한국환경위생학회지, 제28권 제5호(2002)
Kor. J. Env. Hlth., Vol. 28, No. 5, pp 93~101(2002)

유동층연소로에서 탈황효율 실험 및 예측에 관한 연구

조상원† · 김영식*
대구기능대학 환경화학과, *밀양대학교 환경공학과

A Study on the Experiments and Prediction of Desulfurization Efficiency in Fluidized Bed Combustor

Sang Won Cho† · Young Sik Kim*
Department of Environmental and Chemical Engineering, Dae-Gu Polytechnic College
**Department of Environmental Engineering, Miryang National University*
(Received September 17, 2002; Accepted November 29, 2002)

ABSTRACT

We have studied that the prediction of desulfurization efficiency by limestone in fluidized-bed coal combustor. The results were presented as follows ; Firstly, the bed temperature had a great deal of effect on the desulfurization and the optimum temperature of limestone was 850°C~900°C. Secondly, as the velocity and temperature increased, k_s, K and the desulfurization efficiency increased. So, k_s, k_d highly depended on the air velocity and bed temperature, and k_s, k_d were 82.53 mm/sec, 0.0041/sec at 0.2 m/sec, 850°C, k_s, k_d were 125.62 mm/sec, 0.00532/sec at 0.3 m/sec, 800°C respectively. And k_s, k_d were 143.78 mm/sec, 0.00568/sec at 0.3 m/sec, 850°C. Thirdly, as a result of desulfurization modeling, there was good agreement between theory and experiments as anthracite fraction increased. At 3.0 of optimum Ca/S molar ratio, there was very good agreement between theory and experiments.

Keywords : Desulfurization efficiency, Modeling, Fluidized-bed combustor, Limestone

I. 서 론

유동화장치는 층내의 물질전달과 열전달이 빠르며 비교적 조업이 간단하고 규모가 큰 반응기에도 적용될 수 있기 때문에 화학반응기로서 뿐만 아니라 물리적 조업에도 많이 이용되고 있다. 이러한 유동화장치 중 유동층연소로는 고형폐기물의 처리뿐만 아니라 연료를 효과적으로 연소시킬 수 있기 때문에 활발히 연구되고 있으며,[1,2] 전통적인 연소방법으로는 효과적으로 사용할 수 없는 고회분 무연탄을 유동층연소법(FBC:Fluidized Bed Combustion)의 장점을 이용하여 고칼로리의 유연탄과 혼합연소시킬 수 있고, 이때 발생되어지는 황산화물은 석회석으로 제어할 수 있다.

한편, 황화반응 동력학에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으나,[3,4] 동력학식이 일반적으로 비선형이며, 그것들은 유동층 수력학적 모델에 많은 계산시간이 요구되어지는 것들이고 경험적인 수학적 분석없이 적용하는 것에는 어려움이 있기 때문에 이용하기 쉬운 모델들이 연구되었다. 본 연구에서 사용한 탈황모델은 2상 유동층 반응기 모델과 연관시켜 단순한 실험기술을 이용하여 결정되는 몇몇의 경험적인 변수를 이용하여 입자의 황화반응과 비활동도 사이의 반응속도 data해석에 근거하였다. 이것은 시간에 불변한 두개의 속도상수 항인 초기표면반응 특성과 시간에 따른 입자의 활동도로 묘사되어졌다. 이러한 단순화된 반응속도들을 이용하면, 석탄과 석회석의 연속주입 조건하에서 탈황률을 구하고자 하는 유동층모델에 쉽게 적용되어진다.

따라서 본 논문에서는 유동층 반응기와 연소로를 이용한 탈황실험을 수행하였고, 2상 이론(two-phase theory)에 바탕을 둔 유동층 탈황모델을 이용하여 Ca/S 몰비, 주입공기 유속, 층 온도, 석회석 입자크기, 석탄내의 황함량 등에 따른 탈황효율을 예측하고자 하였으며, 모델에 의한 예측치와 유동층연소로에서의 석탄연소시 석회석에 의한 탈황실험 결과치를 비교 · 분석하였다.

†Corresponding author : Department of Environmental and Chemical Engineering, Dae-Gu Polytechnic College
Tel: 053-560-3212
E-mail : swcho@tgpc.ac.kr

II. 이론적 고찰

석탄의 연소와 탈황과정은 화염과 열에 수반되는 물리적 및 화학적 과정이 복잡한 현상이기 때문에 산업현장에서 연소기의 설계는 주로 경험에 의존하여 발전되어 왔다. 그러나 증가하는 에너지의 소비량에 따른 연소장치의 수요증가와 환경오염물질의 배출저감 등의 사회적 요구에 의해 더 빠르고 과학에 기초를 둔 공학적 설계가 요구되고 있다. 연소 및 탈황과정 중 각 인자의 영향이 명확하게 파악되었다 하더라도 이 결과를 조합시킨 효과를 검토하고 그 연구성과를 석탄연소장치의 설계와 대형화에 도움을 주는 형태로 가기 위해서는 일반적이고 정확한 모델링이 필요하다.

본 연구에서 사용된 유동층 탈황모델(fluidized-bed desulfurization model)은 Fig. 1과 같이 2상 이론(two phase theory)에 바탕을 두고 있으며, 다음과 같은 가정을 갖고 있다.[5-7]

① 층은 기포상(bubble phase)과 유상(emulsion phase)의 2상으로 구성되며, 기포상을 통하는 부피유량은 층전체에서 일정하고 나머지 가스는 유상을 통해 흐른다(plug flow).

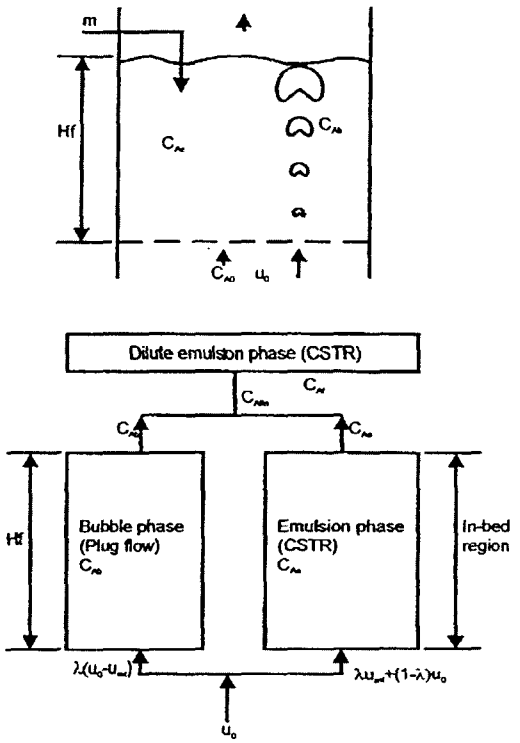


Fig. 1. Schematic representation of the combustor model.

② 가스상의 반응물질은 1차반응에 따라 소멸된다.

$$R = k_s C_A S$$

③ 반응기는 정상상태 조작 하에 있다.

④ 석회석입자들은 층내에서 균일한 크기이고 완전히 혼합되며, 석회석입자들의 비산유출은 없다.

위에서 살펴보았듯이 기본적인 가정은 가스와 고체의 emulsion phase는 완전혼합이며, bubble은 plug flow이고 반응은 단지 emulsion phase에서 일어난다는 것이다. 따라서, bed 내의 SO_2평균반응속도 $\bar{R}$는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\bar{R} = \frac{6k_s C_A m\tau}{\rho_s d_P(1+k_d\tau)}\left[1-\exp-\left(\frac{1}{f}+k_d t_m\right)\right] \quad (1)$$

여기서 τ는 석회석입자의 평균 체류시간이며, t_m은 완전 황화반응에 필요한 시간이고, bed 내의 반응입자들의 질량은 $\bar{M}$ 이고, 정상상태에서 주입 석회석양은 m이며, k_s는 표면반응 속도상수이고 C_A는 SO_2의 배출농도이며, k_d는 deactivation 속도상수로서 황화 반응이 진행될수록 황화반응속도의 감소정도를 나타낸다. 입자는 구형이고 입자의 직경은 $\bar{d}_P$ 이며, 석회석입자의 밀도는 (ρ_s)의 항으로 표현된다.

또한, 정상상태의 연속주입에서 SO_2물질수지는 식으로 표현하면 다음과 같다.

[생성된 SO_2(SO_2 generated)]
= [유상을 떠나는 SO_2(SO_2 leaving bed from emulsion phase)]
+ [기포상을 떠나는 SO_2(SO_2 leaving bed from bubble phase)]
+ [반응한 SO_2(SO_2 reacted)]

즉,

$$\frac{w_s}{32} = A(1-\delta)U_{mf}C_{Ae} + A\delta\bar{U}_b C_{Ab} + \bar{R} \quad (2)$$

한편, 연속성으로부터 기포상과 유상으로 분리되어 유입되는 것으로 나타낼 수 있으므로[8]

$$U_O C_A = (1-\delta)U_{mf}C_{Ae} + \delta\bar{U}_b C_{Ab} \quad (3)$$

그리고 식 (1), (2), (3)으로부터

$$C_A = \frac{\frac{w_s}{32}[(1-\delta)U_{mf}+\delta\bar{U}_b[1-\exp-(X)]]}{U_o[A(1-\delta)U_{mf}+A\delta\bar{U}_b[1-\exp-(X)]]} + \frac{6k_s m\tau}{\rho_s\bar{d}_P(1+k_d\tau)}\left[1-\exp-\left(\frac{1}{f}+k_d t_m\right)\right] \quad (4)$$

한편, 석회석 주입전의 배출 SO_2농도가 C_{Ao}이면 bed 내의 탈황율은 식 (5)와 같다.

$$\eta = \frac{(C_{AO} - C_A)}{C_{AO}} \tag{5}$$

이때 C_{Ao}는 석탄 속의 황함량과 주입 공기유량의 함수로서 다음과 같다.

$$C_{AO} = \frac{w_s}{32 U_O A} \tag{6}$$

그리하여 정상상태에서 탈황율은 식 (4), (5), (6)으로부터 얻어진다.

그러나 상호교환속도가 빠르고(즉 X가 크고), $k_d t_m$이 크므로 $\exp(-X)$와 $\exp((1/f) + k_d t_m)$은 무시될 수 있고 탈황율식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = 1 - \left[\frac{1}{1 + \frac{6 k_s \tau}{\rho_s \bar{d}_P (1 + k_d \tau)} \left(\frac{m}{U_o A} \right)} \right] \tag{7}$$

석회석은 연속적으로 주입되어졌고, 석회석 입자의 밀도는 물리적 특성치이므로 알 수 있는 값이며, 연속조업상태에서 완전혼합계의 체류시간은 $\tau = V/m$에 의해 주어지므로 (7) 식의 τ 값을 구할 수 있다. 본 연구에서는 $C_A/C_{Ao} = 1.0$이 되는 시간을 고려하여 입자의 체류시간을 80분으로 하여 탈황율을 계산하였다.

식 (7)의 분모항(m/U_OA)은 (석회석량/공기유량)의 비를 나타내므로 석탄주입량에 대한 과잉공기주입량과 관련있으므로 분모항은 주어진 조업조건에서 Ca/S 주입비의 함수가 된다. 즉, 단위시간당 주입된 석회석양은 아래와 같다.

$$m = \left(\frac{100}{32} \right) (w_s M_C) \beta \tag{8}$$

주입 공기유량(U_oA)는 Q로서 연소시 필요한 공기량이므로

$$\left(\frac{m}{U_0 A} \right) = \left(\frac{100}{32} \right) \left(\frac{w_s M_C}{U_0 A} \right) \beta$$

$$= \left(\frac{100}{32} \right) \left[\frac{6 (w_s M_C k_s \tau)}{\frac{\alpha}{0.21} M_C (1.867 w_c + 11.2 w_H + 0.8 w_s - 0.8 w_O)} \right] \beta \tag{9}$$

로 나타낼 수 있으며, 주입공기의 유속을 고려하는 항(x)을 추가하면

$$\left(\frac{m}{U_0 A} \right)$$

$$= \left(\frac{100}{32} \right) \left[\frac{6 (w_s M_C k_s \tau)}{\frac{\alpha(x)}{0.21} M_C (1.867 w_c + 11.2 w_H + 0.8 w_s - 0.8 w_O)} \right] \beta \tag{10}$$

이때 w_C, w_H, w_S, w_O는 석탄속의 탄소, 수소, 황, 산소의 중량비이고, α는 과잉공기비이며 β는 Ca/S몰비, M_C는 단위 시간당 주입되는 석탄량이며, x는 주입공기의 유량이 일정하더라도 유속이 달라질 수 있으므로 탈황율에 유속이 미치는 영향을 고려한 상수이다. 그러므로 식 (10)을 식 (7)에 대입하면 석회석입자에 의한 탈황율 식은 다음과 같이 표현할 수 있고, 본 연구에서 사용한 모델은 식 (11)이다.

$$\eta = 1 - \left[\frac{1}{1 + K\beta} \right] \tag{11}$$

여기서

$$K = \left(\frac{100}{32} \right) \left[\frac{6 w_s k_s \tau}{\frac{\alpha(x)}{0.21} \rho_s \overline{dp} (1.867 w_c + 11.2 w_H + 0.8 w_s - 0.8 w_O)(1 + k_d \tau)} \right] \tag{12}$$

이 K 값은 주어진 조업조건에서는 일정하며, 운전 조건이 달라지면 K 값도 달라지고 석탄의 조성과 석회석의 특성에 따라 달라진다.

III. 실험 및 연구방법

1. 재료

본 연구에서 사용한 탈황제인 석회석은 충북 단양에서 채취한 것으로 ICP(JY 24) 분석결과를 Table 1에 나타내었고, 무연탄은 국내 충북 부령 산의 저질탄이며, 유연탄은 호주산으로 저회분, 고열량 석탄이다. 석회석 입자는 0.635 mm를 사용하였고, 석탄은 roller mill로 분쇄하여 무연탄은 16 mesh 이하, 유연탄은 10 mesh 이하(U.S Tyler mesh)로 체분석하였으며, 잘 말린 후 공기와 접촉하지 않도록 플라스틱 용기에 담아 보관하였다. 석탄에 대한 원소분석치(Elements

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

Analyzer, Perkin-Eelmer 240C)는 Table 2에 나타내었고, 석탄의 황함량이 낮아 확실한 탈황효과를 알기 어려우므로 탈황효과를 높이기 위하여 황가루를 밀도가 작은 유연탄과 함께 혼합하였으며, 황가루 혼합시 무연탄비에 따른 원소조성은 Table 3과 같다.

2. 실험장치 및 방법

(1) 유동층 반응기

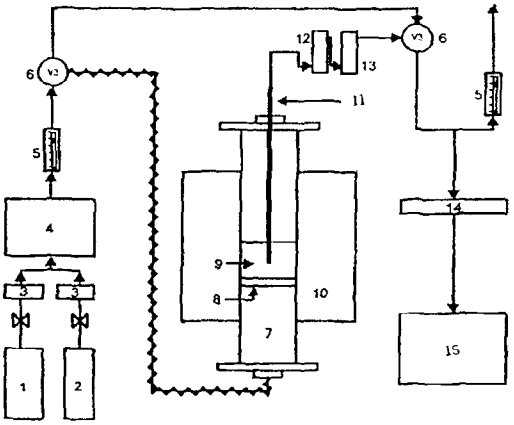
황화반응 동역학 실험에서 사용된 유동층반응기는 고온과 부식에 강해야 하므로 내경 15 mm, 길이 550 mm인 석영관으로서 그 개략도는 Fig. 2와 같다. 반응기는 내부로부터 외부로 방출되는 열손실을 줄이고 로내의 온도를 일정하고 균일하게 유지하기 위해 ceramic wool로 단열된 관형로(singlezone tube furnaces, 220V, 900KW, 열전사)안에 장착하였고, 로내 반응기의 온도를 측정하여 온도구배가 일정하면 조업온도가 될 수 있는 지점에 원하는 시료를 반응기내에 주입하였고, 반응기로 공급되는 SO_2 가스는 MFC를 사용하여 농도를

Table 2. Ultimate analysis of coals(wt.%, dry basis)

Coal \ Components	C	H	O	N	S
Anthracite	30.0	0.71	4.24	0.34	0.31
Bituminous	72.3	4.30	11.70	0.36	0.21

Table 3. Ultimate analysis of coals(sulfur added : wt.%)

Anthracite fraction \ Components	C	H	O	N	S
0.1	67.38	3.89	10.84	0.36	0.80
0.3	58.78	3.16	9.32	0.35	0.87
0.5	50.26	2.44	7.82	0.35	0.93

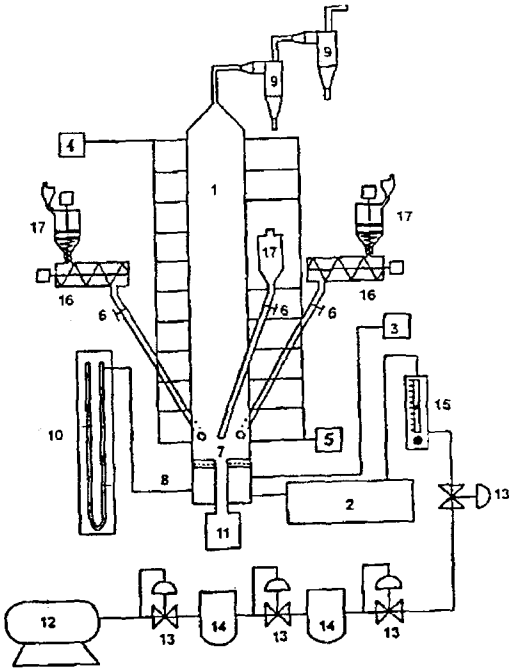


1. N_2 bombe
2. SO_2 bombe
3. mass flow controller
4. mixing chamber
5. flow-meter
6. three- way valve
7. quartz reactor
8. porous quartz disk
9. sorbent
10. furnace
11. thermocouple
12. mist eliminator
13. condenser
14. sampling system
15. analyzer

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus (reactor).

Table 4. Experimental conditions(reactor)

Operating variables	Conditions
Particle size(mm)	0.631
Ca/S(mole/mole)	0, 1, 2, 3, 4, 5
Gas velocity(m/s)	0.2, 0.3
Bed temperature(°C)	800, 850, 900, 950



1. fluidized bed combustor
2. preheater
3. PID temperature controller
4. digital multi-thermometer
5. analyzer
6. valve
7. distributor
8. air-holder
9. cyclone
10. manometer
11. vibrating discharger
12. air compressor
13. regulator
14. air filter
15. flow-meter
16. screw feeder
17. hopper

Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus (combustor).

1,000 ppm으로 하였으며, 유량은 2.12 *l*/min, 3.18 *l*/min (1기압)으로 일정하게 공급하였다. 석회석은 충분히 소성시킨 후 반응기에 1 g을 주입하였고, 실험온도에 도달하여 반응기 내의 조건이 정상상태가 되면 SO_2 가스를 공급하여 배출농도를 측정하였다. 이때, 배출농도가 거의 주입농도와 같아지는 경우에 황화반응실험을 완료하였다. 황화반응시 실험조건은 Table 4와 같다.

(2) 유동층 연소로

석탄의 혼합연소에 사용한 유동층연소로는 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 부식을 방지하기 위하여 실린더형의 stainless steel관으로서 내경 0.10 m, 높이 2 m이며, 공기의 고른 공급을 위하여 가스분산판을 설치하였고, 공기량을 조절하기 위해 밸브와 유량계를 설치하였다. 회분을 연소로 내에 넣고 공기를 공급하였으며, 예열기에 연결된 열선을 PI-controller에 연결하여 bed 내의 온도가 350°C 이상을 유지하도록 가열하였고, 목탄을 주입하여 유동층의 온도를 500°C 이상으로 하여 유연탄을 소량으로 천천히 주입하였으며, 유동층 내의 온도가 700°C 이상으로 증가하면 무연탄을 주입하여 유동층내의 온도를 조업온도로 유지하였다. 이때 시료의 연소로내 주입은 가스분산판으로부터 상부로 0.2 m지점에 설치된 주입관을 통하여 코일공급기로써 공급하였고, 생성되는 황산칼슘과 회분은 연소로 하부에 설치된 진동 배출관을 통하여 배출하였다. 배가스 중의 미세입자는 cyclone으로 포집하였고, 연소로 외부에 스텐레스관을 감고 냉각수를 공급하여 연소로 내의 온도를 일정하게 유지하였다. 열전대를 위치에 따라 설치하여 유동층 내의 온도를 측정하였으며, 유동화상태 및 층내의 충진물 양을 측정하기 위하여 manometer를 설치하였고, 연소로의 높이에 따라 가스 채취관을 설치하여 농도를 측정하였다. 유동층연소로에서의 실험조건은 Table 5와 같다.

3. 연구방법 및 범위

본 연구는 유동층 반응기에서 시간에 따른 SO_2농도 변화를 조사하여 반응속도상수(k_s) 비활동도상수(k_d)를 구하고자 하였고, 그 결과를 유동층연소로에 적용하여

Table 5. Experimental conditions(combustor)

Operating variables	Conditions
Particle size(mm)	0.631
Ca/S(mole/mole)	0, 1, 2, 3, 4, 5
Anthracite ratio	0.1, 0.3, 0.5
Gas velocity(m/s)	0.2, 0.3
Bed temperature(°C)	800, 850, 900

Table 6. Input data of particle characteristics in kinetic model

Physical characteristics	Limestone
ρ_s (density)	2680 kg/m^3
d_p (mean diameter)	0.631 mm
τ (mean residence time)	4800 sec
α (air ratio)	1.2

Ca/S몰비, 무연탄비, 층온도, 공기유속, 석탄 내의 황함량 등의 변화에 따른 탈황율을 예측하였다. 따라서, 이들 조업조건 중 특정변수가 바뀌면 최종 배출농도가 변하여 탈황율이 달라지게 된다. 이때, 탈황모델에 이용한 공기-연료비(A/F ratio)는 1.2로 하였고, 주입연료 중의 가연성분은 완전연소하는 것으로 가정하였다. 또한, 연소로 내의 고체는 완전혼합이 이루어지며, 가스와 고체의 emulsion phase는 완전혼합이고 bubble phase는 plug flow이며, 반응은 단지 emulsion phase에서만 일어나는 것으로 가정하였다. 무연탄비에 따른 연료의 조성은 Table 3에서 살펴보았고, 탈황제입자의 특성은 Table 6과 같다.

IV. 결과 및 고찰

1. 황화반응 동역학으로부터 상수 k_s와 k_d 도출

유동층 반응기를 이용하여 수행한 실험에서 반응시간에 따른 농도를 측정하여 (주입농도에 대한 배출농도의 비)와 시간에 대하여 Hopper 등이 연구한[6] 모델인 식 (13)에 적용하여 탈황모델에 이용할 k_d와 k_s를 구하였다.

$$\ln\left[\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)-1\right] = \ln\left[\frac{6k_sM}{\rho_s\bar{d}_PQ}\right]-k_dt \qquad (13)$$

즉, 파과곡선에 이용된 데이타들로서 이 동력학식을 $\ln[(C_{Ao}/C_A)-1]$과 시간 t에 대해 도시하면 일차식(직선식)으로 나타나며, 기울기 k_d이고 절편이 $t=0$에서 $\ln[6k_sM/\rho_sdpQ]$이므로 두 상수값을 구할 수 있다. Fig. 4는 석회석을 이용하였을 경우 입자크기 0.631 mm, 층온도 850°C일 때 유속 0.2 m/s와 0.3 m/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 데이터를 이용하여 그림을 나타내었고, 그림에서 알 수 있듯이 유속 0.3 m/s의 경우가 유속 0.2 m/s의 경우 보다 큰 slope를 나타내었으며, 데이터들의 선형성이 낮다. 그것은 유속이 높을 경우 물질전달 저항이 낮아져 표면반응속도상수가 커지므로 물질전달이 빠르게 이루어져 파과곡선이 급격한 경사를 이루면서 직

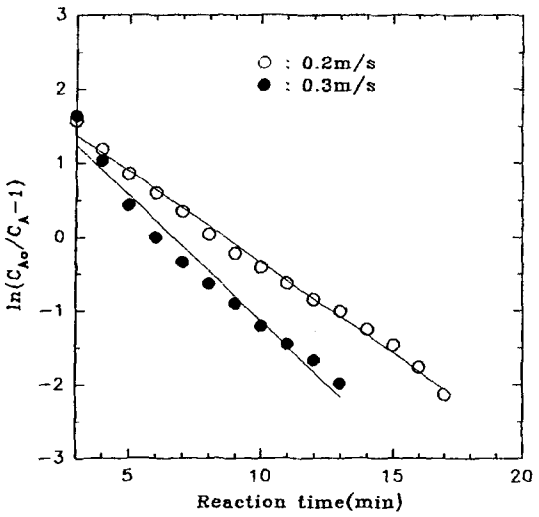


Fig. 4. The effect of air velocity on kinetic constants.

선에서 벗어나려하기 때문이다. 또한 k_s와 관계되는 intercept 값도 유속 0.3 m/s의 경우가 0.2 m/s의 경우보다 큰 것으로 나타나 유속이 높을 때 k_s 값은 크게 증가하였으며, k_d도 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 유속 0.3 m/s, 석회석 입자크기 0.631 mm일 때 온도변화에 따른 황화반응 정도를 알아보기 위하여 수행한 실험결과를 $\ln[(C_{Ao}/C_A)-1]$와 시간에 대해 나타낸 것이다. 단위 탈황제당 흡착되어지는 SO_2의 몰수를 나타낸 Table 7과, 식 (13)을 이용하여 구한 k_s값과 k_d 값을 나타낸 Table 8에서 알 수 있듯이 온도 850°C와 900°C의 경우 많은 흡착량과 큰 k_s 값을 나타내었고,

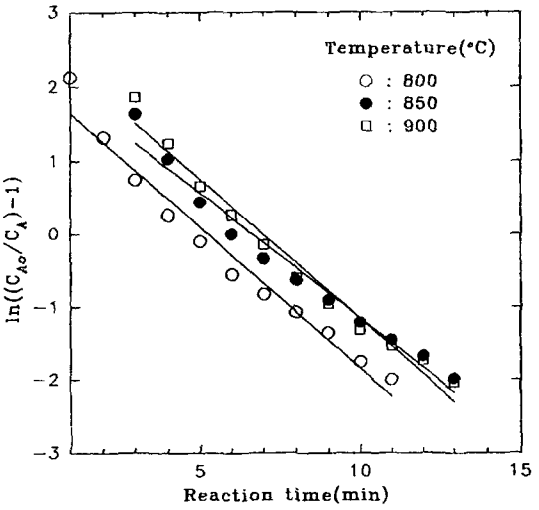


Fig. 5. The effect of bed temperature on kinetic constants.

Table 7. Amount of absorbed SO_2(mole/g $\times 10^{-3}$) in fluidized-bed reactor

Air velocity(m/s) \ Temperature(°C)	750	800	850	900	950
0.2	-	-	0.9107	-	-
0.3	-	0.7958	0.9390	0.9510	0.8927

Table 8. Output data using equation (13)

Experimental conditions	$k_d(*10^3)$, sec^{-1}	k_s, mm/sec
0.2 m/s, 850°C	4.10	82.53
0.3 m/s, 800°C	5.32	125.62
0.3 m/s, 850°C	5.68	143.78
0.3 m/s, 900°C	6.35	212.57

800°C의 경우에는 적은 흡착량과 작은 k_s 값을 보였다. 따라서, 온도가 높을수록 대체로 k_s 값이 큰 것으로 나타났으며 직선의 선형성도 증가하였다. 이는 단위 탈황제당 흡착되어지는 SO_2의 몰수가 큰 것을 의미하며, 직선의 기울기와 절편이 큰 값을 보였다. 이는 동일조건에서는 물질전달이 가장 빠른 경우에 석회석입자의 표면반응속도상수 k_s 값과 deactivation 상수 k_d가 커지기 때문이다.

2. 탈황효율의 실험치와 예측치 비교

Fig. 6, 7, 8은 층온도 850°C, 주입공기유속 0.3 m/s, 석회석 입자크기 0.631 mm일 때 각각 무연탄비 0.5,

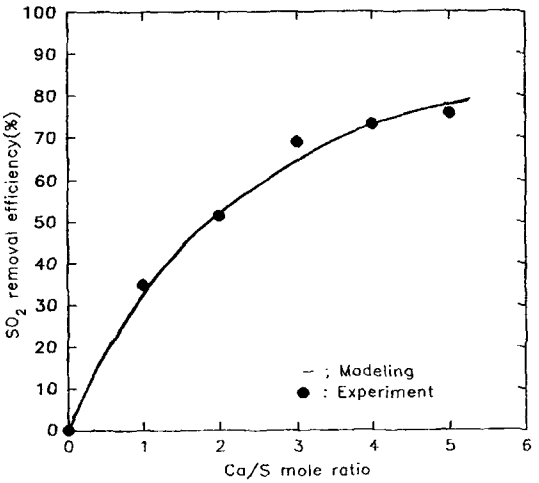


Fig. 6. SO_2 removal efficiency as function of calcium-to sulfur mole ratio (U_0 = 0.3 m/s, dp = 0.631 mm, Temp. = 850°C, X_A = 0.5).

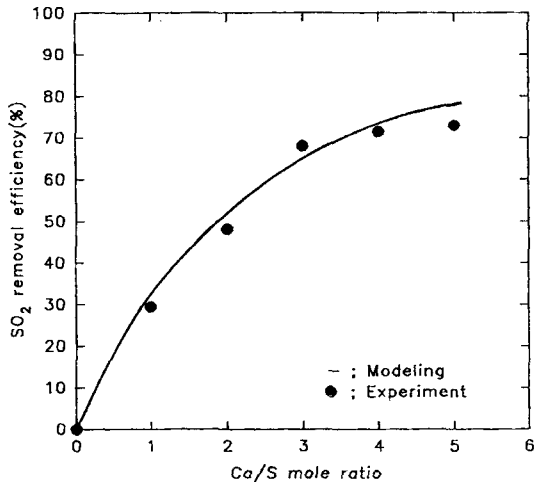


Fig. 7. SO_2 removal efficiency as function of calcium-to sulfur mole ratio (U_0 = 0.3 m/s, dp = 0.631 mm, Temp. = 850°C, X_A = 0.3).

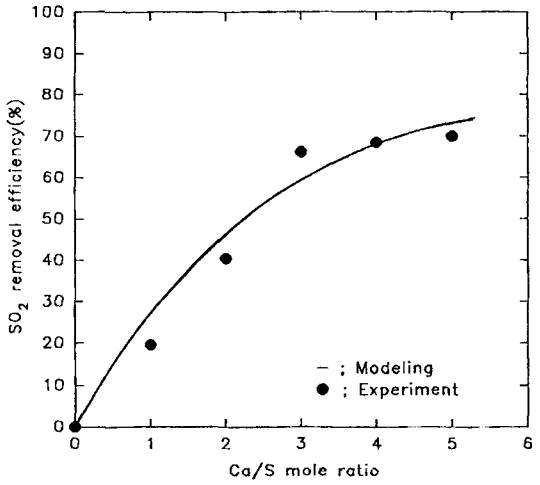


Fig. 8. SO_2 removal efficiency as function of calcium-to sulfur mole ratio (U_0 = 0.3 m/s, dp = 0.631 mm, Temp. = 850°C, X_A = 0.1).

0.3, 0.1에 대해 석회석을 이용한 황산화물 제거율을 실험치와 모델링에 의한 예측치로 비교하여 나타낸 것이다. 비교 결과 Ca/S몰비가 2 이하의 낮은 경우에는 실험치와 예측치간에 다소 차이가 나타났고, Ca/S몰비 3 이상에서는 두 값이 좋은 일치를 보였다. 이것은 이론적인 Ca/S몰비가 1이지만 실제 실험에서는 황의 산화로 생성된 SO_2와 calcium oxide(CaO)간의 반응율이 완전하지 못하기 때문이다. 즉 예측치는 Ca/S몰비 증가율이 smooth하고, 실험치에서 변곡점이 나타나는 Ca/S

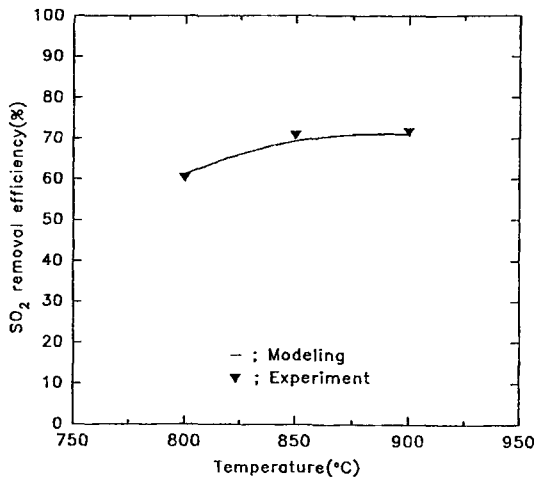


Fig. 9. SO_2 removal efficiency with bed temperature (U_0 = 0.3 m/s, dp = 0.631 mm, X_A = 0.5).

몰비가 3인 것은 calcium carbonate($CaCO_3$)가 calcium oxide(CaO)로의 전환이 완전하지 못하고, calcium oxide(CaO)와 SO_2의 반응으로 인하여 생성된 calcium sulfate($CaSO_4$)가 석회석 입자 내에 생성된 기공을 막아 SO_2와 calcium oxide(CaO)와의 반응을 저해하기 때문이다.[9-11] 또한 무연탄비가 증가할수록 예측치와 실험치간에 더욱 좋은 일치성을 나타내어 고농도에 모델이 더 잘 적용되는 것으로 나타났고, 이는 SO_2농도가 높을수록 물질전달율이 커서 calcium oxide(CaO)와 SO_2와의 반응성이 증가하므로 탈황율이 높아지기 때문이라고 판단된다.[9,12]

Fig. 9는 주입공기유속 0.3 m/s, 석회석 입자크기 0.631 mm, 무연탄비 0.5일 때 층온도에 따른 탈황률을 나타낸 것으로서 실험치와 예측치를 비교하였다. Fig. 6, 7, 8에서 무연탄비가 낮고 Ca/S 몰비가 낮은 경우에는 실험치와 예측치 간에 다소 차이가 있으나 무연탄비가 0.5인 경우에는 좋은 상관관계를 나타내었듯이, 무연탄비 0.5에서의 온도에 따른 탈황률은 Ca/S 몰비 3의 경우 실험치 69.0%이고 예측치 69.5%로서 매우 좋은 일치성을 나타내었다. 따라서 무연탄과 유연탄의 혼합측면에서 볼 때 무연탄혼합비가 클 경우 실험치와 예측치가 매우 잘 일치하므로 국내산 저질무연탄의 활용시 본 연구에서 사용한 모델이 비교적 잘 맞는 것을 확인할 수 있었다.

V. 결 론

유동층 반응기를 이용한 황화반응 동력학 실험과 유

동층연소로를 이용한 무·유연탄 혼합연소시 탈황효율 예측에 관한 연구로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 유동층 반응기에서 층온도가 황화반응에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 900°C까지는 흡착량이 증가하였으나 950°C에서는 소결현상 때문에 오히려 흡착량이 감소하였으며, 유속이 증가할수록 파과곡선에서 C_A/C_{Ao} 값이 1에 도달하는 시간이 짧은 것으로 나타나 직선의 기울기가 더 큰 것으로 나타났다.

2. 주입공기의 유속이 증가할수록, 최적 탈황 층온도에 근접할수록 표면반응속도상수(surface reaction rate constant) k_s는 크게 증가하였고, 유속 0.3 m/s, 무연탄비 0.5, Ca/S 몰비 3.0의 경우, 800°C에서 k_s는 125.62였으며, 850°C에서 143.78, 900°C에서 212.57로 각각 나타났으며, 상수 K값도 증가하여 탈황률이 증가하였다. 또한, 비활동도상수(deactivation rate constant) k_d도 증가하는 것으로 나타나, 같은 실험조건에서 800°C, 850°C, 900°C의 경우 k_d는 각각 0.00532/sec, 0.00568/sec, 0.00635/sec로 조사되었다. 따라서, k_s와 k_d는 주입공기의 유속과 층온도에 크게 의존하므로 상수 K 및 탈황효율도 층온도와 유속에 의존함을 확인할 수 있었다.

3. 본 연구에서 구한 실험치는 석탄시료 내의 황함량이 높을수록, 무연탄비가 증가할수록 탈황예측모델에 의한 이론치에 더욱 근접하였고, 실험조건 0.3 m/s, 850°C, 무연탄비 0.5, 적정 Ca/S몰비인 3에서의 실험치와 이론치는 각각 69.00%와 69.56%로서 거의 일치하는 것으로 조사되었고 다른 조건에서도 비교적 비슷한 것으로 나타났다. 따라서, 본 연구에서 사용한 탈황모델은 본 연구의 실험결과에 비교적 양호하게 적용되어지는 것으로 나타났다.

사용부호

A : cross section area of bed, m^3
C_A : SO_2 concentration of exit gas, kg-mol/m^3
C_{AO} : SO_2 concentration of exit gas under steady state before addition of limestone, kg-mol/m^3
C_{Ab} : SO_2 concentration of gas in bubbles leaving bed surface, kg-mol/m^3
C_{Ae} : SO_2 concentration of gas in emulsion phase, kg-mol/m^3
$\bar{d}_p$: average diameter of limestone particles, m
f : ratio of particle mean residence time to maximum reaction time
k_d : deactivation rate constant, sec^{-1}
k_s : surface reaction rate constant, mm/s
K : operating constant defined, dimensionless
M : mass limestone added in batch experiment, kg
M_C : feeding rate of coals in fluidized bed combustor, kg/sec
m : feed rate of limestone, kg/s
Q : flow rate of gas, m^3/s
R : reaction rate, kg-mol/s
$\bar{R}$: average reaction rate of SO_2 in bed under conditions of continuous operation, kg-mol/s
t : reaction time, sec
t_m : time for complete sulphation, sec
U_o : superficial gas velocity, m/s
$\bar{U}_b$: average bubble velocity, m/s
U_{mf} : minimum fluidizing velocity, m/s
w_c : weight fraction of carbon in coal, dimensionless
w_H : weight fraction of hydrogen in coal, dimensionless
w_o : weight fraction of oxygen in coal, dimensionless
w_s : weight fraction of sulphur in coal, dimensionless
X : interphase exchange parameter of gas, dimensionless
X_A : anthracite fraction, dimensionless
x : air velocity constant, dimensionless

Greek symbols

α : excess air rate, dimensionless
β : calcium-to-sulphur mole ratio, dimensionless
δ : bubble phase volume fraction, dimensionless
ρ_g : gas density
ρ_s : density of limestone, kg/m^3
η : retention of SO_2, %
τ : limestone residence time, sec

참고문헌

1. 張正國, 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, 1995. 2.
2. 장현태, 유동층연소로에서 유, 무연탄 혼합연소 및 연소가스 배출특성. PhD Thesis, 고려대학교 화학공학과, 1995. 12.
3. David C. Lee, Fames L. Hodges and Christos Georgakis : Modelling SO_2 emission from fluidized bed coal combustors. *Chemical Engineering Science* **35**, 302-306, 1980.
4. J. Zheng, F. G. Yates and P. N. Rowe : A model for desulphurization with limestone in a fluidized coal combustor. *Chemical Engineering Science,* **37**(2),

167-174, 1982.
5. Fee, D. C., Myles, K. M., Marroquin, G. and Liang-Shin, Fan. : An analytical model for freeboard and in-bed limestone sulfation in fluidized-bed coal combustor. *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 731, 1984.
6. Tho-Ching Ho, Hom-Ti Lee and J. R. Hopper : Simulation of desulfurization in a fluidized-bed limestone reactor. *AIChE Journal*, **32**(10), 1754-1759, 1986.
7. D. C. Fee, W. Ira Wilson, K. M. Myles and Irving Johnson : Fluidized-bed coal combustion:In-bed sorbent sulfation model. *Chemical Engineering Science.* **38**(11), 1917-1925, 1983.
8. Szekely, J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y. : Gas solid reactions, Academic Press, New York, 1976.
9. R. H. Borgwardt and K. R. Bruce : Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO_2. *Aiche Journal.* **32**(2), 1986. 2.
10. Simons G. A. : Parameters limiting sulfation by CaO, *AIChE J.*, **34**, 167, 1988.
11. G. A. Simons and A. R. Garman : Small pore closure and the deactivation of the limestone sulfation reaction, *AIChE Journal*, **32**(9), 1491-1499, 1986.
12. F. Garcia-Labiano and J. Adanez : Characterization of limestones with SO_2 in a fluidized bed reactor. The *Canadian Journal of Chemical Engineering.* **70** 1992. 8.