

## 연소 전 CO<sub>2</sub> 포집 흡수제들의 마모특성

류호정<sup>†</sup> · 이동호 · 문중호 · 박영철 · 조성호  
한국에너지기술연구원

### The Characteristics of Attrition of Absorbents for Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture

HOJUNG RYU<sup>†</sup>, DONGHO LEE, JONGHO MOON, YOUNGCHEOL PARK, SUNGHO JO  
Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea

**Abstract** >> Attrition characteristics of CO<sub>2</sub> absorbents for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture were investigated to check attrition loss of those absorbents and to determine solid circulation direction and the better CO<sub>2</sub> absorbent. The cumulative attrition losses of two absorbents increased with increasing time. However, attrition loss under a humidified condition was lower than that under a non-humidified condition case. Between two absorbents, attrition loss of PKMI-SU absorbent was higher than that of P4-600 absorbent. The average particle sizes of the attrited particles were less than 2.5 $\mu$ m for two absorbents under a non-humidified condition case, and therefore, we could conclude that the main mechanism of attrition for two absorbents is not fragmentation but abrasion. Based on the results from the test for the effect of humidity on the attrition loss, we selected solid circulation direction from SEWGS reactor to regeneration reactor because the SEWGS reactor contains more water vapor than regeneration reactor. Attrition loss and make-up rate of two absorbents were compared based on the results from CO<sub>2</sub> sorption capacity tests and attrition tests. Required make-up rate of P4-600 absorbent was lower than that of PKMI-SU absorbent. However, more detail investigation on the optimum regeneration temperature, manufacturing cost, solid circulation rate, regeneration rate, and long-term sorption capacity should be considered to select the best CO<sub>2</sub> absorbent.

**Key words** : Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture(연소 전 CO<sub>2</sub> 회수), SEWGS(회수증진수성가스화), CO<sub>2</sub> absorbent(CO<sub>2</sub> 흡수제), Attrition(마모), Sorption capacity(흡수능)

## 1. 서 론

기존 건식 연소 전 CO<sub>2</sub> 회수기술의 단점(복잡한 공정, 각 세부공정에 서로 다른 촉매 또는 흡수제 필요, 별도의 CO<sub>2</sub> 분리 공정 사용)을 극복하기 위한 새

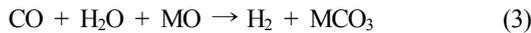
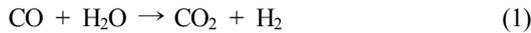
로운 시스템으로 수성가스화 촉매와 CO<sub>2</sub> 흡수제를 함께 이용하는 신개념의 회수증진 수성가스화(SEWGS, Sorption Enhanced Water Gas Shift) 기술에 대한 관심이 증대되고 있다<sup>1-3)</sup>. SEWGS 시스템은 기존 기술의 세 가지 공정(고온수성가스화, 저온수성가스화, CO<sub>2</sub> 분리)을 두 개의 공정(SEWGS, 재생)으로 대체할 수 있다. Fig. 1에는 유동층 공정을 이용한 SEWGS 시스템의 개략도를 나타내었다. 그림에 나타난 바와

<sup>†</sup>Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

[ 접수일 : 2013.7.31 수정일 : 2013.8.31 게재확정일 : 2013.10.31 ]

Copyright © 2013 KHNES

같이 SEWGS 반응기 내부에는 수성가스화반응 촉매와 CO<sub>2</sub> 흡수제가 함께 장입되어 있다. SEWGS 반응기에서는 식 (1)과 같이 합성가스에 포함된 CO와 수증기가 반응하면서 수소와 이산화탄소로 전환되며, 발생된 이산화탄소는 식 (2)와 같이 반응기 내부에 촉매와 함께 존재하는 금속산화물(MO) 형태의 CO<sub>2</sub> 흡수제에 의해 금속탄산염(MCO<sub>3</sub>) 형태로 고체에 흡수된다. 이와 같은 반응에 의해 기체상태의 CO<sub>2</sub> 분압이 낮아지므로 식 (1)의 반응은 정반응(수소생산)이 더욱 우세해지며 수소수율을 향상시킬 수 있다. SEWGS 반응기에서 일어나는 반응의 총괄반응식은 식 (3)과 같으며 기체생성물은 수소와 미반응 수증기(excess steam) 뿐이므로 미반응 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리 설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있다.



where M : metal

Fig. 1 오른쪽의 재생반응기는 SEWGS 반응기보다 높은 온도에서 조업되며, 식 (4)와 같이 MCO<sub>3</sub>를 열에 의해 소성하여 MO로 다시 전환하고 SEWGS 반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다. 식 (3)과 식 (4)를 함께 고려하면 SEWGS 시스템의 총괄반응은 식 (5)와 같으며 식 (1)에 표시된 수성가스화 반응식과 같아지게 된다.

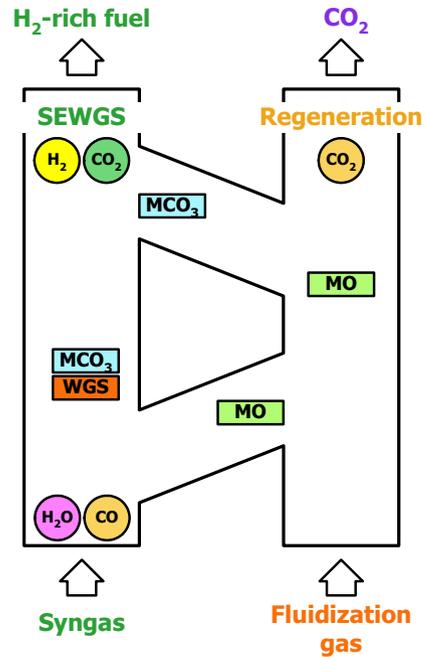


Fig. 1 Conceptual diagram of SEWGS process

재생반응기를 유동층으로 조업할 경우 재생반응기로 공급하는 기체는 재생반응기에 존재하는 입자를 유동화(fluidization)하는 역할과 재생열을 공급하는 역할 및 재생반응 과정에서 배출되는 CO<sub>2</sub>를 쉽게 분리할 수 있도록 하는 역할을 해야 하므로 스팀을 사용하거나, 재생반응기에서 배출된 CO<sub>2</sub>를 재순환시켜 사용할 수 있다. 하지만 재생반응기 기체로 스팀을 사용할 경우 재생반응기 배출기체에서 CO<sub>2</sub>를 분리하기 위해 냉각(스팀의 응축)과정을 거치게 되므로 전체 공정의 에너지효율이 감소하는 단점이 있어 주로 배출된 CO<sub>2</sub>를 재순환하는 방법을 고려하고 있다.

결과적으로 SEWGS 시스템을 이용하면 SEWGS 반응기에서는 별도의 정제설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 재생반응기에서는 별도의 CO<sub>2</sub> 분리설비 없이 고농도의 CO<sub>2</sub>를 얻을 수 있다. 또한 SEWGS 시스템의 경우 수성가스화 반응을 하나의 반응기에서 수행할 수 있으므로 한 종류의 촉매와

하나의 반응기만 필요하므로 경제성이 높다. 그리고 PSA와 같은 다단 CO<sub>2</sub> 분리공정을 재생반응기로 대체할 수 있으므로 시스템이 컴팩트해지고 소요 부지면적도 감소하게 된다<sup>2)</sup>.

Fig. 1에 나타난 바와 같은 유동층 SEWGS 시스템이 연속적으로 조업되기 위해서는 두 반응기 사이를 CO<sub>2</sub> 흡수제가 연속적으로 순환되어야 한다. 하나의 유동층 반응기에서 다른 유동층 반응기로 고체를 순환하기 위해서는 고속의 유체를 사용하여 고체를 이송시킬 수 있는 고속유동층이 주로 사용되며, 입자의 반응속도가 빠른 경우에는 고속유동층 자체를 반응기로 사용할 수도 있으며, 반응속도가 느린 경우에는 별도의 고속유동층을 설치하거나 반응기 하부는 기포유동층 조건에서 조업하고 상부를 고속유동층 형태로 설계하는 방법이 사용될 수 있다<sup>4,6)</sup>. 결과적으로 SEWGS 시스템의 공정 선정을 위해서는 SEWGS 반응에 사용되는 CO<sub>2</sub> 흡수제 및 WGS 촉매의 반응성 해석과 함께 고속유동층 사용에 의해 발생할 수 있는 CO<sub>2</sub> 흡수제의 마모 특성에 대한 해석이 필수적이다.

CO<sub>2</sub> 흡수제의 반응성 해석과 관련하여 Ryu 등<sup>7)</sup>은 SEWGS 시스템에 사용하기 위해 개발된 두 종류의 CO<sub>2</sub> 흡수제(PKM1-SU, P4-600)에 대해 흡수-재생 반복횟수, 스팀농도, 재생온도 및 압력의 영향을 측정 및 해석하였으며 두 흡수제 모두 흡수-재생 반응속도의 한계에 의해 흡수-재생반응기 모두 기포유동층 조건에서 조업해야 하는 것으로 보고하였다. 또한 WGS 촉매의 반응성과 관련하여 Ryu 등<sup>8)</sup>, Kim 등<sup>9)</sup>은 상압 및 가압 기포유동층 반응기에서 WGS 촉매에 의한 CO 전환율에 미치는 유속, 온도, steam/CO 비, 압력의 영향을 측정 및 고찰하였으며 선정된 최적조업조건에서 연속운전을 실증하였다. 따라서 SEWGS 시스템의 개발을 위해서는 두 반응기 사이를 순환하는 CO<sub>2</sub> 흡수제의 마모 특성 해석을 통해 보다 우수한 흡수제를 선정하는 과정이 남아있다.

고체입자의 마모속도는 고체의 본질인 입자특성과 함께 유동층 반응기 운전변수의 함수이다. 입자마모란 고체인 입자가 기계적, 화학적 과정을 통하여 분해되는 현상을 말한다. 입자마모는 마멸(abrasion)과 파쇄(fragmentation)의 두 가지 형태로 분류되며 실제과정에서는 두 가지 형태가 함께 일어날 수도 있다. 마멸은 마찰에 의하여 입자의 표면에서 미세한 입자가 분리되는 것을 말하며 미분입자량이 증가한다. 파쇄는 충격에 의해 입자가 중간 크기의 입자로 파괴되는 것을 말하며 미세입자보다 중간크기의 입자량이 상대적으로 많아진다<sup>10)</sup>. 입자마모 과정의 제어나 기본적인 물리적 메커니즘은 알려진 바가 매우 적다. 따라서 실제와 유사한 상황으로 모사된 실험방법으로 입자의 마모속도를 평가하는 것이 일반적이다<sup>11)</sup>.

유동층 공정에서 입자 마모는 1) 분산판의 오리피스에서 고속의 기체제트에 의해 발생하는 고체끼리의 충돌에 의해서, 2) 기포의 거동에 의해 이웃한 입자들 사이에서 발생하는 상대적으로 낮은 속도의 충격에 의해서, 3) 층 표면에서 기포 파괴에 의해 발생하는 입자 사이의 높은 속도의 충격에 의해서, 4) 입자와 벽 혹은 내부구조물과의 충돌에 의해서, 5) 사이클론과 loop seal 등에서 입자간 충돌 혹은 입자와 벽의 충돌에 의해서 발생한다<sup>12,13)</sup>.

유동층 공정과 가장 유사한 조건에서 입자 마모특성을 평가할 수 있는 표준방법으로는 American Standard Testing Material(ASTM) D5757-95 방법이 있으며 유동화 공정에 사용되는 고체입자의 마모도 측정에 널리 사용되고 있다. ASTM D5757-95 방법은 일반적인 마모지표(attrition index, AI 혹은 AI(t)) 또는 기체 제트지표(air jet index, AJI(t))와 수정 마모지표(corrected attrition index, CAI 혹은 CAI(t))를 결정하여 입자의 마모도 표시에 사용한다<sup>14)</sup>.

고체입자가 마모되면 사이클론에서 포집되지 못하고 공정 외부로 유출되므로 반응기 내부의 고체입

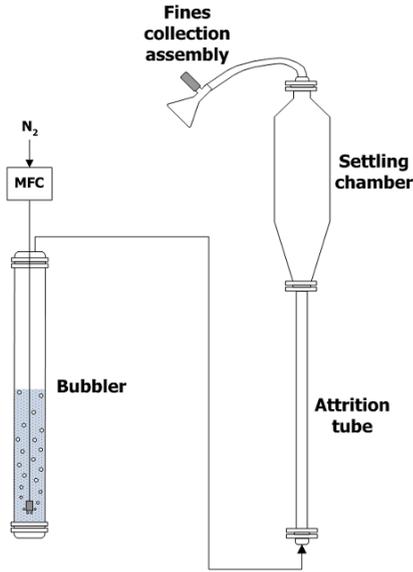


Fig. 2 Schematic of D5757-95 attrition tester

자량이 시간이 지남에 따라 감소하게 되며 전체 공정의 성능이 저하되는 원인이 된다. 따라서 이러한 공정성능 저하를 방지하기 위해서는 지속적으로 마모된 입자만큼 보충해야 하며, 공정에 사용된 입자가 고가의 촉매 또는 흡수제인 경우 전체 공정의 경제성을 좌우하는 중요한 인자가 될 수 있다. 따라서 고체입자의 마모손실을 최소화할 수 있는 입자개발 및 공정개선이 필수적이다.

본 연구에서는 기존 연구<sup>7)</sup>에서 사용된 두 종류의 CO<sub>2</sub> 흡수제(PKM1-SU, P4-600)를 사용하여 마모실험 시간과 가습의 유무(humidified and not humidified)에 따른 마모손실량을 측정 및 해석하였으며 이를 바탕으로 CO<sub>2</sub> 흡수제의 주된 마모원인(마멸 또는 파쇄)을 파악하고 마모손실이 적은 흡수제를 선정하고 흡수제의 고체순환 방향도 결정하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

Fig. 2에는 CO<sub>2</sub> 흡수제의 마모 특성 측정을 위해

Table 1 Summary of CO<sub>2</sub> absorbents' characteristics

Absorbent	PKM1-SU	P4-600
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> wt. %	21	25
Preparation method	Spray drying	Spray drying
Bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]	679.7	781.4

사용한 표준 내마모도 실험장치인 ASTM(American Standard Testing Material) D5757-95 장치를 나타내었다. 표준 내마모도 실험 장치는 분산판(orifice plate), 마모관(attrition tube), 침전실(settling chamber), 미분수집부(fine collection assembly)로 구성되어 있으며, 분산판은 0.381mm의 구멍이 세 개 뚫려있다. 내경 35mm, 높이 710mm 마모튜브에서 입자가 고속으로 유동화 되어 입자가 마모되고 고속의 유동화 기체는 직경이 110mm로 확장된 침전실(하부 높이 230mm, 중앙부 높이 300mm, 상부 높이 100mm)에서 유속이 감소된다. 침전실에서 분리되지 않고 비산된 입자는 입자 수집부로 이송되어 포집된다. 주입되는 기체에 수분을 공급하기 위하여 bubbler를 사용하였으며 유동화 기체로는 질소를 사용하였고 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E, Brooks instruments)와 MFC 제어장치(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 주입하였다.

### 2.2 CO<sub>2</sub> 흡수제

SEWGS 시스템에 적용하기 위한 CO<sub>2</sub> 흡수제 입자로는 한전전력연구원에서 공급된 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자를 사용하였다. Table 1에는 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 함량, 제조방법 및 벌크밀도를 요약하여 나타내었다. PKM1SU 입자는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 함량 21%, P4-600 입자는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 함량 25%로 분무건조법에 의해 제조되었으며 입자의 형상은 구형이고 입자의 대량생산이 용이한 특징이 있다. 입자의 벌크밀도는 메스실린더를 이용하여 측정하였으며 5회 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 3회 측정

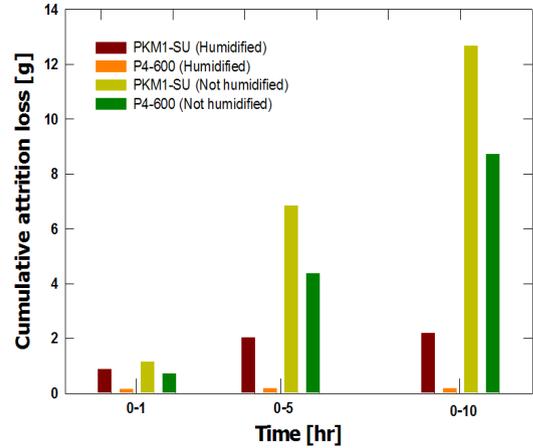
**Table 2** Summary of experimental conditions

Experimental apparatus	ASTM D5757-95
CO <sub>2</sub> absorbent	PKM1-SU and P4-600
Initial loading [g]	50
Pressure [bar]	1
Inlet gas [NL/min]	N <sub>2</sub> 10
Sampling time [hr]	1, 5, 10
Humidity	humidified / not humidified

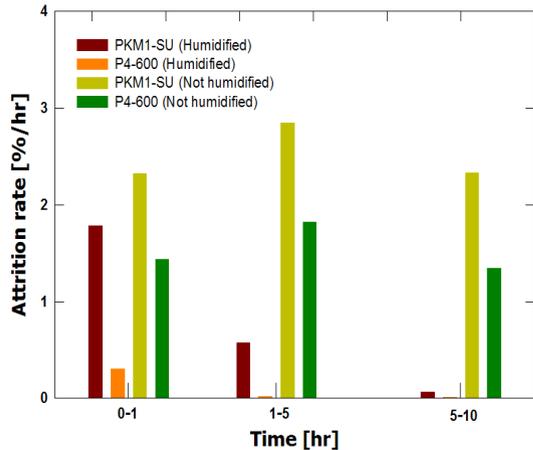
값의 평균값을 사용하였다.

### 2.3 실험방법

CO<sub>2</sub> 흡수제의 마모 특성 측정을 위해 CO<sub>2</sub> 흡수제를 실험장치에 장입하기 전에 소량의 질소를 흘려보내면서 50g의 CO<sub>2</sub> 흡수제를 장입하였다. 이후 질소 10NL/min을 공급하면서 시간을 측정하였다. 1시간 후 질소주입을 멈추고 마모되어 포집된 미분의 무게를 측정하고, 미분수집부의 삼각플라스크를 교체한 다음 다시 질소를 흘려보내면서 시간을 측정하여 4시간 후(총 5시간 후) 질소주입을 멈추고 다시 포집된 미분의 무게를 측정하였다. 5시간 후의 마모측정도 같은 방법으로 측정하여 총 10시간 동안 수행하였다. 실험장치 내의 입자와 마모되어 비산된 입자의 sampling 및 측정오차를 최소화하기 위해 Fig. 2에 나타난 칩전실과 미분 수집부 사이의 관에 주기적으로 진동을 가하여 입자가 쌓이는 것을 방지하였으며, 마모되어 비산된 입자를 채취할 경우에는 미분 수집부에 설치된 thimble filter에 입자를 모은 후 분리하여 무게를 측정하였으며, 건조기에서 105°C에서 2시간 건조한 후 무게를 측정하였다. 각 단계에서 채취된 미분에 대해 입도분석기(Microtrac S3500)를 이용하여 입도를 분석하였다. 실험변수로는 마모실험 시간과 bubbler를 통한 가습의 유무(humidified and not humidified)가 고려되었으며 실험조건 및 변수를 요약하여 Table 2에 나타내었다.



**Fig. 3** Cumulative attrition loss versus total attrited time



**Fig. 4** Attrition rate during each attrition period

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 CO<sub>2</sub> 흡수제의 마모 특성

Fig. 3에는 두 가지 CO<sub>2</sub> 흡수제에 대해 두 가지 조건(가습 및 비가습)에서 시간별로 측정된 마모손실 입자량의 누적값을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따라 누적 마모손실량이 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으며, 가습을 하지 않는 경우가 가습을 하는 경우에 비해 마모손실량이 높은 것으로 나타났고, 가습을 하는 경우와 하

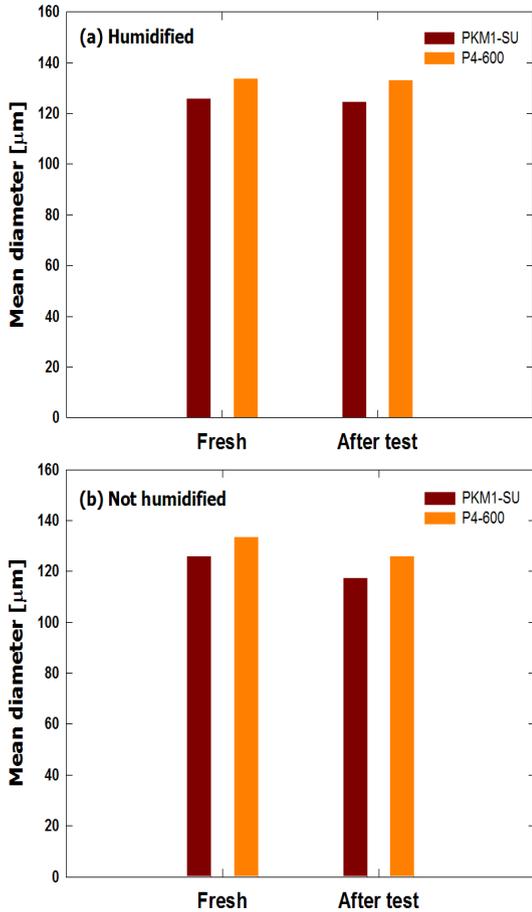


Fig. 5 Comparison of mean diameter between fresh and remained particles after attrition tests

지 않는 경우 모두에 대해 PKM1-SU 입자가 P4-600 입자에 비해 마모손실이 많은 것으로 나타났다.

Fig. 4에는 두 가지 CO<sub>2</sub> 흡수제에 대해 두 가지 조건(가습 및 비가습)에서 시간구간별 마모손실 속도를 비교하여 나타내고 있다. 마모손실 속도는 식 (6) 과 같이 계산하였다.

$$\text{Attrition rate} = \frac{\text{attrition loss}}{\frac{\text{initial solid weight}}{\text{attrition time}}} \times 100 \quad (6)$$

그림에 나타난 바와 같이 가습을 하였을 경우에는 시간이 경과함에 따라 마모손실 속도가 감소하는 반

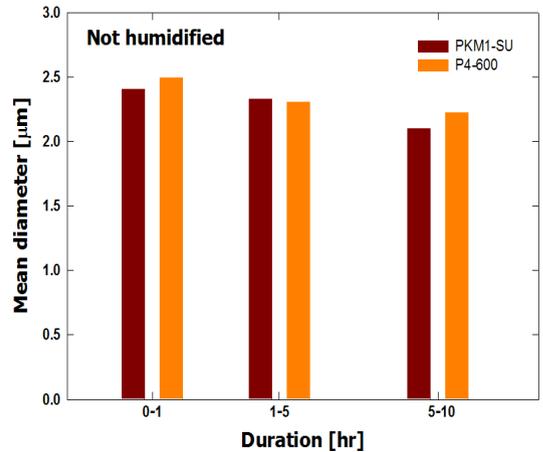


Fig. 6 Mean diameter of attrited particles during each period

면, 가습을 하지 않은 경우에는 0~1시간 동안의 마모손실속도에 비해 1~5시간 동안의 마모손실속도가 증가한 후 5~10시간 동안에는 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3과 4를 함께 고려하면, 두 가지 CO<sub>2</sub> 흡수제 중 P4-600 입자가 내마모도가 높은(마모손실이 적은) 것으로 나타났으며, 가습을 하는 경우가 하지 않는 경우에 비해 마모손실이 적은 것으로 나타났다.

Fig. 5에는 가습을 하는 경우와 하지 않는 경우에 대해 내마모도 측정 실험 전의 입자와 10시간 동안의 실험 후 실험장치 내에 남아있는 입자의 평균입경을 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 가습을 하는 경우에는 초기입자와 내마모도 실험 후의 입자크기가 거의 변화가 없는 반면 가습을 하지 않는 경우에는 마모에 의해 발생된 작은 입자에 의해 입자크기가 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6에는 가습을 하지 않는 경우 각 시간구간 동안 마모되어 비산된 입자의 평균입경을 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 마모되어 비산된 입자의 평균입경은 2.5μm 이하였으며, 이와 같은 결과로 미루어 두 흡수제 모두 입자손실의 원인은 입자의 파쇄(breakage)가 아닌 마멸(abrasion)인 것을 알 수 있었다. 또한 시간이 경과함에 따라 마모

되어 비산된 입자의 평균입경이 감소하는 것을 알 수 있었다. 한편 가슴을 한 경우, 마모되어 비산된 입자량이 매우 적어(0.015~1.15g) 입도분석에 필요한 최소입자량에 해당되지 않아 입도분석을 수행할 수 없었다.

### 3.2 CO<sub>2</sub> 흡수제 고체순환 방향 결정

기존 보고<sup>7)</sup>에서 PKM1-SU 입자와 P4-600 입자에 대한 CO<sub>2</sub> 흡수-재생 실험 결과 두 입자 모두 흡수반응이 종결되기 위한 시간과 재생반응이 종결되기 위해 필요한 시간이 매우 길게 나타났으며, 이와 같은 장기간의 흡수-재생반응 시간을 확보하기 위해서는 흡수반응기와 재생반응기 모두 기포유동층 형태로 구성해야 하는 것으로 나타났다. 이와 같이 흡수반응기와 재생반응기를 모두 기포유동층으로 구성할 경우, 두 반응기(SEWGS 및 재생반응기)를 기포유동층으로 사용하고 별도의 고속유동층을 적용하여 흡수제를 이송시키는 방법과 두 반응기 모두 기포유동층을 적용하고, 두 개의 반응기 중 하나에 대해 반응기 하부는 기포유동층 조건에서 조업하고 상부를 고속유동층 형태로 설계하는 방법이 사용될 수 있다<sup>4,6)</sup>. 하지만 어떤 공정구성을 선정하더라도 두 개의 기포유동층 사이에 고체순환을 위해서는 고속유동층 조건의 고체분사 설비가 필요하며, 고속으로 고체입자가 분사되는, 즉 흡수제의 마모가 일어날 수 있는 조건에서 조업이 이루어져야 한다. 한편 SEWGS 반응기의 경우 수성가스화반응 및 CO<sub>2</sub> 흡수능력 증대를 위해 스팀이 공급되는 조건(가습조건)이며 재생반응기의 경우 재생반응기체로 CO<sub>2</sub>를 재순환 하여 사용하는 경우 건조한 조건에 해당된다. 따라서 Fig. 3부터 5까지에 나타난 바와 같이 가슴을 하는 경우가 가슴을 하지 않는 경우에 비해 흡수제의 마모손실이 적으므로 반응기 내부기체 중 스팀의 함량이 높은 SEWGS 반응기에서 재생반응기로 흡수제를 순환하는 것이 흡수제의 마모손실을 적게 할 수 있으므로

유리한 것으로 사료되었다.

### 3.3 최적 CO<sub>2</sub> 흡수제 선정

기존 보고<sup>7)</sup>에서 PKM1-SU 입자의 경우 P4-600 입자에 비해 CO<sub>2</sub> 흡수능이 높게 나타난 반면 P4-600 입자의 경우 본 연구를 통한 내마모도 실험 결과 PKM1-SU 입자에 비해 마모손실이 낮게 나타났다. 이와 같이 두 가지 CO<sub>2</sub> 흡수제의 반응특성 및 내마모도 실험결과에서 서로 다른 경향을 나타내었으므로 단편적인 결과만으로는 두 가지 흡수제 중 하나의 흡수제를 선정하기 어렵다. 결과적으로 본 연구에서는 반응특성 실험 및 내마모도 실험 결과를 종합적으로 고려하여 두 가지 CO<sub>2</sub> 흡수제 중 보다 우수한 흡수제를 선정하고자 하였다. 이를 위해 다음과 같은 기준을 마련하였다.

- 각 흡수제의 CO<sub>2</sub> 흡수능은 흡수-재생 반복횟수가 증가함에 따라 지속적으로 감소할 수 있으나, 기존 연구<sup>7)</sup>에서 측정된 최종 반복횟수인 5회째의 흡수능을 기준으로 한다.
- 스팀농도 증가에 따라 PKM1-SU 입자는 CO<sub>2</sub> 흡수능이 증가하지만, 스팀공급량을 증가시키는 경우 전체 공정의 경제성이 저하되므로 기존 연구<sup>7)</sup>에서 측정된 스팀 농도 10%일 때의 실험결과를 기준으로 한다.
- SEWGS 반응기와 재생반응기 사이의 고체순환속도의 제한은 없다.
- 내마모도 실험결과는 최종 측정시간인 5~10 시간 동안의 마모손실속도를 기준으로 한다.
- 두 가지 CO<sub>2</sub> 흡수제의 제조비용은 동일한 것으로 고려한다.
- 두 가지 CO<sub>2</sub> 흡수제 중 마모손실이 적은 경우가 보충비용(makeup cost)이 적게 소요되므로 경제성이 우수한 것으로 고려한다.

이와 같은 기준을 바탕으로 시간당 1kg의 CO<sub>2</sub>를 흡수-재생해야 하는 경우에 대해 각 흡수제의 CO<sub>2</sub> 흡수능 및 필요한 CO<sub>2</sub> 흡수제의 순환속도를 계산하였으며, CO<sub>2</sub> 흡수제가 순환하면서 마모되어 손실되는 양을 기준으로 경제성을 비교하였다.

Table 3에는 두 가지 CO<sub>2</sub> 흡수제에 대한 계산결과를 비교하여 나타내었다. 시간당 1 kg의 CO<sub>2</sub>를 흡수하기 위해 PKM1-SU 입자의 경우 14.95kg/hr의 고체순환속도가 필요하였으며, P4-600 입자의 경우 22.17 kg/hr의 고체순환속도가 필요하였는데 이는 PKM1-SU 입자의 흡수능이 P4-600 입자에 비해 높기 때문이다. 한편, 계산된 고체순환속도를 기준으로 마모되는 입자량을 계산하면 PKM1-SU 입자의 경우 0.35 kg/hr, P4-600 입자의 경우 0.30kg/hr로 나타나 PKM1-SU 입자를 사용할 경우 입자 보충비용 측면에서 P4-600 입자에 비해 경제성이 저하되는 것으로 나타났다. 결과적으로 CO<sub>2</sub> 흡수능력, 고체순환속도 및 입자 내마모도를 함께 고려하면 P4-600 입자가 경제성 측면에서 우수한 것으로 사료되었다. 한편 이와 같은 비교는 단순히 본 연구를 통해 결정된 값들을 바탕으로 추정된 것이며, 보다 세밀하게 CO<sub>2</sub> 흡수제를 선정하기 위해서는 각 흡수제의 흡수반응속도, 재생반응속도, 흡수제 비용, 고체순환속도의 제한, 재생온도의 제한 등에 대한 추가적인 고려가 필요하다.

#### 4. 결 론

연소 전 CO<sub>2</sub> 회수를 위한 SEWGS 공정에 사용하기 위해 개발된 두 종류(PKM1-SU, P4-600)의 CO<sub>2</sub> 흡수제에 대해 내마모도 실험장치를 이용하여 마모 시간과 가습조건 변화에 따른 마모손실량을 측정 및 해석하였으며 이를 바탕으로 CO<sub>2</sub> 흡수제의 고체순환 방향과 보다 우수한 CO<sub>2</sub> 흡수제를 결정하였다. 본 연구를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

**Table 3** Calculation results of attrition loss for two absorbents

	PKM1-SU	P4-600
CO <sub>2</sub> flow rate [kg-CO <sub>2</sub> /hr]	1	1
CO <sub>2</sub> sorption capacity (5th cycle)7) [kg-CO <sub>2</sub> /kg-absorbent]	0.0669	0.0451
Required regenerated CO <sub>2</sub> absorbent (absorbent circulation rate) [kg-absorbent/hr]	14.95	22.17
Attrition rate (5~10hr, not humidified) [%/hr]	2.33	1.34
Attrition loss [kg/hr]	0.35	0.30

- 1) PKM1-SU 입자와 P4-600 입자 모두 시간이 경과함에 따라 마모손실량이 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으며, 가습을 하지 않는 경우가 가습을 하는 경우에 비해 마모손실량이 높은 것으로 나타났고, 가습을 하는 경우와 하지 않는 경우 모두에 대해 PKM1-SU 입자가 P4-600 입자에 비해 마모손실이 많은 것으로 나타났다.
- 2) 두 입자의 마모실험 결과 두 입자 모두 비산된 입자의 평균입경은 2.5 $\mu$ m 이하였으며, 이와 같은 결과로 미루어 두 입자 모두 입자손실의 주된 원인은 입자의 파쇄가 아닌 마멸에 의한 것임을 확인할 수 있었다.
- 3) 가습을 한 경우 입자의 마모손실이 적게 나타났으므로 반응기 내부기체 중 스팀의 함량이 높은 SEWGS 반응기로부터 재생반응기로 입자를 순환하는 것이 유리한 것으로 사료되었다.
- 4) 단위질량의 CO<sub>2</sub>를 흡수-재생할 경우 각 흡수제의 CO<sub>2</sub> 흡수능력, 고체순환속도 및 입자 내마모도를 함께 고려하면 P4-600 입자의 마모손실량이 PKM1-SU 입자에 비해 적게 나타나 경제성 측면에서 우수한 것으로 사료되었다. 하지만, 보다 세밀하게 CO<sub>2</sub> 흡수제를 선정하기 위해서는 각 흡수제의 흡수반응속도, 재생반응속도, 흡수제 비용, 고체순환속도의 제한, 재생온도의 제한 등에 대한 추가적인 고려가 필요하다.

## 후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(2011201020004B). 연구비 지원에 감사드립니다.

## References

1. R. James, "Clean Coal technology Status: CO<sub>2</sub> Capture and Storage", Technology Briefing for Colorado Rural Electric Association, EPRI, 2007.
2. H. J. Ryu, "Selection of Process Configuration and Operating Conditions for SEWGS System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 168-178.
3. H. J. Ryu, J. S. Hyun, H. Kim and T. S. Hwang, "Reaction Characteristics of WGS Catalyst with Fraction of Catalyst in a Batch Type Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 4, 2011, pp. 465-473.
4. H. J. Ryu, Y. C. Park, S. H. Jo, M. H. Park, "Development of Novel Two-Interconnected Fluidized Bed System", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, No. 5, 2008, pp. 1178-1183.
5. H. J. Ryu, "Selection of Process Configuration and Operating Conditions for SEWGS System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 168-178.
6. H. J. Ryu, J. Park, H. K. Kim, M. H. Park, "Solid Circulation Characteristics in a 3kW Chemical-looping Combustor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 6, 2008, pp. 1057-1062.
7. H. J. Ryu, H. S. Kim, S. Y. Lee, D. H. Lee, J. C. Kim, "Effects of Operating Variables on Sorption Capacity of CO<sub>2</sub> absorbents for SEWGS Process", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 6, 2012, pp. 994-1001.
8. H. J. Ryu, J. S. Hyun, H. Kim, T. S. Hwang, "Reaction Characteristics of WGS Catalyst with Fraction of Catalyst in a Batch Type Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 4, 2011, pp. 465-473.
9. H. Kim, D. H. Lee, S. Y. Lee, T. S. Hwang, H. J. Ryu, "Reaction Characteristics of WGS Catalyst for SEWGS Process in a Pressurized Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 4, 2012, pp. 337-345.
10. Y. S. Moon, C. K. Yi, J.E. Son, C. K. Ryu, J. H. Choi, "The Effect of Fluidized-Bed Variables on Attrition of Solid Particles", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 5, 2005, pp. 603-608.
11. Y. S. Park and J. E. Son, "Attrition characteristics of Domestic Low Grade Antracite Coal in a Fluidized Bed Combustor", HWAHAK KONGHAK, Vol. 28, No. 3, 1990, pp. 320-326.
12. J. Werther and W. Xi, "Jet Attrition of Catalyst Particles in Gas Fluidized Beds", Powder technology, Vol. 76, No. 15, 1993, pp. 39-46.
13. D. Merrick and J. Highley, "Particle size reduction and elutriation in a fluidized bed process", AIChE Symp. Ser., Vol 70, No. 137, 1994, pp. 367.
14. C. K. Ryu and J. B. Lee, "Standard Test Method for Determination of Attrition of Powdered sorbents by Air Jet", KEPRI report, 1991, TM.97GJ17, I 1999. 431.