HWAHAK KONGHAK Vol. 34, No. 6, December, 1996, pp. 700-705
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

습식 배연탈황공정에서 국내산 석회석의 용해속도 연구

이우석 · 이형근* · 조항대* · 김선근** · 김인원†

건국대학교 화학공학과
*한국에너지기술연구소 에너지환경연구부
**중앙대학교 화학공학과
(1996년 1월 6일 접수, 1996년 6월 26일 채택)

A Study on Dissolution Rates of Domestic Limestones in Wet FGD Processes

Woo-Seok Lee, Hyung-Keun Lee*, Hang-Dea Jo*, Sun-Geun Kim and In-Won Kim†**

Department of Chemical Engineering, Konkuk University
**Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research*
***Department of Chemical Engineering, Chungang University*
(Received 6 January 1996; accepted 26 June 1996)

요 약

습식 배연탈황공정에서 국내산 석회석의 용해속도를 측정하고, 입자크기, 조성 및 입자크기분포가 석회석의 용해반응에 미치는 영향을 연구하였다. 조성이 다른 5종류의 석회석을 각각 325 mesh, 200 mesh, 100 mesh의 입자크기로 나누어 회분식 및 연속식으로 실험하였다. 회분식 실험에서는 석회석의 종류에 관계없이 입자크기가 작은 것을 많이 포함하는 325 mesh의 석회석의 용해속도가 가장 빨랐으며, 200 mesh, 100 mesh 순으로 나타났다. 또 동일한 입자크기일 경우 석회석의 용해속도는 석회석의 조성에 큰 영향을 받는다. 특히 3% MgO에 의해 순수한 석회석의 경우보다 두 배 정도의 용해속도 상승효과를 나타내었으나, 입자크기가 커질수록 그 영향은 감소하였다. 연속식 실험에서도 회분식 실험에서와 같이 입자크기가 감소할수록 석회석의 이용도가 높게 나타났다.

Abstract—The rates of dissolution of domestic limestones in the wet type flue gas desulfurization process were measured and the effects of particle size distribution and composition of limestone through the limestone reaction were studied. Five domestic limestone samples of different size distribution(325, 200 and 100 mesh) were tested in both batch and continuous apparatuses. The limestone dissolution rate data measured in the batch experiment system indicated that limestone dissolution rate can be improved by small limestone particles. Relative ranking of limestone dissolution rate was 325 mesh > 200 mesh > 100 mesh. At a fixed size of limestones, the dissolution rates were affected by the composition of limestone, especially MgO. The rates were improved two times by limestone of 3% MgO than pure limestone. But the composition effects to the dissolution rates were reduced as increasing the size of the particles. The continuous type experiments also showed that more limestone was dissolved as the size of limestone decreased.

Key words: FGD, Flue Gas Desulfurization, Dissolution Rate

1. 서 론

산업발전에 따른 에너지 수요량의 증가 및 에너지원 다변화 정책으로 인해서 석탄 등의 저급연료사용이 더욱 확대될 전망이며, 이로 인한 황산화물과 질소산화물 등의 배출증가로 대기환경악화와 산성비의 피해에 대한 인식이 높아지고 있다[1]. 선진국에서는 환경 규제치를 보다 강화하여 적극적인 환경보존정책을 실시하고 있다. 국내에서도 환경오염물 배출량의 계속적인 증가를 억제하고 보다 쾌적한 환경상태를 유지하기 위한 조치로, 1991년 2월에 제정된 대기환경보전법 시행규칙에 의거하여 배출허용기준을 입법 예고하였으며, 발전소에 대한 배출허용기준은 현행 500-1200 ppm 이하의 기준이 '99년 이후에는 270 ppm 이하로 강화된다.

점점 강화되고 있는 환경규제에 대응하기 위하여 각국에서는 경제적이고 효율적인 공정의 기술개발을 위해 많은 노력을 기울이고 있다. SO_x를 저감시키기 위한 배연탈황(flue gas desulfurization, FGD) 공정으로는 기술적 신뢰성과 경제성의 관점에서 90% 이상이 습식 석회석 공정이 이용되고 있다[2].

그러나 국내의 경우 1998년 말까지 국내 석탄화력발전소에 설치할 17기의 FGD설비의 착공이 '95년부터 시작되었지만 이와 관련된 국내의 개발된 기술은 전혀 없고 해외기술에 전적으로 의존하고 있

는 실정이다. 석탄화력발전소에 설치할 FGD공정의 기준을 보면 공정의 형태는 습식석회석 석고법으로서 탈황효율은 90%를 요구하고 있다[3].

석회석 슬러리를 이용하는 습식 배연탈황공정에서 석회석의 용해속도(dissolution rate)는 이 공정에서 가장 중요한 반응식으로 배연탈황공정의 설계에 필수적이며, 공정의 조업에서도 매우 중요한 요소이다. 이것에 관한 연구는 많은 연구가들에 의해 수행되었는데, 그 중 해수(seawater)에서 calcite 용해에 관한 연구가 최초로 알려져 있으며, 이들은 제한된 범위의 석회석 종류의 입자크기와 교반속도의 영향에 관하여 실험을 하였다[4]. Ottmers 등은 FGD공정에서 석회석의 용해속도는 입자크기에 반비례한다고 하였으며[5], Meserole 등은 세 가지의 다른 종류의 같은 입자크기분포를 갖는 석회석으로부터 pH 5.8에서 같은 용해속도를 갖는다는 것을 보였다[6]. Chan 등은 pH-stat 방법을 이용하여 calcite의 용해속도를 측정하였으며, 석회석의 용해속도를 모델화하였다[7]. Ellis 등은 pH-stat 방법을 이용하여 석회석의 반응성을 측정하였는데 실제 FGD공정을 모사하기 위하여 0.25 M sulfurous acid를 사용하였으며, 특히 석회석 내의 산화마그네슘(MgO)의 농도에 따른 반응성의 차이를 측정하였다[8]. Ukawa 등은 석회석 입자가 산과 반응하는 동안에 석회석 입자크기분포 변화에 관하여 실험을 하였으며, 실험방법으로 기존의 pH-stat 방법을 이용한 회분식 실험장치와 FGD공정의 연속실험을 모사한 연속식 실험장치를 이용하여 석회석의 입자크기분포 변화를 측정하기 위한 실험을 수행하였다[9].

본 연구에서는 국내에 설치되는 습식 배연탈황공정에 국내산 석회석을 사용하기 위한 기본적인 연구로서 국내산 석회석의 조성을 분석하고 석회석의 SO_2와의 반응성을 측정하였다. 5종의 국내산 석회석의 SO_2와의 반응성을 조성 및 입자크기분포에 따른 효과를 분석하였다.

2. 용해속도 모델식

석회석입자의 용해속도는 용액조성과 교반에 의한 효과로서 나타낼 수 있으며, 용액의 조성은 상대적인 성분의 농도와 확산성에 의한 물질전달속도에 영향을 준다[1]. 교반에 의한 효과는 교반력, 유체특성과 입자직경의 함수로서 유체 내에서 입자들의 상대적인 속도에 영향을 주게 된다. 석회석의 용해를 석회석과 수소이온과의 반응에 의해 일어난다고 가정하면, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \tag{1}$$

입자의 모양이 구형이고, CO_2를 제외한 모든 성분에 대하여 $CaCO_3$ 입자의 경계층 주위에서 동시에 평형상태라고 가정한다면, 석회석 입자의 용해에 의한 부피, V_p의 변화는 다음의 물질수지식으로 나타난다.

$$\frac{\rho}{M}\frac{dV_p}{dt} = k_L A \Delta C \tag{2}$$

여기서, ρ/M은 몰밀도 ρ_m, 입자의 표면적 A는 πd_p^2를 대입하면, 식 (3)과 같은 석회석의 용해속도에 관한 식이 된다.

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{\pi d_p^2 k_L}{\rho_m}\Delta C \tag{3}$$

여기서 물질전달계수, k_L은 정체된 유체(stagnant fluid) 효과와 교반유체(agitated fluid) 효과의 결합으로 표현될 수 있다[10]. 정체된 유체에서 물질전달계수는 입자가 매우 작은 경우에 Schmidt number와 Reynolds number로부터 계산될 수 있으며,

$$\frac{k_L d_p}{D} = [4.0 + 1.21 \cdot (N_{Re} \cdot N_{Sc})^{2/3}]^{1/2} \tag{4}$$

$N_{Re} \cong 0$ 경우에 물질전달계수는 확산계수(D)와 입자의 크기(d_p)로 계산된다.

$$k_L = \frac{2D}{d_p} \tag{5}$$

따라서 식 (3)과 (5)로부터 정체된 유체에서의 물질전달에 의한 석회석의 용해속도식은 식 (6)과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{\pi \Delta C}{\rho_m} 2Dd_p \tag{6}$$

그리고, agitated fluid에서의 물질전달계수, k_L은 매우 작은 입자에 대하여 Calderbank 등에 의해 아래 식 (7)과 같이 표현하였다[11].

$$k_L \cdot \left(\frac{\nu_c}{D}\right)^{2/3} = 0.13\left(\frac{\varepsilon \nu_c}{\rho_c^2}\right)^{1/4} \tag{7}$$

여기서 ν_c는 유체의 kinetic viscosity, ε은 유체의 단위 질량당 교반력, ρ_c 유체의 밀도이다.

따라서, 식 (3)과 (7)로부터 교반에 의한 용해속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{\pi \Delta C}{\rho_m} \cdot 0.13\left(\frac{\varepsilon \nu_c}{\rho_c^2}\right)^{1/4}\left(\frac{\nu_c}{D}\right)^{-2/3} d_p^2 \tag{8}$$

결과적으로 정체된 유체에서의 효과와 교반에 의한 효과를 나타내는 식 (5)와 (8)을 결합하여 얻은 물질전달에 의한 최종 석회석입자의 용해속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{\pi \Delta C}{\rho_m}\left[2Dd_p + 0.13\left(\frac{\varepsilon \nu_c}{\rho_c^2}\right)^{1/4}\left(\frac{\nu_c}{D}\right)^{-2/3}\right] d_p^2 \tag{9}$$

식 (9)에서 입자의 직경 d_p를 부피 V_p로 표현하면 식 (10)과 같다.

$$\frac{dV_p}{dt} = -k_c V_p^{1/3} - k_c B V_p^{-2/3} \tag{10}$$

여기서

$$k_c = \frac{3.63\pi^{2/3} D \Delta C}{\rho_m}$$

$$B = \frac{0.08065}{D}\left(\frac{\varepsilon \nu_c}{\rho_c^2}\right)^{1/4}\left(\frac{\nu_c}{D}\right)^{-2/3}$$

k_c는 dissolution rate constant, B는 enhancement factor이다. 식 (10)을 적분하여, 식 (11)과 같은 시간 t에 따른 석회석의 미반응 분율 f_j(= V_p/V_j)를 구할 수 있다. 여기서 V_j는 각 입자의 반응 전의 부피이다.

$$t = \frac{3}{k_c B^2}\left[\ln\left(\frac{1 + BV_j^{1/3} f_j^{1/3}}{1 + BV_j^{1/3}} + BV_j^{1/3}(1 - f_j^{1/3})\right)\right] \tag{11}$$

식 (11)은 단일입자의 경우이고, 만일 입자들이 입자크기분포를 갖는다면, 회분식 반응계에서 석회석의 전체 미반응분율(F_R)은 다음과 같다.

$$F_B = \sum_{j=1}^{n} (\Phi_j \cdot f_j) \quad (12)$$

여기서 Φ_j는 반응전에 석회석입자의 지름이 d_m인 석회석의 분율이다.

그런데 실제 공정들은 모두 연속공정(CSTR)이므로 회분식 시스템에서 시간의 함수인 미반응분율 f_j를 체류시간 τ의 함수로서 전환하여 연속공정에서의 전체 미반응분율을 표현하면 식 (13)과 같다.

$$F_C = \sum_{j=1}^{n} \left[\Phi_j \cdot \frac{1}{\tau} \int_1^0 f_j \cdot \frac{\exp(-t/\tau)}{(df_j/dt)} dt \right] \quad (13)$$

3. 실 험

3-1. 석회석 시료

실험에 사용된 석회석은 조성이 다른 국내산 석회석 5종을 택하였다. 이것은 단양광업소의 석회석 2종(Danyang A, Danyang B)과 현대시멘트에서 제공한 3종(Hyundai A, Hyundai B, Hyundai C)이며, 이것을 각각 100 mesh, 200 mesh, 325 mesh를 통과한 다른 입자크기분포를 갖는 석회석 시료로 분쇄하여 사용하였다. 사용한 석회석시료의 조성을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 입자크기에 따라 석회석을 분쇄하기 위한 절차로는 입자크기에 관계없이 jaw crusher를 이용하여 조쇄한 후에 roll crusher를 이용하여 중쇄를 하고 pulverizer를 이용하여 분쇄하였다. 분쇄 후에 체가름을 이용하여 100 mesh 통과한 시료를 준비하였고, 200 mesh 및 325 mesh는 jet mill을 이용하여 미분쇄 및 분급을 하였다[12]. 석회석의 분쇄와 분쇄 시료 및 반응시료의 입자크기분포의 측정은 한국자원연구소의 Master-sizer(Malvern instruments사, Model MS20)를 이용하여 분석하였다.

3-2. 실험장치

석회석의 용해속도를 측정하기 위하여 회분식 실험장치와 연속식 실험장치를 준비하였다. Fig. 1은 연속식 실험장치의 흐름도이다. 반응기의 지름은 15 cm, 길이 45 cm인 pyrex tube로서 내부용량은 7 *l* 이다. 용액은 6개의 blade가 붙어있는 disc turbine 형태의 임펠라를 이용하여 교반시켰으며, 교반속도는 600 rpm이다. CO_2가 용해속도에 미치는 영향을 제거하기 위해 반응기 하부의 노즐을 통하여 질소가스를 주입시켰다. 반응기의 온도는 immersion heater와 PID 온도조절기를 이용하여 50±0.2℃로 조절하였다. pH 측정 및 조절은 Ingold사의 pH probe 및 pH 조절기(한국발효기 제조)를 이용하였다. 석회석 슬러리와 염산용액은 연동펌프(Cole-Parmer Co.; Cat. No. 7553-20)를 이용하여 공급하였다.

3-3. 실험방법

3-3-1. 회분식 실험

반응기에 4 *l*의 증류수를 채운 후, 염산(HCl)과 석회석과의 반응에 의해 생성되는 $CaCl_2$ 조성에 의한 영향을 배제하기 위해 반응 초기에 과량의 $CaCl_2$를 주입하여 용액 내에 $CaCl_2$의 농도를 0.1 M로 유지하였다. 반응기의 온도를 50℃로 유지하면서 질소가스를 계속적으로 주입하여 용액 내에 존재하는 CO_2를 제거하였다.

석회석 시료 2 g이 주입되는 시점을 실험의 시작으로 하였으며, 이와 동시에 반응기 내의 pH를 일정하게 유지하기 위해 0.2 M 염산용액을 사용하였다. 시간에 따라 주입된 염산용액의 양을 측정하여 석회석의 용해분율을 계산하였다. 석회석의 용해분율이 각각 0.5, 0.7, 0.8일 때 50 ml 용량의 시료를 채취하여 입자크기분포를 측정하였다.

시간에 따른 석회석의 용해분율로부터 용해속도모델의 상수 k_r와 B를 구하였으며 석회석의 입자크기분포와 조성에 따른 용해속도를 비교하였다.

3-3-2. 연속식 실험

연속식 실험은 실제 공정을 모사하기 위한 목적으로 실시하였으며, 실제 실험조건과 가장 비슷한 조건을 선정하여 반응이 진행함에 따른 입자크기분포의 변화를 보고자 하였다.

실험시작 전의 과정은 회분식 실험의 경우와 동일하며, 회분식 실험과는 달리 이 경우에는 염산용액을 SO_2 2000 ppm에 해당되는 산성도(acidity)를 유지하며 공급하기 위해 0.4 M HCl 용액을 연동펌프를 이용하여 23.6 ml/min의 유량으로 일정하게 공급하였다. 염산용액이 주입됨에 따라 반응기 내의 pH는 감소하기 시작하며 용액의 pH를 일정하게 유지하기 위해 pH 조절기와 연결된 연동펌프를 이용하여 2% 석회석 슬러리를 주입하였다.

실험이 시작되면 시간에 따라 주입된 석회석 슬러리의 양을 측정하며, 실험이 종료시점이 되면 반응시료의 입자크기분포를 측정하기 위한 시료를 채취하였다.

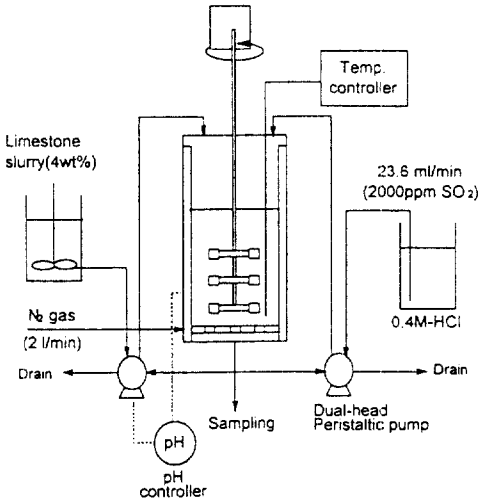

Fig. 1. Schematic diagram of continuous type experimental apparatus.

Table 1. Composition of domestic limestones

Limestone type	CaO (%)	MgO (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)
Danyang A	55.15	0.23	0.28	0.03	0.19
Danyang B	51.00	0.85	6.28	0.10	0.34
Hyundai A	30.78	20.35	1.48	0.07	0.45
Hyundai B	45.38	3.19	10.04	0.48	0.56
Hyundai C	55.49	0.19	0.24	0.11	0.09

4. 결과 및 고찰

4-1. 속도상수와 Enhancement factor

Fig. 2는 단양A 석회석의 시간에 따른 누적용해분율을 나타내고 있다. 실험값과 용해속도 모델식인 식 (12)를 이용하여 계산된 용해분율과의 차이를 이용하여 최소자승법에 의해 속도상수, k_r를 구하였다. 현재의 용해속도 모델식이 입자가 작은 경우에 유도되었기 때문에 속도상수는 200 mesh와 325 mesh의 시간에 따른 용해분율을 동시에 잘 만족하는 값이 구하여졌다. Enhancement factor인 B는 속

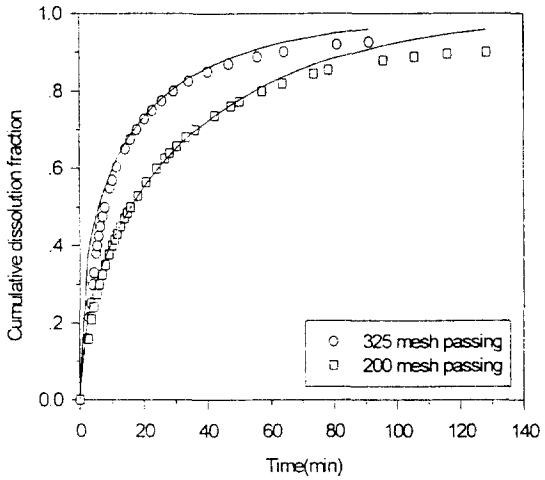

Fig. 2. Effect of particle size on dissolution rate in batch type test (Danyang A).

Table 2. Dissolution rate constants and enhancement factors

Limestone type	Rate constant, $k_r \times 10^8$ (cm^2/min)	Enhancement factor, B (cm^{-1})
Danyang A	15.2	410
Danyang B	8.89	370
Hyundai A	1.94	380
Hyundai B	7.22	400
Hyundai C	8.97	410

Table 3. Elapsed times with Danyang B limestone when the partial dissolutions occurred

Particle size	Elapsed time(min)		
	f=0.5	f=0.3	f=0.2
325 mesh	15.1(14.3)*	46.0(46.4)	122.7(123.5)
200 mesh	35.8(34.5)	99.0(99.8)	212.4(191.5)
100 mesh	85.4(42.4)	205.7(142.5)	N/A

*Experimental values in parentheses.

도상수에 비해 용해분율에 대한 sensitivity가 작기 때문에 시행오차법에 의해 구하였다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 석회석의 조성에 따른 속도상수는 뚜렷한 규칙성을 발견할 수 없었다. 이는 석회석의 특성에 따라 같은 325 mesh라고 하더라도 입자크기분포가 큰 차이를 보이고 있기 때문이라고 생각되며, 입자크기분포가 조성보다 용해속도에 더 영향을 미치기 때문이다. Enhancement factor는 교반의 효과 내지는 장치의 특성을 나타내기 때문에 실험에 사용된 모든 석회석에 대하여 400 cm^{-1} 내외의 값을 나타내고 있었다.

4-2. 입자크기 효과

Fig. 2에서는 입자크기가 다른 단양A 석회석의 시간에 따른 누적 용해분율을 나타내고 있다. 325 mesh의 석회석이 200 mesh의 석회석보다 동일한 시간에 보다 높은 용해분율을 보이고 있다. 이는 입자크기가 작은 것을 많이 포함하는 석회석이 반응성이 좋음을 보여주고 있다. Fig. 2에서 실선으로 표시된 것은 용해속도 모델식의 식 (12)에 의해 계산된 값을 도시한 것으로 325 mesh와 200 mesh의 경우 실험값과 계산값이 잘 일치되고 있음을 보여주고 있다. 큰 입자(100 mesh)의 경우 모델로부터의 예측이 잘 맞지 않고 있으며, 이는 큰 입자의 용해속도를 계산할 수 있는 모델식의 연구가 필요함을 보여주고 있다.

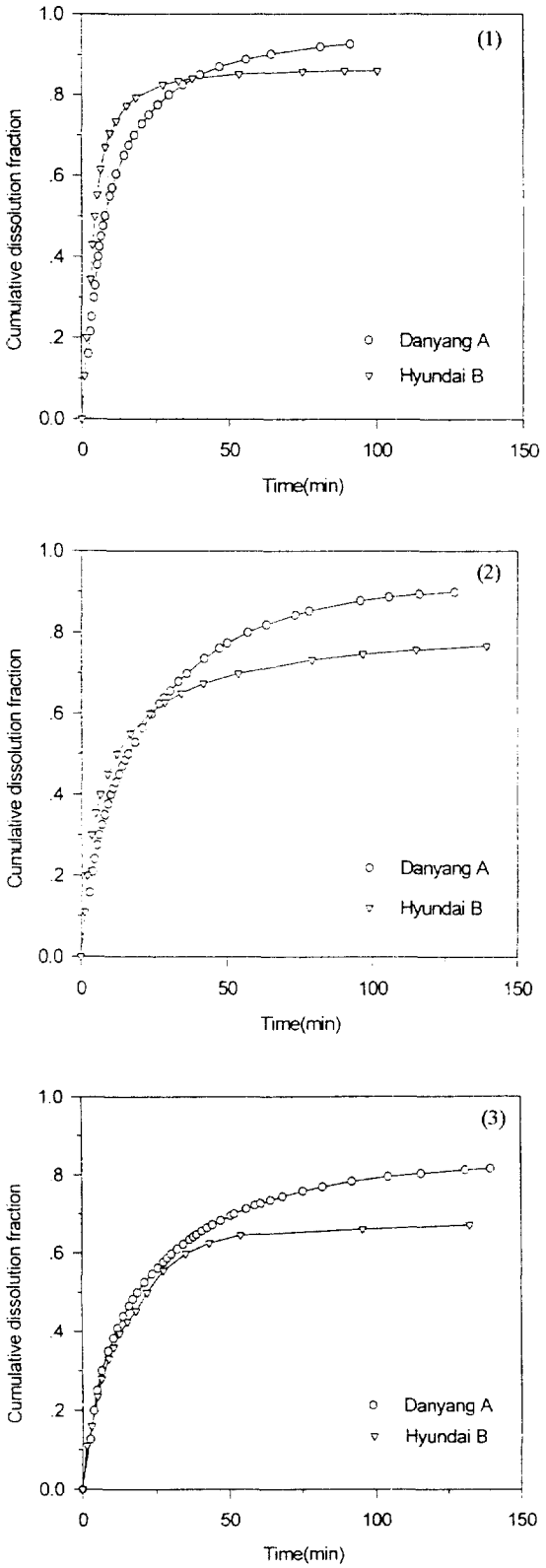

Fig. 3. (1) Effect of MgO on dissolution rate in batch type test(325 mesh size). (2) Effect of MgO on dissolution rate in batch type test(200 mesh size). (3) Effect of MgO on dissolution rate in batch type test(100 mesh size).

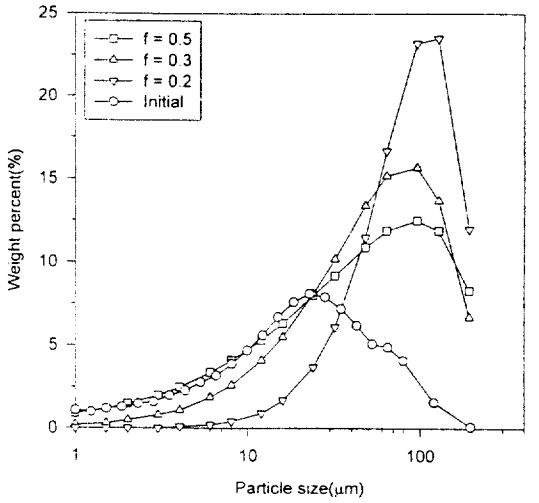

Fig. 4. Particle size distribution of unreacted limestone in batch type test.

Table 3은 단양B 석회석의 반응이 진행됨에 따른 미반응분율이 0.5, 0.3, 0.2가 될 때까지 걸린 시간의 실험값과 계산값을 각각 비교한 것이다. 여기서, 325 mesh와 200 mesh의 경우는, Fig. 2에서의 단양A의 경우와 같이, 실험값과 계산값이 잘 일치되고 있음을 알 수 있다. 그러나, 100 mesh의 경우는 계산값이 실험값에서 크게 벗어남을 보이고 있다. 이는 용해속도모델에서 사용한 물질전달계수, k_l를 계산한 식들은 작은 입자크기를 가지는 입자에 관하여 고려된 식들이기 때문이다. 단양B 석회석의 100 mesh인 경우 평균 입자크기가 64 μm 정도이다[12].

4-3. MgO 효과

Fig. 3-1에서 Fig. 3-3까지는 단양A와 현대B 석회석의 시간에 따른 용해분율을 입자크기(325 mesh, 200 mesh, 100 mesh)에 따라 비교하여 나타낸 그림이다. 단양A의 경우는 불순물(SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3)이 1% 미만인 비교적 순수한 석회석이고(Table 1 참조), 현대B의 경우 3.2% MgO와 10% SiO_2가 포함된 석회석이다.

Fig. 3-1은 325 mesh의 경우로서 반응초기에는 현대B가 단양A보다 반응성이 높게 나타나다가 후반에서는 오히려 반대로 단양A가 더 높게 나타나고 있다. 그것은 현대B 석회석에 포함된 3.2% MgO가 염기도를 증가시킴으로 해서 반응성을 향상시켜 용해반응을 촉진하지만, 중반 이후에는 10% 정도의 SiO_2가 존재하기 때문에 이미 대부분의 $CaCO_3$ 성분이 반응하여 급격하게 반응성이 저하된다고 판단된다. 이는 Ellis[8]의 실험결과와 일치하고 있다. Fig. 3-2는 200 mesh의 경우로서 Fig. 3-1에서와 비슷한 결과를 나타내고 있지만, 반응초기에서 반응성의 차이가 줄어든 것을 볼 수 있으며, Fig. 3-3의 100 mesh의 경우 오히려 반응초기에도 단양A 석회석의 경우가 반응성이 더 높게 나타나고 있다. 결과적으로 석회석의 용해분율에 영향을 주는 MgO의 영향은 입자크기가 커질수록 그 영향이 감소하고 있다. 따라서 석회석의 용해속도에 있어 입자크기의 영향이 MgO에 의한 영향보다 크게 나타남을 알 수 있다.

4-4. 입자크기분포

Fig. 4는 회분식 실험에서 석회석의 반응이 진행됨에 따라 입자크기분포의 변화를 나타내고 있다. 이 분포는 실험에서 측정된 입자크기분포를 Log-gamma 밀도함수로 나타내어 재구성한 그림이다.

Log-gamma 밀도함수는 다음과 같다.

Table 4. Values α and β in log-gamma density function(Danyang B)

Particle size	Fraction of unreacted limestone					
	f=0.5		f=0.3		f=0.2	
	α	β	α	β	α	β
325 mesh	2.16	3.02	3.21	1.71	3.93	1.00
200 mesh	5.02	1.59	7.90	0.92	8.12	0.74

Table 5. Minimum particle size when cumulative weight percent reaches at 80, 90 and 95%

Particle size	Cumulative weight percent	Minimum particle size(μm)		
		f=0.5	f=0.3	f=0.2
325 mesh	80%	13.0	25.0	50.0
	90%	5.0	11.0	26.0
	95%	2.5	6.0	17.0
200 mesh	80%	17.0	24.0	35.0
	90%	7.0	11.0	20.0
	95%	1.5	3.0	13.0
100 mesh	80%	32.0	50.0	
	90%	16.0	32.0	
	95%	4.0	13.0	

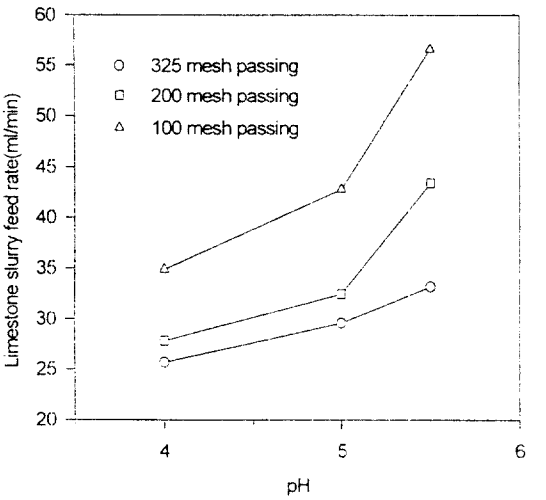

Fig. 5. Limestone slurry feed rate in continuous type test.

$$f(W) = \frac{W^{(\alpha-1)} \exp(-W/\beta)}{\beta^{\alpha} \cdot \Gamma(\alpha)} \tag{14}$$

여기서 $W=3\cdot\ln(d_{100}/d)$이며 Γ는 gamma 함수이다. 물리적으로 α는 breakage의 빈도, β는 mode, d_{100}는 최대 입자크기를 표현하고 있다. 이 그림에서 반응이 진행됨에 따라 그래프의 mode가 위치가 오른쪽으로 이동하고 있음(β값이 작아짐)을 보여주고 있다. 이것은 '용해속도는 입자크기에 반비례한다'는 Ottmer 등의 이론과 같이 작은 입자가 큰 입자에 비해 비표면적이 크기 때문에 반응이 빨리 진행되어 쉽게 용해되어 상대적으로 큰 입자의 비율이 커지기 때문이다[5]. Table 4에서는 단양A 석회석의 반응에 따른 α와 β값의 변화가 계산되었다. 이 값들은 실험에서 구한 입자크기분포를 식 (14)에 regression하여 구하였다. 반응이 진행됨에 따라 α값이 커지고 β값이 작아짐을 보이고 있다. 이와 같은 입자크기분포는 석회석의 특징을 나타낼 뿐 아니라 배연탈황공정의 전산모사에도 이용되고 있다[13].

Table 5는 Fig. 4에서의 결과를 입자크기에 따른 누적무게퍼센트가 80%, 90%, 95%될 때의 최소 입자크기를 나타낸 것으로 초기 입

자크기분포에 관계없이 반응이 진행됨에 따라 최소 입자크기가 증가함을 보이고 있다.

4-5. 연속식 실험

연속식 실험에서는 입자크기 및 pH의 효과를 측정하였다. Fig. 5는 각 pH에 따른 석회석의 공급속도를 나타낸 것으로 pH가 낮을수록, 입자크기가 작을수록 석회석의 공급속도가 적음을 보여 주고 있다. 이는 pH가 낮을수록 H^+이 bulk 용액에서 석회석표면으로 확산하려는 추진력(driving force)이 증가로 인해 용해속도가 커지고, 따라서 석회석의 이용도가 증가하기 때문이다. 또 입자크기가 작을수록 큰 입자에 비해 비표면적이 커 상대적으로 입자크기가 큰 것보다 반응성이 크기 때문이다. 각 pH에 따라 용액 중의 미반응 석회석의 입자크기분포는 회분식 실험에서와 같이 작은 쪽에서 큰 쪽으로 이동함을 보여주고 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 국내산 석회석을 습식 배연탈황공정에 적용하고자 실험실규모의 실험장치에서 회분식 및 연속식 방법에 의해 석회석 5종을 택하여 입자크기가 다른 15가지 시료의 조성 및 입자크기분포에 따른 SO_2와의 용해속도를 측정하였다. 석회석 입자의 용해속도를 예측하기 위하여 용액의 조성 및 확산성을 고려한 용해속도 모델식으로부터 국내산 석회석의 용해속도상수, k_r와 enhancement factor, B를 구하였다.

회분식 실험에서 입자크기에 따른 석회석의 반응성은 석회석의 종류에 관계없이 입자가 작은 것으로부터 325 mesh > 200 mesh > 100 mesh 순으로 높게 나타났으며 같은 입자크기의 경우에 용해속도에 가장 큰 영향을 주는 것은 석회석의 조성임을 보여주었다. 회분식 실험에서 조성에 따른 용해분율은 특히 MgO에 의해 크게 영향을 받음을 보여준다. 즉 3% 정도의 MgO인 경우에는 염기도를 증가시킴으로 해서 물질전달을 원활하게 하여 반응성을 향상시켜 주지만, MgO의 함량이 20% 정도인 경우에는 오히려 반응성이 떨어짐을 보여준다.

연속식 실험에서 일정 pH에서는 입자의 크기가 작은 것이 큰 것보다 석회석의 이용도가 높게 나타나고 있었다. 또, 용해반응이 진행됨에 따라 미반응된 입자크기분포는 작은 쪽에서 큰 쪽으로 이동됨을 보여주고 있으며, pH 값이 낮을수록 그 정도가 크게 됨을 보였다. 동일 pH에서 미반응 석회석의 입자크기분포 변화에 가장 큰 영향을 주는 것이 시료의 초기 입자크기분포이었다.

이와 같은 연구의 결과는 국내에 설치되는 배연탈황공정에 국내산 석회석의 사용을 유도하고, 반응성이 좋은 석회석의 선정은 물론 최적운전조건 도출에 유용하게 쓰일 것이다. 앞으로의 연구는 큰 입자에서의 모델식에 관한 연구와 입자의 분쇄비용이 고려된 최적입자크기에 관한 연구가 수행되어야 된다고 생각된다.

참고문헌

1. 김성현, 이형근, 민병무, 최원길 : 에너지 R&D, **15**, 3(1993).
2. Frank, N. W., Miller, G. A. and Reed, D. A.: *Environmental Progress*, **6**, 177(1987).
3. "환경보전", 한국전력공사(1994).
4. Morse, J. W. and Berner, R. A.: *Am. J. Sci.*, **272**, 840(1972).
5. Ottmers, D., Phillips, J., Burklin, C., Corbett, W., Phillips, N. and Shelton, C.: EPA Report No. EPA-650/2-75-006(1974).
6. Meserole, F. B., Glover, R. L. and Stewart, D. A.: *ACS Symp. Ser.*, **188**, 99(1982).
7. Chan, P. K. and Rochelle, G. T.: *ACS Symp. Ser.*, **188**, 75(1982).
8. Ellis, A. R.: *Chem. Eng. Symp. Ser.*, **106**, 349(1989).
9. Ukawa, N., Takashina, T., Shinoda, N. and Shimizu, T.: *Environ. Prog.*, **12**, 238(1993).
10. Toprac, A. J.: Master Thesis, Univ. of Texas at Austin(1981).
11. Calderbank, P. H. and Moon-Young, M. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 39(1961).
12. 이우석 : 석사논문, 건국대학교 화학공학과(1995).
13. Gage, C. L.: Ph. D. Dissertation, Univ. of Texas at Austin(1989).