Dolomite에 의한 SO₂ 흡수공정에서 Dolomite 조성에 따른 생성물질 구성 변화에 대한 열적 조건 영향

유통주 · *김동수

이화여자대학교 환경공학과

The Influence of Thermal Condition on the Variation of Reaction Product Composition depending on the Constituent of Dolomite in the Absorption Process of SO₂ by Dolomite

Dong-Ju You and *Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

요 약

석회를 대체하여 돌로마이트를 SO₂ 흡수공정에 사용하는 경우에 대하여 돌로마이트의 조성에 따른 생성물질의 구성 변화에 미치는 열적 효과를 열역학적 산정 방안을 적용해 검토하였다. SO₂의 수증 용해 시 흡수공정의 산물인 CaSO₄ 및 MgSO₄의 형성에 직접적으로 관련되는 반응은 Ca²⁺/Ca(OH)₂ 평형반응과 Mg²⁺/Mg(OH)₂ 평형반응, 그리고 H₂SO₄의 2차 해리 반응인 것으로 고려되었다. 돌로마이트의 조성 대비 CaSO₄ 및 MgSO₄의 구성비의 변화에 미치는 온도의 영향을 파악하기 위해서는 이들 평형반응에 미치는 온도의 효과와 함께 CaSO₄와 MgSO₄ 생성 반응의 엔탈피 변화를 조사할 필요가 있을 것으로 사료되었다. 온도 증가 시 Pourbaix Diagram 상에서의 Ca(OH)₂ 및 Mg(OH)₂의 안정영역은 증가하였으며 Ca²⁺와 Ca(OH)₂간의 평형반응은 Mg²⁺와 Mg(OH)₂간의 평형반응에 비해 온도의 영향을 더욱 크게 받는 것으로 파악되었다. Ca와 Mg, 그리고 H₂SO₄의 수증 평형반응들에 대한 열적 특성에 의거하여 온도가 상승함에 따라 CaSO₄ 및 MgSO₄의 생성량은 감소될 것으로 예상되었다. 돌로마이트에 포함된 칼슘과 마그네슘의 조성 대비 CaSO₄와 MgSO₄의 생성비는 동일한 온도 조건에서 더 큰 값을 보이는 것으로 파악되었으며 돌로마이트 중의 칼슘 함량이 증대될수록 온도 상승에 따른 CaSO₄와 MgSO₄의 생성비의 감소는 상대적으로 작아지는 것으로 검토되었다. 또한, 돌로마이트에 포함된 칼슘 성분의 함량 증가에 따라 돌로마이트의 조성 대비 생성물질의 구성비의 변화정도는 감소되는 것으로 파악되었다.

주제어 : 이산화황, 흡수공정, 돌로마이트, 성분비, 생성물질

Abstract

The thermal effect on the compositional change of the SO₂ absorption process product was investigated compared with the composition of raw material when dolomite is employed in place of lime in the scrubbing process based on thermodynamic esti-

* Received : August 22, 2013 · 1st Revised : October 10, 2013 · 2nd Revised January 7, 2014 · Accepted : January 23, 2014

*Corresponding Author : Dong-Su Kim (E-mail : dongsu@ewha.ac.kr)

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, 11-1 Daehyundong, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea

Tel : +82-2-3277-2394 / Fax : +82-2-3277-3275

©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.

mation. It was considered that the equilibrium reactions which directly related with the formation of CaSO_4 and MgSO_4 , the absorption process products, are those between Ca^{2+} and Ca(OH)_2 , Mg^{2+} and Mg(OH)_2 , and the secondary dissociation reaction of H_2SO_4 . It was thought to be necessary to examine the enthalpy change for the formation reactions of CaSO_4 and MgSO_4 along with the thermal feature of the relative reactions to figure out the influence of temperature on the compositional change of absorption process products. The stable regions for Ca(OH)_2 and Mg(OH)_2 in Pourbaix diagram were found to be increased as temperature rises and the equilibrium reaction between Ca^{2+} and Ca(OH)_2 was investigated to be more strongly influence by temperature change compared with the equilibrium reaction between Mg^{2+} and Mg(OH)_2 . The amounts of CaSO_4 and MgSO_4 were anticipated to be decreased with temperature considering the thermal characteristics for the equilibrium reactions regarding calcium, magnesium, and H_2SO_4 . It was understood that the formation ratio between CaSO_4 and MgSO_4 is greater than the composition ratio between calcium and magnesium contained in dolomite at specific temperature and the decrease of the formation ratio of CaSO_4 and MgSO_4 with temperature was estimated to be diminished as the content of calcium in dolomite is increased. In addition, the extent of the change in the compositional ratio between absorption process products was examined to be reduced compared with the composition of raw material as the calcium content in dolomite is raised.

Key words : Sulfur dioxide, Absorption process, Dolomite, Composition ratio, Reaction product

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 산업 및 일반 생활 활동의 결과로 많은 종류의 폐기물이 발생하고 있으며 이에 의한 환경오염은 자연 생태계에 큰 위협으로 작용하고 있다. 현재 진행되고 있는 여러 산업 활동 가운데 양적인 면에서 가장 큰 비중을 차지하고 있으며 이에 의한 잠재적 환경오염 물질 배출량 또한 가장 큰 부분을 차지하고 있는 산업 가운데 하나가 금속 제련 산업이라고 할 수 있다. 금속 제련 산업은 크게 철강제련과 비철제련 산업으로 구분되어질 수 있는 바, 철강제련의 경우 원광이 산화물인 관계로 제련 과정에서 이산화탄소를 제외한 다른 오염 물질들은 다량 생성되지 않는 공정으로 간주할 수 있다. 그러나, 비철제련의 경우에는 현재 사용되고 있는 주요 비철 금속들이 자연 상태에서 주로 황화물로 존재하고 있기 때문에¹⁾ 이를 제련하여 금속을 얻는 과정에서 다량의 이산화황 (SO_2) 가스가 발생하게 된다. 즉, 구리의 경우에는 CuFeS_2 및 Cu_2S 를 주로 원광으로 사용하고 있으며, 아연의 경우에는 ZnS , 납의 경우 PbS , 그리고 니켈의 경우에도 NiS 가 주로 원광으로 사용되며 이들 광물들은 모두 황화물이므로 원광을 용광로에서 건식 제련하는 과정에서 이들 황화광물들이 산소와 반응한 결과 SO_2 가 생성되게 된다. SO_2 가스는 적절하게 처리되지 않고 대기 중에 방출될 경우 심각한 오염 현상을 일으키는 물질로서 현재 각국에서 질소산화물, 일산화탄소, 증발성 유기 화합물, 그리고 입자성 물질 등과 함께 주요 대기 오염원으로 설정하여 대기 중에서의 농도를 엄격하게 규제하고 있다²⁾. SO_2 는 대기 중에서 수증기와 반응하여 산성 물질을 형성하며³⁾ 식물의 성장을 억제할 뿐만 아니라⁴⁾ 그 자체

로서도 독성을 띠고 있어 사람을 포함한 동물들의 호흡기 질환을 유발시키기도 하는 물질이다⁵⁾.

비철금속의 제련 과정에서 발생하는 SO_2 가스는 대기로의 방출을 조절하기 위하여 다양한 방법으로 처리되고 있으며 현재 주로 적용되고 있는 방법은 SO_2 를 포함한 연도 가스의 흐름과 반대되는 방향으로 물을 분사하여 SO_2 를 물에 용해시켜 제거하는 흡수공정이다⁶⁾. SO_2 는 물에 대한 용해도가 큰 기체로서 이렇게 물과 물리적으로 접촉하게 함으로써 이의 상당 부분을 제거할 수 있는 바, 물에 대한 SO_2 의 용해량을 증가시켜 처리 효과를 증대시키기 위해 흡수공정에 사용되는 물에 생석회, 혹은 소석회를 첨가해 공정을 운영하는 경우가 많다⁷⁾. 즉, SO_2 가 물에 용해되면 황산, 혹은 아황산을 형성하게 되며⁸⁾ 이와 알칼리성 물질인 석회가 반응하면 이들 산성 물질들이 중화되어 그 농도가 감소하게 되므로 물에 더 많은 SO_2 가 흡수되게 된다. 따라서, 대규모의 비철제련 과정에서는 석회가 대량 사용되고 있으며 이에 대한 소요 비용이 전체 공정 운영비의 상당 부분을 차지하고 있다.

SO_2 의 흡수공정에 소요되는 석회는 석회석이 원광인 물질로서 채굴된 석회석을 분쇄 등의 물리적 조작을 거친 정제된 분말 석회석 상태로⁹⁾, 혹은 경우에 따라 열처리 과정인 하소를 거쳐 생석회 상태로 전환시켜 흡수공정에 사용되고 있다¹⁰⁾. 그런데, 석회석이 다른 유용 광물들에 비해 지각에 분포하고 있는 양이 많아 상대적으로 저렴한 광물이긴 하나 지속적인 채굴 및 사용에 의해 그 가격이 계속 상승하고 있으며 이는 SO_2 의 처리 비용을 증가시키는 요인으로 작용하고 있다. 따라서 석회석을 대체할 돌로마이트(Dolomite)에 대하여 파악할 필요성이 있다.

돌로마이트(Dolomite)는 칼슘과 마그네슘의 복합 탄산염 광물로서 (Ca,Mg)(CO₃)₂ 형태의 화학식으로 제시되는 물질이다¹¹⁾. 돌로마이트는 특히 자연계에서 석유저류 광물상에 다량 존재하고 있는 것으로 파악되고 있으나¹²⁾, 현재 특별한 산업적인 용도는 제시되지 않고 있는 광물이다. 그런데, 돌로마이트에는 기본적으로 SO₂ 흡수공정에 사용되고 있는 석회석 성분인 CaCO₃가 포함되어 있으며 이와 함께 존재하고 있는 MgCO₃ 또한 SO₂ 흡수에 사용될 수 있는 물질이다. 실질적으로 SO₂ 흡수를 위해 MgO가 사용되는 경우도 있으며¹³⁾, 이러한 공정에서는 MgO의 순환사용이 적용됨으로써 경제적인 공정 운영이 가능한 것으로 파악되고 있다. 그러므로, SO₂의 흡수에 석회석 대신 돌로마이트가 효과적으로 사용될 수 있으며, 특히 기술적으로 석회석의 전처리가 용이하지 않거나 고순도의 석회석이 부족한 상황에서는 그 용도 증대의 가능성이 있을 것으로 고려할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 산업 활동의 결과로 발생하는 SO₂의 흡수공정에 돌로마이트를 적용하는 방안에 대한 기초 연구로서 돌로마이트에 포함된 Ca 및 Mg의 조성 변화에 따라 흡수공정의 결과로 생성되는 CaSO₄ 및 MgSO₄의 양적 비율의 변화에 미치는 온도의 영향을 열역학적 자료에 의거한 산정에 의해 정량적으로 파악하고자 하였다. 대부분의 연도 가스에 포함된 SO₂ 가스는 고온으로 298 K에서의 열역학적 자료에 의한 결과는 실질적인 상황을 반영하지 못하며 온도가 변화함에 따라 흡수반응의 결과물인 CaSO₄와 MgSO₄의 생성비는 이들 물질의 형성반응에 대한 열적 특성에 의거하여 원료물질인 돌로마이트에 포함된 CaCO₃ 및 MgCO₃의 조성비와는 달라지게 될 것임을 예측할 수 있다. 그러므로, 석회석 대신 돌로마이트를 흡수공정에 사용할 경우 이러한 온도의 영향을 고려한 공정의 설계 및 효율적인 운영에 있어 필요한 것으로 생각할 수 있다. 또한, 본 연구의 결과는 건축자재 및 흡습제, 그리고 토양 개량제 및 의료제¹⁴⁾ 등으로 사용될 수 있는 잠재적 자원인 CaSO₄와 MgSO₄의 효율적 관리를 위한 의미 있는 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 연구방법

2.1. 열역학 산정

본 연구에서는 돌로마이트의 조성별 생성물질의 구성비 변화 양상을 검토하기 위하여 다음의 열역학 식에 의거하여 수증에서 형성되는 흡수반응에 대한 평형상태

에서의 반응상수를 도출하였다.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \times \ln Q \quad (1)$$

여기서,

ΔG : Gibbs Free Energy Change of Reaction

ΔG° : Gibbs Free Energy Change at Standard Ambient Temperature and Pressure

R: Gas Constant (8.314 J/K·mol)

T: Absolute Temperature (K)

Q: Reaction Quotient

평형 조건하에서 반응의 ΔG 는 0이 되므로 식 (1)은 다음의 식으로 전환될 수 있고 이에 의해 특정 조건에서의 평형계산을 수행하였다.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \times \ln K \quad (2)$$

또한, 열적 조건에 따른 반응의 변화 추세를 검토하기 위하여 van't Hoff식 (식 (3))을 이용하여 평형상수에 미치는 온도의 영향을 정량적으로 파악하였다.

$$(d \ln K_p / d T)_p = \Delta H^{\circ} / RT^2 \quad (3)$$

여기서,

K_p : Equilibrium Constant at Pressure P

ΔH° : Enthalpy Change at Standard Ambient Temperature and Pressure

식 (3)에서의 평형상수는 특정 압력에 대해 적용되며 이를 T₁과 T₂의 온도 구간에서 반응에 따른 표준상태에서의 엔탈피 변화가 일정하게 유지된다고 가정하고 이 온도 범위에서 적분하면 다음의 식을 도출할 수 있는 바, 흡수공정 과정에서 반응계에 미치는 대기압의 변화는 없는 것으로 가정할 수 있으므로 반응의 엔탈피 변화의 의거하여 온도별 평형상수를 산정하였다.

$$\ln (K_{p2}/K_{p1}) = [\{\Delta H^{\circ} \times (T_2 - T_1)\} / RT_1 T_2] \quad (4)$$

또한, Pourbaix Diagram에서의 물의 안정영역에 대한 온도 영향을 검토하기 위하여 전기화학적 반응에 대한 일의 정의에 의해 식 (1)을 다음의 식 (5)로 전환시켜 적용하였다.

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \times \ln Q \quad (5)$$

여기서,

n: Number of Electrons Involved in the Reaction

F: Faraday Constant (96,485 Coulomb)

2.2. 반응성 변화

열적 조건에 따른 흡수공정에서의 반응물의 반응성 변화를 정량적으로 설정하여 이에 의한 생성물의 구성비 변화를 산정하기 위해 이온의 반응성의 변화를 다음의 식으로 정의하였다.

$$\text{Change of the Reactivity of Ionic Species} \\ \equiv S_2 / S_1 \quad (6)$$

S_1 : The Area of the Stable Region for a Specific Ion in the Pourbaix Diagram at T_1

S_2 : The Area of the Stable Region for a Specific Ion in the Pourbaix Diagram at T_2

이렇게 정의된 이온의 반응성의 변화에 CaSO_4 및 MgSO_4 생성반응의 열적 특성을 반영해 이들 물질의 생성비의 변화를 산정하기 위하여 두 물질의 생성반응에 대한 ΔH° 의 부호에 따른 생성비의 변화에 대해 Table 1의 내용을 적용하여 결과를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SO_2 용해반응

비철금속의 제련소 및 화력발전소에서 발생하는 연도 가스에 포함된 SO_2 는 이들 산업체의 공정에서 사용되는 원료 물질, 혹은 원료 물질에 함유된 황화광물의 연소 과정에서 생성된다. 특히, 석탄을 사용하는 화력발전소에서 발생하는 SO_2 는 주로 석탄 중에 포함된 황화광물인 황철광(Pyrite, FeS_2)의 산화에 의한 것이며 황철광과 함께 석탄 중에 존재하고 있는 황비철광(Arsenopyrite, FeAsS)의 연소 시 생성되는 비산화물은 독성이 높은 화합물로 자연계에 방출될 경우 심각한 환경오염을 야기시킬 수 있다. 따라서, 가스 상의 SO_2 및 미연 탄소분이나 비산화물 등이 포함되어 있을 수 있는 비산재 등은 대기에 방류되기 전에 적절하게 처리되어야 하는 바, 현재 이들 오염물질 중 고체 미립자는 주로 전기집진이나 기체상 여과(Bag Filtering) 방식에 의해 처리되고 있으며 기체상인 SO_2 는 물을 흡수제로 사용하는 세정공정(Scrubbing Process)으로 제거하고 있다.

SO_2 는 흡수공정에서 물에 용해되면 다음의 반응에 의해 아황산, 혹은 황산으로 전환된다.

즉, SO_2 가 아황산이나 황산으로 변화하는 반응은 산소의 공급량의 함수인 바, 따라서 SO_2 의 흡수공정에 공기의 공급이 원활할 경우 SO_2 의 용해에 의해 형성되는 물질은 H_2SO_4 라고 생각할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 이산화황 가스의 제거 시 대기로부터의 공기의 공급이 용이하여 반응 (8)에 의해 H_2SO_4 가 생성되는 조건에서의 흡수공정을 고려하기로 하였다.

SO_2 의 용해에 의해 형성되는 H_2SO_4 는 다음의 식 (9) 및 식 (10)의 반응에 의해 1차 해리 및 2차 해리를 하게 되며 298 K에서 두 반응의 평형상수에 해당하는 pK_a 는 각각 -3과 2 부근으로¹⁵⁾ H_2SO_4 는 HSO_4^- 에 비해 약 10^5 배 정도 강한 산이라고 할 수 있다.

그러므로, SO_2 가 물에 용해하여 생성되는 H_2SO_4 는 실질적으로 수중에서 즉시 해리되어 HSO_4^- 가 형성되고 이의 일부가 다시 해리되어 SO_4^{2-} 가 생성되는 것으로 고려할 수 있는 바, 따라서 SO_2 의 용해에 의해 형성되는 초기 생성물인 H_2SO_4 는 낮은 농도로 존재한다고 간주할 수 있다. 이와 같이 H_2SO_4 의 1차 해리와 2차 해리의 평형상수가 크게 차이가 나는 것은 반응의 내용 측면에서 식 (9)의 1차 해리는 전하를 띠고 있지 않은 중성의 H_2SO_4 로부터 양의 전하를 띠고 있는 H^+ 이온을 분리하는 반응임에 비해 식 (10)의 2차 해리는 음의 전하를 띠고 있는 HSO_4^- 이온으로부터 역시 양의 전하를 띤 H^+ 이온을 분리하는 반응인 관계로 HSO_4^- 이온과 H^+ 이온 간의 정전기적 인력에 의해 반응 (10)은 반응 (9)에 비하여 진행되기 어렵기 때문인 것으로 생각할 수 있다¹⁶⁾. 따라서, SO_2 의 용해에 의해 수중에서 생성되는 물질은 결과적으로 HSO_4^- 및 SO_4^{2-} 두 이온이며 식 (10)에서와 같이 두 이온 간의 평형은 특정 온도 조건에서는 H^+ 의 활동도에 의해 결정되게 된다. 그런데, SO_2 의 제거를 포함한 기체의 물을 이용한 흡수 공정에서는 일반적으로 흡수의 효율을 상승시키기 위해 충분한 양의 물을 공급하고 있는 바, SO_2 의 용해에 의해 생성되는 이온들의 농도 및 SO_2 의 용해도를 높이기 위해 물에 첨가하는 석회, 혹은 돌로마이트의 용해에 의해 형성되는 Ca^{2+} 나 Mg^{2+} , 그리고 Carbonate System 구성 성분들인 H_2CO_3 와 HCO_3^- , 그리고 CO_3^{2-} 이온들의 농도를 모두 고려할 경우에도 물의 이온강도 조건은 이온들의 활동도계수가 1인 상태를 유지하기에 충분한 조건일 것으로 간주할 수 있다. 따라서, 흡수공정에서의

열역학적 산정을 위한 평형 계산에서 이온의 활동도는 농도와 수치적으로 동일한 것으로 고려하였으며 이에 의거하여 수중에서 형성된 평형의 이동에 대한 온도의 영향을 검토하였다.

3.2. 돌로마이트 흡수공정

상기 언급한 바와 같이 돌로마이트는 CaCO₃와 MgCO₃가 복합적으로 존재하고 있는 광물이며 이들 두 탄산염 물질은 그 화학적 성질 및 반응성이 유사하므로 SO₂의 흡수에 대한 돌로마이트의 반응은 내용적으로 CaCO₃의 반응을 기본으로 하여 파악할 수 있으며 MgCO₃의 반응은 이에 의거해 검토하는 것이 가능할 것으로 판단된다. 즉, 수중에서 형성되는 CaCO₃ 관련 평형식을 고려하고 CaCO₃를 MgCO₃로 대치한 평형식을 구성해 이들 두 평형식의 열적 특성을 각각 파악한 후, CaCO₃와 MgCO₃의 존재 비율에 따른 돌로마이트의 반응 양상을 온도의 변화에 따라 조사함으로써 이들 두 물질의 반응에 의해 형성되는 CaSO₄ 및 MgSO₄의 생성량에 미치는 온도의 영향을 정량적으로 고찰할 수 있을 것으로 사료된다.

SO₂의 흡수공정에 석회석을 사용할 경우 SO₂와 CaCO₃간 반응할 때 SO₂는 물에서 H₂SO₄로 전환되며 이는 다시 해리되어 HSO₄⁻ 및 SO₄²⁻가 형성되므로 수중에서 진행되는 반응은 다음의 식 (11)~(13)라고 생각할 수 있다.

이들 반응식에 대해 식 (11)은 개념적으로 제시될 수는 있으나 수중에서 H₂SO₄는 존재하지 않으므로 실질적으로 수중에서 일어나는 반응들은 식 (12)과 (13)에 해당하며 이들 반응은 특정 온도에서는 pH 조건에 따라 그 진행 정도가 결정된다. 또한, 위의 반응들에서 반응물인 CaCO₃는 우선적으로 물에 그 일부가 용해되어 다음과 같이 해리되며 이에 의해 형성되는 Ca²⁺와 CO₃²⁻는 각각 가수분해되어 Ca²⁺는 Ca(OH)₂와, 그리고 CO₃²⁻는 HCO₃⁻ 및 H₂CO₃와 평형을 이루게 되는 바, 이 과정에서 Ca(OH)⁺ 이온은 수중에서 불안정하여 존재하지 않는 것으로 보고되고 있다¹⁷⁾.

따라서, 반응 (12)과 (13)에 대해 반응 (14)를 연관하여 고려하면 생석회를 사용한 SO₂ 흡수 시 CaSO₄의 형성에 직접적으로 관계되는 반응은 반응 (14)의 생성물인 Ca²⁺와 반응 (12) 및 반응 (13)에서의 반응물인 HSO₄⁻와 SO₄²⁻ 간의 반응이라고 할 수 있으며, 반응 (14)에 의해 형성되는 Ca²⁺는 HSO₄⁻ 및 SO₄²⁻와의 반응 전에 Ca(OH)₂와 평형을 이루므로 (식 (15)) 결국 CaSO₄ 생성 반응이 진행되는 정도는 Ca²⁺와 Ca(OH)₂ 간의 평형 및 HSO₄⁻와 SO₄²⁻간의 평형의 이동에 따른 함수인 것으로 생각할 수 있다.

즉, 상기 식 (10)과 식 (15)의 온도에 따른 변화 양상을 검토함으로써 생석회를 사용한 SO₂ 흡수공정에서의 생성물인 CaSO₄ 형성에 미치는 온도의 영향을 파악할 수 있으며, 이는 MgCO₃가 반응물로 이용되는 경우에도 동일하게 적용될 수 있다.

생석회가 아닌 소석회를 사용하는 흡수공정에 대해서도 유사한 과정을 적용해 고려할 수 있는 바, 즉 생석회는 석회석의 열처리에 의해 생성되며 이러한 반응을 거쳐 조성된 CaO는 물에서 Ca(OH)₂로 전환됨으로써 SO₂와 반응해 CaSO₄를 형성하는 것으로 생각할 수 있다(식 (16)). 따라서, 이 경우에도 생석회의 경우와 동일하게 CaSO₄의 형성에 관계되는 반응은 식 (10) 및 식 (15)에 제시된 평형반응이며 이들 반응의 열적 특성은 CaSO₄ 형성 과정에 대한 온도 효과와 연관되는 사항이 된다.

CaCO₃와 MgCO₃와의 상관관계와 마찬가지로 CaO를 MgO로 대체하여 고려할 수 있으며 이 경우 MgSO₄의 형성반응은(식 (17)) 식 (16)과 동일한 형태인 것으로 생각할 수 있다.

3.3. Ca²⁺/Ca(OH)₂ 및 Mg²⁺/Mg(OH)₂ 평형에 미치는 온도 영향

SO₂의 흡수공정에서 돌로마이트를 사용하는 경우 수중에서 이로부터 형성되는 Ca²⁺ 이온 및 Mg²⁺ 이온은 각각 Ca(OH)₂ 및 Mg(OH)₂와 평형을 이루며 이들 평형의 위치는 온도에 따라 변화하게 된다. 따라서, 이들 평형반응이 어떠한 양상으로 온도의 영향을 받는지에

대한 정량적인 검토는 실제 SO_2 의 흡수공정을 설계하고 운영하는데 있어 필요한 사항이라고 할 수 있다. Fig. 1은 돌로마이트에 포함된 Ca^{2+} 이온과 수중에서 이와 평형을 이루는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 간의 Pourbaix Diagram 상에서의 경계선이 Ca^{2+} 의 활동도가 10^{-4} 인 조건에서 온도에 따라 변화하는 경향을 조사한 결과로서 이로부터 온도가 상승함에 따라 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 안정영역이 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 온도가 증대되면 Ca^{2+} 의 안정영역은 감소되며 이의 결과로 수중에 용해된 SO_2 의 생성물과의 반응에 의해 형성되는 CaSO_4 의 형성량은 줄어들 것임을 예상할 수 있다.

연구방법에서 제시한 바와 같이 이러한 온도에 따른 특정물질의 안정영역의 변화를 반응성의 변이와 양적으로 연계하기 위해 본 연구에서는 Pourbaix Diagram 상에서 pH 0을 하한 조건으로 물이 액체상으로 존재하는 조건에서의 안정영역의 면적에 해당하는 크기를 그 물질의 반응성으로 설정하였다. 그리고, 온도 조건이 달라짐에 따른 안정영역의 변화된 크기를 그 온도에서의 반응성으로 하여 서로 다른 온도에서의 안정영역의 크기의 비를 그 물질의 반응성의 비로 규정하였다. Fig. 1에서의 Ca^{2+} 의 경우와 유사하게 돌로마이트에 포함된 Mg^{2+} 의 수중반응에 관해서도 Mg^{2+} 와 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 간의 평형이 10^{-4} 에 해당하는 Mg^{2+} 의 활동도 조건에서 온도에 따라 달라지는 양상을 산정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Mg^{2+} 이온의 경우에도 온도가 상승하게 되면 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 안정영역은 증대되고 이로 인해 Mg^{2+} 의 안정영역이 감소됨을 파악할 수 있는 바, 이로부터 온도가 증가된 조건에서 CaSO_4 와 마찬가지로 MgSO_4 의 형성량 또한 감소될 것임을 예상할 수 있다. 이러한 $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 간의 온도에 따른 평형의 이동을 Fig. 3에 제시하였으며 두 반응을 비교해 볼 때 Mg^{2+} 이온이 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 변화하는 반응에 비해 Ca^{2+} 이온이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 변화하는 반응이 온도에 더욱 크게 영향을 받으며, Mg^{2+} 이온은 Ca^{2+} 이온에 비해 상대적으로 낮은 pH 조건에서 이의 수산화물로 전환됨을 알 수 있다. 또한, 두 이온의 반응에 대한 온도의 영향은 결과에 제시된 바와 같이 온도에 따라 선형적으로 나타나게 됨을 파악할 수 있다. Fig. 4는 앞서 제시된 정의에 의해 Ca^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온의 온도별 반응성 변화 양상을 Fig. 1과 2의 결과에 의거하여 도출한 것으로 이로부터 Ca^{2+} 의 반응성 변화에 대한 온도 효과는 Mg^{2+} 에 비해 더욱 큼을 알 수 있다. Fig. 4의 결과를 도출하는 과정에서 Fig. 1과 2

Fig. 1. The change of the boundary between Ca^{2+} and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ corresponding to the activity of Ca^{2+} ion at 10^{-4} according to the temperature.

Fig. 2. The change of the boundary between Mg^{2+} and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ corresponding to the activity of Mg^{2+} ion at 10^{-4} according to the temperature.

에 나타내지는 않았으나 온도가 변화함에 따라 물의 안정영역이 변화하는 양상을 동시에 고려하여 이온의 안정영역에 대한 면적을 산정하였다.

3.4. $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 평형의 열적 특성

CaSO_4 및 MgSO_4 의 형성에 미치는 온도의 영향은 SO_2 의 용해에 의해 형성되는 물질들인 HSO_4^- 와 SO_4^{2-} 간의 평형에 관련이 되는 바, 이들 두 이온의 평형에 대한 온도 효과를 검토하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이로부터 HSO_4^- 이온의 해리에 의해 형성되는

Fig. 3. The variation of the pH corresponding to the boundary between Ca^{2+} and Ca(OH)_2 (●) and the boundary between Mg^{2+} and Mg(OH)_2 (▲) with temperature.

Fig. 4. The variation of S_2/S_1 for Ca^{2+} ion and Mg^{2+} ion with temperature.

SO₄²⁻의 양은 온도가 상승함에 따라 감소하며 온도에 따른 두 물질간의 경계에 해당하는 pH의 변화는 Fig. 5의 내부에 제시된 그래프에서와 같이 직선성을 보이는 것으로 파악되었다. 따라서, 온도가 상승할 경우 앞서 제시된 결과에서와 같이 돌로마이트로부터의 Ca²⁺ 및 Mg²⁺의 양이 감소됨과 함께 SO₄²⁻의 양도 감소하게 되므로 결국 이들의 반응에 의해 형성되는 CaSO₄와 MgSO₄의 생성량은 저하되게 될 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 5. The change of the boundary between HSO_4^- and SO_4^{2-} ion according to the temperature.

3.5. 돌로마이트 조성별 생성물 구성 변화

돌로마이트의 사용에 의한 흡수공정이 진행된 결과로 형성되는 CaSO₄ 및 MgSO₄의 생성량의 변화에 미치는 온도의 영향에 대해 이들 두 물질의 각각의 생성량의 변화에 대해서는 SO₄²⁻ 이온의 양이 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다. 하지만, 이들 물질의 양적 비율의 변화에 미치는 온도의 영향은 이들 고체 물질의 형성 반응에 대한 음이온인 SO₄²⁻ 이온은 동일하므로 온도가 달라짐에 따른 Ca²⁺ 및 Mg²⁺ 이온의 반응성의 변화와 직접적인 연관이 있으며 이에 각 고체 물질의 형성 반응에 대한 열적 특성을 결부함으로써 정량적인 의미를 부여할 수 있을 것으로 판단된다. 상기 Table 1에 제시한 바와 같이 반응의 열적 특성은 반응에 의해 형성되는 생성물의 양과 관련이 되는 바, 즉 반응이 진행됨에 따른 엔탈피의 증가량이 상대적으로 큰 경우에는 반응이 진행되기 위해 열적 에너지가 더 많이 소요됨을 의미하므로 엔탈피의 증가량이 작은 경우에 비해 온도 증가에 따른 반응의 진행 정도가 상대적으로 작음을 의미하는 것으로 간주할 수 있다. 본 연구에서는 반응의 진행으로 형성되는 생성물의 양적 비율과 반응의 엔탈피와의 관계를 Table 1의 내용으로 연관시켜 돌로마이트의 조성에 따른 생성물질의 구성 변화에 대한 열적 조건의 영향을 정량적으로 제시하고자 하였다.

Fig. 6은 Fig. 1 및 2의 결과로부터 도출된 Fig. 4의 내용 및 CaSO₄와 MgSO₄의 생성 반응에 대한 엔탈피 변화를 고려하여 돌로마이트의 조성별 생성물질의

Table 1. The production ratio between product 1 and 2 according to the sign of the standard enthalpy change for their formation reaction

$\Delta H^\circ_1 \backslash \Delta H^\circ_2$	+	-
+	$ \Delta H^\circ_2 : \Delta H^\circ_1 $	$ \Delta H^\circ_1 : \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 $
-	$ \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 : \Delta H^\circ_1 $	$ \Delta H^\circ_1 : \Delta H^\circ_2 $

구성비 변화에 대한 온도의 효과를 돌로마이트에 포함된 칼슘 성분 함량을 기준으로 하여 제시한 결과이다. 이로부터 돌로마이트에 포함된 칼슘과 마그네슘의 양적 비율과 흡수 공정의 결과로 형성되는 CaSO_4 와 MgSO_4 의 생성비를 비교하여 보면, 동일한 온도 조건에서 돌로마이트 내의 칼슘과 마그네슘의 양적 비율에 비하여 생성물에 대해서는 MgSO_4 대비 CaSO_4 가 더 큰 비율을 차지하는 것으로 파악되었으며 이는 두 물질의 생성 반응에 대한 엔탈피의 변화의 차이에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 온도가 상승하게 되면 돌로마이트의 조성 대비 생성물질의 구성비의 증가 정도는 지속적으로 감소하나 그 감소정도는 상대적으로 크지 않은 것으로 파악되었다. 또한, 돌로마이트에 포함되어 있는 칼슘의 함량이 증가될수록 온도의 상승에 따른 CaSO_4 와 MgSO_4 의 생성비의 감소 정도는 상대적으로 작아지는 것으로 검토된 바, 즉 돌로마이트에 포함된 칼슘의 함량이 많아질수록 돌로마이트의 원조성과 비교한 생성물질간의 구성비의 변화 정도는 감소하며 이러한 감소 경향은 온도가 상승할수록 저하되는 것으로 산정되었다. 따라서, 원료 물질의 성분비에 따른 생성물의 구성 변화에 미치는 열적 효과를 검토할 때 변화된 온도 조건과 함께 각 생성물의 생성반응에 대한 엔탈피의 변화량이 생성물의 구성비 변화에 미치는 영향을 고려하여야 하며 이는 실질적으로 흡수공정의 조업조건에서 가스 성분을 제거하여 고형물의 상태로 회수하는 과정에 있어 회수되는 고형물의 구성을 결정짓는 중요한 인자로 고려될 필요성이 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

석회 대치 및 반응 생성물의 효율적 재활용을 위해 돌로마이트를 이용한 SO_2 흡수공정에서 돌로마이트의 조성에 따른 생성물질의 구성 변화에 미치는 열적 효과에 대하여 열역학적 산정 방안을 적용하여 검토한 결과 다음의 결론을 도출하였다.

Fig. 6. The variation of the mole fraction of CaSO_4 in the absorption process product(CaSO_4 and MgSO_4) with the mole fraction of Ca in dolomite for different temperatures.

1) 돌로마이트의 용해에 의해 형성되는 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 이온은 수중에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 상태로 전환되며 이의 해리에 의해 형성된 양이온들이 SO_2 의 용해에 의해 형성되는 SO_4^{2-} 이온과 반응하여 CaSO_4 및 MgSO_4 를 형성하는 바, 이들 각 단계 반응들에 미치는 온도의 영향을 동시에 고려할 필요성이 있다.

2) 온도가 상승하게 될 때 Pourbaix Diagram 상에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 안정영역 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 안정영역이 증가하는 것으로 파악되었으며, 이 결과로 온도 상승에 따른 CaSO_4 와 MgSO_4 의 생성량은 감소될 것으로 예상되었다.

3) Ca^{2+} 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 간의 평형반응은 $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 평형반응에 비해 온도의 영향을 더욱 크게 받는 것으로 파악되었으며 Mg^{2+} 이온은 Ca^{2+} 이온에 비해 상대적으로 낮은 pH 조건에서 수산화물로 전환되는 것으로 조사되었다.

4) H_2SO_4 의 2차 해리에 의해 형성되는 SO_4^{2-} 이온의 양은 온도가 상승함에 따라 감소하는 것으로 검토되었으며 돌로마이트에 포함된 칼슘과 마그네슘의 양적 비율에 비해 흡수공정의 생성물인 CaSO_4 와 MgSO_4 의 생성비는 동일한 온도 조건에서 더 큰 값을 보이는 것으로 파악되었다.

5) 돌로마이트에 포함되어 있는 칼슘의 함량이 증대될수록 온도 상승에 따른 CaSO_4 와 MgSO_4 의 생성비의 감소는 상대적으로 작아지는 것으로 검토되었으며, 또한 칼슘의 함량이 증가할수록 돌로마이트 조성 대비 생성물질

의 구성비의 변화정도는 감소하는 것으로 파악되었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(2009-0083527) 및 사회문제해결형 기술개발사업의 지원(2013M3C8A3075845)으로 수행된 연구임.

References

1. Morin, D., Pinches, T., Huisman, J., Frias, C., Norberg, A., and Forssberg, E., 2008 : Progress after three years of BioMinE—Research and Technological Development project for a global assessment of biohydrometallurgical processes applied to European non-ferrous metal resources, *Hydrometallurgy*, 94(1), pp. 58-68.
2. Hawksworth, D. L., and Rose, F., 1970 : Qualitative scale for estimating sulphur dioxide air pollution in England and Wales using epiphytic lichens, *Nature*, 227(5254), pp. 145-8.
3. Lisovskii, A., Semiat, R., and Aharoni, C., 1997 : Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid : I. Effect of the treatment on adsorption of SO₂ and extractability of the acid formed, *Carbon*, 35(10), pp. 1639-1643.
4. Daines, R. H., Leone, I., and Brennan, E., 1952 : The Effect of fluorine on plants as determined by soil nutrition and fumigation studies. McCabe, L.C., ed. *Air pollution, Proceedings of the united States Technical conference on*, pp. 97.
5. French, J. G., Lowrimore, G., Nelson, W. C., Finklea, J. F., English, T., and Hertz, M., 1973 : The effect of sulfur dioxide and suspended sulfates on acute respiratory disease, *Archives of Environmental Health : An International Journal*, 27(3), pp. 129-133
6. Hikita, H., Asai, S., and Tsuji, T., 1977 : Absorption of sulfur dioxide into aqueous sodium hydroxide and sodium sulfite solutions, *AIChE Journal*, 23(4), pp. 538-544.
7. Siagi, Z. O., Mbarawa, M., Mohamed, A. R., Lee, K. T., and Dahlan, I., 2007 : The effects of limestone type on the sulphur capture of slaked lime, *Fuel*, 86(17), pp. 2660-2666.
8. SHINYA, O., and Ishikawa, H., 1966 : Sulfur isotopic fractionation between sulfur and sulfuric acid in the hydrothermal solution of sulfur dioxide, *Geochemical Journal*, 1, pp. 45-50.
9. Park, K., and Warshaw, A., U.S., Patent No. 3,632,306. 1972. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
10. Sanders, J. F., Keener, T. C., and Wang, J., 1995 : Heated fly ash/hydrated lime slurries for SO₂ removal in spray dryer absorbers, *Industrial & engineering chemistry research*, 34(1), pp. 302-307.
11. Folk, R. L., and Land, L. S., 1975 : Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite, *AAPG bulletin*, 59(1), pp. 60-68.
12. Eadington, P. J., Lisk, M., and Krieger, F. W., U.S., Patent No. 5,543,616. 1996, Washington, DC : U.S. Patent and Trademark Office.
13. Goodsel, A. J., Low, M. J. D., and Takezawa, N., 1972 : Reactions of gaseous pollutants with solids. II. Infrared study of sorption of sulfur dioxide on magnesium oxide, *Environmental Science & Technology*, 6(3), pp. 268-273.
14. Gitelis, S., Piasecki, P., Turner, T., Haggard, W., Charters, J., and Urban, R., 2001 : Use of a calcium sulfate-based bone graft substitute for benign bone lesions, *Orthopedics*, 24(2), pp. 162-166.
15. Snoeyink, V. and Jenkins, D., 1980 : *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, pp90-91.
16. Baek, J.I. and Lee, T.W., 2002 : Study on the Improvement of Ion Detectability by Ion Exchange Resins, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 8(2), pp. 3297-3300.
17. Pourbaix, M., 1966 : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, pp. 147-150.

김 동 수

- 현재 이화여자대학교 환경공학과 교수
- 당 학회지 제 8 권 5 호 참조

유 동 주

- 현재 이화여자대학교 환경공학과 학생