

습식 배연탈황공정에서 DBA 부산물의 영향

이형근[†] · 조항대 · 김인원*

한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

*건국대학교 화학공학과

(2001년 5월 10일 접수, 2001년 10월 5일 채택)

Performance Test of Byproduct DBA Additives in Wet Flue Gas Desulfurization

Hyung-Keun Lee[†], Hang-Dae Cho and In-Won Kim*

Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received 10 May 2001; accepted 5 October 2001)

요 약

국내 산업체에 설치된 배연탈황공정의 효율적이고 안정적인 운전을 위하여 첨가제의 물리화학적 특성, 첨가제의 반응 메커니즘 등을 살펴보고 bench 규모의 실험장치를 이용하여 국내 산업체에서 부산물로 발생한 첨가제의 성능을 측정하기 위한 실험을 수행하였다. 실험 조건하에서 DBA 첨가제 주입농도가 증가함에 따라 SO₂ 제거효율의 증가를 보였으며, L/G Ratio가 8.0 이상인 조건에서 DBA 농도가 1,200 ppm인 경우에는 pH 또는 SO₂ 농도에 관계없이 SO₂ 제거효율은 99.8% 이상을 보였다. 또한 첨가제를 사용할 경우에 pH가 낮은 영역에서 사용하는 것이 높은 영역에서 사용하는 것보다 그 효과가 상승되었으며, 액상 내에서 완충작용을 하게 되어 액체막 저항을 감소시키는 효과를 보였다. 실험결과에서 pH, L/G, DBA농도를 이용하여 SO₂ 제거효율을 예측하기 위한 경험적 모델식을 제시하였다.

Abstract – To enhance the performance of the flue gas desulfurization process using Dibasic Acids(DBA) additive, physico-chemical properties and reaction mechanism were studied and the performance of the DBA additive, produced from a domestic industrial company as byproduct, was experimentally investigated using a bench scale system. The increase of SO₂ removal efficiency was observed as the increasing of DBA concentration in the experimental conditions. SO₂ removal efficiency at DBA concentration of 1,200 ppm and L/G ratio of 8.6 was showed more than 99.8% regardless of pH and inlet SO₂ concentration. SO₂ removal efficiency was higher in the lower pH region than the higher region, and liquid film resistance was decreased due to the buffering effect of additive in the solution. Empirical equations were obtained to predict the SO₂ removal efficiency depend on pH, L/G ratio and concentration of DBA additive using the experimental data.

Key words: Desulfurization, DBA, Additive, Absorption

1. 서 론

석회석 슬러리를 이용하는 습식배연탈황(wet FGD) 시스템에서 공정을 효율적이고 안정적으로 운전하기 위해서는 SO₂의 흡수반응과 석회석의 용해속도를 이해하는 것과 또한 기액 경계면, 고액 경계면에서의 물질전달특성을 잘 파악하여 경계면에서 물질전달속도를 향상시키는 것이 매우 중요한 요소가 된다.

반응슬러리에서는 SO₂의 흡수반응과 석회석의 용해반응이 동시에 진행된다. 이 경우에 기액 경계면에서는 pH가 낮으면 SO₂ 용해도와 흡수속도가 감소되고 고액 경계면에서는 pH가 높을수록 석회석의 용해도와 용

해속도가 낮아지게 된다. 따라서 반응슬러리 내에서 일어나는 두 가지 pH 조건을 최적으로 조절함으로써 SO₂ 용해도와 흡수속도를 증가시키고 석회석의 용해도와 용해속도를 향상시킬 수 있으며 이로 인해 공정의 효율과 신뢰도를 향상시킬 수 있게 된다. 이는 공정의 운전기술이 추구하는 기본적인 방향으로서 배연탈황공정 선진기술을 보유한 나라를 중심으로 보다 향상된 성능을 보장하기 위해 첨가제에 관한 연구를 시작하였다.

또한 미국을 중심으로 SO₂ 제거효율이 90%이하로 설계된 기존의 공정이나 또는 스케일의 형성, 석회석 이용도의 저하 등 여러 문제가 발생한 공정을 대상으로 단위공정을 교체 또는 보수하지 않고 반응용액 중에 첨가제를 주입함으로써 이와 같은 문제점을 해결하고자 하는 연구가 진행되어 왔다.

본 연구에서는 국내 산업체에 설치된 배연탈황공정의 효율적이고 안정적인 운전을 위하여 첨가제와 관련된 그 동안의 연구동향과 물리화

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hklee@kier.re.kr

학적 특성, 첨가제의 반응 메커니즘 등을 살펴보았다. 또한 bench 규모의 실험장치를 이용하여 국내 산업체에서 부산물로 발생한 첨가제의 성능을 측정하기 위한 실험을 수행하였다.

2. 이 론

2-1. 첨가제의 물리화학적 특성

첨가제의 종류는 물에 용해되는 알칼리 첨가제와 유기산 첨가제로 구분할 수 있으며, 물에 녹는 알칼리 첨가제는 sulfite, sulfate, carbonates, hydroxides 염의 형태로 물에 녹아 염기도를 제공함으로써 SO₂의 물질전달을 향상시킨다.

또한 유기산 첨가제들은 약산의 특성을 갖고 반응기내에서 완충용액으로 작용하는데, 이때 첨가제는 반응이 일어나는 용액 내에서는 알칼리로 작용한다. 첨가제로 사용되는 유기산들은 석회석 슬러리용액의 기액 경계면에서는 pH 3.0-3.5 범위에서 완충능력(buffer capacity)을 가져야 하며 전체 반응용액에서는 pH 5.0-5.5의 범위에서 완충능력을 갖는다.

Chang 등이 제시한 물질전달 모델에 의하면 가장 좋은 첨가제의 pKa값은 4.0-5.0 정도이며, 여기서 pKa 값은 산의 해리 상수에 밀어 10인 negative logarithm으로, pKa값이 낮을수록 강산이 된다[1]. 이들은 또 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 buffer 첨가제들을 선정하였고, 개발한 물질전달 모델을 이용하여 각 첨가제의 성능을 평가하였다[2].

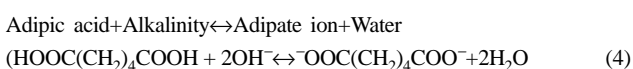
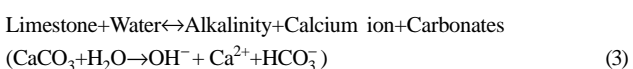
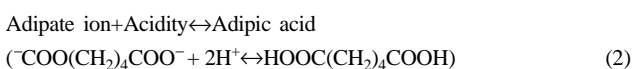
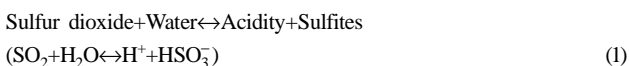
위와 같은 첨가제가 공정에 투입되었을 때 좋은 효과를 내기 위해서는 다음과 같은 물리화학적 특성을 지녀야 한다. 사용되는 첨가제는 슬러리 내에서 적당한 용해도를 가져야 하고, 휘발에 따른 첨가제의 손실을 줄이기 위해서 운전조건하에서 충분히 낮은 증기압을 지녀야 하며, 또한 화학적으로 안정해야 하고, 독성이 없어야 한다.

2-2. 첨가제의 특성 및 반응 메커니즘

앞서 살펴본 것처럼 탈황공정에서 SO₂ 제거효율과 석회석 이용도를 향상시키기 위해서는 슬러리의 산도를 최적으로 맞추어야 하며, 이를 위해서 유기산 첨가제들을 이용하여 석회석 슬러리의 pH를 조절하는 연구가 많이 이루어졌다. 초기에 이루어졌던 기본 연구에서는 석회석을 용해시키는데 가장 효과적인 유기산으로서 aromatic acid보다는 저분자량의 aliphatic acid들이 효과적이고 Cl⁻, OH⁻, phenyl 기의 치환체들은 수소에 대해 치환되지 않은 산보다 효과가 작으며, 특히 polycarboxylic acid들은 석회석을 용해하는데 좋은 효과가 있는 것으로 나타났다.

Rochelle 등은 첨가제로서 유기산을 선택하는 데에 대한 몇 가지 기준을 제안하였고 그 기준에 따라 첨가제를 선정하였으며, 그 기준은 적절한 용해도, 낮은 휘발성, 화학적 안정성, 무독성, 높은 이용률, 그리고 저렴한 가격 등이다. 이러한 관점 하에서 평가한 결과, 아디핀산(adipic acid)을 가장 좋은 유기산 첨가제로 선정하였다[3, 4].

아디핀산의 화학구조는 HOOC-(CH₂)₄-COOH로서 dicarboxylic 유기산이며, 주로 66-나일론의 단량체 또는 폴리우레탄의 원료로 사용되며 식품 첨가제로도 사용된다. 다음은 첨가제로서 아디핀산을 사용하였을 때 석회석 슬러리내에서 SO₂와의 흡수반응 메커니즘이다.



석회석 슬러리 내에서 아디핀산은 식 (1)과 (2)에서와 같이 완충작용을 하게 된다. 즉 Adipate 이온들은 SO₂를 흡수하면 식 (1)과 같이 산과 반응하게 되고 따라서 식 (1)은 오른쪽으로 진행되어 SO₂ 흡수반응을 촉진시킨다.

식 (3)과 (4)는 Rochelle 등이 제안한 메커니즘으로 SO₂를 흡수하여 생성된 산과 반응하게 됨에 따라 adipate 이온들은 소모가 되지만 석회석이 용해되어 생성된 알칼리도가 아디핀산과 반응하기 때문에 다시 생성된다[5]. 이러한 반응메커니즘에 의해 주입된 첨가제 아디핀산은 소모되지 않고도 SO₂ 흡수반응을 증가시키고 또한 석회석의 용해반응을 향상시키게 된다.

이러한 아디핀산의 완충효과에 의해 SO₂가 석회석 슬러리에 흡수됨에 따라 기체-액체 경계면의 pH가 낮아지는 것을 방지할 수 있다. 또한 용액에서 아디핀산은 calcium adipate로 존재하기 때문에 슬러리 내에서 CaCO₃나 CaSO₄에 의한 스케일링 문제도 최소화할 수 있다.

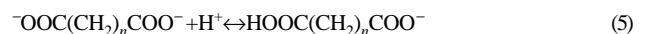
이러한 첨가제의 영향을 고려한 석회석의 반응성을 예측하기 위하여 그동안 많은 반응메커니즘이 제시되었다. 최근 들어 평형반응과 approximate surface renewal theory를 이용하여 SO₂ 흡수에 있어서 첨가제의 영향에 대한 모델과 또한 enhancement factor를 증가시키기 위한 첨가제 선택 기준 및 부산물로 생산된 유기산 혼합 용액의 첨가제로의 사용에 있어서의 영향과 선택성에 관하여 모사연구가 수행되었다[7].

2-3. DBA 첨가제

이러한 유기산들 중 가장 좋은 첨가제로서 선정된 아디핀산을 운전 중인 FGD 공정에 사용하는 과정에서 발생한 문제는 이 물질의 가격이 매우 비싸다는 것이다. 미국의 환경부(EPA)에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 좀 더 경제적이고 화학적으로 안정한 다른 첨가제를 찾는 과정에서 아디핀산이나 cyclohexanone 제조공정에서 발생하는 부산물인 DBA(Dibasic acid)에 관한 연구를 진행하였다.

Dibasic Acids(이하 DBA)는 dicarboxylic acids의 일반적인 형태인 HOOC(CH₂)_nCOOH에서 succinic(n=2), glutaric(n=3), adipic(n=4)과 같은 유기산들의 혼합물로서 앞서 언급한 유기산 첨가제의 특징을 모두 갖고 있다. 물 속에서 용해되어 작용하는 sulfite처럼 DBA는 흡수된 SO₂를 중화시키기 위해 필요한 액상 알칼리도를 제공함으로써 SO₂ 제거효율을 증가시킨다.

순환 슬러리에서 SO₂가 흡수되어 생성된 proton을 받아들이는 과정에서 DBA의 기능을 예를 살펴보면 다음과 같다.



이때 반응탱크에서 석회석이 용해되어 pH를 증가시키게 되면 식 (5), (6)의 역반응이 진행된다. DBA는 1981년 미국 Springfield City Utility의 Southwest 발전소 1호기에서 처음 실증규모로 실험된 이후에 미국의 많은 발전소에서 사용되고 있다[1].

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 bench 규모 실험장치는 향류분무식(counter-current spray type)으로 제작되었으며, 흡수탑 내에는 물보다 비중이 작은 구형의 플라스틱 충전물을 넣어서 석회석 슬러리와 유입가스와의 접촉효율을 증가시키고 스케일의 부착을 방지시킬 수 있는 turbulent contact absorber(TCA)를 설치하였다.

연소가스 유입량은 250 m³/hr, 흡수탑의 내경은 15 cm, 높이 400 cm이며, 장치와 관련된 상세한 사항 및 실험방법은 기존 문헌에 발표된 것과 동일하다[6]. DBA는 상온에서 용액 중에 포함된 유기산중의 아디핀산이

Table 1. Experimental conditions for bench scale apparatus of KIER

DBA concentration(ppm)	300, 600, 1200
pH	4.0, 4.5, 5.0, 5.5
L/G[(L/min)/(m ³ /min)]	1.0-9.0
SO ₂ input conc.(ppm)	2,500, 3,500
Flue gas flow rate(m ³ /min)	1.2-2.3
EHT solid content(%)	15-20
Forced air flow rate(l/min)	30-50

Table 2. Composition of DBA used in this experiment

Chemicals	Composition(%)
-DBA:	26.6
Succinic acid	(5.0)
Glutaric acid	(11.6)
Adipic acid	(10.0)
-HNO ₃	3.4
-Metal	34 ppm
Cu	(14 ppm)
Vanadium	(20 ppm)
-Water	70.0

침전될 수 있기 때문에 첨가제를 보관한 용기를 외부 항온조를 이용하여 30-40 °C 정도로 유지하였다.

DBA 첨가농도는 반응탱크의 슬러리 용량(170 l)을 기준으로 일정량의 DBA를 주입하여 조정하였으며, 석회석 공급탱크(150 l)에도 같은 농도의 DBA를 넣어서 반응에 의해 소비되는 DBA를 보충하였다. 실험조건은 Table 2와 같으며, 첨가제의 주입농도는 300, 600, 1,200 ppm이었으며, pH는 4.0, 4.5, 5.0, 5.5로 조정하였다.

2.2. 사용시약

본 실험에서 사용된 SO₂ 가스 제조용으로는 안전가스에서 공급된 SO₂ 가스(>99%)를 사용하였으며, 알칼리 반응제로 사용된 석회석(CaCO₃>95%)은 왕표화학에서 제공한 것을 사용하였다. 또한 DBA 첨가제는 국내 로디아 폴리아마이드사에서 아디핀산을 생산하는 과정에서 생성된 부산물을 사용하였다. 국내에서 아디핀산의 주용도는 Nylon66, 우레탄 등의 주원료로 사용되고 있으며, 이 회사는 Cyclohexanol과 Cyclohexanon을 주원료로 하여 현재 연간 65,000톤의 아디핀산을 생산하고 있다.

사용된 DBA의 조성은 Table 1과 같다. 표에서와 같이 전체 조성에서 물이 70%, DBA의 주 성분으로서 Glutaric acid이 11.6%, 아디핀산이 10%, Succinic acid는 5%로서 모두 26.6%를 차지한다. 또한 나머지 성분 중에는 질산이 3.4%, 금속성분으로서 구리, 바나듐 성분이 미량 함유되어 있다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. SO₂ 제거효율

일반적으로 실증규모 이상의 배연탈황공정의 화학적 특성을 pilot규모 장치에서 모사할 수는 있지만, 두 장치간의 물질전달특성이 다르기 때문에 규모가 작은 시스템에서 첨가제나 마그네슘 등에 의한 액상 알칼리도(liquid alkalinity)가 SO₂ 제거효율에 영향을 주었다 할지라도 실증규모 이상의 공정에 그대로 확대 적용하기는 곤란하다. 그렇기 때문에 pilot규모에서 얻은 결과는 pilot와 실증규모의 흡수탑에서 number of mass transfer units(NTU)의 number에 대한 공정변수 효과를 해석하여 실증규모에 적용되어야 한다[8]. 여기서 NTU는 주어진 SO₂의 흡수량을 얻기 위해 필요로 하는 이론평형접촉단수를 의미하며, 일반적인

배연탈황공정에서 NTU는 다음과 같이 정의한다.

$$NTU = \ln(SO_{2IN}/SO_{2OUT}) \quad (7)$$

$$\text{또는 } NTU = \ln \left[\frac{1}{(1 - \% SO_2 \text{ Removal} / 100)} \right] \quad (8)$$

NTU를 이용하게 되면 높은 SO₂ 제거효율이 유지되는 조건에서 실험 변수의 효과를 비교하는 것이 편리하게 된다. 예를 들면 SO₂ 제거효율이 98%에서 99%로 증가된 조건과 80%에서 90%로 향상된 조건의 NTU 증가를 비교하면 모두 0.7이 된다.

Fig. 1은 DBA를 넣지 않은 조건에서 L/G와 pH변화에 따른 Overall NTU의 변화를 나타낸 것으로 Fig. 1의 (a)는 입구 SO₂의 농도가 2,500 ppm, (b)는 3,500 ppm이었다. 그림에서와 같이 L/G와 pH가 증가함에 따라 SO₂ 제거효율은 증가함을 보여주고 있으며, SO₂ 농도가 2,500 ppm인 경우가 3,500 ppm인 조건보다 높은 제거효율을 보이고 있다. 본 실험에서는 Fig. 1의 실험조건을 Baseline 조건으로 정하고 일정농도의 DBA를 주입한 효과를 이와 비교하고자 하였다. Fig. 2는 pH가 각각 4.0, 4.5인 조건에서 DBA의 농도를 300-1,200 ppm으로 증가시킨 경우의 결과를 나타낸 것으로서 (a)에서 L/G가 3.0인 조건에서 첨가농도를 1,200 ppm으로 증가함에 따라 제거효율은 50%에서 99%정도로 거의 2배정도 급격히 상승함을 보여주고 있으며, 이러한 현상은 pH 4.5인 (b)의 경우에도 비슷한 경향을 보여주고 있다.

Fig. 3의 (a)는 pH가 5.0인 조건에서의 결과를 나타내는 것으로 pH 4.0-4.5의 경우와 거의 비슷한 경향을 보이고 있지만 (b)에서와 같이 높은 pH에서는 첨가제가 없는 조건에 비해 그 효과가 상대적으로 작게

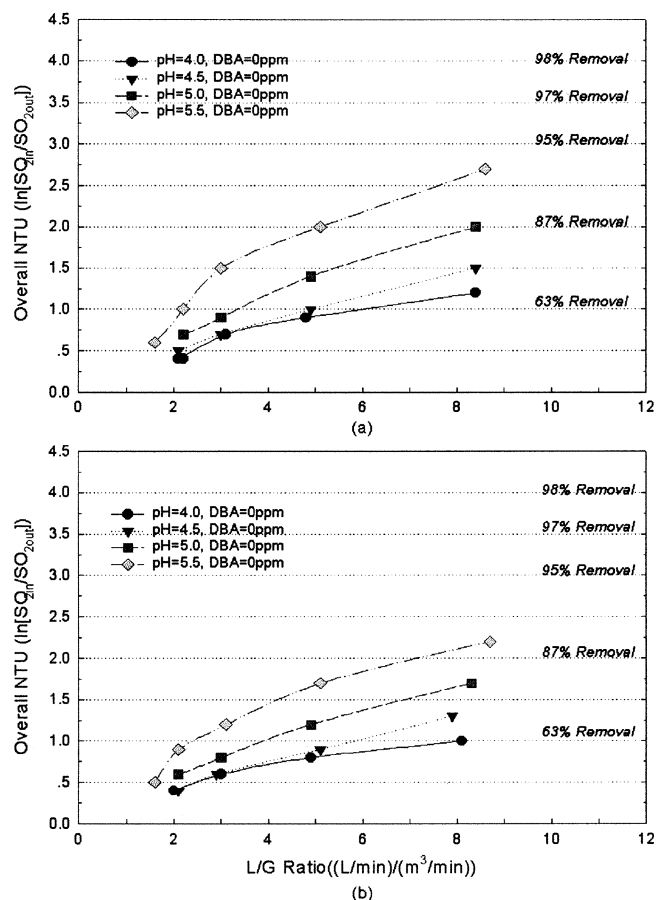


Fig. 1. Effect of pH and L/G ratio on NTU without DBA [Inlet SO₂ concentration: (a)=2,500 ppm, (b)=3,500 ppm].

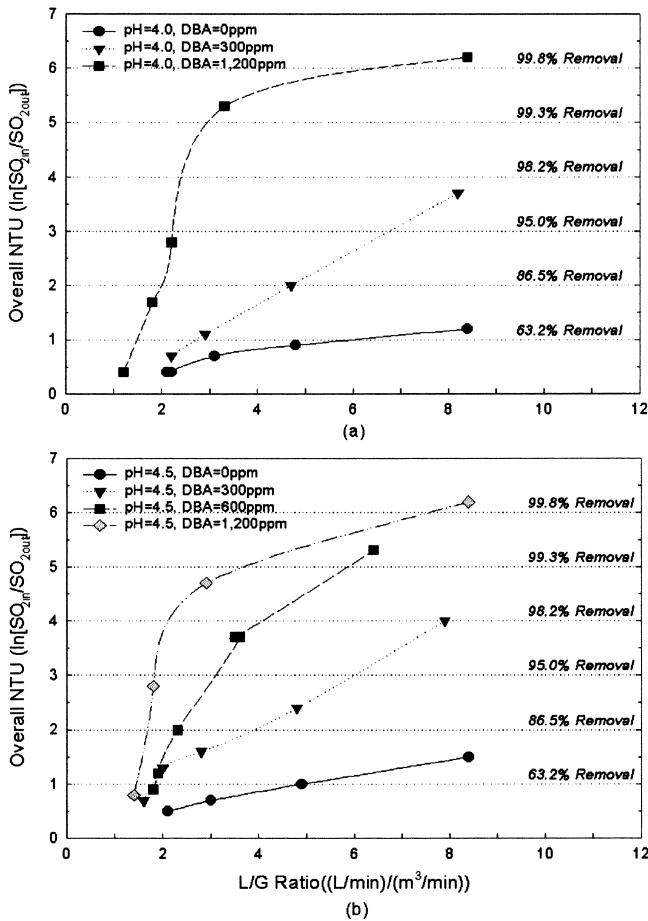


Fig. 2. Effect of L/G ratio on NTU without DBA at inlet SO_2 concentration of 2,500 ppm[pH: (a)=4.0, (b)=4.5].

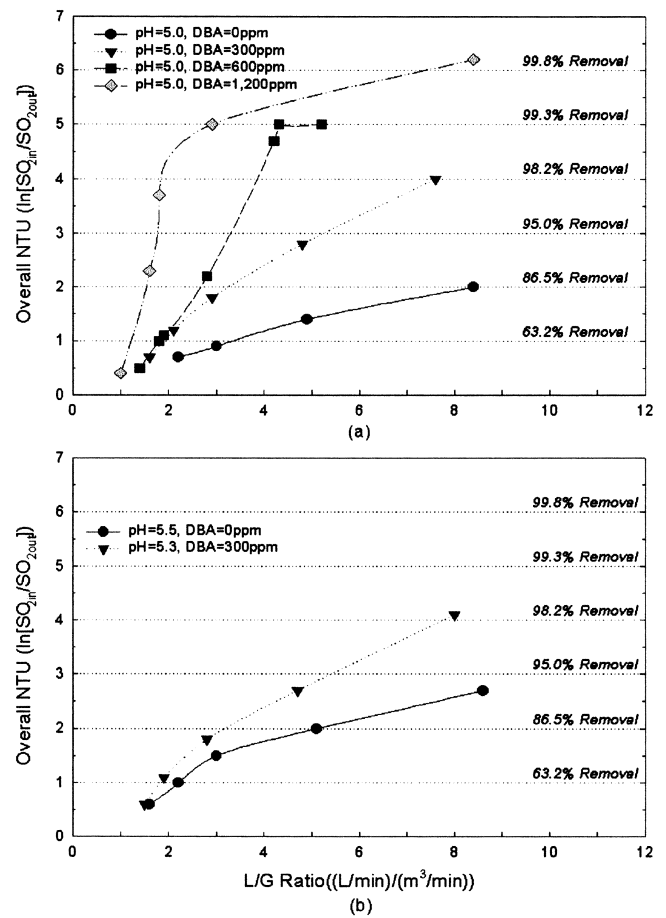


Fig. 3. Effect of L/G ratio and DBA concentration on NTU at inlet SO_2 concentration of 2,500 ppm[pH: (a)=5.0, (b)=5.3, 5.5].

나타나고 있다. 이것은 pH 5.5에서는 첨가제가 없는 조건에서도 제거효율이 높기 때문이며, 이것으로 보아 첨가제를 사용할 경우에는 pH가 낮은 영역에서 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

Fig. 4는 pH가 4.0과 4.5에서의 SO_2 농도가 3,500 ppm인 조건에서 NTU를 나타내는 것으로 2,500 ppm인 조건에 비해 그 효과는 더 크게 나타나고 있다. 이것은 첨가제를 넣지 않은 조건에서의 SO_2 제거효율이 상대적으로 작기 때문이며, 이와 같은 결과를 비추어 볼 때 첨가제의 효과는 SO_2 농도가 높고, pH가 낮고, L/G가 큰 영역에서 크게 나타남을 알 수 있으며, pH가 5.0 이상에서의 실험결과인 Fig. 5에서도 이러한 경향이 잘 드러나고 있다.

이상의 결과에서 DBA 첨가제 주입농도가 증가함에 따라 SO_2 제거효율의 증가를 보였으며, L/G Ratio가 8.0 이상인 조건에서 DBA 농도가 1,200 ppm인 경우에는 pH 또는 SO_2 농도에 관계없이 SO_2 제거효율은 99.8% 이상을 보였다. 또한 첨가제를 사용할 경우에 pH가 낮은 영역에서 사용하는 것이 높은 영역에서 사용하는 것보다 그 효과가 상승됨을 보였다.

3-2. 물질전달특성

Fig. 6은 pH가 4.0인 조건에서 DBA의 농도를 300-1,200 ppm으로 증가시킨 경우에 $\overline{K_G a}$ 에 대한 $k_g a$ 의 비를 나타낸 것이다. 여기서 $\overline{K_G a}$ 와 $k_g a$ 는 각각 평균 총괄물질전달계수와 기상물질전달계수를 나타낸다. 액막저항이 없는 기체막 지배영역에서는 $\overline{K_G a}/k_g a$ 의 값이 1에 가깝게 나타나고 반대로 액막저항이 커지면 값이 작아진다. 여기서 $k_g a$ 값은 당 연구팀이 실험을 통하여 구하여 놓은 상관관계식인 식 (9)로부터 구

하였으며, $\overline{K_G a}$ 값은 식 (10)에 실험결과를 대입하여 구하였다[6].

$$TCA: Sh = 0.1005 Re_G^{0.610} Re_L^{0.5118} Sc^{0.5} \quad (9)$$

$$\overline{K_G a} = \left(\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{\Phi k_L a} \right)^{-1} \quad (10)$$

그림에서 보는 바와 같이 DBA를 주입하지 않은 경우에는 L/G Ratio가 변화하여도 $\overline{K_G a}/k_g a$ 값이 일정하였지만 300 ppm의 DBA를 주입함에 따라 $\overline{K_G a}/k_g a$ 값이 급격히 증가함을 보여 주고 있다. 이것은 DBA를 주입함에 따라 이것이 액상 내에서 완충작용을 하게 되어 액체막 저항을 감소시킴을 의미한다. DBA를 1,200 ppm 주입할 경우에 L/G Ratio가 3.0 정도로 낮은 경우에도 액막 저항이 거의 없는 기체막 지배영역인 $\overline{K_G a}/k_g a$ 값이 1.0에 도달하게 된다. 따라서 DBA를 1,200 ppm 이상 주입할 경우에는 첨가제 주입에 따른 더 이상의 화학적 작용이 나타나지 않게 되므로 DBA의 효과를 극대화하기 위해서는 적은 양의 DBA를 주입하여 최대 효과를 얻을 수 있는 운전조건이 필요하다. Fig. 7은 pH가 5.0인 조건에서 DBA의 농도를 300-1,200 ppm으로 증가시킨 경우에 $\overline{K_G a}$ 에 대한 $k_g a$ 의 비를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 DBA를 증가함에 따라 $\overline{K_G a}/k_g a$ 값이 증가함을 보여 주고 있으며, L/G ratio가 3이상인 조건에서 DBA의 첨가농도가 300 ppm에서 600 ppm으로 증가할 경우에 $\overline{K_G a}/k_g a$ 값은 0.6 이상을 보여 주고 있다. 이것은 DBA의 첨가농도가 300 ppm인 경우에 L/G ratio를 10이상 증가시켜도 도달할 수 없는 값으로서 DBA를 주입하게 되면 낮은 순환슬러리 유량에서도

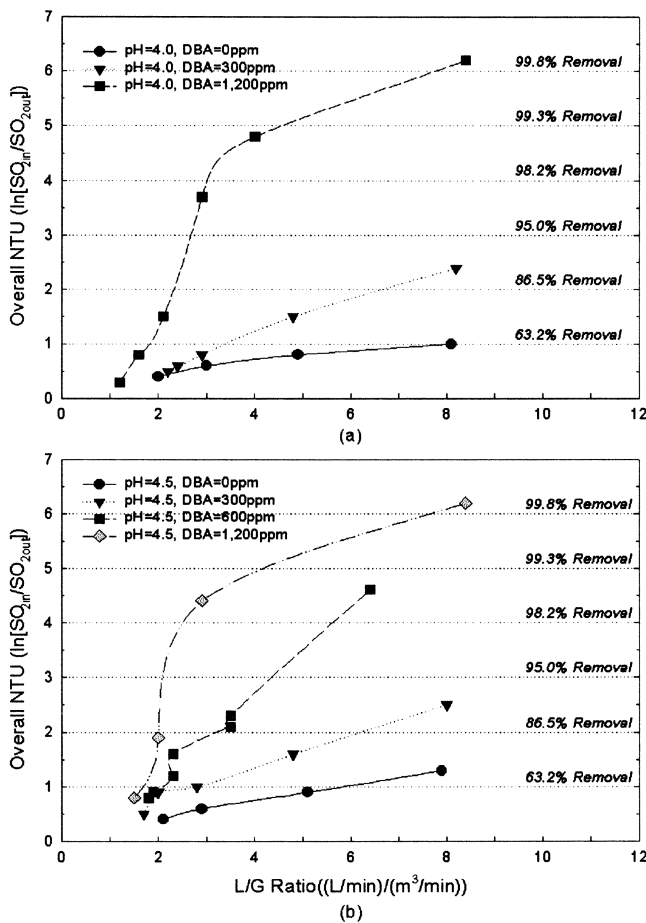


Fig. 4. Effect of L/G ratio and DBA concentration on NTU at 3,500 ppm SO_2 concentration[(a): pH=4.0, (b): pH=4.5].

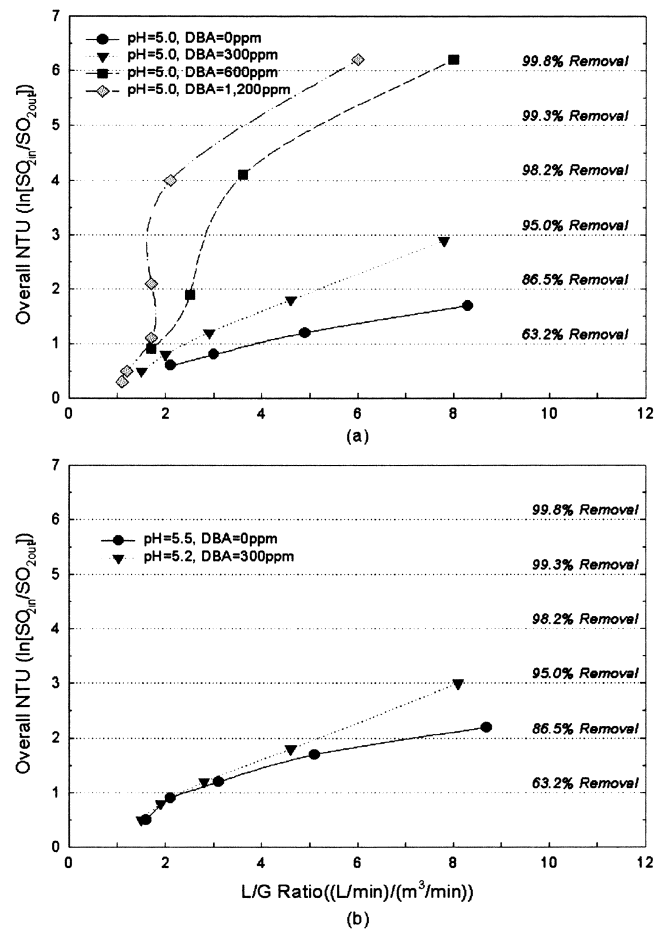


Fig. 5. Effect of L/G ratio and DBA concentration on NTU at 3,500 ppm SO_2 concentration[(a): pH=5.0, (b): pH=5.2].

높은 제거효율을 얻을 수 있기 때문에 동력비를 절감할 수 있게 된다. 또한 이 조건에서 L/G ratio를 6이상 증가시켜도 그 효과는 거의 나타나지 않고 있는데 이것은 반응의 주 지배요인이 액체막저항으로서 기체막저항에 비해 상대적으로 크게 작용함을 보여준다.

DBA를 1,200 ppm 주입할 경우에는 Fig. 6과 비슷한 경향을 보여주고 있는데, 이것은 DBA를 주입하게 되면 pH 또는 L/G ratio의 영향에 비해 첨가제 주입효과가 상대적으로 크다는 것을 보여준다. 따라서 Fig. 8에서 보는 바와 같이 pH를 5.0으로 증가시켜도 그 효과는 pH 4.5인 경우와 거의 비슷한 경향을 갖게 된다.

3-3. 경험식

이상의 실험결과에서 실험변수인 pH, L/G, DBA농도를 이용하여 SO_2 제거효율을 예측하기 위하여 Burbank 등이 벤츨리와 분무 FGD탑에서 얻은 실험결과를 예측하기 위해 제안한 모델식[9]을 이용하였으며, 그 결과를 식 (11)과 (12)에 나타내었다. 이 경우에 식 (11)은 SO_2 농도가 2,500 ppm 이었고, 식 (12)는 3,500 ppm이었으며, 상관 계수(correlation coefficient), R^2 은 각각 0.856, 0.870이었다.

$$\text{Fraction } \text{SO}_2 \text{ Removal} = 1 - \exp[0.0013(C_{\text{DBA}}) - 0.0363(L/G)^{1.091} \exp(0.418 \text{ pH})] \quad (11)$$

$$\text{Fraction } \text{SO}_2 \text{ Removal} = 1 - \exp[0.0013(C_{\text{DBA}}) - 0.0333(L/G)^{0.9923} \exp(0.4259 \text{ pH})] \quad (12)$$

이 식을 이용하여 구한 예측값과 실험값을 Fig. 9에 나타내었다. 그림

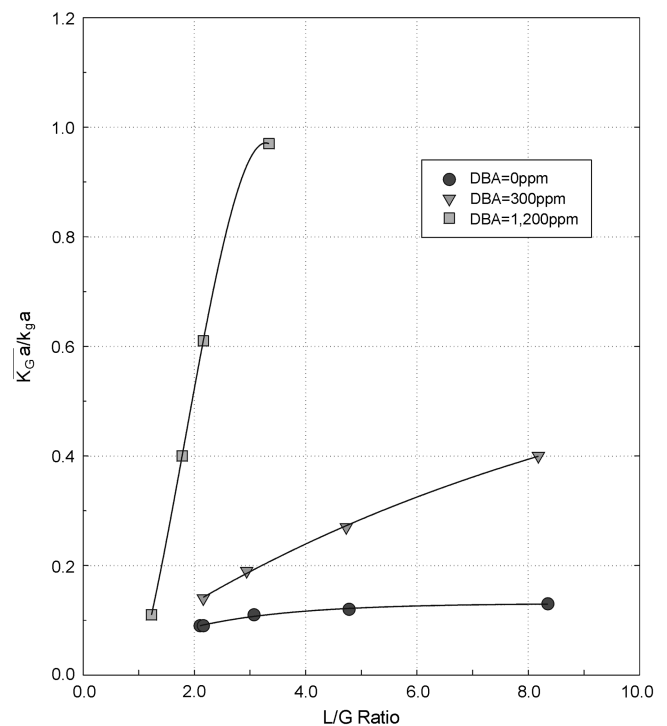


Fig. 6. The ratio of $k_g a$ to $K_G a$ as a function of L/G ratio(pH=4.0, SO_2 =2,500 ppm).

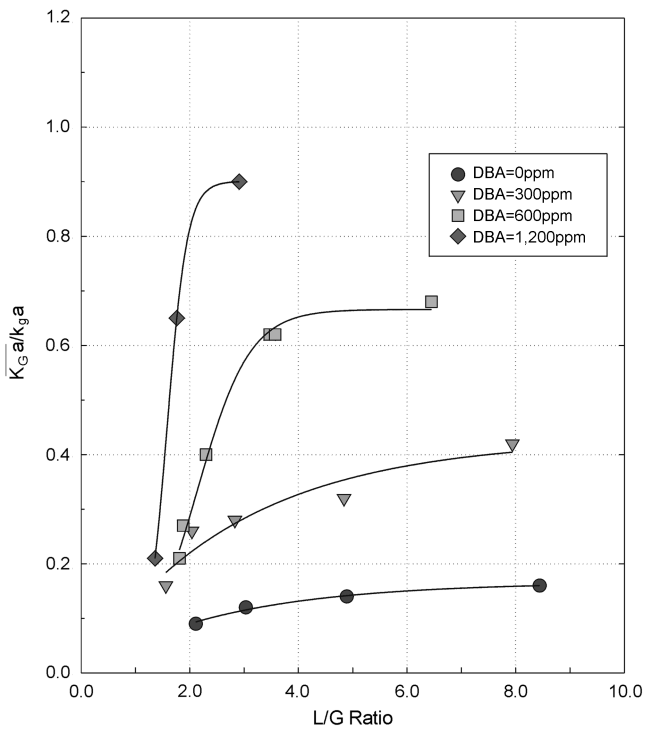


Fig. 7. The ratio of k_ga to K_Ga as a function of L/G ratio (pH=4.5, SO_2 =2,500 ppm).

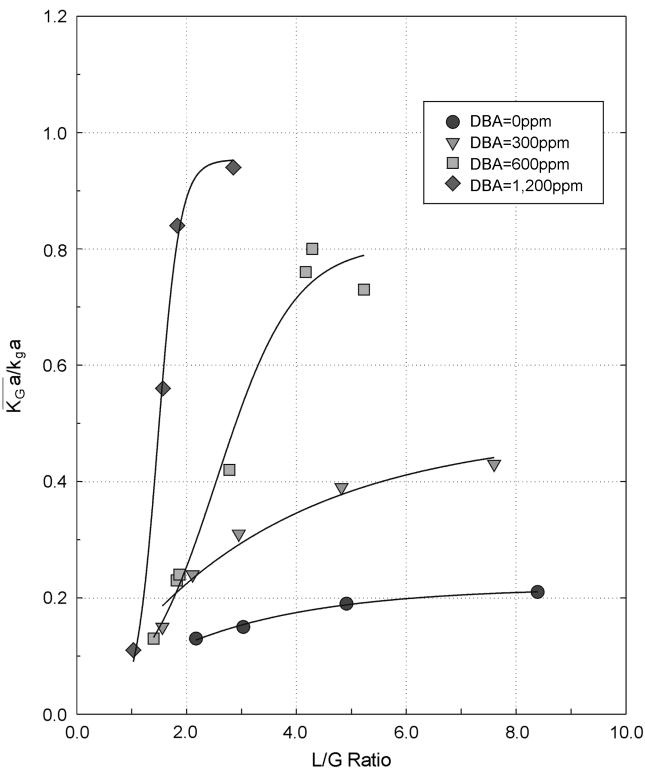


Fig. 8. The ratio of k_ga to K_Ga as a function of L/G ratio (pH=5.0, SO_2 =2,500 ppm).

에서 보는 바와 같이 SO_2 농도가 3,500 ppm인 경우에 2,500 ppm인 경우에 비해 예측값과 실험값이 잘 일치되는 경향을 보이고 있다.

화학공학 제39권 제6호 2001년 12월

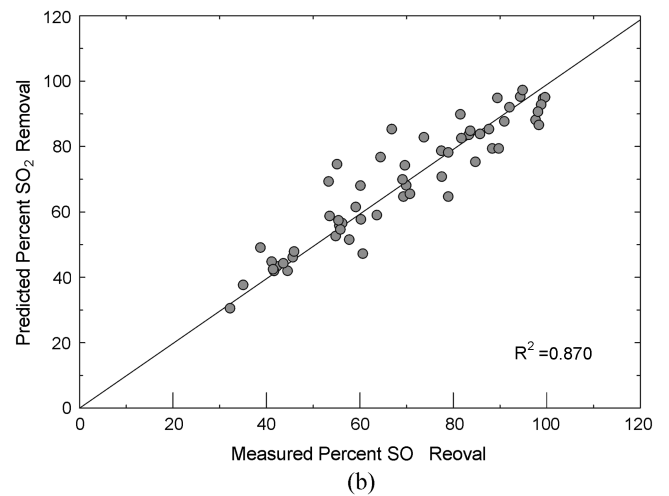
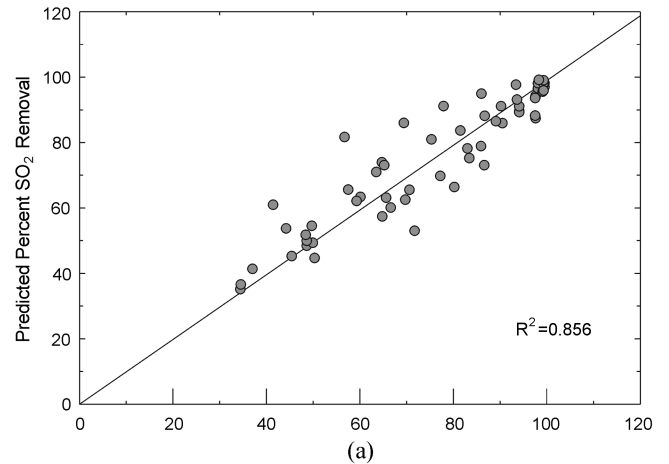


Fig. 9. Comparison of measured and predicted SO_2 removal at different SO_2 concentration [SO_2 concentration: (a)=2,500 ppm, (b)=3,500 ppm].

4. 결 론

본 연구에서는 국내 산업체에 설치된 배연탈황공정을 효율적이고 안정적인 운영을 위하여 첨가제와 관련된 그 동안의 연구동향과 물리화학적 특성, 첨가제의 반응 메커니즘 등을 살펴보았다. 또한 bench 규모의 실험장치를 이용하여 국내 산업체에서 부산물로 발생한 첨가제의 성능을 측정하기 위한 실험을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Bench 규모 FGD공정에서 DBA 첨가제 주입농도가 증가함에 따라 SO_2 제거효율의 증가를 보였으며, L/G ratio가 8.0 이상인 조건에서 DBA 농도가 1,200 ppm인 경우에는 pH 또는 SO_2 농도에 관계없이 SO_2 제거효율은 99.8% 이상을 보였다.
- (2) 첨가제를 사용할 경우에 pH가 낮은 영역에서 사용하는 것이 높은 영역에서 사용하는 것보다 그 효과가 상승되었다.
- (3) DBA를 주입한 경우에 액상 내에서 완충작용을 하게 되어 액체막 저항을 감소시키며, DBA를 1,200 ppm 주입할 경우에 L/G ratio가 3.0 정도로 낮은 경우에도 K_Ga/k_ga 값이 1.0에 도달하였다.
- (4) 실험결과에서 pH, L/G, DBA농도에 따른 SO_2 제거효율을 예측하기 위한 경험적 모델식을 다음과 같이 얻었다.

$$\text{Fraction } SO_2 = 1 - \exp[0.0013(C_{DBA}) - 0.0363(L/G)^{1.091} \exp(0.418(pH))]$$

Removal for 2,500 ppm

Fraction $\text{SO}_2 = 1 - \exp[0.0013(C_{DBA}) - 0.0333(L/G)^{0.9923} \exp(0.4259(\text{pH}))]$
Removal for 3,500 ppm

감 사

본 연구는 산업자원부의 청정에너지기술개발사업으로 수행된 연구결과로서 지원에 감사드립니다.

사용기호

a : specific interfacial area available to mass transfer [1/cm]
 H^0 : Henry's constant [atm · l/mg]
 k_g : gas phase mass transfer coefficient for physical absorption [gmole/cm² · s]
 Re_G : gas phase Reynolds number
 Re_L : liquid phase Reynolds number
 Sc : Schmidt number
 Sh_G : gas phase Sherwood number
 T : temperature [K]

그리스 문자

Φ : enhancement factor for mass transfer in the liquid film due to chemical reaction [-]

참고문헌

1. Mobley, J. D. and Chang, C. S.: *JAPCA*, **31**, 1249(1981).
2. Chang, C. S. and Rochelle, G. T.: *AIChE J.*, **28**(2), 261(1982).
3. Rochelle, G. T.: "Process Synthesis and Innovation in Flue Gas Desulfurization," EPRI-FP-463-SR(1977).
4. Chang, C. S. and Rochelle, G. T.: *AIChE Symp. Ser.*, **202**, 78(1981).
5. Chan, P. K. and Rochelle, G. T.: *ACS Symp. Ser.*, **188**, 75(1982).
6. Kim, E. H., Lee, J. C., Lee, H. K. and Kim, I. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 827(1998).
7. Electric Utility Engineer FGD Manual, Volume I, U.S. DOE, I.9-1(1996).
8. Lee, H. K., Yoon, H. Y., Cho, H. D., Park, Y. S. and Choi, B. M.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 760(2000).
9. Stevens, G. E., Horton, W. M., Hargrove, O. W. and Owens, D. R.: "Proceedings of the 1993 SO₂ Symposium," Boston, USA, 203(1993).
10. Burbank, D. A., Wang, S. C., McKinsey, R. P. and Williams, J. E.: "Proceedings of the Symposium on Flue Gas Desulfurization," Houston, USA, 233(1980).