

연소기체로부터 CO₂ 회수를 위한 건식 유동층 흡수-재생 공정의 고체순환 모사

최정후[†] · 박지용 · 이창근* · 조성호* · 손재익* · 류청걸** · 김상돈***

건국대학교 화학공학과, 차세대 환경기술센터
143-701 서울시 광진구 화양동 1
*한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
**전력연구원
305-380 대전시 유성구 문지동 103-16
***한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2004년 10월 11일 접수, 2004년 12월 1일 채택)

Modeling of Solid Circulation in a Fluidized-Bed Dry Absorption and Regeneration System for CO₂ Removal from Flue Gas

Jeong-Hoo Choi[†], Ji-Yong Park, Chang-Keun Yi*, Sung-Ho Jo*, Jae-Ek Son*, Chong Kul Ryu** and Sang-Don Kim***

*Department of Chemical Engineering, Innovative Environmental Technology Center,
Konkuk University, 1, Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea*

**Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*

***Korea Electric Power Research Institute, 103-16, Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea*

****Department of Biomolecular and Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea*

(Received 11 October 2004; accepted 1 December 2004)

요 약

기체 수송층 흡수탑과 기포 유동층 재생탑으로 구성된 CO₂ 회수 공정에 대한 해석의 첫 단계로 이 공정에서 고체 순환특성을 해석하였다. 흡수제 고체 입자에 대한 입도별 물질수지를 해석하여 공정의 흐름에서 고체 흐름량과 입도 분포를 결정하였다. 실험실 규모 공정(흡수탑: 직경 25 mm, 높이 6 m; 재생탑: 직경 0.1 m, 높이 1.2 m)에서 고체순환특성을 모사하였다. 흡수탑의 입도분포는 재생탑의 입도분포와 거의 같았다. 흡수탑에서 유속과 정체층 높이가 증가함에 따라 고체순환량과 새 흡수제 주입량은 증가하였다. 반면에 흡수탑 내 입자의 평균입경은 감소하였다. 흡수탑 사이클론의 절단입도가 증가함에 따라 고체순환속도는 감소하였으며, 새 흡수제 주입속도와 흡수탑 내 입자의 평균 입경은 증가하였다. 흡수제 입자의 마모계수가 증가함에 따라 고체순환속도는 증가하고, 새 흡수제 주입속도는 증가하며, 흡수탑 내 입자의 평균입경은 감소하였다.

Abstract – An interpretation on the solid circulation characteristics in a fluidized-bed process has been carried out as a first step to simulate the dry entrained-bed absorption and bubbling-bed regeneration system for CO₂ removal from flue gas. A particle population balance has been developed to determine the solid flow rates and particle size distributions in the process. Effects of principal process parameters have been discussed in a laboratory scale process (absorption column: 25 mm i.d., 6 m in height; regeneration column: 0.1 m i.d., 1.2 m in height). The particle size distributions in absorption and regeneration columns were nearly the same. As gas velocity or static bed height in the absorption column increased, solid circulation rate and feed rate of fresh sorbent increased, however, mean particle diameter decreased in the absorption column. As cut diameter of the cyclone of the absorption column increased, solid circulation rate decreased, whereas feed rate of fresh sorbent and mean particle diameter in the absorption column increased. As attrition coefficient of sorbent particle increased, solid circulation rate and feed rate of fresh sorbent increased but mean particle diameter in the absorption column decreased.

Key words: Solid Circulation, Carbon Dioxide Removal, Fluidized Bed, Model, Simulation

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choijhoo@konkuk.ac.kr

1. 서 론

지구 온난화에 따른 이상 기후 현상을 예방하기 위해서 1992년 6월 리우 환경회의에서 유엔기후변화협약을 채택하였다. 1997년 일본에서 CO₂ 배출에 대한 선진국 감축의무를 합의한 교토의정서가 채택되면서 이 협약은 지구환경보호 자체에서 벗어나 자국의 경쟁력과 경제활동 보호를 위한 경제협약으로 발전하고 있다. 이제 세계적으로 우리나라의 위상도 크게 격상되면서 이에 대한 대비가 필요하다.

CO₂ 회수기술은 연료의 연소로 발생된 CO₂를 발생원(배가스 및 연료가스)으로부터 포획하여 순수한 기체로 분리하여 수송과 저장이 용이하고 또 전환에 사용될 수 있도록 하는 기술이다. 본 연구에서는 재생용 건식 흡수제를 이용한 흡수공정을 고려하였으며, 이는 건식 고체 흡수제에 CO₂ 기체를 흡수하는 유동층 흡수탑과 흡수제에 흡수된 CO₂ 기체를 회수하는 유동층 재생탑으로 구성되어 있다. 흡수제는 흡수탑과 재생탑을 순환하며, 유동층의 흐름 형식에 따라 순환 방식이 결정된다[1-9]. 본 연구에서는 fluid catalytic cracking 공정에서 활용되는 기체 수송층 흡수탑과 기포 유동층 재생탑의 공정을 고려하였다.

본 반응공정의 해석을 위해서는 먼저 각 유동층의 운전 조건에 따른 입도별 고체순환특성의 해석이 필요하다. 기체 수송층과 기포 유동층의 두 반응기 공정에서 고체의 입도별 순환 특성을 해석하는 보고는 아직 거의 없으며, 유사한 연구로 Choi 등[8,9]은 integrated gasification combined cycle(IGCC) 공정의 탈황공정의 해석을 위해서 기포 유동층-기포 유동층 두 반응기 공정에서 입도별 물질수지의 해석에 의한 입도별 고체순환의 해석을 수행하였으며, 이어서 반응공정의 해석을 수행하였다.

본 연구는 기체 수송층 흡수탑과 기포 유동층 재생탑의 CO₂ 회수 공정 해석의 첫 단계로 이 공정에서 고체의 순환해석을 수행하였다. 두 반응기에서 흡수제 고체 입자에 대한 입도별 물질수지를 해석하여 공정의 흐름에서 고체의 유량과 입도분포를 구함으로 반응기 해석을 위한 기반을 마련하고자 하였다.

2. 건식 CO₂ 흡수와 재생 공정

건식 CO₂ 흡수-재생 반응기로 기체 수송층 흡수탑과 기포 유동층 재생탑을 고려하였다. 두 반응기에는 루프실(loopseal)과 사이클론이 부착되어 있고 입자가 두 반응탑 사이를 운전조건에 따라 순환하도록 구성되어 있다. Fig. 1은 본 연구에서 고려된 공정의 흐름도를 나타낸다.

Na₂CO₃를 함유한 흡수제는 흡수탑에서 유동화 기체로 주입되는 H₂O와 CO₂를 함유한 연소기체와 반응하고(H₂O(g)+CO₂(g)+Na₂CO₃(s)→2NaHCO₃(s)), 반응된 입자는 비산되어 사이클론에 포집된 후 루프실을 이용하여 재생탑으로 보내진다. 반응된 흡수제 입자는 재생탑에서 유동화 기체로 주입되는 고온의 수증기 혹은 CO₂로 가열되어 재생되며(2NaHCO₃(s)→H₂O(g)+CO₂(g)+Na₂CO₃(s)), 비산된 입자는 사이클론에 의해 포집되어 재생탑으로 재순환되고 재생탑 하부에서 유출된 고체는 외부로 배출되거나 흡수탑으로 주입된다. 결과적으로 흡수탑에서 CO₂ 기체가 흡수되어 재생탑에서 회수된다.

Fig. 1에서 F_k는 흐름 k에서 고체의 질량속도, x는 구형 입자의 직경, p_k(x)는 질량속도 F_k인 고체의 입도분포에 관한 확률밀도함수,

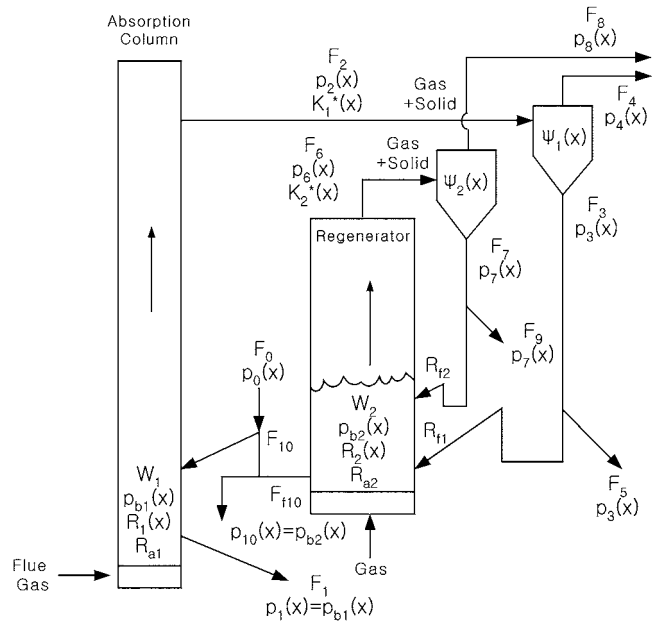


Fig. 1. Flow diagram of an entrained-bed absorption and bubbling-bed regeneration system using dry sorbent for CO₂ removal from flue gas.

(p_b(x), j=1, 2)는 반응기내 입자의 입도분포에 관한 확률밀도함수, (R_j(x), j=1, 2)는 반응기내 입자의 마모속도, (R_g, j=1, 2)는 반응기내 마모에 의해서 생성되는 미분의 총괄생성속도, (K_j^{*}(x), j=1, 2)는 반응기에서 입자의 비산유출속도, (Ψ_j(x), j=1, 2)는 사이클론의 포집효율, (R_g, j=1, 2)는 사이클론에 포집된 입자의 재순환 분율을 나타낸다.

본 연구에서는 흡수탑(j=1)에서 비산된 입자 중 사이클론에서 포집된 입자는 모두 재생탑(j=2)으로 다시 주입되는 것으로 고려하였으며(R_{g1}=1, F₅=0) 흡수탑 하부에서 고체유출은 없는 것으로 고려하였다(F₁₀=0). 흡수탑과 재생탑은 각각 일정한 고정층 높이, 혹은 층무게로 유지되며 새 흡수제는 흡수탑으로 주입된다. 흡수탑과 재생탑에서 고체흐름은 완전혼합흐름이며, 고체의 밀도는 일정한 것으로 간주하였다. 실제 공정에서 흡수탑과 재생탑에서 반응에 따른 고체 입자의 밀도 변화는 매우 작기 때문에 이는 무시될 수 있다.

3. 공정에서 입자 수지

제시된 고체순환의 반응기 형태와 조건에 적합한 입자수지를 고려하였다. 입자수지는 기체 수송층 흡수탑과 기포 유동층 재생탑의 반응기 구조를 고려하여 각각 나누어지며, 두 입자수지를 연립하여 고체순환을 해석한다[8-10].

흡수탑의 입자수지는 다음과 같다.

$$\frac{dp_{b1}(x)}{dx} + \alpha_{11}(x)p_{b1}(x) - \alpha_{12}(x)p_{b2}(x) - \alpha_{13}(x) = 0 \quad (1)$$

$$\alpha_{11}(x) = \frac{F_1}{W_1 R_1(x)} + \frac{K_1^*(x)}{W_1 R_1(x)} + \frac{1}{R_1(x)} \frac{dR_1(x)}{dx} - \frac{3}{x} \quad (2)$$

$$\alpha_{12}(x) = \frac{F_{10}}{W_1 R_1(x)} \quad (3)$$

$$\alpha_{13}(x) = \frac{F_0 p_0(x) + R_{a1} p_{a1}(x)}{W_1 R_1(x)} \quad (4)$$

$$\text{경계조건: } p_{b1}(x) = 0 \quad \text{for } x = x_{\max} \quad (5)$$

$$\text{제약조건: } \int_0^{x_{\max}} p_{b1}(x) dx = 1 \quad (6)$$

$$R_{a1} = k_1(U_1 - U_{mf1})W_1 \quad (7)$$

$$R_1(x) = -k_1(U_1 - U_{mf1})\frac{x}{3} \quad (8)$$

$$\frac{dR_1(x)}{dx} = -k_1(U_1 - U_{mf1})\frac{1}{3} \quad (9)$$

$R_1(x)$ 는 흡수탑에서 마모에 의한 입자의 입도감소속도, R_{a1} 은 흡수탑에서 마모에 의해서 생성되는 미분 생성 속도를 나타내며, Merrick과 Highley[11]의 상관식으로 표현하였다. 마모 미분의 생성 속도는 총괄값으로 고려하며, 입도분포는 $5 \mu\text{m}$ 이하로 균일한 것으로 가정하였다[12]. 흡수탑 내 고체흐름을 기체 수송흐름으로 간주하고 비산되는 입자의 입도분포는 층의 입도분포와 동일한 것으로 간주하였다. x_{\max} 는 최대 입경을 나타낸다. 최소유동화속도는 Wen과 Yu[13]의 상관식으로 계산하였다.

흡수탑의 운전 조건에서 비산되는 입자의 최대입경이 주입되는 입자의 최대입경보다 클 때 운전조건이 기체수송영역에 속한다고 고려하였다. 흡수탑에서 입자의 순환속도를 다음의 관계로 결정하였다. 기체의 밀도를 무시할 수 있으므로 흡수탑 내의 고체량에 의한 압력강하는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\Delta p}{\Delta h} = \rho_p \epsilon_{s1} g \quad (10)$$

흡수탑에서 고체순환속도와 평균 고체체류량은 다음의 관계로 표현한다.

$$G_{s1} = U_{p1} \rho_p \epsilon_{s1} \quad (11)$$

흡수탑에서 입자속도 U_{p1} 은 유동화속도와 평균입경의 종말속도의 차로 표현한다.

$$U_{p1} = \beta(U_1 - U_t) \quad (12)$$

β 는 비례상수로 고려되었다. 식 (11)에 식 (10)과 (12)를 대입하면 고체순환속도와 F_{10} 은

$$G_{s1} = \frac{\beta(U_1 - U_t)(\Delta p / \Delta h)}{g} \quad (13)$$

$$F_{10} = G_{s1} A_1 \quad (14)$$

재생탑의 입자수지는 다음과 같다.

$$\frac{p_{b2}(x)}{dx} + \alpha_{21}(x)p_{b2}(x) - \alpha_{22}(x)p_{b1}(x) - \alpha_{23}(x) = 0 \quad (15)$$

$$\alpha_{21}(x) = \frac{F_{10}}{W_2 R_2(x)} + \frac{\{1 - R_{22} \Psi_2(x)\} K_2^*(x)}{W_2 R_2(x)} + \frac{1}{R_2(x)} \frac{dR_2(x)}{dx} - \frac{3}{x} \quad (16)$$

$$\alpha_{22}(x) = \frac{R_{21} \Psi_1(x) K_1^*(x)}{W_2 R_2(x)} \quad (17)$$

$$\alpha_{23}(x) = \frac{R_{a2} p_{a2}(x)}{W_2 R_2(x)} \quad (18)$$

$$\text{경계조건: } p_{b2}(x) = 0 \quad \text{for } x = x_{\max} \quad (19)$$

$$\text{제약조건: } \int_0^{x_{\max}} p_{b2}(x) dx = 1 \quad (20)$$

$$R_{a2} = k_2(U_2 - U_{mf2})W_2 \quad (21)$$

$$R_2(x) = -k_2(U_2 - U_{mf2})\frac{x}{3} \quad (22)$$

$$\frac{dR_2(x)}{dx} = -k_2(U_2 - U_{mf2})\frac{1}{3} \quad (23)$$

$R_2(x)$ 는 재생탑에서 마모에 의한 입자의 입도 감소 속도, R_{a2} 는 재생탑에서 마모에 의한 미분 생성 속도를 나타낸다. 마모 미분의 생성속도는 총괄값으로 고려하며, 입도분포는 흡수탑에서와 동일하게 가정하였다. 재생탑 내 고체흐름을 완전혼합으로 간주하고, 고체의 비산 유출 속도는 재생탑 프리보드(freeboard) 단면적과 단위 면적당 비산 유출 속도(E_i^*)의 곱으로 나타낸다.

유동층에서 단위 면적당 입자 비산 유출 속도에 관한 상관식으로 고온 고압을 비롯하여 넓은 범위의 유동화 조건에서 기체 유동층에 적용될 수 있는 단순화된 Choi 등[14, 15]의 상관식을 사용하였다.

$$E_i^* = E_{ih}^* + E_{i\infty}^* \quad (24)$$

$$E_{ih}^* d_p / \mu = C_d Re_p \exp(-9.12 - 0.0153a(H_t - H_b)) \quad (25)$$

$$E_{i\infty}^* d_p / \mu = Ar^{0.5} \exp(6.92 - 2.11F_g^{0.303} - 13.1/F_d^{0.902}) \quad (26)$$

여기서

$$Ar = g d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) / \mu^2 \quad (27)$$

$$F_g = g d_p (\rho_p - \rho_g) \text{ in SI unit} \quad (28)$$

$$F_d = C_d \rho_g U^2 / 2 \text{ in SI unit} \quad (29)$$

$$\frac{H_{mf}}{H_b} = 1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U}\right)^{(1.06U_{mf} + 1)/1.06U_{mf}} \quad (30)$$

$$ad_p = \exp\left(-11.2 + 210 \frac{d_p}{D_t - d_p}\right) \left(\frac{d_p \rho_g (U - U_{mf})}{\mu}\right)^{-0.492} \cdot \left(\frac{\rho_p g d_p}{\rho_g (U - U_{mf})^2}\right)^{0.725} \left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g}\right)^{0.731} C_d^{-1.47} \quad (31)$$

C_d 는 항력계수를 의미하며 다음과 같이 표현된다.

$$C_d = \begin{cases} 24/Re_p & \text{for } Re_p \leq 5.8 \\ 10/Re_p^{1/2} & \text{for } 5.8 < Re_p \leq 540 \\ 0.43 & \text{for } 540 < Re_p \end{cases} \quad (32)$$

$$Re_p = d_p U \rho_g / \mu \quad (33)$$

4. 계산 순서

전산기를 이용한 수치해석으로 입자수지를 해석하였다. 계산의 순서는 다음과 같다. ① 초기 고체입자의 평균입경과 흡수탑과 재생탑의 운전조건으로부터 Wen과 Yu[13]의 상관식과 식 (13)과 (14)를 이용하여 최소유동화속도(U_{mf1} , U_{mf2}), 고체순환속도(F_{10})를 구하고 이를 초기 가정값으로 한다. ② 흡수탑의 입자수지 식 (1)-(9)와 재생탑의 입자수지 식 (15)-(23)을 연립하여 풀이한다. F_0 를 변화시키며 식 (6)과 (20)의 제약조건이 만족되도록 한다. ③ 초기에 가정되었던 최소유동화속도(U_{mf1} , U_{mf2})까지 수렴되는 조건에서 F_0 를 변

Table 1. Size distribution of fresh sorbent

Sieve size [μm]	-335	-212	-150	-106	-75	-63
	+212	+150	+106	+75	+63	+53
Weight fraction [-]	0.0122	0.1188	0.7036	0.0853	0.0772	0.0031

화시키며 식 (6)과 (20)의 제약조건이 만족되도록 한다. ④ 결과로부터 초기에 가정되었던 흡수탑 입자의 평균입경이 수렴되었는지를 확인한다. 수렴되지 않았으면, 과정 ①로 돌아가서 새로운 평균입경을 가정하여 이하의 계산을 반복한다.

5. 실험

본 연구의 실험에서 사용된 CO₂ 흡수공정의 흐름도는 Fig. 1과 동일하다. 흡수반응기는 하부 직경 35 mm, 높이 0.5 m 확장부분과 상부 직경 25 mm, 높이 5.5 m 부분이 연결되어 있고, 재생반응기는 직경 100 mm, 높이 1.2 m이다. 흡수탑의 층 하부에서 고체유출은 없고($F_1=0$), 재생탑의 하부에서 유출된 고체는 전량이 흡수탑으로 순환된다($F_{10}=F_{10}$). 재생반응기로부터 흡수반응기로 주입된 고체는 유동화 기체(공기)에 의해서 수송되며, 사이클론 집진기에서 기체와 고체가 분리되어 기체는 배출되고, 고체는 재생반응기로 주입된다($R_1=1$). 재생반응기에서 흡수반응기로 주입되는 고체는 유량조절밸브(slide valve)로 조절된다. 재생반응기의 유동화 기체로 공기가 사용되었으며 비산된 고체는 사이클론에서 분리되어 배출되었다($R_2=0$, $F_7=F_9$). 재생반응기의 유동화속도는 0.05 m/s로 유지되었다. 공정의 온도는 K형 열전대로, 압력은 압력변환기로 측정되었다. 흡수탑과 재생탑의 온도와 압력은 각각 23 °C, 1 기압이었다. 고체 입자로는 본 공정을 위해서 제조된 흡수제(sorbNH)가 사용되었으며, 겉보기 밀도는 808 kg/m³이며, 입도분포는 Table 1과 같다. 본 실험은 흡수탑에서 고체순환속도와 고체체류량 사이의 관계를 결정하기 위해서 수행되었으며, 유속과 고체순환량이 변화되었다.

6. 모사 조건

이산화탄소 분리공정의 모사는 실제 실험조건과 유사하게 고려되었다. 흡수반응기는 직경 25 mm, 높이 6 m, 재생반응기는 직경 100 mm, 높이 1.2 m로 고려하였다. 흡수탑의 온도는 54 °C, 압력 101.3 kPa, $F_1=0$, $F_{10}=F_{10}$ 으로 하였다. 재생탑의 온도는 128 °C, 압력 101.3 kPa, 정체층 높이 1.14 m, 유속 0.02 m/s, 사이클론 분급입경 1×10^{-3} mm, $R_2=0$, $F_7=F_9$ 으로 하였다. 흡수탑의 유속과 정체층 높이, 흡수제의 마모속도상수, 사이클론 분급입경을 변수로 고려하였다. 사이클론의 포집 효율은 Lapple[16]의 성능곡선으로부터 결정하였다. 흡수탑 사이클론에서 포집된 입자는 모두 재생탑으로 순환되며($R_1=1$, $F_5=0$), 재생로 사이클론에서 포집되는 입자는 배출된다($R_2=0$, $F_9=F_7$). 마모에 의해서 생성되는 미분의 최대 입경은 5 μm 으로 고정하였고, 입도 분포는 최대 입경 이하로 균일한 것으로 간주하였다. 흡수탑에 주입되는 유동화 기체는 모사 기체를 사용하며 그 조성은 N₂ 78.6%, CO₂ 11.4%, H₂O 10%, 재생탑에 주입되는 유동화 기체의 조성은 N₂ 100%이다.

7. 결과 및 고찰

Fig. 2는 실험에서 측정된 흡수탑에서 높이에 따른 공극률 분포

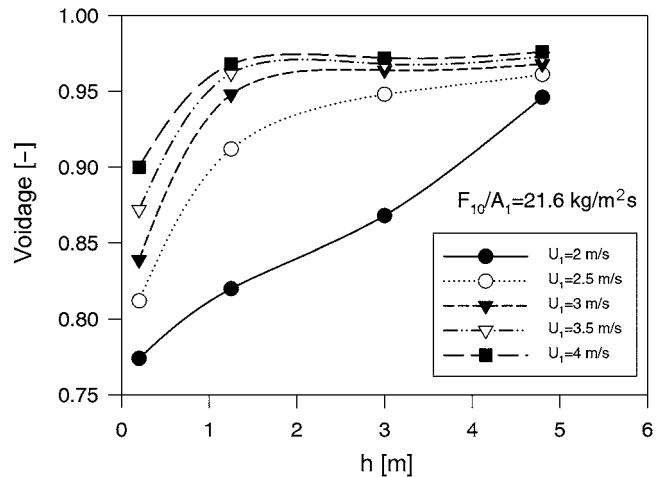


Fig. 2. Axial voidage profile in the absorption column according to the gas velocity.

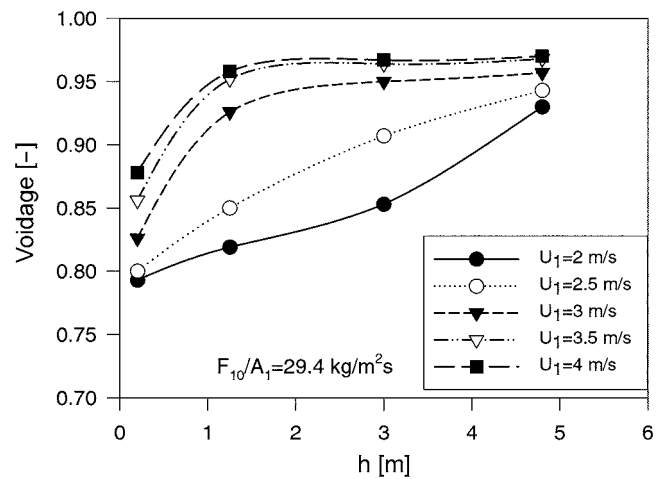


Fig. 3. Axial voidage profile in the absorption column according to the gas velocity.

를 나타낸다. 고체의 순환속도는 일정하게 유지되었으며, 유속이 변화되었다. 그림에서 나타내는 것과 같이 프리보드 유속이 2 및 2.5 m/s의 경우에는 높이가 증가함에 따라서 공극률은 계속 증가하는 경향을 보인다. 그러나 프리보드의 유속이 3-4 m/s의 경우에는 높이가 증가함에 따라서 하부에서 급격히 증가한 후 상부에서 흐름이 완전 발달 흐름에 거의 도달하여 일정해지는 경향을 보였다. 층입자 중 최대 입경 0.335 mm 입자의 이론적인 종말속도는 1.35 m/s이며, 흡수탑 높이 0.5 m 이하 하부의 확장영역에서 유동화속도는 프리보드 유속의 1/2이다. 이 점을 고려할 때, 프리보드 유속 2, 2.5 m/s의 경우에는 기체수송흐름 조건이 아님을 알 수 있었다. 기체수송흐름은 유속 3 m/s 이상에서 얻어지는 것으로 판단되며, 이 조건에서 하부의 공극률이 낮은 것은 하부의 유속이 상부보다 낮고 또 입자의 가속영역이기 때문으로 판단된다. 공극률은 유속이 증가함에 따라서 증가하며, 이는 입자속도가 증가하기 때문이다.

Fig. 3은 고체의 순환속도가 증가된 조건에서 측정된 흡수탑에서 높이에 따른 공극률 분포를 유속의 변화에 따라 나타낸다. Fig. 2에서 나타내는 것과 유사한 경향을 나타내며, 기체수송흐름은 유속 3 m/s 이상에서 얻어지는 것으로 판단되었다. 유속이 증가함에 따

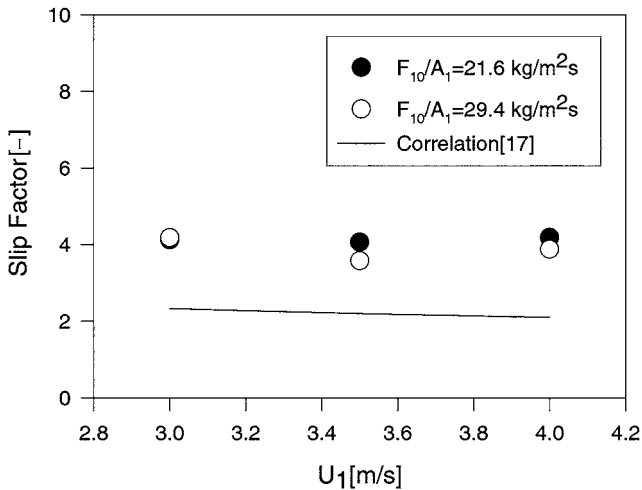


Fig. 4. Effects of U_1 on the slip factor.

Table 2. Solid flow rates ($U_1=3$ m/s, $h_{sl}=0.5$ m, $x_{c1}=0.015$ mm, $k_1=k_2=3 \times 10^{-6}$ 1/m)

Stream	Rate[g/s]	Stream	Rate[g/s]	Stream	Rate[g/s]
F_0	0.005307	F_4	0.001519	F_8	0.000034
F_1	0	F_5	0	F_9	0.003748
F_3	10.18	F_7	0.003748	F_{10}	10.17

라서 입자속도가 증가하여 공극률은 증가하고, 일정한 유속 즉 일정한 입자속도에서 고체순환속도의 증가는 입자의 체류량을 증가시키기 때문에 공극률은 감소한다.

Fig. 4는 유속이 3-4 m/s이고 프리보드에서 흐름이 완전히 발달된 조건에서 기체유속, 고체순환속도, 고체체류량으로부터 얻어진 slip factor($=U_1/(1-\epsilon_{s1\infty})/U_{p1\infty}$)와 Patience 등[17]의 상관식의 비교를 나타낸다. 상관식은 실험값보다 작은 값을 나타내었으며, 본 측정값은 Namkung 등[18]의 결과와 유사하였다. Slip factor에 관한 Patience 등[17]의 상관식은 더 개선되어야 할 것으로 사료되었다. 그러나 본 연구의 실험자료가 한정되어 있어서 본 연구에서는 새로운 상관식의 고려는 제외하였다. 한편, 측정된 고체순환속도와 식 (13)의 비교에서 비례상수 β 는 0.196-0.234의 값으로 유사한 값을 나타냈으며, 산술평균값으로 0.211을 본 계산의 값으로 사용하였다.

Table 2는 건식 CO₂ 흡수 및 재생 공정의 한 조건에서 계산된 각 흐름의 고체유량을, Fig. 5는 각 흐름의 입도분포를 예로 나타내고 있다. Fig. 5에서 흡수탑 내 고체의 입도분포 $p_{b1}(x)$ 는 재생탑 내 고체의 입도분포 $p_{b2}(x)$ 와 거의 유사하다. 또 Fig. 5(a)에서 흡수탑 내 고체의 입도분포 $p_{b1}(x)$ 는 사이클론에서 포집되어 재생탑으로 순환되는 고체의 입도분포 $p_3(x)$ 와 거의 유사하였다. 원료 흡수제는 반응기에서 순환되며 마모에 의해서 입도가 작아지기 때문에 $p_{b1}(x)$ 과 $p_{b2}(x)$ 의 입도분포가 원료의 입도분포 $p_0(x)$ 보다 더 작은 입도로 이동되어 나타난다. $F_4, p_4(x), F_8, p_8(x)$ 는 사이클론에서 포집되지 않고 배출되는 고체의 유량과 입도분포를 나타낸다. 배출되는 흡수제를 보충하기 위해서 새 흡수제가 F_0 로 주입된다. 결과적으로 본 연구를 이용하여 운전조건의 변화에 따른 공정의 고체흐름특성의 변화를 예측할 수 있다.

Fig. 6은 주요 고체흐름특성에 주는 유속의 영향을 나타내고 있다. 유속이 증가함에 따라서 고체 순환량 F_{10}/A_1 , 새 흡수제 주입량

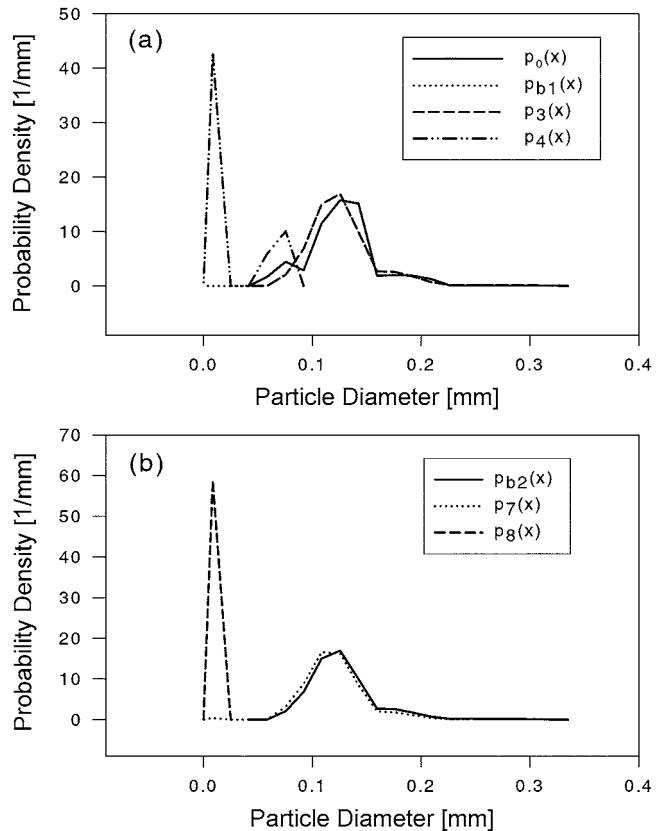


Fig. 5. Particle size distribution of stream k ($U_1=3$ m/s, $h_{sl}=0.5$ m, $x_{c1}=0.015$ mm, $k_1=k_2=3 \times 10^{-6}$ 1/m).

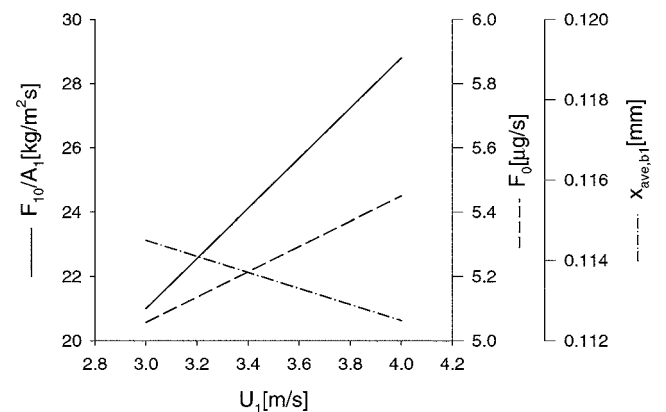


Fig. 6. Effect of gas velocity of the absorber column on F_{10}/A_1 , F_0 and $x_{ave, b1}$ ($h_{sl}=0.5$ m, $x_{c1}=0.015$ mm, $k_1=k_2=3 \times 10^{-6}$ 1/m).

F_0 는 증가한다. 고체순환량은 흡수탑의 단위단면적을 기준으로 나타내었다. 이는 흡수탑의 고체체류량을 일정하게 유지하기 위해서는 유속이 증가함에 따라서 고체순환량이 증가하여야 하기 때문이며, 고체순환량이 증가하면 흡수탑 사이클론에서 고체순실 F_4 가 증가하기 때문에 F_0 는 증가한다. 유속이 증가함에 따라서 흡수탑 내 입자의 평균입경 $x_{ave, b1}$ 은 감소하였다. 이는 유속이 증가함에 따라서 입자마모속도가 증가하기 때문이다.

Fig. 7은 주요 고체흐름특성에 주는 흡수탑 내 고체체류량(정체층 높이의) 영향을 나타내고 있다. 정체층 높이 h_{sl} 이 증가함에 따라서

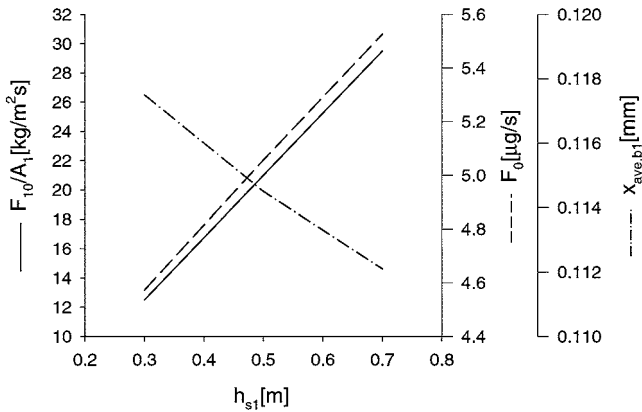


Fig. 7. Effect of static bed height of the absorber column on F_{10}/A_1 , F_0 and $x_{ave, b1}$ ($U_1=3$ m/s, $x_{c1}=0.015$ mm, $k_1=k_2=3 \times 10^{-6}$ 1/m).

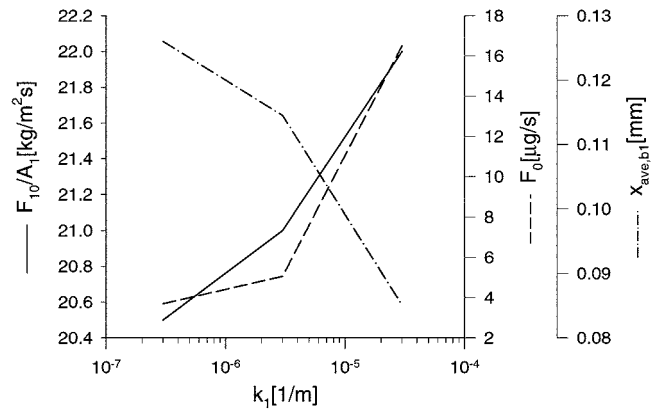


Fig. 9. Effect of attrition coefficient on F_{10}/A_1 , F_0 and $x_{ave, b1}$ ($U_1=3$ m/s, $h_{s1}=0.5$ m, $x_{c1}=0.015$ mm, $k_1=k_2$).

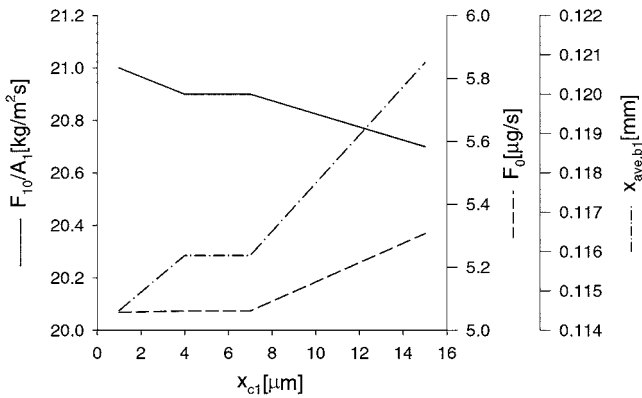


Fig. 8. Effect of cut diameter of the absorber cyclone on F_{10}/A_1 , F_0 and $x_{ave, b1}$ ($U_1=3$ m/s, $h_{s1}=0.5$ m, $k_1=k_2=3 \times 10^{-6}$ 1/m).

고체순환량 F_{10}/A_1 과 새 흡수제 주입량 F_0 는 증가하며, $x_{ave, b1}$ 은 감소하였다. 이는 일정한 유속에서 h_{s1} 의 증가를 위해서는 F_{10}/A_1 가 증가되어야 하며, 이에 따라 흡수탑 사이클론에서 입자손실이 증가되기 때문에 F_0 가 증가되고, 층내 고체량의 증가는 입자마모속도를 증가시켜서 $x_{ave, b1}$ 가 감소되는 것으로 해석된다.

Fig. 8은 주요 고체흐름특성에 대한 흡수탑 사이클론의 절단입도 (cut diameter)의 영향을 나타낸다. 절단입도는 포집효율이 50%인 입도를 나타낸다. 절단입도가 증가함에 따라 F_{10}/A_1 는 매우 완만하게 감소하였으며, F_0 는 1-7 μm 에서는 약간의 증가를 보였으나 7 μm 이상에서는 다소 급격히 증가하였고, $x_{ave, b1}$ 는 1-7 μm 에서는 완만히 증가하나 7 μm 이상에서는 급격히 증가하였다. 이는 새 흡수제의 입도가 거의 63 μm 이상이고 53 μm 이하는 없는 굵은 입도분포를 보이기 때문에 절단입도가 작은 영역에서는 그 영향이 작으며, 큰 영역에서 비로서 그 영향이 나타나기 때문이다. 절단입도가 증가하면 흡수탑 사이클론에서 미분 입자의 손실이 증가하면서 $x_{ave, b1}$ 를 비롯하여 공정내 순환입자의 평균입경은 증가하며, 따라서 새 흡수제의 주입량 F_0 이 증가한다. 고체의 평균입경의 증가로 입자속도는 감소되며 따라서 고체체류량이 증가하므로 흡수탑 내 고체체류량 h_{s1} 을 일정하게 유지하기 위한 고체순환량 F_{10}/A_1 는 감소한다.

Fig. 9는 주요 고체흐름특성에 대한 흡수제 입자의 마모계수의 영

향을 나타낸다. 입자의 마모계수가 증가하면 $x_{ave, b1}$ 를 비롯하여 공정내 순환입자의 평균입경이 감소한다. 고체의 평균입경의 감소로 입자속도는 증가되며 따라서 고체체류량이 감소하므로 흡수탑 내 고체체류량 h_{s1} 을 일정하게 유지하기 위한 고체순환량 F_{10}/A_1 는 증가한다. 또 흡수탑 사이클론에서 입자의 손실이 증가되기 때문에 새 흡수제의 주입량 F_0 이 증가한다.

8. 결 론

기체 수송층 흡수탑과 기포 유동층 재생탑의 CO₂ 흡수 공정의 해석을 위하여 이 공정에서 고체순환해석모델을 개발하였다. 흡수제 고체 입자에 대한 입도별 물질수지를 해석하여 공정의 흐름에서 고체의 유량과 입도분포를 구함으로 반응기 해석을 위한 기반을 마련하였다. 흡수탑의 입도분포는 재생탑의 입도분포와 거의 같았다. 흡수탑에서 유속과 정체층 높이가 증가함에 따라서 고체순환량과 새 흡수제 주입량은 거의 선형으로 비례하여 증가하였다. 반면에 흡수탑 내 입자의 평균입경은 거의 선형으로 반비례하여 감소하였다. 흡수탑 사이클론의 절단입도가 증가함에 따라서 고체순환속도는 감소하였으며, 새 흡수제 주입속도와 흡수탑 내 입자의 평균입경은 증가하였다. 새 흡수제의 입도분포가 굵을수록 사이클론 절단입도의 영향은 작아진다. 흡수제 입자의 마모계수가 증가함에 따라서 고체순환속도는 증가하고, 새 흡수제 주입속도는 증가하며, 흡수탑 내 입자의 평균입경은 감소하였다.

감 사

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

사용기호

- a : decay constant [1/m]
- A_1 : cross-sectional area of absorption column [m^2]
- Ar : Archimedes number [-]
- C_d : drag coefficient [-]
- d_p : particle diameter [m]

D_i : column diameter [m]
 E_i^* : entrainment rate of particles in size i [$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]
 E_{ih}^* : cluster flux of entrained particles in size i [$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]
 $E_{i\infty}^*$: dispersed noncluster flux of entrained particles in size i or elutriation rate constant of particles in size i above TDH [$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]
 F_d : drag force on the particle per projection area [Pa]
 F_g : gravity force minus buoyancy force per projection area of particle [Pa]
 F_k : solid flow rate of stream k [kg/s]
 g : gravitational acceleration [m/s^2]
 G_{s1} : solid flux in the absorption column [$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]
 h : height above the distributor [m]
 H_b : bed height calculated from Eq. 30 [m]
 H_{mf} : H_b at U_{mf} [m]
 h_s : static bed height [m]
 H_t : column height [m]
 $K_j^*(x)$: particle entrainment rate in size x from the column j [kg/s]
 k_j : attrition rate constant in the column j [$1/\text{m}$]
 p : pressure [Pa]
 $p_k(x)$: probability density function of particle size x in the stream k [$1/\text{m}$]
 $p_{aj}(x)$: probability density function of size x of particle formed by attrition in the column j [$1/\text{m}$]
 $p_{bj}(x)$: probability density function of particle size x in the column j [$1/\text{m}$]
 $R_j(x)$: shrinking rate of particle sphere in the column j [m/s]
 R_{aj} : formation of fine particles by particle attrition in the column j [kg/s]
 Re_p : particle Reynolds number [-]
 R_{r1} : fraction of particle fed to regenerator among particle captured by the cyclone of the absorption column [-]
 R_{r2} : fraction of particle fed to regenerator among particle captured by the cyclone of the regeneration column [-]
 t : time [s]
 U : superficial gas velocity [m/s]
 U_j : U in the column j [m/s]
 U_{mf} : U at minimum fluidizing condition [m/s]
 U_{mfj} : U_{mf} in the column j [m/s]
 U_{p1} : particle velocity in the absorption column [m/s]
 U_t : terminal velocity [m/s]
 W_j : weight of bed solids in the column j [kg]
 x : diameter of particle [m]
 $x_{ave, b1}$: mean particle diameter in the absorption column [m]
 x_{cl} : cut diameter of the cyclone of the absorption column [m]
 x_{max} : maximum diameter of particle [m]

그리스 문자

$\alpha_{11}(x), \alpha_{12}(x)$: function defined by Eqs. 2 and 3 [$1/\text{m}$]
 $\alpha_{13}(x)$: function defined by Eq. 4 [$1/\text{m}^2$]
 $\alpha_{21}(x), \alpha_{22}(x)$: function defined by Eqs. 16 and 17 [$1/\text{m}$]

$\alpha_{23}(x)$: function defined by Eq. 18 [$1/\text{m}^2$]
 β : constant [-]
 ε_{s1} : solid holdup in the absorption column [-]
 $\Psi_f(x)$: particle collection efficiency of the cyclone of the column j in size x [-]
 μ : gas viscosity [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 ρ_g : gas density [kg/m^3]
 ρ_p : apparent particle density [kg/m^3]

이레첨자

i : index for particle diameter
 j : index, 1 for the absorption column; 2 for the regeneration column
 k : index for flow stream
 ∞ : fully developed flow condition

참고문헌

1. Yi, C. K., Jo, S. H., Lee, B. H., Lee, S. Y., Son, J. E. and Jin, G. T., "Simultaneous Experiments of Sulfidation and Regeneration in Two Pressurized Fluidized-bed Reactors for Hot Gas Desulfurization of IGCC," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 1005-1009(2001).
2. Yi, C. K., Cho, S. H., Kwon, H. S., Kim, K. B., Chae, H. K., Jin, G. T. and Son, J. E., "Continuous Operation of Zinc-Titanate Sorbent for 100 Hours in a Fluidized Hot Gas Desulfurization Process for IGCC," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(2), 246-251(2002).
3. Yi, C. K., Jo, S. H., Jin, G. T., Ahn, Y. S., Han, M. H., Son, J. E. and Ryu, C. K., "Continuous Operation of Spray-Dried Zinc Based Sorbent in a Hot Gas Desulfurization Process Consisting of a Transport Desulfurizer and a Fluidized Regenerator," Proceedings of 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, CD-Rom(2002).
4. Yi, C. K., Ryu, C. K., Jo, S. H., Jin, G. T., Han, M. H. and Son, J. E., "Comparison of Continuous Operations of Two Different Hot Gas Desulfurization Processes: Transport Reactor and Bubbling Bed," Proceedings of 19th Annual International Pittsburgh Coal Conference, CD-Rom 32-4(2002).
5. Luyben, W. L. and Yi, C. K., "Design and Control of Hot-Gas Desulfurization Systems with High Oxygen Regenerator Feed Gas," Proceedings of 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, CD-Rom(2002).
6. Yi, C. K. and Luyben, W. L., "Dynamic Model and Control Structures for a Hot-Gas Desulfurization Fluidized Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(11), 4290-4298(1999).
7. Luyben, W. L. and Yi, C. K., "Dynamic Modeling and Control of a Hot-Gas Desulfurization Process with a Transport Desulfurizer," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(4), 1157-1167(2001).
8. Choi, J. H., Yi, C. K., Son, J. E. and Kim, S. D., "An Analysis of Solid Flow Characteristics in a Fluidized Bed High Pressure Hot-Gas Desulfurization System," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 698-705(2000).
9. Choi, J. H., Moon, Y. S., Ryu, H. J., Yi, C. K., Son, J. E. and Kim, S. D., "Modeling the Desulfurization Characteristics of a Continuous Bubbling-Fluidized-Bed Hot-Gas Cleanup System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(18), 5770-5775(2004).
10. Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd ed.,

- Betterworth-Heinemann, Boston, U.S.A(1991).
11. Merrick, D. and Highley, J., "Particle Size Reduction and Elutriation in a Fluidized Bed Process," *AIChE Symp. Ser.*, **70**(137), 366-378(1974).
 12. Werther, J. and Reppenhagen, J., "Catalyst Attrition in Fluidized-Bed Systems," *AIChE J.*, **45**(9), 2001-2010(1999).
 13. Wen, C. Y. and Yu, Y. H., "A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidization Velocity," *AIChE J.*, **12**(3), 610-612(1966).
 14. Choi, J. H., Chang, I. Y., Shun, D. W., Yi, C. K., Son, J. E. and Kim, S. D., "Correlation on the Particle Entrainment Rate in Gas Fluidized Beds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(6), 2491-2496(1999).
 15. Choi, J. H., Ma, S. C., Shun, D. W., Son, J. E. and Kim, S. D., "Effect of Temperature on the Decay Constant of the Axial Solid Holdup Profile in the Splash Region of a Gas Fluidized Bed," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(2), 300-306(1997).
 16. Lapple, C. E., "Processes Use Many Collection Types," *Chem. Eng.*, **58**(5), 144-151(1951).
 17. Patience, G. S., Chaouki, J., Berruti, F. and Wong, R., "Scaling Considerations for Circulating Fluidized Bed Risers," *Powder Technology*, **72**(1), 31-37(1992).
 18. Namkung, W., Cho, Y. J. and Kim, S. D., "Axial Solid Holdup Distribution in a Circulating Fluidized Bed," *HWAHAK KONGHAK*, **32**(2), 241-247(1994).