

순산소연소 조건에서 석회석의 소성특성 및 로내탈황에 관한 연구

안영모 · 조항대 · 최원길 · 박영성* · 길상인** · 이형근†

한국에너지기술연구원 · *대전대학교 환경공학과 · **한국기계연구원

(2009년 3월 9일 접수, 2009년 5월 28일 채택)

Study on Calcination Characteristics of Limestones for In-Furnace Desulfurization in Oxy-Fuel Combustion

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

Korea Institute of Energy Research · *Department of Environmental Engineering, Daejeon University

**Korea Institute of Machinery & Materials

ABSTRACT : In oxy-fuel combustion, CO₂ concentration in the flue gas may be enriched up to 95% owing to the gas recirculation. Under the high CO₂ concentration, the calcination characteristic of limestone is different from that of the conventional air combustion system. In this study, three types of limestone taken from different regions in Korea were used as SO₂ absorbent and their calcination characteristics depending on calcination temperature were investigated. The experiments were performed to examine the effects of operating variables such as absorbent species, reaction temperatures on the SO₂ removal efficiency and reacted limestone particles were captured to examine the sulfur contents. The degree of calcination and the specific surface area increased with calcination temperature and SO₂ removal efficiency increased with reaction temperature. The results showed remarkable difference in SO₂ removal efficiencies between the limestone types. The sulfur content of the reacted limestone with the highest SO₂ removal efficiency was about 10%.

Key Words : Oxy-fuel Combustion, Limestone Calcination Characteristics, In-furnace Desulfurization

요약 : 순산소연소 배가스 중 CO₂ 농도는 가스의 재순환으로 인해 95%까지 농축 가능하며, CO₂ 농도가 높은 조건에서 석회석의 소성특성은 기존의 공기 연소와 다르게 나타난다. 본 연구에서는 흡수제로 특성이 다른 세 종류의 국내산 석회석을 이용하여, 소성온도에 따른 석회석의 소성특성에 대해 알아보았다. 또한 흡수제 종류, 반응온도 등의 운전변수가 SO₂ 제거효율에 미치는 영향에 대하여 알아보고, 반응생성물을 포집하여 황 함량을 측정하였다. 소성온도가 증가함에 따라 석회석의 소성을 및 비표면적은 증가하는 경향을 보였으며, 반응온도가 증가함에 따라 SO₂ 제거효율은 증가하였으며 석회석의 종류에 따라 SO₂ 제거효율이 뚜렷한 차이를 보였다. 최고효율 나타낸 석회석 시료에 대한 반응생성물 분석결과 시료 내 황 함량은 약 10% 정도인 것으로 나타났다.

주제어 : 순산소 연소, 석회석 소성특성, 로내탈황

1. 서론

세계적인 기상이변의 원인으로 지구온난화가 주목받고 있으며, 지구온난화가 가속되면서 온실가스의 2/3 가량을 차지하고 있는 CO₂ 배출 문제가 대두되고 있다. 온실가스 총 배출량 중 화석연료 사용에 의한 CO₂ 배출이 56.6%로 가장 높았고, 주요 배출원으로는 에너지 공급이 25.9%로 가장 높게 나타났다. 화석연료에 의한 에너지 생산은 공급과 비용의 안정성을 고려할 때, 앞으로도 에너지 시장에서 주요 역할을 계속할 것으로 예상된다. 따라서 이로부터 발생하는 CO₂와 같은 온실가스의 배출을 줄이거나 제거하기 위한 방안의 확립은 시급하고도 필수적인 문제로 대두되고 있으며 CO₂ 가스의 회수 및 저장 기술(Carbon Cap-

ture & Storage, CCS)이 온실가스의 배출 저감을 위한 하나의 방법으로 제시되고 있다.¹⁻⁴⁾

CO₂ 회수기술 중 하나인 순산소연소 기술은 연소용 산화제로 공기로부터 질소를 제거한 순도 95% 이상의 고농도 산소를 이용하여 연료를 연소시켜 열을 발생시키는 기술이다. 순산소연소를 통해서 발생하는 배가스의 대부분은 CO₂와 수증기로 구성되어 있으며, 연소온도를 조절하기 위해 발생된 배가스의 약 70~80%를 다시 연소실로 재순환시키게 되는데 이 때 배가스 중 CO₂ 농도가 95% 이상으로 농축된다. 따라서 배출되는 배가스에 포함된 수증기를 응축할 경우 거의 전량의 CO₂를 회수할 수 있으며, 회수된 CO₂를 저장시킨다면 CO₂를 비롯한 대기오염물질의 무배출을 구현할 수 있다.^{5,6)}

순산소연소는 배가스의 재순환과 부피 감소의 영향으로 인해 비순환시보다 황산화물의 농도가 약 3배 이상으로 농축되어 배출된다.⁷⁾ 이처럼 배가스 중의 SO₂ 농도가 높기

† Corresponding author
E-mail: hklee@kier.re.kr
Tel: 042-860-3647

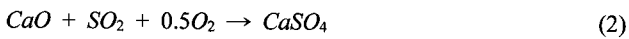
Fax: 042-860-3134

때문에 연소가스 흐름 경로와 CO₂ 수송 시스템에서의 부식 가능성이 높으므로 순산소연소에서 배연탈황은 필수적이다.

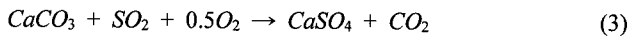
연소과정에서 SO₂를 제거하기위한 건식 탈황기술은 석회석을 석탄과 함께 주입하거나 유동층 연소에서와 같이 별도로 연소로 내에 주입된 흡수제와 SO₂의 반응에 의해 이루어진다. 이 때 석회석의 주성분인 CaCO₃의 소성반응이 아래의 식 (1)과 같이 일어나고 소성에 의해 형성된 석회석의 기공의 크기, 구조, 형태 및 분포 높은 온도의 로 내에서 짧은 시간 내에 이루어져야 하는 황화반응에서 매우 중요하며, 석회석의 소성 메카니즘은 입자의 직경과 연소로의 온도 등에 따라 다양하게 나타난다.⁸⁾



소성과정에서 석회석 입자로부터 CO₂가 방출됨에 따라 생성된 CaO 입자 내에는 기공이 형성되고 형성된 기공에 식 (2)의 반응과 같이 SO₂가 흡수됨으로써 탈황효과가 일어난다.⁹⁾



일반적인 공기 연소시 연소로에서 로내탈황시 탈황효율은 흡수제의 소결 현상으로 인해 일반적으로 높지 않다. 그러나 순산소연소에서는 CO₂ 분압이 높기 때문에 흡수제는 소성반응을 거치지 않고 식 (3)과 같은 직접 황화반응에 의해 SO₂와 반응하게 된다.⁸⁾



Snow 등에 의하면 흡수제의 CaCO₃가 소성하면서 발생된 공극에 SO₂가 흡수되는 경우 흡수제의 표면에서 막힘 현상이 진행되어 안쪽의 기공에 더 이상의 SO₂가 흡수되기 어렵지만, CO₂ 분압이 높은 상태에서는 흡수제 표면에서 식 (3)과 같이 SO₂의 흡수반응이 진행되고 반응의 결과로 CO₂가 발생하면서 기공이 형성된다. 기공이 형성된 흡수제의 표면은 거친 형태와 생성물 층을 통과하는 확산 저항이 낮은 다공성 구조를 가지고 있어서 SO₂가 흡수되는데 아주 좋은 역할을 하고 더 높은 탈황효율을 보인다고 하였다.^{10~12)}

이와 같이 연소가스의 조성이 기존의 공기연소와 달리 N₂가 없는 O₂/CO₂ 조건이며, 반응온도 또한 기존의 연소보다 높은 순산소연소 조건에서 로내탈황 반응 경로, 흡수제의 거동 및 특성에 대한 연구는 부족한 실정이다.^{13,14)} 따라서 본 연구에서는 석회석을 흡수제로 사용하는 순산소연소 조건의 로내탈황에서 석회석의 종류 및 소성온도에 따른 석회석의 소성을 및 비표면적을 측정하여 석회석의 소성특성을 비교하였으며 소성특성이 로내탈황 특성에 미치는 영향에 대해 실험적으로 규명하고자 하였다.

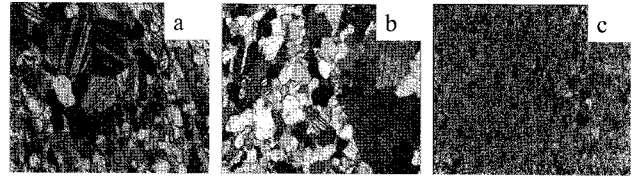


Fig. 1. Photographs of limestones taken by polarized optical microscopy(a-KLS-1, b-KLS-2, c-KLS-3).

Table 1. Chemical composition and mean diameter of the limestones used in this experiments

| Limestone types | Mean diameter (μm) | Chemical composition | | | | | Ig-loss (%) |
|-----------------|--------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------|---------|-------------|
| | | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | MgO (%) | |
| KLS-1 | 12.269 | 0.28 | 0.17 | 0.057 | 55.00 | 0.12 | 43.56 |
| KLS-2 | 19.69 | 0.09 | 0.12 | 0.04 | 55.70 | 0.26 | 42.50 |
| KLS-3 | 11.133 | 0.59 | 0.30 | 0.076 | 54.82 | 0.83 | 43.35 |

2. 실험

2.1. 석회석 시료

본 연구에서 사용된 석회석은 충남, 강원지역에서 생산된 것으로 세 종류를 이용하였으며 모두 순도 97% 이상의 고품위 석회석이다. 세 종류 석회석의 결정 상태는 양호하며 그중 KLS-1과 KLS-2는 50~120 μm 크기의 결정이 다량 분포하고 있으며, KLS-3은 20~50 μm 크기의 결정이 다량 분포하는 것으로 나타났다. Fig. 1과 Table 1에 본 연구에 사용된 석회석의 편광현미경 사진 및 화학적 조성을 나타내었다.

2.2. TGA

Drop Tube Furnace (DTF) 내에서 석회석의 소성특성을 분석하기 위하여 900~1200℃ 범위에서 100℃ 간격으로 소성실험을 수행하면서 각 실험조건마다 소성된 입자상 석회석 시료를 30분 동안 포집하였다. 포집된 시료는 열중량분석기(Setaram, Model: Labsys™ TG)를 이용하여 약 16~20 mg의 시료를 질소 분위기에서 10℃/min으로 1,000℃ 까지 가열하면서 잔류 CO₂의 방출에 따른 감량을 측정함으로써 석회석의 소성특성을 분석하였고, 석회석의 소성율은 식 (4)의 X_k와 같이 계산할 수 있다.

$$X_k = \left\{ 1 - \left(\frac{M_{cc} (W_o - W_t)}{y_{cc} M_{CO_2} W_o} \right) \right\} \times 100 \quad (4)$$

식 (4)에서 W_o는 반응 전 석회석의 무게, W_t는 임의 시간 t에서의 무게를 나타내고, M_{cc}와 M_{CO₂}는 CaCO₃ 및 CO₂의 분자량이다. 그리고 y_{cc}는 석회석 시료 내 CaCO₃의 함량을 나타낸다.

2.3. 석회석 공급장치

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

공급장치에서 토출된 석회석 분말은 운반가스를 이용하여 DTF 내로 공급된다. 석회석 분말 투입이 초기 반응영역에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 운반가스로는 반응가스의 주성분인 CO₂ 가스를 이용하였다.

2.4. 순산소연소 로내탈황 실험장치 및 실험조건

순산소연소 조건하의 로내 건식탈황반응에서 소성 특성 및 탈황 특성 실험을 위해 DTF 시스템을 구성하였다. 시스템의 주요 부분은 증류유동내에서 고온 건식 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 시스템의 외형 크기는 각각 가로 500 mm, 세로 500 mm, 그리고 높이 1,200 mm로 제작하였고, 내부반응기 튜브는 내열성을 지닌 고순도 알루미늄으로 만들어 졌으며, 내경과 길이는 각각 50 mm, 1,200 mm이고 두께는 5 mm이다.

순산소연소 조건하의 연소가스 조성을 모사하기위해 O₂, CO₂, SO₂ 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. SO₂ 가스와 흡수제인 석회석이 반응하여 생성된 입자상물질들을 포집하기 위하여 입자상물질 포집장치를 고안하여 설치하였고, 포집장치 내부에는 소결금속필터가 설치되어 있어 가스 분석시스템으로 입자상물질의 유입을 차단할 수 있도록 하였다. DTF 내부에서 반응이 완료된 입자상물질은 포집장치의 하부에 부착된 포집병으로 낙하하여 포집된다. Fig. 2와 Table 2에 순산소연소 로내탈황 실험 장치와 실험조건을 나타내었다.

Table 2. Experimental conditions for the calcination of limestones for SO₂ removal in oxy-fuel combustion

| Experimental conditions | |
|-----------------------------|---------------------|
| Total Gas Flow Rate (L/min) | 10 |
| Reaction Temperature (°C) | 900 ~ 1,200 |
| Sorbents | KLS-1, KLS-2, KLS-3 |
| Ca/S molar ratio | 1 ~ 3 |
| Gas Concentration | |
| O ₂ (%) | 20 |
| CO ₂ (%) | 80 |
| SO ₂ (ppm) | 1,800 ~ 3,000 |

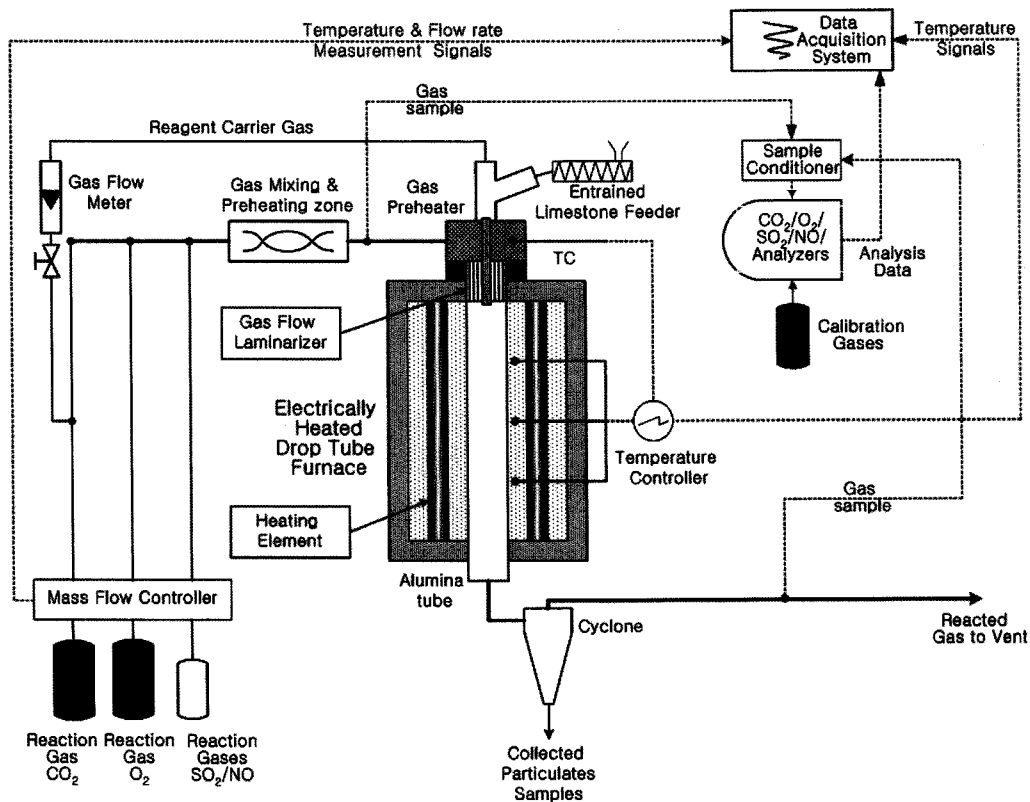


Fig. 2. Schematic diagram of oxy-fuel combustion system for in-furnace desulfurization.

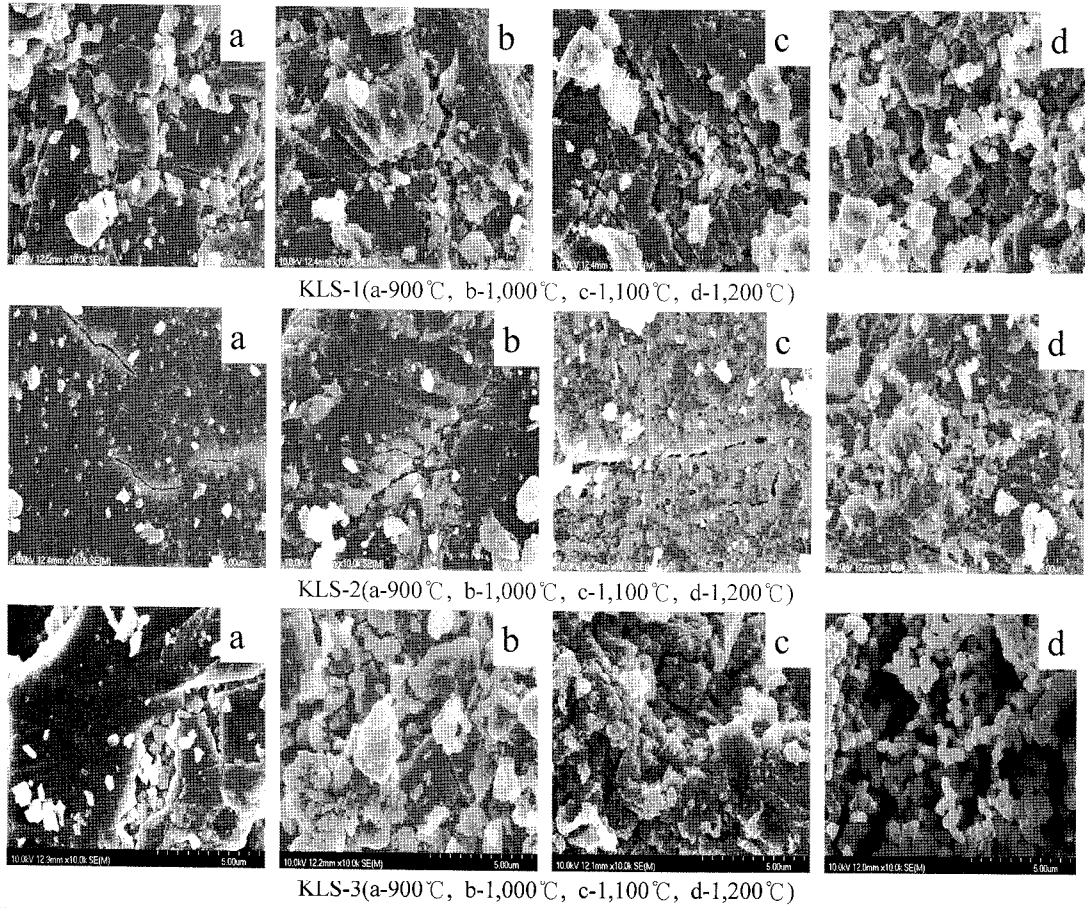


Fig. 3. SEM photographs of the surfaces calcined limestone particles depending on temperatures in DTF(x10K).

3. 결과 및 고찰

3.1. 석회석의 소성특성

3.1.1. SEM 측정

Fig. 3은 각 석회석 시료가 DTF 내에서 소성된 후 소성 온도에 따른 석회석의 표면 상태의 변화를 관찰하기 위한 SEM (HITACHI, Model: S-4700) 사진으로써 실험조건은 유입가스 유량 10 L/min, O₂와 CO₂ 농도는 각각 20%, 80%, 석회석 공급 속도는 0.165 g/min로 SO₂ 1,800 ppm 조건에서 탈황실험시 Ca/S비 2에 맞춘 석회석 공급속도이다. 그림에서 KLS-1의 경우 900°C에서는 기공이 형성되지 않았지만 반응온도가 증가 할수록 기공이 형성되어 1,200°C에서는 다량의 기공이 형성되었고, KLS-2의 경우 반응온도 900°C에서 1,100°C까지 소성으로 인하여 형성된 기공이 나타나지 않았으나 반응온도 1,200°C에서는 다량의 기공이 형성된 것으로 보인다. KLS-3의 경우 900°C와 1,000°C에서는 기공의 형성이 보이지 않고 있으며, 1,100°C와 1,200°C에서 기공이 형성된 것을 확인할 수 있다.

3.1.2. TG 분석

Fig. 4에 DTF 내에서 소성온도에 따라 소성된 석회석의 소성율을 나타내었다. 실험조건은 유입가스 유량은 10 L/min, O₂와 CO₂ 농도는 각각 20%, 80% 이었으며, 석회석 공급

속도는 0.165 g/min이었다. 그림에서 KLS-1의 경우 Fig. 3의 SEM 사진에서 확인된 바와 같이 소성온도가 증가할수록 석회석 소성율은 선형적으로 증가 하였으며, KLS-2의 경우 1,100°C까지 10% 미만이었으나 1,200°C에서는 약 47%까지 증가하였다. 이는 KLS-2가 CaO 함량은 가장 높은 편이지만 평균입경이 크고 결정구조의 차이로 인해 발생하는 현상으로 판단된다.

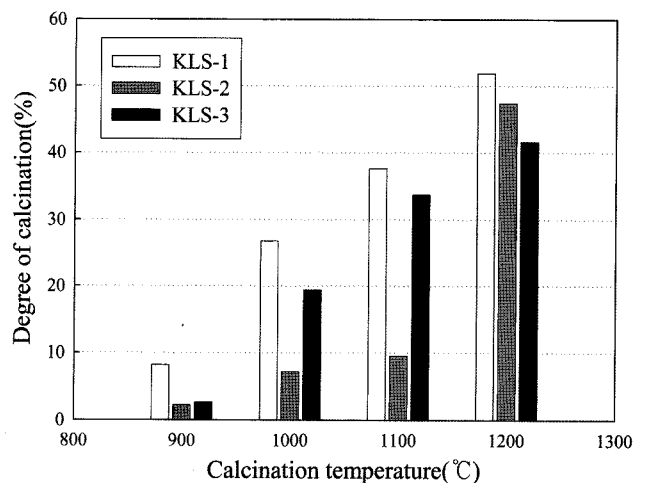


Fig. 4. Results of the degree of calcination of limestones in DTF.

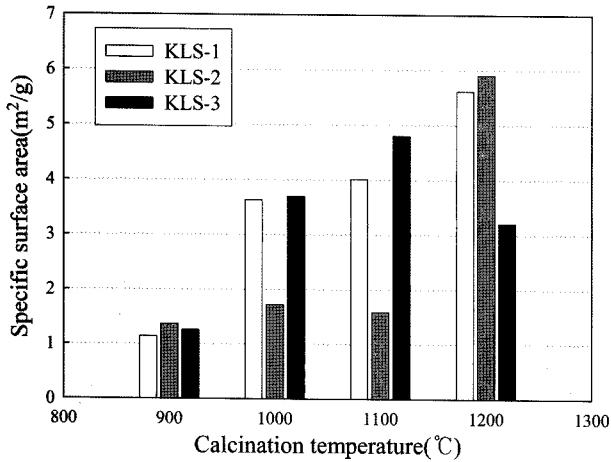


Fig. 5. Results of BET analysis of calcined limestones according to calcination temperature.

그리고 KLS-3은 KLS-1과 마찬가지로 소성온도가 증가함에 따라 석회석의 소성율은 증가하였지만 전반적으로 소성율은 낮은 것으로 나타났다. 이는 KLS-3의 경우 결정의 크기가 작고 치밀함으로 인해 상대적으로 소성반응이 느리게 일어나는 것으로 판단된다.

3.1.3. BET 분석

Fig. 5는 DTF 내에서 소성된 석회석의 BET (Micro Meritics, Model: ASAP2010) 분석 결과로서 실험조건은 위와 동일하다. 그림에서 KLS-1의 경우 소성온도가 상승할수록 소성율의 증가로 인하여 비표면적이 증가하였고,¹⁴⁾ KLS-2는 소성율이 10% 미만인 반응온도 1,100°C까지 비표면적은 2 m²/g으로 낮게 나타났지만 소성율이 47%로 나타난 1,200°C에서는 약 5.9 m²/g으로 높게 나타났다. KLS-3의 경우 소성온도 1,100°C까지 비표면적이 증가하였으나 1,200°C에서는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 소성된 석회석의 비표면적은 소성 속도와 소결 속도에 의존하는데 소성된 석회석의 소결 현상은 비표면적을 감소시키는 결과를 가져온다. 석회석의 소결 특성은 로내 온도와 체류시간 등의 영향을 받으며, 가스 분위기와 불순물 역시 석회석의 소결 특성에 영향을 미칠 수 있다.⁸⁾ Borgwardt¹⁶⁾ 등은 석회석 내부에 존재하는 Fe₂O₃, Al₂O₃, 그리고 SiO₂와 같은 불순물이 소결 현상을 증가시킨다고 하였다. KLS-3 석회석의 경우 KLS-1과 KLS-2와 비교하여 상대적으로 CaO 이외의 광물성분이 많았으며, 이러한 성분들이 소결 현상을 촉진시켜 비표면적이 감소되는 것으로 판단된다.

3.2. 흡수제 및 반응온도의 영향

Fig. 6은 실험에 사용된 세 종류 석회석의 반응온도에 따른 SO₂ 제거효율 나타낸 것으로, 유입가스 유량은 10 L/min, O₂와 CO₂, SO₂ 농도는 각각 20%, 80%, 1,800 ppm 이고, Ca/S비는 2이었다. 일반적으로 로내탈황이 가능한 내부 온도는 900~1,200°C이며, 반응온도의 영향을 측정할 수 있는 흡수제의 투입위치나 투입방법 등을 결정할 수

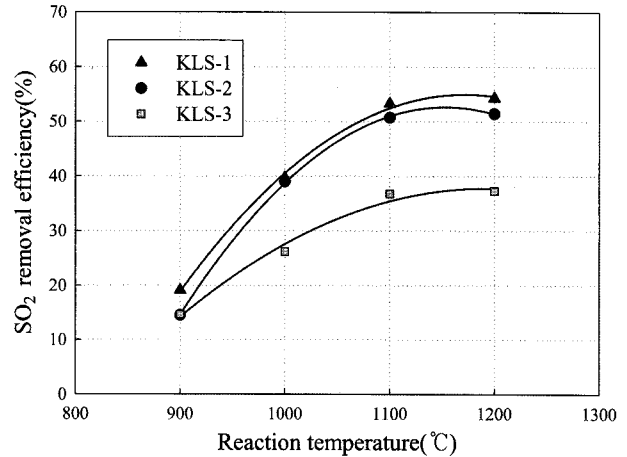


Fig. 6. Effect of the reaction temperatures on SO₂ removal efficiencies.

있으므로 효율적인 SO₂ 제거를 위해 반드시 필요한 정보이다.¹⁷⁾

Fig. 6에서 반응온도가 1,100°C까지 높아질수록 흡수제의 소성율과 비표면적의 증가로 인하여 SO₂ 제거효율은 전체적으로 증가하는 것으로 나타났고, 특히 KLS-1과 KLS-2는 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 비표면적 측정 결과와는 다소 차이가 있는 것으로 1,100°C까지는 비표면적이 낮은 값을 보이는 KLS-2가 같은 조건에서 2배 이상 높은 비표면적 값을 보이는 KLS-1과 유사한 SO₂ 제거효율을 보이고 있으므로 SO₂ 제거효율을 결정짓는 비표면적 이외의 요인이 존재함을 알 수 있다. KLS-2 석회석은 화학적 조성에서 CaO 함량이 가장 높은 값을 나타냈고 편광현미경 사진을 통해 관찰된 결정크기도 KLS-1과 유사한 미립질로 평가되었다. 이러한 요인들이 반영되어 KLS-1과 유사한 SO₂ 제거효율을 나타낸 것으로 판단된다. CaO 함량이 가장 낮고 결정크기도 가장 작은 미정질의 KLS-3은 가장 낮은 수준의 SO₂ 제거효율을 나타냈다.

이처럼 SO₂ 제거효율은 반응온도에 비례하여 상승하나 1,100°C를 넘어서면 상승률은 감소하는데 이는 비표면적이 줄어들지 않은 KLS-1과 KLS-2 석회석에도 같은 현상이 나타난 것으로 보아 소결 현상과 더불어 흡수제 입자 표면에서 반응생성물에 의한 막힘 현상이 복합적으로 작용하여 SO₂ 제거효율의 상승률이 감소하는 것으로 판단된다.

3.3. 반응생성물 특성분석

Fig. 7은 반응온도 1,200°C, 유입가스 유량은 10 L/min, O₂와 CO₂, SO₂ 농도는 각각 20%, 80%, 3,000 ppm, Ca/S비는 2인 조건하에서 KLS-1 석회석에 대해 DTF 내에서 소성된 석회석의 표면 상태와 SO₂와 반응하여 생성된 입자상물질의 표면 상태를 나타낸 것이다. 그림에서 소성된 석회석의 표면에는 다량의 기공이 존재하였고, SO₂와 반응한 후에는 반응생성물에 의한 막힘 현상이 발생하여 SO₂와 반응할 수 있는 기공이 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

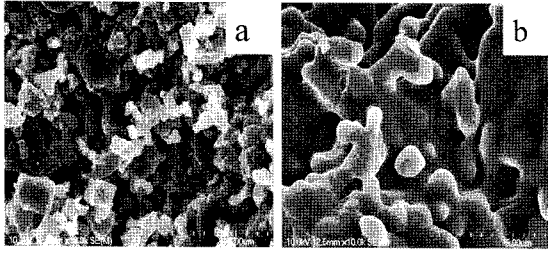


Fig. 7. SEM photographs of calcined limestone (a) and reacted limestone with SO₂ (b) in DTF at 1,200°C (KLS-1, x10k).

Table 3. Results of total sulfur analysis of calcined and reacted limestone with SO₂ at 1200°C(KLS-1)

| | Total sulfur content(%) |
|--|-------------------------|
| Calcined limestone | 0.1 |
| Reacted limestone with SO ₂ | 10 |

소성된 석회석과 SO₂와 반응한 후 포집된 입자상물질의 전유황성분 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 전유황성분 분석결과 소성된 석회석에는 황 성분이 0.1% 이하로 거의 존재하지 않았으나 SO₂와 반응한 입자상물질에는 황 성분이 약 10% 존재하였고, 석회석 입자의 소성으로 형성된 기공에 SO₂가 흡착된 것을 확인 할 수 있었다.

식 (3)에 따라 석회석과 SO₂가 반응하여 생성된 CaSO₄의 이론적 황 함량은 약 23.5%이다. 그리고 흡수제 이용률은 다음의 식 (5)와 같이 계산되고, 이때 흡수제 이용률은 약 42.5%로 나타났다.

$$\text{Coefficient of utilization} = \frac{\text{Measured sulfur contents}}{\text{Theoretical sulfur contents}} \times 100 \quad (5)$$

실험 시료에 대한 전유황성분(Total sulfur) 분석은 광물 시료의 물성분석에 대한 전문적인 장비와 숙련된 인력을 보유한 지질자원연구원에 의뢰하여 분석하였으며 KClO₃, HNO₃, HCl을 이용한 습식 분석 방법을 사용하였다.

4. 결론

순산소연소 조건에서 석회석의 소성특성 및 로내탈황 특성을 측정하기 위해 결정형태가 다양한 순도 97% 이상의 국내산 고품위 석회석 세 종류를 수집하였고, DTF 시스템을 이용한 석회석의 소성특성 및 로내탈황 특성 실험을 통해 다음과 같은 결과를 도출하였다.

- 1) 소성온도가 높아질수록 소성율은 전반적으로 증가하였고 특정 석회석의 경우 일정온도에 이르러서야 급격한 소성이 이루어지는 것이 발견되었는데 이는 석회석의 화학적 조성보다는 평균입경 등 물리적인 특성과 결정구조에 기인하는 것으로 판단된다.
- 2) 소성온도에 따른 석회석의 비표면적 변화는 소성율

변화와 유사한 경향을 나타내지만 소성온도가 높아질수록 비표면적이 감소되는 석회석이 있었는데 이는 광물성분 조성에 따라 소결 현상이 촉진됨으로 인한 것으로 생각된다.

3) 반응온도가 높아질수록 SO₂ 제거효율은 전반적으로 증가하는데, 이는 소성과정에서의 비표면적 증가에 의한 것으로 판단된다.

4) 실험에 사용된 석회석의 경우 SO₂ 제거효율은 1,100°C를 넘어서면 상승률이 감소하는데 이는 소결현상과 더불어 반응제 입자 표면에서 반응생성물의 의한 막힘 현상이 복합적으로 작용하여 나타나는 현상으로 판단된다.

5) 반응 생성물의 표면에서 막힘현상이 관찰되었고, 반응생성물 내 황 함량은 약 10% 정도로 분석되었으므로 석회석의 소성에 의해 형성된 기공에 SO₂가 흡착된 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 안국영, 이상민, “순산소연소 기술의 발전 시스템에의 적용,” 대한설비공학회 2006 동계학술발표자료 논문집, pp. 370~375(2006).
2. IPCC Fourth Assessment Report(AR4), (2007).
3. 김혜숙, 신미숙, 조진영, “미분탄의 순산소 연소특성 해석,” 환경공동 학술대회, 부산, pp. 1761~1763(2007).
4. Liu, H., Zailani, R., “Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂,” *Fuel*, **84**, 833~840(2005).
5. 김종수, “기후변화와 CO₂ 회수기술,” *NICE*, **25**(5), 450~458(2007).
6. Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., “Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation,” *Progress in Energy and Combustion Science*, **31**, 283~307(2005).
7. Tan, Y., Croiset, E., “Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas,” *Fuel*, **85**, 507~512(2006).
8. Cheng, J., Zhou, J., “Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review,” *Progress in Energy and Combustion Science*, **29**, 381~405(2003).
9. 오광중, 홍성창, “석회석 특성이 유동층 연소로의 탈황에 미치는 영향,” 대한환경공학회지, **13**, 37~44(1991).
10. Snow, M. J. H., Long, J. P., “Direct sulfation of calcium carbonate,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(2), 268~273(1988).
11. 한근희, 류호정, “가압유동층연소로에서 국내무연탄의 탈황특성”, 제24회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집, 237~246(2002).
12. Zhong, Q., “Direct sulfation reaction of SO₂ with calcium carbonate,” *Thermochim. Acta*, **260**, 125~136(1995).
13. Liu, H., Okazaki, K., “Drastic SO_x Removal and Influences of Various Factors in O₂/CO₂ Pulverized Coal

- Combustion System," *Energy & Fuel*, **15**, 403~412(2001).
14. Chen, C., Zhap, C., "Calcination and sintering characteristics of limestone under O₂/CO₂ combustion atmosphere," *Fuel process. Technol.*, **88**, 171~178 (2007).
 15. Chen, Z., Jim Lim, C., "Study of limestone particle impact attrition," *CES*, **62**, 867~877(2007).
 16. Borgwardt, R.H., "Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 493~500(1989).
 17. Ye, Z., Wang, W., "High temperature desulfurization using fine sorbent particles under boiler injection conditions," *Fuel*, **74**, 743~750(1995).