

## 두 개의 기포유동층으로 구성된 연속장치에서 CO<sub>2</sub> 회수를 위한 K-계열 고체흡수제의 수력학적 특성 및 반응특성

김기찬\*\* · 김광렬\* · 박영철\*\* · 조성호\*\* · 류호정\*\* · 이창근\*\*†

\*충북대학교 환경·도시공학과  
361-763, 충청북도 청주시 흥덕구 성봉로 410  
\*\*한국에너지기술연구원 온실가스연구단  
305-343, 대전광역시 유성구 가정로 102  
(2010년 3월 15일 접수, 2010년 4월 29일 채택)

### Study of Hydrodynamics and Reaction Characteristics of K-based Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture in a Continuous System Composed of Two Bubbling Fluidized-bed Reactors

Ki-Chan Kim\*\*, Kwang-Yul Kim\*, Young Cheol Park\*\*, Sung-Ho Jo\*\*, Ho-Jung Ryu\*\* and Chang-Keun Yi\*\*†

*\*Department of Environmental and Urban Engineering, Chungbuk National University,  
410 Sungbong-ro Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea*

*\*\*Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 15 March 2010; accepted 29 April 2010)*

#### 요 약

본 연구에서는 두 개의 기포유동층으로 구성된 연속장치(높이: 1.2 m, 내경: 0.11 m)를 이용하여 실험장치의 최소유동화속도와 고체순환량을 측정하여 수력학적 특성을 파악하고 흡수-재생 조업변수에 의한 반응특성을 알아보았다. 사용된 K-계열 건식흡수제는 한국전력연구원으로부터 공급되었고 CO<sub>2</sub> 흡수를 위한 35%의 탄산칼륨과 기계적 강도를 위한 65%의 지지체로 구성되어 있다. 연속 장치는 두 개의 기포유동층 반응기, 수송관, 상승관, 냉각장치, 분석기, 히터 등으로 구성되어 있다. 이 장치의 최소유동화속도는 0.0088 m/s이고 수송관의 유속이 1.05 m/s일 때 고체순환량은 10.3 kg/m<sup>2</sup>·s로 측정되었다. 모사가스를 이용하여 실험을 수행하였고 흡수반응기 입구 CO<sub>2</sub> 농도(Dry basis)는 약 10 vol%였고, 온도는 흡수반응온도 70 °C, 재생반응온도 200 °C에서 각각 일정하게 유지하였다. 반응기의 차압은 흡수반응기 415 mmH<sub>2</sub>O, 재생반응기 350 mmH<sub>2</sub>O에서 안정적으로 유지하였다. 실험은 조업변수들인 H<sub>2</sub>O 주입농도(7.28~19.66%), 모사가스 유속(0.053~0.103 m/s), 흡수반응온도(60~80 °C), 재생반응온도(150~200 °C), 고체순환량(7.0~10.3 kg/m<sup>2</sup>·s)의 변화에 따라 반응실험이 실시되었다. 각 변수실험은 정상상태 도달 후 1시간 정도 유지한 후 결과를 저장, 분석하였다. 실험결과 수증기 주입량, 재생반응온도, 고체순환량이 증가할수록 제거율은 증가하였고 흡수반응온도, 유속이 증가함에 따라 제거율은 감소하였다.

**Abstract** – In this study, hydrodynamics and reaction characteristic of K-based solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture were investigated using a continuous system composed of two bubbling fluidized-bed reactors(1.2 m tall bed with 0.11 m i.d.). Potassium-based dry sorbents manufactured by the Korea Electric Power Research Institute were used, which were composed of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> of 35% for CO<sub>2</sub> absorption and supporters of 65% for mechanical strength. The continuous system consists of two bubbling fluidized-bed reactors, solid injection nozzle, riser, chiller, analyzer and heater for regeneration reaction. The minimum fluidizing velocity of the continuous system was 0.0088 m/s and the solid circulation rate measured was 10.3 kg/m<sup>2</sup>·s at 1.05 m/s velocity of the solid injection nozzle. The CO<sub>2</sub> concentration of the simulated gas was about 10 vol% in dry basis. Reaction temperature in carbonator and regenerator were maintained about 70 °C and 200 °C, respectively. Differential pressures, which were maintained in carbonator and regenerator, were about 415 mmH<sub>2</sub>O and 350 mmH<sub>2</sub>O, respectively. In order to find out reaction characteristics of dry sorbents, several experiments were performed according to various experimental conditions such as H<sub>2</sub>O content(7.28~19.66%) in feed gas, velocity (0.053~0.103 m/s) of simulated gas, temperature(60~80 °C) of a carbonator, temperature(150~200 °C) of a regenerator and solid circulation rate(7.0~10.3 kg/m<sup>2</sup>·s). The respective data of operating variables were saved and analyzed after

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ckyi@kier.re.kr

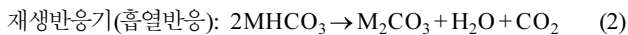
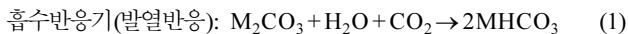
maintaining one hour in a stable manner. As a result of continuous operation, CO<sub>2</sub> removal tended to increase by increasing H<sub>2</sub>O content in feed gas, temperature of a regenerator and solid circulation rate and to decrease by increasing temperature of a carbonator and gas velocity in a carbonator.

Key words: CO<sub>2</sub>, Capture, K-based Solid Sorbents, Bubbling Fluidized-bed Reactors, Continuous System, Hydrodynamics, Reaction Characteristics

## 1. 서 론

환경 및 에너지, 기후변화협약과 관련하여 선진국들은 효율적인 에너지사용과 자원의 환경친화적인 활용을 위한 적극적인 방안을 모색하고 있다. 우리나라 역시 국제적인 공동노력에 기여하고 우리 산업에 미치는 파급효과를 줄이기 위해 에너지절약과 저탄소연료의 보급 및 확대를 통한 녹색성장 프로젝트를 진행하고 있다. 저탄소 녹색성장은 환경보전과 경제성장을 추구하는 전략으로 이를 통하여 국제사회에 기여하고 삶의 질 향상과 환경개선을 달성하는 한편 신성장동력의 확충을 통해 국가경쟁력 향상에 기여할 것으로 전망하고 있다. 녹색성장기술 중 화석연료의 사용으로부터 배출되는 이산화탄소를 감소시키기 위하여 이산화탄소 포집저장 기술(Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS)이 강조되고 있다[1-4]. CCS 기술은 화석연료의 사용으로 인하여 발생된 이산화탄소를 처리할 수 있는 가장 현실적인 대안으로 부각되고 있다.

대용량의 배가스를 처리하기 위해서는 대형화의 제한점, 처리비용과 처리를 위한 에너지소비 저감문제를 극복해야 한다. 최근에는 이러한 조건을 만족시키는 기술 중 재생용 고체흡수제를 이용한 건식흡수기술이 주목받고 있다. 사용되는 흡수제는 알칼리 또는 알칼리 토금속으로 가격이 저렴하고 별도의 열원없이 배가스의 온도만으로도 운전이 가능한 기술로서 현재 이산화탄소 포집 비용을 절감할 수 있는 차세대 기술로 인식되고 있다[5-7]. 건식흡수제를 이용한 CO<sub>2</sub> 회수기술은 화석연료를 사용하는 발전소 등에서 배출되는 가스중의 CO<sub>2</sub>를 건식흡수제를 이용하여 흡수반응기에서 흡수하고 흡수반응기로부터 이송된 건식흡수제를 재생반응기에서 소성하여 연속적으로 사용하는 기술이다. 이 기술을 이용한 공정의 반응원리는 다음의 반응식으로 표현될 수 있다[8].



알칼리 또는 알칼리 토금속(M)을 주성분으로 하는 탄산알칼리(M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 고체흡수제는 배출가스 중에 포함된 물과 이산화탄소와 반응 후 중탄산알칼리(MHCO<sub>3</sub>)를 생성하여 재생반응기로 보내진다. 재생반응기에서 폐열을 이용하여 소성과정을 거치면 중탄산알칼리(MHCO<sub>3</sub>)는 물과 이산화탄소를 재생반응기 외부로 배출하고 재생된 탄산알칼리는 재순환하여 흡수반응기로 보내진다. 반응기 외부로 배출된 수증기는 응축시켜 제거함으로써 고농도의 순수한 CO<sub>2</sub>를 회수·저장하게 된다.

Table 1. Particle size analysis of K-based sorbents

Item	Values								
Sieve size (μm)	0	45	53	63	75	106	150	212	300
Particle size (μm)	<45	45~53	53~63	63~75	75~106	106~150	150~212	212~300	>300
Wt (%)	1.38	2.32	3.74	6.92	30.08	40.67	14.29	0.52	0.07

현재 건식흡수제를 이용한 CO<sub>2</sub> 공정에는 고속유동층-기포유동층 반응기로 구성된 연속장치를 사용한 연구결과[9-12]가 대부분을 이루고 있는데 최근에 기존의 고속유동층-기포유동층 형태보다 흡수제의 체류시간과 공급유체와 흡수제간의 접촉면적의 증가로 공정의 높은 효율을 기대할 수 있고 압력균형 조절이 용이한 기포유동층-기포유동층 2탑 연속장치가 개발되었다[13-18]. 본 연구에서는 신개념의 2탑 연속장치를 이용한 수력학적 특성 및 조업변수에 의한 반응특성에 대해 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 입자의 물성분석

한국전력연구원으로부터 공급받아 본 연구에서 사용된 건식흡수제는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 지지체로 구성되어 있다.

건식흡수제의 입자마모 특성을 알아보기 위해 표준 내마모도 실험장치인 ASTM(American Society of Testing Materials) D5757-95를 사용하였다. 상용화된 FCC(Fluidized Catalytic Cracking)공정에서 사용하는 촉매의 AI 지수가 약 20%[19]인 것에 비해 본 연구에서 사용된 흡수제의 AI 지수는 1.6%로 측정되었다. Table 1과 같이 건식흡수제의 입경분석은 표준 타이러(Tyler, Sieve)체를 이용하여 측정된 결과, 100 g을 기준으로 106~150 μm의 입경이 40.67%(wt)로 가장 많은 분포를 나타내었다. 입자의 물성분석은 Table 2에 나타내었다.

### 2-2. 실험장치

건식흡수제를 이용한 수력학적 특성 및 반응 특성에 대한 실험은 Fig. 1에 나타낸 1.2 Nm<sup>3</sup>/hr급 소형 연속순환장치를 사용하여 실시되었다. 이 장치는 가로 1.9 m, 세로 1.5 m, 높이 3.5 m로 전체 부피는 9.97 m<sup>3</sup>이고 흡수반응기와 재생반응기가 동일한 기포유동층 형태로 구성되어 있고 내경 0.11 m, 분산판으로부터 높이 1.2 m로 동일

Table 2. Physical properties of K-based sorbents

Item	Values	
Attrition ASTM Loss (%)	AI (%)	1.6
Attrition ASTM Loss (%)	CAI (%)	1
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	0.72	
Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	2.35	
BET surface (m <sup>2</sup> /g)	34.29	
Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.30	
Pore diameter (nm)	51.5	
Porosity (%)	0.3	

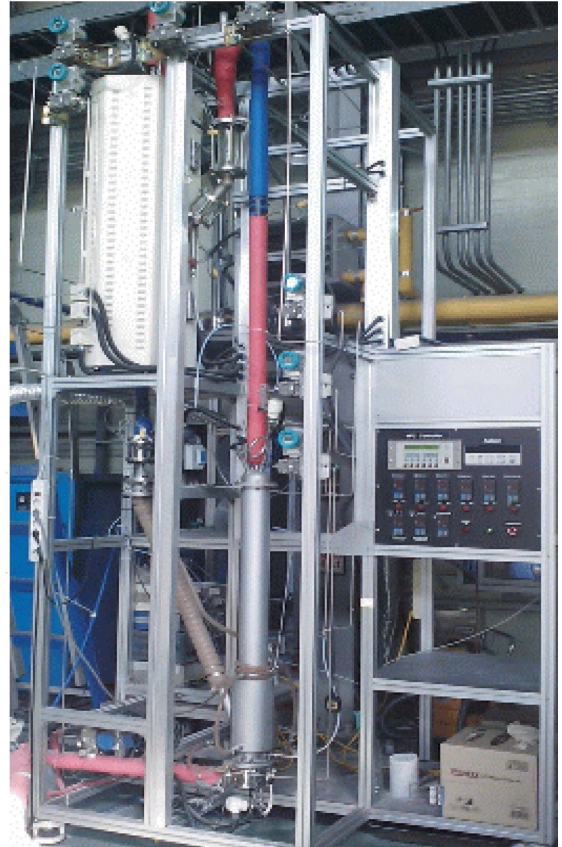
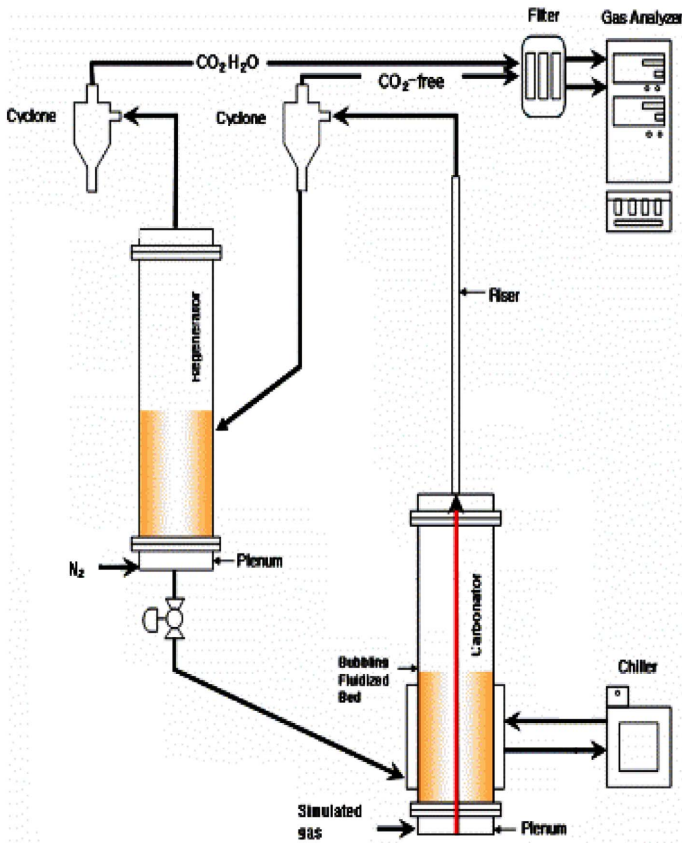


Fig. 1. Schematic diagram of the CO<sub>2</sub> recovery process composed of two bubbling fluidized-bed reactors.

한 크기로 제작되었다. 흡수반응기의 내부에는 흡수제를 이송시키는 수송관이 있고 1/4 inch 수송관의 하단부에는 수송관 내부로 흡수제의 유입을 위해서 설치된 고체유입구가 양 측면에 위치해 있다. 유동화 기체 주입을 위한 유량 제어기, 흡수반응 온도를 제어하는 열교환기, 반응 후 배출된 수분의 응축을 위한 냉각장치, 마모입자의 포집을 위한 필터, 배출기체의 농도분석을 위한 기체 분석기 등으로 구성되어 있다.

### 2-3. 실험방법

두 개의 기포유동층반응기로 구성된 연속장치에서 건식흡수제를 사용하여 최소유동화속도와 고체순환량에 대한 수력학적 특성을 분석하고 각각의 실험 조건에서의 반응특성을 고찰하였다.

흡수반응기와 재생반응기 모두 기포유동층 반응기 조건에서 조업되므로 기포유동층 조건을 만족하기 위한 최소기체유속 조건인 최소 유동화속도의 측정이 필요하다. 이는 기포유동층 반응기의 최적 유속을 결정하기 위한 중요 인자이다. 흡수제가 충전된 반응기 내에 유동화 기체를 공급하여 유속(0.0009~0.0175 m/s)을 점차적으로 증가시키면서 실험을 수행하였다. 유속이 증가함에 따라 층의 차압이 계속적으로 증가하다가 공급기체와 흡수제의 항력이 동일해지는 시점에서 차압이 최대값을 보이고 유동화가 진행되는 시점부터 일반적으로 일정한 값을 나타내게 된다. 차압이 최대값을 보이는 시점의 기체유속을 최소유동화속도로 정의한다[20].

흡수제 10 kg을 반응기에 충전하고 수송관의 유속에 따른 고체순환량을 측정하였다. 고체순환을 정지한 상태에서 흡수반응기의 차압은 600 mmH<sub>2</sub>O, 재생반응기의 차압은 250 mmH<sub>2</sub>O로 유지하였다.

이 때 수송관의 유속을 점차적으로 증가시키면 수송관에 뚫린 유입구를 통해서 수송관 내부로 흡수제가 흘러들어가고 수송관 내부에 존재하는 흡수제는 상부로 이동하여 상승관(Riser)과 사이클론을 지나 재생반응기로 이동한다. 흡수제가 유입된 재생반응기에 일정시간 동안 충전량이 증가하게 되는 것으로서 고체순환량을 측정하였다. Ryu 등[13]에 따르면 수송관의 직경, 고체유입구의 직경, 고체유입구 개수, 반응기 내 흡수제 충전량의 변화에 따라 고체순환량이 변화된다고 보고하였다. 이를 참고하여 가장 적합한 실험조건을 선정한 후 본 연구에 사용된 연속장치에서 적합한 최대 고체순환량을 측정하였다.

연속장치의 반응실험 시 흡수반응기 내에서 CO<sub>2</sub>의 체류시간은 10 초로 유지하고 재생반응기에서의 가스 역흐름을 방지하기 위해 재생반응기의 차압은 350 mmH<sub>2</sub>O를 유지하였다. 이 조건에서의 적정 흡수제 충전량은 10 kg이었다. 흡수반응 시 주입되는 모사가스 중 CO<sub>2</sub> 농도는 약 10 vol%였고 흡수반응 온도는 70 °C, 재생반응 온도는 200 °C로 유지되었다. 흡수반응기와 재생반응기 내의 기체 유속은 각각 0.053, 0.061 m/s였다. 온도 및 고체순환량 그리고 압력 등을 정상상태로 유지한 후 1시간을 기준으로 측정되었다. 흡수반응기에 주입되는 수증기는 기포장치를 이용하여 일정하게 온도를 유지하여 포화수증기 상태로 주입되었고 흡수반응기에서 일정시간동안 반응에 사용된 수증기량과 기포장치에서 소모된 H<sub>2</sub>O 양을 비교해 본 결과 거의 동일함을 확인하였다. 흡수반응기 내의 H<sub>2</sub>O 주입농도(7.28~19.66%), 흡수반응기 내의 유속(0.053~0.103 m/s), 흡수반응온도(60~80 °C), 재생반응온도(150~200 °C), 고체순환량(7.0~10.3 kg/m<sup>2</sup>s)에 따른 반응조건을 통하여 연속장치의 실제 성능을 검증하였다. 표준 실험조건과 조업변수에 따른 실험조건을 Table 3에 나타내었다.

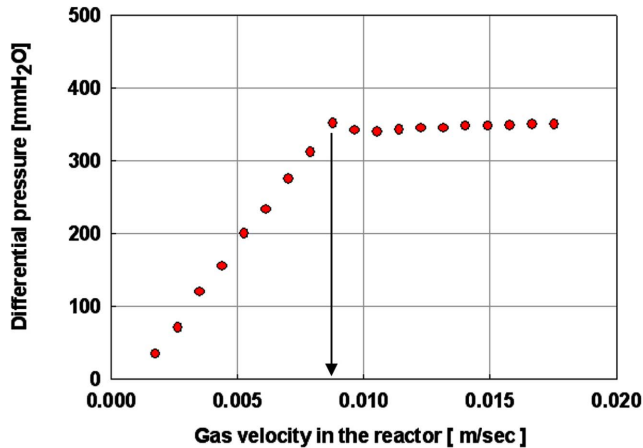
**Table 3. Experimental conditions of the CO<sub>2</sub> recovery process composed of two bubbling fluidized-bed reactors**

Item	Unit	Carbonator		Regenerator
		Simulated flue gas		Fluidization gas
		CO <sub>2</sub> 10% (Dry basis)		N <sub>2</sub> 100%
Inlet Gas		H <sub>2</sub> O 19.66%		
		N <sub>2</sub> basis		
Standard condition	Temperature	°C	70	200
	Gas flowrate	L/min	23.2	20
	Pressure	atm		1
	Inventory	kg		10
	Solid circulation rate	kg/m <sup>2</sup> ·s		10.3
Operating variables	H <sub>2</sub> O content	%	7.28, 12.18, 19.66	-
	Gas velocity	m/s	0.053, 0.078, 0.103	-
	Temperature	°C	60, 70, 80	150, 175, 200
	Solid circulation rate	kg/m <sup>2</sup> ·s		7.0, 8.4, 10.3

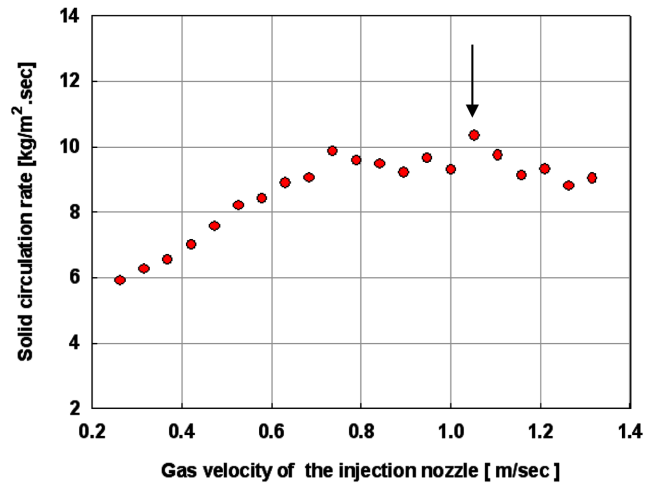
**3. 결과 및 고찰**

Fig. 2는 1 atm, 25 °C에서 반응기의 유속의 변화에 따라 측정된 압력강하를 나타내고 있다. 측정된 결과는 Ryu 등[17]의 결과와 거의 유사한 경향성을 갖는 것으로 확인할 수 있었다. 압력강하가 최대값을 갖는 시점의 최소유동화속도는 0.0088 m/s로 측정이 되었고 반응기의 표준 유속은 유동화 영역 4  $u_{mf}$ 에 해당하는 0.035 m/s로 결정하였다. 흡수반응기 내로 수증기가 주입되기 때문에 반응기의 유속이 충분하지 않으면 흡수제의 응집문제가 발생되어 불안정한 유동화를 야기시킬 수 있고 반면에 반응기의 유속이 증가하면 기체와 고체 간의 접촉시간이 감소하여 흡수제의 성능이 감소할 수 있다. 이와 같은 사항을 고려하여 실험적인 결과로 안정적인 연속운전이 가능하고 흡수제의 최대성능을 발휘할 수 있는 반응기 유속은 4  $u_{mf}$ 가 합당하다고 판단하였다.

Fig. 3은 수송관의 유속의 변화에 따른 고체순환량의 변화를 측정 한 것이다. 흡수반응기 내의 중앙에 위치한 수송관의 하단부에 직경 0.0037 m의 원형의 고체 유입구가 양 측면에 위치해 있다[14]. 수송관의 유속이 증가함에 따라 고체순환량은 증가를 하게 되는데 유속 0.74 m/s일 때를 기점으로 고체순환량이 일정해지는 경향을 나타내었다. 이는 Ryu 등[15,16]이 유동화영역에서 기체의 유속이 높아짐



**Fig. 2. Profile of differential pressure according to gas velocity in the reactor ( $u_{mf}$ ).**



**Fig. 3. Profile of solid circulation rate according to gas velocity in the injection nozzle.**

에 따라 고체순환량은 일정한 값을 나타낸다고 보고한 결과와 일치하고 있다. 고체순환량이 일정해지는 것은 수송관의 고체유입구로 유입되는 고체유입량의 한계에 의한 것으로 판단된다. 고체순환량이 선형적으로 상승하는 구간에서는 흡수제의 이송이 간헐적으로 일어나는 경향이 있으나 일정 이상의 유속에서는 흡수제의 이송이 원활한 것으로 관찰되었다. 본 연구에서 고체순환실험 결과 수송관의 유속이 1.05 m/s일 때 최대 고체 순환량은 10.3 kg/m<sup>2</sup>·s로 측정되었다.

Fig. 4는 반응실험 중 흡수반응기와 재생반응기의 온도(a)와 압력(b)의 유지상태를 나타내고 있다. 연속운전 동안 일정한 고체순환을 유지한 상태에서 흡수반응온도 70 °C, 재생반응온도 200 °C에서 일정하게 유지하였다. 흡수반응기의 차압은 415 mmH<sub>2</sub>O, 재생반응기의 차압은 350 mmH<sub>2</sub>O로 측정되었고 안정적인 고체순환으로 인하여 흡수제 층 높이가 각 반응기에서 일정하게 유지된 것을 확인할 수 있었다. 연속운전에서 안정적인 고체순환은 흡수반응기와 재생반응기 사이의 압력균형과 온도를 일정하게 유지시키는데 중요한 요소로 작용한다.

Fig. 5는 흡수반응기로 주입되는 모사가스의 H<sub>2</sub>O 주입농도에 따른 CO<sub>2</sub> 제거율을 보여준다. 제거율은 흡수반응기로 주입된 전체 CO<sub>2</sub> 양 중에 고체흡수제가 흡수한 CO<sub>2</sub> 양을 백분율(%)로 정의한다[18].

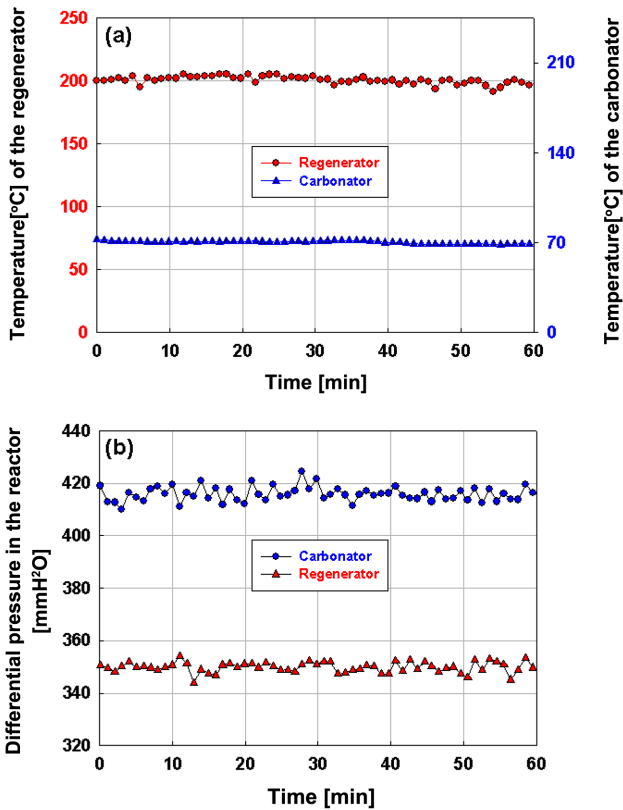


Fig. 4. Profile of reaction temperature and differential pressure in carbonator and regenerator.

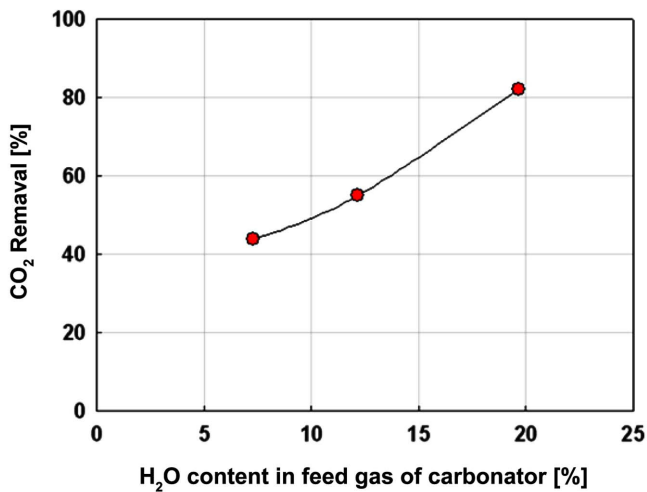


Fig. 5. Effect of H<sub>2</sub>O content on CO<sub>2</sub> removal.

H<sub>2</sub>O 주입농도는 7.28, 12.18, 19.66%로 하여 각각의 농도에 따라 0.048, 0.049, 0.053 m/s의 유속으로 흡수반응실험을 실시하였다. 이 때 각각 사용된 H<sub>2</sub>O의 양은 1.3, 1.8, 4 g/min이었고 고체순환량은 10.3 kg/m<sup>2</sup>·s로 유지되었으며 재생반응기온도와 유동화가스 유속은 각각 200 °C와 0.061 m/s로 유지하였다. 흡수반응기 내 H<sub>2</sub>O 주입농도가 7.28, 12.18, 19.66%로 증가할 때 CO<sub>2</sub> 제거율은 42, 56, 83%로 H<sub>2</sub>O 주입농도가 19.66%에서 높은 제거율을 나타내었다. 기체인 CO<sub>2</sub>가 고체인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 반응하여 KHCO<sub>3</sub>로 생성되기 위해서는

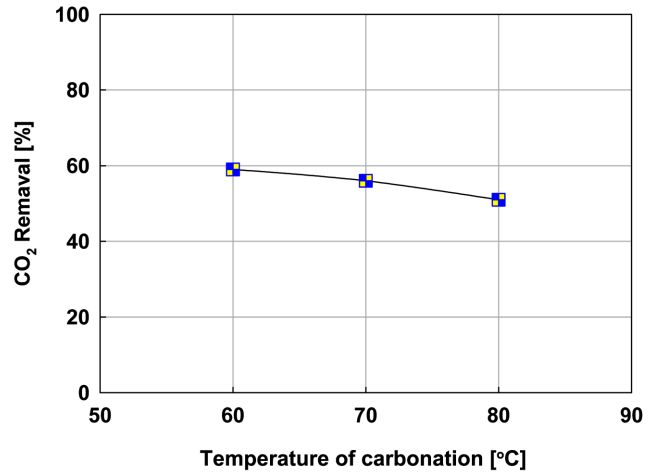


Fig. 6. Effect of carbonation temperature on CO<sub>2</sub> removal.

H<sub>2</sub>O의 주입량은 가장 중요한 변수로 작용한다. 주입되는 H<sub>2</sub>O의 양이 충분하지 않으면 반응할 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 흡수제에 존재하더라도 CO<sub>2</sub>와 원활하게 반응을 못해 제거율이 감소할 것이고, 과도한 H<sub>2</sub>O의 양은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 조해성으로 인하여 흡수제의 내성을 감소시켜 정상상태의 연속운전을 불가능하게 만드는 요인으로 작용하고 흡수제의 응집을 초래할 수 있다. 본 연구에서는 H<sub>2</sub>O의 주입농도가 19.66%일 때 약 2 mol H<sub>2</sub>O/mol CO<sub>2</sub>의 주입조건에서 우수한 제거율을 나타내었다. 이 결과는 회분식반응기를 이용하여 최적의 H<sub>2</sub>O 주입조건이 1.97 mol H<sub>2</sub>O/mol CO<sub>2</sub>에서 우수한 반응성을 보인 Park 등[21]의 실험결과와 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 흡수반응온도에 따른 제거율의 변화율을 나타낸 것이다. 흡수반응온도에 따른 제거율을 알아보기 위해서 H<sub>2</sub>O 주입농도 12.18%, 주입 CO<sub>2</sub> 농도 10 vol%에서 흡수반응온도 60, 70, 80로 변화하였고 재생반응은 온도 200, 재생반응기의 유속 0.061 m/s로 유지하여 실험을 실시하였다. 흡수반응 온도 60, 70, 80 °C에서 흡수반응온도가 증가할수록 제거율은 59, 56, 51%로 감소하였다. 흡수반응온도의 증가에 따른 흡수능 감소의 결과는 Yi 등[10,11]의 결과와 동일한 경향성을 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 CO<sub>2</sub>가 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 효과적으로 반응을 하기 위해서는 반응온도가 낮은 것이 유리하

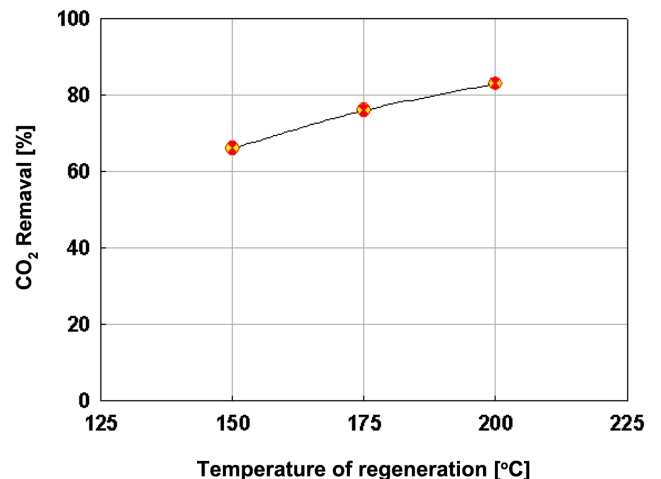


Fig. 7. Effect of regeneration temperature on CO<sub>2</sub> removal.

며 흡수반응온도가 증가할수록 흡수능이 감소하는 것을 알 수 있다. 이론적으로 반응온도가 낮을수록 흡수반응에는 유리하지만 실제 공정에서는 공급되는 H<sub>2</sub>O의 주입양에 의해 흡수제가 응집되지 않는 온도 이상에서 운전해야 한다[21]. 60 °C에서 포화수증기 형태로 존재하는 H<sub>2</sub>O의 주입농도를 주입하여 흡수반응을 할 때 60 °C이상에서 온도조절을 해야 하는데 흡수제의 응집문제가 발생되지 않고 흡수제의 효율이 저하되지 않는 연속운전에서 적절한 온도는 약 70 °C가 안정적이다.

Fig. 7은 재생반응온도에 따른 제거율의 변화를 나타낸 것이다. 흡수반응온도 70 °C, H<sub>2</sub>O의 주입농도 19.66%, 주입 CO<sub>2</sub> 10 vol%, 흡수반응기의 유속 0.053 m/s에서 재생반응온도를 150, 175, 200 °C로 유지하여 실험을 실시하였다. 각각의 온도조건에서 제거율 66, 76, 83%를 나타내었고 재생반응온도가 증가할수록 흡수제의 성능은 향상되었다. Hayashi 등[23]과 Lee 등[24]은 열역학적으로 재생반응시 150 °C 이상에서 KHCO<sub>3</sub>가 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 완전히 전환된다고 하였으나 이론적인 결과와 달리 Park 등[21]의 회분식 반응기를 이용한 연구 결과에서 150 °C일 때 60%의 재생률을 나타내었다. 재생률은 흡수반응기에서 고체흡수제가 CO<sub>2</sub>를 흡수한 양 중에 재생반응기의 고체흡수제로부터 재생된 CO<sub>2</sub> 양을 백분율(%)로 정의한다[18]. 온도 증가에 따른 건식흡수제의 성능과 에너지 소비에 대한 부담을 고려하여 연속운전에서 최대 재생온도는 200 °C로 설정되었다. 실제 연속운전 시 정상상태에서 재생률은 100%이며 이는 흡수반응기에서 생성된 KHCO<sub>3</sub>는 재생반응기에서 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 100% 전환되었다는 의미이다. 흡수반응을 통해 KHCO<sub>3</sub>로 전환된 흡수제는 재생반응을 통해 원래상태인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O로 분리된다. 재생온도가 증가할수록 KHCO<sub>3</sub>가 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로의 전환이 증가되므로 재생반응기에서 흡수반응기로 이송된 흡수제의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 CO<sub>2</sub>와 반응되어 제거율을 증가시킬 수 있게 된다.

Fig. 8은 흡수반응기 유속에 따른 제거율을 변화를 나타낸 것이다. 유속의 변화에 따른 흡수성능을 알아보기 위하여 흡수반응기 유속 0.053, 0.078, 0.103 m/s로 증가시켜 실험하였다. 이 때 흡수반응온도 70 °C, H<sub>2</sub>O 주입농도 19.66%, 주입 CO<sub>2</sub> 10 vol%에서 재생반응온도 200 °C, 재생반응기의 유속 0.061 m/s의 실험조건으로 수행되었다. 흡수 반응기 내의 유속이 증가할수록 제거율은 감소하였다. 흡수반응기 내의 유속 0.053, 0.078, 0.103 m/s 일 때

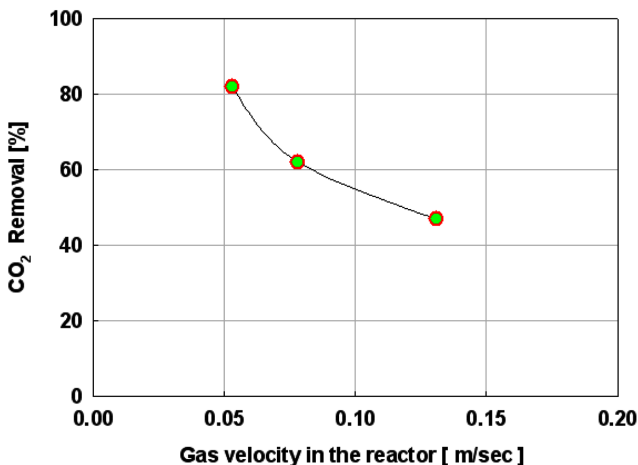


Fig. 8. Effect of gas velocity on CO<sub>2</sub> removal.

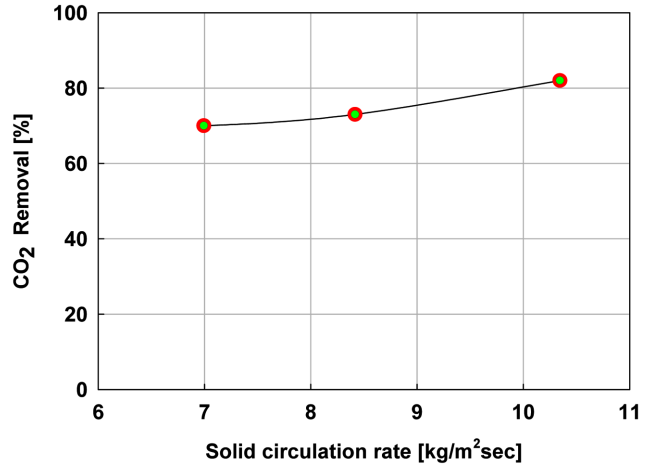


Fig. 9. Effect of solid circulation rate on CO<sub>2</sub> removal.

각각의 기체-고체간 접촉시간은 8.1, 5.5, 4.2초로 제거율은 83, 63, 49%로 감소되었다. 흡수반응기에서의 유속변화 결과는 Yi 등[12]의 실험결과와 동일한 경향성을 보였다. 이는 유속이 증가할 때 공급기체와 흡수제의 접촉시간이 감소하고 반응기내의 기체 체류시간이 감소하기 때문이다. 기체-고체간 접촉시간의 감소는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 CO<sub>2</sub>와 원활하게 반응하지 못한다는 것을 의미한다.

Fig. 9는 고체순환량에 따른 제거율을 변화를 나타낸 것이다. 고체순환량에 따른 제거율을 알아보기 위하여 흡수반응기 유속 0.053 m/s, 반응온도 70 °C, H<sub>2</sub>O의 주입농도 19.66%, CO<sub>2</sub> 농도 10 vol%에서 재생반응온도 200 °C, 재생반응기 유속 0.061 m/s로 고체순환량 7.0, 8.4, 10.3 kg/m<sup>2</sup>·s의 실험조건에 따라 실험을 실시하였다. 고체순환량의 증가에 따라 제거율은 각각 70, 73, 83%로 증가하였다. 연속장치에서 순환하는 흡수제의 양이 증가하면 흡수반응기로 공급되는 모사 가스 중의 CO<sub>2</sub>와 반응할 수 있는 흡수제 내의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양이 증가하기 때문에 제거율은 증가하게 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 K-계열 건식흡수제를 이용한 수력학적 특성 및 조업조건에 반응특성에 대하여 알아보았다. 연속장치에서의 최소유동화속도( $u_{mf}$ )는 0.0088 m/s이고 반응기의 적정유속은  $4 u_{mf}$ 인 0.035 m/s였다. 최적 고체순환량은 수송관의 유속이 1.05 m/s일 때 10.3 kg/m<sup>2</sup>·s로 측정이 되었다. 조업조건에 따른 변수 중 흡수반응기의 수증기 주입농도, 재생반응온도, 고체순환량이 증가할수록 제거율은 증가를 하였고 흡수반응온도, 흡수반응기의 유속이 증가함에 따라 제거율은 감소하였다. 본 연구에서 H<sub>2</sub>O 주입농도 19.66%(약 2 mol H<sub>2</sub>O/mol CO<sub>2</sub>), 흡수반응온도 70 °C, 재생반응온도 200 °C, 고체순환량 10.3 kg/m<sup>2</sup>·s, 흡수반응기 내의 유속 0.053 m/s일 때 최적의 성능이 도출되었다.

#### 감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Lee, J. B., "Status of Development on Chemical Looping Combustion Technology," *KIC News*, **12**(1), 50-59(2009).
- Eum, H. M. and Kim, S. C., "Oxy-Combustion Technology for CO<sub>2</sub> Capture," *KIC News*, **12**(1), 43-49(2009).
- Park, J. H. and Baek, I. H., "Status and Prospect of Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technology," *KIC News*, **12**(1), 3-14(2009).
- Yi, C. K., "Advances of Carbon Capture Technology," *KIC News*, **12**(1), 30-42(2009).
- Hoffman, J. S. and Pennline, H. W., "Investigation of CO<sub>2</sub> Capture Using Regenerable Sorbents," *The Proceedings of 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference*(2000).
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. and Meyer, L., "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage," Cambridge University Press, New York(2005).
- Yi, C. K., Hong, S. W., Jo, S. H., Son, J. E. and Choi, J. H., "Absorption and Regeneration Characteristics of a Sorbent for Fluidized-Bed CO<sub>2</sub> Removal Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 294-298(2005).
- Liang, Y., Harrison, D. P., Gupta, R. P., Green, D. A. and McMichael, W. J., "Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-based Sorbents," *Energy Fuels*, **18**(2), 569-575(2004).
- Park, Y. C., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Long-Term Operation of Carbon Dioxide Capture System from a Real Coal-Fired Flue Gas Using Dry Regenerable Potassium-Based Sorbents," *Energy Procedia*, 1235-1239(2009).
- Yi, C. K., Jo, S. H., Seo, Y. W., Park, S. D., Moon, K. H., Yoo, J. S., Lee, J. B. and Ryu, C. K., "Feasibility Test for CO<sub>2</sub> Capture by Dry Sorbents in Two Fluidized Bed Reactors," *Proceedings of the 4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, DOE/NETL*(2005).
- Yi, C. K., Jo, S. H., Ryu, H. J., You, Y. W., Hong, S. W., Kim, M. S., Lee, S. Y. and Shun, D. W., "Reaction Characteristics for CO<sub>2</sub> Capture by Dry Sorbents in Fluidized Bed Reactors," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **9**(2), 2569(2003).
- Yi, C. K., Jo, S. H., Seo, Y. W., Lee, J. B. and Ryu, C. K., "Continuous Operation of the Potassium-based Dry Sorbent CO<sub>2</sub> Capture Process with Two Fluidized-bed Reactors," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **1**(1), 31-36(2007).
- Ryu, H. J., Lee, S. Y., Park, Y. C. and Park, M. H., "Solid Circulation Rate and Gas Leakage Measurements in and Interconnected Bubbling Fluidized Beds," *International Journal of Applied Science, Engineering and Technology*, **4**(2), 113-118(2008).
- Ryu, H. J., Jang, M. S., Kim, H. K. and Lee, D. K., "A Study on Two-interconnected Fluidized Beds System for Selective Solid Circulation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(3), 337-343(2009).
- Ryu, H. J., Park, Y. C., Jo, S. H. and Park, M. H., "Development of Novel Two-interconnected Fluidized Bed System," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(5), 1178-1183(2008).
- Ryu, H. J., Park, J., Kim, H. K. and Park, M. H., "Solid Circulation Characteristics in a 3KW Chemical-looping Combustor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(6), 1057-1062(2009).
- Ryu, H. J., Lim, N. Y., Bae, D. H. and Jin, G. T., "Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping Combustor," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(5), 624-631(2003).
- Park, Y. C., Kim, K. C., Lee, S. Y., Jo, S. H. and Yi, C. K., "Effects of Steam on the Regeneration of Potassium-Based Solid Sorbents in Carbon Dioxide Capture System Composed of Two-interconnected Bubbling Beds," *Ascon, Japan*(2008).
- Ryu, C. K., Lee, J. B., Eom, T. H., Oh, J. M. and Yi, C. K., "Development of Na and K-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas," *Proceedings of the 4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, DOE/NETL*(2005).
- Kunii, D. and Levenspiel, O., "Fluidization Engineering, 2nd ed.," *Butterworth-Heinemann*, Boston(1991).
- Park, K. W., Park, Y. S., Park, Y. C., Jo, S. H. and Yi, C. K., "Study of CO<sub>2</sub> Carbonation-Regeneration Characteristics Potassium-Based Dry Sorbents According to Water Vapor Contents of Inlet Gas and Regeneration Temperature in the Cycle Experiments of Bubbling Fluidized-bed Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(3), 349-354(2009).
- Seo, Y. W., Moon, Y. S., Jo, S. H., Ryu, C. K. and Yi, C. K., "Effects of Steam and Temperature on CO<sub>2</sub> Capture Using a Dry Regenerable Sorbent in a Bubbling Fluidized Bed," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(4), 537-541(2005).
- Hayashi, H., Taniuchi, J., Furuyashiki, N., Sugiyama, S., Hirano, S., Shigemoto, N. and Nonaka, T., "Efficient Recovery of Carbon Dioxide from Flue Gases of Coal-fired Power Plant by Cyclic Fixed-bed Operations over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-on-Carbon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(1), 185-191(1998).
- Lee, S. C., Choi, B. Y., Lee, T. J., Ryu, C. K., Ahn, Y. S. and Kim, J. C., "CO<sub>2</sub> Absorption and Regeneration of Alkali Metal-based Solid Sorbents," *Catal. Today*, **111**(3-4), 385-390(2006).