韓國大氣保全學會誌 第 9 卷 第 1 號
J. KAPRA Vol. 9, No. 1, (1993) pp. 25-32

특별기고

고정원에서의 SO_x 배출저감을 위한 기술

Recent Technologies for Control of SO_x Emission from Stationary Sources

정 종 식

포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소 화공부

POSTECH/RIST

Department of Chemical Engineering

1. 서 론

황은 기원전 2000년경에 발견되어 많은 화학제품의 원료로서 공업적으로 중요한 위치를 차지하여 왔으며, 황의 소비량이 공업발전의 척도로 간주되기도 하여왔다. 그러나 최근에는 세계적으로 관심이 고조되어 있는 환경문제로 황의 직접적인 생산보다는 황의 제거에 더 큰 비중을 두고 있는 형편이다[1]. SO_2나 H_2S는 Table 1에서 보는 것처럼 인체에 끼치는 영향이 지대할 뿐만 아니라 산성비 등을 통한 자연에 끼치는 폐해 또한 막대하다. 이에 따라 SO_x배출규제가 점점 강화되고 있으며 현재 국내에서는 일반배출시설은 800ppm, 소각시설에서는 300ppm(12% O_2기준)이하로 농도규제만을 하고 있으나 앞으로 선진국처럼 총량규제로 전환해야 될 것으로 사료된다.

황의 배출을 줄이기 위한 방법으로서는 석탄, 석유, 천연가스 등의 연소물질을 연소전 적극적으로 탈황처리하는 방법이 있고(예로 석탄의 물리 도는 화학적 제거법, 중질유의 탈황법 등), 연소중 그리고 연소후 제거하는 방법으로 나눌 수 있다. 연소전 황을 제거하기 위한 방법은 제철/제련공장 등의 석탄가스화시 또는 천연가스나 석유의 탈황시 대량의 황을 제거하기 위해 행해지며 이 경우는 원료중에 포함된 황성분이 전부 H_2S의 형태로 존재하기 때문 용매를 사용한 흡수, 증류과정을 거쳐 고농도의 H_2S를 포함한(20~90% H_2S) 산성가스로 농축되어져 유명한 Claus공정[2]에 의해 황을 생산하게 된다. Claus공정은 100년이 넘게 황을 생산을 하기 위해 사용되어져 왔으나 요사하는 SO_x를 제거하는 개념으로 더욱 각광을 받고 있으며 그 기본적 반응식은 아래와 같이 H_2S일부를 고온의 산화로에서 산화하여 SO_2로 전환하고 H_2S와 SO_2를 정확하게 2:1의 비율로 알루미나 촉매하에서 축합반응을 일으켜 황을 생산하게 된다(Fig. 1 참조).

$$2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons S\downarrow + H_2S$$

그러나 이 반응은 열역학적으로 가역반응이며 평형전환율에 의해 수율이 지배받기 때문 통상 상용적으로 배기되는 가스는 1~5%의 미전환된 황화합

Table 1. H_2S와 SO_2가 인체에 미치는 영향.

구 분	H_2S	SO_2
인체에 미치는 영향	3ppm : 취기 5ppm : 약간의 자극 20ppm : 눈이 쓰리고 기침 100ppm : 폐조직 장애 300ppm : 호흡 불가능	1~2ppm : 취기 5~8ppm : 불쾌감 80~120ppm : 6시간동안 견딤 200~300ppm : 30분~1시간 견딤 (5분~8분후 눈, 코, 목에 심한 통증) 500~700ppm : 약 30분 후 중독(생명위독) 1000~1500ppm : 호흡후 실신, 호흡마비(즉사)

물(H_2S, SO_2, S, COS, CS_2 등)을 함유하고 있어 추가적인 배기가스의 처리(TGT: tail gas treatment) 공정이 필요하다. 그러나 Claus공정의 TGT용 배가스는 비교적 부유분진이 없이 깨끗하고 산소가 존재하지 않기 때문 환원반응 등에 의한 황화수소로의 전환이 가능하여 처리공정이 다양한 것이 장점이다.

이와 비교하여 일반발전소나 기타 연소로에서 배출되는 배연가스(FG: flue gas)는 방출될때 부유분진이 많고 산소를 함유하고 있으며 SO_2가 황의 주성분이기 때문 배연가스의 처리기술(FGD: flue gas desulfurization)은 SO_2의 흡수 또는 흡착등에 의한 농축공정이 주류를 이루고 있으며 농축된 SO_2의 회수는 고형물로 폐기, 황산제조, 액화 SO_2, Claus공정에 의한 유황제조 등 다양하게 행하여 진다.

따라서 여기서는 저농도 황화합물의 저감기술을 우선 원료배가스의 조성에 따라 FGD와 TGT기술로 나누고 각 기술에 대한 기존의 사용공정과 앞으로의 기술개발 동향을 소개하도록 하겠다.

2. FGD 관련 기술

FGD관련 기술은 수십가지가 개발되어 있으나 원료내에 SO_2외에 부유분진과 산소가 포함되어 있기 때문 SO_2를 H_2, CO 또는 H_2S에 의해 직접 환원시키는 반응은 불가능하며 우선 SO_2를 흡수, 흡착, 고체반응 등을 통해 SO_2만의 화합물로 농축하는 공정이 반드시 필요하다. 처리방법에 따라 gypsum등의 고형물로 폐기처분하는 비재생공정과 SO_2의 농축 후 농축제는 재생, 재순환되고 농축된 SO_2는 액화 SO_2, 유황, 황산등으로 전환제품화되는 재생공정으로 나뉜다(Fig. 2 참조).

2. 1 비재생공정

이 공정은 SO_2를 알칼리나 알칼리토금속을 이용하여 sulfite 또는 sulfate형태로 반응시켜 고형물의 sludge로 폐기 처분하는 공정으로 화력발전소나 석탄보일러를 사용하는 연소로의 탈황에 주로 이용된다. 1960년대 부터 개발된 이래 현재 FGD(Flue gas desulfurization)사용공정의 60-90%를 차지하고 있다. 흡수제로는 limestone($CACO_3/MgCO_3$) 또는 lime($Ca(OH)_2$)이 가장 많이 사용되며[1, 3-5], limestone보다는 lime이 SO_2의 제거에 더 효율적이나[6, 7] 원료비가 비싸지는 단점이 있다. 흡수시에 일어나는 반응들은 다음과 같다.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$
$$Ca(OH)_2 + SO_2 + 1/2H_2O \rightarrow CaSO_3 \cdot 1/2H_2O + H_2O$$
$$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O + 1/2O_2 + 3/2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

공정상으로는 물에 slurry형태로 순환시키면서 SO_2를 흡수시키는 습식법이 현재 가장 많이 사용되고

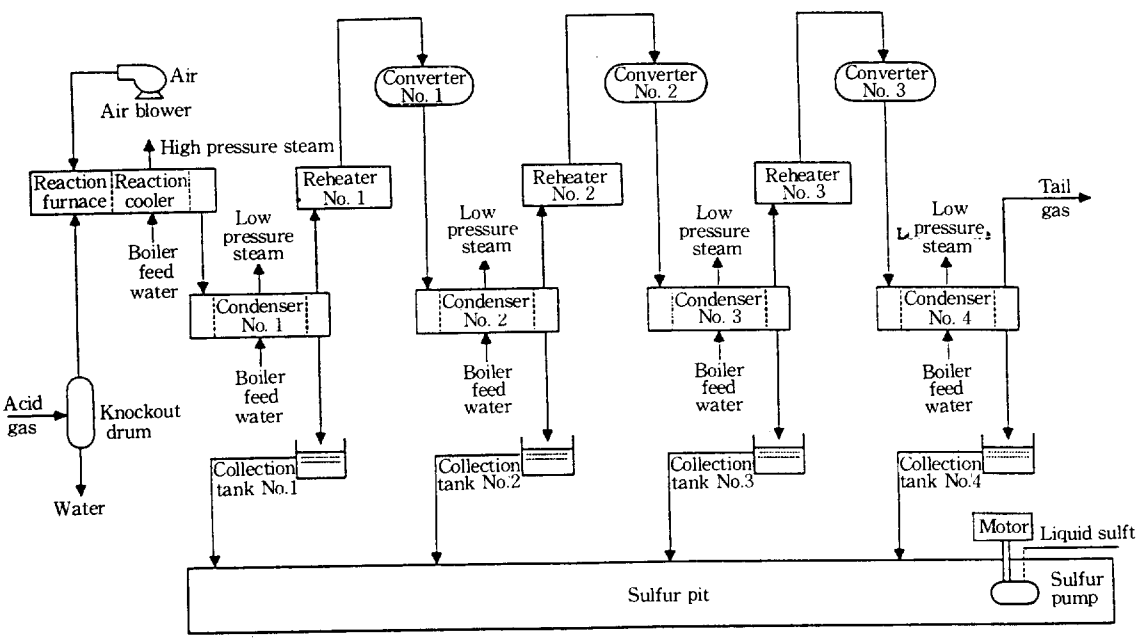

Fig. 1. Claus Plant 공정도.

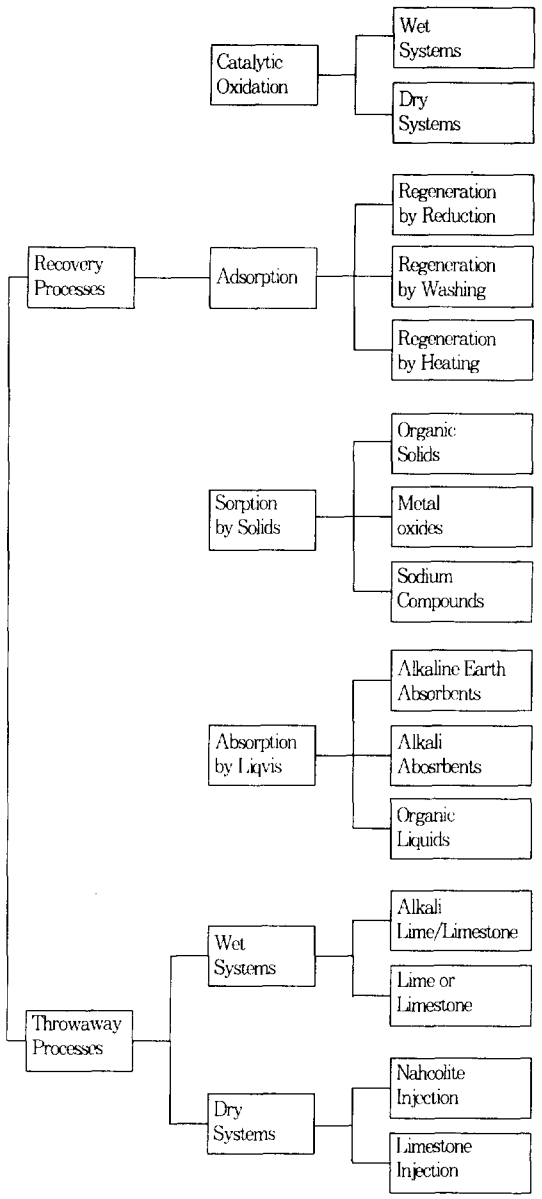

Fig. 2. Technologies for the removal of sulfur dioxide in the fule gas.

있으나 근래 들어 spray drying공정이나 연소로나 duct에 바로 lime을 주입하는 건식법의 개발이 활발히 이루어지고 있다. Lime/limestone공정은 retrofit이 쉽고 장치비가 싸며 일부 NO_x가 함께 제거되는 장점이 있으나 scaling문제 등으로 조업이 어렵고 $CaSO_3$, $CaSO_4$의 sludge처리문제가 남는다. 처리효율은 통상 70-90%가 되는 것으로 알려져 있다.

그외 NaOH나 Nahcolite(천연 $NaHCO_3/Na_2CO_3$)를 사용하는 공정이 있으며 lime보다 단위무게당 SO_2제거 효율이 높으나 원료비가 비싼 단점이 있다. 적용되는 반응식들은 다음과 같다. Single alkali 공정은 습식법으로 SO_2흡수 후 소다회로 중화시켜 폐기하거나[2], 알칼리 분말을 연소로 후단에 직접

$$2NaOH + H_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O$$
$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$$
$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$Na_2CO_3 + SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2$$

주입하여 Na_2SO_4로 전환시킨 후 폐기하는 건식법[5]이 있다. 또는 원료비를 절감하고 폐기문제를 해결하기 위해 lime을 사용하여 Na_2SO_4를 $CaSO_4$와 NaOH로 전환시켜 NaOH는 재생, 순환시키는 double alkali공정이 있다[8]. 일본에서 개발된 chiyoda 공정[9, 11]은 수용액에서 $FeSO_4$ 촉매를 사용하여 SO_2를 H_2SO_4로 습수, 산화시키고

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$$

이것에 limestone을 주입 gypsum으로 전환한다.

$$H_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$

이러한 비재생공정들은 기존 연소로의 개조없이 retrofit이 가능하고 설치비가 비교적 저렴하여 지금까지 많이 이용되어 왔으나 scaling 문제등으로 운전이 힘들고 gypsum 등의 새로운 폐기물을 생성시켜 장차 경쟁력 있는 재생공정이 더 발전하게 되면 그 중요성이 줄어들 것으로 예상된다.

2. 2 습식재생공정

습식재생공정은 우선 SO_2를 흡수(또는 반응) 농축하는 공정과, 이것을 재생하고 탈류된 SO_2는 액체 SO_2로 판매하거나 H_2SO_4용액의 제조, 또는 Claus공정[2]에 순환하여 황을 생산하는 방법으로 나뉜다.

1960년대에 개발된 Wellman-Lord공정은[9] sodium sulfite를 사용하여 다음 반응식에 의해 bisulfite용액으로 만들고 이것을 다시 evaporator-crystalizer에서

$$NaSO_2 + SO_3 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_2$$
$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5 \downarrow + H_2O$$

가열분해하여 SO_2를 농축 방출시키는 공정이다. 그러나 이 공정은 공기의 존재하에

$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_2 + SO_2 \uparrow + H_2O \rightarrow$$
$$Na_2S_2O_5 \rightarrow Na_2SO_3 + SO_2 \uparrow$$

sulfite가 sulfate로 변하는 부반응이 일어나며 이를 줄이기 위해 또다른 첨가제가 들어가야하고 미반응 $NaHSO_3$를 Na_2SO_3로 재생하여 흡수탑에 순환하기 위해 가성소다를 보충해주는 것이 필요하다.

$$NaOH + NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2$$

Citrex공정은[10] citric acid를 사용하여 SO_2의 물속에서의 흡수를 돕고 비교적 복잡한 화학반응을

$$SO_2 + H_2O = HSO_3^- + H^+$$
$$Cit^{3-} + 2H^+ = H_2Cit^-$$

통해 H_2S와 반응하여 황을 생산한다. 용액내의 황은

$$2HSO_3^- + HS^- + 3H_2S + 3H^+ = 6S + 6H_2O$$

부유시켜 용액과 분리되고 용액은 순환된다. 황생산에 필요한 황화수소는 천연가스나 LPG와 황을 반응시켜 제조한다.

MgO를 이용한 공정은 SO_2를 $MgSO_3$로 흡수하고 원심분리, 건조 후 농축된 SO_2를 생산하기 위해 소성된다. 그러나 이 공정은 erosion문제, 미세입자의 처리문제 등으로 상업적인 적용은 불투명하다[11].

그외 유기용매에 SO_2를 흡수시킨 후 가열, 증류 등을 통하여 고농도의SO_2(40-90% SO_2)가스를 얻는 공정이 특허상에 소개되고 있고 용매로는 tetraethylene glycol dimethyl ether[12], ethanol amine[13], alkanolaminium carboxylates[14] 등이 사용되어지며, ether를 사용한 공정은 Solinox공정으로 Linde사에 의해 상용공정으로 개발되었으며 NO_x제거에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다[15].

2.3 건식재생공정

건식재생공정은 대표적인 상용공정으로는 Shell FGD(SFDG) 공정을 들 수 있다[16-28]. 이 공정은 흡착제로 알루미나에 담지된 CuO를 사용하여 370-400℃에서 SO_2를 흡착 $CuSO_4$로 전환시키며 이 $CuSO_4$는 동시에 암모니아의 존재하에

$$CuO + SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow CuSO_4$$

NO를 N_2로 환원하여 NO_x제거능력도 가진다. $CuSO_4$는 수소나 메탄같은 환원제를 이용하여 농축된 SO_2를 생산하고 Cu^{II}는 산소에 의해 산화되어 재생되어진다.

$$CuSO_4 + 2H_2 \rightarrow SO_2 + 2H_2O + Cu^{II}$$

초기 고정층에서 지금은 유동층으로 운전되어지며 제거율은 90%정도로 알려져 있다.

그외 카본이나 Char 등에 120-150℃에서 SO_2와 NO_x를 흡착시키고 600-700℃로 가열하여 20% SO_2로 농축해내고 NO는 N_2로 환원시키는 공정이 미국, 독일에서 개발되었으나[9,19] 제거효율이 75% 정도로 낮고 탈착온도가 너무 높아 타공정에 비해 불리하다. 이렇게 분리된 SO_2는 이미 30년대에 개발된 공정인 crushed coal이나 coke에 의해 S로 92% 이상 환원되어 질 수 있다[20, 21].

$$SO_2 + C \rightarrow CO_2 + 1/2S_2$$

그러나 최근 흡수능력을 올리기 위해 여러가지 carbon재료가 개발되고 있고 처리 기술도 개발되어 H_2SO_4로 전환이 가능하며 수율도 높아졌다[29, 30].

산화촉매를 이용하여 SO_2를 SO_3로 산화시켜 94%의 황산을 생산하고 동시에 NO_x를 암모니아에 의해 N_2로 환원하는 공정이 프랑스 SNPA와 덴마크의 TOPSOE에 의해 개발되었다[9, 22]. 사용되는 촉매는 Vanadium oxide계[23]과 Pt-zeolite계[24]가 활성이 좋은 것으로 알려져 있다.

그외에도 암모니아를 이용한 SO_x의 제거방법으로는 암모니아와의 반응에 의한 amidosulfate계 화합물로의 전환방법[25], 바나듐계통의 촉매존재하에서 암모니아와 반응시켜 NO_x는 N_2로 환원하고 SO_x는 NH_4HSO_4로

$$SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$$
$$SO_3 + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_4$$

전환하여 제거하는 것이 시도되었으나 바나듐촉매의 sulfate화, NH_4HSO_4의 촉매표면 fouling 문제등이 제기되었다[26, 27]. 암모니아를 사용하여 SO_2를 제거하는 독특한 공정으로는 ATS(ammonium thiosulfate)생산공정이 있는데[28], 이것은 SO_2를 NH_3 용액에 흡수시켜 ammonium sulfite/bisulfite혼합물을 만들고 여기에 H_2S를

$$NH_4HSO_3 + NH_3 = (NH_4)_2SO_3$$
$$(NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2NH_4HSO_3$$

흡수반응시켜 ATS를 비료로 생산하며 SO_2를 제거하는 방법을 사용하고 있다.

$$(NH_4)_2SO_3 + NH_4HSO_3 + H_2S \rightarrow 3/2(NH_4)_2S_2O_3 + 3/2H_2O$$

SO_2를 흡착시킨 후 탈착시에 환원반응을 통하여 H_2S를 생산하고 Claus공정으로 보내는 연구도 활발히 진행되고 있는데 흡착제로는 red mud[31], NaV_2O_4/Al_2O_3[32], 실리카, 알루미나 등에 담지된 Ba, Mn, Sb, S과 V, Cr등의 혼합물이[33] 사용되며 SO_2의 흡착은 100℃이하에서 행해지고 탈착은 H나

CO 같은 환원가스를 사용하여 600~800℃에서 H_2S로 전환탈착시킨다. 농축된 H_2S 가스는 황생산을 위해 Claus공정으로 보내진다.

$$SO_2 + M \cdot SO_2 - M$$
$$SO_2 - M + 3H_2 \rightarrow H_2S + M + 2H_2O$$

3. TGT가스의 처리

공기가 존재하지 않는 H_2S나 SO_2는 Claus공정의 Tail gas가 주 발생원이며 Claus공정은 반응시 열역학적 평형의 제한문제로 인하여 최대 98% 이상의 H_2S를 제거하기는 힘들며 따라서 Tail Gas중에 H_2S, SO_2, S, COS, CS_2 등을 미제거된채 연소시키면 통상 1000ppm이상의 SO_2를 배출하게 된다. 따라서 이미 선진국에서는 여러종류의 TGT(Tail Gas Treatment)공정을 개발하여 운전중이다[34].

1) Sub-dew point process
2) 수소화 후 H_2S흡수법의 연결
3) 수소화 후 H_2S의 산화반응
4) H_2S/SO_2의 흡착농축
5) 산화 후 SO_2의 처리

3. 1 Sub-dew point process

Claus공정의 촉매반응기는 생산된 유황이 촉매에서 분리하기 쉽도록 sulfur의 dew point 이상에서 조업하게 되므로 촉매반응기를 추가로 설치한다하더라도 황회수율을 높이는데에는 한계가 있다. 만약 Claus reaction을 dew point이하에서 수행하게 되면 열역학적으로도 H_2S와 SO_2는 거의 완전반응을 하고, 반응과 동시에 생산된 황이 기상으로 남아있지 않고 액화되므로 전환률을 보다 좋게 할 수 있다. 그러나 흡착할 수 있는 양에 한계가 있고 흡착된 황이 촉매의 기공을 막게 되므로 점차로 촉매의 활성을 떨어뜨리게 된다. 따라서 주기적으로 촉매의 온도를 높여 황을 탈착시키는 재생과정을 필요로 하며 이때 탈착된 황은 액체 유황으로 회수된다. 이와같이 반응/흡착 과정과 촉매재생과정을 반복하여야 하므로 batch식 조업을 하거나 반응기를 여러개 설치하여 교대로 사용하는 준 연속식 조업을 하게 된다[35, 36].

대표적인 공정으로는 Sulfreen, CBA, MCRC공정 등이 있으며, 전체 황의 수율은 98~99% 정도를 얻을 수 있다. CBA 공정은 Claus공정에 추가로 CBA(cold bed adsorption)reactor를 설치하여 dew point이하에서 반응 및 흡착을 하고, 필요할 경우 첫번째 Claus 반응기에서 나온 process gas를 통과시켜 촉매를 재생시킨다. MCRC의 경우[37]에는 3 stage Claus공정과 동일한 구성이나, 두번째 반응기와 세번째 반응기를 연관시켜 반응/흡착과정과 재생과정을 교대로 수행하게 한다. 따라서 이 공정은 다른 공정과 비교하여 설치비가 적게 든다는 장점이 있다. Sulfreen공정은[38, 39] Claus plant와는 독립적으로 2개 이상의 반응기를 설치하여 조업하므로 다른 공정에 비하여 재생과정이 완벽하므로 촉매의 수명이 길고, 공정의 안전성이 좋으며 연속조업이 가능한 장점이 있다. 그러나 반응기와 가열장치를 추가로 설치하여야 하므로 다른 공정에 비하여 설치비가 많이 들게된다. Table 2는 이들 세 공정의 장단점에 대하여 비교한 것이다.

Table 2. Comparison of sub-dew point processes.

	MCRC	CBA	Sulfreen
Calus plant modification	extensive	extensive	none
Capital investment	lowest	low	high
Operation cost	low	low	high
Catalyst life	3~5years	3~5years	10years
Operational flexibility	no	no	yes
Overall recovery	97%	98%	98.9%

3. 2 수소화 후 H_2S의 흡수

Tail gas중의 황화합물을 hydrogenation반응을 시켜 H_2S를 만들어 처리하는 것으로서, 전환된 H_2S는 용매에 흡수시키는 방법과 산소와 함께 촉매상에서 직접 산화시키는 방법이 있으며 99% 이상의 높은 황회수율을 얻을 수 있다.

수소화 촉매로는 알루미나에 담지된 cobalt-moybdenum촉매가 널리 사용되며 H_2와 CO가 환원용 gas로서 사용된다. SO_2와 S는 H_2S로 환원되며, COS와 CS_2는 hydrolysis반응에 의해 H_2S로 전환된다.

습식법에 의한 H_2S의 처리방법은 H_2S포집공정과 유사하며, 대표적인 방법으로는 amine계 용매를 사용하는 SCOT공정[40], polyethyleneglycol을 이용하는 IFP공정[28] 등과 H_2S와 Fe^{3+} chelate를 반응시켜 황을 생산하는 Sulfint[41]와 Sulferox공정[42] 등이 있다.

3. 3 수소화 후 직접산화

수소화시켜 생성된 H_2S를 직접산화시켜 유황을 생산하는 방법으로 Modop process[34]와 Super-claus process[43, 44] 등이 있다. H_2S의 직접산화는 열역학적으로 평형반응이 아니므로 높은 전환율

$$H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S\downarrow + H_2S$$

을 얻을 수 있으며, Claus공정에 비해 H_2S/SO_2의 비의 허용범위가 크므로 조업을 용이하게 할 수 있으며, 연속조업이 가능한 장점이 있다.

Modop process는 수소화반응을 거친 gas를 dehydration 과정을 거쳐 TiO_2를 주성분으로 하는 CRS 31촉매에서 H_2S와 산소를 반응시켜 직접 황으로 전환시키는 공정으로 3-stage Claus plant와 연결할 경우 99.5%의 황회수율을 얻을 수 있으며, 회수되는 황 1ton당 1000m³의 methane에 해당하는 에너지가 소모된다.

Superclaus process는 Modop process와 유사한 공정이나, 반응에서 H_2O에 의한 영향을 제거하여 dehydration과정을 생략한 것으로서 역시 99.5%의 황회수율을 얻을 수있는 가장 최신공정으로 알려져 있다. Fig. 3에 Superclaus process에 대하여 나타내었다[43, 44].

3.4 H_2S/SO_2의 습수법

Amoco는 일련의 특허에서[45-47] ZnO를 이용하여 H_2S와 SO_2를 ZnS 형태로 흡수반응 시키는 것을 주장하였다. 대표적인 반응식은 다음과 같이 일어난다.

$$H_2S + ZnO \rightarrow ZnS + H_2O$$
$$COS + ZnO \rightarrow ZnS + CO_2$$

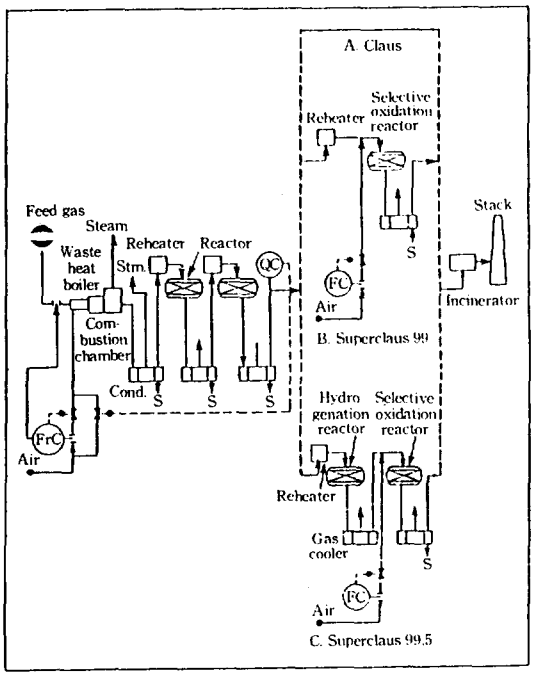

Fig. 3. Super-Claus Process.

$$CS_2 + ZnO \rightarrow 2ZnS + CO_2$$
$$SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$$
$$H_2S + \text{Sulfate absorbent} \cdot SO_2 + ZnO + \text{Absorbent}$$

Zinc sulfide는 750℃ 근처에서 재생될 수 있으며 농축된 SO_2는 Claus공정으로 순환된다.

$$ZnS + 3/2O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$$
$$\text{Absorbent} + SO_2 + O_2 \rightarrow \text{Sulfate Absorbent}$$

3.5 산화후 SO_2의 처리

이 부분은 이미 배연탈황공정(FGD)에서 다루었다. 다만 잘 조절된 산화로 SO_2가스내 산소가 없거나 아주 농도가 작다면 SO_2를 바로 환원시켜 액체황을 생산하는 공정이 가능성이 있어 보인다.

SO_2를 직접 선택적으로 환원하여 유황을 바로 생산하는 공정은 공정자체의 간단함으로 인해 많은 연구가 되고 있으나 SO_2중에 산소가 존재하지 않아야 하는 조건적인 단점이 있다. 여러가지 환원제가 연구되고 있으며 카본류에 위한 흡착, 환원공정은 이미 앞의 FGD 기술(2.3절)에서 논술되었으므로 기타 다른 환원제를 이용하는 기술에 대행 알아보기로 한다.

CO를 이용한 환원기술은 카본을 이용하여 환원했을 때의 CO발생의 단점을 없애기 위해 연구가 되었으며 사용된 촉매는 주로 V_2O_5계통[48], 알루미나

$$SO_2 + 2CO \rightarrow S\downarrow + 2CO_2$$

담지 Fe계[49, 50] 등으로 나뉘어지며 yield는 70-90%로 비교적 높은 편이나 반응온도가 600-800℃ 정도로 고온이라 상업성은 거의 희박한 것으로 보인다.

수소를 이용한 환원기술은 30-40년대에는 V_2O_5[51], Fe/Al_2O_3[52] 등의 촉매

$$SO_2 + 2H_2 \rightarrow S + H_2O\downarrow$$

가 언급되었으나 완전환원되어 H_2S로 가는 부반응으로 인하여 나중에는 첫번째

$$SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$$

반응기에서는 15-30%의 황의 수율로 반응을 시키고 두번째 반응기에서는 생성된 H_2S와 미반응 SO_2를 Claus반응에 의해 황을 생산하는 특허가 제안되었다[53].

기타 CH_4를 포함하는 천연가스나 reforming하여 환원제인 수소나 CO분위기의 reformed gas를 사용하여 SO_2를 환원시키는 기술이 활발이 연구되고 있

다. 촉매로는 bauxite나[54] 알루미나[55, 56], Fe계[57] 등이 시도되어 졌으나 수율에 비해 여전히 반응온도가 높고(600-1000℃), 부반응물인 H_2S, COS, CS_2 등의 생성이 많은 것으로 알려지고 있다. 따라서 직접 유황을 생산하기 위한 반응보다는 생긴

$$2SO_2 + CH_4 \rightarrow S_2\downarrow + CO_2 + H_2O$$

부반응물들을 SO_2에 의해 Claus반응시키는 2단계 반응에 의한 전환[56]이 훨씬 실효성이 있어 보인다. 근래 특허로서 천연가스를 사용하지만 수소에 의해 비교적 낮은 반응온도(380-750℃ 중 540℃ 선호)에서 H_2를 SO_2의 화학양론 당량비로 주입하고서도 70% 정도의 유황생산 수율을 보이는 특허가[58] 이채롭다. 촉매로는 알칼리토금속계 Mo에 금속 Chromite를 첨가한 혼합물의 비교적 복잡한 구조로 되어있다.

4. 결 언

저농도의 황화합물중 배연가스나 Claus공정의 Tail gas로 나오는 SO_2, H_2S, COS, CS_2 등과 그 혼합물들을 100ppm이하 수준으로 저감하는 기술은 최근 환경에 대한 관심과 함께 그 중요성이 날로 커지고 있다. 그러나 특정 조성의 배기가스에 대한 연구는 활발히 되고 있으나 황화물내에 산소나 다른 불순물(예로, NO_2 또는 산소 삼유)이 존재하는 경우 아직 상용적으로 완전한 공정이 확립되어 있지 않고 또 개발할 여지도 많다. 비교적 기술 성숙도가 높은 황화수소와 이산화황의 혼합가스를 처리하는 TGT공정도 아직 연속공정 보다는 흡착 등을 이용한 periodic operation을 요구하는 공정이 많은 편이다. 더구나 300ppm 이하의 황함량을 포함하는 저농도 배가스의 처리공정은 앞으로 환경규제의 강화추세에 비추어 시급히 연구가 시작되어야 할 분야로 SO_2나 H_2S로 전환한 후 흡수 또는 흡착에 의해 농축하는 공정이 가장 가망성이 높다고 보여진다. 그런 의미에서의 활성탄이나 ZnO 등에 의한 흡착, CuO에 의한 반응흡착공정 등은 가망성이 있는 차세대 기술로 보여지며 그에 수반된 탈착, 농축기술 그리고 농축된 H_2S나 SO_2를 쉽게 유황 또는 고부가가치 황화합물로 전환하는 전환기술 등의 개발에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

Kirtk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd 3d., Wiley-Inter sci. Pub., vol 12, 1983.

Harold G. Paskall, "Capability of the Modified-Clauss Process", Western Research, Calgary, Alberta, Canada, 1988.

T. H. Chilton, Chem. Eng. Progr., 67, 69(1971).

A. A. Boni, A. R. Gorman, G. A. Simon, T. E. Parker, DOE/MC/213388-2227, 1986.

G. W. Brown, D. Roderick and A. Nastri, Oil & Gas J., Feb. 16, 41(1991).

B. Weinstein, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 246(1989).

K. Bruce, B. K. Gullett and L. O. Beach, AIChE J., 35, 37(1989).

R. L. Gall and E. J. Piasecki, Chem. Eng. Progr., 71, 72(1975).

B. G. Goar, Oil & Gas J., Aug. 25, 96(1975).

S. Vasan, Chem. Eng. Progr., 71, 61(1975).

A. Tamaki, Chem. Eng. Progr., 71, 55(1975).

M. Heisel and G. Linde, U.S. Pat., 4, 795, 620, 1989.

A. J. M. Kosseim, G. R. Atwood, J. E. Sokolik, Jr., U.S. Pat., 4, 201, 752, 1980.

H. L. Trentham, J. H. Crow, F. C. Boston, U.S. Pat. 4, 320, 101, 1982.

Hydrocarbon Processing, April, 73(1988).

F. M. Dautzenberg, J. E. Naber, A. J. I. van Ginneken, Chem. Eng. Progr., 67, 86(1971).

G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner, and A. Riva, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1947(1992).

R. A. Kretchmer and L. M. Hinrichs, U.S. Pat., 4, 612, 177, 1986.

W. F. bischoff and Y. Habibv, Chem. Eng. Progr., 59, 71(1975).

British Pat. 471, 668, 1937.

R. Lepsoe, Ind. Eng. Chem. 32, 910(1940).

E. S. Rubin, J. S. Salmento and H. C. FRey, in Integrated Environment Control, EPRI Proceeding, Palo Alto, Ca, 1989.

Y. Teraoka, A. Yamashita and N. Yamazoe, Chemistry Lettr., 1301(1988).

Ibid, 2047(1987).

H. Bai, P. Biswas, T. C. Keener, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 88(1992).

T. Shikada, T.Oba, K. Fujimoto and H. Tominaga, Ind. Eng. Chem. Res., 23, 417(1984).

S. Kasaoka, E. Sasaoka and H. Iwasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 62, 1226(1989).

A. Key, S. White and K. Johhson, Chem. Eng.

Progr., October, 76(1980).
S. Wang, Carbon, 30, 75(1972).
H. Fujitsu, I. Mochida, T.V. Verheyen, G. J. Perry and D. J. Allardice, Fuel., 72, 109(1992).
J. G. Myers, J. H. Field, U.S. Pat. 3, 580, 702, 1971.
W. A. Blanton, Jr., U.S. Pat. 4, 239, 742, 1980.
T. W. Tolpin and R. A. Kretchmer, U.S. pat. 4, 692, 318, 1987.
R. Kettner and N. Liermann, Oil & Gas J., January 11, 63(1988).
M. H. Lee, L. E. Petty, C. Galvin, Chem. Eng. Progr., May, 33(1984).
L. V. Kunkel, J. W. Palm, L. E. Petty. and H. Grekel, U.S. Pat. 4, 035, 474(1977).
D. R. Henderson, T. Latimer and C. V. Mancini, Oil and Gas J., April 3, 37(1989).
G. W. Davis, Oil & Gas J., Feb. 15, 108(1985).
R. S. Coward and W. M. Skaret, Oil & Gas J., April 8, 86(1985).
J. E. Naber, J. A. Wesselingh. and W. Groenendaal., Chem. Eng. Progr., 69, 29 (1973).
H. Mackinger, F. Rossati and G. Schimidt, Hydrocarbon Processing, March, 169(1982).
Oil & Gas J., May 25, 54(1987).
J. A. Lagas and P. H. Berben, Oil & Gas J., Oct. 10, 68(1988).
J. A. Lagas, J. Borsboom and G. Heijkoop, Hydrocarbon Processing, April, 40(1989).
M.-H. Lee, U.S. Pat. 4, 793, 976(1988).
P. T. Pendegraft, U.S. Pat. 4, 871, 521(1989).
P. T. Pendergraft, U.S. Pat. 4, 842, 843(1989).
Y. S. Virsconti, Rev. Chem. Ind.(Brazil), 22, 415 (1946).
S. E. Khalafalla, E. F. Ferster, and L. A. Haas, Ind. Eng. Chem. Res. Develop., 10, 133(1971).
S. E. Kalafalla and L. A. Haas, J. Catal., 24, 121 (1972).
M. C. Boswell, Canadian Pat. 301, 554, 1930.
M. C. Boswell, U.S. Pat. 1, 880, 741.
T. F. Doumani, R. F. Deery and W. E. Bradley, Ind. Eng. Chem., 34(4), 1994.
H. L. Rosenberg, K. B. Engdahl, J. H. Oxley and J. H. Gence, Chem. Eng. Progr., 71, 66(1975).
J. Sarlis and D. Berk, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1951(1988).
J. R. West and E. H. Conroy, U.S. Pat. 3, 199, 955, 1965.
F. W. de John, French pat. 854, 116, 1940.
A. B. Stiles, U. S. Pat. 3, 755, 550, 1973.