

국내 석회석들의 소성 탈황 동시반응 특성

신지훈 · 김예라 · 국진우 · 광인섭 · 박경일* · 이종민* · 이시훈[†]

전북대학교 자원에너지공학과, *전력연구원 그린에너지연구소
(2015년 6월 23일 접수, 2015년 7월 7일 심사, 2015년 7월 17일 채택)

Desulfurization Characteristics of Domestic Limestones through Simultaneous Calcination and Desulfurization Reaction

Ji Hoon Shin, Yea Ra Kim, Jin Woo Kook, In Seop Kwak, Kyoung-Il Park*, Jong-Min Lee*, and See Hoon Lee[†]

Department of Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Korea

*Green Energy Laboratory, Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon Munjiro 105, Korea
(Received June 23, 2015; Revised July 7, 2015; Accepted July 17, 2015)

초 록

순환유동층 보일러에서 보일러 내의 탈황을 위해 사용되는 국내 석회석 5종의 탈황반응성을 비교 및 분석하기 위해서 TGA (Thermogravimetric analyzer)를 이용하여 실험하였다. 실험에 사용한 석회석 시료들의 CaCO₃ 함량은 91-96 wt%이였으며 실험 조건은 상용 순환유동층 보일러의 운전 조건과 유사한 850 °C의 온도와 2,750 ppm의 SO₂로 하였다. 실제 순환유동층 반응기 내에서 진행되는 보일러 내의 탈황을 모사하기 위하여 탈황제인 석회석의 소성과 탈황 반응을 순차적으로 진행하는 일반적인 탈황 반응과 달리 소성과 탈황 반응을 동시에 진행하였다. 또한 37.5, 90.5, 159, 356, 750 μm의 평균 입도를 가지도록 석회석을 분류하여 석회석의 입도에 따른 탈황 반응성의 변화를 고찰하였다. 석회석의 소성 탈황 동시 반응에서 측정된 탈황 결과는 기존의 석회석 탈황 결과보다 5-20% 정도 낮아 석회석의 로내 탈황에 더 많은 석회석이 필요함을 보여주었다.

Abstract

In order to analyze and compare the desulfurization characteristics of five different kinds of domestic limestones, a thermogravimetric analyzer (TGA) was used in this study. Calcium carbonate contents of the domestic limestone varied from 91 to 96 wt%. Experimental temperature and sulfur dioxide concentration of 850 °C and 2,750 ppm, respectively were selected to simulate commercial operation conditions. In this study, the calcination and desulfurization reaction of limestones were simultaneously occurred and investigated to simulate in-situ desulfurization reaction in commercial circulating fluidized bed combustors. In addition, desulfurization reactivities of limes having the average particle sizes of 37.5, 90.5, 159, 356 and 750 μm were investigated. Desulfurization reactivities via simultaneous calcination and desulfurization reactions were 5-20% lower than those of using general desulfurization reactions.

Keywords: circulating fluidized bed (CFB), desulfurization, calcination, limestone, thermogravimetric analyzer (TGA)

1. 서 론

최근 유연탄의 생산량이 감소하고 석유 가격의 변동에 따른 석탄 가격의 변동으로 인하여 기존에 널리 이용되지 않았던 저등급 석탄과 황성분이 많아 독성 폐기물로 단순 처리되던 석유코크스가 에너지 생산에 이용되고 있다. 이와 같은 저등급 석탄 및 석유 코크스의 이용을 위하여 고효율의 운전이 가능한 순환유동층 보일러가 각광받고 있다. 저등급 연료들의 이용 증가는 순환유동층 보일러를 통해서 배출되는

황산화물, 질소산화물, 입자상 물질 등의 환경오염 물질들의 배출 증가로 이어지고 있다. 이로 인하여 가격이 저렴하고 쉽게 구하여 이용할 수 있는 석회석을 이용한 로내 탈황의 증가와 석회석의 사용량 증가를 야기시키고 있다. 그러나 각각의 연료와 반응기에 따른 최적의 효율을 얻지 못하여 보다 많은 양의 석회석이 사용되고 있다[1-3]. 이에 따라 석회석의 탈황효율에 영향을 미치는 인자를 찾는 연구는 매우 중요하다.

일반적으로 석탄 발전 중 탈황법은 탈황제를 보일러 내에 직접 주입하여 탈황하는 방법과 배기가스 중에서 처리하는 습식법과 건식법 등의 배연 탈황법으로 나눌 수 있다[4]. 순환유동층 보일러는 탈황제를 보일러 내에 직접 주입하는 탈황 방법으로, 추가적인 탈황공정을 위한 시설이 필요하지 않은 장점이 있다. 보일러 내부에서 연료의 연소 과정에서 발생하는 SO_x를 제거하기 위한 탈황제로서 석회석을 이

[†] Corresponding Author: Chonbuk National University,
Department of Resources and Energy Engineering, Jeonju, Korea
Tel: +82-63-270-2362 e-mail: donald@jbn.u.ac.kr

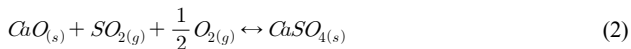
Table 1. Chemical Compositions of Domestic Limestones

Sample	Composition(wt%)						
	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Others	
A	95.03	1.56	1.04	0.30	0.23	1.79	
B	96.39	1.40	0.68	0.14	0.18	1.01	
C	91.28	4.81	0.92	0.29	0.53	2.18	
D	92.85	1.51	0.83	0.29	0.33	4.19	
E	93.24	4.39	0.45	0.10	0.82	1.00	

Table 2. Particle Size Distribution of Domestic Limestones

Particle size range (μm)	Limestone (g)				
	A	B	C	D	E
0-75	23.1	53.6	46.6	20.5	56.2
75-106	8.6	9.3	24.0	17.6	22.8
106-212	22.4	18.2	14.1	28.8	12.5
212-500	42.1	17.6	13.9	13.0	7.5
500-1000	3.5	0.4	0.4	14.0	0.6
Total	99.8	99.0	99.0	99.3	99.6
Average Particle size (μm)	228.2	123.0	114.3	221.0	92.9

용할 경우 다음과 같은 소성반응과 탈황반응이 진행된다.



연소 중 발생하는 SO₂는 생석회로 분해된 CaO와 반응하여 CaSO₄의 형태로 제거된다. 탈황 반응에 적합한 최적의 탈황온도는 800~850 °C로 알려져 있으며[2,3,5], 그 이상의 고온에서는 탈황제 표면에서 소결(sintering) 현상이 발생하여 SO₂ 제거효율이 저하되고, 800 °C 이하의 저온에서는 탈황반응속도가 저하되는 것으로 알려져 있다[4,6]. 석회석의 탈황 반응성이 탈황 반응에 큰 영향을 끼치고 있으며 보일러 내의 온도 및 압력, 고체 순환속도, 층밀도, 가스와 고체의 체류시간 및 로의 높이 등과 같은 순환유동층 보일러의 다양한 조업 변수들도 반응에 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다[7-9]. 이는 소성 과정에서 일어나는 CO₂ 배출과 순환유동층 보일러 내에서의 입자, 내부 벽과의 마모로 인하여 석회석의 균열과 마모가 일어나고 이로 인해 석회석의 표면적이 변화되어 탈황 반응에 도움을 주게 된다[10,11].

석회석의 순환유동층 내에서의 탈황 반응에 대한 연구들은 석회석의 소성 과정과 탈황 과정을 분리하여 연구되어 왔다[4,7,12]. 그러나 상용 순환유동층 보일러의 내부에는 이미 연료의 보일러 인해 발생된 SO₂가 존재한다. 이러한 환경은 CaCO₃가 CaO로 전환되는 소성 반응이 종료되기 전에 탈황 반응을 통해 CaSO₄로 전환되고 있음을 의미한다. 따라서 기존의 실험방법은 탈황제인 석회석의 소성이 완료된 상태에서 SO₂와 반응하게 되어 실제 상용 순환유동층 보일러의 환경을 정확하게 모사하지 못하고 있으며 석회석의 탈황 반응도 과장하게 된다.

이에 본 연구에서는 순환유동층 보일러 내의 운전 조건에서 서로 다른 CaCO₃ 조성과 표면적을 지니는 국내 석회석 시료들의 탈황 반응성을 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 조사하였다. 또한 일반적인

로 이용되는 소성이 된 석회석의 탈황 반응실험과 동시 반응 실험 결과들을 비교 및 분석하였다. 더불어 석회석의 입자 크기를 분류하여 입도별 석회석의 탈황 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 석회석

순환유동층 보일러의 로내 탈황에 적합한 석회석 시료들의 탈황 특성을 고찰하기 위하여 서로 다른 조성과 성상을 가지는 5종의 국내 석회석 시료들을 이용하였다. 사용된 시료들은 강원도, 충청북도 지역의 석회석 광산들에서 채굴되어 상용 탈황 공정에 이용되고 있다. 실험에 사용한 석회석 시료들의 조성을 Table 1에 나타내었다. 표에서 보면 시료들의 CaCO₃ 함유량은 모두 90 wt% 이상으로 일반적인 순환유동층용 석회석 기준치를 만족시켰다. 또한 입도별 탈황반응성을 비교 및 분석하기 위하여 석회석을 0-75 μm (37.5 μm), 75-106 μm (90.5 μm), 106-212 μm (159 μm), 212-500 μm (356 μm), 500-1,000 μm (750 μm)로 구분하여 실험에 이용하였다. Table 2는 상용 순환유동층 보일러에서 쓰이는 석회석의 입도분포도 및 평균 입자 크기를 나타내었다. 표에서 보면 평균 120-230 μm의 입도를 가지며 빠른 반응을 위하여 대부분 500 μm 이하의 입도를 가지고 있음을 볼 수 있다. 본 실험에 사용한 석회석의 비표면적과 기공은 BET (BELSORP-max, MicrotracBEL Corp.)를 이용하여 기체 흡착(Gas adsorption)법으로 측정하여 Table 3에 나타내었다. 표에서 보면 비표면적은 0.17-0.63 cm²g⁻¹이었으며 평균 기공 지름은 30-40 nm의 사이를 가지고 있음을 볼 수 있다.

2.2. 실험

순환유동층 보일러 내의 탈황 반응의 운전 조건과 비슷한 조건에서 석회석 시료들의 탈황 특성을 분석하기 위하여, 본 연구에서는 반응성 연구에 일반적으로 이용되는 열중량 분석기(TGA N-1000, 신코)를 이용하여 석회석의 소성 및 탈황 반응 실험을 수행하였다. 실험에 사

Table 3. The Specific Surface Area and Mean Pore Diameter of Domestic Limestones

Limestone	Specific surface area (cm ² g ⁻¹)	Mean pore diameter (nm)
A	0.45527	29.92
B	0.43899	30.776
C	0.63143	30.208
D	0.17693	40.15
E	0.41335	30.358

용한 배가스 조성은 상용 순환유동층 보일러에서의 고유황 연료의 연소 조건을 모사하여 2,750 ppm의 SO₂, 10%의 O₂로 고정하여 이용하였다. 본 연구에서는 Figure 1에서 보듯이 실험 조건을 두 가지로 나누어 진행하였다. 첫 번째 실험은 석회석의 탈황 특성 분석을 위해 일반적으로 이용되는 방식으로 질소 또는 공기 조건에서 석회석 시료를 1차 소성 시킨 후, 배가스를 주입하여 탈황 특성을 고찰하는 것이다. 본 연구에서는 질소 및 공기를 사용하여 시료를 상온에서 850 °C까지 20 °C/min의 승온 속도로 반응을 진행하였다. 석회석은 700 °C에서 소성이 되며 850 °C에 도달하게 되면 10 min의 소성 조건을 유지하여 반응을 종결시켰다. 이후 모사 배가스(2,750 ppm의 SO₂, 10%의 O₂)로 전환하여 150 min 동안 탈황 반응을 유지하였다. 두 번째 실험 방법은 초기부터 모사 배가스를 주입하여 석회석의 소성 및 탈황 반응이 동시에 일어나도록 진행한 것이다. 이는 실제 순환유동층 보일러 내에서 석회석이 탈황에 이용되는 환경을 고려한 것이다. 따라서 소성 및 탈황이 독립적으로 진행되지 않고 동시에 진행되었다.

석회석의 탈황 특성은 탈황 전환율을 통해서 분석되었다. 본 연구에서의 탈황 전환율은 TGA의 내에서의 소성 및 탈황 반응에 따른 무게 변화를 측정하고 이를 분석함으로써 이루어졌으며 다음 식 (3)과 같이 계산하였다.

$$X = 1 - \left[\frac{W_{CaSO_4} - W_t}{W_{CaSO_4} - W_{CaO}} \right] \quad (3)$$

여기서 X : 탈황제의 전환율

W_{CaSO_4} : 이론적 최대 CaSO₄ 무게

W_{CaO} : 소성 반응에 따른 시료의 이론적 최저 무게

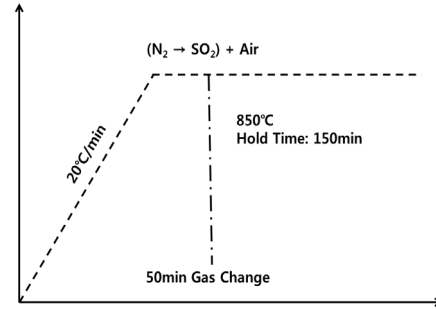
W_t : TGA 내의 CaSO₄ 생성에 따라 증가되는 시간 t 에서의 시료 무게

식에서 보듯이 탈황 전환율은 석회석 내의 CaCO₃가 모두 소성되어 100% 탈황 반응에 참여할 경우의 이론적인 무게 증가량과 시간 t 에서의 탈황 반응에 따른 무게 변화량의 비로서 정의하였다.

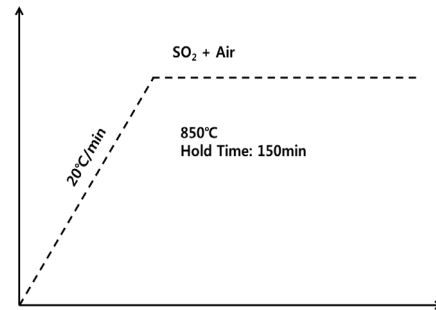
3. 결과 및 토의

3.1. 소성 및 탈황 동시반응

순환유동층 보일러의 탈황을 위해 사용되는 석회석의 탈황 연구들 [3-5]을 보면, 석회석의 기초 반응 특성은 소성과 탈황 반응을 분리하여 각각의 반응성을 고찰하거나 소성된 석회석을 이용하여 측정되었다. 따라서 순환유동층 보일러에 석회석이 투입되어 소성과 탈황이 동시에 진행되는 실제 조업과는 현저한 차이를 나타나게 된다. 이에



(a) Desulfurization after calcination



(b) Simultaneous calcination and desulfurization

Figure 1. Desulfurization experiment method of limestone.

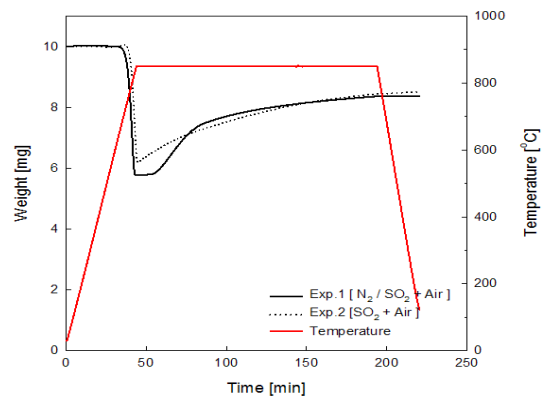


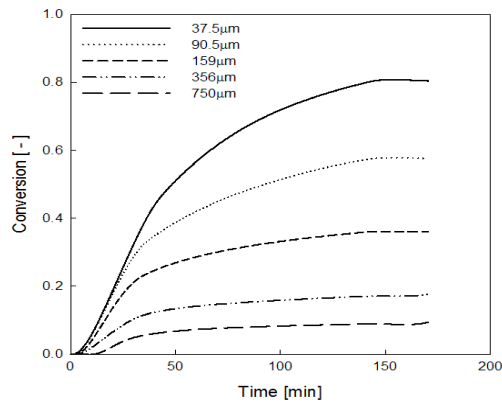
Figure 2. Profiles of weight changes in Exp. 1 and Exp. 2.

국내에서 공급되는 석회석 시료들의 탈황 반응성을 보일러 내의 환경과 동일하게 소성과 탈황이 동시에 진행되도록 실험하였으며 이 결과를 Figure 2에 나타내었다. TGA 반응 온도는 상용 순환유동층의 최적 조업 온도인 850 °C로 고정하였으며 상온에서부터 20 °C/min의 승온 속도로 TGA 온도를 상승시켰다.

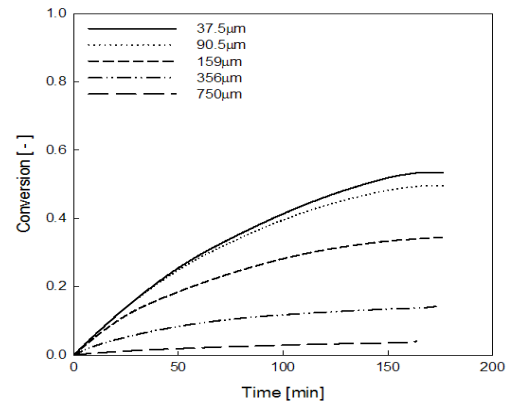
기존 연구 방법과 동일하게 질소 분위기 하의 소성 반응과 반응 가스를 전환시켜 탈황 반응을 고찰한 Exp. 1의 결과들을 보면, 700 °C 영역에서 2-3 min 사이에 소성 반응이 빠르게 진행되고 이후 가스를 전환하면서 탈황 반응에 따라 무게가 증가하게 된다. 이에 비해 소성과 탈황을 동시에 진행시키기 위하여 반응 초기부터 모사 배가스를 이용한 Exp. 2의 경우를 보면, Exp. 1과 비슷한 온도 영역에서 소성 반응이 시작되나 소성 반응이 완료되기 전에 모사 배가스 내에 포함되어 있는 SO₂와 소성된 석회석이 반응을 시작하고 있음을 확인할 수 있다. 석회석의 소성 반응은 석회석 시료 내의 균열을 일으켜 표면적과 공극을 크게 증가시킨다. Exp. 1의 경우, 배출될 수 있는 CO₂가

Table 4. Average Conversion of Limestone Samples

Limestone avg. size (μm)	Conversion (-)									
	A		B		C		D		E	
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2
37.5	0.80	0.53	0.69	0.46	0.80	0.68	0.46	0.40	0.49	0.36
90.5	0.58	0.50	0.59	0.43	0.79	0.64	0.33	0.24	0.49	0.37
159	0.36	0.34	0.44	0.35	0.36	0.27	0.23	0.15	0.41	0.38
356	0.18	0.14	0.31	0.22	0.22	0.17	0.17	0.15	0.22	0.14
750	0.09	0.04	0.19	0.08	0.16	0.13	0.28	0.13	0.28	0.17
Average conversion	0.40	0.31	0.44	0.31	0.47	0.38	0.29	0.21	0.38	0.28



(a) Exp. 1



(b) Exp. 2

Figure 3. Desulfurization conversion of limestone A.

100% 배출됨으로써 석회석 내의 균열 증가와 이로 인한 표면적 및 기공의 증가가 극대화된 상황에서 식 (2)의 탈황 반응이 진행하게 된다. 이에 비해 Exp. 2는 CO_2 가 100% 배출되지 않은 상태에서 탈황 반응이 진행되고 있음을 확인할 수 있다. 이로 인해서 소성되지 않은 CaCO_3 가 남게 되어 탈황 전환율이 낮게 된다.

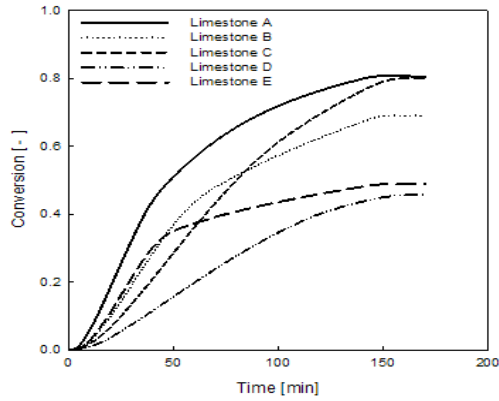
순환유동층 로내 탈황을 위하여 주입되는 석회석은 일반적으로 1 mm 이하 입도의 석회석을 사용하고 있으며, 특히 순환유동층 충물질의 평균 입도로 알려진 200-300 μm 의 입도를 가지도록 조절하여 주입하고 있다[14]. 이에 본 연구에서는 석회석의 입도 크기에 따른 탈황 특성을 고찰하였다. 석회석의 입도별 탈황 전환율을 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보면 Exp. 1과 Exp. 2에서 석회석의 입도가 작아질수록 식 (3)으로 구한 탈황 전환율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 석회석의 입도가 작아질수록 표면적이 증가하고 이에 따라서 석회석의 탈황 반응성이 좋아지기 때문이다[9]. 또한 모든 입도에서 소성과 탈황이 동시에 진행되는 Exp. 2의 탈황 전환율이 Exp. 1의 탈황 전환율보다 낮게 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 석회석의 입도가 500 μm 이상인 석회석의 경우, Exp. 1과 Exp. 2 모두에서 탈황 전환율이 0.2 이하로 나타나 석회석의 표면에서 CaSO_4 가 형성되어 많은 양의 미반응 CaO 가 내부에 남게 됨을 확인할 수 있다[7]. 따라서 보일러 내의 탈황을 위하여 1 mm 이하 입도의 석회석을 사용하는 순환유동층 보일러에서 500 μm 이상의 입도의 석회석들은 마모에 의해서 입도가 분쇄되지 않으면 탈황에 큰 효과를 주기 어려울 것으로 예상된다. 또한 순환유동층의 비산으로 인해 최대한 저감시키는 100 μm 이하의 입도들은 최대 전환율은 0.8 이상으로 주입되는 양이 대부분

탈황에 참여하는 것을 알 수 있다. 따라서 탈황 전환율을 극대화하기 위해서는 석회석의 입도를 최대한 낮게 유지해야 하나 순환유동층의 운전을 위해서는 200 μm 이상의 입도를 가진 석회석을 사용하게 되어 보일러 내의 탈황 효율의 극대화를 위해서는 석회석의 탈황 특성 뿐만 아니라 입도를 중요한 인자로서 검토해야 할 것으로 보인다.

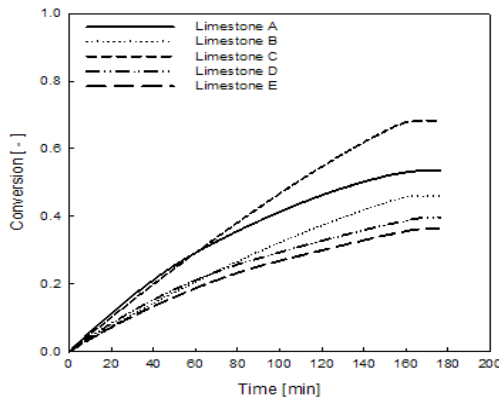
3.2. 석회석에 따른 탈황 전환율 비교

국내에서 공급되는 다양한 성상의 석회석들의 탈황 전환율을 TGA에서 분석하여 Figure 4에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 국내에서 공급되는 석회석 시료들은 대부분 CaCO_3 의 함량이 90 wt% 이상으로 순환유동층 로내 탈황 기준을 만족시키고 있음을 확인할 수 있다. 다만 D 석회석은 기타 성분이 다른 석회석에 비해 높게 나타나 있음을 볼 수 있다. Figure 4에서 보면 비교적 균일한 조성을 지닌 석회석들이나 탈황 전환율은 큰 차이가 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이는 석회석의 조성과 소성 과정에서의 비표면적 및 기공 크기가 서로 다르기 때문이다[9]. 그리고 Exp. 2의 탈황 전환율이 Exp. 1의 탈황 전환율보다 낮게 유지되고 있어 순환유동층의 로내 탈황 조건에서는 모두 탈황 전환율이 낮아지고 있음을 확인할 수 있다.

입도별 석회석 시료들의 탈황 전환율을 실험별로 정리하여 Table 4에 나타내었으며 상용 순환유동층의 주입 입도에 대입한 평균 탈황 전환율을 Figure 5에 나타내었다. Table 4에서 보면 Exp. 1의 탈황 전환율이 Exp. 2의 탈황 전환율보다 모든 크기 및 모든 석회석 시료들에서 높음을 확인할 수 있다. 상용 순환유동층의 입도 분포를 가정하여 계산한 평균 탈황 전환율을 보면 0.47에서 0.21 사이의 값을 가지고



(a) Exp. 1



(b) Exp. 2

Figure 4. Desulfurization characteristics of limestones.

있는 것으로 나타났다. Figure 5에서 보면 Exp. 1의 평균 탈황 전환율은 0.29에서 0.47로 나타났으며 평균적으로 0.4를 가짐을 확인할 수 있다. 따라서 이 값을 기준으로 탈황제 투입을 위해 적용되는 Ca/S를 계산하면 2.5 값을 가지게 됨을 확인할 수 있으며 이는 일반적으로 적용되는 Ca/S 비와 일치함을 확인할 수 있다[1,6,10]. 이에 비해 Exp. 2의 값은 0.21-0.38 사이의 값을 가지게 되어 최적의 탈황을 위해서는 3 이상의 Ca/S비를 가져야 함을 보여주고 있으며 이는 실제 상용 순환유동층 보일러의 운전 결과와 유사하다[14]. 석회석별로 살펴보면 A 석회석은 Exp. 2의 탈황 전환율이 0.09가 낮으며 B 석회석은 0.13, C 석회석은 0.09, D 석회석은 0.08, E 석회석은 0.10이 낮음을 확인할 수 있다.

석회석 시료들의 비표면적과 탈황 전환율과의 관계를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보면 비표면적이 증가할수록 탈황 전환율이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 석회석 내의 탈황 반응에 직접적으로 관여하는 CaCO₃의 양이 큰 차이를 보이지 않지만 탈황 전환율의 차이가 나타나는 이유를 설명해준다. Jammulamadaka et al.[15]은 낮은 확산 저항을 가진 석회석의 탈황 전환율이 상대적으로 높다고 발표하였다. 기공 지름이 가장 크지만 비표면적이 작은 D 석회석이 낮은 탈황 전환율을 보였으며, 비표면적과 기공 지름이 큰 C 석회석이 가장 높은 탈황 전환율을 나타내었다. A 석회석과 D 석회석을 비교분석하였을 때, A 석회석은 비표면적이 두 번째로 크고, D 석회석은 기공 지름이 가장 크다. 하지만, A 석회석이 D 석회석보다 탈황 전환율이 우수하게 나타났으며 이는 석회석의 탈황반응에 더 많은 영향을 끼치는

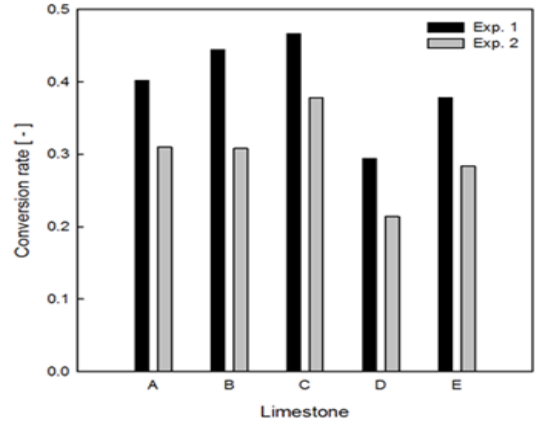


Figure 5. Average desulfurization conversions of limestones.

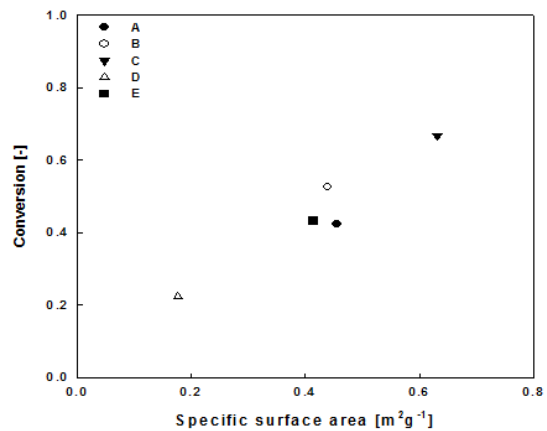


Figure 6. The relationship between desulfurization conversion and specific surface area.

것으로 보인다. Lee et al.[11]은 석회석의 소성반응 시 CO₂의 배출에 영향으로 인하여 석회석에 기공이 증가하고 비표면적이 넓어져 탈황 반응에 영향을 끼친다고 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내산 석회석 5종의 탈황 특성을 열중량분석기(TGA)를 이용하여 보일러 내의 환경과 유사한 조건에서 소성 및 탈황 반응을 동시에 실시하였다. 석회석의 입도가 작아질수록 탈황 전환율은 증가하였으며 최대 0.8 이상의 값을 가졌다. 석회석의 탈황 전환율은 입도에 따라 0.09-0.8까지 폭넓은 분포를 가졌으며 순환유동층 주입 입도로 계산한 평균 전환율은 0.21-0.47의 범위로 나타났다. 소성 및 탈황 반응을 분리할 실험에 비해 소성 및 탈황이 동시에 진행된 실험에서는 탈황 전환율이 0.08-0.1 정도 낮아 순환유동층 로내 탈황을 위한 Ca/S 비가 3 이상이 되어야 탈황 효율을 극대화할 수 있음을 확인하였다. 또한 CaCO₃ 함량이 90 wt% 이상이어도 소성 반응에 따른 비표면적의 차이로 인해서 탈황 전환율이 차이가 발생함을 확인하였다. 따라서 보일러 내의 탈황을 위한 석회석을 선정하기 위해서는 석회석의 조성뿐만 아니라 소성에 따른 비표면적 변화, 입도별 탈황 전환율 등의 자료를 복합적으로 검토해야 할 것이다.

References

1. Y. Wu and E. J. Anthony, Investigation of sulphation behavior of two fly ashy samples produced from combustion of different fuels in a 654 MWe CFB boiler, *Powder Tech.*, **208**, 237-241 (2011).
2. E. J. Anthony and D. L. Granatstein, Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **27**, 215-236 (2001).
3. Y. C. Bak, Sulfation Reaction kinetics of pulverized Korean Dolomite and limestone using Thermogravimetric Analyses, *Energy Eng. J.*, **7**, 216-222 (1998).
4. K. Laursen, W. Duo, J. R. Grace, and J. Lim, Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones, *Fuel*, **79**, 153-163 (1999).
5. S. K. Kang and M. K. Chung, Specific surface area and pore structure changes of calcined Lime with calcination and sulfation reaction, *Korean J. Sanit.*, **13**, 19-29 (1998).
6. S. V. Pisupati, R. S. Wasco, J. L. Morrison, and A. W. Scaroni, Sorbent behaviour in circulating fluidized bed combustors, *Fuel*, **75**, 759-768 (1995).
7. H. T. Jang and G. J. Lee, Analysis of calcination characteristics of Limestone in a fluidized bed reactor, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **11**, 69-74 (2000).
8. K. H. Han, J. I. Ryu, and G. T. Jin, Desulfurization characteristics of Domestic Anthracite by limestone at bench scale pressurized fluidized bed combustor, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, **25**, 1373-1383 (2001).
9. S. R. Braganca and J. L. Castellan, FBC desulfurization process using coal with low sulfur content, high oxidizing conditions and metamorphic limestones, *Braz. J. Chem. Eng.*, **26**, 375-383 (2009).
10. F. Montagnaro, P. Salatino, and F. Scala, The influence of temperature on limestone sulfation and attrition under fluidized bed combustion conditions, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **34**, 352-358 (2010).
11. K. S. Lee, J. H. Jung, S. I. Keel, H. K. Lee, and S. S. Kim, Characteristics of CaCO₃ sorbent particles for the In-Furnace desulfurization process: Effects of residence time and atmospheric condition, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, **34**, 121-127 (2010).
12. F. Scala, R. Chirone, P. Meloni, G. Carcangiu, M. Manca, G. Mulas, and A. Mulas, Fluidized bed desulfurization using lime obtained after slow calcination of limestone particles, *Fuel*, **114**, 99-105 (2013).
13. H. P. Kuo, H. Y. Tseng, A. N. Huang, and R. C. Hsu, A study of the ash production behavior of spent limestone powders in CFB, *Adv. Powder Tech.*, **25**, 472-475 (2014).
14. S. H. Lee, J. M. Lee, J. S. Kim, J. H. Choi, and S. D. Kim, Combustion characteristics of anthracite coal in the D CFB boiler, *Hwahak Konghak*, **38**, 516-522 (2000).
15. H. S. Jammulamadaka, H. B. Vuthaluru, D. H. French, and S. V. Pisupati, A study of Indian limestones for sulfur capture in FBC plants: Particle size sensitivity of sulfation behavior, *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2015.06.049.