

DTF를 이용한 순산소연소 조건에서 탈황반응과 CaSO₄ 분해 특성 CaSO₄ Decomposition and Desulfurization in In-Furnace Desulfurization for Oxy-Fuel Combustion Using DTF

최 욱 · 조항대 · 최원길 · 박영성* · 길상인** · 이형근[†]

Wook Choi · Hang-Dae Jo · Won-Kil Choi · Yeong-Sung Park* · Sang-In Keel** · Hyung-Keun Lee[†]

한국에너지기술연구원 · *대전대학교 환경공학과 · **한국기계연구원

Korea Institute of Energy Research · *Department of Environmental Engineering, Daejeon University

**Korea Institute of Machinery & Materials

(2011년 4월 6일 접수, 2011년 6월 26일 채택)

Abstract : In general, the decomposition of CaSO₄ formed by sulfation reaction in the in-furnace desulfurization process using limestone has strong effect on the desulfurization reaction under the oxy-fuel combustion condition. In this study, the conversion rates were measured and reaction rates were calculated in order to investigate the effects of the experimental variables such as temperature and the concentrations of CO₂, O₂, SO₂, on the CaSO₄ decomposition reaction using DTF (Drop Tube Furnace) in the desulfurization reaction. The conversion rate and the reaction rate of CaSO₄ decomposition reaction were increased with reaction temperature. CO₂ concentration has little effect on CaSO₄ decomposition reaction in the presence of O₂. Under the same experimental conditions, the decomposition rate of CaSO₄ was enhanced with the decreasing the O₂ concentration, but vice versa with the increasing of SO₂ concentration.

Key Words : Oxy-Fuel Combustion, In-furnace Desulfurization, Limestone, Sulfation, CaSO₄ Decomposition

요약 : 순산소연소 조건하의 로내 탈황공정에서 황화반응 생성물인 CaSO₄의 재분해가 탈황반응에 미치는 영향이 크다. 본 연구에서는 DTF (Drop Tube Furnace)를 이용하여 반응온도, CO₂, O₂, SO₂ 농도 등을 포함한 다양한 실험 변수들이 CaSO₄ 탈황반응에 미치는 영향을 파악하기 위하여 분해반응의 전환율을 측정하고 반응속도를 계산하였다. 반응온도가 상승함에 따라 CaSO₄ 분해반응의 전환율과 반응속도가 증가하였고 O₂가 존재하는 조건에서 CO₂ 농도의 영향은 크지 않았다. 동일한 조건에서 CaSO₄ 분해속도는 O₂ 농도가 감소함에 따라 증가하였으나 SO₂ 농도가 증가함에 따라 감소되었다.

주제어 : 순산소연소, 로내탈황, 석회석, 탈황, CaSO₄ 분해

1. 서론

환경오염에 대한 규제가 본격화되면서 다양한 오염물질의 배출로 인하여 위축되었던 석탄수요는 화석연료의 고갈이 가속화 되고 있는 가운데 여러 방면에서 활용방안이 모색되고 있다. 그러나 석탄은 근래 가장 큰 환경문제가 되고 있는 온난화 가스인 CO₂를 가장 많이 배출시키는 연료이기도 하므로 경우에 따라 연료교체(Fuel switching)의 대상이 되고 있기도 하다.

연료의 산화제로 공기 대신 95% 이상의 고농도 산소를 사용하는 순산소연소는 높은 연소 효율과 적은 배가스량, 낮은 질소산화물 농도를 장점으로 하고 있으며 무엇보다 연소온도 조절을 위해 배가스 재순환에 의해 배출되는 연소가스중의 CO₂ 농도를 90%까지 농축이 가능하다. 이와 같이 CO₂가 고농도로 존재하는 순산소연소반응의 배가스로부터 수분만 적절히 제거할 수 있다면 CO₂를 회수하여 저장할 수 있으므로 석탄을 연료로 하는 경우 유망한 CCS (Carbon Capture & Storage) 기술로 부각되고 있다.¹⁻⁴⁾

석탄의 경우 대부분 황성분을 함유하고 있으므로 연소과

정에서 황산화물(SO_x)이 배출되는데 순산소연소의 경우 황산화물도 CO₂와 같이 농축되므로 배출되는 연소 배가스에는 고농도의 SO₂가 존재하게 되어 CO₂의 분리 및 저장 설비에 좋지 않은 영향을 주게 되므로 처리되어야 한다.^{5,6)}

황산화물 배출을 저감하는 방법으로는 배연탈황과 로내탈황이 있는데 일반적인 공기연소에서는 로내탈황의 경우 효율이 매우 낮아서 실용적이지 못해 대부분의 경우 석회석 슬러리를 반응제로 하는 습식배연탈황 방식이 채택되고 있다.

공기연소 조건의 로내탈황에서는 황화반응의 생성물인 CaSO₄가 고온영역에서 재분해되어 탈황효율이 감소되지만, 순산소연소 조건에서는 CO₂, SO₂ 농도가 높게 유지되어 CaSO₄의 분해 거동이 다르게 나타나므로 결과적으로 로내탈황에 의한 탈황효과도 공기연소와는 다르게 나타나고 있다.

Liu 등은 O₂/CO₂ 분위기 조건의 연소에서 배가스의 재순환에 따라 높아진 SO₂의 농도로 인해 CaSO₄의 분해가 억제되며, O₂가 존재하지 않을 경우 CO₂ 농도가 높은 분위기에서 CaSO₄의 분해는 빠르게 진행된다고 하였다.^{7,8)} 이와 같

[†] Corresponding author E-mail: hklee@kier.re.kr Tel: 042-860-3647 Fax: 042-860-3134

이 순산소연소 조건하에서 석회석을 사용하는 로내탈황에서 CaSO₄ 분해반응은 탈황효율과 석회석의 이용에 있어서 중요한 요인이 되고 있다.

이에 본 연구에서는 순산소연소 조건에서 DTF (Drop tube furnace)를 이용하여 다양한 반응온도영역에서, CO₂, O₂, SO₂ 농도 등을 포함한 여러 가지 실험 조건하에서 석회석을 이용한 탈황반응과 CaSO₄의 분해반응의 전환율을 측정하고 반응속도를 고찰함으로써 CaSO₄ 분해가 순산소연소 조건하에서의 로내탈황반응에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 실험조건 및 방법

2.1. 순산소연소 로내탈황 실험장치 및 실험조건

순산소연소 조건하에서 로내탈황과 CaSO₄의 분해특성이 탈황반응에 미치는 영향을 고찰하기 위한 DTF 장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치의 주요 부분은 로내탈황반응 및 CaSO₄ 분해반응이 진행되는 DTF와 가스 공급 및 분석장치, 반응물 포집장치, 데이터 처리장치로 구성되어 있다.

순산소연소 조건하의 연소가스 조성을 모사하기 위해 O₂, CO₂, SO₂ 가스를 MFC (Mass flow controller, Model; 5850E)를 이용하여 정량 공급한 후 혼합하여 모사가스를 제조하였다. 모사가스는 예열기를 거쳐 DTF의 상부로 공급된다.

DTF의 가열부는 SiC 발열체를 이용하여 3단으로 구성되

어 있으며 각각의 독립적인 제어가 가능하다. DTF의 외형적인 크기는 각각 가로 500 mm, 세로 500 mm, 높이 1,200 mm이고 전기로 중심에 설치된 반응기 tube (Drop tube)는 alumina 재질로 길이 1,500 mm, 외경 60 mm, 두께 5 mm이다.

DTF내에서 반응된 가스는 sample conditioner(우리환경기술, Model : We-GSC4p)에서 수분과 분진이 제거된 후 분석장치로 보내어 진다. 각각의 가스농도는 가스 분석기(Siemens, Model : Ultramat 23)를 이용하여 연속적으로 실시간 측정된다. SO₂ 가스와 흡수제인 석회석이 반응하여 생성된 입자상물질은 포집장치의 하부에 설치된 포집병으로 낙하되어 포집된다. Table 1에는 CaSO₄ 분해실험의 조건을 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions for CaSO₂ Decomposition experiment in oxy-fuel combustion

Experimental conditions	
Total gas flow rate (L/min)	8,0
Reaction temperature (°C)	1,000~1,350
Residence time (s)	3,3
CaSO ₄ particles supply (g/min)	1,2
Gas concentrations	
O ₂ (%)	0,5~20
CO ₂ (%)	20~80
SO ₂ (ppm)	0~2,400
N ₂	As balance

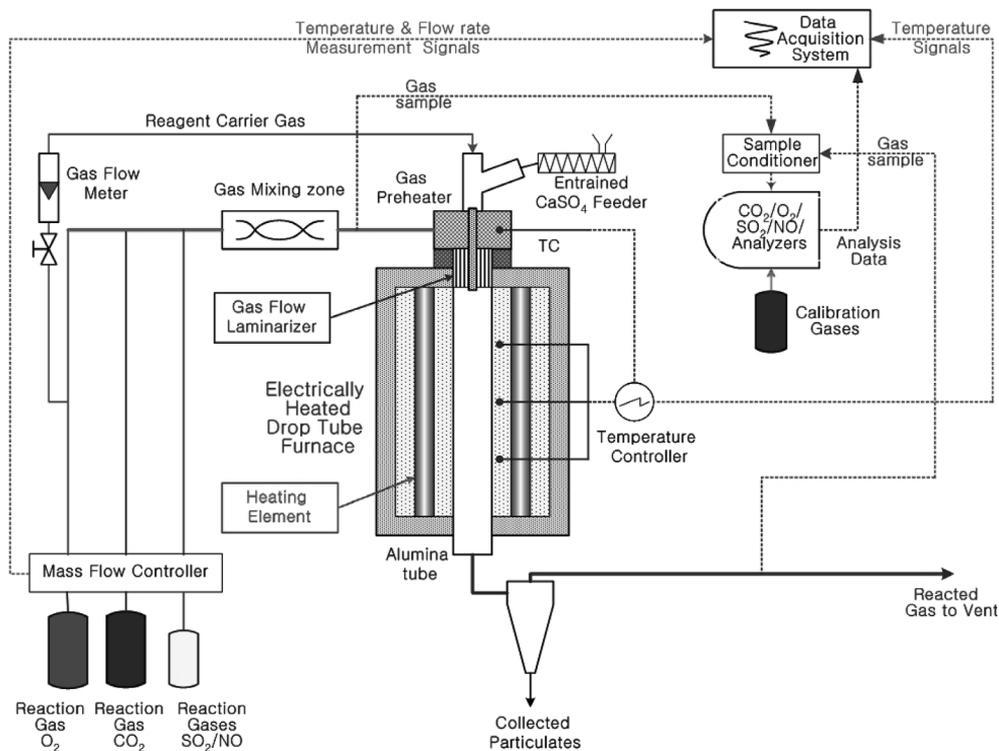


Fig. 1. Schematic diagram of CaSO₄ decomposition experimental system for oxy-fuel combustion.

Table 2. Chemical compositions and mean diameter of the limestone used in this experiments

Limestone	Mean diameter (μm)	Chemical compositions					
		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Ig-loss (%)
CL1	12.27	0.28	0.17	0.057	55.00	0.12	43.56
KS1	19.69	0.09	0.12	0.04	55.70	0.26	42.50
KS3	23.17	0.97	0.14	0.23	54.90	0.37	42.60
UR	9.86	0.59	0.30	0.076	54.82	0.83	43.35
TY1	10.97	0.20	0.14	0.33	48.34	6.69	44.23

2.2. 시료

본 연구에서 CaSO₄의 분해반응 특성에 관한 실험을 위해 사용된 CaSO₄ 시료는 평균입도 10.92 μm, 순도 99%의 무수 CaSO₄로 Alfa Aesar사의 제품이다. CaSO₄ 재분해가 탈황특성에 미치는 영향을 평가를 위해 사용된 석회석은 다음의 Table 2에 나타내었다. 실험에 주로 사용된 석회석 시료의 결정크기는 50~120 μm, 순도 99.5 wt%의 국내산 고품위 석회석을 사용하였다.

2.3. 시료 공급장치

반응제인 황산칼슘(CaSO₄) 분말과 석회석 분말을 DTF 반응기 내부로 공급하기 위한 공급장치로는 국내에서 제작된 미량분말공급기(화인테크닉스, Model : ROVO Feeder)를 이용하였다. 실험 전 회전수에 따른 황산칼슘(CaSO₄) 분말과 석회석의 공급량을 확인하고 실험조건에 따라 반응제의 양을 조절하여 DTF내로 공급한다. 이때 반응제 분말이 초기 반응영역에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 운반가스로는 반응가스의 주성분인 CO₂ 가스를 이용하였다.

2.4. CaSO₄ 반응속도 계산

CaSO₄ 분해 과정의 기본적인 화학반응식은 다음과 같다.



반응식에서 CaSO₄가 1몰 분해될 경우 SO₂가 1몰 생성되기 때문에, CaSO₄의 몰수 감소치는 SO₂의 몰수 증가치와 같다. 이것을 이용하면 CaSO₄의 전환율을 구할 수 있다.⁹⁾

$$X_f = \frac{n_{s,0} - n_{s,f}}{n_{s,0}} = \frac{n_{g,f}}{n_{s,0}} \quad (2)$$

따라서 최종 전환율 X_f 는 체류시간 τ 를 이용해 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾

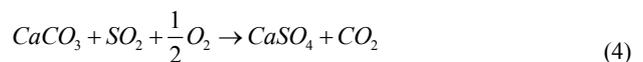
$$\frac{dX}{dt} = \frac{X_f - X_0}{t_f - t_0} = \frac{X_f}{\tau} \quad (3)$$

여기서 n_s 는 고체(CaSO₄)의 몰수, n_g 는 기체(SO₂)의 몰수를 의미하고 X 는 전환율, τ 는 체류시간을 의미한다. 또한 아래첨자 0는 초기, f는 최종의 상태를 의미한다.

3. 실험결과

3.1. 온도에 따른 탈황효율

Fig. 2는 순산소연소 조건하에서 반응온도에 따라 SO₂의 제거효율을 나타낸 것으로 실험조건은 가스 농도 O₂ 20%, CO₂ 80%, SO₂ 2,400 ppm이었으며 사용된 석회석은 Table 2와 같이 5종으로 Ca/S 비는 2.0으로 유지하였다. 반응온도는 1,000~1,350℃로 범위에서 50℃ 간격으로 상승시켰다.



탈황용 반응제인 석회석은 소성과 황화반응에 의해 식 (4)와 같이 탈황반응이 이루어지게 되는데 반응온도 1,200℃까지는 SO₂ 제거효율이 증가하나 이후 반응온도가 상승할수록 SO₂ 제거효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 온도 상승에 따른 반응제 활성표면의 소결(sintering)과 막힘(plugging) 그리고 황화반응에 의해 생성된 CaSO₄의 재분해 때문에 SO₂ 제거효율이 감소하는 것으로 보고되고 있다.⁸⁾

3.2. 온도에 따른 CaSO₄의 분해반응

Fig. 2의 결과에서 식 (1)과 같은 CaSO₄의 분해반응이 순산소연소 조건하에서 석회석을 이용한 로내탈황의 탈황효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 O₂/CO₂의 연소분위기에서 CaSO₄의 분해특성에 대해 고찰하였다.

Fig. 3은 반응온도에 따른 CaSO₄의 분해반응특성에 대해 전환율을 나타낸 것으로 실험조건은 유입가스유량 8 L/min, CO₂ 농도는 80%, O₂ 농도는 20%이고 반응온도는 1,000~1,350℃ 범위에서 CaSO₄는 분당 1.2 g을 공급하였다.

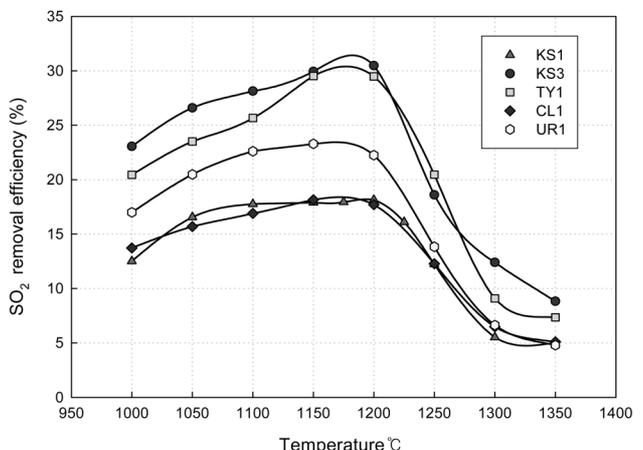


Fig. 2. Effect of the reaction temperatures on SO₂ removal efficiency.

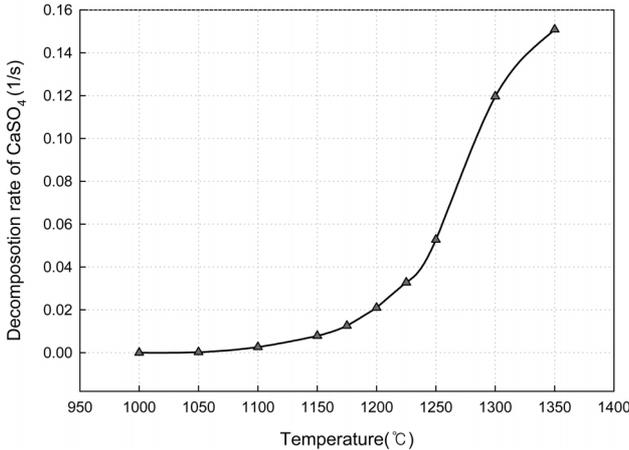


Fig. 3. Effect of temperatures on the decomposition rate of CaSO₄.

반응온도가 상승함에 따라 CaSO₄ 분해의 전환율은 전체적으로 증가하고 있으며 1,200°C 이상에서는 CaSO₄의 분해반응속도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 온도에 따른 CaSO₄의 분해가 활성화되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 실험 결과에 의해 반응온도의 상승에 따라 증가하였던 탈황효율이 1,200°C 이상에서 현저히 감소되는 것은 CaSO₄의 재분해 반응에 의한 것으로 판단된다.^{8,13)}

3.3 CO₂ 농도에 따른 CaSO₄의 분해반응

Fig. 4는 CO₂ 농도와 반응온도에 따른 CaSO₄의 분해속도를 나타낸 것으로 실험조건은 가스유량 8 L/min, CO₂ 농도는 20~80%, O₂ 농도는 5%와 20%, 반응온도는 1,200°C와 1,350°C인 조건에서 CaSO₄는 분당 1.2 g을 공급하였다. 실험결과 반응온도의 상승에 따라 CaSO₄의 분해 반응속도는 증가하였고 반응온도 1,350°C 영역에서는 CO₂ 농도 증가에 따라 반응속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으나, 반응온도 1,200°C 영역에서는 CO₂ 농도에 따른 큰 영향을 확인할 수 없었다. 따라서 순산소연소 조건의 탈황반응에서 CO₂ 농도는 CaSO₄ 분해에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

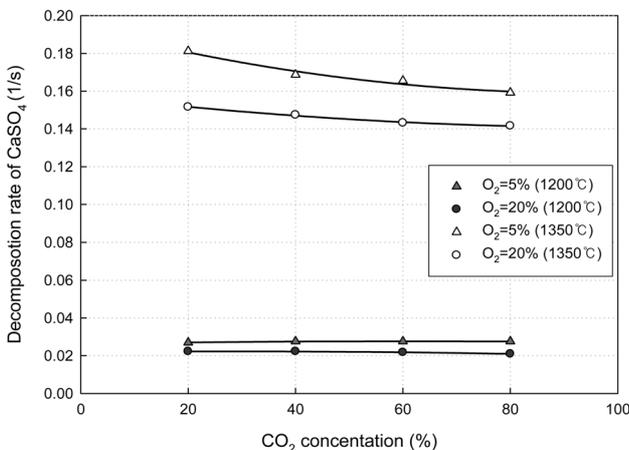


Fig. 4. Effect of temperatures and CO₂ concentrations on the decomposition rate of CaSO₄.

3.4. O₂ 농도에 따른 탈황효율

Fig. 5는 KS1 석회석을 사용하여 DTF내에서 탈황실험을 수행한 결과로 가스 유량 8 L/min, 반응온도 1,200°C, Ca/S는 1.0~4.0 가스성분별 농도는 O₂가 0.2~20%, CO₂는 80%, SO₂는 2,400 ppm인 조건하에서 O₂ 농도에 따른 SO₂ 제거 효율 변화를 나타낸 것이다. Ca/S 비의 증가에 따라 SO₂ 제거효율은 증가하고 있으나 O₂ 농도가 극단적으로 낮은 경우 탈황효율도 매우 낮게 나타나고 있으며 O₂ 농도가 증가함에 따라 탈황효율도 급격히 증가하지만 O₂ 농도가 5%를 넘어서면 탈황효율의 증가폭은 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5와 동일한 조건의 실험에서 Ca/S가 2.0의 조건의 실험결과를 O₂ 농도에 따라 나타낸 것으로 O₂ 농도 변화가 탈황효율에 미치는 영향을 잘 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 다음의 식 (4)에서와 같이 CaCO₃와 SO₂가 직접 황화반응(Direct Sulfation)을 통해 CaSO₄로 전환되는 반응에서 O₂의 역할이 중요하며, 따라서 반응기 내부로 유입되는 산소의 농도가 높아지면 CaSO₄가 생성되는 황화반응이 촉진되므로 SO₂ 제거효율이 증가하고 있음을 보여주는 것이다.

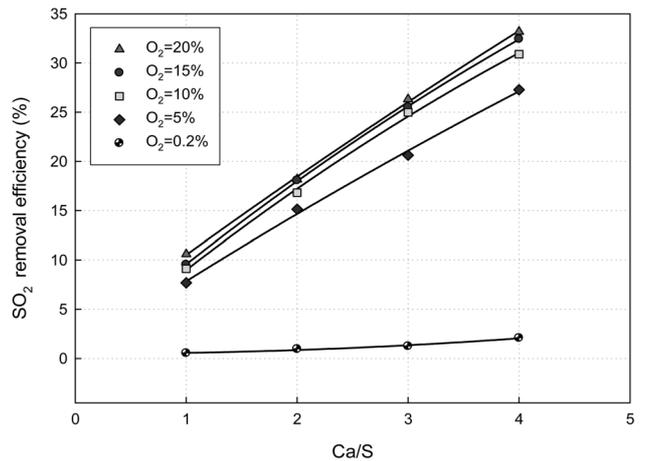


Fig. 5. Effect of O₂ concentrations and Ca/S ratio on SO₂ removal efficiency.

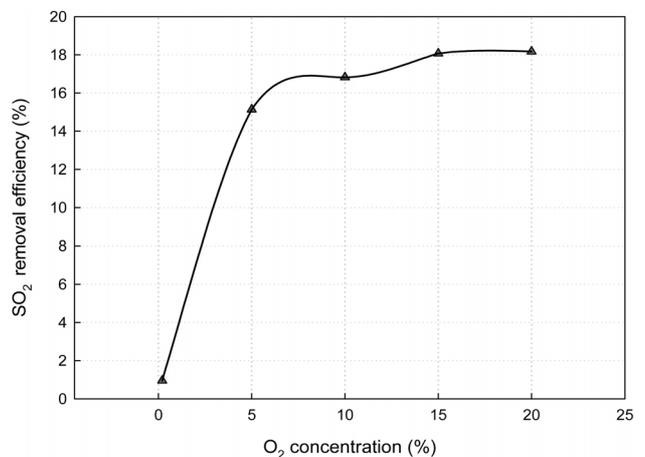


Fig. 6. Effect of O₂ concentrations on SO₂ removal efficiency.

3.5. O₂ 농도에 따른 CaSO₄의 분해반응 특성

Fig. 5와 6에서 O₂의 농도가 감소되면 탈황효율 또한 감소됨을 확인할 수 있었다. Fig. 7은 가스유량 8 L/min, 반응 온도 1,200~1,250 °C, CO₂ 80%, O₂ 0~20%, CaSO₄ 공급량 1.2 g/min인 조건하에서 O₂ 농도와 온도에 따른 CaSO₄의 분해 특성 결과를 나타낸 것이다. O₂ 농도가 높아질수록 CaSO₄의 반응속도는 낮아지고 있으며 온도가 상승함에 따라 CaSO₄의 분해가 촉진되었다. 이를 통해 식 (1)에서와 같이 O₂의 농도가 증가할수록 CaSO₄의 분해반응이 억제되었으며 순산소연소 조건하에서의 탈황반응시 O₂ 농도의 증가에 따라 전환율이 증가한다는 Guilin Hu의 Direct sulfation에 대한 연구결과¹⁴⁾ 및 O₂가 부족한 조건에서 CO₂의 농도가 높을 경우 CO가 형성되어 CaSO₄의 분해가 활성화된다는 Hao 등의 연구결과와도 같은 경향을 보였다.⁸⁾

3.6. SO₂ 농도에 따른 CaSO₄의 분해반응 특성

Fig. 8은 유입가스 유량 8 L/min, 반응온도 1,200~1,250 °C, 유입가스 농도는 CO₂ 80%, O₂ 20%, SO₂ 0~3,000 ppm, CaSO₄ 공급량은 1.2 g/min인 조건하에서 SO₂ 농도와 온도

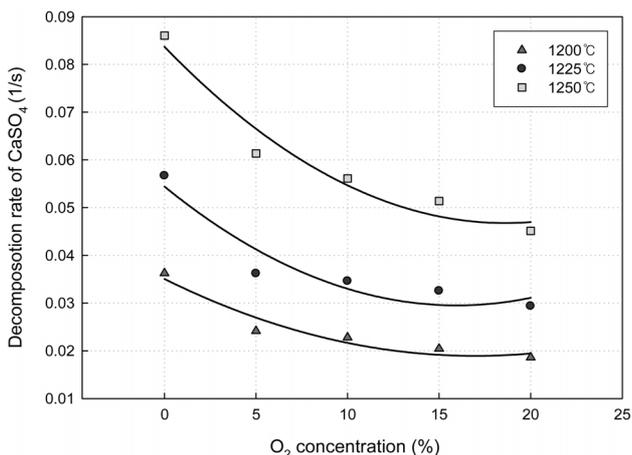


Fig. 7. Effect of temperatures and O₂ concentrations on the decomposition rate of CaSO₄.

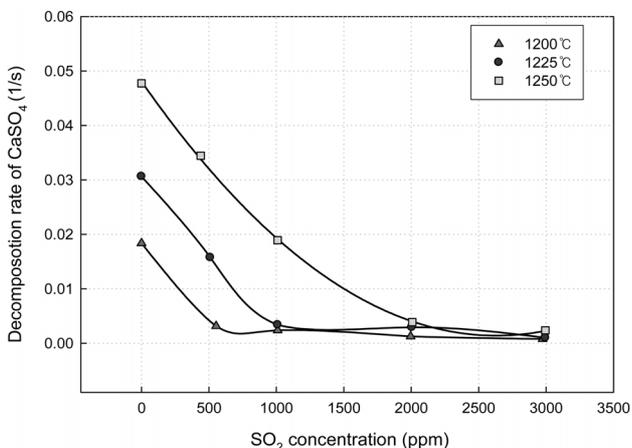


Fig. 8. Effect of temperatures and SO₂ concentrations on the decomposition rate of CaSO₄.

에 따른 CaSO₄의 분해 반응속도를 나타낸 결과이다. SO₂의 농도가 증가함에 따라 CaSO₄ 분해 반응속도가 현저히 감소됨을 확인 할 수 있었으며 이와 같은 현상은 온도가 높을수록 뚜렷하였다. Hao Liu 등이 절대온도 1,400 K에서 1,563 K의 온도영역에서 SO₂ 0~1,800 ppm의 농도조건에서 수행한 실험의 결과와 같은 경향을 보였다.^{7,8)} 따라서 CaSO₄는 O₂/CO₂ 분위기의 순산소연소 조건에서 높은 SO₂ 농도에 의하여 억제된다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

고온의 가스영역에 석회석을 분사하는 로내탈황공정에서 황화반응 생성물인 CaSO₄의 재분해가 탈황반응에 미치는 영향이 큰 것으로 알려지고 있다. 순산소연소에서는 일반적인 공기연소조건에 비해 배가스중 CO₂, SO₂ 농도 등이 높게 유지되므로 CaSO₄의 분해 거동이 다르게 나타나고 있다.

본 실험은 DTF를 이용하여 순산소연소 조건하에서 반응 온도, CO₂ 농도, O₂ 농도, SO₂ 농도 등의 실험 변수들이 CaSO₄ 분해 전환율과 반응속도에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응온도가 상승할수록 1,200 °C까지는 SO₂에 대한 탈황효율은 증가하나 1,200 °C 이상의 반응온도에서는 급격히 감소되고 있는데 이는 CaSO₄ 재분해에 의한 것으로 확인되었다.
- 2) SO₂ 제거효율이 가장 높은 1,200 °C의 반응영역에서 CO₂의 농도는 CaSO₄의 분해반응에 미치는 영향이 크지 않았다.
- 3) O₂ 농도 증가에 따라 CaSO₄의 재분해 반응은 억제되고 있으며 그에 따라 탈황효율은 증가하였으나 O₂ 농도 5% 이상에서는 그 효과가 크지 않았다.
- 4) SO₂의 농도가 증가함에 따라 CaSO₄의 분해 반응속도는 0.048(1/s)에서 0.002(1/s)로 현저히 감소되었으며 이와 같은 현상은 온도가 높을수록 뚜렷하였다.
- 5) 이와 같은 결과를 통해 순산소연소 조건에서 석회석을 이용한 로내탈황을 적용할 경우 CaSO₄의 재분해가 탈황효율에 미치는 영향은 매우 크며 CaSO₄의 재분해에 영향을 미치는 요인으로는 CO₂ 농도나 O₂ 농도보다는 SO₂ 농도와 온도가 주요 변수였다.

KSEE

참고문헌

1. An, Y. M., Jo, H. D., Park, Y. S., Keel, S. I. and Lee, H. K., "Study on the In-Furnace Desulfurization for Oxy-Fuel Combustion Flue Gases Using Drop Tube Furnace," *Korea Chem. Eng. Res.*, **47**(4), 512~517(2009).
2. An, Y. M., Jo, H. D., Park, Y. S., Keel, S. I. and Lee, H.

- K., "Study on Calcination Characteristics of Limestones for In-furnace Desulfurization in Oxy-Fuel Combustion," *Korea Soc. Environ. Eng.*, **31**(5), 371~377(2009).
3. IPCC Fourth Assessment Report(AR4), (2007).
 4. Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., Sheng, C. D., Gupta, R. P. and Wall, T. F., "Oxy-fuel combustion technology for coal-fired powergeneration," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **31**(4), 283~307(2005).
 5. Tan, Y., Croiset, E., Douglas, M. A. and Thambimuthu, K. V., "Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas," *Fuel*, **85**(4), 507~512(2006).
 6. Molburg, J. C. and Doctor, R. D., "CO₂ capture from PC boilers with O₂-firing," 18th Annual International Pittsburgh Coal Conference(2001).
 7. Liu, H., Katagiri, S. and Okazaki, K., "Drastic SO_x removal and influences of various factors in O₂/CO₂ pulverized coal combustion system," *Energy Fuels*, **15**(2), 403~412(2000).
 8. Liu, H., Katagiri, S. and Okazaki, K., "Decomposition behavior and mechanism of calcium sulfate under the condition of O₂/CO₂ pulverized coal combustion," *Chem. Eng. Comm.*, **187**, 199~214(2001).
 9. Gutierrez Ortiz, F. J. and Ollero, P., "Flue-Gas Desulfurization in an Advanced in-Duct Desulfurization Process: An Empirical Model from an Experimental Pilot-Plant Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(25), 6625~6637(2003).
 10. Fuertes, A. B., Velasco, G., Fuente, E. and Alvarez, T., "Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures," *Fuel Proc. Technol.*, **38**, 181~192(1994).
 11. Fuertes, A. B., Velasco, G., Alvarez, T. and Fernandez, M. J., "Sulfation of dolomite particles at high CO₂ partial pressures," *Thermochim. Acta*, **254**, 63~78(1995).
 12. Fuertes, A. B. and Fernandez, M. J., "The effect of metallic salt additives on direct sulfation of calcium carbonate and on decomposition of sulfated samples," *Thermochim. Acta*, **276**, 257~269(1996).
 13. Cheng, J., Zhou, J., Liu, L., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, Z. and Cen, K., "Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **29**(5), 381~405(2003).
 14. Guilin Hu, "Direct sulfation of limestone," *AIChE J*, **53**, 948~960(2007).