

Characterization of the Effects of Relative Humidity and Bed-depth on CO₂ Capture for Maximizing the Utilization Rate of Soda Lime Sorbent

Il-Hoon Cho[♠], Guen-Il Park, Joon-Hyung Kim, Taek-Sung Hwang* and Mi-Kyoung Lee*

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Chungnam National University

[♠]e-mail: ihcho2@kaeri.re.kr

(Received March 31, 2001; accepted June 4, 2001)

Abstract

The advanced method for CO₂ capture is currently one of the most important environmental issues in worldwide and it is therefore necessary to have available technologies, which minimize the discharge of CO₂ including Carbon-14 from nuclear facilities into the atmosphere. A key aspect of this work is to provide the technically principal data required to improve a CO₂ removal system for the utilization of regenerative sorbent use, specifically include suggestions regarding its modified column design (parallel dual-bed assembly), stop-restart operation and the economic feasibility of sorbent use. The removal performance of soda lime and the effects of relative humidity (RH) and packing bed-depth (BD) on CO₂ removal were investigated. In a single-bed, it revealed that the utilization of soda lime for CO₂ removal at line velocity of 13 cm/sec and bed depth of 12 cm increased with the increased relative humidity up to 85%. However, in the parallel dual-bed assembly applied with the stop-restart operation, a maximum utilization rate of soda lime for CO₂ removal was obtained even at 55% of RH and 8 cm of BD, specifically the utilization rate of soda lime by using this CO₂ removal assembly was about two-fold superior to that in a single-bed.

Keywords : CO₂ Capture, Soda Lime, Relative Humidity, Packing Bed-depth Parallel Dual-bed Assembly, Stop-Restart Operation, Utilization Rate

1. 서 론

최근 전 세계적으로 대기오염 수위가 높아지면서, 이에 자연환경과 보건에 미치는 영향을 고려한 환경친화적인 기술로 CO₂, CH₄, CFC 등의 지구온난화 가스 및 SO_x, NO_x 등의 산화물 처리 연구가 지속적으로 개발되어왔다. 특히 지구온난화 현상의 주범이며 기후변화협약에 따른 탄소세 추진 등으로 세계적 초미의 관심 대상인 CO₂를 보다 더 효율적으로 처리하여 청정가스로 배출되도록 하는 새로운 환경산업 기술개발이 요구되는 시점이다[1-3].

현재 화력발전소, 석유정제공장, 시멘트공장 등의 산업체에서 CO₂ 처리를 위해 일부 가동중인 세정용액에 의한 습식제거공정(liquid scrubbing process)은 처리장치의 대형화 및 이에 따른 제거비용 상승의 부차적인 문제점과 이차폐기물의 발생량이 많기 때문에, 최근에 고체매질을 사용한 반건식 제거공정이 증가하고 있으나 고체매질의 비표면적 및 다공도가 낮아, 이 또한 이차폐기물의 발생량이 많은 문제점이 있다. 따라서 실제 산업체 폐가스의 효율적인 처리를 위하여 고효율 건식제거공정 및 반응매질 특성에 따른 운전시스템 기술개발 연구가 절실히 요구되고 있다.

또한 원자력발전소의 경우에도, CANDU(Canadian Deuterium Uranium Reactor) 원자로나 사용후핵연료를 처리하는 DUPIC(Direct Use of spent PWR fuel in CANDU reactors) 공정 등에서 ¹⁴CO₂의 형태로 약 330 ppm 정도 발생되며, ¹⁴CO₂의 화학적 특성은 대기중 CO₂와 유사하고 전체 발생된 CO₂ 중 ¹⁴C의 양은 0.1%이지만 반감기가 매우 길며 생물체 내로의 흡수가 쉽게 일어나므로 인체에 위해도가 크다고 할 수 있다[4-7]. 원자력관련 분야에서의 ¹⁴C 발생형태를 보면, 원자로 조업시 형성된 ¹⁴C의 상당부분이 기상으로 이동하여 CO의 형태로 존재할 가능성이 크며 이 양은 분율로서 0.1 이하가 될 것으로 추정하였다. 사용후핵연료 이용공정에서 핵연료가 용해될 때 ¹⁴C는 대부분 CO₂ 형태로 방출되며, ¹⁴C중 CO 형태로 존재하는 분율은 1~2% 정도이고 탄화수소는 발견되지 않았으며[8-10], ¹⁴C의 양은 CO₂ kg당 0.9 Ci(Curie) ¹⁴C로서 CO₂의 0.08%가 ¹⁴CO₂이었다[9, 10]. 이상의 관점에서 보면, 핵연료 내에 존재하는 ¹⁴C의 화학적 형태는 주로 CO이지만 기상으로 방출될 경우 공기중의 산소와 반응하여 상당부분이 CO₂로 전환되고 그 중 일부는 CO의 형태로 존재하는 것으로 생각된다.

지금까지 CO₂를 제거하기 위하여 많은 기술들이 개발되어 왔으며 이러한 기술들을 크게 나누면 다음과 같다.

- 물리적 흡수 및 예비농축을 시키는 공정; 불염화탄소 (Fluorocarbon) 용매공정 및 KALC 공정,
- 활성표면에 물리적 흡착 및 예비농축을 시키는 공정; 제올라이트 (molecular sieve) 이용 공정,
- 세정용액을 사용하여 화학반응 시키는 공정; Double-alkali 공정,
- 화학반응에 의한 공정으로 CO₂ 제거 및 고정화(fixation) 시키는 공정; 알칼리 토금속 수산화물 슬러리 및 고체 이용 공정 등이 있다.

이러한 기술들 중에서 고체 흡착제를 이용한 CO₂ 제거공정에는 활성탄, 제올라이트 그리고 lime계통 물질 등이 사용되며 흡착제의 제거성능은 표면특성에 따라 달라진다. 일반적으로 실리카겔이나 알루미늄, 분자체(molecular sieve)의 표면은 극성의 특성을 나타내지만 활성탄 표면은 비극성의 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 극성표면은 극성물질을 우선적으로 흡착하여 물, 암모니아등을 흡착하는데 용이하며 비극성 표면은 비극성 물질인 유기물질을 쉽게 흡착한다. 여기서 CO₂ 분자는 쌍극자 모멘트를 갖지 못하고 주로 quadrupole(O=C⁺C=O)를 가지며 표면이 극성인 물질과 상호 결합력이 강한 특성을 가지고 있기 때문에, 표면이 비극성인 활성탄에는 흡착성능이 낮으며 흡착은 주로 표면 관능기와의 화학결합에 의하여 이루어진다. 또한 CO₂를 제거하는 데 많이 사용하는 분자체는 제올라이트계 이며 그 중에서 주로 13X와 5A를 사용하고 양이온 교환에 의하여 흡착이 이루어진다[11]. 제올라이트를 이용하여 CO₂를 제거할 경우, 공기중의 수분양이 흡착능을 저하시키므로 실리카겔과 13X 그리고 5A를 조합하여 제거 시스템을 구성하거나 상온에서는 흡착성능이 낮으므로 온도를 낮추는 시스템을 설치하여야 한다. 그러나 제올라이트를 사용할 경우 재생이 쉬우며, 재생 기술로는 압력 및 열스윙, 불활성기체-purging 또는 이상의 기술들을 혼합하여 수행한다.

화학반응에 의한 제거공정으로, soda lime(Ca(OH)₂-NaOH-KOH 혼합물) 또는 baralyme(Ca(OH)₂-Ba(OH)₂ 혼합물)을 사용하는 공정[12-14] 및 교반조에서 Ca(OH)₂ 혹은 Ba(OH)₂ 슬러리와 CO₂가 접촉하여 알칼리 토금속 탄산염 생성물을 얻을 수 있는 가능성에 대해 많은 연구가 수행되어왔다[15-17]. Ba(OH)₂를 사용할 경우, 유입기체의 상대습도가 55~60% 이상일 경우 극부적인 반응속도와 물 생성속도가 크기 때문에 반응 초기에 압력강하가 크게 나타났는데[18], 이러한 경우에는 유입기체의 농도를 서서히 높이거나 초기 운전시 유속을 서서히 낮추는 방식, 즉 충분한 반응시간을 줌으로써 층에서 나타나는 압력강하를 감소시킬 수 있었다.

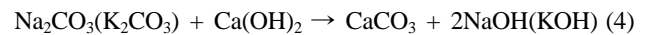
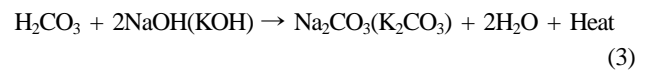
Lime 계통 물질인 Ca(OH)₂를 사용할 경우 다음의 총괄 반응 메커니즘에 의하여 CO₂가 제거된다[8, 19, 20].



습도변화에 따른 제거효율 시험 결과, 표면 수분이 총괄 반응 메커니즘에 있어서 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 온도가 높고 상대습도가 높을수록 반응속도는 화학반응에 의

해 지배되고 반응 경계면(layer)으로 부터 CaCO₃ 생성물이 제거되어 새로운 반응물이 노출되므로 제거반응에 크게 유리하지만, 습도가 낮은 경우 반응속도는 생성된 탄산염 층을 통한 확산저항이 커지게 되므로 제거효율이 낮아진다. 즉 Ca(OH)₂에 의한 CO₂의 제거반응은 기체막 또는 기공내의 확산이 주저항이 아니고 반응속도에 영향을 받는 것으로 결론지을 수 있다. 여기에 기공 내에서의 모세관 응축은 기공부피의 약 2% 정도만 일어나므로 수증기 응축이 반응속도에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다[19-21].

Soda lime은 CaO 또는 Ca(OH)₂가 주 성분이며, 촉매성분으로 NaOH, KOH가 약간 포함되어 있으며 입자의 경도를 높이고 분진발생을 방지하기 위하여 미량의 실리케이트가 함유되어 있다. Soda lime은 다음과 같은 화학반응식에 의하여 CO₂가 제거되며 소량의 CO₂ 자체는 직접 Ca(OH)₂와 반응하여 CaCO₃를 형성하지만 이때의 반응속도는 매우 느리다.



상기의 화학반응식에서도 나타난 바와 같이 CO₂를 제거하는데 있어서 공정에 공급되는 기체의 상대습도가 매우 중요한 변수가 된다.

이상과 같이 활성탄 및 제올라이트를 이용할 경우에는 사용된 흡착제의 재생이 가능하지만 제거효율은 다소 낮은 것으로 알려져 있고, lime 계열의 물질을 사용할 경우 적절한 상대습도를 유지하여야 한다. 또한 원자력 분야에서는 방사성 기체 폐기물의 제거효율 뿐만 아니라 사용된 흡착제의 처분 안정성도 동시에 고려하여야 하므로 적용 공정조건에 따라 가장 적절한 제거 시스템을 설정하여야 한다. 따라서, 본 연구에서는 먼저 CO₂ 건식처리 공정에 사용되는 lime 계열 고체흡착제중 soda lime을 이용한 CO₂ 제거시 주요 공정변수가 되는 충전층 높이(bed-depth) 및 상대습도(relative humidity)의 영향을 고찰하여 최적의 공정조건을 설정하기 위한 설계 데이터를 얻었다. 또한 고체흡착제 이용율의 극대화 및 낮은 상대습도 조건 하에서도 제거효율을 높일 수 있도록 soda lime 충전층을 단일층(single-bed)이 아닌 이중병렬층(parallel dual-bed assembly)으로 구성하여 두 충전층 세트를 교대로 사용하는 일시정지(제 작동 운전방식(stop-restart operation, SRO)을 제시하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 soda lime은 일본 Junsei사에서 제조한 제품을 사용하였으며, 8~16 mesh의 크기로 분쇄하여 전처리 하지 않고 사용하였다. CO₂ 기체는 한국표준연구원에서 제조한

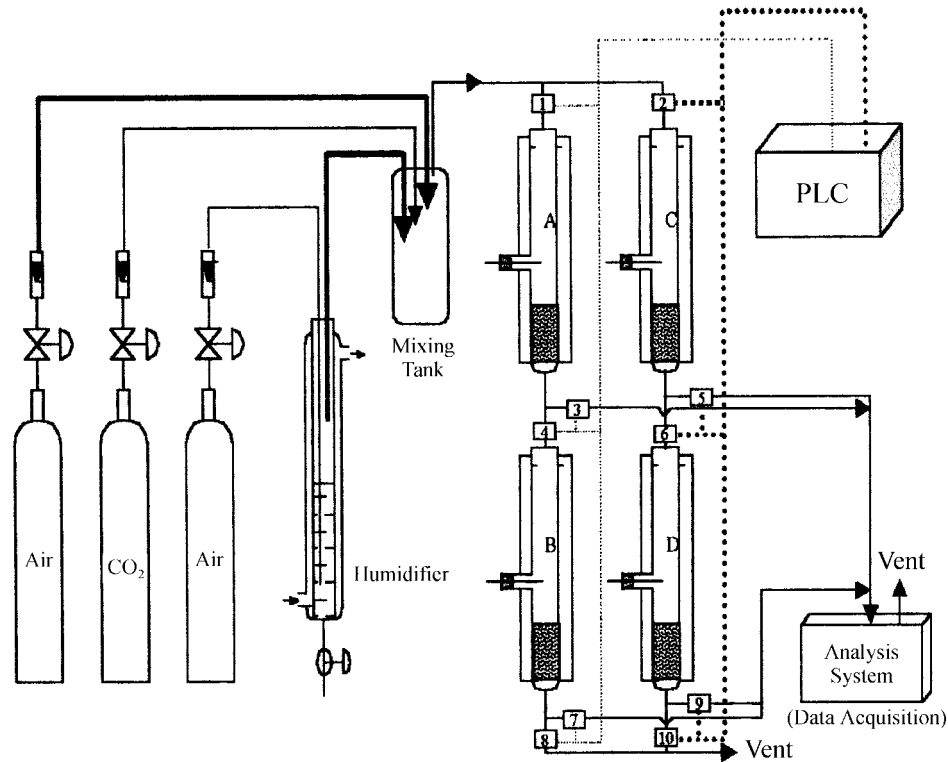


Fig. 1. Schematic diagram of a parallel dual-bed assembly for CO₂ removal.

1.02 vol.%와 9.85 vol.% 표준기체(질소 balance)를 사용하였다. Fig. 1은 CO₂ 제거장치를 도시한 그림인데, 건조공기와 습도 발생기(humidifier)를 통과해 나오는 습윤공기가 혼합탱크에서 서로 섞여 일정한 상대습도를 갖도록 하였다.

2.2. Soda lime의 특성 및 CO₂ 농도 분석

본 연구에서는 CO₂를 제거하는데 대표적으로 사용되는 고체 흡착제 중 soda lime의 제거성능 특성을 분석하였고, 물리적 특성을 Table 1에 정리하였다.

CO₂ 농도분석에는 기체크로마토그래피(GC)를 이용하였으며 검출기는 TCD, 컬럼은 Heyesep-Q를 사용하였다. 본 연구에서 고려한 CO₂ 농도는 최대 1,000 ppm이었으며 최저 20 ppm까지 분석이 가능한 것으로 나타났다. 또한 고체흡착제인 soda lime의 열적인 안정성을 분석하기 위하여 TG-DTA 실험을 수행하였다.

Table 1. Physical properties of soda lime used in this work

Properties	Unit	Values
Packing density	g/cm ³	0.88
Total pore volume	cm ³ /g	1.30×10 ⁻³
Micropore volume	cm ³ /g	-
Langmuir surface	m ² /g	28
Micropore area	m ² /g	-
Ave. particle radius	mm	0.77

2.3. 고정층에서 CO₂ 제거성능 실험

CO₂ 제거성능 실험에 사용된 고정층 컬럼은 내경이 0.018 m이고 길이가 0.8 m인 유리관으로 제작하였으며, 향후 고온에서의 실험을 고려하여 가열로를 제작하고 유리관을 노 내부에 장착한 다음, 층 내부의 기체온도를 설정치로 하여 일정 온도로 가열하면서 실험을 수행할 수 있도록 하였으며, 이와 같이 구성된 장치 구성도는 Fig. 1에 도시한 바와 같다.

고정층에서의 실험방법은, 먼저 원하는 양만큼의 흡착제를 고정층에 충전한 후 CO₂ 기체를 공급하기 전에 CO₂농도를 조절하고 필요할 경우 습도발생기로 공기를 공급하여 상대습도를 조절한다. 습도발생기 내에는 증류수를 채워 bubbling을 이용하여 습도를 조절하며, 수용액 내에 CO₂가 흡수되는 것을 방지하기 위하여 습도발생기를 거쳐 나온 공기 내에 CO₂를 일정 양만큼 공급하였으며, 혼합탱크를 거치면서 균일하게 혼합된다. 농도 및 상대습도가 일정하게 유지되는 것을 확인한다

Table 2. Experimental conditions for fixed bed adsorption

	Unit	Conditions
Bed depth	m	0.02~0.12
Diameter	m	1.8×10 ⁻³
Velocity	l/min	2.0
Temperature	°C	20
CO ₂ concentration	ppm	500~2,000
Relative humidity	%	15~85

음 고정층에 공급하였으며 고정층 부피를 감안하여 층 내에서의 dead-time을 고려하였다. 실험변수로는 공기유속, 상대습도 및 흡착제의 층 높이를 들 수 있으며, 공기유속은 2 l/min 로 고정하였는데, 이는 Soda lime과 CO₂와의 반응을 고려하여 촉 방향 분산이 가능하도록 하였으며, 층 높이는 미반응층의 영향을 살펴보기 위하여 최대 12 cm까지 변화시켰다. 본 고정층 실험의 조건을 Table 2에 간략히 기술하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Soda lime에 의한 CO₂ 제거특성

먼저 상대습도가 15%인 조건에서 soda lime을 사용하여 CO₂ 제거에 영향을 미치는 변수 중 층 높이 및 상대습도의 영향을 고찰하여 최적 운전조건을 설정할 수 있는 주요 데이터를 구하였다. Fig. 2는 유속을 2 L/min(선속도 : 13.1 cm/sec)로 고정하고 CO₂ 주입농도가 500 ppm일 때, soda lime의 양 변화, 즉 층 높이를 2~12 cm까지 변화하였을 경우 유출되는 CO₂ 기체의 파과곡선을 나타낸 결과이다. 전체적으로 층 높이가 증가할수록 파과시간은 증가하며 층 높이가 4~8 cm일 경우 제거 성능은 큰 차이를 보이지 않았으나 층 높이가 10~12 cm일 경우 파과시간은 크게 증가하며, C/Co가 0.1에서 층 높이가 6 cm인 경우보다 10~12 cm인 경우가 각각 파과시간이 2~2.5배 정도 증가하여 층 높이에 따른 영향이 크게 나타났다. 따라서 공정에 유입되는 기체의 선속도가 13 cm/sec 이상일 경우, 층 높

이는 최소 10 cm 이상이어야 soda lime의 이용율을 최대로 할 수 있을 것으로 생각된다. Ca(OH)₂를 직경이 2.5 cm인 고정층에 충전한 CO₂ 제거 bench-scale 실험에서는, 기체 선속도가 3.3 cm/sec이고 층높이가 8 cm, 상대습도가 80% 이상의 고습도 조건에서 속도상수는 100 min⁻¹(=1.7 s⁻¹)였으며, 5% 유출 파과점에서 층내 반응물의 66 wt%가 반응하지 않은 상태였고 최대 전환율은 85 wt%였다[19]. 속도상수 특성을 근거로 Ca(OH)₂에 의한 CO₂의 제거반응은 기체막 또는 기공내의 확산이 주 저항이 아니고 반응속도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 5% 유출 파과점에서 미반응 층 높이(LUB, Length equivalent of Unreacted Bed)는 충전층 높이를 매개변수로 하는 기체 유속의 함수로 표현할 수 있으며, LUB는 기체 선속도가 3.3 cm/sec에서 13.3 cm/sec로 증가함에 따라 0.8 cm에서 3.4 cm로 증가하였고, 5% 유출 파과점에서 반응물의 이용율은 층 높이가 증가함에 따라 일정 값에 접근하였으며, 최대 이용율은 85%였다. 즉 {Ca(OH)₂ 이용률}과 {층높이/LUB} 및 {반응속도}와의 상관관계에 의해 {층높이/LUB}의 비가 약 4.0 정도였으며, 본 연구에서 수행한 실험에서 충전층 내의 선속도가 13.1 cm/sec 였으며, 이 결과로부터 구한 층 높이는 약 12 cm로 나타났다.

Fig. 3은 순수 soda lime 시료, 그리고 주입농도가 500 ppm에서 파과점(C/Co)이 0.5 일 때까지 CO₂와 반응한 soda lime 시료(SD-1)의 TG-DTA 분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 soda lime은 약 400°C 부근에서 무게 감량이 크게 일어났으며 이는 Ca(OH)₂가 CaO와 H₂O로 열분해 되었기 때문으로 생각된다. 그러나 CO₂와 일부 반응한 SD-1 시료의 경우는 400°C 부근에서 무게 감량폭이 줄어든 반면에, 식 (4)에 의하여 생성된 CaCO₃가 약 700°C 부근에서 CO₂와 CaO로 열분해 되면서 무게감량이 일어났으며 DT곡선을 보면 모두 흡열

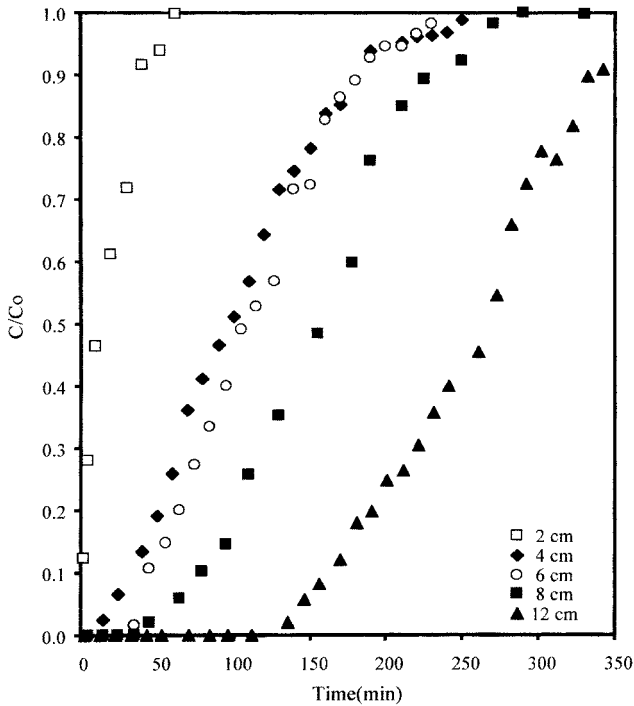


Fig. 2. Effect of bed-depth on CO₂ removal by soda lime at R.H.=15% (Input Conc., Co=500 ppm).

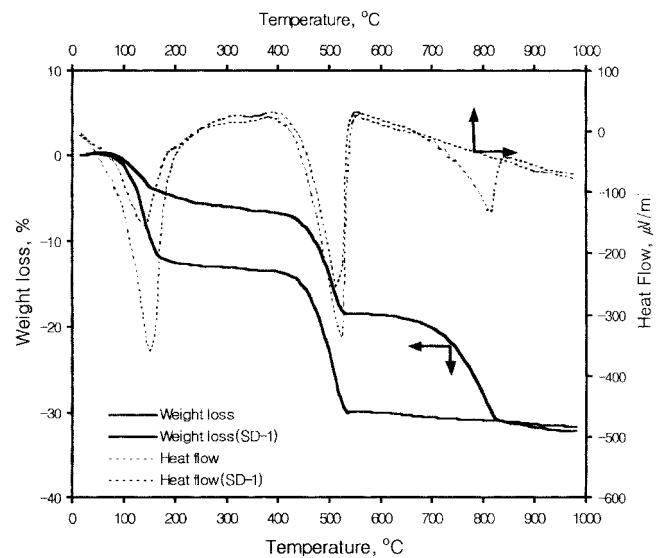


Fig. 3. Results of DT-TGA analysis for soda lime (SD-1: Reaction between soda lime and CO₂ up to C/Co=0.5).

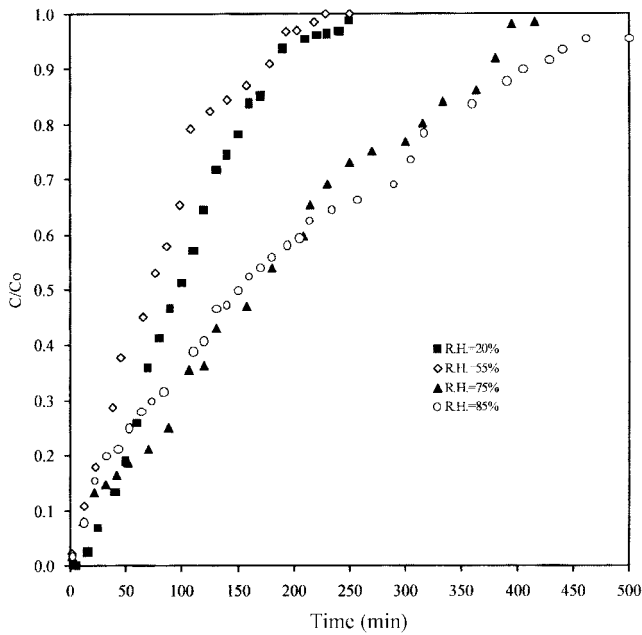


Fig. 4. Effect of relative humidity (R.H.) on CO₂ removal by soda lime (Bed depth: 4 cm, Input Conc.: 500 ppm).

반응으로 나타났고, TG-DTA 실험으로부터 나타난 열분해 온도(400°C와 700°C)는 이론값 (400°C와 700~800°C)과 거의 일치함을 보였다[19].

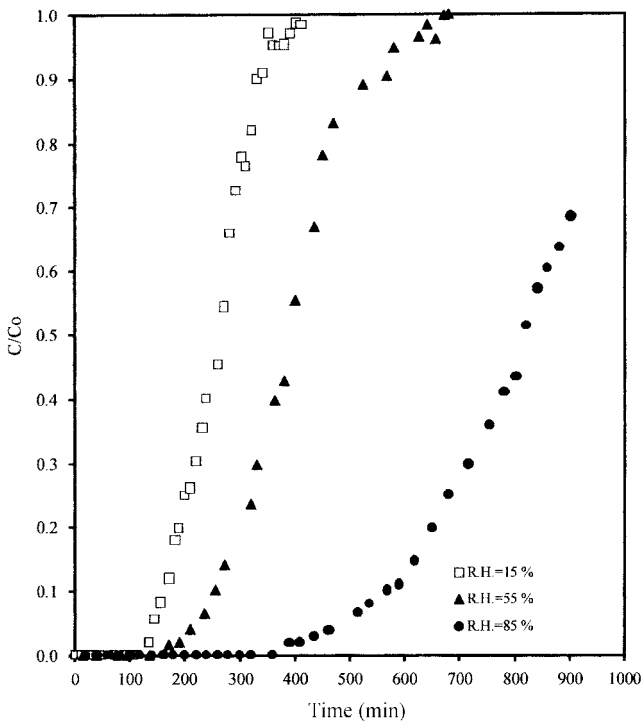


Fig. 5. Effect of relative humidity (R.H.) on CO₂ removal by soda lime (Bed depth: 12 cm, Input conc.: 500 ppm).

3.2. Soda lime에 의한 CO₂ 흡착성능에 미치는 상대습도의 영향

Soda lime을 이용하여 CO₂ 기체를 제거하는데 있어서 주입 기체의 상대습도는 주요 변수가 된다. Fig. 4는 층 높이가 4 cm일 경우 상대습도의 변화(RH=20, 55, 75, 85%)에 따른 영향을 도식한 것인데, 파과점(C/Co)이 0.1일 경우 파과시간에 미치는 영향이 크게 나타나지 않았다. 그러나 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 각각 주입농도 500 ppm, 층 높이를 12 cm로 했을 때 상대습도가 15%에서 85%로 증가할 경우, 파과시간(C/Co=0.1 기준)은 150분에서 약 600분으로 증가하여 약 4배정도 증가함을 보였다. 따라서 soda lime을 이용하여 CO₂를 제거하기 위해서는 유속이 13 cm/sec인 조건에서 층 높이는 적어도 12 cm 정도가 되어야 하는 것으로 나타났으며, 이것은 앞서 문헌치와 잘 일치함을 보여주었다[19].

아울러 soda lime 충전층의 이용률을 극대화하기 위해서는 상대습도의 조절뿐만 아니라 LUB 등을 고려한 층의 배열도 중요한 변수가 됨을 알 수 있었다. Fig. 6은 주입농도 500 ppm, 층 높이 12 cm인 조건에서, 운전시간이 400분이 지난 시점에서 공정을 일정시간 정지시킨 이후(약 8시간 정도 A-B 베드층 set로 주입되는 기체를 C-D 베드층 set로 by-pass시키고), A-B 베드층 set로 다시 재운전 하였을 경우 유출되는 CO₂ 기

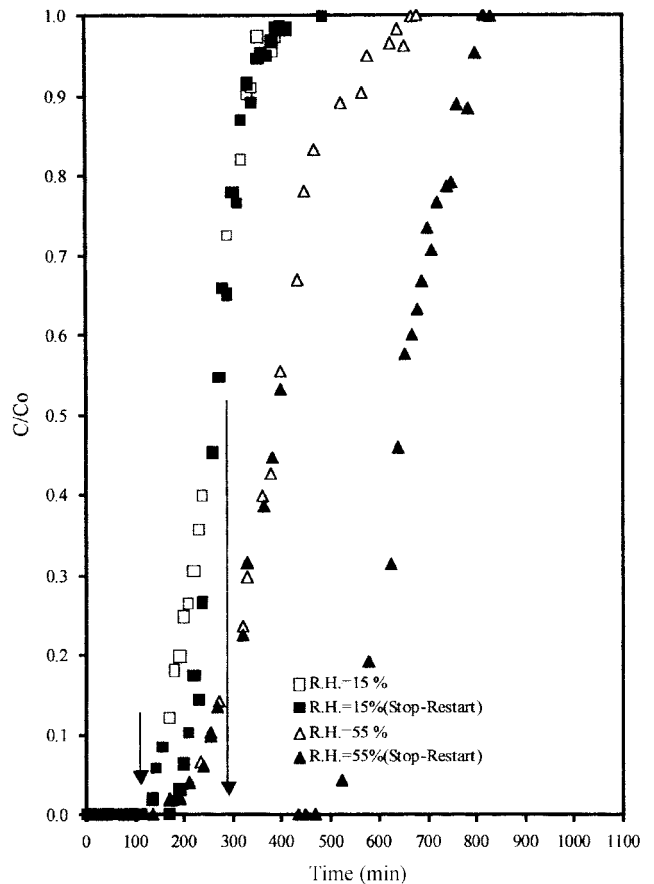


Fig. 6. Effect of stop-restart process on CO₂ removal by soda lime (Bed depth: 12 cm, Input Conc.: 500 ppm).

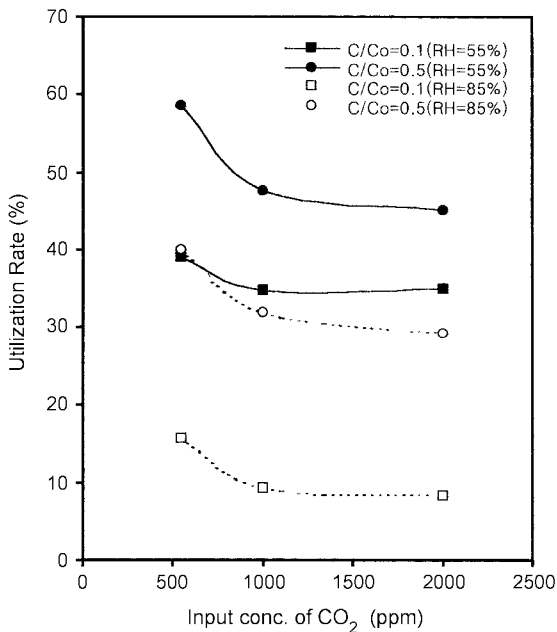


Fig. 7. Utilization of soda lime for CO₂ removal by the stop-restart process (Bed-depth: 8 cm, R.H.=55, 85%).

체의 변화를 도식한 결과인데, 그림에서 보는 바와 같이 운전 을 일정시간 정지한 후 재운전 하였을 경우 유출되는 CO₂의 농도는 크게 감소하였다. 즉 상대습도가 55%이고 C/Co가 0.5 인 시점에서 운전을 정지시킨 이후, 다시 재운전을 시작하였 을 경우 약 100분 정도까지 CO₂ 기체가 거의 제거되었다. Fig. 7은 Fig. 6의 결과를 바탕으로 상대습도 55%, 85% 조건에서 주입농도 변화에 따른 운전 정지후 재운전에 따른 soda lime 의 이용률 변화를 구하여 도식한 결과이며, 이용률의 정의는 다음과 같다.

$$\text{Utilization Rate}[\%] = \left\{ \frac{\text{Time of Restart-Run}}{\text{Time of Continuous-Run}} \right\} / 100$$

즉 연속운전시간에 대한 운전정지 후 재운전시간의 비(比)로 나타낸 것이다. Fig. 7의 4가지 경우 중, 주입가스의 상대 습도가 55%이고 파과점이 0.5인 시점에서 운전정지 후 재운 전한 경우가 다른 3가지 경우보다 이용률이 훨씬 우수한 것으 로 나타났다.

여기에는 다음과 같은 이론적 배경과 본 연구에서 수행한 실험결과가 뒷받침 해주고 있다. Soda lime의 주성분인 Ca(OH)₂에 의한 CO₂ 제거에 미치는 상대습도와 stop-restart 방식과의 상관관계를 보면, 일반적으로 단일층일 경우 기체 중 에 수분이 존재하면 Ca(OH)₂의 미세조직을 변화시켜 형성된 탄산염층(carbonate layer)의 다공성(macroporous)을 증가시키 며 CO₂ 기체가 탄산염층을 쉽게 통과하는 역할을 하는 것으 로 알려져 있다[19]. 즉 고습도 조건(약 80% 이상)에서 CO₂ 제거 속도는 화학 반응에 의하여 지배를 받지만 습도가 50% 이하의 저습도 조건에서는 제거반응은 화학적으로 지배를 받

지 않고, 형성된 탄산염 층에서의 확산속도가 반응 율속단계 가 된다. 따라서 CO₂ 제거반응에서 수분이 존재함으로써 형성 된 탄산염층으로 CO₂ 기체의 확산저항을 감소시켜 반응속도 를 높이고 반응물 이용률을 증가시키는 역할을 한다.

그러나 이중병렬층조합 (parallel dual-bed assembly)을 사용 한 본 실험에서는 상대습도가 55%일때도 일정시간 운전정지 후 재운전에 따른 반응물의 이용률이 증가하는 것으로 나타났 는데, 운전 정지시 soda lime 표면으로부터 형성된 탄산염층 과 내부 미반응층과의 경계면에서 농도구배에 의한 내부로의 확산 등이 일어나 형성된 생성물층의 재분배가 일어나는 과정 에서 탄산염층의 다공성이 크게 증가하여 내부의 미반응층이 쉽게 노출됨으로서 CO₂와의 반응이 쉽게 일어나기 때문으로 생각된다. 처음 주입가스의 상대습도가 55%일때, 층을 통과하 여 나온 가스의 상대습도를 측정된 결과 배출가스의 상대습도 는 약 5시간동안 85%(단일층인 경우에는 상대습도가 85%일 때 최고 이용율을 나타냄)의 고습도 조건을 유지함을 보였다. 즉 stop-restart 방식을 적용할 경우, 주입가스의 상대습도를 85%까지 높일 필요가 없음을 알 수 있었으며, 고습도 조건을 유지하기 위한 에너지 소비를 줄일 수 있음을 보여 주었다.

이상의 결과로부터 soda lime의 이용률을 극대화하기 위해 서는 상대습도 조절 뿐만 아니라 soda lime 충전층을 단일층 이 아닌 이중병렬층으로 구성하여 두 층의 세트를 교대로 사 용하는 stop-restart 방식을 적용하는 것이 매우 유리한 것으로 나타났다.

4. 결 론

Soda lime을 반응매질로 사용하여 CO₂를 제거하는데 미치 는 상대습도 및 충전층 높이의 영향을 분석하고 이를 토대로 하여 새로운 제거공정 및 운전방식을 개발하였으며, 다음과 같 은 결론을 얻었다.

1. Lime 계통 물질인 soda lime을 이용한 CO₂ 제거공정에 대한 특성 및 제거성능을 분석한 결과, 단일층인 경우는 유속 이 13 cm/sec, 고정층의 층높이가 12 cm, 상대습도가 85% 일 때 CO₂ 제거를 위한 soda lime의 이용률을 최대 높일 수 있 는 것으로 나타났다.

2. 본 연구에서 개발한 새로운 CO₂ 제거공정으로, soda lime 충전층을 이중병렬층조합 (parallel dual-bed assembly)으로 구 성하여 두 층의 세트를 교대로 사용하는 stop-restart 방식을 적 용하면, 상대습도 55%, 층높이 8 cm에서 soda lime의 이용률 이 상대습도 85%, 층높이 12 cm일때(단일층)보다 높은 제거 성능 효과를 얻을 수 있었다.

3. 또한, 상대습도 80% 이상의 고습도 조건에서 CO₂ 제거 속도는 화학 반응에 의한 지배를 받지만, 습도가 50% 이하의 저습도 조건에서는 제거반응은 화학적으로 지배를 받지 않고 형성된 탄산염층에서의 확산속도가 반응 율속단계가 됨을 실험적으로 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Meisen, A.; Shuai, X. *J. Energy Conserv. Mgmt.* **1997**, *38*, 537.
- [2] Felder-Casagrande, S.; Wiedemann, H. G.; Reller, A. *J. Thermal Analysis* **1997**, *49*, 971.
- [3] Dincer, I. *Reviews in Process Chem. and Eng.* **2000**, *3*(1), 83.
- [4] Braun, H.; Gutowski, H.; Bonka, H.; Grundlen, D. *In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, CONF-820833, Washington, D.C., U.S.A., **1983**, 381.
- [5] Lee, H. K. *et al.* “핵연료주기 폐기물 재활용 기술개발-배기체 처리기술개발”, KAERI/RR-1832/97, KAERI Res. Report, Korea, MOST, 1995.
- [6] Haag, G. L. *Application of the CO₂-Ba(OH)₂ Gas-Solid Reaction for the Treatment of Dilute CO₂-Bearing Gas Streams*, Ph.D. Thesis (University of Tennessee, Knoxville, TN, 1982), also published as ORNL-5887, Oak Ridge National Laboratory, 1982.
- [7] Haag, G. L.; Nehls, Jr. J. W.; Young, G. C. *In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, CONF-820833, Washington, D.C., U.S.A., 1983, 431.
- [8] Davis, Jr. W. *Carbon-14 Production in Nuclear Reactors*, ORNL/NUREG/TM-12, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1977.
- [9] Kunz, C. O. *In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, CONF-820833, Springfield, VA, Washington, D. C., U. S. A., 1983, 414.
- [10] Kabat, M. J. *In Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, CONF-780819, Spring-field, VA, Washington, D. C, U.S.A., 1979.
- [11] Noll, K. E. *et al.*, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, 1992, 23.
- [12] Linke, W. F. *A Seidell Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 4th Ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 1958.
- [13] Croff, A. G. *An Evaluation of Options Relative to the Fixations and Disposal of ¹⁴C-Contaminated CO₂ as CaCO₃*, ORNL/TM-5171, 1976.
- [14] Evans, A. G.; Prout, W. E.; Buckner, J. T.; Buchner, M. R. *Management of Radioactive Waste Gases from the Nuclear Fuel Cycle, Comparison of Alternatives*, NUREG/CR-1546, DPST-NUREG-80-5, Vol. 1, Washington, DC, U.S.A., 1980.
- [15] Kondakov, B. A.; Kovtunencko, P. V.; Bundel, A. A. *Russ. J. Phys. Chem.* **1964**, *38*, 99.
- [16] Schmit, P. C. *Alternative Ways of Reducing C-14 Emission in HTR Fuel Reprocessing*, LB/G/8102/002, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, translated by Dr. H. H. C. McKay, 1981.
- [17] Holladay, D. W. *Experiments with a Lime Slurry in a Stirred Tank for the Fixation of Carbon-14 Contaminated CO₂ from Simulated HTGR Fuel Reprocessing Off-Gas*, ORNL/TM-5757, Oak Ridge National Laboratory, 1978.
- [18] Haag, G. L. *Carbon-14 Immobilization via the CO₂-Ba(OH)₂ Hydrate Gas-Solid Reaction*, ORNL/TM-7693, Oak Ridge National Laboratory, 1981.
- [19] Chew, V. S.; Cheh, C. H.; Glass, R. W.; Chew, V. S. *In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, CONF-820833, Springfield, VA(?), Washington, D. C.(?), U.S.A, 1983, 400.
- [20] Cheh, C. H.; Glass, R. W.; Chew, V. S. *In Proc. IAEA Seminar on the Testing and Operation of Off-Gas Cleaning Systems at Nuclear Facilities*, Karlsruhe, F. R. G., IAEA-SR-72/07, Vienna, Austria, 1982.
- [21] Park, G. I.; Cho, I. H. *et al.*, *Removal Characteristics of CO₂ by Soda Lime*, *In Proc. of Korean Soc. of Environ. Eng. (Spring)*, 1998.
- [22] Loudon, G. M. *Organic Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1984, 11.