

“Mg(OH)₂를 이용한 배연탈황공정 실용화 개발”

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

이형근(hklee@kier.re.kr, 042-860-3647)

제 1 장 서 론

경제발전에 따라 화석연료의 사용량이 증가하고, 이로 인한 황산화물과 질소산화물 배출 증가에 따른 대기오염문제와 산성비의 피해에 대한 인식이 높아지고 있다. 정부에서는 국내의 아황산가스 저감수단으로 연료규제제도와 배출허용기준을 활용하고 있으며, 1999년 8월 현재 연료규제와 관련하여 0.1% 이하 경유를 전국에 공급·사용토록 하고 있으며, 제주도와 서울, 인천, 대구, 부산, 대전, 광주 등 56개 시·군에 대해서는 0.5% 이하의 중유(LSWR 포함)를 공급·사용하도록 규정하고 있고, 2001년부터는 0.3% 이하의 중유를 사용하도록 고시하였다.

또한 2003년 배출허용기준 개정(안)의 대기환경규제 정책을 보면 고체연료를 사용하는 신규 발전시설의 황산화물은 현재 규제농도 120ppm에서 70ppm으로, 액체연료를 사용하는 일반보일러는 현재 규제농도 180-540ppm에서 180 ppm으로 강화하였고, 소각시설 또는 소각보일러는 현재 규제농도 300ppm에서 30-70ppm으로 대폭 강화하였다.

따라서 산업체에서는 연료전환이나 배가스처리장치를 설치하여 규제치를 부합시켜야 하는 시점에 있으며, 중대형보일러를 설치한 산업체에서 더욱 강화되는 배출규제농도를 부합하기 위해서는 저유황연료의 사용보다는 연소후처리시스템을 설치하는 것이 연료비용부담을 줄여 기업의 경쟁력제고를 기할 수 있는 방법으로 제시되고 있다.

현재까지 많은 종류의 배가스 탈황공정(Flue gas desulfurization : 이하 FGD)이 개발되어 있지만 모든 공정들이 나름대로의 장단점을 지니고 있어서 그중 기술적 완성도, 경제성 및 신뢰성 측면에서 앞서가는 소수의 공정들만이 활발히 이용 또는 개발이 진행되고 있다. 최근 수년에 걸친 배연탈황 관련기술의 발전에 의해 흡수탑의 대형화와 단일화 및 기술적 신뢰성 향상에 의해 배연탈황공정의 설치가격은 큰 폭으로 감소되었으며, 배연탈황공정의 성능을 향상시키기 위한 기초 사항에 대한 많은 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.

발전설비용 탈황은 아니지만 국내의 울산석유화학지원공단, 쌍용정유, LG금속 등 대형산업체에서는 유류 연소설비에 탈황시설을 설치 운전 중에 있다. 이와 같은 산업체의 탈황공

정은 알칼리제로서 $Mg(OH)_2$ 를 이용하는 공정으로서 대부분 일본의 기술에 의존하고 있는 실정이다.

이러한 $Mg(OH)_2$ 를 이용하는 습식 배연탈황시스템은 공정이 간단하고 설비규모가 작기 때문에 초기 투자비가 절감되며, 탈황 후 용해도가 높은 $MgSO_4$ 가 생성되므로 고체슬러리의 발생이 억제될 뿐만 아니라 처리비용도 작다. 또한 순환 용액 중에 고체함량이 낮기 때문에 배가스의 성상에 따라 다양한 충전탑을 사용할 수 있다는 장점이 있다.

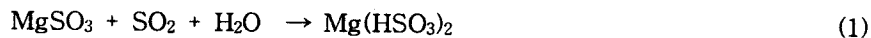
일반적으로 발전용 보일러등 대규모 탈황장치에서는 흡수제의 비용이 크기 때문에 석회석/석고 공정이 유리하지만, 중소규모의 탈황장치에는 $Mg(OH)_2$ 공정이 유리하다.

본 연구에서는 국내기술에 의해 $Mg(OH)_2$ FGD 공정을 개발하기 위해 우선 실험실규모에서 $Mg(OH)_2$ 와 SO_2 의 반응특성실험을 수행하였다. 연소가스 $150m^3/hr$ 을 처리할 수 있는 Bench규모의 FGD장치를 이용하여 각 unit별 특성실험 및 운전변수에 따른 특성실험과 흡수탑내의 충전물의 성능을 비교하였으며, 이러한 실험결과를 바탕으로 온산의 경기화학(주)에 3MW pilot plant를 설치하고 연속운전실험을 수행하였다.

제 2 장 $Mg(OH)_2$ FGD 공정의 화학적 특성

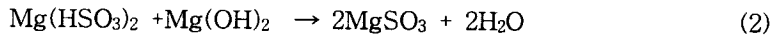
$Mg(OH)_2-SO_2$ 반응에서 용액중의 수소이온농도(pH), 마그네슘염의 총농도 및 $MgSO_3$ 와 $Mg(HSO_3)_2$ 의 농도는 매우 중요한 요소이다. 모든 마그네슘염의 농도는 흡수된 유황산화물의 양과 탈황공정에서 배출된 배수량의 비율에 의해 결정되며 일반적으로 5-8wt% 범위가 된다. 순환되는 흡수액 중에는 $MgSO_4$ 외에도 $MgSO_3$ 와 $Mg(HSO_3)_2$ 가 존재하게 되며, 이들의 양은 흡수액의 pH 등에 의해서 결정된다.

물에 흡수된 SO_2 가 흡수액과 접촉하면 다음 반응이 일어나게 된다.

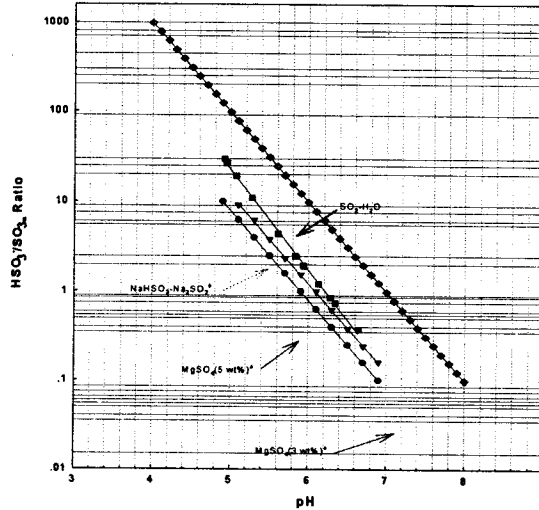


이 반응에서 효율적인 반응을 위해서는 pH, $MgSO_3/SO_2$ 비율과 순환슬러리 유량이 중요한 요소로 작용한다. 높은 SO_2 제거율을 얻기 위해서는 흡수탑 전 부분에 $MgSO_3$ 가 존재해야 하며, SO_2 흡수를 마치고 흡수탑으로부터 유출되는 순환액의 pH는 5.0 이상이 되도록 $MgSO_3$ 농도와 순환량을 설정해야 한다. 만약 $MgSO_3$ 가 현저히 부족하게 되면 식(1)의 반응은 종결되고 pH의 저하와 SO_2 의 제거율이 낮아지게 된다.

흡수액의 조성을 정상상태로 유지하려면, 흡수된 SO₂ 양에 대응된 Mg(OH)₂를 공급하는 것이 필요하고, 이 결과 흡수탑 상부에 순환된 흡수액의 pH는 설정치(5.5 - 6.5의 범위)로 유지되며 다음과 같은 반응이 진행된다.



위의 반응식에서 SO₂와 직접 반응하는 것은 MgSO₃이기 때문에 흡수액 중에 MgSO₃를 포화용해도 상한으로 유지하여 농도를 높게 유지하면 적은 순환량으로 높은 SO₂ 제거율을 얻게 된다.



[그림 1] pH변화와 이온농도 관계

그러나 MgSO₃가 포화용해도 이상으로 존재하면 침전되어 스케일을 형성하게 되므로, 이를 피하기 위해서는 장치설계 또는 운전관리에 있어 조업농도와 포화용해도 간의 충분한 여유가 필요하다. 따라서 흡수액 중의 MgSO₃ 설정농도에는, 위에서 언급된 SO₂의 효율적 반응을 위한 화학양론적 하한치와 포화용해도에 따른 상한치의 범위 사이에 최적치가 존재하게 되지만 이 범위는 일반적으로 매우 좁다.

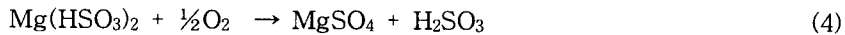
흡수액 중의 마그네슘염의 총농도는 5-8 wt%이며, $MgSO_3$ 의 포화용해도는 $MgSO_4$ 에 비해 매우 낮다. 공정의 운전시에 $MgSO_3$ 의 농도는 1 wt%정도로 유지하는 것이 적합하며, 따라서 나머지 4-7 wt%는 $MgSO_4$ 로 산화시키지 않으면 안된다. 흡수탑내의 $MgSO_3$ 는 식(3)과 같이 배가스 중에 함유된 O_2 와 탑하부에서 유입된 공기 중의 O_2 에 의해 $MgSO_4$ 로 산화되며, 이와 같은 반응에 의해 $MgSO_3$ 농도를 1wt% 정도로 유지하게 된다.



그러나 부하의 저하 등에 따라 산화반응이 과도하게 진행될 경우, 용액 중에 $MgSO_3$ 의 농도가 저하됨에 따라 pH와 흡수탑 출구의 SO_2 농도가 변동되기도 한다. 이러한 것을 피하기 위해서는 부하변동에 대한 유입되는 공기량을 제어하는 것이 필요하다[그림 1 참조].

또한 흡수액 중의 마그네슘염의 농도를 일정하게 유지하기 위해 흡수액 중의 일부를 배수하여 외부로 유출시킨다. 이 배수는 흡수액과 동일성분이기 때문에 $MgSO_4$ 뿐만 아니라 $MgSO_3$ 와 $Mg(HSO_3)_2$ 도 함유한다. 이 $MgSO_3$ 와 $Mg(HSO_3)_2$ 는 COD 물질이므로 방류하기 전에 폭기 등의 방법을 이용하여 COD처리를 해야한다.

외부산화방식인 경우에는 산화탑 내에서 $MgSO_3$ 는 식(3) 반응에 의해 $MgSO_4$ 가 되며, $Mg(HSO_3)_2$ 는 다음의 반응에 의해 H_2SO_3 를 생성한다.



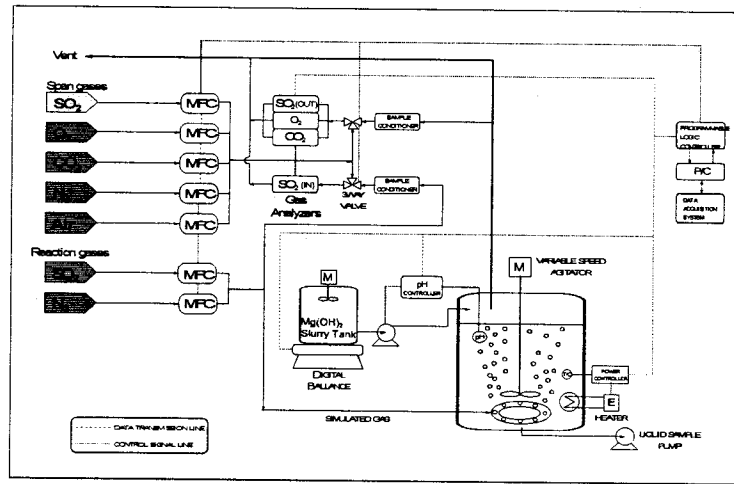
산화탑 내에 H_2SO_3 가 생성되어 pH가 낮아지기 때문에 흡수액에 $Mg(HSO_3)_2$ 가 함유된 경우에도 산화탑에 $Mg(OH)_2$ 를 공급하지 않으면 안된다.

제 3 장 실험실 규모에서 $Mg(OH)_2-SO_2$ 반응 특성

제 1 절 실험장치 및 방법

$Mg(OH)_2$ 와 SO_2 의 반응특성을 측정하기 위한 실험장치의 흐름도를 [그림 2]에 나타내었다. 반응기의 지름은 15cm, 길이 45cm인 pyrex tube로서 내부용량은 7 리터, 6개의 blade가 붙어 있는 disc turbine 형태의 임펠라를 이용하여 교반시켰으며, 교반속도는 540rpm으로 하였다.

반응기에 3 l의 증류수를 채운 후 Na_2SO_3 와 MgSO_4 를 일정량 첨가하여 SO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 이온 농도를 유지하였다. 일정시간 마다 채취한 반응기용액의 고체농도 및 이온농도를 측정하기 위하여 습식분석방법 및 이온 크로마토그래피(Ion chromatography, IC)를 이용하였다. SO_3^{2-} 이온은 시간이 지남에 따라 산화되기 쉬우므로 시료채취 후 현장에서 습식방법으로 농도를 측정하였으며, 용해된 Mg^{2+} , SO_4^{2-} 이온농도와 고체상태로 존재하는 Mg^{2+} , SO_4^{2-} 이온농도를 측정하기 위하여 각각 전처리과정을 거쳐 시료병에 보관한 후 IC를 이용하여 분석하였다.



[그림 2] KIER 실험실 규모 실험장치

<표 1> SO_2 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 기본 실험 조건

Variables	Value
pH	6.0
SO_2 input conc.(ppm)	2,000
O_2 input conc.(%)	5.0
CO_2 input conc.(%)	10.0
Gas flow rate(L/min)	20.0
Initial SO_3^- concentration(wt %)	0.5
Initial SO_4^- concentration(wt %)	4.0
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ slurry density(wt %)	5.0
Forced air flow rate(l /min)	0.0
Stirring Rate(rpm)	540

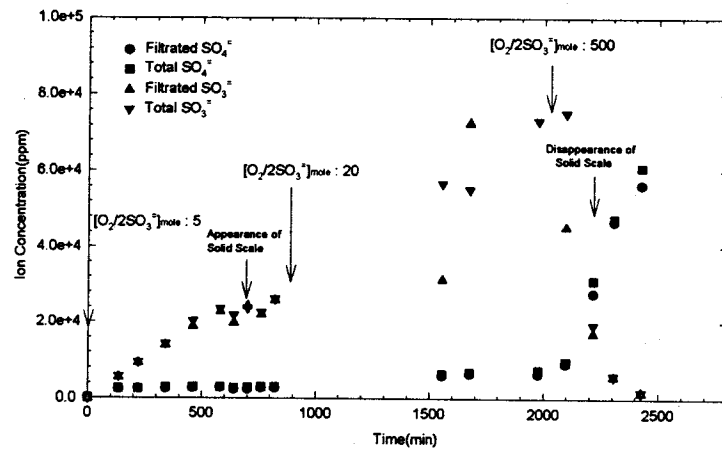
제 2 절 실험결과 및 고찰

1. 기본조건실험

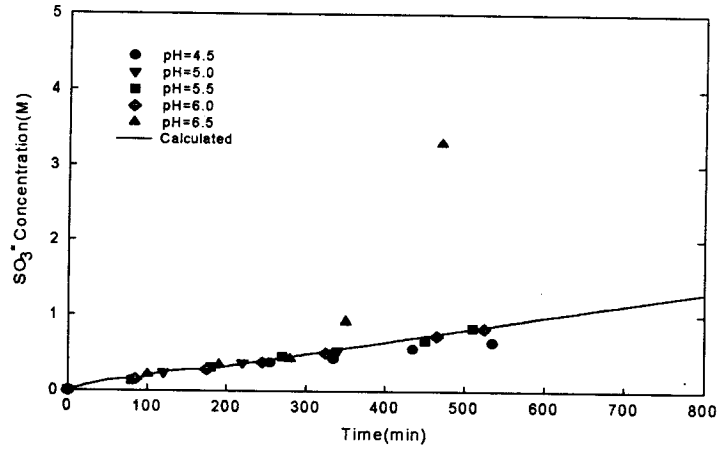
본 연구에서는 실험실규모의 실험장치를 이용하여 각 변수의 영향을 측정하기 위해 기본 (baseline) 조건을 설정하여 이 조건에 대한 각 실험변수의 효과를 비교하고자 하였으며, <표 1>과 같은 기본 조건에서의 실험을 실시하였다.

[그림 3]은 유입되는 가스 중의 O_2 농도에 따라 반응 용액 중의 $MgSO_3$ 의 농도변화를 나타낸 것으로 SO_3^{2-} 이온을 산화하는데 필요한 O_2 의 양을 몰비(mole ratio)로 공급하였다. 그림에서 보는 바와 같이 몰비가 5 - 20인 경우에도 $MgSO_3$ 의 농도는 지속적인 증가를 보여 주고 있으며, 몰비를 500으로 증가시킨 경우에는 생성된 SO_3^{2-} 이온은 급격히 감소되고, 산화되어 생성된 SO_4^{2-} 이온이 급격히 증가함을 볼 수 있다.

[그림 4]는 SO_2 유입농도가 1,980ppm인 조건에서 pH가 다른 조건에서 반응시켰을 때 반응 시간에 따른 SO_3^{2-} 이온의 변화를 나타낸 그림이다. 실선은 유입된 가스 중의 SO_2 로부터 계산된 SO_3^{2-} 이온농도를 표시한 것이다. pH가 6.5인 조건에서 반응시간이 300분이 경과하면 SO_3^{2-} 이온농도가 급격히 증가하는데 이것은 고체 $MgSO_3$ 가 생성되기 때문이다.



[그림 3] 산화용 공기량에 따른 음이온 농도변화($SO_2=1,980ppm$)



[그림 4] pH변화에 따른 SO_3 이온농도변화($\text{SO}_2=1,980\text{ppm}$, 반응초기 SO_4 첨가량=1.0M)

제 4 장 Bench규모에서 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-SO}_2$ 반응측정실험

제 1 절 실험장치 및 방법

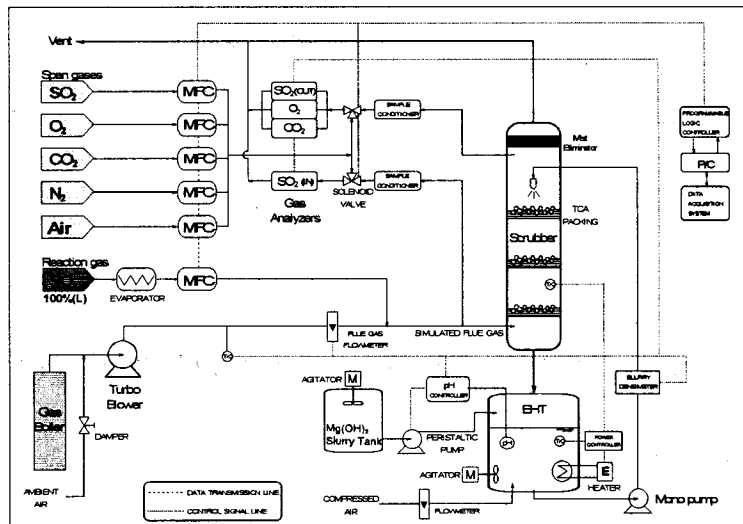
본 장에서는 연소가스 $150 \text{ m}^3/\text{hr}$ 을 처리할 수 있는 Bench규모의 FGD장치를 제작하고 실험 변수에 따른 각 unit별 특성실험을 수행하기 위한 기초실험을 수행하고자 하였다.

이 장치는 흡수탑하부에서 연소가스가 유입되고 상부에서 노즐을 이용하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 슬러리를 분사하는 향류시스템이며, 다음과 같이 연소가스 공급부분, 흡수반응 부분, 반응가스 분석부분, 컴퓨터제어 및 데이터측정부분 등 4개의 부분으로 구성되었다.

반응기에 유입되는 연소가스의 유입량은 $100\text{-}150 \text{ m}^3/\text{hr}$ 로 이것은 가스보일러(용량 $100,000 \text{ Kcal/hr}$)에서 LNG가스(충남도시가스)를 연소시켜 생성된 연소가스를 gas blower(납진풍열제 작소, $28\text{m}^3/\text{min}$, 풍압:700 mmAq)를 이용하여 흡수탑으로 공급하였다. 이 연소가스에 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 순수한 SO_2 를 주입함으로써 원하는 농도로 흡수탑으로 공급하였다. 이 시스템의 흐름도는 [그림 5]와 같다

흡수탑은 내경 15cm, 높이 350cm로서, 한 단의 높이가 50cm인 7개의 단으로 구성되어 있으며, 재질은 하부 첫 번째 단은 stainless steel이고 나머지 단은 아크릴로 되어있다. 흡수탑 중앙부에 슬러리 분사를 위한 노즐(BETE사, TF12NN)을 한 개 설치하였다.

Effluent hold tank(EHT)는 내경 60cm, 높이 90cm로서 작업용량은 280 liter이다. 밀도측정계(Oval사, 모델 : D040S-HY-322)를 이용하여 EHT내의 순환유량과 슬러리 농도를 연속적으로 측정하였다. EHT에 알카리제를 공급하기 위하여 Mg(OH)₂ 슬러리 공급탱크(내경 54cm, 높이 74cm, 160liter)를 설치하였다.



[그림 5] KIER Bench 규모 Mg(OH)₂ FGD system

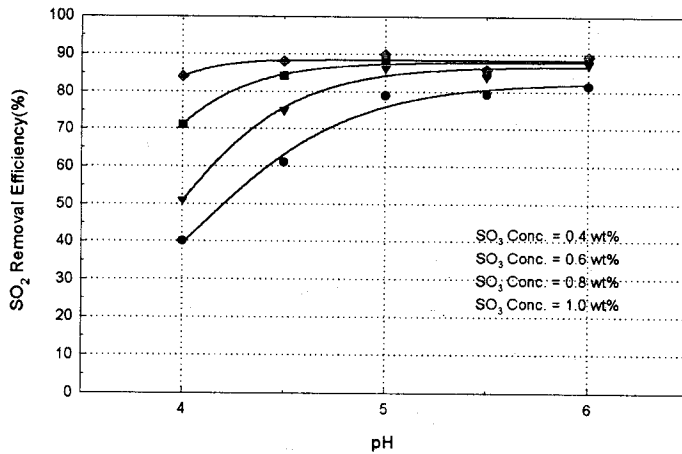
실험방법은 다음과 같다. SO₂가 포함된 유입가스와 EHT의 슬러리가 흡수탑에서 접촉됨으로써 SO₂는 제거되고 EHT내의 pH는 감소하게 된다. EHT내의 pH를 일정하게 유지하기 위해 pH controller를 이용하여 Mg(OH)₂ 슬러리(슬러리농도 : 3.0%)를 공급하고, EHT 슬러리는 모노펌프에 의해 흡수탑상부로 순환되며, 이중 Mg(OH)₂ 슬러리 공급 등에 의해 유입된 만큼의 용액은 EHT 하부로부터 60cm지점에 위치한 overflow관을 통하여 배출된다. 실험시 EHT내의 고체농도는 6.0 wt%로 유지하였다.

제 2 절 실험결과 및 고찰

1. 실험변수의 영향

[그림 6]은 bench 규모의 실험결과로부터 pH, L/G ratio, SO₃ 농도변화에 따른 SO₂ 제거효율의 상관관계식을 구하였으며, 이 식을 이용하여 pH에 따라 SO₂ 제거효율을 계산할 수 있었다.

그림에서와 같이 계산된 값과 실험값이 전 범위에 걸쳐 잘 맞는 경향을 보여 주고 있으며, pH변화에 따라 SO₃ 농도가 0.4, 0.6과 같이 낮은 경우에는 SO₂ 제거효율이 크게 변화하였으나, SO₃ 농도가 0.8, 1.0과 같이 높은 영역에서는 pH 변화에 따른 영향이 거의 없음을 보여 주고 있다.



[그림 6] pH 변화에 따른 계산된 SO₂ 제거효율의 변화
(SO₂=2,200ppm, L/G=5.3)

2. 흡수탑내의 충전물 특성실험

Mg(OH)₂ 슬러리를 이용한 탈황공정에서 연소가스 중의 SO₂를 효율적으로 제거하기 위해서는 흡수탑 내에서 기액접촉의 효율적인 설계와 기상과 액상에서의 SO₂ flux를 나타내는 물질 전달계수의 특성을 잘 파악해야 한다.

본 연구에서는 Mg(OH)₂-탈황공정의 흡수탑을 설계하기 위한 기본자료로서 KIER의 Bench 규모 FGD공정에서 Spray tower를 기준하여 15mm plastic ball을 이용한 Turbulent Contacting Absorber(TCA)와 두께 10mm의 plastic을 이용하여 자체 제작한 Dual Flow Tray(DFT) 각각의 물질전달 특성 및 성능을 비교하고자 하였다. 이를 위하여 우선 각 흡수

탑의 기체막 물질전달계수, k_{ga} 를 구하였으며, pH, L/G ratio 변화에 따른 SO_2 제거효율, k_{ga} 에 대한 액체막 물질전달계수, k_{La} 의 값을 비교하였다.

2.1 이론적 배경

흡수탑 내부의 기체-액체 계면을 통과하는 SO_2 flux, N_{SO_2} 는 다음과 같이 나타낸다.

$$N_{SO_2} = k_g(P_{SO_2} - P_{SO_2}^i) = k_L^0 \phi (C_A^i - C_A) \quad (5)$$

기본적인 가정을 이용하여 식(5)의 SO_2 flux를 정리하면 다음과 같다.

$$N_{SO_2} = \left(\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_L^0 \phi} \right)^{-1} (P_{SO_2} - P_{SO_2}^*) \quad (6)$$

식(6)에서 $pH > 4.7$ 이상의 조건에서는 $P_{SO_2} \gg P_{SO_2}^*$ 이며, 흡수탑 내에서 일정 높이, dz 에서 SO_2 의 흡수속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{-G}{P_T} \frac{dP_{SO_2}}{dz} = \left(\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{\phi k_{La}^0} \right)^{-1} P_{SO_2} \quad (7)$$

식(7)을 적분하고 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{-G}{\Delta Z P_T} \ln \frac{P_{SO_2}(Z1)}{P_{SO_2}(Z2)} = K_{Ca} = \left(\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{\phi k_{La}^0} \right)^{-1} \quad (8)$$

식(8)의 우변항을 정리하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R = \frac{\phi k_{La}^0}{H k_{ga}} = \frac{K_{Ca}}{k_{ga} - K_{Ca}} \quad (9)$$

여기서 총괄물질전달계수, K_{Ca} 는 실험데이터로부터 구하고, k_{ga} 값은 KIER Bench 규모 FGD공정의 각각의 흡수탑에서 SO_2 -NaOH를 이용하여 실험적으로 구하였다. 즉 회석된 SO_2 ($\approx 2,000ppm$)가스를 강알칼리 용액인 NaOH용액($pH > 12.5$)을 이용하여 흡수시켰으며, 이 경우에 액막물질전달저항은 $pH > 11.3$ 인 조건의 순간적인 비가역 반응에서 무시할 수 있다.

액체 Reynolds number ($900 < Re_L < 2,400$), Re_L 와 기체 Reynolds number ($21,000 < Re_G < 32,000$), Re_G 의 범위에서 액체와 기체의 유속을 변화시키면서 흡수탑 입구와 출구의 SO_2 농도를 측정하였다. 각각의 흡수탑에서 pH, L/G ratio 변화에 따른 SO_2 제거효율, k_{ga} 에 대한 액체막 물질전달계수, k_{La} 의 값을 비교하기 위한 실험조건은 <표 2>와 같다.

2.2 결과 및 고찰

각각의 흡수탑에서 구한 Gas phase Sherwood number, Sh_G 는 다음과 같으며, 이들 중에 DFT에서 액체 유량에 따른 k_{ga} 값의 변화를 [그림 7]에 나타내었다.

$$\text{Spray Tower: } Sh_G = 2.1744 Re_L^{0.9471} Sc_G^{0.5} \text{ ----- (10)}$$

$$\text{TCA : } Sh_G = 0.1005 Re_G^{0.6106} Re_L^{0.5118} Sc_G^{0.5} \text{ ----- (11)}$$

$$\text{DFT : } Sh_G = 0.1178 Re_G^{0.7021} Re_L^{0.4032} Sc_G^{0.5} \text{ ----- (12)}$$

<표 2> KIER Bench 규모장치에서 실험범위

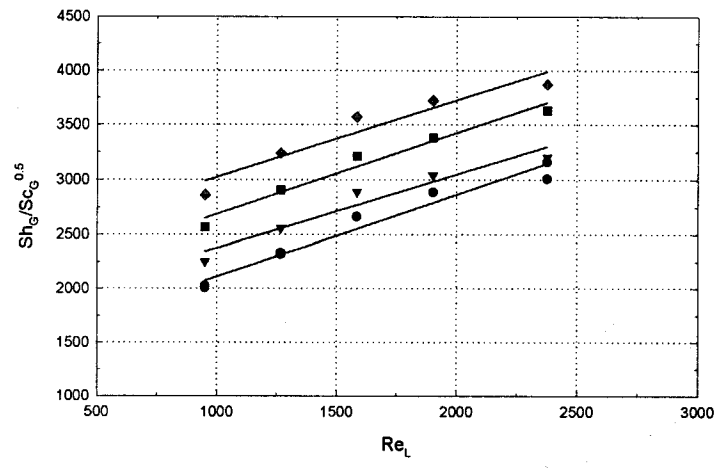
Variables	Value
pH	4.0 - 6.0
SO ₂ input conc.(ppmv)	2,200
Flue gas flow rate(m ³ /min)	2.4
Slurry flow rate(L/min)	8.0 - 23.0
EHT solid content(%)	5.0
Force air flow rate(ℓ/min)	25

[그림 8]은 $k_g a$ 값에 대한 $K_G a$ 의 비인 $R/(1+R)$ 을 pH에 따라 나타낸 것으로서 pH가 증가함에 따라 액체막저항이 기체막저항에 비해 감소하고 있는 것을 알 수 있으며, 이것은 슬러리 내에서 alkalinity가 높아짐에 따라 enhancement factor, ϕ 가 증가하고 있음을 의미한다. pH가 6.0 이상으로 증가하면 $R/(1+R)$ 값이 액체막저항이 거의 없는 1.0에 접근하고 있음을 보여준다.

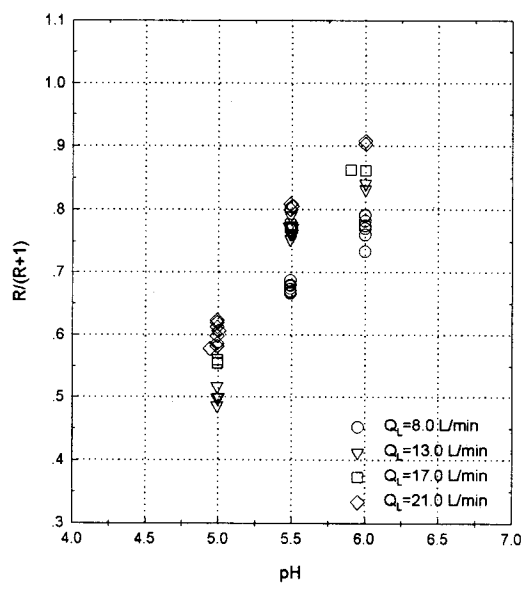
[그림 9]는 반응탱크 내에 유입되는 강제산화공기량을 제어하면서 SO₃ 농도를 0.7-0.8 wt%로 일정하게 유지하도록 조절하면서 실험을 수행한 결과로서, 그림에서 보는 바와 같이 약 7시간 실험을 하면서 SO₃ 농도를 0.75 wt% 정도로 일정하게 유지할 수 있었으며, 이에 따라 SO₂ 제거효율도 약 80%정도를 유지할 수 있었다.

[그림 10]은 성능이 좋은 DFT를 이용하였을 경우에 SO₃ 농도를 0.7-0.8 wt %로 일정하게 유지시키면서 pH에 따른 SO₂ 제거효율과 흡수속도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 pH가 5.0인 경우에는 L/G ratio의 변화에 따라 제거효율이 크게 변화하지만 pH가 5.5이상인 경우에는 pH가 증가하여도 그 효과는 크지 않음을 보여주고 있다. 흡수속도는 L/G ratio가 증가함에 따라 큰 영향을 받지 않고 있는데 이것은 흡수탑내의 압력차가 증가함에 따라 유입되는 기체의 유량이 다소 감소하고 있음을 의미한다.

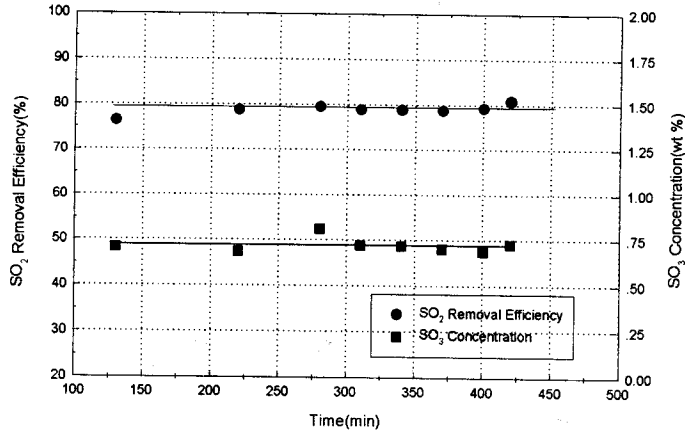
[그림 11]은 DFT와 CDFT hole 상부의 plate의 각도를 변화시킨 CDFT #1-3 및 DFT, 또한 CDFT와는 형태와 원리가 전혀 다른 MVT의 성능실험 결과를 나타낸 그림이다.



[그림 7] DFT에서 액체 유량에 따른 k_{ga} 값의 변화



[그림 8] DFT에서 pH 변화에 따른 k_{ga} 값에 대한 K_{Ga} 의 비($SO_2=2,100ppm$)



[그림 9] Spray Tower에서 SO₃ 농도에 따른 SO₂ 제거효율의 변화(SO₂=2,200ppm, L/G=9.6, pH=5.0)

pH 5.0에서 L/G가 증가함에 따라 전반적으로 SO₂ 제거효율은 증가하고 있으며, CDFT#1의 성능이 가장 우수하고, 높은 L/G에서도 DFT#2와 MVT의 성능은 상대적으로 낮은 경향을 보여 준다.

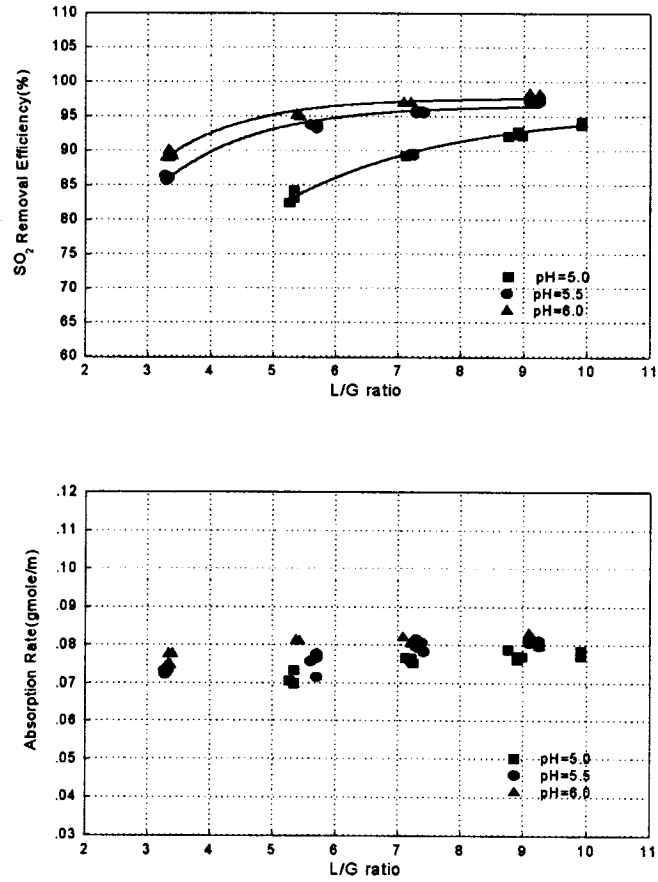
그러나 칼럼의 압력차에 따른 흡수탑의 성능을 비교해 보면 압력차가 증가함에 따라 SO₂ 제거효율이 비례적으로 증가하는 것을 보여 주고 있다. 즉 [그림 12]에서와 같이 낮은 L/G에서 CDFT#1의 성능이 가장 우수하였지만 가장 높은 압력차가 발생하고 있음을 보여 준다.

제 5 장 3MW pilot plant 공정의 설치 및 운전

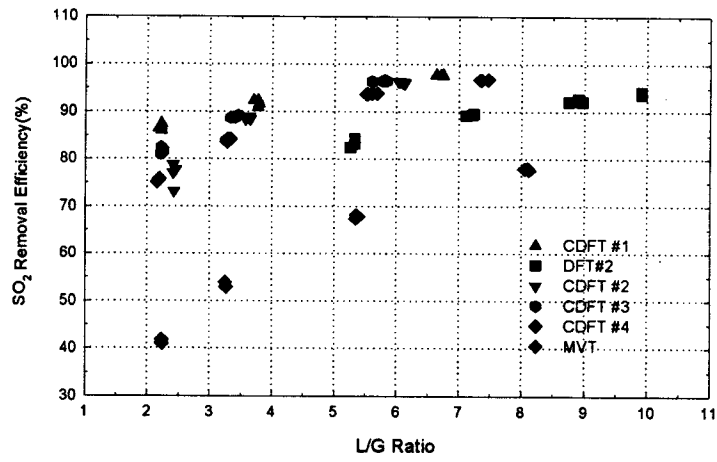
제 1 절 서론

경기화학(주)의 온산공장 현장에 설치할 3MW pilot plant의 설계기준을 설정하기 위하여 KIER에서는 실험실 규모 및 벤치규모의 실험결과 이용하여 장치의 규모 및 각 공정의 단위공정을 설계하였다.

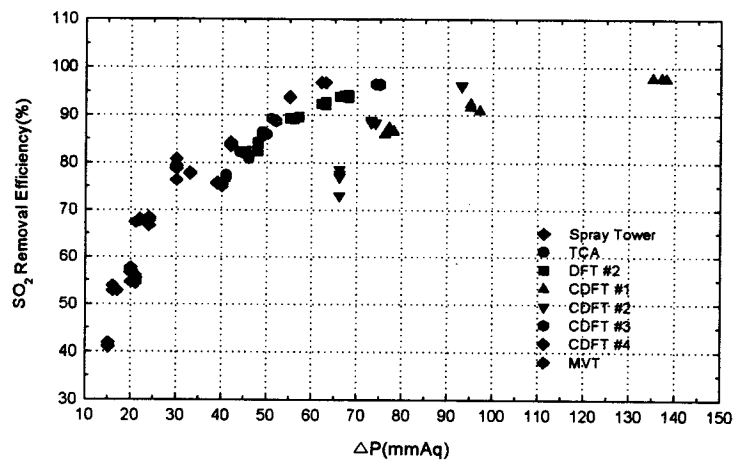
또한 국내에서 운전되고 있는 NaOH를 이용한 FGD 공정 중에서 반응제를 $Mg(OH)_2$ 로 변경하기 위해 경기화학(주)이 설비개선 작업을 수행한 공정의 운전 데이터를 설계에 반영하였다. 이와 같은 과정을 거쳐 3MW pilot plant의 기본설계와 상세설계 작업을 수행하였으며, 경기화학 온산공장 현장에 pilot plant를 설치하였다.



[그림 10] DFT에서 pH에 따른 SO₂ 제거효율과 흡수속도의 변화(SO₂=2,200ppm, SO₃ conc.=0.7-0.8 wt%)



[그림 11] L/G ratio와 흡수탑의 종류에 따른 SO₂ 제거효율의 변화 (SO₂=2,200ppm, SO₃=0.7-0.8 wt%, pH=5.0)



[그림 12] 칼럼압력차와 흡수탑의 종류에 따른 SO₂ 제거효율의 변화 (SO₂=2,200ppm, SO₃=0.7-0.8 wt%, pH=5.0)

제 2 절 Pilot plant의 특성

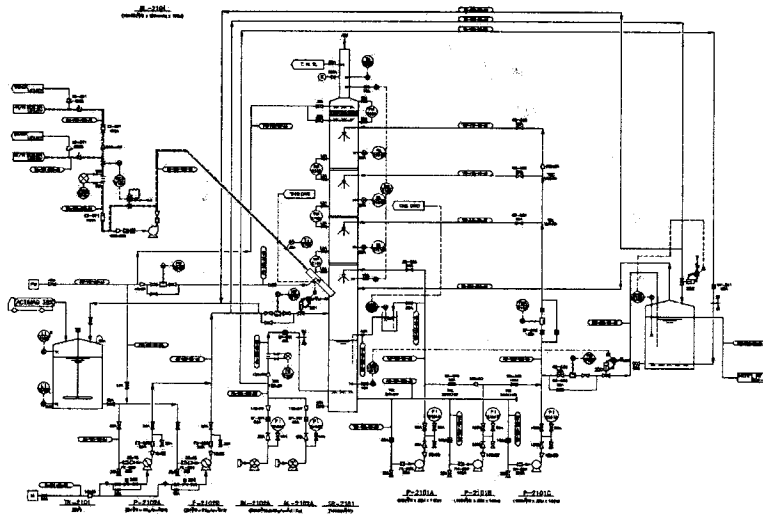
1. 적응공정의 특성 및 제원

본 연구에 적용할 설비는 경기화학(주) 온산공장에 스팀공급과 난방을 주목적으로 가동하고 있는 6톤, 4톤 보일러 2기의 연소배가스 중의 SO₂ 가스를 처리하기 위한 것으로서 pilot plant를 설치하기 전에는 0.5% 유황이 함유된 B-C 유를 사용하였지만, 탈황공정 설치된 현재는 4.0% B-C 유를 사용하고 있다.

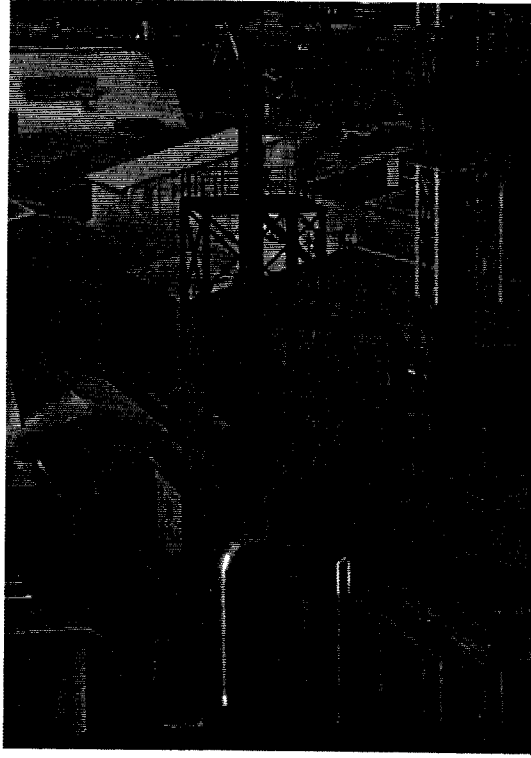
적용하고자 하는 공정은 고효율 충전탑을 설치한 흡수탑을 이용하여 기액접촉효율을 향상시켜 기존의 배연탈황공정에 비해 장치의 크기를 감소시키고, 따라서 설치부지가 작고, 사용에너지와 초기투자비가 적게 소요되도록 설계하고자 하였다.

[그림 13]에 KIER Pilot plant의 전체공정도, [그림 14]에는 전체공정의 사진을 나타내었으며, 중앙의 흡수탑을 중심으로 왼쪽에 연소배가스 유입시스템과 Mg(OH)₂ 슬러리 저장탱크가 있고 오른쪽에는 산화탑이 놓여있다.

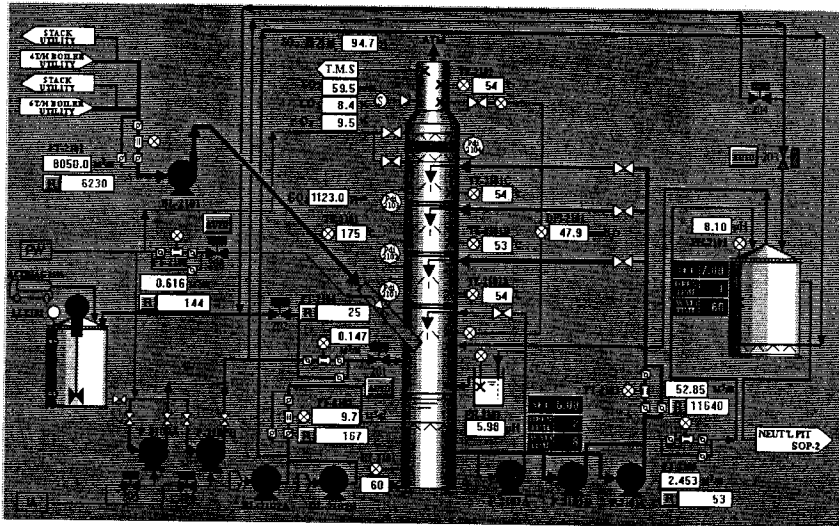
[그림 15]는 전체공정을 제어하는 컴퓨터 제어화면으로서 사용한 program은 ROCKWELL사의 Wonderware Intouch 7.0 Development이었으며 모든 공정의 제어 및 계측은 이 시스템을 이용하여 수행하였다.



[그림 13] KIER Pilot Plant 공정의 전체공정도



[그림 14] KIER Pilot Plant 전체공정



[그림 15] KIER Pilot Plant 공정의 컴퓨터 제어화면

제 3 절 공정의 운전 및 결과

1. 연속운전 실험결과

가. 1차 연속운전 실험 결과정리

[그림 16]은 <표 3>에 나타나 있는 실험조건에서 10일 동안 연속운전 실험한 결과를 나타낸 그림이다. 이 경우에 흡수탑 내에 3단의 DFT를 설치하였으며, 슬러리분무는 각 단에 설치된 노즐 tray 중에서 1단에 설치된 7개의 노즐만 이용하여 분무하였다.

<표 3> KIER Mg(OH)₂ Pilot plant 공정의 연속운전 실험조건

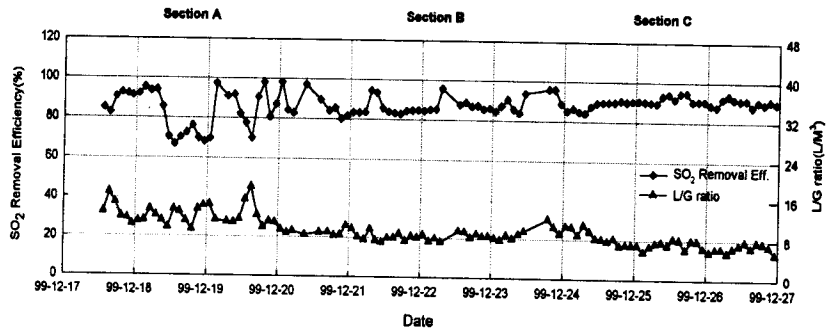
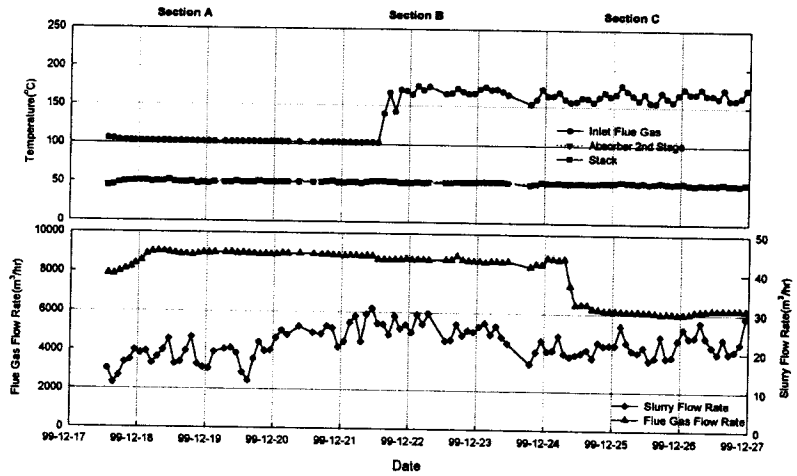
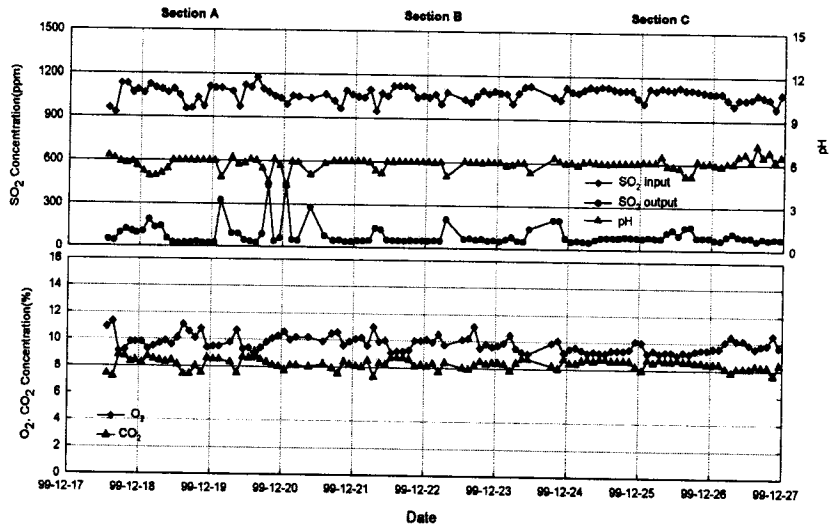
Variables	Values
SO ₂ input concentration(ppm)	900-1,100(1,000)
pH	6.0
SO ₃ concentration(%)	0.5-1.0
L/G((L/hr)/(Nm ³ /hr))	6-16(10)
Flue gas flow rate(Nm ³ /hr)	2,000-6,000(4,500)
Slurry flow rate(Nm ³ /hr)	25-45(45)
EHT solid content(%)	5.0
Forced air flow rate(Nm ³ /hr)	25-50(30)

* 괄호내의 값은 baseline 조건

상부그림은 유입 SO₂ 가스의 농도와 흡수탑에서 세정한 후 stack에서 측정한 배출가스 중의 SO₂, O₂와 CO₂의 농도를 나타낸 것이며, 이때 운전 pH를 함께 표시하였다. 유입 SO₂ 가스의 평균농도는 1,070ppm, 출구 평균농도는 90ppm으로서 제거효율은 평균 91.6%를 나타내고 있다.

가운데 그림은 유입가스온도, 흡수탑 각 부분의 온도, 연소배가스 유량과 순환슬러리의 유량변화를 나타낸 것으로, 연소배가스 유량은 시간에 따라 변화가 크고, 유입 유량도 설계유량인 11,500 Nm³/hr에 비해 20-50% 정도를 나타내고 있다.

하부 그림은 운전결과를 정리하여 L/G ratio와 SO₂ 제거효율의 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다.



[그림 16] Pilot plant 연속운전실험 결과(실험일 : 99/12/17-99/12/27)

Section A에서 SO₂ 제거효율이 매우 심하게 변하고 있는데 이것은 유입가스 유량이 3,000 - 4,000 Nm³/hr 정도로 매우 낮을 뿐만 아니라 그 변화도 심하여서 흡수탑 하부의 반응기의 SO₃ 농도가 계속 변하기 때문이다. 즉 pH에 의한 영향보다는 SO₃ 농도에 의한 영향이 크기 때문이다.

2. 최적조업조건 선정을 위한 변수실험

Pilot plant 실험에서 실험변수로는 유입가스유량 변화에 대한 슬러리 순환유량의 비를 의미하는 L/G ratio, 사용하는 B-C유의 황함유량 변화에 따른 유입 SO₂ 농도, 흡수탑 반응기의 pH, 반응기 내의 SO₃ 농도, 사용하는 충전탑의 형태, 노즐, 충전 plate의 단수 등이 해당된다. 본 실험에서는 Pilot plant 실험장치에서 실험변수별 운전실험을 수행하기 위하여 <표 4>와 같이, 우선 L/G ratio와 pH를 주요 변수로 선정을 하고, 이것의 변화에 따른 SO₂ 제거효율의 변화를 측정하였다. 흡수탑의 형태는 연속운전실험에서 사용한 DFT를 적용하였다.

[그림 17]은 이와 같은 실험계획 하에서 장기간 실험을 수행하여 얻은 결과로서 pH와 L/G ratio가 SO₂ 제거효율에 미치는 영향을 plot하였다. L/G ratio가 6-8 L/m³인 조건에서 pH가 5.0인 경우의 SO₂ 제거효율은 40% 정도로 낮지만 pH가 6.0에 접근함에 따라 제거효율은 90%에 도달함을 보여 준다. L/G ratio가 9-11 L/m³인 경우에는 6-8 L/m³인 조건에 비해 전 pH 조건에 따라 SO₂ 제거효율이 5-12% 정도 상승하였다.

L/G ratio가 7 L/m³보다 높은 10 L/m³인 조건에서는 SO₂ 제거효율의 상승을 기대할 수 있었는데 이것은 L/G ratio이 증가함에 따라 DFT의 특성에 의해 hole의 상부에 liquid holdup이 형성되어 기액물질효과가 활발해짐에 의한 것으로 판단되며, 이것은 KIER bench 규모의 실험장치에서도 확인된 것이다.

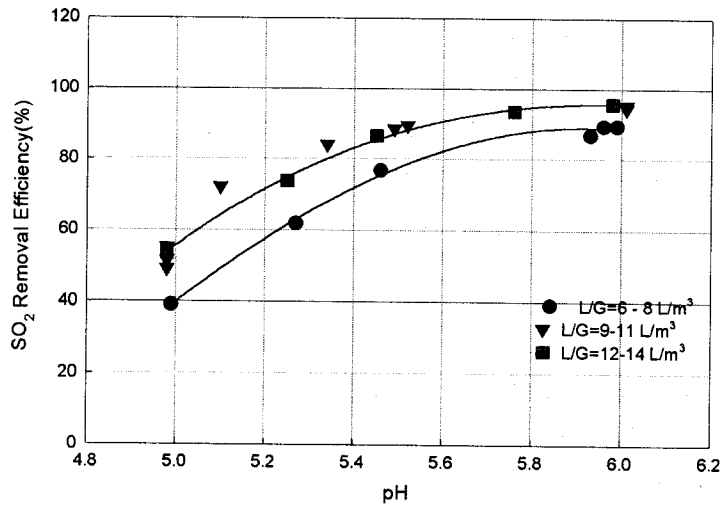
그러나 L/G ratio가 그 이상 증가되어도 liquid holdup에 의한 기액접촉효과는 제한되어 있기 때문에 SO₂ 제거효율의 상승폭은 감소하고 흡수탑의 압력손실이 증가하게 된다.

또한 pH의 경우에는 5.8 정도까지는 L/G ratio의 범위에 관계없이 SO₂ 제거효율이 증가하는 경향을 보이지만 이 이상의 조건에서는 미미한 증가를 보였다. 오히려 그 이상의 영역에서는 MgSO₃에 의한 scale 생성 가능성이 높아지게 된다.

결론적으로 KIER에 설치된 bench 규모의 FGD 시스템을 이용한 실험결과와 연계하여 실시한 Mg(OH)₂ pilot plant 설비의 최적조업조건은 DFT를 사용하고 SO₃ 농도를 0.5-1.0 wt%로 유지하였을 경우에 L/G ratio는 9-11 L/m³, pH는 5.8임을 보였다.

<표 4> KIER Pilot plant 공정의 최적조업조건 선정을 위한 실험조건

Variables	Values
SO ₂ input concentration(ppm)	1,150-1,350
pH	4.8-6.0
SO ₃ concentration(%)	0.5-1.0
L/G((L/hr)/(Nm ³ /hr))	6-14
EHT solid content(%)	5.0
Forced air flow rate(Nm ³ /hr)	25-50



[그림 17] Pilot plant 실험장치에서 pH와 L/G ratio가 SO₂ 제거효율에 미치는 영향

제 5 장 결 론

KIER에서는 Mg(OH)₂를 이용한 배연탈황공정을 개발하기 위하여 실험실 규모 및 벤치규모의 실험을 수행하였으며, 이 결과를 이용하여 각 공정의 단위공정을 설계하였으며 경기 화학(주)과 공동으로 3MW pilot plant를 설치/운전하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $Mg(OH)_2$ 공정에서의 실험변수로는 순환용액 중의 $MgSO_3$ 농도 및 pH가 매우 중요하며, 그 외에도 용액중의 $MgSO_4$ 농도를 고려해야 한다.
2. SO_2 제거효율은 total SO_3 이온농도변화에 크게 영향을 받았으며, total Mg 이온농도와는 무관함을 보였다. 즉 total SO_3 농도가 0.8 wt % 이하에서는 SO_3 농도변화에 따라 SO_2 제거효율이 크게 영향을 받았지만 1.0 wt % 이상에서는 거의 일정함을 보였다.
3. L/G ratio가 증가함에 따라 흡수탑 내의 압력차가 증가하며 L/G ratio가 6.0인 경우 Spray Tower는 약 20mmAq, TCA는 48mmAq, DFT는 61mmAq 였다. 이 경우에 SO_2 제거효율은 Spray Tower < TCA < DFT 이었다.
4. Bench 규모 FGD에서 흡수탑 종류에 따른 기체막 물질전달계수 관계식을 실험적으로 구하였다.
5. Bench 규모 FGD에서 각 흡수탑 종류별로 실험변수에 따른 성능비교 실험을 수행하였으며 흡수탑 종류, pH, L/G ratio 영향을 측정하였다.
6. 3MW pilot plant의 최적조업조건을 선정하기 위해 SO_2 농도를 1,150-1,350 ppm, SO_3 농도를 0.5-1.0 wt% 조건하에서 L/G ratio와 pH가 SO_2 제거효율의 변화에 미치는 효과를 측정하였다. 실험결과 최적조업조건은 DFT를 사용하였을 경우에 L/G ratio는 9-11 L/m^3 , pH는 5.8임을 보였다.

참고문헌

- “대기배출허용기준 개정계획(안)”, 환경부 대기보전국(11월, 1999).
- 이형근, 윤혜식, 조항대, 최원길, 최병문, 구정모, “배연탈황공정에서 $Mg(OH)_2$ 와 SO_2 의 반응”, 1997년 10.24-25, 대전, 한국화학공학회 추계학술발표회
- 윤혜식, 최원길, 조항대, 이형근, “Wetted-wall column을 이용한 배연탈황 공정에서 첨가제의 성능 연구”, 1998년 5.1-2, 서울, 대한환경공학회 춘계학술발표회
- 박영수, 윤혜식, 조항대, 최병문, 김철수, 이형근, “ $Mg(OH)_2$ 를 이용한 배연탈황공정의 운전 특성”, 1998년 10.23-24, 광주, 한국화학공학회 추계학술발표회
- 윤혜식, 조항대, 박영수, 최병문, 김인원, 이형근, “배연탈황공정에서 $Mg(OH)_2$ 슬러리에 대한 SO_2 의 흡수”, 1998년 10.23-24, 광주, 한국화학공학회 추계학술발표회
- 김은호, 이재천, 이형근, 김인원, “습식배연탈황공정에서 SO_2 흡수에 대한 혼합 유기산 첨가제의 효과”, HWAHAK KONGHAK, 36, 5, 827-831(1998).
- 이형근, 조항대, 박영수, 최병문, 김인원, “ $Mg(OH)_2$ 탈황공정에서 흡수탑의 형태에 따른 물질전달 비교”, 1999년 10.22-23, 마산, 한국화학공학회 가을학술대회
- McMichael, W. J., Fan, L. S., and Wen, C. Y., “Analysis of Sulfur Dioxide Wet

Limestone Scrubbing Data from Pilot Plant Spray and TCA Scrubbers", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 15, 3, 459-467(1976).

- Nielson, C.H.E., S. Kill, H.W. Thomsen and K. Dam-Johansen, "Mass Transfer in Wetted-wall columns: Correlations at high Reynolds Numbers," CES, 53, 495-503(1998).
- Gellenbeck, R. S., and Owens, F. C. II, "WM. H. Zimmer Generating station's magnesium enhanced lime FGD system", presented at 1990 SO₂ Control Symposium, May 8-11. 1990 Sheraton New Orleans Hotel, New Orleans. Louisiana.
- Lani, B., College, J., and Babu, M., "Results of thiochlor testing: Magnesium-lime FGD with high SO₂ removals and salable by-products", presented at the 1995 SO₂ Control Symposium, Miami, FL(Jan. 1995).
- Wu, S. R., Hsu, H. W., Uen, T. W., and Chen, R. Y., "Performance results from the operation of an MgO-based FGD system", presented at the 1995 SO₂ Control Symposium, Miami, FL(Jan. 1995).