

가압유동층연소로에서 국내무연탄의 탈황특성

Desulfurization characteristics of domestic anthracite in a pressurized fluidized bed combustor

한근희†, 류호정, 선도원, 이창근, 류정인*, 진경태
한국에너지기술연구원, 충남대학교 기계공학과*

Keun-Hee Han, Ho-Jung Ryu, Dowon Shun, Chang-Keun Yi,
Jung-In Ryu,* and Gyoung-Tae Jin

ABSTRACT

가압유동층연소로 (bed dia. 0.17m, freeboard dia. 0.25, total height 5m)에서 국내무연탄을 연소시켜 이에 대한 탈황특성을 고찰하였다. 실험은 압력(2~6atm), 유동층온도(850~950℃), 과잉공기(10, 20, 30%)등의 조건과, 탈황을 위한 Ca/S몰비(0.8~4.8)가 탈황특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 결과적으로, 본 연구의 실험범위에서 연소효율은 80~99%를 보였고, 연소온도, 압력 그리고 과잉공기가 증가할수록 증가하였다. 배가스중의 SO₂배출농도는 압력, Ca/S몰비가 증가함에 따라 감소하였다. 탈황율은 상압에서 층 (bed)온도의 증가에 따라 감소하였다. 운전압력이 증가함에 따라 탈황율의 감소폭이 둔화되었다. 과잉공기가 증가함에 따라 탈황율은 증가하는 경향을 나타냈다. 각각의 운전압력에서 과잉공기의 증가에 따라 약 10%의 증가폭을 보였다. 국내무연탄을 연소하는 경우 운전압력 4atm일 때 Ca/S몰비는 4이상 주입하여야 하고, 6atm일 때 Ca/S 몰비가 2.5이상주입하여야 150ppm이하를 보여 배출규제치를 만족하는 것을 보였다.

Keyword : Pressurized fluidized bed combustion, Desulfurization, Domestic anthracite

1. 서론

청정석탄활용기술은 석탄가스화복합발전 (IGCC), 석탄가스화연료전지(IGFC), 가압유동층 복합발전(Pressurized Fluidized Bed Combustion-Combined Cycle, PFBC-CC)등 여러가지 기술이 있다[1].

가압유동층복합발전(PFBC-CC)은 고효율 및 공해물질 배출이 적은 석탄이용 차세대 발전기술이다. 석탄을 연소하면서 연소열에 의해 생성된 증기로 증기터빈을 구동하고, 고온 고압의 연소 가스로 가스터빈을 구동하여 복합 발전을 한다. 이러한 가압유동층은 유동층연소로와 사이클론등 고온고압의 반응기를 압력용기안에 설치함으로써 장치의 소형화 및 운전의 단순성을 최소화 할 수 있다. 기존의 유동층연소와 같이 연소온도가 낮

한국에너지기술연구원 유동층기술연구센터

† 한근희, Tel: 042-860-3671, heehan@kier.re.kr

아 질소산화물의 배출이 적고, 연료의 연소시 SO₂의 흡수제를 주입함으로써 로내에서 동시탈황이 가능하여 별도의 탈황공정이 필요없다. 또 연소로내의 압력을 높여 연소함으로써 반응속도가 증가하고, 가압한 만큼 압력용기내의 산소분압이 높기 때문에 적은 용적내에서 많은 양의 연료를 연소할 수 있어 경제적으로 우수한 청정석탄이용 기술이다[2,3].

가압유동층연소기술은 1960년대 말 영국에서 시작하여, 1980년대에 pilot plant 연구가 진행되면서 그 가능성이 인정되었다. 1986년부터 미국의 Clean Coal Technology Demonstration (CCTDP)의 일환으로 미국 Tidd의 가압유동층 발전소, 스페인의 Escatron, 스웨덴의 Vartan, 일본의 Wakamatsu 등의 실증용 가압유동층연소복합발전소가 설치 가동되었다. 한편 실증규모의 성공적인 운전과 발전효율에 따른 경제성등의 기술적 축적에 의하여 1999년부터 일본의 Karita 지역의 340MWe의 세계최초의 상업용 가압유동층 복합발전이 가동중에 있다[4].

국내의 유동층연소기술은 1980년 이후 국내무연탄의 활용을 위하여 한국에너지기술연구원을 중심으로 유동층연소로의 개발 및 실용화를 위한 연구가 활발히 진행되었다. 1986년부터는 산업체의 공정용 증기생산을 목적으로 유연탄과 국내무연탄을 활용한 기포유동층연소보일러가 가동을 시작하였고, 1989년 중반에는 순환유동층연소기술을 이용하여 공정용 증기와 전력생산을 위한 열병합발전이 시작되면서 국내에 10여기의 유동층열병합발전소가 가동되었다[5]. 한편 1998년에 국내석탄산업의 보호육성을 목적으로 연 100만톤의 국내무연탄의 안정적인 소비를 위하여 강원도 동해시에 200MW급 순환유동층발전소가 상업운전을 시작하였다[6]. 가압유동층연소기술은 1984년부터 3년간에 걸쳐 한국과학기술원에서 연구를 수행하여 기술적인 문제를 경험하였다. 통상산업부의 청정에너지사업의 일환으로 1994년부터 한국에너지기술연구원에서 벤치규모 PFBC에서 운전압력 6atm으로 수입유연탄의 종류등 운전특성

에 따른 연소 및 배가스특성과 엔지니어링자료의 축적을 목적으로 연구가 수행되어 왔다[7].

본 연구에서는 가압유동층 연소로에서 국내 무연탄의 연소 및 배가스특성을 고찰하여 이의 효율적 이용을 도모하고자 하였으며, 가압유동층 연소기의 설계 및 운전자료, 최적화에 필요한 엔지니어링 자료를 제공함으로써 가압유동층 연소기의 효율적 활용을 목적으로 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1 가압유동층복합발전(PFBC-CC)

Fig. 1에 일반적인 가압유동층 복합발전의 기본 개념도를 나타냈다. 가압용기내의 유동층연소로에서 발생하는 열은 증기터빈을 구동하고 연소가스는 분진이 제거된 후 공기압축기와 발전기가

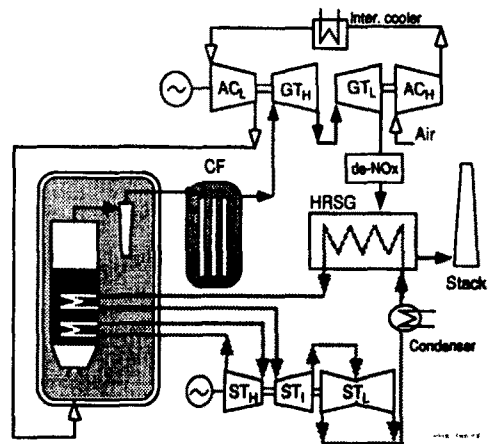


Fig. 1 Concept diagram of PFBC-CC

동일축으로 연결되어 있는 가스터빈을 구동한다. 공기압축기의 효율을 증대하기 위하여 압축후에 inter cooler를 설치하여 냉각시키며, 이를 운전압력까지 압축한다. 가스터빈을 구동하고 유출된 가스는 필요에 따라 NO_x를 제거하는 공정을 거친후 배열을 회수한다. 현재 개발 가동중인 가압유동층의 발전효율은 조건에 따라 다르지만 38-42%를 얻고 있으며, 차세대 및 진보된 가압유동층복합발전기술의 개발이 완료되면 50-56%

가 가능하리라고 전망하고 있다[7]. 가압유동층은 상압유동층에 압력을 가하는 것이다. 유동층에 압력을 가하면 공기의 밀도가 증가하여 최소유동화속도는 감소하고, 공기부피가 압력비만큼 감소함으로써 연소영역의 부피를 줄일 수 있다. 낮은 유동화속도는 비발반되는 석탄입자의 양이 감소하여 입자의 층내 체류시간이 길어져 연소효율을 증대시킬 수 있다[7]. 이 밖에도 전체 시스템의 압력이 높기 때문에 증물질이 유동하는 층높이를 높여 용량증대를 높일 수 있다.

2.2 연소특성

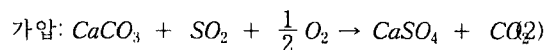
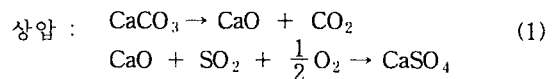
유동층의 연소효율을 결정하는 인자는 온도, 압력에 따른 석탄의 반응속도, 층내에서의 기체의 체류시간, 과잉공기의 양, 석탄의 비산, 석탄의 표면적, char의 O₂에 의한 기체 확산 등이 있다. 반응속도는 반응온도, 산소농도의 영향을 받으며, 고체-기체와의 접촉시간 및 체류시간은 미연탄소분 및 기상에서의 반응에 영향을 주고, 압력은 반응속도와 기체확산에 영향을 준다[4].

연소로에 주입된 석탄은 표면에 있는 수분이 증발한 후 volatile의 연소를 거쳐 char의 연소로 진행된다. 휘발분은 유동층 내에서 확산과 화학반응에 의해 발생되며, 층 표면상부의 freeboard 영역에서 산소와 혼합하여 연소된다[8]. 때문에 freeboard 영역의 높이를 증가시킴으로써 휘발분이 연소할 수 있는 시간을 증가시켜 연소성을 증대시킬 수 있다. 또한 유속을 증가시키면 층높이는 증가하지만 고체의 체류량 감소에 따라 층내부에서 고체의 접촉시간 증가는 기대하기 어렵다. 그러나 일정한 유속에서 증물질을 주입하여 층높이를 증가시키면 고체 및 기체의 체류시간은 증가하여 높은 연소효율을 기대할 수 있다[9]. 압력에 대한 연소특성을 보면 압력증가시 산소의 분압이 증가하기 때문에 당연히 반응속도는 증가할 것으로 기대된다. 그러나 Wallnam 등[10]은 산소의 확산속도가 압력의 증가에 따라 감소함으로써 전체적인 반응속도의 증가는 관찰할 수 없었다고 발표하였는데, 즉 실험영역에서 온도 및 산소의 분율에 따라서 영향은 얻을 수 있었으나

같은 조건에서 압력의 영향은 없었다고 발표하였다. 또 압력의 증가는 기체의 밀도증가를 가져와 최소 유동화 속도가 약간 감소하며, 구형에 가까울수록 최소 유동화속도는 증가한다[11].

2.3 탈황특성

Fig. 2는 유동층연소에서 석회석과 백운석에 의한 탈황과정중 흡수체에 SO₂가 흡수된 단계의 형태를 나타낸 것이다. 배출가스 중 SO₂의 제거를 위하여 상압의 연소로에 석회석을 주입하면 온도가 상승함에 따라 식(1)과 같이 석회로 소성되고, SO₂와 반응하여 CaSO₄가 생성된다. 그러나 압력이 증가하면 유동층 반응기내에 다량의 CO₂가 존재하여 석회와 CO₂로의 소성반응을 억제한다. Sarofim등[12]은 석회석이 소성반응을 하면 다공성이 증가하여 탈황율이 증가하는데, 가압에서는 소성반응 없이 식(2)와 같이 탈황반응이 진행되어 탈황율이 낮다고 하였다. 그러나 Snow 등[13]은 흡수체의 CaCO₃가 소성하면서 발생된 공극에 SO₂가 흡수된 흡수체의 표면은 매우 매끄럽게 plugging되어 안쪽의 pore에 더 이상의 SO₂가 흡수되기 어렵지만, 가압된 상태에서 흡수체의 표면에는 CaCO₃+SO₂+1/2O₂의 반응으로 인해, 발생된 CO₂에 의하여 기공이 발생하게 된다. 이렇게 발생된 기공으로 흡수체의 표면은 아주 거칠게 형성되어 SO₂가 흡수되는데 아주 좋은 역할을 하여 더 높은 탈황율을 보였다고 하였다. 상압에서 흡수체의 SO₂흡수는 아주 빠른시간(약 15-30min)내에 이루지고, 가압상태의 흡수체는 초기부터 아주 느리게 반응하여 수시간 이상까지 계속적으로 흡수능력을 보여 어느정도의 체류시간후에는 상압에서보다 더 높은 탈황율을 보인다.



2.3.1 탈황제의 조건

유동층연소에서 탈황반응의 효과를 증대시키기 위한 탈황제의 물리적, 화학적 요건은 ① 유동층연소 보일러의 운전조건범위(층내온도, 연소로내 압력)내에서 열역학적으로 타당한 탈황능력과 반응속도면에서 타당한 탈황 반응속도를 지닐 것.

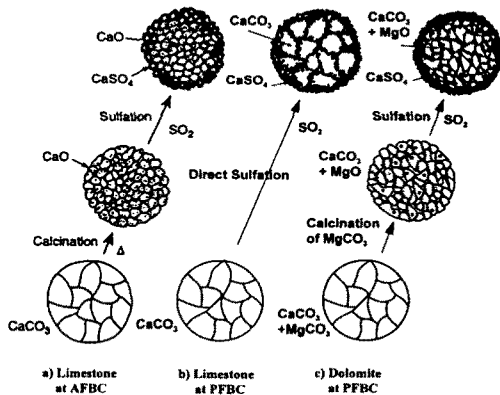


Fig. 2 Reaction stage of sorbent

② 합리적인 온도, 압력범위내에서 재생을 위한 타당한 열역학적 반응속도 특성을 지닐 것 ③ 가열에 따른 한정된 상변화 및 부반응을 보일 것. ④ 내마모성이 우수할 것. ⑤ 무독성이며 환경문제에 큰 영향이 없는 폐기물을 배출할 것 등의 요건을 갖추면 탈황성능이 우수하다.

2.3.2 Ca/S 몰비

Ca/S몰비는 탈황능력의 비교인자로서 공급된 연료내 황의 몰수에 대한 주입된 탈황제내 Ca몰수의 비로서 탈황의 견지에서 매개변수중 가장 중요하며 탈황제의 공급량을 결정한다. 일반적으로 Ca/S몰비가 3~4로 증가됨에 따라 탈황능력이 급격히 증가하며 이때 탈황수준은 거의 100%까지 접근하게 된다.

2.3.3 운전압력

상압과 가압유동층에서 탈황메카니즘의 차이점은 석회석과 백운석의 소성과정이다. 일반적으로 가압유동층의 운전압력은 10~18atm으로 운전된

다. 상압에서는 석회석은 식(1)과 같은 소성반응을 거친 후 황화반응이 이루어지고, 가압조건에서 석회석은 소성단계를 거치지 않고 식(2)과 같이 직접황화반응이 진행된다. 직접황화반응의 진행으로 $CaCO_3$ 이 SO_2 와 반응하여 $CaSO_4$ 를 생성 시킴과 동시에 $CaCO_3$ 중의 CO_2 가 분해하게 된다. 이때 분해된 CO_2 에 의하여 발생된 기공은 SO_2 를 계속적으로 흡수할 수 있는 크기로 형성된다. 그러나 상압유동층에서 석회석이 소성된 상태로 황화반응이 진행된 탈황제의 표면은 매끄럽게 되어 어느정도의 시간이 지나면 더 이상의 SO_2 를 흡수할 수 없는 상태로 된다. 이러한 관계로 가압에서 탈황율은 상압에서 보다 증가하게 된다 [13].

2.3.4 유동층 온도

가압상태에서는 $CaCO_3$ 이 CaO 보다 안정함을 보인다. 일반적으로 석탄연소에서 배가스중의 CO_2 의 농도는 약 15%가 된다. 가압유동층연소는 약 10atm부터 18atm까지의 압력으로 운전한다. 그러므로 가압유동층연소에서 CO_2 의 분압은 1.5atm에서 2.75atm범위로 형성된 것을 알 수 있다. 또 $CaCO_3$ 은 상압조건에서는 안정된 CaO 로 분해되는데, 반응온도 850℃에서 압력 3.5atm이상 그리고 반응온도 950℃, 압력 14atm이상에서 소성반응이 일어나지 않고 $CaCO_3$ 은 안정상태를 유지한다.

2.3.5 과잉공기

과잉공기가 증가함에 따라 SO_2 의 배출농도는 감소한다. 이것은 산소농도가 증가함에 따라 탈황과정의 반응속도식(1)으로부터 알 수 있듯이 $CaSO_4$ 의 생성속도를 증가시키기 때문이다. 또 과잉공기의 증가는 CO_2 분압의 감소를 의미하므로 소성이 더 활발하여 SO_2 의 흡수능력이 증가하게 된다.

주입된 연료의 양이 일정한 상태에서 연소기체중에 산소농도가 증가한 것은 과잉공기가 증가하였기 때문이다. 과잉공기는 주입되는 석탄에 대한 공기의 양이기 때문에 주입되는 석탄이 감소

하면 과잉공기는 증가하게 된다. 그러므로 주입된 석탄으로부터 발생되는 SO_2 농도가 감소하게 된다[14].

기포유동층의 탈황에서 유동화속도나 압력과 같은 수력학적인 변수가 변하지 않고 지속적이면 과잉공기비의 영향은 작다. 그러므로 과잉공기비는 연료공급의 변수에 의하여 변화가 발생한다.

3. 실험장치 및 방법

Fig. 3은 본 연구의 벤치규모 가압유동층연소 장치의 공정구성을 개략적으로 나타낸 것이다. 장치 구성 및 제원은 연료 및 공기의 공급, 연소로, 배가스처리부으로 구성되어 있다. 연소로는 높이가 총 5m로 층 bed)과 freeboard로 나누어져 있고, 비산입자를 포집하기 위한 사이클론과, 시스템의 압력을 조절하기 위한 밸브, 배가스의 압력을 강하하기 위한 소음기(silencer), 배가스중의 분진을 제거하기 위한 bagfilter로 구성되어 있다.

공해물질의 배출농도 측정은 O_2 와 CO_2 , CO , SO_2 , NO_x , N_2O 등을 분석할 수 있는 전용분석기(Hartmann and Braun Co., Advance Optima)를 이용하였다.

연소로의 공기상자 앞에 설치된 버너에 LPG와 공기를 함께 공급하여 연소로를 상압에서 예열하였다. 층 bed)온도의 상승에 따라 층물질인 모래를 주입하고, 층 bed)온도가 석탄이 연소 가능한 온도까지 상승하면 석탄을 주입하였다. 석탄의 연소열로 인하여 연소로내 층온도를 유지할 수 있으면 버너로 공급된 LPG와 공기를 차단하고 유동화 공기를 공급하였다.

실험장치에 압력을 가하고 층 높이가 2.0m가 될 때까지 층물질을 주입하면서 미리 설정된 실험조건에 따라 층온도, 압력, 석탄 및 공기의 공급량등을 변화시키면서 실험을 수행하였다. Data는 실험변수를 변화시킨 후 1시간 지나서부터 1시간동안 1분간격으로 얻어 이를 평균하여 산출하였다. 연료의 공급은 무연탄의 황함량과 석회

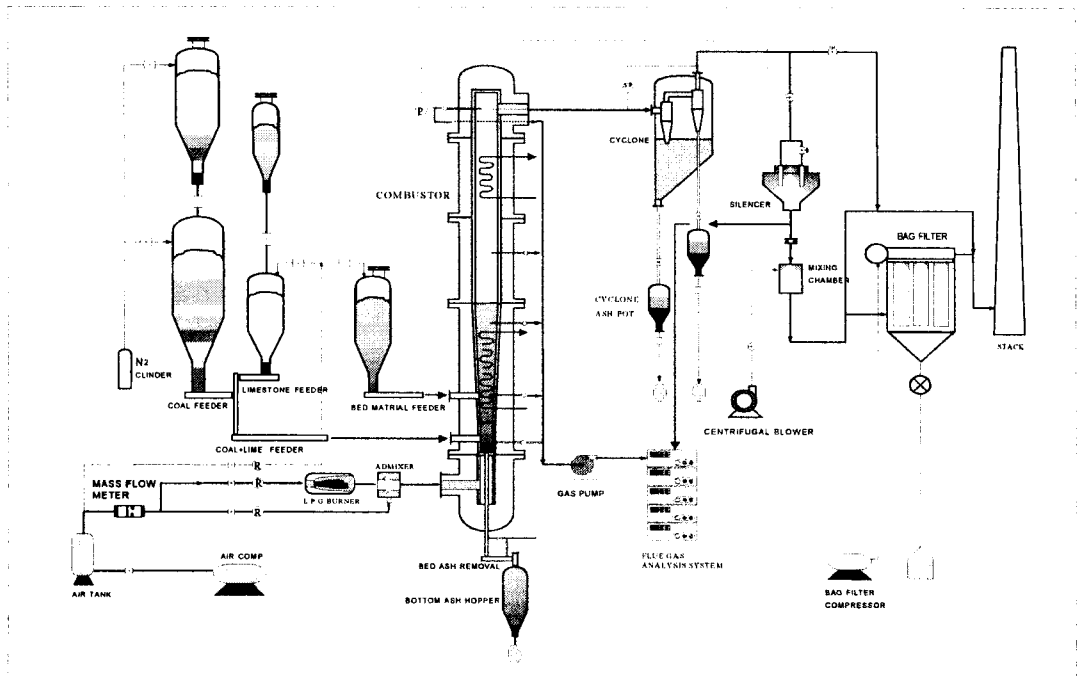


Fig. 3 Schematic diagram of pressurized fluidized bed combustion facility

석의 CaO함량으로 Ca/S몰비를 계산한 후 석탄과 석회석을 미리 혼합하여 공급하였다.

Table 1에 무연탄과 석회석의 물성을 수록하였다. 무연탄은 강원도 태백지역의 것으로 한국전력(주)동해화력발전소의 순환유동층보일러에서 사용중인 것이다. 공업분석 결과를 보면 수분이 5.6%, 휘발분은 4.8%, 고정탄소가 58.3%이고, 회

<Table 1> Properties of coal & limestone

Proximate analysis(%)	Moisture	5.63
	Volatile meter	4.81
	Ash	31.29
	Fixed carbon	58.27
Elemental analysis(%)	Carbon	62.25
	Hydrogen	1.05
	Nitrogen	0.56
	Sulfur	0.61
	Oxygen	2.33
Mean particle diameter(mm)		0.33
Calorific heating value(kcal/kg)		4,850
Limestone	CaO	54.25

<Table 2> Experimental variables

Experimental parameter	Conditions
Superficial gas vel. (m/s)	1.1
Bed temperature(℃)	850, 900, 950
Excess air ratio(%)	10, 20, 30
Ca/S mole ratio	0.8, 1.8, 2.8, 4.8
Pressure (atm)	1.0, 2.0, 4.0, 6.0
Bed height (m)	2.0 (0.6)

- Proximate analyzer(MAC-400, LECO)
- Elemental analyzer(CHN-1000, LECO)
- Sulphur analyzer(SC-432DR, LECO)
- Calorific analyzer(AC-300, LECO)
- Dry basis

분이 31.3%로 고회분 무연탄임을 알 수 있다. 원소분석에서는 탄소가 62.25%로 비교적 높고, 황 함량은 0.61%로 분석되었다. 그리고 열량은

4,850kcal/kg으로 무연탄으로는 비교적 높은 열량을 보였다. Table 2에 실험조건을 나타냈다. 운전 압력은 1atm에서 6atm 범위이고, 층온도는 무연탄이 안정적으로 연소가 가능한 850~950℃로 하였고, 과잉공기는 10~30%로 실험하였다.

모든 조건에서 유속은 1.1m/s이었고, 가압조건에서 층높이는 2.0m로 고정된 상태에서 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 석회석은 삼척지방에서 얻은 것으로 CaO의 함량이 54.25%를 보였다. 무연탄의 회분중에는 CaO의 함량이 Ca/S몰비 0.8에 해당하는 양이 함유되어 있는 관계로 탈황을 위한 Ca/S몰비는 석회석을 더 첨가하지 않는 0.8몰 그리고 더 첨가한 1.8, 2.8, 4.8몰에 대하여 탈황실험을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 연소효율

연소효율은 주입된 석탄중에 미연소된 층, 싸이클론 그리고 백필터의 회재와 CO 가스로 배출되는 탄소의 양으로부터 다음 식(3)과 같이 계산하였다.

$$\eta(\%) = (1 - \frac{X_b F_b + X_f F_f + X_c F_c + X_g F_g}{X_{coal} F_{coal}}) \times 100(3)$$

여기서, F_{coal} 와 X_{coal} 는 연소로에 유입되는 석탄 가연분(휘발분, 고정탄소)의 양과 분율이며, F와 X는 각각 층, 필터, 싸이클론에서의 미연분(휘발분, 고정탄소) 그리고 CO가스의 유입량과 분율을 나타낸다.

유동층 온도의 변화가 연소효율에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 과잉공기가 10%인 때에 유동층의 온도가 850℃에서 100℃ 증가에 따라 연소효율은 압력이 200kPa에서는 80.1%에서 86.4%까지 증가하였고, 400kPa에서는 84.8%에서 95.5%까지 증가하였으며, 600kPa에서도 92.7%에서 99.1%까지 증가하였다. 이와 같이 연소효율은 온도의 증가와 함께 증가하였으며 600kPa, 950℃의 조건에서는 99.1%의 매우 높은 연소효율을 보였다. 연소로의 층 온도가 상승함

에 따라 연소효율이 상승하는 것은 석탄의 연소 속도가 증가하기 때문으로 사료된다.

유동층의 연소압력이 연소효율에 미치는 영향은 Fig. 5에 나타내었다. 과잉공기가 20%이고 900℃의 유동층 온도 조건에서 연소효율은 압력이 200kPa에서 600kPa까지 증가함에 따라 84.8%에서 97.5%까지 증가하였다. 또한 850℃와 950℃에서도 유사한 결과를 얻었다. 연소로 내부의 압력이 증가하면, 공기의 밀도가 증가하며 산소의 분압도 증가하게 되므로 연소의 반응성을 증가시킬 뿐만 아니라, 석탄입자 내부의 산소확산저항을 감소시켜 연소효율을 증가시킨다고 설명할 수 있다[9,15].

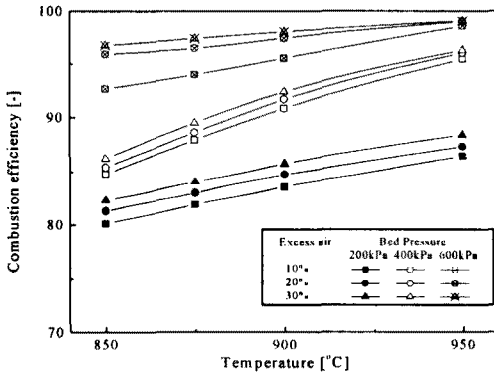


Fig. 4 Effects of bed temperature on the combustion efficiency.

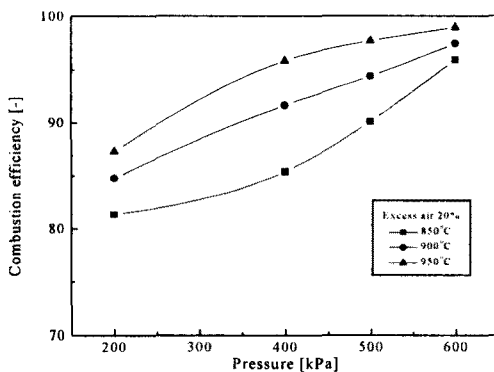


Fig. 5 Effects of pressure on the combustion efficiency.

4.2 SO₂의 배출

SO₂의 이론적으로 배출될 수 있는 농도는 무연탄을 원소분석 및 공업분석을 수행하여 분석된 값을 이용하였다. 연소중에 얻어진 배가스중의 SO₂농도는 과잉공기 10, 20, 30%에 대한 값을 나타내므로 산소농도 6%로 환산하였다. 또 무연탄의 성분중 CaO의 함량이 0.91%가 함유되어 있어 이를 황 함량과 비교하여 보면 Ca/S몰비가 0.8몰에 해당하여 이를 기본으로 하였다.

석탄의 탈황율은 식(1)과 같이 계산하였다.

$$\text{Sulphur capture ratio (\%)} = 1 - \frac{\text{Measured SO}_2 \text{ concentration}}{\text{Theoretical SO}_2 \text{ concentration}} \times 100 \quad (1)$$

4.2.1 층(bed)온도

Fig. 6는 과잉공기 10%의 조건에서 운전압력과 Ca/S몰비에 대하여 온도의 함수로 나타낸 것이다. 이것은 본 연구에서 최대탈황율을 보인 층(bed)온도를 쉽게 알 수 있도록 나타낸 것이다. 운전압력 1, 2atm에서 최대탈황율을 보인 온도는 850℃로, 온도가 상승함에 따라 탈황율은 감소하였다. 운전압력 4atm에서 가장 높은 탈황율을 보인 온도는 900℃로 나타났고, 또 압력 6atm일 때는 950℃를 보였다. 운전압력이 상승함에 따라 최대탈황율을 보인 온도가 증가하였다는 것을 알 수 있다. 최대탈황율을 나타낸 온도가 상승한 것은 압력이 상승함에 따라 석회석의 소성온도가 증가한 것으로 볼 수 있고 또 가압된 압력으로 인하여 증가된 산소분압과, SO₂와 반응한 탈황제의 표면구조가 낮은 압력에서 SO₂와 반응한 표면과는 다르게 기공의 크기가 커져 흡수능력이 좋아졌기 때문이라고 사료된다.

4.2.2 과잉공기

Fig. 7에 층(bed)온도 850℃에서 배출되는 배가스의 O₂농도 변화에 따른 SO₂의 탈황율을 나타냈다. 별도의 탈황제를 주입하지 않고 석탄의 회분중에 포함된 CaO로 인하여 탈황이 이루어지고

그에 해당하는 Ca/S몰비가 0.8에 해당된다. Ca/S 0.8일 경우 배출되는 O₂농도가 2%에서 4.8%로 증가함에 따라 압력 1atm일 때 15%의 증가를 보였고, 압력 2, 4, 6atm에서도 각각 11%, 9%, 11%의 증가를 보였다. 또 Ca/S 4.8일 경우 운전압력이 1, 2, 4, 6atm으로 증가함에 따라 탈황율은 각각 10%, 7%, 4%, 3%의 증가를 보였다. 즉 과잉공기가 증가함에 따라 SO₂의 배출농도는 감소하였다. 또 압력이 증가함에 따라 탈황율의 증가폭이 둔화되었다.

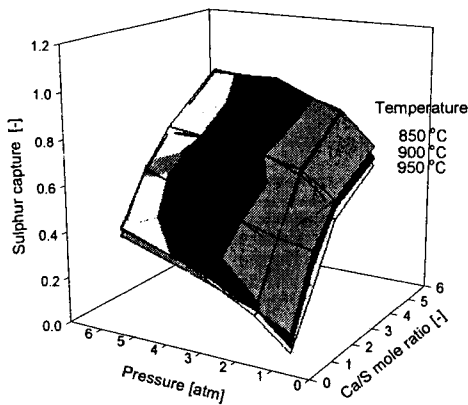


Fig. 6 Sulphur capture with respect to bed temperature, Ca/S mole ratio and pressure at excess air 10%.

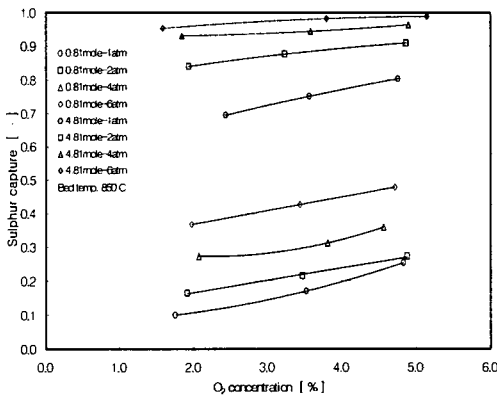


Fig. 7 Sulphur capture versus O₂ concentration.

과잉공기는 주입되는 석탄에 대한 공기의 양이기 때문에 주입되는 석탄이 감소하면 과잉공기는 증가하게 된다. 그러므로 주입된 석탄으로부터 발생하는 SO₂농도가 감소하게 된다[14,15].

4.2.3 Ca/S 몰비

Fig. 8은 Ca/S몰비가 탈황에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Ca/S몰비가 증가함에 따라 모든조건에서 증가한 것을 보였고, 운전압력이 증가함에 따라 증가한 것으로 나타났다. Ca/S 몰비4.8의 조건에서 100kPa일 때 72%의 탈황율을 얻었고, 200kPa일때는 85%, 400kPa일 때 93%, 600kPa일때는 98%이상 보였다. 그러므로 유동층연소소에서 국내무연탄을 연소할 경우 상압조건에서는 Ca/S몰비 4.8보다 더 많은 흡수제가 필요하고 압력 6기압에서는 4.8몰보다 적은 양의 흡수제를 가지고 충분한 탈황이 가능하다고 사료된다. 그리고 상압에서의 탈황율은 최 등[16]이 직경 0.2m의 상압유동층연소소에서 국내무연탄의 탈황특성을 고찰한 결과와 거의 유사한 탈황율을 보였다. 또 김 등[17]이 동해화력발전소의 순환유동층보일러에서 국내무연탄을 연소하여 얻은 탈황효율보다 낮게 나타났다. 이것은 순환유동층의 경우 흡수제가 층내로 유입된 후 지속적인 순환으로 인한 체류시간 증가와 격렬한 기·고점촉거동으로 흡수제의 마멸로 새로운 기공이 발생한 결과때문으로 사료된다. Ca/S몰비가 증가함에 따라 탈황율이 증가한 것은 연소중의 SO₂를 흡수할 수 있는 CaO의 절대량이 증가하였기 때문이고, 압력이 증가함에 따라 탈황율이 증가한 것은 흡수제의 체류시간과 흡수제의 반응표면에서 형성된 pore의 구조에 기인한 것으로 볼 수 있다 [13].

4.2.4 운전압력

Fig. 9는 운전압력 1, 2, 4, 6atm에서 각각의 Ca/S 몰비에서 가장 높은 탈황율을 보인 정도를 나타낸 것이다. 운전압력의 증가와 Ca/S몰비의 증가에 따라 탈황율은 증가하였다. 최대탈황율은 운전압력 1, 2, 4, 6기압에 대하여, Ca/S몰비 0.8

일 때 0.25, 0.27, 0.38, 0.49를 보였고, Ca/S몰비 1.8일 때 0.53, 0.54, 0.62, 0.72로 나타났고, Ca/S몰비 2.8일 때 0.67, 0.84, 0.86, 0.90을 보였고, Ca/S몰비 4.8일 때 0.80, 0.91, 0.97, 0.99를 보였다. 압력의 증가와 더불어 Ca/S몰비의 증가에 따라 탈황율이 증가한 것을 나타낸 것이다.

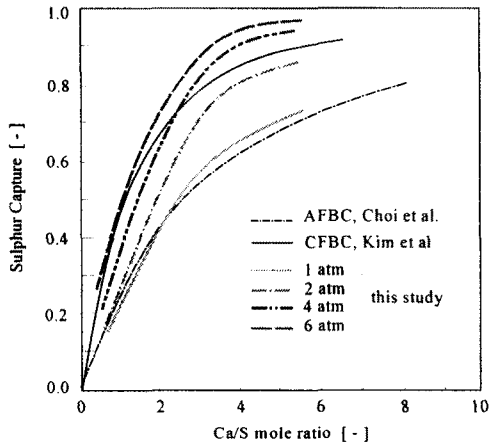


Fig. 8 Comparison of sulphur capture on the domestic anthracite with Choi et.al [16], Kim et. al[17] and this study

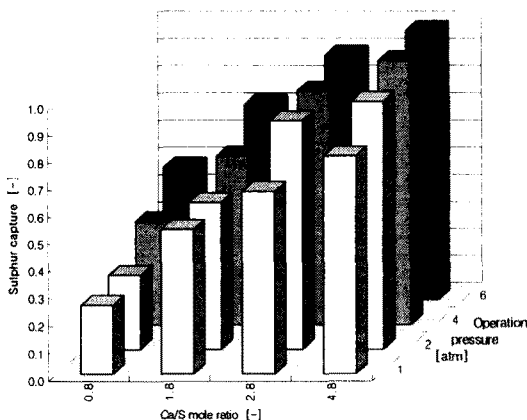


Fig. 9 The maximum sulphur capture with respect to Ca/S mole ratio and operation pressure. 5)

일반적으로 유동층 연소에서 사압조건으로 운전할 경우 최대탈황율을 나타낸 온도는 850℃ 전

후라고 알려져 있다. 그러나 가압조건에서 최대 탈황율을 보인 온도는 확실히 밝혀지지 않고 있다. 가압조건에서 탈황율은 온도가 상승함에 따라 계속적으로 증가하는 것으로 많은 연구자들이 밝히고 있다[12]. 이렇게 운전압력의 증가에 따라 탈황율이 증가하는 것은 높은 산소의 분압으로 인하여 SO₂의 배출이 감소하기 때문인 것으로 알려져 있다[18].

5. 결론

가압유동층 연소로에서 운전온도, 과잉공기, 운전압력, 탈황제의 Ca/S몰비를 변화하여 국내무연탄의 연소효율 및 탈황특성을 고찰한 결과 본 연구의 실험조건에서 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 연소효율은 유동층내의 온도와 압력의 증가에 따라 80.1%에서 최대 99.1%까지 증가하였으며, 과잉공기량의 증가도 연소효율을 증가시켰으나 온도와 압력의 영향이 과잉공기 양의 증가보다 연소효율에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.
- 2) 탈황율은 상압에서 층(bed)온도의 증가에 따라 감소하였다. 운전압력이 증가함에 따라 탈황율의 감소폭이 둔화되었다. 이것은 압력이 증가하면 층온도가 상승할수록 탈황율이 증가하는 것을 의미한다.
- 3) 과잉공기가 증가함에 따라 탈황율은 증가하는 경향을 나타냈다. 각각의 운전압력에서 과잉공기의 증가에 따라 약 10%의 증가폭을 보였다. Ca/S 몰비가 증가하면 증가폭은 감소하였다.
- 4) Ca/S 몰비의 증가에 따라 SO₂의 배출농도는 감소함을 보였다. 운전압력 4atm일 때 Ca/S 몰비는 4이상 주입하여야 하고, 6atm일 때 Ca/S 몰비가 2.5이상 주입하여야 150ppm이하를 보여 배출 규제치를 만족하는 것으로 나타났다.
- 5) 운전압력이 상승함에 따라 탈황율은 증가하는 경향을 나타냈다. 탈황율은 조업온도가 상승함에 따라, 감소하였으며, 압력이 증가할수록 감소폭이 줄었다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 지원하는 청정에너지 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 이영우, 손재익, 1995, "복합발전용 가압유동층 연소기술," 화학공업과 기술, 제13권 제1호, p.53.
2. Moritomi, H., 1994, "Pressurized Fluidized Bed Combustion," *APEC CCT training Course*, Sydney.
3. U.S. DOE, 1995, "Clean Coal Technology Demonstration Program," DOE/FE-0330P
4. 진경태 등, 1997, "Bench scale 가압유동층 석탄연소 기술개발," 연구보고서 KIER-973402, 통상산업부, pp. 1-9.
5. 선도원, 배달희, 한근희, 손재익, 강용, 위영호, 이정수, 지평삼, 1996, "국내산 무연탄의 순환유동층 연소특성 연구," *HWAHAK KONGHAK*, 34(3), pp.321-326.
6. 선도원 등, 1997, "열병합발전을 위한 순환유동층 석탄연소기술 개발," 연구보고서 KIER-973403, 통상산업부, pp. 2-8
7. G. T. Jin, K. H. Han, D. W. Shun, C. K. Yi, D. H. Bae, S. H., Cho and J. H. Park, 2000, "Development of bench scale pressurized fluidized bed combustion", KIER-A03708, p.1-28.
8. Han Keun-Hee, Oh Dong-Jin, Ryu Jung-In and Jin Gyoung-Tae 2000, *Transactions of the Korean society of mechanical engineers B*, 24(5), p. 677.
9. Podolski, W. F. and Miller, S.A., 1983, "Pressurized Fluidized Bed Combustion Technology", Noyes Data Co., New Jersey.
10. P. H. Wallman and R. C. J. Carlsson, 1991 : *Proc. 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, p.1571.
11. Kunii, D., Levenspiel, O., 1991, *Fluidization Engineering*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, pp. 68~77.
12. Sarofim, A., Goel, S. K. and Morihara, A. 1994 : *International Clean Coal Technology Symp. on PFBC*, Kitakyusyu, Japan, July, p. 12.
13. Snow, M.J.H., Longwell, J.P., & Sarifim, A. F., 1988, "Direct sulfation of calcium carbonate", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol., 27, pp. 268-273, 1988.
14. Lyngfelt, A. and Leckner, B., 1989, "The Effect of Reductive Decomposition of CaSO₄ on Sulphur," *Proceeding of the 10th International conference on fluidized bed combustion*, p. 675.
15. Verwey, N., Renz, U. and Reinartz, A., 1991 : *Proc. 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, p. 1401.
16. Jeong-hoo Chio, Jae-ek Son, 1990, "Sulfur retention of a fluidized bed burning a low calorific value anthracite coal," *Energy R&D*, Vol. 12(4), p. 81.
17. 김재성 외, 2000, "국내탄용 순환유동층 보일러의 운전특성 연구", 한국전력공사전력연구원 연구보고서, '00전력연-단256, pp.172-180.
18. Adanez, J., Labiano, F. G., et al, 1994, "Methods for characterization of sorbents used in fluidized bed boilers," *Fuel*, 73(3), p.355.