

유동층 반응기에서 세 가지 석회석의 CO₂ 흡수능력에 미치는 반복횟수와 SO₂ 농도의 영향

류 호 정[†]

한국에너지기술연구원 청정에너지연구센터
(2005년 9월 8일 접수, 2005년 12월 19일 채택)

Effects of Multiple-Cycle Operation and SO₂ Concentration on CO₂ Capture Capacity of Three Limestones in a Fluidized Bed Reactor

Ho-Jung Ryu[†]

Clean Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received September 8, 2005; accepted December 19, 2005)

유동층 반응기에서 세 가지 석회석의 CO₂ 흡수능력에 미치는 반복횟수와 SO₂ 농도의 영향을 연구하였다. 측정된 CO₂ 흡수능력은 반복횟수가 증가하고 SO₂ 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 한편 SO₂ 흡수능력은 반복횟수와 SO₂ 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 총칼슘이용률은 반복횟수가 증가함에 따라 감소하였으나 총칼슘이용률에 대한 SO₂ 농도의 영향은 석회석의 종류에 따라 다른 경향을 나타내었다. Strassburg 석회석의 경우 총칼슘이용률은 SO₂ 농도가 증가함에 따라 감소하는 반면, Luscar 및 단양 석회석의 경우에는 본 연구의 실험범위 내에서 SO₂ 농도에 무관한 경향을 나타내었다. 본 연구의 실험결과에 의하면 연소배가스 중 SO₂의 존재는 석회석의 CO₂ 흡수능력을 감소시키며 석회석의 황화반응 경향이 CO₂ 흡수능력에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Effects of multiple-cycle operation and SO₂ concentration on CO₂ capture characteristics of three limestones were investigated in a fluidized bed reactor. For each of these sorbents, the measured CO₂ capture capacity decreased as the number of cycles increased and as the SO₂ concentration increased. On the other hand, the SO₂ capture increased with the increased number of cycles and the SO₂ concentration. The total calcium utilization decreased as the number of cycles increased, but the effect of SO₂ concentrations on the total calcium utilization depended on the type of limestone. For Strassburg limestone, the total calcium utilization decreased with increasing SO₂ concentration. However, for Luscar and Danyang limestones, the total calcium utilization was almost independent of SO₂ concentration for the range investigated. The results showed that SO₂ in flue gas reduced the CO₂ capture capacity of limestone and that the sulfation pattern affected the CO₂ capture capacity.

Keywords: CO₂ capture, limestone, SO₂, fluidized bed, sulfation pattern

1. 서 론

석탄연소발전과 같은 화석연료 연소시스템은 온실기체인 이산화탄소의 주된 발생원으로 고려되고 있으며 대기 중의 이산화탄소 농도가 증가하고 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 공기연소 방식 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 CO₂ 흡수공정의

하나인 칼슘계 흡수제(석회석 및 dolomite)를 이용한 연소배가스 중의 CO₂ 흡수공정은 19세기 초부터 연구되어 왔으며 최근에 소성된 석회석(CaO)에 의해 CO₂를 흡수하며 다른 반응기에서 재생(소성)반응에 의해 CO₂를 회수하고 CaO로 재생하는 순환공정이 제시되었다[4]. Figure 1에는 석회석과 같은 칼슘계 흡수제를 이용한 CO₂ 흡수-재생 공정의 개념을 나타내고 있다. 먼저 석회석은 재생(소성)반응기에서 식(1)과 같은 소성반응에 의해 CO₂를 배출하고 CaO로 전환된다. CaCO₃의 소성반응은 흡열반응이므로 Figure 1에 나타난 바와 같이 소량의 연료와 산소를 주입하여 연료의 연소를 통해 소성에 필요한 열을 공급한다. 소성된 석회석은 CO₂ 흡수반응기(carbonator)로 순환되어 식(2)와 같은 CO₂ 흡수반응을 통해 연료의 연소과정에서 생성되는 CO₂를 흡수한다. CO₂를 흡수한 석회석은 다시 재생(소성)반응기로 재순환되어 CaO로 재생되는 과정을 반복하게 되며, 두 반응기 사이를

[†] 주 저자(e-mail: hjryu@kier.re.kr)

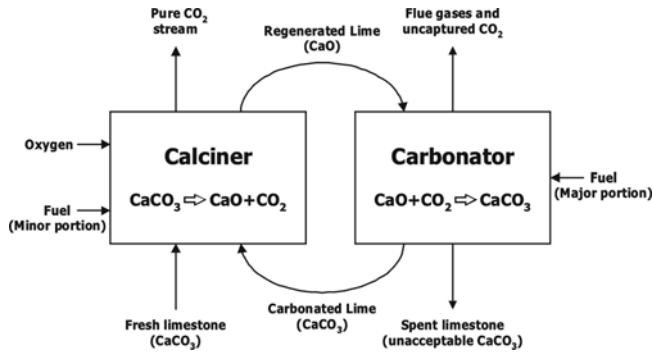


Figure 1. Simplified schematic of CO₂ capture and regeneration process (adapted from Salvador *et al.*[4]).

순환하는 석회석의 일부는 반응기로부터 제거되고, 새로운 석회석이 재생(소성)반응기로 보충되어 원활한 조업이 가능하게 된다. 한편, 황 성분을 포함한 연료를 사용할 경우에는 연료의 연소에 의해 SO₂가 생성되며 식(3)과 같이 CaO와의 반응에 의해 CaSO₄를 생성한다. 생성된 CaSO₄는 재생(소성)반응에서 CaO로 재생되지 않으므로 CO₂ 흡수/재생 공정이 반복됨에 따라 누적되어 CO₂ 흡수능력을 급격히 저하시키는 원인이 된다.



석회석을 이용한 CO₂ 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 흡수제

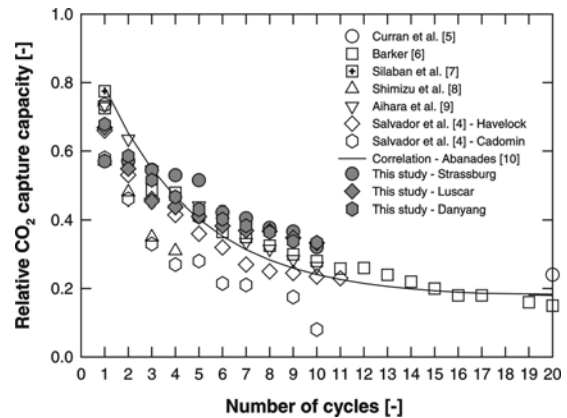


Figure 2. CO₂ capture capacity as a function of the number of cycles (for details of literature results, see Table 1).

를 이용한 CO₂ 흡수/재생반응에 대한 연구가 진행되어 왔다[4-10]. Figure 2에는 CO₂ 흡수/재생 반복실험에서 CO₂ 흡수능력에 미치는 반복횟수의 영향에 대한 기존 보고들의 결과를 비교하여 나타내고 있으며 Table 1에는 Figure 2에 나타난 결과들의 실험조건을 요약하여 나타내고 있다. Figure 2에서 CO₂ 흡수능력은 실제 반응에 의해 흡수된 CO₂와 이론적으로 흡수할 수 있는 CO₂ 양의 비를 의미하며 다음의 식(4)와 같이 계산할 수 있다.

$$\text{Relative CO}_2 \text{ capture capacity} = \frac{\text{Moles of CO}_2 \text{ absorbed}}{\text{Theoretical CO}_2 \text{ capture capacity}} \quad (4)$$

Table 1에 나타난 바와 같이 비교적 넓은 범위의 CO₂ 흡수/재생 반복실험 조건에서 CO₂ 흡수능력에 미치는 반복횟수의 영향에 대한 여러 연구들이 수행되었다. 기존 결과들에 따르면 Figure 2에 나타난 바와 같이 CO₂ 흡수능력은 흡수/재생 반응의 반복횟수가 증가함에 따라 감소하며, 이와 같은 경향은 고온에서 조업되는 재생(소성)반응 과정에 의해 입자 중에 포함된, 반응할 수 있는 기공부피가 감소하기 때문으로 알려져 있다[4]. 한편 Abanades[10]는 기존의 연구결과들을 바

Table 1. Summary of Reaction Conditions for Previous Studies on Cyclic CO₂ Capture/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 <i>et al.</i> [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 <i>et al.</i> [7]	PTGA	550	0.15 (N ₂ balance)	20 min	750	0 (N ₂)	20 min	Dolomite (National lime Co.)	< 0.038	5
Shimizu <i>et al.</i> [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 <i>et al.</i> [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 <i>et al.</i> [4]	BFB	700	0.15 (Air+CO ₂)	Completion*	850	0 (Air)	Completion*	Havelock limestone Cadomin limestone	0.65~1.675	14

*Completion: Each step was stopped when the solid mass or CO₂ concentration was deemed to be essentially constant.

BFB: Bubbling Fluidized Bed, TGA: Thermo-gravimetric Analyzer, PTGA: Pressurized TGA, NA: Not Available, P_{CO₂}: CO₂ partial pressure in input gas.

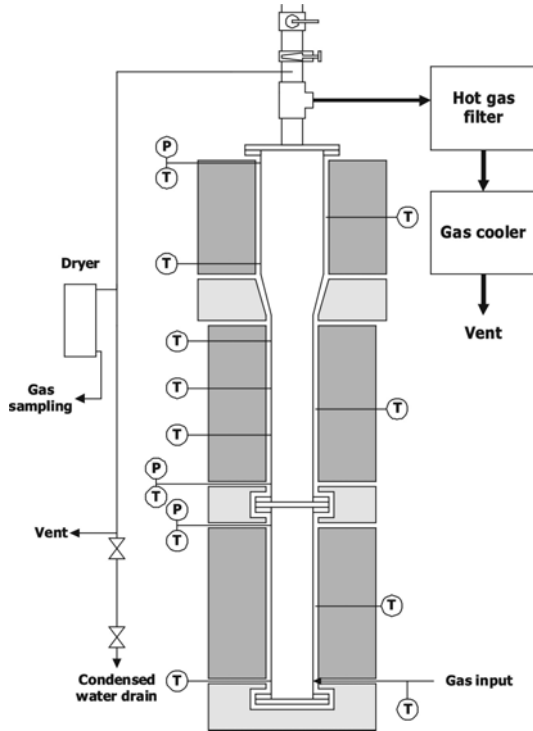


Figure 3. Schematic of bubbling fluidized bed reactor (T and designate thermocouples and pressure transducers, respectively)

탕으로 식(5)와 같이 흡수/재생 반응의 반복횟수에 따른 CO₂ 흡수능력의 변화를 예측할 수 있는 실험적인 상관식을 제시하였으며 Figure 2에 함께 나타내었다. 식에서 N은 반복횟수를, $X_{CO_2, N}$ 은 N번째 반복횟수에서 CO₂ 흡수능력을 의미한다.

$$X_{CO_2, N} = 0.782^{N+1} + 0.174 \quad (5)$$

Table 1에 나타난 넓은 범위의 실험조건을 고려하면 단순한 형태인 식(5)를 이용하여 반복횟수 변화에 따른 CO₂ 흡수능력을 예측할 수 있다는 사실은 매우 흥미롭다. 한편 Table 1에 나타난 바와 같이 기존의 연구결과들은 주로 열중량분석기 또는 고정층에서 수행되었으며 실제 반응조건과 유사한 유동층 조건에서의 실험결과는 제한적인 실정이다. 한편, 화석연료의 대부분은 소량의 황성분을 포함하고 있으므로 연소조건에서 식(3)과 식(1)에 의한 반응이 동시에 일어나게 된다. 그러나 기존의 연구들은 주로 순수한 CO₂ 또는 CO₂와 N₂(또는 공기)의 혼합기체를 이용하여 CO₂ 흡수능력을 측정하였다. 따라서 실제 연소배가스 조건에서 CO₂ 흡수능력을 측정 및 고찰하기 위해서는 SO₂ 농도의 영향에 대한 실험적 고찰이 필수적이다.

본 연구에서는 석회석의 CO₂ 흡수능력에 미치는 CO₂ 흡수/재생 반복횟수와 SO₂ 농도의 영향을 살펴보기 위해 기포유동층 반응기에서 세 종류의 석회석에 대해 10회까지의 CO₂ 흡수/재생 반복횟수와 0, 2000, 4000 ppm의 SO₂ 농도변화에 따른 CO₂ 흡수능력, SO₂ 흡수능력 및 총괄칼슘이용률의 변화를 측정 및 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

Figure 3에는 CO₂/SO₂ 동시흡수/재생 실험에 사용된 유동층 반응

Table 2. Origin and Properties of the Three Limestones

Limestone Properties	Strassburg (US)	Luscar (Canada)	Danyang (Korea)
Composition			
MgO (%)	0.59	2.26	1.03
CaO (%)	55.46	52.39	52.94
Na ₂ O (%)	0.01	0.01	0.01
SiO ₂ (%)	0.7	1.7	1.55
Al ₂ O ₃ (%)	0.2	0.28	0.9
Fe ₂ O ₃ (%)	0.05	0.04	0.29
K ₂ O (%)	0.08	0.14	0.32
TiO ₂ (%)	0.01	0.01	0.05
P ₂ O ₅ (%)	0.01	0.01	0.01
MnO (%)	0.01	0.01	0.03
Cr ₂ O ₃ (%)	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
Y (ppm)	5	5	5
Nb (ppm)	5	10	5
Sc (ppm)	1	1	1
Particle size range (μm)	355~600	355~600	355~600
Bulk density (kg/m ³)	1362	1194	1317
Sulfation patterns	Unreacted core	Uniform	Uniform

기를 나타내었다. 반응기는 기포유동층 조건에서 조업되었으며 공기상자와 예열기의 역할을 함께 하는 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 다공판을 사용하였다. 유동층의 온도와 압력을 측정하기 위해 분산판으로부터 -0.62, -0.09, 0.09, 0.28, 0.43, 1.08 m 높이에 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, CO₂, NO_x, SO₂, O₂ 농도가 연속적으로 분석되었으며 실시간으로 측정된 기체분석값은 PC에 저장되었다. 반응기체의 주입을 위해 가스미터로 보정된 4개의 유량계를 사용하였으며 공압조건에서 기체를 주입하여 혼합기체의 농도를 확인한 후 실험에 사용하였다.

2.2. 석회석

Table 2에는 실험에 사용된 세 종류의 석회석에 대한 조성 및 입자크기, 벌크밀도, 황화반응경향 등의 특성값을 나타내었다. 석회석으로는 Strassburg (미국), Luscar (캐나다), 단양(한국) 석회석이

Table 3. Summary of Reaction Conditions

Steps	Temp. [°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
Calcination	700 → 850	Air	18	0.2

A.C.: ambient condition.

사용되었으며 입자크기는 355~600 μm로 준비하였다.

2.3. 실험방법

Table 3에는 초기소성, CO₂/SO₂ 동시흡수, 재생(소성)반응의 온도, 기체조성, 유량 및 고체층높이 등의 실험조건을 요약하여 나타내고 있다. 각 석회석의 벌크밀도 값을 이용하여 고체층높이 0.2 m에 해당하는 석회석의 질량을 계산하여 상운에서 유동층에 장입한 후 850 °C까지 온도를 상승시키면서 초기소성을 수행하였다. 온도가 상승하면서 식(1)의 반응과 같이 석회석의 소성이 진행되어 배출기체중의 CO₂ 농도가 증가하였으며, 초기소성이 완료되면 CO₂ 농도가 0으로 떨어진다. 기체분석기에서 측정되는 CO₂ 농도를 확인하여 초기소성이 끝났음을 확인한 후 반응기 온도를 700 °C까지 낮추었으며 온도가 안정되면 혼합기체를 주입하여 CO₂/SO₂ 동시흡수 반응을 수행하였다. CO₂/SO₂ 동시흡수 반응의 반응기체로는 석탄연소 발전소의 배출가스를 모사하기 위해 CO₂ 16%, O₂ 5%, N₂ balance 조건의 기체를 사용하였으며, 같은 조건에서 SO₂ 농도를 0, 2000, 4000 ppm으로 변화시키면서 SO₂ 농도의 영향을 측정 및 검토하였다. CO₂/SO₂ 동시흡수 반응이 진행되면 식(2)와 (3)에 나타난 바와 같이 주입된 CO₂와 SO₂가 CaO에 흡수되어 기체분석기에서 측정되는 CO₂ 농도는 주입되는 CO₂ 농도보다 감소하게 되며, 흡수반응이 완료되면 다시 증가하여 일정한 값을 나타낸다. 즉, 초기소성반응과 유사하게 시간에 따른 CO₂ 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 SO₂ 농도 조건에서 CO₂/SO₂ 동시흡수에 미치는 흡수/재생 반응 반복횟수의 영향을 고찰하기 위하여 흡수-재생 반응을 10회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CO₂ 흡수능력

Figure 4에는 Strassburg 및 단양 석회석에 대해 10회까지의 CO₂ 흡수반응(SO₂ 0 ppm) 동안 시간에 따라 측정된 CO₂ 농도의 변화를 나타내었다. 반응 초기의 CO₂ 농도는 2~5% 범위에서 유지되었으며, 이 값은 주어진 온도와 압력 조건(700 °C, 1 atm)에서 CO₂의 열역학적 평형조건에 해당하는 분압(0.035 atm)과 유사하였다[11]. 계속적으로 반응이 진행됨에 따라 CO₂ 농도는 급격히 증가한 후 석회석 내부에 존재하는 CaO가 반응에 의해 소모되어 최대 CO₂ 흡수능력(maximum CO₂ capture capacity)에 도달하면 증가경향이 둔화되었다. 그림

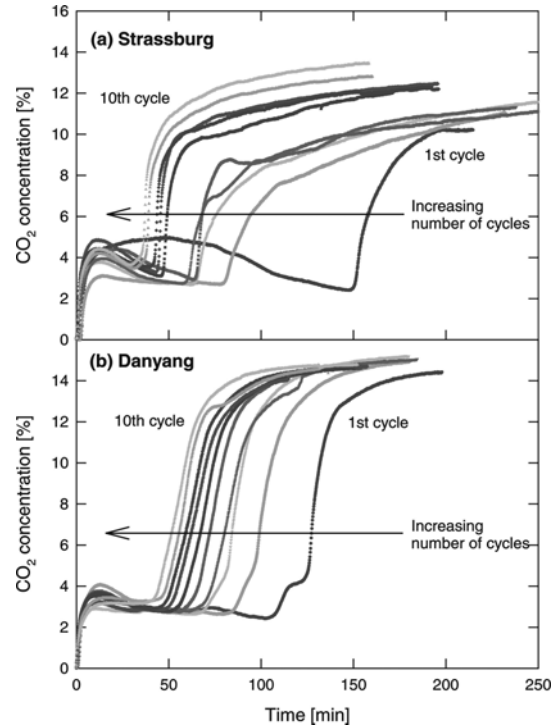


Figure 4. CO₂ breakthrough concentrations during CO₂ capture tests.

에 나타난 바와 같이 CO₂ 흡수반응의 반복횟수가 증가함에 따라 반응의 지속시간이 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 반복횟수가 증가함에 따라 석회석의 반응성이 감소하기 때문이다. Silaban과 Harrison [12]은 반복횟수 증가에 따른 석회석의 CO₂ 흡수능력 감소는 반복적인 흡수/재생(소성) 반응에 의해 석회석 내부의 구조적 특성변화, 즉 기공도(porosity) 감소에 의해 CO₂가 입자 내부로 접근하기 어려워지기 때문인 것으로 보고하였으며 Abanades와 Alvarez[13]는 반복횟수 증가에 따른 석회석의 최대 CO₂ 흡수능력 감소는 연속적인 재생(소성)반응에 의해, 반응 가능한 기공부피(pore volume)가 감소하기 때문인 것으로 보고하였다. 결과적으로 세 종류의 석회석 모두에 대해 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력(CO₂ capture capacity)이 감소하는 경향을 나타내었다. 각 조건에서 CO₂ 흡수능력은 Figure 4를 이용하여 전체 반응시간 동안 흡수된 CO₂ 양(주입-배출된 CO₂ 농도 차이의 적분) 및 초기 석회석 주입량을 기준으로 식(4)와 같이 계산하였다.

세 종류의 석회석 모두에 대해 CO₂ 흡수반응을 마친 후 재생(소성)반응을 수행하였다. Figure 5에는 대표적으로 Strassburg와 단양 석회

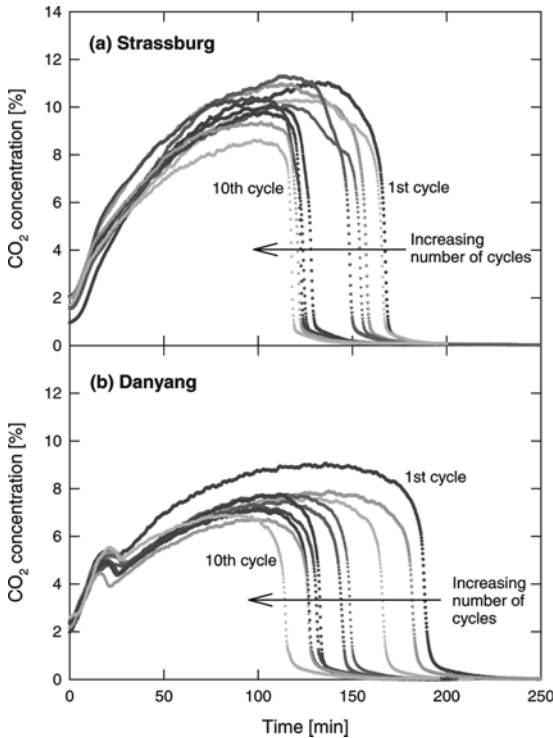


Figure 5. CO₂ concentration as a function of number of cycl during regeneration tests.

석에 대해 CO₂ 흡수반응(SO₂ 0 ppm) 후에 재생반응 동안의 CO₂ 농도 변화를 나타내었다. 측정된 CO₂ 농도는 재생반응이 진행됨에 따라 증가한 후 석회석 내부의 CO₂가 모두 소모되면 급격하게 감소하여 0%에 도달하였다. 기존 보고들과 마찬가지로 재생반응의 지속시간과 배출된 CO₂ 총량은 반복횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 재생반응에 의해 흡수반응동안 흡수된 CO₂가 모두 배출되는 것으로 가정하면 CO₂ 흡수능력은 Figure 4에서 뿐만 아니라 Figure 5에 나타난 시간변화에 따른 배출 CO₂ 농도의 변화경향을 통해서도 결정할 수 있다. 즉, 각 실험조건에서 CO₂ 흡수능력은 흡수반응 동안 흡수된 CO₂ 양과 재생반응 동안 배출된 CO₂ 양을 통해서 두 가지 방법으로 결정할 수 있다. 본 연구의 실험조건 내에서 두 방법에 의해 결정된 CO₂ 흡수능력의 차이는 평균 2.1%로 작게 나타났으며 두 값의 평균값을 각 조건에서의 CO₂ 흡수능력 값으로 사용하였다.

Figure 2에는 세 가지 석회석에 대해 CO₂ 흡수능력에 미치는 CO₂ 흡수-재생 반복실험의 영향을 기존 보고들(Table 1 참조)과 함께 비교하여 나타내었다. 그림의 선은 Abanades[10]가 제시한 상관식(식(5))에 의해 계산된 반복횟수 변화에 따른 CO₂ 흡수능력의 변화를 나타내고 있다. 세 가지 석회석 모두에 대해 CO₂ 흡수능력은 반복횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으나 기존 실험결과와 식(5)에 의한 계산결과에 비해 감소 기울기가 작게 나타났다.

3.2. CO₂ 흡수능력에 미치는 SO₂의 영향

SO₂가 없는 조건에서 CO₂ 흡수/재생 반복실험에 이어 CO₂ 흡수능력에 미치는 SO₂의 영향을 측정 및 검토하였다. 연소배가스 중에 SO₂가 포함되어 있는 경우 석회석에 포함된 CaO의 일부는 CO₂와 반응하며 다른 부분은 SO₂와 반응하므로 SO₂ 농도가 증가하면 CO₂ 흡수능력이 감소하는 것을 예측할 수 있다. Figure 6에는 대표적으로 Strassburg 석회석에 대해 SO₂ 농도 2000, 4000 ppm 조건에서 CO₂/SO₂ 동

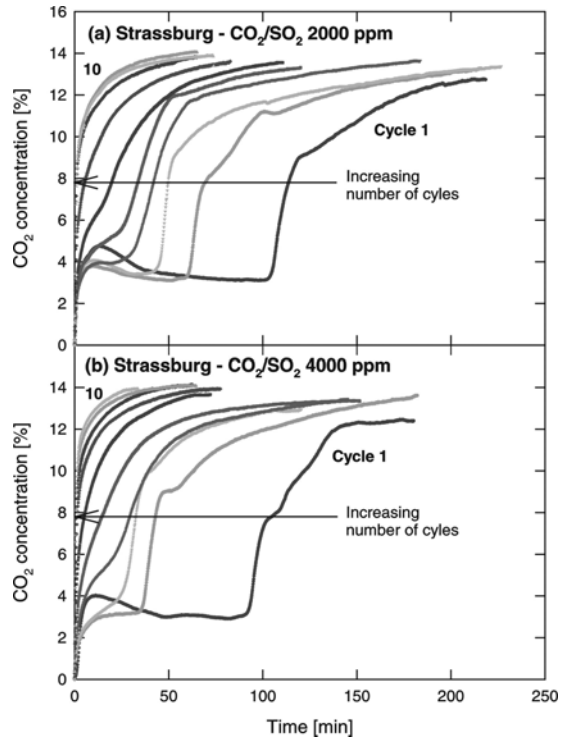


Figure 6. CO₂ breakthrough concentrations during simultaneous CO₂/SO₂ capture tests.

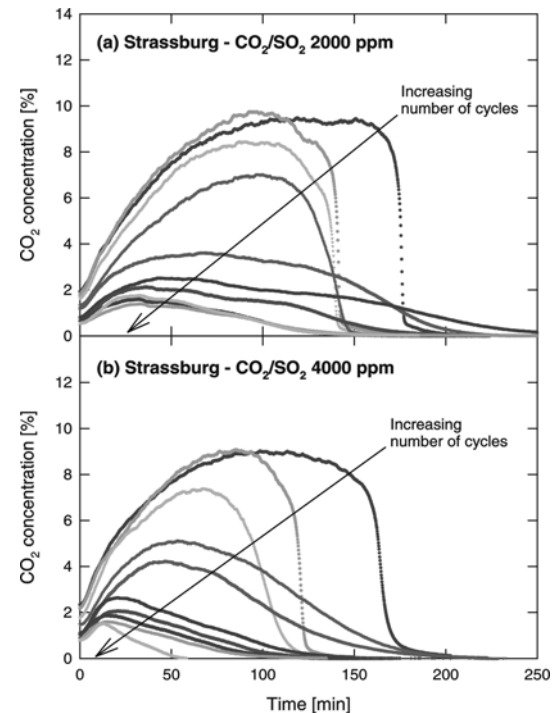


Figure 7. CO₂ concentrations as a function of number of cycl during regeneration after simultaneous CO₂/SO₂ capture.

시흡수반응 동안의 CO₂ 농도변화를 나타내었다. Figure 4의 결과와 마찬가지로 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂/SO₂ 동시흡수 반응의 지속시간이 감소하는 경향을 나타내었으며, Figure 4(a)와 Figure 6을 비교하면 동일한 반복횟수에 대해 SO₂ 농도가 증가함에 따라 CO₂의 파

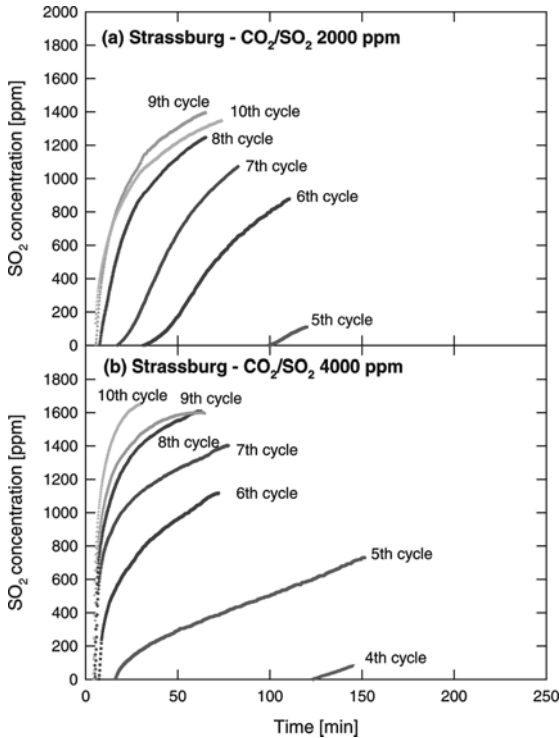


Figure 8. SO₂ breakthrough concentrations during simultaneous CO₂/SO₂ capture tests at two SO₂ concentrations.

과점(breakthrough point)이 일찍 나타나 반응의 지속시간이 감소하는 것을 알 수 있다.

Figure 7에는 대표적으로 Strassburg 석회석에 대해 SO₂ 농도가 각각 2000, 4000 ppm일 때 재생(소성)반응 동안의 CO₂ 농도변화를 나타내었다. Figure 5의 결과와 마찬가지로 반복횟수가 증가함에 따라 재생반응의 지속시간과 배출되는 CO₂ 총량이 감소하는 경향을 나타내었으며, Figure 5(a)와 Figure 7을 비교하면 동일한 반복횟수에 대해 SO₂ 농도가 증가함에 따라 배출되는 CO₂의 총량이 감소하는 것을 알 수 있다.

Figure 8에는 대표적으로 Strassburg 석회석에 대해 SO₂ 농도가 각각 2000, 4000 ppm일 때 CO₂/SO₂ 동시흡수반응 동안 시간에 따른 SO₂ 농도의 변화를 나타내었다. SO₂ 농도 2000 ppm의 경우 4번째 반복횟수까지는 주입된 SO₂가 모두 흡수되어 분석기에서 검출되지 않았으며 5번째 반복횟수에서 100 min 이후부터 SO₂가 검출되었다. 한편 SO₂ 4000 ppm의 경우에는 SO₂ 2000 ppm의 경우와 유사한 경향을 나타내었으나 4번째 반복횟수부터 SO₂가 검출되었다. 두 SO₂ 농도조건 모두에 대해 반복횟수가 증가함에 따라 흡수체에 SO₂가 누적되면서 SO₂ 과과곡선(breakthrough curve)의 기울기가 증가하는 경향을 나타내었다. 주어진 조건에서 SO₂ 흡수능력(SO₂ capture capacity)은 흡수된 SO₂의 양(주입-배출된 SO₂ 농도의 차이의 적분) 및 초기 석회석 주입량을 기준으로 다음의 식(6)과 같이 계산하였다.

$$\text{Relative SO}_2 \text{ capture capacity} = \frac{\text{Moles of absorbed SO}_2}{\text{Moles of Ca in the sorbent}} \quad (6)$$

3.3. 총괄칼슘이용률 및 황화반응경향의 영향

Figure 9에는 세 가지 석회석에 대해 CO₂ 흡수능력, SO₂ 흡수능력 및 총괄칼슘이용률(total calcium utilization)을 비교하여 나타내었다. 총괄칼슘이용률은 흡수체에 의해 흡수된 CO₂와 SO₂의 총 몰수와 흡

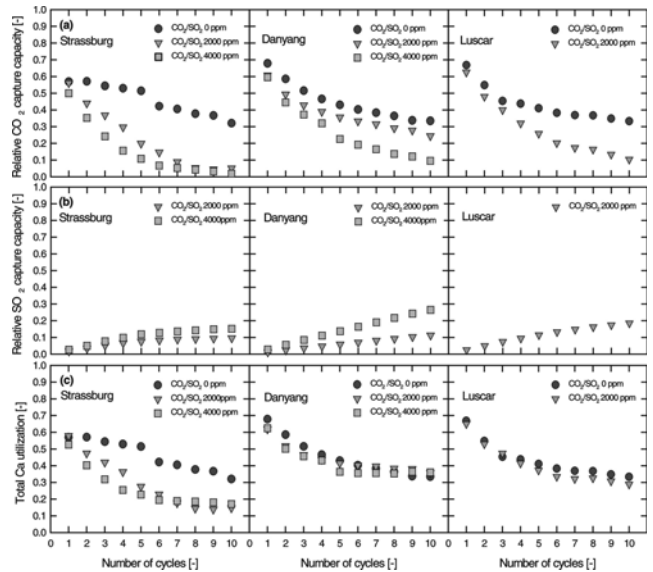


Figure 9. Comparison of CO₂ capture capacity, SO₂ capture capacity and total calcium utilization for three limestones.

수체에 포함된 Ca의 몰수의 비율 의미하며, 다음의 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Total calcium utilization} = \frac{\text{Moles of absorbed CO}_2 \text{ and SO}_2}{\text{Moles of Ca in the Sorbent}} \quad (7)$$

그림에 나타난 바와 같이 세 가지 석회석 모두 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 감소하였으며 SO₂ 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 SO₂ 흡수능력은 반복횟수가 증가함에 따라 증가하였는데 이는 CO₂/SO₂ 동시흡수 조건에서 흡수체에 흡수된 SO₂가 재생반응에 의해 제거되지 못하고 계속적으로 누적되기 때문이다. 또한 SO₂ 흡수능력은 SO₂ 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과들은 CO₂/SO₂ 동시흡수 조건에서 CO₂에 비해 SO₂의 농도가 아주 낮더라도 SO₂ 흡수반응이 계속되면 결과적으로 CO₂ 흡수반응을 중결시킨다는 것을 나타내고 있다. Figure 2와 Figure 9(a)에 나타난 바와 같이 SO₂가 없을 경우에는 세 가지 석회석에 대해 CO₂ 흡수능력이 유사하게 나타난 반면, SO₂가 존재할 경우에는 CO₂ 흡수능력의 변화경향이 석회석 종류에 따라 다르게 나타났다. 세 가지 석회석 중에서 단양 석회석이 동일한 SO₂ 농도 조건에서 최고의 CO₂ 흡수능력을 나타내었으며 Luscar, Strassburg 석회석의 순으로 감소하였다(Figure 9(a)). 한편 SO₂ 농도 2000 ppm 조건에서 Luscar 석회석은 단양 및 Strassburg 석회석에 비해 SO₂ 흡수능력이 높게 나타났다. 총괄칼슘이용률은 세 가지 석회석 모두에 대해 반복횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으나 총괄칼슘이용률에 대한 SO₂의 영향은 석회석에 따라 다르게 나타났다. Strassburg 석회석의 경우 SO₂ 농도가 증가함에 따라 총괄칼슘이용률이 감소하는 반면 Luscar 및 단양 석회석의 경우에는 SO₂ 농도에 관계없이 거의 일정한 값을 유지하였다. 이와 같은 결과는 세 가지 석회석의 황화반응경향(sulfation pattern, Table 2 참조)에 의해 해석할 수 있다. Laursen 등[14]은 석회석 입자에 황이 분포되는 형태에 따라 unreacted core, network, uniform의 세 가지 서로 다른 황화반응경향이 가능한 것으로 보고하였다. 또한 그들은 이러한 황화반응 경향이 소성된 석회석의 내부구조(morphology, porosity, grain size, fracture size, fracture configuration)에 따라 달라지는 것으로 보고하였다. 본

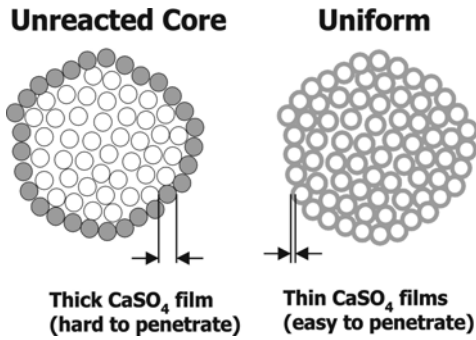


Figure 10. Illustration of two different sulfation patterns (modified from Laursen *et al.*[14]).

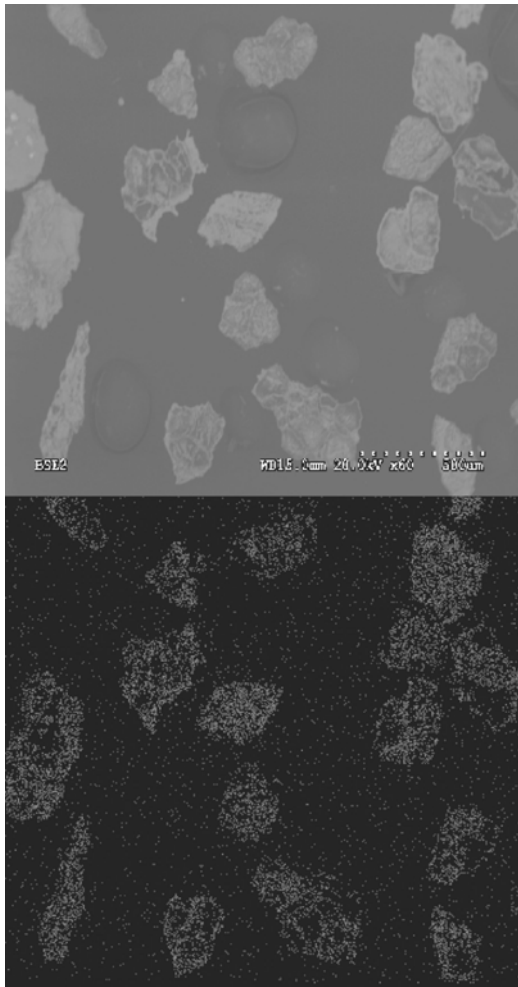


Figure 11. Photos of BSE image and X-ray mapping of sulfur for Danyang limestone after sulfation.

연구에서 고려된 석회석 중에서 Strassburg 석회석은 unreacted core 형태의 황화반응경향을 나타내며 Luscar 석회석의 경우에는 uniform 형태의 황화반응 경향을 나타내는 것으로 보고된 바 있다[14,15]. 이러한 두 가지의 석회석은 Figure 10과 같이 황화반응에 의해 형성되는 CaSO_4 층의 두께와 기공분포에 차이가 생기게 되며 이로 인해 총괄칼슘이용률에 대한 SO_2 의 영향이 달라지게 된다. Figure 10에 나타난 바와 같이 unreacted core 형태의 황화반응경향을 나타내는 석회석은 CaO 와 SO_2 의 반응이 주로 입자의 바깥층에서 일어나게 되며 이로 인

해 입자의 가장 바깥층에 비다공성의 치밀한 CaSO_4 층이 형성되어 CO_2 흡수반응 동안 CO_2 가 입자 내부로 침투하기가 어려워진다. 한편 uniform 형태의 황화반응경향을 나타내는 석회석의 경우에는 황화반응 과정에서, 입자에 존재하는 개별적인 CaO 그레인(grain)의 외부에 CaSO_4 층이 형성되므로 CaSO_4 층의 두께가 얇고 입자의 기공 감소도 적다. 따라서 같은 SO_2 농도조건에서 uniform 형태의 황화반응경향을 나타내는 석회석이 unreacted core 형태의 황화반응경향을 나타내는 석회석에 비해 CO_2 가 입자 내부로 이동하기가 쉬워진다.

단양 석회석에 대해 Strassburg 및 Luscar 석회석과의 비교와 황화반응경향 확인을 위해 황화반응 후 입자단면의 황 분포를 측정하였다. 단양 석회석의 황화반응은 열침침 반응기에서 수행하였으며 반응기의 자세한 사양은 기존 보고[16]에 자세히 나타나 있다. 황화반응에는 0.85 g의 석회석이 사용되었으며 주입기체로 1600 mL/min의 공기를 주입하는 조건에서 상온부터 900 °C까지 온도를 상승시키면서 석회석의 소성반응을 수행 한 후 혼합기체(O_2 3%, SO_2 2900 ppm, N_2 balance)를 반응기체로 사용하여 850 °C에서 1600 mL/min의 유량으로 흘려주면서 10 h 동안 황화반응을 수행하였다. 시간에 따른 시료의 무게변화와 SO_2 농도변화를 측정하였으며 시료의 무게가 증가하여 일정한 값을 나타내고, 주입된 SO_2 가 모두 배출되는 것을 확인하여 황화반응이 종료되었음을 확인하였다. 황화반응 종료 후 시료를 채취하여 입자의 단면에 대한 BSE (back scattered electron) 사진과 황 성분 분포에 대한 X-ray mapping 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11의 아래쪽 그림(황 성분 분포에 대한 X-ray mapping)에서 밝은 점은 각 입자 내부의 황 성분 분포를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 단양 석회석의 경우 황 성분이 입자 내부에서도 발견되었으며 입자 전체에 대해 균일하게 분포되는 uniform 형태의 황화반응경향을 나타내었다. 결과적으로 Luscar 및 단양 석회석은 uniform 형태의 황화반응경향을 나타내므로 입자에 형성되는 CaSO_4 층의 두께가 얇고 기공도가 높아 unreacted core 형태의 황화반응경향을 나타내는 Strassburg 석회석에 비해 SO_2 농도가 높은 조건에서도 총괄칼슘이용률의 저하가 적게 나타나는 것으로 사료된다.

4. 결 론

기포유동층 조건의 반응기에서 세 종류의 석회석을 층 내부물질로 사용하여 석회석의 CO_2 흡수반응에 미치는 흡수/재생 반응의 반복횟수 및 SO_2 농도의 영향을 측정 및 고찰하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) 기존 실험결과와 마찬가지로 세 종류의 석회석 모두에 대해 CO_2 흡수능력은 모든 SO_2 농도조건에서 흡수-재생 반응의 반복횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 반복횟수 증가에 따른 CO_2 흡수능력 감소 기울기는 기존 실험결과들에 비해 작게 나타났다.

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

(3) 세 가지 SO_2 농도조건에 대해 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.

(4) 석회석의 황화반응경향에 따라 총괄칼슘이용률에 미치는 SO_2 의 영향이 다르게 나타났다. Uniform 형태의 황화반응경향을 나타내

는 Luscar 및 단양 석회석의 경우 총괄칼슘이용률은 SO₂ 농도에 무관하게 일정하게 유지되는 반면 unreacted core 형태의 황화반응경향을 나타내는 Strassburg 석회석은 SO₂ 농도가 증가함에 따라 총괄칼슘이용률이 감소하는 경향을 나타내었다.

감 사

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

참 고 문 헌

1. 류호정, ETIS 분석지, 제 15권, 한국에너지기술연구원, 76 (2001).
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. C. Salvador, D. Lu, E. J. Anthony, and J. C. Abanades, *Chem. Eng. J.*, **96**, 187 (2003).
5. G. P. Curran, C. E. Fink, and E. Gorin, *Adv. Chem. Ser.*, **69**, 141 (1967).
6. R. Barker, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 733 (1973).
7. A. Silaban, M. Narcida, and D. P. Harrison, *Chem. Eng. Comm.*, **146**, 149 (1996).
8. T. Shimizu, T. Hiram, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, and K. Tejima, *Trans IChemE*, **77**, Part A, 62 (1999).
9. M. Aihara, T. Nagai, J. Matsushita, Y. Negishi, and H. Ohya, *Applied Energy*, **69**, 225 (2001).
10. J. C. Abanades, *Chem. Eng. J.*, **90**, 303 (2002).
11. E. H. Barker, *J. Chem. Soc.* 464 (1962).
12. A. Silaban and P. Harrison, *Chem. Eng. Comm.*, **137**, 177 (1995).
13. J. C. Abanades and D. Alvarez, *Energy and Fuels*, **17**, 308 (2003).
14. K. Laursen, W. Duo, J. R. Grace, and C. J. Lim, *Fuel*, **79**, 153 (2000).
15. K. Laursen, W. Duo, J. R. Grace, and C. J. Lim, *Fuel*, **80**, 1293 (2001).
16. W. Duo, K. Laursen, C. J. Lim, and J. R. Grace, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 5653 (2004).