

석회질 다공성 필터 제조 및 SO_x 제거 특성

Preparation of Porous Lime Filters and SO_x Removal Characteristics

이 광 희 · 박 재 구* · 김 현 중¹⁾

한양대학교 지구환경시스템공학과, ¹⁾(주)마이크로포어

(2003년 9월 26일 접수, 2004년 2월 4일 채택)

Kwanghee Lee, Jaikoo Park* and Hyunjung Kim¹⁾

Department of Geoenvironmental System Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

¹⁾Micropore Co., Ltd, Science & Technology B/D S-110, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received 26 September 2003, accepted 4 February 2004)

Abstract

This study was focused on evaluating physical properties and SO_x removal capability of porous lime filters prepared by a foaming and a gelcasting method. Porosities of lime filters ranged from 55% to 85%, and their mean pore sizes were about 95 μm. It was observed that porous lime filters had the continuous pore structure that most pores were inter-connected by many windows. Before SO_x removal reaction a surface of porous lime filters was made up of calcium oxide, but after reaction calcium sulfate became a main component. The SO_x removal efficiency and the conversion ratio of calcium oxide to calcium sulfate increased according to reaction temperature and porosity. At 1000°C, SO_x removal efficiency of filters was always over 98% regardless of the porosity. In case of the filter with the porosity of 85%, the conversion ratios of calcium oxide increased according to the reaction temperature, and they were in the range 30% to 60%.

Key words : Porous lime filters, Pores, Windows, SO_x removal efficiency

1. 서 론

화석연료를 이용하는 발전소의 배연탈황 설비의 증설 뿐만 아니라 2001년까지 건설된 쓰레기 소각장 만도 53개로 처리용량은 1일 1만 6천여톤에 이른다. 이에 따라 이들 발전설비나 쓰레기 소각장에서 배출

되는 SO_x, NO_x 및 HCl 등의 유해가스 제거가 중요한 과제로 대두되고 있다 (Lee, 1999). 기존의 배연탈황 기술은 흡수제를 붙여 용해시켜 산성의 가스를 세정하는 습식법에 주로 의존하여 왔다 (Na *et al.*, 1993). 그러나 습식법의 경우 폐수가 발생하여 2차적인 오염문제를 유발하므로 경제적 및 기술적인 부담과 습식세정시의 반응기 및 배관내의 스케일 문제 및 부식성 등의 단점이 있다. 한편, 반건식법은 석회석 분말로 슬러리를 제조한 후 이를 노즐을 통하여 분사

* Corresponding author

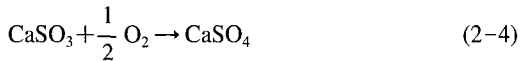
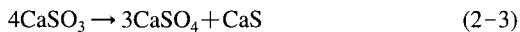
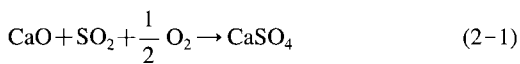
Tel : +82-(0)2-2290-0416, E-mail : jkpark@hanyang.ac.kr

시켜 가스화 화학반응이 일어나게 하고 동시에 슬러리의 수분을 증발시켜 최종 생성물이 건조한 분말 상태로써 후단 집진기에서 포집되는 방법이다. 그러나 반건식 세정법의 경우에도 슬러리 노즐의 막힘 문제 등으로 인하여 최근에는 건식탈황기술에 대한 연구가 수행되고 있다. 하지만 건식법은 처리효율이 낮아 상대적으로 점점 강화되는 배출허용기준을 고려할 때 효율성을 높여야 할 필요가 있다(Hartman and Tranka, 1993).

본 연구에서는 석회석 분말을 이용하여 벌크상의 다공성 필터를 제조한 후, 이를 SO_x 제거 실험에 응용하였다. 필터를 사용함으로써 분말 상태의 흡착제를 주입하는 기존의 탈황공정에서 배출가스와의 접촉면적 및 접촉시간이 짧아 반응율이 떨어지는 것을 보완하고자 하였다. 제조된 석회질 다공성 필터를 반응기 후단부에 설치하여 반응온도 및 반응시간에 따른 SO_x 제거율을 측정하였으며, 다공성 필터에 대한 물성평가를 기공율, 기공크기 및 비표면적에 대하여 실시하였다.

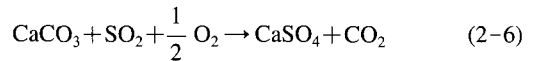
2. 이론적 고찰

석회석 소성에 의하여 생성된 CaO는 과잉산소의 존재 하에 다음과 같은 반응을 통해 탈황효과를 나타낸다.

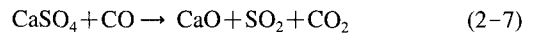


황산염(CaSO₄)의 생성반응이 아황산염(CaSO₃)의 생성반응보다 훨씬 빠른 반응이므로 거의 모든 반응이 식(2-1)과 같이 황산염의 생성반응으로 진행된다(Kim *et al.*, 1990). 또한, 미량의 SO₂가 식(2-2)과 같이 아황산염을 생성시키며 이는 식(2-3)과 같은

분해 반응을 거치게 된다. 한편, 아황산염은 O₂와 반응하여 식(2-4)와 같이 황산염을 생성하고(Sandra and Antonio, 1993), 식(2-5)와 같이 아황산염에서 분해된 CaS는 O₂와 반응하여 황산염으로 되기도 한다. 또한, SO₂가 CaCO₃와 직접적으로 반응하여 황산염을 생성하는 경우도 있는데 소성이 되지 않았거나 부분적으로 소성이 된 석회석의 경우에 일어나며, 그 반응은 다음 식(2-6)과 같다(Kim *et al.*, 1990).



한편, 황산화 반응으로 생성된 CaSO₄는 연소영역에서 상대적으로 높은 CO 농도와 산소가 희박한 조건하에서 식(2-7)과 같이 환원반응을 한다.



3. 시료 및 방법

3.1 시료

석회질 다공성 필터를 제조하기 위한 원료는 (주)백광소재에서 생산된 석회석을 사용하였다. 시료의 화학분석 결과 CaCO₃가 96.0%, MgO가 0.93%가 함유되어 있었으며, 이는 CaCO₃가 95.0% 이상, MgO가 4.0% 미만인 석회석을 사용하게 규정되어 있는 국내 화력발전소의 공급기준을 충족하는 것으로 판단된다. 석회석의 평균입도는 45.0 μm, 비표면적은 1.2 m²/g 그리고 밀도는 2.7 g/cm³이다. 표 1은 석회석의 화학조성을 나타낸 것이다.

3.2 필터 제조

출발원료를 수 μm로 분쇄하기 위해 고려소재개발(주)의 회분식 교반밀을 이용하였으며, 시료의 입도 분석은 레이저 회절방식을 이용한 SHIMADZU사(日)의 SALD-2001 기기를 이용하였다. 발포용 슬러리의 입자는 습식분쇄를 통해 소성 가능한 크기인 d₅₀ ≤ 2 μm로 조절하였으며, 슬러리 농도는 40 vol.%로 하였다. 제조된 슬러리는 발포 공정을 거친 후 겔

Table 1. Chemical components of limestone.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
wt.%	2.57	0.130	0.240	53.2	0.930	0.360	0.061	0.006	0.014	0.001

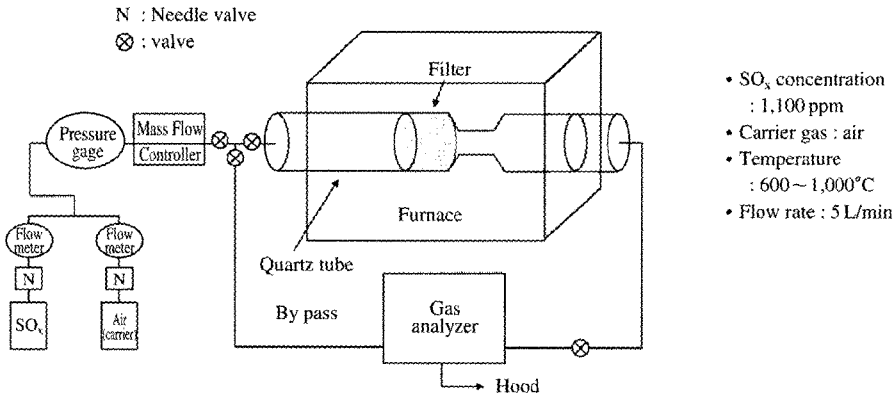


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for measuring removal efficiency of SO_x.

캐스팅법을 이용하여 디스크 형태로 성형하였다. 이때, 슬러리의 발포량을 조절하여 성형체의 기공율을 조절하였다. 성형체는 비열풍식 건조기를 사용하여 건조시킨 후, 1,460°C에서 6시간동안 소성하였다.

3.3 SO_x 제거 실험

그림 1은 석회질 다공성 필터를 고온 석영관로에 장착한 후, SO_x 제거 실험을 한 장치이다. 실험에 사용된 시편은 직경이 25 mm이며, 무게가 5 g인 디스크 형태가 사용되었다. 석영관로의 온도는 600, 700, 800, 900 및 1000°C로 유지하였으며, air를 carrier gas로 사용하여 SO_x의 유량을 5 L/min으로 일정하게 하였다. 실험은 4시간동안 진행되었으며, 이때 SO_x의 농도는 EUROTRON (Italy)사의 GREEN LINE MK2를 이용하여 2분단위로 연속 측정하였다. SO_x 제거율은 석회질 다공체 필터 통과 전후의 SO_x 농도비로부터 계산되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 필터의 기공구조

그림 2는 본 실험에서 제조된 다공성 필터의 단면 사진을 나타낸 것이다. 필터의 기공구조 및 기공크기는 화상해석장치를 이용하여 평가하였다. 제조한 필터의 기공형태는 그림 2에 나타난 것과 같이 기공과 기공이 윈도우를 통해 서로 연결된 연속성 기공구조를 지님을 알 수 있다. 따라서, 대부분의 기공이 열린

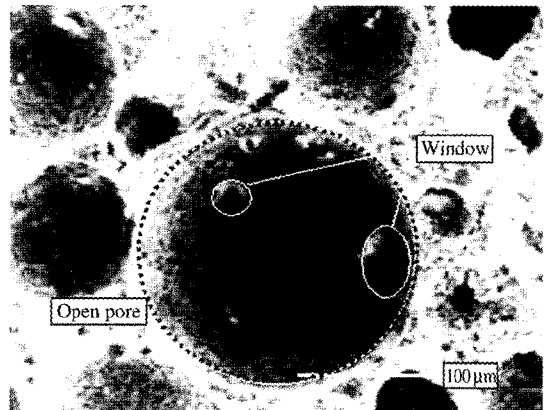


Fig. 2. Microstructure of porous lime filter.

형태이므로 유체의 흐름에 대한 저항도 작을 것이라 사료된다.

그림 3은 다공성 필터의 기공크기 분포를 나타낸 그래프이다. 필터의 기공크기 분포는 약 50~200 μm의 저대기공으로 존재하며, 평균기공의 크기가 약 95 μm임을 알 수 있다. 또한, 필터는 1 μm 미만의 미세 기공이 동시에 존재하고 있다. 기공들을 연결하고 있는 윈도우의 크기분포는 약 20~30 μm로써 이 창을 통하여 유체가 자유로이 통과가 가능할 것으로 판단되어, 필터에 SO_x를 통과시켜 제거하는데 용이할 것으로 사료된다(박재구 등, 2000).

제조한 다공성 필터의 비표면적은 BET법을 이용하여 측정하였으며, 기공률은 출발원료의 밀도와 다

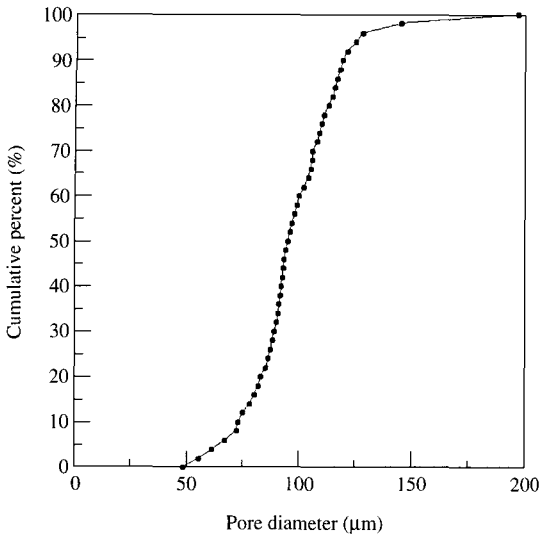


Fig. 3. Pore size distribution of porous lime filter.

공체의 벌크 밀도를 이용하여 다음 식(4-1)에 의해 계산되었다.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_a}\right) \times 100 \quad (4-1)$$

기공크기와 기공구조는 화상해석시스템을 이용하여 측정하였다. 발포법으로 제조한 다공성 필터의 경우 벌크를 절단하면 표면에 기공의 단면이 나타나게 되며, 이 단면에 나타난 기공의 평균크기를 필터의 평균 기공크기라고 가정하였다. 원료입자 사이의 간극은 기공크기 계산에서 제외되었다. 제조된 필터의 기공율은 55~85%이며 대부분의 기공이 열린 형태의 유효기공이므로 유체의 흐름에 대한 저항을 줄이게 되어 필터의 투과율을 높일 것으로 생각된다. 일반적으로 SO_x 제거에 사용되는 석회석이 기공율 10~15%, 비표면적 1m²/g임을 고려할 때 실험에 사용된 필터는 상대적으로 고기공율과 고비표면적임을 알 수 있다. 또한, 필터의 비표면적은 기공율 55~85%의 범위내에서 8~15m²/g이었으며, 기공율이 커짐에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다.

4.2 필터의 표면 특성

그림 4는 석회석 원료와 SO_x 반응 전후의 다공성 필터의 X선 회절 분석의 결과를 나타낸 것이다. SO_x

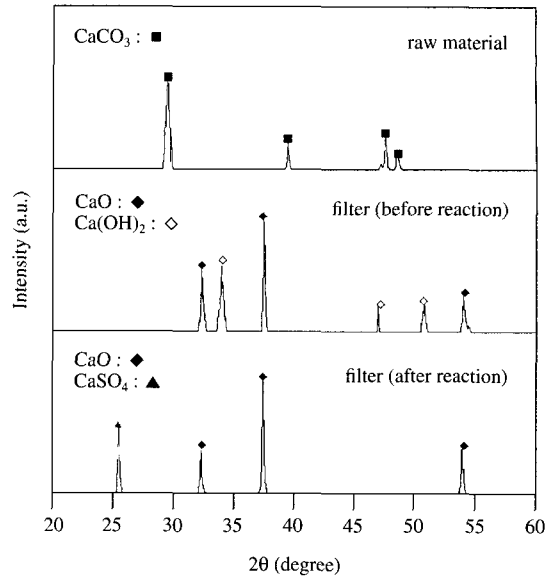


Fig. 4. XRD patterns of porous lime filter.

반응 전의 다공성 필터의 경우, 소성과정에서 CaCO₃ 열분해 반응으로 인하여 CaO가 주성분인 필터임을 알 수 있었다. 석회질 다공성 필터는 SO_x와의 반응을 통해 CaSO₄로 변환되었음을 알 수 있었다(강순국과 김영재, 1995). 한편, 반응 전 필터에서 CaO와 Ca(OH)₂ 성분을 나타내는 회절 피크가 동시에 존재하는 것은 CaO가 공기 중의 수분과 반응하여 생성된 것으로 생각된다.

그림 5는 SO_x 반응전후의 다공성 필터의 SEM 사진을 나타낸 것이다. SO_x 반응 전 샘플의 경우, 고온에서 소성 과정을 거치는 동안 CaCO₃의 열분해로 인하여 입자 표면에 미세 균열이 발생되어 있음을 알 수 있었다(Kim *et al.*, 1990). 그러나, SO_x와의 반응 후에는 입자 결정이 6각형의 판상을 동반한 12면체 또는 14면체의 형태로 성장하여 표면에 균열이 나타나지 않았고, 또한 SO_x 반응 전에는 회색을 띄고 있지만, 반응 후에는 순백색의 경석고로 변하게 됨을 알 수 있었다.

4.3 SO_x 제거율

그림 6-8은 기공율이 서로 다른 석회질 다공성 필터의 반응시간에 따른 SO_x 제거율을 나타낸 것이다. SO_x 제거율은 반응시간 5분에서 80% 이상 나타

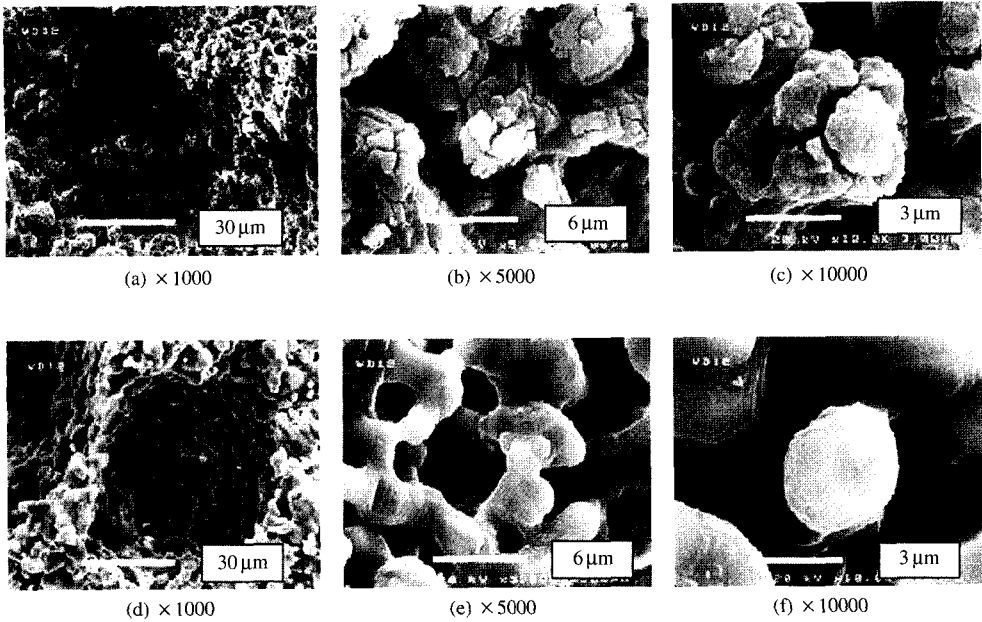


Fig. 5. Microstructures of porous lime filter (a, b, c : before reaction, d, e, f : after reaction).

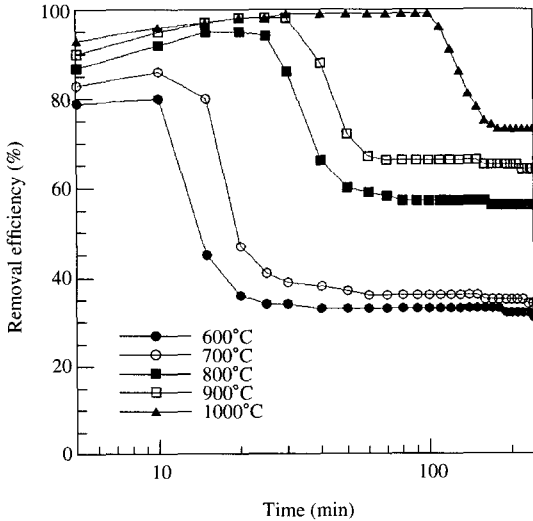


Fig. 6. Removal efficiency of SO_x as a function of temperature (porosity : 55%).

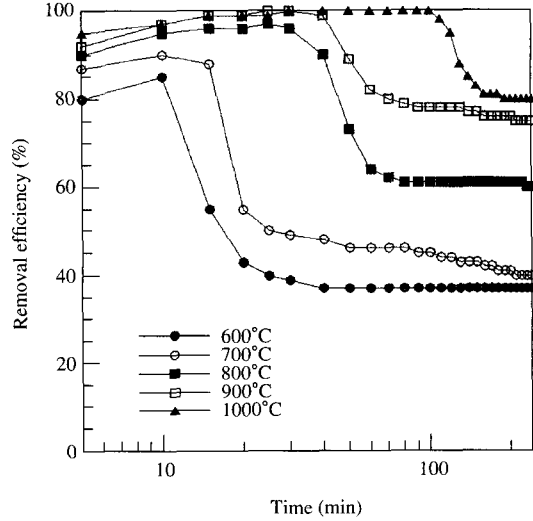


Fig. 7. Removal efficiency of SO_x as a function of temperature (porosity : 70%).

나며, 조건에 따라서는 100% 가까운 높은 제거율을 보이고 있다. 일반적으로 반응시간에 따라 SO_x 제거율은 증가하나 일정시간이 경과 후에는 급격히 감소하여 일정한 제거율을 유지하고 있다. SO_x 제거율이

급감하는 시간은 반응온도가 높을수록 늦게 나타나며, 그 변화의 폭도 상대적으로 적음을 알 수 있었다. 이는 반응온도가 높을수록 필터 표면 뿐만 아니라 내부기공부에서도 반응이 진행되기 때문으로 생각

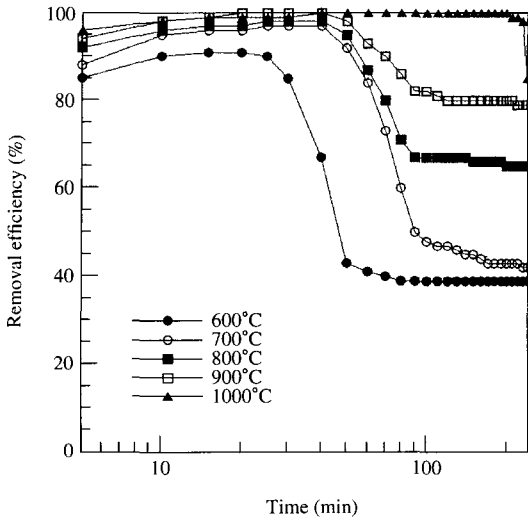


Fig. 8. Removal efficiency of SO_x as a function of temperature (porosity : 85%).

된다(Lyngfelt and Leckner, 1989). 한편, 필터의 기공율 차이에 따른 SO_x 제거 거동은 큰 변화가 없으나 기공율이 높을수록 즉, 비표면적이 증가할수록 제거율이 크게 나타났다.

그림 9는 석회질 다공성 필터가 SO_x와의 반응 후 CaSO₄로 전환된 비율을 나타낸 것이다. 이때 CaSO₄로의 반응전환율 X는

$$X = \frac{M_s G}{W_s} \int_0^t (y^i_{SO_2} - y^o_{SO_2}) dt \quad (4-2)$$

로 계산된다(김기창과 심민영, 1997; Kim and Park, 1987). 그래프에 제시된 것처럼 기공율이 높을수록 CaO의 전환율은 크게 나타나며, 기공율이 85%의 경우에는 반응전환율이 약 30~60%에 이르고 있다. 이는 기존의 SO_x 제거용 생석회 입자의 반응전환율이 20~40%임을 고려할 때, 상대적으로 우수한 제거율을 나타내는 것으로 사료된다. 생석회 입자를 사용하여 SO_x를 제거하는 경우에는 입자의 비표면적이 약 1 m²/g으로 상대적으로 낮을 뿐 아니라, 반응기 후단에서 주입하게 되므로 SO_x와의 반응시간이 짧기 때문일 것으로 생각된다. 한편, 본 연구에서 제조된 다공성 필터의 경우, 수 μm 크기 이상의 유효 기공을 갖을 뿐 아니라 반응기 후단에서 고정상으로 사용되므로 SO_x와의 접촉시간이 길며 반응면적이

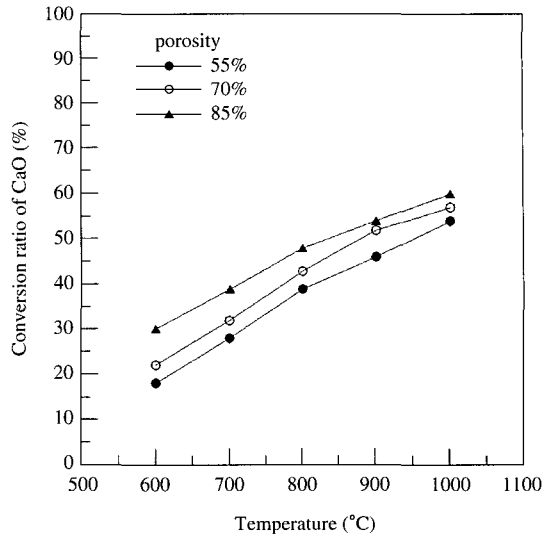


Fig. 9. Conversion ratio of CaO calculated from Eq. 3.

크기 때문에 상대적으로 우수한 전환율을 나타낸 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 SO_x 제거에 이용되는 석회질 원료를 이용하여 고기공율의 다공성 필터를 개발하였다. 개발된 필터에 대해 결정상, 기공형태, 기공크기, 기공율 및 비표면적의 기본 물성평가와 함께 SO_x 제거 실험을 실시하였다. 이하 결론을 요약하면 다음과 같다.

제조된 다공성 필터는 85%의 높은 기공율을 가지며, 기공의 평균크기는 95 μm이었다. 필터의 기공구조는 원형이며 원도우를 통해 연결된 연속성 기공구조를 지니고 있었다. 본 필터를 이용하여 SO_x 제거 실험을 한 결과 반응조건에 따라 SO_x를 100% 가깝게 제거할 수 있었으며, 높은 반응전환율을 가짐을 확인하였다. 이때, 필터는 SO_x와 반응하여 CaSO₄로 변환됨을 볼 수 있었다.

사용기호

- ε : Porosity [%].
- ρ_a : Apparent density [g/cm³].
- ρ_b : Bulk density [g/cm³].

X : Conversion ratio at time T [-].
 M_s : Molecular weight of CaO [g/mole].
 G : Flow rate of mixed gas [mole/min].
 W_s : Weight of specimen [g].
 $y_{SO_2}^i$: Mole fraction of SO_x in inlet [-].
 $y_{SO_2}^o$: Mole fraction of SO_x in outlet [-].

참 고 문 헌

- 강순국, 송병호, 김상돈, 양종택 (1995) 열중량 반응기와 유동층 연소에서 석회석-SO₂의 탈황반응, 대한환경공학회지, 17(4), 335-345.
- 강순국, 김영재 (1995) 석회석-SO₂ 반응에 대한 XRD 해석, 대한환경공학회지, 17(8), 799-810.
- 김기창, 심민녕 (1997) 국내산 석회석을 이용한 배연탈황의 반응속도론적 연구, 석재복합신소재제품연구센터, 2(1), 197-208.
- 박재구, 이승인, 이정식, 신희영, 정재화 (2000) 집진용 세라믹 필터의 제조 및 공기 투과 특성, 한국대기환경학회지, 16(4), 381-388.
- Borgwardt, R.H. and K.R. Bruce (1986) Effect of Specific Surface Area on the Reactivity of CaO with SO₂, AIChE J. 32(2), 239-246.
- Hartman, M. and O. Tranka (1993) Reaction between Calcium Oxide and Flue Gas Containing Sulfur Dioxide at Lower Temperature AIChE J., 39(4), 616-624.
- Kim, J.B., S.C. Hong, K.J. Oh, and D.S. Doh (1990) The Emission Control of Sulfur Dioxide Using the Limestone in a Fluidized Bed Combustor of the Low Grade Anthracite Coal, J. KSEE, 12(2), 71-80.
- Kim, H. and D.K. Park (1987) Reaction of Calcined Limestone and Dolomite with Sulfur Dioxide, Korea J. Chem. Eng., 4(2), 143-148.
- Lee, S.K. (1999) A Study of Chemical Reaction between Lime and Sulfur Dioxide, J. Basic Sci, HUFs, 7, 143-156.
- Lyngfelt, A. and B. Leckner (1989) SO₂ Capture in FBB : Re-emission of SO₂ due to Reduction of CaSO₄, Chem. Eng. Sci., 44, 207-215.
- Na, J.G., J.H. Hong, and N.I. Chang (1993) Development of Industrial Dry Flue Gas Desulfurization Process (I), Report of NIER, 15, 445-455.
- Sandra, A.C. and C.F.V. Antonio (1993) Evaluation of the Reaction of South Brazilian Limestones in Relation to Pore SO₂ through Thermoanalysis and Scanning Electron Microscopy, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 3135-3142.