

Ca계 및 Na계 흡수제의 건식 탈황 특성 비교

문승현* · 현주수

한국에너지기술연구원 폐기물에너지연구센터

(2008년 9월 9일 접수, 2009년 1월 2일 채택)

Comparison of Ca- and Na- Based Dry Sorbent in Desulfurization Characteristics

Seung-Hyun Moon* · Ju-Soo Hyun

Waste Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT : Physico-chemical characteristics of the Ca-based and Na-based dry sorbents were compared using thermo-gravimetric analysis (TGA) and temperature programmed desorption (TPD) methods. The studied characteristics were thermal stability, sulfur dioxide (SO₂) absorption capacity and absorption rate at 250°C which is a typical temperature before a fabric filter, and SO₂ absorption capacity at an ambient temperature. Calcium hydroxide (Ca(OH)₂) started to decompose into calcium oxide (CaO) at 390°C and completed at 480~500°C, showing 76% of an original Ca(OH)₂ weight. Sodium bicarbonate (NaHCO₃) also converted to sodium carbonate (Na₂CO₃) between 95°C and 190°C, decreasing the weight to 63% of its initial weight. Among four sorbents tested at 250°C, sodium carbonate had the highest capacity, absorbing 0.35 g SO₂/g sorbent. Calcium oxide and calcium hydroxide followed that showing 0.156 g and 0.065 g SO₂ absorption per absorbent respectively. Ca-based absorbents showed slower rate than sodium carbonate because of initial stagnant step. However, calcium hydroxide caught more SO₂ than sodium carbonate at ambient temperature. From this work, it can be concluded that Ca-based absorbent is a proper sorbent for SO₂ treatment at low temperature and sodium carbonate, at high temperature.

Key Words : Dry Sorbent, Sulfur Dioxide, Desulfurization, Limestone, Sodium Bicarbonate

요약 : Ca계 및 Na계 탈황제를 대상으로 열중량 분석실험과 승온탈리 실험을 수행하여 탈황제의 열적안정성, 집진기 전단 온도인 250°C에서 탈황 성능, 그리고 상온에서 흡수용량 등을 비교하여 아래와 같은 결론을 도출하였다. 소석회(Ca(OH)₂)는 약 390°C에서 열 분해되기 시작하여 480~500°C에 이르면 완전하게 분해되었다. 열분해 결과 생성된 생석회(CaO)의 무게는 최초 소석회 무게의 76%로 감소하였다. 중탄산나트륨(NaHCO₃)은 약 95°C에서부터 분해되기 시작하여 190°C 이하의 온도에서 완전하게 분해되어 처음 도입된 중탄산나트륨 무게와 비교하여 약 63%로 감소하였다. 250°C에서 실시한 열중량 분석 결과, 무수탄산나트륨(Na₂CO₃)의 경우에는 탈황제 무게의 35%에 해당하는 SO₂를 흡수할 수 있고, 생석회는 15.6%, 소석회는 6.5%까지 SO₂를 흡수할 수 있는 것으로 나타났다. 250°C에서 초기반응 속도를 비교하면, Ca계 탈황제의 경우에는 초기 미반응 시간이 있는 반면에 Na계 탈황제인 무수탄산나트륨에서는 이러한 초기 미반응 시간이 없어, Ca계 반응제의 경우보다 Na계 탈황제의 경우에 SO₂와 더 빠른 반응이 진행되었다. 상온에서 실시한 승온탈리 실험 결과, Na계인 무수탄산나트륨보다는 Ca계인 소석회가 더 많은 SO₂를 흡수하였다. 따라서 저온에서는 Ca계인 소석회가 적절하고 고온에서는 무수탄산나트륨이 더 적절한 탈황제인 것으로 판단된다.

주제어 : 건식흡수제, 이산화황, 탈황, 석회석, 중탄산나트륨

1. 서론

화석연료의 연소에 의하여 배출되는 대기오염물질들 중 황산화물과 질소산화물은 대표적인 산성 물질로 인식되고 있다. 특히 황산화물은 산업혁명 시대부터 사회적 이슈로 대두되어 한 때 석탄 연료의 사용이 금지되는 원인을 제공하기도 하였다. 황산화물과 질소산화물은 산성비를 만들고, 인체 및 동식물에 해로운 영향을 미칠 뿐만 아니라 기체상이므로 대기 중에서 매우 넓은 영역까지 퍼져나가는 성질이 있다. 이로 인하여 선진 각 국에서는 환경법 등을 통하여 대기오염물질의 배출을 강하게 규제하

고 있으며, 그 강도 또한 점점 강화되고 있는 추세이다. 대기오염물질의 발생을 줄이기 위한 방안으로는 황 또는 질소 성분이 적은 연료로 전환을 하는 방안이 가장 간단하고 확실하지만 이러한 성분이 적은 연료는 고가이며 부존자원이 많지 않다는 점에서 쉽게 채택되지 못하고 있다. 그 다음 방안으로는 연료의 황성분 또는 질소성분을 연소 전에 제거하는 방법이 모색될 수 있는데 제거 효율이 높지 않고 제거 비용 또한 많이 소요되어 경제적이지 못한 방법인 것으로 알려져 있다. 따라서 이와 같은 연소 전 처리 방법 외에 연소 중에 처리하는 방법과 연소 후에 처리하는 방법들이 개발, 보급되어 있다.¹⁾

황산화물을 연소 중에 처리하는 방법으로는 탈황제를 로 내에 분사하여 기상의 황산화물과 탈황제가 반응하여 입자상 물질로 제거되도록 하는 방법이 가장 일반적이며 탈

* Corresponding author
E-mail: shmoon@kier.re.kr
Tel: 042-860-3221

Fax: 042-860-3134

황제로는 칼슘계와 나트륨계가 가장 많이 사용되고 있다. 연소 후 처리 방법으로는 습식 또는 건식(또는 반 건식)의 배가스 탈황 공정이 활발하게 이용되고 있다. 배가스 탈황 공정에서는 습식으로 스크러버에서 석회석(CaCO_3)이나 수산화마그네슘 수용액을 배가스와 접촉시키면서 황산화물을 흡수시킨 후 생성된 고체 성분을 제거하는 방법이 일반적이며, 현재 산업 현장에 가장 많이 보급되어 있다. 이 방법은 높은 탈황율을 얻을 수 있고, 대형화가 가능하다는 점 때문에 발전소를 비롯한 대규모 시설에 많이 채택되고 있지만, 수용액을 사용하므로 수처리 문제가 부수적으로 발생하고 대형 시설이 필요하여 중, 소규모의 배출원에 대해 적용하기가 쉽지 않다는 단점이 있다. 이에 대한 대안으로 반건식 또는 건식 배가스 탈황 기술이 개발되었다.²⁾

반건식 또는 건식 탈황 기술은 알칼리 성분의 탈황제를 슬러리 또는 미세한 입자 상태로 배가스와 접촉을 시키면서 황산화물을 흡착, 제거하는 기술이다. 탈황제로 사용되는 물질로는 칼슘계, 나트륨계, 마그네슘계, 동계, 아연계, 철계 등을 비롯한 화합물^{3,4)} 뿐 만 아니라 비산재,⁵⁾ 차르,⁶⁾ 석탄⁷⁾ 등 다양한 물질이 연구되고 있으나 현재까지는 칼슘 성분을 이용하는 석회석종류와 나트륨 성분을 활용하는 탄산나트륨계가 가장 많이 채택되고 있다. Martinez 등이 300°C 이하의 온도에서 칼슘계 탈황제를 사용하여 실험한 결과 소석회에서 유도된 생석회가 고효성을 가지며 “ SO_2 의 흡착에는 생석회의 외부 표면에 발달된 활성 면적에 관련된다”고 보고하고 있다.⁸⁾ 미국의 EPRI에서는 1977년부터 나트륨계 화합물을 건식 탈황제로 사용하는 연구를 진행하여 1990년에는 실제 발전소 배가스에서 탈황실험을 수행하였고, 그 결과 석탄연소 배가스에서 70~90%의 탈황율을 얻을 수 있음을 보고하였다.⁹⁾ 나트륨계 탈황제 중에서 중탄산나트륨은 120~175°C에 사용하였을 때 가장 높은 효율을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ Keener와 Khang¹¹⁾는 중탄산나트륨이 무수탄산나트륨으로 열분해 된 후에 SO_2 와 반응하는 경로를 제시하였으며, 또 다른 연구에서는 열분해 되는 온도는 이산화탄소와 수증기의 분압에 의하여 영향을 받는다고 보고되고 있다.¹²⁾

본 연구에서는 알칼리 금속화합물을 배가스 duct내에 분사하여 흐름 중에 반응이 진행되도록 하는 방법인 건식 배가스 탈황 기술에 있어서 탈황제의 종류에 따른 활성에 대하여 고찰하였으며 탈황제로는 소석회와 중탄산나트륨을 대상으로 하였다. 또한 주입된 탈황제가 공정 중에 온도에 의하여 열분해 되므로 그 생성물인 생석회와 무수탄산나트륨에 대해서도 탈황 성능을 비교하였다. 이를 위하여 본 논문에서는 열중량 분석법(Thermo-Gravimetric Analysis, TGA)과 승온탈리법(Temperature Programmed Desorption, TPD)을 이용하여 SO_2 흡착 용량 및 초기 반응 속도를 비교하였다.

본 연구를 통하여 건식 탈황제가 반응에 참여하기 위하여 필요한 초기 시간과 반응에 참여할 수 있는 최대 비율을 제시할 수 있고, 또한 시간이 경과함에 따라 반응이 진행되는 정도를 파악함으로써 탈황제의 경로 및 집진기의 설계와 탈진 주기를 결정하는데 유용한 자료를 획득할 수 있을 것으로 기대하였다.

2. 실험 재료 및 방법

실험에서 건식탈황제로 사용하기 위한 재료로서 Ca계는 시약급의 소석회 3종류와 공업용의 소석회 2종류를 선정하였다. Ca계 화합물 중에서 SO_2 와의 반응성이 기대되는 생석회는 소석회를 800°C에서 열처리하여 생성된 것을 사용하였고 다른 탈황제로 Na계를 검토하였는데 Na계 화합물로는 중탄산나트륨 2종류와 무수탄산나트륨 1종류를 각각 시약급으로 선정하였다. 그리고 중탄산나트륨으로부터 제조한 무수탄산나트륨을 사용하여 SO_2 와의 반응성을 조사하였다. Table 1에는 본 연구에서 사용한 탈황제의 종류와 특성을 정리하였다.

2.1. 열중량 분석(Thermo Gravimetric Analysis, TGA) 실험

열중량 분석 실험은 두 가지 목적에서 수행되었다. 하나는 탈황제로 사용되는 Ca계 및 Na계 화합물이 가지는

Table 1. Characteristics of dry sorbents used in this study

| Dry sorbent | Molecular formula | Molecular weight | Purity | Manufacturer |
|---------------------------------|--------------------------|------------------|--|------------------------|
| Calcium hydroxide | Ca(OH)_2 | 74.10 | purity \geq 95% Sulfates \leq 0.05% | Samchun |
| Calcium hydroxide | Ca(OH)_2 | 74.10 | purity \geq 95% Sulfates \leq 0.05% | Shinyo |
| Calcium hydroxide | Ca(OH)_2 | 74.10 | purity \geq 95% Sulfates \leq 0.05% | Dongyang |
| High activity Calcium hydroxide | Ca(OH)_2 | 74.10 | - | Bekkwang |
| Industrial Calcium hydroxide | Ca(OH)_2 | 74.10 | - | Bekkwang |
| calcium oxide | CaO | 56.08 | - | Produced in this study |
| sodium hydrogen carbonate | NaHCO_3 | 84.01 | purity \geq 99.8% | Shinyo |
| sodium hydrogen carbonate | NaHCO_3 | 84.01 | purity \geq 99.0% | Samchun |
| Sodium carbonate | Na_2CO_3 | 106.00 | purity \geq 99.0% | Samchun |
| Sodium carbonate | Na_2CO_3 | 106.00 | purity \geq 99.0% | Produced in this study |

열적 안정성과 열분해 생성물을 분석하기 위하여 질소가스 흐름 분위기에서 수행한 것이고, 또 다른 한 가지 실험은 각각의 시료[CaO, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, NaHCO₃]에 대한 SO₂의 흡착과 탈리특성을 알아보기 위해 수행하였다. 열중량 분석기(TGA: Thermal Gravimetric Analyzer)는 시료 받침대가 수평으로 설치된 SDT Q600 (TA Instruments, Inc. 미국)을 사용하였으며, 시료는 1500°C의 고온에서도 안정한 세라믹 도가니에 담아 사용하였다.

2.1.1. 탈황제의 온도변화에 따른 무게감량(열적 안정성)

각각의 시료에 대해 온도에 따른 물질의 무게감량변화를 알아보았다. 이를 위하여 열중량 분석기의 로 내부에 100 mL/min의 질소를 흘리면서 빈 도가니를 열중량 분석기의 수평저울에 올려놓고 빈 도가니에 대한 calibration을 수행하였다. 다음으로 열중량 분석기에서 도가니를 꺼내어 시료 약 20 mg을 담고 분석기 저울의 무게 눈금값이 안정화 되었을 때 10°C/min으로 870°C까지 승온하면서 시료 무게를 연속적으로 측정하였다.

2.1.2. 탈황제의 SO₂ 흡착/탈리실험

여러 가지 탈황제에 대하여 SO₂의 흡착 및 탈리 특성을 비교하기 위하여 열중량 분석 실험을 수행하였다. SO₂ 흡착 실험에는 750 ppm SO₂/N₂로 제조된 가스를 사용하였으며, 열중량 분석기의 2차 purge line에 연결하여 1차 유입가스인 질소와 혼합된 후 전체유량이 100 mL/min으로 되도록 조절하였다. 이 때 질소와 SO₂를 일정 비율로 유량을 제어하여 흡착가스를 원하는 농도(300 ppm)로 제어하였다.

SO₂ 흡착을 수행하기에 앞서 시료의 표면에 존재하는 수분 및 기타 불순물을 제거하기 위한 전처리조건은 N₂ 100 mL/min의 흐름조건에서 10°C/min으로 250°C까지 승온하고, 250°C의 등온상태로 약 30분간 무게가 안정을 유지하는 과정까지의 단계이며, 이 단계를 거친 후 지속적으로 등온상태를 유지한 조건에서 원하는 농도로 조절된 SO₂를 주입하여 흡착실험을 수행하였다. 흡착실험은 탈황제가 SO₂를 더 이상 흡착하지 않을 때까지 충분한 시간을 유지하기 위하여 1,440분 동안 지속하였다.

흡착실험이 끝난 후 흡착과정에서 흡착된 시료를 열중량 분석기 내에서 상온으로 냉각한 후 10°C/min으로 870°C까지 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감량변화를 알아보았다.

2.2. 승온 탈리(Temperature Programmed Desorption, TPD) 실험

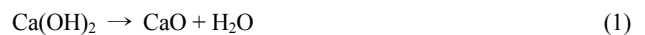
연구에 사용된 여러 가지 탈황제가 가지는 SO₂흡수 능력을 비교하기 위하여 앞에서 언급한 열중량 분석실험 외에 승온탈리 실험을 실시하였다. 촉매의 특성 분석에 활용되는 승온탈리 장치인 BEL-CAT(BEL Japan, Inc.)장치에 사전에 충분히 건조된 시료를 약 0.1 g 장착하였다. 이 때

시료의 비산을 방지하기 위하여 시료의 전 후단에 quartz wool을 설치하였다. 탈황제가 SO₂를 흡수할 수 있는 능력을 측정하기 위하여 상온에서 300 ppm의 SO₂/N₂ 가스를 100 mL/min으로 흘리면서 배출되는 SO₂의 농도를 열전도도검출기(Thermal Conductivity Dector, TCD)로 연속적으로 측정하였다. 탈황제가 SO₂를 흡수하는 최대 능력을 비교하기 위하여 배출되는 SO₂의 농도가 유입되는 농도와 ±3% 이내의 값을 나타낼 때까지 흡착을 지속시켰다. 흡착이 완전히 이루어지고 나면, 상온에서 100 mL/min의 질소를 10 분간 흘리면서 관에 잔류하는 SO₂를 완전히 제거하였다. 이후에는 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 탈리되는 SO₂의 농도를 열전도도 검출기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 여러 가지 탈황제의 열적 안정성

앞에서 언급한 바와 같이 생석회는 소석회를 800°C에서 열분해하여 제조하였는데 Fig. 1에서 보는 바와 같이 소석회는 약 390°C에서 열분해 되기 시작하여 480~500°C에 이르면 완전하게 분해되는 것을 알 수 있다. 이때의 반응은 아래 반응식 (1)과 같이 진행된다고 보여 진다.

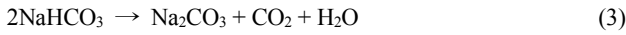


이 반응식에 따르면 소석회로부터 생석회로 열분해 될 때 최종 생성물의 무게는 최종 성분의 무게 대비 약 76% 수준임을 알 수 있으며 이는 Fig. 1에서 나타내는 수치와 정확히 일치함을 알 수 있다.

$$\frac{\text{CaO}}{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{56.08}{74.096} = 75.68\% \quad (2)$$

한편 소석회는 생산 회사에 관계없이 거의 동일한 무게 감량 곡선을 나타내고 있으므로 약간의 불순물에 의한 차이를 제외하고는 같은 반응 경로를 거친다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 800°C에서 열처리하였으므로 생석회가 생성되었음을 확신할 수 있었다. 그리고 소석회는 390°C부터 열분해 되기 시작하므로 탈황반응에 사용되는 소석회는 이 온도 보다 낮은 영역에서 안정적으로 사용될 수 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에는 중탄산나트륨과 무수탄산나트륨에 대하여 열중량분석법(Thermo Gravimetric Analysis, TGA)으로 실험한 결과를 나타내고 있다. 중탄산나트륨은 약 95°C에서부터 분해되기 시작하여 190°C에 이르면 더 이상의 무게 감량이 없음을 보여주므로 190°C 이하의 온도에서 완전하게 분해된다는 것을 알 수 있다. 따라서 중탄산나트륨을 이용하여 탈황 반응을 진행할 때 95°C 이전 영역, 95~190°C 영역, 그리고 190°C 이상의 영역에서 진행되는 반응 mechanism은 차이가 있을 것으로 예상된다. 중탄산나트륨의 열분해 반응은 아래 반응식 (3)과 같이 진행된다.



중탄산나트륨이 열분해 되어 무수탄산나트륨으로 완전히 전환되었다면 아래의 식 (4)에 계산된 바와 같이 최종 무게는 처음 무게와 비교하여 약 63% 수준을 나타낼 것으로 기대되며 Fig. 2에 보인 바와 같이 190°C 이후의 무게 비와 정확하게 일치하고 있으므로 위의 반응식 (3)에 의하여 중탄산나트륨으로부터 무수탄산나트륨이 만들어 졌음을 알 수 있다. 한편 무수탄산나트륨은 800°C까지 온도를 올려도 변화가 없으므로 고온에서도 탈황반응에 적용할 수 있지만 중탄산나트륨은 95~190°C 영역에서 분해가 진행되므로 온도에 따라 진행되는 탈황 mechanism을 정확하게 해석하는 것이 매우 중요하다.

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2\text{NaHCO}_3} = \frac{105.99}{2 \times 84} = 63.1\% \quad (4)$$

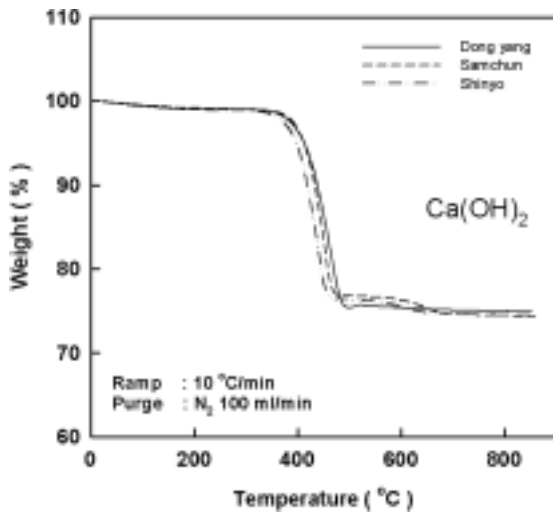


Fig. 1. Weight change of calcium hydroxide through thermal decomposition.

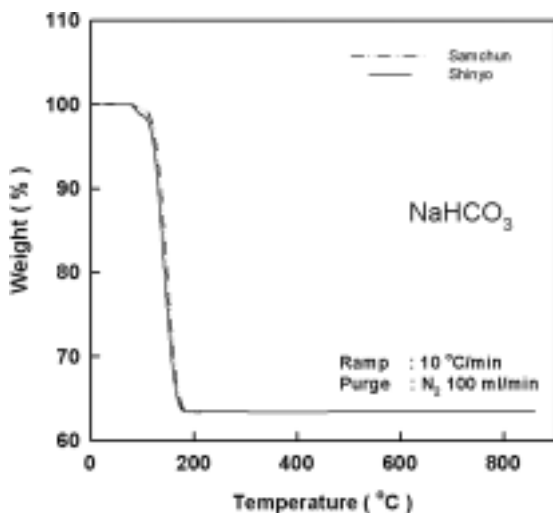


Fig. 2. Weight change of sodium bicarbonate through thermal decomposition.

3.2. 열중량 분석실험에 의한 여러 가지 탈황제의 SO₂흡수 성능 비교

여러 가지 탈황제의 SO₂흡수 성능을 비교하기 위하여 300 ppm SO₂/N₂ 흐름 분위기에서 각각의 탈황제가 안정한 무게를 유지할 수 있는 온도를 유지하면서 무게변화를 측정하여 Fig. 3에 비교하였다.

소석회는 390°C부터 열분해가 진행되므로 여과 집진기 전단의 온도인 250°C 영역에서 안정할 것으로 판단하였다. 따라서 250°C를 유지하면서 300 ppm SO₂/N₂를 100 mL/min으로 흘리면서 24시간 무게 변화를 측정하였다.

초기에 수분 및 이산화탄소 등 불순물의 탈리에 의한 무게 감량(0.62%) 후 안정한 무게를 유지하다가 약 80분 이후부터 서서히 무게가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 과정은 아래의 반응식 (5)에서 나타난 바와 같이 소석회와 SO₂가 반응하여 CaSO₃를 형성하는 과정이라고 판단할 수 있다.



이 반응식에 의하면 탈황제의 무게는 최초 무게의 162.14%까지 증가할 수 있으나 Fig. 3의 (a)에서 SO₂와 소석회의 반응 실험 결과를 보면 약 360분까지 104%로 증가하다가 이후에 완만한 증가 추세를 보여 1,440분까지 약 106.5%로 증가하는데 그치고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 소석회 탈황제는 표면에서 반응이 진행되는 360분까지 0.0165%/분의 속도로 반응이 일정하게 진행되다가 일정한 두께까지 CaSO₃가 형성되면 SO₂가스가 내부 기공까지 확산되면서 반응이 진행되므로 0.0023%/분의 느린 속도로 반응이 진행되는 2단계 과정을 거치는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과는 Sotirchos and Yu¹³⁾가 보고한 바와 같이 반응이 먼저 진행되는 외부 표면에서부터 기공 막힘 현상이 발생하기 때문이다. 따라서 소석회를 건식 탈황제로 분사하여 SO₂와 반응을 시킬 때 여과 집진기에서 체류하는 시간을 약 80분으로 유지하는 것이 가장 적절한 운전 방법일 것으로 판단된다.

$$\frac{\text{CaSO}_3}{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{120.14}{74.096} = 162.14\% \quad (6)$$

소석회를 390°C 이상 가열하면 반응 식 (1)에 의하여 생석회가 만들어지므로 소석회를 800°C에서 2시간 유지하여 생석회를 생성시켰다. 이를 250°C로 냉각한 후, 이 온도에서 24시간 유지하는 가운데 300 ppm SO₂/N₂를 100 mL/min으로 흘리면서 탈황제의 무게 변화를 관찰하였다. 반응식 (7)과 반응식 (8)에서 보인 바와 같이 소석회에서 생성된 생석회는 CaSO₃를 거쳐 CaSO₄까지 진행될 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 CaSO₄가 생성되는 과정에서 황(S)이 석출되므로 본 연구에서 실험한 300 ppm SO₂/N₂조건과 같이 농도가 희박한 조건에서는 CaSO₄까지 반응

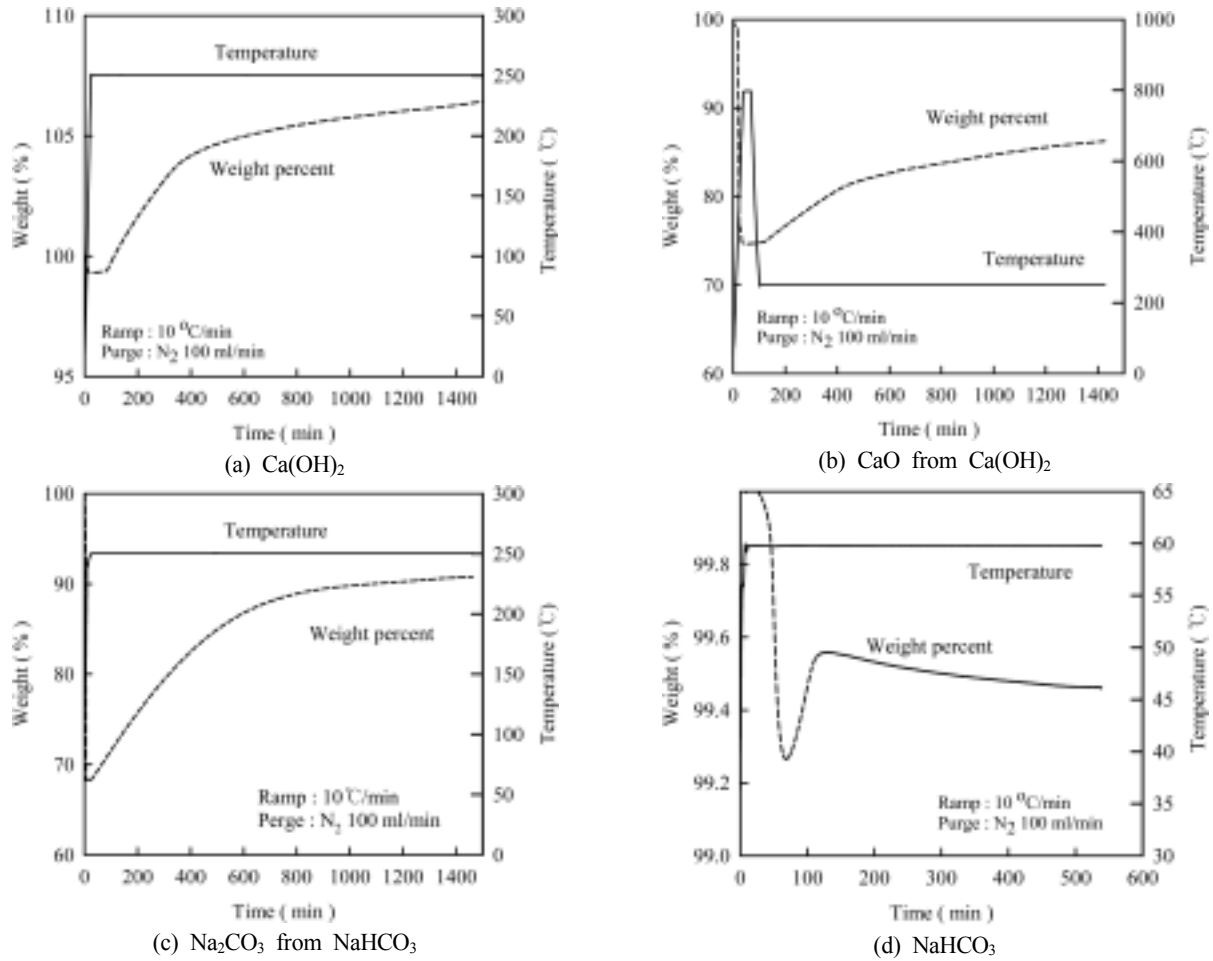


Fig. 3. Weight change of various sorbent owing to SO₂ absorption.

이 진행되기는 어렵고 CaSO₃에서 멈출 것으로 예상된다.



상기의 반응 식 (7)에 의하면 생석회가 SO₂를 흡수하여 CaSO₃로 됨에 따라 무게가 증가하게 되면 약 2.142배로 되지만 1,440분까지 반응을 진행시켜도 약 1.156배의 무게 증가에 그치고 있다. 하지만 이 값은 앞에서 살펴본 소석회의 106.5%보다 월등히 높은 수치이다. 소석회로부터 제조된 생석회는 열분해 과정에서 미세 기공이 잘 발달되기 때문에 SO₂와의 반응이 원활하게 이루어지는 것으로 볼 수 있다. Marsh and Ulrichson¹⁴⁾은 소석회가 열분해되어 발생하는 생석회 표면의 미세 기공들은 약 22Å 크기를 가지는 것으로 보고하였는데, SO₂의 흡착에 매우 적절한 크기인 것으로 사료된다.

앞의 Fig. 2에서 보인 바와 같이 중탄산나트륨은 95°C부터 열분해되기 시작하여 190°C 이상이 되면 완전히 무수탄산나트륨으로 분해되므로 중탄산나트륨을 250°C로 유지하여 무수탄산나트륨으로 완전히 전환시킨 후 250°C를 그

대로 유지하면서 Ca계 탈황제에서의 동일한 조건으로 SO₂ 흡수 실험을 진행하였다. Fig. 2에서 보면 중탄산나트륨은 10분 이내에 모두 분해되어 일정한 무게를 유지하고 있는 것에서 무수탄산나트륨으로 완전히 전환되었음을 알 수 있다. 무수탄산나트륨을 기준으로 볼 때 SO₂를 흡수하여 무게가 지속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 앞에서 살펴본 Ca계 탈황제의 경우 무게가 2단계로 증가하는 것과는 달리 무수탄산나트륨의 경우에는 거의 동일한 기울기를 가진 하나의 무게 증가 곡선이 나타나는 것을 볼 수 있다.

이 과정에서 진행되는 반응은 아래의 반응식 (9)과 같은데 중탄산나트륨 2분자가 열분해 되면서 수분과 이산화탄소를 방출하여 무수탄산나트륨으로 전환되고 이는 다시 SO₂를 흡수하여 Na₂SO₃CO₂와 같은 중간체를 형성하고 다시 이산화탄소를 방출하면서 Na₂SO₃를 형성하는 것으로 추정된다.¹¹⁾ 이러한 과정을 거치게 되면 최종 생성물의 무게는 무수탄산나트륨 무게와 대비하여 118.9%로 증가하게 되는데 실제 무게는 124.1%로 증가하고 있다. 이와 같은 이유는 아래의 반응식 (9)에서 보인 바와 같이 중간체인 Na₂SO₃CO₂가 Na₂SO₃로 분해되는 단계의 반응이 매우 느리기 때문에 최종 생성물의 무게보다 더 많은 무게로 표현이 되고 있다.

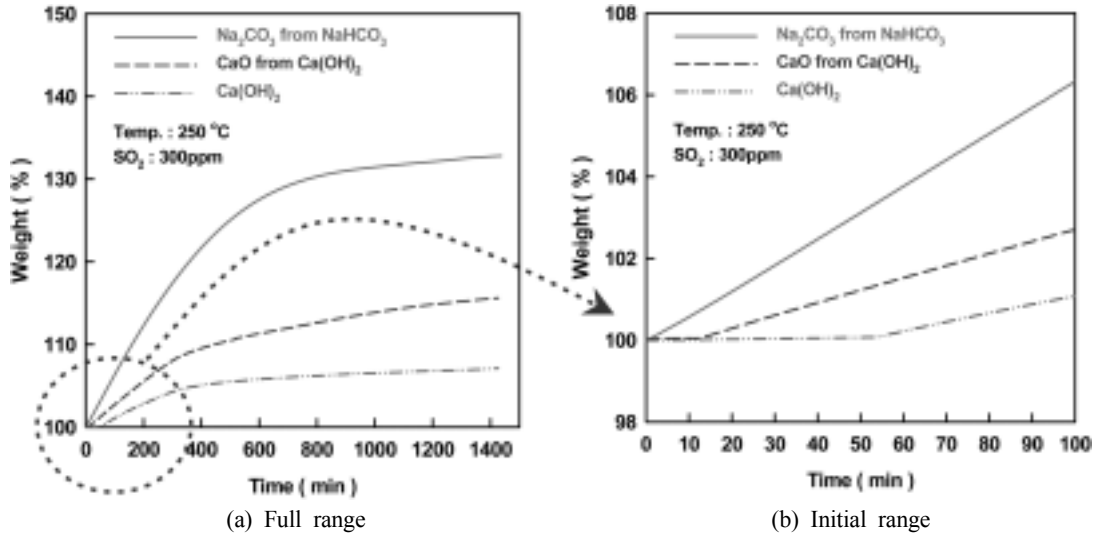


Fig. 4. Weight change of various sorbents.



중탄산나트륨을 95 °C 이상의 배가스에 주입을 하여 SO₂를 흡수하게 되면 일부 중탄산나트륨이 무수탄산나트륨으로 분해되는 과정과 겹치게 된다. 따라서 본 실험에서는 이러한 열분해 과정이 일어나지 않게 하기 위하여 온도를 60 °C로 유지하면서 300 ppm SO₂/N₂를 100 mL/min으로 흘리면서 탈황제의 무게 변화를 관찰하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 중탄산나트륨은 SO₂와 접촉을 하여도 무게 변화는 1% 이내에 그치고 있는 것을 알 수 있다. 한편 Keener¹⁵⁾는 중탄산나트륨이 70 °C 이하의 온도에서 SO₂와 직접 반응하는 경로가 있으므로 SO₂흡수반응은 저온과 고온의 두 가지 경로가 있다고 제안하였다. 하지만 중탄산나트륨은 기공이 잘 발달하고 있지 않으므로 낮은 온도에서는 반응속도가 매우 느리다는 것을 알 수 있다. 이로부터 판단할 수 있는 것은 중탄산나트륨이 열분해 되어 무수탄산나트륨으로 전환되지 않는 온도 영역에서는 짧은 체류시간 동안 SO₂를 거의 흡수하지 않는다는 것이다. 따라서 중탄산나트륨을 탈황제로 활용할 때는 사전에 무수탄산나트륨으로 전환시킨 후에 사용하거나 배가스 온도가 충분히 높아서 빠른 속도로 열분해 되는 온도 영역에 분사해야한다.

앞에서 열중량 분석 실험으로 여러 가지 탈황제의 SO₂ 흡수 성능을 비교한 결과 생석회와 무수탄산나트륨은 SO₂와 직접 반응하는 경로를 거치지만 소석회와 중탄산나트륨은 다른 화합물로 전환된 후에 SO₂와 반응하는 경로를 거치는 것으로 파악이 되었다. 한편 탈황제의 주입에 의한 SO₂계거 기술을 적용하기 위해서는 이러한 탈황제의 반응 경로 뿐 만 아니라 각각의 탈황제가 SO₂와 반응할 수 있는 최대용량과 초기의 반응 속도에 관한 정보가 필요하다.

Fig. 4에는 본 연구에서 검토한 여러 가지 탈황제에 대하여 SO₂와 반응할 수 있는 최대 용량과 초기의 반응 속도를 표시하였다. 중탄산나트륨은 열분해가 진행되지 않는 온도인 60 °C에서 탈황반응을 진행하였는데, 이 온도 영역에서는 SO₂의 흡수에 의한 무게 변화가 관찰되지 않았으므로 별도로 표시하지 않았다. 나머지 3가지 탈황제의 SO₂ 흡수량을 비교하여 보면 중탄산나트륨에서 제조된 무수탄산나트륨의 경우에는 탈황제 무게의 35%에 해당하는 SO₂를 흡수할 수 있고 생석회는 15.6%, 소석회는 6.5%까지 SO₂를 흡수할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 이 결과는 24시간이 경과한 후의 경우이므로 보다 짧은 시간에서 SO₂와의 반응성을 나타내는 초기반응 속도를 비교할 필요가 있다.

Fig. 4의 (b)에 3가지 탈황제의 초기반응 속도를 비교한 결과를 보였는데 Ca계 탈황제의 경우에는 초기 미반응 시간이 있는 반면에 Na계 반응제인 무수탄산나트륨에서는 이러한 초기 미반응 시간이 없이 즉시 반응이 진행되는 것으로 나타났다. 더욱이 반응속도를 나타내는 기울기를 살펴보다라도 Ca계 반응제의 경우보다 Na계 반응제의 경우에 더 가파른 경향을 보이는 것으로부터 Na계 탈황제에서 더 빠른 반응이 진행된다는 것을 알 수 있다.

3.3. 승온탈리법에 의한 여러 가지 탈황제의 SO₂ 흡수/탈리 비교

상온에서 300 ppm의 SO₂/N₂를 흘리면서 탈황제가 흡수할 수 있는 최대의 용량까지 흡수시킨 후 10분간 질소를 흘려 흐름관에 있는 SO₂ 성분을 제거하였고 이후에 10 °C/min의 속도로 온도를 올리면서 탈리되는 SO₂의 농도를 열전도도 검출기로 연속 측정된 결과를 Fig. 5의 (a)에 나타내었다. 탈황제를 채우지 않은 반응기에 대하여 동일한 실험을 하였을 때 응답은 매우 신속하게 나타나는 것으로부터 분석 오차는 무시할 수 있는 것으로 판단하였다.

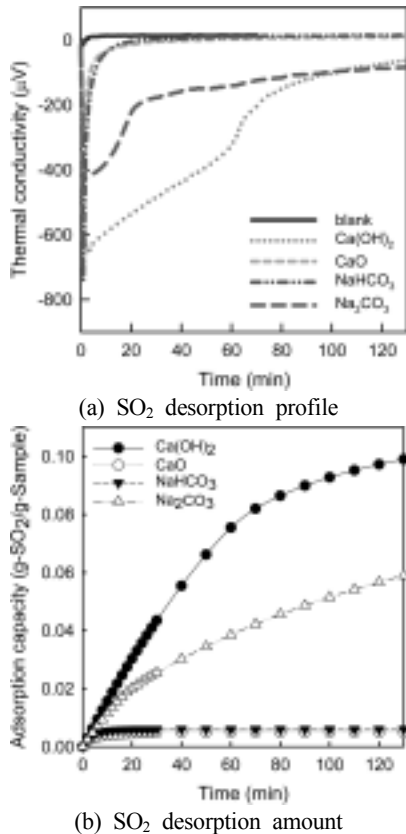


Fig. 5. TPD profiles of absorbed SO₂ over various dry sorbents.

여러 가지 탈황제 중에서 중탄산나트륨과 생석회의 경우에는 SO₂의 탈리가 매우 소량이고 100℃ 미만에서 모두 탈리되는 것을 볼 수 있다. 중탄산나트륨은 반응 식 (9)와 같이 250℃ 영역에서는 무수탄산나트륨으로 전환된 후 SO₂를 흡수하는 것으로 나타났지만 상온에서는 이러한 반응이 진행되지 않는 것으로 보인다. 250℃에서 실시한 열중량 분석실험에서는 생석회가 소석회보다 많은 SO₂를 흡수하는 것으로 나타났지만 상온에서 실시한 흡수 실험에서는 생석회가 SO₂를 흡수하는 양이 매우 적은 것으로부터 반응식 (7)에 의한 SO₂의 흡수는 상온에서 진행되지 못하는 것으로 생각된다. 한편 소석회는 250℃에서 실시한 열중량 분석실험에서는 무수탄산나트륨보다 SO₂를 적게 흡수하는 것으로 나타났지만 상온에서 실시한 승온탈리 실험 결과로부터 보면 가장 많은 SO₂를 흡수한 것으로 보인다. 따라서 저온에서는 Na계인 무수탄산나트륨보다는 Ca계인 소석회가 더 적절한 탈황제일 가능성이 높다. 10℃/min의 속도로 승온한 탈리실험에서 소석회는 온도가 올라가면서 흡수한 SO₂를 탈리하는 것 뿐만 아니라 H₂O를 방출하면서 생석회로 전환되는 분해 반응도 함께 진행되므로 SO₂와 H₂O가 열전도도 검출기에 동시에 검출되었기 때문에 더 높은 값이 나타났을 가능성도 배제할 수는 없지만, 이러한 열분해 반응이 진행되는 온도 이전에서도 소석회의 경우에 더 높은 값이 나타나는 것으로부터 판단할 때 상온에서는 소석회의 SO₂ 흡수 능력이 무수탄산나트륨의 것보다 높다고 생각된다.

Table 2. Comparison of SO₂ absorption capacity of Ca- and Na- based dry sorbent at ambient temperature

| Dry sorbent | Weight (g) | SO ₂ absorption amount (10 ⁻³ mol) | Absorption ability (10 ⁻³ mol/g) |
|---------------------------------|------------|--|---|
| Blank | 0.000 | 0.002 | - |
| Ca(OH) ₂ | 0.103 | 0.208 | 2.023 |
| CaO [0.1 g] | 0.105 | 0.008 | 0.079 |
| CaO [0.2 g] | 0.201 | 0.013 | 0.065 |
| NaHCO ₃ | 0.108 | 0.011 | 0.101 |
| Na ₂ CO ₃ | 0.102 | 0.094 | 0.922 |

Fig. 5의 (b)는 Fig. 5의 (a)에서 측정된 SO₂ 순간 탈리 농도를 누적하여 그린 것이다. 그림에서 보면 소석회에서 SO₂의 탈리는 무수탄산나트륨의 경우보다 빨리 일어나고 있다. 따라서 저온에서는 더 높게 나타나는 SO₂ 흡수 용량이 고온에서 낮게 나타나는 원인이 온도가 상승하면서 SO₂가 쉽게 탈리하기 때문인 것으로 추정할 수 있다. Fig. 5에서 보인 승온탈리 실험 결과로부터 검출곡선의 면적을 적분하고 이를 정량하여 SO₂의 양으로 환산한 결과를 Table 2에 정리하였다. 표에서 보면 소석회는 단위 무게 당 약 2 mol의 SO₂를 흡수할 수 있는 것으로 나타났으며 무수탄산나트륨의 경우는 0.922 mol의 SO₂를 흡수할 수 있는 것을 알 수 있다. 한편, 생석회와 중탄산나트륨의 경우는 상대적으로 매우 적은 양의 SO₂와 반응하므로 상온과 같이 낮은 온도에서는 SO₂의 흡수제로 사용하기에 부적절한 것으로 사료된다. 이와 같이 온도에 따라 SO₂의 흡수능이 차이는 것은 반응 속도가 빠른 생석회와 중탄산나트륨의 경우에는 온도가 높아질수록 외부 물질 저항이 율속 단계이지만 낮은 온도에서는 반응이 매우 느려지므로 다른 두 가지 흡수제에 비하여 외부 물질 저항에 의한 영향을 크게 받기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결론

대용량의 시설 규모와 투자 및 운영비가 필요하고 수처리라는 부차적인 환경오염 문제 발생의 우려가 있는 기존의 습식 탈황법을 대체할 방법으로 건식 탈황법을 연구하였다. 구체적으로 SO₂와의 반응성이 우수한 것으로 알려져 있는 Ca계 및 Na계 탈황제를 대상으로 열중량분석 실험과 승온탈리 실험을 수행하여 탈황제의 열적안정성, 집진기 전단의 온도인 250℃에서 탈황 성능, 그리고 상온에서 흡수용량 등을 비교하여 아래와 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 중탄산나트륨은 열분해가 진행되지 않는 온도인 60℃에서 열중량 분석 실험을 진행하였는데, 이 온도 영역에서는 SO₂의 흡수에 의한 무게 변화가 관찰되지 않았다.
- 2) 250℃에서 실시한 열중량 분석 결과, 무수탄산나트륨의 경우에는 탈황제 무게의 35%에 해당하는 SO₂를 흡수할 수 있고 생석회는 15.6%, 소석회는 6.5%까지 SO₂를 흡

수할 수 있는 것으로 나타났다.

3) 250℃에서 초기반응 속도를 비교하면, Ca계 탈황제의 경우에는 초기 미반응 시간이 있는 반면에 Na계 반응제인 무수탄산나트륨에서는 이러한 초기 미반응 시간이 없고, Ca계 반응제의 경우보다 Na계 탈황제의 경우에 SO₂와 더 빠른 반응이 진행되었다.

4) 상온에서 실시한 승온탈리 실험 결과, Na계인 무수탄산나트륨보다는 Ca계인 소석회가 더 많은 SO₂를 흡수하였다. 따라서 저온에서는 Ca계인 소석회가 적절하고 고온에서는 Na계인 무수탄산나트륨이 더 적절한 탈황제인 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 최익수, 이인철, 진경태, 문승현, “질소산화물저감대책연구,” 한국에너지기술연구원보고서 KRC-85C-JO1(1985).
2. Garea, A., Herrera, J. L., Marques, J. A., Irabien, A., “Kinetics of dry flue gas desulfurization at low temperatures using Ca(OH)₂: competitive reactions of sulfation and carbonation,” *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1387~1393 (2001).
3. Gavalas, G. R., Edelstein, S., Stephanopoulos, M. F., and Weston, T. A., “Alkali-alumina sorbents for high-temperature removal of SO₂,” *AIChE*, **33**(2), 258~266 (1987).
4. Ponitzsch, L., Wilde, M., Tetenyi, P., Dobrovolszky, M., and Paal, A., “Sulphur adsorption, desorption, exchange on platinum/alumina, rhenium/alumina, platinum-rhenium/alumina catalysts,” *Elsevier Science Publishers*, **86**, 115~125(1992).
5. Freund, H. and Lyon, R., “The sulfur retention of calcium-containing coal during fuel-rich combustion,” *Combustion Flame*, **45**, 191(1982).
6. Takarada, T., Mao, K., Hashimoto, Y., Nakagawa, N., and Kato, K. JSME-ASME International Conference on Power Engineering, 97(1993).
7. Sharma, P. K., Gavalas, G. R., and Flagan, R. C., “Calcium pretreatment of coal for sulphur emission control in combustion,” *Fuel*, **66**, 207(1987).
8. Martinez, J. G., Lopez, A. B., Garcia, A. G., and Solano, A. Linares, “SO₂ retention at low temperatures by Ca(OH)₂-derived CaO : a model for CaO regeneration,” *Fuel*, **81**, 305~313(2002).
9. Bland, V. V., “Evaluation of dry sodium utilization in combustion gas SO_x/NO_x reduction,” GS-6850, Electric Power Research Institute(1990).
10. Erdos, E. et al, “Application of the active soda process for removing sulfur dioxide from flue gases,” *JAPCA*, **39**, 1206~1209(1989).
11. Keener, T. C. and Khang, S. J., “Kinetics of the sodium bicarbonate-sulfur dioxide reaction,” *Chem. Eng. Sci.*, **48**(16), 2859~2865(1993).
12. Church and Dwight, “Sodium bicarbonate (Manufacturer's Brochure),” Church and Dwight Co., Inc., New York.
13. Sotirchos, V. S. and Yu, H. C., “Mathematical modeling of gas-solid reactions with solid product,” *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 2039~2052(1985).
14. Marsh, D. W. and Ulrichson, D. L., “Rate and diffusional study of the reaction of calcium oxide with sulfur dioxide,” *Chem. Eng. Sci.*, **40**(3), 423~433(1985).
15. Keener, T. C., “Thermal decomposition of sodium bicarbonate and its effect on the reaction of sodium bicarbonate and sulfur dioxide in a simulated flue gas,” Ph.D. dissertation, The university of Tennessee(1982).