

Characterization of Potassium Based Dry CO₂ Sorbents Developed for the Reduction of Side Reactions

부반응 저감 조성 K계 건식 CO₂ 흡수제 특성평가

Young-shin Jang¹, Ui-sik Kim¹, Yang-no Yoon¹, Jeom-In Baek^{1†}
장영신¹, 김의식¹, 윤양노¹, 백점인^{1†}

Abstract

In this study, the effects of two materials, active alumina and CaO based inorganic binder, which cause the side reaction on the K₂CO₃-based solid CO₂ sorbents was investigated. K₂CO₃-based solid sorbents called KAM series was prepared by spray drying method and then measured its physical properties and CO₂ sorption capacity. Among the KAM series sorbents, KAM(0.5) maintained high CO₂ sorption capacity of 7.6 wt% after 3 cycle of sorption/regeneration reaction and showed very low attrition loss as low as 3.1 % which was measured by ASTM D5757-95.

Keywords: CO₂ Sorption, Dry Sorbent, Carbon Capture and Storage, Post-Combustion CO₂ Capture, Potassium Carbonate

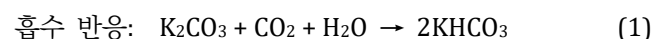
I. INTRODUCTION

지구온난화로 인한 기후변화가 중요한 환경문제로 떠오르면서, 이를 해결하기 위한 국제적인 노력이 지속되고 있으며 특히 지구온난화를 유발하는 대표적인 온실가스인 이산화탄소를 감축하기 위한 이산화탄소 포집 및 저장(CCS: Carbon Capture and Storage) 기술 연구가 활발히 진행되고 있다.

이산화탄소 배출원 중에서 화석연료를 사용하여 전기를 생산하는 화력발전소는 연소 과정에서 상당량의 이산화탄소를 대기 중으로 배출하며, 이는 전체 탄소 배출원 중에서 높은 비중을 차지하고 있다. 따라서 온실가스배출 저감을 위해서는 화력발전소의 배가스 내에 포함된 이산화탄소를 포집하는 기술개발이 필요하다. 이산화탄소 포집 기술 중 연소 후 이산화탄소 포집 기술은 액상 흡수제를 이용한 습식법, 고체 흡수제를 이용한 건식법, 분리막을 이용한 분리막법 등이 알려져 있으며 이 기술들을 적용한 파일럿 규모의 연구가 국내에서 진행되고 있다.

건식 이산화탄소 포집 기술은 고체 흡수제를 이용하여 배가스 중의 이산화탄소를 흡수하고, 재생 과정을 통해서 고순도의 이산화탄소를 분리 및 포집하는 기술로 포집과정에서 흡수제 성분변화에 의한 2차 오염이 없으며, 폐수 발생량이 적다는 장점이 있다 [1][2]. 국내에서는 한국남부발전(주)의 하동화력발전본부에 설치된 10 MW급 건식 이산화탄소 포집플랜트를 이용하여 건식 포집 기술의 실증화 연구가 진행되고 있으며 한국전력 전력연구원에서는 탄산칼륨(K₂CO₃)기반의 고체흡수제를 개발하여 하동 10 MW급 포집 설비에 공급하고 있다 [3].

K₂CO₃ 기반 고체흡수제는 반응식 (1)과 같은 흡수 반응을 통해 이산화탄소를 흡수하고, 추가적인 열원 공급을 통해서 반응식 (2)와 같은 재생 반응이 일어나면서 다시 원래의 상태로 돌아오게 된다.



Manuscript received October 14, 2019, Accepted November 13, 2019

¹ KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, 105 Munji-ro Yuseong-gu, Daejeon 34056, Republic of Korea
† jibaek@kepc.co.kr

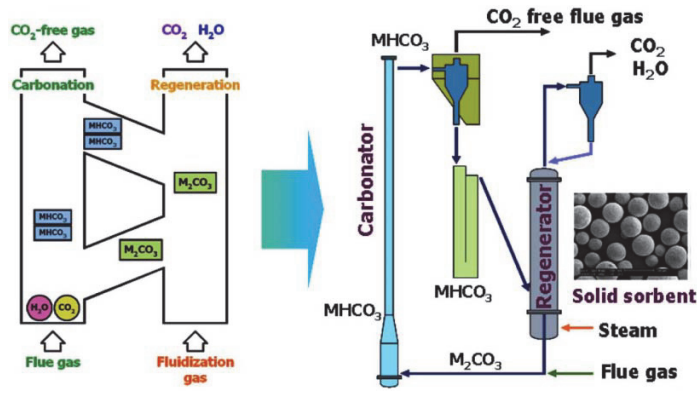


Fig. 1. 연소 후 건식 CO₂ 포집공정 개념도 [3].



Fig. 2. 한국남부발전(주) 하동화력본부 10 MW 건식 포집플랜트 전경 [8].

10 MW급 포집 플랜트는 고속 유동층 공정을 사용하고 있으며, 고체 흡수제는 흡수탑과 재생탑으로 구성된 두 반응기 사이를 빠르게 순환하면서 연속적으로 이산화탄소를 흡수 및 재생하는 반응을 거친다. 따라서 이 때 사용되는 고체 흡수제는 높은 이산화탄소 흡수능과 고속 유동층 공정에 적합한 물리적 특성 확보가 중요하다.

고속 유동층 적용을 위한 K₂CO₃계 고체 흡수제는 높은 비표면적과 물리적 강도 확보를 위해서 제조 시 활성 알루미늄계 물질을 지지체로, 시멘트류의 CaO계 원료 물질을 무기결합제로 사용하고 있다 [4]. 하지만 이러한 지지체 및 첨가제는 흡수제의 흡수/재생 반복 순환 과정에서 활성 성분인 K₂CO₃와 반응하여 재생탑의 반응온도에서 분해되지 않는 부반응 물질을 형성하여 흡수제의 비활성화 문제를 야기하는 것으로 알려져있다. 흡수제의 지지체로 사용되는 활성 알루미늄은 부반응에 의해 KAl(CO₃)(OH)₂을 생성하고, 무기결합제로 사용되는 CaO계 원료는 부반응으로 K₂Ca(CO₃)₂를 형성하여 흡수제의 비활성화를 야기한다 [5]-[7].

Table 1
흡수제별 부반응 유발 원료물질 함량

	KAM(1)	KAM(0.5)	KAM(0.2)	KAM(0)
활성물질(K ₂ CO ₃)/wt%	35	35	35	35
활성알루미나/wt%	9	5	2.5	0
CaO 계 무기결합제/wt%	13	7.5	2.5	0

따라서 본 연구에서는 흡수제의 비활성화를 줄이고 장기 성능을 향상시키기 위해, 부반응 유발 물질 원료의 조성을 배제 혹은 감소시킨 흡수제를 제조하고 그 특성을 평가하였다. 흡수제는 분무 건조법으로 제조하였으며, 대표적인 부반응 유발 물질인 활성알루미나와 CaO계 무기결합제의 함량 변화가 흡수제의 물리적 특성과 CO₂ 흡수능에 미치는 영향을 확인하고, 하동 10 MW급 포집 플랜트 적용 가능성을 검토하였다.

II. 실험방법

A. 고체 흡수제 제조

부반응 유발 원료의 함량에 따라 총 4종의 K₂CO₃계 흡수제를 분무건조법으로 각 8 kg 규모로 제조하였으며 상세 조성은 Table 1과 같다. 흡수제의 제조는 먼저 활성 성분과 지지체, 무기결합제 등의 고체 원료를 증류수에 녹여 충분히 혼합해 준 뒤, 고에너지볼밀 장치를 이용하여 분쇄 및 균질화하였다. 이후 슬러리 형태로 얻어지는 혼합물은 체거름망(체눈크기 63 μm)을 사용하여 제한크기 이상의 입자나 이물질을 제거해주었다. 완성된 슬러리는 분무 건조기(Spray-dryer)로 이송 후 200 °C에서 가압 노즐을 사용하여 향류 분무식으로 분사시켜 고체 입자로 성형하였다. 성형된 고체 입자는 고온 소성로에서 600 °C, 4시간 소성 처리하였다.

B. 흡수제 성능평가 장치

1) 흡수제 형상 및 물리적 특성 평가

흡수제의 형상은 유동층 공정에서 입자의 순환에 따른 입자간 마모 및 유동화 특성에 영향을 주기 때문에, 산업용 전자현미경을 사용하여 입자의 형상을 확인하였으며 필요 시 추가적으로 주사전자현미경(SEM: Scanning Electronic Microscope)으로 분석하였다.

흡수제의 평균 입자 크기(Average particle size)는 크기가 각기 다른 13개의 sieve (38, 45, 53, 63, 75, 90, 106, 125, 150, 180, 212, 250, 335 μm)와 sieve shaker를 사용하여 측정되는 입자크기 분포로부터 계산하였다. 시료 10 g을 장치에 넣은 후 30분 동안 흔들어진 후 각 sieve에 남아있는 시료

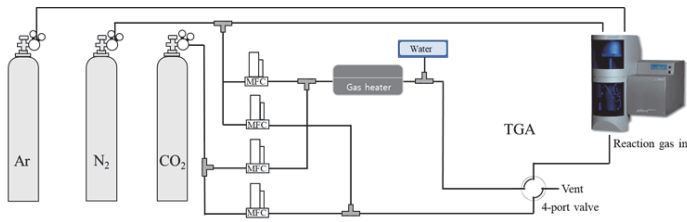


Fig. 3. 흡수제 multi-cycle 성능평가 장치 모식도.

의 무게를 측정하여 평균입자크기를 계산하였다. 밀도(bulk density)는 250 ml의 실린더에 일정량의 흡수제를 충전한 후 Autotap 장비를 이용하여 시료의 무게, 부피를 계량하여 밀도값을 산출하였다.

흡수제의 강도를 나타내는 지표인 내마모도는 ASTM D5757-95 규격이 적용된 장치를 사용하여 측정하였다. 흡수제 50 g을 주입하고 장치 하부에서 고속의 공기를 분사시킨 후, 1시간 동안 포집된 마모손실량과 4시간 후 포집된 마모손실량을 측정하여 흡수제의 내마모도(AI: Attrition Index) 또는 마모손실율(Attrition loss)를 계산하였다.

2) 흡수/재생반응 cycle 실험장치

흡수제의 CO₂ 흡수능 측정은 소량의 흡수제(약 15 mg)를 사용하여 빠르게 반응 특성을 평가할 수 있는 무게중량 분석기(TGA)를 사용하였으며, 장치 모식도는 Fig. 3과 같다. 먼저 N₂ 100 ml/min을 흘려주며 상온에서 200 °C까지 온도를 승온한 후 40분간 유지시켰다. 전처리 단계를 거친 흡수제는 70 °C에서 10 % CO₂, 10 % H₂O를 흘려주며 흡수 반응을 진행하였고, 반응 종료 후 230 °C에서 100 % CO₂ 분위기에서 재생하였으며 balance 가스로는 모두 N₂를 사용하였다. 또한 흡수제의 multi-cycle을 통한 CO₂ 흡수능 확인을 위해 위 조건의 흡수/재생 반응을 3회 반복 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

A. 흡수제 기초 특성 평가

흡수제의 형상, 밀도, 평균 입경 그리고 내마모도는 제조한 흡수제의 유동층 공정 적용 적합성 여부를 판단할 수 있는 지표이므로, 이러한 물리적 특성들에 대한 평가를 수행하였다. 일반적으로 유동층 공정에서 요구되는 흡수제의 형상은 구형이며, 평균입경은 100 μm 근방, 충전 밀도는 0.8 g/ml 이상, 내마모도는 10 % 이하이다. 따라서 부반응 유발 원료 함량 정도에 따른 흡수제의 기초 물성이 이러한 조건을 만족하는지 우선적으로 확인하였다.

흡수제의 형상과 평균 입경, 밀도, 내마모도 측정 결과

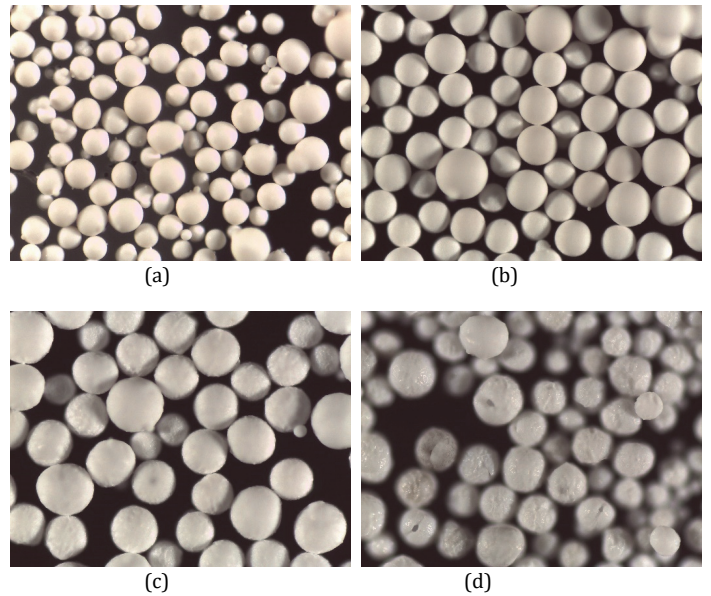


Fig. 4. 고체 KAM series 흡수제 전자현미경 형상 사진. (a) KAM(1). (b) KAM(0.5). (c) KAM(0.2). (d) KAM(0)..

흡수제 명	형상	평균입경 [μm]	Bulk density [g/ml]	내마모도(AI) [%]
KAM(1)	구형	135	1.17	4.12
KAM(0.5)	구형	145	1.13	3.1
KAM(0.2)	구형	114	1.24	2.8
KAM(0)	구형	125	1.20	18.1

를 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. 부반응 유발 원료의 함량을 줄인 KAM series 흡수제의 형상은 모두 구형이었으며, 평균입경은 110-145 μm를 보여 유동층 공정에서 요구되는 물성치를 모두 만족함을 확인할 수 있었다. 하지만 내마모도의 경우 KAM(1), KAM(0.5), KAM(0.2) 흡수제는 모두 5 % 이하의 우수한 강도(마모손실율)를 보였지만 KAM(0)는 18.1 %로 상대적으로 높은 마모손실율을 나타내었다. KAM(0)는 두 종류의 부반응 유발 원료의 함량이 완전 배제된 흡수제로, 흡수제에 강도를 부여하는 역할을 하는 CaO계 무기결합제가 존재하지 않기 때문에 낮은 내마모도값을 가지는 것으로 사료된다. 이러한 점은 흡수제의 형상 분석을 통해 Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 활성알루미나와 CaO계 무기결합제의 함량이 줄어들수록 흡수제 표면에 빈 공간이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

흡수제의 기초 특성 평가 결과를 바탕으로, KAM(0)를 제외한 3종의 흡수제에 대해 추가적으로 SEM분석을 시행하였다. 이를 통해서 흡수제의 표면 형상을 자세히 확인하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. KAM(1)과 KAM(0.5)와는 달리 KAM(0.2)는 상대적으로 높은 내마모도를 보였지만,

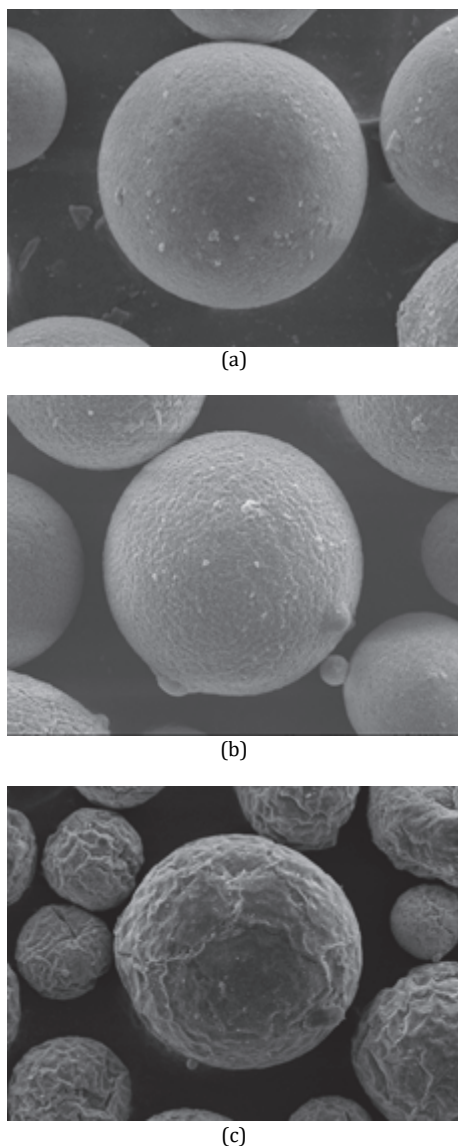


Fig. 5. 흡수제 3종 SEM 분석결과. (a) KAM(1). (b) KAM(0.5). (c) KAM(0.2).

SEM 분석결과 표면이 고르게 분포되어 있지 않고 굴곡진 형태를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 활성알루미늄과 무기결합제의 함량이 감소됨에 따라 비표면적과 기공도가 감소하여 활성 물질인 K₂CO₃가 뭉친 상태로 존재하는 것으로 사료된다. 이와 같이 K₂CO₃가 흡수제 표면에 고르게 분산되지 않고 뭉쳐 있을 경우, K₂CO₃가 가진 조해성으로 인해 공정 내 열교환기에서 흡수제의 고착 문제를 유발할 수 있기 때문에 활성알루미늄과 CaO계 무기 결합제의 함량을 2.5 wt% 이하로 낮추는 것은 적합하지 않음을 확인하였다.

B. CO₂ 흡수능 측정 결과

신규 흡수제의 기초 특성 평가 결과를 바탕으로, KAM(0)을 제외한 우수한 강도를 보인 3개의 흡수제에 대

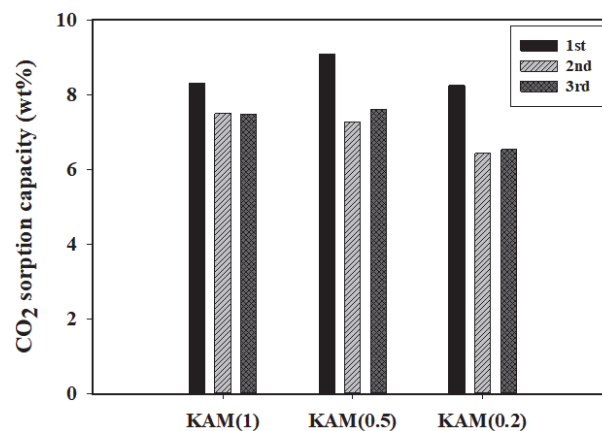


Fig. 6. 흡수/재생 3 cycle 성능평가 결과.

해서 TGA를 이용하여 흡수/재생 3 cycle 반응성 평가를 수행하였다. 이는 흡수/재생 연속 공정에서 흡수제가 CO₂ 흡수 성능을 어느 정도 유지할 수 있는지를 확인해보는 실험으로, 흡수제의 성능을 평가하는 중요한 인자로 적용된다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 흡수제 3종 모두 초기 흡수능 대비 두 번째 흡수능이 감소하였으며, 감소율은 KAM(1)이 9.8%, KAM(0.5)이 20%, KAM(0.2)이 22%로 부반응 유발 원료 함량이 낮을수록 두 번째 흡수능 감소율이 증가했음을 확인하였다. 또한 3 cycle 성능평가를 통해 흡수제의 CO₂ 흡수능을 비교하였을 때, 초기 흡수능은 KAM(0.5)가 9.09 wt%로 가장 높았으며 KAM(1)이 8.32 wt%로 가장 낮았다. 그러나 초기 흡수능 대비 두 번째, 세 번째 흡수능은 유사한 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 한번 이상의 흡수, 재생 반복 과정을 통해 흡수제가 안정화되는 것임을 나타내므로 이를 바탕으로 세 번째 흡수능 값을 최종적으로 흡수제의 성능을 나타내는 지표로 사용하였다.

KAM(1)과 KAM(0.5)는 각각 7.48 wt%, 7.6 wt%로 흡수능 값이 우수하였으나 부반응 유발 원료 함량이 가장 낮은 KAM(0.2)는 6.5 wt%로 흡수능 또한 가장 낮았다. 이는 앞선 SEM 분석 결과에 나타난 바와 같이 부반응 유발 원료 함량이 일정량 이하로 감소할수록 활성 물질인 K₂CO₃가 흡수제 표면에 고르게 분산되지 못해, CO₂와 반응하는 활성점이 상대적으로 감소했기 때문으로 사료된다.

C. CO₂ 흡수 반응 속도 비교

순환 유동층 공정에서는 흡수 반응 시 반응물과 흡수제의 접촉 시간이 매우 짧기 때문에 CO₂ 흡수 반응 속도 또한 흡수제의 성능을 평가하는 중요한 요소 중 하나이다. 따라서 세 흡수제의 3 cycle 흡수 시 시간에 따른 흡수능 변화값을 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. KAM(0.2)는 3종의 흡수제 가운데 가장 느린 흡수 반응 속도와 낮은 성능을 나타낸 반면, KAM(1)은 흡수 반응 속도가 가장 우수하였다. KAM(0.5)

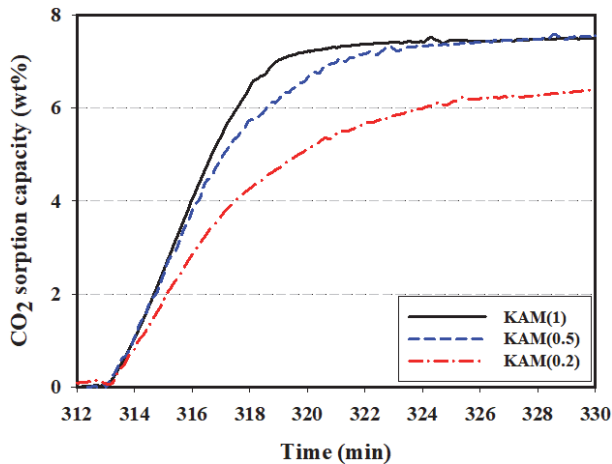


Fig. 7. 세 번째 흡수능 변화 값 비교 결과.

Table 3
고체흡수제 비표면적 및 기공 분석결과

흡수제 명	BET surface area (m ² /g)	Pore Size (nm)	Pore Volume (cm ³ /g)
KAM(1)	7.77	21.2	0.0453
KAM(0.5)	5.66	20.5	0.0274

는 반응평형 도달 후 KAM(1)과 동일한 흡수능을 보였지만 흡수반응 시작 후 8분 동안 KAM(1)보다 현저히 느린 속도로 CO₂와 반응하는 것을 알 수 있다.

KAM(1)이 KAM(0.5)보다 빠른 반응 속도를 보이는 것은 Table 3에 나타난 바와 같이 KAM(1)이 KAM(0.5)보다 높은 BET 비표면적을 가지므로, 활성 물질인 K₂CO₃가 더 고르게 분산되고 넓은 기공 크기로 인해 기공내 반응물의 확산이 원활하기 때문인 것으로 사료된다. 반응 속도 비교 결과를 통해 부반응 유발 원료 물질 함량을 줄이는 경우 반응 속도가 현저히 느려지는 것을 확인하였다. 특히, KAM(0.5)는 KAM(1) 과 비교하였을 때, 최종 CO₂ 흡수 성능은 유사하지만, 현저히 느린 초기 반응 속도를 보여주었다. 따라서 KAM(0.5) 흡수제의 조성을 기반으로, 흡수제의 비표면적과 기공도를 증가시켜 CO₂ 흡수 반응 속도를 개선시킨다면, 부반응 유발을 억제하고 장기 안정성이 뛰어난 흡수제 개발이 가능할 것으로 판단된다. 또한 본 실험 결과를 통해, 유동층 공정에 적용 가능한 기초 물성을 보유하면서 높은 CO₂ 흡수능을 가지는 흡수제의 부반응 유발 원료 적정 함량은 활성알루미나가 5 wt%, CaO계 무기결합제가 7.5 wt%임을 제시할 수 있었다.

IV. CONCLUSION

K₂CO₃계 흡수제는 제조시 강도와 높은 비표면적을 부여하기 위해서 활성알루미나와 CaO계 무기 결합제를 원료 물질로 사용한다. 그러나 이러한 물질은 흡수 반응에서 활성 물질인 K₂CO₃와 반응하여 재생조건에서 분해되지 않는 부반응 물질을 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 부반응을 유발하는 원료인 활성알루미나와 CaO계 무기결합제의 함량을 감소시킨 흡수제 4종을 분무 건조법으로 제조하고 물리적 특성과 CO₂ 흡수능을 확인하였다. 그 결과 부반응 유발 원료함량에 따른 KAM series 흡수제 중 활성알루미나 5 wt%, CaO계 무기결합제 7.5 wt% 함량의 KAM(0.5) 흡수제가 흡수능과 내마모도 모두 우수하였다. 그러나 상대적으로 부반응 유발원료 함량이 높은 KAM(1)에 비해 낮은 흡수 반응 속도를 보였기 때문에 다공성 신규 물질의 적용을 통해 이 부분을 개선한다면 부반응 유발을 억제하고 장기 안정성이 뛰어난 흡수제를 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] Arunkumar S, An Zhao, George K. H. Shimizu, Partha Sarkar, Rajender Gupta, "Post-Combustion CO₂ capture using Solid sorbents: A Review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 4, pp.1438-1463. Oct. 2011.
- [2] Hiromu Hayashi, Jun Taniuchi, Nobuyoshi Furuyashiki, Shigeru Sugiyama, Shinichi Hirano, Naoya Shigemoto, Takazumi Nonaka, "Efficient recovery of carbon dioxide from flue gases of coal-fired power plants by cyclic fixed-bed operations over K₂CO₃-on carbon," *Ind.Eng.Chem.Res.*, vol. 37, no. 1, pp.85-191, Jan. 1998.
- [3] 류청걸, 위영호, "10 MW 연소후 건식 CO₂ 포집기술 개발", *News & Infomation for chemical engineers*. vol. 29, no. 5, pp.586-589, 2011.
- [4] 엄태형, 류청걸, 이중범, 백점인, 김경숙, "고체 이산화탄소 흡수제 조성물 및 이를 함유하는 고체 이산화탄소 흡수제", *PCT/KR2014/005330*, June 18, 2014.
- [5] Soo Chool Lee, Yong Mok Kwon, Ho Jin Chae, Suk Yong Jung, Joong Beom Lee, Chong Kul Ryu, Chang Keun Yi, Jae Chang Kim, "Improving Regeneration Properties of potassium-based alumina sorbents for carbon dioxide capture from flue gas," *Fuel*, vol. 104, pp.882-885, Feb. 2013.
- [6] Soo Chool Lee, Min Sun Cho, Suk Yong Jung, Chong Kul Ryu, Jae Chang Kim, "Effects of Alumina Phases on CO₂ sorption and Regeneration properties of potassium-based Alumina Sorbents," *Adsorption*, vol. 20, Issue 2-3, pp.331-339, Feb. 2014.
- [7] 조민선, 채호진, 이수출, 조성민, 김태영, 이철호, 백점인, 김재창 "연소 후 이산화탄소 포집용 흡수제의 비활성화 원인 규명", *Koeran Chem. Eng.Res.*, vol. 57, no. 2, pp.253-258, Apr. 2019.
- [8] Electrical Power, 이재용, "한전 전력연구원, 이산화탄소 건식 흡수제 기술이전", 2018, Available at <http://www.epj.co.kr/news/articleView.html?idxno=13915>.