

## PA1) 순산소연소조건에서 drop tube furnace를 이용한 석회석의 탈황특성에 관한 연구

### A Study on the Desulfurization Characteristic of the Limestone using a Drop Tube Furnace Under Oxy-fuel Combustion Conditions

최 옥<sup>2)</sup> · 최원길 · 조항대 · 이형근 · 길상인<sup>1)</sup> · 박영성<sup>2)</sup>

한국에너지기술연구원, <sup>1)</sup>한국기계연구원, <sup>2)</sup>대전대학교 환경공학과

#### 1. 서 론

순산소연소에서 배가스의 재순환 비율이 70%에 도달하게 되면 황이 함유된 화석연료를 사용하는 순산소 연소에서의 SO<sub>2</sub> 농도 역시 약 3~4배 증가하게 된다. SO<sub>2</sub>의 농도가 높아지면 연소가스 흐름의 경로와 CO<sub>2</sub> 수송시스템에서의 부식 가능성이 높아짐으로 순산소연소에서도 배가스 중의 탈황이 요구되고 있다(Yewen and Eric, 2006). 일반적인 공기 연소에선 석회석의 CaO 입자표면의 소결(sintering)현상으로 인해 탈황효율이 높지 않으나 순산소연소 조건에서는 가스 재순환에 의해 CO<sub>2</sub> 농도가 95%까지 높아지므로 공기연소와는 달리 소성반응을 거치지 않고 직접 황화(direct sulfation)에 의하여 SO<sub>2</sub>와 반응하는 것으로 알려지고 있다(Cheng and Zhou, 2003). 이와 같이 연소가스의 조성이 기존의 공기연소와 달리 N<sub>2</sub>가 없는 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 조건에서 로내탈황특성에 관한 연구는 부족한 현실이다.

이에 본 연구는 순산소연소조건에서 배가스의 재순환을 통한 CO<sub>2</sub> 농도의 증가에 의한 직접황화반응의 메카니즘과 탈황효율에 미치는 영향을 평가하고 반응온도가 증가함에 따라 석회석의 SO<sub>2</sub> 제거효율에 나타나는 영향과 유입유량에 따른 반응기 내의 석회석의 체류시간에 따른 영향, 그리고 배가스 내의 수분 등의 운전변수가 SO<sub>2</sub> 제거효율에 미치는 영향을 측정하여 최적의 운전조건을 제시하고자 한다.

#### 2. 연구 방법

순산소연소 조건하의 로내탈황 반응에서 석회석의 소성 특성 및 탈황 특성 실험을 위해 Drop tube furnace(DTF) 시스템을 구성하였다. 시스템의 주요 부분은 증류유동내에서 탈황반응이 이루어지는 DTF와 가스 공급장치, 반응물 포집 및 가스분석장치, 데이터 처리 장치로 구성되어 있다. DTF의 가열부는 SiC 발열체로 구성되었으며, 3단으로 나누어져 독립적으로 제어가 가능하다. DTF system의 외형 크기는 각각 가로 500 mm, 세로 500 mm, 그리고 높이 1,200 mm로 제작하였고, 내부반응기 튜브는 내열성을 지닌 고순도 Alumina로 만들어 졌으며, 내경과 길이는 각각 50 mm, 1,200 mm이고 두께는 5 mm이다. 석회석 분말 공급장치(화인테크닉스, Model: ROVO Feeder)를 이용하여 분말 상태의 석회석을 운반가스(Carrier gas)와 함께 반응기 내부로 공급하였고, 운반가스는 반응가스의 주요 성분인 CO<sub>2</sub> 가스를 이용하였다. 순산소 연소조건하의 연소가스 조성을 모사하기위해 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 가스를 MFC (Mass Flow Controller, Model: 5850E)로 공급하고 혼합하여 모사가스를 제조하였다. 모사가스는 예열기를 거쳐 반응기 튜브의 상부로 공급된다. 반응가스는 Sample conditioner(우리환경기술, Model: We-GSC 4P)에서 수분과 분진이 제거된 후 분석 장치로 보내어진다. 그리고 각각의 가스농도는 가스 분석기(Siemens, Model: Ultramat 23)를 이용하여 실시간으로 연속적으로 측정되었다. SO<sub>2</sub> 가스와 흡수제인 석회석이 반응하여 생성된 입자상물질들을 포집하기 위하여 입자상물질 포집장치를 고안하여 설치하였고, 포집장치 내부에는 Sintered metal filter가 설치되어 있어 가스 분석시스템으로 입자상물질의 유입을 차단할 수 있도록 하였다. DTF 내부에서 반응이 완료된 입자상물질은 포집장치의 하부에 부착된 포집병으로 낙하하여 포집된다. 포집된 시료는 SEM, BET 분석을 하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 유입가스의 유량에 따른 SO<sub>2</sub> 제거효율에 대하여 나타난 것으로 반응온도 1,200℃, CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>

는 각각 80%와 20%의 조건에서 실험을 실시하였다. 유입가스 유량이 증가할수록 체류시간의 감소로 인하여 SO<sub>2</sub> 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 그림 2는 반응온도(900~1,200℃)와 Ca/S(1~4)비의 증가에 따른 SO<sub>2</sub>의 제거효율을 나타내었다. CO<sub>2</sub>=80%, O<sub>2</sub>=20%, SO<sub>2</sub>=2,400ppm의 8 L/min의 유입가스 유량으로 실험을 실시하였다. 반응온도와 Ca/S비가 증가할수록 탈황효율이 증가되는데 이는 온도에 따른 석회석의 비표면적 증가와 반응물질이 반응하는 유효접촉면의 증가에 의한 것으로 판단된다. 그림 3은 CO<sub>2</sub> 농도에 따른 SO<sub>2</sub> 제거효율을 나타내기 위하여 반응온도 900~1,200℃, 유입유량 8 L/min, O<sub>2</sub>=20%, SO<sub>2</sub>=2,400 ppm으로 실험을 실시하였다. CO<sub>2</sub> 농도가 증가 할수록 SO<sub>2</sub> 제거효율이 증가하였다. 이는 CO<sub>2</sub> 농도가 높은 조건에서 석회석 입자로부터 빠져나와 생성되는 CO<sub>2</sub>의 확산속도의 감소로 인해 CaCO<sub>3</sub>가 CaO로 분해는 억제되지만 Direct sulfation 반응으로 인해 SO<sub>2</sub> 제거효율은 증가하였다. 그림 4는 유입가스 내 수분의 농도가 SO<sub>2</sub> 제거에 미치는 영향으로 반응온도 1,200℃, 유입유량 8 L/min, CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>가 각 80%, 20%로 SO<sub>2</sub>=2,400 ppm에서 Ca/S비와 수분의 농도에 따른 실험을 실시하였다. 유입가스 내 수분이 증가할 경우 황화반응이 촉진되고 SO<sub>2</sub>가 수분에 일차적으로 흡수된 후 흡수제와 반응 하므로 SO<sub>2</sub> 제거효율은 증가하는 것으로 파악되었다.

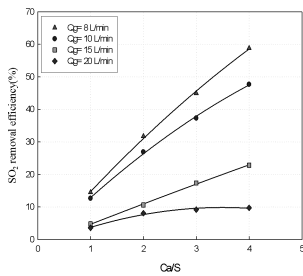


Fig. 1. Effect of Ca/S ratio and inlet gas flow rate on SO<sub>2</sub> removal efficiency.

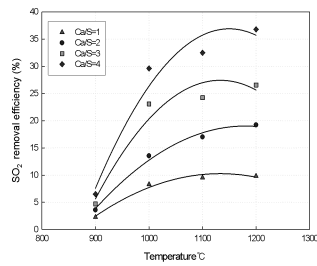


Fig. 2. Effect of the reaction temperature and Ca/S ratio on SO<sub>2</sub> removal efficiency.

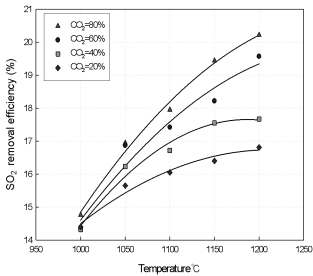


Fig. 3. Effect of the reaction temperature and CO<sub>2</sub> concentration on SO<sub>2</sub> removal efficiency.

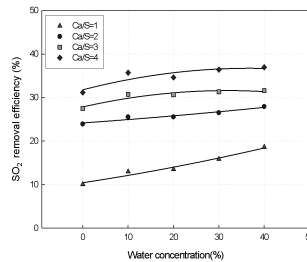


Fig. 4. Effect of water concentration and Ca/S ratio on SO<sub>2</sub> removal efficiency.

### 참고 문헌

Cheng, J. and J. Zhou (2003) Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review, *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 381-405.  
 Yewen Tan and Eric Croiset (2006) Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas, *Fuel*, 85, 507-512.