



소석회를 사용한 In-Line형 건식탈황공정의 최적화와 첨가제의 영향

Optimization of In-Line Dry Scrubbing FGD process using Calcium Hydroxide and Effect of Additives

·박재만*·신창섭*

Jaeman Park · Changsub Shin

(1997년 2월 28일 접수, 1997년 6월 10일 채택)

ABSTRACT

A In-line dry scrubbing FGD process was investigated. Calcium hydroxide was entrained in flue gas and the SO₂ removal efficiency by humidity and additives were examined.

The range of reaction temperature was 200°C ~ 500°C and the concentration of SO₂ was around 900ppm. By the increase of humidity in flue gas, the removal efficiency was increased. The effect of NaOH as a additive was very high and got high conversion of Ca(OH)₂, however in case of RH 90%, it was reverse. The effect of particle size and flow rate were examined. And the reaction rate constant and effective diffusivity also calculated.

1. 서 론

석탄과 석유 등의 연소과정에서 발생되는 SO₂를 제거하는 배연탈황 공정중에서 폐기법의 경우 흡수제는 효율이 높고 가격이 저렴하여야 하며 이를 만족하는 물질로는 석회석이 대표적인 것으로 알려져 있고 지금까지 가장 많이 사용되고 있다.

석회석은 주로 CaCO₃와 다른 여러 물질의 혼합 형태로 존재하고 국내에서도 많은 양이 생산되고 있으며, 석회석을 사용하는 방법으로는 여러 가지가 있으나 크게 나누어 건식법과 습식법이 있다.

현재 습식탈황법은 SO₂ 제거율이 높아 상업화가 많이 이루어진 상태이나 대량의 폐수가 생성되어 2차적으로 폐수를 처리하여야 하는 큰 문제점이 있고, 또한 SO₂가 제거된 후 배출되는 가스의 온도가 낮아 연돌에서의 상승력을 갖기 위하여 재가열이 필요하는 등의 단점이 있다.

건식탈황법은 분말상태의 CaCO₃, Ca(OH)₂ 혹은 소성된 CaO를 SO₂와 반응시킨 후 입자를 제거하는 것으로 습식공정의 단점으로 지적되고 있는 폐수처리 문제와 배기ガ스 재가열이 필요없으며 시설투자비와 운전비가 절감되는 장점이 있다. 또

*충북대학교 공과대학 안전공학과

한 이들 건식주입방법은 소규모의 기존에 설치된 보일러에 추가적인 설치도 용이하며 장치가 간단한 등 장점이 있다.

지금까지 많이 사용된 건식공정은 흡수제를 직접 보일러연소로 내부에 주입시켜 소성을 일으키고 이와 함께 SO_2 와 반응시켜 제거하는 것이다. 그러나 이 경우 SO_2 의 흡수율이 상당히 낮은 문제점이 있으며, 이것은 연소로에 반응물이 머무르는 체류시간이 짧고 석회석입자 내부로 SO_2 가 확산되어 들어가기가 어렵기 때문이다. 따라서 이 경우 과량의 석회석을 주입하지만 높은 제거율을 얻기는 힘들며, 과량의 석회석을 투입할 경우 반응하지 않은 석회석입자가 배기가스의 분진처리에 사용되는 전기집진기 등 집진기의 부하를 크게 늘어나게 한다. 한 연구의 결과는 석회석 입자의 주입을 두배로 늘렸을 경우 집진기의 효율을 급격히 떨어뜨려 약 4배의 용량을 가진 집진기의 설치가 요구된다고 하고 있다.

또한 보일러에 흡수제를 직접 주입할 경우 유체의 심한 난류와 유동에 의하여 원하는 지점에 원하는 양만큼을 정확히 주입하여 반응이 균일하게 일어나게 하기 어려운 문제점도 있다. 따라서 기존의 연소로주입식 건식탈황법의 단점을 보완할 수 있으며 별도의 반응기를 설치하지 않는 건식탈황공정인 In-line process가 제안되었다¹⁾.

In-line process는 배기가스가 배출되는 닉트내로 흡수제를 주입하여 SO_2 를 제거하는 장치로 적은 비용으로 기존의 설비를 개선하여 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한 닉트내로 흡수제를 주입하므로 흡수제의 분출을 고르게 하여 연소로주입식의 문제점을 해결할 수 있다.

한편, CaCO_3 는 건조상태에서 SO_3 와 잘 반응하지만 SO_2 와는 잘 반응하지 않으며, CaO 의 경우도 CaCO_3 보다는 반응성이 높으나 일반적인 온도에서는 잘 반응하지 않는다. 그러나 CaO 에 수분을 첨가하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 만들면 낮은 온도에서도 반응성이 아주 좋아지며²⁾, 본 연구에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 흡수제로 사용하였다.

그런데 소석회를 주입하여 탈황을 하는 공정의 경우 문제점은 흡수제의 이용율이 낮아 높은 전환율을 얻을 수 없다는 것이다. CaO 는 다공성의 반응성이 높은 흡수제이다. 그러나 CaO 가 CaSO_4 로 전환되는 과정에서 CaO 입자내부의 기공들이 막

히게 되는데 이것은 생성된 물질인 CaSO_4 의 부피가 커서 부피 팽창이 일어나기 때문이다. SO_2 제거반응이 계속되기 위하여는 이들 CaSO_4 층을 SO_2 가 통과하여 확산되어야 하며 많은 경우 이것이 제거반응의 유효속도로 작용한다. 이 현상은 Simons 등 여러 연구자에 의해 연구되었다^{3~5)}.

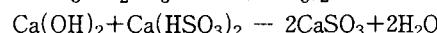
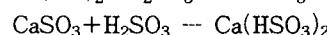
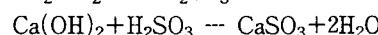
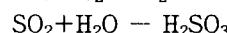
이 문제를 해결하기 위한 방법으로 흡수제 입자의 크기를 줄이는 방법이 있으며 이 경우 기공의 막힘에 따른 영향을 최소한으로 축소시킬 수 있다. 그리고 또 다른 방법은 화학적 첨가제를 넣는 방법으로 Boni 등은 알칼리염을 사용하여 탈황반응을 촉진시켰으며⁶⁾ 이 때 이들 염은 여러 반응과정을 거쳐 공용층을 흡수제 표면에 형성시키는 것이 발견되었다. 이 공용층은 SO_2 의 이동을 촉진하고 생성물인 CaSO_4 를 제거하여 반응하지 않은 CaO 가 반응할 수 있도록 흡수제의 구조를 개선하는 것으로 추정된다. 또한 흡수제의 수분흡수를 증가시킬 수 있는 NaCl , NaOH , CaCl_2 등을 사용할 경우 수분흡수의 증가에 따라 SO_2 흡수도 증가하는 효과를 거둘 수 있다고 알려져 있다.

본 연구에서는 In-line형 건식탈황장치에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자의 크기와 공급량, 반응온도 및 체류시간, 그리고 수분의 공급량이 SO_2 의 제거율에 미치는 영향을 분석하고 이 공정을 최적화시키고자 하였으며 이와 함께 NaOH , NaCl 등 첨가제의 영향을 분석하여 흡수제의 구조를 개선하고 흡습도를 높여 SO_2 제거효율을 높이고 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 이용율을 최대화할 수 있는 방법을 구하였다.

2. 실험

2.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SO_2 의 반응

탈황공정에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 SO_2 와의 반응에 대하여는 여러 반응 기구가 제안되어 있으며 일반적으로 다음 과정을 통하여 일어나는 것으로 알려져 있다.



이외에 있어서도 많은 가정의 반응식들이 있으

나 여러 소반응으로 이루어져 있으므로 정확한 반응식을 판정하기는 어렵다.

2.2 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며 반응기는 충전식과 유동식의 두 종류를 사용하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SO_2 의 반응속도를 구하기 위하여 충전식 반응기를 사용하였으며, 유동상태에서의 반응특성과 수분의 영향 그리고 첨가제의 영향을 측정하기 위하여 유동충 반응기를 사용하였다.

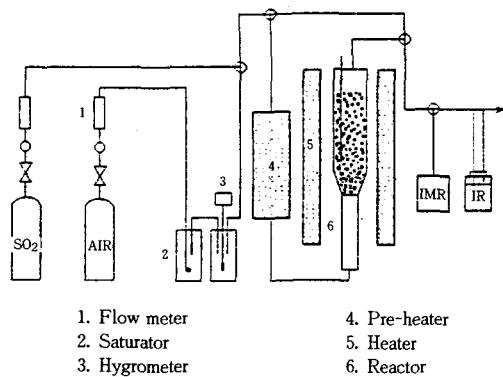


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

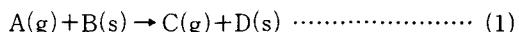
실험시 SO_2 의 농도는 1000ppm을 기준으로 변화시켰으며, 반응온도는 200°C~500°C 사이에서 조절하였다. 수분의 영향을 측정하기 위하여 주입공기를 물로 포화시킨 다음 습도계로 습도를 측정한 후 반응기로 공급하였다. 반응 전후의 SO_2 의 농도는 IMR 3000-P와 적외선분광분석기를 사용하여 측정하였다.

한편, SO_2 의 흡수효율을 높이기 위하여 NaOH 와 NaCl 을 첨가한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 시료를 제조하여 사용하였으며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 비표면적과 기공분포는 BET법으로 측정하였다.

3. 이론적 배경

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SO_2 의 반응속도를 측정하기 위하여 기·고반응에 대한 다음과 같은 grain model을 적용하였다⁷⁾. 비축매 기·고반응에서 외부 물질전달의 영향이 없다고 보면 전체속도는 화학반응과 기공

확산의 영향을 받는다.



본 실험에서는 반응에 따른 고체입자 크기의 변화는 없고, 등온 반응이며 A의 농도에 대하여 1차 반응이라는 가정하에 화학반응율속인 경우와 기공 확산율속인 경우 각각에 대한 이론식을 유도할 수 있다.

3.1 화학반응율속

화학반응율속의 경우 전체 반응속도는 반응에 의한 A의 제거속도로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R = kCA \quad \dots \quad (2)$$

또한 A의 반응속도는 B가 없어지는 속도와 같으므로,

$$R = C_B / \frac{dr_c}{dt} \quad \dots \quad (3)$$

여기서 dr_c 는 미반응 B의 반지름이며, 식(2)와 (3)에서 다음과 같은 무차원식을 유도할 수 있다.

$$\frac{d\xi}{dt^*} = -1 \quad \dots \quad (4)$$

$$\text{여기서, } \xi \equiv \frac{r_c}{r_g}$$

$$t^* \equiv \left(\frac{k}{C_B} \right) \left(\frac{1}{r_g} \right) C_{AO} t$$

여기서 $t^*=0$ 에서 $\xi=1$ 이므로 식(4)는 다음과 같이 적분된다.

$$\xi = 1 - t^* (t^* \leq 1) \quad \dots \quad (5)$$

그런데 B의 전환율 X는 다음과 같이 쓸 수 있으며 여기서 F_p 는 shape factor이다.

$$X = 1 - \xi^{F_p} \quad \dots \quad (6)$$

식(5), (6)에서

$$t^* = 1 - (1-X)^{1/F_p}$$

$$= \left(\frac{k}{C_B} \right) \left(\frac{1}{r_g} \right) C_{AO} t \quad \dots \quad (7)$$

따라서 구형의 입자에서 화학 반응 율속일 경우 $F_p=3$ 이므로 시간과 B의 전환율과의 관계는 다음과 같다.

$$t = \frac{C_B r_g [1 - (1-X)^{1/3}]}{k C_{AO}} \quad \dots \quad (8)$$

3.2 기공확산율속

기·고반응에서 기공확산이 전체속도의 율속단계인 경우 정상상태에서 확산속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{확산 속도} &= -4\pi r^2 De \frac{dC_A}{dr} \\ &= 4\pi r^2 De \frac{dC_C}{dr} \\ &= \text{constant} \end{aligned} \quad (9)$$

여기서 다음과 같은 조건으로 식(9)를 적분하면,

$$\begin{aligned} \text{B.C. : } r=r_g \text{에서 } C_A=C_{AO}, C_C=C_{CO} \\ r=r_c \text{에서 } C_A=C_C/K_E \end{aligned}$$

$$\text{고체의 반응속도} = \frac{4\pi De}{1/r_c - 1/r_o} C_{AO} \frac{K_E}{1+K_E} \dots (10)$$

$$\text{그런데 고체 B의 전체 크기가 변하지 않았다면} \\ \text{고체의 반응속도} = -4\pi r_c^2 C_B \frac{dC_B}{dt} \dots (11)$$

따라서,

$$-4\pi r_c^2 C_B \frac{dr_c}{dt} = \frac{4\pi De}{1/r_c - 1/r_o} C_{AO} \frac{K_E}{1+K_E} \dots (12)$$

그런데 $t=0$ 에서 $r_c=r_g$ 이므로 위 식을 적분하면 다음과 같다.

$$\left(\frac{K_E}{1+K_E}\right) C_{AO} \frac{6De}{C_B} (r_g)^2 t = 1 - 3\xi^2 + 2\xi^3 \dots (13)$$

그런데 $X=1-\xi^2$ 이므로 식(13)은 다음과 같다.

$$t = \frac{C_B r_g^2}{6De} \frac{[1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)]}{C_{AO}(K_E/1+K_E)} \dots (14)$$

본 실험에서는 연속 반응기에서 시간에 따른 Ca(OH)_2 의 전화율을 구하여 여기서 각 반응 단계에서의 k 값과 De 값을 구하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 반응물의 물성

본 실험에 사용한 Ca(OH)_2 의 물성을 측정하기 위하여 DTA-TG 분석한 결과가 Fig. 2이다. 그림에서와 같이 Ca(OH)_2 는 370°C 부근에서 중량이 급격히 감소하고 있고 이때 흡열과 함께 Ca(OH)_2 가 물과 CaO 로 분해하는 것을 알 수 있으며, 510°C 부근에서는 완전히 CaO 로 변화된 것으로 추정할 수 있다. 따라서 본 연구의 반응온도인 200°C~500°C 사이에서 이러한 현상이 일어나 반

응 기구에 영향을 줄 것으로 판단된다.

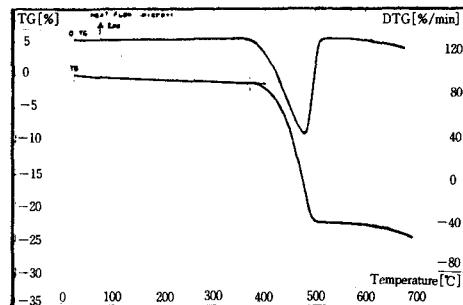


Fig. 2 DTA-TG Curves of Ca(OH)_2

Ca(OH)_2 에서 물이 분리될 경우 무게변화는 이론적으로 24.3%가 일어나야 되는데 측정결과는 20.8%로 나타났으며 이는 본 실험에 사용한 Ca(OH)_2 가 공업용으로 불순물이 일부 포함되어 있을 것이므로 이의 영향인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Ca(OH)_2 의 기공분포를 측정한 것으로 20Å 이하의 micropore 보다는 mesopore와 macropore가 발달해 있는것을 알 수 있어 비표면적은 그다지 넓지 않지만 SO_2 흡착제로서 적절한 상태임을 알 수 있다.

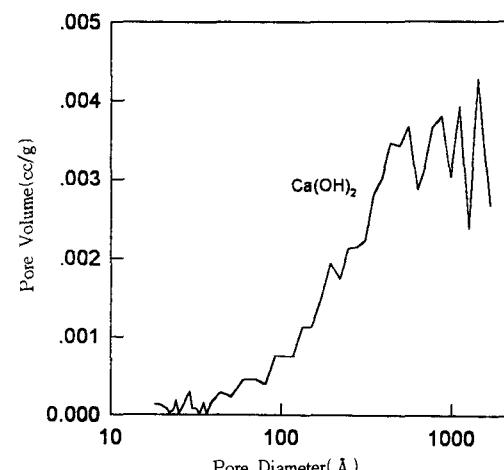


Fig. 3 Adsorption pore distribution of Ca(OH)_2

4.2 Ca(OH)_2 와 SO_2 의 반응속도

Ca(OH)_2 와 SO_2 의 반응속도를 구하기 위하여 앞에서의 grain model을 적용하였으며, 본 실험은 도 범위에서는 역반응이 거의 없으며, 가스상태의

생성물이 없으므로 식(8)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$t = t_1 F_1$$

$$\text{여기서 } t_1 = \frac{C_B}{k} r_g$$

$$F_1 = \frac{[1 - (1-X)^{1/3}]}{C_{AO}}$$

SO_2 제거 반응이 화학반응이 올속인 경우 F_1 에 대하여 t 를 그리면 직선이 되고 기울기는 t_1 이 될 것이다.

화학반응이 올속인 경우의 반응속도를 구하기 위하여 평균입자직경이 0.09mm인 입자를 사용하여 고정층 반응기에서 온도에 따른 SO_2 제거 반응을 하였으며 그 결과를 나타낸 것이 Fig. 4이다. 그림에서와 같이 입자가 작음에도 불구하고 반응 온도가 500°C인 경우 전환율이 최대 27% 정도에 그치고 있어 내부확산이 큰 영향을 주는 것을 알 수 있으며, 따라서 반응속도를 구하기 위하여 초기전환율을 가지고 intrinsic rate constant를 구하였다.

Fig. 5는 이 결과를 Arrhenius plot한 것으로 여기서 다음과 같은 반응속도상수를 구하였다.

$$k = 726.3 \exp(-3332.8/RT)$$

한편, 위와 같이 화학반응이 전체반응속도에 주는 영향은 반응 초기뿐이며 시간이 경과할수록 내부확산의 영향이 클 것으로 추정되며, 내부확산계수를 구하기 위하여 위의 식(14)를 정리하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$t = t_2 F_2$$

$$\text{여기서 } t_2 = \frac{C_B r_g^2}{6De}$$

$$F_2 = \frac{[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)]}{C_{AO}}$$

각 반응온도에서의 t_2 값을 구하여 De 를 구하였으며 이를 Arrhenius plot한 결과 Fig. 6과 같은 그림을 얻었으며 다음식을 구하였다.

$$De = 105.5 \exp(-6073.7/RT)$$

4.3 유동층반응기에서의 SO_2 제거효율

4.3.1 반응온도와 유량의 영향

In-line형 건식탈황 공정에서는 유동상태의 배기 중에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자를 주입하여 SO_2 를 제거하게 되므로 유동층상태에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SO_2 의 반응

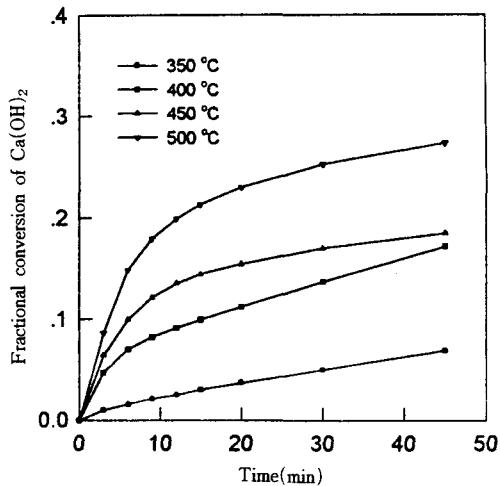


Fig. 4 Fractional conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with temperature

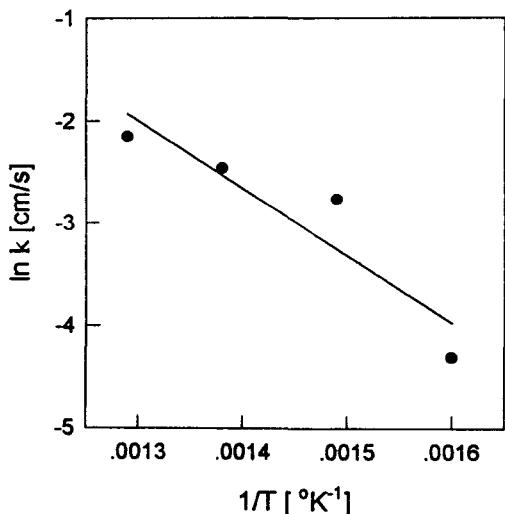


Fig. 5 Arrhenius plot of reaction rate constant

을 통하여 그 영향을 분석하였다. Fig. 7은 온도에 따른 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 전환율을 나타낸 것으로 주입되는 SO_2 의 농도는 909ppm이었으며, 본 실험범위인 반응온도 200°C에서 500°C 사이에서 온도가 높을수록 전환율이 증가하였고, 특히 초기반응속도는 빠르게 나타났다.

그리고 유동층반응기에서 SO_2 제거율에 미치는 유속의 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 반응온도 400°C의 경우로 선속도가 느린 경우에는 유속의

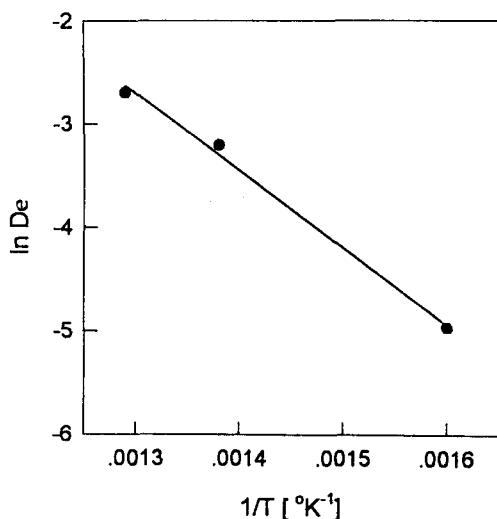


Fig. 6 Arrhenius plot of diffusion rate constant

영향이 크게 나타나 선속도 0.112m/s인 경우 SO_2 제거효율이 아주 높게 나타났으며, 선속도가 빨라 질수록 제거효율이 떨어지지만 그 영향이 적어 선속도 0.149m/s와 0.168m/s는 거의 차이가 없이 나타났다.

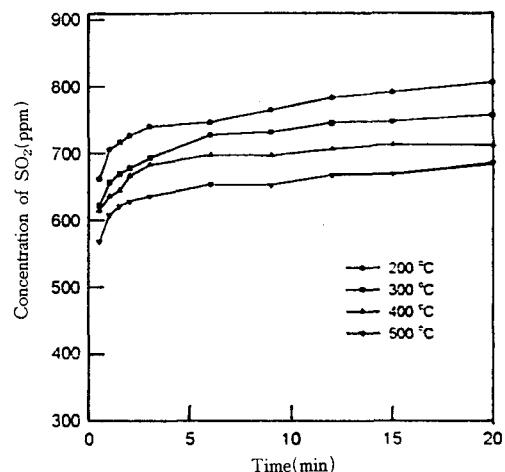
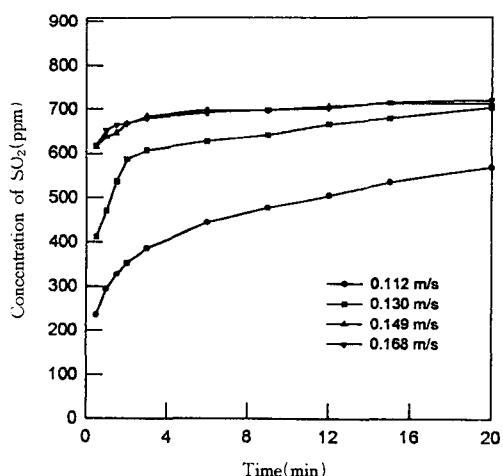
한편, 주입되는 SO_2 의 농도에 따른 영향을 측정한 결과 농도가 높을 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 전환율이 높게 나타났으나 농도가 1.6배로 증가하였음에도 불구하고 내부화산저항의 영향으로 전환율은 1.1배 증가에 그쳤다.

4.3.2 입자크기와 농도, 습도의 영향

유동상태에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자크기는 배기유량과 함께 중요한 설계인자이다. Fig. 9는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 전환율에 미치는 입자크기의 영향을 나타낸 것으로 세 종류 입자크기를 사용하였고 이때의 선속도는 0.149m/s이다. 그림에서와 같이 내부화산저항에 의한 입자크기의 영향을 크게 받는 것을 알 수 있어, 반응기 설계시 유동상태를 유지할 수 있는 조건과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자내로의 확산저항에 의한 영향을 동시에 고려하여야 함을 알 수 있다.

한편, 앞의 SO_2 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 반응식에서도 볼 수 있듯이 수분의 첨가는 반응에 큰 영향을 미치게 된다. 반응기내의 수분은 반응이 진전되면서 흡수제 내부로의 SO_2 의 접근과 확산을 제한하게 하는 현상을 최소화하는데 중요한 역할을 하여 SO_2 포집을 증가시키는 것으로 알려져 있다. Fig. 10은

반응에 미치는 습도의 영향을 나타낸 것으로 상대습도가 90%일 경우 제거효율이 RH 9%인 경우에 비하여 약 1.3배 증가하여 수분의 영향이 큰 것을 확인할 수 있으며 탈황장치에서 반드시 수분의 첨가가 필요한 것을 알 수 있다.

Fig. 7 Effect of temperature on the SO_2 removal reactionFig. 8 Effect of flow rate on the SO_2 removal reaction

4.3.3 첨가제의 영향

SO_2 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 반응에서 수분은 SO_2 제거율에 큰 영향을 미치고 있으며, 이에 따라 수분의 흡수를 증가시킬 수 있는 NaOH , NaCl 등을 첨가제로 주입한 경우 제거효율의 증대를 기대할 수 있는

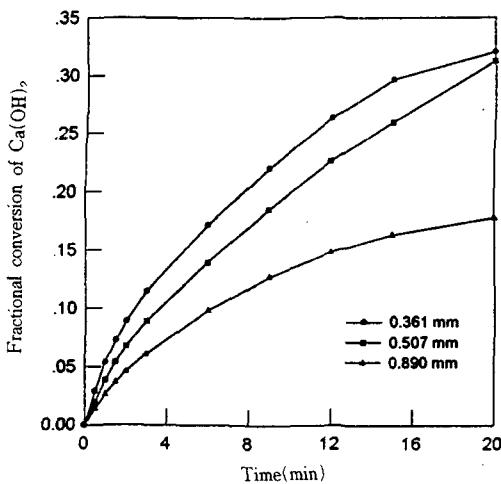


Fig. 9 Fractional conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with the size of adsorbent

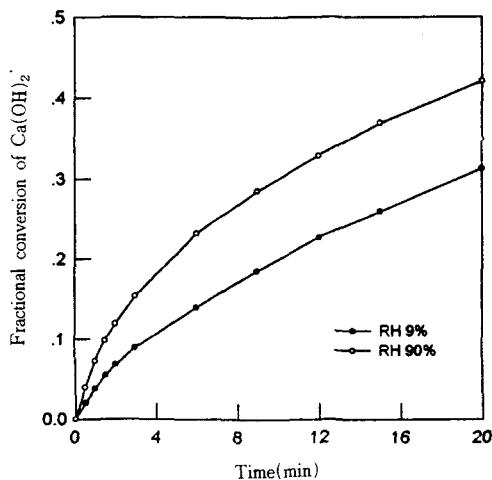


Fig. 10 Fractional conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with humidity

것으로 알려져 있다.

또한 SO_2 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 반응에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 이용율은 상당히 낮은 편으로, 이것은 SO_2 와 반응의 생성물인 CaSO_4 의 크기가 크기 때문에 기공을 막아 SO_2 가 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자 내부로 확산하여 들어가는 것을 방해하기 때문이다. 따라서 초기 반응에서 CaSO_4 가 생성되면 입자내부의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 더 이상 SO_2 제거반응에 참여하지 못하게 되어 이용율이 낮아진다. 이 경우 알칼리염을 첨가제로 주입하면 흡수제 표면에 공용총을 형성시키며, 이 공용총은 SO_2 의 이동을 촉진하고 생성물인

CaSO_4 를 제거하여 반응하지 않은 CaO 가 반응에 참여할 수 있도록 흡수제의 구조를 개선하는 것으로 알려져 있다^{8,9)}.

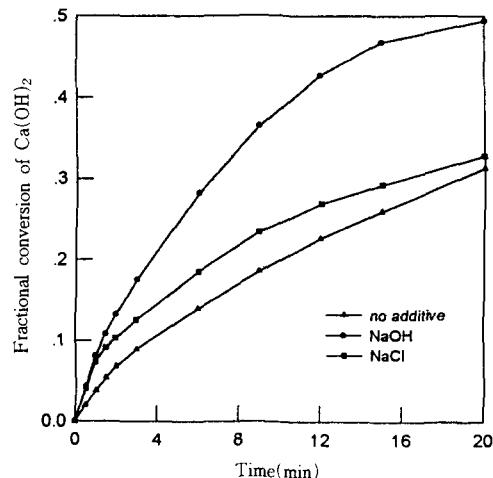


Fig. 11 Effect of additives on the fractional conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at RH 9%

Fig. 11은 첨가제로 NaOH 과 NaCl 을 넣었을 때의 영향을 나타낸 것이다. 첨가제의 주입방법은 10wt%의 첨가제를 용해한 증류수에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 용해시켜 비이카에서 약 20분 동안 혼합한 다음 건조기에 90°C로 건조시켜 제조하였으며, 건조 후 체로 입자의 크기를 분류하여 반응에 사용하였다.

그럼에서와 같이 건조상태(RH 9%)의 조건에서 NaCl 을 첨가시킨 경우는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 전환율이 약간 증가하였으나 NaOH 를 첨가한 경우는 효율이 1.5 배 이상 향상되었다. 이는 첨가제가 수분의 흡수를 향상시키는 효과와 함께 Boni가 발표한 바와 같이 흡수제 표면에 생성되는 공용총의 영향일 것으로 추정할 수 있다. 그리고 수분이 RH 90%인 경우 첨가제의 영향을 Fig. 12에 나타내었다. 이 경우는 건조상태의 결과와는 반대로 오히려 첨가제를 주입한 경우보다 첨가제가 없는 경우에 더 높은 전환율을 나타내고 있다. 이는 건조상태(RH 9%)의 경우는 첨가제가 수분을 흡수하는 역할을 하여 반응효율을 높이는 데에 기여하지만 RH 90%로 수분이 충분할 경우는 오히려 첨가제가 반응에 방해역할을 할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

한편, Fig. 13은 첨가제로 주입되는 NaOH 의 양을 변화시켜 만든 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 SO_2 제거효율이다.

RH 9%에서의 결과로 NaOH를 2wt%에서 10wt%로 변화시킬 경우 NaOH의 양이 증가할수록 전환율이 좋아지며 10wt%에서 가장 높은 전환율을 나타내고 있다. 그러나 실용적으로는 NaOH를 5wt% 정도 첨가하는 것이 SO_2 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 반응에 적절할 것으로 판단된다.

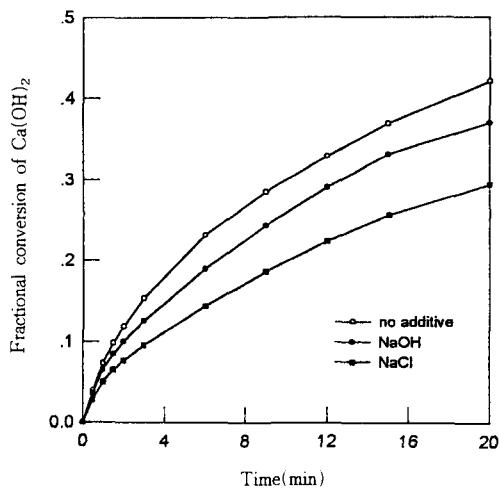


Fig. 12 Effect of additives on the fractional conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at RH 90%

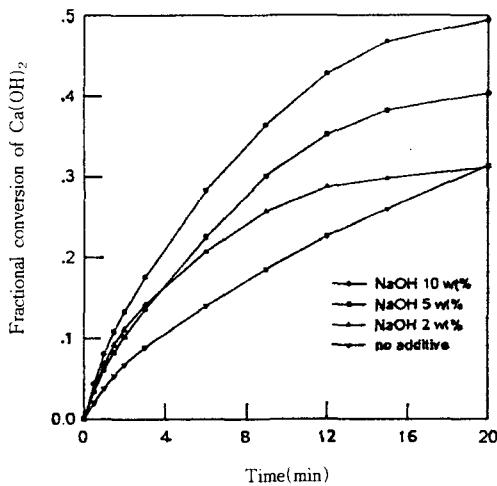


Fig. 13 Effect of the NaOH amount on the fractional conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

5. 결 론

이상과 같이 In-line형 반응기에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를

사용하여 SO_2 를 제거하는 반응에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 첨가제로 NaOH와 NaCl을 각각 넣었을 경우 전조상태에서 반응시 SO_2 제거효율이 증가하였으며, 특히 NaOH의 경우 효율증가가 크게 나타났다. 그러나 반응시 수분이 RH 90%인 경우 첨가제의 주입에 따라 오히려 SO_2 제거효율이 떨어졌으며 배기중 수분의 양에 따라 영향이 다른 것을 알 수 있다. 그리고 첨가제로는 NaCl보다 NaOH가 높은 효율을 나타내었으며, NaOH의 주입량이 증가할수록 SO_2 제거효율도 높아졌다.
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SO_2 의 반응은 수분의 영향을 크게 받아 상대습도가 90%인 경우 전조상태에 비하여 제거효율이 1.3배 증가하였다.
- 3) 반응온도 200°C ~ 500°C 사이에서는 온도가 올라갈수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 SO_2 제거효율이 증가하였고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 입자의 크기가 반응에 미치는 영향이 아주 크게 나타났으며, 선속도 0.112m/s이상에서 크기 0.507mm인 입자가 부유 상태를 유지하였다.
- 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SO_2 의 반응에서 반응속도상수와 유효확산계수는 다음과 같다.
 $k = 726.3 \exp(-3332.8/RT)$
 $De = 105.5 \exp(-6073.7/RT)$

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단의 학술연구조성비지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

기호 설명

- C : concentration, mol/cm^3
- De : effective diffusivity of gas, cm^2/s
- f_p : shape factor
- K_E : equilibrium constant of reaction
- r : radius, cm
- t : time, s
- X : fractional conversion of solid
- ξ : dimensionless radius

참 고 문 헌

- 1) Richard W. Rice, and Gregory A. Bond, AIChE J., Vol. 36, p. 473, 1990.
- 2) Mark R. Stouffer, Heeyoung Yoon, and Francis P. Burke, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, p. 20, 1989.
- 3) Ch'un-sung Ho, and Shin-min Shih, Can. J. Chem. Eng., Vol. 71, p. 934, 1993.
- 4) G. A. Simons, and A. R. Garman, AIChE J., Vol. 32, p. 1491, 1986.
- 5) G. A Simons, A. R. Garman, and A. A. Boni, AIChE J., Vol. 33, p. 211, 1987.
- 6) A. A. Boni, A. R. Garman, G. A. Simons and T. E. Parker, Phys. Sci. Inc. PSI-388/TR-601, Vol. 37, 1986.
- 7) C. Y. Wen and M. Ishida, Environ. Sci. Tech., Vol. 7, p. 703, 1973.
- 8) F. Shadman, and P. E. Dombek, Can. J. Chem. Eng., Vol. 66, p. 930, 1988.
- 9) J. C. Martinez, J. F. Izquierdo, F. Cunill, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, p. 2143, 1991.