

PE13) 순산소연소조건에서 drop tube furnace를 이용한 CaSO_4 분해특성 연구

A Study on the CaSO_4 Decomposition Characteristic Under Oxy-fuel Combustion Conditions using the Drop Tube Furnace

최 옥²⁾ · 최원길 · 조항대 · 이형근 · 길상인¹⁾ · 박영성²⁾

한국에너지기술연구원, ¹⁾한국기계연구원, ²⁾대전대학교 환경공학과

1. 서 론

순산소연소는 연료의 산화제로 공기 대신 95% 이상의 고농도 산소를 사용하는 높은 연소 효율과 적은 배가스량, 낮은 질소산화물 농도를 장점으로 하고 있으며 무엇보다 연소온도 조절을 위해 다량의 배가스를 재순환시킴에 따라 최종적으로 배출되는 연소가스중의 CO_2 농도를 95%까지 농축이 가능하다. 연소과정에서 필연적으로 황산화물(SO_x)의 배출을 수반하게 되는데 순산소연소의 경우 황산화물도 CO_2 와 같이 농축되므로 배출되는 연소배가스에는 고농도의 SO_2 가 존재하게 되어 CO_2 의 분리 및 저장 설비에 악영향을 주게 되므로 반드시 제거되어야 한다(Yewen Tan, 2006). 공기연소에서 로내탈황에서는 황화반응의 생성물인 CaSO_4 가 고온영역에서 재분해되어 전체적으로 탈황효율을 떨어뜨리는 반면에 순산소 연소 조건에서는 CO_2 , SO_2 농도가 높게 유지되므로 CaSO_4 의 분해 거동이 다르게 나타나므로 결과적으로 로내탈황에 의한 탈황효과도 공기연소와는 다르게 나타나고 있다. Hao Liu, et al. (2001) 이와 같이 순산소연소 조건하에서 석회석을 사용하는 로내탈황에서 CaSO_4 분해반응은 탈황효율과 석회석의 이용에 있어서 중요한 요인이 되고 있다. 이에 본 연구에서는 순산소연소 조건에서 DTF(Drop tube furnace)를 이용하여 반응온도, CO_2 , O_2 , SO_2 농도 등을 포함한 다양한 실험 조건하에 CaSO_4 의 분해반응의 전환율을 측정하고 반응속도를 고찰함으로써 CaSO_4 분해가 순산소연소 조건하에서의 로내 탈황반응에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 연구 방법

순산소연소 조건하에서 로내 건식탈황과 CaSO_4 의 분해특성이 탈황반응에 미치는 영향을 고찰하기 위한 DTF(Drop tube furnace) 장치를 구성하였다. 실험장치의 주요 부분은 고온 건식 탈황반응과 분해반응이 일어나는 DTF와 가스 공급 및 분석장치, 반응물포집장치, 데이터 처리장치로 구성되어 있다. 황산칼슘 분말 공급장치(화인테크닉스, Model: ROVO Feeder)를 이용하여 분말 상태의 황산칼슘을 운반가스(Carrier gas)와 함께 반응기 내부로 공급하였고, 운반가스는 반응가스의 주요 성분인 CO_2 가스를 이용하였다. 순산소연소 조건하의 연소가스 조성을 모사하기 위해 O_2 , CO_2 , SO_2 가스를 MFC(Mass flow Controller, Model: 5850E)로 공급하고 혼합하여 모사가스를 제조하였다. 모사가스는 예열기를 거쳐 DTF의 상부로 공급된다. DTF의 가열부는 sic 발열체로 3단으로 구성되어있으며 각각의 독립적인 제어가 가능하다. DTF의 외형적인 크기는 각각 가로 500 mm, 세로 500 mm, 그리고 높이 1,200 mm이고 두께는 5 mm로 구성되어 있다. DTF내에서 반응된 가스는 Sample conditioner(우리환경기술, Model: We-GSC4p)에서 수분과 분진이 제거된 후 분석장치로 보내어 진다. 그리고 각각의 가스농도는 가스 분석기(Simens, Model: Ultramat 23)를 이용하여 연속적으로 실시간 측정된다. SO_2 가스와 흡수제인 석회석이 반응하여 생성된 입자상물질은 포집장치의 하부에 부착된 포집병으로 낙하되어 포집된다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 그림 2는 CO_2 농도와 반응온도의 증가에 따른 CaSO_4 의 분해특성에 대한 반응속도와 전환율을 나타냈었다. 반응온도가 증가함에 따라 CaSO_4 분해의 반응속도와 전환율이 증가하였다. 이를 통해

순산소연소에서 탈황반응시 일정반응온도이상의 온도가 상승되면 CaCO_3 와 SO_2 의 반응생성물인 CaSO_4 의 재분해를 야기할 수 있다. O_2 가 존재하는 조건에서의 CO_2 의 농도는 CaSO_4 의 분해반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

그림 3은 O_2 농도에 따른 CaSO_4 의 분해반응 결과를 나타낸 것으로 유입유량 8 L/min에서 O_2 농도 0~20%로 변화시키며 SO_2 농도 2,400 ppm, $\text{CO}_2=80\%$, 반응온도는 1,200~1,250°C로 O_2 농도 20%에서 농도가 감소할수록 CaSO_4 의 반응속도가 증가됨을 확인할 수 있다. O_2 의 농도의 감소는 CaSO_4 의 분해에 긍정적인 영향을 미치며 따라서 탈황반응시 O_2 의 농도가 감소하게 되면 탈황효율에도 부정적인 영향을 미친다.

그림 4는 SO_2 농도와 온도에 따른 CaSO_4 의 분해에 따른 반응속도를 나타내었다. SO_2 의 농도가 증가함에 따라 현저하게 CaSO_4 의 반응속도가 감소되는 것을 확인할 수 있다.

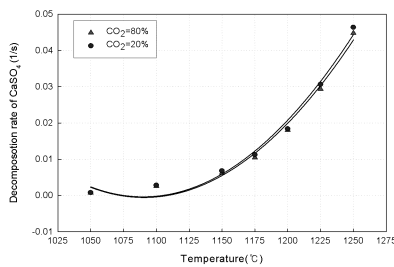


Fig. 1. Effect of temperature and CO_2 concentration on the decomposition rate of CaSO_4 .

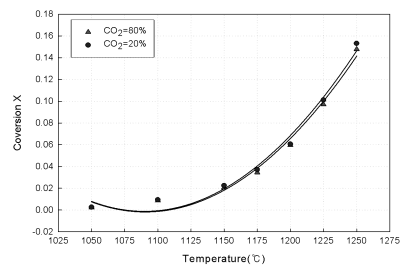


Fig. 2. Effect of temperature and CO_2 concentration on the conversion of CaSO_4 .

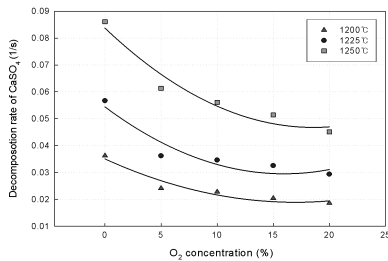


Fig. 3. Effect of temperature and O_2 concentration on the decomposition rate of CaSO_4 .

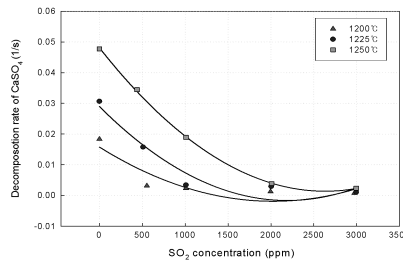


Fig. 4. Effect of temperature and SO_2 concentration on the decomposition rate of CaSO_4 .

참 고 문 헌

- Hao Liu, et al. (2001) Decomposition behavior and mechanism of calcium sulfate under the condition of O_2/CO_2 pulverized coal combustion, Chem. Eng. Comm., 199-214.
- Hao Liu and Ken Okazaki (2001) Drastic SO_x Removal and Influences of Various Factors in O_2/CO_2 Pulverized Coal Combustion System, Energy & Fuel, 15, 403-412.
- Yewen Tan and Eric Croiset, (2006) Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas, Fuel, 85, 507-512.