

순환유동층 로내 탈황을 위한 국내 석회석의 마모 및 소성 특성

김예빈 · 강서영 · 서수빈 · 길상인* · 윤진한* · 이시훈†

전북대학교 자원에너지공학과
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567
*한국기계연구원 환경시스템연구본부
34103 대전광역시 유성구 가정북로 156
(2019년 4월 23일 접수, 2019년 5월 3일 수정본 접수, 2019년 5월 4일 채택)

The Attrition and Calcination Characteristics of Domestic Limestones for *In-Situ* Desulfurization in Circulating Fluidized Bed Boilers

Ye Bin Kim, Seo Yeong Kang, Su Been Seo, Sang In Keel*, Jin Han Yun* and See Hoon Lee†

Department of Mineral resources energy engineering, Chonbuk national university,
567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea
*Environment System Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials,
156, Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34103, Korea
(Received 23 April 2019; Received in revised form 3 May 2019; accepted 4 May 2019)

요 약

순환유동층 연소로에서 탈황을 위하여 사용되는 석회석의 거동을 분석하기 위하여 국내에서 생산되는 석회석의 마모 및 소성 반응 특성을 고찰하였다. 이를 위하여 열중량분석기 및 ASTM D5757-95 마모 시험기를 이용하였다. 순환 유동층 내의 석회석의 입도는 입자-입자, 입자-반응기 외벽의 충돌에 따른 마모와 소성 반응에 따라 변화하게 된다. 국내에서 공급된 석회석 시료들은 상용 순환유동층 보일러에서 이용가능하나 석회석들 간의 마모 및 평균 입도 변화는 서로 다르게 나타났다. 또한 순환유동층 보일러의 조업온도인 850 °C에서 진행된 소성 반응도 석회석 별로 차이가 나타났다. 특히 입자의 크기가 증가할수록 소성 반응에 필요한 시간이 증가함을 확인하였다. 더불어 소성된 석회석 시료는 20% 이상 비산입자를 많이 배출하였다.

Abstract – In order to investigate the behavior of limestones which have been usually used for in-situ desulfurization reaction in circulating fluidized bed combustors, the attrition characteristics and calcination reactions of domestic limestones were analyzed in this study by using a thermogravimetric analyzer and an ASTM D5757-95 attrition tester. The average size distribution of limestones in circulating fluidized bed boilers have to be changed due to the attrition of particle-particle and particle-reactor wall and the calcination reaction. Domestic limestones might be used in commercial circulating fluidized bed boilers, but the attrition behaviors and particle size changes of limestones were varied. In calcination experiments at 850 °C, the calcination reaction were varied with limestone samples. The calcination reaction time increased with an increase of particle size. Also, fine particles generated the attrition test of calcined limestone was 20% higher than those generated the attrition test of original limestone.

Key words: Circulating fluidized bed, Limestone, Attrition, Calcination

1. 서 론

사회가 발달함에 따라서 전세계의 에너지 소비량은 비약적으로 증가하고 있으며 특히 전세계 에너지 공급의 80% 이상을 차지하고

있는 화석연료 자원들의 이용도 지속적으로 증가하고 있다[1-3]. 지구 온난화와 같은 전지구적 환경 문제들이 대두되기 시작하면서 지속가능한 재생에너지의 이용을 확대하려고 많은 국가들이 노력하고 있으나 현실적으로 더 많은 노력이 필요하다. 이와 같은 사회 현상으로 말미암아 철강, 발전과 같은 에너지 다소비 산업들에 대하여 온실가스 배출 규제를 시행하는 국가들이 점차 증가하고 있으며 온실가스 및 환경 오염물질들의 배출 저감 목표에 대응하기 위하여 많은 기업들이 청정 기술들을 적극 도입하고 있다[4-7].

지구 온난화 및 미세먼지 등과 같이 사회 구성원들의 관심을 많

†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.

이 유발하는 환경 문제의 주된 문제로 인식되는 석탄의 사용이 가장 큰 분야는 발전과 철강 산업이다. 특히 전세계 석탄 사용량의 90%를 차지하는 발전 산업의 환경 유해물질 배출 저감의 핵심은 더욱 엄격해지는 환경 규제를 충족하는 친환경 고효율 석탄 발전 기술의 적용 또는 이산화탄소 포집 및 저장과 같은 신기술을 적용하는 것이다[1,4-5,8-10]. 특히, 이산화탄소 저감에 효율적이면서 동시에 환경 유해 물질의 배출 저감에도 효율적인 순산소 연소 기술들이 적극적으로 고려되고 있다[11-13]. 또한 석탄의 사용을 저감 하면서 동시에 재생에너지 이용률을 향상시키기 위한 방법들 중의 하나로서 왕겨, 폐목재 등과 같은 비식용 바이오매스 자원들, 도시 생활 폐기물이 포함된 유기성 폐기물 등을 석탄과 동시에 이용하기 위하여 많은 노력이 진행되고 있다[2-3,6,14].

순환유동층 공정은 높은 전환율과 더불어 다양한 원료 물질들을 동시에 이용할 수 있으며, 일반적인 기포유동층 또는 미분탄 반응기와 비교하여 상대적으로 높은 체류 시간, 고온 온도 분포 등의 장점들을 지니고 있다. 따라서 많은 연구 기관들과 국가들은 초청정 발전 기술로서 순산소 순환유동층, 가압 순환유동층, 순환유동층 케미컬 루핑(Chemical looping) 공정 등을 연구 및 개발하고 있다[1,5,7,15-16]. 이와 같은 순환유동층 발전 공정은 연소와 가스화과 같은 서로 다른 반응을 하나의 공정에서 구현하기 쉽다. 입자들의 순환으로 인해 반응성이 낮은 저급 연료들을 이용하면서도 기존의 미분탄 발전 공정에 비해 낮은 온도로 인하여 질소산화물의 배출도 매우 낮다. 더불어 석회석을 로내에 주입함으로써 배가스 내에 포함되어 있는 황산화물을 연소 반응과 동시에 구현함으로써 황산화물의 배출도 비용경제적으로 저감할 수 있다. 순환유동층 발전 공정은 1980년대부터 사용이 급격히 증가하였으며 순환유동층을 기반으로 다양한 초청정 공정들이 제안되어 더욱 빠르게 개발 및 적용될 것으로 예상하고 있다[13,15,17-18].

탈황 반응이 소성반응을 거친 후에 일어나는 경우를 간접탈황, 소성 반응이 일어나지 않고 석회석 상태에서 직접 일어나는 경우를 직접탈황으로 분류한다[1,19-23]. 직접 탈황 반응보다 많이 연구된 간접 탈황 반응은 순환유동층 로내 온도 조건(800~950 °C)에 따라서 탈황 효율이 다르며 850~870 °C 영역에서 최적의 효율을 가지고 있다고 알려져 있다. 또한 로내 간접 탈황은 고체 순환속도, 가스와 고체의 체류시간 등에 영향을 받으며, 특히 사용하는 석회석의 성분 또는 물리적 특성에 따라서 서로 다른 성능을 보이는 것으로 보고되어 있다[24-27]. 그러나 석회석의 비용이 상대적으로 저렴하여 단순히 Ca/S 물비를 2.5~3.5 영역에서 유지시켜가며 배출 가스 내의 황산화물의 농도를 제어하는 단순한 운전을 지속하고 있다. 더욱이 탈황 반응에 석회석의 입도도 중요한 인자로서 발표된 바 있으나, 초기 입도의 영향만 고찰함으로써 반응기 내에서 마모 현상에 의해 석회석의 입도 변화할 수 있음을 간과하고 있다.

이에 본 연구에서는 국내 상용 순환유동층 보일러에서 이용되거

나 이용 예정인 6종의 석회석을 이용하여 순환유동층 조업에서 일어나는 마모의 영향을 고찰하였다. 또한 석회석의 성분에 따른 소성 반응을 고찰하였으며 소성 반응과 마모의 영향을 고찰함으로써 순환유동층 내에서의 석회석의 입자의 움직임을 분석하였다. 이를 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA)와 ASTM D5757-95에 따른 마모 시험기를 이용하였다.

2. 실험

2-1. 석회석

순환유동층을 이용하는 대부분의 발전 공정에서 배출되는 황산화물의 제거를 위해 석회석이 순환유동층 반응기 내로 직접 공급되어 이용된다. 따라서 순환유동층 내의 유동매체와 유사한 입도 분포를 가지도록 설계된다[24,28]. 또한 실제 탈황 반응에 참여하는 CaCO_3 의 무게 분율이 중요한 설계 인자로서 지금까지 제시되었다. 순환유동층 로내에서의 석회석의 움직임을 고찰하기 위하여 본 연구에서는 상용 순환유동층 보일러에서 이용되고 있는 W 시료 외에 국내에서 공급 가능한 5종의 석회석 시료들을 이용하였으며 이들의 조성을 Table 1에 나타내었다.

국내에서 이용되고 있는 300 MW급의 순환유동층 발전 공정을 위해 제시된 석회석 설계값은 CaCO_3 : 95(최소 90), MgCO_3 : 3(최대 6.3), SiO_2 : 1(최대 3.5), Al_2O_3 : 0.2(최대 0.6)이다. 또한 최근 운전이 시작된 1000MW급의 순환유동층 발전 공정의 설계값은 CaCO_3 : 71(최소 70), MgCO_3 : 20(최대 25), SiO_2 : 4.5(최대 5.0), Al_2O_3 : 1.9(최대 2.0)이다[25]. 1000MW급의 공정에서 CaCO_3 의 무게 분율이 낮은 이유는 매우 낮은 환경 규제치를 만족시키기 위하여 배연 탈황 설비를 추가로 가동하기 때문이다. 표에서 보면 실제 상용 순환유동층에서 이용되는 W를 포함하여 국내에서 공급되는 대부분의 시료들이 설계값을 만족시키고 있음을 확인할 수 있다. CaCO_3 의 함유량은 87~97 wt%로 분석되었으며 MgCO_3 의 무게분율은 0.71~7.68 wt%로 조사되었다. S3와 C 시료의 MgCO_3 무게 분율이 설계값을 약간 상회하고 있음을 볼 수 있다. 더불어 입자의 분쇄성을 의미하는 하이그로브지수(HGI)는 대부분 100에 가까운 값을 가지고 있어 분쇄가 비교적 잘 됨을 확인하였다.

2-2. 실험장치와 방법

순환유동층 내에서 석회석의 입도 변화를 고찰하기 위하여 본 연구에서는 석회석 시료들의 마모특성을 측정하였다. 이를 위하여 입자 또는 촉매의 내구성 또는 마모 지수 측정을 위해 널리 이용되는 ASTM D 5757-95 반응기를 이용하였다[30-31]. ASTM D 5757-95 반응기의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다[31]. 마모관은 내경 0.035 m, 높이 0.71 m, 두께 3 mm의 stainless steel, 침강조는 내경 0.11 m, 높이 0.63 m, 두께 3 mm의 stainless steel로 제작되었다. 침강조의

Table 1. HGI and chemical analysis of the limestones

Sample	HGI	CaCO_3	CaO	MgCO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Others
W	80-100	95.03	53.25	1.46	0.94	0.25	0.19	0.64	1.49
S1	106	89.52	50.18	3.44	3.75	0.41	0.23	1.53	1.12
S2	86-93	97.58	54.68	0.62	0.71	0.16	0.18	0.29	0.46
S3	96-98	90.52	50.72	5.05	1.07	0.30	0.46	2.25	0.35
C	96-98	87.20	48.86	5.81	2.16	0.71	1.13	2.67	0.32
D	123	93.24	52.25	3.49	0.35	0.07	0.62	1.70	0.53

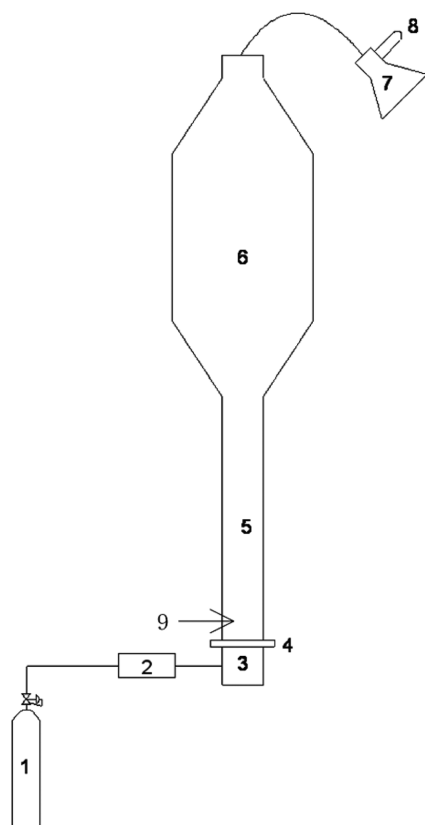


Fig. 1. Schematic diagram of ASTM D5757-95 reactor.

- | | |
|----------------------|---------------------|
| 1. Air | 6. Free board |
| 2. Flowmeter | 7. Flask |
| 3. Windbox | 8. Timber filter |
| 4. Distributor | 9. Nozzle direction |
| 5. Attrition reactor | |

하부는 높이 0.23 m의 확장관으로 마모관에 연결되어 있으며, 상부는 높이 0.1 m의 수축관으로 직경 0.034 m의 기체 출구와 연결되어 있다. 기체 출구를 통하여 외부로 비산된 입자는 삼각 flask와 thimble filter에서 포집된다. 기체 분산관은 0.381 mm 오리피스 3개가 삼각 pitch (pitch: 0.017 m)로 배열되어 있다. 반응기의 기체 유속을 ASTM D 5757-95의 규정에 따라 0.17 m/s로 정하였다. 마모 특성을 고찰하기 위한 입자층의 무게는 50 g으로 하였으며, 반응기 하부에서 공기를 정해진 유속에 따라 수직으로 주입하여 5시간 동안 운전하며 마모 특성을 실험하였다[30,31]. 각각의 실험에서 비산화재는 1시간 단위로 측정되었으며 실험이 끝난 후, 삼각 flask와 thimble filter에 포집된 비산화재와 마모관에 남아있는 고체의 입도를 sieve shaker (0-75, 75-106, 106-212, 212-500, 500-1000 μm)를 이용하여 마모에 대한 영향을 측정하였다.

순환유동층 내의 높은 온도 조건에 따라 석회석 시료는 주입과 동시에 소성 반응을 거치게 된다. 이와 같은 소성 반응은 석회석 시료의 입도에 영향을 끼치게 된다. 따라서 본 연구에서는 석회석 시료가 순환유동층 반응기에 주입됨과 동시에 거치는 소성 반응에 대한 연구를 TGA (TGA-N1000, scinco)를 이용하여 진행하였다[7,14,16,20-21,24,28]. 본 연구에서 사용된 TGA는 1600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도상승이 가능하며 10⁻⁶g의 정밀도를 가지는 전자식 저울을 통해서 무게 변화를 고찰한다. 이 저울의 신호는 프로그램을 통해 컴퓨터로 보내져 무게 변화를 분석하게 된다. 반응기체는 상단으로 주입하여

하단으로 배출되도록 하였다. 시료는 반응기 내부에 매달린 알루미늄 basket에 고정되어 반응이 진행되었다. TGA 내부의 반응 온도를 감지하는 thermocouple은 시료가 담기는 샘플 도가니와 매우 근접한 위치에 설치되어 있다. 반응기의 온도는 CS92 제어기를 통해서 제어되며, 반응기의 모든 자료는 컴퓨터에 의해 확인된다. 주입되는 반응기체는 유량계를 이용하여 원하는 유량이 반응기 내부로 들어가게 된다. 소성 반응 실험은 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 상온에서 850 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올린 후, 30분간 유지하면서 반응이 종결되는 것까지 확인하는 방식으로 진행되었다. 전체 반응기 내 유량을 30 cc/min으로 고정하였으며, 비활성 기체인 N_2 와 순환유동층 발전 공정에서 일반적으로 이용되는 공기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 석회석 마모 특성

순환유동층 공정 내부에서의 입자들은 고온에 노출되면서 내부 휘발분이 탈착되고 그로 인해 발생하는 분열 현상에 의한 입도 변화와 유동 및 비산에 의한 입자 간의 마찰 또는 연소로와 사이클론을 순환하면서 입자와 내부 벽 및 사이클론과의 충격으로 인한 입도 변화가 발생한다[29-31]. 본 연구에서는 석회석 시료들의 입도 변화를 야기시키는 인자들 중에서 입자-입자 또는 입자-반응기의 충돌 및 분쇄에 의한 입도 변화에 해당되는 마모 특성을 고찰하기 위하여 초기 입도를 분석하였으며 이를 상용 순환유동층 발전 공정의 석회석 입도 설계값과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 상용 순환유동층에 주입되는 석회석 시료의 설계값인 Com. A와 B를 보면, 100 μm 이하의 입도는 상대적으로 작으며 대부분이 순환유동층 내의 유동매체 입도인 200~300 μm 의 입도를 가지도록 제시되고 있음을 확인할 수 있다.

현재 상용 순환유동층 공정에서 이용되고 있는 W 시료를 보면 100 μm 이하의 입자가 상대적으로 높으나 설계값과 유사하게 200~300 μm 의 입자들도 많이 있음을 볼 수 있다. 배출가스 내의

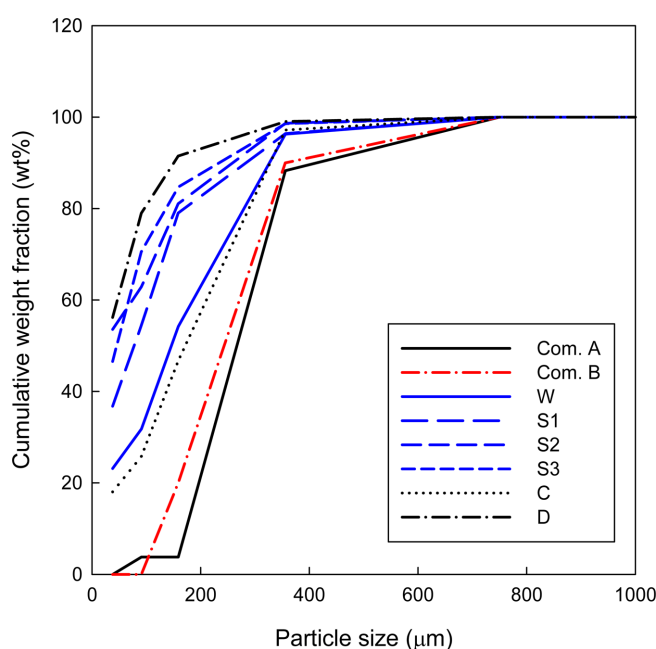


Fig. 2. Particle size distribution of various limestones.

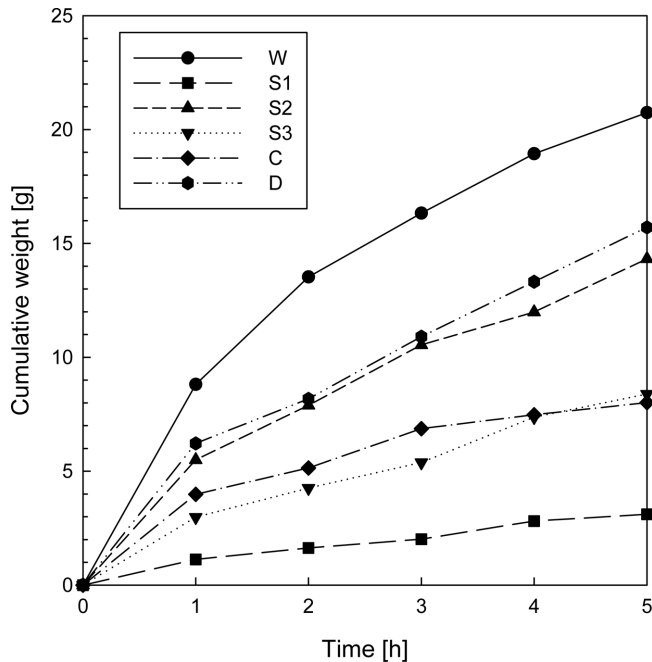


Fig. 3. Cumulative weight of entrained particles from ASTM D5757-95.

황산화물이 높은 상용 공정에서 이용되는 W 석회석은 기존의 순환 유동층 발전 공정에서 요구되는 석회석 설계 시료보다 마모가 잘되어 비산이 많이 일어나나 높은 탈황 효율로서 단점을 극복하고 있는 것으로 생각된다[24]. 이에 비해 S1, S2, S3, D 석회석 시료들은 100 μm 이하의 입자들의 분포가 매우 높음을 확인할 수 있다. 더불어 대부분이 500 μm 이하의 입도를 가짐에 상용 연소로의 설계값이 요구하는 석회석과는 다르게 거동할 것으로 예측된다. 즉, 동일한 유속에서 주입되면 순환유동층 연소로에서 이용되는 상용관에서 비산되는 석회석 양이 증가하고 사이클론에서 포집되지 않는 미세 입자의 양도 증가한다. 이는 연소로 외부로 배출되어 탈황 반응에 참여하지 않는 석회석 양이 증가하기 때문에 더 많은 석회석이 필요하게 될 수 있다. 다만 현재 상용 순환유동층에서 사용되고 있는 W 시료와 비교하면, 100 μm 이하의 입도를 가지는 입자들이 10~20% 정도 많이 포함되어 있으나 평균 입도 크기는 비슷하여 상용 순환 유동층에서도 이용가능할 것으로 판단된다.

순환유동층 내에서의 입자 마모에 대한 석회석 시료들의 거동을 분석하기 위하여 본 연구에서는 ASTM D5757-95 방법을 이용하였으며 시간에 따른 누적 비산량을 구하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보면 모든 종류의 석회석이 초기 1 h 동안 비산재가 가장 많이 발생하였으며, 1 h 이후의 비산량은 상업적으로 이용되는 W 시료와 비교하여 비교적 낮음을 확인하였다. 상용으로 이용되는 W 석회석은 시간에 따른 비산량이 크게 증가하고 초기 주입량 중의 40% 이상이 마모 시험기 외부로 배출되는 것을 알 수 있다. 기존의 마모 실험[30-31]에서 보듯이 비산되는 입자들의 크기는 10 μm 이하의 미세 입자들로 분석됨에 따라서 W 석회석은 입자 마모에 상대적으로 취약하다고 볼 수 있다.

Fig. 4에는 마모 실험에 주입한 석회석 시료들의 시험 전, 후의 입도 분포를 분석한 것이다. 마모 특성을 고찰하기 위하여 200 μm 이하의 입도를 가지는 시료들을 제외하고 그 이상의 입도를 가지는

50 g의 시료를 이용하여 마모 실험을 진행하였다. 그림에서 보면 입자들의 마모에 의해서 300 μm 이상의 입자들이 매우 적은 입자들로 전환되고 있음을 볼 수 있다. 비산량이 작은 S1 석회석은 비산되지는 않으나 미세 입자로 분류될 수 있는 0~75 μm 의 입자들이 많이 발생함을 확인할 수 있다. 이에 비해 C 석회석은 다른 입자들에 비교하여 마모가 잘 일어나지 않음을 알 수 있다.

따라서 Fig. 3과 Fig. 4의 결과를 통해 W, D, S1, S3, S2, C의 순으로 마모에 의한 입도 변화가 발생함을 확인할 수 있다. 일반적으로 순환유동층 발전 공정에서 로내 탈황을 위해 사용되는 석회석들은 외부로의 배출을 최대한 억제하고 로내 체류시간을 증가시키기 위하여 100 μm 이하의 입도를 가지는 입자들의 주입을 최대한 억제한다. 그러나 기발표된 탈황 반응성 연구들[7,11,19,21-22]을 보면, 입자 크기가 작을수록 반응성이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 입자의 마모는 표면적의 향상을 가져와 반응성을 증가시킬 수 있으나, 미세 입자의 발생으로 인해 비산되는 양이 증가함에 따라 연소로 내에 체류하는 석회석의 양이 감소하여 반응성이 감소될 수도 있다. 따라서 로내 탈황을 위해서는 석회석의 마모에 따른 입자 크기 변화가 반응에 미치는 영향을 동시에 고려해야 한다.

3-2. 석회석의 소성 반응

순환유동층 내로 공급된 석회석은 마모 외에도 열적 변화에 따라 입자의 크기가 변하게 된다. Lee *et al.*[32]의 연구를 보면, 열분해와 같이 고체 내의 성분이 온도가 증가함에 따라서 외부로 배출되는 반응에서는 고체 입자의 크기가 변하게 된다. 순환유동층 발전 공정에서 로내 탈황을 위해 주입되는 석회석은 주변 온도 및 이산화탄소 농도에 따라서 이산화탄소가 급격하게 배출되는 소성 반응을 필연적으로 거치게 된다[7]. 소성 반응에 따른 이산화탄소의 방출은 석회석 표면에서 공극을 발생시키고 이와 같은 공극의 발생이 탈황 반응의 효율을 상승시키는 요인이 된다. 그러나 석회석의 소성 반응은 석회석의 조성에 따라 다르게 나타나기 때문에 석회석의 소성 반응을 TGA에서 고찰하였으며 소성 반응에 걸리는 시간을 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 보면 석회석 시료의 입도가 커짐에 따라서 소성이 종결되는 시간이 증가함을 확인할 수 있다. 특히 가장 많이 존재하는 입도 75 μm 이하의 시료들의 경우에 다른 크기의 석회석들에 비해 1 분 이상 빠르게 반응이 종결되는 것으로 나타났다. 또한 C 석회석은 소성 반응이 상대적으로 빠르게 종결되고 있음을 확인할 수 있다. 반응 온도에 따른 소성 전환율을 구한 Fig. 6를 보면, 소성반응이 5분 이상에서 급격하게 진행되고 있음을 확인할 수 있다. 더불어 상용 순환유동층 공정에서 사용하는 석회석의 입도와 유사한 입도인 Bulk의 결과를 보면 212 μm 또는 500 μm 의 시료들과 유사한 경향을 보임을 확인할 수 있다. 이는 Bulk 시료에서 212~500 μm 입도가 가장 많이 포함되어 있기 때문으로 생각된다.

소성 반응은 석회석 시료에 기공을 발생시키기 때문에 마모 특성에도 영향을 끼칠 것으로 판단되어 W 석회석 시료와 소성된 W 생석회의 마모 실험을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보면 초기 1시간의 비산량은 동일하나 2시간부터 차이를 나타내기 시작하여 실험이 종결되는 5시간의 결과는 20% 이상 비산량이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 소성 반응에 따라 석회석의 입도도 변화될 수 있으나 마모에도 취약하여 미세입자가 많이 발생할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 상용 순환유동층의 로내 탈황

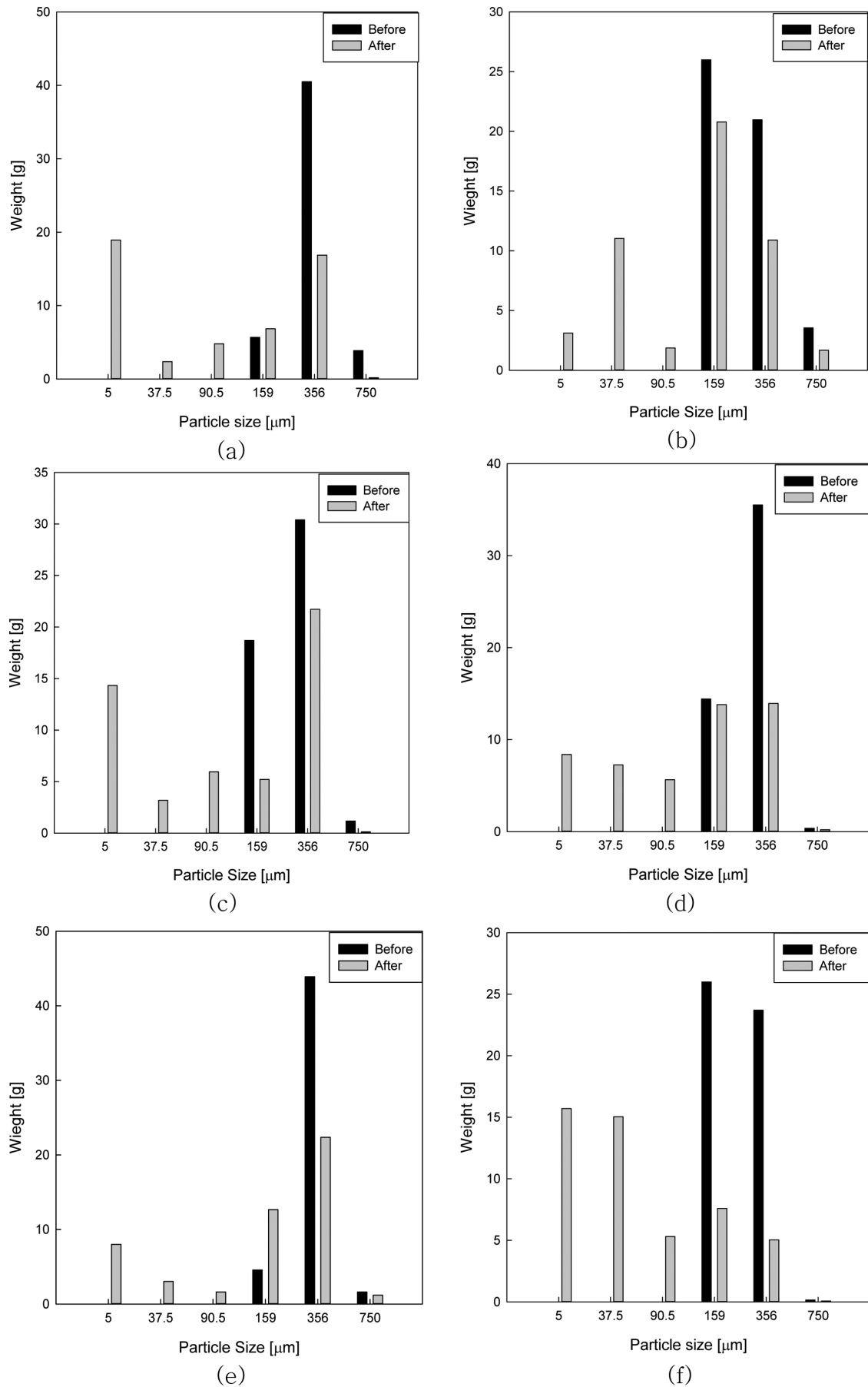


Fig. 4. Particle size distributions of limestones before and after ASTM D5757-95 tests (a) W (b) S1 (c) S2 (d) S3 (e) C (f) D.

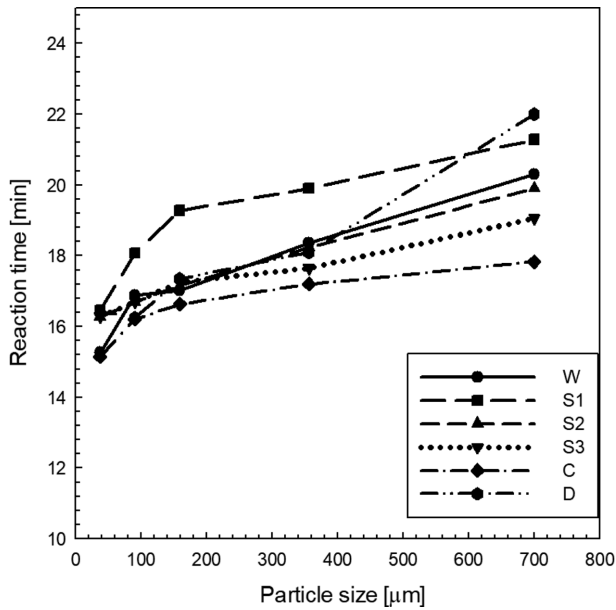


Fig. 5. Calcination reaction time of limestones (a) W (b) S1 (c) S2 (d) S3 (e) C (f) D.

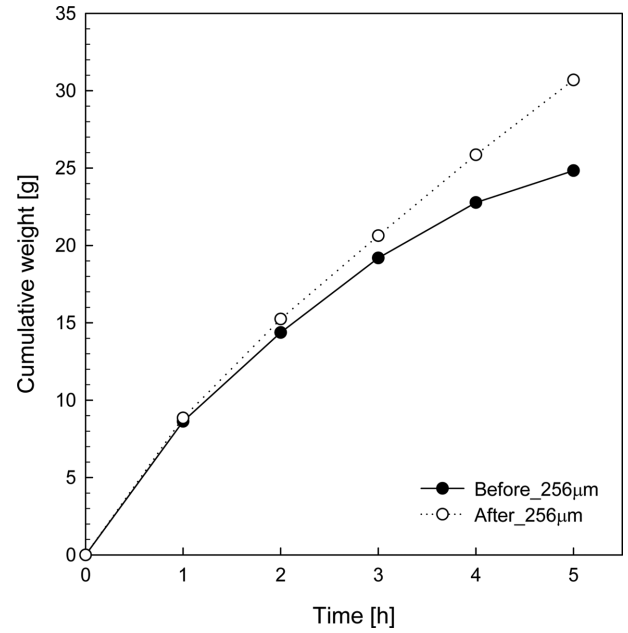
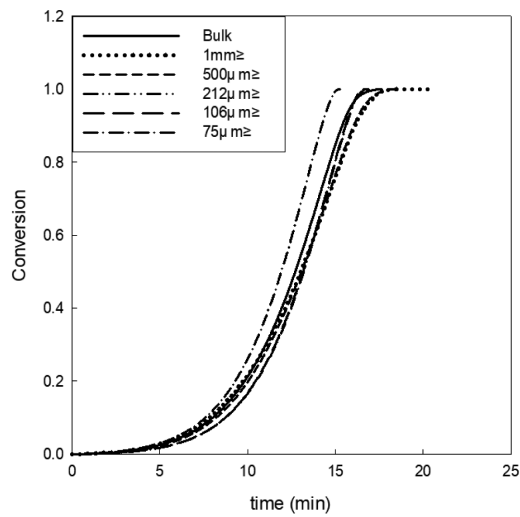
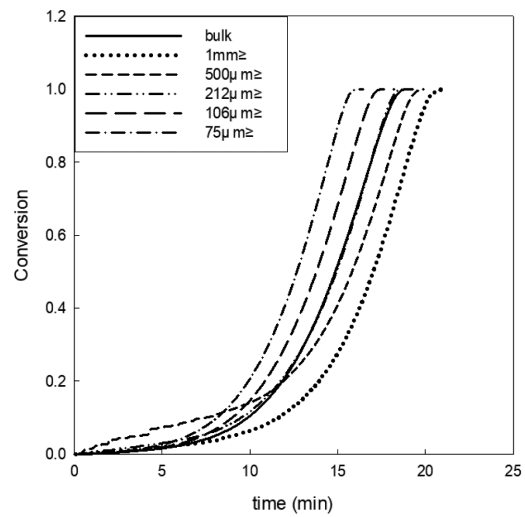


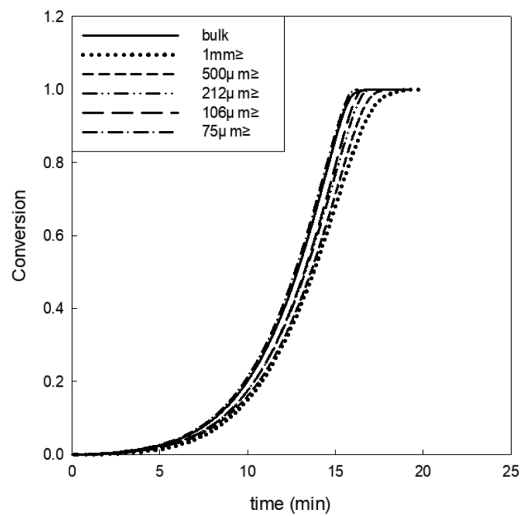
Fig. 7. Cumulative weight of fine particles of W limestone and calcined W limestone.



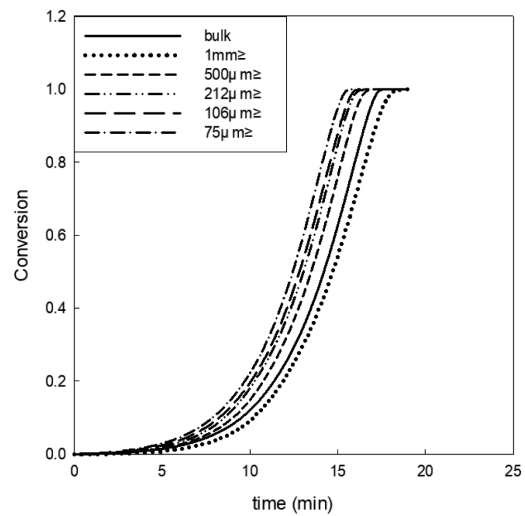
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. The calcination reaction of limestones with various particle sizes (a) W (b) S1 (c) S2 (d) S3 (e) C (f) D.

을 위하여 주입되는 석회석은 마모, 소성 반응 등을 통해서 입도가 변하게 된다. 그러나 아직까지 초기 주입 시의 석회석 조성, 입도만이 운전 변수로 검토되고 있다. 이에 석회석 주입량을 최적화하기 위해서는 고온에서의 입도 변화를 세밀하게 검토해야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 ASTM D5757-95 시험과 TGA를 이용하여 순환유동층 내의 탈황을 위해 주입되는 석회석의 거동을 고찰하였다. 국내에서 생산되어 상용 순환유동층 공정에서 이용되는 W 석회석과 유사한 성상을 가지는 5종의 석회석(CaCO_3 : 87~97 wt%)을 이용하여 실험하였다. HGI 값이 비교적 유사함에도 불구하고 석회석의 마모는 $W>D>S1>S3>S2>C$ 로 나타남에 따라 석회석의 특성 분석에 있어 마모도를 중요하게 측정해야 한다. 더불어 마모가 잘되는 입자는 미세 입자의 발생이 매우 활발해져 초기 설계값보다 5~10% 이상 큰 입도를 지니고 있는 입자들을 주입해도 큰 문제가 없을 것으로 판단된다. 소성 반응은 입자 크기가 커지면 느리게 진행되나 순환유동층 내에서 가장 많은 입도인 200~300 μm 에서는 서로 다른 CaCO_3 조성을 지닌 석회석들 간에 큰 차이없이 유사하게 진행되는 것을 확인하였다. 또한 소성 반응에 의해서 석회석 시료의 마모도가 향상되어 20% 이상 미세입자가 더 많이 만들어짐을 확인하였다. 따라서 순환유동층 발전 공정에서 탈황 반응에 이용되는 석회석 시료들은 마모와 소성 반응에 의해서 입자 크기가 변경됨에 따라서 주입시의 입도와는 다르게 거동하게 된다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 국가과학기술연구회의 지원(No. CRC-15-07-KIER)과 한국전력공사의 2018년 사외공모 기초연구(개별)에 의해 지원(과제번호: R18XA06-49)을 받아 수행된 연구입니다.

References

- Lee, S. H., Lee, T. H., Jung, S. M. and Lee, J. M., "Economic Analysis of a 600 mwe Ultra Supercritical Circulating Fluidized Power Plant Based on Coal Tax and Biomass co-combustion Plans," *Renew. Energy*, **138**, 121-127(2019).
- Gwak, Y. R., Kim, Y. B., Gwak, I. S. and Lee, S. H., "Economic Evaluation of Synthetic Ethanol Production by Using Domestic Biowastes and Coal Mixture," *Fuel*, **213**, 115-122(2018).
- Shin, J. H., Lee, L. S. and Lee, S. H., "Economic Assessment of a Indirect Liquefaction Process Using a Gasification with Petroleum Coke/coal Mixtures," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(4), 501-509(2016).
- Lee, S. H., Kim, J. M., Eom, W. H., Ryi, S. K., Park, J. S. and Baek, L. H., "Development of Pilot WGS/multi-layer Membrane for CO_2 Capture," *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 521-525(2012).
- Lee, D. Y., Ryu, H. J., Shun, D. W., Bae, D. H. and Baek, J. I., "Effect of Solid Residence Time on CO_2 Selectivity in a Semi-continuous Chemical Looping Combustor," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(6), 1257-1262(2018).
- Kook, J. W., Gwak, I. S., Gwak, Y. R., Seo, M. W. and Lee, S. H., "A Reaction Kinetic Study of CO_2 Gasification of Petroleum Coke, Coals and Mixture," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(12), 3092-3101(2017).
- Kim, Y. B., Gwak, Y. R., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "Direct Desulfurization of Limestones Under Oxy-circulating Fluidized Bed Combustion Conditions," *Chem. Eng. J.*, <http://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.036>(2019).
- Lee, J. R., Hasolli, N., Jeon, S. M., Lee, K. S., Kim, K. D., Kim, Y. H., Lee, K. Y. and Park, Y. O., "Optimization Fluidization Characteristics Conditions of Nickel Oxide for Hydrogen Reduction by Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2321-2326(2018).
- Lee, J. W., Chung, S. W., Ryu, S. O., Lee, J. E., Yun, Y. S., Lee, C., Kim, Y. J. and Lim, S. K., "Pneumatic Transport Characteristics of Coarse Size Pulverized Coal for the Application of Fast Circulating Fluidized Bed Gasification," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(1), 54-61(2017).
- Salehi-Asl, M., Azhgan, S. and Movahedirad, S., "Some General Aspects of a Gas-solid Fluidized Bed Using Digital Image Analysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(2), 613-620(2018).
- Gomez, M., Fernandez, A., Llavona, I. and Kuivalainen, R., "Experiences in Sulphur Capture in a 30 MWth Circulating Fluidized Bed Boiler Under Oxy-combustion Conditions," *Appl. Therm. Eng.*, **65**(1-2), 617-622(2014).
- Gwak, Y. R., Kim, Y. B., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "Analysis of Oxygen Combustion Characteristics of a Low Grade Coal Using IEA-CFBC Model," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(5), 631-640(2018).
- Wu, Y., Wang, C., Tan, Y., Jia, L. Edward, J. and Anthony, E., "Characterization of Ashes from a 100 kWth Pilot-scale Circulating Fluidized Bed with Oxy-fuel Combustion," *Appl. Energy*, **88**(9), 2940-2948(2011).
- Park, J. M., Keel, S. I., Yun, J. H., Yun, J. H. and Lee, S. S., "Thermogravimetric Study for the co-combustion of Coal and Dried Sewage Sludge," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(8), 2204-2210(2017).
- Liljedahl, G., Turek, D., Nsakala, N., Mohn, N. and Fout, T., "Alstom's Oxygen-fired Cfb Technology Development Status for CO_2 Mitigation," In: Proceedings of the 31st international technical conference on Coal utilization & fuel systems May, USA (2006).
- Ramezani, M., Tremain, P., Doroodchi, E. and Moghtaderi, B., "Determination of Carbonation/calcination Reaction Kinetics of a Limestone Sorbent in Low CO_2 Partial Pressures Using TGA Experiments," *Energy Procedia*, **114**, 259-270(2017).
- Won, T. S., Jeong, A. R., Choi, J. H., Jo, S. H., Ryu, H. J. and Yi, C. K., "Temperature Effects on Riser Pressure Drop in a Circulating Fluidized Bed," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(3), 913-920(2017).
- Shun, D. W., Shin, J. S., Bae, D. H., Ryu, H. J. and Park, J. H., "A Comparison of Fluidized Bed Pyrolysis of Oil Sand from Utah, USA and Alberta, Canada," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(12), 3125-3131(2017).
- Jeong, S. H., Lee, K. S., Keel, S. I., Yun, J. H., Kim, Y. J. and Kim, S. S., "Mechanisms of Direct and in-direct Sulfation of Limestone," *Fuel*, **161**, 1-11(2015).
- Chen, H. and Zhao, C., " CO_2 Capture Performance of Calcium-based Sorbents in the Presence of SO_2 Under Pressurized Carbonation," *Chem. Eng. Technol.*, **39**(6), 1058-1066(2016).

21. Wang, L., Li, S. and Eddings, E. G., "Fundamental study of indirect vs direct sulfation under fluidized bed conditions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(14), 3548-3555(2015).
22. Kochel, A., Cieplinska, A. and Szymanek, A., "Flue Gas Desulfurization in Oxygen-enriched Atmospheres Using Modified Limestone Sorbents", *Energy Fuels*, **29**(1), 331-336(2015).
23. Wang, C., Chen, L., Jia, L. and Tan, Y., "Simultaneous Calcination and Sulfation of Limestone in CFBB", *Appl. Energy*, **155**, 478-484(2015).
24. Shin, J. H., Kim, Y. R., Kook, J. W., Kwak, I. S., Park, K. I., Lee, J. M. and Lee, S. H., "Desulfurization Characteristics of Domestic Limestones Through Simultaneous Calcination and Desulfurization Reaction", *Appl. Chem. Eng.*, **26**(5), 557-562(2015).
25. Seo, J. H., Baek, C. S., Kwon, W. T., Cho, K. H. and Ahn, J. W., "Influence of Physicochemical Characteristic of Donghae-Samcheok Limestones on the Performance of Flue Gas Desulfurization", *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **24**(6), 38-44(2015).
26. Chung, J. D., Kim, J. W. and Ha, J. H., "A Study on Characteristics of Fly and Bed Ash in Circulating Fluidized Bed Combustion Boiler According to Particle Size of Limestone", *J. Environ. Sci.*, **15**(6), 587-592(2006).
27. Park, Y. G., Kim, S. H. and Jo, Y. M., "Effect of Limestone Size on the Discharged Fly Ash Characteristics in CFBC", *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(2), 180-186(2005).
28. Kim, Y. B., Gwak, Y. R., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "Re-carbonation of Calcined Limestone Under Oxy-circulating Fluidized Bed Combustion Conditions", *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(6), 856-863(2018).
29. Benedikt, F., Fuchs, J., Schmid, J.C., Muller, S. and Hofbauer, H., "Advanced Dual Fluidized Bed Steam Gasification of Wood and Lignite with Calcite as Bed Material", *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(9), 2548-2558(2017).
30. Lee, S. H. and Kim, S. D., "Particle Size Reduction Rate of Anthracite Ash by a Gas Jet", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(4), 1090-1095(2004).
31. Lee, S. H., Park, C. S., Lee, J. G. and Kim, J. H., "Attrition Characteristics in an Advanced Gasifier with Swirl Injection", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(3), 295-298(2008).
32. Lee, S. H., Kim, S. D. and Lee, D. H., "Particle Size Reduction of Anthracite Coals During Devolatilization in a Thermobalance Reactor", *Fuel*, **81**(13), 1633-1639(2002).