

순환유동층에서 석회석에 의한 탈황과 환원반응 특성

배달희, 류호정, 선도원, 이창근, 손재익, 이동규*
한국에너지기술연구원, 유동층기술연구센터
*충북대학교 공업화학과

Reaction Characteristics of Desulfurization and Reduction of Calcium Oxide
in a Circulating Fluidized Bed

Dal-Hee Bae, Ho-Jung Ryu, Dowon Shun, Chang-Keun Lee, Jae-Ek Son and Dong-Kyu Lee*
Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research
*Department of Industrial Chemistry, Chungbuk National University

서론

석탄연소 순환유동층 연소로에서 석회석을 이용한 SO₂의 제거는 이미 기술적으로 입증된 방법이다. 연소로에 투입된 석회석은 식(1)과 같은 소성반응을 거친 후 CaO로 변화하며 식(2)와 같은 황화(sulfation)반응에 의해 SO₂를 흡수하여 CaSO₄ 형태로 변화한다.



석회석이 순환유동층 연소로에 투입되면 CaO, CaSO₄와 CaCO₃와 같이 여러 형태로 존재할 수 있으며 석회석 이용률은 반응조건에 따른 석회석의 반응성 변화에 의해 달라진다.

식(2)에 나타난 바와 같이 CaO 입자에 의한 SO₂의 포집속도는 SO₂와 O₂의 농도 및 반응속도상수에 의존한다. CaO의 황화반응에 대한 속도상수 k_s는 이용가능한 CaO 표면적과 온도에 의존한다. 반응 (2)는 가역반응이며 850℃까지는 정반응이 우세하여 황화반응이 주로 일어나며 900℃ 이상에서는 환원조건이 형성되어, 이용가능한 산소농도가 감소하고 평형을 유지하기 어려워져 역반응이 우세해진다. 결과적으로 석회석 이용률은 850℃ 부근에서 최대를 보이기 때문에 대부분의 순환유동층 연소로는 이 온도범위에서 조업되며 900℃ 이상에서 조업되는 경우에는 석회석 이용률이 감소하게 된다. 이와 같은 황화반응의 온도의존성을 설명하기 위해 여러 연구자들에 의해 기공막힘이론(pore plugging theory), 환원이론 (reduction theory), 산소고갈이론 (oxygen depletion theory), 반응속도이론 (reaction rate theory) 등의 여러 가지 이론이 제시된 바 있다.

지금까지 여러 연구자들에 의해 유동층에서의 탈황반응에 대한 실험 및 모델개발이 이루어져 왔으나 SO₂의 재배출의 영향이 포함된 보고들은 많지 않으며 실제 공정설계에 이용할 수 있는 반응속도 자료는 제한적인 실정이다. 또한 대부분의 실험들이 고정층, 기포유동층 조건에서 이루어져 왔으며 연소가 수반되지 않은 이상적인 조건에서 황화반응에 대한 실험이 수행되었다. 연소가 일어나면 국부적인 환원조건이 형성되어 황화반응속도에 변화를 일으킬 수 있기 때문에 실제적인 조건을 모사하기 위해서는 연소와 황화가 동시에 일어나는 조건에서 실험하는 것이 효과적이다.

본 연구에서는 순환유동층에 직접 적용할 수 있는 SO₂ 재배출에 대한 실험자료를 확보하기 위하여, 순환유동층 운전조건을 모사할 수 있는 소형 순환유동층연소로를 이용하여, 온도와 CO 농도 변화에 따른 SO₂ 재배출특성을 측정 및 해석하였으며 이 결과를 이용하여 상용 순환유동층연소로 운전해석을 위한 기초자료를 확보하고자 하였다.

실 험

Fig. 1은 본 실험에 사용된 고온 순환유동층 실험장치이다. 전체 장치는 상승관, 사이클론, downcomer와 L-valve로 구성되어 있다. 상승관과 downcomer는 내경 0.02m, 높이2.0m의 투명한 석영관(quartz tube)으로 제작되었고, downcomer 상부에는 사이클론을 설치하였다. 순환유동층에 주입되는 기체는 가스미터로 보정한 디지털유량계(McMillan Co., Model 100-12)로 정량되어 상승관 하부로 주입되도록 하였다. 상승관과 downcomer의 온도조절을 위해 상승관은 4kW의 용량을 갖는 전기히터 4개, downcomersms 6kW의 전기히터 2개를 사용하여 가열하였으며 온도조절기로 원하는 온도를 유지시켰다. 비산된 고체는 사이클론에서 포집되어 downcomer와 L-valve를 통해 상승관으로 재주입되었다.

순환유동층 반응기에서 탈황 및 SO₂ 재배출 실험을 위해 먼저 500g의 상용 순환유동층 하부회(bottom ash)를 투입한 후 질소기체를 흘려주면서 원하는 온도까지 반응기의 온도를 상승시킨다. 반응기 온도가 원하는 온도에 도달하면 별도의 유량계와 기체분석기를 이용하여 반응기체(SO₂ 또는 CO)의 농도를 원하는 값으로 조절한다. 반응기의 온도와 기체농도가 원하는 조건에 도달하면 반응기체를 주입하고 이 때부터 시간변화에 따른 각 기체농도의 변화를 측정하였다. 각 조건에서 배출되는 기체 농도는 전용 기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advance Optima)에 의해 1분 간격으로 측정되었으며 O₂, CO, CO₂, SO₂, NO, N₂O 농도를 실시간으로 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2에는 0.1MW 용량의 bench scale 순환유동층반응기[1]에서 동해화력 순환유동층연소소에 사용되는 국내산 무연탄을 850℃에서 연소시켰을 때 임의 시간에 측정된 CO 농도와 SO₂ 농도를 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 CO 농도가 증가함에 따라 SO₂농도가 증가하였다. 이와 같은 경향은 Lyngfelt와 Leckner[2, 3]는 Jonke 등[4]의 보고에 나타난 바와 같이 아래 반응과 같이 CO가 환원제로 작용하여 CO에 의해 CaSO₄가 환원되어 SO₂를 재배출한다는 환원이론으로 설명할 수 있었다.



상용 순환유동층연소소와 같은 실제공정에서는 불완전연소에 의한 CO 생성을 피하기는 매우 어려우며 층내부에서 휘발분의 배출과 연소가 일어나면 국부적인 환원조건이 형성되게 된다. 결과적으로 실제공정에서 SO₂ 재배출 특성을 고려하기 위해서는 환원조건에서 SO₂ 재배출에 대한 해석이 필요하다.

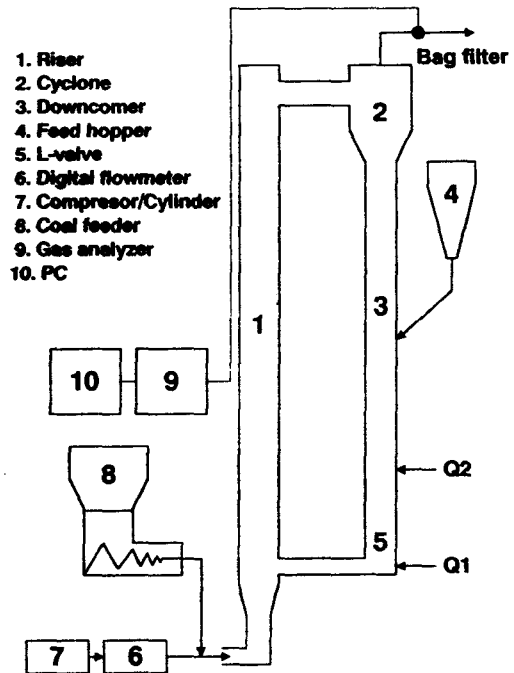


Fig 1. Schematic diagram of micro scale circulating fluidized bed.

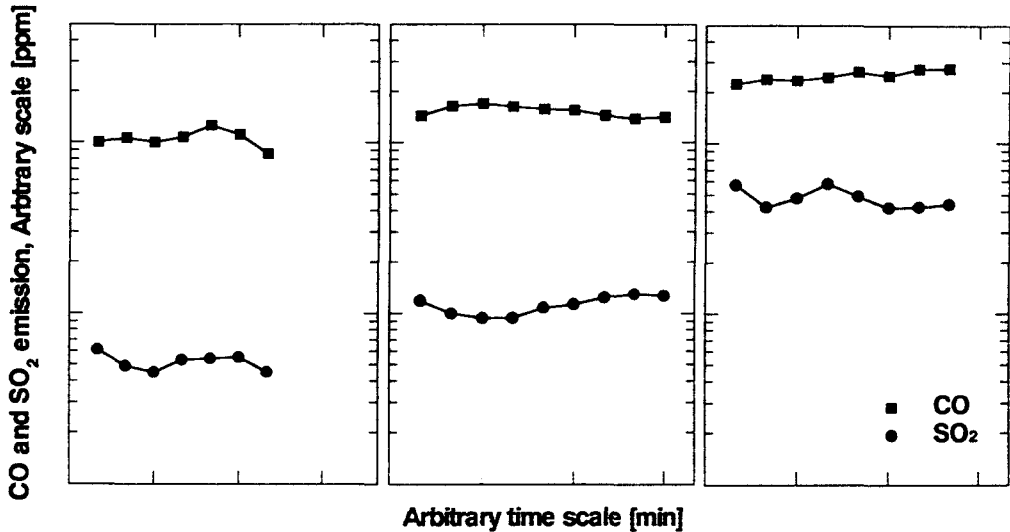


Fig. 2. Effect of CO concentration on SO₂ emission.

Fig. 3은 순환유동층 실험장치에서 상용 순환유동층 하부회(bottom ash, -425+300 μ m) 500g을 증물질로 사용하여 순환시키면서 CO 1400 ppm(N₂ balance)의 환원성 기체를 주입했을 때 반응 초기에 시간에 따른 CO와 SO₂ 농도변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 초기에는 시간이 지남에 따라 CO 농도는 감소하였고 SO₂ 농도는 증가하였으며 CO₂가 배출되었다. 이와 같은 경향으로 미루어 주입된 CO가 환원제로 작용하여 CO₂로 배출되고 CaSO₄가 CaO로 환원되면서 SO₂가 재배출되는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 CO가 존재하는 조건에서 SO₂의 재배출 반응은 환원이론(reduction theory)으로 설명할 수 있었다.

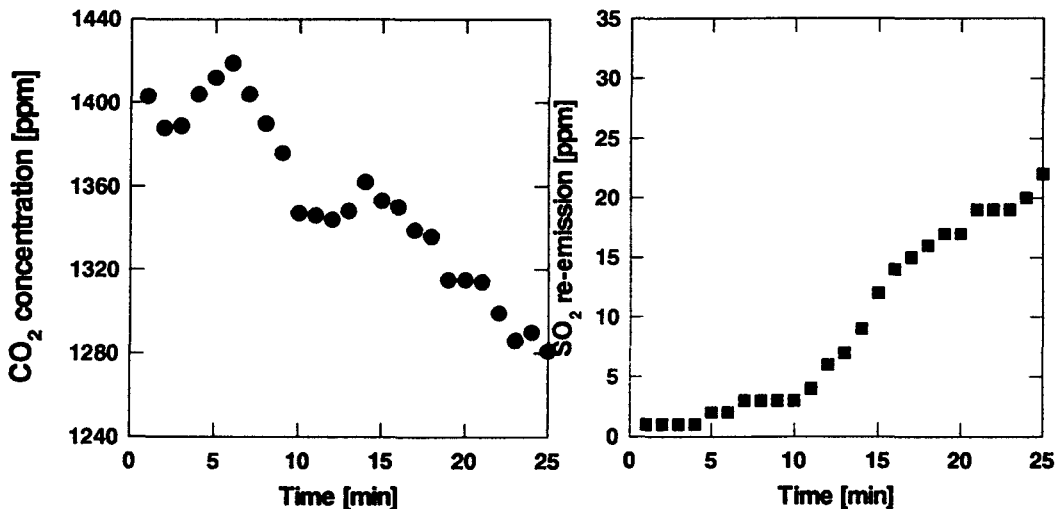


Fig. 3. CO concentration and SO₂ re-emission with time.

Fig. 4는 순환유동층 실험장치 900 $^{\circ}$ C 조건에서 상용순환유동층 하부회(bottom ash) 500g을 증물질로 사용하여 순환시키면서 CO 농도 변화(1000, 2000, 2500, 2800 ppm, N₂ balance)에 따른 재배출 SO₂의 평균농도 변화를 나타내고 있다. CO 농도가 증가함에 따라 재배출 SO₂의 평균농도가 증가하였다. 즉, 환원반응에 의한 SO₂ 재배출 반응은 환원제 농도가 증가함에 따라 증가하는 경

향을 나타내었다. 따라서 상용 순환유동층 연소로에서 SO₂의 재배출을 저감하기 위해서는 안정적인 연소조건을 유지하여 불완전연소에 의한 CO 발생을 최대한 억제하는 것이 유리한 것으로 사료되었다.

Fig. 5는 순환유동층 실험장치에서 상용순환유동층 하부회(bottom ash, -425+300 μ m) 500g을 충물질로 사용하여 순환시키면서 CO 1400 ppm(N₂ balance)의 기체를 주입했을 때 온도변화에 따라 재배출되는 SO₂의 평균농도 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 800 $^{\circ}$ C에서는 SO₂ 재배출이 일어나지 않았으나 온도가 더욱 증가함에 따라 재배출 SO₂의 평균농도가 증가하였으며 900 $^{\circ}$ C 이상부터 급격한 증가를 나타내었다. 즉, 환원반응에 의한 SO₂ 재배출 반응은 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 상용 순환유동층 연소로에서 SO₂의 재배출을 저감하기 위해서는 900 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 조업하는 것이 유리한 것으로 사료되었다.

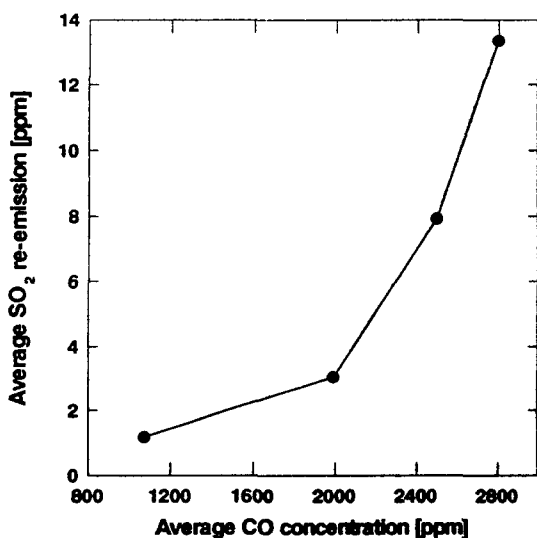


Fig. 4. Effect of CO concentration on SO₂ re-emission.

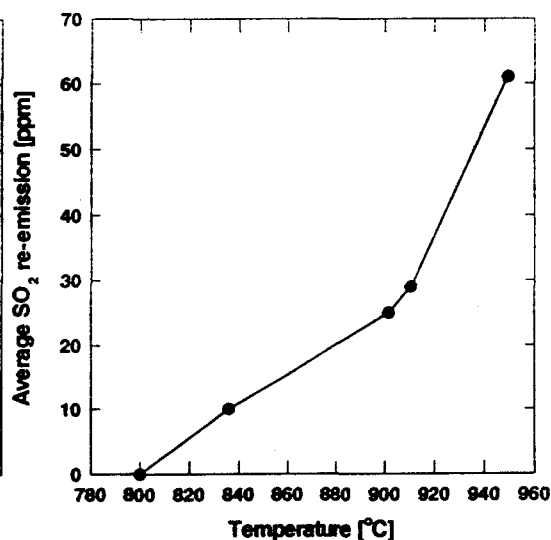


Fig. 5. Effect of temperature on SO₂ re-emission.

감사

본 연구는 산업자원부 에너지·자원 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shun, D., Jin, G.T., Lee, C.K., Park, J.H., Ryu, H.J., Han, K.H., Bae, D.H., Jo, S.H. and Lee, S.Y.: "Development of Circulating Fluidized Bed Combustion and Emission Control Technology", Research Report, KIER-A03707, KIER, 144(2000).
2. Lyngfelt, A. and Leckner, B.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1131(1993).
3. Lyngfelt, A. and Leckner, B. J.: *Inst. Energy*, **62**, 62(1989).
4. Jonke, A.A., Vogel, G.J., Carls, E.L., Ramaswami, D., Anastasia, L., Jarry, A. and Hass, M.: *AIChE Symp. Ser.*, **68**, 241(1972).