sub>와 반응하여 복합화합물을 형성함으로써 활성성분인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 부반응물을 형성함에 따라 나타나는 함량 변화에 영향이 없도록 하였다. 이러한 방법을 통해 제조한 KM8 흡수제의 경우 95.2 mg CO<sub>2</sub>/g sorbent의 높은 흡수능뿐만 아니라 88%의 우수한 재생비를 나타내는 것을 확인하였고, K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 구조와 같은 부반응 물질로 인한 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 함량 변화가 거의 없는 것을 확인하였다. 따라서 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 함량을 조절하는 것이 흡수제의 능력에 있어 매우 중요한 요소임을 확인할 수 있다. 이러한 방법은 무기 성분으로 구성된 이산화탄소 흡수제의 개발에 있어 다방면으로 사용할 수 있을 것이다.

#### 감 사

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 결과임(20182010600530). 또한, 이 성과는 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2017R1A2B4008275). 또한, 이 논문은 2019년 대구녹색환경지원센터 연구개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(19-04-03-90-92).

#### References

1. Davison, J., "Performance and Costs of Power Plants with Capture and Storage of CO<sub>2</sub>," *Energy*, **32**, 1163-1176(2007).
2. Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J. and Ramshaw, C., "Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-art Review," *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 1609-1624(2011).
3. Kim, J. K., Kim, J. M., Kim, H. S., Noh, D. S., Bae, Y. S., Sim, S. J., Lee, K. Y., Lee, Y. M., Lee, C. H., Jung, K. D. and Huh, D. G., "Carbon Dioxide Capture, Storage and Conversion Technology," Cheong Moon Gak(2008).
4. Lee, S. C. and Kim, J. C., "Dry Potassium-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture," *Catal. Surv. Asia*, **11**(4), 171-185(2007).
5. Min, B. M., "Status of CO<sub>2</sub> Capturing Technologies in Post Combustion," *KIC News*, **12**(1), 15-29(2009).
6. Lee, J. B., Ryu, C. K., Baek, J. I., Lee, J. H., Eom, T. H., Kim, S. H., "Sodium-based Dry Regenerable Sorbent for Carbon Dioxide Capture from Power Plant Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 4465-4472(2008).
7. Kim, K., Yang, S., Lee, J. B., Eom, T. H., Ryu, C. K., Lee, H. J., Bae, T. S., Lee, Y. B. and Lee, S. J., "A long-term Test of a New CO<sub>2</sub> Sorbent (KEP-CO2P2) in a 0.5 MWe CO<sub>2</sub> Capture Test Bed," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(4), 677-684(2015).
8. Yi, C. K., "Dry Solid Sorbent CO<sub>2</sub> Capture Project of 10MWe Scale," *Carbon Sequestration Leadership Forum* (2015).
9. Lee, S. C., Chae, H. J., Lee, S. J., Park, Y. H., Ryu, C. K., Yi, C. K. and Kim, J. C., "Novel Regenerable Potassium-based Dry Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture at Low Temperatures," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **56**, 179-184(2009).
10. Lee, S. C., Kwon, Y. M., Park, Y. H., Lee, W. S., Park, J. J., Ryu, C. K., Yi, C. K. and Kim, J. C., "Structure Effects of Potassium-based TiO<sub>2</sub> Sorbents on the CO<sub>2</sub> Capture Capacity," *Top. Catal.*, **53**(7), 641-647(2010).
11. Lee, S. C., Kwon, Y. M., Jung, S. Y., Lee, J. B., Ryu, C. K. and Kim, J. C., "Excellent Thermal Stability of Potassium-based Sorbent Using ZrO<sub>2</sub> for Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture," *Fuel*, **115**, 97-100(2014).
12. Lee, S. C., Kwon, Y. M., Chae, H. J., Jung, S. Y., Lee, J. B., Ryu, C. K., Lee, C. K. and Kim, J. C., "Improving Regeneration Properties of Potassium-based Alumina Sorbents for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas," *Fuel*, **104**, 882-885(2013).
13. Lee, S. C., Cho, M. S., Jung, S. Y., Ryu, C. K. and Kim, J. C., "Effects of Alumina Phases on CO<sub>2</sub> Sorption and Regeneration Properties of Potassium-based Alumina Sorbents," *Adsorption*, **20**, 331-339 (2014).
14. Zhao, C., Chen, X. and Zhao, C., "Multiple-Cycles Behavior of

- $K_2CO_3/Al_2O_3$  for  $CO_2$  Capture in a Fluidized-bed Reactor," *Energy Fuels*, **24**, 1009(2010).
15. Zhao, C., Chen, X. and Zhao, C., " $K_2CO_3/Al_2O_3$  for Capturing  $CO_2$  in Flue Gas from Power Plant. Part 1: Carbonation Behaviors of  $K_2CO_3/Al_2O_3$ ," *Energy Fuels*, **26**, 1401(2012).
16. Zhao, C., Chen, X. and Zhao, C., " $K_2CO_3/Al_2O_3$  for Capturing  $CO_2$  in Flue Gas from Power Plant. Part 2: Regeneration Behaviors of  $K_2CO_3/Al_2O_3$ ," *Energy Fuels*, **26**, 1406(2012).
17. Kim, K. S., Yang, S. R., Lee, J. B., Eom, T. H., Ryu, C. K., Jo, S. H., Park, Y. C. and Yi, C. G., "Analysis of  $K_2CO_3/Al_2O_3$   $CO_2$  Sorbent Tested with Coal-fired Power Plant Flue Gas: Effect of  $SO_x$ ," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **9**, 347-354(2012).