

벤치규모 가압유동층연소로에서 석회석에 의한 국내무연탄의 탈황특성

한근희[†] · 류정인^{*} · 진경태^{**}
(2001년 2월 9일 접수, 2001년 8월 14일 심사완료)

Desulfurization Characteristics of Domestic Anthracite by Limestone at Bench Scale Pressurized Fluidized Bed Combustor

Keun-Hee Han, Jung-In Ryu and Gyoung-Tae Jin

Key Words : Pressurized Fluidized Bed Combustion(가압유동층연소), Desulphurization(탈황),
Domestic Anthracite(국내 무연탄), Flue Gas Emissions(배가스 배출)

Abstract

The desulfurization characteristics of anthracite in a bench scale pressurized fluidized bed combustor are investigated. The coal used in the experiment is domestic anthracite from Kangwon Taeback area. The desulfurization experiment is performed with limestone from Chungbuk Danyang. The pressure of the combustor is maintained at 6 atm, and the combustion temperatures are 850, 900, and 950°C. The superficial gas velocities are 0.9, 1.1, and 1.3 m/s. The excess air ratio is varied from 5 to 35%. The Ca/S mole ratios are 0.5, 1.5, 2.5 and 4.5 mole. All experiments are executed at 2m bed height. Consequently, SO₂ concentration in the flue gas is increased with increasing bed temperature and superficial gas velocity. However SO₂ concentration is decreased with increasing excess air ratio and Ca/S mole ratio.

기호설명	
A_t	: 유동층 단면적, m ²
d_p	: 고체의 평균입도, μm
g	: 중력가속도, m/s ²
k_s	: 비례상수, -
L_b	: 층 높이, m
R	: 탈황률, -
T	: 유동층 온도, K
t_g	: 가스체류시간, sec
U_0	: 유동화속도, m/s
u_{mf}	: 최소유동화속도, m/s
W	: 층에 채워진 고체의 무게, kg
Y	: Ca/S 몰비, -

Δp	: 층에서 압력강하, Pa
ε_{mf}	: 최소유동화속도상에서 공극률, -
μ	: 기체의 점도, kg/m·s
ρ_g	: 기체의 밀도, kg/m ³
ρ_s	: 고체의 밀도, kg/m ³
ϕ_s	: 고체의 구형도, -

1. 서 론

경제성장에 따라 생활수준이 향상되면서, 편리한 생활을 영위하기 위하여 에너지의 사용량이 증대되기 시작하였다. 그 동안 급속한 경제성장을 위하여 중화학공업, 철강, 시멘트와 같은 에너지 다소비 업종을 중심으로 산업이 발전하였다. 우리나라의 에너지 소비량은 지속적인 증가추세에 있으며, 그 중에서도 사용이 간편한 전기의 사용은 2000년을 기준으로 향후 10년간 50%의 증가율을 예상하고 있어, 안정적 공급을 위한 진

[†] 책임저자, 회원, 한국에너지기술연구원, 에너지환경연구부
E-mail : heehan@kier.re.kr

TEL : (042)860-3671 FAX : (042)860-3134

^{*} 충남대학교 기계공학부

^{**} 한국에너지기술연구원, 에너지환경연구부

설 발전소가 필요한 실정이다. 세계적으로 기후 변화협약 후속조치로 이산화탄소의 자발적인 감축을 위한 협의가 진행중이며 우리나라도 공해물질 배출규제치를 강화하였고, 선진국수준의 환경을 유지하려는 의지를 갖고 있어 국내외적으로 환경친화적인 기술이 필요하게 되었다. 석탄은 편재성이 적고, 매장량이 많아, 에너지의 안정적 공급이 가능하고, 발열량에 비하여 가격이 저렴하지만, 공해물질의 배출이 큰 단점이다. 그러므로 선진국에서는 환경친화적이고, 효율적인 그리고 경제적인 청정석탄활용기술을 개발하여 보급하고 있다. 청정석탄활용기술로는 석탄가스화복합발전(IGCC), 석탄가스화연료전지복합발전(IGFC), 가압 유동층복합발전(Pressurized Fluidized Bed Combustion-Combined Cycle) 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 연소가스로 가스터빈을 구동하여 복합 발전을 한다. 이러한 가압유동층은 기존의 유동층연소기와 사이클론등 고온고압의 반응기를 압력용기안에 설치함으로써 장치의 소형화 및 운전의 단순성을 이룰 수 있다. 기존의 유동층연소와 같이 연소온도가 낮아 질소산화물의 배출이 적고 연소시 노내에서 동시탈황이 가능하여 공해배출량이 낮아 환경친화적이다. 또 연소기내의 압력을 높여 연소함으로써 반응속도가 증가하고, 가압한 만큼 압력용기내의 산소분압도가 높기 때문에 적은 용적내에서 많은 양의 연료를 연소할 수 있어 경제적으로 우수한 청정석탄이용기술이다.^(1,2)

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 동일축으로 연결되어 있는 가스터빈을 구동한다. 공기압축기의 효율을 증대하기 위하여 압축후에 inter cooler를 설치하여 냉각시키며, 이를 운전압력까지 압축한다. 가스터빈을 구동하고 유출된

가스는 필요에 따라 NOx를 제거하는 공정을 거친후 배열을 회수한다. 현재 개발 가동중인 가압 유동층의 발전효율은 조건에 따라 다르지만 38-42%를 얻고 있으며, 차세대 및 진보된 가압 유동층복합발전기술의 개발이 완료되면 50-56%가 가능하리라고 전망하고 있다.⁽²⁾ 가압유동층은 상압유동층에 압력을 가하는 것이다. 유동층에 압력을 가하면 공기의 밀도가 증가하여 최소유동화속도는 감소하고, 공기부피가 압력비만큼 감소함으로써 연소영역의 부피를 줄일수 있다. 낮은 유동화속도는 비말동반되는 석탄입자의 양이 감소하여 입자의 층내 체류시간이 길어져 연소효율을 증대시킬 수 있다.⁽³⁾ 이 밖에도 전체 시스템의 압력이 높기 때문에 층물질이 유동하는 층높이를 높여 용량증대를 높일 수 있다.

2.1.1 유동화 영역

입자가 충전된 용기에 하부로 유체를 유입시키면 들뜨면서 움직이기 시작하며, 유속이 증가함에 따라 입자층 내의 압력강하는 증가한다. 유속이 증가함에 따라 어느 속도 이상에서는 압력강하는 일정하게 유지되는데, 이때의 유체속도를 최소 유동화 속도라고 하고 유동층 영역의 상관관계를 그림으로 표현하면 Fig. 2와 같다.

이 속도 이상에서 운전하는 유체-고체 접촉공정을 유동층이라고 한다. 운전은 최소 유동화 속도에서부터 입자의 종말속도 사이에서 수행할 수 있으며, 유속이 증가함에 따라 입자의 비말동반량이 증가한다. 유동층에서 최소 유동화 속도는 위로 상승하려는 기체의 항력(Drag force)과 입자의 무게가 평형상태라는 사실에서 계산할 수 있다. 최소 유동화속도에서의 항력은 고정층에서 사용되는 Ergun방정식을 이용하여 표현할 수 있으므로, 식 (1)에 의해서 계산할 수 있다.

$$\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (1)$$

여기에서 ϵ_{mf} , ϕ_s 는 각 입자의 물성에 따라 결정된다.

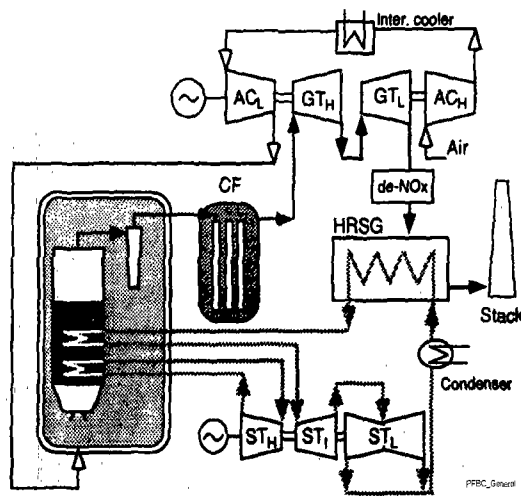


Fig. 1 Concept diagram of PFBC-CC

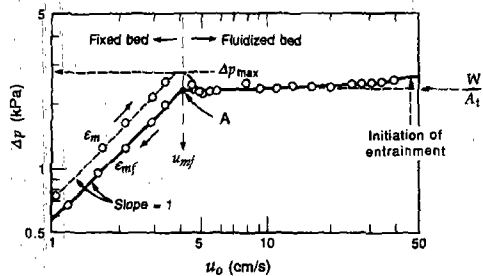


Fig. 2 Pressure drop with superficial gas velocity in fluidized bed

위 식에서 압력의 증가는 기체의 밀도증가를 가져와 최소 유동화 속도가 약간 감소하며, 구형에 가까울수록 최소 유동화속도는 증가한다.⁽⁴⁾

2.1.2 유동층 연소

고온의 불활성물질로 이루어진 공기 유동층에 연료를 주입하여 연소시키는 방식이며 연소반응이 매우 빠르고 층내 탄소농도가 1%정도로 매우 낮게 유지하는 특성을 갖는다. 적절한 밀도와 입도를 갖는 고체가 층물질로 사용된다.⁽⁵⁾ 연료와 층물질은 공기분배기로부터 분배되어 유입된 공기에 의하여 층(bed)전역으로 빠르게 혼합되고 분산되며, 연소하는 입자는 연소열을 층물질과 기체흐름에 전달하고 이 열은 전열면에 전달된다. 층물질이 연소열을 전열면에 전달하기 때문에 다른 연소로보다 낮은 연소온도를 유지한다.

층내의 연료농도가 낮아 저급의 연료나 폐기물을 연소하는데 용이하고, 낮은 연소온도로 인하여 회분의 slag나 clinker의 생성을 억제할 수 있다. 또 노내에서 석회석을 이용한 직접탈황과 낮은 연소온도로 질소산화물의 발생을 억제하여 공해방지효과에 큰 잇점이 있다.⁽⁶⁾

가압유동층에서는 전체시스템에 약 10-15기압의 압력을 가하기 때문에 층물질이 유동하는 유동층 높이를 증가시킬 수 있어 연료의 체류시간이 높고, 기포의 크기가 작아져서 비말동반되는 입자의 양이 감소하므로 높은 연소효율을 얻는다. 압력이 증가하면 산소의 분압이 커지고 반응속도는 증가하고, 체류시간은 길어지기 때문에 미연탄소 분 생성의 감소와 흡착제에 의한 탈황률이 증가한다.^(1,7)

2.2 탈황특성

유동층 연소에서 탈황은 석탄연소에 의해 발생된 SO₂ 가스를 적절한 고체반응물(흡수제)과 반응시켜 고형생성물(CaSO₄)로 전환시킴으로써 발생된 SO₂를 회수(제거)하는 것을 말한다. 이때 고형 반응물로는 석탄회에 자체적으로 포함된 알칼리 화합물(CaO, Na₂O) 등이 사용되기도 하지만 이들의 함량이 낮을 경우에는 별도의 알칼리 화합물이 흡수제로 사용된다.

2.2.1 흡수제의 반응

유동층 연소시 흡수제는 석탄의 연소로 인하여 발생된 CO₂, SO₂ 등과 공급된 O₂와 접촉하여 여러 가지 물리적, 화학적변화를 일으키게 된다. 흡수제는 3단계로 반응하는데 1단계는 흡수제의 입자내에 CaCO₃의 결정과 기타 불순물이 함께 존재하는 상태이고, 2단계는 온도의 증가와 소성의 진행으로 불순물들의 상호작용이 가능한 상태에서 CO₂의 발생으로 공극이 발생하고 온도와 시간이 지남에 따라 공극의 크기는 증가한다. 3단계는 생성된 공극을 통해 SO₂와 반응하여 CaSO₄를 생성하는 황화반응이 진행되고 이때부터 공극은 감소하게 되어 sintering 효과가 발생한다. 가압조건에서 석회석은 소성반응 없이 황화반응이 진행되고, 백운석은 MgCO₃부분에서 소성반응이 일어나 황화반응으로 진행되어 석회석이 백운석에 비하여 탈황효율이 떨어진다.⁽⁸⁾

2.2.2 Ca/S 물비

Ca/S물비는 탈황능력의 비교인자로서 공급된 연료내 황의 물수에 대한 주입된 흡수제내 칼슘 물수의 비로서 탈황의 견지에서 매개변수중 가장 중요하며 흡수제의 공급량을 결정한다. 일반적으로 Ca/S물비가 3~4로 증가됨에 따라 탈황능력이 급격히 증가하며 이때 탈황수준은 거의 100%까지 접근하게 된다. 순수한 흡수제의 경우 Ca/S물비=1이고 황성분에 대한 흡수제의 질량비가 석회석의 경우 대략 3.12, 백운석의 경우 5.75에 해당되며 동일한 Ca/S물비에 대하여 석회석보다 백운석은 무게로 2배 가까이 더 소요된다. 특히 고유황성분의 연료나 SO₂발생농도 규제가 심해질 경우 Ca/S물비가 높아야 하므로 이 경우 연소로에서 사용되는 원료 전체량에 대해 흡수제가 차지하는 비중은 상당히 높아진다.

Ca/S물비가 탈황률에 미치는 영향은 Ca/S물비에 비례하며 이를 수식으로 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{dR}{dY} = k_s(1-R) \quad (2)$$

윗 식을 적분하면

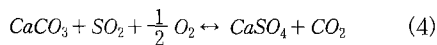
$$R = 1 - \exp(-k_s Y) \quad (3)$$

이 되며 여기서 비례상수 k_s 는 유동층높이, 유동화속도, 유동층온도, 흡수제 입자크기, 흡수제의 종류등 조입변수의 함수로서 결정된다. 윗 식에 따르면 높은 Ca/S물비에서 탈황수준은 다른 조입인자에 의해 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알 수 있으며 따라서 요구되는 탈황기준치를 만족하는 최소의 Ca/S물비를 적용함으로써 흡수제 이용율을 높일 수 있다.⁽⁹⁾

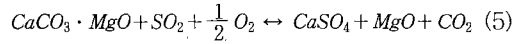
2.2.3 조업 압력

상압 유동층과 가압유동층에서 탈황메카니즘의 가장 큰 차이점은 석회석이나 백운석과 같은 흡수제의 소성과정이다. 일반적인 가압유동층 운전압력은 1~2MPa이다. 이러한 압력조건에서 석회석은 소성반응단계를 거치지 않고 직접 탈황반응이 진행된다. 반면 백운석은 MgCO₃만이 소성반응을 하게 된다. 따라서 가압상태에서의 탈황반응을 아래와 같이 나타낼 수 있다.

석회석의 경우



백운석의 경우



가압상태에서 MgCO₃부분에서 CO₂가 배출됨으로 공극이 생성되고, 이 공극을 통해 SO₂가 유입되어 CaCO₃와 반응하여 CaSO₄를 생성하는 반응을 하게 된다.

2.2.4 유동층 온도

가압상태에서는 상압조건보다 CO₂의 분압이 높기 때문에 CaCO₃의 소성반응이 활발하지 않아 황화반응이 CaCO₃형태에서 진행된다.⁽¹⁰⁾ CO₂의 분압과 유동층 반응기의 온도에서 CaO 및 CaCO₃의 상평형을 보면 가압상태에서는 CaCO₃가 CaO보다 안정함을 보인다. 가압조건에서 탈황률은 층온도가 750℃에서 950℃로 증가함에 따라 점차적으로 감소하지만, 상압에서는 820~850℃정도에서 최대탈황률을 보인다.⁽¹¹⁾ 가압유동층에서 SO₂를 제거하기 위한 최적온도는 상압유동층과는 다르며, 뚜렷한 최적온도가 없다는 것이다. 높은 온도의 황화반응에서 흡수제의 입자표면에 블록화되는 작은 pore가 발생하여 하소된 석회석안으로 SO₂/SO₃가 유입되는 것을 방해하고, 높은 온도에서는 연소되는 휘발분이 증가하기 때문에 농후층에서 산소감소로 인하여 황화반응을 방해한다.⁽¹²⁾

2.2.5 유동층높이와 유동화속도

유동층높이 및 유동화속도는 흡수제 및 기체반응물의 유동층내 체류시간을 좌우하는 인자로서 전체적인 탈황률에 영향을 준다.

반응 기체의 유동층내 체류시간은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$t_g = L_b / U_f \quad (6)$$

탈황반응의 비례상수 k_s 는 체류시간의 1/2에 비례하는 것으로 밝혀져 있다.⁽¹²⁾

결국 유동층 높이의 증가나 유동화속도의 감소는 탈황률의 증가를 가져옴을 알 수 있다. 이 밖에도 유동화속도가 감소되면 작은입자의 비산유출 손실이 감소되어 층내에 빠르게 완전반응할 수 있는 미세한 입자들이 증가하게 되고, 층내에 가스의 체류시간이 길어지므로 인하여 SO₂가 탈황제와 접촉하는 시간이 지연되어 탈황률을 높이는 결과를 보인다.

3. 실험장치와 방법

3.1 실험장치

Fig. 3에 벤치규모 가압유동층연소장치의 공정 개략도를 보였다. 연소장치는 연료 및 공기의 공급, 연소로, 배가스처리부분으로 구성되어 있다. 석탄과 석회석은 저장조에 저장되었다가 screw feeder에 의하여 연소로의 하부(공기분배기로부터 높이 0.15m)에 공급하도록 되어 있다. 유동화를 위한 공기는 공기압축기에서 생성된 압축공기가 압력조정기를 거쳐 MFM(mass flow meter)에서 공급유량을 정량하여 연소로에 공급된다. 장치를 예열할 수 있는 LPG 버너가 있다.

연소로는 높이가 총 5m로 층(bed)과 freeboard로 나뉜다. 층(bed)은 하부의 직경이 0.17m이고 높이 2m에서 0.25m로 확장되는 tapered bed이고, freeboard는 직경 0.25m로 높이 3m이다. 연소로의 구성은 내화재와 단열재로 되어 있고, 고압을 위하여 탄소강관의 압력용기로 둘러 싸여 있다. 또 압력과 온도를 측정하는 여러개의 압력측정구와 온도측정구 그리고 연소온도를 제어하기 위하여 전열판이 층(bed)부분과 freeboard 부분에 설

치되어 있다.

배가스처리부분은 비산입자를 포집하기 위한 사이클론과, 시스템의 압력을 조절하기 위한 압력조정밸브, 배가스의 압력을 강하하기 위한 소음기(silencer), 배가스중의 분진을 제거하기 위한 bagfilter로 구성되어 있다. 공해물질의 배출농도를 측정하기 위하여 연소가스의 압력이 대기압으로 강하된 소음기의 후단에 가스채취구가 있다. O₂와 CO₂(Ultramat23, SIEMENS), CO(48H, TE Instruments), SO₂ 와 NO_x (42C, TE Instruments), N₂O(46H, TE Instruments) 등을 분석할수 있는 배가스분석기가 설치되어 있다.

3.2 실험방법

공기압축기로부터 공기가 일정압력에 이르고 연소로의 일정한 층높이까지 층물질을 충전한 상태에서 연소로의 공기상자 앞에 설치된 버너에 LPG와 산화제로 적당량의 공기를 함께 공급하여 예열을 시작한다. 연소로의 맨 하부의 층온도가 상승하면 층물질인 모래를 주입한다. 모래가 공급되는 상태에서 연소로의 층(bed)온도가 석탄이 연소 가능한 온도까지 상승하면 석탄을 주입한다. 석탄의 연소열로 인하여 연소로내 층온도를

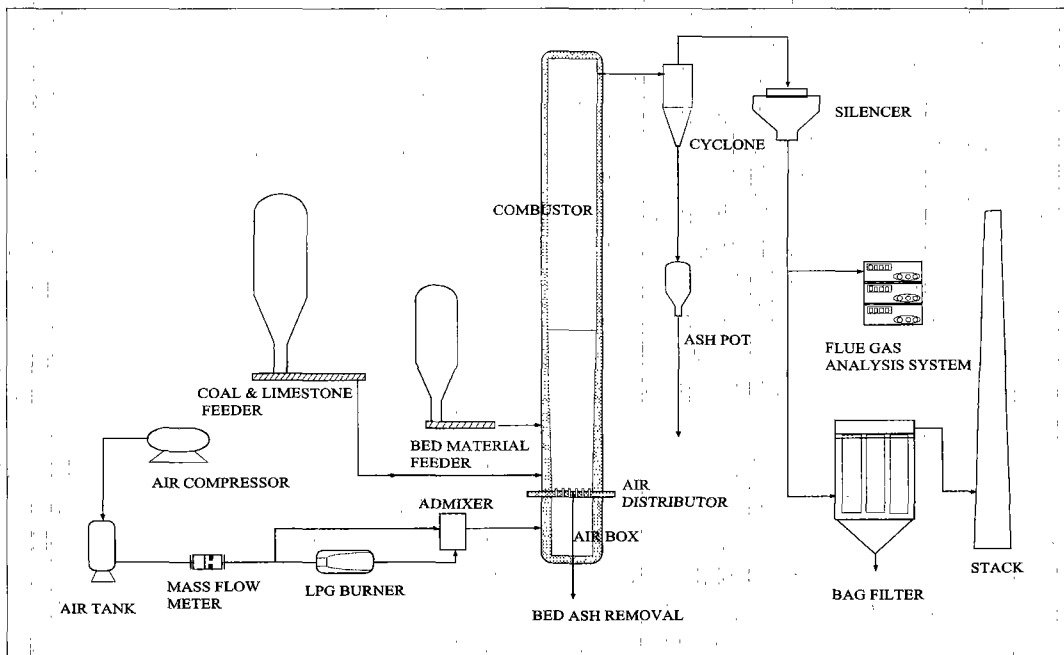


Fig. 3 Schematic diagram of bench scale pressurized fluidized bed combustion facility

유지할 수 있으면 버너로 공급된 LPG와 공기를 차단하고 유동화 공기를 공급한다. 실험조건에 따라 미리 정해진 공기량과 석탄을 공급하여 연소로의 온도를 상승시킨다. 연소장치에 압력을 가하여 운전조건에 이르면 정상운전을 위하여 층 온도, 압력, 석탄 및 공기의 공급량, 층(bed)의 높이등을 실험조건에 접근하여 실험을 수행한다.

연소로에 연료의 공급은 무연탄의 황함량과 석회석의 CaO함량으로 Ca/S몰비를 계산한 후 석탄과 석회석을 미리 혼합하여 공급하였다. 배가스중의 SO₂농도는 연소로의 압력이 대기압으로 하강된 소음기의 후단에서 채취하여 배가스분석기에서 분석하였다.

Table 1에 무연탄의 물성을 수록하였다. 무연탄은 강원도 태백지역의 것으로 한국전력(주)동해화력발전소의 순환유동층보일러에서 사용중인 것이다. 공업분석 결과를 보면 수분이 4.62%, 휘발분은 4.69%, 고정탄소가 54.81%이고, 회분이 35.87%로 고회분 무연탄임을 알 수 있다. 원소분석에서 황 0.46%, 탄소 51.76%를 보였고, 발열량 4650kcal/kg이었다. 석탄의 입도는 0-5mm가 분포된 것으로 1mm이하가 약 50%를 이뤄 분탄이 많이 함유되어 있다. 탈황실험을 위한 흡수제로 석회석을 사용하였는데 층복 단양산이다. CaO의 함량은 53.2%로 나타났다.

Table 2에 실험조건을 나타냈다. 시스템의 압력은 6atm, 층(bed)높이는 2m로 고정하였다. 최소유동화속도(U_{mf})는 식(1)에 의하여 계산하였다. 유동화속도(U_o)는 대개 최소유동화속도의 수배이상으로 결정한다. 본 실험에서는 0.9-1.3m/s로 운전하였다. 과잉공기율은 5-35%, 실험온도의 범위는 850℃에서 950℃로 변화하였다. 실험온도는 층물질이 유동하면서 연소하는 유동층의 온도를 일컫는데 본 연구에서는 유동층내 공기분배기로부터 높이 0.75m의 온도를 실험온도로 지정하고 실험을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

가압유동층연소에서 탈황에 영향을 미치는 인자는 여러 가지 운전조건이 있고, 석탄과 탈황제의 물성에 따른 인자가 있다. 본 연구에서는 운전조건의 인자로 층(bed)온도, 과잉공기율, 유동화속도에 대하여 고찰하고 탈황제의 Ca/S몰비에

Table 1 Properties of domestic anthracite

Proximate Analysis(%)	Moisture	4.62
	Voletile	4.69
	Ash	35.87
	Fixed Carbon	54.81
Elemental Analysis(%)	Carbon	51.76
	Hydrogen	1.62
	Nitrogen	0.52
	Sulphur	0.46
	Oxygen	7.66
Mean diameter, D _p (mm)		0.32
H.H.V.(kcal/kg)		4,650

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

Table 2 Experimental conditions

Experimental parameter	Conditions
Superficial gas velocity (m/s)	0.9 - 1.3
Bed temperature (°C)	850 - 950
Excess ratio (%)	5 - 35
Bed height (m)	2.0
Pressure (atm)	6
Ca/S mole ratio	0.5, 1.5, 2.5, 4.5

대한 탈황효율을 고찰하였다.

4.1 연소로내 온도분포

Fig. 4에 로내의 온도분포를 운전시간에 따라 나타냈다. 초기 LPG의 연소에 의하여 연소로의 온도가 급상승한 것을 볼 수 있고, 석탄을 주입한 이후에는 온도분포가 매우 고르게 유지되었음을 보여주고 있다. 공기분배기로부터 떨어진 거리 0.35, 0.75, 1.25, 1.85m는 유동층에 완전히 잠겨진 상태의 온도분포를 나타낸 것이고 2.55, 3.75, 4.95m는 층물질이 유동하지 않는 freeboard의 온도를 나타낸 것이다. 운전은 약 32시간동안 연속되었는데 매우 안정적으로 운전이 가능하였다. Air box의 온도가 주기적으로 오르내린 것은 로내의 회재를 배출할 때 고온의 회재로 인하여 공기가 가열된 것이다.

4.2 층(bed)온도의 영향

Fig. 5에 층(bed)온도의 변화에 대한 석탄의 SO₂ 배출특성을 보였다. 유동화속도 1.1m/s에서 Ca/S몰비 1.5일 때, 과잉공기 10%인 경우 층온도 850℃에서 220ppm을 보이다가 점차 증가하여 950℃에서 300ppm을 나타냈다. 과잉공기 20%일 때 850℃에서 140ppm을 보였고, 910℃부근에서 약간 감소하였다가 950℃에서는 150ppm으로 증가하였다. 과잉공기 30%에서는 농도가 120ppm 정도로 층온도가 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내지만 비슷하게 나타났다. Ca/S몰비 2.5인 경우, 과잉공기 10%에서 층온도가 850℃일 때 75ppm을 나타내고, 온도가 증가함에 따라 증가하여 950℃에서는 120ppm을 보였다. 또 과잉공기 20%일 때 45ppm에서 80ppm까지 증가하였고, 30%일 때 30ppm에서 55ppm까지 증가하는 것을 보였다. 결과적으로 900℃ 이상에서는 온도가 증가함에 따라 배출농도는 증가하는 것으로 나타났다. 층(bed)온도가 증가함에 따라 SO₂농도가 증가하는 것은 CaCO₃와 SO₂가 반응하여 생성되는 CaSO₄가 높은 온도에서 분해하면서 증가하는 것으로 볼 수 있다.⁽¹³⁾

Fig. 6에 층온도의 변화에 대하여 탈황률을 보였다. 유동화속도 1.1m/s, 과잉공기 30%의 조건에서 층온도를 변화하였을 때 탈황률을 나타낸 것이다. Ca/S 몰비 0.5일 때 850℃에서 약 40%의 탈황률을 보였지만 층온도가 증가하면서 감소하여 940℃부근에서는 약 35%를 나타냈다. 몰비 1.5인 경우 층온도 860℃에서 약 60%를 보였고, 온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 900℃에서는 약 70%를 나타냈고, 960℃에서는 다시 감소하여 67%를 보였다. 몰비 2.5일 때 860℃에서 약 85%를 보였고, 900℃에서는 90%까지 증가하였다가 960℃에서 다시 84%로 감소하는 경향을 나타냈다. Ca/S 몰비 4.5에서는 낮은 배출특성을 보여 모든조건에서 100%에 가까운 탈황률을 보였다. 층온도가 증가하면 탈황률이 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 몰비 1.5와 2.5에서는 900℃까지는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 유동층의 온도가 증가하게 되면 SO₂와 반응하여 생성되는 CaSO₄가 분해하는 능력이 증가하므로 높은 온도에서 탈황률이 감소하는 것이다.⁽¹⁹⁾

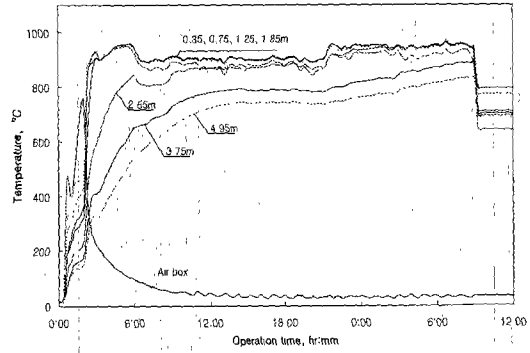


Fig. 4 Temperature profile with operation time

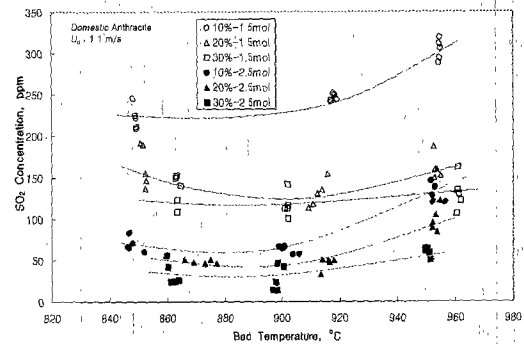


Fig. 5 Effect of bed temperature on SO₂ concentration

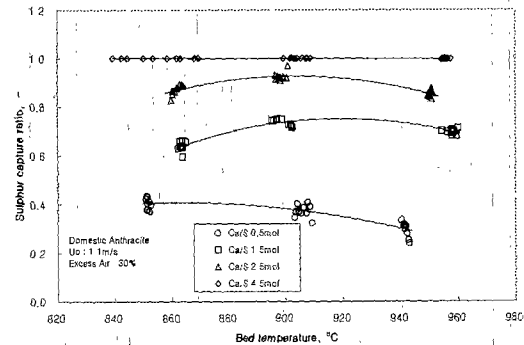


Fig. 6 Effect of bed temperature on sulphur capture ratio

4.3 과잉공기와 SO₂의 배출

Fig. 7에 배출되는 배가스의 O₂농도의 변화에 따른 SO₂의 배출특성을 나타냈다. 유동화속도

1.1m/s, 유동층온도 850℃일 때 O₂농도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 것으로 나타났다. Ca/S몰비 0.5에서 O₂농도가 2%일 때 320ppm을 보이다가 4.2%일 때 250ppm까지 감소하였다. Ca/S몰비 1.5에서 산소농도 1.8%일 때 220ppm을 나타냈고 4%에서는 140ppm까지 감소하는 것을 보였다. Ca/S몰비 2.5에서는 O₂농도 1.8%일 때 70ppm을 보였고 4.8%에서는 30ppm에서 50ppm까지 분포하여 나타났다. 한편 Ca/S몰비 4.5에서는 모든조건에서 SO₂의 농도가 5ppm이하를 나타내 O₂농도의 증가에 대한 변화가 나타날 수 없었다. 과잉공기가 증가함에 따라 SO₂의 배출농도는 감소하였다. 이것은 산소농도가 증가함에 따라 탈황과정의 반응속도식으로부터 알 수 있듯이 CaSO₄의 생성속도를 증가시켰기 때문이다. 산소농도가 증가한 것은 과잉공기가 증가하였기 때문이다. 과잉공기는 주입되는 석탄에 대한 공기의 양이기 때문에 주입되는 석탄이 감소하면 과잉공기는 증가하게 된다. 그러므로 주입된 석탄으로부터 발생하는 SO₂농도가 감소하게 된다.⁽¹³⁾ 즉 과잉공기에 의한 희석효과 때문에 감소하는 경향을 나타낸다.⁽¹⁴⁾

Fig. 8에 배가스중의 O₂농도의 변화에 따른 탈황률을 보였다. 유동화속도 1.1m/s, 유동층온도 900℃의 조건에 대하여 탈황률을 나타낸 것이다. Ca/S 몰비 0.5에서 산소농도가 2%에서 4.7%까지 증가함에 따라 탈황률은 20%에서 32%까지 증가하는 것을 보였다. 몰비 1.5에서는 산소농도 0.5%에서 4.2%까지 증가할 때 탈황률은 41%에서 68%까지 증가하였다. Ca/S몰비 2.5에서도 산소농도가 1.3%에서 4.5%까지 증가함에 따라 탈황률도 82%에서 96%까지 증가하는 것으로 나타났다. 몰비 4.5에서는 탈황률이 거의 100%에 이르는 것을 보였다.

4.4 Ca/S 몰비와 SO₂의 배출관계

Fig. 9에 Ca/S몰비 변화에 대한 SO₂의 배출농도를 나타냈다. 유동화속도 1.1m/s에서 층온도와 과잉공기의 변화에 대하여 배출특성을 보였다. Ca/S몰비 0.5에서 과잉공기 10%일 경우 층온도에 따라 다르지만 300에서 400ppm을 보였고, 몰비 1.5에서는 210에서 330ppm를 나타냈고, 몰비 2.5에서는 70에서 150ppm의 농도를 보였다. 또 Ca/S몰비 4.5에서는 배출농도가 매우 낮아 모든

조건에서 5ppm이하를 보여 탈황률이 거의 100%에 가까운 것을 알 수 있다. 과잉공기 20%일 경우를 보면 Ca/S몰비 0.5에서 250에서 330ppm까

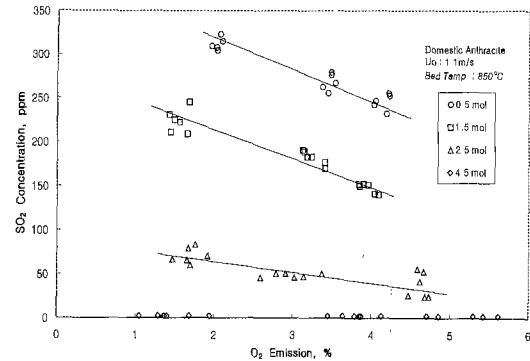


Fig. 7 Effect of O₂ emission on SO₂ concentration

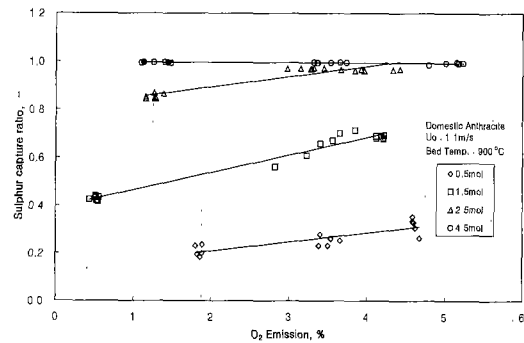


Fig. 8 Effect of O₂ emission on sulphur capture ratio

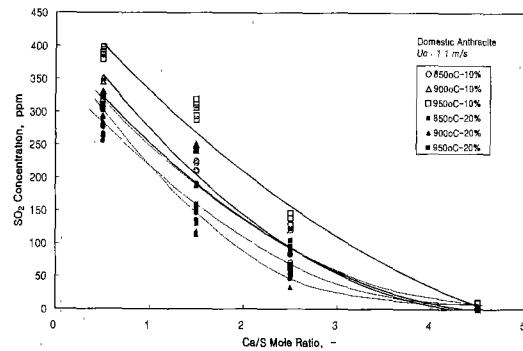


Fig. 9 Effect of Ca/S mole ratio on SO₂ concentration

지를 보였고, 몰비 1.5에서는 110에서 180ppm을 나타냈다. 몰비 2.5일 경우 25ppm에서 120ppm까지를 보였고 몰비 4.5에서는 거의 배출되지 않았다. 본 실험에서 탈황을 위한 최적의 몰비는 2.5 정도라고 사료된다. 필요이상으로 너무 많은 탈황제를 주입하게 되면 폐기물의 발생이 많아진 결과를 초래하여 좋지 않다. 탈황제의 양을 증가시키면, 연소중에 SO₂와 반응하여 CaSO₄로 전환될 수 있는 CaCO₃가 증가하여 탈황률은 높아진다.^(15,16)

Fig. 10에 Ca/S 몰비의 변화에 대한 탈황률을 보였다. 유동화속도 1.1m/s, 유동층온도 950°C에서 몰비 변화에 따라 과잉공기에 따른 탈황률을 나타낸 것이다. Ca/S 몰비 0.5에서 과잉공기 10%에서 약 9%의 탈황률을 보였고, 20%일 때 18%, 30%일 때 21%의 탈황률을 보였다. 몰비 1.5에서는 과잉공기 10%에서 25%의 탈황률을 보였고, 과잉공기가 20%와 30%일 때는 탈황률이 65%를 나타냈다. 몰비 2.5일 경우 과잉공기 10%일 때 65%이었고, 20%에서 75%, 30%에서 82%를 나타냈다. 몰비 4.5에서는 탈황률은 거의 100%를 보였다. Ca/S몰비가 증가함에 따라 탈황률은 증가하는 것을 보였다.

4.5 유동화속도와 SO₂의 배출

Fig. 11에 유동화속도의 변화에 따른 SO₂의 배출특성을 층온도 950°C에서 과잉공기 20%조건에서 Ca/S 몰비에 대하여 나타냈다. Ca/S 몰비 0.5에서 유동화속도가 0.9m/s 일 때 약 280ppm을 보였고, 유동화속도가 증가함에 따라 서서히 증가하여 1.3m/s일 때는 320ppm을 보였다. 몰비 1.5에서는 속도 0.9m/s일 때 120ppm을 보였고 1.3m/s일 때 130ppm을 보였다. 또 몰비 2.5일 때 0.9m/s에서는 60ppm을 보이다가 속도가 증가하여 1.3m/s에서는 80ppm 정도가 배출되었다. 몰비 4.5일 때는 다른 조건에서와 마찬가지로 매우 낮은 배출농도를 보였다.

유동화속도가 증가함에 따라 SO₂의 배출농도는 서서히 증가하는 경향을 나타냈다. 유동화속도가 증가함에 따라 배출농도가 증가하는 것은 낮은 유동화속도에서 작은 입자의 비산유출 손실이 감소되어 층내에 빠르게 완전반응할 수 있는 미세한 입자들이 증가하게 되고 층내의 가스 체류시간이 길어져 높은 탈황률을 보인 것이다.^(17,18)

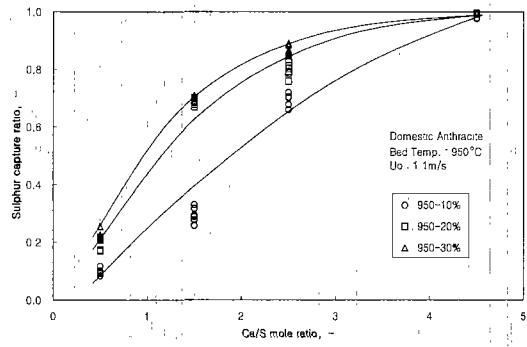


Fig. 10 Effect of Ca/S mole ratio on sulphur capture ratio

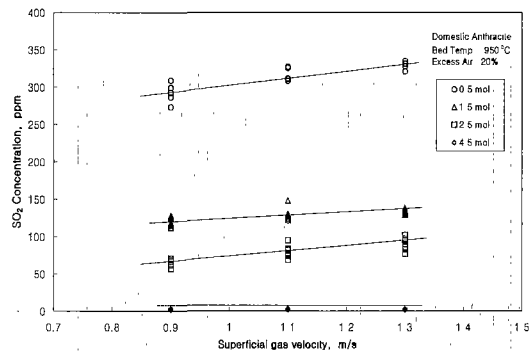


Fig. 11 Effect of superficial gas velocity on SO₂ concentration

이상과 같이 본 연구의 실험조건에서 최적의 탈황조건은 SO₂농도 배출 규제치를 150ppm을 기준으로 하여 유동층온도 875°C, Ca/S몰비 2.5, 과잉공기 20%이상으로 나타났다. 유동화속도에 의한 SO₂농도의 변화는 매우 적었다.

5. 결론

벤치규모 가압유동층 석탄 연소장치에서 국내 무연탄에 대하여 석회석을 탈황제로 주입하여 유동층온도, 과잉공기, Ca/S몰비 그리고 유동화속도등을 변화시켜 이에 대한 SO₂의 배출특성을 측정하였다. 본 연구의 실험조건에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 층(bed)온도가 증가함에 따라 SO₂ 배출농도는 증가하는 것으로 나타났다. 층온도 900°C까지는 비슷하거나 약간 증가하지만, 900°C 이상의

온도에서는 온도의 증가에 따라 급격하게 증가하는 것을 보였다.

(2) 과잉공기 양이 증가함에 따라 탈황률은 증가하는 경향을 나타냈다. Ca/S몰비 2.5이상에서 배가스중의 O₂배출농도에 따라 다르지만, 900℃ 이하에서 약 85%이상의 탈황률을 보였다.

(3) 탈황제로 석회석을 사용하여 Ca/S 몰비의 증가에 따라 SO₂의 배출농도는 감소함을 보였다. Ca/S 몰비가 2.5이상일 때 150ppm이하를 보여 배출규제치를 만족하는 것으로 나타났다.

(4) 유동화속도의 증가에 따라 SO₂ 배출농도는 증가하는 경향을 보였다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 지원하는 청정에너지 기술개발사업(1998-C-CC01-P-01)의 일환으로 수행되었습니다. 연구비의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) 이영우, 손재익, 1995, "복합발전용 가압유동층 연소기술," 화학공업과 기술, 제13권 1호, p. 53.
- (2) 진경태, 선도원, 이창근, 박재현, 한근희, 배달회, 조성호, 2000, "Bench Scale 가압유동층 석탄 연소기술 개발," 통상산업부연구과제보고서, 1998-C-CC01-P-01, pp. 1~17.
- (3) 한근희, 오동진, 류정인, 진경태, 2000, "가압유동층연소로에서 석탄의 연소 및 배가스특성" 대한기계학회논문집B권, Vol. 24(5), pp.677-686
- (4) Kunii, D., Levenspiel, O., 1991, *Fluidization Engineering*, 2nd edition, Butterworth -Heinemann, pp. 68~77.
- (5) 박승호, 이동우, 1997, "유동층 연소로의 스케일-업을 위한 유동층 내 연료농도분포 해석", 대한기계학회논문집 B권, Vol. 21(6), pp. 747~757.
- (6) 최정후, 손재익, 한근희, 배달회, 조성호, 1991. "저공해 유연탄보일러 보급확대를 위한 순환유동층기술 개발(I)" 한국에너지기술연구소연구보고서, KE-91009G, pp. 21~27.
- (7) Leckner, B., 1998, "Fluidized Bed Combustion : Mixing and Pollutant Limitation," *Prog. Energy Comb. Sci.*, Vol. 24, pp. 31~61.
- (8) Newby, R. A., Ulerich, N. H., Keairns, D. L., 1980 "A Technique to Project the Sulfur Removal Performance of Fluidized Bed Combustors", *Proceeding of the 6th International conference on fluidized bed combustion*, p. 803.
- (9) Howard, J. R., 1983, *Fluidized Bed Combustion and Application*, Applied Science Pub., New York.
- (10) Yrjas, K. P., Lisa, K. and Hupa, M., 1993, "Sulphur Adsorption Capacity of Different Limestones and Dolomites under Pressurized Combustion Conditions," *Proceeding of the 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, p. 265.
- (11) Sarofim, A., 1994, "Fluidized Bed Combustion and Emission Control Issues," *International Clean Coal Technology Symp. on PFBC*, Kitakyusy, Japan.
- (12) M. Alvarez Cuenca, E.J. Anthony, 1995, *Pressurized Fluidized Bed Combustion*, First edition, Published by Blackie Academic & Professional, an Imprint of Chapman & Hall, pp. 101~120.
- (13) 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.
- (14) Verwey, N., and Renz, U., 1991, "Measurements and Modelling of SO₂ Emission from a PFBC," *Proceeding of the 11th International conference on Fluidized Bed Combustion*. p. 1401.
- (15) Adanez, J., Labiano, F. G., Abanades, J. C. and Diego, L. F., 1994, "Methods for Characterization of Sorbents Used in Fluidized Bed Boilers," *Fuel*, Vol.73(3), pp. 355~362.
- (16) Podolski, W. F., Miller, S.A., 1983, *Pressurized Fluidized Bed Combustion Technology*, Noyes Data Co., New Jersey.
- (17) Vogel, G. J., Swift, W.M., Motagna, J.C., 1976, "Recent ANL Bench-Scale Pressurized Fluidized Bed Studies," *Proceeding of the 4th International Conference Fluidized bed combustion*, MITRE Corp. Report, pp. 21~43.

(18) Han, K.H., Park, J. H., Ryu J. I. and Jin, G. T., 1999, "Coal Combustion Characteristics in a Pressurized Fluidized Bed," *Korean J. Chem. Eng.*; Vol. 16(6), pp. 804~809.

(19) 한근희, 강석환, 배성렬, 장효섭, 유호정, 선도원, 류정인, 진경태, 2000, "가압유동층연소로에서 국내무연탄의 연소특성" 화학공학의 이론과 응용, Vol. 6(2), pp. 3525~3529.