

유기산 첨가제를 이용한 저품질 석회석 슬러리의 탈황 성능 개선

정지은 · 조인아 · 이창용[†]

공주대학교 환경공학과
(2021년 3월 9일 접수, 2021년 3월 16일 수정, 2021년 3월 18일 채택)

Improvement of Desulfurization Performance of Low-grade Limestone Slurry Using Organic Acid Additives

Ji Eun Jeong, In Ah Cho and Chang-Yong Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea
(Received March 9, 2021; Revised March 16, 2021; Accepted March 18, 2021)

초 록

저품질 석회석의 탈황 성능 개선을 알아보기 위해 초산, 젖산, 개미산 등 3종의 유기산 첨가제를 사용하여 기포형 반응기에서 탈황 반응을 수행하였다. 유기산이 첨가되지 않은 석회석 슬러리는 pH 5.2 이하에서 초기 탈황 효율의 저하가 일어났다. 반면, 유기산이 첨가된 석회석 슬러리는 pH 4.2~4.5에서 안정된 초기 탈황 효율을 나타내었다. 슬러리 pH 4 이하에서 유기산이 첨가된 석회석 슬러리의 탈황 성능은 유기산의 해리에 의해 생성된 음이온의 양과 연관될 수 있다. 슬러리 중 유기산의 음이온 양이 많으면 슬러리 pH의 완충 기능 저하가 급격히 일어나지 않았다. 이와 같은 결과들은 유기산의 산성도 및 해리도에 기인하였다. 3종의 유기산 첨가에 따른 저품질 석회석 슬러리의 탈황 성능 증가율은 초산(2.6%) < 젖산 (6.4%) < 개미산 (16.7%) 순으로 나타났다.

Abstract

Desulfurization reaction in a bubble type reactor was carried out by adding three organic acids such as acetic acid, lactic acid, and formic acid to investigate the enhancement of the desulfurization performance of low-grade limestone. Desulfurization of limestone slurry without organic acids initiated to degrade at pH 5.2 or less, whereas organic acid-added limestone slurry exhibited a stable efficiency in the initial desulfurization with slurry pH ranging 4.2-4.5. At slurry pH below 4, the desulfurization performance of limestone slurry with addition of organic acids may be related to the amount of anions produced by dissociation of the organic acids. When limestone slurry had a large amount of anions, a rapid decrease in buffer capacity of slurry pH did not occur. These results were due to the acidity and dissociation of organic acids. The desulfurization performance of low-grade limestone slurry increased in the order of acetic acid (2.6%) < lactic acid (6.4%) < formic acid (16.7%).

Keywords: Desulfurization, Low-grade limestone, Organic acid, Additives

1. 서 론

황을 함유한 물질이 연소할 때 생성되는 황산화물은 인체에 유해하며 산성비의 원인 물질이다. 대기 중으로 배출된 황산화물은 암모니아와 반응하여 2차 미세먼지인 황산암모늄을 생성한다고 알려져 있다 [1]. 배연탈황(FGD, flue gas desulfurization)은 화석 연료의 연소 후 생성되는 황산화물을 제거하는 기술이다. 황산화물의 제거 원리로는 흡수, 흡착, 산화, 환원 등이 있으며, 석회석 슬러리를 이용한 흡수 공정이 가장 널리 보급되어 왔다[2,3]. 흡수 공정은 슬러리에 혼합된 석회

석을 배기가스와 접촉시켜 황산화물을 흡수 제거하고 부산물로 석고를 생성한다. 이때 석회석의 물리화학적 특성은 황산화물 제거에 영향을 미칠 수 있다[4]. FGD 공정에서 저품질의 거친 석회석을 사용할 경우 미반응 석회석의 증가로 인하여 스케일의 생성 및 탈황 효율의 감소 등을 유발하기 때문에 FGD용 슬러리에는 고품질의 미세 석회석이 요구된다[5].

한편, 석회석의 용도가 매우 다양하여 여러 분야에 사용되는 것에 비해 고품질 석회석의 국내 매장량은 점차 줄어드는 실정이다[6]. 국내 석회석 광산은 주로 강원도와 충북 지역에 위치하며, 산지 위치에 따라 다양한 결정과 조직 및 품질 등의 차이를 보인다[2]. 또한 같은 광산에서도 석회석 품질의 차이가 보이는데 광선을 아래로 깊게 채굴할수록 석회석의 품질이 떨어지는 것으로 알려져 있다[7]. 이에 따라 고품질의 석회석의 자원 고갈로 저품질 석회석을 사용한 FGD 공정의 탈황 효율 향상을 위한 연구가 필요한 상황이다. FGD 공정에서 석회

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Department of Environmental Engineering, Cheonan 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9421 e-mail: cylee@kongju.ac.kr

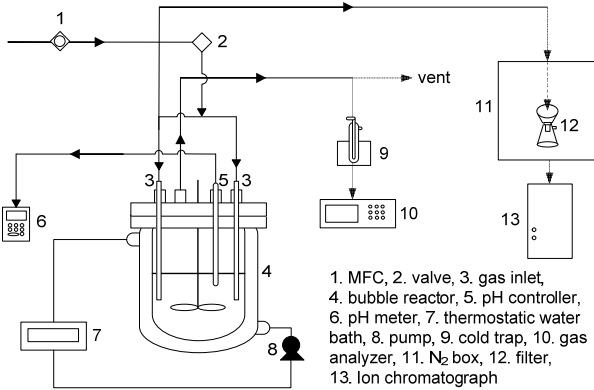


Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup.

석 슬러리의 탈황 성능 개선을 위해 첨가제를 사용하는 방법이 있다. 기존 연구들에 따른 상용화된 첨가제는 크게 카보네이트 수산화물, 황산염 등과 같은 알칼리 첨가제와 말론산, 아디프산 등과 같은 유기산 첨가제로 나뉘며[5], 유기산 첨가제의 경우 우수한 pH 완충성, 저렴한 가격, 낮은 휘발성, 화학적 안정성, 무독성 등으로 탈황 첨가제로서 적합하다[5,8]. 유기산은 석회석의 용해를 촉진시키고 슬러리 pH를 완충하여 기액 물질전달 저항을 감소시킨다[8,9]. 따라서 FGD 공정에서 석회석 슬러리에 유기산을 첨가함으로써 석회석 이용 및 탈황 효율의 향상을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 FGD 공정에서 석회석의 품질 저하로 인한 탈황 효율 저하를 유기산 첨가제를 이용하여 개선하는 방안을 살펴보았다. 유기산 첨가제로 일염기산 중 구조가 단순한 개미산과 초산을 선택하였고, 이염기산 중 구조가 단순하면서도 산성도가 개미산과 비슷한 젯산을 사용하였다. 품질 및 입도가 다른 두 가지 석회석에 대해 물리·화학적 특성 평가를 수행하였고, 탈황 반응을 통해 세 가지 유기산의 탈황 효율을 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서는 광성화학에서 생산한 충북 금산 지역의 석회석 두 종(CK1, CK2)을 사용하였다. 유기산 첨가제는 대정화급에서 구입한 개미산(AR, ≥ 85.0%), 초산(AR, ≥ 99.5%), 젯산(AR, ≥ 90.0%)을 사용하였다. CK2 슬러리에 개미산, 젯산, 초산 등을 첨가한 경우 각각 CK2F, CK2L, CK2A 등으로 표시하였다.

2.2. 반응 장치 및 조건

탈황 실험장치는 Figure 1에 나타난 것처럼 기포형 반응기, 가스 공급 시스템, 슬러리 저장 및 주입 시스템, 분석 장치 등으로 구성되어 있다. 실험에 사용된 SO₂, O₂, N₂ 가스는 각각 유량 조절계(mass flow controller, Brook-MFC, 5850E, USA)를 사용하여 유량을 조절하였다. 반응기는 반응 온도를 25 °C로 유지시키기 위해 이중 재킷으로 제작되었으며, 반응기의 크기는 직경 13 cm, 높이 20 cm이다. 반응기의 내부 부피는 1 L이다. 반응기 내 석회석 슬러리(0.1 wt%)의 부피는 0.6 L로 유지하였다. 석회석 슬러리에 유기산을 첨가하는 경우에는 반응기에 유기산을 10 mmol/L 농도로 첨가하고 20 min 교반 후 실험을 진행하였다. 각각의 가스가 혼합된 가스의 총 유량은 3 L/min이고 석회석 슬러리가 채워진 반응기 하부로 두 개의 기포 분사기를 통해 주

입되었다. 주입 가스에서 O₂ 농도는 3%로 유지되었고, SO₂ 농도는 500, 1000, 1500 ppm 등으로 변화시켰다. 반응기에서 SO₂의 효과적인 혼합 및 확산을 위해 교반 속도를 300 rpm으로 일정하게 유지하였다.

2.3. 분석 및 측정

실험을 수행하기 전 석회석 시료의 입도분포를 측정하기 위해 입도 분석기(Malvern, Mastersizer 2000, UK)를 이용하였고, 결정구조 분석을 위해 X-선 회절기(Rigaku, MiniFlex 600, Japan)를 이용하였다. 반응 과정에서 석회석 슬러리 중 황산이온 및 아황산 이온의 분석을 위해 실험 중간에 일정량의 슬러리를 채취하여 진공 여과하였다. 여과 과정은 아황산 이온의 산화를 방지하기 위해 질소 분위기에서 진행하였다. 여과액의 이온 분석은 ion chromatograph (Metrohm, Eco IC, Switzerland)를 사용하였다. 반응 종료 후 석회석 슬러리는 60 °C에서 24 h 건조한 후 XRD 분석을 수행하였다. 석회석 슬러리의 pH 변화는 기포형 반응기 내부에 pH meter (WTW, pH 340i, Germany)를 설치해 연속 측정하였다. 석회석 시료의 화학 조성은 XRF (SII Nano Technology Inc., SEA2220A and mobile: SEA200, Japan)를 이용하여 분석하였다.

반응기로부터 배출되는 가스는 냉각 트랩으로 수분을 제거하고 분석 장치로 주입하였으며, SO₂ 및 CO₂ 농도는 gas analyzer (Horiba, VS-3000, Japan)를 이용하여 측정하였다. 반응 가스 중 SO₂의 제거 효율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 C_{in}은 반응기 주입 전 SO₂의 농도이고 C_{out}은 반응기로부터 배출되는 SO₂의 농도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석회석 품질

CK1 및 CK2 석회석 시료에 대한 X-선 회절도를 Figure 2에 나타내었다. 두 시료의 X-선 회절도는 서로 차이가 보이지 않으며 calcite 결정 피크가 뚜렷하게 나타났다. Table 1은 CK1 및 CK2 시료의 화학 조성을 나타낸 것이다. 석회석의 탈황 성능은 불순물 함량에 영향을 크게 받는다. 국내 배연탈황용 석회석 품질규정에 따르면 배연탈황용 석회석은 CaCO₃ ≥ 95%, MgCO₃ ≤ 4%, SiO₂ ≤ 2%, Al₂O₃ + Fe₂O₃ ≤ 0.5% 품질 기준을 따라야 한다[10]. CK1 시료는 CaCO₃ 함량이 품질규정 기준에 비해 2.5%p 적었고, CK2 시료의 경우에는 CaCO₃ 함량이 약 85%로서 기준보다 10%p 정도 적었다. 이로부터 CK1 및 CK2 시료 모두 국내 배연탈황용 석회석 품질에는 미치지 못하며 특히 CK2 시료는 저품질의 석회석임을 알 수 있다. Figure 3은 CK1과 CK2 시료의 입도분포를 나타낸 것이다. CK2 시료가 CK1 시료에 비해 입경이 큰 석회석 알갱이가 더 많이 분포함을 알 수 있다. Figure 3의 입도 분포 측정 결과로부터 두 시료의 단위 밀도가 동일하다는 가정 하에 계산한 결과 비표면적은 CK2 시료가 CK1 시료의 55% 정도에 불과하였다. 석회석 알갱이의 입경이 클 경우 흡수탑 내에서 석회석의 용해가 충분히 이뤄지지 않아 최적 탈황효율을 만족시킬 수 없다[4]. 따라서 상기 분석 결과들로부터 두 시료의 탈황 성능은 분명한 차이를 보일 것으로 예상할 수 있다.

Table 1. Chemical Compositions of Two Limestone Powder Samples (wt%)

	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Others
CK1	92.50	1.29	1.54	0.53	3.12	1.02
CK2	85.45	2.39	4.09	1.28	5.21	1.58

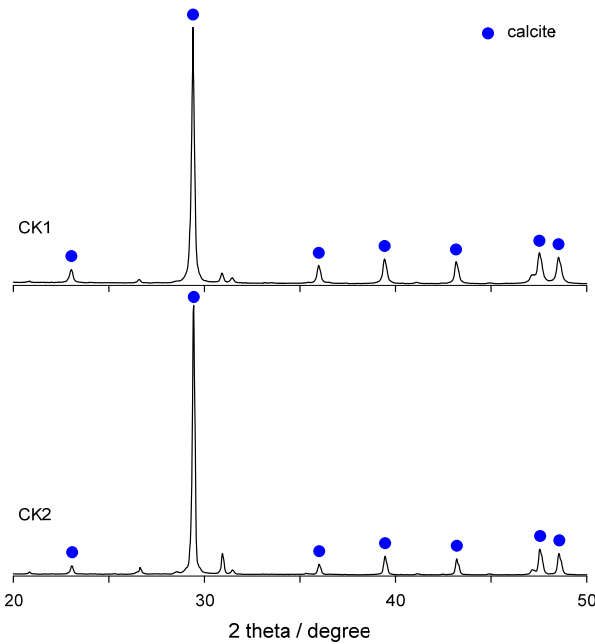


Figure 2. XRD patterns of two limestone powder samples.

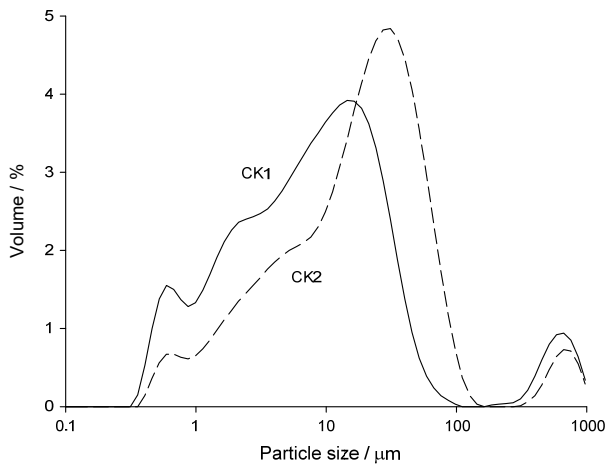


Figure 3. PSD curves of two limestone powder samples.

3.2. 석회석 품질에 따른 탈황 성능

습식 배연탈황 공정의 주요 반응은 SO₂의 흡수 및 CaCO₃의 용해이다. 식 (2)와 (3)로 나타낸 SO₂의 흡수 및 가수분해로부터 수소 이온과 아황산 이온이 생성된다. 식 (4)와 (5)는 CaCO₃의 용해 반응인 동시에 석회석 슬러리의 pH 완충 반응으로서 이로부터 Ca²⁺과 CO₂ 가스가 생성된다. 식 (6)은 습식 배연탈황 공정의 총괄 반응식이다[6,11].

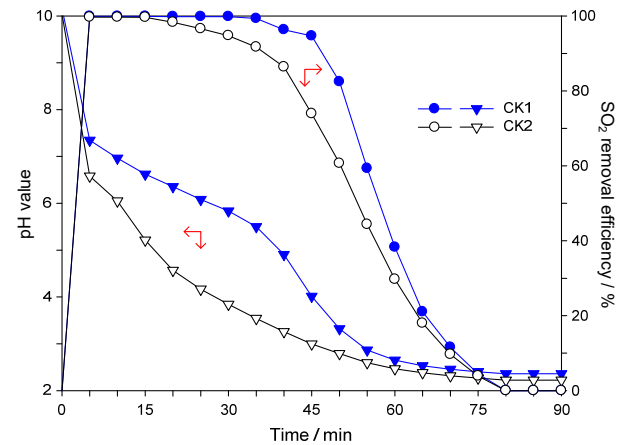
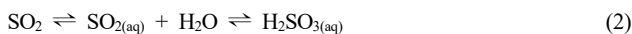
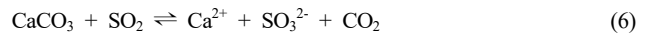
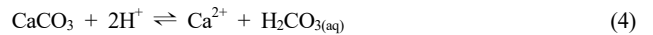
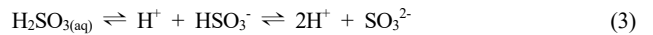


Figure 4. Comparison of SO₂ removal efficiency and pH value for two limestone slurry samples. Inlet SO₂ concentration = 1500 ppm.



기포형 반응기를 이용하여 두 종의 석회석 슬러리의 탈황 실험을 진행하고 탈황 효율 및 슬러리 pH의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 탈황 실험은 반응기로부터 SO₂의 배출 농도가 주입 농도와 같아질 때 종료하였다. 탈황 효율과 슬러리 pH 변화 곡선은 두 개 구간으로 구분된다. 첫 번째는 초기 탈황 효율이 거의 변화 없이 지속되면서 슬러리 pH가 감소하는 구간이다. CK1과 CK2 슬러리에서 초기 탈황 효율이 99% 이상으로 유지되는 시간(T₉₉)은 약 35 min과 약 15 min이었고 이때 슬러리 pH는 각각 약 5.5와 약 5.2이었다. 실제 습식 배연탈황 공정에서 최적의 슬러리 pH는 5.0~6.0으로 알려져 있다[12,13]. 따라서 첫 번째 구간은 석회석 슬러리의 정상적인 pH 완충 기능이 발현되는 구간으로 볼 수 있다. 한편 Figure 4를 보면, 첫 번째 구간에서 CK1 슬러리에 비해 CK2 슬러리의 pH가 급속하게 떨어지는데, 이는 CK1 슬러리에 비해 CK2 슬러리에서 CaCO₃의 용해 속도가 느리기 때문이다. 석회석 슬러리에서 CaCO₃의 용해 속도는 석회석의 품질 및 시료의 입도에 의존하는데, 3.1절에 나타난 결과처럼 CK2 시료가 CK1 시료에 비해 석회석 품질이 낮고 시료의 입도도 크기 때문이다. 결국 CK2 슬러리의 T₉₉가 CK1 슬러리에 비해 짧은 것은 석회석 슬러리의 pH 완충 기능이 상대적으로 빨리 저하하기 때문으로 볼 수 있다. Figure 4의 탈황 효율 및 슬러리 pH 변화 곡선에서 두 번째 구간은 탈황 효율과 pH가 동시에 감소하는 구간이다. 두 번째 구간에서 슬러리 pH가 대략 5 이하로 떨어지면 탈황 효율이 급격히 저하되었다. 습식 배연탈황 공정에서 슬러리 pH가 5 이하로 떨어지면 식 (4)의 SO₂의 흡수 및

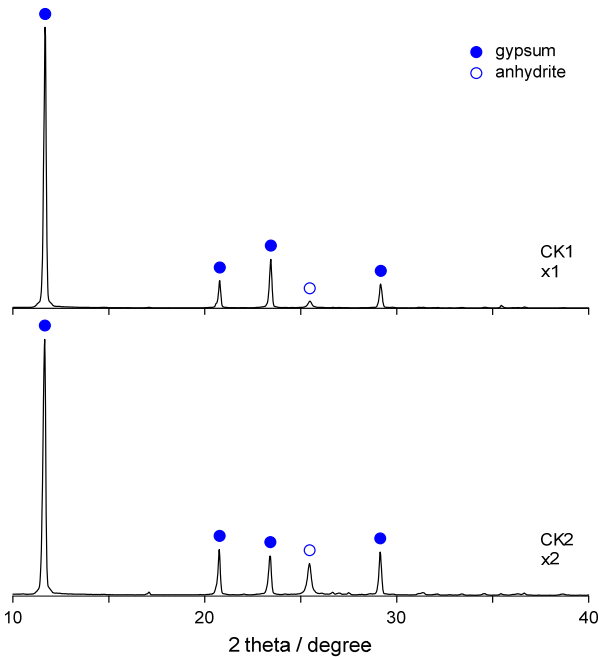
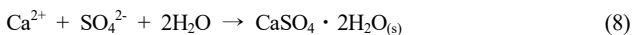


Figure 5. XRD patterns of two desulfurized gypsum samples.

가수분해로부터 생성된 수소 이온과 CaCO₃의 반응이 제한되어 석회석 슬러리의 완충 기능이 감소된다. SO₂의 흡수가 계속됨에 따라 CK1과 CK2 슬러리의 탈황 효율은 0에 가까워졌고 슬러리 pH는 각각 약 2.3과 2.2로 일정해졌다. 슬러리 pH가 더 이상 감소하지 않는 것은 슬러리 내에 수소이온이 포화되어 SO₂의 흡수 및 가수분해가 중지되었기 때문으로 판단된다. 두 번째 구간의 종료 시간은 CK1과 CK2 슬러리 모두 약 80 min으로 동일하였다.

Figure 5는 Figure 4의 탈황 실험 종료 후 석회석 슬러리를 여과 및 건조하여 얻은 파우더의 XRD 회절도이다. CK1 및 CK2 슬러리 파우더 시료에서 이수석고(gypsum)의 특성 피크들을 뚜렷하게 확인할 수 있으며[5], 석회석의 특성 피크는 관찰되지 않았다. 습식 배연탈황 공정에서는 일반적으로 식 (7)과 (8)을 통해 최종 부산물로 이수화물 형태의 탈황 석고가 생성된다. Figure 5에서 확인되는 무수석고(anhydrite)는 반응이 종료된 석회석 슬러리를 60 °C에서 건조하는 과정에서 형성된 것으로 판단된다.



SO₂ 주입 농도에 따른 탈황 성능을 알아보기 위해 CK1 및 CK2 슬러리의 탈황 실험을 진행하고 시간에 따른 탈황 부피 곡선을 Figure 6에 나타내었다. CK1 및 CK2 슬러리 모두 SO₂ 주입 농도에 따라 탈황 양은 증가하였고 탈황 종료 시간은 감소하였다. 이러한 결과는 주입되는 SO₂ 가스의 분압이 증가함에 따라 기액 물질전달의 구동력이 증가하여 SO₂ 흡수율이 높아지고 흡수 속도가 빨라져 탈황 종료 시간이 단축되었기 때문이다[14]. SO₂ 주입 농도에 관계없이 석회석 품질이 낮은 CK2 슬러리의 탈황 양이 CK1 슬러리에 비해 낮았다. 특히 SO₂ 주입 농도가 1500 ppm일 때 CK1과 CK2 슬러리의 SO₂ 탈황 양의 차이가 가장 크게 나타났는데, CK2 슬러리의 탈황 양은 CK1 슬러리 대비

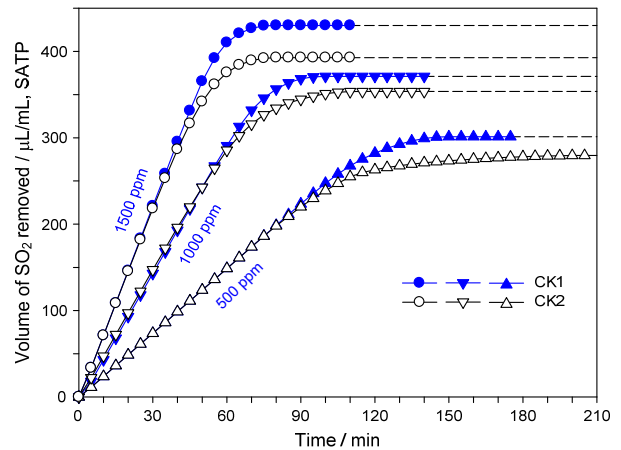


Figure 6. Comparison of amount of SO₂ removed for different inlet SO₂ concentrations.

91.3% 정도이었다. 3.2절의 결과들을 토대로 저품질 석회석인 CK2의 탈황 성능을 높이기 위해서는 슬러리 pH를 완충할 수 있는 유기산의 첨가가 하나의 방안을 알 수 있다.

3.3. 유기산 첨가에 따른 탈황 성능 비교

슬러리 pH의 완충 첨가제로서 개미산, 초산, 젖산 등 3종의 유기산을 CK2 슬러리에 첨가하고 탈황 실험을 수행하였다. 유기산 첨가제의 pH 완충 반응은 다음과 같이 설명된다. 석회석 슬러리에 첨가된 유기산(HA)은 수소 이온(H⁺)과 음이온(A⁻)으로 해리되는데, 생성된 H⁺은 앞서 식 (4)와 (5)처럼 CaCO₃의 용해에 소모된다. 반면 생성된 A⁻는 식 (9)과 같이 흡수된 SO₂의 가수분해에 의해 생성되는 H⁺과 반응하여 HA으로 되돌아간다[10,15].

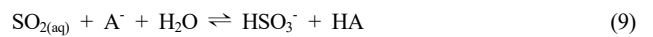


Figure 7은 유기산이 첨가된 CK2 슬러리의 탈황 실험을 수행하고 탈황 효율 및 슬러리 pH의 변화를 나타낸 것이며, Figure 7의 상단 오른쪽에 표시된 그래프는 시료 별 T₉₉를 구별하기 위해 부분 확대한 것이다. 탈황 실험 시작 전 석회석 슬러리에 유기산이 첨가 및 혼합되었기 때문에 유기산 분자의 해리로부터 생성된 수소 이온에 기인하여 실험 시작 시 슬러리 pH가 7 이하로 나타났다. CK2F 및 CK2L 슬러리의 T₉₉는 약 20 min으로서 유기산이 첨가되지 않은 CK2 슬러리의 약 15 min보다 약간 증가하였지만, CK2A 슬러리의 T₉₉는 약 30 min으로서 유기산이 첨가되지 않은 CK1 슬러리의 약 35 min에 근접할 정도로 크게 늘어났다. 각 시료의 T₉₉에서 슬러리 pH 값은 CK2A 슬러리 4.5, CK2F 및 CK2L 슬러리 4.2이었는데, 유기산이 첨가되지 않은 CK1 및 CK2 슬러리의 pH 5.5와 5.2와 비교하여 다소 낮다. 이러한 결과는 석회석 슬러리에 유기산이 첨가되면 5 이하의 슬러리 pH에서도 SO₂와 석회석 간의 pH 완충 기능이 작용하였음을 의미한다. 3종의 유기산 별로 T₉₉가 차이를 보이는 것은 유기산의 pKa 값과 연관된다. 유기산의 pKa 값은 개미산 3.75, 젖산 3.86, 초산 4.75이다. 이에 따라 탈황 실험 전 CK2F 및 CK2L 슬러리에는 CK2A 슬러리에 비해 과량 존재하는 수소 이온들에 의한 SO₂의 흡수 방해가 더 컸고 그 결과 T₉₉는 CK2 슬러리에 비해 조금 증가했다고 볼 수 있다. 반면 CK2A 슬러리는 적절한 산성도를 가져 슬러리 pH를 비교적 안정적으로 유지시킬

Table 2. Concentration Ratio of Sulfite Ions and Sulfate Ions in Limestone Slurry Samples

Sampling time / min	CK2 slurry	CK2A slurry	CK2L slurry	CK2F slurry
	sulfite ions : sulfate ions / %			
20	41.3 : 58.7	45.8 : 54.2	83.9 : 16.1	76.3 : 23.7
110	25.8 : 74.2	37.4 : 62.6	71.2 : 28.8	72.4 : 27.6

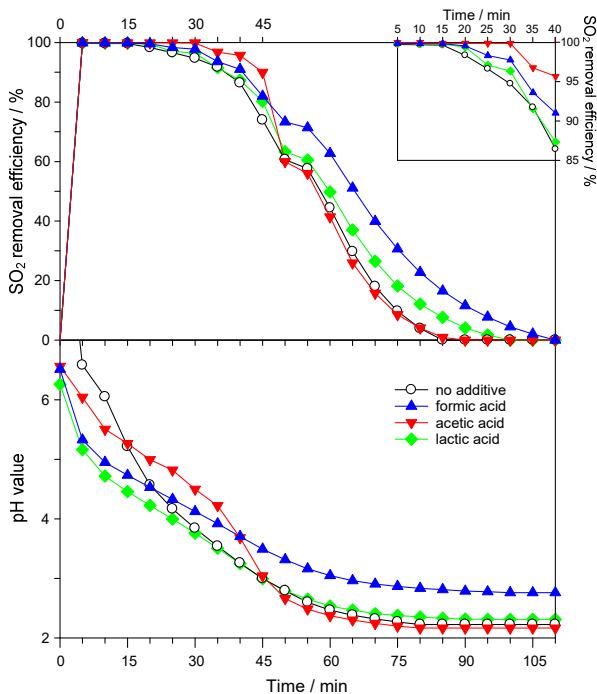


Figure 7. Effect of organic acid on SO₂ removal efficiency and pH value. Inlet SO₂ concentration = 1500 ppm.

수 있어 T₉₉는 크게 증가했다고 볼 수 있다.

Table 2는 Figure 7의 탈황 실험 도중 20 min과 실험 종료된 110 min에 각각 채취한 슬러리 시료에 존재하는 아황산(sulfite) 이온과 황산(sulfate) 이온의 농도 비를 나타낸 것이다. 20 min에 채취한 시료의 경우, CK2 슬러리와 CK2A 슬러리에는 아황산 이온보다 황산이온의 농도가 조금 높게 나타나는 것은 용존 산소에 의해 아황산 이온이 황산이온으로 산화되기 때문이다. 반면 CK2F 및 CK2L 슬러리에는 아황산 이온의 농도가 훨씬 높은 것은, Figure 7의 슬러리 pH 변화 결과에서 보여주듯이, 이들 슬러리는 반응 초기 슬러리 pH가 급속히 낮아졌기 때문이다. 낮은 슬러리 pH에서는 용존 산소의 산화력이 저하하여 아황산 이온의 산화가 감소하게 된다[16]. 결국, 슬러리 pH가 낮아지면 SO₂의 흡수 방해가 심화되고 동시에 SO₂의 해리로부터 생성되는 아황산 이온의 황산이온으로 산화가 감소한다고 볼 수 있다.

Figure 7에서 T₉₉ 이후 슬러리의 탈황 효율은 감소 폭이 점차 커지는 반면 슬러리 pH의 감소 폭은 점차 줄어들었다. 이와 같은 경향은 3.2절에서 기술한 바와 같이 계속되는 SO₂의 흡수로 인해 슬러리에 축적되는 수소 이온에 의해 슬러리 pH가 점차 낮아지면서 SO₂의 흡수 방해가 가속되기 때문이다. Figure 7을 보면, CK2A 슬러리의 경우 T₉₉ 이후 탈황 효율이 크게 떨어지면서 슬러리 pH가 3 정도까지 급속하게 낮아지고 실험 종료까지 슬러리 시료 중 가장 낮은 슬러리 pH를 나타내었다. 3종의 유기산 가운데 pKa가 가장 큰 초산은 해리도가 가

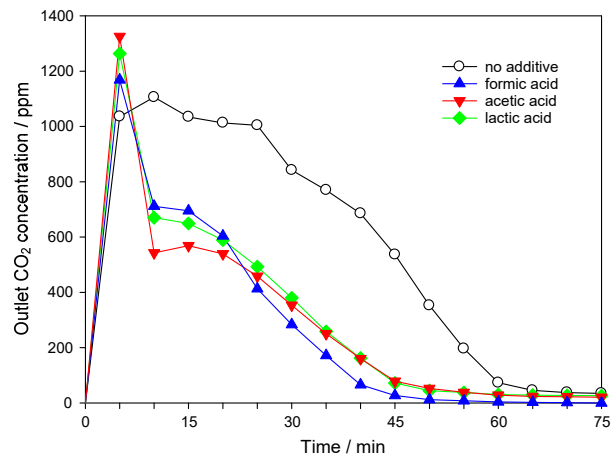


Figure 8. Effect of organic acid on outlet CO₂ concentration. Inlet SO₂ concentration = 1500 ppm.

장 낮기 때문에 슬러리 pH의 완충에 참여하는 음이온(초산 이온) 양도 가장 적다. 이에 따라 계속되는 SO₂의 흡수에 의해 낮아지는 슬러리 pH가 대략 4 근처에서 CK2A 슬러리의 pH 완충 기능이 거의 상실되었다고 추측할 수 있다. 반면 CK2F 및 CK2L 슬러리 중 음이온(개미산 이온, 젖산 이온) 양이 상대적으로 훨씬 많기 때문에 4 이하의 슬러리 pH에서 pH 완충 기능의 급속한 상실이 일어나지 않았다고 추측된다.

Table 2를 보면 T₉₉ 이후 탈황 반응이 진행됨에 따라 모든 슬러리 시료에서 슬러리 중 황산이온의 농도 비가 높아졌다. 이는 석회석 슬러리에 아황산 이온이 지속적으로 생성됨에 따라 아황산 이온의 황산이온으로의 전환도 계속 진행되기 때문이다. 하지만 CK2F 및 CK2L 슬러리의 경우에는 슬러리 중 아황산 이온의 농도 비가 70%를 넘는다. 이러한 결과는 앞서 기술한 바와 같이 CK2F 및 CK2L 슬러리의 탈황 효율이 CK2A 슬러리에 비해 더 높기 때문에 이에 비례하여 슬러리에 생성되는 아황산 이온의 양도 더 많기 때문이다.

Figure 8은 Figure 7의 탈황 실험에서 배출되는 CO₂ 농도를 나타낸 것이다. 유기산이 첨가된 슬러리는 유기산이 첨가되지 않은 시료에 비해 CO₂ 배출량이 적은 것은 탈황 실험 전에 유기산이 CK2 슬러리에 첨가되어서 다량의 CO₂가 미리 배출되었기 때문이다. 모든 시료에서 탈황 반응이 진행됨에 따라 배출되는 CO₂ 농도는 감소하는데, 유기산이 첨가되지 않은 석회석 슬러리에서는 60 min 이후부터 석회석 슬러리의 pH 완충 기능의 감소로 CO₂가 매우 적게 배출되었다. 유기산이 첨가된 슬러리들은 약 50 min 이후부터는 CO₂의 배출농도가 크게 감소했으며 특히 CK2F 슬러리의 경우 CO₂가 거의 배출되지 않았다. 이러한 결과로부터 유기산이 첨가된 슬러리에서 석회석이 전부 용해된 이후에는 단지 식 (9)으로만 탈황이 진행된다고 볼 수 있다.

Figure 9는 Figure 7의 탈황 효율을 탈황 부피 곡선으로 바꿔 나타낸 것이다. 3종의 유기산이 첨가된 CK2 슬러리의 탈황 성능 증가율은

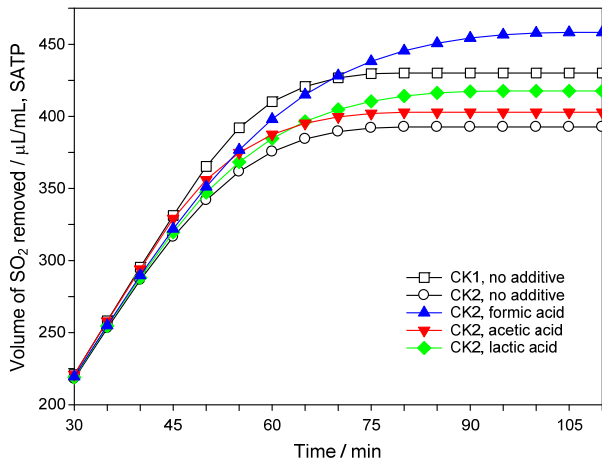


Figure 9. Comparison of amount of SO₂ removed for different organic additives. Inlet SO₂ concentration = 1500 ppm.

개미산 16.7%, 젖산 6.4%, 초산 2.6%이었다. 특히 CK2F 슬러리의 경우 CK1 슬러리와 비교해도 탈황 성능이 6.5% 높았다. 이러한 결과는 첨가되는 유기산의 산성도가 높을수록 슬러리의 탈황 성능이 증가함을 보여준다. Figure 8의 결과에서 기술한 바와 같이 유기산이 첨가된 CK2 슬러리에서 석회석은 반응 시작 약 50 min이 지나면 대부분 용해되었는데, Figure 9를 보면 대략 50 min 정도부터 슬러리 시료 별 탈황 성능의 차이가 뚜렷해지고 있다. 따라서 이 시점 이후 유기산이 첨가된 CK2 슬러리의 탈황 성능의 향상은 식 (9)에 의존하며, 유기산 분자의 해리도가 가장 큰 개미산이 첨가된 CK2F 슬러리에서 식 (9)가 상대적으로 가장 활성화한다고 판단된다. 한편 CK2F 슬러리가 CK2L 슬러리보다 탈황 성능이 더 높은 것은 개미산이 젖산보다 산성도가 더 크며 아올러 분자 크기가 작고 구조가 단순하여 소수성 상호작용이 상대적으로 덜 한 것과 연관이 볼 수 있다. 소수성 상호작용은 석회석 슬러리에서 고체 입자를 재결합시켜 고액 물질전달 저항을 증가시킨다[9]. Figure 9 결과로부터 3종의 유기산 중 저품질 CK2 슬러리의 탈황 성능 향상 측면에서 개미산이 가장 우수한 첨가제라고 볼 수 있다. 따라서 실제 습식 배연탈황 공정에서 개미산 첨가제를 사용하여 저품질 석회석을 효율적으로 이용할 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

국내 배연탈황용 석회석 품질기준에 미치지 못하는 석회석 시료에 대해 초산, 젖산, 개미산 등 3종의 유기산을 첨가제를 사용하여 기포형 반응기에서 탈황 반응을 수행하고 탈황 성능을 알아보았다. CaCO₃ 함량이 85.45%인 CK2 슬러리는 함량이 92.5%인 CK1 슬러리에 비해 91~95%의 탈황 성능을 보였다. CK2 슬러리의 T₉₉ (초기 탈황 효율이 99% 이상 유지하는 시간)는 약 15 min으로서 CK1 슬러리의 약 35 min에 비해 적었고 슬러리 pH의 완충 기능은 상대적으로 낮았다. 유기산이 첨가된 CK2 슬러리의 T₉₉는 개미산 및 젖산은 20 min, 초산은 30 min이었다. 유기산이 첨가된 CK2 슬러리의 pH 완충 기능은 무첨가 슬러리의 pH 5.2보다 낮은 pH 4.2~4.5에서도 작용하였다. pKa 값이 작은 개미산(3.75) 및 젖산(3.86)이 첨가된 슬러리는 낮아진 슬러리 pH에 의해 SO₂ 흡수가 방해되어 T₉₉이 약간 증가되었다. 반면 pKa 값이 큰 초산(4.75)이 첨가된 슬러리는 pH 완충 기능이 유지되어 T₉₉이 증가되었다. pH가 4 이하에서 탈황 성능은 슬러리 pH의 완충에 참여

하는 유기산의 음이온 양에 의존하였다. 유기산 분자의 해리도가 낮은 초산이 첨가된 슬러리는 탈황 성능 증가율이 2.6% 정도인 반면, 분자의 해리도가 큰 개미산은 소수성 상호작용도 가장 적어서 16.7%의 높은 탈황 성능 증가율을 나타내었다.

감 사

이 논문은 2019년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술연구원의 지원을 받아 수행된 연구임[20193410100240, 습식탈황장치(FGD) 연계형 황산화물-질소산화물 동시 저감 기술 개발].

References

1. B. Gong, J. Kim, H. Kim, S. Lee, H. Kim, J. Jo, J. Kim, D. Gang, J.M. Park, and J. Hong, A study on the characteristics of condensable fine particles in flue gas, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **32**, 501-512 (2016).
2. J. H. Seo, C. S. Baek, J. S. Cho, Y. J. Ahn, J. W. Ahn, and K. H. Cho, Evaluation and application of grinding index of domestic desulfurization limestone, *J. Energy Eng.*, **28**, 1-9 (2019).
3. S. Y. Liu, P. Liu, J. Gao, J. Y. Liu, Z. X. Ye, and C. H. Xu, Simulation studies on limestone dissolution with organic acid additives in limestone-based flue gas desulfurization, *Proceedings of the 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE 2008)*, 3899-3902, May 16-28, Shanghai, China (2008).
4. S. K. Seo, Y. S. Chu, K. B. Shim, J. K. Lee, and H. Song, A study on the desulfurization efficiency of limestone sludge with various admixtures, *J. Korean Ceram. Soc.*, **52**, 479-482 (2015).
5. H. S. Kim, Y. I. Yoon, H. K. Lee, and S. H. Kim, Study of desulfurization of limestone and crystal habit of gypsum by adding dibasic acid as buffer additives, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 468-475 (2002).
6. J. H. Lim, Y. R. Choi, G. Y. Kim, H. J. Song, and J. H. Kim, Modeling of wet flue gas desulfurization process for utilization of low-grade limestone, *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 743-748 (2019).
7. H. S. Kim, Necessity of refining domestic limestone, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **20**, 3-22 (2011).
8. R. Feng, Z. Sun, W. Zhang, H. Huang, H. Hu, L. Zhang, and H. Xie, Improving the desulfurization performance of CaCO₃ with sodium humate, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **121**, 032025 (2018).
9. L. Lv, J. Yang, Z. Shen, Y. Zhou, and J. Lu, Selecting organic desulfurization additives in flue gas desulfurization process, *Ener. Source. Part A*, **38**, 2649-2655 (2016).
10. Korean Limestone Industry Cooperation, Limestone for flue gas desulfurization, SPS-KLIC 004-0775 (2018).
11. S. Y. Liu and W. D. Xiao, Modeling and simulation of a bubbling SO₂ absorber with granular limestone slurry and an organic acid additive, *Chem. Eng. Technol.*, **29**, 1167-1173 (2006).
12. J. H. Seo, C. S. Baek, J. S. Cho, J. W. Ahn, D. Y. Yoon, and K. H. Cho, Desulfurization efficiency of lime absorbent in in-furnace desulfurization as fly ash binder in power plant, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **27**, 58-65 (2018).
13. J. X. LIU, Experimental study on desulfurization enhanced by additive in limestone-gypsum FGD process, *Appl. Mech. Mater.*, **675**,

- 422-425 (2014).
14. J. Yang, G. Hu, and H. Gao, Influence of operating parameters on performance of SO₂ absorption in fulvic acid solution, *Chem. Eng. J.*, **288**, 724-738 (2016).
 15. S. Liu, W. Xiao, P. Liu, and Z. Ye, Feasibility study of new limestone flue gas desulfurization process, *Clean*, **36**, 482-487 (2008).
 16. L. Wang, Y. Ma, W. Zhang, Q. Li, Y. Zhao, and Z. Zhang, Macrokinetics of magnesium sulfite oxidation inhibited by ascorbic acid, *J. Hazard. Mater.*, **258**, 61-69 (2013).

Authors

Ji Eun Jeong; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; 201402079@smail.kongju.ac.kr

In Ah Cho; B.Sc., Master's Course, Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; 201601956@smail.kongju.ac.kr

Chang-Yong Lee; Ph.D., Professor; Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; cylee@kongju.ac.kr