

## 대기오염 물질인 SO<sub>2</sub> 제거반응 특성 연구

강 순 국 · 청 명 규

선문대학교 환경공학과  
(1994년 6월 3일 접수)

### A Study on the Removal Reaction Characteristics of Sulfur Dioxide

Soon-Kook Kang and Myung-Giu Chung

*Dept. of Env. Eng., Sunmoon Univ., Asan Kun, Chungnam, 337-840, Korea*  
(Manuscript received 3 June 1994)

#### Abstract

The effects of reaction temperature, SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> concentration in an air gas stream, particle sizes of limestone on the reactivity and capacity of SO<sub>2</sub> removal have been determined in a thermogravimetric analyser(TGA). The apparent reaction order of sulfation reaction of pre-calcined lime(CaO) with respect to SO<sub>2</sub> is found to be close to unity. The apparent activation energies are found to be 17,000 kcal/kmol for sulfation of pre-calcined lime and 19,500 kcal/kmol for direct sulfation of limestone(CaCO<sub>3</sub>). The initial sulfation reaction rate of pre-calcined lime increases with increasing temperature, whereas the sulfur capture capacity exhibits a maximum value at 900°C. In direct sulfation of limestone, sulfation reactivity and sulfur capture capacity of sorbent increase with increasing temperature and decreasing CO<sub>2</sub> concentration in a gas bulk stream. The main pore of pre-calcined lime is shifted to the larger pore sizes and pore volume decreases with increasing sulfation time and temperature. The surface area of lime decreases with increasing calcination temperature under an air atmosphere, whereas is nearly constant under a CO<sub>2</sub>(5, 10%) atmosphere in a gas stream.

Key word : Sulfur dioxide, Limestone, Sulfation reaction, Calcination reaction, Sulfur capture capacity

#### 1. 서 론

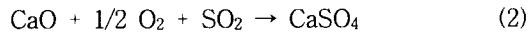
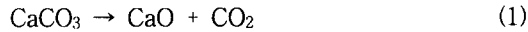
선진 각국은 물론 최근에는 개발도상국에서도 국가적으로 직면한 문제들 중 하나가 “환경 오염 물질을 적절한 통제 및 규제를 통하여 보다 나은 자연 및 인간 생활 환경을 보존해야 하는가” 이다. 환경오염 물질 중에서도 대기오염 물질은 산성비, 오존층 감소, 스모그 현상 등과 같은 심각한

공해 문제를 일으키고 있다. 특히 산성비, 광화학 스모그와 같은 문제를 야기하는 유황산화물(SO<sub>x</sub>)과 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 화석연료의 연소 시설 및 자동차의 배가스에서 주로 발생하고 있다.

SO<sub>x</sub>을 제거하기 위한 장치를 설치하는 대신, 연소 장치의 적절한 개조를 통하여 SO<sub>x</sub> 배출을 제어하는 기술은 상당한 관심의 대상이 되고 있다. 연소로 내에서 석회석에 의한 SO<sub>x</sub>을 제거하는

방법은 오래된 SO<sub>x</sub>의 제어기술 중의 하나이지만, 화석연료를 에너지원으로 사용하는 화력발전이 증가하면서 이 공정에 대한 연구가 수행되고 있다 (Daniel *et al.*, 1974; Hajaligol *et al.*, 1988).

연소로 내에서 석회석을 이용한 SO<sub>2</sub>의 제거반응은 소성반응과 황화반응의 두 반응으로 표현될 수 있다.



석회석을 고온 연소로 내로 주입하면, 석회석 (CaCO<sub>3</sub>)은 아주 빠르게 분해되어 생석회(lime: CaO)을 만든다(식 1). 석회석 내의 CO<sub>2</sub>가 배출된 빈자리는 기공이 형성되므로, 소성된 생석회는 다양한 크기의 기공 분포를 갖는 다공성 입자로 된다. 다공성 입자의 기공 크기 및 기공 체적은 석회석 내의 불순물 조성(SiO<sub>2</sub>, MgO, etc), 소성 온도 및 분위기 가스 종류(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>)의 소성 조건에 크게 영향을 받는다(Thummler and Thomas, 1967; Borgwardt, 1989). 일반적으로 높은 온도 또는 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 분위기 기체 하에서 소성된 생석회는 작은 값의 기공 체적과 큰 크기의 기공분포를 갖는다(Borgwardt, 1970).

다공성의 생석회는 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>에 노출되면, 흡착제 입자의 내부와 외부 표면에 생성물인 CaSO<sub>4</sub>를 만든다(식 2). 900 °C 이하의 반응온도에서 생석회에 의한 SO<sub>2</sub> 제거반응 속도는 온도가 낮을수록 낮은 반응성과 높은 확산 저항으로 인해 감소한다. 1,300 °C 이상의 온도에서는 생성물인 CaSO<sub>4</sub>는 CaO와 SO<sub>3</sub>로 분해되므로, 제거반응은 거의 일어나지 않는다. 그러므로 생석회에 의한 SO<sub>2</sub> 제거반응에 대해 최적의 반응온도가 존재한다.

생석회( $d_p > 1 \mu\text{m}$ )의 반응표면은 주로 입자 외부의 표면보다 내부의 기공표면에 존재하므로, SO<sub>2</sub> 제거반응은 다공성 생석회의 내부 기공에서 진행된다. SO<sub>2</sub> 제거반응에 의해 CaO는 CaSO<sub>4</sub>를 생성하므로, 입자의 내부 기공은 CaO에 대해 CaSO<sub>4</sub>의 큰 몰랄부피( $Z = 3.09$ )로 인해 CaSO<sub>4</sub>로 채워진다. 이런 기공막힘(pore plugging)은 기공 내에서 반응가스(SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)의 큰 확산저항을 야기하므

로, 입자 내부의 많은 부분이 미반응 상태(CaO)로 남게 된다(Hajaligol *et al.*, 1988).

열중량 분석 시스템(TGA)를 이용하여 반응온도(800~1,000 °C), SO<sub>2</sub> 농도(2,000~4,000 ppm), CO<sub>2</sub> 농도(0~15%), 석회석 종류 및 크기( $\bar{d}_p$ : 0.15, 0.32, 0.55, 0.75 mm)의 반응 변수에 따른 생석회-SO<sub>2</sub>, 석회석-SO<sub>2</sub>의 제거반응을 수행하여 반응 kinetic 및 반응 파라미터를 도출하고, 흡착제(생석회, 석회석)의 물리적 특성(비표면적, 기공크기 분포 및 표면구조) 변화를 조사하여 흡착제-SO<sub>2</sub> 제거반응을 해석하고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 2. 이론적 고찰

넓은 범위의 반응변수에 따른 흡착제-SO<sub>2</sub> 제거반응을 화학반응이나 확산반응의 단일 메카니즘으로는 명확하게 설명할 수 없다. 흡착제-SO<sub>2</sub> 제거반응에 대해 화학반응과 확산 저항을 포함하는 미반응 수축핵 모델은 다음과 같이 나타낼 수 있다 (Szekely and Evans, 1976).

$$\frac{t}{\tau_{rxn}} = g(X) + \delta^2 p(X) \quad (3)$$

여기서

$$g(X) = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (4)$$

$$\delta^2 = \frac{kd_p}{12D_{eff}} \quad (5)$$

$$p(X) = 3 \left[ \frac{Z - (Z + (1 - Z)((1 - X)^{2/3})}{Z - 1} - (1 - X) \right] \quad (6)$$

식 (5)와 식 (6)에서  $g(X)$ 와  $p(X)$ 는 흡착제-SO<sub>2</sub> 제거반응에 대해 각각 화학반응 또는 확산반응이 완전 율속을 나타내고 있다.  $Z(=3.09)$ 는 CaO의 몰랄 부피에 대한 CaSO<sub>4</sub>의 몰랄 부피비이다. 또한  $\delta^2$ 는 흡착제-SO<sub>2</sub>의 제거반응에 대해 반응저항 vs. 반응가스(SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)의 확산 저항의 비를 나타내고 있다.  $\delta^2 < 0.1$ , 흡착제-SO<sub>2</sub> 제거반응은 화학반응에 의해 완전 율속된다.  $\delta^2 > 10$ , 제

Table 1. Physical properties of limestone

sample	surface area (m <sup>2</sup> /g)	pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	mean pore diameter (μm)	apparent density (g/cm <sup>3</sup> )
A	1.606	0.0416	1.346	2.913
B	0.563	0.0397	1.982	2.754
C	1.036	0.0768	1.120	2.869

거반응은 기공 내에서 반응가스의 확산에 의해 완전을 속된다.  $10 > \delta^2 > 0.1$ , 제거반응은 화학반응과 확산에 의해 속된다(Hajaligol *et al.*, 1988).

### 3. 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 석회석 시료는 삼척산으로, 화학적 조성과 물리적 특성은 Table 1과 Table 2

에 나타내었다. 시료( $\bar{d}_p$ : 0.15, 0.32, 0.55, 0.75 mm)는 화학적 조성(CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc)에 따라 3가지(A, B, C)로 분류하였다. SO<sub>2</sub>-흡착제(생석회, 석회석) 제거반응을 조사하기 위한 실험 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 열중량 분석 장치(TGA)는 크게 전자 저울, 반응기(S.S. 강관, 5 cm I.D.×100 cm L.), 가스 분석장치로 구성되어 있다. 반응기 내부에는 석회석 시료를 넣을 수 있는 시료 바스켓(S.S. 316)이 전자 저울(Pricisa

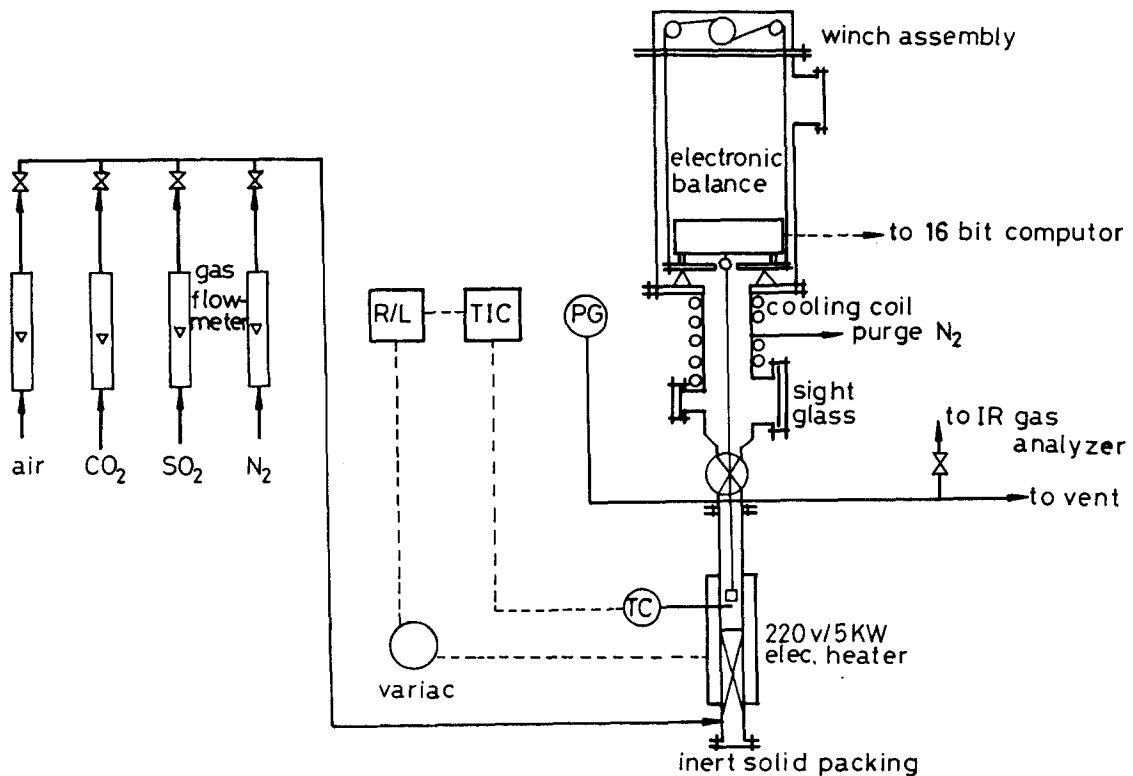


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Chemical analysis of limestone

(unit: %)

sample	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	MnO
A	2.79	1.11	0.80	92.0	2.46	0.04	0.02	0.47	0.04	0.00
B	6.75	1.50	2.74	84.8	2.07	0.03	0.73	1.22	0.02	0.11
C	5.98	2.74	2.68	86.5	1.12	0.03	0.25	0.56	0.05	0.08

model 205 A) 바닥에 부착된 고리에 매달려 있다. 가스 유입구로부터 반응가스를 균일하게 분배하기 위하여 반응기 하부를 세라믹 라이닝으로 충전하였다. 시료 바스켓을 반응기 내외로 넣거나 빼내기 위하여 반응기의 상부에 개폐구를 설치하였다. 시료 바스켓을 반응기 내의 반응 구역으로 내리기 위하여 열중량 분석장치의 상부에 winch assembly를 설치하였다. 반응온도를 측정, 제어하기 위하여 반응 구역 내의 시료 바스켓 바로 밑에 K-형 열전대를 설치하였다.

반응기를 건조공기 흐름하에서 전기열선(5 kW)을 이용하여 일정 반응온도(800~1,000 °C)까지 가열한다. 반응기가 정상 상태에 도달하면, 원하는 농도(SO<sub>2</sub>: 2,000~4,000 ppm, CO<sub>2</sub>: 0~15%)의 반응가스를 공탐속도 0.5 m/s로 가스 유입구를 통하여 반응기 내로 유입한다. 시료(0.41 ± 0.005 g)가 놓여 있는 시료 바스켓을 winch assembly를

이용하여 반응기 내의 반응 구역으로 내린다. 주어진 반응조건(온도: 800~1,000 °C, SO<sub>2</sub> 농도: 2,000~4,000 ppm, CO<sub>2</sub> 농도: 0~15%,  $\bar{d}_p$ : 0.15, 0.32, 0.55, 0.75 mm)에서 석회석의 소성 및 황화 반응으로 인한 시료의 무게 변화를 시간의 함수로 32-bit 컴퓨터를 이용하여 저장 및 계산을 수행하였다.

원하는 시간 동안 소성 또는 황화반응된 시료의 평균 기공 크기, 기공 분포 및 비표면적은 수은 침투법(Micrometric, Auto pore II 9220) 및 BET를 이용하여 측정하였다. 시료의 표면특성은 SEM(Hitachi, Model S-510)을 이용하여 조사하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### (1) 공기 분위기 하에서 생석회-SO<sub>2</sub> 제거반응

충분한 산소, 고온 분위기 하에서 소성된 생석회-SO<sub>2</sub>의 제거반응은 식 (2)로 나타낼 수 있으며, 반응 전환율은 식 (7)과 같다(Zarkanitis and Sotirchos, 1989).

$$X = \frac{\Delta w M_{CaO}}{w_o w_{CaO} M_{SO_3}} \quad (7)$$

SO<sub>2</sub> 3000 ppm인 반응가스의 분위기 하에서 생석회(A,  $d_p = 0.32$  mm,  $T_c = T_s$ )에 의한 SO<sub>2</sub> 제거반응의 전환율(X)에 대한 반응온도( $T_s$ )의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 생석회-SO<sub>2</sub> 반응의 초기속도는 온도가 증가할수록 증가하고 있다. 또한 생석회에 의한 SO<sub>2</sub> 제거 능력(t

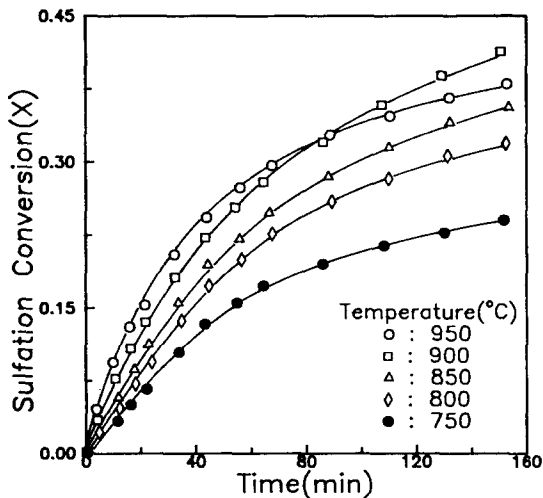


Fig. 2. Effect of temperature on the sulfation conversion of lime(A,  $\bar{d}_p = 0.32$ mm) under SO<sub>2</sub> 3,000 ppm in an air gas stream.

Table 3. Experimental values of sulfation reaction of sorbent

Authors	SO <sub>2</sub> concentration(ppm)	Operating temperature(°C)	Reaction order	Activation energy(kcal/kmol)
"Sulfation of lime"				
Borgwardt(1972)	58~6,000	650~980	1,008	8,100~18,100
Daniell et al.(1974)	3,163	590~950	-	12,446~25,001
March and Ulrichson(1985)	1,300~11,000	740~930	0.8~1.2	19,100
Borgwardt et al.(1987)	100~3,000	760~1,125	0.62	36,600
Simons et al.(1987)	297~317	745~755	1.0	33,660
Dennis and Hayhurst(1987)	280~2,300	600~1,000	1.0	9,140±1,200
This work	2,000~4,000	750~950	0.96	17,000
"Direct sulfation of limestone"				
Hajaligol et al. (1988)	3,000	500~940	-	15,600
Snow et al.(1988)	3,000	850~1,250	-	16,400
This work	3,000	800~1,000	-	19,500

= 150 min → X)은 900 °C까지 증가하지만 그 이상의 온도에서는 감소하고 있다. 생석회-SO<sub>2</sub>의 제거 반응은 부피팽창반응(Z = 3.09)이므로, 반응이 진행됨에 따라 생성물인 CaSO<sub>4</sub>의 기공내의 축적으로 인해 기공입구에서 기공막힘(pore plugging)이 일어나게 된다. 기공막힘은 입자 내부의 반응 표면으로 기공을 통한 반응가스의 확산을 방해한다. 그러므로 온도증가에 따른 반응성 증가와 기공막힘에 의한 확산저항 증가의 서로 다른 효과로 인해 생석회에 의한 SO<sub>2</sub>의 제거 반응은 900°C에서 최적의 반응온도를 나타내게 된다(Hartman and Tranka, 1980; Zarkanitis and Sotirchos, 1989). 화학반응이 율속단계인 미반응 수축핵 모델을 이용하여 Fig. 2의 전환율 데이터로부터 구한 반응성 반응속도(Reaction rate,  $R = \rho_s r_o / \tau_{rn}$ )

와 온도의 역수(1/T)의 기울기로부터, 생석회-SO<sub>2</sub> 제거반응의 겉보기 활성화에너지는 17,000 kcal/kmol로 구할 수 있었다. 이 계산값은 이전 연구자들의 결과와 거의 일치하고 있다(Table 3).

반응온도 850-1,000 °C 에서 120분 동안 SO<sub>2</sub> 제거반응시킨 생석회(A)의 표면에 대해 만배 확대한 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 낮은 반응온도(T<sub>s</sub>=800 °C)에서는 반응속도보다 입자 내부로의 SO<sub>2</sub> 확산속도가 크기 때문에 기공입구에서 기공막힘이 완전히 진행되지 않았다(Fig. 3-A). 높은 반응온도(T<sub>s</sub>=950 °C, 1,000 °C)에서는 석회석의 열

분해시 형성된 기공들은 생성물인 CaSO<sub>4</sub> 로 채워져 있다(Fig. 3-C,D). 이런 기공막힘은 기공입구에서 높은 반응성으로 인한 CaSO<sub>4</sub>의 축적과 부분적인 녹음으로 인해 일어나며, 입자내부로 SO<sub>2</sub>의 확산을 방해한다. 그러므로 고온(>900 °C) 하에서 반응온도가 증가할수록 생석회에 의한 SO<sub>2</sub> 제거 능력이 감소한다. 또한 기공막힘은 생석회에 의한 SO<sub>2</sub> 제거 능력을 50% 이상 기대할 수 없는 요인 중 하나이다.

풍부한 산소 분위기 하에서 다공성 생석회-SO<sub>2</sub>의 반응속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다(Borgwardt, 1970).

$$\frac{dX}{dt} = \eta k C_o^n \quad (8)$$

생석회(  $\bar{d}_p$ : 0.15, 0.32, 0.75 mm)에 의한 SO<sub>2</sub> 제거반응의 초기 반응속도에 대한 SO<sub>2</sub> 농도(2,000, 3,000, 4,000 ppm)의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 본 실험에서 초기 반응속도는 생석회(A)의 전환율이 5% 까지의 속도를 평균하여 구했으며, Borgwardt(1970)은 전환율이 10.5 %까지의 속도를 평균하여 초기 반응속도를 구하였다. Fig. 4의 SO<sub>2</sub> 농도에 따른 속도 데이터와 식 (8)로부터 생석회-SO<sub>2</sub> 제거반응의 반응차수(n)은 0.96로 구할 수 있었으며, Borgwardt(1970)은 반응차수를 1.008 로 제시하였다.

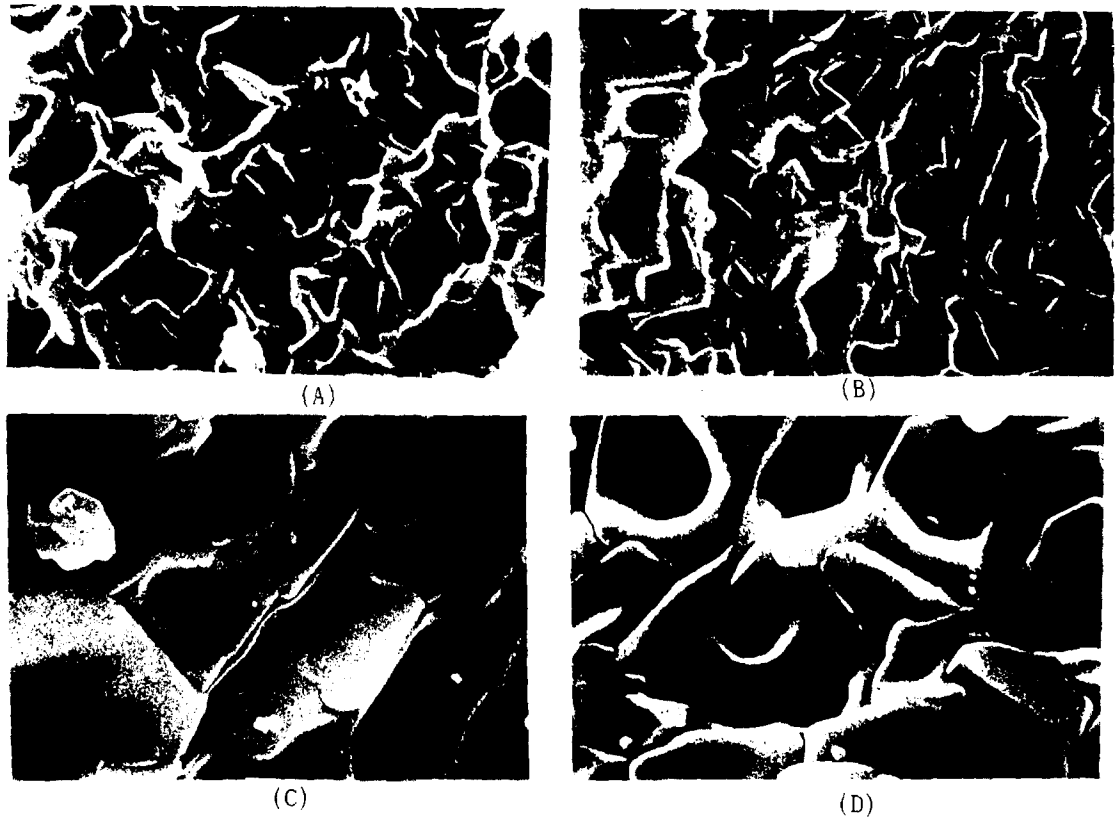


Fig. 3. SEM photograph(x 10,000) of sulfated lime(A,  $\bar{d}_p = 0.32$  mm) at sulfation 120 min with temperature: (A) 850 °C(X = 0.34) (B) 900 °C(X = 0.40) (C) 950 °C(X = 0.38) (D) 1,000 °C(X = 0.35)

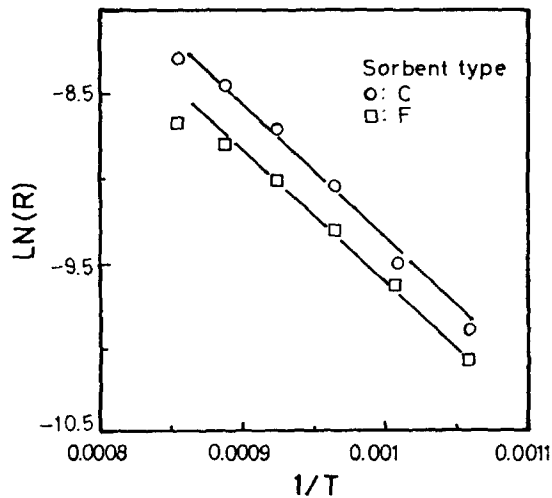


Fig. 4. Effect of SO<sub>2</sub> concentration(2,000~4,000 ppm) in an air gas stream on initial sulfation rate with lime particle sizes(A,  $\bar{d}_p = 0.15, 0.32, 0.75$ mm) at 850 °C.

화학반응이 율속단계인 미반응 수축핵 모델을 이용하여 구한 생석회-SO<sub>2</sub>의 반응속도(reactivity,  $R = \rho_s r_o / \tau_{rxn}$ )과 반응 궤적(X vs. t)에 대한 입자 크기(C,  $\bar{d}_p$ : 0.15, 0.32, 0.55, 0.75 mm)의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 생석회 입자의 기공 내에서 CaSO<sub>4</sub>의 축적에 의한 기공막힘은 반응 가스(SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)의 확산에 대해 큰 저항을 야기시키며, 이런 확산저항은 생석회 내부에서 CaO-SO<sub>2</sub>의 제거반응을 크게 감소시킨다. 그러므로 입자의 크기가 증가할수록 반응가스가 확산해야 될 긴 내부 기공으로 인해 보다 많은 입자 내부의 CaO가 미반응 상태로 남게 된다. 만일 반응이 생석회의 외곽 표면에서만 진행된다면, 입자 크기의 역수(1/d<sub>p</sub>)에 대한 반응속도(R)은 Fig. 5에서 직선으로 표시된다(Borgwardt, 1970). 그러나 반응속도(R)

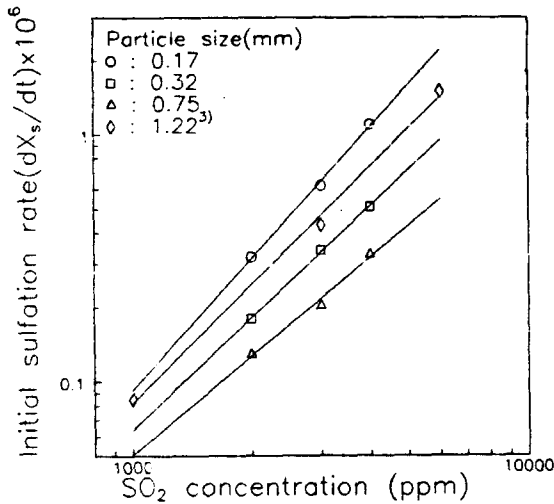


Fig. 5. Effects of particle size on the sulfation conversion and reactivity of lime(C) at 900 °C.

이  $1/d_p$ 에 대해 직선으로 나타나지 않으므로, 생석회-SO<sub>2</sub>의 제거반응은 외곽표면과 내부에서 진행되는 것으로 사료된다.

생석회-SO<sub>2</sub>의 제거반응에 대해 기공 크기의 중요성은 CaCO<sub>3</sub> 나 CaO 몰랄 부피에 비해 CaSO<sub>4</sub>의 몰랄 부피가 크다는 사실에 기인한다. 기공 내에서 생성물의 축적은 입자 내부의 CaO 그레인 표면으로 확산해 가는 SO<sub>2</sub>의 통로를 막는 역할을 한다. 그러므로 큰 기공 크기와 기공 부피의 생석회가 보다 큰 SO<sub>2</sub> 제거 능력을 갖을 수 있다 (March and Ulrichson, 1985).

반응온도 850, 1,000 °C에서 반응시간에 따른 SO<sub>2</sub> 제거 반응한 생석회의 기공 크기분포를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 생석회의 기공 크기는 60~100,000 Å(850 °C), 120~100,000 Å(1,000 °C)에 걸쳐 분포하고 있다. 850 °C에서 주 기공 크기(기공 부피분율 > 90%)는 90~800 Å(반응시간= 20분), 90~900 Å(반응시간= 40분), 160~1,100 Å(반응시간= 120 분)에 걸쳐 분포하고 있다. 1000 °C 에서 주 기공크기(기공 부피분율 > 65%)는 200~2,000 Å(반응시간= 20분), 300~3,500 Å(반응시간= 40분), 400~6,000 Å(반응시간 = 120분)에 걸쳐 분포하고 있다. 이런 결과는 주 기공들이 열적 소결과 CaSO<sub>4</sub>의 축적에 의한 작은

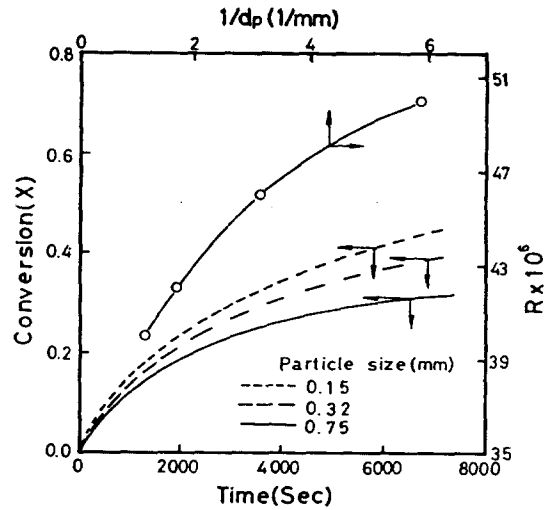


Fig. 6. Pore size distribution of sulfated lime(C,  $\bar{d}_p = 0.32$  mm) with sulfation time and temperature:  $T_s = 850$  °C : ○ 20 min □ 40 min △ 60 min ◇ 120 min  $T_s = 1,000$  °C : ● 20 min ■ 40 min ▲ 120 min

기공의 폐쇄로 인해 반응시간이 지날수록 큰 크기의 기공으로 전이되고 있음을 나타내고 있다. 또한 200 Å(850 °C), 400 Å(1,000 °C) 이상의 크기를 갖는 기공들이 생석회-SO<sub>2</sub>의 제거 반응에 참여하는 것으로 사료된다.

생석회의 기공 크기 분포(Fig. 6)로부터 기공 부피를 기준으로 하여 계산된 평균 기공 크기와 기공부피를 Fig. 7에 나타내었다. 850 °C에서 평균 기공 크기는 40분까지 증가(평균 기공 크기: 4,800 → 6,200Å)하다가 급격히 감소하지만, 1,000 °C에서는 반응시간이 증가할수록 점차적으로 감소하고 있다. 반응물인 CaO 보다 큰 몰랄 부피의 CaSO<sub>4</sub>를 생성으로 인해 SO<sub>2</sub>의 제거반응한 생석회의 기공 부피는 지속적으로 감소하고 있다.

## (2) CO<sub>2</sub>의 분위기 하에서 석회석-SO<sub>2</sub> 제거반응

CO<sub>2</sub>는 화석연료의 연소로 인해 연소 반응기 내에 항상 존재하고 있으며, 석회석-SO<sub>2</sub> 탈황반응의 최적 조업조건을 결정하는데 중요한 역할을 한다.

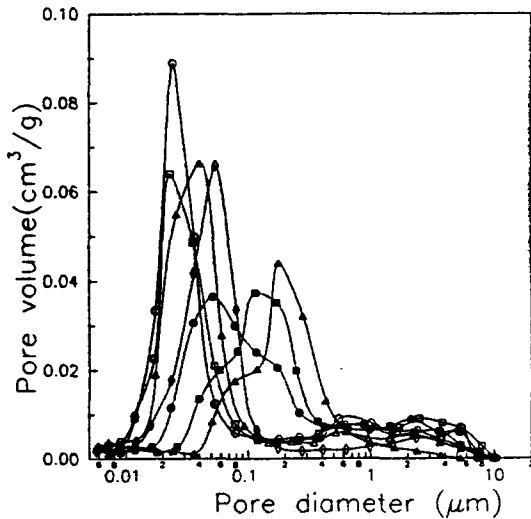


Fig. 7. Mean pore diameter and pore volume of sulfated lime( $C$ ,  $\bar{d}_p = 0.32\text{mm}$ ) with sulfation time and temperature; ○ ● 850 °C □ ■ 1,000 °C

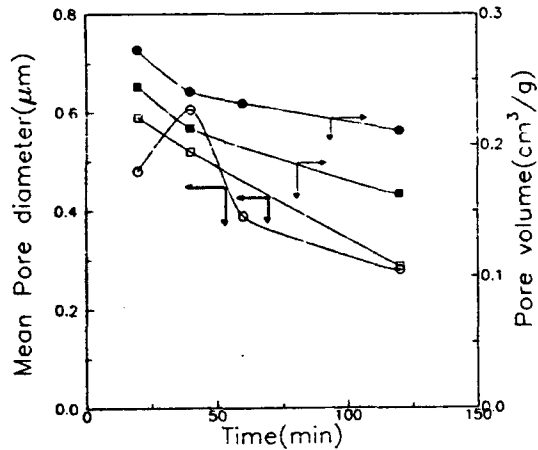
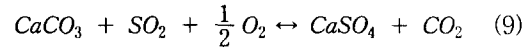


Fig. 8. Weight fraction( $w/w_0$ ) of limestone( $\bar{d}_p = 0.32\text{mm}$ ) with sulfation temperature(A) and  $\text{CO}_2$  concentration(B) for direct sulfation.

따라서 연소로 내에서 석회석- $\text{SO}_2$ 의 탈황반응에 대한 명확한 해석을 위해서는  $\text{CO}_2$  분위기 하에서 석회석- $\text{SO}_2$  제거반응에 대한 연구가 선행되어야 한다.

반응 온도(850~1,000 °C),  $\text{CO}_2$  농도(0~10%)에 대해 반응시간에 따른 석회석( $w_0 = 0.4 \pm 0.05\text{g}$ ,

$d_p = 0.32\text{mm}$ ) 시료의 무게 변화( $W/W_0$ )를 Fig. 8에 나타내었다. 고온,  $\text{CO}_2$  분위기 하에서  $\text{SO}_2$ 에 노출된 석회석은 다음과 같이 소성과 동시에 황화반응이 진행된다.



그림에서 보듯이 석회석의 소성반응 속도가 황화반응 속도보다 매우 빠르기 때문에 반응 초기에는 시간에 따라 석회석 시료의 무게는 감소한다. 그러나 석회석 내의  $\text{CaCO}_3$ 가  $\text{CaO}$ 로 열분해되고 나면,  $\text{CaO}$ 는  $\text{SO}_2$ 의 제거반응으로 인해 시료 무게는 반응시간에 따라 다시 증가한다.

$\text{CO}_2$  분위기 하에서 석회석의 소성속도는 식 (10)으로 나타낼 수 있다.

$$-\rho \left( \frac{dr}{dt} \right) = k_s (C_e - C_g)^m \quad (10)$$

석회석의 소성반응에 대한  $\text{CO}_2$ 의 평형 부분압은 식 (11)으로 계산할 수 있다(Hill and Winter, 1956).

$$\log(P_e) = -\frac{8792.3}{T_c} + 10.4 \quad (11)$$

석회석의 소성반응에 대한  $\text{CO}_2$  평형 부분압의 계산값은 반응온도 800, 850 와 900 °C 에서 0.197, 0.473 과 2.7 atm 이다. 식 (10) 에서 소성반응에 대한 구동력은 주어진  $\text{CO}_2$  농도에 대해 온도가 증가할수록 증가하고, 주어진 온도에서는 분위기 가스 내의  $\text{CO}_2$  농도가 증가할수록 감소한다. 그러므로 그림에서 보듯이 소성반응의 속도는 반응온도가 증가함에 따라 증가하나(Fig. 8-A),  $\text{CO}_2$  농도가 증가함에 따라 감소한다(Fig. 8-B).

Fig. 8-A에서 보듯이, 반응온도 850°C, 10%  $\text{CO}_2$  분위기 하에서는 낮은  $\text{CO}_2$  평형 농도에 기인한 낮은 농도 구동력( $C_e - C_g$ )으로 인해 석회석의 소성반응이 긴시간( $t \approx 15\text{분}$ ) 지속되고 있다. 그러나 보다 높은 반응온도 하에서는 열분해의 높은 반응성과 농도 구동력으로 인해 석회석의 소성반응은 빠르게 종결되고 있다. 그러므로 고온 하에서 큰 기공의 생성으로 인한 느린 기공막힘



(pore plugging)과 흡착물질(CaO)의 빠른 형성으로 인해 SO<sub>2</sub> 제거능력은 반응온도가 증가할수록 증가하는 것으로 사료된다. 또한 분위기 가스 내의 CO<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 소성반응 속도의 감소로 인해 CaO의 생성이 느려지므로 흡착제의 SO<sub>2</sub> 제거능력은 감소하고 있음을 알 수 있다(Fig. 8-B). Arrhenius plot 으로부터, 석회석(CaCO<sub>3</sub>)에 의한 직접 SO<sub>2</sub>의 탈황반응에 대한 결보기 활성화 에너지는 19,500 cal/mol로 구해졌다. 이 결과는 이전의 연구자들이 제시한 결과(Table 3)와 거의 일치하고 있다.

반응온도(850~1,000 °C)에 대해 주위 기체 흐름 내의 CO<sub>2</sub> 농도(0~15%)에 따른 석회석의 SO<sub>2</sub> 제거능력(t = 7,200 sec → X)을 Fig.9에 나타내었다. 그림에서 보듯이, SO<sub>2</sub> 제거능력은 CO<sub>2</sub> 농도가 감소할수록, 반응온도가 증가할수록 증가하고 있다.

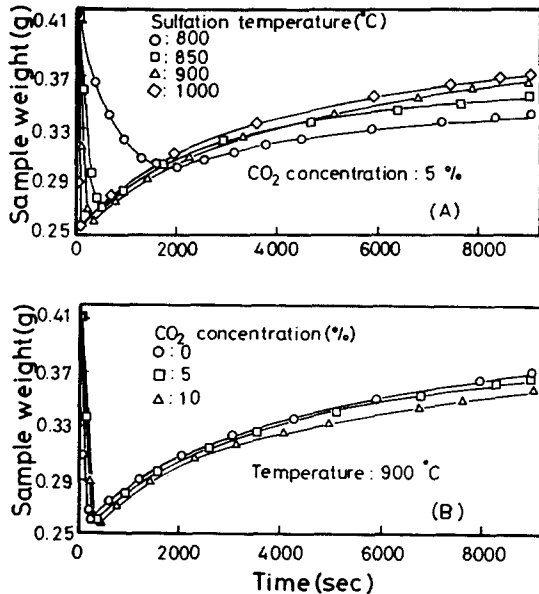


Fig. 9. Direct sulfation conversion of limestone( $\bar{d}_p = 0.32$  mm) with CO<sub>2</sub> concentration(0~15%) in a gas stream at reaction time 120 min.

주위 기체 흐름 내의 CO<sub>2</sub>(5, 10%) 및 공기 분위기 하에서 소성 온도(720 °C~1,000 °)에 따른

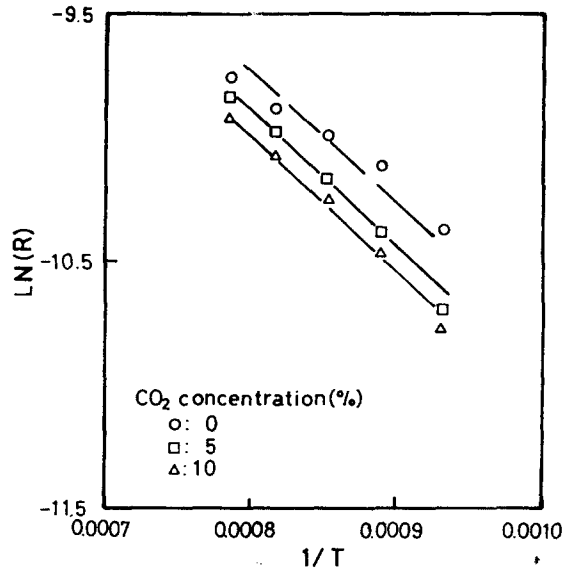


Fig. 10. Surface area of calcined lime( $\bar{d}_p = 0.32$  mm) with temperature( $T_c$ ) under air and CO<sub>2</sub> concentration atmospheres : ○ A(Air) □ B(Air) △ C(Air) ● B(CO<sub>2</sub> 5%) ■ B(CO<sub>2</sub> 10%)

생석회의 비표면적을 Fig. 10에 나타내었다. 일반적으로 생석회는 Tammann Temperature 이상에서는 CaO와 생석회내의 불순물(SiO<sub>2</sub>, MgO 등)에 의한 열적소결(thermal sintering)과 분위기 가스(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등)에 의해 소결된다. 이러한 소결은 생석회 내의 그레인(grain)의 성장 및 기공 합체를 일으키며, 결과적으로 생석회의 비표면적, 기공 부피의 감소 및 기공크기의 증가를 야기시킨다(Borgwardt et al., 1987). 그러므로 생석회는 소성 온도가 낮을수록 보다 큰 비표면적을 갖는다. 분위기 가스내의 CO<sub>2</sub>는 생석회내에서 CaO 결정격자들 사이에서 가교결합을 하여 [CaO-CO<sub>2</sub>-CaO]의 불안정한 결정격자를 만든다. [CaO-CO<sub>2</sub>-CaO]의 결정격자로부터 CO<sub>2</sub>가 이탈하면, CaO 결정격자들은 결정 표면의 자유 에너지를 최소화하는 결정 구조로 재배열한다(Borgwardt, 1989). 이런 CaO 결정격자의 재배열은 생석회의 비표면적을 감소시킨다. CO<sub>2</sub>(5, 10%) 분위기 하에서 열분해된 생석회의 비표면적은 낮은 온도에서 긴 열분해 중

결시간(= 긴 노출시간)과 CO<sub>2</sub>에 의해 가속된 소결의 영향을 받으며, 높은 온도에서는 열적 소결과 CO<sub>2</sub>에 의한 소결의 영향을 받는다. 그러므로 생석회의 비표면적은 온도의 대해 거의 일정한 것으로 나타났다. 그러나 공기 분위기(CO<sub>2</sub> 0%) 하에서는 생석회의 비표면적은 열적 소결로 인해 온도가 증가할수록 감소하고 있다. 생석회 내의 불순물(SiO<sub>2</sub>, MgO, etc)은 CaO의 물질확산을 촉진하는 CaO 격자내의 결함(extrinsic defects)을 형성하여, 생석회의 열적 소결을 가속시킨다. 그러므로 그림에서 보듯이 불순물을 적게 함유하는 A의 생석회가 B, C의 생석회보다 더 큰 비표면적을 갖고 있다.

CO<sub>2</sub>(0, 5%) 분위기 하에서 석회석-SO<sub>2</sub>의 초기 제거반응( $X < 0.05$ )에 대해 식 (3) 으로부터 계산된  $\delta^2$ (= 반응저항/확산저항)에 대한 온도의 영향을 Fig. 11에 나타내었다. 공기 분위기(CO<sub>2</sub> 0%) 하에서  $\delta^2$ 은 온도가 증가할수록 850 °C까지 증가하지만, 보다 높은 온도(> 850 °C)에서는 감소하고 있다. 공기 분위기 하에서 소성된 생석회는 열적 소결로 인해 온도가 증가할수록 보다 큰 크기의 기공 분포(평균기공크기 : 0.40  $\mu\text{m}$ (850 °C), 0.59  $\mu\text{m}$ (900 °C), 1.11  $\mu\text{m}$ (1000 °C))를 갖는다. 그러므로 850 °C 이상의 온도에서는 생석회-SO<sub>2</sub>의 초기 반응은 온도가 증가할수록 확산저항에 덜 의존하고 있다. 그러나  $\delta^2$ 의 값이 1.1~2.1 이므로, 초기반응은 완전히 화학반응에 의해 의존되지 않고 확산저항의 영향도 받고 있다. 이런 결과는 온도증가에 따른 반응 상수(k)의 증가율보다 SO<sub>2</sub>의 확산계수의 증가율이 크다는 것을 나타내며, 석회석-SO<sub>2</sub>의 직접 제거반응에 대한 SO<sub>2</sub> 확산의 활성화 에너지(35,000 kcal/kmol)(Hajaligol et al., 1988)가 화학반응의 활성화 에너지(19,500 kcal/kmol) 보다 크다는 사실로도 확인할 수 있다. 그림에서 보듯이, CO<sub>2</sub>-5%에서  $\delta^2$ 은 온도가 증가할수록 950 °C까지 증가하지만 보다 높은 온도(> 950 °C)에서는 조금 감소하고 있다. CO<sub>2</sub> 분위기 하에서 생석회는 CO<sub>2</sub>에 의한 소결과 열적 소결로 인해 온도증가에 따라 유사한 값의 비표면적을 갖는다(Fig. 10). 유사한 크기의 기공체적을

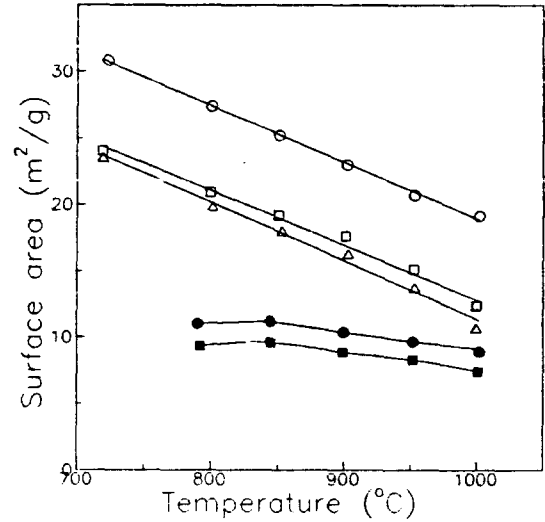


Fig. 11. Effect of temperature on the ratio of diffusional resistance to chemical reaction resistance at CO<sub>2</sub> concentration of 0 and 5% for direct sulfation.

갖는 생석회는 비표면적의 값이 비슷하면, 거의 같은 크기의 기공 분포를 갖는다. 그러므로 CO<sub>2</sub>-5% 분위기 하에서 석회석-SO<sub>2</sub>의 초기 반응에 대해 온도가 증가할수록 확산 저항의 영향이 증가하는 것으로 사료된다.

## 5. 결론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 온도가 증가할수록 생석회의 초기 반응성은 증가하지만, SO<sub>2</sub>의 제거능력은 900 °C에서 최고치를 보인다.
- (2) 생석회-SO<sub>2</sub>, 석회석-SO<sub>2</sub>의 제거반응에 대한 겉보기 활성화 에너지는 17,000 kcal/kmol, 19,500 kcal/kmol 이다.
- (3) 생석회의 입자크기가 클수록 SO<sub>2</sub>의 제거 반응성과 제거 능력은 감소한다.
- (4) 생석회-SO<sub>2</sub> 제거반응의 반응차수는 SO<sub>2</sub>에 대해 1차이다.
- (5) 850 °C에서 생석회의 기공 크기는 SO<sub>2</sub> 제

거반응 시간이 증가함에 따라 최고치(40분)를 보이다가 감소하며, 1,000 °C에서는 시간이 증가할수록 감소한다.

(6) 석회석-SO<sub>2</sub>의 직접 제거반응에서 SO<sub>2</sub> 제거 능력과 반응성은 반응온도가 증가할수록, CO<sub>2</sub> 농도가 감소할수록 증가한다.

(7) 공기 분위기 하에서 만들어진 생석회의 비표면적은 온도가 증가할수록 감소하며, CO<sub>2</sub>(5, 10%) 분위기 하에서는 온도에 따라 거의 유사한 값을 갖는다.

(8) 석회석-SO<sub>2</sub>의 제거반응에서 δ<sup>2</sup>의 값은 공기 분위기 하에서 온도가 증가함에 따라 850 °C에서는 최고치(T<sub>s</sub>= 850 °C)를 보이다 감소하며, 1,000 °C에서는 950 °C까지 증가하다 약간 감소한다.

## 사용기호

C <sub>e</sub>	CO <sub>2</sub> equilibrium concentration of limestone in a bulk stream [gmol/cm <sub>3</sub> ]
C <sub>e</sub>	CO <sub>2</sub> concentration in a bulk stream [gmol/cm <sub>3</sub> ]
C <sub>o</sub>	SO <sub>2</sub> concentration in a bulk stream [ppm]
D <sub>eff</sub>	effective product layer diffusivity [m <sup>2</sup> /s]
d <sub>p</sub>	particle size of sorbent (CaO) [mm]
k	sulfation reaction rate constant [m/s]
k <sub>s</sub>	calcination reaction rate constant [m/s]
n	reaction order of sorbent-SO <sub>2</sub>
m	calcination reaction order of limestone
M <sub>i</sub>	molecular weight of species of i [g]
R	reactivity of sorbent-SO <sub>2</sub> reaction
r	radius of the limestone [mm]
r <sub>o</sub>	initial radius of the sorbent [mm]
P <sub>e</sub>	equilibrium partial pressure of CO <sub>2</sub> [atm]
t	reaction time [s]
T <sub>c</sub>	calcination temperature of limestone [°C]
T <sub>s</sub>	sulfation temperature of sorbent [°C]
X	sulfation conversion of sorbent
w	weight of the sorbent at reaction time t [g]
w <sub>CaO</sub>	weight fraction of CaO in the sorbent

w <sub>o</sub>	initial weight of the sorbent [g]
Δw	weight gain of the sorbent [g]
Z	ratio of molar volumes of product and reactant solid

## Greek symbols

ρ	molar density of limestone [gmol/cm <sup>3</sup> ]
ρ <sub>s</sub>	calcite molar density [gmol/cm <sup>3</sup> ]
δ <sup>2</sup>	ratio of diffusional to chemical resistance
η	effectiveness factor
τ <sub>rxn</sub>	characteristics time for chemical reaction [s]

## 참 고 문 헌

- Bhatia, S.K. and D.D. Perlmutter, "Effect of pore structure on fluid-solid reactions: Application to the SO<sub>2</sub>-lime reaction", 1981, AIChE J., 27, 79-86
- Borgwardt, R.H., "Kinetics of the Reaction of SO<sub>2</sub> with Calcines", 1970, Environ. Sci. Technol., 4, 59-64.
- Borgwardt, R.H., K.R. Bruce and J. Blake, "An investigation of product layer diffusivity for CaO sulfation", 1987, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 993-998.
- Borgwardt, R.H., "Sintering of nascent calcium oxide", 1989, Chem. Eng. Sci., 44, 53-60.
- Daniell, P., A.S. Ahmadi and H.O., Kono, "Reaction kinetics of the SO<sub>2</sub>-CaO system: pore closure model", 1974, Powder Technol., 55, 75-85.
- Dennis, J.S. and A.N. Hayhurst, "Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in the combustion gas", 1987, Chem. Eng. Sci., 42, 2361-2372.
- Hajaligol, M.R., J.P. Longwell, and A.F. Sarofin,

- "Analysis and modeling of the direct sulfation of  $\text{CaCO}_3$ " 1988, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2203-2210.
- Hartman, M. and O. Tranka, "Reaction of temperature on the reactivity of limestone particles with sulfur dioxide", 1980, *Chem. Eng. Sci.* 35, 1189-1194.
- Hill, K.J. and E.R.S. Winter, "Thermal DIssociation pressure of calcium carbonate", 1956, *J. Phys Chem.*, 60, 1361-1362.
- March, D.W. and D.L. Ulrichson, "Rate and siffusional study of calcium oxide with sulfur dioxide", 1985, *Chem. Eng. Sci.*, 40, 423-433.
- Simons, G.A. A.R. Garman and A.A. Boni, "The kinetic rate of  $\text{SO}_2$  sorption by  $\text{CaO}$ " 1987, *AIChE J.*, 33, 211-217.
- Snow, M.J., J.P. Longwell and A.F. Sarofin, "DIrect sulfation of calcium carbonate", 1988, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 268-273.
- Szekely, J. and J.W. Evans, *Gas Solid Reactions*, Academic Press, New York, 1976.
- Thummler, F. and W. Thomas, 1967, *Metallurgy review NO.115*, London.
- Zarkanitis S. and S.V. Sotirchos, "Pore structure and particle size effects on the limestone capacity for  $\text{SO}_2$  removal", 1989, *AIChE J.*, 35, 821-828.