에너지공학, 제14권 제3호(2005)
Journal of Energy Engineering, Vol. 14, No. 3, pp. 203~211 (2005)

석회석의 CO_2 흡수특성에 미치는 흡수/재생 반응의 반복횟수와 SO_2 농도의 영향

류 호 정†
한국에너지기술연구원 청정에너지연구센터
(2005년 6월 24일 접수, 2005년 7월 12일 채택)

Effects of Multiple-Cycle Operation and SO_2 Concentration on the Absorption Characteristics of CO_2 by means of Limestone

Ho-Jung Ryu†
Clean Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343 Korea
(Received 24 June 2005, Accepted 12 July 2005)

요 약

석회석의 CO_2 흡수반응에 미치는 흡수/재생 반응의 반복횟수와 SO_2 농도의 영향을 살펴보기 위해 내경 0.1 m, 높이 1.17 m의 기포유동층에서 CO_2 흡수능력의 변화를 측정 및 고찰하였다. CO_2 흡수제로는 단양산 석회석이 사용되었으며 실험변수로는 반복횟수(~10회)와 SO_2 농도(0, 2000, 4000 ppm)를 고려하였다. CO_2 흡수능력은 반복횟수가 증가함에 따라 감소하였으며 10회 반복 후에는 초기성능의 50%까지 감소하였다. 또한 CO_2 흡수능력은 SO_2 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 세 가지의 CO_2 농도조건에 대해 총 CaO 이용률은 일정하게 유지되었으며 SO_2 농도가 증가함에 따라 SO_2 흡수능력은 증가하고 CO_2 흡수능력은 감소하여, CO_2/SO_2 동시흡수 반응에서 SO_2 흡수반응이 CO_2 흡수반응보다 우세하게 일어남을 알 수 있었다.

주요어 : CO_2 흡수, SO_2, 석회석, 재생, 유동층

Abstract — To investigate the effects of the number of multiple-cycles and SO_2 concentration on CO_2 absorption characteristics by means of limestone, CO_2 capture capacity has been measured in a bubbling fluidized bed reactor (0.1 m I.D., 1.17 m high). Danyang limestone was used as a CO_2 sorbent and the number of cycles (~10th cycle) and SO_2 concentrations (0, 2000, 4000 ppm) were considered as variables. The measured CO_2 capture capacity decreased as the number of cycles increased and it showed 50% of initial value after 10 cycles. Moreover, CO_2 capture capacity decreased with SO_2 concentrations. For three different SO_2 concentrations, the total CaO utilization was almost the same but SO_2 capture capacity increased and CO_2 capture capacity decreased as SO_2 concentration increased. These results suggest that SO_2 capture reaction is predominant over CO_2 capture reaction in the simultaneous CO_2/SO_2 capture conditions.

Key words : CO_2 absorption, SO_2, Limestone, Regeneration, Fluidized bed

†To whom correspondence should be addressed.
Clean Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343 Korea
Tel: 042-860-3794
E-mail: hjryu@kier.re.kr

1. 서 론

석탄연소발전과 같은 화석연료 연소시스템은 온실기체인 이산화탄소의 주된 발생원으로 고려되고 있으며 대기 중의 이산화탄소 농도 증가와 온실효과에 미치는 이산화탄소의 영향에 대한 관심이 증대되면서 화석연료 연소시스템 배출가스 중의 이산화탄소 분리-회수 기술에 대한 연구필요성이 증대되고 있다[1]. 이산화탄소 분리-회수를 위해 현재 기술수준에서 가장 가능성이 있는 기술로 기존의 공기연소방식 연소시스템의 배출기체에서 이산화탄소를 분리한 후 분리된 이산화탄소를 석탄층, 유전, 심해대수층 등에 저장하는 방법이 고려되고 있으며, 화석연료 발전시스템 배출기체에서 이산화탄소를 분리하기 위한 여러 공정들이 개발-시험되고 있다[2][3].

건식 CO_2 흡수공정의 하나인 칼슘계 흡수제(석회석 및 dolomite)를 이용한 연소배가스 중의 CO_2 흡수공정은 19세기 초부터 연구되어 왔으며 최근에 소성된 석회석(CaO)에 의해 CO_2를 흡수하며 다른 반응기에서 재생(소성)반응에 의해 CO_2를 회수하고 CaO로 재생하는 순환공정이 제시되었다[4]. Fig. 1에는 석회석과 같은 칼슘계 흡수제를 이용한 CO_2 흡수-재생공정의 개념을 나타내고 있다. 먼저 석회석은 재생(소성)반응기에서 식(1)과 같은 소성반응에 의해 CO_2를 배출하고 CaO로 전환된다. $CaCO_3$의 소성반응은 흡열반응이므로 Fig. 1에 나타난 바와 같이 소량의 연료와 산소를 주입하여 연료의 연소를 통해 소성에 필요한 열을 공급한다. 소성된 석회석은 CO_2 흡수반응기(carbonator)로 순환되어 식(2)와 같은 CO_2 흡수반응을 통해 연료의 연소과정에서 생성되는 CO_2를 흡수한다. CO_2를 흡수한 석회석은 다시 재생(소성)반응기로 재순환되어 CaO로 재생되는 과정을 반복하게 되며, 두 반응기 사이를 순환하는 석회석의 일부는 반응기로부터 제거되고, 새로운 석회석이 재생(소성)반응기로 보충되어 원활한 조업이 가능하게 한다. 한편, 황 성분을 포함한 연료를 사용할 경우에는 연료의 연소에 의해 SO_2가 생성되며 식(3)과 같이 CaO와의 반응에 의해 $CaSO_4$를 생성한다. 생성된 $CaSO_4$는 재생(소성)반응에서 CaO로 재생되지 않으므로 CO_2 흡수/재생 공정이 반복됨에 따라 누적되어 CO_2 흡수능력을 급격히 저하시키는 원인이 된다.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (1)$$

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \quad (2)$$

$$CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4 \quad (3)$$

석회석을 이용한 CO_2 흡수/재생 공정은 기존의 화력발전소에서 탈황을 위해 사용하던 석회석을 사용할 수 있으므로 다른 건식 흡수공정들과는 달리 흡수제의 개발이 필요 없고, 흡수제의 비용이 저렴하며, 기존 화력발전소에서 사용하던 석회석 처리설비를 그대로 사용할 수 있는 장점이 있어 지금까지 여러 연구자들에 의해 칼슘계 흡수제를 이용한 CO_2 흡수/재생반응에 대한 연구가 진행되어 왔다[4]-[10]. Fig. 2에는 CO_2 흡수/재생 반복실험에서 CO_2 흡수능력에 미치는 반복횟수의 영향에 대한 기존 보고들의 결과를 비교하여 나타내고 있으며 Table 1에는 Fig. 2에 나타난 결과들의 실험조건을 요약하여 나타내고 있다. Fig. 2에서 CO_2 흡수능력은 실제 반응에 의해 흡수된 CO_2와 이론적으로 흡수할 수 있는 CO_2 양의 비를 의미하며 다음의 식(4)와 같이 계산할 수 있다.

$$\text{Relatuve } CO_2 \text{ capture capacity} = \frac{\text{Captured } CO_2 \text{ [mol]}}{\text{Theoretical } CO_2 \text{ capcure capacity [mol]}} [-] \quad (4)$$

Table 1에 나타난 바와 같이 비교적 넓은 범위의 CO_2 흡수/재생 반복실험 조건에서 CO_2 흡수능력에 미치는 반

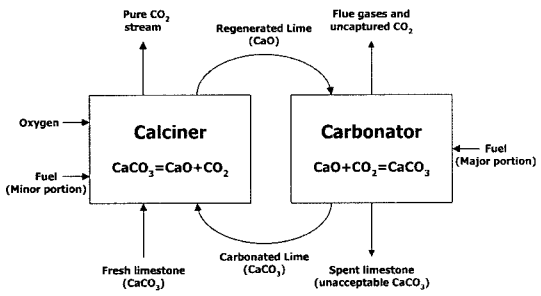

Fig. 1. Simplified schematic of CO_2 capture and regeneration process (adapted from Salvador *et al.*[4]).

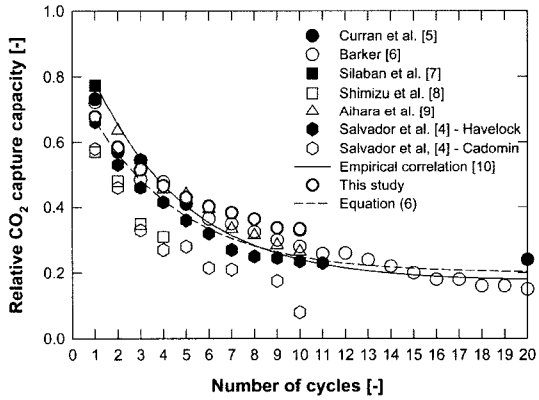

Fig. 2. The evolution with the number of CO_2 capture/calcination cycles of the maximum CO_2 capture capacity of CaO from different authors (see reaction conditions in Table 1).

Table 1. Summary of reaction conditions on cyclic CO_2 absorption/regeneration process

Authors	Reactor type	Carbonation (CO_2 capture)			Regeneration (calcination)			Particles	Particle size [mm]	N cycles
		Temp. [°C]	P_{CO2} [atm]	Reaction time	Temp. [°C]	P_{CO2} [atm]	Reaction time			
Curran *et al.* [5]	Char gasifier	816	1.28 (gasifier outlet gas)	NA	1060	4 (regenerator outlet gas)	NA	S. Dakota limestone	>1	70
Barker [6]	TGA	866	1.0 (pure CO_2)	Completion*	866	0 (N_2)	Completion*	$CaCO_3$ (reagent)	0.002~0.02	26
Silaban *et al.* [7]	PTGA	550	0.15 (N_2 balance)	20 min	750	0 (N_2)	20 min	Dolomite (National lime Co.)	<0.038	5
Shimizu *et al.* [8]	Packed bed reactor	600	0.05 0.15 (N_2 balance)	NA	950	1 (pure CO_2)	NA	Chichibu limestone	0.42~0.59	4
Aihara *et al.* [9]	TGA	750	0.2	1 hr	750	0 (N_2)	1 hr	Alkoxide $CaCO_3$ (reagent) $CaCO_3$+ $CaTiO_3$	10 (spherical pellet)	10
Salvador *et al.* [4]	BFB	700	0.15 (Air+CO_2)	Completion*	850	0 (Air)	Completion*	Havelock limestone Cadomin limestone	0.65~1.675	14

*Completion : each steps were stopped when solid mass or CO_2 concentration were deemed almost constant.
BFB : Bubbling Fluidized Bed, TGA : Thermo-gravimetrical Analyzer. PTGA : Pressurized TGA. NA : Not assigned, P_{CO2} : CO_2 partial pressure in input gas.

복횟수의 영향에 대한 여러 연구들이 수행되었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 CO_2 흡수능력은 흡수/재생 반응의 반복횟수가 증가함에 따라 감소하며, 이와 같은 경향은 고온에서 조업되는 재생(소성)반응 과정에 의해 입자 중에 포함된, 반응할 수 있는 기공부피(pore volume)가 감소하기 때문으로 알려져 있다[4]. 한편 Abanades[10]는 기존의 연구결과들을 바탕으로 식(5)와 같이 흡수/재생 반응의 반복횟수에 따른 CO_2 흡수능력의 변화를 예측할 수 있는 실험적인 상관식을 제시하였으며 Fig. 2에 함께 나타내었다. 식에서 N은 반복횟수를, $x_{CO2,N}$은 N번째 반복횟수에서 CO_2 흡수능력을 의미한다.

$$x_{CO2,N}=0.782^{N+1}+0.174 \quad (5)$$

Table 1에 나타난 넓은 범위의 실험조건을 고려하면 단순한 형태인 식(5)를 이용하여 반복횟수 변화에 따른 CO_2 흡수능력을 예측할 수 있다는 사실은 매우 흥미롭다. 한편 Table 1에 나타난 바와 같이 기존의 연구결과들은 주로 고정층 또는 열중량분석기에서 수행되었으며 실제 반응조건과 유사한 유동층 조건에서의 실험결과들은 제한적인 실정이다. 또한 기존 연구결과들은 SO_2가 없는 조건에서 CO_2 흡수반응을 수행하였으며 CO_2 흡수능력에 미치는 SO_2의 영향에 대한 보고는 극히 제한적인 실정이다. 즉 황을 포함한 연료를 연소할 경우에 석회석의 CO_2 흡수능력에 미치는 SO_2 농도의 영향에 대해서는 명확한 해석이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 석회석을 이용한 CO_2 흡수반응에 미치는 SO_2 농도와 반복횟수의 영향을 유동층 조건의 반응기에서 살펴보고자 하였다.

2. 실 험

Fig. 3에는 CO_2/SO_2 동시흡수/재생 실험에 사용된 유동층 반응기를 나타내었다. 반응기는 기포유동층 조건에서 조업되었으며 공기상자와 예열기의 역할을 함께하는 플레넘(plenum), 기포유동층, 고온필터, 기체냉각기, 기체분석 시스템으로 구성되어 있다. 예열기는 내경 0.102 m, 높이 0.71 m이며, 기포유동층은 입자비산을 감소시키기 위한 확장부(expander)를 가지고 있으며 내경 0.102 m, 높이 0.66 m의 하부와 내경 0.154 m, 높이 0.365 m의 상부가 0.143 m 높이의 확장부로 연결되어 총 높이가 1.168 m이다. 기체분산판으로는 1.2 mm의 구멍이 triangular pitch로 37개 뚫려있는 다공판(perforated plate)을 사용하였다. 유동층의 온도와 압력을 측정하기 위해 분산판으로부터 -0.62, -0.09, 0.09, 0.28, 0.43 m 높이

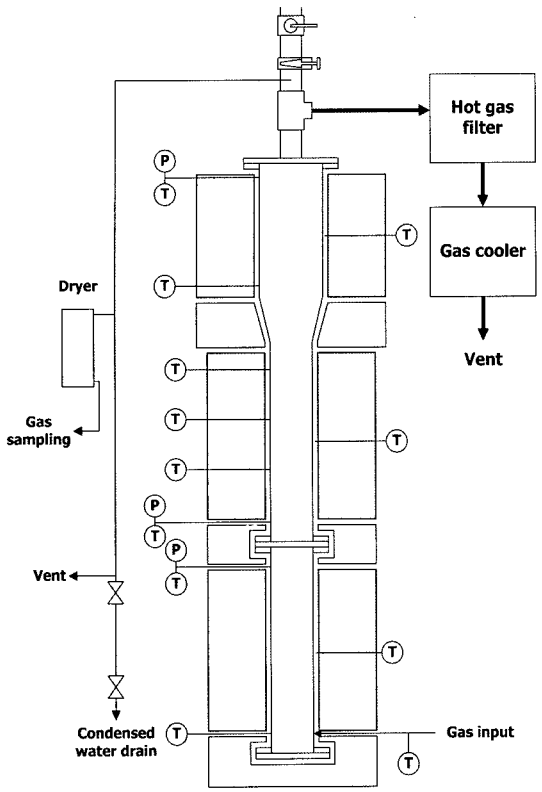

Fig. 3. Schematic of bubbling fluidized bed reactor (T and P designate thermocouples and pressure transducers, respectively).

에 K-type 열전대를 설치하였으며, -0.09, 0.09, 1.08 m 높이에 차압형 압력측정기를 설치하였다. 기포유동층 기체출구 후단에는 비산된 미분의 포집을 위한 필터와 기체의 냉각을 위한 기체냉각기가 설치되었다. 배출기체의 일부는 유동층 상부에서 포집되어 건조기를 거쳐 전용 기체분석기(PG-250, Horiba Co.)에 의해 CO, CO_2, NOx, SO_2, O_2 농도가 연속적으로 분석되었으며 실시간으로 측정된 기체분석값은 PC에 저장되었다. 반응기체의 주입을 위해 가스미터로 보정된 4개의 유량계를 사용하였으며 공탑조건에서 기체를 주입하여 혼합기체의 농도를 확인한 후 실험에 사용하였다.

Table 2. Properties of danyang limestone

Limestones	Danyang
Composition [%]	
CaO	53.92
MgO	0.88
Al_2O_3	0.70
Fe_2O_3	0.43
K_2O	0.14
TiO_2	0.07
Particle size [μm]	355~600
Bulk density [kg/m^3]	1317

Table 2에는 실험에 사용된 석회석에 대한 화학조성 및 입자크기, 벌크밀도 등의 특성치를 나타내었다. 석회석으로는 단양산 석회석이 사용되었으며 입자크기는 355~600 μm로 준비하였다.

Table 3에는 초기소성, CO_2/SO_2 동시흡수, 재생(소성) 반응의 온도, 기체조성, 유량 및 고체층높이 등의 실험조건을 요약하여 나타내고 있다. 석회석의 벌크밀도 값을 이용하여 고체층높이 0.2 m에 해당하는 석회석의 질량을 계산하여 상온에서 유동층에 장입한 후 850°C까지 온도를 상승시키면서 초기소성을 수행하였다. 온도가 상승하면서 식(1)의 반응과 같이 석회석의 소성이 진행되어 배출기체중의 CO_2 농도가 증가하였으며, 초기소성이 완료되면 CO_2 농도가 0으로 떨어진다. 기체분석기에서 측정되는 CO_2 농도를 확인하여 초기소성이 끝났음을 확인한 후 반응기 온도를 700°C까지 낮추었으며 온도가 안정되면 혼합기체를 주입하여 CO_2/SO_2 동시흡수 반응을 수행하였다. CO_2/SO_2 동시흡수 반응의 반응기체로는 석탄연소 배출가스를 모사하기 위해 CO_2 16%, O_2 5%, N_2

Table 3. Summary of reaction conditions.

Steps	Temprature [°C]	Input gas concentration	Flow rate [l/min]	Static bed height [m]
Initial calcination	A.C. → 850	Air	18	0.2
CO_2 capture	700	CO_2 16%, O_2 5% N_2 balance	18	0.2
CO_2/SO_2 2000 ppm capture	700	CO_2 16%, O_2 5%, SO_2 2000 ppm, N_2 balance	18	0.2
CO_2/SO_2 4000 ppm capture	700	CO_2 16%, O_2 5%, SO_2 4000 ppm, N_2 balance	18	0.2
Regeneration (Calcination)	700 → 850	Air	18	0.2

A.C. : ambient condition.

balance 조건의 기체를 사용하였으며, 같은 조건에서 SO_2 농도를 0, 2000, 4000 ppm으로 변화시키면서 SO_2 농도의 영향을 측정 및 검토하였다. CO_2/SO_2 동시흡수 반응이 진행되면 식(2)와 (3)에 나타난 바와 같이 주입된 CO_2와 SO_2가 CaO에 흡수되어 기체분석기에서 측정되는 CO_2 농도는 주입되는 CO_2 농도보다 감소하게 되며, 흡수반응이 완료되면 다시 증가하여 일정한 값을 나타낸다. 즉, 초기소성반응과 유사하게 시간에 따른 CO_2 농도의 변화를 이용하여 흡수반응의 종결을 확인하였다. 흡수반응을 마친 후에는 700°C부터 850°C까지 온도를 상승시키면서 재생(소성)반응을 수행하였다. 초기소성과 재생(소성)반응의 반응기체로는 공기를 사용하였다. 각 반응조건에서 기체유량은 18 l/min로 일정하게 유지하였으며 이 값은 700°C에서 0.13 m/s, 850°C에서 0.15 m/s에 해당한다. 각 SO_2 농도 조건에서 CO_2/SO_2 동시흡수에 미치는 흡수/재생 반응 반복횟수의 영향을 고찰하기 위하여 흡수-재생 반응을 10회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에는 CO_2 흡수반응(SO_2 0 ppm) 조건에서 각 반복회수별로 시간에 따른 배출기체중의 CO_2 농도변화를 나타내고 있다. 모든 반복횟수에 대해 CO_2는 초기에는 혼합기체의 주입에 의해 증가한 후, CO_2 흡수반응이 진행되면서 일정한 값(약 3%)을 유지하다가, CaO가 흡수할 수 있는 CO_2를 대부분 흡수하게 되면 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 본 실험조건에서는 주입된 CO_2를 모두 흡수할 수 없었는데, 이는 반응기 내부의 기체체류시간이 짧고 기체에 대한 고체의 비가 적기 때문이다. 즉, 본 실험조건보다 초기 고체량을 증가시키거나 기체유량을 감소시키면, 주입되는 CO_2 모두를 흡수할 수

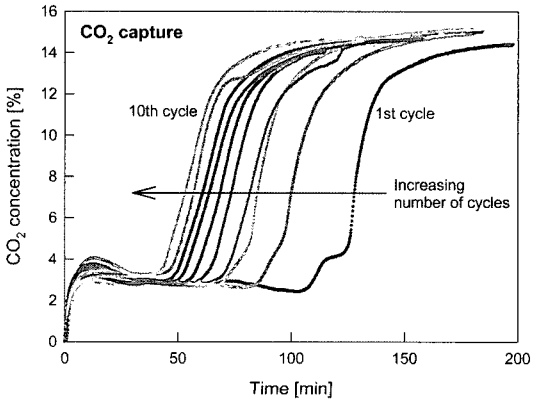

Fig. 4. Output CO_2 concentration as a function of time for CO_2 capture condition.

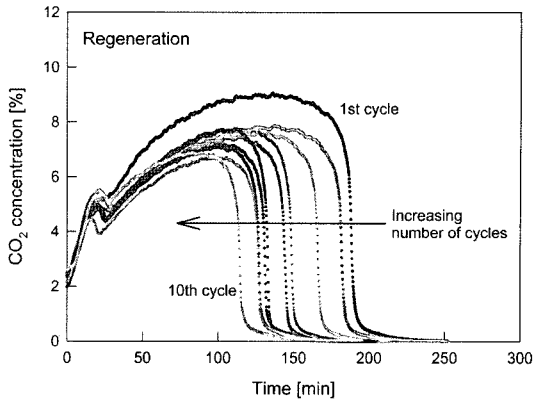

Fig. 5. Output CO_2 concentration as a function of time for regeneration condition.

있을 것으로 예상된다. 그림에 나타난 바와 같이 반복실험 횟수가 증가함에 따라 CO_2 농도의 급격한 증가가 보다 빨리 나타나 CO_2 흡수반응의 지속시간이 감소하였는데 이는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반복회수 증가에 따라 CO_2 흡수능력이 감소하는 것을 의미한다. 주어진 반복횟수에 대해 CO_2 흡수반응 동안 CaO에 흡수된 CO_2의 양은 초기에 주입된 CO_2 농도와, 시간에 따라 측정된 CO_2 농도 변화경향을 이용하여 적분을 통해 계산할 수 있다.

Fig. 5에는 Fig. 4의 CO_2 흡수반응 후에 수행된 재생(소성)반응 동안 시간변화에 따른 배출기체 중 CO_2 농도의 변화를 나타내고 있다. 모든 반복횟수에 대해 시간이 지남에 따라 재생(소성)반응에 의해 배출되는 CO_2 농도가 증가한 후 $CaCO_3$에 포함된 CO_2가 거의 배출되면 CO_2 농도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. CO_2 흡수반응의 경우와 마찬가지로 반복회수가 증가함에 따라 반응의 지속시간이 감소하는 경향을 나타내었으며 각 곡선의 아래 면적에 대한 적분을 통해 재생(소성)과정에서 배출된 CO_2의 양을 계산할 수 있다.

Fig. 6에는 각각 Fig. 4를 기준으로 계산된 흡수반응 동안 흡수된 CO_2 양과 Fig. 5를 기준으로 계산된 재생(소성)반응 동안 배출된 CO_2 양을 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 흡수된 CO_2 양과, 배출된 CO_2 양을 비교하면, Fig. 4를 기준으로 계산된, 흡수된 CO_2 양이 Fig. 5를 기준으로 계산된 배출된 CO_2 양에 비해 다소 크게 나타났으나 거의 유사한 값을 나타내었다. 본 연구에서 각 실험조건에서 반복회수별 CO_2 흡수능력은 두 값의 평균값을 사용하였다.

CO_2 흡수반응에 대해 반복횟수 증가에 따른 단양산석회석의 CO_2 흡수능력 변화를 기존 연구결과와 비교하기 위해 Fig. 2에 함께 나타내었다. 기존 결과와 마찬

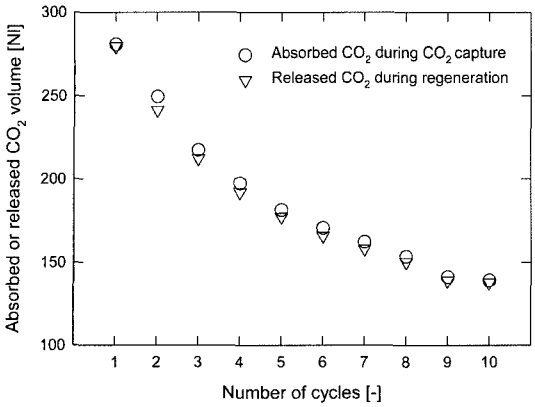

Fig. 6. Comparison between absorbed CO_2 during CO_2 capture and released CO_2 during regeneration.

가지로 반복회수가 증가함에 따라 CO_2 흡수능력이 감소하는 경향을 나타내었으며 기존 결과와 유사한 값을 나타내었다. 한편 CO_2 흡수능력의 감소 기울기는 기존 결과에 비해 다소 작게 나타나 다른 석회석들에 비해 단양산 석회석이 반복적인 CO_2 흡수/재생 반응에 보다 적합한 석회석임을 알 수 있었다. 기존의 실험결과와 식(5)에 의해 예측된 결과를 비교하면 반복횟수가 적은 초기단계에서 차이가 크게 나타났다. 식(5)에 나타난 Abanades[10]의 상관식은 Curran 등[5], Barker[6], Silaban 등[7], Shimizu 등[8], Aihara 등[9]의 실험결과를 바탕으로 제시되었으며 본 연구에서는 Salvador 등[4]의 실험결과와 본 연구의 실험결과를 추가적으로 고려하여 식(6)과 같은 새로운 상관식을 제시하였다.

$$x_{CO2,N}=0.7813^{N}(1-0.4042)+0.1985 \quad (6)$$

Fig, 2에는 식(6)에 의해 예측된 CO_2 흡수/재생 반복횟수 변화에 따른 CO_2 흡수능력의 변화도 함께 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 반복횟수가 낮은 조건에서 식(5)에 비해 측정값에 가까운 값을 예측하였다. 식(5)와 식(6)의 정확성을 비교하기 위해 실험값과 각 식에 의한 예측값 사이의 표준편차를 계산하였으며 식(5)와 식(6)에 대해 각각 0.087, 0.065로 나타나 식(6)에 의한 예측값이 측정값에 보다 근접한 것을 알 수 있었다. 결과적으로 CO_2 흡수/재생반응을 반복할 경우 총 CO_2 흡수능력은 반복회수에 따라 감소하며, 실제 공정에서는 감소된 CO_2 흡수능력을 보완하기 위해 새로운 석회석을 공급해야 하며 추가 공급량은 식(6)에 의해 계산할 수 있다.

Fig. 7에는 CO_2/SO_2 동시흡수 조건에서 SO_2 농도가 2000, 4000 ppm일 때 각 반복횟수별로 시간에 따른 배출가스 중의 CO_2 농도 변화를 나타내고 있다. Fig. 4의

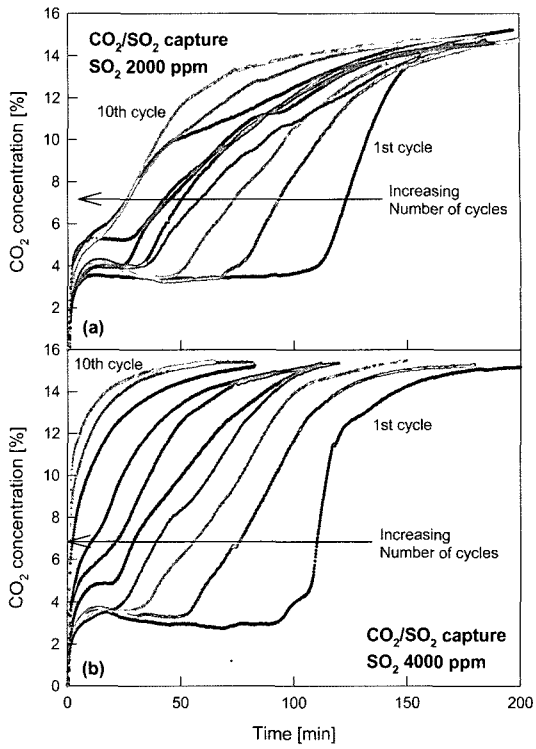

Fig. 7. Output CO_2 concentration as a function of time for CO_2/SO_2 capture condition at different SO_2 concentrations.

CO_2만을 흡수하는 경우와 마찬가지로 CO_2/SO_2 동시흡수 반응에서도 반복횟수가 증가함에 따라 반응의 지속시간이 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, Fig. 4와 Fig. 7(a), (b)를 비교하면, 같은 반복횟수에서 반응기체에 포함된 SO_2 농도가 증가함에 따라 반응의 지속시간, 즉 CO_2 흡수량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 SO_2 농도가 증가함에 따라 CaO 표면에 더 많은 $CaSO_4$를 형성하며, CO_2가 입자 내부로 이동하는 것을 막는 저항역할을 하기 때문이다[11][12].

Fig. 8(a)에는 SO_2 농도 2000 ppm일 때 CO_2/SO_2 동시흡수반응 동안 각 반복횟수별로 시간에 따라 측정된 SO_2 농도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 1회부터 8회까지의 반복횟수 동안에는 SO_2가 검출되지 않아, 주입된 SO_2가 모두 CaO에 흡수되었음을 알 수 있었으며, 9번째 반복횟수부터는 SO_2가 검출되었다. 10번째 반복횟수에서는 9번째 반복횟수에 비해 더 빨리 SO_2가 검출되기 시작하였으며 SO_2의 증가 기울기도 9번째 반복횟수에 비해 크게 나타났다. 이와 같은 경향은 CO_2/SO_2 동시흡수-재생반응을 거치면서 CO_2는 흡수반응에 의해 흡수되었다가 재생반응에 의해 다시 방출

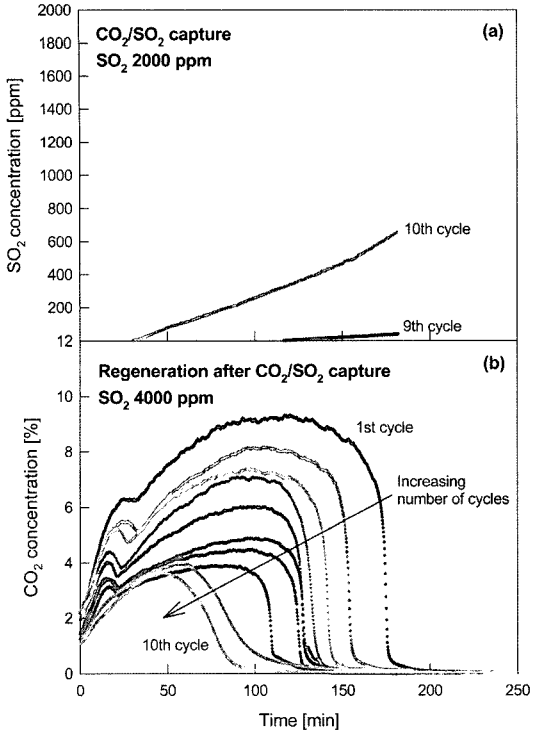

Fig. 8. Output gas concentrations as a function of time for (a) CO_2/SO_2 capture in SO_2 2000 ppm condition, (b) regeneration after CO_2/SO_2 capture in SO_2 4000 ppm condition.

되는 반면, SO_2는 재생반응에 의해 제거될 수 없어 입자 내에 계속적으로 누적되기 때문이다. Fig. 8(b)에는 SO_2 농도 4000 ppm 조건에서 CO_2/SO_2 동시흡수반응 후에 재생(소성)반응 동안 각 반복횟수별로 시간에 따라 측정된 CO_2 농도의 변화를 나타내었다. Fig. 5에 나타난 SO_2가 없는 조건에서의 CO_2 흡수의 경우와 마찬가지로 시간에 따라 배출되는 CO_2 농도가 증가한 후 다시 감소하는 경향을 나타내었으며 반복횟수가 증가함에 따라 재생(소성)반응의 지속시간이 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 Fig. 5와 Fig. 9(b)를 비교하면 혼합가스에 포함된 SO_2 농도가 증가함에 따라 같은 반복횟수에 대해 재생(소성)반응의 지속시간이 감소하는 것을 알 수 있다. 결과적으로 SO_2 농도가 증가함에 따라 CO_2 흡수능력이 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9(a)에는 세 가지 SO_2 농도조건에 대해 반복회수 변화에 따른 CO_2 흡수능력의 변화를 나타내었다. 세 가지 SO_2 농도조건 모두에 대해 반복회수가 증가함에 따라 CO_2 흡수능력이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 같은 반복회수에 대해 SO_2 농도가 증가함에 따라 CO_2

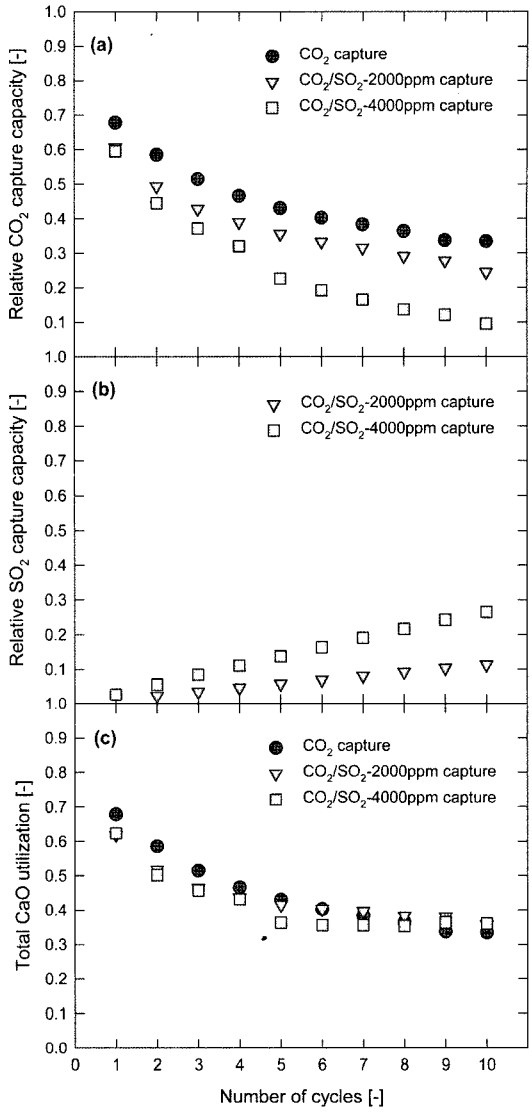

Fig. 9. Effects of number of cycles and SO_2 concentrations on (a) relative CO_2 capture capacity, (b) relative SO_2 capture capacity, and (c) total CaO utilization.

흡수능력이 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 9(b)에는 세 가지 SO_2 농도조건에 대해 반복회수 변화에 따른 SO_2 흡수능력의 변화를 나타내었다. Fig. 9(b)에서 SO_2 흡수능력은 실제 반응에서 흡수된 SO_2의 양과 반응기에 존재하는 CaO가 이론적으로 흡수할 수 있는 SO_2 양의 비를 의미하며, 식(7)과 같이 계산할 수 있다. CaO가 이론적으로 흡수할 수 있는 SO_2의 양은 초기 석회석의 질량과 Table 2에 나타낸 석회석의 화학조성 및 식(3)의

SO_2 흡수반응식을 이용하여 계산할 수 있으며, 실제 반응에서 흡수된 SO_2의 양은 주입된 기체의 유량, SO_2 농도 및 Fig. 8(a)와 같은 SO_2 농도 변화 그래프를 이용하여 계산할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 CO_2/SO_2 동시흡수-재생 반응의 반복횟수가 증가함에 따라 층내 고체에 흡수된 SO_2의 누적량이 증가하므로 SO_2 흡수능력이 증가하는 경향을 나타내었으며 SO_2 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 9(c)에는 세 가지 SO_2 농도조건에 대해 CO_2/SO_2 동시흡수-재생 반응의 반복횟수 변화에 따른 총괄 CaO 이용률의 변화를 나타내었다. 그림에서 총괄 CaO 이용률은 실제 반응에서 CO_2와 SO_2의 흡수에 이용된 CaO의 양과 반응기에 존재하는 CaO의 비를 의미하며 식(8)과 같이 계산할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 세 가지 SO_2 농도조건 모두에 대해 반복회수가 증가함에 따라 총괄 CaO 이용률이 감소하는 경향을 나타내었으나 세 가지 SO_2 농도조건에 대해 총괄 CaO 이용률은 유사한 값을 나타내었다. 이와 같은 경향은 CO_2/SO_2 동시흡수 반응에서 총괄 CaO 이용률은 SO_2 농도에는 영향을 받지 않으며 단지 반복횟수가 증가함에 따라 감소하고 식(5)에 의해 예측될 수 있다는 것을 의미한다. 한편 SO_2 농도가 증가함에 따라 CO_2 흡수능력은 감소하고 SO_2 흡수능력은 증가하는 경향을 나타내어, CO_2/SO_2 동시흡수 반응에서 SO_2 흡수반응이 CO_2 흡수반응에 비해 우세하다는 것을 알 수 있으며, SO_2 농도를 더욱 증가시키면 CO_2 흡수능력은 감소하고 SO_2 흡수능력은 증가하는 것을 예상할 수 있다. 결과적으로 황 성분을 함유한 연료를 연소하고 석회석을 이용하여 CO_2와 SO_2를 동시에 흡수하는 조건에서 흡수/재생 사이클에 따른 CO_2 흡수능력을 예측하기 위해서는 식(6)에 의해 총괄 CaO 이용률을 계산하고, 주어진 조건에서 흡수된 SO_2 양(즉, SO_2 흡수능력)을 빼주면 CO_2 흡수능력을 예측할 수 있다.

$$\text{Relatuve } SO_2 \text{ capture capacity} = \frac{\text{Captured } SO_2 \text{ [mol]}}{\text{Theoretical } SO_2 \text{ capcure capacity [mol]}}[-] \quad (7)$$

$$\text{Total CaO utilization} = \frac{\text{Moles of captured } (CO_2+SO_2) \text{ [mol]}}{\text{Moles of CaO in fresh lime [mol]}}[-] \quad (8)$$

4. 결 론

기포유동층 조건의 반응기에서 단양산 석회석을 층물질로 사용하여 석회석의 CO_2 흡수반응에 미치는 CO_2/SO_2 동시흡수-재생 반응의 반복횟수 및 SO_2 농도의 영향을 측정 및 고찰하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 기존 실험결과와 마찬가지로 단양산 석회석의 CO_2 흡수능력은 모든 SO_2 농도조건에 대해 CO_2/SO_2 동시흡수-재생 반응의 반복횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 반복횟수 증가에 따른 단양산 석회석의 CO_2 흡수능력 감소 기울기는 기존 실험결과들에 비해 작게 나타나 다른 석회석들에 비해 유리한 것으로 사료되었다. 10회의 CO_2 흡수/재생 반복에 의해 CO_2 흡수능력은 초기성능의 50%로 감소하였으며 이 결과를 통해 CO_2 흡수능력 유지를 위해 반응기에 보충해야 하는 석회석의 보충량을 계산할 수 있다.

2) 기존 실험결과와 본 연구에서 측정된 결과를 바탕으로 반복횟수의 변화에 따른 CO_2 흡수능력의 변화를 예측할 수 있는 실험적인 상관식을 제시하였다. 제시된 상관식은 기존 식에 비해 좋은 결과를 나타내었다.

3) 일정한 반복횟수에 대해 SO_2 농도가 증가함에 따라 흡수제에 누적되는 $CaSO_4$가 증가하여 CO_2 흡수능력이 감소하는 경향을 나타내었다.

4) 세 가지 SO_2 농도조건에 대해 총 CaO 이용률은 유사한 값을 나타내었으며 SO_2 농도가 증가함에 따라 CO_2 흡수능력은 감소하고, SO_2 흡수능력은 증가하여 CO_2/SO_2 동시흡수 반응에서 SO_2 흡수반응이 CO_2 흡수반응에 비해 우세하게 일어나는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 이산화탄소 저감 및 처리기술 개발사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 류호정. "화력발전소 이산화탄소 배출특성 및 회수기술", ETIS 분석지, 한국에너지기술연구원, 2001, 15, 76-121.
2. IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report. "Greenhouse Gas Emissions from Power Stations", available on http://www.ieagreen.org.uk/sr1p.htm
3. IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report. "Carbon Dioxide Capture from the Power Stations", available on http://www.ieagreen.org.uk/sr2p.htm
4. Salvador, C.; Lu, D.; Anthony, E.J.; Abanades, J.C. "Enhancement of CaO for CO_2 Capture in an FBC Environment", Chem. Eng. J., 2003, 96, 187-195.
5. Curran, G.P.; Fink, C.E.; Gorin, E. "CO_2 Acceptor Gasification Process-Studies of Acceptor Properties", Adv. Chem. Ser., 1967, 69, 141-165.

6. Barker, R. "The Reversibility of the Reaction $CaCO_3$=CaO+CO_2", J. Appl. Chem. Biotechnol., 1973, 23, 733-742.
7. Silaban, A.; Narcida, M.; Harrison, D.P. Chem. Eng. Comm., 1996, 146, 149-162.
8. Shimizu, T.; Hirama, T.; Hosoda, H.; Kitano, K.; Inagaki, M.; Tejima, K. "A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO_2 from Combustion Processes", Trans IChemE, 1999, 77, Part A, 62-68.
9. Aihara, M.; Nagai, T.; Matsushita, J.; Negishi, Y.; Ohya, H. "Development of Porous Solid Reactant for Thermal-Energy Storage and Temperature Upgrade Using Carbonation/Decarbonation Reaction", Applied Energy, 2001, 69, 225-238.
10. Abanades, J.C. "The Maximum Capture Efficiency of CO_2 Using a Carbonation/Calcination Cycle of CaO/$CaCO_3$", Chem. Eng. J., 2002, 90, 303-306.
11. Laursen, K.; Duo, W.; Grace, J.R.; Lim, J. "Sulfation and Reactivation Characteristics of Nine Limestones", Fuel, 2000, 79, 153-163.
12. Laursen, K.; Duo, W.; Grace, J.R.; Lim, J. "Characterization of Steam Reactivation Mechanisms in Limestones and Spent Calcium Sorbents", Fuel, 2001, 80, 1293-1306.