

벤치급 CO₂ 포집공정에서 흡수반응기의 내부구조에 따른 K-계열 고체흡수제의 성능평가

김재영 · 임 호 · 우제민 · 조성호 · 문종호 · 이승용 · 이효진 · 이창근 · 이종섭 · 민병무 · 박영철[†]

한국에너지기술연구원 온실가스연구실
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
(2016년 12월 22일 접수, 2017년 3월 17일 수정본 접수, 2017년 3월 21일 채택)

Performance Evaluation of K-based Solid Sorbents Depending on the Internal Structure of the Carbonator in the Bench-scale CO₂ Capture Process

Jae-Young Kim, Ho Lim, Je Min Woo, Sung-Ho Jo, Jong-Ho Moon, Seung-Yong Lee, Hyojin Lee, Chang-Keun Yi, Jong-Seop Lee, Byoung-Moo Min and Young Cheol Park[†]

Greenhouse Gas Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea
(Received 22 December 2016; Received in revised form 17 March 2017; accepted 21 March 2017)

요 약

본 연구에서는 벤치급 건식 CO₂ 포집 성능평가 장치에서 흡수반응기 내부의 구조와 형태에 따른 K-계열 흡수제 (KEP-CO2P2, 한국전력공사 전력연구원)의 성능특성을 확인하였다. 흡수반응기 혼합영역(mixing-zone)에 구조와 형태가 다르게 제작된 두 종류의 열교환기가 적용되었으며, 각각 CASE 1과 CASE 2로 나뉘어 동일한 조업조건으로 연속운전을 수행하였다. 연속운전동안 흡수반응 온도 75~80 °C, 재생반응 온도는 190~200 °C, 그리고 반응기체(CO₂) 농도는 12~14 vol%로 설정하였다. 특히 흡수제의 흡수능 비교를 위해 흡수반응기 혼합영역의 차압을 400~500 mmH₂O로 유지하며 운전하였다. 또한 반응 후 채집한 시료는 반응성 비교를 위해 TGA를 이용하여 물성분석을 하였다. CASE 1 실험에서 CO₂ 제거효율과 동적흡수능은 각각 64.3%, 2.40 wt%으로 산출되었고, CASE 2 실험에서 CO₂ 제거효율과 동적흡수능은 각각 81.0%, 4.66 wt%으로 산출되었다. 또한 반응 후 흡수제에 대한 TGA 측정 결과의 무게감량을 이용하여 흡수제의 동적흡수능을 계산한 결과, CASE 1과 CASE 2 실험에서 반응 후 흡수제의 동적흡수능은 각각 2.51 wt%와 4.89 wt%으로 산출되었다. 결론적으로 동일한 조업조건에서 흡수반응기 내부에 삽입되는 열교환기의 구조와 형태에 따라 흡수제의 성능 차이가 있는 것을 확인하였다.

Abstract – In this study, the performance characteristics of the K-based sorbents (KEP-CO2P2, KEP-CO RI, Korea) has been studied in relation with the heat exchanger structure and shape in a mixing zone of the carbonator in the bench-scale dry CO₂ capture process. Two types of heat exchangers (different structure and shape) were used in the carbonator as CASE 1 and CASE 2, in which the experiment has been continuously performed under the same operating conditions. During the continuous operation, working temperature of carbonator was 75 to 80 °C, that of regenerator was 190 to 200 °C, and CO₂ inlet concentration of the feed gas was 12 to 14 vol%. Especially, to compare the dynamic sorption capacity of sorbents, the differential pressure of the mixing zone in the carbonator was maintained around 400 to 500 mm H₂O. Also, solid samples from the carbonator and the regenerator were collected and weight variation of those samples was evaluated by TGA. The CO₂ removal efficiency and the dynamic sorption capacity were 64.3% and 2.40 wt%, respectively for CASE 1 while they were 81.0% and 4.66 wt%, respectively for CASE 2. Also, the dynamic sorption capacity of the sorbent in CASE 1 and CASE 2 was 2.51 wt% and 4.89 wt%, respectively, based on the weight loss of the TGA measurement results. Therefore, It was concluded that there could be a difference in the performance characteristics of the same sorbents according to the structure and type of heat exchanger inserted in the carbonator under the same operating conditions.

Key words: K-based Sorbent, CO₂ Capture process, Internal structure, Performance evaluation, Dynamic sorption capacity

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngchp@kier.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

전 세계적으로 심각해져가는 기후변화 문제를 해결하려는 노력과 함께 온실가스(greenhouse gases)에 대한 국제적 환경 규제가 강화되면서 이와 관련된 환경기술의 개발 필요성이 강조되고 있다. 이에 기후 변화를 촉진시키는 온실가스의 배출량을 감소시키기 위한 노력에 적극적으로 참여해야 하며 다양한 연구를 통해 국내 온실가스 배출량을 줄이도록 노력해야 한다. 특히 온실가스의 대부분을 차지하는 CO₂ 배출을 감축시킬 수 있는 기술에 대한 연구가 시급하다[1,2]. 온실가스의 배출현황을 살펴보면 전체 온실가스 중 CO₂ 배출량이 88% 정도를 차지고 있으며, 상당량의 CO₂가 화석 연료를 사용하는 발전소 등의 고정배출원인 것으로 알려져 있다[3,4].

최근에는 화력발전소에서 배출되는 CO₂를 포집하기 위한 경제적이고 친환경적인 이산화탄소 포집 및 저장 기술(CCS)에 많은 관심이 집중되고 있다. 특히 건식 고체흡착제를 이용한 CO₂ 포집 기술이 CO₂ 회수를 위한 혁신적인 개념으로 연구되고 있다. 한국에너지기술연구원(KIER)과 한국전력연구원(KEPCO RI)은 알칼리 금속 기반의 고체흡수제를 이용한 건식 CO₂ 포집 기술 개발 및 이와 관련된 연구를 진행하고 있다. 한전전력연구원은 실증 규모의 CCS 설비를 고려한 탄산나트륨(Na₂CO₃) 또는 탄산칼륨(K₂CO₃) 기반의 건식 고체흡수제를 개발하였다[5-10]. 이를 이용하여 한국에너지기술연구원은 실험실 규모의 장치에서 CO₂ 포집에 대한 연구결과를 지속적으로 보고하였으며, 이를 통해 유동층 형태의 흡수반응기와 재생반응기로 구성된 파일럿 규모의 건식 흡수제를 이용한 CO₂ 포집 공정을 개발하였다[11-21]. 현재 건식 흡수제를 이용한 CO₂ 포집 기술에 대한 연구가 계속 진행 중이며, 상용급 CCS 설비를 위하여 더욱 경제적이고 에너지 측면에서 효율적인 건식 흡수제 및 CO₂ 포집 공정 개발에 대한 다양한 연구를 진행하고 있다[22-27].

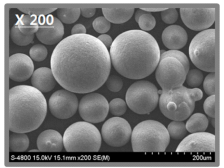
본 연구에서는 벤치급 건식 CO₂ 포집 성능평가 장치에서 연속운전을 통한 K-계열 건식 고체흡수제의 반응특성을 살펴보았다. 특히, 동일한 조업조건에서 흡수반응기 하부 혼합영역 내부에 구조와 형태가 각각 다르게 제작된 두 종류의 열교환기를 적용하여 실험을 수행하였으며, 이에 따른 건식 흡수제의 성능과 특성을 확인하였다. 이를 통해 동일한 흡수제, 동일한 운전조건에서도 반응기 내부의 구조와 형태에 따라 CO₂ 포집성능의 차이가 생길 수 있음을 규명하였다.

2. 실험

2-1. 흡수제 및 물성특성

본 연구에서 사용된 고체 흡수제는 한전전력연구원으로부터 공급 받았으며, 현재 한국남부발전(주)의 하동화력발전소 8 호기에 연

Table 1. Physical properties of fresh sorbent

	Sorbent
Shape	
Average particle size (μm)	98~112
Particle distribution (μm)	41~231
Bulk density (g/cm ³)	1.03
Attrition index (%)	4.50

계 설치된 10 MWe급 건식 CO₂ 포집 공정에서 사용하는 흡수제(KEP-CO2P2)와 같은 종류이다. K₂CO₃가 주성분인 건식 흡수제는 분무건조법에 의해 파우더 형태로 제조되었다. 흡수제의 물성 특성은 반응성 측면에서 중요하게 작용된다. Table 1에는 실험에 사용된 흡수제의 물성 특성을 정리하여 나타내었다. HITACHI사의 냉각형 전계방사형 주사전자현미경(cold type field emission scanning electron microscope, SEM-4800)을 사용하여 흡수제의 형태 및 표면 구조를 살펴보았다. 흡수제를 유동층 공정 적용에 고려하여 개발했기 때문에 입자의 형상이 구형을 이루고 있고, 입자의 표면은 대체로 고르게 나타났다. 메스실린더를 이용하여 흡수제의 충전밀도(bulk density)를 측정하였으며 5회 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 측정값의 평균값을 사용하였다. 입도분석기(particle size analyzer, S3500, Microtrac)를 이용하여 흡수제의 평균 입자 크기를 측정하였으며, 3회 측정된 평균값을 사용하였다. 실험에 사용된 벤치급 건식 CO₂ 포집 성능평가 장치는 고체순환을 위해 적용되는 고속유동층 공정에 적합한 내마모도를 갖는 고체입자가 요구된다. Table 2에 나타난 바와 같이 실험에 사용된 흡수제는 5% 이하의 마모손실량을 보여주고 있다. 이는 공정을 장시간으로 운전할 경우 흡수제의 마모손실량을 예측할 수 있으며, 고속유동층 공정 적용에 적합한 흡수제로 판단된다.

2-2. 실험 장치

본 연구에 사용된 벤치급 건식 CO₂ 포집 성능평가 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 전체 공정은 CO₂ 흡수를 위한 고속유동층(riser) 타입의 흡수반응기(carbonator), 흡수제의 재생을 위한 재생반응기(regenerator), 재생 후의 흡수제를 흡수반응기로 재순환하기 전에 입자를 냉각하기 위한 흡수제냉각기(sorbent cooler), 기체와 고체 분리를 위한 사이클론(cyclone), 고체 순환량을 조절하기 위한 Rotary valve, 흡수제 및 반응기 열 교환에 사용되는 스팀발생기(steam generator)와 냉각수 공급 장치(auto chiller, HYUNDAI ENG CO.,

Table 2. Summary of the continuous experimental conditions

	Item	CASE 1	CASE 2
Carbonator	Inlet flow rate (Nm ³ /hr)	30~35	30~35
	Inlet H ₂ O concentration (vol%)	24 ~ 24.5	26~26.5
	Inlet CO ₂ concentration (vol%)	12~13	13~ 4
	H ₂ O/CO ₂ molar ratio	1.8~1.9	1.8~1.9
	Differential pressure of mixing-zone (mmH ₂ O)	400~500	400~500
	Temperature of mixing-zone (°C)	75~80	75~80
Regenerator	Temperature (°C)	190~200	190~200

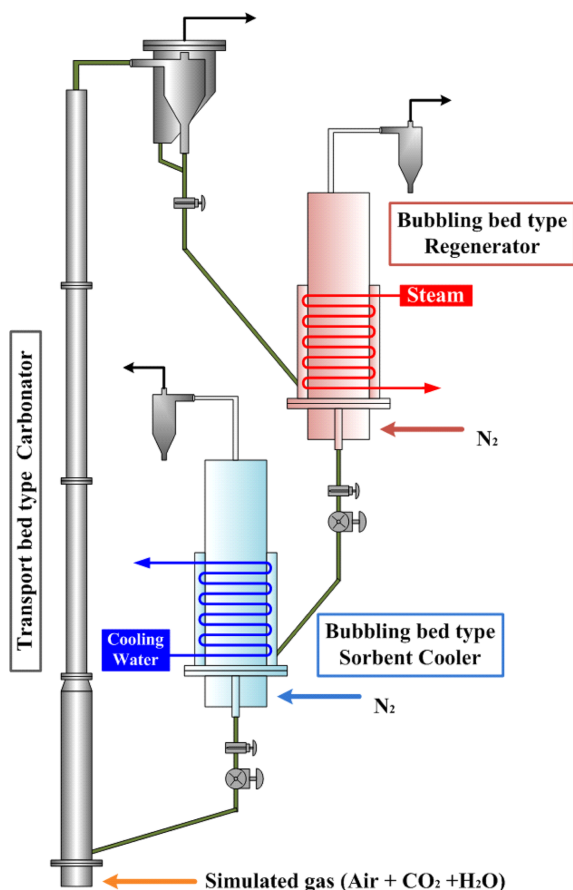


Fig. 1. Schematic diagram of the bench-scale dry-sorbent CO₂ capture process.

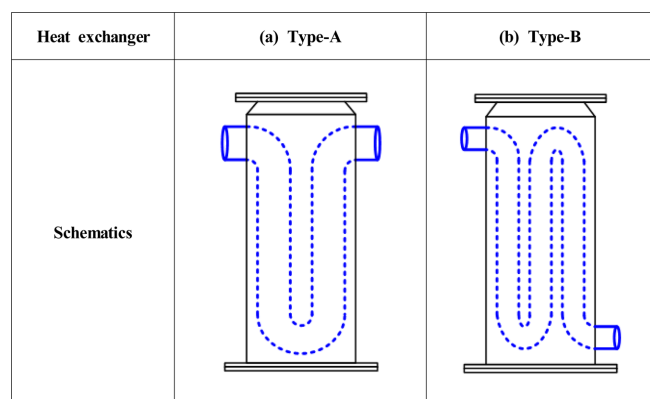


Fig. 2. Schematics of the mixing-zone in the carbonator.

LTD., Korea), 반응 전/후의 기체농도측정을 위한 IR 기체분석기 (ABB, Advance Optima, Switzerland) 등으로 구성되어 있다.

흡수반응기는 전체 높이가 8.0 m인 고속유동층 형태의 반응기가 3단으로 구성되어 있다. 흡수반응기 2단과 3단은 각각 내경 0.09 m, 높이 3.0 m이며 원형으로 제작되었으며, 흡수반응기의 하부인 혼합영역 (mixing zone)은 가로 0.1 m, 세로 0.1 m, 높이 2.0 m이고 사각형으로 제작되었다. 실험에서는 열교환기의 구조와 형태가 각각 다르게 제작된 두 종류의 흡수반응기 혼합영역을 사용하였으며, Fig. 2에 설계 도면을 개념적으로 나타내었다. Fig. 2(a)에서 A 타입의 열교환기는 외경이 33.4 mm인 1 인치 파이프를 흡수반응기 혼합영역

내부에 2 줄로 삽입하였다. Fig. 2(a)의 설계 도면과 같이 내부 구조는 U자 형태이며 분산판으로부터 20 mm 위로 설치하였다. Fig. 2(b)에서 B 타입의 열교환기는 외경이 22.3 mm인 1 인치 SUS 튜브를 흡수반응기 혼합영역 내부에 3 줄로 삽입하였다. Fig. 2(b)의 설계 도면과 같이 내부 구조는 지그재그 형태이며 분산판으로부터 50 mm 위로 설치하였다.

흡수반응기로 유입되는 반응기체는 공기와 CO₂ (99.9% 이상)를 혼합한 모사가스를 사용하였으며, 기체분산판(gas distributor)을 통하여 흡수반응기로 유입되었다. 흡수반응기의 기체분산판은 3.0 mm의 구멍이 사각파치로 81개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태로 탈·부착이 가능하도록 설치하였다. 흡수반응기 전단에는 기포탑(bubbler)을 설치하여 흡수반응에 필요한 증기를 발생 및 증기량 조절하였다. 또한 예열기(preheater)와 가열기(line heater)를 설치하여 흡수반응기로 유입되는 기체의 온도를 증가시켜 기체중의 수분 응축을 방지하였다. 흡수반응 과정에서 발생하는 열은 온도 조절이 가능한 냉각수 공급장치에서 냉각수를 열교환기에 공급하여 반응기의 온도를 조절하였다.

재생반응기는 가로 0.35 m, 세로 0.35 m, 높이 2.0 m인 기포유동층 형태이다. 반응기 내부에 설치된 열교환기에 스팀재생기(steam generator)에서 발생한 스팀을 주입하는 방식으로 재생반응에 필요한 열을 공급하여 재생반응기를 가열 및 온도를 제어하였다. 재생반응기의 유동화기체는 N₂ (99.99%)를 사용하였으며, 분산판 노즐을 통하여 주입되었다. 유동화기체는 차가운 기체가 반응기로 유입되면서 발생하는 반응기 내부의 부분냉각을 방지하기 위해 예열기를 통과하여 주입시켰으며, 주입기체와 반응기 내부와의 온도 차이를 최소화하였다. 흡수제냉각기는 가로 0.3 m, 세로 0.3 m, 높이 2.0 m인 기포 유동층 형태로 온도가 조절된 냉각수를 반응기 내부에 설치된 열교환기에 공급하는 방식으로 반응기와 흡수제의 온도를 감소 및 제어하였다. 흡수제냉각기의 유동화기체는 N₂ (99.99%)를 사용하였으며 분산판 노즐을 통해 유입되었다.

흡수반응기에서 비산된 흡수제는 메인사이클론에서 포집되어 재생반응기로 유입되며, 재생반응기에서 재생반응을 거친 후 흡수제냉각기로 유입된다. 재생 후의 흡수제는 흡수제냉각기에서 온도가 감소한 후 흡수반응기로 재순환된다. 각 반응기에 주입되는 기체는 MFC (Mass flow controller, E5850, Brooks instruments, Japan)를 이용하여 반응기체(CO₂ + N₂)의 농도와 유입유량을 조절하였다. 고체순환량은 재생반응기와 흡수제냉각기의 하부에 설치된 로터리 밸브(rotary valve)를 이용하여 조절하였다.

각 반응기 및 가스배관 등에 RTD (Resistor Temperature Detector)를 설치하여 각 지점의 온도를 측정하였으며, 반응기(또는 흡수제)와 가스의 온도를 파악하였다. 또한 압력계와 차압계를 설치하여 흡수제의 유동상태 및 기체의 흐름을 파악하였다. 흡수반응기 전단과 후단 그리고 재생반응기 후단에는 IR 기체분석기를 설치하여 반응 전과 후의 기체(CO₂) 농도를 실시간으로 측정하였다. 전체 공정에 설치된 계측기(온도계, 차압계, 분석기 등)의 측정값은 PLC를 통하여 수집되어 PC에 저장되었다.

2-3. 실험 조건 및 방법

본 연구에서는 벤치급 건식 CO₂ 포집 성능평가 장치에서 흡수반응기 내부의 구조와 형태에 따른 고체흡수제(KEPCO2-P2)의 성능 특성을 확인하기 위해 흡수반응기 하부 혼합영역에 두 종류의 열교

환기를 사용하여 실험을 수행하였다. 실험 변수로는 흡수반응기의 혼합영역에 구조와 형태가 다르게 제작된 두 종류의 열교환기가 적용되었으며, 각각 CASE 1과 CASE 2로 나누어 실험을 수행하였다. 또한 흡수제의 성능특성 분석을 위해 연속순환장치에서 흡수반응 후와 재생반응 후의 흡수제를 대표하는 시료(sorbent sample)를 채집하였다. 실험의 자세한 조건을 Table 2에 요약하였다.

연속순환 장치에서의 실험은 ① 흡수제 장입, ② 고체순환 및 흡수제 건조, ③ 반응 실험 순으로 진행하였다. 흡수제는 유동화 가스가 유입된 상태의 재생반응기로 장입하였으며, 재생반응기와 흡수제 냉각기에 장입된 흡수제량은 총 200 kg이다. 흡수제를 장입한 후 흡수반응기 유입 유량이 40 Nm³/hr인 조건에서 고체순환을 실시하였다. 흡수반응기 혼합영역의 차압을 고려하여 고체순환량 변화에 따른 고체순환 여부를 파악하였다. 고체순환이 이루어지는 동안 재생반응기를 재생반응 온도인 200 °C까지 승온하여 재생반응기 온도 200 °C 이하, 고체순환량 200 kg/h인 조건에서 약 5시간 동안 흡수제를 건조 및 재생하였다.

이 후 반응 실험을 시작하였고, 반응실험에서 흡수반응기 유입기 체로는 CO₂, H₂O 그리고 Air를 혼합한 모사가스를 주입하였다. 흡수반응기 혼합영역의 차압을 고려하여 반응기체유량 및 고체순환량을 조절하였다. 반응실험의 조업조건으로 흡수반응기의 온도는 75~80 °C, 재생반응기의 온도는 190~200 °C, 그리고 흡수제냉각기의 온도는 60~65 °C에서 운전되었다. 또한 흡수반응기 혼합영역의 차압은 400~500 mmH₂O, 재생반응기의 차압은 900 mmH₂O에서 유지되도록 운전하였다.

반응실험 중 흡수반응기 전단과 후단, 그리고 재생반응기 후단에서 배출되는 기체는 기체분석기로 측정되었다. 실시간으로 측정되는 CO₂ 농도값을 이용하여 흡수제의 제거효율 및 재생율을 산출하였으며, 제거효율과 고체순환량으로 흡수제의 동적흡수능을 산출하였다. 또한 실시간으로 동적흡수능을 산출하여 연속운전 중 조업 조건 변화에 따른 변화를 살펴보았다. 반응실험 종료 전에 메인사이클론 하부에서 흡수반응 후의 흡수제를 채집하였고, 흡수제냉각기 하부에서 재생반응 후의 흡수제를 채집하였다. 반응 후 채집한 시료는 반응 전 시료와의 반응성 비교를 위해 TA사의 열중량 분석기(TGA, SDT Q-600)를 이용하여 흡수제의 무게 감소(weight loss)를 살펴보았다. 실험은 N₂ 분위기로 50 °C에서 200 °C까지 온도를 50 °C씩 증가시켰으며 각 온도구간에서 30분간 유지시켰다. 최종 온도 200 °C까지 승온하면서 나타나는 흡수제의 질량 감소 특성을 확인했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열교환기 형태에 따른 흡수제의 성능특성

흡수반응기 내부의 열교환기 형태에 따른 흡수제의 성능특성을

Table 3. Experimental results for different heat exchanger types at the same differential pressure of the mixing-zone in the carbonator

Item	CASE 1	CASE 2
Heat exchanger type	type-A	type-B
Mixing-zone differential pressure (mmH ₂ O)	400~500	400~500
Solid circulation rates (kg/hr)	175	131
CO ₂ removal efficiency (%)	64.3	81.0
Dynamic sorption capacity (wt%)	2.40	4.66

살펴보기 위해 동일한 용적으로 구조와 형태가 각각 다르게 제작된 두 종류의 열교환기가 적용되었다. Table 3는 동일한 흡수반응기의 혼합영역 차압에서 나타난 연속운전 결과이다. 동일한 흡수반응기의 혼합영역 차압에서 CASE 1보다 CASE 2에서 더 적은 고체순환량으로 운전되었으며, CASE 2에서의 제거효율과 동적흡수능이 더 높은 것으로 나타났다.

흡수반응기의 차압은 고체순환량과 흡수반응기 내부 기체의 유속에 의해서 결정되며, 동일한 고체순환량에서도 흡수반응기 내부 포집성능 차이로 인해 내부 기체의 유속이 다른 경우 다른 차압 분포를 보이게 된다. CASE 1과 CASE 2의 결과를 보면 내부 열교환기 구조와 형태에 따라 기체와 고체 간의 반응성 차이로 인하여 혼합영역에서의 기체유속 차이가 발생하고, 이로 인하여 흡수반응기 혼합영역에서 동일한 차압 형성을 위해 반응성이 떨어져 내부의 가스 유속이 더 빠른 Case 1에서 더 많은 고체순환량이 필요함을 알 수 있다. 또한 가스 유속은 입자의 체류시간에 연관되는 인자로서, 유속이 감소하면 입자의 체류시간이 증가한다. 실험 결과에서는 B 타입의 열교환기가 적용된 CASE 2 실험에서 입자의 체류시간이 더 많다는 것을 알 수 있다. 이는 B 타입의 열교환기가 흡수제의 유동화 및 반응물질과의 반응성 측면에서 유리한 구조와 형태를 갖는 것으로 판단된다. 특히 B 타입의 열교환기는 A 타입보다 기체분산판으로부터 더 높은 위치에 설치되었기 때문에 흡수제가 반응물질과의 접촉할 수 있는 공간이 더 많다는 것을 알 수 있다. 따라서 흡수반응기 혼합영역에 삽입되는 열교환기의 구조와 형태가 흡수제의 유동화에 영향을 미치는 인자가 되는 것으로 판단된다.

3-2. 연속운전 반응특성

Fig. 3는 B 타입의 열교환기를 이용한 CASE 2 실험의 1800분(30시간) 연속운전 결과를 나타낸 그래프이다. Fig. 3(a)는 H₂O 입구농도, CO₂ 입구 및 출구 농도, 흡수제의 CO₂ 제거효율을 나타낸 결과이다. 연속운전동안 흡수반응기에서 CO₂ 가스는 약 14 vol%의 농도로 일정하게 주입되었다. H₂O의 경우, 흡수제의 반응 특성을 고려하여 연속운전 중 순차적으로 H₂O 주입량을 증가시켰다. 연속운전 초기에는 60~70%의 제거효율을 보였으며, 연속운전 1000분 후부터 제거효율이 점차 증가하여 80%이상의 제거효율을 나타내었다. 이는 1000분 후에 H₂O 주입량이 증가함에 따라 흡수제의 반응성이 증가한 것으로 판단된다. Fig. 3(b)와 (c)는 각각 흡수반응기 차압과 온도를 나타내었다. Fig. 3(b)와 (c)에 나타난 바와 같이, 흡수반응기의 고속영역(fast fluidizing zone) 차압과 온도는 연속운전 동안 매우 안정적으로 유지되었다. 또한 흡수반응기 혼합영역의 차압은 400~500 mmH₂O, 온도는 75~80 °C로 비교적 안정적으로 유지함을 확인하였다. Fig. 3(b)를 살펴보면, 연속운전 300분 후에 흡수반응기의 혼합영역 차압이 400 mmH₂O 이하로 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 순차적으로 해석해보면, 첫째 주입되는 H₂O가 감소하여 흡수제의 반응성이 감소하였고, 둘째 흡수제의 반응성 감소로 인해 흡수반응기 하부의 CO₂ 분압이 증가되었다. 즉 흡수반응기 혼합영역의 유속이 증가하여 차압이 400 mmH₂O 이하로 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 4에 흡수반응기 입구의 H₂O/CO₂ 몰 비 증가에 따른 연속 운전 결과를 정리하여 나타내었다. 연속운전 중 CO₂의 농도는 일정하게 유지되었기 때문에 흡수반응기 입구의 H₂O/CO₂ 몰 비 증가는 H₂O의 농도 증가를 나타낸다. Fig. 4에 나타난바와 같이 H₂O 주입

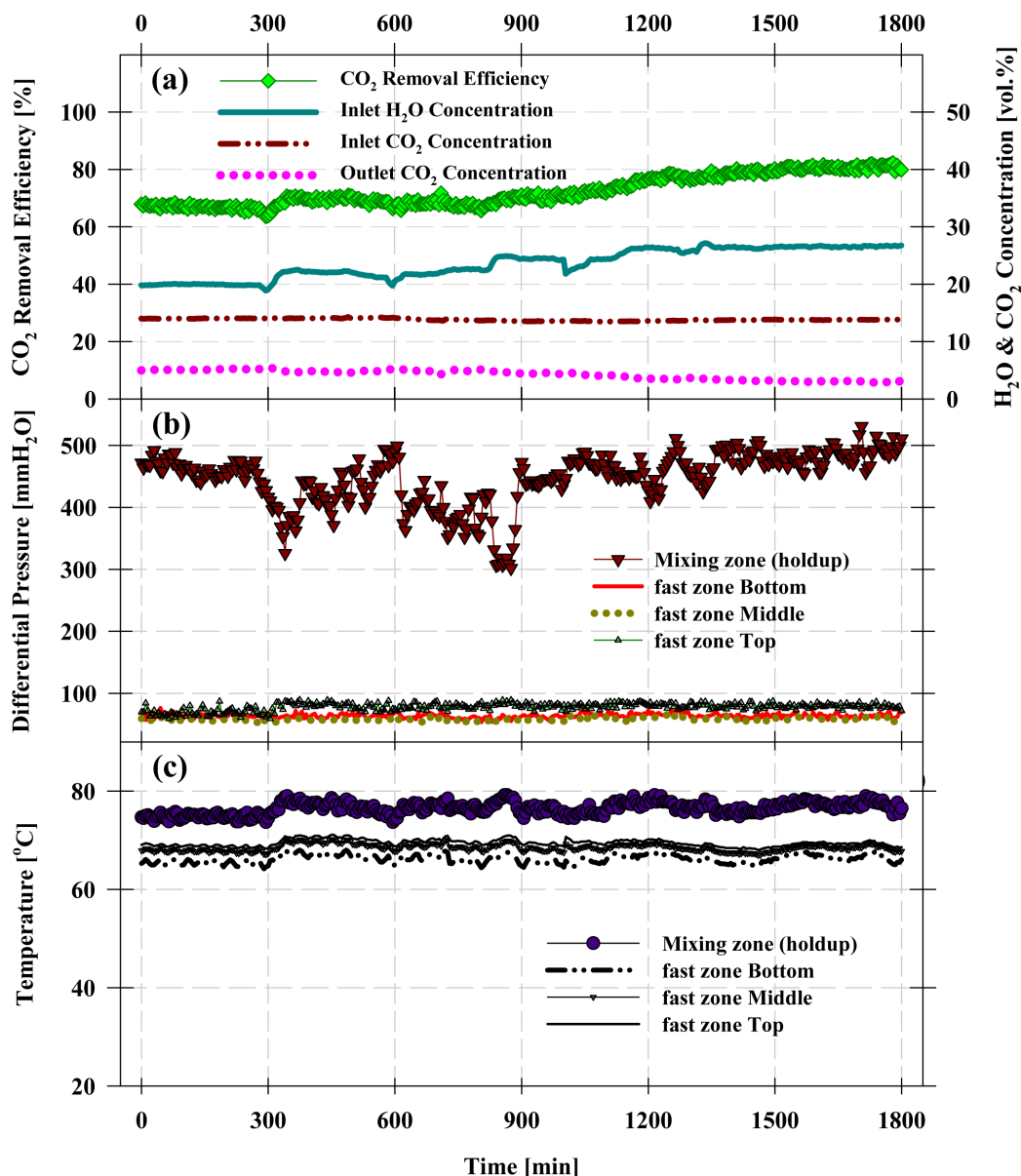


Fig. 3. Continuous experimental results of the bench-scale dry-sorbent CO₂ capture process, (a) CO₂ removal and H₂O, CO₂ concentration, (b) Differential pressure of the carbonator, (c) Temperature of the carbonator.

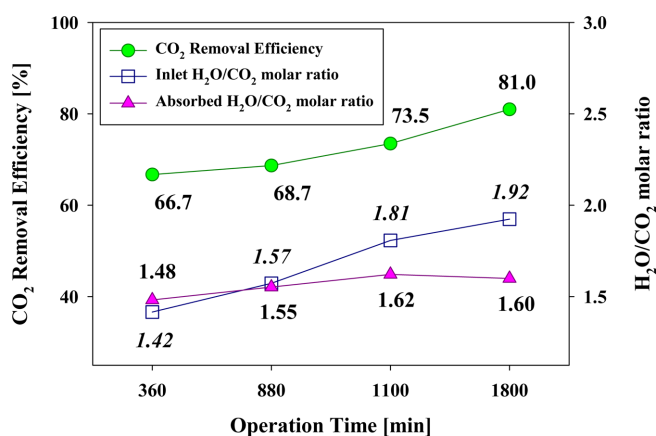


Fig. 4. The effect of H₂O on CO₂ removal efficiency in the continuous experiment.

량이 증가하여도 흡수제가 흡수한 H₂O/CO₂ 몰 비는 일정한 값에서 유지되는 것을 알 수 있다. 하지만, 입구의 H₂O/CO₂ 몰 비가 증가하면서 CO₂ 제거효율은 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3-3. TGA를 이용한 반응 후 흡수제의 성능특성

Fig. 5는 반응 전과 후의 흡수제에 대한 TGA 측정 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 실험은 연속공정에서 재생온도와 일치하는 온도범위(200 °C)까지의 무게감량을 측정하였으며, 50, 150, 200 °C의 온도 범위로 승온하면서 나타나는 반응 후 흡수제의 질량 감소 특성을 확인하였다. Fig. 5(a)에는 반응 전 흡수제와 재생 후의 흡수제에 대한 TGA 측정 결과를 비교하였고, Fig. 5(b)에는 흡수 후의 흡수제에 대한 TGA 측정 결과를 나타내었다.

Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 반응 전 흡수제는 200 °C까지 완만한

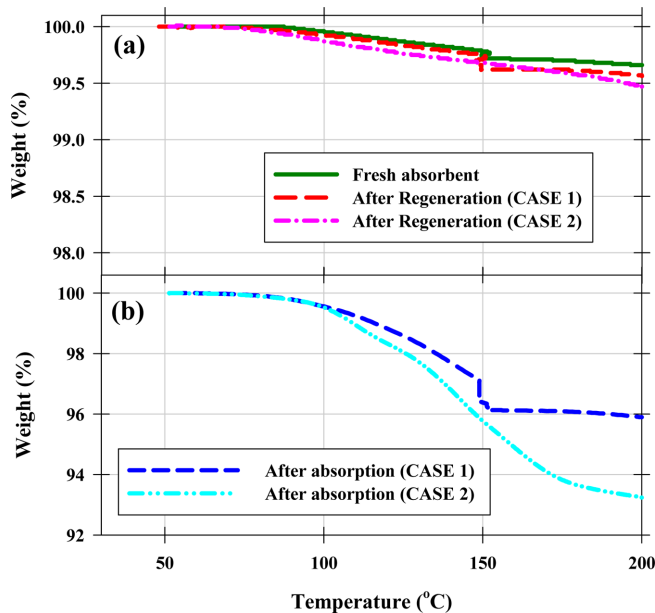


Fig. 5. TGA results of the sorbent samples after reaction.

Table 4. The data for calculating dynamic sorption capacity using TGA results

Item	CASE 1	CASE 2
Absorbed H ₂ O/CO ₂ molar ratio	1.79	1.62
Weight loss of the sorbents after absorption (wt%)	4.11	6.76
Weight loss of the sorbents after regeneration (wt%)	0.44	0.53

무게 감소를 보였으며, 90 °C에서 150 °C 사이의 온도 구간에서 가장 큰 무게 감소를 나타낸 것은 흡수제에 물리 흡착되어 있던 물의 탈착에 의한 것으로 판단된다. 재생 후의 흡수제는 200 °C까지 1 wt% 미만의 무게 감소를 보였으며, CASE 1과 CASE 2에서 비슷한 무게 감소를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 반응 전과 재생 후의 흡수제에 대한 무게 감소를 비교해보면 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 이를 통해 연속운전 중 재생반응기에서 흡수제의 재생이 잘 이루어진 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)에서 흡수 후의 흡수제는 CASE 1보다 CASE 2에서 더 큰 무게 감량을 나타내었다. 이는 CASE 2에서 흡수제의 CO₂ 흡수량이 더 많다는 것을 의미한다.

TGA 측정 결과의 무게 감량을 이용하여 흡수제의 동적흡수능을 산출하였다. Table 4에 정리한 것처럼, 각 실험에서 흡수제에 흡수된 H₂O/CO₂ 몰 비를 고려하고 흡수제의 전체 무게 감량에서 H₂O량을 제외한 CO₂량만을 이용하여 흡수제의 동적흡수능을 계산하였다. 이에 따라 CASE 1과 CASE 2에서 흡수제의 동적흡수능은 각각 2.51 wt%와 4.89 wt%로 산출되었다. 이는 Table 3에서 나타낸 결과의 동적흡수능과 유사한 값을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 흡수반응기 내부의 열교환기 구조와 형태에 따른 K-계열 건식 흡수제의 성능특성을 살펴보았다. 건식 CO₂ 포집 성능평가 장치에서 실험을 수행하였으며, 실험 전과 후의 흡수제는 TGA를 이용한 물성분석을 하였다. 실험을 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 동일한 조업조건에서 구조와 형태가 각각 다르게 제작된 두 종류의 열교환기가 적용되었으며, 각 실험에서 흡수제의 CO₂ 제거 효율, 동적흡수능 그리고 TGA 분석 결과를 통하여 흡수제의 성능 특성을 비교하였다.

(2) CO₂ 분석 농도와 고체순환량을 이용하여 흡수제의 CO₂ 제거 효율과 동적흡수능을 계산하였다. CASE 1 실험에서 CO₂ 제거 효율과 동적흡수능은 각각 64.3%, 2.40 wt%, CASE 2 실험에서 CO₂ 제거 효율과 동적흡수능은 각각 81.0%, 4.66 wt%로 산출되었다. 동일한 조업조건에서도 열교환기 구조가 다른 CASE 1과 CASE 2 실험을 통해 흡수제의 CO₂ 제거 효율과 동적흡수능의 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CASE 2 실험에 적용된 열교환기가 흡수제의 유동화 및 반응물질과의 반응성 측면에서 유리한 구조와 형태를 갖는 것으로 판단된다.

(3) B 타입의 열교환기를 이용한 CASE 2 실험에서 1800분 연속 운전동안 흡수반응기 혼합영역의 차압은 1800분 차압은 400~500 mmH₂O, 온도는 75~80 °C로 안정적으로 유지하였다. 또한 H₂O 주입량이 증가할수록 흡수제의 성능이 향상되어 80% 이상의 CO₂ 제거 효율을 나타내었다.

(4) 반응 후 흡수제에 대한 TGA 측정 결과의 무게 감량을 이용하여 흡수제의 동적흡수능을 계산하였다. CASE 1과 CASE 2 실험에서 반응 후 흡수제의 동적흡수능은 각각 2.51 wt%와 4.89 wt%로 산출되었으며, CO₂ 분석 농도로 산출된 동적흡수능과 유사한 값을 나타내었다.

(5) 동일한 조업조건에서 흡수반응기 혼합영역에 삽입되는 열교환기의 구조와 형태에 따라 흡수제의 성능 차이가 있는 것으로 확인하였다. 이는 열교환기의 구조와 형태가 흡수제의 유동화 및 반응성에 연관시켜주는 중요한 인자가 되는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20142010201830).

References

- Carbon Dioxide Reduction & Sequestration R&D Center "Global Warming, Cause and Measures," *Korea Institute Energy Research*(2004).
- Wee, J. H., Kim, J. L., Song, L. S., Song, B. Y. and Choi, K. S., "Reduction of Carbon-Dioxide Emission Applying Carbon Capture and Storage (CCS) Technology to Power Generation and Industry Sectors in Korea," *Korean Society of Environmental Engineers*, 961-972(2008).
- Jeon, E. C. and Sa, J. H., "Development of CO₂ Emission Factor by Fuel and CO₂ analysis at Sub-bituminous Fired Power Plant," *J. Env. Hlth. Sci.*, **36**(2), 128-135(2010).
- White, C. M., Strazisar, B. R., Granite, E. J., Hoffman, J. S. and Pennline, H. W., "Separation and Capture of CO₂ from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formation-Coalbeds and Deep Saline Aquifers," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 37-41(2013).
- Lee, S. C., Choi, B. Y., Lee, T. J., Ryu, C. K., Ahn, Y. S. and Kim J. C., "CO₂ Absorption and Regeneration of Alkali Metal-

- based Solid Sorbents,” *Catal. Today*, **111**, 385-390(2006).
6. Lee, S. C. and Kim, J. C., “Dry Potassium-Based Sorbents for CO₂ Capture,” *Catal. Surv. Asia*, **11**, 171-185(2007).
 7. Lee, S. C., Chae, H. J., Lee, S. J., Choi, B. Y., Yi, C.-K., Lee, J. B., Ryu, C. K. and Kim, J. C., “Development of Regenerable MgO-Based Sorbent Promoted with K₂CO₃ for CO₂ Capture at Low Temperatures,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2736-2741(2008).
 8. Lee, S. C., Chae, H. J., Lee, S. J., Park, Y. H., C. K. Ryu, C. K. and Yi, C.-K., “Novel Regenerable Potassium-based Dry Sorbents for CO₂ Capture at Low Temperatures,” *J. Mol. Catal. B*, **56**, 179-184(2009).
 9. Lee, S. C., Chae, H. J., Choi, B. Y., Jung, S. Y., Ryu, C. Y., Park, J. J., Baek, J.-I. and Ryu, C. K., “The Effect of Relative Humidity on CO₂ Capture Capacity of Potassium-based Sorbents,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 480-486(2011).
 10. Lee, J. B., Ryu, C. K., Baek, J.-I., Lee, J. H., Eom, T. H. and Kim, S. H., “Sodium-Based Dry Regenerable Sorbent for Carbon Dioxide Capture from Power Plant Flue Gas,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(13), 4465-4472(2008).
 11. 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 CO₂ Removal Process,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 294-298(2005).
 12. Yi, C.-K., Jo, S.-H., Seo, Y., Moon, K. H. and Yoo, J. S., “CO₂ Capture Characteristics of Dry Sorbents in a Fast Fluidized Reactor,” *Syud. Surf. Sci. Catal.*, **159**, 501-504(2006).
 13. Yi, C.-K., Jo, S.-H., Seo, Y., Lee, J. B. and Ryu, C. K., “Continuous Operation of the Potassium-based Dry Sorbent CO₂ Capture Process with Two Fluidized-bed Reactors,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **1**(1), 31-36(2007).
 14. Yi, C.-K., Jo, S.-H. and Seo, Y., “The Effect of Voidage on the CO₂ Sorption Capacity of K-Based Sorbent in a Dual Circulating Fluidized Bed Process,” *J. Chem. Eng. Jap.*, **41**(7), 691-694(2008).
 15. Yi, C.-K., “Advances of Carbon Capture Technology,” *Korean Industrial Chemistry News*, **12**(1), 30-42(2009).
 16. Yi, C.-K., “Advances of Post-combustion Carbon Capture Technology by Dry Sorbent,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(2), 140-146(2010).
 17. Kim, K.-C., Kim, K. Y., Park, Y. C., Jo, S.-H., Ryu, H. J. and Yi, C. K., “Study of Hydrodynamics and Reaction Characteristics of K-based Solid Sorbents for CO₂ Capture in a Continuous System Composed of Two Bubbling Fluidized-bed Reactors,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(4), 499-505(2010).
 18. Kim, K.-C., Park, Y. C., Jo, S.-H. and Yi, C. K., “The Effect of CO₂ or Steam Partial Pressure in the Regeneration of Solid Sorbents on the CO₂ Capture Efficiency in The Two-interconnected Bubbling Fluidized-beds System,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(10), 1986-1989(2011).
 19. Park, Y. C., Jo, S.-H., Park, K. W., Park, Y. S. and Yi, C.-K., “Effect of Bed Height on the Carbon Dioxide Capture by Carbonation/Regeneration Cyclic Operations Using Dry Potassium-based Sorbents,” *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(3), 874-878(2009).
 20. 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*, **1**, 1235-1239(2009).
 21. Park, Y. C., Jo, S.-H., Ryu, C. K. and Yi, C.-K., “Demonstration of Pilot Scale Carbon Dioxide Capture System Using Dry Regenerable Sorbents to the Real Coal-Fired Power Plant in Korea,” *Energy Procedia*, **4**, 1508-1512(2011).
 22. Kim, K., Yang, S., Lee, J. B., Eom, T. H., Ryu, C. K., Jo, S.-H., Park, Y. C. and Yi, C.-K., “Analysis of K₂CO₃/Al₂O₃ Sorbent Tested with Coal-fired Power Plant Flue Gas: Effect of SO_x,” *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **9**, 347-354(2012).
 23. Kim, K., Yang, S., Lee, J. B., Eom, T. H., Ryu, C. K., Lee, H.-J., Bae, T.-S., Lee, Y.-B. and Lee, S.-J., “A Long-term Test of a New CO₂ Sorbent (KEP-CO2P2) in a 0.5 MW_e CO₂ Capture Test Bed,” *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(4), 677-684(2015).
 24. Park, Y. C., Jo, S.-H., Lee, D. H., Yi, C.-K., Ryu, C. K., Kim, K. S., You, C. H. and Park, K. S., “The Status of the Development Project for the 10 MWe-Scale Dry-Sorbent Carbon Dioxide Capture System to the real Coal-Fired Power Plant in Korea,” *Energy Procedia*, **37**, 122-6(2013).
 25. Park, Y. C., Jo, S.-H., Bae, D. H., Min, B. M., Ryu, C. K. and Yi, C.-K., “Development Status of the CO₂ Capture Process with dual Fluidized-beds for Post-combustion CCS Technology in Korea,” *Proceedings of the 13th International Conference on Clean Energy*, **1**, 2730-2732(2014).
 26. Park, Y. C., Jo, S.-H., Kyung, D.-H., Kim, J.-Y., Yi, C.-K., Ryu, C. K. and Shin, M. S., “Test Operation Results of the 10 MWe-scale Dry-sorbent CO₂ Capture Process Integrated with a Real Coal-fired Power Plant in Korea,” *Energy Procedia*, **63**, 2261-2265(2014).
 27. Park, Y. C., Jo, S.-H., Lee S.-Y., Moon, J.-H., C.-K., Ryu, Lee, J. B. and Yi, C.-K., “Performance Analysis of K-based KEP-CO2P1 Solid Sorbents in a Bench-scale Continuous Dry-sorbent CO₂ Capture Process,” *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(1), 73-79(2016).