

모사 Spray Type 배연탈황설비를 이용한 소성패각 슬러리의 SO₂ 흡수능 평가: 석회석과의 비교연구

김석희¹ · 홍범익¹ · 이진원² · 차왕석² · 김강주^{2*} · 문보경³

¹고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, ²군산대학교 환경공학과, ³한국서부발전(주)

Evaluation of SO₂ Absorption Efficiency for Calcined Oyster Shell Slurry Using a Simulated Spray Type-flue Gas Desulfurization (FGD) System: A Comparative Study with Limestone Slurry

Seok-Hwi Kim¹, Bum-Uh Hong¹, Jin-Won Lee², Wang-Seok Cha², Kangjoo Kim^{2*} and Bo-Kyung Moon³

¹Center for Plant Engineering, Institute for Advanced Engineering, Yongin, 17180, Korea

²Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 54150, Korea

³Korea Western Power, Co., Ltd., Taeon 32140, Korea

(Received: 16 November 2018 / Revised: 4 April 2019 / Accepted: 4 April 2019)

About 300,000 tones of oyster shell are annually produced in Korea and, thus, a massive recycling plan is required. Many desulfurizing studies using oyster shells with chemical composition of CaCO₃ have been performed so far; however, most of them have focused on dry desulfurization. This study investigates the possibility of using oyster shells for wet desulfurization after calcination. For this, a simulated wet desulfurization facility of spray type was devised and compared the SO_x-stripping characteristics of calcined oyster shell with those of limestone. The calcined oyster shell slurry indicate a better desulfurizability than the slurries of raw shell or limestone because the oyster shell transformed to a more reactive phase (Ca(OH)₂) by the calcination and hydration. Because of this reason, when the calcined oyster shell slurries were used, the reaction residue showed the higher gypsum (CaSO₄·2H₂O) contents than any other cases. In the continuous desulfurization experiments, calcined oyster shell slurry showed a wider pH variation than limestone or raw oyster shell slurries, another clear indication of high reactivity of calcined oyster shells for SO₂ absorption. Our study also shows that the efficiency of wet desulfurization can be improved by the use of calcined oyster shells.

Key words : wet desulfurization, oyster shell, calcination, portlandite, limestone, coal-burning power plant

국내에서는 연간 약 30만 톤 내외의 굴폐각이 발생되고 있어, 이를 대규모로 활용할 수 있는 적절한 방안이 요구되고 있다. CaCO₃가 주성분인 굴폐각을 탈황재료로 사용하는 연구들이 많이 진행되어 왔으나, 지금까지는 주로 건식 탈황을 대상으로 한 것이었다. 본 연구에서는 굴폐각을 소성하여 습식탈황재료로 활용하는 가능성에 대하여 고찰하였다. 이를 위하여 습식배연탈황공정의 하나인 spray type 방식의 모사탈황장치를 제작하여 소성 굴폐각의 탈황특성을 석회석과 비교하였다. 연구결과, 소성 굴폐각은 석회석이나 소성하지 않은 굴폐각에 비하여 우수한 SO₂ 흡수능을 보였다. 이는 굴폐각이 소성 및 수화반응을 통해 상대적으로 반응성이 높은 형태(Ca(OH)₂)로 전환되었기 때문이다. 이로 인하여 반응잔류물 중에 석고(CaSO₄·2H₂O)의 함량이 다른 경우에 비하여 높게 나타났다. 본 연구의 연속탈황실험에서는 소성 굴폐각이 석회석에 비하여 큰 pH 변동폭을 보였으며, 석회석과 소성 굴폐각을 혼합하여 수행된 탈황실험

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 original work is properly cited.

*Corresponding author: kangjoo@kunsan.ac.kr

에서도 소성 굴폐각의 혼합비율이 증가됨에 따라 pH변동폭이 커지는 결과를 보였다. 이러한 현상은 소성 굴폐각의 SO₂ 흡수 반응성이 큰 것을 잘 보여주는 것이다. 본 연구결과는 소성 굴폐각을 습식탈황에 이용할 경우 탈황효율을 크게 향상시킬 수 있음도 보여준다.

중심어 : 습식탈황, 굴폐각, 소성, 소석회, 석회석, 석탄화력발전소

1. 서 론

최근 국내의 환경규제 강화에 맞추어 국내 석탄화력발전소의 배출허용기준도 지속적으로 강화되고 있는 실정이다. 특히, 2016년 관계부처합동 「미세먼지 관리 특별대책」 수립 추진에 따라 2017년 1월부터 신규 착공되거나 공정을 10%미만인 석탄화력발전소 시설에 대해서는 강화된 배출허용기준(25 mg-SO₂/m³)을 적용하도록 하고 있다(대기환경보전법 시행규칙 별표 8). 석탄화력발전소에서는 석탄연소로 배가스 내 황산화물의 제어를 위해서 배연탈황공정(Flue Gas Desulfurization, FGD)을 운영하고 있다. 탈황공정은 건식, 반건식 및 습식공정으로 구분되며, 전 세계적으로 습식탈황설비가 전체의 80% 이상을 차지하고 있다(Souza *et al.*, 2010; Park, 2011). 습식탈황공정은 탈황제에 따라 석회(석)·석고법, 마그네슘/나트륨법, 이중염기법, 해수법 등으로 구분되지만(Park, 2011), 석회(석)·석고법은 높은 효율(>90%), 신뢰도, 경제성 등 측면에서 우수하여 가장 널리 사용되어 왔다.

2014년도 기준, 국내 5개 발전사의 석탄화력 발전규모는 28,294 MW 규모에서 45,394 MW로 연평균 5%씩 성장할 것으로 예상하고 있으며, 국내 5개 발전사에서는 총 60개의 배연탈황설비가 운영 중이다(Back *et al.*, 2015). 이 중 3개 설비는 건식탈황을 하는 순환유동층(Circulating Fluidized-Bed Combustion, CFBC) 방식이고, 나머지 57개 설비는 습식 탈황법(석회·석고법)을 적용하고 있다. 국내 발전사에 의한 연도별 석회석 수요량은 2006년 1,00만 톤에서 2015년 약 150만 톤으로 증가되었다. 또한, 신규 석탄화력발전소의 추가 설치가 예정되어 있어 국내 5대 발전사의 탈황용 석회석 수요는 매년 증가되는 추세이다(Back *et al.*, 2015). 그러나, 최근 고품위 석회석 고갈에 따라 저급 석회석이 배연탈황용 재료로 공급되기도 하는 실정이다. 따라서, 저품위 석회석을 대체할 수 있는 고순도 칼슘계 탈황재료의 확보가 필요한 실정이다.

이러한 측면에서 굴폐각은 CaCO₃의 함량이 평균 95%를 상회하기 때문에(Jung *et al.*, 2007; Ha *et al.*, 2017) 탈황석회석 대체재로서의 가치는 있다고 할

수 있다. 실제로 이미 많은 연구자들은 굴폐각을 탈황재료로 이용하는 가능성에 대하여 연구를 수행한 바 있다(Choi *et al.*, 1999; Lee and Bak, 2000; Kim, 2003; Jung *et al.*, 2007). 그러나, 국내 석탄화력발전소 배연탈황공정의 95% 이상이 습식공정임에도 불구하고 지금까지 수행된 탈황재료로서의 굴폐각 재활용 연구는 건식탈황에 초점이 맞추어져 있으며(Choi *et al.*, 1999; Lee and Bak, 2000; Jung *et al.*, 2007), 습식 탈황재료로서의 가능성을 검토하는 연구는 매우 부족한 실정이다.

국내의 굴폐각 발생량은 약 30만 톤 내외로, 지금까지 다양한 활용방안들(비료, 토양개량제, 건설자재, 흡착소재 등)이 제시되어 왔으나(Lee and Bak, 2000; Kwon *et al.*, 2004; Yoon *et al.*, 2006; Ok *et al.*, 2010; Nam *et al.*, 2017), 이들 방법들은 굴 폐각 공급량에 비하여 실효성이 크지는 아니한 상황이다. 이러한 이유로 지금도 굴폐각은 대부분 재활용되지 못한 채 불법 해양투기 되거나, 연안에 방치되고 있다. 따라서 굴폐각을 탈황재료로 활용하는 것은 굴폐각의 대량 처리가 가능할 뿐 아니라, 자원으로 이용 가능한 석고를 부산물로 얻을 수 있기 때문에 매우 타당한 재활용 방안이라고 할 수 있다.

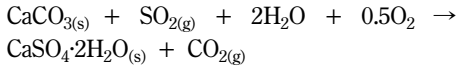
본 연구에서는 굴폐각의 습식탈황재료 활용가능성을 평가하기 위하여, 탈황시험장치를 제작하여 탈황반응특성을 탈황석회석과 비교하였다.

2. 석탄화력발전소 배연탈황방식

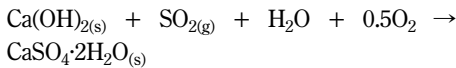
석탄화력발전소의 배연탈황방식은 탈황제의 형태에 따라 습식법과 건식법으로 구분된다(Takeshita and Soud, 1993; Soud, 1994). 건식법은 미분 석회석이나 생석회를 화염지역에 주입, 배연가스내 SO_x와 반응시켜 CaSO₄를 형성시키고, 생성물은 석탄재와 함께 제거된다. 본 방법은 폐수처리의 문제점이 없다는 점에서 유리 하지만 탈황효율은 낮다. 반면, 습식법은 석회석(또는 소석회) 슬러리나 알칼리 용액을 배기가스에 분사하여 세정하는 방식으로 SO_x를 제거한다. 본 방법은, 기체와 액체의 반응으로써, 반응속도가 매우 빠르

고 높은 탈황효율(>90%)을 보이며, 탈황제의 이용율도 건식법에 비하여 매우 높다(Henzel *et al.*, 1982; An *et al.*, 2007). 상용 공정에서는 칼슘계 화합물(탄산칼슘, 소석회)이 습식탈황제로 주로 이용된다. 탄산칼슘과 소석회에 의한 이황산가스의 총괄 흡수반응은 다음과 같다.

탄산칼슘(CaCO₃) 탈황



소석회(Ca(OH)₂) 탈황



석회석 (CaCO₃)이나 소석회(Ca(OH)₂)의 Ca²⁺가 SO₂와 반응하여 석고(CaSO₄·2H₂O)로 침전된다. 탈황 공정에 있어 석회석과 소석회 모두가 효과가 있지만, 소석회의 반응성이 더 좋은 것으로 알려져 있다(Ahlbeck *et al.*, 1993). 그러나 소석회는 가격이 약 10배가량 비싸기 때문에(KORIS, 2018) 습식탈황에는 석회석이 더 널리 이용된다.

SO₂ 흡수반응은 일종의 중화반응으로써, 물과의 반응으로 HSO₃⁻ 또는 SO₃²⁻가 생성되고(SO_{2(g)}+2H₂O(l) ↔ H₃O⁺+HSO₃⁻), 이는 다시 산소와 반응하여 SO₄²⁻로 산화된다(HSO₃⁻+0.5O₂+H₂O ↔ SO₄²⁻+H₃O⁺). 이때, 흡수액 내 생성되는 HSO₃⁻ 및 SO₃²⁻의 비율은 슬러리의 pH에 의존적이다(HSO₃⁻ ↔ H⁺+SO₃²⁻). pH가 낮은 조건에서는 HSO₃⁻가 주요 화학종으로 존재하지만, pH가 높아지면 주로 SO₃²⁻의 형태로 존재하고, 이는 HSO₃⁻의 산화속도에도 영향을 주게 된다(Ahlbeck *et al.*, 1993; Mo *et al.*, 2007). 아울러, 높은 pH에서는 석회석을 사용할 때에는 CaCO₃가 용해되지 않아 탈황이 원활하게 일어나지 않으며, 소석회를 사용할 때에는 용존된 Ca²⁺가 배연가스 중의 CO₂ 가스와 반응하여 CaCO₃를 생성함으로써, 탈황재료의 효율이 낮아진다. 이러한 이유로 효과적인 탈황을 위해서는 낮은 pH 조건을 유지하는 것이 중요하며, 국내 석탄화력발전소의 습식배연탈황공정에서는 pH 5.5~6.0 조건에서 운전된다.

3. 재료 및 실험방법

3.1. 대상시료 및 액상소석회 제조

본 연구에는 충남 태안지역에서 생산되는 굴폐각과

(주)한국서부발전의 태안화력발전본부에서 탈황용으로 사용하는 괴상의 석회석이 사용되었다. 굴폐각은 1차적으로 코팅사(수하줄)를 제거하고 불순물(토사 및 염분) 제거를 위해 수돗물로 수차례 세척한 다음 자연 건조하여 사용하였다.

석회석은 먼저 Jaw crusher로 1차 분쇄한 다음 볼밀(ball-mill)을 이용하여 2차 미분하였다. 미분된 시료는 325 mesh (43 μm)의 표준체로 걸러 통과된 분말 시료만을 분취하여 액상슬러리 제조용 시료로 활용하였다. 굴폐각은 소성여부에 따라 2개의 시료를 준비하였다. 소성되지 않은 생굴폐각은 석회석과 마찬가지로 미분한 다음 150 mesh (104 μm) 표준체로 걸러 분말 시료를 준비하였다. 이렇게 준비된 각 분말시료 100 g을 10 L의 물에 넣고 교반하여 Ca 기준 4,000 ppm의 액상슬러리를 제조하였다.

소성폐각슬러리는 900 °C의 전기로에서 2시간 소성한 다음, 약 80 °C의 수돗물과 1 : 4의 무게비로 혼합하고 700 rpm의 attrition mill에서 4시간 교반하는 방법으로 제조하였다. 제조된 소성폐각 슬러리는 325 mesh 표준체를 통과시켜 통과된 용액만을 회수하여 10wt%의 Ca(OH)₂ 슬러리를 제조하였다.

3.2. 모사탈황 평가장치

본 연구에 사용된 모사탈황설비는 액분사식인 spray type(An *et al.*, 2007)을 모사하여 제작되었다(Fig. 1). 본 장치는 시스템 제어장치(control panel) 모사가스(SO₂) 주입용 유량계(mass flow controller), 흡수탑(scrubbing tower), 분사노즐(spray nozzle), 흡수액 순환펌프(circulation pump), 반응조(reaction tank), 액상슬러리 공급을 위한 저장조(slurry storage tank) 및 슬러리 공급펌프(slurry supplying pump), 그리고, 배출되는 가스 모니터링을 위한 가스분석기(gas analyzer)로 구성되어 있다.

흡수탑은 내경이 98 mm, 높이 900 mm로써 높이가 300 mm인 스테인레스강 재질의 3개 단으로 구성하였다. 각단 상부의 중앙에서는 노즐을 통하여 슬러리가 3.2 L/min의 속도로 분사된다. 흡수탑 하부에는 생성된 석고의 충분한 체류시간을 고려하여 15 L 용량의 반응조를 설치하였고, 반응조 측면에는 pH 센서를 장착하여 pH 변화가 모니터링되도록 하였다. SO₂ 산화용 공기는 외부에서 공기압축기(air compressor)를 통해 흡수탑 하부의 액상슬러리 저장조하부에서 주입되도록 하였다. 탈황반응 진행에 따른 추가 액상슬러리 공급을 위하여 5 L 용량의 액상슬러리 저장탱크를

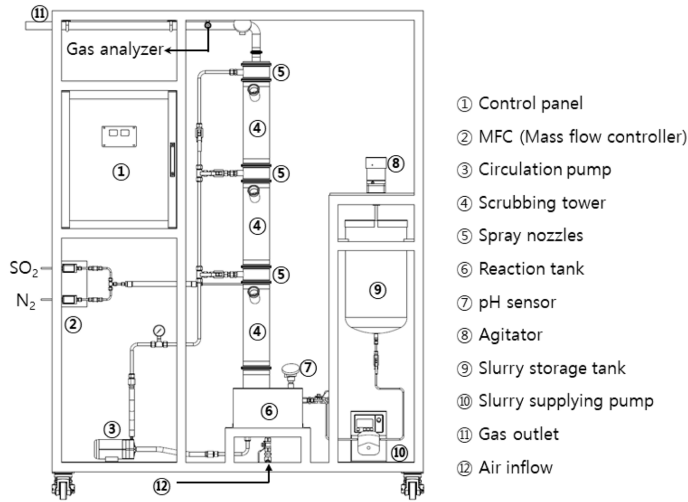


Fig. 1. An illustration of spray type-desulfurization device used for this study.

흡수탑 외부에 장착하였다. 외부에서 공급되는 액상슬러리의 양은 반응조의 pH에 의하여 제어되도록 하였다. 외부에서 공급되는 액상슬러리의 유량은 200 mL/min로 설정하였다.

3.3. 습식 SO₂ 흡수실험

SO₂ 흡수실험은 석회석, 굴패각, 소성굴패각으로 제조된 슬러리를 대상으로 수행되었다. 흡수실험은 총 3가지가 수행되었다(Table 1). 실험 1(Exp. 1)은 슬러리 6L를 반응조에 넣고, SO₂ 가스를 연속적으로 주입하여 반응시키면서 배출가스의 SO₂ 농도를 관찰하는 파

과실험(破過실험, breakthrough experiment)이고, 다른 두 실험(실험 2, 실험 3; Exp. 2, Exp. 3)은, 실제 화력발전소에서처럼, 슬러리의 pH를 일정범위로 유지시키면서 지속적으로 탈황이 이루어지도록 한 연속공정 모사실험에 해당된다. 실험 2와 실험 3에서는 연속공정의 모사를 위해, 외부 액상슬러리 주입펌프와 pH 센서를 연동하여 반응조 pH가 5.4 이하로 낮아지면 외부에서 액상슬러리(1회 공급시, 약 30~50 mL)가 공급되도록 하였다.

실험 2는 석회석슬러리와 소성패각슬러리의 탈황성을 비교한 것이며, 실험 3은 석회석슬러리에 소성패

Table 1. Experimental conditions

Exp.	Absorbents	Slurry (ppm as Ca ²⁺)	Inflow SO ₂ (ppmv)	Slurry circulation rate (L/min)	Ca/S molar ratio	L/G ratio (L/m ³)
Exp-1	LS	4,000	3,226	9.60	1,432	1,032
	OSS	4,000	3,226	9.60	1,432	1,032
	COSS	4,000	3,226	9.60	1,432	1,032
Exp-2	LS	4,000	3,226	3.20	447	344
	COSS	4,000	3,226	3.20	447	344
Exp-3	Mixture 1 (COSS:LS=1:99)	10,000	2,913	3.20	1,193	311
	Mixture 2 (COSS:LS=5:95)	10,000	2,913	3.20	1,193	311
	Mixture 3 (COSS:LS=10:90)	10,000	2,913	3.20	1,193	311
	Mixture 4 (COSS:LS=30:70)	10,000	2,913	3.20	1,193	311

LS = Limestone Slurry, OSS = Oyster Shell Slurry, COSS = Calcined Oyster Shell Slurry, L/G ratio = Liquid/Gas ratio

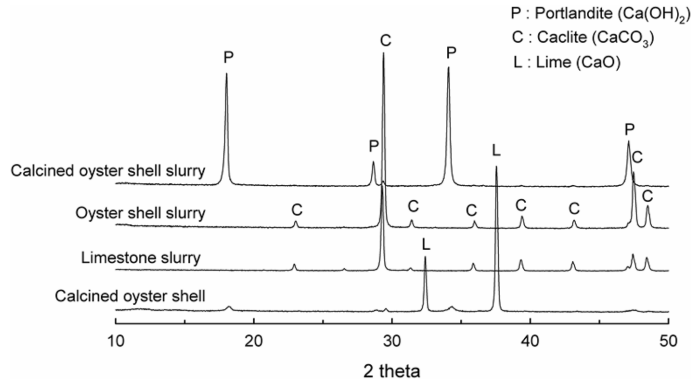


Fig. 2. XRD analyses results of dried cakes of various materials used for this study.

각슬러리를 부피비 기준 1%, 5%, 10%, 그리고 30% 비율로 혼합하고 각각에 대하여 연속공정모사실험을 수행하였다. 파과실험과 달리, 실험 2와 실험 3에서는 흡수탑 액상슬러리 저장조를 수돗물 6 L로 채우고 실험을 수행하였다. 탈황반응이 진행됨에 따라 외부 슬러리 저장조에서 슬러리가 공급되었고, 각 실험별로 총 2 L의 슬러리가 사용되었다.

실험이 진행되는 동안 흡수탑 하부 저장조 내 액상 슬러리는 순환펌프를 통하여 3.2 L/min의 속도로 순환 되도록 하였다. 반응기 하부에 위치한 저장조 내 산화 분위기 조성을 위하여 산기관(散氣管)을 통해 공기가 5 L/min의 속도로 공급되도록 하였다. 흡수탑으로 인입되는 SO₂는 질소가스 혼합, 주입되는 방식(5 L/min)으로 이루어졌으며, 산화용으로 주입되는 공기의 유량을 포함하여 최종적으로 인입되는 SO₂ 농도는 약 3000 ppmv가 되도록 하였다. 국내 석탄발전소들의 배가스 내 SO₂ 농도는 200-800 ppmv 정도로 알려져 있다(Park *et al.*, 2011). 그러나, 경우에 따라서는 비이상적으로 높은 SO₂ 농도가 나타나는 경우가 있으며, 본 연구는 이에 대응할 수 있도록 높은 농도조건에서 실험을 수행하였다. 실제로 많은 연구들은 2000 ppmv 이상의 조건에서 탈황실험을 수행한다(Diffenbach *et al.*, 1991; Sanders *et al.*, 1995; Jung *et al.*, 2007).

실험이 진행되는 동안 가스분석기를 이용하여 배출되는 가스의 O₂, CO₂, SO₂ 농도를 5초 단위로 모니터링 하였고 반응조 내 액상슬러리의 pH는 1분 단위로 측정하였다. 탈황실험 후에는 반응조에 잔류한 슬러리를 여과하여 고형물을 회수하였다. 회수된 고형물은 50 °C에서 24시간 건조하고 광물분석을 수행하였다. 각 실험에 대한 상세한 실험조건은 Table 1에 제시하였다.

2.3. XRD 분석

본 연구에 사용된 탈황재료와 반응용기에서 회수된 반응부산물 등에 대하여 X-선 회절 분석(X-Ray Diffractometer, XRD, XRD-6100, SHIMADZU)을 수행하였다. 분석조건은 Cu-K α 18 kW, 2 θ 10-50°, 측각간격(step size) 0.02° 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탈황재료별 슬러리 특성

Fig. 2는 슬러리 제조 이전의 탈황재료와 제조된 액상슬러리를 50 °C의 건조기에서 건조한 후 수행된 XRD 분석결과이다. 본 분석결과, 소성되지 않은 석회석과 굴패각은 모두 방해석으로 존재하며, 슬러리 제조이후에도 광물상은 그대로 유지됨을 알 수 있었다. 반면, 소성된 굴패각은 슬러리 제조 이전에는 생석회(quick lime, CaO)로 존재하지만, 소성폐각슬러리 건조고형물의 경우 물과 반응하여 대부분 생석회(Ca(OH)₂)로 바뀌었음을 알 수 있다. 소성폐각슬러리의 건조고형물에서는 미약하게나마 일부 CaCO₃가 함께 관찰된다. 이는 미처 소성되지 못한 잔재물로 생각된다. 실제로, 이전 연구들에서도 굴패각은 소성 후에도 CaO로 100% 전이되지 않고 잔류되는 일부 CaCO₃ 등이 관찰된 바 있다(Lee *et al.*, 2018).

3.2. 탈황재료별 파과실험 결과(실험 1)

석회석, 굴패각 및 소성폐각 슬러리를 이용한 파과 실험(Fig. 3) 모두에서 초기에는 배출가스에서 SO₂ 농도가 검출되지 아니하다가, 어느 정도 시간이 지난 이후에는 SO₂ 농도가 급격히 증가되는 양상을 보였다.

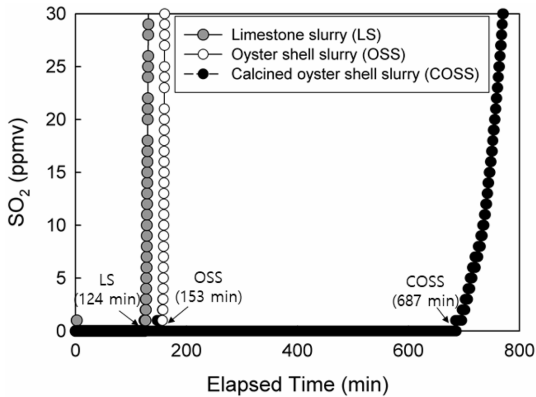


Fig. 3. Results of breakthrough experiments (Exp. 1) using various slurries.

그러나 이처럼 SO₂ 농도가 급격히 증가되는 시점(파과시점)은 재료별로 다르게 나타났다. 이는 각 재료별로 탈황능력이 다를 수 있음을 시사한다.

본 실험에서 모든 슬러리의 Ca농도가 같았음에도 (Ca=4,000 ppm) 불구하고, 소성폐각슬러리는 다른 재료의 슬러리보다 훨씬 오랜 시간동안 SO₂ 제거능력이 지속되었다(Fig. 3a). 소성폐각슬러리는 탈황이 687분(파과시간) 지속되었던 반면, 석회석과 굴폐각 슬러리의 경우에는 각각 124분, 153분 지속되었다. 이는 소성폐각슬러리는 석회석 및 굴폐각슬러리와 비교하여 월등히 우수한 SO₂ 흡수능을 가지고 있음을 시사하는 것이다.

이 같은 재료별 탈황능력 차이는 탈황잔류 고형물에 대한 XRD분석결과에 잘 반영되어 있다. Fig. 4는 실험 1의 결과로 회수된 고형물에 대한 XRD분석결과이다. 이에 의하면, 소성폐각슬러리를 이용한 실험의 잔류물에는 석고(gypsum; CaSO₄·2H₂O)가 우세하게 나타나는 반면, 다른 슬러리를 이용한 실험의 잔류물에서는 석고가 미량으로 나타났다. 이는 석회석과 굴폐각은 본 실험에서 일부만이 탈황에 이용되었음을 시사한다. 소성폐각 및 석회석슬러리를 이용한 실험에서는 hannebachite (CaSO₃·0.5H₂O)가 미약하게 관찰되었다(Fig. 4). 탈황공정에서 hannebachite의 형성은 SO₂ 가스가 흡수액 중에 흡수되어 생성되는 HSO₃⁻, SO₃²⁻ 이온들이 미처 산화되지 못하고 Ca와 반응했을 때 생성된다(Ahlbeck *et al.*, 1993; Mo *et al.*, 2007). 이러한 이유로 일반적인 spray tower 방식에서는 강제산화방식으로 석고(CaSO₄·2H₂O)형성을 유도한다(Kill *et al.*, 1998; An *et al.*, 2007).

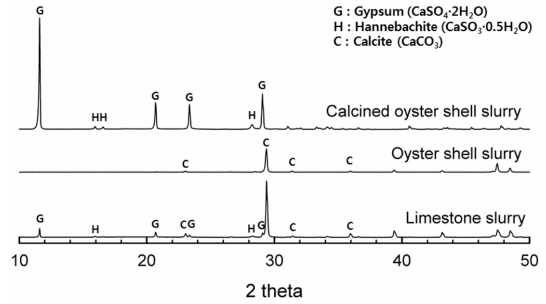


Fig. 4. XRD analyses results of dried cakes obtained after Exp. 1.

파과시점을 기준으로 계산된 각 소재별 SO₂ 흡수능은 소성폐각슬러리가 19.21 mmol-SO₂/g-Ca로 석회석슬러리(3.47 mmol-SO₂/g-Ca)에 비하여 약 5.5배 우수한 결과를 보였다. 소성되지 않은 폐각슬러리는 4.28 mmol-SO₂/g-Ca로 석회석슬러리에 비하여 약 23% 높은 SO₂ 흡수능을 보였다. 비소성 폐각슬러리가 석회석슬러리에 비하여 큰 입도로 분쇄되었음에도 불구하고 더 큰 반응성을 보인 것은 Kim *et al.*(2017)이 황산을 이용하여 실험한 결과와 일치한다. 아울러, Lee *et al.*(2018)이 굴폐각과 석회석의 비표면적을 측정된 결과와도 상통한다. Lee *et al.*(2018)은 굴폐각과 석회석을 같은 입도(150~250 μm)로 분쇄한 후 BET 비표면적을 측정된 결과 각각 1.34 및 0.24 m²/g로 굴폐각이 약 5.6 배 높은 비표면적 값을 보였다. 즉, 굴폐각이 석회석보다 큰 반응성을 보인 것은 굴폐각의 높은 비표면적과 관련이 있어 보인다.

소성폐각슬러리가 높은 탈황능을 보인 것은 그것의 높은 반응성과 관련이 있다. 소성폐각슬러리는 Ca(OH)₂로 구성되어 있고, 이는 CaCO₃에 비하여 큰 반응성을 갖는 것으로 알려져 있다(Ahlbeck *et al.*, 1993; Chu *et al.*, 1997; Özyüğüran and Ersoy-Meriçboyu, 2010). 재료별 탈황 반응성은 제조된 슬러리의 초기 pH변화를 보아도 알 수 있다. 석회석과 굴폐각 슬러리는 pH가 약 8.0 내외의 수준이나, 소성폐각슬러리는 높은 초기 pH 값(12 내외)을 보였다.

3.3. 연속공정조건에서의 탈황실험 결과(실험 2)

Fig. 5는 실험 2의 결과를 도시한 것이다. 본 실험에서는 당초 액상슬러리의 pH를 5.4내외에서 일정하게 유지하려 하였으나, pH가 등락하는 양상을 보였으며, 그 진폭은 재료별로 크게 달리 관찰되었다. 반응조 내 흡수용액의 초기 pH는 약 7.5 수준이었으나, 탈황반응이

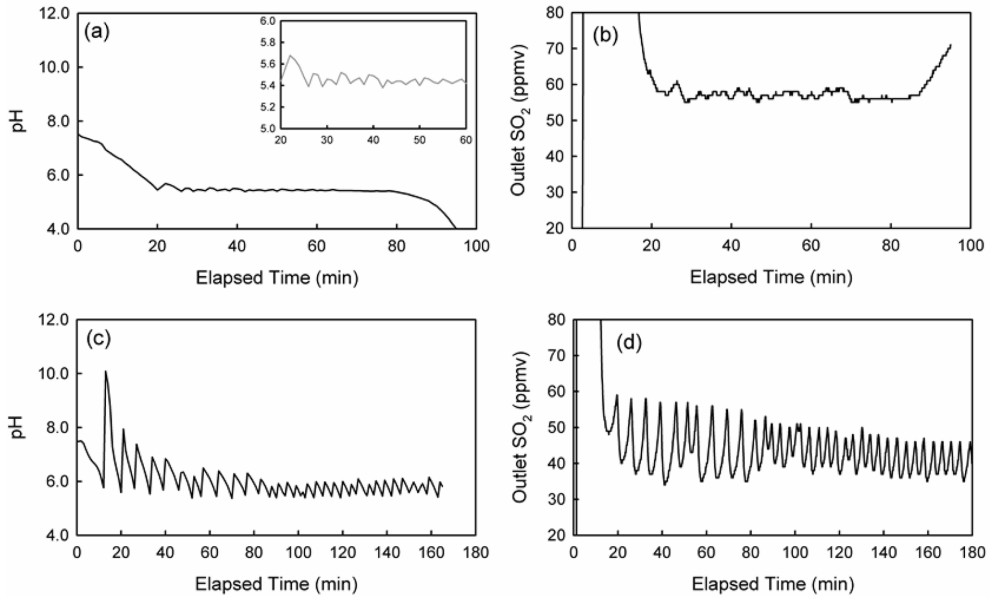


Fig. 5. Results of continuous desulfurization experiments (Exp. 2) using limestone slurry (a, b) and calcined oyster shell slurry (c, d).

시작되면서 감소되었고, 배출가스의 SO₂ 농도도 감소되었다. 본 실험에서는 반응조의 pH가 5.4이하가 되면 외부에서 액상슬러리가 공급되도록 하였던 바, 두 재료 모두 pH의 하한값은 5.4 정도에서 일정하게 나타났다. 하지만, 저장조의 슬러리가 반응조로 주입되면서, pH는 상승하였다. 소성골패각 슬러리의 경우 pH가 크게 상승하였고, 이 때문에 당초 계획처럼 pH를 5.4~5.6 사이로 유지시키지 못하였다. 이는 한 번에 주입되는 액상슬러리의 양이 반응조의 용량에 비하여 너무 많았기 때문으로 판단된다. 그러나, 바로 이 때문에 두 재료의 상대적인 반응성을 확인할 수 있었다.

소성폐각슬러리를 이용한 실험에서는 슬러리가 한번 주입되면, pH는 처음에는 최대 10까지 상승하였고, 이후, 서서히 감소되는 양상을 반복하여 보였다(Fig. 5c). 반면, 석회석슬러리를 이용한 실험에서는 슬러리가 공급되었을 때, pH는 최대 5.68까지만 상승하였다(Fig. 5a). 이러한 차이는 소성폐각이 석회석에 비하여 훨씬 큰 반응성을 가지고 있음을 반영하는 것이라고 할 수 있다. 하지만, 시간이 지남에 따라 이러한 pH 진폭은 점차 감소되는 양상을 보였다. 소성폐각을 이용한 실험의 후반부(반응 90~130분)에선 슬러리 주입에 따른 pH증가는 6.01에 그쳤다.

탈황실험장치 배출가스 내 SO₂ 농도 역시 재료별로 뚜렷한 농도차이를 보였다. 뿐만 아니라, 본 실험에서

는 동일한 양(2 L)의 액상슬러리를 사용하였음에도 탈황지속시간에서 뚜렷한 차이를 보였다. 즉, 석회석슬러리의 경우 85분 이후에는 배출가스의 SO₂농도가 증가되는 양상을 보였으나(Fig. 5b), 소성골패각슬러리를 이용한 실험에서는 180분이 지나도록 그러한 현상이 관찰되지 아니하였다(Fig. 5d). 이러한 결과는 실험 1의 재료별 파과실험 결과와도 일치한다.

탈황반응이 진행되었던 시점만을 기준으로 판단할 때, 전체적으로 SO₂ 농도의 등락특성은 저장조 내 흡수용액의 pH 등락특성과는 정반대의 패턴을 보였다(Fig. 5). pH 진폭이 상대적으로 컸던 소성폐각 슬러리의 경우, pH 증가시점에서 SO₂ 농도가 순간적으로 낮아지는 양상을 보였고 전체적으로는 약 34~58 ppmv의 범위(반응 20~160분)에서 등락하는 양상을 보였다(Fig. 5d). 반면 석회석슬러리의 경우는 SO₂ 농도가 다소 높은 55~62 ppmv(반응 20~80분)의 범위에서 다소 좁은 변동폭을 보였다(Fig. 5c). 이러한 차이는 소성폐각슬러리가 석회석슬러리에 비하여 반응성이 훨씬 큰 것을 반영하는 것이라고 할 수 있다.

본 탈황실험을 통해 얻어진 부산물에 대한 XRD 분석결과는 Fig. 6에 제시하였다. 실험 1(파과실험)에서 관찰된 것과 마찬가지로 소성폐각 슬러리를 이용한 실험에서는 석고가 주요 광물로 나타났다. 반면, 석회석슬러리를 이용한 실험에서는 석고가 거의 관찰되지 않

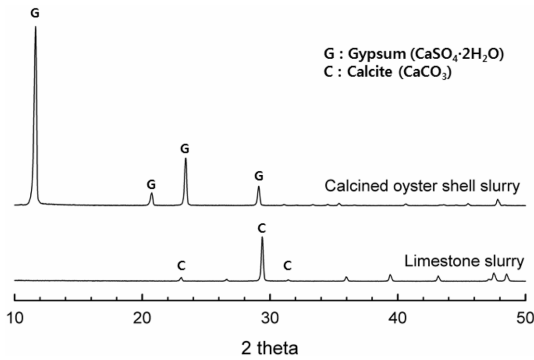


Fig. 6. XRD analyses results of dried cakes obtained after Exp. 2.

았다. 이는 생성된 석고가 방해석을 코팅하여 내부의 방해석이 더 이상반응하지 못하여 나타난 결과로 추측된다. 본 실험이 상용 운전조건을 모사한 것임을 고려한다면, 소성폐각슬러리는 탈황석고 생산의 측면에서도 석회석에 비하여 탈황제로써의 효용가치가 훨씬 큰 것으로 판단된다.

3.5. 탈황대체제로써 굴폐각 활용(실험 3)

Fig. 7은 소성폐각 슬러리를 석회석슬러리에 일부 혼합하여 사용하였을 때, 슬러리반응조 내 pH 및 배출가스의 SO₂와 CO₂ 농도를 관찰한 결과이다. 본 실험에서는 소성폐각슬러리(Ca(OH)₂)의 혼합비가 커짐에 따라, 신선한 슬러리가 유입될 때 나타나는 pH 상승폭이 뚜렷이 증가되는 양상을 잘 보였다. 반대로 배기가스 내 SO₂는 소성폐각슬러리 혼합비가 증가되면서 하한

값 및 평균농도가 감소되는 양상을 보였다. 소성폐각 슬러리 혼합비가 1%에서 SO₂는 97~245 ppmv(평균: 171 ppmv)의 범위를 보이다가 혼합비 30% 조건에서는 SO₂ 하한값이 낮아져 66~240 ppmv(평균농도: 129 ppmv)의 농도범위를 보였다. 이는 소성폐각슬러리 혼합비가 증가됨에 따라 반응성이 우수한 Ca(OH)₂의 영향을 잘 반영하는 것으로 보인다.

한편, 배기가스 내 CO₂는 소성폐각슬러리 혼합비가 증가함에 따라 뚜렷하게 감소되는 양상을 보였다. 현재 상용공정으로 이용되는 CaCO₃ 슬러리와는 달리, Ca(OH)₂ 슬러리에 의한 탈황공정은 반응과정에서 중탄산염(HCO₃⁻)도 발생되지 않아, 부가적인 CO₂ 배출을 야기하지도 않게 된다(Ahlbeck *et al.*, 1993). 석회석슬러리를 이용한 탈황공정은 Fig. 2, 4, 6에서처럼 이용률이 Ca(OH)₂를 사용한 경우와 비교하여 상대적으로 떨어지고, 미반응 CaCO₃가 잔존함에 따라 탈황석고 품질에도 좋지 않은 영향을 줄 수 있을 것으로 보인다. 상용공정의 배연탈황장치에서는 높은 SO₂ 흡수율을 위해 석회석 사용량이 과도하게 투입되는 바(Özyuğuran and Ersoy-Meriçboyu, 2010), 반응성이 높은 소성폐각 기반의 Ca(OH)₂ 슬러리를 혼합하여 사용함으로써, 석회석 사용량을 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 굴폐각의 습식배연탈황 적용가능성을 확인하기 위하여 소성굴폐각, 굴폐각 그리고 기존탈황제(석회석)를 대상으로 탈황반응특성을 확인하였다. 본

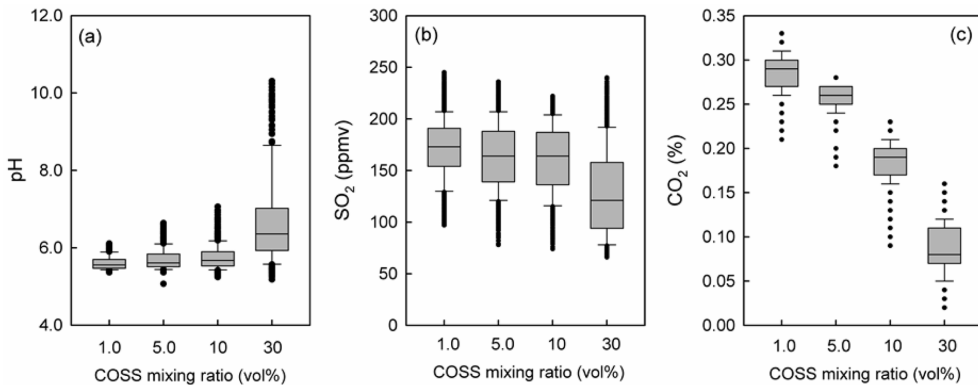


Fig. 7. Ranges of pH in the reaction tank, SO₂ and CO₂ in the emitted gas at different mixing conditions between limestone slurry and calcined oyster shell slurry (Exp. 3).

연구결과, 소성굴폐각은 석회석 또는 소성하지 않은 굴폐각 보다 우수한 탈황능력을 가지고 있음을 확인하였다. 이는 굴폐각이 소성과 수화반응에 의하여 반응성이 높은 형태(Ca(OH)₂)로 전환되었기 때문이다. 파과 실험에서 소성굴폐각은 타 재료에 비하여 장기간 탈황이 지속되었으며, 재료의 탈황이용률 측면에서도 월등히 나은 결과를 보였다. 즉, 생산되는 석고에서 석회석이 포함되어 나올 수 있는 확률이 크게 줄어들었다. 석회석과 소성하지 않은 굴폐각을 비교한 결과에서도 굴폐각은 석회석에 비하여 양호한 탈황능력을 보였다. 이는 굴폐각이 더 큰 비표면적을 갖는 것과 관련이 있는 것으로 조사되었다. 그러나 굴폐각을 그대로 분쇄하여 사용하거나 석회석과 혼합하여 사용하게 되면, 굴폐각에 포함된 유기물로 인하여 습식탈황으로 생산되는 석고의 품질을 떨어뜨릴 위험이 있을 것으로 보인다. 따라서, 양질의 석고를 생산하기 위해서는 굴폐각을 소성하여 사용하는 것이 안전한 것으로 판단된다 (Kim *et al.*, 2017).

연속탈황실험에서는 소성굴폐각이 석회석에 비하여 큰 pH 변동폭을 보였으며, 이 역시 소성굴폐각이 석회석에 비하여 반응성이 큰 것을 잘 반영하는 현상이다. 본 실험결과로 얻어진 잔류물을 분석한 결과에서도 소성굴폐각을 이용한 경우, 석고 전환율이 더 좋게 나타났다. 이러한 결과는 탈황반응시 소성굴폐각의 이용률이 훨씬 양호하며, 탈황석고의 생산측면에서도 석회석에 비하여 우월함을 보이는 것이었다. 본 연구에서는 소성굴폐각을 석회석과 섞어서 이용하는 것에 대한 실험도 수행하였으며, 그 결과 소성굴폐각의 비율이 커짐에 따라 탈황효율이 증가되는 양상을 보였다.

본 연구를 통하여 굴폐각을 소성하여 탈황에 이용할 경우, 습식탈황의 효율이 크게 증가될 수 있음을 확인하였으며, 필요에 따라서는 석회석과 섞어 사용해도 사용되는 비율에 따라 효과를 볼 수 있음이 확인되었다.

사 사

본 연구는 (주)한국서부발전이 연구비를 지원한 “굴폐각 폐기물을 활용한 탈황석회석 대체재 개발”연구의 일환으로 수행되었다.

References

Ahlbeck, J., Engman, T., Falten, S., Vihma, M. (1993) A method for measuring the reactivity of absorbents for

wet flue gas desulfurization. Chem. Eng. Sci., v.48, p.3479-3484.

An, H.S., Park, S.S., Kim, K.H., Kim, Y.H. (2007) A study on optimization of spary type flue gas desulfurization (FGD) system. J. Korean Ind. Eng. Chem., v.18, p.29-35.

Baek, C.S., Seo, J.H., Ahn, J.W., Han, C., Cho, K.H. (2015) A review of desulfurization technology using limestone in circulating fluidized bed boiler type power plant. J. Korean Inst. Res. Recycle., v.24, p.3-14.

Choi, j.H., Kim, S.S., Cho, S.W., Cho, J.G. (1999) SO₂ absorption characteristics of oyster shell for the desulfurization of flue gas from incinerator in dry process. J. Korean Soc. Environ. Eng., v.21, p.507-516.

Chu, K.J., Yoo, K.S., Kim, K.T. (1997) Characteristics of gypsum crystal growth over calcium based slurry in desulfurization reactions. Material Res. Bull., v.32, p.197-204.

Diffenbach, R.A., Hilterman, M.J., Frommell, E.A., Booher, H.B., Hedges, S.W. (1991) Thermochim. Acta., v.189, p.1-24.

Ha S.H., Cha M.K., Kim K., Kim S.H., Kim Y. (2017) Mineralogical and chemical characteristics of the oyster shells from Korea. J. Miner. Soc. Korea, v.30, p.149-159.

Henzel, D.S., Laseke, B.A., Smith, E.O., Swenson, D.D. (1982) Handbook for fuel gas desulfurization scrubbing with limestone. Pollution technology review, 94, Westwood, NJ, USA: Noyes Data Corporation.

Jung, J.H., Yoo, K.S., Kim, H.G., Lee, H.K., Shon, B.H. (2007) Reuse of waste oyster shells as a SO₂/NO_x removal absorbents. J. Ind. Eng. Chem., v.13, p.512-517.

Kill, S., Michelsen, L., Kim, D.J. (1998) Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization pilot plant. Ind. Eng. Chem. Res., v.37, p.2792-2806.

Kim, E., Kim, K., Choi, S.H., Cha, W.S. (2017) A method manufacturing high-quality gypsum using shell by wet desulfurization. Patent of Korea, KR101753823B1.

Kim, Y.S. (2003) A study on the H₂S removal with utilization of seashell waste (I). Korean J. Environ. Heal. v.29, p.45-49.

KORIS (2018) Circulation price, http://www.koris.or.kr/sub/sub1_2.asp?SEARCH_YEARS=2017&SEARCH_MONTH=02&L_CODE=55&M_CODE=33&S_CODE=J0075&MAKER_ID=

Kwon, H.B., Lee, C.W., Jun, B.S., Yun, J.D., Weon, S.Y., Koopman, B. (2004) Recycling waste oyster shells for eutrophication control. Resour. Conserv. Recy., v.41, p.75-82.

Lee, G.L. and Bak, Y.C. (2000) Calcination and sulfation reactivity of oyster shell for dry, high-temperature desulfurization. J. Korean Inst. Chem. Eng., v.38, p.541-549.

Lee, J.W., Choi, S.H., Kim, S.H., Cha, W.S., Kim, K., Moon, B.K. (2018) Mineralogical changes of oyster shells by calcination: a comparative study with limestone. Econ. Environ. Geol., v.51, p.485-492.

- Mo J.S., Wu, X.B., Cheng, C.J., Guan, B.H., Zhao, W.R. (2007) Oxidation inhibition of sulfite in dual alkali flue gas desulfurization system. *J. Environ. Sci.*, v.19, p.226-231.
- Nam, G., Choi, Y.H., Lee, N., Ahn, J.W. (2017) Effect by alkaline flocculation of algae and phosphorous from water using a calcined waste oyster shell. *Water*, v.9, p.661-671.
- Ok, Y.S., Oh, S.E., Ahmad, M., Hyun, S., Kim, K.R., Moon, D.H., Lee, S.S., Lim, K.J., Jeon, W.T, and Yang, J.E. (2010) Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environ. Earth Sci.*, v.61, p.1301-1308.
- Özyüğüran A., Ersoy-Meriçboyu A. (2010) Flue gas desulfurization by limestone and hydrated lime slurries. In: 4th International Conference on Safety & Environment in Process Industry, v.19, p.121-125.
- Park, H.J. (2011) Removal characteristics of SO₂ in absorbents internal circulating desulfurization equipment. Master thesis, Korea University
- Park, Y.O., Park, H.J., Kim, Y.H. (2011) SO₂ Removal by Internal Circulation of de-SO_x Absorbents. *J. KOSAE*, v.27, p.672-680.
- Sanders, J.F., Keener, T.C., Wang, J. (1995) Heated Fly Ash/Hydrated Lime Slurries for SO₂ Removal in Spray Dryer Absorbers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, p.302-307.
- Soud, H.N. (1994) FGD installations on coal-fired plants. IEACR/71. London: IEA Coal Research.
- Souza, S.M.A., Santos, F.B.F., Souza, A.A.U., Barrero, F.V. (2010) Limestone dissolution in flue gas desulfurization - experimental and numerical study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v.85, p.1208-1214.
- Takeshita, M. and Soud, H. (1993) FGD performance and experience on coal-fired plants. IEACR/58. London: IEA Coal Research.
- Yoon, G.L. and Kim, B.T. (2006) Stabilizing capability of oyster shell binder for soft ground treatment. *J. Korean Geotech. Soc.* v.22, p.143-149.