

천연 수화석의 이산화황 흡수성능에 대한 수열처리 효과

김진배*, 강성구, 김현창

호서대학교 화학공학과
336-795 충청남도 아산시 배방읍 세출리 165

(2010년 10월 21일 접수; 2010년 12월 11일 수정본 접수; 2010년 12월 15일 채택)

Effect of Hydrothermal Treatment on Sulfur Dioxide Absorption Efficiency of Natural Brucite

Jin-Bae Kim*, Seong-Gu Kang, and Heon-Chang Kim

Department of Chemical Engineering, Hoseo University,
165 Sechul-ri, Baebang-eup, Asan, Chungnam 336-795, Korea

(Received for review October 21, 2010; Revision received December 11, 2010; Accepted December 15, 2010)

요 약

중국 Liaoning에서 산출된 천연 수화석(brucite)을 원료로 $Mg(OH)_2$ slurry를 제조하고, 그 탈황 성능을 조사하였다. 수화석의 입도분포의 차이 및 수열처리에 의한 활성화 효과를 검토하였다. 80 mesh 이하의 수화석 시료에 비해 입자의 크기가 작고 입도분포가 좁은 1000 mesh 이하의 시료가 de- SO_2 효율이 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 한편, 80 mesh 이하의 수화석 시료를 비교적 낮은 온도인 363 K에서 3 h 동안 수열처리하여 매우 높은 de- SO_2 성능 개선 효과를 얻을 수 있었다.

주제어 : SO_x 흡수제, 천연 수화석, 입도분포, 수열처리

Abstract : $Mg(OH)_2$ slurry was prepared by using natural mineral brucite exploited from Liaoning province in China, and its de- SO_x efficiency was examined. The effect of difference in particle size distribution of brucite and activation by hydrothermal treatment were investigated. The de- SO_2 efficiency of a finely-milled brucite sample below 1000 mesh with narrow particle size distribution was higher than that of the sample below 80 mesh. On the other hand, the de- SO_2 efficiency of brucite sample below 80 meshes was significantly improved by the hydrothermal treatment at 363 K for 3 h.

Keywords : SO_x absorbent, Natural mineral brucite, Particle size distribution, Hydrothermal treatment

1. 서 론

배연탈황 공정은 1960년대부터 선진국을 중심으로 활발하게 연구개발이 진행되어 수많은 기술이 개발되어 왔지만 경제성 등의 측면에서 10여 종의 탈황기술이 실용화되어 화력발전소를 비롯한 다양한 산업공정에 적용되고 있다[1-4]. 세계적으로 가장 널리 상용화되어 있는 배연탈황 공정기술은 $CaCO_3$ 를 이용

한 비재생 습식 석회석 석고 공정으로 대형 설비에 주로 적용되고 있다[5-7]. 한편 $Mg(OH)_2$ 흡수법은 석회석고법에 비해 반응 설비가 소형이기 때문에 초기 투자비용이 적게 드는 장점이 있지만, $CaCO_3$ 에 비해 $Mg(OH)_2$ 가 원료 가격이 비싸 운전비가 많이 드는 문제점이 있다. 따라서 $Mg(OH)_2$ 습식공정은 중형설비에 많이 적용되고 있다. 흡수제로 사용되는 $Mg(OH)_2$ slurry의 제조에는 magnesite ($MgCO_3$) 광석이나 해수를 원료로 하는 기존의 방법이 있지만 제조과정이 복잡하고 에너지의 소모

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jbkim@hoseo.edu

가 많아 가격 상승의 요인이 되고 있다.

한편, 본 연구팀은 선행연구에서 자연에서 산출되는 수활석 [9]이 $Mg(OH)_2$ 를 주성분으로 하는 층상구조의 광물로서 판상구조가 잘 발달되어 있으며, 이를 원료로 제조된 $Mg(OH)_2$ slurry의 탈황 성능이 우수하여 magnesite나 해수를 원료로 제조되는 기존의 $Mg(OH)_2$ 를 대체할 수 있는 가능성을 제시하였다[8]. 선행연구[8]의 결과는 천연 수활석을 단순히 분쇄 후 체로 거르는 공정만을 거쳐 제조된 $Mg(OH)_2$ slurry를 사용한 것으로 아직 성능을 향상시킬 수 있는 여지가 남아 있을 것으로 사료된다. 이에 본 연구에서는 $Mg(OH)_2$ slurry 제조 단가의 상승 요인을 최소화하면서 수활석으로부터 제조되는 $Mg(OH)_2$ slurry의 탈황성능을 개선하기 위하여 입도분포의 차이 및 비교적 온화한 조건에서의 수열처리에 의한 효과를 검토하였다.

2. 실험

2.1. $Mg(OH)_2$ slurry의 제조 및 물성 분석

$Mg(OH)_2$ slurry의 원료는 중국 Liaoning 지역의 광산에서 산출된 천연 수활석을 사용하였다. Figure 1에 나타난 제조 방법에 따라 광산에서 채취된 원석을 선별하여 조분쇄한 후 다시 milling하고 체 분리 또는 일반적인 공기분급기를 사용하여 80 mesh 이하(sample A)와 1000 mesh 이하(sample B)의 $Mg(OH)_2$ 분말을 제조하였다. 80 mesh 이하의 시료를 가압반응기에 넣고 363 K에서 3 h 동안 수열처리하여 활성화한 시료(sample C)를 제조하였다. 일반적으로 이 상태에서 물과 혼합하여 30~35 wt% 농도의 slurry로 제조하여 제품으로 사용되지만, 본 연구에서는 수활석을 원료로 제조된 $Mg(OH)_2$ 분말을 383 K의 oven에서 1일 간 건조한 후에 시료로 사용하였다.

시료의 화학분석은 ICP(Inductively Coupled Plasma)방법

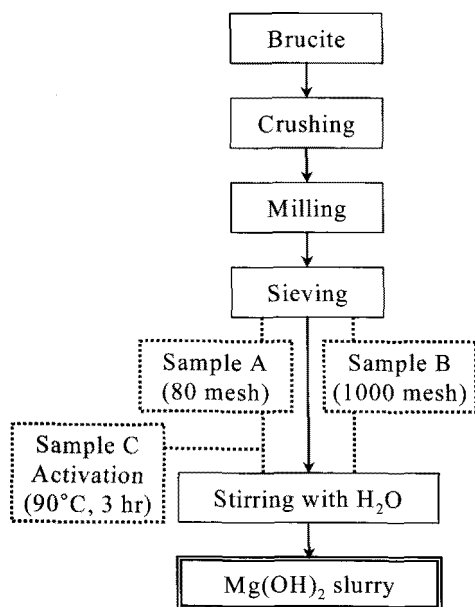


Figure 1. Procedures for the preparation of $Mg(OH)_2$ slurry from brucite.

Table 1. Chemical analysis of $Mg(OH)_2$ powder prepared from brucite below 80 mesh and 1000 mesh

Component	Composition (wt%)	
	80 mesh	1000 mesh
Mg	94.35	95.32
Ca	2.27	2.45
Si	2.84	1.98
Fe	0.48	0.22
Al	0.06	0.03

으로 Leeman사의 Prodigy Spectrometer 장비를 사용하였다. Particle Analysis는 Malvern사의 Mastersize Micro 장비를 사용하여 N_2 가스를 흘리면서 분석하였다. Powder X-ray Diffraction pattern은 PANalytical사의 X'pert Pro 장비를 사용하여 Ni filter, $Cu-K\alpha_1$ Radiation을 사용하여, 2θ 값이 $10\sim 80^\circ$ 범위에서 $1.2^\circ/\text{min}$ 의 scanning 속도로 측정하였다. TGA(Thermal Gravimetric Analysis)는 TA Instrument사의 TGA2950 장비를 사용하여 N_2 분위기에서 5 K/min 의 속도로 승온하여 $323\sim 1,223\text{ K}$ 범위에서 측정하였다.

2.2. 탈황 실험

실험실 규모의 소형 반응기를 제조하여 탈황 성능을 실험하였다[8]. 실험에 사용된 가스는 $1000\sim 2000\text{ ppm SO}_2$, 4 vol\% O_2 , He balance의 혼합가스를 사용하였고, 30 l/min 의 유속으로 반응기에 주입하였다. 과잉공기의 도입으로 배연가스 중에 잔류하는 산소는 탈황성능에 영향을 미칠 수 있으므로 본 실험에서는 반응가스 중에 산소를 혼합한 조건에서 탈황성능을 분석하였다. 반응온도는 유입되는 혼합가스를 예열기로 가열하여 조절하였다. SO_2 제거효율은 SO_x 분석기(Horiba Co. SLFA-UV21)를 사용하여 반응기 전후의 SO_2 농도 변화를 측정하여 SO_2 제거 성능을 측정하였다. 흡수제는 수활석을 원료로 제조된 $Mg(OH)_2$ 분말 시료를 1 wt%의 동일한 농도로 슬러리화하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $Mg(OH)_2$ 분말의 특성 분석

수활석을 미분쇄하여 제조된 80 mesh 이하(sample A) 및 1000 mesh 이하(sample B)의 $Mg(OH)_2$ 분말 시료의 ICP 분석에 의해 검출된 원소 중에 미량성분을 제외하면 Mg, Ca, Si, Fe, Al 5개의 성분이 함유되어 있으며, 주로 수화물 또는 산화물의 형태로 존재하고 있는 것으로 사료된다. 천연광물이라 다소 편차는 있지만 sample A와 B의 성분 비율에 큰 차이는 없었다. 즉, 주요 성분인 Mg는 sample A의 경우 94.35 wt%였으며, sample B는 95.32 wt%였다. Sample A와 B에 대한 5개 검출성분의 원소 조성비를 Table 1에 나타냈다.

수활석을 미분쇄한 두 시료의 입도분포를 비교하여 그 결과

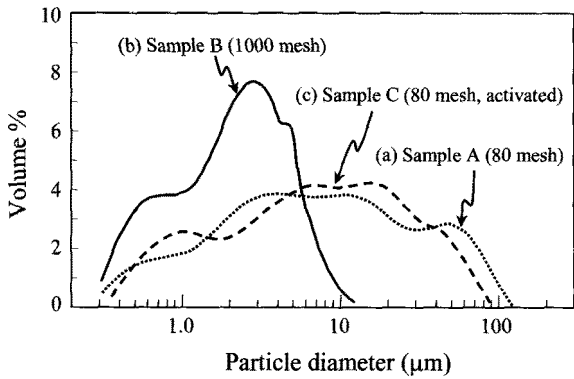


Figure 2. Comparison of particle size distributions of Mg(OH)₂ powder prepared from brucite below (a) 80 mesh[8], (b) 1000 mesh, and (c) 80 mesh (activated).

를 Figure 2에 나타냈다. Sample A (80 mesh 이하)는 약 0.3 μm에서 100 μm까지 폭 넓은 입도분포를 보이지만, sample B (1000 mesh 이하)는 0.3 μm에서 10 μm정도의 범위로 입자의 크기가 작고 좁은 입도분포를 보인다. 평균 입자직경은 sample A가 16.98 μm, sample B는 2.81 μm, sample C는 14.23 μm였으며, 325 mesh (45 μm) 입도 통과율은 sample A가 88%, sample C는 93%, sample B는 100%였다. 80 mesh 이하로 미분쇄된 시료를 363 K에서 3 h 동안 수열처리하여 활성화시킨 sample C의 경우에는 입자의 크기가 sample A에 비해 약간 작아졌지만 전체적인 입도분포에는 큰 차이가 없었다.

수화석의 결정구조는 hexagonal 구조의 전형적인 Mg(OH)₂의 결정구조를 가지며 약 18.7° (2θ) 부근에 나타나는 001면의 피크 강도가 매우 높은 특징이 있다[8,10]. 이는 자연 상태에서 생성된 Mg(OH)₂의 판상 결정구조가 매우 잘 발달되어 있기 때문인 것으로 사료되며, magnesite나 해수를 원료로 제조되는 Mg(OH)₂와의 큰 차이점이기도 하다[8]. 이와 같이 잘 발달된 판상 결정구조가 de-SO_x 효율에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 사료된다. 본 연구에서 추가된 sample B와 sample C의 경

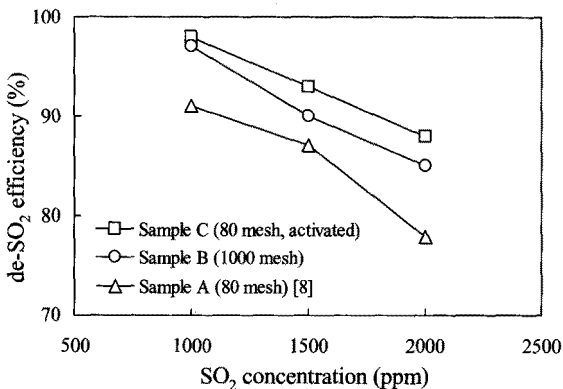


Figure 3. Effects of SO₂ concentration upon de-SO₂ efficiency at 333 K by Mg(OH)₂ slurry samples prepared from brucite.

우에도 sample A와 거의 동일한 X-ray diffraction (XRD) pattern을 보였지만, peak 강도는 약간 낮아지는 경향을 보였다. 이는 미분쇄 또는 수열처리에 의해 결정성이 다소 저하된 것으로 사료된다.

3.2. Mg(OH)₂ slurry의 탈황 특성

수화석을 원료로 제조된 세 종류의 Mg(OH)₂ 분말시료를 1 wt% 농도의 slurry로 만들어서 탈황성능을 비교하였다. 반응기의 온도는 333 K의 동일한 조건에서 SO₂ 농도를 1000~2000 ppm으로 변화시키면서 실험하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타냈다. 상용 Mg(OH)₂와 유사한 입도분포를 가지는 sample A (80 mesh 이하)와 비교하여 평균입자 크기가 약 1/6 정도의 sample B (1000 mesh 이하)의 경우 모든 농도범위에서 3~7% 정도 높은 de-SO₂ 효율을 나타냈다. 이는 입자의 크기가 작아져서 전반적으로 확산흡수 효율이 향상된 것에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

수화석은 천연 광물이기 때문에 다양한 유기계 불순물을 포함하고 있는 것이 문제가 될 수도 있다. 선행연구[8]에서 수화석의 열분석 결과 상온에서 1,223 K까지의 전체 중량 감소는 32.9%로 순수한 Mg(OH)₂가 100% MgO로 분해된다고 가정할 때 예상되는 중량 감소(약 30.9%)와 비교하면, 약 2% 정도의 차이가 있었다. 이 정도의 차이는 전체적으로 높은 비율은 아니지만 de-SO_x 효율에 상당한 영향을 미칠 수도 있을 것으로 사료된다. Sample C는 활성화를 위하여 sample A를 수열처리한 것으로, 온도가 높으면 결정구조에 크게 영향을 미칠 수 있으

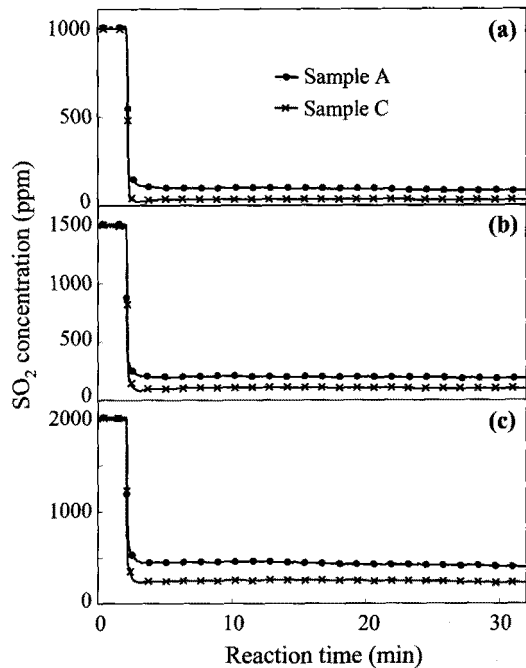


Figure 4. Comparison of de-SO₂ efficiency at 333 K by Mg(OH)₂ slurry prepared from brucite (sample A)[8] and activated brucite (sample C) at SO₂ concentrations of (a) 1000 ppm, (b) 1500 ppm, and (c) 2000 ppm.

로 수열처리로서는 비교적 낮은 온도인 363 K에서 3 h 동안 처리하였다. 이와 같이 활성화된 sample C의 경우에는 모든 농도범위에서 입자의 크기가 매우 작은 sample B보다도 1~3% 정도 높은 de-SO₂ 효율을 보였다. 상온에서 1,223 K까지 열 분석하여 중량 변화를 측정된 결과 Sample A는 32.9%, Sample C는 31.2%의 중량 감소를 나타냈다. Magnesite를 원료로 고온에서의 소성공정을 거쳐 제조되는 시료의 경우, 같은 조건에서 30.4%의 중량 감소가 있었던 것[8]에 비하면 다소 높은 편이지만 수열처리에 의해 어느 정도는 불순물이 제거된 것을 알 수 있다. 입자의 크기에 의한 영향보다도 수열처리로 인한 유기계 불순물의 제거 또는 결정성의 변화 등의 요인이 성능 개선에 더 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. 선행연구[8]에서 수활석을 단순히 80 mesh 이하로 미분쇄하여 제조된 sample A의 de-SO₂ 성능이 Magnesite를 원료로 제조된 기존의 Mg(OH)₂ slurry와 비교하여 약간 높은 결과를 보였던 점을 고려하면, 수열처리에 의한 성능 향상의 정도는 매우 큰 것으로 사료된다. 이는 앞에서 기술한 바와 같이 관상구조가 잘 발달되어 있는 천연 수활석의 구조적 특징이 이산화황 흡수체로서의 성능에 미치는 영향이 크다는 것을 의미한다고 볼 수 있다.

Figure 4에는 탈황성능이 가장 높았던 sample C를 사용한 경우의 반응시간에 따른 de-SO₂ 효율의 변화를 sample A와 비교하여 나타냈다. 반응기의 특성 상 가동 초기 약 2 min 정도까지는 Mg(OH)₂ slurry의 공급이 원활하지 못하여 탈황이 거의 일어나지 않지만 약 3 min 경과 후에는 두 시료 모두 거의 변화 없이 안정적으로 탈황효율을 유지했다. SO₂ 유입농도가 1000, 1500, 2000 ppm의 조건에서 3 min 경과 후의 평균 출구농도는 sample A의 경우에는 각각 90, 195, 440 ppm이었으며, sample C의 경우에는 각각 20, 105, 240 ppm 정도의 값을 나타냈다.

4. 결 론

Magnesite를 원료로 하는 경우에는 열분해에 의해 CO₂를 제거하고 MgO를 거쳐 수화반응으로 Mg(OH)₂의 형태로 제조되므로 유기계 불순물은 공정 중에 대부분 제거된다. 수활석의 경우에는 이러한 공정이 생략되기 때문에 불순물이 그대로 남아있을 수밖에 없다. 본 연구에서는 수활석을 미분쇄하여 입자의 크기를 작게 만들수록 de-SO₂ 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 비교적 낮은 온도인 363 K에서 3 h 동안 수열처리하여 매우 높은 성능개선 효과를 얻을 수 있었다. 이와 같이 수활석을 원료로 단순한 milling, sieving 공정을 거쳐 제조된 Mg(OH)₂

slurry도 충분한 효과가 있었지만 저온 수열처리만으로도 탈황 성능을 크게 향상시킬 수 있으며, 따라서 기존의 Mg(OH)₂ 제조공정 상 문제점인 고온 소성에 따른 에너지비용과 대기오염, 제조시간 등의 문제가 개선될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Miller, M. J., "Retrofit SO₂ and NO_x Control Technologies for Coal-fired Power Plants," *Environ. Progr.*, **3**, 171-177 (1986).
2. Yrjas, P., Iisa, K., and Hupa, M., "Limestone and Dolomite as Sulfur Absorbents under Pressurized Gasification Conditions," *Fuel*, **75**(1), 89-95 (1996).
3. Lin, R.-B., Shih, S.-M., and Liu, C.-F., "Characteristics and Reactivities of Ca(OH)₂/silica Fume Sorbents for Low-temperature Flue Gas Desulfurization," *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 3659-3668 (2003).
4. Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, X., and Cen, K., "Sulfur Removal at High Temperature during Coal Combustion in Furnaces: a Review," *Progr. Energy and Combust. Sci.*, **29**, 381-405 (2003).
5. Kim, H. S., Yoon, Y. I., Lee, H. K., and Kim, S. H., "Study of Desulfurization of Limestone and Crystal Habit of Gypsum by adding Dibasic Acid as Buffer Additives," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(5), 468-475 (2002).
6. Wi, Y.-H., Choi, M., Park, S.-J., Rhu, C.-K., and Lee, J.-B., "A Study on Shaping & Characteristics of Coal Gas Sorbent," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(5), 556-563 (2003).
7. An, H.-S., Park, S.-S., Kim, K.-H., and Kim, Y.-H., "A Study on Optimization of Spray Type Flue Gas Desulfurization (FGD) System," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(1), 29-35 (2007).
8. Kang, S.-G., Kim, M.-H., and Kim, J.-B., "Property Analysis of Natural Brucite and Its Application as Sulfur Dioxide Absorbent," *Clean Tech.*, **15**, 239-244 (2009).
9. Reynard, B., and Caracas, R., "D/H Isotopic Fractionation between Brucite Mg(OH)₂ and Water from First-principles Vibrational Modeling," *Chem. Geol.*, **262**, 159-168 (2009).
10. Dong, Y., He, K., Zhao, B., Yin, Y., Yin, L., and Zhang, A., "Catalytic Ozonation of Azo Dye Active Brilliant Red X-3B in Water with Natural Mineral Brucite," *Catal. Commun.*, **8**, 1599-1603 (2007).