

백운석에 의한 건식 고정층 흡착 탈황

박찬영 · 정수현 · 조종현

전 남대학교 공과대학 화학공학과
(1984년 8월 7일 접수, 1984년 9월 24일 채택)

Dry Flue Gas Desulfurization in a Fixed Bed Reactor using Dolomite

Chan Young Park, Soo Hyun Chung, Chong Hyun Cho

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received 7 August 1984; accepted 24 September 1984)

요 약

국내산 백운석을 건식탈황공정에 이용하기 위하여 흡착능력을 평가하고 고정층 반응기내에서 최적 조업조건을 설정하였다.

실험결과 온도는 300°C, 입자직경은 10-12 mesh, 입자레이놀즈수는 40-80, 충전층 높이는 반응기 내경의 10-15 배에서 최적조건이 존재함을 알았다.

Abstract — To use Korean dolomite in flue gas desulfurization processes, adsorption capability of the dolomite was evaluated and optimum operating conditions in a fixed bed reactor were determined. Optimum conditions were temperature 300°C, particle size 10-12 mesh, particle Reynolds number 40-80 and bed height 10-15 times to the inside diameter of the reactor.

1. 서 론

공업지역에서 대기중에 방출되는 아황산 가스를 제거하는 기법은 경제적인 타당성에 따라 분류될 수 있는데, 3 만 ppm 이상이면 황산 제조공정을 이용하고, 5,000ppm 이하인 경우에는 아황산가스 제거공정을 이용한다[1].

일반적으로 공업지역에서 방출되는 아황산 가스농도는 2,000ppm 정도이기 때문에 [2, 3, 4] 황산 제조공정보다 제거공정에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다. 이러한 배가스 탈황공정은 습식법과 건식법으로 분류될 수 있는데 [5, 6], 습식법은 여러방향에서 많은 연구가 진행되어 왔으나 폐기물

의 처리와 복잡한 부속시설등이 문제가 되는 것으로 보고하고 있다[7].

건식법은 건식 탈황제를 이용한 탈황 방법으로서 건식탈황제는 마그네사이트, 석회석, 방해석, 호분, 백운석, 석회암등이 있다. 여기서 백운석은 상당한 탈황능력을 갖고 있는 것으로 보고되었으며 [8] 그 소성온도에 따라 흡착에 관여하는 성분이 다르다. Richard [9]에 의하면 1300°C로 소성할 경우 CaCO_3 는 CaO 의 형태로 되며 최적 흡착온도는 980°C가 되는 것으로 보고하고 있다. 그러나 800°C로 소성할 경우 MgCO_3 성분이 MgO 의 형태로 되며 최적 흡착온도는 250-300°C 정도로서 배가스 배출온도에 해당한다. [10]. 흡착된 백

운석을 탈착시켜 재생사용을 고려할 경우, 1,300℃로 소성한 경우에는 기계적 강도가 저하되며 더구나 흡착은 고온에서 일어나므로 연소로에서 이용될 수 있으나 연도에 설치할 경우에는 MgO 성분을 이용한 탈황이 타당하다고 생각된다.

건식 탈황제를 이용한 조업방법에는 유동화공정과 고정층 공정이 있다. 유동화공정은 고정층공정에 비하여 탈황 효율면에서는 좋으나, 유동화되는 과정에서 백운석 입자가 분말화되어 재사용이 어려울 뿐만 아니라 유동화시키는 동력비가 요구된다.

따라서 본 연구는 국내산 백운석중 산화마그네슘을 이용한 건식 탈황시의 최적 조업조건을 찾아내어 실제공정에 이용할 수 있는지의 가능성을 타진하고 이것이 실용화될 경우를 대비하여 최적 조업조건의 범위를 밝히려 한다.

2. 실험

2-1. 시료의 특성 및 전처리

시료는 한국유리군산공장에서 제공받은 것으로 주로 강원산이며 물리적특성과 화학적 조성은 Table. 1 과 같다.

Table 1. Physical properties and chemical composition of Korean dolomite.

Physical properties	Chemical composition (%)		
specific gravity	2.85	SiO ₂	0.11
bulk density (g/cm ³)	0.95	Al ₂ O ₃	0.12
		Fe ₂ O ₃	0.082
porosity (-10/+12mesh) (cm ³ /g)	0.46	CaO	30.33
		MgO	21.64
surface area (-10/+12mesh) (m ² /g)	104.4	Ig. loss	47.74

위의 백운석을 시차 열분석하여 그림 1에 도시하였는데, 500℃ 근처에서 무게감소가 시작되어 800℃ 근처에서 급격한 감소와 광범위한 흡열현상을 보이고 있으므로 이 온도에서 MgCO₃가 MgO 형태로 되는 것으로 판단된다. 따라서 본 시료는 머플로에서 24시간동안 800℃로 소성하였고, 표준체에 의하여 9-10 mesh, 10-12 mesh, 12-14 mesh, 14

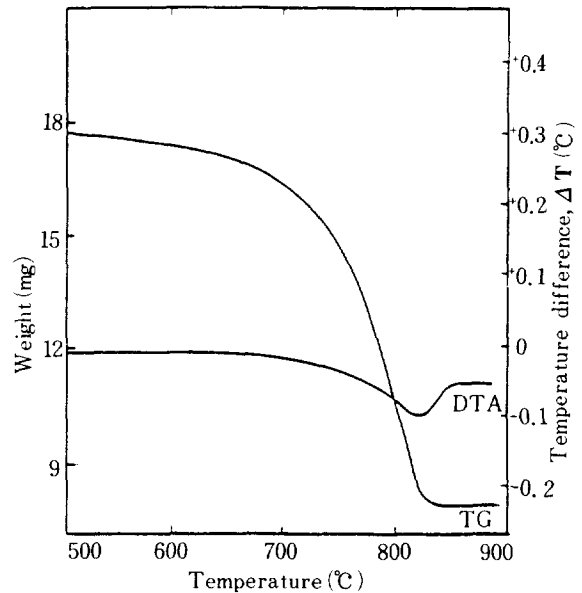


Fig. 1. DTA and TG curves of untreated dolomite.

-16 mesh, 16-20 mesh, 20-24 mesh로 분류하였다. Table 1에 나타나 있는 다공도와 비표면적은 수은 다공도 측정기(Shimadzu mod. 900)에 의하여 측정된 값들이며, 세공 분포도는 그림 2에 나타난 바와 같다. 중축은 세공크기 분포를 나타내고 횡축은 세공크기를 나타낸다. 여기서 0.3, 3-6, 500-600 미크론 정도의 세공이 존재하는 것을 알 수 있는데 주로 3-6미크론의 세공이 많은 것으로 생각된다.

2-2. 실험장치 및 방법

그림3과 같은 장치를 사용하여 아황산 가스를 고정층 반응기내의 소성된 백운석에 흡착시켰다. 여기에서 사용한 담체기체는 공기압축기로 압축시킨 1.4kg/cm²의 공기로서 실리카겔 건조관을 통과시켜 습기를 제거한 후 사용하였다. 실리카겔을 통과한 건조공기는 오리피스 메타에서 유속이 측정된 후 예열부로 들어가는데 여기에서 일정한 농도의 아황산 가스와 혼합되어 약 2,000ppm의 농도로 된다. 예열부는 칸탈선으로 가열되는 가열부와 혼합부로 나누어지는데 혼합부에는 아황산 가스 포화된 절연용 애자(불활성 충전물)를 충전시켜서 아황산 가스의 혼합이 잘 되도록 하였다. 여기에 계단입력되는 아황산 가스는 미리 공기와 혼합

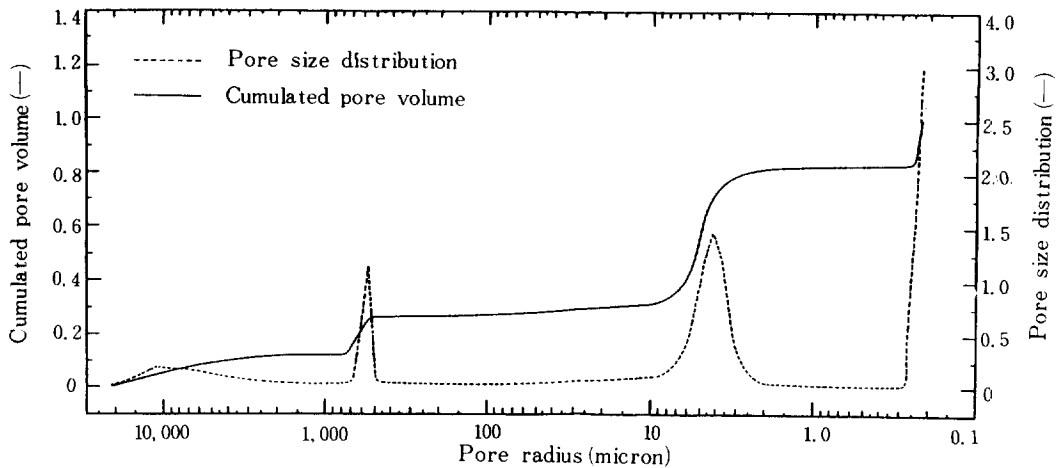


Fig. 2. Pore size distribution of dolomite.

하여 일정한 농도가 유지되도록 하였다.

고정층 반응기는 직경 2.2cm, 길이 100cm의 스테인레스 316으로서 외벽에는 전열선으로 보온시키고 반응기의 여러곳에 피막된 copper-constantan 열전대를 위치시켜서 탑내부의 온도를 조절할 수 있었다. 또한 유체의 흐름을 균일하게 하기 위하여 예열부로부터 50cm 이상의 거리에 충전된 백운석이 위치되도록 하였다.

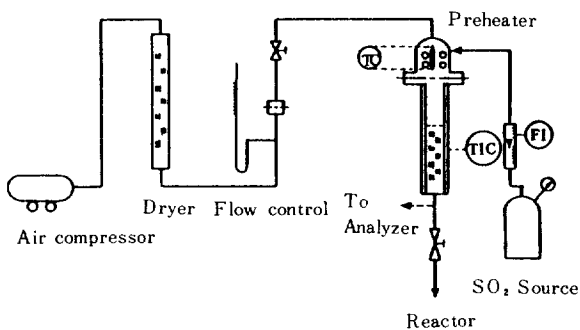


Fig. 3. Experimental apparatus.

고정층 반응기를 통과한 아황산 가스는 충전된 백운석에 흡착한 후 혼합조를 거쳐서 배출되며 여기서 채취한 아황산 가스는 비분산형 적외선 분광분석기(Non dispersive IR analyzer)에 의하여 측정되어 기록계에 기록되도록 하였다. 기록계에 나타나는 출구의 아황산 가스농도곡선은 그림 4와 같이 파과곡선(breakthrough curve) 형태가 된다. 아황산가스가 충전층의 출구를 통과하기 시작하는

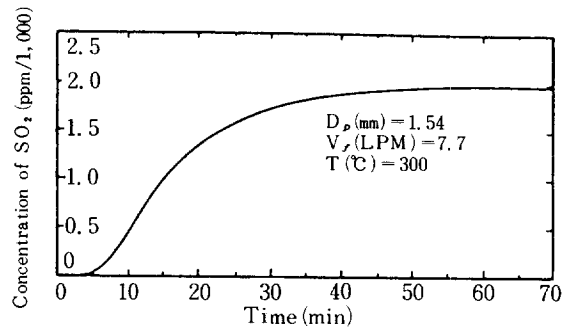


Fig. 4. Breakthrough curve from SO_2 analyzer.

시간을 투과시간으로 하고 입구농도와 출구농도가 같아지는 시간을 평형시간으로 하였다. 또한 평형 시간까지 흡착된 아황산 가스의 양(mg)을 그때 사용한 백운석의 무게로 나눈 값을 단위 흡착량으로 하였다.

또한 탈착시에 나오는 아황산가스를 황산 제조공정에 사용할 수 있는지를 파악하기 위하여 이미 흡착된 반응기에 600°C 로 예열된 공기를 통과시키고 반응기 주위의 가열선을 가열하여 600°C 로 유지시킬 때의 탈착현상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 5는 아황산 가스 농도에 따른 단위 흡착량의 변화이다. 농도가 높으면 평형흡착량이 증가하여 일정농도까지 포화되기 때문에 아황산 가스의 농도 증가에 따라 단위 흡착량이 증가하나 포화농도(3000 ppm 정도) 이상에서는 그 증가율이 둔화됨을

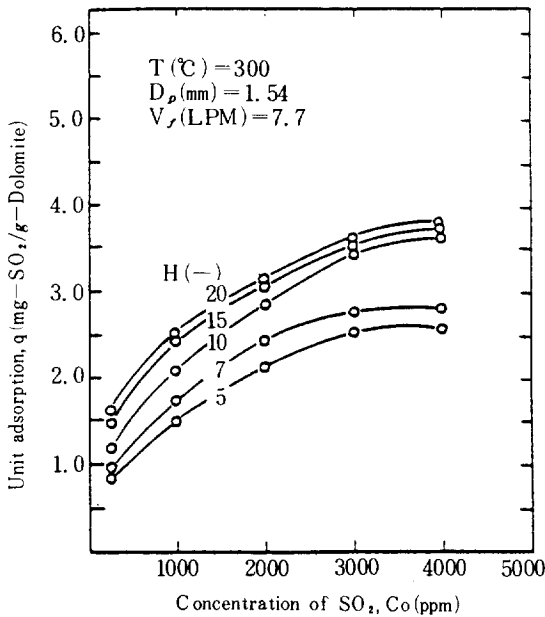


Fig. 5. Concentration effects on unit adsorption at various bed heights.

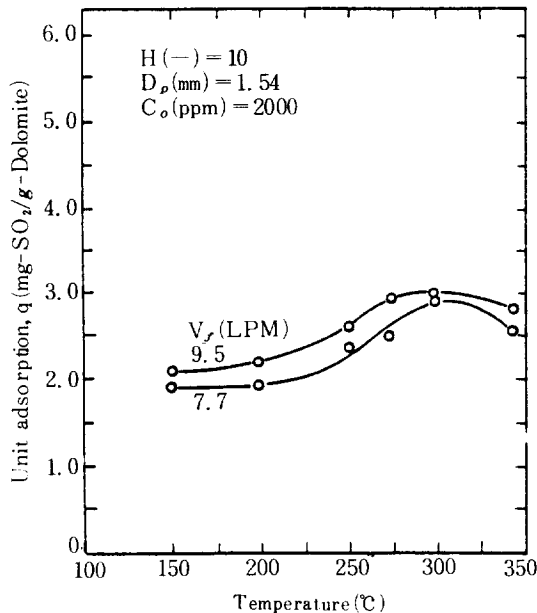


Fig. 6. Temperature dependence of unit adsorption.

알 수 있다.

온도에 따른 단위 흡착량의 변화를 그림 6에 도시하였다. 온도가 증가할수록 단위 흡착량은 증가하

고 있으며 300°C에서 최대단위 흡착량을 보이고 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 고정층내에서 아황산 가스의 분자운동이 활발하여져 백운석 입자표면에 대한 아황산 가스의 표면 확산속도가 증가하거나 반응속도가 증가하는데 따른 것으로 보인다. 이 온도 이후에는 단위 흡착량이 감소하는 경향이 있는데 350°C 근처에서 탈착현상이 일어나기 때문이다. 이러한 현상은 그림 12에 나타난바와 같이 아황산 가스가 흡착된 백운석의 시차 열분석 곡선으로 부터도 추정할 수 있다.

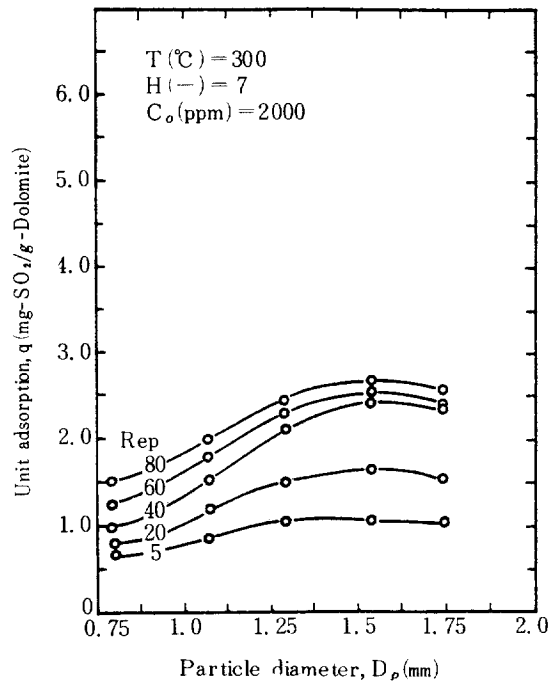


Fig. 7. Dependence of unit adsorption on particle diameter at various particle Reynolds numbers.

입자직경에 따르는 단위 흡착량의 변화는 그림 7에 도시하였다. 입자직경이 증가할수록 단위 흡착량은 증가하고 있다. 입자직경이 작은 경우 비표면적이 더 크기 때문에 단위 흡착량이 많아야 되지만 고정층내에서 입자주위의 유체흐름이 불균일하여 한 곳으로만 흐르는 현상 때문에 입자직경이 큰 경우가 단위 흡착량이 많은 것으로 해석된다. 입자직경이 1.54mm인 경우 최대단위 흡착량을 보이다가 그 이상의 크기에서는 감소하는 경향을 보였다. 최

대단위 흡착량을 보이는 1.54mm 입자 크기에서 유체의 흐름이 균일하여지며 비표면적도 적당한 것으로 생각된다. 또한 재사용을 고려했을 때에도 이정도 크기의 입자가 적당한 것으로 판단되었다.

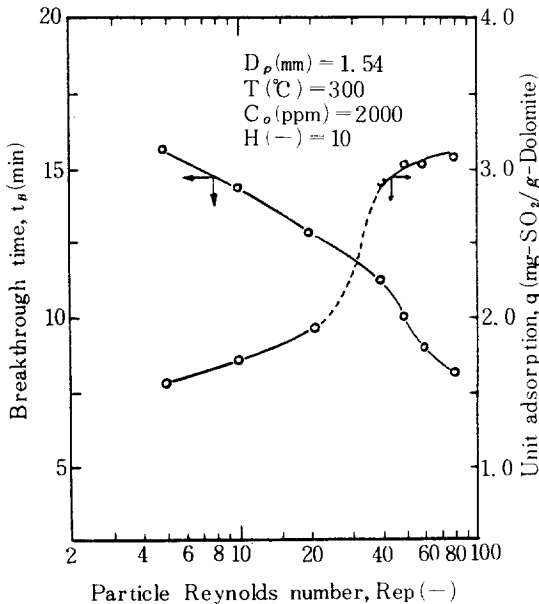


Fig. 8. Dependence of breakthrough time and unit adsorption on particle Reynolds number.

그림 8에 유속에 따른 투과시간과 단위 흡착량을 도시하였다. 투과시간이 길면 처리능력이 좋은 것으로 생각되나 단위 흡착량이 커야하므로, 입자 레이놀즈수 40-80에서 최적 조업조건이 된다고 볼 수 있다. 입자레이놀즈수 20과 40사이에서 급격한 단위 흡착능의 증가가 있는데 이것은 40정도의 유속에서 균일한 흐름분포가 나타나는 것으로 생각된다.

층고에 따르는 투과시간을 그림 9에 도시하였다. 횡축은 반응기 내경에 대하여 층고를 무차원화시킨 값이다. 층고가 높을 수록 투과시간은 증가하며 단위 흡착량도 증가하는데 무차원화시킨 층고가 5-10인 경우보다 10-15인 경우가 증가 속도는 둔화되고 있다. 또한 같은 범위내에서 단위 흡착량도 같은 경향을 보이는데 그 이유는 충전된 백운석의 공간을 통과하는 아황산 가스의 tortuosity가 이 층고 이상에서는 일정하게 유지되기 때문으로 보인다. 층고가 높은 경우 충전층내의 압

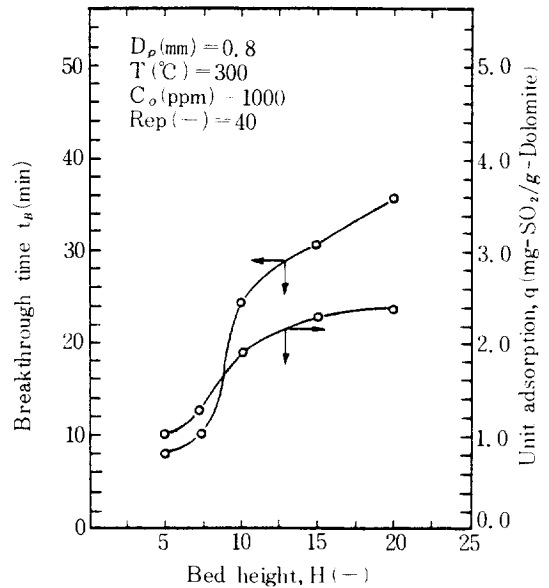


Fig. 9. Dependence of breakthrough time and unit adsorption on dimensionless bed heights.

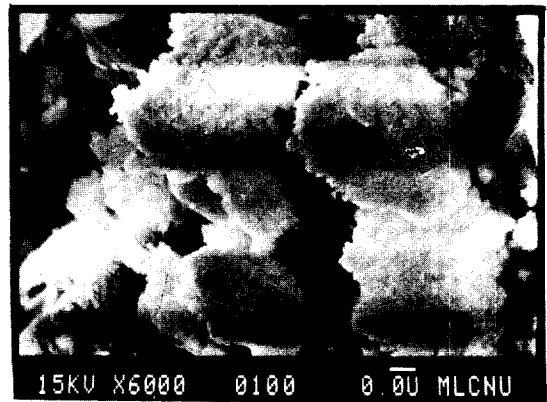


Fig. 10. Scanning electron microscope photograph of calcined dolomite.

력차가 증가하여 조업상 불편하므로 적절한 층고는 반응기 내경의 10-15배 정도가 타당하다.

그림 10은 소성한 백운석에 10-12 mesh의 크기를 주사 전자 현미경으로 찍은 6,000배율의 사진이며, 그림 11은 같은 배율의 사진으로 아황산 가스를 흡착시킨 백운석의 사진이다. 이 사진에서 보면 백운석입자의 표면이 아황산 가스와의 반응하여 표면의 예리함이 둔화되었음을 알 수 있다.

그림 12는 아황산 가스로 흡착시킨 백운석을 시

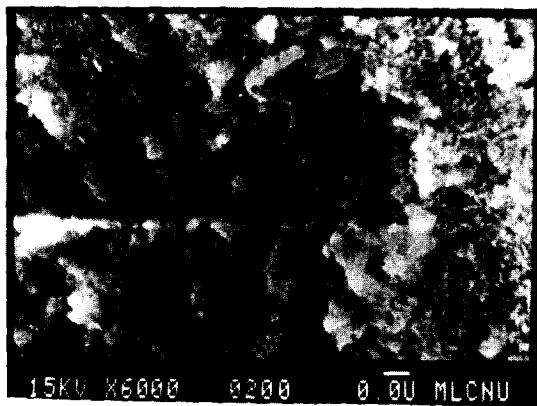


Fig. 11. Scanning electron microscope photograph of dolomite adsorbed with sulfur dioxide.

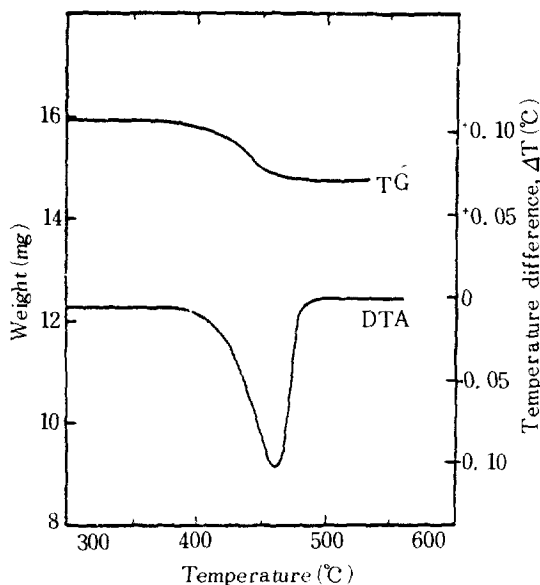


Fig. 12. DTA and TG curves of dolomite adsorbed with sulfur dioxide.

차 열분석하여 얻은 곡선이다. 350°C 근처에서 무게감소가 시작되어 450°C 근처에서 급격한 무게감소가 이루어지는 것을 알 수 있는데 이것은 흡착된 아황산 가스가 탈착되는 현상으로 해석된다.

그림 13은 탈착시키는 과정을 나타낸 곡선이다. 반응기 내부로는 600°C로 예열된 공기를 보내면서 외부 전열선을 통하여 가열한 것인데 공기 유속이 0.1 LPM (Rep=0.4) 정도에서는 평균 배출 농도가 30,000 ppm 이상인 것을 알 수 있어서 실제 황산제조공정용으로 사용할 수 있음을 알 수

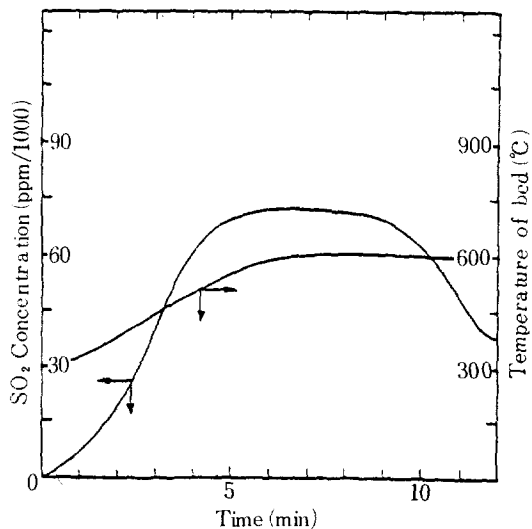


Fig. 13. Desorption characteristics of dolomite; $H=10$, $D_p=1.54$ mm, $V_f=0.1$ LPM.

있다.

결론

백운석을 건식 탈황제로 하는 고정층 내의 배가스 탈황공정에 관한 연구에서 얻을 수 있는 결론은 다음과 같다.

1. 국내산 백운석을 소성하여 건식 탈황공정에 이용할 수 있을 뿐 아니라 백운석의 성분 중 산화마그네슘을 이용할 경우 고정층 공정을 이용하더라도 국내 화력발전소의 배출농도에相当하는 아황산 가스를 탈황할 수 있다.

2. 고정층 조업에 대한 최적조업조건은 온도 300°C, 입자크기 10-12 mesh, 유속 40-80 (Rep)이며, 충전층의 높이는 반응기 내경의 10-15 배였다.

3. 흡착된 백운석을 탈착시킬 때 나오는 고농도의 아황산 가스는 황산공정에 이용 가능하다.

REFERENCES

1. Technical Development Department, Daelim Engineering Company: "Preliminary Survey on the Desulfurization," Nov. (1977).

2. Chon Engineering Company: "Flue Gas Desulfurization for Seoul Power Plant," Dec. (1977).
3. Chon Engineering Company: "Flue Gas Desulfurization for Busan Power Plant," Dec. (1977).
4. Mitsubishi Heavy Industry: "Flue Gas Desulfurization System of Technical Information for Ulsan Power Plant," Oct. (1977).
5. Lawrence, H.W. : Electric World, Oct., 70 (1976).
6. Andrews, R.L. : Combustion, Oct., 20 (1977).
7. Niesen, W.R. and Smith, E.M. : Iron and Steel Engineer, **52**, 67 (1975).
8. Allen, E.P. : Ceramic Bulletin, **48**, 855 (1969).
9. Richard, D.H. : Environmental Science and Technology, **6**, 350 (1972).
10. 조종현, 박찬영, 남영우 : 전남대학교 촉매연구지, **1**, 1 (1979).