

## 활성탄소류에 의한 연소가스중의 SO<sub>2</sub> 흡착특성 연구

송우영, 신대현\*, 김상국\*, 김동찬\*  
충남대학교 환경공학과, 한국에너지기술연구소\*

### Adsorption Characteristics of SO<sub>2</sub> in Flue Gas on Coal and Coconut Shell-based Activated Carbons

Woo Young Song, Dae Hyun Shin\*, Sang Guk Kim\*, Dong Chan Kim\*  
Dept. of Environmental Engineering, Chungnam National Univ.  
Korea Institute of Energy Research\*

#### 1. 서론

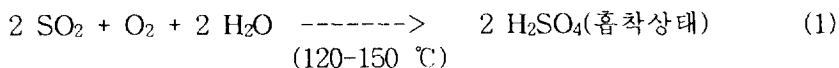
배연탈황기술 및 배연탈질기술이 보급되기 시작한지 20년 이상이 넘었지만 아직도 기존기술의 개량이나 새로운 기술의 개발이 활발히 진행되고 있다. 배가스처리기술은 처리대상물질에 따라 배연탈황, 탈질기술, 탈황-탈질동시처리기술로 구분하고, 처리공정에서 물의 사용여부에 따라 습식과 건식으로 구분한다. 지금까지 보급된 기술은 대부분이 탈황과 탈질이 분리되고, 탈황의 경우 습식공정이 대부분을 차지하고 있다. 그러나 최근에는 이차공해물질의 발생이 적고, 탈황과 탈질을 동시에 처리할 수 있는 공정의 개발에 초점을 맞추고 있으며, 일부는 상용화 단계에 있다.

배연탈황-탈질 동시처리기술로서 활성탄소류의 물질을 이용하는 기술이 독일, 일본 등지에서 개발되었다. 이 기술에서는 SO<sub>2</sub> 가스는 활성탄소의 흡착에 의해, NO 가스는 분해반응에 의해 처리하는데 이 때 SO<sub>2</sub>의 흡착이 단순한 물리적 흡착이 아니라는 데 그 특징이 있다.

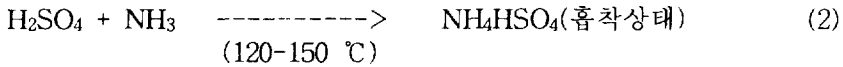
본 발표에서는 활성탄소류에 의한 SO<sub>2</sub>의 흡착특성규명을 위한 실험과 흡착성능에 영향을 미치는 인자들에 대한 실험결과를 제시하고자 한다.

#### 2. 이론적 고찰

활성탄소류에 의한 배가스처리기술은 독일의 BF사에서 처음 개발되고, 일본에서 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 동시처리기술로 발전되었다. 활성탄소를 이용한 동시처리공정은 Sumitomo Heavy Industries, Ltd(SHI)의 공정과 Mitsui Mining Co., Ltd의 Mitsui-BF 공정을 들 수 있는데, 이들은 매우 유사하며 단지 SO<sub>2</sub> 흡착단계에서 암모니아의 공급여부만이 다르다. Mitsui-BF 공정의 경우 활성탄소류에 의한 SO<sub>2</sub> 가스의 흡착은 단순한 물리적 흡착이 아니라 산소와 수분의 존재하에서 다음의 식(1)과 같은 반응을 거쳐 흡착되는 것으로 보고되었다.



일반적으로 물리흡착은 저온에서 잘 일어나고 온도가 상승할수록 흡착량이 감소하는데, 이 경우는 120-150 °C 범위의 고온에서 일어나며, 탈착반응은 흡착반응의 역반응이므로, 약 400 °C 이상에서 행하여진다. SHI사의 경우는 연소가스가 흡착탑에 투입되기 전에 암모니아를 혼합하며, 따라서 식(1)의 반응과 아래의 식(2)의 반응이 동시에 일어나는 것으로 알려져 있다.



### 3. 실험

#### 1) 실험장치

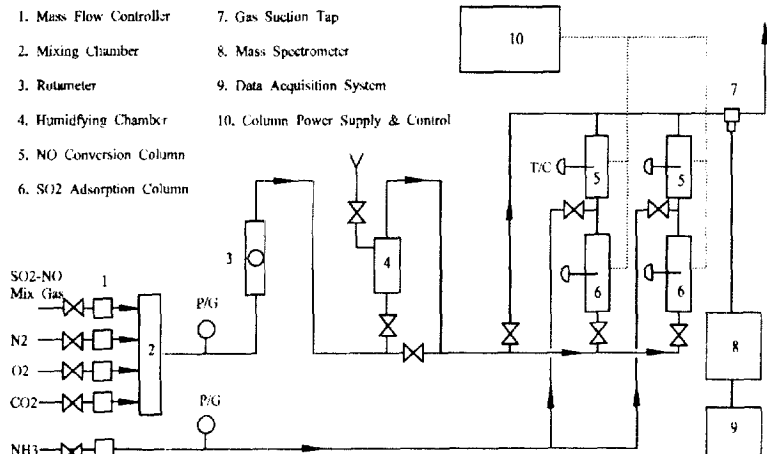
[ 그림 1 ] 은 연소배가스중의 SO<sub>2</sub>와 NO 가스를 활성탄소에 동시에 처리하는 실험을 위한 실험장치의 공정도이며, 이 실험장치를 이용하여 활성탄소류에 대한 SO<sub>2</sub>가스의 흡착특성에 대한 기초실험을 실시하였다. 실험장치의 공정은 모사 연소가스 공급계통, 흡착반응탑, 반응기의 온도조절 계통, 가스의 조성분석 및 데이터로깅 계통으로 구성되었다. 각 가스통으로부터 공급되는 가스는 Mass flow controller 거쳐 혼합조(2)에서 혼합된 후 면적식 유량계(3)와 가습조(4)를 흡착반응계통으로 공급된다. 흡착반응계통은 SO<sub>2</sub>흡착탑(6)과 NO 가스분해반응탑(5)이 직렬로 연결되어있으며, 실험의 편의성을 위하여 반응탑 2조와 By-pass line 을 병렬로 설치하였다. NO 가스분해반응탑에는 암모니아가스를 공급해주도록 하였으며, 또한 모든 반응기는 Band type 가열기에 의해 온도가 조절된다. 흡착탑을 거쳐 나오는 가스는 Gas suction tap 에서 가스분석장치로 흡인되어 분석되며, 컴퓨터에 분석, 기록된다.

#### 2) 시료

실험에 사용되는 시료로는 가스류와 활성탄소류가 있다. 가스는 연소배가스의 대부분을 차지하는 질소, 이산화탄소, 산소와 처리대상인 SO<sub>2</sub> 및 NO 가스와 그리고 NO 가스의 환원반응을 위한 암모니아 가스가 있다. 활성탄소류로는 야자껍질로 제조된 활성탄소와 인도네시아의 로토탄(lignite)으로 제조된 활성탄소가 있으며, 로토탄으로 제조된 입상화와 조립화를 비교의 대상으로 하였다.

#### 3) 실험방법

실험은 활성탄소의 종류, 가스중 수분의 유무, 흡착온도를 실험변수로 하여 실시하였다. Mass flow controller 와 혼합조에서 일정한 조성으로 혼합된 가스는 가습



[ 그림 1 ] 실험장치 공정도

조에서 수분을 함유한 후 by-pass line 을 통해 흘러나간다. 이 때 가스분석장치에 의해 배출되는 가스의 조성을 연속적으로 추적하며, 정상상태에 도달하면 일정 온도로 유지되는, 활성탄소가 장입된 흡착탑의 하부로 공급된다. 이 때 by-pass 된 가스의 조성구 흡착탑을 통과한 후의 조성변화를 분석하여 활성탄소류에 대한 SO<sub>2</sub>가스의 흡착 특성을 규명한다. 수분의 영향은 혼합가스가 가습조를 통과한 경우와 통과하지 않은 경우만을 비교하였으며, 반응기 온도는 상온에서 150 °C 까지 변화시켰다.

#### 4. 실험 결과

첫 실험에서는 야자각을 원료로 한 활성탄소를 채운 흡착탑에 일정한 조성의 가스를 통과시키면서 반응기 온도와 가스의 조성을 변화시키면서 흡착탑 후단에서 Mass Spectrometer(MS)에 의해 가스의 조성변화를 측정하였다. 가스조성측정에 사용된 MS는 정성분석용에 가까운 분석장치이고 측정할 수 있는 가스의 농도범위 0에서 100%까지이므로 저농도영역에서는 농도의 변화 폭이 매우 넓다.

초기에는 가스조성의 변화나 온도변화를 주었을 때 SO<sub>2</sub> 농도변화를 감지할 수 있을 만큼 그들의 영향이 나타나지 않았다. 그러나 장시간 시도한 결과 SO<sub>2</sub>가 전혀 검출되지 않는 상태를 얻었으며, 또한 온도를 급격히 높일 때는 약 9% 정도까지의 고농도 SO<sub>2</sub> 가스가 발생되고 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>가 함께 발생하는 것으로 보이는 농도피크를 나타냈다.

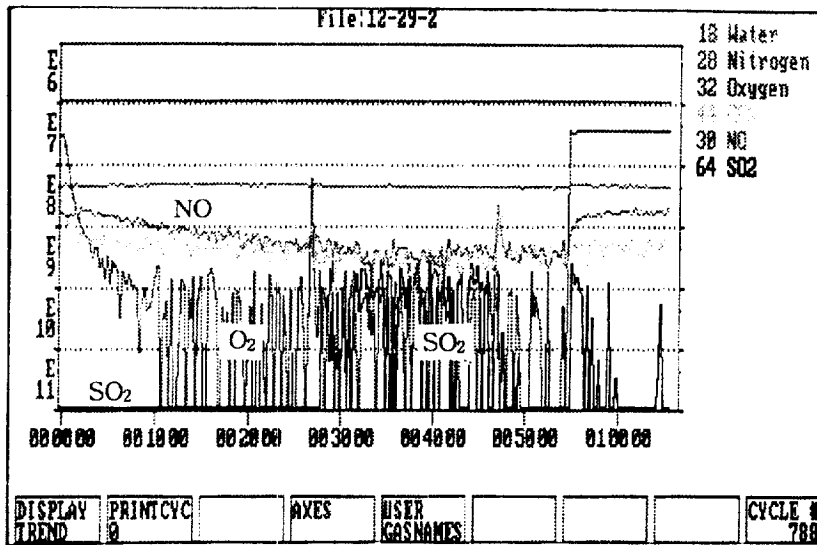
[그림 2]는 야자각 활성탄을 장입하고 100℃로 유지되는 흡착탑에 약 1% 내외의 SO<sub>2</sub>를 함유한 혼합가스를 통과시켰을 때의 결과이다. 약 25분 경과할 때까지는 흡착탑을 통과시키고 그 후 약 25분간 즉 48분정도 경과할 때까지는 혼합가스를 by-pass 시켰으며, 그 후에는 다시 흡착탑을 통과시켰다. 흡착탑을 통과시키고 약 25분 경과할 때까지 SO<sub>2</sub>는 전혀 검출되지 않았으며, 혼합가스를 by-pass 시킨 영역에서는 SO<sub>2</sub>가 검출되었다. 그 후 다시 흡착탑을 통과시켰을 때는 역시 SO<sub>2</sub>가 검출되지 않았다. 산소를 다량 공급하였을 때 SO<sub>2</sub>가 다시 검출되었는데 이는 가스유량증가에 따른 것으로 보이거나 확실한 이유는 알 수 없다.

[그림 3]은 SO<sub>2</sub>의 흡착에 대한 온도영향실험을 하면서 나타난 특이한 현상을 보인 것이다. 이 실험에서는 앞 실험에서 사용하던 야자각활성탄과 새 활성탄소를 사용하고 온도변화를 주었다. 그림에서 볼 수 있듯이 20분과 1시간 45분경, 흡착탑의 온도를 상온에서 고온으로 높여주는 과정에서 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 농도가 급격히 증가하는 현상을 보였으며, 이 때 두 피크의 모양이 일치하고 있다.

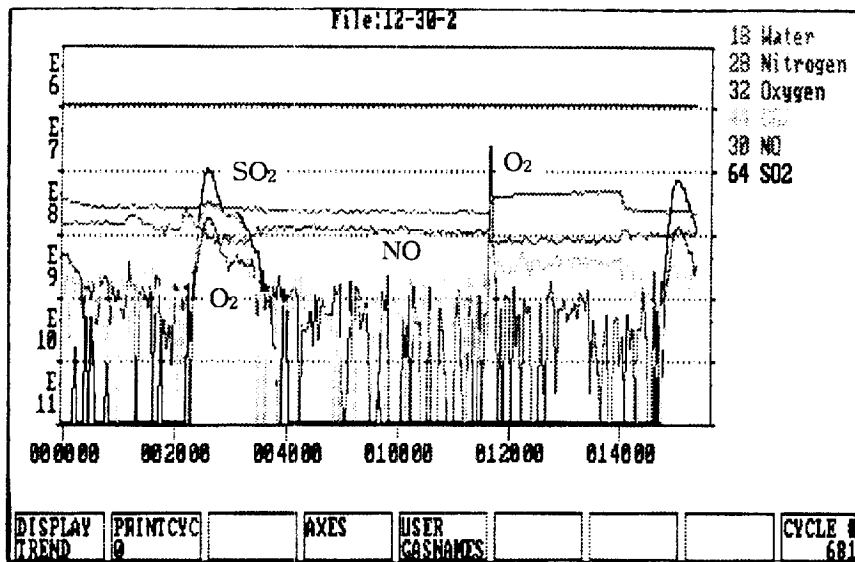
각종 활성탄소류를 이용하여 여러 조건에서 흡착실험을 실시한 결과에서는 [그림2]나 [그림3]에서 보인 흡착경향과는 달리 흡착이 잘 일어나지 않았으며, 그 중에서 야자각활성탄소의 성능이 가장 우수하였다. SO<sub>2</sub>의 흡착량 측정결과에서는 흡착전후 질량증가에 의해 구한 SO<sub>2</sub> 흡착량과 흡착된 물질을 증류수에 용해시킨 용액의 pH를 측정하여 구한 흡착량이 매우 잘 일치하였다. 흡착이 가장 잘 일어난 야자각활성탄의 경우 질량증가에 의한 SO<sub>2</sub> 흡착량은 흡착물 1g 당 46.14mg이고 pH 측정에 의한 흡착량은 54.48mg이었다. 이 결과는 Mitsui Mining Co.의 자료에 제시된 흡착량보다는 적은 양이다.

#### 참고문헌

1. K. Tsuji and I. Shiraishi, "Mitsui-bf Dry Desulfurization and Denitrification Process Using Activated Coke", The 1991 SO<sub>2</sub> Control Symposium, EPRI, p.307-324, December 3-6, 1991.
2. Hitoshi Murayama, "Advanced Flue Gas Treatment Using Activated Char Process Combined with FBC", Electric Power Development Co., Ltd., Tokyo, Japan 104.
3. PNC산업시리즈, "배연탈황·탈초장치의 현황", (주)프로젝트뉴스사, 일본, 1990.



[ 그림 2 ] 활성탄소에 의한 SO<sub>2</sub> 의 흡착실험결과(1)  
 흡착온도 100℃, 야자각활성탄소, 산소영향



[ 그림 3 ] 활성탄소에 의한 SO<sub>2</sub> 의 흡착실험결과(2)  
 온도 영향, 야자각활성탄소