

## 산업용 보일러의 배연탈황 및 탈질에 관한 연구

이태호\*·정순형\*·정홍기\*\*

\*대구보건전문대학 교수

\*\*삼성정밀화학(주)

## A Study on Desulfurization and Denitrification of Flue Gas in Industrial Boiler

Tae Ho Lee\*·Soon Hyung Chung\*·Hong Ki Jeong\*\*

\**Tae Gu Health Junior College*

\*\**Sam Sung Fine Chemical Co., Ltd*

### Abstract

The objective of this study was to investigate the effect on desulfurization and denitrification of flue gas by utilizing  $Mg(OH)_2$  and NaOH as reagents in industrial boiler. We used packed absorber with Tellerette in all cases. And pH of circulation solution, rate of liquid per gas in absorber, COD concentration by pH variation in oxidation basin were investigated.

The following conclusions were obtained from experimental results:

1. Concerning running cost for reagents,  $Mg(OH)_2$  reagent for treatment of flue gas was more economical than NaOH.
2. While  $Mg(OH)_2$  and NaOH as absorbents were used, then the ratio of desulfurization was 96 and 97% respectively and nitrification was recorded 29 and 25%.
3. In this absorption test, the optimum condition for ratio of liquid per gas, pH and nonregenerable salt concentration of circulation solution were  $3.6 \ell / Nm^3$ , 6.0, 0.5~1.0% respectively.
4. Initial COD in oxidation basin was 800~1,000ppm, after adjusting to pH 7.0, COD of effluent water was less than 20ppm.

## I. 서 론

요즘 지구환경문제에 대한 관심이 집중되어 있고, 그 중에서도 특히 산성우에 의한 환경파괴에 우려의 소리가 높아지고 있는데, 오염의 원인물질로 유황산화물과 질소산화물이 지적되고 있다<sup>1)</sup>. 이들 유황산화물과 질소산화물의 저감대책으로서 배연탈황, 탈질, 중금속이 점점 증가되고 있다. 국내 수도권을 비롯한 대도시지역의 대기오염도는 LNG와 같은 청정연료의 대체효과와 저유황유의 보급정책에 따라 감소추세를 보이고 있으나 공업지역에서의 오염도는 여전히 심각한 실정으므로 배기가스의 탈황, 탈질은 당연한 우리의 문제로써 해결하여야만 할 긴급한 과제이다.

석탄과 석유와 같은 화석연료를 사용하는 화력발전소, 산업용 보일러 및 가정용 보일러는 연소후 발생하는 배기가스에는 유황산화물, 질소산화물, 일산화탄소 및 입자상물질을 함유하고 있다. 그 중에서도 유황산화물처리는 대형 화력발전소의 경우 석회석고법이 주종을 이루고 있으며, 산업용 보일러는 가성소다법과 수산화마그네슘법을 채택하고 있고, 전자빔에 의한 탈황은 개발중에 있다<sup>2)</sup>. NaOH를 SO<sub>2</sub> 흡수제로 사용하는 공정은 탈황율은 좋으나 운영비가 고가인 것이 단점으로 지적되고 있다<sup>3)</sup>. Mg(OH)<sub>2</sub>법은 가격이 저렴하고, 탈황후 발생하는 황산염은 물에 대한 용해도가 높아 슬러지가 발생되지 않고 바다물에 존재하므로 해안에 인접한 공장은 해안방류가 가능하다. 질소산화물의 처리방법은 암모니아 주입법 등이 개발되어 있고 저NO<sub>x</sub>버너 등도 개발되어 있다. 이들 오염물질의 환경기준은 선진국 수준까지 상향시키기 위해서는 정부의 지속적인

연료정책과 산업체의 배연탈황, 탈질설비는 피할 수 없다고 생각된다.

본 연구에서는 향후 오염물질에 대한 국내 배출허용기준이 총량규제가 적용될 것이 확실시 되므로 이에 대비하여 산업체 보일러의 배기가스를 대상으로 탈황, 탈질 실험을 하였다. Mg(OH)<sub>2</sub>를 흡수제로 사용하여 흡수탑에서 pH에 따른 탈황과 탈질효과, 액기비, 순환액 중의 염농도, 산화조에서의 pH변화에 대한 COD농도 및 흡수제의 운영비를 비교, 고찰하여 그 결과를 기술하였다.

## II. 재료 및 방법

본 연구에 사용한 시료는 중유를 연료로 하는 산업체 보일러의 연소후 배출되는 연소가스를 이용하였으며 시료의 성상을 Table 1에 정리하였다. 보일러에 사용된 연료는 유황함량 1.6%인 벵카-시유이며, 연소후 배기가스중의 SO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 농도는 각각 880, 250ppm이었으며, 분석은 환경오염공정시험법<sup>4)</sup>과 Standard methods<sup>5)</sup>에 준하였다.

Table 1. Components of flue gas in industrial boiler

Components	Unit	Value
SO <sub>x</sub>	ppm	880
NO <sub>x</sub>	ppm	250
CO	ppm	280
Dust	mg/Sm <sup>3</sup>	600

본 실험에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1의 장치는 부식에 강한 스텐레스강으로 제작하고 가스냉각조, 흡수조, 산화조로 구성하였으며, 흡수조는 Tellerette 충전물을 내장하여 기액접촉면적을 크게하여

탈황, 탈질효율이 최대가 되도록 하였으며, 흡수탑과 산화탑 하부에는 아황산염의 산화를 위하여 스파저 노즐을 설치하여 공기를 주입하였다. Mg(OH)<sub>2</sub>의 투입은 pH 미터로 조절 공급하였다.

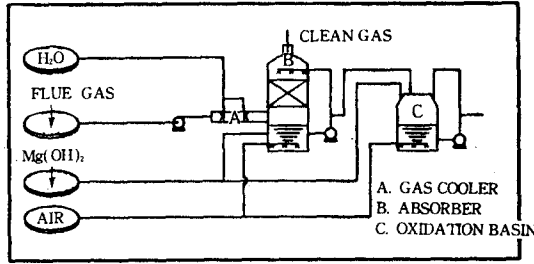


Fig. 1. Schematic diagram of absorption system.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. pH 변화에 따른 탈황, 탈질효과

유럽의 경우 1995년까지 SO<sub>2</sub>배출량을 1980년 배출량의 30%를 감소하는 제네바조약을 발효하였고, 미국에서는 2000년까지 1990년 배출량의 50%까지 저감토록 법개정하였다.

연소가스의 인입온도는 170°C로서 처리가스의 효율을 증대하기 위하여 흡수탑 인입가스 온도를 냉각수와의 항류접촉에 의하여 55~60°C로 조절하였다. 흡수탑에서 순환용액의 pH와 배기가스의 탈황율과의 관계를 Fig. 2에 도시하였는데 Mg(OH)<sub>2</sub>와 NaOH를 흡수용액으로 각각 사용할 경우 pH 5.5에서 탈황율은 각각 93, 94%, pH 6.0에서는 각각 96, 97%, pH 6.5 이상에서는 효율은 그 이상 증가하지 않았다. Fig. 3은 순환액의 pH와 탈질율과의 관계를 나타낸 것으로서 흡수제 Mg(OH)<sub>2</sub>와 NaOH를 각각 사용하였을 때 pH 5.

5에서 각각 27, 22%, pH 6.0에서 29, 24%, pH 6.5일 때 29, 25%이었다. 이와 같이 흡수제 Mg(OH)<sub>2</sub>와 NaOH는 NO<sub>x</sub>를 25~30% 제거할 수 있었는데, 탈질율을 향상시키기 위해서는 이에 대한 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

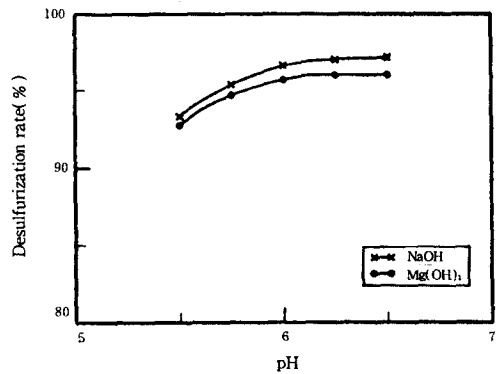


Fig. 2. Desulfurization rate versus pH in absorber.

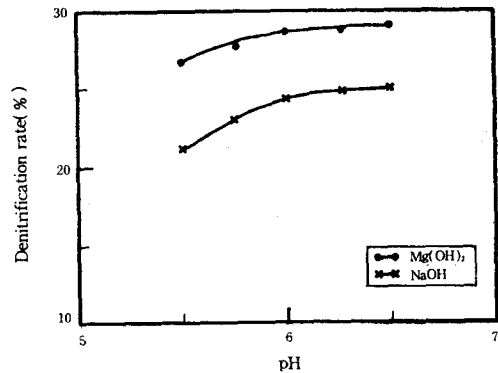
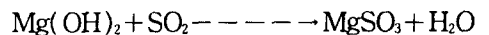


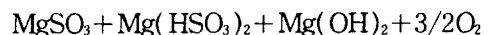
Fig. 3. Denitrification rate versus pH in absorber.

흡수탑과 산화탑에서 SO<sub>2</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub>의 반응은 아래와 같다.

— 흡수부 반응



— 산화부 반응





배기가스중의 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>를 제거하는 방법은 선진국에서 20년 전부터 개발검토되어 왔으나, 물에 용해가 어려운 NO<sub>2</sub>는 건식법으로, 물에 용해가 쉬운 SO<sub>2</sub>는 습식법으로 처리하는 것이 합리적이며 건식탈질법과 습식탈황법을 조합하는 것이 좋다고 보고하고 있다<sup>6)</sup>.

2. 액기비에 따른 탈황율

Fig. 4는 액기비 변동에 따른 탈황율과의 관계를 나타내었다. Fig. 4에 의하면 흡수제 Mg(OH)<sub>2</sub>를 사용하였을 경우 액기비 3.6 l/Nm<sup>3</sup>에서 96%의 탈황율을 나타내고 있는데 NaOH용액은 액기비 3.4 l/Nm<sup>3</sup>에서 최대를 보이고 액기비를 증가하여도 탈황율은 증가되지 않음을 알 수 있었다.

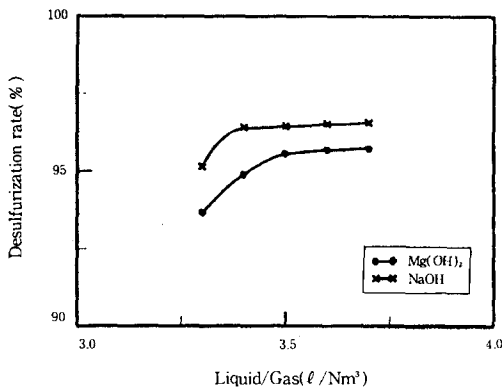


Fig. 4. Desulfurization rate versus liquid/Gas

이와 같은 현상은 흡수탑내에 내장된 충전물은 용액의 성분에 따라 기액접촉효과가 다를 것으로 생각되는데, 清水 拓 等<sup>7)</sup>이 보고한 바에 의하면 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용한 석회석고법은 충전층이 CaSO<sub>4</sub>로 인하여 폐쇄현상이 발생되기 때문에 충전층이 없는 것이 대부분이며 액기비는 14~16 l/Nm<sup>3</sup>로서 대단히 높다고 보

고하고 있다. 따라서 Ca(OH)<sub>2</sub>법은 Mg(OH)<sub>2</sub> 및 NaOH법보다 장치의 규모가 크고, 전체전 설면적이 약 2배나 소요된다.

순환용액중의 불용성의 염은 알카리 흡수제에 포함된 미량의 불순물인 CaO, SiO<sub>2</sub>에 의한 것으로, 이들 성분이 배기가스중의 SO<sub>2</sub>와 반응하여 CaSO<sub>4</sub> 및 CaSO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>와 같은 퇴적물을 생성한다. 이 퇴적물은 순환수중에 농축되어 충전층을 폐쇄하여 기액접촉효과를 반감시키고 탈황효율을 감소시키는 결과를 초래한다. 연속 운전시 퇴적물 농도가 0.5~1.0%에서는 장시간 운전시에도 효율이 양호하였으나 2%를 초과하여 10일 운전한 결과 탈황효율이 90% 이하까지 감소하였다.

3. pH 변화에 따른 COD

흡수탑의 용액은 산화조로 이송되어 미산화된 MgSO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등이 알카리용액과 반응하여 산화되는데, 산화조 유입용액의 COD값은 800~1,000ppm이었다. Fig. 5는 산화조에 용액의 pH와 COD와의 관계를 나타내었는데, pH 6.5에서 COD는 50ppm, pH 7.0일 때 20ppm으로 나타났으며 pH를 그 이상 증가시켜도 COD값은 감소하지 않았다. 사용한 알카리용액 Mg(OH)<sub>2</sub>와 NaOH는 산화정도가 비슷한 결과를 나타내었다. Table 2<sup>6)</sup>는 탈황후 생성되는 염의 용해도를 나타낸 것으로서 MgSO<sub>4</sub>는 물에 대한 용해도가 크나, CaSO<sub>4</sub>는 불용성이므로 침전물처리를 필요로 한다.

4. 흡수제의 운영비 비교

국내 산업체 보일러의 배연처리 실적은 없으며, 화력 발전소와 열병합 발전소는 '99년도 까지 상당한 증가가 예상되나 대형 화력 발전소의 경우 석회석고법을 채택하고 있으므로

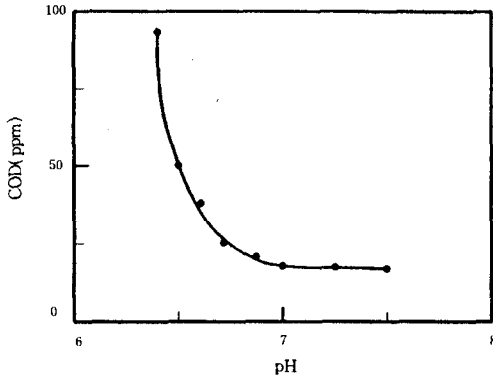


Fig. 5. COD versus pH in oxidation basin.

Table 2. Solubility of formed products in water.

Items	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Remarks
Molecular weight	246	172	268	
Solubility	72.40	0.223	44.90	g/100g H <sub>2</sub> O

부생되는 석고의 공급량이 수요보다 많기 때문에 상당량은 매립되어야 할 것으로 예측된다.

본 연구에서 운영비 비교는 흡수제의약품비만 상호비교하고 투자비, 인건비 및 동력비는 제외하였다. Table 3은 흡수제의 연간 운영비를 나타내었는데, Mg(OH)<sub>2</sub> 흡수제가 NaOH보다 경제적이었다. 비교 기준은 아래와 같다.

- (1) 병카시유의 유황함량: 1.6%
  - 배기가스 유량 : 10,000Nm<sup>3</sup>/Hr
- (2) 인입 SO<sub>2</sub>농도 : 880ppm
  - 배출 SO<sub>2</sub>농도 : 50ppm
- (3) 흡수제 단가(순도 100%)
  - Mg(OH)<sub>2</sub> : 240천원/MT
  - NaOH : 260천원/MT

Table 3. Cost of chemicals per year.

Item	Mg(OH) <sub>2</sub>		NaOH	
	Consumed (Ton/Y)	Cost (x ₩1,000)	Consumed (Ton/Y)	Cost (x ₩1,000)
Chemical	160	38,400	220	57,200

#### IV. 결 론

산업체 보일러에서 연소후 발생되는 배기가스 중의 유황산화물과 질소산화물을 연구대상 물질로 선정하여 흡수탑에서 탈황, 탈질 실험을 하였다. 배연탈황, 탈질은 흡수제로 Mg(OH)<sub>2</sub> 및 NaOH를 사용하여 흡수에 영향을 주는 pH, 순환용액과 가스의 액기비, 순환용액의 염농도, 산화조에서 pH변화에 대한 COD농도를 고찰하고 흡수제 운영비를 상호비교 하였다. 국내 화력 발전소는 '98년도까지 탈황설비가 설치될 것으로 고려되며, 산업체 보일러는 총량규제에 대비하여 연구와 현장설치가 증가할 것으로 생각된다.

이상의 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 산업용 보일러에서 배연탈황, 탈질 흡수제의 운영비는 Mg(OH)<sub>2</sub>가 NaOH보다 유리하였다.
2. Mg(OH)<sub>2</sub> 및 NaOH를 흡수제로 사용하였을 때 배연탈황율은 각각 96, 97%이었고, 탈질율은 각각 29, 25%이었다.
3. 흡수탑에서 액기비는 3.6 l/Nm<sup>3</sup>, 순환수의 액성은 pH 6.0, 순환수중의 염농도는 0.5~1.0% 일 때 최적조건이었다.
4. 산화조 유입용액의 COD농도는 800~1,000ppm, pH 7.0로 조정하여 미반응물이 산화된 후 유출수의 COD는 20ppm이었다.

## 참고 문헌

1. H. Matsuda, A. Shawabkeh & M. Hasatani : Comparative Reactivity of Ca (OH)<sub>2</sub> Derived Oxides for SO<sub>2</sub> Capture, J. Chemical Engineering of Japan, Vol. 27(5), p.650, 1994.
2. 徳永 興公 : 電子 ビーム利用の排煙處理法, 化學裝置, Vol. 34(8), pp.55-59, 1992.
3. V. Kwong & R.E. Meissner : The Sulfur Roundup Ahead, Chemical Engineering, vol. 102(2), p.80, 1995.
4. 綠苑出版社 : 環境汚染公定試驗法, 1992.
5. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed., APHA, AWWA, WPCF, 1981.
6. 多谷 淳 & 清水 拓 : 排煙脫硫技術の動向, 化學裝置, Vol. 34(8), p.45, 1992.
7. 清水 拓 & 多谷 淳 : 濕式石灰石膏法 による排煙脫硫技術と實際例, PPM, Vol. 24 (9), pp.16-20, 1993.
8. R. H. Perry : Perry's Chemical Engineers' Handbook, Mcgraw-Hill, 1984.