

한국에너지공학회(1999년도)
춘계 학술발표회 논문집 P69~74

석탄연소가스내의 SOx/NOx 동시처리를 위한 순환유동식 건식세정기술

이상권 · 조경민
한국외국어대학교 환경학과

A Circulating Fluidized Bed Scrubbing Technology for Dry Removal of the SOx and NOx of Coal Combustion Gases

Sang-Kwun Lee · Kyung-Min Cho
Department of Environmental Science and Engineering
Hankuk University of Foreign Studies

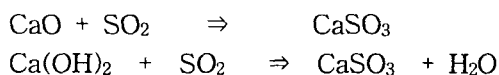
1. 서 론

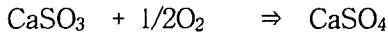
각종 산업체의 공정에서 혹은 석탄 혹은 석유를 사용하는 화력발전설비에서 다량 발생하는 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx)의 배출규제가 점점 강화되어 감에 따라 배출량 절감이 절실히 요구된다. 기존의 배기가스 정화장치는 처리대상에 따라 다양한 방법들이 사용되는데 황산화물의 경우 습식, 반건식, 건식세정법에 의해, 질소산화물은 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction)과 선택적 무촉매환원법(Selective Non Catalytic Reduction)이 널리 이용되고 있다. 그 밖에는 전기집진기, 사이클론, 백필터 등의 집진기가 이용되고 있다. 그러므로 석탄 혹은 석유를 사용하는 화력발전소의 연소배가스 내 황산화물과 질소산화물, 분진 등을 모두 처리할 수 있는 대기오염방지 시스템의 규모는 점점 커지게 되어 경제적인 부담이 가중되고 있는 실정이다. 게다가 가장 일반적으로 널리 사용되는 습식의 탈황처리는 폐수발생과 설치 및 운전비용의 고가로 인해 경제성이 떨어지며, 탈질처리는 SCR이나 SNCR법으로 암모니아(NH₃)를 환원제로 주입하는데, 이때 미반응한 암모니아가 배출되어 다른 환경오염을 유발시키는 문제점을 안고 있으며, vanadium, palladium, platinum, titanium 등의 촉매사용에 따른 비용이 많이 소요되는 단점을 지니고 있다.

최근에는 SOx와 NOx를 동시에 제거하려는 기술이 많이 연구개발되고 있는데, SO₂와 NO를 동시에 처리하는 습식공정에서는 NOx를 제거하기 NaClO₂, KMnO₄, Urea 그리고 Fe²⁺/EDTA 등의 흡수제를 사용하고 있으며, 이러한 흡수제의 효율성은 수년간 활발하게 연구되어 왔다.¹⁰⁾ 특히 Stromberg²⁾ 등은 반건식(spray drying scrubber)에서 NOx를 제거하기 lime slurry에 NaClO₂를 첨가하여 사용하였다.

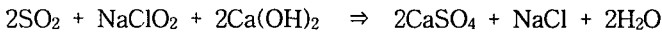
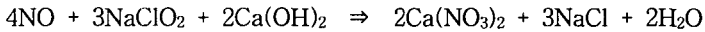
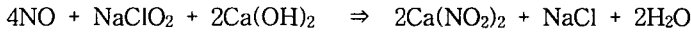
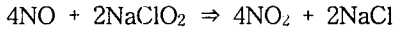
lime(CaO 혹은 Ca(OH)₂)을 사용하는 배연탈황공정과 NaClO₂를 첨가하는 경우 화학반응의 경로는 다음과 같다.

lime주입시 화학반응식 :





lime과 첨가제(NaClO_2) 주입시 화학반응식 :



본 연구실은 SO_x/NO_x /분진 등을 효율적이고 경제적으로 동시에 처리하기 위하여 건조 분말의 흡수제를 사용하는 건식세정기를 개발하여 실험을 수행하여 왔으며, 본 연구는 이러한 건식세정 시스템의 처리효율 향상을 위하여, 건식세정 반응기에 흡수제로 주입하는 석회(lime) 및 첨가제(additive)의 주입량이 SO_x/NO_x 동시제거에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 순환유동식 건식세정 시스템은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 건식세정기(duct reactor), 석회를 주입하는 주입기(lime feeder), 미반응 흡수제를 사이클론(cyclone)에서 포집하여 반응기내로 재주입하는 순환장치(recycler), 석회의 반응을 활성화하기 위한 물/첨가제의 주입부, 기타 농도, 온도, 압력을 측정하는 모니터링 장치 등으로 구성된다. 건식세정기의 재질은 Pyrex이며, 직경이 5 cm 높이가 170 cm이다. 반응기 하단부의 가스 유입부에는 120 mesh의 스테인레스 스틸 철망을 설치하여 유입가스가 균일하게 통과하고, 분말상태의 흡수제가 아래로 하강하지 않도록 하였다. 순환유동식 건식세정기의 상부에는 직경이 10 cm이고 높이가 40 cm인 사이클론을 설치하여 건식세정기에서 유출되는 다소 입자가 큰 흡수제를 포집한 다음, 반응기 하단부의 재주입구를 통해 연속적으로 순환되도록 하였다. 사이클론의 집진효율은 98% 이상이며, 사이클론에 의해 포집된 흡수제의 일부는 세정기내의 압력이 상승하는 경우에는 밖으로 제거될 수가 있다.

반응기내의 유량은 rotameter를 사용하여 조절하였으며, 가스 유입구 전단에 설치된 전기 히터를 사용하여 유입되는 가스의 온도를 $150\text{ }^\circ\text{C} \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 사이로 유지하였다. 또한 석탄 혹은 석유를 연소하는 화력발전소의 연소가스를 모사하기 위해 SO_2 와 NO 가스를 유입부의 전단에 주입시켜 유입부에서의 SO_2 와 NO 가스농도가 500~1000 ppm이 되도록 하였다. 흡수제 주입장치는 흡수제를 연속적으로 주입시키기 위하여 screw feeder를 설치하였고, 흡수제 주입량을 조절할 수 있는 속도조절장치가 함께 부착되었다. 저온반응의 활성화를 위하여 약 2~9 ml/min의 물을 주입하였으며, 이때 물의 주입은 air blast 노즐을 통해 순환유동식 건식세정기내로 분사된다. 물의 주입량은 반응기 내부의 포화점근온도(approach to saturation temperature)를 일정하게 유지하기 위하여 물 유량계로 조정되며, 포화점근온도는 반응기 상단부에 설치된 건구와 습구의 온도차로 측정된다.

순환유동식 건식세정기와 백필터 시스템에서의 온도, 압력, 그리고 유입부/유출부에서의 SO_2/NO 농도를 측정할 수 있도록 유입부, 반응기 하단부, 반응기 상단부, 사이클론 직후단, 백필터의 전후부분에 thermocouple, 압력센스, 가스시료 채취라인을 설치하여 연속적인 모니터링이 가능하도록 하였으며, 이렇게 측정된 데이터는 data acquisition system을 통하여 컴퓨터에 자동으로 저장된다. 유입부/유출부에서의 가스농도를 측정하기 위하여 가스시료를 GF/C filter, 열선 처리된 SS 튜브, 습기를 제거하는 응축기, 그리고 Teflon 튜브를 통하여 가스분석기로 연결하였으며, 가스분석기는 적외선 분광법을 이용하는 Horiba(Model

VIA-510)와 UNICON(Model 8100A)이 사용되었다.

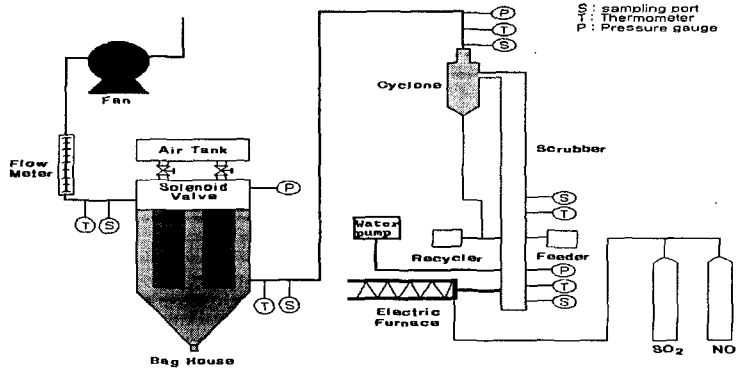


Fig. 1. Layout of a circulating fluidized bed scrubber / bagfilter system.

3. 결과 및 고찰

순환유동식 건식세정기에 석회를 주입하고, 첨가제로써 sodium chlorite를 주입하여 SO₂와 NO의 동시제거 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 몇 가지 실험을 수행하였다. 실험방법은 첨가제의 주입방법을 다르게 변화시켰으며, 첫 번째 방법은 분말상태의 첨가제를 석회와 혼합하여 screw feeder를 통해 건식세정기로 주입시켰으며, 두 번째 방법은 sodium chlorite를 물에 용해하여 물을 주입하는 노즐을 통하여 건식세정기 내로 분사시켰다. 이때 Ca/S의 몰비를 1.91, 유속은 2.5 m/s, 그리고 물 또는 액상의 첨가제 주입량을 4.5 ml/min으로 일정하게 하여 실험을 수행하였다.

Fig. 2은 분말상태의 NaClO₂를 석회에 혼합하여 순환유동식 건식세정기 내로 주입하였

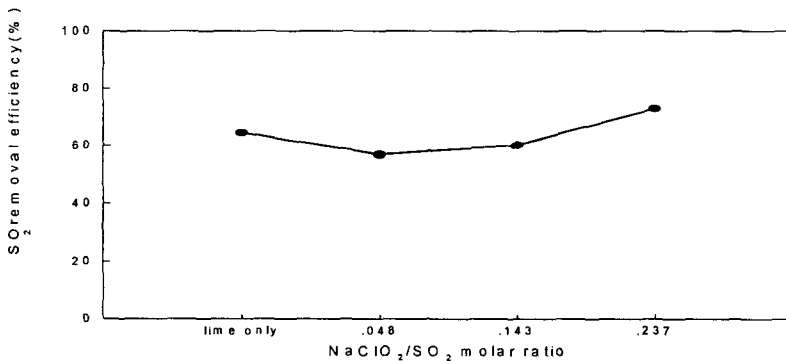


Fig. 2. Effect of dry sodium chlorite on SO₂ removal.(Ca/S=1.91, u=2.5 m/s)

을 때 SO_2 의 제거효율을 조사한 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 $\text{NaClO}_2/\text{SO}_2$ 의 몰비가 0.048에서 0.237로 증가함에 따라 SO_2 의 제거효율은 60%에서 75%로 증가하여 물의 주입량을 증가시켰을 경우와 유사한 영향을 나타내었다. 반면에 NO의 제거효율은, Fig. 3에서 보는 것과 같이 분말상태의 NaClO_2 를 주입하는 경우 $\text{NaClO}_2/\text{SO}_2$ 의 몰비가 증가함에 따라 NO의 제거효율이 명확하게 증가함을 나타내고 있다. $\text{NaClO}_2/\text{SO}_2$ 의 몰비가 0.237일 때 NO의 제거효율은 약 50%에 이르고 있으며, NaClO_2 의 주입량을 2배 이상으로 증가시키면 90% 이상의 NO 제거효율을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

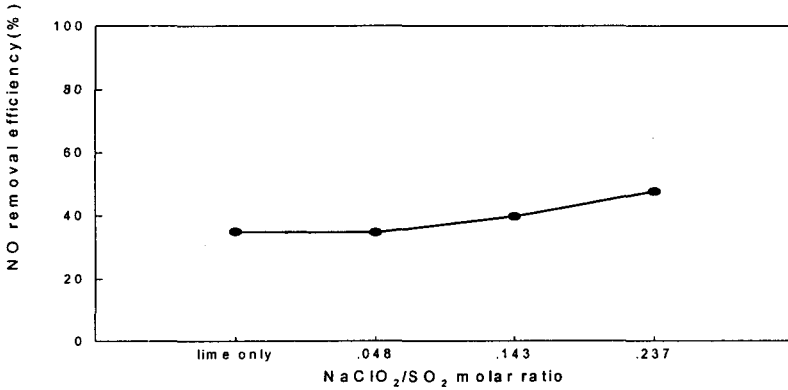


Fig. 3. Effect of dry sodium chlorite on NO removal.(Ca/S=1.91, u=2.5 m/s)

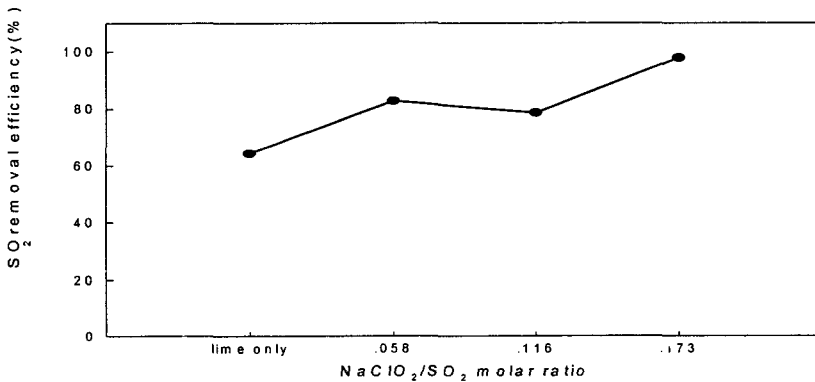


Fig. 4. Effect of sodium chlorite solution on SO_2 removal.(Ca/S=1.91, u=2.5 m/s)

Fig. 4~5은 sodium chlorite를 물을 용해하여 노즐을 통해 주입하였을 때, SO_2 와 NO의 제거효율을 조사한 결과를 도시한 것이다. Fig. 4~5에서 보는 바와 같이 액상의 sodium chlorite를 주입하였을 때는 분말상태의 sodium chlorite(몰비가 0.048~0.237)를 주입하였을 때보다 $\text{NaClO}_2/\text{SO}_2$ 의 몰비(0.058~0.173)를 더 적게 주입하였음에도 불구하고, 액상의 sodium chlorite는 SO_2 와 NO 제거효율을 크게 향상시키는 것을 관찰할 수가 있었다. 그리

하여 $\text{NaClO}_2/\text{SO}_2$ 의 몰비가 0.173(sodium chlorite 용액농도 : 15% by volume)일 경우, SO_2 의 제거효율은 95%이상으로 증가하였으며, NO의 제거효율 역시 70%이상까지 증가하였다. 이러한 결과로부터 순환유동식 건식세정기에서의 SO_2/NO 동시처리 효율을 향상시키기 위해서는 물이나 석회입자의 주입량을 증가시키는 것보다는 소량의 sodium chlorite를 분말상태 혹은 용액상태로 주입하는 것이 훨씬 더 효과적인 것을 알 수가 있다.

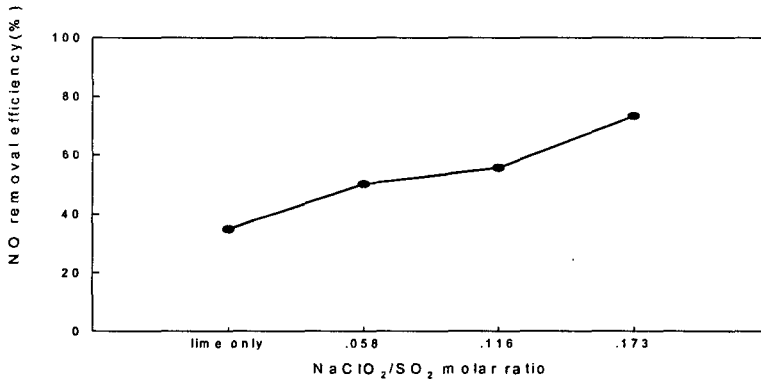


Fig. 5. Effect of sodium chlorite solution on NO removal.(Ca/S=1.91, u=2.5 m/s)

4. 결 론

순환유동식 건식세정기술로 석탄연소가스내의 SO_x 와 NO_x 를 동시에 처리하기 위하여 한국의국어대학교에서는 순환유동식 건식세정기/백필터 시스템을 개발하여 실험을 수행하여 왔으며, 본 연구는 첨가제로서의 sodium chlorite가 SO_2/NO 의 동시처리 효율에 미치는 영향을 조사한 것이다. 본 실험에 사용된 순환유동식 건식세정시스템은 수직형의 건식세정기, 사이클론, 백필터로 구성되어 있으며, 건식세정기의 하단부에는 노즐(nozzle)이 설치되어 소량의 물이나 액상의 첨가제가 주입되며, screw feeder를 통하여 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)가 연속적으로 주입된다. 건식세정기의 후단에는 백필터가 설치되어 미반응한 석회를 포집하며, 이러한 석회입자의 cake를 통한 추가적인 화학반응은 본시스템의 SO_x/NO_x 제거효율 증가에 기여할 것으로 기대된다. 이러한 건식세정 시스템에서의 SO_x/NO_x 동시처리 실험을 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 석회의 주입량과 첨가제의 농도증가에 따라 SO_2 와 NO의 제거효율은 증가한다.
2. 분말상태나 액상의 sodium chlorite를 소량 첨가 주입하는 것이 SO_2 와 NO의 제거효율을 크게 향상시키며, $\text{NaClO}_2/\text{SO}_2$ 의 몰비가 증가할수록 제거효율이 증가하는 것으로 관찰되었다. 특히 분말상태보다 액상의 sodium chlorite를 주입하는 경우 SO_2 와 NO의 제거효율이 현저하게 향상되는 것으로 나타났으며, $\text{NaClO}_2/\text{SO}_2$ 의 몰비가 0.173인 경우에 SO_2 의 제거효율이 95% 이상이며, NO의 제거효율은 70% 이상으로 향상되었다.

5. 참고문헌

1. 국제환경문제연구소, 환경관계법규, 12판, 동화기술, pp. 5-93~5-98(1996).

2. Stromberg, A.M. and Karlsson, H.T., "Spray Dryer Absorption-Oxidation of SO₂/NO_x", *Presented at SO₂/NO_x Seminar at Niro Atomizer*, Copenhagen, Denmark, pp.4-204~4-223(1987).
3. Farber, P.S., "Emissions Control Through Dry Scrubbing", *Environmental Progress*, 5(3), 178~183(1986).
4. Jeffrey, L.C., Khang, S.J., Lee, S.K., and Keener, T.C., "Attrition and Changes in Particle Size Distribution of Lime Sorbents in a Circulating Fluidized Bed Absorber", *Powder Technology*, 89, 1~8(1996).
5. Keener, T.C. and Lee, S.K., "The use of a circulating fluidized bed absorber for control of SO₂ emissions", *Final Report submitted to OCDO*, Cincinnati, OH, Aug. 22, pp. 53~65(1990)
6. Klingspor, J., Karlsson, H.T., and Bjerle, I., "A kinetic study of the dry SO₂-limestone reaction at low temperature", *Chem. Eng. Commun.*, 22, 81~103(1983).
7. Yoon, H. *et. al.*, "Pilot Process Variable Study Of Coolside Desulfurization", *Environmental Progress*, 7(2), 104~112(1988).
8. Newton, G.H. *et. al.*, "Rate Controlling Processes and Enhancement Strategies in Humidification for Duct SO₂ Capture", *EPA/600/S2-88/047*, U.S.EPA, Research Triangle Park, NC, pp. 134~151(1988).
9. Gooch, J. H. *et. al.*, "Humidification of Flue Gas to Augment SO₂ Capture by Dry Sorbents", *EPA-600/7-89-001*, U.S.EPA, Research Triangle Park, NC, pp. 235~242(1989).
10. Jorgensen, C., Chang J.C.S., and Brna, T.G., "Evaluation of Sorbents and Additives for Dry SO₂ Removal", *Environmental Progress*, 6(2), 26~35(1987).