

석회석 입도에 따른 습식배연탈황 성능연구

이경우 · 황재동 · 우광제 · 장길홍

한국중공업 기술연구원 환경기술연구실

Effect of Limestone Particle Size on the performance of FGD system

Kyeong-Woo Lee · Jae Dong Hwang · Kwangje Woo · Gil Hong Jang

R&D Center, Korea Heavy Industries & Construction Co., Ltd.

요 약

발전소의 탈황에 사용되는 습식탈황장치에는 반응제로 석회석이 사용된다. 본 연구에서는 주로 사용되는 325mesh입도의 석회석과 함께, 저렴한 200mesh석회석의 탈황공정 특성에 관하여 조사하였다. 석회석의 용해도에 대해 입도별로 실험한 결과 석회석의 입도가 클수록 용해속도가 떨어지는 것을 알 수 있었다. 그러나 습식 탈황 공정에서의 탈황율은 석회석 입도와는 상관없이 L/G비(Liquid/Gas ratio, L/m³) 및 현탁액의 pH에 의해서 증감되었다. 탈황공정에서 부산물로 발생하는 석고의 경우에는 입도가 작아짐에 따라, 그리고 pH가 낮아짐에 따라 순도는 향상되는 것으로 나타났다. 한편 두 가지 입도의 석회석을 일정분율씩 혼합하여 실험한 결과 그 혼합비에 비례하여 탈황율, 석고 순도, 석회석 이용율 등의 공정특성이 나타났다.

ABSTRACT : Limestone has been used as absorbent in the FGD(Flue Gas Desulfurization) system, the DeSO_x system of thermal power plant. This study investigated the desulfurization characteristics of the two different limestones, 325mesh and 200mesh particle size. Experimental analysis showed that the dissolving rate of limestone became much slower as the particle size increased. But the desulfurization efficiency depended on the L/G(liquid/gas) ratio and slurry pH regardless of the limestone particle size. The quality of gypsum produced in the FGD process increased as the limestone particle size or the slurry pH decreased. To reduce the cost of absorbent, the mixed limestones which were composed of 200 and 325mesh limestone with 5 different ratios were tested.

1. 서 론

급속한 산업화에 따른 에너지 수요량의 증가로 석탄 등 화석연료의 사용이 증가하였는데 화석연료의 연소시 발생하는 오염물질의 증가에 따라 대기오

염 문제가 대두하게 되었다. 황산화물(SO_x)은 주요 대기오염물질중 하나로 공기중에서 인체에 치명적인 영향을 주거나 산성비로 토양을 오염시키는 등 환경적으로 막대한 피해를 입히고 있다. 따라서 국내에서는 99년부터 500MW급 석탄발전소에서의 SO₂ 배출

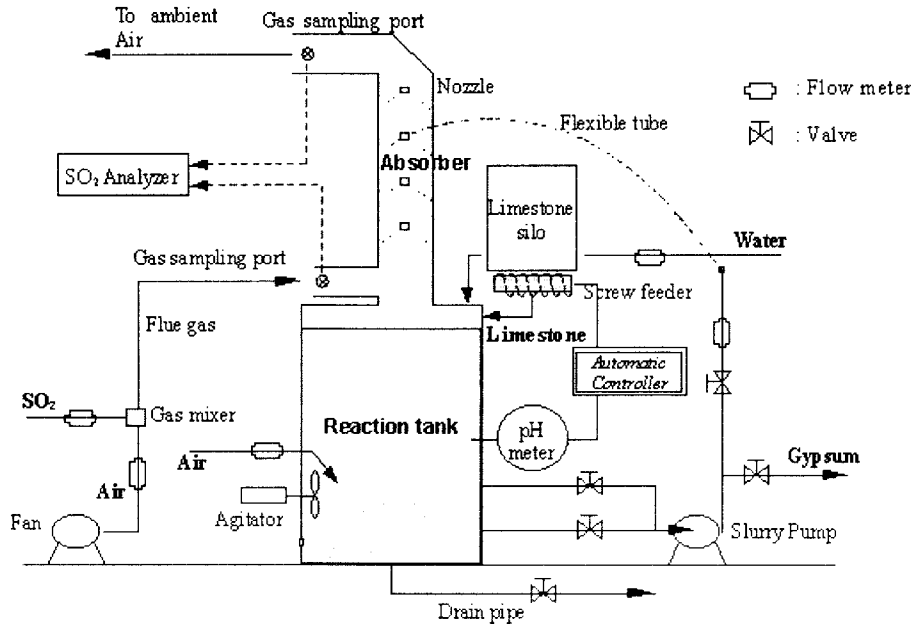


Fig. 1. Schematic diagram of wet type FGD pilot plant.

허용치를 500ppm에서 150ppm으로, 2004년부터는 100ppm으로 강화하는 등 황산화물 저감에 노력하고 있다[1]. 황산화물 저감기술 중 습식탈황법(Flue gas desulfurization, FGD)은 70년대 중반부터 실용화되어 현재는 기술적 신뢰성과 경제성에서 상당한 수준에 도달하였으며, 탈황 효율이 높아 현재 가장 많이 활용되고 있는 탈황 공정이다[2].

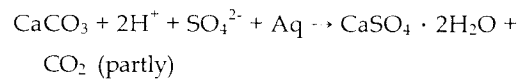
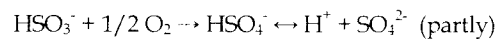
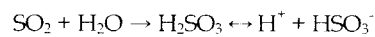
일반적으로 습식탈황공정에서는 입도가 325mesh인 석회석이 주로 사용되어 왔으나 수급과 가격 측면에서 보면 200mesh 석회석의 사용이 실질적으로 유리하다. 그러므로 본 연구에서는 입자 크기에 따른 석회석과 SO₂의 반응성을 측정하였으며, 소형 습식탈황 Pilot plant를 설치하여 석회석 입도변화에 따른 SO_x제거율, L/G비(Liquid gas ratio) 및 현탁액 pH등의 제반 변수에 대한 실험을 수행하여 200mesh 석회석의 325mesh 대체 가능성에 대한 연구를 수행하였다

2. 습식탈황 공정반응

일반적으로 석회석 석고 습식탈황법은 두 가지 공정으로 나뉜다. 하나는 이산화황을 현탁액(Slurry)

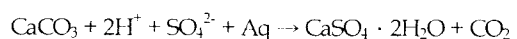
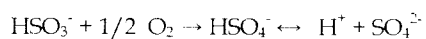
으로 흡수하여 실제로 탈황시키는 공정이고 다른 하나는 황산화물이 흡수된 현탁액을 석회석으로 중화한 후 강제산화시켜 석고로 만드는 공정이다. 각 공정에서의 반응식은 다음과 같다[3].

1) 흡수탑내의 반응



흡수탑내의 반응은 이산화황이 노즐에서 분무되는 현탁액적의 수분에 흡수되어 H₂SO₃가 되는 것이 주반응이다. 액적 내의 HSO₃⁻의 농도가 높아질수록 흡수속도가 줄어드는데 대기중의 산소와 현탁액의 석회석이 반응조에서 일어나는 HSO₃⁻와의 반응을 부분적으로 이루어 HSO₃⁻농도를 낮춤으로써 탈황성능을 향상시킨다. SO₂를 흡수한 현탁액적은 자중에 의해 낙하하여 반응조의 석회석 현탁액과 혼합된다.

2) 반응조에서의 반응



반응조에서는 현탁액적에 있는 HSO_3^- 가 반응조에 주입되는 공기에 의해 강제산화되어 H^+ 이온과 SO_4^{2-} 가 된다. 그리고는 현탁액의 석회석 및 물과 반응하여 석고를 생성시키게 된다. 보통 반응조 벽면에는 Side-entry로 교반기를 설치하여 산화용 공기를 균일하게 분포시키는 한편 석고생성 반응을 촉진시킨다.

3. 실험내용

본 탈황실험은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 $254\text{Nm}^3/\text{hr}$ 규모인 spray방식의 소형 Pilot plant에서 수행하였으며, 일반적으로 사용되는 FGD plant와 동일한 흡수탑과 반응조, 부대설비의 구조로 이루어져 있다. 실험장치에 유입되는 배가스는 봄베에서 나오는 100% 순수 SO_2 가스와 공기를 Gas mixer에서 혼합한 후 적정농도와 유량으로 조절하여 흡수탑에 공급하였다. 흡수탑은 내경 300mm의 원통형으로 하단에서 850mm인 지점부터 250mm 간격으로 4개의 노즐단을 설치하였다. 반응조는 직경 1m, 높이 1.5m로 흡수탑의 하단에 설치하였는데 SO_2 가스를 흡수한 산성용액을 석회석으로 중화시켜 석고를 생성한다. 석회석 투입량은 반응조의 pH에 따른 feedback 제어를 통해 반응조의 pH가 일정하게 유지될 수 있도록 조절하였다. 반응조에는 회전속도가 조절가능한 교반기를 부착하여 주입되는 공기와 더불어 산화반응이 잘 일어나도록 하였고 옆면에 관로를 부착하여 반응조의 현탁액이 노즐로 재순환되어 분무되도록 하였

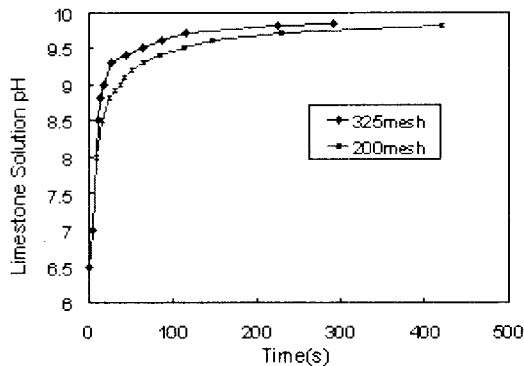


Fig. 2. Limestone dissolving rate.

Table 1. Chemical Composition of Limestone

성분	CaCO_3	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
함량(%)	94.2	3.0	1.8	0.5	0.5

다. 그리고 흡수탑 출구부근에 배가스중의 이산화황 농도를 측정하기 위한 측정포트를 설치하여 배가스를 채취한 후 Thermo Environmental사의 가스 분석기(Model 43A)를 이용하여 SO_2 농도를 측정하였으며, 전처리 과정으로 sample conditioner를 이용하여 sample기체중의 수분을 제거하였다. 반응조에서 생성되는 석고의 순도는 습식분석법을 통해 구하였다.

본 실험에 사용된 석회석은 200mesh와 325mesh 모두 화학조성이 동일한데 그 내용을 표 1에 나타내었다. 석회석의 주성분인 CaCO_3 의 함유량이 94.2%로 양호함을 알 수 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1 석회석 용해속도

Fig. 2는 200mesh 와 325mesh석회석의 물에 대한 용해속도를 분석한 결과를 보여주고 있다. 두 가지 석회석 모두 pH 9.3정도에서 포화되어 용해속도가 감소하였다. 따라서 석회석의 물에 대한 용해도는 입자 크기에 크게 상관없는 것으로 나타났다. 그러나 석회석의 용해속도는 pH가 9.3까지 증가하는데 걸리는 시간이 325mesh에서는 28초, 200mesh석회석의 경우 65초로 거의 2배정도 차이가 났다. 입자 크기가 큰 석회석은 작은 석회석에 비해 용해속도가 낮음을 알 수 있다. 따라서 Fig.9에 나타난 바와 같이 plant 운전시 최적 pH를 유지하기 위해 보다 많은 양이 투입된다.

4.2 탈황성능

Fig. 3에서는 L/G비가 탈황성능에 미치는 영향을 나타내었다. 이때 pH는 6.0근처에서 유지하였으며, 흡수탑 하단으로부터 1.35m높이에서 흡수액을 분사하였다. 석회석 입자크기 200mesh 및 325mesh의 각 경우에 대하여 탈황율을 구하였는데 L/G비는

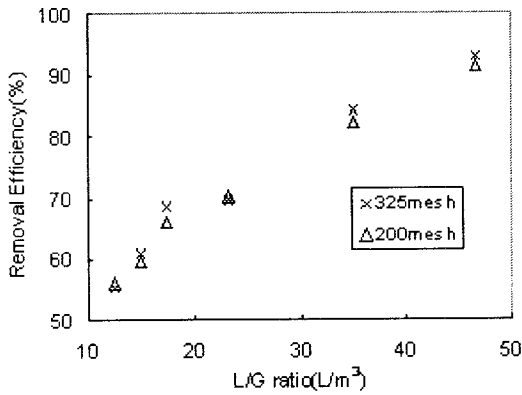


Fig. 3. DeSOx efficiency with L/G ratio.

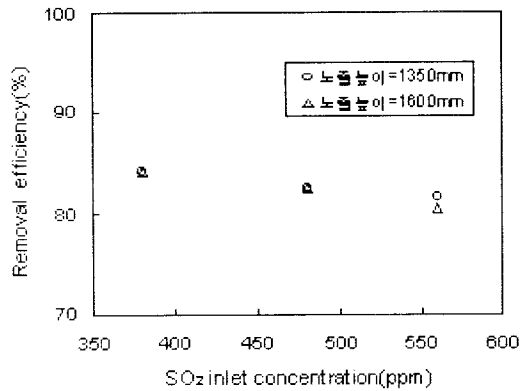


Fig. 4. Effect of inlet SO₂ concentration

10 ~ 50L/m³ 정도의 범위에서 수행하였다. 실험결과에 의하면 L/G비가 높아짐에 따라 기체와 액적의 접촉면적이 증가하여 SO₂ 흡수효율도 증가하였다. 그리고 pH값이 일정하게 유지될 때, 석회석 입자의 크기와는 관계없이 일정한 탈황성능이 유지됨을 알 수 있었다.

Fig. 4는 325mesh의 석회석을 이용하여 L/G비 (L/m³)는 35로 고정시킨 채, 상기조건에서 FGD공정으로 유입되는 가스의 SO₂ 농도에 따른 탈황성능을 나타내고 있다. 유입농도가 작을수록 탈황성능이 증가하게 되지만, 그 차이는 상당히 작게 나타난다. 따라서 실제 플랜트에서 배가스내 SO_x 농도에 의한 습식탈황장치의 성능변화는 크지않을 것으로 판단된다.

Fig. 5는 노즐 높이에 따른 탈황성능을 보여주고 있다. 일반적으로 세정액의 분사 높이가 높아지면 SO_x 흡수영역이 커져 기체와 액적이 충분히 접촉할 시간을 가지므로 탈황효율은 증가한다.

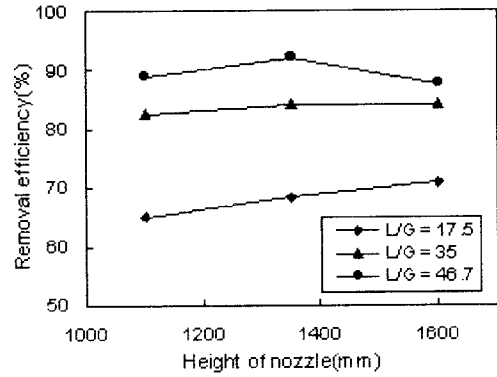


Fig. 5. Effect of spray nozzle height.

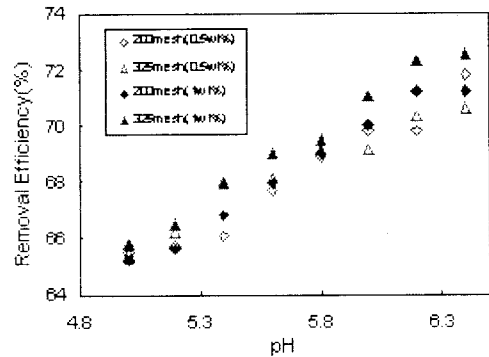


Fig. 6. DeSOx efficiency with pH.

그러나 L/G비가 클수록 기체분자와 액적이 충분히 반응하여 필요한 흡수영역이 줄어들므로 노즐 높이의 증가에 따른 탈황성능 개선 효과가 크지 않음을 알 수 있었다. 액적의 부유 동반으로 인한 세정액 손실 및 channeling 현상으로 인한 탈황성능 저하도 예측 가능하다. 따라서 반응기의 특성을 고려한 분사높이의 선택은 제거효율 뿐만 아니라 조업효율 측면에서도 중요한 인자가 된다.

pH는 탈황율을 결정하는 중요 인자중의 하나로써 현탁액의 pH가 높으면 SO₂ 제거율을 높일 수 있다. 그러나 너무 높은 pH는 부산물인 석고의 질을 떨어뜨릴 뿐만 아니라, 석회석의 쌓임 현상을 유발해 신뢰성 있는 운전이 이루어지지 못한다.

Fig. 6에서 반응조로 투입되는 석회 슬러리의 농도를 0.5wt%와 1wt%로 변화시켜 주었을 때, 325mesh 및 200mesh 석회석의 pH별 탈황성능 결과를 나타내었다.

L/G비(L/m³) 22.5의 정상상태에서 pH가 높아

짐에 따라 탈황율도 대체로 증가하는 결과를 얻었다. pH 5.0~6.0의 범위에서는 pH가 증가함에 따라 탈황율이 증가하는데 그 이상으로 가면 증가율이 감소되었다. 반응조에서 슬러리 농도의 증가는 흡수탑에서 SO₂와 반응하는 석회석의 양이 많아지는 것을 의미하므로 탈황율이 높아지게 된다.

4.3 석고 순도

Fig. 7은 L/G비(L/m³) 17.5에서 pH변화에 따른 200mesh 및 325mesh 석회석의 탈황공정 이후 발생한 석고분석 결과를 보여주고 있다. 여기서 석고의 순도는 발생된 부산물에서의 CaSO₄ · 2H₂O 질량함량으로 나타내었다. 200mesh석회석으로부터 구한 석고는 325mesh에 비해 순도가 낮게 나타났는데 이는 200mesh석회석이 반응조내에서 충분히 용해되기 전에 입자 표면에 석고가 형성되어 미반응 석회석이 많이 존재하기 때문이다. 그리고 325mesh의 경우 농도변화에 따른 석고 순도에 대해 큰 차이가 없었으나 200mesh는 석회슬러리의 농도변화에 따른 석고 순도 차이가 크게 나타났다. 한편 pH가 감소함에 따라 생성되는 석고의 순도는 높아지는 것으로 나타났다. pH가 낮아지면 SO₂와 반응하는 석회석양이 증가함을 의미하므로 미반응 석회석이 감소하게 되어 석고 순도는 높아진다. Fig. 6와 Fig. 7에서 pH는 각각 탈황율에는 비례하고 석고 순도에는 반비례하는 것으로 나타났다. 이 두 가지는 습식탈황의 중요한 요소이므로 적정pH의 값을 정하는 것은 공정성능에 있어 중요하다. 일반적인 습식탈황공정에서 석회석 슬러리의 적정 운전pH는 약 5.8정도로 알려져 있다.

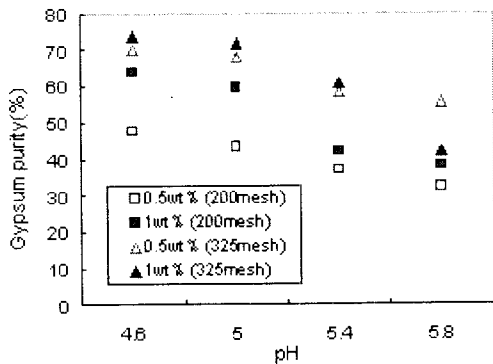


Fig. 7. Gypsum purity with limestone & pH.

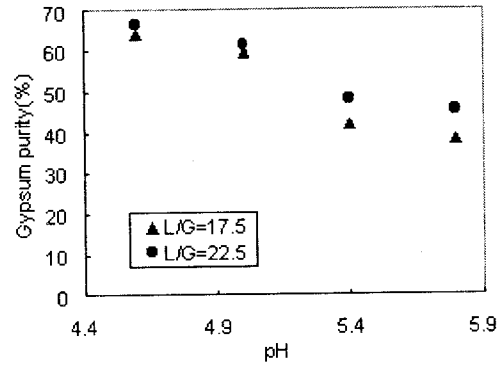


Fig. 8 Gypsum purity with L/G ratio.

Fig. 8은 200mesh 석회석을 사용하였을 경우 L/G비와 pH 변화에 따른 석고 순도결과를 나타낸 것이다. L/G비가 높아짐으로써 흡수탑에서의 슬러리와 SO₂와 접촉면적이 커져 SO₂의 흡수가 더 잘 된다. 반응조에서는 산성액의 증가로 석회석의 반응성이 높아지므로 미반응 석회석이 감소하게 되고 석고의 순도가 높아져서 낮은 pH에서도 높은 탈황율을 얻을 수 있다. 그러므로 L/G비를 증가시키면 탈황율이 높아질뿐만 아니라 양질의 석고도 생산할 수 있게 된다.

4.4 석회석 투입량

Fig. 9는 200 및 325mesh 석회석을 동일한 조건에서 운전하였을 때, 시간에 따라 반응조로 투입되는 석회석의 누적 투입량을 나타낸 그래프이다. 운전조건은 L/G비(L/m³) 17.5, pH 5.8로 유지하였다. 농도가 각각 0.5wt%와 1wt%인 200mesh 및 325mesh 석

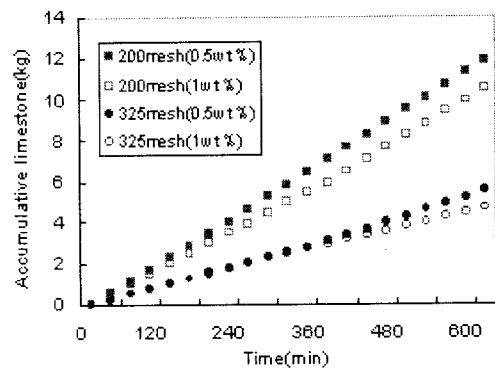


Fig. 9. Accumulative limestone wt. with limestone particle size.

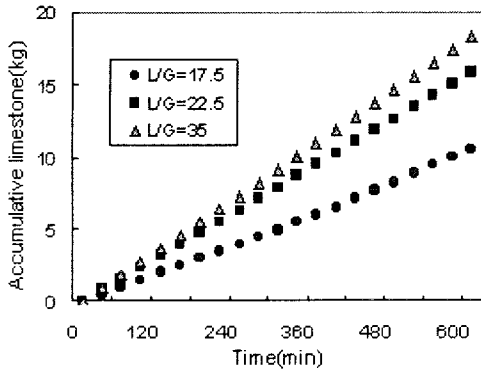


Fig. 10 Accumulative limestone wt. with L/G ratio.

회석을 사용하여 수행한 결과에 따르면 200mesh 석회석은 용해속도 및 용해도 차이로 인해 SO₂와의 반응성이 떨어져 일정pH를 유지시키기 위한 석회석 투입량이 325mesh 석회석에 비해 더 많았다.

Fig. 10은 1wt%의 200mesh 석회석을 사용하여 반응조 슬러리의 pH를 5.9 근처로 유지시켜 주면서 L/G비를 변화시켰을 때 소요되는 석회석의 석회석 누적 투입량을 보여주고 있다. L/G비가 증가함에 따라 석회석의 반응량도 증가하므로 탈황율뿐만 아니라 석회석 소비량도 증가하였다. 그런데 유지비를 감소시키기 위해서는 석회석의 소비량을 감소시킬 필요가 있다. 따라서 L/G비가 높은 상태에서 운전하는 경우에는 목표 탈황율을 만족시킬 수 있는 운전 pH로 낮추어 석회석의 투입량을 작게하여야 한다.

4.5 석회석 혼합실험

Fig. 11에 325mesh 및 200mesh 석회석을 일정 비율로 혼합하여 L/G비(L/m³) 22.5, 반응조내의 pH

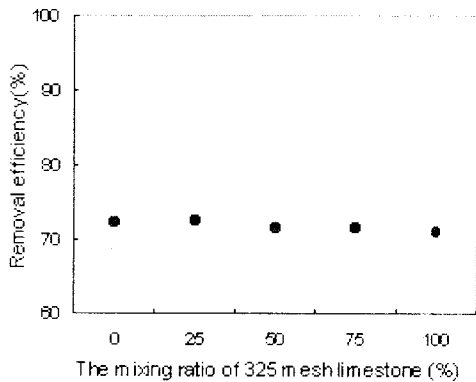


Fig. 11 DeSO_x efficiency with mixing ratio.

5.8일 때의 평균 탈황율을 나타내었다. 순수한 200mesh 과 325mesh 석회석, 그리고 200mesh : 325mesh 석회석을 25:75, 50:50, 75:25로 혼합한 5가지 혼합석회석을 반응기내로 투입하였는데 운전조건이 동일할 경우 탈황율에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 325mesh 석회석이 많을수록 탈황효율의 변화가 약간 있었으나 무시해도 좋을 정도이다. 따라서, 탈황율만의 측면에서는 325mesh 및 200mesh 석회석의 혼합사용은 큰 문제점이 없는 것으로 사료된다.

Fig. 12는 325mesh, 200mesh 석회석을 일정 비율로 혼합하였을 때의 석회석 이용율을 보여주고 있다. 마찬가지로 5가지의 입도별 혼합비로 혼합된 0.5wt% 석회석 슬러리를 사용하였으며 실험조건은 pH 5.8, L/G비(L/m³) 17.5였다. 석회석 이용율은 유입가스내의 SO₂와 이론적으로 반응하는 석회석의 CaCO₃양에 대해 실제 반응조내에서 반응한 석회석내 CaCO₃양을 비교한 값으로 석회석의 반응성을 나타낸다. 석회석을 혼합하여 실험하였을 경우 325mesh

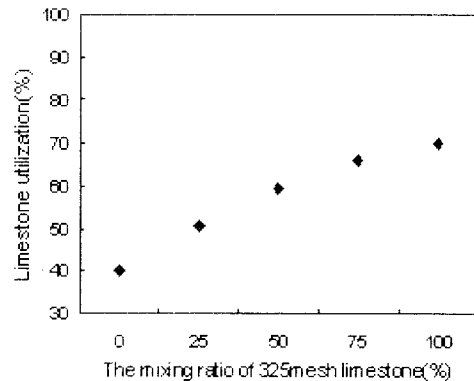


Fig. 12 Limestone utilization with mixing ratio.

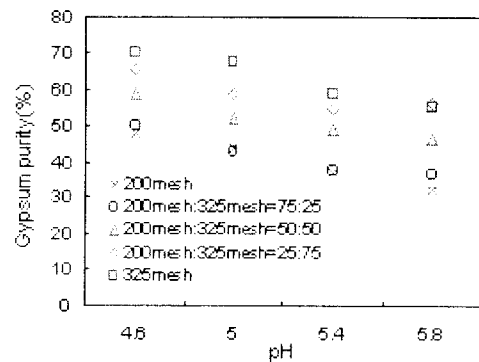


Fig. 13 Gypsum purity with mixing ratio.

석회석의 함량이 높을수록 이용율이 증가하였다. 석회석을 50:50으로 혼합하여 주었을 경우, 순수 200mesh 석회석에 비해 20% 이상 석회석 이용율이 향상되었으나 325mesh에 비해서는 10%정도 낮았다.

Fig. 13은 325mesh 및 200mesh 석회석을 혼합하여 탈황실험을 수행하였을 때 pH별 석고 순도 분석 결과를 보여주고 있다. Fig. 12와 실험조건은 동일하며 pH가 낮을수록, 325mesh 석회석의 조성이 높을수록 석고 순도는 높아졌다. 325mesh 석회석에 200mesh 석회석을 혼합하여 사용하면 기존 325mesh 석회석 사용공정에 비해 석회석 소비량은 증가하게 되지만 구입 원가는 낮아진다. 따라서 습식탈황성능을 고려하여 석회석을 혼합사용하면 운전비용을 저감할 수 있다고 판단된다.

5. 결 론

소형 pilot 습식탈황 실험장치를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 슬러리 pH는 탈황율에 비례하고 석고 순도와는 반비례한다. 따라서 두 가지 요소를 절충한 적정 pH에서 운전이 필요하다. 본 실험에서 구한 최적 pH범위는 대략 5.9 정도로 나타났다.
- 2) 석회석의 입자가 클수록 물에 녹아드는 용해 속도는 작다. 따라서 동일 pH 및 L/G비에서 200mesh 석회석 공정은 325mesh 석회석 공정에 비해 투입되는 석회석 소모량은 더 많으며 석고 순도도 더 낮다.
- 3) 습식탈황장치에서 탈황율은 석회석의 입도와는 크게 상관없는 것으로 나타났다. 흡수탑에서의 L/G비 및 현탁액의 pH가 탈황율에 영향을 미치는 운전조건으로 L/G비가 증가할수록, pH가 클수록 탈황율은 증가한다.
- 4) 동일한 운전조건에서 흡수탑으로 유입되는 배가스의 SO₂ 농도가 높아질수록 탈황율은 감소한다.
- 5) 노즐의 높이가 높을수록 탈황율은 증가하였으나 일정 높이 이상에서는 크게 증가하지

않았다. 특히, L/G비가 클수록 노즐 높이 증가에 따른 탈황율의 증가폭은 감소하였다.

- 6) L/G비를 증가시킬 경우 석회석의 소비량은 많아지나 석고 순도는 향상되며 낮은 pH로도 운전 가능하게 된다.
- 7) 석회석을 입도별로 혼합한 경우 석회석 이용율이 혼합비에 따라 다르게 나타났다. 따라서 석회석을 혼합하여 사용할 경우 석회석 이용율에 따른 비용을 최적화할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 환경부 : "대기환경보전법", 시행규칙 및 개정령, 2000
2. David C., : "대기오염 방지공학", 신평문화사, p441-474, 1996
3. Toru T., Naohiko U. : "Development of stack type simplified wet flue gas desulfurization system", Mitsubishi
4. Charlotte B. : "A model for prediction of limestone dissolution in wet flue gas desulfurization applications", Ind. Eng. Chem., 1997
5. TA Inst. : "TGA characterization of Gypsum in stucco"
6. Soren K., Michael L., Kim D. : "Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization pilot plant", Ind. Eng. Chem. Res 37, 1998
7. Dirk E. and Michael L. : "A heat and mass transfer model for the simulation of the wet limestone flue gas scrubbing process", Chem. Eng. Tech. 21, 1998
8. Sarl A. : "Measuring the reactivity of limestone for wet flue-gas desulfurization", Chem. Eng. Sci. 50, 1994
9. Charlotte B., Hans T. : "A model for prediction of limestone dissolution in wet flue gas desulfurization applications", Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1997

10. Shigeru N., Kozo K. : "New wet FGD process using granular limestone", Babcock Hitachi K.K
11. Shigeru N. : "Latest SO_x and NO_x removal technologies to answer the various needs of industry", Hitachi Review, 1993
12. Tadaaki M. : "Chemical aspect of advanced flue gas desulfurization system", Babcock Hitachi
13. 김성수 : "Fly ash/Ca(OH)₂ 흡수제를 이용하는 Duct injection 배연탈황공정의 개발", 에너지환경 98추계, 1998
14. 장길홍, 윤석이, 이경우 : "습식탈황 운전조건 및 교반기 국산화 연구", 한국중공업, 1999