

유동층연소로에서 제지공장 폐기물을 이용한 황산화물 제어시 스크린에 의한 탈황효과

조 상 원 · 이 재 홍 · 조 기 철 · 장 상 용 · 오 광 중
창원기능대학 환경기술학과 · 부산대학교 환경공학과
(1998년 4월 18일 접수)

The Effects of Desulfurization by Screen using Ca-based Absorbent in a Solid Waste Fluidized-bed Combustor

Sang-Won Cho, Jae-Hong Lee, Gi-Cheul Jo
Sang-Yong Jang, and Kwang-Joong Oh

Department of Environmental Technology, Chang-Won Polytechnic College, Chang-Won

Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Pusan

(Manuscript received 18 April 1998)

The objectives of this study were to investigate the characteristics of desulfurization under different experimental conditions and the effects of desulfurization in a fluidized bed combustor installed with the screen. The experimental results were as follows ; First, as the height of fluidized bed combustor becomes higher, the concentrations of SO₂ mainly increased and sulfur retention of paper sludge was higher than that of natural limestone. Second, the desulfurization by natural limestone occurred at in-bed and the desulfurization by paper sludge occurred in the whole of fluidized bed combustor. In addition, we identified calcium sulfate by the analysis of SEM and XRD. Third, screen at splash region increased sulfur retention 2~5%, air velocity and anthracite fraction had a little effect on the sulfur retention.

Key words : effects of desulfurization

1. 서 론

인간의 생활에서 에너지는 필수불가결한 것이며, 에너지 사용에 따른 환경문제도 심각한 수준으로 대두되고 있다. 이러한 에너지원에 대한 많은 연구가 수행되어 왔으나 획기적인 발명이나 발견은 아직 이루어지지 않고 있고, 환경오염물질들을 대량으로 방출하는 화석연료인 석유와 석탄에 주로 의존하고 있는 것이 현 상황이다. 특히 원자력발전의 핵폐기물 처리문제와 청정에너지의 기술적, 경제적 어려움을 감안할 때, 에너지원을 외국에 절대적으로 의존하고 있는 우리나라의 경우에는 고품질폐기물로 인식되어지는 석탄의 연소기술 개발이 필수적인 과제이다.

이러한 석탄연소기술에는 유동층연소법이 있으며, 유동층연소법은 국내산 저품위 무연탄과 같은 저급연료도 효과적으로 연소가 가능하며, 단위용적당 발열량과 열전달계수가 기존의 고정층 보다 크므로 장치를 소형화할 수 있다. 유동층연소로의 운전온도는 비교적 낮으므로 질소산화물은 별 문제가 되지 않지만, 인체에 매우 유해하다고 인식되고 있는 황산화물의 배출을 억제하기 위해서는 특별한 방법이 필요하다. 이러한 방법으로는

배가스 중의 오염물을 고체흡착제로 흡착시키거나, 액체흡수액에 흡수시키며, 촉매로써 산화 및 분해시킬 수 있다. 현재 개발된 대부분의 탈황공정은 탈황효율이 비교적 높은 습식법이 주류를 이루고 있으나, 황산화물 제어에 소요되는 비용이 많고 배출농도가 높은 경우에 이용되어지는 단점이 있어 주로 석탄화력발전소의 탈황설비로 사용되어지고 있다. 이에 비해 건식공정은 흡수제와 가스간의 접촉시간이 습식에 비하여 상대적으로 짧고 제거효율도 낮은 단점이 있으나, 투자비와 건설비가 절감되므로 탈황장치의 성능향상과 더불어 사용연료, 장치설계의 어려움, 경제성 등을 고려하여 흡착제를 사용하는 건식탈황법이 효과적이다.

이러한 건식법에서 황산화물 제어를 위하여 여러 종류의 흡착제가 이용되어왔으나, 본 연구에서는 칼슘계 흡착제로서 천연석회석과 폐기물인 제지슬러지를 이용하였다. 국내유일의 부존자원인 천연석회석은 값이 싼 장점이 있고, 제지공장의 폐제지슬러지를 이용하면 폐제지슬러지 속에 함유되어 있는 석회석을 재 이용할 수 있어 경제적인면과 폐기물처리라는 환경오염문제를 동시에 해결할 수 있다.

Table 1. Ultimate analysis of coals (wt.%, dry basis)

Components	C	H	O	N	S
Coal					
Anthracite	30.0	0.71	4.24	0.34	0.31
Bituminous	72.3	4.30	11.70	0.36	0.21

한편, 유동층에 screen을 설치할 경우 screen을 설치하지 않은 유동층과 많은 차이를 나타내며, 대표적인 층내 거동의 차이는 증발속도 이상의 유속에서도 안정한 조업을 할 수 있고, 측방향 확산계수의 증가, 측방향 고체혼합의 증가, 미세입자의 유출감소, 물질전달 및 열전달 향상, 이동성의 감소 등이다. 층내 영역에 설치된 screen의 가장 큰 역할은 재 분산판 기능이며, 재 분산판 역할은 큰 기포를 작게 하여 크기를 감소시키므로 기체와 고체간의 접촉효율이 향상되고, 유동층이 안정된 상태로 조업되며 비산유출도 감소한다. 또한 증팽창 영역에 설치된 screen 경우의 가장 대표적인 변화는 유동층이 맥동현상을 나타내는 것이다. 이러한 맥동현상에 의하여 측방향의 혼합이 증가되어 층내의 기체와 고체의 접촉효율이 증가하게 되며, 따라서 유동층의 질이 향상되며, 증팽창 영역에 설치된 screen 역시 미세입자의 비산유출 감소를 나타낸다. 유동층의 맥동현상은 초기에 screen의 주위에 유동화 입자들이 blocking을 형성하고 내부압력이 증가되어 blocking이 깨지게 되며, 이와같은 현상을 반복하면서 유동층의 혼합을 증진시키므로 연소로내에 스크린을 설치하면 석회석의 체류시간을 증대시키고 비산량을 감소시킬 수 있어 탈황효과를 높일 것으로 예측된다.

따라서 본 연구에서는 실제 유동층연소로를 이용하여 유,무연탄을 혼합연소시킬 때 입자의 크기, Ca/S몰비, 층온도 등의 실험조건에 따라 천연석회석과 폐제지슬러지를 이용한 탈황연구를 수행하였으며, 스크린이 탈황에 미치는 영향에 대하여 입자의 비산정도를 결정하는 주입공기의 유속과 무연탄비에 따른 탈황정도를 조사하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

유동층을 이용하여 국내산 저질 무연탄의 적절한 활용을 위한 방법으로는 유동층연소로에서 유,무연탄을 혼합연소시키는 것이며, 연소에 상용적으로 이용되고 있는 유동층연소법은 크게 상압유동층연소법과 가압유동층연소법으로 나눌 수 있고 상압유동층연소법은 다시 기포유동층연소법과 순환유동층연소법으로 구분되며, 본 연구에서 사용한 것은 기포유동층연소법이다. 기포유동층내의 영역은 분산판(in-bed)영역과, 작은 기포들

Table 2. Ultimate analysis of coalsamples (sulfur added : wt.%,)

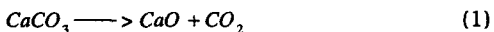
Components	C	H	O	N	S
Anthracite fraction					
0.1	67.38	3.89	10.84	0.36	0.80
0.3	58.78	3.16	9.32	0.35	0.87
0.5	50.26	2.44	7.82	0.35	0.93

Table 4. Chemical analysis of paper sludge

Components	CaCO ₃	Pulp	TiO ₂
Contents(%)	61.42	33.23	5.35

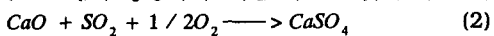
이 합체하면서 유동층 표면으로 상승하여 기포가 터지는 곳까지의 범위인 기포(bubbling)영역, 그리고 기포들이 유동층 표면에서 터지면서 입자들이 층표면위로 밀어 올려져 상부로 흐르는 기류에 의해 유출되는 구역인 자유단(freeboard)영역으로 구분된다. 이 세 영역중 기포 유동층에서 유동층의 질(quality)에 가장 큰 영향을 미치는 영역은 bubbling영역이며, 탈황율을 높이기 위하여 스크린을 연소(splash)영역에 설치하였다.

한편, 유동층연소로내에서 칼슘계 흡착제에 의하여 이루어지는 탈황과정은 주로 층내에서 석회석입자와 비산석회석입자에 의한 반응으로서, 석회석(limestone) 입자를 연소로내에 투입하게 되면 연소시 발생하는 열에 소성(calcination)되어 기공이 많은 석회(CaO)입자를 생성하게 된다. (1)식의 분해반응은 온도과 CO₂분압에 큰 영향을 받으며, 소성반응은 CaO와 CO₂로의 분해, 그리고 분해된 CO₂의 확산과정을 통해서 이루어진다.



$$(\Delta H = +178kJ/mol)$$

또한, 소성된 석회석입자에 생성된 기공과 표면에서 SO₂가 제거되어 탈황효과를 보인다. 즉, 석탄속의 황성분이 산소와 반응하여 SO₂로 배출되던 과정에서 SO₂는 로내에 투입된 석회석의 소성으로 생성된 calcium oxide(CaO)와 반응하여 calcium sulfate(CaSO₄)가 생성되며, 이를 나타낸 것이 식 (2)과 같다.



3. 실험장치 및 방법

3.1 재료

3.1.1 석탄

본 실험에서 사용한 무연탄은 국내 충북 부령산의 고회분으로서 발열량이 낮으며, 유연탄은 호주산으로 저회분, 고열량 석탄이다. 시료를 roller mill로 분쇄하여

Table 3. Chemical analysis of natural limestone

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Igloss	시험방법
wt.%	1.62	0.07	0.12	54.7	0.25	42.9	KSE 3071-93

유동층연소로에서 제지공장 폐기물을 이용한 황산화물 제어시 스크린에 의한 탈황효과

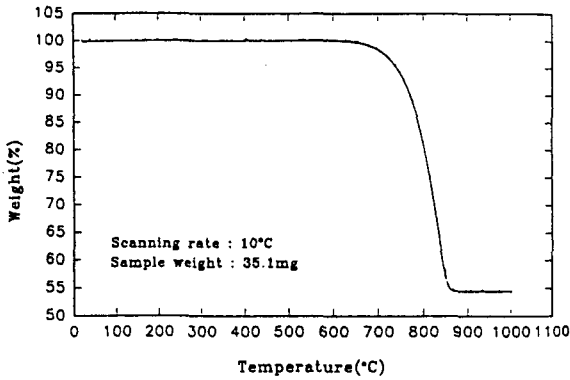


Fig. 1. TGA profile of natural limestone.

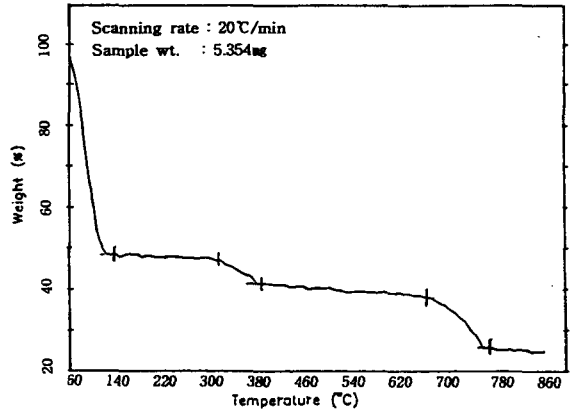


Fig. 2. TGA profile of paper sludge.

U.S Tyler mesh로 체분석하였고, 석탄의 원소분석치는 Perkin-Elmer 240C Elements Analyzer를 사용하여 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 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 2와 같다.

3.1.2 탈황제

본 연구에서 사용한 탈황제인 천연산 석회석은 단양에서 채취한 것으로서 입경분리는 sieve shaker와 체 (sieve)를 이용하였으며, 성분은 ICP(Inductively Coupled Plasma, JY 24)로 분석하였고, 성분분석 결과를 Table 3에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이 calcium oxide(CaO) 함량을 calcium carbonate(CaCO₃)으로 환산하면 약 97.68%이다.

한편, 본 연구에서 황산화물 제어를 위해 사용한 제지슬러지는 (株)삼일공사에서 배출되는 폐기물로서 건조 후 분쇄하여 체분석하였다. 시료에 대한 공업분석은 Table 4에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이 건조 고형분을 기준으로 할 때 CaCO₃ 성분이 61.42%, pulp 성분이 33.3% 함유되어있으므로 재이용할 필요가 있다.

Fig. 1은 석회석 시료를 TGA분석한 것으로서, 그림에서 알 수 있듯이 천연석회석의 경우 약 650°C에서 소성반응이 시작되어 약 840°C에서 석회석이 calcium oxide(CaO)로 완전히 소성되므로 유동층연소로 내의 반응온도를 이 소성완결온도인 840°C 이상으로 하여 실험해야 비교적 높은 탈황율을 기대할 수 있다. 또한, Fig. 2는 폐제지슬러지의 경우로서 약 300°C에서 380°C까지는 가연성분인 pulp의 연소로 인한 무게감량을 나타내며, 약 640°C이상에서는 다량 함유된 CaCO₃의 소성반응시 무게감량을 나타내고 있으므로 폐제지슬러지를 탈황제로 사용할 경우 연소로의 조업온도를 700°C이상으로 택하여 실험을 수행해야 함을 알 수 있다.

3.2 장치 및 방법

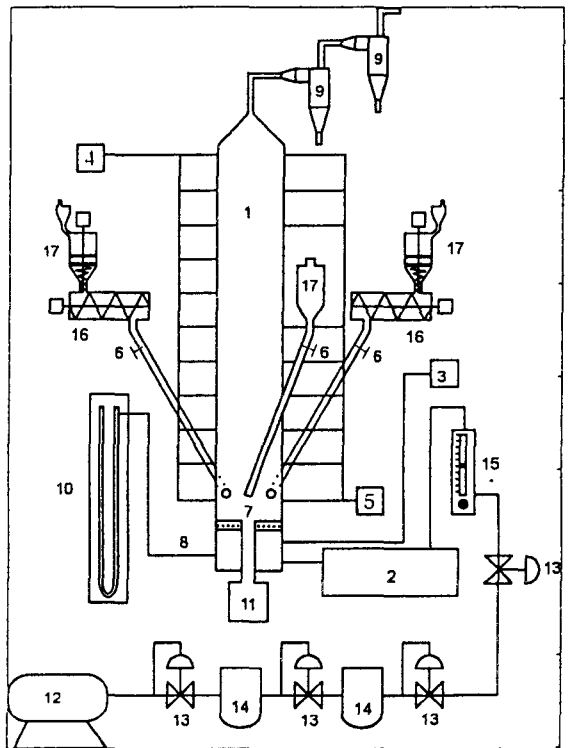


Fig. 3. Experimental facilities.

- 1.Fluidized bed combustor 2.Preheater 3. PID temperature controller 4.Digital multithermometer 5.Analyzer 6.Valve 7.Distributor 8.Air holder 9.Cyclone 10. manometer 11.Vibrating discharger 12.Air compressor 13.Regulator 14.Air filter 15. Flow meter 16.Screw feeder 17.Hopper

3.2.1 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 유동층연소로는 부식을 방지하기 위하여 실린더형의 stainless steel관으로 제작하였으며, 내경은 0.

Table 5. Experimental conditions

Operating variables	Conditions	
	천연석회석	폐제지슬러지
Anthracite ratio	0.1, 0.3, 0.5	
Gas velocity(m/s)	0.2, 0.3, 0.4	
Ca/S(mole/mole)	0, 1, 2, 3, 4	
Temperature(℃)	800, 850, 900, 950	750, 800, 850, 900
Limestone size(mm)	0.631	1.016

10m이고 높이는 2m이다. 고른 공기공급을 위하여 분산판을 설치하였고, 석탄과 석회석시료의 연소로내 주입은 코일공급기로서 공급하였으며, 분산판으로부터 약 25cm 지점인 연소영역에 스크린을 설치하였고, 반응 후 생성되는 황산칼슘과 회분은 연소로 하부에 설치된 배출관을 통하여 진동배출기로서 배출하였다. 연소로 내의 층온도를 가열하기 위하여 예열기를 설치하였으며, 연소로 외부에 스테인레스관을 감고 냉각수를 공급하여 연소로 내의 온도를 일정하게 유지하였다. 열전대를 위치에 따라 설치하여 유동층내의 온도를 측정하였고, 연소로내의 아황산가스 채취를 위하여 가스 채취관을 설치하였으며, 가스의 농도측정을 위해 Combustion Analyzer (ENERAC 2000)와 환경오염공정시험법에 명시된 침전적정법을 이용하였다.

3.2.2 실험방법

석탄의 회분을 연소로 내에 미리 주입한 후 공기를 공급하였으며, 예열기로서 bed내의 온도를 가열하였고, glove valve로 유동화 공기의 양을 조절하였다. 스크린이 탈황에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 미리 스크린을 연소영역에 설치한 후 시료를 코일공급기로서 주입하였으며, 폐제지슬러지와 황가루는 유연탄과 함께 혼합하여 공급하였고 천연석회석은 무연탄과 함께 혼합하여 공급하였다. 유동층이 정상상태에 도달하면 황산화물 농도를 측정하여 탈황효과를 조사하였다. 본 연구에서의 실험조건은 Table 5와 같다.

4. 결과 및 고찰

4.1 연소로 높이에 따른 SO₂ 농도

층온도가 탈황율에 미치는 영향을 살펴본 이전의 실험에서, 폐제지슬러지의 경우 800℃ 일 때 가장 높은 탈황율을 보였고, 천연산 석회석의 경우 층온도 900℃ 일 때 가장 높은 탈황율을 나타내었다. 그것은 시료 입자의 소성완결온도, sintering 현상에 의한 기공감소, 열적이력(thermal shock)에 의한 입자내 균열(crack)과 전소성(pre-calcination)현상 등과 관련된다. 또한 최적 입자크기에서 천연산 석회석의 경우 0.631mm, 폐제지슬러지의 경우 1.016mm로 나타낸 것은 입자크기에 따른 탈황율 실험을 통하여 결정한 것으로, 이는 기-고 혼합도, 입자의 밀도, 비산유출, 최소유동화속도 등과 관계

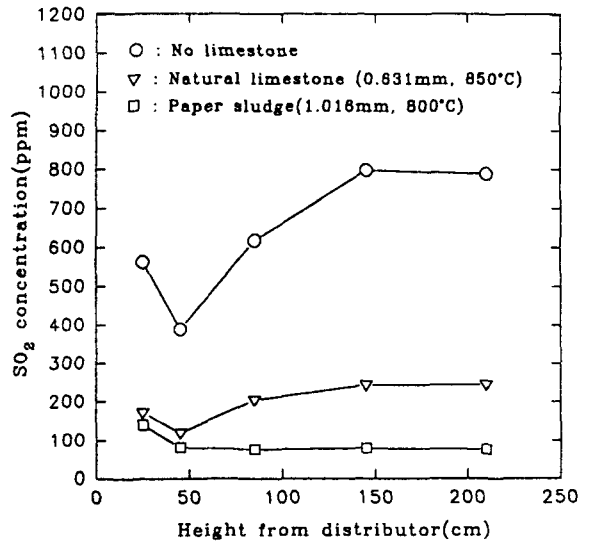
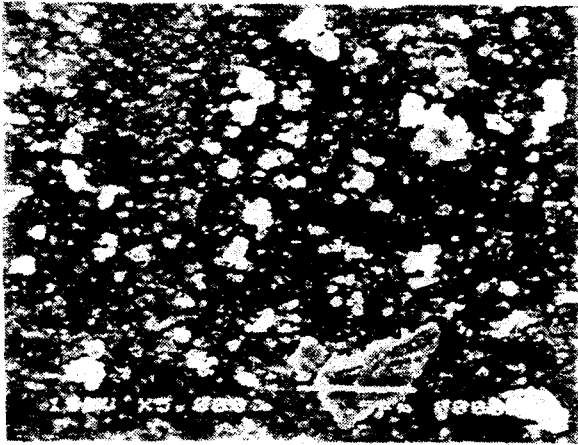


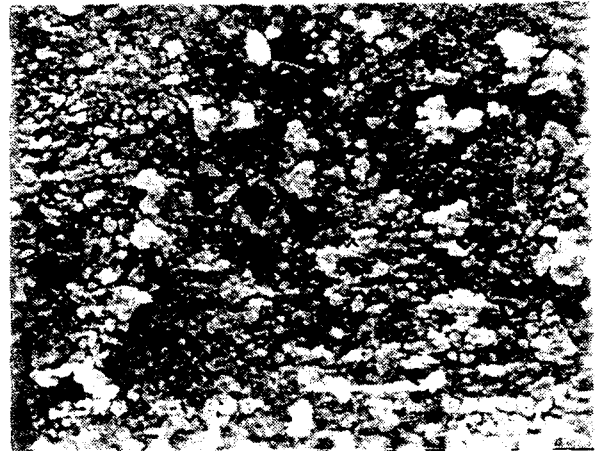
Fig. 4. SO₂ concentration with combustor height. (Ca/S=3.0, L/D=1.0, X_A=0.5, U₀=0.3m/s)

되고, L/D 비와 유속도 이전의 실험결과로부터 결정된 값들이며, Ca/S몰비 3까지는 SO₂ 제거율이 급격히 증가하였으나, Ca/S몰비 3, 4 사이에는 큰 차이가 없는 것으로 나타나 본 실험에서 Ca/S 몰비는 3.0으로 하였다.

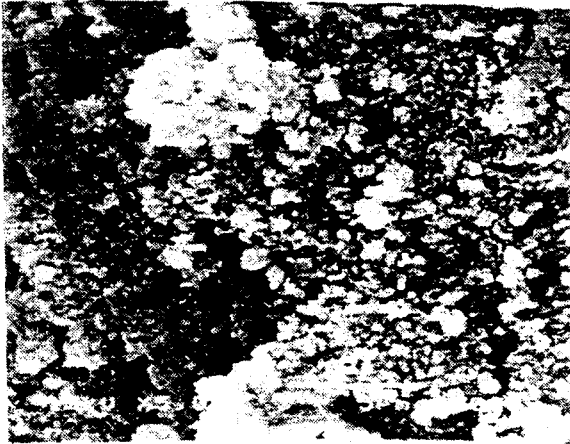
Fig. 4는 탈황제로서 천연석회석과 폐제지슬러지를 이용할 때, 이전의 조건들을 바탕으로 하여 각각 제거율이 가장 높은 조건을 서로 비교하여 연소로 높이에 따른 SO₂ 농도를 나타낸 것이다. 이전의 실험에서 결정하였듯이 천연석회석의 경우 0.631mm, 850℃, Ca/S몰비 3의 조건이고, 폐제지슬러지의 경우 1.016mm, 800℃, Ca/S몰비 3의 조건이다. 전체적으로 천연석회석보다는 폐제지슬러지의 탈황율이 매우 높은 것을 알 수 있으며, 이는 제지공정에서 제지의 백색도를 증가시키기 위하여 투입된 5μm 이하의 매우 작은 석회석 입자와 TiO₂ 및 pulp 성분이 함께 묻쳐져 있으므로 유동층내에 폐제지슬러지가 투입될 경우 pulp 성분의 연소가 일어나므로 폐제지슬러지 입자내에 공간이 형성되고 미세 석회석 입자의 소성에 의해 표면적이 증가하고, 연소로내에서



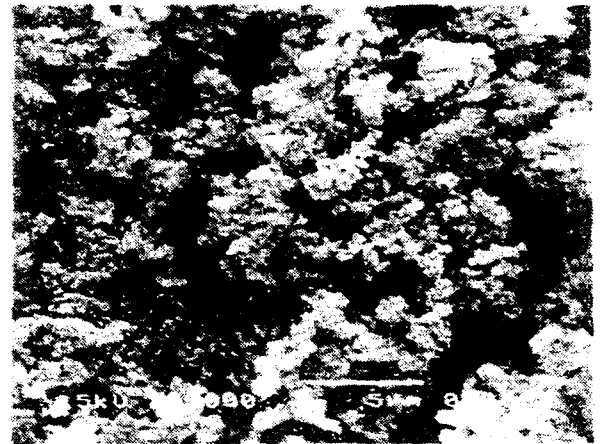
(a)



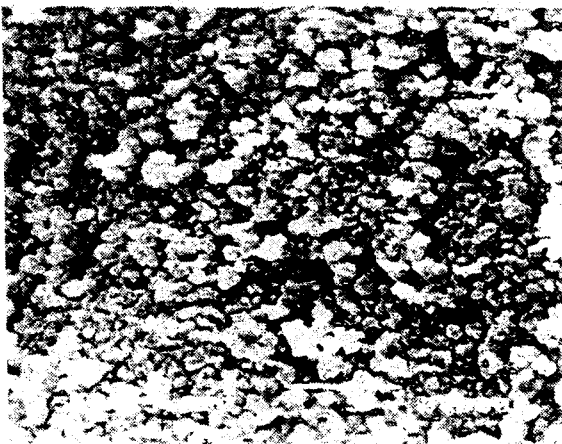
(a)



(b)



(b)



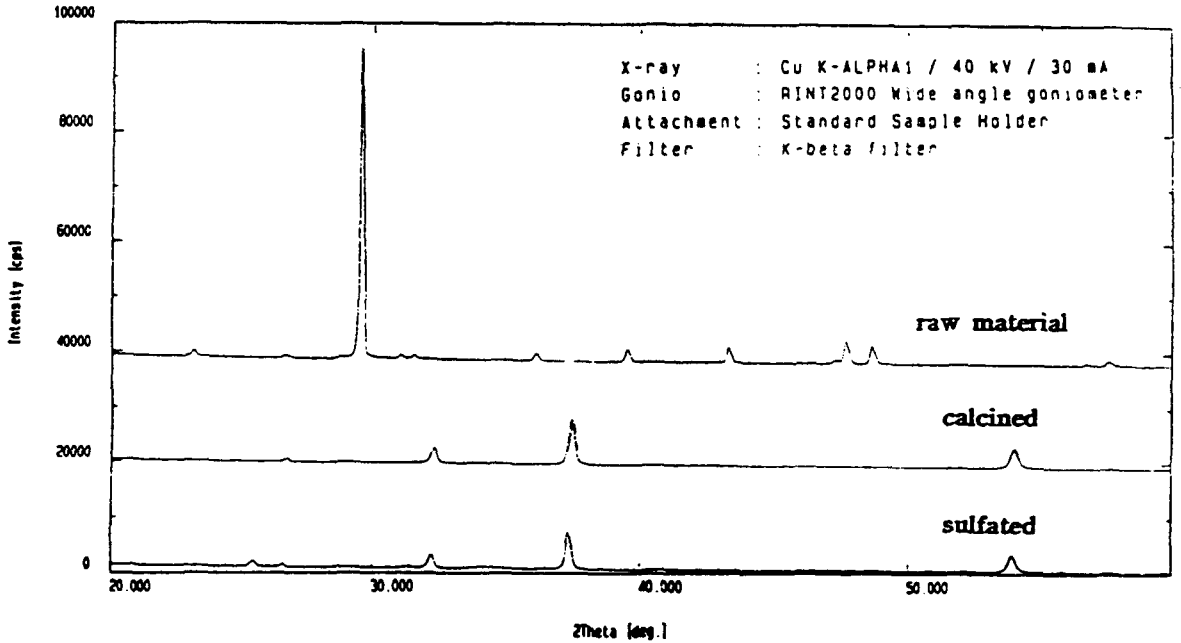
(c)



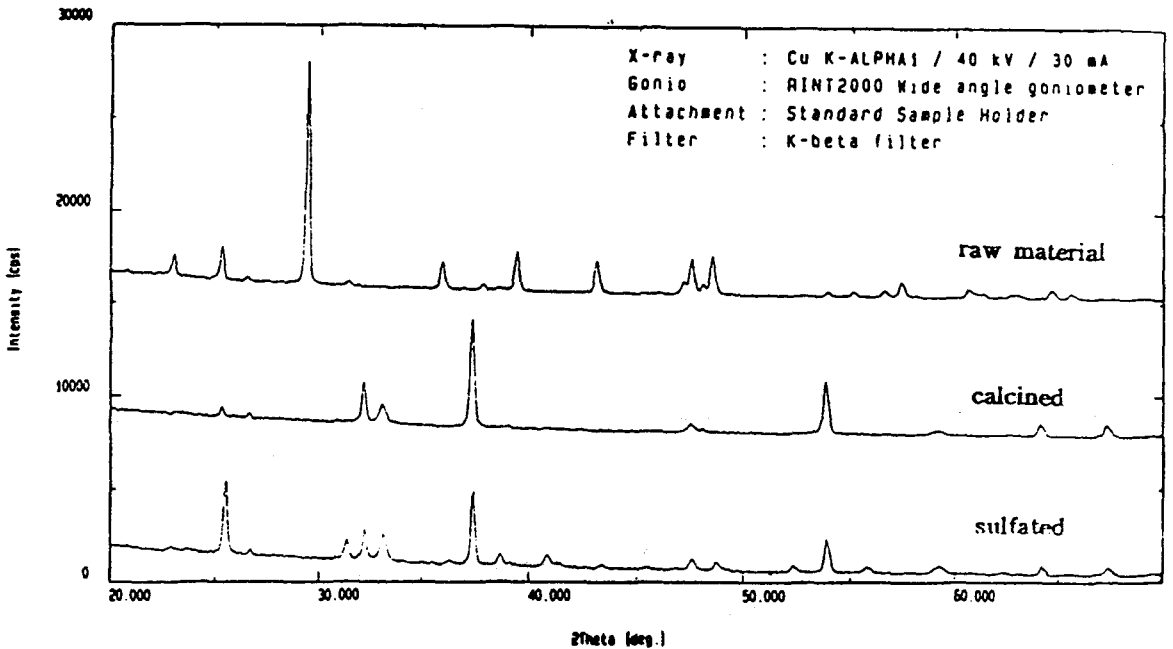
(c)

Fig. 5. SEM micrograph of particles after sulfation reaction. (natural limestone)

Fig. 6. SEM micrograph of particles after sulfation reaction. (paper sludge)



(a)



(b)

Fig. 7. X-Ray diffraction analysis of particle. (a) natural limestone (b) paper sludge

의 마찰에 의한 입자의 분쇄와 소성반응이 빠르게 일어난 후 CO₂의 방출로 인한 입자의 분쇄효과 등이 발생하기 때문이다. 또한 천연산 석회석과는 달리 폐제지슬러지 내에 함유된 pulp 성분의 발열반응으로 인해 석회석

성분의 소성반응시 활성화 에너지가 작아지며, 폐제지슬러지의 낮은 밀도로 인해 유동층의 상부에 체류하는 입자가 많으므로 탈황율을 높이는 효과를 가져온다.

한편, 연소로 높이에 따른 농도를 살펴보면, 천연석회

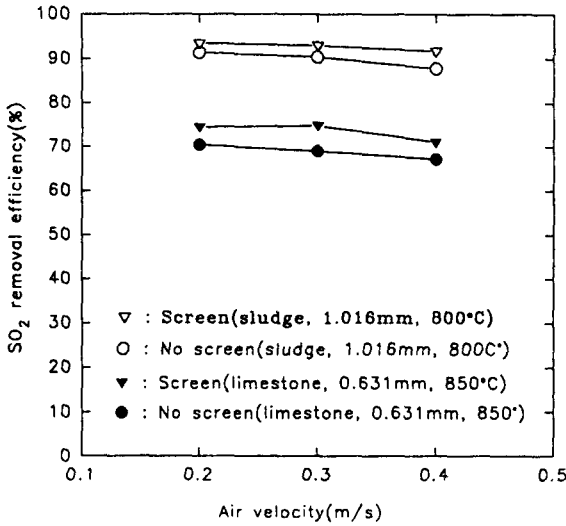


Fig. 8. SO₂ removal efficiency with anthracite fraction. (Ca/S=3.0, L/D=1.0, U₀=0.3m/s)

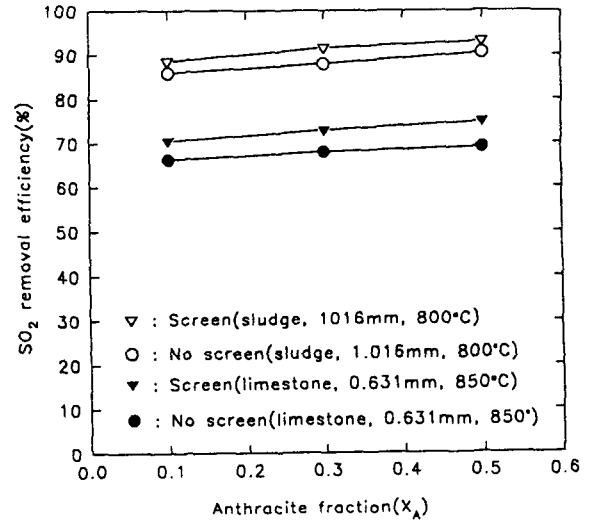


Fig. 9. SO₂ removal efficiency with air velocity. (L/D=1.0, X_A=0.5, Ca/S=3.0)

석의 경우 연소로 높이가 증가할수록 SO₂ 농도도 증가하지만, 폐제지슬러지를 사용한 경우 연소로 높이가 증가하여도 SO₂ 농도는 거의 일정한 경향을 나타내고 있다. 그것은 천연석회석의 경우 탈황효과가 대부분 연소로 하부인 층영역에서 일어나고, 폐제지슬러지의 경우 초기에 균일크기 입자로 투입되어도 pulp 성분의 연소와 연소로내에서의 분쇄효과 등으로 인하여 미세입자 형태로 빠르게 전환되어 유동층연소로 전체에서 탈황효과를 나타내기 때문이다. 또한 프리보드(freeboard) 영역에서는 비산되는 천연석회석 양이 적으므로 황화반응할 수 있는 표면적이 작고 연소로 상부의 온도가 천연석회석입자의 소성에 충분할 정도로 높지 못하므로 프리보드(freeboard) 영역에서 천연석회석입자에 의한 탈황율은 폐제지슬러지입자에 의한 탈황율보다 낮다.

4.2 주사전자현미경(SEM)과 X-선 분광기(XRD)에 의한 황화반응 확인

Fig. 5는 천연석회석의 기공분포와 황화반응으로 인한 calcium sulfate(CaSO₄) 형성을 확인하기 위한 그림으로서 SEM(Scanning electron microscope, 日本電子社, JEOL superprobe JSM-5400)분석결과를 나타낸 것이다. 그림 (a)는 소성시키기 전의 원시료를 나타내며, (b)는 소성 후의 기공생성 상태를 나타내고, 그림 (c)는 소성된 입자를 이용하여 황화반응시켰을 경우를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 소성 전의 천연석회석은 구성성분이 무기질로 이루어져 있어 그 결합정도가 치밀하여 기공이 거의 없으므로 비표면적이 매우 작으며, 소성 후의 각 입자는 CO₂ 방출로 인하여 많은 기공이 형성되어 SO₂와 반응할 수 있는 비표면적이 커졌고, 황화반응 후에는 calcium oxide(CaO)가 SO₂와 반응하여 calcium sulfate(CaSO₄)로 바뀌면서 다시 기공이 감소하였음을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 폐제지슬러지의 기공상태와 황화반응을 확인하기 위하여 SEM 분석결과를 나타낸 그림이다. 그림 (a)는 소성 전을 나타내며, (b)는 소성 후의 상태를 나타내고, 그림 (c)는 소성된 입자를 이용하여 황화반응시켰을 경우를 나타낸다. 폐제지슬러지는 소성 전의 비표면적이 작지만 유기물인 펄프성분이 석회석과 혼합되어 있기 때문에 약간의 기공이 관찰되어 천연석회석 입자의 비표면적 보다는 조금 더 커다는 것을 알 수 있다. 소성 후 폐제지슬러지는 펄프성분이 모두 연소하여 없어지고 CO₂가 방출되면서 생성된 기공이 매우 많음을 확인할 수 있으며, 제지 슬러지 경우 5 μ m 이하의 미세석회석입자가 소성되었으므로 천연석회석에 비해 많은 기공이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 황화반응 후에는 기공에 SO₂가 흡착되어 감소하였음을 알 수 있고, 다공성 물질인 calcium oxide(CaO)와 SO₂가 반응하여 생성된 calcium sulfate(CaSO₄)를 확인할 수 있었다. 따라서 연소로내에 천연석회석과 폐제지슬러지를 투입하면 소성반응이 빠르게 일어나서 많은 기공을 형성하여 표면적을 증가시키고, 곧이어 황화반응이 일어나서 황산화물이 제거되는 것을 알 수 있다.

Fig. 7(a)는 천연석회석 입자의 황화반응 전,후의 경우를 XRD 분석한 것으로서 성분변화를 알 수 있다. 원시료인 천연석회석의 성분은 대부분 CaCO₃로서 2 θ 값이 30° 근처에서 최대 상대강도가 나타나고, 황화반응 후에는 입자의 소성도 함께 일어났으므로 대부분의 성분이 calcium oxide(CaO)로 바뀌어 37°(2 θ) 근처에서 최대 상대강도를 보이며, 생성된 calcium sulfate(CaSO₄)는 약 21°, 25°, 40°(2 θ) 근처에서 확인할 수 있다. Fig. 7(b)는 폐제지슬러지 입자의 황화반응 전,후를 XRD 분석한 것으로서, 폐제지슬러지의 원시료는 약 33%의 펄프성분과 약 61%의 CaCO₃로 이루어져 있으므로, 800°C에서 황화반응을 시키면 펄프성분은 연소되고 석

회석입자는 소성과 황화반응이 거의 동시에 발생하여 천연석회석을 나타낸 Fig. 8(a)와 거의 같은 peak를 확인할 수 있었다.

4.3 스크린(screen)이 탈황에 미치는 영향

스크린(screen)이 탈황에 미치는 영향을 알아보기 위하여 천연석회석과 폐제지슬러지에 대해, 각각 가장 높은 탈황율을 보이는 조건에서 4mesh의 stainless steel screen을 설치하였을 경우와 설치하지 않았을 경우 유속에 따른 탈황율을 측정하였으며, 그 결과를 나타낸 것이 Fig. 8이다. 그림에서 보면 스크린(screen) 설치 유,무에 관계없이 천연석회석에 의한 탈황율이 폐제지슬러지에 의한 탈황율보다 낮았으며, 스크린(screen)을 설치하였을 경우의 탈황율이 설치하지 않았을 경우의 탈황율보다 천연석회석은 약 4~5%, 폐제지슬러지는 2~3% 정도 더 높게 나타났다. 이것은 연소(splash)영역 영역에 스크린(screen)을 설치하였으므로 스크린(screen) 높이 보다 낮은 위치에 석탄과 석회석이 주입되어 유동층상부와 연소(splash)영역영역에서 석회석입자의 체류시간을 증가시켜 SO₂와의 반응시간이 길어졌기 때문이며^{7),14)}, 스크린(screen) 설치시 석탄입자의 연소효율이 증가하여 SO₂ 농도가 증가하므로 석회석입자와의 반응율이 증가하여 높은 탈황율을 나타낸다.

Fig. 9는 주입공기 유속 0.3m/s, L/D ratio 1.0, Ca/S몰비 3.0인 경우 스크린(screen) 설치 유,무에 대해 천연석회석과 폐제지슬러지를 이용한 탈황율을 무연탄비에 따라 나타낸 것이다. 스크린(screen)을 설치하였을 경우 스크린(screen) 설치위치 보다 낮은 연소(splash)영역영역에서의 입자 체류시간 증가로 스크린(screen)을 설치하지 않았을 경우보다 높은 탈황율을 보였다. 또한 스크린(screen) 설치 유,무에 관계없이 무연탄비가 증가함에 따라 석탄내 황 함량 증가로 인하여 발생하는 SO₂ 농도가 높아지므로 제거되는 SO₂ 절대량이 증가하여 탈황율이 증가하는 것으로 나타났으며, 연소(splash)영역에 스크린(screen)을 설치하였을 경우 층내에 맥동현상을 발생시켜 비산입자의 양을 감소시키므로 미세입자의 층내 체류시간을 증가시키고, 입자의 혼합을 증진시키므로 연소효율 증가와 석탄입자의 층내 체류시간이 증가하여 발생하는 SO₂를 효율적으로 제거할 수 있다.

또한, 무연탄 혼합비 증가에 따라 비산유출율이 증가하여 비산유출입자가 층으로부터 프리보드(freeboard)영역으로 열전달 매체 역할을 수행하여 연소로 상부의 온도를 증가시키므로 석회석입자와 SO₂와의 반응성을 증가시켜 탈황효과를 높여준다. 그리고, 분산판으로부터 상부 0.2m 지점에서 석탄과 석회석등의 시료가 주입되어지므로, 연소(splash)영역영역인 분산판으로부터 상부 25cm지점에 스크린(screen)을 설치하였을 경우 교체입자들의 체류시간이 증가하기 때문에 탈황율이 증가하며, 천연석회석과 폐제지슬러지 모두 스크린(screen)을 설치하였을 경우의 탈황율이 설치하지 않았을 경우의 탈황율 보다 높음을 알 수 있다.

5. 결 론

유동층연소에서 천연석회석과 폐제지슬러지를 이용하여 황산화물을 제어할 때, 스크린이 탈황에 미치는 영향을 조사한 본 실험으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 폐제지슬러지의 탈황율이 천연석회석의 탈황율보다 훨씬 높은 것으로 나타나 폐제지슬러지를 탈황제로 활용할 수 있을 것으로 조사되었으며, 연소로 운전시 탈황제의 소성온도와 소결현상이 발생하는 온도를 고려하여 황산화물을 제어해야 함을 알 수 있었다.

2) 천연석회석의 경우 연소로 높이가 증가에 따라 SO₂ 농도도 증가하는 것으로 나타났으나, 폐제지슬러지의 경우 연소로 높이가 증가하여도 SO₂ 농도는 일정한 것으로 조사되어, 천연석회석에 의한 탈황이 대부분 연소로하부에서 이루어지는 반면 폐제지슬러지에 의한 탈황은 연소로 전반에 걸쳐 이루어짐을 알 수 있었다.

3) 전자현미경분석을 통하여 소성 후 형성된 기공과 황화반응에 의해 생성된 그레놀을 확인할 수 있었고, X-Ray diffraction 분석을 통하여 황화반응으로 생성된 calcium sulfate (CaSO₄)를 확인할 수 있었다.

4) 연소(splash)영역에 스크린(screen)을 설치하였을 경우, 천연석회석 입자에 의한 탈황율은 4~5% 증가하였고 폐제지슬러지입자에 의한 탈황율은 약 2~3% 정도 증가하였으며, 유속이 감소할수록, 무연탄비가 증가할수록 탈황율은 약간 증가하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 김재범, 홍성창, 오광중, 도동섭, 저품위 무연탄 유동층연소에서 석회석을 이용한 이산화황 가스의 제어, 대한환경공학회지, 12(2) 71 (1990)
- 김영훈, 유동층 연소로에서 유, 무연탄 혼합연소시 탈황 특성, 석사학위논문, 고려대학교 화학공학과 (1995. 12)
- 朴珍浩, 流動層 燃燒爐에서의 無煙炭 燃燒에 관한 研究, PhD Thesis, 고려대학교 화학공학과 (1982. 12)
- 오광중, 저품위 한국산 무연탄의 특성과 screen 충전물이 유동층 연소로의 동특성에 미치는 영향, PhD Thesis, 고려대학교 화학공학과 (1985. 12)
- 오광중, 홍성창, 김재용, 도동섭, 석회석 특성이 유동층 연소로의 탈황에 미치는 영향, 대한환경공학회지 제 13 권 제 1 호, pp 37-44(1991)
- 장현태, 유동층연소로에서 유, 무연탄 혼합연소 및 연소 가스 배출특성, PhD Thesis, 고려대학교 화학공학과 (1995. 12)
- 張正國, 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)
- 장현태 "유동층 연소로에서 Screen 충전물이 아황산가스 제어에 미치는 영향" 석사학위 논문, 고려대학교 화학공학과 (1991)
- 전해수, 폐기물 유동층 소각 동화기술 (1994)
- 최정후, Combustion Characteristics of High Ash Anthracite Coal in Fluidized Beds", PhD Thesis, 한국과학기술원 화학공학과 (1989)

- 한국전력공사 기술연구원, "Development of High Temperature Desulfurization system for IGCC" (1992. 12)
- Raymant A. P., "Sulphur Capture by Coal Ash and Freeboard Process during Fluidized Bed Combustion", 10th International conference on Fluidized Bed Combustion, Atlanta GA, april 597 (1988)
- Sutherland J. P., Vassilatos G., Kubota H. and Osberg G. L., "The Effect of Packing on a Fluidized Bed", AIChE J, 9. 437(1963).
- Tweddle T. A., Capes C. E. and Osberg G. L., "Effect of screen packing on entrainment from Fluidized Beds", Ind. Eng. Chem., process Des. Develop, 9, 85(1970).
- Octave levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", Wiley International Edition, second Edition, pp 359~370(1976)