

Drop Tube Furnace를 이용한 순산소연소 배가스 로내탈황에 관한 연구

안영모 · 조항대 · 최원길 · 박영성* · 길상인** · 이형근†

한국에너지기술연구원
303-343 대전시 유성구 장동 71-2
*대전대학교 환경공학과
300-716 대전시 동구 용운동 96-3
**한국기계연구원
303-343 대전시 유성구 장동 171
(2009년 3월 9일 접수, 2009년 7월 18일 채택)

Study on the In-Furnace Desulfurization for Oxy-Fuel Combustion Flue Gases Using Drop Tube Furnace

Young-Mo An, Hang-Dae Jo, Won-kil Choi, Yeong-Sung Park*, Sang-In Keel** and Hyung-Keun Lee†

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Environmental Engineering, Daejeon University, 96-3 Yongun-dong, Dong-gu, Daejeon 300-716, Korea

**Korea Institute of Machinery & Materials, 171 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 303-343, Korea

(Received 9 March 2009; accepted 18 July 2009)

요 약

순산소 연소에서 SO₂ 농도는 배가스의 재순환으로 인해 기존의 공기연소에 비해 3배 이상 높게 나타나고, CO₂ 농도와 SO₂ 농도가 높기 때문에 탈황현상이 기존의 공기 연소와는 다르게 나타난다. 본 연구에서는 순산소 연소조건에서 로내탈황 특성을 알아보기 위해 Drop Tube Furnace(DTF)를 이용하여, 반응온도, 유입 SO₂ 농도 그리고 Ca/S 비 등의 운전변수에 따른 SO₂ 제거효율을 측정하였으며 수분의 영향에 대해서도 알아보았다. 반응온도, 유입 SO₂ 농도 그리고 Ca/S 비가 증가함에 따라 SO₂ 제거효율은 증가하였고 유입가스 내 수분이 존재할 경우 SO₂ 제거효율은 약 4~6% 증가하는 것으로 나타났다.

Abstract – SO₂ concentrations in oxy-fuel combustion flue gases increases about three times as high as that of conventional air combustion system owing to the flue gas recirculation for the control of combustion temperature. So the desulfurization reaction is different from that of the conventional air combustion system due to exceptionally high CO₂ and SO₂ concentration. In this study, drop tube furnace(DTF) system was used to investigate the desulfurization characteristics of limestone in oxy-fuel combustion furnace. The experiments were performed under O₂/CO₂ atmosphere to examine the effect of operating variables such as reaction temperatures, Ca/S ratios and inlet SO₂ concentrations on the SO₂ removal efficiencies. SO₂ removal efficiency increased with reaction temperature, Ca/S ratio and inlet SO₂ concentration. And the addition of water vapor resulted in about 4~6% of increase in SO₂ removal efficiency.

Key words: Oxy Fuel Combustion, In-Furnace Desulfurization, Drop Tube Furnace

1. 서 론

에너지 생산을 위해 석탄, 석유, 가스 등 화석연료가 주로 사용되고 있으므로 온실가스 배출량 중 2/3 가량을 차지하고 있어서 기후 변화의 주원인으로 지목되고 있는 CO₂의 대량 배출이 지속되고 있다. 따라서 새로운 연소기술 개발 및 연소 효율 증대를 통한 화석연료의 사용량 저감 및 온실가스 배출저감의 필요성이 더욱 커지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 기술로 CO₂ 회수 및 저장 기술

이 한 가지 방법으로 제시되고 있으며, CO₂ 회수기술은 크게 연소 전 회수기술, 연소중 회수기술인 순산소 연소(Oxy-Fuel Combustion) 및 연소 후 포집 기술의 세 가지로 구분된다[1-8].

근래 주목 받고 있는 CO₂ 회수기술 중 하나인 순산소 연소기술은 산화제로서 공기대신 ASU(Air Separation Unit)를 이용하여 공기로 부터 질소를 제거하여 제조되는 순도 95% 이상의 고농도 산소를 이용하여 연료를 연소시켜 열을 발생시키는 기술로써 높은 연소 효율로 인해 연료의 소비가 적으며 배가스의 부피가 줄어들고, 질소의 공급이 차단되므로 NO_x의 배출이 적다는 장점을 지니고 있다 [9,10]. 그러나 높은 산소 공급비용으로 인한 경제성 문제와 공기 연

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hklee@kier.re.kr

소에 비해 상대적으로 높은 연소 온도로 인한 연소설비 재료 선정의 한계 때문에 산업용 연소기술로는 일반화되지 못하였다. 근래들어 산소 제조 기술의 발전으로 산소 제조 단가가 저렴해 지고 있으며 CO₂ 저감의 필요성이 국제적 관심사로 부각됨에 따라 순산소 연소기술에 대한 관심이 크게 대두되고 있다[4,9].

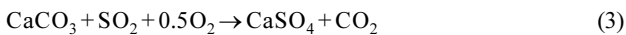
순산소연소를 통해서 발생하는 배가스의 대부분은 CO₂와 수증기로 구성되어 있으며, 연소온도 조절과 CO₂ 농축을 위해 발생된 배가스의 약 70~80%를 다시 연소실로 재순환시킴으로써 최종적으로 배출되는 배가스 중 CO₂ 농도를 95% 이상으로 농축시킬 수 있다. 배출되는 배가스의 주성분 가운데 수증기를 응축할 경우 거의 전량의 CO₂를 회수할 수 있으며, 회수된 CO₂를 저장시킴으로써 CO₂와 대기오염물질의 무배출을 구현할 수 있다[1].

순산소 연소에서도 연료 중에 포함된 황 성분은 연소과정에서 황산화물로 전환되며, 배가스의 재순환으로 인해 CO₂와 마찬가지로 농축되므로 공기를 이용하는 기존의 석탄연소 방식과 비교하여 황산화물 농도가 상당히 높게 나타난다. Yewen Tan 등[11]은 순산소 연소에서는 배가스의 재순환과 부피 감소의 영향으로 인해 비순환시 보다 약 3~4배 이상 농도의 황산화물이 발생한다고 하였다. 이처럼 높은 SO₂ 농도로 인해 연소가스 흐름 경로와 CO₂ 수송 시스템에서의 부식 가능성이 높으므로 순산소 연소에서도 배가스 중의 탈황이 요구되고 있으며, 탈황 방법으로는 건조 분말의 상태의 흡수제를 연소로 내부로 직접 주입하는 로내탈황과 발생된 SO₂를 설비를 이용하여 제거하는 후처리탈황이 있다[1,12].

연소과정에서 SO₂를 제거하는 로내탈황 기술은 석회석과 SO₂의 반응에 의해 이루어지는데, 일반적인 공기연소시 석회석의 소성반응이 아래의 식 (1)과 같이 이루어지고 소성과정에서 CO₂가 방출됨에 따라 생성된 CaO 입자 내에 기공이 형성되고, 형성된 기공에 식 (2)의 반응과 같이 SO₂가 흡수된다[13].



그러나 순산소 연소에서는 기존의 공기연소조건에 비해 CO₂ 분압이 높기 때문에 흡수제는 소성반응을 거치지 않고, 식 (3)과 같은 직접 황화반응(Direct sulfation)을 통한 SO₂의 흡수가 지배적인 것으로 알려지고 있다[14].



Hao Liu 등[15]은 고정층 반응기를 이용하여 순산소 연소조건에서 로내탈황 실험을 수행하였고, 약 70~80%의 탈황효율을 얻을 수 있었다. 이는 기존의 공기연소에 대한 로내탈황효율보다 4~6배 높은 결과로서 가스 재순환으로 인해 석회석 입자의 체류시간이 길어지고, SO₂ 농도가 높아짐으로 인해 반응생성물인 CaSO₄의 재분해가 억제되며, CO₂ 농도가 높은 환경에서는 직접 황화반응이 주도적이 되기 때문이라고 하였다. 그리고 Chuanmin Chen 등[14]은 Drop Tube Furnace(DTF)를 이용하여 순산소 연소조건에서 탈황 실험을 수행하였고, 60% 이상의 탈황 효율을 보인다고 하였다.

순산소 연소에서 가스 조성은 기존의 공기연소와 달리 N₂가 없는 O₂/CO₂ 조건이며, 반응온도와 SO₂, CO₂ 농도가 공기연소에 비해 매우 높게 나타나는 등 기존의 탈황반응 조건과는 많은 차이가 있으므로 실험을 통한 검증이 요구된다. 또한 순산소 연소에서 탈황 효율을 전체적으로 향상시키는 인자가 아직 명확하게 밝혀지지 않았고, 적절한 탈황용 흡수제에 관한 정보도 매우 부족한 형편이다 [15]. 따라서 본 연구에서는 순산소연소 조건에서 로내탈황 특성을 알아보기 위하여 흡수제로 석회석을 이용하여 반응온도, 유입 SO₂ 농도 그리고 Ca/S 비 등의 운전변수와 유입가스 내 수분이 SO₂ 제거효율에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2-1. 석회석 시료

본 연구에서 사용된 석회석은 충남 금산지역 광산에서 생산된 것으로서 순도 99.5%로 고품위 석회석이다. 석회석의 결정 상태는 양호하며, 50~120 μm 크기의 결정이 다량 분포하는 것으로 나타났다. Table 1에 본 연구에 사용된 석회석의 순도 및 화학적 조성을 나타내었다.

2-2. 석회석 공급장치

분말 상태의 석회석을 반응기 내부로 공급하기 위한 석회석 공급장치로 미량분말공급기(화인테크닉스, Model: ROVO Feeder)를 이용하였으며, 공급장치의 회전속도에 따른 석회석 공급량을 측정하여 calibration하였으며 실험조건에 따라 공급할 석회석의 양을 산정하여 반응기 내부로 석회석을 공급하였다.

공급장치에서 토출된 석회석 분말은 운반가스(Carrier gas)를 이용하여 DTF로 공급된다. 석회석 분말 투입이 초기 반응영역에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 운반가스로는 반응가스의 주성분인 CO₂ 가스를 이용하였다.

2-3. 순산소연소 로내탈황 실험장치 및 실험조건

순산소 연소조건에서 건식탈황반응 특성 실험을 위한 실험 장치로서 DTF 시스템을 구성하였다. 시스템의 주요 부분은 증류유동 내에서 고온 건식 탈황반응이 이루어지는 DTF와 가스 공급장치, 반응물 포집 및 가스분석장치, 데이터 처리 장치로 구성되어 있다. DTF의 가열부는 SiC 발열체로 구성되었으며, 3단으로 나누어져 독립적으로 제어 가능하다. DTF system의 외형 크기는 각각 가로 500 mm, 세로 500 mm, 그리고 높이 1200 mm로 제작하였고, 내부반응기 튜브는 내열성을 지닌 고순도 Alumina로 만들어졌으며, 내경과 길이는 각각 50 mm, 1200 mm이고 두께는 5 mm이다.

O₂, CO₂, SO₂ 가스를 MFC(Mass Flow Controller, Model; 5850E)를 이용하여 정량공급한 후 혼합함으로써 실험에 필요한 조성을 지닌 모사가스를 제조하였고 모사가스는 예열기를 거쳐 반응기 튜브의 상부로 공급된다. 반응활성화를 위한 수분은 HPLC 펌프(Lab Alliance, Model; Series II Pump)를 이용하여 예열기 통과시켜 완전

Table 1. Chemical compositions and mean diameter of limestone used this experiments

| Limestone | Mean diameter (μm) | Chemical compositions | | | | | |
|-----------|--------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------|---------|-------------|
| | | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | MgO (%) | Ig-loss (%) |
| KLS-2 | 19.69 | 0.09 | 0.12 | 0.04 | 55.70 | 0.26 | 42.50 |

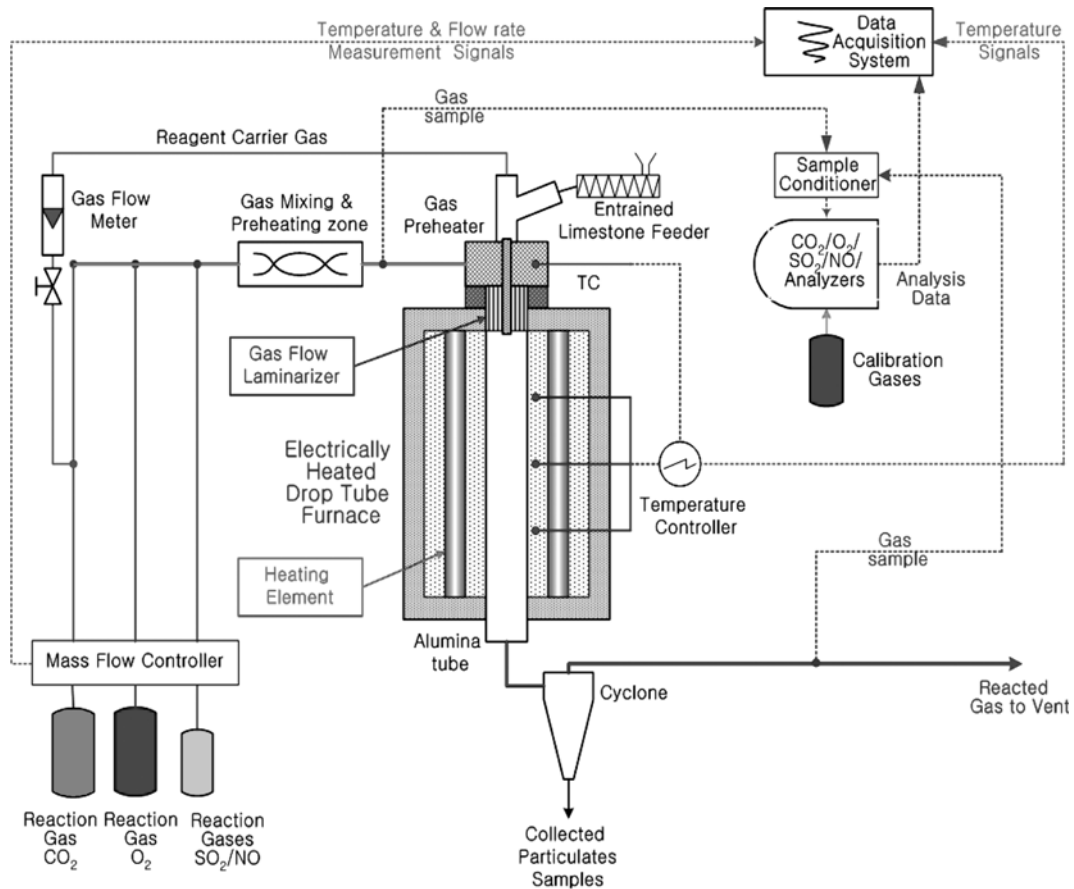


Fig. 1. Schematic diagram of drop tube furnace system for in-furnace desulfurization.

증발시킨 후 반응가스에 혼합시켜 공급된다. 반응가스 중 일부를 채취하여 Sample conditioner(우리환경기술, Model: We-GSC 4P)에서 수분과 분진이 제거된 후 분석 장치로 보내어 진다. 그리고 각각의 가스농도는 가스 분석기(Siemens, Model: Ultramat 23)를 이용하여 실시간으로 연속적으로 측정되었다. SO₂ 가스와 흡수제인 석회석이 반응하여 생성된 입자상물질들을 포집하기 위하여 입자상물질 포집 장치를 고안하여 설치하였다. 포집장치 내부에는 Sintered metal filter가 설치되어 있어서 가스 분석시스템으로 입자상물질의 유입을 차단할 수 있도록 하였다. DTF 내부에서 반응이 완료된 입자상물질은 포집장치의 하부에 부착된 포집병으로 낙하하여 포집된다. Fig. 1은 순수소연소 로내탈황 실험 장치의 구성을 보인 것이며, Table. 2에는 실험조건을 나타내었다.

Table 2. Experimental conditions for SO₂ removal experiment in oxy-fuel combustion

| Experimental conditions | |
|----------------------------|-----------|
| Total gas flow rate(L/min) | 10 |
| Reaction temperature(°C) | 900~1200 |
| Absorbent | KLS-2 |
| Ca/S molar ratio | 1~3 |
| Gas concentrations | |
| O ₂ (%) | 20 |
| CO ₂ (%) | 80 |
| H ₂ O(%) | 10 |
| SO ₂ (ppm) | 1800~3000 |

3. 결과 및 고찰

3-1. SEM 측정

Fig. 2는 DTF 내에서 소성온도에 따라 소성된 석회석의 표면 상태를 나타낸 것으로 유입가스 유량은 10 L/min, O₂와 CO₂ 농도는 각각 20, 80%, 석회석 공급 속도는 0.165 g/min의 조건에서 소성온도를 900~1,200 °C까지 변화시키며 30분 동안 포집된 시료에 대한

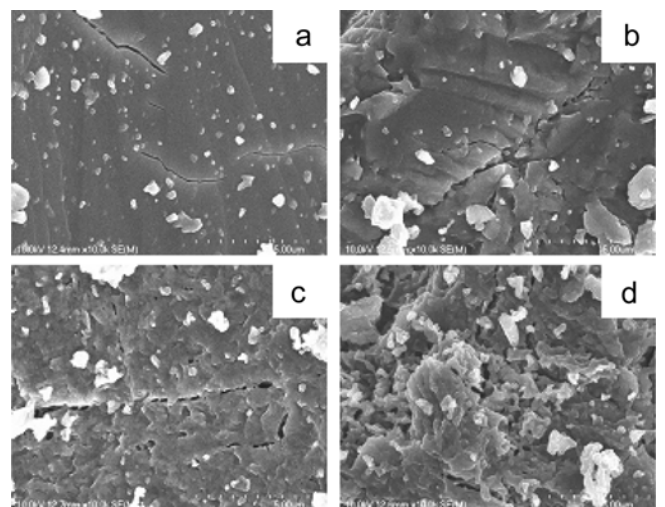


Fig. 2. SEM photographs of calcined limestone according to calcination temperature(x10K, a-900 °C, b-1000 °C, c-1100 °C, d-1200 °C).

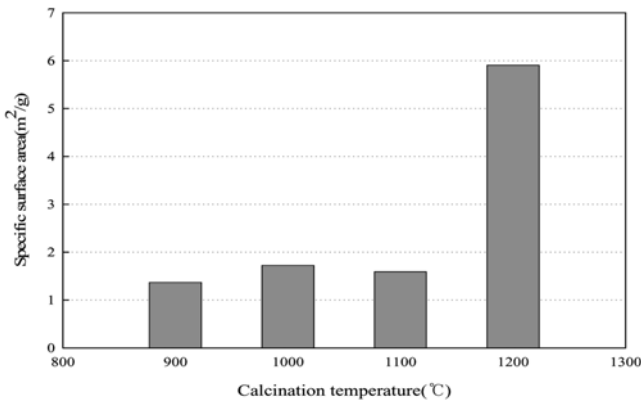


Fig. 3. Result of BET analysis of calcined limestone according to calcination temperature.

배율 10,000배의 SEM(HITACHI, Model:S-4700) 사진이다. 그림에서 소성온도 900 °C에서 1,000 °C까지는 석회석 표면에 기공은 보이지 않았고, 1,100 °C에서 석회석의 소성으로 인하여 약간의 기공이 형성되었다. 그리고 1200 °C에서는 이전과 비교하여 다량의 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

3-2. BET 분석

Fig. 3은 DTF 내에서 소성온도에 따라 소성된 석회석의 BET (Micro Meritics, Model: ASAP2010) 분석결과로서 실험 조건은 위와 동일하다. 그림에서 SEM 사진에서 확인한 것과 같이 석회석의 기공이 적게 형성된 900 °C에서 1,100 °C까지 석회석의 비표면적은 약 2 m²/g 이하로 낮게 나타났고, 다량의 기공이 형성된 1,200 °C에서는 석회석의 비표면적이 5.9 m²/g으로 급격히 증가하였다. 결과적으로 1,100 °C와 1,200 °C 사이에서 CO₂의 방출이 활발하게 이루어져 SO₂에 대한 활성을 나타내게 됨을 알 수 있었다.

3-3. 로내탈황 특성

3-3-1. 반응온도 영향

Fig. 4는 실험에 사용된 석회석에 대해 반응온도에 따른 SO₂ 제거효율을 나타낸 것으로, 유입가스 유량은 10 L/min, O₂와 CO₂, SO₂ 농도는 각각 20, 80%, 1800 ppm 이었고, Ca/S 비는 2 이었다. 로내탈황이 가능한 로 내부 온도는 900~1,200 °C이며, 반응온도의 영향 측

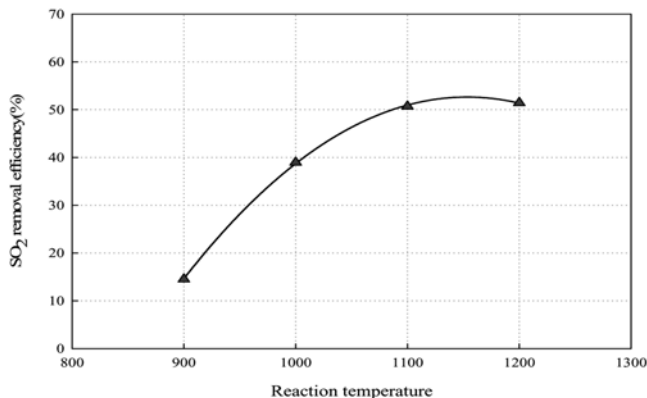


Fig. 4. Effect of reaction temperature on SO₂ removal efficiency.

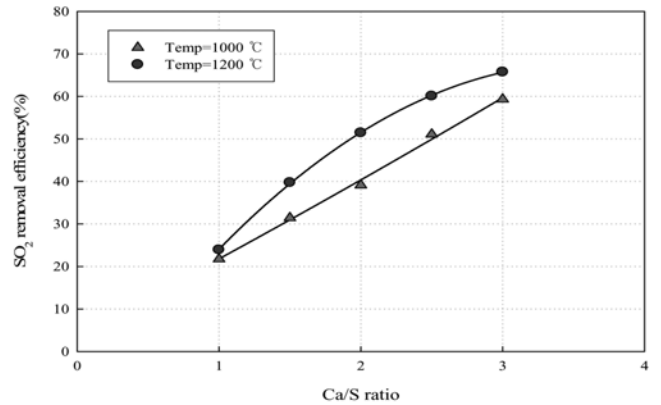


Fig. 5. Effect of Ca/S and reaction temperature on SO₂ removal efficiency.

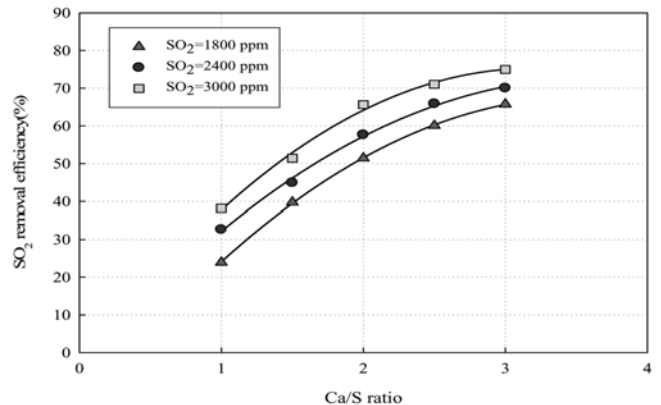


Fig. 6. Effect of SO₂ concentration on SO₂ removal efficiency.

정은 효율적인 SO₂ 제거를 위한 석회석 투입지점을 결정하기 위해서도 필요하다[16]. 그림과 같이 반응온도가 증가할수록 SO₂ 제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 반응온도가 증가할수록 석회석 내에 다량의 기공이 형성되면서 흡수체에 흡착되는 SO₂가 증가하기 때문인 것으로 보인다[17].

3-3-2. Ca/S 비 및 반응온도 영향

Fig. 5는 Ca/S 비와 반응온도에 따른 SO₂ 제거효율 나타낸 것이다. 유입가스 유량은 10 L/min, O₂와 CO₂, SO₂ 농도는 각각 20, 80%, 1,800 ppm인 조건에서 실험을 수행하였으며 반응온도 1,000 °C, 1,200 °C에서 Ca/S 비를 1에서 3까지 0.5 간격으로 변화시켰다. Ca/S 비는 공급된 연료 중 황의 몰수에 대해 투입된 흡수제 내 Ca 몰수의 비로서 탈황실험의 변수 중 가장 중요하며 흡수제의 공급량을 결정한다[18]. 그림에서 Ca/S 비가 증가할수록 SO₂ 제거효율은 증가하였는데 이는 SO₂와 반응할 수 있는 CaCO₃가 증가하였기 때문이다. CaCO₃의 공급량이 증가하면 결과적으로 SO₂와 반응할 수 있는 기공과 표면적이 증가하게 되므로 탈황효율이 증가하는 것으로 알려져 있다[19].

반응온도가 1,000 °C에서 1,200 °C로 높아짐에 따라 SEM 사진 및 BET 분석에서 확인된 결과와 같이 기공형성이 활성화됨으로 인해 Ca/S비 2에서 SO₂ 제거효율은 약 10% 정도 증가하는 것으로 나타났다.

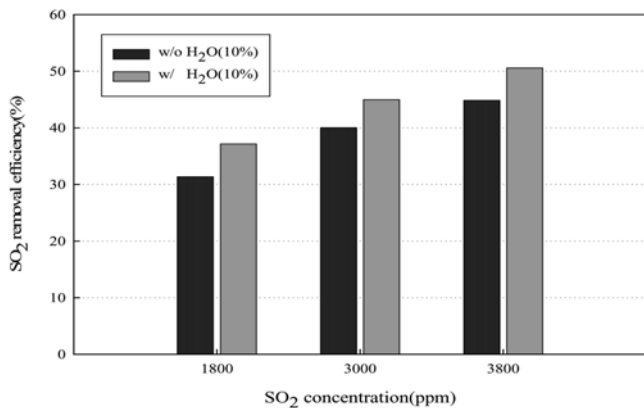


Fig. 7. Effect of water vapor on SO₂ removal efficiency.

3-3-3. 유입 SO₂농도영향

Fig. 6은 유입 SO₂ 농도가 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 실험조건은 유입가스 유량 10 L/min, O₂와 CO₂ 농도는 각각 20, 80%이고, Ca/S 비는 2, 반응온도 1,200 °C 조건에서 유입 SO₂ 농도를 1,800~3,000 ppm으로 변화시키며 실험을 수행하였다. 그림에서 유입 SO₂ 농도가 높아질 때 동일한 Ca/S 비에서 SO₂ 제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 동일한 Ca/S 비에서 SO₂ 농도가 증가하게 되면 한정된 반응기 내부로 공급되는 석회석의 양이 증가하므로 SO₂와 석회석이 반응할 수 있는 유효접촉면적의 증가로 인하여 SO₂ 제거효율이 향상된 것으로 판단된다.

3-3-4. 수분영향

Fig. 7은 유입가스 내 수분이 존재할 경우 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 나타낸 것으로 유입가스 유량 10 L/min, O₂와 CO₂ 및 수분농도는 각각 20, 80, 10% 이었으며, SO₂ 농도는 1,800~3,800 ppm, 반응온도는 1,200 °C인 조건으로 실험을 수행하였다.

유입가스 내 수분이 10% 존재할 경우에 각각의 SO₂ 농도에서 SO₂ 제거효율은 약 4~6% 증가하는 것으로 나타났다. 직접 황화반응에서 수분은 SO₂ 반응 차수에 영향을 미치고, 황화반응을 촉진시키는 역할을 한다. 따라서 유입가스 내 수분의 존재로 인해 CaSO₄로의 전환속도는 증가되고, 석회석의 황화반응 거동의 변화를 일으켜 SO₂ 제거효율이 증가된다. 또한 SO₂는 용해도가 큰 기체이므로 유입가스 내 수분이 존재하면 일차적으로 수분에 흡수된 후, 흡수제와 반응을 하게 되므로 SO₂ 제거효율이 증가되는 것으로 판단된다[20-22].

4. 결 론

본 연구에서는 DTF를 이용하여 순산소 연소조건에서 석회석을 이용한 로내탈황 특성을 고찰하고자 하였다. 순도 99.5% 이상, 결정 크기 50~120 μm의 고품질 미립질 석회석을 흡수제로 사용하였으며 DTF 내에서 소성된 석회석 시료를 포집하여 SEM 촬영에 의한 외형변화를 관찰하였다. 반응온도와 유입 SO₂ 농도 그리고 Ca/S 비와 같은 실험변수가 SO₂ 제거효율에 미치는 영향과 유입가스 내 수분이 존재할 경우 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 측정하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) SEM 사진 관찰을 통해 900 °C에서 1,100 °C까지는 석회석 표면에 기공이 보이지 않거나 적게 형성되었고, 1,200 °C에 이르러서는 석회석의 소성으로 인해 다량의 기공이 형성됨이 관찰되었다.

(2) BET 분석결과 1,100 °C까지 석회석의 비표면적은 2 m²/g 이하였지만, 1,200 °C 이후에는 5.9 m²/g으로 증가하였고, 1,100 °C와 1,200 °C 사이에서 CO₂의 방출이 급격히 이루어져 SO₂에 대한 활성을 나타내게 됨을 알 수 있었다.

(3) 반응온도와 Ca/S 비가 증가할수록 SO₂ 제거효율은 증가하였고, 유입 SO₂ 농도가 증가할수록 SO₂와 석회석이 반응할 수 있는 유효접촉면적의 증가로 인하여 SO₂ 제거효율이 증가하였다.

(4) 유입가스 내 수분이 존재할 경우 황화반응이 촉진되고, SO₂가 수분에 일차적으로 흡수된 후 흡수제와 반응하므로 SO₂ 제거효율은 증가하는 것으로 파악되었다.

참고문헌

- Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., Sheng, C. D., Gupta, R. P. and Wall, T. F., "Oxy-Fuel Combustion Technology for Coal-fired Power Generation," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **31**, 283-307(2005).
- Wall, T. F., "Combustion Processes for Carbon Capture," *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 31-47(2007).
- Ahn, K.-Y., Lee, S.-M. and Lee, Y.-D., "Application of Oxyfuel Combustion to Power Generation System," *Proc. SAREK 2006 Winter Annual Conference*, 370-375(2006).
- Kim, H.-J., Choi, W.-Y., Bae, S.-H. and Shin, H.-D., "Oxy-fuel and Flue Gas Recirculation Combustion Technology: A Review," *KSM&E*, **32**(10), 729-753(2008).
- Chen, J.-C., Liu, Z.-S. and Huang, J.-S., "Emission Characteristics of Coal Combustion in Different O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/RFG Atmosphere," *J. Hazard. Mater.*, **142**, 266-271(2007).
- Liu, H., Zailani, R. and Gibbs, B. M., "Comparisons of Pulverized Coal Combustion in Air and in Mixtures of O₂/CO₂," *Fuel*, **84**, 833-840(2005).
- Andersson, K. and Johnsson, F., "Process Evaluation of an 865 MWe Lignite Fired O₂/CO₂ Power Plant," *Energy Conv. Manag.*, **47**, 3487-3498(2006).
- Kim, J.-S., "Climate Change and CO₂ Recovery Technology," *NICE*, **25**(5), 450-458(2007).
- Kim, H. K., Kim, Y. M., Lee, S. M. and Ahn, K. Y., "NO Reduction in 0.03-0.2 MW Oxy-fuel Combustor Using Flue Gas Recirculation Technology," *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 3377-3384(2007).
- Simpson, A. P. and Simon, A. J., "Second Law Comparison of Oxy-fuel Combustion and Post-combustion Carbon Dioxide Separation," *Energy Conv. Manag.*, **48**(11), 3034-3045(2007).
- 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).
- Yoo, K.-S., Song, B.-H., Kim, S.-D. and Kim, K.-T., "Toxic Gas Cleaning Technology Sorbents in Waste Incinerators," *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **14**(6), 611-622(1997).
- 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**, 381-405(2003).
- Chen, C. and Zhao, C., "Mechanism of Highly Efficient in-fur-

- nace Desulfurization by Limestone Under O₂/CO₂ Coal Combustion Atmosphere,' *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5078-5085(2006).
15. 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**, 403-412(2000).
 16. Ye, Z., Wang, W., Zhong, Q. and Bjerle, I., "High Temperature Desulfurization Using Fine Sorbent Particles Under Boiler Injection Conditions," *Fuel*, **74**, 743-750(1995).
 17. Cho, K.-C. and Lee, S.-I., "Desulfurization Characteristics of Domestic Limestone," *J. Korean Society of Environmental Administration*, **9**(2), 257-264(2003).
 18. Han, K.-H., Ryu, H.-J., Shun, D.-W., Yi, C.-K., Ryu, J.-I. and Jin, G.-T., "Desulfurization Characteristics of Domestic Anthracite in a Pressurized Fluidized Bed Combustor," *24th KOSCO Symposium*, 237-246(2002).
 19. Han, K.-H., Song, Y.-S., Ryu, J.-I., Son, J.-E. and Jin, G.-T., "The Characteristics of SO₂ Emission with Korean Anthracite in a Pressurized Fluidized Bed Combustor," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(1), 86-92(2003).
 20. Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S. and Hansen, J. P., "Direct Sulfation of Limestone," *AIChE J.*, **53**(4), 948-960(2007).
 21. Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S. and Peter Hansen, J., "Review of the Direct Sulfation of Limestone," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **32**, 386-407(2006).
 22. Jin, D.-S., Deshwal, Park, B.-R., Park, Y.-S. and Lee, H.-K., "Simultaneous Removal of SO₂ and NO by Wet Scrubbing Using Aqueous Chlorine-dioxide Solution," *J. Hazard. Mater.*, **135**, 412-417(2006).