

기포 유동층 반응기에서 건식 재생 흡수제를 이용한 이산화탄소 회수에 미치는 스팀 및 온도의 영향

서용원 · 문영섭 · 조성호 · 류청걸* · 이창근†

한국에너지기술연구원 청정에너지연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*전력연구원 지구환경그룹

305-380 대전시 유성구 문지동 103-16

(2005년 3월 25일 접수, 2005년 6월 15일 채택)

Effects of Steam and Temperature on CO₂ Capture Using A Dry Regenerable Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed

Yongwon Seo, Young Sub Moon, Sung-Ho Jo, Chong Kul Ryu* and Chang-Keun Yi†

Clean Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Global Environment Group, Korea Electric Power Research Institute, 103-16, munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received 25 March 2005; accepted 15 June 2005)

요 약

본 연구에서는 전력연구원으로부터 공급받은 건식 흡수제인 sorbA를 이용하여 기포 유동층 반응기에서 CO₂ 흡수 반응 특성을 살펴보았다. sorbA는 CO₂ 흡수를 위한 탄산나트륨과 내마모성과 기계적 강도를 위한 지지체로 구성되어 있다. CO₂ 흡수는 50-70 °C의 온도 범위에서, 재생은 120-300 °C의 온도 범위에서 이루어졌다. 반응시작 전 sorbA에 일정량의 물을 미리 함유하게 한 경우, 50 °C에서 반응 초기 1-2분 동안 100%의 CO₂ 제거율을 보였다. 고온에서 재생되는 경우 반복 실험으로 인한 흡수제의 반응성과 제거 용량의 저하는 없었다. NMR 스펙트럼을 통해서 흡수반응과 재생반응 후 시료의 성분을 파악하였다. 본 연구에서 얻어진 결과는 두 개의 유동층 반응기를 가진 연속장치의 설계와 운전에 중요한 기초자료가 될 것이다.

Abstract – A bubbling fluidized bed reactor was used to study CO₂ capture from flue gas using a sodium-based dry regenerable sorbent, sorbA which was manufactured by Korea Electric Power Research Institute. A dry sorbent, sorbA, consists of Na₂CO₃ for absorption and supporters for mechanical strength. CO₂ capture was effective in the lower temperature range of 50-70 °C, while regeneration occurred in the range of 120-300 °C. To increase initial CO₂ removal, some amount of steam was absorbed in the sorbents before injecting simulated flue gas. It was possible to remove most CO₂ for 1-2 minutes at 50 °C and residence time of 2 seconds with steam pretreatment. Little or no reduction in initial reaction rate and capture capacity was observed in multicycle tests. The carbonated and regenerated sorbent samples were analyzed by NMR to confirm the extent of reaction. The results obtained in this study can be used as basic data for the scale-up design and operation of the CO₂ capture process with two fluidized bed reactors.

Key words: Bubbling Fluidized Bed, Carbon Dioxide, Dry Sorbent, Carbonation, Regeneration

1. 서 론

이산화탄소(CO₂)는 지구온난화 기체로서 최근의 해수면의 상승 및 각종 기상 이변 등 기후 변화의 원인으로 주목받고 있다. 2004년 11월 러시아 의회가 교토의정서를 비준함으로써 전 세계적으로 에너지업계뿐만 아니라 산업 전반에 걸쳐 기후변화협약에 대응하기 위한 전략을 준비하고 있으며 CO₂ 회수 및 처리에 관한 연구가 어

는 때보다 관심을 끌고 있다. CO₂를 분리하는 방법에는 습식흡수법, 흡착법, 막분리법, 삼냉법 등이 있는데 이러한 방법들은 각각의 장 단점을 가지고 있다. CO₂의 주배출원인 발전소나 제철소로부터 나오는 대용량의 배가스를 처리하기 위해서는 처리 비용과 처리에 소모되는 에너지를 줄여야 하며 대형화의 한계를 극복해야 한다. CO₂ 처리의 혁신적인 신개념의 하나로 재생용 건식흡수제를 이용한 기술개발이 최근에 시작되었다[1-6]. 건식 재생 고체흡수제를 이용한 CO₂ 분리기술은 흡수제를 CO₂ 기체와 반응시킨 후에 배가스 흐름으로부터 쉽게 이동, 분리시킬 수 있으며, 재생시 기존의 습식법보

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ckyi@kier.re.kr

다 에너지 소비가 적은 상태에서 상당히 높은 농도의 CO₂를 얻을 수 있다. 또한, 재생용 흡수제는 대부분 알칼리와 알칼리 토금속으로 만들어지므로 가격이 저렴하고 상온에서 200 °C 이하의 온도 범위에서 운전되기 때문에 별도의 열원이 없이 배가스의 온도만으로도 운전이 가능하다. 이러한 장점 때문에 건식 재생용 고체 흡수제를 이용한 기술은 저가(cost-effective)이고 저 에너지 소비(energy-efficient)의 혁신적인 CO₂ 회수 기술이라고 할 수 있다.

건식 고체흡수제를 이용하여 이산화탄소를 회수하는 공정의 종류에는 고정층, 이동층, 기포유동층, 고속유동층을 들 수 있다. 회수반응일 경우 발열반응이기 때문에 부분적인 고온을 피하기 위하여 전체적으로 열전달이 잘 이루어져야 하며, 반응기의 크기를 줄이기 위하여 유속이 가능한 커야한다. 이러한 조건을 만족시켜줄 수 있는 반응기 형태로 기포유동층 반응기와 고속유동층 반응기를 들 수 있다[7]. 본 연구에서는 기포유동층 반응기에서 반응기 온도, 물 전처리 시간, 재생온도 등의 변수에 따른 건식 흡수제의 반응성을 살펴 보았다. 그리고 흡수 및 재생 후 시료의 성분을 파악하기 위하여 NMR을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

Fig. 1은 본 실험에 사용된 기포유동층 반응기를 포함한 실험장치의 개략도를 보여준다. 장치의 주요 구성은 가스 주입부, 반응기, 가스 후처리 장치와 가스 분석기로 구성되어 있다. 유동층 반응기는 내경 0.05 m, 높이 0.8 m의 크기로 quartz로 제작되었으며 전기로 내부에 수직으로 설치되어 있다. 각각의 기체는 유량계(Brooks, Japan)에서 정량하여 가스혼합기에서 혼합한 후 반응기로 공급되었다. 반응기 온도는 전기로와 온도제어기를 사용하여 조절하였으며 내부에 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. 발열 반응으로 인한 반응기 온도 상승을 막기 위해 반응 중에 반응기 외부에 찬공기를 불어 넣어 온도를 유지하였다. 실험 전 유동층 반응기 내부에 건식 흡수제를 충전한 후 유속 흐름을 좋게 하기 위해서 질소가스를 흘려주면서 온도를 조절하였다. 반응기에서 배출된 기체는 응축기를 거치면서 수분이 제거되고 필터에서 분진이 제거되었다. 수분과 먼지가 제거된 배출 가스를 CO₂ 전용분석기(ABB, USA)를 이용해 CO₂ 농도를 10초 간격으로 측정하였다.

본 실험에서 사용한 건식 고체 흡수제는 전력연구원(KEPRI)으로

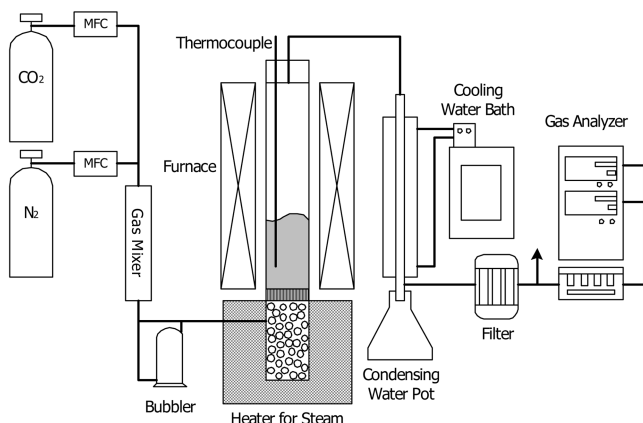


Fig. 1. Experimental apparatus for carbonation and regeneration.

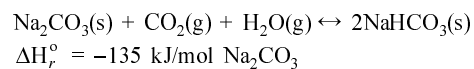
부터 공급받은 sorbA로서 CO₂ 흡수를 위한 Na₂CO₃와 기계적 강도와 내마모성을 높이기 위한 지지체로 구성되어 있다. sorbA는 0.75의 bulk density, 104.6 μm의 평균 입경 그리고 1.0의 내마모도 AI (Attrition Index)를 가진다. 실험에 사용된 고순도의 CO₂와 N₂ 기체는 스페셜 가스로부터 공급받았다.

본 실험에서는 고속 유동층 반응기에서의 실제 운전 조건을 감안하여 CO₂의 기포 유동층 반응기내에서의 체류시간을 2초로 유지하기 위하여 기포 유동층 반응기에 sorbA를 90 g정도 충전하였고 유속은 0.03 m/s, 반응기 온도 50 °C로 설정하였다. 공급 기체는 실제 배가스 조성파 일치시키기 위해 CO₂ 10%, N₂ 77.83%, H₂O 12.17%가 되도록 조절하였다. 흡수반응 동안에 필요한 물은 혼합기체(N₂+CO₂)를 일정온도(50 °C)로 유지되어 있는 기포탑(bubbler)을 통과시킴으로써 포화증기 형태로 반응기에 공급하였다. 기포탑은 그 온도에서 완전히 포화되었다고 가정하였고 실제로 상대습도를 측정하여 포화상태임을 확인하였다. 기포탑으로부터 반응기까지는 응축을 막기 위해 전열선을 감아 온도를 유지하였다. 경우에 따라 초기 반응성을 높이기 위해 반응 시작 전 일정시간 동안 N₂ 기체가 기포탑을 통과하여 스템과 함께 반응기로 들어가게 함으로써 흡수제에 미리 일정량의 물을 함유하게 하는 전처리를 수행하였다. 재생은 N₂ 기체를 3.0 L/min의 유량으로 흘려주면서 반응기의 온도를 120 °C 이상으로 유지하여 이루어졌다.

흡수 및 재생 후 시료의 성분을 파악하기 위해서 한국기초과학지원연구원(KBSI, Daegu)의 Bruker 400 MHz 고체 NMR을 사용하여 시료를 분석하였다. 모든 ¹³C NMR 스펙트럼은 10 kHz의 magic angle spinning(MAS)으로 100.6 MHz의 Lamor frequency에서 얻어졌고 1.5 μs의 pulse length와 100 s의 pulse repetition delay를 사용하였다. 300 K에서 28.3 ppm의 chemical shift를 가지는 adamantane 이 외부 chemical shift 기준으로 사용되었다. NMR분석에 대한 보다 자세한 설명은 Seo 와 Lee [8]의 논문에 기술되어 있다.

3. 결과 및 고찰

Na₂CO₃를 이용해 CO₂를 회수하기 위한 전체반응식은 아래와 같다.



위 반응은 가역반응이며 흡수반응의 경우 상당한 발열반응이다. 따라서, 실제 공정에 있어서 흡수시 생성되는 반응열의 처리가 중요한 변수가 되는데 열분산이 용이한 유동층 반응기가 그 해결책이 될 수 있다[7].

Fig. 2는 기포 유동층 반응기에서 sorbA의 흡수-재생 반응의 전체 과정을 보여준다. 반응기로부터 배출되는 CO₂ 농도(dry basis)와 반응기의 온도를 시간에 따라 측정하였다. 전반부 60분 동안은 흡수반응과정이고, 후반부 60분은 재생반응과정이다. 초기에 급격한 흡수반응으로 인한 발열로 인해 반응기 온도가 일시 상승하였다가 곧 50 °C를 유지하는 것을 볼 수 있다. 초기 0%의 CO₂ 농도는 100%의 CO₂ 제거를 의미한다. 흡수와 재생이 연속적으로 이루어지는 장치가 아니기 때문에 초기에는 우수한 CO₂ 제거율을 보이지만 시간이 지남에 따라 CO₂ 농도가 점차 증가하게 되어 제거율은 계속 떨어지게 된다. 8분 무렵에 일시적으로 CO₂ 농도가 증가 상태에서 감소상태로 바뀌는 것은 상승하였던 반응기 온도가 다시 감소하여

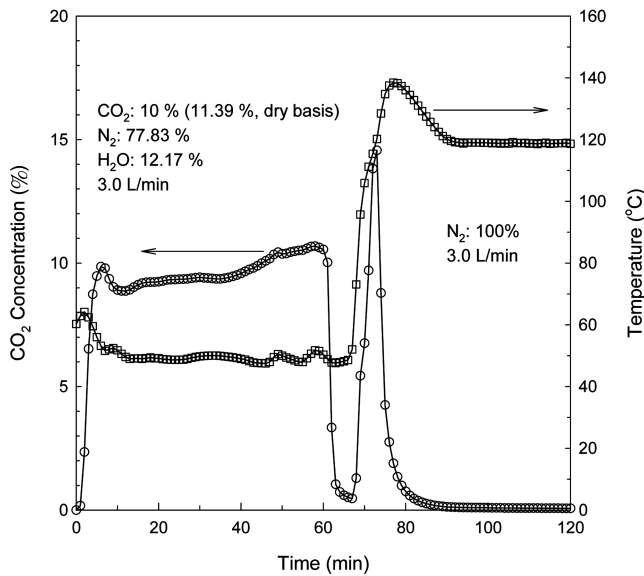


Fig. 2. CO₂ concentration and reactor temperature during carbonation-regeneration cycle (H₂O pretreatment for 30 min before carbonation, bubbler at 50 °C).

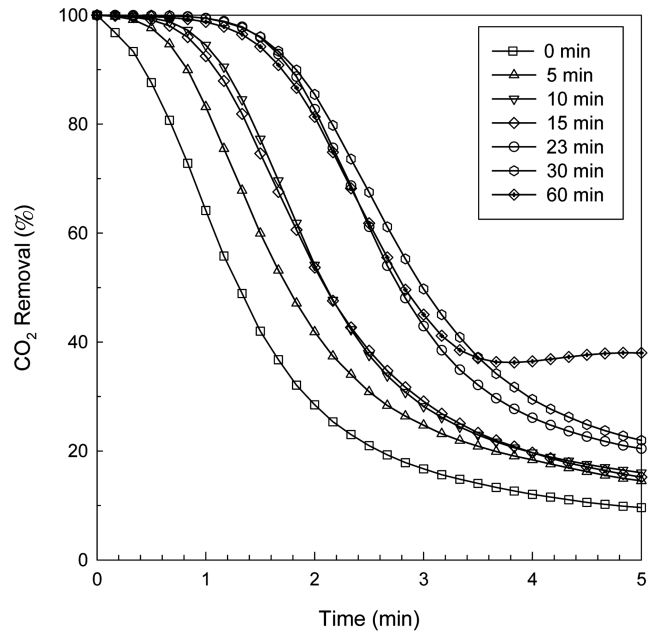


Fig. 3. Effect of H₂O pretreatment time on CO₂ removal (bubbler and reactor at 50 °C).

50 °C로 떨어졌기 때문이다. 대부분의 CO₂ 제거가 반응 10분 이내에 이뤄짐을 볼 수 있다. 이는 Na₂CO₃를 건식 흡수제로 사용한 다른 연구자들의 결과와 비교해 볼 때 초기 반응속도가 상당히 우수함을 알 수 있다[2, 6]. 이런 빠른 초기 반응 속도는 sorbA가 대규모 연속식 장치에서 건식 흡수제로 사용될 경우 우수한 CO₂ 회수 성능을 보일 것임을 암시한다. 재생은 120 °C 이상의 온도에서 N₂를 3.0 L/min의 유량으로 흘려주면서 이루어졌다. 흡수되었던 CO₂와 물이 재생 초기에 대부분이 배출되는 것을 볼 수 있다. 재생되어 나오는 CO₂의 최고 농도는 약 15% 정도였다. Fig. 2의 흡수-재생 그래프에서 유량을 시간에 따라 적분하면 주어진 시간 동안의 CO₂의 흡수량과 재생량을 얻을 수 있다. Fig. 2에서는 135 °C에서 1시간 동안의 재생을 통해서 흡수된 CO₂의 약 89%가 재생되는 것으로 계산되었다. 이 결과는 나중에 NMR분석을 통해 확인되었다.

Fig. 3은 물 전처리 시간이 CO₂ 제거율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 전처리없이 혼합기체와 물을 동시에 주입하는 경우, 초기에 순간적으로 100%의 CO₂ 제거율을 나타내다가 곧 반응성이 떨어지는 반면, 물을 전처리한 경우는 1분 이상 100%의 CO₂ 제거율을 보였다. 동시 주입된 CO₂와 물이 고체인 sorbA내의 Na₂CO₃와 직접 반응하는 것보다 전처리된 물이 sorbA의 표면과 기공 사이에 미리 존재하는 것이 반응성을 좋게 하는 것으로 판단된다. sorbA은 물의 흡수를 용이하게 하기 위해 표면적과 기공 부피를 잘 조절하여 제조되었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 기포탑 온도 50 °C에서 총 3.0 L/min의 유량으로 전처리하는 경우에 약 20분 정도의 물 전처리 시간이면 초기 반응성 및 CO₂ 제거율면에서 충분한 것으로 보인다. 장시간의 물 전처리는 sorbA의 유동성을 떨어뜨릴 가능성이 있으므로 반응성 및 조업의 효율성을 고려하여 적절한 물 전처리 시간을 선택해야 한다. 실제의 연속식 장치에서는 흡수 반응기에서의 체류시간이 2-3초밖에 되지 않기 때문에 초기 반응성을 높이기 위해 반응에 필요한 물을 어떻게 충분히 효과적으로 공급하는지가 중요한 공정변수가 될 것이다.

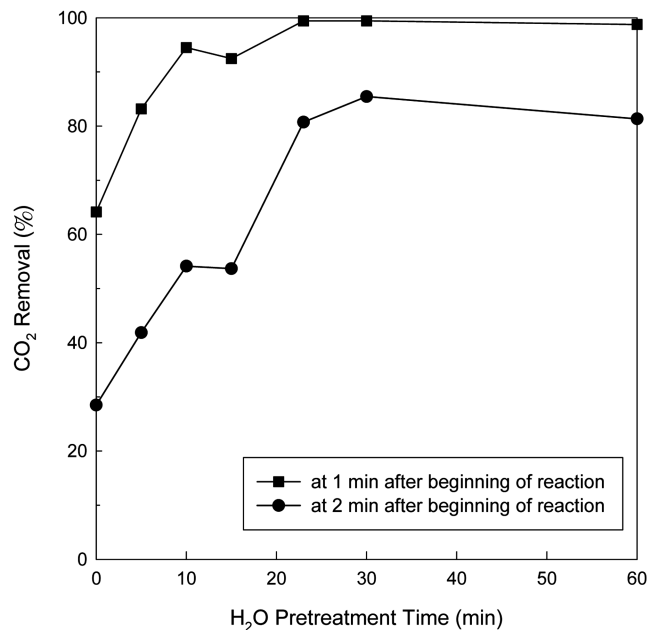


Fig. 4. CO₂ removal as a function of H₂O pretreatment time (bubbler and reactor at 50 °C).

Fig. 5에서는 흡수 반응기 온도가 CO₂ 제거율에 미치는 영향을 나타내었다. CO₂가 Na₂CO₃에 흡수되어 NaHCO₃가 되는 반응은 발열반응이기 때문에 반응온도가 낮은 것이 유리하다. 그림에서 알 수 있듯이 반응온도가 낮은 경우가 초기 반응성이 좋아서 전체적으로 CO₂ 제거율이 우수하였다. 80 °C 이상에서는 흡수 반응이 거의 일어나지 않는 것으로 알려져 있으며 70 °C 이상에서는 Wagscheiderite (Na₂CO₃·3NaHCO₃)라는 부반응물이 생성되는 반응이 일어날 수 있다 [6]. 반응 온도가 낮을수록 흡수반응에는 유리하지만 실제 공정

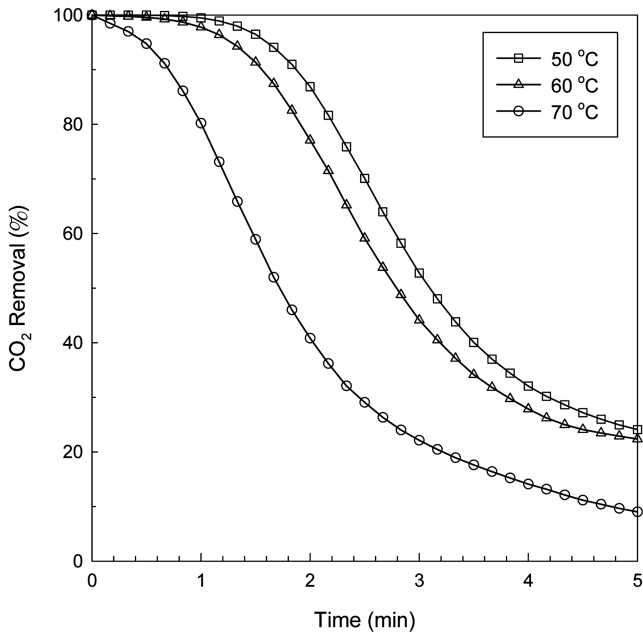


Fig. 5. Effect of reaction temperature on CO₂ removal (H₂O pretreatment for 30 min before carbonation, bubbler at 50 °C).

에서는 공급되는 물이 응축되지 않는 온도 이상에서 운전해야 하며 고온의 배가스를 냉각하는 비용과 반응성을 모두 고려한다면 50 °C 정도의 반응온도면 적절할 것으로 판단된다.

sorbA는 Na₂CO₃와 지지체로 구성되어 있다. 이 지지체들은 탄소를 함유하고 있지 않은 물질이기 때문에 ¹³C NMR 스펙트럼을 통해서 반응의 정도뿐만 아니라 반응에서 생성된 물질을 파악할 수 있을 것으로 예상된다. Fig. 6에서 Na₂CO₃는 170.6 ppm에서 피크를 보이는 반면 NaHCO₃는 164.5 ppm에서의 피크를 보인다. 따라서, 이 두 피크를 통해서 두 물질의 구분이 가능하게 된다. 흡수반응 전 300 °C에서 소성된 sorbA는 Na₂CO₃와 같은 위치에서 피크를 나타내었고 NaHCO₃나 그 외의 피크는 나타나지 않았다. 50 °C에서 1시간 흡수반응을 시킨 sorbA의 경우는 흡수반응으로 생성된 NaHCO₃에 해당하는 피크가 크게 나온 반면 반응하지 않고 남아 있는 Na₂CO₃에 해당하는 피크는 작게 나왔다. 이 스펙트럼의 각 피크의 면적으로부터 통해서 흡수반응 후에 sorbA의 지지체를 제외한 부분의 성분이 NaHCO₃가 82%, Na₂CO₃가 18%인 것을 정량적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 7에서는 sorbA를 50 °C에서 1시간 동안 흡수 반응을 시키고 난 다음 135 °C에서 N₂를 흘려주면서 1시간 동안 재생시킨 후 다시 흡수-재생을 반복하는 사이클 실험의 결과를 나타내었다. 두 번째 사이클이 첫 번째에 비해 초기 반응성이 많이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 세 번째 사이클은 두 번째보다 조금 더 제거율이 떨어졌다. NaHCO₃는 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA) 실험을 통해서 120 °C에서 완벽히 재생된다고 알려져 있다[6]. 그러나 본 연구에서 사용된 기포 유동층 반응기에서는 135 °C에서 1시간 정도 재생해도 완벽한 재생이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 반면, 300 °C에서 1시간 재생시킨 후 실시한 네 번째 흡수 반응의 결과는 첫 사이클과 거의 유사한 결과를 보이는데 이는 300 °C에서 재생이 완벽히 이루어졌음을 나타낸다.

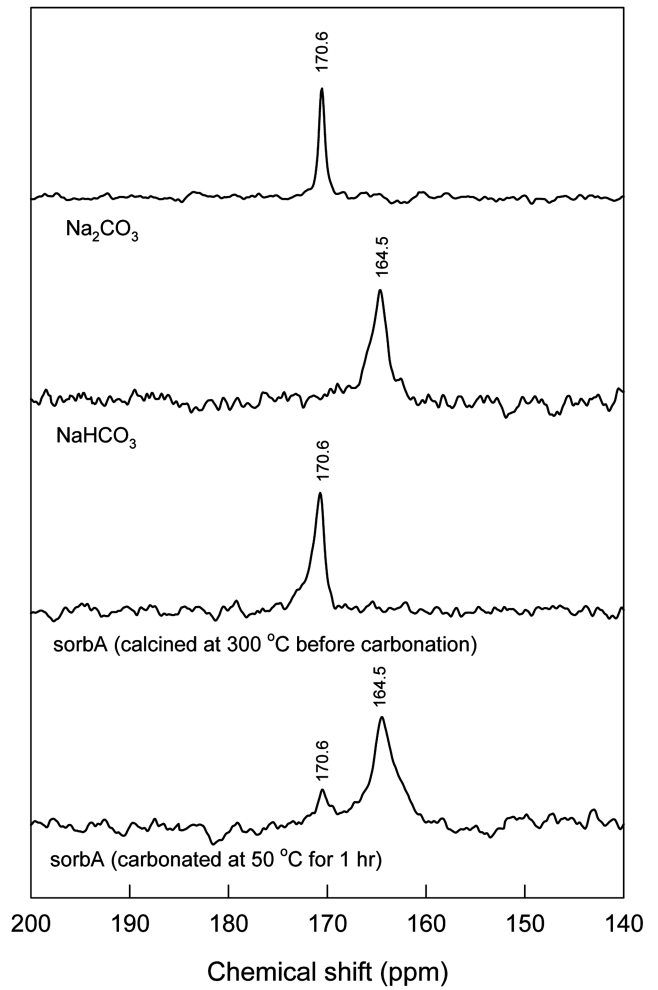


Fig. 6. ¹³C NMR spectra of sorbents (carbonation). Carbonation was carried out after H₂O pretreatment for 30 min.

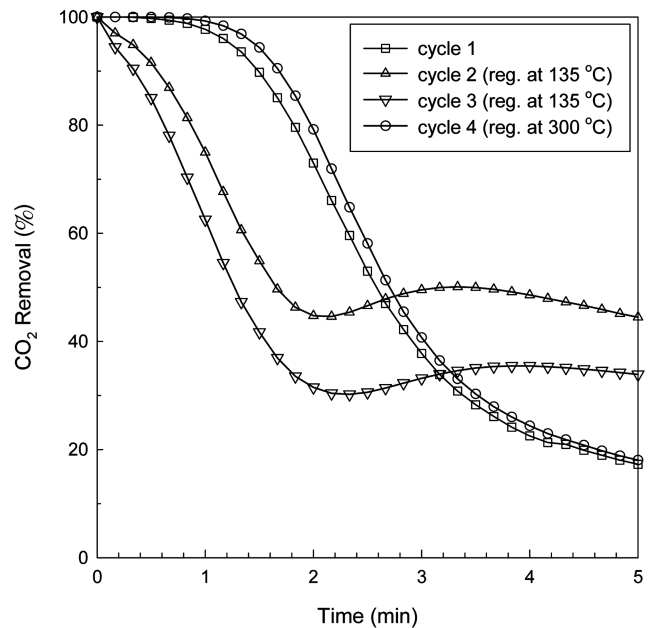


Fig. 7. CO₂ removal during four carbonation cycles (H₂O pretreatment for 30 min before carbonation, bubbler and reactor at 50 °C).

위의 결과는 Fig. 8의 NMR 스펙트럼을 통해서도 확인할 수 있다. 135 °C에서 재생된 시료는 비록 작긴 하지만 NaHCO_3 에서 나온 피크(164.5 ppm)가 존재하는 반면, 300 °C에서 재생된 경우는 Na_2CO_3 피크만 존재하는 것을 알 수 있다. 흡수반응 후에 sorbA를 3.0 L/min 유속의 N_2 로 1시간 동안 재생하는 경우 문헌상에서 제시된 120 °C보다 높은 온도에서 재생이 이루어져야 완벽히 Na_2CO_3 로 전환됨을 알 수 있다. TGA 실험에서는 극미량의 시료를 사용하였기 때문에 흡수 및 재생시 발열 및 흡열 반응의 영향을 적게 받아 입자의 온도가 반응온도로 유지되어 재생이 훨씬 용이하게 일어났을 것으로 판단된다. 기포 유동층 반응기에서 재생 시간을 충분히 많이 주거나 흡수/재생 연결 연속장치에서 반응기의 온도를 일정하게 유지시켜 준다면 120 °C에서도 재생이 거의 이루어질 수 있을 것이다. sorbA의 재생 온도 및 재생 메커니즘에 대한 보다 깊이 있고 세밀한 연구가 향후 진행되어야 할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 반응기로부터 재생되어 나오는 CO_2 의 정량적 분석을 위하여 재생기체로 N_2 를 사용하였지만 실제 공정에서는 CO_2 나 스팀을 사용하여 재생함으로써 회수된 순수한 CO_2 를 추가적인 분리장치없이 다른 분야에 이용할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Na_2CO_3 가 주성분인 건식 흡수제를 이용하여 기포 유동층 반응기에서 CO_2 흡수 반응 특성을 살펴보았다. CO_2 흡수반응은 낮은 온도에서 그리고 반응시작전 함유하고 있는 물의 양이 많은 경우에 높은 반응성을 보였다. 특히 30분 정도 물을 전처리한 경우 50 °C에서 반응 초기 1-2분 동안 100%의 CO_2 제거율을 보였다. 300 °C에서 1시간 정도 재생하는 경우 반복 실험으로 인한 흡수제의 반응성과 제거용량의 저하는 없었다. NMR 스펙트럼을 통해서 흡수반응 및 재생반응 후 시료의 성분을 파악할 수 있었다. 실제 공정에서 가장 중요한 공정 변수는 흡수제의 내구성, 흡수 반응 온도, 반응열의 제어, 초기 반응성 향상을 위한 물의 주입 등이다. 본 연구에서 얻어진 결과는 두 개의 유동층 반응기를 가진 연속장치의 설계와 운전에 중요한 기초 자료가 될 것이다.

감 사

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리 기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Hoffman, J. S. and Pennline, H. W., "Investigation of CO_2 Capture Using Regenerable Sorbents," 17th Annual Int'l Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, U.S.A(2000).
- Green, D. A., Turk, B. S., Gupta, R. P., Lopez-Ortiz, A., Harrison, D. P. and Liang, Y., "Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using Dry Regenerable Sorbents," Quarterly Technical Progress Report, DOE Cooperative Agreement No.: DE-FC26-00NT40923, US DOE(2001).
- Granite, E. J. and Pennline, H. W., "A Review of Novel Methods for Separation of Carbon Dioxide from Flue and Fuel Gases," 20th Annual Int'l Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, U.S.A (2003).
- Ryu, C. K., Lee, J. B., Oh, J. M. and Yi, C. K., "Dry Regenerable Sorbents for CO_2 Capture from Flue Gas," 20th Annual Int'l Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, U.S.A(2003).
- Yi, C. K., Jo, S. H., Ryu, H. J., Yoo, Y. W., Lee, J. B. and Ryu, C. K., " CO_2 Reaction Characteristics of Dry Regenerable Sorbents in Fluidized Reactors," 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada(2004).
- Liang, Y., Harrison, D. P., Gupta, R. P., Green, D. A. and McMichael, W. J., "Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-Based Sorbents," *Energy& Fuels*, **18**(2), 569-575(2004).
- Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, U.S.A(1991).
- Seo, Y. and Lee, H., "Phase Behavior and Structure Identification of the Mixed Chlorinated Hydrocarbon Clathrate Hydrates," *J. Phys. Chem. B*, **106**(37), 9668-9673(2002).

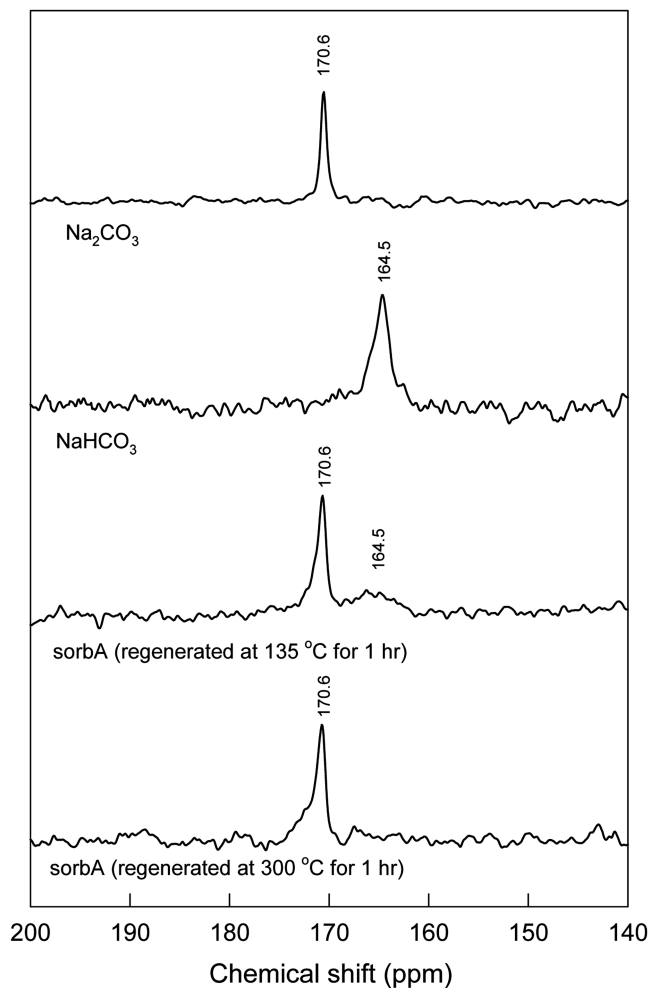


Fig. 8. ^{13}C NMR spectra of sorbents (regeneration). Regeneration occurred in N_2 flowing at 3.0 L/min after carbonation was carried out for 1 hr at reaction temperature of 50 °C with H_2O pretreatment for 30 min.