

순환유동층 보일러 로내 탈황을 위한 석회석 평가

이시훈 · 김동원* · 이종민* · 배용채*[†]

전북대학교 자원에너지공학과
 54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567

*한국전력연구원 발전기술연구원

34056 대전광역시 유성구 문지로 105

(2019년 7월 29일 접수, 2019년 8월 26일 수정본 접수, 2019년 8월 28일 채택)

Evaluation of Limestone for In-Situ Desulfurization in CFB Boilers

See Hoon Lee, Dong Won Kim*, Jong Min Lee* and Yong Chae Bae*[†]

Department of Mineral Resources Energy Engineering, Chonbuk National University,
 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea

*KEPCO Research Institute, 105, Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34056, Korea

(Received 29 July 2019; Received in revised form 26 August 2019; accepted 28 August 2019)

요 약

나날이 엄격해지는 환경 규제를 만족시키기 위하여, 고체 입자를 유체처럼 이용하는 순산소 순환유동층 및 초초임계 순환유동층 발전 기술이 전세계에서 개발되고 있다. 순환유동층 발전 공정들에서 미세먼지, 산성비의 주범으로 알려진 황산화물을 저감하는 전통적인 방법은 황산화물과 반응하는 석회석을 보일러 내에 직접 주입하는 것이다. 그러나 보일러 내에 주입된 석회석은 다양한 조업 변수들(온도, 압력, 고체 순환속도, 충밀도, 체류시간 등)의 영향을 받아 탈황 성능이 지속적으로 변화하게 된다. 이에 본 연구에서는 기존에 발표된 탈황 반응 속도식과 순환유동층의 수력학적 특성식들을 결합하여 순환유동층 보일러에서 석회석과 순환유동층 운전 특성들만으로 탈황 효율을 예측하는 식을 개발하였다. 특히 다양한 국내 석회석들의 탈황 반응들로부터 얻어진 실험 결과들을 이용하여 탈황 효율 예측식을 개선했다.

Abstract – In order to meet more severe environmental regulations, oxy-fuel circulating fluidized bed(CFB) boilers or ultra supercritical CFB boilers, which are a kind of process in that solid particles moves similar to fluid, have been developed in the world. In CFB power generation processes, the method to reduce or remove sulfur dioxide is in-situ desulfurization reaction via limestone directly injected into CFB boilers. However, the desulfurization efficiencies have continuously changed because limestones injected into CFB boilers are affected by various operation conditions (Bed temperature, pressure, solid circulating rate, solid holdup, residence time, and so on). In this study, a prediction method with physical and chemical properties of limestone and operation conditions of CFB boiler for in-situ desulfurization reaction in CFB boilers has developed by integrating desulfurization kinetic equations and hydrodynamics equations for CFB previously published. In particular, the prediction equation for in-situ desulfurization was modified by using experimental results from desulfurization reactions of various domestic limestones.

Key words: Desulfurization, Circulating Fluidized Bed, Limestone, Empirical equation

1. 서 론

석탄, 석유, 천연가스, 바이오매스 등의 탄화수소 자원들의 연소를 통해 열에너지를 얻고 이를 기계적 에너지로 전환하여 우리가 필요

한 고급 에너지인 전기를 생산하는 기존의 발전 방식들은 청정에너지에 대한 사회적 요구가 증가에 따라 변화를 요구받고 있다[1-3]. 이에 태양광, 풍력 등의 재생에너지에 대한 관심이 증가하고 있으나 아직까지 안정적이며 예측가능한 전력 공급에는 한계가 있어, 기존의 연소 기술들의 단점들을 보완하여 이용하려는 시도들이 현실적인 대안이다. 특히 석탄 화력 발전의 청정화는 환경과 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있다[4-8].

일반적인 미분탄 화력 발전 공정이 증기 터빈에서의 증기 온도 상승을 통해 지속적으로 효율을 상승시키고 있다. 그러나 발열량이

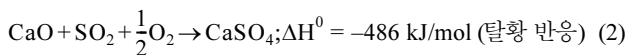
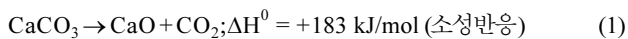
[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycbaenw@kepc.co.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.

높고 연소성이 좋은 유연탄의 감소는 새로운 연소 공정을 요구하게 되었다. 이에 갈탄, 무연탄을 비롯하여 신재생에너지 자원으로 취급받는 바이오매스, 폐기물 등을 단독 또는 혼합하여 이용할 수 있는 순환유동층 화력 발전 공정이 확산되고 있다. 순환유동층 보일러는 고체 입자가 보일러 내를 유체처럼 순환하는 순환유동층 반응기에서 고체 탄화수소 물질들을 연소하여 순환하는 유동층 물질을 가열하고 이를 보일러 내외에 설치된 전열관을 통해 증기 터빈이 요구하는 고온, 고압의 증기를 생산한다. 더불어 석탄 연소를 통해서 배출되는 황산화물의 제거를 위해 주입되는 탈황 흡수제도 유동층 매체처럼 순환하면서 탈황 반응을 향상시켜 황산화물의 배출을 저감시켜 석탄 화력의 청정화에 기여할 수 있는 것으로 기대를 받고 있다[6-14].

순환유동층 보일러에서 진행되는 로내 탈황 반응은 석회석의 소성 반응과 탈황 반응이 순차적으로 일어나는 간접 탈황 반응 메커니즘으로 진행된다(Fig. 1 참조).



소성반응을 통해 생석회(CaO)로 전환된 석회석 입자가 연소가스 중의 SO_2 가 반응하여 CaSO_4 로 전환되는 탈황 반응을 통해서 순환유동층 연소로 내의 로내 탈황이 이루어지고 있어 일반적인 순환유동층에서 탈황제로 석회석을 이용할 경우 소성반응이 선행되어야 한다. 소성반응은 순환유동층 보일러의 조업 온도보다 낮은 700°C 부근의 온도에서 진행되며 최적의 탈황 반응은 순환유동층 보일러 조업 온도 범위와 유사한 $800\text{--}870^\circ\text{C}$ 이나 이 이상의 고온에서는 탈황제 표면에서 소결(Sintering) 현상이 발생하여 SO_2 제거효율이 저하되고, 800°C 이하에서의 낮은 온도에서는 탈황반응속도가 저하되는 것으로 보고되어 있다[6,10,14-17].

석회석은 저렴하며 어느 곳에서나 비교적 쉽게 구할 수 있어 탈황제로 널리 이용되지만 반응 생성물인 CaSO_4 가 소성된 CaO의 기공을 막아 로내에서의 전환율은 일반적으로 낮다고 알려져 있다. Fig. 1에서 보듯이 탈황 반응의 복잡성에도 불구하고 순환유동층

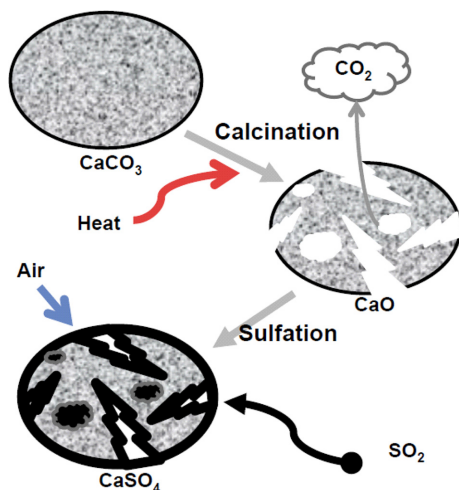


Fig. 1. The behaviors of limestone during in-direct desulfurization reaction.

보일러 운전에서 요구되는 탈황효율을 달성은 탈황제의 투입만으로 가능한 것으로 인식되어 왔다. 그러나 주입된 석회석의 파쇄, 마모 현상으로 인해서 초기에 주입되는 석회석의 입도가 변화하게 되어 반응성의 차이가 발생하고 이는 탈황 효율을 변화시킨다. 또한 순환유동층 연소로 내의 온도, 고체 순환 속도, 충밀도 등과 같은 운전 특성들도 탈황 성능에 영향을 끼치고 있다. 더불어 주입되는 석회석 내의 CaCO_3 분율도 다르고 석회석의 표면적과 같이 반응에 영향을 끼치는 석회석의 물리 화학적 특성들도 다르기 때문에 순환유동층의 탈황 효율을 다르게 한다[14-21].

상용 순환유동층 보일러에 필요한 탈황용 석회석 예측량은 일반적으로 많이 이용되는 TGA 및 lab-scale 탈황 반응 실험 결과를 이용하여 계산할 수 없다. 이는 석회석의 물리, 화학적 특성과 순환유동층의 운전 특성이 탈황 효율을 변화시키기 때문이다. 상용 순환유동층 보일러 설계 및 운전에 기여할 수 있도록, 본 연구에서는 연료 성상, 연소로 내 온도, 탈황제 조성, 연소로 내 고체 분율 등의 다양한 인자들이 모두 이용되는 석회석의 탈황 성능 예측식을 개발하였다. 더불어 석탄 내의 Ca 성분들의 자가 황화 반응(Self-desulfurization)의 연구 및 이를 이용하여 석회석 예측식을 개선하였다.

2. 실험

2-1. 석회석

국내 상용 순환유동층 보일러에서의 탈황 반응을 위한 석회석 사용량 예측 기법을 개발하기 위하여 본 연구에서는 국내 상용 순환유동층 연소로에서 이용 또는 검토되고 있는 석회석 시료들을 대상 물질로서 선정하였다. 특히 국내에 보급된 300 MWe급의 순환유동층 보일러와 1000 MWe급의 순환유동층 보일러 발전 플랜트 설계 및 제작에 사용된 석회석 설계값들을 Fig. 2에 나타내었다. 300 MWe급의 보일러에 이용된 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 1000 MW급의 순환유동층 발전 공정의

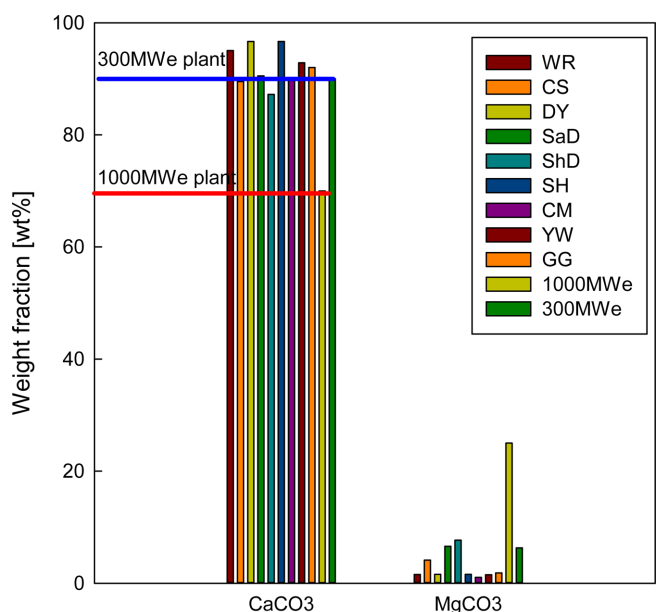


Fig. 2. The weight fraction of CaCO_3 and MgCO_3 in limestone samples.

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[6,17]. 따라서 탈황 반응을 위해 사용되는 석회석은 배연 탈황 설비가 있는 경우에는 70 wt% 이상의 CaCO_3 함량을 보유해도 되나 배연 탈황없이 로내 탈황만으로 황산화물을 제거하는 순환유동층 보일러에서는 90 wt% 이상의 CaCO_3 함량을 가져야 한다.

국내에서 상용급 순환유동층 보일러에 공급되거나 공급이 검토되는 9종의 석회석 시료들의 CaCO_3 함량을 Fig. 2에서 보면 대부분 90 wt% 이상의 CaCO_3 를 지니고 있어 상용 보일러에서 모두 이용가능할 것으로 예측된다. 또한 석회석 시료들의 HGI (Hardgrove index)도 상용 순환유동층 보일러에서 이용되는 석회석의 HGI 범위인 80-100와 유사한 89-106 사이를 지니는 것으로 나타나 국내에서 생산 및 공급되는 석회석들은 상용 보일러에서 이용가능할 것으로 예측된다[17]. 그러나 석회석 내에 탈황 반응을 직접 참여하는 CaCO_3 함량이 다르기 때문에 기존의 상용 보일러에서 사용되는 석회석을 다른 성분을 지닌 석회석으로 대체하기 위해서는 주입량에 대한 세밀한 검토가 필요할 것으로 예상된다.

2-2. 석회석의 탈황 반응 특성식

순환유동층 로내에서의 탈황을 위해 사용되는 석회석은 식 (1)과 식 (2)를 통해서 황산화물의 제거가 이루어진다. 황산화물의 탈황 반응을 통해 생성되는 황산칼슘의 부피는 $52.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 로서 $16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 의 부피를 가지는 CaO 또는 $36.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 의 부피를 가지는 CaCO_3 에 비해 상대적으로 커서 기공이 황산칼슘으로 인해서 막히는 현상이 일어나 석회석의 일부분만이 탈황 반응에 참여하도록 만드는 주요 원인이 된다. 따라서 식 (1)과 (2)의 반응으로 진행되는 탈황 반응식에서 고체 입자들의 거동에 따른 반응속도를 초기반응 속도와 기공막힘 시간에 따라 변한다고 가정과 기존의 연구결과[22-24]를 종합하여 Basu [10]가 다음과 같이 제안하였다.

$$R(t) = R_0 \exp\left(-\frac{t}{t_p}\right) \quad (3)$$

$$t_p = \frac{p^*}{C_{\text{SO}_2}} \quad (4)$$

$$R_0 = \frac{V_p C_{\text{SO}_2}}{t_{sf}} \quad (5)$$

여기서, 식 (5)의 초기 반응 속도는 SO_2 농도와 입자의 부피(V_p)에 비례하고 황산화 시간 상수(t_{sf})에 반비례한다. 황산화 시간 상수는 반응성, 입자 크기, 기공 특성, 흡수제 조성에 영향을 받는다. 기공막힘 시간(t_p)은 비례상수(p^*)와 SO_2 의 농도와 반비례하고 식 (4)와 같다. 황산칼슘으로 전환된 입자의 비율은 이론적인 황산칼슘과 탈황 반응의 진행에 따른 황산칼슘의 비로 표현할 수 있어 식 (6)과 (7)처럼 표현할 수 있다. 식 (6)과 (7)에서 M_{Ca} 는 흡수 입자 내의 칼슘의 몰수이며 $\delta(\infty)$ 는 최대 전환율이다. 이 식에서 탄산염의 분자량(M_{CaCO_3}), X_{CaCO_3} 는 흡수제 내의 탄산염 분율이며 ρ_p 는 소성되지 않은 탄산염의 밀도이다[23,24].

$$\delta(t) = \frac{1}{M_{\text{Ca}}} \int_0^t R(t) dt = \delta(\infty) \left[1 - \exp\left(-\frac{t C_{\text{SO}_2}}{p^*}\right) \right] \quad (6)$$

$$\delta(\infty) = \frac{p^* M_{\text{CaCO}_3}}{t_{sf} \rho_p X_{\text{CaCO}_3}} = \frac{p^* V_p}{M_{\text{Ca}} t_{sf}} \quad (7)$$

그러나 황산칼슘 전환에 대한 실험 결과를 보면 $\delta(t)$ 는 시간에 의존하며 이론적으로 구한 식 (6)과는 조금 다르다. 따라서 식 (8)처럼 단순화시킬 수 있다. n 은 석회석에 따른 상수로서 미국과 캐나다에서 발표된 값은 0.6-1.2이나 유동층 연소로의 일반적인 조업 조건 범위에서의 n 은 석회석의 차이없이 1로 이용해도 된다[23]. 만약 반응속도 상수를 석회석의 황산칼슘 전환율과 SO_2 의 농도로 표현하면 식 (8)은 식 (9)로 표현할 수 있다.

$$\delta(t) = \delta(\infty) [1 - \exp(-k't^n)] \quad (8)$$

$$K = \frac{1}{C_{\text{SO}_2}} \frac{D\delta(t)}{dt} = \frac{1}{p^*} [\delta(\infty) - \delta(t)] \quad (9)$$

순환유동층 연소로에서의 석회석의 탈황 성능 예측을 위하여 순환유동층 연소로를 다음과 같은 가정을 통해서 단순화하였다[10].

- 가스는 plug flow임

- CFB 연소로 내의 고체는 back-mixed임

- 평면의 평균 층밀도는 2차 공기 수준부터 연소로 내의 높이가 증가함에 따라서 지수적으로 감소하며 a 는 주어진 수직 voidage 분산값임

$$\rho_b(x) = \rho_b(\infty) + [\rho_b(0) - \rho_b(\infty)] e^{-ax} \quad (10)$$

- 2차 공기 주입 부분 아래의 SO_2 포집량은 무시하나 연료 내의 모든 황성분은 이 영역에서 모두 SO_2 로 전환됨

- 황산화 반응속도는 SO_2 농도와 흡수제 부피에 1차로 비례함

순환유동층 연소로의 수평 평면의 SO_2 질량 수지는 단위 부피 내에서 생성되는 SO_2 의 몰량에서 석회석에 흡수되어 제거되는 몰량으로 표현될 수 있다[10].

$$U \frac{dC_{\text{SO}_2}}{dx} = m = K C_{\text{SO}_2} C_c \quad (11)$$

이때, x 는 연소로의 높이, m 은 단위 부피 내의 SO_2 의 몰 생성 속도, C_{SO_2} 는 SO_2 농도, U 는 층 내의 기체 속도(superficial gas), C_c 는 층 내의 칼슘의 몰농도로서 $C_c = f_c \frac{X_{\text{CaCO}_3} \rho_p(x)}{M_{\text{CaCO}_3}}$ 구해진다.

CaO 의 최대 탈황 전환율(최대의 CaSO_4 농도 전환율)인 $\delta(\infty)$ 는 이론적으로 식 (7) 로서 구할 수 있으나 흡수제 특성 실험을 통해서 얻어지는 실험값을 이용하는 것이 보다 정확한 결과를 얻게 된다. 2차 공기 주입 위치 이하의 영역에서 SO_2 가 생성되는 것으로 가정하였기에 $x=0$ 인 높이에서의 SO_2 의 농도는 C_{SO_0} 이며 SO_2 의 생성속도(molar rate of formation of SO_2)인 m 은 $0 < x < H$ 영역에서는 항상 $m=0$ 이다. 평균 층밀도는 식 (10)을 적분하여 구할 수 있으며 식 (12)로 표현된다.

$$\rho_{baw} = \frac{1}{H} \cdot \int_0^H \rho_b(x) dx \quad (12)$$

따라서 $0 < x$ 에서 $m=0$ 이기에, 식 (10)과 식 (11)은 식 (13)으로 정리할 수 있다. 식 (13)을 $0-H$ 까지 적분하여 정리하면 높이에 따라 발생하는 SO_2 의 농도를 예측하는 식 (14)를 얻고 경계조건($x=0$ 에서 $C_{\text{SO}_2} = C_{\text{SO}_0}$, $C_0 = \frac{K f_c X_{\text{CaCO}_3}}{U M_{\text{CaCO}_3}}$)을 대입하여 정리하면 식 (15)를 얻게 된다. 탈황효율은 주입되는 황의 농도와 이산화황으로 배출되는 가스 상의 농도 차이로 계산할 수 있으며 식 (15)를 대입하여 식 (16)을 얻게 된다.

$$\frac{dC_{SO_2}}{C_{SO_2}} = \frac{-(K \cdot f_c \cdot X_{CaCO_3})}{U \cdot X_{CaCO_3}} [\rho_b(\infty) + \{\rho_b(0) - \rho_b(\infty)\} \exp(-ax)] dx \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2,0}}\right) = -C_0 \cdot \rho_{bav} \cdot H \quad (14)$$

$$C_{SO_2}(H) = C_{SO_2,0} \exp\left[-\frac{K X_{CaCO_3} f_c}{100U} \{\rho_{bav} H\}\right] \quad (15)$$

$$E_{sor} = 1 - \frac{C_{SO_2}(H)}{C_{SO_2,0}} = 1 - \exp\left[-\frac{K X_{CaCO_3} f_c}{100u} \rho_{bav} H\right] \quad (16)$$

순환유동층 연소로의 출구를 면적 비율로서 얻어지는 기-고 분리 효율(E_g)을 가지는 기고분리기처럼 작동한다고 가정하면 출구에서 연소로 하부로 내려가는 고체량(G_d)과 외부로 배출되는 고체량(G_u)이 아래의 식으로 정해지며 출구에서의 부유 밀도는 $U \gg U_t$, $G_d \ll G_u$, $U \approx U_t$, $\varepsilon \approx 1.0$ 이라는 가정하에 아래와 같이 단순화된다[10, 25].

$$E_g = 1 - \frac{A_g}{A} \quad (17)$$

$$G_d = E_g G_u \quad (18)$$

$$G_u = \frac{G_s}{1 - E_g} \quad (19)$$

$$\rho_b(H) = \frac{G_s}{U} \quad (20)$$

따라서 $x=0$ 인 조건에서 SO_2 의 농도는 석탄 주입속도(F_c), 석탄 내의 황의 분율(S), 기체유속 U , 연소로 단면적 A 를 이용하여 아래와 같이 얻어진다. 유동층의 고체 입자들이 석탄 회재와 흡수제의 혼합 상태로 가정하고 고체 입자들의 비산 유출 또는 하부의 유출이 없다고 가정하면, 유동층 내의 미반응 흡수제의 분율은 식 (22)와 같이 얻어질 수 있다.

$$G_{SO} = \frac{F_c S}{32UA} \quad (21)$$

$$f_c = \frac{F_{sor}}{F_c ASH + F_{sor}} \quad (22)$$

식 (9)의 탈황반응 속도 상수에 식 (22)의 미반응 흡수제 분율을 대입하여 정리하면 식 (23)이 얻어진다. 따라서 순환유동층 연소로에서 배출되기 전까지 흡수제의 평균 황산칼슘 전환율은 식 (24)로 정리된다[10].

$$K f_c = \frac{1}{P^*} [\delta(\infty) - \delta] \cdot f_c = -\frac{[\ln(1 - E_{sor})]}{C_1} \quad (23)$$

$$\delta = \frac{E_{sor}}{E_c \cdot (Ca/S)} = \frac{S \cdot 100 \cdot E_{sor}}{32 \cdot X_{CaCO_3} \cdot E_c \cdot \psi} \quad (24)$$

석회석과 석탄의 주입비(ψ)가 적용된 식(24)를 식 (23)에 대입하고 운전 조건들의 결과값으로 정리하면 식 (25)를 얻게 된다 [10].

$$\psi = \frac{F_{sor}}{F_c} = \frac{3.12 E_{sor} \cdot S \cdot \rho_{bav} \cdot H - 100 P^* \cdot U \cdot ASH \cdot E_c \cdot \ln(1 - E_{sor})}{E_c [\delta(\infty) \cdot X_{CaCO_3} \cdot \rho_{bav} \cdot H + 100 P^* \cdot U \cdot \ln(1 - E_{sor})]} \quad (25)$$

석회석과 석탄의 주입비를 예측하는 식 (25)는 석탄량이 고정된 조건에서 흡수제의 투입량을 결정하는 수식으로 이용될 수 있으나

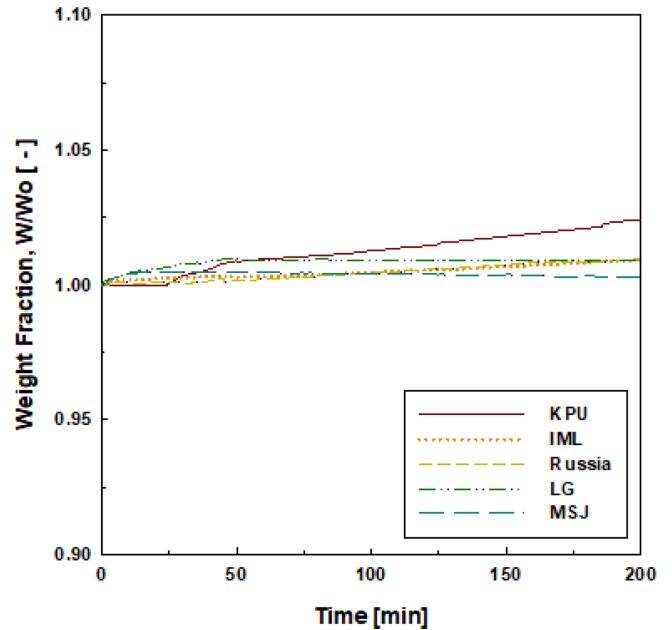


Fig. 3. Self-desulfurization reaction of various coals.

개별 탈황제의 실험을 통해서만 얻어지는 경험적 상수값들이 존재하고 있어 보다 정확한 실험값들의 대입이 요구되고 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 석탄의 자가탈황 반응

순환유동층 연소로에 원료로 주입되는 석탄의 회재에는 탈황 반응에 사용되는 CaO 성분이 포함되어 있는 경우가 있다. 석탄 내에 포함되어 있는 회재 성분 중에 탈황제로 사용되는 CaO 의 성분이 상대적으로 많이 분포하고 있는 석탄들도 존재하고 있다. 따라서 로내 탈황을 위한 석회석 예측량을 명확하게 하기 위해서는 석탄의 자가 탈황 반응에 따른 전환율도 검토할 필요가 있다. 이에 본 연구에서는 국내에 도입되는 유연탄, 아역청탄, 갈탄 등의 석탄 회재를 이용하여 자가 탈황 반응 실험을 수행하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보면, 회재 내의 CaO 성분 때문에 다르게 나타나나 1-3 wt%의 무게가 증가하고 있음을 확인할 수 있으며 이는 석탄의 자가 탈황 반응이 일어나고 있음을 증명해 준다.

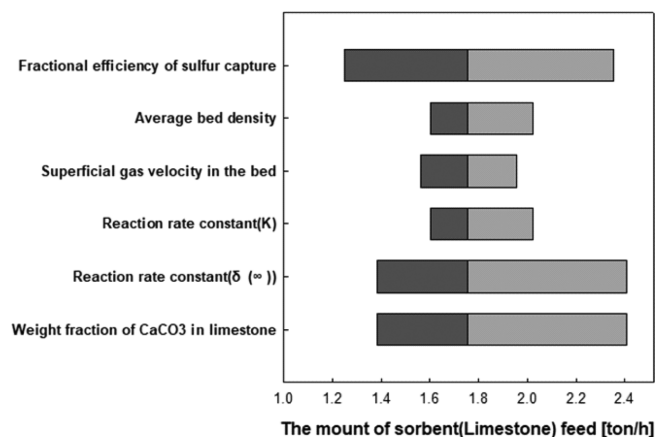


Fig. 4. Sensitivity analysis of simple desulfurization model.

Naruse et al.[26]은 석탄, 바이오매스, 석회석 등이 결합된 biobriquette을 만들어 자체 연소 과정에서 biobriquette에 포함된 CaO의 성분량에 따라서 self-desulfurization이 일어나고 있으며 Ca/S ratio가 3 이상에서는 탈황 효율이 유지된다고 하였으며 특히 조개껍질도 탈황제로서 유용하다고 하였다. 회재 내의 CaO 함량이 44.50%인 오일 셰일의 연소를 보면[27], 석회석의 투입없이도 SO₂의 배출량이 연소 방법에 따라서 저감됨을 확인할 수 있으며 이와 같은 효과는 회재 내의 CaO에 따른 self-desulfurization으로 제시하였다. 또한, Li et al.[28] 회재 내의 CaO 성분이 상대적으로 높으면 self-desulfurization을 통해서 SO₂의 배출량이 저감되기 때문에 탈황제의 사용에도 영향을 끼칠 수 있다고 발표하였으나, 아직까지 self-desulfurization의 영향성을 예측하는 연구는 발표되지 않았다.

3-2. 석회석 사용량 예측

석회석 혹은 유사 물질의 탈황 반응은 이상과 같은 반응의 특이성과 실제 유동층 연소로에서의 중요성으로 인하여 수많은 사람들에 의해 연구되었으며 많은 수학적 모델들도 제안되었다[10,22-25]. 그 결과 탈황반응에 관한 많은 부분이 잘 이해할 수 있게 되었으나 천연의 석회석이 원료이어서 성상과 성분에 차이를 나타내며 소성에 의해서 발달되는 기공이 균일하지 않으며 유동층 연소로 내에서의 입자 파쇄 및 마모 등이 일어나서 탈황반응을 예측한다는 것은 용이하지 않으며 TGA 나 Thermobalance 등의 실험실 규모의 연구결과와 실제 유동층 연소로 운전결과와 차이를 보이는 경우도 많다[17-21].

본 연구에서 이용한 석회석 사용량 예측식의 정밀도를 향상시키기 위하여 사용되는 인자들에 대한 민감도 분석이 필요하다. 민감도 분석은 석회석 사용량 예측식에 주입되는 인자들의 기준값을 기준으로 $\pm 25\%$ 변화시켜서 얻어지는 석회석 요구량을 계산하여 비교하는 것이다. 실험을 통해서 얻어지는 인자들에 대한 민감도 분석을 위하여 상용 순환유동층 연소로 설계 및 운전값을 적용하였으며 이를 Table 1에 정리하였다. 표에서 보듯이 연소로의 높이는 52 m, 연소로 내의 가스 유속 4.7 m/s, 싸이클론 효율 0.998, 평균 층밀도

(ρ_{bav}) 15.7, 석탄 주입량 270 ton/h, 석탄 내의 회재 함량 0.03, 석탄의 열량 17,794 kJ/kg, 석탄 내의 황의 무게 분율 0.0007 등이다. 탈황 반응에 참여하는 석회석과 관련된 인자인 탈황 포집 효율은 0.45로 가정하였으며 석회석 내의 CaCO₃의 분율은 상용 순환유동층 제작을 위해 이용되는 설계값인 0.9로 가정하였다.

석회석의 간접 탈황 반응인 Fig. 1을 보면, 소성되면서 발생한 기공이 황산칼슘의 생성에 따라서 기공이 막혀 탈황제의 성능이 저하되고 반응이 종결되게 된다. 따라서 식 (4)와 식 (5)에서 나타났듯이 석회석 입자들의 기공 막힘 비례상수가 석회석의 최종 전환율에 영향을 끼치게 된다. 일반적으로 기공 막힘 비례상수는 0.0523이 많이 사용되고 있으며 이에 따른 탈황제의 최종 전환율은 0.272를 이용하고 있다. 경험적으로 얻어진 상수들을 식 (25)에 대입하여 구한 필요한 흡수제의 양은 0.49 kg/s이다[10,25].

Table 1의 결과를 기초로 하여 석회석의 실험을 통해 얻어지는 결과값들의 변화에 따른 민감도 분석을 수행하여 Fig. 4에 나타내었다. 식 (25)에서 사용하고 있는 인자들 중에서 탈황 효율, 반응 속도, 석회석 내의 CaCO₃ 분율이 탈황제의 양을 결정하는 데 매우 중요함을 확인할 수 있다. $\pm 25\%$ 의 변경에 따른 민감도이나 최대 $\pm 40\%$ 이상의 탈황제 주입량 변화를 야기시키는 인자는 탈황제의 최대 전환율과 석회석 내의 CaCO₃ 함유량이며 순환유동층의 운전 인자인 기체 유속, 평균 층밀도는 상대적으로 낮은 영향을 끼치는 것으로 계산되었다.

탈황반응의 복잡성에도 불구하고 탈황 효율 달성은 석회석 투입량의 증가를 통해 이루어졌다. 즉, 탈황제의 투입량에 따라 유동층 연소로로부터 배출되는 아황산 가스의 농도, 혹은 유동층 내부에 존재하는 탈황제의 전환율이 결정되고 있었다. Ca/S 비가 클수록 탈황 반응성이 높은 유동층을 통과하므로 아황산가스의 저감도 증가하나 탈황에 소요되는 석회석의 양은 연료중의 유황성분의 양과 Ca/S 비에 비례하여 증가하게 된다. 일반적으로 Ca/S 비가 3 또는 그 이상이면 탈황효율은 90% 이상으로 좋아지지만 많은 석회석의 사용에 따른 비용과 더불어 처리해야 되는 폐탈황제의 양도 Ca/S 비에 따라 증가하게 된다. 따라서 Ca/S 비를 낮게 유지하면서 탈황

Table 1. Design criteria for simple indirect desulfurization model

Property	Symbol	Unit	Value
The amount of sorbent (Limestone) feed	F_{sor}	kg/s	0.487947564
The calcium to sulfur molar ratio	R	[-]	2.817633296
	L_q	kg/kg _{fuel}	0.006505968
The amount of coal feed	F_c	ton/h	270
Fractional efficiency of sulfur capture	E_{sor}	[-]	0.45
Weight fraction of sulfur in coal	S	[-]	0.000664997
Equivalent sulfur in coal	S'		
Heating value of the fuel	HHV	kJ/kg	17794
SOx limit	L	g/MJ	
Average bed density	ρ_{bav}		15.7
Furnace height	H		52
	P*	kmol*s/m ³	0.052301255
Superficial gas velocity in the bed	U	m/s	4.7
Weight fraction of ash in coal	ASH		0.03
Cyclone efficiency	E_c		0.998
Reaction rate constant	K	m ³ /kmol*s	19.12
	$\delta(\infty)$		0.272
Weight fraction of CaCO ₃ in limestone	X_{CaCO_3}		0.9

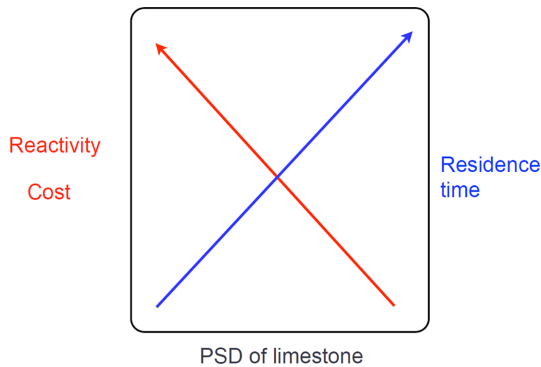


Fig. 5. Effect of particle size of limestone on reactivity, cost and residence time.

효율을 얻는 것이 매우 중요해진다. 그러나 적절한 Ca/S 비는 연료의 특성, 탈황제의 종류, 탈황제 입자크기, 유동층 운전 조건 등에 따라 달라질 수 있다[6,10,17-21].

또한 중요한 점은 순환유동층 내로 주입되는 석회석의 입도 분포가 균일하지 않고 0-1 mm의 넓은 입도 분포를 지니고 있다. 석회석 입자들에 대한 기존의 연구 결과들을 정리하면, 석회석 입자 크기가 커질수록 비용이 저감되고 순환유동층 내에 많이 체류하여 오랜 시간 동안 탈황 반응에 참여한다는 장점이 있으나 반응성이 작아진다는 단점이 있다. 이에 비해 석회석의 입자 크기가 작아질수록 반응성이 향상되어 빠르게 탈황 전환율을 달성하게 된다(Fig. 5 참조). 순환유동층 보일러의 경우 100~300 μm 의 작은 입자를 사용하므로 90% 탈황효율을 얻기 위해 1.5~2.5의 Ca/S 몰비가 필요한 반면, 비산문제로 인해 500~1,500 μm 이상의 큰 입자를 사용하는 기포유동층 연소로의 경우 2~3.5의 Ca/S 몰비가 필요하다고 알려져 있다. 그러나, 순환유동층 보일러 내 석회석 입자크기는 이들의 최대 이용을 위해 싸이클론의 성능과 석회석 내 기공의 크기를 고려한 최적의 크기에서 결정될 필요가 있다.

석회석 사용량 예측식 (25)은 석회석의 입도에 대한 영향은 고려되어 있지 않다. 그러나 WR 석회석을 입도별로 나누어 수행한 간접 탈황 실험을 통해 얻은 최종 전환율 값을 보면 입자 크기가 커질수록 작아짐을 확인할 수 있다(Table 2 참조). 이는 기존에 발표된 연구 결과와 동일하다. 따라서 석회석 시료들의 최종 전환율값을 석회석의 입도를 고려한 최종 전환율로 변경함으로써 석회석 사용량을 보다 정밀하게 예측할 수 있다.

$$\sigma(\infty) = \sum_{i=1}^n \sigma_i x_i \quad (26)$$

여기서 σ_i 는 i 번째의 입도 분포 구간의 석회석이 가지는 최종 전환율로 Table 2의 0.64, 0.48과 같은 값들을 의미하며 x_i 는 i 번째의 입도 분포 구간의 석회석의 무게 분율을 의미한다. 식 (26)에 석회석의 입도별 실험 결과를 대입하여 상용 순환유동층 보일러에 사용되는 석회석의 일반적인 무게 분율비를 고려하여 계산된 최종 전환율값을 나타내었으며 Fig. 6에서 보듯이 대략 0.4를 경계로 하여 나

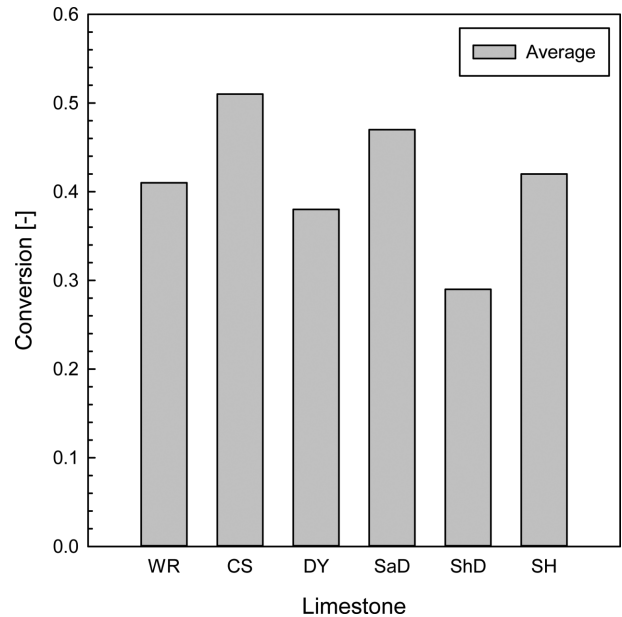


Fig. 6. Desulfurization conversions of various domestic limestone samples.

나 국내 석회석을 순환유동층 보일러에서 탈황제로서 이용할 경우, 최종 전환율을 0.4로 하여 석회석 사용량 예측식에 대입하는 것이 보다 정확한 결과를 가져올 것이다.

탈황제로 사용되는 석회석이 순수한 탄산칼슘이고 공극률이 0이라고 가정하면 100% 기공 막힘이 일어나는 칼슘의 전환율은 0.567 정도로 알려져 있으며 이는 석회석 칼슘 성분의 56.7%가 탈황반응에 참여 가능하며 나머지의 칼슘은 탈황반응에 참여하지 못함을 나타낸다. 따라서 적절한 탈황효과를 거두기 위해서는 화학당량치에서 요구되는 양, 즉 Ca/S 비가 1이 되는 양보다도 더 많은 탈황제의 투여가 불가피하고 100% 탈황을 위해서 Ca/S 비가 적어도 1/0.567 즉 1.77 이상이 되어야 한다. 그러나 Table 2에서 보듯이 석회석의 입도 크기가 커짐에 따라서 전환율이 0.567보다 매우 낮은 0.18로 나타나 경험적으로 알려진 Ca/S 비인 2.5 이상이 필요함을 간접적으로 보여준다. 소성하기 전의 석회석의 공극률이 0이 아닌 값을 가지고 있고, 칼슘 이외의 불순물이 포함되면 기공 막힘 현상이 상대적으로 적게 나타나 전환율도 증가하며 이에 상응하는 이론적 Ca/S 비는 감소하게 될 것이다.

상용 순환유동층 연소로에서 석탄의 주입량에 따른 석회석 투입량을 계산하여 Fig. 7에 나타내었다. 식 (25)에 기존의 최종 전환율로 계산한 석회석 투입량과 Fig. 6을 통해 구한 0.4를 대입하여 계산한 석회석 투입량을 비교하면 40~50%의 차이가 나타남을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 3에서 보듯이 석탄 내에 포함되어 있는 CaO에 따른 자가 탈황 반응이 일어나 전체적인 탈황 전환율에 기여하게 됨을 알 수 있다. 따라서 석회석 투입량 예측식 (25)을 통해 얻은 결과값에 석탄 내의 CaO 함유량을 대입하여 최적의 석회석 투입량을 결정해야 할 것이다.

Table 2. Average desulfurization conversions with different particle size

Particle [μm]	0-75	75-106	106-212	212-300	300-500	500-1000
Conversion [-]	0.64	0.48	0.32	0.18	0.18	0.17

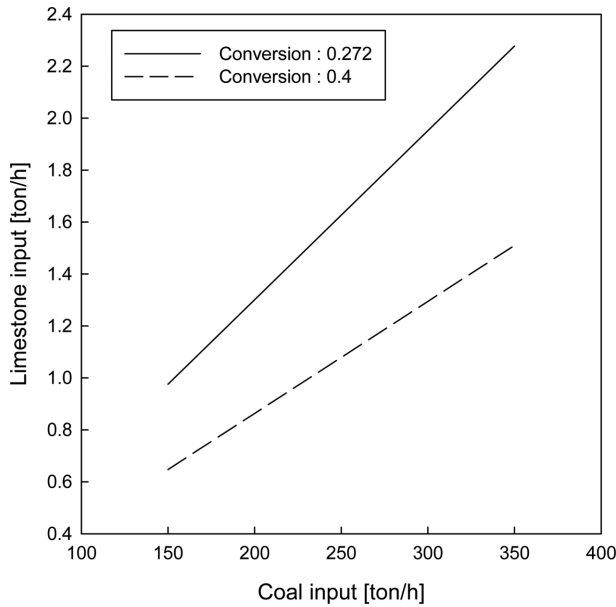


Fig. 7. The calculation of limestone required for in-situ desulfurization.

4. 결 론

순환유동층 연소로에서 로내 탈황을 위해 사용되는 석회석의 투입량을 계산하기 위하여, 석탄의 자가 탈황 반응, 입도별 석회석의 탈황 전환율 등의 실험 결과와 석회석 탈황 반응식을 이용하여 석회석 사용량 예측식을 개발하였다. 또한 석탄 내에 포함된 CaO 성분도 탈황 반응에 참여하는 자가 탈황 반응이 진행됨을 확인하였다. 개발된 석회석 투입량 예측식은 상용급 순환유동층 보일러에 이용함으로써 필요한 석회석 양을 쉽게 예측할 수 있도록 해준다. 또한 석회석의 최종 전환율, CaCO₃ 분율이 석회석 사용량에 큰 영향을 끼침을 확인하였다. 입도별 순환유동층 전환율이 다르나 입도가 보정된 석회석의 전환율을 이용함으로써 석회석 사용량을 보다 정밀하게 예측할 수 있었다. 따라서 새롭게 개선된 석회석 사용량 예측식은 상용급 순환유동층 보일러의 탈황 효율 향상을 위한 설계 및 운전에 기여할 것이다.

감 사

이 논문은 한국전력공사의 2018년 사외공모 기초연구(개별)에 의해 지원(과제번호: R18XA06-49)을 받아 수행된 연구입니다.

사용기호

A	: Cross section of the furnace [m ²]
A _e	: Area of the furnace exit [m ²]
a	: Exponent in bed density profile [m ⁻¹]
ASH	: Weight fraction of ash in fuel [wt%]
(Ca/S)	: Calcium to sulfur molar ratio [-]
C _c	: Molar concentration of sorbents in the bed [kmol/m ³]
C _{SO₂}	: Concentration of sulfur dioxide [kmol/m ³]
C _{s0}	: Concentration of sulfur dioxide at $\chi=0$ [kmol/m ³]

C _{SO₂} (χ)	: Concentration of sulfur dioxide at χ [kmol/m ³]
d	: Diameter [m]
E	: Activation energy [kJ/Kmol]
E _e	: Solid collection efficiency of the furnace exit [-]
E _c	: Average cyclone efficiency [-]
E _{sor}	: Sulfur capture efficiency [-]
F _c	: Coal feed rate [kg/s]
F _{sor}	: Sorbent feed rate [kg/s]
f _c	: Weight fraction of unreacted sorbent in bed materials [-]
G _d	: Downward solid flux [kg/m ² s]
G _u	: Upward solid flux [kg/m ² s]
G _s	: Solid recycle rate [kg/m ² s]
H	: Height of the boiler furnace above the secondary air level [m]
HHV	: Higher heating value of fuel [kJ/kg]
K(t)	: Reactivity of sorbent particles at time t [s ⁻¹]
K	: Reaction rate of sulfation [m ³ /kmols]
M _{ca}	: Moles of calcium or CaCO ₃ in sorbent particles [kmol]
M _{cao}	: Molecular weight of calcium oxide, 56 [kg/kmol]
m	: Local rate of SO ₂ formation [kmol/m ³ s]
$\Sigma m_{d,out}$: Sum of all outflows of sorbents of size d and $d+\Delta d$ [kg/s]
M _{caCO₃}	: Molecular weight of limestone, 100 [kg/kmol]
n	: Index of reaction rate [-]
p	: Moles of calcium per unit volume of sorbent particle [kmol/m ³]
P*	: Proportionality constant in Eq. (5.16), s. [kmol/m ³]
R	: Universal gas constant, 8.314 [kJ/kmolK]
R ₀	: Initial reaction rate [kmol/s]
R(t)	: Reaction rate of sulfation at time t [kmol/s]
R	: Sorbent radius [m]
S	: Sulfur mass fraction in fuel [-]
S'	: Maximum sulfur fraction in fuel to meet regulation without capture [-]
T	: Temperature [K]
t	: Time [s]
t _{cs} (d)	: Total residence time of a particle of diameter d [s]
t _{sf}	: Sulfation time [s]
t _p	: Pore plugging time constant [s]
t _{fs}	: Average particle residence time during single trip through the bed [s]
U	: Superficial gas velocity [m/s]
U _s , U _d	: Upward and downward velocity of solid particles near the exit of the furnace [m/s]
V _p	: Volume of a sorbent particle [m ³]
wf(d)Δd	: Mass of bed materials of size between d and $d+\Delta d$ [kg]
χ	: Height in the furnace above the secondary air level [m]
X _{caco}	: Weight fraction of calcium carbonate in the sorbent particle [-]

그리스 문자

ε	: Average bed voidage near the furnace exit [-]
δ	: Current extent of sulfation [-]

- $\delta(t)$: Extent of sulfation at time t [-]
 $\delta(\infty)$: Asymptotic or maximum final extent of sulfation of the sorbent [-]
 ρ_p : Density uncalcined sorbent [kg/m^3]
 $\rho_b(0)$: $\rho_b(\chi)$, $\rho_b(\infty)$, density of the bed at secondary air level, distance, χ above it and the asymptotic value [kg/m^3]
 ρ_{bav} : Average bed density [kg/m^3]

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**, 501-509(2016).
- 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., 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>.
- 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).
- Basu, P., "Circulating Fluidized Bed Boilers," Springer, Switzerland(2015).
- 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).
- Won, T. S., Jeong, A. R., Choi, J. H., Jo, S. H., Ryu, H. J., Yi, C. K., "Temperature Effects on Riser Pressure Drop in a Circulating Fluidized Bed," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 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**, 3125-3131(2017).
- Jeong, S. H., Lee, K. S., Keel, S. I., Yun, J. H., Kim, Y. J., Kim, S. S., "Mechanisms of Direct and in-direct Sulfation of Limestone," *Fuel*, **161**, 1-11(2015).
- Abanades, J. C., Anthony, E. J., Garcia-Labiano, F. and Jia, L., "Progress of Sulfation in Highly Sulfated Particles of Lime," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1840-1844(2003).
- Wang, H., Guo, S., Yang, L., Wei, X., Zhang, S. and Wu, S., "Impacts of Water Vapor and AAEMs on Limestone Desulfurization During Coal Combustion in a Bench-scale Fluidized-bed Combustor," *Fuel Processing Technology*, **155**, 134-143(2017).
- 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).
- Wang, L., Li, S., Eddings, E., "Fundamental Study of Indirect vs Direct Sulfation Under Fluidized Bed Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 3548-3555(2015).
- Kochel, A., Cieplinska, A. and Szymanek, A., "Flue Gas Desulfurization in Oxygen-enriched Atmospheres Using Modified Limestone Sorbents," *Energy fuels*, **29**, 331-336(2015).
- Wang, C., Chen, L., Jia, L. and T. Y., "Simultaneous Calcination and Sulfation of Limestone in CFBB," *Appl. Energy*, **155**, 478-484(2015).
- Seo, J. H., Baek, C. S., Kwon, W. T., Cho, K. H., Ahn, J. W., "Influence of Physicochemical Characteristic of Donghae-Samcheok Limestones on the Performance of Flue Gas Desulfurization," *J. of Korean Inst. Resour. Recycl.*, **24**(6), 38-44(2015).
- Lee, D. H., Hodges, J. L. and Georgakis, C., "Modeling of SO_2 Emission from Fluidized Coal Combustors," *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 302-306(1980).
- Fee, D. C., Wilson, W. I., Myles, K. M., Johnson, I., Fan, L. S., "Fluidized Bed Coal Combustion in Bed Sorbent Sulfation Model," *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1917-1925(1983).
- Hamer, C. A., "Evaluation of SO_2 Sorbent Utilization in Fluidized Beds," Energy Mines and Resources, CANMET Report 86-9E, Canada(1986).
- Bolton, L. W. and Davidson, J. F., "Recirculation of Particles in a Fast Fluidized Bed Risers," In P. Basu, J. F. Large (Eds.), *Circulating fluidized bed technology II* (pp. 139-146), Oxford: Pergamon Press (1988).
- Naruse, I., Kim, H., Lu, G., Yuan, J. and Ohtake, K., "Study on Characteristics of Self-desulfurization and Self-denitrification in Biobriquette Combustion," *Symposium (International). on. Combustion.*, **27**, 2973-2979(1998).
- Al-makhadmeh, L. A., Maier, J., Batiha, M. A. and Scheffknecht, G., "Oxyfuel Technology: Oil Shale Desulfurization Behavior During Staged Combustion," *Fuel*, **190**, 229-236(2017).
- Li, W., Li, S., Xu, M. and Wang, X., "Study on the Limestone Sulfation Behavior Under Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed Combustion Condition," *J. Energy. Inst.*, **3**, 1-11(2017).