

## 석회석 분말을 이용한 노내 고온 건식 탈황 특성 연구

김상인\* · 이병화\* · 안기주\* · 황민영\* · 김승모\* · 전충환\*†

### Effect of Limestone Characteristics on In-Furnace Desulfurization under Hot Gas Combustion

Sang-in Kim\*, Byung-hwa Lee\*, Ke-ju An\*, Min-young Hwang\*, Seung-mo Kim\*, Chung-hwan Jeon\*†

#### ABSTRACT

The effect of limestone characteristics on in-furnace desulfurization was experimentally investigated at hot gas combustion condition in a drop tube furnace (DTF). Flue gas was measured by Gas analyzer in order to figure out SO<sub>2</sub> content. The experiments were performed under excess sulfur 3000ppm condition to examine the effect of operating variables such as reaction temperatures, Ca/S ratios on the SO<sub>2</sub> removal efficiencies. The results show that the SO<sub>2</sub> removal efficiency increased with reaction temperature and Ca/S ratio increase. When considering the economics, 1200°C and Ca/S ratio 2 condition is optimized to reduce SO<sub>2</sub> emission.

**Key Words** : Limestone, In-Furnace Desulfurization, Drop tube furnace

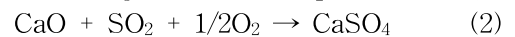
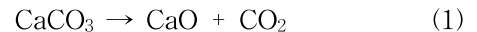
국제 사회의 산업 발달에 따라 세계 에너지 소비량은 매년 증가하고 있다. 이 중 아시아 지역의 에너지 소비 증가가 두드러지며 주요 원동력으로 전력 생산에 이용되는 에너지원으로는 석탄이 사용비율 56.8%로 천연가스, 오일 등에 비해 여전히 지배적인 에너지 소비 연료가 될 것으로 추정되고 있다.

전 세계적인 발전용 석탄의 채굴 가능 보유량은 2007년 말 기준으로 8,260억톤으로 보고되고 있으나, 이 중 역청탄과 무연탄이 약 50%, 나머지 50%는 아역청탄이 32%, 갈탄이 18%를 각각 차지하고, 역청탄과 무연탄의 사용 가능 기간이 2007년 기준으로 단지 85년에 불과함을 고려하였을 때, 머지않아 아역청탄의 사용량이 지속적으로 증가될 것으로 판단된다. 실제로 발전사간에 연료비용 저감을 위해 저비용으로 구매 가능한 아역청탄의 사용비율이 증가되고 있는 추세이고, 이러한 저등급 석탄의 특징 중 하나로 역청탄에 비해 평균 황 함량이 상대적으로 높아 기존에 설치되어 있는 습식 탈황설비의 용량만으로는 나날이 강화되는 환경 규제치를 준수하기 어려운 실정이다. 따라서 기존 습식탈황설비 외에 추가의 건식탈황을 통해 황산화물 규제치를 준수하면서,

안정적으로 발전소 운영을 하기 위하여 고온 건식 탈황반응 특성에 대한 연구가 필요한 시점이다.

본 연구에서는 DTF 장비를 이용하여 노내 건식 탈황을 위한 석회석 분말의 동적 특성을 연구하였다.

석회석 흡착제 입자는 입자 내의 CO<sub>2</sub> 와 주위 기체에서의 CO<sub>2</sub> 분압의 평형 반응 원리에 따라 CO<sub>2</sub>를 배출하고 CaO 입자로 분해되는 하소(Calcination) 반응을 하게 된다. 공기 연소에서 석회석 흡착제 입자는 간접 황화 과정(Indirect sulfation)을 거쳐 탈황 반응을 하게 되는데, 이 반응은 다음의 두 과정을 거치게 된다.



공기 온도 변화 및 Ca/S 비에 따른 석회석의 탈황 특성 연구 결과를 토대로, 향후 화력 발전소에서 고온 건식 탈황을 적용 시 최적 반응 조건 도출을 위한 기본 데이터를 제공하고자 본 연구를 수행하였다.<sup>[1]</sup>

DTF 연소로는 균일한 온도를 유지하며 다양한 온도 영역에서 실험을 할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. Fig. 1은 본 실험에서 사용된 DTF 실험 장치의 개략도를 보여준다. 전체적인 구성은 크게 주입부와 반응부, 그리고 포집부의

\* 부산대학교 기계공학부

† 전충환, chjeon@pusan.ac.kr

TEL : (051)510-3051 FAX : (051)582-9818

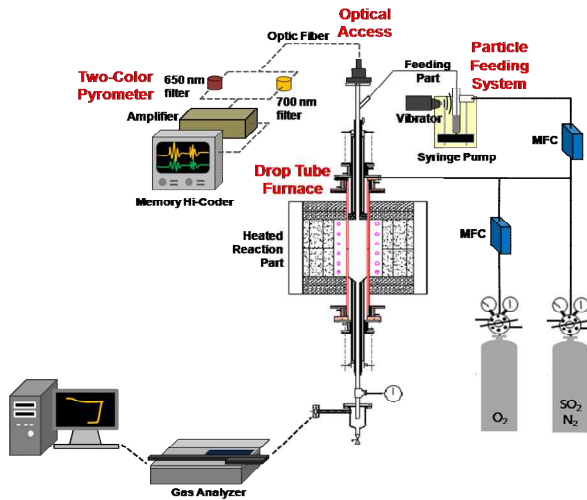


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

세부분으로 나눌 수 있다.

주입부는 연료와 반응 가스를 투입하는 부분으로 이루어져 있으며, 반응 가스는 수송 가스와 주 반응 가스로 나뉜다. 반응로에 직접 주입되는 주 반응 가스의 유량은 MFC 컨트롤러 및 장비에 장착된 불 유량계를 통해 제어된다. 수송 가스는 연료공급을 위해 실린더 내로 흐른다. 연료공급 시스템은 진동기와 실린더, 시린지 펌프(Syringe pump)로 이루어져있다. 진동기를 통해 진동하고 있는 입자를 수송가스가 안쪽 튜브를 통하여 반응로 안으로 이동시킨다.

또한, 시린지 펌프를 이용하여 실린더를 일정한 속도로 상승시킴으로써 실린더 내의 시료와 튜브의 간격을 유지시켜 안정적인 공급률로 시료를 공급한다.

반응부는 연료와 반응 가스가 만나 화학반응이 일어나는 곳이다. SiC heater를 사용하여 일정한 온도를 유지하게 되며, 최대 1600°C까지 온도 상승이 가능하다.

포집부는 연소 후의 시료를 포집하는 부분으로 냉각수가 흐르면서 입자가 더 이상의 추가적인 반응을 일으키지 않도록 차단한다. 또한 배기 가스는 Gas Analyzer를 통해 분석이 이루어진다.

본 연구에서는 Stoichiometric ratio 1.16의 조건에서 농도 3000ppm의 SOx와 질소의 혼합가스를 직접 공급하여 노내 과잉 SOx 분위기를 조성하였으며 탈황제 석회석 분말을 주입하여 배기 가스에서 변화하는 SOx의 배출량을 측정하였다. 노내 온도 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C 및 다양한 Ca/S 비 조건하에서 실험이 진행되었으며, 실험을 통해 온도 조건 및 Ca/S 비의 변화에 따른 최적화된 탈황 조건을 제시하였다. 전체

Table 1 Experimental conditions in DTF

Temperature (°C)	600, 800, 1000, 1200, 1400	
Residence time	1.5 sec	
Sample size (µm)	90-75	
Ca/S ratio & CaCO <sub>3</sub> feeding rate	Ca/S ratio	CaCO <sub>3</sub> (g/min)
	0.5	0.0282
	1	0.0564
	1.5	0.0846
	2	0.1128
	3	0.1693
4	0.2257	
5	0.2821	

적인 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

SOx 배출 저감에 대한 석회석 분말의 특성 분석 결과로, 온도별 탈황 효율은 600°C에서 1200°C까지는 온도 증가에 따라 탈황 효율이 증가하나 1200°C에서 1400°C구간에서는 오히려 탈황 효율이 감소되는데 이는 석회석의 소결반응(Sintering) 및 CaSO<sub>4</sub>의 재분해로 인한 것으로 판단된다.

또한 Ca/S 비 즉, SOx 농도에 대한 CaCO<sub>3</sub>의 몰 비가 증가할수록 전체적인 탈황 효율이 증가하는 결과를 확인하였고 이러한 전체적인 실험결과를 Fig 2에 나타내었다.

본 연구 결과에 따르면 Ca/S 비를 증가시킬수록 노내 건식 탈황 효율이 개선됨을 뜻하지만, 무작정 많은 양의 석회석 분말을 투입하는 것은 안정적인 발전소 운영을 위한 비용적인 측면에서 적합하지 않다. 따라서 경제성을 고려한 가장 이상적인 석회석 분말을 이용한 탈황 조건은 노내 온도 1200°C의 조건에서 탈황 효율이 두드러지기

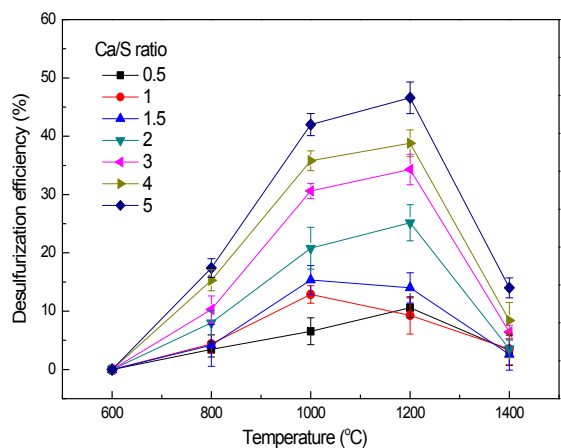


Fig. 2 Deculfurization efficiency of CaCO<sub>3</sub> in various conditions

시작하는 Ca/S 비 2의 경우가 여러모로 가장 효율적인 탈황 특성을 보여준다고 할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 한국남부발전(주)의 지원으로 수행되었으며 이에 관계자분들께 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] S.W. Park, "A study on high temperature desulfurization using limestone particles", Pusan National Univ.