

가압반응기를 이용한 배연탈황석고로부터 α 형 반수석고의 생성

박승수[†] · 김기형 · 안희수 · 박광규

한국전력공사 전력연구원 환경구조연구소 환경화학그룹
(2006년 8월 17일 접수, 2006년 10월 12일 채택)

Preparation of Calcium Sulfate α -Hemihydrate from FGD Gypsum in the Autoclave

Seung-Soo Park[†], Ki-Hyoung Kim, Hi-Soo An, and Kwang-Kyu Park

Environment & Chemistry Research Group, Environment Structure Engineering Laboratory Korea Electric Power Research Institute, Korea Electric Power Corporation, Daejeon 305-380, Korea

(Received August 17, 2006; accepted October 12, 2006)

유연탄을 연소하는 화력발전소의 탈황설비에서 생산된 배연탈황석고를 대상으로 가압반응기를 이용하여 수열반응을 통한 알파형 반수석고의 생성과정을 살펴보았다. 실험 결과 첨가제를 사용하지 않아도 반응온도 120~140 °C 범위 하에서는 용해-재석출 기구에 의하여 알파형 반수석고가 생성되었으나 아스펙트 비가 매우 높은 침상형 결정이 생성되었다. 호박산나트륨을 첨가제로 주입한 결과 결정형상은 침상형에서 각주형으로 변화되었으며 혼수 비(water/powder ratio)는 33%까지 감소하였다. 호박산나트륨의 농도는 20 mM이 적정하였으며 반응도중 성형체의 붕괴를 방지하고 성형체의 기공부피에 의한 모세관 효과를 최대화하기 위한 최적의 성형체 성형압력은 30 kgf/cm²이었다.

This study was performed to investigate the formation process of calcium sulfate α -hemihydrate from FGD gypsum produced at thermal power plant burning bituminous coal. The experimental results showed that calcium sulfate α -hemihydrate with a large aspect ratio was produced in the temperature range of 120 °C and 140 °C in the absence of additives through dissolution-recrystallization mechanism. It was also observed that addition of Na-succinate as a catalyst changed crystal shape from acicular to prismatic, resulting in decreased water/powder ratio down to 33%. Optimum concentration of Na-succinate was 20 mM. It was confirmed that the optimum moulding pressure and moisture content of moulded body from FGD gypsum were 30 kg/cm² and between 10% and 15% respectively, which prevent moulded body from collapsing and maximize the capillary effect by given pore volume while autoclaving.

Keywords: FGD, gypsum, α -hemihydrate, moulded body, autoclave

1. 서 론

국내 화력발전소의 배연탈황설비는 총 45기가 설치되어 운영 중에 있으며 6기의 설비가 현재 건설 중에 있다. 이를 발전 용량으로 환산하면 22,265 MW에 이른다[1]. 국내 화력발전소에 설치된 모든 탈황설비는 흡수제로 석회석을 사용하고 부산물로 석고를 생산하는 습식 석회석-석고 공정으로 석고는 이수석고(Calcium sulfate dihydrate, CaSO₄ · 2H₂O)의 형태로 생성되며 일반적으로 탈황석고로 불린다. 현재 국내 화력발전소의 탈황설비에서 생산되는 탈황석고는 연간 110만 톤 규모로 석고보드와 시멘트 첨가제로 전량 재활용되고 있으나 최근 기존의 유전소 발전소에서 저유황유를 고유황유로 연료전환하고 대신 탈황설비를 설치하는 추세에 있고 또한 지속적인 발전설비의 증설이 예정되어 있어 석고 배출량이 확대되고 있기 때문에 향후 석고의 수급 불균형이 발생할 가능성이 매우 높은 실정이다. 따라서 이에 대비하고 효율적인 탈황석고의 활용을 위하여 다양한 용도 개발 및 품

질 제어기술의 개발이 시급히 요구되고 있다.

국내에서 배연탈황석고가 생산되기 이전에는 인산비료를 제조하는 과정에서 생산되고 있는 인산석고와 태극 등 동남아시아에서 수입하고 있는 천연 석고를 사용하여 베타(β)형 반수석고를 제조해 왔으나 배연탈황석고가 생산되면서 이들 시장의 대부분을 대체하여 왔다.

최근 국민소득 증대와 함께 국내 건축시장에도 바닥재와 인테리어 제품에 무독성이며 물리적 특성이 뛰어난 알파형석고를 적용하려는 움직임이 본격화되고 있기 때문에 탈황석고를 이용하여 저비용으로 알파형 석고를 제조할 경우 높은 부가가치를 창출하는 것이 가능하다.

알파형 반수석고는 단순히 탈황석고를 소성하여 얻은 베타형 반수석고보다 적게는 5배 많게는 10배 이상의 압축강도를 가지며, 경화 특성 또한 최소 2배 이상 뛰어나서 작업 효율이 상당히 빠르다는 장점이 있다. 따라서 일본, 미국, 독일과 같은 선진국에서는 알파형 반수석고를 수경성 바인더와 같이 물과 접촉을 하면서도 고강도의 특성을 요구하는 무기재료 및 기계재료 등과 같은 분야에서 널리 활용되고 있다[2]. 그러나 국내에서는 연간 만 톤 정도의 알파형 반수석고 미국 및 일본으로부터 수입되어 형제용 석고, 치과 및 의료용 깁스에

[†] 주 저자 (e-mail: sspark@kepri.re.kr)

Table 1. Chemical Composition of FGD Gypsum

Sample	Chemical composition (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Ig-loss
Gypsum	1.93	0.38	0.12	31.2	44.5	20.12

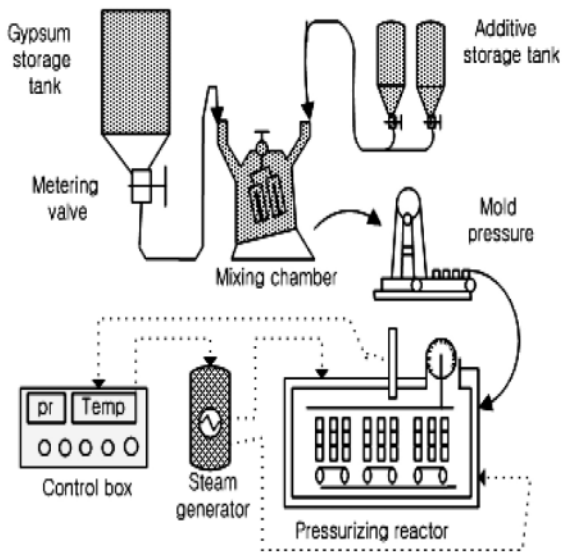


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

대부분 사용되고 있는 실정이며, 아직까지 선진 외국처럼 대량으로 건축재료 및 고강도 무기재료의 원료로는 활용되지 못하고 있는 실정이다.

지금까지 알려져 있는 α 형 반수석고의 제조방법은 크게 상압수용액법, 가압수증기법, 가압수용액법 등이 있으나 이 중에서 상용화에 성공한 것은 가압반응기를 이용한 가압수증기법[3]과 가압수용액법이다[4,5].

본 연구에서는 가압수증기법을 이용하여 탈황석고로부터 알파형 반수석고를 제조하는 과정에서 각종 변수들이 최종 생성물의 특성에 미치는 영향을 규명하고 최적의 운전 조건을 도출하기 위한 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험설비

본 실험에 사용된 습식 가압반응기는 가압수증기법에 의하여 알파형 반수석고를 제조할 수 있도록 구성하였으며 Figure 1에 개략도를 나타내었다. 반응기의 부피는 5.5 L이며 재질은 스테인리스 스틸을 사용하였다. 원활한 반응을 유도하기 위하여 반응기 내부에 성형체를 올려놓을 수 있도록 기공판(perforated tray)을 설치하였으며 기공판의 재질은 teflon을 사용하였다. 탈황석고 저장조의 용량은 최대 600 g이며, 첨가제의 저장 용량은 500 mL이다. 가압반응기는 스팀발생기에서 생성된 수증기로 압력과 온도가 자동으로 조절되도록 구성되어 있으며 반응기 내부의 온도와 포화수증기압이 일치하도록 하기 위하여 반응기의 외부를 20 mm 두께의 보온재로 보온하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에서 사용한 석고는 순수한 이수석고가 아닌 실제 유연탄을 연소하고 있는 B발전소의 탈황설비에서 부산되고 있는 탈황석고를 사용하였으며 탈황석고의 조성은 Table 1과 같다.

먼저 일정량의 탈황석고와 물 및 첨가제를 혼합하여 20, 30, 40 kg/cm²의 압력으로 성형체를 만든 후 가압반응기에 투입하였고, 반응기의 압력은 수증기압으로 조절하였으며 2.0에서 4.0 kg/cm²까지 압력을 변화시켰다. 일정한 압력 이상으로 수증기가 유입될 경우에는 가압반응기 상부에 있는 안전밸브를 통하여 수증기가 배출되도록 함으로써 압력을 일정하게 유지시켰다. 반응시간은 1 h부터 5 h까지 1 h 간격으로 변화시켰다. 함수율은 3%에서 20%까지 3% 간격으로 조절하였으며, 첨가제는 호박산나트륨을 50 mM까지 10 mM 간격으로 제조하여 석고와 혼합하였다. 반응온도는 120 부터 150 °C까지 10 °C 간격으로 변화시켰으며, 생성된 반수석고는 105 °C로 유지된 오븐에서 8 h 이상 건조 후 XRD, DSC로 알파형 반수석고의 유무를 확인하였고, SEM 사진으로 결정형상을 확인하였다.

알파형 반수석고의 혼수 비(water/powder ratio)는 증류수 100 g에 투입되는 알파형 반수석고 분체의 양을 중량비로 계산하여 백분율로 환산하였다. 알파형 반수석고의 강도는 가로, 세로, 높이가 각각 5 cm 인 몰드에 반수석고 슬러리를 투입하여 수화시킨 후 48 h 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간에 따른 알파형 반수석고의 결정 특성

Figure 2는 반응시간에 따른 알파형 반수석고의 결정크기를 나타낸 SEM 사진이다. 반응조건은 성형압력 30 kg/cm², 반응온도 130 °C, 반응기 압력 2.6 kg/cm²이었으며 반응시간은 5 h로 유지시켰다. Figure 2에서 보는 바와 같이 반응시간이 1 h인 경우에는 입자크기가 c-축 방향으로 10 μm 이하부터 40 μm까지 비교적 다양하게 분포되어 있는 것을 알 수 있으나 반응 시간이 길어질수록 10 μm 이하의 입자는 줄어들고 30 μm 이상의 입자크기를 가진 침상형이 가지런히 배열되고 있음을 볼 수 있다. 또한 반응시간이 증가함에 따라 입자크기는 점차로 b-축과 c-축 방향으로 성장하고 아스펙트 비(aspect ratio)는 감소하고 있음을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 반응시간이 아스펙트 비와 혼수 비에 미치는 영향을 나타낸 것으로 반응시간이 증가할수록 아스펙트 비와 혼수 비는 동시에 감소하였다. 혼수 비는 반수석고가 이수석고로 다시 재결정하는 데 필요한 물의 양으로 정의할 수 있으며 혼수 비가 감소할수록 수화된 후의 경화체는 잉여수분이 적게 되고 이로 인해 이수석고 경화체는 치밀하게 되어 그 강도가 증가하게 된다. 실험 결과 반응생성물의 혼수 비는 반응시간이 경과할수록 감소하였으나 그 값이 70~80 정도로 매우 높은 값을 나타내었다. 이에 반해 c-축이 짧은 판상형 또는 주상형의 비교적 순수한 알파형 반수석고는 혼수비가 30 정도를 나타내는 것이 일반적이다. 이러한 차이는 결정 구조상의 차이에 기인하는 것으로 추측된다. 따라서 높은 강도를 가지는 알파형 반수석고를 얻기 위해서는 c-축 방향의 성장을 억제할 수 있도록 반응조건을 조절해야 할 것으로 판단된다.

Figure 4에 반응시간에 따른 생성물의 DSC 결과를 나타내었다. 그 림으로부터 약 140~165 °C 사이의 흡열피크는 반수석고의 탈수피크이고 그 직후의 날카로운 발열피크는 III-형 무수석고가 II-형 무수석고로 전이하는데 따른 발열 피크로서 베타형 반수석고와 알파형 반수

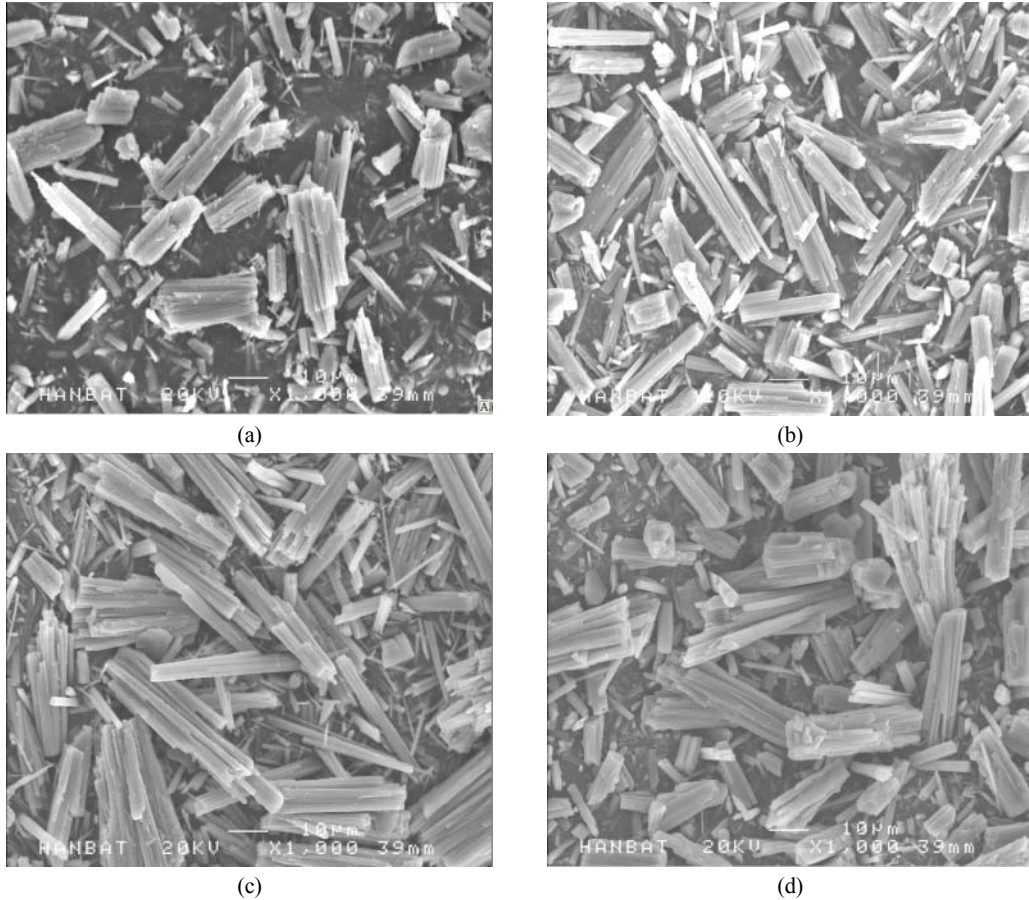


Figure 2. SEM photographs of reaction products from FGD gypsum obtained at different reaction time without additive (a : 1 h, b : 2 h, c : 3 h, d : 5 h).

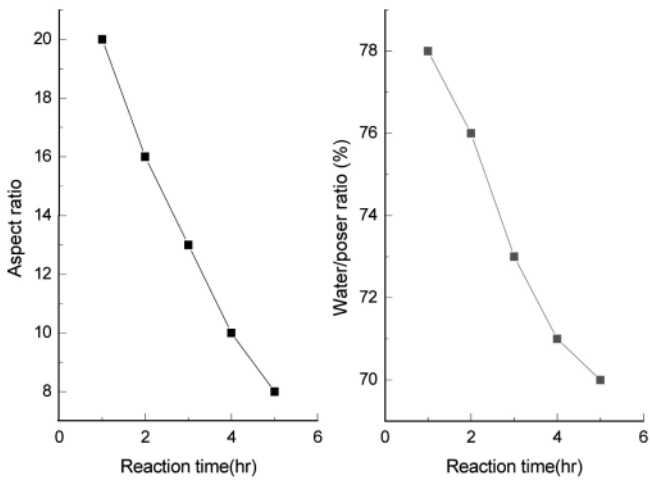


Figure 3. Effect of reaction time on aspect ratio and water/powder ratio.

석고를 구분하는 가장 큰 특징이다. 이에 반해 베타형 반수석고는 III-형 무수석고로부터 II-형 무수석고로의 전이온도가 이보다 매우 높은 약 350 °C 정도에서 나타나게 된다. 그림으로부터 반응시간 3 h 까지 생성된 반수석고의 열분석 결과 알파형 반수석고의 존재를 알리는 발열피크와 베타형 반수석고의 존재를 알리는 발열피크가 동시에 나타

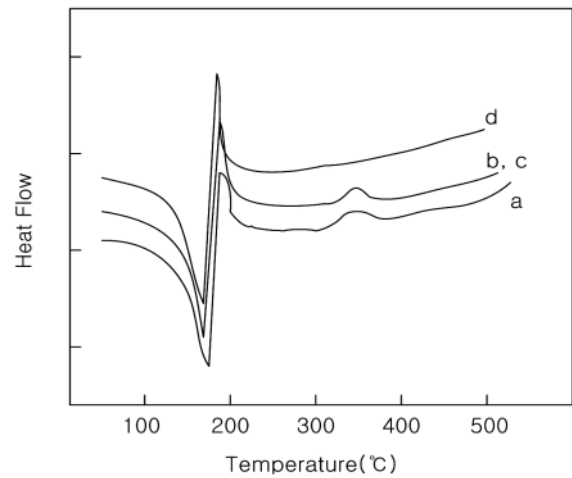


Figure 4. DSC patterns of the reaction products obtained at different reaction time (a : 1 h, b : 2 h, c : 3 h, d : 5 h).

난 이유는 반응시간 3 h 까지는 탈황석고가 반수석고로 충분히 전이 되지 않았기 때문으로 판단된다. 이에 비해 반응시간이 5 h인 경우에 350 °C 부근의 발열피크가 완전히 소실될 것으로 미루어 보아 탈황석고로부터 알파형 반수석고로의 완전한 전이가 일어나기 위해서는 약 5 h 정도의 반응시간이 필요한 것으로 보인다. 이러한 결과는 Figure

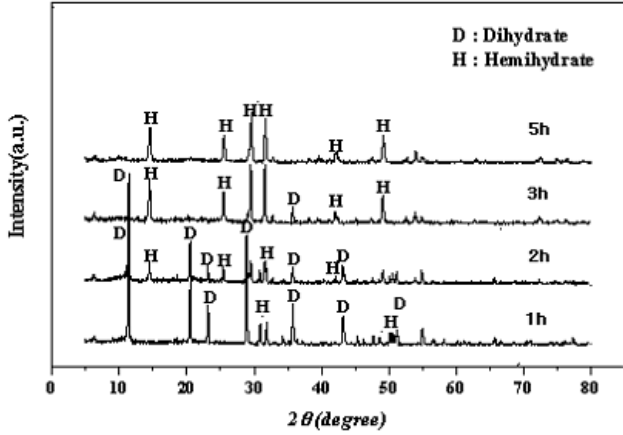


Figure 5. XRD pattern of reaction products obtained at different reaction time without additive.

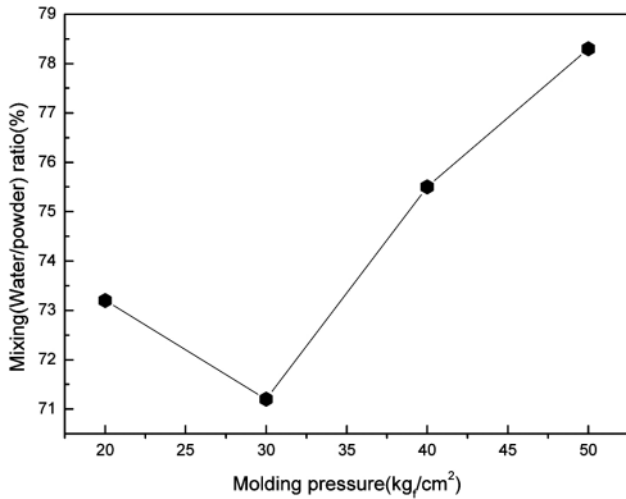


Figure 6. Relationship between molding pressure and water/powder ratio.

5의 XRD 분석결과와도 잘 일치하고 있다. 반응생성물의 XRD 분석결과 반응시간 3 h까지는 이수석고와 반수석고가 혼재되어 있었으며 반응시간 3 h부터는 반수석고의 피크만 관찰되었다.

3.2. 성형체의 압력에 따른 알파형 반수석고의 결정특성

Figure 6은 성형체의 압력이 알파형 반수석고의 혼수 비에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응조건은 반응기 압력 2.6 kg/cm², 반응온도 130 °C, 반응시간 3 h이었다. 그림으로부터 성형체의 압력이 20 kg/cm²에서 30 kg/cm²까지 증가할 때 혼수 비는 감소하였으나 그 이상의 압력에서는 오히려 혼수 비가 증가되었다. 탈황석고로부터 알파형반수석고의 생성은 용해-재석출 기구로 진행되는 것으로 알려져 있다[6]. 따라서 반응기 내부의 성형체는 성형체 바깥쪽부터 수증기와 접촉하여 수증기가 응축되고 용해된 이수석고와 반수석고의 과포화도 차이에 의해 알파형 반수석고의 결정핵이 생기면서 알파형 반수석고의 과포화도가 결정형성의 추진력으로 작용한다. 따라서 성형체에 존재하는 기공은 성형체의 외부로부터 내부로 열전달이 일어나는 통로임과 동시에 모세관 효과에 의한 응축수의 확산을 유도하는 중요한 역할을 하게 된다. 때문에 석고의 원활한 용해-석출을 유도하기 위해

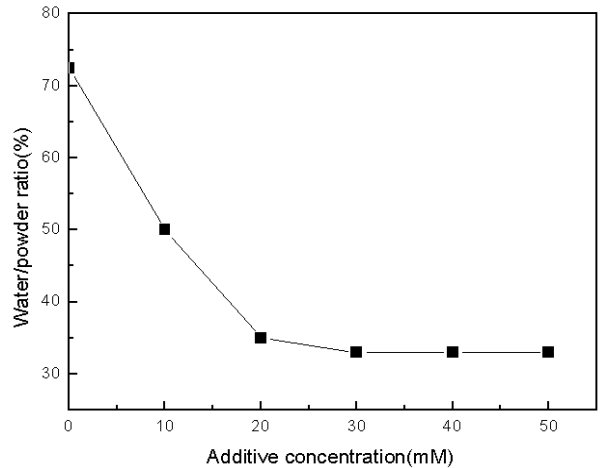


Figure 7. Relationship between additive concentration and water/powder ratio.

서는 모세관 효과가 충분히 이루어질 수 있는 기공크기를 갖는 성형체를 제조하는 것이 필수적이다.

그림으로부터 성형체 압력 30 kg/cm² 이상에서 압력이 증가할수록 혼수비가 증가한 이유는 압력의 증가에 따라 성형체 내의 기공부피가 감소함으로써 성형체 표면에서 응축된 수증기의 응축수가 성형체 내부까지 원활하게 확산되지 못했기 때문으로 판단된다. 실험결과 본 연구에서 탈황석고로부터 알파형 반수석고의 제조에 가장 적합한 성형체의 압력은 30 kg/cm²로 판단되었다.

3.3. 첨가제의 영향

첨가제는 전이된 석고의 용해도와 탈수 전이온도 및 핵생성 및 결정 성장 속도를 촉진시키거나 감소시키는 역할을 하기 때문에 최종 생성되는 알파형 반수석고의 물리적인 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 생성되는 알파형 반수석고의 morphology를 조절하기 위한 다양한 종류의 첨가제가 알려져 있으나 본 실험에서는 호박산나트륨(sodium succinate)을 사용하였다.

Figure 7은 첨가제의 농도에 따라 생성된 생성물의 혼수 비를 나타낸 것이다. 실험조건은 성형압력 30 kg/cm², 반응온도 130 °C (포화수 증기압 2.6 kg/cm²), 반응시간 5 h이었다. 첨가제는 호박산나트륨을 사용하였으며 농도는 10 mM에서 50 mM까지 10 mM 간격으로 제조하였고 석고의 함수율은 10%로 유지하였다. 그림으로부터 첨가제의 농도 20 mM까지 혼수율은 급격하게 감소하다가 20 mM 이상에서는 34% 정도로 거의 일정한 값을 유지하였다. 첨가제의 역할은 석고의 과포화도를 감소시켜 결정성장 속도를 억제하고 또한 성장하고 있는 [001]면에 선택적으로 흡착되어 c-축 방향으로의 결정성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Figure 8의 SEM 결과에 잘 나타나 있듯이 아스펙트 비가 감소한 육면체(hexagonal)의 잘 발달된 결정 형상으로 설명할 수 있다. 또한 첨가제를 첨가하지 않은 경우에 생성된 생성물의 압축강도는 70 kg/cm²이었음에 반해 첨가제를 첨가한 경우에 생성된 생성물의 압축강도는 280 kg/cm²로서 매우 큰 차이를 나타내었다. 따라서 본 실험 조건하에서 최적의 첨가제 농도는 20 mM인 것으로 판단된다.

3.4. 반응온도에 따른 α형 반수석고의 결정특성

Figure 9는 반응온도에 따른 생성물의 혼수 비를 나타낸 것이다. 반

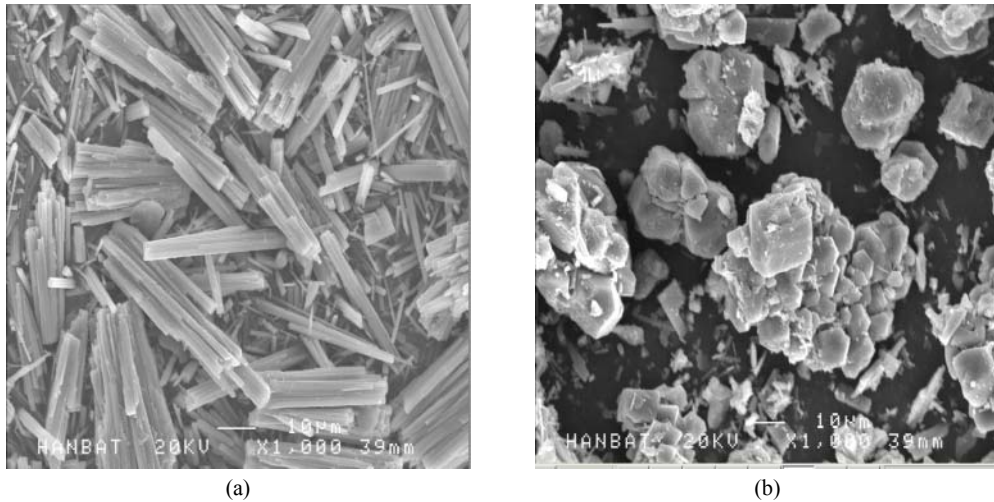


Figure 8. Effect of additive on product morphology (a : no additive, b : 20 mM).

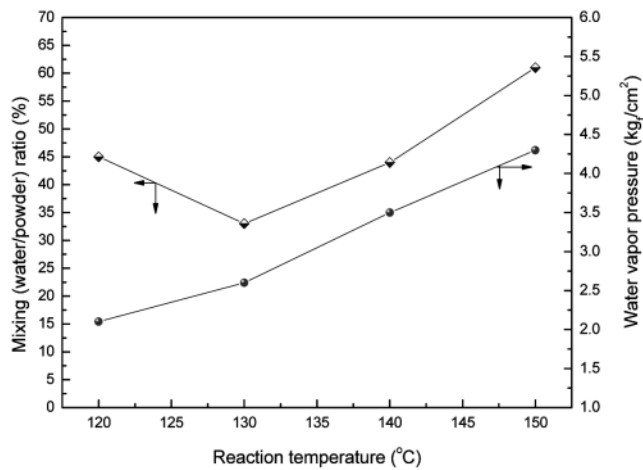


Figure 9. Effect of reaction temperature on water/powder ratio.

응조건은 성형체 압력 30 kg/cm², 반응시간 5 h이었다. 반응온도는 120 °C부터 150 °C까지 10 °C 간격으로 변화시켰으며 포화수증기 압력은 반응온도에 따라 연동되어 2.0 kg/cm²에서부터 4.3 kg/cm²까지 변화하였다. 첨가제인 호박산나트륨의 농도는 20 mM, 탈황석고 성형체의 함수율은 10%를 유지하였다. 그림에서와 같이 반응온도 130 °C까지는 온도가 증가할수록 혼수율이 감소하였지만 반응온도가 130 °C 이상에서 150 °C까지 상승할 경우에는 오히려 혼수율이 증가된 것으로 확인되었다. 이러한 이유는 130 °C 이상의 온도에서는 생성된 반수석고의 일부가 무수석고로 전이했기 때문으로 판단되며 XRD 분석결과 150 °C에서 5 h 동안 수열 반응한 경우에는 일부 무수석고가 검출되었다. 이를 Figure 10에 나타내었다. 혼수 비 측정결과 최적의 알파형 반수석고 생성조건은 반응온도 130 °C, 반응시간은 5 h으로 판단된다.

4. 결 론

탈황석고로부터 가압반응기를 이용하여 생성된 알파형 반수석고의 결정특성을 살펴보았다. 여러 가지 반응 조건에 따라 탈황석고를 수열 반응시킨 결과 120~140 °C 정도의 온도 범위에서 용해-석출기구

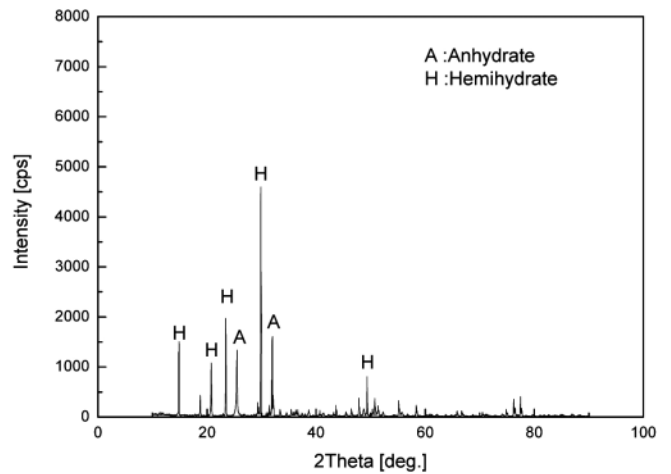


Figure 10. XRD pattern of the product obtained at 150 °C.

에 의해 알파형 반수석고가 생성됨을 SEM 및 DSC로 확인하였다. 첨가제를 주입하지 않고도 알파형 반수석고가 생성되었으나 아스펙트비와 혼수비가 매우 높아 재수화시 압축강도가 매우 낮은 침상형 결정이 생성되었다. 호박산나트륨을 첨가제로 사용한 결과 결정의 형상은 침상형에서 각주형으로 변화하였으며 혼수 비가 34%까지 감소하였다. 이는 첨가제가 성장하는 알파형 반수석고의 특정 결정면에 선택적으로 흡착되었기 때문으로 판단된다.

실험결과 탈황석고로부터 고압축강도의 알파형 반수석고를 제조하기 위해서는 첨가제 존재하에서 반응온도 130 °C, 반응시간 5 h이 적절하였다. 첨가제인 호박산나트륨의 농도는 경제적인 관점에서 20 mM이 적절하였으며 성형체의 압력은 반응도중 성형체의 붕괴를 방지하고 성형체의 기공부피에 의해 모세관 효과를 최대화하기 위하여 30 kg/cm²을 유지하는 것이 필요하였다.

감사의 글

본 연구는 산자부에서 시행한 전력산업연구개발사업의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. S. S. Park, The present state of FGD system and development of technological standard for FGD, proceedings of 2006 KEPIC-WEEK conference (2006).
2. US Patent 5,273,581 (1993).
3. US patent 5,015,450 (1991).
4. Y. Kudo and A. Yamazaki, Gypsum & lime, Low cost α -calcium sulfate hemihydrate manufacturing process, **241**, 35 (1992).
5. US patent 0164281 (2002).
6. D. Freyer and W. Voigt, Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts, Chemical Monthly, **134**, 693 (2003).