

저온에서 배연탈황공정의 흡수제 개발에 관한 연구

양정선, 김선근, 한영욱*
중앙대학교 화학공학과, (주)이우*

Sorbent Development for Flue Gas Desulfurization at Low temperature

Jung-Sun Yang, Sun-Geon Kim, Young-Wook Han*
Department of Chemical Engineering, Chung Ang University
EWOOO Limited Co.*

1. 서론

연료의 연소시 발생하는 황산화물의 처리는 최근 석탄의 이용이 더욱 활발해짐에 따라 전에 없이 더욱 관심을 끌고 있다. 또한 도시 및 공업용 쓰레기의 소각로 시스템에서 배출되는 유해기체 등의 처리에 관해서도 관심이 고조되고 있음은 주지의 사실이다. 공해 배출기준이 점차 강화되는 추세에서 이들 배출 물질에 대한 일반의 관심과 우려가 더욱 증대될 것임은 분명한 일이다.

일반적으로 배연 탈황을 위한 연구는 흡수제를 현탁액으로 만들어 배출기체에 분사하는 습식법이 주류를 이루어져왔으나, 장치비가 비싸고 고체 및 액체의 2차 공해를 야기하는 등의 결점 때문에 고체 흡수제를 현탁액으로 분사하였다가 용매를 증발시키는 반건식법과 흡수제를 처음부터 건조상태에서 분사하는 건식법으로 이행되고 있다.

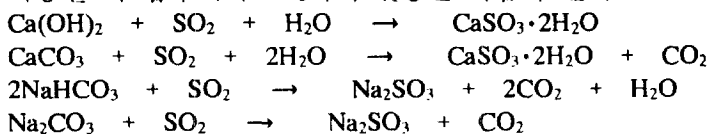
본 연구에서는 SO₂ 흡수제로서 주로 알칼리성 물질인 칼슘계의 Ca(OH)₂, CaCO₃와 나트륨계의 NaHCO₃, Na₂CO₃를 사용하여 sand-bed reactor에서 SO₂의 제거효율을 살펴보고, 또한 이에 미치는 여러 종류의 첨가제의 효과 등을 살펴보았다. 또 탈황 전후의 흡수제가 가지는 물리적, 화학적 물성변화를 살펴서 실제 공정에서 여러 방면에서 성능이 우수한 흡수제의 개발에 필요한 기초자료를 정립하려 하였다.

2. 이론

일반적으로 배연 탈황은 흡수제를 이용한 탈황 과정과 흡수제를 회수하는 공정으로 이루어진다. 실제 석탄 연소 후에는 fly ash가 다량 발생하고 이들과 함께 흡수제의 회수가 ESP나 filter에 의해 이루어진다. 이 중에서도 filter를 이용하면 퇴적과 동시에 미반응 흡수제와 SO₂ 사이에 추가 반응이 일어나게 되므로 이 부분의 탈황공정도 무시할 수 없을 만큼 중요하다. 따라서 흡수제의 성능이란 탈황 장치에서의 탈황과정 뿐 아니라 회수과정을 묶어 전체적인 공정에서 살펴야 한다.

2.1 반응(sulfation)

사용한 각 흡수제와 SO₂와의 반응은 다음과 같다.



2.2 Sand Bed Reactor Model

흡수제의 성능은 sand bed reactor에서 살필 수 있다. 이는 filter에서의 탈황과

정을 잘 묘사하는 것으로서 대체로 대부분의 sand 사이사이에 흡수제 분말이 잘 분산되어 있어 재현성이 뛰어나다. 또 계산된 dispersion number D/uL 이 작은 값이어서 plug flow model이 잘 적용된다.

한편 이 경우에는 불균일반응 가운데서도 unreacted core model로서 묘사되어 진다. 처음에 기상에서 흡수제 입자 표면으로 SO_2 의 물질전달이 있고, 첫 반응은 입자의 external surface에서 일어난다. 반응이 진행되어지면서 반응 생성물 층을 남기두고 기공을 통해 입자 내부로 SO_2 의 diffusion이 일어나고, reaction zone은 입자의 중심을 향해 천천히 움직인다. 실제 상황에서는 기상에서의 external mass transfer보다 다른 메커니즘이 전체 속도를 지배하는 것으로 나타난다. 이는 pore closure와 product layer buildup으로 세공의 막힘에서 기인되는 것으로 판단된다. 흡수제의 반응 속도에는 적당한 습기의 유지가 필수불가결한 것으로 보인다. 흡수제에 포함된 수분은 SO_2 의 흡수와 흡수제의 용해를 도와 둘 사이에 반응을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 특히 흡습성이나 흡수제의 용해를 높혀주는 첨가제를 이용하여 탈황성능이 높히는 방법이 있는 것도 바로 이 이유 때문이다.

3. 실험

본 연구에서의 실험은 Fig. 1의 sand bed reactor에서 이루어 진다. 흡수제의 응집으로 야기되는 편류를 방지하기 위해 40g의 30 ~ 50 mesh silica sand로 채우고 여기에 선택된 흡수제를 1g 고르게 섞어 glass filter로 만들어진 support위에 넣었다. 이에 수분이 제거된 질소와 SO_2 를 해당하는 농도비로 섞은 다음 소정의 양의 물을 syringe pump로 주입하여 증발시켜 원하는 습도를 만든 다음 reactor를 통과시켰다. 통과된 기체는 수분을 제거한 다음 황산화물 분석기를 이용하여 황산준량을 정량하였다.

황 산화물의 분석은 H_2O_2 를 이용한 적정법과 fluorescence를 이용한 분석기(CE-22ASM-P)를 이용하였다.

SO_2 혼합gas의 유량은 4.6 l/min, 실험시간은 bag house cleaning cycle을 근거로 1시간으로 정하였다. 기준 실험은 67.1°C, RH=60%, 1,000ppm에서 하였다. 공정변수로서 흡수제의 종류, 흡수제양, 습도, 반응기 온도, SO_2 농도, 첨가제 종류와 양 및 첨가방법 등을 선택하였다. 사용한 흡수제는 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 등이고 첨가제는 NaOH, $CaCl_2$ 등이었다. 흡수제의 첨가 방법으로는 습식과 건식 두 방법을 사용하였다.

실험시간 동안 흡수된 SO_2 전체양은 SO_2 analyzer를 통해 recorder에 기록된 SO_2 concentration-time curve를 적분함으로써 얻었다.

한편 흡수제의 물성 분석은 입자의 형태, 화학성분, 결정구조, 수분 함량, 표면적 등을 XRD, TGA, BET, SEM, ESCA, IR 등으로 행하였다. 즉 실험 전후의 물성변화와 첨가제를 섞은 이후의 변화 등을 중점적으로 살펴보고 황 제거율 이외의 흡수제가 가져야 할 성질 등을 조사, 검토하였다.

4. 결과 및 검토

시간에 따라 reactor를 빠져나오는 SO_2 의 농도는 대체로 S자 모양을 하였다. Ca계의 경우 곧 초기 SO_2 농도에 근사하였다. 이 현상은 흡수제에 첨가제를 넣을 수록 근사 속도가 느리며 Na계의 경우 80% 선에서 상당기간 일정속도의 탈황이 진행되고 있음을 보여 주었다.

SO_2 제거율에 있어서도 $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ 등의 순으로 Ca계 보다 Na계가 우수하였다. 첨가제로서는 NaOH나 NaCl 보다는 $CaCl_2$ 가 더 우수한 탈황성능을 보였고 그 함량이 높을 수록 탈황율이 키졌다. 첨가제의 혼합방법에서는 습식법 보다는 건식법에 의한 혼합이 더 우수하였다. 습식법이 건식법보다

못한 이유는 습식에 의한 agglomeration이 습식 후 milling에 의해 완전히 깨지지 못하였음을 뒷받침하였다.

습도의 효과는 탈황전화율에 있어 매우 컸다. RH 20%에서 80%에 이르면 약 5배 이상의 효과가 있었다. SO₂의 초기 함량은 탈황전화율에 그다지 영향을 주지 못하였다. 기대하던 탈황온도도 실험범위 안에서는 그다지 큰 영향을 미치지 못하였다. 47°C에서 77°C까지 온도를 올려도 약 50%의 탈황전화율의 상승에 그쳤다. 사용한 흡수제의 양이 증가 할수록 탈황 전화율은 약간 줄어드는 경향을 보였다. 이는 그 함량이 늘어남에 따라 agglomeration, channeling 등의 바람직스럽지 못한 현상이 생기는 것을 보여준다.

한편 탈황전후의 입자 형태변화 결정구조 및 화학변화, 흡습성, 표면적, 표면과 내부의 화학 및 결정구조 차이 등은 현재 조사 중이다.

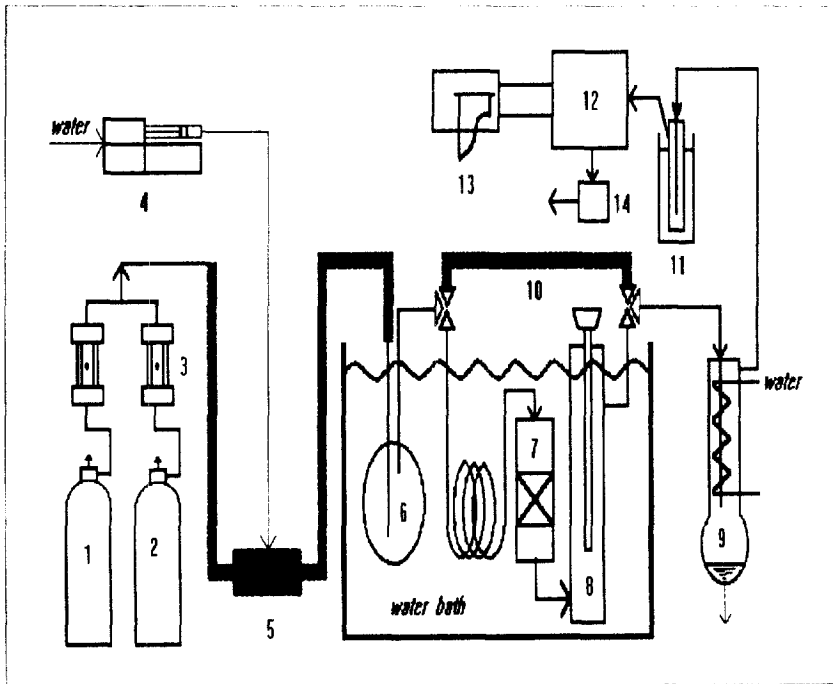


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | | |
|--------------------------|---------------------|------------------------------|
| 1. N ₂ supply | 6. Reservoir | 11. Ice trap |
| 2. Test gas | 7. Sand bed reactor | 12. SO ₂ analyzer |
| 3. Rotameter | 8. Temp-Hygro meter | 13. Recorder |
| 4. Syringe pump | 9. Condenser | 14. SO ₂ trap |
| 5. Evaporation chamber | 10. By-pass line | |

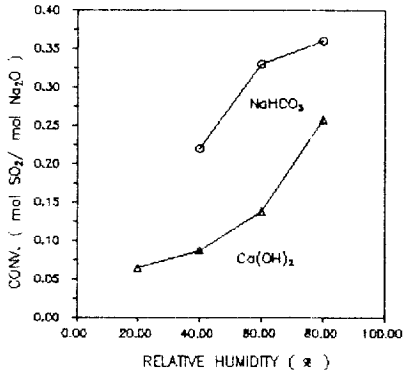


Fig. 2. Conversion (1hr) vs. relative humidity of the gas. (SO₂ 1,000ppm, 1g sorbents, 67.1°C)

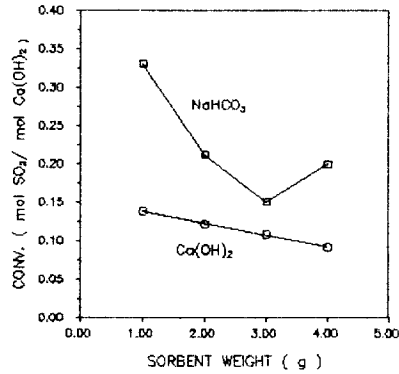


Fig. 3. Conversion (1hr) vs. sorbent weight. (SO₂ 1,000ppm, 60 %, 67.1°C)

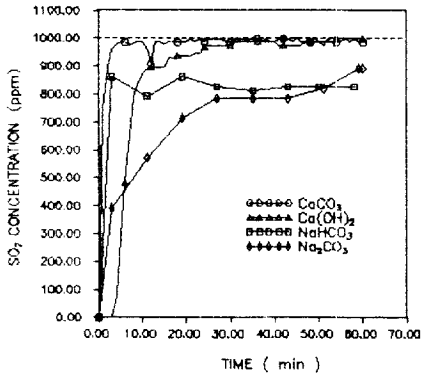


Fig. 4. SO₂ concentration vs. time for various kinds of sorbents.

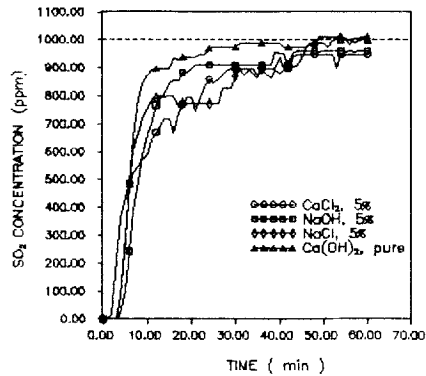


Fig. 5. SO₂ concentration vs. time for various kinds of additives to Ca(OH)₂.

참고문헌

1. Wojciech Jozewicz, John C.S. Chang, Charles B.Sedman, Theodore G. Brna: *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 664(1987)
2. Wojciech Jozewicz, John C.S. Chang, Charles B.Sedman, Theodore G. Brna: *Journal of APCA*, **38**, 1027(1988)
3. Wojciech Jozewicz, Claus Jorgensen, John C.S. Chang, Charles B.Sedman, Theodore G. Brna: *Journal of APCA*, **38**, 796(1988)
4. Claus Jorgensen, John C.S. Chang, Theodore G. Brna: *Environ. Progress*, **6**, 26(1987)
5. Paul Chu and Gary T. Rochelle: *Journal of APCA*, **39**, 175(1989)
6. Wojciech Jozewicz, John C.S. Chang, Charles B.Sedman: *Environ. Progress*, **9**, 137(1990)