

## 고온건식 탈황을 위한 굴껍질의 소성 및 황화반응 특성

이근림 · 박영철<sup>†</sup>

경상대학교 화학공학과/생산기술연구소  
(1999년 12월 27일 접수, 2000년 5월 12일 채택)

### Calcination and Sulfation Reactivity of Oyster Shell for Dry, High-Temperature Desulfurization

Geun-Lim Lee and Young-Cheol Bak<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering/Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National University  
(Received 27 December 1999; accepted 12 May 2000)

#### 요 약

폐기물로 발생되는 굴껍질을 고온 건식 탈황제로 사용하기 위한 기초반응으로 비등온 소성반응과 등온 황화반응 실험이 열중량분석기에서 이루어졌다. 굴껍질에 대한 물리·화학적 특성을 분석하였고, 질소 분위기와 CO<sub>2</sub> 분위기에서 가열 속도를 변화시키면서 950 °C까지 비등온 소성 반응 실험을 하였다. 황화반응은 500-950 °C의 등온조건, SO<sub>2</sub> 농도 0.2-1%, O<sub>2</sub> 농도 0.7-5.0% 변화 조건에서 실험을 하였다. 소성반응 실험치를 Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conard, Achar 법을 적용시켜 해석한 결과 활성화에너지는 170.1-235.5 kJ/g-mol로 나타났고, 고체 반응물에 대한 반응차수는 0.5-0.76으로 구하여졌다. 황화 반응 실험에서 황화에너지는 550-650 °C영역에서 24.4 kJ/g-mol, 750-950 °C영역에서 31.5 kJ/g-mol을 얻었고, SO<sub>2</sub> 농도와 O<sub>2</sub> 농도에 대한 반응차수는 각각 0.38, 0차로 나타났다. 전체 소성 굴껍질 중 황화반응 전환율은 최대 80%이었다.

**Abstract** – Nonisothermal calcination and isothermal sulfation reactions of wasted oyster shell were conducted in the thermogravimetric analyzer in order to use as the sorbents for dry, high-temperature desulfurization system. The physical and chemical characteristics of sample were analyzed. Nonisothermal calcination reaction were conducted at the various heating rate under flowing nitrogen and CO<sub>2</sub> gases. Sulfation reactions were conducted with respect to various factors: 500-950 °C isothermal reaction temperature, 0.2-1% SO<sub>2</sub> concentration, and 0.7-5.0% O<sub>2</sub> concentration. Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conard and Achar method were used to analyze the calcination reactivity. The activation energy for the calcination reaction was 170.1 to 235.5 kJ/g-mol, and the reaction order for solid reactant was about 0.5 to 0.76. Measured activation energy for sulfation reaction was 24.4 kJ/g-mol in the temperature region from 550 °C to 650 °C, whereas 31.5 kJ/g-mol in the range from 750 °C to 950 °C. The reaction orders with respect to SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentration were 1.38 and 0, respectively. Maximum % conversion of the sulfation reaction of the calcined oyster shell was shown to be over 80%.

**Key words:** Oyster Shell, Calcination, Sulfation, Kinetics, Desulfurization

#### 1. 서 론

석탄은 지역적 편재성이 적고 풍부한 매장량을 가지고 있어 석탄 화력발전 점유율이 증가되고 있다. 그러나 석탄연소시 배출되는 오염물질은 심각한 환경문제를 야기시키고 있다. 이들 중 SO<sub>x</sub>의 대부분을 차지하는 SO<sub>2</sub>는 대기오염을 유발하는 중요한 원인 중의 하나이다.

석탄발전 중 탈황법으로 탈황제를 노 내에 직접 주입하여 탈황하는 연소 중 탈황법과 배기가스 중에서 처리하는 연소 후 탈황법이 있다. 연소 중 탈황법에 속하는 유동층 연소법에 의한 탈황은 탈황제에 의한 탈황효과가 클 뿐만 아니라 별도의 탈황장치가 필요없는 장점을 갖고

있다. 연소 후 탈황법으로는 습식법과 건식법이 있는데 습식법은 높은 탈황효과를 보이나 폐수처리문제 및 배가스 재가열에 의한 열손실 문제 등 단점이 있는 반면 건식법은 탈황률은 다소 낮으나 습식법에서 지적된 문제의 발생 요인이 없고, 전체 공정이 단순해지는 장점이 있다. 고온건식 탈황법에 사용되는 탈황제는 높은 탈황성능, 저렴한 제조가격이 요구된다. 세계적으로 많이 연구되고 있는 탈황제로는 칼슘계, 아연계, 망간계, 그리고 동계 탈황제 등이 있다[1]. 이들 중 칼슘계 탈황제인 석회석과 백운석을 이용한 탈황법은 많은 연구와 더불어 일부 선진국에서 상업화 단계에 들어갔고, 국내에서는 국내산 석회석과 백운석을 이용한 연구가 여러 연구자들에 의하여 활발히 진행되고 있다[2-4].

한편, 수산 폐기물인 굴껍질은 해안에 야적되어 연안 어장의 오염, 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손 및 위생상의 문제 등 여러

<sup>†</sup>E-mail: ycbak@nongae.gsnu.ac.kr+

가지 환경문제를 유발시키고 있다. 남해안 일대에서 발생하는 굴껍질은 연간 28만 톤에 달하고, 약 10%만이 종패부착용, 비료로 재 이용되고 있는 실정므로 폐 굴껍질의 처리방안과 재활용을 위한 연구가 시급하다[5]. 대부분의 굴껍질은 일반폐기물로서 어민들이 처리하여야 하나 매립지 확보, 굴껍질의 수거와 운반비 등 비용 과다로 효과적인 처리가 불가능한 실정이다.

굴껍질의 주요 구성 성분은 대부분이  $\text{CaCO}_3$ 이고 나머지 소량의  $\text{MgCO}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 함유하고 있어 기존의 탈황제인 석회석과 유사하므로 탈황제로 이용한다면 경제적인 가치뿐만 아니라 폐기물의 재활용 측면에서 좋은 효과를 얻을 수 있을 것이다.

따라서 본 연구는 석탄 화력 발전이나 폐기물 소각로에서 주요 오염 물질 중의 하나인  $\text{SO}_2$  제거를 위한 고온건식 탈황제로 폐 굴껍질을 활용하기 위한 기초반응 특성을 규명하는데 그 목적이 있다. 이것은 폐굴껍질을 사용한 건식 탈황 장치 설계나 탈황 시의 반응기 해석을 위한 기초 자료로 활용될 것이다.

## 2. 이 론

### 2-1. 칼슘계 탈황제의 소성반응 및 전환율 환산

칼슘계 탈황제인 석회석( $\text{CaCO}_3$ )의 소성반응은 다음과 같은 간단한 화학반응식으로 표시되는 흡열반응이다.



패각 내의  $\text{CaCO}_3$  성분의  $\text{CaO}$ 로 전환율은 열중량 분석기에 의해 얻은 실험치에서 구할 수 있는데 이 실험치에는 미반응 불순물도 함유하므로 순수한 고체반응물 만에 대한 실험치로 환산하여야 한다. 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 소성반응에 의해 생성된  $\text{CO}_2$ 량은 TGA에서 감지된 질량 감량과 같다. 따라서 칼슘계 탈황제의 전환을  $X_c$ 는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$X_c = \frac{100 - \text{TGA wt\%}}{\text{화학분석치에 의한 총 } \text{CO}_2 \text{ 양(wt\%)}} \quad (2)$$

칼슘계 탈황제의 소성반응은 일종의 기-고 반응으로서 여러 가지 속도식으로 표현될 수 있으나, 여기서는 소성반응을 간단한 n자 반응으로 가정하여 다음과 같은 반응속도식으로 표시하였다.

$$\frac{dX_c}{dt} = k(1 - X_c)^n \quad (3)$$

분해속도상수의 온도 의존성은 Arrhenius식으로 아래와 같이 표현된다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

따라서 식 (3)과 (4)에서 식 (5)가 얻어지며, 식 (5)와 열중량 곡선으로부터 구한 소성 반응속도치로부터 반응 특성치를 얻을 수 있다.

$$\frac{dX_c}{dt} = A(1 - X_c)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5)$$

### 2-2. 황화반응의 전환율 환산

산소 존재하의 칼슘계 탈황제의 반응은 다음과 같다.



$\text{CaO}$ 에서  $\text{CaSO}_4$ 로의 전환율은 전체 열중량 분석기에서 얻은 무게 변화를 물 변화로 바꾸면 전환율의 계산이 가능하다.

$$X_s = \frac{(W - W_0) \cdot M_{\text{CaO}}}{W_0 \cdot Y_{\text{CaO}} \cdot M_{\text{SO}_3}} \quad (7)$$

여기서,  $X_s$ : 탈황제의 전환율  $Y_{\text{CaO}}$ : 소성탈황제 중  $\text{CaO}$  초기무게 분율  
 $W_0$ : 초기 시료량  $W$ : 어느 일정 시간의 시료 무게  
 $M_{\text{CaO}}$ :  $\text{CaO}$  분자량(56.1)  $M_{\text{SO}_3}$ :  $\text{SO}_3$ 의 분자량(80.1)

황화반응도 기-고 반응으로서 많은 속도식으로 표시될 수 있다. 이 가운데서 반응을 간단히 Power law 형태의 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{dX_s}{dt} = k(1 - X_s)^m C_{\text{SO}_2}^n C_{\text{O}_2}^l \quad (8)$$

식 (8)의 반응속도상수  $k$ 를 Arrhenius식과 연결하면 전체 반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dX_s}{dt} = A(1 - X_s)^m C_{\text{SO}_2}^n C_{\text{O}_2}^l \exp(-E/RT) \quad (9)$$

식 (9)와 열중량 곡선의 반응속도치로부터 황화반응의 특성치가 얻어진다.

## 3. 실험

### 3-1. 시료 제조 및 특성 분석

본 연구에서 사용된 굴껍질은 경남 고성지역에서 수거한 것이다. 먼저 물로 2-3회 정도 세척하고, 염분 및 단백질을 제거하기 위해 30% 에탄올로 세척 후, 다시 증류수로 1회 정도 세척하고 200 °C에서 24 시간 건조시켰다. 그리고 분쇄한 후, 체 가름하여 입자별 크기로 분류한 후, 공기중의 수분에 흡습되지 않도록 데시케이터에 보관하였다.

먼저 TGA(Du Pont, TGA-2050)를 사용하여 공기와 질소 분위기에서 가열속도 30 °C/min으로 950 °C까지 소성시켜 총 연소 감량과  $\text{CO}_2$  함량을 구하였다. 시료의 대부분을 차지하는  $\text{CaO}$  성분은 시료를 진한 염산에 녹인 후 EDTA적정법[6]을 사용하여 습식 분석으로 정량분석하였다. 미소량 성분은 시료를 진한 염산에 녹인 후 500 cm<sup>3</sup>으로 희석 후 ICP(Thermo Jarrell Ash-Atomscan25)로 분석하였다. 소성반응 전 · 후의 비표면적 변화를 살펴보기 위해 TGA를 사용하여 가열속도 30 °C/min으로 950 °C까지 소성시킨 굴껍질을 질소 흡착을 사용한 표면적 분석기(Micromeritics, ASAP 2010)로 비표면적을 얻었다.

표면 미세구조를 관찰하기 위하여 EDX(Oxford SIS)가 부착된 주사전자현미경(JEOL JSM-6400)을 이용하였다.

굴껍질의 결정상태와 소성반응 전 · 후의 생성물을 확인하기 위하여 X-ray 회절기(Bruker D8)를 이용하였다. X-ray 회절기의 실험조건으로는 200 mesh 이하의 시료를 사용하였으며 Cu K- $\alpha$  타겟, X-ray관 전압 30 kV, 15 mA, 그리고 scan 속도는 5°/min에서 작동되었고 2 $\theta$  범위는 20-80°에서 분석하였다.

### 3-2. 소성반응

굴껍질의 소성반응에 사용된 열중량 분석기는 Du Pont사 제품인 TGA-2050 열중량 천칭이고 무게측정의 한계범위는 0.2  $\mu\text{g}$ 까지이며, 시료무게는 최대 1 g까지 측정할 수 있다. 또한 가열로는 0.1-50 °C/min 범위의 속도로 가열이 가능하고 노내 최고온도는 1,000 °C이다. 공급가스는 분위기 기체로  $\text{N}_2$ (99.99%)를 사용하였고,  $\text{CO}_2$ (99.99%) 기체는  $\text{CO}_2$  농도가 소성반응에 미치는 영향을 조사하기 위한 실험에 사용되었다. 미량의 수분제거를 위하여 Drierite( $\text{CaSO}_4$ )를 유량계 유입 전에 설치하였다. 실험장치도는 Fig. 1에 나타내었다.

소성반응 전에 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 질소와 교체하기 위하여 약 30분 동안 질소가스를 흘려보낸 뒤 실험을 수행하였고 전체 압력은 101 kPa이다.

먼저 예비 실험으로 분위기 기체유량에 따른 반응속도의 변화를 알아보기 위하여 질소유량을 80, 120, 170 cm<sup>3</sup>/min으로 변화시키면서 입경

100/120 mesh의 시료 약 10 mg을 가열속도 20 °C/min으로 950 °C까지 비등온 소성반응을 했다. 시료량 변화에 따른 소성 반응속도 영향 실험은 입경 100/120 mesh 시료를 사용하여 시료량 5, 10, 15, 20, 25 mg로 변화시키면서 질소분위기 하에 가열속도 20 °C/min으로 950 °C까지 소성반응을 했다. 입경 변화에 따른 소성반응 속도변화는 가열속도를 20 °C/min으로 하여 18/30(0.79 mm), 30/40(0.51 mm), 40/60(0.34 mm), 60/80(0.22 mm), 80/100(0.17 mm), 100/120(0.14 mm), 120/140(0.12 mm), 140/170(0.097 mm), 170/200(0.081 mm) mesh 범위에서 입경을 변화시키면서 950 °C까지 실험을 했다.

가열속도 변화에 따른 영향은 입경 100/120(0.14 mm) mesh의 시료, 약 10 mg을 질소분위기 하에 전체 기체유량 120 cm<sup>3</sup>/min으로 공급하고, 가열속도를 10, 20, 30, 40, 50 °C/min으로 변속시키면서 950 °C까지 비등온으로 가열시켜 실험하였다. CO<sub>2</sub> 농도에 따른 영향을 조사하기 위하여 입경 100/120(0.14 mm) mesh의 시료, 약 10 mg을 N<sub>2</sub> balance 하에서 CO<sub>2</sub> 농도를 0, 10, 20, 30, 50, 100%로 변화시키면서 가열속도 20 °C/min로 실험하였다.

### 3.3. 황화반응

황화반응에도 소성반응과 같은 TGA가 사용되었다. 실험에 사용된 모사기체는 SO<sub>2</sub> 2%(N<sub>2</sub> balance), 공기 99.99%, N<sub>2</sub> 99.99%로 각각 Drierite (CaSO<sub>4</sub>)에서 미량의 수분을 제거시킨 다음 유량계를 거쳐 반응기로 들어갔다. 실험장치도는 Fig. 1에 있다.

황화반응은 질소분위기에서 굴껍질 약 10 mg을 30 °C/min으로 950 °C까지 소성반응을 시킨 다음 실온으로 냉각 후 각 반응온도로 다시 승온시켰다. 반응온도가 850 °C에 도달하면, 전체 압력 101 kPa인 SO<sub>2</sub> 0.4%, O<sub>2</sub> 5% 기체를 유량 120 cm<sup>3</sup>/min로 흘리면서 먼저 입자 크기의 영향을 살펴보기 위하여 18/30, 80/100, 100/120, 170/200 mesh로 입경을 변화시켜 등온실험을 하였다. 반응온도에 대한 영향은 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 °C 등은 실험을 하였다. SO<sub>2</sub> 농도에 대한 영향은 반응온도 850 °C, O<sub>2</sub> 농도 5%에서 SO<sub>2</sub> 농도 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%로 변화시키면서 실험하였다. O<sub>2</sub> 농도에 대한 영향은 반응온도 850 °C, SO<sub>2</sub> 농도 0.4% 조건에서 O<sub>2</sub> 농도를 0.7, 2.1, 3.5, 5.0%로 변화시키면서 실험하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 굴껍질 특성 조사

굴껍질의 연소 함량은 전체의 45.0 wt%였고, CO<sub>2</sub> 함량은 약 43.8 wt%

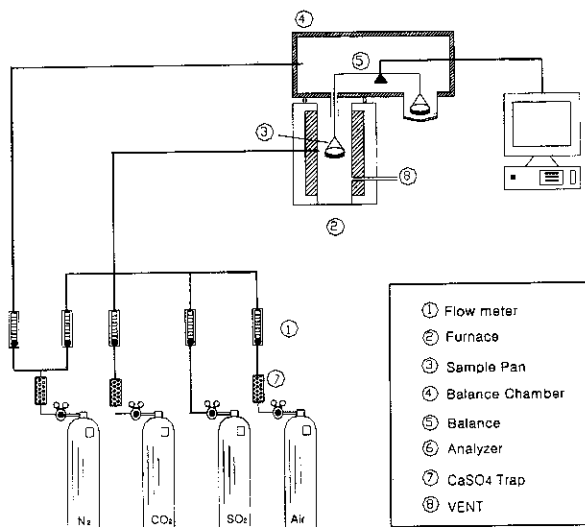


Fig. 1. Schematic diagram of the calcination and sulfation apparatus.

Table 1. Elemental analysis of calcined oyster shell(ppm)

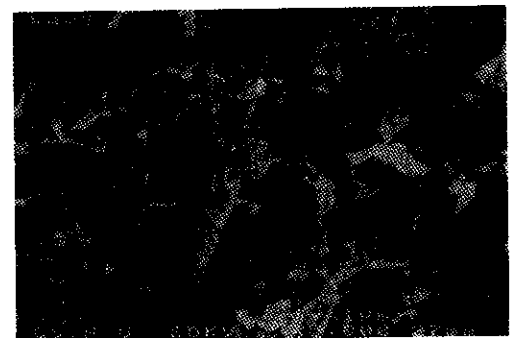
Component	Na	Mg	Al	Si	Fe	Cu	Zn
Content	597	3722	771.5	222.7	55.2	45.1	106.9

Table 2. Specific surface area of oyster shell

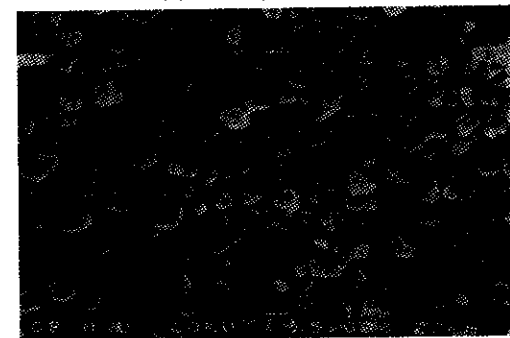
	Raw oyster shell	Calcined oyster shell
Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	2.131	1.408

로 나타났다. 소성된 굴껍질 중의 CaO의 함량은 92.6%로서 기존 연구자들[7-10]에 의하여 분석된 석회석과 칼슘 함량이 비슷하여 탈황제로의 사용 가능성을 제시하고 있다. 나머지 무기물 성분은 Table 1과 같다.

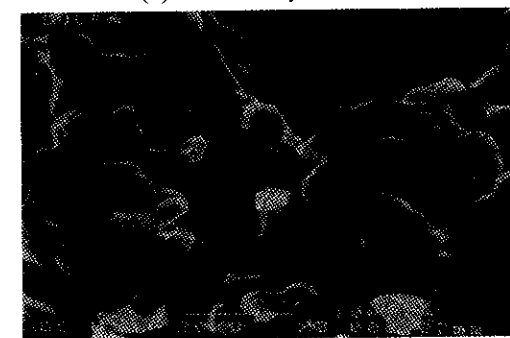
소성반응 전·후의 시료의 기공표면적은 Table 2와 같다. 이 표에서 보는 것과 같이 석회석이 소성 후 CO<sub>2</sub> 방출에 의하여 비표면적이 몇 배 증가된 것[10]과 달리 굴껍질의 소성 후 비표면적은 약 1/2로 감소함을 보였다. 이것은 폐각류를 연구한 여러 연구자[11-13]도 같은 결과를 보여주었다. 이 현상은 굴껍질이 소성됨으로서 CO<sub>2</sub>의 방출에 의한 기공이 생겨남과 동시에 소결이 일어나 비표면적의 감소가 일어난 것으로 추측된다.



(a) Raw oyster shell



(b) Calcined oyster shell



(c) Sulfated oyster shell

Fig. 2. SEM micrographs of oyster shell.

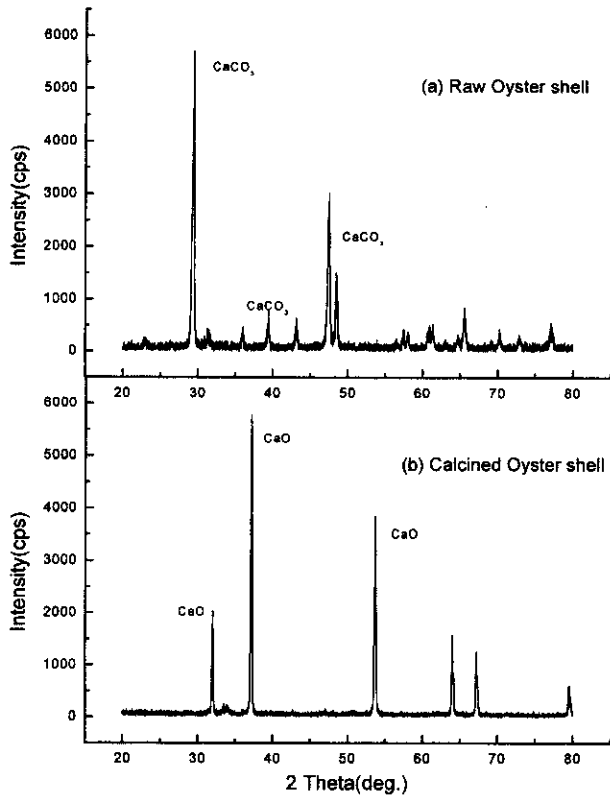


Fig. 3. XRD pattern of oyster shell.

Fig. 2는 반응 전·후 굴껍질의 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 SEM분석 결과를 나타내었다. 천연 굴껍질은 자연 상태의 굴의 성장에 따라 조직이 생성되어 석회석 등의 암석에 비하여 다소 불규칙적이고 날카로운 조직을 가지고 있다. 소성 후의 굴껍질 표면은  $\text{CO}_2$  방출로 인하여 기공이 생성되고, 그 기공 표면의 소결에 의한 조직의 원형화가 이루어 졌다. 황화반응 후의 굴껍질 표면은  $\text{SO}_2$ 와 반응하여 생성된 황산 염에 의하여 기공이 막혀있는 현상을 확인할 수 있다.

굴껍질의 결정상태와 소성반응 전·후의 생성물을 확인하기 위하여 X-ray 회절기를 이용한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)에서 나타난 것처럼 소성 전 굴껍질 성분은 대부분이  $\text{CaCO}_3$ 로서  $2\theta$  값이  $29^\circ$  근처에서 최대강도가 나타났으며  $39^\circ$ ,  $47\text{--}48^\circ$  등에서  $\text{CaCO}_3$ 를 나타내는 피크가 확인되었다. (b)는 소성된 굴껍질의 그림인데 소성에 의해 성분이  $\text{CaO}$ 로 전환되어  $2\theta$  값이  $37^\circ$  근처에서 최대강도를 보이고  $32^\circ$ ,  $54^\circ$  등에서도  $\text{CaO}$ 를 나타내는 피크를 확인할 수 있었다.

#### 4.2. 소성반응

##### 4.2-1. 각 변수에 따른 소성반응 변화

질소 분위기 하에 시료량 10 mg, 입경 100/120 mesh의 굴껍질을 가열속도  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $950^\circ\text{C}$ 까지 소성반응시킨 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것과 같이 굴껍질의 분해 개시온도는 석회석의 분해 개시온도보다 약간 낮은  $570^\circ\text{C}$ 이었고 최종 무게 감소율은 약 44%를 나타내었다.

분위기 기체 유량에 대한 영향을 살펴 본 결과 질소기체의 유량 변화는 소성반응 속도에 크게 영향을 주지 않았다. 석회석을 시료로 사용한 연구자들도 이와 같은 결과를 보였다[3, 14]. 시료량에 따른 소성반응의 변화 실험 결과, 시료량이 15 mg 이상 증가할수록 최대 반응속도를 가지는 온도는 증가하였으나 최대 질량 감소율에는 큰 영향을 주지 않았다. 이는 시료량의 증가에 따라 열전달 및 물질전달 속도가 감

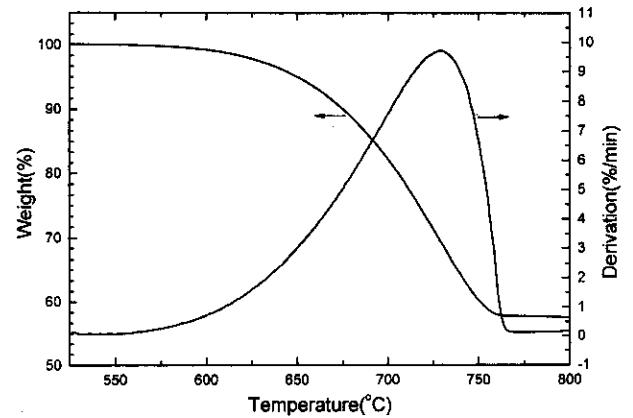


Fig. 4. Typical TGA curve for calcination of oyster shell.

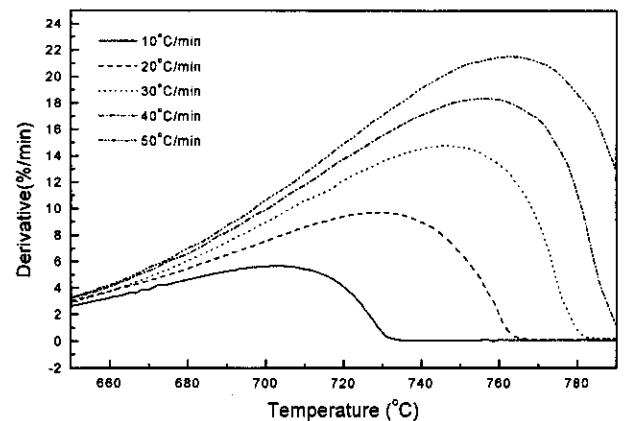


Fig. 5. Effects of heating rate on calcination reaction.

소하기 때문에 생각된다[3].

입자크기에 따른 소성 반응속도의 영향 실험결과에서 입경 0.17 mm 이상으로 입자크기가 증가할수록 최대 반응속도를 가지는 온도는 증가하였고, 최대 질량 감소율은 감소하였다. 이는 시료 입경이 증가할수록 기체확산 저항을 많이 받기 때문이라 생각된다[15]. Fig. 5에 보여 주는 바와 같이 가열속도가 증가할수록 최대 반응속도를 나타내는 온도와 최대 질량 감소율은 증가됨을 보였다. 이는 가열속도가 클수록 시간당 시료에 전달되는 열량이 증가하여 소성반응속도가 증가하며, 낮은 가열속도에 비해서 시료의 소성반응에 대한 열전달속도가 상대적으로 저하되기 때문에 최대 반응속도를 가지는 온도도 증가되는 것이다[3].

$\text{CO}_2$  농도에 대한 소성반응속도 변화를 알아본 결과 Fig. 6과 같이,  $\text{CO}_2$  농도가 증가함에 따라 소성반응 개시온도와 최대 소성반응속도를 가지는 온도는 증가하였다. 질소분위기에서는 최대 반응온도는  $729^\circ\text{C}$ 이고,  $\text{CO}_2$  농도가 10%인 경우  $811^\circ\text{C}$ , 20%의 경우  $843^\circ\text{C}$ , 30%의 경우  $869^\circ\text{C}$ , 50%의 경우  $899^\circ\text{C}$ , 87.5%의 경우  $927^\circ\text{C}$ , 그리고  $\text{CO}_2$  농도가 100%의 경우  $931^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 이것은  $\text{CO}_2$  분압이 증가할수록  $\text{CaCO}_3$ 의 분해 반응을 억제시키기 때문이다[16-18].  $\text{CO}_2$  농도( $C_g$ )와 최대 반응속도를 가지는 온도( $T_m$ ) 사이의 관계식은  $T_m = 53.3 \ln(C_g) + 932.6$ 로 나타났다. 이는 국내 석회석을 시료로 사용한 강[18]의 연구 결과인  $T_m = 35 \ln(C_g) + 915$ 와 비교하여 굴껍질의 경우가 보다  $\text{CO}_2$  농도에 민감한 것을 알 수 있다.

##### 4.2-2. 소성반응치 해석

소성반응법은 등온법과 비등온법으로 나눌 수 있다. 등온법은 많은 시료와 시간이 필요하고, 일정한 온도까지 가열하는 동안 다른 변화가

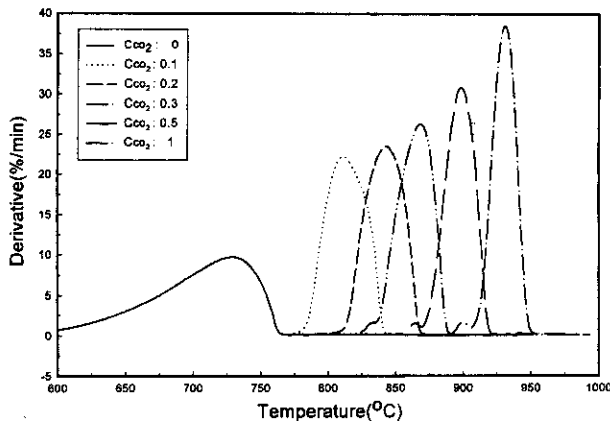
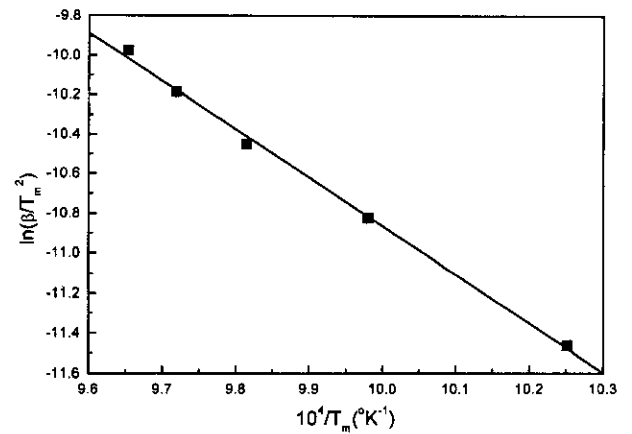
Fig. 6. Effects of CO<sub>2</sub> concentration on calcination.

Fig. 7. Application of Kissinger method.

생길 수도 있기 때문에 많은 연구자들에 의해 비등온법의 수학적 해석이 보고되었다.

#### (1) Kissinger Method[19]

Kissinger 법은 가열속도의 증가에 따라 최대 반응속도를 가지는 온도가 증가하는 것을 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법이다.

고체시료가 분해되는 반응속도식은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-E/RT} \quad (5)$$

식 (5)를  $t$ 에 관하여 편미분하면 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{d\left(\frac{dx}{dt}\right)}{dt} = -An(1-x)^{n-1} e^{-E/RT} \frac{dx}{dt} + A(1-x)^n e^{-E/RT} \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} \quad (10)$$

가열속도  $\beta = dT/dt$ 를 대입

$$= \frac{dx}{dt} \left[ \frac{E\beta}{RT^2} - An(1-x)^{n-1} e^{-E/RT} \right] \quad (11)$$

최대반응속도에서의 온도를  $T_m$ 이라고 하고,  $T_m$ 에서  $d(dx/dt)/dt$ 는 0의 값을 가진다. 그러므로 식 (11)을 다시 정리하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An(1-x)_m^{n-1} e^{-E/RT_m} \quad (12)$$

반응이 1차반응과 거의 유사할 경우  $n(1-x)_m^{n-1}$ 은 가열속도  $\beta$ 에 관하여 독립적이고 거의 1에 가깝게 된다. 식 (12)를 다시 정리하고 대수를 취하면 아래의 식을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{E\beta}{RT_m^2} = \ln A - \frac{E}{RT_m} \quad (13)$$

식 (13)에서  $\ln(\beta/RT_m^2)$  대  $1/T_m$ 을 도시하면 직선의 그래프를 얻을 수 있는데, 이 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. 결과 그래프는 Fig. 7에 있고, 활성화 에너지는 194.7 kJ/mol( $r=0.9986$ )을 얻었다.

#### (2) Freeman-Carroll Method[20]

식 (5)의 양변에 대수를 취하고, 시간에 대하여 미분 편차 값을 구하면 식 (14), (15)가 된다.

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1-x) - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

$$\Delta \ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = n \Delta \ln(1-x) - \frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T} \quad (15)$$

다시 양변을  $\Delta \ln(1-x)$ 로 나누면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{dx}{dt}\right)}{\Delta \ln(1-x)} = n - \frac{E/R}{\Delta \ln(1-x)} \quad (16)$$

따라서  $\Delta \ln(dx/dt)/\Delta \ln(1-x)$  대  $\Delta 1/T/\Delta \ln(1-x)$ 를 도시하여 얻은 직선 그래프에서 기울기와 절편으로부터 각각 활성화 에너지와 반응차수를 구할 수 있다. Fig. 8에 이 관계를 도시하였고 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다.

#### (3) Chatterjee-Conrad Method[21]

식 (14)에서 반응이 1차라고 가정하고, 식을 다시 정리하면

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) - \ln(1-x) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (17)$$

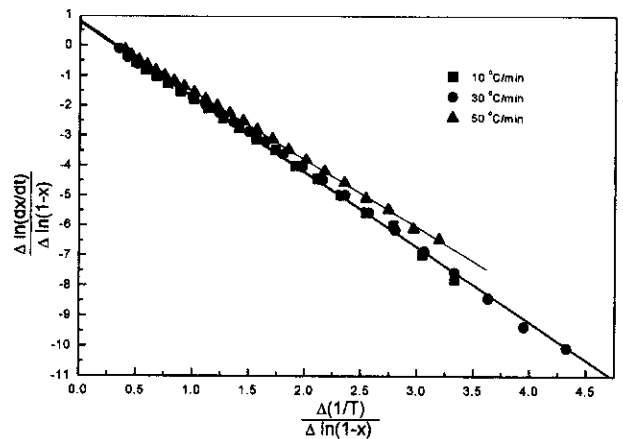


Fig. 8. Application of Freeman-Carroll method.

Table 3. Interpretation of calcination data by Freeman-Carroll method

Heating rate (°C/min)	Activation energy(kJ/g-mol)	Reaction order(n)	Correlation coefficient(r)
10	206.56	0.73	0.9991
30	208.12	0.82	0.9994
50	187.65	0.72	0.9998
Average	200.78	0.76	

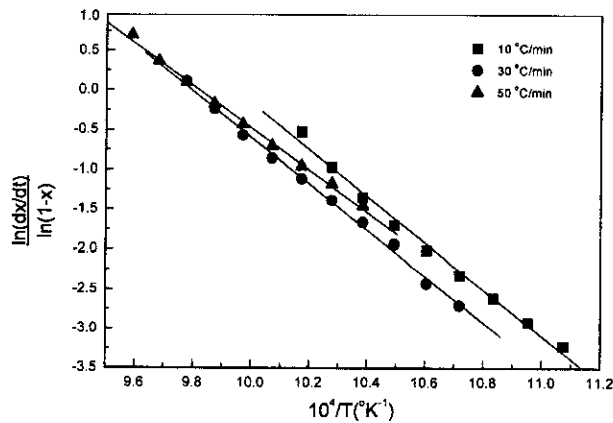


Fig. 9. Application of Chatterjee-Conrad method.

Table 4. Interpretation of calcination data by Chatterjee-Conrad method

Heating rate (°C/min)	Activation energy(kJ/g-mol)	Frequency factor(A)	Correlation coefficient(r)
10	243.81	$4.637 \times 10^{12}$	0.9961
30	241.90	$2.385 \times 10^{12}$	0.9982
50	220.66	$2.091 \times 10^{11}$	0.9983
Average	235.46	$2.410 \times 10^{12}$	

위 식 (17)에서  $\ln[(dx/dt)/(1-x)]$  대  $1/T$ 를 도시하면 반응 특성치를 구할 수 있다.

각 가열속도에서의 실험치를 Fig. 9와 같이 나타내고, 계산한 결과는 Table 4에 나타내었다.

#### (4) Achar Method[22]

이 방법은 많이 알려지지 않은 방법인데 Kissinger법과 같이 가열속도의 증가에 따라  $T_m$ 이 증가하는 것을 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법이다.

식 (5)에 가열속도  $\beta = dT/dt$ 를 대입시켜 다시 정리하면 아래와 같은 식이 된다.

$$\frac{dx}{(1-x)^n} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (18)$$

다시 정리하고 대수를 취하면 아래와 같은 식이 나온다.

$$\ln \frac{dx/dT}{(1-x)^n} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

고정된 반응차수에서  $\ln dx/dT/(1-x)^n$  대  $1/T$ 를 도시하면 반응특성치를 구할 수 있다.

Fig. 10은 가열속도가 30 °C/min일 때, 반응차수를 변화시키면서 실험치를 도시한 것인데, Table 5와 같이 반응차수가 0.5일 때 가장 선형적인 직선이 나왔다.

#### 4.2.3. 소성 반응치 비교

우선 Kissinger법과 Chatterjee-Conrad법은 반응을 1차로 가정하여 실험치를 해석하기 때문에 본 실험과 같이 1차에 미달하는(0.5-0.76) 경우에는 다소간의 오차를 발생할 요인을 갖고 있다. Freeman-Carroll 법은 편차를 사용하므로 편차구간을 잘못 선택하면 큰 오차가 발생할 수 있다. 본 실험치에서는 오차가 낮은 결과를 보였으나 가열속도에 따라 반응차수가 다소 차이가 났다.

Achar법은 고정된 반응차수에서 실험치를 해석한다. 즉 반응차수를 변화시키면서 가장 선형적인 직선을 찾는 방법인데, 이것은 실험치를

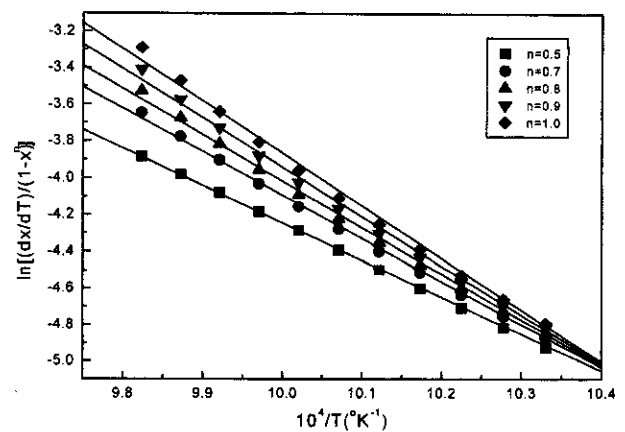


Fig. 10. Application of Achar method.

Table 5. Interpretation of calcination data by Achar method

Reaction order(n)	Activation Energy(kJ/g-mol)	Frequency factor(A)	Correlation coefficient(r)
0.5	170.14	$2.496 \times 10^8$	1.0000
0.7	200.30	$9.684 \times 10^9$	0.9995
0.8	214.88	$6.030 \times 10^{10}$	0.9991
0.9	229.46	$3.756 \times 10^{11}$	0.9984
1	244.04	$2.339 \times 10^{12}$	0.9978

해석하는데 있어서 많은 노력이 필요하지만 반응차수와 활성화 에너지를 동시에 얻을 수 있는 장점이 있다.

굴껍질 소성반응의 활성화 에너지는 170.1-235.5 kJ/mol, 반응차수는 0.5-0.76의 값을 나타내었다. Gallagher와 Johnson[23]이 정리한 결과치를 좀 더 보완하여 Ca계 탈황제의 소성반응에 대한 값을 Table 6에 나타내었다. 여기서 굴껍질의 소성반응 특성치는 석회석의 반응특성치와 유사하므로 탈황제로서 좋은 역할을 할 것으로 생각된다.

### 4.3. 황화 반응

#### 4.3-1. 입자 크기에 따른 영향

입자 크기의 변화에 따른 황화반응의 영향을 살펴보기 위하여 SO<sub>2</sub> 0.4%, O<sub>2</sub> 5% 조건 하에서 입자 크기를 18/30, 80/100, 100/120, 170/200 mesh로 변화시키면서 850 °C에서 60분 동안 등온반응시켰다. 실험 결과에서 0.14 mm이하 입자 크기는 황화반응 속도에는 큰 영향을 주지 않았다. 석회석을 연구한 Borgwardt와 Harvey[24]는 0.42 μm이상의 입자 크기에 대해 반응속도는 선형적으로 감소하였지만 입자가 0.42 μm이하일 때는 황화반응속도는 독립적이라고 보고하였다. 김과 박[10]은 석회석 크기가 0.1-1.2 mm 범위에서 입자크기가 증가함에 따라 흡수능은 감소함을 보였다. Hartman과 Coughlin[25]은 황화반응속도는 기공을 통한 확산, grain에서 생성된 황산염 표면을 통한 확산, grain 활성점에서의 화학반응의 3가지 단계에 지배를 받는다고 하였다. 입자 크기 0.565-1.12 mm 범위의 소성 석회석을 사용한 실험결과에서 입자가 작을수록 전체 전환율과 반응속도는 증가함을 보였다.

#### 4.3-2. 반응온도의 영향

반응온도의 영향을 살펴보기 위하여 SO<sub>2</sub> 0.4%, O<sub>2</sub> 5% 조건 하에 500-950 °C에서 등온황화반응 실험을 하였다. 소성된 굴껍질의 황화반응 전환율은 950 °C에서 반응시간 60분 경과시 0.8을 얻었다. 생석회 경우 950 °C에서 최대 전환율이 0.4 근처의 값을 나타내었다[2, 15, 25].

Fig. 11에서와 같이 석회석에 비하여 굴껍질은 전체 석회 성분 중 더 많은 부분이 반응에 관여하는 것으로 나타나서, 실제 공정에 사용 시 석회석보다 고체 이용률이 더 높을 것이다.

Table 6. Some experimental values for the calcination of  $\text{CaCO}_3$ 

Investigator	Activation energy(kJ/mol)	Sample(mg)	Dynamic/isothermal	Atmosphere	Order
Berlin and Robinson	175.5	250	D	$\text{N}_2$	-
Coats and Redfern	217.1	100	D	Air	0.46
Freeman and Carroll	163.2	290	D	Air	0.4
Kissinger	180.2	-	I	-	-
Speros and Woodhouse	184.8	100	D	$\text{N}_2$	0.2
Sharp and Wentworth	180.6-193.2	1000	D	-	0.5
Gallagher and Johnson	142.8-298.2	1-16	D	$\text{O}_2$	0.11-0.79
Borgwardt	201.6-205.8	7-50	I	$\text{N}_2, \text{He}, \text{Ar}$	-
Bak	151-202	10	D	$\text{N}_2$	0.42-0.77
Kang	131.8	-	D	Air	1
This study	170.1-235.5	10	D	$\text{N}_2$	0.5-0.76

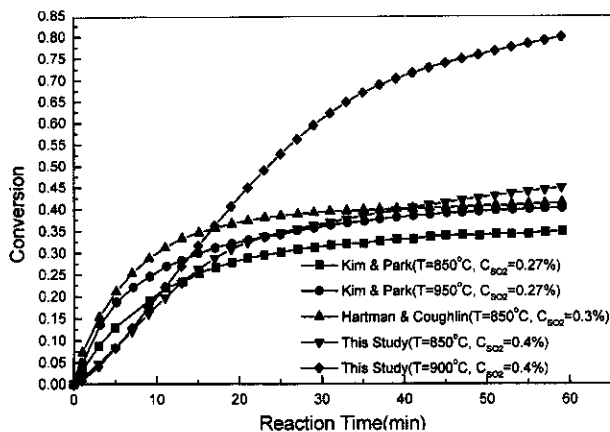
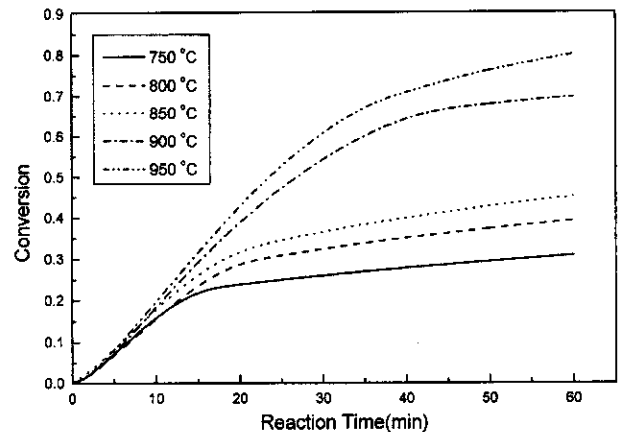
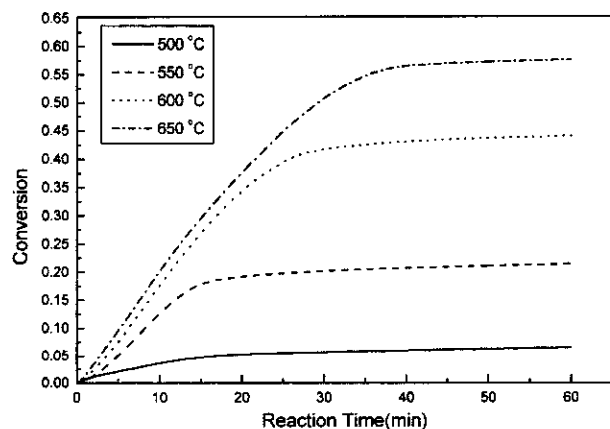


Fig. 11. Comparison of sulfation conversion for oyster shell and limestone.

Fig. 13. Effects of temperature on the sulfation reaction.  
(Reaction Temperature : 750-950 °C)

반응온도와 초기 반응속도와의 관계는 Fig. 12에서와 같이 500-650 °C의 저온영역과 Fig. 13과 같은 750-950 °C 고온영역으로 나눌 수 있었다. 두 영역 사이의 초기 반응속도 차이는 반응속도 변화로도 볼 수 있지만 일반적인 기-고반응의 저온 영역에서의 화학반응 율속과 고온영역의 기체 확산 율속으로 해석하기는 다소 무리가 있다. Hatfield 등[26]은 산소가 존재하지 않는 조건에서  $\text{CaO}$ 와  $\text{SO}_2$  기체 반응 실험에서 640 °C 근방에서는  $\text{CaSO}_3$ 가 형성되고 720 °C 근방에서는  $\text{CaSO}_4$ 는  $\text{CaO}$ 와  $\text{SO}_2$ 로 분해되기 시작하여  $\text{CaSO}_4$ 와  $\text{CaS}$ 를 형성하면서 불

Fig. 12. Effects of temperature on the sulfation reaction.  
(Reaction Temperature : 500-650 °C)

균형을 이루는 것을 밝혔다. 따라서 산소 존재 하의 본 실험에서도 이 구간에서 반응 기구의 변화가 일어남에 따라 반응속도 변화가 일어나는 것으로 예측할 수 있고, 또 한편으로는 온도 변화에 따른 시료 세공 구조 변화 등과 연관지어서도 계속적인 검토가 필요하다. 그리고 반응초기의 황화반응속도는 매우 빠르나 반응이 진행될수록 단조 감소하는 형태를 보이는 것은 생성물인 황산염에 의한 기공막힘 현상으로 반응속도가 급격히 감소하기 때문이다[10, 27].

Fig. 14는 두 영역에서 반응온도와 초기 반응속도 사이의 실험치를 바탕으로 Arrhenius plot 한 것이다. 여기서 계산된 굴껍질의 황화반응 활성화 에너지는 550-650 °C영역에서는 24.4 kJ/g-mol, 750-950 °C에서는 31.5 kJ/g-mol을 나타내었다. 석회석을 시료로 사용한 Borgwardt[9]는 650-980 °C 온도에서 활성화 에너지가 34-76 kJ/mol의 넓은 범위의 값을 나타내었고, Marsh and Ulrichson[28]은 80.2 kJ/mol 값을 나타내었다. 국내산 석회석을 시료로 사용한 김과 박[10]은 750-950 °C 온도에서 활성화 에너지 66.4 kJ/mol을 보였고, 박[2]은 다른 연구자보다 다소 낮은 28.2 kJ/mol 값을 보였다. 본 실험에서 굴껍질은 석회석보다 활성화 에너지가 다소 낮은 값을 보였다. 이것은 굴껍질과 석회석의 기공 구조 차이로서 굴껍질은 기공 소결현상에 의하여 상대적으로 반응점의 생성이 많아져 반응성이 다소 높아진 것으로 보여진다.

#### 4-3-3. $\text{SO}_2$ 농도의 영향

$\text{SO}_2$  기체 농도의 영향을 살펴보기 위하여 반응온도 850 °C,  $\text{O}_2$  5% 조건에서  $\text{SO}_2$  농도를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%로 변화시켜 실험하여 Fig. 15와 같은 결과를 얻었다. 여기서 황화반응속도의  $\text{SO}_2$  농도에 대한 반응차수는 1.38로 나타났다. 석회석을 시료로 사용한 경우 Borgwardt[9]는 870 °C에서  $\text{SO}_2$  농도에 관하여 1차로, 박[2]은 800 °C에서 1.2차

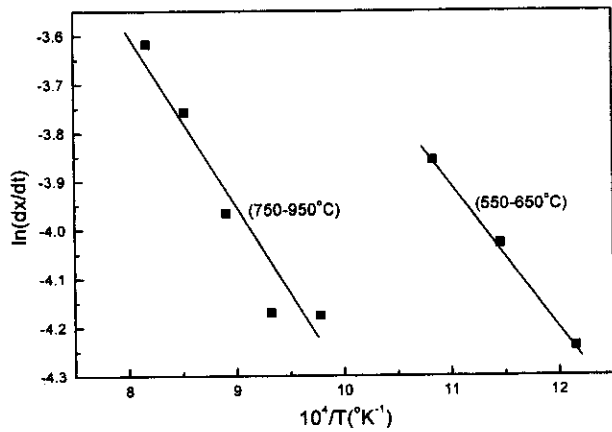
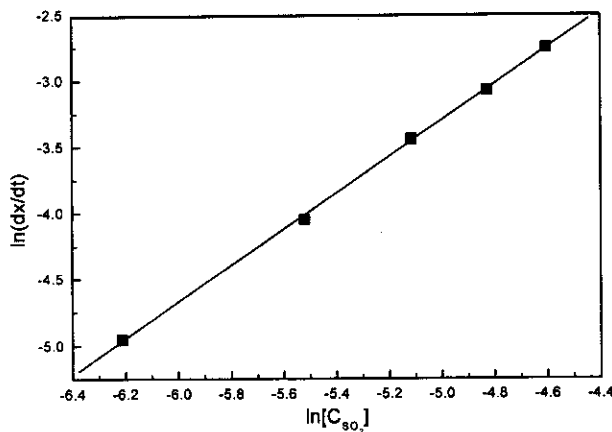


Fig. 14. Arrhenius plot for sulfation of oyster shell.

Fig. 15. Plot of sulfation rate vs. SO<sub>2</sub> concentration.

로 나타났고, 김과 박[10]은 850 °C에서 1차로 나타났다.

#### 4.3-4. O<sub>2</sub> 농도의 영향

O<sub>2</sub> 기체 농도의 영향을 살펴보기 위하여 전체 기체유량 120 cm<sup>3</sup>/min, 850 °C의 반응온도, SO<sub>2</sub> 0.4% 조건에서 O<sub>2</sub> 농도를 0.7, 2.1, 3.5, 5.0%로 변화시키면서 실험을 하였다. 실험결과 황화반응속도는 O<sub>2</sub> 농도에 독립적으로 나타났다. 석회석을 시료로 사용한 Kojima 등[29]은 저농도 영역(0.0014-0.3%)에서 반응속도는 O<sub>2</sub> 농도에 관하여 1차로 증가하였으나, 고농도 영역(0.3-2.4%)에서 반응속도는 0차로 작용하였다. Kocafe 등[27]은 CaO 시료의 경우 O<sub>2</sub> 농도의 영향이 미미하였고, Al-Shawabkeh 등[30]은 O<sub>2</sub> 유무가 반응속도에 미치는 영향에서 O<sub>2</sub>는 반응속도에 큰 영향을 주지 않았다. 본 실험의 경우 O<sub>2</sub> 농도 0.7-5%에서 반응속도와 전환율에 대해 O<sub>2</sub> 농도는 독립적임을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

수산 폐기물인 굴껍질을 고온 건식탈황제로 활용하기 위하여, 소성 및 황화 반응특성 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 천연 굴껍질은 미세 조직이 불규칙하였으나 소성 굴껍질은 미세조직 표면의 원형화가 이루어졌다. 황화반응 후 표면은 생성된 황산염에 의하여 기공이 막혀 있음을 알 수 있었다. 기공 비표면적은 고온 소성 시 초기 표면적이 반으로 축소 되었다.

(2) 굴껍질의 소성반응은 약 570 °C부터 시작되었고, 가열속도가 증가할수록 최대 반응속도를 가지는 온도와 반응속도는 증가하였다. 분위기

기체 중 CO<sub>2</sub>분압이 증가할수록 소성반응 개시온도와 최대 반응속도를 가지는 온도는 증가하였다. 여러 가지 비등온법으로 얻은 소성반응 활성화 에너지는 170.1-235.5 kJ/g-mol로 나타났고, 반응차수는 0.5-0.76으로 구하여졌다. 무기물 소성치 해석법으로 Freeman-Carroll 법의 적용성이 우수하였다.

(3) 황화반응은 650 °C 이하와 750 °C 이상의 두 부분으로 반응 특성 변화가 나타났다.

활성화에너지를 구한 결과 550-650 °C영역에서는 24.4 kJ/g-mol, 750-950 °C영역에서는 31.5 kJ/g-mol로 나타났다. SO<sub>2</sub>농도에 관한 반응차수는 1.38차, O<sub>2</sub>농도에 관한 반응차수로 0차로 나타났다.

(4) 굴껍질은 기존의 석회석과 비교하여 반응치가 비슷하고 탈황능이 80% 이상으로 우수하여 향후 탈황제로서 높은 가능성을 확인하였다.

## 사용기호

- A : frequency factor or pre-exponential factor
- E : energy of activation [kJ/mol]
- k : rate constant
- l*, *m*, *n* : order of reaction
- R : gas constant, 82.06 cm<sup>3</sup> · atm/mol · °K
- t* : reaction time [min]
- T : absolute temperature [°K]
- T<sub>m</sub>* : temperature at maximum reaction rate [°K]
- T<sub>s</sub>* : temperature at which value of (1-x) is 1/e [°K]
- W : sample weight at time *t* [mg]
- W<sub>0</sub> : initial weight [mg]
- X : overall conversion, dimensionless
- X<sub>c</sub> : calcination conversion, dimensionless
- X<sub>s</sub> : sulfation conversion, dimensionless
- β : heating rate(dT/dt) [°C/min]

## 참고문헌

1. Watanabe, T., Hayashi, M., Takahashi, A., Matsuda, H. and Hasatani, M.: *A part of the Research Program (NEDO Japan)*(1993).
2. Bak, Y. C.: *Energy Engg. J.*, **7**, 216(1998).
3. Lee, Y. W., Han, K. H., Park, Y. S., Shon, J. E. and Bak, Y. C.: *J of KSEE*, **16**, 157(1994).
4. Kang, S. W., Oh, S. C., Lee, H. P., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *HWA-HAK KONGHAK*, **37**, 250(1999).
5. Jung, J. H., Shon, B. H., Kim, Y. S., Lee, H. K. and Oh, K. J.: *J. of KSEE*, **21**, 53(1999).
6. KS, chemical: L-9003(1996).
7. Dennis, J. S. and Hyahurst, A. N.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2361(1987).
8. Jung, B. J. and Park, Y. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**, 230(1986).
9. Borgwart, R. H.: *Envi. Sci. & Tec.*, **4**, 59(1970).
10. Kim, H. and Park, D. K.: *Korea J. of Chem. Eng.*, **4**, 143(1987).
11. Kim, Y. S.: Ph.D. Dissertation, Pusan National Univ., Pusan, Korea (1999).
12. Choi, J. H., Kim, S. S., Cho, S. W. and Cho, J. G.: *J. of KSEE*, **21**, 507(1999).
13. Kim, S. S., Choi, J. H., Cho, S. W. and Park, M. K.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **3**, 2629(1997).
14. Hong, S. C., Lee, J. I. and Doh, D. S.: *J. of KSEE*, **17**, 461(1995).
15. Lee, D. H., Lee, Y. W. and Jin, G. T.: *J. of KSEE*, **21**, 131(1999).



16. Ingraham, T. R. and Marrier, P.: *Can. J. Chem. Eng.*, **170**(1963).
17. Darroudi, T. and Seacy, A. W.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 3971(1981).
18. Kang, S. K.: Ph.D. Dissertation, KAIST, Taejon, Korea(1991).
19. Kissinger, H. E.: *Anal. Chem.*, **21**, 1702(1987).
20. Freeman, E. S. and Carroll, B.: *J. Phys. Chem.*, **62**, 394(1958).
21. Chatterjee, P. K. and Conrad, C. M.: *J. Polym. Sci., part A-1*, **6**, 3217 (1968).
22. Achar, B. N. N., Brindley, G. W. and Sharp, J. H.: *Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem*, **1**, 67(1966).
23. Gallagher, P. K. and Johnson, Jr., D. W.: *Thermo-chimica Acta*, 76(1973).
24. Borgwardt, R. H. and Harvey, R. D.: *Envi. Sci. & Tech.*, **6**, 350(1972).
25. Hartman, M. and Coughlin, R. W.: *AIChE J.*, **22**, 490(1976).
26. Hatfield, J. D., Dim, Y. K., Mullins, R. C. and McClellan, G. H.: "Investigation of the reactivities of limestone to remove sulfur dioxide from flue gas," NTIS Publication No 202 407(1970).
27. Kocafe, D., Karman, D. and Steward, F. R.: *Can. J. of Chem. Eng.*, **63**(1985).
28. Marsh, D. W. and Ulrichson, D. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 423(1985).
29. Kojima, T., Take, K., Kunii, D. and Furusawa, T.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **18**, 432(1985).
30. Al-Shawabkeh, A., Lin, S. Y., Matsuda, H. and Hasatani, M.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **28**, 6(1995).