

습식 석회석 배연 탈황 공정에서의 석회석 재생 특성

손종렬[†] · 문경환 · 모세영*

고려대 보건대학 환경위생과 · *충북대학교 환경공학과

Characteristics of Limestone Regeneration in the wet Limestone FGD Process

Jong Ryeul Sohn, Kyung Whan Moon, Se Young Mo*,

Korea University · *Chungbuk National University

ABSTRACT

This study was performed to develop the modified FGD(Flue Gas Desulfurization) process which can eliminate the possibility of generating secondary pollutants. Limestone was regenerated by adding ammonium hydroxide and carbon dioxide, and reusing it as a absorbent in FGD gypsum process.

A series of the new or modified FGD process which include desulfurization and regeneration of limestone from $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, were carried out under various experimental conditions.

The results showed that the optimum injection ratio for regeneration of limestone was 0.3 ml/min of CO_2 flow rate, 2 ml of NH_4OH per 0.01M of reagent grade $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and the optimum regeneration temperature was 50 .

The increaser was the number of times of limestone regeneration, the faster was the breakthrough point of desulfurization at the desulfurization process which the regenerated limestone was used. Then the efficiency of desulfurization was decreased.

This study can be confirmed the possibility for reuse of regenerated limestone due to the similarity of desulfurization characteries both reagent grade calcium carbonate and regenerated calcium carbonate. Finally, it appeared that the new technology using regenerated limestone can be applied to the FGD process.

Keywords: FGD(Flue Gas Desulfurization)Process, Limestone, Regeneration, Calcium Carbonate

I. 서 론

습식 석회석 공정(Wet Limestone Process)은 기술적으로 안전하고 경제적으로도 안정적인 배연탈황 공정으로서 현재 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 공정 중의 하나이다.

습식 석회석 공정은 공정이 간단하여 운전이 용이하고, 흡수제로 사용되는 석회석의 양이 풍부할 뿐 만 아니라 비교적 저렴한 장점을 갖고 있으며, 비교적 우수한 탈황효율을 보이고 있다. 그러나, 이 공정은 공

정부산물로 발생하는 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등에 의한 Scaling, Plugging, Corrosion, 그리고 Erosion등의 발생가능성이 있으며, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 생성량이 많아 매립처분시 매립지의 확보문제나 매립으로 인한 2차 환경오염문제 발생 등 부생석고의 처리가 곤란한 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.^{1)~3)}

그러므로 본 연구의 목적은 이러한 문제를 해결하고자 현재 기술적으로나 경제적으로 가장 안정적인 습식 석회석공정에서 부생석고의 발생을 최소화할 수 있는 새로운 공정의 개발이나 기존의 공정을 수정, 보완하는 기술개발이 매우 필요한 실정이므로 기존의 습식 석회석 공정에 부생석고 재생 공정과 재생된

[†]Corresponding author : Korea University
Tel : 02-940-2860, Fax : 02-943-5304
E-mail : sun@korhealth.ac.kr

석회석을 재순환시키는 수정습식 석회석 공정을 제안하고 이 공정을 개발하기 위한 기본적인 조건을 제시하고자 본 연구를 수행하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치 및 재료

CaCO₃의 기본적인 탈황효율을 확인하기 위한 탈황반응기는 내경과 높이가 각각 9cm 와 15cm인 Pyrex 유리제 기포분사형 반응기를 사용하여 탈황효율을 측정하였으며, 기포분사기는 자연산 분산석을 사용하였다. 재생석회석의 반응기는 내경과 높이를 각각 4.5cm 와 16.5cm로 하여 같은 재질의 반응기를 사용하였다.

탈황실험과 재생실험은 모두 반응기를 온도조절용 항온수조에 넣어 반응온도가 균일하게 유지될 수 있도록 하였다.

시료가스는 순도가 99.9%인 아황산가스와 압축공기를 혼합시킨 혼합가스를 사용하였으며, SO₂분석은 아황산가스분석기(Signal Microprocessor 2800M, England)를 사용하였으며, SO₂분석기의 분석결과를 A/D Convertor를 이용하여 컴퓨터에 30~60초 간격으로 기록되게 하였다. 본 연구에서 사용된 실험장치는 Figure 1과 같다.

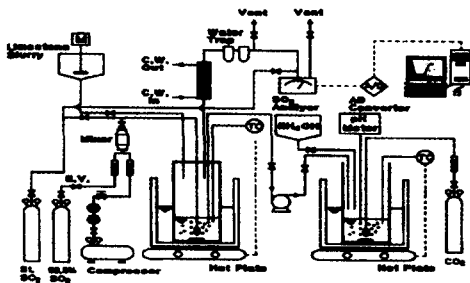


Figure 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2. 실험방법

가. 석회석을 이용한 습식기포분사형

석회석 배연탈황공정

시약급 석회석의 탈황효율과 반응영향인자를 알아보기 위해 SO₂농도 및 유량을 1,000ppm, 4 l/min으로 고정하였고, 석회석의 주입농도를 0.2, 0.4 wt%로 하였으며 전체 반응액량을 200ml가 되도록 하였다.

또한 반응온도는 각각 20, 35, 50, 그리고 60 로 하여 실험하였다.

탈황효율은 아황산가스와 공기의 혼합가스중의 농도(Cin, ppm)와 흡수곡선상의 파괴점에서의 아황산가스와 공기의 혼합가스의 농도(Cout, ppm)로부터 식 $\eta_{desulf.} = [(Cin - Cout) / Cin] \times 100$ 에 의해 산출하였다.

나. 석회석재생공정

석회석을 이용한 습식석회석 배연탈황공정의 부산물로 발생하는 석고(CaSO₄ · 2H₂O, Gypsum)로부터 석회석을 재생하고, 이때 반응변수의 영향을 파악하고 탄산가스 및 암모니아 그리고 반응온도 간의 최적조건을 찾기 위해 탄산가스 및 암모니아의 주입량, 그리고 반응온도에 대한 영향을 검토하였다. 실험재료로 시약급의 암모니아수와 석고를 사용하였으며, 탄산가스는 99% 순도의 탄산가스를 사용하였다. 석고의 주입농도는 200ml당 0.344g을 주입하였으며, 탄산가스는 0.1, 0.2, 0.3 l/min으로 주입하였다. 또한 암모니아수의 주입량은 0.5, 1.0, 2.0 그리고 4.0ml로 하였고, 반응온도는 30, 40, 50, 그리고 60°C로 실험하였다. 또한 탄산가스 주입시간은 재생반응기 내부의 pH를 측정하여 pH치가 안정화되는 시점으로 하였다.

그리고 석고용액에 암모니아를 각각 0.5~4.0ml를 주입하고, 탄산가스를 0.1~0.3 l/min를 주입하여 재생반응을 진행하였고 반응이 종결되면 석회석은 불용성 염을 형성하게되고, 유안은 용해성 염을 형성하게되므로 여과지로 여과한 후 여과지를 건조하여 석회석을 재생하고, 유안은 여과액을 2~3일 동안 건조 후 여액이 모두 증발될 때까지 회수하였다. 본 연구에서 석회석의 재생율을 결정하기 위한 재생율($\gamma_{Reg.}$)은 사용된 석회석의 질량(M_{in})과 재생된 석회석의 질량(M_{Reg.})으로부터 식 $\gamma_{Reg.} (\%) = (M_{Reg.} / M_{in}) \times 100$ 에 의해 산출하였다.

다. 재생 석회석을 이용한 습식 석회석 배연탈황공정 탄산가스 주입유속 및 주입시간은 5 l/min, 5min, 그리고 암모니아수는 주입량은 5ml로 이론/최적 주입량에 비해 과량을 주입하여 재생석회석의 탈황효율을 검토하는데 있어 석회석의 재생율이 영향을 미치지 않도록 하였으며, 재생반응온도는 최적온도로 나타난 50°C로 하여 실험하였다.

우선 시약급의 석회석(CaCO₃, Calcium-Carbonate)을 이용하여 2절의 가 항의 실험변수를 이용하여 탈

황한 후, 여기서 발생된 흡수액에 암모니아수 5ml과 탄산가스를 5 l/min으로 10분간 주입하고, 2절의 나향에서와 같은 방법으로 석회석을 재생하였다. 그러나, 이때 재생율이 100 %가 되지 않으므로, 이러한 과정을 2~3회 반복하여 시약급의 석회석과 동일한 주입농도(0.2, 0.4 wt %)로 탈황시켜 시약급과 재생 석회석의 탈황효율을 비교·검토하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 석회석을 이용한 습식 기포분사형

배연탈황공정

석회석의 주입농도를 0.2 wt %로 하고 탈황반응온도를 각각 20, 35, 50, 그리고 65℃로 하여 실험하였을 때, Figure 2에서와 같이 각 온도에서의 파괴점(Breakthrough Point)은 각각 22.5, 20.5, 18.5, 그리고 17.5 분으로 나타났으며, 이때 아황산가스의 평균 제거율은 95.84, 94.01, 92.44, 그리고 92.97 %로 매우 양호한 것으로 나타났다.

탈황반응온도가 높을수록 파괴점이 나타나는 시간이 짧아지고 아황산가스 평균제거율이 낮아지게 되는데, 이는 아황산가스의 물에 대한 용해도가 온도가 증가할수록 낮아져서 나타나는 현상이다. 그러나 아황산가스의 평균제거율은 약 92~96% 정도로 나타나 일반적인 습식 석회/석회석 공정(WetLime/-Limestone Process)에서의 탈황효율과 유사한 경향을 보이는 것으로 확인되었다.²⁾

Figure 3에서와 같이 석회석의 주입농도를 0.4 wt %로 했을 때에는 0.2 wt %에서와 유사한 경향을 보이고 있다. 즉, 탈황반응온도를 20, 35, 50, 그리고 65℃로 하였을 때, 파괴점은 41.0, 37.0, 36.5, 그리고 35분으로 나타났으며, 이때 아황산가스 평균제거율은 95.64, 94.14, 92.87, 그리고 92.16 %로 나타났다.

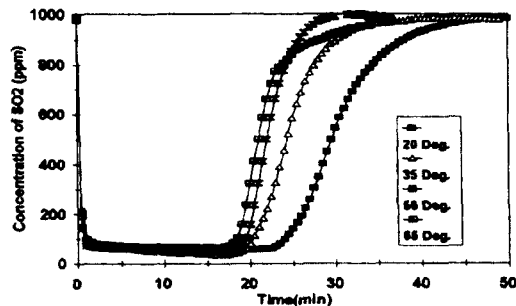


Figure 2 The concentration profiles of sulfur dioxide vs. reaction time for various temperature at 0.2 wt % CaCO₃ slurry

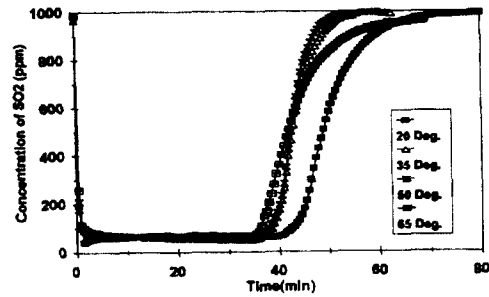


Figure 3 The concentration profiles of sulfur dioxide vs. reaction time for various temperature at 0.4 wt % CaCO₃ slurry

2. 시약급석고(CaSO₄ · 2H₂O, Gypsum)을 이용한 석회석 재생공정

습식 석회/석회석 배연탈황에서 발생하는 부생석고로부터 탄산칼슘을 재생하기 위한 공정에 사용되는 탄산가스 및 암모니아 등은 그 자체로서도 환경에 미치는 영향이 매우 크므로 재생공정에서 탄산가스 및 암모니아 주입량 그리고 반응온도의 최적조건을 결정하는 것은 매우중요하다.

따라서 각 실험조건에 따른 실험에 대한 결과를 설정된 탄산가스 주입량 조건에서 암모니아수의 주입량에 대한 각 재생반응온도에서의 탄산칼슘의 재생율로써 정리하여, Figure 4.5, 그리고 6에 도시(圖示)하였다.

실험결과를 살펴보면, 탄산가스의 주입량 변화에 대한 탄산칼슘 재생율은 주입량이 증가함에 따라 다소 증가하지만, 재생율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 탄산가스의 주입량이 증가하게 되면, 탄산가스의 유속이 증가하게 되어, 탄산가스 기포의 직경이 커지거나 기포들이 서로 합쳐지는 합체(coalescence)현상이 발생되고, 기포의 상승속도가 증가하게 된다.⁴⁾⁵⁾ 이는 다른 물질과의 접촉면적 및 접촉시간을 상대적으로 감소시켜 탄산가스 주입량 증가로 인한 영향을 감쇄시키는 것으로 판단된다.

재생반응에 있어서 반응온도에 대한 영향은 Figure 4, 5, 그리고 6에 나타난 바와 같이 탄산가스 주입량보다 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 반응온도 증가에 따른 재생율의 증가가 현저히 보이는데, 이는 참고문헌에서 지적된 바와 같이, CaCO₃의 재생에 있어 최적 재생온도가 40~50℃임을 확인해 주는 결과라 할 수 있다.⁶⁾⁷⁾⁸⁾

탄산칼슘의 재생반응에 있어서 암모니아 주입량에

대한 영향은 반응온도와 마찬가지로 탄산칼슘 재생율에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. Figure 4, 5, 그리고 6에 제시한 바와 같이, 암모니아수 주입량을 증가시키게 되면, 탄산칼슘 재생율이 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 설정된 시약급 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)의 주입농도(0.344g of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/200\text{ml}$ of Dist. Water, 0.01 M)에서 이론적으로 필요한 암모니아수의 주입량인 0.5ml를 주입할 경우, 매우 낮은 재생율을 보이고 있어, 보다 높은 재생율을 확보하기 위해서는 과량의 암모니아수의 주입이 불가피한 것으로 판단된다.

상기 결과를 토대로 본 실험에서 설정된 변수들 반응에 대한 영향은 암모니아수 주입량, 반응온도, 탄산가스 주입량에 따라 반응의 차이를 나타냈다.

그러므로 탄산칼슘을 재생하기 위한 최적 반응조건은 시약급 석고 0.344 g/200ml (0.01 M)당 탄산가스 주입량 0.3 l/min, 반응온도 50~60°C, 그리고 암모니아수 주입량은 2ml로 결정되었다. 이러한 반응조건에서의 탄산칼슘 재생율은 약 93~98% 정도로 매우 우수한 재생율을 보이고 있다.

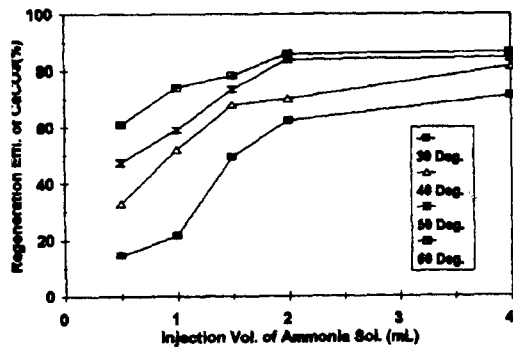


Figure 4. Regeneration effi. of CaCO_3 for various reaction temp. and injection vol. of ammonia sol ' n at 0.1 l/min CO_2

3. 재생 석회석을 이용한 습식 석회석 배연탈황공정

각 실험변수에 대한 결과는 Figure 7,8에 나타냈다.

실험결과에서 석회석 슬러리의 농도변화에 따른 재생석회석의 탈황특성을 살펴보면 재생석회석의 주입농도를 0.2에서 0.4 wt%로 증가시킬 경우 아황산

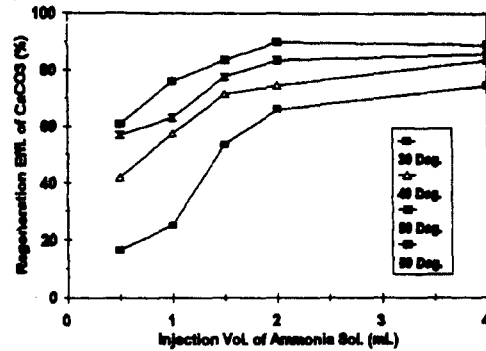


Figure 5 Regeneration effi. of CaCO_3 for various reaction temp. and injection vol. of ammonia sol ' n at 0.2 l/min CO_2

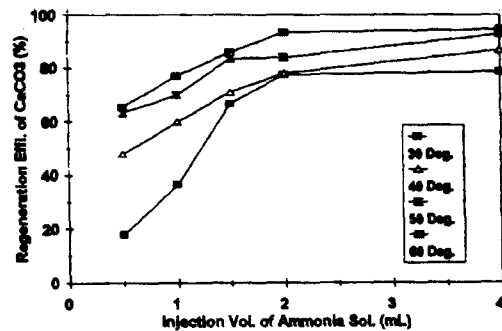


Figure 6. Regeneration effi. of CaCO_3 for various reaction temp. and injection vol. of ammonia sol ' n at 0.3 l/min CO_2

가스 평균제거율은 석회석 농도에 거의 영향을 받지 않지만 파괴점에는 영향을 미치는 것으로 나타났는데, 이는 문헌에 나타낸 결과와 같은 효과를 얻은 것이다.⁹⁾¹⁰⁾ 또한 탈황반응온도 변화와 재생횟수 변화에 따른 재생석회석의 탈황특성을 살펴보면 탈황반응온도와 석회석 재생횟수가 증가할수록 파괴점은 짧아지고, 아황산가스의 평균제거율은 감소함을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

습식 석회석 공정의 부산물인 탈황석고를 이용하여 흡수제로 사용되는 CaCO_3 를 재생하여 재사용하는 공정으로 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 습식 석회석 공정에서의 기본적인 탈황효율은

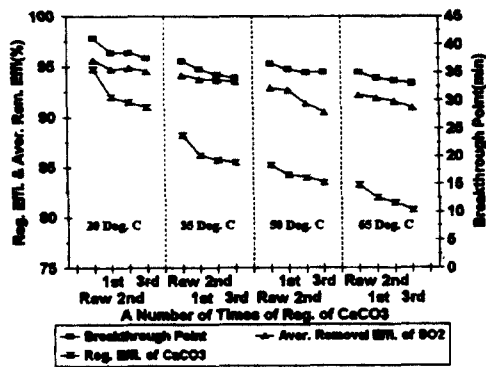


Figure 7. Breakthrough point, reg. effi. of CaCO₃ and aver. removal effi. of SO₂ for various temp. and number of times of reg. of CaCO₃ at 0.2 wt % of CaCO₃

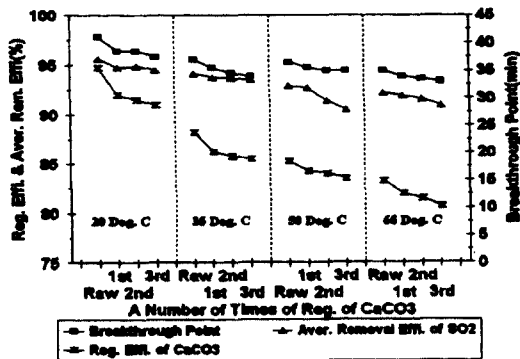


Figure 8. Breakthrough point, reg. effi. of CaCO₃ and aver. removal effi. of SO₂ for various temp. and number of times of reg. of CaCO₃ at 0.4 wt % of CaCO₃

각 반응조건에서 탈황반응온도가 증가할수록 다소 약 3~4 % 감소하였고, 파괴점은 15~20 % 감소하였다. 이는 반응온도 증가로 인해 아황산가스의 용해도가 감소하기 때문으로 판단된다. 또한 석회석 슬러리의 주입농도가 증가할 경우, 탈황효율이 다소 감소하였는데, 이는 아황산가스의 분산으로 인한 석회석 슬러리의 혼합효과가 저감되고, 탈황공정이 진행됨에 따라 생성되는 석고에 의한 스케일이 원인인 것으로 판단된다.

2. 석회석 재생공정에서 중요한자인 암모니아 및 탄산가스 주입량 그리고 반응온도의 결정인데, 설정된 실험인자 범위 내에서 시약급의 석고(CaSO₄ ·

2H₂O, Gypsum)를 이용하여 석회석을 재생하기 위한 최적 주입율은 석고 0.01 M당 CO₂ 0.3ml/min, NH₄OH(as NH₃ 28 %) 2ml이며, 최적 반응온도는 50 로 결정되었으며, 이러한 건조에서의 탄산칼슘 재생율은 약 93~95%정도로 매우 우수한 재생율을 나타냈다.

3. 재생석회석을 이용한 탈황실험을 통하여 재생석회석의 주입농도를 2배 증가(0.2 → 0.4wt%)시킬 경우, 아황산가스 평균제거율은 석회석 농도에 거의 영향을 받지 않지만, 파괴점의 경우는 석회석의 농도가 0.2 wt %일 때를 기준으로 하여 2배 증가하지 못해 석회석 농도의 증가가 파괴점 감소에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 탈황반응온도와 석회석 재생횟수가 증가할수록 파괴점은 짧아지며, 아황산 가스 평균제거율은 감소하였다.

이상의 실험결과로부터 시약급의 석회석과 재생석회석은 다른 반응변수에 대해 유사한 배연탈황특성을 보이고 있으므로 부생석고로부터 석회석을 재생하여 재사용하는 새로운 습식 석회석공정으로 응용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) Slack A. V., Holinden G. A.: Sulfur Dioxides Removal from Waste Gases, Nyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1975.
- 2) Cooper C.D., Alley F.C.: Air pollution Control, Waveland Press Inc., Prospect heights, Illinios, USA, 1994.
- 3) 모세영, 이경재, 장홍기, 손종렬: CaCO₃-CO₂-NH₃계에서의 배연탈황 특성, 대한위생학회지, 제14권 제2호, 84-89, 1999.
- 4) 정일록: 산업용 배연탈황 건식공정개발, 국립환경연구원 배연탈황·탈질 개발사업 보고서, 29, 1995.
- 5) 박찬진: 삼상슬러지기포탑의 성능개선을 위한 상체류량 및 물질전달 증진방안 연구, 대한환경공학회지, 20(5), 621-630, 1998.
- 6) 홍윤명, 최한석, 신병식: 무기공업화학, 동명사, 266-267, 1975.
- 7) 이형근, 조항대, 김성현: 배가스에서의 SO₂와 NOx 동시 제거를 위한 첨가제의 성능, 화학공학, 32, 3, 273-280, 1994.
- 8) 추경준, 유경선, 김경태: 가스분사형 탈황시스템에

- 서 흡수제 종류에 따른 탈황 특성 연구, 대한환경공학회지, 19. 6, 811-820, 1997.
- 9) Ahlbeck, J., Engman, T., Falten, S., Viham. M.: Measuring the Reactivity of Limestone for Wet Flue-Gas Desulfurization, Chem. Eng. Sci., 50.7, 1081-1089, 1995.
- 10) M. Wallin, I. Bjerle.: A Mass Transfer Model for Limestone Dissolution from a Rotating Cylinder, Chem. Eng. Sci., 44, 61, 1989.