

H-3 H₂O₂와 전기방전을 이용한 반건식 탈황 탈질공정에 관한 연구

A Study on the De-SO_x/De-NO_x System of Semi-Dry Scrubber using H₂O₂ and Electric Discharge Power

최연석, 김석준, 강 호*, 한의주*

한국기계연구원 열유체환경연구부, 충남대학교 환경공학과*

I. 서론

소각로, 발전소 및 산업용 보일러 등에서 화석연료 연소시 발생하는 매연입자와 산성가스(SO_x, NO_x, HCl, HF 등) 및 중금속 등을 제거하기 위한 대기오염 방지설비의 개발이 한창 고조되고 있다. 지금까지 배기가스 처리를 위한 여러방식들이 제안되었지만 각기 제거할수 있는 대상이 제한되어있어 여러 종류의 단위처리방식을 조합하여 사용하고 있는 실정이다. 반건식 세정기도 예외는 아니지만 건식법이나 습식법의 장점을 동시에 갖추고 있으며 산성가스와 흡수제와의 반응률을 높이기 위하여 몇몇 산화제 첨가물을 사용하거나 전기 코로나 방전을 이용할 경우 SO_x는 물론 반건식 시스템에서 처리가 불가능하던 NO_x도 동시에 제거가 되는 것으로 보여진다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 소석회를 사용하는 반건식 세정기에 산화제인 H₂O₂를 소석회 슬러리와는 별도로 주입하고, 추가적으로 전기방전에 의한 탈황, 탈질 효과도 확인하였으며, 제거효율에 영향을 주는 화학양론비, 유입온도, 유입가스농도, 반응기 체류시간 등을 고려하여 실험하면서 최적운전조건을 확립하는데 연구의 목적을 두었다.

II. 실험방법

본 연구의 실험장치 흐름도는 Fig 1.과 같으며, 반건식 세정기 본체(SDS, Semi-Dry Scrubber), 열풍공급장치, 가스공급장치, H₂O₂ 주입장치, 고전압 방전부, 소석회슬러리 교반 및 공급장치, 백필터, 유량제어 및 배기용 유인팬, 계측시스템 등으로 구성되어있다.

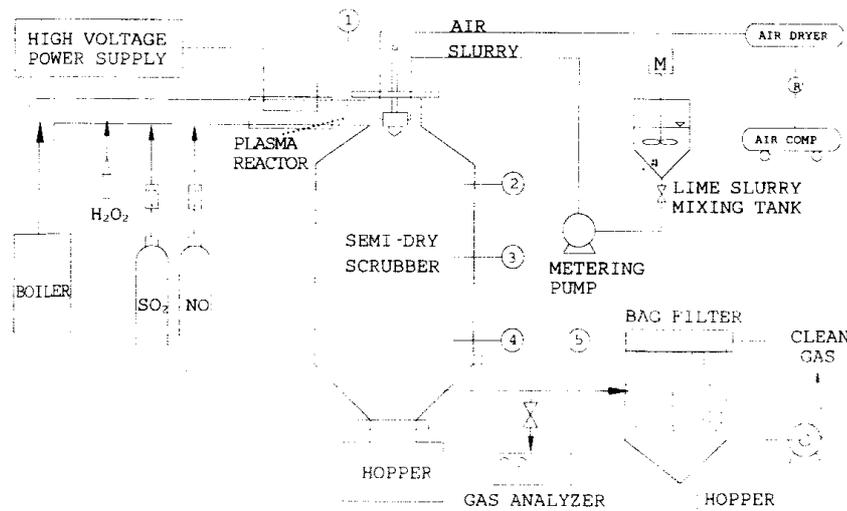
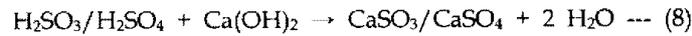
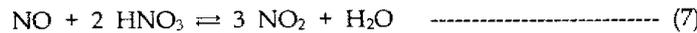


Fig 1. Schematic diagram of ESDS experimental equipments

열풍공급장치(Boiler)에 의해 발생된 고온의 공기는 유해가스(SO₂, NO)와 혼합되어 1.0, 1.3, 1.6 m³/min의 처리유량(반응기내 체류시간 각각 12, 10, 8 sec)으로 반응기 상단을 통해 유입되게 하였고, 유입되기전 H₂O₂를 주입하거나 추가적으로 전기코로나를 발생시켜 흡수제인 소석회 슬러리와 반응이 잘도록 하였다. 소석회(Ca(OH)₂)는 물과 혼합하여 10%의 슬러리로 제조하였으며 정량펌프를 이용하여 이류체노즐에 공급하고, 압축공기를 이용해 반응기본체 내에 미세한 액적으로 분무되게 하였다. 이때 분무된 액적은 반응기 상단에서 고온(유입구온도 200~500℃)의 유입가스와 기액접촉 및 중화반응을 일으키게 되고, 반응기 하단으로 내려가면서 배기가스가 가지고 있는 열에 의해 점차 건조되어 이때 생성된 염(salt)은 Hopper에 쌓이거나 백필터에서 걸러지게하고 무해화된 처리가스만 대기중으로 배출되도록 하였다.

III. 결과 및 고찰

본 실험에서 산화제 첨가물로 H₂O₂를 사용함으로써 SO₂와 NO, 그리고 Ca(OH)₂ 사이에 다음과 같은 반응들이 일어나는 것으로 정리할 수 있다.



SO₂는 소석회 슬러리만을 사용하여도 일반적인 반전식 세정기에서는 식(2)와 식(8)에 의해 비교적 높은 제거율을 보인다. 그러나 H₂O₂를 사용할 경우 10~30%의 더 높은 SO₂ 제거율을 보였으며 Ca/S 비 2.15에서 최고 92%의 제거율을 보였다. 이는 식(1)에서와 같이 H₂O₂가 SO₂와 반응하여 H₂SO₄를 생성함으로써 분무액적과의 반응인 식(2)와 더불어 소석회 Ca(OH)₂와의 중화반응을 가속화시키기 때문이다.

소석회 슬러리로는 전혀 제거되지 않는 NO는 NO₂로 전환시키기 위해 H₂O₂를 사용하였으며, 반응온도가 전환율에 영향을 미치므로 유입구 온도를 300℃, 400℃, 500℃로 달리하여 실험하였다. 유입구 온도가 500℃로서 비교적 높은 온도에서는 66%의 전환율을 보이며 대부분 NO₂의 형태로 전환되었으나, 유입구 온도가 300℃ 일때는 초기 NO 농도의 28%가 NO₂로,

Simultaneous DeSOx/DeNOx with H₂O₂ & Ca(OH)₂

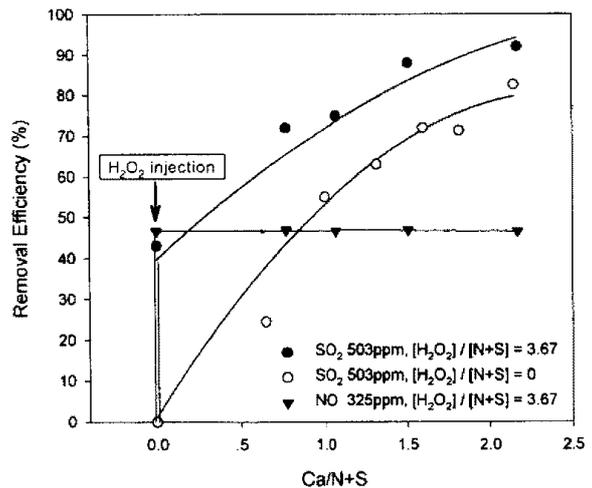


Fig 2. Simultaneous SO₂/NO_x removal with H₂O₂ and Ca(OH)₂

32%가 HNO₃로 전환되어 약 60%의 전환율을 보였다.

H₂O₂에 의해 NO₂나 HNO₃로 전환시킨후 소석회 슬러리를 반응기내에 분무시켜 식(7)의 역반응과 식(9)의 제거반응을 유도하였고, 그 결과 소석회 슬러리 주입량이 Ca/N 비 4~11에서 약 48%까지의 NO_x 제거율을 보였다.

이상과 같은 방법으로 SO₂와 NO_x를 동시에 제거시킨 결과, Fig 2.에서와 같이 Ca/N+S 비가 2.2 일때 최대 탈황률 92%를 나타내었고, NO_x는 H₂O₂에 의해 제거율 47%까지 감소된 이후 소석회 슬러리 주입량에 대하여는 거의 일정한 경향을 보였다. SO₂와 NO_x의 개별적인 제거율과 비교해볼 때 동시제거로 인한 처리효율에는 별 차이가 없어보였다.

또한 탈질효과를 증진시키기위해 H₂O₂는 계속적으로 주입하면서 반응기로 유입되는 가스에 직류 전기를 추가적으로 방전시켰다. H₂O₂와 전기 방전에 의해 NO로부터 전환된 NO₂는 소석회 슬러리에 의해 제거될수 있으며 그 결과를 Fig 3.에 나타내었다. 초기 NO의 농도는 321ppm이었으며 H₂O₂에 의해 NO_x 197ppm까지 감소하였다. 그리고 인가전압(Applied Voltage)의 증가와 소석회 슬러리 분무(Ca/N = 6.2)에 의해 더욱 감소하여 최대 인가전압 25kV에서는 NO 37ppm, NO₂ 98ppm, NO_x 135ppm으로서 58%의 NO_x 제거율을 보였다.

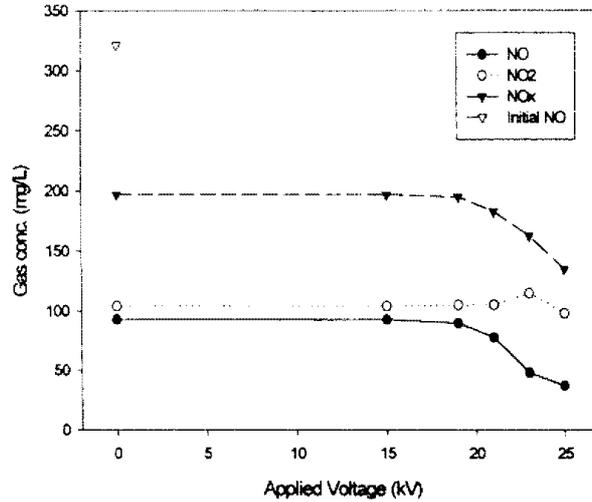


Fig 3. NO_x removal with electric discharge, H₂O₂, and Ca(OH)₂ ; Input Gas Temp = 350°C, Initial NO = 321ppm, [H₂O₂]/[NO] = 8.0, Ca/N = 6.2