

황화수소 제거를 위한 칼슘계 고온탈황제의 황화반응속도에 관한 연구

김영식· 전지환 · 오광중¹ · 정덕영¹ · 정종현² · 손병현³
밀양산업대학교 환경공학과 · ¹ 부산대학교 환경공학과 ·
²경주전문대학교 환경공업과 · ³한서대학교 환경과학과

Kinetic study of high-temperature removal of H₂S by Ca-based sorbents

Young-Sick Kim · Jeon Ji Hwan · Kwang-Joong Oh¹ · Duck-Young Jung¹ ·
Jong-Hyeon Jung² · Byung-Hyun Shon³

Dept. of Environmental Engineering, Milyang National University, Milyang

¹*Dept. of Environmental Engineering, Pusan National University, Pusan*

² *Dept. of Environmental Industry, Kyong-Ju Junior College, Kyong-Ju*

³ *Dept. of Environmental Science, Hanseo University, Seosan*

Sorbents of calcined limestone and oyster particles having a diameter of about 0.63mm were exposed to simulated fuel gases containing 5000ppmv H₂S for temperatures ranging from 600 to 800°C in a TGA. The reaction between CaO and H₂S proceeds via an unreacted shrinking core mechanism. The sulfidation rate is likely to be controlled primarily by countercurrent diffusion through the product layer of calcium sulfide(CaS) formed. The kinetics of the sorption of H₂S by CaO is sensitive to the reaction temperature and particle size, and the reaction rate of oyster was faster than

the calcined limestone.

Key words : sulfidation kinetics, unreacted shrinking core model, hydrogen sulfide, calcium oxide, desulfurization.

1. 서론

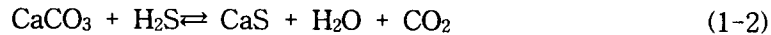
전력생산을 위한 화석연료의 사용은 산업화와 인구증가로 인해 매년 증가할 것이다. 석탄을 보다 효율적으로 이용하기 위한 한가지 방법은, 연료가스를 생산하기 위한 가스화 공정으로서, 여기에서 연료가스는 석탄가스화복합발전시스템의 가스터빈에 이용된다. 그러나 이 방법으로 최대의 열효율을 얻기 위해서는, 연료가스가 가지는 현열(sensible heat)을 보존하기 위해 고온에서 탈황을 하여야만 한다. 현재 사용되고 있는 화학적 에너지를 전기에너지로 전환하는 기술은 비교적 오래된 기술로서 효율이 낮고 환경오염물의 배출이 심하다. 이 공정은 석탄내에 존재하는 에너지의 60% 이상이 손실되며(Manahan, S. E., 1982), 또한 생산된 전기가 전선을 따라 사용자에게 전달되면서 손실이 일어나 총괄 에너지 효율은 단지 30~35% 정도이다. 게다가, 고형폐기물이 발생되어 값비싼 매립장에서 처분해야만 하므로 전력생산 시스템의 당면과제는 에너지 생산비용을 줄이고 오염물의 방출을 억제하는 것이다.

오염물질 방출에 대한 보다 엄격한 정부의 규제와 공정의 효율을 향상시키기 위한 필요성으로 고효율(advanced) 화력발전 시스템의 개발이 필요하다. 현재 선진국에서 상업화 단계에 도달한 신기술로는 석탄가스화복합발전(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle)과 용융탄산염연료전지(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells) 등이 있다. 이 기술들을 이용하여 전력생산을 하기 위해서는 가스화기에서 배출되는 수천 ppm의 황화물(H₂S, COS)을 수 ppm(MCFC) 또는 수백 ppm(IGCC) 이하로 제거해야만 한다(Lew et al., 1989).

상업화된 탈황공정은 보통 상온이하에서 액세정공법을 이용한 것이기 때문에 현열손실로 인한 열효율의 감소를 초래할 뿐만아니라 폐수처리시스템이 필요하다. 그러므로, 최대의 열효율을 얻기 위해 연료가스는 가스화기에서 배출되는 고온에서 탈황이 이루어져야만 한다.

석회석(limestone, CaCO₃)과 돌루마이트(dolomite, CaCO₃ · MgCO₃)같은 칼슘계 탈황제는 황화수소를 제거하기 위해 가스화기의 내부투입(in-bed) 탈황제로 사용되어져 왔다. 그러나 내부투입 탈황제로 사용될 경우 탈황제 이용효율이 떨어져 현재는 대부분 외부탈황제로 사용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있으며(Fenouil와 Lynn, 1995), 칼슘계가 고온 탈황제로서 많은 장점을 가진다는 사실은 여러 연구자들이 보고를 했다(Allen과 Hayhurst, 1990; Efthimiadis와 Sotirchos, 1992). 어떠한 특정한 조건하에서 Lime(CaO)과 Limestone(CaCO₃)은

아래의 반응식 (1-1)와 (1-2)를 통해 석탄 가스로부터 황화수소를 제거하는 고온 탈황제로 사용할 수 있으며(Fenouil과 Lynn, 1995a), CaO는 비록 크기가 수 mm가 되더라도 빠르고 완전하게 CaS로 전환되며, CaCO₃는 크기가 수 μm 정도면 CaS로 전환된다⁷⁾. 직경 1-2mm의 석회석은 CaS로의 전환이 완전하기 못하고 CaS 층의 신터링이 발생하여 기공의 막힘이 발생하지만, 황화반응 온도가 CaCO₃의 가소온도 이상에서 수행되면 완전한 전환이 이루어진다고 보고하였다(Fenouil과 Lynn, 1995b).



본 연구는 폐각의 주요구성성분이 CaCO₃이므로 이와같은 폐각이 탈황제로 이용가능한지를 구명해보고자 하며, 또한 대기압하에서 폐각과 황화수소와의 반응속도를 미빈웅핵모델을 이용하여 묘사해보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 탈황제는 남해안 일대에서 발생된 폐각으로 경남 통영 지역에서 폐기된 굴(oyster), 대합(clam), 홍합(hard shelled mussel) 그리고 가리비(short-nacked clam)와 이들 폐각의 탈황특성을 비교하기 위하여 충북 단양지역에서 산출된 석회석(limestone)을 대상으로 하였다. 수거된 폐각은 염분과 해초류 등의 유기물질을 제거하기 위하여 물로 세척하여 자연 건조시켰으며, 그리고 ball mill로 분쇄한 후 체분석기(U.S Tyler Mesh)을 이용하여 폐각 입자를 각각 10/20(1.421mm), 20/40(0.850mm), 40/60(0.335mm), 60/80(0.214mm), 80/100mesh(0.171mm)로 체거름하고 입자별 크기로 분류하여 공기중의 수분에 흡습되지 않도록 데시케이터 안에 보관하였다.

시료의 소성은 전기로(Tubular Furnance)에서 850℃로 공기 분위기에서 소성시킨 후 황화반응의 탈황제로 사용하였다.

3-2 탈황제의 분석

열중량분석기(thermalgravimetric analyzer TGA7, PERKIN ELMER, USA)에서 소성반응과 황화반응 실험을 하기 전에 여러 가지 방법으로 탈황제의 물리·화학적 특성분석을 분석하였다. 폐각 및 석회석의 성분함량을 정량적으로 분

석하기 위하여 플라즈마 원광흡광분광기(Inductively Coupled Plasma ICPS-7500, Shimadzu)를 사용하였으며, 시료 전처리방법은 폐기물공정시험법의 분석방법을 이용하였다. 분석은 각 시료에 대하여 5g을 취하여 500ml 비이커에 HCl 30ml와 HNO₃ 10ml를 첨가하여 유기물을 분해하기 위하여 서서히 가열하여 10ml정도까지 농축시킨 후 잔여 유기물을 분해하기 위하여 HNO₃ 5ml를 다시 가하였다. 대부분의 유기물이 분해되고 시료용액이 5ml가 되면 가열을 중지하고 실온까지 냉각시킨 후에 세척용 polyethylene bottle을 사용하여 세척한 다음 100ml volumetric flask의 눈금까지 채워서 격렬하게 혼든 후에 정치시켜 여과지로 침전물을 여과하고 여과액을 적당량 취하여 분석한 결과가 Table 3-1에 나타나 있다.

Table 3-1 Composition of the sea shells and limestone

Sorbent Component	Limestone	Oyster	Calm	Short-nacked clam	Hard shelled mussel
Cl	57,250	103,100	63,250	136,100	21,060
Mg	88.5	94.7	11.69	9.24	55.3
Na	3.022	291.1	244.7	231.3	142.7
K	0.3904	7.70	4.140	3.020	1.175
Mn	3.020	3.529	1.821	1.368	1.163
Al	0.0058	7.78	1.873	0.2143	0.0497
Zn	0.3340	2.110	0.3701	0.1710	0.1739
Si	0.0088	0.789	1.443	0.1346	0.0088
Fe	23.54	7.81	25.45	8.87	6.82
Cu	0.0954	0.1530	0.2645	0.1360	0.1852
Cr	0.731	0.2376	2.639	1.947	1.363
Ni	0.743	0.2086	1.316	1.013	0.734
Cd	0.300	0.0756	0.0782	0.0793	0.0763
Pb	0.1233	0.4608	0.4846	0.4681	0.4317
As	0.737	0.712	0.768	0.744	0.705

패각의 주성분은 Ca으로서 전체의 99%이상을 차지하고 있으며 거의 대부분이 칼슘으로 구성되어 있고, 그외 Na, Mg, Si 등이 소량 함유하고 있었다. 칼슘의 함량을 보면 굴과 가리비의 경우 석회석보다 약 2배 정도의 함량을 함유하는 것으로 나타났으며, 대합과 홍합의 칼슘 함량은 각각 석회석과 유사하거나 적었다.

탈황제의 결정상태와 반응 전·후의 생성물을 확인하기 위하여 Simens D500 X-ray 회절기를 이용하였으며, X-ray 회절기의 조업조건으로는 시료를 미세하게 분쇄(<325mesh)한 후 X-ray관 30kV, 20mA, 그리고 scan speed 2°/min에서 작동되었고 2θ범위는 20~80°에서 분석하여 크로마토그램을 얻었다. 또한 패각과 석회석 탈황제가 가지고 있는 탈황능력의 원인을 파악하고자, 망간광석의 표면형상 및 표면적을 조사하였다. 패각과 석회석의 표면 미세조직을 관찰하기 위하여 EDX(Energy Dispersive X-ray)가 부착된 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, 日本電子社, JEOL superprobe JSM-5400)을 이용하였으며, 표면적은 BET 측정방법(Micromeritics Co., ASAP 2010C)으로 진공도 1×10^{-3} torr, 180°C에서 수증기 등을 제거하기 위하여 2시간 전처리한 후 측정하였다. 표면적은 Brunauer 등(1993)의 30% N₂-70% He가스를 이용한 single point technique BET방법으로, 이 방법은 P/P_0 대 $P/[V(P_0 - P)]$ 그림에서 절편 H 이라 가정한다. 여기서 P는 질소의 분압, P₀는 실험온도에서 질소의 포화압, V는 압력 P에서 흡수된 질소의 부피이다.

패각과 석회석의 소성실험은 열중량분석기를 사용하여 실험을 수행하였으며, 사용된 패각시료는 20/40mesh(0.631mm) 입경을 가진 패각을 약 10~20mg을 열중량분석기 내부의 sample pan에 올려놓고, 열중량분석기내 기존 공기를 분위기 가스인 질소와 교체하기 위하여 질소가스를 30ml/min 유량으로 10분간 흘려보냈다. 시료의 안정화와 분위기 가스 교체가 끝나면 유량 30ml/min하에서 미리 결정한 가열속도에 따라 900°C까지 가열을 시켜 시료가 항량이 되면 반응이 완결된 것으로 간주하였다. 이때 가열속도는 100~600°C범위에서는 50°C/min, 600~900°C범위에서는 10°C/min의 속도로 변화시키면서 소성실험을 수행하였다.

Fig. 3-1, 3-2, 3-3, 그리고 3-4는 각각 굴패각, 대합, 홍합 그리고 가리비를 소성전·후의 시료에 대하여 XRD 분석한 것을 나타내었다. 그림에서 보듯이 소성전 패각의 성분은 대부분이 CaCO₃로서 2θ값이 29°근처에서 최대강도가 나타났으며, 그외에 여러 부분에서도 CaCO₃를 나타내는 피크가 확인되었다. 그리고 소성 후에는 CO₂의 방출로 CaCO₃가 calcium oxide(CaO)로 전환되어 2θ값이 약 37°근처에서 최대 상대강도를 보이고 있으며, 그외 32°, 54° 등에서도 CaO의 존재를 확인할 수 있었다. 마찬가지로 Fig. 3-5의 석회석에서도 비슷

한 형태로 나타났으며, CaCO_3 는 고온에서 분해되어 다공성의 CaO 의 형태로 전환됨을 알 수 있었다.

Fig. 3-6, 3-7, 3-8, 그리고 3-9는 각각 굴폐각, 대합, 홍합 그리고 가리비를 소성전·후의 시료에 대한 SEM의 분석결과를 나타낸 그림으로 소성 전의 폐각은 소성 후의 입자보다 표면적이 더 클 것으로 예측되었고, 소성 후의 입자는 CO_2 방출과 소결현상으로 인하여 기공이 형성되었다. 그러나 Fig. 3-5의 석회석의 SEM의 분석결과를 보면 소성 전의 석회석은 구성성분이 무기질로 이루어져 있어 그 결합정도가 치밀하여 기공이 거의 없으므로 비표면적은 매우 작고, 공기 분위기로 소성시킨 후의 각입자는 CO_2 방출로 인하여 많은 미세기공이 형성되어 비표면적이 증가하였다. 따라서 폐각과 정반대로 소성 후가 소성 전 입자보다 표면적이 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3-11, 3-12, 3-13, 3-14, 그리고 3-15는 각각 굴폐각, 대합, 홍합, 가리비, 그리고 석회석의 열중량분석 그림이다.

2.2 실험방법

황화반응 실험은 Fig. 5-5에 나타난 열중량분석기를 사용하여 분석하였으며, 실험장치는 크게 반응기 시스템, 모사가스제조 시스템 그리고 자료처리 시스템으로 구성되어 있고 반응기는 열중량분석기에 장착된 석영관 내부의 sample pan을 이용하였으며 $1,200^\circ\text{C}$ 까지 견딜수 있게 설계된 원통형 전기로 내부에 수직으로 설치되어 있다. 또한 전기로 내부에 열전쌍온도계 (Thermocouple)가 설치되어 로의내부 온도를 조절하였다.

sample pan에 폐각과 석회석의 탈황제를 10/20, 20/40, 40/60, 60/80, 그리고 80/100mesh를 각각 올려 놓고 실험을 수행하였으며, 주입가스는 각각의 가스통으로부터 부착된 유량조절장치(Mass Flow Controller)를 이용하여 실험농도와 유량을 조절한 후 상향으로 열중량분석기에 주입하여 황화반응을 수행하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 부식에 강한 스테인레스 재질의 관을 사용하였으며, 열중량분석기 내부의 압력은 모든 실험에서 대기압보다 약간 높은 상태에서 실험하였다. 또한 황화반응 전·후에 열중량분석기 내부의 반응기는 질소가스로 30분동안 흘려보낸 뒤에 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열중량(TGA) 분석

Fig. 3-1은 굴폐질과 석회석의 소성온도를 알아보기 위해 온도증가에 따른 무게감량을 열중량분석한 것이다. 굴폐질은 약 780°C 에서 완전한 소성이 이루어졌으며 석회석의 경우는 약 650°C 에서 무게감량이 일어나기 시작하여 약 850°C

에서 소성이 종료됨을 알 수 있다. 굴겉질과 석회석 모두 주요 구성성분이 CaCO_3 이지만 소성온도의 차이가 나는 이유는 굴겉질의 경우 석회석보다 강도가 약하여 외부물질전달 저항과 생성된 이산화탄소의 외부유출 속도가 크기 때문으로 사료된다.

Fig. 3-2는 굴겉질의 입경크기에 따른 800°C 에서의 황화반응 속도를 TGA 분석곡선으로 나타낸 것이다. 여기에서 사용한 y좌표는 시간에 따른 탈황제의 무게를 초기탈황제의 무게로 나눈값이며 W/W_0 로 표현하였다. 그림에서 알 수 있듯이 40mesh 입경크기가 최대의 황화반응 속도를 보였으며 W/W_0 는 약 1.36 정도 이었다. 일반적으로 입경이 작을수록 황화반응 속도가 빠르지만 (Ben-Slimane과 Hepworth, 1994; 손 병현, 1997), 본 연구에서는 40mesh 입경크기가 최대의 황화반응 속도를 보였다. 이와같은 이유는 Fig. 3-1에서 볼 수 있듯이 굴겉질이 석회석에 비해 소성온도가 낮아 석회석보다 신터링(sintering)이 잘 일어나 입경이 40mesh 이하에서는 신터링으로 인한 기공의 함몰로 인해 내부물질전달저항의 증가의 영향으로 사료된다.

Fig. 3-3은 굴겉질의 온도에 따른 황화반응 속도를 나타낸 것이다. 600°C 의 경우 탈황이 거의 이루어지지 않고 있으며 온도 증가에 따라 황화반응속도가 급격히 증가하였다. 600°C 에서의 W/W_0 는 1.03, 700°C 에서는 1.203, 그리고 800°C 에서는 1.36이었다. 반응온도가 600°C , 700°C , 그리고 800°C 로 증가할수록 황화반응의 진행시간이 10분, 24분, 그리고 32분으로 증가하여 황포집능의 향상을 볼 수 있었으며, 또한 황화반응 속도결정단계가 차이가 있음을 알 있었다. Fig. 3-4는 석회석의 황화반응에 대한 온도의 영향을 살펴본 것으로서 굴겉질의 경우와 비슷한 결과를 얻었으나 석회석의 경우는 600°C 와 700°C 에서 황화반응 속도가 거의 차이가 없었다. 또한 800°C 에서의 W/W_0 는 약 1.204 그리고 황화반응이 지속되는 시간은 약 30분 정도이었다. Fig. 3-5는 온도 800°C , 입경 40mesh에서 굴겉질과 석회석의 황화반응 속도를 비교한 것으로서 굴겉질이 석회석보다 황화반응 속도가 훨씬 큼을 알 수 있다.

3.2 황화반응 모델링

가스-고체(gas-solid) 반응속도를 묘사하기 위한 수많은 model들이 최근에 개발되었다. 이와같은 모델들 중에서 Levenspiel(1972)이 개발한 미반응응축핵모델(Unreacted Shrinking Core Model)은 반응물이나 생성물의 내부구조에 대한 자세한 정보를 필요로 하지 않으나, Szekely 등(1976)이 개발한 모델은 그레인 모델(Grain Model)로서 고체의 내부구조를 특징짓는 물리적 변수들에 대한 정보(비표면적 또는 평균 기공크기)가 필요하다.

Fig. 3-6은 미반응응축핵모델의 속도지배 단계를 나타낸 것이며, 이 그림으

로부터 연속적으로 일어나는 개념적인 단계를 이용해 시간에 따른 황화반응의 진행을 설명해주는 속도식이 유도되었다.

각 단계의 저항은 각각의 상황에 따라 크게 변하므로 최대의 저항이 걸리는 단계가 속도 결정 단계(rate-controlling step)이다. 미반응 응축핵 모델을 이용해 구한 황화반응에 대한 속도방정식이 (3-1), (3-2), 그리고 (3-3)에 주어졌고, 이 식들은 각각 가스막, 생성물층, 그리고 화학반응에 의한 확산을 나타내고 있다(Levenspiel, 1972).

$$X = \frac{3k_g(C_{H_2S}^o - C_{H_2S}^e)}{RT \rho_s R_p} t + C_1 \quad (3-1)$$

$$3 - 2X - 3(1-X)^{2/3} = \frac{6D_e(C_{H_2S}^o - C_{H_2S}^e)}{RT \rho_s R_p^2} t + C_2 \quad (3-2)$$

$$1 - (1-X)^{1/3} = \frac{k_s(C_{H_2S}^o - C_{H_2S}^e)}{RT \rho_s R_p} t + C_3 \quad (3-3)$$

고체가 Pseudo steady state라고 가정하면, 미반응응축핵모델에 의한 고체가 어떤 주어진 전환율에 도달하는데 필요한 시간을 구할 수 있고, 식 (3-4)와 같다.

$$t = \tau_{DP}[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)] + \tau_{MT}[X] + \tau_{R \cdot SC}[1 - (1-X)^{1/3}] \quad (3-4)$$

위 식들에서 사용한 단위와 기호는 아래와 같다. t 는 시간(s), R_p 는 입자의 반경(cm), k_g 는 연료가스와 탈황제 사이의 물질전달계수(cm/s), k_s 는 표면반응에 대한 1차 속도 상수(cm/s), C_i^o 는 초기 반응가스 농도(mol/cm³), C_i^e 는 평형 반응가스 농도(mol/cm³), ρ_s 는 입자의 물 밀도(mol/cm³), X 는 부분전환율(무차원), D_e 는 유효확산계수(cm²/s), R 은 가스 상수(cm³ · atm/mol · K), T 는 절대온도(K), C_1 , C_2 , 그리고 C_3 는 적분상수, τ_{DP} 는 입자의 product layer를 통한 확산에 대한 특성화 시간, τ_{MT} 는 가스상으로부터 입자의 표면까지 외부 물질전달에 대한 특성화 시간, 그리고 $\tau_{R \cdot SC}$ 는 미반응 핵과 product layer 사이의 계면에서 화학반응에 대한 특성화 시간이다.

Borgwordt(1989)는 반응온도가 700°C 이하이고 입자크기가 작은 경우(약 1 μm)에서는 반응속도를 묘사하는데 그레이인 모델이 잘 일치한다고 보고하였으며, Fenouil와 Lyan(1995)은 온도가 700°C 이상이고 입자가 큰 경우(약 1mm)는 미반응응축핵모델에 따라서 반응이 일어난다고 보고했다. 이에, 본 연구에서는 미반

응용축핵 모델을 사용하여 칼슘계 탈황제의 황화반응 속도를 묘사하고자 한다.

Fig. 3-7은 굴껍질에 대한 황화반응을 유량 200ml/min, 황화수소 농도 5000ppmv에서 온도 700℃와 800℃에서 황화반응 속도결정단계를 미반응축핵 모델로 묘사한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 속도결정단계는 생성물 층을 통한 확산 저항이 전체 황화반응의 속도결정단계가 됨을 확인할 수 있다(식 3-2). 최소자승법에 의한 회귀분석 결과 아래의 관계식을 얻었다.

$$y = 0.0224x - 0.0945 \text{ (at } 800^\circ\text{C, oyster)} \quad (3-5a)$$

$$y = 0.0063x - 0.0127 \text{ (at } 700^\circ\text{C, oyster)} \quad (3-5b)$$

여기에서 $y = [3 - 2X - 3(1 - X)^{2/3}]$, $x = [6D_e(C_{H_2S}^0 - C_{H_2S}^e) / RT \rho_s R_p^2]$ 이다.

Fig. 3-8은 유량 200ml/min, 황화수소 농도 5000ppmv, 그리고 온도 800℃에서 굴껍질과 석회석에 대한 황화반응 속도결정단계를 나타낸 것으로서 굴껍질의 황화반응속도에 영향을 미치는 유효확산계수(D_e , cm²/min)가 석회석보다 큼을 확인할 수 있으며 석회석에 대한 회귀분석에 대한 관계식은 아래와 같다.

$$y = 0.0147x - 0.0445 \text{ (at } 800^\circ\text{C, limestone)} \quad (3-6)$$

4. 결론

칼슘계 탈황제에 의한 고온에서의 황화수소 제거를 위한 TGA 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 굴껍질에 대한 황화수소 제거 속도는 약 0.63mm에서 최고를 보였으며, 입자그기의 영향은 크지 않았으며 온도에 의한 영향은 매우 컸다. 황화수소 제거를 위한 최소온도는 700℃이상 이어야 하며 본 연구에서 실험한 조건내에서는 800℃를 유지함이 고온탈황제로의 사용가능함을 알았다.

2) 석회석의 황화반응 속도는 600℃와 700℃에서 큰 차이를 보이지 않았고 800℃에서 급격한 속도의 증가를 보였다. 이와같은 이유는 석회석의 가소온도 전·후에서 황화반응을 진행해야함을 확인할 수 있었다.

3) 칼슘계 탈황제의 반응속도는 미반응핵응축핵모델과 잘 일치하였으며, 이 모델로 실험결과를 묘사해 본 결과 3단계의 속도결정단계 중에서 황화반응 속도 결정단계는 생성물층(CaS)을 통한 확산 저항이 전체 황화반응의 속도결정단

계임을 확인할 수 있었다. 또한 굴껍질과 석회석의 속도결정단계 회귀분석 실험 식은 $y=0.0224x-0.0945$ (at 800°C, oyster), $y=0.0147x-0.0445$ (at 800°C, limestone)였으며 실험결과와 잘 일치하였다.

손병현, 1997, IGCC용 망간계 탈황제에 의한 고온에서의 황화수소 제거에 관한 연구, 부산대학교 박사학위논문.

Allen, D., Hayhurst, A.N., 1990, The kinetics of the reaction between calcium oxide and hydrogen sulfide at the temperature of fluidized bed combustors, 23rd symp. (Int.) Combust./Combust. Inst. pp.935-941.

Ben-Slimane R.; Hepworth M.T., 1994, Desulfurization of Hot Coal-Derived Fuel Gases with Manganese-Based Regenerable Sorbents. 1. Loading (Desulfidation) Tests, Energy & Fuels, 8(6), pp.1175-1183.

Borgwardt, R. H., 1989, Calcium Oxide Sintering in Atmospheres Containing Water and Carbon Dioxide. Ind. Eng. Chem. Res. 28, pp.493-500.

Efthimiadis, E. A., Sotirchos, S. V., 1992, Sulfidation of limestone derived calcines. Ind. Eng. Chem. Res., 31, pp.2311-2321.

Fenouil, L.A., Lynn, S., 1995a, Study of calcium-based sorbents for high-temperature H₂S removal. 1. Kinetics of H₂S sorption by uncalcined limestone." Ind. Eng. Chem. Res., 34, pp.2324-2333.

Fenouil, L.A., Lynn, S., 1995b, Study of calcium-based sorbents for high-temperature H₂S removal. 2. Kinetics of H₂S sorption by calcined limestone." Ind. Eng. Chem. Res., 34, pp.2334-2342.

Levenspiel, O., 1972, Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 368.

Lew, S., Jothimurugesan, K., and Flytzani-Stephanopoulos, M., 1989, High-temperature H₂S removal from fuel gases by regenerable zinc oxide-titanium dioxide sorbents." Ind. Eng. Chem. Res., 28, pp.535-541.

Manahan, S. E., 1982, General Applied Chemistry, 2nd edition, Willard Grant Press, Boston, MA.

Szekely, J., Evans, J. W., Sohn, H. Y., 1976, Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York.