

연소 후 CO₂ 포집을 위한 흡수제의 재생반응에 의한 성능 해석

길태형^{1,2} · 이동호¹ · 조성호¹ · 이창근¹ · 박영성² · 류호정^{1†}

¹한국에너지기술연구원, ²대전대학교 환경공학과

Performance Analysis of Absorbent for Post-combustion CO₂ Capture by Regeneration

TAEHYOUNG KIL^{1,2}, DONGHO LEE¹, SUNGHO JO¹, CHANGKEUN YI¹, YEONGSEONG PARK², HOJUNG RYU^{1†}

¹Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 34129, Korea

²Department of Environmental Engineering, Daejeon University, Daejeon, 34520, Korea

Abstract >> Performance of absorbent for post-combustion CO₂ capture was measured and discussed. Fully saturated fresh absorbent (P2-15F) and absorbents sampled from absorption and regeneration reactor of continuous CO₂ capture process, P2-15A, P2-15R, respectively, were used as representative absorbents. Small scale fluidized bed reactor (0.05 m I.D., 0.8 m high) which can measure exhaust gas concentration and weight change simultaneously was used to analyze regeneration characteristics for those absorbents. Exhausted moles of CO₂ and H₂O were measured with increasing temperature. H₂O/CO ratio and working capacity were determined and discussed to confirm reason of reactivity decay after continuous operation. Moreover, possibility of side reaction was checked based on the H₂O/CO₂ mole ratio. Finally, suitable regeneration temperature range was confirmed based on the trend of working capacity with temperature.

Key words : CO₂ capture using dry sorbent(건식 CO₂ 포집), CO₂ absorbent(CO₂ 흡수제), Regeneration(재생), Working capacity(동적흡수능), Regeneration temperature(재생온도)

1. 서 론

이산화탄소 포집/저장기술은 이산화탄소를 포집(capture)하여 이를 대기로 방출 시키지 않고 처리하는 방법인 격리(sequestration) 또는 저장(storage)하는 기술을 총칭하는 것으로, 일반적으로 CCS (Carbon Capture and Storage)라는 용어가 사용되고 있다. CCS는 화석연료를 지속적으로 사용하면서 온실가스 농

도를 안정화하는 일련의 방법 중의 하나가 될 것이다. 이산화탄소 포집/저장 기술은 총 감축비용을 줄이고, 온실가스배출 저감을 달성하는 데에 다양성을 주는 잠재력을 갖고 있다¹⁾.

이산화탄소 포집/저장 기술은 크게 1) 포집 기술, 2) 압축 기술, 3) 수송 기술, 4) 저장 기술 등으로 나눌 수 있으며, 이 중 가장 비용이 높은 공정은 포집 기술로서 저비용 고효율 포집기술의 개발이 전체 이산화탄소 포집/저장 기술의 경제성을 결정짓는 중요한 인자가 될 수 있다. 이산화탄소 포집 기술은 1) 연소 후(post-combustion) 포집기술, 2) 순 산소 연소(oxy-fuel

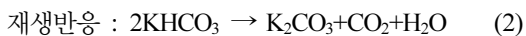
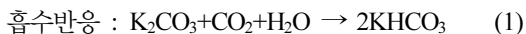
[†]Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

Received : 2015.12.23 in revised form : 2016.1.21 Accepted : 2016.2.28

Copyright © 2016 KHNES

combustion) 기술 및 3) 연소 전(pre-combustion) 포집기술로 나눌 수 있다. 연소 전, 연소 중, 연소 후 포집기술 중에서 연소 후 포집기술은 현재 설치되어 있는 화력발전소에 직접적으로 적용 가능하므로 단기간 내에 이산화탄소 포집이 필요할 경우 우선적으로 고려될 수 있는 기술이다²⁾.

연소 후 포집기술 중에서 건식 흡수법은 습식용액 대신에 고체입자를 이용하여 이산화탄소를 흡수하고 다른 반응기에서 배출하여 원래의 고체입자로 재생하는 시스템이다. 일반적으로 고체입자로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 아민담지흡수제가 이용되고 있으며 고체와 기체간의 접촉이 용이하도록 유동층 또는 이동층 공정을 주로 사용한다. 기존의 습식 흡수제와 달리 폐수가 발생되지 않고, 2차 오염이 없으며, 부식문제가 적은 장점이 있으며³⁾ 상대적으로 기존에 사용되던 흡수제에 비해 이산화탄소 흡수능이 높고 재생공정에서의 에너지 소모를 줄일 수 있을 것으로 기대되고 있다. 아직까지는 상용화 기술로 정립되지 않은 상태이지만, 포집비용을 줄일 수 있는 혁신기술로 인식되고 있다⁴⁾. 건식 흡수제를 사용하는 이산화탄소 회수 기술은 이산화탄소를 흡수하는 흡수반응과 흡수한 흡수제가 이동하여 이산화탄소를 배출하고 본래의 흡수제의 형태로 재생되는 재생반응으로 이루어져 있다. K-계열의 건식 흡수제를 사용하는 경우 흡수반응과 재생반응에서 일어나는 대표적인 반응은 다음의 식 (1) 및 (2)와 같다⁵⁻⁸⁾.



현재 한국에서는 10 MW급 건식 CO₂ 포집 공정이 건설 완료되어 장기 실증운전을 수행하고 있으며⁹⁾ K-계열의 흡수제가 사용되고 있다. K₂CO₃ 흡수제의 CO₂ 흡수능력에 대한 기초적인 해석은 기존 연구¹⁰⁻¹²⁾

에서 자세하게 다루어진 바 있으며 K₂CO₃ 흡수제의 성능에 미치는 SO_x의 영향에 대해서도 보고된 바 있다¹³⁾.

한편, 현재 국내에서 수행되고 있는 10 MW 급 연소 후 건식 CO₂ 포집 플랜트의 운전과정에서 이론과는 다른 현상이 발견되었으며 이에 대한 실험적인 해석과 분석이 필요하다.

먼저 열중량분석기를 이용하여 초기 흡수제에 대해 측정된 초기 CO₂ 흡수제의 흡수능력(0.1~0.2kg-CO₂/kg-sorbent)⁸⁻¹¹⁾에 비해 실제 공정에서 연속운전 시 흡수제의 이용률이 낮게(0.03~0.06kg-CO₂/kg-sorbent) 유지되었다. 이와 같은 현상이 발생하는 원인으로는 1) 흡수반응기에서 흡수제의 CO₂ 흡수반응이 원활하게 일어나지 않은 경우, 2) 재생반응기에서 흡수제의 재생이 원활하게 일어나지 않은 경우, 3) 흡수 또는 재생반응 과정에서 식 (1) 및 (2)와는 다른 새로운 반응이 일어날 수 있는 물질로 변화되어 흡수제의 반응성이 저하되는 경우, 4) 연소배가스와 함께 주입되는 SO_x 성분에 의해 흡수제가 피독 되어 성능이 저하되는 경우 등을 고려할 수 있다. 또한 K-계열 CO₂ 흡수제의 반응식으로 식 (1)과 같이 1몰의 CO₂를 흡수하기 위해 1몰의 물이 필요한 반응을 고려하고 있으나 실제 연속운전 실험결과 주입되는 CO₂에 비해 과량의 H₂O를 주입할 경우 흡수효율이 상승하는 결과가 나타났다. 이와 같은 결과는 이론적으로 고려하고 있는 식 (1)의 반응식과는 다른 새로운 현상이 일어나는 것을 의미하며 전체 공정의 물질수지 및 열수지 해석과 공정의 경제성 평가를 위해서는 CO₂ 흡수제의 적정 H₂O/CO₂ 몰 비에 대한 해석이 필요하다. 마지막으로 10 MW 급 연소 후 건식 CO₂ 포집 플랜트의 경제성을 향상시키기 위해서는 재생반응에 소요되는 에너지를 최소화하는 것이 필요하며, 이를 위해서는 가능한 낮은 온도에서 재생반응이 이루어져야 한다. 재생반응온도가 감소하면 흡수-재생 반응기 사이의 온도차이가 감소될 수 있으므로 흡수반응 후

재생반응온도까지 온도를 상승시키기 위한 현열 필요량을 감소시킬 수 있다. 따라서 CO₂ 흡수제의 반응성에는 영향을 미치지 않고, 흡수제의 이용률이 저하되지 않는 가장 낮은 재생반응온도를 찾는 것이 중요하다.

이와 같은 현상에 대한 해석을 위해서는 초기 흡수제와 연속운전 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제 및 재생반응기에서 채취한 흡수제에 대한 비교 분석이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 CO₂ 흡수-재생 연속운전 실험 장치에서 52시간 동안의 흡수-재생 연속운전을 수행한 흡수반응 후 및 재생반응 후 흡수제를 채취하여 준비하였으며 실험에 사용하기 전 초기 흡수제를 함께 준비하여 추가적인 재생반응에 의해 초기, 흡수 후 및 재생 후 흡수제의 반응성을 해석하고자 하였다.

2. 실험

2.1 CO₂ 흡수제

본 연구에서는 한전전력연구원에서 대량으로 제조하여 공급된 P2-15 흡수제를 사용하였다. P2-15 흡수제의 K₂CO₃ 함량은 35 wt.%(이론적 CO₂ 흡수능력은 2.53 gmol-CO₂/kg sorbent)이며, 입자크기는 31~210 μm 범위이고 벌크밀도는 969 kg/m³으로 측정되었다.

Table 1에는 본 연구에 사용된 세 가지 P2-15 흡수

제의 전처리 방법 및 앞으로의 표시방법을 요약하여 나타내었다. CO₂ 흡수반응 실험 장치를 사용하여 더 이상 CO₂를 흡수하지 않을 때 까지 파과실험을 수행하였으며 이 흡수제는 초기 흡수제의 최대 CO₂ 흡수 능력까지 강제적으로 CO₂를 흡수한 시료로 고려하였으며 흡수제의 이름에 “fully saturated sorbent”를 의미하는 “F”를 추가하여 P2-15F로 표시하였다.

CO₂ 파과실험은 내경 0.05 m, 높이 0.8 m의 석영(quartz) 반응기에서 수행하였으며 반응기에 흡수제를 투입하고 70°C에서 CO₂ 0.3 NI/min, N₂ 2.3 NI/min을 주입하였고 bubbler를 이용하여 수분을 주입하였다. 이 때 CO₂ 농도는 11%, H₂O 농도는 12.18%였다. 흡수제의 파과를 확인하기 위해 온라인 기체분석기를 사용하여 실시간으로 CO₂ 농도를 측정하였으며 배출되는 CO₂ 농도가 증가한 후 11%를 유지할 때 흡수제가 파과된 것으로 고려하여 실험을 종료하였다.

P2-15 초기 흡수제를 사용하여 50 Nm³/hr급 CO₂ 흡수-재생 연속운전 실험 장치에서 52시간 동안의 연속운전을 수행하였으며, 연속운전 후 흡수반응기 후단의 사이클론과 재생반응기 하부 흡수제 냉각기에서 흡수제를 채취하여 각각 흡수반응 후의 대표시료, 재생반응 후의 대표시료로 준비하였다. 흡수반응 후의 시료는 absorption을 의미하는 “A”를 추가하여 P2-15A로 표시하였으며 재생반응후의 시료는 regeneration을 의미하는 “R”을 추가하여 P2-15R로 표시하였다.

흡수-재생 연속운전 실험장치의 흡수반응기로는 CO₂ 14.2%, H₂O 26.4% (N₂ balance)의 기체를 주입하였으며 재생반응기로는 N₂를 주입하였다. 흡수반응기의 온도는 82.5°C, 재생반응기의 온도는 200°C로 유지되었으며 두 반응기 사이의 고체순환속도는 116 kg/hr였다. 흡수-재생 연속운전 동안 흡수반응기의 CO₂ 포집효율은 86.4%였으며 재생반응기의 재생효율은 100%였다.

Table 1 Summary of prepared CO₂ absorbents

Initial CO ₂ absorbent	Pre-treatment	Notation
P2-15	- CO ₂ absorption breakthrough test	P2-15F
	- Continuous CO ₂ absorption and regeneration test - Sampled from absorption reactor	P2-15A
	- Continuous CO ₂ absorption and regeneration test - Sampled from regeneration reactor	P2-15R

2.2 실험장치 및 실험방법

Fig. 1에는 본 연구에서 CO₂ 흡수제의 온도별 재생 반응 실험에 사용된 고온 유동층 반응기의 개략도를 나타내었다. 전체 실험장치는 기포유동층 형태의 주 반응기, 반응기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체 주입장치, 반응기 내부 온도제어를 위한 매물식 전기히터 및 온도조절기, 반응기 내부온도 측정을 위한 열전대(thermocouple, K-type)와 온도표시기, 반응기 내부의 압력 측정을 위한 차압형 압력 변환기와 압력표시기, 무게감량 측정을 위한 전자저울, 전기히터에 닿지 않고 반응기를 저울위에 세울 수 있는 지지대(tripod) 및 전체 반응기의 제어 및 데이터 수집을 위한 PLC 및 PC 등으로 구성되어 있다.

기포유동층 형태의 주 반응기는 내경 0.05 m, 총 높이가 0.8 m의 SUS310S로 제작하였으며, 유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계를 통해 반응기 하부에서 0.005 m 높이에 삽입된 기체분사관(sparger)을 통해 주입하였다. 유동화 기체로는 질소를 사용하였다. 반응기 바닥을 기준으로 상부방향으로 0.05 m와 0.65 m에 위치한 압력탭을 이용하여 유동층 내

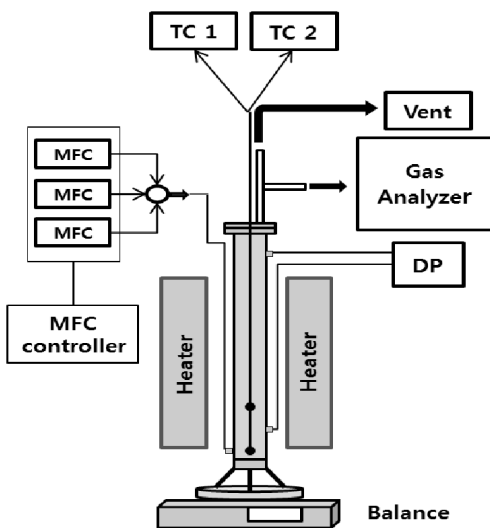


Fig. 1 Schematic of high temperature fluidized bed reactor

부의 차압을 측정하였다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부로부터 열전대(K-type)를 삽입하여 반응기 바닥으로부터 높이 0.1, 0.5 m의 두 지점에서 측정하였다. 전기히터는 최대 950°C까지 승온 시킬 수 있도록 설계 되었으며, 온도제어는 반응기 내부 2곳과 히터 외부온도 중 선택하여 운전할 수 있다. 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 온라인 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advaned Optima)를 사용하였으며 CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂, NO의 농도를 실시간으로 측정 및 기록하였다. 반응기의 온도, 무게변화량, 기체 유량, 차압 및 기체 분석기에서 분석되는 각 기체성분의 농도 값은 PLC를 거쳐 실시간으로 PC에 저장되었다.

Table 1에 나타낸 세 가지 흡수제에 대해 고온 유동층 반응기에서 반응온도를 변화시켜가면서 추가적인 재생반응을 수행하였다. 유동화 기체로는 불활성 기체인 질소를 2 NL/min의 유량으로 주입하였다. 반응기에 질소를 주입하기 위하여 질소 실린더와 MFC를 연결하였으며 MFC 후단은 1/4 inch SUS316 재질의 배관라인을 연결하였고, 반응기와 연결되기 전 0.5 m 구간은 무게감량 측정과정에서 발생할 수 있는 외부 진동을 최소화하기 위해 Tygon tube를 사용하여 연결하였다. 먼저 입자 500 g을 반응기에 장입한 후 투입구 부분에 개스킷과 플랜지를 체결하여 반응기 내부와 외부의 기체 누설을 완전히 차단하였다. 반응기를 지지대(tripod)에 설치한 후 지지대를 전자저울위에 설치하여 반응기가 전기히터 내부에 닿지 않으면서 실험 과정 동안에 반응기와 내부의 고체무게를 합한 무게가 연속적으로 저울에 의해 측정되도록 하였다. 반응온도는 상온부터 120, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650°C로 증가시켰으며 각 온도구간에서 기체 분석기에서 측정된 CO₂가 증가한 후 감소하여 더 이상 CO₂가 검출되지 않으며 전자저울에서 측정된 무게가 감소한 후 더 이상 변화가 없을 때를 각 온도구간의 반응 종료 시점으로 고려하였다. 각 온도구간에서 반응이 종료되

면 다음 온도구간으로 온도를 상승시키면서 최종 온도 650°C까지 반복적으로 재생반응을 수행하였다. Table 2에는 고온 유동층 반응기를 이용한 흡수제의 재생실험 조건을 요약하여 나타내었다.

2.3 재생실험 결과 해석 방법

Fig. 2에는 P2-15F 흡수제(초기 흡수제에 대해 CO₂ 흡수반응 실험 장치를 이용하여 파과실험을 마친 후의 흡수제)에 대해 고온 유동층 반응기에서 재생실험을 수행한 경우 시간에 따른 온도의 변화를 나타내었으며 Fig. 3에는 대표적으로 Fig. 2에 표시한 Zone I과 Zone II에 대해 시간변화에 따라 기체 분석기에서 측정된 CO₂ 농도(Fig. 3(a), (c))와 무게변화(Fig. 3(b), (d))를 확대하여 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 단계적으로 온도를 상승시킬 수 있었으며

Table 2 Summary of operating conditions and variables for CO₂ regeneration experiment

Item	conditions and variables
CO ₂ absorbent	P2-15F, P2-15A, P2-15R
Solid weight [g]	500
Pressure [bar]	Ambient pressure
Temperature [°C]	120, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650
Column diameter [m]	0.05
Fluidization gas	N ₂
N ₂ flow rate [Nl/min]	2

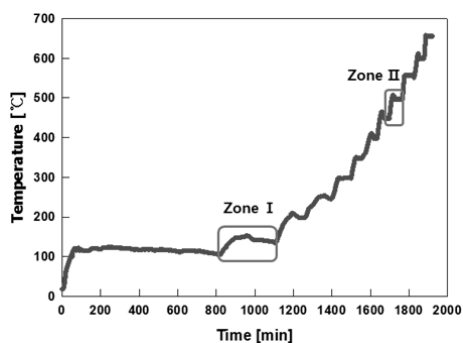


Fig. 2 Trend of bed temperature during regeneration of P2-15F absorbent

Fig. 3에 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따라 온도가 증가하면서 흡수제에 포함되어 있는 CO₂가 배출되어 기체 분석기에서 측정된 CO₂ 농도가 증가한 후, 그 온도에서 더 이상 재생반응이 일어나지 않으면 CO₂ 농도가 감소하여 0에 접근하는 경향을 나타내었다. 또한 입자 무게의 경우 재생반응에 의해 CO₂와 H₂O가 배출되어 시간이 경과함에 따라 감소한 후 일정해지는 경향을 나타내었다. 이와 같이 CO₂가 더 이상 배출되지 않고 입자의 무게변화가 없는 상태가 되면 해당 온도구간에서 재생반응이 종료된 것으로 고려하였으며 다음 단계로 온도를 상승하였다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 해당 온도구간에서 시

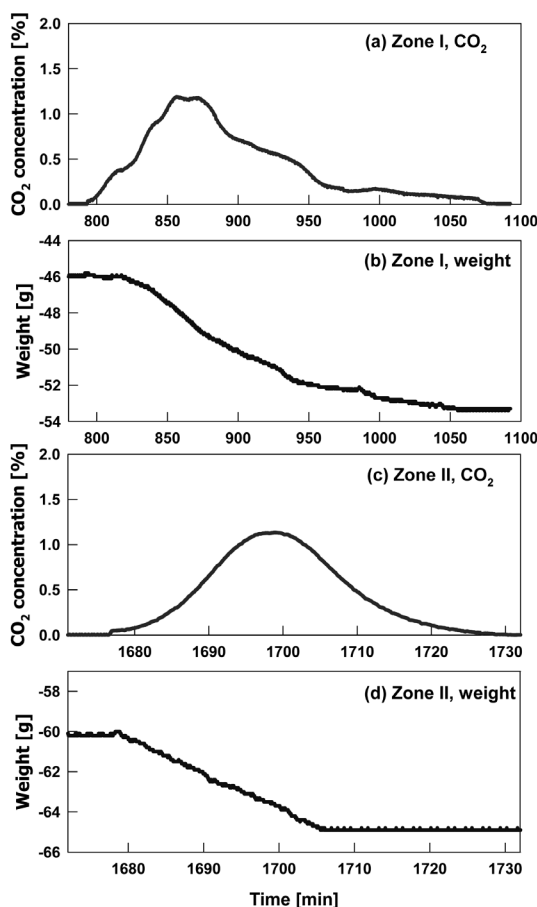


Fig. 3 Profile of CO₂ concentration and weight within Zone I (120~150°C) and Zone II (450~500°C)

간에 따라 측정된 CO₂ 농도를 알고 있고 주입되는 기체유량(질소 2 NL/min)을 알고 있으므로 이를 기준으로 물질수지를 해석하여 단위시간당 배출되는 CO₂ 유량을 계산할 수 있었으며 이를 적분하여 해당 온도구간에서 배출되는 총 CO₂ 몰수를 계산하였다. 한편, 해당 온도구간에서 입자의 무게가 감소하는 이유는 흡수제의 재생반응에 의해 CO₂와 H₂O가 배출되기 때문이며 CO₂ 농도 분석에 의해 배출되는 CO₂ 몰수를 알고 있으므로 총 무게변화량에서 CO₂의 무게를 제외한 값을 H₂O의 배출무게로 판단하였으며 이를 바탕으로 해당 온도구간에서 배출되는 H₂O 몰수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에는 P2-15F 흡수제(초기 흡수제에 대해 CO₂ 흡수반응 실험 장치를 이용하여 파과실험을 마친 후의 흡수제)에 대해 상온부터 온도를 상승시키면서 재생반응을 수행한 결과를 나타내었다. 그림에서 x축은 재생반응의 온도구간을 의미하며, y축은 해당 온도구간까지 단위 무게(1 kg)의 시료에서 배출된 CO₂의 누적 몰수를 표시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 배출되는 누적 CO₂가 증가

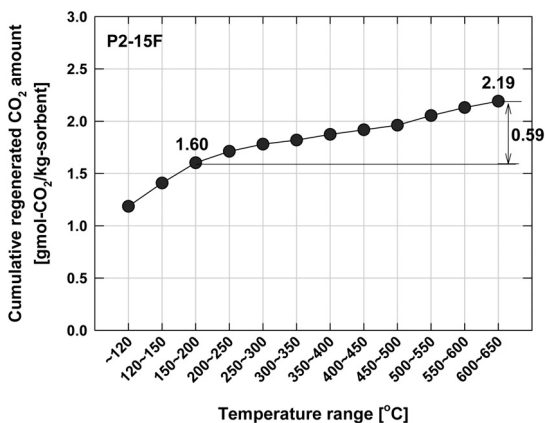


Fig. 4 Trend of cumulative regenerated CO₂ amount during successive regeneration with increasing temperature for P2-15F absorbent

하는 경향을 나타내었으며 최종적으로 배출된 누적 CO₂ 몰수는 2.19 gmol-CO₂/kg-sorbent로 나타났다. 즉, 650°C까지 온도를 상승시키면서 재생반응을 수행하였을 때 CO₂ 흡수제에 포함된 CO₂가 모두 배출되는 것으로 가정하면 초기 P2-15 흡수제의 최대 CO₂ 흡수 능력은 2.19 gmol-CO₂/kg-sorbent임을 알 수 있었다.

한편, 실제 CO₂ 흡수-재생 연속운전 조건에서 재생반응기는 200°C에서 조업되므로, Fig. 4에 나타난 바와 같이 초기 흡수제가 CO₂를 흡수한 후 200°C까지 온도를 상승시키면서 재생반응을 수행할 경우, 누적 CO₂ 배출량은 1.60 gmol-CO₂/kg-sorbent로 나타났다. 결과적으로 초기 흡수제의 경우, 초기에 흡수제 1 kg 당 2.19 gmol의 CO₂를 흡수할 수 있으나, 재생반응을 200°C에서 수행할 경우 초기에 흡수한 CO₂를 모두 배출할 수 없으며, 일부(2.19-1.60=0.59 gmol-CO₂/kg-sorbent)의 CO₂는 재생되지 않고 흡수제 내부에 남아있는 것으로 사료되었다. 이와 같은 결과는 초기 CO₂ 흡수제의 경우에도 200°C에서 재생반응을 수행할 경우 흡수제의 CO₂ 흡수능을 모두 사용할 수 없다는 것을 나타내고 있다. 한편, 재생반응의 온도구간이 증가함에 따라 초기에는 누적 CO₂ 배출량의 증가 기울기가 크게 나타났으나 200~250°C 온도구간 이후에는 증가 기울기가 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 5에는 연속운전 실험 장치에서 CO₂ 흡수-재생 연속반응을 거친 후 흡수반응기 사이클론에서 채취된 흡수제(P2-15A)에 대해 동일한 재생반응실험을 수행한 결과를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 P2-15F 흡수제와 마찬가지로 온도구간이 증가함에 따라 누적 CO₂ 배출량이 증가하는 경향을 나타내었으며 초기에는 누적 CO₂ 배출량의 증가 기울기가 크게 나타났으나 200°C 이후의 온도구간에서는 증가 기울기가 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 5에 나타난 흡수반응 후 흡수제의 경우를 보다 세밀하게 고려하면, 650°C까지 재생반응을 수행하였을 경우 배출되는 최종 누적 CO₂ 몰수를 바탕으로 이 흡수제

의 최대 CO₂ 흡수 능력을 평가할 수 있으며 이 값은 1.56 gmol-CO₂/kg-sorbent로 나타났다. 한편, 이 흡수제를 200°C에서 재생할 경우 배출할 수 있는 최대 CO₂량은 0.98 gmol-CO₂/kg-sorbent로 나타났으며, 재생할 수 없는 CO₂량은 0.58 gmol-CO₂/kg-sorbent (=1.56-0.98)로 나타났다.

Fig. 4와 5를 비교하면 P2-15F와 P2-15A 흡수제 모두 200°C에서 재생할 경우 완전한 재생반응이 일어나지 않았으며 재생되지 않는 CO₂량이 유사하게 나타났다(P2-15F=0.59, P2-15A=0.58 gmol-CO₂/kg-sorbent). 결과적으로 초기 흡수제와 연속반응을 거친 흡수제 모두 200°C에서 재생반응을 수행한 경우 흡수제에 포함된 일부 CO₂는 완전히 재생되지 못하고 흡수제에 포함된 채 흡수-재생 반응기 사이를 순환하는 것으로 나타났다. 또한, 모든 온도구간에서 초기 흡수제(P2-15F)에 비해 CO₂ 흡수-재생 연속반응을 거친 후 흡수반응기에서 채취된 흡수제(P2-15A)의 경우 재생반응 동안 배출되는 누적 CO₂몰수가 낮게 나타났으며, 이로 미루어 흡수반응 과정에서 흡수하는 CO₂의 양이 초기 흡수제에 비해 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 650°C까지 온도를 상승시키는 경우에도 배출된 누적 CO₂는 1.56 gmol-CO₂/kg-sorbent로 나타나 초기 흡수제에 비해 흡수제가 재생반응 동안 배

출하는 CO₂량이 감소하는 경향을 나타내었다.

이와 같이 초기 흡수제에 비해 흡수반응 후 흡수제의 재생반응 과정에서 배출되는 CO₂누적 몰수가 감소하는(CO₂ 흡수능이 감소하는) 원인으로는 1) 흡수반응기에서 흡수제의 CO₂ 흡수반응이 원활하게 일어나지 않은 경우, 2) 재생반응기에서 흡수제의 재생이 원활하게 일어나지 않은 경우, 3) 흡수 또는 재생반응 과정에서 K₂CO₃와 KHCO₃로 변화되는 반응 이외에 새로운 반응이 일어나는 경우, 4) 연소배가스와 함께 주입되는 SO_x 성분에 의해 흡수제가 피독되어 성능이 저하되는 경우 등을 고려할 수 있다.

한편, 본 연구에서 CO₂ 흡수-재생 연속운전 실험 장치의 운전 과정에서 흡수반응기에 주입되는 기체는 SO_x가 포함되지 않은 CO₂와 H₂O 혼합 모사가스(N₂ balance)이므로 SO_x의 영향을 무시할 수 있으며, 이와 같은 경우에도 흡수반응 후 흡수제의 CO₂ 흡수능력이 감소하는 것으로 미루어 SO_x 성분에 의한 피독의 영향은 무시할 수 있었다. 결과적으로 흡수반응 후 흡수제의 CO₂ 흡수능이 감소하는 이유로는 가정 1)~3)까지를 고려할 수 있으며, 이에 대해 추가적으로 해석하고자 재생반응을 거친 후 흡수제에 대해서도 재생반응을 수행하여 반응성 변화를 해석하였다.

Fig. 6에는 연속운전 실험 장치에서 CO₂ 흡수제

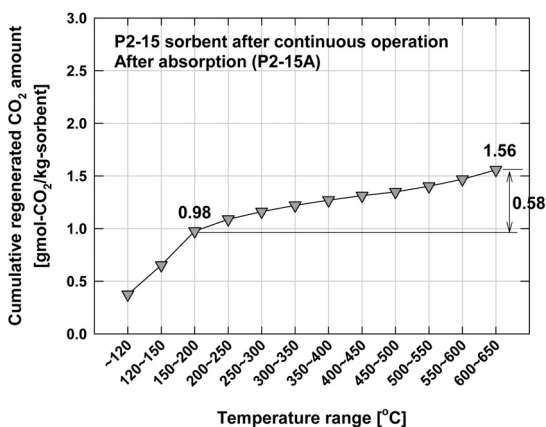


Fig. 5 Trend of cumulative regenerated CO₂ amount during successive regeneration with increasing temperature for P2-15A absorbent

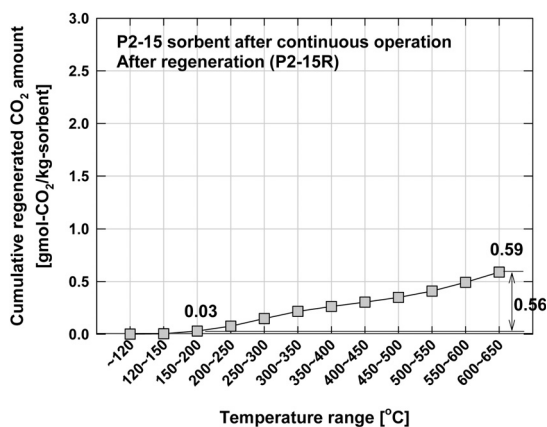


Fig. 6 Trend of cumulative regenerated CO₂ amount during successive regeneration with increasing temperature for P2-15R absorbent

생 연속반응을 거친 후 재생반응기 하부 흡수제 냉각기에서 채취된 흡수제(P2-15R)에 대해 동일한 재생반응실험을 수행한 결과를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 연속운전 장치의 재생반응 온도조건인 200°C까지는 배출되는 CO₂가 매우 적게 나타났으나 200°C 이상의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 누적 CO₂ 배출 몰수가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 연속운전 장치에서 재생반응을 마친 CO₂ 흡수제(P2-15R)에 대해 200°C까지의 추가적인 재생반응 과정에서 배출되는 CO₂가 매우 낮게 나타난 것으로 미루어 200°C에서 조업되는 연속운전 실험장치의 재생반응 과정동안 배출될 수 있는 대부분의 CO₂는 배출된 것으로 사료되었다. 즉, 연속운전 실험 장치에서 재생반응은 충분히 일어난 것으로 평가할 수 있었다. 한편, 200°C 이상의 온도구간에서 추가적인 재생반응 동안 CO₂ 누적 배출 몰수가 증가하는 경향은 연속운전 실험장치의 재생반응온도 이상에서도 CO₂가 배출될 수 있으며, 이로 미루어 연속운전 실험장치의 재생반응을 200°C 부근에서 수행할 경우, 흡수제에 흡수된 CO₂를 모두 재생하지 못하며 일부 CO₂는 재생반응을 거친 후에도 흡수제에 남아있게 되며 이로 인해 흡수반응기로 이동한 후 흡수반응기에서 흡수할 수 있는 CO₂의 양이 감소할 수 있다는 것을 의미한다. Fig. 6에서 재생반응 후 흡수제(P2-15R)에 대해 200°C까지의 추가적인 재생반응 동안 배출된 CO₂는 0.03 gmol-CO₂/kg-sorbent였으며 650°C까지의 재생반응 동안 배출된 CO₂는 0.59 gmol-CO₂/kg-sorbent로 나타나 200~650°C 구간에서 배출되는 CO₂, 즉 연속운전 실험 장치에서 재생할 수 없는 CO₂ 양은 0.56 gmol-CO₂/kg-sorbent로 계산되었다.

Fig. 4부터 6까지를 함께 고려하면, 초기 흡수제(P2-15F), 연속반응 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제(P2-15A) 및 연속반응 후 재생반응기에서 채취한 흡수제(P2-15R) 모두 0.56~0.59 gmol-CO₂/kg-sorbent에 해당하는 CO₂는 200°C의 재생온도에서는 재생할

수 없었으며 흡수제에 포함된 채 흡수-재생 반응기 사이를 순환하는 것으로 나타났다. 한편, Fig. 6에 나타난 바와 같이 재생반응 후 채취한 흡수제에 대해 충분한 시간 동안 연속운전 실험장치의 재생온도와 동일한 온도인 200°C에서 재생반응을 수행한 결과 CO₂ 배출량이 매우 낮게 나타난 것으로 미루어 연속운전 장치에서 재생반응은 충분히 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 결과적으로 초기 흡수제에 비해 감소한 원인 중 연속운전 실험 장치에서 재생반응이 충분하게 일어나지 않은 경우는 제외할 수 있었으며 결과적으로 연속운전 실험 장치에서 흡수반응이 충분하게 일어나지 않는 경우와 흡수 또는 재생반응 과정에서 K₂CO₃와 KHCO₃로 변화되는 반응 이외에 새로운 반응이 일어나는 경우를 의심할 수 있다.

Fig. 7에는 P2-15F, P2-15A, P2-15R 흡수제 각각에 대해 Fig. 4부터 Fig. 6까지에 나타난 추가적인 재생반응 동안 배출되는 누적 H₂O 몰수를 비교하여 나타내었다. 그림에서 x축은 상승시킨 온도구간을 의미하며, y축은 해당 온도구간까지 단위 무게(1 kg)의 시료에서 배출된 H₂O의 누적 몰수를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 초기 흡수제(P2-15F)의 경우 120°C까지의 온도구간에서 대부분의 H₂O를 배출하였으며 200°C까지 배출되는 누적 H₂O 몰수가 다소

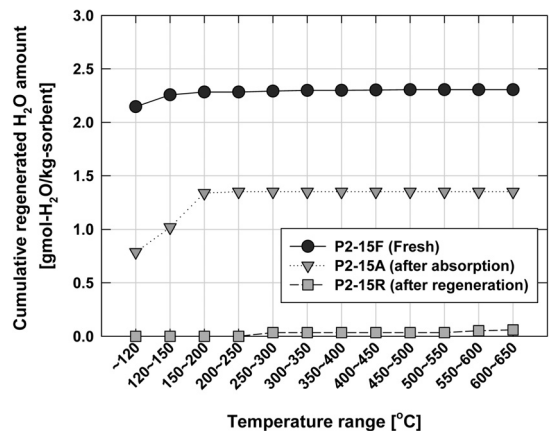


Fig. 7 Trend of cumulative regenerated H₂O amount during successive regeneration with increasing temperature for P2-15F, P2-15A, and P2-15R absorbents

증가한 후 그 이상의 온도에서는 더 이상 증가하지 않는 경향을 나타내었다. 결과적으로 온도가 증가함에 따라 낮은 온도에서 H₂O를 쉽게 배출한 후 200°C 이전에 대부분의 H₂O가 배출되는 것으로 나타났다.

한편 연속운전 실험 장치에서 흡수반응을 거친 흡수제(P2-15A)의 경우, 200°C까지 누적 배출 H₂O 몰수가 직선적으로 증가한 후 200°C 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 경향을 나타내었다.

결과적으로 초기 흡수제가 120°C까지의 온도범위에서 대부분의 H₂O가 배출되는 것에 비해 연속운전 실험 후 흡수반응을 마친 흡수제의 경우 H₂O가 더 높은 온도에서 배출되는 것으로 나타났다. 이와 같은 경향으로 미루어 흡수 재생 연속운전 과정에서 흡수제의 성상이 변화되었으며 초기 흡수제에 비해 연속운전 후 흡수제의 경우 흡수제에서 H₂O를 제거하기 위해 더 높은 온도(더 많은 에너지)가 필요하며, 초기 흡수제에 비해 흡수제에 포함된 성분과 H₂O와의 결합이 더 강한 새로운 물질이 생성되었음을 유추할 수 있었다.

초기 흡수제(P2-15F)와 연속운전 실험 장치에서 흡수반응을 거친 흡수제(P2-15A)의 누적 H₂O 배출량을 비교하면 연속운전 후 흡수제의 누적 H₂O 배출량이 적게 나타났는데, 이는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타난 바와 같이 연속운전 후 흡수제의 CO₂ 흡수량이 적기 때문에 배출되는 H₂O의 양도 적은 것으로 사료되었다.

Fig. 8에는 초기 흡수제(P2-15F)와 연속운전 실험 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제(P2-15A)에 대해 Fig. 4부터 6에 나타난 누적 CO₂ 배출량과 Fig. 7에 나타난 누적 H₂O 배출량을 기준으로 계산한 누적 H₂O/CO₂ 몰 비의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 두 가지 흡수제 모두 추가적인 재생반응의 온도구간이 증가함에 따라 누적 H₂O/CO₂ 몰 비가 감소하는 경향을 나타내었으며 650°C까지 재생반응을 수행할 경우(즉, 흡수제에 포함된 CO₂와 H₂O를 대부분 배출한 경우), H₂O/CO₂ 몰 비가 1에 접근하

는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 K-계열 CO₂ 흡수제의 일반적인 흡수반응식인 식 (1)에 나타난 H₂O와 CO₂의 몰 비가 1인 것과 유사하다. 한편, 연속운전 실험장치의 재생반응온도 범위인 200°C 구간까지를 고려하면 초기 흡수제(P2-15F)와 연속운전 실험 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제(P2-15A) 모두 1보다 높은 값(P2-15F = 1.43, P2-15A = 1.37)을 나타내어 1 몰의 CO₂를 흡수하기 위해 필요한 H₂O 몰수가 식 (1)에 비해 높은 것으로 나타났다. 결과적으로 200°C에서 재생반응을 수행할 경우, 충분한 CO₂ 흡수를 위해서는 양론적으로 필요한 H₂O/CO₂ 비인 1 보다 더 많은 양의 H₂O를 주입해야 하는 것으로 나타났으며 식 (1) 이외의 다른 반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4부터 Fig. 6에 나타난 초기 흡수제(P2-15F), 연속운전 실험 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제(P2-15A) 및 재생반응기에서 채취한 흡수제(P2-15R)에 대한 추가적인 재생반응에서 배출되는 누적 CO₂ 몰수의 정량적인 분석을 위해 (단위 무게의 CO₂ 흡수제 당 누적 CO₂ 몰수)를 (단위 무게의 CO₂ 흡수제 당 누적 CO₂ 흡수능)으로 환산하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 x축은 상승시킨 온도구간을 의미하고, y축은 해당 온도구간까지의 누적 CO₂ 흡수능을

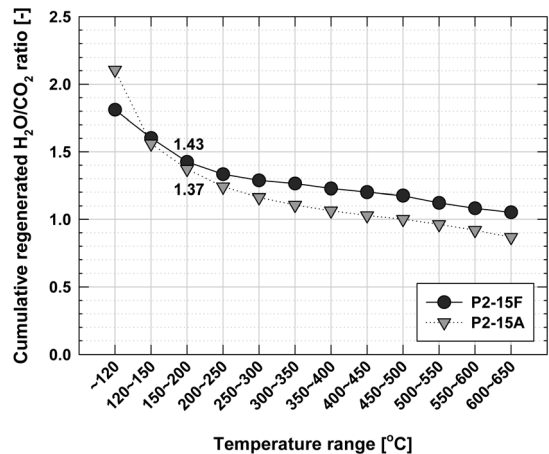


Fig. 8 Comparison of cumulative regenerated H₂O/CO₂ ratio during successive regeneration with increasing temperature

나타내며 단위 무게의 흡수제가 흡수할 수 있는 CO₂의 무게를 의미한다. 누적 CO₂ 흡수능은 Fig. 4부터 Fig. 6에 나타난 CO₂ 몰수를 CO₂ 무게로 환산한 값이다. 그림에 나타난 바와 같이 누적 CO₂ 배출 몰수의 경향과 마찬가지로 초기 흡수제(P2-15F) 및 연속운전 실험 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제(P2-15A) 모두 온도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능이 증가하는 경향을 나타내었으며 200°C 구간까지는 온도 증가에 따른 CO₂ 흡수능의 증가경향이 크게 나타났으나 250°C 이후부터는 증가경향이 둔화되는 경향을 나타내었다.

Fig. 9에는 연속운전 실험장치의 재생반응 온도인 200°C까지의 온도구간에 대해 각 시료의 누적 CO₂ 흡수능을 숫자로 표시하였으며, 이 값을 Fig. 10에 bar chart로 표시하였다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 초기 흡수제(P2-15F)를 200°C까지 재생시킬 경우 CO₂ 흡수능은 0.071 kg-CO₂/kg-sorbent이며 연속운전 과정에서 흡수제의 반응성 저하가 없고, 흡수반응이 충분히 일어나며, 재생반응도 충분히 일어나는 경우에 최대 이용할 수 있는 흡수제의 최대 흡수능(maximum capacity 1)을 의미한다.

연속반응 실험 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제(P2-15A)의 경우 CO₂ 흡수능은 0.043 kg-CO₂/kg-sorbent

을 나타내었으며 초기 흡수제(P2-15F)에 비해 작은 값을 나타내었으며 이 값은 주어진 흡수반응 조건에서 재생반응이 충분히 일어나는 경우에 최대 이용할 수 있는 흡수제의 최대 흡수능(maximum capacity 2)을 의미한다.

연속반응 실험 후 재생반응기에서 채취한 흡수제(P2-15R)의 경우 CO₂ 흡수능은 0.001 kg-CO₂/kg-sorbent을 나타내었으며 이 값은 재생반응기에서 재생되지 않고 흡수제에 남아있는 CO₂의 양을 의미한다. 한편, 흡수반응기와 재생반응기를 연속적으로 순환하면서 흡수-재생 반응이 일어나는 경우 실제 공정에서 CO₂ 흡수-재생에 사용될 수 있는 흡수제의 능력은 (흡수 후 시료의 CO₂ 흡수능)에서 (재생 후 시료의 CO₂ 흡수능)을 뺀 값이다. 그림에 나타난 바와 같이 연속반응 실험 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제를 200°C까지 재생할 경우 CO₂ 흡수능은 0.043 kg-CO₂/kg-sorbent이지만, 연속반응 실험 후 재생반응기에서 채취한 흡수제를 동일 온도까지 재생할 경우 흡수제에 남아있는 CO₂는 0.001 kg-CO₂/kg-sorbent이므로 흡수-재생 연속반응 과정에서 흡수-재생할 수 있는 CO₂는 0.042 (=0.043-0.001) kg-CO₂/kg-sorbent이다. 본 연구에서는 이 값을 동적흡수능(working capacity)으로 정의하였다.

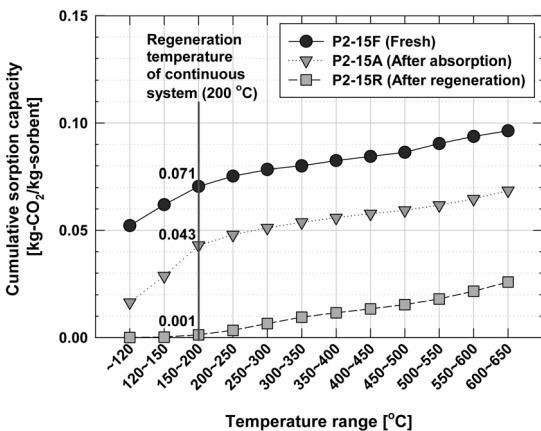


Fig. 9 Comparison of cumulative sorption capacity during successive regeneration with increasing temperature

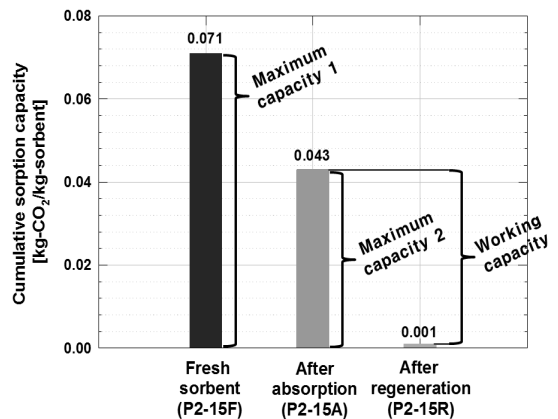


Fig. 10 Definition of maximum capacity 1, 2, and working capacity

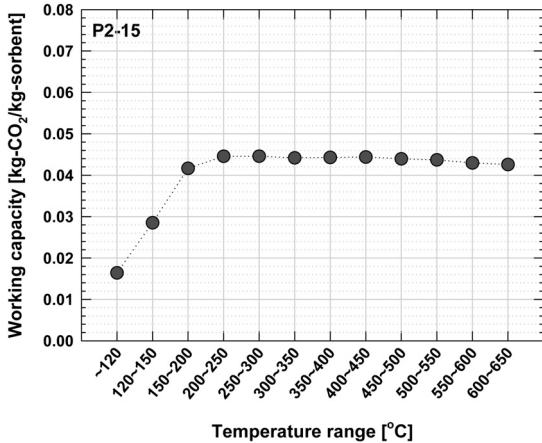


Fig. 11 Trend of working capacity with increasing temperature for P2-15 absorbent

Fig. 11에는 연속운전 실험 후 흡수반응기에서 채취한 흡수제(P2-15A) 및 재생반응기에서 채취한 흡수제(P2-15R)에 대한 추가적인 재생반응에서 측정된 CO₂ 흡수능을 바탕으로 각 온도구간별로 계산된 동적흡수능의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 동적흡수능은 200°C의 온도구간까지 직선적으로 증가한 후 200~250°C 구간에서 다소 증가하였으나 그 이상의 온도에서는 거의 일정하거나 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 흡수-재생 반응기 사이에서 연속적으로 흡수제가 순환하면서 흡수-재생 반응을 반복하는 경우, 재생반응기는 200~250°C 범위에서 조업하는 것이 유리하며 그 이상 온도를 상승시키는 경우 동적흡수능의 증가는 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

10 MW 급 연소 후 건식 CO₂ 포집 플랜트의 성능 개선을 위해 초기 흡수제의 흡수능에 비해 실제 공정에서 활용되는 CO₂ 흡수 능력이 저하되는 원인을 확인하고, 최적 운전을 위한 적정 H₂O/CO₂ 물 비를 확인하고, 최적 재생반응 온도를 선정하고자 하였다. 이를 위해 P2-15 흡수제를 대상으로 초기 흡수제의

파괴실험에 의해 최대 CO₂를 흡수한 초기 흡수제, 연속운전 실험 후 흡수반응기에서 채취된 흡수제 및 재생반응기에서 채취된 흡수제를 사용하여 온도를 상승시켜가며 추가적인 재생반응을 수행하였으며 각 온도구간에서 배출되는 CO₂ 및 H₂O의 양, H₂O/CO₂ 물 비 및 동적흡수능을 해석하였으며 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 초기 흡수제의 경우에도 CO₂를 흡수한 후 200°C 까지 재생반응을 수행할 경우 초기에 흡수한 CO₂와 H₂O를 모두 배출할 수 없으며, 일부는 재생되지 않고 흡수제 내부에 남아있는 것으로 나타났으며, 이로 인해 초기 흡수제의 흡수 능력을 모두 활용하기 어려운 것으로 나타났다.
- 2) 연속운전 실험 장치에서 흡수반응을 거친 흡수제의 경우 초기 흡수제에 비해 CO₂ 흡수 능력이 감소하였다. SO_x가 포함되지 않은 모사가스를 사용하였음에도 불구하고 흡수반응 후 흡수제의 CO₂ 흡수 능력이 감소하는 것으로 미루어 SO_x 성분에 의한 피독의 영향 보다는 다른 원인이 있는 것으로 예측되었다.
- 3) 초기 흡수제, 흡수반응 후 및 재생반응 후 흡수제 모두 200°C에서 추가적인 재생반응을 수행하는 경우 일부는 재생되지 않고 흡수제 내부에 남아있었으며 그 양은 세 조건의 흡수제에 대해 모두 동일하게 나타나 재생온도의 제약에 의해 일부 CO₂ 및 H₂O는 흡수제 내부에 남아있는 채로 유지되는 것으로 사료되었다.
- 4) 연속운전 실험 장치에서 CO₂ 흡수-재생 연속반응을 거친 후 재생반응기에서 채취된 흡수제의 경우 200°C까지의 추가적인 재생반응 동안 배출되는 CO₂와 H₂O의 양이 매우 적게 나타나 연속운전 실험 장치에서 재생반응은 충분이 일어난 것으로 확인되었다.
- 5) 추가적인 재생반응 동안 배출되는 CO₂ 및 H₂O양을 기준으로 H₂O/CO₂ 물 비를 해석하였다. P2-15F

와 P2-15A 흡수제 모두 200°C까지 재생반응을 수행할 경우 H₂O/CO₂ 몰 비가 1 이상으로 나타나 식 (1)에 의한 흡수반응 이외에 다른 현상이 함께 일어나는 것으로 판단되었다.

- 6) P2-15 흡수제의 동적흡수능은 200°C의 온도구간까지 직선적으로 증가한 후 크게 증가하지 않는 경향을 나타내어 연속적으로 흡수제가 순환하면서 흡수-재생 반응을 반복하는 경우, 재생반응기는 200~250°C 범위에서 조업하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(20142010201830).

References

1. C. K. Yi, "Advances of Post-combustion Carbon Capture Technology by Dry Sorbent", Korean Chem. Eng. Res. Vol. 48, No. 2, 2015, pp. 104-106.
2. C. K. Yi, "Advances of Carbon Capture Technology", Korean Industrial Chemistry News, Vol. 12, No. 1, 2009, pp. 30-42.
3. C. K. Yi, S. H. Jo, Y. W. Seo, J. B. Lee, C. K. Ryu, "Continuous operation of the potassium-based dry sorbent CO₂ capture process with two fluidized-bed reactors", Int. J. of Greenhouse Gas Control., Vol. 1, 2007, pp. 31-36.
4. C. K. Yi, S. W. Hong, S. H. Jo, J. E. Son, J. H. Choi, "Absorption and Regeneration Characteristics of a Sorbent for Fluidized-Bed CO₂ Removal Process", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 2, 2005, pp. 294-298.
5. D. Y. Lee, K. C. Kim, Y. C. Park, M. H. Han, C. K. Yi, "Analysis of CO₂ Capture Efficiency in Relation to the Inlet Moisture Content of the Regenerator in the Continuous Process by using Sorbent Analysis", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 4, 2012, pp. 654-658.
6. Y. S. Kim, Y. C. Park, S. H. Jo, H. J. Ryu, Y. W. Rhee, C. K. Yi, "Effects of Regeneration Conditions on Sorption Capacity of CO₂ Dry Potassium Sorbent During Carbonation", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 53, No. 3, 2015, pp. 333-338.
7. C. Zhao, X. Chen, C. Chao, "CO₂ Absorption Using Dry Potassium-based Sorbents with Different Supports", Energy and Fuels, Vol. 23, 2009, pp. 4683-4687.
8. C. Zhao, X. Chen, C. Chao, "Multiple-cycles Behavior of K₂CO₃/Al₂O₃ for CO₂ Capture in a Fluidized Bed Reactor", Energy and Fuels, Vol. 24, 2010, pp. 1009-1012.
9. C. K. Ryu, Y. H. Wi, "10MW 연소 후 건식 CO₂ 포집기술 개발", News and Information of Chemical Engineers, Vol. 29, No. 5, 2011, pp. 586-589.
10. S. C. Lee and J. C. Kim, "Dry Potassium-based Sorbents for CO₂ capture", Catalysis Surveys from Asia, Vol. 11, 2007, pp. 171-185.
11. S. C. Lee, B. Y. Choi, T. J. Lee, C. K. Ryu, Y. S. Ahn and J. C. Kim, "CO₂ Absorption and Regeneration of Alkali Metal-based Solid Sorbents", Catalysis Today, Vol. 111, 2006, pp. 385-390.
12. S. C. Lee, H. J. Chae, S. J. Leem, Y. H. Park, C. K. Ryu, C. K. Yi and J. C. Kim, "Novel Regenerable Potassium-based Dry Sorbents for CO₂ Capture at Low Temperature", Journal of Molecular Catalysis B, Vol. 56, 2009, pp. 179-184.
13. K. Kim, S. Yang, J. B. Lee, T. H. Eom, C. K. Ryu, S. H. Jo, Y. C. Park, C. K. Yi, "Analysis of K₂CO₃/Al₂O₃ CO₂ Sorbent Tested with Coal-fired Power Plant Flue Gas: Effect of SO_x", International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 9, 2012, pp. 347-354.