

Dry Sorbent Injection에 의한 배가스 처리 : Calcium계와 금속산화물 흡착제를 이용한 SO₂ 제거

강승완 · 오세천 · 이해평 · 김희택 · 류경옥[†]

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 8월 26일 접수, 1999년 1월 7일 채택)

Emission Control of Flue Gas by Dry Sorbent Injection : SO₂ Removal by Calcium-Based and Metal Oxide Sorbents

Seung Wan Kang, Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kim and Kyong Ok Yoo[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang University
(Received 26 August 1998; accepted 7 January 1999)

요 약

광양제철소에 설치되어 있는 DSI 공정에 대한 SO₂ 제거의 최적 조건을 얻기 위하여 여러 가지 실험 변수들에 따른 Ca계 흡착제의 반응성을 고찰하였다. 현재 사용되고 있는 Ca계 흡착제의 가장 큰 단점인 낮은 이용도를 보완할 목적으로 CuO, Fe₂O₃, TiO₂, ZnO 등과 같은 금속산화물 흡착제의 탈황능을 고찰하였다. 반응온도에 따른 흡착제의 탈황능을 살펴본 결과, 현재 흡착제가 투입되고 있는 250 °C 영역에서는 5 %미만의 낮은 탈황능을 보인 반면에 SO₂가 발생된 후 열교환기와 안정기로부터 배출되는 800-900 °C영역에서는 최고 60 %정도의 전화율을 보였다. 따라서 흡착제의 투입지점을 고온영역인 안정기의 출구 쪽으로 이동시킴으로써 더 높은 SO₂ 제거효율을 얻게 될 것으로 기대된다. 다른 금속산화물에 대한 탈황능을 고찰해 본 결과, 400 °C이하의 저온영역에서는 CuO가 다른 금속산화물에 비해 우수한 탈황능을 보였지만 450 °C이상에서는 Ca계 흡착제의 반응성이 더 좋을 수 있었다.

Abstract—In order to obtain the optimal conditions for dry sorbent injection process of Kwangyang steel Co., SO₂ removal efficiency of calcium-based sorbent was examined at various experimental conditions. Development of metal oxide sorbents such as CuO, Fe₂O₃, TiO₂ and ZnO was carried out to compensate for low utilization of calcium-based sorbent. Removal efficiency of sorbent was below 5 % at 250 °C, the temperature of present injection point, and was maximum 60 % at 800-900 °C, the temperature of downstream of heat exchanger and stabilizer. Therefore, present injection point must be changed to higher temperature region. Comparison of removal efficiency of calcium-based sorbent and various metal oxide sorbents revealed that CuO was superior to the other sorbents below 400 °C and calcium-based sorbent was favorable at high temperature above 450 °C.

Key words: DSI, SO₂, Calcium-Based Sorbent, Metal Oxide

1. 서 론

대기오염물질 가운데 SO₂는 NO_x와 더불어 문제가 되고 있는 물질 가운데 하나로서 황산화물의 주발생원인 화석연료를 사용하는 발전소와 제철소 등에서는 열원을 청정 에너지로 대체하고 있으며, 기존의 장치에 추가적인 배연탈황장치(FGD, Flue Gas Desulfurization)가 요구되고 있는 실정이다. FGD 공정 가운데 건식탈황법(dry FGD)[1]에 해당하는 DSI 공정[2-5]은 건조시킨 흡착제를 SO₂가 발생하는 노(furnace) 또는 SO₂가 배출되는 노 후반부(post-furnace)에 투입하여 SO₂ 배출을 제어하는 방법으로서 습식탈황(wet FGD) 공정에 비하여 SO₂의 제거효율이 낮다는 단점이 있으나 설비의 개조가 용이하고 가격

이 저렴하다는 장점을 가지고 있다.

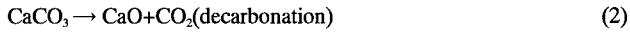
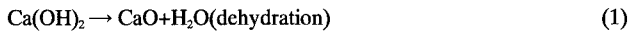
DSI 공정에 대한 최근의 연구들은 상업적으로 사용 가능한 흡착제를 얻고자 공정의 보다 정확한 이해와 새로운 흡착제나 보완된 흡착제, 그리고 보완된 공정 등을 개발함으로써 SO₂ 제거효율을 향상시키고자 하고 있다. 이 가운데 공정의 이해에 대한 부분은 많이 개발되었으나 흡착제와 공정개발에 관한 부분은 아직도 별다른 진전이 없는 실정이다.

DSI 공정에서 SO₂의 제거능에 영향을 미치는 주요 변수들 가운데 하나는 흡착제의 종류로서 현재 많이 통용되고 있는 흡착제는 크게 수화물 흡착제와 탄화물 흡착제로 구분되는데 CaO를 기준으로 하는 석회석이나 백운석과 같이 자연에 존재하는 원료와 이를 수화시킨 Ca(OH)₂가 많이 이용되고 있다. 그러나 석회석은 온도에 큰 영향을 받지 않는 반면에 수화물 흡착제들은 온도 의존성이 매우 큰 것

[†]E-mail : crelab@email.hanyang.ac.kr

으로 밝혀졌는데 수화물 흡착제들은 온도상승에 따라 비표면적이 쉽게 감소하므로 반응성도 함께 저하되기 때문이다.

흡착제를 SO_2 가 발생하는 노에 투입하면 다음과 같은 2단계 반응이 진행된다. 먼저 410°C 부근에서의 탈수반응과 650°C 부근에서의 탈탄산반응이 일어난다[6].



Hartman 등[6]은 기체 반응물 중의 CO_2 나 H_2O 의 존재와 흡착제의 SO_2 에 대한 반응성에 대하여 고찰함으로써 저온 영역인 170°C 의 경우에는 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되는 것을 관찰하였으며 일반적으로 CaO 는 O_2 의 존재 하에 SO_2 와 다음과 같이 반응하여 CaSO_4 를 생성하는 것으로 발표된 바가 있다[7].



그러나 저온인 경우에는 각각 CO_2 나 H_2O 와 다음과 같은 경쟁반응을 일으키게 된다[6].



Beittel 등[8]은 O_2 가 존재하지 않거나 부족한 상태인 경우에는 식 (3)과는 달리 다음과 같은 반응들이 일어난다고 하였다.



식 (3) 또는 (6), (8)과 같은 CaO 의 황화반응은 촉매반응과 유사하지만 CaO 가 직접 SO_2 와 반응하기 때문에 비촉매적 기-고체반응으로 불리며 이에 대한 많은 모델이 제시되었지만 아직까지 정확한 반응기구는 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 반응기체에 O_2 를 포함시키지 않았으므로 식 (6)과 같은 반응이 일어난 것으로 간주하고 흡착제와 반응기체의 최적비를 구하여 가장 경제적으로 SO_2 를 제거할 수 있는 흡착제 투입량을 이론적으로 계산하여 실제 공정 상황과 비교해 보았다.

흡착제의 제거효율을 높이기 위해서는 수화공정이나 첨가제를 투입하는 것과 같은 추가 공정이 필요할 것으로 생각되므로 H_2O 나 첨가제의 효과를 고찰할 목적으로 본 연구에서는 수증기와 NaOH 를 첨가제로 사용하였다. 이와 관련된 연구 결과[9]를 살펴보면 다음과 같다.

최근 미국의 EPRI(Electric Power Research Institute)나 EPA(Environmental Protection Agency) 등에 의하여 추진되는 FGD 공정에 관한 연구들은 노 후반부인 보일러의 하류 영역에 수화물 흡착제를 투입하는 경우에 중점을 두고 있다. 이러한 연구는 배가스가 ESP나 백필터로 들어가기 전에 포화온도에 도달하도록 상대습도를 높이면서 Ca(OH)_2 를 투입하는 방법이며 가습화는 Ca(OH)_2 를 SO_2 와 반응하도록 할뿐만 아니라 ESP로 들어가는 배가스의 조절도 가능하게 한다. 노 후반부 투입 공정에서 SO_2 제거능을 조절하는 기본적인 변수들은 흡착제의 형태, Ca/S 의 비, 그리고 상대습도 또는 포화온도 등이며, 특히 상대습도가 높을수록 흡착제의 이용도가 증가함을 알 수 있지만 상대습도가 높은 경우 관벽에서 흡착제의 오염이 문제가 된다.

흡착제를 이용한 탈황공정에서 첨가물로 사용되는 물질들은 크게 유기산, 조해성 유기물질, 그리고 조해성 무기물질의 세 가지로 구분된다. 유기산으로 사용되는 물질은 흡습성이 높아 습식세척에 사용되고 있는 adipic acid와 조해성이 높은 glycolic acid인데 이 유기산들은 Ca(OH)_2 와 SO_2 의 반응성을 오히려 저하시키며, 조해성 유기

물질로는 ethylene glycol(EG), tri-ethylene glycol(TEG), 그리고 mono-ethanolamine(MEA) 등이 높은 조해성과 흡습성으로 인하여 Ca(OH)_2 에 대한 첨가제로서 많이 사용되고 있다. 특히 EG와 TEG는 높은 흡습성으로 인하여 천연가스의 탈습제로 많이 사용되며 MEA는 석유 가스 흐름내의 H_2S 와 CO_2 세정에 이용되기도 한다. 그러나 이러한 조해성 유기물질 역시 Ca(OH)_2 의 전화율을 상승시키기보다는 오히려 저하시킨다. 또한 조해성 무기물질들도 Ca(OH)_2 의 반응성을 증가시키기 위한 첨가제로 많이 사용되는데 조해성이 높아서 포화 용액의 증기압을 저하시키는 물질들을 선택하는 것이 관례이며 슬러링(slurrying)과 건조 공정을 거쳐 Ca(OH)_2 흡착제와 혼합한다. 그리고 첨가물이 혼합된 흡착제내에 무기염들이 존재하고 있는 것을 XRD(X-Ray Diffractometer) 분석을 통해서 확인하게 된다. 첨가물의 투입방법은 흡착제와 물리적으로 혼합하거나 노에 개별적으로 주입하거나 또는 수화 공정이 진행되는 동안 수화물과 혼합하는 방법 등이 있다.

대부분의 무기염들은 Ca(OH)_2 의 반응성을 증가시키며 유효성은 첨가물의 양, 무기염의 종류, 그리고 상대습도와 같은 실험조건에 의존한다. Cl-계열과 Na-계열의 무기염들이 많이 이용되고 있으나 본 연구에서는 추후 HCl의 제거능도 고찰하기 위해서 Na-계열을 선택하였다.

지금까지 검토되어온 물질들 가운데 Na 화합물만이 실제 공정에 적용되고 있는데 Na이 CaSO_4 생성물층을 통한 확산계수를 적절히 조절할 수 있으므로 흡착제의 이용도를 향상시키는 것으로 알려져 있기 때문이다. 이 경우 Na은 흡착제와 상관이 있으며 Na이 흡착제와 함께 투입되거나 또는 독립적으로 투입된다면 흡착제 표면에 Na이 증발되고 그 후 응축이 일어나는 것이 Na과 흡착제간의 상호 작용 반응기구인 것으로 생각된다.

천연가스를 원료로 사용하는 연소기에서 석회석과 중탄산나트륨을 혼합하여 투입함으로써 SO_2 의 제거능은 보다 향상되는데 이는 Na과 SO_2 가 반응하여 Na_2SO_4 가 형성되기 때문이다. 그러나 석탄 분진이 존재할 경우는 이러한 SO_2 제거능의 상승은 급격하게 감소된다. 앞서 언급한 것처럼 흡착제와 Na 첨가제를 물리적으로 혼합하여 투입하였을 경우, 첨가물은 먼저 증발되고 그 후 흡착제 표면에 응축이 되는데 만일 분진이 공존하면 이 분진 위에 첨가물이 응축되기 때문이다. 또한 Na 첨가물을 수화공정동안 화학적으로 혼합할지라도 투입온도가 $1,100^\circ\text{C}$ 정도라면 첨가물의 기화가 일어나며 분진표면에서 응축이 일어나므로 $1,100^\circ\text{C}$ 정도의 온도구간에서는 흡착제와 Na을 물리적으로 혼합하든 화학적으로 혼합하든 크게 영향을 받지 않는다.

그러나 최근 EPRI 연구결과[2]에 따르면 Na을 먼저 수화시키고 그 다음으로 흡착제를 보다 낮은 온도에서 투입하게 되면 Na의 증발을 방지할 수 있으므로 분진에 의한 역효과를 제거할 수 있는 것으로 보고되었다. Na 첨가물들은 SO_2 의 제거능을 향상시키는 반면에 관내에서 오염을 야기할 수도 있으므로 이에 대한 영향도 충분히 고려해야만 한다.

본 연구의 목적은 광양제철소에서 폐슬러지를 소각할 때 발생되는 SO_2 와 같은 환경오염물질을 처리하기 위해서 가동 중인 DSI 공정을 대상으로 기존의 Ca계 흡착제(calcium-based sorbent)의 여러 가지 실험 변수들에 따른 반응 특성을 고찰함으로써 현재 설치되어 있는 DSI 공정의 최적 조건을 구하는 것이며, 또한 Ca계 흡착제를 대체할 수 있는 흡착제를 개발하여 기존의 흡착제와 SO_2 제거능을 비교하는데 있다. 실제 공정은 CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 혼합물 흡착제를 사용하는데 반응생성물인 CaSO_4 로 인한 기공의 막힘 현상때문에 흡착제의 이용도가 낮은 뿐만 아니라 흡착제 투입지점의 온도가 250°C 정도로 고정되어 있기 때문에 황화반응이 제대로 이루어지지 않는 문제점을 갖고 있다.

현재 광양제철소에 설치되어 있는 DSI 공정은 소각로, 열교환기, 안정기, 반응기 등이 모두 고정되어 있는 상태이며, 이 공정에서 변화시킬 수 있는 조건은 흡착제의 투입지점인 전식 벤츄리(venturi) 뿐이므로 공정에 대한 변수는 흡착제 투입지점의 온도이다. 그러므로 본 연구에서는 공정의 효율을 최대 높일 수 있는 최적조건을 결정하기 위해서 기존에 사용되는 흡착제의 온도에 따른 탈황능을 고찰하였으며, 반응 온도 구간은 안정기의 출구와 전식 건조 반응기(dry-dry reactor) 사이의 250-950 °C로 선정하였다. 또한 SO₂를 효과적으로 제거할 수 있는 흡착제를 개발할 목적으로 탈황반응에 널리 이용되고 있는 금속산화물 흡착제를 제조하여 반응 온도, 반응기체의 농도, 유량, 흡착제의 양과 같은 여러 가지 실험변수들에 대한 영향도 살펴보았다.

2. 실험

본 연구에서는 기존 흡착제에 대한 특성 분석과 함께 금속산화물 흡착제를 제조하여 특성 분석을 수행하였으며, 본 연구에 사용된 모든 흡착제들의 반응성을 고찰하기 위해서 TGA장치와 고정층 반응기를 사용하여 황화반응 실험을 수행하였다.

본 연구에 사용된 기존의 Ca계 흡착제는 네 가지로 구분되는데 호퍼(hopper) 저장용 Ca(OH)₂, 자동 투입기(auto feeder)용 Ca(OH)₂, 반응기 하부에서의 반응기 분진, 그리고 백필터 분진 등이다. 이 중에서 가장 주안점을 두고 황화반응 실험에 사용된 흡착제는 반응기로 유입되기 직전에 설치된 자동 투입기에서 포집한 자동 투입기용 흡착제였다.

본 연구에서 제조한 금속산화물 흡착제들은 탈황 공정에 가장 많이 사용되는 금속산화물들 가운데 ZnO, Fe₂O₃, CuO 그리고 TiO₂ 네 가지를 선정하였으며, 다공성 금속산화물을 합성하는 방법[10]에 의해 제조하였다. 흡착제의 제조에 사용된 금속산화물들은 일본 Hayashi Pure Chemical Industries의 1급 시약이었으며, 각 금속산화물에 Merck사의 citric acid mono-hydrate 유기화합물 발포제를 섞고, 이 혼합물에 증류수를 가하면서 교반시킨 후, 공기 분위기 하에서 800 °C 온도로 5시간 동안 소성시켰다. 이와 같이 제조한 흡착제를 일정한 크기로 분쇄한 후, 황화반응 실험에 사용하였다.

2-1. 흡착제의 특성분석

본 연구에서는 황화반응 실험을 수행하기에 앞서, 흡착제의 특성을 고찰하기 위해서 TGA(Thermogravimetric Analysis), DTA(Differential Thermal Analysis), XRD(Scanning Electron Micrography), EDX(Energy Dispersive X-ray Analysis), BET, DLS(Dynamic Lighting Scattering), PSA(Particle Size Analysis)와 같은 분석들을 수행하였다. 구체적인 분석 조건들은 Table 1에 나타내었으며 각각의 분석 방법들을 살펴보면 다음과 같다.

질소 분위기 하에서 900 °C까지 온도 변화에 따른 중량 및 열량 변화를 고찰하기 위해서 TGA/DTA(Shimadzu TA-50 series)를 이용하였

으며, 반응 전에 흡착제의 결정상태를 확인하기 위하여 XRD(Rigaku RAD-C) 분석을 수행하였다. 또한 흡착제의 표면형태를 살펴보기 위하여 SEM(Jeol-JSM-3 SCF, Jeol-JSM-5800 LV) 분석을 수행하였으며 흡착제내의 원소분포를 확인하기 위하여 EDX(Jeol-JSM-3 SAF) 분석을 수행하였다. 액체질소 물리흡착법(liquid nitrogen physisorption method, Micrometrics ASAP 2000)장치를 이용하여 비표면적, 총 세공부피, 그리고 평균세공경과 같은 흡착제의 구조적 특성을 측정하였는데 흡착제를 200 °C에서 4시간 동안 기체 제거시켜 충분히 불순물을 제거한 후에 분석을 수행하였다. DLS(Otsuka electronics LPA-3000, 3100)와 PSA(Fisher Subsize Sizer) 분석을 통하여 입자들의 평균직경, 확산계수, 수력학적 반경, 분자량 분포 등을 고찰하였다.

2-2. 실험방법

본 연구의 황화반응 실험에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타냈으며, 흡착제의 전화율을 측정하기 위해서 GC와 TGA를 이용하였는데 황화반응의 실험조건은 Table 2에 제시되었다. TGA 사용할 때의 문제점은 시료분석결과, 현재 사용되는 흡착제가 Ca(OH)₂, CaO 그리고 CaCO₃ 세 가지 물질의 혼합물로 이루어져 있기 때문에 410 °C와 650 °C의 영역에서 탈수반응과 탈탄산반응이 진행되며 이들 반응에 의한 중량감소와 황화반응으로 인한 중량증가가 서로 상쇄됨

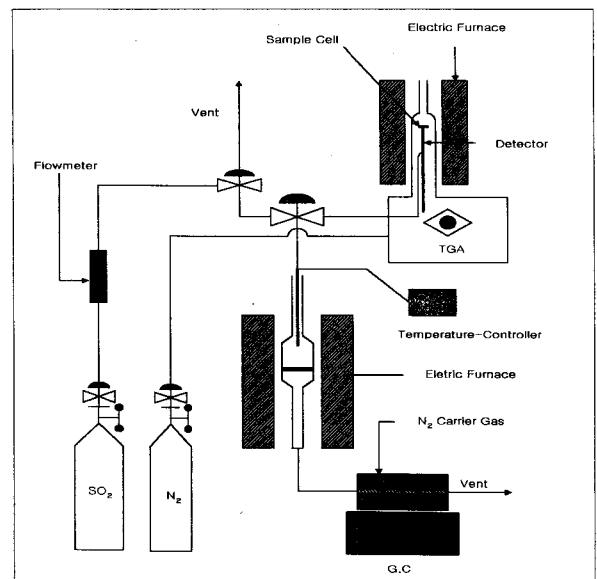


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Operating conditions for XRD, TGA and GC analysis

XRD		GC		TGA	
Items	Conditions	Items	Conditions	Items	Conditions
Target	Cu Kα	Column	Teflon	Temperature(°C)	20-900
Filter	Ni	Packing material	Chromasil 310	Gas composition	N ₂ balance
Voltage(kV)/Current(mA)	30/20	Column length	8' × 1/8"	Heating rate(°C/min)	20
Div. silt(mm)	1	Carrier gas flow rate(ml/min)	N ₂ , 20	Gas flow rate(ml/min)	25
Res. silt(mm)	0.15	Column temperature(°C)	50	Sample amount(mg)	2
Diffraction angle(deg)	10-80	Detector type	TCD	Pressure(atm)	1
Scanning speed(deg/min)	4, 8, 10	Detector temperature(°C)	70		
Detector	SC	Current(mA)	75		

Table 2. Experimental conditions for sulfurization

Items	Conditions
Temperature(°C)	250-950
Gas composition(ppm)	SO ₂ : 500-5000, N ₂ balance
Gas flow rate(ml/min)	20
Particle size(mesh)	140-200
Sorbent amount(mg)	3, 10, 200
Pressure(atm)	1

으로써 TGA thermogram으로 반응성을 정확하게 해석할 수 없다는 것이다. 따라서 TGA를 이용한 탈황반응 실험을 수행할 때 먼저 탈수반응과 탈탄산반응이 완전히 종결되는 900 °C까지 질소 분위기 하에서 소성시켜 CaO로 변환시킨 다음, 다시 상온으로 냉각시킨 다음 원하는 반응온도에서 SO₂와 반응시켜서 그때의 중량증가로부터 전화율을 산출하는 방법[4]을 선택하였다.

Borgwardt[11]는 SO₂가 기체흐름의 벌크 상태에서부터 CaO 입자의 외부에 존재하는 경막을 통한 확산 저항 즉, 외부 확산 저항은 황화 반응에 영향을 미치는데 입자의 크기가 약 50 μm이하인 경우에는 외부 확산 저항이 현저히 줄어들거나 없어지므로 1 μm 크기의 입자를 사용하면서 외부 확산 저항의 영향을 줄이기 위하여 기체의 유속을 약 240 cm/s로 증가시키는 방법을 사용한 바가 있다. 따라서 본 연구에서는 흡착제의 직경을 모두 50 μm이하로 제조하였으며, 기체의 유속을 20-25 ml/min정도 범위로 유지하였다. 특히 TGA를 이용한 실험에서는 시료의 양에 따른 영향을 받게 되는데 이는 백금 cell의 크기가 매우 작기 때문에 시료가 mono layer를 형성하지 못하여 기체 반응물과 직접 접촉하지 못함으로써 외부 확산 저항이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 2 mg의 시료를 백금 cell의 바닥에 얇은 층을 이룰 수 있도록 하였다.

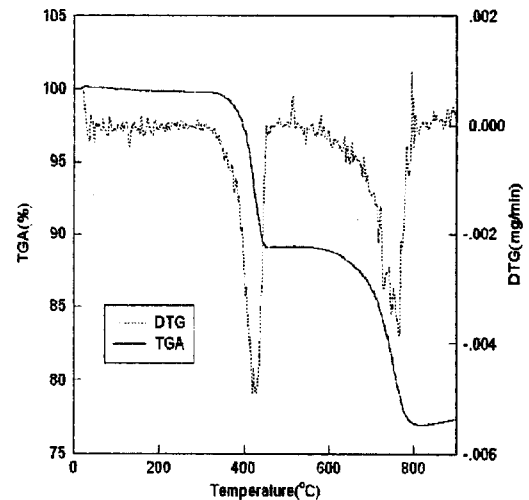
본 연구에서 반응온도는 각각 250-950 °C 범위에서 100 °C 간격으로 등온 실험을 수행하였고 950 °C의 반응온도를 제외하고는 모두 900 °C까지 질소 분위기 하에서 Ca(OH)₂와 CaCO₃ 흡착제를 소성시켜 CaO로 변환시킨 후에 반응온도를 낮추어 SO₂ 기체를 유입시켰다. 고정층 반응기는 내경 1 cm, 길이 45 cm의 석영관으로 이루어져 있으며 전기로에 수직으로 설치하였다. 온도측정은 C-A열전대를 이용하였고 반응기의 외벽에 설치된 열우물(thermowell)내에서 반응기내의 온도를 감지할 수 있게 하였다. 반응기체는 반응기의 상부에서 하부로 흐르게 하였고 혼합기체의 유입으로 인한 반응기내의 온도 불균일을 방지하기 위하여 쉘리온 열선으로 예열하였으며 반응기로부터 GC로 유입되는 기체 역시 응축을 방지하기 위하여 예열하였다.

3. 결과 및 고찰

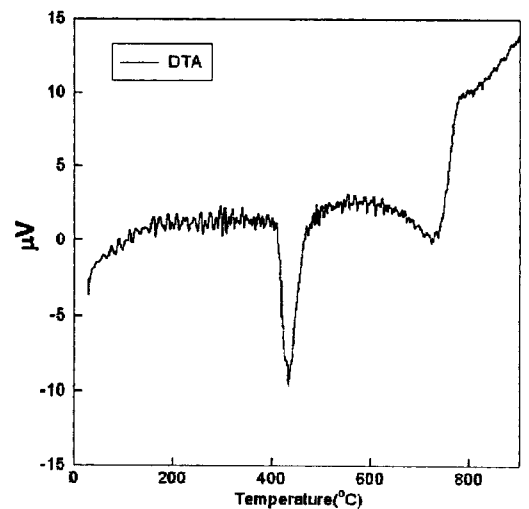
3-1. 흡착제의 특성분석 결과

3-1-1. TG/DTA 분석

Fig. 2는 현재 사용되는 자동 투입기용 흡착제와 금속산화물 흡착제들을 질소 분위기 하에서 900 °C까지 승온시켜 온도변화에 따른 중량과 열량변화를 살펴본 결과로서 금속산화물 흡착제들은 온도변화에 따른 변화가 거의 없었지만 자동 투입기용 흡착제는 승온시킴에 따라 중량의 변화가 발생하였다. Fig. 2(a)에 실선으로 표시된 TGA 결과를 살펴보면 2단계로 분해가 일어났음을 알 수 있으며, 점선으로 표시된 DTG(Derivative TGA)곡선은 650 °C 부근 보다 410 °C 부근에서의 분해가 다소 빠르게 진행됨을 나타내고 있다. 또한 Fig. 2(b)의 DTA곡선과 함께 고찰해 볼 때, 약 410 °C 부근에서의 분해는 Ca(OH)₂의 탈수과정을 의미하며 650 °C 부근에서는 CaCO₃에서 CO₂



(a) TG-DTG curve



(b) DTA curve

Fig. 2. Thermal analysis of auto feeder sorbent.

가 분리됨을 나타낸 것으로 생각된다. 이러한 결과를 Table 3의 XRD pattern과 함께 고찰해 볼 때, 자동 투입기용 흡착제가 순수한 Ca(OH)₂가 아니라 CaCO₃, Ca(OH)₂, CaO의 혼합물임을 확인할 수 있었다. 또한 반응기 분진과 백필터 분진을 대상으로 TG/DTA 분석을 수행하였으나 여러 가지 원소들이 혼합되어 있기 때문에 해석이 곤란하였다.

3-1-2. XRD/EDX 분석

현재 사용되고 있는 Ca계 흡착제 4종류에 대한 XRD/EDX 분석결과인 Table 3에서 반응기 분진과 백필터 분진에 표시된 Ca-Fe-Si-Al-Cl 화합물과 Ca-Cl-Si-Fe-K-Al 화합물은 XRD pattern으로부터 해석된 것이 아니라 EDX 분석결과로부터 얻은 것이다. 백필터 분진의 경우를 제외한 다른 흡착제들은 모두 CaCO₃, Ca(OH)₂, CaO임을 확인할 수 있었으며, 이들 세 가지 화합물의 함량비를 TGA thermogram으로부터 구한 중량 변화를 이용하여 계산해 본 결과, CaO는 약 28 %, Ca(OH)₂는 약 44 %, 그리고 CaCO₃가 28 %정도였음을 확인할 수 있었다.

백필터 분진의 경우는 특정한 화합물의 특성 피크가 추적되지 않고 있으며, 거의 무정형이라고 여겨진다. 특히 배가스와 반응한 후의 반응기 분진의 경우는 황화반응이 일어났을 것으로 생각되지만 반응생성물인 CaS, CaSO₃, CaSO₄ 등과 같은 화합물의 특성 피크가

Table 3. Results of XRD and EDX analysis for Kwangyang sorbents

Sorbents	Crystallographic structures from XRD	Elements(%) from EDX
Hopper	Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃	Ca(100)
Auto feeder	Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃	Ca(100)
Reactor dust	Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃ , Ca-Fe-Si-Al-Cl compound, CaS, CaSO ₃ , CaSO ₄ :None	Ca(44.87), Fe(30.85), Si(9.76), Al(9.73), Cl(4.79), S(none)
Bag filter dust	Ca(OH) ₂ , CaO, CaCO ₃ :None CaS, CaSO ₃ , CaSO ₄ :None Ca-Cl-Si-Fe-K-Al compound	Ca(28.52), Ca(25.78), Si(21.86), Fe(9.76), K(7.76), Al(6.72), S(none)

전혀 나타나지 않았다. 따라서 화학반응에 의한 탈황은 이루어지지 않는다고 볼 수 있으며, EDX 결과에서도 황성분이 추적되지 않았으므로 XRD 분석결과와도 일치한다고 볼 수 있다. 또한 호퍼용 흡착제와 자동 투입기용 흡착제를 비교해 볼 때, CaCO₃의 특성 피크는 감소하고, Ca(OH)₂의 특성 피크는 증가함을 확인할 수 있는데 이것은 Ca계 흡착제의 소화 특성 때문이다[12]. 그리고 금속산화물들에 대한 XRD 분석결과, 각각의 금속산화물들에 대한 특성 피크가 나온 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 3은 황화반응시킨 자동 투입기용 흡착제의 XRD pattern을 나타낸 것이다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 각각 750 °C와 250 °C에서 황화반응을 수행한 후의 흡착제에 관한 결과로서 250 °C의 XRD pattern에서는 CaSO₄, CaS, CaSO₃ 등과 같은 화합물의 특성 피크는 거의 추적되지 않고 있는 반면에 750 °C에서 황화반응시킨 흡착제는 CaSO₄와 CaS의 특성 피크를 명확하게 나타내고 있으므로 황화반응이 잘 일어났다고 볼 수 있다.

CaO와 SO₂와의 반응에서 고체 반응생성물은 반응온도, 반응기체의 조성, 반응시간에 의존하는데 반응온도가 640 °C이하일 경우의 주생성물은 CaSO₃이며 반응시간이 길어질 경우, CaSO₄가 점차적으로 생성되고 740 °C이상에서는 생성물이 CaSO₄로 된다고 March와 Ulrichso[13]가 보고한 바가 있다. Fieldes 등[14]은 CaO가 CaSO₄로 변화하는 동안 CaSO₃가 중간생성물로 형성되고 Hatfield 등[15]은 Infrared Spectroscopy를 이용하여 중간생성물들을 분석한 결과, 640 °C이하에서는 CaSO₃가 주생성물이고 720 °C부근에서는 CaSO₄로 산화되거나 또는 CaSO₄와 CaS로 불균일화가 일어나며 생성된 CaS는 880 °C이하에서는 변화하지 않는다고 보고하였는데 이것은 본 연구 결과와도 잘 일치한다.

특히 주목할 만한 사실은 황화반응이 끝난 후에도 CaO의 특성 피크가 존재하고 있다는 점이다. CaO와 SO₂와의 기-고체 반응은 미반

응 응축핵 모델에 따라 일어난다고 보고[16, 17]된 바가 있으며, CaO보다 물부피가 약 3배정도 큰 반응생성물 CaSO₄가 CaO 외층에 형성되어 입자의 기공부피를 감소시키고 기공입구를 막을 뿐만 아니라 이 재층이 SO₂의 확산장벽으로 작용하여 더 이상의 황화반응이 진행되지 않기 때문인 것으로 생각된다. CaO와 SO₂의 반응은 각각 CaO 입자들을 둘러싸고 있는 CaSO₄층을 통한 확산속도라고 보고된 연구결과들[18, 19]과도 일치한다.

흡착제들의 EDX 분석결과를 나타낸 Table 3에 호퍼용 흡착제와 자동 투입기용 흡착제의 결과를 도시하지 않은 이유는 이들의 경우는 순수하게 Ca만 100 % 존재하였기 때문이다. 그러나 반응기 분진과 백필터 분진은 Ca 이외에도 Cl, Al, Si, Fe, K 등의 원소들이 다량 함유되어 있음을 알 수 있었고 원소들의 함량비를 함께 제시하였다. 이러한 원소들의 함량비는 소각 대상물에 따라 달라지리라 생각된다. 반응기 분진과 백필터 분진의 가장 큰 차이점은 K의 존재 유무이며 원소들의 함량비인데 어떠한 경로로 이러한 차이점이 발생하였는지는 알 수 없으나 백필터를 다른 공정과 공통으로 사용하였기 때문이 아닌가 생각된다. 그리고 가장 주목할 만한 사실은 황성분이 전혀 검출되지 않았다는 점이다. 따라서 XRD 분석결과와 종합해서 고려해 볼 때 황화반응으로 인한 탈황이 이루어지지 않은 것으로 생각된다.

3-1-3. BET/DLS/PSA/SEM 분석

광양제철소의 DSI 공정에서 사용되고 있는 호퍼용 흡착제, 호퍼로부터 ballmill을 거쳐 반응기로 투입되는 자동 투입기용 흡착제, 반응기 하부에서 포집된 배가스와 반응한 후의 흡착제, 그리고 백필터에서 포집한 흡착제들을 비롯하여 본 연구에서 제조한 금속산화물 흡착제들에 대한 구조적 물성치를 살펴보기 위하여 액체질소 흡착법(Micrometric ASAP 2000)장치를 이용하여 분석한 결과를 Table 4에 정리하였다.

흡착제의 비표면적은 백필터 분진이 약 25 m²/g으로 가장 큰 값을 나타내었으며, 금속산화물들의 비표면적은 10 m²/g이하의 작은 값을 나타내었다. 정확한 원인은 알 수 없었으나 PSA의 분석결과에 의하면 흡착제의 입자크기가 대략 1 μm 정도로 아주 작았기 때문인 것으로 여겨진다. 일반적으로 동일한 중량일 경우, 입자 크기가 작으면

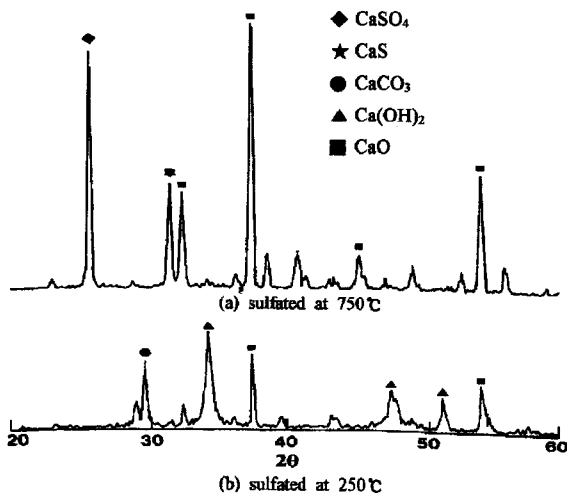


Fig. 3. XRD powder patterns for auto feeder sorbent sulfated at various temperatures.

Table 4. Structural properties of Kwangyang and metal oxide sorbents

Sorbents	Specific surface area(m ² /g)	Pore volume (cc/g) × 10 ³	Average pore diameter(Å)
Hopper	6.79	2.83	167.18
Auto feeder	9.06	3.3	146.43
Reactor dust	3.78	1.13	119.68
Bag filter dust	24.93	6.46	103.67
ZnO	3.70	6.0	64.4
Fe ₂ O ₃	3.314	3.5	44.5
TiO ₂	9.86	2.3	92.3
CuO	0.67	3.6	220.4

표면적이 넓어지는 것으로 판단하는데 SEM 형태 분석을 통해서도 표면 입자들의 분산도가 아주 좋은 것으로 나타났다.

Ca계 흡착제들만을 고려해 보면 자동 투입기용 흡착제가 호퍼용 흡착제보다 비표면적이 더 크게 나타났는데 이는 ballmill의 분쇄효과로 흡착제의 입경이 더 작아졌기 때문이다. 반면에 반응기 분진의 비표면적은 가장 작았는데 이는 황화반응이 진행된 후의 흡착제는 반응으로 인한 소결현상으로 인하여 비표면적이 감소하기 때문이다. 하지만 XRD 분석과 EDX 분석결과에 의하면 반응기 분진내에는 황화합물이 검출되지 않았기 때문에 화학반응이 일어나지 않았다고 생각되며 따라서 반응기 분진의 비표면적 감소는 황화반응에 의한 것이기보다는 또 다른 화합물과의 반응에 의한 것으로 생각된다. 총 세공부피도 백필터 분진을 제외하고는 모두 작았는데 일반적으로 황화반응 후에 비표면적과 총 세공부피는 감소한다고 알려져 있다. 반면에 평균기공직경은 감소하고 있음을 볼 수 있는데 이는 일반적인 경향과는 반대되는 현상으로 정확한 원인은 알 수 없었다. 금속산화물들의 경우, 비표면적 분석결과만으로 볼 때, 가장 큰 값을 보인 TiO_2 의 탈황반응성이 가장 크고, 비표면적이 가장 작은 CuO 의 황화반응성이 가장 작을 것으로 생각되지만 실제 반응을 수행해 본 결과, CuO 의 반응성이 가장 높은 것으로 판명되었으며 항상 비표면적과 반응성이 비례하는 것은 아님을 확인할 수 있었다.

흡착제들의 입자 크기를 측정하기 위하여 수행한 DLS/PSA 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 자동 투입기용 흡착제는 대략 $3.5\text{--}5.0\mu\text{m}$ 정도였으며 백필터 분진은 가장 작은 반면, 호퍼용 흡착제가 가장 큰 값을 나타내었다.

각각의 흡착제들에 대한 SEM 형태 분석을 Fig. 4에 나타내었다. 호퍼용 흡착제와 자동 투입기용 흡착제는 거의 유사한 표면형태를 보이고 있는데 이러한 사실은 ballmill의 분쇄효과가 표면형태에는 아무 영향을 주지 않기 때문이다. 반면에 반응기 하부의 반응기 분진은 흡착제들간의 소결현상이 일어났음을 보여주고 있다. 또한 백필터 분진의 경우는 아주 미세한 분말처럼 보여지며 이것 역시 흡착제 비표면적의 증가와 관련이 있음을 알 수 있다. 그러나 어떻게 이러한 현상이 발생하였는지는 알 수 없었고 단지 백필터를 탈황을 위한 건식 반응기 이외의 다른 공정들과 함께 사용하였기 때문이 아닌가 생각되어진다. 금속산화물 흡착제들의 경우를 살펴보면, ZnO 와 CuO 흡착제를 제외한 나머지 Fe_2O_3 , TiO_2 흡착제들은 흡착제 표면의 입자들이 아주 작고 분산이 잘 되어 있음을 확인할 수 있는 반면에 ZnO 흡착제는 작은 기공을 가지고 있으며 다른 흡착제들보다 입자의 크기가 더 큼을 확인할 수 있었고 CuO 흡착제의 경우는 특별한 모양이 보이지 않고 비표면적도 아주 낮은 값을 나타내는데 CuO 흡착제는 SEM 형태 분석과 BET 결과가 잘 일치함을 보여주고 있다.

3-2. 황화반응

3-2-1. 반응온도의 영향

Fig. 5는 TGA를 이용하여 자동 투입기용 흡착제를 대상으로 SO_2 의 초기농도를 3,000 ppm으로 고정시킨 후, 반응온도 $250\text{--}950^\circ\text{C}$ 영역 사이에서 시간에 대한 전화율을 도식한 것이다. SO_2 농도를 500 ppm과 1,000 ppm으로 고정시킨 결과에서도 유사한 결과를 얻을 수

Table 5. Results of DLS/PSA analysis for Kwangyang sorbents

Sorbents	Diffusion coefficient(cm^2/sec)	Particle size(μm)
Hopper	3.147×10^{-8}	5.0-6.6
Auto feeder	5.997×10^{-9}	3.5-5.0
Reactor dust	2.395×10^{-8}	36.3
Bag filter dust	4.525×10^{-9}	1.1

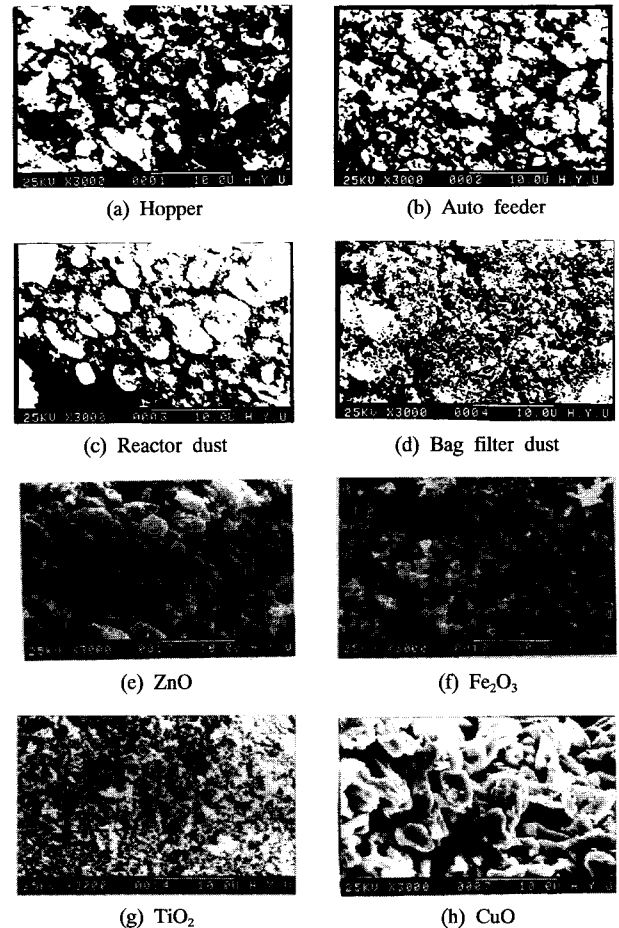


Fig. 4. SEM morphology of fresh sorbents.

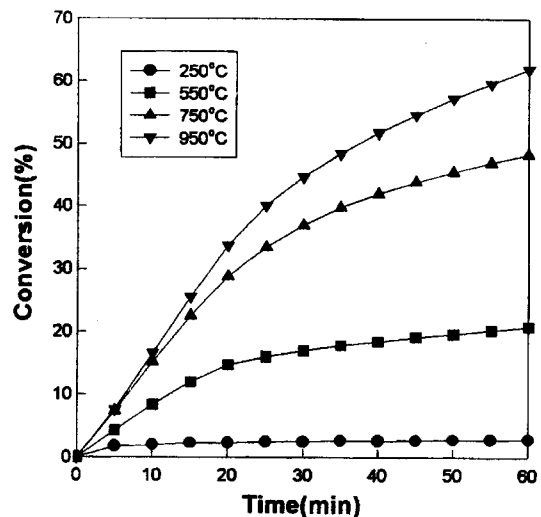
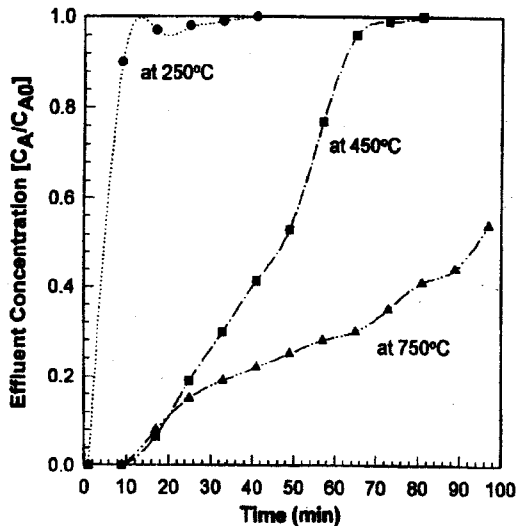
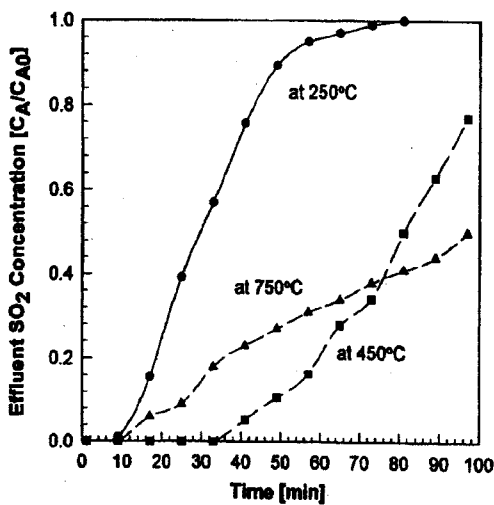


Fig. 5. Effect of reaction temperature on sulfurization at SO_2 concentrations of 3,000 ppm.

있었으므로 SO_2 농도와는 상관없이 반응온도가 높을수록 초기 반응 속도가 증가하는 것으로부터 흡착제의 탈황능도 좋아짐을 알 수 있었으며, 현재 광양제철소에 설치되어 있는 DSI 공정의 투입위치인 250°C 에서는 전화율이 5% 미만임을 알 수 있었다. 그러므로 현재의 투입위치에서는 SO_2 의 제거효율이 아주 낮기 때문에 현재의 투입위치보다 고온영역으로 투입위치를 옮기는 것이 SO_2 제거에 더 효



(a) Hopper



(b) Auto feeder

Fig. 6. Comparison of hopper and auto feeder sorbents at SO_2 concentration of 5,000 ppm.

과적일 것으로 생각된다.

Fig. 6은 고정층 반응기를 이용하여 호퍼용 흡착제와 자동 투입기용 흡착제의 탈황능을 비교해 본 GC분석 결과로서 750 °C에서는 두 흡착제간에 탈황능의 차이가 크지 않은 것을 알 수 있는데 이것은 열적 소결현상에 의해 입자의 크기에 따른 영향이 크지 않은 것으로 생각된다. 하지만 소결이 일어나지 않는 상대적인 저온 영역에서는 동일한 온도일 경우, 호퍼용 흡착제보다 자동 투입기용 흡착제의 탈황능이 더 우수한 것으로 나타났는데 이것은 호퍼용 흡착제를 ballmill로 분쇄하여 자동 투입기용 흡착제를 얻음으로써 입자의 크기가 작아졌으며, 이로 인해서 비표면적이 증가되었기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 기-고체 반응에서 고체의 반응성은 입경의 1/2승에 반비례하는 것으로 알려져 있다[20]. 따라서 자동 투입기용 흡착제의 경우, 450 °C와 750 °C에서 탈황능의 역전 현상은 열적 소결 현상에 따른 것으로 판단되지만 이에 관한 명확한 원인 규명을 위한 추가적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 7은 250 °C, 450 °C, 그리고 700 °C에서 황화반응을 수행한 자동 투입기용 흡착제의 XRD powder pattern을 나타낸 것이다. Pattern (a)는 250 °C에서 탈황반응을 수행한 것으로서 CaCO_3 (calcite), Ca(OH)_2

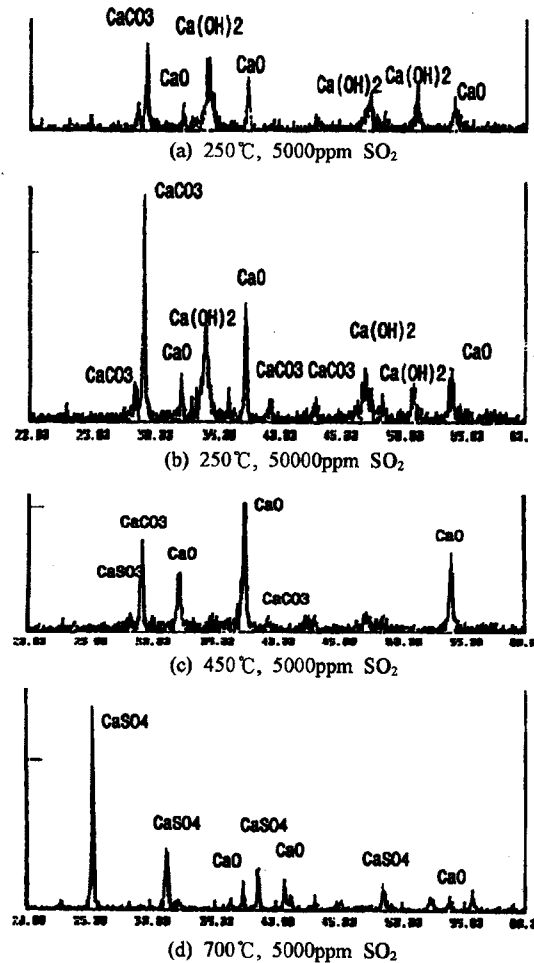


Fig. 7. XRD powder patterns of auto feeder sorbent sulfated at various temperatures.

(portlandite), 그리고 CaO 의 특성 피크만 나타나고 있기 때문에 반응 온도가 250 °C일 경우, 황화반응이 제대로 일어나지 않는 것으로 생각된다. 실제 현장에서의 조업 조건인 250 °C정도에서도 탈황이 일어나는 것으로 보고된 바가 있지만 황화반응에 의한 것이기 보다는 배가스내의 수분과 흡착제에 의하여 SO_2 가 흡착제에 물리적으로 흡착되었거나 또는 백월터의 성능향상을 위해서 사용되고 있는 중성 미립자의 탈황 작용에 기인한 것으로 생각된다.

Pattern (b)는 SO_2 의 농도를 50,000 ppm으로 증가시켜 황화반응을 수행한 흡착제의 경우이다. 농도를 증가시킨 이유는 Ca 계 흡착제와 SO_2 와의 반응이 발열반응이기 때문에 농도가 높을수록 발생하는 열량이 많아져서 반응기내의 온도가 높아지고 따라서 반응온도가 높아지면 탈황능이 상승할 것으로 예측했기 때문이다. 하지만 5,000 ppm으로 실험했을 경우와 거의 유사한 형태를 보이는 것으로 보아 저온에서는 SO_2 의 농도에 따른 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

Pattern (c)는 450 °C에서 황화반응을 수행한 것으로 CaO 와 CaCO_3 특성 피크 이외에도 $2\theta=29^\circ$ 에서의 CaSO_3 의 특성 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. Ca(OH)_2 의 특성 피크가 보이지 않는 것은 410 °C 정도에서 CaO 로의 탈수반응이 일어나기 때문이며, $2\theta=25^\circ$ 에서의 CaSO_4 의 특성 피크가 나타나지 않는 것은 반응온도가 낮기 때문이다.

Pattern (d)는 700 °C에서 황화반응을 수행한 것으로 Ca(OH)_2 와 CaCO_3 의 특성 피크는 존재하지 않고 CaO 와 CaS , 그리고 CaSO_4 의 특성 피크가 존재함을 확인할 수 있었다. 따라서 이 온도에서는 황화반응이 잘 일어난 것으로 생각되며, 반응온도가 높을수록 탈황능이

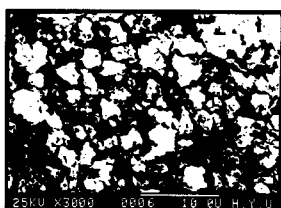
높아짐을 CaSO_4 특성 피크의 세기 증가로부터 확인할 수 있었다. 황화합물 가운데 CaSO_3 가 나타나지 않는 것은 주로 640°C 이하의 온도에서 CaSO_3 가 형성되기 때문이며 그 이상의 온도에서는 CaS 또는 CaSO_4 로 변화되기 때문이다. 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 의 특성 피크가 나타나지 않는 이유는 410°C 와 650°C 정도에서 각각 탈수반응과 탈탄산반응이 일어나서 CaO 로 변화하기 때문이다. 황화반응이 끝난 후에도 CaO 의 특성 피크가 나타나는 것은 CaO 외층에 형성된 고체 반응생성물인 CaSO_4 가 기공 입구를 막아 내부의 CaO 가 완전히 반응하지 않기 때문이다.

흡착제의 이용도를 살펴보기 위해서 고정층 반응기를 이용하여 2시간 동안 황화반응시킨 흡착제를 이용하여 EDX 분석을 수행한 결과, 250°C 의 경우는 황화반응이 일어나지 않기 때문에 흡착제내에 황성분이 존재하지 않은 반면에 450°C 에서 반응한 경우, 약 20.3% 정도 그리고 700°C 에서 반응한 경우에는 약 73% 정도의 이용도를 나타냄을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 TGA 실험으로부터 얻은 전화율과 비슷한 값에 해당하며, 황화반응을 수행한 시간이 약 2시간 정도였는데 실제 건조 반응기내에서의 접촉시간이 약 2-5 sec 정도이므로 흡착제의 이용도는 더 낮은 것으로 생각되며 대략 450°C 와 700°C 에서의 이용도는 최대 10%를 초과하지 못할 것으로 생각된다.

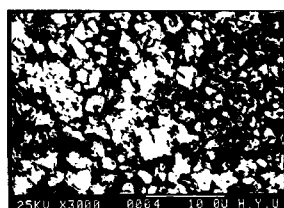
Fig. 8은 각각의 온도에서 반응이 끝난 자동 투입기용 흡착제의 표면형태를 나타낸 SEM 분석 결과인데 (a)는 250°C 에서 SO_2 5,000 ppm으로 반응시킨 경우이고 (b)는 250°C 에서 50,000 ppm으로 반응시킨 경우이며, (c)와 (d)는 각각 450°C 와 700°C 에서 5,000 ppm으로 반응시킨 경우이다. (a)와 (b)의 표면형태는 모두 반응전 흡착제와 유사한 것으로 볼 수 있지만 황화반응이 진행된 흡착제인 (c)와 (d)는 표면의 흡착제 입자들이 서로 응집되어 있음을 알 수 있다. 이러한 입자들의 응집은 금속산화물 흡착제의 황화반응이 일어나면 항상 수반되는 현상으로서 소결이라고 표현하는데 비표면적과 기공부피는 감소시키는 반면에 평균세공반경은 증가시킨다.

그리고 Fig. 5의 초기 기율기로부터 초기 속도 판정법을 이용하여 반응속도상수를 구하였으며 이로부터 현재 광양제철소의 DSI 공정에 적용할 수 있는 흡착제 투입량을 계산하여 Table 6에 제시하였다. 현재 투입되고 있는 흡착제의 양은 $3\text{ m}^3/7\text{--}15\text{ day}$ (4.5 ton/1-2 week) 정도이므로 10일을 평균으로 보면 450 kg/day 정도이며 이론적으로 공급해야 할 흡착제의 양보다 적은 것을 알 수 있었다.

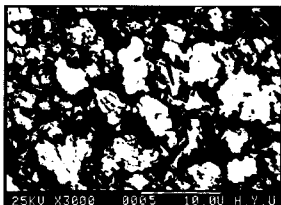
3-2-2. SO_2 농도의 영향



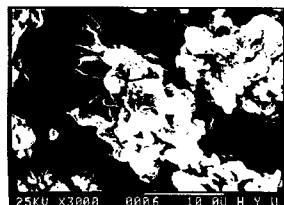
(a) 250°C , SO_2 5000 ppm



(b) 250°C , SO_2 50000 ppm



(c) 450°C , SO_2 5000 ppm



(d) 700°C , SO_2 5000 ppm

Fig. 8. SEM morphology of sulfated auto feeder sorbent.

Table 6. Amount of sorbent required for complete sulfurization

Temperature($^\circ\text{C}$)	Kinetic rate constants (g of CaSO_4 /g of $\text{CaO} \cdot \text{sec}$)	Loading amount of sorbent required (ton/day)
250	1.2×10^{-4}	1005.6
350	1.45×10^{-4}	832.8
450	2.1×10^{-4}	553.0
550	4.58×10^{-4}	263.1
650	1.0×10^{-3}	103.2
750	1.3×10^{-3}	88.1
850	7.0×10^{-4}	172.4

※ Gas-solid contact time; 5 sec

SO_2 concentration; 250 ppm ($1.02 \times 10^{-2}\text{ g-mol SO}_2/\text{m}^3$)

※ Volumetric flue gas flow rate; $380\text{ Nm}^3/\text{min}$

※ SO_2 flow rate; $1.02 \times 10^{-2}\text{ g-mol SO}_2/\text{m}^3 \times 380\text{ Nm}^3/\text{min}$
= $3.87\text{ g-mol SO}_2/\text{min}$

※ Superscript a; the reaction rate constant obtained from conversion vs. time curve by initial rate determination method.

초기 SO_2 의 농도 역시 중요한 변수 중의 하나로서 Teixeira 등[21]에 의하면 SO_2 의 제거능은 SO_2 농도의 1/4승에 비례하며 Borgwadt [22]가 제시한 결과와도 잘 일치되는 것으로 보고되었다. 그러나 황의 함량이 낮은 석탄을 이용할 경우, Ca/S 비가 4-정도로 높을지라도 실제 흡착제 투입량은 적으며 이러한 경우, 보다 높은 Ca/S 비를 적용하여야만 한다[5].

흡착제의 이용도는 SO_2 농도 또는 분압에 1차적으로 의존하며 흡착제의 기공을 통한 확산이 반응의 율속단계인 것으로 알려져 있다 [5]. 현재 수행되고 있는 연구 중의 대다수가 황의 함량이 높은 석탄 연소 생성물로부터의 SO_2 제거에 관심을 기울이고 있으며 이 경우 흡착제 투입 이전의 SO_2 농도는 약 2,000-4,000 ppm이다. 황의 함량이 낮은 석탄을 이용하는 경우, 발생하는 SO_2 농도는 1,000 ppm 이하이며, 흡착제의 이용도는 SO_2 농도 또는 분압에 1차적으로 의존하고 흡착제의 기공을 통한 확산이 반응의 율속단계인 것으로 알려져 있는데 현재 광양제철소에서 발생하는 SO_2 의 농도 역시 1,000 ppm 이하이다.

Fig. 9는 온도를 850°C 로 고정시키고 SO_2 의 초기농도를 변화시키면서 흡착제의 탈황능을 비교한 것이다. SO_2 의 농도가 5,000 ppm 이상으로 높으면 반응성은 SO_2 의 농도에는 별로 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있으므로 500 ppm, 1,000 ppm 그리고 3,000 ppm으로 변화시켰다. 본 연구에서는 250°C , 450°C , 그리고 650°C 의 반응온도에서도 같은 실험을 수행하였는데 모든 온도에서 SO_2 농도가 높을수록 초기 전화율의 기울기가 보다 급격해짐을 알 수 있었다. 그리고 본 연구에서 사용한 TGA로부터 초단위로 데이터를 얻을 수 있었지만 장시간에 걸친 결과를 표현하는 과정에서 5% 이내의 낮은 전환율을 나타낸 10분 이내의 실제 데이터 값들은 선으로 표현한 내삽값과 거의 일치하기 때문에 그림에 제시하지 않았다.

3-2-3. H_2O 의 영향

보다 낮은 반응온도에서 흡착제의 이용도를 향상시키기 위하여 물이나 수증기를 흡착제와 함께 투입하는 연구들도 많이 수행되었는데 본 연구에서는 수증기를 이용하였다. 수증기 공급은 2,000 ml 용량의 홀라스크에 500 ml 정도의 증류수를 채운 다음, 일정온도의 항온조에 투입한 후, 반응 운반 기체인 N_2 를 홀라스크를 거쳐 반응기로 공급되도록 장치를 설치하였으며, 수분의 양은 항온조 온도에서의 VLE(Vapor-Liquid Equilibrium)를 이용하여 계산하였다.

250°C 의 온도로 수증기를 공급하면서 황화반응을 수행한 결과, 흡착제의 이용도가 0%에서 약 2.5% 정도로 증가함을 EDX 분석결

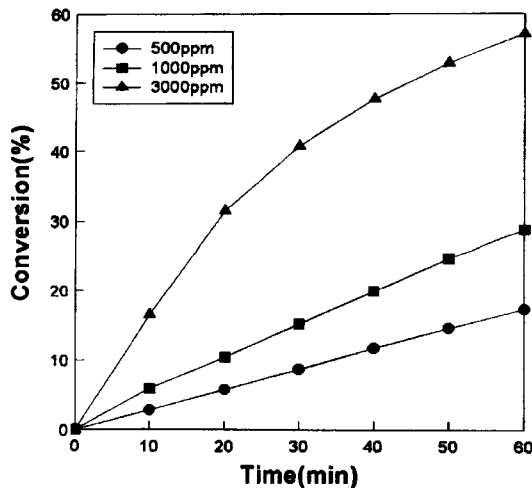


Fig. 9. Effect of SO_2 concentration on sulfurization at 850°C .

과로부터 확인할 수 있었으며, 흡착제의 이용도가 0%라는 것은 황화반응이 일어나지 않았음을 의미한다. 수증기를 공급함으로써 흡착제의 이용도가 2.5%정도 증가했을지라도 XRD 분석결과에는 황화합물의 피크가 나타나지 않았으므로 황화반응에 의한 것이기 보다는 수분에 의한 SO_2 의 흡착에 의한 것으로 여겨진다. 또한 450°C 에서 수증기를 공급하면서 황화반응을 수행한 결과, 흡착제의 이용도는 20.3%에서 약 66%정도로 수증기가 없을 경우보다 거의 3배정도 더 증가함을 알 수 있었다. 수증기를 공급하면서 황화반응을 수행한 후의 흡착제는 소결과 같은 흡착제 입자들간의 응집현상이 크게 감소하였다. 따라서 수증기가 공급되면 이러한 입자들간의 응집을 방해하여 반응이 진행되는 동안에도 비표면적이 감소하지 않기 때문에 보다 높은 흡착제의 이용도를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 XRD powder pattern은 수증기의 존재유무와는 상관없이 거의 동일하였다.

Fig. 10에 수증기의 양에 따른 흡착제의 탈황능을 나타내었다. 반응온도는 450°C 이고 SO_2 의 농도는 5,000 ppm이었으며, 항온조의 온도를 20, 40, 60°C 로 변화시키면서 수증기를 공급하였다. 공급되는 수증기의 양은 항온조 온도가 20°C 일 경우 0.143 g-mol/m^3 , 40°C 일 경우 0.48 g-mol/m^3 , 그리고 60°C 일 경우는 3.63 g-mol/m^3 정도였다. 수증기가 없을 경우의 흡착제 전화율보다 40°C 의 항온조 온도도 수

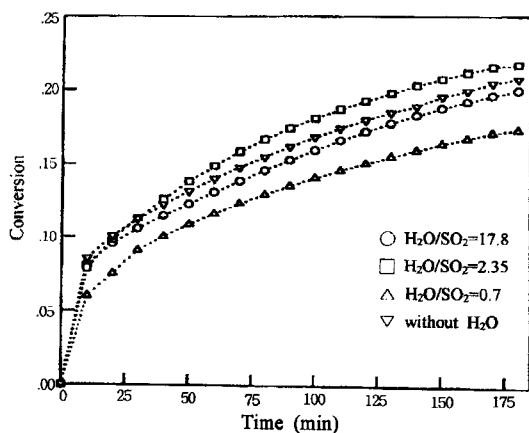


Fig. 10. Effect of steam addition on auto feeder sorbent at SO_2 concentration of 5,000 ppm.

증기를 공급했을 경우에만 높은 전화율을 나타내었고 20°C 와 60°C 에서 수증기를 공급했을 경우는 오히려 공급하지 않았을 경우보다 전화율이 낮았다. 450°C 의 반응온도에서 60°C 의 항온조 온도로 수증기를 공급했을 경우, 흡착제의 이용도가 수증기를 공급하지 않았을 경우보다 3배정도 더 증가했던 것과는 상이한 결과였다. 이러한 현상이 생기는 이유는 EDX 분석에 사용한 흡착제가 고정층 반응기 내에서 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 반응을 수행한 것이고, Fig. 10의 결과는 TGA장치로부터 얻은 결과이다. 이와 같이 반응기의 형태에 따라 달라지는 것은 사용된 흡착제가 CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 의 세 가지 물질이 혼합되어 있기 때문인데 이 흡착제는 약 410°C 와 650°C 부근에서 탈수반응과 탈탄산반응이 각각 일어나기 때문에 TGA를 이용한 황화반응에서 탈수반응과 탈탄산반응에 의한 중량감소와 황화반응으로 인한 중량증가 효과가 서로 상쇄되므로 TGA상에서 황화반응을 수행하고 반응성을 확인하기 위해서는 900°C 정도의 온도까지 흡착제를 가열하여 CaO 로 변화시킨 다음, 황화반응을 수행하여야만 할 것이다. 본 연구에서는 TGA장치를 이용하여 900°C 까지 가열하였기 때문에 흡착제는 CaO 만 존재하며 수증기와 SO_2 가 동시에 공급되면 H_2O 와 SO_2 가 동시에 CaO 흡착제와 경쟁적으로 반응이 일어나므로 SO_2 의 제거효율이 보다 낮은 것으로 여겨진다. 반면에 450°C 에서 고정층 반응기를 이용하여 황화반응을 수행하였을 경우에는 흡착제 내에 22%정도 존재하고 있는 CaCO_3 가 CaO 로 변화하지 않으며 따라서 공급되는 H_2O 와 SO_2 중에서 H_2O 와는 반응하지 않고 SO_2 와만 반응을 하기 때문에 흡착제의 이용도가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 수증기의 양에 최적값이 존재하는 이유는 정확히 확인할 수 없었다.

반응온도를 450°C 로 고정하고 SO_2 의 농도를 2,500 ppm으로 변화시켰을 때, 수증기의 영향을 살펴본 결과, 전화율도 변화가 있음을 알 수 있었으며, 수분의 양에는 관계없이 수분이 존재하기만 하면 반응성과 흡착제의 이용도가 증가함을 알 수 있었다. 하지만 이 경우에도 수분의 공급량에 따른 최적값이 존재하였는데 이 결과들로부터 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 비와 흡착제의 이용도는 상관관계가 있는 것으로 생각된다.

700°C 에서 황화반응을 수행시킨 후, 흡착제의 SEM 분석을 수행하였는데 700°C 에서 반응을 수행한 이유는 공급한 수분이 구조적 변화에 미치는 영향을 보다 자세히 고찰하기 위한 것이며, 반응온도를 700°C 로 상승시키면 반응속도도 증가하고 흡착제의 이용도도 더 증가하기 때문이다.

분석 결과를 살펴보면 수증기를 공급했을 경우는 반응이 끝난 후에 흡착제의 입자들이 서로 엉겨붙는 소결과가 훨씬 감소하였을 뿐만 아니라 반응이 끝난 후, 반응기로부터 흡착제의 회수도 용이하였다.

3-2-4. 첨가제의 효과

본 연구에서는 Na-계열 중에서 NaOH 를 첨가제로 사용하였으며 첨가량에 따른 SO_2 제거능을 살펴보았다. Fig. 11은 NaOH 의 함량을 변화시키면서 황화반응을 수행시킨 결과로서 특이한 결과가 나타났다. 10 wt%의 NaOH 를 첨가하였을 경우, 첨가제를 투입하지 않은 경우보다 오히려 흡착제의 이용도는 더 낮아진 반면에 보다 적은 양인 5 wt%를 혼합한 경우와 20 wt%의 NaOH 를 첨가한 경우는 보다 높은 흡착제 이용도를 나타내었다. 최적값이 나타나는 정확한 이유는 규명하지 못하였으며 Na-계열의 첨가제를 사용할 경우, 흡착제와 Na간에 상호 작용하는 반응기구가 정확히 밝혀져 있지 않은 실정이다.

Fig. 12는 20 wt%의 NaOH 와 수증기를 동시에 주입한 결과이며, 순수하게 흡착제만 투입하였을 경우보다 약 10%정도 더 높은 흡착제의 이용도를 나타내었다. 또한 수증기가 공급된 경우가 보다 높은 반응성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

또한 사용한 흡착제의 재사용 여부를 판단하기 위하여 반응기 하

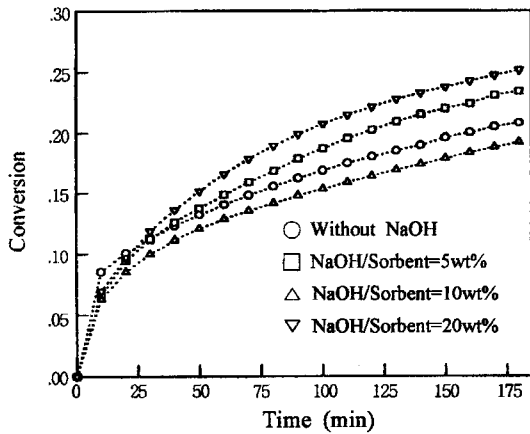


Fig. 11. Effect of NaOH addition on auto feeder sorbent at SO_2 concentration of 5,000 ppm.

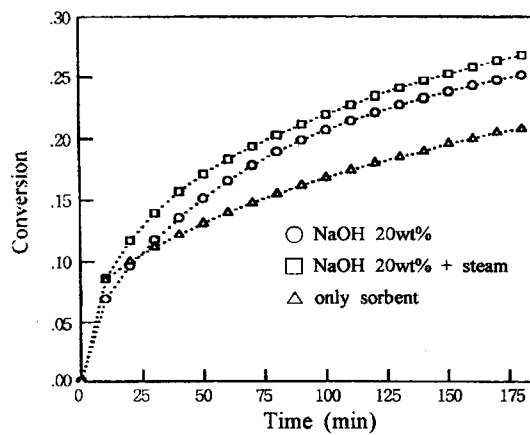


Fig. 12. Effect of NaOH and steam addition on auto feeder sorbent at SO_2 concentration of 5,000 ppm.

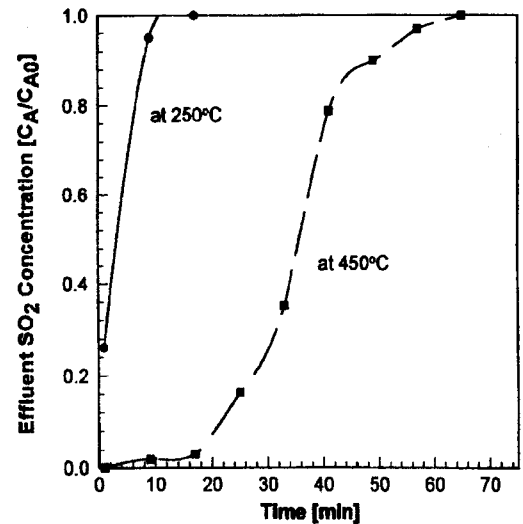
부의 반응기 분진과 백필터 분진을 황화반응시킨 결과를 Fig. 13에 도시하였다. 백필터 분진의 경우 450°C 의 반응온도에서 별다른 탈황능을 나타내지 않았지만 반응기 분진은 450°C 온도에서 약간의 탈황능을 나타낸 것으로 보아 재생이 가능할 것으로 생각된다.

3-2-5. 금속산화물 흡착제의 황화반응

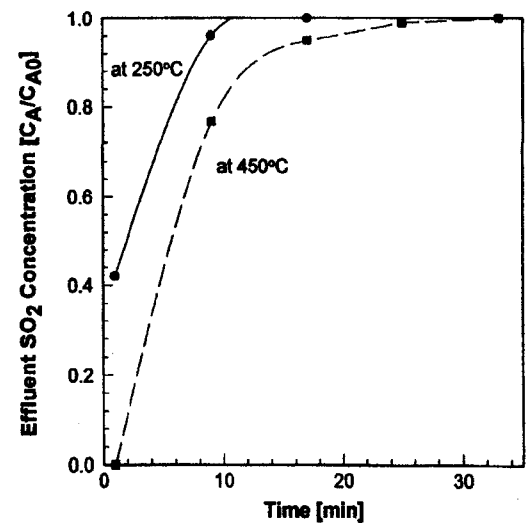
Ca계 흡착제는 황화반응의 결과로 생성되는 CaSO_4 가 CaO의 외층에 형성되어 SO_2 가 내부까지 침투를 하지 못하기 때문에 내부의 CaO는 반응을 하지 않고 그대로 남아있게 되며 따라서 흡착제의 이용도는 50% 이내로 낮아진다. 따라서 Ca계 흡착제 이외의 다른 금속산화물 흡착제들의 SO_2 제거능을 고찰하기 위하여 기-고체 반응에서 흡착제로 많이 이용되고 있는 ZnO, CuO, Fe_2O_3 , TiO_2 를 선정하여 기존 흡착제 가운데 자동 투입기용 흡착제의 탈황능과 비교하였다.

TGA를 이용하여 금속산화물 흡착제와 SO_2 의 반응실험을 수행하여 중량변화로부터 반응성을 살펴본 결과, 중량증가가 황화반응에 의한 것이라고만은 볼 수 없는데 저온에서는 흡착에 의해서도 중량증가가 일어날 수 있기 때문이다. XRD 분석결과에서도 알 수 있듯이 SO_2 의 제거를 의미하는 중량증가가 일어났음에도 불구하고 황화합물의 특성 피크가 나타나지 않았었다.

Table 7은 흡착제들의 탈황능을 나타낸 것이며 350°C 에서 1시간 동안, 그리고 반응성이 좋을 것으로 생각되는 600°C 에서 20분간 황화반응을 수행하였다. 350°C 에서는 CaO와 CuO 흡착제만이 중량증가를 나타내었는데 CuO는 BET 분석결과에서 가장 작은 비표면적



(a) Reactor dust



(b) Bag filter dust

Fig. 13. Comparison of removal efficiency of reactor dust and bag filter dust at SO_2 concentration of 5,000 ppm.

을 보였음에도 불구하고 탈황능은 아주 우수하였다. CuO와 SO_2 의 반응기구를 규명할 수 없기 때문에 정확한 원인은 알 수 없었으며 그 이외의 다른 금속산화물 흡착제들은 350°C 온도에서 중량증가가 나타나지 않았다. 따라서 350°C 에서 중량증가가 일어나지 않은 흡착제들의 반응시작온도를 살펴보았다. TGA장치에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 SO_2 를 흘려보내면서 중량증가가 일어나기 시작하는 온도

Table 7. SO_2 removal capacities and induction temperature of various metal oxide sorbents

Sorbents	Induction temperature ($^\circ\text{C}$)	Weight gain(%)	
		Sulfurization at 350°C (Running time; 1 hr)	Sulfurization at 600°C (Running time; 20 min)
CaO(Auto feeder)	250	2.01	16.81(at 550°C)
ZnO	390	-	2.69
Fe_2O_3	500	-	1.08
TiO_2	370	-	1.07
CuO	280	10.7	8.31

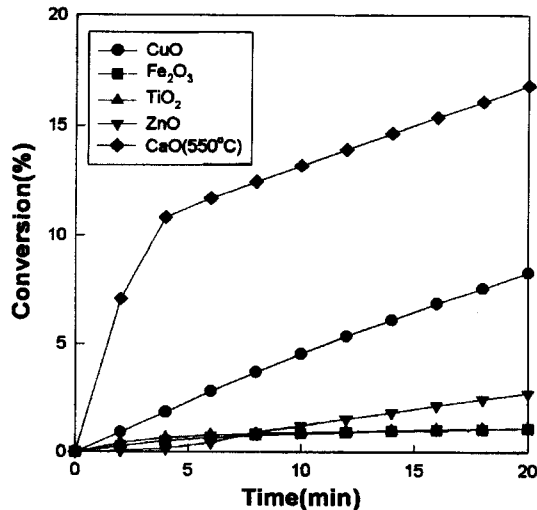


Fig. 14. Comparison of SO₂ removal efficiency of various metal oxide sorbents at 600 °C.

를 살펴보고 이때의 온도를 반응시작온도로 간주하였다. Table 7에 나타난 것처럼 CaO는 250 °C, ZnO는 390 °C, Fe₂O₃는 보다 높은 온도인 500 °C, TiO₂는 370 °C, 그리고 CuO는 280 °C 부근에서 중량 증가가 일어나기 시작하였다.

Fig. 14는 600 °C에서 각 금속산화물 흡착제들의 탈황능을 비교한 것이다. 600 °C의 경우는 모든 흡착제들이 중량증가를 나타내었으며, 550 °C에서 실험한 CaO 흡착제가 약 16.81 % 정도의 가장 높은 중량증가를 나타냈다. CaO를 제외한 다른 금속산화물 흡착제들 중에는 CuO가 가장 높은 중량증가를 나타냈으며, ZnO의 경우도 약간의 중량증가를 나타내고 있지만 CuO와 ZnO 흡착제는 600 °C 이상의 온도에서 휘발하기 때문에 FDSI 공정에는 적용할 수 없을 것으로 생각된다. 그러나 이보다 낮은 400 °C 이하의 온도에서는 CaO 흡착제의 대체용으로 사용할 수 있다고 생각되며, Fe₂O₃와 TiO₂ 흡착제는 고온에서도 적용이 가능할 것으로 생각된다. 기-고체 반응에서 고체 반응물의 반응성은 비표면적에 비례하는 것으로 알고 있지만 비표면적이 가장 컸던 TiO₂보다 비표면적이 가장 작았던 CuO가 반응성이 더 좋은 결과를 보인 것도 주목할만한 사실이다.

Fig. 15는 600 °C에서 황화반응을 수행한 흡착제의 SEM 형태 분석을 나타낸 것이다. 특히 ZnO와 CuO 흡착제의 표면형태가 가장 많이 변화하였음을 볼 수 있으며 다른 흡착제들은 반응전의 흡착제와 거의 유사한 형태를 보여주고 있다.

Table 8은 반응전·후의 XRD 분석결과를 나타낸 것인데 반응전의 흡착제는 모두 결정성이 좋은 순수한 상태의 금속산화물들이었다. 이들 흡착제를 5,000 ppm의 SO₂를 사용하여 황화반응을 수행하였고 이 흡착제들의 XRD 분석을 수행하였다. CaO 흡착제의 경우, 황화반응이 끝난 후에도 CaCO₃의 특성 피크가 나타났는데 그 원인은 CaCO₃가 650 °C 부근에서 탈탄산반응이 일어나 CaO로 변화되고 이때 생성되는 CaO가 CaCO₃보다 반응성이 더 좋을 뿐만 아니라 반응 초기에 흡착제내에 있던 CaO와 그리고 Ca(OH)₂로부터 탈수반응에 의해 생성된 CaO가 CaCO₃보다 반응성이 더 좋기 때문에 SO₂와 먼저 반응하기 때문에 미반응 CaCO₃가 존재하는 것으로 생각된다.

ZnO와 CuO 흡착제의 경우, SO₂를 충분히 제거했음에도 불구하고 XRD pattern에서는 황화합물의 특성 피크가 나타나지 않았다. 그 원인은 화학흡착에 의한 탈황일 수도 있다고 생각되지만 황화반응과 화학흡착을 실험결과만으로 구분하기는 어려운 실정이다. Fe₂O₃ 흡착제의 경우는 반응이 끝난 후, FeS₂ 황화합물의 특성 피크가 나타났

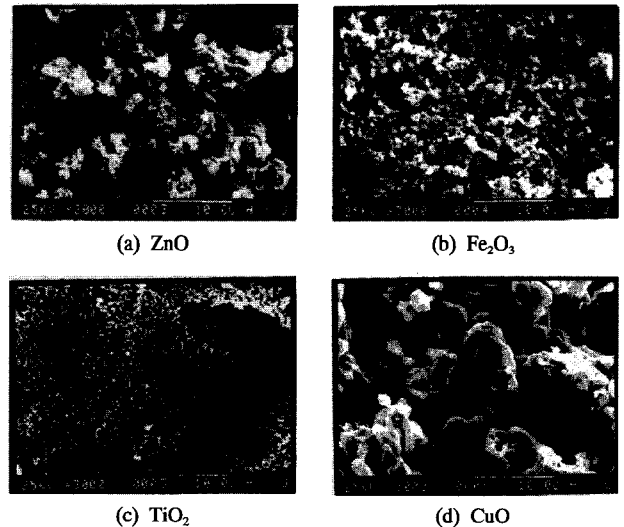


Fig. 15. SEM morphology of metal oxide sorbents sulfated at 600 °C.

Table 8. Crystallographic structure of various metal oxides

Sorbents	Crystallographic structure	
	Fresh sorbent	Sulfated at 600 °C
CaO (Auto feeder)	CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	CaSO ₄ , CaS, CaCO ₃
ZnO	ZnO	ZnO
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (Hematite)	FeS ₂ (Marcasite)
TiO ₂	TiO ₂ (Anatase)	-
CuO	CuO(Tenorite)	CuO

으므로 황화반응이 잘 일어난 것으로 생각되며, 비표면적이 가장 큰 TiO₂ 흡착제의 경우는 Ti-S 화합물의 특성 피크를 확인하기 위해서 JCPDS card에 있는 모든 Ti-S 화합물의 특성 피크들을 검색하였지만 일치되는 화합물을 찾아낼 수 없었으며, TiO₂의 특성 피크도 아님을 확인하였다.

4. 결 론

광양제철소에 설치되어 있는 DSI 공정의 최적 조건을 얻고자 기존의 흡착제를 비롯해서 금속산화물 흡착제를 제조하여 여러 가지 실험변수들의 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 기존의 Ca계 흡착제의 반응 온도에 따른 SO₂ 제거능을 고찰한 결과, 현재 흡착제가 투입되고 있는 250 °C의 온도에서는 황화반응이 거의 일어나지 않기 때문에 보다 높은 SO₂의 제거효율을 얻기 위해서는 450-950 °C 정도의 고온영역이 적합한 것으로 생각된다.

(2) 흡착제의 이용도를 향상시키기 위하여 H₂O와 NaOH 첨가제를 투입하여 황화반응을 수행한 결과, 흡착제의 이용도는 450 °C에서 대략 10% 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었지만 반응온도가 250 °C일 경우에는 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다.

(3) Ca계 흡착제 이외에 반응성이 우수한 흡착제를 개발할 목적으로 탈황 공정에 많이 사용되는 CuO, Fe₂O₃, TiO₂, ZnO와 같은 금속산화물 흡착제들을 선택하여 SO₂와의 반응성을 고찰해 본 결과, 400 °C 이하의 영역에서는 CuO가 다른 흡착제들에 비해서 더 뛰어난 탈황능을 보였으나 450 °C 이상의 고온에서는 Ca계 흡착제가 다른 금속산화물들보다 더 우수한 탈황능을 나타냄을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 교육부의 '95 해외파견 연구 교수 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ji, P. S., Park, T. J. and Kim, J. J.: *CHEMICAL INDUSTRY and TECHNOLOGY*, **11**, 14(1993).
2. Chappell, J., Lachapelle, D. G. and Kaplan, N.: "Fundamental Research and Process Development", EPRI Report, **1**, 35-1(1985).
3. Rosenhoover, W. A. and Yoon, H.: Consolidation Coal Company report, **1**(1989).
4. Toshinori, O., Kenro, T., Daizo, K. and Takehiro, F.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **18**(5), 432(1985).
5. Muzio, L. J. and Offen, G. R.: *JAPCA*, **37**(5), 642(1987).
6. Hartman, M. and Tranka, O.: *AIChE J.*, **39**, 615(1993).
7. Al-Shawabkeh, A., Matsuda, H. and Hasatani, M.: *AIChE J.*, **43**(1), 173(1997).
8. Beittel, R., Gooch, J. P., Dismukes, E. B. and Muzio, L. J.: "Studies of Sorbent Calcination and SO₂-Sorbent Reactions in a Pilot-Scale Furnace", Presented at the First Joint Symposium on Dry Sorbent SO₂ and Simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies, San Diego, California, July, 16-1(1985).
9. Hsia, C., Pierre, G. R., Raghunathan, K. and Fan, L. S.: *AIChE J.*, **39**(4), 698(1993).
10. Marcilly, C., Courty, P. and Delmon, G.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56(1970).
11. Borgwardt, R. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(1), 53(1989).
12. Lee, Y. S.: Ph. D. Dissertation, Hanyang University(1994).
13. Marsh, D. W. and Ulrichson, D. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**(3), 423(1985).
14. Fields, R. B., Burdett, N. A. and Davidson, J. F.: *Trans. Ind. Chem. Eng.*, **57**, 276(1979).
15. Hatfield, F. D., Dim, Y. K., Mullins, R. C. and McClellan, G. H.: NTIS. Publication, PB202, 407(1970).
16. Stouffer, M. R. and Yoon, H.: *AIChE J.*, **35**, 8(1989).
17. Borgwardt, R. H., Bruce, K. R. and Blake, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(10), 1993(1987).
18. Pigford, R. L. and Silger, G.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **12**, 85(1973).
19. Wen, C. Y. and Ishida, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 703(1973).
20. Doraiswamy, L. K. and Sharma, M. M.: "Heterogeneous Reactions-Vol. 1 Gas-Solid and Solid-Solid Reactions", John Wiley & Sons, Inc.(1984).
21. Teixeira, D. P., Lott, T. A. and Muzio, L. J.: "Dry Sorbent SO₂ Control for New Power Plants: Burning Low Sulfur Western Coals", Presented at the Second Joint Symposium on Dry SO₂/NO_x Control Technologies, Raleigh, North Carolina, June, 2-6(1986).
22. Borgwardt, R. H., Bruce, K. R. and Blake, J.: "EPA Experimental Studies of the Mechanisms of Sulfur Capture by Limestone", Presented at the First Joint Symposium on Dry SO₂ and Simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies, San Diego, California, July, 13-16(1985).