

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

이충무 · 오세천 · 이해평 · 김희택<sup>†</sup> · 류경옥

한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1998년 8월 26일 접수, 1999년 3월 3일 채택)

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

Choong Moo Lee, Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kim<sup>†</sup> and Kyong Ok Yoo

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang University  
(Received 26 August 1998; accepted 3 March 1999)

### 요 약

DSI 공정을 이용하여 배가스 내의 HF를 제거하기 위하여 여러 가지 실험변수들에 따른 HF와 calcium계 흡착제의 반응성을 고찰하였다. 250-950 °C의 반응온도구간에서 고정층 반응기로부터 배출되는 기체를 GC로 분석하였으며, 반응기구를 확인하기 위하여 BET, XRD, SEM/EDX, DLS, TG/DTA 등의 기기 분석을 수행하였다. Calcium계 흡착제는 750 °C에서 가장 높은 반응성을 나타냈다. 그 이상의 온도에서는 흡착제의 구조적 변화로 인하여 비표면적이 감소하므로 반응성이 저하되었다. 유입되는 HF의 초기 농도가 높을수록 반응성은 우수하였으며, HF의 유량은 150 ml/min일 경우에 반응성이 가장 우수하였다. Calcium계 흡착제 이외에  $Al_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ 와 같은 금속산화물 흡착제와 HF의 반응성을 살펴본 결과, 본 연구의 실험 조건하에서는  $Fe_2O_3$ 가 가장 반응성이 좋은 것으로 확인되었다.

**Abstract** - In order to reduce HF in a flue gas via DSI process, the HF removal efficiency of calcium-based sorbent was investigated. By using gas chromatography the effluent gas exited from fixed-bed reactor was analyzed at temperature range of 250-950 °C. Also BET, XRD, SEM/EDX, DLS and TG/DTA were carried out to certify the reaction mechanism. HF removal efficiency was maximum at 750 °C and decreased above this temperature because of specific surface area reduction resulted from structural changes of sorbent. Reactivity of sorbent was proportional to initial concentration of HF and flow rate of 150 ml/min showed the highest removal capacity. In addition, HF removal efficiency of various metal oxide sorbents such as  $Al_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  and  $ZnO$  was studied. As a result,  $Fe_2O_3$  showed an excellent removal capacity in this study.

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

### 1. 서 론

최근  $SO_x$ 와  $NO_x$ 를 비롯해서 HCl(hydrogen chloride), HF(hydrogen fluoride), 입자상 물질 등과 같은 대기오염물질들은 고형도시폐기물이나 유해폐기물을 소각하는 과정이나 석탄과 같은 화석연료를 연소할 경우에 많이 발생되고 있어 환경문제의 주요 원인이 되고 있다.

이 가운데 HF는  $SO_x$ 나  $NO_x$  등과 더불어 대기와 수질 오염 특히 산성비의 주요 성분 중의 하나로서 독성이나 부식성이 매우 강하여 인체나 장치에 많은 손상을 야기할 뿐만 아니라 토양의 산성화 등으로 많은 손실을 주고 있다. HF는 무색의 액체 또는 기체로서 분자량이 20.01이고 비등점이 20 °C, 용융점이 -83 °C이며 증기상 밀도는 0.7정도이다. 냄새가 심하고 염증을 유발하며 호흡곤란, 신장손상, 심장마비, 오한, 발열, 가슴통증, 피부화상, 점막의 손상 등과 같은 인체

에 유해한 물질이다. HF는 물과 반응하기 때문에 HF가 들어있는 용기에 물을 주입하면 위험할 뿐만 아니라 유리 등을 부식시키는 성질이 있는 반면에 열이나 불꽃에 노출되었을 경우에 화재나 폭발의 위험성은 없는 것으로 알려져 있다[1-2].

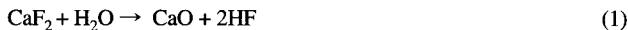
이러한 HF와 같은 산성 기체를 제거하는 방법은 크게 습식제거법과 건식제거법으로 구분된다[3]. 습식제거법은 폐수와 산성 폐기물이 발생하여 2차 환경 오염문제를 야기하므로 새로운 배가스(flue gas) 처리공정의 개발이 요구되며, 또한 폐기물 처리를 위한 소각로 등의 점진적인 보급에 따라 탈황 이외에도 산성 기체의 제거 효율이 우수한 공정개발이 시급하게 되었다. 따라서 기존 설비의 보완만으로 쉽게 적용 가능하고, 다른 배가스 처리공정보다 투자비가 저렴하며, 고형 폐기물의 처리가 용이한 DSI 공정(Dry Sorbent Injection process)[4-13]이 대두되었다. DSI 공정은 1960년대 말부터 1970년까지 많은 연구[14-17]가 이루어졌으나 습식제거법에 대한 낙관적인 전망 기대와 90% 이상의 배가스 제거라는 제한 요인으로 인하여 연구가 지속되지 않

<sup>†</sup>E-mail : crelab@email.hanyang.ac.kr

았다. 하지만 흡착제의 배가스 제거효율은 고온 불꽃(hot flame)을 피함으로써 향상될 수 있고[18], 또한 습식제거법 수준의 고효율까지 필요하지 않으면서도 저렴하고 적절한 배가스의 제어가 요구되는 공정을 대상으로 다시 이 기술이 새롭게 적용되고 있는 실정이다[9].

제철소에 발생되는 폐슬러지(waste sludge) 내에는 제강 slag의 유동성을 향상시키기 위하여 사용된  $\text{CaF}_2$  플럭스(flux)가 잔존하며 이 폐슬러지를 소각할 경우에는 HF, HCl,  $\text{SO}_2$  등의 오염물질들이 발생되기 때문에 광양제철소에서는 이 오염물질들을 제거할 목적으로 DSI 공정을 설치하여 가동 중이다. 광양제철소에 설치되어 있는 DSI 공정은 소각로에서 약 1,100 °C 정도의 배가스가 발생하고, 열교환기와 안정기(stabilizer)를 거쳐 800-900 °C 정도로 냉각된 후, 관을 따라 흘러 250 °C 이하의 온도로 건식 건조 반응기(dry-dry reactor) 내부에 유입된다. 250 °C 이하의 온도로 냉각시켜야만 하는 이유는 반응기 하부에 설치된 백필터(bag filter)가 견딜 수 있는 최대온도가 대략 270 °C 정도이기 때문이다. 이때 배가스의 유량은 약 380 m<sup>3</sup>/min이며, 반응기 유입부분의 10 m 전방에서 흡착제가 투입되고 구동력은 압력차이다. 배출되는 배가스와 반응한 흡착제는 반응기 하부에서 포집되며, 하단에 설치되어 있는 백필터에서 다시 포집되는 방식을 취하고 있다.

DSI 공정에서 HF를 제거하기 위해서 널리 사용되는 배가스 흡착제로는 CaO를 기준으로 하는 석회석이나 백운석과 이를 수화시킨 수화물이다. HF와 Ca계 흡착제(calcium-based sorbent)와의 반응으로 생성되는  $\text{CaF}_2$ 는 이온결합으로 결합되어 있으며 fluorite 또는 광석인 fluorspar의 형태로 존재하는 백색 분체이다. 분자량은 78.08이며 Ca가 51.33 %, F가 48.67 % 존재하고 있으며 용융점은 1,402 °C, 비등점은 2,500 °C이고 밀도는 3.18 정도이다. 이 물질은 대략 지각에 평균 650 ppm 정도 존재하는 것으로 알려져 있다.  $\text{CaCO}_3$ 와 HF와의 반응으로부터 생성되기도 하며 뜨거운 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 농축액과 반응을 하여 HF를 발생시키며 물에는 용해되지 않고 암모니아염에는 약간 용해된다. 공기 중에서 2.5 mg/m<sup>3</sup> 이상 존재하면 인체에 자극을 주는 것으로 알려져 있다. 그리고 1,200 °C 정도의 온도에서 수분이 존재하면 CaO와 HF로 분해되는 것으로 알려져 있다.



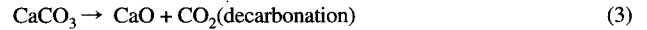
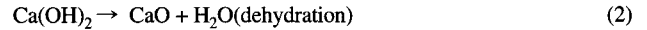
순수한  $\text{CaF}_2$  결정은 spectroscopy, electronics laser 그리고 고온 건조막 윤활유 등에 이용되기도 한다. 철야금 산업에서는 슬래그의 유동성을 향상시키기 위한 플럭스로 이용되기도 하며 제철소, 화학공장, 유리, 세라믹 산업으로 많이 이용되고 있다. 또한 합성 형석(synthetic fluorspar)은 광학산업에도 많이 사용되기도 하며 순수한  $\text{CaF}_2$ 는 탈수반응과 탈수소반응의 촉매역할을 하기도 하고 특히 수돗물의 불소화반응에 이용된다. 합성된  $\text{CaF}_2$ 는 천연의  $\text{CaF}_2$ 와 다른 형상을 갖는데 합성  $\text{CaF}_2$ 의 결정격자는 천연  $\text{CaF}_2$ 보다 약간 느슨한 구조를 갖는다. 또한 Ca-이온과 F-이온의 반응은 균일 액상 화학반응이 아니라 고상 내부 2차원 표면에서의 표면화학반응이라는 특징이 있지만 이 반응 기구는 아직까지도 명확하게 규명되지 않았다.

현재 광양제철소 내에 설치되어 있는 DSI 공정은 만족할만한 효과를 거두지 못하고 있는 실정이다. DSI 공정의 가장 중요한 변수인 흡착제의 종류와 반응 온도가 고정되어 있으므로 공정의 효율을 높이기 위해서는 다양한 실험 변수들에 대한 흡착제의 반응 특성을 고찰함으로써 최적 조건을 얻는 것이 급한 과제이다. 광양제철소의 DSI 공정 가운데 소각로, 열교환기, 안정기 그리고 반응기 등은 모두 고정되어 있으며, 이 공정에서 변화시킬 수 있는 것은 흡착제의 투입지점인 건식벤츨리 팬이기 때문에 흡착제 투입지점의 온도가 가장 중요한 변수로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 광양제철소의 배연탈황(FGD, Flue Gas Desulfurization) 공정인 DSI 공정을 최적화하기 위한 기초연구로서 반응온도, HF의 유입초기농도, 유량, 흡착제의 양과

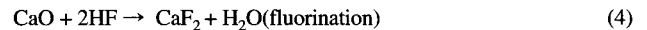
같은 여러 가지 실험변수들의 영향을 고찰하였다.

## 2. 이론 및 배경

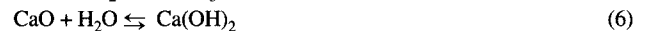
현재 광양제철소에서 사용되는 Ca계 흡착제는 CaO가 28 %,  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 44 %, 그리고  $\text{CaCO}_3$ 가 28 % 포함되어 있는 혼합물이다. HF가 발생하는 노(furnace)에 흡착제를 투입하면 먼저 410 °C 부근에서 흡착제의 탈수반응이 일어나고, 650 °C 부근에서 탈탄산반응이 일어난다.



이와 같은 반응들에 의해 최종적으로 생성된 CaO와 HF가 반응하여 불소화반응이 일어남으로써 HF가 제거된다.



하지만 저온에서는 탈수반응과 탈탄산반응이 끝나지 않아  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 가 다음과 같은 경쟁 반응을 일으키게 될 것으로 예상된다[19].

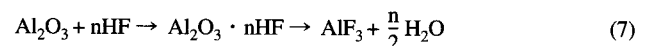


흡착제 중에서 다음과 같은 장점들 때문에 수화물 흡착제가 탄화물 흡착제보다 우수하다고 여겨지고 있다[14]. 먼저 탈탄산반응으로 인한  $\text{CO}_2$ 의 방출보다 탈수반응으로 인한  $\text{H}_2\text{O}$ 의 방출이 빠르게 일어남으로써 소성이 완결된 이후에 불소화반응이 일어날 수 있는 시간이 탄화물 흡착제보다 짧고, 일반적으로 탈수반응은 흡착제의 크기를 감소시키므로 반응기체의 흡착제 기공을 통한 흡착제 내부로의 확산 저항이 감소되므로 반응이 보다 잘 일어나며 마지막으로 탈수반응 이후의 흡착제는 내부 표면적이 증가하기 때문이다.

Doraiswamy와 Shama[20]는 고체 반응물과 기체 반응물간의 반응을 촉매 반응의 7단계 반응기구와 유사하게 해석하여 다음과 같은 4단계 반응을 제시하였다.

- 1단계: 기체흐름의 bulk 상태에서부터 고체 반응물 외부표면으로의 기체 반응물의 확산
- 2단계: 고체 반응물 내부의 기공을 통한 기체 반응물의 확산
- 3단계: 고체 생성물층 내의 기공을 통한 반응면으로의 확산
- 4단계: 고체 생성물층과 반응되지 않은 내부의 고체 반응물층과의 경계면에서의 기체 반응물과 고체 반응물의 화학반응 등이다.

한편,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 이용하여 HF를 제거하는 연구를 수행한 Burkat[21]는 비표면적과 기공도와 같은 금속산화물 흡착제의 구조적 물성치와 고체 알루미늄의 상조성과 HF제거의 상관관계를 연구하여 흡착활성은 비표면적과 기공도에 비례한다고 발표하였다. 또한 HF가 흡착된 금속산화물을 XRD(X-Ray Diffractometer), TGA, NMR 등으로 분석한 결과, 제거 효율이 90 % 이상이라고 밝히고 있다. 알루미늄의 회수한계를 넘으면 급격한 효율의 저하가 일어난다고 하였으며, HF는 최초 알루미늄과 화학적 흡착을 함에 있어서 다음과 같은 반응이 진행된다고 하였다.

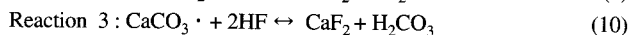
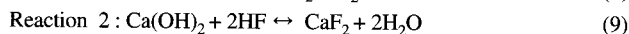
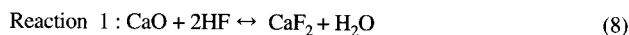


따라서 흡착된 알루미늄을 200-300 °C 정도로 가열하면 두 번째 반응이 진행되는 것으로 알려졌으며, Ca계 흡착제와 HF와 반응에 대한 연구 결과는 보고된 바가 없었지만 본 연구 결과, 550 °C 이하의 온도에서는 흡착제와 HF의 반응이 거의 이루어지지 않는 것으로 생각된다.

**Table 1. Thermodynamic analysis for the reaction of Ca-based sorbents with HF**

	Gibbs free energy[kcal/mol] at 25 °C	Equilibrium constant
Reaction 1	-47.09	$3.317 \times 10^{34}$
Reaction 2	-40.18	$2.85 \times 10^{29}$
Reaction 3	-12.90	$2.86 \times 10^9$

Table 1은 Ca계 흡착제와 HF와의 반응에 대한 열역학적 고찰이다. Gibbs free energy를 이용한 열역학적 해석을 해 본 결과, Gibbs free energy가 전부 음의 값을 갖는 것으로 보아 반응열만 공급되면 자발적으로 반응이 일어날 것으로 생각되며 평형 상수가 아주 큰 값으로 나타난 것으로 보아 역반응은 거의 일어나지 않는 것으로 판단된다. 다 음의 반응들은 Table 1에 표시된 반응을 나타낸 것이다.



### 3. 실험

#### 3-1. 흡착제의 제조

본 연구에서는 현재 광양제철소에서 사용 중인 Ca계 흡착제를 사용하였다. 그 밖에 실험에서 사용된 금속산화물 흡착제는 다공성 금속 산화물을 합성하는 방법[22]으로 제조하였으며 절차는 다음과 같다. 금속 산화물(일본 Hayashi Pure Chemical Industries의 1급 시약)에 유기화합물인 발포제(Merck사의 citric acid mono-hydrate)를 섞고 이 혼합물에 증류수를 가하여 교반시킨 후, 공기 분위기 하에서 800 °C 정도의 온도로 약 5시간 정도 소성시킨 다음에 일정 크기로 분쇄하여 사용하였다.

#### 3-2. 흡착제의 특성분석

광양제철소에서 사용하고 있는 Ca계 흡착제와 본 연구에서 제조한 금속산화물 흡착제의 특성을 분석하기 위해서 다음과 같은 분석들을 수행하였다.

광양제철소에서 사용하는 흡착제와 본 연구에서 제조한 흡착제의 구조적 특성변화를 고찰하기 위하여 액체질소 물리흡착법(liquid nitrogen physisorption method, Micrometric ASAP 2000) 장치를 이용하여 비표면적, 총 세공부피 그리고 평균기공직경을 측정하였다. 분석 시료를 200 °C에서 4시간 동안 기체 제거시켜 충분히 불순물을 제거한 후에 분석장치(sampling tube)에 담았으며 컴퓨터 시스템에 연결되어 자동으로 밸브가 조절되는 매니폴드 내에서 흡착된 질소 기체의 압력변화를 연속 측정하였다.

반응전과 반응후의 흡착제의 결정상태와 생성물을 확인하기 위하여 XRD(Rigaku RAD-C)를 이용하였다. 반응전의 흡착제 결정상태 확인을 위하여 회절각은 10-60 °로 하였으며 반응후의 흡착제를 확인하기 위하여 회절각을 10-80 °로 측정하였다.

반응전·후의 흡착제 표면 형태를 고찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Micrography; Jeol-JSM-5800 LV)을 이용하였으며 반응한 흡착제에 불소흡착 여부를 확인하기 위하여 EDX분석(Energy Dispersive X-ray Analysis; Jeol-JSM-6300 LV)을 수행하였다.

DLS(Dynamic Light Scattering; Otsuka electronics LPA-3000, 3100)를 이용하여 입자의 크기 분포를 고찰하였다.

질소 분위기 하에서 TG/DTA(Thermogravimetric Analysis & Differential Thermal Analysis; Shimadzu TA 50 series)를 이용하여 반응전의 흡착제를 900 °C까지 가열하여 온도변화에 따른 중량 및 열량 변화를 살펴보았으며 분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

**Table 2. Operating conditions for TGA analysis**

Items	Conditions
Carrier gas	N <sub>2</sub>
Flow rate of carrier gas[ml/min]	30
Balance type	Taut band
Temperature range[°C]	100-900
Cell	Platinum
Thermocouple type	Platinum-platinum rhodium 10 %
Measurement accuracy	±1 % of each range
Current[mA]	75

**Table 3. Experimental conditions for fluorination**

Items	Conditions
Temperature[°C]	100-950
Gas composition[ppm]	HF: 250-1000 N <sub>2</sub> : balance
Gas flow rate[ml/min]	50-200
Particle size[mesh]	140-200
Average particle diameter[nm]	263.7
Packing amount[mg]	100
Used sorbents	Ca-based sorbent
Pressure[atm]	1

**Table 4. Operating conditions for GC analysis**

Items	Conditions
Column	Stainless steel
Packing material	empty
Column length[ft]	3
Carrier gas flow rate[ml/min]	N <sub>2</sub> : 40
Column temperature[°C]	50
Detector type	Thermal conductivity detector
Detector temperature[°C]	100
Current[mA]	75

#### 3-3. 실험장치 및 실험방법

반응 후에 배출되는 HF기체의 양을 측정하기 위하여 GC(gas chromatography; Shimadzu GC-4C)를 사용하였다. 반응에 사용된 실험조건들과 GC의 조작 조건들을 Table 3과 4에 제시하였으며 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

고정층 충전반응기는 내경 1 cm, 길이 45 cm의 석영관으로 이루어져 있으며 전기로에 수직으로 설치하였다. 온도 측정은 C-A열전대(Chromel-Alumel Thermocouple)를 이용하였으며, 반응기의 외벽에 설치된 열우물(thermowell)을 통해 반응기 내의 온도를 감지할 수 있도록 하였다. 반응기체는 반응기의 상부에서 하부로 흐르고, 혼합 기체의 유입으로 인한 반응기 내의 온도 불균일을 방지하기 위하여 반응기체 유입부분을 실리콘 열선으로 예열하였다. 반응기를 통해 GC로 유입되는 기체 또한 응축을 방지하기 위하여 예열하였다. 본 연구에서는 빈결럼을 사용하여 HF를 측정하였는데 빈결럼을 이용할 경우에는 배가스 중에 분석하고자 하는 기체 이외의 다른 기체가 존재하지 않아야 한다는 조건이 요구된다. 따라서 본 실험에서는 이 조건에 부합되도록 흡착제로부터 배출되는 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위해서 반응기 하부에 얼음 트랩을 설치하였을 뿐만 아니라 충분한 환기 작업을 수행하여 잔존하는 기체가 없도록 주의하였다.

광양제철소 흡착제의 시료분석결과, 흡착제의 성분은 CaO, CaCO<sub>3</sub>,

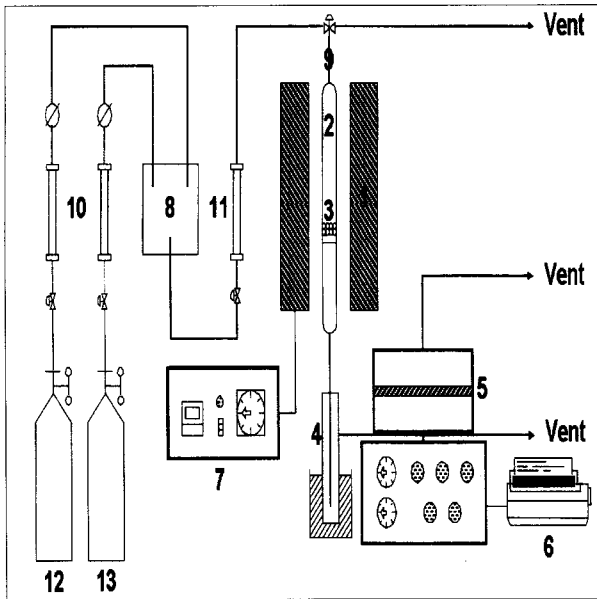


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 1. Furnace            | 8. Mixing chamber      |
| 2. Reactor            | 9. Gas inlet           |
| 3. Sorbent            | 10. Flow regulator 1   |
| 4. Ice trap           | 11. Flow regulator 2   |
| 5. GC                 | 12. HF gas             |
| 6. Recorder           | 13. N <sub>2</sub> gas |
| 7. Furnace controller |                        |

Ca(OH)<sub>2</sub>의 세 가지 종류로 구성되어 있었다. 410 °C부근에서 흡착제의 탈수반응이 먼저 일어나게 되고 약 650 °C부근에서의 탈탄산반응이 일어나게 된다. 이때에 발생하는 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>는 빈켈럼을 사용하는 관계로 HF와 구별을 할 수가 없으므로 우선 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 800 °C까지 승온시켜 흡착제를 탈수반응과 탈탄산반응이 완전히 종결되어 CaO로 변환시킨 후 실험을 시작하였다. 그리고 배출되는 기체의 시료채취는 기체시료 채취기를 사용하여 2분 간격으로 수행하였다. 흡착제의 실험 변수에 따른 영향을 고찰하기 위해서 반응온도 구간은 250-950 °C, 반응기체의 유속은 50-200 ml/min, HF의 초기농도는 250-1,000 ppm 그리고 흡착제의 양은 100 mg으로 선정하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 흡착제의 특성 분석 결과

기-고체 반응에서 고체 흡착제의 반응성은 비표면적에 비례한다는 사실에 기인하여 BET 분석을 통한 흡착제의 비표면적, 기공의 부피

Table 5. Structural properties of various metal oxide sorbents

Sorbents	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cc/g] × 10 <sup>3</sup>	Average pore diameter[Å]
CaO	9.06	3.3	146.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.775	3.7	83.30
Cu <sub>2</sub> O	1.3617	0.631	22.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.314	3.5	44.5
MgO	26.397	134.445	203.73
TiO <sub>2</sub>	9.86	2.3	92.3
ZnO	3.70	6.0	64.4

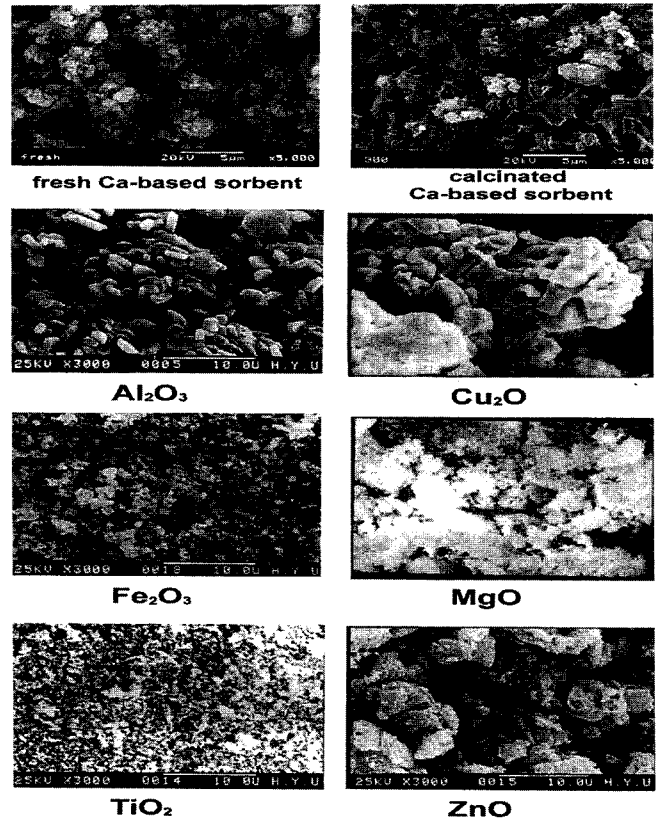


Fig. 2. SEM morphology of fresh sorbents.

Table 6. Average diameter of various metal oxide sorbents

Sorbents	Average particle diameter[nm]	Diffusion coefficient[cm <sup>2</sup> /sec]
CaO	263.7	11.54×10 <sup>-9</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	241.5	11.54×10 <sup>-9</sup>
Cu <sub>2</sub> O	305.0	12.24×10 <sup>-9</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	357.0	11.39×10 <sup>-9</sup>
MgO	359.6	11.31×10 <sup>-9</sup>
TiO <sub>2</sub>	366.9	11.08×10 <sup>-9</sup>
ZnO	1396.7	2.911×10 <sup>-9</sup>

등과 같은 흡착제들의 구조적 물성값을 얻었으며 분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 결과를 살펴보면 Ca계 흡착제를 비롯해서 대부분 흡착제들의 비표면적은 10 m<sup>2</sup>/g 이하의 작은 값을 보인 반면에 MgO는 비표면적, 기공의 부피 및 평균기공직경이 가장 큰 것으로 나타났다. Fig. 2는 흡착제들에 대한 SEM morphology를 나타낸 것으로서 Ca계 흡착제는 소성 후, 판형 미세구조를 가짐을 확인할 수 있었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, ZnO를 제외한 나머지 흡착제들은 흡착제 표면에 입자들이 아주 작고 잘 분산되어 있음을 알 수 있으며 ZnO는 작은 기공을 갖고 있는 반면에 Cu<sub>2</sub>O는 특별한 형상이 관찰되지 않았다. Table 6의 DLS 분석 결과를 살펴보면 ZnO의 입자 크기가 가장 큰 것으로 나타났으며 TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 등은 약 350 nm정도 그리고 Ca계 흡착제와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 300 nm이하의 크기를 나타내고 있다. 확산계수는 ZnO가 가장 작은 값을 나타낸 반면에 다른 흡착제들은 모두 유사한 값을 보이고 있다.

흡착제들을 질소 분위기 하에서 TG/DTA를 사용하여 900 °C까지 승온시켜 온도 변화에 따른 중량과 열량 변화를 관찰해 본 결과, Ca계 흡착제는 온도 상승에 따른 중량의 변화가 일어났으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. TGA곡선은 두 단계의 분해가 일어났음을 나타내며 DTA

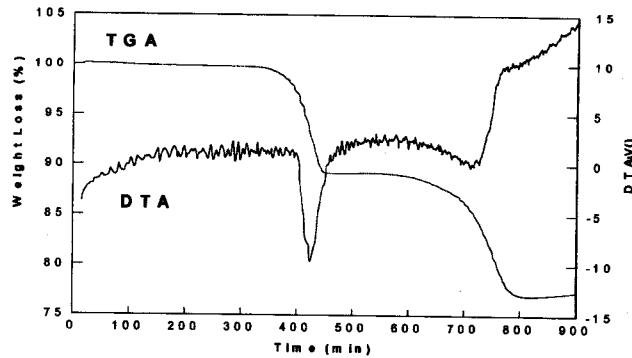


Fig. 3. Thermal analysis of fresh Kwangyang sorbent.

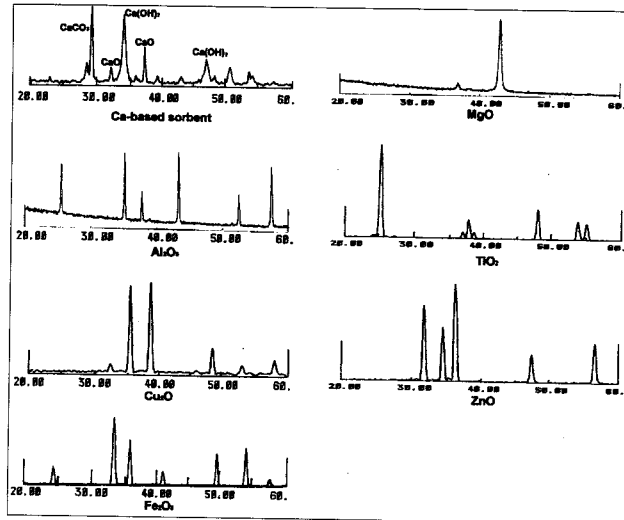


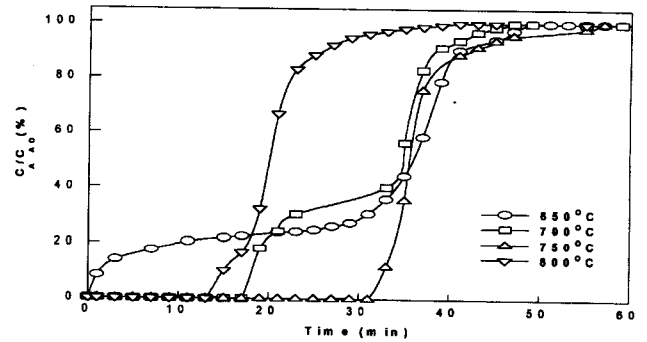
Fig. 4. XRD powder patterns of fresh sorbents.

곡선도 2개의 대응하는 열량 파이크가 나타났다. 따라서 400 °C 부근에서는  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 탈수반응이, 그리고 700 °C 부근에서는  $\text{CaCO}_3$ 에서  $\text{CO}_2$ 의 탈탄산반응이 일어난 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 4의 XRD pattern과 함께 고찰해 볼 때 2  $\theta$ 값이 29.35° 부근에서  $\text{CaCO}_3$ 가 나타나고 34.06°와 47.04°일 때  $\text{Ca(OH)}_2$  그리고  $\text{CaO}$ 는 32.17°와 37.28°에서 파이크가 검출된 것으로 보아 흡착제는 순수한  $\text{Ca(OH)}_2$ 가 아니라  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ 의 혼합물임을 확인할 수 있었다. 조성을 계산한 결과,  $\text{Ca(OH)}_2$  44%,  $\text{CaCO}_3$  28%,  $\text{CaO}$  28%로 혼합되어 있음을 알 수 있었다. 다른 흡착제들의 경우는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와  $\text{ZnO}$ 만 600 °C 이상의 온도에서 분해가 일어났으며 나머지 흡착제들은 온도변화에 따른 중량의 변화가 거의 일어나지 않았다.

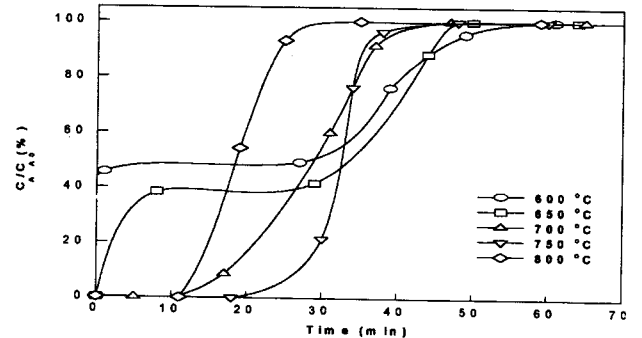
#### 4-2. Ca계 흡착제의 불소화반응

##### 4-2-1. 반응온도의 영향

반응온도의 변화에 따른 흡착제의 반응성을 살펴보기 위해서 250-950 °C구간을 선정하여 저온영역은 100 °C 간격으로, 고온영역은 50 °C 간격을 두고 등은 실험을 수행하였는데 온도 구간의 범위 설정 기준은 현재 광양제철소의 흡착제 투입 온도가 250 °C에서 수행되고 있으며 본 실험에서 사용된 반응기가 석영관으로 제작되었기 때문에 950 °C 이상의 온도에서는 반응기의 안정성이 떨어지고 흡착제의 경화 현상이 일어나므로 실험을 수행하는데 어려움이 있다는 사실에 기인한 것이다. Fig. 5는 HF의 유입 초기 농도가 750 ppm과 1,000 ppm일 때, 반응온도에 따른 흡착능을 도시한 것으로서 반응전 유입되는 HF의 초기농도를  $C_{A0}$ , 반응기로부터 배출되는 HF의 농도를  $C_A$ 로 정하



(a) at 750ppm HF concentration



(b) at 1000ppm HF concentration

Fig. 5. Effect of reaction temperature on fluorination for Kwangyang sorbent.

고 그 비율( $C_A/C_{A0}$ )을 백분율로 환산해서 시간에 대해 나타내었다. 반응온도의 영향을 살펴보면 550 °C 이하의 온도에서는 반응이 거의 일어나지 않았으며 650-750 °C사이의 온도 영역에서는 온도가 올라감에 따라 HF의 제거량이 증가하는 경향을 나타내었다. Ca계 흡착제는 750 °C에서 가장 높은 HF 제거능을 나타냈지만 800 °C에서 급격한 제거능의 저하가 일어나서 650 °C의 경우보다 더 낮은 반응성을 나타내었다. 그것은 높은 반응온도에서 흡착제의 응집으로 인해 비표면적이 감소하기 때문이다. 본 실험에서는 흡착제를 800 °C까지 소성시켜  $\text{CaO}$ 로 변환시킨 다음 HF와의 반응을 수행했기 때문에 800 °C 이하의 온도에서는 흡착제의 비표면적의 변화와 같은 구조적 변화가 일어나지 않을 것으로 생각되지만 소성시킨 흡착제일지라도 반응온도에 따라 소결과 같은 심한 구조적 변화를 일으킨다고 보고된 바 있다 [23-25]. 따라서 입자의 기공이 생성물로 인하여 막히게 되는 현상뿐만 아니라 흡착제 입자간 경화로 인한 표면적의 감소와 입자간 서로 엉겨 붙는 현상 등으로 인하여 제거능의 저하가 일어나는 것으로 생각된다.

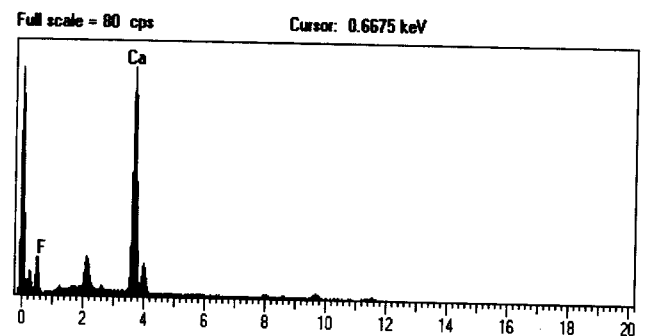


Fig. 6. EDX powder patterns of fluorinated Kwangyang sorbent.

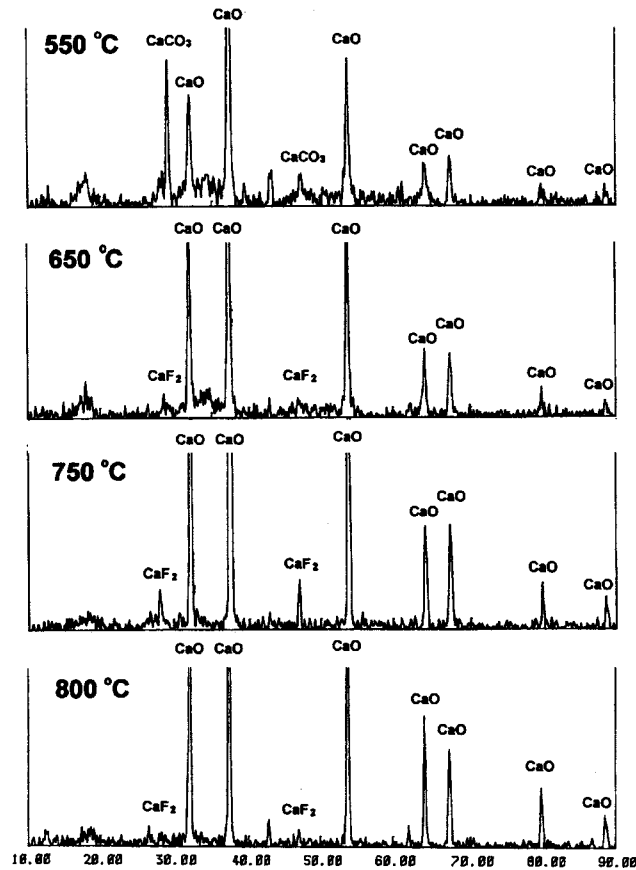


Fig. 7. XRD powder patterns of fluorinated Kwangyang sorbent.

Fig. 6은 Ca계 흡착제와 HF와의 반응생성물을 확인하기 위해서 수행한 EDX분석 결과로서 HF와 반응한 흡착제에 F-성분이 남아 있는 것을 확인할 수 있다. Ca계 흡착제를 사용하여 HF를 제거하면 Fig. 7의 XRD 분석결과에 나타나 있듯이  $\text{CaF}_2$ 가 생성됨을 알 수 있다.  $\text{CaF}_2$ 의 파장이 대략  $2\theta=47.01^\circ$ 인데  $550^\circ\text{C}$ 에서는 이 파장이 나타나지 않았으며,  $550^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서만 파장이 나타나기 때문에  $550^\circ\text{C}$  이하의 온도에서는 HF의 제거가 거의 이루어지지 않음을 알 수 있다. 또한 그 이상의 온도 즉  $650^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서는 HF의 제거가 일어나며 온도가 상승함에 따라 제거된 HF의 양도 늘어나지만  $750^\circ\text{C}$ 에서 최고의 효율을 나타내다가 그 이상의 온도에서 제거량이 줄어드는 것을 파장의 크기로부터 알 수 있다. 주목할만한 점은 불소화반응이 끝난 후에도 CaO의 특성파장이 존재한다는 것인데 이는 CaO와 HF간의 반응에서 반응생성물인  $\text{CaF}_2$ 가 CaO보다 몰부피(molar volume)가 더 크기 때문에 생성물이 CaO의 외층에 형성됨으로써 입자의 기공부피를 감소시키고 기공의 입구를 막을 뿐만 아니라 재층이 HF의 확산장벽으로 작용하여 더 이상의 불소화반응이 진행되지 않기 때문인 것으로 여겨진다. 각각의 반응온도별 고체 생성물들의 SEM morphology를 Fig. 8에 나타내었다. 결과를 살펴보면 반응을 시작한 온도에서 고체 생성물들의 표면은 입자들이 뭉쳐져 있는데 대부분의 기-고체 반응에서는 이러한 소결 현상이 일어나는 것으로 알려져 있다. 그리고 DLS 분석을 통해서  $750^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 에서의 입자 크기를 비교하였다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었으며 그 결과를 살펴보면  $750^\circ\text{C}$ 에서 입자의 평균 크기가  $78.4\text{ nm}$ 로 나타났고  $800^\circ\text{C}$ 에서 입자의 평균 크기는  $200.5\text{ nm}$ 로 나타났다. 그 결과를 비교하면  $800^\circ\text{C}$ 에서의 입자 크기가  $750^\circ\text{C}$ 에서의 입자 크기보다 약 3배정도 더 크므로 입자가 뭉쳐져서 입자의 크기가 커지고 그로 인하여 표면적이

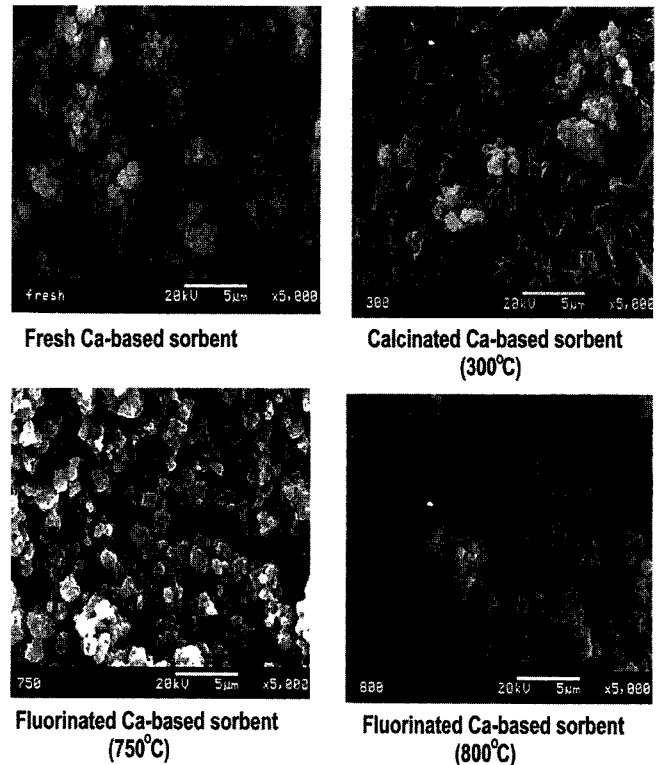
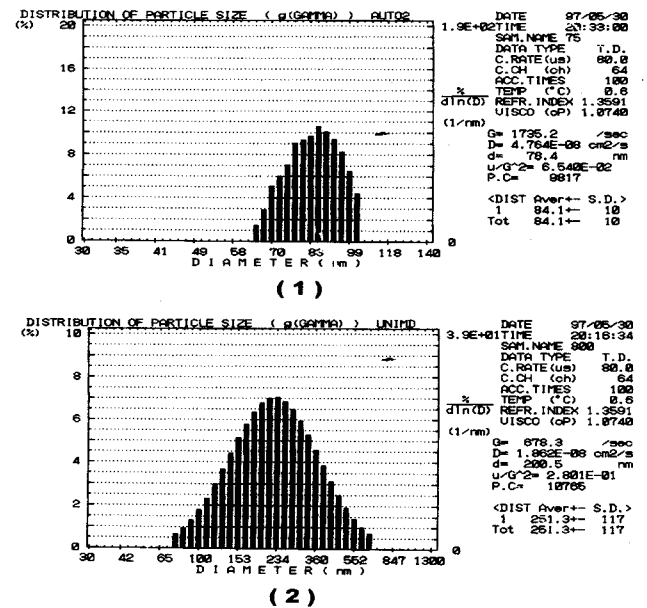


Fig. 8. SEM morphology of Kwangyang sorbent fluorinated at various reaction temperatures.

Fig. 9. Particle distribution of Kwangyang sorbent fluorinated at (1)  $750^\circ\text{C}$  and (2)  $800^\circ\text{C}$ .

감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 앞에서 언급했던 이론에 부합됨을 확인할 수가 있다.

#### 4-2-2. HF 농도의 영향

HF의 유입 초기 농도 변화에 따른 흡착제의 반응성을 각각의 온도 조건하에서 고찰해 본 결과, 모든 농도 조건에 대해서  $750^\circ\text{C}$  반응온도의 HF 제거능이 가장 좋은 것으로 나타났다. Fig. 10은  $750^\circ\text{C}$ 에서 HF의 농도를 1,000 ppm, 750 ppm, 500 ppm 그리고 250 ppm으로 변

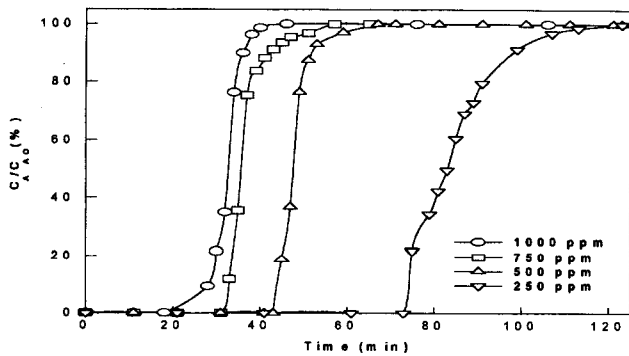


Fig. 10. Effect of HF concentration on fluorination at 750 °C.

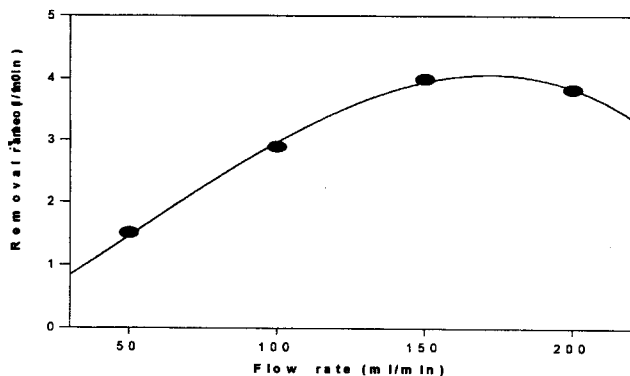


Fig. 11. Effect of HF flow rate on fluorination at 700 °C.

하시키면서 실험을 수행한 결과만을 도시한 것이다. 하지만 750 °C에서 뿐만 아니라 모든 온도 조건하에서 HF의 유입 초기 농도가 높을수록 초기에 반응하는 HF의 양이 많아짐으로써 흡착제의 반응성이 더 좋아지는 일반적인 경향을 확인할 수 있었다.

#### 4-2-3. HF 유량의 영향

HF의 유량 변화에 따른 흡착제의 반응성을 살펴보기 위해서 반응온도 700 °C에서 HF의 유량을 50 ml/min, 100 ml/min, 150 ml/min, 200

ml/min 등으로 변화시키면서 실험을 수행하였으며, Fig. 11에 결과를 나타내었다. 횡축은 HF의 유량을 나타내며 종축은 단위 시간당 제거되는 HF의 양[mol/min]을 도시하였는데 유량이 증가함에 따라 흡착제의 반응성은 증가하였으며 약 150 ml/min에서 최대값을 나타내고 200 ml/min에서는 약간 감소하였는데 150 ml/min 이상에서는 유량의 변화가 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

#### 4.3. 금속산화물 흡착제의 불소화반응

본 연구에서는 광양제철소에서 사용되고 있는 Ca계 흡착제 이외에도 다른 금속산화물 흡착제의 HF 제거능을 살펴보았다. Fig. 12에는 각각의 금속산화물 흡착제를 대상으로 반응온도 변화에 따른 HF 제거효율을 도시하였다.  $Al_2O_3$ 는 다른 흡착제들과는 달리 상온에서도 HF와 반응하는 특이한 경향을 나타냈으며, 온도가 증가함에 따라 반응성이 증가하다가 700 °C에서 최고의 제거능을 보인 다음, 그 이상의 온도에서는 오히려 반응성이 떨어지는 경향을 보이고 있다. 반면,  $Cu_2O$ 는 600 °C 이상에서는 휘발되는 성질이 있기 때문에 그 이하의 온도에서 실험을 수행하였는데 400 °C 미만의 온도에서는 반응이 일어나지 않다가 고온으로 갈수록 효율이 증가되는 경향을 나타내었다.  $Fe_2O_3$ 는 400 °C 이하의 온도에서는 HF와 반응하지 않았으며 그 이상의 온도에서는 고온으로 갈수록 HF의 제거량이 증가하다가 700 °C에서 최고의 효율을 나타내었고 그 이상의 온도에서는 효율이 저하되었다. 특히 700 °C에서 다른 흡착제와 비교하여 가장 높은 HF제거 효율을 나타내었다.  $MgO$ 는  $Fe_2O_3$ 와 마찬가지로 400 °C부터 반응이 시작되어 700 °C에서 가장 높은 제거능을 보이다가 그 이상의 온도에서는 역시 효율이 저하되었다.  $ZnO$ 도  $Cu_2O$ 와 마찬가지로 600 °C 이상의 온도에서는 휘발하므로 그 이하의 온도에서 실험을 수행하였으며 400 °C부터 반응을 시작하여 고온으로 갈수록 점차 효율이 좋아졌다. Fig. 13은 본 연구에서 사용된 모든 금속산화물 흡착제의 효율이 가장 높은 온도 조건에서의 HF 제거 효과를 비교한 것이다. 결과를 살펴보면 앞에서 언급한 바와 같이 700 °C 반응온도에서의  $Fe_2O_3$ 가 가장 높은 효율을 나타내었으며 그 다음으로 Ca계 흡착제,  $TiO_2$ 의 순으로 제거능이 높은 것으로 나타났다. 반응이 끝난 흡착제의 morphology를 알아보기 위해서 SEM을 이용한 분석결과를 Fig. 14에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 반응온도에 따른 흡착제의 구조적

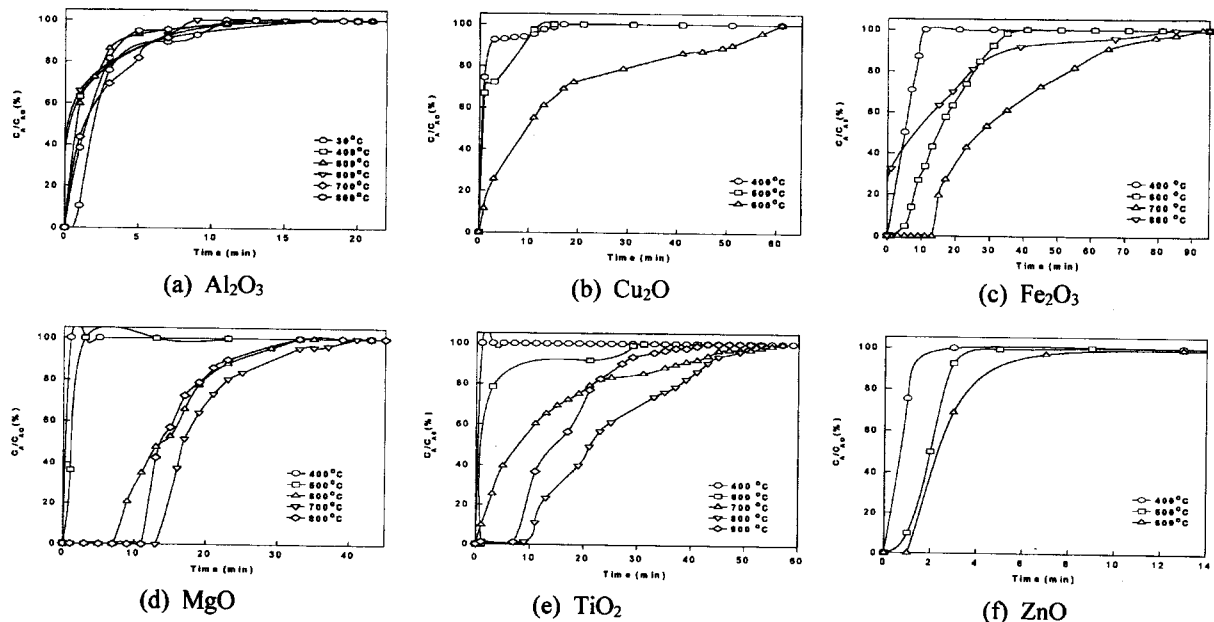


Fig. 12. Effect of reaction temperature on fluorination for various metal oxide sorbents.

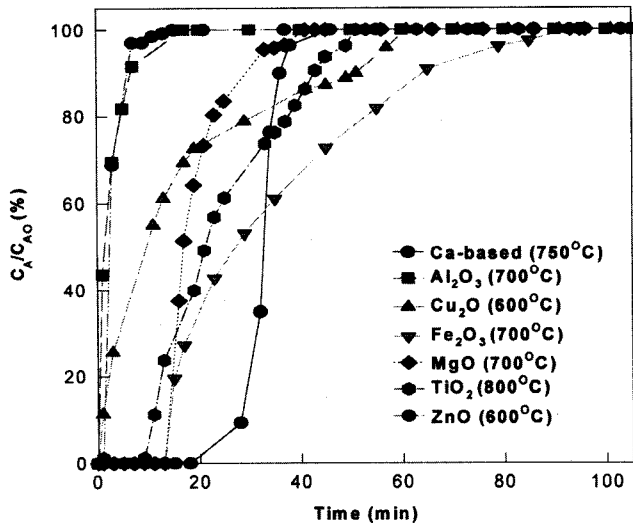
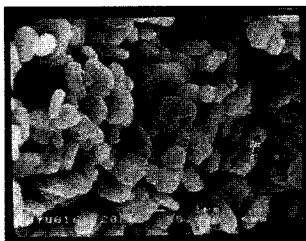
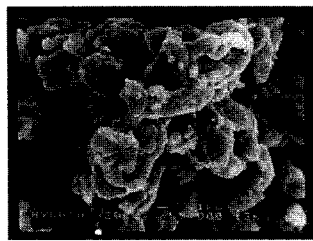


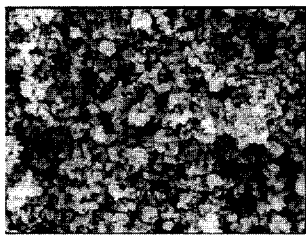
Fig. 13. Comparison of HF removal capacities for various metal oxide sorbents.



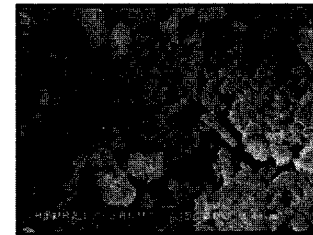
Fluorinated  $\text{Al}_2\text{O}_3$



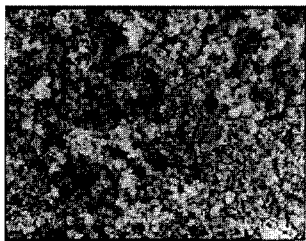
Fluorinated  $\text{Cu}_2\text{O}$



Fluorinated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Fluorinated  $\text{MgO}$



Fluorinated  $\text{TiO}_2$



Fluorinated  $\text{ZnO}$

Fig. 14. SEM morphology of fluorinated metal oxide sorbents.

변화는 크지 않았지만  $\text{ZnO}$ 의 경우는 고온에서의 휘발에 기인하여 구조적 변화가 심하게 일어나는 것으로 나타났다. 본 연구에서 수행한 금속산화물 흡착제들의 탈황능을 살펴본 결과,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ 의 경우,  $700^\circ\text{C}$ 에서 최대 반응성을 보이다가 그 이상의 온도에서 효율이 감소하였는데 그 이유는  $700^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 열적 소결과 동일한 현상인 화학반응에 의한 surface roughening 현상이 발생하여 비표면적이 감소됨으로써 반응성이 저하된 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

광양제철소에 설치되어 가동되고 있는 DSI 공정을 대상으로 Ca계 흡착제와 금속산화물 흡착제의 HF와 반응에 대한 최적조건을 얻기 위해서 여러 가지 반응 변수들의 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1)  $550^\circ\text{C}$  이하의 반응온도에서는 HF 제거반응이 일어나지 않으며 그 이상의 온도 영역에서는 온도가 증가함에 따라 제거능이 점차 증가하지만  $750^\circ\text{C}$ 에서 최대 흡착능을 나타낸 다음 흡착제의 구조적 변화에 기인하여 흡착능이 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다.

(2) HF 유량이 증가함에 따라서 흡착제의 반응성은 증가하였지만  $150\text{ ml/min}$ 을 정점으로 미세한 정도로 효율이 조금 감소하는 것으로 보아 그 이상의 유량은 영향을 미치지 못한 것으로 보인다.

(3) 모든 온도 조건하에서 HF의 농도가 높을수록 초기에 반응하는 HF의 양이 증가함으로써 반응성이 더 좋아지는 경향을 나타냈다.

(4) 본 연구에서 수행한 금속산화물 흡착제들 가운데  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 가장 좋은 HF 제거효율을 나타냈으며 가격 대 성능비 측면에서는 Ca계 흡착제가 더 경제성이 높은 것으로 생각된다.

## 감 사

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

## 참고문헌

- Budavari, S.: "The Merck Index", 12th ed., Merck & Co., Inc. Whitehouse Station, NJ(1996).
- Lewis, R. J. Sr.: "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 12th ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY(1993).
- Ji, P. S., Park, T. J. and Kim, J. J.: *CHEMICAL INDUSTRY and TECHNOLOGY*, **11**, 14(1993).
- James, T. Y., Richard, J. D. and James, I. J.: *American Chem. Soc.*, 349(1982).
- Chappel, P. J., Lachapelle, D. G. and Kaplan, N.: EPRI Report, 1, Fundamental Research and Process Development(1985).
- Rosenhoover, W. A. and Yoon, H.: Consolidation Coal Company Report, 1(1989).
- Toshinori, O., Kenro, T., Daizo, K. and Takehiro, F.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **18**(5), 432(1985).
- Stouffer, N. R., Yoon, H. and Burke, F. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**(1), 20(1989).
- Muzio, L. J. and Offen, G. R.: *JAPCA*, **37**(5), 642(1987).
- Yoon, H., Souffer, M. R., Rosenhoover, W. A., Withum, J. A. and Burke, F. P.: *Environmental Progress*, **7**(2), 104(1988).
- Hajaligol, M. R., Longwell, J. P. and Saforim, A. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(12), 2203(1988).
- Martin, R. J., Keely, T., Ohmine, S. and Chu, E. K.: *J. of Eng. for Gas Turbines and Power*, **110**, 111(1988).
- Kresovich, N., Stern, R. D., Stokes III, E. A., Clark, C. C. and Dahlin, R. S.: *The Association Dedicated to Air Pollution Control and Hazardous Waste Management*, **28**(2), 1(1988).
- Newton, G. H., Harrison, D. J., Silcox, G. D. and Pershing, D. W.: *Environmental Progress*, **5**(2), 140(1986).
- Attig, R. C. and Sedor, R.: "Additive Injection for Sulfur Dioxide



- Control-A Pilot Plant Study," NTIS PB 226-761, EPA APTD 1176, U.S. EPA AEERL, pp. E3, E8, March(1970).
16. Gartrell, F. E.: "Full-Scale Desulfurization of Stack Gas by Dry Limestone Injection," Vol(I-III), NTIS PB 228-447, EPA 650/2-73-019, August(1973).
  17. Liu, H. and Chaffee, R.: "Evaluation of Fabric Filter as Chemical Contactor for Control of Sulfur Dioxide from Flue Gas," Dept. of Health, Education and Welfare, Contract PH 22-68-51(1970).
  18. Zallen, D. M., Gershman, M. H. and Nurick, W.: "Generalization of Low Emission Coal Burner Technology," in Proceedings of the Third Stationary Source Combustion Symposium, Vol. II, NTIS PB 292-540, EPA 600/7-79-050b(1979).
  19. Hartman, M. and Tranka, O.: *AIChE J.*, **39**, 615(1993).
  20. Doraiswamy, L. K. and Shama, M. M.: "Heterogeneous Reactions : Analysis, Examples, and Reactor Design-vol. 1: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions," John Wiley & Sons, Inc.(1984).
  21. Burkat, V. S.: *Russian Journal of Applied Chemistry*, **68**(6), Part 2 (1995).
  22. Marcilly, C., Courty, P. and Delmon, G.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 56(1970).
  23. Ahmad, A., Mikhail, S., Chehab, S., Owens, D. and Turcotte, A.: *J. Mater. Sci.*, **27**, 1772(1992).
  24. Lee, Y. S., Park, D. H., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 23(1995).
  25. Borgwardt, R. H.: *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 59(1970).