

## 유동층반응기를 이용한 석회석소성 및 황화반응 특성 연구

조 상 원 · 오 광 중

\* 창원기능대학 환경기술학과 · 부산대학교 환경공학과

### A study on the characteristics of limestone calcination and sulfation in a fluidized bed

\*Sang-Won Cho · Kwang-Joong Oh

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

Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Pusan

#### 요 약

본 연구의 목적은 유동층반응기를 이용하여 층온도와 유속에 따른 석회석입자(천연석회석과 제지슬러지)의 소성과 황화반응 특성에 관해 조사하는 것이었으며, 실험결과는 다음과 같다. 첫째, 층온도는 천연석회석과 제지슬러지 입자의 소성과 황화반응에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 천연석회석의 경우 층온도 850℃ 또는 900℃가 최적 온도였고 제지슬러지의 경우 층온도 800℃가 최적 온도로 조사되었다. 둘째, 유속이 증가할수록 입자의 비표면적은 감소하는 현상을 보였으나 큰 차이를 나타내지는 않았으며, 제지슬러지 입자의 비표면적이 천연석회석 입자의 비표면적 보다 훨씬 큰 것으로 나타났다. 셋째, 유속이 증가할수록 입자의 탈황능이 감소되었으며, 제지슬러지 입자에 의한 흡착량이 천연석회석 입자에 의한 흡착량 보다 큰 것으로 나타났다. 따라서 제지슬러지는 우수한 탈황제라는 것을 확인 할 수 있었으며, 유동층에서 소성반응과 황화반응시 층온도는 매우 중요한 변수라는 것을 알 수 있었다.

Abstract : The objectives of this study were to investigate the characteristics of limestone calcination and sulfation in a fluidized bed reactor with bed temperature and air velocity. The experimental results were presented as follows ; First, the bed temperature had a great influence on the calcination and the sulphur retention of limestone and paper sludge. In paper sludge, the optimum conditions in calcination and desulfurization temperature was at 800℃ and in natural limestone, that was at 850℃ or 900℃. Second, as air velocity increased, the specific surface area of particles decreased. But the difference of surface area according to air velocity was not too large. The specific surface area of paper sludge was larger than that of natural limestone. Third, as air velocity increased, the absorbed amount of sulfur dioxide decreased. And the absorbed amount of sulfur dioxide by paper sludge was larger than that of by natural limestone. Therefore, we knew that paper sludge was excellent absorbent and bed temperature had a great important variable on the calcination and sulphur retention in a fluidized bed.

## 1. 서론

최근 에너지 관련분야의 연구방향은 석유 의존도의 경감을 위한 대체에너지 개발에 집중되고 있으나 청정에너지[1] 개발의 기술적, 경제적 어려움을 고려할 때 환경오염 문제와 경제성으로 인해 현재 사용이 급격히 감소되고 있는 석탄은 혁신적인 에너지원인 대체에너지의 개발이 이루어질 때까지 그 효율적인 사용이 중요시되고 있다. 국내 산업체에서 사용되는 석탄은 대부분 수입 유연탄이고 무연탄의 주 소비지는 가정의 난방용 연탄이며, 국민소득의 증가와 회분의 수거문제 등으로 국내의 무연탄 소비량이 급격히 감소하는 추세이므로 국가 기간산업으로서의 광업이 존폐위기에 놓여 있다고 할 수 있다. 그러므로 국내 유일의 부존자원이며 국가 기간산업인 석탄 산업의 보호육성이라는 면에서 석탄의 황화 연구는 계속되어야 하며, 이러한 석탄을 활용하는 방법으로 유동층을 이용할 수 있다.

유동화는 반응기에 고체입자를 넣고 분산판을 통하여 유체의 유속을 증가시키면 고체입자가 움직이며 유체와 같은 거동을 하는데, 유입되는 유체가 기체이면 기-고유동층, 유입되는 유체가 액체이면 액상유동층이라고 한다. 즉, 유동층이란 고체입자가 채워진 층에 기체나 액체를 주입하여 유체와 같은 상태로 조업하는 것을 말하며[2], 유동층 반응기는 기체와 고체의 접촉을 향상시키고, 급격한 열전달, 연료 선택의 유연성, 향상된 고체혼합과 물질전달과 같은 특성이 있기 때문에 건조, 흡착, 냉각, 냉동, 석탄 연소, 석탄가스화, 에너지 변환공정 등에 널리 이용되고 있다.[3]

이러한 유동층을 이용한 석탄연소에 대한 환경공학적 인식은 다량의 오염물질 배출 때문에 매우 부정적인 요소가 많으며, 석탄연소시 발생되는 배가스 중의 오염물은 고체흡착제에 의한 흡착, 흡수액에 의한 흡수, 촉매에 의한 산화 및 분해 등의 방법으로 처리할 수 있으나 사용연료, 장치설계의 어려움, 경제성 등을 고려할 때 흡착제를 직접 연소소에 투입하는 방법이 가장 효과적이라고 판단된다.[4]

따라서 연소시 발생되는 황산화물을 제어하기 위해 흡착제로 사용되어지는 석회석에 대한 소성실험과 황화반응실험을 통하여 석회석의 특성을 파악하는 연구가 선행되어야 한다. 그러므로, 본 연구에서는 유동층연소에서의 탈황실험을 수행하기에 앞

서 유동층반응기를 이용하여 천연석회석과 폐제지슬러지 입자의 소성실험 및 황화반응실험을 수행하여 석회석의 소성특성과 황화반응의 파과곡선을 구하고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 재료

본 연구에서 사용한 탈황제인 천연산 석회석은 충북 단양에서 채취한 것으로 부산시 한국화학검사소에서 ICP(Inductively Coupled Plasma, JY 24)로 분석한 결과를 Table 3-1에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이 calcium oxide(CaO) 함량을 calcium carbonate(CaCO<sub>3</sub>)으로 환산하면 97.68%이고, CO<sub>2</sub>로 빠져나가는 Ignition loss는 42.9% 이다. 석회석은 U.S Tyler mesh를 이용하여 각 size별로 분리하여 석회석 입자크기에 따른 탈황효과에 대해 실험하였다.

본 실험에서 사용한 폐제지슬러지는 (주)삼일공사에서 제지공정으로부터 배출되는 폐제지슬러지이며, 시료에 대한 원소분석과 화학분석은 Table 3-2와 Table 3-3에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이 수분 62.72%, 고형분 37.28%이고, 고형분은 건조 기준으로 CaCO<sub>3</sub>성분이 61.42%, pulp 성분이 33.3%이며 소량의 TiO<sub>2</sub>로 이루어져 있다.

### 2.2 실험장치 및 방법

#### 2.2.1 실험장치

본 연구에서 사용된 유동층반응기는 석회석의 소성실험과 황화반응 실험 모두 고온과 부식에 강해야 하므로 내경 15mm, 길이 550mm인 석영관으로서 그 개략도는 Fig. 2-1과 같다. 반응기는 내부로부터 외부로 방출되는 열손실을 줄이고 로내의 온도를 일정하고 균일하게 유지하기 위해 ceramic wool로 단열된 관형로(singlezone tube furnaces, 220V, 900KW, 열전사)안에 장착하였으며, 반응기로 공급되는 SO<sub>2</sub> 유량은 MFC(multiple dyna-blender-model 8284, Matheson Co.)를 사용하여 조업조건에 맞도록 일정하게 유지하였으며, 반응기로 유입되는 공기는 수분을 제거하기 위하여 silicagel과 calcium sulfate(CaSO<sub>4</sub>)층을 통과시켜 유량계로 조절하였고, 반응 후 배출되는 가스중의 SO<sub>2</sub> 농도는 연소가스분석기(Combustion analyzer,

Table 3-1 Analysis of natural limestone(wt.%)

Components	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	lgloss	analysis method
Contents(%)	1.62	0.07	0.12	54.7	0.25	42.9	KSE 3071-93

Table 3-2 Ultimate analysis of paper sludge wastes sample

Components	C	H	O
Contents(%)	7.10	7.40	66.5

Table 3-3 Chemical analysis of paper sludge wastes sample

Components	Solid materials (dry basis)		
	CaCO <sub>3</sub>	Pulp	TiO <sub>2</sub>
Contents(%)	61.42	33.23	5.35

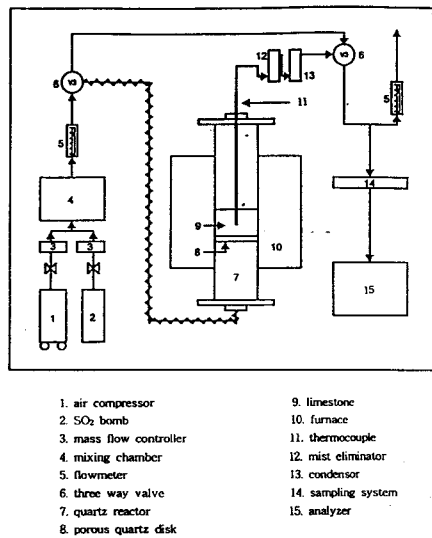


Fig. 2-1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

ENERAC 2000)에 일정량을 통과시켜 분석하였다.

2.2.2 실험방법

관형로내 반응기의 온도를 측정하여 온도구배가 일정하며 조업온도가 될 수 있는 지점에 원하는 시료를 반응기내에 주입하였고, 반응기로 공급되는 SO<sub>2</sub> 가스는 MFC를 사용하여 공기와 혼합비로써 농도는 1000ppm 정도로 하였으며, 유량은 2.12 l/min, 3.18 l/min(1기압)으로 일정하게 공급하였다. 황화반

응 실험시 미리 반응기내에서 시료를 충분히 소성시킨 후 원하는 조업온도에 도달하여 반응기내의 조건이 정상상태가 되면 SO<sub>2</sub> 가스를 공급하여 배출농도를 측정하였고, 배출농도가 거의 주입농도와 같아지는 경우에 황화반응실험을 완료하였다. 소성실험에서 공급되는 공기의 유량은 2.12 l/min, 3.18 l/min, 4.24 l/min으로 변화시켰으며, 반응기내 온도는 천연석회석의 경우 800, 850, 900, 950℃로 변화시키면서 실험을 수행하였고, 폐제지슬러지의 경우 750, 800, 850, 900℃에서 소성실험을 수행하였다. 소성시간은 황화

반응시간을 참고로 하여 30분으로 하였으며, 천연석회석과 폐제지슬러지의 CaCO<sub>3</sub> 절대량은 일정하도록 시료의 양을 조절하였고, 소성실험과 황화반응실험 모두 유동화 상태로 실험을 수행하였으며, 소성실험과 황화반응실험에서의 조업조건은 Table 3-4와 같다.

그림에서 보듯이 천연산 석회석의 경우 비표면적은 900℃까지 증가하다가 900℃에서 최대값을 보이고 그 이후부터는 약간 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 850℃ 경우와 900℃ 경우의 비표면적에는 그 차이가 작음을 알 수 있고, 폐제지슬러지의 경우 비표면적은 800℃ 까지 증가하다가 그 이후의 온도에

Table 3-4 Experimental conditions for calcination and sulfation reaction

operating variables	operating conditions	
	calcination reaction	sulfation reaction
Temperature(°C)	limestone : 800, 850, 900, 950 sludge : 750, 800, 850, 900	limestone : 800, 850, 900 sludge : 750, 800, 850
Size(mm)	limestone : 0.631 sludge : 1.016	limestone : 0.631 sludge : 1.016
flow rate(ℓ/min)	2.12, 3.18, 4.24	

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 소성실험

##### 3.1.1 층온도가 석회석 소성에 미치는 영향

Fig.3-1은 주입공기유속 0.3m/s, L/D ratio=1.0, 소성시간 30분일 때 천연산 석회석과 폐제지슬러지 1.016mm의 경우에 대해 조업 층온도에 따라 BET method에 의한 비표면적을 도시한 것이다.

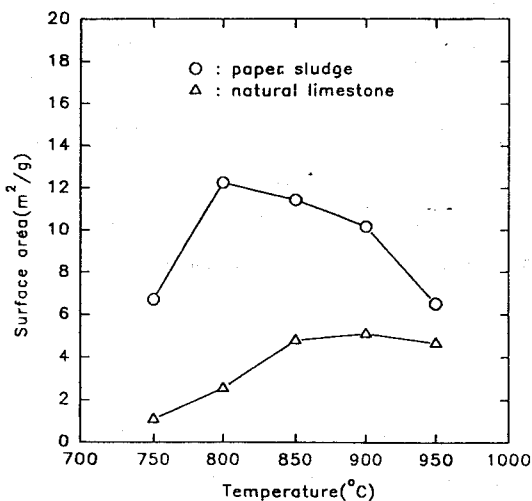


Fig. 3-1 Surface area vs. bed temperature for particle calcined. (calcination time=30min., U<sub>0</sub>=0.3m/s, size=1.016mm)

서는 감소하기 시작한다. 이렇게 나타난 최대의 비표면적은 두개의 다른 lumping phenomena, 이를테면 열분해에 의해 기공 생성으로 표면적이 증가하고 sintering에 의해 표면적이 감소하는 것에 기인한다고 판단된다. 또한 소성과 sintering의 온도는 얻을 수 있는 최대 비표면적에 대해 영향을 주는 것으로 사료된다. 즉 소성전환율이 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>기체 방출로 인한 기공형성증가로 비표면적이 증가하는 것이고 그 이후부터는 미세기공의 sintering에 의한 pore plugging 현상으로 인해 비표면적이 감소된다.[4]

##### 3.1.2 주입 공기유속이 석회석 소성에 미치는 영향

Fig.3-2는 L/D ratio=1.0, 소성시간 30분, 층온도 800℃, 입자크기 1.016mm일 때 천연석회석 입자와 폐제지슬러지 입자의 경우에 대해 주입공기유속에 따라 BET method에 의한 비표면적을 도시한 것이다. 그림에서 보듯이 천연석회석과 폐제지슬러지 모두 비표면적은 유속이 증가할수록 약간 증가하는 경향을 나타내고 있지만 유속에 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 또한 천연석회석 보다 폐제지슬러지의 비표면적이 훨씬 큰 것으로 나타났으며, 이는 매우 작은 석회석 입자가 폐 슬러지내에 묻혀있으므로 천연산 석회석과는 달리 폐 슬러지내에 석회석 성분의 소성반응시 입자의 크기가 매우 작기 때문에 폐제지슬러지내 석회석입자의 소성반응 속도가 천연석

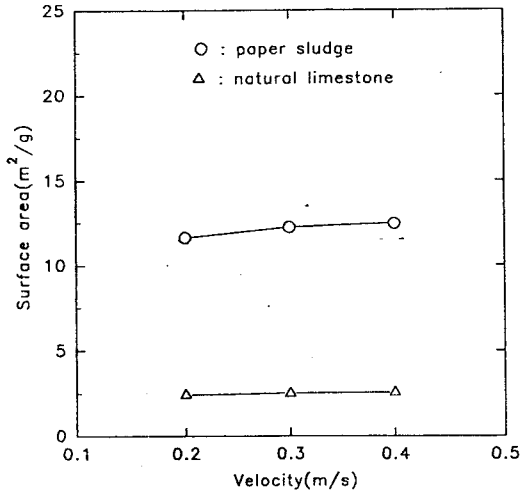


Fig. 3-2 Surface area vs. air velocity for particle calcined. (calcination time=30min., Temp.=800°C, size=1.016mm)

회석 입자의 소성 반응 속도보다 훨씬 빠르고 미세 입자로 인한 기공 증가에 기인 한다. 따라서 유동층 연소에서 폐제슬러지를 소성처리할 경우 천연석 회석에 비해 짧은 체류시간내에 가능하다.

3.2 황화반응

3.2.1 천연석회석을 이용한 황화반응

Fig. 3-3은 유속이 황화반응에 미치는 영향을 파 곡곡선으로 나타낸 것으로서 그림에서 알 수 있듯이 유속이 증가할수록 탈황제인 석회석과 SO<sub>2</sub>의 접촉시간이 짧고 물질전달율이 높으므로 배출농도가 측정되는 시간이 빠르며, 반응기 안으로의 주입농도(C<sub>A0</sub>)에 대한 배출농도(C<sub>A</sub>)의 비인 C<sub>A</sub>/C<sub>A0</sub> 값이 1에 도달하는 시간도 짧은 것으로 측정되었고, Table 3-4에 나타내었듯이 석회석 단위질량당 흡착되는 SO<sub>2</sub>양도 작은 것으로 나타났다. 실험시작 직후에 C<sub>A</sub>/C<sub>A0</sub> 값이 급격히 변화하는 것은 주입공기유속에 의한 mass transfer가 빠르므로 반응이 빨리 일어나기 때문이며, 약 20분이 경과할 때 완만한 경사를 보이는 것은 chemical reaction step이므로 석회석과 SO<sub>2</sub>와의 반응속도가 기공막힘현상에 의해 느려지기 때문이다. Fig. 3-4는 SO<sub>2</sub> 농도 1000ppm, 주입공기유속 0.3m/s인 경우 증온도가 황화반응 정도에 미치는 영향을 알 수 있는 그림으로서 시간에 따른 C<sub>A</sub>/C<sub>A0</sub>을 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 내부반응속도의 증가로 인하여 총괄반응속도가 증가하며, 이는 반응조건에

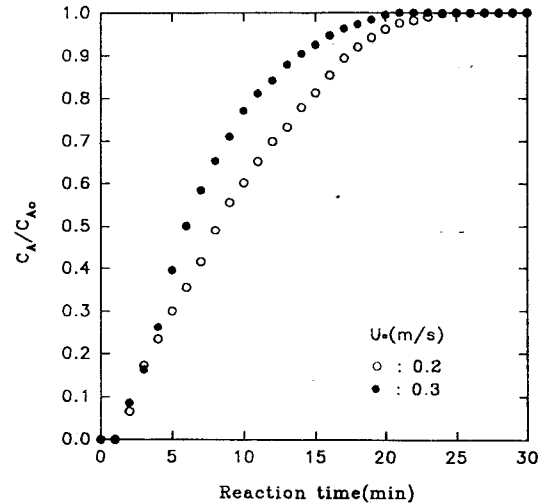


Fig. 3-3 The effect of air velocity on SO<sub>2</sub> breakthrough. (natural limestone, Temp.=850°C, size=0.631mm)

따른 소성 및 황화반응에 의한 물리적 특성변화와 석회석의 기공구조 및 표면적에 대한 소결효과 때문으로 판단된다[5]. 온도가 증가함에 따라 열분해에 의한 소성반응시 CO<sub>2</sub> 기체 방출로 인한 다공질 생성

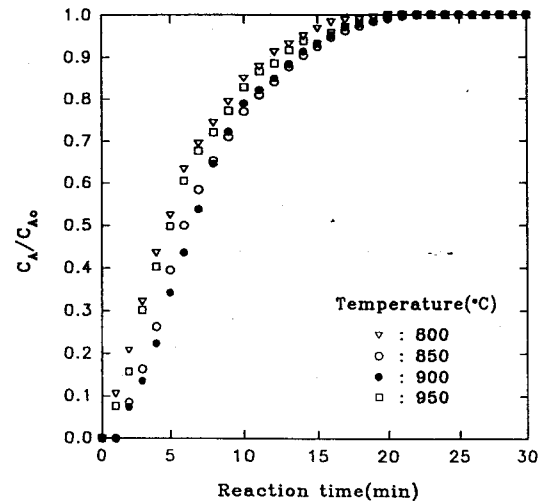


Fig. 3-4 The effect of bed temperature on SO<sub>2</sub> breakthrough (natural limestone, U<sub>0</sub>=0.3m/s, size=0.631mm)

층의 증가와 큰 기공의 생성으로 인한 느린 기공막힘(pore plugging), 그리고 흡착물질(calcium oxide (CaO))의 빠른 형성으로 인하여 반응성과 SO<sub>2</sub> 제거 능력은 반응온도가 증가할수록 증가하는 것으로 밝혀져 있다[5]. 이에 따라 비표면적이 증가하며 그에 따른 황화반응시에 SO<sub>2</sub> 기체의 흡착량도 정량적으로 증가한다고 볼 수 있다. 그림에서 보듯이 초기 반응

시간 내에서는 입자의 표면에서 급격한 반응이 일어나고 차후 약 15분 경과 후 입자 내부에서 pore plugging 현상으로 기공형성층이 변화되어 석회석입자와 SO<sub>2</sub>와의 반응속도가 느려진다.

Fig. 3-5는 천연석회석을 XRD 분석한 것으로 소성 전, 소성 후, 황화반응 후의 경우를 나타낸 그림으로서 성분변화를 알 수 있다. 소성 전 천연석회석의 성분은 대부분 CaCO<sub>3</sub>로서 2θ 값이 30° 근처에서 최대 상대강도가 나타나고, 소성 후에는 CO<sub>2</sub>의 방출로 CaCO<sub>3</sub>가 calcium oxide(CaO)로 바뀌어 37°(2θ) 근처에서 최대 상대강도를 보이며, 완전한 황화반응 후에는 소성 후의 peak와 비슷하지만 생성된 calcium sulfate(CaSO<sub>4</sub>)와 미반응한 calcium oxide(CaO)가 같이 존재하므로 약 21°, 25°, 40°(2θ) 근처에서 다른 peak를 확인할 수 있다.

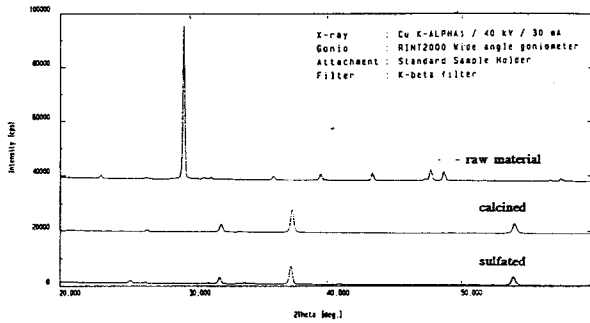


Fig. 3-5 X-Ray diffraction analysis of limestones.

본 논문에서 그림으로 나타내지는 않았지만 석회석의 기공분포와 표면적을 확인하기 위하여 SEM(Scanning electron microscope, 日本電子社, JEOL superprobe JSM-5400)분석을 수행한 결과, 소성 전의 천연석회석은 그 결합정도가 치밀하여 비표면적이 매우 작으며, 소성 후의 각 입자는 CO<sub>2</sub> 방출로 인하여 많은 기공이 형성되어 SO<sub>2</sub>와 반응할 수 있는 비표면적이 커졌고, 황화반응 후에는 calcium oxide(CaO)가 SO<sub>2</sub>와 반응하여 calcium sulfate(CaSO<sub>4</sub>)로 바뀌면서 다시 기공이 감소하였음을 확인할 수 있었다.

3.2.2 폐제지슬러지를 이용한 황화반응

Fig. 3-6은 폐제지슬러지를 이용하여 황화반응시켰을 경우 유속이 황화반응에 미치는 영향을 파과곡선으로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 유속이 0.2m/s에서 0.3m/s로 증가되었을 경우 폐제지슬러지내의 미세석회입자와 SO<sub>2</sub>의 접촉시간이 짧아지고 물질전달율이 높아지므로 배출농도가 측정되는 시간이 빠르며, CA/CA<sub>0</sub> 값이 1에 도달하는 시간도 짧은 것으로 측정되었다. 또한 천연석회석에 비하여 폐제지슬러지를 사용하였을 경우 미세석회석입자의 많은 기공 표면적으로 인하여 배출농도가 나타나기 시작하는 시간이 훨씬 늦었으며, CA/CA<sub>0</sub> 값이 1에 도달하는 시간도 천연석회석에 비해 긴 것으로 측정되었고, Table 3-5에 나타내었듯이 단위질량당 흡착되는 SO<sub>2</sub> 양도 많은 것으로 나타났다.

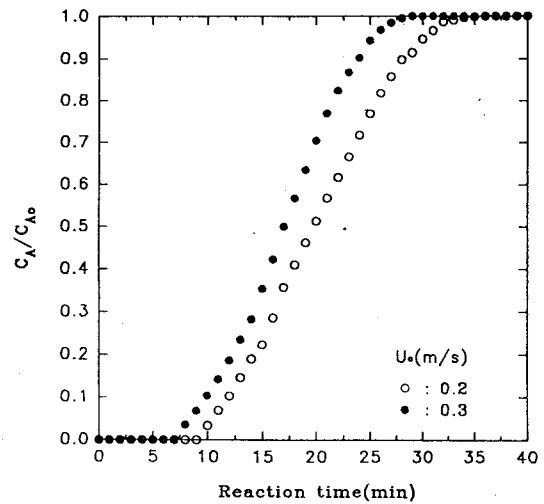


Fig. 3-6 The effect of air velocity on SO<sub>2</sub> breakthrough. (paper sludge, 800°C, 1.016mm)

Fig. 3-7은 SO<sub>2</sub> 농도 1000ppm, 주입공기유속 0.3m/s인 경우 폐제지슬러지를 이용하여 황화반응 실험을 수행한 것으로서 층온도가 황화반응 정도에 미치는 영향을 알 수 있도록 파과곡선으로 나타낸 그림이다. Fig. 3-4에서 살펴본 천연석회석과 비교하면 폐제지슬러지 경우 흡착량은 천연석회석의 흡착량보다 우수함을 보여주고 있다. 이는 본 실험에서 사용한 폐제지슬러지 경우 0.1 - 5μm의 미세 석회석입자가 제지공정에서 사용된 후 펄프성분과 응집된 상태이며, 제지 슬러지 조각시 pulp 성분의 연소로 인한 기공형성으로 천연석회석보다 그 비표면적이 더 커므로 황화반응시 흡착량도 많음을 알 수 있다. 그러나 천연석회석과 다른 것은 Table 3-5에서 알 수 있

Table 3-5 Amount of absorbed SO<sub>2</sub>(mole/g × 10<sup>-3</sup>)

Temperature(°C)		750	800	850	900	950
U <sub>0</sub> (m/s)						
Natural limestone	0.2	-	-	0.9707	-	-
	0.3	-	0.7958	0.9390	0.9610	0.8927
Paper sludge	0.2	-	2.3662	-	-	-
	0.3	1.8850	2.2342	2.0817	-	-

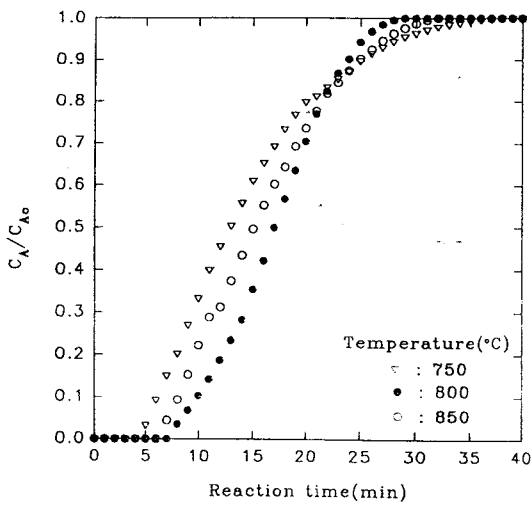


Fig. 3-7 The effect of bed temperature on SO<sub>2</sub> breakthrough. (paper sludge, U<sub>0</sub>=0.3m/s, size=1.016mm)

듯이 폐제지슬러지의 경우, 흡착량이 800°C까지 증가하면서 최대 값을 보이고 그 이후부터 감소하는 경향을 나타내는 것이다. 이렇게 나타난 흡착량은 두 개의 다른 lumping phenomena, 즉 열분해에 의해 기공 생성으로 인한 표면적의 증가와 sintering으로 인한 표면적의 감소에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 제지 슬러지의 경우 800°C 이후부터는 sintering으로 인하여 표면적이 감소되어 흡착량이 줄어들고, Fig. 3-4에서 살펴보았듯이 천연석회석인 경우는 더 높은 온도인 900°C 정도에서 그 현상이 일어난다고 밝혀져 있다[6]. 이는 제지 슬러지내에 함유된 석회석 크기(0.1~5μm)가 천연석회석(0.631mm)에 비하여 월등히 작기 때문에 소성반응시 크기가 작은 기공의 생성을 가져오고 빠른 기공막힘(pore plugging)을 가져오기 때문이다.

Fig. 3-8은 폐제지슬러지를 XRD분석한 것으로서 소성 전, 소성 후, 황화반응후의 경우를 한 그림에 비교하여 나타내었다. 소성 전 폐제지슬러지의 성분은 약 33%의 펄프성분과 약 61%의 CaCO<sub>3</sub>로서 천연

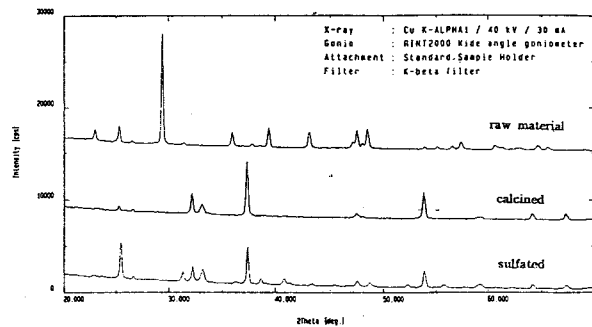


Fig. 3-8 X-Ray diffraction analysis on paper sludge.

석회석을 나타낸 Fig. 3-5와 같이 2θ 값이 30° 근처에서 최대 상대강도가 나타나고, 소성 후에는 CO<sub>2</sub>의 방출로 CaCO<sub>3</sub>가 calcium oxide(CaO)로 바뀌었으며, 황화반응 후에는 소성 후의 peak와 비슷하지만 생성된 calcium sulfate(CaSO<sub>4</sub>)로 인하여 약간 다른 peak를 확인할 수 있었다. 또한, 폐제지슬러지의 표면적을 확인하기 위하여 SEM 분석을 행한 결과, 폐제지슬러지는 소성 전의 비표면적이 작지만 천연석회석 입자의 비표면적 보다는 조금 더 커다는 것을 알 수 있었다. 소성 후의 폐제지슬러지는 펄프성분이 모두 연소하여 없어지고 CO<sub>2</sub>가 방출되면서 생성된 기공이 매우 많음을 확인할 수 있었으며, 제지슬러지 경우 5 μm 이하의 미세 석회석입자가 소성되었으므로 천연석회석에 비해 더 많은 기공이 형성되었음을 알 수 있었다. 그리고 황화반응 후에는 석회석입자에 SO<sub>2</sub>가 흡착되어 기공이 감소하였음을 확인할 수 있었고, 다공성 물질인 calcium oxide(CaO)와 SO<sub>2</sub>가 반응하여 생성된 calcium sulfate(CaSO<sub>4</sub>)를 확인할 수 있었다.

4. 결론

유동층 반응기를 이용한 석회석소성 실험과 황화반응 동역학 실험으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 1.016mm의 폐제지슬러지와 천연석회석입자의 소성실험 결과 폐제지슬러지내 석회석입자의 비표면적이 훨씬 큰 것으로 나타나 탈황제로서 폐제지슬러지의 사용가능성이 높은 것으로 나타났으며, 폐제지슬러지의 경우 800℃에서 비표면적이 12.25 m<sup>2</sup>/g, 900℃에서 108.16 m<sup>2</sup>/g 이었고, 천연석회석의 경우 800℃에서 2.53 m<sup>2</sup>/g, 900℃에서 5.08 m<sup>2</sup>/g로서 층온도가 석회석 소성에 미치는 영향은 큰 것으로 나타나 연소로 운전시 입자의 소성온도를 반드시 고려해야 할 것으로 판단된다.

2. 유속이 소성에 미치는 영향 실험결과 유속증가에 따른 비표면적의 증가는 매우 작았으며, 같은 조건에서 폐제지슬러지내 석회석입자의 비표면적이 천연 석회석입자보다 훨씬 큰 것으로 나타나 SO<sub>2</sub>와의 반응성은 폐제지슬러지가 천연석회석보다 좋을 것으로 판단된다.

3. 황화반응 실험 결과 천연석회석과 폐제지슬러지 모두 유속이 증가할수록 파과곡선에서 C<sub>A</sub>/C<sub>A0</sub> 값이 1에 도달하는 시간이 짧은 것으로 나타났으며, 폐제지슬러지의 흡착량이 천연석회석의 흡착량보다 많은 것으로 조사되어 탈황제로서 폐제지슬러지가 천연석회석보다 우수한 것으로 나타났다. 또한 온도가 황화반응에 미치는 영향은 큰 것으로 나타났으며, 천연석회석의 경우 850℃와 900℃의 흡착량이 비슷하였고, 폐제지슬러지의 경우 800℃가 최적조건으로 나타나 연소로의 운전시 온도제어가 매우 중요함을 알 수 있었다.

Reference

1. George Fumich, Jr. : "Fossil Energy Program ; Summary Document" U.S. DOE, Office of Program Control and Support March (1979)  
 2. S.Ergun, Chem. Eng. Prog., 48, 89(1952).  
 3. 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)  
 4. 장현태 : "유동층 연소로에서 Screen 충전물이 아황산가스 제어에 미치는 영향" 석사학위 논문, 고려대학교 화학공학과 (1991)  
 5. Borgwardt R.H., Bruce K.R., and Roache N.F. : "Method for Variation of Grain Size in Studies of Gas-Solid Reactions Involving CaO", Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 165-169(1986)  
 6. R. H. Borgwardt : "Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone Particles", A.I.Ch.E. J. Vol.31, pp.103, (1985)  
 7. Y. H. Khraisha and D. R. Dugwell : "Coal Combustion and Limestone Calcination in a Suspension Reactor", Chemical Engineering Science Vol.47, No.5, pp.993-1006, (1992)  
 8. R. H. Borgwardt : "Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone Particles", A.I.Ch.E. J. Vol.31, pp.103, (1985)  
 9. R. H. Borgwardt : "Calcium Oxide Sintering in Atmospheres Containing Water and Carbon Dioxide", Ind. Engng. Chem. Res. Vol.28, pp.493, (1989)  
 10. R.H.Borgwardt and K.R.Bruce : "Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO<sub>2</sub>" Aiche journal Vol.32 ,No.2 (1986.2)  
 11. Simons G. A., : "Parameters Limiting Sulfation by CaO", AIChE J., Vol.34, 167(1988)  
 12. 강순국 : "열중량반응기와 유동층 연소로에서의 SO<sub>x</sub>-석회석 탈황 반응 특성", PhD Thesis, 한국과학기술원 화학공학과 (1992)