

## CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>계에서의 배연탈황 특성

모세영 · 이경재 · 장홍기 · 손종렬\*

충북대학교 공과대학 환경공학과 · 고려대학교 병설 보건대학 환경위생과\*

## Characteristics of the Flue Gas Desulfurization in CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> System

Se-young Mo · Kyung-jae Lee · Hong-ki Chang · Jong-Ryeul Sohn\*

*Dept. Environmental Engineering, Chungbuk National University ·*

*Dept. Environ. Sanit. Col. of Allied Health Sci., Korea University\**

### Abstract

This experiment was performed to develop the new desulfurization process which can eliminate the possibility of generation of the secondary pollutants by regenerating the limestone from the sulfite/sulfate slurry generated from the wet lime/limestone flue gas desulfurization process by treating it with the ammonium hydroxide and carbon dioxide and using it again. In the experiments, reagent grade calcium carbonate was dissolved to obtain the 200 ml of sample slurry of the concentration of 0.2~0.4 weight percent. After three times of regeneration and desulfurization process, the coefficients of regeneration and desulfurization efficiencies are calculated/measured. The obtained results are that the coefficients of generation of the first, second, and third regenerated calcium carbonate were 90.88, 92.13, and 91.50%, respectively; and the desulfurization efficiencies of those are 93.4, 94.2, and 93.0%, respectively.

### I. 서 론

1980년대부터 심각한 환경오염문제로 대두되기 시작한 대기오염을 줄이기 위해 나름대로 많은 노력을 기울이고 있지만 공업지역과 대도시는 물론이고 중소도시에서도 대기오염상태는 날로 심화되고 있고, 특히 SO<sub>x</sub>는 NO<sub>x</sub>와 함께 대기오염을 유발시키는 주범으로서 산성성비와 그로 인한 토양의 산성화, 농장물의 성장을 저해, 산림의 파괴,

시계감소, 그리고 넓게는 사막화를 가속시켜 사람들의 건강은 물론이고 생태계를 크게 파괴시키고 있어 결과적으로 우리들의 생명까지도 위협받고 있다. 따라서 각종 연소장치에서 배출되는 SO<sub>x</sub>가스를 제거하기 위해 개발된 여러 가지 공정들이 사용되고 있으며 그 중 석회/석회석의 슬러리를 사용하는 습식탈황공정은 공정과 운전방법이 간단하여 가장 널리 사용되고 있다.

석회/석회석의 슬러리를 사용하는 습식배연탈황

은 1909년에 Eschellmann<sup>1)</sup>에 의해 처음으로 고안되었고 1923년에 Richter와 Wightman<sup>2)</sup>이 특허를 취득하였으며 1926년에 126 MW를 발전하는 영국 런던의 Battersea Power Station에 이 탈황공정이 처음으로 건립되었다. 그러나 초기에는 이 공정이 비재생공정(throwaway process)이었기 때문에 탈황효율이 90%이상으로 매우 높았음에도 불구하고 아황산/황산칼슘의 슬러리가 다량으로 부생되어 많은 연구자들에 의해 이 폐슬러지의 발생량을 저감시키기 위한 연구가 수행되었다. 그 결과 탈황반응효율을 증대시켜 아황산/황산칼슘슬러리의 생성율을 감소시키거나 석회/석회석을 재생하여 다시 사용함으로써 아황산/황산칼슘의 슬러리가 배출되지 않도록 하는 폐쇄공정들(closed systems)이 개발되었다. 예로써, 황산마그네슘에 의해 향상된 습식 석회석 탈황공정(The magnesium sulfate-promoted wet limestone scrubbing process)<sup>3)</sup>은 아황산마그네슘의 이온쌍이 석회석슬러리 속의 물속으로 용해된 아황산가스가 물과 반응하여 생성된 히드로늄이온(H<sup>+</sup>) 및 중아황산이온(HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 반응하여 중아황산마그네슘을 생성하고 그것은 다음 단계에서 다시 아황산마그네슘으로 재생되기 때문에 아황산마그네슘의 손실없이 물에 녹은 아황산가스가 아황산으로 변환되는 반응효율을 증대시켜 결과적으로 탈황반응효율이 향상되도록 한 보다 진전된 탈황공정이다. 그러나 역시 아황산/황산칼슘이 생성되기 때문에 여전히 그것을 처분하여야 한다는 문제점을 가진다. 또한 재생공정으로서 잘 알려진 Dual Alkali 탈황공정<sup>4)</sup>은 아황산가스의 흡수제로 가성소다를 사용하며 가성소다가 아황산가스를 흡수하면서 생성된 아황산나트륨이 석회/석회석의 슬러리 즉 소석회와 반응하여 다시 가성소다를 재생시키므로써 흡수제의 손실없이 아황산가스의 흡수효율을 크게 향상시키지만 이 경우에도 역시 아황산/황산칼슘의 슬러리(Gypsum)가 생성되고, 더욱이 재생된 흡수액을 순환시키는 과정에서 황산칼슘의 슬러리가 순환관에 침적되어 스케일을 형성하거나 부식 또는 마모시키기는 등의 문제를 야기시킨다<sup>5)</sup>.

이와 같이 석회/석회석의 슬러리를 사용하는 대부분의 습식탈황공정에서는 정도에 차이는 있지만

다량의 아황산/황산칼슘의 슬러리가 생성되고 수송관에 스케일을 형성하며 그 관을 부식시키거나 마모시키는 문제를 야기시키기 때문에 그러한 문제점을 해결하기 위해 여러 가지 개선된 공정들이 개발되어오고 있으며, 최근에는 황산칼슘의 수화물(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)인 Gypsum의 용도가 다양한 점에 착안하여 부생 황산칼슘의 슬러리를 부산물로 활용하기 위해 황산칼슘의 수율을 높여 Gypsum의 순도를 향상시키기 위한 방법들이 개발되어 사용되고 있는데 일본의 Chiyoda사가 개발한 "The Chiyoda Thoroughbred-121 Flue Gas Desulfurization Process"는 순도가 높은 Gypsum을 부산물로 회수하기 위한 것이다. 그러나 대부분의 경우 새로이 개발된 공정들 역시 여전히 또 다른 문제점들을 갖고 있기 때문에 보다 환경친화적인 공정의 개발이 요구되고 있으며, 특히 우리 나라의 경우에는 몇몇 대형 화력발전소에 탈황장치가 설치되어 있을 뿐 대부분의 각종 연소장치에서 배출되는 연소가스가 탈황처리되지 않은 채 배출되고 있고, 설치된 탈황공정들은 거의 모두 선진국의 기본설계기술을 도입한 것이어서 우리기술에 의한 탈황공정의 개발이 절실하다.

본 연구에서는 이러한 필요성에 따라 석회/석회석의 슬러리를 이용하는 습식탈황공정에서 생성되는 다량의 아황산/황산칼슘의 수화물을 암모니아수와 탄산가스로 처리하여 석회석을 거의 100% 재생하여 재사용하도록 하고 석회석이 재생될 때 함께 생성되는 황산암모늄은 비료(유안) 등으로 사용하게 함으로써 원칙적으로 2차 오염물질이 전혀 생성되지 않도록 하기 위한 새로운 탈황공정을 개발하기 위한 기초실험을 수행하고 그 결과를 분석하였다.

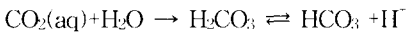
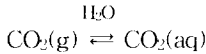
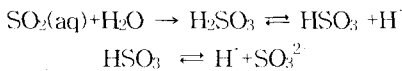
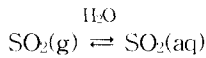
## II. 반응메카니즘

석회/석회석의 슬러리를 사용하는 습식배연탈황공정에서 생성된 폐슬러지인 아황산/황산칼슘의 슬러리에 암모니아수와 탄산가스를 가하여 석회석을 재생하였을 때의 재생반응메카니즘과, 재생된 석회석슬러리에 의한 탈황반응메카니즘은 다음과 같다.

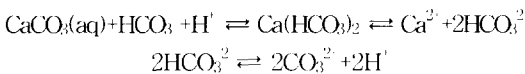
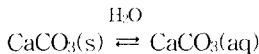
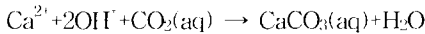
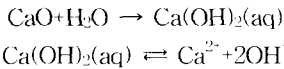
### 1. 석회/석회석슬러리에 의한 탈황 반응메카니즘<sup>6,7)</sup>

석회/석회석의 슬러리를 이용하는 습식탈황공정에서의 반응은 기체(SO<sub>2</sub>), 액체(슬러리 속의 물), 그리고 고체(석회/석회석)가 참여하는 3상 반응이며, 따라서 아황산가스(SO<sub>2</sub>)와 탄산가스(CO<sub>2</sub>)가 슬러리 속의 물 속으로 흡수되어 아황산이온이 생성되는 반응단계와 아황산가스(SO<sub>2</sub>)를 흡수하여 중탄산칼슘이 생성되는 반응단계, 그리고 아황산가스가 중탄산칼슘에 흡수되어 아황산/황산칼슘이 생성되는 반응단계 등 3단계로 진행되며 각 반응단계에서의 반응메카니즘은 아래와 같다.

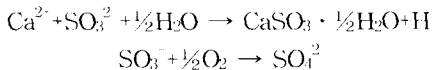
① SO<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가 슬러리 속의 물 속으로 흡수되어 아황산이온이 생성되는 단계:



② SO<sub>2</sub>를 흡수하는 중탄산칼슘이 생성되는 단계:



③ SO<sub>2</sub>가 중탄산칼슘에 흡수되어 아황산/황산칼슘의 슬러리가 생성되는 단계:

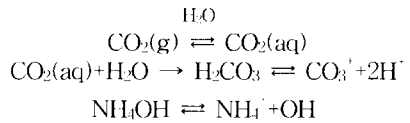


### 2. 석회석의 재생반응메카니즘:

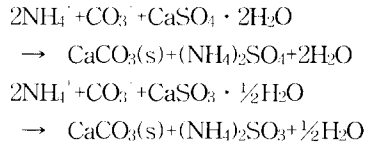
아황산/황산칼슘의 슬러리가 암모니아수와 탄산가스에 의해 석회석으로 재생되는 반응 역시 기체

인 CO<sub>2</sub>, 액체인 NH<sub>4</sub>OH와 아황산/황산칼슘슬러리 속의 물, 그리고 고체인 아황산/황산칼슘이 참여하는 3상 반응이며, 탄산가스가 물에 용해된 후 물과 반응하여 탄산이 생성되고 생성된 탄산과 암모니아수가 이온화하여 암모늄 및 탄산이온이 생성되는 반응단계와 그 이온들이 아황산/황산칼슘과 반응하여 석회석이 재생되는 반응단계를 거쳐 진행되며 두 반응단계에서의 반응메카니즘은 아래와 같다.

① CO<sub>2</sub>가 슬러리 속의 물 속으로 흡수되어 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이 생성되는 단계:



② 암모늄 및 탄산이온이 아황산/황산칼슘과 반응하여 석회석이 재생되는 단계:



### III. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서는 먼저 시약급의 황산칼슘을 물에 녹여 슬러리로 만든 후 암모니아수를 주입하고 탄산가스를 통과시켜 2.2절 ②항의 반응에 의해 석회석이 재생되는지를 확인하였으며, 탈황효율측정 실험에서는 시약급 탄산칼슘을 물에 녹여 농도가 0.2~0.4wt%인 석회석슬러리를 조제한 후, 조제한 석회석슬러리 200ml를 내경과 높이가 각각 9 cm와 15 cm인 Pyrex 유리제 기포분사형 반응기에 넣은 후 SO<sub>2</sub>의 농도가 1,000ppm인 시료가스를 주입하여 탈황효율을 측정하였다. 기포분사기는 자연산 분산석을 사용하였고 시료가스로는 순도가 99.9%인 아황산가스를 압축공기(compressed air)와 혼합시켜 조제한 “아황산가스 공기 혼합가스”를 사용하였으며 아황산가스의 농도측정용 SO<sub>2</sub>분석기는 영국 시그널사의 Microprocessor를 사용하였다. 재생석회석의 탈황실험은 탈황반응에서 생성된 아황산/황산칼슘의 슬러리에 암모니아수와

탄산가스를 주입하여 석회석을 재생한 후 동일한 재생석회로 손실분을 보충한 후 동일한 조건으로 수행하였다. 탈황효율( $\eta_{desul}$ )은 주입된 "아황산가스-공기의 혼합가스" 중의 아황산가스의 농도( $C_{in}$ , ppm)와 흡수곡선상의 파괴점에서의 "아황산가스-공기 혼합가스" 중의 아황산가스의 농도( $C_{out}$ , ppm)로부터 식  $\eta_{desul}(\%) = [(C_{in} - C_{out}) / C_{in}] \times 100$ 에 의해 산출하였다.

재생율의 측정실험에서는 먼저 10 ml의 암모니아수를 주입한 후 기포분사기를 통해 99%의 탄산가스를 분당 5 l 씩 주입하였고 재생율( $r_{recov}$ )은 사용된 석회석의 질량( $m_{in}$ )과 재생된 석회석의 질량( $m_{recov}$ )으로부터 식  $r_{recov}(\%) = (m_{recov} / m_{in}) \times 100$ 에 의해 산출하였다.

탈황실험과 재생실험은 모두 반응기를 온도조절용 항온수조에 넣어 반응온도가 균일하게 유지될 수 있도록 하였고 탈황반응은 20, 35, 그리고 50°C 등 3가지 온도에서에서 그리고 재생반응은 20°C에서 수행하였다.

#### IV. 실험결과 및 고찰

시약급 탄산칼슘을 물에 녹여 농도를 0.4wt.%가 되게 조제한 석회석슬러리 200ml를 시료로 하였고, 암모니아수의 주입량과 탄산가스의 주입율을 각각 10ml와 5 l/min으로 하여 석회석을 3번까지 재생하였을 때 첫 번째에서 3번째까지의 각 재생석회석에 대해 측정 또는 산출한 결과는 Table 1.과 같고 그것들 중 처음 사용한 석회석의 슬러리와 첫 번째와 두 번째 재생석회석의 슬러리에 의한 아황산가스의 흡수곡선은 Fig. 1~3과 같다.

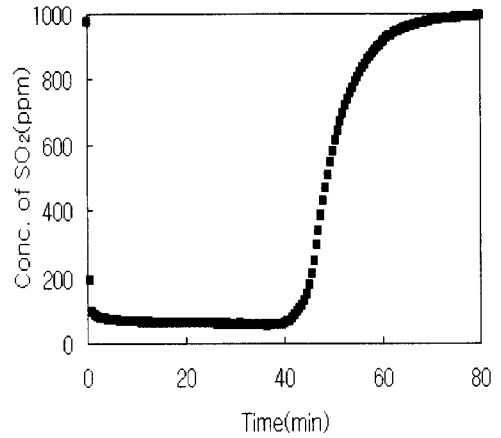


Fig. 1. Breakthrough curve of the desulfurization by 0.4wt.% slurry of the virgin CaCO<sub>3</sub>

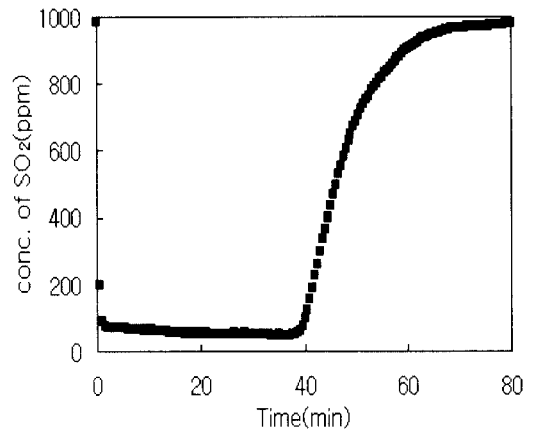


Fig. 2. Breakthrough curve of the desulfurization by 0.4wt.% slurry of the 1st recovered CaCO<sub>3</sub>

Table 1. Desulfurization efficiencies and percent of recovery.

Conc. of CaCO <sub>3</sub> (wt. %)	Times of recovery	Temp. (°C)	Break point (min)	Ave. desulfur. efficiency(%)	Percent recov. of CaCO <sub>3</sub>
0.4	1	50	41.0	93.4	90.88
0.4	2	50	38.5	94.2	92.13
0.4	3	50	38.0	93.0	91.50

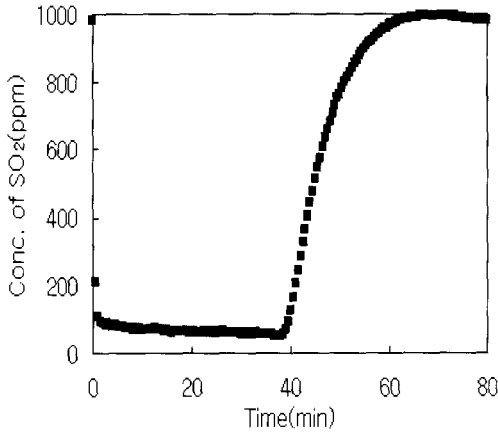


Fig. 3. Breakthrough curve of the desulfurization by 0.4wt.% slurry of the 2nd recovered  $\text{CaCO}_3$

이 측정결과에 의하면 재생회수에 따라 재생율이 각각 90.88, 92.13, 그리고 91.50%로 나타나 재생회수에 상관없이 비교적 일정한 값을 보이고 있다. 따라서 재생회수에 관계없이 비교적 일정한 양의 석회석이 재생될 수 있을 것으로 판단되며, 재생율이 비교적 낮은 것은 실험에서 사용한 분사기가 자연산 분산석에서 분사기를 통해 분사된 탄산가스의 기포가 비교적 클 뿐만 아니라 고르게 분포되지 못하여 주입된 탄산가스가 석회/석회석의 슬러리와 충분히 혼합되지 못하였기 때문으로 볼 수 있기 때문에 보다 정교한 분사기를 사용할 경우 재생율이 크게 높아질 수 있을 것으로 기대된다. 탈황효율의 경우에는 흡수곡선이 처음 사용하는 새 석회석의 슬러리에서와 재생석회석의 슬러리에서 거의 동일하며, 따라서 세 번의 재생석회석에서 차이가 매우 근소하여 거의 일정하고 흡수효율도 비교적 높다. 탈황효율의 경우도 역시 재생효율과 같이 보다 정교한 분사기를 사용할 경우 탈황효율이 보다 향상될 수 있을 것이다.

따라서 기존의 석회/석회석의 슬러리를 사용하는 습식배연탈황공정에 암모니아수와 탄산가스를 사용하여 석회석을 재생하고 그것을 재사용할 수 있도록 한  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-NH}_3$ 계에서의 습식배연탈

황공정은 원칙적으로 2차 오염물질을 전혀 배출하지 않고, 아울러 석회/석회석슬러리를 이동시키지 않아도 되기 때문에 스케일의 형성과 부식 및 마모로 인한 문제점들이 발생하지 않는 매우 효율적인 새로운 탈황공정임을 알 수 있다.

## V. 결 론

석회/석회석의 슬러리를 이용하는 습식탈황공정에서 생성되는 다량의 아황산/황산칼슘으로부터 암모니아 또는 암모니아수와 탄산가스로 석회석을 거의 100% 재생하여 재사용하도록 하고 석회석이 재생될 때 함께 생성되는 황산암모늄은 비료(유안)로서 사용되게 함으로서 원칙적으로 2차 오염물질이 전혀 생성되지 않는 보다 환경친화적인 새로운  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-NH}_3$ 계의 탈황공정을 개발하기 위한 기초실험을 수행하고 아래의 사항들을 측정/확인하였다.

1. 첫 번째, 두 번째, 그리고 세 번째 재생과정에서의 재생율이 각각 90.88%, 92.13%, 그리고 91.50%로 재생회수에 상관없이 비교적 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 재생율이 비교적 낮은 것은 사용한 분사기가 자연산 분산석에서 분사기를 통해 분사된 탄산가스의 기포가 비교적 크고 고르게 분포되지 않아 주입된 탄산가스가 석회/석회석의 슬러리와 충분히 혼합되지 못하였기 때문으로 판단되며, 따라서 보다 정교한 분사기를 사용할 경우 재생율이 크게 높아질 수 있을 것이다.
2. 탈황효율은 실험한 세 경우 모두 비교적 높고, 재생석회석슬러리들간의 차이가 매우 근소하며, 특히 새 석회석의 슬러리와 재생석회석의 슬러리의 아황산가스 흡수곡선은 거의 동일하다. 그러나 탈황 효율도 재생율과 같이 보다 정교한 분사기를 사용할 경우 탈황효율이 보다 향상될 수 있을 것이다.
3. 암모니아수와 탄산가스를 사용하여 석회/석회석의 슬러리를 사용하는 습식배연탈 황공정에서 생성된 아황산/황산칼슘으로부터 석회석을 재생하고 그것을 재사용할 수 있도록 한

CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>계에서의 습식배연탈황공정은 원칙적으로 2차 오염물질을 전혀 배출하지 않을 뿐만 아니라 석회/석회석슬러리를 이동시키지 않기 때문에 스케일의 형성과 부식 및 마모로 인한 문제점들이 발생하지 않는다. 매우 효율적인 새로운 탈황공정이 될 수 있을 것이다.

## 기 호 설 명

- $C_{in}$  : 주입된 SO<sub>2</sub>/공기의 혼합가스 중의 SO<sub>2</sub>의 농도(ppm)
- $C_{out}$  : 흡수곡선상의 파괴점에서의 SO<sub>2</sub>/공기 혼합가스 중의 SO<sub>2</sub>의 농도(ppm)
- $m_{in}$  : 사용된 석회석의 질량(mg)
- $m_{recov}$  : 재생된 석회석의 질량(mg)
- $r_{recov}$  : 재생율(%)
- $\eta_{desul}$  : 탈황효율(%)

## 참 고 문 헌

1. G. Eschellmann : *U.S. Patent* 900,500, Oct., 6, 1909. CA 17 : 3909, 1909.
2. G. A. Righter and G. F. Wightmann : Sulfur Dioxide From burner Gasses, *U.S. Patent* 1,469,959, Oct., 9, 1923. CA 17 : 3909, 1923.
3. Kenneth Wark and Cecil F. Warner : AIR POLLUTION, Its Origin and Control, 2nd Ed., Harber and Row, Publishers, New York, 1981.
4. H. Howard and F. G. Stantial : Recovering Sulfur Dioxide From Furnace Gases, *U.S. Patent* 1,271,899, Jul., 9, 1918. CA 12 : 1913, 1918.
5. C. R. LaMantia, R. R. Lunt, and I. S. Shah : Dual Alkali Process for Sulfur Dioxide Removal, *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 70, No. 6, 92, 1974.
6. A. V. Slack, H. L. Falkenberry, and R. E. Harrington : SULFUR OXIDE REMOVAL FROM WASTE GASES: LIME-LIMESTONE SCRUBBING TECHNOLOGY, *J. Air Poll. Cont. Assoc.* 22, 3, 159, 1972.
7. Se-young Mo : Control Process of Atmospheric Pollutant emissions, 1st Ed., Chungbuk Nat. Univ., Dep't of Environ. Eng'ng, 1999.