

## 스프레이 모사 흡수탑에서 국내 고품위 석회석의 결정구조가 분쇄 및 용해도에 미치는 영향 연구

서준형\* · 백철승\* · 조진상\* · 안지환\*\* · §조계홍\*

\*한국석회석신소재연구소 연구개발실  
\*\*한국지질자원연구원 탄소광물화적정기술사업단

### A study on the Effects of Crystal Structure of Domestic High-Ca Limestones on the Grinding and Dissolution Rates in the Simulated Spray Type Absorption Tower

Jun-Hyung Seo\*, Chul-Seoung Baek\*, Jin-Sang Cho\*,  
Ji-Whan Ahn\*\* and §Kye-Hong Cho\*

\*Department of Research and Development, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials

\*\*Carbon Resource Recycling Appropriate Technology Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

#### 요 약

국내 석탄화력발전소의 습식배연탈황공정에서 탈황용 흡수제로 사용하는 국내산 고품위석회석의 결정구조가 분쇄특성 및 용해특성에 미치는 영향을 연구하였다. 광물학적 결정구조가 다른 제천-단양 지역 석회석 4종을 대상으로 결정구조, 분쇄일지수 및 용해도를 비교한 결과 석회석의 결정크기와 구조에 따라 분쇄일지수 차이가 발생하였으며 분쇄일지수가 상대적으로 낮은 석회석의 용해도가 높은 것으로 나타났다. 이에 따라 석회석의 CaO 함량과 함께 결정구조에 따른 분쇄특성도 중요한 반응인자로 확인되었다.

**주제어** : 배연탈황, 석회석, 분쇄일지수, 용해도

#### Abstract

It is studied the effect of crystal structure of domestic High-Ca limestones using absorbent for desulfurization on the grinding characteristics and dissolution rates in wet flue gas desulfurization process of domestic coal fired power plant. It compared the crystal structure, grinding work index and dissolution rates with 4 Limestones from Jecheon-Danyang with different crystal structure, and we found that grinding work index differ in crystal size and crystal structure of limestones : The lower the value of the grinding work index is, the higher the dissolution rates of limestones. Confirmed that we have important indicators of grinding characteristics for crystal structure with CaO content of limestones.

**Key words** : flue gas desulfurization, limestone, grinding work index, dissolution rate

· Received : September 4, 2017 · 1st Revised : September 28, 2017 · 2nd Revised : October 23, 2017 · Accepted : October 30, 2017

§ Corresponding Author : Kye-Hong Cho (khcho99@kilam.re.kr)

R & D Department, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, 18-1, Udeok-gil, Maepo-eup, Danyang-gun, Chungcheongbuk-do, 27003, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

습식 석회석-석고 공정 설비에서 SO<sub>2</sub> 흡수제로 이용되는 석회석의 탈황성능에 영향을 미치는 중요한 요인은 화학조성(Chemical compositions) 및 반응성(Reactivity)과 함께 공정특성에 영향을 주는 분쇄성(Grindability)도 중요한 인자로 작용한다. 이는 탈황공정의 운영비용을 절감하기 위해서는 화학적 특성에 따른 반응성과 함께 석회석의 분쇄공정에서 요구되는 생산성과 경제성이 반영되기 때문이다<sup>1)</sup>.

일반적으로 습식탈황공정에 사용되는 흡수제의 성능을 평가하는데 활용되는 pH-stat 실험법은 Berner (1978)<sup>2)</sup> 의해 개념이 정립된 이래 많은 연구자들에 의해 개량된 형태의 실험방법이 개발되었다. 특히 Ukawa (1993)<sup>3)</sup>에 의해 수행된 연속식 pH-stat 실험법은 흡수제 입자가 산(acid)과 반응하였을 때 입자크기 변화와 수소이온농도에 따른 흡수제 입자의 용해속도를 정량적으로 비교할 수 있어 석회석의 탈황특성을 평가하는데 편리한 장점이 있다. 그러나, 대부분의 용해속도에 기반을 둔 습식탈황반응특성 연구의 경우 석회석의 화학적 조성, SO<sub>2</sub> 가스의 농도, 반응기 온도 및 교반조건에 따른 반응특성 등의 연구는 많이 수행된 반면 상대적으로 석회석의 결정구조와 분쇄특성에 따른 용해도 특성에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다<sup>2-4)</sup>. 이에 따라 본 연구에서는 광물학적으로 생성시기와 결정크기가 다른 4종의 고품위석회석을 대상으로 광물학적 결정특성, 분쇄 후 입자특성 및 분쇄일지수 측정과 함께 스프레이형 흡수탑 모사장치를 활용한 탈황특성을 비교하여 체계적인 활용방안을 확보하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 석회석의 분쇄효율

산업적으로 광물의 분쇄성을 나타내는 시험방법으로는 일반적인 광물의 분쇄성을 평가하는 Bond의 일지수 시험방법과 석탄의 분쇄성을 평가하는 Hardgrove 시험법이 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 두 가지 시험법 모두 일정량의 시료를 정해진 볼밀에 넣고 분쇄한 후 분쇄생성물이 특정 규격의 표준체를 통과하였을 때 사용된 에너지 또는 비율로 표시한다<sup>5,6)</sup>. 국내의 경우 탈황용 석회석의 분쇄특성을 평가하는 방법으로 Hardgrove법을 사용하고 있으나 2000년대 초 수행된 연구에 의해 국내산 석회석의 일지수 변환을 위한 연구가 수행되었다<sup>7)</sup>. 그러나

Hardgrove 시험법의 경우 산업에서 사용되고 있는 볼밀의 구조와는 다른 형태의 분쇄메커니즘으로 분쇄성을 평가하여 오차가 발생할 수 있으며, 대형 산업용 볼밀의 분쇄특성과 투입원료의 특성에 따른 동력 소요량을 설계에 반영하기 위해서는 Bond의 분쇄일지수 시험방법에 의해 측정된 데이터 확보가 필요하다.

국내 분쇄일지수 시험방법은 KS E 3600 [분쇄일지수(grinding work index,  $W_i$ )] 시험법<sup>8)</sup>에 규정되어 있으며 Bond의 이론을 기반으로 분쇄효율과 분쇄에너지를 측정하는 방법이다<sup>9)</sup>. 분쇄일지수는 아래 식 (1), (2)와 같이 고체입자를 분쇄할 때 필요한 일량(work)의 크기에 대한 지수를 뜻하며 1톤의 광석을 분쇄할 때 분쇄산물이 100  $\mu\text{m}$ 의 체를 통과하는 입자가 80% 이상일 때의 필요한 일로 정의된다. 여기서 분쇄일지수  $W_i$  값은 KS E 3600 (KATS, 2011)<sup>8)</sup>에 준하여 아래 식 (3)으로 주어진다.

$$W_i = k_B \left( \frac{1}{\sqrt{100}} - \frac{1}{\sqrt{\infty}} \right) = \frac{k_B}{10} \quad (1)$$

$$W = 10W_i \left( \frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{F_{80}}} \right) \quad (2)$$

$$W_i = \frac{160}{P_1^{0.23} \times G_{bp}^{0.82} \times \left( \frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{F_{80}}} \right)} \times 1.10 \text{ [kWh/t]} \quad (3)$$

여기서  $k_B$ 는 Bond의 정수,  $P_1$ 은 체가름에 사용한 체의 눈 간격( $\mu\text{m}$ ),  $G_{bp}$ 는 볼밀 1회전 당 망 아래 생성량(g),  $P$ 는  $P_1$ 망 아래의 80% 입도( $\mu\text{m}$ ),  $F$ 는 시료의 80% 입도( $\mu\text{m}$ )이다. 실제 현장에서 본드의 법칙이 널리 수용되고 있는 것은 이론적 근거보다 식 (3)에 기초한 일량 지수  $W_i$ 를 제안하고 실제 분쇄기 설계에 적용할 수 있도록 정비하는 동시에 측정 데이터를 통해 구체적으로 필요한 동력의 값을 구할 수 있기 때문이다. 그러나 석회석의 경우 주요 조성물질인 방해석의 기계적 강도 및 경도가 낮은 특성과 함께 채광형태, 화학적 조성, 결정구조에 따라 분쇄효율에 차이가 발생할 수 있어 반복적인 실험을 통한 평균값 확보가 필요하다.

### 2.2. 습식배연탈황공정에서 석회석의 용해율

대표적 습식탈황공정인 '석회석-석고 강제산화 공정(Limestone-gypsum oxidation process)'은 대형화에 따른 초기투자비용이 많은 단점은 있으나 흡수제 가격이 저렴하고 부산물의 재활용이 가능하여 국내 대부분의

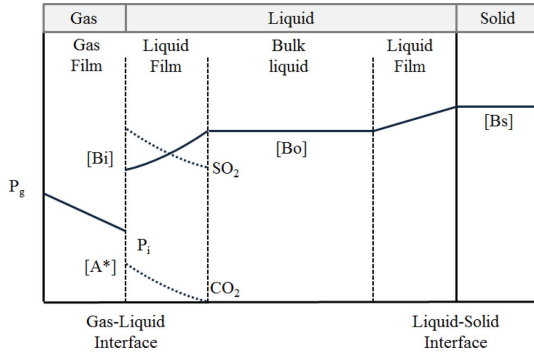
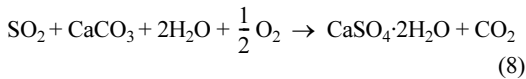
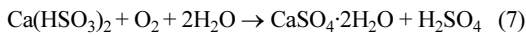
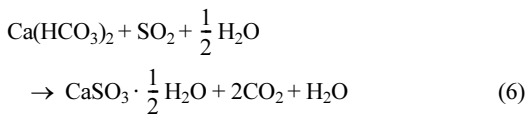
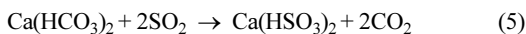
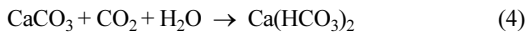


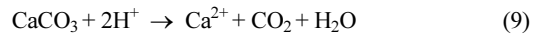
Fig. 1. Concentration change by desulfurization reaction in two film theory.

석탄화력발전소의 탈황공정에서 운영하고 있다. 석회석-석고 강제산화 공정을 포함한 대부분의 습식 배연탈황 공정의 화학반응은 Fig. 1과 같이 기상과 액상의 경계면에서 발생하는 가역적 물질 전달 현상으로 많은 연구자가 Whitman(1962)에 의해 제안된 ‘이중격막이론(Two film theory)’을 기반으로 한 물질전달모델을 활용하였다<sup>10)</sup>. 이중격막이론에서의 탈황반응은 아래 식 (4), (5), (6)과 같이 액상의 이온 또는 이온쌍들의 상호작용에 의한 ‘액-액 반응’과 식 (7), (8)과 같은 석회석의 용해 및 석고의 결정성장 반응과 같은 ‘액-고 반응’으로 구분되며, 습식 배연탈황 공정에서 CaCO<sub>3</sub> 또는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>의 반응성은 가스경막(gas film)과 고-액 경계면과 기-액 경계면의 액체경막(liquid film)을 통과하는 위치와 저항에 따라 결정된다.



위의 반응식에서 SO<sub>2</sub> 제거효율을 증가시키기 위해서는 흡수탑 내 pH를 높이는 것이 필요하지만 과잉의 CaCO<sub>3</sub>가 주입되어 pH가 높아지면 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 불안정해짐에 따라 석고 생성율이 감소하고 흡수탑 내부에 scale과 plugging이 발생한다. 그리고 pH가 4.5 이하로

낮아지면 CaSO<sub>3</sub> 농도가 증가함에 따라 SO<sub>2</sub> 흡수가 방해받아 탈황효율이 감소하게 된다. 또한 식 (7)에서 O<sub>2</sub>가 부족할 경우 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 CaSO<sub>4</sub>로 전환되지 못해 탈황효율이 감소한다. 결과적으로 이중격막이론 환경에서 석회석의 탈황반응효율을 향상시키는 방법은 물리적 반응 면적을 크게 만들어 용해도(또는 용해속도)를 높이는 방법이 가장 안정적이며 효율적인 방법인 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 고체입자 형태의 석회석의 용해반응은 아래 식 (9)와 같다.



Ukawa (1993)<sup>3)</sup>는 입자의 고유한 분쇄특성에 따라 불규칙한 크기분포 및 연속적인 반응이 진행되므로 식 (10) 및 식 (11)과 같이 입자크기 및 체류시간에 대한 고려가 필요하다고 하였으며, 석회석의 확산계수와 물 밀도가 일정하다고 가정할 경우 식 (12)와 같이 수소가 온농도를 통해 연속식 반응시스템에서의 석회석의 용해율(k<sub>c</sub>)을 구할 수 있다고 하였다.

$$F_B = \sum_{j=1}^n (\phi_j f_j) = 1 = \eta_B \quad (10)$$

$$F_c = \sum_{j=1}^n \left[ \phi_j \frac{1}{\tau} \int_0^\infty f_j \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right] = 1 - \eta_c \quad (11)$$

$$k_c = k_a \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (12)$$

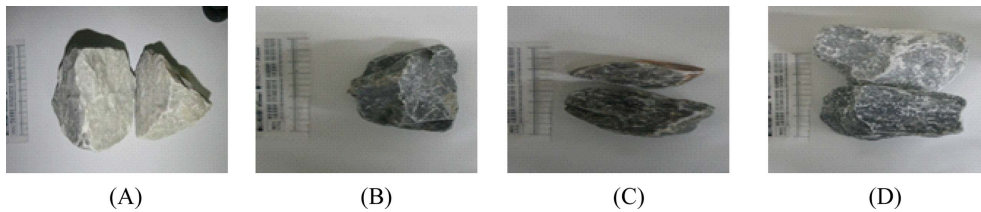
### 3. 실험방법

#### 3.1. 시료

배연탈황용 석회석의 화학조성은 지질학적 생성기원과 변성과정에 의해 CaCO<sub>3</sub> 외에 소량의 불순물을 포함하고 있다. 이들 불순물들은 탈황설비 및 성능에 영향을 미치므로 국내 발전사들은 Table 1과 같이 화학적 조성 및 물리적 특성에 대한 규정을 운영하고 있다<sup>11)</sup>. 따라서 본 연구는 국내에서 산출되는 석회석 중 상업적으로 채광이 이루어지고 있는 제천-단양지역 광산에서 채광되는 탈황용 석회석 품질규격에 적합한 고품위 석회석 4종을 선택하여 시료로 사용하였다. Fig. 2는 4개 광산에서 채광된 원석을 대상으로 세척과정을 통해 표면의 오염물을 최대한 제거한 후 촬영을 수행한 결과로 4개 시료 모두 담회색, 회색이 우세한 것을 확인할 수 있었다. Table 2는 실험에 사용된 석회석 4종의 XRF 분석결과이다. A 시료는 MgO 또는 SiO<sub>2</sub> 함유량이

**Table 1.** Standard of Limestone for flue gas desulfurization (SPS-KLIC-004-775, 2012)

Item	Chemical compositions (%)				Particle size
	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Limestone for flue gas desulfurization	≥ 95	≤ 4	≤ 2	≤ 0.5	d <sub>90</sub> = 45 μm

**Fig. 2.** Photographs of limestone samples.**Table 2.** The values of compositions for 4 limestone samples analyzed by X-ray fluorescence (XRF)

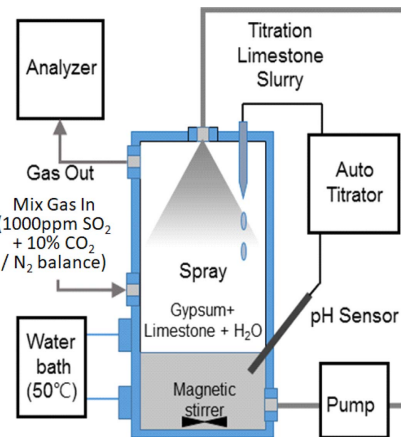
Samples	compositions (wt.%)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
A	1.78	0.11	0.21	54.17	0.07
B	0.08	0.03	0.01	55.28	0.73
C	0.08	0.04	0.06	55.84	0.37
D	0.27	0.06	0.14	55.50	0.41

1.5% 이상으로 다른 시료들에 비해 상대적으로 많이 포함되어 있으며 B와 C 시료는 CaO 비율이 55.2% 이상이며 MgO를 제외한 불순물 함유량이 매우 적었다. 그리고 D 시료는 CaO 비율이 55.4% 이상으로 높게 나타났으며 MgO와 SiO<sub>2</sub>가 미량 포함된 것으로 조사되었다. 화학조성 분석결과 4종의 시료 모두 CaO 함량과 SiO<sub>2</sub> 등의 불순물 함량이 국내 습식 탈황용 품질규격을 충족하였다<sup>13)</sup>.

### 3.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 수행된 실험은 광학현미경을 이용한 결정구조 분석, 시험용 불밀을 이용한 분쇄일지수 측정 실험 및 스프레이 타워형 흡수탑 모사 반응기를 이용한 용해도 측정 실험으로 구분된다.

광학현미경을 이용한 결정구조 분석을 위해 시편 절단기를 이용하여 약 20×40×20 mm 크기의 암석편을 제작한 후 미세절단기를 이용하여 5 mm 내외의 두께로 절단하였다. 그리고, 슬라이드 글라스에 부착한 후 회전

**Fig. 3.** Diagram of simulated spray type absorption tower in the wet desulfurization.

형 연마기를 이용하여 시편의 두께를 0.1 mm 이내로 가공하였다. 가공된 시편은 광학현미경(BX51, Olympus)을 이용하여 결정형태와 크기를 비교하였다.

탈황용 석회석의 분쇄특성 비교를 위하여 시험용 불밀을 이용한 분쇄일지수 측정 실험의 경우 먼저 조크러셔를 활용하여 1차 분쇄를 실시한 후 3360 μm 체로 체분리 하였으며, 그 통과분이 10 kg이 될 때까지 반복 실험을 수행하였다. 분쇄일지수 실험은 지름 305 mm, 길이 305 mm의 철제 원통모양인 시험용 불밀을 활용하였으며 KS E 3600 (KATS, 2011)<sup>8)</sup>에 규정한 실험 절차에 따라 수행하였다.

스프레이 흡수탑 모사 반응기를 이용한 용해도 측정 실험의 경우 Fig. 3과 같이 배연탈황공정에서 사용되고

있는 스프레이 타워형 흡수탑을 모사한 반응기를 제작하여 사용하였다. 실험방법은 증류수 3 L를 넣은 흡수탑 반응기에 석회석 5 g, 이수석고 100 g을 넣고 교반한 후 분무장치를 가동하여 석회석+석고 현탁액이 반응기 내부에서 순환하도록 하였다. 그리고, 반응가스(1000 ppm SO<sub>2</sub>+10% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Balance)를 5 L/min의 유속으로 반응기 상부에서 하부로 통과시켜 분무되는 석회석+석고 현탁액과 반응하도록 하였다. 이때 배출되는 SO<sub>2</sub> 가스의 농도는 가스분석기(GSR-1000, Sensoronic, Korea)를 통해 측정하였으며, 자동적정장치를 통해 반응기 내부에서 순환되는 석회석+석고 현탁액의 pH가 5.2±0.2로 유지되도록 석회석 현탁액을 추가로 투입하여 용해도 성능을 측정하였다.

## 4. 실험결과

### 4.1. 석회석 결정의 크기 및 구조

석회석 결정의 크기 및 구조는 생성시기, 형성기원 및 변성과정 등에 의해 형성되며 화학적 조성 및 물리적 특성을 결정하는 주요한 인자로 작용한다<sup>12)</sup>. 이에 따라 고품위석회석 4종에 대상으로 박편을 제작하여 결정크기와 구조를 비교하였다.

Fig. 4는 광학현미경을 이용하여 석회석의 결정단면을 촬영한 이미지이다. 석회석을 결정크기별로 구분할 경우 A, B 시료는 결정면의 구분이 뚜렷하지 않거나 결정크기가 50 µm 미만인 비결정질 또는 미세결정질 석회석에 해당하며, C 시료는 50~100 µm 크기의 결정구조로 미립결정질 석회석에 해당한다. 그리고 D 시료는 150~250 µm의 결정크기를 가지는 세립결정질 석회석에 해당한다. 석회석의 결정구조별로 구분할 경우 A, B 시료는 결정의 성장단계가 상대적으로 적은 타형(anhedral)의 형태를 띠고 있으며 C 시료는 입자의 크기가 불규칙 하고 결정면 형성이 완전하지 않은 타형과 자형의 중간 형태인 반자형(Subhedral) 결정구조로 판단

된다<sup>13)</sup>.

석회석 시료의 결정크기 및 구조와 화학적 조성결과를 연계하여 비교한 결과 동일 지층의 석회석의 경우 불순물인 백운석(dolomite) 성분이 상대적으로 많이 혼재된 경우 결정 크기가 작고 형태가 흐릿한 특성을 확인하였으며, 백운석과 석영(Quartz) 성분이 작을수록 결정크기가 크고 결정면의 구분이 뚜렷해지는 특성을 확인하였다. 이러한 원인으로 Folk (1965)<sup>14)</sup>는 지질학적 변성과정에 의해 방해석이 재 결정화되는 과정에서 결정의 크기와 형태가 퇴적 당시의 화학적 조성에 영향을 받기 때문인 것으로 보고하였다.

### 4.2. 석회석의 분쇄일지수 특성

석회석의 분쇄특성은 에너지 소비량과 더불어 탈황반응에서 반응속도를 결정하는 입자크기와 밀접한 관련이 있다<sup>1)</sup>. 이에 따라 결정구조 및 화학적 조성이 다른 석회석의 분쇄에너지와 입자크기를 비교하여 탈황공정별 적합성을 검토하였다.

Fig. 5는 KS E 3600 분쇄일지수의 시험방법에 따라 시험용 불밀을 사용하여 측정된 순환율 및 분쇄능을 나타낸 것이다. 실험에 사용된 석회석 시료들의 경우 순환율 250% 일 때 분쇄능이 일정한 단계로 도달하는 시점의 평균 분쇄주기는 8~12회로 Denis (2004)가 보고한 6~12회와 유사한 값을 나타내었다<sup>15)</sup>.

Fig. 6은 순환율이 250%에 접근하여 분쇄생성량이 안정해지는 주기에서 만들어진 망통과물의 입도(P<sub>80</sub>) 및 분포를 나타낸 것이다. D 시료인 세립질 석회석은 'A' 자형 분포를 나타내었으나 B와 같이 결정크기가 작은 미립결정질 석회석은 'M'자형 분포를 띠어 분쇄 후 입자크기와 함께 분쇄효율에 영향을 준 것으로 판단된다. 한편, A 시료와 같은 비결정질 석회석의 경우 분쇄 후 입도 분포 특성이 상이하여 선택적 활용이 필요할 것으로 판단된다. 80% 입도의 경우 A, B, C 시료는 25 µm 내외로 나타났으며, D 시료는 50 µm 이상으로

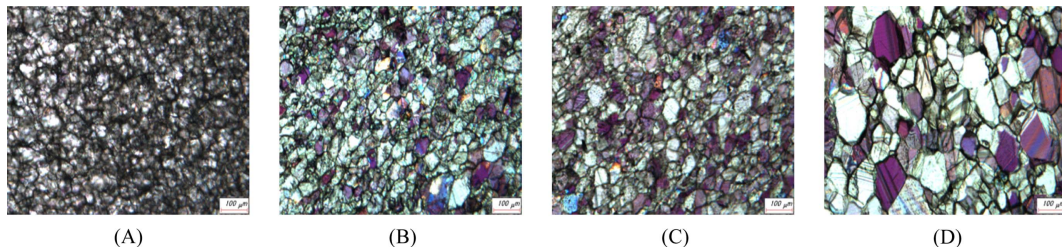


Fig. 4. Microstructure image of 5 limestone samples.

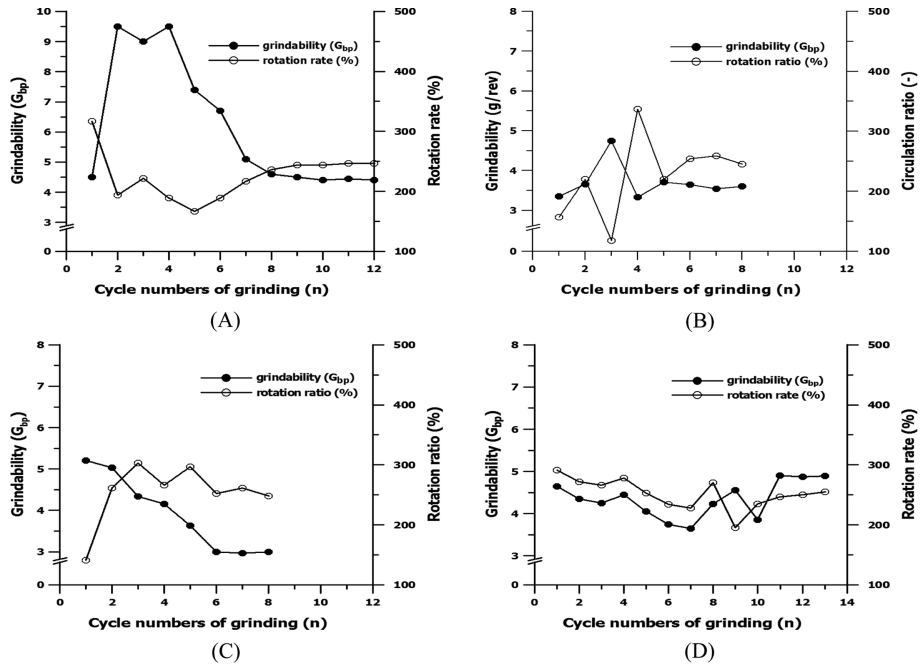
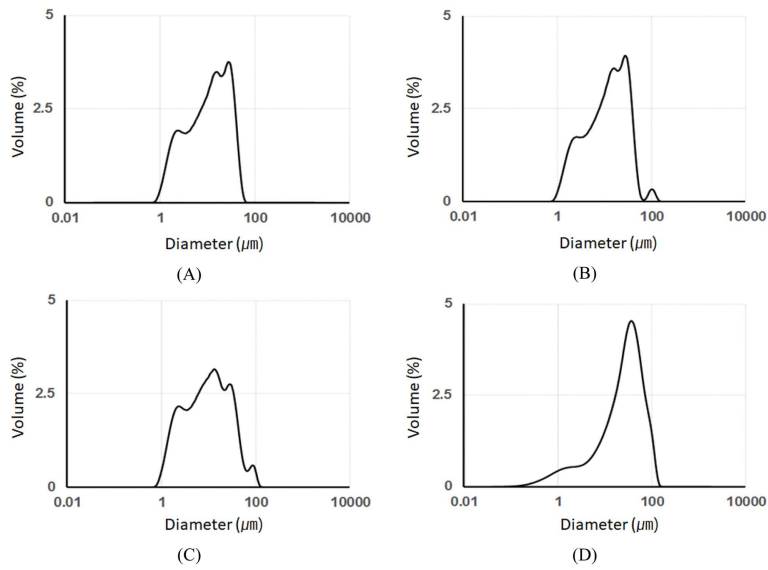


Fig. 5. Results of particle size analysis of limestone samples on grinding work index test.



Sample	75% size	80% size	90% size
A	23.57	25.41	34.64
B	25.07	25.40	36.27
C	22.25	25.4	37.9
D	49.15	57.79	74.61

Fig. 6. Measurements Result of desulfurization reaction time with simulated spray type absorption tower in the wet desulfurization.

**Table 3.** The measured results of grinding work index ( $P_1 = 100 \mu\text{m}$ )

	cycle	Limestone samples			
		A	B	C	D
Bond's work index (kWh/ton)	1	10.2	11.2	15.8	16.0
	2	10.7	10.4	14.4	15.6
	3	10.1	11.0	15.0	16.2
	4	10.2	10.8	15.2	15.4
	5	10.5	10.8	15.1	16.3
	Average	10.3	10.8	15.1	15.9

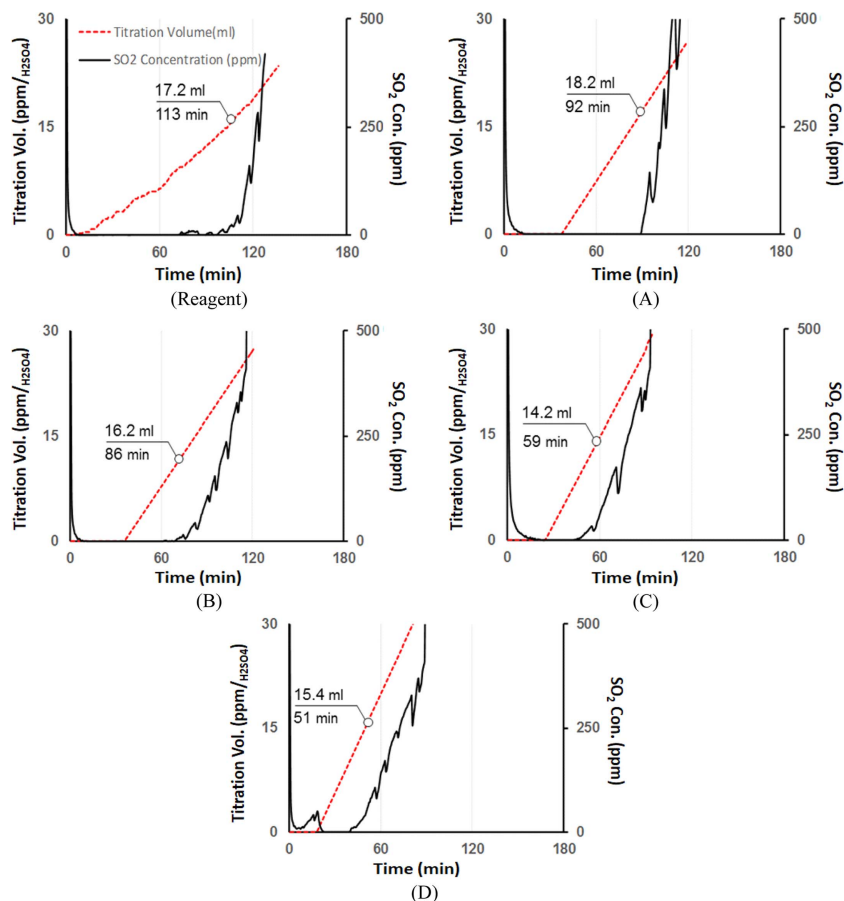
나타났다.

Table 3은 식 (3)을 이용하여 계산된 석회석 시료 4종의 분쇄일지수 결과이다. 미립질 및 비결정질 석회석

인 A, B의 경우 대부분 분쇄에너지가 평균 분쇄일지수인 12.7 kWh/ton 보다 적은 10~11 kWh/ton이 소비되었으며, 미세결정질 및 세립질 석회석인 C, D 시료는 평균보다 높은 15~16 kWh/ton으로 나타나 결정크기에 따른 분쇄경향을 확인할 수 있었다. 문헌에 따르면 Seo (2016)<sup>16)</sup>는 분쇄일지수( $W_i$ )의 경우 대체로 분쇄능과 80% 입도 값 차이에 의해 결정되는 것으로 보고하였으며, Jensen (2010)<sup>17)</sup>은 결정크기가 큰 세립질 석회석이 미립질 석회석에 비해 높은 분쇄에너지가 필요한 것으로 보고하였다.

### 4.3. 석회석의 용해도 특성

배가스에 포함된  $\text{SO}_2$  가스의 경우 액상 실험에서 사용되는 황산용액은 다르게 현탁액의 pH에 따라 흡수되는 기-액 계면의 저항이 변화함에 따라 중화반응을



**Fig. 7.** Measurements Result of pH value and dissolution rate constant with simulated spray type absorption tower in the wet desulfurization.

일으키는 석회석과 SO<sub>2</sub> 가스의 반응효율도 차이가 발생하게 된다. 이에 따라 본 실험에서는 흡수탑 반응기를 모사한 반응기를 이용하여 탈황유지시간 및 반응속도를 비교하여 분석하였다.

Fig. 7은 가스상 흡수탑 모사반응기에서 배출되는 혼합가스 내 SO<sub>2</sub> 농도 변화를 나타낸 그래프이다. SO<sub>2</sub> 가스 제거량을 측정할 결과 비결정질 석회석이며 분쇄 후 입도가 작은 A, B 시료의 SO<sub>2</sub> 가스 제거효율은 시약급 탄산칼슘 성능의 80~90% 수준에 근접하는 우수한 특성을 나타냈다. 그러나 미립질 및 세립질 석회석인 C, D 시료의 경우 현저히 낮은 반응 유지시간이 나타났으며 시약급 탄산칼슘 성능의 50~60% 수준까지 감소하는 것으로 나타났다.

시료별로 pH 변화를 억제하기 위한 흡수제 투입시점의 경우 평균 입자크기가 25 μm인 A 시료는 반응 후 약 40분이 경과한 시점에서 pH 상승을 억제하기 위한 석회석 현탁액이 투입되기 시작하였으며, 약 90분이 경과한 시점에는 아황산가스 흡수량이 감소하는 것으로 나타났다. 이에 비해 평균 입자크기가 큰 D 시료는 반응개시 후 약 10분이 경과한 시점부터 석회석 현탁액 투입이 개시되었다. 이는 반응기 내부 석회석의 비표면적이 1 m<sup>3</sup>/g 이하로 작아 현탁액에 흡수된 황산화물과 반응하는 접촉 면적이 감소한 것에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 8은 가스상 흡수탑 모사장치에서 자동적정장치를 통해 측정된 반응시간별 pH 값을 식 (12)를 이용하

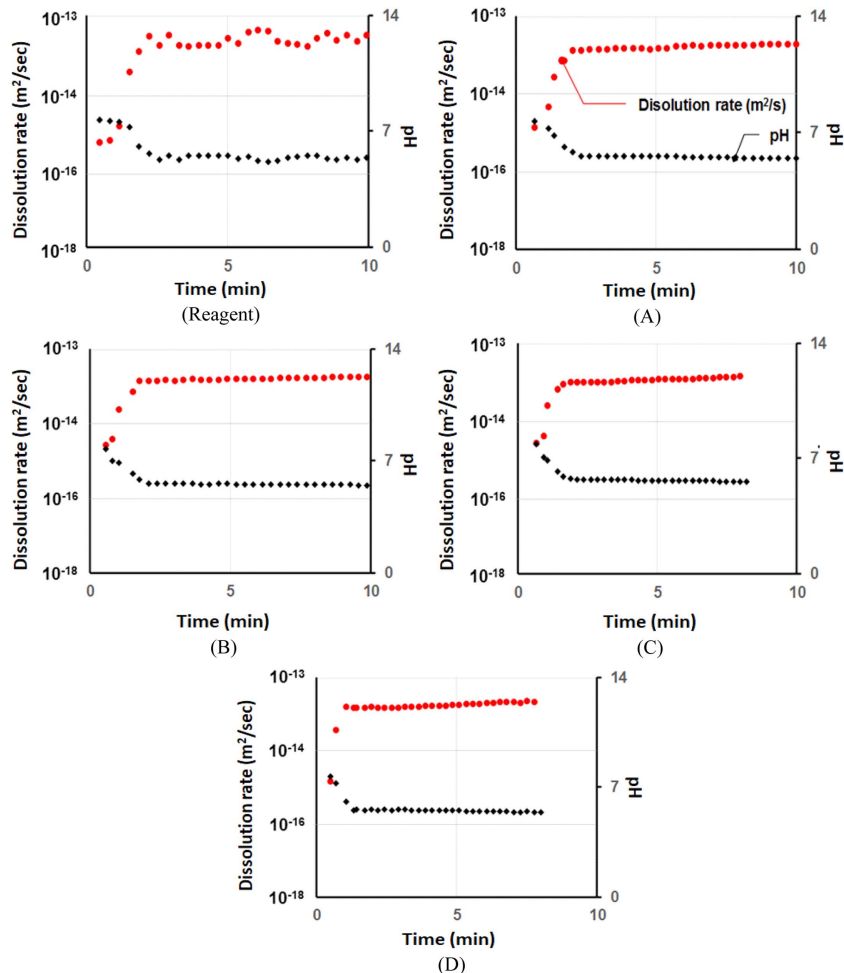


Fig. 8. Measurements Result of pH value and dissolution rate constant with simulated spray type absorption tower in the wet desulfurization.



여 용해율로 변환한 결과이다. 여기서  $k_a$ 는 Ukawa (1993)<sup>3)</sup>가 실험을 통해 도출한  $7.14 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 값을 적용하였다. 비결정질 석회석인 A 시료의 경우 초기 1분간은 약  $7.69 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 용해율을 나타냈으나 시간이 경과함에 따라 석회석 현탁액이 투입되는 시점 직전까지 평균  $2.96 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 용해율을 유지하였으며, B 시료의 경우 평균  $2.05 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 확인되었다. 그리고 미립결정질 석회석인 C 시료의 경우  $1.54 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 미세결정질 석회석인 A, B 시료에 비해 낮게 나타났다. 한편, 80% 입도가  $57 \mu\text{m}$ 인 세립질형 석회석 D 시료는  $1.72 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 용해도가 C 시료보다 높은 것으로 보이나 Fig. 7(d)와 같이 pH 증가에 따른 석회석 현탁액의 투입개시가 발생하여 결과에 오차가 발생하였다. 따라서 습식탈황 반응의 용해속도는  $A > B > C \geq D$  순으로 나타났으며, A와 D 석회석은 용해도 차이가 2배가량 발생하였는데 이는 Ukawa (1993)<sup>3)</sup>가 수행한 연속식 실험결과와 유사한 수치를 나타내고 있다. 이에 따라 분쇄일지수가 10 kW/ton 내외인 비결정질 석회석에 비해 15 kW/ton으로 높은 미립결정질 및 세립결정질형 석회석의 경우 습식탈황반응 효율이 낮을 가능성이 높으므로 선택적인 활용이 필요할 것으로 사료된다.

## 5. 결 론

배연탈황용 석회석으로 사용이 가능한 국내산 석회석 4종을 대상으로 광물학적 결정구조 및 분쇄 특성을 평가하였으며, 실제 가스 흡수탑 습식배연탈황공정을 모사한 환경에서 탈황효율성을 검토하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1) 연구에 사용된 4종의 국내산 고품위 석회석은 광학분석을 통해 2종의 비결정질, 1종의 미립결정질, 1종의 세립결정질 석회석에 해당하는 것을 확인할 수 있었다.

2) 석회석 4종의 분쇄일지수 실험을 통해 결정크기가 큰 미세결정질 및 세립결정질 석회석은 분쇄에 필요한 에너지가 15~16 kW/ton 내외로, 비결정질 석회석인 10 kW/ton 에 비해 높은 값을 나타내어 결정구조에 따른 분쇄특성이 다름을 확인할 수 있었다.

3) 가스상 모사 흡수탑을 활용한 석회석 4종의 용해도 평가 결과 석회석 입자 크기가 감소함에 따라 용해도가 높은 것으로 나타났으며, 분쇄일지수가 높은 세립결정질형 석회석의 경우 미립결정질에 비해 용해도 차

이가 2배 이상 발생하였다. 따라서 석회석의 용해도는 CaO 등의 화학함량과 함께 결정구조에 따른 분쇄 특성도 중요한 반응인자로 확인되었다.

## 감사의 글

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20141010101880).

## References

1. Park, S. S. et al., 1997 : *Grindability and Reactivity of Limestones for Flue Gas Desulfurization*, Applied Chemistry, 1(2), pp 465-468.
2. Berner, R. A., 1978 : *Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater : I. Saturation state parameter for kinetics calculations*, American Journal of Science, 272, pp 826-839.
3. Ukawa, N., 1993 : *Effects of Particle Size Distribution on Limestone Dissolution in Wet FGD Process Applications*, Environmental Progress, 12(3), pp 238-242.
4. Strömberg, A. M., 1988 : *Limestone based spray dry scrubbing of SO<sub>2</sub>*, Chemical Engineering Science, 43(8), pp 2095-2102.
5. Lee, H. and Cho, H. C., 2002 : *Determination of the Breakage Parameters on the Nonmetallic Minerals*. Journal of Korean Society of Mineral and Energy Resources, 39(4), pp 248-256.
6. Cho, H. C. and Jeong, S., 2005 : *A Characteristic Study of Ball Mill and Centrifugal Mill using Discrete Element Method*, Journal of Korean Society of Mineral and Energy Resources, 42(4), pp 393-402.
7. Sim, C. H. and Oh, S. K., 2000 : *FORTAN Program for the Calculation of Bond's Grinding Work Index*, Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 37(5), pp 377-383.
8. KATS (Korea Agency for Technology and Standards), 2011 : *Testing method of grinding work index (KSE 3600)*, Korea Standard Association, Korea.
9. Bond, F. C., 1961 : *Crushing and grinding calculations Part I*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 6, pp 378-385.
10. Whitman, W. G., 1962 : *The Two-Film Theory of Gas Absorption*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 5(5), pp 429-433.
11. KLIC (Korea Limestone Industry Cooperation), 2012 : *Limestone for flue gas desulfurization (SPS-KLIC-004-*

775), Korea Limestone Industry Cooperation Standard, Korea.

12. Baek, C. S. et al., 2015 : *A Review of Desulfurization Technology using Limestone in Circulating Fluidized Bed Boiler Type Power Plant*, Journal of Korean Institute of Resources Recycling, 24(5), pp 3-14.

13. Noh, J. H., 2007 : *Applied-mineralogical Study on the Grinding Effects and Powder Properties of High-Ca Limestone*, The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 44(3), pp 191-207.

14. Folk, R. L., 1965 : *Some aspects of recrystallization in ancient limestones*, SEPM Special Publication, 13, pp 14-48.

15. Denis, V. 2004 : *Relationships between Bond's grindability ( $G_{bp}$ ) and breakage parameters of grinding kinetic on limestone*, Powder Technology, 139(3), pp 208-213.

16. Seo, J. H. et al., 2016 : *Investigation of Bond's Work Index of Korean Desulfurization Limestone by Ball Mill*, The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 53(2), pp 130-139.

17. Jensen, L. R. D., 2010 : *Analysis of limestone micro-mechanical properties by optical microscopy*, Engineering Geology, 110 (3-4), pp 43-50.

---

**서 준 형**

- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발실 연구원
- 당 학회지 제24권 5호 참조

---

**백 철 승**

- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발실 연구원
- 당 학회지 제24권 5호 참조

---

**조 진 상**

- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발실 선임연구원
- 당 학회지 제19권 3호 참조

---

**안 지 환**

- 현재 한국지질자원연구원 탄소광물화 적정기술 사업단 단장
- 당 학회지 제10권 4호 참조

---

**조 계 흥**

- 현재 한국석회석신소재연구소 연구개발실 책임연구원
  - 당 학회지 제19권 3호 참조
-