

국내산 석회석을 이용한 다공체 제조 및 SOx 제거에 관한 연구

이광희 · 박재구

한양대학교 지구환경시스템공학과

A Study on the Preparation of Porous Material using Domestic Limestone and the Removal of SOx

Kwang-Hee Lee · Jai-Koo Park

Department of Geoenvironmental System Engineering, Hanyang University

서론

환경문제가 날로 엄격해짐에 따라 화석연료를 이용하는 발전소의 배연탈황 설비의 증설될 뿐만 아니라 2001년까지 건설된 쓰레기 소각장만도 53개로 처리용량은 1일 1만 6천여 톤에 이른다. 이에 따라 이들 발전설비나 쓰레기 소각장에서 배출되는 SOx, NOx, HCl 등의 유해가스제거가 중요한 과제로 대두되고 있다.

기존의 배연탈황기술은 흡수제를 물에 용해시켜 산성의 가스를 세정하는 습식법에 주로 의존하여 왔다. 그러나 습식법의 경우, 폐수가 발생하여 2차적인 오염문제를 유발하므로 폐수를 재처리함에 따른 경제적, 기술적인 부담감과 습식세정시의 반응기 및 배관내의 스케일 문제 및 부식성등의 단점이 많아 건식세정에 의한 탈황기술의 개발에 많은 관심을 갖게 되었다. 그리하여 흡수제를 미세한 슬러리로 분사하여 가스와 슬러리의 화학반응이 일어나게 하고 동시에 슬러리의 수분을 증발시켜 최종 생성물이 건조한 분말 상태로써 후단의 집진기에서 포집되는 반건식세정법이 사용되고 있다. 가장 최근에는 탈황비용의 경제적 부담 및 슬러리 노즐의 막힘 문제 등을 개선하기 위하여 건식법의 탈황기술에 대한 연구가 수행되고 있다. 하지만 건식법은 처리효율이 낮아 점점 강화되는 배출허용기준을 고려할 때 효율성을 높여야 할 필요가 있다.

이에 석회석을 이용하여 제조한 높은 기공율의 비표면적이 큰 다공체의 경우 SOx의 제거용 환경소재로 응용될 뿐만 아니라, 과량으로 투입되던 석회를 대체하여 그에 따른 경제적효과를 기대할 수 있을 것이다.

실험방법

시료

석회석 다공체의 출발원료로는 (주)백광소재에서 생산한 석회석을 사용하였다. 시료의 화학분석 결과 CaCO₃가 96.0%, MgO가 0.93%가 함유되어, CaCO₃가 95.0% 이상이고 MgO가 4.0% 미만인 석회석을 사용하게 규정되어 있는 국내 화력발전소의 공급기준을 충족하는 것으로 판단된다. 석회석의 평균입도는 45.0 μ m, 비표면적은 1.2m²/g 그리고 밀도는 2.7g/cm³ 이다.

다공체의 제조

출발원료를 수 μ m로 분쇄하기 위해 고려소재개발(주)의 회분식 교반밀을 이용하였으며, 시료의 입도분석은 레이저 회절방식을 이용한 SHIMADZU사(日)의 SALD-2001 기기를 이용하였다. 발포용 슬러리의 입자는 습식분쇄를 통해 소성 가능한 크기인 d₅₀ ≤ 3 μ m로 조절하였으며, 슬러리 농도는 40 vol.%이다. 겔캐스팅에 사용되는 경화제가 흡착층 효과에 의해 입자를 분산시키는 효과가 있어, 슬러리 조제시 다른 분산제는 첨가하지 않

았다. 5~10분의 발포공정에 의해 기포를 생성시켰으며, 발포슬러리는 켈캐스팅법을 이용하여 성형하였다. 성형체는 비열풍식 건조기를 사용하여 건조시킨 후 1460℃에서 6시간 동안 소성하였다.

다공체의 기공구조 평가

발포법으로 다공체를 제조하면, 기공률의 제어가 용이할 뿐만 아니라, 고기공률의 다공체를 얻을 수 있다. 다공체의 기공률은 출발원료의 밀도와 다공체의 벌크 밀도를 이용하여 다음 식(1)에 의해 계산된다

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

여기서, ε : Porosity [%]
 ρ_a : Apparent Density [g/cm³]
 ρ_B : Bulk Density [g/cm³]

기공크기와 기공구조는 화상해석 시스템을 이용하여 측정하였다. 발포법으로 제조한 다공체의 경우, 벌크를 절단하면 표면에 기공의 단면이 나타나게 되며, 이 단면에 나타난 기공의 평균크기를 다공체의 평균 기공크기라고 가정하였다. 원료입자 사이의 간극은 기공크기 계산에서 제외된다.

SOx 제거율 측정

제조된 다공체를 이용하여 SOx 제거실험을 실시하였다. Fig. 1은 SOx제거 장치를 나타낸 것이다. disk 형태의 석회석 다공체를 통과한 SOx의 농도를 측정하여 제거율을 계산하였다. 이때 석회석 다공체 디스크는 직경 25mm의 시편을 5g씩 정량하여 사용하였다. 처음 disk를 통과하지 않고 SOx의 농도를 측정한 후 시편을 통과한 SOx의 농도를 측정하였다. 이때 전기로의 온도는 600, 700, 800, 900, 1000℃로 유지하였으며, carrier gas - air를 혼합하여 통과시켜 유속을 5L/min으로 일정하게 유지하고, 실험은 4시간동안 계속되었다. 실험이 진행되는 동안 SOx의 농도는 EUROTIRON(Italy)사의 GREEN LINE MK2를 이용하여 1분단위로 연속 측정하였다. 측정된 CaO의 반응전환율은 식(2)에 의해 계산된다.

$$X = \frac{MsG}{Ws} \int_0^t (y_{SO_2}^i - y_{SO_2}^o) dt \quad (3)$$

여기서, X : 반응전환율 [-]
 Ms : CaO의 분자량 [g/mole]
 G : 혼합가스의 유량 [mole/min]
 Ws : 반응초기의 CaO의 질량 [g]
 $y_{SO_2}^i$: 반응기 입구의 SO₂ 물분율 [-]
 $y_{SO_2}^o$: 반응기 출구의 SO₂ 물분율 [-]

실험결과

Fig. 2는 본 실험에서 제조된 다공체 단면의 사진을 나타낸 것이다. 다공체의 기공구조

및 기공크기는 화상해석장치를 이용하여 평가하였다. 제조한 다공체의 기공 형태는 구형이며, 내부 기공이 윈도우(window)를 통해 서로 연결된 연속성 기공구조를 지님을 알 수 있다. 따라서, 대부분의 기공은 open 상태이며, 유체의 흐름에 대한 저항도 작을 것이라 사료된다. 기공의 크기는 약 $50\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 의 거대기공과 $1\mu\text{m}$ 전후의 미세기공이 동시에 존재하며, 기공들을 연결하고 있는 윈도우는 약 $20\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 임을 알 수 있다. 제조된 다공체의 기공율은 55%, 70%, 85%로 나타났다. 일반적으로 SOx 제거에 사용되는 생석회의 기공율이 10~15% 임을 감안할 때 본 다공체는 상대적으로 기공율이 높으며, 비표면적(85%의 경우 $14.5\text{m}^2/\text{g}$)이 큰 것으로 판단된다.

Fig. 3은 SOx 반응 전후의 다공체의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림을 통해 석회석 성형체가 소성되어 CaO 다공체가 되었으며, CaO 다공체는 SOx 제거 후 CaSO_4 로 변환되었음을 알 수 있다. 이는 SOx가 CaO와의 반응을 통해 제거됨을 알 수 있었다. 한편, **Fig. 4**는 반응전후의 CaO 다공체의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

Fig. 5는 온도에 따른 SOx 제거율을 나타낸 것이다. 1000°C 에서 최적의 반응온도를 나타내어 기존 연구의 최적 반응온도인 950°C ~ 980°C 와 거의 차이를 보이지 않고 있다.

또한, 기공율에 따라 제거율도 차이를 보이고 있다. 기공율이 70, 85%인 다공체의 경우 900°C 이상에서 100%의 제거율을 보이고 있다. 이는 본 다공체의 특성인 내부 기공의 창을 통해 비표면적의 증가로 인한 충분한 반응이 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다. 식(2)에 의해 계산된 다공체의 반응전환율은 반응온도에 따라서 30%~60%의 반응전환율을 가진다(**Fig. 6** 참조). 이는 기존의 생석회들이 가지는 반응전환율 20%~40%보다 우수한 성능을 가진다는 것을 알 수 있다. 이것은 기존의 SOx 제거용 생석회의 기공율이 약 10%~15%로 이들의 대부분이 $200\text{\AA}$ 이하의 기공크기를 가지고 있어 CaSO_4 층에 의해 미세기공이 막히는 현상이 발생하는 한편, 본 천구에서 제조된 다공체의 경우 수 μm 크기 이상의 유효기공을 갖기 때문으로 사료된다.

결론

국내산 석회석을 이용하여 높은 기공율과 비표면적이 큰 다공성 소재를 제조하였다. 본 소재를 이용하여 SOx 제거 실험 결과 반응조건에 따라 SOx를 100% 가깝게 제거할 수 있음을 확인하였다.

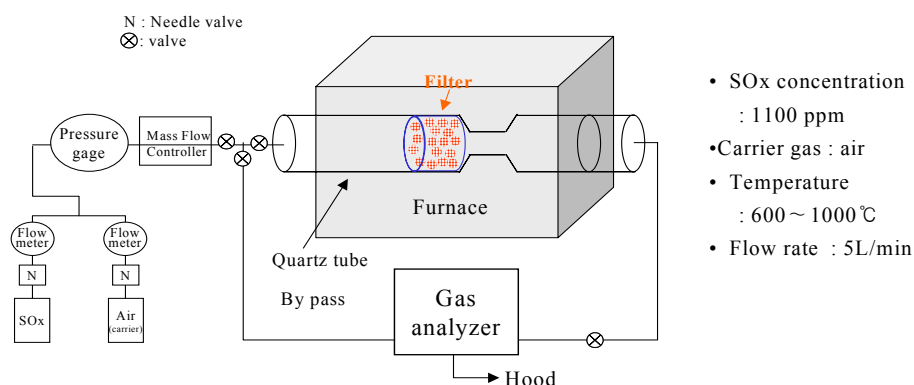


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for measuring removal efficiency of SOx

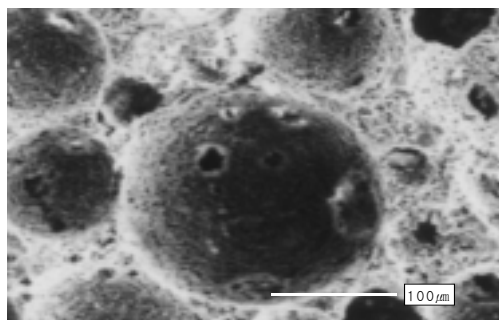


Fig. 2 Micrograph of the porous material

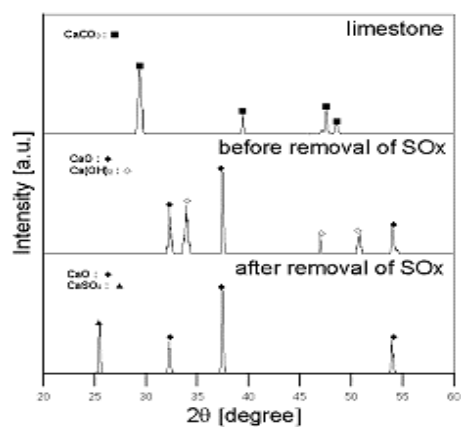


Fig. 3 XRD pattern of porous material

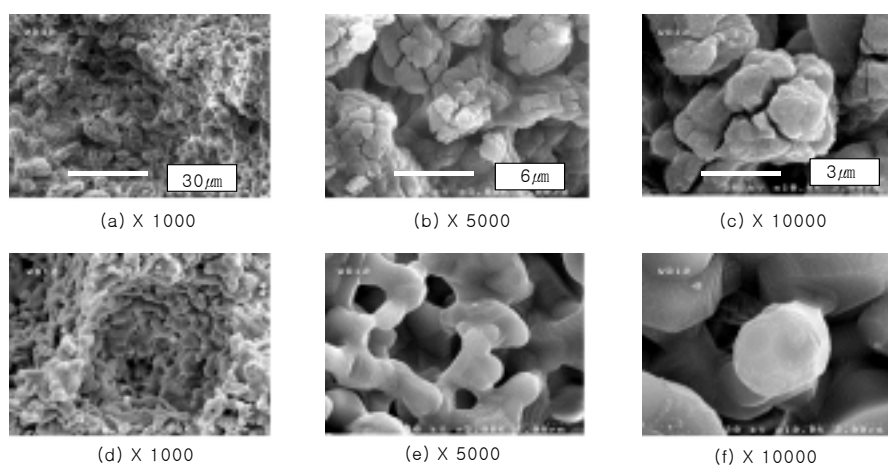


Fig. 4 Micrograph of the porous material (a,b,c : before removal of SOx, d,e,f : after removal of SOx)

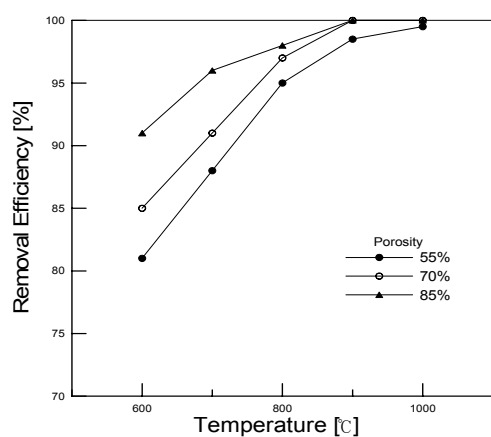


Fig. 5 Removal efficiency of SOx as a function of temperature

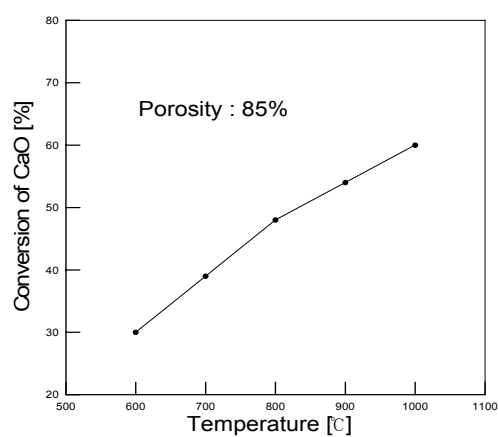


Fig. 6 Conversion of CaO obtained from equation 3