

3C5) Drop Tube Furnace를 이용한 순산소연소 조건의 로내탈황에서 석회석의 특성에 관한 연구

Effect of Limestone Characteristics on In-Furnace Desulphurization under O₂/CO₂ Combustion Atmosphere Using Drop-Tube Furnace

이형근 · 안영모 · 박현희 · 조항대 · 최원길 · 송영훈¹⁾ · 길상인¹⁾

한국에너지기술연구원, ¹⁾한국기계연구원

1. 서 론

CO₂ 회수기술 중의 하나인 순산소연소(Oxy-Fuel Combustion)는 산화용 공기대신 순도 95% 이상의 고농도 산소를 주입하여 연료를 연소시키는 기술이다. 따라서 순산소연소를 통해서 발생하는 배가스의 대부분은 CO₂와 수증기로 구성되어 있으며, 발생된 배가스의 약 70~80%를 다시 연소실로 재순환시킴으로서 배가스의 CO₂ 농도를 90% 이상으로 농축시킬 수 있다. 하지만 배가스의 재순환으로 인해 비순환시보다 약 6배 이상의 높은 황산화물 농도가 발생하게 되며 이러한 고농도의 SO₂로 인해 연소가스 유입로와 CO₂ 수송 시스템에서의 부식 가능성이 높으므로 순산소연소에서 배가스의 탈황이 요구된다(Buhre, 2005). 따라서 본 연구에서는 순산소연소 로내탈황조건을 모사한 Drop Tube Furnace(DTF) 반응기를 이용하여 다양한 석회석의 특성이 순산소 연소조건에서 탈황효율에 미치는 효과를 측정하고자 하였다. 이를 위해 네종류의 국내산 석회석을 수집하여 석회석의 특성(조성, 결정형태)과 유입 SO₂ 농도, 반응 온도, 양론비(Ca/S ratio), 수분농도 등의 실험변수에 따른 SO₂ 제거효율에 대해 알아보았다.

2. 연구 방법

순산소연소 조건에서 건식탈황반응 특성 실험을 위한 실험 장치를 제작/설치하였다. 시스템의 주요 부분은 고온 건식 탈황반응이 이루어지는 DTF와 가스 공급장치, 석회석 공급장치, 반응물 포집 및 가스분석장치, 데이터 처리 장치로 구성되어 있다. DTF의 가열부는 SiC 발열체로 구성되었으며, 3단으로 나누어져 있다. 각각의 크기는 가로 500mm, 세로 500mm, 그리고 높이 1,200mm로 제작하였고, 내부반응기 튜브는 내열성을 지닌 고순도 Alumina로 만들어 졌으며, 내경과 길이는 각각 50mm, 1,200mm이고 두께는 5mm이다. 석회석 분말 공급장치(화인테크닉스, Model: ROVO Feeder)를 이용하여 분말 상태의 석회석을 반응기 내부로 공급하였으며, 공급장치에서 토출된 석회석 분말은 운반가스(Carrier gas)를 이용하여 DTF 상부의 중심부분을 통하여 내부로 공급된다. 운반가스는 반응가스의 주요 성분인 CO₂ 가스를 이용하였다.

CO₂, O₂, SO₂ 가스를 MFC (Mass Flow Controller, Model: 5850E)를 이용하여 실험 조건에 맞는 가스 농도를 설정하여 반응기 내부로 공급하였고, 각 기체는 Gas Mixing Zone에서 혼합된 후 가스 예열기를 거쳐 반응기 튜브의 상부로 공급된다. 고체 금속필터를 이용하여 반응에 의해 생성된 입상물질들은 제거하였으며, 반응가스는 Sample conditioner(우리환경기술, Model: We-GSC 4P)에서 반응기체의 수분과 분진이 제거된 후 분석 장치로 보내어 졌으며, 각 가스의 농도는 가스 분석기(Siemens, Model: Ultramat 23)를 이용하여 실시간으로 연속적으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

표 1에 본 연구에 사용된 석회석의 순도 및 화학성분을 나타내었다. 본 연구에서 사용된 석회석은 5종으로 충남, 충북, 강원지역 광산에서 생산된 것으로서 석회석 시료의 이름은 생산회사명으로 구분하였다. 광성, 청림 B, 우룡 등 3종은 순도 95% 이상의 고품위 석회석이며 청림 A와 태영은 순도 86~88% 정도의 중품위 석회석이다.

Table 1. Chemical composition of limestones used this experiments.

시료	성분	품위(%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	MgO(%)	Ig-loss(%)
광성		99.5	0.09	0.12	0.04	55.70	0.26	42.50
태영		86.3	0.20	0.14	0.33	48.34	6.69	44.23
우룡		97.9	0.59	0.30	0.076	54.82	0.83	43.35
청림A		87.5	0.20	0.14	0.33	48.34	6.69	44.23
청림B		98.2	0.28	0.17	0.057	55.00	0.12	43.56

그림 1은 Ca/S비와 SO₂ 농도가 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 나타낸 것으로서 실험조건은 반응온도 1100℃, 유입기체 유량은 10L/min, O₂와 CO₂ 농도는 각각 20%, 80%이고 SO₂ 농도는 1,800~3,800ppm 이었다. 광성화학 석회석을 이용하여 Ca/S비를 1에서 4까지 변화시키면서 실험을 수행하였다. 그림에서와 같이 동일한 SO₂ 농도에서 Ca/S비가 증가 할수록 SO₂ 제거효율이 증가하였고, SO₂ 농도가 높을 경우에 SO₂ 제거효율이 증가하였다. 그림 2는 광성화학 석회석을 사용한 경우에 유입가스 내 수분이 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 나타 낸 것으로 반응온도는 1,200℃, 유입기체 유량 10L/min, O₂와 CO₂ 농도는 각각 20%, 80%, SO₂ 농도는 1,800~3,800ppm이었다. 유입가스 내 수분이 10% 존재 할 경우에 SO₂ 농도에 따라 SO₂ 제거효율은 약 4~6% 증가하는 것으로 나타났다. 이는 SO₂는 용해도가 큰 기체이므로 유입가스 내 수분이 존재하면 일차적으로 수분에 흡수된 후, 흡수제와 반응을 하므로 SO₂ 제거효율이 증가하게 된다(이형근 등, 2006).

그림 3에 석회석의 종류에 따른 SO₂ 제거효율을 나타낸 것으로 태영, 우룡, 청림 A와 청림 B 석회석을 흡수제로 사용하였다. 반응온도 1,000℃, 유입기체 유량은 10L/min이었으며, O₂와 CO₂ 농도는 각각 20%, 80%이고 SO₂ 농도는 3,000ppm이었다. 그림에서와 같이 SO₂ 제거효율은 품위가 가장 높은 청림 B 석회석이 가장 높게 나타났고, 품위가 낮은 태영 석회석이 가장 낮게 나타났다. 이러한 결과로 SO₂ 제거효율에 석회석의 품위가 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있었다.

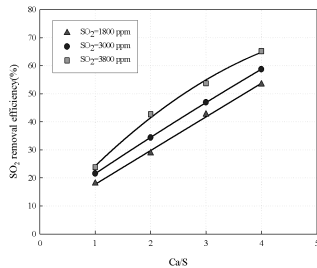


Fig. 1. Effect of Ca/S and SO₂ concentration on SO₂ removal efficiency.

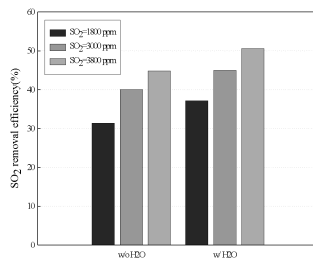


Fig. 2. Effect of water on SO₂ removal efficiency.

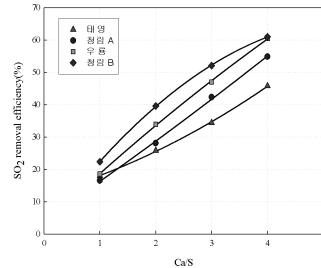


Fig. 3. Effect of Ca/S and absorbent species on SO₂ removal efficiency.

참 고 문 헌

- Buhre, B.J.P. and L.K. Elliott (2005) Oxy-Fuel Combustion Technology for Coal-Fired Power Generation, Progress in Energy and Combustion Science, 31, 285.
- Lee H.-K. et al. (2006) Simultaneous removal of SO₂ and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine-dioxide solution. Journal of Hazardous Materials, B135, 412-417.