

유동층 반응기에서 세 가지 석회석의 CO<sub>2</sub> 흡수능력에 미치는 반복횟수와 SO<sub>2</sub> 농도의 영향류호정\*, John R. Grace<sup>1</sup>, C. Jim Lim<sup>1</sup>

한국에너지기술연구원

<sup>1</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia  
(hjryu@kier.re.kr\*)**Effects of Multi-Cycle operation and SO<sub>2</sub> Concentrations on CO<sub>2</sub> Capture Capacity of Three Limestones in a Gas Fluidized Bed Reactor**Ho-Jung Ryu\*, John R. Grace<sup>1</sup>, C. Jim Lim<sup>1</sup>

Korea Institute of Energy Research

<sup>1</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia  
(hjryu@kier.re.kr\*)서론

석회석과 같은 칼슘계 흡수제를 이용한 CO<sub>2</sub> 흡수-재생공정에서 석회석은 재생(소성)반응기에서 식(1)과 같은 소성반응에 의해 CO<sub>2</sub>를 배출하고 CaO로 전환된다. CaCO<sub>3</sub>의 소성반응은 흡열반응이므로 소량의 연료와 산소를 주입하여 연료의 연소를 통해 소성에 필요한 열을 공급한다. 소성된 석회석은 CO<sub>2</sub> 흡수반응기(carbonator)로 순환되어 식(2)와 같은 CO<sub>2</sub> 흡수반응을 통해 연료의 연소과정에서 생성되는 CO<sub>2</sub>를 흡수한다. CO<sub>2</sub>를 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<sub>2</sub>가 생성되며 식(3)과 같이 CaO와의 반응에 의해 CaSO<sub>4</sub>를 생성한다. 생성된 CaSO<sub>4</sub>는 재생(소성)반응에서 CaO로 재생되지 않으므로 CO<sub>2</sub> 흡수/재생 공정이 반복됨에 따라 누적되어 CO<sub>2</sub> 흡수능력을 급격히 저하시키는 원인이 된다.



석회석을 이용한 CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 흡수/재생반응에 대한 연구가 진행되어 왔다[1]. 기존의 연구들을 종합적으로 고려하면 비교적 넓은 범위의 CO<sub>2</sub> 흡수/재생 반복실험 조건에서 CO<sub>2</sub> 흡수능력에 미치는 반복횟수의 영향에 대한 여러 연구들이 수행되었다. 기존 보고들에 의하면 CO<sub>2</sub> 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[2]. 한편 기존의 연구결과들은 주로 고정층 또는 열중량분석기에서 수행되었으며 실제 반응조건과 유사한 유동층 조건에서의 실험결과들은 제한적인 실정이다. 또한 기존 연구결과들은 SO<sub>2</sub>가 없는 조건에서 CO<sub>2</sub> 흡수반응을 수행하였으며 CO<sub>2</sub> 흡수능력에 미치는 SO<sub>2</sub>의 영향에 대한 보고는 극히 제한적인 실정이다. 즉 황을 포함한 연료를 연소할 경우에 석회석의 CO<sub>2</sub> 흡수능력에 미치는 SO<sub>2</sub> 농도의 영향에 대해서는 명확한 해석이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 세 종류의 석회석을 이용한 CO<sub>2</sub> 흡수반응에 미치는 SO<sub>2</sub> 농도와 반복횟수의 영향을 유동층 조건의 반응기에서 살펴보고자 하였다.

### 실험

Fig. 1에는 CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 동시흡수/재생 실험에 사용된 유동층 반응기를 나타내었다. 반응기는 기포유동층 조건에서 조업되었으며 내경 0.102 m, 높이가 1.168 m이다. 기체분산판으로는 다공판(perforated plate)을 사용하였다. 유동층의 온도와 압력을 측정하기 위해 5개의 K-type 열전대를 설치하였으며, 3개의 차압형 압력측정기를 설치하였다. 배출기체의 일부는 유동층 상부에서 포집되어 건조기를 거쳐 전용 기체분석기(PG-250, Horiba Co.)에 의해 CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 농도가 연속적으로 분석되었으며 실시간으로 측정된 기체분석값은 PC에 저장되었다.

Table 1에는 실험에 사용된 석회석에 대한 화학조성 및 입자크기, 벌크밀도 등의 특성을 나타내었다. 석회석으로는 Strassburg, Luscar, 단양 석회석이 사용되었으며 입자크기는 355-600 μm로 준비하였다. 고체층높이 0.2m에 해당하는 석회석의 질량을 계산하여 상온에서 유동층에 장입한 후 850 °C까지 온도를 상승시키면서 초기소성을 수행하였다. CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 동시흡수 반응은 700 °C에서 수행하였으며 반응기체로는 석탄연소 배출가스를 모사하기 위해 CO<sub>2</sub> 16 %, O<sub>2</sub> 5 %, N<sub>2</sub> balance 조건의 기체를 사용하였고, 같은 조건에서 SO<sub>2</sub> 농도를 0, 2000, 4000 ppm으로 변화시키면서 SO<sub>2</sub> 농도의 영향을 측정 및 검토하였다. 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<sub>2</sub> 농도 조건에서 CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 동시흡수에 미치는 흡수/재생 반응 반복횟수의 영향을 고찰하기 위하여 흡수-재생 반응을 10회 반복하였다.

### 결과 및 고찰

CO<sub>2</sub> 흡수반응에 대해 반복횟수 증가에 따른 세 가지 석회석의 CO<sub>2</sub> 흡수능력 변화를 기존 연구결과와 비교하기 위해 Fig. 2에 함께 나타내었다. 기존 결과와 마찬가지로 세 가지 석회석 모두에 대해 반복횟수가 증가함에 따라 CO<sub>2</sub> 흡수능력이 감소하는 경향을 나타내었으며 기존 결과와 유사한 값을 나타내었다. 한편 CO<sub>2</sub> 흡수능력의 감소 기울기는 기존 결과에 비해 다소 작게 나타났다. 기존의 실험결과와 Abanades[3]의 상관식에 의해

예측된 결과를 비교하면 반복횟수가 적은 초기단계에서 차이가 크게 나타났다.

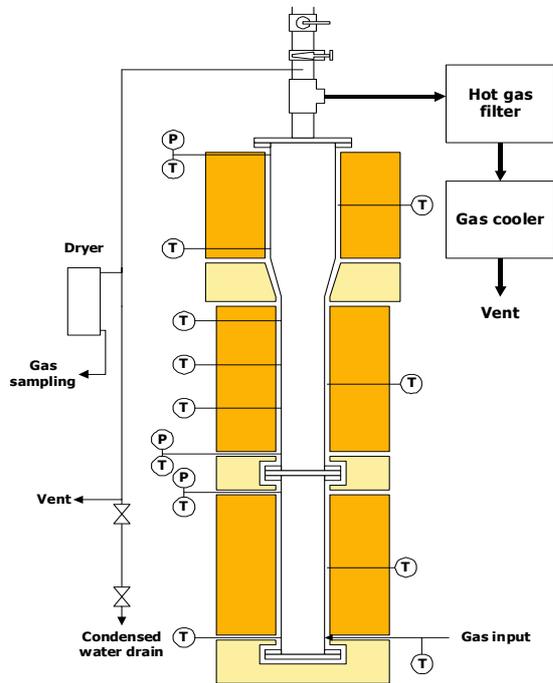


Fig. 1 Schematic of bubbling fluidized bed.

Table 1. Origin and properties of three limestones

Limestone	Strassburg (US)	Luscar (Canada)	Danyang (Korea)
Properties			
Composition			
MgO (%)	0.59	2.26	1.03
CaO (%)	55.46	52.39	52.94
Na <sub>2</sub> O (%)	0.01	0.01	0.01
SiO <sub>2</sub> (%)	0.7	1.7	1.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.2	0.28	0.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.05	0.04	0.29
K <sub>2</sub> O (%)	0.08	0.14	0.32
TiO <sub>2</sub> (%)	0.01	0.01	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.01	0.01	0.01
MnO (%)	0.01	0.01	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.001	0.001	0.001
Ba (ppm)	80	10	17
Ni (ppm)	6	9	12
Sr (ppm)	284	263	185
Zr (ppm)	5	5	7
Particle size range (μm)	355-600	355-600	355-600
Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	1362	1194	1317
Sulfation patterns	Unreacted core	Uniform	Uniform

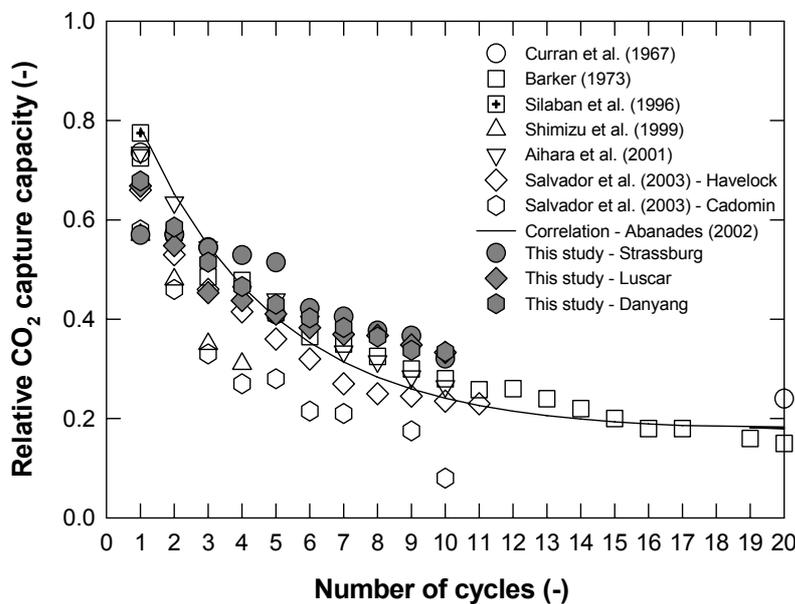


Fig. 2 CO<sub>2</sub> capture capacity as a function of the number of cycle.

내 고체에 흡수된 SO<sub>2</sub>의 누적량이 증가하므로 SO<sub>2</sub> 흡수능력이 증가하는 경향을 나타내었으며 SO<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 3(c)에는 CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 동시흡수-재생 반응의 반복횟수 변화에 따른 총괄 CaO 이용률의 변화를 나타내었다. 그림

Fig. 3(a)에는 세 가지 석회석에 대해 세 가지 SO<sub>2</sub> 농도조건에 대해 반복회수 변화에 따른 CO<sub>2</sub> 흡수능력의 변화를 나타내었다. 세 가지 SO<sub>2</sub> 농도조건 모두에 대해 반복회수가 증가함에 따라 CO<sub>2</sub> 흡수능력이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 같은 반복회수에 대해 SO<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 CO<sub>2</sub> 흡수능력이 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 3(b)에는 세 가지 SO<sub>2</sub> 농도조건에 대해 반복회수 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 흡수능력의 변화를 나타내었다. CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 동시 흡수-재생 반응의 반복회수가 증가함에 따라 총

에서 총괄 CaO 이용률은 실제 반응에서 CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>의 흡수에 이용된 CaO의 양과 반응기에 존재하는 CaO의 비를 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 세 가지 SO<sub>2</sub> 농도조건 모두에 대해 반복회수가 증가함에 따라 총괄 CaO 이용률이 감소하는 경향을 나타내었으나 세 가지 SO<sub>2</sub> 농도조건에 대한 총괄 CaO 이용률의 변화는 석회석에 따라 다르게 나타났다. 황화(sulfation)반응에서 unreacted core 형태의 황화(sulfation) 반응을 따르는 Strassburg 석회석의 경우에는 SO<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 총괄 CaO 이용률이 감소하는 반면, uniform 형태인 단양, Luscar 석회석의 경우에는 SO<sub>2</sub> 농도가 증가할 경우에도 총괄 CaO 이용률이 거의 일정하게 유지되었다.

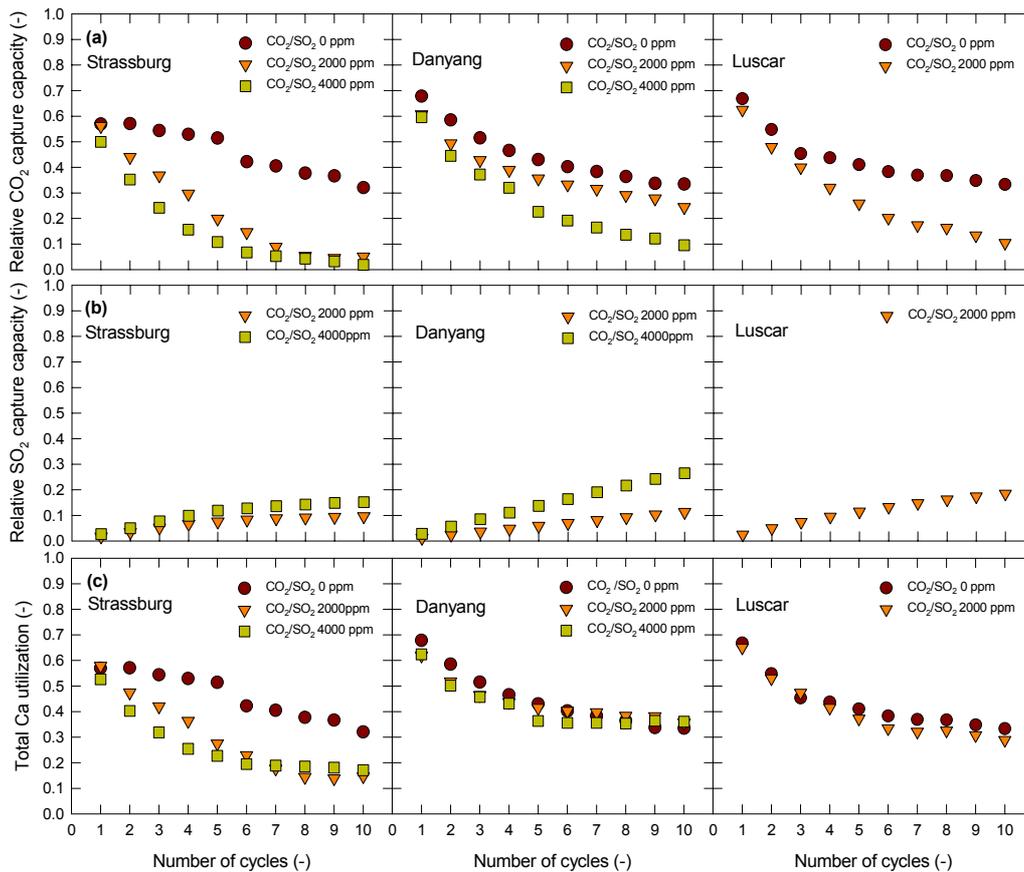


Fig. 3 Comparison of CO<sub>2</sub> capture capacity, SO<sub>2</sub> capture capacity, and total calcium utilization.

### 감사

이 논문은 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임"(M01-2004-000-10116-0)

### 참고문헌

1. Ryu, H. J., "Effects of Multi-Cycle Operation and SO<sub>2</sub> concentration on the Absorption Characteristics of CO<sub>2</sub> by Means of Limestone", Energy Engg., submitted(2005).
2. Salvador, C., Lu, D., Anthony, E. J., and Abanades, J. C., "Enhancement of CaO for CO<sub>2</sub> Capture in an FBC Environment", Chem. Eng. J., vol. 96, 187-195(2003).
3. Abanades, J. C., "The Maximum Capture Efficiency of CO<sub>2</sub> Using a Carbonation/Calcination Cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>", Chem. Eng. J., vol. 90, 303-306(2002).