

중탄산나트륨 건식공정에서 반응제 혼합 장치 및 백필터 분배장치에 의한 산성가스 제거 영향

Removal Effect of Acid Gases by Reactant Mixer and Distributor of Bag Filter in Dry Scrubbing with NaHCO_3

이영만* · 곽연호¹⁾ · 배우근 · 권기욱

한양대학교 대학원 건설환경공학과, ¹⁾코오롱건설 (주)

(2009년 5월 7일 접수, 2009년 7월 30일 수정, 2009년 8월 18일 채택)

Young-Man Lee*, Yeon-Ho Kwak¹⁾, Wookeun Bae and Kiwook Kwon

Department of Civil & Environmental Engineering, Graduate School, Hanyang University

¹⁾KOLON Engineering & Construction Co., LTD.

(Received 7 May 2009, revised 30 July 2009, accepted 18 August 2009)

Abstract

Sodium bicarbonate (NaHCO_3) was used as a reactant for the removal of acid gases from a waste incinerator. The removal efficiencies of HCl and SO_x were tested with a reactant mixing apparatus and a distributor installed at the bag filter inlet. It was shown that the stoichiometric ratio of NaHCO_3 to the acid gases which allows a removal of over 90% for both HCl and SO_2 was about 1.2. When a reactant mixing apparatus was installed on the duct, the removal efficiencies of HCl and SO_2 at the end of the duct were increased by approximately 1.5 and 3 times respectively, compared to when the apparatus was not installed. At the end of the bag filter, the removal efficiencies of the both were as high as 98% with a stoichiometric ratio of 1.35. Installing a reactant mixing apparatus on the duct and a distributor at the entrance of the bag filter and using NaHCO_3 as a reactant helped overcome the problem of low removal efficiencies of acid gases by dry scrubbing.

Key words : Sodium bicarbonate, Acid gas, Removal efficiency, Bag filter Spiral Mixer, Round distributor, Stoichiometric ratio

1. 서 론

산성 유해가스는 물질의 연소공정이나 열처리공정에서 주로 발생하며, 특히 화력발전소, 생활폐기물 소

각설비, 증기발생설비, 열발생기, 화학반응기 등과 같은 장치류 관련 공정에서 다량 발생되고 있다. 생활쓰레기 소각설비의 경우, 황화합물(SO_x), 염화수소(HCl) 등의 산성유해가스가 주로 발생한다. 산성가스 저감 기술로서는 건식법, 반건식법 및 습식법이 있으며 이중 반건식법과 습식법이 흔히 이용되고 있다(Soud, 1995; Miller, 1986). 반건식법은 반응탑의 분

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)10-9492-3003, E-mail : youngman_i@yahoo.co.kr

무노즐을 통해 반응제를 슬러리 상태로 배가스 중에 분무시켜 산성 유해가스를 제거하는 공정으로, 반응제의 반응율과 처리효율이 우수하나 수분의 영향으로 반응물들이 주변기기에 부착되어 운전상의 문제 발생, 반응탑 내의 스케일 과다 발생 우려가 있다. 습식공정은 가성소다(NaOH) 등 액상반응제를 세정탑 내에 분사시켜 기·액 접촉반응을 통해서 입자상 물질과 친수성의 가스상 물질을 동시에 제거하는 장점이 있으며 처리효율이 매우 높으나, 설비가 복잡하고 폐수가 발생하므로 유지관리 비용이 많이 드는 단점이 있다(환경관리공단, 1999). 현재 국내 생활쓰레기 소각설비의 경우 소석회 슬러리를 이용한 반건식공정의 유해 배가스 제거설비를 대부분 적용하고 있다. 고속 atomizer 등 분무방식의 고효율화 등을 통해 시스템 개선이 이루어지고 있으나, 초기 건설비용의 상승과 습기와 점도가 높은 CaCO₃ 및 CaSO₄ 염이 발생하여 반응탑 배출구의 기기부식 및 막힘 현상 등 문제점이 발생하여 안정적인 시설운영에 지장을 초래하는 경우가 종종 발생하고 있는 것이 현실이다(이영만, 2007).

건식법의 경우 습식법, 반건식법의 여러 문제점을 해결할 수 있으며 미반응 흡수제를 백필터로 포집하여 재순환시켜 반응제로 재사용이 가능하나(Park *et al.*, 2003), 제거효율이 상대적으로 낮고 시설이 복잡해지는 단점을 갖고 있다. 재순환에 의한 제거효율 향상을 위한 연구는 미미한 실정이며, 몇몇 연구자들(박준하, 2003; Fonseca, 2001; 황상규 등, 2000; 김

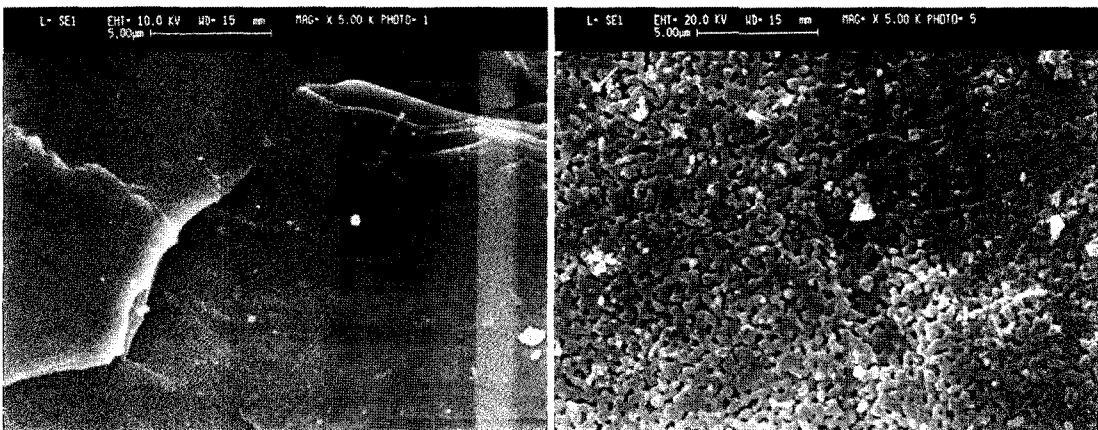
태인, 1999; Gullett, 1995)에 의한 연구 사례가 있으나 거의 대부분 소규모 반응기를 이용한 연구들이었으며 반응제 재순환 공정을 실플랜트에 적용한 사례는 극히 소수에 불과한 실정이다.

본 연구에서는 우리나라에서 발생하는 생활폐기물 소각공정에서 배출되는 발생가스를 대상으로 하여 pilot plant를 통해 건식법의 제거효율을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 반응제 혼합장치와 백필터 분배장치를 이용하여 반응제와 산성가스의 혼합을 원활히 하고 반응제가 백필터에 균일하게 배분되도록 하였으며, 또한 일반적으로 사용되는 소석회 대신 180°C 이상의 고온에서 산성가스 제거 활성도가 높은 중탄산나트륨(NaHCO₃)을 사용하였다. 중화제 화학양론비 변화에 따른 산성가스의 제거율을 구한 다음, 최적 운전 조건에서 장기 운전을 통해서 반응제 혼합장치와 백필터 분배장치의 효율성을 평가하였다.

2. 장치 및 방법

2.1 시료

이 연구에 사용된 중탄산나트륨(NaHCO₃)은 가격이 다소 비싸지만 효율이 매우 우수하며 염화수소, 황산화물 등 산성가스 대 중탄산나트륨(NaHCO₃) 화학양론비가 매우 낮다(Zhu *et al.*, 2009). 또한 고온에서 산성가스를 제거함으로써 후단에 선택적 촉매환원탑에서 배가스를 승온하는 데 소요되는 에너지 비



(a) Sodium bicarbonate before thermal degradation

(b) Sodium carbonate after thermal degradation

Fig. 1. Development of micro-pores by thermal degradation of sodium bicarbonate.

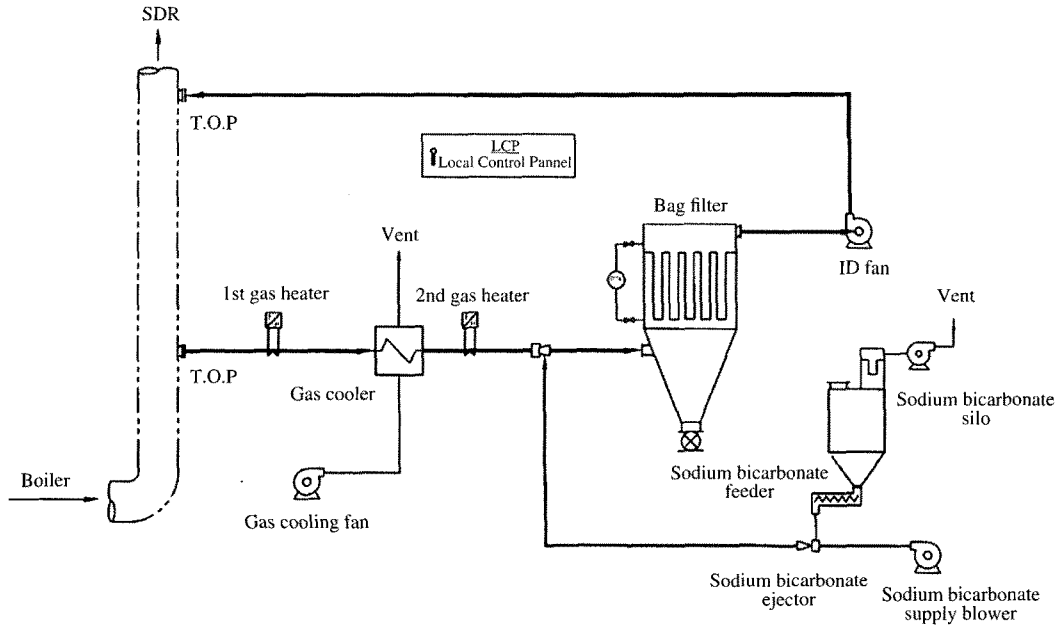
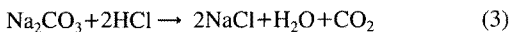


Fig. 2. Schematic of a pilot-scale dry scrubber system for acid gas removal.

용을 절감할 수 있다. 산업폐기물이나 생활폐기물 소각설비에 적용한 사례 (Solvay, 2005)가 있으며, 중탄산나트륨(NaHCO₃)에 의한 산성가스 제거효율은 매우 우수한 것으로 보고되고 있다.

중탄산나트륨(NaHCO₃)은 반응식(1)과 같이 반응 온도 125°C에서 175°C 사이에서 열적 분해(thermal decomposition)가 이루어지며 그림 1과 같이 미세기공(micro pore)을 가진 탄산나트륨을 생성한다. 이렇게 생성된 탄산나트륨은 반응식(2) 및 반응식(3)과 같이 황산화물 및 염화수소와 각각 반응한다(Veneman, 1997; Keener and Khang, 1993).



2. 2 실험장치

생활쓰레기 소각설비에서 배출되는 염화수소와 황산화물 제거율을 실험하기 위해 100톤/일 규모의 Y시 스토카식 소각시설의 보일러 후단에서 일부 배가

스(전체 배가스량의 1/25, 800Nm³/hr)를 분취하여 그림 2와 같은 pilot plant를 설치하였다. 본 설비는 배가스 온도를 조절하기 위한 가열기 및 냉각기로 구성된 배가스 온도 조절 장치, 중탄산나트륨(NaHCO₃) 혼합장치를 포함한 반응제 공급장치, round type의 분배장치가 설치된 백필터, 유인송풍 장치 등으로 구성되어 있다.

그림 3(a)와 같이 반응제 혼합장치는 유입되는 배가스를 스크류 형태의 안내깃(guide vane)을 통해 선회류를 발생시켜 덕트 내에서의 체류시간을 증가시키고, 안내깃이 설치된 반응제 투입 노즐에서도 선회류를 발생시켜 배가스와 반응제와의 혼합 효율을 극대화한 것이 특징이다. 백필터 분배장치는 그림 3(b)와 같이 백필터에 유입되는 배가스의 channeling 현상이나 쓸림현상을 개선하기 위하여 곡선(round) 형태의 플레이트에 앵글을 약 8.2° 정도의 일정한 간격으로 배치하여 중탄산나트륨(NaHCO₃)이 필터 백에 고르게 도포되도록 하였다.

2. 3 실험방법

중탄산나트륨(NaHCO₃)에 의한 산성가스 제거효

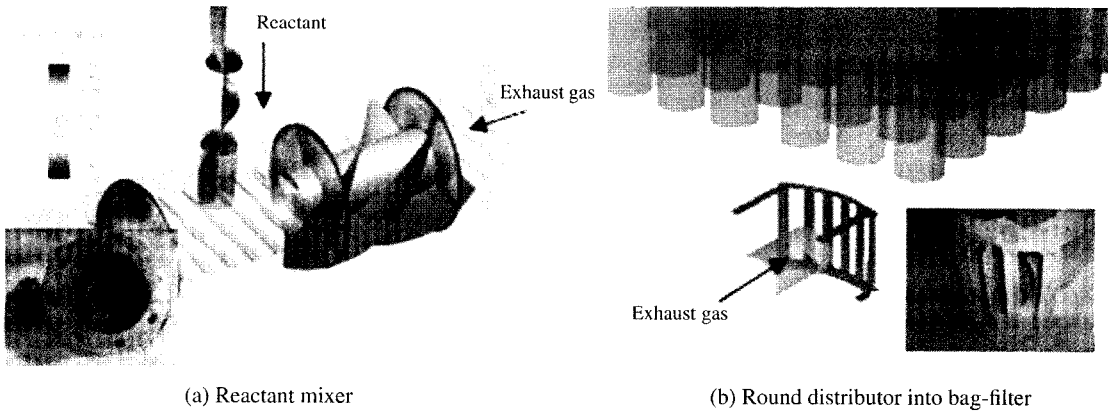


Fig. 3. Reactant mixer and round type distributor into bag-filter.

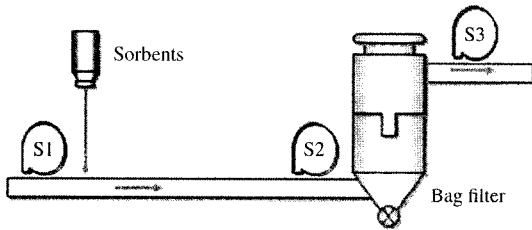


Fig. 4. Sampling points for acid gas analysis.

Table 1. Experiment conditions.

Items	Conditions
Reactant	Sodium bicarbonate
Reaction temperature (°C)	160~200
Stoichiometric ratio (-)	1.0~1.5
Differential pressure of bag filter (mmAq)	210~250
Analytical items	HCl, SO ₂
Solution in impingers	Distilled water (100 mL+100 mL)
Analyzer	Ion chromatograph (DX-500, Dionex)

율을 고찰하기 위하여 그림 4와 같이 시료채취를 3개 지점으로 선정하였다. 즉 중탄산나트륨(NaHCO₃) 이 투입되기 전인 S1 지점, 산성가스가 중탄산나트륨(NaHCO₃)과 함께 이동하는 과정에서 제거되는 S2 지점, 여과집진장치를 통과한 S3 지점에서 배가스를 동시에 채취하였다. HCl과 SO₂ 가스는 증류수 100 mL가 들어있는 2개의 임핀저(Impinger)를 직렬로 연결하여 용액흡수법(환경부, 2004)에 의해 채취

하였으며, 흡입유속 1.5L/min, 총유량 10L로 채취하였다. 포집된 가스는 이온크로마토그래피(DX-500, Dionex)로 분석하여 이중 염소이온과 황산이온을 측정하여 각각 염화수소와 아황산가스 농도로 보정하였다. 실험조건은 표 1과 같다. 화학양론비 1은 유입되는 HCl과 SO₂ 농도 및 유량을 측정하여 이에 해당하는 중탄산나트륨(NaHCO₃)의 이론적 주입량을 나타내는 것으로서 유량 800 Nm³/hr(습기준, 수분 6.2~6.6%), HCl과 SO₂ 농도가 각각 540 ppm 및 40 ppm일 때 중탄산나트륨(NaHCO₃) 투입량은 1.57 kg/hr이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화학양론비에 따른 영향

그림 5와 6은 중탄산나트륨(NaHCO₃) 혼합장치를 설치하지 않은 상태에서 화학양론비에 따른 HCl, SO₂의 제거효율을 나타낸 것이다. 이전의 연구(이영만, 2007)에서 배가스 온도와 백필터 차압은 산성가스 제거효율에 큰 인자로 작용하지는 않았으나, 배가스 온도 160~200°C 및 백필터 차압 210~250 mmAq의 범위에서 제거효율이 상대적으로 높게 나타났다. 따라서 실험조건은 매우 안정되고 높은 제거효율을 보인 배가스 온도 180°C, 백필터 차압 240 mmAq에서 수행되었다.

그림 5는 중탄산나트륨(NaHCO₃)을 분사하여 S2

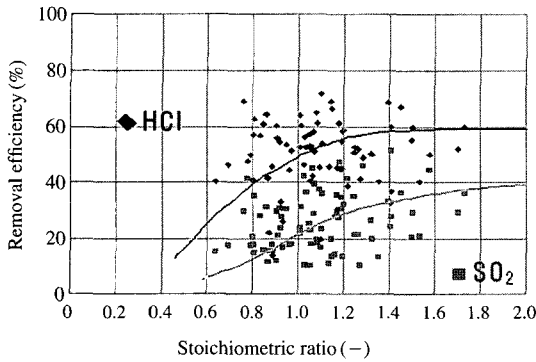


Fig. 5. Removal efficiency of acid gases with stoichiometric ratio at sampling point S2.

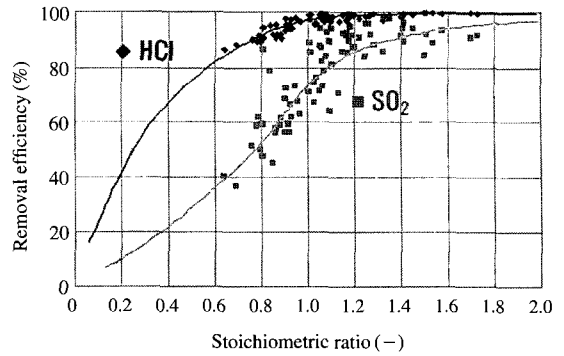


Fig. 6. Removal efficiency of acid gases with stoichiometric ratio at sampling point S3.

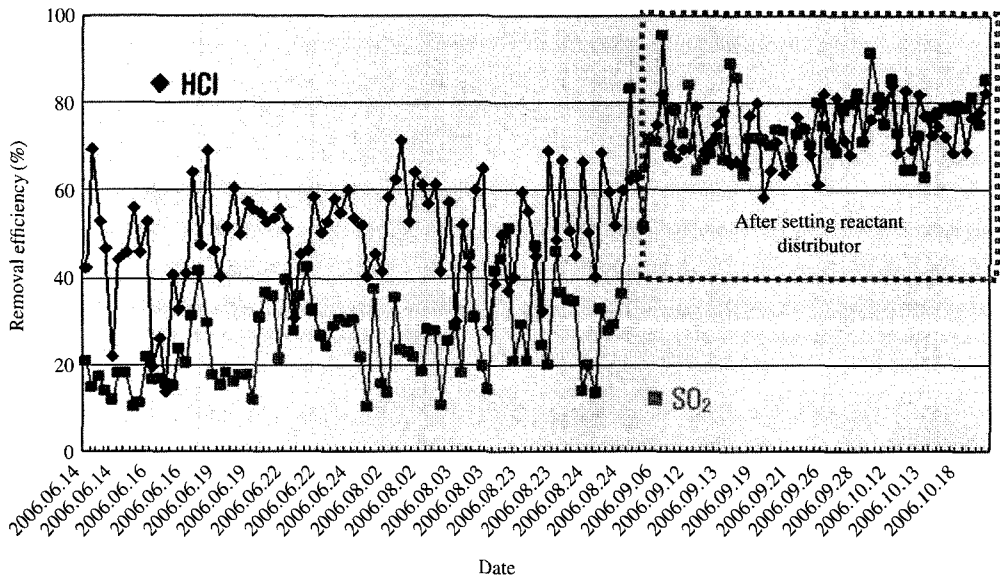


Fig. 7. Removal efficiency of acid gases with time at sampling point S2.

지점에서의 HCl 및 SO₂의 제거율을 나타낸 것이다. S2 지점에서의 산성가스 제거효율은 화학당량비의 뚜렷한 상관관계를 가지기 어려우며 대략 HCl은 40~60%, SO₂는 10~30%의 범위에서 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 그림 6과 같이 S3 지점에서의 HCl과 SO₂의 제거율은 화학당량비가 증가할수록 증가하였으며 HCl과 SO₂ 모두 90% 이상 제거되는 중탄산나트륨(NaHCO₃)의 당량비는 약 1.2 이상인 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 중탄산나트륨(NaHCO₃)의 당량비는 비용 및 효율을 감안했을

시 약 1.2~1.3으로 운전하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

3.2 반응제 혼합장치 설치 유무에 따른 영향

그림 7과 8은 당량비 1.25일 때 시간별 HCl 및 SO₂의 유입 농도에 대한 백필터 입구 및 출구에서의 산성가스 제거율을 나타낸 것이다. 9월 6일 이후의 데이터는 반응제 혼합장치를 설치한 후의 제거율을 나타낸 것이다. HCl과 SO₂의 평균 유입 농도는 각각 540 ppm, 40 ppm이었다.

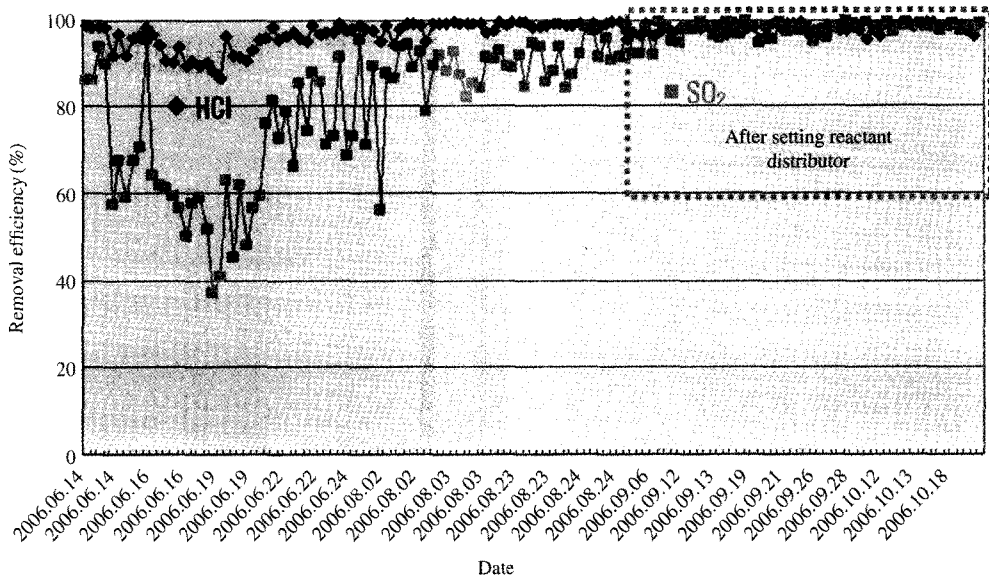


Fig. 8. Removal efficiency of acid gases with time at sampling point S3.

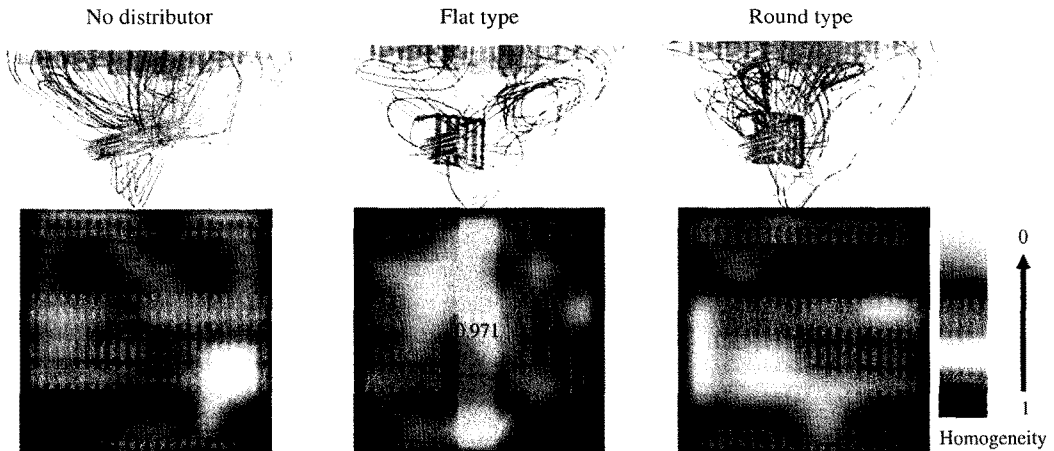


Fig. 9. The simulation result according to the distributor type.

그림 7에서 혼합장치 미설치 시 덕트상에서 HCl과 SO₂의 제거율은 평균 51%, 26%이었다. 화학양론비가 1.25임에도 불구하고 덕트상에서 상당한 HCl 제거율을 보였다. 그러나 SO₂의 경우 HCl 제거율에 비해 상대적으로 황산화물의 유입농도가 매우 낮아 중탄산나트륨(NaHCO₃)과의 접촉 빈도가 염화수소에 비해 낮기 때문이다. 염화수소와 황산화물의 공존하

에서는 유입가스의 농도 및 수증기 분압에 의해 영향을 많이 받게 되는데 Na₂CO₃와의 반응접촉시간이 SO₂ 보다는 고농도의 HCl 분압이 순간적으로 매우 높게 작용한 것으로 판단된다(Bland and Martin, 1990).

그러나 혼합장치를 설치한 후 HCl과 SO₂의 제거율은 각각 평균 73%, 75%로 나타났는데, 이것은 덕트 내부에 설치된 혼합장치를 통해 선회류를 발생시

켜 반응제와 배가스의 난류 혼합 효과를 높여 준 것에 의해 제거율이 상승된 것으로 판단된다. 특히 SO₂의 제거율이 26%에서 75%로 매우 높아졌는데, 이것은 혼합장치의 설치로 인해 SO₂와 반응제와의 접촉 빈도가 상대적으로 매우 향상되었기 때문이다.

그림 8은 백필터 후단에서의 HCl과 SO₂의 제거율을 나타낸 것인데 혼합장치 설치 후의 최종 제거효율은 HCl, SO₂ 모두 평균 98%로 나타났다. HCl의 농도는 540 ppm에서 11 ppm으로 감소하였으며 SO₂의 농도는 40 ppm에서 1 ppm으로 감소한 수치이다.

그림 9는 분배장치의 유무 및 형태에 따른 배가스의 유동 해석 결과를 나타낸 것이다. 균일도(Homogeneity)가 1에서 0으로 갈수록 백필터에 유입되는 배가스가 고르게 배분됨을 뜻한다. Round 형태의 분배판이 설치된 경우, 균일도가 0.231로서, 분배판이 없거나 flat 형태의 분배판을 설치하였을 때보다 배분 효과가 더 높아 배가스의 분배가 가장 잘 되는 것으로 나타났다. 분배 장치의 유무 및 형태에 따른 산성가스 제거효율 실험은 직접 수행하지 못했지만 round형 분배판을 설치하여 산성유해성분이 함유된 배가스를 백필터로 고르게 분배시켜 주므로 시간이 지나도 처리효율이 떨어지지 않고 지속적으로 높은 제거효율을 유지함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

중탄산나트륨(NaHCO₃)은 건식흡수제를 사용한 소각로 산성가스 제거실험 결과 백필터 후단에서의 HCl과 SO₂의 제거효율은 화학당량비가 증가할수록 증가하였으며 당량비 1.2에서 HCl과 SO₂ 모두 90% 이상 제거되었다. 중탄산나트륨(NaHCO₃)의 적정 당량비는 비용 및 효율을 감안했을 시 약 1.2~1.3인 것으로 나타났다.

당량비 1.25에서 반응제 혼합장치의 설치에 의해 덕트 내에서의 HCl 및 SO₂의 제거율은 각각 51%에서 73%, 26%에서 75%로 향상되었으며, 백필터 후단에서는 모두 98%의 높은 제거율을 보였다. 덕트상에 반응제 혼합장치를 설치하므로써 기존 건식 공정에서의 효율저하 문제를 극복할 수 있었으며 반응제로 중탄산나트륨(NaHCO₃)을 사용함으로써 1.25의 낮은 화학양론비로도 산성가스의 높은 제거효율을 보

였다. 또한, 백필터 입구에 분배장치를 설치하므로써 장시간에 걸쳐 백필터의 높은 제거 효율이 유지될 수 있었던 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 김태인(1999) 건식 연소가스 처리설비, 한국대기환경학회 학술대회 논문집, 1, 42-42.
- 박준하(2003) 병류식 건식반응기에서 소석회와 활성탄에 의한 산성가스 및 다이옥신 제거에 관한 연구, 창원대학교 박사학위논문.
- 이영만(2007) 중탄산나트륨을 이용한 생활쓰레기 소각공정의 산성가스 제거 효율평가, 한양대학교 석사학위논문.
- 환경관리공단(1999) 생활폐기물 소각시설 설치에 따른 기술지침 해설 작성에 관한 연구, 248-260.
- 환경부(2004) 대기오염 공정시험방법, URL: <http://www.me.go.kr>, 환경부 고시 제2004-156호.
- 황상규, 이상권(2000) 건식석회 세정기에서 SO₂와 HCl의 동시 제거에 관한 실험적 고찰, 한국대기환경학회 학술대회 논문집, 2, 247-248.
- Bland, V.V. and C.E. Martin(1990) Full-scale demonstration of additives for NO_x reduction with dry sodium, DFG, EPRI, GS-6852.
- Fonseca, A.M., J.J. Orfao, and R.L. Salcedo(2001) Dry scrubbing of Gaseous HCl with solid lime in a cyclone reactor at low temperatures, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 304-313.
- Gullett, B.K. (1995) Reaction mechanisms of dry Ca-based sorbents with gaseous HCl, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 607-612.
- Keener, T.C. and S.J. Khang(1993) Kinetics of the sodium bicarbonate-Sulfur dioxide reaction, Chemical Engineering Science, 48(16), 2859-2865.
- Miller, M.J.(1986) Retrofit SO₂ and NO_x control technologies for coal-fired power plant, Environ. Prog., 5, 171-177.
- Park, J.H., Y.S. Park, and S.K. Bae(2003) A study on the reaction of HCl and dioxin with lime and activated carbon in parallel-flow dry absorber, J. Korea Society of Waste Management, 20(4), 377 -385.
- Solvay, F. (2005) Flue gas cleaning process and valorization of residues, NEUTREC DR310(en)Rev., 1, 18-27.
- Soud, H. (1995) Suppliers of FGD and NO_x Control Systems, IEA Coal Research, London, United Kingdom, 18-27.

Veneman, J.F. (1997) HCl Removal using NaHCO_3 in a Rotational Particles Separator-Improving the Small Particle Gas Cleaning process, Universiteit Twente, Doctoraalverslag.

Zhu, F., M. Takaoka, K. Oshita, and N. Takeda (2009) Com-

parison of two types of municipal solid waste incinerator fly ashes with different alkaline reagents in washing experiments, *Waste Management*, 29, 259-264.