

기포반응기를 이용한 탈황반응에서 Fly ash 특성의 영향

김학동, 조항대, 최원길, 안영모¹, 장경룡¹, 이형근*
 한국에너지기술연구원 청정에너지연구부
 한국전력기술연구원¹
 (hklee@kier.re.kr*)

Effect of Fly Ash Properties in Desulfurization using Bubbling Reactor

Hag-Dong Kim, Hang-Dae Cho, Won-Kil Choi, Hyung-Keun Lee*,
 Young-Mo An¹, Kyung-Ryoung Jang¹
 Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research
 Korea Electric Power Research Institute¹
 (hklee@kier.re.kr*)

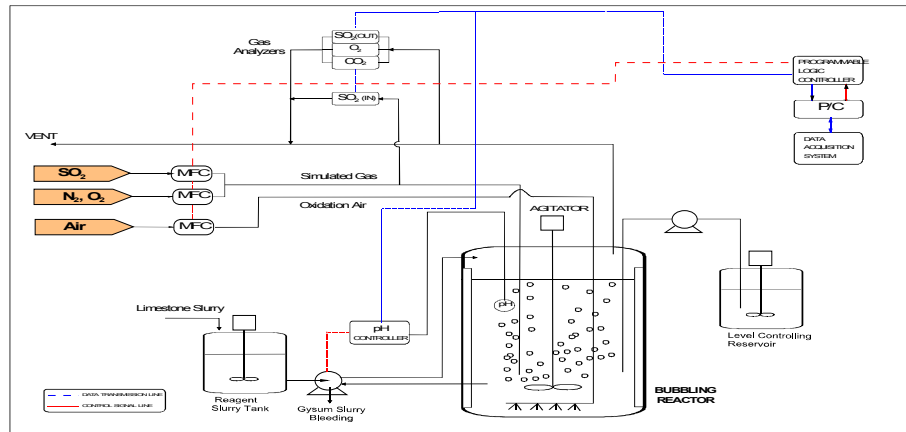
서론

배연탈황(FGD) 공정은 일반적인 조건을 기준으로 설계기술을 확보하고 공정이 설치될 조건에 따라 설계기술을 확장 또는 보강해 나가는 절차를 따르게 되는데 기존의 설계기술만으로는 다양한 조건에 적용하기 위한 설계조건을 변경하기 어렵다는데 문제가 있다. 특히 중유나 오리멸전 등 고유황 연료의 경우 배가스에 포함되어 배출되는 Fly ash에 비교적 많은 양의 중금속이 함유되어 있으므로 배연탈황공정내에서 이들 성분의 거동과 영향을 실험적으로 파악하는 것은 다양한 운전조건이나 배가스 특성을 고려한 배연탈황공정의 설계기술 확보에 매우 중요하고도 필요한 일이다[1].

본 연구에서는 이를 위해 기포반응기(아크릴 재질, 지름 15cm, 높이 45cm, 내용적 7liter)를 제작하였으며 탈황반응을 위한 기본운전조건(유입가스 유량 45 L/min, pH 3.5, SO₂ 농도 1,800ppm, GSD 6.0cm)을 설정하여 장치의 재현성과 운전특성을 확인하였다. 시료로서는 국내 중유화력발전소 배출 fly ash와 오리멸전 fly ash 및 석탄 fly ash를 수집하였으며 시료별 투입량에 따른 SO₂ 제거특성 비교, 이온 농도 측정, DO 등의 측정을 통해 각 fly ash 시료가 배연탈황반응에 미치는 영향과 거동을 고찰하고자 하였다.

실험

본 연구에 사용된 실험실 규모 기포반응기의 흐름도를 [그림 1]에 나타내었으며, 그림에 나타낸 것과 같이 모사가스 공급부, 기포반응기, 반응가스 분석부, 컴퓨터 제어 및 데이터 측정부 등 4개의 부분으로 구성되었고, 반응기의 지름은 15cm, 길이 45cm이며, 재질은 아크릴로 만들었으며, 내부용량은 7 리터, 6개의 blade가 붙어있는 disc turbine 형태의 임펠라를 이용하여 교반시켰으며, 교반속도는 250 rpm으로 하였다. 유입가스 온도는 상온을 유지하였고, 항온조의 물을 반응기 내에 설치된 열교환 튜브 내로 순환시켜 반응기 슬러리의 온도를 50±0.2°C로 조절하였다. 기포반응기 슬러리 중의 반응물 이온농도 변화를 측정하기 위하여 670 Titroprocessor(METROHM LTD CH-9100 Herisau : Switzerland)를 이용하여 Total Calcium 농도 및 양이온(Ca²⁺, Mg²⁺)을 측정하였으며, 반응용액의 음이온농도를 분석하기 위하여 사용된 IC는 Dionex사의 Model DX-300으로서 conductivity detector와 AS9-SC column과 ASRS-ULTRA Suppressor를 이용하여 용액 속의 chloride(Cl⁻), sulfate (SO₄²⁻), nitrate (NO₃⁻) 등의 음이온을 분석하였다[2].



[그림 1] 실험실 규모 기포반응기 시스템 구성도.

실험결과 및 토론

기포반응기에서 화재 유입에 따른 연속 운전 실험을 수행하였다. Baseline 조건(유입가스 유량 45 L/min, pH 3.5, SO₂ 농도 1,800ppm, GSD 6.0cm, NO 250ppm)에서 60시간 연속운전을 하였으며, 여수화력 중유발전소 화재를 총실험시간 기준하여 매 12시간마다 2g/L씩 주입하여 연속 운전을 실행하였다. 또한 화재 종류에 따른 영향을 알아보기 위하여 반응슬러리에 여수 화력 중유발전소에서 발생한 중유 화재 및 영남 화력 발전소에서 발생한 오리멸전 화재, 그리고 석탄화재를 최소 6시간후 반응이 안정화 된 것을 확인한 후 각각의 화재를 6시간에서 12시간되는 시점에 2g/L씩 주입하면서 시간에 따른 농도 변화를 관찰하였다.

[그림 2]에서 SO₂ 제거효율과 관련된 sulfate 농도의 변화는 화재 주입됨에 따라 일시적으로 급격하게 감소하는 경향이 오리멸전 화재 주입시 두드러지게 나타났는데, 이는 오리멸전 화재에 포함된 미량 금속 성분이 반응에 참여하여 반응슬러리내에서 석회석의 반응 활성을 낮추는 영향으로 판단된다. 이에 비하여 중유 및 석탄화재의 영향은 아주 미미하게 나타남을 알 수 있으며, sulfate 농도도 화재 주입됨에 따라 약간씩 증가됨을 확인할 수 있었다. nitrate의 농도는 일정 반응 시간 동안 계속적으로 증가되었지만, NO 제거효율에는 별 다른 영향을 받고 있지 않음을 알 수 있었다. 또한, chloride 농도는 10ppm 이하로 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

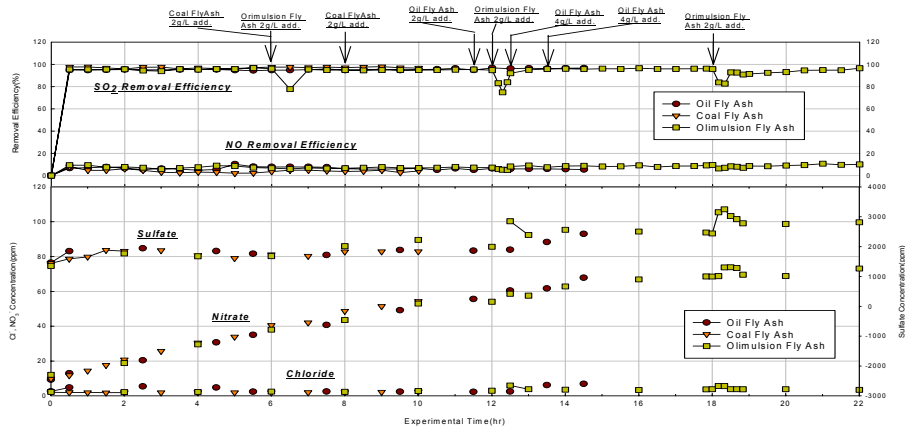
[그림 3]에서 보듯이 화재 종류에 관계없이 총칼슘농도는 화재 주입 전 300-350mmol 수준이었으나 주입 후 주입 농도와 관계없이 400-500 mmol 정도를 나타내고 있다. 칼슘이온농도는 화재 주입에 따른 별다른 영향을 보여 주고있지 않지만, 마그네슘 이온농도는 화재주입에 따라 5~15mmol 정도로 증가되고 있음을 알 수 있었다.

[그림 4]에서 오리멸전 화재를 주입하였을 때의 경과시간에 따른 SO₂ 제거효율 변화와 비교하여 상대적으로 중유 및 석탄화재는 SO₂ 제거효율에 있어 아주 미미한 영향을 줄 수 있으며, 석탄화재는 거의 무시할 수 있을 정도로 변화가 없음을 알 수 있었다.

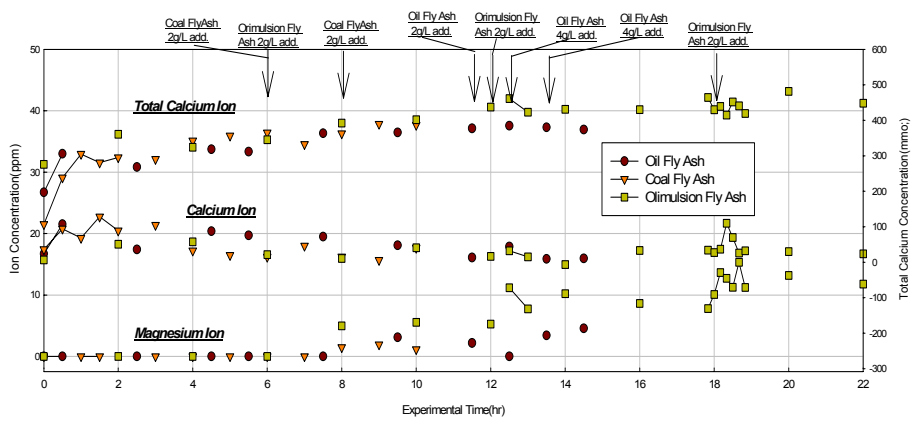
[그림 5]는 기본조건에서 오리멸전 화재2g/L, 중유 및 석탄 화재를 각각 10g/L씩 주입한 후 반응 경과시간에 따른 DO & SO₂ 제거효율 변화를 비교하여 나타낸 것으로 오리멸전 및 중유화재의 영향에 비하여 석탄화재의 영향은 화재를 10g/L 주입하였음에도 불구하고 DO & SO₂ 제거효율 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.

[그림 6]은 연속운전실험에서 시간에 따른 석고순도와 미반응 석회석의 조성변화를 나타낸 것으로 중유 화재 유입시 미반응 석회석의 함량도 SO₂ 제거효율에서의 변화와 마찬가지로 일정시간 동안 증가되었다 감소됨을 알 수 있는데, 이는 화재에 포함된 미량금속

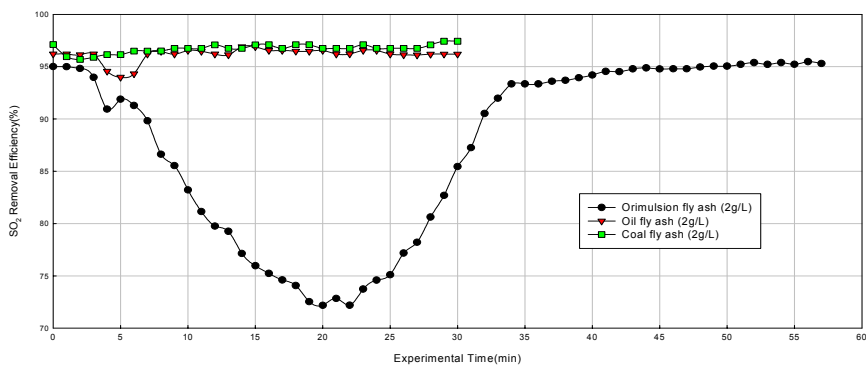
성분이 반응슬러리 내에서 석회석의 활성을 저해하여 나타나는 영향으로 판단된다.



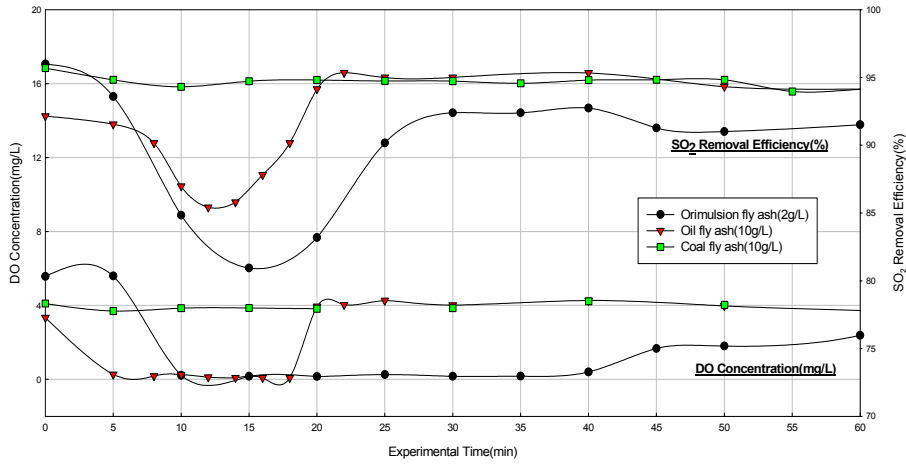
[그림 2] 연속운전 시간 및 주입 회재 종류에 따른 SO₂, NO 제거 효율과 슬러리 중의 chloride, nitrate, sulfate 농도 변화 비교.



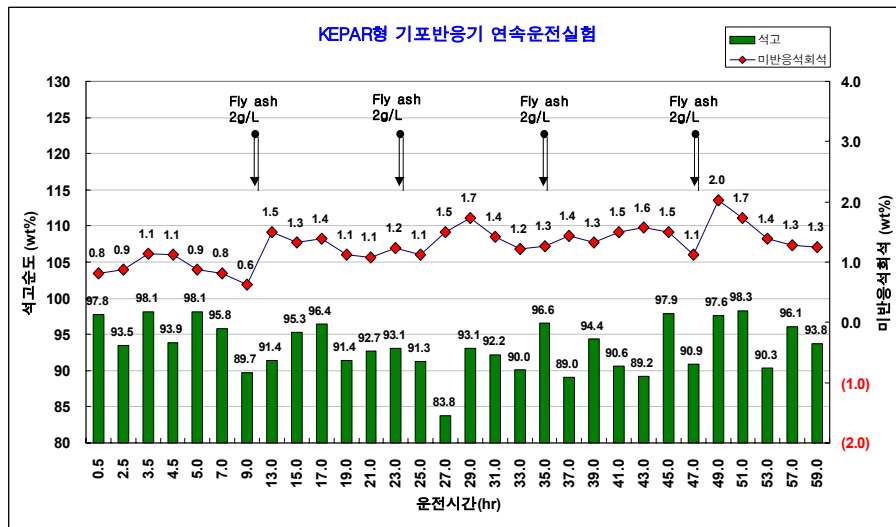
[그림 3] 주입 회재 종류에 따른 총칼슘, 칼슘이온, 마그네슘 이온 농도의 변화 비교.



[그림 4] 회재(오리멸전, 중유, 석탄)주입후 경과시간에 따른 SO₂ 제거효율 변화 비교



[그림 5] 회재(오리멸전, 중유, 석탄)주입후 경과시간에 따른 DO & SO₂ 제거효율 변화 비교



[그림 6] Baseline 조건에서 연속운전 시간 및 중유 회재 주입에 따른 석고 순도와 미반응 석회석의 조성변화

참고문헌

1. 이형근, 조항대, 김인원, “습식배연탈황공정에서 DBA 부산물의 영향”, HWAHAK KONGHAK, 39, 6, 763-769(2001)
2. 이형근 외, “대기 오염 방지를 위한 배가스 처리 요소 기술 개발 사업(III)”, KIER-992405(1999).