



바이오매스 순환유동층 연소에서 CaSO₄ 환원반응에 의한 파울링 발생 방지 연구

김성주¹⁾ · 박성진²⁾ · 조성호³⁾ · 홍세화⁴⁾ · 문용일⁵⁾ · 문태영⁶⁾*

A Study on Prevention of Fouling Formation by Reduction Reaction of CaSO₄ in a Biomass Circulating Fluidized Bed Combustion

Seong-Ju Kim¹⁾ · Sung-Jin Park²⁾ · Sung-Ho Jo³⁾ · Se-Hwa Hong⁴⁾ · Yong-Il Mun⁵⁾ · Tae-Young Mun⁶⁾*

Received 2 January 2023 Revised 8 February 2023 Accepted 9 February 2023

ABSTRACT A large amount of carbon monoxide (CO) is generated in circulating fluidized bed combustion, the process whereby a hot cyclone separates unburned fuel. However, calcium sulfate (CaSO₄), when combined with a high CO content, can cause fouling on the surface of the steam tube installed inside the integrated recycle heat exchangers (INTREX). In this study, CaSO₄ decomposition was investigated using 0.2-3.2 vol.% CO and 1-3 vol.% oxygen (O₂) at 850°C for 20 min in a lab-scale fluidized bed reactor. The results show that CaSO₄ decomposes into CaS and CaO when CO gas is supplied, and SO₂ emissions increase from 135 ppm to 1021 ppm with increasing CO concentration. However, the O₂ supply delayed SO₂ emissions because the reaction between CO and O₂ is faster than that of CaSO₄; nevertheless, when supplied with CaCO₃, the intermediate product, SO₂ was significantly released, regardless of the CO and O₂ supply. In addition, agglomerated solids and yellow sulfur power were observed after solid recovery, and the reactor distributor was corroded. Consequently, a sufficient O₂ supply is important and can prevent fouling formation on the INTREX surface by suppressing CaSO₄ degradation.

Key words Calcium sulfate(황산칼슘), Carbon monoxide(일산화탄소), Reduction reaction(환원반응), Fouling(파울링), Circulating fluidized bed(순환유동층), Combustion(연소)

-
- 1) Postdoctoral Researcher, Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research (KIER)
2) (Research) Engineer, Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research (KIER)
3) Principal (Research) Engineer, Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research (KIER)
4) Team Leader, Biomass Maintenance Team #2, GS Electric Power Solution (GS EPS)
5) Biomass Maintenance Team #2, GS Electric Power Solution (GS EPS)
6) Principal Researcher, Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research (KIER)

*Corresponding author: mty1980@kier.re.kr

Tel: +82-42-860-3062

Fax: +82-42-879-3904

1. 서론

정부의 신재생에너지 공급의무(RPS) 정책에 대응하여 RPS 의무량을 충족시키고자 바이오매스 순환유동층 보일러 발전소가 증가하고 있다. 바이오에너지는 전력피크 기여도가 높아 향후 전력소비 비중 확대에 있어 안정적인 전력을 공급하기 위한 재생에너지로서 가치가 높기 때문이다.^[1] 바이오매스 발전소의 연료는 주로 우드칩 및 우드펠릿을 사용하는데 이 때 연료의 알칼리 성분으로 발생하는 보일러 부식, 침식, 파울링에 대한 연구는 다수의 문헌을 통해 연구가 되었으나 CaSO₄ 환원반응으로 발생하는 파울

Table 1. XRF analysis of Wood pellet ash and Wood chip ash (Dry Basis)

Ratio (%)	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅
Wood pellet	3.09	31.36	7.62	11.18	2.76	23.52	0.66	3.76	2.57	2.98
Wood chip	1.72	25.27	3.21	2.79	4.48	34.80	2.14	5.91	15.97	0.53

링(Fouling)은 검증된 바가 없다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 바이오매스 연료(Wood Pellet/Wood Chip)에는 CaO와 SO₃가 상당량 포함되어 있고, 노 내 연소 시 이 둘의 화학 반응식 (1)로 인해 CaSO₄가 생성된다. 생성된 CaSO₄는 정상적인 연소 분위기에서는 연소 장애가 발생되지 않는 데 이는 순환유동층 운전 온도(800–900°C) 보다 CaSO₄ 용융점이 1,460°C로 높기 때문이다.



그러나, Hoteit *et al.* (2007)에 따르면, 연소에 사용되는 O₂ 농도가 낮아지게 되면 CO 농도가 높아지는 국부적인 환원 분위기가 형성될 수 있다고 보고하였다.^[2] 실제 노 내에서 다량의 미연소 연료가 Separator로 넘어갈시 INTREX는 높은 CO 농도에 노출되고 CaSO₄의 환원반응이 발생하여 구성 성분 중 일부가 전환될 수 있음을 의미하게 된다. CaSO₄와 CO의 환원 반응에 관한 기존 연구들에 대해서는 먼저, CaSO₄에 흡착된 SO₂의 재배출에 미치는 반응 온도와 CO 농도의 영향 연구에서는 반응 온도와 CO 농도가 증가함에 따라 SO₂의 재배출이 증가하였다.^[3,4] CO에 의한 다른 CaSO₄의 환원 분해 연구에서는 높은 온도에서 반응 시간이 증가할수록 SO₂ 재배출에 의해 표면적 및 공극이 증가되며, 반응 후 CaO로 전환되는 것으로 보고되었다.^[5] CaSO₄에서 CaO 회수하기 위한 CO 환원 분해 반응 실험에서 CaSO₄로부터 CaO 및 CaS를 동시에 발생하고 생성된 CaS는 다시 CaSO₄와 반응하여 CaO를 형성함을 확인하였다.^[6] CaSO₄는 매체순환연소(CLC, chemical looping combustion)에서 산소전달물질(oxygen carrier)로 활용되기 때문에 CO와의 반응 메커니즘 연구가 수행되었다.^[7,8]

하지만, CaSO₄와 CO의 환원반응을 통한 파울링 생성에 대한 연구는 조사된 바가 없다. 실제로, 바이오매스 순환유동층 보일러 운전 중 파울링이 발생하여 샘플링한 INTREX 표면에 부착된 성분 분석은 Table 2와 같다.

Table 2. XRF analysis of INTREX fouling material

Components	Content (wt.%)
Na ₂ O	1.20
MgO	3.03
Al ₂ O ₃	8.37
SiO ₂	23.91
P ₂ O ₅	0.76
SO₃	33.47
Cl	0.08
K ₂ O	4.04
CaO	16.24
TiO ₂	1.37
Fe ₂ O ₃	3.18
CuO	2.56
ZnO	0.51
PbO	0.52
Others	0.79
Total	100

Table 2와 같이, 파울링 물질은 다량의 Ca 및 S 성분으로 구성되어 있다. 또한 Fig. 1의 XRD 분석 결과를 보았을 때, INTREX 파울링 물질의 주요 구성 성분은 CaSO₄이다. 그 외 성분들은 순환유동층을 위한 유동사(모래) 및 바이오매스 내 알칼리 관련 물질로 구성되어 있으며, Back *et al.* (2017)의 연구에서도 동일한 경향을 볼 수 있다.^[9]

이러한 기존 연구들을 토대로 CaSO₄가 높은 CO 분위기에 노출될 경우, SO₂가 재배출되고 CaSO₄가 CaS 혹은 CaO로 전환되거나 또는 중간에 630°C로 융점이 낮은 CaSO₃로 전환될 경우, 열교환기 튜브에 부착되어 파울링이 발생할 수 있다고 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 raw CaSO₄와 파울링 원인물질로 예상되는 저융점 CaSO₃의 CO와 O₂ 공급량에 따른 산화/환원반응에 의한 생성가스 조성(SO₂, CO₂, CO, O₂) 및 고형물 변화를 확인하고자 하였다. 또한, 위 결과를 바탕으로 실제 상업운전 중 회수된 INTREX bed 물질을 이용하여

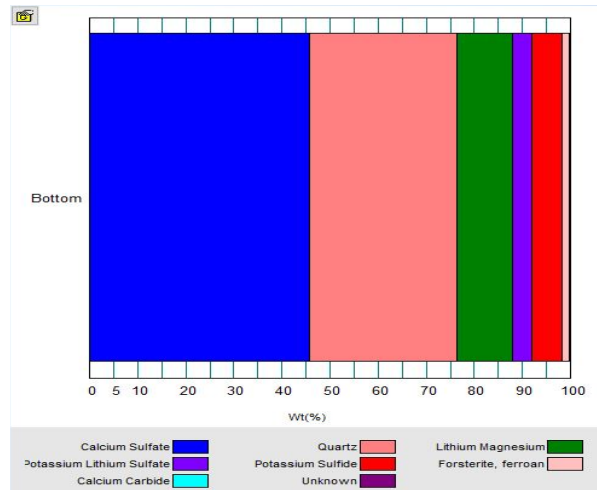
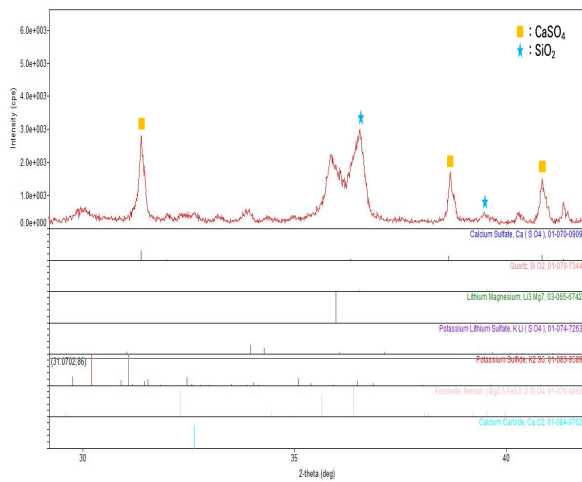


Fig. 1. XRD analysis of INTREX fouling material

CaSO₄ 전환이 최소화될 수 있는 최적 CO 및 O₂ 농도 조건을 제시하고자 한다. 이러한 결과들을 통해, 파울링 발생 Mechanism 을 검증하고, 방지 방안을 제공하여 신규 건설 및 운영되는 발전소 현장의 문제를 해결하고자 한다.

2. 실험

2.1 유동층 물질

실험에 사용된 유동층 물질 원료는 CaSO₄·H₂O, 99% (Duksan, Republic of Korea), CaSO₃, 90.5% (Aladdin, China) 및 실제 상용 바이오매스 순환유동층 설비 내 INTREX 에서 회수된 bed 물질이다. CaSO₄·H₂O는 수분을 제거하기 위해 실험 전 900°C에서 4시간 동안 공기조건에서 소성하였고 CaSO₃와 INTREX bed 물질들은 전처리 없이 사용하였다.

2.2 실험장치

본 연구에서는 사용된 실험실 규모 기포유동층 반응기 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 주요 공정들은 반응 가스 주입 설비(N₂, CO, CO₂, Air), 예열장치(electricity furnace), 기포유동층 반응기(직경: 0.055 m, 높이: 1 m), cyclone, Impingers, filter 등으로 이루어져 있다. 기포 유동층 반응기 내부온도는 wind-box 기준 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.35 m에 설치된 온도 센서에 의해 측정되었다.

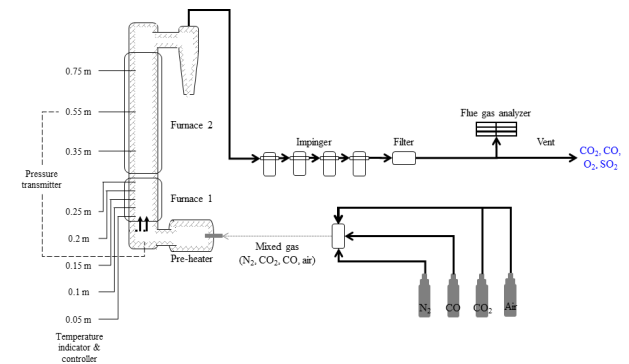


Fig. 2. Schematic diagram for lab-scale fluidized bed reactor

2.3 실험조건 및 분석

Table 3은 사용된 반응물질들(CaSO₄, CaSO₃, Intrex bed)과 산화-환원반응을 위한 가스조성들에 대한 실험 조건들을 나타내고 있다.

유동층 반응기 내 사용된 반응 물질들은 하부에 설치된 분산판을 기준으로 0.05-0.06 m 층진 후 반응기 내부 온도가 반응 온도인 850°C까지 도달하기 전에 지속적인 유동 및 부반응 억제를 위해 비활성 기체인 N₂ 가스를 2 l/min 공급하였다. 반응 온도가 안정화 된 후 각 실험 조건에 맞춰 가스 조성을 2 l/min씩 정량적으로 공급하고 그 시점부터 실험 시간 변화에 따른 각 기체농도의 변화를 측정하였다.

Table 3에서 볼 수 있듯이, Case 1-6은 유동층물질로 CaSO₄를 사용하고 비슷한 반응온도(843-850°C)에서 Case

Table 3. Operating conditions

Conditions	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7	Case 8	Case 9	Case 10	
Bed materials	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₄	CaSO ₃	CaSO ₃	INTREX bed	INTREX bed	
Reaction temperature	846	850	843	846	848	848	856	849	855	851	
Total input flowrate, LPM	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Gas compositions	CO	3.20%	2.21%	1.08%	0.26%	3.27%	0.29%	0.8%	–	0.86%	0.58%
	O ₂	0%	0%	0%	1.50%	1.49%	3.73%	–	13.0%	4.9%	5.7%
	N ₂	96.80%	97.79%	98.92%	98.24%	95.24%	95.98%	99.2%	87.0%	94.24%	93.72%

1-3은 O₂가 없는 상황에서 CO 농도를 3.2%에서 1.08%로 변화에 따른 영향, Case 4-5은 비슷한 O₂ 농도(1.49-1.50%)에서 CO농도를 0.26%와 3.27%로 변화했을 때 영향, Case 6은 Run 4와 동일한 CO 농도에서 O₂ 농도를 3.73%로 증가할 때 영향을 생성되는 SO₂와 고체 반응물 변화를 확인하고자 하였다. 더불어, 파울링 원인물질로 예상되는 CaSO₃를 사용하고 비슷한 반응온도(849-856°C)에서 실험을 수행한 Case 7은 O₂가 없는 상황에서 CO 0.8%일 때, Case 8은 CO가 없는 상황에서 O₂가 충분한 13%일 때 생성되는 SO₂와 고체 반응물 변화를 확인하고자 하였다. 마지막으로, Case 9-10은 INTREX bed 물질을 활용하여 A사에서 제공한 O₂, CO 농도 조건에서 반응실험 시 SO₂와 고체 반응물 변화를 확인하여 CaSO₄ 전환이 최소화될 수 있는 조건을 제시하고자 하였다.

실험 전·후 모든 고체 시료는 X-Ray Fluorescence (XRF, Epsilon 2XLE spectrometer, Malvern panalytical, UK) 및 X-Ray Diffractometer(XRD, SmartLab High Temp, Rigaku, Japan) 분석을 통해 조성 변화를 살펴보았다. 또한, 각 실험 조건 변화에 따라 배출되는 기체 농도를 측정하기 위해 기체 분석기(MRU Vario Plus, INSTRUMARK, USA)와 IR(AO2020, ABB, Germany)에 의해 실시간으로 측정되었으며, 측정 가능한 기체의 종류는 CO, O₂, SO₂, CO₂ 이다.

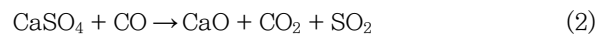
3. 결과 및 고찰

3.1 CaSO₄에 대한 CO 농도의 영향

INTREX 파울링의 주요 전구체로 예상되는 CaSO₄를

모사하기 위해 소성된 CaSO₄ 입자를 활용하여 CO 농도 변화에 따른 배출 가스 조성 변화를 살펴보았다. 반응 변수는 CO 농도 Case 1(3.2 vol.%), Case 2(2.21 vol.%), Case 3(1.08 vol.%), Case 4(0.26%)로 약 1 vol.%(10000 ppm) 간격으로 변화를 주어 배출되는 가스의 농도를 분석하였다.

Fig. 3(a)와 같이 주입 CO 농도가 3.2 vol%에서 0.26 vol.%로 감소할 경우 SO₂ 탈착에 따른 배출 농도가 1021 ppm(Case 1)에서 135 ppm(Case 4)로 급격하게 감소하였다. 이는 반응식 (2)에 의해 Case 1과 같이 높은 CO 농도가 CaSO₄ 환원반응을 유도하여 SO₂ 농도가 증가된 것으로 판단된다.^[3,10]



Case 4의 경우, 낮은 CO 농도로 인해 환원 반응이 감소하였고 SO₂ 탈착 반응 역시 감소하였다. Case 1-3과 다르게 반응 시간 동안 일정한 SO₂ 배출 농도를 보이며, 반응 시간 후에도 지속적으로 SO₂ 탈착 반응이 발생하였다.

Fig. 3(b)에서와 같이, 배출되는 가스 내 CO 농도는 초기 공급되는 농도 대비 상당히 감소된 것을 볼 수 있으며, Case 1-3의 경우 반응시간이 지남에 따라 CO 농도가 점차적으로 증가되는 경향을 보인다. 반면, Fig. 3(c)에서는 배출되는 CO₂ 농도가 공급된 CO 농도 감소량만큼 발생하는 것을 볼 수 있는데, 이는 반응식 (2)에 의해 CaSO₄ 내 산소가 CO가 반응하여 CO₂를 발생시켰기 때문이다. 실제로 CaSO₄는 매체순환연소에서 순환 매체로 사용되어 산소를 운반해주는 물질로서 사용되고 있다.^[11] Fig. 3(d)에서는 배출되는 CO와 CO₂ 농도의 합을 나타내었는데 초기 CO

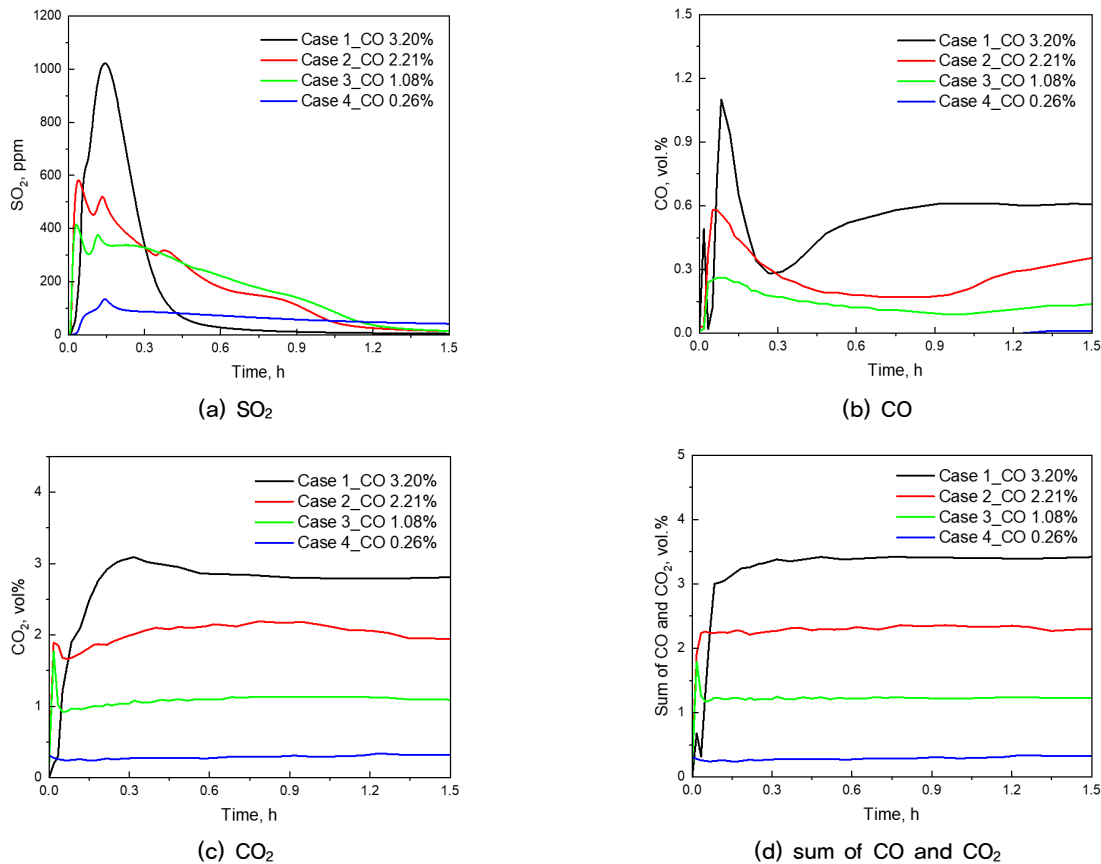


Fig. 3. Effect of CO concentration on CaSO₄ degradation

공급 농도와 동일한 농도 값을 나타내는 것으로 보아 CO가 CO₂로 전환되었다는 것을 직접적으로 확인하였다.

3.2 CaSO₄에 대한 O₂ 농도의 영향

CaSO₄의 CO 가스의 환원 반응을 통한 SO₂ 탈착을 감소 시키고자, 일부 O₂를 추가적으로 공급하여 Case 5(CO 3.27 vol.% 및 O₂ 1.49 vol.%)와 Case 6(CO 0.29 vol.% 및 O₂ 3.73 vol.%)을 수행 후 Case 1 및 Case 4와 각각 비교하였다.

Case 1과 Case 5 조건에서 최대 SO₂ 배출 농도는 Fig. 4(a)와 같이, 1021 ppm(Case 1)에서 149 ppm(Case 5)까지 감소하였다. 이는 반응식 (3)과 같이 1 mol의 CO는 0.5 mol의 O₂와 반응하며, 1.49 vol.% O₂ 농도는 CO가 CaSO₄와 반응하기 전 CO를 CO₂로 먼저 산화시켜 SO₂의 탈착을 억제하였기 때문이다.^[12] 결과적으로 공급되는 O₂ 농도 증가에 따라 SO₂ 배출 농도는 감소되며, Fig. 4(b) 및 (c)와

같이 CO를 CO₂로 산화시켰고 Fig. 4(d)와 같이 공급된 O₂가 소비되었음을 확인하였다.



또한, Case 4 및 6 조건에서 배출되는 SO₂ 농도는 Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이, 최대 배출 농도 135 ppm(Case 4)에서 46 ppm(Case 6)까지 급격하게 감소하였다. O₂ 공급량 증가에 의해 반응식 (2) 반응이 감소한 반면, 반응식 (3) 연소 반응이 증가하여 CO 농도가 낮아졌기 때문에 SO₂ 배출이 감소된 것으로 판단된다.

3.3 CaSO₄ 반응물 분석

CaSO₄에 대한 고농도 CO 및 O₂ 반응 실험 후 고형물의 형태 변환을 살펴보기 위하여 Case 1 및 Case 6의 XRD 분석을 수행하였고 Fig. 5에 나타내었다.

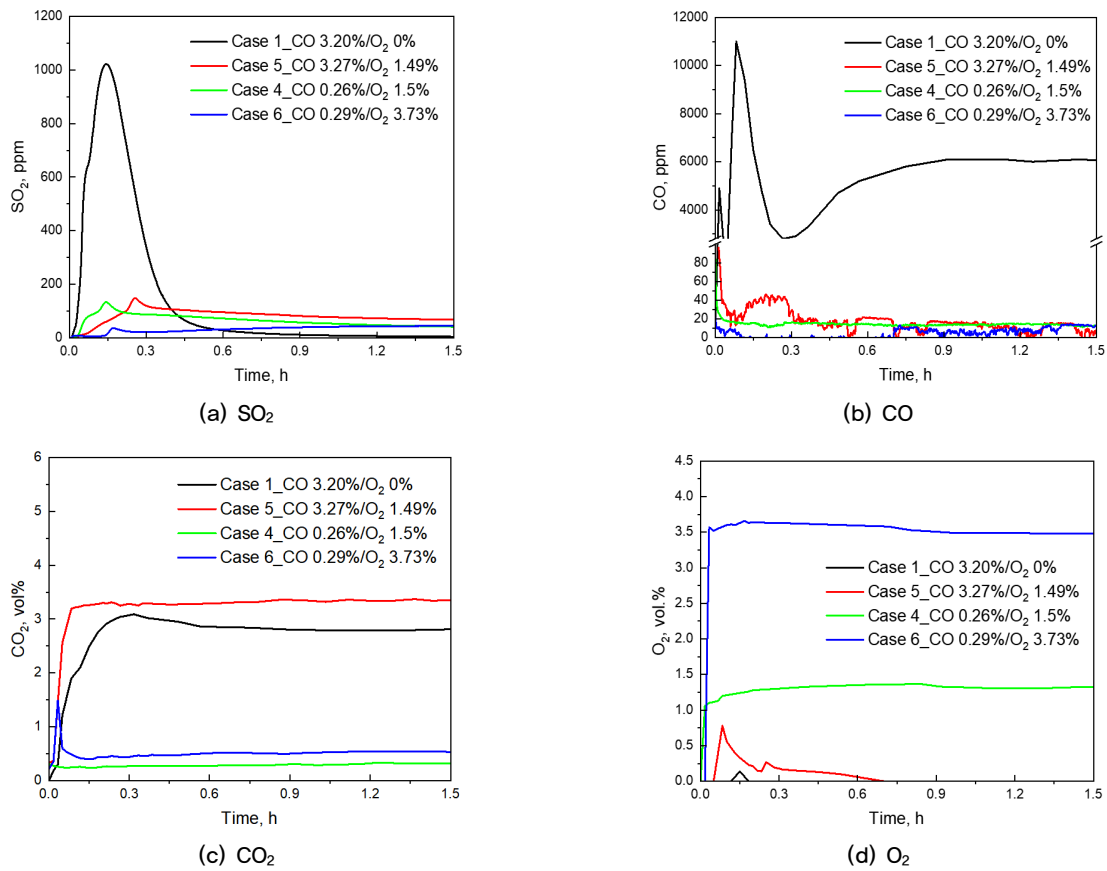


Fig. 4. Effect of O₂ concentration on CaSO₄ degradation

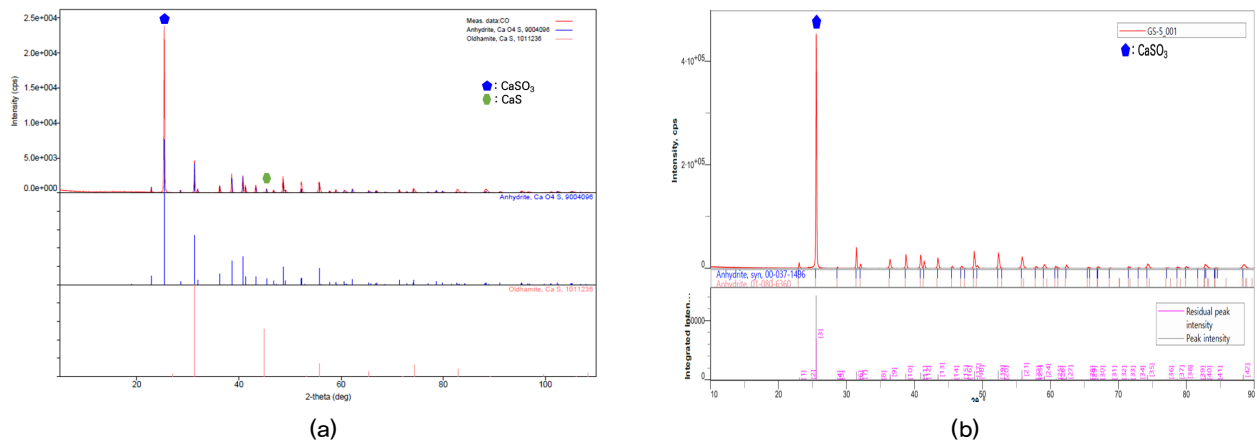


Fig. 5. XRD analysis of CaSO₄ sample recovered from (a) Case 1 and (b) Case 6

먼저 Case 1 반응 후 반응 물질인 CaSO₄는 CO에 의한 환원 반응 후 일부 CaS 형태로 전환된 것이 확인되었는데, 이는 반응식 (2), (4), (5)에 의한 것으로 판단된다.^[10,13]

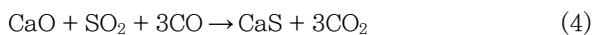
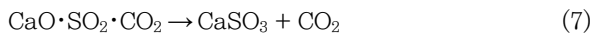
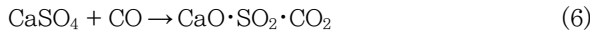


Fig. 5(b)의 Case 6 반응에서는 고농도 CO에 의해 CaS가 검출된 Case 1의 XRD 결과와 다르게, 특별한 성분 변화 없이 CaSO₄만이 검출되었다. 이는 충분한 O₂ 농도로 인

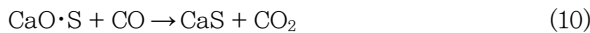
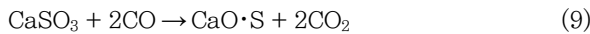
해 CO가 CaSO₄와 반응하기 전 반응식 (3)이 발생하였기 때문에 사료된다.

그러나 반응 생성물인 CaSO₄, CaO, CaS의 녹는점이 각각 1460, 2572, 2525°C인 점을 감안하였을 때, 순환유동층의 조업온도인 800–950°C 보다 상당히 높기 때문에 모두 파울링 형성에 직접적인 원인이 되기는 어렵다. 또한, CaSO₄ 원시료와 Case 1–6 환원반응 후 회수한 시료를 육안상 비교하였을 때, 기존 문헌에서 언급했던 노란색 가루(황) 등 특별한 형태변화는 발견되지 않았다.^[6]

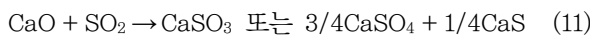
그러나 CaSO₄와 CO의 반응을 더욱 자세하게 살펴보면 반응식 (6)과 (7)에 의해 CO₂ 가스가 1차적으로 생성되며 고형분의 CaSO₃가 중간산물로써 형성된다.^[14]



그 후 CaSO₃는 반응식 (8)과 같이, 열에 의해 SO₂를 탈착시켜 CaO를 형성하거나, 다시 CO와 반응하여 반응식 (9)와 (10)과 같이 CO₂를 발생시키고 최종적으로 CaS의 고형분을 형성한다.^[14,15]



반면 반응식 (8)에 의해 형성된 CaO는 반응식 (11) 및 (12)에 의해 SO₂를 재흡착하여 CaSO₃ 또는 CaSO₄를 재형성한 후, 반응식 (13)과 같이 산소와 반응하여 초기 원료 물질인 CaSO₄로 재 전환 될 가능성이 있다.^[16,17]

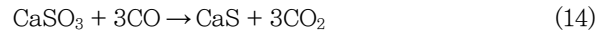


즉, CaSO₄는 CO와 반응하여 CaO 또는 CaS를 형성 중

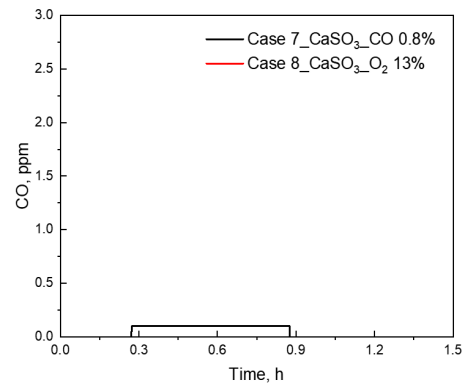
에 있어 순환유동층 조업온도인 850–950°C 범위에서 CaO의 sulfation 반응을 통해 –SO₃를 형성하여 CaSO₃로 전환되어 일부 파울링을 유발하는 중간산물을 형성하는 것으로 사료된다.^[10]

3.4 CaSO₃에 대한 CO 및 O₂의 영향

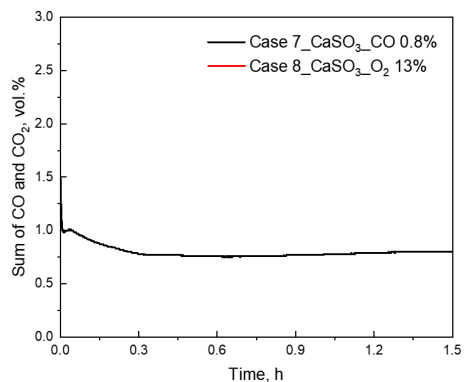
CaSO₃에 대한 Case 7(CO 0.8 vol.%) 및 Case 8(O₂ 13 vol.%) 반응 실험에 따른 가스 조성 변화를 Fig. 6에 나타내었다. CaSO₃의 산화조건에서는 반응식 (13)가 일어나지만, 환원조건에서는 반응식 (14)가 일어나는 것으로 보고되어져있다.^[10,18]



그러나, Case 7 조건에서 반응식 (14)에 의해 SO₂ 탈착이 발생하지 않아 CO₂ 만 배출될 것으로 예상되었으나, SO₂



(a) CO



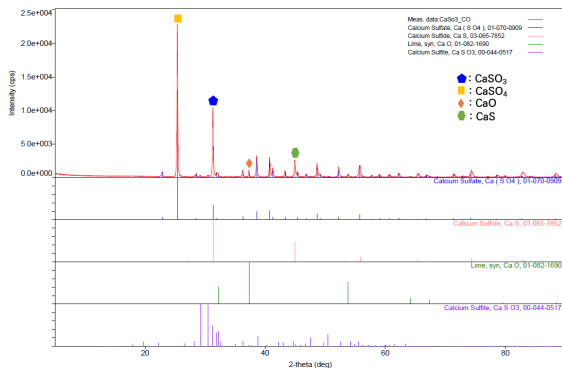
(b) Sum of CO and CO₂

Fig. 6. Effect of CO and O₂ atmosphere on CaCO₃

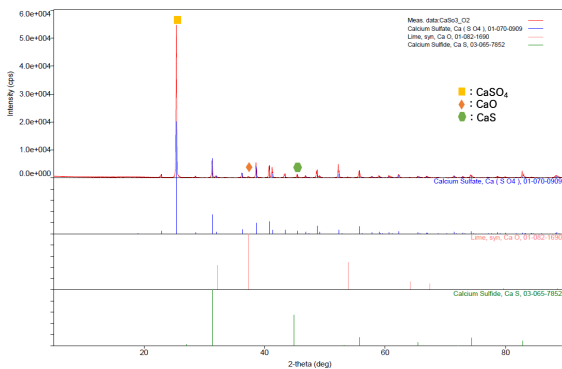
배출 농도가 IR 분석기 측정범위(0-3000 ppm)를 초과하였다. Fig. 6(a) 및 (b)와 같이, 공급된 CO는 전량 CO₂로 전환된 것을 볼 수 있는데 반응식 (8), (9), (11) 및 (14)과 같이 CO에 의해 복합적인 반응들이 일어나는 것으로 판단된다. Case 8에서는 반응식 (13)에 의한 산화 반응으로 반응기 내부 온도가 급격히 증가하였고 SO₂ 또한 측정범위 이상으로 발생하였다. 반면 공급된 O₂ 13 vol.%는 CaSO₃와 반응하여 약 3%까지 감소하였다. 그 외 CO 및 CO의 배출이 검출되지 않은 것으로 보아 반응식 (13), (15) 및 (16)이 발생하여 높은 O₂ 반응 및 SO₂ 탈착이 발생한 것으로 사료된다.^[19~21]



Case 7 및 8 조건 실험 후 회수된 고형물질의 XRD 분석 결과, Fig. 7(a), (b)에서 볼 수 있듯이, 공통적으로 CaSO₄,



(a) XRD analysis of Case 7



(b) XRD analysis of Case 8

Fig. 7. Effect of CO and O₂ atmosphere on CaCO₃

CaO, CaS 물질이 확인되었으며 Case 7 환원 반응에서는 미반응 CaSO₃가 검출되었다.

CaSO₃의 CO 및 O₂ 영향을 살펴보았을 때, 산화·환원 분위기에 상관없이 CaSO₃이 존재하면 상당한 SO₂이 배출되고 악취가 발생할 수 있다.

또한, Case 7과 8 실험 후, Fig. 8 및 9와 같이, 반응 온도에 의한 고형물의 응집 및 황에 의한 반응기 내부 distributor 부식이 확인되었다.

3.5 INTREX bed에 대한 CO 및 O₂의 영향

A사에서 제공한 INTREX bed와 INTREX 내부 연소가스 조성을 기반으로 기포유동층 반응기에서 Case 9(CO 0.86 vol.% 및 O₂ 4.9 vol.%) 및 10(CO 0.58 vol.% 및 O₂ 5.7 vol.%)을 수행하여 INTREX 운전 시 CaSO₃ 발생을 최소화 할 수 있는, 즉 SO₂ 발생을 억제하여 CaSO₄ 성분 분해를 최소화 할 수 있는 조건을 확인하였다. 그 결과, Fig. 10에서 볼 수 있듯이, Case 9 조건에서는 반응 초기 SO₂ 농도가 최대 27 ppm까지 검출되었으며, 이후 감소하

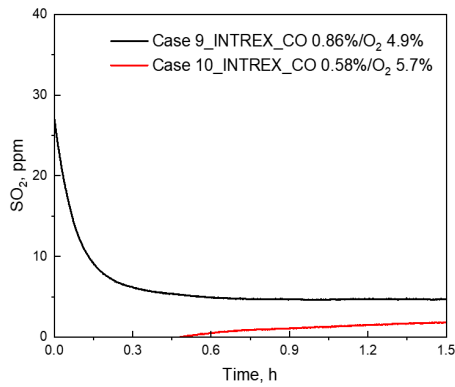


Fig. 8. CaSO₃ samples recovered (a) raw CaSO₃, (b) Case 7, and (c) Case 8

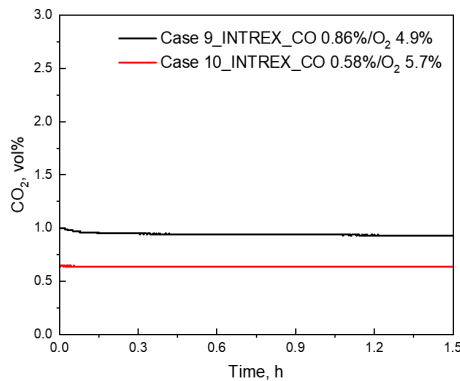


(a) (b)

Fig. 9. Distribution (a) before and (b) after CaSO₃ experiments



(a) SO₂



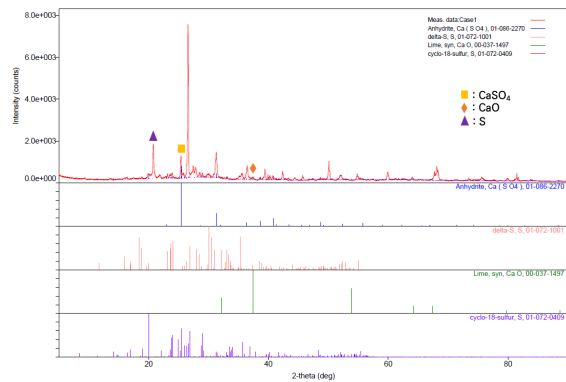
(b) CO₂

Fig. 10. Effect of CO and O₂ concentration on INTREX bed material

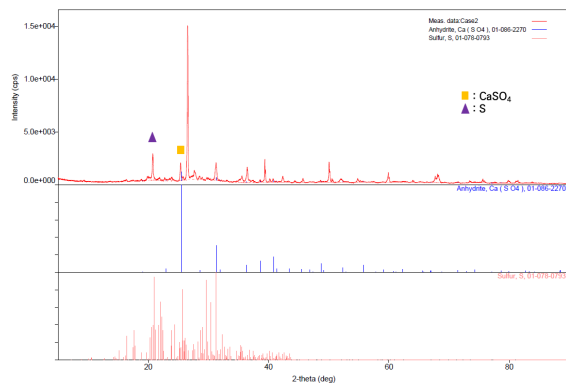
는 경향을 나타내며 최종적으로 5 ppm을 유지하였다. 반면 Case 10에서는 공급된 CO의 낮은 농도와 높은 O₂ 농도로 인해, INTREX bed 물질과의 반응이 감소하였고 SO₂ 배출이 지연 및 크게 감소되어 0.4 h 반응 시간 이후 2.27 ppm 정도만 나타내었다. 각 시료를 채취하여 XRD 분석을 수행한 결과, Fig. 11(a) 및 (b) Case 9 조건에서는 반응식 (2)에 의해 일부 CaO 형태로 전환된 것을 확인할 수 있는 반면 Case 10에서는 CaSO₄만 검출되었다. 따라서, INTREX 내부에 산소농도는 5.7% 이상으로 유지해야하는 것을 제시한다.

4. 결론

순환유동층 연소에서 INTREX 내부 파울링의 주요 물질인 CaSO₄와 중간산물로 예상되는 CaSO₃를 활용하여 CO



(a) XRD analysis of Case 9



(b) XRD analysis of Case 10

Fig. 11. Effect of CO and O₂ concentration on INTREX bed material

및 O₂에 대한 영향을 조사하였다. CaSO₄와 CO 반응에서 농도가 증가할수록 SO₂의 배출농도는 증가하였다. CaSO₄로부터 O₂가 배출되어 CO와 반응하여 CO₂를 발생시켰고, 반응 중에 SO₂가 배출된 것으로 사료된다. 반면, 반응에 O₂가 추가적으로 공급되면 CaSO₄에 대한 환원 반응을 억제하고 직접적으로 CO와 산화반응을 발생시키기 때문에, SO₂ 배출을 지연 및 억제시킬 수 있다. 또한 CaSO₃는 CO 및 O₂ 분위기와 관계없이 SO₂가 상당량 발생하는 것을 확인하였으며, 반응 후 고형물의 응집, 노란색 황 및 장치의 부식이 확인되었다. 결과적으로, 순환유동층 연소 시 CaSO₄는 CO에 의한 환원 분위기가 형성되면, CaSO₃인 중간생성물이 생성되어 파울링을 발생시키기 때문에 충분한 O₂가 존재하는 분위기를 지속적으로 형성해 주는 것이 중요하다. INTREX bed 물질을 이용하여 실험한 결과, 충분한 O₂(5.7 vol.% 이상)가 공급된다면 불완전연소에 의한 CO의 발생 및 산화 반응을 증가시켜 CaSO₄의 분해를 억제하

고 최종적으로 SO₂ 배출을 최소화하여 파울링 발생을 억제할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 Sumitomo SHI FW 보일러의 경우 INTREX 내부 가스 측정설비가 없으나, 가스 측정설비를 설치하여 CO 및 O₂를 관리한다면 대기오염물질인 SO_x를 저감 할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 2019년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(‘20005788’).

References

- [1] Lee, S.R., Park, S.H., Koh, M.H., and Han, G.S., 2022, “S. Korea’s approach strategy through policy analysis of major countries to promote the use of forest biomass as renewable energy”, *New. Renew. Energy*, **18**(3), 10-22.
- [2] Hoteit, A., Bouquet, E., Schonnenbeck, C., and Gilot, P., 2007, “Sulfate decomposition from circulating fluidized bed combustion bottom ash”, *Chem. Eng. Sci.*, **62**(23), 6827-6835.
- [3] Zhang, X., Song, X., Sun, Z., Li, P., and Yu, J., 2012, “Density functional theory study on the mechanism of calcium sulfate reductive decomposition by carbon monoxide”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**(18), 6563-6570.
- [4] Bae, D.H., Ryu, H.J., Park, J.H., Yi, C.K., Shun, D.W., and Lee, D.K., 2003, “Effects of temperature and CO concentration on reduction of calcium sulfate in fixed bed and circulating fluidized bed”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(1), 99-105.
- [5] Diaz-BOssio, L.M., Squire, S.E., and Plusifer, A.H., 1985, “Reductive decomposition of calcium sulfate utilizing carbon monoxide and hydrogen”, *Chem. Eng. Sci.*, **40**(3), 319-324.
- [6] Xia, X., Zhang, L., Li, Z., Yuan, X., Ma, C., Song, Z., and Chen, G., 2022, “Recovery of CaO from CaSO₄ via CO reduction decomposition under different atmospheres”, *J. Environ. Manage.*, **301**, 113855.
- [7] Allen, D., and Hayhurst. A.N., 1996, “Reaction between gaseous sulfur dioxide and solid calcium oxide mechanism and kinetics”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 1227-1238.
- [8] Zheng, M., SHen, L., Feng, X., and Xiao, J., 2011, “Kinetic model for parallel reactions of CaSO₄ with CO in chemical-looping combustion”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(9), 5414-5427.
- [9] Back, S.K., Yoo, H.M., Jang, H.N., Joung, H.T., and Seo, Y.C., 2017, “Effect of alkali metals and chlorine on corrosion of super heater tube in biomass circulating fluidized bed boiler”, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(1), 29-34.
- [10] Okumura, S., Mihara, N., Kamiya, K., Ozawa, S., Onyango, M.S., Kojima, Y., Matsuda, H., Kyaw, Goto, Y., and Iwashita, T., 2003, “Recovery of CaO by reductive decomposition of spent gypsum in a CO-CO₂-N₂ atmosphere”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(24), 6046-6052.
- [11] Wang, B.W., Wang, W., Li, H.Y., Cai, Z.Y., Jiang, T., Liang, Y.C., and Ding, N., 2020, “Study on the performance of the purified CaSO₄ oxygen carrier derived from wet flue gas desulphurization slag in coal chemical looping combustion”, *J. Fuel Chem. Technol.*, **48**(8), 908-919.
- [12] Ragland, K.W., and Bryden K.M., 2011, “Combustion Engineering”, 2nd edition, CRC Press, New York.
- [13] Kuusik, R., Saikkoen, P., and Niinistö, L., 1985, “Thermal decomposition of calcium sulfate in carbon monoxide”, *J. Therm. Anal.*, **30**, 187-193.
- [14] Robbins, L.A., 1966, “Gas adsorption and polymorphism in the reductive decomposition of calcium sulfate”, Iowa State University, <https://dr.lib.iastate.edu/handle/20.500.12876/74519>.
- [15] Schwitzgebel, K., and Lowell, P.S., 1973, “Thermodynamic basis for existing experimental data in magnesium-sulfur dioxide-oxygen and calcium-sulfur dioxide-oxygen systems”, *Environ. Sci. Technol.*, **7**(13), 1147-1151.
- [16] Shen, L., Zheng, M., Xiao, J., and Xiao, R., 2008, “A mechanistic investigation of a calcium based oxygen carrier for chemical looping combustion”, *Combust. Flame*, **154**(3), 489-506.
- [17] Song, Q., Xiao, R., Deng, Z., Zheng, W., Shen, L., and Xiao, J., 2008, “Multicycle study on chemical-looping

- combustion of simulated coal gas with a CaSO₄ oxygen carrier in a fluidized bed reactor”, *Energy Fuels*, **22**(6), 3661-3672.
- [18] Li, C., Zhong, H., Wang, S., Xue, J., and Wang, H., 2015, “Reaction process and mechanism analysis for CaS generation in the process of reductive decomposition of CaSO₃ with coal”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **50**, 173-181.
- [19] Lyngfelt, A., and Leckner, B., 1989, “Sulphur capture in fluidized bed boilers: The effect of reductive decomposition of CaSO₄”, *Chem. Eng. J.*, **40**(2), 59-69.
- [20] Hansen, P.F.B., Dam-Johansen, K., and Østergaard, K., “High-temperature reaction between sulfur dioxide and limestone-V. The effect of periodically changing oxidizing and reduction conditions”, *Chem. Eng. Sci.*, **48**(7), 1325-1341.
- [21] Mattisson, T., and Lyngfelt, A., 1998, “Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions - Effect of cycle time”, *Energy Fuels*, **12**(5), 905-912.