

열중량분석을 이용한 국내산 미분 백운석과 석회석의 황화 반응 특성 연구

박 영 철

경상대학교 화학공학과 생산기술연구소

Sulfation Reaction Kinetics of Pulverized Korean Dolomite and Limestone using Thermogravimetric Analyses

Young-Cheol Bak

Department of Chemical Engineering, Research Institute of Industrial Technology,
Gyeongsang National University

요 약

단양 백운석, 영월 백운석, 단양 석회석, 영월 석회석을 소성하여 얻은 탈황제에 대한 황화 반응 특성 실험을 열중량분석기를 사용하여 등온 방식에서 수행하였다. 입자 직경 0.08 mm인 시료를 사용하여 650~850°C의 등온 조건, SO₂ 농도 0.38~1%, 산소농도 1.2~6.7% 변화 조건에서 황화 반응 실험이 행하여졌다. 여기서 황산화에너지는 23.6~36 kJ/mol, SO₂ 농도차수 0.3~2.2, 산소 농도 차수 0.22~0.51로 구하여졌다. 전체적인 반응 상수를 고려한 백운석에 대한 황화반응 속도 상관 관계식을 제시하였다.

Abstract— Thermogravimetric analyses were conducted by isothermal technique in order to characterize the sulfation reaction of calcined sorbents such as Tanyang dolomite, Yongwol dolomite, Tanyang limestone, and Yongwol limestone. Sulfation reaction for 0.08 mm in particle diameter were carried out with respect to various factors.; isothermal reaction temperatures (650~850°C), SO₂ concentration (0.38~1%), and oxygen concentration (1.2~6.7%). Measured reaction orders of SO₂ concentration, oxygen concentration, and activation energy were 0.3~2.2, 0.22~0.51 and 23.6~36 kJ/mol, respectively. The kinetic equations of sulfation reaction of calcined dolomites were correlated with various factors.

1. 서 론

현재 석탄 연소 화력 발전은 국내 총발전량의 30% 가까이 차지하고 있고, 미분탄 연소 발전이나 가압 유동층 석탄 발전 등 석탄화력 발전에 대한 의존성이 매우 증가 될 전망이다. 이와 함께 석탄 사용 시 SO_x 배출 규제가 매우 강화될 전망이므로 탈황 설비 설치가 필수적이다. 석탄 발전 중 탈황법은 탈황제를 노 내에 직접 주입하여 탈황하는 방법과 배기가스 중에서 처리하는 습식법과 건식법 등의 배연 탈황법이 있다. 이 경우 석회석이나 백운석 등이 탈황제로서 많이 사용되며 반응기의 설계나 탈황제의 선정을 위하여 탈황제의 기초 반응

특성이 규명되어야 한다.

김과 박¹⁾, 강²⁾에 의하여 석탄 유동층 연소로에서 연소로 내부 탈황제로 사용되는 석회석에 대한 탈황 반응 해석이 이루어졌으나, 미분 연소에 사용되는 미분 탈황제에 대한 반응 특성은 연구되지 않았다. 특히 가압 유동층의 경우 석회석보다 백운석의 탈황 효율이 우수하므로³⁾ 탈황제로서 국내산 백운석에 대한 이용이 증가될 것이고, 이 경우 프리보오드의 비산 탈황제의 반응 특성을 규명하기 위하여는 미분탈황제에 대한 반응 특성이 요구된다.

따라서 본 연구는 국내 최대의 백운석과 석회석의 부존량을 가지고 있는 영월과 단양지역의 백운석과 석회

석 광상의 탈황제를 시료로 하여 건식 탈황제 분사 탈황 시스템에 사용되는 입경 크기 0.1 mm 이하의 미분화된 백운석과 석회석의 탈황 반응 특성을 열중량 분석기를 사용하여 구하고 이를 해석하고자 한다.

2. 실험

사용 시료는 국내 최대의 석회석 산지인 영월산과 단양산 백운석, 석회석이며 소성된 시료의 화학성분은 Table 1과 같다.

고체 시료의 세공표면적 및 micropore 부피는 고체반응물의 반응특성에 큰 영향을 미친다. 이의 측정을 위하여는 Quantachrome사의 Autosorb-1이 사용되었고, 탈황제와 소성 탈황제의 세공 표면적은 Table 2와 같다.

시료의 세공구조를 관찰하기 위하여 주사 전자현미경으로는 SEM 505(Philips사 제)가 사용되었다. 소성 영월 백운석과 황화반응 후의 영월 백운석에 대한 세공구조가 Fig. 1에 있다.

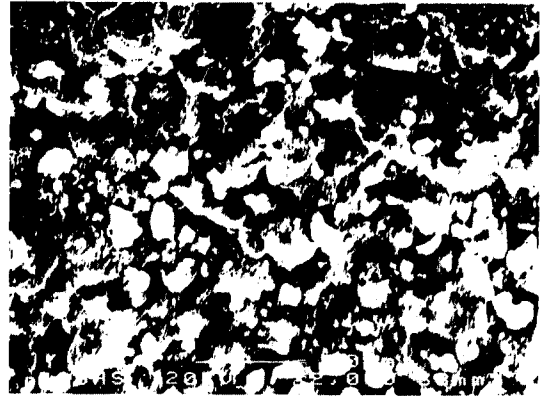
실험에는 Du Pont사 제품인 TGA-2050 열중량 천칭이 사용되었다.

무게 측정의 한계 범위는 0.2 µg까지이며 시료와 시료접시를 합한 무게 500 mg까지 측정할 수 있다.

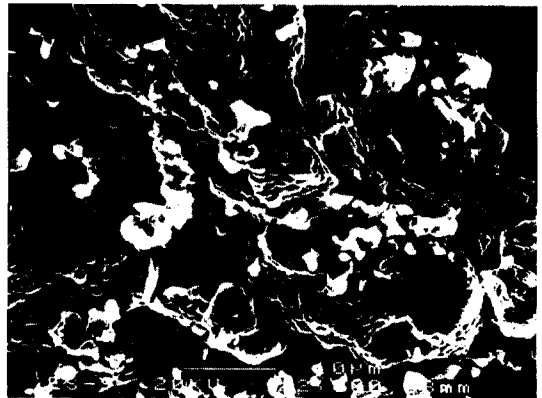
실험에 사용된 반응기체는 SO₂ 2.6%(N₂ balance), O₂ 99.99%, N₂ 99.99%로 각각의 유량계를 거쳐 예비 혼합 후 반응기로 들어간다.

탈황제는 탈황반응 전에 소성반응이 급속한 속도로 진행된 후 황화반응이 일어나므로 백운석과 석회석의 탈황반응을 해석하기 위하여 비등온 소성반응을 시킨 후 황화반응을 시켰다.

먼저 반응기체의 확산의 영향이 없는 화학반응 율속 구간을 만족하는 시료량과 시료입경을 구하기위한 예비 실험으로 시료량 변화에 따른 영향 실험은 시료량 5, 10,



(a) Calcined dolomite



(b) Sulfated dolomite

Fig. 1. Surface images of Youngwol dolomite before and after sulfation.

15, 20, 25, 30 mg을 사용하여 800°C에서 황화반응을 한다. 입경 변화에 따른 황화반응 속도 변화는 시료 입경

Table 1. Chemical compositions of calcined dolomites and limestones.

Sample	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	MgO (%)
Tanyang dolomite	2.87	0.07	0.93	tr.	58.70	37.43
Yongwol dolomite	2.01	0.15	1.32	tr.	56.67	39.84
Tanyang limestone	0.36	tr.	0.28	tr.	98.91	0.36
Yongwol limestone	11.01	0.27	1.03	0.91	86.26	0.50

Table 2. Surface area of sorbents and calcined sorbents.

Sorbent type	Surface area (m ² /g)	Surface area of calcined sample (m ² /g)
Tanyang dolomite	0.153	14.339
Yongwol dolomite	0.179	15.236
Tanyang limestone	0.187	15.231
Yongwol limestone	0.226	17.265

80/100(0.17 mm), 100/120(0.14 mm), 120/140(0.12 mm), 140/170(0.1 mm), 170/200(0.08 mm), 200/230(0.07 mm) mesh 범위에서 입경을 변화시키면서 실험한다.

예비 실험에서 구한 초기 반응속도의 변화가 없는 실험 범위인 입경 170/200 mesh(0.08 mm)의 백운석과 석회석 시료 약 6 mg을 시료 접시에 올려 놓고 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 질소와 교체하기 위하여 질소 기체를 100 cm³/min 유속으로 1시간 가량 흘려보낸다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 가온 속도 50°C/min에 따라 950°C까지 비등온으로 가열시켜, 시료가 항량이 되면 소성반응이 완결된 것으로 간주하였다.

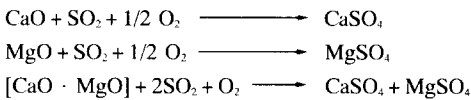
질소기체 분위기 속에서 상온으로 냉각시킨 후 다시 반응기의 온도를 황화반응 실험 온도까지 올리기 시작하여 실험 온도까지 완전히 도달하면 SO₂ 가스와 O₂ 가스를 주입하여 황화반응을 시작하고 시료가 항량에 도달할 때까지 등온에서 실험을 계속한다.

유동층반응기 프리보오드 조건을 기준으로 하여, 반응 온도의 영향은 O₂ 6.7%, SO₂ 1.0% 조건에서 650, 700, 750, 800, 850°C 등온실험이 행하여졌고, SO₂ 농도에 대한 영향은 반응온도 800°C, O₂ 6.7% 조건에서 SO₂ 농도 0.38, 0.63, 0.82, 1.0% 변화 조건에서 실험하였다. O₂ 농도에 대한 영향은 800°C, SO₂ 1.0% 조건에서 O₂ 농도 1.2, 2.3, 4.6, 6.7% 변화 조건에서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전환율 환산

산소 존재 하의 석회석과 백운석의 반응은 다음과 같다.



따라서 전체 열중량 분석기에서 얻은 무게 변화를 물변화로 변화시켜 전환율의 계산이 가능하다.

$$X = \frac{(W - W_0)/M_{\text{SO}_3}}{W_0(Y_{\text{CaO}}/M_{\text{CaO}} + Y_{\text{MgO}}/M_{\text{MgO}})} \quad (1)$$

여기서

- X: 탈황제의 전환율
- W₀: 초기 시료량
- W: 어느 일정 순간의 시료 무게
- Y_{CaO}: 소성 탈황제 중의 CaO 초기무게 분율
- Y_{MgO}: 소성 탈황제 중의 MgO 초기무게 분율
- M_{CaO}: CaO 분자량(56.1)

M_{MgO}: MgO 분자량(40.3)

M_{SO₃}: SO₃ 분자량(80.1)

반응속도식에 대하여서도 석회석과 백운석의 황화반응은 일종의 기-고 반응으로서 많은 속도식으로 표시될 수 있다. 여기서는 반응을 간단한 power law 형태의 식으로 표시하면 반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^m C_{\text{SO}_2}^n C_{\text{O}_2}^l \quad (2)$$

분해속도 상수의 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 표현된다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

따라서 식(2)와 (3)에서 식(4)가 얻어지며, 식(4)와 열중량 곡선으로부터 구한 황화 반응 속도치에서부터 반응의 특성치가 얻어진다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^m C_{\text{SO}_2}^n C_{\text{O}_2}^l \exp(-E/RT) \quad (4)$$

3-2. 온도의 영향

소성된 영월 백운석의 온도 변화에 따른 황화반응속도 변화를 O₂ 6.7%, SO₂ 1.0% 조건에서 구하여 Fig. 2에 나타내었다.

전체적으로 전환율은 최대 0.4 근처의 값을 나타내며 반응시간 30분 경과 시 반응이 완결되었다. Scala 등⁴⁾은 0.39, 0.57, 0.76 mm 소성 석회석 입자를 사용한 실험에서 40분만에 전환율 0.3을 얻었다. Munoz-Guillena 등⁵⁾은 탄소에 분산된 CaO를 사용한 탈황 실험에서 전환율이 0.9까지 도달하는 것에 비하면 전체 석회 성분 중 많은 부분이 반응에 관여하지 않는 것으로 나타났다.

Hartman 등⁶⁾의 연구 결과는 탄산소다의 경우 SO₂ 제

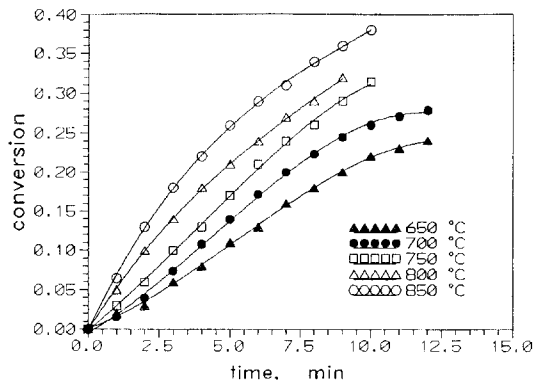


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the sulfation conversion of Yongwol dolomite.

거를 위하여 탈황제를 100% 사용 가능 하지만 소성 석회석은 40%까지, dense limestone은 75%까지 반응하는 것을 밝혔다.

Borgwardt & Harvery⁷⁾는 석회석 모양은 소성반응에 영향을 미쳐 보다 결정이 큰 석회석 일수록 세밀한 세공을 형성하며 이것은 보다 빨리 황화반응에 의하여 포화가 되는 것을 밝혔다. 이것은 황화 반응의 경우 Fig. 1에서처럼 소성반응에서 생성된 세공을 채우면서 반응이 진행되기 때문이다. 황화반응 온도가 높아질수록 최대 전환율은 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 3에는 소성된 단양 백운석 시료에서의 전환율에 따른 황화반응 속도를 나타내었다. 반응 초기의 황화반응속도는 높은 값을 나타내었으나 반응이 진행될수록 단조 감소하는 형태를 보였다.

여기서도 반응온도가 높아질수록 동일한 전환율에서의 반응속도는 증가하는 것으로 나타났다.

이와 같은 온도와 반응속도 사이의 자료를 바탕으로 소성 단양 석회석에 대한 Arrhenius plot를 그려보면 Fig. 4와 같다. 각 전환율에 따른 활성화에너지 값을 평균한 평균 활성화에너지는 단양 백운석 36.0 kJ/mol, 영월백운석 23.6 kJ/mol, 단양석회석 25.3 kJ/mol, 영월 석회석 27.2 kJ/mol로 나타났다.

전체적으로 소성 백운석과 소성 석회석 사이의 반응속도 차이의 경향성은 나타나지 않았다. 이것은 Table 2에서 처럼 소성 탈황제의 세공 표면적이 각 시료에 따른 경향성을 나타내지 않기 때문이다. 김과 박⁸⁾은 입경 0.34 mm의 국내 석회석과 백운석에 대한 고정층 반응기에서의 황화반응 실험에서 소성 백운석의 반응속도가 소성 석회석 보다 다소 큰 것을 밝혔다. 그러나 Kocafe⁹⁾은 백운석의 경우 석회석과 비교하여 반응이 다소 느린 것을 밝혔다. 그러나 몇몇 연구자들¹⁰⁾은 백운석은

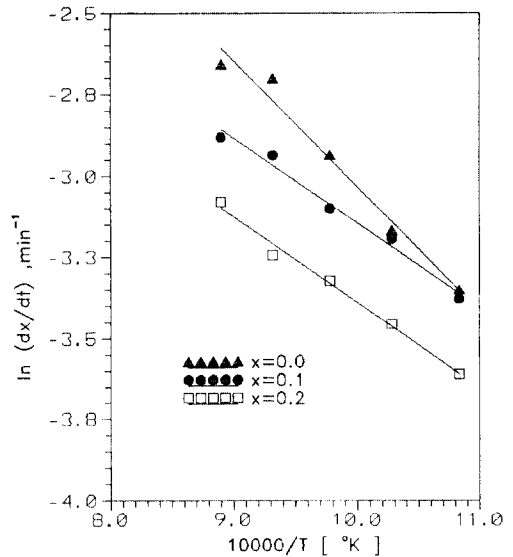


Fig. 4. Arrhenius plot at various conversions of Tanyang limestone.

소성반응 시 석회석에 비하여 세공 표면적 변화가 매우 크게 나타나는 것을 밝혔고, Chang & Thodas¹¹⁾의 경우 석회석은 900°C 이하에서는 황화 반응에 많은 시간이 소요 되었으나, 백운석의 경우 650°C를 초과하지 않아도 탈황이 가능하였다. Christman¹²⁾은 활성화에너지는 탈황제의 종류에 따라 차이가 나지만 20 kJ/mol~160 kJ/mol 사이의 넓은 범위의 값을 가지는 것으로 정리하였다. 본 실험의 경우 950°C에서 소성시키므로써 일부 세공의 용착 현상에 의하여 활성화에너지가 작게 나오는 것으로 설명된다.

3.3. 반응기체의 영향

SO₂ 기체 농도의 영향을 살펴보기 위하여 800°C, O₂ 6.7% 조건에서의 영월 백운석에 대한 실험 결과가 Fig. 5에 있다. 여기서 SO₂ 농도에 대한 평균 반응 차수는 1.2로 나타났다. 단양 백운석의 경우에는 2.2, 단양 석회석 0.3, 영월 석회석 1.3으로 나타났다. Marsh & Ulrichson¹³⁾의 경우 640°C 실험에서 SO₂ 농도 0.3 mol/m³ (2%)까지는 SO₂ 농도에 대하여 1차 형태를 나타내고 그 이상에서는 0차 반응인 것으로 나타났다. 본 실험의 경우 SO₂ 농도는 0.11 mol/m³ (1%) 이하의 구간이므로 SO₂ 농도에 비례하였다. Snow 등¹⁴⁾은 CaSO₄가 먼저 형성되고 720°C 근방에서 CaSO₃가 산화되어 CaSO₄를 형성하는 것으로 황화반응 기구를 설명하였다.

O₂ 기체 농도의 영향을 살펴보기 위하여서는 800°C, SO₂ 1.0% 조건에서의 단양 백운석에 대한 실험 결과가

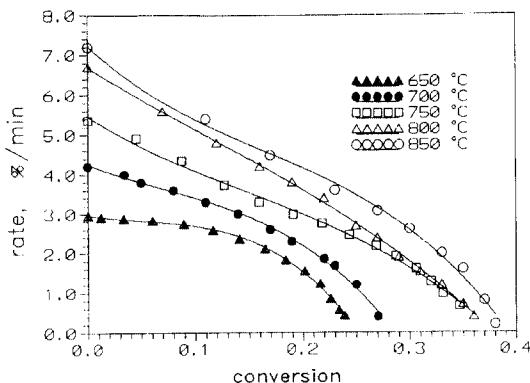


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the sulfation rate of Tanyang dolomite.

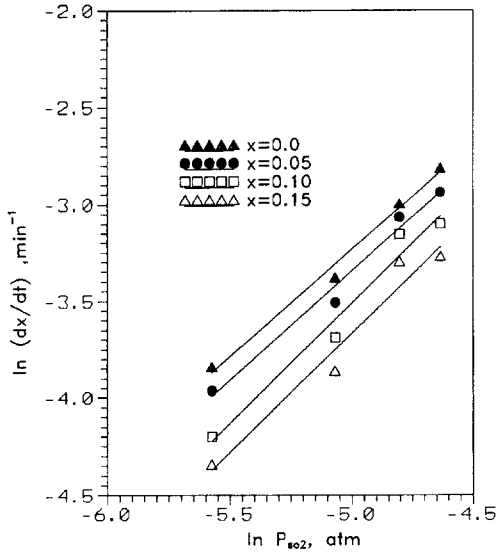


Fig. 5. Effect of SO₂ partial pressure on the sulfation rate of Yongwol dolomite.

Fig. 6에 있다. 여기서 O₂ 농도에 대한 평균 반응 차수는 0.32로 나타났다. 영월 백운석은 0.22, 단양 석회석 0.51, 영월 석회석 0.41로 나타났다. Kocaefe 등⁸⁾은 순수한 CaO, MgO 시료를 사용한 실험에서 MgO 시료의 경우 산소 농도의 영향이 크지만, CaO 시료의 경우 산소 농도의 영향이 그다지 크지 않게 나타났다. Kojima 등¹⁵⁾은

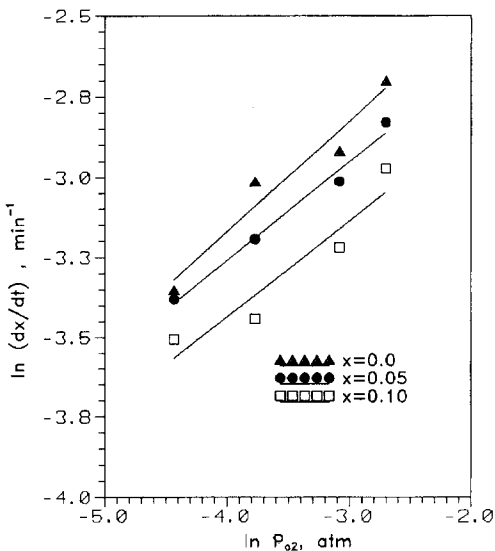


Fig. 6. Effect of O₂ partial pressure on the sulfation rate of Tanyang dolomite.

산소 농도 0.01%~1% 조건에서 석회석을 사용한 실험에서 산소 농도 0.01%~0.3% 사이에서는 1차로, 0.3%~1% 사이에서는 0차로 작용하는 것을 밝혔다. 본 실험은 산소 농도 1.2~6.7% 변화 조건에서 실험하였다.

3-4. 황화 반응식 해석

잔존하는 탈황제의 농도에 대한 반응속도 변화를 소성 영월 백운석 시료에 대하여 나타내어 보면 Fig. 7과 같다. 여기서 탈황제의 농도에 평균 2.75 승에 비례하는 것으로 나타났다.

단양 백운석은 2.71, 영월 백운석은 2.28, 단양 석회석은 3.5로 나타났다. Borgwardt & Bruce¹⁰⁾는 반응은 탈황제의 표면적에 2승으로 비례하는 것을 밝혔다. 석탄과 같은 반응 시 시료 입자 크기가 작아지며 세공 크기는 커지는 경우 미반응 수축핵 모델이나 축소 구형모델을 적용시킬 수 있으나 탈황제의 경우 초기세공에서 점차 세공 크기가 축소되는 plugging model 형태를 나타내기 때문에 모델식의 적용이 까다롭다.

영월 백운석 황화반응 실험치를 식(4)에 적용하여 multiple regression에 의하여 상수값을 구하여 보면 식(5)와 같다.

$$\frac{dx}{dt} = 3.88 \times 10^9 \exp(-24/RT) (1-x)^{2.1} (C_{so_2})^{1.2} (C_{o_2})^{0.22} \quad (5)$$

(r = 0.903)

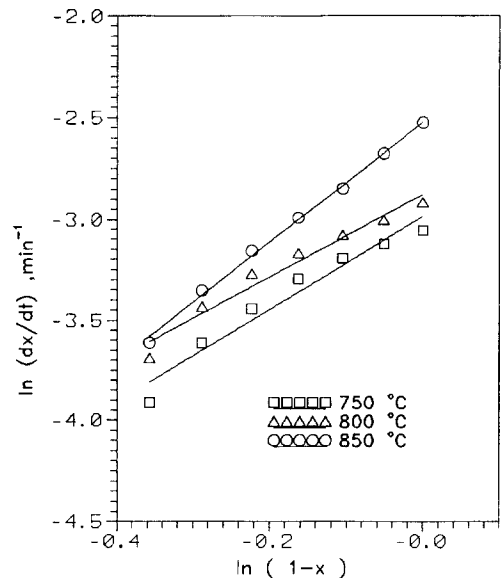


Fig. 7. Effect of sorbent concentration on the sulfation rate of Yongwol limestone.

R: 기체상수(kJ/mol)

T: 절대온도(K)

C_{SO_2} : SO_2 농도(mol/cm³)

C_{O_2} : 산소 농도(mol/cm³)

dx/dt: 반응속도(min⁻¹)

한편 황화 반응의 경우 탈황제의 표면적과 연관이 크므로 단양 백운석의 황화 반응 실험치를 박 등¹⁶⁾이 제안한 아래 식에 적용하여 반응유효면적의 상대적인 값을 변수로 가지도록 변형한다.

$$dx/dt = a k_0 \exp(-E/RT) C_{SO_2}^n C_{O_2}^l \quad (6)$$

여기서 a는 어느 순간의 반응 유효면적의 반응초기(전환율=0)의 반응 유효면적에 대한 비(S/S_0)이고 k_0 는 빈도인자 A와 초기 세공 표면적 S_0 의 곱이다. 따라서 a는 반응이 시작되는 점에서 1의 값을 가지며, 반응이 진행됨에 따라 반응 유효면적의 변화에 의하여 1보다 크거나 작은 값을 가지며 k_0 는 주어진 시료 종류에 대하여 일정한 값을 가진다.

단양 백운석의 경우 앞에서 구한 $n=2.2$, $l=0.32$, $E=36$ kJ/mol의 값을 (6)식에 대입하고 황화반응 속도와 관련지어 a k_0 를 구하여 전환율에 따라 표시하면 Fig. 8과 같이 된다. 반응초기($x=0$)에는 a의 값이 1이므로 그림의 Y축 절편에서 k_0 값이 6×10^{17} 을 갖는 것을 알 수 있다. 전체적인 소성 단양 백운석의 황화반응 속도식을 3차의 polynomial regression으로 표시하면 식 (7)과 같다.

$$\frac{dx}{dt} = 6 \times 10^{17} (142x^3 - 44x^2 + 0.5x + 1) \exp(-36/RT) (C_{SO_2})^{2.2} (C_{O_2})^{0.32} \quad (7)$$

($r = 0.789$)

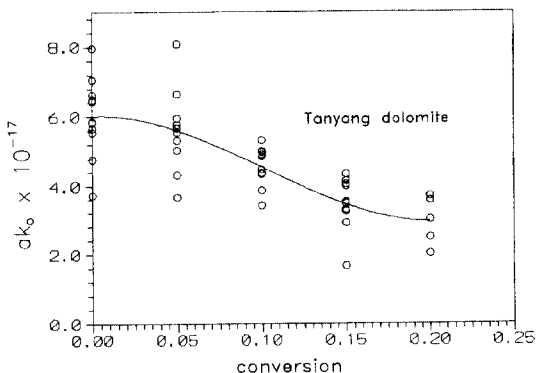


Fig. 8. ak_0 variation with Tanyang dolomite conversion.

4. 결 론

국내산 석회석과 백운석을 소성하여 얻은 미분 탈황제의 황화반응 특성이 열중량 분석기에서 등온 반응으로 수행되어 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 탈황제 중 최대 40% 정도까지 황화반응에 관여하였다.
- (2) 반응 활성화에너지는 단양백운석 36 kJ/mol, 영월 백운석 23.6 kJ/mol, 단양 석회석 25.3 kJ/mol, 영월 석회석 27.2 kJ/mol의 값을 가졌다.
- (3) SO_2 농도에 대한 반응차수는 단양 백운석 2.2, 영월 백운석 1.2, 단양 석회석 0.3, 영월 석회석 1.3의 값을 가졌다.
- (4) 산소 농도에 대한 반응차수는 단양 백운석 0.32, 영월 백운석 0.22, 단양 석회석 0.51, 영월 석회석 0.41의 값을 가졌다.

이를 고려한 소성 영월백운석과 소성 단양백운석의 황화 반응속도식이 제안되었다.

참고문헌

1. Kim Hurn and Park Dalkeun: *Korean J. of Chem. Eng.*, **4**, 143 (1987).
2. Kang Soon-Kook: "Reaction Kinetics of Limestone-SOx in a Thermogravimetric Analyzer and a Fluidized Bed Combustor", KAIST, ph.D. thesis (1992).
3. 손재익 등: "유동층 연소 발전 기술 개발 연구", 한국전력공사기술연구원보고서 (1990).
4. Scala, F., Cammarota, A., Chirone, R., and Salatino, P.: *AIChE*, **43**, 363 (1997).
5. Munoz-Guillena, M. J., Macias-Perez, M. C., Linares-Solano, A., and Salinas-Martinez, C.: *Fuel*, **76**, 527 (1997).
6. Hartman, M., Heina, J. and Beran, Z.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 475 (1979).
7. Borgwardt, R. G. and Harvery, R. D.: *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 350 (1972).
8. Kocaeffe, D., Karman, D. and Steward, F. R.: *the Canadian J. of Chem. Eng.*, **63**, 971 (1985).
9. Simons, G. A. and Garman, A. R.: *AIChE*, **32**, 1491 (1986).
10. Borgwardt, R. H. and Bruce, K. R.: *AIChE*, **32**, 239 (1986).
11. Chang, E. Y. and Thodas, G.: *AIChE*, **30**, 450 (1984).
12. Christman, P. G., "Analysis of Simultaneous Diffusion and Chemical Reaction in the Calcium Oxide/Sulfur Dioxide System", The Univ. of Texas at Austin, Ph.D.

- Dissertation (1981).
13. Marsh, D. W. and Ulrichson, D. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 423 (1985).
 14. Snow, M. J., Longwell, J. P. and Sarofim, A. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 268 (1988).
 15. Kojima, T., Take, K., Kunii, D. and Furusawa, T.: *J. of Chemical Engineering of Japan*, **18**, 432 (1985).
 16. 박영철, 양현수, 손재익: *화학공학* 29, 325 (1991).