Korean Chem. Eng. Res., 65(1), 105184 (2027)
https://doi.org/10.9713/kcer.2027.65.1.105184
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

시멘트 킬른 탄소 배출 저감을 위한 칼슘 루핑 공정의 설계 및 분석

박예찬* · 이시훈*,**,†

*전북대학교 기후환경에너지융합학과
54896 전북특별자치도 전주시 덕진구 백제대로 567
**전북대학교 자원에너지공학과
54896 전북특별자치도 전주시 덕진구 백제대로 567
(2026년 9월 16일 접수, 2026년 10월 30일 수정본 접수, 2026년 11월 1일 채택)

Design Requirements and Analysis of a Calcium Looping Reactor for the Decarbonization of Cement Kiln Processes

Ye Chan Park* and See Hoon Lee*,,†**

**Department of Climate, Environment and Energy, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk State, 54896, Korea*
***Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk State, 54896, Korea*
(Received 16 September 2026; Received in revised from 30 October 2026; Accepted 1 November 2026)

요 약

시멘트 클링커 소성공정 후단에 적용되는 칼슘 루핑(Calcium looping, CaL) 공정을 대상으로, Ca계 흡착제의 장기 반응특성을 반영하여 목표 CO_2 포집률 달성을 위한 CaO 순환량과 신규 흡착제 보충량을 정량화하고 운전조건 변화에 따른 설계 요구량을 평가하였다. 석회석, 달걀껍질 및 조개껍질의 반복 탄산화 자료로부터 평균 탄산화 전환율을 도출하여 탄산화 반응모델에 적용하였다. 평균 전환율은 각각 0.368, 0.096 및 0.118이었으며, 90% CO_2 포집 기준에서 요구 CaO 순환량은 각각 113.24, 850.72 및 532.79 kg/s, 각 흡착제의 $CaCO_3$ 질량분율을 고려한 실제 신규 원료 기준 보충량은 2.13, 15.98 및 9.91 kg/s로 계산되었다. 탄산화기 고체 재고량을 63.5–118.7 t로 변화시킨 결과, 재고량 감소에 따라 활성 고체 분율과 CaO 순환 요구량이 증가하였다. 배가스 유량이 최대 4.382 kmol/s로 증가할 경우 고정설계 CO_2 포집률은 세 흡착제에서 각각 77.8, 84.8 및 83.2%까지 감소하였다. 또한 유입 CO_2 농도 10 mol%에서는 평형 최대 포집률이 88.0%로 제한되어 90% 목표 달성이 불가능함을 확인하였다. 따라서 시멘트-칼슘 루핑 통합공정 설계에는 흡착제의 장기 반응성과 고체 재고량 및 배가스 운전조건을 종합적으로 고려해야 한다.

Abstract – A tail-end calcium looping (CaL) process applied downstream of a cement clinker production process was investigated to quantify the CaO circulation rate and fresh sorbent make-up required to achieve the target CO_2 capture efficiency, while accounting for the long-term reactivity of Ca-based sorbents, and to evaluate the design requirements under varying operating conditions. Steady-state average carbonation conversions were estimated using cyclic carbonation data for limestone, eggshell, and seashell and incorporated into a carbonator reaction model. The average conversions were 0.368, 0.096, and 0.118, respectively. At 90% CO_2 capture, the required CaO circulation rates were 113.24, 850.72, and 532.79 kg/s, while the fresh sorbent make-up rates, calculated on an actual raw-material mass basis by accounting for the $CaCO_3$ mass fraction of each sorbent, were 2.13, 15.98, and 9.91 kg/s, respectively. When the carbonator solids inventory was varied from 63.5 to 118.7 t, decreasing the solids inventory increased both the active solids fraction and the required CaO circulation rate. At the maximum flue-gas flow rate of 4.382 kmol/s, the fixed-design CO_2 capture efficiencies decreased to 77.8, 84.8, and 83.2% for limestone, eggshell, and seashell, respectively. At an inlet CO_2 concentration of 10 mol%, the equilibrium maximum capture efficiency was limited to 88.0%, making the 90% target unattainable. Therefore, the long-term sorbent reactivity, carbonator solids inventory, and flue-gas operating conditions should be considered together in the design of cement-CaL systems.

Key words: Cement production, Calcium looping, CO_2 capture, CaO circulation, Ca-based sorbents

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: donald@jbnu.ac.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

시멘트 산업은 철강 및 석유화학 산업과 함께 대표적인 탄소집약적 산업으로, 전 세계 산업 부문 이산화탄소(CO_2) 배출에서 상당한 비중을 차지한다[1,2]. 시멘트 생산 과정에서 발생하는 CO_2는 연료 연소에 의한 직접 배출과 원료의 화학적 전환에서 기인하는 공정배출로 구성된다[3]. 특히 클링커 생산 과정에서 석회석의 주성분인 $CaCO_3$가 CaO와 CO_2로 분해되는 탈탄산 반응은 포틀랜드 시멘트 제조에 필수적이므로, 에너지 효율 향상이나 연료 전환만으로 제거하기 어렵다[1]. 따라서 시멘트 산업의 탄소중립을 위해서는 연료 및 에너지 측면의 개선과 함께 원료 기원 CO_2를 직접 분리·포집할 수 있는 기술이 필요하다[4].

이러한 배출 특성을 고려하여 시멘트 산업에서는 바이오매스 및 폐기물 기반 대체연료 사용, 공정 에너지 효율 향상, 폐열 회수, 혼합재 사용 확대를 통한 클링커 비율 저감, 탄소 포집·활용·저장 등 다양한 탈탄소화 기술이 검토되고 있다[1, 5-7]. 이 가운데 바이오매스 기반 연료 전환은 연료 연소에 따른 화석기원 CO_2 배출 저감에 기여할 수 있으나[8-10], 원료 탈탄산 과정에서 발생하는 공정배출을 직접 저감하는 데에는 한계가 있다[11]. 이에 따라 시멘트 공정의 배가스에서 CO_2를 직접 분리할 수 있는 포집기술의 도입이 요구되며, Ca계 물질을 순환매체로 이용하는 고온 CO_2 포집기술인 칼슘 루핑(Calcium looping, CaL) 공정이 유망한 대안으로 주목받고 있다[12-14].

칼슘 루핑 공정은 CaO와 CO_2의 가역적인 탄산화-소성 반응을 이용하는 고온 CO_2 포집 기술로, 주요 반응은 다음과 같다[15,16].

$$\text{Carbonation}: CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$$

$$\text{Calcination}: CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

탄산화기에서 배가스 중 CO_2가 CaO와 반응하여 $CaCO_3$ 형태로 포집되고, 생성된 $CaCO_3$는 소성기에서 재생되어 CaO로 다시 순환된다. 이 과정에서 발생하는 고농도 CO_2는 후속 정제 및 압축공정으로 공급할 수 있다. 특히 칼슘 루핑 공정은 시멘트 원료와 동일한 Ca계 물질을 흡착제로 사용할 수 있고, 반복 사용으로 반응성이 저하된 고체를 시멘트 원료로 활용할 수 있어 시멘트 생산공정과의 물질적 연계성이 높다는 장점이 있다[17,18]. 이러한 특성을 바탕으로 다양한 시멘트-칼슘 루핑 통합 공정구성이 제안되어 왔으며, 기존 클링커 생산공정에서 발생하는 배가스를 후단에 설치된 별도의 탄산화기로 처리하는 방식이 주요 공정 구성 중 하나로 검토되고 있다[17,19].

칼슘 루핑 공정을 실제 시멘트 생산규모에 적용하기 위해서는 목표 CO_2 포집률뿐만 아니라 이를 달성하기 위한 CaO 순환량, 탄산화기 고체 재고량 및 신규 흡착제 보충량을 함께 고려해야 한다[20-23]. 특히 CaO 순환량은 탄산화기와 소성기 사이의 고체 순환 부하를 나타내는 주요 설계변수로서, CO_2 처리용량 및 고체 순환계 설계와 직접적으로 연계된다[24]. 또한 실제 시멘트 공정에서는 생산 부하 등에 따라 배가스 유량과 CO_2 농도가 변할 수 있으므로, 단일 기준조건에서의 포집성능만으로 공정의 설계 적정성을 평가하기에는 한계가 있으며 운전조건 변화에 따른 포집성능과 고체 순환 요구량을 함께 검토할 필요가 있다[25].

한편 Ca계 흡착제는 반복적인 탄산화-소성 반응을 거치면서 소결 및 공극구조 변화 등에 의해 탄산화 반응성이 점차 감소한다[26,27]. 연속 칼슘 루핑 공정에서는 서로 다른 순환 이력을 갖는 입자가 동시에 존재하므로 특정 cycle의 탄산화 전환율이나 초기 반응성만으로 정상상태에서 순환하는 흡착제의 성능을 대표하기 어렵다[28]. 따라서 반복 순환에 따른 장기 반응성을 고려하여 흡착제의 유효 탄산화 성능을 평가할 필요가 있으며, 이러한 반응성 차이는 목표 CO_2 포집률을 유지하기 위한 CaO 순환 요구량과 신규 흡착제 공급량에 영향을 미칠 수 있다[29,30].

석회석은 경제성과 공급 용이성으로 인해 칼슘 루핑 공정에서 대표적인 Ca계 흡착제로 이용되어 왔다[12,30]. 최근에는 천연자원 소비를 줄이고 폐기물 자원화를 위해 $CaCO_3$를 주성분으로 하는 달걀껍질 및 조개껍질 등의 폐기물을 Ca계 흡착제 원료로 활용하는 방안도 검토되고 있다[31-34]. 그러나 흡착제의 원료 조성과 반복 탄산화 특성은 종류에 따라 상이하므로[32,33], 실제 공정 적용성을 평가하기 위해서는 $CaCO_3$ 함량이나 초기 탄산화 성능뿐만 아니라 장기간 순환 후 유지되는 반응성과 이에 따른 공정 설계 요구량을 함께 고려해야 한다.

기존 연구에서는 칼슘 루핑 공정의 탄산화 반응모델, 흡착제의 반복 비활성화 특성, CO_2 포집성능, 공정모사 및 기술경제성 등이 폭넓게 연구되어 왔으며[4,12], 폐기물 유래 Ca계 흡착제에 대해서도 원료 조성 및 반복 탄산화-소성 특성에 따른 반응성 변화가 보고되어 왔다[31-33]. 또한 칼슘 루핑 공정에서 신규 흡착제 보충 유량의 최적화와 순환 이력을 고려한 흡착제의 평균 활성도에 관한 연구[21,28], 시멘트 공정 적용을 위한 탄산화기 모델링 및 CO_2 포집성능에 관한 연구도 수행되었다[22,35]. 그러나 기존 연구들은 흡착제의 반응특성이나 개별 공정의 포집성능 및 운전특성을 중심으로 분석하였으며, 서로 다른 Ca계 흡착제의 장기 탄산화 특성을 동일한 시멘트 생산규모의 칼슘 루핑 공정에 적용하여 흡착제별 CaO 순환량과 신규 흡착제 보충량을 비교하고, 운전조건 변화에 따른 설계 요구량과 목표 포집률 달성 가능성을 종합적으로 평가한 연구는 상대적으로 제한적이다.

따라서 본 연구에서는 시멘트 클링커 소성공정 후단에 적용될 수 있는 칼슘 루핑 시스템을 대상으로, Ca계 흡착제의 장기 탄산화 반응성과 운전조건 변화가 CO_2 포집성능 및 고체 순환 설계 요구량에 미치는 영향을 정량적으로 분석하였다. 석회석, 달걀껍질 및 조개껍질의 반복 탄산화-소성 자료를 바탕으로 평균 탄산화 전환율을 구하여, 이를 탄산화 반응모델에 적용함으로써 흡착제별 CaO 순환량과 신규 흡착제 보충량을 도출하였다. 또한 탄산화기 고체 재고량의 영향과 배가스 유량 및 유입 CO_2 농도 변화에 따른 고정설계 포집성능 및 목표설계 요구량을 평가하였다. 나아가 두 운전변수가 동시에 변화하는 복합 운전조건에서 목표 포집률 달성 가능영역과 요구 CaO 순환량을 분석함으로써, 시멘트-칼슘 루핑 통합공정의 흡착제 선정 및 고체 순환계 초기설계를 위한 정량적 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 연구 방법

2-1. 대상 공정 및 기준조건 설정

본 연구에서는 기존 시멘트 클링커 생산공정의 후단에서 배가스를 별도의 칼슘 루핑 공정으로 처리하는 방법을 제안하였으며 관련된 공정 흐름과 주요 물질 흐름을 Fig. 1에 나타내었다.

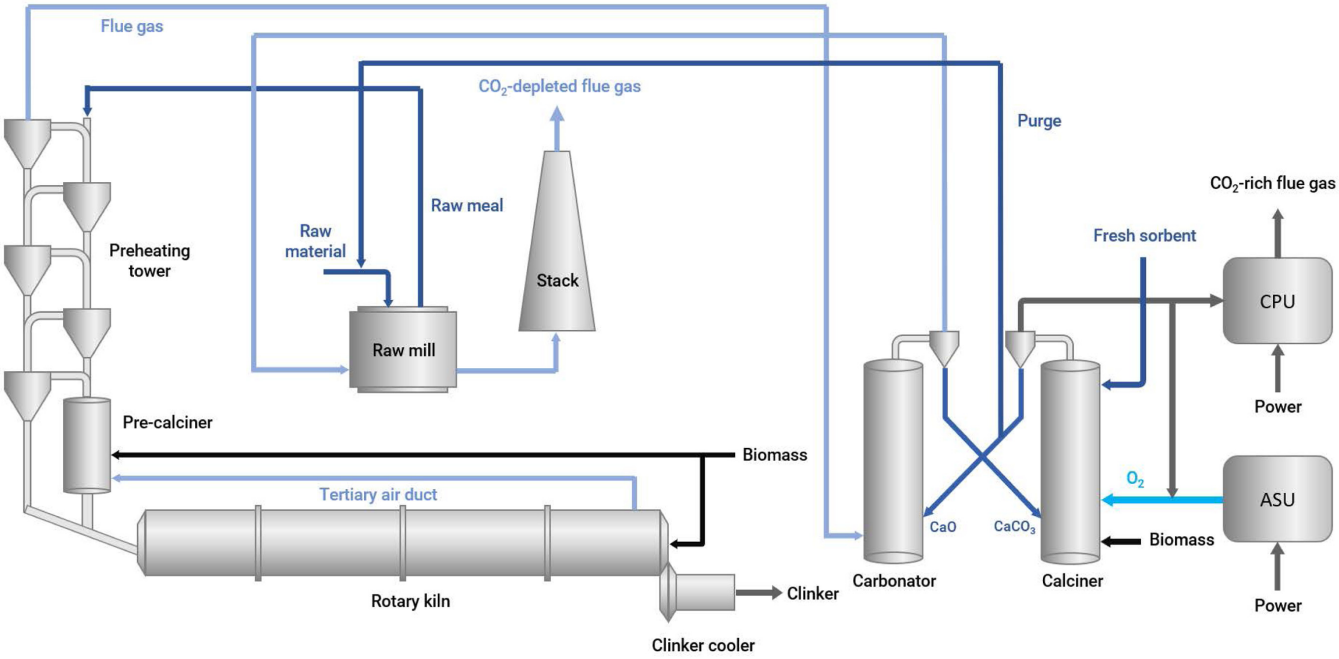

Fig. 1. Schematic of the tail-end cement-CaL process and major material flows considered in this study.

기존 시멘트 공정은 원료 예열기, 프리칼시너, 회전로 및 클링커 냉각기로 구성되는 건식 클링커 생산공정으로 설정하였으며, 발생한 CO_2 함유 배가스는 후단의 탄산화기로 유입되는 것으로 고려하였다[17,19]. 분석 대상에는 시멘트 소성공정에서 탄산화기로 유입되는 배가스, 탄산화기와 소성기 사이의 Ca계 고체 순환, 순환고체의 purge 및 신규 흡착제 공급을 포함하였다. 공정 계산은 정상상태 조건에서 수행하였으며, CO_2 포집성능과 CaO 순환량 및 신규 흡착제 보충량 산정에 초점을 두었다. 시멘트 소성공정과 칼슘 루핑 공정 소성기 사이의 상세 열통합, 산소공급설비, CO_2 정제·압축공정 및 각 장치의 동적 거동은 계산범위에서 제외하였다.

시멘트 공정규모는 기존 문헌에서 제시된 연간 클링커 생산량 1.0×10^6 ton/y와 총 CO_2 발생량 850×10^3 ton/y를 바탕으로 설정하였다. 연료전환에 따른 CO_2 부하 변화를 반영하기 위해 원료 탈탄산에 의해 발생하는 CO_2는 일정하게 유지하고, 시멘트 소성공정의 연료를 기존 석탄에서 목질 바이오매스로 전환하는 조건을 적용하였다. 클링커 생산공정의 비열수요는 4.0 GJ/ton-clinker로 설정하였으며, 석탄과 목질 바이오매스의 저위발열량은 각각 25.6 및 18.6 MJ/kg, 탄소함량은 각각 71.7 및 47.0 wt.%를 적용하였다[36,37].

동일한 열량을 공급하는 조건에서 연료 소비량과 탄소함량을 기준으로 CO_2 발생량을 산정한 결과, 기존 석탄 연소에 따른 CO_2 발생량은 410.8×10^3 ton/y로 계산되었다. 이에 따라 기존 총 CO_2 발생량에서 석탄 연소 기여분을 제외하여 원료 탈탄산에 따른 CO_2 발생량을 439.2×10^3 ton/y로 산정하였다. 목질 바이오매스 연소에 따른 CO_2 발생량은 370.6×10^3 ton/y로 계산되었으며, 이를 원료 탈탄산에 따른 CO_2 발생량과 합산하여 연료전환 후 총 CO_2 부하를 809.8×10^3 ton/y로 산정하였다. 따라서 본 연구에서는 810×10^3 ton/y를 탄산화기 유입 CO_2 부하의 기준값으로 적용하였다. 여기서 탄산화기로 유입되는 실제 CO_2 처리부하를 산정하기 위해 바이오매스 연소에서 발생하는 CO_2도 총 CO_2 부하에 포함하였다. 연료별 소비량 및 CO_2 발생량의 상세 산정 과정은 Supplementary Table S1 및 S2에 제시하였다.

탄산화기로 유입되는 CO_2 몰유량 F_{CO2}는 연간 CO_2 부하와 연간 운전시간을 이용하여 식 (1)과 같이 산정하였다.

$$F_{CO_2} = \frac{M_{CO_2,annual}\times10^3}{PM_{CO_2}\cdot t_{op}\times3600} \tag{1}$$

여기서 $M_{CO2,annual}$은 연간 CO_2 부하, PM_{CO2}는 CO_2의 몰질량, t_{op}는 연간 운전시간이다.

탄산화기 유입 총 배가스 몰유량 F_{gas}는 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$F_{gas} = \frac{F_{CO_2}}{f_0} \tag{2}$$

여기서 f_0는 탄산화기 유입 배가스의 CO_2 몰분율이다. 산정된 배가스 유량과 CO_2 농도는 이후 기준설계 및 운전조건 변화 분석의 기준조건으로 적용하였다.

탄산화기의 운전조건과 purge ratio는 기존 칼슘 루핑 공정 연구에서 제시된 조건을 참고하여 설정하였으며, 본 연구에서 적용한 기준 공정규모와 주요 운전조건은 Table 1에 정리하였다[17,35,37].

2-2. Ca계 흡착제 및 반복 탄산화 특성

본 연구에서는 문헌에 제시된 Ca계 흡착제의 반복 탄산화-소성 실험자료를 이용하여 흡착제별 반응성을 평가하였다[33]. 또한 신규 흡착제 보충량 산정 시 원료 조성의 차이를 반영하기 위해 각 흡착제의 $CaCO_3$ 질량분율을 적용하였다. 분석에 사용한 흡착제, 반복 탄산화 실험범위 및 $CaCO_3$ 함량은 Table 2에 정리하였다.

흡착제의 반복 순환에 따른 탄산화 전환율 감소는 식 (3)의 비활성화 상관식으로 나타내었다[20,27].

$$X_N = \frac{1}{\frac{1}{(1-X_r)}+Nk} + X_r \tag{3}$$

Table 1. Baseline process scale and operating conditions for the cement-CaL process

Category	Parameter	Value	Unit
Process basis	Annual clinker production	1.0×10^6	ton/y
	Annual operating time	7,000	h/y
	Cement-kiln fuel	Biomass (Wood pellet)	-
Carbonator inlet CO_2 load	Annual CO_2 load	810×10^3	ton/y
	CO_2 molar flow rate, F_{CO2}	0.730	kmol/s
Inlet flue-gas conditions	Total flue-gas molar flow rate, F_{gas}	3.652	kmol/s
	Inlet CO_2 mole fraction, f_0	0.20	-
Carbonator operating conditions	Temperature, T	650	℃
	Pressure, P	1	bar
	Target CO_2 capture efficiency, E_{carb}	0.90	–
Solids management	Purge ratio, r_p	0.01	–

Table 2. Ca-based sorbents and experimental data used in this study

Sorbent	Experimental cycles	$CaCO_3$ mass fraction, ω_{CaCO_3}
Limestone	1–10	0.95
Eggshell	1–10	0.95
Seashell	1–10	0.96

여기서 X_N은 N번째 cycle의 탄산화 전환율, X_r은 반복 반응 이후 수렴하는 잔류 전환율, k는 cycle 증가에 따른 흡착제의 비활성화 정도를 나타내는 상수이다. 각 흡착제의 X_r과 k는 문헌의 실험자료에 대해 비선형 회귀분석을 수행하고, 계산값과 실험값 사이의 잔차제곱합이 최소가 되는 조건을 찾아 설계에 이용하였다[20,27].

2-3. 흡착제 비활성화 및 정상상태 평균 탄산화 전환율

2-3-1. 순환 흡착제의 cycle 분포

연속 칼슘 루핑 공정의 정상상태에서는 서로 다른 순환 이력을 갖는 흡착제가 공정 내에 함께 존재하므로, 흡착제의 평균 반응성을 산정하기 위해 cycle별 입자 분포를 고려하였다. 문헌의 입자 cycle 분포 모델을 적용하여 N번째 cycle을 경험한 흡착제의 분율 r_N을 식 (4)와 같이 계산하였다[20,28].

$$r_N = \frac{F_0 F_R^{N-1}}{(F_0 + F_R)^N} \tag{4}$$

여기서 F_0는 신규 흡착제로 보충되는 Ca 기준 몰유량, F_R은 탄산화기와 소성기 사이를 순환하는 CaO 기준 몰유량이다. 정상상태에서는 purge로 배출되는 Ca계 고체와 동일한 양의 Ca가 신규 흡착제로 보충된다고 가정하였다. 이에 따라 purge ratio r_p는 식 (5)와 같이 정의하였다[28,37].

$$\frac{F_0}{F_R} = r_p \tag{5}$$

2-3-2. 정상상태 평균 탄산화 전환율

정상상태 평균 탄산화 전환율 X_{ave}는 cycle별 탄산화 전환율 X_N과 해당 cycle의 흡착제 분율 r_N을 가중하여 식 (6)과 같이 산정하였다[20,28].

$$X_{ave} = \sum_{N=1}^{N_{max}} r_N X_N \tag{6}$$

여기서 N_{max}는 평균 탄산화 전환율 산정을 위해 고려한 최대 cycle 수이다. 본 연구에서는 N_{max}를 500으로 설정하여 cycle 분포의 누적 분율이 0.99 이상이 되도록 하였다. 이는 연속 칼슘 루핑 공정에서 서로 다른 순환 이력을 갖는 입자가 공존하므로, 정상상태 평균 탄산화 전환율 산정 시 입자의 cycle 분포를 충분히 반영하기 위한 것이다. 본 연구에서 활용한 반복 탄산화 실험자료 범위를 초과하는 N>10 구간의 X_N은 식 (3)의 비활성화 상관식을 이용하여 외삽하였다. 해당 상관식은 천연 석회석을 대상으로 최대 500회의 반복 탄산화–소성 실험을 통해 관찰된 장기 전환율 감소와 잔류 전환율의 수렴 거동을 바탕으로 제안되었다[27]. 또한 기존 탄산화기 모델에서는 이 상관식과 순환횟수별 입자 분포를 결합하여 정상상태 평균 탄산화 전환율을 산정한 바 있다[20]. 따라서 본 연구에서 적용한 500 cycle은 개별 입자의 장기 전환율을 공정 전체에 직접 적용하기 위한 조건이 아니라, cycle별 전환율과 입자 분포를 가중하여 정상상태 평균 탄산화 전환율을 산정하기 위한 계산 범위이다. 이를 통해 산정한 X_{ave}는 cycle 분포와 반복 비활성화를 함께 반영한 정상상태 평균 탄산화 전환율로 사용하였다[20,27,33]. 다만 이러한 접근은 1–10 cycle의 실험자료로부터 도출한 비활성화 상관식이 장기 순환조건에서도 유효하다는 가정에 기반하므로, 실험범위를 초과하는 구간에서는 실제 탄산화 전환율과 예측값 사이에 차이가 발생할 수 있다.

2-4. 탄산화기 반응모델 및 CaO 순환량

2-4-1. 흡착제 반응성 및 탄산화 평형조건

탄산화기 반응모델에서는 X_{ave}를 유효 표면적 밀도 S_{ave}로 환산하였으며, 식 (7)과 같이 계산하였다[20].

$$S_{ave} = \frac{X_{ave}\left(\frac{\rho_{CaO}}{PM_{CaO}}\right)}{e_{max}\left(\frac{\rho_{CaCO_3}}{PM_{CaCO_3}}\right)} \tag{7}$$

여기서 ρ_{CaO}와 ρ_{CaCO3}는 각각 CaO와 $CaCO_3$의 밀도, PM_{CaO}와 PM_{CaCO3}는 각각의 몰질량이며, e_{max}는 CaO 표면에 형성되는 $CaCO_3$ 생성층의 최대 두께를 나타낸다. 탄산화기 반응모델에 적용한 주요 물성 및 반응 매개변수는 Table 3에 정리하였다.

탄산화 반응의 열역학적 제한을 반영하기 위해 탄산화기 운전조건에서의 평형 CO_2 몰분율 f_e를 식 (8)과 같이 계산하였다[20,38].

Table 3. Physical properties and reaction parameters used in the carbonator model

Parameter	Value	Unit
CaO density, ρ_{CaO}	3300	kg/m^3
$CaCO_3$ density, ρ_{CaCO_3}	2710	kg/m^3
CaO molar mass, PM_{CaO}	56.08	kg/kmol
$CaCO_3$ molar mass, PM_{CaCO3}	100.09	kg/kmol
Maximum product-layer thickness, e_{max}	5.0×10^{-8}	m
Carbonation rate constant, k_s	4.0×10^{-7}	m^4/(kmol·s)
Gas-phase molar density, $\rho_{M,g}$	0.013	kmol/m^3

$$f_e = \frac{1.01325\times10^{\left(7.079-\frac{8308}{T}\right)}}{P_{total}} \tag{8}$$

여기서 T는 절대온도이며, P_{total}은 총압력이다. 이를 유입 CO_2 몰분율 f_0와 연계하여 열역학적으로 달성 가능한 최대 CO_2 포집률 $E_{eq,max}$를 식 (9)와 같이 산정하였다[29].

$$E_{eq,max} = 1 - \frac{f_e}{f_0} \tag{9}$$

산정된 $E_{eq,max}$는 각 운전조건에서 설정된 CO_2 포집률의 열역학적 달성 가능 여부를 판단하는 기준으로 사용하였다.

2-4-2. 탄산화기 물질수지 및 CaO 순환량 산정

탄산화기 내 CaO 재고량 중 탄산화 반응에 유효하게 참여하는 활성 고체의 분율을 f_a로 정의하고, 이를 기상과 고체상의 물질수지에 반영하여 CO_2 포집률 E_{carb}를 식 (10)과 같이 계산하였다[20,39].

$$E_{carb} = \frac{F_R}{F_{CO_2}} X_{ave} \frac{f_a}{\ln\left(\frac{1}{1-f_a}\right)} \tag{10}$$

탄산화기는 plug-flow 형태의 기상 흐름을 갖는 것으로 가정하였으며, 기상 내 CO_2 농도 변화를 고려한 정상상태 물질수지는 식 (11)을 적용하였다[20].

$$\frac{F_{CO_2} PM_{CaO}}{W_{CaO} k_s S_{ave} \rho_{M,g} f_a} \left[\frac{-f_0}{(f_0 f_e - f_0)} E_{carb} + \frac{f_0(f_0-1)}{(f_0 f_e - f_0)^2} \ln\left(\frac{(f_0-f_e)+(f_0 f_e - f_0)E_{carb}}{(f_0-f_e)}\right)\right] = z' \tag{11}$$

여기서 W_{CaO}는 탄산화기 내 CaO 재고량, k_s는 탄산화 반응속도상수, $\rho_{M,g}$는 기상 몰밀도, z'는 탄산화기 내 무차원 축방향 위치이다. z'=0과 z'=1은 각각 입구와 출구를 의미한다. 본 연구에서는 출구 기준 CO_2 포집률을 산정하기 위해 z'=1에서 계산하였다[20]. 식 (10)과 식 (11)을 연계하여 주어진 설계조건에서 f_a, E_{carb} 및 F_R을 산정하였다. 산정된 F_R은 흡착제별 순환 요구량 비교를 위해 식 (12)와 같이 CaO 질량유량 $\dot{m}_R$로 환산하였다.

$$m_R = F_R PM_{CaO} \tag{12}$$

2-5. 탄산화기 설계기준 및 신규 흡착제 보충량

2-5-1. 탄산화기 단면적 및 고체 재고량

탄산화기 설계기준은 기준 배가스 처리용량과 문헌에 제시된 순환유동층(CFB) 운전범위를 바탕으로 설정하였다. 탄산화기 운전조건에서의 배가스 체적유량 Q_{gas}는 이상기체식을 적용하여 식 (13)과 같이 계산하였다.

$$Q_{gas} = \frac{F_{gas} RT}{P} \tag{13}$$

탄산화기 단면적은 CFB 탄산화기의 겉보기 기체속도 범위를 기준으로 산정하였다. 문헌에서 제시된 2.5–4.0 m/s의 운전범위를 참고하여 기준 겉보기 기체속도 U_g를 3.0 m/s로 설정하였으며, 탄산화기 단면적 A_{carb}는 식 (14)와 같이 계산하였다[40].

$$A_{carb} = \frac{Q_{gas}}{U_g} \tag{14}$$

탄산화기 내 고체 재고량은 문헌에서 제시된 단위 단면적당 고체 재고량 $W_{s,carb}$ 범위를 기준으로 설정하였다. 해당 범위의 중간값을 기준 설계값으로 적용하여 탄산화기 고체 재고량 W_{rep}을 식 (15)와 같이 산정하였다[41].

$$W_{rep} = (W_{s,carb})_{mid} A_{carb} \tag{15}$$

여기서 $(W_{s,carb})_{mid}$는 문헌에서 제시된 탄산화기 단위 단면적당 고체 재고량 범위의 중간값이며, A_{carb}는 탄산화기 단면적이다. 본 연구에서는 탄산화기 내 고체가 Ca계 고체로 지배적으로 구성된다고 가정하여 W_{rep}를 W_{CaO}에 대응하는 CaO 환산 재고량으로 적용하였다. 이때 W_{rep}는 문헌의 고체 재고량을 바탕으로 설정한 모델의 기준 재고량으로, 실제 탄산화기 내 CaO와 $CaCO_3$의 혼합 조성을 개별적으로 산정하여 환산한 값은 아니다. 따라서 실제 혼합 고체의 탄산화도와 조성에 따른 질량 차이가 재고량 및 CaO 순환 요구량 산정에 영향을 미칠 수 있으며, 이는 본 연구에서 적용한 재고량 가정의 불확실성으로 작용할 수 있다. 탄산화기 단면적 및 고체 재고량 산정에 적용한 설계조건은 Table 4에 정리하였다.

2-5-2. 신규 흡착제 보충량 산정

식 (5)를 통해 산정되는 Ca 기준 보충 몰유량 F_0는 흡착제별 $CaCO_3$ 질량분율을 반영하여 원료 기준 신규 흡착제 보충 질량유량 $\dot{m}_0$로 환산하였으며, 식 (16)과 같이 계산하였다.

Table 4. Design parameters used for carbonator sizing

Parameter	Value	Unit
Flue-gas volumetric flow, Q_{gas}	280.28	m^3/s
Design superficial gas velocity U_g	3.0	m/s
Carbonator cross-sectional area, A_{carb}	93.43	m^2
Design carbonator solids inventory per unit area, $(W_{s,carb})_{mid}$	975	kg/m^2
Carbonator solids inventory, W_{rep}	91.1	t

$$m_0 = \frac{F_0 P M_{CaCO_3}}{\omega_{CaCO_3}} \quad (16)$$

ω_{CaCO3}는 흡착제의 $CaCO_3$ 질량분율이다.

2-6. 기준설계 및 운전조건 변화 분석

기준조건에서는 각 흡착제에 대해 90% CO_2 포집률을 만족하는 f_a를 산정하고, 이에 따른 CaO 순환 질량유량 $\dot{m}_R$과 신규 흡착제 보충 질량유량 $\dot{m}_0$를 계산하였다. 탄산화기 고체 재고량의 영향을 평가하기 위해 문헌에 제시된 단위면적당 고체 재고량 범위를 기준 탄산화기 단면적에 적용하여 63.5–118.7 t의 분석 범위를 설정하였다[41]. 배가스 조건과 목표 CO_2 포집률은 기준조건으로 유지한 상태에서 고체 재고량을 변화시키고, 각 조건에서 f_a, CaO 순환량 및 신규 흡착제 보충량을 산정하였다.

운전조건 변화에 따른 CO_2 포집성능과 설계 요구량을 평가하기 위해 배가스 총유량과 유입 CO_2 농도를 각각 변화시켰다. 각 변수의 영향을 독립적으로 평가하기 위해 한 변수를 변화시킬 때 다른 변수는 기준값으로 유지하였다. 배가스 유량은 2.921, 3.287, 3.652, 4.017 및 4.382 kmol/s로 설정하였으며, 유입 CO_2 농도는 10–30 mol% 범위에서 변화시켰다. 각 운전조건에서는 고정설계 조건과 목표설계 조건을 구분하여 분석하였다. 고정설계 조건에서는 기준 탄산화기 고체 재고량과 흡착제별 기준 CaO 순환량을 유지한 상태에서 달성 가능한 CO_2 포집률을 산정하였다. 목표설계 조건에서는 CO_2 포집률을 90%로 유지하기 위해 필요한 f_a, CaO 순환량 및 신규 흡착제 보충량을 산정하였다.

실제 시멘트 공정에서 배가스 유량과 CO_2 농도가 동시에 변할 수 있는 조건을 고려하기 위해 두 변수를 각각 5개 조건으로 설정하고, 이를 조합한 총 25개 운전조건을 구성하였다. 각 조건에 대해 앞서 정의한 고정설계 및 목표설계 분석을 수행하였으며, 적용한 변수와 범위는 Table 5에 정리하였다.

모든 계산은 정상상태 조건에서 수행하였으며, 식 (10)과 식 (11)의 연계방정식은 수치적 반복계산을 통해 해를 구하였다. 각 운전조건의 설계 가능성은 $E_{eq,max}$에 따른 열역학적 제한과 $0 \le f_a \le 1$의 물리적 범위를 기준으로 판단하였다[20].

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착제의 반복 탄산화 특성 및 정상상태 전환 특성

석회석, 달걀껍질 및 조개껍질의 반복 탄산화 거동에 따른 전환율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 1–10 cycle의 실험값과 피팅 결과를 나타내며, Fig. 2(b)는 1–10 cycle의 피팅 결과와 10 cycle 이후의 외삽 결과를 나타낸다. 이때 실험값과 피팅값 사이의 평균제곱근오차(RMSE)는 석회석, 달걀껍질 및 조개껍질에서 각각 0.0134, 0.0183 및 0.0064로 산정되었으며, 이를 기준으로 설정한 ±RMSE

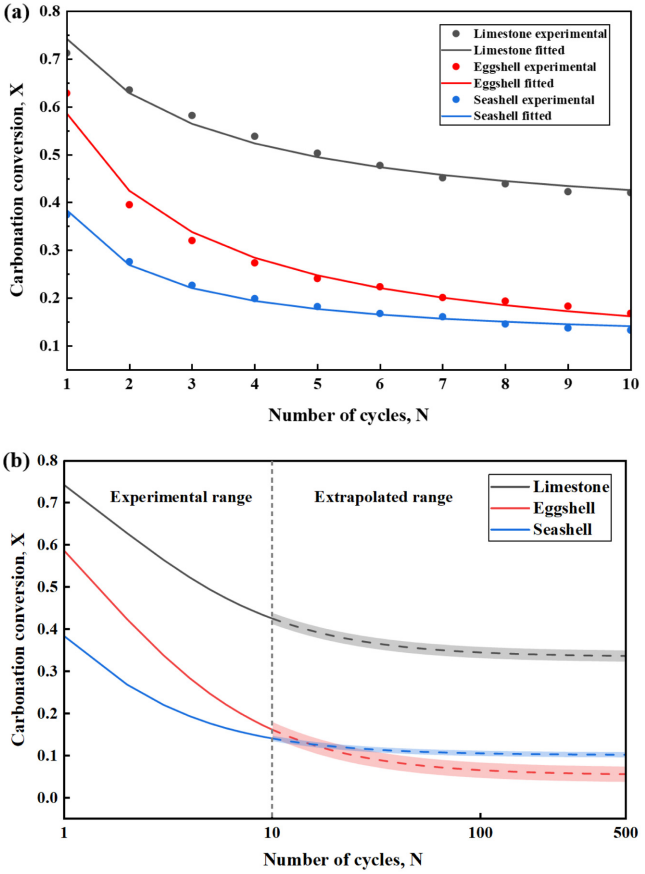

Fig. 2. Cyclic carbonation behavior of the Ca-based sorbents: (a) experimental carbonation conversions (symbols) and fitted deactivation curves (solid lines) for cycles 1–10 and (b) extrapolated carbonation conversions (dashed lines) for cycles 11–500. Shaded areas represent the ±RMSE bands calculated from the fitting residuals for cycles 1–10.

범위를 Fig. 2(b)에 음영으로 표시하였다. 세 흡착제 모두 반복 횟수가 증가함에 따라 탄산화 전환율이 감소하였으며, 이는 반복적인 탄산화-소성 과정에서 흡착제의 반응성이 점차 저하되는 비활성화 거동을 나타낸다[26,27,33,42]. 다만 전환율 감소 정도와 반복 순환 이후 유지되는 반응성은 흡착제 종류에 따라 뚜렷한 차이를 보였다. 석회석은 반복 순환 동안 상대적으로 높은 탄산화 전환율을 유지한 반면, 달걀껍질과 조개껍질은 초기 cycle에서 전환율 감소가 더 크게 나타났다. 특히 조개껍질은 비활성화 상수 k가 2.431로 가장 크게 산정되어 초기 비활성화가 가장 빠르게 진행되었으며, 석회석은 가장 높은 잔류 전환율 X_r을 나타내어 장기 순환 이후에도 상대적으로 높은 탄산화 반응성을 유지하였다.

비선형 회귀분석을 통해 산정한 비활성화 모델의 주요 매개변수와

Table 5. Operating and design conditions considered in the sensitivity analyses

Analysis	Varied parameter	Levels / range
Baseline design	Sorbent type	Limestone, eggshell, seashell
CaO-equivalent carbonator inventory sensitivity	W_{CaO}	63.5–118.7 t
Flue-gas-flow sensitivity	F_{gas}	2.921–4.382 kmol/s
CO_2-concentration sensitivity	f_0	0.10–0.30
Combined operating conditions	$F_{gas} \times f_0$	25 conditions

Table 6. Fitted deactivation parameters and steady-state carbonation properties of the Ca-based sorbents

Sorbent	Residual conversion, X_r	Deactivation constant, k	Steady-state average conversion, X_{ave}	Effective surface-area density, S_{ave} (m^{-1})
Limestone	0.335	0.950	0.368	5.02×10^6
Eggshell	0.054	0.821	0.096	1.31×10^6
Seashell	0.102	2.431	0.118	1.61×10^6

정상상태 탄산화 특성을 Table 6에 정리하였다. 정상상태 cycle 분포를 고려하여 산정한 평균 탄산화 전환율 X_{ave}는 석회석, 달걀껍질 및 조개껍질에서 각각 0.368, 0.096 및 0.118로 산정되었다. 석회석의 X_{ave}가 다른 두 흡착제보다 현저히 높게 나타난 결과는, 초기 탄산화 성능뿐만 아니라 반복 순환 후 유지되는 반응성이 정상상태 흡착제 성능을 결정하는 중요한 요인임을 보여준다. 다만 본 연구의 X_{ave}는 제한된 실험자료를 장기 순환조건으로 외삽하여 산정한 값이므로, 외삽 구간에서의 비활성화 거동에 따라 예측 결과가 달라질 수 있다. 이러한 차이는 X_{ave}를 기반으로 산정되는 유효 표면적 밀도와 목표 CO_2 포집률 달성을 위한 CaO 순환 요구량에도 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 연구에서 도출한 흡착제별 설계 요구량은 해당 외삽 가정을 고려하여 해석할 필요가 있다.

3-2. 기준 조건에서의 흡착제별 설계 요구량

기준 배가스 조건과 90% CO_2 포집률에서 산정된 흡착제별 CaO 순환량 및 신규 흡착제 보충량을 Table 7에 제시하였다. 동일한 CO_2 포집 조건에서도 흡착제의 X_{ave}에 따라 요구되는 설계량에는 큰 차이가 나타났다.

석회석은 세 흡착제 중 가장 높은 X_{ave}를 나타냄에 따라 요구 CaO 순환량이 가장 낮게 산정되었다. 반면 폐기물 유래 Ca계 흡착제인 달걀껍질과 조개껍질은 상대적으로 낮은 X_{ave}로 인해 동일한 CO_2 포집률을 유지하기 위해 더 많은 CaO 순환량을 요구하였다. 특히 달걀껍질과 조개껍질의 CaO 순환량은 석회석보다 각각 약 7.5배와 4.7배 높은 수준으로 나타났다. 이는 흡착제의 장기 탄산화 반응성의 차이가 고체 순환 부하에 직접 반영됨을 보여줌과 동시에 반응기 설계 시에 중요한 항목으로 고려해야 함을 의미한다. 특히 달걀껍질과 조개껍질의 높은 CaO 순환 요구량은 실제 공정 적용 시 고체 순환 설비의 용량 증가뿐만 아니라 고체 이송에 필요한 동력, 입자 마모 및 소성기의 열부하 증가와도 연관될 수 있다[43]. 또한 신규 흡착제 보충량의 증가는 원료의 안정적인 확보 및 공급체계 측면에서도 추가적인 고려가 필요함을 의미한다. 다만 본 연구에서 산정된 순환 요구량은 적용한 흡착제의 장기 탄산화 반응성에 따른 결과이므로, 반응성이 우수한 흡착제를 활용할 경우 고체 순환부하를 완화할 수 있을 것으로 예상된다. 실제 CFB 운전 가능성을 판단하기 위해서는 고체 순환설비의 처리용량 및 운전특성에 대한 추가적인 검토가 필요하다. 따라서 폐기물 유래 Ca계 흡착제의 활용 가능성은 자원순환 측면의 장점과 별개로, 고체 순환 및 에너지 부하와 원료 공급조건을 종합적으로 고려하여 평가할 필요가 있다.

Table 7. Baseline design requirements for the Ca-based sorbents at 90% CO_2 capture

Sorbent	X_{ave}	Required CaO circulation rate, $\dot{m}_R$ (kg/s)	Fresh sorbent make-up rate, $\dot{m}_0$ (kg/s)
Limestone	0.368	113.24	2.13
Eggshell	0.096	850.72	15.98
Seashell	0.118	532.79	9.91

기존 pilot-scale 연구와의 비교를 위해 본 연구의 CaO 순환 요구량을 탄산화기 단면적으로 정규화한 결과, 석회석, 달걀껍질, 조개껍질의 CaO 순환 플럭스는 각각 약 1.21, 9.10 및 5.70 kg/m^2·s로 산정되었다. 시멘트 공정 적용조건을 모사한 파일럿 규모의 칼슘 루핑 연구에서는 약 0.9–3.7 kg/m^2·s 범위의 고체 순환 플럭스가 검토된 바 있다[35]. 이에 비해 석회석의 정규화 순환량은 기존 실험범위와 유사한 수준을 나타낸 반면, 폐기물 유래 Ca계 흡착제는 상대적으로 높은 값을 보여 장기 반응성 저하를 보완하기 위해 더 큰 고체 순환용량이 요구됨을 확인할 수 있다.

또한 CaO 순환 몰유량을 탄산화기 유입 CO_2 몰유량으로 정규화한 F_R/F_{CO2}는 석회석, 달걀껍질, 조개껍질에서 각각 약 2.8, 20.8 및 13.0 mol-Ca/mol-CO_2로 나타났다. 기존 연구에서는 최대 약 20 mol-CaO/mol-CO_2의 고체 순환비가 검토되었다[44]. 석회석과 조개껍질은 유사한 범위 내에 위치한 반면 달걀껍질은 상한에 근접하거나 이를 소폭 초과하는 수준으로 나타났다. 따라서 장기 탄산화 반응성이 낮은 흡착제를 사용하면 목표 포집률 유지를 위해 요구되는 고체 순환부하가 크게 증가할 수 있음을 보여준다.

한편, 시멘트 공정의 후단 칼슘 루핑 구성을 대상으로 수행된 200 kW 파일럿 실험에서는 탄산화기 온도 585–700℃, 유입 CO_2 농도 13–35 vol% 및 단위면적당 고체 재고량 680–1,270 kg/m^2의 범위에서 45–98%의 CO_2 포집률이 보고되었다[41]. 본 연구의 기준조건인 650℃, CO_2 농도 20 mol% 및 단위면적당 고체 재고량 975 kg/m^2는 해당 실험범위에 포함된다. 또한 기존 실험의 고체 순환비는 4–14 mol-Ca/mol-CO_2로, 본 연구의 조개껍질은 해당 범위 내에 위치한 반면 달걀껍질은 이를 초과하였다. 이러한 비교는 본 연구에서 산정한 고체 순환 요구량을 실제 파일럿 운전범위와 비교하는 근거를 제공한다. 다만 반응기 규모와 흡착제 특성 및 세부 운전조건의 차이로 인해 직접적인 모델 검증에는 한계가 있으므로, 설계 요구량의 공학적 타당성을 검토하기 위한 비교자료로 활용하였다.

신규 흡착제 보충량 역시 CaO 순환량과 유사한 경향을 보였다. 신규 Ca 보충 몰유량을 CO_2 유입 몰유량으로 정규화한 F_0/F_{CO2}는 석회석, 달걀껍질, 조개껍질이 각각 0.028, 0.208 및 0.130으로 계산되었다. 기존 시멘트-칼슘 루핑 연구에서는 F_0/F_{CO2}가 0–0.55 범위에서 검토된 바 있으며[35], 본 연구에서 산정된 세 흡착제의 F_0/F_{CO2}는 모두 해당 범위 내에 위치하였다. 따라서 Ca계 흡착제의 공정 적용성을 평가할 때에는 초기 탄산화 성능이나 원료 조성뿐만 아니라, 장기 순환 반응성을 반영한 X_{ave}와 이에 따른 CaO 순환량 및 신규 흡착제 보충량을 함께 고려할 필요가 있음을 확인하였다.

3-3. 탄산화기 고체 재고량이 설계 요구량에 미치는 영향

탄산화기 고체 재고량 변화에 따른 목표설계 가능성을 평가하기 위해 f_a를 Fig. 3에 나타내었다. f_a는 주어진 고체 재고량에서 목표 포

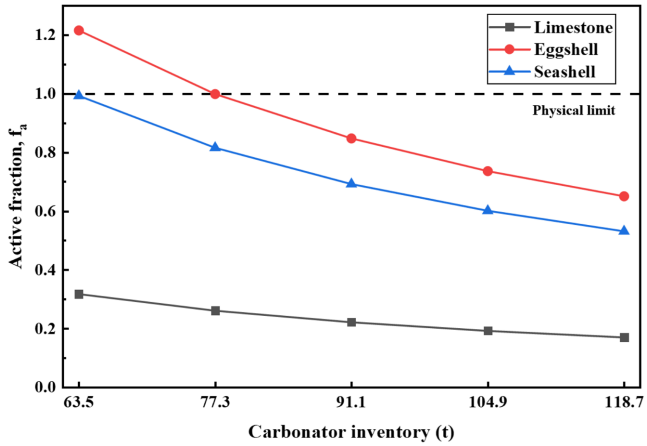

Fig. 3. Effect of carbonator inventory on the active fraction, f_a, required to achieve the target CO_2 capture efficiency of 90% for Ca-based sorbents. The dashed line indicates the physical limit of f_a=1, above which the target CO_2 capture efficiency of 90% cannot be achieved.

집률을 달성하기 위해 요구되는 활성 고체의 분율이므로, f_a=1은 설정된 재고량으로 확보할 수 있는 물리적 상한을 의미한다. 석회석은 전체 재고량 범위에서 충분한 여유를 보인 반면, 폐기물 유래 Ca계 흡착제는 낮은 재고량 조건에서 이 한계에 근접하거나 이를 초과하였다. 달걀껍질은 재고량 63.5 t에서 f_a가 1.215로 산정되어 90% CO_2 포집률을 만족하는 물리적으로 유효한 설계조건이 형성되지 않았다. 재고량이 77.3 t로 증가한 경우에는 f_a가 0.999로 감소하여 물리적으로 유효한 해가 형성되었으나, 활성 고체 분율이 물리적 한계에 거의 도달한 상태로 설계 여유가 매우 제한적이었다. 조개껍질 역시 63.5 t에서 f_a가 0.993으로 나타나 물리적 한계에 근접하였다. 따라서 목표 포집률 달성 가능성을 평가할 때에는 $0 \le f_a \le 1$의 물리적 범위 충족 여부뿐만 아니라 f_a=1에 대한 여유도 함께 고려할 필요가 있다.

Fig. 4에서 확인할 수 있듯이, 탄산화기 고체 재고량 변화는 요구 CaO 순환량에도 직접적인 영향을 미쳤다. 석회석의 $\dot{m}_R$은 재고량 변화에 따라 비교적 완만하게 변한 반면, X_{ave}가 낮은 달걀껍질과 조개껍질에서는 낮은 재고량 조건에서 $\dot{m}_R$이 크게 증가하였다. 특히 f_a가 물리적 한계에 가까워질수록 목표 포집률을 만족하기 위한 고

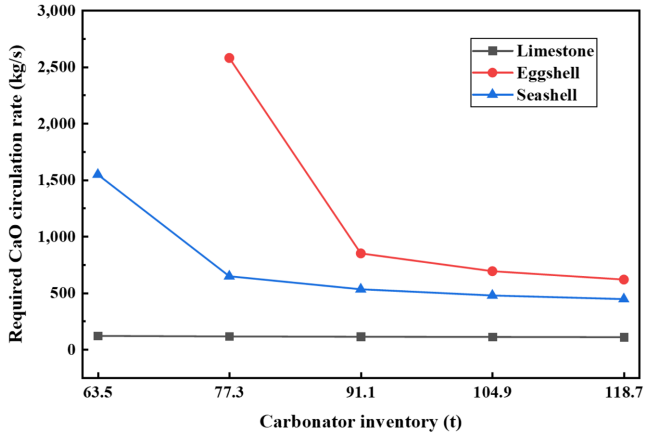

Fig. 4. Effect of carbonator inventory on the required CaO circulation rate for 90% CO_2 capture. Conditions requiring an active solids fraction of f_a>1 are excluded.

Table 8. Effect of carbonator inventory on the design parameters of the Ca-based sorbents

Sorbent	Carbonator inventory (t)	f_a (-)	$\dot{m}_R$ (kg/s)	$\dot{m}_0$ (kg/s)
Limestone	63.5	0.318	120.53	2.26
	77.3	0.261	116.08	2.18
	91.1	0.222	113.24	2.13
	104.9	0.192	111.25	2.09
	118.7	0.170	109.80	2.06
Eggshell	63.5	1.215	–	–
	77.3	0.999	2579.86	48.47
	91.1	0.848	850.72	15.98
	104.9	0.736	693.74	13.03
	118.7	0.651	619.50	11.64
Seashell	63.5	0.993	1547.60	28.77
	77.3	0.816	648.83	12.06
	91.1	0.692	532.79	9.91
	104.9	0.601	478.60	8.90
	118.7	0.531	446.44	8.30

체 순환 부하가 급격히 증가하여, 장기 반응성이 낮은 흡착제에서 재고량 변화에 대한 설계 민감도가 크게 나타났다.

신규 흡착제 보충량 $\dot{m}_0$도 $\dot{m}_R$과 동일한 경향을 보였다. 특히 높은 CaO 순환량을 요구하는 달걀껍질과 조개껍질에서 재고량 감소에 따른 증가폭이 크게 나타났다. 탄산화기 고체 재고량 변화에 따른 f_a, $\dot{m}_R$ 및 $\dot{m}_0$의 산정 결과를 Table 8에 정리하였다.

그림과 표의 결과들을 보면, 탄산화기 고체 재고량이 단순한 장치 규모 변수뿐만 아니라, 목표 포집률 달성 가능성과 고체 순환 부하를 함께 결정하는 주요 설계 변수임을 확인해 준다. 특히 X_{ave}가 낮은 흡착제에서는 고체 재고량이 감소할수록 f_a가 물리적 한계에 접근하며, 이에 따라 CaO 순환량과 신규 흡착제 보충량이 급격히 증가할 수 있다. 따라서 탄산화기 고체 재고량은 목표 CO_2 포집률의 달성 여부와 함께 f_a의 여유도 및 고체 순환 요구량을 고려하여 설정할 필요가 있다.

3-4. 배가스 유량 변화에 따른 고정설계 성능 및 목표설계 요구량

유입 CO_2 농도를 기준조건인 20 mol%로 유지하면서 배가스 유량 변화에 따른 고정설계 CO_2 포집률을 평가하였다. Fig. 5에서 볼 수

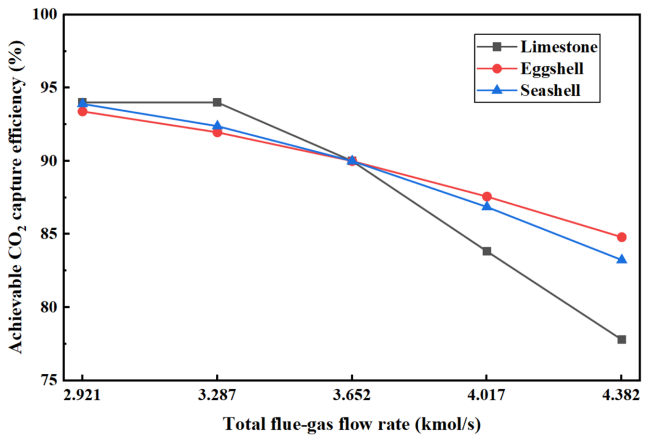

Fig. 5. Effect of total flue-gas flow rate on the achievable CO_2 capture efficiency under fixed-design conditions.

있듯이, 배가스 유량이 증가함에 따라 세 흡착제 모두 CO_2 포집률이 감소하였다. 기준 유량 이하에서는 목표 포집률인 90%를 상회하거나 이에 근접하였으나, 기준 유량을 초과하면 동일한 탄산화기 고체 재고량과 CaO 순환량으로 처리해야 하는 CO_2 부하가 증가하면서 포집성능이 저하되었다. 최대 유량 조건에서 석회석, 달걀껍질 및 조개껍질의 CO_2 포집률은 각각 77.8, 84.8 및 83.2%로 감소하였다.

흡착제별 포집률 감소는 기준 설계에서 확보된 CaO 순환량의 차이에 따라 달라졌다. 석회석은 기준 CaO 순환량이 가장 낮아 배가스 유량 증가에 따른 포집률 저하가 상대적으로 크게 나타난 반면, 폐기물 유래 Ca계 흡착제는 더 높은 기준 CaO 순환량이 적용되어 동일한 유량 증가에 대해 상대적으로 완만한 성능 저하를 보였다. 따라서 고정설계 조건의 포집성능은 흡착제의 장기 반응성뿐만 아니라 기준설계에서 확보된 고체 순환용량의 영향도 함께 받는 것으로 해석할 수 있다.

유입 CO_2 농도를 20 mol%로 고정하고 목표 CO_2 포집률을 90%로 유지하도록 설계를 조정한 경우에는 배가스 유량 증가에 따라 요구 CaO 순환량이 증가하였다. Fig. 6에서 석회석은 전 운전범위에서 비교적 완만한 증가를 보인 반면, X_{ave}가 낮은 달걀껍질과 조개껍질은 배가스 유량 증가에 대한 민감도가 더 크게 나타났다. 특히 달걀껍질은 고부하 영역에서 $\dot{m}_R$이 급격히 증가하였으며, 최대 유량 조건에서는 f_a가 1.017로 산정되어 주어진 탄산화기 고체 재고량으로 90% 포집률을 만족하는 물리적으로 유효한 설계조건이 확보되지 않았다.

신규 흡착제 보충량도 배가스 유량 증가에 따라 증가하였으며, 이러한 변화는 높은 CaO 순환량을 요구하는 달걀껍질과 조개껍질에서 상대적으로 크게 나타났다. 특히 달걀껍질은 고부하 영역에서 f_a가 물리적 한계에 접근함에 따라 두 설계 요구량이 급격히 증가하였다. 배가스 유량 변화에 따른 f_a와 CaO 순환량 및 신규 흡착제 보충량의 산정 결과는 Table 9에 정리하였다.

종합하면, 배가스 유량 증가는 고정설계 조건에서는 CO_2 포집률 저하로 나타나는 반면, 목표 포집률을 유지하기 위해서는 CaO 순환량과 신규 흡착제 보충량의 증가가 요구된다. 따라서 실제 칼슘 루핑 공정의 설비 용량은 평균 운전조건만을 기준으로 결정하기보다 예상 가능한 최대 배가스 부하에서의 포집성능과 고체 순환 요구량을 함께 고려하여 설정할 필요가 있다.

Table 9. Effect of flue-gas flow rate on the active fraction, CaO circulation rate, and fresh sorbent make-up at 90% CO_2 capture

Sorbent	Total flue-gas flow rate (kmol/s)	f_a (-)	$\dot{m}_R$ (kg/s)	$\dot{m}_0$ (kg/s)
Limestone	2.921	0.177	88.21	1.66
	3.287	0.199	100.55	1.89
	3.652	0.222	113.24	2.13
	4.017	0.244	126.29	2.37
	4.382	0.266	139.73	2.63
Eggshell	2.921	0.678	512.49	9.63
	3.287	0.763	650.69	12.22
	3.652	0.848	850.72	15.98
	4.017	0.932	1218.36	22.89
	4.382	1.017	-	-
Seashell	2.921	0.554	364.83	6.78
	3.287	0.623	441.06	8.20
	3.652	0.692	532.79	9.91
	4.017	0.762	648.00	12.05
	4.382	0.831	803.01	14.93

3-5. 유입 CO_2 농도 변화에 따른 평형제한 및 설계 요구량

총 배가스 유량을 기준조건인 3.652 kmol/s로 고정하고 유입 CO_2 농도 변화에 따른 탄산화 평형 최대 포집률과 흡착제별 고정설계 포집률을 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 평형 최대 포집률은 CO_2 농도 증가에 따라 증가하였으며, 10 mol% 조건에서는 약 88.0%로 산정되어 목표 포집률인 90%에 미치지 못하였다. 따라서 해당 조건에서는 흡착제 종류나 CaO 순환량과 관계없이 열역학적으로 90% CO_2 포집률을 달성할 수 없다. 반면 15 mol% 이상에서는 평형 최대 포집률이 90%를 상회하였으나, 고정설계 포집률은 CO_2 농도에 따라 증가하지 않음을 확인하였다. 저농도 영역에서는 CO_2 분압 증가에 따른 탄산화 평형 개선으로 포집률이 증가하였으나, 농도가 더욱 증가하면 동일한 탄산화기 고체 재고량과 CaO 순환량으로 처리해야 하는 CO_2 부하가 증가하면서 포집률이 감소하였다. 석회석은 15 mol%에서 높은 포집률을 나타낸 이후 농도 증가에 따라 감소하여 30 mol%에서 약 64.9%까지 저하되었으며, 폐기물 유래 Ca계 흡착제에서도 고농도 영역에서 포집률 감소가 나타났다.

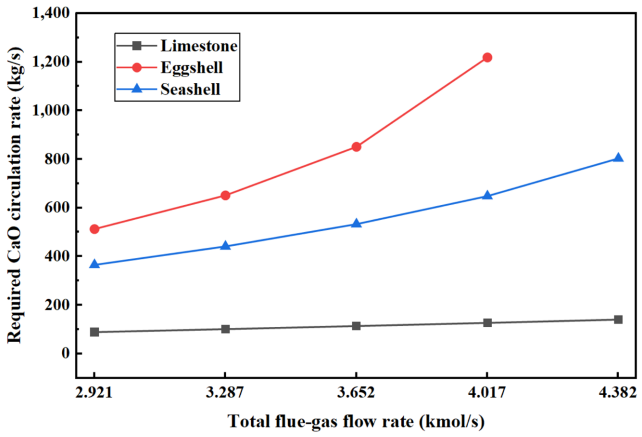

Fig. 6. Effect of total flue-gas flow rate on the required CaO circulation rate for maintaining 90% CO_2 capture. Conditions requiring an active solids fraction of f_a>1 are excluded.

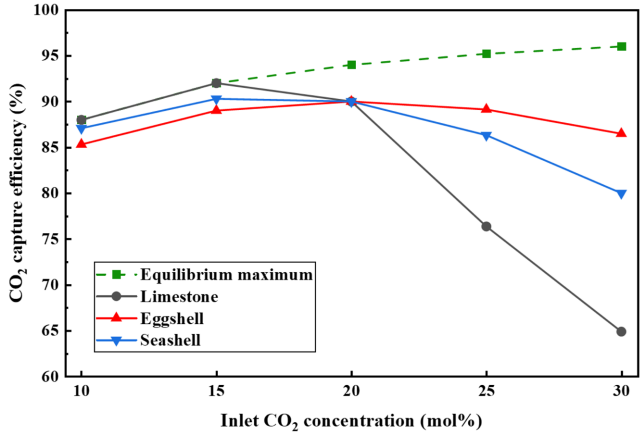

Fig. 7. Effect of inlet CO_2 concentration on the equilibrium maximum and achievable CO_2 capture efficiencies under fixed-design conditions.

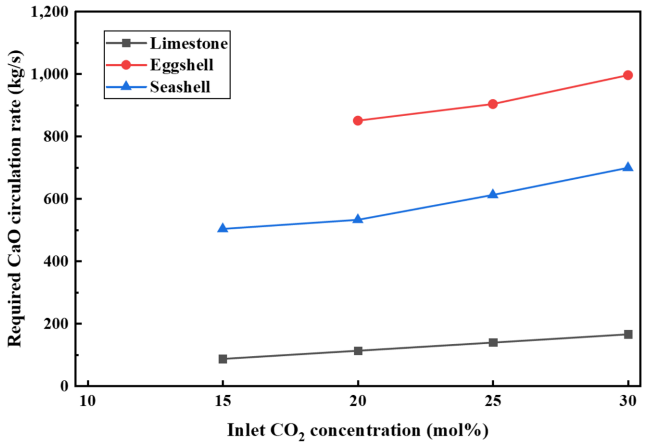

Fig. 8. Effect of inlet CO_2 concentration on the required CaO circulation rate for maintaining 90% CO_2 capture. Conditions limited by carbonation equilibrium or requiring an active solids fraction of f_a>1 are excluded.

이러한 결과는 유입 CO_2 농도의 증가가 칼슘 루핑 공정에 상반된 영향을 미침을 보여준다. CO_2 농도 증가는 탄산화 평형 측면에서는 포집에 유리하게 작용하지만, 동시에 탄산화기로 유입되는 CO_2 부하를 증가시켜 고정된 설비와 고체 순환용량의 처리 한계를 유발할 수 있다. 따라서 유입 CO_2 농도의 영향은 평형조건과 CO_2 처리부하를 함께 고려하여 해석할 필요가 있다.

총 배가스 유량을 3.652 kmol/s로 고정하고 유입 CO_2 농도 변화에 따라 목표 CO_2 포집률 90%를 달성하기 위한 CaO 순환 요구량을 Fig. 8에 나타내었다. 10 mol% 조건은 평형 최대 포집률 자체가 90% 미만이므로 목표설계 대상에서 제외되었다. 또한 15 mol% 조건에서는 달걀껍질의 f_a가 1.019로 산정되어 기준 탄산화기 고체 재고량으로는 물리적으로 유효한 설계조건을 확보할 수 없었다. 15 mol% 이상의 목표설계 가능 조건에서는 CO_2 농도가 증가함에 따라 요구 CaO 순환량이 전반적으로 증가하였다. 이는 CO_2 농도 증가에 따라 탄산화 평형은 개선되지만, 동시에 처리해야 하는 CO_2의 절대량이 증가하기 때문이다. 특히 X_{ave}가 낮은 달걀껍질과 조개껍질은 동일한 목표 포집률을 유지하기 위해 석회석보다 높은 CaO 순환량을 요구하였다.

신규 흡착제 보충량 역시 목표설계 가능 조건에서 CO_2 농도 증가에 따라 증가하였다. 달걀껍질은 15 mol%에서 f_a>1로 인해 설계가 제한되었으나, 20 mol% 이상에서는 탄산화 평형이 개선되면서 f_a가 물리적 범위 내로 감소하여 목표 포집률을 만족하는 설계조건이 형성되었다. 유입 CO_2 농도 변화에 따른 f_a와 CaO 순환량 및 신규 흡착제 보충량의 산정 결과는 Table 10에 정리하였다.

종합하면, 유입 CO_2 농도는 탄산화 평형과 CO_2 처리부하를 동시에 변화시키는 주요 운전변수이다. 저농도 조건에서는 평형제한으로 인해 목표 포집률 달성이 불가능할 수 있는 반면, 고농도 조건에서는 평형제한이 완화되더라도 증가된 CO_2 부하에 대응하기 위해 더 큰 CaO 순환량과 신규 흡착제 보충량이 요구된다. 따라서 유입 CO_2 농도의 영향은 평형 포집한계와 고체 순환 요구량을 함께 고려하여 평가할 필요가 있다.

3-6. 배가스 유량·유입 CO_2 농도 복합 운전 및 설계영역

배가스 유량과 유입 CO_2 농도의 복합 변화에 따른 고정설계 포집

Table 10. Effect of inlet CO_2 concentration on the active fraction, CaO circulation rate, and fresh sorbent make-up at 90% CO_2 capture

Sorbent	Inlet CO_2 (mol%)	f_a (-)	$\dot{m}_R$ (kg/s)	$\dot{m}_0$ (kg/s)
Limestone	10	–	–	–
	15	0.266	87.4	1.64
	20	0.222	113.2	2.13
	25	0.199	139.7	2.62
	30	0.184	166.1	3.12
Eggshell	10	–	–	–
	15	1.019	–	–
	20	0.848	850.7	15.98
	25	0.763	903.9	16.98
	30	0.706	996.4	18.72
Seashell	10	–	–	–
	15	0.832	503.7	9.36
	20	0.692	532.8	9.91
	25	0.623	612.6	11.39
	30	0.576	699.6	13.01

성능을 Fig. 9에 나타내었다. 단일 변수 분석과 동일하게 배가스 유량 증가 시 포집률은 전반적으로 감소하였으며, CO_2 농도에 대해서는 탄산화 평형 개선과 처리부하 증가의 경쟁으로 비단조적 거동이 나타났다.

세 흡착제 모두 전체 25개 복합 운전조건 중 9개 조건에서 90% 이상의 고정설계 포집률을 나타냈다. 다만 흡착제별 기준 CaO 순환량이 서로 다르므로 동일한 포집률 수준이 동일한 고체 순환 부담을 의미하지는 않는다. 특히 달걀껍질이 일부 고부하 조건에서 상대적으로 높은 포집률을 유지한 것은 낮은 X_{ave}를 보완하기 위해 기준설계에서 더 높은 CaO 순환량이 적용되었기 때문으로 해석할 수 있다.

각 복합 운전조건에서 90% CO_2 포집률을 유지하기 위한 요구 CaO 순환량과 목표설계 가능영역을 Fig. 10에 나타내었다. 10 mol% CO_2 조건은 배가스 유량과 관계없이 equilibrium-limited 영역으로 분류되었으며, 그 외 조건에서는 흡착제별 반응성과 기준 고체 재고량에 따라 요구 순환량과 설계 가능영역이 달라졌다. 석회석과 조개껍질은 평형제한 조건을 제외한 영역에서 물리적으로 유효한 목표설계 해가 형성된 반면, 달걀껍질은 일부 고유량·저농도 조건에서 f_a>1로 산정되어 inventory-limited 영역이 나타났다. 따라서 복합 운전조건에서는 목표 포집률의 달성 가능 여부와 함께 이를 유지하기 위한 CaO 순환량의 크기를 동시에 평가할 필요가 있다.

이상의 결과는 흡착제의 장기 반응성과 운전조건 변화가 목표 포집률 달성 가능영역과 고체 순환 부하를 함께 좌우함을 보여준다. 따라서 시멘트-칼슘 루핑 공정의 흡착제 선정과 고체 순환계 설계에는 단일 기준조건의 포집성능보다 예상 운전범위 전반에서의 설계 가능성과 요구 CaO 순환량을 함께 고려하는 것이 중요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트 공정 후단에 적용되는 칼슘 루핑 공정을 대상으로 칼슘 기반 물질들의 장기 탄산화 반응성을 반영하여 CO_2 포집성능과 고체 순환 설계 요구량을 정량적으로 평가하였다. 정상상태 평균 탄산화 전환율 X_{ave}는 석회석, 달걀껍질, 조개껍질에서 각각 0.368, 0.096 및 0.118로 산정되었으며, 90% CO_2 포집 기준에서 요

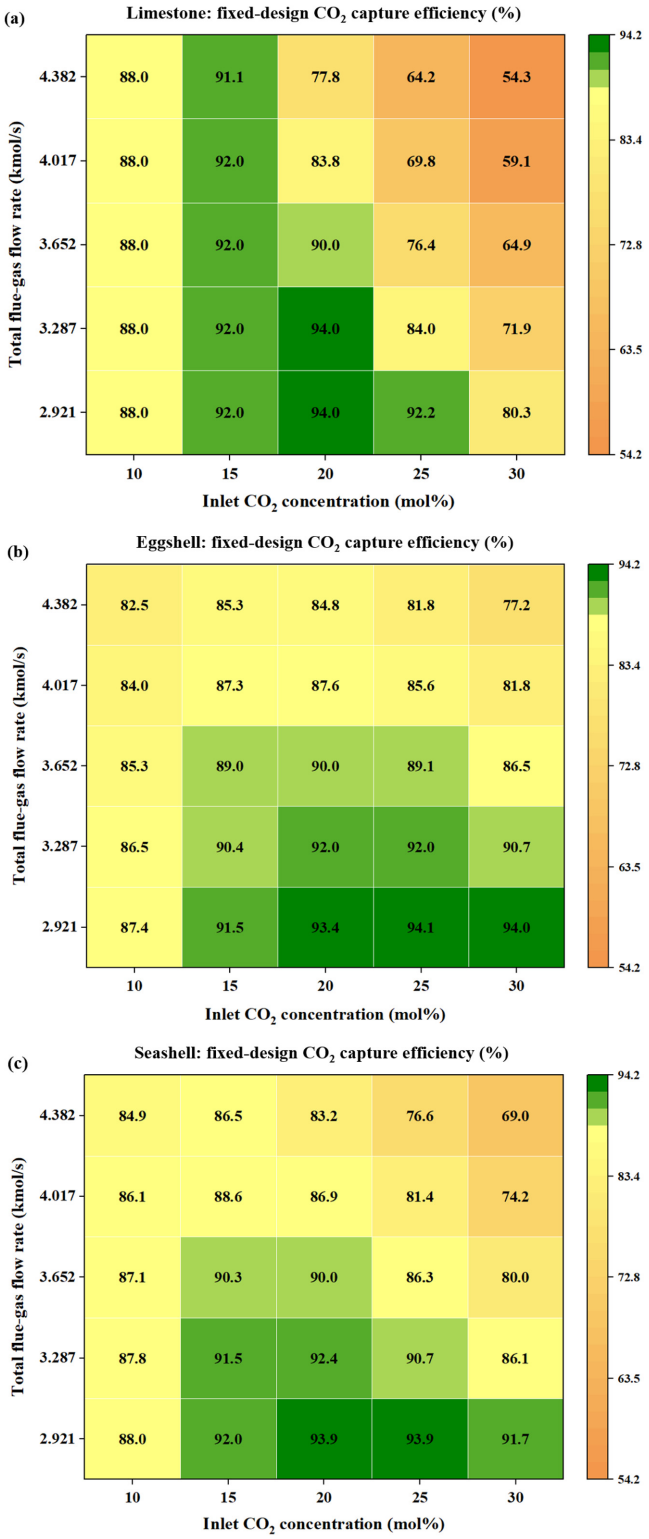

Fig. 9. Effects of combined flue-gas flow rate and inlet CO_2 concentration on fixed-design CO_2 capture efficiency for (a) limestone, (b) eggshell, and (c) seashell. A common color scale is used for all sorbents.

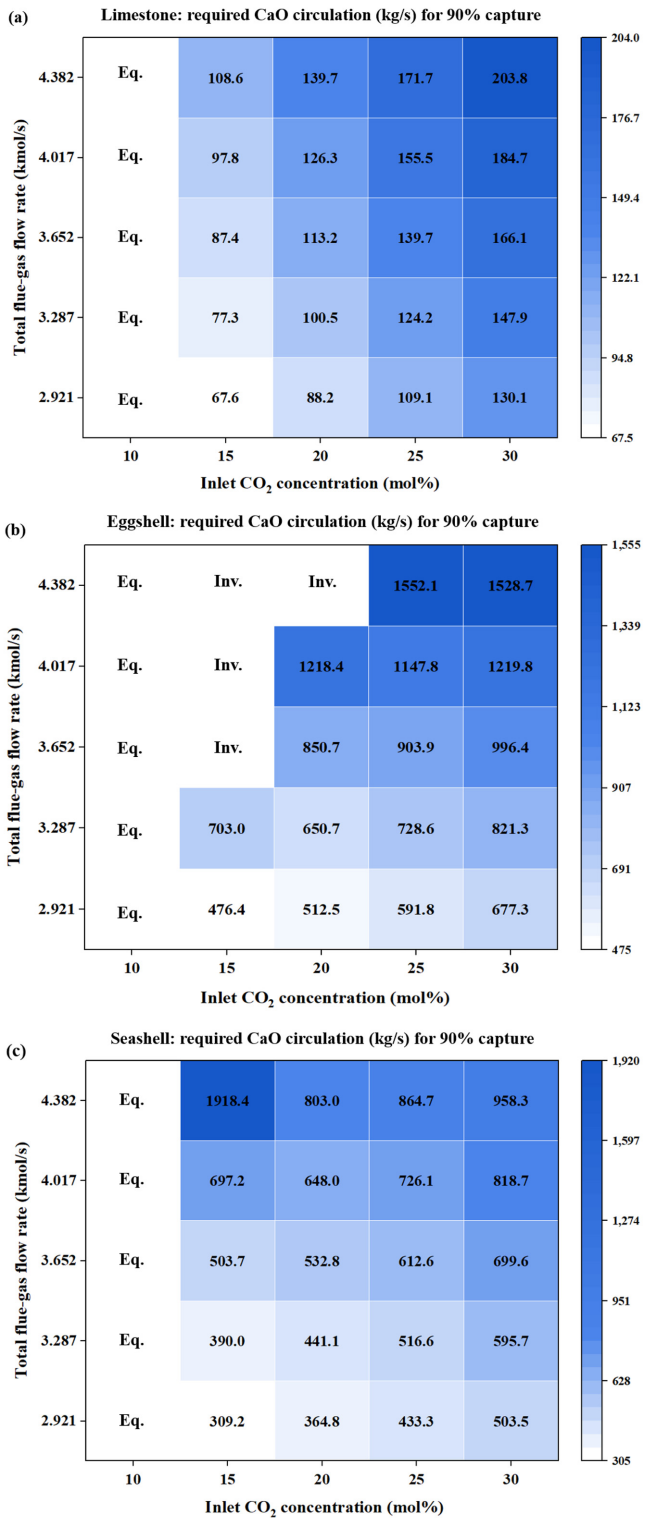

Fig. 10. Effects of combined flue-gas flow rate and inlet CO_2 concentration on the required CaO circulation rate for 90% CO_2 capture for (a) limestone, (b) eggshell, and (c) seashell. Eq., equilibrium-limited; Inv., inventory-limited. Color scales are independently adjusted.

구 CaO 순환량들은 각각 113.24, 850.72 및 532.79 kg/s로 나타났다. 이에 따른 신규 흡착제 보충량은 각각 2.13, 15.98 및 9.91 kg/s로 산정되어, 장기 탄산화 반응성이 낮은 흡착제일수록 동일한 포집률을 유지하기 위해 더 큰 고체 순환 부하와 신규 원료 공급이 요구됨을 확인하였다. 탄산화기 고체 재고량은 목표 포집률 달성 가능성과 고체 순환 요구량에 직접적인 영향을 미쳤으며, 특히 X_{ave}가 낮은 흡착

제에서는 재고량 감소에 따라 f_a가 물리적 한계에 접근하고 요구 CaO 순환량이 크게 증가하였다. 또한 배가스 유량 증가 시 고정설계 조건의 CO_2 포집률은 감소하였으며, 최대 유량 4.382 kmol/s에서 석회석, 달걀껍질, 조개껍질의 포집률들은 각각 77.8, 84.8 및 83.2%로 나타났다. 유입 CO_2 농도는 탄산화 평형과 CO_2 처리부하에 동시에 영향을 미쳤다. 10 mol% CO_2 조건에서는 평형 최대 포집률이 88.0%로 제한되어 흡착제 종류나 고체 순환량과 관계없이 90% 목표 포집률을 달성할 수 없었다. 반면 평형제한이 완화된 조건에서도 CO_2 부하가 증가함에 따라 목표 포집률을 유지하기 위한 CaO 순환 요구량은 증가하였다. 배가스 유량과 유입 CO_2 농도를 조합한 25개 복합 운전조건 분석에서도 흡착제별 목표 포집률 달성 가능영역과 요구 CaO 순환량에 뚜렷한 차이가 확인되었다. 따라서 시멘트-칼슘 루핑 통합공정의 흡착제 선정과 고체 순환계 설계에는 단일 기준조건에서의 포집성능뿐만 아니라, 흡착제의 장기 반응성, 탄산화기 고체 재고량, 예상 운전범위에서의 CO_2 부하 및 요구 CaO 순환량을 함께 고려할 필요가 있다. 특히 폐기물 유래 Ca계 흡착제는 자원 활용 측면의 잠재적 이점이 있으나, 본 연구에서 산정된 높은 고체 순환량과 신규 원료 보충량은 실제 공정 적용 시 설비 규모와 운전부하 및 원료 공급 측면에서 제약요인이 될 수 있다. 이러한 결과는 흡착제 선정과 고체 순환계 초기설계를 위한 정량적 기초자료로 활용될 수 있으나, 실제 시멘트-칼슘 루핑 통합공정의 에너지 요구량과 경제성까지 평가한 것은 아니다. 따라서 향후 실제 적용 가능성을 평가하기 위해서는 상세 공정모사 및 열통합 분석을 통해 소성기의 열수요, 산소공급 및 CO_2 정제·압축공정의 에너지 요구량을 검토하고, 고체 이송 및 순환설비의 운전특성과 원료 공급 안정성에 대한 추가적인 평가가 필요하다.

Nomenclature

A_{carb} : Carbonator cross-sectional area [m^2]
E_{carb} : CO_2 capture efficiency [-]
$E_{eq,max}$: Equilibrium maximum CO_2 capture efficiency [-]
e_{max} : Maximum $CaCO_3$ product-layer thickness [m]
F_0 : Fresh Ca make-up molar flow rate [kmol/s]
F_R : CaO-equivalent solid circulation molar flow rate [kmol/s]
F_{CO2} : Inlet CO_2 molar flow rate [kmol/s]
F_{gas} : Total inlet flue-gas molar flow rate [kmol/s]
f_0 : Inlet CO_2 mole fraction [-]
f_a : Fraction of active solids in the carbonator [-]
f_e : Equilibrium CO_2 mole fraction [-]
k : Sorbent deactivation constant [-]
k_s : Carbonation rate constant [m^4/(kmol·s)]
$M_{CO2,annual}$: Annual CO_2 load [ton/y]
$\dot{m}_0$: Fresh sorbent make-up mass flow rate [kg/s]
$\dot{m}_R$: CaO circulation mass flow rate [kg/s]
N : Carbonation–calcination cycle number [-]
N_{max} : Maximum number of cycles considered [-]
P : Carbonator operating pressure [bar]
P_{total} : Total pressure [bar]
PM_{CaCO3} : $CaCO_3$ molar mass [kg/kmol]
PM_{CaO} : CaO molar mass [kg/kmol]
PM_{CO2} : CO_2 molar mass [kg/kmol]
Q_{gas} : Flue-gas volumetric flow rate [m^3/s]
R : Universal gas constant [bar·m^3/(kmol·K)]
r_N : Fraction of sorbent particles having undergone N cycles [-]
r_p : Purge ratio [-]
S_{ave} : Effective surface-area density [m^{-1}]
T : Absolute temperature [K]
t_{op} : Annual operating time [h/y]
U_g : Superficial gas velocity [m/s]
W_{CaO} : CaO-equivalent carbonator inventory [kg]
W_{rep} : Reference carbonator solids inventory [kg]
$W_{s,carb}$: Solids inventory per unit area [kg/m^2]
X_{ave} : Steady-state average carbonation conversion [-]
X_N : Carbonation conversion at cycle (N) [-]
X_r : Residual carbonation conversion [-]
z' : Dimensionless axial position in the carbonator [-]
ρ_{CaCO3} : $CaCO_3$ density [kg/m^3]
ρ_{CaO} : CaO density [kg/m^3]
$\rho_{M,g}$: Gas-phase molar density [kmol/m^3]
ω_{CaCO3} : $CaCO_3$ mass fraction in fresh sorbent [-]

References

1. Habert, G., Miller, S. A., John, V. M., Provis, J. L., Favier, A., Horvath, A. and Scrivener, K. L., "Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries," *Nat. Rev. Earth Environ*., **1**, 559(2020).
2. Plaza, M. G., Martínez, S. and Rubiera, F., "CO_2 Capture, Use, and Storage in the Cement Industry: State of the Art and Expectations," *Energies*, **13**, 5692(2020).
3. Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C. and Meida, L. O., "Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry," *Annu. Rev. Energ. Environ*., **26**, 303(2001).
4. Voldsund, M., Gardarsdottir, S. O., De Lena, E., Pérez-Calvo, J.-F., Jamali, A., Berstad, D., Fu, C., Romano, M., Roussanaly, S. and Anantharaman, R., "Comparison of Technologies for CO_2 Capture from Cement Production—Part 1: Technical Evaluation," *Energies*, **12**, 559(2019).
5. Park, H. S., An, J. W., Lee, H. E., Park, H. J., Oh, S. S., Ling, J. L. J. and Lee, S. H., "Scenario Analysis, Technology Assessment, and Policy Review for Achieving Carbon Neutrality in the Energy Sector," *Korean Chem. Eng. Res*., **61**, 496(2023).
6. Kim, Y. E., Lee, H. E., Jang, J., Kim, J., Jin, T. and Lee, S. H., "Life Cycle Assessment of CO_2 Conversion to Single-Walled Carbon Nanotubes via Tandem Thermocatalysis," *ACS Sustain. Chem. Eng*., **14**, 11229(2026).
7. Kim, D.-W., Lee, J.-M., Lee, G.-H. and Park, K., "Experimental Study of Oxy-Fuel Combustion and Emission Characteristics Using a 10 kWth Pressurized Fluidized Bed Combustor," *Korean J. Chem. Eng*., **42**, 713(2025).
8. Ling, J. L. J., Yang, W., Park, H. S., Lee, H. E. and Lee, S. H., "A Comparative Review on Advanced Biomass Oxygen Fuel Combustion Technologies for Carbon Capture and Storage,"

Energy, **284**, 128566(2023).
9. Park, Y. C., An, J. W., Lee, H. E., Kim, Y. E., Park, H. J. and Lee, S. H., "Environmental Impact Analysis of Biomass Co-Combustion Scenarios for Implementation of Carbon Neutral," *Korean Chem. Eng. Res*., **63**, 105135(2025).
10. Sirisomboon, K., Sopamart, N. and Srisamran, T., "Effects of Excess Air and Energy Fraction on Heat Transfer for Co-Firing of Eucalyptus Bark and Peanut Shell Blended Fuel in a Twin-Cyclonic Swirling Fluidized-Bed Combustor," *Korean J. Chem. Eng.*, **41**, 1343(2024).
11. Hornberger, M., Moreno, J., Schmid, M. and Scheffknecht, G., "Experimental Investigation of the Calcination Reactor in a Tail-End Calcium Looping Configuration for CO_2 Capture from Cement Plants," *Fuel*, **284**, 118927(2021).
12. Blamey, J., Anthony, E., Wang, J. and Fennell, P., "The Calcium Looping Cycle for Large-Scale CO_2 Capture," *Prog. Energy Combust. Sci*., **36**, 260(2010).
13. Park, H. S., Park, H. J., Lee, H. E., Oh, S. S., Ling, J. L. J., Solanki, B. S., Ahn, H. and Lee, S. H., "Process Simulation of a Dual Fluidized Bed Ca-Looping Biomass Gasifier with CuO/CaO for Enhanced Hydrogen Production," *Korean J. Chem. Eng*., **42**, 2201(2025).
14. Iftikhar, S. and Li, F., "CO_2-Utilization Facilitated by Solid Reaction Mediums—A Review," *Korean J. Chem. Eng*., **42**, 3113(2025).
15. Dean, C. C., Blamey, J., Florin, N. H., Al-Jeboori, M. J. and Fennell, P. S., "The Calcium Looping Cycle for CO_2 Capture from Power Generation, Cement Manufacture and Hydrogen Production," *Chem. Eng. Res. Des*., **89**, 836(2011).
16. Lee, H. E., Ling, J. L. J. and Lee, S. H., "Life Cycle Greenhouse Gas Reduction in Bioenergy with Carbon Capture and Storage Processes for Green Hydrogen Production," *Bioresour. Technol*., **456**, 134906(2026).
17. De Lena, E., Spinelli, M., Martínez, I., Gatti, M., Scaccabarozzi, R., Cinti, G. and Romano, M., "Process Integration Study of Tail-End Ca-Looping Process for CO_2 Capture in Cement Plants," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **67**, 71(2017).
18. Hornberger, M., Spörl, R. and Scheffknecht, G., "Calcium Looping for CO_2 Capture in Cement Plants–Pilot Scale Test," *Energy Procedia*, **114**, 6171(2017).
19. De Lena, E., Spinelli, M. and Romano, M., "CO_2 Capture in Cement Plants by 'Tail-End' Calcium Looping Process," *Energy Procedia*, **148**, 186(2018).
20. Alonso, M., Rodríguez, N., Grasa, G. and Abanades, J., "Modelling of a Fluidized Bed Carbonator Reactor to Capture CO_2 from a Combustion Flue Gas," *Chem. Eng. Sci*., **64**, 883(2009).
21. Romeo, L. M., Lara, Y., Lisbona, P. and Escosa, J. M., "Optimizing Make-Up Flow in a CO_2 Capture System Using CaO," *Chem. Eng. J*., **147**, 252(2009).
22. Spinelli, M., Martínez, I. and Romano, M. C., "One-Dimensional Model of Entrained-Flow Carbonator for CO_2 Capture in Cement Kilns by Calcium Looping Process," *Chem. Eng. Sci*., **191**, 100(2018).
23. Yoo, K.-Y., Park, J.-S. and Park, M.-J., "Modeling and Analysis of Circulation Variables of Continuous Sorbent Loop Cycling for CO_2 Capture," *Korean J. Chem. Eng*., **33**, 1153(2016).
24. Ling, J. L. J., Nam, H., Lee, D., Liu, Z., Lee, H. E., Wong, K. M. J. and Lee, S. H., "Recent Innovations in Chemical Looping: Fluidized Bed Design and Oxygen Carrier Performance," *Renew. Energy*, **256**, 124575(2026).
25. Diego, M. and Arias, B., "Impact of Load Changes on the Carbonator Reactor of a 1.7 MW_{th} Calcium Looping Pilot Plant," *Fuel Process. Technol*., **200**, 106307(2020).
26. Fennell, P. S., Pacciani, R., Dennis, J. S., Davidson, J. F. and Hayhurst, A. N., "The Effects of Repeated Cycles of Calcination and Carbonation on a Variety of Different Limestones, as Measured in a Hot Fluidized Bed of Sand," *Energy Fuels*, **21**, 2072(2007).
27. Grasa, G. S. and Abanades, J. C., "CO_2 Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles," *Ind. Eng. Chem. Res*., **45**, 8846(2006).
28. Rodríguez, N., Alonso, M. and Abanades, J., "Average Activity of CaO Particles in a Calcium Looping System," *Chem. Eng. J*., **156**, 388(2010).
29. Abanades, J. C., "The Maximum Capture Efficiency of CO_2 Using a Carbonation/Calcination Cycle of CaO/$CaCO_3$," *Chem. Eng. J.*, **90**, 303(2002).
30. Erans, M., Manovic, V. and Anthony, E. J., "Calcium Looping Sorbents for CO_2 Capture," *Appl. Energy*, **180**, 722(2016).
31. Gong, D., Zhang, Z. and Zhao, T., "Decay on Cyclic CO_2 Capture Performance of Calcium-Based Sorbents Derived from Wasted Precursors in Multicycles," *Energies*, **15**, 3335(2022).
32. Li, Y. J., Zhao, C. S., Chen, H. C., Duan, L. B. and Chen, X. P., "CO_2 Capture Behavior of Shell during Calcination/Carbonation Cycles," *Chem. Eng. Technol*., **32**, 1176(2009).
33. Park, H. J., Wong, K. M. J., Solanki, B. S., Lee, H. E., Ling, J. L. J. and Lee, S. H., "Carbonation Conversion Rate Investigation of Alternative Low-Cost and Sustainable Calcium-Based Waste through a Carbonation/Calcination Process toward Carbon Dioxide Capture," *ACS Sustainable Resour. Manage*., **3**, 370 (2026).
34. Salaudeen, S. A., Tasnim, S. H., Heidari, M., Acharya, B. and Dutta, A., "Eggshell as a Potential CO_2 Sorbent in the Calcium Looping Gasification of Biomass," *Waste Manage*., **80**, 274(2018).
35. Arias, B., Alonso, M. and Abanades, C., "CO_2 Capture by Calcium Looping at Relevant Conditions for Cement Plants: Experimental Testing in a 30 kW_{th} Pilot Plant," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 2634(2017).
36. Khurana, S., Banerjee, R. and Gaitonde, U., "Energy Balance and Cogeneration for a Cement Plant," *Appl. Therm. Eng*., **22**, 485(2002).
37. Schakel, W., Hung, C. R., Tokheim, L.-A., Strømman, A. H., Worrell, E. and Ramírez, A., "Impact of Fuel Selection on the Environmental Performance of Post-Combustion Calcium Looping Applied to a Cement Plant," *Appl. Energy*, **210**, 75(2018).
38. Barker, R., "The Reversibility of the Reaction $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$," *J. Appl. Chem. Biotechnol*., **23**, 733(1973).
39. Abanades, J. C., Anthony, E. J., Lu, D. Y., Salvador, C. and Alvarez, D., "Capture of CO_2 from Combustion Gases in a Fluidized Bed of CaO," *AICHE J*., **50**, 1614(2004).
40. Arias, B., Alvarez Criado, Y., Méndez, A., Marqués, P., Finca, I. and Abanades, J. C., "Pilot Testing of Calcium Looping at TRL7 with CO_2 Capture Efficiencies toward 99%," *Energy Fuels*, **38**, 14757(2024).
41. Hornberger, M., Moreno, J., Schmid, M. and Scheffknecht, G.,

"Experimental Investigation of the Carbonation Reactor in a Tail-End Calcium Looping Configuration for CO_2 Capture from Cement Plants," *Fuel Process. Technol*., **210**, 106557(2020).
42. Sun, P., Lim, C. J. and Grace, J. R., "Cyclic CO_2 Capture by Limestone-Derived Sorbent during Prolonged Calcination/Carbonation Cycling," *AICHE J*., **54**, 1668(2008).
43. Go, E., Kwon, H., Bang, B., Song, D., Kim, S., Yang, C., Park, G., Kim, T. and Lee, U., "A Numerical Study on 1D Simulation Model for Determining Particle Size Change in a Circulating Fluidized Bed Boiler," *Korean J. Chem. Eng*., **42**, 757(2025).
44. Hornberger, M., Arias, B., Turrado, S., Abanades, C. and Spörl, R., "Calcium Looping CO_2 Capture for the Cement Industry – Demonstration of Fluidized Bed CaL at 200 kW Scale and Research on Entrained Flow CaL," *CEMCAP Deliverable D12.3*, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany(2017).

Authors

Ye Chan Park: Graduate student, Department of Climate, Environment and Energy, Jeonbuk National University, Jeonju-si, Jeonbuk State 54896, Korea; wkddpcks1@jbnu.ac.kr

See Hoon Lee: Professor, Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju-si, Jeonbuk State 54896, Korea; donald@jbnu.ac.kr

Supplementary Information

다음 표에는 석탄을 목질 바이오매스로 대체한 후 시멘트 소성공정의 연간 CO_2 유입 부하 산정에 적용한 입력조건과 계산 결과를 정리하였다. 연료 전환 전후 동일한 열에너지가 공급되는 것으로 가정하였으며, 연료 연소 및 원료 탈탄산 과정에서 발생하는 CO_2를 모두 고려하였다. 모든 수치는 본 연구에서 설정한 연간 클링커 생산량을 기준으로 산정하였다.

Table S1. Input parameters for annual fuel consumption and CO_2 load estimation

Parameter	Unit	Coal case	Woody biomass case
Annual clinker production	t-clinker/y	1.00×10^6	1.00×10^6
Specific thermal energy requirement	GJ/t-clinker	4.00	4.00
Annual baseline CO_2 load	kt-CO_2/y	850.0	–
Fuel lower heating value (LHV)	MJ/kg-fuel	25.6	18.6
Fuel carbon content	wt%	71.7	47.0
Carbon-to-CO_2 mass ratio	kg-CO_2/kg-C	44/12	44/12

Notes:
1. 연간 클링커 생산량, 단위 클링커 생산량당 열에너지 소비량, 연료별 저위발열량(LHV) 및 탄소 함량은 Schakel et al.(2018)에서 적용한 입력조건을 기준으로 하였다.
2. 연료 전환 전후 동일한 열에너지가 공급되는 것으로 가정하였으며, 연료에 포함된 탄소는 완전연소를 통해 모두 CO_2로 전환되는 것으로 가정하였다.
3. 목질 바이오매스로의 연료 전환 이후에도 원료 탈탄산 과정에서 발생하는 CO_2 배출량은 기존 석탄 연소 조건과 동일하게 유지되는 것으로 가정하였다.

Table S2. Calculation of the annual CO_2 inlet load following fuel substitution

Calculation item	Unit	Coal case	Woody biomass case
Annual thermal energy demand[1]	GJ/y	4.00×10^6	4.00×10^6
Annual fuel consumption[2]	t-fuel/y	156,250	215,054
Fuel-derived CO_2[3]	kt-CO_2/y	410.8	370.6
Raw meal calcination CO_2[4]	kt-CO_2/y	439.2	439.2
Total annual CO_2 inlet load[5]	kt-CO_2/y	850.0	809.8

Calculation Notes

1. 연간 열에너지 요구량은 연간 클링커 생산량과 단위 클링커 생산량당 열에너지 소비량을 이용하여 산정하였다.

연간 열에너지 요구량 = 1.00×10^6 t-clinker/y × 4.0 GJ/t-clinker = 4.0×10^6 GJ/y.

2. 연간 연료 소비량은 연간 열에너지 요구량을 각 연료의 저위발열량(LHV)으로 나누어 산정하였으며, 단위 환산을 고려한 결과 석탄과 목질 바이오매스의 소비량은 각각 156,250 t/y 및 215,053.8 t/y로 계산되었다.

3. 연료 연소에 따른 CO_2 발생량은 연간 연료 소비량에 탄소 질량분율과 탄소의 CO_2 전환계수(44/12)를 적용하여 산정하였다. 석탄과 목질 바이오매스의 연간 CO_2 발생량은 각각 410,781.3 t-CO_2/y 및 370,609.3 t-CO_2/y로 계산되었다.

4. 원료 탈탄산에 따른 CO_2 발생량은 기존 석탄 연소 조건의 총 CO_2 발생량에서 석탄 연소에 따른 CO_2 발생량을 제외하여 산정하였다. 해당 발생량은 목질 바이오매스로의 연료 전환 이후에도 동일하게 유지되는 것으로 가정하였다.

원료 탈탄산 CO_2 발생량 = 850,000 − 410,781.3 = 439,218.7 t-CO_2/y

5. 연료 전환 후 연간 총 CO_2 유입 부하는 원료 탈탄산 및 목질 바이오매스 연소에 따른 CO_2 발생량을 합산하여 산정하였다.

총 CO_2 유입 부하 = 439,218.7 + 370,609.3 = 809,828.0 t-CO_2/y ≈ 809.8 kt-CO_2/y ≈ 810 kt-CO_2/y

목질 바이오매스 연소에서 발생하는 CO_2는 생물기원 여부와 관계없이 탄산화기로 유입되는 총 CO_2 부하에 포함하였다. 이는 온실가스 배출에 대한 환경영향 평가와는 구분되는 것으로, 탄산화기의 실제 CO_2 처리 요구량을 산정하기 위한 것이다.

Reference

1. Schakel, W., Hung, C. R., Tokheim, L.-A., Strømman, A. H., Worrell, E. and Ramírez, A., “Impact of Fuel Selection on the Environmental Performance of Post-combustion Calcium Looping Applied to a Cement Plant,” *Appl. Energy*, **210**, 75(2018).