



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월27일
 (11) 등록번호 10-1128492
 (24) 등록일자 2012년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 53/34 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)
 B01D 53/78 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0110371

(22) 출원일자 2009년11월16일

심사청구일자 2009년11월16일

(65) 공개번호 10-2011-0053716

(43) 공개일자 2011년05월24일

(56) 선행기술조사문헌

JP2004261658 A*

KR100296626 B1*

US5961941 A

US20040228788 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자

최승훈

대전광역시 유성구 가정로 63, 105동 407호 (신성동, 하나아파트)

장영남

대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도룡동, 현대아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이철희, 고윤호

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박재우

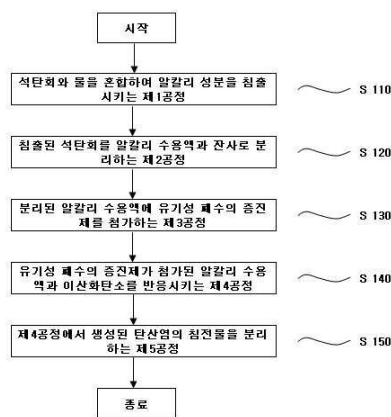
(54) 발명의 명칭 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법

(57) 요약

본 발명은 석탄회를 이용한 이산화탄소 저장방법에 관한 것으로, 화력발전소에서 다량으로 부산되고 있는 석탄회 침출수와 유기성폐수 증진제의 혼합물을 이산화탄소와 반응시켜 이산화탄소를 포획하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소 저장방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법에 의하면, 화력발전소에서 다량으로 부산되며 특별한 재활용 용도가 없는 비산재 및 바닥재와 같은 석탄회를 이용하여 이산화탄소를 저장함으로써 온실가스를 감축할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

유경선

서울특별시 강남구 대치동 선경3차아파트 301동
805호

정수복

대전광역시 유성구 노은서로 124, 102동 202호 (노
은동, 노은카운티스)

채영배

대전광역시 유성구 유성대로783번길 38, 월드컵아
파트 103동 104호 (장대동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-002

부처명 지식경제부

연구사업명 기본사업

연구과제명 광물탄산화법에 의한 CO2 고정화 기반기술 연구

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

석탄회를 물로 침출시킨 알칼리 수용액과 유기성 폐수 증진제의 혼합물을 이산화탄소와 반응시켜 이산화탄소를 저장하는 방법에 있어서,

- (a) 상기 석탄회와 물을 혼합하여 알칼리 성분을 침출시키는 제1공정;
- (b) 상기 침출된 석탄회를 알칼리 수용액과 잔사로 분리하는 제2공정;
- (c) 상기 분리된 알칼리 수용액에 상기 유기성 폐수 증진제를 첨가하는 제3공정;
- (d) 상기 유기성 폐수 증진제가 첨가된 알칼리 수용액과 이산화탄소를 반응시키는 제4공정; 및
- (e) 상기 제4공정에서 생성된 탄산염의 침전물을 분리하는 제5공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

- (f) 상기 제5공정에서 탄산염의 침전물을 분리한 후 나머지 용액을 순환시켜 재사용하는 제6공정을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 제1공정은

석탄회와 물의 혼합비가 1:1 내지 1:20의 범위인 것을 특징으로 하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 유기성폐수 증진제는

축산폐수, 음식폐기물 침출수 또는 쓰레기매립장 침출수를 정제한 것을 특징으로 하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 유기성 폐수의 증진제는

암모니아성 질소 및 아민류 성분의 농도가 10 내지 1000ppm의 범위로 조절된 것을 특징으로 하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기성폐수의 증진제는

유기성폐수에 액상환원제 및 환원촉매를 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 액상환원제는

요소((NH₂)₂CO), 이산화티오 우레아(CH₄N₂O₂S) 또는 붕수소화나트륨(NaBH₄)인 것을 특징으로 하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 석탄회를 이용한 이산화탄소 저장방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화력발전소에서 다량으로 부산되고 있는 석탄회 침출수와 유기성폐수 증진제의 혼합물을 이산화탄소와 반응시켜 이산화탄소를 포획하는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소 저장방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업혁명 이전에는 이산화탄소의 대기 중 농도가 280 ppm 정도였지만 산업화와 경제발전이 지속되면서 2000년대에 들어와서는 그 농도가 370ppm으로 증가되었고, 이에 따라 이산화탄소는 지구온난화와 기후변화의 주된 원인으로 인식되고 있다.

[0003] 또한 앞으로도 계속될 산업화 속에서 에너지의 사용이 증가되고, 그로 인하여 이산화탄소의 배출은 급속히 증가될 것으로 예상된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 세계 각국에서는 국제적인 기후협약을 통하여 이산화탄소 및 온실가스 감축목표를 정하고 온실가스 저감기술을 개발하며, 국가 간의 협력 및 탄소배출권 거래와 같은 방안 등을 연구 중에 있다.

[0004] 이산화탄소 배출을 줄이기 위해서는 에너지 효율을 높게 하고, 탄소사용이 적거나 없는 신재생에너지의 사용을 증가시키며, 효율적으로 이산화탄소를 분리하여 저장하는 기술 (CCS, Carbon dioxide Capture and Storage)을 개발하여 상용화시킬 필요가 있다.

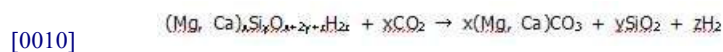
[0005] 이산화탄소의 분리저장기술은 크게 포획기술과 저장기술로 나뉘어 진다. 이산화탄소 포획기술은 연소전(pre-combustion), 연소후(post-combustion), 연소중(mid-combustion) 기술로 구별되고, 연소전 기술로서는 물리용매, 심냉 산소분리, 고분자막 등이 있고, 연소후 기술로서는 아민계 흡수제, 고체(건식) 흡수제, 이온성 액체, MOF(metal organic framework), 생물학적 처리 방법 등이 있다.

[0006] 상기한 여러 기술들 중에서도 모노에틸아민(Mono Ethyl Amine:MEA), 디에틸아민(DiEthyl Amine:DEA) 등과 같은 알카놀 아민계와 입체장애아민(2-Amino 2-Methyl 1-Propanol:AMP) 등을 사용하여 이산화탄소를 포획하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 이러한 아민계 흡수제에 의한 이산화탄소 포획방법은 흡수제의 재생 시 높은 재생열이 필요하고, 흡수제에 의해 장치가 부식될 염려가 있다. 또한 흡수제의 재공급에 따른 비용문제 및 흡수제의 부반응 등의 여러 가지 문제점이 있다.

[0007] 한편 이산화탄소의 저장기술은 종래로부터 해양저장(ocean storage), 지중저장(geological storage), 광물탄산화(mineral carbonation) 등의 방법이 사용되었다.

[0008] 이 가운데 해양저장방법은 해수나 해저바닥에 분사하는 것으로 1996년 국제법에 따라 금지되었으며, 지중저장은 석유/가스층, 대염수층, 석탄층에 저장하는 방법이고, 광물탄산화는 아래의 식 1과 같이 마그네슘(Mg) 또는 칼슘(Ca) 함유 광물과 이산화탄소의 반응을 통해 탄산염을 생성하는 과정을 이용하여 이산화탄소를 저장하는 방법으로 가장 일반적으로 사용되어 왔다.

[0009] [식 1]



[0011] 종래로부터 사용되어온 광물탄산화를 이용한 저장 방법은 저장량이 방대하고 저장장소를 대용량 발전소와 인접한 곳에서 쉽게 찾을 수 있는 등의 장점이 있으나 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등의 광물을 대량으로 쉽게 공급할 수 있어야 하고 반응에 많은 에너지를 필요로 하며 반응속도가 느리다는 문제가 있었다.

[0012] 광물탄산화를 위한 광물로는 사문석(serpentine), 감람석(olivine), 규회석(wollastonite) 등과 같이 MgO 또는 CaO 함량이 40% 내외의 광물이 해당되며, 화력발전소 석탄회(coal ash), 제철소 슬래그(steel slag), 탈잉크제지 슬러지(deinking sludge), 각종 소각재(incineration waste) 등이 광물성 물질로서 후보물질에 해당된다.

- [0013] 화력발전소 원료 석탄의 연소생성물인 석탄회는 주성분이 알루미늄과 실리카인 알루미늄실리케이트(aluminosilicate) 물질로서, 2005년 기준으로 연간 550만톤이상이 부산되고 있다. 석탄회는 보일러와 집진기 등 발생위치에 따라 비산재(fly ash)와 바닥재(bottom ash), 신더애쉬(cinder ash) 등으로 구별되며, 비산재의 경우가 발생량의 70~75%를 차지한다.
- [0014] 석탄회의 재활용율은 2005년 기준으로 75%에 해당하지만 모두 비산재에 국한되며 바닥재의 재활용율은 극히 작은 수준이다. 비산재의 재활용 분야는 콘크리트 혼화재(63.2%), 시멘트 크링커(34.3%), 시멘트 2차제품(1.2%), 지반 및 성토재(1.0%) 등으로 활용되고 있다.
- [0015] 이러한 석탄회 등의 산업부산물을 이용하여 이산화탄소를 저장하고자 하는 연구개발이 시도되어 왔으며, 제철 슬래그나 소각재 내의 많은 칼슘(Ca) 성분을 이용하여 탄산화반응을 통한 이산화탄소 저장기술이 개발되어 있다.
- [0016] 그러나 이러한 방법에 의한 경우 이산화탄소와 반응할 칼슘(Ca) 성분이 쉽게 용출되지 아니하여 초산이나 질산 등의 화학약품으로 칼슘(Ca) 성분을 용출시키고 산 용액은 재생해서 사용하였다. 그러나, 이산화탄소와 반응할 광물질 내의 칼슘(Ca) 성분을 용출시키기 위해 초산이나 질산 등의 화학약품을 사용함으로써 환경오염을 발생시키는 문제가 있으며 산 용액을 순환 재생하여 사용함으로써 공정비용이 많이 소요되는 단점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0017] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 석탄회 및 유기성폐수의 증진제를 탄산화 반응의 원료로 사용하여 화력발전소에서 배출되어 고농도로 분리된 이산화탄소를 효율적으로 포획 저장할 수 있는 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- [0018] 상기 과제를 이루기 위한 본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법은 석탄회와 물을 혼합하여 알칼리 성분을 침출시키는 제1공정, 상기 침출된 석탄회를 알칼리 수용액과 잔사로 분리하는 제2공정, 상기 분리된 알칼리 수용액에 유기성 폐수의 증진제를 첨가하는 제3공정, 상기 유기성 폐수의 증진제가 첨가된 알칼리 수용액과 이산화탄소를 반응시키는 제4공정 및 상기 제4공정에서 생성된 탄산염의 침전물을 분리하는 제5공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.

효 과

- [0019] 본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법에 의하면, 화력발전소에서 다량으로 부산되며 특별한 재활용 용도가 없는 비산재 및 바닥재와 같은 석탄회를 이용하여 이산화탄소를 저장함으로써 온실가스를 감축할 수 있는 효과가 있다.
- [0020] 또한 이산화탄소와 반응할 광물질 내의 칼슘(Ca) 성분을 용출시키기 위해 화학약품을 사용하지 않으며, 정제 처리가 요구되는 축산폐수를 활용함으로써 환경오염을 방지할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하도록 한다.
- [0022] 도 1은 본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법에 대한 공정 흐름도이고, 도 2는 본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법에 대한 공정 흐름을 블록도로 나타낸 도면이다.
- [0023] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법은 석탄회와 물을 혼합하여 알칼리 성분을 침출시키는 제1공정(S110), 상기 침출된 석탄회를 알칼리 수용액과 잔사로 분리하는 제2공정(S120), 상기 분리된 알칼리 수용액에 유기성 폐수의 증진제를 첨가하는 제3공정(S130), 상기 유기성 폐수의 증진제가 첨가된 알칼리 수용액과 이산화탄소를 반응시키는 제4공정(S140) 및 상기 제4공정에서 생성된 탄산염의 침전물을 분리하는 제5공정(S150)을 구비한다.
- [0024] 상기 석탄회와 물을 혼합하여 알칼리 성분을 침출시키는 제1공정(S110)에서는 화력발전소의 원료인 석탄의 연소

생성물인 석탄회를 물과 혼합하여 석탄회 내에 포함된 알칼리 성분을 침출시킨다.

[0025] 석탄회는 아래 표 1에 나타난 바와 같이 주성분이 실리카(SiO₂)와 알루미늄(Al₂O₃)로 이루어지고, 알칼리성 금속 산화물(CaO, MgO, K₂O, Na₂O)이 일부 함유되어 있는 알루미늄실리케이트(aluminosilicate) 물질이다.

표 1

Component(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	C
D09FA	50.04	16.93	3.26	0.59	2.15	0.72	8.09	15.22
H09FA	49.35	13.25	15.21	0.32	1.44	0.51	6.02	12.16
BR-FA	57.45	29.25	9.33	0.62	1.20	0.48	3.93	3.64
HD-BA	58.11	23.58	4.31	1.11	1.1	0.51	5.56	

[0026]

[0027] 석탄회의 성분 중에서 광물탄산화 반응에 작용하는 성분은 알칼리성 금속산화물(CaO, MgO, K₂O, Na₂O)이고, 이 중에서 핵심이 되는 성분은 칼슘(Ca)이다.

[0028] 본 발명에서는 화력발전소, 제철소, 시멘트 회사 등에서 배출되어 고농도로 분리된 이산화탄소를 저장하기 위해 석탄회를 탄산화 반응의 원료로 사용한다. 그러나 석탄이 보일러에서 연소되는 과정에서 석탄회와 이산화탄소가스가 발생되기 때문에 석탄회와 이산화탄소가 직접적으로 고-기 반응을 통해 화학 결합할 가능성은 극히 희박하며, 직접반응을 위해서는 많은 활성화 에너지를 필요로 한다.

[0029] 따라서 본 발명에서는 석탄회를 물로서 침출시켜 알칼리성 물질을 용출시키고, 그로 인해 생성된 알칼리 용액을 이산화탄소와 반응시켜 고정하는 방법을 사용하였다.

[0030] 상기 제1공정(S110)은 석탄회와 물을 혼합하여 알칼리성 물질을 침출하는 공정으로, 석탄회와 물의 혼합비가 1:1 내지 1:20인 범위에서 교반기내에서 일정온도와 시간 및 교반속도의 조건하에 혼합시킨다. 석탄회와 물의 혼합비가 1:1 이하인 경우에는 비중이 작은 석탄회와 물의 혼합이 어려우며, 그 혼합비가 1:20 이상인 경우에는 석탄회의 양이 너무 작아 이산화탄소와의 반응을 위한 알칼리성 금속산화물의 용출량이 적어지고, 사용하는 물의 양이 많아짐에 따라 용수 처리비용이 많이 들게 되는 문제점이 있다.

[0031] 상기 제1공정(S110)에서는 석탄회 내부의 알칼리성 금속산화물이 물에 용해되면서 수용액의 pH성질이 변화되며, 석탄회와 물의 혼합에 따른 용액의 pH 변화가 도 3에 도시되어 있다.

[0032] 도 3에서는 두 종류의 석탄회(H09 FA, D09 FA)를 각각 물과 1:12의 비로 혼합한 용액의 pH를 측정된 결과를 도시하였다. 혼합시간 18시간 이상 동안 용액의 pH를 1분 간격으로 측정하였으며, 도 3에는 100분 간격의 측정값만 나타내었다.

[0033] 도 3에 나타난 바와 같이 혼합과 동시에 pH가 급격히 증가하여 알칼리성 수용액이 되었는데, 제1석탄회(H09 FA)는 pH 12~13의 범위에 있고, 제2석탄회(D09 FA)는 pH 9~10의 범위에 있다.

[0034] 두 석탄회의 pH 값의 차이는 석탄회에 함유된 칼슘(Ca) 성분의 많고 적음에 기인한 것으로, 칼슘(Ca) 함량이 높을수록 용액의 pH도 높아지고, 석탄회의 분말도가 큰 분말(미세한 입자)일수록 pH가 높게 나타난다. 이와 같이 이산화탄소와의 탄산화 반응을 위해서는 pH가 높은 석탄회를 사용하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 침출된 석탄회를 알칼리 수용액과 잔사로 분리하는 제2공정(S120)은 석탄회와 물의 혼합물을 고-액 분리기에서 분리하는 공정으로서, 알칼리성 침출액은 이산화탄소와 탄산화반응을 위한 반응기로 보내고, 잔사(residue)는 혼합/침출조로 순환하여 재사용하도록 한다.

[0036] 상기 제2공정(S120)에서 분리된 3가지 종류의 알칼리성 침출액에 대해 침출시간의 변화에 따른 석탄회 침출 용액의 성분을 ICP-AES(Jobin-Yvon Ultima-C Induced Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)로 분석하여 그 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0037]

mg/l	Ca	K	Na	Mg	Fe	Ti
H09FA06	876	1.12	4.84	ND	ND	ND

H09FA12	826	1.12	4.99	ND	ND	ND
H09FA24	537	1.59	6.20	ND	ND	ND

[0038] 상기 3종류의 알칼리성 침출액은 상기 제1공정(S110)에서 제1석탄회(H09 FA)에 대해 침출시간을 6시간(H09 FA06), 12시간(H09 FA12) 및 24시간(H09 FA24)으로 변화시키면서 침출시킨 용액들이다.

[0039] 상기 3종류의 알칼리성 침출액에 대한 ICP-AES 분석한 결과, 알칼리성 원소인 칼슘(Ca), 칼륨(K), 나트륨(Na) 등의 성분들이 용액 내에 존재하고 있으며, 철(Fe)이나 티타늄(Ti)과 같은 중금속 성분들은 함유되어 있지 않았다. 이산화탄소의 탄산화반응을 위한 핵심성분인 칼슘(Ca)이 537~876ppm으로 가장 높은 농도를 나타내었고, 침출시간이 오래 진행될수록 용액내의 칼슘(Ca)의 양이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0040] 상기 분리된 알칼리 수용액에 유기성 폐수의 증진제를 첨가하는 제3공정(S130)에서는 상기 알칼리성 침출용액에 정제된 유기성 폐수의 증진제를 첨가한다.

[0041] 탄산화반응을 통해 이산화탄소를 더 많이 저장하기 위해서는 석탄회 내의 알칼리성 물질인 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등이 많아야 되고, 또한 이들 성분이 수용액으로 많이 침출되어야 한다.

[0042] 그러나 산과 같이 강한 용해약품이 아닌 물로는 이들 알칼리성 물질을 침출하는 데에 한계가 있으며, 통상 함유된 칼슘 성분의 1% 이하가 침출된다. 따라서 이들 알칼리성 물질이 다량 침출될 수 있도록 하기 위해 각종 폐수 처리 과정에서 발생하는 축산폐수나 음식물폐기물의 침출수 및 쓰레기매립장 침출수 등 유기성 폐수를 추출 정제하여 탄산화반응을 증진시키는 증진제로 사용한다.

[0043] 이들 축산폐수나 음식물폐기물 등 유기성 폐수에는 각종 수질오염을 유발하는 암모니아나 질산성 질소 또는 아질산성 질소 등이 수백 ppm에서 수만 ppm의 농도로 상당량 함유되어 있다. 축산폐수등 유기성 폐수 내에 존재하는 암모니아 및 아민류 화합물과 이산화탄소와의 결합메커니즘은 통상 모노에틸아민(MEA), 디에틸아민(DEA) 등의 알카놀아민류 이산화탄소 흡수제와 마찬가지로 아민 분자의 비공유전자쌍 자리에 이산화탄소가 결합되는 원리와 동일하다.

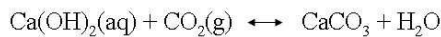
[0044] 이러한 유기성 폐수를 탄산화반응의 증진제로 사용하기 위해서는 일정한 수준의 농도조절, 약취제거 및 아민류 화합물로의 존재유도 등의 정제과정이 필요하다.

[0045] 유기성폐수의 증진제는 축산폐수 또는 음식물폐기물 침출수의 추출용액에 액상환원제 및 환원촉매를 첨가하여 암모니아성 질소(NH₃-N) 및 아민류 성분의 농도를 10 내지 1,000 ppm 범위로 조정하여 제조한다. 이때 액상환원제로는 요소((NH₂)₂CO), 이산화티오 우레아(CH₄N₂O₂S) 또는 붕수소화나트륨(NaBH₄) 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0046] 상기 유기성 폐수의 증진제가 첨가된 알칼리 수용액과 이산화탄소를 반응시키는 제4공정(S140)에서는 침출된 석탄회 알칼리 수용액에 상기 유기성폐수의 증진제를 첨가하여 이산화탄소와 반응시킨다.

[0047] 침출된 석탄회 알칼리 수용액에는 수산화칼슘이 수용액에 용해된 상태로 존재하기 때문에 이산화탄소 기체와 만나서 아래의 식 2와 같이 탄산화 반응이 일어나게 된다.

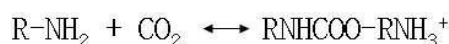
[0048] [식 2]



[0049]

[0050] 또한 축산폐수 등의 유기성 폐수 내에 존재하는 암모니아 및 아민류 화합물의 비공유전자쌍의 자리에 이산화탄소가 결합하여 아래 식 3과 같이 카바메이트(carbamate)를 형성하게 되며, 이러한 카바메이트는 미세한 기공과 큰 비표면적을 갖고 있는 석탄회 입자표면에 부착되어 안정한 형태를 갖게 된다. 한편 암모니아 및 아민류 화합물과 이산화탄소와의 반응결합 메커니즘에 대해서는 도 4에 도시되어 있다.

[0051] [식 3]



[0052]

[0053] 상기 탄산화반응은 급속하게 진행되며, 탄산화반응을 위한 반응기는 일반적인 기체-액체 접촉반응기 형태로서

회분식 또는 연속식 반응기를 사용할 수 있다.

[0054] 상기 제4공정에서 생성된 탄산염의 침전물을 분리하는 제5공정(S150)에서는 상기 제4공정(S140)에서의 탄산화반응 생성물인 탄산칼슘 등의 침전고체를 용액과 분리한다. 이후 분리된 나머지 용액은 상기 제1공정(S110)로 순환하여 재사용하는 제6공정(S160)을 진행하는 것이 더 바람직하다.

[0055] 제1 실시예

[0056] 상기 제1공정(S110)에서 두 종류의 석탄회로부터 침출한 알칼리용액에 이산화탄소를 반응시켜 그 반응성 및 알칼리용액에 대한 이산화탄소 흡수능을 측정 실험하였다. 제1 실시예에서는 제3공정(S130), 즉 분리된 알칼리 수용액에 유기성 폐수의 증진제를 첨가하는 공정을 실시하지 않은 상태에서 이산화탄소 흡수능을 측정하였다. 이는 석탄회 알칼리 용액 자체의 이산화탄소 흡수능을 측정하기 위한 것이다.

[0057] 반응장치로는 회분식 CSTR(continuous stirred tank reactor) 반응기를 사용하였으며, 이산화탄소는 반응기에 직접 투입하지 않고, 공급기(cylinder) 탱크에 담아 두었다가 반응기 사이의 밸브를 조작하여 공급되도록 하였으며, 공급기와 반응기의 압력을 측정하였다.

[0058] 이산화탄소의 흡수량은 이산화탄소 기체의 초기압력과, 침출된 석탄회의 알칼리 용액과 이산화탄소간의 반응이 종료되어 평형에 도달한 후의 평형 압력차를 측정하였고, 반응기 내의 이산화탄소 밀도를 계산하여 반응 흡수된 이산화탄소의 몰수를 계산하였다. 이산화탄소의 밀도는 열역학 물성치 계산프로그램인 Allprops를 사용하였고, 압력측정 - 밀도계산 - 반응흡수 몰수계산 - 물분율의 순서대로 계산하였다.

[0059] 상기 반응장치를 이용하여 이산화탄소의 압력 변화, 반응기의 온도 변화 등의 반응조건을 변화시키면서 석탄회 알칼리용액의 이산화탄소 반응흡수량을 측정할 수 있다.

[0060] 이산화탄소의 압력조건을 6bar와 12bar로 각각 고정하고, 온도를 30℃, 40℃, 50℃, 60℃ 및 70℃로 변화시키면서 석탄회 침출 용액 1몰당 이산화탄소 반응 몰수를 측정하였다. 석탄회 침출 용액의 분자량은 용액 내에 양이온의 함량이 1%이내로서 미량에 해당되어 18g/mol로 계산하였다.

[0061] 도 5의 (a)는 이산화탄소 6bar에서의 온도변화에 따른 이산화탄소 흡수량을 측정한 결과를 나타내는 도면이고, 도 5의 (b)는 이산화탄소 12bar에서의 온도변화에 따른 이산화탄소 흡수량을 측정한 결과를 나타내는 도면이다.

[0062] 도 5를 참조하면, 상기 실험으로 측정한 결과, 석탄회 침출 용액 1몰당 이산화탄소는 0.0038몰 내지 0.0135몰 범위에서 반응되는 것으로 나타났으며, 이는 석탄회 침출 용액 1mL당 각각 이산화탄소가 0.0093g과 0.033g이 흡수되는 것에 해당된다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 흡수량은 감소하고, 압력의 증가에 따라 이산화탄소의 흡수량이 상당량 증가하는 것을 알 수 있다.

[0063] 제2 실시예

[0064] 제2 실시예에서는 석탄회 침출 용액에 유기성폐수의 증진제를 첨가하여 이산화탄소 흡수능을 측정하였다. 반응기와 반응장치는 제1 실시예와 동일하며, 반응조건 변화 및 이산화탄소 흡수량 계산 및 측정 과정도 제1 실시예와 동일하게 하였다. 제2 실시예는 유기성폐수 증진제의 첨가에 따른 효과를 살펴보기 위한 것이다.

[0065] 제2 실시예에 사용된 유기성폐수의 증진제 용액의 용존 성분을 측정한 결과는 표 3과 같다. 표 3에 나타난 바와 같이 칼륨 성분이 가장 많이 검출되었고, 암모니아성 질소 및 질산성 질소는 각각 15.01, 56.38ppm이 검출되었다.

표 3

용액내 성분	농도 (ppm)
BOD	7.9
NH ₃ -N	15.01
NO ₃ -N	56.38
Na	331.7
K	1164.7

[0066]

[0067] 석탄회 침출용액을 침출시간을 변화시켜 제조한 3종류의 용액과 유기성폐수의 증진제를 첨가한 석탄회 침출용액

에 대해서, 이산화탄소 흡수능을 측정한 결과를 아래 표 4에 나타내었다.

표 4

시료	CO ₂ 압력조건 9 bar(40℃)		CO ₂ 압력조건 12 bar(40℃)	
	CO ₂ 흡수량 (몰수, ×10 ⁻⁵)	흡수능 (CO ₂ 그램, ×10 ⁻⁵ /침출용액 그램)	CO ₂ 흡수량 (몰수, ×10 ⁻⁵)	흡수능 (CO ₂ 그램, ×10 ⁻⁵ /침출용액 그램)
D-FA (6h 침출)	1.01	7.10	0.83	12.9
D-FA (12h 침출)	1.08	7.55	0.74	12.7
D-FA (24h 침출)	0.97	7.58	0.67	12.8
D-FA+ 축산폐수 (6h 침출)	0.99	8.54	0.83	15.7

[0068]

[0069]

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 가한 이산화탄소의 압력이 증가할수록 CO₂ 흡수능은 증가하였고, 석탄회 침출시간을 6시간, 12시간, 24시간으로 증가시킨 경우에, 그 영향은 CO₂ 흡수능에 큰 영향을 주지 못하였다.

[0070]

하지만 석탄회 침출용액에 유기성폐수의 증진제를 첨가한 용액(D-FA+축산폐수)이 4종류의 용액 중에서 가장 높은 이산화탄소 흡수능을 보여주었으며, 이산화탄소 9bar의 조건에서는 15.25%, 12bar의 조건에서는 22.66%의 흡수능 증진효과가 나타났음을 알 수 있다.

[0071]

이로서 유기성폐수의 증진제에 의한 증진효과는 충분하게 나타내었으며, 유기성폐수의 성질을 개선시킴으로써 석탄회 침출용액에 이산화탄소의 저장 성능을 증진시킬 수 있다.

[0072]

이상 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법에 의하면 화력발전소에서 다량으로 부산되고 있는 비산재, 바닥재와 같은 석탄회를 이용하여 이산화탄소를 저장할 수 있으며, 석탄회를 이용한 이산화탄소 저장량은 년 500만톤의 석탄회 발생기준과 본 발명 공정기술의 성능수치 0.001~0.01 mol-CO₂/ mol-침출수를 적용해 볼 때, 연간 15만톤에서 150만톤의 이산화탄소를 저장할 수 있다.

[0073]

특히 특별한 재활용 용도가 없는 바닥재를 지구 온난화 방지기술에 활용함으로써, 화력발전소의 온실가스 감축량에 기여할 수 있으며, 이산화탄소와 반응할 광물질 내의 Ca 성분을 용출시키기 위해 초산이나 질산 등의 화학 약품을 사용하는 종래의 방법과 달리 환경 친화적이며, 또한 산 용액을 재생하여 사용하는 공정이 없어지게 되어 공정비용이 절약되는 장점이 있다.

[0074]

한편 본 발명에 따른 이산화탄소의 저장방법에 의하면 축산폐수 뿐만 아니라 폐수처리장의 침출수, 음식물폐기물의 침출수 등에 확대 활용할 수 있음으로써, 환경적 처리문제가 되는 축산폐수, 침출수 등이 경제적인 가치를 갖게 되는 부수적이 효과도 있다.

[0075]

이상에서는 본 발명에 대한 기술사상을 첨부 도면과 함께 서술하였지만 이는 본 발명의 바람직한 실시예를 예시적으로 설명한 것이지 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 또한 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 이라면 누구나 본 발명의 기술적 사상의 범주를 이탈하지 않는 범위 내에서 다양한 변형 및 모방이 가능함은 명백한 사실이다.

도면의 간단한 설명

[0076]

도 1은 본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소 제조방법의 공정 흐름도이다.

[0077]

도 2는 본 발명에 따른 석탄회 및 유기성폐수 증진제를 이용한 이산화탄소의 저장방법에 대한 공정 흐름을 블록도로 나타낸 도면이다.

[0078]

도 3은 석탄회와 물의 혼합에 따른 용액의 pH 변화를 나타내는 도면이다.

[0079]

도 4는 암모니아 및 아민류 화합물과 이산화탄소와의 반응결합 메커니즘을 나타내는 도면이다.

[0080]

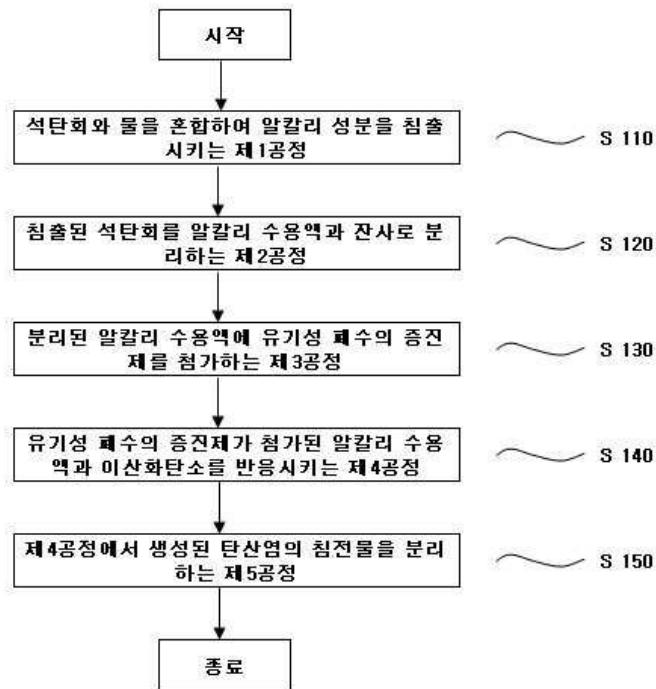
도 5는 유기성폐수의 증진제를 첨가하지 않은 상태에서 온도변화에 따른 이산화탄소 흡수량을 측정한 결과를 나타내는 도면이다.

[0081]

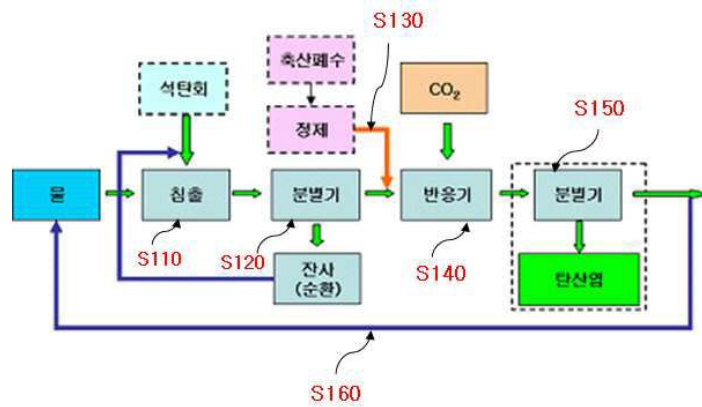
도 6은 본 발명에 따른 유기성폐수의 증진제의 사진이다.

도면

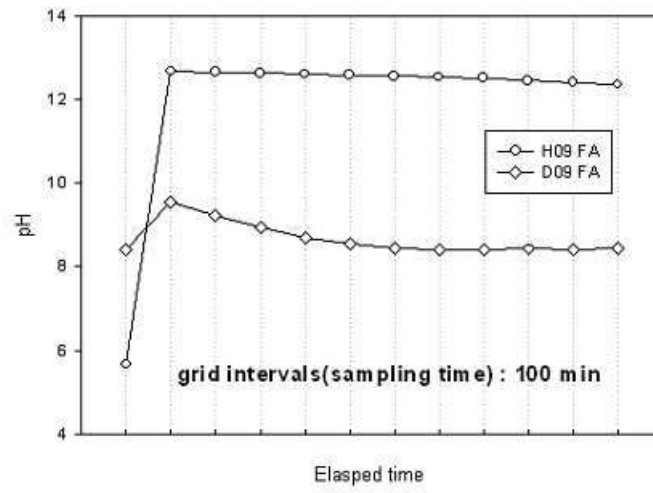
도면1



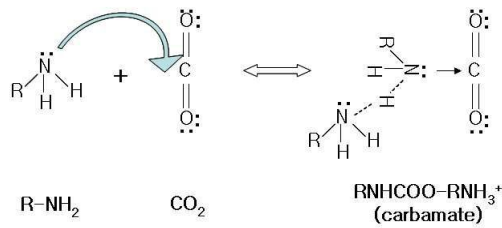
도면2



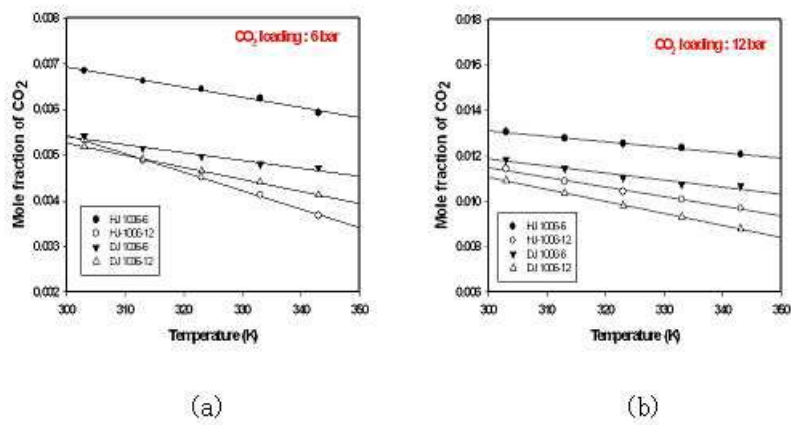
도면3



도면4



도면5



도면6

