순산소연소 조건에서 Drop tube furnace를 이용한 운전변수에 따른 석회석의 탈황특성 연구

최 욱 · 조항대 · 최원길 · 박영성* · 길상인** · 이형근†

한국에너지기술연구원
303-343 대전시 유성구 장동 71-2
*대전대학교 환경공학과
300-716 대전시 동구 용운동 96-3
**한국기계연구원
303-343 대전시 유성구 장동 171
(2011년 3월 10일 접수, 2011년 5월 3일 채택)

A Study on the Desulfurization Characteristic of Limestone Depending on the Operating Parameters of In-Furnace Desulfurization for Oxy-Fuel Combustion Using Drop Tube Furnace

Wook Choi, Hang-Dae Jo, Won-Kil Choi, Yeong-Sung Park*, Sang-In Keel** and Hyung-Keun Lee†

Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Environmental Engineering, Daejeon University, 96-3, Yongun-dong, Dong-gu, Daejeon 300-716, Korea

**Korea Institute of Machinery & Materials, 171, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 303-343, Korea

(Received 10 March 2011; accepted 3 May 2011)

요 약

순산소연소는 높은 연소 효율과 적은 배가스량, 낮은 질소산화물 농도를 장점으로 하고 있으며 연소온도 조절을 위한 배가스 재순환에 의해 배출되는 연소가스중의 CO₂ 농도를 95%까지 농축이 가능하므로 석탄 연소설비에 대한 유망한 CCS 기술로 부각되고 있다. 본 연구는 순산소연소 조건에서 배가스의 재순환을 통한 CO₂ 농도 증가에 기인하는 직접 황화반응이 탈황효율에 미치는 영향을 평가하고 반응온도, CO₂ 농도, SO₂ 농도상승이 SO₂ 제거효율에 미치는 영향과 배가스 중 수분 등이 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하였다. 반응온도 1,200 °C까지 온도 상승에 따라 SO₂의 제거효율은 증가하였고 Ca/S비, CO₂ 농도와 수분이 증가할수록 SO₂ 제거효율이 증가하였다. 이러한 운전변수는 영향인자 평가를 통하여 Ca/S 비>체류시간>O₂농도>반응온도>SO₂농도>CO₂농도>수분농도의 순으로 탈황반응에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 운전변수별 실험결과를 이용하여 로네 건식탈황에 있어서 각 운전변수별 성능 영향인자를 평가할 수 있는 반경험적 모델식을 도출하였다.

Abstract – Oxy-fuel combustion with many advantages such as high combustion efficiency, low flue gas flow rate and low NO_x emission has emerged as a promising CCS technology for coal combustion facilities. In this study, the effects of the direct sulfation reaction on SO₂ removal efficiency were evaluated in a drop tube furnace under typical oxy-fuel combustion conditions represented by high concentrations of CO₂ and SO₂ formed by gas recirculation to control furnace combustion temperature. The effects of the operating parameters including the reaction temperature, CO₂ concentration, SO₂ concentration, Ca/S ratio and humidity on SO₂ removal efficiency were investigated experimentally. SO₂ removal efficiency increased with reaction temperature up to 1,200 due to promoted calcination of limestone reagent particles. And SO₂ removal efficiency increased with SO₂ concentrations and the humidity of the bulk gas. The increase of SO₂ removal efficiency with CO₂ concentrations showed that SO₂ removal by limestone was mainly done by the direct sulfation reaction under oxy-fuel combustion conditions. From the impact assessment of operation parameters, it was shown that these parameters have an effects on the desulfurization reaction by the order of the Ca/S ratio > residence time > O₂ concentration > reaction temperature > SO₂ concentration > CO₂ concentration > water vapor. The semi-empirical model equation for to evaluate the effect of the operating parameters on the performance of in-furnace desulfurization for oxy-fuel combustion was established.

Key words: Oxy-fuel Combustion, In-Furnace Desulfurization, Limestone, Calcination, Sulfation

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hklee@kier.re.kr

1. 서 론

화석연료의 연소 및 전환에 의해 발생하는 대표적인 온실가스인 CO₂의 증가는 지구 온난화 현상으로 이어져 기후변화를 유발하고 있으며 이러한 기후변화는 지구생태계를 교란하고 인류의 생활에도 커다란 영향을 미치고 있다. 이로 인해 온실가스 감축을 위하여 화석연료 사용량 저감과 온실가스 배출저감의 필요성이 더욱 커지고 있다.

순산소연소 기술은 CO₂ 배출 저감과 더불어 NO_x 생성 억제도 동시에 이루어지므로 근래 유망한 CO₂ 회수(Carbon Capture) 중 하나로 부각되고 있다[1,2]. 순산소연소 기술은 일반적인 연소에서 산화제로 공기를 사용하는 것과 달리 질소를 제거한 순도 95% 이상의 고농도 산소를 이용하여 연료를 연소시켜 열을 발생시키는 기술로 연소 효율이 높기 때문에 연료의 소비가 적고 배가스의 양도 적다는 장점이 있다. 또한 순산소연소를 통하여 발생하는 대부분의 배가스는 H₂O와 CO₂로 이루어져 있고 배가스의 70~80%는 연소온도를 조절하기 위하여 연소실로 재순환된다. 이러한 배가스 재순환에 의해 최종적인 배가스의 CO₂ 농도를 95% 이상으로 농축할 수 있다. 농축된 배가스에서 수분을 제거하면 고농도의 CO₂ 가스를 회수, 저장하여 처리할 수 있게 된다[3].

그러나 황이 함유된 화석연료를 사용하는 순산소연소에서 배가스의 재순환 비율이 70%에 도달하게 되면 SO₂ 농도 역시 약 3~4배 증가하게 된다. 이와 같이 배가스중 SO₂ 농도가 높아지면 연소 배가스 흐름의 경로와 CO₂ 수송시스템에서의 부식 가능성이 높아지므로 순산소 연소에서도 배가스에 대한 탈황이 필수적으로 요구되고 있다[4].

탈황공정 중 고온 영역에 적용할 수 있는 방법으로 건식탈황공정이 있으며 반응제로는 석회석, 소석회, 알칼리 금속화합물 등 주로 고체상태 물질들을 사용한다. 순산소연소에 적용할 수 있는 건식탈황공정에서는 주로 석회석을 반응제로 사용한다. 연소로 상부에 주입된 석회석은 고온에서 소성(Calcination) 반응에 의해 다음의 식 (1)과 같이 CO₂가 방출되고 다공성의 CaO로 된다. 생성된 CaO와 SO₂가 반응하는 식 (2)의 과정을 황화반응(sulfation)이라 하는데 높은 온도의 로내에서 짧은 시간 내에 이루어져야 하는 황화반응의 특성상 CaO 입자의 기공 크기, 구조, 형태 및 분포 등이 매우 중요하다[5,6].

일반적인 공기 연소에서는 CaO 입자표면의 소결(sintering) 현상으로 인해 건식탈황공정의 탈황효율이 높지 않으나 배가스 재순환에 의해 CO₂ 농도가 95%까지 높아지는 순산소연소 조건에서는 공기연소와는 달리 소성반응을 거치지 않고 다음의 식 (3)과 같은 직접 황화반응(direct sulfation)에 의하여 SO₂와 반응하는 것으로 알려지고 있다.

이와 같은 직접 황화반응에 의해 흡수제 입자 표면에서의 SO₂ 흡수가 지속적으로 유지되므로 높은 탈황효율을 나타내는 것으로 알려

지고 있다[6-9].

Chen 등에 의하면 CO₂ 농도가 상승함에 따라 최적의 황화반응이 이루어지는 온도가 높아지며 그에 따른 탈황효율 또한 증가하는 것으로 밝혀졌다. 이는 CO₂ 농도가 높아짐에 따라 소성속도가 저하되고 이 과정에서 초기에는 높은 활성을 지닌 CaO가 반응에 참여하고 CaSO₄ 생성물 층을 통과하는 확산저항은 CaO/CaCO₃ 표면에서 CO₂의 생성으로 인해 감소하게 되므로 황화속도는 매우 높아진다. 이러한 순산소연소의 배가스 가스조성의 특성은 일반적인 연소의 배가스와는 다른 가스 조성을 보이고 있다[10-12].

이에 본 연구는 순산소연소 조건에서 배가스의 재순환을 통한 CO₂ 농도 증가에 기인하는 직접 황화반응이 탈황효율에 미치는 영향을 평가하고 반응온도 상승이 석회석의 SO₂ 제거효율에 미치는 영향과 배가스 중 수분 등이 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하였다. 또한 운전변수별 실험결과를 이용하여 로내 건식탈황에 있어서 각 운전변수별 성능 영향인자를 평가할 수 있는 토대로 반경험적 모델을 수립하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 순산소연소 로내탈황 실험장치 및 실험조건

순산소연소 조건하에서 건식탈황 조건을 모사하기 위하여 Drop Tube Furnace(DTF)를 중심으로한 실험장치를 구성하였다. Fig. 1은 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 장치의 주요 부분은 고온 건식탈황반응이 일어나는 DTF와 가스공급 및 분석장치, 반응물 포집장치, 데이터 처리장치로 구성되어 있다. 순산소연소 조건하의 연소가스 조성을 모사하기 위해 O₂, CO₂, SO₂, 가스를 MFC(Mass flow Controller, Model; 5850E)로 공급하고 혼합하여 모사가스를 제조하였다. 모사가스는 예열기를 거쳐 DTF의 상부로 공급된다. DTF의 가열부는 SiC 발열체를 이용하여 3단으로 구성되어 있으며 각각의 독립적인 제어가 가능하다. DTF의 외경 크기는 각각 가로 500 mm, 세로 500 mm, 그리고 높이 1,200 mm로 제작되었고 내부에는 반응이 일어나는 내경 50 mm, 높이 1,200 mm, 두께 5 mm인 고순도 Alumina tube가 설치되어 있다. DTF내에서 반응이 일어난 배출되는 가스의 일부를 채취하여 Sample conditioner(우리환경기술, Model: WGSC4p)를 이용하여 수분과 분진을 제거한 후 가스 분석기(Siemens, Model: Ultramat 23)에 의해 배가스중 성분별 가스농도가 연속적으로 실시간 측정된다. SO₂ 가스와 흡수제인 석회석이 반응하여 생성된 입자상 물질은 포집장치의 하부에 부착된 포집병으로 낙하되어 포집된다. Table 1은 본 실험의 조건을 나타낸 것이다.

2-1. 석회석 시료 및 공급장치

본 연구에서 사용된 석회석(KS1)은 충남 금산지역 광산에서 생산된 순도 99.5%의 고품위 석회석으로 전반적인 결정상태가 양호하며 석회석 입자의 크기는 50~120 μm이다. Table 2에 본 연구에 사용된 석회석의 순도 및 화학적 조성을 나타내었다.

흡수제로 쓰인 석회석 분말을 반응기 내부로 공급하기 위한 석회석 공급은 미량분말공급기(화인테크닉스, Model : ROVO Feeder)를 이용하였다. 실험 전 회전수에 따른 석회석의 공급량을 확인하고 실험조건에 따라 석회석 양을 조절하여 DTF 내로 공급한다. 이때 석회석 분말이 초기 반응영역에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 운반가스로는 반응가스의 주성분인 CO₂ 가스를 이용하였다.

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system for desulfurization under the oxy-fuel combustion conditions using drop tube furnace.

Table 1. Experimental conditions for SO₂ removal experiment in oxy-fuel combustion

Experimental conditions	
Total gas flow rate (L/min)	8
Reaction temperature (°C)	900~1200
Absorbent	KS1
Ca/S molar ratio	1~4
Gas concentrations	
O ₂ (%)	20
CO ₂ (%)	20~80
SO ₂ (%)	1800~3600
N ₂ (ppm)	As balance
Water (%)	0~40

3. 결과 및 고찰

3-1. SEM 사진 관찰

Fig. 2는 반응하지 않은 석회석과 실험조건에 따라 DTF를 거쳐 CO₂ 농도에 따른 소성과정, 황화과정을 거친 석회석의 표면 변화를 관찰한 SEM사진이다. 실험조건은 반응온도 1,200 °C, 가스유량 8 L/min, O₂=20%, CO₂=20~80%, SO₂ 농도는 2,400 ppm으로 석회석 분

말 공급속도는 0.165 g/min이었다.

사진 A~D는 소성된 석회석으로, 최초 석회석에 비해 표면에 기공이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한 CO₂ 농도가 높은 분위기에서는 동일한 조건의 공기분위기에서보다 소성과 소결시간이 길어지기 때문에[11] CO₂ 농도에 따라 변화된 반응물의 표면을 확인할 수 있다. E~H에서는 소성되어 기공이 형성된 석회석의 표면에서 황화반응에 의한 CaSO₄ 결정 생성에 의한 막힘(plugging)과 소결을 확인할 수 있다. 또한 CO₂ 농도 증가에 따라 많은 CaSO₄의 결정체가 형성되었음을 확인할 수 있는데 이는 순산소연소의 분위기가 석회석의 황화반응에 유리하다는 것을 알 수 있다.

3-2. 비표면적(BET) 측정

Fig. 3은 CO₂ 농도 및 온도가 다른 조건에서 DTF 내에서 소성된 석회석 분말의 비표면적을 비교하여 나타난 것이다. 실험조건은 가스유량 8 L/min, 소성온도 900 °C와 1,200 °C, 석회석 공급량 0.165 g/min이었으며, 가스농도는 O₂=20%, CO₂=20~80인 조건하에서 소성이 이루어졌다. 소성온도가 상승할수록 소성을 증가로 인하여 비표면적이 증가하였고[2] CO₂ 농도가 20%에서 80%로 증가할수록 비표면적은 감소하였으며 온도에 따른 비표면적의 차이도 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 CO₂ 농도가 높은 조건에서는 CaCO₃로부터

Table 2. Chemical compositions and mean diameter of the limestone

Limestone	Mean Diameter (μm)	Chemical compositions					
		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Ig-loss (%)
KS1	19.69	0.09	0.12	0.04	55.70	0.26	42.50

Fig. 2. SEM photographs of the unreacted, calcined, and sulfated limestone particles in DTF (x20K).

Fig. 3. Result of BET analysis of calcined limestone depending on CO₂ concentration and temperatures.

Fig. 4. Effect of Ca/S ratio and CO₂ concentration on SO₂ removal efficiency.

CO₂의 방출에 의한 CaO로의 분해가 억제되므로 석회석의 소성율이 감소하게 되고, 이로 인해 비표면적이 감소하게 된다[11].

3-3. CO₂ 농도에 따른 영향

Fig. 4는 CO₂ 농도에 따른 SO₂ 제거효율을 나타낸 것으로 실험조건은 가스유량 8 L/min, 반응온도 1,200 °C, 가스농도 SO₂ 2,400 ppm, O₂ 20%, CO₂ 20~80%, N₂이었으며 KS1 석회석을 사용하였고 Ca/S 비는 1.0~4.0 범위에서 실험이 이루어졌다. CO₂ 농도가 20%에서 80%로 증가할수록 SO₂ 제거효율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 일반적인 공기연소의 배가스와 같이 CO₂ 농도가 낮은 조건에서 진행되는 간접 황화반응(indirect sulfation)의 경우 석회석의 소성단계에서 비표면적이 증가하지만 CaSO₄ 생성물의 큰 물 부피로 인하여 석회석 입자 표면의 기공을 막는 막힘현상을 야기하게 된다. 그러나 CO₂ 농도가 높은 경우 소성과정에서의 CO₂ 방출과 그에 따른 비표면적의 증가는 억제되지만 반응초기에는 높은 활성을 지닌 CaO가 참여하고 CaO/CaCO₃ 표면에서 CO₂의 방출/생성으로 인해 CaSO₄ 생성물 층을 통과하는 확산저항이 감소하게 되므로 황화 속도는 매우 높게 된다. 따라서 순산소연소 로내탈황조건에서 진행되는 이와

Fig. 5. Effect of the reaction temperature and CO₂ concentration on SO₂ removal efficiency.

같은 직접 황화반응이 촉진되므로 결과적으로 SO₂ 제거효율은 증가하게 된다.[11,16]

Fig. 5는 반응온도와 CO₂의 농도에 따른 탈황효율 변화를 나타낸 것으로 가스 유량 8 L/min, 반응온도 1,000~1,200 °C, 유입가스 농도 SO₂ 2,400 ppm, O₂ 20%, CO₂ 20~80%, Ca/S 비 2.0인 조건에서 진행된 실험의 결과이며 KS1 석회석을 사용하였다. 반응온도 1,000 °C에서는 CO₂ 농도에 따른 SO₂ 제거효율이 큰 차이를 보이지 않으나 1,050 °C 이상에서는 CO₂ 농도 증가에 따라 SO₂의 제거효율이 증가되는 현상을 관찰할 수 있다. 이는 반응온도가 높아질수록 석회석의 소성율과 비표면적이 증가하고 CO₂ 농도가 증가함에 따라 직접 황화반응으로 인해 SO₂ 제거효율이 향상되는 것을 의미한다[2].

3-4. Ca/S 비와 반응온도의 영향

Fig. 6은 반응온도와 Ca/S비에 따른 SO₂ 제거효율 변화를 나타낸 것으로 가스 유량 8 L/min, 반응온도 900~1,200 °C, 유입가스 농도 SO₂ 2,400 ppm, O₂ 20%, CO₂ 80%, Ca/S 비 1~4인 조건에서 진행된 실험의 결과이며 KS1 석회석을 사용하였다.

Fig. 6. Effect of the reaction temperature and Ca/S ratio on SO₂ removal efficiency.

Fig. 7. Effect of the reaction temperature and SO₂ concentration on SO₂ removal efficiency.

공급된 연료내 황의 몰수에 대해 주입된 흡수제 내 Ca 몰수의 비인 Ca/S비가 증가할수록 SO₂ 제거효율이 증가하고 있는데 이는 Ca/S비 증가에 따라 CaCO₃ 공급량이 증가하고 SO₂ 흡수반응이 진행되는 활성표면이 증가하기 때문이다[14]. 또한 반응온도가 900~1,200 °C로 상승하면 소성이 촉진되어 기공형성이 활성화되므로 탈황효율이 증가하게 된다[2].

3-5. SO₂ 농도에 따른 영향

Fig. 7은 SO₂ 농도와 반응온도가 탈황효율에 미치는 영향을 나타낸 것으로 가스 유량 8 L/min, 반응온도 1,000~1,200 °C, 석회석 KS1, Ca/S 비 2, O₂ 20%, CO₂ 80%인 조건에서 SO₂ 농도 1,800~3,600 ppm 범위에 대한 실험 결과이다. 반응온도의 상승에 따라 석회석의 소성율과 비표면적의 증가로 인하여 전체적인 SO₂ 제거효율은 증가하였고, SO₂ 농도의 증가(1,800~3,600 ppm)하는 경우 CaSO₄의 재분해에 의한 SO₂의 방출이 억제됨으로 인하여 SO₂ 제거효율이 향상되고 있다[13]. 또한 동일한 Ca/S 비에서 SO₂ 농도가 증가하는 경우 SO₂와 석회석이 반응할 수 있는 유효 접촉면적의 증가가 SO₂ 제거효율 향상에 기여하게 된다.

Fig. 8. Effect of water concentration and Ca/S ratio on SO₂ removal efficiency.

3-6. 수분의 영향

Fig. 8은 가스 유량 8 L/min, 반응온도 1,000~1,200 °C, 석회석 KS1, Ca/S 비 2, O₂ 20%, CO₂ 80%, SO₂ 농도 2,400 ppm인 조건에서 절대수분 기준으로 0~40%까지 수분 공급량을 변화시키며 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 고찰하였다.

그림과 같이 SO₂는 용해도가 큰 기체이므로 가스 내 수분이 증가하면 일차적으로 수분에 흡수된 후, 흡수제와 반응을 하므로 SO₂ 제거효율이 증가하게 되지만[17] 본 실험과 같은 조건에서 그 영향은 저온에서 이루어지는 반건식 탈황이나 건식탈황에 비해 크지 않음을 알 수 있다.

3-7. 운전변수별 영향인자 고찰

본 절에서는 앞서 이루어진 실험 결과들을 단순화하여 각 운전변수(실험변수)가 순산소연소 조건에서 이루어지는 로내탈황에서 탈황

효율에 미치는 영향요인을 분석하였다.

Fig. 9는 DTF에서 KS1 석회석을 이용한 순산소연소 조건의 로내 탈황반응시 다양한 운전변수가 탈황효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 실험조건은 Baseline 조건인 반응온도 1,200 °C, CO₂ 농도 80%, O₂ 농도 20%, SO₂ 2,400 ppm, Ca/S 비 2.0을 적용하였다.

운전변수(Ca/S 비, 반응온도, CO₂ 농도, O₂ 농도, SO₂ 농도, 체류 시간 및 수분농도)중 탈황효율에 가장 큰 영향을 미치는 순으로 나열하면 Ca/S 비 > 체류시간 > O₂ 농도 > 반응온도 > SO₂ 농도 > CO₂ 농도 > 수분농도임을 알 수 있다.

3-8. 반경험 모델식(Semi-empirical model)

지금까지 순산소 연소조건에서 석회석을 이용한 로내탈황에 있어서 다양한 실험(운전)변수가 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하였다.

Fig. 9. Operating conditions and parameters assessment on the desulfurization efficiency.

Table 3. Parameters and their levels for semi-empirical model.

	Parameters	Levels						
		1	2	3	4	5	6	7
A	CO ₂ inlet concentration (%)	20	40	60	80			
B	H ₂ O inlet concentration (%)	0	10	20	30	40		
C	SO ₂ inlet concentration (ppm)	1800	2400	3000	3600			
D	Temperature (°C)	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
E	Ca/S ratio(-)	1.0	2.0	3.0	4.0

Fig. 10. Comparison of measured value and calculated value.

이와 같은 실험결과를 이용하여 주요 운전변수들이 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 모사(simulation)할 수 있는 반경험 모델식을 도출하고자 다음과 같이 종속변수와 독립변수가 선형관계를 나타내는 일 반식을 이용하였다.[18]

$$E_{SO_2}(\%) = K \prod_{i=1}^n X_i^{\alpha_i} \quad (4)$$

여기서 E_{SO_2} 는 SO₂ 제거효율(η_{SO_2}), X_i 는 여러 운전변수(CO₂ 농도, SO₂ 농도, 수분농도, 반응온도, 양론비, 등)를 의미하고 α_i 값은 지 수로서 η_{SO_2} 에 영향을 미치는 각 독립인자의 지수를 나타낸다. 다중 선형회귀분석(multiple linear regression analysis) 방법을 이용하여 실험데이터로부터 비례상수를 의미하는 K와 α_i 값을 구하였다. Table 3은 반경험 모델식을 구하기 위해 설정한 각 실험변수와 실험조건 을 나타낸 것이다.

이를 이용하여 구한 모델식은 식 (5)와 같이 표현된다.

$$E_{SO_2}(\%) = 62.28(CO_2)^{0.116}(H_2O)^{0.056}(Temp)^{0.494}(SO_2)^{0.195}(Ca/S)^{0.754} \quad (5)$$

각 실험 변수값의 증가에 따라 SO₂ 제거효율은 증가하는 경향을 보였으며, 주어진 실험범위 내에서 Ca/S 비의 증가에 따른 영향이 가 장 크고 반응온도 SO₂ 농도 CO₂ 농도 수분 등의 순으로 결과를 나 타내었다.

Fig. 10은 SO₂ 제거효율에 대한 실험값과 계산값과의 상관성을 나 타낸 등가(parity) 그래프로서 실험값과 계산값의 대응점이 대체로 $\pm 5\%$ 범위내에 있음을 보여준다. 이 경우에 상관계수, r^2 값은 0.92 였다.

4. 결 론

본 연구에서는 순산소연소 조건에서 배가스의 재순환을 통한 CO₂ 농도의 증가에 따른 직접 황화반응이 탈황효율에 미치는 영향을 평 가하고 반응온도 상승이 석회석의 SO₂ 제거효율에 미치는 영향과 배 가스 중 수분 등이 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 실험적으로 고찰 하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) SEM 사진 관찰 결과, 소성되어 기공이 형성된 석회석의 표면 에서는 소결과 탈황반응이 일어나고 CaSO₄ 결정 생성에 의한 막힘 현상을 확인할 수 있다.

(2) DTF 내에서 CO₂ 농도에 따라 소성된 석회석의 BET 측정결 과, CO₂ 농도가 증가할수록 비표면적이 감소한다. CO₂ 농도가 높은 조건에서는 CaCO₃로부터 CO₂의 방출에 의한 CaO로의 분해가 억 제되므로 석회석의 소성율이 감소하게 되고, 소성율의 감소로 인하 여 비표면적은 감소한다.

(3) CO₂ 농도가 증가할수록 SO₂ 제거효율이 증가하였다. 이는 CO₂ 농도가 높은 조건에서는 석회석 입자로부터 분출되어 생성되는 CO₂의 확산속도의 감소로 인해 CaCO₃가 CaO로의 분해는 억제되지 만 직접 황화반응으로 인해 SO₂ 제거효율은 증가한다.

(4) 반응온도(900~1,200 °C)와 Ca/S비(1~4)그리고 SO₂(1,800~ 3,600 ppm) 농도가 상승할수록 탈황효율이 증가하였는데, 이는 온도 에 따른 석회석의 비표면적 증가와 반응물질이 반응하는 유효접촉 면적의 증가에 의한 것이다.

(5) 유입가스 내 수분이 존재할 경우 황화반응이 촉진되고 SO₂가 수분에 일차적으로 흡수된 후 흡수제와 반응하므로 SO₂ 제거효율은 증가하는 것으로 파악되었다.

(6) 순산소연소 조건에서 SO₂ 제거효율에 대한 운전변수별 실험결 과를 토대로 한 영향인자 평가 결과, Ca/S 비 > 체류시간 > O₂ 농도 > 반응온도 > SO₂ 농도 > CO₂ 농도 > 수분농도의 순으로 성능에 영 향을 미치고 있었으며, 운전변수별 반경험 모델식은 다음과 같았다.

$$E_{SO_2}(\%) = 62.28(CO_2)^{0.116}(H_2O)^{0.056}(Temp)^{0.494}(SO_2)^{0.195}(Ca/S)^{0.754}$$

참고문헌

1. An, Y. M., Jo, H. D., Park, Y. S., Keel, S. I. and Lee, H. K., "Study on the In-Furnace Desulfurization for Oxy-Fuel Combustion Flue Gases Using Drop Tube Furnace," *Korea Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(4), 512-517(2009).
2. An, Y. M., Jo, H. D., Park, Y. S., Keel, S. I. and Lee, H. K., "Study on Calcination Characteristics of Limestones for In-furnace Desulfurization in Oxy-Fuel Combustion," *Korea Society of*

- Environmental Eng.*, **31**(5), 371-377(2009).
3. Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., Sheng, C. D., Gupta, R. P. and Wall, T. F., "Oxy-fuel Combustion Technology for Coal-fired Power Generation," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **31**(4), 283-307(2005).
 4. Tan, Y., Croiset, E., Douglas, M. A. and Thambimuthu, K. V., "Combustion Characteristics of Coal in a Mixture of Oxygen and Recycled Flue Gas," *Fuel*, **85**(4), 507-512(2006).
 5. Lee, H. K., "Flue Gas Desulfurization," *J. SAREK*, **36**(12), 34-41(2007).
 6. Cheng, J., Zhou, J., Liu, L., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, Z. and Cen, K., "Sulfur Removal at High Temperature During Coal Combustion in Furnaces: a Review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **29**(5), 381-405(2003).
 7. Snow, M. J. H. and Long, J. P., "Direct Sulfation of Calcium Carbonate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(2), 268-273(1988).
 8. Han, K. H., Song, Y. S., Ryu, J. I., Son, J.-E. and Jin, G.-T., "The Characteristics of SO₂ Emission with Korean Anthracite in a Pressurized Fluidized Bed Combustor," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(1), 86-92(2003).
 9. Zhong, Q., "Direct Sulfation Reaction of SO₂ with Calcium Carbonate," *Thermochimica acta*, **260**, 125-136(1995).
 10. Liu, H., Katagiri, S. and Okazaki, K., "Drastic SO_x Removal and Influences of Various Factors in O₂/CO₂ Pulverized Coal Combustion System," *Energy Fuels*, **15**(2), 403-412(2000).
 11. Chen, C. and Zhap, C., "Calcination and Sintering Characteristics of Limestone Under O₂/CO₂ Combustion Atmosphere," *Fuel process. Technol.*, **88**(2), 171-178(2007).
 12. Chen, C. and Zhap, C., "Mechanism of Highly Efficient In-Furnace Desulfurization by Limestone under O₂/CO₂ Coal Combustion Atmosphere," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5078-5085(2006).
 13. Liu, H., Katagiri, S. and Okazaki, K., "Decomposition Behavior and Mechanism of Calcium Sulfate Under the Condition of O₂/CO₂ Pulverized Coal Combustion," *Chem. Eng. Comm*, **187**, 199-214(2001).
 14. Zeman, F., "Effect of Steam Hydration on Performance of Lime Sorbent for CO₂ Capture," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2**(2), 203-209(2007).
 15. Cheng, J., Zhou, J., Liu, L., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, Z. and Cen, K., "Sulfur Removal At High Temperature During Coal Combustion in Furnaces: a Review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **29**(5), 381-405(2003).
 16. Oh, K. J., Hong, S. C., Kim, J. Y. and Do, D. S., "The Effect of Limestone Properties on Desulfurization in a Fluidized Bed Combustor," *Korea society of environmental eng.*, **13**(1), 37-44(1991).
 17. Yoo, K. S., Song, B. H., Kim, S. D. and Kim, K. T., "Toxic Gas Cleaning Technology Sorbents in Waste Incinerators," *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **14**(6), 611-622(1997).
 18. Gutiérrez Ortiz, F. J. and Ollero, P., "Flue-Gas Desulfurization in an Advanced in-Duct Desulfurization Process: An Empirical Model from an Experimental Pilot-Plant Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(25), 6625-6637(2003).