

순산소 순환유동층 연소 조건에서 생석회의 재탄산화 반응

김예빈 · 곽유라 · 길상인* · 윤진한* · 이시훈[†]

전북대학교 자원에너지공학과
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567
*한국기계연구원 환경기계연구실
34103 대전광역시 유성구 가정북로 156
(2018년 7월 27일 접수, 2018년 9월 20일 수정본 접수, 2018년 10월 4일 채택)

Re-carbonation of Calcined Limestone Under Oxy-Circulating Fluidized Bed Combustion Conditions

Ye Bin Kim, You Ra Gwak, Sang In Keel*, Jin Han Yun* and See Hoon Lee[†]

Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea

*Environment Systems Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM), 156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34103, Korea

(Received 27 July 2018; Received in revised form 20 September 2018; accepted 4 October 2018)

요 약

순산소 순환유동층 보일러에서 탈황을 위해 이용되는 석회석의 재탄산화 거동을 분석하기 위하여, 상용 순환유동층 보일러에서 이용되는 석회석 4종의 재탄산화 반응 특성을 열중량분석기(TGA-N1000)에서 고농도의 CO₂ 가스를 이용하여 분석하였다. 생석회의 재탄산화 반응은 반응온도(600~900 °C), 석회석의 CaCO₃ 함량(77~95%) 등의 조건에 따른 질량 변화를 통해 관찰되었다. 600~800 °C의 온도 영역에서는 반응 온도가 증가함에 따라 전환율이 증가하였고, 850~900 °C에서는 반응 온도가 증가함에 따라 전환율이 감소하는 경향이 발견되었다. CaCO₃ 함량의 경우, 870 °C의 반응온도에서 뚜렷한 전환율의 차이를 보였다. 또한 기-고체반응속도 모델들에 적용하여 석회석의 재탄산화 반응을 묘사하는 반응 속도식을 제시하였다.

Abstract – In order to investigate the re-carbonation behaviors of limestones in an oxy-circulating fluidized bed combustor (Oxy-CFBC), the re-carbonation characteristics of domestic 4 different limestone samples were analyzed in a thermogravimetric analyzer (TGA-N1000) with the higher concentration of CO₂. Effect of reaction temperature (600~900 °C) and CaCO₃ content (77~95%) of limestones were determined and the mass change of the CaO was observed. Under the temperature of 800 °C, the conversion rate increased with increasing reaction temperature. However, the conversion rate decreased with increasing reaction temperature over 800 °C. In the case of CaCO₃ content, the conversion was remarkably different at 870 °C. In addition, reaction rate equations for simulating the re-carbonation of limestone by using gas solid reaction models were proposed in this study.

Key words: Oxy-fuel combustion, Re-carbonation, Limestone, TGA, Kinetics

1. 서 론

나날이 심각해지는 지구의 평균 온도 상승과 이로 인한 지구 생태계의 파괴 및 인류의 생존 위험 증가로 인하여 많은 사람들이 환경을 훼손하지 않는 인류의 활동에 대해서 요구하고 있다. 특히 에

너지 분야에 대한 요구가 더욱 높아져 석유, 석탄 등으로 대표되는 화석에너지에서 태양, 바람, 식물로 대표되는 재생에너지로의 전환에 더욱 노력하고 있다[1,2]. 이와 같은 사회적 요구로 인하여 친환경 기술들의 개발이 전세계적으로 활기를 띠고 있다. 특히 온실가스 배출 저감을 위해 필수적인 기술로서 이산화탄소 포집이 핵심 기술로서 떠오르고 있다.

이산화탄소 포집은 크게 연소 후 포집, 연소 전 포집, 순산소 연소로 나누어지며 많은 부분에서 상당부분 상업화가 이루어졌다. 그러나 아직도 에너지 비용이 높기 때문에 이를 낮추기 위한 기술 개

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: donald@jbnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

발이 요구되고 있다[3,4]. 이미 상용화 공정이 운전 중인 연소 후 포집에 비해 비용 측면에서 경제적으로 우수할 것으로 예측되는 순산소 연소는 아직 실증 단계에 머무르고 있다. 그러나 저급탄, 폐기물, 바이오매스 등의 저급 연료들을 필연적으로 이용할 수 밖에 없는 국가들은 저급 연료 이용에 유리한 순산소 순환유동층 연소에 많은 투자를 진행하고 있다[5-8]. 특히 공기 분리기를 이용하지 않고 고체 입자를 이용하여 순산소 조건을 만들 수 있는 케미컬 루핑(chemical looping) 공정에 대한 개발도 진행하고 있다[9,10].

순산소 연소는 공기 분리기 또는 케미컬 루핑(chemical looping)을 이용하며 연소 후 포집에서 가장 큰 비용이 발생하는 이산화탄소 흡수/재생탄을 대체하기 위해 연소를 위해 공급되는 공기에서 연소에 참여하는 산소만 연소로에 주입하여 이용하는 기술을 말한다. 이와 같은 공정 구성으로 인해서 연소 후 배가스는 대부분 물과 이산화탄소로만 구성됨으로써 물의 제거를 통해 고농도의 이산화탄소를 얻게 된다. 특히 순산소 순환유동층 공정에서는 배가스를 재순환하여 산소와 혼합하여 주입함으로써 연소로 내의 온도를 안정화시키고 적절한 기체 속도를 얻게 된다. 따라서 로내의 가스가 대부분 이산화탄소 및 미반응 산소로 구성되게 된다. 또한 연소로 내의 질소 공급이 원천적으로 차단되기 때문에 NOx 발생의 주원인들 중의 하나인 thermal NOx 발생이 현저하게 감소하게 된다. 더불어 고체 탄화수소 물질들의 연소에 의해 필연적으로 발생하는 SOx를 흡수할 수 있는 석회석을 연소로 내에 직접 주입함으로써 SOx 배출도 제어할 수 있다[11,12].

고농도의 이산화탄소 조건에서 석회석을 이용한 탈황 반응은 석회석의 CO₂ 평형원리에 의해 두 가지의 반응으로 나뉜다. 일반적인 공기 연소와 같은 비교적 낮은 CO₂ 분압에서는 CaCO₃ 입자가 소성 반응을 거쳐 CO₂와 CaO로 존재하게 된다. 소성되어 반응성이 커진 CaO는 SO₂와 반응하여 CaSO₄로 전환되어 배가스에 포함되어 있는 SO₂를 제거하는 간접탈황 반응이 일어난다. 이에 비해 높은 CO₂ 분압 조건의 CaCO₃는 CaO로 전환되는 소성 반응이 일어나지 않아 직접 황산화물과 반응하여 CaSO₄로 전환되는 직접탈황 반응이 일어난다[13-16].

석회석의 CO₂ 평형을 보면, CO₂ 부분압에 따라서 소성 반응에 따른 석회석의 평형이 결정된다[9]. 공기연소의 경우 배가스(flue gas) 내의 CO₂ 함량은 20% 이하이고, 로 내 탈황을 위해 주입된 석회석은 일반적인 순환유동층보일러의 운전 온도보다 낮은 약 600~700 °C의 온도 영역에서 소성된다[11]. 순산소 순환유동층 연소의 경우, 연소로로 주입되는 이산화탄소의 농도는 운전 조건에 따라서 60~80%를 가지는 것으로 대부분의 연구에서 이용하고 있으며 연소 반응의 진전에 따라서 이산화탄소 농도가 90% 이상으로 증가하게 된다. 특히 입자 재순환을 위하여 이용되는 싸이클론 하부의 룽실(loopseal)에서는 유동화를 위해 100%의 이산화탄소를 주입하게 되면 이산화탄소 농도가 95% 이상까지 도달할 것으로 예상된다[6-8]. 이와 같은 조건에서의 석회석 소성 온도는 순산소 순환유동층 운전 조건에 도달하게 된다. 따라서 많은 연구자들이 순

산소 순환유동층 보일러도 운전 조건에 따라서 직접/간접 탈황 반응이 모두 발생할 것으로 인식하고 있다. 따라서 연소로에서 일부 생석회(식 (1))은 loopseal과 같은 고농도의 이산화탄소 영역에서는 재탄산화 반응(식 (2))을 필연적으로 거칠 것으로 보인다.



일반적으로 순환유동층 보일러 로내 탈황에 이용되는 석회석의 Ca 이용율은 30-45%이다[11,17]. 석회석 입자들은 순환유동층 내의 상승관(riser)에 머무르는 시간보다 loopseal에 체류하는 시간이 길다. 또한 Loopseal은 연소로보다 낮은 온도 영역에서 운전되며 이산화탄소의 농도가 매우 높기 때문에 충분히 재탄산화 반응이 일어날 수 있다[17,18]. 그럼에도 불구하고 순환유동층 보일러에서 진행된 대부분의 석회석 거동 연구는 직접, 간접 탈황에만 집중되어 왔다[5-8,11,13,15,16]. 또한 석회석을 이용한 CO₂ 제거를 위한 케미컬 루핑(chemical looping) 공정에서는 일부 재탄산화 연구가 진행되었으나 순산소 순환유동층 보일러에 비해 낮은 온도에서만 진행되어 직접적인 적용이 어렵다[10,19].

순산소 순환유동층 연소로 내에서의 석회석의 거동을 이해하기 위해서는 직접, 간접 탈황 공정에 대한 거동 연구가 필요하다. 그러나 고농도의 CO₂ 조건에서의 생석회의 재탄산화 반응도 필수적으로 일어날 수 있기에 이에 대한 연구도 반드시 필요하다. 이에 본 연구에서는 국내 상용 순환유동층 보일러에서 이용되거나 이용 예정인 4종의 석회석을 이용하여 순산소 순환유동층 보일러의 운전 영역에서의 재탄산화 반응 특성을 고찰하였다. 이를 위하여 열칭량 반응기(Thermogravimetric analyzer, TGA)를 이용하였으며 반응 기체로는 이산화탄소만을 이용하였다. TGA를 통해 얻은 생석회의 전환율을 이용하여 석회석의 재탄산화 반응을 예측할 수 있는 화학반응 속도식을 도출하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 실험 방법

국내 상용 순환유동층 보일러에서 현재 이용되고 있는 3종의 석회석과 이용예정인 1종의 석회석 시료를 본 연구에 이용하였다. 실험에 사용된 석회석 4종의 조성을 XRF (X-Ray Fluorescence)를 통해 분석하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보면 석회석 시료의 CaCO₃ 함유량은 대부분 90% 이상임을 알 수 있다. 이는 국내 상용 보일러에서의 로내 탈황용 석회석 기준이 90 wt%로 되어 있기 때문이다.

재탄산화 반응을 위해 필요한 생석회(CaO)는 소성로를 이용하여 제조되었다. 소성로의 온도는 850 °C로 2 h 동안 유지하였으며 100 cc/min의 공기를 주입시켜 소성 반응을 진행하였다. Table 1에서

Table 1. Chemical analysis of the limestones

Sample	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Others
A	95.0	1.6	1.0	0.3	0.2	0.7	1.8
B	77.4	13.7	7.6	0.6	0.7	6.6	0.1
C	95.6	2.0	1.5	0.4	0.3	1.0	0.2
D	91.9	1.5	1.6	0.4	0.3	0.7	0.4

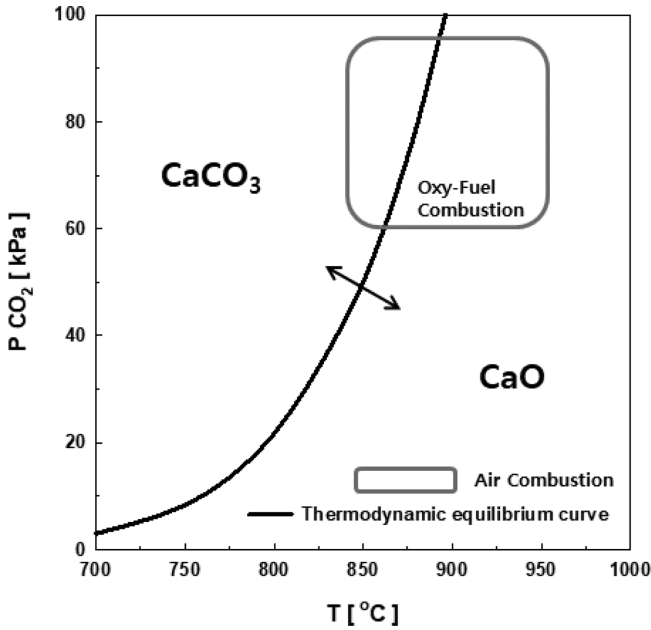


Fig. 1. Thermodynamic equilibrium curve of CaCO_3 calcination.

CaCO_3 의 함유량을 CaCO_3 와 CaO 의 분자량을 통해 계산한 결과, 시료들의 CaO 함유량은 40~55%이다. 제조된 생석회 무게가 기존 석회석 시료 내 CaO 의 함유량과 일치함으로써 소성반응이 완결되었음을 확인하였다. 순산소 순환유동층 보일러 내에서 로 내 탈황으로 이용되는 석회석 시료는 최대 1 mm까지이나 평균 입도는 100~150 μm 로 알려져 있다. 그러나 재탄산화 반응 고찰을 위해서는 기체 확산에 대한 영향이 제거되어야 하기에 200 mesh 이하의 입자(평균 크기 : 37.5 μm)들만을 실험에 이용하였다.

생석회의 재탄산화 반응을 고찰하기 위하여 본 연구에서는 반응 특성에 일반적으로 이용되는 TGA (Shinco Co., N-1000)를 이용하였다. 생석회 시료 10 mg을 알루미늄 바스켓(alumina basket)에 넣어 상온에서부터 실험을 진행하였다. TGA의 반응온도는 순산소 순환유동층 내의 연소로 및 룽실(loopseal)의 온도를 고려하여 600~900 $^{\circ}\text{C}$ 로 정하였으며 100%의 순수한 CO_2 를 반응 가스로 이용하였다(Fig. 1 참조). 상온에서 주입된 시료는 반응 온도까지 질소 분위기에서 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 승온 속도로 승온되었다. TGA내의 시료 온도가 실험 온도에 도달하면 반응 가스를 질소에서 이산화탄소로 전환하여 재탄산화 반응 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 유량은 30 cc/min으로 고정하였으며 재탄산화 반응 시간은 30분으로 동일하게 유지하였다. TGA에서 측정되는 시료의 질량 변화는 컴퓨터에 전송되어 저장된다.

2-2. Kinetics analysis

재탄산화 반응에서 생석회(CaO)의 전환율은 식 (3)과 같이 정의된다.

$$X = \frac{W_t - W_{\text{CaO}}}{W_{\text{CaCO}_3} - W_{\text{CaO}}} \quad (3)$$

이 때, W_{CaCO_3} 는 생석회 시료 내에 포함되어 있는 CaO 성분이 100% 전환될 때의 이론적인 시료 질량, W_{CaO} 는 생석회 시료의 무게, W_t 는 재탄산화 반응이 진행되는 시간 t 에서의 시료 무게이다. 생석회

의 재탄산화 반응(식 (2))의 반응속도식은 다음과 같이 n 차 반응으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (4)$$

이 때, k 는 반응속도상수(reaction rate constant)이고, n 은 고체 반응물에 대한 반응차수이다. 반응 속도 상수 k 는 온도에 의존하며, Arrhenius 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

이 때, A 는 빈도인자(frequency factor, min^{-1}), E 는 활성화에너지(activation energy, J/mol), R 은 이상기체상수($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)이고, T 는 절대온도(K)이다.

일반적인 반응속도식은 식 (4)와 같이 가정하고 구할 수 있으나 대부분의 기-고 반응은 고체 내의 확산에 대한 영향으로 인해서 반응속도식을 단순하게 표현하여 이용하기 어렵다. 따라서 다양한 반응 모델이 제시되었으나 석회석이 이용되는 반응에서는 기-고 모델들 중에서 Shrinking core model (SCM)과 Volumetric reaction model (VRM)이 가장 널리 이용되고 있다[10,20-24]. SCM은 기체의 확산 속도보다 화학 반응 속도가 빨라 입자의 표면에서부터 점차 내부로 반응한다는 가정에 의해 만들어진 모델로 반응식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{2/3} \quad (6)$$

$$3[1-(1-X)^{1/3}] = kt \quad (7)$$

VRM은 이종(heterogeneous)간 반응을 동종(homogeneous)간 반응으로 단순화한 모델이고, 고체입자의 표면과 내부의 모든 곳에서 균일하게 반응한다고 가정한다. 이 때 반응식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X) \quad (8)$$

$$X = 1 - \exp(-kt) \quad (9)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 재탄산화 전환율

순산소 순환유동층 연소로에서의 생석회의 재탄산화 반응 고찰을 위하여 이용되는 석회석 시료의 반응 온도는 600~900 $^{\circ}\text{C}$ 이다. Fig. 1을 보면 순산소 순환유동층 연소로의 조업 범위는 소성/재탄산화 반응의 이산화탄소의 평형 압력에 걸쳐있다. 즉 고농도의 이산화탄소 조건에서 온도가 낮아지면 CaO 는 CaCO_3 로 재탄산화 반응이 활성화되어 일어나게 된다. 반대로 상승관(riser) 하부와 같이 산소 농도가 많아져 CO_2 의 분압이 떨어지면 CaO 로 소성 반응이 일어나게 된다. Ramezani *et al.* [10]은 재탄산화 반응을 요약하면서 500~750 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 영역, 2~100%의 이산화탄소 농도에서 진행되었으며 '0'차 또는 '1'차 반응이라고 하였다. 더불어 500~1000 ppm의 CO_2 농도, 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 영역에서 수행된 재탄산화 반응 실험을 통해 이산화탄소 농도에 대해 1차 반응이며 활성화에너지가 19.7 kJ/mol 이라고 하였다.

Fig. 1의 순산소 순환유동층 보일러의 운전 조건에서의 재탄산화

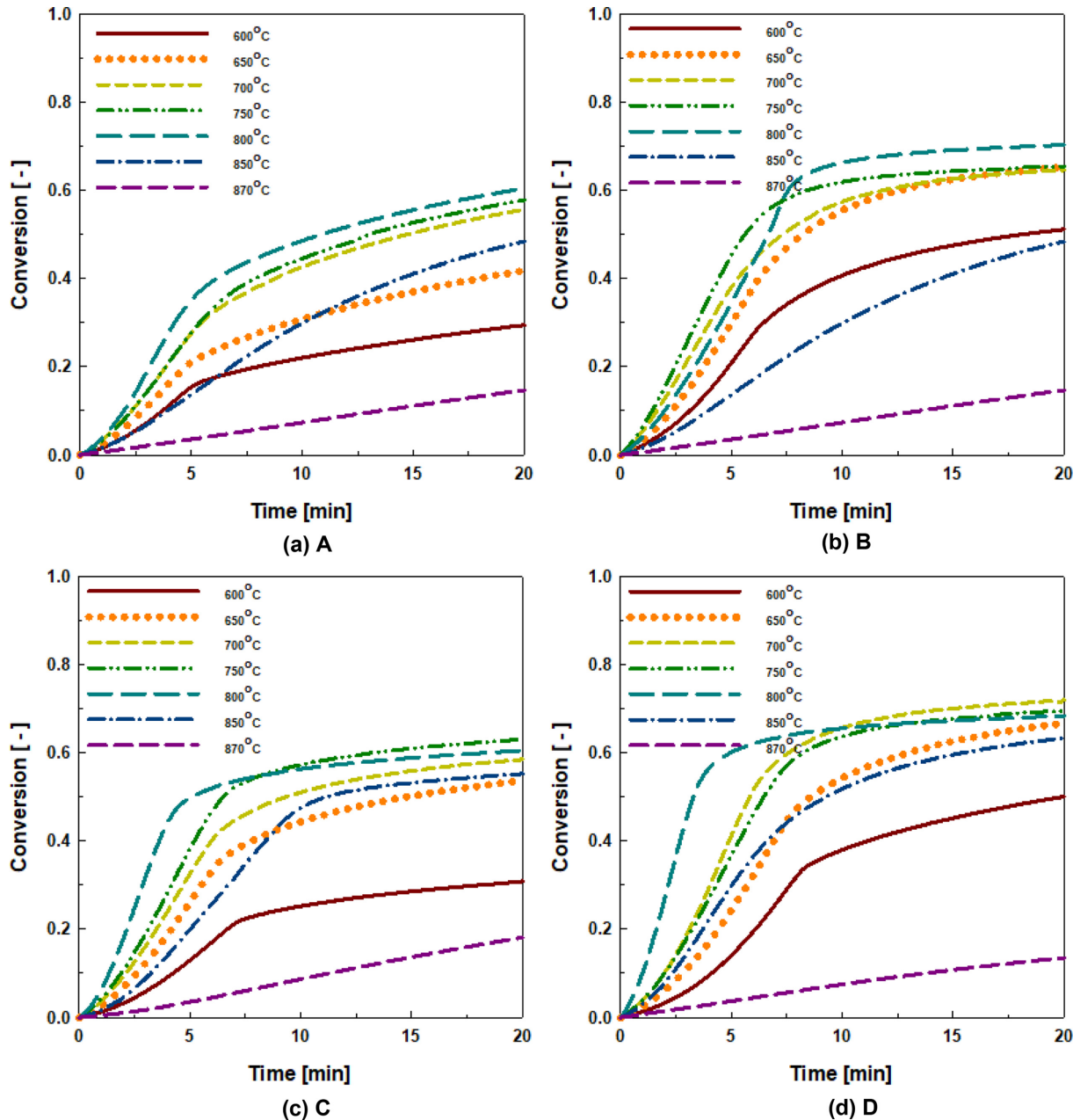


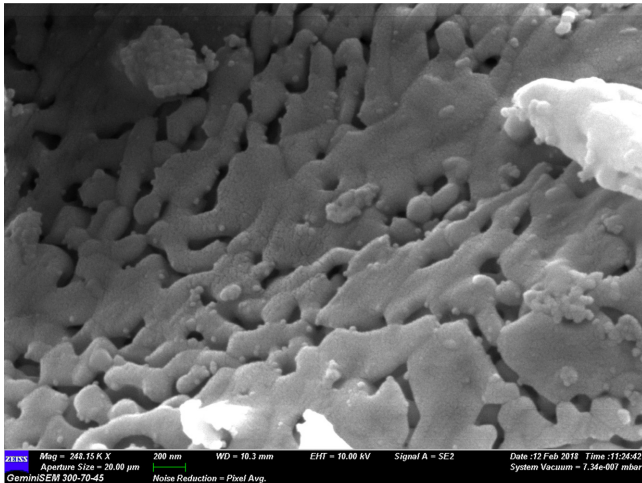
Fig. 2. Conversion of re-carbonation with variation of time at different temperature of four limestones (a) A (b) B (c) C and (d) D.

반응을 고찰하기 위해 본 연구에서는 600~900 °C의 온도 영역에서 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보면 모든 온도 영역에서 초기에 빠르게 재탄산화 반응이 진행되다가 10분 이상이 되면 반응 속도가 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 재탄산화 반응의 전환율은 기존의 연구자들[10,24,25]의 연구 결과와 유사하다. 또한 탈황 반응 실험 결과에서도 비슷한 경향이 나타난다[11,13-16]. 이에 대해 기존 연구자들은 고체 입자의 기공이 막힘에 따라서 내부의 미반응 CaO까지 반응기체가 확산되지 못해 반응이 종결되기 때문이라고 하였다[11,13-16].

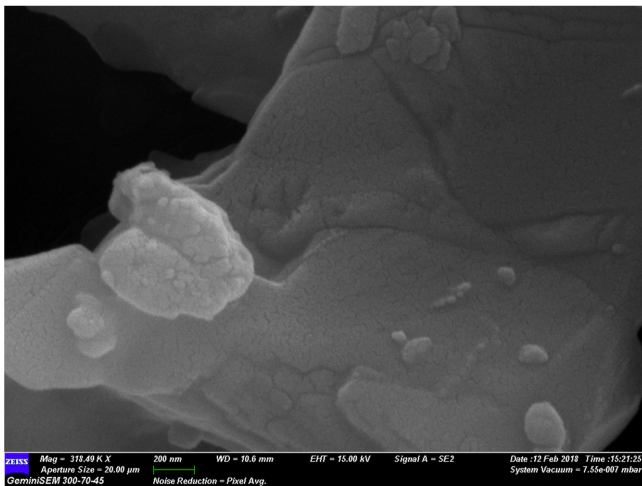
생석회의 재탄산화 반응에 따른 기공 막힘을 확인하기 위하여 석회석 시료 A의 표면은 FE-SEM (Field emission scanning electron microscopy, ZEISS SUPRA 40 VP)를 이용하여 고찰한 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 생석회 시료의 SEM 결과인 (a)를 보면 식 (1)의

소성 반응으로 인해서 석회석 시료에서 CO₂가 배출되고 이로 인해서 기공이 발달함을 확인할 수 있다. 이에 비해 CaCO₃ 시료인 (b)를 보면 표면이 매끈하고 기공이 발달하지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 기공이 발달한 CaO가 재탄산화 반응을 거치면서 기공들이 막히는 현상으로 인해서 내부의 CaO가 반응에 참여하지 못하고 Fig. 2에서 보듯이 전환이 정체되는 것으로 생각된다. Abanades와 Alvarez [25]도 생석회의 재탄산화/재소성 반응 실험을 통해서 석회석의 기공 구조가 반응에 따라서 지속적으로 변하게 되면 작은 기공의 손실로 인하여 반응이 한계를 지니게 된다고 하였다. 이와 같은 경향은 생석회의 탈황 실험에서도 나타나며 이는 CaSO₄의 발달로 인하여 내부의 미반응 CaO가 반응에 참여하지 못하기 때문이라고 하였다[11,13-16].

생석회의 재탄산화 반응의 초기에는 반응 속도가 빠르다가 반응이



(a) CaO from A sample

(b) CaCO₃ from A sampleFig. 3. SEM images (a) CaO and (b) CaCO₃ from limestones A.

진행됨에 따라서 반응 속도가 느려지고 전환율이 거의 유지됨을 확인할 수 있다. 최종 전환율의 온도 영향을 고찰하기 위하여 반응 온도에 따른 석회석 시료들의 최종 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보면 최종 전환율이 800 °C 이하의 온도 영역에서는 반응 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 그러나 반응 온도가 800 °C 이상으로 증가하면 재탄산화 반응 전환율이 감소하게 된다. 이와 같은 온도 영향을 석회석 탈황 반응 연구에서 많이 나타나는 것으로 반응 온도가 증가함에 따라서 석회석 표면의 CaSO₄가 매우 빠르게 기공을 막기 때문이라고 하였다[11,14]. 따라서 재탄산화 반응이 반응 온도 증가에 따라서 표면에서 매우 빠르게 진행되어 반응 기체의 내부 확산을 더 빨리 막기 때문에 반응 전환율이 감소하게 된다. 특히 870 °C의 재탄산화 전환율은 가장 낮은 실험온도인 600 °C보다 낮게 나타났다. 결론적으로, CO₂가 생성회의 표면에서 높은 온도로 인해 급격히 반응하여 물 부피가 큰 CaCO₃를 형성하여 기공을 막아 100%의 전환율을 가질 수 없을 것으로 보인다.

석회석 CaCO₃의 함량에 따른 재탄산화 반응을 살펴보면 Table 1에서 B석회석의 CaCO₃ 함량은 다른 석회석 3종(90% 이상)보다 낮은 약 77%이다. Fig. 4에서 870 °C의 전환율을 보면, 다른 석회석보다 B 석회석의 전환율이 약 2배 높은 0.4를 나타낸다. 이러한 결과는

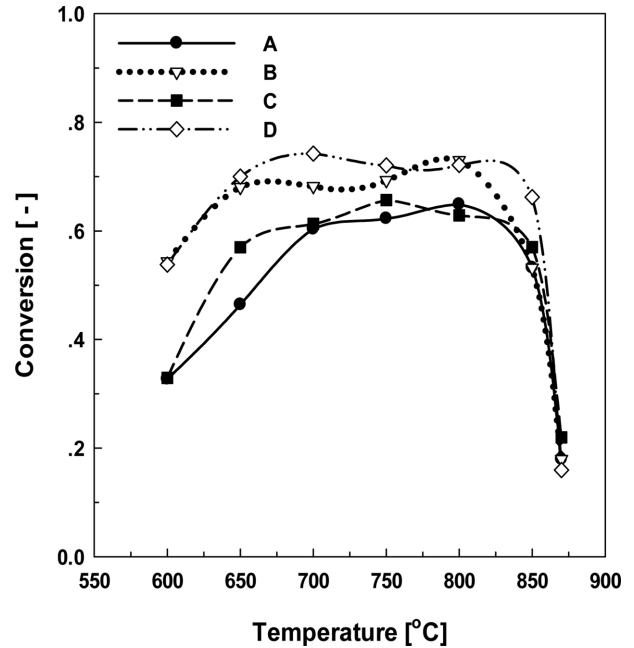


Fig. 4. Reaction temperature versus final conversion.

B석회석에서 다른 석회석보다 비교적 많이 함유되어 있는 MgCO₃, SiO₂, MgO 등의 물질들이 존재하기 때문에 기공 막힘 현상이 비교적 적기 때문으로 생각된다[26].

3-2. 재탄산화 반응 kinetics

석회석의 재탄산화 반응을 예측하기 위해 기-고체 반응 속도 모델 중 많이 사용되는 SCM (Shrinking core model), VRM (Volumetric reaction model)을 적용하였다. 기존 연구자들의 결과들을 보면 기체가 고체 시료 전체에 빠르게 확산되어 반응이 진행되는 VRM보다는 반응이 확산보다 빠르게 진행되어 반응에 참여하는 고체 시료가 시간이 지남에 따라 작아지는 SCM 모델이 석회석 시료들의 반응에서 더욱 잘 맞음을 확인하였다[11,13-16,24]. 그러나 일부 석회석 시료들의 경우 VRM 모델이 잘 맞게 나타나 본 연구에서는 재탄산화 반응 속도식을 구하기 위하여 SCM과 VRM을 모두 이용하였다.

Fig. 2의 전환율을 SCM과 VRM에 적용한 석회석 A의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 2에서 전환율의 증가가 정체되는 10분 이후는 반응 모델이 변하여 확산이 반응 속도식을 지배하기 때문에 화학 반응이 전체 반응 속도를 나타내는 10분까지만을 반응 속도식을 구하는 실험 결과로서 이용하였다. 그림에서 보면 반응 온도와 상관없이 SCM, VRM 모델 모두 반응을 잘 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다. 반응 온도에 따른 반응 모델식의 기율기로부터 반응 속도 상수를 얻을 수 있으며 이 반응 속도 상수들을 Arrhenius 식 (5)에 적용한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 석회석 A 외에도 B-D의 시료들도 동일한 통해서 반응 속도 상수를 구하였으며 이를 Arrhenius 식에 적용하여 Fig. 6에 나타내었다.

Arrhenius 식에 적용한 Fig. 6으로부터 구한 재탄산화 반응의 frequency factor와 활성화에너지 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2를 보면, SCM을 적용하여 얻은 석회석 시료들의 재탄산화 반응의 활성화에너지는 34.57, 24.96, 49.00, 46.70 kJ/mol이었으며

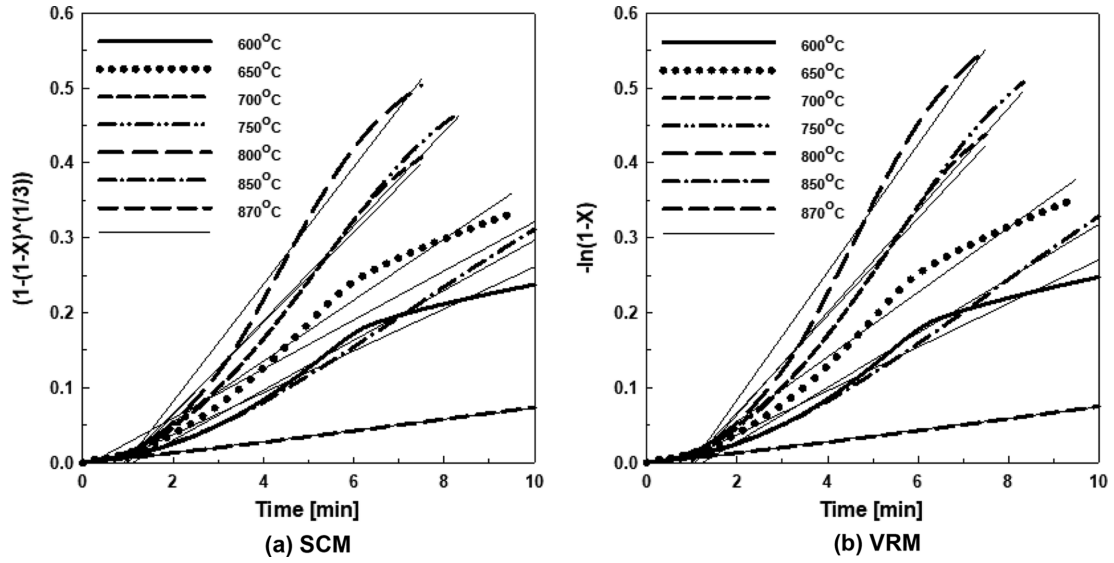


Fig. 5. Reactivity of limestone A through (a) SCM and (b) VRM.

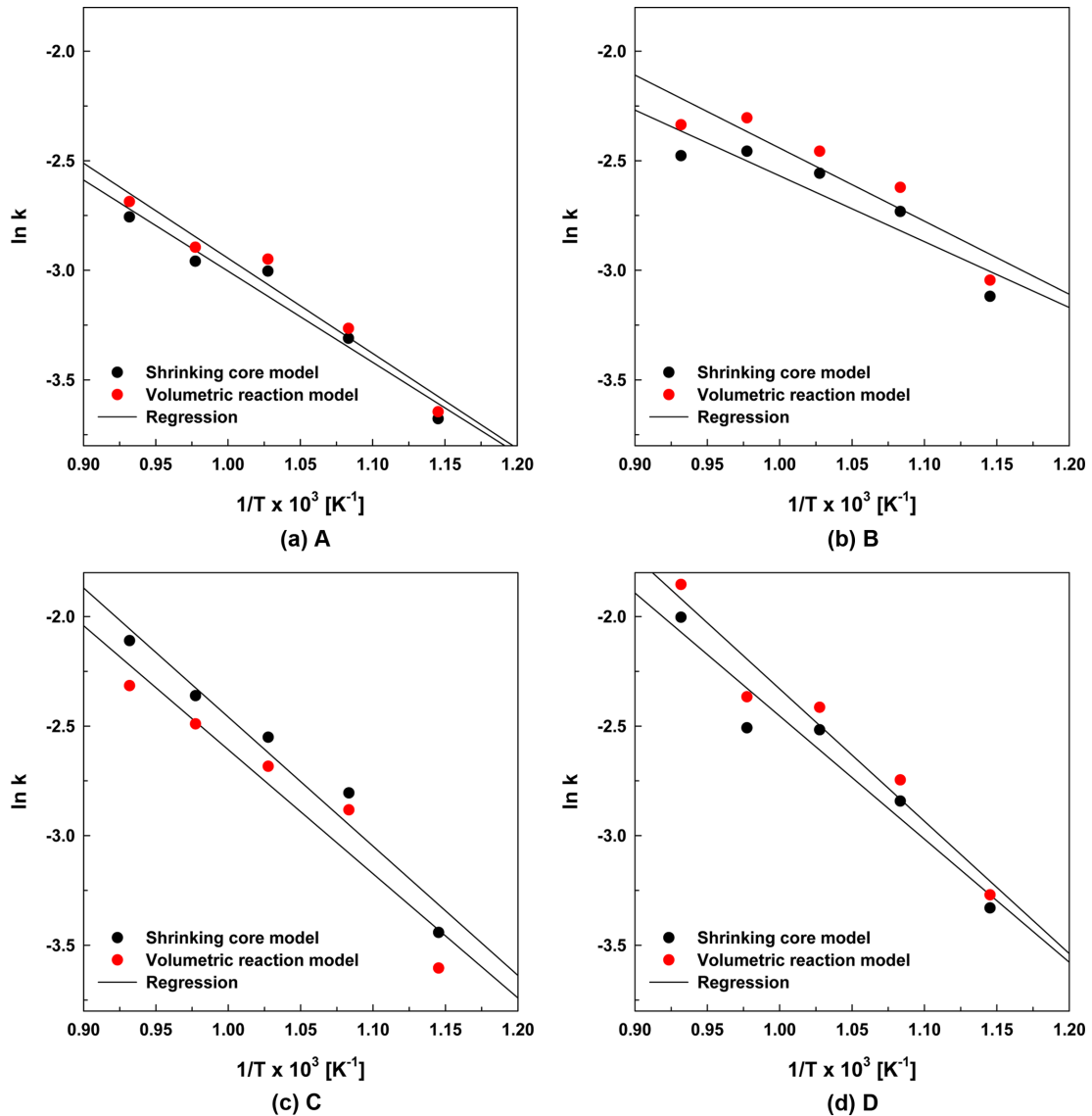


Fig. 6. Arrhenius plots of four limestones (a) A, (b) B, (c) C and (d) D.

Table 2. Frequency Factor and Activation Energy

Sample	SCM			VRM		
	Frequency factor	Activation Energy (kJ/mol)	R ²	Frequency factor	Activation Energy (kJ/mol)	R ²
A	3.17	34.57	0.96	4.03	35.32	0.96
B	1.54	24.96	0.85	2.44	27.71	0.87
C	31.03	49.00	0.96	21.22	47.08	0.92
D	23.63	46.70	0.94	40.78	50.21	0.95

Table 3. Rate equation of re-carbonation

Sample	SCM	VRM
A	$\frac{dX}{dt} = 3.17 \exp\left(-\frac{34.57}{RT}\right) (1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 4.03 \exp\left(-\frac{35.32}{RT}\right) (1-X)$
B	$\frac{dX}{dt} = 1.54 \exp\left(-\frac{24.96}{RT}\right) (1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 2.44 \exp\left(-\frac{27.71}{RT}\right) (1-X)$
C	$\frac{dX}{dt} = 31.03 \exp\left(-\frac{49.00}{RT}\right) (1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 21.22 \exp\left(-\frac{47.08}{RT}\right) (1-X)$
D	$\frac{dX}{dt} = 23.63 \exp\left(-\frac{46.70}{RT}\right) (1-X)^{2/3}$	$\frac{dX}{dt} = 40.78 \exp\left(-\frac{50.21}{RT}\right) (1-X)$

VRM을 적용한 경우의 활성화에너지는 35.32, 27.71, 47.08, 50.21 kJ/mol으로 나타났다. 다양한 온도에서 수행된 재탄산화 반응의 활성화 에너지들을 정리한 Ramezani *et al.* [10]의 결과를 보면 활성화에너지가 20~90 kJ/mol 사이에서 존재함에 따라 본 실험을 통해 구한 반응 속도식도 충분히 사용할 수 있음을 확인하였다. 실험을 통하여 얻어진 반응속도식은 Table 3에 정리하였다. 석회석의 직접 탈황반응에서는 VRM 보다는 SCM으로 예측한 결과와 실제 값과 비교적 일치하였으나[2,27], 재탄산화 반응에서는 SCM과 VRM 모델 모두 예측 결과와 실제 값의 차이가 적음을 알 수 있다. 따라서 생석회의 재탄산화 반응을 예측하기 위해서는 SCM과 VRM 모델을 사용할 수 있으며 본 연구를 통해 얻은 재탄산화 반응 속도식을 순산소 순환유동층 반응기 설계, 운전 해석에 충분히 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 생석회의 재탄산화 반응 특성을 고찰하였다. 실험에 사용한 반응 온도 조건(600~900 °C)은 순산소 순환유동층의 운전 영역을 반영하여 선정하였으며 국내 상용 순환유동층 보일러에서 실제 사용되는 석회석 4종(CaCO₃ : 77~95 wt%)를 이용하였다. 온도에 따른 석회석의 재탄산화 반응 특성을 살펴보면, 반응온도가 증가함에 따라 반응 전환율이 증가함을 보였으나 850 °C 이상의 반응온도에서는 전환율이 감소하였다. 이는 FE-SEM 분석을 통해 재탄산화 반응을 통해 생성되는 CaCO₃로 인해 생석회에 존재하는 기공이 막히는 현상이 발생하기 때문이다. 석회석의 CaCO₃ 함량에 따른 반응 특성을 살펴보면, CaCO₃ 함량이 적은 석회석의 재탄산화반응에서 870 °C의 전환율은 다른 물질들의 함유량이 높아 상대적으로 높은 반응성을 보임을 확인하였다. SCM과 VRM 모델을 적용하여 재탄산화 반응을 분석하였다. 더불어 회귀분석 비교를 통해 SCM, VRM 모델 모두 재탄산화 반응을 잘 모사하는 것을 확인하였고 석회석에 따른 재탄산화 반응 속도식들을 제시하였다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 국가과학기술연구회의 지원(No. CRC-15-07-KIER)과 한국전력공사의 2018년 사외공모 기초연구(개별)에 의해 지원(과제번호: R18XA06-49)을 받아 수행된 연구입니다.

References

- Gwak, Y. R., Kim, Y. B., Gwak, I. S. and Lee, S. H., "Economic Evaluation of Synthetic Ethanol Production by Using Domestic Biowastes and Coal Mixture," *Fuel*, **213**, 115-122(2018).
- Shin, J. H., Lee, L. S. and Lee, S. H., "Economic Assessment of a Indirect Liquefaction Process Using a Gasification with Petroleum Coke/coal Mixtures," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 501-509 (2016).
- Lee, S. H., Kim, J. M., Eom, W. H., Ryi, S. K., Park, J. S. and Baek, L. H., "Development of Pilot WGS/multi-layer Membrane for CO₂ Capture," *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 521-525(2012).
- Lee, S. H., Park, S. T., Lee, R. S., Hwang, J. H. and Sohn, J. M., "Water Gas Shift Reaction in a Catalytic Bubbling Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 3523-3528(2016).
- Garcia-Labiano, F., Rufas, A., F. de Diego, L., de las Obras-Loscertales, M., Gayan, P., Abad, A. and Adanez, J., "Calcium-based Sorbents Behaviour During Sulphation at Oxy-fuel Fluidised Bed Combustion Conditions," *Fuel*, **90**, 3100-3108(2011).
- Jia, L., Tan, Y. and Anthony, E. J., "Emission of SO₂ and NO_x During Oxy-fuel CFB Combustion Tests in a Mini-circulating Fluidized Bed Combustion Reactor," *Energy Fuels*, **24**, 910-915 (2010).
- Tian, L., Yang, W., Chen, Z., Wang, X., Yang, H. and Chen, H., "Sulfur Behavior During Coal Combustion in Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed Condition by Using TG-FTIR," *J. Energy Inst.*, **89**(2), 264-270(2016).
- Li, W., Li, S., Xu, M. and Wang, X., "Study on the Limestone Sulfation Behavior Under Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed

- Combustion Condition," *J. Energy Inst.*, **91**(3), 358-368(2018).
9. Liljedahl, G., Turek, D., Nsakala, N., Mohn, N., Fout, T., "Alstom's Oxygen-fired Cfb Technology Development Status for CO₂ Mitigation," In: Proceedings of the 31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems.
 10. Ramezani, M., Tremain, P., Doroodchi, E., Moghtaderi, B., "Determination of Carbonation/calcination Reaction Kinetics of a Limestone Sorbent in low CO₂ Partial Pressures Using TGA Experiments," *E5nergy Procedia*, **114**, 259-270(2017).
 11. Shin, J. H., Kim, Y. R., Kook, J. W., Gwak, I. S., Park, K. I., Lee, J. M. and Lee, S. H., "Desulfurization Characteristics of Domestic Limestones Through Simultaneous Calcination and Desulfurization Reaction," *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 557-562(2015).
 12. Lee, S. H. and Lee, J. M., "Introduction and Current Status of Ultra Supercritical Circulating Fluidized Bed Boiler," *KEPCO J.*, **2**, 211-221(2016).
 13. Jeong, S. H., Lee, K. S., Keel, S. I., Yun, J. H., Kim, Y. J. and Kim, S. S., "Mechanisms of Direct and in-direct Sulfation of Limestone," *Fuel*, **161**, 1-11(2015).
 14. Chen, H. and Zhao, C., "CO₂ Capture Performance of Calcium-based Sorbents in the Presence of SO₂ Under Pressurized Carbonation," *Chem. Eng. Technol.*, **39**(6), 1058-1066(2016).
 15. Wang, L., Li, S. and G, Eddings, E., "Fundamental Study of Indirect vs Direct Sulfation Under Fluidized Bed Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 3548-3555(2015).
 16. Kochel, A., Cieplinska, A. and Szymanek, A., "Flue Gas Desulfurization in Oxygen-enriched Atmospheres Using Modified Limestone Sorbents," *Energy fuels*, **29**, 331-336(2015).
 17. Wang, C., Jia, L., Tan, Y. and Anthony, E. J., "Carbonation of Fly Ash in Oxy-fuel CFB Combustion," *Fuel*, **87**, 1108-1114(2008).
 18. Wang, C., Jia, L. and Tan, Y., "Simultaneous Carbonation and Sulfation of CaO in Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed Combustion," *Chem. Eng. Technol.*, **34**(10), 1685-1690(2011).
 19. Symonds, R. T., Lu, D. Y., Macchi, A., Hughes, R. W. and Anthony, E. J., "CO₂ Capture from Syngas Via Cyclic Carbonation/calcination for a Naturally Occuring Limestone: modeling and Bench-scale Testing," *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 3536-3543(2009).
 20. Kook, J. W., Gwak, I. S., Gwak, Y. R., Seo, M. W. and Lee, S. H., "A Reaction Kinetic Study of CO₂ Gasification of Petroleum Coke, Coals, and Mixtures," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 3092-3101(2017).
 21. Wen, C., "Noncatalytic Heterogeneous Solid-fluid Reaction Models," *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34-54(1968).
 22. Ishida, M. and Wen, C., "Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-gas Reactions," *AIChE J.*, **14**, 311-317(1968).
 23. Kasaoka, S., Sakata, Y. and Tong, C., "Kinetic Evaluation of the Reactivity of Various Coal Chars for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam," *Int. Chem. Eng.*, **25**(1), (1985).
 24. Sun, P., Grace, J. R., Lim, C. J. and Anthony, E. J., "Determination of Intrinsic Rate Constants of the CaO-CO₂ Reaction," *Chem. Eng. J.*, **63**, 47-56(2008).
 25. Abanades, J. C. and Alvarez, D., "Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime," *Energy & Fuels*, **17**, 308-315(2003).
 26. Obras-Loscertales, M., F. Diego, L., Garcia-Labiano, F., Rufas, A., Abad, A., Gayan, P. and Adanez, J., "Sulfur Retention in An Oxy-fuel Bubbling Fluidized Bed Combustor: Effect of Coal Rank, Type of Sorbent and O₂/CO₂ Ratio," *Fuel*, **137**, 384-392(2014).
 27. Kim, Y. B., Gwak, Y. R., Keel, S. I., Yun, J. H. and Lee, S. H., "Direct Desulfurization of Limestones Under Oxy-circulating Fluidized Bed Combustion Conditions," *Che. Eng. J.*, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.036>.