

배연탈황공정에서 국내산 석회석의 물리화학적 특성이 용해속도에 미치는 영향

최원길 · 조항대 · 김인원* · 이형근†

한국에너지기술연구원 청정에너지연구부

*건국대학교 화학공학과

(2001년 5월 2일 접수, 2002년 4월 1일 채택)

Effects of Physicochemical Properties of Domestic Limestones on the Dissolution Rates in Flue Gas Desulfurization Process

Won-Kil Choi, Hang-Dae Jo, In-Won Kim* and Hyung-Keun Lee†

Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea*

(Received 2 May 2001; accepted 1 April 2002)

그러나 배연탈황공정 내에서 진행되는 화학반응은 매우 복잡해서 배연탈황공정의 성능이나 석고의 품질에 미치는 영향이 석회석의 조성에 의해서만 좌우되지 않는다. 따라서 석회석의 다양한 특성이 배연탈황공정의 성능이나 석고의 품질에 미치는 영향이 정확히 평가되지 않는다면 석회석의 순도와 일부 성분과 관련 규정으로 이루어져 있는 국내의 석회석에 관한 품질기준만으로는 효율적이고도 신뢰성 있는 탈황공정의 운전을 기대할 수 없다.

배연탈황공정의 선진국인 미국이나 일본 등에서도 탈황공정에 적합한 양질의 석회석을 제공하기 위한 다양한 연구를 진행해 왔다. 1970년대 초 미국의 환경부(EPA)가 배연탈황공정에서 석회석의 반응성 및 용해속도(dissolution rate) 측정에 관한 연구를 수행한 이래 20년 이상이 지났지만 이에 관한 연구결과를 계속적으로 발표하고 있으며, 일본은 미쓰비시중공업(MHI)을 비롯한 대학, 연구소 등이 70년대 말부터 이에 관한 연구를 시작한 이래 각 기업이 보유하고 있는 흡수탑 설계모델과 국내의 시장에서 수주한 배연탈황공정에 적용할 석회석 특성을 측정하기 위한 실험을 수행하고 있다[2, 3].

국내에서는 이와 같은 탈황공정에 적용하기 위한 석회석의 반응특성에 관한 연구가 거의 진행되지 않은 상황에서 다량의 석회석이 화력발전소용 배연탈황설비를 중심으로 한 습식 석회석-석고형 탈황공정에 이용되고 있다.

본 연구에서는 배연탈황공정용 알칼리 반응제로서 국내산 석회석의 효율적인 활용과 배연탈황공정의 신뢰도 높은 운전을 도모하고, 국내 탈황공정 설계 기초 자료를 제공하고자 pH-stat 방법을 응용한 석회석 용해속도 측정 장치를 제작하고 국내산 석회석 27종을 대상으로 용해속도를 측정하여 비교하였다.

2. 석회석의 용해속도 측정

석회석은 탄산칼슘(CaCO₃)과 소량의 마그네슘(Magnesium) 화합물 및 미량의 불활성분(inert fraction) 등으로 구성되어 있다. 습식석회석-석고 배연탈황공정은 기-액 접촉과정을 통해 산성가스를 용액 내에 흡수시킨 후 용액내의 알칼리 성분을 이용하여 중화시키는 반응으로 석회석 중의 탄산칼슘은 용액 내에 알칼리도를 형성하는데 주요 성분으로 작용한다.

또한 Mg 화합물의 결정구조(crystalline form)도 석회석의 용해능력에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다[2]. 석회석 용해속도 측정을 통해 이와 같은 배연탈황공정 내에서 석회석의 특성이 미치는 영향을 적절히 평가할 수 있을 뿐만 아니라 탈황공정 운전시 중요한 요소인 화학적 특성, scaling을 방지하기 위한 sulfite 산화특성, SO₂를 효율적으로 제거하기 위한 SO₂의 물질전달 특성과 석회석의 이용도 등을 평가할 수 있다. 또한 공정 설계에 필요한 자료를 확보하기 위해서도 습식탈황공정에서 석회석의 용해속도를 이해하고 측정하는 것은 매우 중요하면서도 필수적인 절차이다.

그 동안 이에 관한 연구는 습식석회석-석고 공정이 개발된 이래 오늘 날까지도 계속적으로 이루어지고 있다. 최초의 연구는 해수(seawater)에서 calcite 용해에 관한 실험으로 제한된 범위에서 석회석 종류의 입자 크기와 교반속도의 영향에 관하여 실험을 하였다[6].

일반적으로 석회석시료의 반응성을 측정하기 위한 실험방법은 Free-drift 방법과 pH-stat 방법 등이 알려져 있다. Free-drift 방법은 시간에 따른 용액의 pH 변화를 측정하여 석회석 입자와 산(acid)의 반응속도를 결정하는 방법으로, 반응속도 결정은 시간과 pH의 그래프에 나타난 기울기의 변화로부터 수소이온 소비량을 계산하게 된다. 그러나 석회석이 용해됨에 따라 용액내의 알칼리도가 변하기 때문에 수소이온 소비량을 용액의 pH 변화로 계산하는 것이 용이하지 않으며 시간에 따라 pH가 변하기 때문에 결과해석이 용이하지 않은 것이 단점으로 알려져 있다.

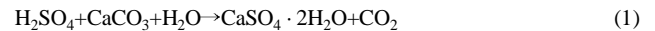
pH-stat 방법은 Berner 등[7]에 의해 개발된 방법으로 석회석 슬러리에 산을 연속적으로 공급하여 pH를 일정하게 유지하는 방법이며 알칼리도가 일정하게 되므로 용해속도를 결정함에 있어 알칼리도에 대한 문제점이 없어지게 된다. 따라서 재현성이 높기 때문에 포화상태가 계속적으로 변화되는 Free-drift 방법에 비해 pH-stat 방법은 일정한 비평형(constant disequilibrium) 조건하에서 용해속도를 비교적 정확하게 측정할 수 있다.

Plummer 등[8]은 Free-drift 방법과 pH-stat 방법을 이용하여 방해석(iceland spar)의 용해실험을 수행하였으며, 이들은 pH를 세 영역으로 나누어 용해속도를 나타내었다.

이 등[4]은 회분식과 연속식 반응기를 이용하여 5종의 국내산 석회석의 입자크기, 조성 및 입자크기분포가 석회석의 용해반응에 미치는 영향을 연구하였다. 이들의 결과에 의하면 석회석의 종류에 관계없이 입자크기가 작은 것의 용해속도가 가장 빨랐으며, 동일입자 크기일 경우에는 석회석의 조성에 영향을 받음을 보였다. 특히 3%의 MgO에 의해 두 배 정도의 용해속도 상승효과가 있음을 보였다.

본 연구에서는 이 등[4]의 연구결과를 중심으로 다양한 종류의 국내산 석회석의 용해도를 측정하고자 하였으며 배연탈황공정의 강제산화공정을 모사하기 위한 산용액으로는 이들이 사용한 염산 대신 석회석의 용해반응시 sulfite에 의한 억제 현상을 방지할 수 있도록 황산용액(1.0 mol/l)을 사용하였다.

황산용액 내에서 진행되는 석회석의 반응과정은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.



위 반응식에서 SO₄²⁻이온에 대한 물질수지식을 세우면 다음과 같다.

$$\text{FC}_s - \text{FC} - rV = \frac{d}{dt}(\text{CV}) \quad (2)$$

여기서 F: titration rate of H₂SO₄ [l/hr]

C_s: concentration of H₂SO₄ solution [mol/l]

C: concentration of H₂SO₄ in the reactor [mol/l]

V: the volume of H₂SO₄ slurry in the reactor [l]

r: dissolution rate of limestone with H₂SO₄ [mol/l · hr]

식 (2)에서 슬러리의 부피(V)변화는 매우 작고, 초기에 석고 seed를 투입하므로 과포화현상은 발생하지 않는다. 따라서 정상상태에서는 SO₄²⁻이온 농도 변화가 거의 없으므로 식 (2)의 좌변항의 FC항과 우변항은 zero로 놓을 수 있다. 이 때 식 (2)는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$r \approx \frac{\text{FC}_s}{V} \quad (3)$$

결과 실험적으로 황산용액의 농도 및 공급량을 측정하여 석회석의 용해속도를 구하게 된다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

석회석의 용해속도를 측정하기 위한 장치는 Fig. 1과 같이 용해반응기, 산공급장치, pH 측정 및 조절기, 온도 측정 및 조절장치, 교반기, 측정 및 기록장치 등으로 구성된 비교적 단순한 구조의 회분식 장치이다.

사용된 반응기의 지름은 15 cm, 길이 20 cm, 내부용량 3 리터의 아크릴 재질 반응기이며 교반기로는 프로펠러 타입을 사용하였고 교반효율을 높이기 위하여 반응기벽에는 baffle을 설치하였다. 교반속도는 500 rpm으로 일정하게 유지하였으며, 반응기의 온도는 immersion heater와 PID 온도조절기를 이용하여 50±0.2 °C로 조절하였다[4].

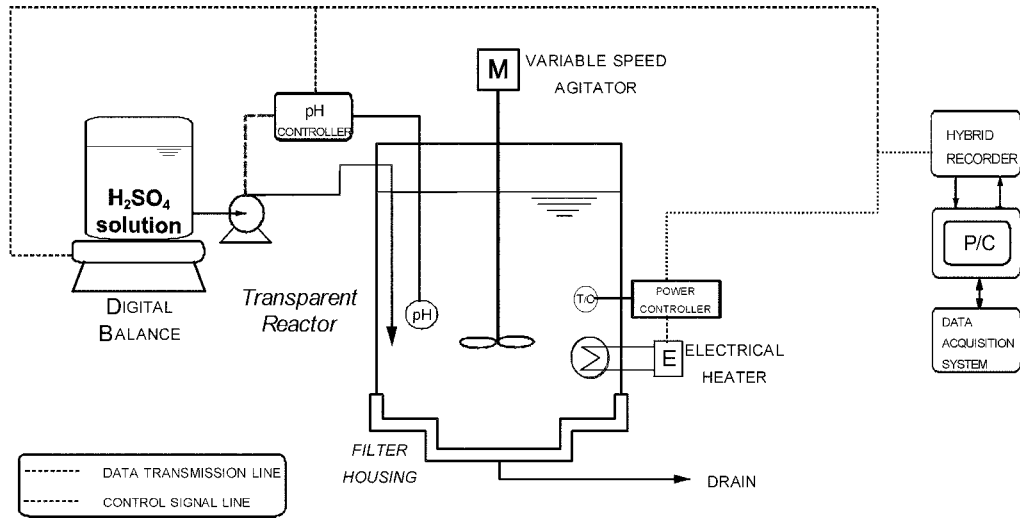


Fig. 1. Schematic diagram of the limestone dissolution rate measuring apparatus.

pH의 측정 및 조절은 Mettler사의 pH Electrode(3000/225) 및 pH 조절기(한국발효기 제조)를 사용하였으며 pH 조절기의 출력으로 작동되는 황산용액 공급펌프는 Fluid metering사의 펌프(RH00CTC)를 사용하였다. 황산용액의 공급량을 정확히 측정하기 위하여 0.01 g까지 측정이 가능한 AND사의 디지털 저울(FA3000KV)을 사용하였으며 모든 데이터는 Hybrid recorder(Yokogawa HR2300)에 온라인으로 연속적으로 측정 기록되며 다시 PC를 통해 모니터링 및 저장할 수 있도록 구성하였다.

3-2. 시료

국내 석회석은 지역적인 편차가 심한 자원으로 매장량의 68%가 강원 도에, 26% 정도가 충청북도에 집중되어 있다. 본 연구에서는 다양한 특

성의 석회석 시료를 확보하기 위하여 21개 광산에서 27종의 석회석을 채취하였다. 실험에 사용된 석회석 시료는 분쇄과정을 통해 325 mesh의 표준망체를 95% 이상 통과하도록 하였다. 기준망체를 통과하지 못한 굵은 입자의 시료는 재분쇄하여 다시 통과시킴으로써 석회석 원석의 특성이 가능하면 유지될 수 있도록 하였으며 이와 같은 작업은 광석 및 분체 전문 취급 기관인 한국지질자원연구원에 의뢰하여 이루어졌다.

Table 1은 이들 시료에 대한 화학적 조성과 평균입도 및 비표면적 등 물리적 특성을 분석하여 기록한 것이다. 평균입도는 입도측정기(Master-sizer, Malvern Instruments사, Model: MS20)와 Fritsch Economy Analysette 22를 이용하여 측정하였으며 비표면적은 ‘공기투과 장치에 의한 포틀랜드 시멘트의 분말도 시험방법(KSL 5106)’에 의하여 측정한 Blaine 투과도

Table 1. Chemical and physical characteristics of the limestone samples

Limestone sample No.	Chemical compositions(wt%)					Average particle size (μm)	Specific surface area (cm ² /g)	Dissolution rate (mol/l · h) × 10 ⁻⁵
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO			
LBC01	0.86	0.27	0.35	49.81	3.90	7.63	5,558	4.40
LBC02	0.38	0.21	0.09	54.60	0.71	7.20	4,910	6.04
LBC03	0.54	0.22	0.09	54.92	0.30	7.06	5,908	6.20
LBC04	0.26	0.20	0.09	54.80	0.63	7.48	5,638	5.40
LBC05	0.27	0.20	0.07	54.70	0.56	7.57	5,530	5.80
LBC06	1.47	0.21	0.14	54.39	0.43	7.31	5,540	5.53
LBC07	0.17	0.18	0.07	54.79	0.59	7.21	5,640	6.36
LBC08	3.00	0.20	0.24	51.98	1.77	6.44	5,970	7.13
LBC09	0.24	0.18	0.12	55.05	0.37	6.44	6,530	6.80
LBC12	0.26	0.18	0.07	54.99	0.42	6.88	6,330	7.50
LBC13	1.17	0.17	0.10	54.96	0.21	7.17	5,730	6.31
LBC14	1.22	0.16	0.15	54.57	0.40	6.92	5,720	6.73
LBC15	0.17	0.14	0.14	55.26	0.25	6.36	5,980	7.40
LBC16	0.30	0.16	0.15	55.08	0.33	14.28	3,846	2.90
LBC17	0.53	0.20	0.04	54.55	0.33	6.94	6,320	6.66
LBC18	1.43	0.22	0.05	53.84	0.85	6.79	6,480	6.75
LBC19	2.00	0.25	0.12	53.80	0.75	6.69	6,060	7.43
LBC20	0.31	0.17	0.06	55.54	0.27	7.28	5,960	5.92
LBC21	0.68	0.23	0.07	54.20	0.85	6.57	6,540	6.81
LBC22	2.98	0.27	0.10	53.17	0.90	13.16	4,345	3.76
LBC23	5.65	1.01	0.49	50.63	0.95	7.87	5,990	7.62
LBC25	10.17	1.00	0.59	45.29	3.30	5.20	6,310	5.31
LBC26	0.13	0.16	0.11	55.37	0.21	6.93	5,740	7.62
LBC27	1.70	0.41	0.36	52.18	1.75	8.05	5,360	4.90

로서 나타내었다[9].

일반적으로 사용하는 비표면적 측정기(BET)의 측정신뢰구간이 대략 10 m²/g 이상이므로 대부분 10 m²/g 이하인 석회석의 비표면적을 측정하는 데는 부적절한 방법으로 생각되어 시멘트의 분말도 측정법을 이용하여 입자의 단위 무게당 미세정도를 측정하였다. 표에서 보는 바와 같이 평균입도는 5.0-13.0 μm, 비표면적은 4,000-6,000 cm²/g 범위를 나타내었다.

3-3. 실험방법

황산 용액(1.0 mol/l)을 황산공급장치에 채우고 반응기에는 희석용 용액(증류수) 1.5 l를 채운다. 교반기를 500 rpm으로 작동시키면서 반응에 의해 생성되는 석고 농도에 의한 영향을 방지하기 위하여 시약급 석고 100 g을 반응기에 넣는다. 다음에 측정하고자 하는 석회석시료 5 g을 넣고 반응용액의 온도가 50°C가 되면 산 공급 펌프를 작동시킨다. 이 때 pH는 5.8±0.2로 제어한다. 황산용액의 공급 속도는 1.0 g/min으로 조절하면서 소비량은 디지털 저울의 출력을 hybrid recorder에 연속적으로 기록하며 동시에 컴퓨터에 연결하여 데이터를 저장하였다. 계산된 필요 산 공급량의 약 70%가 공급되면 실험을 종료하고 투입시간을 측정하여 산 공급량을 계산한다[3,4]. 매회 실험시 산용액 공급관로 내의 잔류 황산용액을 제거한 후 실험을 시작하였다.

4. 결과 및 고찰

실험대상 석회석 시료의 용해속도는 실험 재현성 제고를 위해 각 시료에 대하여 4회 측정실험을 수행한 후 편차가 크지 않으면 평균치를 구하여 측정값으로 결정하였다. 이 경우에 각 석회석의 용해속도는 초기에 주입한 석회석의 70%가 용해된 시점을 기준으로 비교하였다. 실험결과로부터 평균치로부터 편차는 5%내외의 재현성을 보였다.

Fig. 2와 3은 석회석의 CaCO₃와 MgCO₃의 각각의 순도에 따른 석회석 용해속도를 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 뚜렷한 상관관계를 보이지 않고 있다. 즉, 본 실험에 사용된 석회석 시료와 실험조건으로부터 석회석의 화학적 조성에 따른 용해속도의 변화는 경향성을 보이지는 못하고 있다.

Fig. 4와 5는 석회석의 평균입자크기와 비표면적에 따른 석회석 용해속도변화를 나타낸 것으로 일반적으로 석회석의 용해속도는 평균입자크기와 반비례하는 경향을 보였다. 그림에서 전체적인 경향으로부터 크게 벗어나는 석회석에 대한 원인을 살펴보기 위하여 그림의 각 데이터에 번호를 부여하고 이들의 특성을 Table 2에 나타내었다.

우선 용해속도가 낮은 LBC01은 MgCO₃ 8.16%로서 국내 석회석의

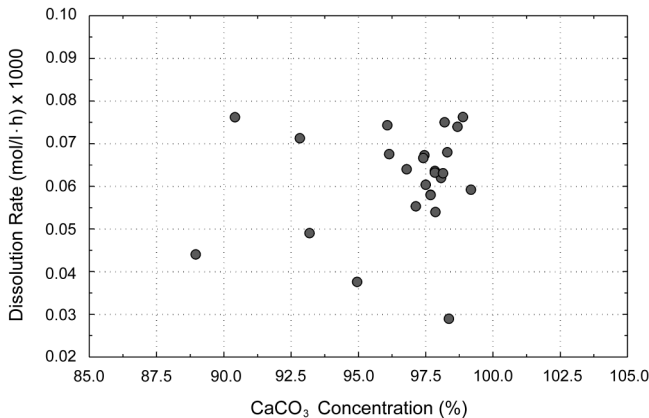


Fig. 2. Effect of CaCO₃ content in limestone on dissolution rate.

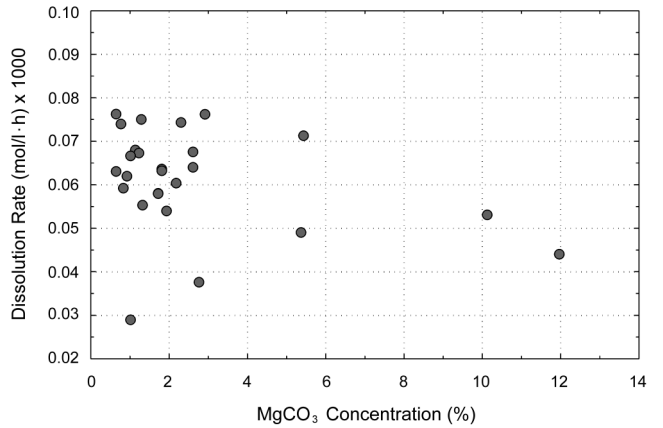


Fig. 3. Effect of MgCO₃ content in limestone on dissolution rate.

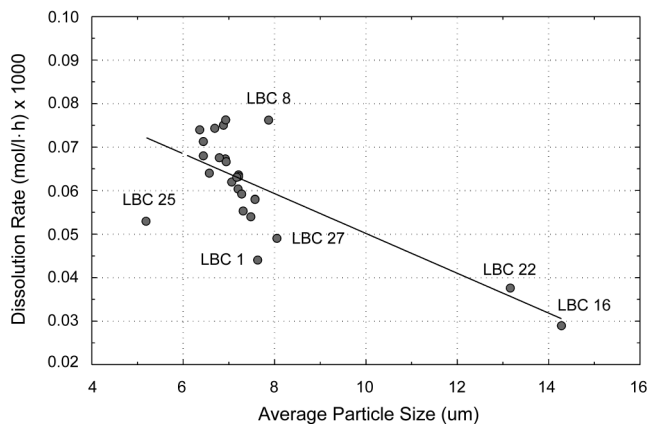


Fig. 4. Effect of limestone particle size on dissolution rate.

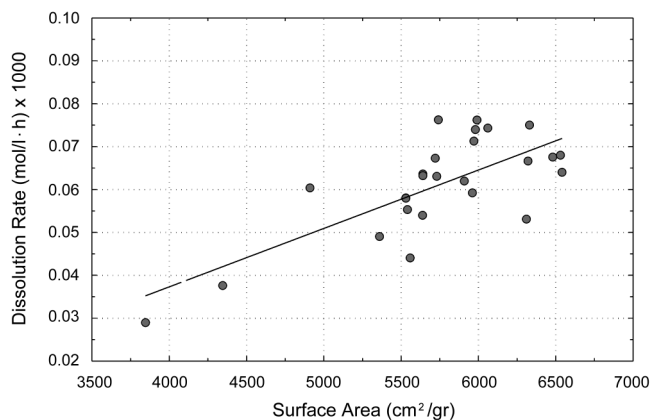


Fig. 5. Effect of specific surface area of limestone on dissolution rate.

경우에 4.0% 이상이 되면 돌로마이트로 존재할 확률이 높게 된다. 따라서 과잉으로 존재하는 돌로마이트 성분으로 인하여 용해속도의 저하를 가져온 것으로 판단된다. LBC27은 LBC01과 같은 이유에서 낮은 용해속도를 나타내는 것으로 보이며, LBC25는 돌로마이트 함량은 높으면서 CaCO₃함량은 낮은 저품위 석회석이므로 용해속도가 낮은 값을 보이는 것으로 판단된다.

LBC16과 LBC22는 CaCO₃ 함량이 높은 고품위 석회석임에도 불구하고 크기가 다른 것보다 상대적으로 크기 때문에 용해속도가 낮게 나타

Table 2. Chemical and physical characteristics of selected limestone samples with remarkable deviations in dissolution rates

Limestone sample No.	Chemical compositions(wt%)					Average particle size (μm)	Specific surface area (cm ² /g)	Dissolution rate (mol/l · h)×10 ⁻⁵
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	MgCO ₃			
LBC01	0.86	0.27	0.35	88.95	8.16	7.63	5,558	4.40
LBC08	3.00	0.20	0.24	92.82	3.70	6.44	5,970	7.13
LBC16	0.30	0.16	0.15	98.36	0.69	14.28	3,846	2.89
LBC22	2.98	0.27	0.10	94.95	1.88	13.16	4,345	3.76
LBC25	10.17	1.00	0.59	80.88	6.90	5.20	6,310	5.31
LBC27	1.70	0.41	0.36	93.18	3.66	8.05	5,360	4.90

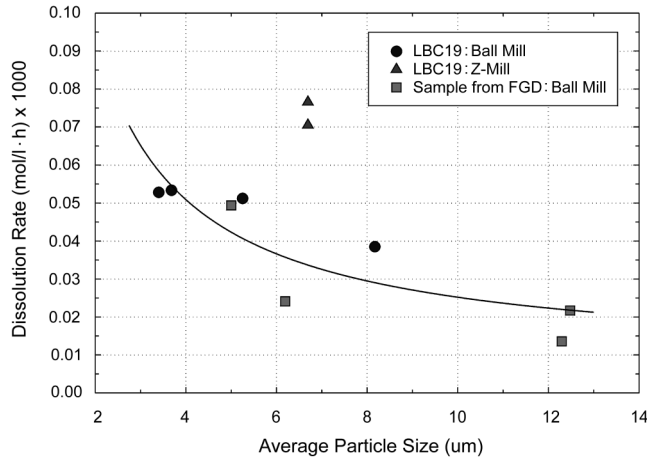


Fig. 6. Effects of limestone particle size and grinding methods on dissolution rates.

난 것을 알 수 있다. 따라서 화학적인 조성의 영향보다는 물리적인 특성의 영향이 지배적임을 알 수 있다. 이에 반하여 LBC8은 같은 품위의 석회석에 비해 용해속도가 높게 나타났는데 이는 화학성분 중 MgCO₃가 비용해성 플로마이트 특성보다는 용해성 Mg의 특성을 갖고 있기 때문에 용해속도의 향상을 보인 것으로 판단되고 있다.

Fig. 5는 석회석의 비표면적에 따른 석회석 용해속도변화를 나타낸 것으로 대체적 석회석의 용해속도는 비표면적이 증가함에 따라 비례하는 경향을 보였는데 이는 석회석 입자 자체는 기공이 거의 발달하지 않은 암석입자이므로 비표면적이 단위 무게당 미세한 입자가 많을수록 증가하고 있으며 따라서 평균입자크기와 밀접한 관계가 있기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 LBC19 시료를 Jet mill(독일 Alpine-Hosokawa, Fluidized Bed Opposed Jet Mill, Model: Alpine 100 AFG)로 분쇄한 것과 Ball mill(미국 Edison사, Model: 8000-115)을 이용하여 분쇄하였을 때 용해속도를 비교한 것으로, 동일한 화학적 조성과 물리적 특성을 지니고 있는 시료라 할지라도 분쇄경로 즉, 물리적 특성이 부여되는 방법에 따라 용해속도의 차이를 보이고 있으며 같은 조성을 갖고 있는 시료에 있어서 입자크기에 따라 용해속도가 차이가 나고 있음을 보여 준다. 현재 국내 발전소에서 사용중인 석회석 1종에 대한 결과도 그림에 같이 나타나어 비교하였다.

5. 결 론

습식 배연탈황공정에서 국내산 석회석의 효율적인 활용을 도모하고 국내 배연탈황공정의 신뢰도 높은 운전과 배연탈황공정 설계기술의 기초 자료를 제공하기 위해 석회석의 용해속도를 측정하였다. pH-stat 방

법을 적용한 실험실 규모의 실험 장치를 이용하여 용해속도 측정하였으며, 기존에 사용하던 염산용액 대신에 묽은 황산용액을 산용액으로 사용하였다. 이를 이용하여 국내산 석회석 27종을 대상으로 용해속도를 측정하고 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 묽은 황산용액을 이용하는 석회석 용해속도 측정 장치를 이용하여 27종의 석회석에 대해 4회씩 측정한 결과 평균치로부터 5% 내외의 오차를 보였다. 이를 통해 본 장치의 재현성 및 그에 따른 신뢰도를 확인할 수 있었다.
- (2) 본 연구에서 사용된 시료 및 실험조건하에서 석회석의 용해속도는 CaCO₃, MgCO₃의 함량, 즉 석회석의 순도에 의한 영향보다는 평균입자와 비표면적 등 물리적 특성에 보다 많은 영향을 받을 수 있었다.
- (3) 분쇄장치의 종류 및 분쇄경로도 석회석의 용해속도에 영향을 미치므로 피상적인 물리적 특성 이외에 물리적 특성이 부여되는 과정에서 발생하는 입자의 표면에너지 변화 등 열역학적 요인도 고려되어야 할 것으로 판단된다.
- (4) 석회석 성분중 Mg 화합물의 용해성 여부에 따라 석회석의 용해속도가 영향을 받고 있으므로 이에 대한 연구가 병행되어야 할 것으로 판단된다.
- (5) 본 측정 장치를 이용하여 보다 정량화되고 다량의 연구결과를 축적함으로써 배연탈황공정에 사용함으로 화학적 특성이 다소 부족한 석회석을 물리적 특성을 향상시켜 공정의 성능을 유지할 수 있는 방안을 도출할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 청정에너지기술개발사업으로 수행된 연구결과로서 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, J. H.: "Proceedings of 2nd Technical Seminar on Limestones for FGD system," Korea Mining Industry Cooperative, DongHae City, Korea(1999).
2. Miller, S. F., Miller, B. G. and Scaroni, A. W.: "Proceedings of 1997 SO₂ Control Symposium," Washington, D.C., U.S.A.(1997).
3. Ukawa, N., Takashina, T., Shinoda, N. and Shimizu, T.: *Environ. Prog.*, **12**(3), 238(1993).
4. Lee, W. S., Lee, H. K., Jo, H. D., Kim, S. K. and Kim, I. W.: *HWA-HAK KONGHAK*, **34**, 700(1996).
5. Ellis, A. R.: "An Investigation of UK Limestone Reactivity for the Limestone-Gypsum FGD Process," presented at the Institution of Chemical Engineers Symposium Series, **106**, 349(1989).
6. Morse, J. W. and Berner, R. A.: *Am. J. Sci.*, **272**, 840(1972).

7. Berner, R. A. and Wilde, P.: *Am. J. Sci.*, **272**, 826(1972).
8. Plummer, L. N., Wigley, T. M. L. and Parkhurst, D. L.: *Am. J. Sci.*, **278**, 179(1978).
9. Korean Industrial Standards, "KSL5106 - Testing Method for Fineness of Portland Cement by Air Permeability Apparatus," Agency for Technology and Standards.