

SO₂와 NO_x 동시제거를 위한 흡수제의 반응성

이형근, 최원길, 조항대, 민병무
한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

A Study on the Reactivity of Absorbent for Combined Removal of SO₂ and NO_x from Flue Gas

Lee Hyung-Keun, Choi Won-Kil, Jo Hang-Dae, Min Byung-Moo
Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research

1. 서 론

일반적으로 소각로 등의 유해가스를 처리하기 위해서는 ESP나 여과포를 이용하여 분진을 제거한 후에 SO₂를 제거하기 위한 반건식 탈황공정을 설치하게 되며, 이와는 별도로 NO_x를 제거하기 위해서는 SCR 또는 SNCR 공정을 별도로 설치하게 된다.

이와는 달리 한 공정에서 SO₂와 NO_x를 동시에 제거하기 위한 연구가 그동안 많이 진행되었지만 상업화단계에 도달하기 위해서는 기존의 공정에 비해 기술적 완성도, 경제성 등 해결해야 될 많은 문제가 남아 있다.

최근 건식 및 반건식공정을 이용하여 연소배가스를 처리하기 위한 흡수제 제조에 관한 다양한 연구가 발표되었으며, 특히 석탄회재를 이용하여 SO₂ 제거효율 및 경제성향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1].

이와는 별도로 흡수제의 반응성 및 흡착성향상을 도모하여 SO₂ 뿐만 아니라 NO_x를 동시에 제거하기 위한 시도가 있었다. 즉 일본 호카이도 전력회사(HEPCO)와 미쓰비시중공업(MHI)에서는 공동으로 석탄회재와 생석회, 석고를 이용하여 SO₂ 및 NO_x를 동시제거하는 흡수제를 개발하였으며, 이를 이용하여 만든 공정을 LILAC(Lively Intensified Lime-Ash Compound)공정이라 하였다. Duct 주입 공정에서 이 흡수제를 이용하여 SO₂와 NO_x를 각각 80% 및 40%를 제거하였다 [2]. 또한 체코 IPC에서는 sodium계 화합물 및 Ca(OH)₂가 SO₂ 및 NO_x와 반응성이 매우 좋다는 것을 확인한 바 있다. NaHCO₃를 이용할 경우 SO₂는 90%이상, NO_x는 50% 제거함을 보였다[3].

본 연구에서는 건식 및 반건식공정에서 연소배가스 중의 SO₂와 NO_x를 동시에 제거하기 위한 흡수제를 개발을 위해 일차적으로 알카리계의 화합물을 선정하고 이 화합물의 반응성 및 흡착성향상을 위한 일련의 과정을 거쳐 제조한 흡수제의 반응성을 측정하고 상호 성능을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 흡수제제조

SO₂와 NO_x를 동시에 제거하기 위한 실험대상 알카리제로는 CaO, MgO, NaHCO₃를 선정하였으며, 이들 각각을 fly ash 또는 분말활성탄을 혼합하여 흡수제를 제조하였다.

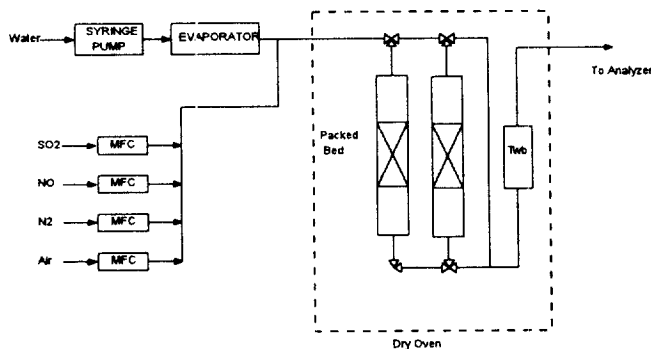
또한 알카리제의 각각의 SO₂와 NO_x에 대한 반응성을 향상시키기 위해 이들을 water bath에서 교반하면서 일정한 온도, 시간 하에서 수화(hydration)반응을 진행하였으며, 이와는 별도로 일정비율의 fly ash(FA) 또는 활성탄(AC)을 초기에 알카리제와 혼합하고 수화반응을 진행하였다. 반응에 의해 생성된 흡수제는 dry oven에서 건조시킨 후 일정한 크기로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

2.2 실험장치 및 방법

고정층 반응기 내에 흡수제 및 quartz sand를 혼합하여 충전하고 반응기 상부에서 모사가스가 유입되어 흡수제와 반응된 후에 배출되며, 이 시스템은 모사가스 공급부분, 반응기 부분, 반응가스 분석 및 데이터측정부분 등으로 구성되었다.

반응기는 내경 25mm, 높이 250mm인 스텐레스 스틸관으로 제작되었다. 반응기에 유입되는 가스는 SO₂, NO, 공기 및 질소가스로 구성된 모사가스로서 유입 총량은 2.5 - 3.0 L/min이며 Mass Flow Controller를 이용하여 일정하게 공급하였다. 반응기 내의 습도를 일정하게 유지하기 위하여 Syringe pump를 이용하여 물을 주입하며, 이것은 증발기(evaporator)에서 완전히 증발되어 증기상태로 공급된다. 이 시스템의 흐름도는 [그림 1]와 같다.

반응기에 유입되는 가스 및 반응 후의 SO₂, NO 및 NO_x를 연속적으로 측정하기 위하여 SO₂는 Chung Engineering사의 IR type의 SO₂ 분석기를 사용하였으며, NO 및 NO_x를 분석하기 위해서는 2대의 Thermo Environmental사의 Chemiluminescent type의 NO-NO₂-NO_x 분석기(Model : 10AR)를 이용하였다. 한 대는 NO를, 다른 한 대는 NO_x를 연속적으로 측정하고 NO₂는 NO_x와 NO의 농도차로 계산하였다.



[Figure 1] Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 실험결과 및 고찰

[그림 2]는 시간에 따른 반응기체의 출구농도를 시간에 따라 나타낸 것으로 시료 NaHCO_3 를 수화반응을 통해 modified된 시료의 성능을 나타낸 것이다. 실험은 반응온도 150°C , 수분의 농도는 5 vol%에서 진행되었으며, 유입NO농도는 250 ppm, SO_2 는 1800ppm이었다.

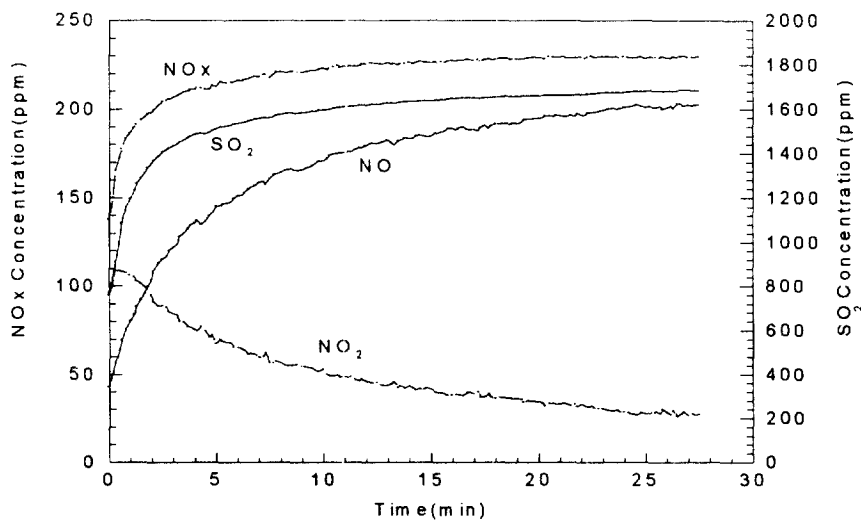
그림에서 보는 바와 같이 실험이 시작됨에 따라 NO 및 SO_2 의 농도는 급격히 감소되지만 NO_2 가스가 110ppm정도 발생되어 시간에 따라 감소함을 보여 준다. 기본실험에서 모사가스 중에 수분이나 SO_2 가 존재하지 않으면 NO의 제거반응이 전혀 진행되지 않는 것으로 보아 수분과 SO_2 가 NO와 NaHCO_3 반응 및 NO_2 로의 산화반응에 촉매적 역할을 하는 것으로 예상된다.

[그림 3]은 NaHCO_3 의 수화반응시 FA 또는 AC를 혼합하여 제조한 것의 성능을 나타낸다. 그림에서 NO_x 및 SO_2 의 제거된 양은 break through curve에서 반응 후 20분되었을 때까지의 제거된 양을 계산에 의해 구한 것이며, reagent의 양은 반응기에 주입된 시료의 양으로서, y축은 제거된 가스의 양과 흡수제의 mole ratio를 나타낸 것이다.

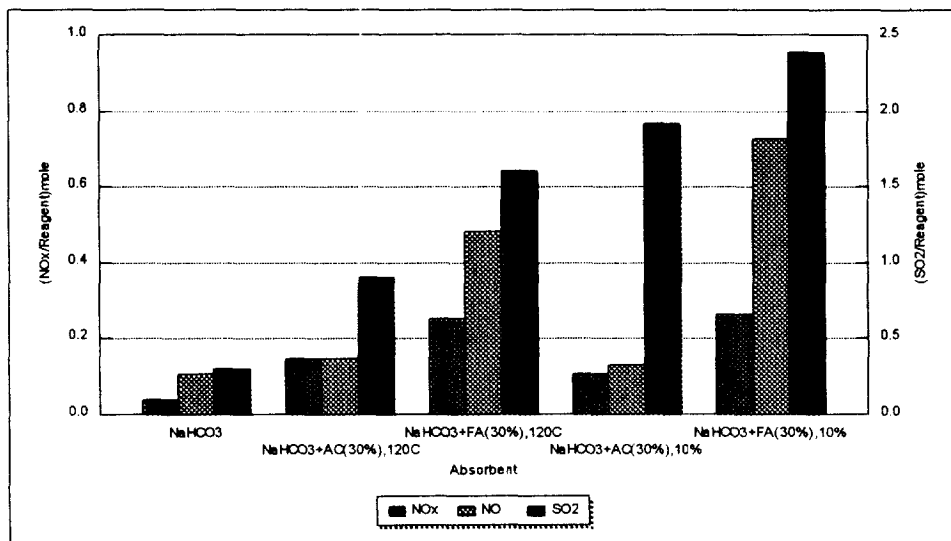
그림에서와 같이 FA 또는 AC를 혼합한 것이 혼합하지 않은 것에 비해 상대적으로 높은 값을 나타내며, FA가 AC에 비해 다소 제거성능이 우수함을 보여 준다. 그러나 FA를 혼합한 경우에는 NO_2 가 상당량 발생하지만 AC의 경우에는 거의 발생하지 않는 것으로 보아 AC는 NO_2 의 발생을 억제하던가 아니면 생성된 것을 흡착에 의해 제거하는 것으로 예상되며 이에 관한 연구가 계속 진행될 것이다.

참고문헌

1. Kind, K. K., and Rochelle, G. T., "Preparation of advacate reagent in a flow reaction", presented at the 1993 SO_2 Symposium, Boston, MA(Aug. 1993).
2. Nakamura, H., Ueno, T., Tatani, A., and Kotake, S., "Pilot-scale test results of simultaneous SO_2 and NO_x Removal using powdery form of LILAC absorbent", presented at the 1995 SO_2 Control Symposium, Miami, FL(Jan. 1995).
3. Mocek, K., Stejskalov, K. Bach, P., Lippert, E., Bastl, Z., Spirovov, I., and Erd s, E., "Study of the reactivity of sodium compounds and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ towards SO_2 and NO_x ", presented at the 1995 SO_2 Control Symposium, Miami, FL(Jan. 1995).



[Figure 2] Gas concentration curves of SO₂ and NO_x for the modified NaHCO₃ absorbent at 150°C.



[Figure 3] Comparison of removed SO₂ and NO_x vs. absorbent mole ratio.