

## 소성과 황화반응에 따른 생석회의 비표면적 및 기공구조 변화

강순국 · 정명규  
선문대학교 환경공학과

### Specific Surface Area and Pore Structure Changes of Calcined Lime with Calcination and Sulfation Reaction

Soon-Kook Kang · Myung-Kiu Chung  
*Dept. of Environmental Engineering, Sunmoon University*

#### Abstract

The calcination reactivity of limestone and physical property changes of calcined lime were investigated with a temperature(720 ~ 1000 °C) under atmospheric gas(N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) conditions. The mechanisms of mass transport in a lime matrix were represented by the evaporation and condensation ( $\gamma = 1.7$ ) at 1000 °C and the volume diffusion ( $\gamma = 2.7$ ) at 800 °C, which was obtained by the specific surface area of calcined lime with sintering conditions. Also, the effect of physical property on the reactivity of sulfation reaction was determined by the changes of pore size with lime-SO<sub>2</sub> reaction in this work. The initial sulfation rate of calcined lime increased with increasing temperature, whereas the capture capacity of SO<sub>2</sub> exhibited a maximum value at 900 °C. The pore volume of sulfated lime was decreased with increasing sulfation time, but the major pores shifted to the distribution of larger size at a temperature of 850 ~ 1000 °C. The mean pore size of sulfated lime based on pore volume decreased gradually at 1000 °C; however, it increased with sulfation time up to 40 min and rapidly decreased thereafter.

#### I. 서 론

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(CaO)를 만든다. 석회석 내의 CO<sub>2</sub>가 배출된 빈자리는 기공이 형성되므로, 소성된 생석회는 다양한 크기의 기공 분포를 갖는 다공성 입자로 된다. 소성된 생석회의 기공도는 온도, 화학적 성분, 분위기 가스의 종류 및 농도에 큰 영향을 받는다<sup>2-3)</sup>.

생석회의 소결은 Temmann 온도와 CaO의 녹는점(= 2500 °C) 사이의 온도범위에서 진행된다<sup>2)</sup>. 소결의 초기단계에서는 그레인과 그레인 사이의

단일 혹은 다중 접촉점을 갖는 연결 목들이 성장한다. 2차 단계의 특성은 기공 합체에 의한 기공 크기의 증가와 기공도의 감소이다<sup>5)</sup>. 다공성 생석회의 기공도, 기공크기 분포 및 비표면적 크기는 소성과 소결조건에 크게 영향을 받는다.

소성된 생석회-SO<sub>2</sub> 반응에 대한 가장 중요한 요인 중 하나는 반응물인 CaO 보다 큰 양론적 부피를 갖는 고체 생성물(CaSO<sub>4</sub>)을 생성하는 것이다. 이런 큰 부피의 고체 생성물은 반응중인 생석회의 내부 또는 기공 입구의 막힘을 유발한다<sup>6)</sup>. 기공막힘은 SO<sub>2</sub>의 내부 확산 저항을 크게 증가시켜 생석회의 내부에 많은 양의 CaO를 비반응 상태로 존재하게 한다. 이런 기공막힘은 반응온도와 기공크기에 따라 다르게 나타나므로, 생석회의 황화반응성은 반응조건(온도, 분위기 가스, 입자의 크기) 및 평균적인 기공의 구조적인 특성 (내부 표면적과 기공부피)에 의존한다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 반응조건(반응온도와 분위기 가스)에 따른 소성 반응성과 소성된 생석회의 비표면적과 기공구조 변화를 측정하였다. 소성된 생석회의 물리적인 특성에 대한 소결조건에 영향을 조사하여, 생석회 구조물질의 이동 메커니즘을 결정하였다. 또한 생석회-SO<sub>2</sub>의 황화반응에 따른 흡착제의 물리적 특성변화를 조사하여, 황화반응의 반응성에 대한 물리적인 특성의 영향을 결정하였다.

## II. 이론적인 배경

### 1. 소결로 인한 생석회의 비표면적 감소

Standard two sphere model<sup>8)</sup>은 소결에 의한 비표면적의 감소와 그레인의 성장을 속도론적 관계식으로 전개한 모델이다. 초기 그레인은 주변 그레인들과 다중 접촉점을 갖고 있다. 소결이 시작됨에 따라 그레인의 각 접촉점에서 접촉 목이 형성되고, 접촉 목의 반경은 소결 시간에 따라 증가한다. 또한 그레인의 구성물질(CaO)은 그레인의 곡선경도에 비례하여 목 지역으로 이동하게 된다. 그러므로 소결시간이 증가함에 따라 그레인은 그레인 합체로 점점 큰 크기로 성장한다.

생석회의 비표면적은 그레인의 크기가 증가함

에 따라 감소하며, 감소속도는 목 반경과 그레인들 사이의 초기 접촉점 수에 비례하여 증가한다. 이에 따른 비표면적의 감소는 다음과 같다<sup>8)</sup>.

$$\left(\frac{S_0 - S}{S}\right)^\gamma = K_t t \quad (3)$$

여기서 S<sub>0</sub>와 S는 각각 생석회의 초기와 반응시간 t에서 비표면적을 나타낸다. 또한 γ와 K<sub>t</sub>는 각각 소결 메커니즘의 지수와 확산상수를 나타낸다. 구성물질의 이동 메커니즘은 플라스틱 흐름(γ = 1.1), 증발과 응축(γ = 1.7), 부피확산(γ = 2.7), 그레인 경계확산(γ = 3.3), 표면확산(γ = 3.5)으로 구분할 수 있다<sup>9)</sup>.

### 2. 석회석의 소성과 황화반응에 대한 반응 속도론적 모델

구형인 석회석이나 생석회 입자의 소성 및 황화반응에서, 반응 전환율(X<sub>s</sub> or X<sub>a</sub>)과 반응 시간과의 해석적인 관계는 다음과 같이 표현되는 반응물 속 단계에 의해 좌우된다.

(A) 반응 경계면에서 화학반응이 율속 단계:

$$\frac{t}{\tau_{rxn}} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (4)$$

(B) 반응 생성물의 층을 통한 반응가스의 확산이 율속 단계:

$$\frac{t}{\tau_{pid}} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (5)$$

여기서 X, τ<sub>rxn</sub>과 τ<sub>pid</sub>는 각각 반응 전환율, 화학반응과 확산저항에 대한 특성시간을 나타낸다.

넓은 반응변수에 따른 조업조건 하에서 황화반응은 화학반응이나 확산반응의 단일 율속단계의 메커니즘으로는 명확하게 설명되지 않으므로, 화학반응과 확산 저항을 포함하는 미반응 수축핵 모델로 설명되어 진다<sup>10)</sup>.

$$\frac{t}{\tau_{rxn}} = g(X) + \sigma^2 p(X) \quad (6)$$

여기서

$$g(X) = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (7)$$

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

(8)

여기서  $\sigma^2$ 과  $Z(=3.09)$ 은 각각 반응-확산저항의 비와 생성물-반응물의 몰랄 부피비를 나타낸다.  $\sigma^2 < 0.1$ 이면, 황화반응은 반응면에서 화학반응에 의해 완전히 율속된다.  $\sigma^2 > 10$ 이면, 황화반응은 생성물 층을 통한 반응가스의 확산에 의해 완전히 율속된다.  $10 > \sigma^2 > 0.1$ 이면, 황화반응은 화학반응과 확산에 의해 율속된다<sup>10)</sup>.

### III. 재료 및 방법

#### 1. 실험장치

본 연구에 사용된 석회석 시료는 삼척산으로, 화학적 조성과 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다. 석회석의 소성반응과 생석회의 황화반응에 대한 반응성 및 소결에 의한 기공구조의 변화를 조사하기 위한 열중량 분석장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

열중량 분석장치는 크게 전자 저울, 반응기(S.S. 강관, 5 cm I.D.×100 cm L.), 가스 분석장치로 구성되어 있다. 반응기 내부에는 석회석 또는 생석회 시료를 넣을 수 있는 시료 basket(S.S. 316)이 전자 저울(Pricisa model 205 A) 바닥에 부착된 고리에 매달려 있다. 가스 유입구로부터 반응가스를 균일하게 분배하기 위하여 반응기 하부를 세라믹으로 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 바

로 밑에 K-형 열전대를 설치하였다.

#### 2. 실험방법

반응기를 건조공기 흐름 하에서 전기열선(5 kW)을 이용하여 일정 반응온도(800~1,000℃)까지 가열한다. 반응기가 정상 상태에 도달하면, 원하는 농도(건조공기, SO<sub>2</sub>: 3000 ppm, CO<sub>2</sub>: 0~10%)의 반응가스를 공압속도 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℃, SO<sub>2</sub> 농도:

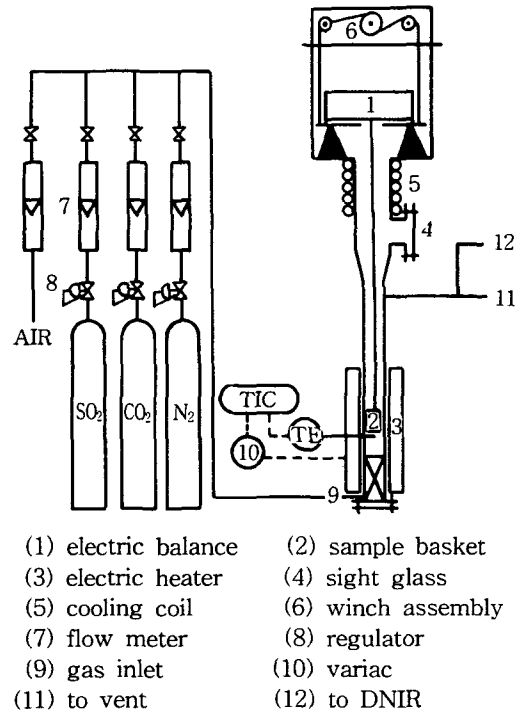


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Chemical analysis and physical properties of limestone sample.

CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	Weight loss
92.0	2.46	1.11	0.80	2.79	0.04	0.02	0.47	0.04	42.0
surface area (m <sup>2</sup> /g)		pore volume (cm <sup>3</sup> /g)		mean pore diameter (μm)		bulk density (g/cm <sup>3</sup> )		apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	
1.06		0.0416		1.346		1.359		2.913	

3000 ppm, CO<sub>2</sub> 농도: 0~15%, dp: 0.32 mm)에서 석회석의 소성 및 황화반응으로 인한 시료의 무게 변화를 시간의 함수로 32-bit 컴퓨터를 이용하여 저장 및 계산을 수행하였다. 소성, 소결 및 황화반응된 생석회의 비표면적은 BET(AccuSorb 2100E, Micromeritics)를 이용하여 측정하였으며, 기공크기는 수은침투법(Auto pore II 9220, Micromeritics)으로 구하였다. 반응이 완료된 시료의 표면특성은 SEM(Hitachi, Model S-510)을 이용하여 조사하였다.

#### IV. 결과 및 고찰

##### 1. 소성된 생석회의 비표면적과 표면특성

생석회의 소성 전환율에 대한 온도와 CO<sub>2</sub> 농도의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. CO<sub>2</sub> 분위기 하에서 소성반응 속도는 식(9)와 같이 나타낼 수 있다<sup>11)</sup>.

$$R = -k_c(C_e - C_g)^n \quad (9)$$

여기서  $k_c$ 는 소성반응 속도상수이며,  $C_e$ 와  $C_g$ 는 각각 석회석의 소성에 개한 CO<sub>2</sub> 평형농도와 벌크 가스흐름에서의 CO<sub>2</sub>농도이다.

석회석의 소성반응은 흡열반응이며, 다공성의 생석회를 생성하는 반응이다. 그러므로 공기분위

기(CO<sub>2</sub> = 0%) 하에서 전환율은 소성온도가 증가할수록 증가하였다. CO<sub>2</sub>가스는 연소장치 내에 항상 존재하고 있으며, 석회석의 소성반응이나 황화반응에 크게 영향을 미친다. 또한 여러 조업조건 하에서 소성된 생석회의 물리적 특성변화에 매우 중요한 역할을 한다. 소성반응에 대한 평형 부분압(Pe)은 900 °C에서 2.7 atm으로 계산할 수 있다<sup>12)</sup>. 주어진 반응온도(900 °C)에서 소성반응에 대한 CO<sub>2</sub>의 농도 기전력( $C_e - C_g$ )은 주변가스 흐름 내의 CO<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 감소한다. 그러므로 그림에서 보듯이 석회석의 소성속도는 CO<sub>2</sub> 농도가 감소할수록 증가하였다.

공기 또는 CO<sub>2</sub>(5, 10%) 분위기 하에서 소성된 생석회와 시약급 CaCO<sub>3</sub>에서 소성된 CaO의 비표면적에 대한 소성온도와 CO<sub>2</sub> 부분압에 대한 효과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 생석회나 시약급 CaO의 비표면적은 열적 소결로 인하여 소성온도가 증가할수록 거의 선형적으로 감소하였다. 또한 석회석에서 소성된 생석회의 비표면적이 내부 불순물(MgO, SiO<sub>2</sub>, etc)에 의한 소결로 인하여 시약급 CaCO<sub>3</sub>에서 소성된 CaO의 비표면적보다 적은 값을 갖고 있다.

또한 CO<sub>2</sub> 분위기 하에서 소성되는 생석회는 열적 소결과 CO<sub>2</sub>에 의한 소결과정을 거치므로,

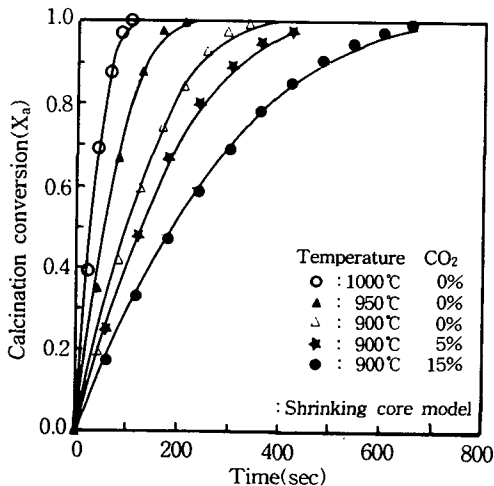


Fig. 2. Calcination conversion of limestone with calcination temperature and the CO<sub>2</sub> concentration in an ambient gas stream.

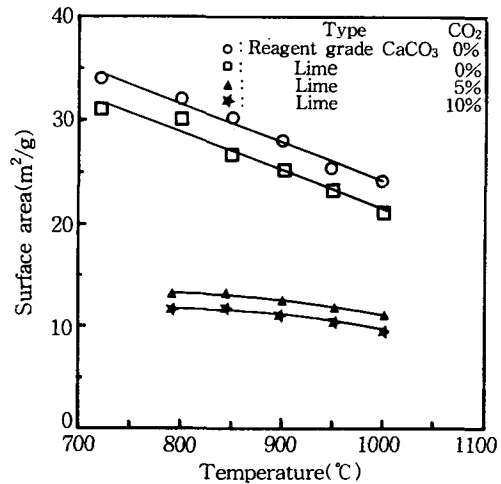


Fig. 3. Surface area of calcined lime and reagent grade CaCO<sub>3</sub> with calcination temperature under air or CO<sub>2</sub> concentration atmospheres.

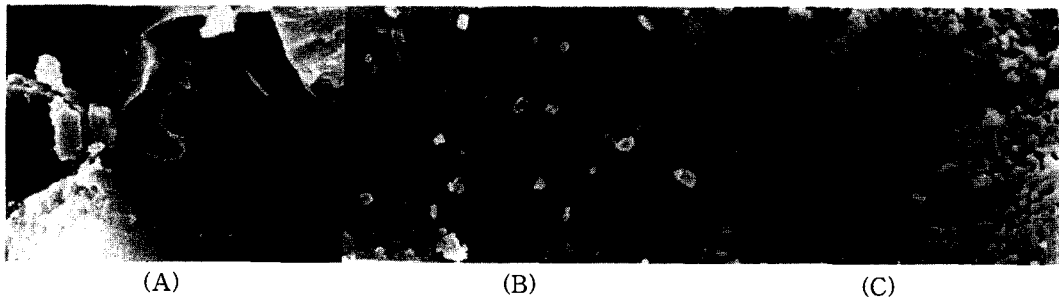


Fig. 4. SEM photograph of calcined lime with calcination temperature: (A) raw sample, (B)850 °C(expose time=360s), (C) 1000°C(expose time=180s).

CO<sub>2</sub>(5, 10%) 분위기 하에서 소성된 생석회의 비표면적은 공기분위기 하에서 소성된 생석회보다 더 적은 값을 갖는다.

석회석 시료와 850 °C(공기 분위기, 소성시간 = 3분)와 1000 °C(공기 분위기, 소성시간 = 3분)에서 소성시킨 생석회의 표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 석회석의 표면은 거의 기공들이 형성되어 있지 않았으나, 소성된 생석회의 표면에는 많은 기공들이 형성되어 있다. 또한 생석회 표면의 기공은 소성온도가 증가할수록 보다 큰 크기의 기공으로 변화하였으며, 기공구조도 열린 기공구조의 형태를 갖고 있다.

2. 소결에 의한 생석회의 비표면적과 기공도의 변화

고온의 소결 조건하에서 생석회는 소결시간이 증가할수록 보다 작은 비표면적을 갖는다. 이런 생석회의 비표면적 감소는 고온에 의한 열적 소결과 생석회 내에 포함된 내부 불순물(MgO, SiO<sub>2</sub>, etc)에 의한 소결에 기인한다.

Fig. 5는 소결시간에 따른 생석회와 시약급 CaO의 비표면적 변화를 나타내었다. 생석회와 시약급 CaO의 비표면적은 소결시간이 증가할수록 감소하고 있다. 또한 온도가 증가할수록 비표면적은 보다 적은 값을 갖고 있으며, 감소속도도 더욱 증가하고 있다. 또한 소결에 의한 CaO의 비표면적의 감소속도는 소성된 생석회보다 작다. 이는 생석회의 소결은 생석회 내에 포함되어 있는 불순물(MgO, SiO<sub>2</sub>, etc)의 혼적에 의해 크게 영향을

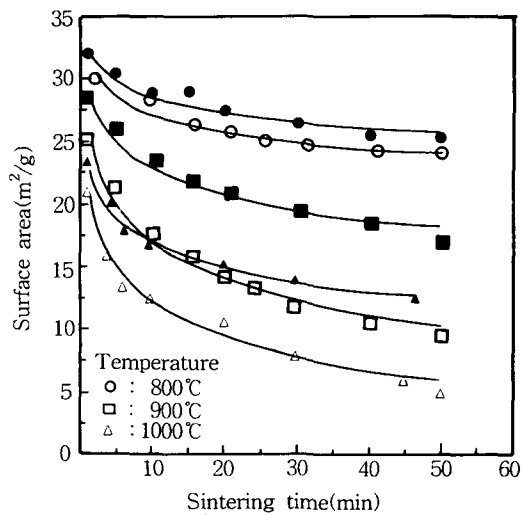


Fig. 5. Surface area of lime and reagent grade CaCO<sub>3</sub> with calcination temperature (open symbol = calcined lime, closed symbol = reagent grade).

받고 있음을 나타내고 있다.

소결에 의한 구성물질의 이동 메커니즘은 생석회의 비표면적 감소에 대한 two sphere model로 구할 수 있다. 이에 대한 ln(ΔS/S<sub>0</sub>) vs. ln(t)를 Fig. 6에 나타내었다. 생석회의 물질 이동에 대한 특성치(γ)의 값은 각각 2.7(800 °C), 2.2(900 °C)와 1.9(1000 °C)이며, 시약급 CaO은 각각 2.7(800 °C), 2.4(900 °C)와 2.0(1000 °C)을 갖는다. 그러므로 물질이동의 메커니즘은 1000 °C에서는 증발과 응축(γ = 1.7), 800 °C에서는 부피확산(γ = 2.7)으로 간주할 수 있다.

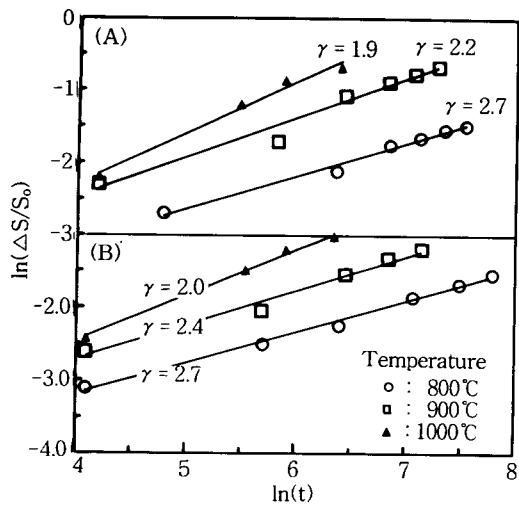


Fig. 6.  $\ln(t)$  vs.  $\ln(\Delta S/S_0)$  of calcined lime and reagent grade  $\text{CaCO}_3$ .

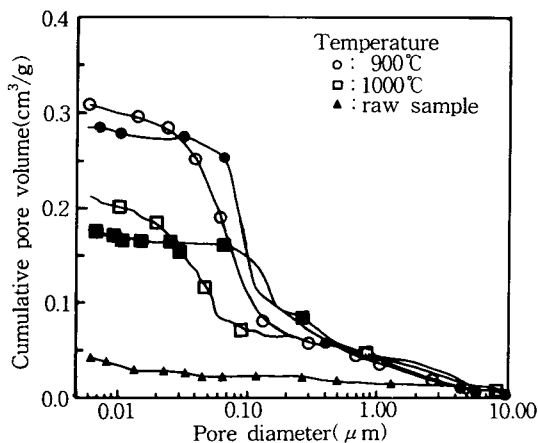


Fig. 7. Cumulative pore size distribution of calcined lime with calcination temperature and sintering time (open symbol = 5 min, closed symbol = 65 min).

900와 1000 °C에서 5분(open symbol)과 65분(closed symbol) 동안 소성 및 소결된 생석회와 석회석 시료에 대한 기공크기의 누적분포를 Fig. 7에 나타내었다. 석회석 시료는 소성된 생석회에 비해 거의 기공이 없다. 소성된 생석회 전체 기공 부피는 소성온도가 증가할수록 크게 감소하고 있으며, 작은 크기의 기공(0.1 μm 이하)들은 상당히 많은 부분이 기공합체로 소멸되었음을 알 수 있다. 이는 생석회의 표면에 대한 SEM 사진(Fig. 4.)으로도 확인할 수 있었다. 또한 소결시간이 증가할수록 생석회의 기공들은 기공합체로 인해 작은 크기(900 °C, 0.05 μm; 1000 °C, 0.06 μm)에서 큰 크기(900 °C, 0.1 μm; 1000 °C, 0.12 μm)로 성장하고 있다. 그러나 0.4 μm 이상의 기공들은 온도와 소결시간에 대해 거의 변하지 않고 있다. 또한 생석회의 기공부피는 소결시간이 증가할수록 다소 감소하고 있다.

850, 900 및 1000 °C에서 소성과 소결된 생석회의 기공분포로부터 반응시간 5분과 65분에 대한 기공도와 평균 기공크기를 Table 2에 나타내었다. 생석회의 기공도는 소성온도가 증가할수록 감소하지만 평균 기공크기는 소결에 의한 기공합체로 증가하고 있다.

850 °C에서 반응시간 5분에서 65분으로 증가하면, 기공도는 0.015 감소하고 0.049 μm 증가하였다. 1000 °C에서는 기공도는 0.042 감소하고, 평균 기공크기는 0.139 μm 증가하였다. 이처럼 생석회의 기공도와 평균 기공크기의 변화는 소결온도가 높을수록 크게 나타나고 있다.

1000 °C 하에서 10분(A), 70분(B)동안 소성과 소결시킨 생석회의 표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8-A에서 보듯이, 10분 동안 소성과 소결시킨 생석회의 표면에는 연속적인 구

Table 2. Mean pore diameter and pore volume of lime with temperature and sintering time.

Temperature (°C)	sintering time = 5 min		sintering time = 65 min	
	porosity	mean pore diameter(μm)	porosity	mean pore diameter(μm)
850	0.482	0.404	0.467	0.476
900	0.460	0.540	0.438	0.656
1000	0.365	0.744	0.323	0.883

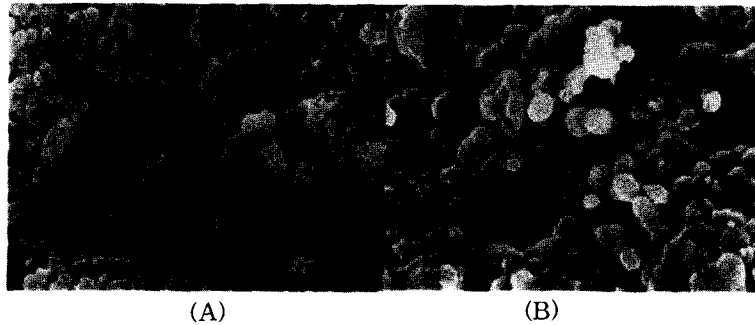


Fig. 8. SEM photograph of calcined lime at calcination temperature 1000°C with sintering time: (A) 5 min (B) 65 min.

조체(matrix) 내에서 비균일 grain 집합체를 연결하는 목(necks)들이 존재하고 있다. 표면의 기공들은 매우 뒤트리고 비대칭 구조를 갖고 있다. 70분 동안 소성과 소결시킨 생석회의 표면(Fig. 8-B)은 구형 형태의 그레인들이 대부분을 유지하고 있다. 기공들의 형태들은 대칭적인 구조와 보다 큰 크기의 기공으로 성장하였음을 알 수 있다.

### 3. 황화반응된 생석회의 기공크기 및 비표면적의 변화

주변 공기흐름 내에 반응가스인 SO<sub>2</sub>가 3000 ppm 인 분위기 하에서 생석회의 황화반응 전환율에 대한 온도의 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보듯이 생석회-SO<sub>2</sub>의 황화반응에 대한 초기 반응속도는 온도가 증가할수록 증가하고 있다.

그러나 생석회에 의한 SO<sub>2</sub>의 제거능력( $t = 150 \text{ min} \rightarrow X_s$ )은 900 °C까지 증가하지만, 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 생석회-SO<sub>2</sub>의 황화반응은 부피 팽창반응이다. 생성물인 CaSO<sub>4</sub>에 의한 기공막힘은 반응가스인 SO<sub>2</sub>가 기공을 통해 내부의 기공표면으로 확산되는 것을 방해한다. 그러므로 반응온도가 증가할수록 반응성 증가와 확산저항 증가와 같은 상반된 효과를 유발하게 된다. 그로 인해 생석회-SO<sub>2</sub>의 황화반응은 최적의 반응온도를 보이게 된다<sup>15)</sup>.

황화반응에 대해 식 (6)에서 계산된  $\sigma^2$ 을 반응온도와 반응 전환율( $X_s$ )의 함수로 그림 10.에 나타내었다. 황화반응의 초기 반응상태( $X_s < 0.1$ )에서

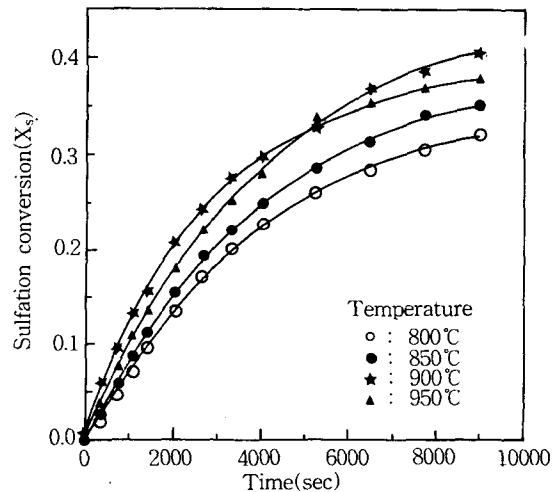


Fig. 9. Sulfation conversion of calcined lime with reaction temperature.

는  $\sigma^2$ 은 0.1 보다 적은 값을 가지므로, 황화반응의 초기는 화학반응이 율속단계이다. 그러나 반응 전환율이 0.3 이상인 반응의 중기 또는 말기에는  $\sigma^2$ 은 1 ~ 3 사이의 값을 가지므로, 황화반응의 중기 또는 말기는 화학반응과 확산 저항의 복합적인 율속단계이다. 또한 황화반응은 부피 팽창반응이므로, 반응이 진행됨에 따라 생성물에 의해 기공내부는 서서히 막히게 된다. 그로 인해 SO<sub>2</sub>의 확산속도는 반응전환율이 증가함에 따라 크게 증가할 것이다. 그러므로 그림에서 보듯이  $\sigma^2$ 의 값은 반응 전환율이 증가함에 따라 크게 증가하고 있다.

반응온도가 증가할수록 소성된 생석회의 기공

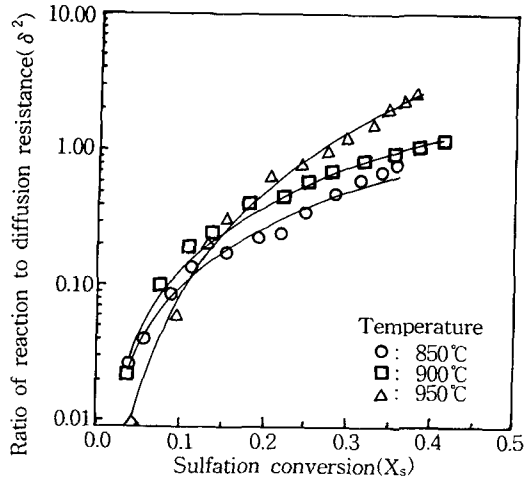


Fig. 10. The ratio of reaction to diffusion resistance with sulfation temperature.

크기(Fig. 4, Table 2.)는 증가하므로, 반응초기에 내부 기공으로 SO<sub>2</sub>의 확산속도는 증가할 것이다. 또한 초기 반응성은 반응온도가 증가할수록 증가하였다(Fig. 9). 그러므로 반응 초기의  $\sigma^2$ 은 반응온도가 증가할수록 보다 작은 값을 갖는 것으로 사료된다. 그림에서 보듯이 반응초기의  $\sigma^2$ 은 950 °C에서 가장 낮은 값을 나타내고 있다. 또한 반응 전환율에 따른  $\sigma^2$ 의 증가속도는 반응온도 950 °C에서 가장 크게 나타나고 있다. 이는 950 °C에서 기공막힘이 보다 낮은 온도에서 보다 더 빠르게 진행되고 있음을 나타내고 있다.

850와 1000 °C에서 황화반응된 생석회의 기공크기 분포를 반응시간에 따라 Fig. 11.에 나타내었다. 황화반응된 생석회의 기공크기는 전체적으로 60 ~ 100,000 Å의 범위에 걸쳐 분포하고 있다. 850 °C에서 황화반응된 생석회의 기공크기는 전체 기공부피의 90% 이상에 대해서 반응시간 20분에서 90 ~ 800 Å, 40분에서 90 ~ 900 Å과 120분에서 160 ~ 1100 Å에 걸쳐 분포하고 있다. 1000 °C에서 기공크기는 전체 기공부피의 65% 이상에 대해서 반응시간 20 분에서 200 ~ 2000 Å, 40분에서 300 ~ 3500 Å과 120분에서 400 ~ 6000 Å에 걸쳐 분포하고 있다. 또한 기공들은 반응시간이 증가할수록 소결로 인한 기공합체와 황화반응에 의한 작

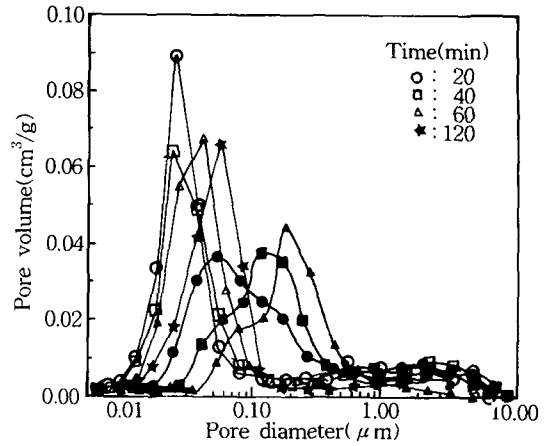


Fig. 11. Pore size distribution of sulfated lime with sulfation temperature and time (open symbol = 850 °C, closed symbol = 1000 °C).

은 기공들의 소멸로 인하여 전반적으로 큰 크기의 기공으로 전이되고 있다.

850(open symbol)과 1000 °C(closed symbol)에서 황화반응된 생석회의 평균 기공크기와 기공부피를 반응시간에 대해 Fig. 12.에 나타내었다. 850 °C에서 황화반응된 생석회의 평균 기공크기는 40분까지는 증가하지만(평균 기공크기: 4800 Å → 6200 Å), 그 이후에는 반응시간이 증가할수록 감소하고 있다. 1000 °C에서 초기의 황화반응은 빠른 반응속도로 인하여 기공입구에서 주로 진행되어 진다. 그로 인해 작은 기공의 입구들은 반응물(CaO)보다 큰 물부피를 갖는 생성물(CaSO<sub>4</sub>)에 의하여 기공막힘이 진행되어 진다. 그러므로 황화반응은 큰 크기의 기공 표면에서 일어나게 된다. 그림에서 보듯이 1000 °C에서 황화반응된 생석회의 평균 기공크기는 반응시간이 증가함에 따라 점차적으로 감소하고 있다. 이와 같은 결과는 황화반응이 진행되는 생석회의 표면구조를 나타낸 SEM 사진의 결과와도 잘 일치하고 있다. 기공부피는 반응물인 CaO의 물부피보다 생성물인 CaSO<sub>4</sub>의 물부피가 매우 크기 때문에 황화반응이 진행됨에 따라 지속적으로 감소하고 있다.

오직 소결만이 진행되는 생석회의 비표면적(open symbol)과 황화반응이 진행되는 생석회의 비표면적(closed symbol)을 Fig. 13.에 나타내었다.



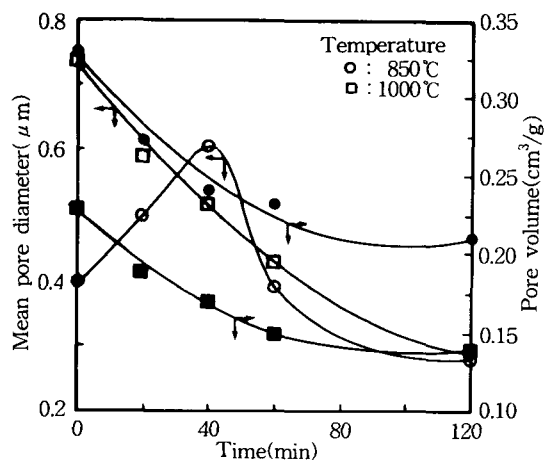


Fig. 12. Mean pore diameter and pore volume of sulfated lime with temperature (open symbol = mean pore diameter, closed symbol = pore volume).

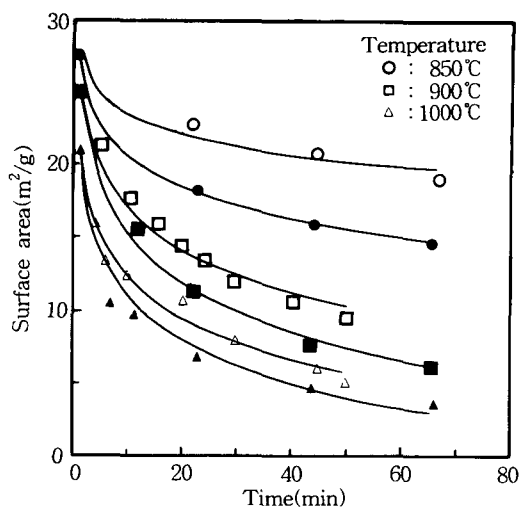


Fig. 13. Surface area of calcined and sulfated lime with temperature (open symbol = calcined lime, closed symbol = sulfated lime).

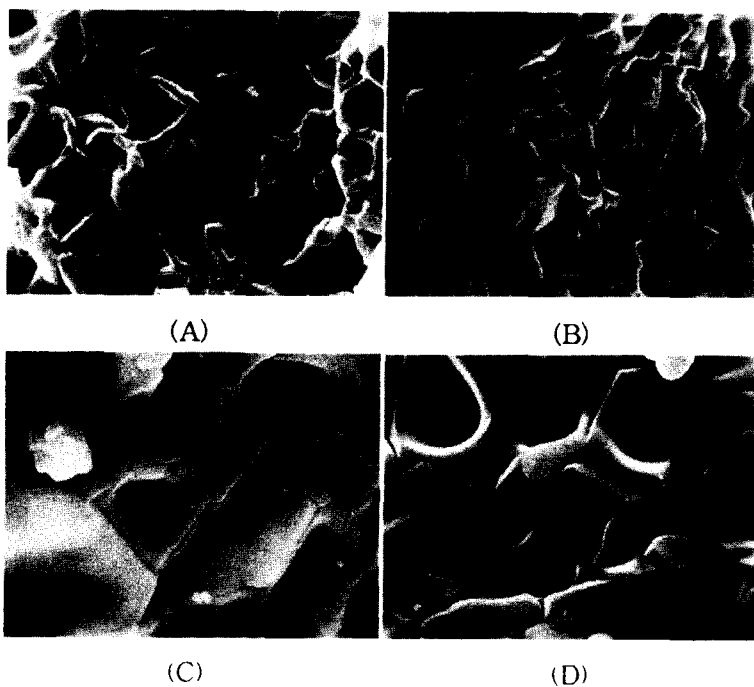


Fig. 14. SEM photograph of sulfated lime with sulfation temperature: (A) 850 °C( $X_s=0.34$ ) (B) 900 °C( $X_s=0.40$ ) (C) 950 °C( $X_s=0.38$ ) (D) 1000 °C( $X_s=0.35$ ).

소결만이 진행된 생석회보다 황화반응이 진행된 생석회가 적은 비표면적을 갖고 있으며, 감소속도도 크게 나타나고 있다. 그림에 나타난 비표면적

의 차이는 황화반응의 반응전환율에 기인하는 것으로 사료된다. 생석회의 비표면적에 대한 기공의 기여도는 작은 기공이 큰 기공보다 보편적으로 매

우 크다. 반응온도 850 °C 하에서 황화반응은 많은 부분의 작은 기공에서도 진행되어 진다.

그러나 1000 °C에서는 기공막힘으로 인해 작은 기공보다 주로 큰 기공에서 황화반응이 진행된다. 그러므로 비표면적에 대한 차이는 1000 °C보다 850 °C에서 더 크게 나타나고 있다.

2 시간 동안 황화반응된 생석회 표면에 대한 SEM사진을 Fig. 14에 나타내었다. 소성과정에서 만들어진 기공의 입구들이 황화반응과정에 생성된 CaSO<sub>4</sub>로 막혀져 있거나 들러 쌓여져 있다. 특히 950과 1000 °C에서 황화반응된 생석회에서는 기공 입구가 완전히 봉쇄되었다. 즉, 생석회의 표면은 높은 온도(>950 °C)하에서 빠른 반응속도와 CaSO<sub>4</sub>의 부분적인 녹음에 의하여 막히고 덮여 있다. 그러나 850 °C에서 황화반응되는 생석회에서의 기공입구(Fig. 14-A)는 아직 완전히 기공봉쇄가 되지 않고 있다.

## V. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 질소 분위기 하에서 소성된 생석회의 초기 비표면적은 소성온도가 증가할수록 선형적으로 감소하였으나, CO<sub>2</sub> 분위기 하에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.
- (2) 소결에 의한 구성물질(CaO)의 이동은 소결 온도 1000 °C에서는 증발과 응축, 800 °C에서는 부피확산에 의해 일어난다.
- (3) 소성된 생석회의 기공부피와 기공도는 소결 온도와 시간이 증가함에 감소하였으나 평균 기공크기는 증가하였다.
- (4) 생석회의 황화반응에 대한 초기 반응속도는 반응온도가 증가할수록 증가하였으나, SO<sub>2</sub>의 제거능력은 900 °C까지 증가하지만, 그 이후의 온도에서는 감소하였다.
- (5) 생석회의 황화반응의 초기는 화학반응이 율속단계이지만, 중-말기는 화학반응과 확산 저항의 복합적인 율속단계이다.
- (6) 황화반응에 의한 생석회의 기공부피는 반응

시간에 따라 지수적으로 감소하였으나 기공들은 전반적으로 큰 크기의 기공으로 전이되어 분포하였다.

- (7) 황화반응에 의한 생석회의 평균 기공크기는 1000 °C에서는 반응시간에 따라 점차적으로 감소하였으나, 850 °C에서는 40분까지 증가한 후 급격히 감소하였다.
- (8) SEM 사진에 의해 분석된 기공입구는 900 °C 이상의 반응온도에서는 생성물(CaSO<sub>4</sub>)층으로 완전히 막혀 있다.

## 참 고 문 헌

1. Haji-Sulaiman, M.Z. and Scaroni, M.Z.: Optimum sulfation temperature for sorbent used in fluidized bed coal combustion, *Fuel Processing Technol.*, 25, 227-240, 1990.
2. Borgwardt, R.H.: Sintering of calcium oxide, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 53-60, 1989.
3. Dogu, T.: The importance of pore structure and diffusion in the kinetics of gas solid non catalytic reactions, *Chem. Eng. J.*, 21, 213-222, 1981.
4. Newton, G.H., Chen, S.L. and Kramlich, J.C.: Role of porosity loss in limiting SO<sub>2</sub> capture by calcium based sorbents, *AIChE J.*, 35, 988-994, 1989.
5. Irabien, A., Vigury, J. R. and Cortabitarte, F.: Thermal dehydration of calcium hydroxides: 2 surface area evolution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1606-1611, 1990.
6. Borgwardt, R.H.: Method for variation of grain size in studies of gas-solid reactions involving CaO, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 165-169, 1986.
7. Gillett, B.K. and Bruce, K.R.: Pore distribution changes of calcium-based sorbents reacting with sulfur dioxide, *AIChE J.*, 33, 1719-1726, 1987.
8. German, R.M. and Munir, Z.A.: Surface

- area reduction during isothermal sintering, J. the American Ceramic Society, 59, 379-383, 1976.
9. Hirschhorn, J.S.: Introduction to powder metallurgy, 2nd Ed., American Powder Metallurgy Institute, Colonial press, 155-164, 1969.
  10. Hajaligol, M.R., Longwell, J.P. and Sarofin, A.F.: Analysis and modeling of the direct sulfation of  $\text{CaCO}_3$ , Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2203-2210, 1988.
  11. Dannis, J.S. and Hayhurst, A.N.: Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in the combustion gas, Chem. Eng. Sci., 42, 2361-2372, 1987.
  12. Hill, K.J. and Winter, E.R.S.: Thermal decomposition pressure of calcium carbonate, J. Phy. Chem., 60, 1361-1362, 1956.
  13. Beruto, D. and Searcy, A.W.: Use of the Langmuir method for kinetic studies of decomposition reactions: calcite( $\text{CaCO}_3$ ), J. Chem. Soc. Faraday Trans., 70, 2145-2153, 1974.
  14. McClellan G.H. and Eades, J.L.: Transport properties of porous lime and their influence on the decomposition of porous compacts of calcium carbonate, ASTM Special Tech. Publ., 472, 209-227, 1970.
  15. Zarkanitis, S. and Sotirchos S. V.: Pore structure and particle size effects on limestone capacity for  $\text{SO}_2$  removal, AIChE J., 35, 821-830, 1989.