

## Fly Ash를 이용한 흡수제의 SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 동시제거

정종현<sup>†</sup> · 손병현\* · 유경선\*\* · 김현규\*\*\* · 이형근\*\*\*\*

서라벌대학 생명보건학부  
780-711 경북 경주시 충효동 165  
\*한서대학교 환경공학과  
356-706 충남 서산시 해미면 대곡리 360  
\*\*광운대학교 환경공학과  
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1  
\*\*\*포항공과대학교 환경공학부  
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31  
\*\*\*\*한국에너지기술연구원 청정에너지연구부  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
(2003년 2월 28일 접수, 2003년 3월 24일 채택)

## Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by the Absorbent from Coal Fly Ash

Jong-Hyeon Jung<sup>†</sup>, Byung-Hyun Shon\*, Kyung-Seun Yoo\*\*, Hyun-Gyu Kim\*\*\* and Hyung-Kun Lee\*\*\*\*

*Division of Biotechnology & Health Engineering, Sorabol College, Gyeongju 780-711, Korea*

*\*Department of Environmental Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea*

*\*\*Department of Environmental Engineering, Kawngwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea*

*\*\*\*Department of Environmental Science & Engineering, Pohang University of Science & Technology,*

*San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea*

*\*\*\*\*Department of Clean Energy Research, Korea Institute Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*

(Received 28 February 2003; accepted 24 March 2003)

### 요 약

본 연구에서는 비산재를 첨가한 개량흡수제를 이용하여 황산화물과 질소산화물을 동시에 제거하기 위하여 고정층반응기 실험을 수행하였으며, 제조한 혼합흡수제는 SEM-EDX, ICP, BET, XRD 등을 이용하여 물성분석을 수행하였다. 소성 한 석회석에 비산재를 혼합하여 수화시킨 'fly ash 개량흡수제'는 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>를 동시에 효율적으로 제거할 수 있었으며, 비산재를 첨가하여 제조한 개량흡수제가 첨가하지 않은 흡수제에 비하여 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub> 동시제거에 더 효과적이었다. 이러한 실험결과는 석회석과 개량흡수제에 비산재의 첨가로 인하여 규산칼슘 등과 같은 수화물 생성으로 인하여 포졸란반응이 유도되어 'fly ash 개량흡수제'의 비표면적과 흡습성 등이 증가되었기 때문이다. 또한, 비산재를 SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub> 동시제거용 첨가제로 활용하기 위한 비산재와 개량흡수제의 최적 첨가비율은 1:9인 것으로 나타났다.

**Abstract** – The simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by advanced absorbent from coal fly ash was examined in a packed bed reactor. Also, the physicochemical properties of prepared absorbents have been measured using ICP, BET, SEM-EDX and XRD. We have found that both SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in simulated flue gas can be effectively removed by use of fly ash advanced absorbent which was prepared by hydration of calcined limestone with or without coal fly ash. The addition of fly ash into the absorbents can result in the highly efficient simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from simulated flue gas. This is because the addition of fly ash into limestone and advanced absorbent increases the specific surface area and hygroscopicity of fly ash advanced absorbents by pozzolanic reaction which leads to the formation of calcium silicate compounds. The test results indicated that the optimal mixing ratio of fly ash to advanced absorbent sample is about 1:9 for the effective removal of SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>.

**Key words:** Advanced Absorbent, Fly Ash, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Pozzolanic Reaction, Calcium Silicate, Waste Incinerator, Flue Gas Desulfurization

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: airgas@sorabol.ac.kr

## 1. 서 론

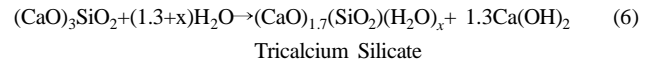
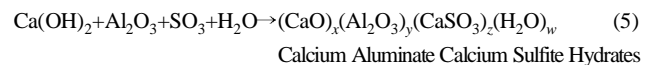
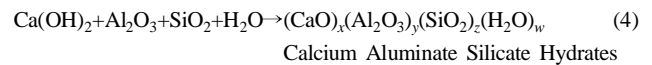
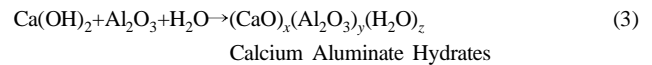
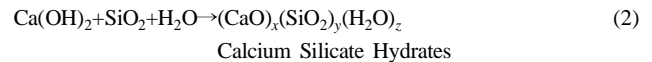
우리 나라는 급속한 경제개발과 산업발전 및 국내 산업활동의 증가로 추가적인 발전설비 증설공사가 진행되고 있으며, 발전용 연료 중에서 석탄은 석유나 원자력에 비해 안정적으로 장기간 공급이 가능한 에너지원이나, 석탄 사용시 발생되는 오염물질의 증가는 많은 문제점을 초래할 수도 있다. 국내 발전용 연료로서 석탄사용량은 매년 크게 증가되어 왔고 500 MW-1,000 MW급의 화력발전소를 2010년까지 지속적으로 증설할 계획이다. 이에 따라 유연탄의 사용량 및 부산재의 발생량 또한 2005년에는 300,000 ton/day에 이를 것으로 예상된다[1-4].

한편, 전 세계적으로도 환경문제가 각국의 주요 관심사로 대두되면서 각종 대기오염물질들에 대한 규제도 점점 강화되고 있으며, 각종 산업체와 중·소형소각로에서 배출되는 유해 배가스에는  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ , VOCs 등 다양한 종류의 대기오염물질이 함유되어 있어 단일설비나 단일기술로는 이들을 효과적으로 제어하기가 어렵다[5-8]. 따라서 외국에서는  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  등 산성가스류와 다이옥신 등을 동시에 처리할 수 있는 흡수제 및 공정에 관한 연구가 진행되고 있는 실정이다[9-11]. 특히 미국의 EPRI와 HSTC에서는 이로부터 산성가스를 제거하는 연구가 진행되고 있으며, 건식 및 반건식공정 대형사업장에서 발생하는 연소배가스를 처리하기 위한 흡수제 제조에 관한 연구가 진행되고 있다[2-3, 12]. 또한, 일본의 LILAC(Lively Intensified Lime-Ash Compound) 공정에서는 부산재, 생석회, 석고를 이용하여 흡수제를 제조하여 탈황실험을 수행하였으며, ADVACATE(ADVANCED silicate) 공정에서는 재순환 흡수제, 부산재 및 소석회를 혼합하여 개량흡수제를 제조하였다[13-15]. 이와 함께 독일의 Sorbalit 공정에서는 소석회에 유기 및 무기첨가제를 혼합하여 흡수제를 제조하였으며, 이를 이용하여  $\text{SO}_x$ ,  $\text{HCl}$  및 다이옥신 등을 90% 이상 제거하는 흡수제를 개발하여 실제 공정에 이용하고 있는 실정이다[3, 16-17]. 그러나 Sorbalit 공정의 경우  $\text{NO}_x$ 의 제거능력이 낮고, 조사된 일부 다른 공정의 경우에도 고가의 촉매나 화학약품의 사용이 필요하며, 설치 및 처리 운전비용이 많이 소요되거나, 공정이 복잡하고 흡수제 제조시 숙성시간이 길게 소요되어 개선의 여지가 많이 남아 있는 실정이다[1-2, 12-17].

따라서 본 연구에서는 배연탈황공정 및 중·소형소각로의 배가스 처리효율과 신뢰성을 향상시키기 위하여, 소성 및 수화반응 등을 거친 흡수제와 부산재를 혼합하여 새로운 흡수제를 제조하였으며, 부산재 혼합 전·후의 반응성을 조사하여 부산재의 탈황공정에 사용 가능성 여부를 조사하고자 한다. 이를 위해 국내의 산지별 흡수제와 부산재를 이용하여 혼합흡수제를 제조하였으며, 반응성 향상을 확인하기 위해 여러 가지 기기분석을 실시하였다. 또한 본 연구에서 제조한 혼합흡수제를 이용하여 황산화물과 질소산화물 제거효율을 파악하기 위해 실험실 규모의 고정층 반응기를 이용하여 탈황 및 탈질 반응실험을 수행하였다.

## 2. 이 론

일반적으로 부산재와 석회석을 이용하여 흡수제를 개발하는 연구는 여러 연구자들[18-24]에 의하여 수행되었으며, 부산재를 혼합하여 소성 및 수화를 거친 개량흡수제에 의한 탈황에서  $\text{SO}_2$ 에 대한 반응성을 촉진하는 요인은 규산칼슘 수화물과 알루미늄산칼슘 수화물에 의한 흡수제 입자 표면적의 증가에 의한 것으로 밝혀지고 있다. Kind와 Rochelle[23]은 높은 표면적의 calcium silicate를 얻기 위해 부산재와 생석회와의 반응을 광범위하게 조사하였고, Ueno 등[15]은  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ , 부산재 등으로 제조된 흡수제가 건식 탈황공정에서 높은 Ca 이용률을 나타냄을 발견하였다. 이 흡수제는 건식 배연탈황 계통에서 실제로 이용되어지고 있으며,  $\text{SO}_2$ 가 calcium sulfite 형태로 고정되는 다른 건식공정과 다르게 이 공정에서는 calcium sulfate가 형성되는 것이 특징이다[25].



한편, 규산칼슘 수화물과 알루미늄산칼슘 수화물이 생성되는 과정은 규산질 또는 알루미늄산 규산질 재료의 미세한 분말이 수분 및 알칼리/알칼리토류의 수화물과 상온에서 반응하여 시멘트와 같은 성질을 지닌 물질을 생성하는 'pozzolanic reaction'에 의해 생성되는 것으로 판단되고 있으며 그 반응은 식 (1)-(6)의 반응을 통하여 진행된다. 특히 식 (2)와 식 (3)의 반응을 'pozzolanic reaction'이라 하며, 이러한 반응을 일으키는 물질을 'pozzolan'이라 한다. Rochelle와 Jozewicz[20]은 부산재와 소석회 슬러리로 비결정질 화합물을 제조했으며, 수화온도가 높은 재순환된 흡수제가  $\text{SO}_2$  제거에 높은 활성도를 보이는 것으로 보고하였다. 일반적으로 대표적인 천연포졸란으로는 규조토와 화산재 등이 있으며, 석탄 연소과정의 부산물로 발생하는 부산재는 평균적으로  $\text{SiO}_2$  28-52%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15-34% 함유되어 있는 포졸란성 물질로 석회와의 수화반응에 의해 결정화가 거의 이루어지지 않은 상태로 표면적이 매우 넓은 규산칼슘 또는 알루미늄산칼슘의 수화물을 생성하게 되는 것이다. 또한 포졸란 반응과정은 식 (6)과 같은 시멘트의 경화반응과도 유사하므로 반응제 입자의 강도변화를 반응성 증가의 지표로도 사용 가능한 것으로 밝히고 있다[19-24].

## 3. 실 험

### 3-1. 시료 및 분석

일반적으로 소각 및 화석연료의 연소시 발생하는 배가스를 처리하기 위하여 가장 널리 사용되는 흡수제는  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  등이며, 흡수제 선택시 가장 중요한 인자는 흡수능과 가격이다[3, 8, 17]. 본 연구에 사용된 시료는 단양지역, 정선지역, 광진지역, 그리고 평해지역에서 생산되는 석회석을 이용하였으며, 시료는 먼저 충분히 자연 건조시킨 후 Jaw crusher로 1차 분쇄한 후 ball mill로 2차 분쇄하고, U.S standard mesh를 이용하여 입자를 제거하여 테시케이터 속에서 보관한 시료를 표준시료로 사용하였다. 또한 새로운 혼합흡수제를 제조하기 위해 사용한 부산재는 유연탄을 사용한 보령화력발전소에 배출되는 부산재를 사용하였다.

일반적으로 부산재의 대표적인 활용분야는 건축토목 분야이며, 시멘트 혼화재, 콘크리트 혼화재 및 다공질 강재 흡수제의 원료로서 사용되고 있다. 부산재는 구형성이 뛰어난 분체로서 발열성이 낮고 염분 등에 강하며, 화학적 내구성을 보유하고 점도가 높고 균열이 잘 생기지 않으며 내구성이 양호하여 우수한 고유동성 콘크리트를 제조할 수 있다. 또한 부산재는 인공경량골재의 제조를 위해 사용되어 왔으며, 영국과 일본을 중심으로 비교적 오래 전부터 연구되어 온 분야로 영국에서는 연간 50만 톤이 넘는 부산재가 인공경량골재로 활용되고 있을 정도이다[3].

본 연구에서는 시료의 특성을 파악하기 위해 ICP, TGA, SEM-EDX, BET, pore volume, 광회절 입도분석기 등 여러 가지 방법을 이용하였다. 흡수제의 특성분석중에서 원소의 성분분석을 위해 유도결합 플라즈마 원자흡광분광기(Inductively Coupled Plasma Model ICPS-7500 Shimadzu, Japan)를 이용하였으며, 석회석의 표면 미세조직을 관찰하기

위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM, 日本電子社, JEOL superprobe JSM-5400)을 이용하였다. 또한, 첨가제로 이용한 비산재는 dry oven에서 건조시킨 후 일정한 크기로 분쇄한 후 광회절 입도분석기(Japan, Seishin, Model: Prp-7000S Laser)를 이용하여 시료에 대한 입도분석을 수행하였다. 이와 함께 흡수제의 표면적은 BET 측정 방법(Micromeritics Co., ASAP 2010C)으로, 진공도  $1 \times 10^{-3}$  torr, 180 °C에서 수증기 등을 제거하기 위해 2시간 전처리한 후 30% N<sub>2</sub>-70% He 가스를 이용한 single point technique BET방법을 이용하여 분석하였다. 흡수제의 결정상태 및 반응 전·후의 생성물을 확인하기 위하여 X-ray 회절기(XRD, Siemens D500)를 이용하였으며, X-ray 회절기의 조업조건으로는 시료를 미세하게 분쇄(<325 mesh)한 후 X-ray관 30 kV, 20 mA 그리고 scan speed 2°/min에서 작동되었고 2θ 범위는 20-80 °에서 분석하였다.

### 3-2. 실험장치 및 실험방법

비산재와 시료를 항온조에 넣고 24시간 동안 수화시켜 제조한 혼합 흡수제는 drying oven에서 건조시킨 후 가스 반응성 실험 이전에 다시 물성치를 2차 분석하였다. 또한, 표준시료 및 소성과 수화반응을 단계적으로 거친 개량된 흡수제는 lab-scale 고정층반응기에서 NO, NO<sub>x</sub>, 및 SO<sub>2</sub> 반응성 실험을 수행하였다. 흡수제의 성능을 측정하기 위하여 고정층 반응기를 air bath 내에 설치하였으며, 반응기는 내경 25 mm, 높이 250 mm인 stainless steel 관으로서, 반응기 내에는 하부로부터 150 mm 지점에 소결금속제의 필터를 설치하였다. 흡수제는 모사가스의 흐름을 균일하게 하고 시료의 압축되는 현상을 방지하기 위하여 흡수제와 quartz sand(Aldrich사, 50-70 mesh)를 일정한 비율로 혼합하여 소결금속제 필터 위에 충전하였다. 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 온도 조절기와 열전대를 이용하여 air bath 내부의 온도를 0-300 °C까지  $\pm 1$  °C 범위로 조절하였다.

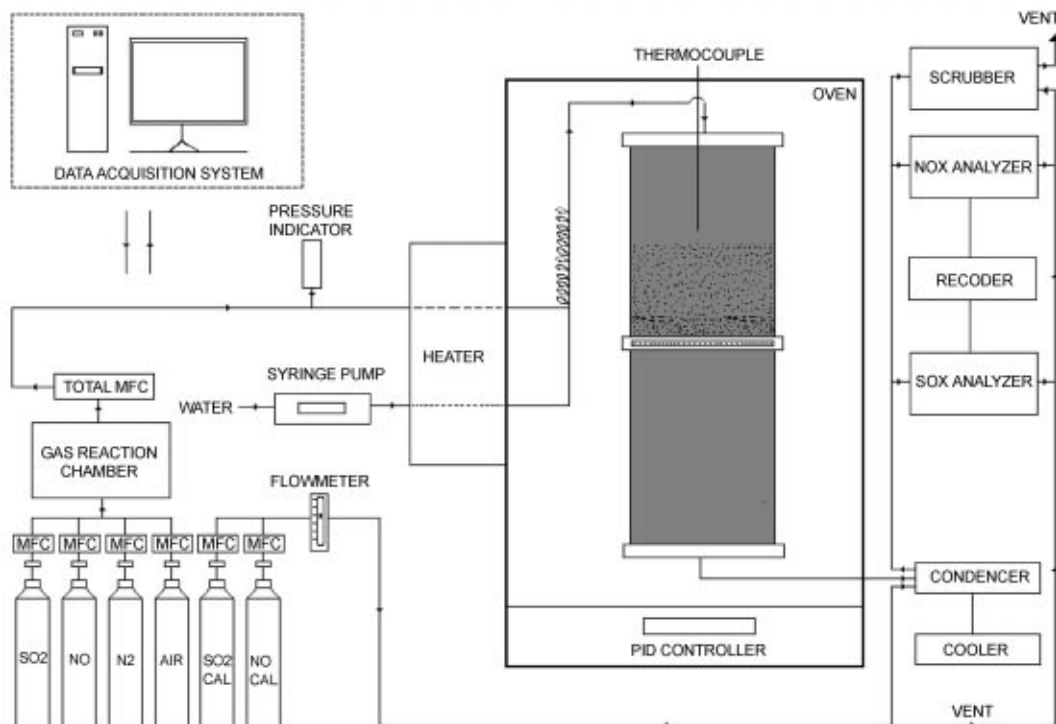
본 연구에 사용한 고정층 반응기 시스템은 모사가스 공급부분, 반응기 부분, 반응가스 분석 및 데이터측정부분 등으로 구성하였다. 반응기에 유입되는 가스는 SO<sub>2</sub>, NO, 공기 및 N<sub>2</sub>가스로 구성된 모사가스로서

**Table 1. Experimental variables and conditions**

Experimental variables	Experimental conditions
SO <sub>2</sub> conc. (ppm)	1,800
NO <sub>x</sub> conc. (ppm)	250
O <sub>2</sub> conc. (%)	6
Hydration time (hr)	24
Hydration temperature (°C)	90
Slurrying velocity (rpm)	200
Reaction temp. (°C)	150
Water content (%)	10
Absorbent amount (g)	1, 2
Absorbents	DY, JS, KG, PH
	Advanced DY, JS, KG, PH
Additive	Fly Ash

MFC(Brooks Ins.)를 이용하여 유량을 3.0 L/min로 조절하였다. 반응기 내의 습도를 일정하게 유지하기 위하여 syringe pump(Kd scientific, Model:100 series)를 이용하여 물을 주입하였으며, 증발기를 통과하면서 180 °C에서 완전히 증발되어 증기상태로 공급시켰다. 반응기 내부의 수분을 측정하기 위하여 Thermo Hygrometer(DAGATRON, Model:1701)를 반응 후 가스 배출구에 설치하여 수분농도를 측정하였다. 반응후의 가스는 응축기와 CaSO<sub>4</sub>를 충전한 칼럼을 통과시켜 수분 및 분진을 완전히 제거한 후 분석기 유입구에 설치된 유량계를 통해 정해진 유량을 분석기에 공급하였다. 개략적인 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다.

시료를 반응기 내부에 충전한 후 질소가스를 주입하여 산소를 제거하였으며, 모사가스와 습도를 동일하게 유지하기 위하여 정상상태가 유지될 때까지 일정농도의 수분과 질소가스를 주입하였으며, 3-way 밸브를 이용하여 NO, SO<sub>2</sub>, 공기 등의 가스를 주입하여 모사가스의 농도를 조절하였다. 모사가스의 농도가 일정하게 유지되면 실험을 시작하였으며, 반응기에 유입되는 가스 및 반응 후의 SO<sub>2</sub>, NO 및 NO<sub>x</sub>를 연속적으로 측정하였다. SO<sub>2</sub>는 Chung Engineering사의 IR type의 SO<sub>2</sub> Analyzer를 사용하였고, NO, NO<sub>x</sub> 및 NO<sub>2</sub>를 분석하기 위해서 Thermo Environmental사의



**Fig. 1. Schematic diagram of the packed-bed experimental apparatus.**

**Table 2. Analysis of domestic limestone in Korea (wt.%)**

Components	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Igloss	Test method
Contents	DY 1.62	0.07	0.12	54.7	0.25	42.9	KSE 3071-93
	JS 2.43	0.25	0.14	53.8	0.85	42.5	
	KG 4.88	0.11	0.50	52.3	1.14	40.5	
	PH 2.99	0.37	0.61	50.9	1.14	40.5	

**Table 3. Analysis of fly ash (wt.%)**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	BaO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Fly Ash	55.83	27.48	8.28	0.126	-	1.25	2.93	0.96	0.74	0.62	1.79

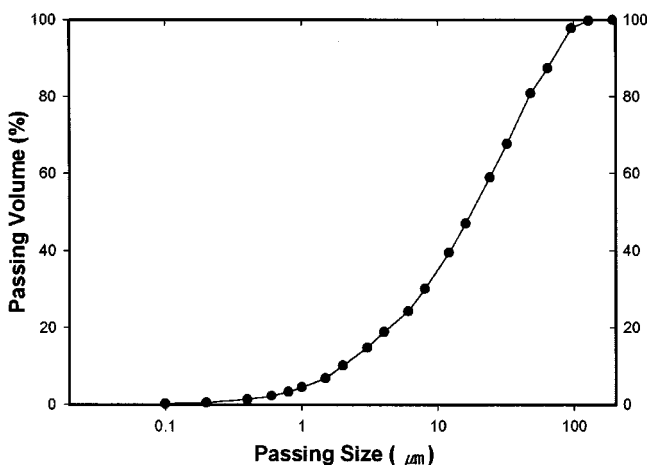
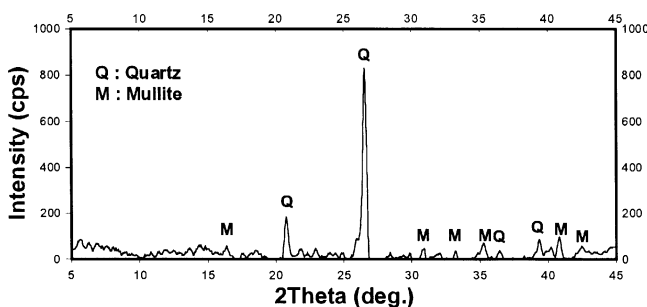
Chemiluminescent type의 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> Analyzer(Model: 42C, USA)를 이용하였으며, O<sub>2</sub>와 다른 합성가스를 분석하기 위하여 Eutron(Model: Italy) gas analyzer를 이용하였다. 실험변수 및 조건은 Table 1과 같다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 흡수제와 첨가제 물성조사

본 연구에 사용된 시료는 국내의 단양지역, 정선지역, 광진지역 그리고 평해지역에서 생산되는 석회석을 이용하였으며, 이후로는 단양산 석회석은 DY, 정선산 석회석은 JS, 광진산 석회석은 KJ, 평해산 석회석은 PH로 구분하여 표현하였다. Table 2에 플라즈마 원자흡광분광기를 이용하여 분석한 4가지 산지별 석회석의 분석 결과를 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이, 모든 석회석의 생석회 함량 기준치 50%를 상회하기 때문에 본 연구에 사용된 석회석은 모두 소각로 및 배연탈황 흡수제로 활용 가능함을 확인하였다.

한편, 모사가스와의 반응성을 향상시키기 위해 일정비율의 비산재를 소성 및 수화반응을 거친 흡수제에 혼합하였다. 본 실험에 사용된 비산

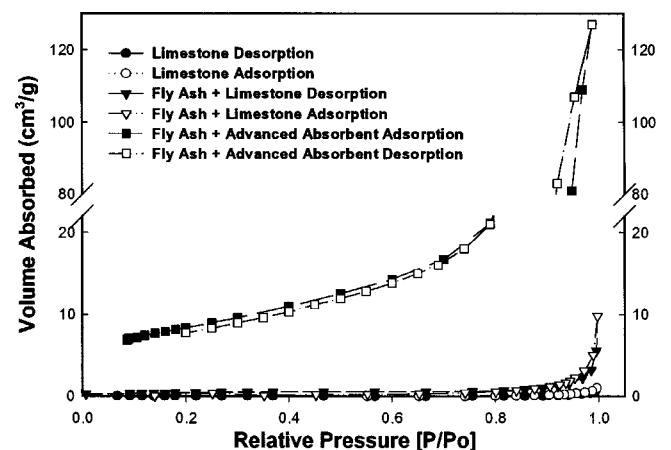
**Fig. 2. Passing volume percentage and size analysis of fly ash.****Fig. 3. XRD analysis of fly ash.**

재는 보령화력발전소에서 수입유연탄을 연소시킨 후 발생된 것으로서, 플라즈마 원자흡광분광기로 화학적 조성을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 실험에 이용 한 비산재는 drying oven에서 건조, 분쇄한 후 광회절 입도분석기(Japan, Seishin, Model : Prp-7000S Laser)를 이용하여 시료에 대한 입도분석을 수행하였으며, 입도분포 변화는 Fig. 2에 나타내었다. 유연탄 비산재에 대한 입도분석 결과 200-1 μm 이하까지 다양한 크기의 입자들로 구성되어 있으나 실험에 사용 한 비산재의 평균입경은 18 μm이었으며, 비산재의 미연탄분 함량은 4.98%로 일반적인 비산재 미연탄분 함량보다는 낮아 연소상태가 좋음을 확인하였다. Fig. 3은 본 연구에서 사용 한 비산재의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로서 비산재는 mullite(3Al<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>)와 quartz(SiO<sub>2</sub>) 등이 주성분을 차지하고 있었다. 비산재에서의 광물조성은 각 화학성분이 단독으로 존재하는 것이 아니라 용융에 의해 화합물이 되어 존재하며, 다량의 비결정질 유리분과 석영, mullite, magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 등 결정질 광물로 구성되어 있다.

##### 4.2. 개량흡수제(advanced absorbent)의 탈황/탈질 동시반응

산지별 석회석을 소성 및 수화반응을 통하여 제조한 ‘개량흡수제(advanced absorbent)’에 비산재를 일정 비율 첨가한 ‘fly ash 개량흡수제’를 제조하여 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 반응성 실험을 수행하였다. Fig. 4에서는 개량흡수제의 물성분석을 확인하기 위하여 (1) 석회석 상태의 원시료, (2) 비산재를 첨가하여 수화반응을 거친 혼합흡수제 그리고 (3) 소성 및 수화반응을 거친 흡수제에 비산재를 첨가한 개량흡수제의 기공분포 변화를 조사하여 도식하였다. 원시료의 질소 흡·탈착량은 0.035-1.079 cm<sup>3</sup>/g 사이의 값을 나타내었으나, 비산재와 혼합하여 수화반응을 거친 혼합흡수제의 경우 흡·탈착량은 0.025-9.76 cm<sup>3</sup>/g을 나타내었으며, 소성 및 수화반응을 거친 흡수제에 비산재를 첨가한 ‘fly ash 개량흡수제’의 경우 흡·탈착량은 6.89-127 cm<sup>3</sup>/g로 급격하게 증가하였다. 또한, 입자의 기공분포에 있어서도 원시료와 소성 및 수화반응을 거친 흡수제에 비산재를 첨가한 개량흡수제는 180 Å와 2,173 Å으로 차이를 나타내었으며, BET 비표면적 또한 2.31 m<sup>2</sup>/g에서 19.14 m<sup>2</sup>/g으로 급격하게 증가하였다. 이와 함께 시료의 기공직경과 기공분포를 이용하여 pore size distribution을 비교한 결과, 석회석 상태의 원시료는 모두 20-5,000 Å 범위내의 기공분포를 유지하였으나, 소성 및 수화반응을 거친 흡수제에 비산재를 첨가한 개량흡수제는 20-5,000 Å 범위에서 92.32%, 20 Å 이하의 범위에서 7.68%를 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 2에 도식한 바와 같이 비산재의 평균입경이 18 μm으로 매우 작았기 때문으로 사료되며, 동시에 포졸란반응에 의한 새로운 기공의 생성이 유도되었기 때문으로 판단된다.

소성 및 수화반응을 거친 개량흡수제의 비표면적과 시료를 소성한 후

**Fig. 4. Pore volume of fly ash and advanced absorbent by BET.**

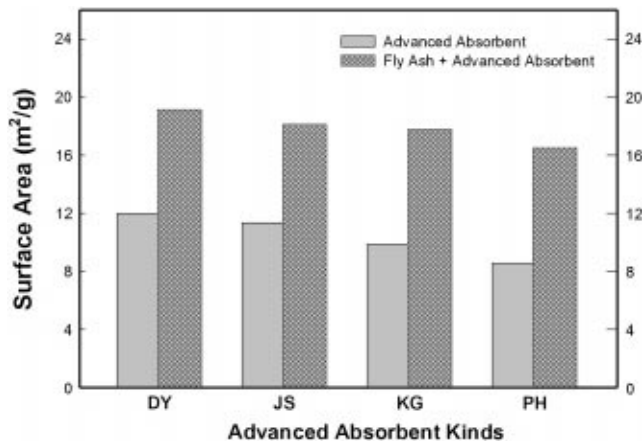


Fig. 5. Effect of absorbent kinds on surface area of fly ash and advanced absorbent.

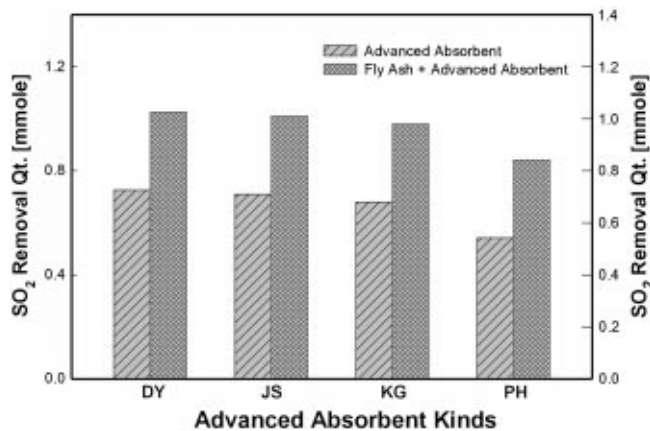


Fig. 6. Total removal efficiency of SO<sub>2</sub> for advanced absorbent and fly ash.

비산재를 첨가하여 수화반응을 실시한 'fly ash 개량흡수제'의 비표면적을 조사하여 Fig. 5에 도시하였다. 산지별 DY, JS, KG 및 PH를 소성 및 수화반응시킨 개량흡수제의 경우 11.979 m<sup>2</sup>/g, 11.338 m<sup>2</sup>/g, 9.865 m<sup>2</sup>/g, 8.562 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타내었으며, 비산재를 첨가하여 수화반응을 실시한 'fly ash 개량흡수제'의 비표면적은 19.143 m<sup>2</sup>/g, 18.12 m<sup>2</sup>/g, 17.78 m<sup>2</sup>/g, 16.51 m<sup>2</sup>/g으로 증가하였다. 조사된 국내산 석회석중에서 DY 흡수제가 가장 높은 비표면적 값을 나타냈으며 비산재를 첨가하여 제조한 'fly ash 개량흡수제'에서도 가장 높은 비표면적값을 나타냈다. 이러한 이유는 DY 석회석의 경우 원소분석 결과에서 나타난 바와 같이 가장 높은 CaO 함량을 보였기 때문으로 판단된다. 그러나 비표면적의 증가율은 DY, JS의 경우 1.59로 나타났으며 KG, PH의 경우는 1.8, 1.92로 보다 증가하였다. 이는 KG 석회석의 경우 SiO<sub>2</sub> 함량이 PH 석회석의 경우는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 높았기 때문으로 사료된다.

Fig. 6에서는 비산재 첨가 유·無에 의해 제조된 개량흡수제를 이용하여 고정층반응기에서 탈황실험을 수행한 결과를 나타내었다. 본 실험에서는 이전의 연구[8]를 바탕으로 실험조건은 SO<sub>2</sub> 1,800 ppm, 반응온도 150 °C, 수분함량 6%인 모사가스를 사용하여 '개량흡수제'와 'fly ash 개량흡수제'의 SO<sub>2</sub> 반응성을 확인하였다. 실험결과 '개량흡수제'에서 20분간 제거된 SO<sub>2</sub>량은 DY 0.726 mmol, JS 0.71 mmol, KG 0.68 mmol, PH 0.542 mmol로 기록되었고, 'fly ash 개량흡수제'를 이용하여 20분간 제거한 SO<sub>2</sub>량은 DY 1.026 mmol, JS 1.01 mmol, KG 0.98 mmol, PH 0.84 mmol로 기록되었다. Fig. 6의 결과로부터 비산재를 첨가한 'fly ash 개량흡수제'의 SO<sub>2</sub> 제거능이 단순 개량흡수제보다 우수함을 확인할 수

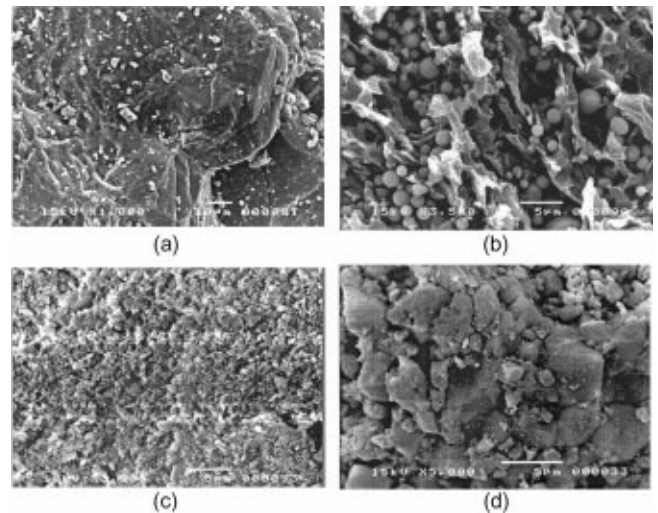


Fig. 7. Comparison of SEM depend on absorbent shape and preparation methods. (a) limestone fresh, (b) fly ash, (c) advanced absorbent, and (d) fly ash advanced absorbent.

있었다. 이러한 결과는 Jozewicz 과 Rochelle의 결과와 정성적으로 일치하였다. Jozewicz과 Rochelle은 비산재 첨가에 의하여 생성되는 calcium silicate hydrate(CaSiO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)이 반응성 증가에 주요한 원인이라고 보고하였으며 비표면적 증가와 함께 수분함량의 증가가 동반된다고 주장하였다[18-21].

Fig. 7에서는 흡수제의 제조방법에 따른 시료의 물성변화 과정을 분석하기 위하여 SEM-EDX를 이용하여 미세입경 변화를 관측하였다. Fig. 7(a)는 원시료 상태의 석회석, (b)는 보령화력발전소 유연탄 비산재, (c)는 소성 및 수화반응을 거친 개량흡수제, (d)는 소성반응을 시킨 흡수제에 비산재를 일정 비율로 첨가하여 제조한 'fly ash 개량흡수제'를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)에서 조사된 자연산 석회석은 단면이 단단하고 기공분포와 흡수·흡착능이 다소 부족할 것으로 판단되나, Fig. 7(b)의 비산재를 측정할 경우에는 10 μm이하의 구형입자가 많이 함유되어 있고 포낭형 입자와 미세하면서 불규칙한 모양의 비결정질 입자들로 구성되어 있음을 보여 준다. Fig. 7(c)의 소성 및 수화반응을 거친 개량흡수제는 초기 (a)의 거대 결정면들이 소성과 수화반응에 의하여 매우 작은 입자들로 전환되었음을 보여주고 있다. Fig. 7(d)의 비산재를 첨가한 'fly ash 개량흡수제'의 경우에는 입자표면에 퇴적·형성된 포졸란성 물질이 수화반응에 의해 결정화가 거의 이루어지지 않은 상태로 표면적이 매우 넓은 규산칼슘 또는 알루민산칼슘의 수화물을 생성하게 되고, 입자의 BET 비표면적, 기공부피 및 기공크기를 증가시키는 것으로 확인되었다[1-3].

Fig. 8과 9에서는 비산재의 첨가 유·無와 첨가비율에 의한 SO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub> 동시제거 반응성의 차이를 확인하기 위하여 '개량흡수제'와 첨가비율이 조정된 'fly ash 개량흡수제'를 이용하여 탈황 및 탈질 제거실험을 수행하였다. 실험조건은 모사가스 중 수분함유량은 10%, 가스반응기 내부온도 150 °C, 가스유량 3 L/min, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>의 유입농도 1,800 ppm, 250 ppm와 280 ppm으로 일정하게 유입시킨 후 20분간 수행하였다. 먼저 Fig. 8(a)에서는 시료와 비산재를 9:1의 비율로 혼합하여 제조한 개량흡수제를 이용하여 황산화물과 질소산화물의 동시제거 실험결과를 수행한 결과이며, 실험결과 9:1의 첨가 비율인 'fly ash 개량흡수제' 2 g에 20분간 제거된 SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>의 제거량은 2.501, 0.249, 0.271 mmol 이었다. Fig. 8(b)에서는 시료와 비산재를 8:2의 비율로 혼합하여 제조한 'fly ash 개량흡수제'를 이용하여 탈황 및 탈질실험을 수행한 결과이며, 시료와 비산재를 8:2의 첨가 비율일 때의 'fly ash 개량흡수제' 2 g에 20분간 제거된 SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>의 제거량은 각각 2.086,

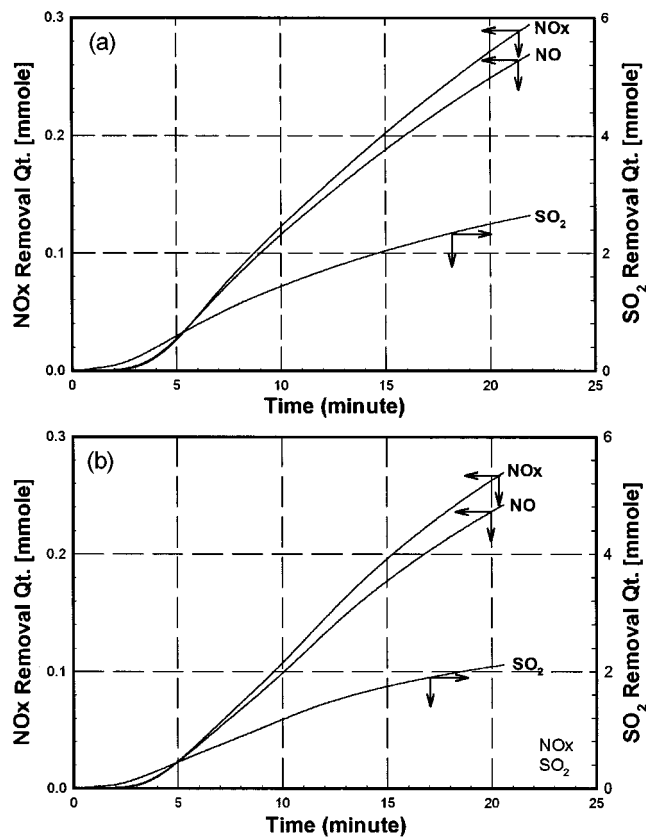


Fig. 8. Total removal efficiency of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  with respect to absorbent and additive ratio. (a) advanced adsorbent(9)+fly ash(1), (b) advanced adsorbent(8)+fly ash(2).

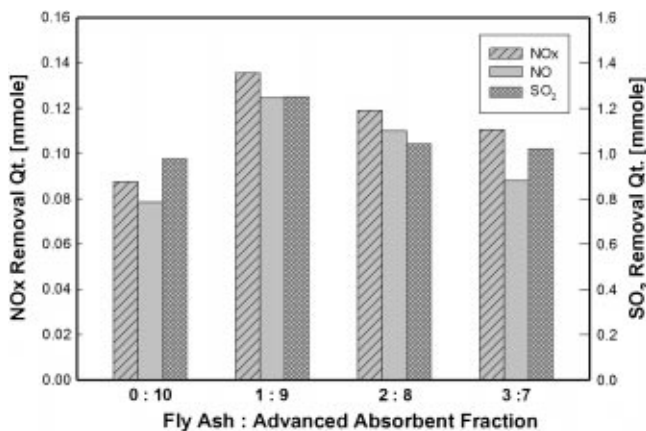


Fig. 9. Total removal efficiency of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  for advanced absorbent and fly ash mixing ratio.

0.236, 0.236 mmol 이었다. 따라서 비산재의 첨가로 인하여 황산화물과 질소산화물 제거효율에 긍정적인 영향을 주는 것으로 확인되었으며, 비산재의 첨가로 인하여  $\text{SO}_2$ 뿐만 아니라  $\text{NO}_x$  제거 반응성 역시 증가하는 것으로 확인되었다.

Fig. 9에서는 비산재의 최적 혼합비를 결정하기 위하여 비산재 혼합 비율을 변화시키며 'fly ash 개량흡수제'를 제조하여 탈황/탈질 동시 제거 실험을 수행한 결과를 도시하였다. 실험조건은 수분함유량 10%, 흡수제량 2 g,  $\text{SO}_2$ 의 유입농도 1,800 ppm,  $\text{NO}$ 의 농도 250 ppm, 가스반응기 내부온도 150  $^{\circ}\text{C}$ , 가스유량 3 L/min를 기준으로 실험을 수행하였

다. 개량흡수제만을 이용하여 제조된 시료 2 g에 20분간 제거된  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$  제거량은 각각 1.9530, 0.1570, 0.1750 mmol을 나타내었으며, 시료와 비산재를 7:3의 비율로 첨가한 'fly ash 개량흡수제' 2 g에 20분간 제거된  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ 의 제거량은 2.042, 0.199, 0.221 mmol을 나타내었다. Fig. 9의 결과를 종합할 때  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  모두 비산재를 10% 첨가한 9:1의 비율에서 가장 우수한  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  제거율을 나타내었다. 이러한 결과는 비산재 첨가로 인하여 소성·수화 반응된 흡수제와의 포졸란 반응이 유도되어 규산칼슘(calcium silicate), calcium aluminate, calcium aluminate silicate 등이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다[1-3, 26]. 또한 포졸란 반응에 의하여 생성된 규산계 물질이 결정화가 거의 이루어지지 않은 수화물을 생성[18-23]하여 흡수제의 흡수성을 증가시켜 보다 효과적인  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  흡수가 진행되는 것으로 사료된다. 따라서 비산재를 첨가한 'fly ash 개량흡수제'의 경우 비표면적과 기공부피와 같은 물리적 성상이 향상되고 생성된 수화물에 의한 흡수능이 증가하여 산성가스 처리에 보다 효과적인 것으로 확인되었다.

## 5. 결 론

폐기물소각로 및 배연탈황공정에서 발생하는 연소배가스와 흡수제의 반응특성을 조사하기 위하여 SEM-EDX, ICP, BET, pore volume, 광회절 입도분석기 등을 이용하여 물질분석을 수행하였으며, 비산재와 흡수제를 이용하여 제조한 복합흡수제를 이용하여 중·소형소각로 및 배연탈황공정에서 발생하는 산성가스와 질소산화물을 동시에 제거하기 위한 고정층반응기 실험을 수행하였다. 이상의 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 비산재를 첨가한 흡수제의 비표면적과 기공분포는 비산재를 첨가하지 않은 흡수제와 비교하여 규산칼슘(calcium silicate), calcium aluminate, calcium aluminate silicate 등과 같은 수화물 생성으로 인하여 포졸란반응이 유도되어 증가하는 것으로 확인되었으며, 산성가스 제거효율 및 흡수·흡착능이 기존 시료에 비해 증가함을 확인하였다. 이와 함께 '개량흡수제'와 'fly ash 개량흡수제'의  $\text{SO}_2$  제거실험을 수행한 결과, 산지별 시료의 황산화물의 제거량은 DY>JS>KG>PH순으로 가장 반응성이 좋은 시료는 DY이었다. 그리고 비산재를  $\text{SO}_2$  및  $\text{NO}_x$  동시제거용 첨가제로 활용할 수 있음을 확인하였으며, 비산재와 개량흡수제의 최적 첨가비율은 1:9에서 최적의 조건을 나타내었다. 또한, 비산재를 첨가한 'fly ash 개량흡수제'는  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  제거용 흡수제, 폐기물 소각로 및 배연탈황공정용 흡수제로 충분히 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. KIER, "Development of Elemental Technologies for the Emission Controls(III)," KIER-992405, 3-6(1999).
2. KIER, "Development of Advanced Technology for Removal of Environmental Pollutants from Flue Gas," KIER-966405/1, 25-27(1996).
3. KIER, "Development of Elemental Technologies for the Emission Control," KIER-972116, 25-42(1997).
4. Sim, Y. S. and Lee, W. K., "Preparation of Absorbent from MSWI Ash(I)," *J. of Korean Society of Env. Engineers*, **23**(8), 1379-1387(2001).
5. Kunio, K. and Hidenori, S., "Effective Dry Desulfurization by a Powder-Particle Fluidized Bed," *J. of Chem. Eng. of Japan*, **27**(3), 276-278 (1994).
6. Jung, J. H., Shon, B. H., Yoo, K. S. and Oh, K. J., "Physicochemical Characteristics of Waste Sea Shell for Acid Gas Cleaning Absorbent," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(5), 585-592(2000).
7. Tsuchiai, H., Ishizuka, T., Nakamura, H., Ueno, T. and Hattori, H.,

- "Study of Flue Gas Desulfurization Absorbent Prepared from Coal Fly Ash: Effects of the Composition of the Absorbent on the Activity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2322-2326(1996).
8. Jung, J. H., Yoo, K. S., Lee, G. W., Oh, K. J. and Lee, H. H., "A Study on the Ca(OH)<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> Reaction Characteristics in a Fixed Bed Reactor Using Shrinking Core Model," *J. of Korean Society of Env. Engineers*, **24**(11), 1911-1922(2002).
  9. Acharya, P., DeCicco, S. G. and Novak, R. G., "Factors that Can Influence and Control the Emissions of Dioxins and Furans from Hazardous Waste Incinerators," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 12(1991).
  10. Breault, R. W., Litka, A. F., Beittel, R. and Darguzas, J. N., "SO<sub>2</sub> Control in Low Emissions Boiler Systems with the COBRA Process," EPRI, SO<sub>2</sub> Control Symposium, Miami, FL(1995).
  11. Yang, C. L. and Shaw, H., "Aqueous Absorption of NO<sub>x</sub> Induced by Sodium Chlorite Oxidation in the Presence of Sulfur Dioxide," *Environ. Progr.*, **17**(2), 80-85(1998).
  12. Kokkinos, A., Cichanowicz, J. E., Eskinazi, D., Stallings, J. and Offen, G., "NO<sub>x</sub> Controls for Utility Boiler," Highlights of the EPRI July 1992 Workshop, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**, 11(1992).
  13. Nakamura, H., Ueno, T., Tatani, A. and Kotake, S., "Pilot-scale Test Results of Simultaneous SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> Removal Using Powdery Form of LILAC Absorbent," EPRI, 1995 SO<sub>2</sub> Control Symposium, Miami, FL(1995).
  14. Lepovitz, L. R., Brown, C. A., Pearson, T. E., Boyer, J. F., Burnett, T. A., Norwood, V. M., Puschaver, E. J., Sedman, C. B. and Toole O'Neil, B., "10 MW Demonstration of the ADVACATE Flue Gas Desulfurization Process," EPRI, 1993 SO<sub>2</sub> Control Symposium, Boston, MA(1993).
  15. Ueno, T., Tsuchiai, H., Nakamura, H., Ishizuka, T. and Mori, K., "Flue Gas Cleaning Technology Using Fly Ash Derived Absorbent(Japanese)," *Nippon Kagaku Kaishi*, **9**, 763-770(1994).
  16. Lancia A., Despina K., Dino M. and Francesco P., "Adsorption of Mercuric Chloride from Simulated Incinerator Exhaust Gas by Means of Sorbalit Particles," *J. of Chem. Eng. of Japan*, **29**, 6(1996).
  17. Jung, J. H., Cho, S. W., Kim, Y. S., Lee, H. K. and Oh, K. J., "Absorbent Hydration Reaction Measurements for FGD and Waste Incinerator Process," *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, **25**(1), 10-21(1999).
  18. Jozewicz, W. and Rochelle, G. T., "Fly Ash Recycle in Dry Scrubbing," *Env. Prog.*, **5**, 219-223(1986).
  19. Peterson, J. R. and Rochelle, G. T., "Aqueous Reaction of Fly Ash and Ca(OH)<sub>2</sub> to Produce Calcium Silicate Absorbent for Flue Gas Desulfurization," *Env. Sci. Tech.*, **22**, 11(1988).
  20. Rochelle, G. T. and Jozewicz, W., "Process for Removing Sulfur from Sulfur-Containing Gases," U.S. Patent No. 4,804,521(1989).
  21. Martinez, J. C., "Reactivation of Fly Ash & Ca(OH)<sub>2</sub> Mixtures for SO<sub>2</sub> Removal of Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2143(1991).
  22. Izquierdo, J. F., "Fly Ash Reactivation for the Desulfurization of Coal Fired Utility Station's Flue Gas," *Separation Sci. & Tech.*, **27**, 61(1992).
  23. Kind K. K. and Rochelle, G. T., "Preparation of Calcium Silicate Reagent from Fly Ash Lime in Flow Reactor," *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **44**, 869(1994).
  24. Tsuchiai, H., Ishizuka, T., Ueno, T., Hattori, H. and Kita, H., "Highly Active Absorbent for SO<sub>2</sub> Removal Prepared from Coal Fly Ash," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1404-1411(1995).
  25. Ueno, T., "Process for Preparing Desulfurizing and Denitrating Agents," U.S. Patent No. 4,629,721(1986).
  26. Tsuchiai, H., Ishizuka, T., Nakamura, H., Ueno, T. and Hattori, H., "Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gas by the Absorbent Prepared from Coal Ash: Effects of Nitrogen Oxide and Water Vapor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 851-855(1996).