한국대기환경학회 1999 추계학술대회 논문집
Proceedings of 29th Meeting of KOSAE (1999) pp. 215~216
Proceedings of Korean Society for Atmospheric Environment

CT4) 저울에서의 소석회 분말과 SO_2의 반응 kinetics

Reaction Kinetics of Dry Hydrated-lime and SO_2 at Low Temperatures

이 상 권 · 박 선 미 · 조 경 민 · 황 상 규
한국외국어대학교 환경생명공학부

1. 서론

연소시설, 소각시설 등에서 배출되는 아황산가스, 질소산화물, 염화수소, 불화수소 등의 산성가스를 경제적, 효율적으로 처리하는데 많은 관심의 대상이 되고 있는 건식 세정에는 석회석($CaCO_3$, limestone), 생석회(CaO, lime), 소석회($Ca(OH)_2$, hydrated lime) 등 calcium을 다량 함유하는 흡수제가 매우 효과적이라고 알려져 있다. 따라서 이러한 흡수제와 SO_2의 화학반응에 관하여 많은 연구가 수행되어 왔으나, 대부분의 연구는 SO_2와 석회석이 고온에서 진행되는 화학반응에 관한 것이다. 즉, 석회석이 800 ℃~1300 ℃의 연소 보일러에 주입되면, 분해되어 CaO가 생성되고, 이 CaO에 의해 아황산가스가 흡수되는 반응특성에 관한 연구가 활발하게 수행되었다. Fan 등[1]은 TGA를 이용하여, 입경분포가 90~1000 μm인 석회석 300~400 mg을 사용하여 850 ℃에서 아황산가스와의 반응속도를 조사하였다. 또한 Chan 등[2]은 tube형 반응기에 입경이 74~149 μm인 석회석을 주입하여 745 ℃에서 calcination과 sulfation에 관한 연구를 수행하였으며, Mullins 등[3]은 TGA를 사용하여 920~940 ℃에서 입경이 81~645 μm인 50mg의 흡수제와 SO_2와의 화학반응을 연구하는 등 대부분의 경우, 40~1000mg의 시료를 사용하고, SO_2의 농도는 3000 ppm, 700~1200℃의 온도범위에서 화학반응특성을 조사하였다.

따라서 본 연구는 기존의 연구들과는 달리 반응기 주입식 스크러버(post-furnace injection scrubber)에 응용하기 위해 저온에서 석회분말과 SO_2와의 화학반응을 조사하였다. 열중량분석을 위해TGA를 이용하였으며, 온도를 150~450℃로 변화시켜 소석회(입경이 150~450 μm)와 996 ppm SO_2의 흡수반응특성과 반응속도상수 및 생성물층의 확산속도를 조사하였다.

2. 연구방법

본 실험에 사용된 소석회는 (주)백광에서 생산, 시판하고 있으며 92%이상의 calcium으로 구성되어 있다. 열중량분석을 위한 TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 직경이 3 cm, 길이가 30 cm인 tube형 반응기와 chemical balance로 구성되었으며, 가스의 diffusion 저항을 최소화하기 위하여 시료의 용기는 SS 재질의 스크린으로 제작하였다. 온도를 약 1300 ℃까지 상승시킬 수 있는 전기히터를 이용하여 반응기 내부의 온도를 150~450℃사이로 변화시켰으며, 이 때 각각의 온도에서 나타나는 석회와 SO_2와의 화학반응특성을 조사하였다. Tube형 반응기내의 온도를 측정하기 위하여 K-type의 thermocouple을 반응기 내부에 설치하였으며, 계기판과 data logger에 연결하여 온도 변화를 관찰하면서 연속적으로 컴퓨터에 저장되도록 하였다. 반응기에 유입되는 SO_2의 농도는 996 ppm 표준가스(N_2 balance)가 사용되었고, 유입가스의 유량은 rotameter를 이용하여 일정하게 유지하였다. 압력은 대기압 상태로 유지하였으며, 아황산가스와 화학반응에 의한 흡수제의 중량의 변화는 chemical balance (Mettler AE240)에서 연속적으로 측정되어 interface를 통해 컴퓨터에 자동 저장되었다.

3. 결과 및 고찰

소석회($Ca(OH)_2$)와 996 ppm SO_2와의 화학반응을 온도별로 조사한 결과, 반응기 내의 온도가 증가됨에 따라 sulfation이 증가하지만, $Ca(OH)_2$와 SO_2와의 화학반응은 150~350℃ 사이에서는 매우 느리게 진행됨을 관찰할 수 있었다. 그리하여 저온에서 sulfation 반응을 활성화시키기 위해 물 혹은 다른 첨가제의 주입이 필요하다는 것을 암시하고 있다. 그 밖에는 data분석을 통하여 150~450℃에서 $Ca(OH)_2$와 SO_2의 반응속도에 영향을 미치는 controlling step을 살펴보았는데, 350℃ 이하에서는 반응속도에 화학반

응에 대한 저항(chemical reaction resistance)의 영향이 있었으나, 석회표면에 형성된 생성물층(product layer)을 통과하는 가스의 확산저항(product layer diffusion resistance)이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 조사되었다. $Ca(OH)_2$와 SO_2 반응속도에 영향을 미치는 화학반응저항과 생성물층에서 확산저항을 고려하여, Shringking Core Model[5]을 기초로 150~450 ℃에서 반응속도상수(chemical reaction rate constant)와 유효확산계수(effective diffusivity)를 산출하였다. 온도가 증가함에 따라 화학반응상수(k_s)는 증가하며 온도에 따른 화학반응상수, $k_s = 1.476 \times 10^{-7} \times exp\left(\frac{-879.95}{T}\right)$ 으로 계산되었다. 또한 유효확산계수(D_{eo})도 온도가 증가함에 따라 증가하며, $1.699 \times 10^{-12} \sim 2.640 \times 10^{-10} m^2/s$ 으로 계산되었다. 이는 Zhicheng 등[4]이 조사한 700~1100 ℃에서 화학반응상수(k_s)와 유효확산계수(D_{eo})를 비교한 결과, 온도에 따른 값이 약간 적었지만 유사한 경향을 보여주었다.

참고문헌

[1] Fan, L.S. and Satija, S., "Thermogravimetric Analysis of Sulfation Kinetics of Calcined Limestone or Dolomites", *The Chem. Eng., J.*, 28, 151, 1984.

[2] Chan, R.K. et. al., "Thermogravimetric Analysis of Ontario Limestone and Dolomites, Part I. Calcination, Surface Area, and Porosity", *C.J. of Chemistry*, 48, 2972, 1970.

[3] Mullins, R.C. and Hartfiled, J.D., "Effect of Calcination Conditions on the Properties of Lime", *ASTM Special Tech. Pub.*, 117, 472, 1970.

[4] Zhicheng, Y. and Ingemar, B.," On the Intrinsic High Temperature Calcium Oxide-Sulfur Dioxide Reaction Using the Vacuum Thermogravimetric Analysis Technique", *J. A&WMA*, 46, 734, 1996.

[5] Kunii, D. and Levenspiel, O., Fluidization Engineering, 2nd. edition, Wiley, 1989.