

가압반응기를 이용한 알칼리금속증기 흡착특성에 관한 연구

전수한* · 최병철 · 김형택

아주대학교 에너지학과, *인천도시가스

A Study of Alkali Metal Vapor Adsorption Behavior by Using Pressurized Reactor

Su-Han Jeon*, Byung-Chul Choi and Hyung-Taek Kim

Dept. of Energy Studies, Ajou University

*Incheon City Gas Corporation

요 약

가압유동층 화력발전소 운전시, 석탄 및 황산화물 흡착제 내에 존재하는 알칼리금속 성분들은 유동층 연소기 출구에서 입자나 증기 형태로 배출된다. 이러한 알칼리 성분은 분진제거장치에 의해 제거될 수 있으나, 대부분의 분진 제거장치는 고온, 고압을 유지하지 못하므로 전체 발전효율이 떨어지게 된다. 또한 증기상으로 존재하는 알칼리금속 성분은 터빈날개 부식의 시발점이 되며, 그 배출정도는 석탄 및 흡착제에 포함된 광물의 특성과 조성 및 가압유동층 운전조건에 따라 달라지며 그 농도는 수십 ppm 정도인 것으로 알려져 있다. 반면 가스터빈에 유입되는 연소가스 중의 알칼리금속 농도 허용치는 오일 및 석탄 연소의 경우에 50 ppb 이하로 설정되어 있다. 그러므로, 석탄의 유동층연소 및 가스화 과정에서 발생하는 알칼리금속 증기는 고체상의 흡착제를 사용하여 제거하여야만 가스터빈 부식 문제를 해결하고 전체 플랜트 효율을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 보크사이트, 고령토 및 석회석 흡착제들을 가압 알칼리증기 제거반응기 조건에 알맞도록 실린더 형태의 펠렛으로 성형 및 제조하여 실험에 사용하였다. 연구결과에 의하면, 보크사이트가 가장 우수한 흡착제로 판단되며 고령토, 석회석 순서로 알칼리 흡착능을 보여 주었으며, 흡착제와 알칼리증기 흡착률은 반응온도, 펠렛의 다공도, 및 반응가스 중 알칼리 농도와 밀접한 관계를 보여 주었다.

Abstract — Alkali metal compounds existed in original coal or sorbents are exhausted as vapor or small particle at the outlet of combustor when operating PFBC power plant. These compounds can be removed with dust removal equipment, but total generation efficiency will be decreased because of lower operating temperature of dust removal equipment. Alkali metal contained in vapor phase is initially deposited onto turbine blade results in serious corrosion. The concentration of alkali vapor in the PFBC flue gas is 20~40 ppm which is dependent on mineral characteristics and composition as well as operating condition of PFBC. However, the allowance limit of alkali metal vapor is assigned as less than 50 ppb for gas turbine when coal or oil is used as fuel. Therefore, alkali metal vapor in PFBC or IGCC process should be removed by solid sorbents to prevent corrosion of turbine blade and improve plant efficiency. In the present investigation, powder of Bauxite, Kaolinite and Limestone is used in the preparation of cylinder-type pellet which is inserted into the pressurized alkali removal reactor for the alkali absorption experiment. Experimental results showed that the alkali removal efficiency in the order of Bauxite, Kaolinite and Limestone. Alkali vapor removal efficiency is related with reaction temperature, porosity of pellet and alkali vapor concentration of flue gas.

1. 서 론

화력발전소에서 사용하는 석탄인 유연탄은 나트륨과

칼륨화합물을 1~1000 ppm 정도 포함하고 있으며, 저급탄의 알칼리 금속함량은 상당히 많아 아역청탄, 특히 호주산 갈탄에는 알칼리금속 화합물의 함량이 약 1% 정

도인 것으로 알려져 있다.^[1] 또한 알칼리금속 함량과 염소 함량과는 밀접한 관계가 있어 석탄 중 염소 함량이 많으면 알칼리 함량도 많은 것으로 알려져 있다. 석탄을 연소할 경우, 배가스에 존재하는 알칼리농도는 탄종별로 다양한 수치를 보이지만, 가압유동층 조건에서 갈탄을 연소시킬 경우 배가스 내 알칼리 농도는 수 ppm 정도인 것으로 알려져 있다.^{[1][2]}

석탄을 연소시킬 경우, 알칼리금속 성분들은 1) 증발되어 증기형태로 배기가스에 포함되어 굴뚝으로 배출되거나, 2) 배기가스 공해물질 제거장치에 의해 제거되거나, 3) 배기가스가 이송되면서 찬 표면과 접촉되어 염(chloride나 sulfate) 형태로 응착된다. 기존의 미분탄연소 과정에서는 배가스가 가스터빈 날개와 직접 접촉되지 않으므로 아무런 문제가 없으나 가압유동층 복합발전에서는 석탄 연소시 생성된 알칼리염이 가스터빈의 날개에 응착되어 심각한 부식현상을 초래하게 된다. 오일 연소 가스터빈의 부식 실험결과, General Electric Company에서는 1997년에 가스터빈에 유입되는 연소가스에 포함된 나트륨 화합물의 한계농도를 0.024 ppmw으로 규정 한 바 있다. 가압유동층 복합발전시 유동층 연소열분해 후 가스터빈 연소기에서 연소시킨 배가스를 터빈 유입가스로 이용할 경우에 알칼리증기의 함량이 수십 ppm 정도여서 가스터빈 규제농도에 맞추기 위해서는 상당량의 알칼리 증기를 제거하여야만 한다.

석탄 복합발전 공정의 가스터빈 소재의 고온 부식은 일차적으로 황산알칼리(M_2SO_4) 침전의 시발점이 된다고 알려져 있다.^[3] 이와 같은 부식성 알칼리금속($M=Na, K$) 증기는 석탄의 연소 과정이나 가스화 과정에서 원탄 내에 함유되어 있는 알칼리금속 물질이 증발되어 발생하게 된다. 따라서, 석탄의 연소과정에서 발생하는 알칼리 증기의 종류와 양에 대한 연구는 가스터빈 날개(blade)의 부식을 방지할 수 있는 알칼리증기 제거장치를 설계/제작하는데 필요하며 이러한 정보들은 알칼리물질의 고온 거동, 석탄에서 배출되는 알칼리금속 증기에 대한 열역학적 예측, 기존의 화력발전소 및 실험실 규모 가압 유동층연소나 가스화장치의 실험자료로 부터 얻을 수 있다. 가압유동층연소 설비로부터 알칼리 배출량을 측정하기 위한 많은 시도가 있었다.^[3] 일반적으로 이용되고 있는 알칼리증기의 배출량 측정방법은 재현성이 떨어지며, 낮은 신뢰도를 갖는다. 알칼리화합물 측정의 되풀이되는 문제점은 휘발성과 비휘발성 알칼리 염들의 구별이 어렵다는 것이다. 본 연구에서는 선행 연구결과들^{[2][4][5][6]}을 참고로 하여 알칼리 증기 흡착 실험을 정량적으로 해석할 수 있는 가압반응기를 설계/제작하여 알칼리증기와 효과적으로 흡착반응을 할 수 있다고 알려져 있는 보크 사이트, 고령도 및 Ca/Mg 조성비율이 약 2인 석회석을

흡착제로 선정하여 펠렛 형태로 장착한 후 여로 조건에 따라 흡착률 실험을 수행하였다.

2. 알칼리 금속증기 흡착반응 문헌조사

일반적으로, 석탄 내부에 존재하는 수용성 및 유기물 알칼리화합물들은 연소나 가스화 과정 동안에 알칼리금속증기 상태로 배출된다. 수용성 알칼리 염들은 황산염(M_2SO_4), 염화염(MCl), 탄산염(MCO_3) 등으로 존재하고 불용성 알칼리염 들은 보통 Aluminosilicate($xM_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$)화합물에 함유되어 있다. 즉, 휘발성 알칼리 염만이 황산화 과정을 거쳐 고온부식을 발생하며 비휘발성 즉, 불용성 Aluminosilicate 알칼리는 부식성이 없는 것으로 알려져 있다.^[7] 증기 상태의 알칼리 금속 농도 해석의 문제점으로는 샘플가스가 채집기(collector)나 측정용 장치에 도달하기 전에 알칼리의 응축을 방지할 수 있도록 샘플라인을 고온으로 유지하기 어렵다는 것이다. 가압유동층 연소기에서 가스온도를 780°C 이상의 고온으로 유지시킨다면 염화알칼리증기의 농도는 수 ppm 정도이나 가스화 조건의 경우에는 670°C 이상의 배가스에는 최소한 10 ppm의 염화염들이 존재한다고 알려져 있다.^[6] 따라서, 염화알칼리증기의 경우는 비휘발성 구조로 만들 수 있는 물질을 주입시키거나 생성된 알칼리들을 금속 또는 세라믹 필터를 사용하여 제거한다. 화력발전소에서 수행한 실험결과들에 의하면, 다량의 휘발성 알칼리를 포함하는 석탄을 사용할 경우, 연소기 내부 및 배출라인에서 부식이 증가하며 가압유동층 실험보고서에 의하면 가스온도와 터빈 내부의 부식 속도 사이에는 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다.^[6]

가스터빈 부식의 시발점은 터빈날개에 액상의 황산알칼리가 응착되어 발생하게 된다. 가스터빈 유입가스의 부식성 알칼리염의 허용 농도는 20~50 ppb로 터빈에 유입되는 가스의 수용성 알칼리염의 함량을 줄이거나, 가스에 존재하는 황화합물 성분을 ppm 수준으로 낮추면 피할 수 있다. 터빈 날개에 응착된 황산염 내부에 불용성 형태로 존재하는 염화염도 또한 부식을 일으키는 것으로 알려져 있다. 칼륨보다 나트륨이 더 많이 함유되어 있는 액체연료의 실험결과에 외삽법을 이용하면 알칼리에 대한 터빈의 내구력을 측정할 수 있다. 비슷한 알칼리 조성을 갖는 석탄 연소가스의 부식성은 침가된 칼륨으로 인해 매우 높아진다. 황산나트륨과 황산칼륨이 혼합된 연소가스는 각각보다 터빈 날개에 대한 부식성이 더 커진다. 석탄의 연소 및 가스화 조건에서 열역학적 해석에 의하면, 대부분 터빈 허용농도를 초과하는 알칼리증기가 배출된다. 환원조건에서, 알칼리증기는 주로 염화알칼리 형태로 배출되는데 이들 염화염들은 배가스에

존재하는 황과 반응하여 황산염으로 바뀐다. 산화조건에서는 염화알칼리 증기가 대부분을 차지하며 약간의 황산 알칼리염도 증기로 존재한다. 배가스 중 알칼리 증기화합물 분포는 열역학적 해석, 실험 결과, 그리고 석탄 화력발전소의 운전자료들로부터 알 수 있다.⁶⁾ 배가스에 포함된 알칼리 증기들은 가스가 냉각되면서 미세한 기포형태의 황산염이 생성되며 일부는 분진입자들의 표면에 부착된다. 이와 같이 분진에 용착된 황산염들은 미세입자 제거장치를 사용하면 제거되지만 그 외의 염화염 증기는 배가스 내에 존재하게 된다.

가스터빈 날개에 발생하는 고온부식은 황산알칼리의 형성이나 응축에 의해서 발생한다. 석탄을 연소시키거나 가스화시킬 때 발생하는 알칼리 금속화합물은 SO_2 와 반응하여 부식성 황산알칼리를 형성한다. 석탄연소기의 경우, 황산알칼리는 석탄에서 알칼리증기가 배출되는 즉시 형성된다. 일반적으로, 석탄이나 석탄가스 연소시 발생하는 많은 양의 SO_2 때문에 황산알칼리를 형성하는데 필요한 SO_2 의 양은 충분하므로 보일러에 형성되는 응축물들 중에서 황산나트륨 성분이 가장 많은 것으로 알려져 있다. 또한, 터빈의 냉각된 부분에 응축되어 있는 염화알칼리와 기체상의 SO_2 및 O_2 간의 비균질 반응으로 황산염이 생성된다. 알칼리염에 의해 발생하는 고온부식 문제를 다루는데 여러 방법들이 사용된다. 첫째, 물로 석탄을 세척하여 석탄의 수용성 알칼리를 제거하는 방법으로 약산으로 세척하여 갈탄(lignites) 내에서 유기 결합을 하고 있는 알칼리들 중 일부를 제거할 수 있다. Gluskoter의 연구 결과에 의하면,⁹⁾ 야외에 방치해둔 석탄은 빗물에 의해 염화알칼리가 씻겨 내려가서 부식을 현저히 감소시킨다고 주장했다. 하지만 이와 같은 현상은 항상 적용되지는 않아서 석탄의 형태에 따라서 다양하게 나타난다. 예를 들어, 석탄을 Micron 크기로 분쇄하면, 물이 쉽게 석탄의 기공구조 속으로 들어갈 수 있어 알칼리 제거가 용이하다. 둘째, 모든 알칼리화합물들을 응축시킬 수 있는 $530^\circ C$ 이하로 가스화기나 연소기에서 생성되는 가스를 냉각시키는 방법으로 현열 에너지 손실을 초래하게 된다. 셋째, 황산알칼리의 생성을 방지하기 위해 생성가스에 포함된 황화합물들을 제거하는 방법으로 염화알칼리에 의한 부식 가능성이 배제되지 않은 방법이다. 넷째, 가스터빈 날개의 소재에 초합금 및 보호코팅과 같은 기술들을 사용하는 방법이다. 다섯째, 액상의 황산알칼리가 터빈 날개에 접근할 때, 액상의 황산알칼리 방울들을 결정화시키기 위해 터빈 날개를 냉각하는 방법이다. 이 과정에서 다량의 알칼리증기가 응축되어 부산물을 생성하게 된다. 여섯째 가스화기나 연소기 내부에 "Getter" 물질을 첨가하여 알칼리를 제거한다. 석탄 회분 내에 다량 존재하는 Aluminosilicate

물질이 가장 편이하고 유용한 흡수물질로 사용될 수 있다. 하지만, 이 경우에도 알칼리화합물 증기들이 연소기와 가스화기로부터 배출된다. 일곱째 Westinghouse R&D사에서 개발하고 있는 방법으로 고온가스와 불포화 Aluminosilicate 흡수제 간의 접촉을 증가시켜 알칼리증기를 제거하는 방법이다.

석탄의 연소과정에서 생성되는 염화염들은 배가스 내에 존재하는 황성분에 의해서 매우 빠른 속도로 부식성이 강한 황산염 형태로 전환된다. 그러므로 고온의 배가스로부터 부식성 알칼리금속 증기를 제거하려면 화학 및 물리적 반응에 의해 알칼리증기를 제거할 수 있는 흡착제 물질을 사용하여야 한다. 대개 이러한 흡착제들은 두 가지 방법으로 이용할 수 있다. 첫 번째로, 고정층 형태의 흡착제에 알칼리금속을 함유한 배가스를 통과시킨다. 이와 같은 방법은 복합사이클 발전소에서 석탄에서 배출되는 배가스로부터 알칼리를 제거하는데 일반적으로 사용되고 있다. 두 번째 방법으로는, 유동층연소시 알칼리를 제거해 주기 위해서 석탄과 함께 흡착제를 공급한다. 흡착제는 석탄의 특성과 공정조건에 의해서 선택된다. 하지만, 일반적으로 흡착제에 요구되는 중요한 특성들은 고온 적용성, 흡착 반응성, 흡착율, 부식성 알칼리염 형태로의 변환, 알칼리금속의 탈착으로 인한 재방출 등의 사항을 고려하여야 한다. 또한 흡착제는 석탄의 특성과 공정조건 따라 선택하여야만 한다.

3. 실험 방법

본 연구에서 사용한 알칼리금속증기 흡착실험용 파이로트급 반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었으며 반응기의 내부직경은 2 inch로 선정하였다. 반응기는 크게 예열부분, 반응부분, 냉각부분으로 나눌 수 있으며, 예열부는 직경 20 mm의 세라믹 구슬로 충전되어 있어 예열부로 유입되는 혼합가스의 열전달을 촉진시켜 신속히 $800^\circ C$ 의 고온가스로 가열시켜 반응부로 보내는 역할을 한다. 혼합가스는 N_2 , CO_2 , O_2 , SO_2 분배로 부터 혼합되어 예열부로 유입된다. 반응부에서는 예열부로 부터 유입되는 고온가스와 마이크로 실린지를 통해서 투입되는 알칼리수용액이 혼합되어 본 실험의 목적에 맞는 알칼리농도 혼합가스가 제조되어 반응기 하단에 설치되어져 있는 흡착제 펠렛과 물리 및 화학적 흡착반응이 진행되게 된다. 실험에 사용된 흡착제는 보크사이트, 고령토, 석회석이 주성분인 실린더형 흡착제 펠렛으로 입도 $63 \mu m$ 이하의 분말로 제조되었으며 실험에 사용한 펠렛 시료는 50%의 기공도를 갖게 하여 압력 강하에 따른 가스의 유동 현상을 일정하게 하여 흡착제와 알칼리증기와 의 반응성 해석이 가능하게 하였다. 냉각부는 실험 중

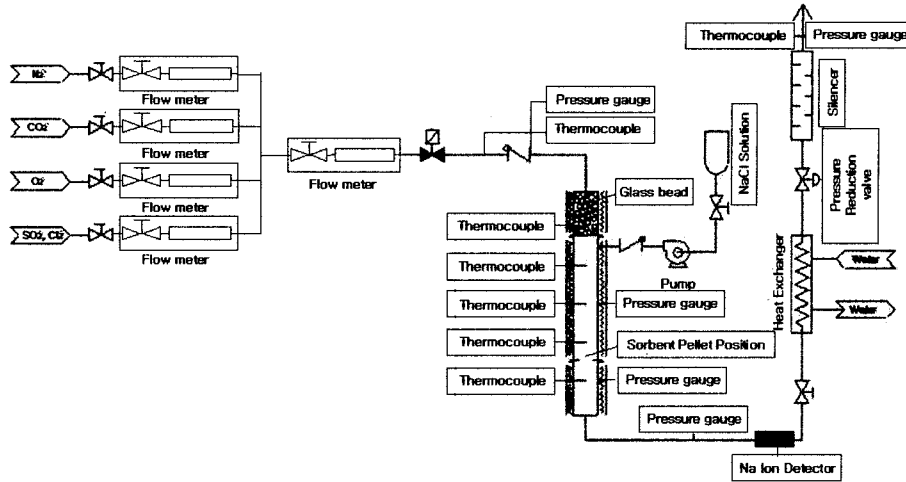


Fig. 1. Schematic diagram of alkali removal experimental facility.

료와 동시에 반응부에서 흡착제 펠릿을 하강시켜 장착한 후 상온의 질소로 흡착제를 냉각 및 잔류 혼합가스와의 반응을 차단함으로써 신뢰성 있는 실험자료를 얻을 수 있도록 하였다. 또한 냉각부의 중단에는 흡착제 펠릿을 삽입하거나 꺼내기 용이하도록 개폐구를 설치하였다. 혼합가스에 함유된 Na 농도는 가스를 수용액에 통과시켜 Na 성분을 용해시킨 후 이온전극 방법을 이용하여 온라인 분석을 시행하였다. Na 농도 보정은 800°C, 10기압, 1시간의 실험조건에서 전체 배가스 유량의 1/6 인 약 400 ml/min을 추출하여 증류수에 용해된 Na 농도를 기준으로 하였다. Na 증기 포집장치는 증류수로 채워진 두 개의 챔버가 있으며, 반응기 후단으로부터 볼 밸브에 의해서 일정 양만큼 추출된 배가스는 첫 번째 챔버를 통과 후, 두 번째 실린더로 유입된다. 두 번째 실린더를 빠져 나온 배가스는 유량계를 통과시켜 샘플링 가스의 유량을 측정하게 된다. 이 때의 가스상태는 상온, 상압이다.

흡착제 시료는 분말로부터 펠릿의 제조, 성형, 건조, 소성의 과정을 거친다.¹⁷⁾ 실린더형 흡착제 펠릿의 흡착성능 및 사용가능성에 대한 결정적인 변수로는 흡착제 입자의 크기, 펠릿의 크기 및 형태, 펠릿의 기공도(porosity), 그리고 펠릿의 물리적 강도 등이 있다. 실린더 형태 펠릿의 직경은 50.8 mm(2 inch), 높이 5 mm로 제조하였으며 펠릿의 다공도가 35% 이상인 경우에 Open-pore 상태가 되어 펠릿 내의 기공들이 서로 연결되어 가스필터로 사용 가능하다. 하지만, 본 실험에 사용하고자 하는 흡착제 펠릿은 배가스의 원활한 흐름 즉, 압력강하를 발생시키지 않으면서 알칼리증기와 반응하여 배가스 중에 함유되어져 있는 알칼리금속을 효율적으로 제거할 수 있

어야 한다. 이와 같은 형태의 흡착제 펠릿을 제조하기 위해서는 펠릿의 다공도가 약 50%에 근접해야 하고, 알칼리금속과 반응할 수 있는 표면적을 확대하기 위해서 작은 입자크기의 흡착제 분말(63 μm 이하)을 사용하였다. 보크사이트 분말을 사용해서 제조된 흡착제 펠릿의 경우, 약 900°C로 소결시킨 결과 50% 이상의 다공도를 지닌 반면 Bending 강도가 약했다. 이를 보완하기 위해서는 소결온도를 상승(약 1,000°C 이상)시키고 clay 함량(13%)을 증가시켜준다. 고령토 분말을 이용한 흡착제 펠릿의 경우, Bending 강도는 좋으나 펠릿의 기공도가 약 30%로 상대적으로 낮은 수치를 보였다. 그러므로 소결온도를 800°C로 낮추고 성형시 clay를 첨가하지 않으며, 펠릿의 기공도를 증가시키기 위해서 펠릿 제작과정 중에 흡착제에 활성탄을 20 vol%로 혼합시켜 800°C에서 소결시키면 펠릿에 존재하던 활성탄이 활성화되어 이산화탄소와 같은 가스로 기화됨에 따라서 활성탄이 차지하고 있던 부피만큼 기공이 증가하게 되어 펠릿의 다공도도 따라서 증가한다. 석회석 펠릿도 유사한 방법을 이용하여 3개의 시료가 전부 50%의 기공도를 갖게 제조하였다. 본 실험에서 흡착제로 고려되어 보유하고 있는 각 흡착제 입자들에 대한 물성치, 즉 표면적, 기공면적 등은 Table 1에 나타나 있다. 이 물성치는 질소가스를 이용한 BET 측정방법으로 얻은 값들이다.

본 연구에 사용한 혼합가스의 조성은 가압유동층 연소시 생성되는 배가스를 모사하기 위하여 한국에너지기술연구원의 파이로트급 가압유동층 연소로의 배가스 성분 및 유량을 기초로 하였다. 가압유동층 연소로의 석탄 투입량은 15 kg/hr이고, 배가스 유량은 120~150 Nm³/hr이어서 이 파이로트급 연소로의 1/100 스케일 유량으

Table 1. Comparison of physical properties of various sorbent powders.

Property \ Sorbent	Bauxite	Kaolinite	Limestone A	Limestone B	Limestone C
Mean diameter [μm]	129.03	5.43	52.13	129.47	60.92
Particle size range [μm]	0~267.99	0~63	0~283.30	0~470.30	0~406.20
Surface area [m^2/g]	7.34	33.03	1.92	1.52	1.66
Pore area [m^2/g]	11.37	48.43	2.85	2.24	2.47
S/P ratio	0.65	0.68	0.67	0.68	0.67

Table 2. Flow rates and composition of simulate PFBC exhaust gas.

Flow rate (at 0°C, 1 atm)	0.4 l/sec						
Gas compositions	O ₂	CO ₂	SO ₂	N ₂	Alkali	H ₂ O _(g)	Total
Mole fraction (mol%)	3.000	16.100	0.040	76.260	0.100	4.500	100.000
Flow rate (ml/sec)	12.000	64.400	0.160	305.392	0.048	18.000	400.000
Flow rate (l/min)	0.720	3.864	0.01	18.324	0.003	1.080	24.001
Required gas volume on 3 hour experiment (l)	129.600	695.520	1.800	3298.320	0.540	194.400	4320.18

로 실험 가스유량을 결정하였다. 가스분배에서 반응기로 들어가는 가스의 온도(T_{in})는 25°C이고, 반응기에서 배출되는 가스의 온도(T_{out})는 800°C가 된다. 실험에 사용된 혼합가스의 성분들에 대한 조성 및 유량은 Table 2와 같다.

4. 결과 및 해석

흡착제의 반응시간에 따른 흡착률 실험을 수행하였으며, 보크사이트 실린더형 펠렛의 알칼리 흡착율을 Fig. 2에 나타내었다. 그림의 Y축의 m_t 는 초기 펠렛의 무게를 나타내며 m 은 시간변화에 따른 펠렛의 무게를 나타낸다. 보크사이트 펠렛의 알칼리 흡착율은 1100 K에서

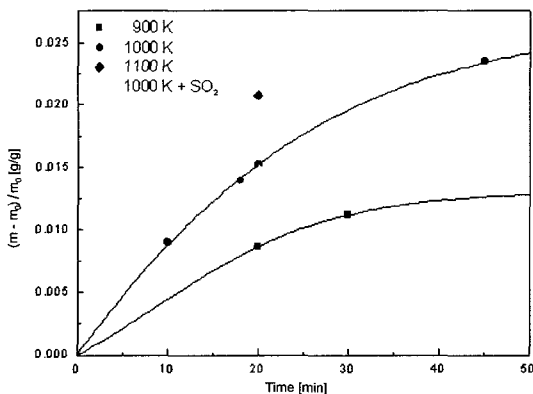


Fig. 2. Alkali vapor absorption rate of cylinder-type Bauxite pellet with different reaction temperature.

13.8 $\times 10^{-4}$ wt%/min, 1000 K에서 7.6 $\times 10^{-4}$ wt%/min을 보이며, 900 K에선 3.7 $\times 10^{-4}$ wt%/min이다. 900 K 온도 조건을 기준으로 각 온도별 알칼리 흡착율을 비교해보면, 1100 K에선 약 3.7배만큼 증가하였고 1000 K에선 약 2배만큼 흡착율이 증가하여 온도에 따른 알칼리 흡착률 의존성을 보여주었다. 그러나 SO₂를 400 ppm 혼합하였을 때, 보크사이트에 의한 알칼리 흡착율은 거의 변화가 없었다. 이와 같은 보크사이트를 이용한 알칼리 흡착실험 결과에 따르면, 보크사이트와 배가스 내 알칼리 증기 간의 흡착반응은 배가스 온도와 펠렛의 형태에 의해 커다란 영향을 받으며 반응 온도가 높을수록, 펠렛과 배가스 간의 체류시간 및 접촉 면적이 증가할수록 알칼리 흡착율은 증가한다. 또한 배가스 내 SO₂ 성분은 보크사이트와 알칼리증기 간의 흡착반응에 별다른 영향을 보이지 않았다.

실린더형 고령토 펠렛의 알칼리 흡착율은 Fig. 3에 나타내었다. 고령토 펠렛의 알칼리 흡착율은 1100 K에서 5.9 $\times 10^{-4}$ wt%/min, 1000 K에서 4.3 $\times 10^{-4}$ wt%/min을 보이며, 900 K에선 2.7 $\times 10^{-4}$ wt%/min을 보였다. 900 K 온도조건을 기준으로 각 온도별 알칼리 흡착율을 비교해보면, 1100 K에선 약 2.2배만큼 증가하였고 1000 K에선 약 1.6배만큼 흡착율이 증가하였다. 또한 SO₂ 투입에 따른 고령토 흡착제의 알칼리 흡착율은 별다른 변화가 없는 것으로 도출되었다. 고령토를 이용한 알칼리 흡착실험 결과는 앞서 제시한 보크사이트를 이용한 실험 결과와 유사한 경향을 보였다. 고령토 펠렛 제작시 활성탄 분말의 함량을 각각 5 vol%, 10 vol%, 20 vol%를 첨가시켜 펠렛의 다공도를 약 35%, 40%, 50%로 제작

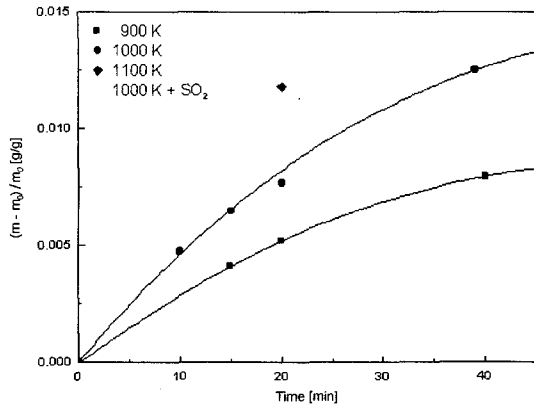


Fig. 3. Alkali vapor absorption rate of cylinder-type Kaolinite pellet with different reaction temperature.

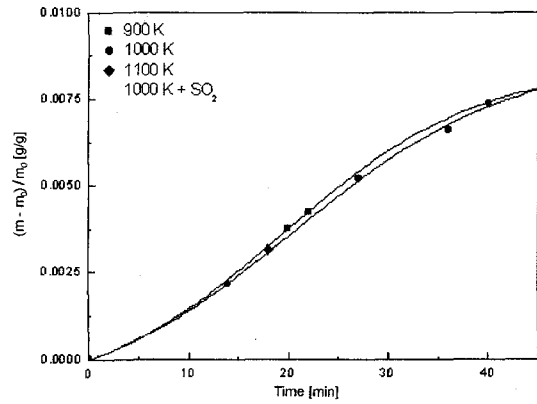


Fig. 5. Alkali vapor absorption rate of cylinder-type Limestone pellet with different reaction temperature.

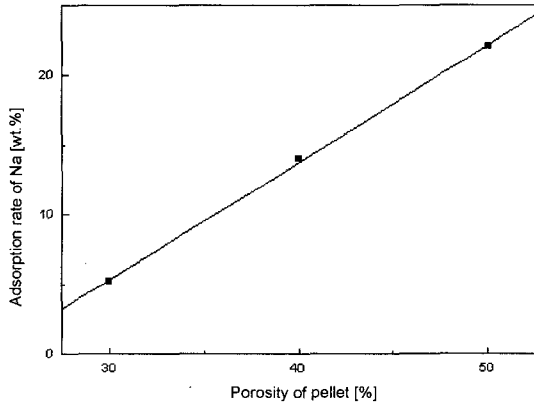
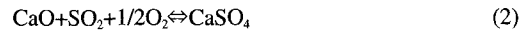


Fig. 4. Absorption rate of sodium as a function of porosity for Kaolinite pellet.

한 펠릿을 사용하여 알칼리 흡착실험을 수행한 실험결과에 의하면 흡착제 펠릿의 다공도가 증가할수록 알칼리 흡착율도 비례하여 증가하였다. 실험결과는 Fig. 4에 나타내었다.

실린더형 석회석 펠릿의 알칼리 흡착율은 Fig. 5에 나타내었다. 석회석 펠릿의 알칼리 흡착율은 900 K와 1000 K 조건에서 거의 유사한 1.9×10^{-4} wt%/min을 보였으며, 1100 K 조건에서는 1.7×10^{-4} wt%/min을 보여 온도 변화에 따른 알칼리 흡착율은 거의 변화 없었다. 1000 K 조건에서 배가스에 SO_2 를 함유시켜 실험한 흡착반응에서 펠릿의 흡착율은 실린더형 펠릿의 경우에 3.4×10^{-4} wt%/min으로 나타났다. 이와 같은 수치는 SO_2 를 첨가하지 않는 조건보다 약 2배 가량 흡착율이 증가한 값이다. 주요한 이유로는 Ca와 SO_2 가 서로 반응하여 $CaSO_4$ 를 추가적으로 생성하기 때문이며, 그 반응식은 다음과

같다.^[10] 생성된 $CaSO_4$ 로 인해 석회석 펠릿의 기공도가 증가하여 알칼리 흡착율이 증가하는 것으로 사료된다.



석회석은 고온에서 (1) 식과 같이 소결반응을 거쳐 석회가 되고 이 석회는 증기상의 SO_2 와 (2) 식과 같은 반응을 하여 황화칼슘을 생성하게 된다. 실린더형 석회석 펠릿은 온도변화에 따른 흡착율의 변화가 상당히 크며, 실린더형 펠릿은 온도변화에 따른 흡착성향은 일정한 것으로 실험결과 알 수 있었으며 이러한 결과는 신뢰성을 확보하고자 3회 이상의 흡착실험을 거쳐 도출한 것이다.

본 연구에서 진행한 모든 흡착실험에서는 Na 투입량을 0.0264 g/min(1000 ppm)으로 설정하였으며, 고정층(실린더형)형태의 펠릿을 제작하여 알칼리증기의 흡착실험한 결과로부터 보크사이트가 알칼리 흡착율 측면에서 가장 우수하였다. 다음으로 고령토, 석회석 흡착제 순서로 흡착 반응성을 보였으며 세 가지 흡착제 펠릿에 대한 실험결과는 Fig. 6에 비교 도시하였다. 본 실험에 사용된 흡착제에 대한 알칼리 흡착율을 측정하기 위해 무게변화에 의한 측정과 EDX 성분 분석에 의한 측정방법을 비교해본 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 보크사이트와 고령토의 경우엔 두 측정값들 사이에 미소한 차이가 있었으나 석회석에 대한 측정값들 사이엔 상당한 차이가 발생하였다. 무게변화 측정값이 EDX 분석값보다 큰 값을 나타냈는데, 그 원인은 석회석은 공기 중의 수분을 잘 흡수하는 성질을 지니고 있어서 실험에 사용된 펠릿의 무게 측정시 수분 흡수에 의한 무게증가로 판단되었다. 흡착제 펠릿을 통과한 배가스에 함유된 알칼리 농

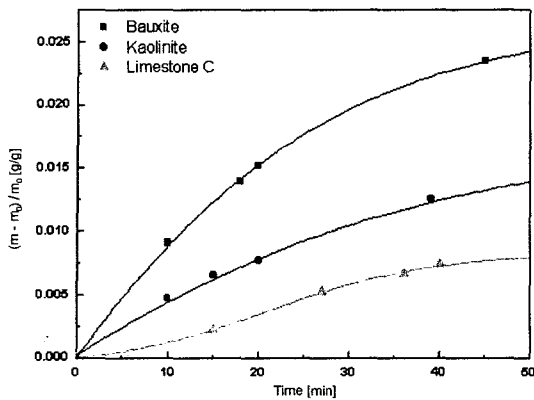


Fig. 6. Comparison of alkali vapor absorption rate with various sorbents at reaction temperature of 1000 K.

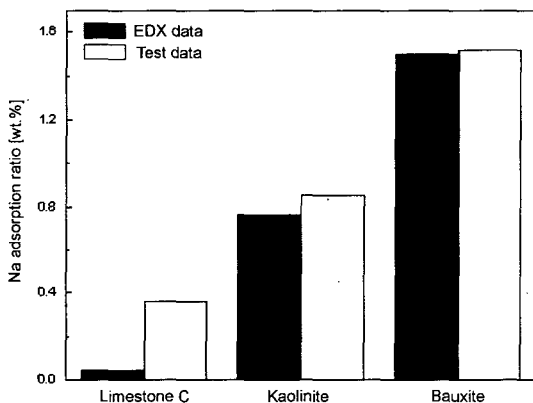


Fig. 7. Comparison of Na adsorption ratio between EDX data and experimental data.

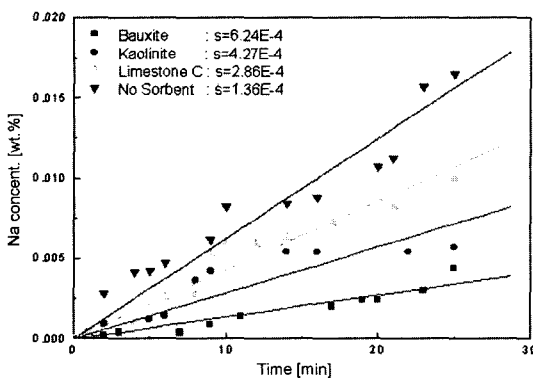


Fig. 8. Comparison of Na captured in post-reacted exhaust gas through various sorbents absorption section.

도변화를 측정하기 위해 펠렛을 통과한 배가스를 이온 측정장치를 이용하여 측정하였다. 실험결과는 Fig. 8에 나타내었다. 실험결과를 살펴보면, 흡착제를 통과한 배가스중의 알칼리의 농도는 보크사이트를 거친 경우 가장 적은 양을 함유하며, 고령토, 석회석순으로 흡착제를 통과한 배가스중의 알칼리 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론 및 토의

본 실험에서 사용된 흡착제는 보크사이트(Bauxite), 고령토(Kaolinite), 그리고 석회석(Limestone)을 선정하였다. 우선적으로 선정된 흡착제 분말들에 대한 각각의 화학적 조성 및 특성 그리고 물성값을 조사하였고 알칼리금속과의 흡착성향을 알아보았다. 선정된 세 흡착제들간의 흡착성능을 비교해 보고, 또한 알칼리금속과의 흡착반응성을 향상시키기 위해서 63 μm 이하(250 mesh)의 입자 크기를 갖는 흡착제 분말을 사용하여 본 실험을 진행했다. 또한 선정된 흡착제들을 고정층 형태의 알칼리 제거반응기 조건에 알맞도록 실린더(cylinder) 형상으로 성형, 제조하여 실험에 사용하였다. 고정층 형태인 실린더형 흡착제 펠렛은 다공도 50% 이상이 되도록 제조함으로써 원활한 기스의 유출입 및 알칼리금속 증기와 흡착 반응성을 향상시켰다. 또한 제작된 흡착제 펠렛의 물리적 강도도 고려해야 할 매우 중요한 물성값으로 이를 증대시키기 위해 무기바인더인 Clay를 소량 첨가시켰다. 또한 고령토 펠렛의 다공도를 증가시키기 위해 활성탄을 흡착제 분말에 30 vol% 이내로 배합하였다.

동일 실험조건(온도, 압력, 알칼리 투입량, 배가스 유량 및 유속)에서 고정층 및 유동층 흡착제 펠렛에 대한 알칼리증기 흡착실험 결과, 펠렛의 흡착율과 배가스 내 알칼리농도 측정에서 보크사이트가 가장 우수하였으며 고령토, 석회석 순서로 알칼리 흡착반응성을 보였다. 흡착제와 알칼리증기의 반응온도, 펠렛의 다공도, 그리고 알칼리 투입량은 흡착제 펠렛에 대한 알칼리 흡착율과 비례하였다. 배가스 내 SO₂ 성분은 보크사이트와 고령토의 경우에는 펠렛의 흡착율에 별다른 영향을 보이지 않았다.

참고문헌

1. Jaana Laatikainen, Matti Nieminen *et al.*: "Release of sodium and potassium in the PFB combustion of peat and coal", Fluidized Bed Combustion., 2, 1369-1374 (1993).
2. W.A. Punjak, M. Uberoi and F. Shadman: "High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents", AIChE Journal., 35(7), 1186-1194 (1989).

3. John S. Wilson and Donald W. Gillmore: "Factors influencing formation of alkali sulfates in fossil fuel combustion", MERC/RI/77-5, 260-269 (1999).
4. L A SCANDRETT BEng MEng and R CLIFT MA: "The thermodynamics of alkali removal from coal-derived gases", Jr. of the Institute of Energy, 391-397 (1984).
5. Mohit Uberoi and Farhang Shadman: "Simultaneous condensation and reaction of metal compound vapors in porous solids", Ind. Eng. Chem. Res., 30, 624-631 (1991).
6. A. Robertson, R. Garland, R. Newby, A. Rehmat, and L. Rubow: "Second-generation pressurized fluidized bed combustion plant conceptual design and optimization of a second generation PFBC combustion plant, phase 1, task 1", DOE Topical Report, 3, C102-C147 (1989).
7. 이종근, 김중욱, 백용혁, 이진성, 이병하: "무기재료공업개론", 반도출판사, 10-19 (1994).
8. Ghosh-Dastidar *et al.*: 1996a, b; Mahuli, Agnihotri, Chauk, Ghosh-Dastidar & Fan (1997).
9. H.J. Gluskoter and O.W. Rees: "Chlorine in Illinois coal", Illinois State Geological Survey, Circular, 372 (1964)
10. Wenti Duo, John R. Grace, C. Jim Lim, Clive M.H. Brereton, A. Paul Watkinson, and Karin Laursen: "The role of the filter cake in hot gas cleaning with ceramic filters", Ind. Eng. Chem. Res., 38, 260-269 (1999).