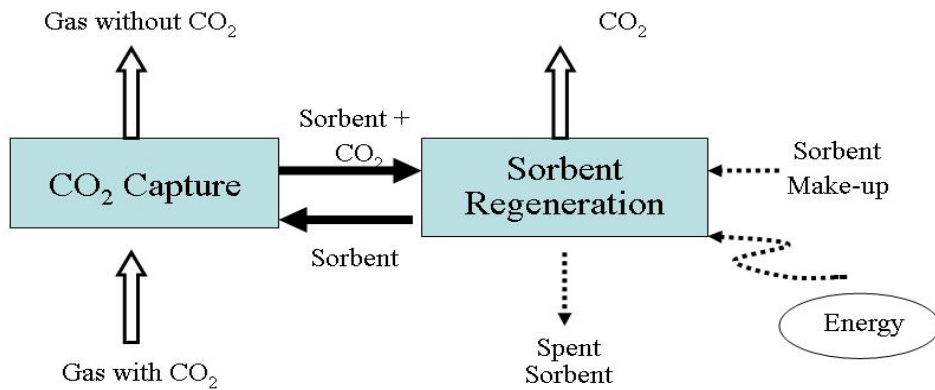


3. 이산화탄소 회수 공정 - 흡착공정

이산화탄소를 회수하기 위한 습식공정은 기술적으로 완성된 상태이다. 그러나 상용화에 가장 큰 장벽으로는 흡수제의 열화, 높은 재생열, 장치 부식, 흡수제의 손실 등에 의한 높은 운영비로 나타나고 있다. 따라서 cost-effective한 공정을 개발하는 것이 반드시 필요하다. 건식 흡착제를 이용한 이산화탄소 회수공정은 SOx, VOCs 등의 흡착공정과 같은 두 개의 반응기를 이용한 공정을 주로 사용한다. 다음 그림은 건식 흡착제를 이용한 이산화탄소 회수 장치의 개략도이다.



[그림 3-1] 이산화탄소 흡착공정 개념도.

첫 번째 흡착탑에서 배가스에 함유된 이산화탄소가 흡착제에 흡착된다. 이산화탄소가 흡착된 흡착제는 재생탑으로 전송되어 재생된다. 이때 사용되는 재생에너지는 열, 압력, 기타 다른 가스 혹은 hybrid 형태로 사용될 수 있다. 재생된 흡착제는 다시 흡착탑으로 공급되어 반응에 참여한다. 일반적으로 일정주기 이상으로 사용하여 활성점을 잃은 흡착제는 폐기되며 부족한 만큼의 흡착제를 추가하게 된다. 또한 흡착제를 순환시키는 방법 외에 유입되는 가스의 경로를 바뀌어 흡탈착을 수행할 수도 있다.

이러한 건식 공정의 장점으로는 ① 가격절감의 가능성: 고체 흡착제는 이산화탄소와 반응한 후에 배가스 흐름으로부터 쉽게 이동시킬 수 있으며, 재생시 기존의 습식 방식보다 에너지 소비가 적은 상태에서 상당히 농도가 높은 이산화탄소를 얻을 수 있다. 사용될 재생용 흡착제는 대부분 알카리 및 알카리 토금속으로 가격이

저렴하다. ② 폐수의 문제점이 없음: 고체 흡착제를 사용하기 때문에 습식법과는 다르게 폐수처리의 문제점이 없다. ③ 부식: 부식(corrosion)문제로부터 보다 자유롭다.

단점으로는 ① 내마모성 흡착제 필요: 흡착제가 이산화탄소와의 반응(carbonation)과 재생(calcination)을 반복하기 때문에 입자가 순환하면서 깨지지 않아야 한다. ② 대용량의 가스 처리가 어려워 많은 가스처리에서는 다단 공정이 필요하다. ③ 이산화탄소보다 반응성이 큰 H_2O , SO_x , NO_x 등의 가스가 흡착되기 쉬우므로 이들 가스의 전처리가 필요하다.

흡착법에 주로 사용되는 흡착제는 활성탄, 분자체, 실리카겔, 알카리 금속과 같은 것들이 주로 사용되었으며, 일본에서는 동북전력에서 1991년 11월 석탄화력 발전소 배가스 $1,700 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 를 처리할 수 있는 2단 PSA(Pressure Swing Adsorption) Pilot Plant를 건설하여 장기운전을 실시하였다. 이 기술은 미쓰비시 중공업에서 개발한 2단 흡착분리 기술이다. 또한 당사에서는 이산화탄소를 탈착할 때 가열가스를 순환시키는 2단의 PTSA(Pressure Temperature Swing Adsorption)공정을 채택한 것으로 COM (석탄기름슬러리) 연료연소 발전소 배가스 $1,000 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 를 처리할 수 있는 Pilot Plant를 1991년 12월 설치하여 평가를 수행하였다. 북륙전력에서는 순환유동층의 흡착탑을 사용하며 PTSA개념을 도입한 방법으로 이산화탄소를 회수하는 연구를 수행하고 있으며 치와다화 건설이 여기에 참여하고 있다. 또한 부산신항(釜山新港) 화력발전소 구내에 배가스 약 $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 를 처리할 수 있는 장치를 개발하였다.

중국은 서남화공연구소와 PSA 센터에서 이산화탄소를 회수하는 PSA 공정을 자체 개발하여 중국내에 공급하고 있으며 이 공정은 실리카겔을 흡착제로 사용하고 있으며 성능이나 기술적인 면에서는 개선의 여지가 많은 공정으로 알려져 있다. 그러나 무모할 정도로 자국의 기술을 설치 운영하는 중국의 환경관련 기술 발전에 비추어 볼 때 조만간 상용화 할 수 있는 공정이 개발될 것으로 판단된다.

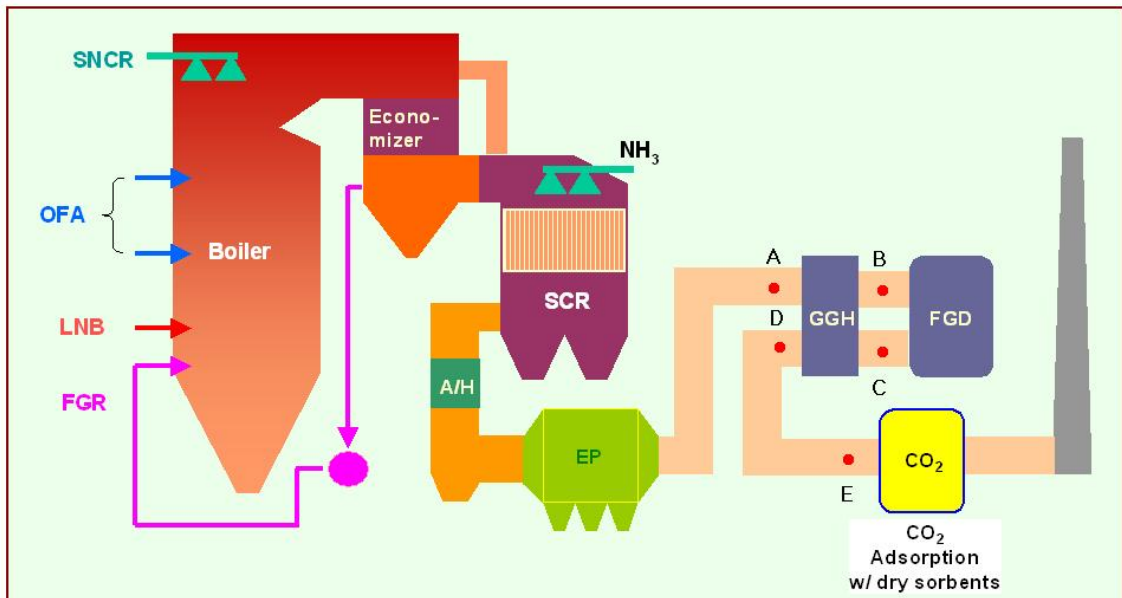
미국은 에너지부(DOE, Department of Energy) 지원하에 NETL (National Energy Technology Laboratory)을 중심으로 기존 흡수법과 흡착법의 단점을 보완한 흡착제 개발을 추진하고 있다. 이는 흡착제에 아민을 부착함으로써 흡수법에 있어 아민공정의 에너지 절감, 흡수능 향상, 열 및 물질전달 개선 및 부식문제를 해결할 수 있다는 장점을 지니고 있어 다양한 방법으로 연구되고 있다. Louisiana 주립대는 미국 Research Triangle Institute(RTI)와 공동으로 재생용 나트륨계 흡착제를 사용하여 화석연료 연소에 따른 이산화탄소를 단순하고 저렴한 공정을 통해 제거하는 기술개발을 1999년부터 시작하여 연구개발을 수행하고 있다. Louisiana 주립대의 Liang 등은 TGA와 고정층에서의 실험을 통하여 Na_2CO_3 고체 흡착제가 90% 이상의 이산화탄소 회수가 가능함을 보임으로써 아민 흡수법에 대한 대체 가능성을 보여주었다. MEA 흡수법의 재생열이 $165 \text{ kJ/molCO}_2 - 276 \text{ kJ/molCO}_2$ 로 조사되고 있음에 반하

여 건식 흡착제의 재생열은 170 kJ/molCO₂의 값을 보여주어 에너지 요구량에 있어서도 장점을 가짐을 보여주었다.

국내에서는 PSA 공정을 이용하여 한국에너지기술연구원과 현대중공업이 공동으로 1993년부터 산업자원부의 지원으로 110 - 120 Nm³/h로 연소배가스를 순도 99.8% 이상 이산화탄소를 0.6 톤/일 규모로 회수하는 CO₂ PSA 공정개발 및 성능시험을 완료하였다.

현재 연구되고 있는 건식 이산화탄소 회수 기술 중 가장 선도적인 기술은 21C 프론티어연구개발사업(이산화탄소 저장 및 처리기술 연구개발 사업)의 일환으로 한국에너지기술연구원에서 전력연구원, 두산중공업과 공동으로 2002년부터 수행하고 있는 “건식 재생용 고체흡수제를 이용한 배가스 CO₂ 회수 기술 개발”이며 이 기술을 간단히 소개하면 다음과 같다.

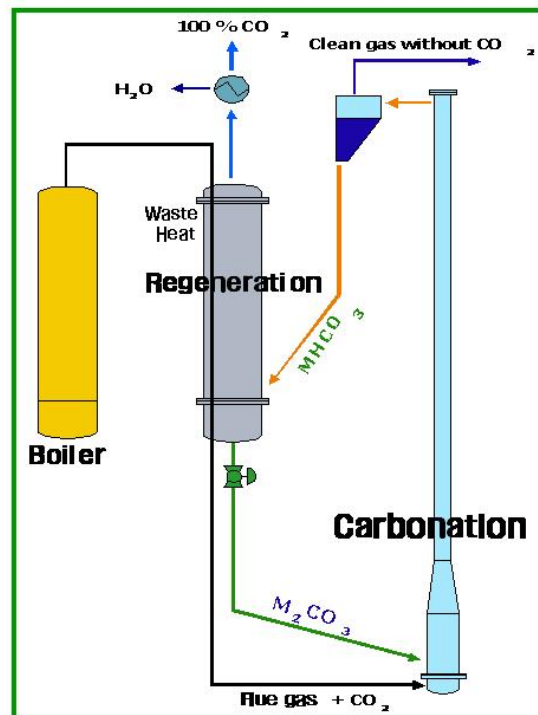
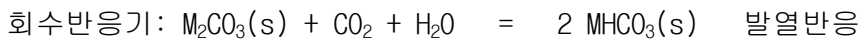
상기 연구팀에서는 화력발전소에서 배출되는 이산화탄소를 회수하기 위한 공정을 개발하고 있다. 다음 [그림 3-2]는 발전소의 일반적인 구조도를 보여준다. 연소보일러 후단에 economizer 가 있고, 탈질장치인 SCR 을 거치고 공기가열기, 전기집진기를 거쳐 가스/가스히터와 배연탈황장치를 거친다. 이산화탄소 회수장치는 효율증진과 흡착제의 장기간 사용을 위하여 일반적으로 탈황장치 후단에 설치한다.



[그림 3-2] 석탄화력발전소 배가스 처리 개략도.

건식 sorbent를 이용한 회수 기술은 연소 시스템의 배가스로부터 하나의 반응기에서 CO₂와 선택적으로 잘 반응하는 sorbent를 이용하여 CO₂를 흡수하고 이 sorbent를 재생반응기로 보내 소성하여 그 sorbent를 버리지 않고 연속하여 사용하는 개념을 고속 순환유동층 반응기를 이용하여 구현하였다. 상기 시스템은 흡수반응기와 재생반응기, 두 반응기 사이의 고체 순환공정으로 구성되어 있으며, [그림 3-3]은 두 개의 반응기로 이루어진 회수공정의 개념도를 보여준다. 그림의 오른쪽 붉은색 반응기에서 배가스중의 CO₂는 sorbent에 흡수되어 정제되고 CO₂만을 선택적으로 회수한 입자는 사이클론에서 분리되어 재생반응기로 보내진다. 재생반응기에서는 폐열을 이용하여 입자중의 CO₂와 H₂O를 배출하면서 본래의 성능을 회복한다. 재생반응기로부터 배출가스 중 H₂O만 응축하면 농축된 CO₂를 얻을 수 있다.

각 반응기에서 일어나는 반응을 보면 다음과 같다.



[그림 3-3] 이산화탄소 회수를 위한 고속 순환유동층 개략도.

고속유동층반응기에서는 사용되는 흡착제의 이산화탄소 흡수능 외에 내마모성이

중요한 인자로 나타난다. 전력연구원에서는 짧은 반응 체류시간동안 이산화탄소 흡수능이 높고 내마모성이 우수한 흡수제를 개발하였으며 현재 재생특성에 관한 개선 연구를 수행 중이다. 상기 연구팀은 현재 100 Nm³/h의 PDU급 장치를 통한 최적조업 조건 파악 및 scale-up 자료 도출을 마친 상태로 2008년부터는 2,000 Nm³/h 급의 demonstration plant를 건설하여 이를 이용한 이산화탄소 회수 공정개발을 진행할 예정이다.

이산화탄소 회수를 위한 건식 흡착공정 개발은 국내외에서 많은 연구가 수행중이나 습식공정을 극복하기 위해서는 경제성에 대한 충분한 근거 자료 확보와 대용량의 이산화탄소 처리가 가능한 공정개발이 추가로 연구되어야 할 것으로 판단된다.