

유동층연소로에서 유,무연탄 혼합연소시
탈황에 관한 연구
--- 폐제지슬러지를 이용한 황산화물 제어 ---

조상원* · 오광중

* 창원기능대학 환경기술학과 · 부산대학교 환경공학과

A study on desulfurization by anthracite - bituminous coal blend
combustion in a fluidized bed combustor
-- A desulfurization using waste paper sludge --

Sang-Won Cho* · Kwang-Joong Oh

Department of Environmental Technology, Changwon Polytechnic College, Changwon

Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Pusan

요 약

본 연구는 유,무연탄 혼합 유동층 석탄연소로에서 폐제지슬러지를 탈황제로 사용하였을 경우 석회석 입자크기, 주입공기 유속, Ca/S 몰비, 무연탄비, 층온도 등에 따른 SO₂ 제거효율에 관해 연구하였으며, 실험결과는 다음과 같다. 폐제지슬러지의 입자크기는 탈황율에 매우 큰 영향을 주는 것으로 나타났으며, 입자크기 1016 μ m 일 때 가장 높은 탈황율을 보였고, 주입되는 공기의 유속변화에 따른 탈황율에는 큰 차이가 없었다. Ca/S 몰비가 증가할수록 탈황율도 증가하였으며, Ca/S 몰비 3까지는 급격히 탈황율이 증가하였으나 3이상에서는 큰 차이가 없었으므로 Ca/S 몰비는 3이 적절한 것으로 나타났다. 또한, 층온도는 탈황율에 큰 영향을 주는 것으로 나타나 800 $^{\circ}$ C에서 가장 높은 탈황율을 보였으며, 무연탄비가 증가할수록 탈황율이 약간 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 유,무연탄 혼합연소시 폐제지슬러지는 매우 높은 탈황율을 보여 탈황제로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract : The objectives of this study were to investigate SO₂ removal efficiency of anthracite - bituminous coal blend combustion in a fluidized bed coal combustor with Ca/S, anthracite ratio, bed temperature, and waste paper sludge particle size. The experimental results were presented as follows ; the effect of the desulfurization by the particle size of waste paper sludge was a great and SO₂ removal efficiency was heigest in paper sludge dia 1016 μ m. And the difference of SO₂ removal efficiency according to air velocity was not too large. As Ca/S mole ratio increased, SO₂ removal efficiency increased rapidly up to Ca/S mole ratio 3 while the desulfurization rates did not increse too largely in the range of more than the level. The bed temperature had a great deal of effect on the desulfurization rate. So the SO₂ removal efficiency was a graet using waste paper sludge that the properbility of paper sludge as sorbent was conformed.

1. 서론

인류생활에서 에너지 문제는 해결해야 할 중요한 과제이며, 근래 몇 차례의 석유파동으로 인하여 선진 각국은 석유의 대체 에너지 개발을 위한 연구에 많은 노력을 기울이고 있다. 석유대체 에너지 가운데 원자력발전은 핵확산, 방사능 오염, 핵폐기물 처리 등의 안전성과 환경오염에 대한 문제점을 내포하고 있으므로[1] 석탄화력의 중요성이 다시 부각되고 있다. 또한 재사용이 가능한 에너지원이며 청정에너지인 태양열, 지열, 풍력 등은 기술적, 경제적인 면에서 어려움이 많다[2,3]. 따라서 에너지원의 해외 의존도가 높은 우리 나라의 경우에는 석탄의 장점을 적시하고 그 이용 기술을 개발하는 것이 필수적인 과제이다. 그러나, 국내에 매장되어 있는 무연탄의 대부분은 청정연료화가 부적당한 고회분의 저질탄이고[4,5], 수입 유연탄의 급증과 함께 국내 무연탄의 수요 감소로 인하여 폐광의 증가를 초래하고 있으며, 국내 무연탄만의 연소는 고회분으로 인하여 그 경제성에 문제가 있다.

따라서 무연탄을 유연탄과 함께 혼합연소시키면 회분량도 무연탄만 연소시킬 때 보다는 상대적으로 적을 것이고, 무연탄으로부터 발생하는 유동층내의 유동화물질 역할을 하므로 유동층연소로내에 별도의 유동화물질을 투입하지 않아도 되는 장점을 가지고 있으며, 유연탄의 수입 대체효과와 광산의 보호 및 국가 자원 개발의 효율적 측면에서도 매우 중요하다고 하겠다.

유동층 연소법은 저급연료도 효과적으로 연소 가능하며, 단위용적당 발열량과 열전달계수가 크므로 장치의 소형화로 경제적인 설계를 할 수 있다[6]. 또한, 유동층연소로에서 직접 석탄을 연소시키는 것이 에너지 회수율을 높이고 공해물질 배출량을 최소화할 수 있는 가장 효과적인 방법이며,[7,8,9] 재래식 연소법에 비해 비교적 낮은 온도인 800-900℃에서 연소되므로 회재의 용융이나 소결현상이 거의 없다. 연소에 상용적으로 이용되고 있는 유동층연소법은 크게 상압유동층연소법과 가압유동층연소법으로 나눌 수 있고 상압유동층연소법은 다시 기포유동층연소법과 순환유동층연소법으로 구분되며,[10] 본 연구에서는 기포유동층연소법을 사용하였다.

한편, 석탄연소시 다량의 오염물질 배출 때문에

부정적인 요소가 많으므로 석탄연소에 유리한 유동층 연소기술의 개발과 더불어 유동층 연소에 따른 공해문제도 연구되어야 할 과제이다. 이러한 공해물질로 질소산화물과 황산화물이 발생되는데, 질소산화물은 1000℃ 이하에서 thermal NO_x의 발생이 억제되므로[1,2] 유동층의 조업온도에서 별 문제가 되지 않지만 황산화물의 배출을 억제하기 위해서는 특별한 장치나 방법이 필요하다. 황산화물의 제어 방법에는 연소로 내에서 흡착제를 투입하는 방법과 연소 후 배출가스를 흡수탑에 통과시키는 방법이 있으며, 흡수탑과 같은 별도의 장치를 만들지 않고도 황산화물의 배출을 억제할 수 있는 흡착제를 사용하는 제어기술이 훨씬 효과적이다. 흡착제를 사용한 황산화물의 제어는 많은 연구자들에 의해 수행되었으나 거의 유연탄에 대한 연구였고, 국내 부존자원인 무연탄의 경우에 대한 연구가 미비하며[11,12,13], 더욱이 무연탄과 유연탄의 혼합 연소시 발생하는 황산화물 제어에 대한 연구[14,15]는 매우 부족한 실정이다.

유동층연소로에서 흡착제를 이용한 황산화물 제어에 대한 기존의 연구는 주로 천연산 석회석을 이용한 것이었는데, 석회석은 국내 유일의 풍부한 부존 자원이긴 하나 복잡한 공정을 거치므로 효과적인 석회석의 사용을 위해서는 사용한 석회석을 재이용하는 방법의 연구가 필요하다. 이러한 연구방법의 하나로써 폐지공장의 폐슬러지를 이용하는 방법이 있고, 이 폐제지슬러지 속의 석회석 함유율은 60-70%에 달하며, 매립장의 절대 부족을 고려할때 폐제지슬러지를 이용하면 폐기물의 처리와 황산화물 제어를 동시에 행할 수 있는 장점이 있다.[16]

따라서, 본 연구에서는 유동층연소로에서 유연탄과 무연탄의 혼합연소시 발생하는 황산화물을 주입공기 유속, 유,무연탄 혼합비, Ca/S몰비, 석회석 입도분포 등의 실험조건에 따라 폐제지슬러지를 이용한 탈황연구를 수행하였다. 또한 혼합연소시킴으로써 폐자원화 및 폐기물화 되어 가는 국내산 저질 무연탄의 활용가능성을 살펴보고, 폐지공장에서부터 발생하는 폐제지슬러지의 탈황제로서의 사용 가능성을 조사하고자 하였다.

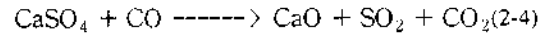
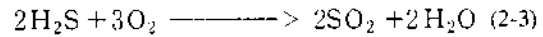
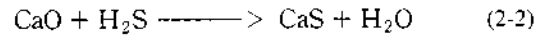
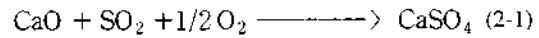
2. 이론적 배경

유동층연소로에서의 탈황과정은 석탄과 함께 주

입된 석회석과 아황산 가스와의 반응, 유동층의 유동화 물질로 존재하는 회분에 본래 함유되어 있던 칼슘 성분(calcium oxide(CaO)) 등과의 반응, 그리고 프리보드(freeboard)에서 비산입자와의 반응 등 세 과정으로 볼 수 있다. 주된 탈황은 층내에서 석회석입자와 비산석회석입자에 의한 반응이다. 석회석 입자에 의한 탈황효과는 석회석이 연소로 내에 유입된 후 석회로 전화되고, 생성된 석회가 아황산가스와 반응하여 황산칼슘이 생성되므로써 이루어진다. 유동층연소로에서 연소과정동안 석회석의 황제어는 일반적으로 두 가지 연속적인 반응인 소성반응(calcination)과 황산화반응(sulphation)으로 나눌 수 있으며, 소성과 동시에 소결(sintering)도 일어나고 환원반응도 존재한다. 연소시 발생하는 황화합물은 연소조건에 따라 배출형태가 달라지며, 연소로내에 투입된 석회석입자가 소성되어 생성된 기공과 표면에서 SO₂가 제거되어 탈황효과를 보인다.

식 (2-1)과 같이 과잉공기 분위기에서 석탄속의 황성분이 산소와 반응하여 SO₂로 배출되며, SO₂는 로내에 투입된 석회석의 소성으로 생성된 calcium oxide(CaO)와 반응하여 calcium sulfate (CaSO₄)가 생성된다. 그러나 유동층영역이 연소용 공기가 부족하면 환원분위기로 유지되므로 석탄이 열분해되거나 부분연소되므로써 석탄속의 황성분은 H₂S로 배출되며, 이는 다음 반응 (2-2)을 거쳐 CaS로 포획되고 이들이 산화조건으로 이동하면 (2-3)와 같은 반응에 의해 SO₂로 산화된 후 반응 (2-1) 과정을 거쳐 포획되는데, 이러한 반응 (2-1)은 단계적인 공기공급이 없는 상압 유동층연소로에서 가장 우세한 반응이다. 황화반응의 최종생성물인 calcium sulfate(CaSO₄)는 1000℃ 이상의 고온에서 calcium oxide(CaO)와 SO₂로 분해될 가능성이 있으나, 유동층연소로에서의 조업온도는 일반적으로 1000℃ 이하이므로 별문제가 되지 않는다. 그러나 식 (2-4)와 같이 환원분위기 하에서는 온도가

증가하게 되면 calcium oxide(CaO)와 SO₂로 분해되므로, 유동층연소로의 조업조건을 과잉공기(산소) 분위기가 되도록 운전해야 한다.[13,17]



3. 실험장치 및 방법

3.1 재료

3.1.1 석탄

본 실험에서 사용한 무연탄은 국내 충북 부령산의 저질탄이며, 유연탄은 호주산으로서 가연분 함량이 높아 저회분, 고열량의 석탄이다. 시료를 roller mill로 분쇄하여 무연탄은 16mesh 이하, 유연탄은 10mesh 이하(U.S Tyler mesh)로 체분석하였으며, 잘 말린 후 공기와 접촉하지 않도록 플라스틱 용기에 담아 보관하였다. 이들 시료에 대한 공업분석치는 Fisher Coal Analyzer 490을 사용하여 분석하였으며 그 결과를 Table 3-1에 나타내었고, 원소분석치는 Perkin-Elmer 240C Elements Analyzer를 사용하여 분석하였으며 그 결과를 Table 3-2에 나타내었다. 또한 원시료의 황함량이 너무 낮아 확실한 탈황효과를 알기 어려우므로 탈황효과를 높이기 위하여 황가루를 밀도가 작은 유연탄과 함께 혼합하였으며, 황가루 혼합시 무연탄비에 따른 각 원소의 중량 %는 Table 3-3과 같다.

Table 3-2의 원소분석에서 알 수 있듯이 무연탄은 저발열량이고, 유연탄은 고발열량며, 휘발분과 고

Table 3-1. Proximate analysis of coals

coal	Moisture (wt.%)	Volatile matter (wt.%)	Ash (wt.%)	Fixed carbon (wt.%)	Heating value (kcal/kg)
Anthracite	1.80	6.48	64.75	26.97	2,010
Bituminous	6.74	27.38	8.38	57.19	6,520

Table 3-2. 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 3-3. Ultimate analysis of coal samples.(sulfur added : wt.%)

Coal \ Components	C	H	O	N	S
Anthracite fraction					
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

Table 3-4. Ultimate analysis of paper sludge wastes sample

Components	C	H	O	N
Contents(%)	7.00	7.40	66.5	Trace

정탄소를 합한 가연분은 무연탄이 33.45%이며, 유연탄이 84.57%로 유연탄이 무연탄 보다 약 2.5배의 가연분을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 시료 중의 황성분은 무연탄이 0.31%로 유연탄 0.21%보다 약간 높게 나타났으며, 시료의 회분에 함유된 주성분은 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₂ 등이다.

고형분은 건조 기준으로 CaCO₃성분이 61.42%, pulp 성분이 33.3%, 그리고 소량의 TiO₂로 이루어져 있다.

3.1.2 폐제지슬러지

본 연구에서 탈황제로 사용한 시료는 (株)삼일공사의 폐제지슬러지이며, 이 시료는 먼저 적당히 건조시킨 후 분쇄하여 얻은 다중 입자를 체분석하였으며, 시료 내에 수분이 다량 함유되어 있으므로 시료를 그대로 사용할 경우 주입이 어려우므로 105℃에서 24시간 동안 건조시킨 후 사용하였다.

시료에 대한 원소분석과 화학분석은 Table 3-4와 Table 3-5에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이

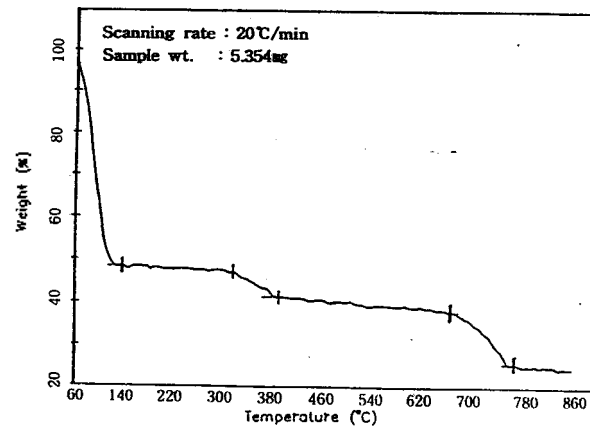


Fig.3.1 TGA profile of paper sludge wastes

Table 3-5. Chemical analysis of paper sludge wastes sample

Components	Solid materials (dry basis)		
	CaCO ₃	Pulp	TiO ₂
Contents(%)	61.42	33.23	5.35

이와 같이 폐제지슬러지 속에 CaCO₃가 상당량 포함되어있기 때문에 폐기 처분될 경우 이용가치가 높은 자원을 폐기물로 버리는 결과가 초래되므로 회수할 필요가 있으며, 또한 소성반응에 필요한 일부 열을 제지 슬러지내 pulp 성분의 연소로 인해 충당할 수 있는 장점을 가지고 있다.

Fig. 3-1은 폐제지슬러지를 열 분석한 TGA curve로서 그림에서 보듯이 약 300℃에서 380℃까지는 가연성분인 pulp의 연소로 인한 무게감량을 나타내며, 약 640℃이상에서는 본 시료에 다량 함유된 CaCO₃의 소성반응시 무게감량을 나타내고 있다. 따라서 반응기 및 유동층연소로에서 조업온도를 700℃이상으로 택하여 폐제지슬러지의 소성반응 및 황화반응 실험을 수행해야 함을 알 수 있다.

3.2 실험장치 및 방법

3.2.1 실험장치

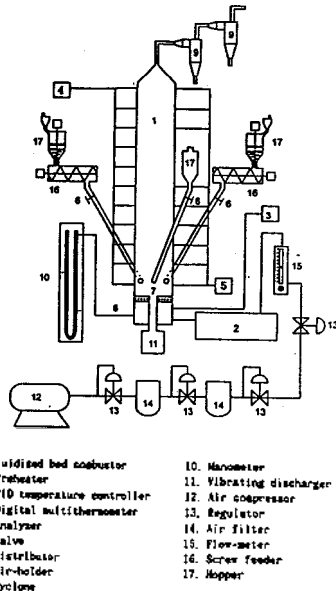


Fig. 3-2 Experimental facilities and data processing system at high temperature.

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 3-2에서 보는 바와 같이, 유동층연소로는 부식을 방지하기 위하여

실린더형의 stainless steel관으로서 내경 0.10m, 높이 2m이며, 공기의 고른 공급을 위하여 가스 분산판을 설치하였고, 유동화 공기 양을 조절하기 위해 glove valve와 유량계를 설치하였다. 시료의 연소로내 주입은 가스 분산판으로부터 상부로 0.2m지점에 설치된 주입관을 통하여 코일공급기로서 공급하였고, 연소와 탈황반응 후 생성되는 황산칼슘과 회분은 연소로 하부에 설치된 배출관을 통하여 진동배출기를 사용하여 배출하였다. 배출가스 중에 마찰과 연소로 인하여 생성·비산하는 미세입자는 cyclone을 연소로 상부에 설치하여 포집하였고, 연소로 내의 층온도를 석탄의 착화점 이상으로 가열하기 위하여 예열기를 설치하였으며, 연소로 외부에 동관을 감고 냉각수를 공급하여 연소로 내의 온도를 일정하게 유지하였다. Chromel-alumina type 열전대를 위치에 따라 설치하여 유동층내의 온도를 측정하였으며, 정상적인 유동화상태 및 유동층내의 충전물의 양을 측정하기 위하여 air holder에 manometer를 설치하였다. 연소로내의 아황산가스 채취를 위하여 연소로의 높이에 따라 가스 채취관을 설치하였으며, 가스의 농도측정을 위해 Combustion Analyzer (ENERAC 2000)를 사용하였다.

3.2.2 실험방법

회분을 연소로 내에 미리 주입한 후 공기를 공급하였으며, 예열기에 연결된 열선을 PI-controller에 연결하여 bed내의 온도가 350℃ 이상을 유지하도록 가열하였고, glove valve로 유동화 공기의 양을 조절하였다.

시료의 연소로내 주입은 가스 분산판으로부터 상부 0.2m 지점에 설치된 주입관을 통하여 코일공급기로서 폐제지슬러지가 혼합된 유연탄과 무연탄을 공급하였다. 목탄으로 점화시킨 후 황가루가 혼합된 유연탄을 소량으로 천천히 주입하여 유동층내의 온도가 700℃ 이상으로 증가하면 석회석이 함유된 무연탄을 주입하면서 연소로 외부의 동관으로 냉각수를 공급하여 연소로내의 온도를 일정하게 유지하였

Table 3-6. Experimental Conditions

Operating variables	Conditions
Anthracite ratio	0.1, 0.3, 0.5
Gas velocity(m/s)	0.2, 0.3, 0.4
Temperature(°C)	750, 800, 850, 900
Ca/S(mole/mole)	0, 0.5, 1, 2, 3, 4
Paper sludge size(mm)	0.631, 1.016, 2.030

다. 열전대를 유동층연소로 높이에 따라 설치하여 유동층내의 온도를 확인하였으며, 유동층이 정상상태에 도달하면 Combustion Analyzer (ENERAC 2000)를 사용하여 황산화물 농도를 측정하여 탈황효과를 조사하였다. 또한 연소 후 생성되는 회재와 황산칼슘은 연소로 하부에 설치된 진동배출기를 사용하여 배출하였으며, 배출가스 중에 마찰과 연소로 인하여 생성·비산하는 미세입자는 연소로 상부에 설치된 cyclone으로 포집하였다.

본 실험에서의 실험조건은 Table 3-6과 같이 무연탄혼합비는 0.1, 0.3, 0.5로 하였고, 층높이는 L/D 비를 1.0으로 하였으며, 가스유속은 0.2m/s, 0.3m/s, 0.4m/s로 하였다. 층온도는 폐제지슬러지의 소성온도를 고려하여 750°C, 800°C, 850°C, 900°C로 변화시켰으며, Ca/S몰비는 0 - 4까지 변화시켰고, 폐제지슬러지 입자의 크기는 0.631mm, 1.016mm, 2.030mm으로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 입자크기가 탈황율에 미치는 영향

Fig. 4-1은 폐제지슬러지입자 size를 0.631, 1.016, 2.030mm로 달리 했을 때의 탈황율을 유동층연소로 높이 25cm의 splash영역, 145cm지점의 프리보드 (freeboard)영역, 210cm의 배출구에 대해 나타낸 것이다. 배출농도에 대한 탈황효율을 살펴보면 석회석 입자크기 0.631mm, 1.016mm, 2.030mm의 경우 각각 75.7%, 90.4%, 71.7%로서 높은 탈황율을 보였고, 1.016mm일 때의 재어율이 가장 높은 것으로 나타났다. 그것은 2.030mm의 슬러지입자는 소성과 황화반응에 소요되는 시간이 길고 1.016mm에 비해 입경이 상대적으로 크기 때문에 SO₂와의 반응표면적이 작기 때문이다.

또한 1.016mm보다 더 작은 크기의 입자인 0.631mm의 경우, 높은 비표면적을 가지고 있음에도 불구하고 폐제지슬러지의 밀도가 매우 작으므로 완전한 황화반응이 일어나기 전에 유속에 의해 비산유출되는 양이 많기 때문에 전체적인 탈황율은 낮아진다. 그러나 2.030mm의 슬러지입자보다 0.631mm의 슬러지입자를 사용하였을 때, 프리보드(freeboard)영역에서 더 높은 탈황율을 나타내는 것은 입자크기가 작은 경우에 입자의 비산유출로 인하여 연소로 상부인 프리보드 (freeboard)영역에서 SO₂와 석회석입자의 반응으로 인하여 농도감소가 일어나고, 소성온도도 650°C 정도로 낮은 편이므로 연소로 상부로 날아가면서 계속 탈황효과를 나타내기 때문이다.

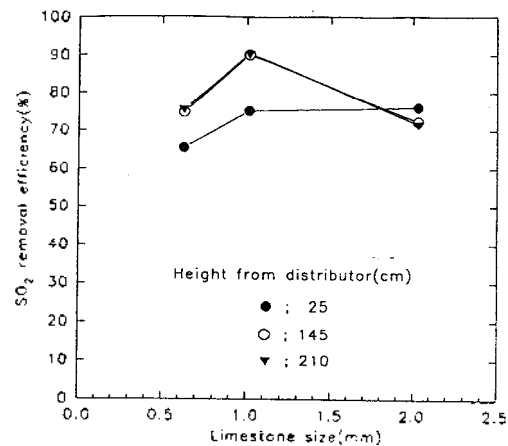


Fig.4-1 SO₂ removal efficiency with region and paper sludge particle size(Ca/S=3.0, L/D=1.0, x_A=0.5, U₀=0.3m/s, Temp.=800°C)

또한 폐제지슬러지를 연소로내에 투입하면 폐제지슬러지내 펄프성분의 연소로 인하여 폐제지슬러지에 함유된 미세 석회석입자들이 소성반응시 많은 기공이 형성되기 때문이다.[18] 천연산 경우와 비교하

면 탈황율면에서 매우 높았으며 유동층연소로의 하부인 25cm지점에서는 입자크기가 비교적 커서 비산 유출되지 않고 작은 밀도로 인하여 층상부에서 체류 시간이 길어지는 크기인 2.030mm와 1.016mm의 슬러지 입자에 의한 탈황율이 매우 높으며, 프리보드 (freeboard)영역과 배출구에서의 탈황율은 1.016mm 일 때 가장 높은 것으로 나타나 1.016mm 크기 입자는 층 하부에서 높은 탈황율을 보이고 일부입자는 비산하면서 탈황효과를 나타냄을 알 수 있다.

4.2 Ca/S몰비가 탈황율에 미치는 영향

무연탄비 0.5, 유속 0.3m/s, 층온도 800°C, L/D비 1.0 일 때 슬러지입자 크기 0.631mm, 1.016mm, 2.030mm 에 대해 Ca/S몰비에 따른 탈황율을 나타낸 것이 Fig. 4-2이다. 그림에서 알 수 있듯이 Ca/S몰비 0.5에서도 약 50%의 탈황율을 나타내어 천연산에 비해 높은 편이며, Ca/S몰비가 증가할수록 탈황효율은 지속적으로 증가하여 석회석입자 크가에는 크게 관계없이 Ca/S몰비 3까지는 탈황율이 급격히 증가하였으나, Ca/S몰비 3, 4 사이에는 탈황율에 큰 차이가 없는

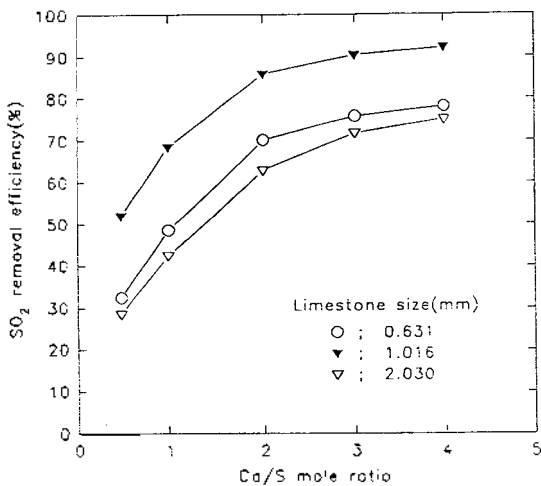


Fig.4-2 SO₂ removal efficiency with paper sludge particle size and Ca/S mole ratio.(L/D=1.0, X_A=0.5, U₀=0.3m/s, Temp.=800°C)

것으로 나타났다. 그것은 투입된 폐제지슬러지내와 석회석이 완전히 소성되지 않았고, 황화반응에 의한 전환율이 완전하지 못하기 때문이며, calcium oxide와 SO₂의 반응으로 인하여 생성된 calcium sulfate가 석회석 입자 내에 생성된 기공을 막아 SO₂와 calcium oxide와의 반응을 저해하는 pore plugging 현상 때문

이다.[14,19] 또한 이론적인 석회석의 투입량인 Ca/S 몰비 1에 대한 실험에서 황의 산화로 생성된 SO₂가 모두 제어되지 않고 입경에 따라 약 50%~70%의 제어율을 보이고 있다. 따라서 폐제지슬러지를 이용하여 유동층연소로 내에서 발생하는 SO₂를 제거하는데 필요한 Ca/S몰비는 3으로 결정하는 것이 타당하다고 판단되어 이후 실험에서는 Ca/S몰비를 3으로 하여 실험하였다.

4.3 무연탄비가 탈황율에 미치는 영향

Fig. 4-3은 유속 0.3m/s, 층온도 800°C, L/D비 1.0, 폐제지슬러지 입자크기 1.016mm일 때 Ca/S몰비에 따른 탈황율을 무연탄비에 대해 나타낸 것이다. Fig. 4-2에서 살펴보았듯이 Ca/S몰비가 증가할수록 탈황율이 증가하였으며, 무연탄비가 증가할수록 황함량이 증가하여 연소로 내에서 발생하는 SO₂ 농도의 절대량에 큰 차이가 있으므로 탈황시 감소되는 SO₂ 농도의 절대치가 증가하기 때문에 무연탄비가 증가함에 따라 탈황율이 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 무연탄비가 증가할수록 황성분의 양이 많고 일정한 과잉

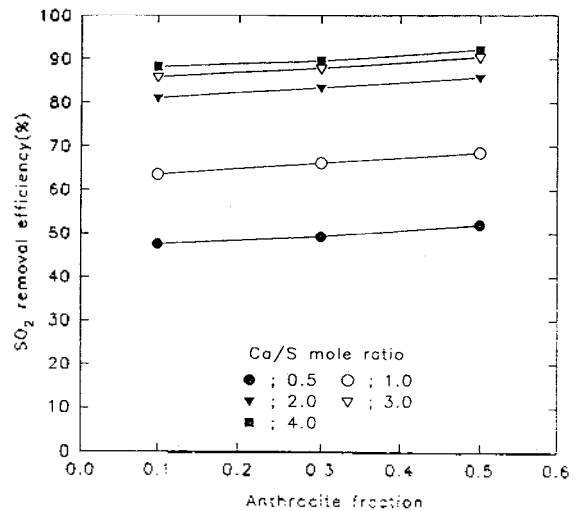


Fig.4-3 SO₂ removal efficiency according to anthracite fraction and Ca/S mole ratio with paper sludge(L/D=1.0, U₀=0.3m/s, Temp.=800°C, D_L=1.016mm)

공기비에 맞추어 석탄을 주입하므로, 무연탄비가 증가할수록 석탄의 공급량이 절대적으로 증가하여 SO₂의 발생량이 많아진다. 따라서 석회석 입자와 SO₂와의 접촉효율이 증가하여 탈황율이 커지게 되는 것이다. 또한 무연탄비가 증가하면 연소로 하부에서 가열되어 비산유출되는 미세입자의 증가로 인하여 프리

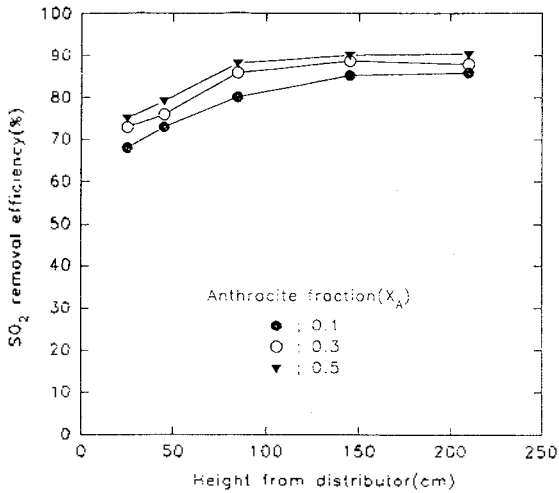


Fig.4-4 SO₂ removal efficiency according to anthracite fraction and height with paper sludge(Ca/S=3.0, L/D=1.0, U_a=0.3m/s, Temp.=800°C, D_L=1.016mm)

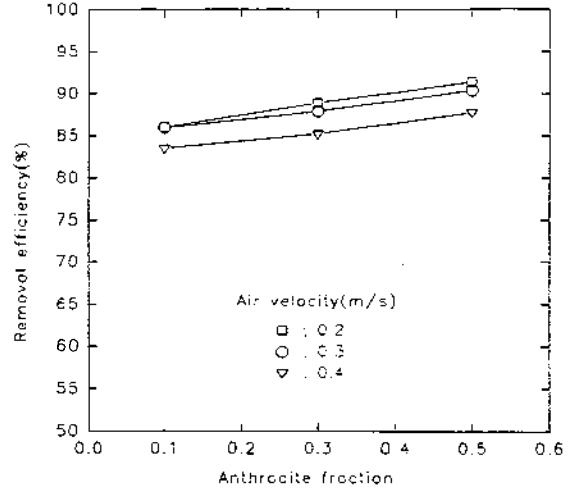


Fig.4-5 SO₂ removal efficiency according to anthracite fraction and air velocity with paper sludge(Ca/S=3.0, L/D=1.0, Temp.=800°C, L_D=1.016mm)

보드(freeboard) 영역의 온도를 높이며, 폐제지슬러지의 소각시 연소영역의 증가 및 연소열의 증가로 인하여 프리보드(freeboard) 영역의 온도를 높여주기 때문에 석회석입자의 황화반응성을 증가시키는 결과를 가져오므로 높은 탈황율을 나타내게 된다.

Fig. 4-4는 무연탄비에 따른 SO₂의 제거율을 유동층연소로 높이에 따라 나타낸 것으로서 Fig. 4-5의 결과와 같이 무연탄비가 증가할수록 석탄내의 황함량이 증가하여 제거되는 SO₂의 절대량이 높아지므로 탈황율이 증가하며, 폐제지슬러지내의 석회석 소성온도가 760°C이하로 낮으므로 연소로 상부에서 일어나는 탈황반응도 전체탈황율에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

4.4 유속이 탈황율에 미치는 영향

Fig. 4-5는 층온도 800°C, L/D비 1.0, Ca/S몰비 3, 석회석 입자크기 1.016mm일 때 배출구에서 유속에 따른 탈황율을 무연탄비에 대해 나타낸 그림으로 무연탄비가 증가할수록 탈황율도 약간씩 증가하였다. 그것은 무연탄비가 증가할수록 시료내의 황함량이 커지므로 발생하는 SO₂의 절대량이 많기 때문에 석회석입자 내로의 확산속도가 커지기 때문이다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 공기유속을 증가시킬수록 탈황율이 감소하는 것으로 나타났으며, 그것은 폐제지슬러지의 밀도가 매우 낮으므로 유속 0.2m/s 이상이면 기고 혼합도가 충분하여 높은 탈황율을 나타낼 수

있고 폐제지슬러지가 연로로내에 투입되면 1.016mm의 큰 입자가 매우 작은 입자로 빠르게 분급되어 연소로 전반에 걸쳐 탈황효과를 나타내며, 0.4m/s의 경우에는 기고 혼합도는 충분하지만 연소로내의 가스체류시간이 너무 작아 접촉시간이 짧으며, 높은 유속의 경우 밀도가 낮은 폐제지슬러지의 마모와 비산유출량이 커지므로 미세 석회석입자의 황화반응이 일어나기 전에 연소로 밖으로 비산유출되어 탈황율이 떨어지기 때문이다.

4.5 층온도가 탈황율에 미치는 영향

Fig. 4-6은 유속 0.3m/s, L/D비 1.0, Ca/S몰비 3, 석회석 입자크기 1.016mm 일 때 무연탄비에 따른 탈황율을 나타낸 그림으로서, 무연탄비 0.5일 때 800°C와 850°C의 제거율이 약 90% 정도로 매우 높게 나타났으며, 750°C와 900°C일 때의 제거율은 각각 85.6%와 81.1%로 나타났다. 750°C에서의 제거율이 800°C보다 낮은 것은 석회석의 소성온도가 약 760°C 근처이므로 연소로 하부에서 완전히 소성되는데 걸리는 시간이 800°C보다 길기 때문이며, 연소로 상부의 온도가 고온에 비하여 매우 낮은 편이므로 폐제지슬러지내에 함유된 미세 석회석 입자의 소성 및 황화 반응성이 프리보드(freeboard)영역에서 낮기 때문이다. 또한, 900°C일 때의 제거율이 낮은 것은 소성온도 이상의 고온이므로 석회석이 완전히 소성되지만, sintering에 의한 기공 감소가 빠르게 일어나 SO₂와 반응할 수 있는 표면적이 감소하고, calcium

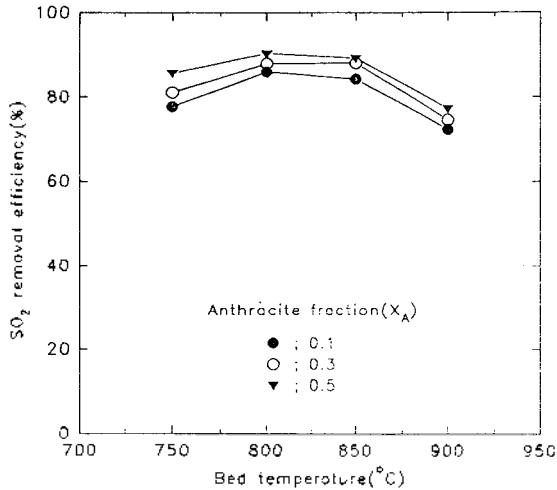


Fig.4-6 SO₂ removal efficiency with anthracite fraction and bed temperature at outlet. (Ca/S=3.0, L/D=1.0, U₀=0.3m/s, D₁=1.016mm)

oxide(CaO)와 SO₂와의 반응으로 생성되는 calcium sulfate(CaSO₄)가 calcium oxide(CaO)와 SO₂와의 반응을 저해하기 때문이다.

5. 결론

유동층연소로에서 무,유연탄 혼합연소시 폐제지슬러지를 이용한 탈황실험으로 부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 층온도 800℃, 무연탄비 0.5, Ca/S몰비 3.0, 유속 0.3m/s에서 입경 0.631mm, 1.016mm, 2.030mm의 탈황율은 각각 75.7%, 90.4%, 71.7%로서 1.016mm일 때 가장 높은 제거율을 보였으며, 입자크기가 탈황에 미치는 영향은 큰 것으로 나타났다. 따라서 유동층 석탄 연소로에서 폐제지슬러지를 사용하여 황산화물을 제어할 경우 입자의 크기는 반드시 고려해야할 것으로 판단되며, 유속 0.2m/s, 0.3m/s, 0.4m/s 범위내에서의 탈황율은 거의 비슷한 것으로 나타나 주입공기의 유속은 큰 변수가 아닌 것으로 사료된다.

2. 천연석회석을 사용한 경우와 같이 Ca/S몰비가 증가할수록 탈황율은 증가하였고 Ca/S몰비 3까지는 SO₂ 제거율이 급격히 증가하였으나, 그 이상의 Ca/S몰비에서는 탈황율이 크게 증가하지 못하는 것

으로 나타나 유동층연소로에서 무,유연탄 혼합연소시 폐제지슬러지를 이용한 본 탈황실험에서 Ca/S몰비는 3이 적절하다고 판단된다.

3. 무연탄비 0.5, Ca/S몰비 3.0, 유속 0.3m/s, 폐제지슬러지 입경 1.016mm에서 층온도 750℃, 800℃, 850℃, 900℃에 대해 각각 85.6%, 90.4%, 89.2%, 81.1% 정도의 탈황율을 나타내어 층온도가 탈황율에 미치는 영향은 큰 것으로 나타났으며, 층온도 800℃, Ca/S몰비 3.0, 유속 0.3m/s, 폐제지슬러지 입경 1.016mm에서 무연탄비 0.1, 0.3, 0.5에 대해 각각 85.9%, 87.9%, 90.4%정도의 탈황율을 나타내어 무연탄비의 증가에 따라 탈황율도 증가하는 것으로 나타났다.

4. 유,무연탄 혼합비에 크게 관계없이 층온도와 발열량을 고려하여 혼합연소시켜도 국내산저질 무연탄을 활용할 수 있을 것으로 판단되며, 폐기물처리 문제를 유발하고 있는 제지슬러지는 향후 우수한 탈황제로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구과제 (92-26-00-02) 연구비 지원에 의해 이루어진 연구결과 의 일부이며, 연구비를 지원하여주신 당 재단에 감사드립니다.

사용부호

- D₁ : Particle size (μm)
- L/D : Aspect ratio
- Temp. : Bed temperature (°C)
- U₀ : Superficial gas velocity (m/s)
- X_A : Anthracite ratio

참고문헌

1. David C. Lee, Fames L. Hodges and Christos Georgakakis : "Modelling SO₂ Emission from Fluidized Bed Coal Combustors", Chemical Engineering Science Vol.35, pp.302-306, (1980)

2. J. Zheng, F. G. Yates and P. N. Rowe : "A Model for Desulphurisation with Limestone in a Fluidised Coal Combustor", *Chemical Engineering Science* Vol.37, No.2, pp.167-174, (1982)
3. 손재익 : "저질탄의 유동층 연소기술 개발 연구 (II)", 한국동력자원연구소 (1983)
4. 대한 석탄 협회, 9. 55(1982)
5. 한국통계연감, 127(1982)
4. Berkowitz, N. : "An Introduction to coal Technology", CHIO, ACADEMIC PRESS(1979)
5. Senary M. K. and Pirkey J. : "Limestone Characterization for AFBC Applications", 10th International Conference of Fluidization Bed Combustion, 341 (1988)
6. R. H. Borgwardt : "Calcium Oxide Sintering in Atmospheres Containing Water and Carbon Dioxide", *Ind. Engng. Chem. Res.* Vol.28, pp.493, (1989)
7. P. Alvfors and G. Svedberg : "Modelling of the Sulphation of Calcined Limestone and Dolomite a Gas-Solid reaction with Structural Changes in the Presence of Inert Solids", *Chemical Engineering Science* Vol.43, pp.1183, (1988)
8. P. J. Anderson and P. L. Morgan : "Effects of Water Vapor on Sintering of MgO", *Trans. Faraday Soc.* Vol.60, pp.930, (1964)
9. P. J. Anderson, R. F. Horlock and R. G. Avery : "Some Effects of Water Vapor during the Preparation and Calcination of Oxide Powders", *Proc. Br. Ceram. Soc.* Vol.3, pp.33, 1965
10. 張雨國 : "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 研究", PhD Thesis, 부산수산대학교, 환경공학과 (1995. 2)
11. 朴珍浩 : "流動層 燃燒爐에서의 無煙炭 燃燒에 關한 研究", PhD Thesis, 고려대학교 화학공학과 (1982. 12)
12. 김재범, 홍성창, 오광중, 도동섭 : "저품위 무연탄 유동층연소로에서 석회석을 이용한 이산화황 가스의 제어", *대한환경공학회지*, 12(2) 71(1990)
13. 장현태 : "유동층 연소로에서 Screen 충전물이 아황산가스 제어에 미치는 영향" 석사학위 논문, 고려대학교 화학공학과 (1991)
14. 장현태 : "유동층연소로에서 유,무연탄 혼합연소 및 연소가스 배출특성", PhD Thesis, 고려대학교 화학공학과 (1995. 12)
15. 김영훈 : "유동층 연소로에서 유,무연탄 혼합연소시 탈황특성", 석사학위논문, 고려대학교 화학공학과 (1995. 12)
16. 金相範 : "流動層燃燒爐에서 廢 슬러지內的 CaCO₃ 燒性 反應에 關한 研究", 석사학위논문, 고려대학교 화학공학과 (1992. 12)
17. Neathery, J. K., J. Schafer, R. Gonzalez and J. Stencil : A Novel Approach to AFBC Design with Low NO_x and High Sulfure Capture. Proc. 11th Int. Conf on Fluidized Bed Combustion, ASME, Montreal, Canada, Vol.3, pp.1511-151(1991)
18. Muller, C. and Flament, G. : "Energy storage through magnesia sulfation in a fluidized bed reactor" *AIChE J.*, 34, 519(1988).
19. 홍성창, 오광중, 도동섭 : "석탄 유동층연소로에서 Screen 충전물에 의한 SO₂ 가스의 제어(I) ; 설치 위치와 석회석의 입도분포" *대한환경공학회지*, 제 13 권 제 4 호, pp 227-235(1991)
20. 오 광중 : " 저품위 한국산 무연탄의 특성과 Screen 충전물이 유동층연소로의 동특성에 미치는 영향 ", 고려대학교 박사학위 논문(1985)
21. F. Garcia-Labiano and J. Adanez : " Characterization of the Reactivity of Limestones with SO₂ in a Fluidized Bed Reactor", *Chem. Eng.* Vol.70(1992)
- 22 오 광중, 홍 성창, 김 재용, 도 동섭 : "석회석 특성이 유동층연소로의 탈황에 미치는 영향", *대한환경 공학회지*, 13(1), 37 (1991)
23. 박태성 : "유,무연탄 혼합에 따른 유동층 연소특성". 고려대학교, 석사 학위논문, (1993)