

석탄연소로에서 소성된 석회석에 의한 암모늄 라디칼의 산화반응

이시훈 · 정상문 · 이종민* · 김용전 · 방진환 · 김재성* · 김상돈†

한국과학기술원 화학공학과 & 에너지 · 환경 연구센터

*한전 전력연구원 발전연구실 연소 신발전그룹

(2000년 5월 15일 접수, 2000년 8월 17일 채택)

Oxidation of NH_3 on Calcined Limestone in a Coal Combustor

See Hoon Lee, Sang Mun Jeong, Yong Jeon Kim, Jin Hwan Bang, Jong Min Lee*, Jae Sung Kim* and Sang Done Kim†

Department of Chemical Engineering and Energy and Environment Research Center,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon, Korea

*Power Generation Lab., Advanced Power Generation & Combustion Group, KEPRI, KEPSCO, Taejeon, Korea

(Received 15 May 2000; accepted 17 August 2000)

요 약

고정층 반응기와 드래프트 관을 갖는 내부 순환유동층 반응기(main bed: 0.3 m I.D.×2.0 m high, freeboard: 0.3 m I.D.×0.53 high)에서 석회석과 암모니아의 산화반응을 연구하였다. 고정층 반응기에서 주입된 암모니아는 소성된 석회석과 산소와 반응하여 대부분 NO 로 전환되었으며 반응온도에는 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 황화된 석회석은 NH_3 와 반응하지 않아 NO 로의 전환이 이루어지지 않았다. 내부 순환유동층 연소로에서는 석회석 투입량이 증가할수록 석탄 연소시 발생하는 암모니아 라디칼이 석회석 존재하에서 산소와 반응하여 NO 생성이 증가하였다. 따라서 유동층 연소로의 경우 탈황을 위해 공급되는 석회석의 탈황 전환율이 증가하면 NO 생성이 감소됨을 알 수 있다.

Abstract – Ammonia oxidation on limestone was studied in fixed and internally circulating fluidized bed(Main bed: 0.3 m I.D.×2.0 m high, Freeboard: 0.3 m I.D.×0.53 m high) reactors. In a fixed bed reactor, injected NH_3 reacted with oxygen to produce NO on calcined limestone and the effect of reaction temperature on the conversion is found to be insignificant. However, NO conversion by the oxidation of NH_3 on the sulfated limestone is negligibly small due to the low selectivity of the oxidation. The higher the amount of limestone injection to the fluidized bed combustor, the more NO produces by the formation of ammonia radicals during the course of coal combustion. As the desulfurization proceeds, the less NO forms in a fluidized bed combustor employing limestone for SO_x removal.

Key words: NO_x , Limestone, Oxidation, Ammonia

1. 서 론

유동층 연소로는 조밀상(dense phase)과 희박상(dilute phase)으로 이루어져 있으며 희박상에서는 촉(char)의 연소와 휘발분 연소, 탈황반응 등 각종 균일, 불균일 반응이 일어난다[1]. 다른 연소기술과는 다르게 유동층 연소로는 연소 온도가 상대적으로 낮아 thermal NO_x 생성은 무시할 수 있으며 SO_x 제거는 로내에 주입되는 석회석과의 반응을 통하여 이루어지며 다단연소 효과도 있어 배출되는 질소 산화물의 농도가 다른 연소 방법에 비해서 작아 별도의 배기가스 제거장치가 필요치 않은 장점이 있다. 유동층 연소로에서 배출되는 배기가스 중의 NO_x 는 주로 fuel NO_x 의 범주에 속한다고 할 수 있다.

연료 중의 질소성분은 휘발분과 촉에 나누어 분포되어 있다. 연료가 연소로에 투입되면 휘발분이 먼저 입자로부터 휘발되어 비교적 짧은

시간에 연소되며 촉의 연소에는 훨씬 더 긴 시간이 소요된다.



방출되는 휘발분 양은 석탄의 휘발분 양뿐만 아니라 가열속도, 가스 분위기에 의해서도 영향을 받으며 휘발분은 계속 열 분해되고 동시에 산화 등의 화학반응도 거치게 된다. 석탄 중의 질소화합물의 일부도 휘발분에 포함되어 기화, 열분해, 화학반응 등을 거치게 된다[2].

한편 석탄 연소시 SO_2 배출농도를 줄이기 위하여 유동층 연소로에 석회석을 주입한다. 특히 국내 무연탄을 연료로 사용하는 경우 황 함량이 비교적 높기 때문에 유연탄을 사용하는 경우보다 석회석이 많이 주입되는 실정이다[3]. 주입되는 석회석은 고온에서 소성되어 lime(CaO)으로 분해되고 연소 중 SO_2 및 산소와 반응하여 CaSO_4 의 고형 황화물이 생성된다. 로 내에서는 촉과 휘발분 등의 연소 및 열분해 등으로 인하여 NH 라디칼이 존재하게 된다. 따라서 소성된 석회석(CaO)의 존재하에서 NH 라디칼들이 촉매반응을 일으켜 NO 또는 N_2O 를 생성

†E-mail: kimsd@kaist.ac.kr

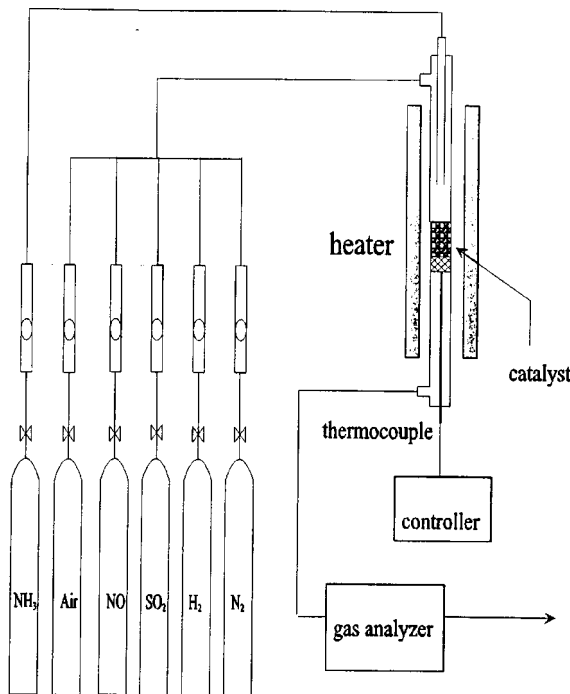


Fig. 1. Schematic diagram of a fixed bed reactor.

하게 되며[4] 이는 유동층 연소에서 발생하는 NO의 상당한 부분을 차지하고 있다. 따라서 석회석의 첨가에 따른 탈황 및 NO 생성 특성을 내부 순환유동층 연소에서 국내 무연탄 및 석회석을 사용하여 규명하였다. 또한 NO 생성의 명확한 원인을 규명하기 위하여 고정층 반응기에서 소성된 석회석을 충전시켜 연소로의 조업온도에서 암모니아의 산화반응을 관찰하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 고정층 반응기

실험에 사용된 고정층 반응기를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 크게 기체 주입시스템, 반응영역 그리고 가스분석장치의 세 부분으로 구성되어 있다. 유량계를 통해 주입되는 기체(air, N₂, NH₃, NO)는 반응기에 주입되기 전 필터를 거쳐 혼합한후 반응기 상부로 공급된다. 반응영역은 내경 2 cm의 석회관으로 만들어진 관형 고정층 반응기로 외부에 설치된 원통형 전기로에 의해 가열되며 온도는 PID controller로 조절하였다. 반응 전후의 기체농도(NH₃, NO)는 Non-dispersed Infrared (ND-IR) 방식을 채택한 기체 분석기로 정량 분석하였다.

본 실험에서 석회석의 소성은 1 l/min의 공기를 주입하면서 900 °C에서 30분간 수행하였다. 암모니아의 산화반응을 수행하기 위해서 기체의 공간속도는 26,000/hr로 고정하였으며, 조업변수로써 석회석의 황화반응 유무, 온도(800-950 °C), 암모니아의 농도([NH₃]=400 ppm), NO의 농도([NO]=400 ppm) 등을 변화시켜가며 실험하였다.

2-2. 내부순환유동층 반응기

본 실험에는 드래프트관을 갖는 내부순환 유동층 반응기를 사용하였다[5]. 반응기는 연소 반응기를 중심으로 석탄 주입부, 드래프트 공기 주입부, 에너리스 공기 주입부, 비산입자 포집부, 생성기체 정제부로 구성되어 있다.

공기 plenum은 0.3 m-I.D×0.53 m-high의 sus 316 관을 사용하여 제작하였으며, 공기는 드래프트 및 에너리스의 plenum에 유량 조절계를

각각 설치하여 정량 주입하였다. 공기 예열과 응축을 방지하기 위해서 공기 plenum의 외벽에 3 kW 용량의 Kanthal 선을 장착하여 분산판으로 유입되는 공기를 350 °C 이상으로 유지하였다. 공기 plenum과 유동층 사이에는 원추형 분산판이 설치되었으며 드래프트관 구역의 분산판에는 7개의 bubble cap을 설치하였고, annulus 구역에는 18개의 기포캡을 설치하여 공기에 의한 충물질의 순환이 원활하게 이루어지도록 하였다.

주 반응기(0.3 m-I.D×2.0 m-high)의 중앙에는 드래프트관(0.1 m-I.D.×0.9 m-high)을 설치하였고 드래프트관 하단에 4개의 orifice(0.03 m-ID)를 설치하여 충물질을 순환하도록 하였다. 층내에 물질이 쌓이는 것을 막기 위하여 유동층 하단부에 회분 배출구가 설치되었다. 반응기의 외벽에는 초기에 석탄을 연소시키기 위하여 석탄의 착화온도(≈600 °C)까지 반응기를 가열하였고 프리보드 부분은 비산 유출을 줄이기 위해 내경(0.45 m-I.D×0.48 m-high)을 확장시켜 제작하였다.

석탄 주입부는 프리보드 상부에 설치되었으며, 석탄은 호퍼에 저장한 후 가변속 screw feeder로 원하는 양을 주입하였다. 반응기로부터 비산된 입자를 포집하기 위해 드래프트 영역과 annulus 영역에 각각 cyclone을 설치하였고, cyclone을 통과한 생성가스는 냉각기와 collector를 지나 생성가스의 배출을 원활히 하기 위해서 설치된 I.D. fan을 통해 밖으로 배출된다. Cyclone, 가스냉각기 하부에는 포집된 미세 입자 저장 호퍼를 각각 1개씩 설치하였다. 생성가스 채취를 위한 sampling port는 냉각기 이후에 설치하였다.

유동화 물질로는 390 μm의 모래를 사용하였으며 0.8 m 높이로 채워 연소실험을 수행하였다. 층 내의 온도가 석탄의 착화온도에 이르면 screw feeder를 통해 석탄을 층 내로 공급하고 반응기가 정상상태에 도달하면, 일정시간 간격으로 배기가스를 채취하여 stack gas analyser로 분석하였다. Ca/S 몰비는 1, 3, 6의 비로 바꾸어 실험하면서 배가스 내의 SO₂와 NO 성분을 측정하였다.

석탄 및 석회석은 국내 상용 보일러에서 사용중인 국내 무연탄 및 석회석을 사용하여 실험하였으며, 그 분석을 Table 1과 2에 나타내었다.

Table 1. Properties of coal

Analysys item/Sample		Coal(wt%)
Proximate analysis (air-dry basis wt%)	Volatile matter	4.42
	Moisture	4.95
	Fixed carbon	56.29
	Ash	34.34
Fuel ratio(air-dry basis)		12.7
Total sulfur(air dry basis wt%)		0.39
Ultimate analysis (dry basis wt%)	Carbon	55.94
	Hydrogen	1.09
	Nitrogen	0.38
	Sulfur	0.41
Ash analysis(wt%)	Total	0.41
	Inflammability	0.40
	Noninflammability	0.01
	Oxygen	6.06
	Ash	36.13
	SiO ₂	53.92
	Al ₂ O ₃	29.45
	Fe ₂ O ₃	3.81
	CaO	0.57
	MgO	0.59
	Na ₂ O	2.69
	K ₂ O	4.43
	SO ₃	0.05
	TiO ₂	2.09

Table 2. Elementary analysis of limestone

Component/Sample	Limestone(wt%)
CaCO ₃	89.5
MgCO ₃	5.7
SiO ₂	2.3
Al ₂ O ₃	0.3
Fe ₂ O ₃	0.3
Others	1.9

실험에 사용된 석탄은 회재 성분(36%)이 비교적 높고, 휘발분(4.42%)이 적은 전형적인 국내 무연탄으로 입도 분포는 5.0 mm 이상이 8%, 1.0-5.0 mm가 53%, 1.0 mm 이하가 39%로 이루어져 있다. 석회석은 탈황 반응 특성에 가장 큰 영향을 미치는 CaCO₃ 함유량이 89.5%를 차지하고 있으며 평균 입자 크기는 420 μm이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 석회석하에서 NH₃ 산화반응에 의해 생성되는 NO

고정층 반응기에서 반응 온도가 석회석 층에서의 암모니아 산화반응에 대한 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 주입된 암모니아의 농도는 400 ppm이며 반응온도는 연소로 운전 영역인 800-950 °C로 변화시켰다. Selective Catalytic Reduction(SCR) 촉매 중 CuO/γ-Al₂O₃를 사용하여 암모니아의 산화반응을 수행할 경우 NO로의 전환율은 반응온도에 상관없이 10-20% 수준이며 나머지는 N₂로 산화되나[6, 7] 그림에서 보면 소성된 석회석에서 주입된 암모니아는 식 (2)와 같이 산소와 반응하여 90% 이상 NO로 전환되었다. 그림에서 보듯이 소성된 석회석의 경우 암모니아의 산화반응에 대한 NO로의 선택도가 매우 크며, 이러한 높은 선택도는 SO₂ 저감을 위해 투입된 석회석에 의하여 NO가 다량 생성되어 NO 저감률을 낮출 수 있음을 의미한다.



그러나 석회석이 황화 반응되어 CaSO₄를 생성하게 되면, 암모니아 산화 반응시 NO로의 선택도는 현저히 감소하여 Lee 등[8]이 발표한 결과와 유사함을 알 수 있다. 이는 황화반응이 진행됨에 따라 석회석 표면에 CaSO₄가 생성되면 NH₃ 산화반응의 활성점(active site)을 제공하

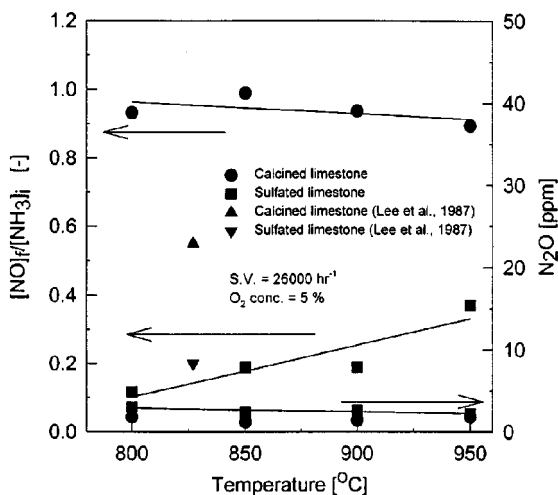


Fig. 2. Effect of temperature on conversion of NH₃ oxidation to NO and N₂O.

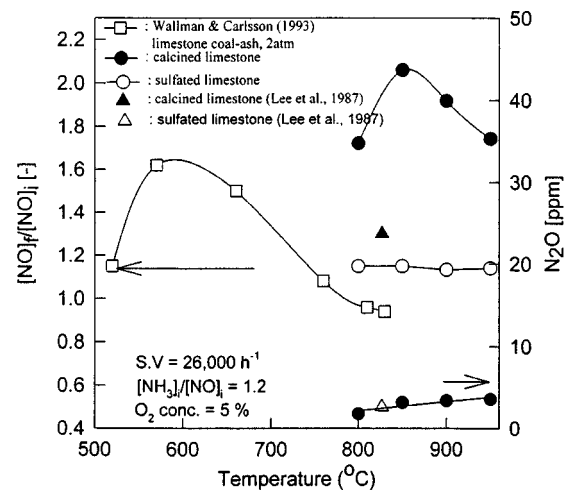


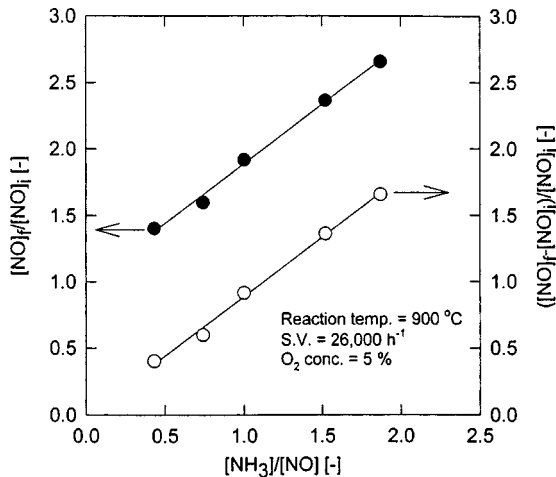
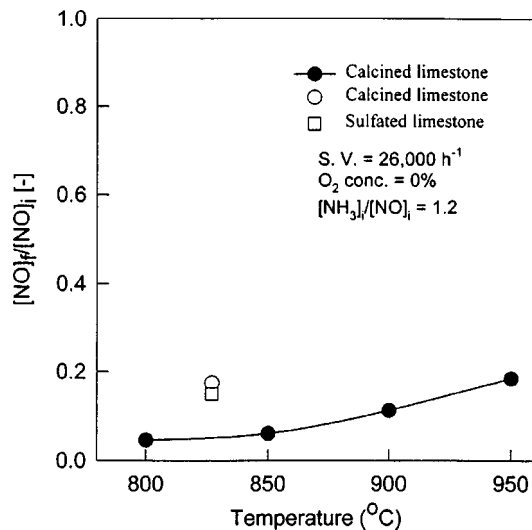
Fig. 3. Effect of temperature on [NO]_f/[NO]_i and N₂O in NO-NH₃-O₂ reaction on limestone bed.

는 CaO가 기공표면에서 급격히 줄어들게 되며 생성된 sulfate에 의해 흡수제 내의 물리적 특성이 변화(pore plugging)하기 때문에 사료된다[9]. 따라서 유동층 연소로에서 층내의 석회석이 SO₂와 반응하여 sulfate를 형성함에 따라 점차적으로 NO의 생성은 감소할 것이다. 그림에서 보듯이 소성된 석회석이나 황화된 석회석에서 암모니아의 산화반응에 의한 N₂O 생성은 5 ppm 이하로 대부분 NO로 산화됨을 알 수 있다.

고정층 반응기내의 석회석에서 NO-NH₃-O₂ 반응에 대한 반응 온도의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 유동층 연소로에서는 환원제로 쓰일 수 있는 암모니아 이온들과 과잉공기에 의한 O₂가 존재하게 된다. Jodal [10]의 실험결과에서 보면 암모니아와 NO의 비가 1.2 이상에서는 deNO_x 전환율이 일정하므로 주입된 암모니아와 NO의 비를 1.2로 하였다. 이는 본 그림에서도 알 수 있듯이 유동층 연소로 조업영역인 800-950 °C 온도영역에서 주입된 NO에 비해 배출된 NO의 양이 더 많다는 것을 알 수 있다. 소성된 석회석의 경우, 830 °C 정도에서 배출된 NO의 농도/주입된 NO의 농도([NO]_f/[NO]_i)의 값이 2에 이르면 최고치를 보인 후 그 이상의 온도에서 지속적으로 감소한다. 이는 Fig. 2에서 설명하였듯이 소성된 석회석 상에서 암모니아의 산화반응이 NO로 급격하게 진행됨에 따라 NO의 환원반응이 진행되지 않기 때문이다. 이러한 경향은 낮은 온도 영역(500-820 °C)에서 실험을 수행한 Wallman과 Carlsson [11]의 결과와 거의 유사하나 이들의 실험에는 회재가 혼합되어 있어 NO생성량은 다소 다른 값을 보여주고 있다. Lee 등[8]의 결과도 [NO]_f/[NO]_i의 값은 1.3이며, 이는 석회석상에서는 환원제인 암모니아가 존재 하더라도 NO의 환원반응보다는 암모니아의 NO 생성을 위한 산화반응이 주 반응이라는 것을 설명해주고 있다. 황화반응이 진행된 석회석(CaSO₄)의 경우 소성된 석회석의 경우보다 생성된 NO의 양은 작았으며, 반응 온도에 관계없이 [NO]_f/[NO]_i의 값은 1.1 정도를 유지하였다. Fig. 2와 마찬가지로 NO와는 무관하게 N₂O는 거의 생성되지 않았으며 따라서 대부분의 암모니아가 NO로 전환된다는 것을 알 수 있었다.

반응온도 900 °C에서 암모니아의 양이 NO 생성량에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 암모니아 농도의 증가에 따라 배출되는 NO의 양은 지속적으로 증가하며 주입된 암모니아의 약 80%가 NO로 전환됨을 보여주고 있다. 따라서 SO₂ 저감을 위해 투입되는 석회석과의 접촉을 가능한 줄여야 한다는 것을 알 수 있다.

암모니아의 산화 반응을 줄이기 위해 환원 분위기에서 NO-NH₃ 반응을 석회석 상에서 수행하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 산소가 존재하지 않을 때는 암모니아의 산화반응이 일어나지 않으며, 다

Fig. 4. Effect of NH_3 concentration on $[\text{NO}]_f/[\text{NO}]_i$ in a fixed bed.Fig. 5. Effect of temperature on NO removal in the condition of O_2 free on limestone bed.

음과 같은 반응에 의해 NO가 저감된다.



보통의 반응에서는 위 식보다는 산소의 존재 하에 NO가 저감되는 반응속도가 훨씬 빠르지만, 석회석이 존재할 경우는 암모니아의 산화반응이 매우 빨리 진행되므로 오히려 산소가 존재하지 않을 경우가 NO 저감 전환율이 우수하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 800-950 °C의 온도 영역에서 NO 저감률은 82% 이상을 유지하였으며, 온도가 증가함에 따라 다소 감소하였다. 이 결과는 Lee 등[8]의 결과와도 매우 유사하다. 온도가 증가함에 따라 NO 환원 전환율이 감소하는 이유는 소성된 석회석이 고온에서 소결(sintering)현상을 일으킴에 따라 표면적이 감소하기 때문이라고 생각된다[12, 13].

3.2. 내부순환유동층에서의 연소 반응

황함량이 높은 국내 무연탄 연소시 주입되는 석회석에 의한 SO_2 와 NO의 생성량을 결정하기 위하여 내부 순환유동층 연소에서 실험을 수행하였다.

Fig. 6에는 석회석 양의 증가에 따른 SO_2 발생량을 일반적인 유동층 조업온도인 750-850 °C범위에서 보여주고 있다. 석회석이 첨가되지 않

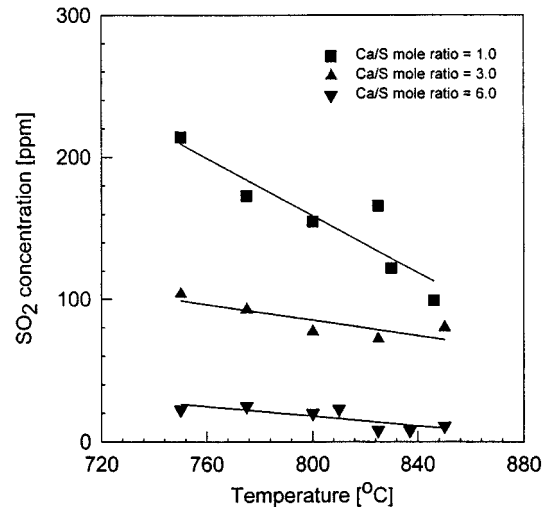
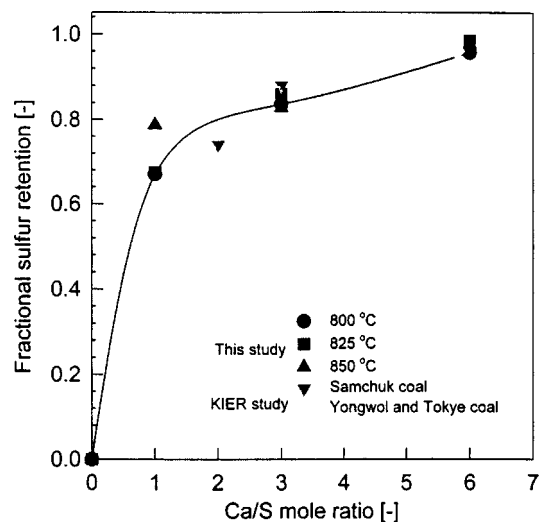
Fig. 6. Effect of temperature on SO_2 concentration with Ca/S mole ratio.

Fig. 7. Effect of Ca/S mole ratio on fractional sulfur retention.

았을 경우의 SO_2 농도는 440-520 ppm이 배출되었으며 Ca/S mole ratio가 증가할수록 SO_2 의 발생량이 감소하였다. Ca/S mole ratio가 1인 경우에는 220-95 ppm, 3인 경우에는 100-80 ppm, 6인 경우에는 22-8 ppm 정도 발생하였다. 특히 온도가 증가할수록 SO_2 농도는 점차 감소하였으며 850 °C 부근에서 최고의 탈황 효과를 나타내었다. 이것은 이미 보고된 결과와 같이 850 °C 부근에서 최적의 소성 효과를 보이며 이는 SO_2 와 반응할 수 있는 소성된 석회석의 양이 가장 크게 증가하기 때문이다.

과잉공급된 석회석의 Ca/S 몰비에 따른 탈황효과를 Fig. 7에 도시하였다. Ca/S 몰비가 증가할수록 탈황전환율은 증가하는 것으로 나타났으며 Shun 등[14]의 결과와도 잘 일치하였다. Ca/S 몰비가 1인 경우에는 온도에 따라 65-78%, 3인 경우에는 80-85%, 6인 경우에는 98% 정도의 탈황효과를 보이고 있다. 그러나 주입된 석회석이 소성되어야만 반응이 일어나기 때문에 온도가 높은 850 °C의 경우 투입된 석회석의 양이 작아도 소성된 양이 많기 때문에 전환율이 낮은 온도보다 높게 나타났다. 따라서 탈황전환율을 90% 이상으로 증가시키기 위해 석회석의 양을 증가시키면 소성된 석회석의 양이 증가할 것으로 보인다.

석회석의 과량 투입에 의한 NO의 발생량을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보면 Ca/S의 몰비가 1, 3인 경우에는 온도의 증가에 따라 큰

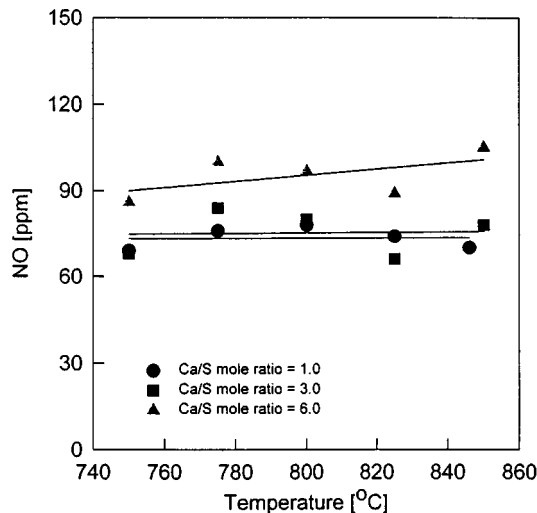


Fig. 8. Effect of temperature on NO concentration with Ca/S mole ratio.

변화는 없었으며 Ca/S 몰비가 1보다는 3인 경우에 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 주입되는 석회석중 소성된 석회석들이 대부분 황화반응을 일으키고 반응하지 않은 소성된 석회석의 양이 적기 때문으로 생각된다. 그러나 Ca/S의 몰비가 6인 경우에는 1, 3인 경우보다 NO가 30-40 ppm 이상 높게 배출되고 있다. 이것은 Fig. 2, 3에서 보는 바와 같이 소성된 석회석의 증가가 휘발분에 포함되어 있는 NH₃ 라디칼의 산화반응에 작용하기 때문으로 생각되며 유사한 결과가 몇몇 연구자들에 의해서 발표되었다[15-17]. 따라서 황산화물의 배출을 저감시키기 위해 과잉 주입되는 석회석은 NO의 생성에 촉매작용을 한다. 석회석을 탈황제로 사용하는 유동층 연소로의 경우 NO의 생성을 감소시키기 위해서는 주입되는 석회석의 양을 적절히 조절하여야 하며 탈황 전환율을 높이는 방법을 고려해야 한다.

4. 결 론

유동층 연소로의 연소 온도 영역인 800-950 °C에서 암모니아는 소성된 석회석상에서 산소와 반응하여 80%이상이 NO로 전환되고 N₂O로는 전환이 되지 않았다. 그러나 황화된 석회석상에서는 NO 전환율이 10% 이하로 급격히 줄어들었다. 암모니아의 양이 증가할수록 NO의 생성량은 지속적으로 증가하였으나 산소가 없는 경우, NO와 암모니아가 반응하여 NO가 저감됨을 알 수 있었다. 석탄 연소시 발생하는 암모니아 라디칼은 소성된 석회석상에서 산소와 반응하여 NO로 전환이 된다. 내부 순환유동층 연소로에서 Ca/S 몰비가 증가할수록 탈황 전환율은 증가하나 반응하지 않은 소성된 석회석의 양이 증가하기 때

문에 NO의 생성이 증가하였다. 따라서 유동층 연소로에서 국내 무연탄과 같이 황함유율이 높은 석탄을 사용하는 경우, 석회석의 탈황 전환율을 높임으로써 NO의 생성을 저감할 수 있다.

참고문헌

1. Park, Y. S., Ghim, Y. S., Son, J. E. and Maeng, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 568(1990).
2. Fluidized bed combust research group: "Report of Conference on Fluidized Bed Combust," Ministry of Commerce, Industry and Energy(1998).
3. Lee, S. H. and Kim, J. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 53(2000).
4. Jeong, S. M.: "Removal of SO_x/NO_x Using CuO/γ-Al₂O₃ and Limestone in a Fluidized Bed Reactor," Ph.D. thesis, KAIST(1999).
5. Lee, J. M., Kim, Y. J. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, in press (2000).
6. Blanco, J., Banda, F. G. de la, Avila, P. and Melo, F.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4789(1986).
7. Jeong, S. M., Jung, S. H., Yoo, J. S. and Kim, S. D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2210(1999).
8. Lee, Y. Y., Sekhira, A., Wong, C. M.: Proceeding of the 8th Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Morgantown, West Virginia, U.S.A., 1208(1985).
9. Lin, W., Senary, M. K. and Bleek, M.: Fluidized Bed Combustion ASME 1991, 649(1991).
10. Jodal, M., Nielsen, C., Hulgaard, T. and Dam-Johnson, K.: 23rd. Symposium(International) on Combustion/The Combustion Institute, 237 (1990).
11. Wallman, P. H. and Carlsson, R. C. J.: *Fuel*, **72**, 187(1993).
12. Kang S. K.: "Reaction Kinetics of Limestone-SO_x in a Thermogravimetric Analyzer and a Fluidized Bed Combustor," Ph.D. thesis, KAIST (1992).
13. Kim, S. D., Jeong, S. M. and Yoo, K. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1911 (2000).
14. Shun, D. W., Bae, D. H., Han, K. H., Son, J. E., Kang, Y., Wee, Y. H. and Ji, P. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 321(1996).
15. Jones, P. A., Syngle, D. V. and Wu, B. T. S. S.: Proceeding of the 13th Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, New York, 713(1995).
16. Leckner, B., Karlsson, M., Weinell, C. E., Kilpinen, P. and Hwpa, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2,396(1991).
17. Tang, J. T. and Taylor, T. E.: Proc. of 4th Int. Conf. on CFB, Somerset, Pennsylvania, 766(1993).