

가스분사형 반응기에서 HCl가스가 석회석 슬러리의 탈황반응에 미치는 영향

유경선[†] · 김경태

포항산업과학연구원 환경에너지연구부
(1997년 9월 11일 접수, 1998년 8월 20일 채택)

Effect of HCl Gas on Sulfation Reaction of Limestone Slurry in a Jet Bubbling Reactor

Kyung-Seun Yoo[†] and Kyong-Tae Kim

Environment & Energy Research Division, Research Institute of Industrial Science & Technology,
San 23, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungpook
(Received 11 September 1997; accepted 20 August 1998)

요 약

가스분사형 반응기에서 HCl가스의 존재가 SO₂ 제거효율과 생성된 석고입자의 특성에 미치는 영향을 분석하였다. HCl가스의 존재는 SO₂ 제거효율을 감소시켰으며 이는 HCl가스의 흡수에 의하여 생성된 Cl⁻이온에 의하여 SO₂가스의 수화반응 평형상수가 감소하였기 때문이다. 분산관의 압력손실 90 mmAq이하에서 SO₂ 제거효율은 급격하게 감소한 반면 HCl가스의 제거효율은 압력손실 50 mmAq까지 유지되었으며 이는 HCl가스의 제거속도가 SO₂가스의 제거속도보다 매우 빠르기 때문이다. CaCl₂를 이용하여 슬러리내의 Cl⁻이온농도를 증가시키면 SO₂ 제거효율은 Cl⁻이온농도 10-30 g/l영역에서 최대값을 보인 후 완만히 감소하였다. HCl가스의 농도를 증가시키면 500 ppm영역에서 최대의 SO₂ 제거효율이 나타났다. HCl가스를 이용한 경우 CaCl₂보다 낮은 액상의 Cl⁻이온농도에서 SO₂ 제거효율의 감소가 일어나며 이것은 가스상의 HCl흡수에 의하여 생성된 Cl⁻이온농도가 벌크상보다 계면에서 높게 나타나기 때문이라고 사료된다. HCl가스가 존재하여도 생성된 입자는 석고로 확인되었으며 HCl가스의 농도가 증가할수록 석고결정의 크기는 감소하였다.

Abstract—Effect of the presence of HCl gas on the SO₂ removal efficiency and the characteristics of gypsum crystal formation has been investigated in a jet bubbling reactor. The presence of HCl gas reduces the SO₂ removal efficiency, which results from the decrease of equilibrium constant of SO₂ hydrolysis reaction by the production of Cl⁻ ions with absorbing HCl gas. SO₂ removal efficiency decreases rapidly below the pressure drop of 90 mmAq in the sparger, while HCl gas removal efficiency is sustained up to 50 mmAq because the removal rate of HCl gas is more faster than that of SO₂. When the concentration of Cl⁻ ions is augmented using CaCl₂, SO₂ removal efficiency shows maximum value at about 10-30 g/l and then decreases gradually. Maximum SO₂ removal efficiency appears at the concentration of about 500 ppm by the increase of HCl gas. The decrease of SO₂ removal efficiency using HCl gas occurs at lower concentration of Cl⁻ ions than using CaCl₂, which might implicate that concentration of Cl⁻ ions at the gas-liquid interface is higher than that in bulk phase. The product particles are identified as gypsum in spite of the presence of HCl gas and the size of gypsum crystal decreases with increasing the concentration of HCl gas.

Key words: FGD, HCl, Gypsum, CaCl₂, Gas-Liquid Mass Transfer, Limestone Slurry

1. 서 론

화석연료의 연소에 의하여 발생하는 SO₂에 의한 대기오염을 방지하기 위하여 발전설비를 비롯한 많은 산업시설에서 배연탈황공정에 대한 필요성이 급증하고 있다. 이러한 배연탈황기술은 사용되는 반응제의 형태에 따라 습식법과 건식법으로 구별되며 각각의 공정에

서 반응제를 회수하여 재사용하는가에 따라서 재생법과 비재생법으로 세분된다[1]. 최근 NO_x제거에 대한 관심이 증가하며 SO₂/NO_x동시제거를 위한 다양한 공정에 대한 연구가 진행 중이나 현재까지는 경제성이나 기술적 안정성에 있어서 석회석을 이용한 습식배연탈황기술이 우수한 것으로 알려져 있다[2-5].

습식배연탈황공정은 크게 배가스의 전처리, SO₂가스 흡수, 발생된 폐기물 처리의 3단계로 구성되며 SO₂가스 흡수방식에 따라 다양한 상용화 공정들이 존재한다. SO₂가스의 흡수가 일어나는 scrubber는

[†]E-mail: yooks@risnet.rist.re.kr

크게 tray tower와 spray tower로 구분되며 최근에는 tray tower의 복잡한 구조를 단순화시킨 jet bubbling reactor가 적용되고 있다[6]. 이러한 가스분사형 반응기는 분산관을 이용하여 배가스를 석회석 슬러리 내로 분사하여 기포층을 형성하고 SO_2 가스의 물질전달이 일어나도록 구성된다. 슬러리 층에 흡수된 SO_2 가스는 반응기 하부로 주입되는 산화공기에 의하여 강제 산화되어 sulfate로 전환되고 석회석의 용해에 의하여 발생하는 칼슘이온과 반응하고 석고로 전환되어 침전된다.

습식배연탈황공정에서 부산물로 발생하는 양질의 석고는 시멘트의 원료나 석고보드를 제작하는데 사용되므로 효과적인 부산물의 품질제어는 배연탈황공정의 경제성을 좌우하는 중요한 변수가 된다[7-9]. 일반적으로 연소배가스에는 다양한 오염물질들이 존재하며 배연탈황의 성능과 석고의 품질에 영향을 주는 변수가 된다. 이러한 오염물질 중에서 배가스내에 존재하는 HCl 가스는 배출량과 처리관점에서 매우 중요한 인자가 된다. 도시쓰레기 소각로의 경우 배가스내에 포함된 HCl 가스는 건식 또는 반건식 흡수법에 의하여 SO_2 가스와 동시에 제거되고 생성된 반응물은 집진기나 bag filter에서 포집되어 매립된다[10]. 그러나 HCl 가스의 배출농도가 낮으며 석고를 부산물로 얻는 탈황설비의 경우 슬러리내에 Cl^- 이온이 농축되며 탈황성능과 생성되는 석고 부산물에 영향을 주게 된다. 그러나 습식탈황공정에서 HCl 가스의 존재가 탈황성능과 석고의 품질에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 이루어지지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 가스분사형 반응기에서 HCl 가스가 탈황반응 특성과 부생석고의 품질에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. SO_2 흡수실험

본 실험에 사용된 반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 직경 0.22 m, 높이 0.5 m의 원통형으로 재질은 sus316을 사용하였고, 도입되는 가스의 온도와 습도를 조절하기 위하여 예열기와 가습기를 설치하였다. 반응기 내부에는 baffle을 4개 설치하였으며 0.6 W 동력을 갖는 축방향 impeller를 이용하여 슬러리의 침전을 방지하고 기-액 물질전달을 촉진하였다. 반응기로 주입되는 SO_2 가스의 농도는 air와 1.5 % SO_2 희석가스를 mass flow controller로 조절하여 300 ppm으로 유지하였고 HCl 가스는 염산용액에 질소가스를 bubbling하여 발생하는 HCl 가스를 반응기내부로 공급하였다. 질소가스

의 유량을 변화시켜 HCl 가스의 농도를 조절하였고 반응가스의 총 유량은 50 l/min이 되도록 하여 반응기 내부에 장착된 4개의 분산관을 통하여 슬러리내로 분사되었다. 가스 분산관은 1/4" pipe를 이용하여 반경방향으로 뚫어진 2 mm hole 4개를 통하여 모사가스가 분사되도록 설계하였다. 분산관의 압력손실은 분산관의 침액깊이를 조절하여 50-190 mmAq까지 변화하도록 하였다.

사용된 흡수제는 시약급의 CaCO_3 를 이용하였으며 슬러리의 농도는 2.0 wt%를 유지하였다. 반응기내부의 pH를 일정하게 유지하기 위하여 pH 조절계에 연결된 masterflex pump를 이용하여 2 wt%의 CaCO_3 슬러리를 반응기내부로 투입하였다. 반응기 하부에는 공기분산관을 설치하였으며 주입되는 SO_2 당량비 15배로 공기를 주입하여 생성된 calcium sulfite의 강제산화가 일어나도록 하였다. 샘플링 포트를 이용하여 반응기내의 슬러리를 일정량 채취하여 filtering한 후 고형생성물은 SEM과 XRD를 이용하여 성분분석을 하였고 액상의 성분분석은 Ion Chromatography(Alltech Co.)를 이용하였다. 도입 및 배출가스의 SO_2 가스의 농도측정은 SO_2 analyzer(Pulsed Fluorescence Source Model 40B-Thermo Environmental Instruments Inc.)를 이용하였으며 HCl 가스의 경우 가스검지관(GasTec)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

반응기내의 슬러리 pH 변화에 따른 SO_2 제거효율의 변화를 HCl

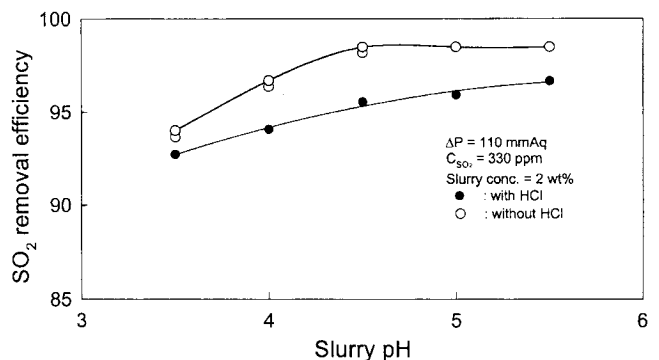


Fig. 2. Effect of slurry pH on SO_2 removal efficiency with and without the presence of HCl.

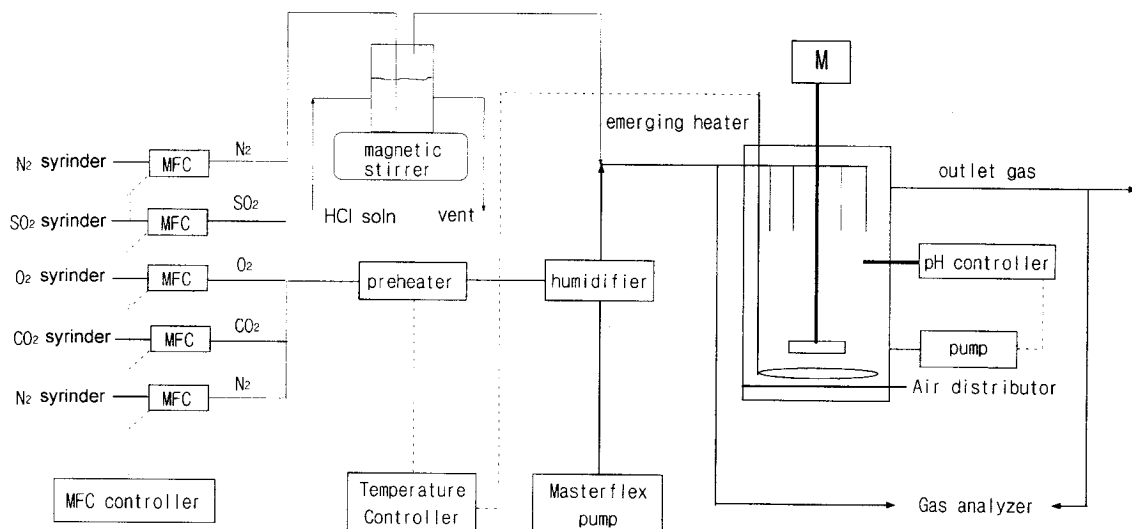


Fig. 1. Schematic diagram for experimental apparatus.

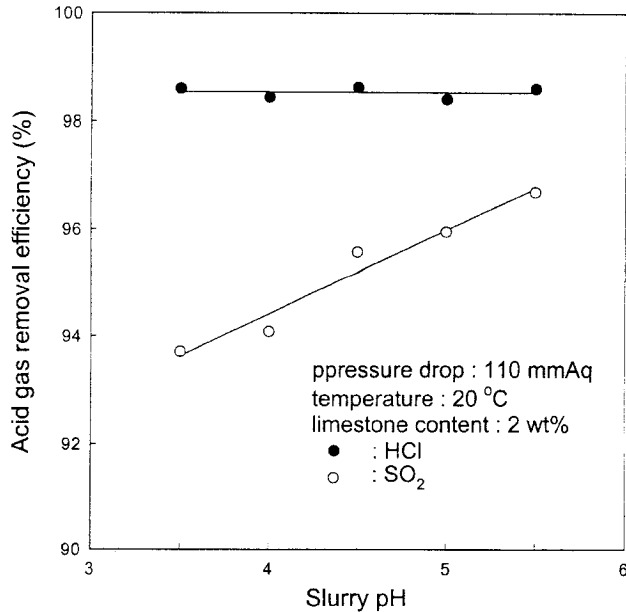


Fig. 3. Effect of slurry pH on acid gas removal efficiency by 2 wt% CaCO_3 slurry.

가스의 존재유무에 따라서 Fig. 2에 도시하였다. 슬러리 pH 증가에 따라서 SO_2 제거효율은 완만히 증가하였으며, pH 4.5 이상에서는 일정한 제거효율을 유지하였다. 비교적 낮은 pH에서도 높은 SO_2 제거효율을 보이고 있는 이유는 슬러리내의 SO_2 평형분압이 O_2 에 의한 강제산화로 낮게 유지되기 때문이다. 실제의 조업에서는 약 4.0-5.0의 pH로 유지되고 있으며, 이는 낮은 pH에서의 부식문제와 높은 pH에서의 scale 생성을 피하기 위한 것으로 알려져 있다[6, 11]. HCl가스가 존재하는 경우 SO_2 가스 제거효율은 슬러리 pH 5.5까지 완만히 증가하였으나 HCl가스가 존재하지 않는 경우와 비교하여 SO_2 제거효율은 감소하였다. 이것은 HCl가스의 흡수에 의하여 생성된 Cl^- 이온에 의하여 SO_2 가스의 수화반응 평형상수가 감소하기 때문이다[12].

Fig. 3은 슬러리 pH에 따른 acid 가스의 제거효율의 변화를 나타내었다. Fig. 3에 보인 바와 같이 슬러리 pH가 증가할수록 SO_2 제거효율은 완만히 증가하였다. 이러한 결과는 최 등[11]의 결과와도 정성적으로 일치하고 있으며 슬러리 pH가 증가할수록 슬러리내의 알칼리도가 증가하여 SO_2 가스의 물질전달 속도를 향상시키기 때문이라고 사료된다[13, 14]. HCl가스의 제거효율은 Fig. 3에 보인 바와 같이 슬러리 pH에 따라 큰 차이를 보이지 않으며 SO_2 제거효율보다 높은 제거효율을 나타내고 있다. HCl가스의 물질전달 속도가 SO_2 가스의 경우보다 높은 것은 SO_2 흡수에서 물속단계로 작용하는 산화반응이 나타나지 않기 때문이라고 사료된다. HCl가스는 물에 흡수되면 바로 염산용액이 되고 석회석과 반응하여 CaCl_2 로 전환되므로 sulfite의 산화가 진행되어 sulfate로 전환되는 SO_2 가스의 경우보다 물질전달 속도가 빠르게 일어나게 된다.

분산관의 압력손실에 따른 SO_2 가스와 HCl가스의 제거효율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 분산관의 압력손실이 90 mmAq까지 증가할수록 SO_2 제거효율은 급격히 증가하였고 그 이상의 압력손실에서는 완만하게 증가하였다. 동일유량에서 분산관의 압력손실 증가는 반응기내의 기포체류시간을 증가시키게 되므로 SO_2 제거효율이 증가하게 된다. 그러나 압력손실의 지속적인 증가는 기포상승시 기포합체가 발생하고 기포 상승속도가 빨라지게 된다. 그러므로 압력손실에 비례하는 기포체류시간을 얻지 못하며 증가한 기포크기로 인하여 물질전달 표면적이 감소하게 된다. 그러므로 본 반응기의 경우 100 mmAq 이상

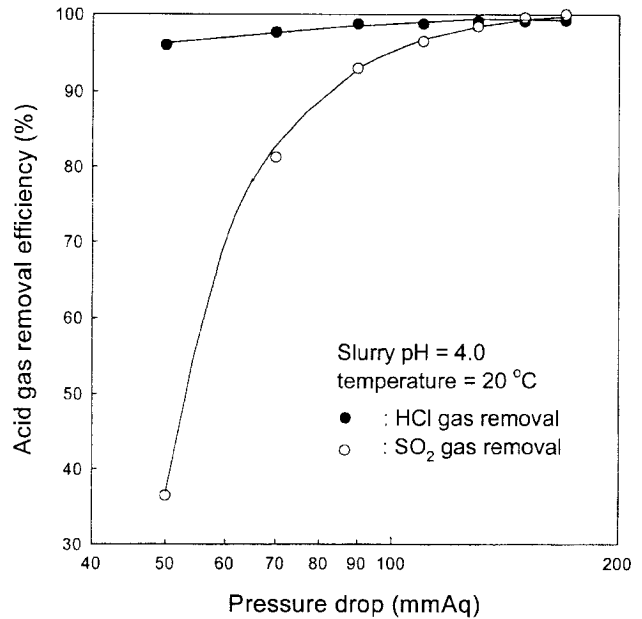


Fig. 4. Effect of pressure drop in a sparger on acid gas removal efficiency at the slurry pH of 4.0.

에서는 압손증가에 따라서 제거효율이 비례적으로 증가하지 않는 것으로 사료된다. Fig. 4에 보인 바와 같이 HCl가스의 경우 압력손실에 따른 제거효율의 변화가 거의 나타나지 않는다. 이것은 HCl가스의 슬러리내로의 물질전달 속도가 매우 빠르기 때문에 짧은 액상 체류시간만으로도 높은 HCl가스의 제거효율을 얻을 수 있기 때문이다.

Fig. 5는 CaCl_2 를 첨가하여 슬러리내의 염소이온 농도를 변화시키며 SO_2 제거효율 변화를 측정된 결과이다. SO_2 제거효율은 슬러리내의 Cl^- 이온농도 10 g/l까지 다소 증가하였고 30 g/l까지 SO_2 제거효율이 유지된 후 그 이상의 Cl^- 이온농도에서는 제거효율이 완만히 감소하였다. 이러한 결과는 Fig. 5에 보인 바와 같이 Chan과 Rochelle [12]의 결과와 정성적으로 일치하였으며 SO_2 수화반응 평형상수값이 용액내의 Cl^- 이온농도에 따라 10-30 g/l영역에서 최대값을 갖게

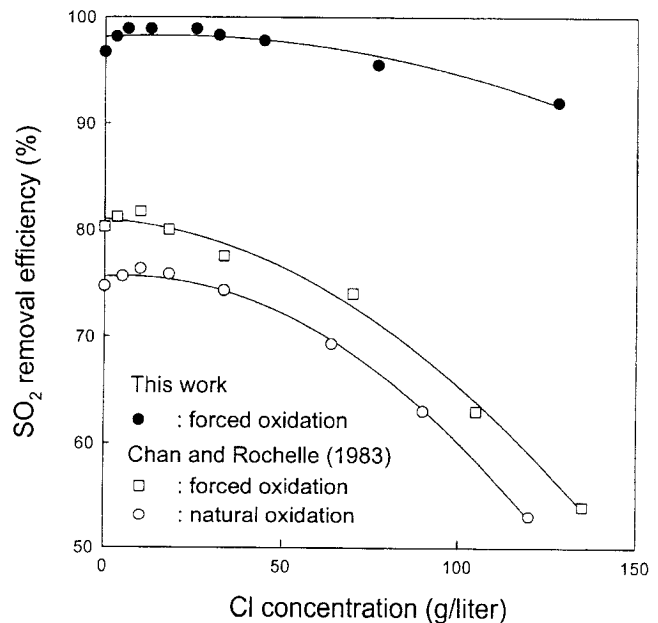
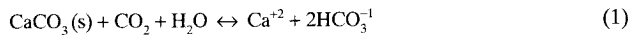


Fig. 5. Effect of Cl^- ion concentration on SO_2 removal efficiency.

되기 때문이다[12, 16]. Fig. 5에 보인 Chan과 Rochelle[12]의 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 자연산화방식에서 CaCl_2 에 의한 SO_2 제거효율의 감소가 보다 크게 일어나고 있다. 이것은 알칼리 농도가 높게 유지되는 자연산화방식의 경우 Cl^- 이온에 의한 SO_2 수화반응 평형상수 감소뿐만 아니라 Ca^{2+} 이온에 의한 아래의 반응식 (2)와 (4)에 의하여 슬러리내의 알칼리 농도(SO_3^{2-} , HCO_3^-)가 감소하기 때문이다.



$$[\text{HCO}_3^-]^2 = K_{\text{calcite}} \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (2)$$



$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{sp, CaSO}_3}}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (4)$$

그러나 강제산화방식의 경우 슬러리내의 알칼리도가 매우 낮은 수준으로 유지되므로 Ca^{2+} 이온에 의한 영향을 거의 받지 않게 된다. Jarvis 등[16]은 NaCl 과 CaCl_2 에 의한 SO_2 제거효율 변화실험에서, 자연산화방식의 경우 NaCl 보다 CaCl_2 를 첨가하였을 때 SO_2 제거효율이 더욱 크게 감소하였으며 강제산화방식에서는 염의 종류에 관계없이 SO_2 제거효율이 동일하게 감소함을 확인하였다. 그러므로 강제산화방식의 경우 생성된 Cl^- 이온에 의한 SO_2 수화반응 평형상수의 감소가 SO_2 제거효율 감소의 주된 원인으로 작용하게 된다.

HCl 가스의 농도변화가 산성가스 제거효율에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. HCl 가스의 경우 농도가 증가하여도 HCl 가스 제거효율의 감소가 거의 나타나지 않았다. 그러나 SO_2 가스의 경우 HCl 가스 농도 500 ppm에서 최대의 제거효율을 보였으며 그 이상의 농도에서는 HCl 가스의 농도가 증가할수록 SO_2 제거효율이 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 CaCl_2 를 이용한 Fig. 5의 결과와 정성적으로 일치하였다. Table 1은 1,500 ppm HCl 과 500 ppm SO_2 혼합가스의 동시제거 실험을 수행하고 액상의 이온농도를 측정하여 정리한 결과이다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 1,500 ppm의 HCl 가스를 이용한 실험의 액상 Cl^- 농도는 17,200 ppm이었으며 SO_2 제거효율은 HCl 을 첨가하지 않은 경우 보다 다소 감소하였다. 1,500 ppm HCl 농도조건을 유지하며 추가의 CaCl_2 를 첨가하면 Cl^- 이온농도

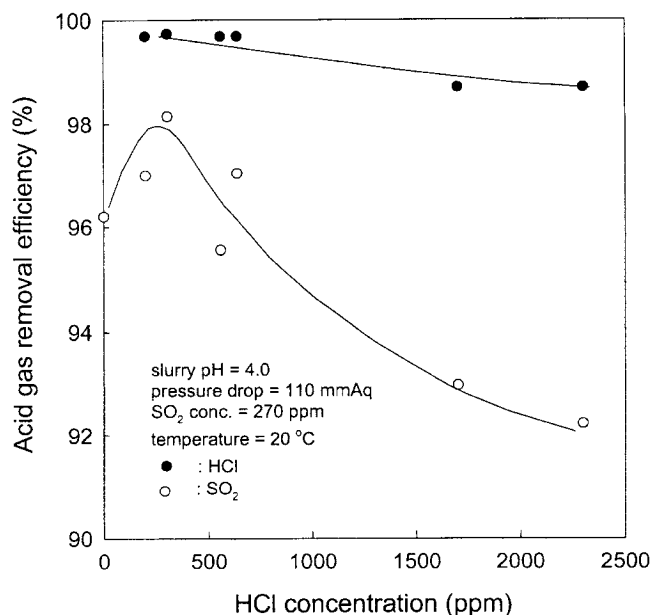


Fig. 6. Effect of HCl concentration on acid gas removal efficiency.

Table 1. Analysis of ionic species in a product slurry

	Ca^{2+} [ppm]	SO_4^{2-} [ppm]	Cl^- [ppm]	SO_2 eff.
without HCl	460	1,100	-	96.9 %
1,500 ppm HCl	9,940	1,170	17,200	94.2 %
1,500 ppm HCl with 40 g CaCl_2 /l	20,800	1,130	37,890	93.2 %
1,500 ppm HCl with 80 g CaCl_2 /l	33,700	980	61,450	92.3 %
1,500 ppm HCl with 130 g CaCl_2 /l	47,180	1,010	84,860	90.7 %

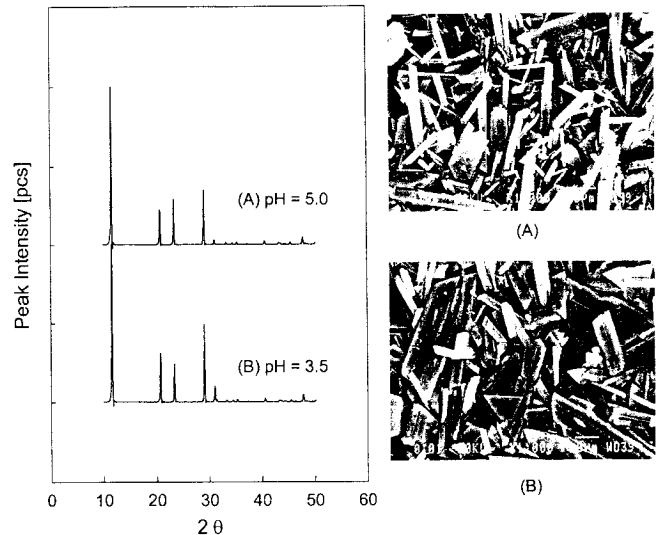


Fig. 7. SEM/XRD results of reaction product with a variation of slurry pH.

(A) pH=3.5, (B) pH=5.0

84,860 ppm까지 SO_2 제거효율이 완만히 감소하였다. 이러한 결과는 CaCl_2 를 이용한 경우보다 낮은 Cl^- 이온농도에서 SO_2 제거효율의 감소가 일어남을 보여준다. HCl 가스를 사용하는 경우 계면에서의 Cl^- 이온농도는 bulk농도 보다 증가하여 SO_2 수화반응 평형상수값의 감소가 보다 크게 일어나기 때문이라고 사료된다.

Fig. 7에는 pH=3.5와 5.0에서 SO_2 가스의 제거에 의하여 슬러리내에 생성된 입자의 SEM과 XRD결과를 도시하였다. Fig. 7에 보인 바와 같이 반응생성물의 morphology는 두 경우 모두 가늘고 긴 침상의 입자와 판상의 입자가 혼합된 형태를 보였으며 XRD분석결과 pH=3.5와 5.0 모두에서 $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 주피크(2theta=11.6, 20.6, 29.0)를 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 HCl 가스의 농도변화에 따른 생성입자의 SEM사진과 입자크기 분포에 대한 결과를 도시하였다. HCl 가스의 농도가 증가할수록 생성된 입자의 크기는 평균입경 22.7 μm 에서 8.4 μm 로 감소하였다. SEM사진의 결과는 입자크기분포의 결과와 마찬가지로 HCl 농도가 증가함에 따라서 작은 크기의 결정들이 생성되었음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Ca^{2+} 이온농도 증가에 의한 석고의 상대포화도 증가로 인하여 결정핵 생성속도가 증가하였기 때문이라고 사료된다. 생성된 결정의 morphology는 침상과 면상의 입자가 혼합된 형태에서 불규칙한 면을 갖는 면상의 입자형태로 전환되었음을 SEM사진 결과는 보여주고 있다. 이러한 거동은 상대포화도가 증가함에 따라 침상에서(acicular type) 면상으로(platelet type) 전환되는 calcium sulfite hemihydrate($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)의 morphology 거동과 유사한 점을 보이고 있다[17, 18].

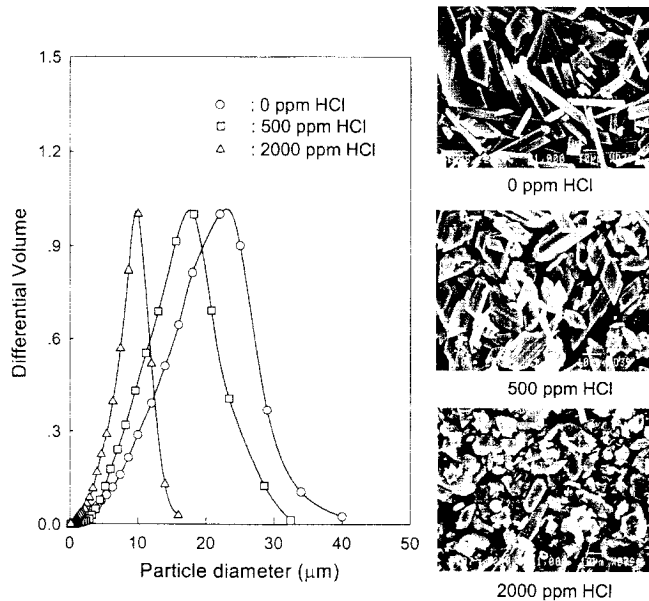


Fig. 8. Particle size distribution and SEM photographs of reaction products at the slurry pH of 4.0 with a variation of HCl gas concentration.

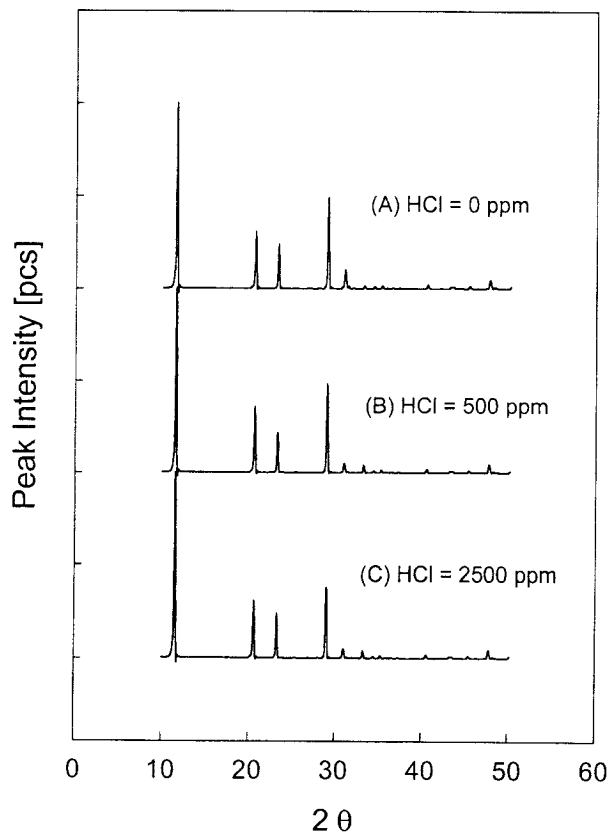


Fig. 9. XRD results of reaction product with a variation of HCl gas concentration.

Fig. 9에는 HCl가스의 농도변화에 따라 생성된 입자의 XRD결과를 도식하였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 HCl가스 농도에 관계없이 $2\theta=11.6, 20.6, 29.0$ 에서 주피크를 보이고 있으며 이는 HCl가스가 존재하지 않은 경우의 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 일치하였다. 이는 슬러리 내에 반응생성물로 존재하는 CaCl_2 의 용해도가 매우 크기 때문에 슬

러리내에 액상으로 존재하게 되며 용해도가 낮은 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 주로 침전을 형성하였기 때문이다.

4. 결 론

본 연구는 가스분사형 반응기에서 HCl가스의 존재가 SO_2 가스 제거효율과 생성된 석고입자의 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

(1) HCl가스의 제거속도는 SO_2 가스의 제거속도보다 빠르게 일어났으며 분산관의 압력손실 50 mmAq까지 HCl가스의 제거효율은 변화하지 않았다.

(2) CaCl_2 를 이용하여 슬러리내의 Cl^- 이온농도를 증가시키면 SO_2 제거효율은 Cl^- 이온농도 10-30 g/l영역에서 최대값을 보인 후 완만히 감소하였다.

(3) HCl가스의 농도를 증가시키는 경우 CaCl_2 를 이용한 경우보다 낮은 Cl^- 이온농도에서 SO_2 제거효율이 감소하였다.

(4) HCl가스의 존재 하에서 생성된 입자의 성분은 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 였으며 입자의 크기가 감소하였다.

참고문헌

- Kohl, A. L. and Riesenfeld, F. C.: "Gas Purification", 4th ed., Gulf Publishing Co., Houston(1985).
- Yoo, K. S., Kim, S. D. and Park, S. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1786(1994).
- Yoo, K. S., Jeong, S. M., Kim, S. D. and Park, S. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1543(1996).
- Lim, Y. I., Yoo, K. S., Jeong, S. M., Kim, S. D., Lee, J. B. and Choi, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 83(1997).
- Chu, K. J., Yoo, K. S. and Kim, K. T.: *Materials Research Bulletin*, **32**(2), 197(1997).
- EPRI report "Evaluation of the Chiyoda Thoroughbred 121 Flue Gas Desulfurization Process at the University of Illinois Abbott Plant", 1990.
- Toprac, A. J. and Rochelle, G. T.: *Environ. Prog.*, **1**, 52(1982).
- Rosenberg, H. S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 348(1986).
- Boynton, R. S.: Chemistry and Technology of Lime and Limestone, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 228-359(1980).
- Yoo, K. S., Song, B. H., Kim, S. D. and Kim, K. T.: *J. of Korea Solid Waste Engineering Society*, **14**, 403(1997).
- Choi, B. S., Park, S. S. and Kim, Y. W.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 836(1994).
- Chan, P. K. and Rochelle, G. T.: EPA/EPRI Symposium on Flue Gas Desulfurization, New Orleans, November 1-4(1983).
- Bjerle, I., Bengtsson, S. and Farnkvist, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1853(1972).
- Wallin, M. and Bjerle, I.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 61(1989).
- Noblett, J. G.: The 1991 SO_2 Control Symposium, Washington, D.C., December 3-6(1991).
- Jarvis, J. B., Trofe, T. W. and Stewart D. A.: EPA/EPRI Symposium on Flue Gas Desulfurization, New Orleans, November 1-4 (1983).
- Chen, P. C., Tai, C. Y. and Shih, S. M.: *J. Crystal Growth*, **123**, 277(1992).
- Tseng, P. C. and Rochelle, G. T.: *Environ. Prog.*, **5**, 5(1986).