

해수를 이용한 석탄 화력발전소의 이산화탄소 포집 연구

Capture of Carbon Dioxide Emitted from Coal-Fired Power Plant Using Seawater

한상준 · 김대경 · 이제희 · 박상혁 · 위정호[†]

Sang-Jun Han · Dae-Kyeong Kim · Jae-Hee Lee · Sang-Hyeok Park · Jung-Ho Wee[†]

가톨릭대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, The Catholic University of Korea

(2013년 3월 19일 접수, 2013년 5월 3일 채택)

Abstract : The present paper investigates the availability of seawater as the absorbents to capture carbon dioxide (CO₂) emitted from the coal fired power plant (CFPP). For the purpose of the study, readily obtainable alkali materials in CFPP such as coal fly ash (FA), NaOH and Ca(OH)₂ are added to seawater to prepare the absorbents and their CO₂ capture performances are discussed. FA can be effectively used the additives to increase CO₂ capture capacity of seawater to a some extent. This is ascribed that some alkali components in FA are leached into seawater and they contribute to CO₂ capture in the solution. However, their leaching amount and rate are restricted by the various ions in seawater. The performance of NaOH added seawater is even lower than that of NaOH added water because OH⁻ is substantially consumed on Mg(OH)₂ production prior to carbonation. CO₂ absorption capacity of Ca(OH)₂ added seawater is slightly larger than that of Ca(OH)₂ added water. This is because that Ca²⁺ which originally present in raw seawater can participate in carbonation reaction.

Key Words : Carbon Dioxide Capture, Coal Fired Power Plant, Seawater, Fly-Ash, Carbonation

요약 : 본 연구에서는 해수를 이용하여 석탄 화력발전소에서 발생하는 CO₂를 포집하기 위해 발전소에서 수급이 용이한 비산재, NaOH, Ca(OH)₂를 해수에 첨가하여 제조된 흡수제의 CO₂ 포집 성능을 고찰하였다. 비산재가 첨가된 해수의 CO₂ 포집 성능은 순 해수에 비해 높아 비산재의 CO₂ 포집 효과는 유효하다. 그러나 해수 내 다양한 이온들에 의해 증류수에서 보다 비산재 내 유효 성분들의 침출량과 침출속도가 제한적이다. NaOH가 첨가된 해수는 OH⁻ 손실이 일어나 증류수에 비해 CO₂ 포집량이 낮았고 다양한 이온의 상호 작용에 의해 포집 속도가 낮았다. Ca(OH)₂를 첨가한 경우, 해수에서의 CO₂ 포집 성능은 증류수 보다 높았는데 이는 해수 내 이미 존재하고 있던 Ca²⁺ 중 일부가 탄산화 반응에 참여했기 때문으로 판단된다.

주제어 : 이산화탄소 포집, 석탄 화력발전소, 해수, 비산재, 탄산화

1. 서론

현재, 화석 에너지 사용을 유지하면서, 대체 에너지 기술이 경쟁력을 가질 수 있을 때까지 기후변화에 대응하기 위하여 CO₂ 포집 및 저장(Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS) 기술에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻⁵⁾ 2010년 7월 국제에너지기구(IEA)에서는 CCS 기술만으로도 2050년에 배출되는 CO₂ 총량의 19%까지 감축이 가능할 것으로 보고하였다.⁶⁾

네덜란드 환경영향평가청(Netherlands Environmental Assessment Agency, NEAA)의 2012년 보고서에 따르면 2011년 우리나라의 CO₂ 배출량은 약 6.1억 톤으로 추정되고 있다.⁷⁾ 이 중, 화력발전소에서 배출되는 CO₂ 비율은 약 32%이고, 우리나라의 화력발전별 CO₂ 발생 비율이 석탄인 경우 84%, 천연가스인 경우 11%, 유류 발전인 경우 5%인 것을 감안한다면⁸⁾ 현재 약 50 여기의 석탄 화력발전소(Coal Fired Power Plant, CFPP)에서 연간 약 1.64억 톤의 CO₂가 배출된다는 추정이 가능하다.

바다는 지구상에서 자연적 및 인위적으로 배출되는 CO₂ 대

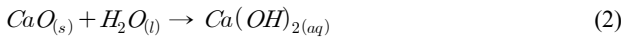
부분을 흡수하고 있고, 지구의 탄소 순환을 일으키는 주요 인자이며 최대 38,000 Gton의 지구 표면 탄소를 저장할 수 있어 현재 고려되고 있는 최대 CO₂ 저장 매체 및 장소이다. 따라서 현재 포집된 CO₂를 해양 심층수나 해양 지중 등에 저장하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다.⁹⁻¹⁴⁾ 대부분의 CFPP는 연료 운반 및 냉각수의 원활한 공급을 위해 해안에 위치하고 있다. 일부 CFPP에서는 배기가스 중의 이산화황 제거에 이미 해수를 사용하고 있으나¹⁵⁻¹⁷⁾ CO₂ 포집을 목적으로 해수를 이용하는 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 해안에 위치하고 있는 CFPP 근처 해수를 이용하여 다양한 방법으로 CO₂를 포집한 후, 이를 다시 해양으로 돌려보낸다면 이는 포집과 저장이 동시에 가능한 효율적인 CCS 방법이 될 수 있다. 이는 탄산염 광물화(또는 탄산염 고정화)를 통해 가능한데 해수에 광물화가 가능한 물질을 인위적으로 첨가하거나 해수 속에 있는 알칼리성 금속염을 이용함으로써 가능하다.

칼슘(Ca)이 적용되는 경우 탄산염 광물화 또는 CO₂ 포집은 식 (1)로 표현된다.



[†] Corresponding author E-mail: jhwee@catholic.ac.kr Tel: 02-2164-4866 Fax: 02-2164-4765

식 (1)은 25°C, 1기압에서 비가역적이기 때문에 용액 내 수산화칼슘(Ca(OH)₂)이 CO₂와 반응하여 탄산칼슘(CaCO₃)의 형태로 CO₂를 고정화 할 수 있다. 그러나 해수에서의 CaCO₃ 침전반응은 증류수와는 달리 쉽게 일어나지 않는다. 해수에서 CaCO₃가 화학적으로 침전되기 위해서는 CaCO₃ 포화 농도의 18배에 달하는 고농도가 필요한데 실제 표층 해양수의 CaCO₃ 농도는 포화 농도의 약 4-6배 정도이기 때문에 CaCO₃가 침전되지 않는다.¹⁸⁾ 이와 같이 해수에서 CaCO₃가 과포화 상태 임에도 불구하고 침전이 되지 않는 이유는 Mg²⁺, PO₄²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻와 같은 다른 이온들이 존재하기 때문에 침전을 위한 CaCO₃의 핵형성이 되지 않기 때문이다.¹⁹⁾ 따라서 해수 내 Ca 농도를 증가시키기 위해 다른 이온들을 제거하거나 수산화칼슘(CaO)을 공급함으로써 가능하다. 그러나 전자의 경우 또 다른 에너지 소모가 발생 할 수 있어 본 논문에서는 배제하였다. 후자의 경우 식 (2)로 표현되고 이 반응 역시 25°C, 1 기압 상태에서 비가역적이다.



이와 같이 탄산염 광물화가 가능한 유효한 물질을 해수에 첨가하여 기존 해수에 녹아 있는 성분들과 상승효과를 일으켜 CO₂를 포집할 수 있는 효율적인 기술 연구는 중요한 의미를 갖는다. 이러한 기술에 있어 가장 중요한 문제는 다른 CCS 기술과 같이 에너지 소비가 최소화되어야 한다. 따라서 첨가제로서 가능한 물질은 기존 CFPP에서 쉽게 이용 가능한 물질이 유리하다. 석탄 연소 후, 발생하는 부산물은 CaO 및 MgO, K₂O, Na₂O 등, CO₂를 고정화 할 수 있는 성분을 포함하고 있어 첨가제로 사용될 수 있고 또한 기존 탈황 공정 및 선택적 환원촉매 공정에서 쓰이는 Ca(OH)₂와 NaOH 등이 첨가 가능하다.

따라서 본 논문에서는 서해안 영흥도에 소재하고 있는 CFPP에서 발생하는 CO₂를 포집하기 위한 목적으로 근처 장경리 해수를 이용하고 본 CFPP 전기집진기에서 발생하는 부산물과 Ca(OH)₂ NaOH 시약 등을 해수에 첨가하여 CO₂ 흡수액을 제조하였다. 가스 조성은 CFPP에서 배출되는 배기가스와 유사한 혼합 가스를 이용하였으며, 각 흡수제의 CO₂ 포집 성능, 속도, 효율 등을 검토하였다. 또한 해수 대신 증류수를 이용하여 같은 실험을 통해 해수 및 첨가제를 이용한 CO₂ 포집에 대한 효과를 비교 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 해수는 경기도 서해 장경리 연안의 표층 해수로 직접 채취하였으며 해수에 대한 비교 실험으로 2차 증류수를 이용하여 동일한 실험을 수행하였다. 해수는 부유물을 제거하기 위해 5 μm 여과지로 여과하였다. 모든 용액은 500 mL에서 실험이 진행되었으며, 사용된 부산물은 영흥도 소재 CFPP에서 발생하는 것으로 그 첨가량은 25 g,

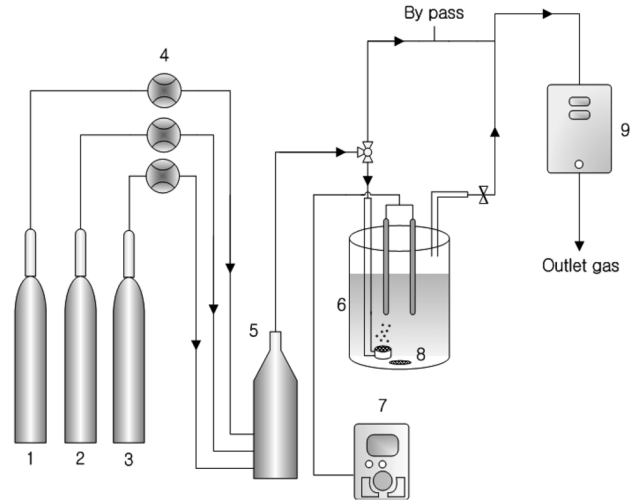


Fig. 1. The scheme of CO₂ capture system: (1) N₂ cylinder, (2) CO₂ cylinder, (3) O₂ cylinder, (4) Mass flow controller (MFC), (5) Gas mixer, (6) Pyrex reactor, (7) pH/EC meter, (8) Magnetic stirrer, (9) Gas analyzer.

NaOH (Samchun Chemical Co., 95%)는 15 g이었으며 Ca(OH)₂ (Samchun Chemical Co., 95%)의 경우 500 mL 포화 용액을 만들기 위해 증류수 기준의 용해도 값인 0.740 g을 첨가하였다. 모든 용액은 첨가된 시약이 충분히 분산 및 용해 될 수 있도록 시약 첨가 후 밀봉하여 24시간 보관한 뒤에 실험에 사용하였다.

각 용액의 CO₂ 흡수, 포집량을 측정하기 위한 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

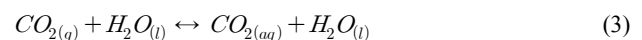
CO₂ 포집을 위해 500 mL 용액을 넣은 파이렉스 반응기를 25°C로 유지되도록 설치하였다. CO₂가 포함된 혼합 가스를 반응기로 주입하기 전에 반응기를 포함한 전 실험 장치 배관을 N₂로 세정하고, 혼합 가스는 반응기를 우회시켜 가스 조성을 조정된 뒤 CO₂가 포함된 혼합 가스를 반응기에 주입하였다. 이때 혼합 가스는 실제 CFPP의 건기준 기체 조성인 N₂ 79 mol%, CO₂ 15 mol%, O₂ 6 mol%를 맞추기 위해 유량 조절계(TN280, Mykrolis)를 이용하여 N₂, CO₂ 및 O₂ 유속을 각각 2,370, 450와 180 mL/min로 조절하였고 이들의 혼합을 위해 기체 혼합기를 설치하였다.

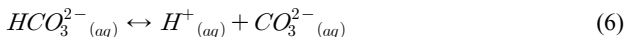
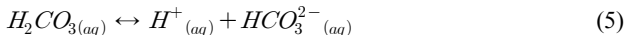
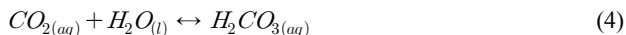
포집 전과 후 및 반응 중인 용액의 pH와 전기전도도(Electrical Conductivity, EC)는 pH/EC meter (Orion 4 Star pH/EC meter, Thermo Scientific)를 이용하여 실시간으로 측정하였으며 가스 분석기(maMos-200, Madur electronics)를 이용하여 매초마다 CO₂농도를 분석하여 CO₂ 포집량을 계산하였다.²⁰⁾

3. 결과

3.1. 해수의 CO₂ 포집 특성

증류수는 식 (3)~(6)을 통해 CO₂를 흡수한다.





증류수와 해수에 CO₂를 흡수 및 포집할 때의 경향을 Fig. 2에 나타내었다.

초기 pH 및 EC가 각각 6.76 및 2.19 μS/cm인 증류수에 약 5분 동안 0.23 g의 CO₂가 포집되었으며 이때 식 (3)~(6)에 따라 최종 pH는 4.33으로 감소하였고 EC는 12.45 μS/cm로 증가하였다.

이에 비해 일정량의 염과 이온을 포함하고 있는 해수는 초기 EC 값이 40.6 mS/cm로 증류수 보다 18,000배 이상 높고, 여기에 CO₂를 흡수 시킨 후의 EC 변화량은 무의미 할 정도로 작았다. 이때, 해수의 CO₂ 흡수 및 포집량은 0.22 g으로 증류수보다 조금 낮는데 이는 표층 해수에는 증류수와 달리 다양한 이온들이 녹아 있고 일정량의 중탄산이온

(HCO₃⁻)과 탄산이온(CO₃²⁻)을 포함하고 있기 때문에 판단된다. pH는 8.14에서 5.63으로 감소하여 약산성을 유지하며, pH의 변화량은 증류수와 유사하나 해수에 포집되는 CO₂는 해수에 용존되어 있는 CO_{2(aq)}와 HCO₃⁻와 CO₃²⁻의 상대적 조성을 상당히 변화시킨다.

일반적인 표층 해수의 pH는 약 8.2, 무기탄소 함유량은 28.2 mg/L로 이 값은 CO_{2(aq)}와 HCO₃⁻ 및 CO₃²⁻ 중, 탄소의 합이다.²¹⁾ 또한 해수 내에서 식 (5)와 (6)이 일어나는 경우, 평형 상수인 pK₁과 pK₂ 값은 각각 5.94와 9.13으로 알려져 있고²¹⁾ 이 값들을 이용하여 일반적인 표층 해수 500 mL 중 세 성분의 농도와 물 조성을 Table 1에 표시하였다.

같은 방법으로 본 연구에서 얻어진 증류수 및 해수의 CO₂ 포집량을 이용하여, CO₂ 포집 후의 해수 및 증류수에서 세 성분의 농도와 물 조성을 계산하여 Table 1에 표시하였다. 따라서 분압이 0.15 atm인 CO₂를 증류수에 흡수시키면 대부분이 CO_{2(aq)}로 존재하는 반면 순 해수에 CO₂가 포집되면 CO_{2(aq)}가 약 67%로 상승하며 약 90%였던 HCO₃⁻의 농도가 약 33%로 하락하고 CO₃²⁻는 약 0.01%로 하락한다. 따라서 CO₂가 증류수와 순 해수에 포집되는 경우, 세 가지 성분의

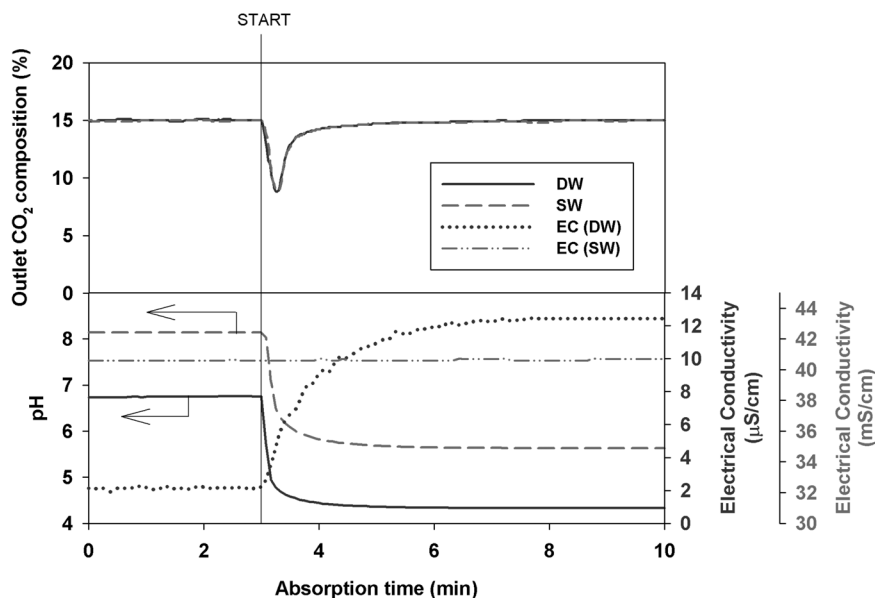


Fig. 2. Variation of outlet CO₂ composition, electrical conductivity (EC), and pH in additive free distilled water and seawater according to absorption time. DW; distilled water, SW; seawater.

Table 1. Concentration of dissolved carbon dioxide, bicarbonate, and carbonate ion in distilled water, raw and carbonated seawater

	Raw seawater (general)		Carbonated distilled water (present study)		Raw seawater (present study)		Carbonated seawater (present study)	
Total dissolved inorganic carbon (g/500 mL)	0.05		0.23		0.05		0.27	
pH	8.20		4.33		8.14		5.63	
pK ₁	5.94		6.3		5.94		5.94	
pK ₂	9.13		10.33		9.13		9.13	
CO _{2(aq)} (ppm, mol%)	0.52*	0.5	455.12	98.9	0.59	0.57	364.60	67.12
HCO ₃ ⁻ (ppm, mol%)	127.40*	89	6.76	1.06	129.08	90.2	247.56	32.87
CO ₃ ²⁻ (ppm, mol%)	14.80*	10.5	0.00	0.00	12.99	9.23	0.08	0.01

* Referred to http://www.eoearth.org/article/Marine_carbonate_chemistry?topic=49553

Table 2. Concentration of various ions in Yellow seawater

Ions	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Total
Concentra-tions (ppm)	15750	7861	2152.3	936.2	296.2	294.3	27432.7

조성은 상당히 다르다. 본 논문에서는 순수한 증류수 및 순 해수에 흡수되는 CO₂ 흡수량을 각각 0.23 g과 0.22 g으로 설정하였고 이 값을 두 용액에서의 물리 흡수 및 포집량으로 간주하였다.

세 가지 성분을 제외하고 본 연구에서 사용된 해수 내 주요 성분들은 ICP-AES (138 Ultrace, Jobin Yvon, 기초과학공동기기원)를 이용하여 분석하였으며 Table 2와 같다.

이를 바탕으로 해수 내 탄산염 광물화가 가능한 유효 양 이온 성분의 농도를 증가시키기 위해 해수에 첨가물을 투입한 후, 탄산화 실험에 대한 결과를 다음에 설명하였다.

3.2. 첨가물에 따른 해수의 CO₂ 포집 특성

3.2.1. 비산재 투입 효과

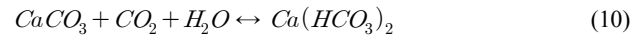
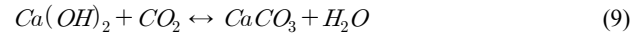
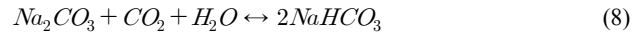
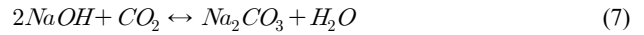
본 연구에서 사용된 비산재 성분을 ICP-AES로 분석하여 이를 Table 3에 표시하였다.

화학적으로 CO₂ 흡수 및 포집이 가능한 유효 성분은 CaO, MgO, Na₂O, K₂O와 같은 알칼리성 염으로 이들은 수용액

Table 3. Elements and their composition in coal fly-ash

Elements	Percentages (%)	Elements	Percentages (%)
SiO ₂	50.4	K ₂ O	1.07
Al ₂ O ₃	29.1	Na ₂ O	0.61
Fe ₂ O ₃	7.29	P ₂ O ₅	0.48
CaO	3.90	TiO ₂	1.76
MgO	1.18	Ig loss	4.10

상에서 식 (2)에 따라 수산화 염으로 전환된 이후에 CO₂를 포집한다. 대표적으로 Na⁺과 Ca²⁺의 CO₂ 흡수 및 포집 반응을 식 (7)~(10)으로 표시하였다.



CO₂ 포집은 우선 수산화염이 CO₂를 흡수하여 탄산염이 만들어 지는 식 (7)과 (9)반응과 여기에 추가로 CO₂가 반응하여 식 (8)과 (10)을 통해, 탄산염이 중탄산염으로 전환된다.

비산재를 증류수와 해수에 첨가하여 제조된 현탁액의 CO₂ 포집 경향을 Fig. 3에 나타내었다.

비산재가 첨가된 증류수 현탁액의 초기 pH와 EC는 11.81과 1057.5 μS/cm이며, 비산재 중 유효 성분이 용해되어 알칼리성 수용액이 된다. 여기에 CO₂가 흡수됨에 따라 용액의 EC가 감소한 후 다시 증가하여 초기 값의 상당량을 회복한다. 이는 용출되었던 비산재 내 유효 성분들이 CO₂를 포집하여 탄산염 형태로 침전되어 이온 농도가 줄면서 EC가 감소하며, 탄산화 반응이 종료된 후에도 계속 공급되는 CO₂에 의해 식 (8)과 (10)에 따라 중탄산염의 형태로 다시 용해되어 EC가 증가한다. 즉, 55 S·cm/mol·z의 당량전도도를 갖는 CO₃²⁻ 1몰이 소모되면서 44.5 S·cm/mol·z의 당량전도도를 갖는 HCO₃²⁻ 2몰이 생성되므로 EC가 증가한다. 식 (8)과 (10)이 평형상태에 이르면 CO₂ 흡수가 종료되고 EC 또한 일정해야 되지만 CO₂ 포집 반응 종료 시간인 9.85분 이후에

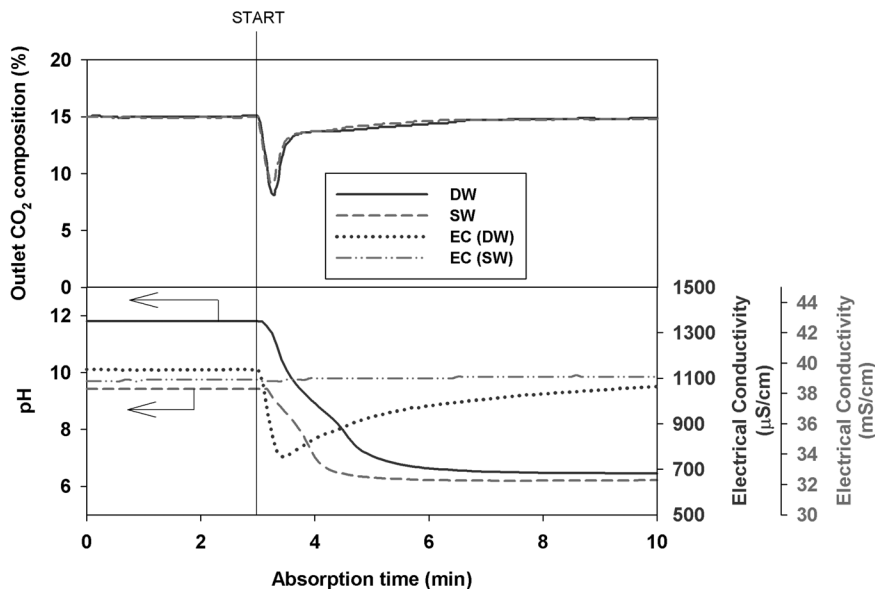


Fig. 3. Variation of outlet CO₂ composition, electrical conductivity (EC), and pH in ash added suspension solutions according to absorption time. DW; distilled water, SW; seawater.

도 EC가 미세하게 계속 증가하므로 식 (8)과 (10) 뿐만 아니라 CO₂ 흡수에 의해 용액의 pH가 낮아지면서 비산재로부터 탄산화에 참여 하지 않는 기타 이온이 용출된다고 판단된다.

해수에 비산재가 투입됨에 따라 pH가 11.67로 상승하여 상당한 알칼리성 용액으로 변화하고 여기에 CO₂가 흡수됨에 따라 최종 pH가 6.21로 감소하나 전도도의 변화는 거의 없다.

두 용액에 비산재를 첨가함으로써 계산된 CO₂ 추가 포집량은 증류수에서 0.154 g, 해수에서 0.139 g이다. 따라서 해수가 증류수에 비해 CO₂ 포집에 기여하는 성분 침출성이 다소 낮다고 볼 수 있다. 이는 순 해수의 pH가 증류수 보다 높고 해수 내 다양한 이온들에 의해 비산재의 침출이 제한을 받기 때문으로 판단된다.

3.2.2. NaOH 첨가 효과

NaOH를 첨가한 경우, 해수와 증류수에서 포집된 CO₂ 양 차이가 다른 첨가제에 비해 가장 크게 나타났으며 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

증류수에서는 투입된 NaOH가 모두 용해 된 후, 식 (7)과 (8)에 따라 양론 값과 비슷한 13.4 g의 CO₂가 포집되는데 비해 해수에서는 9.54 g이 포집되었다.

여과한 해수에 NaOH 15 g을 투입하면 해수 중, Ca²⁺와 Mg²⁺를 포함한 이온들의 농도가 변화하면서 주로 식 (11)과 (12)가 일어나 Ca(OH)₂와 Mg(OH)₂가 침전되며 이들은 Table 4에 표시된 용해도에 따라 용해된다.

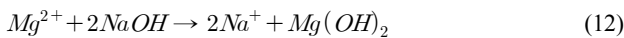
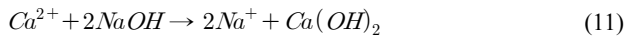


Table 4. Solubility of four components at 25°C²²⁾

Components	Components			
	Ca(OH) ₂	MgCO ₃	CaCO ₃	Mg(OH) ₂
Solubility (g/100 mL)	0.165*	0.0106	0.0013	0.0009*

* at 20°C

즉, NaOH의 OH⁻가 Ca²⁺와 Mg²⁺와 결합하여 침전되면서 OH⁻가 손실된다. 생성된 Ca(OH)₂와 Mg(OH)₂의 용해도와 해수 중 Ca²⁺와 Mg²⁺의 농도를 고려하고 투입된 NaOH의 해리도를 1로 가정하면 이론적으로 생성되는 두 물질의 양은 다음과 같이 계산된다.

생성된 Mg(OH)₂는 용해도만큼 해수에 용해되고 1.12 g이 침전 된다. Ca(OH)₂는 0.27 g이 생성되나 이는 용해도 이하 값으로 Ca(OH)₂는 침전되지 않는다. 따라서 Mg(OH)₂와 Ca(OH)₂ 생성에 소비되는 NaOH 양은 1.83 g이며 나머지 13.17 g의 NaOH가 해수에 용해되고 결국 Mg(OH)₂가 침전되고, Na⁺ 농도가 높아져 NaCl이 미량 공침된다. 한편 NaOH가 첨가된 해수는 대기 중 CO₂를 흡수하는 탄산화 오차(Carbonation error) 현상으로 해수 내 CO₃²⁻ 농도가 증가하면서 CaCO₃가 미량 자연 침전된다. 따라서 Fig. 5(a)와 같이 순 해수에 15 g의 NaOH가 투입되면 세 가지 물질이 침전되어 현탁액으로 변화한다.

여기서 CaCO₃의 용해도를 이용하여 탄산화 오차로 해수에 포집되는 CO₂ 양을 추정할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 해수에서 CaCO₃가 침전되기 위해서는 CaCO₃ 용해도의 18배 이상으로 농도가 유지되어야 한다. 따라서 CaCO₃는 이론적으로 234.0 mg/L 이상으로 존재해야 침전이 가능하며 이때 필요한 Ca²⁺와 CO₃²⁻의 농도는 각각 93.6 mg/L와 140.4 mg/L이다. 여기서 일반 해수의 Ca²⁺ 농도는 294.3 mg/L로 침전에 필요한 농도보다 높지만 CO₃²⁻의 농도는 13.0 mg/L

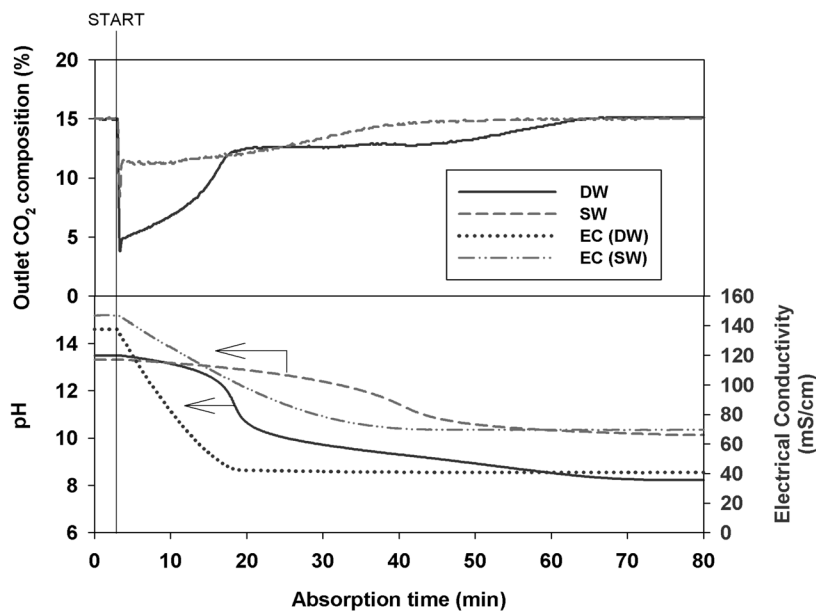


Fig. 4. Variation of outlet CO₂ composition, electrical conductivity (EC), and pH in NaOH added solutions according to absorption time. DW; distilled water, SW; seawater.

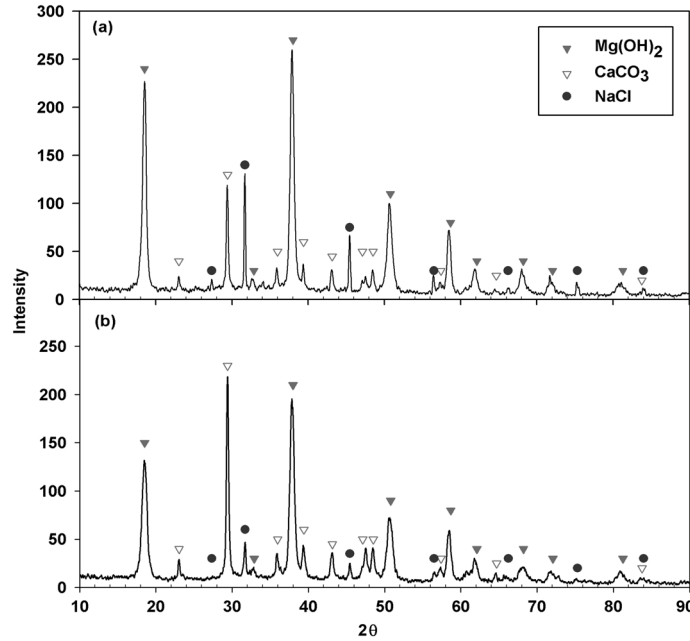


Fig. 5. XRD patterns of precipitated substance (a) generated by adding NaOH to seawater and (b) injecting CO₂ in NaOH dissolved seawater.

에 불과해 CaCO₃ 침전이 불가능하다. 그러나 NaOH 투입에 따른 탄산화 오차로 인해 CaCO₃가 생성되었으므로 대기 중으로부터 CO₂가 흡수되었고 이로 인해 증가한 CO₃²⁻의 농도는 127.8 mg/L 이상이다. CO₃²⁻ 농도가 증가하면서 CO_{2(aq)}와 HCO₃⁻ 농도도 평형을 위해 증가하지만, NaOH 투입 후 pH는 13.46으로 이 조건에서의 CO_{2(aq)}와 HCO₃⁻ 농도는 CO₃²⁻에 비해 매우 작기 때문에 무시할 수 있다. 따라서 탄산화 오차에 의해 흡수된 CO₂양은 최소 0.094 g CO₂/L이며 이때 침전된 CaCO₃양은 최소 0.214 g CaCO₃/L이고, 침전 후 해수 내 남아 추가적인 CO₂ 포집에 기여할 수 있는 Ca²⁺의 양은 최대 208.9 mg/L이다.

이 용액에 CO₂ 포집을 위한 탄산화가 진행되면 CO₃²⁻가

증가하면서 Na⁺ 및 Ca²⁺ 등과 반응하고 그 결과 생성된 Na₂CO₃ 및 NaHCO₃는 용해되어 해수 중에 존재하며 추가적으로 CaCO₃가 생성된다. 따라서 Fig. 5(b)와 같이 탄산화 후 최종 침전물은 Mg(OH)₂는 그대로 남아 있고 상대적으로 NaCl 피크 세기가 감소되고 CaCO₃ 피크 세기가 강화되었다. 결국 해수 내 NaOH가 투입되는 경우 증류수에 비해 CO₂ 포집량이 낮고 다양한 이온들과의 상호 작용에 의해 포집 속도도 낮다.

3.2.3. Ca(OH)₂ 첨가 효과

증류수 및 해수에 Ca(OH)₂를 첨가한 후 CO₂ 포집 성능에 관한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

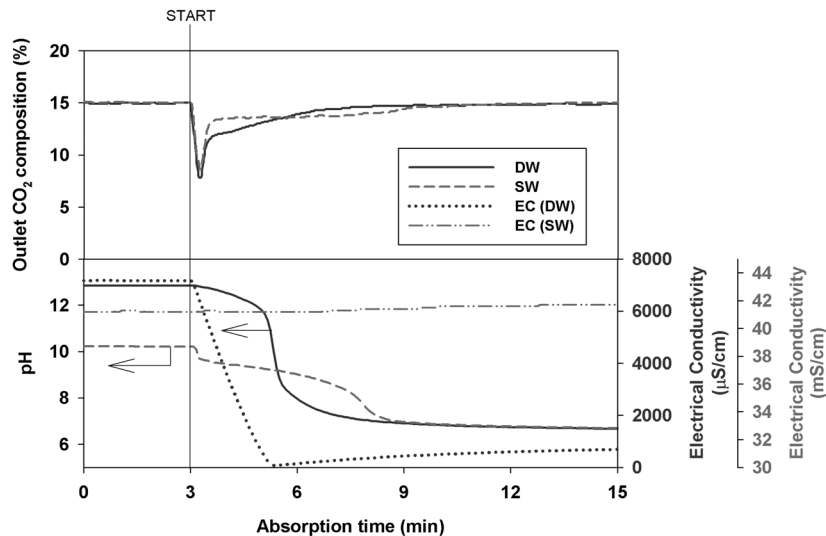


Fig. 6. Variation of outlet CO₂ composition, electrical conductivity (EC), and pH in Ca(OH)₂ added solutions according to absorption time. DW; distilled water, SW; seawater.

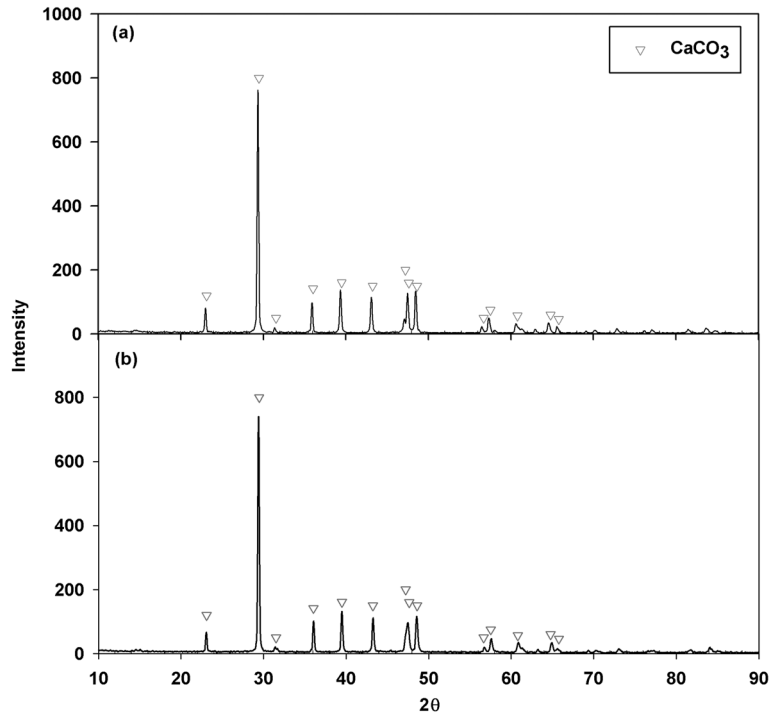


Fig. 7. XRD patterns of precipitated substance injecting CO₂ (a) into Ca(OH)₂ dissolved distilled water and (b) into Ca(OH)₂ dissolved seawater.

Ca(OH)₂가 해수에 투입될 때 증류수에 비해 초기 용해가 어렵고 pH의 상승폭이 매우 낮았다. 또한 증류수에서 보다 CO₂ 포집 속도가 느리고 이에 따른 pH의 변화도 상당히 완만하다. Ca(OH)₂가 첨가된 증류수는 탄산화가 진행됨에 따라 pH 약 10에서 변곡점이 나타나는 등, CO₂ 포집에 따른 일반적인 변화가 일어난다. 하지만 해수의 경우 CO₂를 주입하면 초기 구간에서 pH가 급격히 하락한 후 완만하게 감소하는 구간이 나타난다. 이는 해수에 용해되어 있던 OH⁻가 공급되는 CO₂에 의해 급격히 소모된 후, 다른 이온들에 의해 Ca(OH)₂의 용해 속도가 감소하여 상대적으로 CO₂ 포집 속도가 느려지기 때문으로 판단된다. 그러나 총 CO₂ 포

집량은 증류수에서 0.642 g, 해수에서는 0.678 g으로 Ca(OH)₂의 첨가는 증류수에서 보다 해수의 포집 성능을 약 6.3% 향상시켰다. 따라서 해수에서는 Ca(OH)₂가 매우 서서히 용해되면서 첨가된 Ca²⁺ 외에 해수 내 존재하고 있던 Ca²⁺ 또한 탄산염을 생성하는데 일부 참여한 것으로 예측된다. 따라서 해수에 Ca(OH)₂의 첨가는 증류수에 비해 효율적이다. Ca(OH)₂가 첨가된 증류수와 해수에서의 탄산화 후 생성된 침전물의 XRD 분석 결과를 Fig. 7에 표시하였다.

두 경우 모두에서 탄산화에 의해 CaCO₃가 생성됨이 확인되었다. Fig. 8에 모든 용액에 대한 총 CO₂ 포집 성능을 정리하였다.

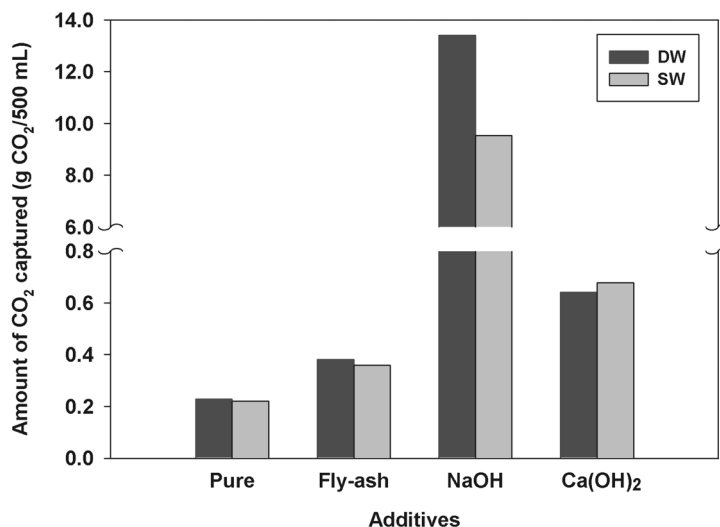


Fig. 8. Amount of CO₂ captured in each absorbent, DW; distilled water, SW; seawater, Pure; additive free distilled water and seawater.

CO₂ 포집량 만을 고려할 때, 비산재와 Ca(OH)₂를 해수에 첨가하는 경우 증류수와 유사한 포집 성능을 얻을 수 있었다.

3.3. 포집 반응 속도

해수와 증류수에서 첨가제에 따른 CO₂ 포집 반응 속도를 Fig. 9에 표시하였다.

포집 반응 속도는 총 CO₂ 포집량을 총 반응시간, 즉 용액을 통과한 후 배출되는 가스의 농도가 흡수 전 초기 농도와 같아지는 시간으로 나눈 값으로, 이는 포집 효율과 같은 의미로 순 해수의 포집 반응 속도는 증류수와 유사하다. 비산재가 첨가된 경우, 비산재로부터 유효 물질의 침출과 탄산화 반응이 순차적으로 일어나지만 탄산화 반응 속도는 매우 빨라 침출이 속도 제한 반응이 될 수 있다. pH가 높고 다양한 이온이 포함된 해수에서는 비산재 내 유효 성분의 침출 속도가 느려 CO₂ 포집 속도는 증류수에서 보다 낮다.

해수에 NaOH 15 g을 첨가하였을 경우 포집 속도는 증류

수에서의 약 44% 이다. 해수의 경우 이미 Mg(OH)₂가 침전되어 있고 여러 이온들이 CO₂ 포집을 저해한다. 또한 해수에 다량으로 용존하는 Cl⁻와 SO₄²⁻ 등의 음이온이 HCO₃⁻와 CO₃²⁻생성을 억제하므로 CO₂의 포집 속도가 저하된다.

마지막으로 Ca(OH)₂ 첨가에 따른 포집 속도는 해수와 증류수에서 큰 차이를 보이지 않았다. Ca(OH)₂의 용해 속도가 다소 차이가 있으나, 해수에서도 거의 용해되었으며 용해된 모든 Ca(OH)₂는 증류수에서와 같은 속도로 반응하였다.

3.4. 첨가제의 포집성능 및 이용률

CO₂ 포집에 있어 투입된 첨가제의 포집 성능을 Fig. 10에서 나타내었다.

정확한 첨가제의 포집 성능을 계산하기 위해 용액의 총 CO₂ 포집량에서 순 용액의 CO₂ 흡수량을 제외하고 첨가제 투입량으로 나누어 주었으며, 용액의 부피도 고려해주었다. Fig. 10에서 이룬값으로 표시된 값은 첨가제가 식 (7)~(9)에

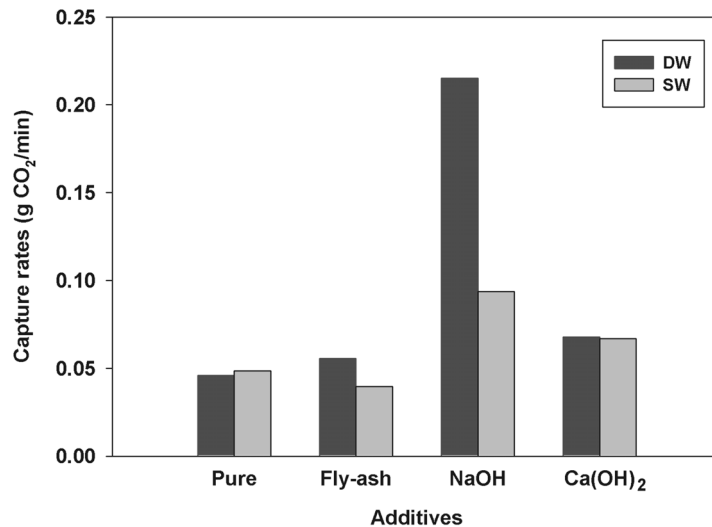


Fig. 9. Capture rates of each absorbent, DW; distilled water, SW; seawater, Pure; additive free distilled water and seawater.

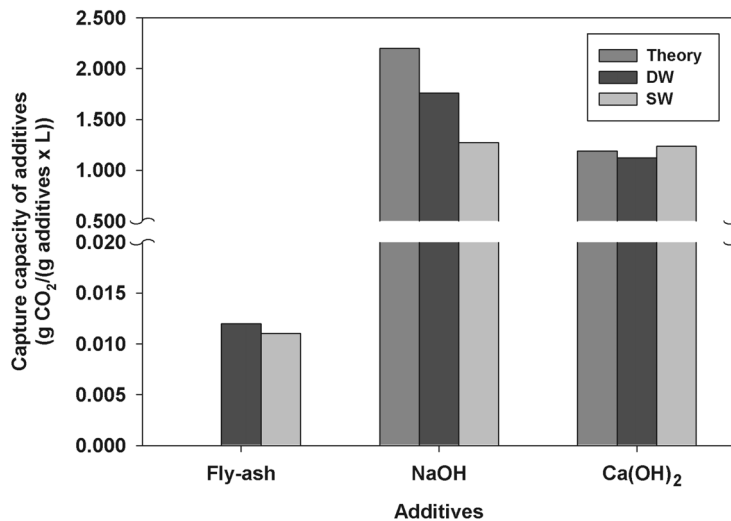


Fig. 10. CO₂ capture capacity of each absorbent calculated based on feeding amount of additives and volume of absorbent, DW; distilled water, SW; seawater.

Table 5. Capture capacity of additives and utilization

Additives	Distilled water		Seawater	
	Absorption capacity (amount of CO ₂ captured (g) / amount of additives (g)·L)	Utilization (experimental amount of CO ₂ absorbed (g) / theoretical amount of CO ₂ captured (g))	Absorption capacity (amount of CO ₂ captured (g) / amount of additives (g)·L)	Utilization (experimental amount of CO ₂ captured (g) / theoretical amount of CO ₂ captured (g))
Fly-ash	0.012	-	0.011	-
NaOH	1.757	0.799	1.126	0.512
Ca(OH) ₂	1.119	0.941	1.235	1.039

의해 모두 CO₂와 반응할 경우, 이론적으로 계산되는 CO₂ 값으로 CaCO₃는 용해도가 매우 낮으므로 식 (10)은 무시하였다. 비산재의 경우 여러 성분이 혼합되어 있으므로 이론값은 배제하였고 증류수 및 해수에서 약 0.01 g CO₂/g Fly-ash·L solution으로 유사한 성능을 보였다. NaOH 첨가 시 해수에서의 성능이 낮고, Ca(OH)₂인 경우 해수에 녹아 있던 Ca²⁺가 미량 탄산화에 참여하므로 이론값보다 다소 높다.

각 용액 별 첨가제의 실제 CO₂ 포집 성능 및 이론적인 CO₂ 포집 성능으로부터 계산된 첨가제의 이용률을 Table 5에 정리하였다.

증류수 내 첨가된 Ca(OH)₂의 94.1%가 CaCO₃로 전환되었고, 해수에서 Ca(OH)₂의 이용률은 해수에 이미 포함되어 있던 Ca²⁺가 일부 탄산화에 참여하므로 1 이상이다. 그러나 해수에서 NaOH 이용률은 반 정도로 해수에 투입되는 NaOH는 앞서 설명한 여러 가지 이유 때문에 CO₂를 효율적으로 포집 하지 못한다.

4. 결론

본 연구에서는 해수를 이용하여 석탄 화력발전소(CFPP)에서 발생하는 CO₂를 포집하기 위한 연구를 수행하였다. CFPP에서 배출되는 연소 가스와 동일한 조성의 혼합 가스를 순해수와 여기에 CFPP에서 공급이 용이한 비산재, NaOH, Ca(OH)₂를 첨가하여 제조된 흡수제에 주입하여 각 흡수제의 포집 성능 및 특성을 고찰하였다. 해수의 상대적인 성능 비교를 위해 증류수를 바탕으로 하는 흡수제에 동일한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 순 해수의 CO₂ 포집량은 증류수에서보다 약간 낮다. 이는 기존 해수에 이미 소량의 HCO₃⁻와 CO₃²⁻가 존재하며, 동시에 Cl⁻와 SO₄²⁻ 등의 이온이 HCO₃⁻와 CO₃²⁻생성을 저해하기 때문이다.
- 2) 비산재가 첨가된 해수나 증류수 현탁액의 CO₂ 포집 성능은 순 용액들에 비해 높아 비산재의 CO₂ 포집 효과는 유효하다. 하지만 CO₂ 포집이 진행되면서 pH가 낮아져 비산재로부터 다양한 이온이 용출된다. 해수의 경우 pH가 증류수보다 높고 해수 내 다양한 이온들에 의해 증류수에서 보다 비산재 내 유효 성분들의 침출량과 침출속도가 제한적이다.
- 3) NaOH가 첨가된 해수의 CO₂ 포집량은 증류수에서 보다 작았다. 이는 해수 내 존재하는 Ca²⁺와 Mg²⁺가 투입된

NaOH 중 OH⁻와 결합하여 침전을 형성하면서 OH⁻ 손실이 일어나기 때문이다. 또한 해수에 NaOH가 투입되면 공기 중 CO₂를 흡수하여 미량의 CaCO₃가 침전되면서 추가적인 OH⁻ 손실이 일어나 증류수에 비해 CO₂ 포집량이 낮고 다양한 이온의 상호 작용에 의해 포집 속도가 낮다.

4) Ca(OH)₂를 첨가한 경우, 해수에서의 CO₂ 포집 성능은 증류수 보다 높았고 이론적인 CO₂ 포집량 보다 높았다. 이는 해수 내 이미 존재하고 있던 Ca²⁺ 중 일부가 탄산화 반응에 참여했기 때문으로 해수에 Ca(OH)₂의 첨가는 증류수에 비해 효과적이다. 또한 Ca(OH)₂의 용해 속도 차이는 있으나 해수에서 용해된 모든 Ca(OH)₂는 증류수에서와 같은 속도로 반응하였다.

따라서 현재 운용되고 있는 CFPP에서 해수를 이용하고 부산물인 비산재나 Ca(OH)₂ 등을 첨가하는 경우 증류수와 동등하거나 다소 높은 CO₂ 포집이 가능하며 해수 내 탄산화가 가능한 유효 물질을 효과적으로 이용하기 위해서는 음이온 등을 제거하고 또한 다른 알칼리성 물질을 주입하는 등의 추가적 연구가 효과적일 수 있으며 향후 이에 대한 연구 수행이 필요하다.

사사

이 논문은 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2010-0009938).

KSEE

참고문헌

1. Gibbins, J. and Chalmers, H., "Carbon capture and storage," *Energy Policy*, **36**(12), 4317~4322(2008).
2. Kang, S. Y., Cho, K. C., Lee, G. H. and Oh, K. J., "CO₂ absorption/regeneration of sodium-based dry solvent and the effect of SO₂ concentration," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(2), 225~233(2008).
3. Song, H. J., Lee, S. M., Lee, J. H., Park, J. W., Jang, K. R., Shim, J. G. and Kim, J. H., "Absorption of carbon dioxide into aqueous potassium salt of serine," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**(7), 505~514(2009).

4. Jin, Y. R., Jung, Y. H., Park, S. J. and Baek, I. H., "Study of CO₂ absorption characteristic and synthesis of 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquid," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **50**(1), 35~40(2012).
5. Nduagu, E., Bjorklof, T., Fagerlund, J., Maekilae, E., Salonen, J., Geerlings, H. and Zevenhoven, R., "Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO₂ mineralization - part 2: Mg extraction modeling and application to different Mg silicate rocks," *Minerals Eng.*, **30**, 87~94(2012).
6. OECD. Publishing, International Energy Agency, Energy technology perspectives 2010: Scenarios and strategies to 2050, Organisation for Economic Co-operation and Development (2010).
7. Olivieri, J. G., Janssens-Maenhout, G. and Peters, J., "Trends in global CO₂ emissions: 2012 report," Wyd.: Wspólne Centrum Badawcze Komisji Europejskiej (JRC), Environmental Assessment Agency(2012).
8. Yun, Y. S. and Lee, S. J., "Development status of underground storage for CO₂ generated from coal power plants," *Prospect Ind. Chem.*, **12**(2), 9~20(2009).
9. Caldeira, K. and Rau, G. H., "Accelerating carbonate dissolution to sequester carbon dioxide in the ocean: Geochemical implications," *Geophys. Res. Lett.*, **27**(2), 225~228(2000).
10. Kim, N. J. and Kim, C. B., "Comparative study on the ocean disposal methods of carbon dioxide," *Energy Eng. J.*, **13**(4), 301~310(2004).
11. Caldeira, K. and Wickett, M. E., "Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean," *J. Geophys. Res.*, **110**(110), C09S04 (2005).
12. Park, Y. G., Choi, S. H., Katsumi, M., Lee, J. S., Gang, S. G. and Hwang, J. H., "Review on ocean carbon sequestration through direct injection," *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng.*, **10**(2), 118~124(2007).
13. Kim, S., Lee, J. M. and Yoon, E. S., "Reservoir modeling for carbon dioxide sequestration and enhanced oil recovery," *J. Kor. Inst. Gas.*, **16**(3), 35~41(2012).
14. Kim, J. G., Lee, Y. S. and Lee, J. H., "Development of the efficiency-evaluation model for the mechanism of CO₂ sequestration in a deep saline aquifer," *J. Kor. Inst. Gas.*, **16**(6) 55~56(2012).
15. Oikawa, K., Yongsiri, C., Takeda, K. and Harimoto, T., "Sea-water flue gas desulfurization: Its technical implications and performance results," *Environ. Prog.*, **22**(1), 67~73(2004).
16. Cui, X., "Comparison of seawater desulfurization for different capacity units in thermal power plant," *Electric Power Construction/Dianli Jianshe*, **32**(8), 91~94(2011).
17. Ettouney, R., Fawzi, N., El-Rifai, M. and Ettouney, H., "Flue gas desulfurization and humidification dehumidification in power plants," *Desalination Water Treat.*, **37**(1-3), 337~349(2012).
18. Morse, J. W. and He, S., "Influences of T, S and P_{CO₂} on the pseudo-homogeneous precipitation of CaCO₃ from seawater: Implications for whiting formation," *Mar. Chem.*, **41**(4), 291~297(1993).
19. Morse, J. W., Arvidson, R. S. and Luttge, A., "Calcium carbonate formation and dissolution," *Chem. Rev.-Columbus*, **107**(2), 342~381(2007).
20. Yoo, M., Han, S. J., Shin, J. Y. and Wee, J. H., "A study on carbon dioxide capture performance of KOH aqueous solution via chemical absorption," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **34**(1), 55~62(2012).
21. Zeebe, R. E., "History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification," *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **40**, 141~165(2012).
22. Perry, R. H. and Green, D. W., *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill New York(2008).