

저온 배연탈황공정의 흡수제 특성에 관한 연구

양정선 · 오의경 · 김선근*

중앙대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 8월 21일 접수, 1996년 5월 29일 채택)

Characteristics of Sorbents for Flue Gas Desulfurization at Low Temperature

Jung-Sun Yang, Eui-Kyung Oh and Sun-Geon Kim*

Department of Chemical Engineering, Chung Ang University
(Received 21 August 1995; accepted 29 May 1996)

요 약

배연 탈황 흡수제의 특성을 사상 반응기(sand-bed reactor)를 이용하여 살펴보았다. 흡수제, 공정 변수, 그리고 첨가제를 바꾸어 가며 기상에서의 탈황률을 비교하였다. 그리고 이 결과를 SEM, EDX, XRD, TGA, BET 등으로 탈황 전후의 흡수제 분말을 관찰하고 분석하여 검토하였다. 탈황률은 탈황제의 흡습성, 표면적, 기공 구조(pore structure) 변화 등에 크게 의존하였다. 특히 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우 흡수제의 기공 막힘(pore plugging) 현상을 관찰하였으며 습도 및 첨가제의 효과가 이와 직접 연관이 있음을 알았다.

Abstract—Characteristics of sorbents for flue gas desulfurization has been investigated in sand-bed reactor. SO_2 removal efficiency in gas phase was compared for the various sorbents, process variables and additives. The results have been discussed by observing and analyzing the sorbent particles before and after sulfation with SEM, EDX, XRD, TGA and BET. The SO_2 removal efficiency of the sorbents was affected by their hygroscopicity, surface area and pore-structure change during the reaction. In case of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pore plugging was observed, and humidity of the gas and addition of the additives were directly related with the pore plugging.

Key words: Flue Gas Desulfurization, Sand-bed Reactor, SO_2 Removal Efficiency, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

1. 서 론

석탄 이용 발전 시스템에서 배출되는 기체에서 회분, 황화합물(SO_2 , H_2S) 및 질소산화물(NO_x) 등의 처리는 연구자들의 큰 관심을 끌어 왔다[1]. 배연기체의 탈황에는 탈황률이 높은 습식법이 주류를 이루었으나, 장치비가 비싸고 고체 및 액체의 2차 공해를 야기하는 등의 결점 때문에 고체 흡수제를 현탁액으로 분사하였다가 용매를 증발시키는 반 건식법과 흡수제를 건조 상태에서 분사하는 건식법으로 이행되고 있다. 이때 흡수제를 분사하는 위치에 따라 연소로 내에 직접 분사하는 고온식($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$), economiser 입구에 분사하는 중온식($450\text{--}550^\circ\text{C}$)과 집진 시설 앞의 배출 기체 통과 부분에 분사하는 저온식($130\text{--}180^\circ\text{C}$)이 있다.

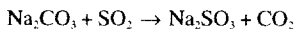
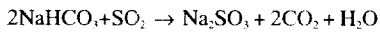
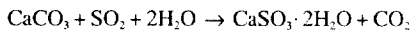
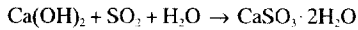
지금까지 흡수제에 대한 연구는 그 대상과 내용이 단편적이며 함께 연구된 적이 드물어 그 결과가 같은 물질과 조건하에서도 연구자들간에 상당한 편차가 있음을 알 수 있다. 그나마 연구의 대부분은 탈황장치의 출입구에서 살핀 SO_2 농도의 차이와 여기서 계산된 탈황률에만 관심을 두어 이들 흡수제의 관찰, 분석, 물성연구에 바탕을 두지 않아 흡수제 특성의 효과가 소홀히 다루어진 감이 있다. 본 연

구의 목적은 사상 반응기를 이용하여 흡수제의 종류, 첨가제의 종류, 양, 첨가방법 및 운전 조건에 따라 탈황 성능을 실험적으로 일관성 있게 비교 검토하는데 있다. 탈황 성능의 조사에는 배연기체적인 측면에서 뿐만 아니라 흡수제 고체 자신의 특징, 탈황 전후의 흡수제가 가지는 물리적, 화학적 물성 변화과정을 함께 고려하여 흡수제의 선택기준을 설정하고 이미 단편적으로 연구된 탈황 성능에 그 근거를 제시하려 한다.

2. 연구배경

Klingspor 등[2,3]은 흡수제의 특성과 반응에 대해 체계적이고 이론적인 연구를 본격적으로 행하였다. 이 연구에서 그는 CaCO_3 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 대상으로 흡수제의 수분 흡착능, 초기반응속도, 각 반응기체 성분의 영향, 온도, 습도의 효과를 포괄적으로 검토하였다. 이후에 Keener 등[4,5]과 Erdős 등[6]은 NaHCO_3 와 Na_2CO_3 에 고온 탈황과정에서의 온도 및 입도가 탈황률에 미치는 영향을 살펴보았다. Jorgensen 등[7]은 습도와 첨가제의 영향을 살펴면서 CaCO_3 나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응의 유형으로 보아 기공 막힘 현상을 추정하였다.

사용한 각 흡수제와 SO_2 와의 반응은 다음과 같다.



배연 탈황에는 사용한 흡수제와 첨가제의 역할이 전체 탈황률에 결정적인 영향을 미친다. 사용되는 배연 탈황제에는 칼슘계(Ca(OH)_2 , CaCO_3)와 나트륨계(NaHCO_3 , Na_2CO_3)가 있다. 지금까지의 연구 결과에 의하면 나트륨계가 칼슘계보다 탈황률이 더 높으나 값이 비싸고 물에 용해도가 커서 배출 후 2차 오염을 일으킬 수 있다[7]. 그리고 칼슘계 가운데서는 Ca(OH)_2 가 CaCO_3 에 비해 더 높은 탈황능을 가진 것으로 알려지고 있어 반건식이나 건식법에서는 Ca(OH)_2 가 주된 흡수제로 주목받고 있다[3].

첨가제를 칼슘계의 흡수제에 섞어 쓰게 되면 탈황률을 향상시키는 것은 오래 전부터 알려져 온 일이다. 첨가제 중에는 유기 완충제, 유기조해성 화합물, 무기조해성 화합물, 무기 산화제 또는 환원제, 그리고 금속 chelate 등이 사용되나 이 중 무기 조해성 물질이 많이 이용되고 있다. 무기 조해성물질로는 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{Ca(NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, BaCl_2 , KCl , LiCl 그리고 NaBr 등이 탈황률의 향상에 기여한다고 알려져 있다. 이들의 사용은 흡수제의 수분 함유량을 높혀, 탈황에 더욱 유효한 매체 역할을 제공해 주며, 할로겐화 또는 질산염들은 CaCO_3 의 용해속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들의 구체적인 역할에 대해서는 자세히 알려지지 않고 있다.

3. 실험

3-1. 실험장치

실험에는 여과포(fabric filter)에서의 탈황과정을 잘 모사하는 사상 반응기를 제작, 사용하였다. 사상 반응기란 규사(silica sand)와 흡수제를 질량비 40:1로 잘 혼합하여 충전한 고정층 반응기이다. 이때 흡수제 분말은 보통 흡습성이 크므로 수분과 결합하여 높은 점착성을 가지는 경우가 많다. 따라서 규사의 용도는 흡수제 입자 사이의 거리를 유지시켜 주므로써 그들 사이의 접착을 방지하고 흐르는 기체의 편류(channeling) 현상을 방지하는 역할을 한다. 실제 필터의 상황에서 규사는 비산재(fly ash)의 역할을 한다고 볼 수 있다. 사상 반응기는 흡수제의 성능을 평가하기 위해 Klingspor 이래 많이 사용되어 오고 있다[3].

본 연구에서 사용된 사상 반응기를 비롯한 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 이것은 SO_2 혼합 가스 공급 및 증습부분, 반응기부분, 가스분석 부분 등 크게 세 부분으로 구성되어 있다. 사상 반응기의 내부에는 흡수제 분말을 받치기 위한 유리 필터가 있으며, 반응기의 재질은 파이렉스이고 내경 33 mm, 길이 120 mm이다.

실험장치의 전체 관 시스템은 1/4 인치의 스테인레스 강관과 유리관을 사용하였다. 실험하고자 하는 반응기의 온도를 얻기 위해 모사 가스(simulated gas)를 반응기로 들어가기 전에 가열 테이프(heating tape)를 사용하여 가열하며, 반응기는 항온조에 담겨둔다. 원하는 습도를 만들기 위한 SO_2 혼합 가스의 증습은 syringe pump로 소정량의 물을 주입하여 가열 증발시키는 과정에서 얻어진다. 이를 위한 증발 용기 이외에도 주입된 물의 완전한 증발, 정상상태의 습도와 혼합기체의 균일성을 얻기 위하여 충분한 부피의 가열 혼합 용기를 지나게 하며 반응기로 들어가는 혼합 가스의 온도와 습도를 측정하기 위해 온·습도 센서를 두었다.

사상 반응기를 통과하여 나오는 기체는 H_2O 법 또는 SO_2 분석기

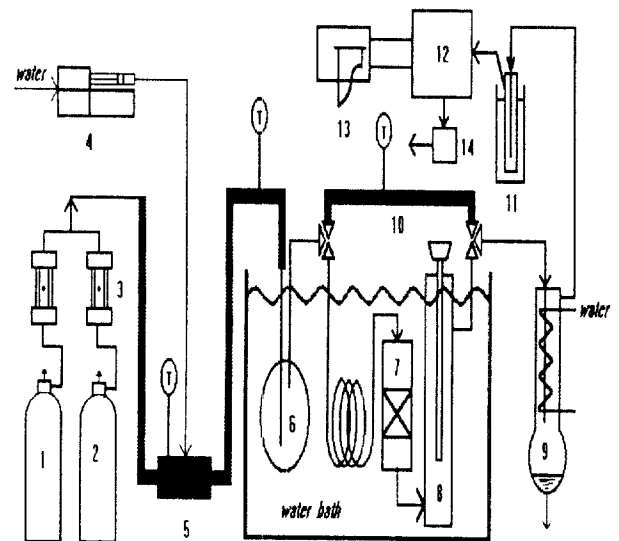


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1. N_2 supply | 8. Thermo-hygrometer |
| 2. Test gas | 9. Condenser |
| 3. Rotameter | 10. By-pass line |
| 4. Syringe pump | 11. Ice trap |
| 5. Evaporation chamber | 12. SO_2 analyzer |
| 6. Mixing chamber | 13. Recorder |
| 7. Sand-bed reactor | 14. SO_2 trap |

(정엔지니어링社, Model: CE-22ASM-P)로 분석하였다.

3-2. 시약 및 시료 제조

본 실험에서 사용된 분석기기용 SO_2 표준 가스는 유니온가스社에 제조 의뢰하여 사용하였으며, 모사 가스용 SO_2 가스도 유니온가스社의 2% SO_2 (N_2 balance) 가스를 희석하여 사용하였고, 시약은 모두 1급 시약을 선택하였다. 그리고 실험에 사용되는 시약들 중 흡수제는 흡습성이 강하므로 건조기(desiccator)에 보관하여 사용하였다.

흡수제로는 알칼리성 물질인 칼슘계의 수산화칼슘(Ca(OH)_2)이나 탄산칼슘(CaCO_3)과 나트륨계의 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3) 등을 별도의 물리적 또는 화학적 전처리 없이 사용하였다. SO_2 반응성이 비교적 낮은 칼슘계로서 많이 쓰일 Ca(OH)_2 에는 첨가제를 혼합하여 첨가제의 효과를 알아보았다. 본 연구에서 사용한 첨가제는 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , NaCl 이다. 첨가제 혼합에 있어서 첨가제의 양(by mass)을 질량기준 1-15%로 정하였다. 이때 첨가제의 혼합 방법에 따라서 건식법과 습식법으로 구분하였다. 건식법은 5g의 Ca(OH)_2 에 대해 질량비 1, 5, 10, 15%의 첨가제를 섞고 이를 1 mm zirconia ball과 함께 혼합기에 넣어 두 시간 혼합하여 흡수제를 제조하였다. 혼합기는 용량이 1,000 ml, 재질이 스테인레스강(stainless steel)으로서 여기에서 Ca(OH)_2 와 첨가제가 잘 혼합되어 첨가제가 Ca(OH)_2 입자 표면에 분포하도록 하였다.

습식법에 의한 흡수제의 제조는 두 단계로 구성된다. 먼저 5g의 흡수제와 적당량의 첨가제를 물 200 ml에 넣고 현탁시킨 상태에서 30분간 혼합시킨 다음 100°C의 건조 오븐에서 건조한다. 그리고 만들어진 흡수제를 건식법에서와 같은 혼합기에서 두 시간 분쇄하였다.

3-3. 실험방법

먼저 30-50 mesh의 규사 40 g을 사상 반응기에 채우고 여기에 선택된 흡수제를 넣어 교반기로 고르게 섞은 후 실험을 하였다.

실험하려고 하는 상대 습도를 만들기 위하여 기체온도에 맞춰서

적정한 양의 물을 syringe pump(건아기전, Model: KASP 005/150 MT)를 사용하여 증발 용기에 주입하였으며, 증발 용기를 가열 테이프로 감싸서 150°C로 조절하였다. 또한 습도의 시간에 대한 안정성을 높이기 위해 다시 이를 용량이 큰 혼합 용기로 통과시켜 수증기의 우발적 증발과 흐름의 축방향 분산(axial dispersion)에서 기인한 것으로 보이는 습도의 변화를 막아 정상상태의 값을 유지하였다. 그리고 실험장치 중 SO₂ 혼합 가스 공급 및 증습부분과 반응기부분에 온도센서를 두어 실험장치의 전체 관 시스템의 온도를 조절하였다.

반응기에 유입되는 모사 가스는 2% SO₂ 가스(N₂ balance)에 수분이 제거된 질소 가스를 혼합, 희석하여 해당하는 농도를 만들었으며, 공급 가스의 유량은 4.6 l/min이었다.

실험 시작전에 공정변수에 따른 모사 가스의 농도와 습도가 안정화될 때까지 우회 파이프(bypass pipe)를 통해 가스를 흘려 보냈다. 예비 실험을 통해서 정상 상태에 도달하는데 걸리는 시간을 고려하여 약 40분 후 실험을 개시하였다. 먼저 우회 파이프의 3-way valve를 돌려 가스의 흐름을 반응기로 향하게 하고 이 주입 시점을 실험 시작 시간으로 하였다. 실험시간은 bag house cleaning cycle을 근거로 1시간으로 정하였다.

통과된 기체는 수분을 제거한 다음 SO₂ 분석기를 이용하여 SO₂ 잔존량을 정량하였다.

본 연구에서는 SO₂에 대한 Ca(OH)₂의 반응성을 중심으로 모든 실험의 기준을 정했다. 기준 실험은 구사 40 g에 흡수제 1 g, 반응기 온도 67.1°C, 상대습도 60%, SO₂ 농도 1,000 ppm에서 하였다. 이는 여과포에서의 상황조건과 거의 일치하는 값으로 정한 것이다.

공정 변수로서 흡수제의 종류, 흡수제 양, 습도, 반응기 온도, SO₂ 농도, 첨가제 종류와 양 및 첨가방법 등을 선택하였다. 각 흡수제에 대한 SO₂와의 반응성을 살펴보기 위해 사용한 흡수제는 Ca(OH)₂, CaCO₃, NaHCO₃, Na₂CO₃이고, Ca(OH)₂와 NaHCO₃에 대해서는 흡수제 양과 습도에 대한 영향을 살펴보기 위해 각각 1-4 g 및 20-80%에서 실험하였다. 그리고 Ca(OH)₂와 SO₂ 반응시 온도와 농도의 영향을 살펴보기 위해 각각 47.1-77.1°C 및 500-2,000 ppm에서 실험하였다. 본 실험에서 사용된 공정변수를 Table 1에 나타내었다.

3-4. 시료의 분석

흡수제의 물성 분석은 입자의 형상, 기공, 화학 성분, 결정 구조, 수분 함량, 표면적 등 실험 전후의 물성변화와 첨가제를 섞은 이후의 변화 등을 중점적으로 살피고 황 제거율 이외의 흡수제가 가져야 할 성질 등을 조사, 검토하였다.

흡수제 입자의 형상과 기공은 scanning electron microscope(SEM, Hitachi社, Model: S-2700)를 사용하여 관찰하였다. 형상을 관찰하기 위한 SEM의 시편은 입자를 gold coating하여 준비하였고, 입자의 단면이나 기공을 관찰하기 위한 시편은 우선, 입자를 도료 경화제 사이에 고루 분산시켜 고화시킨 다음 입자의 단면이 보일 때까지 연마한 후 gold coating하여 만들었다.

비표면적은 BET Sorptometer(Porous Materials社의 PMI Automated BET meter)를 사용하여 측정하였다. BET-표면적은 입자 내·외부 표면적의 합으로 비표면적 값은 진공하에서 시료내의 휘발성분을 배기(outgassing)한 후 -196°C에서 질소 가스를 흡착시킴으로써 얻어진다.

흡수제 입자의 결정 구조는 X-선 회절(XRD, Scintag社, Model: XDS-2000)을 통하여 관찰하였고, 그 화학 성분은 SEM에 부착된 Energy Dispersive X-ray Spectrophotometer(EDX, NORAN社, Model: VOYAGER II)로 측정하였다. 시료의 온도를 높여감에 따라 나타나는 무게 감소는 열중량분석(TGA, Dupont Instr, Model: Thermal Analyst 2000)을 사용하여 측정하였는데 이로써 함수 유무, 분해성

Table 1. Experimental operating conditions

Process variables	Ranges
Kind of sorbent	Ca(OH) ₂ *, NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , CaCO ₃
Weight of sorbent**	1*, 2, 3, 4(g)
Relative humidity**	20, 40, 60*, 80(%)
Reactor temperature to Ca(OH) ₂	47.1, 57.1, 67.1*, 77.1(°C)
SO ₂ concentration to Ca(OH) ₂	500, 1000*, 2000(ppm)
Kind of additive to Ca(OH) ₂ ***	CaCl ₂ ·6H ₂ O, NaOH, NaCl (5% by mass)
Weight of additive to Ca(OH) ₂ ***	1, 5, 10, 15(% CaCl ₂ by mass)
Mixing process of additive to Ca(OH) ₂	Dry, wet process(5% CaCl ₂ by mass)

*Reference conditions, **Ca(OH)₂, NaHCO₃, ***Dry mixing.

등을 조사하였다.

반응기를 지난 혼합 가스의 SO₂ 농도를 측정하기 위해 일차적으로 냉각기에서 수분을 제거한 후 얼음 트랩(ice trap)에서 잔여 수분을 제거하였다. 황 산화물의 분석은 H₂O₂를 이용한 흡수 적정법과 형광성(fluorescence)을 이용한 분석기(정엔지니어링, Model: CE-22ASM-P)를 이용하였다. 실험에 사용한 SO₂의 분석은 주로 SO₂ 분석기로 행하였으며 이를 때때로 H₂O₂법에 의해 검증하였다.

H₂O₂에 의한 SO₂의 측정 방법은 다음과 같다. 시료 가스를 5분 동안 1 l/min으로 채취(sampling)하여 3 wt% H₂O₂ 용액에 흡수시켜 황 산화물을 황산으로 만든 후 methyl red · methylene blue 혼합지시약을 3-4방울 떨어뜨리고 0.1 N NaOH 용액으로 적정한다.

SO₂ 분석기를 통해 기록계에서는 연속적으로 출구의 SO₂ 농도가 얻어진다. 실험 시간 동안 흡수된 SO₂ 전체량은 SO₂ 분석기를 통해 기록계에 기록된 농도 vs. 시간의 곡선을 적분함으로써 구하였다.

전체공정에서 SO₂의 제거율은 다음식으로 표시된다.

$$\text{Sorbent conversion} = \frac{\text{Moles of sorbent converted}}{\text{Moles of sorbent used}} \\ = \frac{\text{Moles of SO}_2 \text{ removed}}{\text{Moles of sorbent used}} \cdot (\text{stoichiometric ratio})$$

반응식의 양론비는 Ca(OH)₂, Na₂CO₃, CaCO₃의 경우는 모두 1이고 NaHCO₃에 대해서만은 2이다.

4. 결과 및 검토

우선 각 조건의 변화에 따라 SO₂ 출구 농도의 시간에 따른 변화율을 얻었다. 이 그림을 바탕으로 흡수제의 전화율을 얻고 이들을 비교하는 그림을 그렸다. 다음으로 이와 같은 공정 변수에 따라 고체의 분석과 관찰을 행하여 SEM 사진, EDX, XRD, TGA 분석 결과를 직접 실험하였으며, 그리고 BET분석 결과인 BET표면적을 비교하였다. 모든 결과에 대해 탈황률의 변화를 중심으로 살피면서, 이를 뒷받침하는 흡수제의 물성변화를 비교 · 검토하였다. 즉 탈황전 흡수제를 관찰 · 분석하여 그 특징을 먼저 살피고, 실험 후 흡수제별 탈황률을 비교 · 검토하며, 탈황 후 흡수제를 관찰 및 분석하여 앞서의 검토를 뒷받침하였다. 또 그중 Ca(OH)₂와 NaHCO₃를 취하여 공정변수 별 탈황률, 흡수제 관찰 및 분석을 행한 결과를 검토하였다. 끝으로 여러 첨가제를 Ca(OH)₂에 각각 혼합한 결과와, 양과 섞는 방법을 달리 했을 때의 탈황률, 흡수제 분석 · 관찰 결과를 비교 · 검토하였다.

4-1. 흡수제의 종류와 특징

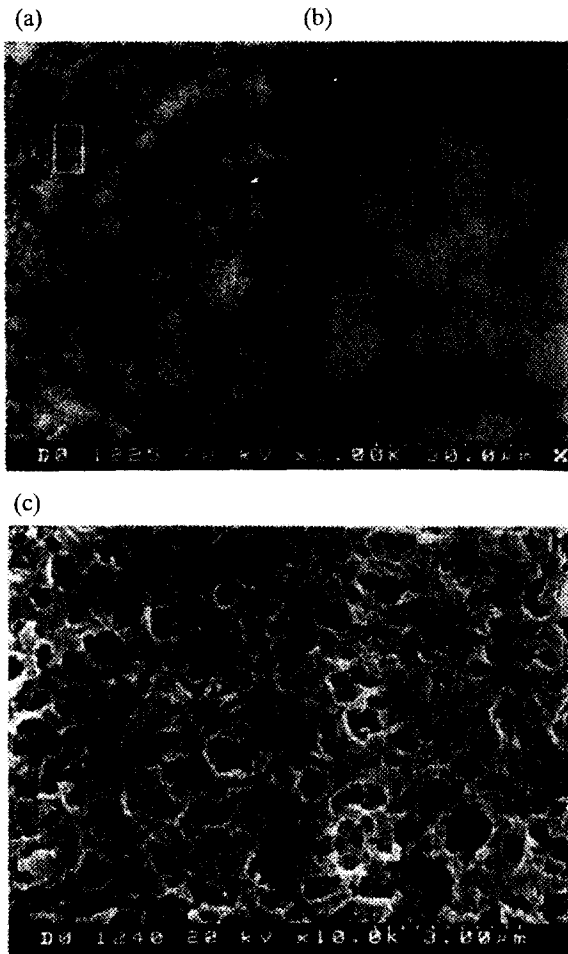


Fig. 2. SEM micrographs of the fresh $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles before sulfation.

(a) $\times 1,000$, (b) $\times 10,000$, (c) cross sectional view

Fig. 2와 3은 사용한 흡수제들의 SEM 사진이다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 Fig. 2의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 $0.3\mu\text{m}$ 내외의 초미세 분말상태가 엉성하게 엉겨 있음을 알 수 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 단면에서 보면 $1\mu\text{m}$ 이하 크기의 복잡한 기공 구조를 관찰할 수 있었다. Fig. 3을 보면 CaCO_3 는 폭이 $0.3\mu\text{m}$ 으로 종횡비(aspect ratio)가 약 4인 막대 모양을 하고 있다. Na_2CO_3 는 $1\mu\text{m}$ 내외의 둥근 모양으로 어느 정도의 용융(fusion) 현상을 보이고 있으나 원래 그리한지, 아니면 SEM 관찰 중에 생긴 현상인지는 분명하지 않다. 한편 NaHCO_3 는 입자가 제일 굵어 폭이 $30\mu\text{m}$ 나 되었고 종횡비는 역시 4 정도이고 뚜렷한 결정 형태를 외견상 취하고 있다. Fig. 4는 흡수제의 열분석 결과인데 탈황 후의 폐흡수제 분석도 함께 실려 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우 질량감소가 일어나는 350°C 는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 분해온도와 일치한다. NaHCO_3 는 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 근처에서 질량 감소가 일어나는데, 그 감소비는 2몰의 NaHCO_3 가 1몰의 Na_2CO_3 로 분해하면서 생기는 168g 에서 106g 으로 37%의 질량감소가 생기는 것을 잘 반영하고 있다. 이에 비해 Na_2CO_3 는 조사한 온도 범위에서 질량 변화없이 일정하였다.

4.2. 흡수제의 종류별 탈황성능

Fig. 5는 흡수제별로 SO_2 의 입구농도에 대한 출구농도의 분율을 나타낸 것이다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우, 처음 S자를 이루며 점차 증가하다가 수분후에 갑자기 입구의 농도에 이르는 것으로 보아 흡수제의 기

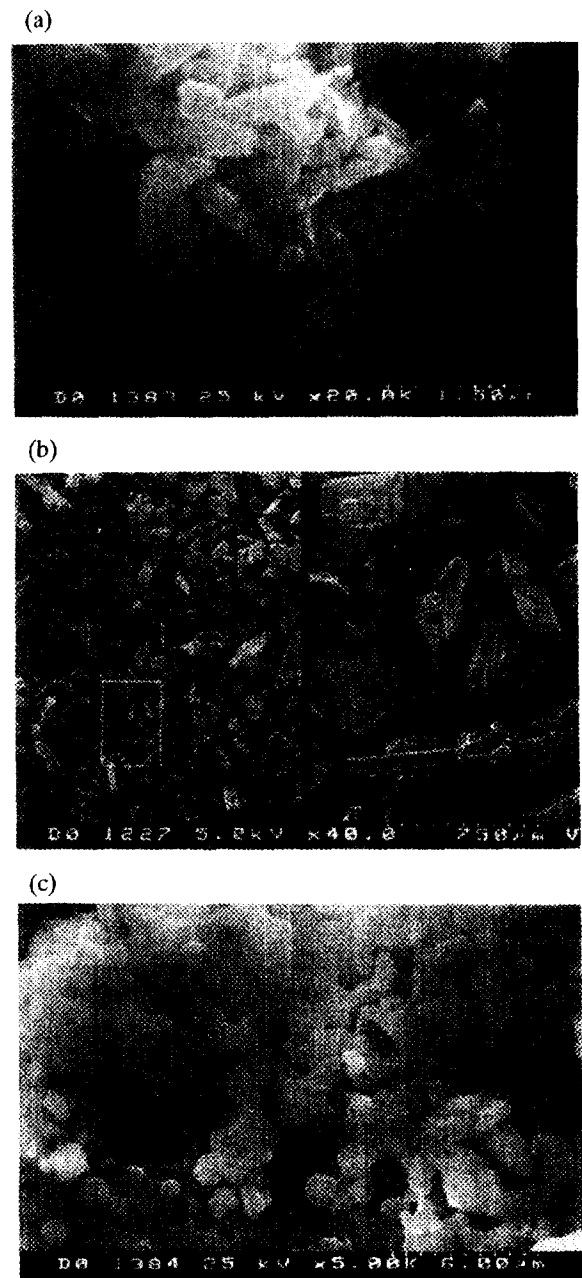


Fig. 3. SEM micrographs of the other fresh sorbents.

(a) CaCO_3 , (b) NaHCO_3 , (c) Na_2CO_3

능이 다한 것으로 보인다. 그러나 이때 흡수제의 전화율은 불과 0.17 내외의 값으로 일부만이 반응을 한 상태임을 알 수 있다. 1몰의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($35.6\text{ cm}^3/\text{mol}$)에서 1몰의 CaSO_4 ($52.2\text{ cm}^3/\text{mol}$)가 생길 때 몰당 부피가 1.46배가 된다. 이는 표면에 생성물질이 만들어지면서 부피의 팽창이 일어나 기공이 막히고 반응이 일찍 끝난다는 Jorgensen의 추정을 뒷받침한다. 이에 비해 나트륨계, 특히 NaHCO_3 의 경우는 SO_2 에 노출된 수분후에, 출구에서 입구 농도의 90% 전에서 거의 정상상태의 SO_2 농도가 형성됨을 알 수 있다. 이 출구농도는 실험한 60분 동안 약간 증가하는 추세가 감지되나 거의 상수값에 머문다. 이는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우와 전혀 다른 양상으로 이것은 NaHCO_3 의 경우 표면뿐 아니라 입자전체가 탈황에 유효함을 말해 주는 것이고 흡수제의 전화가 많이 일어나도 반응기 안에서 거의 정상상태하에서 제

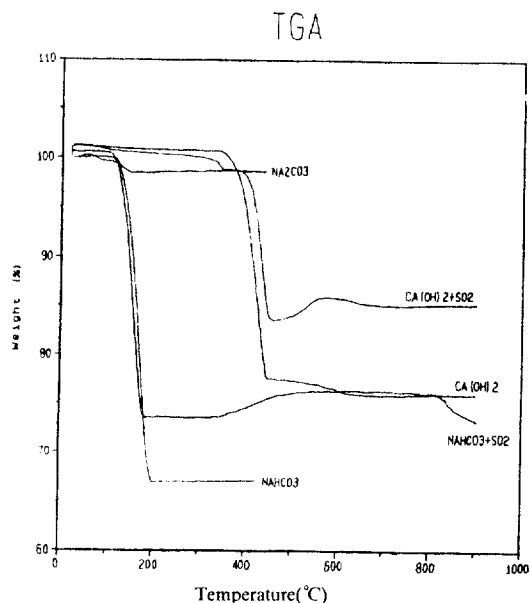


Fig. 4. Thermal gravimetric analysis(TGA) of the various sorbents before and after sulfation.

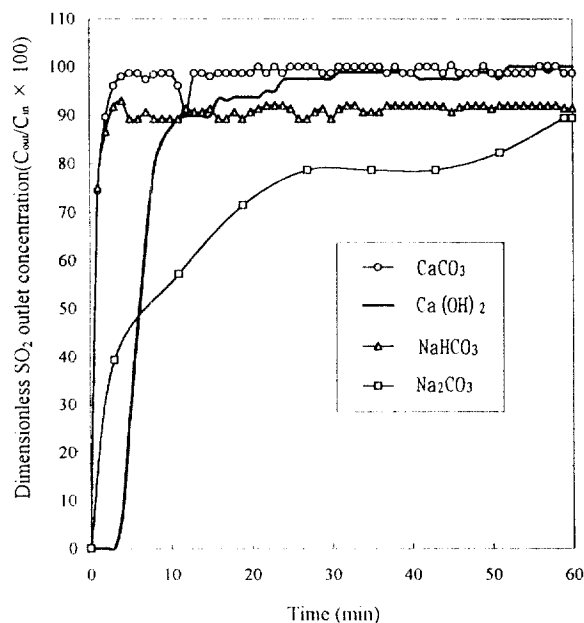


Fig. 5. SO_2 concentration vs. time for the various kinds of sorbents. (40 g sand, 1 g sorbent, 67.1°C , RH 60%, SO_2 inlet 1,000 ppm)

거반응이 일어나고 있음을 보여준다. 한편으로 Na_2CO_3 의 경우는 SO_2 의 출구 농도가 꽤 올라가서 제거속도가 줄곧 감소하고 있음을 알 수 있으나 실험한 60분 동안에는 탈황이 계속되고 있었다. 실제 반응은 앞 절에서 보인 바처럼 NaHCO_3 ($38.9\text{ cm}^3/\text{mol}$)의 경우 그 2몰이 1몰의 SO_2 를 제거하고 1몰의 Na_2SO_3 ($47.9\text{ cm}^3/\text{mol}$)를 만든다. 따라서 반응이 일어나면 생성물이 되면서 부피가 결과적으로 0.615배로 되어 오히려 수축상태가 되므로 기공의 막힘 현상은 없을 것으로 생각된다. 한편 Na_2CO_3 의 경우는 몰당 부피가 $41.9\text{ cm}^3/\text{mol}$ 이고 생성물 Na_2SO_3 와는 몰비가 1:1이 되어 부피변화는 1.14배에 그쳐 실험기간 중 기공의 막힘까지는 일어나지 않는 것으로 보인다. 흡수제의 전화율에서 보면 이 두 흡수제 사이의 탈황 능력의 약간의 차이

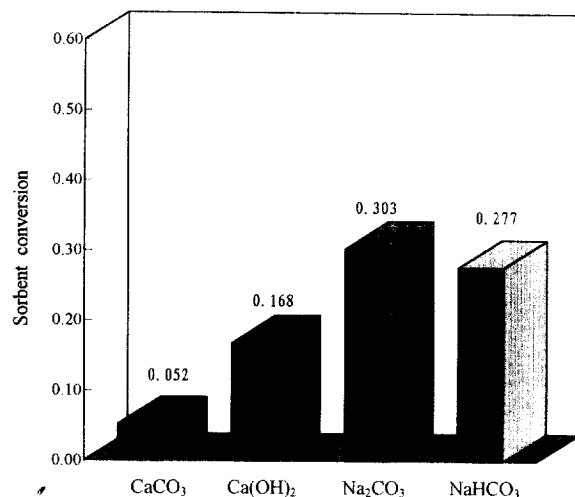


Fig. 6. Variation in sorbent conversion with the nature of sorbents. (1 g sorbent, 67.1°C , RH 60%, SO_2 inlet 1,000 ppm, time 60 min)

는 Na_2CO_3 가 Fig. 3에서 알 수 있듯이 입자가 작은 만큼 표면적이 커서 얻어진 결과로 보인다. Fig. 6은 각각의 흡수제로 기준조건에서 60분간 탈황한 후 전화율을 비교해 본 것으로 SO_2 의 흡수반응에서 흡수제의 전화가 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$ 의 순서로 나타나는 것은 수분의 흡착능에서도 기인하지만 표면적의 차이나 반응을 지속시키는 능력, 즉 기공의 막힘이 어느 정도 일어나느냐에도 달려 있음을 알 수 있다.

4-3. 탈황후의 흡수제 관찰 및 분석

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 탈황전 원래의 상태가 숨처럼 표면적이 넓은 상태에서 일차입자(primary particles)의 상태를 찾기가 힘들 정도였으나 탈황 후 관찰한 Fig. 7에 의하면 둥글게 뭉치면서 표면이 영글어 가는 경향이 현저하였다. 이 현상은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 표면적이 원래 $14.5\text{ m}^2/\text{g}$ 의 값에서 기준조건(60% RH) 반응 후 $8.1\text{ m}^2/\text{g}$ 까지의 BET 표면적 감소가 이를 뒷받침한다. CaCO_3 와 Na_2CO_3 경우도 반응에 의해 각각 $11.75\text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $10.75\text{ m}^2/\text{g}$ 까지, $4.8\text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 으로의 표면적 감소가 관찰되었다. 이는 모두 생성물이 되면서 부피 증가로 기공의 수축 또는 막힘이 일어나고 있음을 보여준다. 특히 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CaCO_3 의 경우 반응이 조기 종결되는 것은 급격한 기공의 수축으로 기공의 막힘과 표면경화 현상이 일어나 표면이 탈황에 이용될 수 없기 때문으로 생각된다. 한편 NaHCO_3 는 BET 실험을 위해 배기하는 동안 가열에 의해 분해하므로 표면적을 얻을 수 없었다. 반응후의 SEM사진에서 보면 NaHCO_3 의 경우, 탈황후 타고난 숲처럼 하얀 가루가 표면에 묻어 있음이 관찰된다. Jorgensen은 탈황반응시 CO_2 가 빠져나가고 그 자리가 기공으로 남아 계속 탈황에 유효하다고 하였는데, 실제 반응 후 생성물의 부피가 오히려 줄어들므로 표면에 생성물이 가루처럼 남아 있는 것으로 보인다.

한편으로 Fig. 8에서 XRD 분석의 결과를 보였는데 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 나 CaCO_3 의 경우는 아황산염의 존재를 전혀 확인할 길이 없었지만, NaHCO_3 와 Na_2CO_3 의 경우에는 탈황후 생성물인 Na_2SO_3 의 뚜렷한 피크를 발견할 수 있었다. CaCO_3 는 sulfation이 거의 안된 상태라 금방 수공할 수 있으나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우는 더 검토되어야 할 것으로 본다. EDX분석을 해보면 Fig. 9에서 보이는 것처럼 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우 탈황후 칼슘의 자리에 S의 존재를 확인할 수 있어 칼슘이 S와 어떤 화합물을 만들고 있음을 확인할 수 있다.

탈황전후의 흡수제 열분석을 해보면 Fig. 4에서 보는 바와 같이 탈



Fig. 7. SEM micrographs of the spent Ca(OH)_2 particles sulfated under the reference condition.

(a) $\times 1,000$, (b) $\times 10,000$, (c) cross sectional view

황전 흡수제는 NaHCO_3 의 경우 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 에서 Na_2CO_3 로의 전화를 보이고, Ca(OH)_2 의 경우 400°C 내외에서 CaO 로의 분해를 정확히 나타낸다. 탈황전후의 흡수제에서 중량변화의 차이는 반응 생성물의 전하량에 해당하며, 이에 근거하여 흡수제 이용률을 계산해 보면 Ca(OH)_2 , NaHCO_3 의 경우 각각 14, 25%를 보여 Fig. 6의 결과와 거의 일치하였다. 한편 황 함유 폐 흡수제의 열분석에서 공통되는 것은 높은 온도에서 약간의 무게 증가가 있는 것인데 이는 열분석 동안 반응 생성물이 공기속의 산소와 결합하여 CaSO_4 , Na_2SO_4 로서 전화가 이루어지고 있음을 보여준다.

4.4. 공정변수의 영향

Fig. 10에 상대습도, 온도, 초기 SO_2 농도가 탈황률에 미치는 효과를 그렸다. Klingspor 등[3]은 탈황반응의 속도는 Ca(OH)_2 흡수제 표면에 흡착된 수분의 양에 지수적으로 변한다고 생각하였는데 본 연구에서도 Ca(OH)_2 의 경우 상대습도가 20%에서 80%로 커지면 결과적으로 Fig. 10의 흡수제의 전하율은 6배 이상 증가하였다. Ca(OH)_2 의 습도에 대한 탈황 능력의 증가는 흡착 수분이 증가하여 기공의 막힘과 표면경화 현상을 억제하는 기능이 있는 것으로 보인다. 이에 비해 이미 조해성을 가지고 있는 NaHCO_3 는 습도에 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 반응온도는 Ca(OH)_2 전하율의 증가에 기여하나 그 정도는 기대하는 것만큼 크지 못했다. 이는 전체 탈황과

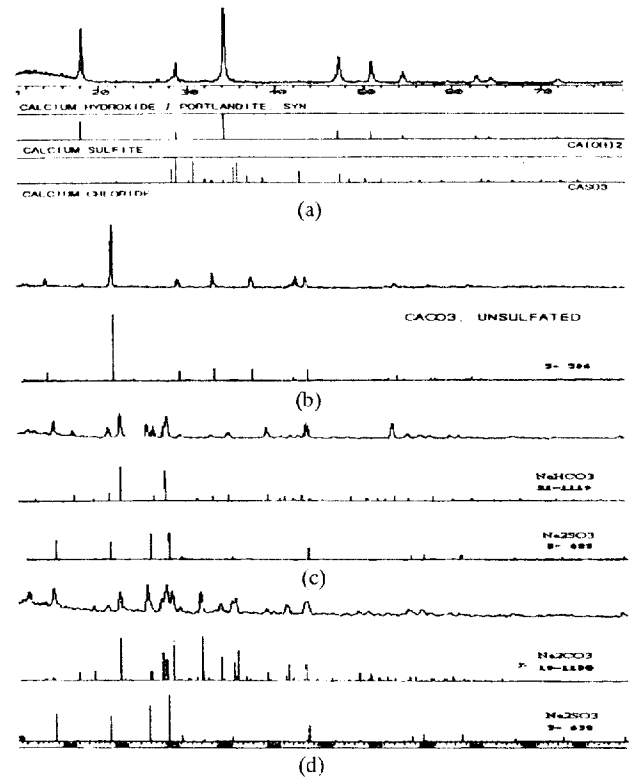


Fig. 8. XRD pattern of the sorbent particles sulfated under the reference condition

(a) Ca(OH)_2 , (b) CaCO_3 , (c) NaHCO_3 , (d) Na_2CO_3

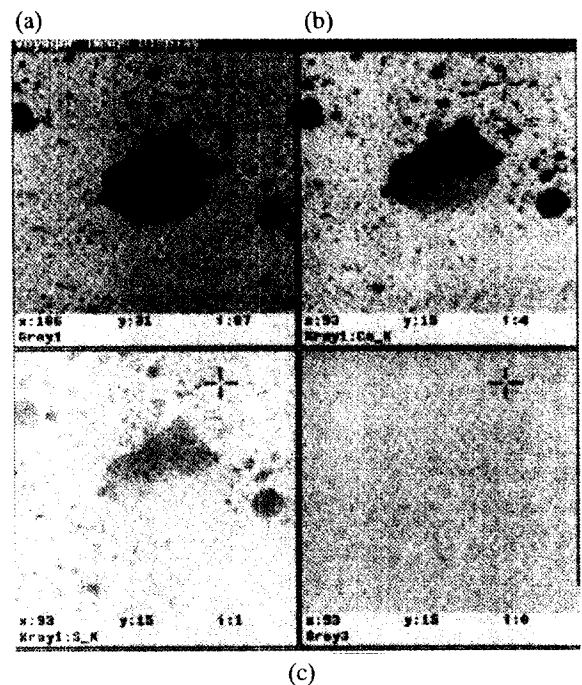


Fig. 9. Scanned elemental analysis of Ca(OH)_2 particles sulfated under the reference condition by EDX.

(a) image, (b) Ca, (c) S

정기 반응지배가 아니라 생성물 층내의 물질전달 때문인 것을 생각하면 당연한 결과이다. Klingspor 등[2]도 흡수제의 탈황반응에서 황

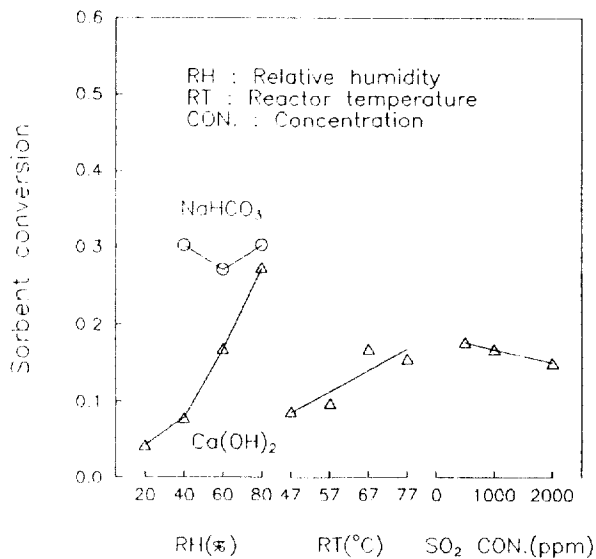


Fig. 10. The effect of process variables on sorbent conversion.
 [Δ : Ca(OH)₂, \circ : NaHCO₃]

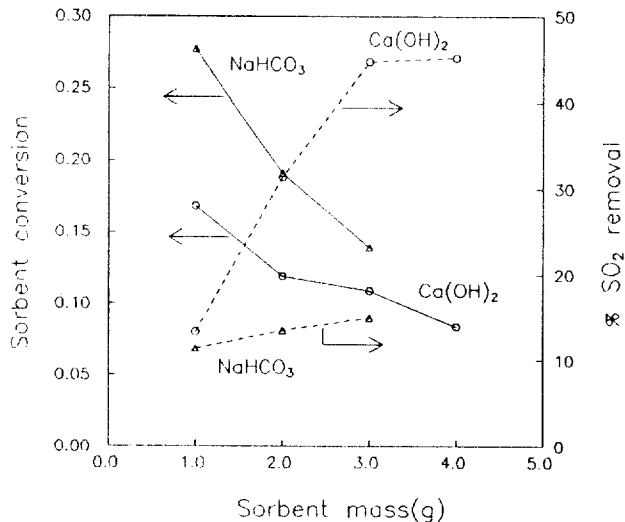


Fig. 11. The effect of the sorbent mass used on sorbent conversion and % SO₂ removal.
 (40 g sand, 67.1°C, RH 60%, SO₂ inlet 1,000 ppm)

성화에너지가 매우 낮음을 지적한 바 있다. Ca(OH)₂의 경우 Fig. 10에서 보는 바와 같이 입구 SO₂ 농도가 올라갈수록 흡수제 전환율이 약간 감소하는 경향을 보인다. 이 현상은 SO₂의 입구농도가 증가하면 제거해야할 양이 많아지는 한편 기체의 농도가 반응기 전반에서 크게 나타나고 이것이 구동력(driving force)을 크게 하여 흡수속도를 늘리게 된다. 그러나 전환율에 약간의 감소가 나타나는 것은 흡수속도의 증가가 제거해야할 양의 증가를 상쇄시키지는 못하기 때문이다. 한편 Fig. 11에서 보는 바와 같이 흡수제의 사용량이 늘면 SO₂ 제거율은 당연히 올라간다. 그러나 그 정도에 있어 Ca(OH)₂의 경우 표면 반응후 곧 반응이 종료되는 탓에 파과점(breakthrough point)이 사용량에 따라 길어져 효과가 있으나 입자 전체가 반응하는 NaHCO₃의 경우 파과와는 주어진 시간내에는 상관이 없기 때문이다.

4-5. 첨가제 영향

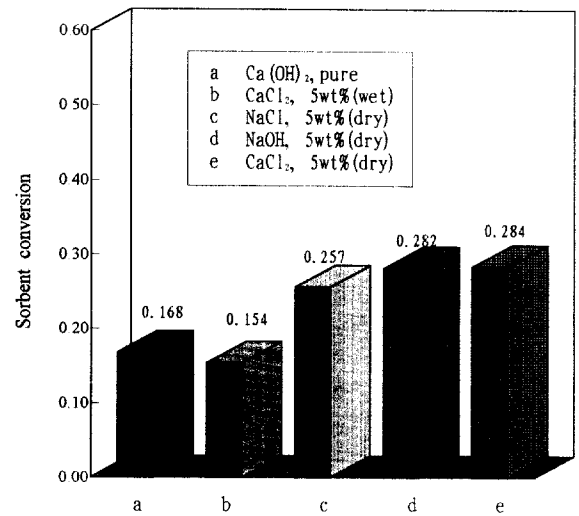


Fig. 12. Variation in sorbent conversion with the nature of additives.
 (1 g sorbent, 67.1°C, RH 60%, SO₂ inlet 1,000 ppm, time 60 min)

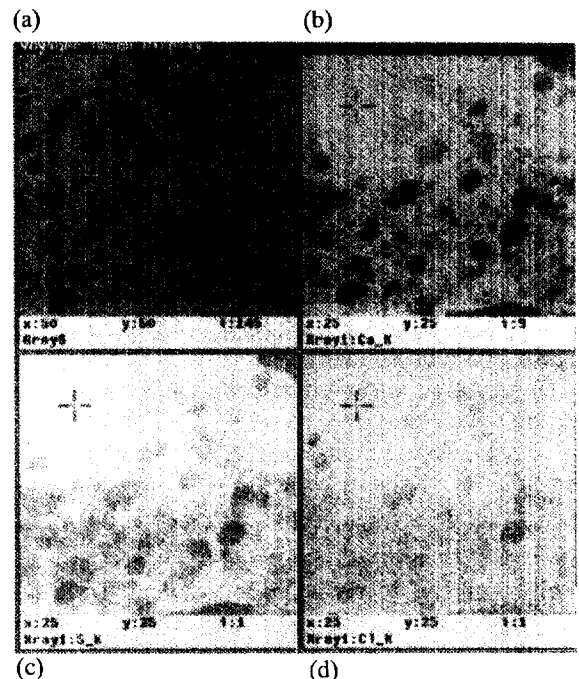


Fig. 13. Scanned elemental analysis of the Ca(OH)₂ + CaCl₂ particles sulfated under the reference condition by EDX.
 (a) image, (b) Ca, (c) S, (d) Cl

Ca(OH)₂에 여러 첨가제를 건식 혼합하면 흡수제 전환율의 면에서는 Fig. 12와 같이 나타난다. 탈황 성능의 차이는 CaCl₂·6H₂O > NaOH > NaCl의 순서로 나타났다. 이들 흡수제의 첨가는 기공의 막힘과 표면 경화 현상이 더욱 늦추어지고 있음을 보여준다. 첨가제 중에서 CaCl₂·6H₂O와 NaCl을 비교해 볼 때 Yuan[8]에 의하면 전자는 습도의 높고 낮음에 관계없이 전 영역에서 고루 수분 흡착을 높히는데 반하여, 후자는 습도가 60%를 넘어설 때 비로소 수분 흡착을 늘리는 성질이 있다고 한다. 또한 그 정도도 CaCl₂·6H₂O의 경우가 수분 흡착능력이 더욱 크다고 밝히고 있는데 실제 이와 같은 수분의 흡착능의 차이가 탈황률에 영향을 끼친 것으로 보인다.

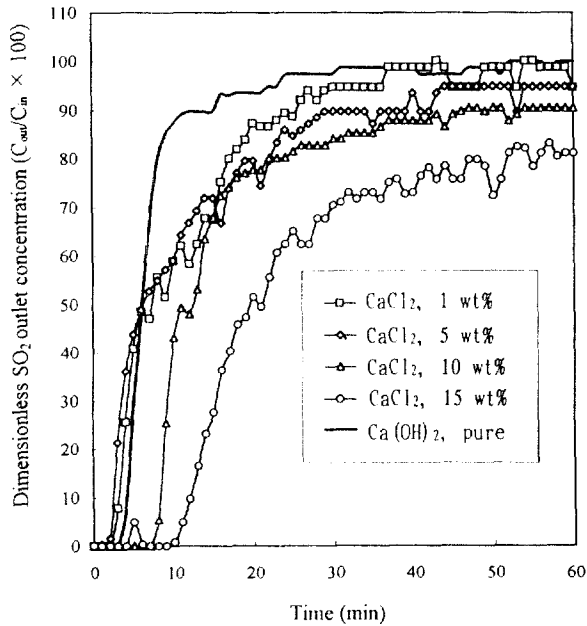


Fig. 14. The effect of the amount of additives on the curves of SO_2 outlet concentration (dimensionless) vs. time.
(40 g sand, 1 g sorbent, 67.1°C , RH 60%, SO_2 inlet 1,000 ppm)

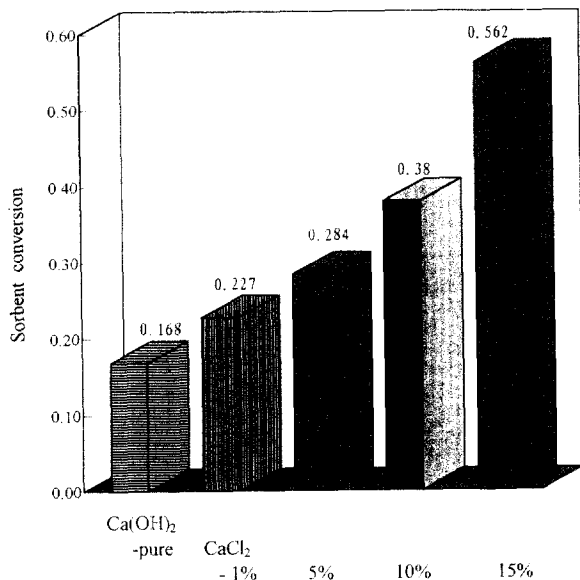


Fig. 15. Variation in sorbent conversion with the amount of additives used.
(1 g sorbent, 67.1°C , RH 60%, SO_2 inlet 1,000 ppm, time 60 min)

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 탈황능력에의 역할은 흡수제를 EDX 분석해 보았을 때 분명히 밝힐 수 있었다. Fig. 13은 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 여러 경우의 흡수제를 각각 Ca, S, Cl로 주사(scan)해 가며 분석한 것인데 S가 존재하는 위치와 Cl이 존재하는 위치가 일치하는 것으로 보아 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 탈황에 직접 관여하는 것으로 생각할 수 있다.

한편으로 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 혼합을 습식에서 제조해 보면 표면이 상당히 굳어져 있으며 원래 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 가지고 있던 숨같은 큰 표면적이 상당히 줄어들고 있음을 SEM 관찰로 알 수 있었다. 또

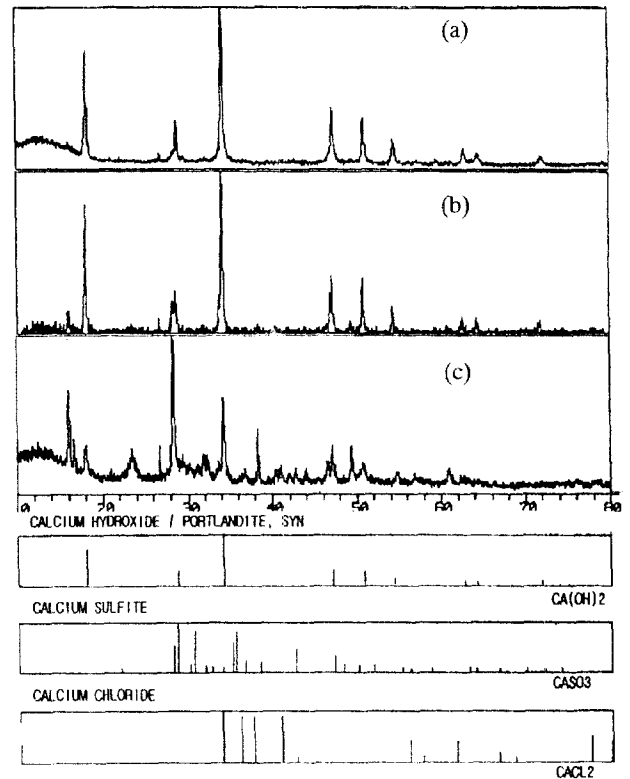


Fig. 16. XRD patterns of the $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ particles sulfated under the reference condition.
(a) 0 wt% CaCl_2 , (b) 5 wt% CaCl_2 , (c) 15 wt% CaCl_2



Fig. 17. SEM micrograph of the $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 15\text{ wt}\% \text{CaCl}_2$ particles sulfated under the reference condition.

탈황 실험결과와 출구농도의 상승이 오히려 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 없을 때보다 빠르고 이에 따라 탈황률은 떨어진다.

또 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가제 양이 증가할수록 Fig. 14와 15에서 보는 바와 같이 탈황성능은 분명해진다. Fig. 14에서 보면 첨가제 양의 증가에 따라 SO_2 출구 농도의 효과가 점점 더 늦게 일어나고 있음을 보여준다. 이는 탈황이 기공의 막힘이나 표면경화 현상없이 꽤 지속적으로 계속되고 있음을 가리킨다. Fig. 16의 XRD의 경우 이제까지 보이지 않던 CaSO_3 의 다른 피크가 분명히 나타나는데서 이 현저한 탈황능력의 증가를 확인할 수 있다. 특기할 만한 것은 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

를 첨가한 어떤 XRD분석에서도 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 피크를 발견할 수 없다는 점이다. 이는 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 sulfation에 직접 참여하는 것으로 생각할 수 있다. 한편 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 첨가량이 늘어날수록 탈황후 흡수제 분말을 SEM으로 관찰해 보면(Fig. 17) 분말사이에 크게 엉기고 있음을 알 수 있다. 이는 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 없을 때 Fig. 7에서와 같이 입자가 등글게 여물어지던 모습과는 다른 것으로 첨가제가 가해져서 수분을 더 많이 흡수하여 집착성이 현저히 커지는데서 기인하는 것이다. 따라서 탈황의 측면에서는 현저히 유리하나 첨가제의 과다 사용에서 오는 여과포에서의 막힘(blinding) 문제는 장치 내벽의 부식문제와 함께, 탈황성능에의 기여와는 다른 역기능으로서 별도로 연구될 필요가 있다.

5. 결 론

흡수제의 탈황성능을 포괄적으로 비교·검토하였으며, 기체에서의 SO_2 제거율에서 뿐만 아니라 탈황전후 흡수제의 직접 관찰과 분석에 의해 그 현상을 뒷받침하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 흡수제의 탈황성능은 흡습성, 표면적, 반응전후 기공구조 변화에 좌우되었다.

(2) NaHCO_3 를 제외한 모든 흡수제는 탈황후 부피 팽창에 따른 표면적의 감소가 있었다.

(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 NaHCO_3 와는 달리 반응 전후 부피팽창에 따른 기공의 막힘과 표면경화 현상으로 탈황능력과 입자의 형상 변화에 큰 영향을 주었다.

(4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우 탈황성능에서 온도와 SO_2 의 입구 농도는 크게 영향을 끼치지 못하였으나, 습도와 첨가제는 매우 중요한 인자였으며 기공의 막힘과 표면경화 현상을 억제하는 기능이 있었다.

(5) 흡수제의 탈황효과와 첨가제의 탈황에의 기여를 EDX와 XRD로 확인하였다.

(6) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우 첨가제의 습식첨가나 과다사용은 일차입자를 현저하게 응집시켜 필터의 막힘 등의 역기능의 우려가 있다.

참고문헌

1. Dahlin, R. S., Snyder, T. R. and Bush, P. V.: *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**, 1592(1992).
2. Klingspor, J., Karlsson, H. T. and Bjerle, I.: *Chem. Eng. Commun.*, **22**, 81(1983).
3. Klingspor, J., Strömberg, A. M., Karlsson, H. T. and Bjerle, I.: *Chem. Eng. Process.*, **18**, 239(1984).
4. Keener, T. C. and Davis, W. T.: *JAPCA*, **34**, 651(1984).
5. Keener, T. C. and Biswas, P.: *Chem. Eng. Commun.*, **81**, 97(1989).
6. Erdös, E., Mocek, K., Lippert, E., Uchytlová, V., Neužil, L. and Bejček, V.: *JAPCA*, **39**, 1206(1989).
7. Jorgensen, C., Chang, J. C. S. and Brna, T. G.: *Environmental Progress*, **6**, 26(1987).
8. Yuan C. S.: Ph. D. Dissertation, Illinois Univ., Urbana-Champaign, U.S.A.(1990).