한국환경과학회지 제11권(제10호), 1089~1096, 2002
J. of the Environmental Sciences

유동층반응기에서 폐제지슬러지와 석회석의 탈황 동역학

조 상 원* · 오 광 중
*대구기능대학 환경화학과 · 부산대학교 환경공학과
(*2002*년 *9*월 *9*일 접수; *2002*년 *10*월 *21*일 채택)

Desulfurization kinetics of waste paper-sludge and limestone in a fluidized bed reactor

Sang-Won Cho* and Kwang-Joong Oh
*Department of Environmental and Chemical Engineering, Daegu Polytechnic College, Daegu 703-721, Korea
Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
(Manuscript received 9 September, 2002; accepted 21 October, 2002)

The objectives of this study were to investigate the desulfurization kinetics of paper sludge and limestone in a fluidized bed reactor according to bed temperature and air velocity. The experimental results were presented as follows ; First, the bed temperature had a great influence on the desulfurization efficiency of limestone and paper sludge. In paper sludge, the optimum condition in desulfurization temperature was at 800℃ and in limestone, that was at 850℃ or 900℃. Second, as air velocity increased, the desulfurization efficiency(or the absorbed amount of sulfur dioxide) by limestone and paper sludge decreased. And the absorbed amount of sulfur dioxide by paper sludge was larger than that of by limestone. Third, as the velocity increased and the optimum desulfurization temperature became, ks and the removal efficiency increased. So, ks, kd highly depended on the air velocity and bed temperature.

Key words : desulfurization kinetics, paper sludge, limestone, constants kd, ks

1. 서 론

유동층 반응기는 기체와 고체의 접촉을 향상시키고, 급격한 열전달, 연료 선택의 유연성, 향상된 고체혼합 및 물질전달과 같은 특성이 있기 때문에 건조, 흡착, 냉각, 냉동, 석탄연소, 석탄가스화, 에너지 변환공정 등에 널리 이용되고 있다.[1,2] 이러한 유동층을 이용한 석탄연소에 대한 인식은 대기오염물질 배출 때문에 부정적인 요소가 많으며, 석탄연소시 발생되는 배가스 중의 오염물은 고체흡착제에 의한 흡착, 흡수액에 의한 흡수, 촉매에 의한 산화 및 분해 등의 방법으로 처리할 수 있으나 사용연료, 장치설계의 어려움, 경제성 등을 고려할 때 흡착제를 직접 연소로에 투입하는 방법이 가장 효과적이라고 판단된다.[3]

Corresponding Author : Sang-Won Cho, Department of Environmental and Chemical Engineering, Daegu Polytechnic College, Daegu 703-721, Korea
Phone : +82-53-560-3212
E-mail : swchok@chol.com

한편, 황화반응 동력학과 관련하여 과잉공기 하에서 SO_2는 일차반응이고 산소는 0차반응이며, 석회석을 이용한 탈황에서의 단점은 생성되는 calcium sulfate($CaSO_4$)가 고체 반응물의 기공을 막으므로 인해 입자내의 반응표면적을 점차 감소시켜 결국 황을 완전히 제거하기 위해서는 양론비보다 더 많은 양의 석회석을 주입해야만 한다는 것이다. 이러한 관점에서 황화반응 동력학에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으나[4,5], 동력학식이 일반적으로 비선형이며, 그것들은 유동층 수력학적 모델에 많은 계산시간이 요구되어지는 것들이고 경험적인 수학적 분석없이 적용하는 것에는 어려움이 있기 때문에 더욱 이용하기 쉬운 모델이 필요하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 연소시 발생되는 황산화물을 제어하기 위해 연소로에 투입하는 흡착제인 석회석과 제지공장에서 폐기물로 버려지는 폐제지슬러지를 이용하여 유동층반응기에서 황화반응(탈황) 실험을 수행하였으며, 향후 탈황 모델에 이용할 수

있는 황화반응 파과곡선 및 반응속도 관련 상수를 구하는 탈황동역학에 대하여 고찰하였다.

2. 이론적 고찰

탈황반응의 메카니즘은 두개의 연속적인 단계가 있는데 석회석(탄산칼슘)의 소성반응 및 산화칼슘과 아황산가스의 황화반응이다. 이것을 식으로 표현하면 아래와 같다.

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \quad (1)$$

$$CaO(s) + SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CaSO_4(s) \quad (2)$$

(1)식 반응은 대체로 고온에서 빠른 반면 (2)식 반응은 황화가 진행됨에 따라 석회석의 표면적 감소로 인하여 반응율이 급속하게 감소한다.

유동층반응기의 일반적인 조업조건에서 이용되어지는 상호교환속도는 매우 빠르므로 다음 Fig. 1과 같이 체적V의 pseudo-homogeneous 혼합탱크로 가정할 수 있고, 층내 SO_2의 물질수지는 다음과 같다.

[SO_2 생성속도 (rate at which SO_2 is generated)]
= [SO_2가 층을 떠나는 속도 (rate at which SO_2 leaves the bed)]
+ [SO_2 반응속도 (rate of reaction of SO_2)]

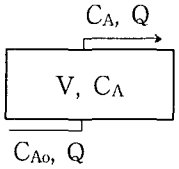


Fig. 1. Pseudohomogeneous stirred tank of volume V.

SO_2 유입농도 C_{AO}는 황성분 함량으로부터 발생되는 농도와 주입공기량 Q에 의해 결정될 수 있으므로 물질수지를 식으로 표현하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C_{A0}Q = C_AQ + R \quad (3)$$

이때 반응속도 R은 다음과 같이 완전 혼합시스템으로 표현되어지므로 일차식이 된다.

$$R = k_sC_AS \quad (4)$$

여기서 k_s는 표면반응 속도상수이고 C_A는 SO_2의 배출농도이며 S는 이용가능한 calcium oxide(CaO)의 표면적이다. calcium sulfate($CaSO_4$) 생성에 의해 기공 막힘이 진행되기 때문에 SO_2반응속도 감소는 시간에 따라 지수적으로 나타나며[6], 시간에 따른 이용가능한 표면은 지수적으로 감소하는 것으로 표현된다.

$$S = S_0e^{-k_dt} \quad (5)$$

위 식에서 S_o는 석회석입자의 초기표면적이며, k_d는 deactivation 속도상수로서 식 (2)의 반응이 진행될수록 황화반응속도의 감소정도를 나타낸다.

식(4)와 (5)를 식(3)에 대입하면

$$C_{A0}Q = C_AQ + k_sC_AS_0e^{-k_dt} \quad (6)$$

이 식을 다시 정리하면

$$\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) - 1 = \frac{k_sS_0e^{-k_dt}}{Q} \quad (7)$$

양변에 ln을 취하면 다음과 같다.

$$\ln\left[\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) - 1\right] = \ln\left[\frac{k_sS_0}{Q}\right] - k_dt \quad (8)$$

이때 입자는 구형이고 입자의 직경은 $\bar{d}_P$이며, 석회석입자의 초기 표면적(S_o)은 총질량의 항(M)과 밀도(ρ_s)의 항으로 표현된다.

$$S_0 = \frac{6M}{\rho_s \bar{d}_P} \quad (9)$$

따라서 식(9)를 식(8)에 대입하면 다음 식과 같이 된다.

$$\ln\left[\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) - 1\right] = \ln\left[\frac{6k_sM}{\rho_s \bar{d}_PQ}\right] - k_dt \quad (10)$$

이 동력학식은 $\ln[(C_{Ao}/C_A)-1]$과 시간 t에 대해 도시하면 일차식(직선식)으로서 기울기 k_d이며 절편이 t=0에서 $\ln[6k_sM/\rho_s\bar{d}pQ]$이므로 두 상수값을 구할 수 있고 반응기 모델에서 경험적 상수로 적용할 수 있다. 본 연구에서는 유동층반응기에서의 탈황실험 결과를 바탕으로 식(10)에 석회석 입자의 물리적 특성치와 이산화황의 농도를 적용하여 황화반응 정도를 나타내는 k_s와 황화반응이 진행됨에 따른 황화반응속도 감수 지표인 k_d를 구하였다.

3. 실험 및 연구방법

3.1. 재료

본 연구에서 사용한 탈황제인 석회석은 충북 단양에서 채취한 것으로 ICP(Inductively Coupled Plasma, JY 24) 분석결과를 Table 1에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이 calcium oxide(CaO) 함량을 calcium carbonate($CaCO_3$)으로 환산하면 97.68%이고, CO_2로 빠져나가는 Ignition loss는 42.9% 이다. 석회석은 U.S Tyler mesh를 이용하여 각 size별로 분리하여 석회석 입자크기에 따른 탈황효과에 대해 실험하였다. 한편, 본 실험에서 사용한 폐제지슬러지는 (주)삼일공사에서 제지공정으로부터 배출되는 폐제지슬러지이며, 시료에 대한 화학분석은

Table 1. Chemical analysis of limestone(wt.%)

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Igloss
weight %	1.62	0.07	0.12	54.7	0.25	42.9

Table 2. Chemical analysis of waste paper-sludge

Components	Solid materials (dry basis)		
	$CaCO_3$	Pulp	TiO_2
Contents(%)	61.42	33.23	5.35

Table 2에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이 수분 62.72%, 고형분 37.28%이고, 고형분은 건조 기준으로 $CaCO_3$성분이 61.42%, pulp 성분이 33.3%이며 소량의 TiO_2로 이루어져 있다.

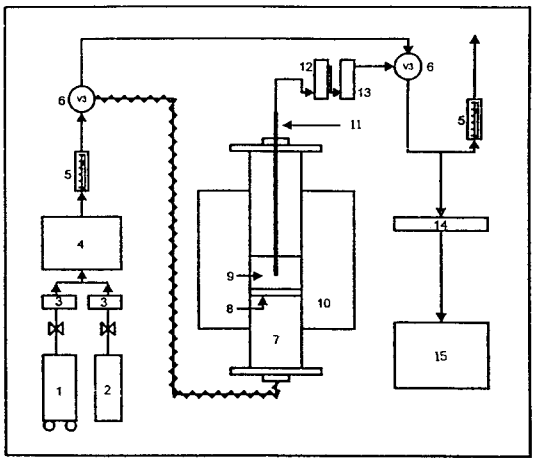
3.2. 실험장치 및 방법

3.2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 유동층반응기는 석회석의 황화반응 실험시 고온과 부식에 강해야 하므로 내경 15mm, 길이 550mm인 석영관으로서 그 개략도는 Fig. 2와 같다. 반응기는 내부로부터 외부로 방출되는 열손실을 줄이고 로 내의 온도를 일정하고 균일하게 유지하기 위해 ceramic wool로 단열된 관형로(singlezone tube furnaces, 220V, 900KW, 열전사) 안에 장착하였으며, 반응기로 공급되는 SO_2 유량은 MFC(multiple dyna-blender-model 8284, Matheson Co.)를 사용하여 실험조건에 맞도록 일정하게 유지하였으며, 반응기로 유입되는 공기는 수분을 제거하기 위하여 silicagel과 calcium sulfate($CaSO_4$)층을 통과시켜 유량계로 조절하였고, 반응 후 배출되는 가스중의 SO_2 농도는 연소가스분석기(Combustion analyzer, ENERAC 2000E)에 일정량을 통과시켜 분석하였다.

3.2.2. 실험방법

관형로 내 반응기의 온도를 측정하여 온도구배가 일정하면 조업온도가 될 수 있는 지점에 원하는 시료를 반응기내에 주입하였고, 반응기로 공급되는 SO_2 가스는 MFC를 사용하여 공기와 혼합비로써 농도는 1,000ppm 으로 하였으며, 유량은 2.12ℓ/min, 3.18ℓ/min(1기압)으로 일정하게 공급하였다. 황화반응 실험시 미리 시료를 충분히 소성시킨 후 반응기에 주입하였고, 원하는 조업온도에 도달하여 반응기내의 조건이 정상상태가 되면 SO_2 가스를 공급하여 배출농도를 측정하였으며, 배출농도가 거의 주입농도와 같아지는 경우에 황화반응실험을 완료하였다. 반응기내 온도는 석회석의 경우 800, 850, 900, 950℃로 변화시키면서 실험을 수행하였고, 폐제지슬러지의 경우 750, 800, 850℃에서 실험을 수행하였다. 석회석과 폐제지슬러지의 $CaCO_3$ 절대량은 일정하도록 시료의 양을 조절하였고, 유동화 상태로 실험을 수행하였으며 실험조건은 Table 3과 같다.



1. air compressor
2. SO_2 bomb
3. mass flow controller
4. mixing chamber
5. flow-meter
6. three way valve
7. quartz reactor
8. porous quartz disk
9. Sorbent
10. furnace
11. thermocouple
12. mist eliminator
13. condenser
14. sampling system
15. analyzer

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 3. Experimental conditions

Operating variables	Conditions
Particle size(㎜)	0.631, 1.016, 2.030 (paper sludge) 200, 631, 1016 (natural limestone)
Ca/S(mole/mole)	0, 1, 2, 3, 4
Anthracite ratio	0.1, 0.3, 0.5
Gas velocity(m/s)	0.2, 0.3, 0.4
Bed temperature(℃)	750, 800, 850 (paper-sludge) 800, 850, 900, 950(limestone)

3.3 연구방법 및 범위

본 연구는 회분식 반응기에서 시간에 따른 SO_2 농도 변화를 조사하여 반응속도상수와 비활동도 상수를 구하였으며, 향후에 연속식 유동층연소로에 적용하여 Ca/S몰비, 무연탄비, 층온도, 공기유속, 석탄내의 황함량 등의 변화를 탈황모델에 적용하여 탈황율을 예측하는데 이용할 자료이며, 이들 조업조건 중 특정변수가 바뀌면 최종 배출농도가 변하

여 탈황율이 달라지게 된다. 조업조건으로 반응기 내 압력은 상압(1atm)으로 가정하였고, 총괄 공기-연료비(A/F ratio)는 1.2로 하였다. 본 연구에서 주입연료 중의 가연성분은 완전연소하는 것으로 가정하였고, 연소로 내의 고체는 완전혼합이 이루어지며, 가스와 고체의 emulsion phase는 완전혼합이고 bubble phase는 plug flow이며, 반응은 단지 emulsion phase에서만 일어나는 것으로 가정하였고, 탈황제 입자의 특성은 Table 4와 같다.

Table 4. Input data of particle characteristics in kinetic model

physical characteristics	limestone
ρ_s (density)	2680 kg/m^3
d_p (mean diameter)	0.631 ㎜
α(air ratio)	1.2

4. 결과 및 고찰

4.1. 황화반응

4.1.1. 천연석회석을 이용한 황화반응

Fig. 3은 유속이 황화반응에 미치는 영향을 파과곡선으로 나타낸 것으로서 그림에서 알 수 있듯이 유속이 증가할수록 석회석과 SO_2의 접촉시간이 짧고 물질전달율이 높으므로 배출농도가 측정되는 시간이 빠르며, 반응기 안으로의 주입농도(C_{Ao})에 대한 배출농도(C_A)의 비인 C_A/C_{Ao} 값이 1에 도달하는 시간도 짧은 것으로 측정되었고, Table 5에 나타내었듯이 석회석 단위질량당 흡착되는 SO_2양도 작은 것으로 나타났다. 실험시작 직후에 C_A/C_{Ao} 값이 급격히 변화하는 것은 주입공기유속에 의한 mass transfer가 빠르므로 반응이 빨리 일어나기 때문이며, 약 20분이 경과할 때 완만한 경사를 보이는 것은 chemical reaction step이므로 석회석과 SO_2와의 반응속도가 기공막힘 현상에 의해 느려지기 때문이다.

Fig. 4는 SO_2 농도 1000ppm, 주입공기유속 0.3m/s인 경우 층온도가 황화반응 정도에 미치는 영향을 알 수 있는 그림으로서 시간에 따른 C_A/C_{Ao}을 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 내부반응속도의 증가로 인하여 총괄반응속도가 증가하며, 이는 반응조건에 따른 소성 및 황화반응에 의한 물리적 특성변화와 석회석의 기공구조 및 표면적에 대한 소결효과 때문으로 판단된다[7]. 온도가 증가함에 따라 열분해에 의한 소성반응시 CO_2 기체 방출로 인한 다공질 생성층의 증가와 큰 기공의 생성으로 인한 느린 기공막힘(pore plugging), 그리고 흡착물질(calcium oxide(CaO))의 빠른 형성으로 인하여 반응성과 SO_2 제거능력은 반응온도가 증가할수록 증가하는 것으로 밝혀져 있다[7]. 이에 따라 비표면적이 증가하며 그에 따른 황화반응시에 SO_2 기체의 흡착량도 정량적으로 증가한다고 볼 수 있다. 그림에서 보듯이 초기 반응시간 내에서는 입자의 표면에서 급격한 반응이 일어나고 약 15분 경과 후 입자 내부에서 pore plugging 현상으로 기공형성층이 변화되어 석회석

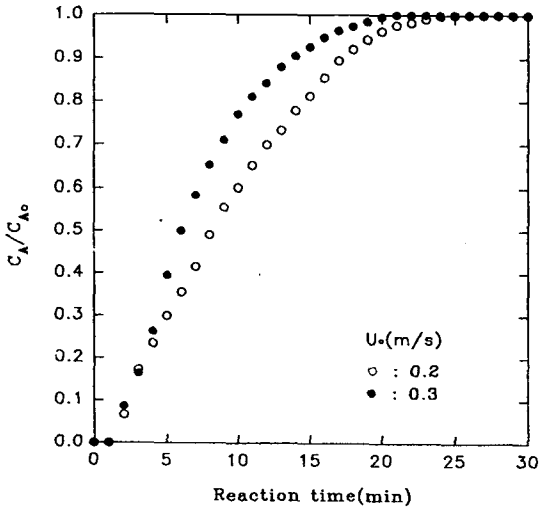


Fig. 3. The effect of air velocity on SO_2 breakthrough.
(limestone, Temp.=850℃, dp=0.631mm)

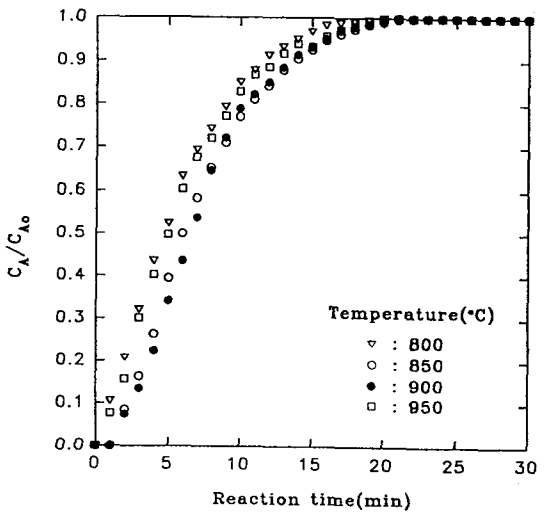


Fig. 4. The effect of bed temperature on SO_2 breakthrough.
(limestone, Uo=0.3m/s, dp=0.631mm)

입자와 SO_2와의 반응속도가 느려진다.

4.1.2 폐제지슬러지를 이용한 황화반응

Fig. 5는 폐제지슬러지를 이용하여 황화반응시켰을 경우 유속이 황화반응에 미치는 영향을 파과곡선으로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 유속이 0.2m/s에서 0.3m/s로 증가되었을 경우 폐제지슬러지내의 미세석회입자와 SO_2의 접촉시간이 짧아지고 물질전달율이 높아지므로 배출농도가 측정되는 시간이 빠르며, C_A/C_{Ao} 값이 1에 도달하는 시간도 짧은 것으로 측정되었다. 또한 천연석회석에 비하여 폐제지슬러지을 사용하였을 경우 미세석회석입자의 많은 기공 표면적으로 인하여 배출농도가 나타나기 시작하는 시간이 훨씬 늦었으며, C_A/C_{Ao} 값이 1에 도달하는 시간도 천연석회석에 비해 긴 것으로 측정되었고, Table 5에 나타내었듯이 단위질량당 흡착되는 SO_2양도 많은 것으로 나타났다.

Fig. 6은 SO_2 농도 1000ppm, 주입공기유속 0.3m/s인 경우 폐제지슬러지를 이용하여 황화반응 실험을 수행한 것으로서 층온도가 황화반응 정도에 미치는 영향을 알 수 있도록 파과곡선으로 나타낸 그림이다. Fig. 4에서 살펴본 천연석회석과 비교하면 폐제지슬러지의 경우 흡착량은 천연석회석의 흡착량보다 우수함을 보여주고 있다. 이는 본 실험에서 사용한 폐제지슬러지 경우 0.1 - 5㎛의 미세 석회석입자가 제지공정에서 사용된 후 펄프성분과 응집된 상태이며, 제지 슬러지 소각시 pulp 성분의 연소로 인한 기공형성으로 천연석회석보다 그 비표면적이 더 크므로 황화반응시 흡착량도 많음을 알 수 있다. 그러나 천연석회석과 다른 것은 Table 5에서 알 수 있듯이 폐제지슬러지의 경우, 흡착량이 800℃까지 증가하면서 최대 값을 보이고 그 이후부터 감소하는 경향을 나타내는 것이다. 이렇게 나타난 흡착량은 두개의 다른 lumping phenomena, 즉 열분해에 의해 기공 생성으로 인한 표면적의 증가와 sintering으로 인한 표면적의 감소에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 제지 슬러지의 경우 850℃ 에서는 sintering으로 인하여 표면적이 감소되어 흡착량이 줄어들고, Fig. 4에서 살펴보았듯이 천연석회석인 경우는 더 높은 온도인 900℃ 이상에서 그 현상이 일어난다고 밝혀져 있다[8]. 이는 제지 슬러지내에 함유된 석회석 크기(0.1~5㎛)가 천연석회석(0.631㎜)에 비하여 월등히 작기 때문에 소성반응시 크기가 작은 기공의 생성을 가져오고 빠른 기공막힘(pore plugging)을 가져오기 때문이다.

4.2. 황화반응 동역학으로부터 상수 k_d와 k_s 도출

유동층 반응기를 이용한 황화반응 실험결과를 식(10)에 적용하여 향후에 모델에 이용할 k_d와 k_s를

Table 5. Amount of absorbed SO_2(mole/g $\times 10^{-3}$)

U_o(m/s) \ Temperature(℃)		750	800	850	900	950
Natural limestone	0.2	-	-	0.9107	-	-
	0.3	-	0.7958	0.9390	0.9610	0.8927
Paper sludge	0.2	-	2.3662	-	-	-
	0.3	1.8850	2.2342	2.0817	-	-

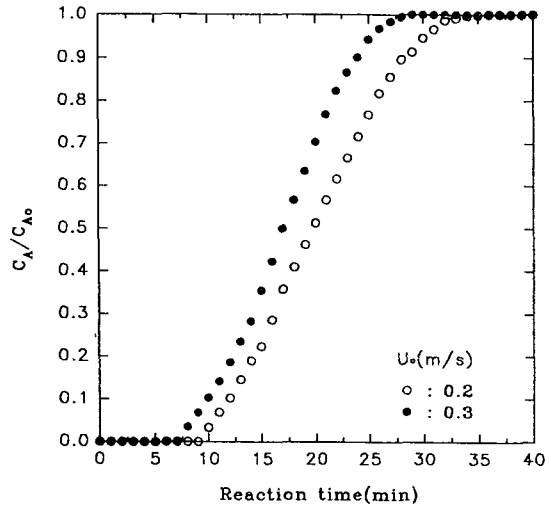


Fig. 5. The effect of air velocity on SO_2 breakthrough.
(paper sludge, Temp.=800℃, dp=1.016mm)

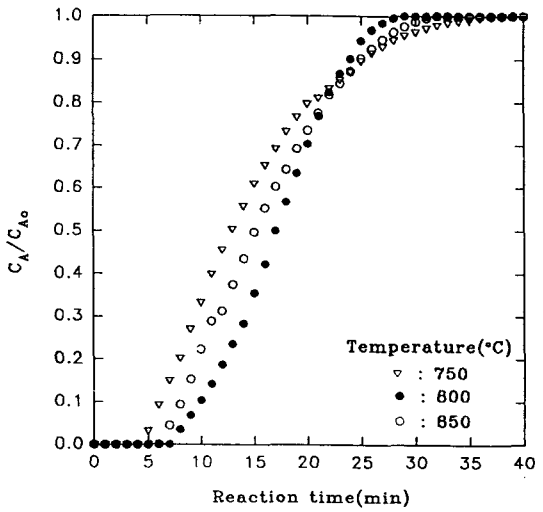


Fig. 6. The effect of bed temprature on SO_2 breakthrough.
(paper sludge, Uo=0.3m/s, dp=1.016mm)

구하였다.

$$\ln[(\frac{C_{Ao}}{C_A})-1]=\ln[\frac{6k_sM}{\rho_s\ \bar{d}_pQ}]-k_dt \quad (10)$$

즉, 파과곡선에 이용된 데이타들로써 이 동력학식을 $\ln[(C_{Ao}/C_A)-1]$과 시간 t에 대해 도시하면 일차식(직선식)으로 나타나며, 기울기 k_s이고 절편이 t=0에서 $\ln[6k_sM/\rho_s dpQ]$이므로 두 상수값을 구할 수 있다.

Fig. 7은 천연석회석을 이용하였을 경우 입자크기 0.631㎜, 층온도 850℃ 일 때 유속 0.2m/s와 0.3m/s의 조건에 대하여 $\ln[(C_{Ao}/C_A)-1]$을 시간에 따라 나타낸 것이다. 상수 k_d와 k_s을 구하기 위한 모든 그림은 직선의 선형성을 위하여 파과곡선에서 C_A/C_{Ao} 값을 0.10 이상 0.90 이하의 데이타를 이용하여 그림을 나타내었고, 그림에서 알 수 있듯이 유속 0.3m/s의 경우가 유속 0.2m/s의 경우 보다 큰 slope를 나타내었으며, 데이타들의 선형성이 낮다. 그것은 유속이 높을 경우 물질전달 저항이 낮아져 표면반응속도상수가 커지므로 물질전달이 빠르게 이루어져 파과곡선이 급격한 경사를 이루면서 직선에서 벗어나려 하기 때문이다. 또한 k_s와 관계되는 intercept 값도 유속 0.3m/s의 경우가 0.2m/s의 경우 보다 큰 것으로 나타나 유속이 높을 때 k_s 값은 크게 증가하였으며, k_d는 약간 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 유속 0.3m/s, 천연석회석 입자크기 0.631㎜, SO_2 농도 1000ppm 일 때 온도변화에 따른 황화반응 정도를 알아보기 위하여 수행한 실험결과를 $\ln[(C_{Ao}/C_A)-1]$와 시간에 대해 나타낸 것이다. Table 5에서 단위 탈황제당 흡착되어지는 SO_2의 몰수와 배출농도가 주입농도와 같아지는 시간을 고려하면 알 수 있듯이, 본 그림에서도 온도 850℃와 900℃의 경우 큰 k_s 값을 나타내었고 800℃의 경우에는 작은 k_s 값을 보여 온도가 높을수록 대체로 k_s 값이 큰 것으로 나타났으며 직선의 선형성도 증가하였다.

Fig. 9는 폐제지슬러지를 이용하였을 경우 입자크기 1.016㎜, 층온도 800℃ 일 때 유속 0.2m/s와 0.3m/s의 조건에 대하여 상수 k_d와 k_s을 구하기 위해 $\ln[(CA_o/CA)-1]$을 시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 유속 0.3m/s의 경우 물질전달 저항이 낮아져 유속 0.2m/s의 경우 보다 큰 slope를 나타내었으며, Fig. 5의 파과곡선에서 살펴보았듯이 급격한 경사를 이루므로 큰 k_s 값을 예상할 수 있다.

Fig. 10은 유속 0.3m/s, 폐제지슬러지 입자크기 1.016㎜, SO_2 농도 1000ppm 일 때 온도변화에 따라 $\ln[(CA_o/CA)-1]$을 시간에 대해 도시한 것이다. 농도와 유속이 다를 경우에는 기울기(slope)나 절편(intercept)으로써 흡착능을 구별하기 어려우나 주입농도와 주입공기유속이 같을 경우에는 단위 탈황제당 흡착되어지는 SO_2의 몰수가 가장 큰 온도에서 직선의 기울기와 절편이 가장 큰 값을 보였다. 이는 동일조건에서는 물질전달이 가장 빠른 경우에 석회석입자의 표면반응속도상수 k_s 값과 deactivation 상수 k_d가 커지기 때문이다. 석회석과 폐제지슬러지에 대하여 식 (10)을 이용하여 구한 k_s값과 k_d값을 Table 6에 나타내었다.

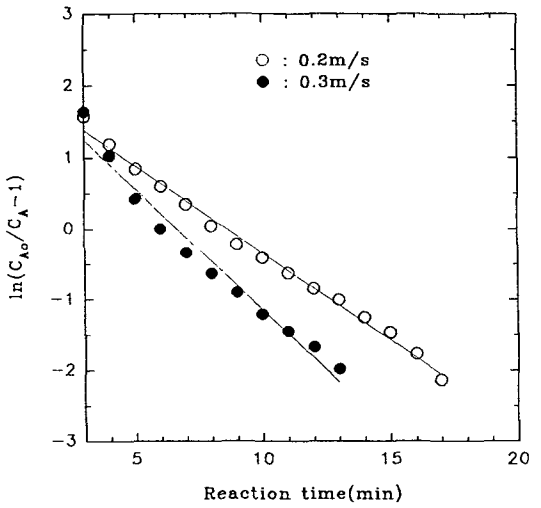


Fig. 7. The effect of air velocity on kinetic constants. (limestone, Temp.=850℃, dp=0.631mm)

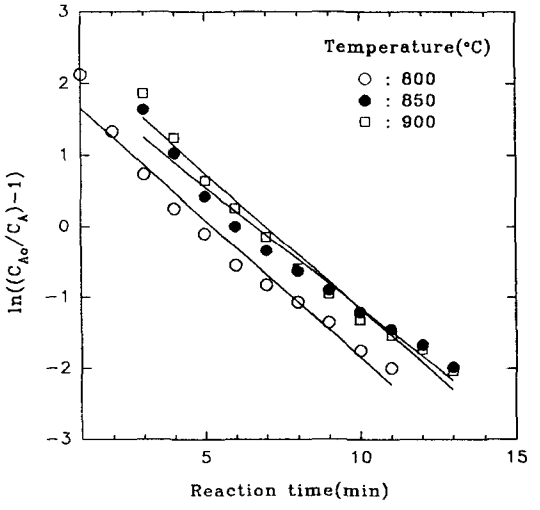


Fig. 8. The effect of bed temperature on kinetic constants. (limestone, Uo=0.3m/s, dp=0.631mm)

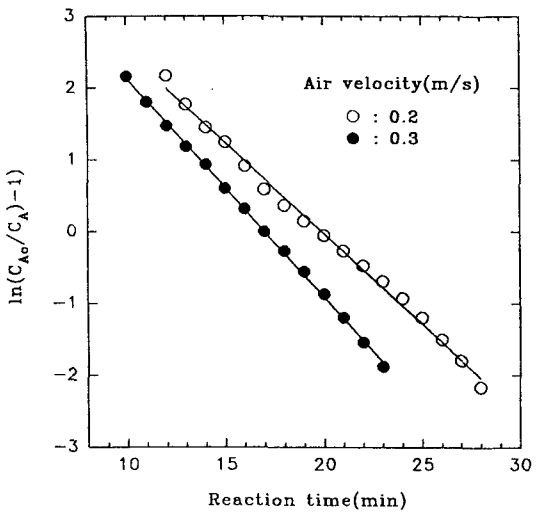


Fig. 9. The effect of air velocity on kinetic constants. (paper sludge, Temp.=800℃, dp=1.016mm)

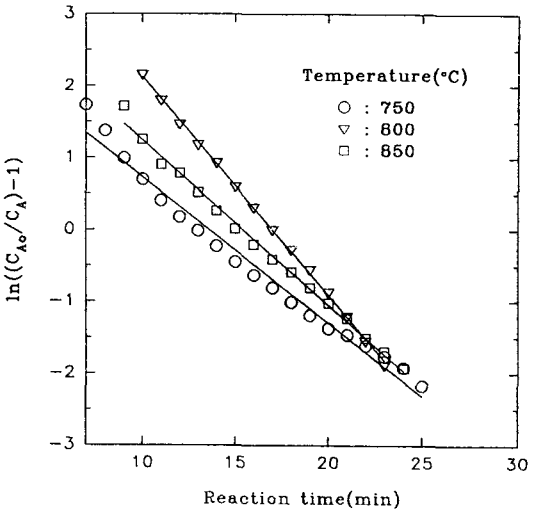


Fig. 10. The effect of bed temperature on kinetic constants. (paper sludge, Uo=0.3m/s, dp=1.016mm)

Table 6. Ouput data using equation (10)

Samples	Experimental conditions	$k_d(*10^5)$, sec^{-1}	k_s, mm/sec
Natural limestone	0.2m/s, 850℃	4.1	82.53
	0.3m/s, 850℃	5.68	143.78
Waste paper sludge	0.2m/s, 800℃	10.77	196.63
	0.3m/s, 800℃	13.18	345.30

5. 결 론

유동층 반응기를 이용한 황화반응 동역학 실험으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 층온도가 황화반응에 미치는 영향은 큰 것으로 나타났으며, 석회석의 경우 850℃와 900℃의 흡착량이 비슷하였고, 폐제지슬러지의 경우 800℃가 최적조건으로 나타나 황화반응 동역학에서 온도제어가 매우 중요함을 알 수 있었다.
2) 황화반응 실험 결과 석회석과 폐제지슬러지 모두 유속이 증가할수록 파과곡선에서 C_A/C_{Ao} 값이 1에 도달하는 시간이 짧은 것으로 나타났으며, 일정시간 동안 폐제지슬러지의 SO_2 흡착량이 석회석의 SO_2 흡착량보다 많은 것으로 조사되어 탈황제로서 폐제지슬러지가 천연석회석보다 우수한 것으로 나타났다.
3) 유속이 증가할수록, 최적 탈황온도에 근접할수록 표면반응속도상수(surface reaction rate constant) k_s는 크게 증가하였으며, 상수 K값도 증가하여 탈황율이 증가하였고, 비반응속도상수(deactivation rate constant) k_d도 변화를 나타내어, k_s는 유속과 온도에 크게 의존하는 것으로 나타났고, k_d도 온도와 유속에 의존하는 것으로 나타났다. 폐제지슬러지의 경우 석회석에 비하여 k_s, k_d 등이 모두 더 큰 것으로 나타나 폐제지슬러지의 탈황율이 천연석회석의 탈황율 보다 더 높은 결과와 일치하는 것으로 조사되었다.

<사용부호>

Ca/S	Ca/S mole ratio
C_A	SO_2 concentration of exit gas, $kg\text{-}mol/m^3$
C_{AO}	SO_2 concentration of exit gas under steady state before addition of limestone, $kg\text{-}mol/m^3$
$\overline{d_p}$	average diameter of limestone particles, m
k_d	deactivation rate constant, sec^{-1}
k_s	surface reaction rate constant, mm/s
M	mass limestone added in batch experiment, kg
Q	flow rate of gas, m^3/s
R	reaction rate, kg-mol/s
S	total surface area of limestone particles, m^2
S_o	initial total surface area of limestone

	particles, m^2
t	reaction time, sec
U_o	superficial gas velocity, m/s
V	bed volume, m^3
α	excess air rate, dimensionless
ρ_s	density of limestone, kg/m^3

참 고 문 헌

1) S.Ergun, 1952, Chem. Eng. Prog., 48, 89.
2) 張正國, 1995. 2. 2段 旋回流 流動層 燃燒爐의 燃燒特性 및 大氣汚染物質 制御에 關한 硏究, PhD Thesis, 부산수산대학교, 환경공학과.
3) 장현태, 1991, 유동층 연소로에서 Screen 충진물이 아황산가스 제어에 미치는 영향, 석사학위 논문, 고려대학교 화학공학과.
4) German, R. M. and Z. A. Munir, 1976, Surface Area Reduction during Isothermal Sintering, J. Am. Ceram. Soc., 59, 379.
5) Neathery, J. K., J. Schafer, R. Gonzalez, and J. Stencel, 1991, A Novel Approach to AFBC Design with Low NOx and High Sulfure Capture. Proc. 11th Int. Conf on Fluidized Bed Combustion, ASME, Montreal, Canada, 3, 1511-151.
6) Borgwardt, R.H., K.R. Bruce, and N.F. Roache, 1986, Method for Variation of Grain Size in Strudies of Gas-Solid Reactions Involving CaO, Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 165-169.
7) Borgwardt, R.H., K.R. Bruce, and N.F. Roache, 1986, Method for Variation of Grain Size in Strudies of Gas-Solid Reactions Involving CaO, Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 165-169.
8) Borgwardt, R. H., 1985, Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limstone Particles, A.I.Ch.E. J., 31, 103.
9) Khraisha, Y. H. and D. R. Dugwell, 1992, Coal Combustion and Limestone Calcination in a Suspension Reactor, Chemical Engineering Science, 47(5), 993-1006.
10) Borgwardt, R. H. and K. R. Bruce, 1986, Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO_2, Aiche journal, 32(2).
11) Simons, G. A., 1988, Parameters Limiting Sulfation by CaO, AIChE J., 34, 167.
12) 강순국, 1992, 열중량반응기와 유동층 연소로에서의 SO_X-석회석 탈황 반응 특성, PhD Thesis, 한국과학기술원 화학공학과.