한국에너지공학회 (2007년)
추계학술발표회 논문집

유동층 공정용 중온 영역 CO_2 흡수제 개발

이지현, 이중범, 백점인, 류청걸
한전 전력연구원

Development of mid-temperature CO_2 Sorbents for Fluidized-Bed CO_2 Capture Process

Ji-Hyun Lee, Joong Beom Lee, Jeom-In Baek, Chong Kul Ryu
Korea Electric Power Research Institute(KEPRI)

1. 서론

에너지 산업에서 대량으로 발생되는 CO_2의 회수 방법 중 경제성 면에서 기존 기술 대비 우위에 있는 것으로 평가되는 방법은 건식 재생용 흡수제를 이용하는 것이다. 이 방법은 배가스 혹은 연료 가스 중의 CO_2가 대기로 방출되기 전 건식 흡수제를 사용하여 고농도(>90%)로 회수하고 사용된 흡수제는 다시 재생되어 반복적으로 사용할 수 있는 기술로서, 회수된 고농도 CO_2는 저장, 전환 또는 재활용이 가능하고 배가스와 연료가스의 폭 넓은 온도 범위에 적용할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 배가스나 연료가스에 포함된 CO_2를 제거하기 위한 건식 재생 흡수제 개발을 목표로 후보 물질에 대한 열역학적 분석을 통하여 이론적 CO_2 흡수능과 반응 온도를 산출하고 이를 바탕으로 선정된 조성을 가지고 흡수제를 제조하여 물리적 특성을 평가하였다. 개발된 흡수제는 활성 물질인 산화마그네슘(MgO)과 이를 지지하는 여러 가지 binder matrix로 구성 되며 원료 혼합/슬러리 제조 및 분무건조 이후 소성 공정을 통하여 최종 원하는 형태의 흡수제를 제조 하였다. 최종 소성된 흡수제에 대한 물성평가 결과 입자형상, 크기 및 분포, 마모지수(AI) 등은 유동층 또는 고속 유동층 공정에 적합한 물리적 특성을 갖고 있는 것으로 조사되었다.

2. 이 론

산화마그네슘(MgO)을 활성성분으로 사용하여 제조한 CO_2 분리용 건식 재생 흡수제는 흡수반응에서 CO_2와 반응하여 탄산마그네슘($MgCO_3$)을 생성하고, 재생반응에서는 고농도의 CO_2를 방출하고 본래의 활성 성분인 MgO로 환원된다. 재생과정에서 방출된 고농도의 CO_2는 이후 저장, 전환 또는 재활용 과정을 통해 처리가 되며 다음의 반응식으로 표현할 수 있다. 여기서 반응식 (1)은 발열반응이며 역반응인 반응식(2)는 흡열 반응이다.

$$\text{흡수반응(Carbonation)} : MgO + CO_2 \rightarrow MgCO_3 \quad (1)$$

$$\text{재생반응(Calcination)} : MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \quad (2)$$

CO_2 회수 공정에서 고체 흡수제는 유동층(Fluidized-bed) 혹은 고속 유동층(Transport reactor) 형태의 순환 공정(Cyclic Process)을 통해 반복적으로 재생되어 CO_2를 회수하기 때문에 공정의 유동화 및 고체 순환 운전 조건을 만족시키기 위해서는 흡수제의 밀도와 평균 입경을 제어하는 것이 중요하다. 이와 함께 흡수제가 흡수/재생 반응기 사이를 반복적으로 통과하면서 장시간 운전 되어야 하므로 CO_2에 대한 반응성과 함께 장시간의 운전이 가능한 흡수제의 강도가 중요한 설계 인자이다.

3. 결과 및 고찰

가. 흡수제 설계 및 성형

본 연구에서는 MgO 계열의 활성성분과 지지체 및 무기 결합제를 포함하는 binder matrix를 주요 성분으로 하여 CO_2 분리용 건식 재생 흡수제를 제조하였다. 슬러리 제조 시 다양한 종류의 분산제와 소포제를 첨가하여 점도 상승을 억제하고 혼합 상태(mixedness)를 향상시킨 후, 조성에 따라 배합된 슬러리는 Bead Mill(FrymaKoruma, MS-32)을 이용하여 1㎛ 수준 이하로 분쇄하여 슬러리의 균질화를 향상시켰다. 상기와 같은 방법으로 제조한 흡수제의 기본 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. 흡수제 조성

구분		Sorb MKX-30	Sorb MNX-30
조성	MgO /wt%	30	30
	K_2CO_3 /wt%	15	-
	Na_2CO_3 /wt%	-	15
	지지체 /wt%	38	38
	무기 결합제 /wt%	17	17

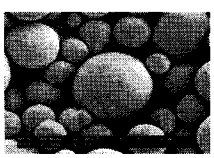
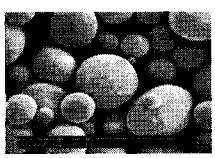
나. 흡수제 물성 평가

제조된 슬러리는 이후 분무 건조기를 이용하여 구형의 흡수제로 성형된다 분무 건조 방식은 가압 노즐방식을 적용하여 로터리-휠 방식 대비 평균 입경 및 크기 분포를 상업 공정에 적용 가능한 수준이 되도록 하였다. 분모 건조를 거쳐 얻어진 구형의 흡수제는 이후 흡수제의 강도를 부여하기 위해 500~650℃의 다양한 온도에서 소성하고 각 경우에서 물리적 특성을 분석하여 해당 흡수제의 최적 소성온도를 선정하였다 분석은 평균 입경, 충진 밀도, 비표면적(BET) 및 SEM 분석을 수행하였으며 자세한 내용은 Table 2~3과 같다.

Table 2. 소성온도별 흡수제의 물리적 특성

구분		물리적 특성		
흡수제 종류	소성 온도 /℃	평균 입경/㎛	충진 밀도/(g/cc)	BET /(m^2/g)
Sorb MKX-30	500	145	0.72	85.1
	550	150	0.72	
	600	153	0.84	77.2
	650	151	0.73	72.5
Sorb MNX-30	500	125	0.67	83.8
	550	133	0.65	
	600	131	0.64	71.6
	650	131	0.64	

Table 3. 흡수제 입자 형상(600℃ 소성, 300 배율)

구분	Sorb MKX-30	Sorb MNX-30
SEM 분석 (600℃ 소성)		

물리적 특성 분석 결과 MKX-30/MNX-30 흡수제는 본 연구에서 다룬 전체 소성 온도 범위에서 평균 입경 120㎛ 이상 구형의 형상으로, 상업화된 유동층 공정에 적용가능한 수준이다. 또한 BET 분석에서도 70 m^2/g 이상으로 비교적 큰 비표면적을 가진 것으로 확인되었다. 기본 물성이 확인된 후 제조된 흡수제가 유동층 공정에 적합한 강도를 갖는지에 대한 분석을 소성온도 변화별로 수행하였다. 마모도 테스트 시 본 연구에서 개발된 흡수제와 함께 상업용 FCC 촉매(Fluidized Catalytic Cracking 촉매, Akzo & Davison 社)에 대한 분석으로 동시에 진행 하여 흡수제 강도의 상대적인 비교가 가능하도록 하였다. 마모도 측정은 ASTM D 5757-95 규정에 맞추어 연구소 자체에서 개량 제작한 마모도 측정기를 사용하였으며 측정 장치의 개략도와 분석 결과는 다음과 같다. (Fig. 1~2)

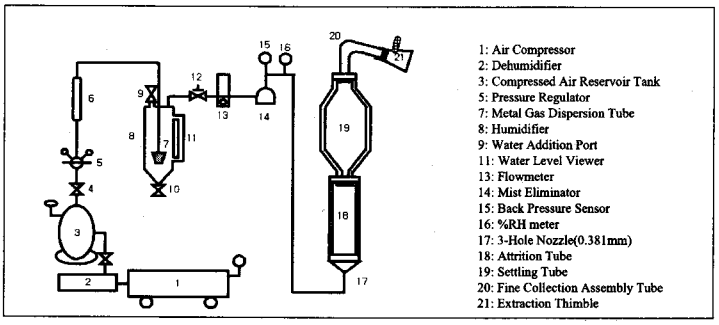


Fig. 1. 마모도 측정기

흡수제의 마모지수(Attrition Index(AI), 지수가 낮을수록 내마모도(강도)가 높음) 분석 결과 개발된 흡수제 모두 우수한 내마모도 특성을 보이고 있으며, 상업용 FCC 촉매와 비교하여도 전체 소성온도 범위 (500~650℃) 우수하였다.

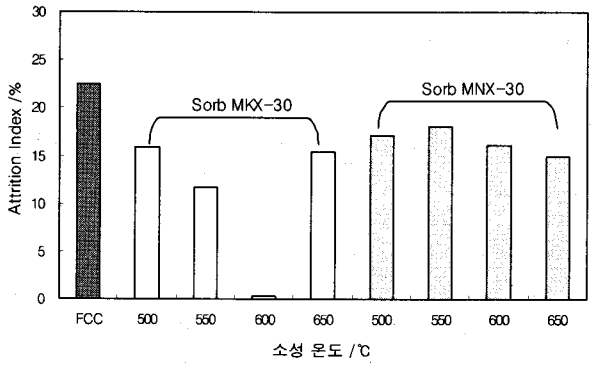


Fig. 2. 흡수제 소성온도별 마모지수

4. 결론

본 연구에서는 MgO 계열의 활성성분을 사용하여 만든 슬러리를 분무 건조하여 제조한 CO_2 흡수제에 대한 물성 특성 시험을 실시하였다. 분석 결과 제조된 흡수제는 모두 구형으로, 120 ㎛ 이상의 평균 입경과 70 m^2/g 이상의 BET 값을 가지며 특히 마모도 특성의 경우 개발된 흡수제가 상업용 FCC 촉매보다 우수한 결과를 보이고 있어 상용급 유동층/고속 유동층 공정에 적합한 흡수제임을 확인하였다. 향후 물리적 특성 결과와 함께 CO_2 흡수능에 대한 분석을 진행할 예정이다.

5. 감사의 글

본 과제를 후원한 전력기반조성사업센터와 참여기업인 한국전력공사 및 발전5사[남동, 중부, 서부, 남부 및 동서 발전(주)]의 지원에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. Chong Kul Ryu, Joong Beom Lee, Tae Hyoung Eom, Je Myung Oh, Chang Keun Yi, "Developement of Na and K-based Sorbents for CO_2 Capture from Flue Gas," 4th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, Virginia, USA, 2005
2. Chong Kul Ryu, Joong Beom Lee, Tae Hyoung Eom, Je Myung Oh, "Dry regenerable Sorbents for CO_2 Capture from Flue Gas," The 1st International Symposium on CO_2 Reduction & Sequestration (ISCDRS 1), Seoul, Korea, 2005
3. C. K. Ryu et al., "Dry Regenerable Sorbents for CO_2 Capture from Flue Gas," in the Proceedings of the 20th Intern'l Ann. Pittsburgh Coal Conference, 2003, USA, in CD Rom.
4. 백점인, 이중범, 이지현, 류청걸, "건식 재생 CO_2 흡수제를 이용한 CO_2 회수", 에너지 기후변화학회 추계학술대회, 2005, 40-45