

## 가압유동층연소로에서 국내무연탄의 황산화물 배출특성

한근희<sup>†</sup> · 송용식\* · 류정인\* · 손재익 · 진경태

한국에너지기술연구원 청정에너지연구부

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

\*충남대학교 기계공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2002년 8월 19일 접수, 2002년 11월 16일 채택)

## The Characteristics of SO<sub>2</sub> Emission with Korean Anthracite in a Pressurized Fluidized Bed Combustor

Keun-Hee Han<sup>†</sup>, Yong-Sik Song\*, Jeong-In Ryu\*, Jae-Ek Son and Gyoung-Tae Jin

Flue Gas Clean-up Technology Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Mechanical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 19 August 2002; accepted 16 November 2002)

### 요 약

본 연구는 가압유동층연소로에서 국내 무연탄을 연소함에 있어서 SO<sub>2</sub> 배출농도에 대하여 고찰하였다. Bench scale PFBC에서 석탄을 연소하는 동안에 탈황제로 석회석을 사용하였으며, 배가스의 배출특성을 조사함에 있어서 SO<sub>2</sub>의 제어에 주안점을 두었다. 석탄은 강원도 태백지역에서 채탄된 무연탄이고, 석회석은 강원도 삼척지역에서 얻은 것이다. 실험장치는 총 직경 0.17 m, freeboard 직경 0.25 m이고, 총 높이가 5 m로 이루어졌다. 실험은 운전압력(1-6 atm), 운전온도(850-950 °C), 과잉공기(10-30%), Ca/S 몰비(0.8-4.8)의 조건으로 수행하였다. 결과적으로 최대 탈황율을 보인 층(bed)온도는 1, 2 기압일 때 850 °C, 4 기압일 때 900 °C, 6 기압일 때 950 °C로 나타났다. 또 탈황율은 모든 실험조건에서 운전압력, Ca/S 몰비, 과잉공기가 증가함에 따라 증가하였다. 국내무연탄의 가압유동층연소시 안정적인 SO<sub>2</sub>의 배출을 위하여 각각의 운전압력에서 적절한 Ca/S 몰비는 2 기압 이하일 때 Ca/S ≥ 4.8, 4 기압일 때 Ca/S = 4.8, 6 기압 이상일 때 Ca/S ≤ 4.8를 보였다.

**Abstract** – This study was to investigate the SO<sub>2</sub> emission with Korean anthracite in a PFBC (Pressurized Fluidized Bed Combustor). This work focuses on the control of SO<sub>2</sub>, one of the severe air pollutants in flue gas, emission characteristics by injecting sorbent during the combustion of coal in a bench scale PFBC. The coal and limestone used in this work were Taebak anthracite and Samchuck limestone, respectively, in Korea. The effects of operation parameters such as pressure (1-6 atm), bed temperature (850-950 °C), excess air ratio (10-30%) and Ca/S mole ratio (0.8-4.8) on desulfurization was investigated in PFBC (0.17 m of bed diameter, 0.25 m of freeboard diameter and 5.0 m height). The bed temperature showing maximum sulfur capture increased from 850 °C at 1 and 2 atm. to 950 °C at 6 atm. with 10% of excess air ratio. Sulfur capture increased as excess air ratio increased at all experimental condition. Both the sulfur capture and the temperature showing maximum sulfur capture increased as operation pressure increased. It was recognized that Ca/S mole ratio higher than 4.8 was needed below 2 atm. and lower Ca/S mole ratio than 4.8 was needed at 4 and 6 atm. for the stable SO<sub>2</sub> emission in combustion of Korean anthracite.

**Key words:** Pressurized Fluidized Bed Combustion, Sulfur Capture, Korean Anthracite

### 1. 서 론

경제성장에 따라 생활수준이 향상되면서, 편리한 생활을 위하여 에너지의 사용량이 증대되기 시작하였다. 그 동안 급속한 경제성장을 위하여 중화학공업, 철강, 시멘트와 같은 에너지 다소비 업종을 중심으로 산

업이 발전하였다. 대한민국의 에너지 소비량은 지속적인 증가추세에 있으며, 그 중에서도 사용이 간편한 전기의 사용은 2000년을 기준으로 향후 10년간 50%의 증가율을 예상하고 있다. 또한 지구환경을 파괴하는 물질의 사용을 금지하자는 Green Round(GR)에 의하여 지구온난화방지 협약이 체결되면서 환경규제 조치는 국가간의 무역에서부터 제조공정까지 범위가 확대될 전망이다. 세계적으로 기후변화협약 후속조치로 이산화탄소의 자발적인 감축을 위하여 공해물질 배출 규제치를 강화하고, 지구환경을 개선하려는 의지를 분명히 하고 있다. 이러한 에너지의 안

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: heehan@kier.re.kr

정적인 공급과 환경개선을 위하여 고효율과 환경친화적인 신설 발전소의 신설이 필요한 실정이다[1].

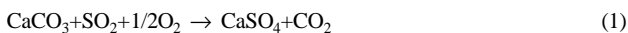
석탄의 경우 편재성이 적고, 매장량이 많아 에너지의 안정적 공급이 가능하고, 발열량에 비하여 가격이 저렴하지만 공해물질의 배출이 큰 단점이다. 그러므로 선진국에서는 환경친화적이고, 효율적인 그리고 경제적인 청정 석탄활용 기술을 개발하여 보급하고 있다[2]. 청정 석탄활용 기술은 석탄가스화복합발전(IGCC), 석탄가스화연료전지(IGFC), 가압유동층복합발전(Pressurized Fluidized Bed Combustion Combined Cycle, PFBC-CC) 등이 대표적인 기술이다[3].

가압유동층복합발전(PFBC-CC)은 고효율 및 저공해 차세대 발전기술로서, 석탄을 연소하면서 연소열에 의해 생성된 증기로 증기터빈을 구동하고, 고온 고압의 연소가스로 가스터빈을 구동하는 복합발전 기술이다. 이러한 가압유동층연소기술은 연소로와 사이클론 등 고온고압의 반응기를 압력용기안에 설치함으로써 장치를 소형화할 수 있고, 운전을 간편하게 단순화할 수 있다. 기존의 유동층연소와 같이 연소온도가 낮아 질소산화물의 배출이 적고, 연료의 연소시 석회석을 로내에 주입하여 발생하는  $\text{SO}_2$ 를 로내에서 직접 저감하는 것이 가능하여 별도의 탈황공정이 필요 없다. 또 연소로내의 압력을 높여 연소함으로 반응속도가 증가하고, 가압한 만큼 압력용기내의 산소분압이 높기 때문에 적은 용적내에서 많은 양의 연료를 연소할 수 있는 경제적으로 우수한 청정 석탄이용기술이다[3, 4].

본 연구는 청정석탄활용기술로 전 세계적으로 개발 보급되고 있는 가압유동층연소복합발전이 국내에 도입될 것을 대비하여, 국내에서 가장 많은 양이 생산되는 강원도 태백지역의 무연탄을 가압유동층연소로에서 연소시켜 연소기체중에 포함된 대기오염물질인 황산화물의 배출을 제어할 수 있는 탈황특성에 관한 기초연구자료로서, 가압유동층연소로의 운전변수에 따른 탈황특성의 종합적인 해석을 목적으로 수행되었다. 가압유동층연소에서 탈황에 영향인자로 잘 알려진 운전압력, 층(bed)온도, 과잉공기의 변화와 석회석의  $\text{CaO}$ 와 석탄중의 황함량과의  $\text{Ca/S}$  물비를 변화시키면서 탈황실험을 수행하였다.

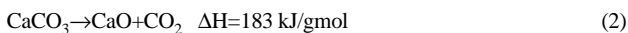
## 2. 유동층에서 탈황 특성

유동층 연소를 통해 석탄으로부터 배출된  $\text{SO}_2$ 를 제거하기 위하여 탈황제로 석회석( $\text{CaCO}_3$ )과 백운석( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ )을 사용한다. 이 탈황제는 반응(1)을 통하여  $\text{SO}_2$ 를 제거할 수 있다[5].



식 (1)의 반응은 2단계로 이루어지는 경우가 있고 1단계로 이루어지는 경우가 있다. 연소로의 압력이 상압조건일때는 소성반응(calcination)과 황화반응(sulfation)의 2단계로 이루어지고, 가압조건일때는 직접황화반응(direct sulfation)인 식 (1)과 같이 1단계로 이루어진다[6].

소성반응이란 석회석이  $\text{CaO}$ 와  $\text{CO}_2$ 의 형태로 분해 되는 반응으로 흡열반응이다. 연소로에서  $\text{CO}_2$ 의 분압이 석회석 소성의 평형압력보다 낮을 때 즉 상압유동층연소조건에서 연소로내에 주입된  $\text{CaCO}_3$ 는 다음 식 (2)와 같이  $\text{CaO}$ 와  $\text{CO}_2$ 의 형태로 소성된다[7].



식 (2)과 같이 소성된  $\text{CaO}$ 는  $\text{O}_2$ 가 존재하는 상태에서  $\text{SO}_2$ 를 흡수하여  $\text{CaSO}_4$ 를 형성하는 황화반응을 이룰 수 있다. 상대적으로  $\text{CaSO}_4$ 는 안정한 고체이므로 식 (3)과 같이 쉽게  $\text{SO}_2$ 를 처리할 수 있다. 소성반응 중에 생성된  $\text{CO}_2$ 는 석회석 중의 기공(pore)을 생성하고 확장시키는 역할을 하므로, 황화반응에 대한 표면적을 크게 하는 효과가 있다.



일반적으로 소성반응에 의하여 생성된  $\text{CaO}$ 는 식 (3)과 같은 황화반

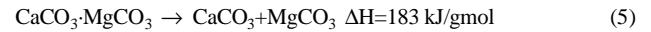
응을 통해 완전히  $\text{CaSO}_4$ 로 전환되지는 않는다. 왜냐하면 황화반응을 통해 고체상의 부피가 증가하여 탈황제의 기공입구가 막혀서 탈황제의 내부표면은 미 반응상태로 남기 때문이다.

유동층연소로의 조업온도(800-950 °C)에서  $\text{CaCO}_3$ 이  $\text{SO}_2$ 와 직접 반응하는 것은  $\text{CO}_2$ 의 분압이 식 (4)와 같은 평형압력보다 높을 때 이루어지고, 소성반응은 상대적으로 빠르게 이루어지지만  $\text{CO}_2$ 의 분압이 주어진 온도하에서 평형분압보다 낮은 경우이거나, 또는 연소로의 온도가 주어진  $\text{CO}_2$ 의 분압에 대한 평형소성온도보다 높은 경우에만 이루어진다[8]. 평형분압[atm]은 식 (4)와 같다.

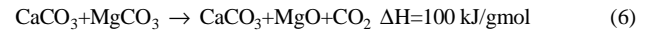
$$P_{eq} = 1.2 \times 10^7 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서 E는 황산화에너지로 159,000 kJ/kmol, R은 기체상수로 8.314 kJ/kmol·K의 형태로 주어진다. 한편 연소로에서  $\text{CO}_2$  분압은 연소로의 조업압력과 과잉공기의 영향을 받는다.

유동층 연소에서 또 다른 탈황제로 사용되는 백운석은 calcium carbonate( $\text{CaCO}_3$ )와 magnesium carbonate( $\text{MgCO}_3$ )의 화합물로 가열시 620 °C부근에서 쉽게 분해된다[9].



$\text{MgCO}_3$ 는 모든 연소온도 및 압력 하에서 쉽게 소성된다.



식 (6)에서 생성된  $\text{MgO}$ 는 온도 540 °C에서 980 °C범위에서  $\text{SO}_2$ 와의 반응속도가 매우 느리므로  $\text{SO}_2$ 의 흡수에 별 역할을 하지 못한다. 그러나  $\text{CaCO}_3$ 의 소성에서와 마찬가지로  $\text{MgCO}_3$ 의 소성반응시 생성된  $\text{CO}_2$ 는 탈황제 내부에 기공을 생성시켜 황화반응에 대한 황산화물을 전달하는 기공을 확장하는 역할을 하게 된다. 그러므로 가압상태에서 백운석이 석회석보다 더 좋은 탈황율을 보일 수 있는 것이다[10]. 이렇게 백운석에서  $\text{MgCO}_3$ 의 소성반응을 half calcination이라고 한다.

일반적으로 가압유동층연소로에서 높은  $\text{CO}_2$ 의 분압은  $\text{CaCO}_3$ 의 소성을 방해하는 것으로 알려져 있다[11-14].  $\text{CaCO}_3$ 이 소성반응을 하지 않게 되면  $\text{SO}_2$ 의 제거는 식 (1)과 같이 직접황화반응으로 일어난다.  $\text{CaCO}_3$ 이  $\text{CaSO}_4$ 로 전환되는 정도는 가압유동층연소조건하에서 소성반응을 하지 않는 석회석에 의한 직접 황화반응보다는 상압유동층 연소조건에서 소성반응을 이루는 석회석의 황화반응이 더 높다고 하였다[13, 15].

그러나 직접황화반응에서도 높은 전환율을 얻을 수 있다. 이것은 반응경계면에서  $\text{CO}_2$ 의 발생에 기인한 것이라고 할 수 있다[16]. 압력이 상승함에 따라 탈황율이 증가한 것은 탈황제의 체류시간과 탈황제의 반응표면에서 형성된 기공의 구조에 기인한 것으로 볼 수 있다. 초기의 유동층연소에 관한 연구에서 탈황은 운전압력이 상승함에 따라  $\text{CO}_2$ 의 분압이 상승하여, 탈황제내의  $\text{CO}_2$ 의 소성평형압력보다 높기 때문에, 탈황제에서 소성반응이 발생하지 않아 탈황제 내에서  $\text{CO}_2$ 가 방출되지 않는 관계로 공극의 발생이 적어 감소하는 것으로 보고되었다.

## 3. 실험 장치 및 방법

### 3-1. 실험장치

가압유동층연소장치는 무연탄의 탈황실험에 사용된 실험장치로 Fig. 1에 나타난 바와 같이 구성되어 있다[17, 18]. 실험장치는 연료 및 공기의 공급부와 연소로부 그리고 연소기체 처리부로 구성되어 있다. 연료의 공급부는 석탄과 충물질을 screw feeder에 의하여 연소로의 하부에 공급되도록 하였고 가압조건에서 연속적으로 주입이 가능하도록 두 개의 저장조로 구성되어 있다. 또 유동층에서 충물질의 배출을 위하여 층의 중심에 배출관이 설치되고 하부에 경사형 스크류 배출기가 설치되었다.

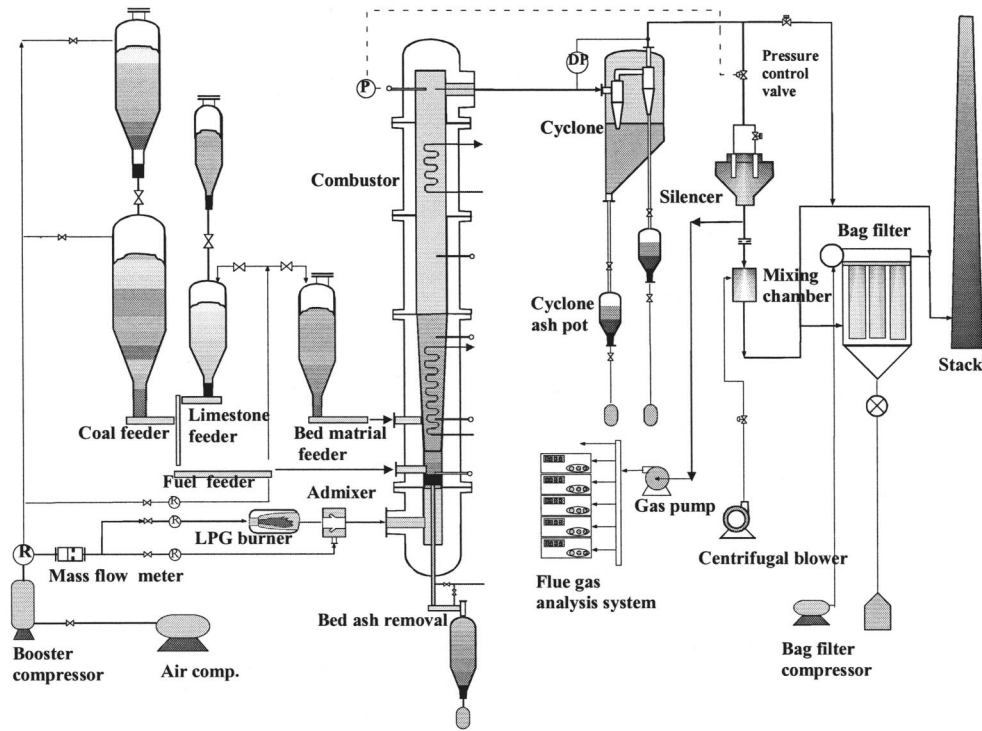


Fig. 1. Schematic diagram of the pressurized fluidized bed combustion facility.

연소로는 층과 freeboard로 나뉜다. 층은 분배기와 접해 있는 부분이 직경 0.17 m이고, 분배기로부터 높이 2 m까지 0.25 m로 확장되는 tapered bed이고, freeboard는 직경 0.25 m로 높이 3 m이며, 연소로 총높이는 5 m로 되어있다. 연소로는 내화재와 단열재로 구성되고 압력을 위하여 탄소강판의 압력용기로 둘러 쌓여 있다. 유동층 측방향 압력분포를 측정하기 위하여 분산판으로부터 6개의 압력집을 두고, 압력변환기와 연결하였다. 연소로의 측방향온도분포를 측정하기 위하여 9개의 온도 측정점을 두어 열전대(thermocouple, K-type)를 설치하였다. 그리고 층온도를 제어하기 위하여 열회수용 전열판이 층(bed)부분에 10개가 설치되고, freeboard 부분에 6개가 설치되었다. 유동층의 예열을 위한 LPG 버너는 plenum과 연결되어 설치되어 있다.

연소기체 처리부분은 2개의 사이클론이 하나의 압력용기내에 들어 있고, 전체적인 공정의 압력을 조절하기 위한 압력조절밸브, 연소기체의 압력을 강하하기 위한 소음기(silencer)와 연소기체중의 분진을 제거하기 위한 bag filter로 구성되어 있다. 대기압으로 낮아진 연소기체는 고온이기 때문에 직접 bag filter에 유입하지 않고, 공기송풍기에서 유입된 상온공기와 혼합한 후 온도를 하강시켜 백필트에 유입하였다. 연소기체의 공해물질배출특성을 분석하기 위하여 기체의 압력이 대기압으로 강하된 소음기의 후단에서 시료채취를 할 수 있도록 되어 있다. 본 실험 장치에서 취할 수 있는 실험 data는 PC에 저장된다.

### 3.2. 실험방법

장치의 안정적인 운영을 위하여 전원스위치를 ON하고, 유동화공기의 공급을 위한 공기압축기와 각종 계측기기들의 제어용 공기의 공급을 위한 공기압축기를 가동하고, 공기압축기에 의하여 공기저장탱크가 7 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 충전되면 booster compressor에 공급하였다. 압축공기가 연소시스템에 공급되기 전에 압력이 20 kg/cm<sup>2</sup>가 되면 질량유량계(mass flow meter)를 통하여 공기를 공급하였다.

상압조건에서 LPG 버너를 이용하여 유동층의 온도를 상승시키고 층 물질을 공급하였다. 층(bed)온도가 450 °C가 될 때 무연탄을 공급하였

다. 연소로의 층온도가 650 °C에 이르면 예열버너를 소화시키고, 유연탄의 공급을 중단하고 무연탄을 공급하여 층의 온도를 유지하면서 석탄의 공급량과 유동화 공기량을 조절하여 유동층의 온도를 증가시켰다. 연소로의 온도가 안정적이면 압력을 서서히 증가시킨 후 연소로의 압력이 실험조건에 이르면 압력조절밸브를 작동하여 압력을 유지시켰다.

연소로의 온도가 실험조건으로 조절되면 연소로의 압력이 대기압상태로 된 소음기의 후단에서 배가스를 채취하여 분석기에 주입하였다. 채취된 가스는 분석기에 주입하기 전에 금속필터에서 미세한 분진을 포집하고 적당한 온도와 압력 그리고 유량을 유지하였다. 배가스분석기(Advanced Optima URAS-14, Hartman & Brown Co.)는 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 그리고 N<sub>2</sub>O를 분석이 가능한 것이다. 가스분석은 실시간으로 계속적으로 이루어졌다. 연소로의 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 장시간에 걸쳐 실험을 수행하였다.

이론적인 SO<sub>2</sub>의 농도는 사용된 무연탄의 원소분석과 공업분석치를 근거로 계산하였다. 또 측정된 SO<sub>2</sub>농도는 유입된 과잉공기의 양에 따라, 배가스로 배출되는 산소농도가 다르므로 배가스의 산소농도 6%를 기준으로 환산하였다. 또 무연탄의 회분중에 CaO가 어느 정도 함유되어 있어 이를 황 함량과 비교하여 보면 Ca/S 몰비 0.8에 해당되므로 탈황제를 주입하지 않고 석탄만을 연소한 결과를 Ca/S 몰비=0.8로 간주하였다. 무연탄의 탈황율[19, 20]은 식 (3.1)과 같이 계산하였다.

$$\text{Sulphur Capture} = 1 - \frac{\text{Measured SO}_2 \text{ Concentration}}{\text{Theoretical SO}_2 \text{ Concentration}} \quad (7)$$

Table 1은 실험에 사용된 석탄과 석회석의 특성을 나타냈다. 석탄은 무연탄으로 대한민국에서 가장 많이 채탄되는 강원도 태백지역에서 얻은 것이다. 황 함유량이 0.54%이고, 회분이 약 31%이고, 발열량은 4,850 kcal/kg이다. 연소로에 주입된 석탄의 크기는 5 mm 이하로 유지하였다. 층 물질은 자연산 모래로 평균입도가 0.25 mm였다. 탈황을 위하여 사용된 석회석은 강원도 삼척지역에서 얻은 것이고, CaCO<sub>3</sub>의 함량은 약 97%를 보였다.

Table 1. Fuel properties

Coal		Anthracite(taeback)	
Elemental analysis(%)		Proximate analysis(%)	
Carbon	60.3	Moisture	5.63
Hydrogen	0.95	Volatile	4.81
Nitrogen	0.56	Ash	31.29
Sulfur	0.54	Fixed carbon	58.17
Size of feed coal(mm)		Under 5.0	
High heating value(kcal/kg)		4,850	
Sorbent		Limestone(samchuck)	
Size of feed limestone(mm)		Under 0.7	
Limestone analysis (%) $\text{CaCO}_3$ (CaO)		97.35(54.25)	

Table 2. Experimental conditions

Experimental parameters	Conditions	Remark
Operation pressure[atm]	1, 2, 4, 6	
Bed temperature[°C]	850, 900, 950	
Excess air[%]	10, 20, 30	
Ca/S mole[-]	0.8, 1.8, 2.8, 4.8	
Superficial gas velocity[m/s]	1.1	
Static bed height[m]	2.0	0.5 at 1 atm

Table 2에 실험조건을 나타냈다. 본 실험에서는 유동층연소에서 탈황에 가장 영향을 미치는 유동층의 압력(1-6 atm), 온도(850-950 °C), 과잉 공기(10-30%) 그리고 Ca/S 몰비(0.8-4.8 mole)를 변화시키고, 이때 유동 속도는 1.1 m/s, 층 높이는 2.0 m로 고정하여 실험하였다.

## 4. 결과 및 고찰

가압유동층에서 탈황에 영향을 미치는 인자는 운전조건인 유동층의 압력과 층온도, 층내에서 기체의 체류시간, 과잉공기의 양, 유동층의 층 높이 등이 있고, 연료조건으로는 석탄의 종류와 황 함량 등이고, 탈황제의 조건으로는 종류, 입도분포,  $\text{CaCO}_3$ 의 함량 등이 있다. 본 실험에서는 유동층의 압력, 온도, 과잉공기 그리고 Ca/S 몰비를 변화시켜 그에 따른 탈황정도를 고찰하였다.

### 4-1. 층(Bed) 온도 유지

가압유동층연소에서 국내 무연탄의 안정적인 연소와 원활한 탈황실험을 위하여 석탄의 연소시 연소로내의 온도분포가 일정하게 유지되어

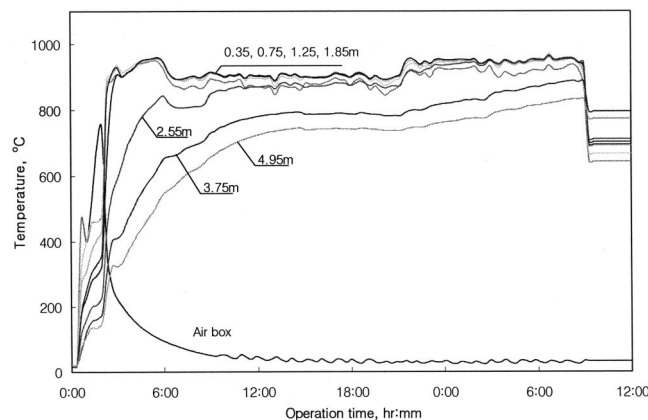


Fig. 2. Temperature profile of pressurized fluidized bed combustor with operation time.

야 만이 온도조건을 적절하게 활용할 수 있다[21].

Fig. 2는 압력 6 기압에서 탈황실험을 위한 무연탄의 연소에서 초기 점화시기부터 총 32시간동안 시간에 따른 가압유동층연소로의 온도변화를 나타낸 것이다. 초기 연소로의 예열은 상압에서 LPG의 연소버너에 의하여 시작되었다. 예열버너에 의하여 무연탄이 연소하는 온도까지 상승하기 어렵기 때문에 연소로의 온도가 450 °C에 이르면 유연탄을 주입하여 연소시킴으로 층온도를 상승시킬 수 있었다. Air box의 온도를 보면 운전시간 9시간이 지나서부터 일정한 간격으로 약 30 °C씩 오르내리는 것을 볼 수 있다. 이것은 무연탄 연소에 의하여 발생한 회분을 주기적으로 배출한 결과로, 공기상자의 중심부를 관통하여 설치된 회재배출관에 고온의 회재가 배출되면서 공기상자에 유입된 상온의 공기가 예열되었기 때문이다. 유동층의 층물질이 공기분배기로부터 높이 2 m까지 충전되어 있으므로 층 온도를 나타낸 5곳의 온도는 거의 비슷한 분포를 나타냈다. 다만 0.10 m점의 온도가 다른 지점보다 약간 낮게 유지되었는데 이것은 무연탄의 주입점에 설치된 관제로 초기 무연탄이 주입되어 충분히 혼합되지 못한 상태이기 때문이다. 층온도가 900 °C에서 950 °C로 상승할 때에도 비교적 안정된 상태로 유지되었다. Freeboard의 온도는 층온도보다 낮게 유지되었다. 가압유동층에서 연소는 층에서 거의 이루어지고, freeboard에서 연소는 거의 없고, 층에서 미산되는 회분에 의한 열전달만이 이루어지는 관계로 온도가 낮게 유지되는 것으로 사료된다[22].

### 4-2. 층온도의 영향

층온도의 영향은 동일한 압력조건에서 층 온도의 변화에 따라 탈황율이 어떻게 변화하였는지를 나타낸다. 운전압력범위는 1 atm부터 6 atm으로 이 압력을  $\text{CO}_2$ 분압으로 보면 0.15 atm부터 0.9 atm으로 볼 수 있다. 본 연구의 운전압력은 탈황제의  $\text{CaCO}_3$ 가 CaO로 소성이 진행되는 영역이다[23].  $\text{CO}_2$ 분압이 0.3 atm부터 0.9 atm으로 상승함에 따라 석회석의 소성온도는 증가한다.  $\text{CO}_2$ 분압이 0.15 atm으로 상압 일 때 층 온도 800 °C부터 1,000 °C 이상까지  $\text{CaCO}_3$ 가 소성되는 영역이다. 그러나  $\text{CO}_2$ 분압이 0.3 atm부터 1.5 atm범위에서는  $\text{CaCO}_3$ 가 CaO로 소성되려면 반응온도가 상승되어야 한다. 그리고 반응온도 950 °C 이하에서  $\text{CO}_2$ 분압이 1.5 atm 이상일 경우  $\text{CaCO}_3$ 가 CaO로 소성되지 않는 영역이다.

유동층연소에서 층온도는 상압의 조건일 경우에는 850 °C 부근에서 가장 높은 탈황율을 보이고 온도가 상승함에 따라 감소한다. 그러나  $\text{CaCO}_3$ 가 CaO로 소성되지 않는 운전압력에서는 층 온도가 상승함에 따라 탈황율은 증가하는 것으로 보고되고 있다[13, 24].

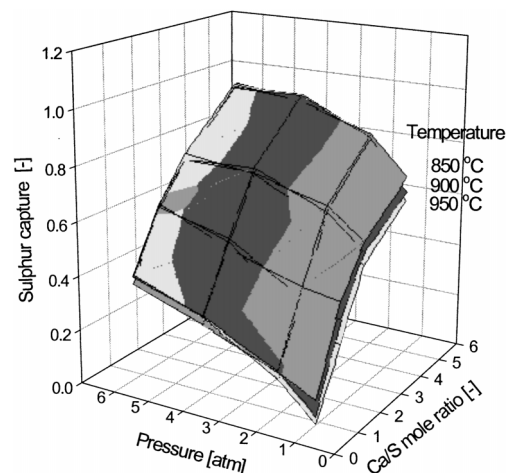


Fig. 3. Sulfur capture with respect to bed temperature, Ca/S mole ratio and pressure at excess air 10%.

Fig. 3은 과잉공기 10%일 때 각각의 운전압력과 Ca/S 몰비에 대하여 층 온도의 함수로 탈황율을 나타낸 것이다. 여기서 최대 탈황율을 보인 층온도를 쉽게 알 수 있다. 운전압력 1, 2 atm에서 최대탈황율을 보인 온도는 850 °C로, 온도가 상승함에 따라 탈황율은 감소하였다. 운전압력 4 atm에서 가장 높은 탈황율을 보인 온도는 900 °C로 나타났고, 또 압력 6 atm일 때 950 °C를 보였다. 운전압력이 상승함에 따라 최대 탈황율을 보인 온도가 증가하였다는 것을 알 수 있다. 최대 탈황율을 나타낸 온도가 상승한 것은 압력이 상승함에 따라 석회석의 소성온도가 증가한 것으로 볼 수 있고 또 증가된 압력으로 인하여 산소분압과, SO<sub>2</sub>와 반응한 탈황제의 표면구조가 낮은 압력에서 SO<sub>2</sub>와 반응한 표면과는 다르게 기공의 크기가 커져 흡수능력이 좋아졌기 때문이라고 사료된다.

#### 4.3. 운전압력의 영향

Fig. 4는 Ca/S 몰비 4.8에서 압력의 변화에 따른 탈황율의 관계를 나타낸 것으로 층온도 850 °C에서 압력 1 기압일 때 0.70-0.80, 2 기압일 때 0.84-0.91, 4 기압일 때 0.93-0.97 그리고 6 기압일 때 0.95-0.99을 보였다. 층온도 900 °C에서는 1 기압일 때 0.64-0.79, 2 기압에서 0.82-0.90, 4 기압일 때 0.93-0.97, 6 기압일 때는 0.95-0.99를 나타내 압력의 상승에 따라 증가하였다. 또 950 °C에서도 압력의 상승에 따라 탈황율은 증가하였으며, 1 기압일 때 0.60-0.77, 2 기압에서 0.80-0.87, 4 기압일 때 0.93-0.96, 6 기압일 때 0.96-0.99를 보였다.

전반적으로 압력이 상승함에 따라 탈황율은 증가하는 것으로 나타났다. 운전압력이 상승함에 따라 탈황율이 증가한 것은 탈황제의 반응표면에 형성된 기공의 구조에 기인한 것으로 볼 수 있다. 초기의 유동층 연소에 관한 연구에서 탈황은 운전압력이 상승함에 따라 CO<sub>2</sub>의 분압이 상승하여, 탈황제내의 CO<sub>2</sub>의 소성평형압력보다 높기 때문에, 탈황제의 소성반응이 발생하지 않아 탈황제내에서 CO<sub>2</sub>가 방출되지 않는 관계로 기공의 발생이 적어 감소하는 것으로 보고되었다. 그러나 Snow 등[16]

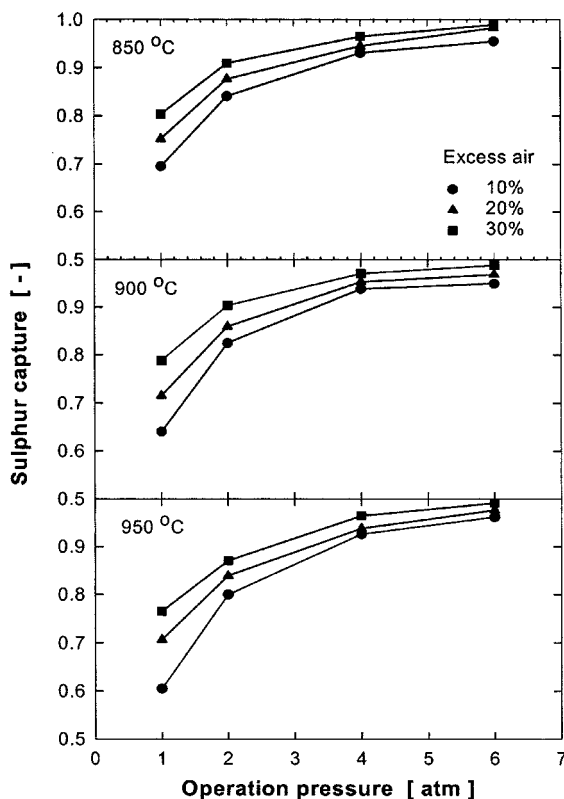


Fig. 4. Sulfur capture with respect to operation pressure at Ca/S mole ratio of 4.8.

은 탈황제의 CaCO<sub>3</sub>가 소성하면서 발생된 공극에 SO<sub>2</sub>가 흡수된 탈황제의 표면은 매우 매끄럽게 기공이 막혀서 인쪽의 기공에 더 이상의 SO<sub>2</sub>가 흡수되기 어렵지만, 가압된 상태에서 탈황제의 표면에는 CaCO<sub>3</sub>+SO<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>의 반응으로 인해, 발생된 CO<sub>2</sub>에 의하여 기공이 발생하게 된다. 이렇게 발생된 기공으로 탈황제의 표면구조는 거칠게 형성되어 SO<sub>2</sub>가 흡수되는데 좋은 역할을 하여 더 높은 탈황율을 보인다고 하였다.

가압유동층장치의 규모가 작고, 낮은 압력범위(2-10 atm)의 가압유동층장치에서도 압력이 상승함에 따라 연소로에 산소분압이 높고, 공기와 연료의 탄소 그리고 석회석의 우수한 혼합효과와 CaCO<sub>3</sub>로 인하여 탈황율이 증가한다[25, 26]. 본 연구의 운전압력은 1 atm부터 6 atm까지의 범위이다 이 압력범위는 석회석의 CaCO<sub>3</sub>가 CaO와 CO<sub>2</sub>로 소성되는 정도가 층온도의 증가에 따라 증가하는 범위이며, 압력이 상승함에 따라 감소하는 범위이다. 그러므로 압력이 증가함에 따라 산소의 분압이 증가하여 CaSO<sub>4</sub>의 생성이 증가하였고, 석회석이 소성되는 온도가 상승하였으며, 석회석의 소성되는 정도 차이로 인하여 SO<sub>2</sub>를 흡수할 수 있는 탈황제의 표면구조가 다르기 때문에 높은 압력에서 탈황율이 높게 나타난 것이라고 사료된다.

#### 4.4. Ca/S 몰비의 영향

유동층연소에서 탈황에 가장 효과적인 영향을 미치는 요소는 Ca/S 몰비이다. 탈황반응이 복잡함에도 불구하고 탈황효율을 달성하기 위하여 필요한 만큼의 탈황제를 투입하면 된다. 유황성분의 물질수지에 의한 탈황제의 투입량에 따라 연소로부터 배출되는 황산화물의 농도, 혹은 유동층 연소로 내부에 존재하는 탈황제의 전환율이 결정된다. 동일한 탈황율을 보인 유동층에서 Ca/S 몰비가 작으면 탈황제는 기공의 막힘이 덜 진행되어 탈황제의 반응성이 높다는 것을 뜻하고 Ca/S 몰비가 크면 기공의 막힘이 많이 진행되어 반응성이 낮다는 것을 나타낸다[27].

Fig. 5는 이미 보고 된 연구자료와 본 연구에서의 탈황율을 비교한 것이다. 본 연구의 1 atm에서 탈황율은 Chio 등[28]이 직경 0.2 m의 상압 유동층연소로에서 국내무연탄의 탈황특성을 고찰한 결과에 비하여 약간 낮은 경향을 보였다. 이것은 사용된 무연탄의 황함량과 석회석이 성분이 다르기 때문이라고 사료된다. 또 Kim 등[29]이 동해화력발전소의 순환유동층보일러에서 국내무연탄을 연소하여 얻은 탈황효율보다 약간 낮게 나타났다. 이것은 순환유동층의 경우 탈황제가 층내로 유입된 후 계속적인 순환으로 인한 체류시간 증가와 격렬한 기-고체접촉등으로 탈황제가 깨져 새로운 기공이 발생한 결과로 석회석의 이용율이 높기 때

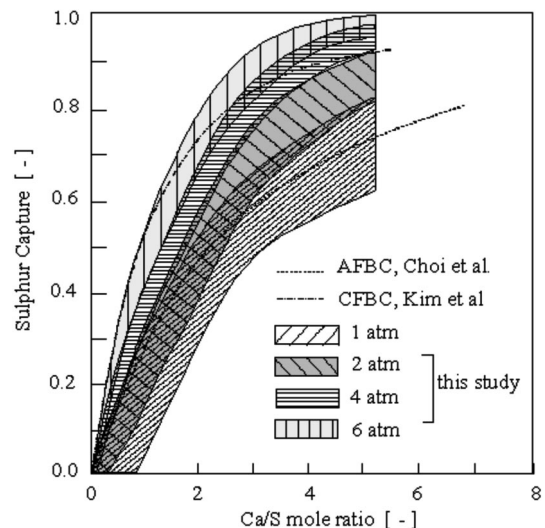


Fig. 5. Comparison of sulphur capture on the domestic anthracite with Choi et al. [28], Kim et al. [29] and this study.

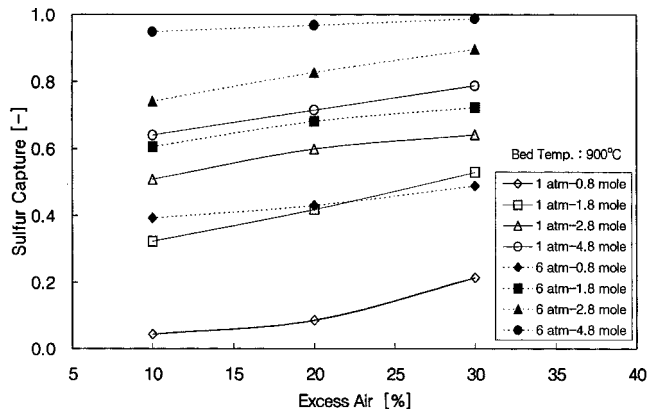


Fig. 6. Comparison of sulfur capture with respect to excess air at 1atm & 6 atm.

문으로 사료된다.

결론적으로 모든 실험조건에서 Ca/S의 몰비가 증가함에 따라 탈황율은 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 연소중에 SO<sub>2</sub>와 반응하여 CaSO<sub>4</sub>로 전환될 수 있는 CaCO<sub>3</sub>가 증가하였기 때문이다. CaCO<sub>3</sub>가 증가하는 SO<sub>2</sub>와 반응할 수 있는 기공과 표면적이 증가하였기 때문에 탈황율이 증가한 것으로 잘 알려져 있다[8, 25].

실험에 사용된 무연탄의 경우, 운전압력 1 기압에서는 Ca/S 몰비 4.8 일 때 증온도 850 °C의 조건에서 최고 80%의 탈황율을 얻었고, 압력 2 기압일 때는 증온도 850 °C에서 Ca/S 몰비 4.8일 때 최고 91%를 보였다. 한편 운전압력 4 기압일 때 최고의 탈황율은 97%로 증온도 900 °C, 과잉공기를 30%의 조건에서 나타났다. 또 운전압력 6 기압에서는 과잉공기 30%, 증온도 950 °C일 때 99%를 보여 최고의 탈황율을 나타냈다. 그러므로 운전압력 1 기압일 경우 탈황제의 주입량을 증가시켜야 하고 2 기압일 경우 Ca/S 몰비 4.8 이상을 유지하여야 80%의 탈황율을 보임으로서, 운전조건이 나빠질 경우 SO<sub>2</sub>의 배출농도가 증가할 우려가 있고, 압력 4 기압에서는 몰비 4.8일 경우 매우 안정적인 상태에서 배출허용기준을 만족할 수 있다고 사료된다. 또한 운전압력 6 기압에서는 Ca/S 몰비 2.8일 경우 과잉공기 30%의 조건에서 90%의 탈황율을 보여 배출허용기준을 만족하지만 운전조건에 따라 변화가 발생할 수 있으므로 역시 Ca/S 몰비 3.8 이상이어야 안전한 배출허용기준을 만족할 수 있다고 사료된다.

#### 4-5. 과잉공기의 영향

Fig. 6에 증온도 900 °C 조건에서 운전압력이 상압과 6 기압일 때 과잉공기의 변화에 대한 탈황율을 나타냈다. 탈황율은 Ca/S 몰비 0.8에서 6 기압의 가압조건에서 상압에 비하여 약 35% 증가하였고, Ca/S 몰비 4.8에서 약 20% 증가하였다. 또 상압과 6 기압의 Ca/S 몰비 0.8에서 과잉공기가 10%에서 30%로 증가함에 따라 각각 약 16%, 10%로 증가하였다.

전반적으로 탈황율은 과잉공기가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 과잉공기의 증가는 연소기체내에 산소분압이 증가하였다는 의미이다. 그리고 산소분압이 상승하게 되면 탈황반응에 관련된 식 (6)에서 알 수 있듯이 CaSO<sub>4</sub>의 생성속도가 증가하게 된다[30-32]. 그러므로 과잉공기의 증가는 SO<sub>2</sub> 배출량의 감소를 가져오게 된다. 운전압력 6 기압에서 Ca/S 몰비 4.8인 조건의 탈황율을 보면, 과잉공기의 증가에 따라 탈황율의 증가폭이 낮게 나타났다. 이것은 탈황율이 과잉공기 10%조건에서 이미 90% 이상을 보임으로써 과잉공기의 양을 증가하여도 탈황에 큰 영향을 미치지 못한 것이기 때문이라고 사료된다.

## 5. 결 론

벤치규모 가압유동층연소로에서 국내무연탄의 연소실험을 수행하고, 배가스 중에 황산화물의 배출특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 탈황율은 증온도가 증가함에 따라 1, 2 기압일 때 감소하였고, 4 기압일 때 900 °C까지 증가하다가 감소하고, 6 기압일 때 증가하는 경향을 보였다.
- (2) 과잉공기 10%의 조건에서 최대 탈황율을 보인 증온도는 1, 2 기압일 때 850 °C, 4 기압일 때 900 °C, 6 기압일 때 950 °C를 보였다.
- (3) 탈황율은 모든 실험조건에서 과잉공기가 증가함에 따라 증가하였다.
- (4) 과잉공기의 증가에 따라 탈황율의 증가폭은 감소하였고, 과잉공기보다 Ca/S 몰비와 운전압력이 탈황에 더 큰 영향을 보였다.
- (5) 탈황율은 운전압력과 Ca/S 몰비가 증가함에 따라 증가하였다.
- (6) 국내무연탄의 가압유동층연소시 안정적인 SO<sub>2</sub>의 배출을 위하여 각각의 운전압력에서 적절한 Ca/S 몰비는 2 기압 이하일 때 Ca/S ≥ 4.8, 4 기압일 때 Ca/S = 4.8, 6 기압 이상일 때 Ca/S ≤ 4.8를 나타냈다.

## 감 사

본 연구는 산업자원부가 주관하고 에너지관리공단 R&D본부에서 지원하는 청정에너지기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비의 지원에 감사드립니다.

## 사용기호

- E : activation energy [kJ/kmol]  
 P : operation pressure [atm]  
 R : gas constant [kJ/kmol K]  
 T : operation temperature [K]

## 아래첨자

- eq : equilibrium

## 참고문헌

1. Jin, G. T., Shun, D. W., Yi, C. K., Park, J. H., Han, K. H., Ryu, H. J., Bae, D. H., Jo, S. H. and Lee, S. Y., "Development of Bench Scale Pressurized Fluidized Bed Combustion," KIER-A03708, 1-7(2000).
2. Han, K. H., Ryu, H. J., Bae, D. H., Ryu, J. I. and Jin, G. T., "Desulfurization Characteristics at Elevated Pressure of Domestic Anthracite in PFBC," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, 7(2), 3775(2001).
3. Lee, Y. W. and Son, J. E., "Pressurized Fluidized Bed Combustion Technology for IGCC," *Korean J. Chem. Eng.*, 13(1), 53(1995).
4. Moritomi, H., "Pressurized Fluidized Bed Combustion," *APEC CCT training Course*, Nov., Sydney(1994).
5. Dennis, J. S. and Hayhurst, A. N., "The Calcination of Limestone in Fluidized Beds," *Proc. 5th Eng. Found. Conf. on Fluidization*, 563(1986).
6. Lyngfelt, A., Leckner, B., "Sulfur Capture in Fluidized bed Boilers: The Effect of Reductive Decomposition of CaSO<sub>4</sub>," *Chem. Eng. J.*, 40, 59(1989).
7. Zhang, J. Q., Jones, W. E., Lau, I. T. and Friedrich, F. D., "Evaluation of SO<sub>2</sub> Emission from Six Fluidized bed Combustors," *Proceed-*

- ing of the 11th International Conference on FBC, 639(1991).
8. Leckner, B. and Amand, L., "Emission from a Circulating and a Stationary Fluidized bed Boiler: A Comparison," Proceeding of the 9th International Conference on FBC, 891(1987).
  9. Gopalakrishnam, R. and Seehra, M. S., "Kinetics of the High-Temperature Reaction of  $\text{SO}_2$  with  $\text{CaO}$  Particles Using Gas-Phase Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *Energy & Fuels*, **4**, 226(1990).
  10. Qiu, K. and Lindqvist, O., "Direct Sulfation of Limestone at Elevated Pressures," *Chemical Engineering Science*, **55**, 3091(2000).
  11. Zevenhoven, R., Yrjas, P. and Hupa, M., "Sulfur Dioxide Capture Under PFBC Conditions: the Influence of Sorbent Particle Structure," *Fuel*, **77**(4), 285(1998).
  12. Kristiina, P. Y. and Hupa, M., "Comparison of  $\text{SO}_2$  Capture capacities of Limestone and Dolomite under Pressure," *Fuel*, **74**(4), 395(1995).
  13. Krishnan, S. V. and Sotirchos, S. V., "Sulfation of High Purity Limestone under Simulated PFBC Conditions," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **71**, 244(1993).
  14. Tulin, C., Nyman, G. and Ghardashkhani, S., "Direct Sulfation of  $\text{CaCO}_3$ : The Influence of  $\text{CO}_2$  Partial Pressure," *Energy & fuels*, **7**, 512(1993).
  15. Iisa, K. and Hupa, M., "Sulfur Absorption by Limestone at Pressurized Fluidized bed Conditions," In 23rd Symposium on Combustion, Pittsburgh, PA : The Combustion Institute, 943(1990).
  16. Snow, M. J. H., Longwell, J. P. and Sarifim, A. F., "Direct Sulfation of Calcium Carbonate," *Industrial Engineering Chemistry Research*, **27**, 268(1988).
  17. Han, K. H., Oh, D. J., Ryu, J. I. and Jin, G. T., "A Study on Combustion & Flue Gas Characteristics of Coal at Pressurized Fluidized Bed Combustor," *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B*, **24**(5), 677(2000).
  18. Yi, C. K., Jo, S. H., Bae, D. H., Han, K. H. and Son, J. E., "Pitfalls in Start-up and Shut-down of Pressurized Fluidized Bed Reactors," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(2), 186(1999).
  19. Han, K. H., Kang, S. H., Ryu, H. J., Shun, D. W., Ryu, J. I. and Jin, G. T., "Desulfurization Characteristics of Domestic Anthracite at Pressurized Fluidized Bed Combustor," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **7**(1), 1157(2001).
  20. Alvarez C. M. and Anthony, E. J., Pressurized Fluidized Bed Combustion, Published by Blackie academic & Professional, First edition, 101(1995).
  21. Han, K. H., Ryu, J. I. and Jin, G. T., "Desulfurization Characteristics of Domestic Anthracite by Limestone at Bench Scale Pressurized Fluidized Bed Combustor," *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B*, **25**(10), 1373(2001).
  22. Han, K.-H., Park, J. H., Ryu, J.-I. and Jin, G. T., "Coal Combustion Characteristics in Pressurized Fluidized Bed," *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(6), 804(1999).
  23. Yrjas, K. P., Lisa, K. and Hupa, M., "Sulphur Absorption Capacity of Different Limestone and Dolomites under Pressurized Fluidized Bed Combustion Conditions," Proc. of the 12th Int. Conf. on FBC, 265(1993).
  24. Hippinen, I. and Jahkola, A., "The Experimental Studies of Pressurized Fluidized bed Combustion at Helsinki University of Technology 1991-92," Report of the project LIEKKI 4-4, Otaniemi, 31(1993).
  25. Richard, A. N., "Interpretation of PFBC Sulfur-removal Data," Proceeding of the 8th International Conference on PFBC, 1115(1985).
  26. Nagel, H., Spliethoff, H. and Hein, K. R. G., "Effect of Pressure on Sulfur Capture and  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  Emissions During Pressurized Fluidized bed Combustion of Coal," Proceeding of the 15th International Conference on PFBC, 99-0058(1999).
  27. Lin, W., Senary, M. K. and Van den Bleek, C. M.,  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  Emission in FBC of Coal: Experimental Validation of the DUT SURE-model with data from the Babcock and Wilcox 1-foot x 1-foot AFBC unit, Proceeding of the 11th International Conference on FBC, 649(1991).
  28. Chio, J. H., Son, J. E. and Kim, S. D., "Combustion Characteristics of High Ash Anthracite Coal in a Fluidized Bed Combustor," *HWAHAK KONGHAK*, **26**(5), 494(1998).
  29. Kim, J. S., Kim, S. D. and Chio, J. H., "A Study on the Operation Characteristics of Circulating Fluidized Bed Boiler Using Domestic Coal," KEPCO Research Report, 00-256, 172(2000).
  30. Botterill, J. S. M., Teoman, Y. and Yuregir, K. R., "The Effect of Operating Temperature on the Velocity of Minimum Fluidization, Bed Voidage and General Behaviour," *Powder Technology*, **31**, 101(1982).
  31. Han, K. H., Kang, S. H., Ryu, J. I. and Jin, G. T., "Combustion Characteristics of Domestic Anthracite Coal in a Pressurized Fluidized Bed Combustor," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(5), 557(2001).
  32. Sarofim, A. F., Goel, S. K. and Morihara, A., "Fluidized Bed Combustion and Emission Control Issue," International Clean Coal Technology Symposium on PFBC, Dec., Kitakyushu, Japan(1994).