

제 2 차 년 도
연 차 보 고 서

KE-92012S

배가스로부터 SO_x와 NO_x의 동시제거를 위한 고효율공정기술 개발(II)

Development of high efficient process for simultaneous
removal of SO_x and NO_x removal from flue gas(II)

연 구 기 관

재단법인 한국에너지기술연구소

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 화석연료연구실에서 수행한 " 배가스로부터 SOx와 NOx의 동시제거를 위한 고효율공정기술 개발(II)" 과제의 연차 보고서로 제출합니다.

1993 년 10 월

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구소

총괄연구책임자 :	소	장	오	정	무
연구책임자 :	책임연구원	김	성	현	
연구수행자 :	선임연구원	이	형	근	
	선임연구원	민	병	무	
	선임연구원	최	원	길	
	연구원	백	일	현	
	기술원	조	항	대	
	기술기능원	이	종	섭	
	연구생	손	병	현	

요 약 문

I. 제 목

배가스로부터 SOx와 NOx의 동시제거를 위한 고효율공정기술 개발(II)

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구는 3년 연속과제로서 배가스로 부터 SO₂와 NO를 한 unit에서 동시에 제거할 수 있는 신공정기술과 제거효율이 높고 폐기물의 활용이 가능한 경제성있는 공정의 개발을 그 목적으로 한다.

본 연구를 수행함으로써 화력발전소나 대형보일러등의 설비를 갖춘 에너지 사용업체에서 '90년대 말부터 강화되는 SO₂의 배출규제치에 부합되도록 하여 에너지자원이 거의 없는 국내에 안정적인 에너지 공급시스템 구축에 기여한다.

3차년도 연구가 종료되면 4차년도부터는 한전이나 대형에너지 사용업체등과 공동으로 pilot-plant 실험을 수행하여 상업적규모의 설계를 위한 engineering을 확립하고 경제성 및 기술적 신뢰성등을 평가한 후 기업이나 engineering회사 등에 기술을 이전하여 국내의 환경오염 저감기술 향상에 적극 활용하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 배가스의 SOx와 NOx를 동시에 제거하는 공정을 개발하기 위하여 1차년도에는 기포반응기를 제작하였으며, 이를 이용하여 여러 산화제의 성능을 시험한 결과 효과가 가장 좋은 첨가제로서 인을 선정하였다.

2차년도인 금년에는 습식석회석 공정의 화학적 특성을 파악하고 습식석회석공정의 기술현황 및 최근에 연구중인 신습식석회석공정의 기술현황을 파악하기 위하여 Advanced Flue Gas Desulfurization 공정과 Modified CT-121 FGD 공정에 대하여 살펴보았다.

또한 1차년도에 제작한 반응기를 개선하여 석회석의 연속주입을 가능하게 하였으며, 인의 연속주입방법을 다각적으로 시험하였다. 이러한 장치를 이용하여 조업변수에 따른 NO의 제거효율을 살펴보았고 Ion Chromatography를 이용하여 반응기내의 이온 농도 분포와 반응으로 생성된 부산물인 white fume을 세정관을 설치함에 의해 회수 가능성 및 P₄의 산화반응 속도에 관하여 실험하였다. 또한 석회석첨가에 의한 SO₂ 제거실험을 통하여 각 실험변수에 의한 SO₂의 제거효율 및 석회석의 이용도에 관하여 실험하였으며, 이를 토대로 석회석 및 황인을 연속적으로 첨가하여 SO₂ 및 NO 동시 제거실험을 연속적으로 수행하였다.

IV. 연구개발의 결과

본 연구에서는 1차년도에는 제작한 기포반응기를 개선하여 석회석슬러리와 NO제거시 성능이 가장 좋은 인을 이용하여 첨가제의 연속주입에 의한 연속공정실험을 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

배연탈황공정의 중요한 목적을 달성하며, SO₂ 제거와 석회석의 이용도를 극대화시키면서 신뢰도와 경제성을 향상시키기 위해서는 FGD공정의 화학적특성, 물질전달 특성등은 필수적이며, 지속적인 연구가 필요하다.

또한 2010년 까지 발전소에 총 43기 22,860MW규모의 배연탈황장치를 설치할 계획으로 있는 국내의 실정으로 보아, 신뢰도나 안전도 면에서 다소 뒤지는 새로운 형태의 FGD공정 보다는 기존의 공정을 우리 실정에 맞게 적용하는 것이 바람직하다고 본다. 즉 전처리공정을 거치지 않은 고유황석탄을 이용함으로써 인해 비용을 절감하고,

용지확보가 어려운 국내의 여건상 여분의 흡수조를 설치하지 않고 500MW이상의 대규모 흡수조에서 강제산화공정을 이용한 상업용석고를 생산하는 것이라 하겠다.

황인과 NO와의 반응특성에 관하여 이론적 특성 및 실험을 수행한 결과, 인의 물리적 특성으로 인해 교반속도, 배가스의 유량등에 의한 물질전달효과가 반응에 큰 영향을 주며, O₂의 존재는 인의 산화반응에 절대적임을 보여주고 있다. 최대제거효율은 NO의 유입농도가 낮은 경우에는 100%에서부터 1700ppm인 경우에는 75%정도에 이르고, 평균제거효율도 85% - 50%정도에 도달하여, 이를 토대로 NO의 배출농도가 다양한 공정에서도 인첨가에 의한 NO제거 가능성을 보여 주었다.

반응기 용액내의 이온농도 변화를 보면 반응기내에는 PO₄³⁻의 농도가 95% 이상을 차지하고 있으며, PO₃³⁻는 5%미만이며, PO₂³⁻의 농도는 미량에 지나지 않았다. 전체 용액(반응기와 세정관)의 이온농도에서 각 이온의 비율의 변화를 보면 PO₄³⁻는 77.0%, PO₃³⁻는 12.9%, PO₂³⁻는 10.1%로서, PO₃³⁻에 대한 PO₄³⁻의 농도는 NO를 넣지않은 경우에 비해 1/2에 해당되는 7.6배에 지나지 않음을 볼 수 있다.

부산물인 오산화인의 회수를 위해 fritted disc로 된 1차 세정칼럼에 의해 반응기로부터 배출된 흰 연기의 98.0%가 회수되었으며, 시간이 지남에 따라 고농도의 인산을 회수할 수 있음을 볼 수 있었다. 반응기내에서 NO제거 반응시 P₄의 산화속도식은 $r_{p_4} = 3.0 \times 10^{-3} (P_4)^{0.73}$ 이었으며, 이 식은 실험영역에서 실험값과 잘 일치됨을 보여 주었다.

석회석첨가에 의한 SO₂ 제거실험을 실시한 결과, pH가 증가함에 따라 SO₂의 제거효율은 증가하지만 상대적으로 석회석의 이용도는 점차 감소함을 보여주고 있으며, 따라서 SO₂의 제거효율을 높이고 경제성을 고려하여 석회석이용도가 높은 조건에서 조업하고자 할때 적정 pH영역이 존재함을 의미한다. 본 실험조건에서 SO₂ 유입농도가 1880ppm보다 3200ppm인 조건이 조업상 유리함을 보였으며, 이 경우에 전 pH영역에서 SO₂의 평균제거효율은 80.6%, 석회석이용도는 95.9%이었다.

석회석과 황인첨가에 의한 SO_2 와 NO 의 동시제거실험을 연속적으로 수행하기 위하여 여러방법을 이용하여 인을 첨가하였다. 인 주입장치를 이용한 경우와 미세한 고체입자로 존재하는 인슬러리를 공급한 경우에는 재현성이 좋지 않음을 보였다.

인을 0.5g정도의 크기로 반응기 하부에 주입하는 방법을 이용한 경우에는 SO_2 제거효율은 전시간대에 걸쳐 98%이상이었고, NO 는 80%정도 제어가능함을 보였다. 이 반응은 낮은 pH에서는 인의 이용도가 낮고 제거효율이 높으며, 높은 pH에서는 이와 반대되는 현상을 갖는 것으로 보인다.

ABSTRACT

The object of this second year study is to develop the simultaneous SO_x and NO_x removal processes from flue gases using wet limestone for SO_x and P₄ additive for NO_x. In order to accomplish a final goal of flue gas desulfurization (FGD) and enhance the technical reliability, chemical characteristics and mass transfer factors for FGD processes must be investigated continuously. Based on the technical reliability and economic analysis, wet limestone-gypsum process was selected as the best technology for FGD technology development. The second year research results are as follows :

1. A bubbling type reactor was built to test several factors affecting SO_x and NO_x removal efficiencies and additive utilization.
2. NO removal efficiency is affected by factors such as the degree of mixing, flow rate of flue gases, O₂ concentration and amount of P₄ used. Maximum efficiency of NO removal is 100% at low NO input concentration and 75% at 1700ppm. NO removal efficiency of average 50 to 85% indicate that this system can be applied for treatment of NO emission from other sources containing NO of either low or high levels.
3. Ion concentration distribution in the reactor solution is PO₄³⁻ of above 50%, PO₃³⁻ of below 50% and little PO₂³⁻. Total ion concentration in both a reactor and washing column is PO₄³⁻ of 77%, PO₃³⁻ of 12.9% and PO₂³⁻ of 10.1%. The byproduct produced from the oxidation of P₄ was recovered as a

phosphoric acid up to 98% using one washing column. The oxidation rate of P_4 in the reactor was $r_{P_4} = 3.0 \times 10^{-3} (P_4)^{0.73}$, and this equation were predicted well compared with experimental data.

4. The experimental results of limestone addition for SO_2 removal in the continuous system shows that SO_2 removal efficiency was increased in proportion to pH, but limestone utilization decreased. There are optimum pH ranges for the increase of SO_2 removal efficiency and limestone utilization. Average SO_2 removal efficiency of 80.6% and limestone utilization of 95.6% was obtained from SO_2 removal experiments in the range of input SO_2 concentration of 1800 to 3200ppm.
5. P_4 was injected into the reactor containing limestone by several methods in the continuous system. Injecting methods by both melting solution and solid particle slurry of P_4 didn't show the same results in many repeating experiment^s. P_4 injecting methods of about 0.5gr size into the bottom of reactor using the syringe removed more than 98% SO_2 of and 80% NO. Low pH regions are more effective in utilization rate of P_4 and NO removal compared with high pH.

목 차

제 1 장	서 론	1
제 2 장	습식석회석 공정의 특성	4
제 1 절	습식석회석공정의 화학적 특성	4
1.	화학반응식	4
2.	pH의 영향	8
3.	알카리 첨가제의 영향	10
4.	Buffer첨가제의 효과	11
5.	억제제(Inhibitor)	12
6.	강제 산화	13
제 2 절	Sulfite 산화	14
제 3 절	SO ₂ 의 물질전달 특성	16
1.	기체막 물질전달지배	17
2.	액막 물질전달지배	18
제 4 절	석회석의 이용도	18
1.	석회석 상대포화도(relative saturation)의 영향	19
2.	SO ₂ 유입농도의 영향	20
제 3 장	습식 석회석 공정의 분석	21
제 1 절	습식석회석공정의 기술현황	21
1.	습식석회석공정의 설치현황	21
2.	FGD공정의 기술 현황	24
제 2 절	신습식석회석공정의 기술현황	26
1.	Advanced Flue Gas Desulfurization(AFGD) 공정	26
1.1	AFGD공정의 특징	26
1.2	AFGD공정의 구성	27

2. Modified CT-121 FGD 공정	29
2.1 CT-121공정의 특징	29
2.2 CT-121공정의 구성	31
2.3 CT-121공정의 화학반응	34
2.4 CT-121공정의 장단점	36
제 4 장 황인첨가에 의한 NO의 제거실험	38
제 1 절 NO _x 및 인화합물의 특성	38
1. 일산화 질소(NO)	38
1.1 NO의 특성과 생성 Mechanism	38
1.2 영향과 피해	41
2. 황인(P ₄ , Yellow Phosphorous)	42
2.1 P ₄ 의 특성	42
2.2 P ₄ 의 산화	42
제 2 절 인과 NO의 반응기구	44
제 3 절 실험장치 및 방법	45
1. 실험장치	45
2. 모사가스의 제조 및 사용시약	47
3. 실험방법	51
4. 분석방법	51
제 4 절 결과 및 고찰	52
1. 조업변수에 따른 NO의 제거효율	52
2. 이온농도 분포와 오산화인의 회수	65
2.1 이온농도 분포	65
2.2 오산화인의 회수	76
3. P ₄ 의 산화반응 속도	80
제 5 절 결론	90

제 5 장 석회석/황인첨가에 의한 SO ₂ /NO동시제거실험 -----	91
제 1 절 SO ₂ 화합물의 특성 -----	91
1. SO ₂ 의 특성 -----	91
2. SO ₂ 생성 메카니즘(mechanism) -----	92
3. 영향과 피해 -----	93
제 2 절 석회석첨가에 의한 SO ₂ 제거실험 -----	94
1. 실험방법 -----	95
2. 실험결과 및 고찰 -----	96
2.1 SO ₂ 의 제거효율 -----	96
2.2 석회석의 이용도 -----	99
제 3 절 석회석/황인첨가에 의한 SO ₂ /NO동시제거실험 -----	102
1. 실험방법 -----	105
2. 실험결과 및 고찰 -----	106
제 4 절 결 론 -----	115
제 6 장 종합결론 -----	117
참고문헌 -----	120

표 목 차

<Table 3-1> Summary of Clean Air Act Phase 1 Scrubber Projects.-----	22
<Table 3-2> Comparision of Chiyoda 121 vs. advanced limestone forced oxidation process.-----	37
<Table 4-1> Physicochemical properties of Nitric Oxide.-----	39
<Table 4-2> Equilibrium constants for the formation of NO.-----	40
<Table 4-3> Properties of yellow phosphorous.-----	43
<Table 4-4> Specification of aqueous scrubbing system.-----	49
<Table 4-5> Specification of gases used in this experiment. -----	50
<Table 4-6> Specification of gas analyzer used in this experiment. -----	53
<Table 4-7> Ion chromatography specification and conditions for sample analysis.-----	54
<Table 4-8> Initial and differential rate data for obtaining rate constant. --	87
<Table 5-1> Physicochemical properties of sulphur dioxide. -----	92
<Table 5-2> Equilibrium constant of SO₂-SO₃ -----	94
<Table 5-3> Experimental results of removal efficiency of SO₂ and limestone utilization in the continuous condition. -----	104
<Table 5-4> Experimental results of P/NO and removal efficiency of SO₂ and NO in the continuous condition. -----	115

그 립 목 차

<Figure 2-1> Summary of important mass transfer steps and chemical reactions in lime/limestone FGD systems. -----	5
<Figure 3-1> Flow diagram of Advanced flue gas desulfurization(AFGD) process. -----	28
<Figure 3-2> Absorber structure of advanced flue gas desulfurization (AFGD) process. -----	30
<Figure 3-3> Flow diagram of Chiyoda-121 process. -----	32
<Figure 3-4> Jet bubbling reactor(JBR) cut-away sketch of Chiyoda-121 process. -----	33
<Figure 4-1> Flow diagram of experimental apparatus. -----	46
<Figure 4-2> Detailed drawing of reactor part. -----	48
<Figure 4-3> Ion chromatography of standard solutions using 1.8mM Na ₂ CO ₃ and 1.7mM NaHCO ₃ eluant, 25mM H ₂ SO ₄ regenerant. -----	55
<Figure 4-4> IC calibration curve for anion species. -----	56
<Figure 4-5> NO removal efficiency of P ₄ emulsion as a function of mixing degree. -----	58
<Figure 4-6> pH-time profile using P ₄ emulsion. -----	59
<Figure 4-7> Maximum and average % NO removal of P ₄ emulsion as a function of flow rate. -----	60
<Figure 4-8> NO removal efficiency of P ₄ as a function of O ₂ concentration in flue gas. -----	61
<Figure 4-9> P/NO ratio as a function of P ₄ added. -----	63

<Figure 4-10> NO removal efficiency of P ₄ emulsion as a function of NO concentration in flue gas. -----	64
<Figure 4-11> P/NO ratio and average variation depend on additive presence. -----	66
<Figure 4-12> Concentration of P ₄ -derived anions in the reactor as a function of time. -----	68
<Figure 4-13> Concentration of P ₄ -derived anions in the 1st washing column as a function of time. -----	69
<Figure 4-14> Concentration of P ₄ -derived anions in the 2nd washing column as a function of time. -----	70
<Figure 4-15> Ion concentration ratio in the scrubber as a function of time. -----	71
<Figure 4-16> Concentration of NO ⁻ and P ₄ -derived anions in the reactor as a function of time. -----	72
<Figure 4-17> Concentration of NO ⁻ and P ₄ -derived anions in the 1st washing column as a function of time. -----	73
<Figure 4-18> Concentration of NO ⁻ and P ₄ -derived anions in the 2nd washing column as a function of time. -----	74
<Figure 4-19> Ion concentration ratio in the scrubber as a function of time. -----	75
<Figure 4-20> Total P/NO ratio as a function of time in the scrubber solution. -----	77
<Figure 4-21> [PO ₃ ³⁻] ion concentration in the scrubber as a function time. -----	78
<Figure 4-22> [PO ₄ ³⁻] ion concentration in the scrubber as a function	

	time. -----	79
<Figure 4-23>	[NO ₃ ⁻] ion concentration in the scrubber as a function time. -----	81
<Figure 4-24>	[PO ₃ ³⁻] ion concentration in the scrubber as a function time. -----	82
<Figure 4-25>	[PO ₄ ³⁻] ion concentration in the scrubber as a function time. -----	83
<Figure 4-26>	Concentration of P ₄ as a function of mixing degree. -----	85
<Figure 4-27>	Plot for rate constant and reaction order. -----	86
<Figure 4-28>	Oxidation rate of P ₄ as a function of initial P ₄ concentration. -----	88
<Figure 4-29>	Concentration decay of P ₄ with time. -----	89
<Figure 5-1>	Effect of initial SO ₂ concentration and pH on the slurry density. -----	97
<Figure 5-2>	Effect of inlet SO ₂ concentration and pH on the SO ₂ removal efficiency. -----	98
<Figure 5-3>	Effect of inlet SO ₂ concentration and pH on the limestone utilization. -----	100
<Figure 5-4>	Effect of pH on the SO ₂ removal limestone utilization. -----	101
<Figure 5-5>	Effect of pH on the SO ₂ removal limestone utilization. -----	103
<Figure 5-6>	Removal efficiency of SO ₂ and NO as a function of time in the continuous experimental condition. -----	107
<Figure 5-7>	NO removal and pH as a function of time in the continuous experimental condition. -----	109
<Figure 5-8>	NO removal efficiency and O ₂ concentration as a function	

	of time in the continuous experimental condition. -----	110
<Figure 5-9>	NO removal efficiency and O ₂ concentration as a function of time in the continuous experimental condition. -----	111
<Figure 5-10>	P/NO ratio and % NO removal variations with a case. -----	113
<Figure 5-11>	P/NO ratio and % NO removal variations as a function of pH. -----	114

제 1 장 서 론

산업발전에 따른 에너지 수요량의 증가 및 에너지원 다변화 정책으로 인해서 석탄 등의 저급연료사용이 더욱 확대될 전망이다, 이로 인한 황산화물과 질소산화물등의 배출증가로 대기환경악화와 산성비의 피해에 대한 인식이 높아지고 있다^(1,2). 선진국에서는 환경규제치를 보다 강화하여 적극적인 환경보존정책을 실시하고 있으며, 국내에서도 환경오염물 배출량의 지속적인 증가를 억제하고 보다 쾌적한 환경상태를 유지하기위한 조치로, 1991년 2월에 제정된 대기환경보전법 시행규칙에 의거하여 배출허용기준을 입법예고하였으며, 새로운 기준치는 기존의 배출허용기준보다 20 - 80% 강화된 것이다.

점점 강화되고 있는 환경규제에 대응하기 위하여 각국에서는 경제적이고 효율적인 공정의 기술개발을 위해 많은 노력을 기울이고 있다. SO_x를 저감시키기 위한 공정으로는 기술적 신뢰성과 경제성의 관점에서 90%이상이 습식석회석 공정을 사용하고 있고, NO_x의 경우에는 90% 이상이 건식방법인 선택적촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이 주로 이용되고 있다^(3,4).

최근에 이용되고 있는 FGD공정의 기술수준은 95% 이상의 고탈황율을 얻고자 할 때 가장 경제적인 방법은 습식 석회석공정으로서 단위설비당 처리량은 600 MW, 탈황효율은 95% 이상이며, 운전신뢰도는 95% 이상이고, 반응제(석회석) 이용율 또한 95% 이상이고 동력 소모량은 설치발전소 출력의 1.5% 이하, 비용 변화측면에서 보면 10년전의 50% 이하라 정의 할 수 있다. 또한 근래에 연구되고 있는 FGD공정의 기술적 개선방향을 살펴보면, 흡수탑의 대형화 및 단일화, 흡수탑의 크기 축소, thickner의 대체, 산화억제(inhibited oxidation)나 석고생성을 위한 강제산화(forced oxidation)를 통한 scaling 방지, 첨가제에 의한 성능 및 효율 향상이라 하겠다.

미국의 EPRI(Electric Power Research Institute)의 한 부서인 HSTC(High-Sulfur

Test Center)에서는 1987년 부터 10년간 6천5백만 달러를 투자하여 기존 발전소의 FGD공정의 신뢰성과 고유황석탄 사용시 SO₂ 제거효율을 향상시킴에 의해 새로 제정된 환경규제치에 부합되게 하고, 새로운 공정에 대한 경제성을 높이기 위한 연구를 진행하고 있다.

또 다른 방향으로 최근 미국에서는 청정석탄활용기술(ICCT ; Innovative Clean Coal Technology)개발계획의 일환으로 기존의 배연탈황공정에 비해 어느 정도 혁신적인 새로운 공정의 개발을 추구하고 있으며, 이것은 단기간내에 기존의 습식 석회석 공정에 여러가지 제시된 개선방향을 적용하여 full-scale로 실증실험을 수행하는 방법을 취하고 있다. 즉 90년대중 상용화할 수 있는 보다 값싸고 효과적인 탈황 및 탈질 공정으로서 기존 배출설비의 오염물질 배출저감에 적용하거나 출력증강 및 오염물질 배출저감에 적용할 수 있고 각 주경계 지역의 환경오염분쟁의 완화에도 기여할 수 있는 공정으로 Pure Air의 AFGD공정의 개발 및 Southern Company Services의 Chiyoda Throughbred(CT)-121공정 개조계획을 선정하여 현재 개발이 진행중이다.

그러나 이와 같은 기존공정을 이용하여 SO_x와 NO_x를 제거하기 위해서는 습식석회석 공정에 별도의 SCR시스템이 필요하여 설치면적, 투자비 및 운전비용이 많이 들게 되므로, 최근에는 한 unit에서 SO_x와 NO_x를 동시에 제거하기 위한 연구가 진행중에 있다. SO_x와 NO_x를 동시에 제거하는 방법으로는 건식방법과 습식방법이 있으며, 습식공정으로는 대부분 화력발전소에서 SO_x제거를 위해 사용중에 있는 습식석회석 공정에 NO를 산화시킬 수 있는 첨가제를 이용하는 것이다.

질소와 산소의 화합물인 NO_x는 일반적으로 화력발전소, 보일러 그리고 소각로등에서 배출되며 이러한 NO_x 화합물의 주성분은 NO와 NO₂인데, 이들은 매우 높은 온도에서 공기중의 산소와의 반응으로 형성된다. 고정배출원에서 배출되는 NO_x의 90%이상이 NO이며, 이것은 비교적 용해도가 낮기때문에 용해도가 높은 NO₂로 산화시켜 습식세정방법으로 제거하기 위한 공정이 연구중에 있다. NO를 NO₂로 산화시키는 방법으로는 acidic H₂O₂, NaClO₂ 알카리 용액, peracids, O₃, KMnO₄, Ca(ClO)₂,

ClO₂와 같은 산화제를 사용하는 방법이다.

그러나 이러한 방법은 비록 NO_x제거 효율이 높기는 하지만 산화제의 가격이 비싸 전체공정의 비용이 많이 든다는 단점과 반응부산물 처리등의 문제점으로 인해 계속 연구중에 있다. 최근에는 황인의 산화성을 이용하여 NO를 제거하기 위한 시도가 있었는데, 이는 황인이 수분의 존재하에서 산소와 반응하면 산소원자와 오존을 생성하며 이것들에 의해 NO가 NO₂로 산화되는 원리를 이용한 것이다^(5,6).

본 연구에서는 배가스의 SO_x와 NO_x를 동시에 제거하는 공정을 개발하기 위하여 1차년도에 기포반응기를 제작하였으며⁽⁷⁾, 이를 이용하여 여러 산화제를 시험하여 가장 효과가 좋은 첨가제로서 인을 선정하였다.

2차년도인 금년에는 습식석회석 공정의 화학적 특성을 파악하고 습식석회석공정의 기술현황 및 최근에 연구중인 신습식석회석공정의 기술현황을 파악하기 위하여 Advanced Flue Gas Desulfurization 공정과 Modified CT-121 FGD 공정에 대하여 살펴보았다.

또한 1차년도에 제작한 반응기를 개선하여 석회석의 연속주입을 가능하게 하였으며, 인의 연속주입방법을 다각적으로 시험하였다. 이러한 장치를 이용하여 조업변수에 따른 NO의 제거효율을 살펴보았고 Ion Chromatograph를 이용하여 반응기내의 이온농도 분포와 반응으로 생성된 부산물인 white fume을 세정관을 설치함에 의한 회수가능성 및 P₄의 산화반응 속도에 관하여 실험하였다. 또한 석회석첨가에 의한 SO₂제거실험을 통하여 각 실험변수에 따른 SO₂의 제거효율 및 석회석의 이용도에 관하여 실험하였으며, 이를 토대로 석회석 및 황인을 연속적으로 첨가하여 SO₂ 및 NO 동시 제거실험을 연속적으로 수행하였다.

제 2 장 습식석회석공정의 특성

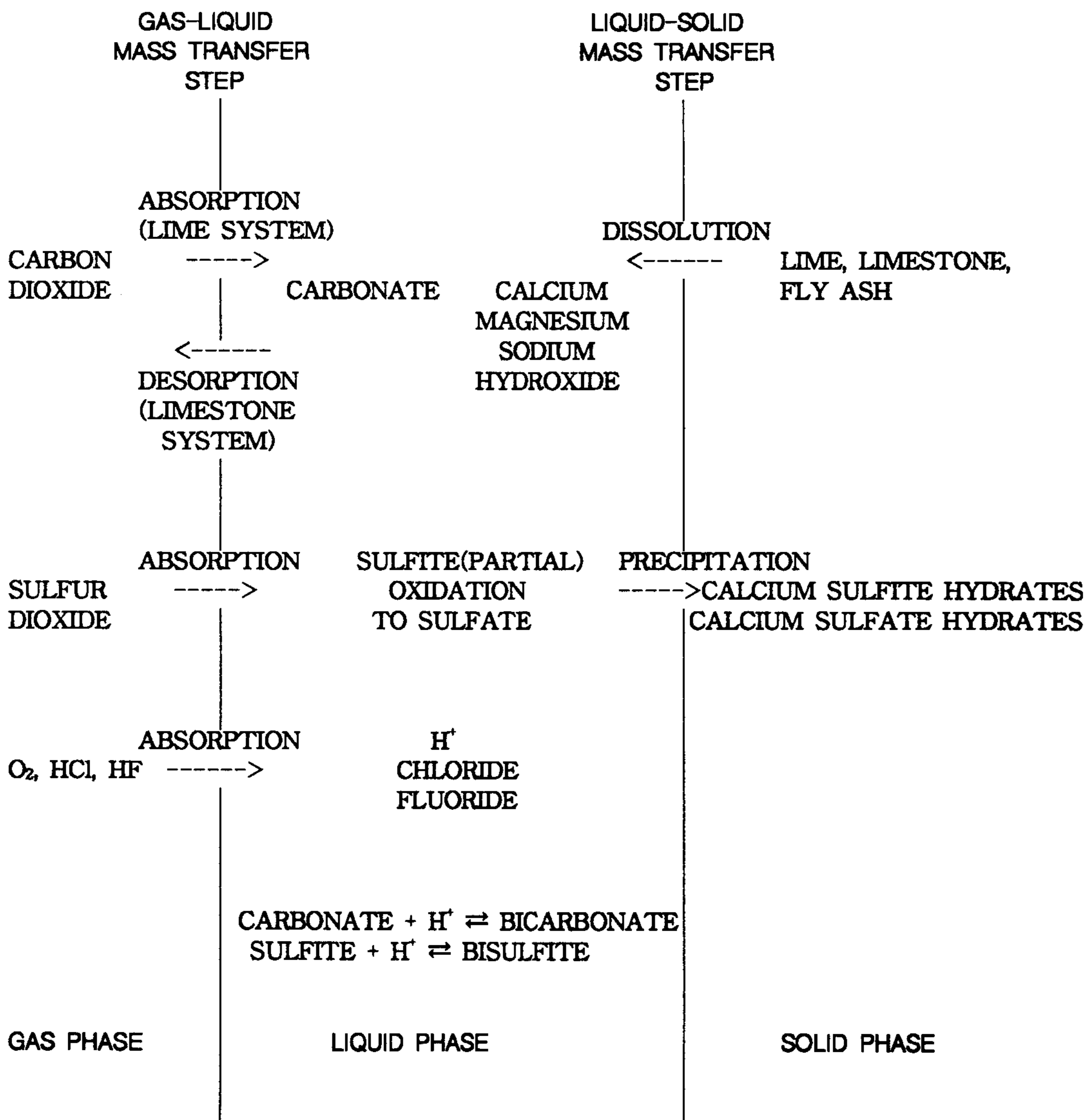
배연탈황(flue gas desulfurization, 이하 FGD)공정의 중요한 목적은 발전소나 대형 보일러등에서 연료중에 함유된 유황분이 연소되어 발생한 이산화황(SO₂)가스의 농도를 배출규제치에 부합되게 조절하는 것이다. 이러한 목적을 만족하면서 가격경쟁력을 높이고 조업을 원활히 하기 위해서는 SO₂ 제거와 석회석의 이용도를 극대화시키며, 흡수조에서 scale이 생기지 않으며 calcium sulfite/ sulfate를 침전시키거나 강제산화방법을 이용하여 석고를 얻을 수 있어야 한다. 본 장에서는 이와 같은 목적을 달성하기 위하여 FGD공정의 조업에서 중요한 요소인 화학적특성, scaling을 방지하기 위한 sulfite 산화특성, SO₂를 효율적으로 제거하기 위한 SO₂의 물질전달 특성과 석회석의 이용도등에 관하여 고찰해 보고자 한다.

제 1 절 습식석회석 공정의 화학적특성

석회석/석회슬러리와 SO₂ 기체와의 화학적반응에서 중요한 요인으로는 화학적반응 경로와 슬러리용액의 pH, 첨가하는 알카리반응제와 buffer첨가제 또는 억제제등의 영향과 배가스의 SO₂ 유입농도등이 있으며 본 절에서는 이들 각각의 영향을 살펴보고자 한다.

1. 화학반응식

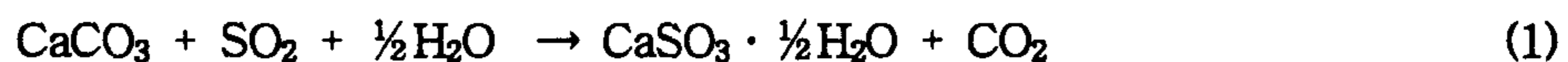
[그림 2-1]은 습식세정공정에서 SO₂가 용액에 흡수되어 석회석/석회와 반응하여 고체의 calcium sulfite나 sulfate를 생성하는 주요한 경로를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보는바와 같이 FGD공정에서는 아래와 같이 여러가지의 개별적인 “화학적 단계”가 일어나고 있음을 잘 나타내고 있다.



[Figure 2-1] Summary of important mass transfer steps and chemical reactions in lime/limestone FGD systems.

- SO₂가 세정용액에서 흡수되거나 용해되어 sulfite나 bisulfite 이온을 생성한다.
- 석회석이나 석회에 함유된 calcium carbonate, magnesium carbonate와 기타 다른 알카리 화합물이나 비산화재등이 세정액에 용해된다.
- Sulfite나 bisulfite이온이 세정액내에서 알카리 화합물과 반응을 하여 중화가 된다. 이상적으로 보면 SO₂ 흡수는 흡수조에서 일어나고 sulfite의 중화는 effluent hold tank(EHT)에서 완결된다.
- 배가스 중의 HCl 또는 HF등은 세정용액에 흡수되어 H⁺, Cl⁻와 F⁻이온등을 생성한다.
- Sulfite이온은 용액내에서 배가스 중의 흡수된 산소와 반응을 하여 sulfate로 산화한다.
- 고체 calcium sulfite나 calcium sulfate는 세정액내에서 침전하며, 기존의 대부분 공정에서는 흡수조표면에서의 고체생성에 의한 scale생성을 방지하기 위하여 이러한 반응이 EHT에서 일어나도록 고안되었지만, 최근에는 강제산화 공정을 이용하여 부산물로 석고를 얻도록하여 이러한 문제가 크게 완화되었다.

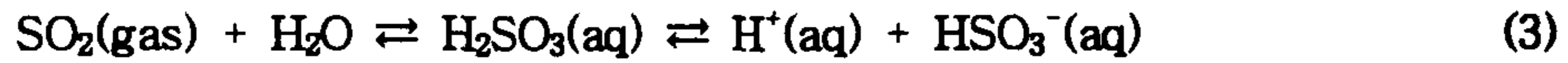
이러한 반응경로를 정리하면, 먼저 흡수탑에서 SO₂을 제거하기 위하여 석회석 (CaCO₃)을 이용할 경우에 일어나는 주요한 반응식은 다음과 같다.



여기서 calcium sulfite hemihydrate(CaSO₃ · ½H₂O)는 배가스 중의 산소에 의해 산화될 수 있으며, 또는 완전 산화공정에 의해 다음 반응식에 의해 석고(gypsum, CaSO₄ · 2H₂O)로 변형된다.

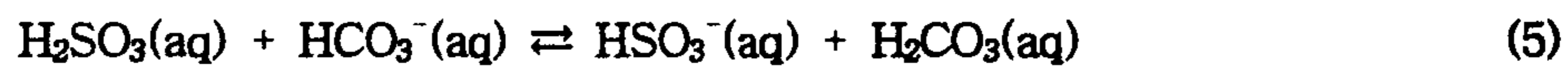
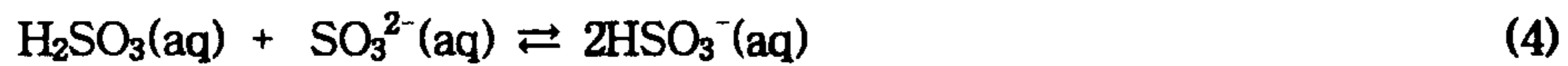


위의 반응식을 단계별로 분류하면, 첫째로 SO₂가 물에 용해되어 sulfurous acid라는 약한 이염기산(dibasic acid) 산을 형성하게되며, 이것은 계속하여 이온화한다.

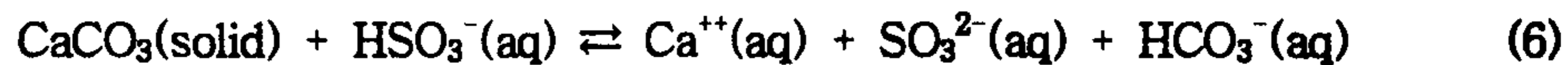


Sulfurous acid는 carbonic acid(H₂CO₃)보다 강산으로서, carbonic acid의 염을 분해할 수 있음을 의미하며, 따라서 CaCO₃는 sulfuric acid에 의해 분해되어 SO₂와 반응하게 된다.

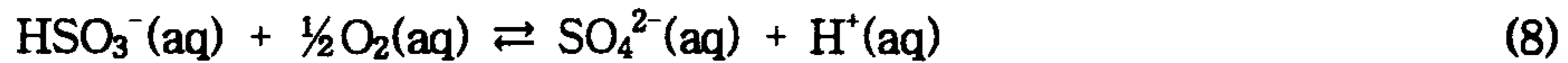
세정액에서 HSO₃⁻보다 alkalinity가 높은 음이온인 SO₃²⁻와 HCO₃⁻는 H₂SO₃와 다음과 같은 중화반응(neutralization)을 한다.



알카리 성분인 CaCO₃는 다음과 같이 용해되어 반응에 참여하며, alkalinity가 높은 음이온인 SO₃²⁻와 HCO₃⁻를 생성한다.



다음과 같은 산화반응에 의해서 sulfate이온이 생성된다.



생성된 sulfate는 Ca^{++} 이온과의 반응에 의해 석고를 생성하며, 이 석고는 침전된다.



배가스에는 3 - 10%의 산소가 존재하기 때문에 흡수조에서 sulfite의 일정량이 sulfate로 산화된다. 흡수된 SO_2 는 SO_2 와 O_2 의 기체농도에 따라서 10 - 100%가 calcium sulfate로 결정화된다. 흡수조에서 sulfite의 산화와 calcium고체가 용해되면 용해된 CaSO_4 의 농도를 증가시키고 CaSO_4 의 scaling을 일으키는 경향이 있다.

2. pH의 영향

흡수조의 용액에서 pH의 수준은 bulk solution에서 HSO_3^- 와 SO_3^{2-} 농도를 직접적으로 나타내는 것으로서 SO_2 제거정도를 나타낼 수 있으며, 또한 용해나 결정화에 의해 용액이 CaSO_3 고체와 평형에 이르는 경향이 있기때문에 평형상태에서 HSO_3^- 농도를 pH에 의해 어느정도 예측할 수 있다.



$$[\text{HSO}_3^-] = K[\text{H}^+]/[\text{Ca}^{2+}] \quad (11)$$

시스템의 위치에 관계없이 pH가 낮으면 언제나 높은 HSO_3^- 를 나타내며, 이것은 가수분해(hydrolysis)반응을 억제하며 따라서 상승인자와 SO_2 제거효율을 감소시킨다. 흡수조입구에서의 pH 수준은 과잉 석회석의 양을 나타내는 것으로서 pH가 높으면

CaCO₃양이 더욱 과잉인 것을 의미한다.

용액이 흡수조를 통과하는 동안 pH의 감소의 정도는 석회석의 용해와 용액에 알칼리도를 보충하는 정도에 따라 변한다. CaCO₃의 과잉의 정도가 크면 흡수조전구간에서 pH가 높고 HSO₃⁻는 낮게 유지되며, CaCO₃의 과잉의 정도가 작으면 SO₂가 흡수됨에 따라 pH가 떨어지고 HSO₃⁻는 증가한다. CaCO₃가 없으면 CaSO₃가 용해되고 따라서 HSO₃⁻는 더욱 크게 증가하게 된다.



일반적으로 SO₃²⁻ 농도는 pH의 함수가 아니며 이것은 평형에 의해 조절되는 경향이 있기 때문이다.



그러나 pH가 높게되면 CaSO₃는 흡수조에서 결정화되는 경향이 있으며 이로인해 상당히 높은 농도의 SO₃²⁻가 되며, 낮은 pH에서는 CaSO₃는 용해되는 경향이 있으며 따라서 SO₃²⁻는 낮게된다.

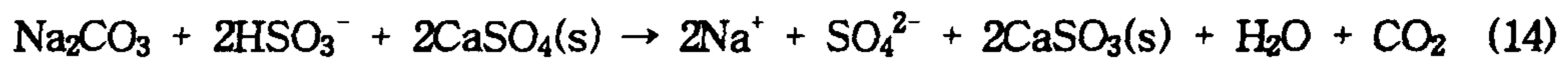
흡수조에서 pH가 3.5 -4.0 정도로 낮더라도 SO₃²⁻/HSO₃⁻를 완전히 산화시킴에 의해서 만족할 만한 SO₂제거효과를 얻을 수 있다. 알칼리성 fly ash를 함유한 저유황 석탄인 경우 fly ash로 부터 Ca, Mg, Na 알칼리를 침출하기위해 이와같이 낮은 pH수준에서 조업하는 것이 어느 경우에는 바람직하다. 낮은 pH와 높은 금속의 농도, 그리고 높은 O₂/SO₂는 흡수조에서 완전산화를 이루고 충분한 SO₂제거를 하게한다. 낮은 pH에서 완전한 흡수조 산화는 또한 특별한 흡수조 제작에 의해 이루어지는데, 흡수조 vessel에서 추가적인 공기를 불어 넣게 된다.

결론적으로 흡수조의 입구와 출구에서의 pH 수준은 고체반응의 지표로서 pH가 높

으면(5.8 - 6.5) 흡수조에서 과도한 용해가 일어나서 soft-scale이 형성되며, pH가 낮으면 hard-scale을 형성하게 된다. 또한 pH가 높고 CaCO₃가 과량 존재하면 SO₂의 제거효율은 상승되지만 석회석의 이용도(utilization)는 낮아지게 되며, 상대적으로 pH가 낮고 CaCO₃가 소량 존재하면 SO₂의 제거효율은 낮아지게 되지만 석회석의 이용도는 높아지게 되므로, FGD공정운전시에는 각 조건에 따라 적정 pH영역이 존재하게 된다.

3. 알카리 첨가제의 영향

Hydroxide, carbonate, sulfate 또는 sulfite의 가용성 알카리 염이 CaCO₃ 슬러리용액 내에 첨가되면, 알카리는 주로 sulfate염으로서 용액 내에 축적이 된다. 예를들어 Na₂CO₃가 첨가되면,



이 반응은 다음의 평형반응에 의해서 매우 높은 수준의 용해된 sulfite농도를 갖게 된다.



총 sulfite농도는 sulfate농도에 비례하고 CaSO₄ 고체(석고)에 대해 relative saturation level에 반비례하게 된다.

$$[\text{SO}_3^{2-}] = K \frac{a_{\text{CaSO}_3}}{a_{\text{CaSO}_4}} [\text{SO}_4^{2-}] \quad (16)$$

용해된 높은 수준의 sulfite는 액막을 통해 SO₂와 반응함에 의해 SO₂의 확산을 향상시켜서 bisulfite를 생성한다. 또한 흡수조를 지나며 pH의 감소를 둔화시키고, 흡수조에서 CaCO₃나 CaSO₃의 용해를 최소화한다.

가장 중요한 알카리 첨가제는 Na나 Mg의 염이다. Mg는 sulfite, sulfate와 상호작용하기 때문에 다음 평형식에 의해서 더 많은 sulfite species를 생성한다.



MgSO₃ 이온쌍은 sodium용액에서 생성되는 free sulfite이온보다 45%정도 작은 속도로 확산한다. 따라서 Na과 Mg는 SO₂의 물질전달에 대한 그들의 효과와 동일한 것으로 보여진다.

흡수조 시스템내의 chloride 축적은 알카리첨가효과를 억제하는데 이는 sulfate 염 보다는 오히려 chloride염으로서 축적되기 때문이다. 배가스내의 HCl은 알카리첨가제가 없으면 CaCl₂로서 용해되어 흡수된다.

알카리첨가의 첫번째 증가는 다음반응에 의해 용해된 chloride로서 종결된다.



4. Buffer첨가제의 효과

FGD공정의 운전시 SO₂ 기체와 액체간의 물질전달을 향상시키고, 석회석이용속도 (utilization rate)로 일정하게 유지하고 SO₂제거를 향상시키기 위해 특정한 첨가제를 이용할 수 있으며, 예를 들면 adipic acid와 같은 buffer 첨가제는 석회석을 용해하는데 특별한 향상을 줄 수 있다.

운전중에 Buffer첨가제를 첨가함에 의해 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.

- 1) 액체막을 통해서 SO₂를 bisulfite로 전환함에 의해 SO₂의 확산을 향상시킬

수 있다.



2) Buffer species는 다음 반응에 의해 acid/base species의 확산에 기여한다.



즉 CaSO_3 포화를 증가시키지 않고 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ buffer의 농도를 증가시키면 CaCO_3 용해속도를 증가시킬 수 있으며, 또한 용액내 용해된 칼슘의 농도를 감소시키고, 따라서 석회석용해에서 평형 pH를 증가시킨다.

3) 500-1000ppm 정도의 낮은 buffer 농도로서도 SO_2 흡수의 상당한 향상을 부여하며, 향상된 석회석의 이용도를 통해 낮은 pH에서도 만족할 만한 SO_2 의 제거효과를 갖는다.

4) 알칼리첨가제와는 달리 buffer첨가제는 chloride의 축적에 의해 영향을 받지 않는다.

그러나 Mg첨가제는 CaCO_3 용해에 반대효과를 가져올 가능성이 있는데 이것은 Mg^{2+} 에 의해서 CaCO_3 의 결정화가 저해되며 따라서 CaSO_3 포화를 증가시킨다.

5. 억제제(Inhibitor)

몇몇 물질들은 CaCO_3 용해의 강력한 억제제로 알려져 있다. Fe와 Mg와 같은 무거운 금속은 불용성 carbonate를 형성할 수 있으며 이로 인해 CaCO_3 표면을 차단(blind)시킨다. 예를 들면 Mg첨가제는 CaCO_3 용해에 반대효과를 가져올 가능성이 있는데 이것은 Mg^{2+} 가 CaCO_3 결정화를 저해하고 따라서 CaSO_3 포화를 증가시키며 또한 CaSO_3

포화의 증가로 인해 석회석의 CaSO_3 blinding을 일으키고 이것으로 인해 석회석 이용도를 감소시킨다. Phosphate, polyacryl acid, 그리고 수처리나 응집제(flocculating agent)로 이용되는 또다른 polyelectrolyte들은 표면흡착에 의해 CaCO_3 용해를 억제한다.

6. 강제 산화

강제산화를 하게되면 더 효율적으로 슬러지의 탈수를 하며 이로 인해 생성된 슬러지의 양을 줄이고 처분이 용이하게 된다. 강제산화는 air를 EHT에 불어넣거나 또는 분리된 sparged 반응기로 슬러리 bleed를 산화함에 의해 할 수 있다. Double-loop 흡수조로 된 pH가 낮은 EHT에서의 강제산화는 비교적 쉬운데 이는 낮은 pH를 계속 유지하기 때문이다. Bleed stream이나 double-loop 흡수조 모두에 있어서 CaSO_3 의 용해는 산화속도를 제한할 수 있다. Single-loop 산화에서 CaSO_3 고체는 결코 결정화하지 않으며, 용해될 필요가 없지만 석회석의 blinding은 심각할 수 있다. Single-loop 강제산화실험시 정상 pH범위인 5.0 - 6.2에서 완전산화가 이루어짐을 보였다.

CO_2 는 EHT로 공기를 불어넣음에 의해 탈거되며, 따라서 높은 공기의 화학양론식에 의해 pH값이 6.0에서 6.5까지 이르게 된다. 매우 조금 용해된 bisulfite와 결합된 입구의 높은 pH값은 흡수조에서 좀더 향상된 SO_2 제거 효과를 보인다. 불충분한 공기의 화학양론이나 교반으로 인해 용해된 sulfite의 산화없이 어느정도 완전한 고체의 산화(95 - 98%)를 이룬다. CaSO_3 seed결정이 존재하지 않기때문에 과잉 CaSO_3 과포화가 흡수조에서 이루어지며 CaCO_3 의 blinding을 가져온다. 이러한 문제는 더 많은 공기를 이용하거나 교반을 하거나 흡수조를 통과하는 SO_2 의 물수를 줄임에 의해 피할 수 있다.

Bleed stream이나 double-loop 흡수조에서 pH수준은 보통 CaSO_3 고체의 신속한 용해를 허용하는 5.5보다 반드시 낮아야 한다. Hudson⁽¹⁾은 pH 4.3 -6.0에서 CaSO_3 슬러

리의 산화속도론을 연구하여 산화속도는 pH가 높을 경우 감소하는데 이것은 CaSO_3 의 용해도가 감소되면 용해속도가 감소되기 때문이다. Bleed stream에서 pH가 낮으면 과잉 CaCO_3 의 중성화나 또는 매우 높은 석회석이용도를 달성하기 위한 흡수조-loop 조업을 필요로 한다. 매우 높은 석회석이용도는 adipic acid첨가에 의한 만족할 만한 SO_2 제거를 통해 달성할 수 있다.

알카리 첨가제는 pH 6.0 - 7.5에서 CaSO_3 고체로 평형된 용해된 sulfite의 농도를 증가시킴에 의해 bleed stream 산화를 허용할 수 있다.

제 2 절 Sulfite 산화

많은 FGD시스템에서 흡수된 SO_2 (즉 액상의 sulfite 이온, SO_3^{2-})가 산화되어 sulfate로 되는 속도는 시스템의 reliability에 상당한 영향을 미치게 되며, 이러한 이유는 특정 조건하에서 sulfite는 산화되어 소량의 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 침전하는데 필요한 충분한 sulfate를 생성하기 때문이다. 만일 흡수조 공급슬러리에서 이용가능한 석고의 표면적이 너무 작으면 석고는 흡수조의 벽면이나 내부장치, mist eliminator, 공급탱크표면등에서 성장하는 경향을 갖고 있다. 이러한 현상은 sulfite의 산화분율이 15%가 넘을때 전형적으로 발생하게 된다.

산화의 정도가 15% 이하가 되면 생성된 모든 sulfate이온은 calcium sulfite이온과 함께 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 로 되어 침전하게 된다. 석회석 FGD시스템에서 석고 scaling potential의 한가지 측정방법은 식(21)과 같이 계산되는 석고 상대포화도이다⁽⁸⁾.

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot RS = \frac{[a_{\text{Ca}^{2+}}] \cdot [a_{\text{SO}_4^{2-}}] \cdot [a_{\text{H}_2\text{O}}]^2}{k_{sp}[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)]} \quad (21)$$

여기서 k_{sp} 는 석고에 대한 용해도적 상수이고 $[a_{\text{Ca}^{2+}}]$ 와 $[a_{\text{SO}_4^{2-}}]$ 는 FGD공정의

용액에서 calcium과 sulfate이온의 활동도이고 [a_{H2O}]는 물의 활동도이다.

만일 석고의 상대포화도가 1.0이하이면 석고는 용해되기 시작함을 의미하며, sulfite의 산화분율이 15%이하에서는 석고의 상대포화도가 1이하가 되며 이것은 생성된 모든 sulfate가 calcium sulfite와 계속 침전을 하기 때문이다. 석고의 상대포화도가 1이상 증가하면 scaling potential도 함께 증가하기 시작한다. 석고의 상대포화도가 1.3이상에서는 석고의 scaling potential은 매우 극적으로 증가하게 된다. 강제산화공정을 이용하게 되면 흡수된 모든 SO₂는 압축된 공기에 의해 산화되므로 석고에 의한 scaling을 막게 된다.

최근에 미국내의 여러 발전소에서는 thiosulfate(S₂O₃²⁻)첨가제를 이용하여 sulfite의 산화를 방지하는 실험을 수행한 바 있다. 용액내에 thiosulfate의 양이 충분하면 sulfite의 산화분율을 15%이하로 유지할 수 있으며 따라서 석고가 FGD시스템내에서 침전되지 않는 조건을 유지하게 된다. 실제로 sulfite의 산화분율이 15% 이하가 되면 기존에 부착된 석고도 용해될 수 있음을 보여준다. 그러나 최근까지는 thiosulfate의 가격이 부담이 되어 실제 공정에 적용이 제한되어 왔지만, 가격은 thiosulfate에 비해 10 - 20%에 지나지 않는 원소 황을 첨가함에 의해 이러한 효과를 얻을 수 있음이 알려진 후 많은 시스템에서 석고의 scaling을 방지하는 방법으로 이용되고 있다.

석회석 FGD시스템에서 sulfite 산화 속도에 영향을 미치는 것으로 예측되는 조업 변수는 공급슬러리의 pH이다. pH의 변화는 sulfite 산화속도에 관여하는 여러 주요한 species의 농도를 변화시킨다. 특별히 pH가 증가함에 따라 sulfite이온농도는 증가하며 철과 망간(이것들은 산화반응촉매라 여겨짐)과 같은 용해된 금속의 농도는 감소될 수 있다. 어느 정도까지 이 두 변수의 변화는 상호보완적이라 할 수 있다. 또한 비교적 일정한 시스템 chemistry에서 산화속도는 흡수조에서 산소흡수속도와 관련되어 있으며 이것은 흡수조의 L/G의 직접적인 함수임을 보여 준다.

유입 SO₂ 농도의 변화가 sulfite 산화속도와 산화되어 흡수된 sulfite분율에 미치는 영향을 보면 산화된 sulfite 분율은 유입 SO₂ 농도가 증가함에 따라 극적으로 감소하

는 경향을 갖으며 그 변화는 대단히 커서 슬러리의 석고결정이 있는 영역에서 석고가 전혀 없는 영역으로 변화되는 것을 보여준다.

이러한 경향을 이해한다면 어떠한 시스템이 낮은 L/G조건에서 높은 유입 SO₂ 농도를 처리하고자 할때 이 시스템에서는 석고의 생성을 최대한 억제하며 조업이 가능할 것으로 판단된다. 이러한 형태의 시스템은 adipic acid나 어떠한 다른 SO₂ 제거효율을 향상시키는 첨가제를 주입함에 의해 현재 SO₂ 배출규제치를 만족시킬 수 있다. 물론 이러한 첨가제의 가격은 낮은 L/G(즉 재순환 펌프의 대수를 줄일수 있음)로 인해 보상되며 예상되는 sulfite 산화에 의한 영향은 없게 될 것이다.

제 3 절 SO₂의 물질전달 특성

기체상태의 SO₂가 슬러리용액내에 흡수되기 위해서는 기상에서 액상으로 SO₂분자가 이동되어야 하며, 이러한 가역적 물질전달은 기상과 액상의 계면에서 일어나고, 계면과 SO₂분자와 접촉에 의해 반응이 일어나게 된다.

기-액계면에서의 물질전달은 일반적으로 two-film theory에 의해서 설명이 가능하다. 즉 이 이론에 의하면 기체와 액체의 정체된 막(stagnant film)은 계면의 양쪽에 존재하며, 이러한 기체와 액체막은 SO₂ 뿐만 아니라 기체와 액상에 존재하는 다른 분자들도 포함한다. 기체와 액체막에 존재하는 모든 분자들은 계면을 통해 확산하는데, 분자는 분자자신의 농도가 가장 높은 경막으로부터 농도가 가장 낮은 경막으로 확산되는 경향이 있다. SO₂분자가 기체막으로부터 액체막으로 확산되는 경향이 SO₂ 흡수의 추진력을 부여하게 된다.

SO₂가 액체에 용해되면, 이것은 액체내의 자신의 농도에 비례하는 증기압 또는 유한한 back pressure를 갖게 되며, 이것은 액체로부터 벗어나고자 하는 경향을 갖고 있다. 평형상태에 있는 용액에서 SO₂의 증기압은 용액의 온도, 압력, 화학조성에 따

라 변한다. 세정액에서 SO₂의 평형증기압은 계산될 수 있으며, 기체에서의 SO₂ 분압과 비교함에 의해 SO₂ 흡수를 위한 추진력을 결정할 수 있다. 이 경우에 추진력이 높으면 SO₂의 물질전달속도도 높아지게 된다.

만일 액막의 SO₂의 평형증기압보다 기체막에서 SO₂의 분압이 높으면 SO₂의 확산되는 추진력은 양의 방향을 갖게되어 기체막에서 액체막으로 SO₂가 이동된다. 추진력이 양의 방향을 갖는 동안은 SO₂는 액막으로 계속적으로 흡수되며, 이러한 추진력은 기상과 액상의 조건에 따라 향상되기도 하고 제한되기도 한다.

1. 기체막 물질전달지배

기체막의 SO₂가 계면을 지나 확산됨에 따라 기체막에서의 분압은 감소하게 되며, 또한 기체막의 SO₂가 bulk gas로부터 계속 유입되면 SO₂의 분압은 계속적으로 유지하게 된다. 그러나 bulk gas에서 SO₂의 농도가 저하되면, SO₂의 농도가 낮아지게 되어 기체막에서 SO₂의 농도가 유지되지 못하게 되어 기체와 액막간의 농도차가 크지 않게 되며, 추진력은 감소하고, 계면간의 SO₂ 물질전달 또한 감소하게 된다. 이러한 경우에 물질전달은 기체막지배 단계라고 볼 수 있다. 이러한 상황은 다음과 같은 환경하에서 일어 날수 있다.

(1) 기상에서의 SO₂ 농도가 매우 낮을 때, 또는

(2) 액상의 알카리도가 매우 높아서 액막에서 SO₂의 back pressure가 실질적으로 zero이며, 이것은 계면을 통한 액막으로의 SO₂ 물질전달에 대한 저항이 계면의 기체막쪽에 대한 bulk gas로부터의 확산에 기인한 저항에 비해 무시할 만하다는 것을 의미한다.

낮은 농도의 SO₂를 포함한 배가스의 물질전달은 흡수탑의 입구에서 기체막지배가 될 수 있다. 비록 배가스가 초기에는 SO₂의 농도가 높다 할지라도 대부분의 SO₂가 제거된 후(즉 흡수탑의 출구 근처)에는 이러한 현상을 보일 수 있다. 만일 물질전달이 기체막지배가 된다면 화학적인 어떠한 방법에 의해서도 SO₂ 제거효율을 향상시킬

수 없으며, 다만 흡수탑의 구조나 조업조건을 변화시켜야만 한다. 예를 들면 내부의 물질전달면적이나 기-액접촉시간을 연장시키기 위해 흡수조의 내부구조 중에서 분사 노즐 배열의 수, 충전물의 양, tray와 baffle의 배열을 변형해야 한다.

2. 액막 물질전달지배

액막내에 용해된 SO_2 는 기-액 계면에서 back pressure(또는 평형증기압)를 형성한다. 액막내에서 SO_2 의 농도가 증가함에 따라 결과적으로 평형증기압은 기체막 또는 bulk gas에서 SO_2 의 분압의 압력과 동일하게 될 때까지 증가하게 되며, 이 둘의 농도가 서로 접근함에 따라 계면을 지나는 SO_2 의 확산 추진력이 감소하게 된다. 이러한 경우 물질전달은 액상의 화학조성변화에 따라 영향을 받으므로 액막지배라고 볼 수 있다.

용해된 SO_2 는 식(3),(4)에서와 같이 물과 신속하게 반응을 하여 sulfurous acid(H_2SO_3)를 형성하며, 다시 신속하게 분해되어 H^+ 와 HSO_3^- 를 형성한다. 액막에서 H^+ 와 HSO_3^- 는 bulk liquid로 전달되거나 또는 용해된 알카리성분과 반응함에 의해 H_2SO_3 가 많이 용해될 수록 더 많은 $\text{SO}_2(\text{gas})$ 가 흡수될 수 있다.

수용액에서 H_2SO_3 가 분해되는 경향은 용액내의 온도, 압력, 용액내에 존재하는 화학성분에 의해 영향을 받거나 지배된다. 식(3),(4)에 언급된 것과 같이 알카리 화합물이 존재하지 않는 단순한 SO_2 흡수와 분해반응은 곧 평형에 이르게 되고 물질전달은 더 이상 진행되지 않게 된다. 따라서 식(3),(4)의 반응이 신속하다 할지라도 SO_2 의 흡수는 액막내의 H_2SO_3 와 HSO_3^- 의 축적에 의해 곧 제한받게 된다.

제 4 절 석회석의 이용도

석회석의 이용도는 매우 중요한 요인으로서 만일 이용도가 매우 낮게되면 석회석

의 구입비와 분쇄공정의 비용이 증가되며, FGD 시스템의 폐슬러리가 많이 배출되므로 처리비용이 상승된다. 또한 조업시 mist eliminator에 plugging과 scaling을 형성하게 되고, 석고를 생산하기 위한 강제산화공정에서는 석고내에 석회석의 함량이 증가되어 품질이 저하되기도 한다.

이에 반하여 석회석의 이용도가 너무 높을 때에는 흡수조의 pH를 낮게 유지해야 하고, 따라서 SO₂의 제거효율이 낮아지게 되며, 이 조건에서 제거효율을 높게 유지하기 위해서는 제거비용이 상승된다.

1. 석회석 상대포화도(relative saturation)의 영향

대부분의 석회석 FGD 시스템에서 석회석의 이용도를 조절하기 위한 유일한 변수는 흡수조에 공급하는 슬러리탱크의 pH이며, 이 pH의 변화에 의해 크게 영향을 받는 변수는 석회석 상대포화도이다.

실험결과⁽⁸⁾에 의하면 실험시 석회석이용도에 가장 크게 영향을 미치는 것은 슬러리 탱크의 석회석 상대포화도이었으며, 이것은 식(22)에서 보는 바와 같이 석회석의 용해도의 척도라 할 수 있다.

$$CaCO_3 \cdot RS = \frac{[a_{Ca^{2+}}] \cdot [a_{CO_3^{2-}}]}{k_{sp}[CaCO_3(s)]} \quad (22)$$

여기서 k_{sp} 는 CaCO₃ 의 용해도적 상수이고 $[a_{Ca^{2+}}]$ 와 $[a_{CO_3^{2-}}]$ 는 FGD공정의 용액에서 calcium과 carbonate이온의 활동도이다.

석탄내에 chloride 농도가 높은 경우에는 closed-loop FGD시스템에서 chloride의 농도가 매우 많아지게 되고, 이로 인해 석회석의 상대포화도를 증가시키는 Ca²⁺이온의 농도도 높아지게 되며, 따라서 석회석이용도는 감소하게 된다.

In-loop 강제산화 시스템에서는 산화용공기가 세정액에서 CO₂를 탈거(stripping)하

는 경향이 있으므로 석회석상대포화도를 낮게하고 따라서 석회석이용도를 증가시키는 결과를 가져온다.

2. SO₂ 유입농도의 영향

석회석 상대포화도와 석회석이용도에 영향을 주는 변수는 SO₂의 유입농도이며 SO₂의 유입농도가 증가함에 따라 석회석의 상대포화도는 감소하는 경향을 갖게 된다. 이러한 현상이 일어나는 이유를 보기위해 석회석공급탱크를 중심으로 물질수지를 세워보면, 유입 SO₂의 농도가 증가함에 따라 탱크내에 용해되는 석회석의 양도 증가하는 경향을 갖게 된다. 이것은 흡수조내 슬러리의 carbonate농도가 비교적 일정하다고 보면(배가스와 평형을 이루므로) 공급탱크에 용해된 석회석의 증가는 탱크에서 석회석상대포화도를 향상시키게 되며 따라서 이용도를 감소시키는 결과를 가져 온다. 이용도의 감소는 공급탱크에서 추가적으로 석회석이 얼마나 더 용해되는가 하는 직접적인 함수가 된다.

제 3 장 습식 석회석 공정의 분석

제 1 절 습식석회석공정의 기술현황

1. 습식석회석공정의 설치현황

현재 미국, 일본, 독일등에서 이용되고 있는 대부분의 습식공정은 90% 이상의 탈황율을 보이고 있으며 실증시험중인 몇몇 재생공정을 제외하고는 대부분 상업화가 이루어진 상태이므로 건식공정에 비해 기술적 완성도가 매우 높은 편이다. 또한 국가마다 다소 차이는 있으나 초기의 습식석회석공정을 제외하고는 폐기 고형물의 양을 줄이기 위해 각종 부산물을 회수하는 공정으로 이루어져 있다. 석회석이나 석회를 이용하는 비재생공정에서는 대부분 저렴한 반응제를 사용하고 있으며, 연소설비가 사용하는 연료의 종류에 크게 구애받지 않는 것으로 알려져 있고, 적용성 또한 뛰어나다. 반면에 재생공정은 고가의 반응제를 사용하고 있으며 대부분 정유소 또는 유류 연소설비 등 회재의 영향이 없는 곳에 사용되고 있으므로 대형 발전용 설비 등에는 부적합하며, 설치비용 또한 각종 탈황공정중 가장 높게 나타나고 있다.

최근의 선진 3개국의 탈황공정 설치실적을 살펴보면, 3개국 공히 습식석회석공정이 주도적이며 특히 독일의 경우는 집중도가 가장 심한데 이는 자국내의 석고의 채굴 제한 등으로 인한 사회적 요인 또는 폐기물처리를 위한 용지 확보의 어려움 등이 작용한 때문으로 보인다. 일본은 주로 강제산화방식을 이용한 석회석 습식공정에 관심을 어느 정도 보이고 있는데 이것은 폐기물처리를 위한 용지확보가 용이하지 않으므로 부산물의 활용 및 반응제의 재생을 통한 폐기물의 극소화에 목표를 두고 있기 때문이다.

<표 3-1>에는 미국내에서 Clean Air Act 1단계 Scrubber Project에 의해 1996년

<Table 3-1> Summary of Clean Air Act Phase 1 Scrubber Projects

Utility	Plant	Generating Capacity(MW)	Control Technology	Waste Product	Module Size (MW)	Spare Module (MW)	Coal Sulfur(%)
Alleghany Power Service	Harrison 1,2,3	3×640	WL-Mg	Stabilized Sludge	3×100%	-	4.0
American Electric Power	Gavin 1,2	2×1300	WL-Mg	Stabilized Sludge	12×20%	2×260	4.2
Atlantic Electric	England 2	160	WLS-FO	Commercial Gypsum	1×100%	-	3.1
Commonwealth Edison @	Kincaid 1,2	2×600	WLS-FO	Disposal Gypsum	2×100%	-	4.1
Henderson Municipal	Henderson	2 ×175	WL-Mg	Stabilized Sludge	2×100%	-	4.3
Illinois Power @	Baldwin 1,2	2×600	WLS-FO	Disposal Gypsum	6×33%	-	3.2
Indianapolis Power & Light	Petersburg 1,2	278/478	WLS-FO	Commercial Gypsum	2×100%	-	2.2-4.5
Kentucky Utilities	Ghent 1	557	WLS-FO	Disposal Gypsum (I)	3×50%	1×280	3.5
New York State Electric & Gas	Milliken 1,2	2×165	WLS-FO	Commercial Gypsum	2×100%	-	3.2
Northern Indiana Public Service	Baily 7,8	500	WLS-FO	Commercial Gypsum	1×100%	-	4.5
Owensboro Municipal Utilities	Elmer Smith 1,2	450	WLS-FO	Commercial Gypsum	2×67%	-	3.5
Pennsylvania Electric	Conemaugh 1,2	2×900	WLS-FO	Commercial Gypsum	5×50%	1×450	2.8
Pennsylvania Electric	Homer City 3	650	NS	NS	NS	-	2.8
PSI Energy	Gibson 4	635	WLS-IO	Stabilized Sludge	2×67%	-	3.5
Southern Indiana Gas & Electric	Culley 2,3	103/265	WLS-FO	Commercial Gypsum	1×100%	-	3.8
Tampa Electric @	Big Bend 3	460	WLS-FO	Commercial Gypsum	1×100%	-	3.2
Tennessee Valley Authority	Cumberland 1,2	2×1300	WLS-FO	Disposal Gypsum	6×40%	1×520	4.0
Virginia Power	Mt. Storm 3	530	WLS-FO	Disposal Gypsum	2×50%	-	2.0

@ = Delayed , WL : wet lime, WLS : wet limestone, FO : forced oxidation, NS : not selected

완공을 목표로 하여 현재 건설중에 있거나 계획중에 있는 FGD공정의 현황을 보면 확실히 알 수 있게 된다.

총 18개의 발전소에 설치 또는 계획중인 FGD공정은 SO₂ 제거효율이 95%이상인 습식 석회/석회석공정으로 설계되었으며, prescrubber나 EHT(effluent hold tank)가 설치되어 있지 않은 한개의 흡수조로 구성되어 있는 것이 특징이다. 표에서 보는 바와 같이 강제산화공정을 이용하는 공정은, Pennsylvania Electric utility를 제외한 17개의 utility중에서 약 77%에 해당되는 13개의 공정임을 보여 주고 있다. 이들이 이용하는 알카리제는 습식 석회석이 82%에 해당되며, 습식 석회(wet lime)를 이용하는 공정에서는 첨가제로 마그네슘(Mg)을 이용하고 있음을 보여 준다. 또한 처리공정에서 발생한 폐슬러지를 처리하는 방법으로는 크게 상업용 석고(47%), 폐기용 석고(30%), 안정화된 슬러지(23%)등 3부류로 분류할 수 있으며, 전체의 53%가 폐기물로 매립하는 방법을 채택하고 있음을 보여준다. 위에서 설명한 바와 같이 미국의 경우에는 폐기물처리를 위한 용지확보가 일본이나 독일에 비해 용이함을 보여주고 있다.

또한 이들이 사용하고 있는 석탄의 유황함유율을 보면 2.0 - 4.5%에 이르는 고유황석탄이지만 연소 후 배출되는 고농도의 SO₂ 배출가스를 처리하는데 별 문제가 없음을 보여준다.

FGD공정에서 이용하고 있는 흡수조의 용량과 spare module을 보면 160MW에서 부터 시작하여 Commonwealth Edison의 경우에는 흡수조 1개의 용량이 600MW에 이르기까지 다양하며 대체로 400-500MW가 주류를 이루고 있으며 FGD공정의 신뢰도가 매우 크기때문에 5개의 공정외에는 여분의 흡수조가 설치되지 않음을 알 수 있다.

이러한 결과를 비추어 볼때 2010년 까지 발전소에 총 43기 22,860MW규모의 배연탈황장치를 설치할 계획으로 있는 국내의 실정으로 보아, 신뢰도나 안전도 면에서 다소 뒤지는 새로운 형태의 FGD공정 보다는 기존의 공정을 우리 실정에 맞게 적용하는 것이 바람직하다고 본다. 즉 전처리공정을 거치지 않은 고유황석탄을 이용함으로써 비용을 절감하고, 용지확보가 어려운 국내의 여건상 여분의 흡수조를 설치하지

않고 500MW이상의 대규모 흡수조에서 강제산화공정을 이용한 상업용석고를 생산하는 것이 바람직하다고 하겠다.

2. FGD공정의 기술 현황

현재 이용되고 있는 FGD공정의 기술수준을 정리해 보면 95% 이상의 고탈황율을 얻고자 할 때 가장 경제적인 방법은 현재로서는 습식 석회석공정으로서 이 공정의 현재 기술수준을 보면, 단위설비당 처리량은 600 MW, 탈황효율은 95% 이상이며, 운전 신뢰도는 95% 이상이고, 반응제(석회석) 이용율 또한 95% 이상이고 동력 소모량은 설치발전소 출력의 1.5% 이하, 비용 변화측면에서 보면 10년전의 50% 이하라 정의할 수 있다.

근래에 연구되고 있는 FGD공정의 기술적 개선방향을 살펴보면 탈황설비 운영상 새로운 개념이 도입되고 있다. 즉 탈황설비의 제작, 소유권 및 운전과 발전소 운전의 분리와 아울러 탈황설비의 소유(해당 발전소)권과 운전의 분리라 하겠다.

또한 습식 석회석공정의 개선방향을 보면 첫째 예비설비 및 bypass 시설을 제거한 흡수탑의 대형화 및 단일화, 둘째 습식연돌(wet stack) 설치, 냉각탑을 이용한 배가스 배출, 재생과정을 위한 재가열을 생략함으로써 인한 에너지 및 설치비 절감, 세째 흡수탑내부의 구조물 설치 및 cocurrent flow를 이용한 흡수탑의 크기 축소, 네째 탈수장치 강화로 인한 thickner의 대체, 다섯째 부산물처리시 inhibited oxidation나 석고생성을 위한 forced oxidation을 통한 scaling 방지, 여섯째 첨가제에 의한 성능 및 효율 향상 폐기 고형물질(gypsum 등)의 재활용이라 하겠다.

또한 최근에는 습식 석회석공정의 성능을 향상시키기 위한 기초 사항에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 즉 공정의 chemistry 이해로 인한 탈황효율 향상 및 scaling 등 운전상 문제점 해결, 유체역학적인 면을 집중연구하여 slurry 분무특성 및 유동방향에 따른 영향요소의 해석 등을 통해 L/G비의 감소, 설비의 소형화, 반응성 향상을

기하고 있다. 그리고 공정전체를 이해하고 적절한 조절능력으로 운전의 신뢰도를 극대화할 수 있는 전문운전인력의 양성과 설계시에 운전자로 하여금 손쉽게 조절이 가능하도록 다양한 option 제시하고 있다. FGD공정의 설치시에 이용하는 재질적인 측면에서 보면 부식이 심한 영역에 C-276, C-22와 같은 탄소강에 합금 coating을 하여 사용하고, 유기질 lining(scrubber내부), FRP(scrubber outlet duct), 장기적으로는 FRP로 scrubber 제작이 기대(독일에서는 200MW 규모의 FRP scrubber 운전중)되나 내부의 압력강하와 흡수용액내의 불소성분이 문제점으로 남아있다.

이와 아울러 습식석회석 공정의 적용성 향상을 위해서 다방면으로 진행되고 있는 연구를 살펴보면 첫째 첨가제를 사용함으로 인해 낮은 pH 조건에서도 흡수반응을 원활히 진행시키기 위한 완충작용 부여(효율 향상, scaling 억제, 반응제 이용율 향상)하거나, 산화반응을 억제하기위해 sulfur, thiosulfate를 이용하기도 하며, 반응 슬러리 내에서의 화학적작용을 촉진시키기 위해 약한 유기산인 formic acid, adipic acid, dibasic acid등을 이용하기도 한다. 둘째로 새로운 기술을 기존 설비에 적용할때 발생하는 문제점을 해결하기 위해 새로운 stack 건설시 바닥에 FGD system을 설치하거나 유럽 등지에서는 retrofitting 기술을 발달시킴에 의해 부지 확보상의 문제점을 완화하고자 하는 노력을 계속하고 있다. 세째로 미분쇄된 석회석을 구입하여 scrubber내에 직접 분사하여 석회석의 처리에 필요한 분쇄기, slurry 준비저장 설비 및 pump 등의 장치를 생략하기도 하며, Chyoda-121과 같은 시스템은 흡수, 산화, 중화, 결정화 및 결정의 성장 등을 하나의 반응기내에서 처리함으로 인해 주요장치를 생략하고 있다. 네째로 기존 설비를 개선 또는 개량하는 측면에서 보면 원형 duct을 이용함으로 인해 설치비의 저하와 압력강하를 줄일 수 있다. 다섯째로 closed loop 조업으로 인한 용수 사용량 및 폐수 배출량의 감소효과를 얻을 수 있는 반면, 순환용액내의 염소 성분 제거방법을 고려해야 한다.

제 2 절 신습식석회석공정의 기술현황

최근 미국에서는 청정석탄활용기술(ICCT ; Innovative Clean Coal Technology)개발계획의 일환으로 기존의 배연탈황공정에 비해 어느 정도 혁신적인 새로운 공정의 개발을 추구하고 있다. 이제까지 신공정의 개발과정은 개념 정립에 이은 실험실적 규모로부터 상용화규모까지의 단계적 실증절차를 거치는 것이 상례였으나 이러한 방법은 장기간 많은 투자가 요구된다. 본 계획에서는 90년대 중에 실제 발전소에 설치하여 그 성능을 입증하는 것을 목표로 하고 있으므로 단기간내에 기존의 공정(습식 석회석 공정)에 여러가지 제시된 개선방향을 적용하여 full-scale로 실증실험을 수행하는 방법을 취하고 있다.

1987년 12월 미국의 관계법령 Public Law No.100-202(Public Law No.100-446로 수정)에 의해 개발계획의 기획 및 예산이 부여되었으며 DOE에서는 이를 토대로 90년대중 상용화할 수 있는 보다 값싸고 보다 효과적인 탈황 및 탈질공정으로서 기존 배출설비의 오염물질 배출저감에 적용하거나 출력증강 및 오염물질 배출저감(repowering)에 적용할 수 있고 각 주경계 지역의 환경오염분쟁의 완화에도 기여할 수 있는 공정으로 Pure Air의 AFGD공정의 개발 및 Southern Company Services의 Chiyoda Throughbred(CT)-121공정 개조계획을 선정하여 현재 개발이 진행중이다.

여기서는 위 공정의 특성을 파악하고 각 공정의 장단점을 파악함하고자 하였다.

1. Advanced Flue Gas Desulfurization(AFGD) 공정

1.1 AFGD공정의 특징

이 공정은 미국의 Pure Air사에서 Indiana주의 북단에 있는 Porter County에 소재한 Baily 화력발전소에 설치완료하여 1992년 6월부터 조업 중에 있다. 본 공정은 고

유황석탄을 이용하여 고효율을 얻을 수 있고 보수유지가 용이하고 상업성 석고를 부산물로 얻을 수 있으며, 설치 및 운전비용이 기존에 비해 약 50%정도 절감되며, 폐기물(고체 및 액체)의 발생량을 극소화시킬 수 있다는 장점을 지니고 있다.

이 공정의 개발과정을 보면 소규모로부터 대규모로 발전시켜 나가는 기존의 개발과정과는 달리 여러가지 규모로 제시된 개선방향을 기본 습식 석회석 FGD에 적용하여 full-scale로 실증한 바 있다.

AFGD공정이 이용한 기술은 MHIA(Mitsubishi Heavy Industries America, Inc.)의 기본 습식석회석 FGD 기술로서 spare module이 없이 528 MW를 처리하는 하나의 흡수조로 구성되어 설치 및 운전비가 절감되고 운전 신뢰도를 향상하였다.

또한 single loop로 구성되어 있어 prescrubber를 제거하고 하나의 흡수조에서 강제산화공정까지를 수행함으로써 인해 설치 및 운전비용이 절감되었다. 그리고 배가스와 알카리슬러리가 매우 빠른 속도(20ft/sec)의 병류로 유입됨에 의해 설치공간 및 비용이 절감되고 retrofitting이 용이하다는 장점을 갖고 있다.

이 공정은 WES(Waste water evaporation system)을 설치하여 배가스의 폐열을 이용해 폐수를 증발시키고 재순환에 의해 폐수방출량을 극소화시키고 있다.

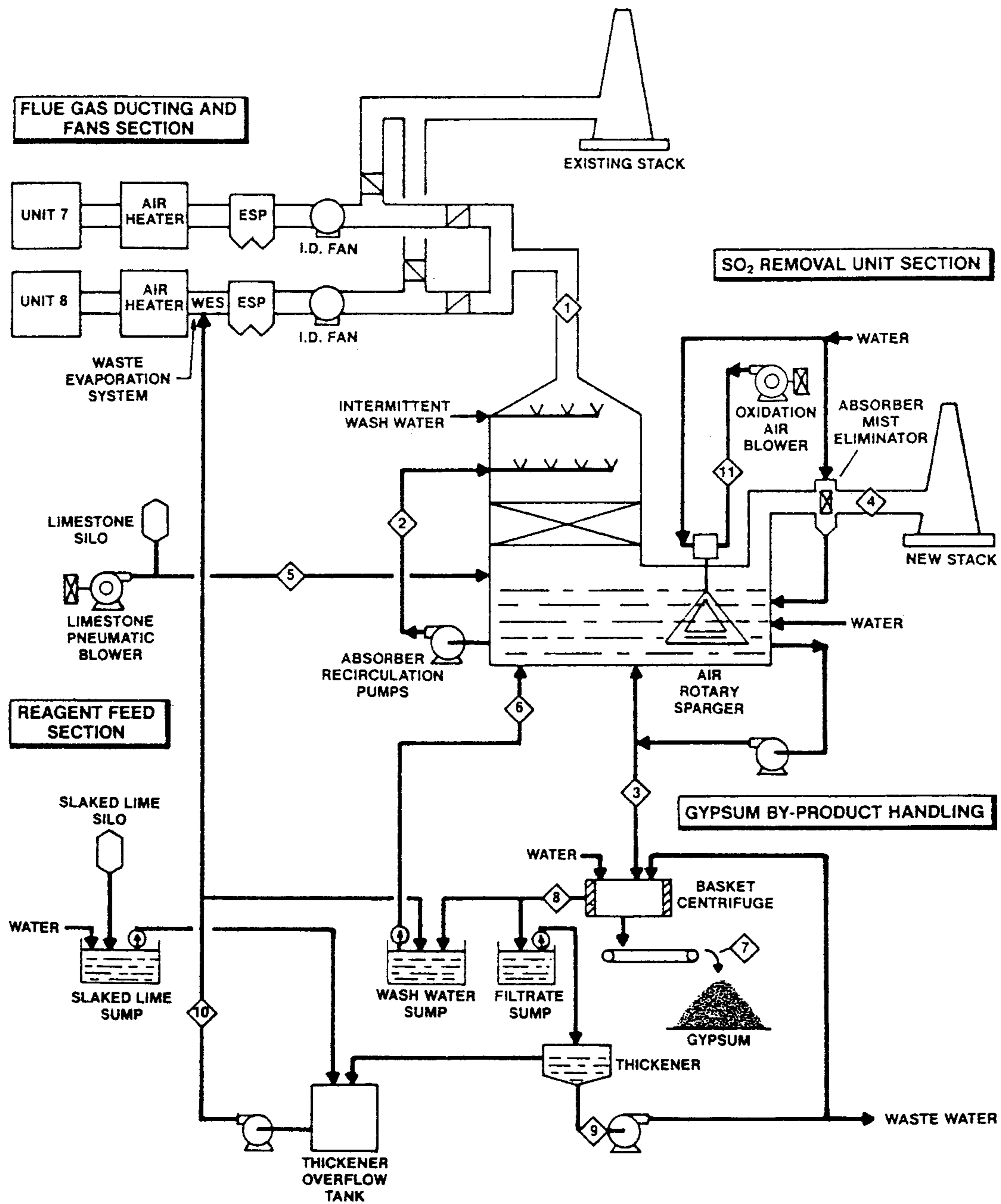
또한 분쇄된 석회석의 구매하여 이용함으로써 인해 분쇄장치를 갖추지 않아 설치비용 및 동력비를 절감하고 있으며, utility 운전과 FGD 운전을 분리하여 기술의 전문화를 실시하고 있다.

1.2 AFGD공정의 구성

이 공정은 [그림 3-1]에서 보는 바와 같이 4개의 주요공정으로 구성되어 있다.

첫째로 배가스 유입/fan부분(flue gas ducting & fan section)으로 ESP 후부에 연결되어 FGD 시스템으로 배가스 유입시키고 배가스로 증발시킨 폐수는 ESP 전단으로 유입시킨다.

둘째로 석회석공급부분으로 석회석 분쇄업체로부터 사들인 분쇄 석회석(95% 이상



[Figure 3-1] Flow diagram of Advanced flue gas desulfurization (AFGD) process.

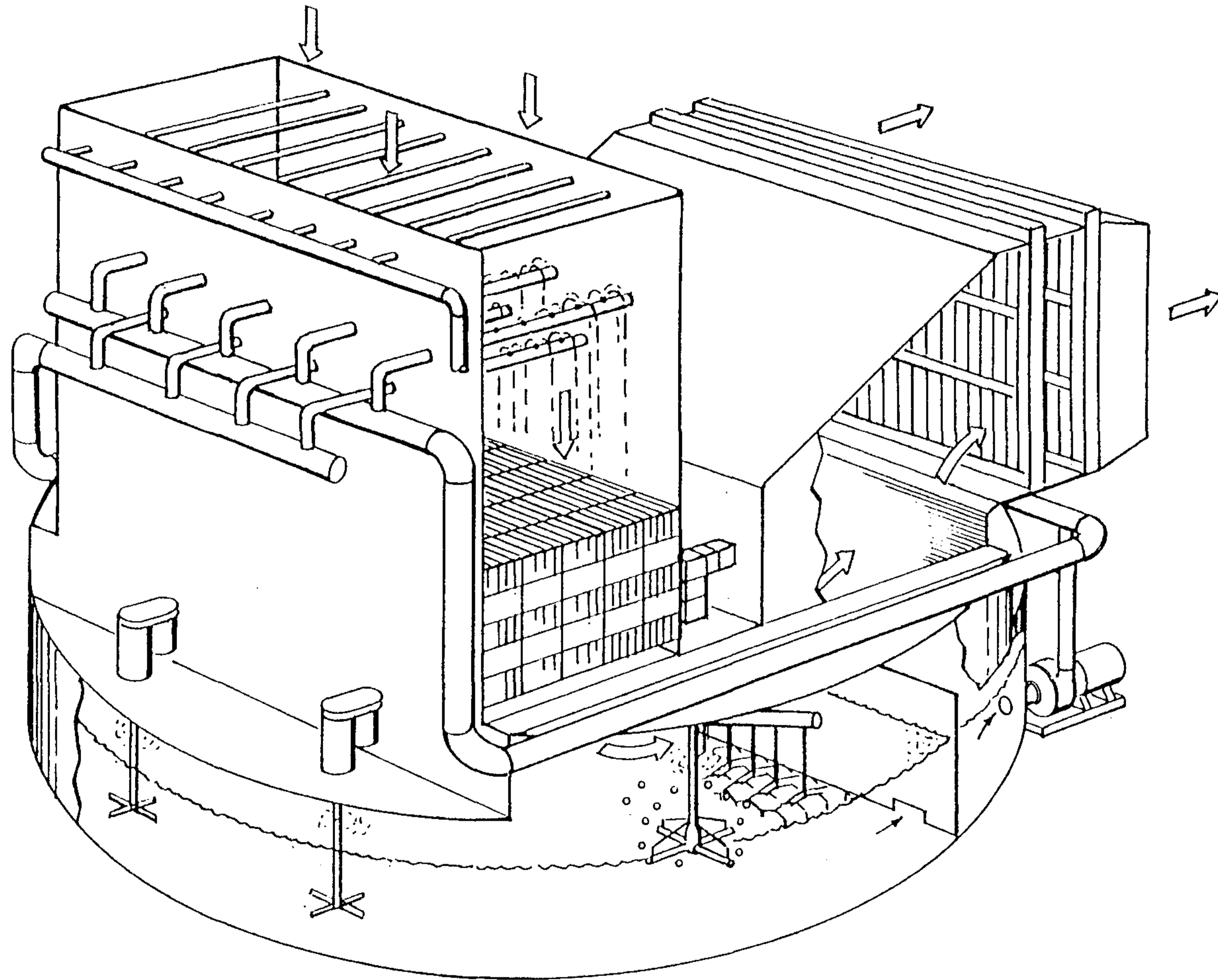
이 325mesh(44 μ) 통과)을 pneumatic으로 absorber에 공급하고, 90%이상 SO₂ 제거를 하면서 Ca/S 몰비를 1.05로 유지하고, 석고의 품질을 유지시킨다. 또한 수화된 석회(hydrated lime)를 이용하여 WES 조업시 폐수의 pH를 상승시킨다.

세제로 SO₂ 제거부분으로 여기에서는 흡수탑 상부로 배가스 유입시키고 wet/dry interface에 deposit 형성을 방지하기 위해 간헐적으로 세척을 하며, 병류 grid 충전층에서 배가스 유입속도를 20ft/sec이상으로 유지하여 설비를 소형화시키며 이로인해 설치공간 감소 및 비용절감을 가져오게 된다. 또한 grid 충전으로 인해 기/액접촉시 접촉면적의 증가를 가져오며, SO₂ 제거효율의 증가를 얻게 된다. 그리고 [그림 3-2]에서 보는바와 같이 air rotary sparger(ARS)를 이용하여 CaSO₃를 CaSO₄로 완전히 산화시키고 고형물을 완전히 혼합하게 된다. ARS산화반응은 기존에 이용하던 공기 sparger에 비해 여러 장점을 갖고 있다. 즉 기존의 sparger는 산소이용도가 15-25%인데 반하여 40-50%이며, 산화와 교반에 소요되는 동력비 및 운전비가 절감되며 그 구조를 단순화시켰다.

네째로 부산물 석고처리부분으로서 여기서는 원심분리기로 탈수 후 분리된 수분중 일부는 absorber로 재순환시키고 일부는 WES를 통해 증발시켜 ESP 전단의 배가스에 혼합시키고 석고케익은 석고보드제조공장으로 운송시킨다. 또한 탈수 후 배출되는 폐수를 중화제(hydrated lime)로써 pH를 조절하고 배가스의 열을 이용하여 가열증발시켜 ESP 전단으로 분사함으로써 배출되는 폐수를 최소화시키며, WES를 통과한 고형물은 duct내에서 건조후 ESP에서 제거한다. 그리고 Cl, SO₃²⁻ 이온 등의 불순물은 pH 조절시 중화되어 안정되어 WES에서 증발되지 않으므로 FGD로 재유입되지 않는다.

2. Modified CT-121 FGD 공정

2.1 CT-121공정의 특징



[Figure 3-2] Absorber structure of advanced flue gas desulfurization (AFGD) process.

이 공정은 미국 Southern Company Services, Inc.에서 Georgia주의 Coweta County에 소재한 Georgia Power Company에 설치하여 현재 조업중에 있다. CT-121은 2세대 FGD공정으로서 Jet Bubbling Reactor(JBR)이라 불리는 단하나의 반응기에서 기존의 석회석 FGD공정에서의 반응, 강제산화, 결정화등이 이루어 지게 되므로 물리적으로나 화학적인 측면에서 기존공정에 비해 간단하고, 경제성측면에서 우수함을 보인다.

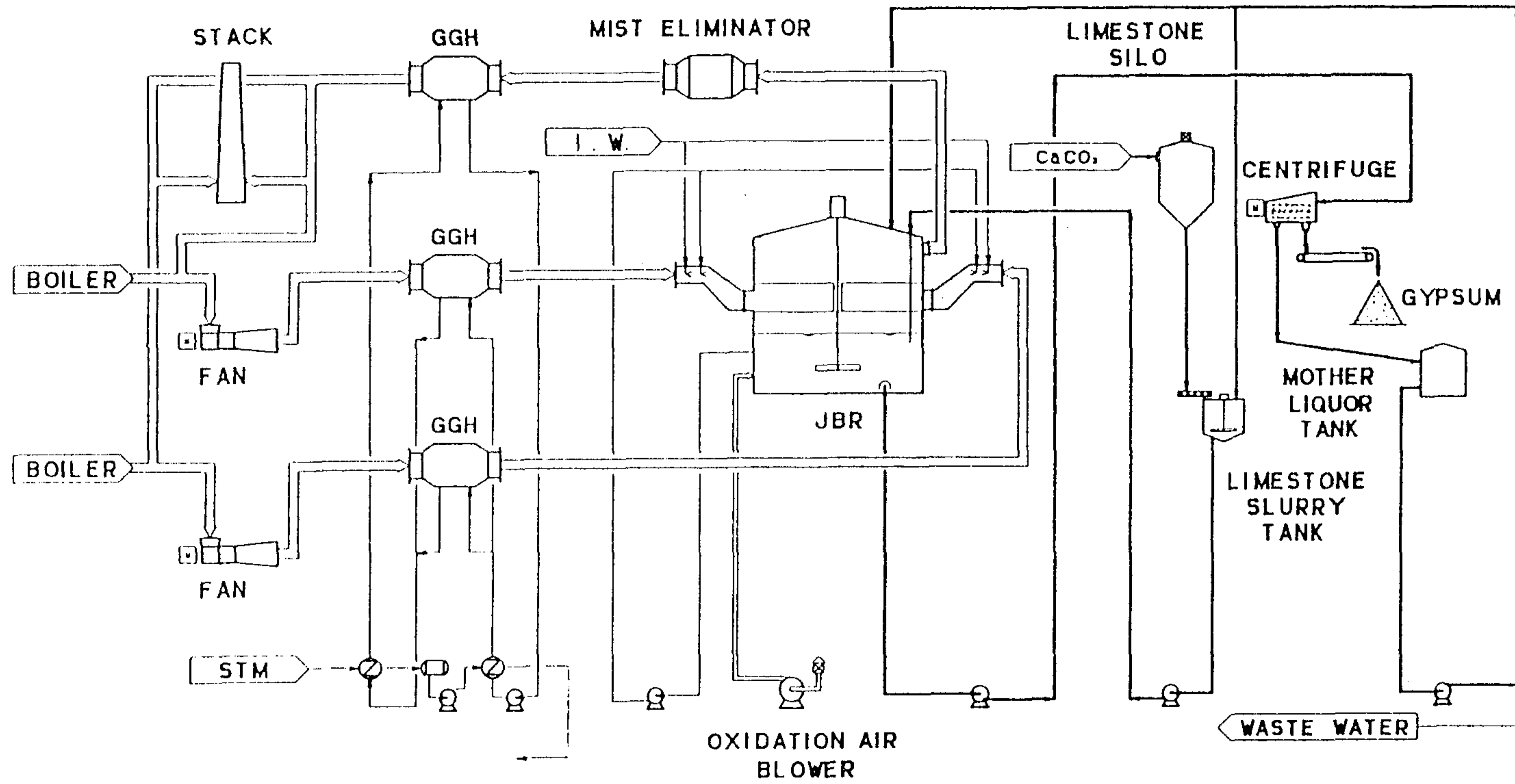
이 시스템은 기존의 CT-121공정에 비해 JBR, outlet duct, chimney에 고가의 sus316대신에 fiberglass reinforced plastic FRP를 이용하며, 배가스를 재가열하지 않고, 여분의 JBR을 설치하지 않으며, 하나의 반응기에서 분진과 SO₂를 동시에 제거하고자 하는 목적에서 개발하였다.

2.2 CT-121공정의 구성

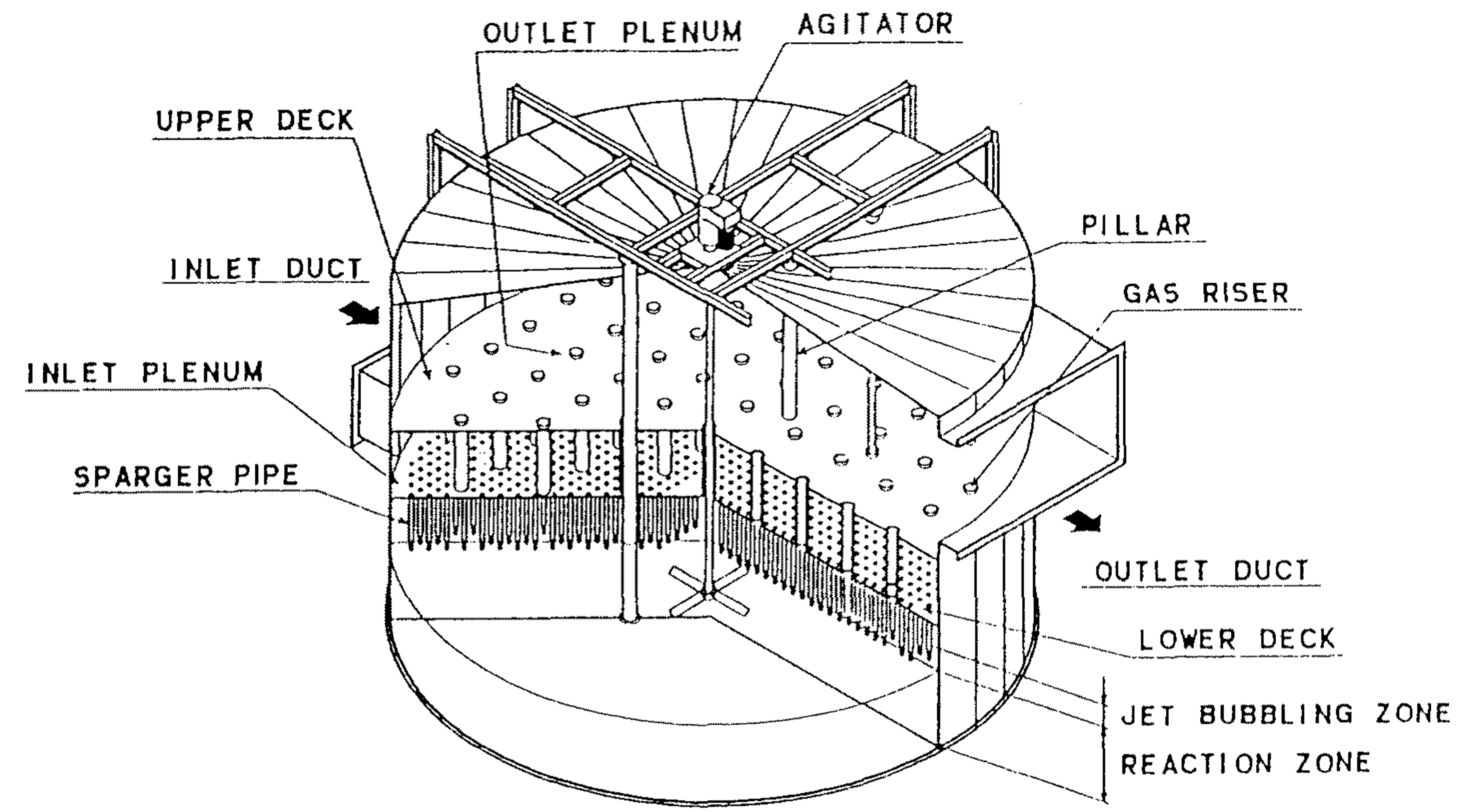
이 시스템은 흡수탑에서 spray tower기술을 이용하는 석회석 FGD공정과는 달리 JBR를 흡수탑으로 이용하고 있다. [그림 3-3]에서 보는 바와 같이 배가스는 흡수탑으로 들어가기 전에 pre-scrubber를 통과하면서 냉각되고 포화되며, 이 포화된 배가스는 분사관(sparger pipe)이라 부르기도 하는 downcomer pipe를 통해 유입되어 난류 bubbling zone으로 들어가며, 이곳에서 기체가 슬러리와 접촉에 의해 유황분이 제거된다. 탈황된 기체는 상승관(riser pipe)으로 이동하며, entrain된 기체는 상부 deck 위 공간에서 모이게 된다. 처리된 배가스는 굴뚝을 통해 대기로 방출되기 전에 mist eliminator를 통과한다.

일반적으로 이러한 형태의 흡수탑내에서는 [그림 3-4]에서 보는 바와 같이 반응의 특성에 따라 Jet bubbling zone과 reaction zone의 두 영역으로 나눌 수 있으며, SO₂의 흡수, sulfite가 sulfate로의 산화, 산성의 sulfate가 석고를 형성함에 의한 중화, 석고결정의 성장등 네개의 과정이 연속적으로 일어난다.

Jet bubbling zone은 sparger를 통해 나온 기체방울이 슬러리내에서 연속적으로 생



[Figure 3-3] Flow diagram of Chyoda-121 process.



[Figure 3-4] Jet bubbling reactor(JBR) cut-away sketch of Chyoda-121 process.

성되고 소멸되는 영역으로 구성되어 있으며, 슬러리의 liquid level을 통해 하부 deck에서 다수의 분사관을 통해 처리되지 않은 기체가 정상적인 duct velocity로 반응기로 유입될때 형성된다. 이 경우에 SO₂의 제거효율은 분사관의 바닥으로부터 슬러리의 위수준까지의 높이, pH, 유입 SO₂의 농도의 함수로 볼 수 있다.

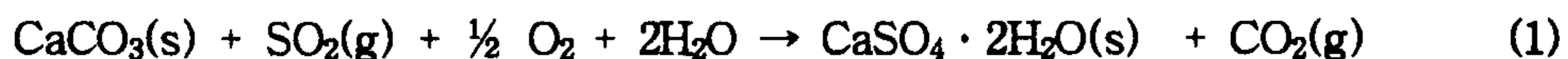
Sparger 높이는 흡수탑의 액체출구에 위치한 슬러리 overflow weir의 높이를 수동적으로 조절함에 의해 결정된다. 배가스의 압력차는 reaction zone에 의해 결정되므로 주어진 weir setting에서는 일정하다.

Jet bubbling하는 동안 흡수된 SO₂는 reaction zone에서 공기를 분사함에 의해 산화되며, reaction zone으로 유입되는 석회석은 액상의 SO₂와 반응을 하여 calcium bisulfite와 반응을 하는 동시에 산화반응이 진행되어 석고로 결정된다. reaction zone 내에 있는 교반기는 액체를 순환시킴에 의해 산화공정과 석고결정의 성장을 증진시켜 결정이 큰 석고를 생성할 수 있게 되며, 이것은 진공필터등을 이용하여 90% 고체로 탈수시킬수 있다.

이 시스템은 pH 3.5에서 4.5정도의 낮은 영역에서 조업하여 입자가 굵은 석회석을 이용할 수 있으며, 산화속도가 빠르기 때문에 scaling이 없는 조건을 유지해 준다.

2.3 CT-121공정의 화학반응

이 시스템의 bubbling reactor에서 일어나는 총괄 화학반응은 다음과 같다.

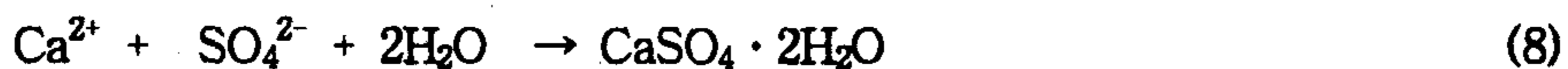
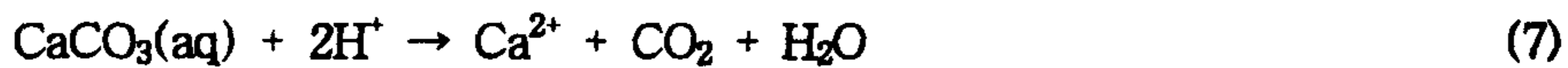


이 반응은 다음과 같이 Jet bubbling zone과 reaction zone에서의 연속적인 반응으로 세분할 수가 있으며, Jet bubbling zone에서 일어나는 과정은 다음과 같다.

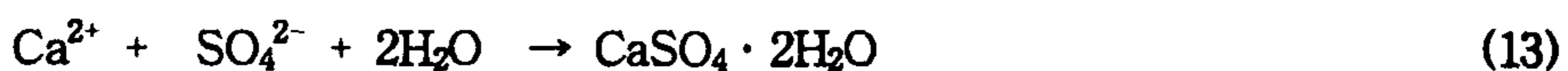
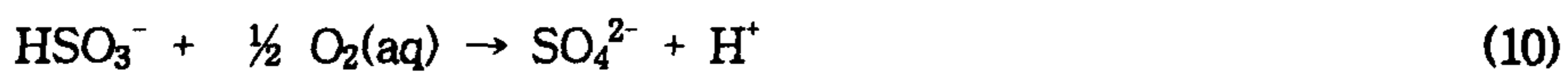
- (1) 기-액 경계면에 이르기까지의 기체막을 통한 SO₂의 확산
- (2) 확산된 SO₂가 액상상태로 용해

- (3) 액상상태의 SO_2 가 수화(hydration)되어 H_2SO_3 로 되며 이것이 $\text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ 로 평형을 이루는 과정
- (4) HSO_3^- 가 산화되어 SO_4^{2-} 를 형성함
- (5) 용액내의 CaCO_3 는 액상상태로 용해되고 이것은 H^+ 이온과 반응하여 Ca^{2+} , CO_2 , H_2O 등을 형성함
- (6) 과정(4), (5)에서 생성된 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 또한 H_2O 가 반응하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 형성됨

이 과정을 반응식으로 표현하면 다음과 같다.



또한 reaction zone에서의 주요한 반응을 나타내면 다음과 같다.



즉 강제산화를 하기위해 유입된 기체산소가 물에 용해되고 이것이 식(4)에서 생성된 bisulfite를 산화시켜 sulfate이온을 형성하게 된다. 또한 이 sulfate이온은 reaction zone으로 유입되어 물에 용해된 석회석과 반응함에 의해 석고결정을 형성하며, 이 결정은 계속적인 성장과정에 의해 결정의 크기가 증가하게 된다.

위의 일련의 반응들의 해리상수를 비교하여 보면, 다른반응에 비해 속도지배단계는 크게 SO₂ 기체의 확산, 석회석의 용해, 산소의 용해, 석고결정의 성장단계등으로 볼 수 있다.

2.4 CT-121공정의 장단점

기존공정에 비해 이 공정이 갖고있는 장단점을 살펴보면 <표 3-2>에 보는 바와 같이 장점인 면은 슬러리펌프 및 노즐이 없으므로 동력비 및 설치비가 감소하고, 낮은 pH에서 조업함에 의해 석회석의 이용도가 높으며, 석고의 입자가 크고 불순물의 함량이 낮게 된다. 또한 흡수조의 구조가 간단하기 때문에 신뢰도가 높으며, 설치비가 작다는 장점을 갖고 있다. 그러나 이에 반하여 배가스의 공급시 압력강하가 크기 때문에 공급 fan의 용량이 커야하며, 흡수조 내에는 고품위 재질을 이용해야 하며 흡수조의 직경에 비해 높이가 낮기때문에 부지가 많이 소요되며, 흡수조 내부의 FRP시공시 적절한 FRP design과 높은 기술이 요구된다. 또한 일본에서 상업화된 경우 기름이나 회분이 낮고 유황분이 낮은 석탄의 경우에만 이용되었고 회분이 낮은 연료를 대상으로 일본에서는 upstream 분진을 제거하지 않은채로 상업화 규모로 시험을 하였기 때문에 신뢰도에 있어 문제가 있으며, 500MW이상의 대형FGD공정에 설치한 경험이 작다는 단점이 있다.

그리고 처리된 배가스를 재가열하지 않으므로 인해 wet fan의 작동을 저해할 가능성이 있으며 SO₂와 분진이 동시에 제거됨으로 인해 석고의 질이 저하되어 인해 석고의 판매가에 영향을 미칠 수 있다.

<Table 3-2> Comparison of Chiyoda 121 vs. Advanced limestone forced oxidation process.

Advantages	Disadvantages
(1) no slurry pumps	(1) larger fan due to high ΔP gas side
(2) no slurry piping and nozzles	(2) higher grade materials of construction
(3) produce very large gypsum crystals	(3) larger foot print
(4) higher limestone utilization	(4) large solid FRP scrubber vessel may be difficult to construct
(5) lower overall energy requirements	(5) little experiences with high sulfur coals
(6) possibly higher reliability due to simplicity of system	(6) only few large systems on-line(> 500MW)
(7) possibly lower capital cost due to simplicity of system	

제 4 장 황인첨가에 의한 NO의 제거실험

반응기내에 석회석과 황인을 동시에 첨가하여 배가스 중의 SO₂와 NO를 효율적으로 제거하기 위한 실험을 수행하기에 앞서 황인의 산화반응에 의한 NO가스와의 반응성측정을 위한 실험을 실시하였다. 황인은 60 ℃에서 비중이 1.73으로 물에 용용되어 에멀전상태로 존재하므로 교반에 의해 용액중에 고루 분산되어야만 반응에 참여하게 되므로 물질전달에 의한 영향이 매우 중요한 요소가 된다.

이 실험에서 가장 중요한 변수로는 유입기체의 농도와 인의 주입량, 반응기내의 pH, 그리고 물질전달효과에 영향을 미치는 교반속도등이라 할 수 있다. P₄의 산화속도에 영향을 끼치는 O₂농도, 유입가스유량, 초기 P₄농도 및 교반속도에 대한 영향을 실험하였다. 또한 인화합물의 용액내 분포상태 및 최적의 NO 제거효율을 얻기 위한 인의 첨가량등에 대해서 살펴보았으며 산소에 의한 황인의 산화반응속도식을 구하고자 하였다. 또한 반응시에 부산물로 생성되는 white fume을 회수하기 위한 실험을 수행하여 98%이상을 회수할 수 있음을 보였다.

제 1 절 NO_x 및 인화합물의 특성

1. 일산화 질소(NO)

1.1 NO의 특성과 생성 Mechanism

연소중 발생하는 일산화질소(NO)는 무색, 무취의 기체로서 보통 이산화질소(NO₂)와 함께 NO_x라고 부르며, <표 4-1>에 NO의 물리적 특성을 정리하였다. NO_x는 물리적 인자와 화학적 인자의 복잡한 작용에 의해 생성되기 때문에 NO_x의 생성양상은 SO₂와는 달리 산술적인 계산 또는 수치적인 예측이 거의 불가능하다. 이러한 복잡성

으로 NO_x의 생성과정은 반응된 질소의 종류와 이 질소를 산화시키는 화학반응에 의해 다음과 같이 thermal NO_x, prompt NO_x, 그리고 fuel NO_x로 구분된다.

< Table. 4-1 > Physicochemical properties of Nitric Oxide⁽⁹⁾

Properties	Values
Molecule weight	30.01
Melting point	-163.6 °C
Boiling point	-151.7 °C
Density	1.04
Solubility	0.0035 g NO/100 ml H ₂ O (at 55 °C)

1.1.1 Thermal NO_x

연소용 공기중의 공기가 고온에서 유리되어 연소용 공기중의 질소분자를 산화시켜 생성된다. NO생성의 주된 반응식은 Zeldovich mechanism이라고 알려진 다음 식으로 나타낸다^(10,11). 일반적으로 이 반응식은 연료와 공기의 혼합물이 이론 공연비 부근 또는 연료가 희박한 상태에서 연소될 때 잘 적용된다.



일반적으로 연소가스중 질소분자는 1700°C 전후의 온도에서 식(5)의 분해반응에 의해 산소원자를 생성하게 된다. 이 산소원자와 질소분자가 반응하여 식(6)의 NO를 생성하고 동시에 질소원자를 유리한다. 이 질소원자는 산소분자와 반응하여 식(7)의

NO를 생성하고 질소원자를 발생시켜 연쇄반응을 일으킨다. 따라서 thermal NO_x의 생성은 연소온도가 높고, 연소영역에서 질소농도가 높을때, 그리고 고온영역에서 질소가스의 체류시간이 길 때 많아진다. 그러므로 thermal NO_x는 연소온도, 질소의 분압, 연료와 공기의 혼합비, 그리고 고온에서의 체류시간을 제어함으로써 저감될 수 있다. <표 4-2>는 식(6)과 (7)의 방응에 대한 평형상수 값을 나타낸다.

<Table. 4-2 > Equilibrium constants for the formation of NO⁽¹²⁾

$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	T(°K)	K _T
$K_T = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2}P_{O_2}}$	300	1.0×10^{-15}
	1,000	8.7×10^{-5}
	1,400	1.92×10^{-3}
	2,000	2.0×10^{-2}
	2,500	5.9×10^{-2}
	3,000	1.21×10^{-1}
	4,000	2.98×10^{-1}

1.1.2 Prompt NO_x

연소시 연료에서 발생하는 탄화수소가 연소용 공기중의 질소와 반응하여 생성된다. Fenimore는 에틸렌과 공기의 혼합가스를 다공판을 사용한 버너에서 연소시켜 얻은 flat flame의 화염면에서 상당한 양의 NO가 급격히 생성됨을 발견하고 이를 Prompt NO라고 명명했다. Fenimore는 prompt NO의 생성이 중간물질을 경유하는 것에 착안하여 다음 반응을 제안하였다⁽¹³⁾.



식(8)의 반응에서 분해된 질소원자는 NO생성의 공급원이 되며 동시에 HCN, CN도 산소를 포함한 화합물과 반응하여 NO를 생성한다.

1.1.3 Fuel NO_x

연료에 존재하는 화학적으로 결합된 질소 성분이 연소과정에서 산화되어 생성된다. 석유내의 연료질소는 주로 이종원자고리 화합물(heterocyclic ring compounds)로 존재하며 석탄은 사슬 및 고리모양의 질소화합물 형태로 존재한다⁽¹⁴⁾. 대부분의 이들 유기성 질소화합물에서 질소원자와 나머지 분자간의 결합은 질소분자의 N-N결합보다 훨씬 약하며, 따라서 연소과정에서 대량의 NO가 발생한다. Haynes⁽¹⁵⁾등과 Henimore⁽¹³⁾가 제안한 fuel NO_x생성 반응 단계는 아래와 같다.



여기서 I는 연료중의 질소화합물이 연분해 또는 반응에 의해 분자량이 작은 질소 화합물인 중간생성물이고, R은 질소를 함유한 화합물이다. Fuel NO_x의 생성기구는 이론혼합비 또는 질소가 부족한 경우는 연료중에 함유된 질소성분이 거의 fuel NO_x로 전환되고 이 반응은 연소반응과 거의 같은 속도로 일어난다. 그러나 연료가 과잉인 경우에는 연료중에 함유된 질소가 우선적으로 HCN이 되고, 이어서 다른 중간생성물로 전환되어 결국 fuel NO_x가 생성된다.

1.2 영향과 피해

NO_x는 광화학적 분해작용 때문에 오존농도가 증가하고 탄화수소가 존재하는 경우에는 스모그를 생성시키며, 각종섬유의 색깔은 NO₂에 의해서 약해지며 특히 청색, 녹색, 그리고 보라색이 약하다. NO의 농도가 0.6ppm 정도이면 이런 현상이 일어나며 습도가 높을수록 이런 현상은 심화된다. 또한 NO₂는 습도가 높은 경우 질산이 되어 금속을 부식시킬뿐만 아니라 SO_x와 마찬가지로 산성비의 주요한 원천이 된다.

NO₂는 주로 폐에 독성을 일으키는데 농도가 약 0.12ppm 정도이면 냄새를 맡을 수 있다. NO₂의 농도가 높을 때에는 단시간 접촉해도 호흡이 빨라지는데 이는 폐에 이상이 생겨서 다량의 공기를 흡수할 수 없다. 즉, NO가 헤모글로빈과 결합하여 산소의 전달을 줄이기 때문이다. 낮은 농도에서도 장시간 접촉하면 만성 폐질환을 일으킨다.

2. 황인(P₄, Yellow Phosphorous)

2.1 P₄의 특성

White phosphorous를 일명 yellow phosphorous 라고도 부르며 이때 색깔이 나는 이유는 불순물 때문이다. P₄는 대기중에 방치하면 서서히 산화되어 흰연기(white fume)가 발생하고 잠시후에는 자체온도가 상승하여 화염이 형성되므로 저장시에는 반드시 공기와 차단된 물속에 저장하여야 한다. 습한 공기중에서는 30℃에서 산화되어 타며, P₄ 그 자체와 fume은 유독성이므로 취급시 주의하여야한다. P₄의 특성이 <표 4-3>에 나타나 있다.

2.2 P₄의 산화

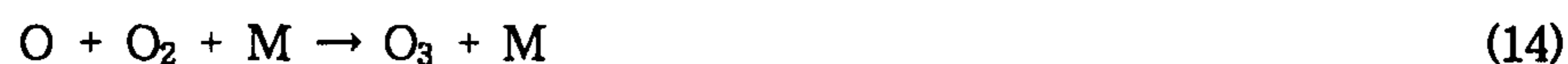
P₄의 산화반응은 액상뿐만아니라 기상에서도 일어나는 것으로 알려져있다. 액상에서의 반응은 P₄입자의 표면에서 산소에 의해 산화되는 것을 말하며 산화에 영향을 미치는 인자에는 P₄입자의 분산에 영향을 주는 액체와 기체의 비, 반응기 형태와 온도등

이다. 기상에서의 반응은 P₄의 융점온도 이상에서 발생하는 P₄ 증기와 산소가 반응하는 것이다. P₄의 산소에 의한 산화는 O와 O₃를 발생시키며, P₄+O와 P₄+O₂의 반응속도는 대략 같은 것으로 알려져 있다.

<Table 4-3 > Properties of Yellow Phosphorous⁽⁹⁾

Properties	Values
Molecule weight	123.9
Density	1.73(at 60°C) 1.82(at 20°C)
Melting point	44.1°C
Boiling point	280°C
Solubility	0.0003 g P ₄ /100 ml H ₂ O

O₂에 의한 P₄의 산화에는 여러가지의 phosphorus oxy acids가 발생되어 복잡하게 되고, PO, PO₂, P₂O, 그리고 P₄O와 같은 중간체가 존재하는 것으로 생각된다. 아래의 반응식에서 보는바와 같이, O₂에 의해 산화된 P₄는 우선 P₄O를 생성하고 이 P₄O는 산소와 반응하여 P₄O₁₀, P₄O₆등을 생성하게 되며 이들은 moisture를 흡수해서 H₃PO₄, H₃PO₃를 만든다. P₄의 산화반응 mechanism은 다음과 같다^(16,17).

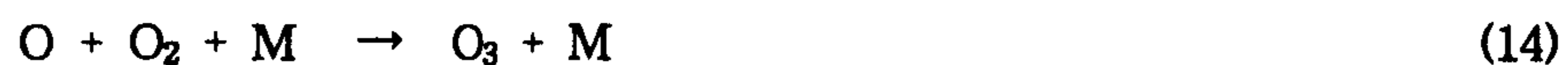


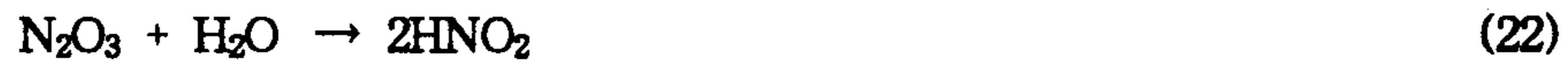
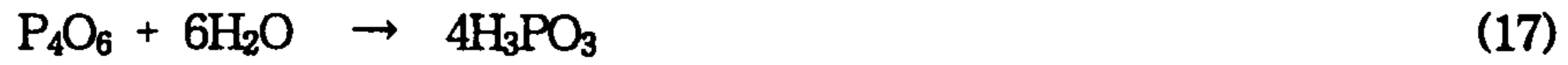
여기서 M은 반응후에 변하지 않는 상태로 남아있는 또다른 분자를 의미하게 되며, 구체적으로 이것이 어떠한 분자인지는 현재까지 밝혀지지 않은 상태이다.

제 2 절 인과 NO의 반응기구

황인의 산화와 이에 의한 NO제거 반응기구는 잘 알려져 있지 않은 상태로 현재 연구가 진행 중에 있다. P_4 와 O_2 의 반응은 액상과 기상 모두에서 일어나는데, 앞에서 설명한 바와 같이 액상에서는 P_4 입자의 표면에서 O_2 에 의한 산화가 일어나며, 기상에서는 온도가 증가함에 따라 황인의 액상 에멀전으로부터 방출된 황인 증기와 산소가 반응한다. 식(13), (14) 그리고 (14)에서 보여주고 있는 바와 같이 P_4 와 O_2 의 반응은 O와 O_3 를 생성시킨다. $P_4 + O_2$ 와 $P_4 + O$ 의 반응속도는 대략 같은 것으로 알려져 있는데, 배가스 중의 O_2 농도가 대략 5%인 점을 감안할때 산소원자나 오존의 농도보다 훨씬 높을 것으로 예상되어 P_4 의 대부분은 O_2 에 의해 산화될 것이다.

반면에 식(18)과 (19)에서와 같이 NO가 NO_2 로 산화되는 것은 O_3 나 O가 O_2 보다 훨씬 빨리 반응하기 때문에 대부분의 NO는 O와 O_3 에 의해 산화된다. NO의 산화반응에 의해 생성된 NO_2 는 식(20), (21)과 같이 또 다른 NO, NO_2 와 반응하여 N_2O_3 , N_2O_4 를 형성한다. NO_2 , N_2O_3 및 N_2O_4 는 NO에 비해 물에 대한 용해도가 월등히 높기 때문에 수용액 내에서 식(22), (23)과 같이 HNO_2 , HNO_3 를 형성한다. P_4 산화와 NO제거에 대한 과정을 정리하면 다음과 같다.





반응액과 세정칼럼에 존재하는 음이온들은 식(16), (17), (22) 그리고 (23)으로 부터 phosphite, phosphate, nitrite, nitrate등이 생성된다.

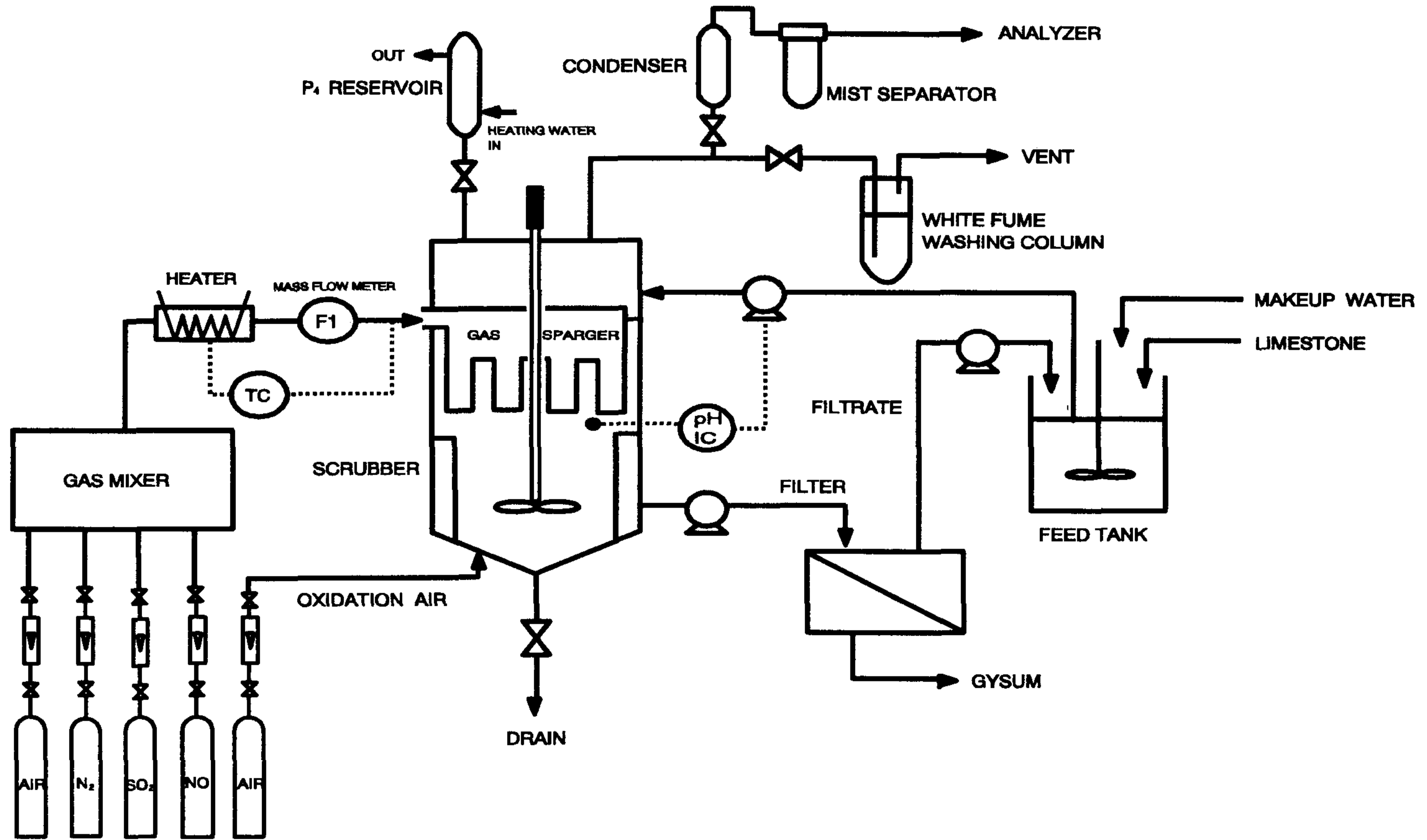
제 3 절 실험장치 및 방법

1. 실험장치

배가스 중의 SO_x 및 NO_x를 제거하기 위한 실험장치는 [그림 4-1]과 같으며, 이것은 배가스 공급부분, 반응기부분, 반응가스분석부분 등 크게 세부분으로 구성되어 있다.

반응기에 유입되는 SO₂와 NO가스의 농도는 각각 1000 - 3000 ppm, 130 - 2000 ppm, O₂의 농도는 0 - 10 vol% 로서 질소분위기로 하여 모사가스(simulated gas)를 합성하였으며, 공급가스의 유량은 3 - 10 L/min 이었다.

반응기는 지름이 15cm, 길이 45cm인 pyrex tube로서 내부용량은 7 L, 6개의



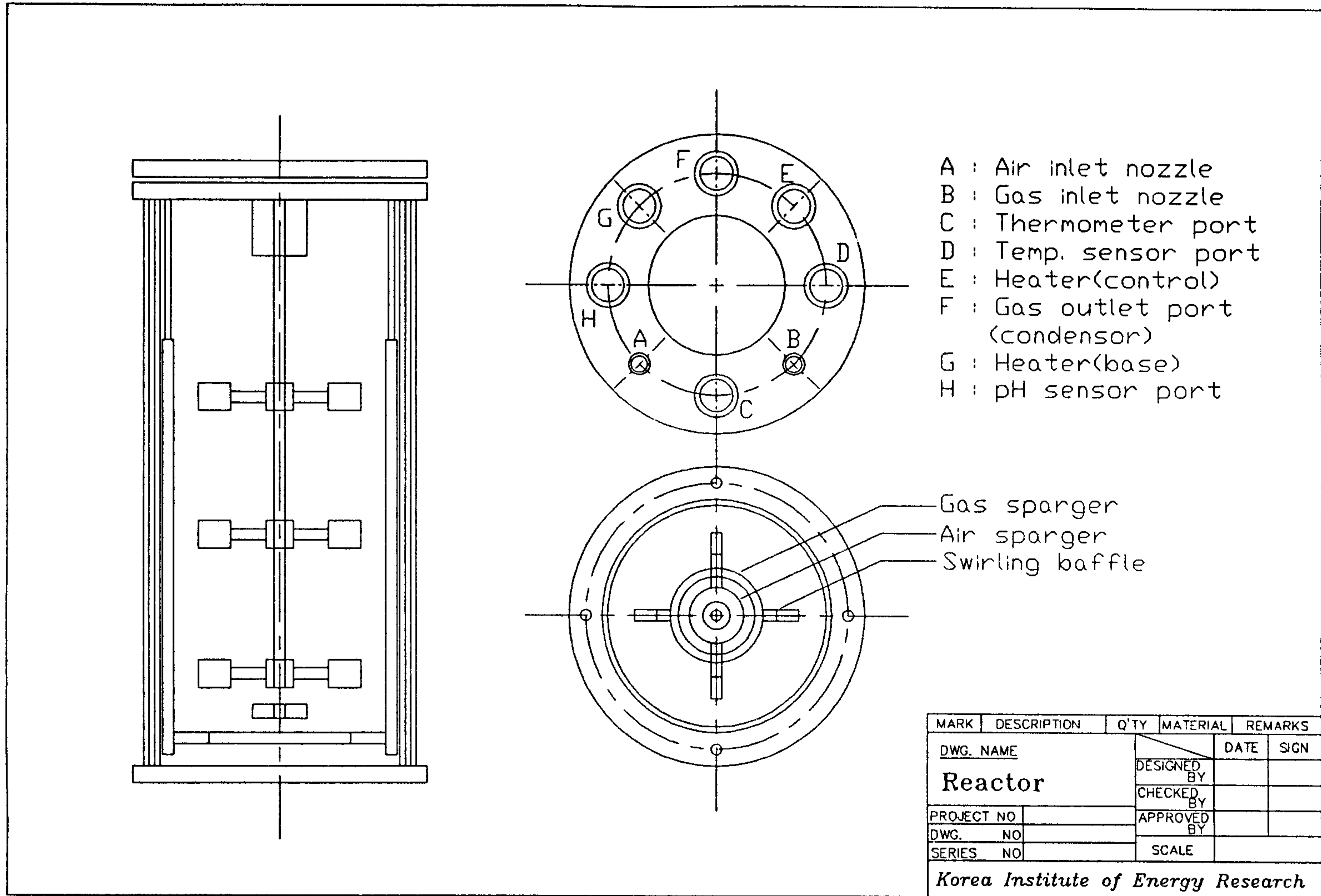
[Figure 4-1] Flow diagram of experimental apparatus.

blade가 붙어있으며 disc turbin형태의 임펠라를 이용하여 교반시켰으며, 반응기체는 [그림 4-2]에서와 같이 하부의 가스 sparger 노즐을 통해 공급하였다. 교반기의 조절 속도는 0-1000rpm이고, pH는 INGOLD사의 pH meter를 이용하여 측정하였으며, 반응기온도는 immersion heater를 설치하고 PID온도조절기를 이용하여 $55 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절하였다. 또한 반응기내부의 압력은 Pressure transducer & Indicator(Valcom Co. Model : VPRN-A3-5C, Indicator : HD-1000, range : 0 - 1000mmHg)를 이용하여 측정하였다. 반응기시스템의 제원은 <표 4-4>과 같다.

반응기에서 생성된 SO_2 와 NO , O_2 기체의 성분을 분석하기 위하여 일차적으로 냉각기(condenser)에서 수분을 제거한 후 황산칼슘(CaSO_4)이 충전된 제습기에서 잔여 수분을 제거하였다. 또한 슬러리내의 이온농도는 일정시간마다 시료를 채취하여 입자 크기가 $0.20 \mu\text{m}$ 인 membrane filter를 거쳐 용액내의 불순물을 제거한 후 Ion chromatography(IC)를 이용하여 분석하였다.

2. 모사가스 제조 및 사용시약

실험시에 유입되는 모사배가스를 제조하기 위하여 mass flow control system을 이용하였다. 5-channel flow box(Sierra Instrument)를 이용하여 각 기체별로 보정된 mass flow controller(Sierra Instrument, flow range : 0 - 10 L/min)를 통과한 가스의 유량을 제어하여 원하는 농도의 모사가스를 공급하였다. 본 실험에서 사용된 분석기기용 SO_2 와 NO 표준가스는 한국표준과학연구원에 제조의뢰하여 이용하였으며, 모사가스용 3.1% SO_2 와 1.2% NO 는 Matheson사의 100% 가스를 N_2 가스와 혼합하는 방식에 의해 직접 제조하여 사용하였으며, <표 4-5>에 사용가스의 특성을 정리하였다. 석회석(CaCO_3)은 EP급의 Junsei사의 것을, 황인은 동양화학에서 제공한 공업용을 사용하였다.



[Figure 4-2] Detailed drawing of reactor part.

<Table 4-4> Specification of aqueous scrubbing system.

No	Name	Specification	Range
1	Reaction vessel	15cm ID, 17cm OD, 45cm Height Pyrex tube Internal volume : 7 L	
2	Agitator	6 Blade, 3 Stage, disc turbine type impeller(50mm)	0 - 1000 rpm
3	pH Controller	pH Probe : INGOLD CO. -Type 405-DPRS-KBS/325 -Combination pH Electrode Controller	pH : 0 - 14
4	Temperature Controller	Type : Immersion heater - 200W 1ea, 100W 1ea Thermocouple : pt100	25 - 100°C
5	Circulation pump	Cole-Parmer Co. Cat. No. : 7553-20 Pump head : Cat No. : 7016-20	6 - 600rpm
6	Pressure transducer & Indicator	Valcom Co. Model : VPRN-A3-5C Indicator : HD-1000	0 - 1000mmHg

<Table 4-5> Specification of gases used in this experiment.

Component	Concentration	Balance	Supplier
Sulphur dioxide	100 %	-	Matheson Co.
Sulphur dioxide	3. 1%	Nitrogen	자체 제조
Sulphur dioxide	1990ppm	Nitrogen	유니온가스주식회사
Nitrogen Oxide	100 %	-	Matheson Co.
Nitrogen Oxide	1. 2%	Nitrogen	자체 제조
Nitrogen Oxide	669ppm	Nitrogen	유니온가스주식회사
Nitrogen	99.999%	-	안전가스
Air	99.9%	-	안전가스

3. 실험방법

인(P₄)화합물은 담황색의 고체로서 융점이 44.1℃, 발화점이 45℃로서, 대기 중에 방치하면 서서히 산화되어 흰연기가 발생하고, 잠시 후에는 자체 온도가 상승하여 화염이 형성되므로 저장시에는 반드시 공기와 차단된 물속에 저장하여야 한다. 반응기에 일정량의 인을 주입하기 위해서 [그림 4-1]에서와 같이 water jacket이 있는 눈금이 있는 funnel을 이용하였다. Water jacket안에 있는 funnel에 물을 채운 다음 인을 채우고 80℃의 물을 순환시켜 인을 에멀전상태로 만든 다음 인의 부피를 기준으로 반응기에 주입하고 교반기를 돌려 인슬러리를 용액전체에 고루 분산시키면서 gas mixer로 부터 모사가스를 주입하여 실험을 시작한다. 55℃에서 NO의 용해도는 0.0035 gNO/100 mlH₂O로서 물에 거의 용해되지 않으므로 NO가스 주입시점을 실험 시작시간으로 하였다. 그러나 SO₂ 제거실험의 경우에는 55℃물에 대한 SO₂의 용해도는 3.18 gSO₂/100 mlH₂O로서 SO₂의 주입농도가 2000ppm이고 공급가스유량이 5L/min 인 경우, 2.0 L의 물에 SO₂가 포화될 때까지 걸리는 시간은 약 25시간이 소요되므로, 본 연구에서는 실험시간을 단축하기 위하여 실험초기에 3.1%의 SO₂로 bubbling을 하여 반응용액을 SO₂로 포화시켰다.

4. 분석방법

황인이 산소와 반응하게 되면 반응기체중에 흰연기(white fume)가 많이 포함되어 있으며, 이것은 냉각기나 황산칼슘등의 제습제를 거쳐도 응축되거나 제거되지 않으며, 분석기기로 직접 들어가게 되면 기기의 성능을 결정적으로 저하시키는 원인이 된다. 본 연구에서는 분석기기로 들어가는 시료가스를 mist separator(Tanhay-SMC phematic 사, Model AMD 450, 여과도 : 0.01 μ)에 통과시켜 이 흰연기를 제거하였다. 반응가스를 분석하기 위하여 사용된 분석기로 SO₂는 Thermo Environmental사의

Model 40 Pulsed Fluorescent Analyzer, ANARAD사의 Model AR-450 Ultraviolet absorption type Analyzer와 또한 HORIBA사의 Model 10AR NDIR type Analyzer를 사용하였다. 이와 같이 SO₂를 분석하기 위하여 여러대의 분석기를 사용한 이유는 분석기체내에 미량의 수분이나 분진등에 의해서 측정값이 쉽게 영향을 받으며, 장시간 사용시에 내구성등이 저하됨으로 인해 3대의 분석기를 확보하고 2대를 동시에 사용하여 실험결과치의 신뢰도를 높였다.

또한 NO_x는 Thermo Environmental사의 Model 10AR Chemiluminescent NO/NO_x Analyzer, O₂는 Altamont사의 Model IR-2200 O₂ Analyzer를 사용하였으며, 이들의 제원을 <표 4-6>에 나타내었다.

용액의 이온농도를 분석하기 위하여 사용된 IC는 DIONEX사의 Model DX-300으로서 conductivity detector와 AS4A column을 이용하여 용액속의 phosphite(PO₃³⁻), phosphate (PO₄³⁻), sulfate(SO₄²⁻), sulfite(SO₃²⁻), nitrate(NO₃⁻), nitrite(NO₂⁻)등의 음이온을 분석하였으며, <표 4-7>에는 이들의 분석조건을, 그리고 [그림 4-3]에는 이들 이온을 분석한 chromatogram을 보였다. 이온 중에 sulfite이온은 공기 또는 용액중의 산소와 반응하여 쉽게 sulfate이온으로 산화되므로 이를 방지하기 위하여 0.05M 포름알데히드용액을 제조하여 시료와 등물로 혼합하여 분석하였다. IC분석시 사용된 eluent로서는 1.8 mM Na₂CO₃와 1.7mM NaHCO₃를, regenerant는 25mN H₂SO₄를 사용하였다. 정량분석을 하기 위하여 [그림 4-4]에서와 같이 각 물질별로 보정곡선 (standard curve)을 작성하였으며 각 이온에 대한 relative response factor(RRF)값을 구하였다.

제 4 절 결과 및 고찰

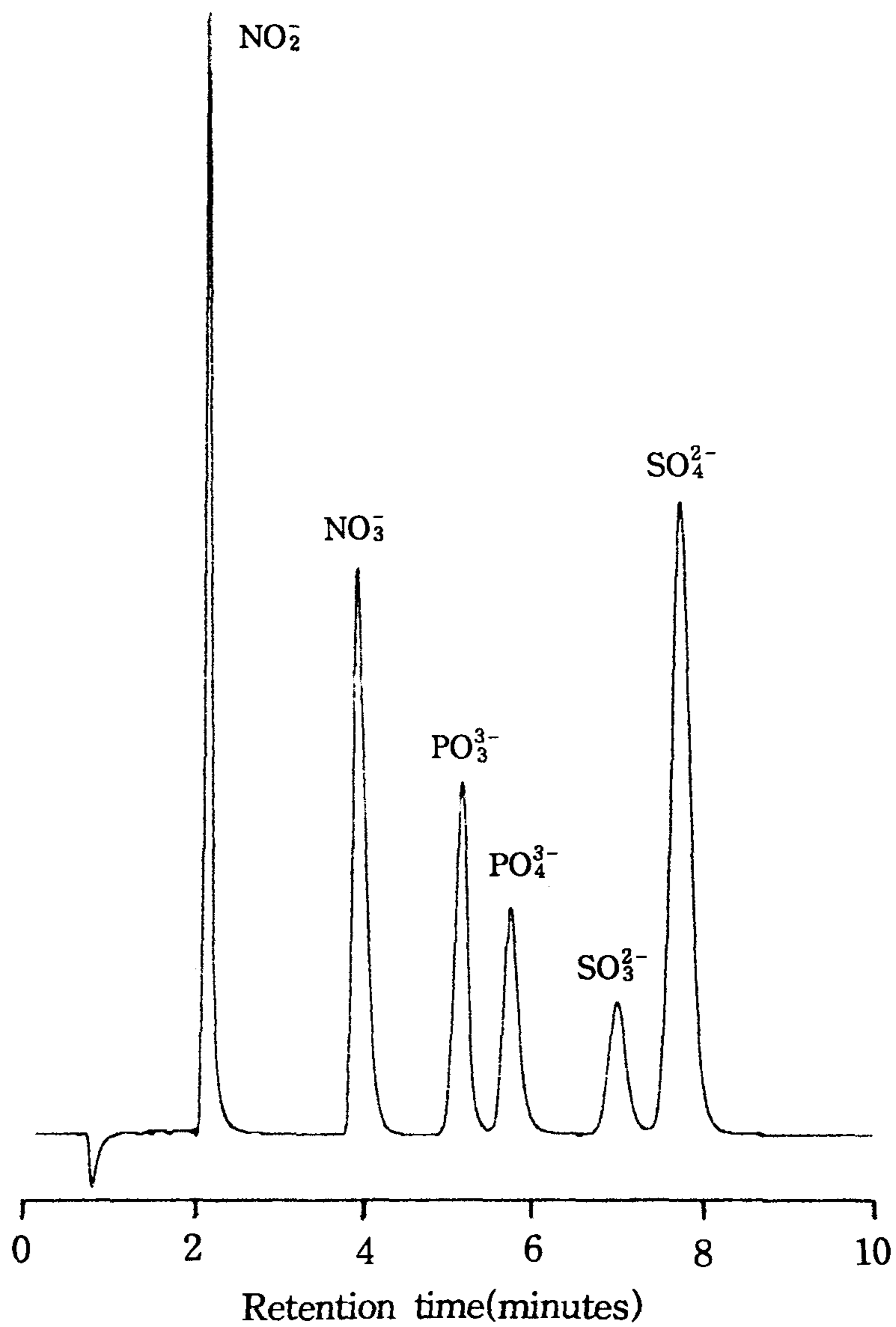
1. 조업변수에 따른 NO의 제거효율

<Table 4-6> Specification of gas analyzer used in this experiment.

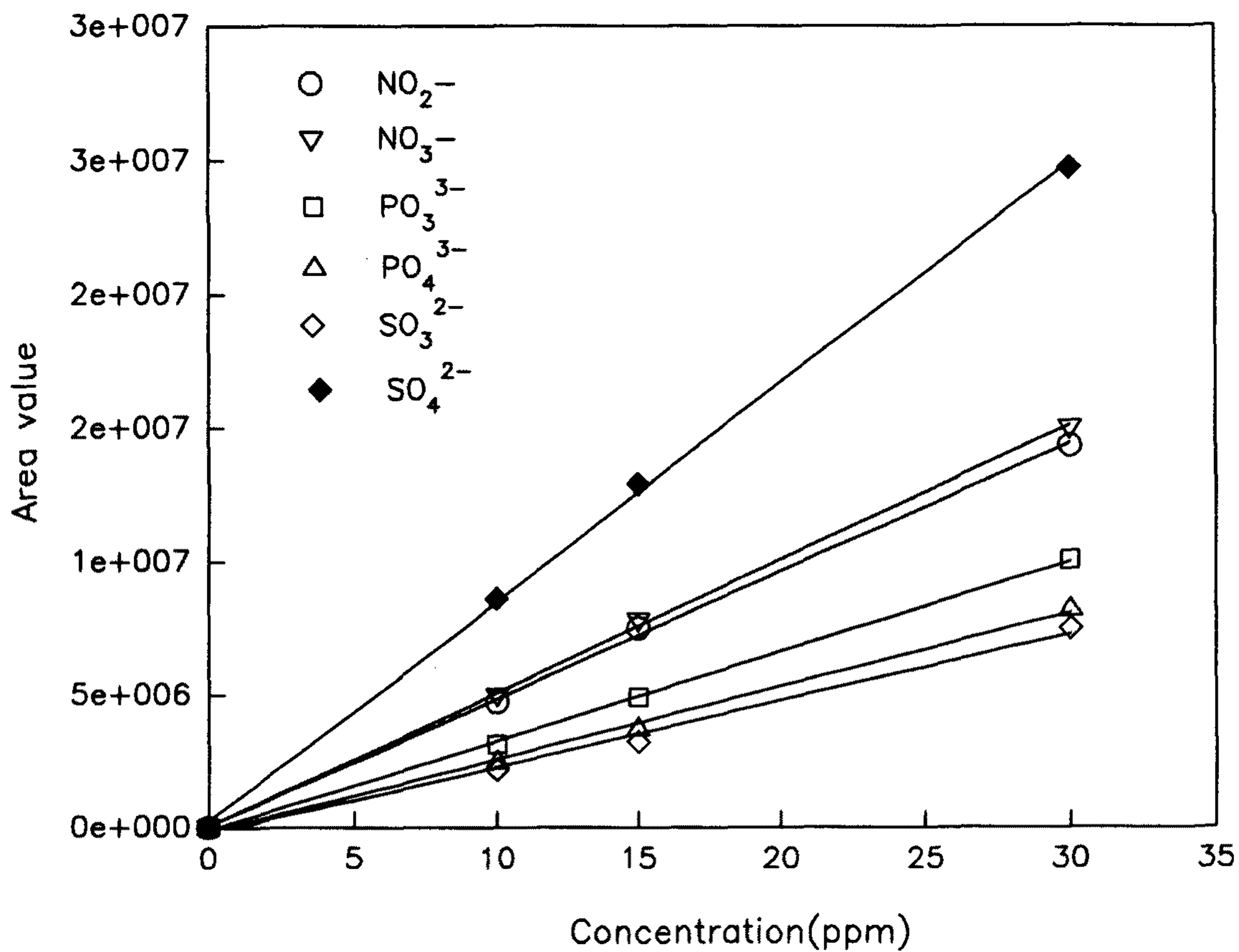
No.	Analyzer	Specification	Maker
1	SO ₂ Analyzer	Pulsed Fluorescent type Model : 40 SO ₂ : 0 - 5000ppm(5 Range) Gas flow rate : 0.95 L/min	Thermo Environmental Inst.
		Ultraviolet absorption type Model : AR-450 SO ₂ : 0 - 500ppm 0 - 2000ppm(Dual range) Gas flow rate : 100 - 1000 ml/min	ANARAD INC.
		Non-Dispersive Infrared type Model : PIR-2000 SO ₂ : 0 - 5%(3 Range) Gas flow rate : 0.5 - 1.5 l/min	HORIBA
2	NO-NO ₂ -NO _x Analyzer	Chemiluminescent type Model : 10AR NO : 0 - 10000ppm(5 Range) Gas flow rate : 0.95 L/min	Thermo Environmental Inst.
3	O ₂ Analyzer	Electrochemical oxyzen analyzer Model : IR-2200 O ₂ : 0 - 100% Gas flow rate : 0.5 - 1.4 L/min	Altamont

<Table 4-7> Ion chromatography specification and conditions for sample analysis

Analyzer	:	DIONEX Model : DX-300
Mechanism	:	Ion exchange
Detector	:	Conductivity
Anion analysis :		
- Column	:	IonPac AS9(4 x 250mm)
- Eluent	:	1.8mM Na ₂ CO ₃ 1.7mM NaHCO ₃
- Eluent Flow Rate	:	1.5ml/min
- Regenerant	:	25mM H ₂ SO ₄
- Regenerant Flow Rate	:	1.0ml/min
Cation analysis :		
- Column	:	IonPac CS10(4 x 250mm)
- Eluent	:	40mM HCl 4mM DAP · HCl
- Eluent Flow Rate	:	1.0ml/min
- Regenerant	:	0.1mM TBAOH
- Regenerant Flow Rate	:	2.0ml/min



[Figure 4-3] Ion chromatogram of standard solutions using 1.8mM Na_2CO_3 and 1.7mM NaHCO_3 eluant, 25mN H_2SO_4 regenerant.

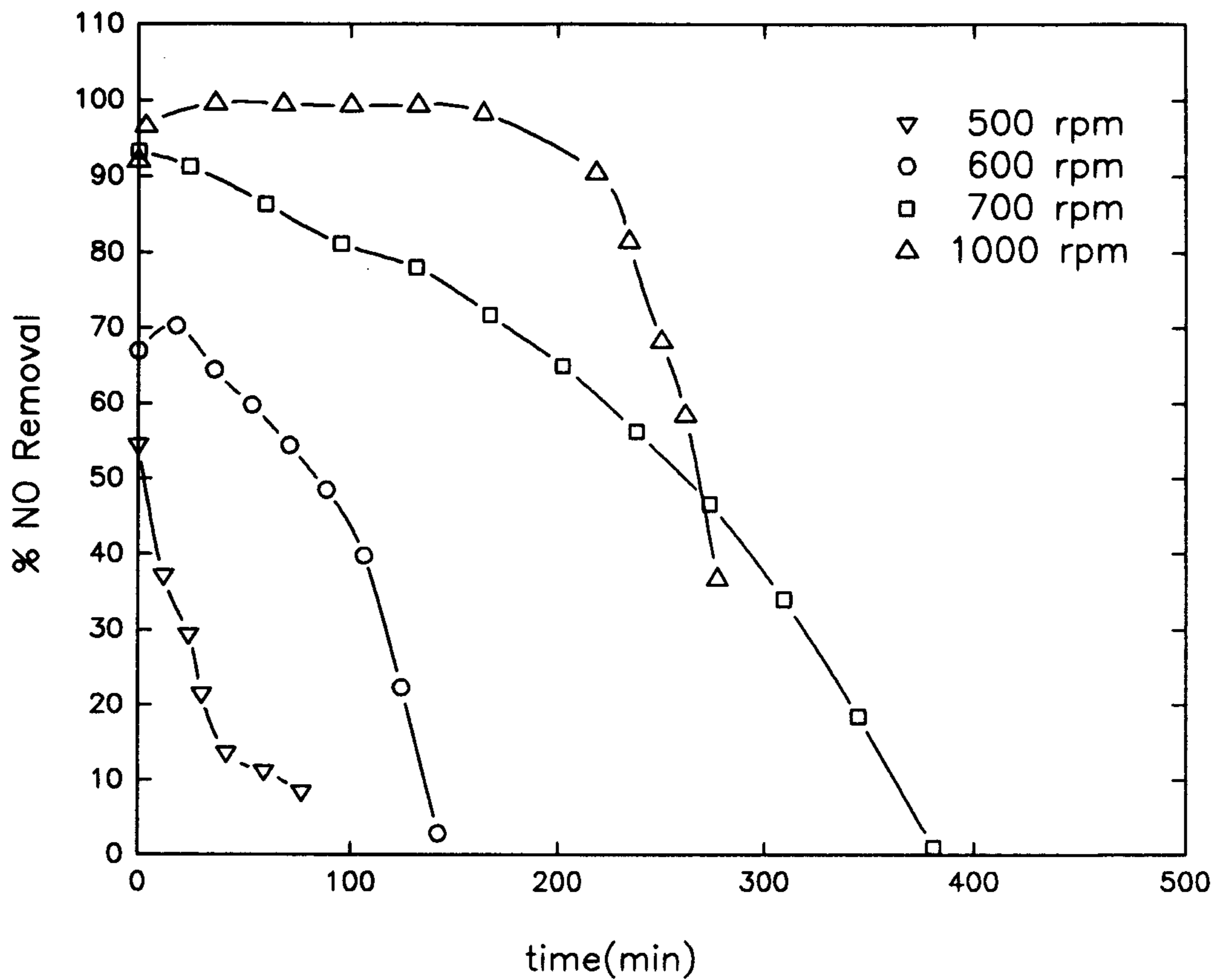


[Figure 4-4] IC calibration curve for anion species.

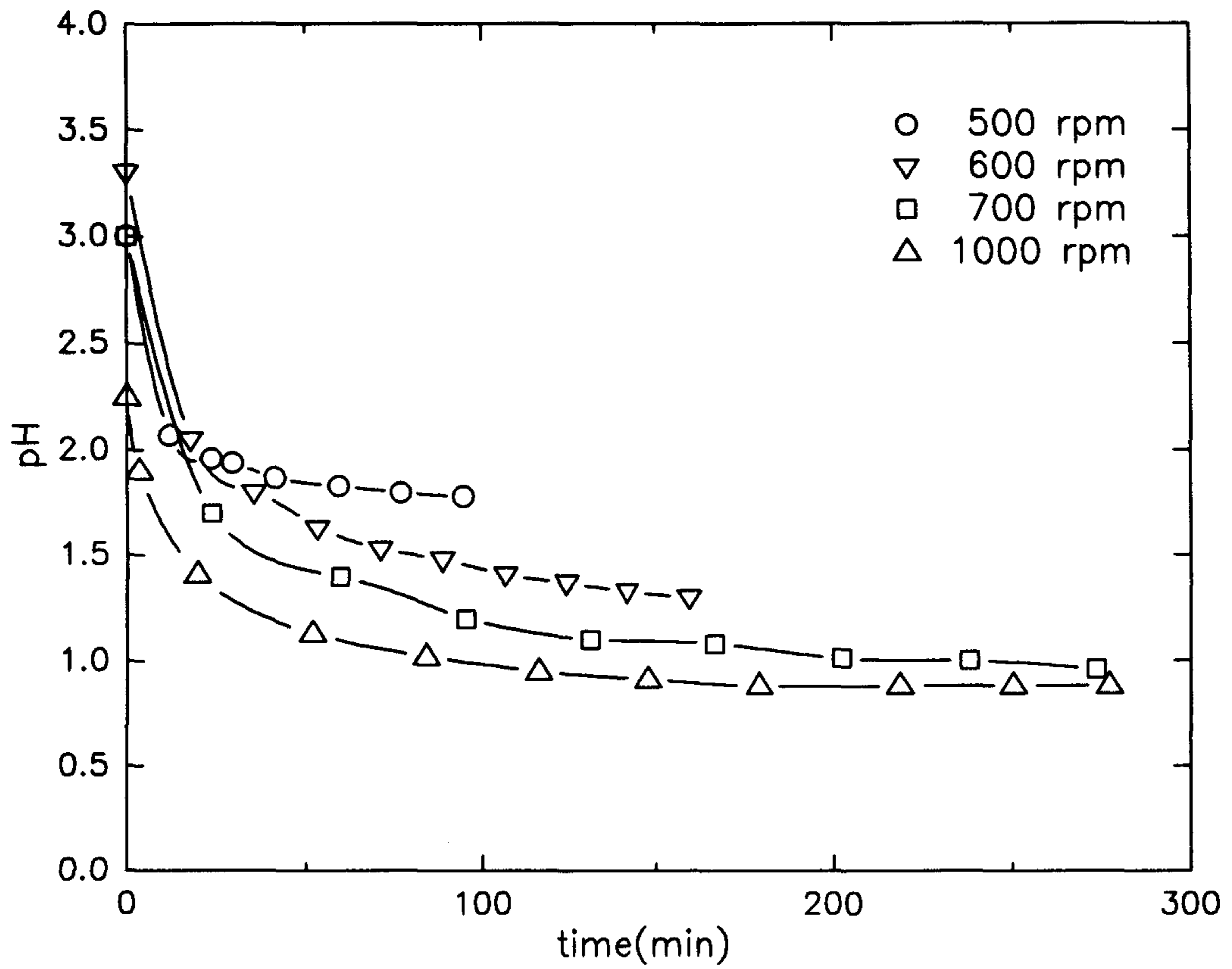
황인은 60 ℃에서 비중이 1.73으로 물에 용용되어 반응기 하부에 에멀전상태로 분산되어 있으며, 교반기로 교반함에 따라 용액전체에 미립화된 입자로 분산되어 반응에 참여하게 된다. [그림 4-5]는 교반속도에 따른 NO의 제거효율을 비교한 것으로, 이 경우 NO의 농도는 550 ppm, 산소의 농도는 4.0%로 고정하였으며, 배가스의 총유량은 6.5 L/min 이었다. 교반속도가 700rpm이하인 경우에는 용용된 인슐리리가 용액전체에 분산되지 못하고 하부에 모여있어 유입가스와 원활한 접촉을 갖지 못하게 되어 NO의 제거효율이 낮아짐을 보여준다. 1000rpm의 높은 경우에는 제거효율은 100%에 가깝게 되지만 인의 소모량이 상대적으로 커서 인의 이용도는 낮아지게 된다. 이 경우에 반응용액의 pH변화를 보면, [그림 4-6]과 같이 초기 pH는 2.5 - 3.5정도에서 시작하지만 반응이 진행됨에 따라 pH는 급격하게 감소되어 1정도까지 떨어지게 되며, 그 정도는 교반속도가 높아짐에 따라 증가함을 보여준다. 이것은 물질전달효과가 증가함에 따라 인의 산화 반응속도도 증가되어 NO의 산화반응을 증가시키고, 물속에서 인의 산화반응에 의해 생성된 H_3PO_4 나 H_3PO_3 , 또는 NO가 산화되어 생성된 HNO_2 , HNO_3 가 물에 용해되어 산성도(acidity)가 증가하기 때문이다.

[그림 4-7]은 유입가스의 유량변화에 따른 NO의 제거효율을 비교한 것이다. 여기서 NO의 평균제거효율은 시간에 따라 제거된 NO의 양을 적분하여 시간으로 나눈 값이다. 유량의 변화에 따라 최대제거효율은 변화가 없었으나 평균제거효율은 유량의 증가에 따라 점차 감소됨을 보여주고 있다. 이것은 반응기내의 체류시간의 감소에 따라 인과의 접촉효율의 저하에 기인된 것으로 판단된다. 본 연구에서는 위와 같은 실험결과로 부터 교반속도는 700rpm이상, 유량은 6.5L/min으로 유지하였으며, 이와 같은 조건에서 실험시 주입된 인은 실험종결시에 완전히 소모되었음을 확인할 수 있었다.

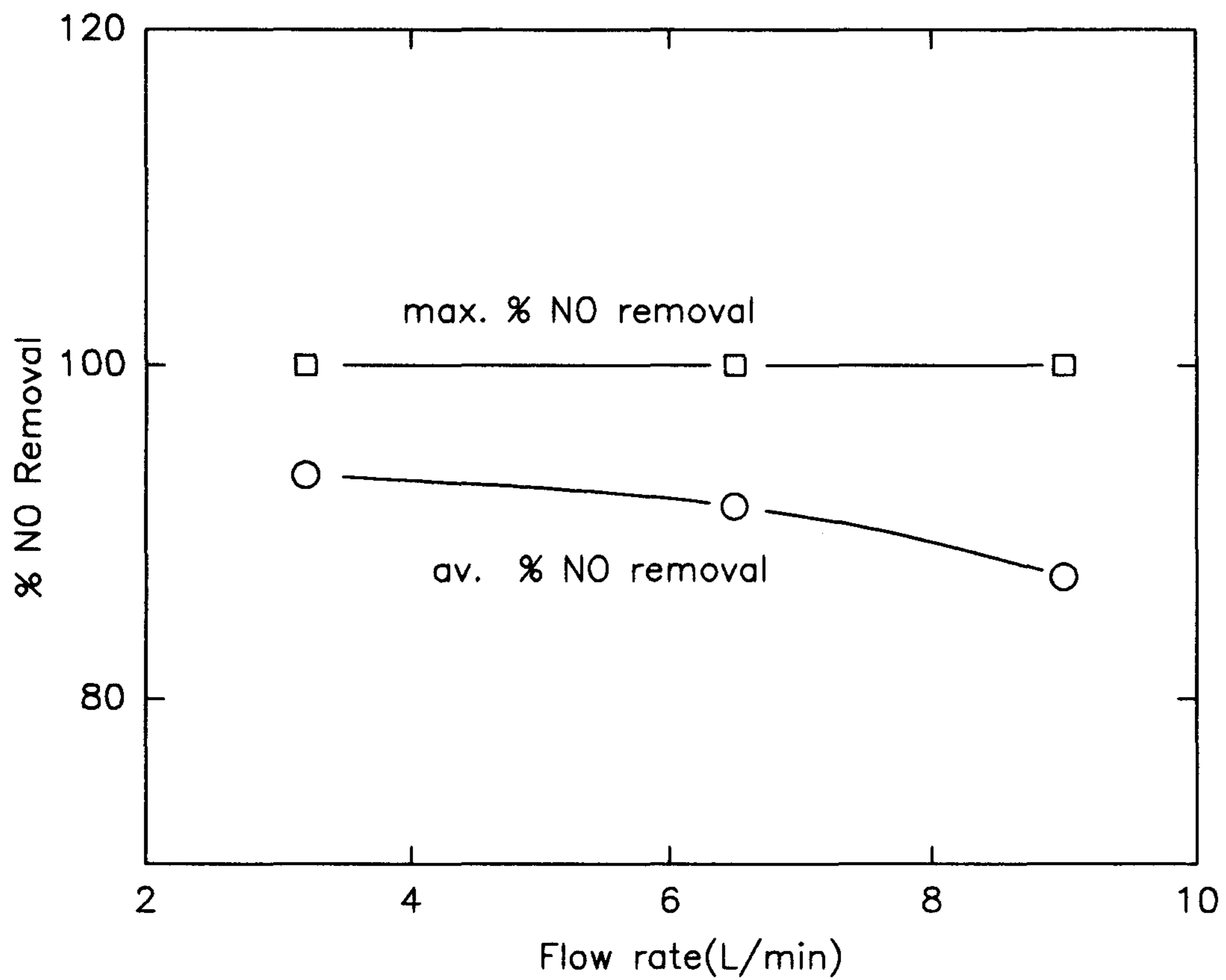
[그림 4-8]은 유입 O_2 농도변화에 따른 NO제거효율을 나타내는 것으로 인과의 반응에 의한 NO제거시 O_2 를 공급하지 않은 경우에는 산화반응이 전혀 진행되지 않는



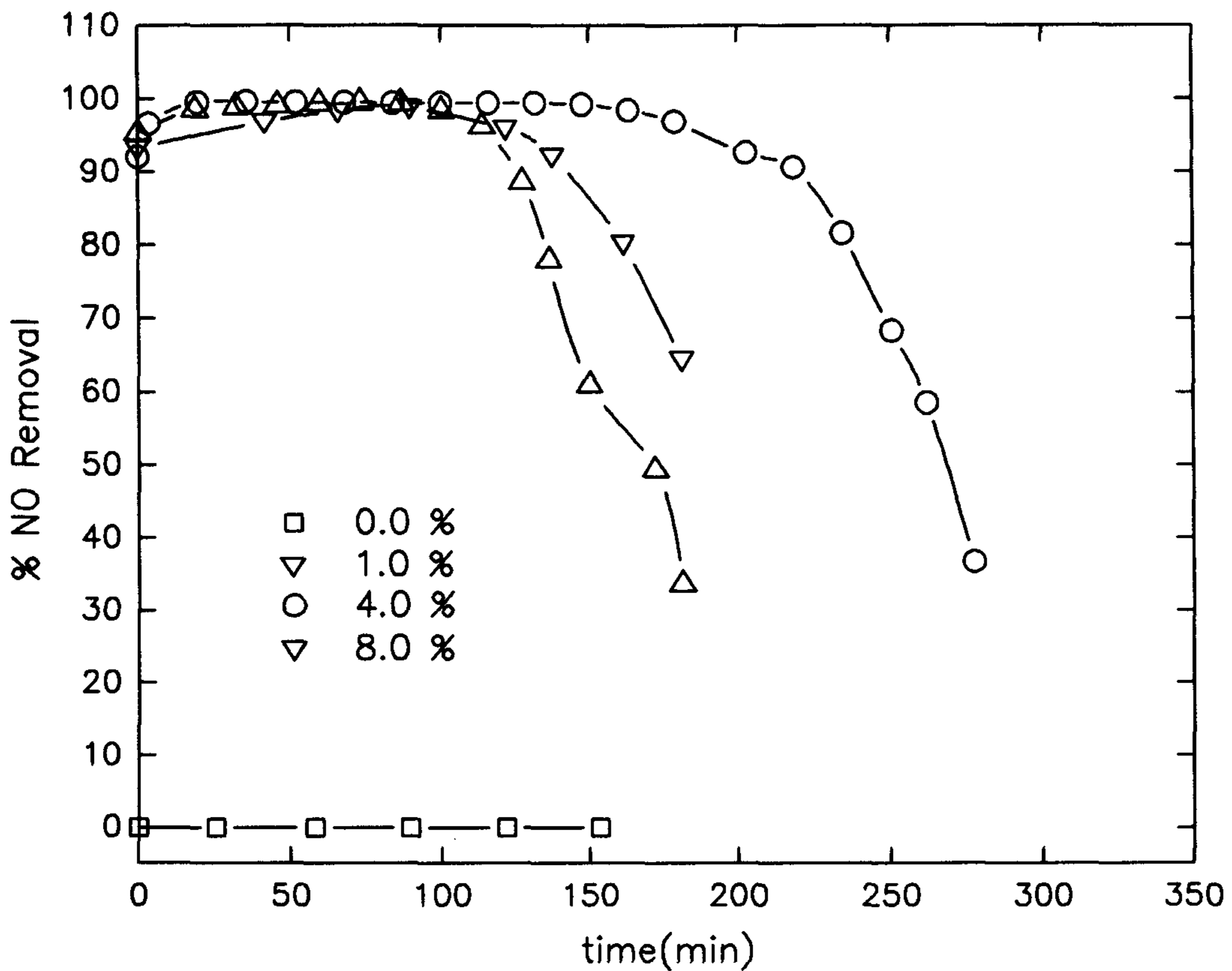
[Figure 4-5] NO removal efficiency of P_4 emulsion as a function of mixing degree. Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$; $p_{\text{O}_2} = 4.0\%$; $0.17\% \text{ w/w } P_4$.



[Figure 4-6] pH - time profile using P_4 emulsion. Reaction conditions were as follows; $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$; 0.17% w/w P_4



[Figure 4-7] Maximum and average % NO removal of P_4 emulsion as a function of flow rate. Reaction conditions were as follows. $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$; 0.17% w/w P_4 .



[Figure 4-8] NO removal efficiency of P₄ as a function of O₂ concentration in flue gas. Reaction conditions were as follows: T = 55 °C; P_{NO} = 550ppm; 0.17 w/w P₄.

것으로 보아 O₂의 존재는 인의 산화반응에 절대적임을 보여주고 있다. 또한 O₂ 농도가 8.0%인 경우는 4.0%에 비해 최고 제거효율은 다소 높아지게 되지만, 상대적으로 인과의 반응을 촉진함으로써 인의 소모율이 많게 되며, 1.0%인 경우에는 반응초기에는 작은 양의 O₂가 인과의 반응에 의해 NO를 제거하지만 시간이 지남에 따라 인의 잔유량이 감소되면 인과의 접촉효율이 감소됨으로 인해 NO제거효율은 급격히 감소됨을 보여준다.

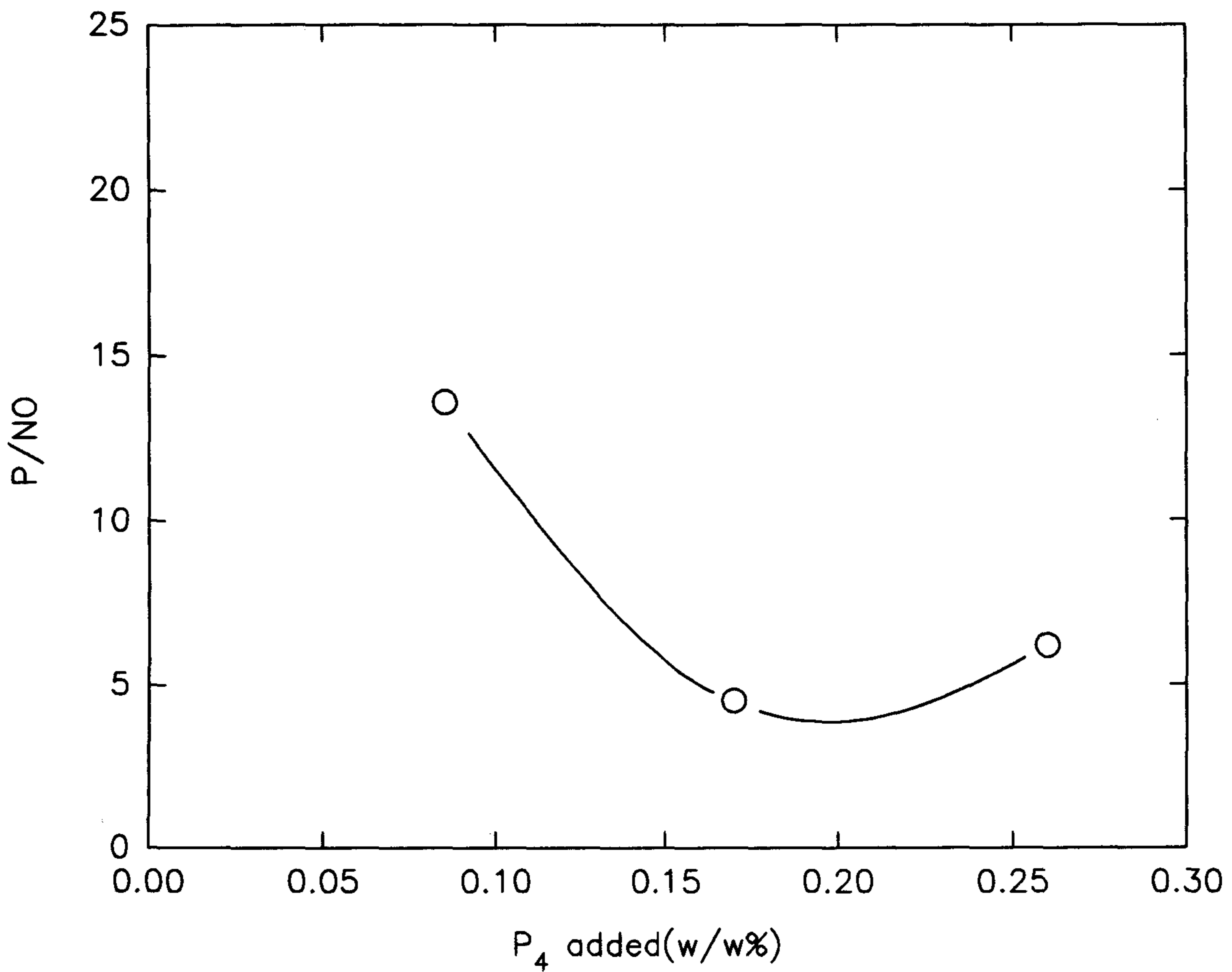
본 연구에서는 P/NO, 즉 인의 이용도(utilization)를 비교하기 위하여 다음과 같이 정의하였다.

$$P/NO = \frac{NO\text{제거에 소모된 } P_4\text{의 몰수}}{\text{제거된 } NO\text{ 몰수}} \quad (24)$$

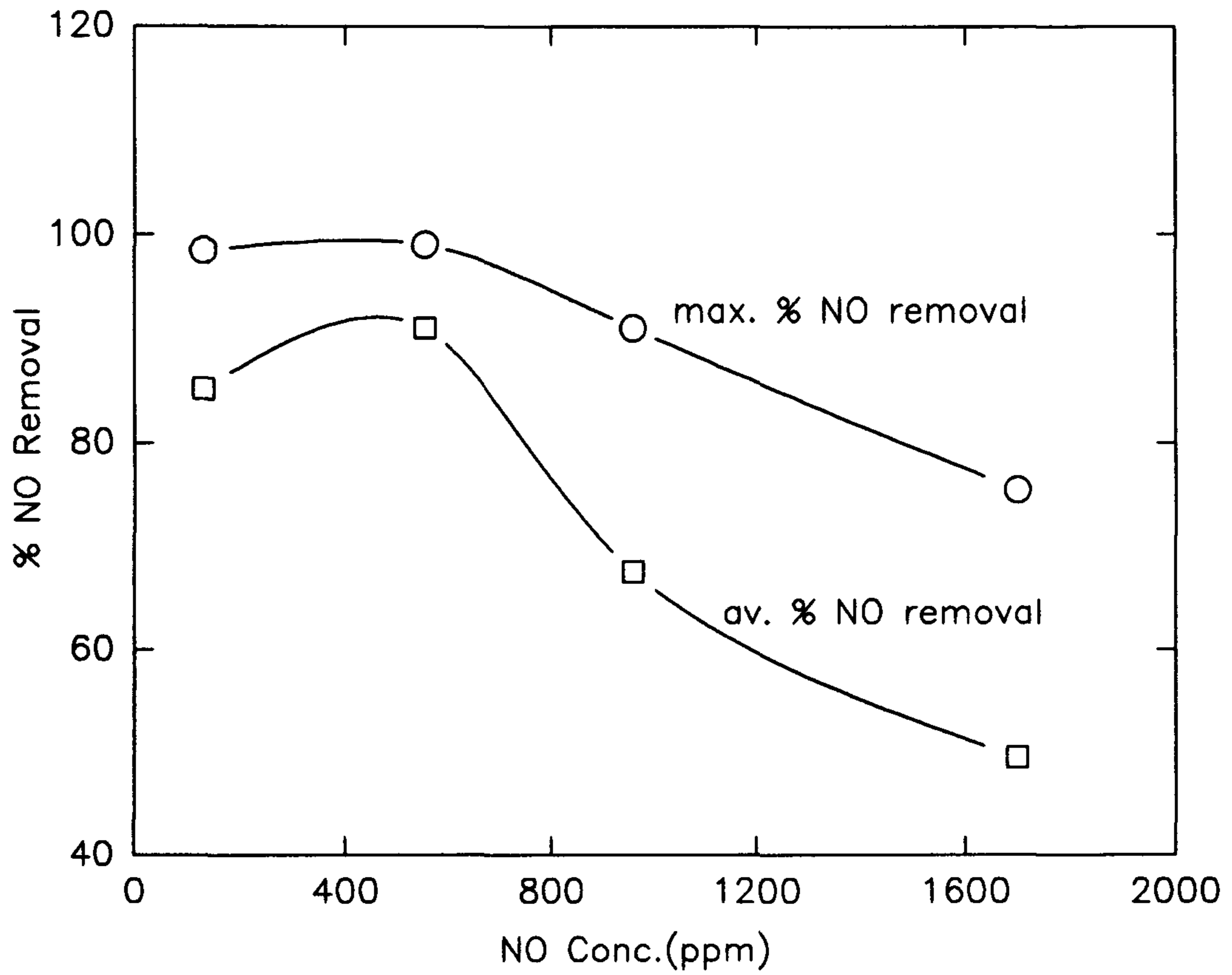
즉 시간에 따라 일정농도의 NO가스가 인과의 반응에 의해 제거되며, 인이 소비됨에 따라 NO의 제거효율이 낮아지게 되며, 현재 석탄화력발전소의 배출기준치인 350ppm에 이를때까지 제거된 총 NO의 몰수를 계산하였다. 또한 소비된 인의 양은 이 시점에서 반응기내에 남아있는 미반응된 인을 모아 무게를 측정하여 주입된 양에서 제하면 되지만 실제로는 많은 어려움이 있으며 본 실험조건에서 실험종결시 인의 완전 소모됨을 확인함에 의해 소비된 인의 양을 주입된 인의 양으로 계산하였다.

[그림 4-9]는 인의 첨가농도변화에 따른 P/NO의 변화로서 0.20 w/w P₄ 근처에서 최소값이 존재하고 첨가농도가 이 이하가 되면 반응에 참여하는 인의 양이 작아 주입되는 NO와 충분한 반응을 하지 못하며, 또한 0.20 w/w P₄ 이상이 되면 주입되는 NO에 비해 반응에 참여하는 인이 과잉으로 존재하기때문에 인의 소모량이 상대적으로 많이 됨을 나타내며, 인의 적정첨가범위가 존재함을 보여준다.

유입 NO가스의 농도를 130ppm에서 1700ppm 정도의 고농도로 변화시키면서 인첨가에 의한 NO의 제거효율의 변화를 측정한 결과를 [그림 4-10]에 나타내었다. 최대제



[Figure 4-9] P/NO ratio as a function of P_4 added. Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$; 700rpm.



[Figure 4-10] NO removal efficiency of P_4 emulsion as a function of NO concentration in flue gas. Reaction conditions were as follows; $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$; 0.17% w/w P_4 .

거효율은 저농도인 경우에는 100%에서부터 1700ppm인 경우에는 75%정도에 이르며, 평균제거효율도 85% - 50%정도에 도달함을 보여 준다. 이러한 결과로 부터 석탄이나 유류발전소, 또는 질산공정등 NO의 배출농도가 다양한 공정에서도 인침가에 의한 NO제거의 가능성을 볼 수 있다.

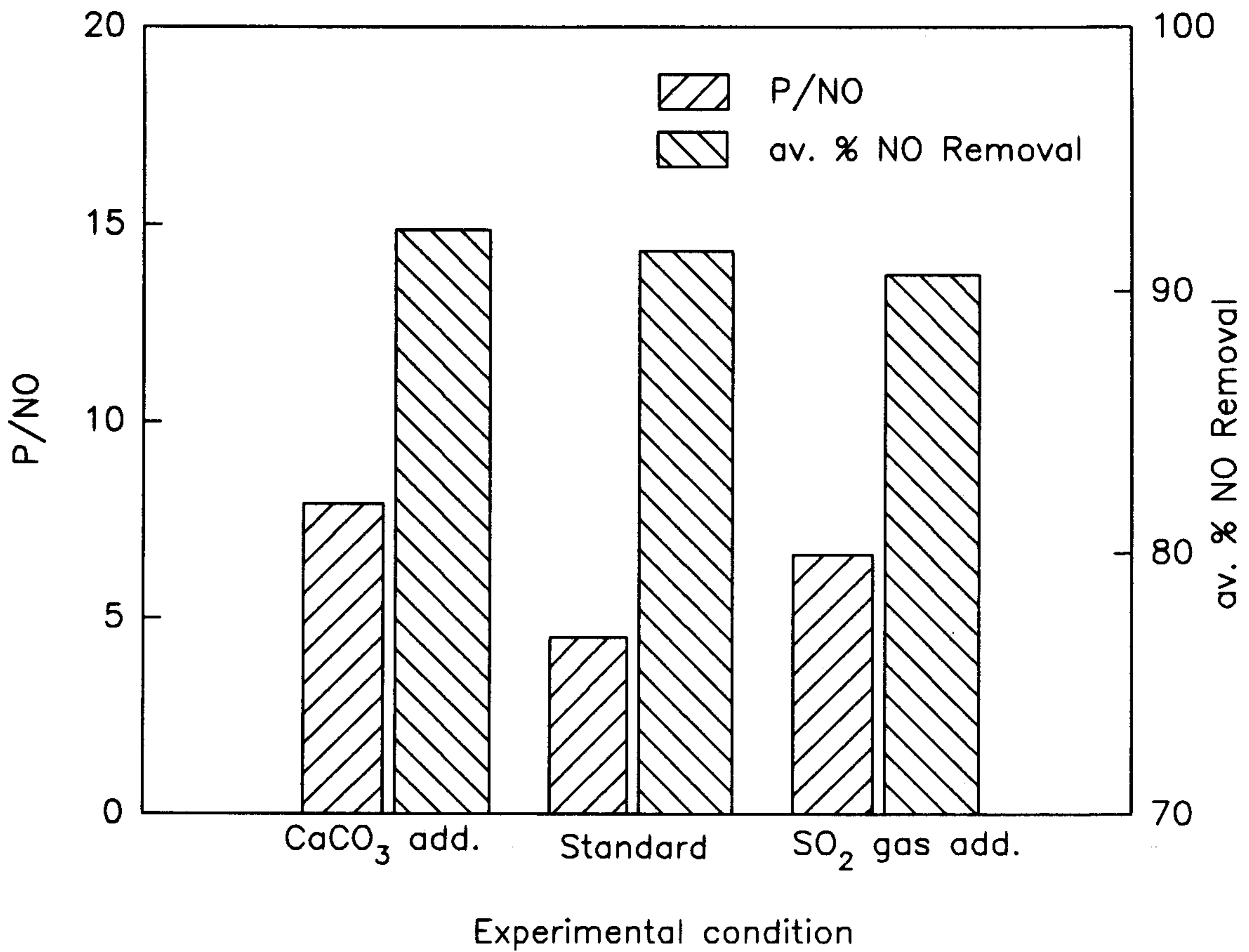
[그림 4-11]은 황인과 NO와의 반응시 다른 유입물의 존재에 따른 P/NO 비의 변화를 나타낸 것으로 석회석을 첨가한 경우는 반응용액의 pH가 7 이상에서 시작되었으나 평균제거효율은 석회석을 넣지 경우에 비해 다소 높았지만 P/NO비는 오히려 높아짐으로 인해 인의 이용도는 떨어짐을 보여준다. 또한 SO₂가스가 존재한 경우는 pH는 다소 낮은 상태에서 시작되었지만 평균제거효율이나 인의 이용도 모두가 낮아짐을 보여준다. 이것은 황인에 의한 NO의 반응은 pH에 의한 의존성보다는 황인과 인과의 접촉에 의한 반응이 주인자임을 보여준다.

2. 이온농도 분포와 오산화인의 회수

2.1 이온농도 분포

황인이 용액내에서 산소와 접촉하여 반응하면 짙은 흰연기로 보이는 오산화인(P₂O₅) 증기가 발생하고 이것이 수분을 흡수하여 인산액적을 형성하게 된다. 흰연기의 대부분은 반응기 용액에 흡수되지 않고 외부로 유출되며 이것이 방출되면 공해요인이 되므로 이를 제거하고 또한 부산물로 회수하기 위하여 반응기 다음에 두개의 물을 채운 1000ml 가스 세정관(washing column)을 직렬로 연결시키고 fritted disc로 bubbling시켜 통과시키면서 시간에 따라 용액을 IC로 분석하였다.

황인첨가에 의한 NO제거실험을 수행하기 전에, 황인의 산화반응에 의한 인화합물의 이온농도 분포를 확인하기 위하여, 초기에 반응기내에 황인 0.17w/w %를 첨가하고 질소와 산소(4%)의 혼합가스를 유입함에 의해 반응을 시작하였으며, 추가로 인을 공급하지 않았다.



[Figure 4-11] P/NO ratio and average % NO removal variation depend on additive presence. Reaction conditions were as follows: $T = 55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$; $0.17\% \text{ w/w } P_4$; $0.25\% \text{ w/w } \text{CaCO}_3$; $P_{\text{SO}_2} = 1900\text{ppm}$.

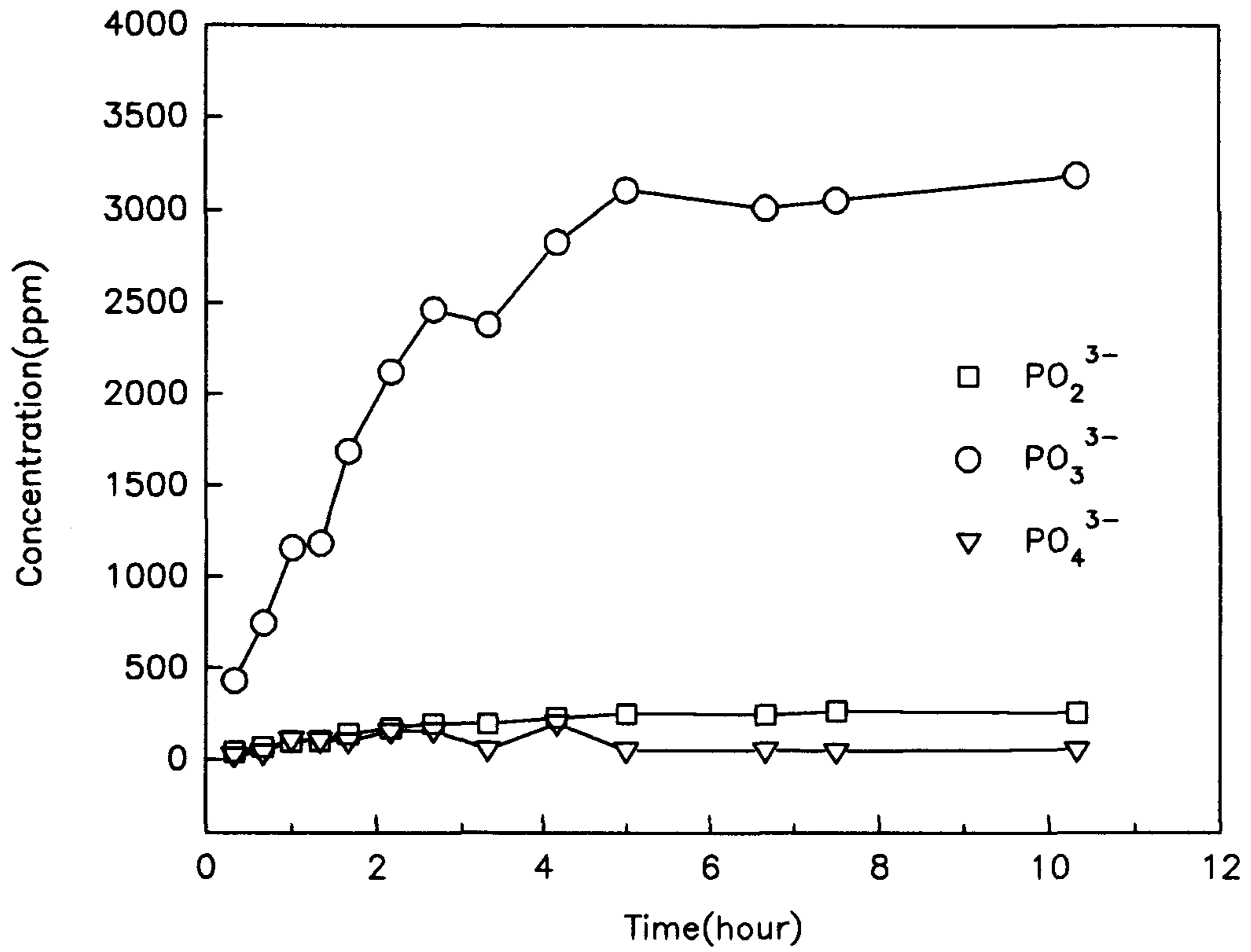
[그림 4-12]는 시간에 따른 반응기 용액내의 이온농도 변화를 나타낸 것이며, [그림 4-13]과 [그림 4-14]는 각각 첫번째 세정관, 두번째 세정관의 용액에 존재하는 이온농도 분포를 측정한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 PO_4^{3-} , PO_3^{3-} , PO_2^{3-} 의 농도는 시간에 따라 증가하다가 5시간 경과 후에는 반응기 내의 인이 모두 소비되어 이온 농도는 정상상태에 도달하였으며, 또한 반응기내에는 PO_4^{3-} 의 농도가 95% 이상을 차지하고 있으며, PO_3^{3-} 는 5%미만이며, PO_2^{3-} 의 농도는 미량에 지나지 않음을 볼 수 있다. 식(15),(16),(17)에서 제시된 반응의 속도식에 관한 발표가 없어서 생성속도는 알 수 없으며, 다만 생성된 H_3PO_3 는 산소와의 산화반응에 의해 반응이 진행되어 H_3PO_4 로 생성된다⁽¹⁸⁾는 것도 PO_4^{3-} 의 농도가 PO_3^{3-} 나 PO_2^{3-} 에 비해 높은 이유중의 하나라 할 수 있다.

[그림 4-15]는 반응기와 세정관 이온농도를 모두 합한 농도에서 각 이온의 비율의 변화를 나타내었다. 정상상태에 도달했을 때의 각 비율을 보면 PO_4^{3-} 는 92.8%, PO_3^{3-} 는 6.0%이며, PO_2^{3-} 는 1.2%에 지나지 않음을 보여 주며, PO_4^{3-} 의 농도는 PO_3^{3-} 에 비해 약 15배 정도 많음을 나타낸다.

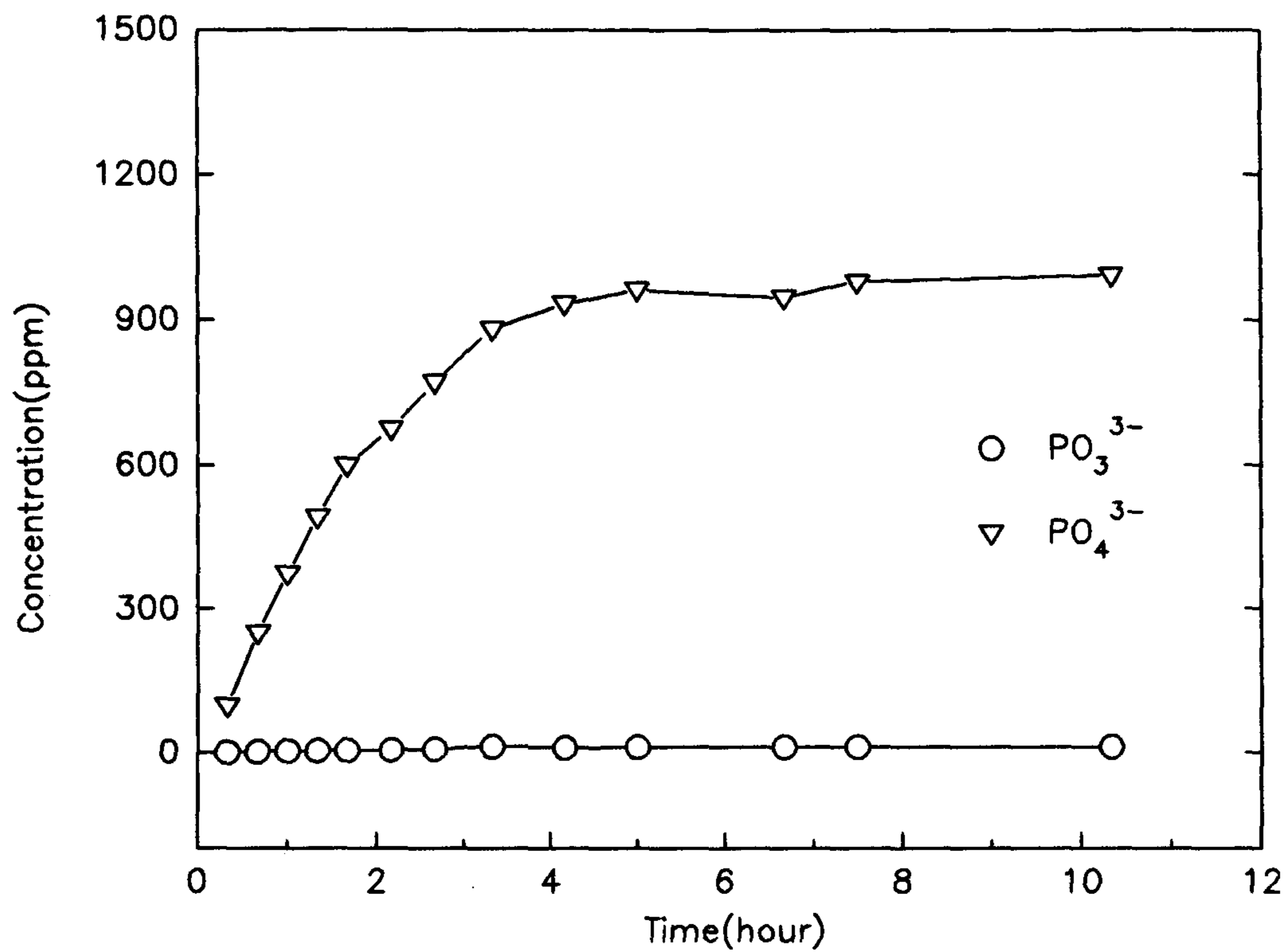
[그림 4-16]은 황인첨가에 의한 NO제거실험시 시간에 따른 반응기 용액내의 이온농도 변화를 나타낸 것으로서, [그림 4-12]의 경우와는 다르게 NO의 반응 후 배출농도가 350ppm에 도달하면 인을 추가로 공급하는 방법으로 실험을 수행한 결과이다. 인을 계속 공급함으로 인해 각 이온농도는 계속 증가하는 경향을 보이고 있다.

[그림 4-17]과 [그림 4-18]은 각각 첫번째 세정관, 두번째 세정관의 용액에 존재하는 이온농도 분포를 측정한 것으로 두번째 세정관의 이온분포는 다소 특이한 경향을 보여주고 있다. 즉 PO_4^{3-} 농도가 PO_3^{3-} 에 비해 그리 크지 않음을 보여주고 있는데, 이것은 H_3PO_3 에 비해 H_3PO_4 가 물에 매우 잘 녹기때문인 것⁽¹⁸⁾으로 생각된다. 즉 반응기와 첫번째 세정관에서 대부분의 H_3PO_4 가 용해되었기 때문에 상대적으로 덜 용해된 H_3PO_3 의 농도가 높아진 것으로 보인다.

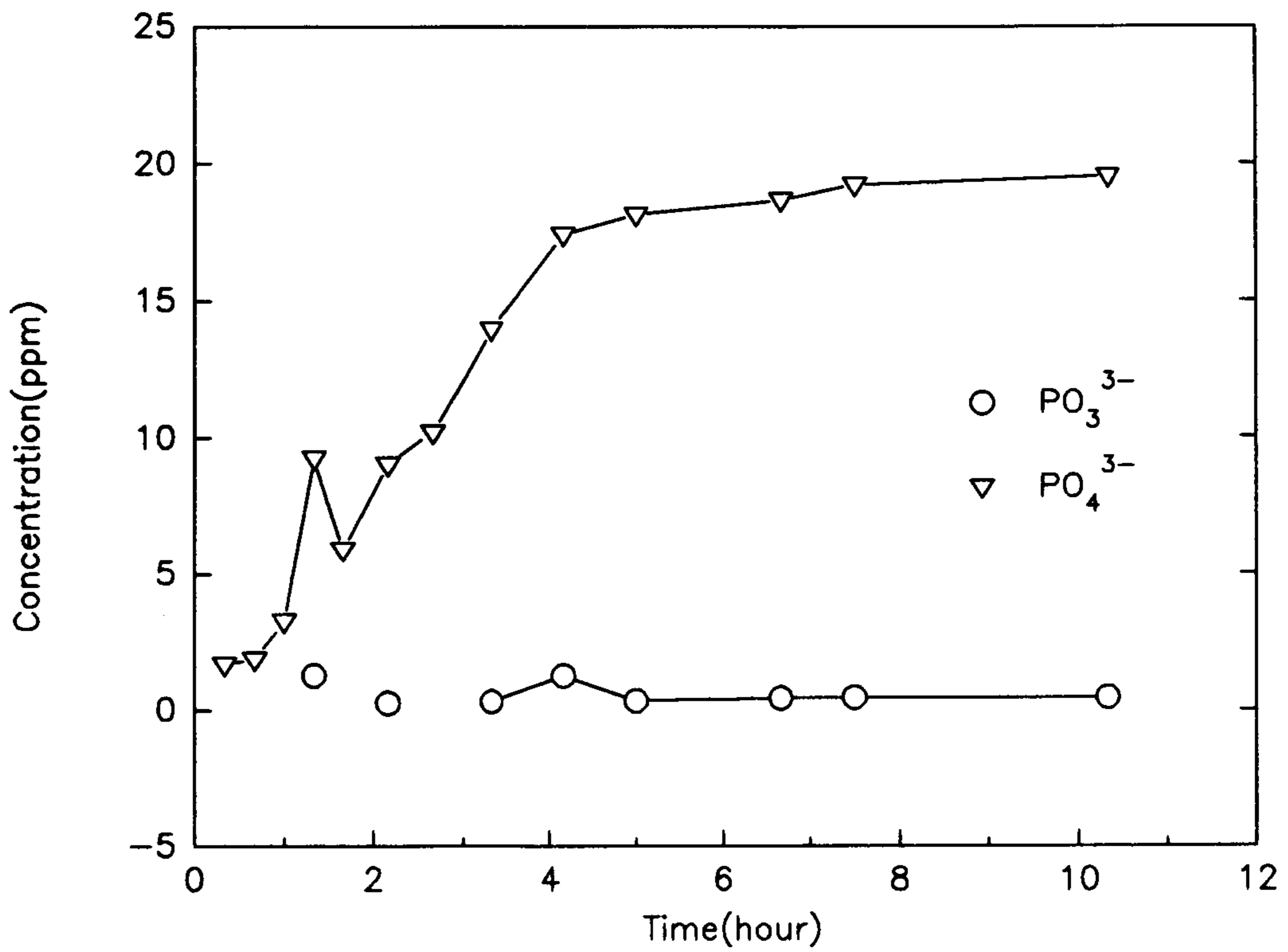
[그림 4-19]는 전체용액(반응기와 세정관)의 이온농도에서 각 이온의 비율의 변화



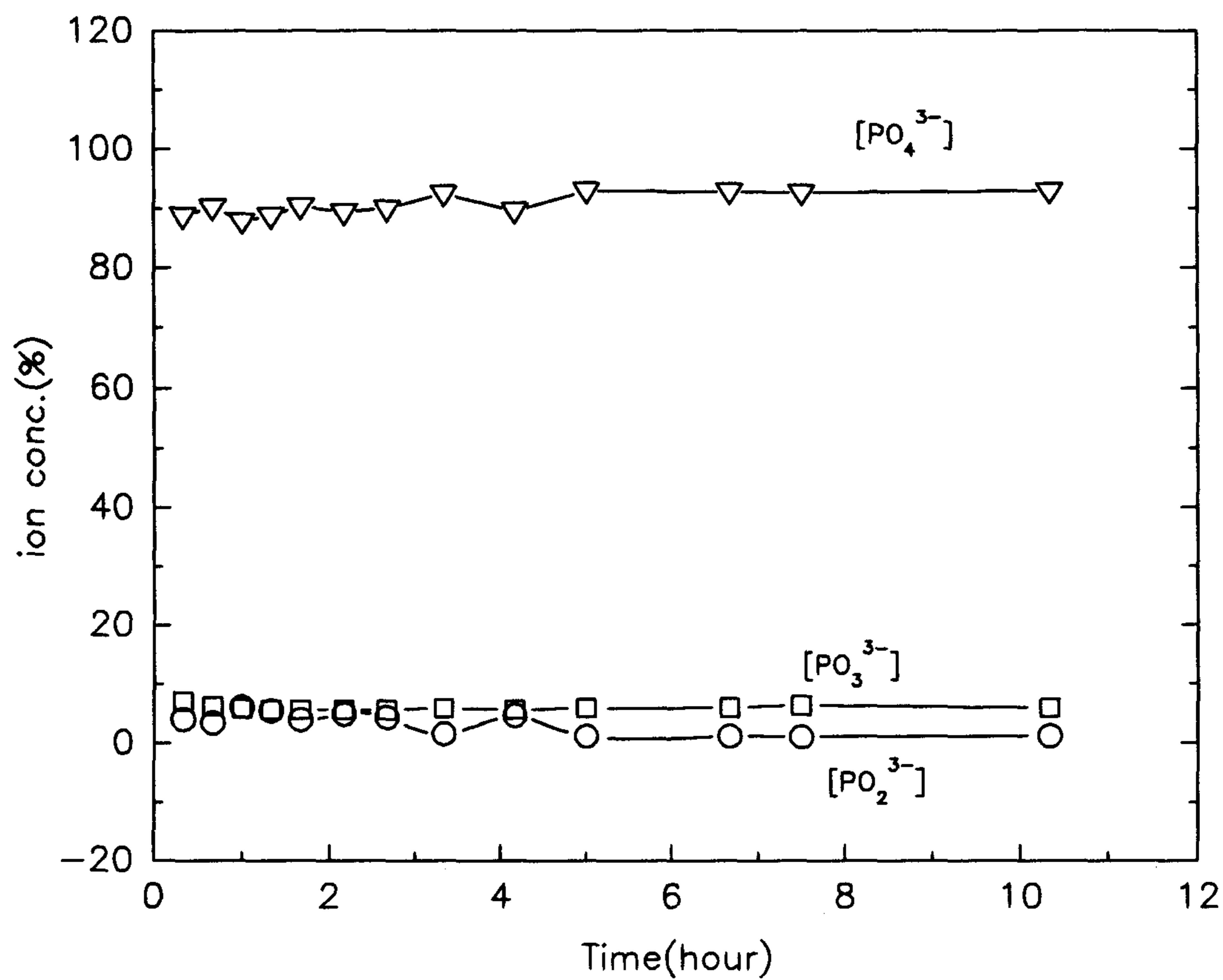
[Figure 4-12] Concentration of P₄-derived anions in the reactor as a function of time. T=55 °C; P_{O2}=4.0%; P₄=0.17w/w%.



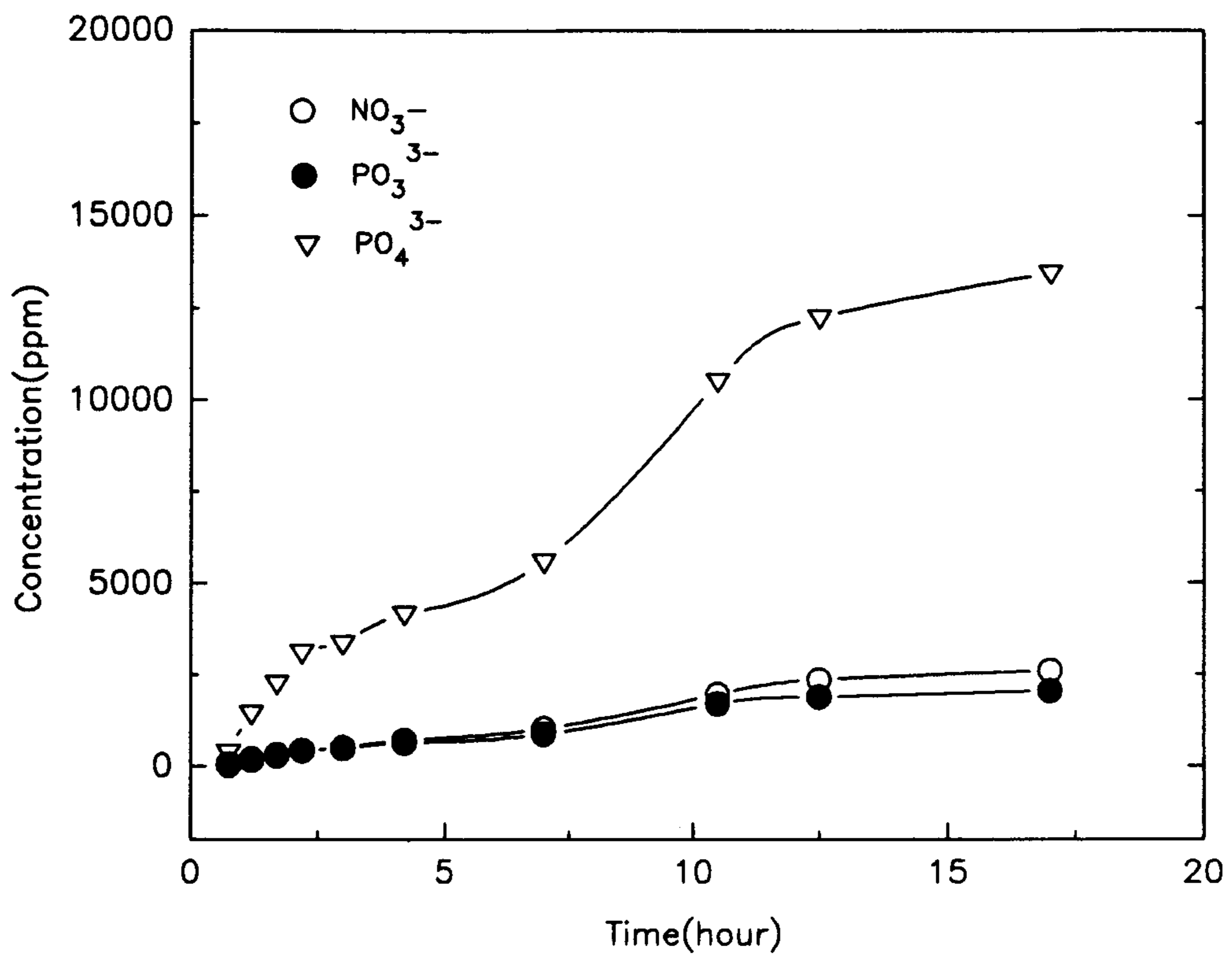
[Figure 4-13] Concentrations of P_4 -derived anions in the 1st washing column as a function of time. $T=55\text{ C}$; $\text{P}_{\text{O}_2}=4.0\%$; $\text{P}_4=0.17\%$.



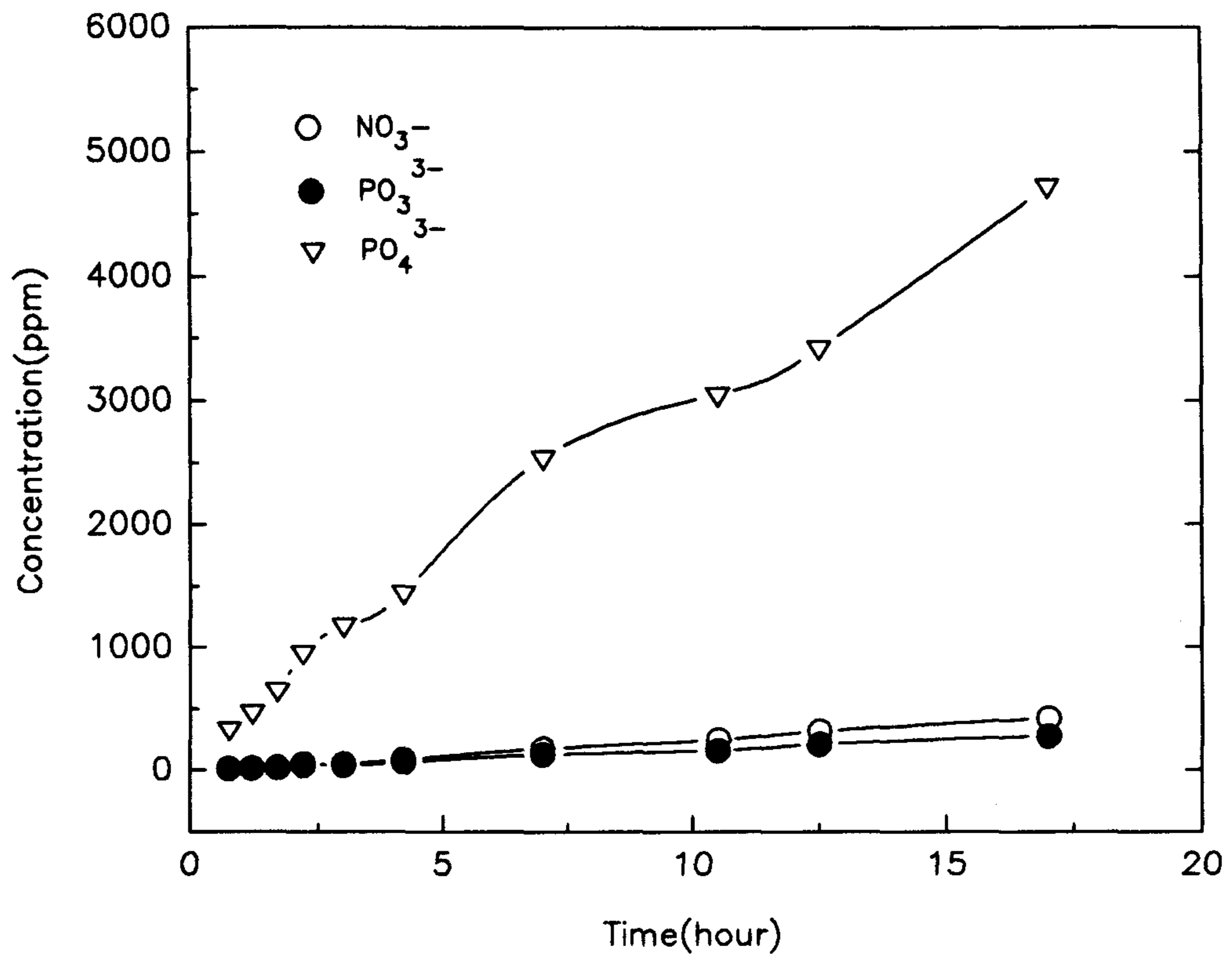
[Figure 4-14] Concentrations of P_4 -derived anions in the 2nd washing column as a function of time. $T=55\text{ C}$; $\text{P}_{\text{O}_2}=4.0\%$; $\text{P}_4=0.17\%$.



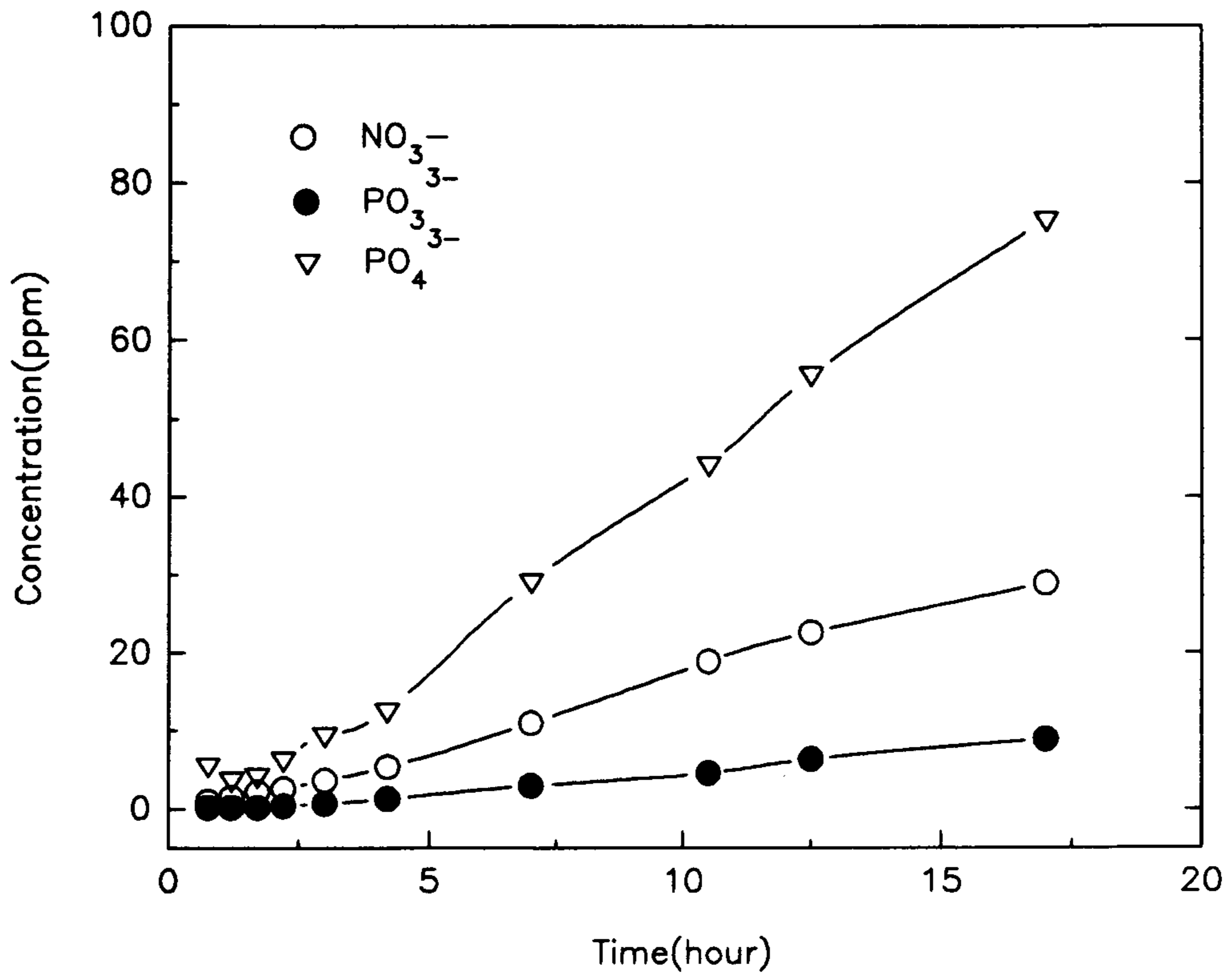
[Figure 4-15] Ion concentration ratio in the scrubber as a function of time
 Reaction conditions were as follows: $T = 55^{\circ}C$; $P_{O_2} = 4.0\%$;
 $P_{O_2} = 4.0\%$.



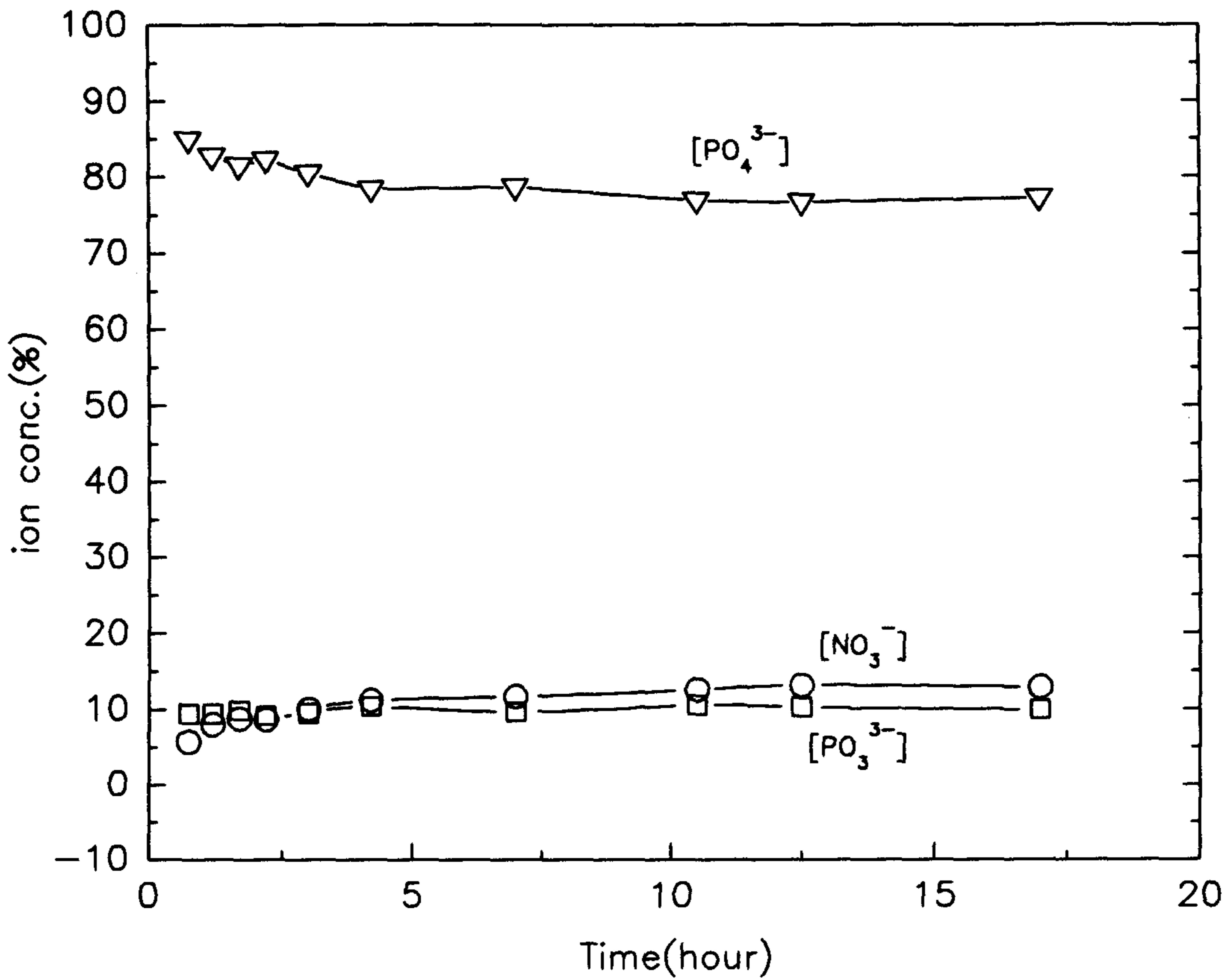
[Figure 4-16] Concentration of NO_3^- and P_4 -derived anions in the reactor as a function of time. Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 4-17] Concentration of NO_3^- and P_4 -derived anions in the 1st washing column as a function of time. Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 4-18] Concentration of NO_3^- and P_4 -derived anions in the 2nd washing column as a function of time. Reaction conditions were as follows $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 4-19] Ion concentration ratio in the scrubber as a function of time.
 Reaction conditions were as follows: $T = 55^{\circ}C$; $P_{NO} = 550ppm$;
 $P_{O_2} = 4.0\%$.

를 나타내었다. 정상상태에 도달했을 때 각 분율을 보면 PO_4^{3-} 는 77.0%, PO_3^{3-} 는 12.9%, PO_2^{3-} 는 10.1%로서, PO_3^{3-} 에 대한 PO_4^{3-} 의 농도는 NO를 넣지않은 경우에 비해 ½에 해당되는 7.6배에 지나지 않음을 볼 수 있다.

[그림 4-20]은 전체용액에서 P/NO의 값을 시간에 따라 도시한 것이다. 반응초기의 비정상상태에서는 인의 첨가량이 많음으로 인해 실제반응에 참여하지 않고 소비되는 양이 큰 것을 알 수 있으며, 약 10시간 경과 후 본 시스템이 정상상태에 도달한 후에는 P/NO의 값이 6.8정도를 보여주고 있다. 이러한 경향으로 보아 인의 이용도나 NO의 제거효율을 비교하고자 할때는 인의 연속주입에 의한 실험이 바람직한 것을 알 수 있다.

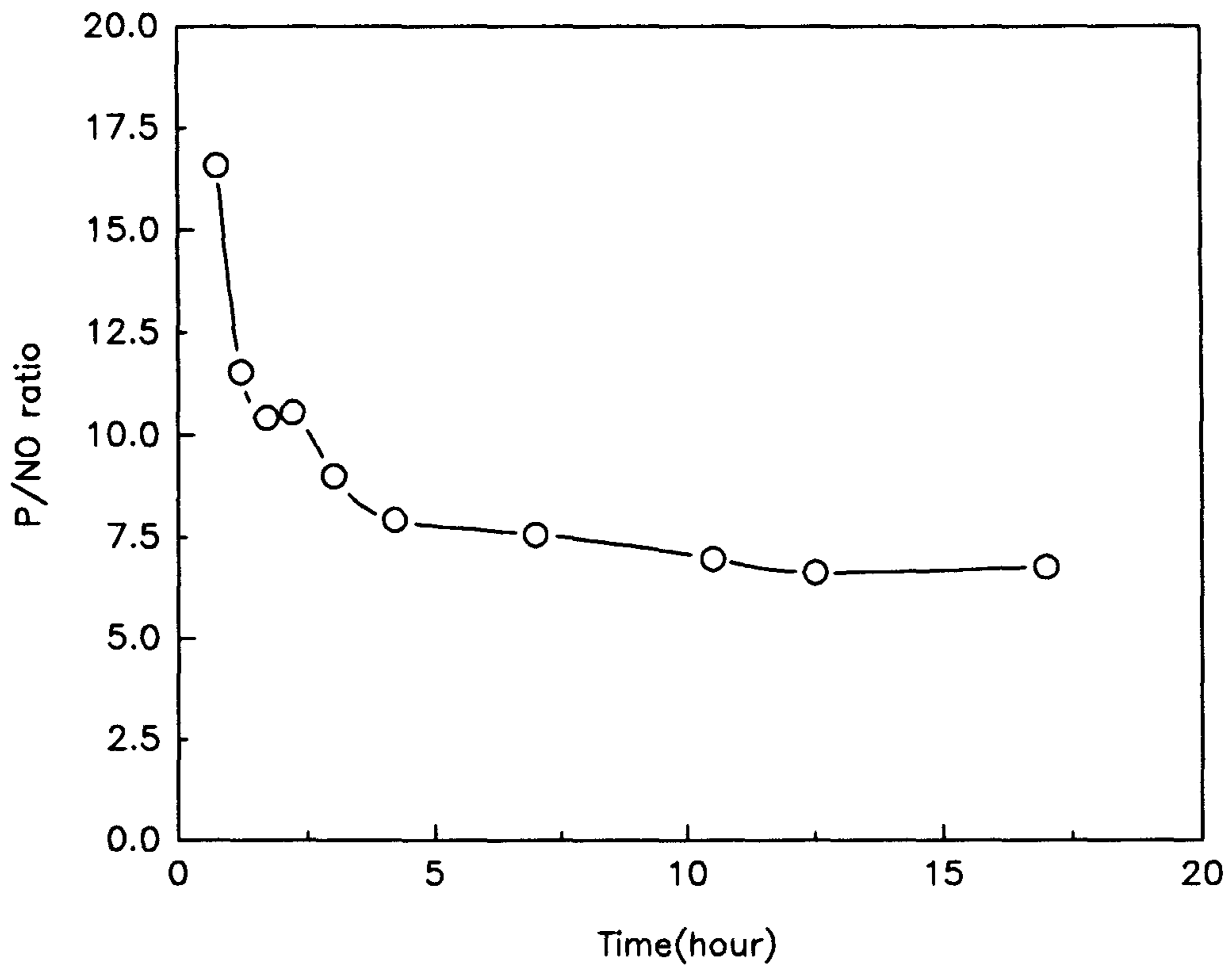
2.2 오산화인의 회수

황인의 산화반응에 의해 생성된 흰연기를 인산으로 회수하기 위하여 2개의 세정관을 설치하였으며, 반응기와 세정관내에 분포된 음이온의 이온농도에서 PO_3^{3-} 와 PO_4^{3-} 로 분석되는 H_3PO_3 와 H_3PO_4 의 농도를 시간에 따라 구한 것을 [그림 4-21]과 [그림 4-22]에 나타내었다. 이 경우에 NO가스는 주입하지 않고 공기만 이용하였다.

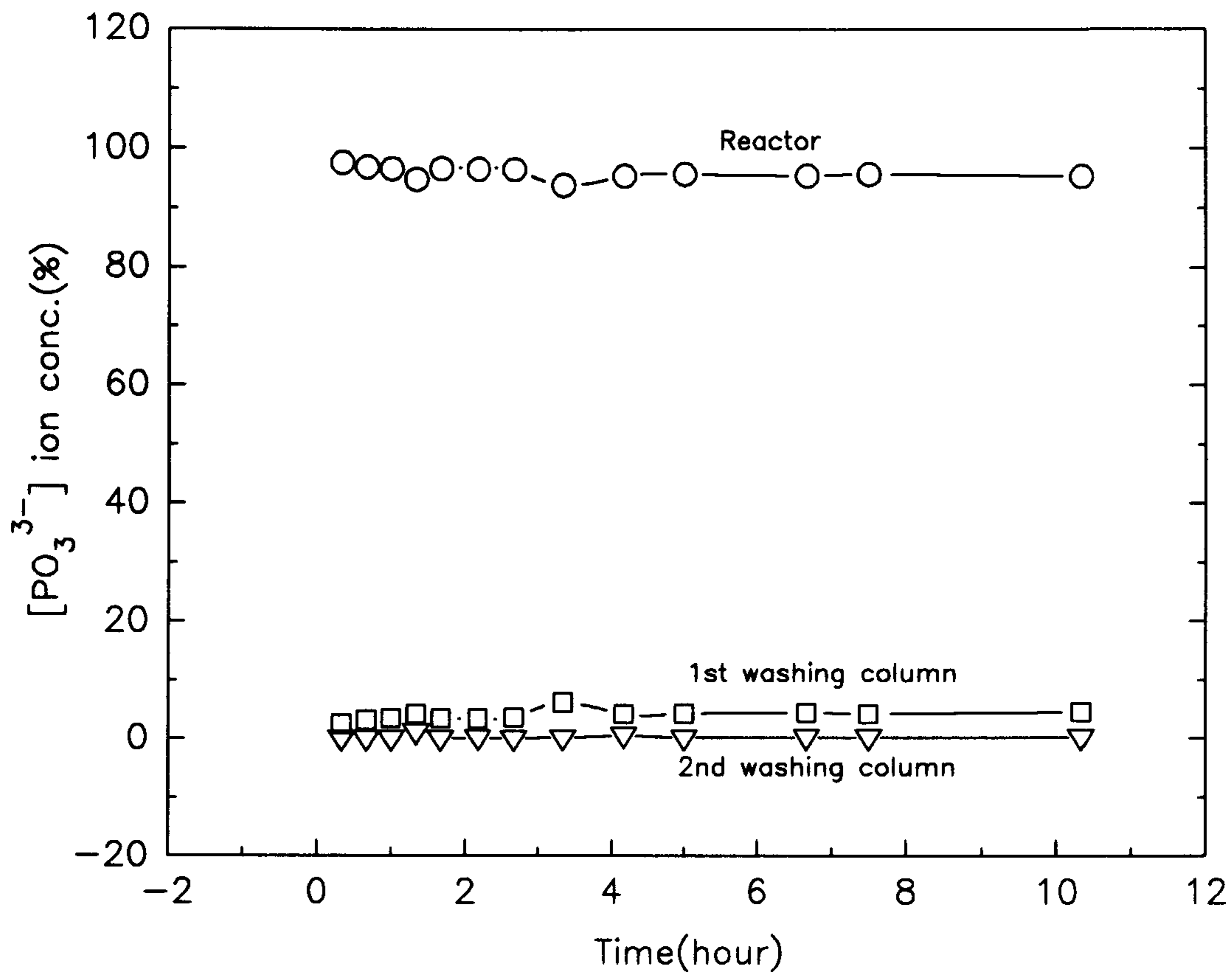
그림에서와 같이 반응기에는 전체이온 농도의 95.4%가 존재하며, 첫번째 세정관에 4.44%, 그리고 두번째 세정관에는 0.16%가 존재함을 보여 준다. 즉 반응기로 부터 배출된 흰 연기의 96.5%는 간단한 fritted disc로 된 기포반응기(bubbling reactor)에 의해 대부분이 회수됨을 보여준다.

H_3PO_4 의 경우에는 [그림 4-22]에서와 같이 반응기에는 전체이온 농도의 75.5%가 존재하며, 첫번째 세정관에 24.0%, 그리고 두번째 세정관에는 0.5%가 존재한다. H_3PO_3 에 비해 반응기에 다소 작은 양이 존재하는 것은 물에 대한 용해도가 H_3PO_3 에 비해 낮기때문이다. 또한 반응기로 부터 배출된 흰 연기의 98.0%를 회수할 수 있음을 보여 준다.

또한 유입가스중에 NO가스가 포함된 경우에는 다소 다른 경향을 보여주고 있다.

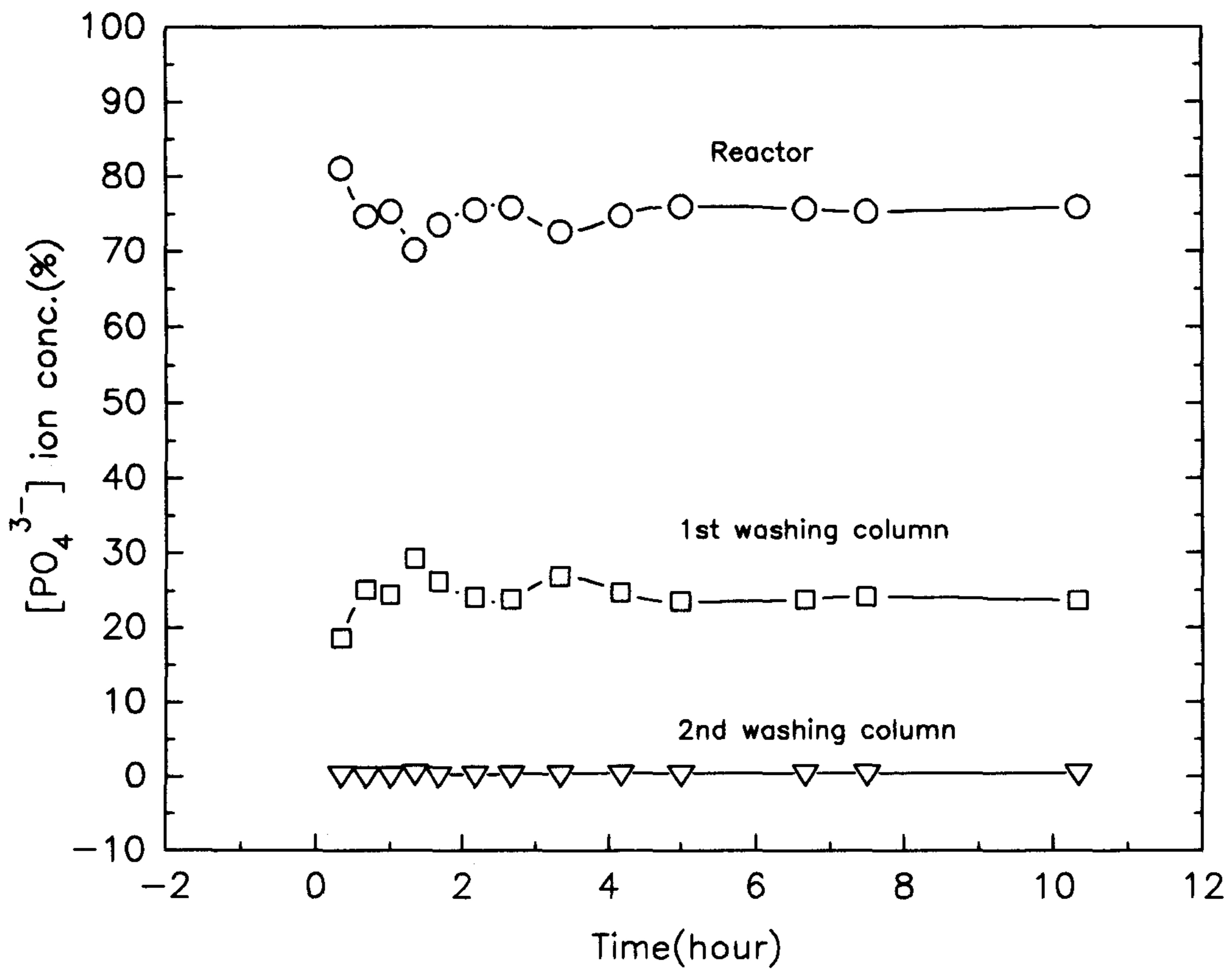


[Figure 4-20] Total P/NO ratio as a function of time in the scrubber solution
Reaction conditions were as follows; $T = 55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$;
 $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 4-21] PO_3^{3-} ion concentration in the scrubber as a function of time

Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ C$; $P_{O_2} = 4.0\%$;
 $P_4 = 0.17w/w\%$.



[Figure 4-22] $[PO_4^{3-}]$ Ion concentration in the scrubber as a function of time
 Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ C$; $P_{O_2} = 4.0\%$;
 $P_4 = 0.17w/w\%$.

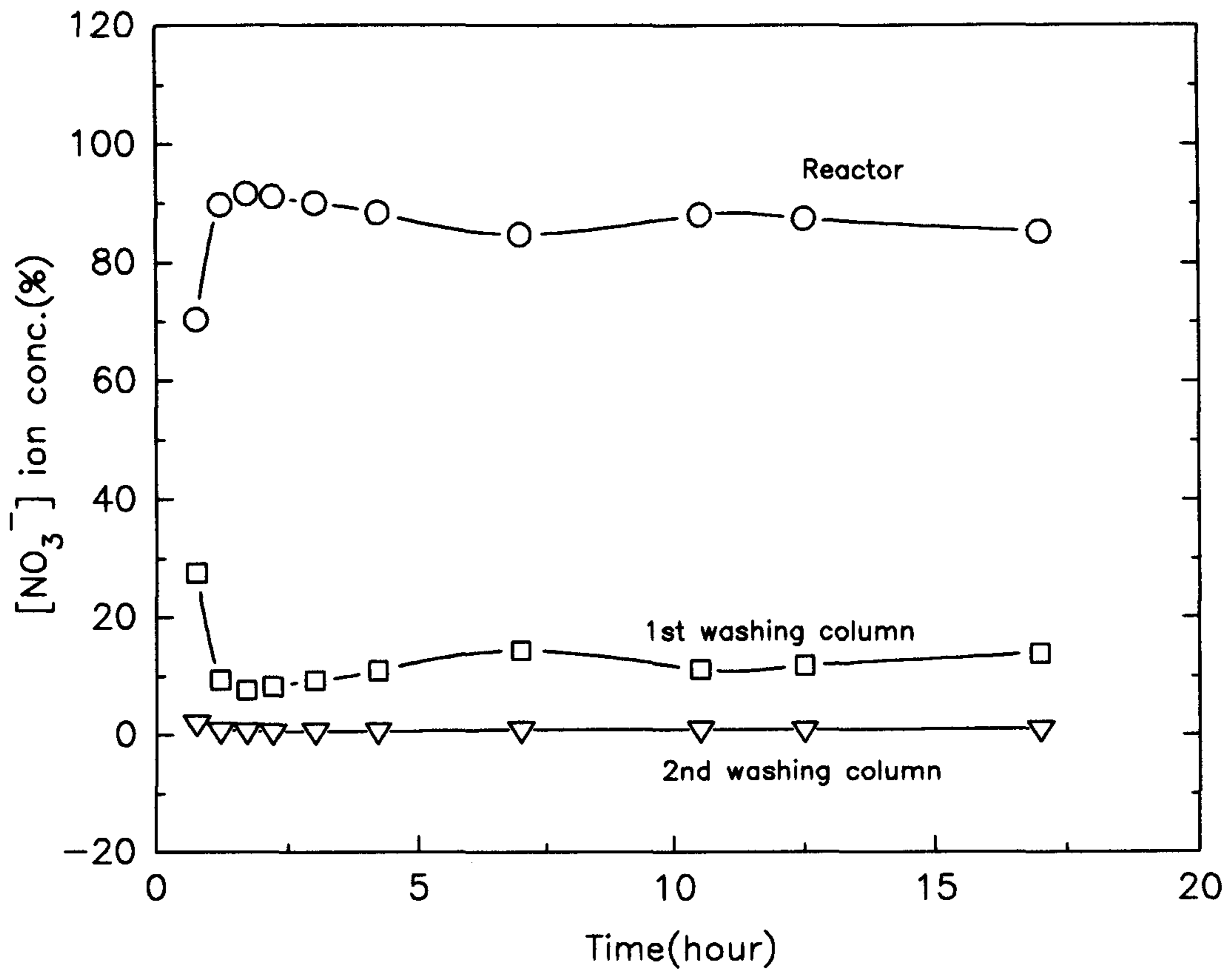
[그림 4-23]은 전체이온 농도중에 용해된 NO_3^- 의 시간에 따른 농도변화로서, NO가 산화되어 형성된 NO_2 가 물에 용해되어 생성된 것이다. 이 경우에도 반응기에서 배출된 HNO_3 의 93.9%가 첫번째 세정관에서 용해됨을 보여주고 있다. [그림 4-24]와 [그림 4-25]는 각각 전체이온 농도중에 용해된 PO_3^{3-} 와 PO_4^{3-} 의 시간에 따른 농도변화로서, NO가스가 주입되지 않은 경우에 비해 반응기와 두번째 세정관에서 각각의 농도는 다소 낮아졌으며, 오히려 첫번째 세정관의 농도는 증가된 것을 볼 수 있으며 이것은 환연기의 회수효율을 증가시키는 좋은 결과라 할 수 있다.

이와같은 결과를 볼때, 배출되는 인산액적의 98% 이상을 일차 세정칼럼에서 회수할 수 있으며 물에 대한 인산의 용해도는 $2340\text{ml}/100\text{g H}_2\text{O}$ 로서 인산액적을 계속적으로 통과시키면 고농도의 인산을 회수할 수 있음을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 환연기를 제거 또는 회수하기 위하여 Chang등이 제시한 mist collector⁽¹⁷⁾에 비해 효율적이고, 경제적인 측면으로도 좋은 결과임을 나타낸다.

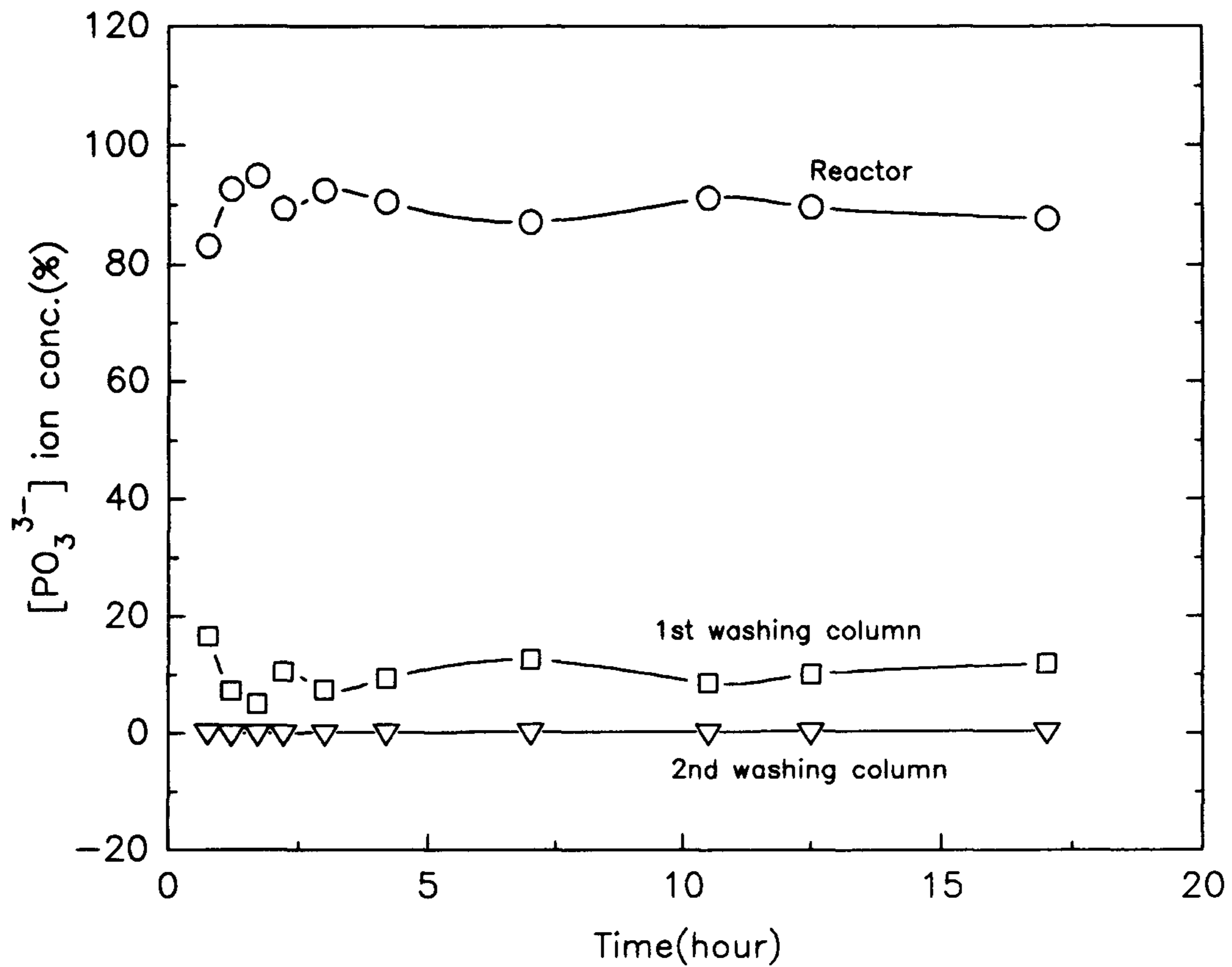
3. P_4 의 산화반응 속도

반응기 내에서 NO제거 반응시 P_4 의 산화속도와 반응에 의해 생성된 화합물들을 파악하기 위해 교반속도, P_4 의 주입량, 배가스 유량 및 산소 농도를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 또한 용액내의 이온농도 변화는 용액으로 부터 시간에 따라 시료를 채취하여 IC로 분석하여 구했다.

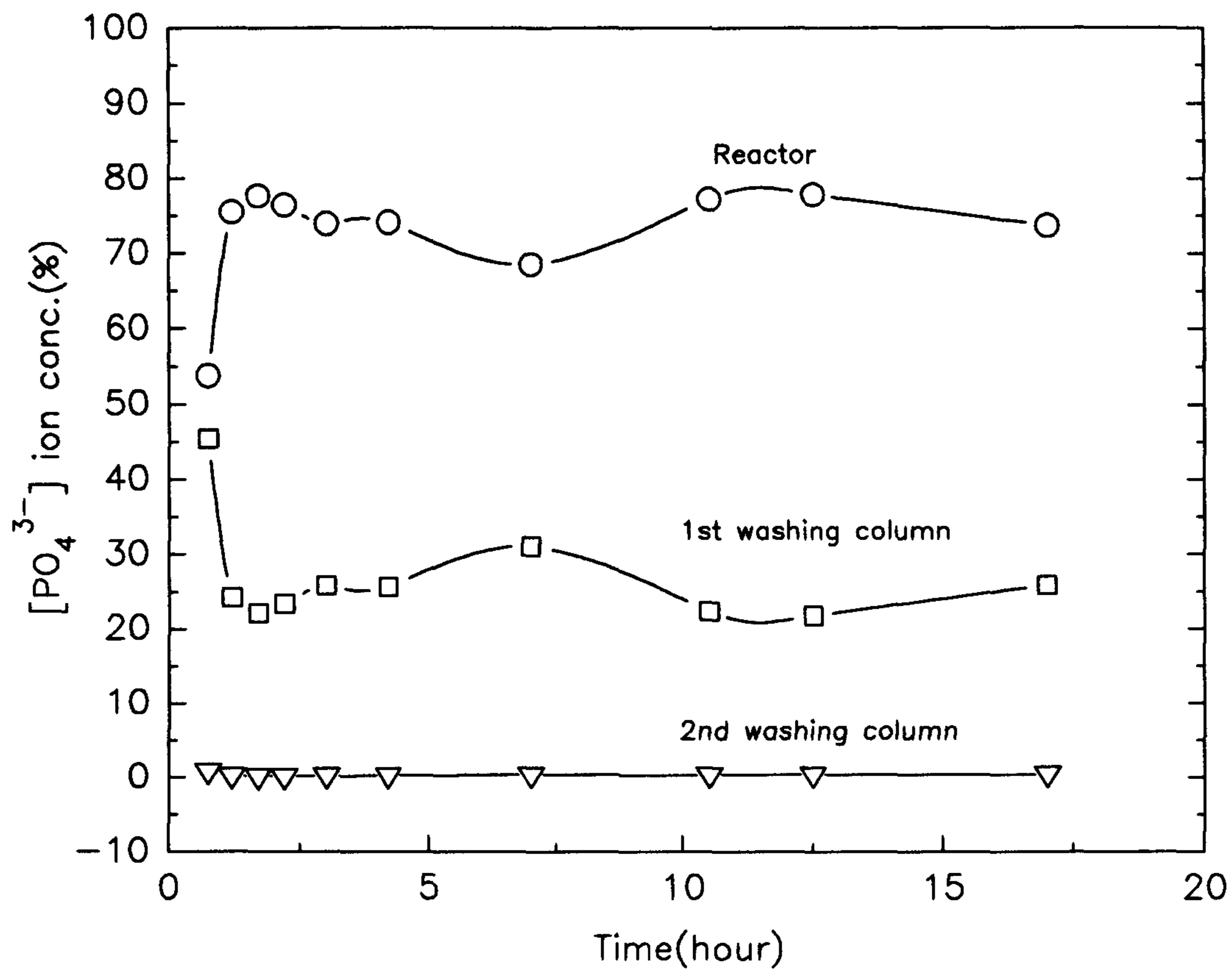
Komiyama등⁽¹⁹⁾에 의하면 기포반응기에서 일어난 기액반응의 일반적인 속도식은 물질전달 항인 ($K_L a$)와 용질의 농도 항인 [Conc]의 관계로 나타낼 수가 있음을 보였다. 즉 반응에 의한 용질의 소비속도식, r_{P_4} 는 ($K_L a$)와 [C]의 관계는 다음 (25)식 같다.



[Figure 4-23] $[\text{NO}_3^-]$ Ion concentration in the scrubber as a function of time
 Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$;
 $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 4-24] $[\text{PO}_3^{3-}]$ Ion concentration in the scrubber as a function of time
 Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 550\text{ppm}$;
 $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 4-25] $[PO_4^{3-}]$ ion concentration in the scrubber as a function of time
 Reaction conditions were as follows: $T = 55^\circ C$; $P_{NO} = 550ppm$;
 $P_{O_2} = 4.0\%$.

$$r_c = k [k_L a]^m (\text{Conc})^n \quad (25)$$

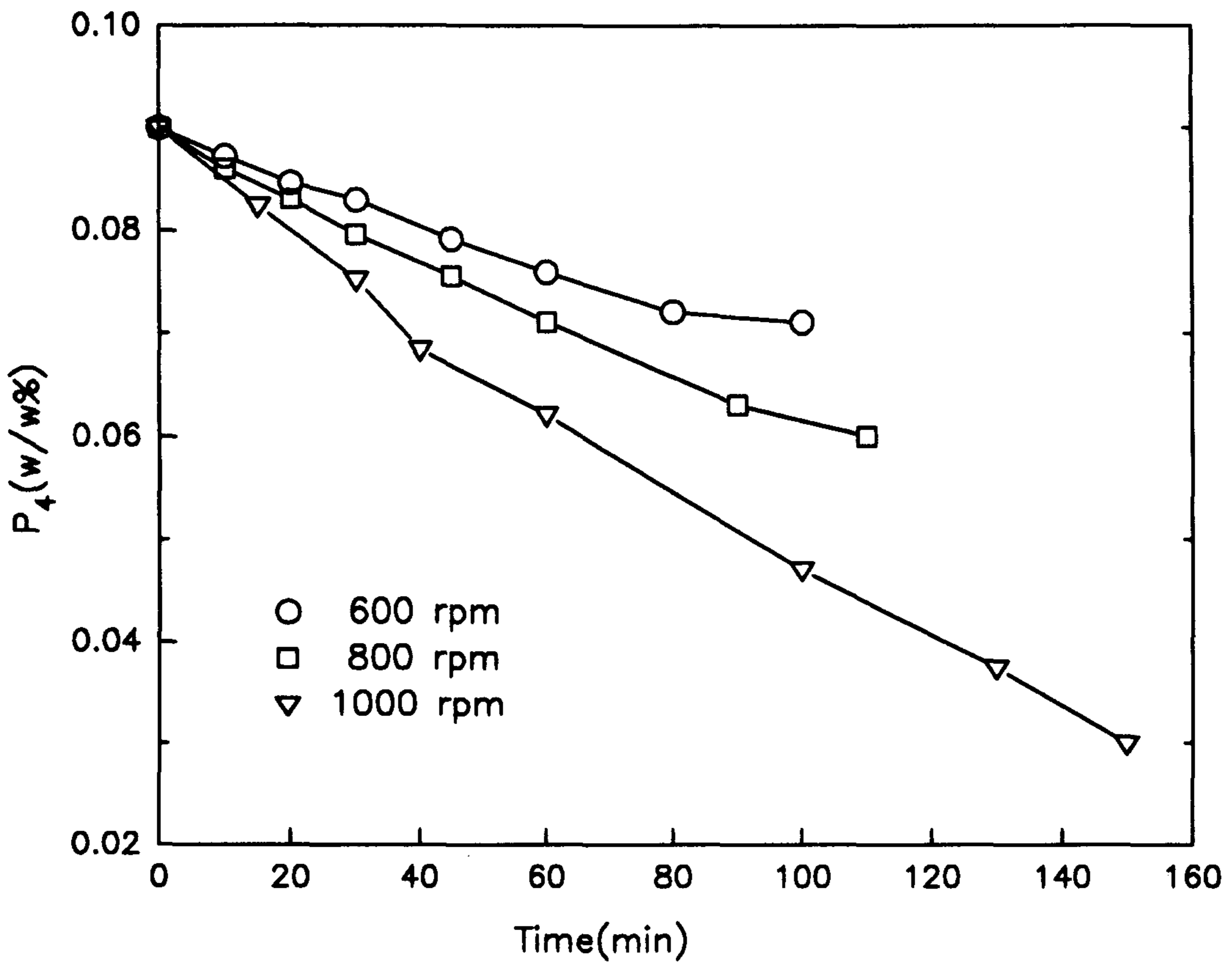
여기서 상수 k, m, n은 실험을 통하여 구할 수 있다.

본 연구에서 물질전달 항인 ($K_L a$)는 교반속도, 배가스의 유입속도 및 gas sparger 각 구멍의 크기 와 수면으로 부터의 깊이등과 밀접한 관계가 있으며, 이것의 각각의 영향을 살펴보았다. [그림 4-26]은 교반속도의 변화와 시간에 따른 주입한 황인의 잔류량을 나타낸 것으로 700rpm이하에서는 초기에는 시간에 비례하여 감소되지만 약 100분 이후에는 황인이 비중때문에 반응조 전체에 고루 분산되지 못하여 산화반응이 진행되지 못하고 있음을 보여주며, 1000rpm에서는 반응이 시간에 따라 계속적으로 일어나고 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 방법으로 배가스의 유입속도 및 gas sparger 각 구멍의 크기 와 수면으로 부터의 깊이등의 영향을 실험하여 본 연구에서는 물질전달에 의한 영향을 최소화 할 수 있는 영역을 선정하였으며, 이를 기준하여 식(25)에서 물질전달 항은 배제하였다. 따라서 식(25)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

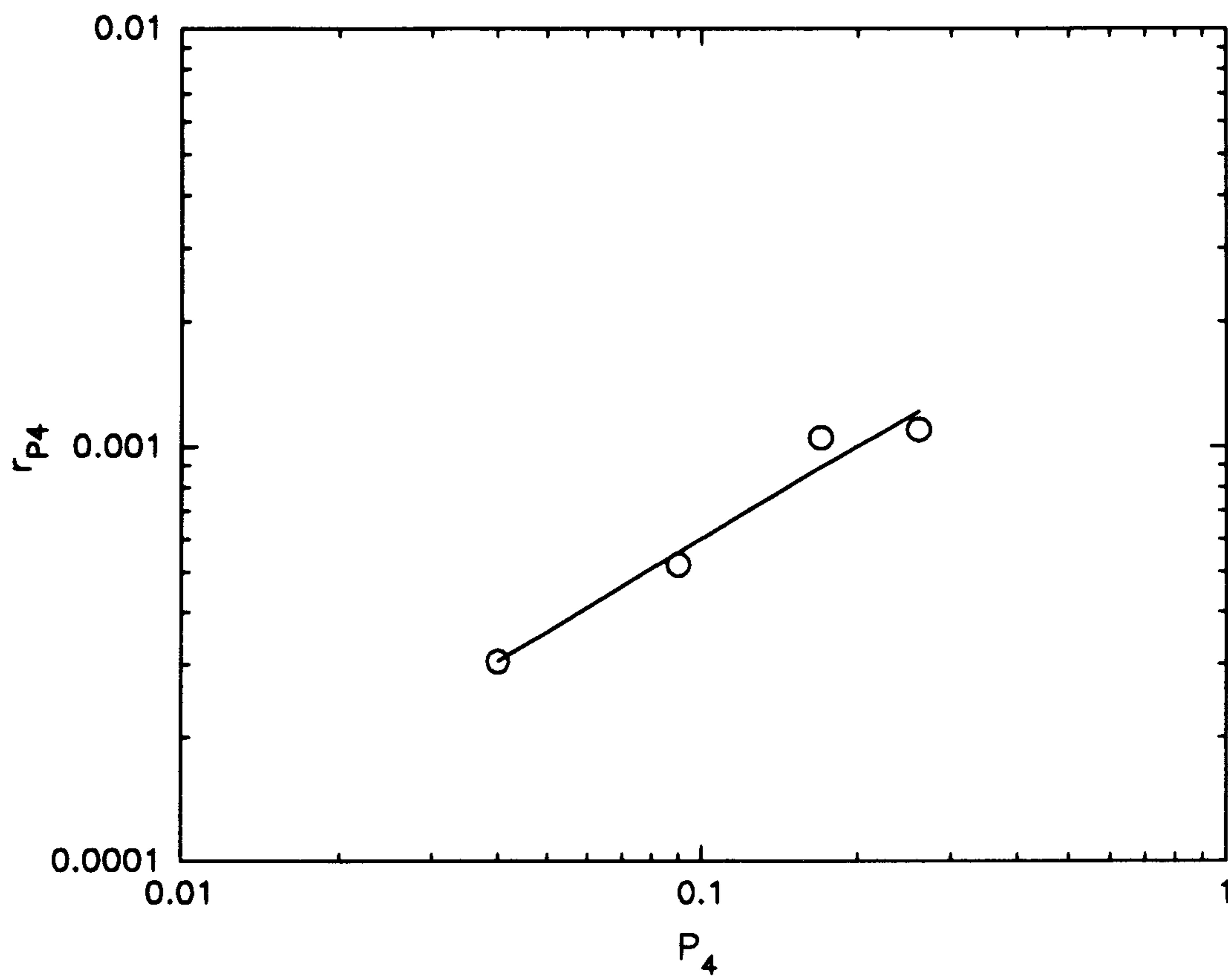
$$r_{p_4} = k (P_4)^n \quad (26)$$

<표 4-8>은 식(26)에서 상수 k와 n을 구하기 위하여 초기 P_4 의 첨가량과 시간에 따른 반응기에 남아있는 인의 양, (P_4) 와 시간에 대한 (P_4) 의 일차미분값 및 초기속도값등을 나타내었다. 표에서 (P_4) 의 일차미분값과 초기속도값은 각각의 초기 P_4 농도에 대한 시간에 따른 산화정도를 구하여 도식적초기속도 미분해석법에 의해 구하였다. [그림 4-27]은 초기 P_4 농도에 따른 초기속도값을 나타낸 것으로, 이 그림에서 도식적인 방법에 의해 n값과 k값으로 각각 0.72와 0.003을 얻었으며 식(26)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_{p_4} = 3.0 \times 10^{-3} (P_4)^{0.73} \quad (26)$$



[Figure 4-26] Concentration of P_4 as a function of mixing degree. Reaction conditions were as follows; $T = 55^\circ\text{C}$; 560ppm NO; $Q = 6.0$ l/min; $P_{O_2} = 4.0\%$; $P_4 = 3.4\text{g}/2\text{l}$.

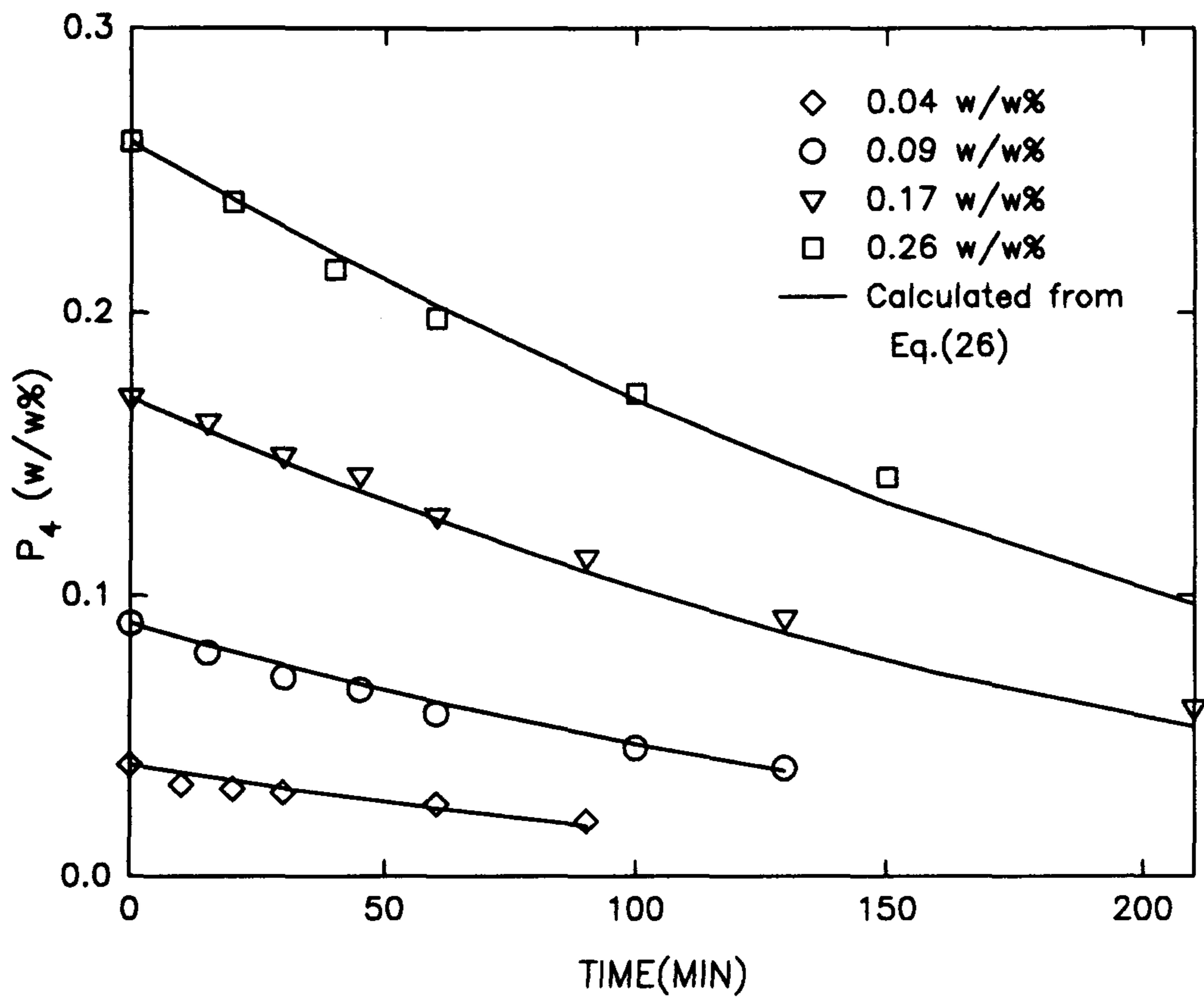


[Figure 4-27] Plot for rate constant and reaction order.

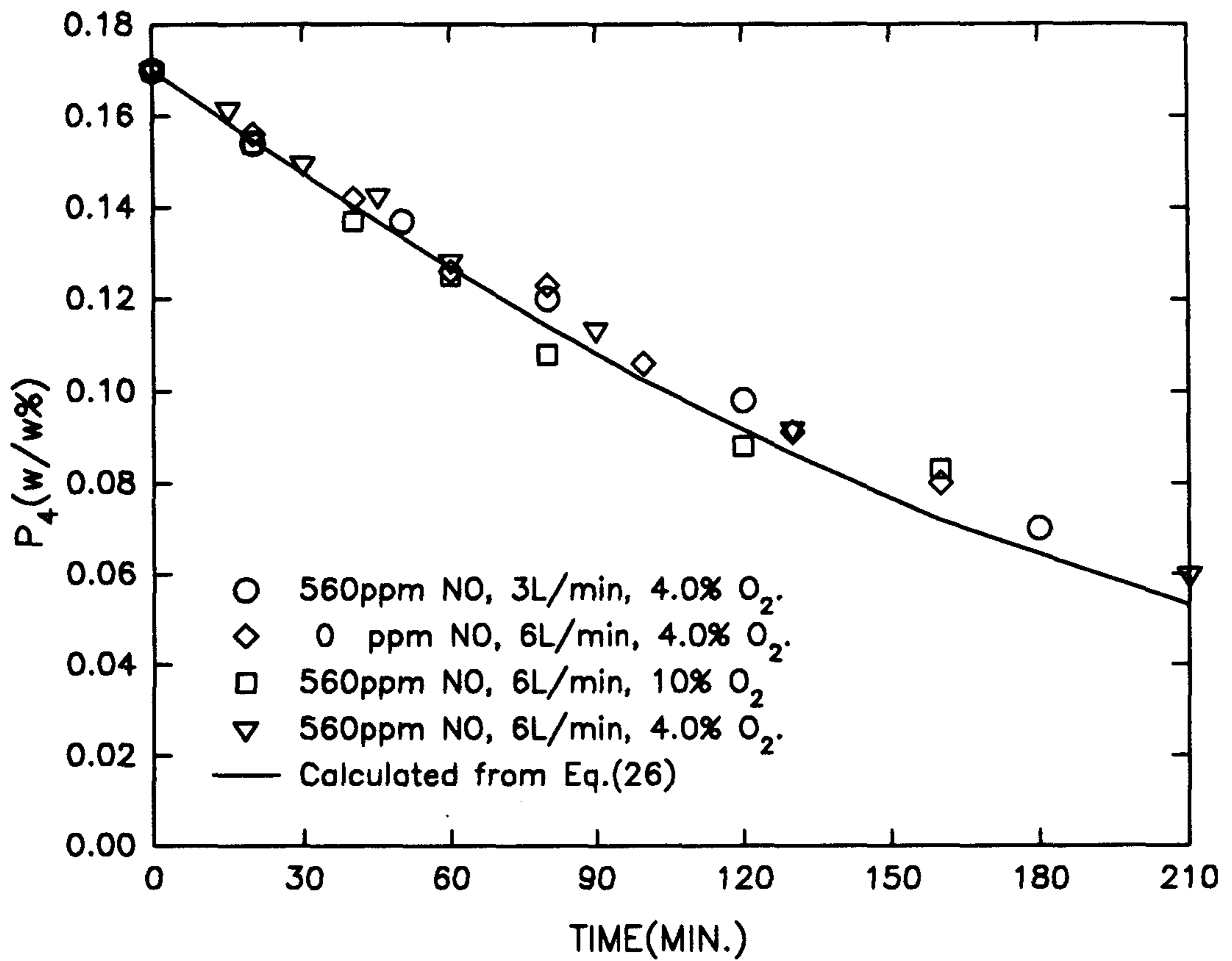
실험결과와 식(26)에 의한 이론값과를 비교한 것을 [그림 4-28]에 나타내었으며, 본 그림에서와 같이 이론값과 실험값과는 잘 일치됨을 볼 수 있다. 또한 [그림 4-29]는 물질전달효과를 배제한 실험영역에서 수행한 각 실험데이터를 시간에 따라 나타낸 것으로 식(26)에 의해 계산된 값과를 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 수행한 실험영역에서 계산값과 실험값은 잘 일치됨을 보여줌을 알 수 있다.

<Table 4-8> Initial and differential rate data for obtaining rate constant.

Initial P_4 (w/w%)	T (min)	(P_4) (w/w%)	dP_4/dT ($\times 10^{-3}$)	r_{P_4} ($\times 10^{-3}$)
0.04	10	0.0370	0.30	0.305
	20	0.0341	0.29	
	30	0.0314	0.27	
	60	0.0241	0.2433	
	90	0.0181	0.20	
0.09	15	0.0824	0.5066	0.52
	30	0.0752	0.48	
	45	0.0684	0.4533	
	60	0.0621	0.42	
	139	0.0375	0.3166	
0.17	15	0.1549	1.0066	1.05
	30	0.1403	0.9733	
	45	0.1268	0.90	
	60	0.1141	0.8466	
	90	0.1024	0.39	
	130	0.0862	0.405	
0.26	20	0.2394	1.03	1.10
	40	0.2205	0.945	
	60	0.2023	0.91	
	100	0.1689	0.835	
	150	0.1324	0.73	
	220	0.0906	0.5971	



[Figure 4-28] Oxidation rate of P_4 as a function of initial P_4 concentration
 Reaction conditions were as follows; $T = 55^\circ\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 560\text{ppm}$;
 $Q = 6.0\text{L/min}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 4-29] Concentration decay of P_4 with time. Reaction conditions were as follows; $T = 55^\circ\text{C}$; $P_4 = 0.17\% \text{ w/w}$; 1000rpm.

제 5 절 결 론

석회석과 황인을 동시에 첨가하여 배가스 중의 SO₂와 NO를 동시에 효율적으로 제거하기 위하여, 황인과 NO와의 반응특성에 관하여 이론적 특성 및 실험을 수행하였다. 우선 NO와 황인의 물리화학적 특성을 파악하고 인과 NO의 반응기구를 고찰하였다. 실험결과 인의 물리적 특성으로 인해 교반속도, 배가스의 유량등에 의한 물질전달효과가 반응에 큰 영향을 주며, O₂의 존재는 인의 산화반응에 절대적임을 보여주고 있다. 최대제거효율은 NO의 유입농도가 낮은 경우에는 100%에서부터 1700ppm 인 경우에는 75%정도에 이르고, 평균제거효율도 85% - 50%정도에 도달하여, 이를 토대로 NO의 배출농도가 다양한 공정에서도 인첨가에 의한 NO제거 가능성을 보여 주었다.

반응기 용액내의 이온농도 변화를 보면 반응기내에는 PO₄³⁻의 농도가 95% 이상을 차지하고 있으며, PO₃³⁻는 5%미만이며, PO₂³⁻의 농도는 미량에 지나지 않았다. 전체용액(반응기와 세정관)의 이온농도에서 각 이온의 비율의 변화를 보면 PO₄³⁻는 77.0%, PO₃³⁻는 12.9%, PO₂³⁻는 10.1%로서, PO₃³⁻에 대한 PO₄³⁻의 농도는 NO를 넣지 않은 경우에 비해 ½에 해당되는 7.6배에 지나지 않음을 볼 수 있다.

부산물인 오산화인의 회수를 위해 fritted disc로 된 1차 세정칼럼에 의해 반응기로부터 배출된 흰 연기의 98.0%가 회수되었 시간이 지남에 따라 고농도의 인산을 회수할 수 있음을 볼 수 있었다.

반응기내에서 NO제거 반응시 P₄의 산화속도식을 다음과 같이 구하였으며 $r_{p_4} = 3.0 \times 10^{-3} (P_4)^{0.73}$, 이 식은 실험영역에서 실험값과 잘 일치됨을 보여주었다.

제 5 장 석회석/황인첨가에 의한 SO₂/NO동시제거실험

반응기내에 석회석과 황인을 동시에 첨가하여 배가스 중의 SO₂와 NO를 동시에 효율적으로 제거하기 위한 실험을 실시하고자 하였다. 1차년도에는 회분식(batch-type) 방법에 의해 실험초기에 일정량의 석회석과 인을 반응기에 넣고 이들 첨가제에 의한 SO₂와 NO의 제거효율을 측정하였다. 그러나 이러한 방법은 첨가제와 배가스의 반응이 정상상태에 도달하지 못한 상태에서 반응이 진행됨에 따라 첨가제가 소비됨으로 인해 반응이 종료되기 때문에, 넓은 범위에서의 첨가제 이용도와 제거효율등을 측정하지 못하는 단점이 있다. 본 실험에서는 이러한 단점을 배제하기 위하여 반응기내의 pH를 기준하여 석회석은 슬러리상태로 연속공급하였으며, 황인도 반연속적인 방법에 의해 주입을 하였다.

이와 같은 동시제거실험을 하기 전에 우선 석회석을 이용하여 배가스 중의 SO₂를 효율적으로 제거하고 석회석의 이용도를 높이기 위한 실험을 실시하였다. 이 실험에서 가장 중요한 변수로는 유입기체의 농도와 반응기내의 조업 pH, 그리고 물질전달 효과에 영향을 미치는 교반속도등이라 할 수 있다. 본 연구에서는 먼저 SO₂ 화합물의 특성을 파악하고, FGD 시스템에서 SO₂제거효율과 석회석의 이용도를 높이는 실험조건을 규명하고, full scale 응용에 대한 조업조건을 제안하기 위한 실험을 수행하였다.

제 1 절 SO₂ 화합물의 특성

1. SO₂의 특성

아황산가스(SO₂)는 화석연료(특히 석탄과 석유)의 연소시 연료중의 황성분이 산화되어 연소 생성물로 배출되는데 인위적으로 배출되는 SO₂의 70% 이상이 이들 화석연

료 연소시 배출된다. 이러한 SO₂는 연소되지 않는 무색의 기체로서 3.0ppm 이상의 농도에서는 연탄을 태울때와 같은 자극적인 냄새가 나며 0.3-1ppm 에서는 맛을 감지할 수 있다. 또한 물과 유기용매에는 잘 녹으며, 대기오염면에서 광화학적 반응이나 촉매반응에 의해 다른 대기오염물과 반응하여 SO₃, H₂SO₄, 기타 황산염등의 2차 오염물을 형성할 수 있는 특성을 갖는다. SO₂의 물리적, 화학적 특성은 <표 5-1>과 같다.

<Table 5-1> Physicochemical properties of sulphur dioxide⁽²⁰⁾

Property	Values
Melting point	-72.7 °C
Boiling point	-10 °C
Heat of evaporation	82 kcal/kg
Critical temp.	157 °C
Critical pressure	77.7 atm
Density	2.264 kg/dm ³
Relative dielectric constant	17.3
Dipole moment	1.18 D
Solubility	39.4 l SO ₂ /l H ₂ O (at 20 °C) 79.8 l SO ₂ /l H ₂ O (at 0 °C)
Temp. at which solubility=0	80 °C
Liquefaction pressure at 20 °C	2.5 atm
Molecular volume(liquid)	44 ml
Viscosity	0.0039 dyne-sec/cm ²

2. SO₂생성 메카니즘(mechanism)

SO₂는 연료중에 포함된 여러 종류의 황성분 즉, 원소황, 무기황 그리고 황산염등의 연소과정중 산화되어 SO₂및 SO₃로 발생되며 fuel NO_x의 생성과 유사한 속도로 생성

된다. 일반적으로 그 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그러나 이들 반응식에 대해서는 정량적인 설명이 불충분하여 SO_x생성의 모든것을 지배한다고 말할 수는 없으며, 또한 SO_x생성 mechanism은 연소조건, 황성분의 형태, 연소방법등에 의해 달라질 수 있다. 따라서 실질적으로 황을 함유한 화석연료 등을 사용하여 SO_x생성 mechanism을 밝혀 내기란 매우 어려운 일이기 때문에 지금까지는 주로 gas상태의 황화합물인 H₂S, COS, CS₂등을 이용하여 연구되어 왔으며, 최근에 이르러 대표적인 탄화수소 연료등에 황화합물을 첨가하여 제한된 조건하에서 황성분의 변화를 추적하는 연구가 이루어지고 있다⁽²¹⁾.

<표 5-2>에는 식(2)의 반응기체 평형상수 K_p값을 온도의 함수로 요약하였다. 여기서 주어진 K_p의 값을 살펴보면 온도가 낮으면 SO₃가 많이 생기고 반대로 온도가 높으면 SO₂가 많이 생김을 알 수 있다. 그러나 화력발전소의 노와 배출구에서는 반대현상이 나타나고⁽²²⁾ 있으며 이러한 SO₃의 반응은 반응과정에서 SO가 중요한 중간 생성물이라고 가정된다. 즉, 일반적으로 연료중의 황화합물은 연소시 산화되어 1차로 SO를 생성한 후 SO가 산화되어 SO₂를 생성하는 것으로 추측된다.



3. 영향과 피해

대기중의 분진은 빛을 흡수하거나 분산시킴으로써 가시거리를 감소시킨다. 도시지역에서는 부유분진의 5-20%가 황산 또는 황산염의 입자이므로 유황산화물도 가시도

에 영향을 미치며, 또한 공기가 SO₂를 함유하면 부식성이 매우 강하게 되어 대기중에서 분진과 반응하여 황산염이 형성되어 대부분의 금속을 부식시킬 수도 있다.

SO₂가 식물에 미치는 영향은 잎의 표피밀의 세포가 피해를 입게 되어 잎이 시들고 탈색되어 황갈색을 띄게 된다. 또한 동물이나 사람이 SO₂에 노출되면 자극성이고 질식성이기 때문에 기관지 수축현상이 일어나 호흡기에 영향을 미치며, SO₂가 광화학 반응에 의해 수증기와 반응하여 황산이 되면 이것이 비에 용해되어 산성비의 주요한 원인이 된다. 산성비는 그 자체의 낮은 pH 때문에 농작물등의 식물과 물고기 등의 수중생물에 독성을 일으킬 뿐만아니라 각종 구조물의 재료를 부식시킴으로써 막대한 피해를 야기시킨다.

<Table 5-2> Equilibrium constant of SO₂-SO₃

SO ₂ + 1/2 O ₂ ⇌ SO ₃	T(°K)	K _p
$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}$	298	2.6 × 10 ¹²
	500	2.6 × 10 ⁵
	1,000	1.8
	1,500	3.8 × 10 ⁻²
	2,000	5.6 × 10 ⁻³

제 2 절 석회석첨가에 의한 SO₂제거실험

배가스 중의 SO₂를 제거하기 위한 실험장치는 인첨가에 의한 NO제거시 사용한 실험장치와 동일하며, 배가스는 수면에서 부터 5cm 깊이에 한개의 glass tube(I.D.

6mm)를 통해 공급하였다. 이것은 CT-121시스템에서와 같이 bubbling zone과 reaction zone을 형성하여 석회석의 결정화와 이의 성장속도를 증가시키기 위함이다. 또한 흡수조내의 pH를 일정하게 유지시키기 위해 연동펌프(Cole-Parmer Co. Cat. No. : 7553-20, Pump head : Cat No. : 7016-20)를 이용하여 석회석 슬러리를 연속으로 공급하고 또한 생성된 고체슬러리를 하부에서 일정속도로 유출시킴에 의해 연속식 공정의 방법을 도입하였으며 이를 통해 pH제어실험 및 석회석의 이용도등을 측정할 수 있었다.

반응기에 유입되는 SO₂가스의 농도는 각각 1000 - 3000 ppm, O₂의 농도는 0 - 10 vol% 로서 질소분위기로 하여 모사가스(simulated gas)를 합성하였으며, 공급가스의 유량은 3 - 10 L/min 이었다.

1. 실험방법

흡수조내의 pH를 일정하게 유지하기 위해 흡수조에 석회석슬러리를 연속으로 공급하고 생성된 고체슬러리를 하부에서 일정속도로 유출시킴에 의해 SO₂를 연속적으로 제거하였다. 물에 대한 SO₂의 용해도는 55℃에서 3.18 gSO₂/100 mlH₂O로서 SO₂의 주입농도가 2000ppm이고 공급가스유량이 5 L/min인 경우, 2.0 liter의 물에 SO₂가 포화될 때까지 걸리는 시간은 약 25시간이 소요되므로, 본 연구에서는 실험초기에 전 번 실험에서 사용하던 용액에서 슬러리용액을 재사용하였다. 구체적인 실험방법은 다음과 같다.

- 1) 석회석저장조(10 liter)에 중량비가 3 - 10%인 석회석슬러리를 제조하고 일정온도 하에서 교반한다.
- 2) 전 실험에서 사용한 슬러리용액(슬러리 함량 : 3 - 10%)을 반응기에 채운 후 교반하면서 반응용액의 온도를 일정하게 조정한다.
- 3) 반응기내에 새로운 석회석슬러리를 첨가하여 일정한 pH(3.0 - 6.5)가 되도록 조절

한다.

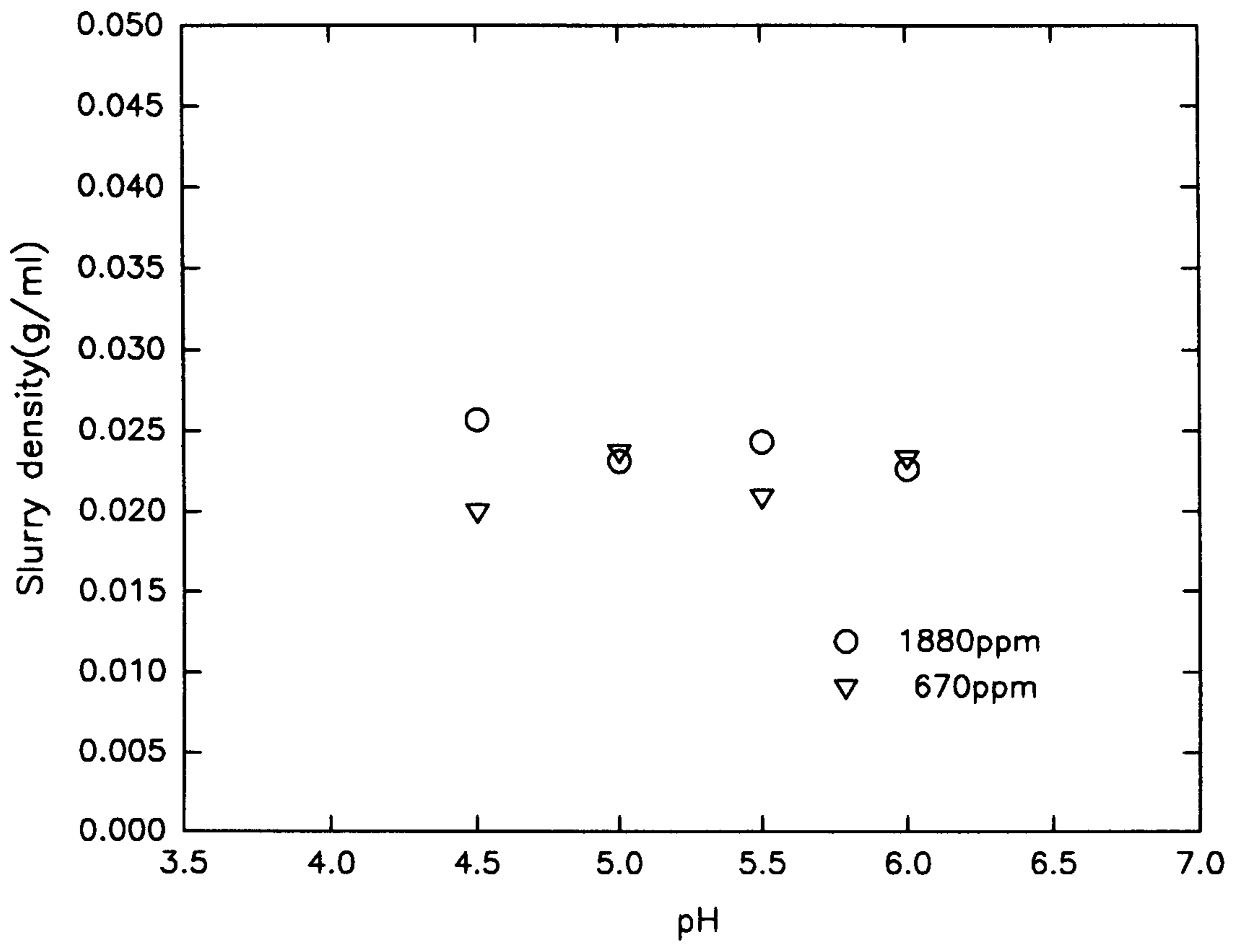
- 4) 모사가스를 gas mixer를 통하여 일정유량으로 반응기로 공급한다.
- 5) 반응 후의 SO₂ 농도가 일정시간 변함이 없을 때 본 조건이 정상상태임을 확인한다.
- 6) 일정 pH를 유지하기 위하여 연동펌프(peristaltic pump, Masterflex, Cole Parmer Co. Cat No. 7553-20, 6-600rpm, pump head model : 7016-20)를 이용하여 석회석슬러리를 반응기로 공급하면서 같은 속도를 반응기하부에서 폐슬러리를 유출하였다.
- 7) 반응기에서 배출된 기체는 냉각기 및 제습제를 거친후 일부는 분석기로, 나머지는 vent된다.

2. 실험결과 및 고찰

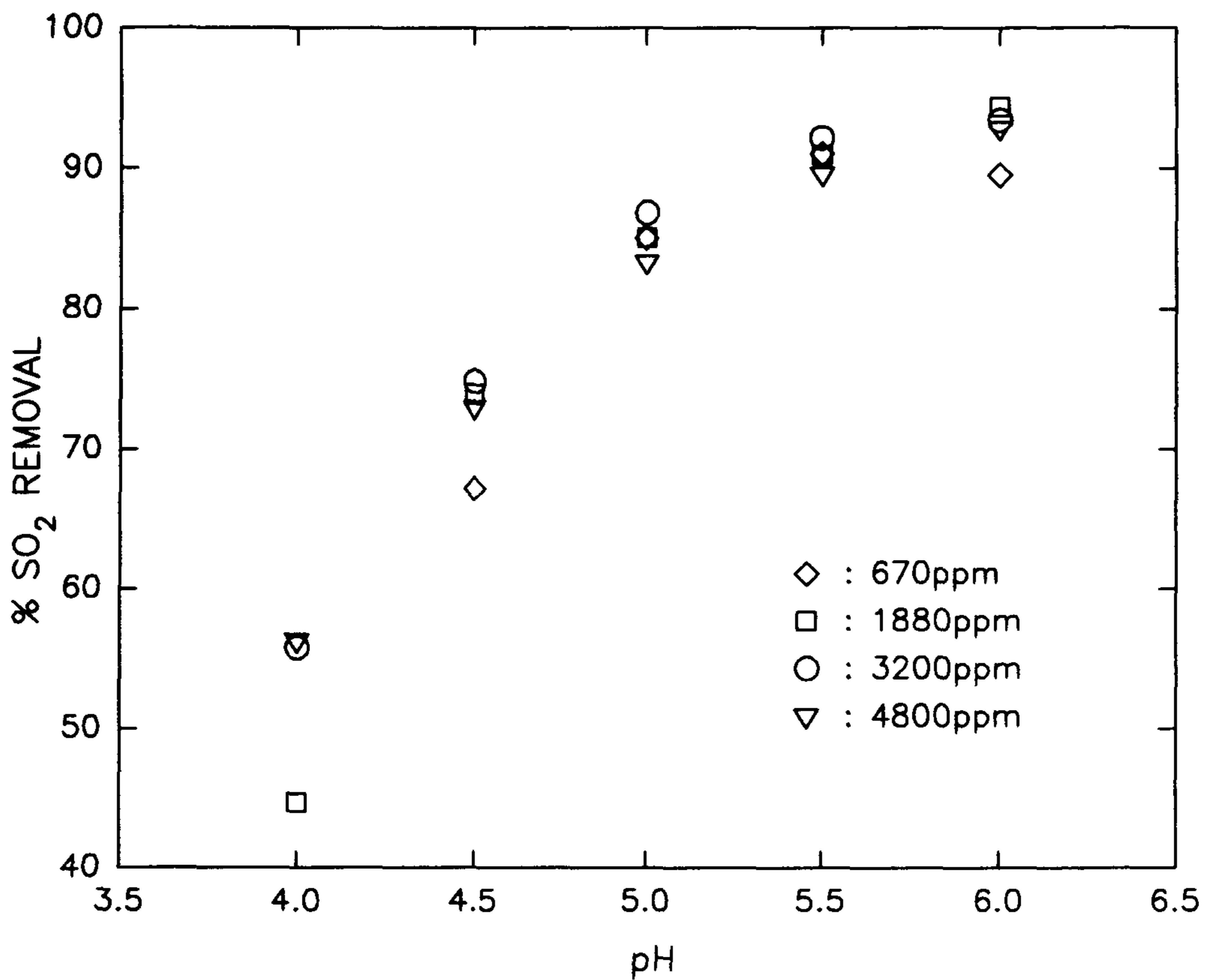
2.1 SO₂의 제거효율

본 실험은 pH 및 SO₂ 유입농도변화에 따른 SO₂의 제거효율 및 석회석의 이용도를 측정하기 위해 SO₂를 포함한 배가스와 석회석 슬러리를 연속으로 주입하고 반응기내의 용액의 부피 및 슬러리밀도를 일정하게 유지하기 위해 슬러리용액을 유출시켰다. pH controller를 이용하여 2.5%의 석회석을 포함한 슬러리를 연동펌프를 이용하여 공급함에 의해 반응기내의 pH를 일정하게 유지하였으며, 이 경우에 반응기내의 슬러리농도가 일정하게 유지되고 있는지를 확인하기 위하여 일정시간마다 유출된 고체슬러리를 sampling하여 건조시킨 후 무게를 재어 슬러리의 밀도를 측정하였다. [그림 5-1]은 반응이 정상상태에 도달하였을 때 시간의 변화에 따른 반응기내의 슬러리농도를 나타낸 것으로, 슬러리의 농도는 2.0 - 2.5% 정도를 유지하고 있음을 보여주고 있다.

[그림 5-2]은 pH변화에 따른 SO₂의 제거효율을 비교한 것으로 이 경우에 유입



[Figure 5-1] Effect of inlet SO₂ concentration and pH on the slurry density. Reaction conditions were as follows; T = 55°C; Q = 6.0L/min; P_{o2} = 4.0%; 200rpm.



[Figure 5-2] Effect of inlet SO_2 concentration and pH on the SO_2 removal efficiency. Reaction conditions were as follows; $T = 55^\circ\text{C}$; $Q = 6.0\text{L}/\text{min}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$; 200rpm.

SO₂의 농도는 저농도에서 부터 고농도에 해당되는 670, 1880, 3200, 4800ppm 이었다. 이때 실험초기에 일정시간동안 반응기의 출구에서 측정된 SO₂의 농도가 정상상태에 도달하였을 시점을 실험시작시간으로 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 일정한 SO₂ 농도하에서 pH가 증가함에 따라 SO₂의 제거효율은 증가함을 보여주고 있으며, 이것은 pH가 증가되기 위해서는 석회석의 첨가량이 많게되며, 따라서 알카리도가 높은 SO₃²⁻이온농도가 증가되어 액상에서 H₂SO₃의 제거반응이 활발해지기 때문이다. 또한 본 실험에서는 유입SO₂의 농도변화에 따른 제거효율의 변화는 별로 차이가 없음을 보였다.

2.2 석회석의 이용도

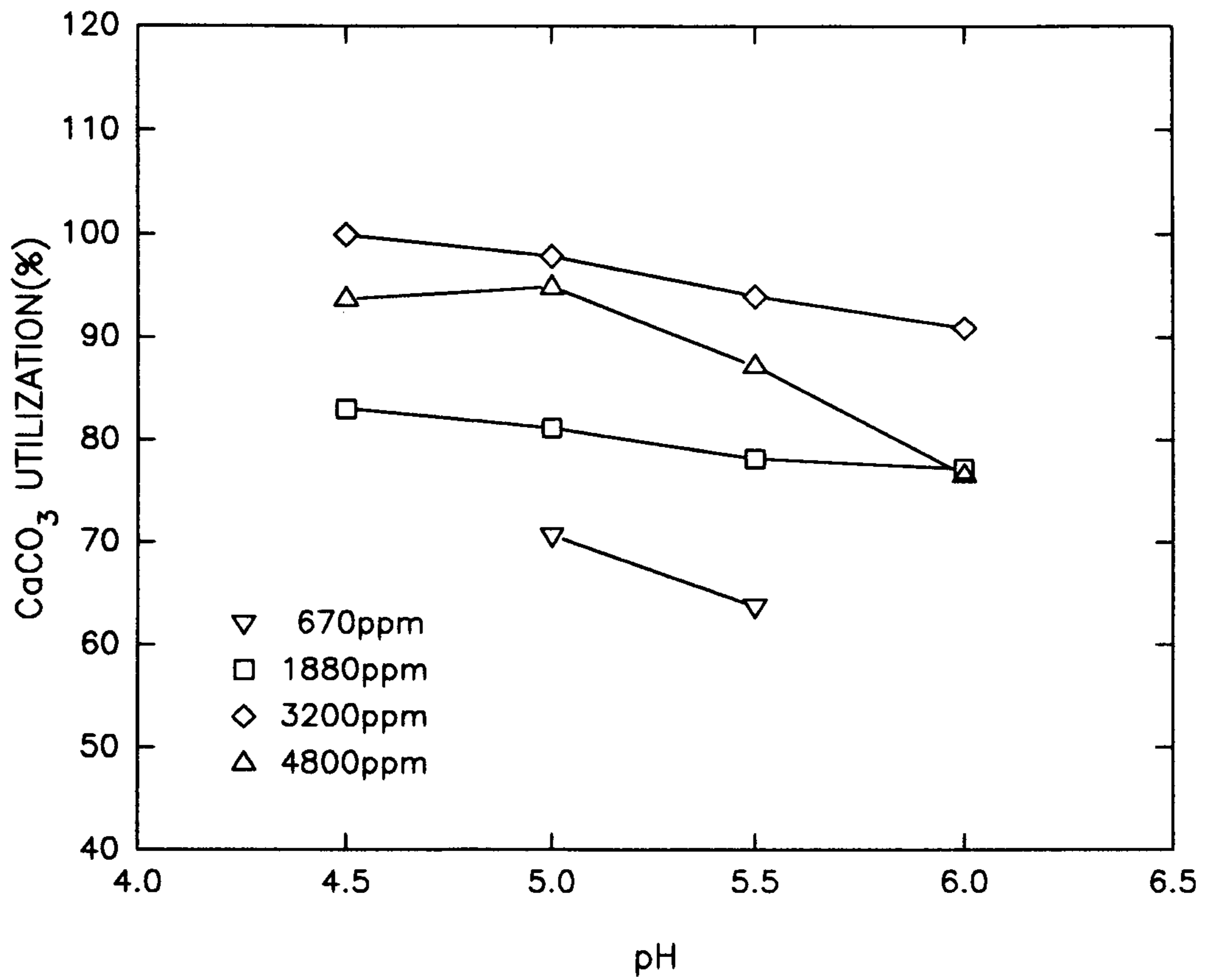
[그림 5-3]은 pH의 변화에 따른 석회석 이용도변화를 나타낸 것으로 위에서와 마찬가지로 유입 SO₂의 농도를 저농도에서 고농도까지 변화시켰다.

여기서 석회석이용도는 SO₂ 1 mole을 제거하는데 소모되는 석회석의 mole수를 나타내는 Reagent ratio의 역수에 해당된다. 일반적으로 습식석회석공정에서 석회석의 이용도는 80 - 95% 정도이며, 석회(lime)의 경우에는 96 - 99%의 이용도를 보인다⁽²³⁾.

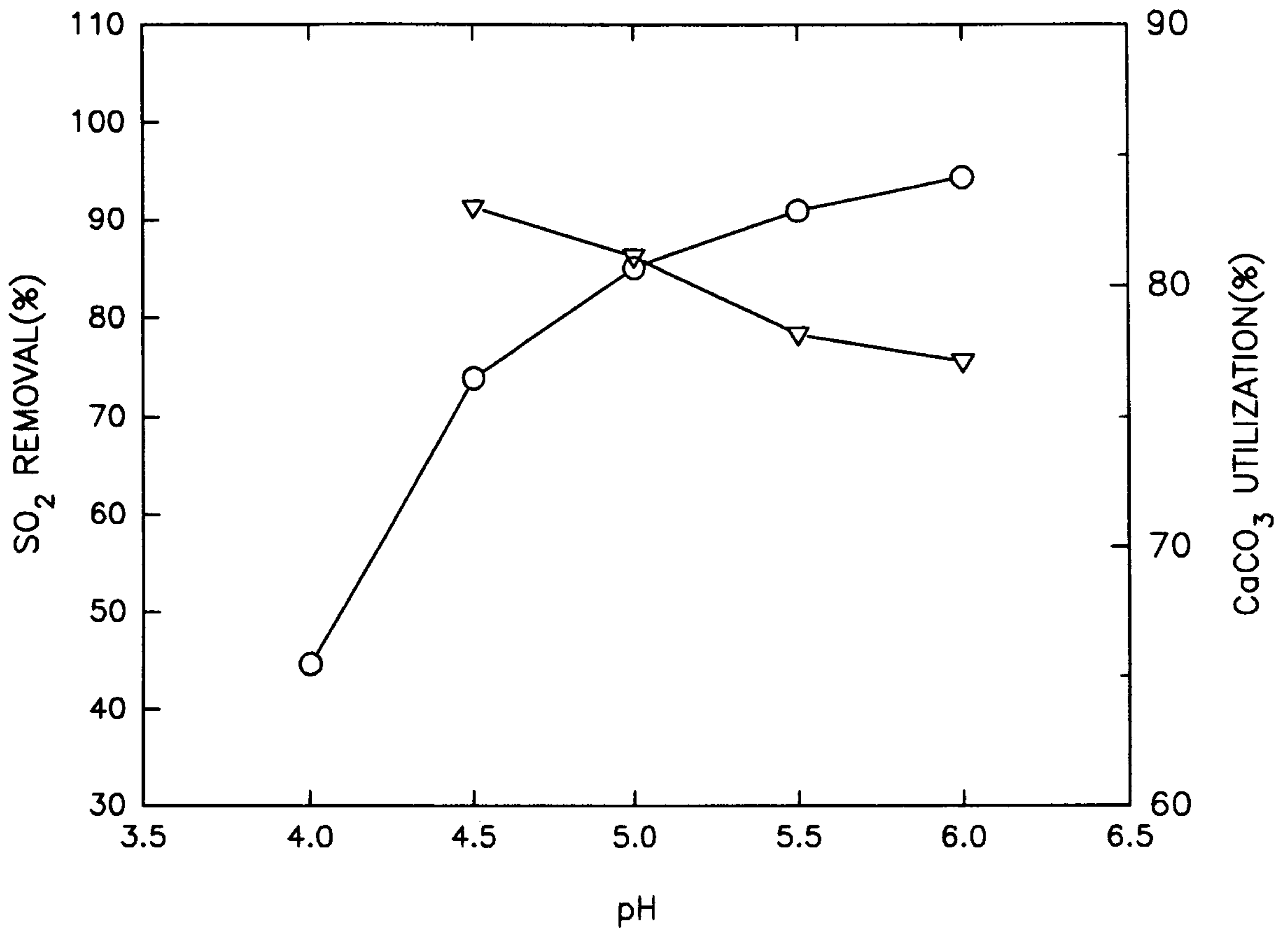
그림에서 보는바와 같이 pH가 증가함에 따라 전반적으로 석회석의 이용도는 감소하는 경향을 보여주고 있으며, 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 pH가 낮으면 SO₂의 제거효율이 감소하지만 석회석의 이용도는 증가하고, pH가 높으면 반대되는 경향과 잘 일치됨을 보여준다.

또한 유입 SO₂의 농도가 600ppm일때 비하여 1880ppm인 경우에는 이용도가 매우 높는데, 이것은 SO₂ 농도가 낮은 경우에는 석회석의 소모량이 상대적으로 많은 것을 의미한다. 또한 4800ppm에 비해 3200ppm의 경우가 석회석의 이용도가 낮으며, 이것은 본 실험장치에서 유입SO₂의 적정농도가 존재함을 보여준다.

[그림 5-4]는 SO₂의 유입농도가 1880ppm인 조건에서 pH의 변화에 따른 SO₂의 제



[Figure 5-3] Effect of inlet SO₂ concentration and pH on the limestone utilization. Reaction conditions were as follows; T = 55°C; Q = 6.0L/min; P_{O₂} = 4.0%.



[Figure 5-4] Effect of pH on thSO₂ removal and limestone utilization.
 Reaction conditions were as follows; T = 55°C; P_{SO₂} = 1880 ppm; Q = 6.0L/min; P_{O₂} = 4.0%.

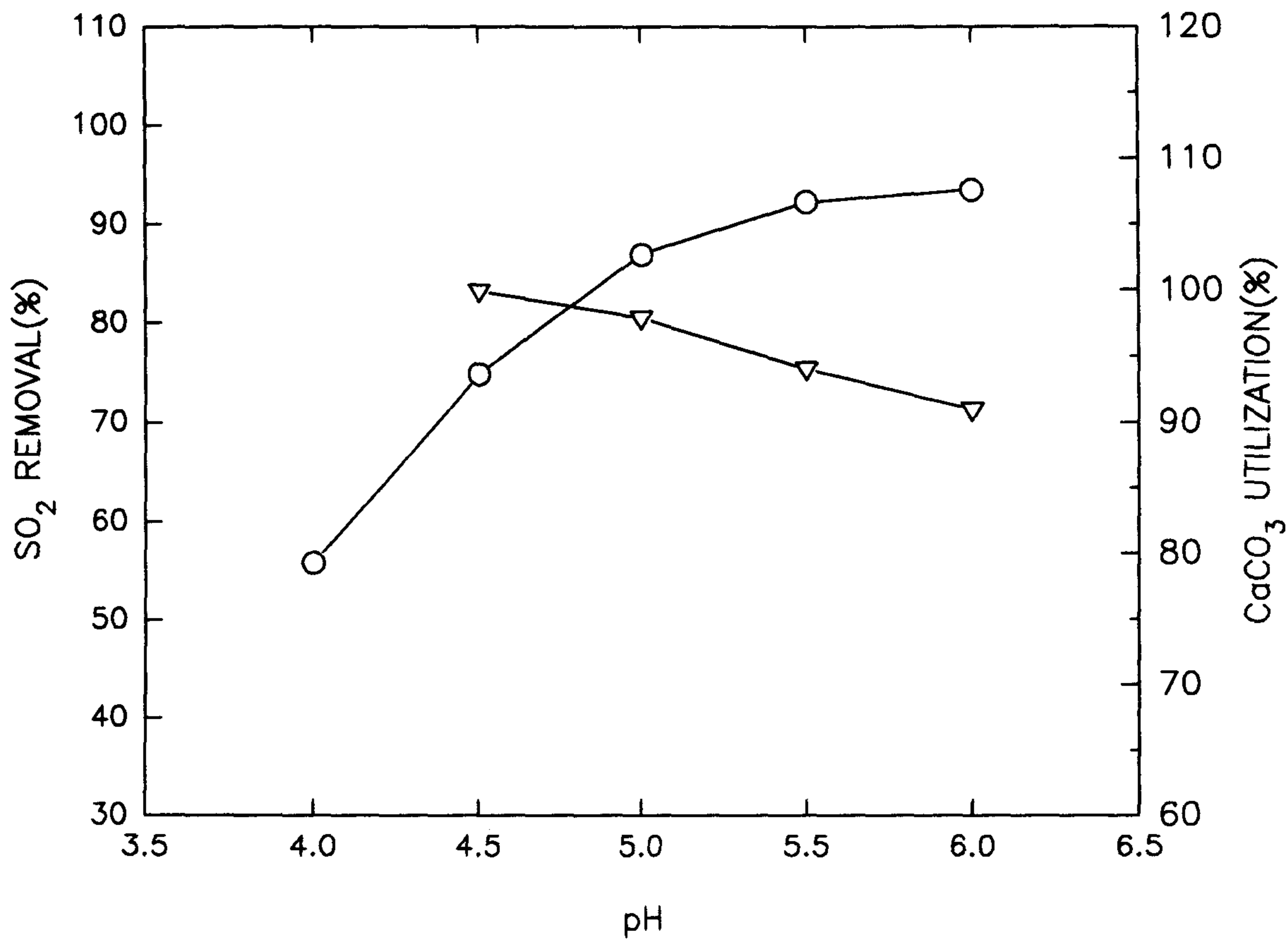
거효율과 석회석이용도와 관계를 나타내는 것으로, pH가 증가함에 따라 SO₂의 제거효율은 증가하지만 상대적으로 석회석의 이용도는 점차 감소함을 보여주고 있으며, 이러한 경향에 비추어 볼때 SO₂의 제거효율을 높이고 경제성을 고려하여 석회석이용도가 높은 조건에서 조업하고자 할때 적정pH영역이 존재함을 의미한다.

[그림 5-5]는 SO₂의 유입농도가 3200ppm인 조건에서 pH의 변화에 따른 SO₂의 제거효율과 석회석이용도와 관계를 나타내는 것으로, 조업 pH의 전영역에서 SO₂의 유입농도가 1880ppm인 조건에 비해 SO₂제거효율과 석회석이용도가 향상된 것을 보여주고 있다. 이러한 결과로 볼때 본 실험장치의 실험조건에서 SO₂ 유입농도가 1880ppm에 비해 3200ppm인 조건이 조업상 유리하다고 볼 수 있다. 이상의 실험결과를 <표 5-3>에 정리하여 나타내었다.

제 3 절 석회석/황인첨가에 의한 SO₂/NO동시제거실험

반응기로 유입되는 배가스 중의 SO₂를 연속적으로 제거할 경우에 반응기용액은 SO₂의 용해로 인해 pH가 계속적으로 낮아지게 된다. 반응기내의 pH를 일정하게 유지하면서 SO₂를 제거하기 위해 pH controller를 이용하여 석회석슬러리를 자동으로 주입함에 의해 SO₂ 농도제어가 가능하게 된다.

그러나 배가스 중의 NO를 제거하기 위해서 황인을 주입할 경우에는 상황이 다소 다르게 된다. 즉 상온에서 고체상태인 인을 주입하기 위해서는 별도의 특별주입시스템이 필요할 뿐 아니라, 석회석용액은 알칼리상태이므로 SO₂용해로 인해 산성화된 용액을 중화시키기 때문에 pH조절에 의해 SO₂제어가 가능하지만, 황인을 첨가하게 되면 산소와의 산화반응에 의해 용액의 pH는 더욱 떨어지게 되므로 pH조절에 의한 NO 제어는 불가능하게 된다. 즉 SO₂제거만을 목적으로 한 경우에는 pH조절에 의해 연속적인 SO₂의 농도를 제어하였지만, NO제거시에는 반응후 배출된 NO의 농도를 분석하



[Figure 5-5] Effect of pH on the SO₂ removal and limestone utilization. Reaction conditions were as follows; T = 55°C; P_{SO₂} = 3200 ppm; Q = 6.0L/min; P_{O₂} = 4.0%.

여 NO의 연속적인 제거를 하고자 하였다.

<Table 5-3 > Experimental results of removal efficiency of SO₂ and limestone utilization in the contiuous condition. Reaction conditions were as follows; T = 55 ℃; P_{O2} = 4.0%.

Run No.	유입농도(ppm)	조업 pH	제거효율(%)	CaCO ₃ utilization(%)	비고
1	670	4.0	-	-	
2		4.5	67.2	-	
3		5.0	85.1	70.6	
4		5.5	91.0	63.7	
5		6.0	89.6	-	
6	1880	4.0	44.7	-	
7		4.5	73.9	83.0	
8		5.0	85.1	81.1	
9		5.5	91.0	78.1	
10		6.0	94.4	77.1	
11	3200	4.0	55.8	-	
12		4.5	74.8	99.9	
13		5.0	86.9	97.8	
14		5.5	92.2	94.8	
15		6.0	93.4	90.9	
16	4800	4.0	56.3	-	
17		4.5	72.9	93.7	
18		5.0	83.3	94.9	
19		5.5	89.6	87.2	
20		6.0	92.8	76.5	

1. 실험방법

석회석과 황인 첨가에 의한 SO₂와 NO 동시제거 실험을 수행하기 위한 실험장치는 [그림 4-1]과 동일하며, 연동펌프 2대를 이용하여 첨가제의 연속주입과 반응기 하부에서 반응슬러리용액을 유출하였다. SO₂를 제거하기 위한 석회석의 주입은 석회석을 3%슬러리용액으로 제조하여 pH controller의 작동에 의해 반응기내의 pH를 일정하게 조절하는 방법을 사용하였다. 이에 비하여 인은 연속적으로 첨가하기가 곤란하여 다음과 같은 여러가지 방법을 이용하였다.

1) 인주입장치 이용 :

NO의 제거율이 80%이하가 되면 인 주입장치를 수동으로 작동하여 1.5ml의 인을 공급하였다. 그러나 이와 같은 방법을 이용하게 되면 석회석 슬러리는 실험의 중단 없이 연속적으로 주입이 가능하지만 인 주입시에는 실험을 중단시키고 인을 주입해야 하는 불편이 있게 된다.

2) 인 고체슬러리 주입

이를 개선하기 위한 다른 방법은 baffle이 있는 1000ml 비이커에 물속에 인을 넣고 hot plate위에서 온도를 높이면서 교반을 격렬히 하게 되면 인은 매우 미세한 입자로 물속에 분산되게 된다. 이와 같은 상태에서 교반을 계속하면서 냉각을 시키면 인은 지름이 1mm이하의 미세한 고체입자로 존재하며 NO제거반응시 인슬러리를 교반을 시키면서 연동펌프로 연속주입을 하였다. 이와 같은 방법으로 인을 주입하였으나 본 실험조건에서는 1시간에 1g 정도의 미량의 인을 주입하여야 하며, 이를 위해서는 내경이 0.3mm정도로 매우 가는 연동펌프 튜브를 이용해야 하는데 인과 실리콘튜브벽과의 점성력에 의해 들러붙거나 막힘으로 인해 효율적인 주입이 어려웠다. 이방법은 3차년도 실험장치가 보다 규모가 큰 시스템에서는 효율적으로 이용 가능할 것으로 보였다.

3) 주사기 주입방법 :

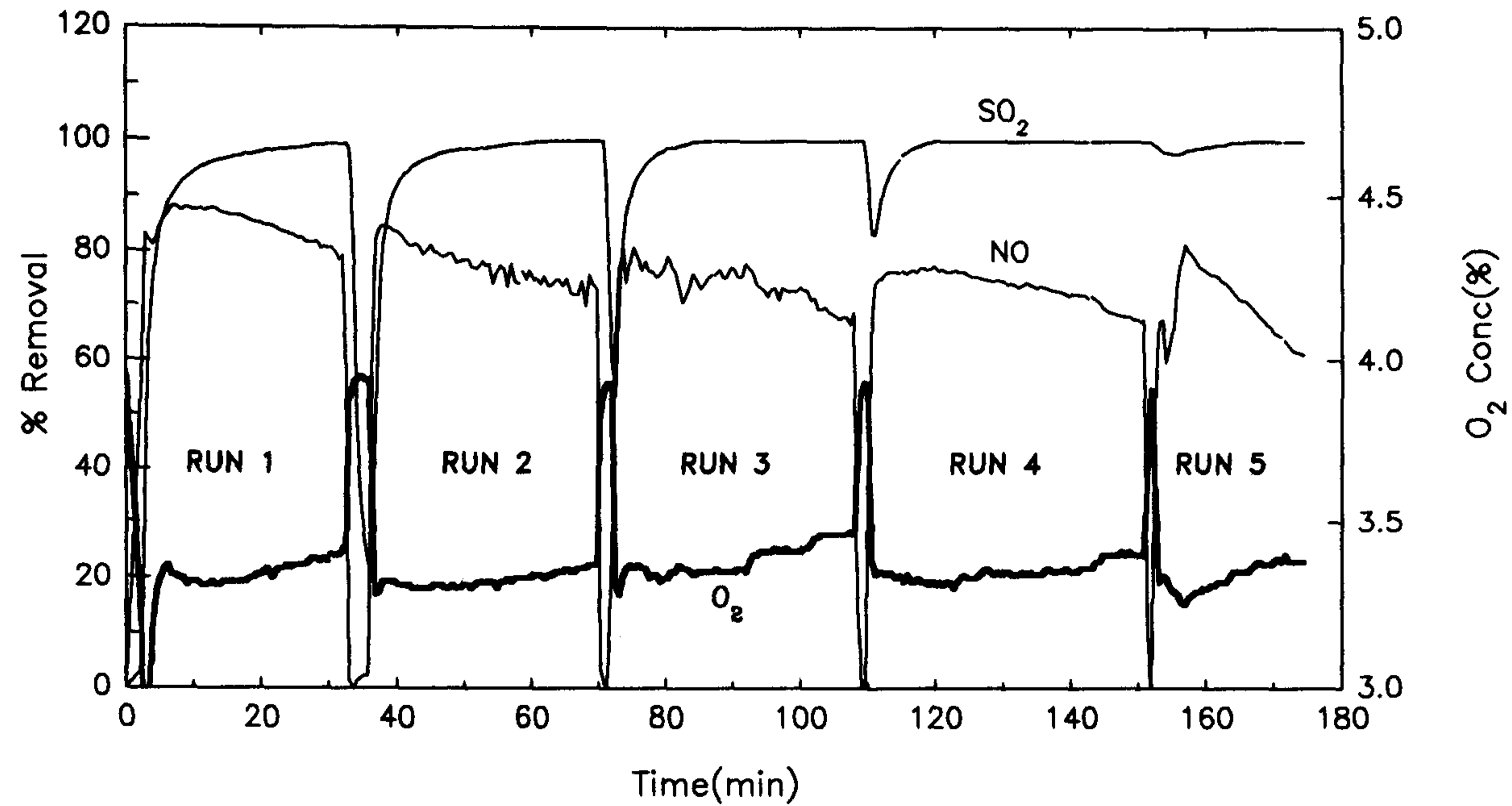
또 다른 방법은 인을 0.5g정도의 크기로 작은 비이커에 담아 두었다가 인의 주입 시기가 되면 반응기하부에서 주사기를 이용하여 주입하는 것이다. 이 방법을 이용하면 인주입으로 인해 반응을 중단하지도 않으며, 막힘현상도 없었다. 다만 이 방법은 실험자가 일일이 작업해야하는 불편함이 있기 때문에 지금과 같은 소규모 장치에서나 이용가능한 방법이라 판단된다.

2. 실험결과 및 고찰

[그림 5-6]은 석회석과 황인 첨가에 의한 SO_2 와 NO 동시제거 실험을 수행한 결과이다. 여기서 석회석은 3%슬러리용액으로 제조하여 반응기내의 pH를 일정하게 조절하기 위하여 pH controller의 작동에 의해 주입을 하였다. 그러나 인은 연속적으로 첨가하기가 곤란하여 실험방법 1)과 같이 NO의 제거율이 80%이하가 되면 인 주입 장치를 수동으로 작동하여 1.5ml의 인을 공급하였으며 이 경우에 배가스공급을 일시적으로 중단하였다. 따라서 그림에서와 같이 단속적인 경향을 보여주게 되었다.

이와 같은 방법에 의해 동시제거 실험을 수행한 결과 SO_2 의 경우에는 거의 100%의 제거율을 보였으나, NO의 경우에 다소 다른 경향을 보였다. 즉 그림에서와 같이 run 1의 초기에는 90%에 가깝게 NO제거율을 보였으나 run이 진행됨에 따라 초기 NO제거율은 계속하여 낮아지는 경향을 보여주고 있으며, 따라서 각 run의 NO제거양상이 서로 다르게 됨을 알 수 있다. 이러한 방법에 의해 실험시 재현성을 향상시키기 위해 많은 실험을 수행하였지만, run number가 증가함에 따라 초기의 NO제거율이 계속적으로 감소되는 이유는 밝혀지지 않았으며 다만 기포반응식의 본 실험장치의 특성상 일어나는 현상으로 생각하였다.

각 run에서 O_2 의 농도를 보면 NO의 제거율이 떨어짐에 따라 반응후의 O_2 의 농도는 증가하는 경향을 보여주고 있으며, 이것은 인이 O_2 와의 산화반응에 의해 소비됨으



[Figure 5-6] Removal efficiency of SO₂ and NO as a function of time in the continuous experimental condition. Reaction conditions were as follows; T = 55°C; pH = 3.5; SO₂ = 1940ppm; NO = 590ppm; O₂ = 4.0%.

로 인해 시간이 지남에 따라 감소하고 있으며, 따라서 NO의 제거율도 감소함을 보여주고 있다.

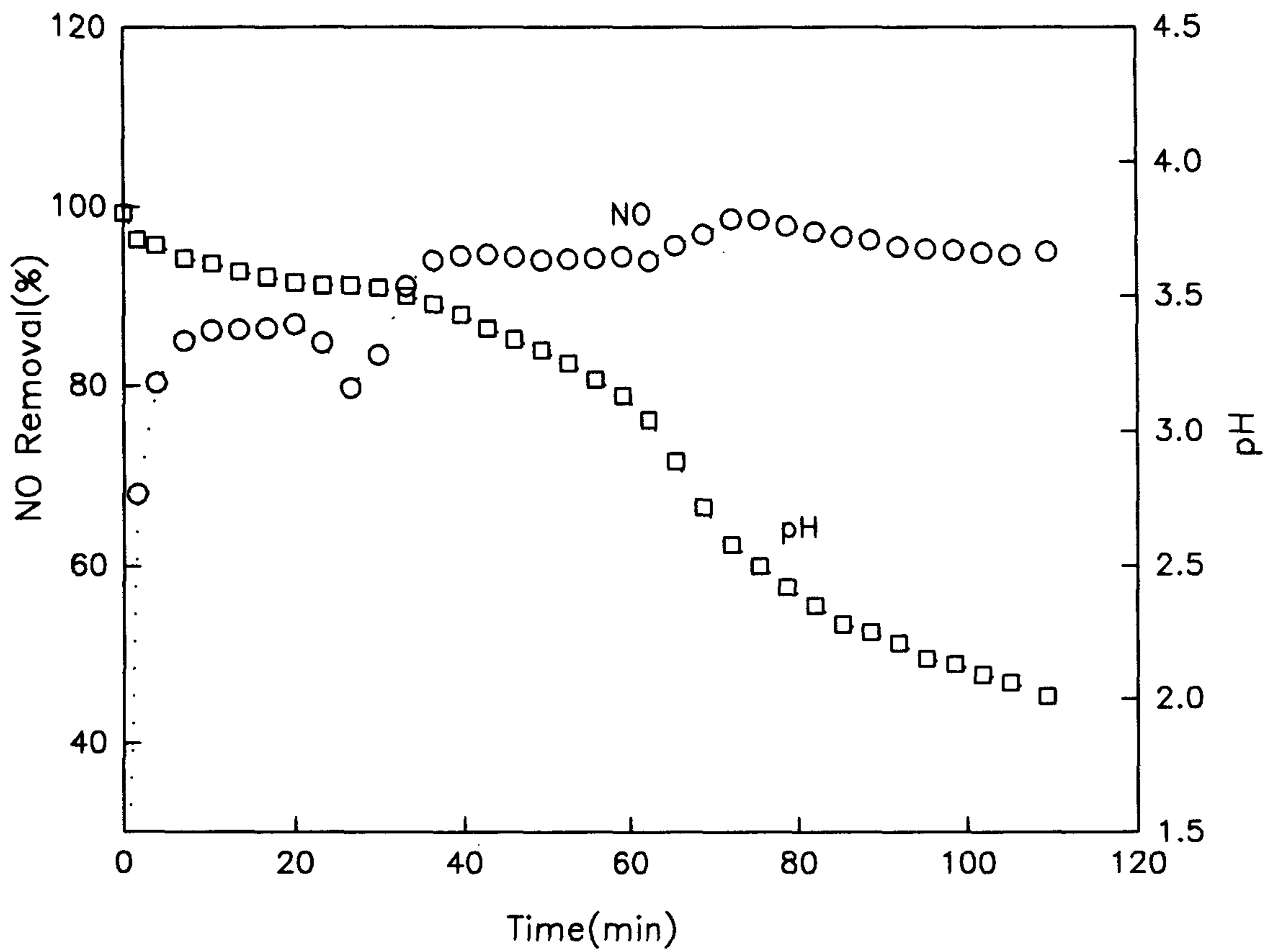
[그림 5-7]은 실험방법 2)에서 언급한 바와 같이 지름이 1mm이하의 미세한 고체 입자로 존재하는 인슐리리를 교반시키면서 연동펌프로 주입하는 방법을 이용하였다. 실험초기에 NO제거목표를 유입농도의 90%로 하여 미량의 인을 연속주입하려고 하였지만 반응기내에 필요량보다 과량 들어감으로 인해 90%이상 제거됨을 볼 수 있으며, 인의 산화반응과 NO₂의 용해로 인해 용액의 pH는 계속 낮아지는 경향을 보였다. 또한 위에서 언급한 바와 같이 튜브내에 막힘으로 인해 실험이 중단되었으며 이러한 현상은 이후의 반복적인 실험에서도 해결하지 못하였다.

[그림 5-8]은 실험방법 3)에서와 같이 pH controller에 의해 석회석슬리리를 주입하여 SO₂를 연속적으로 제거하고, 동시에 인을 0.5g정도의 크기로 작은 비이커에 담아 두었다가 반응기의 NO배출농도가 유입농도의 80%에 도달하면 반응기 하부에 주사기를 이용하여 인을 주입하는 방법을 이용하여 NO및 SO₂를 연속제거한 결과이다.

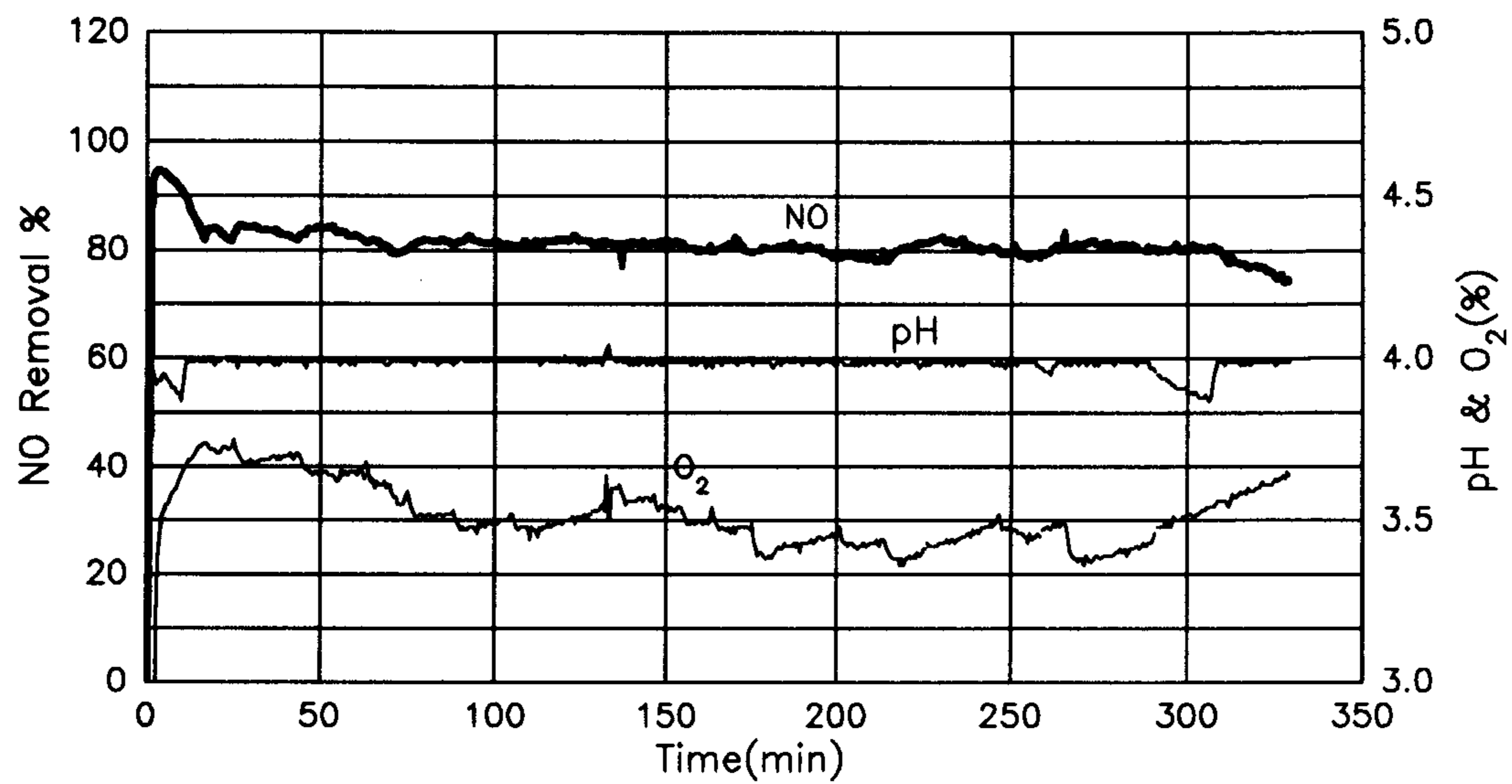
SO₂제어의 경우에는 pH controller를 이용하여 그림에서와 같이 pH를 4.0으로 유지할 수 있었으며, 이러한 방법에 의해 그림에는 나타나지 않았지만 SO₂ 제거효율은 전시간대에 걸쳐 98%이상이었다.

또한 NO제거의 경우에는 그림에서와 같이 거의 전시간대에 걸쳐 80%정도로 제어가 가능함을 보여주고 있으며, 이 경우에는 [그림 5-6]에서와 같이 시간에 따라 초기 NO의 제어농도가 감소하는 현상을 배제할 수 있었다. 또한 O₂ 농도의 변화를 통해 반응기내에 잔류하는 인의 양을 짐작하게 하는데 즉 잔류하는 인의 양이 많으면 O₂의 소비량이 증가하게 되고, 상대적으로 잔류하는 인의 양이 감소하면 O₂의 소비량도 감소하게 된다. 이 실험결과 NO의 평균제거효율은 81%이었으며, P/NO 값은 2.77을 보여주었다.

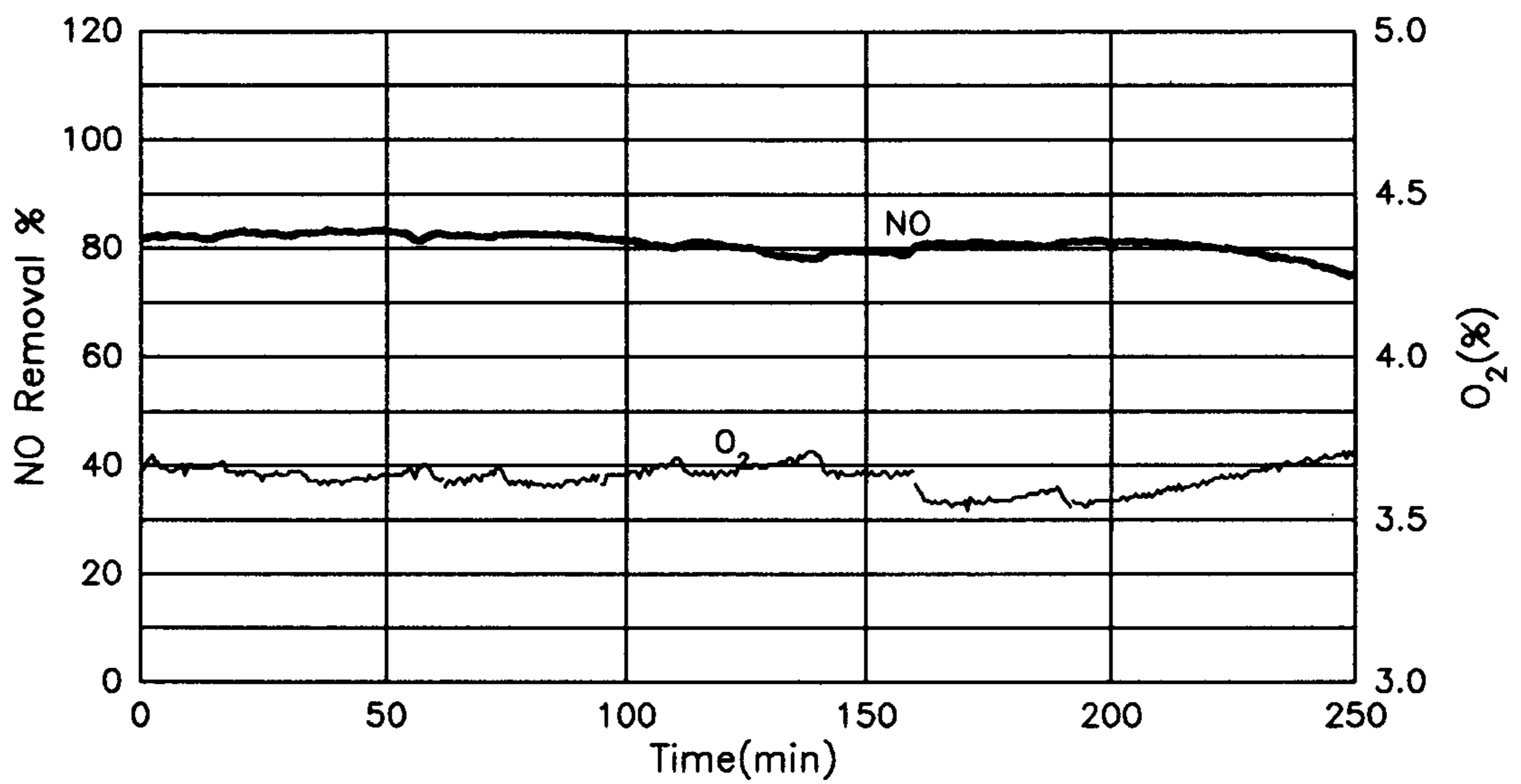
[그림 5-9]는 [그림 5-8]의 조건에서 pH를 3.2로 변화시킨 것으로 전체적인 경향은 앞의 실험결과와 별 차이가 없음을 보여주고 있다. NO의 제거효율은 전시간대에 걸



[Figure 5-7] NO removal and pH as a function of time in the continuous experimental condition. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{NO}} = 640\text{ppm}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 5-8] NO removal efficiency and O₂ concentration as a function of time in the continuous experimental condition. Reaction conditions were as follows; T = 55°C; pH = 4.0; P_{O₂} = 4.0%; NO = 620ppm; SO₂ = 1900ppm.

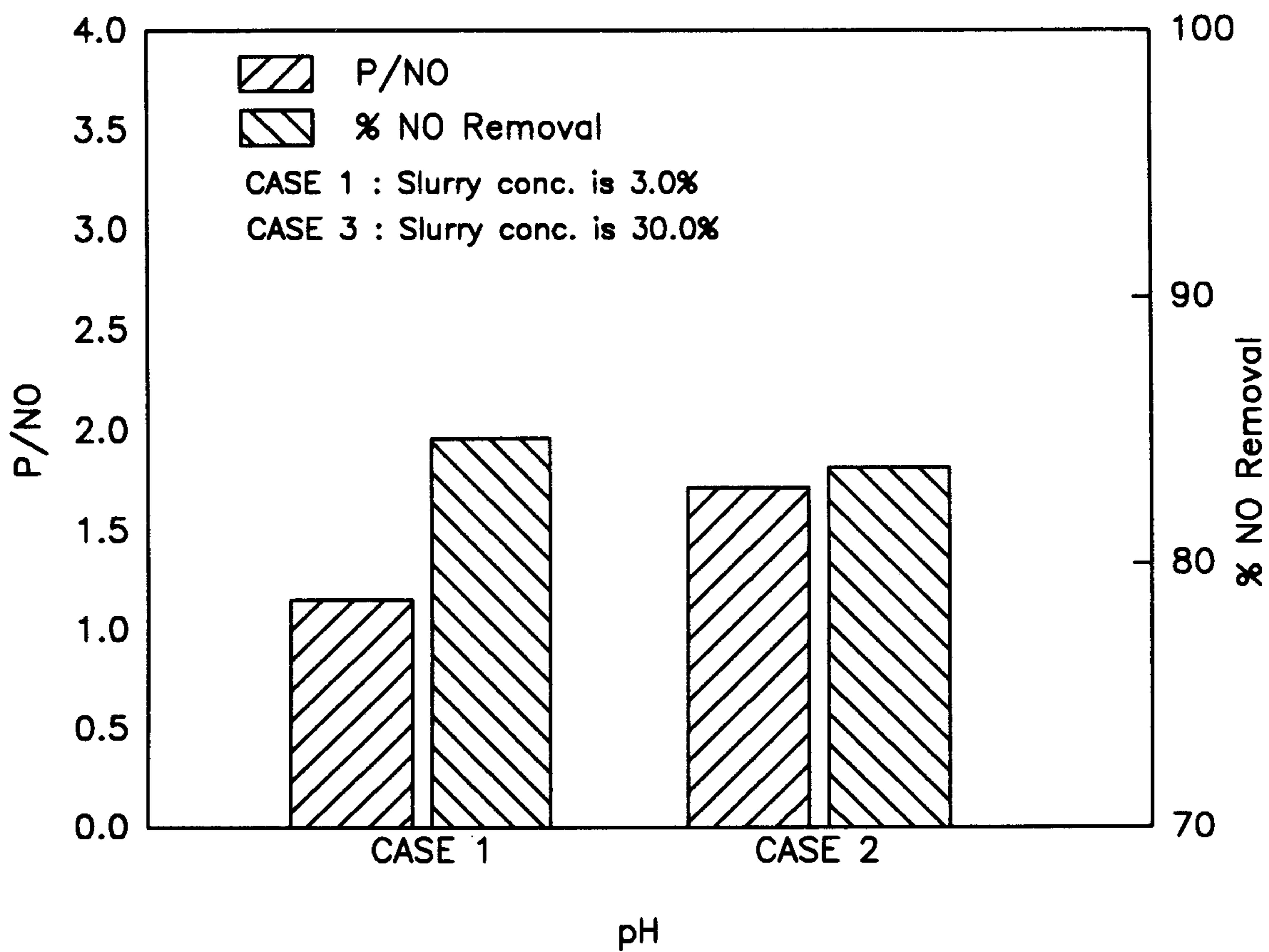


[Figure 5-9] NO removal efficiency and O₂ concentration as a function of time in the continuous experimental condition. Reaction conditions were as follows; T = 55°C; pH = 3.2; P_{o2} = 4.0%; NO = 600ppm; SO₂ = 1940ppm.

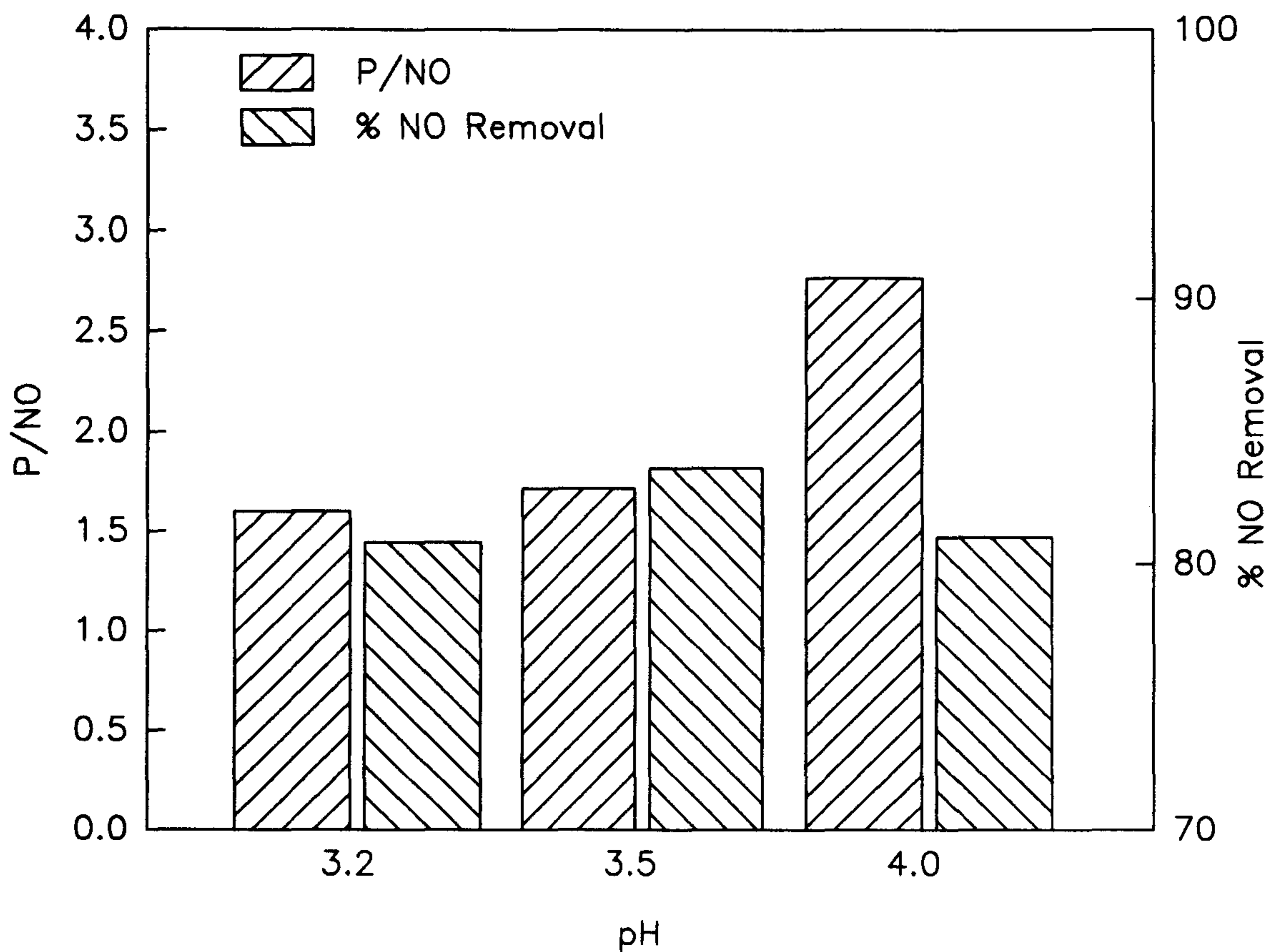
쳐 80% 수준을 유지하고 있었으며, 이 실험 결과 NO의 평균제거효율은 80.8%이었으며, P/NO 값은 1.60을 보여주었다.

[그림 5- 10]은 실험방법 3)을 이용하여 동일한 pH를 유지하기 위해 여러조건에서 실험한 결과를 나타낸 것이다. 즉 CASE 1은 배가스 중에 SO₂는 포함시키지 않고 석회석슬러리의 농도가 3.0%것을 이용한 것이고, CASE 2는 석회석슬러리의 농도를 30%로 높여서 이용한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 CASE 1은 P/NO와 NO제거효율에 있어 CASE 2와 많은 차이를 보였으며, 이것은 슬러리의 농도가 낮으면 pH를 조정하기 위해 슬러리 농도가 높은 경우에 비해 상대적으로 많은 물이 소요되며, 따라서 SO₂로 포화되지 않은 물이 유입되므로 인해 여기에 많은 SO₂가 용해되어 제거되는 효과를 가져오게 되며, 또한 SO₂의 존재 유무에 따라 P/NO와 NO제거효율에도 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이러한 실험결과를 기준하여 본 실험에서는 높은 슬러리농도를 사용하였다.

[그림 5-11]은 실험방법 3)을 이용하여 여러 pH조건에서 실험한 결과를 나타낸 것으로 pH가 증가함에 따라 P/NO는 증가하고 있으며, 이것은 석회석슬러리를 이용하여 SO₂를 제거하는 경우에서 석회석의 이용도와는 반대되는 경향을 보여주고 있으며, NO는 pH가 낮은 영역에서 오히려 용액내에 잘 용해되어 인의 이용도가 높아진 것으로 보인다. 또한 NO제거효율을 보면 pH 3.2에서 3.5로 증가하면 다소 증가하는 경향을 갖지만 pH 4.0에서는 오히려 감소하고 있으며, 이것은 SO₂의 제거경우와 같이 이용도와 제거효율은 상반되는 경향을 갖는 것을 비추어 보면 이해가 가능하다. 즉 인 첨가에 의한 NO제거반응은 낮은 pH에서는 인의 이용도가 낮고 제거효율이 높으며, 높은 pH에서는 이와 반대되는 현상을 갖는 것으로 보인다. 그러나 본 실험에서는 넓은 pH범위에서 실험을 하지 못하였기 때문에 3차년도에는 이의 보충실험이 필요하다고 본다. 이와 같은 방법을 이용하여 얻은 실험결과를 <표 5-4>에 정리하여 나타내었다.



[Figure 5-10] P/NO ratio and % NO removal variations with a case.
 Reaction conditions were as follows; $T = 55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$.



[Figure 5-11] P/NO ratio and average % NO removal variations depend on additive presence. Reaction conditions were as follows: $T = 55^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 4.0\%$; $0.17\% \text{ w/w } \text{P}_4$; $0.25\% \text{ w/w } \text{CaCO}_3$; $P_{\text{SO}_2} = 1900\text{ppm}$.

<Table 5-4> Experimental results of P/NO and removal efficiency of SO₂ and NO in the continuous condition. Reaction conditions were as follows; T = 55 °C; P_{O₂} = 4.0%; 800rpm.

Run No.	조업 pH	유입농도(ppm)		제거효율(%)		P/NO	CO ₂ 슬러리 농도(%)	비고
		SO ₂	NO	SO ₂	NO			
1	3.5	-	606	-	84.7	1.15	3.0	
2	3.5	1860	620	> 98	83.6	1.71	30.0	
3	4.0	1900	620	> 98	81.0	2.77	30.0	
4	3.2	1900	595	> 98	80.8	1.60	15.0	

제 4 절 결 론

석회석과 황인을 동시에 첨가하여 배가스 중의 SO₂와 NO를 동시에 효율적으로 제거하기 위하여, SO₂의 물리화학적 특성을 파악하고 석회석첨가에 의한 SO₂ 제거실험을 실시하였다. 실험결과 pH가 증가함에 따라 SO₂의 제거효율은 증가하지만 상대적으로 석회석의 이용도는 점차 감소함을 보여주고 있으며, 따라서 SO₂의 제거효율을 높이고 경제성을 고려하여 석회석이용도가 높은 조건에서 조업하고자 할때 적정 pH 영역이 존재함을 의미한다. 본 실험조건에서 SO₂ 유입농도가 1880ppm보다 3200ppm인 조건이 조업상 유리함을 보였으며, 이 경우에 전 pH영역에서 SO₂의 평균제거효율은 80.6%, 석회석이용도는 95.9%이었다.

또한 석회석과 황인첨가에 의한 SO₂와 NO의 동시제거실험을 연속적으로 수행하기 위하여 여러방법을 이용하여 인을 첨가하였다. 인 주입장치를 이용한 경우에는 배가스공급을 일시적으로 중단하게 되었으며, 실험결과 SO₂는 거의 100%의 제거율을 보였으나, NO의 경우에는 시간에 따라 초기 NO제거율은 계속하여 낮아지게 되어 각

run의 재현성이 좋지 않음을 보였다.

미세한 고체입자로 존재하는 인슬러리를 공급한 경우에는 필요량보다 과량 들어가거나 튜브내에 막힘으로 인해 실험이 원활히 수행되지 못하였으며 규모가 큰 실험장치에 적합한 방법이라 생각된다.

인을 0.5g 정도의 크기로 반응기 하부에 주입하는 방법을 이용한 경우에는 SO_2 제거효율은 전시간대에 걸쳐 98%이상이었고, NO는 80%정도 제어가능함을 보였다. 이 반응은 낮은 pH에서는 인의 이용도가 낮고 제거효율이 높으며, 높은 pH에서는 이와 반대되는 현상을 갖는 것으로 보인다.

제 6 장 종합 결론

본 연구에서는 배가스의 SO_x와 NO_x를 동시에 제거하는 공정을 개발하기 위하여 1차년도에는 기포반응기를 제작하였으며, 이를 이용하여 여러 산화제의 성능을 시험한 결과 효과가 가장 좋은 첨가제로서 인을 선정하였다.

2차년도인 금년도에는 습식석회석 공정의 화학적 특성을 파악하고 습식석회석공정의 현황을 파악하기 위하여 최근 미국에 건설중에 있는 습식석회석 FGD공정의 특색과 CCT program으로 연구중인 신습식석회석공정의 대표적인 공정인 Advanced Flue Gas Desulfurization 공정과 Modified CT-121 FGD 공정을 대상으로 조사하였다.

또한 1차년도에 제작한 반응기를 개선하여 석회석의 연속주입을 가능하게 하였으며, 인의 연속주입방법을 다각적으로 시험하였다. 이러한 장치를 이용하여 조업변수에 따른 NO의 제거효율을 살펴보고 Ion Chromatograph를 이용하여 반응기내의 이온농도 분포와 반응으로 생성된 부산물인 white fume을 세정관을 설치함에 의한 회수가능성 및 P₄의 산화반응 속도에 관하여 실험하였다. 또한 석회석첨가에 의한 SO₂제거실험을 통하여 각 실험변수에 의한 SO₂의 제거효율 및 석회석의 이용도에 관하여 실험하였으며, 이를 토대로 석회석 및 황인을 연속적으로 첨가하여 SO₂ 및 NO 동시제거실험을 연속적으로 수행하였다. 본 연구결과를 종합하면 다음과 같다.

가. 배연탈황공정의 중요한 목적을 달성하며, SO₂ 제거와 석회석의 이용도를 극대화시키면서 신뢰도와 경제성을 향상시키기 위해서는 FGD공정의 화학적특성, 물질전달 특성등은 필수적이며, 지속적인 연구가 필요하다.

나. 2010년 까지 발전소에 총 43기 22,860MW규모의 배연탈황장치를 설치할 계획으로 있는 국내의 실정으로 보아, 신뢰도나 안전도 면에서 다소 뒤지는 새로운 형태의

FGD공정 보다는 기존의 공정을 우리 실정에 맞게 적용하는 것이 바람직하다고 본다. 즉 전처리공정을 거치지 않은 고유황석탄을 이용함으로써 비용을 절감하고, 용지확보가 어려운 국내의 여건상 여분의 흡수조를 설치하지 않고 500MW이상의 대규모 흡수조에서 강제산화공정을 이용한 상업용석고를 생산하는 것이라 하겠다.

다. 황인과 NO와의 반응특성에 관하여 이론적 특성 및 실험을 수행한 결과, 인의 물리적 특성으로 인해 교반속도, 배가스의 유량등에 의한 물질전달효과가 반응에 큰 영향을 주며, O₂의 존재는 인의 산화반응에 절대적임을 보여주고 있다. 최대제거효율은 NO의 유입농도가 낮은 경우에는 100%에서부터 1700ppm인 경우에는 75% 정도에 이르고, 평균제거효율도 85% - 50%정도에 도달하여, 이를 토대로 NO의 배출농도가 다양한 공정에서도 인첨가에 의한 NO제거 가능성을 보여 주었다.

라. 반응기 용액내의 이온농도 변화를 보면 반응기내에는 PO₄³⁻의 농도가 95% 이상을 차지하고 있으며, PO₃³⁻는 5%미만이며, PO₂³⁻의 농도는 미량에 지나지 않았다. 전체용액(반응기와 세정관)의 이온농도에서 각 이온의 비율의 변화를 보면 PO₄³⁻는 77.0%, PO₃³⁻는 12.9%, PO₂³⁻는 10.1%로서, PO₃³⁻에 대한 PO₄³⁻의 농도는 NO를 넣지않은 경우에 비해 1/2에 해당되는 7.6배에 지나지 않음을 볼 수 있다.

마. 부산물인 오산화인의 회수를 위해 fritted disc로 된 1차 세정칼럼에 의해 반응기로부터 배출된 흰 연기의 98.0%가 회수되었으며, 시간이 지남에 따라 고농도의 인산을 회수할 수 있음을 볼 수 있었다. 반응기내에서 NO제거 반응시 P₄의 산화속도식은 $r_{P_4} = 3.0 \times 10^{-3} (P_4)^{0.73}$ 이었으며, 이 식은 실험영역에서 실험값과 잘 일치됨을 보여주었다.

바. 석회석첨가에 의한 SO₂ 제거실험을 실시한 결과, pH가 증가함에 따라 SO₂의 제거효율은 증가하지만 상대적으로 석회석의 이용도는 점차 감소함을 보여주고 있으며, 따라서 SO₂의 제거효율을 높이고 경제성을 고려하여 석회석이용도가 높은 조건에서 조업하고자 할때 적정 pH영역이 존재함을 의미한다. 본 실험조건에서 SO₂ 유입농도가 1880ppm보다 3200ppm인 조건이 조업상 유리함을 보였으며, 이 경우 이전 pH영역에서 SO₂의 평균제거효율은 80.6%, 석회석이용도는 95.9%이었다.

사. 석회석과 황인첨가에 의한 SO₂와 NO의 동시제거실험을 연속적으로 수행하기 위하여 여러방법을 이용하여 인을 첨가하였다. 인 주입장치를 이용한 경우와 미세한 고체입자로 존재하는 인슬러리를 공급한 경우에는 재현성이 좋지 않음을 보였다.

아. 인을 0.5g정도의 크기로 반응기 하부에 주입하는 방법을 이용한 경우에는 SO₂ 제거효율은 전시간대에 걸쳐 98%이상이었고, NO는 80%정도 제어가능함을 보였다. 이 반응은 낮은 pH에서는 인의 이용도가 낮고 제거효율이 높으며, 높은 pH에서는 이와 반대되는 현상을 갖는 것으로 보인다.

References

1. "대기오염 저감기술 조사분석 및 기술개발 계획", 한국동력자원연구소 에너지.환경연구부(1990).
2. 김성현, "건식탈황 공정기술의 개발 현황", in "고정원으로부터 발생하는 배연가스의 탈황·탈질에 관한 WORKSHOP", 한국과학기술연구원(1992).
3. Frank, N.W., Miller, G.A., and Reed, D.A., "Operating and Testing a Combined SO₂ and NO_x Removal Facility", *Environmental Progress*, 6, 3, 177(1987).
4. Tu, M.D., and Chang, S.G., "Chemistry of a Flue Gas Combined NO_x and SO₂ scrubber Employing Ferrous Cysteine Additives", *Environmental Progress*, 6, 2, 51 (1987).
5. Chang, S.G., Littlejohn, D., and Liu, D.K., "Use of Ferrous Chelates of SH-Containing Amino Acids and Peptides for the Removal of NO_x and SO₂ from Flue Gas", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 11, 2156(1988).
6. Liu, D.K., and Chang, S.G., "Removal of Nitric Oxide from Flue Gas Using Water-Soluble Iron(II) Dithiocarbamates", *Environ. Sci. Technol.*, 22, 10, 1196 (1988).
7. "배가스로부터 SO_x와 NO_x의 동시제거를 위한 고효율 공정기술 개발(I)", 한국에너지 기술연구소 에너지환경연구부(1992).
8. Moser, R.E., Burke, J. M., and Gary, S. M., "Results of wet FGD testing at EPRI's High-Sulfur Test Center", presented at the First Combined FGD & Dry SO₂ Control Symposium, St Louis, Missouri, Oct. 25-28, 1988.
9. Handbook of Chemistry and Physics, WEAST 67th Edition. 1986-1987.
10. Heywood, J.B., Fay, J.A., and Linden, L.H., "Jet Aircraft Air Pollutant Pollution and Dispersion," AIAA Paper, 70(1970).
11. Lavoie, G.A., J.B., and Keck, J.C., "Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines," *Combust. Sci. Tech.*, 1, 313(1970).
12. Joint Army Navy Air Force Thermochemical Tables, Dow Chemical

- Company, PB-168370, U.S.Government Clearinghouse(1965).
13. Femimore, C.P., "Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames," 13th Symp.(Int.) Combust., 373(1971).
 14. Spiers, H.M., Technical Data on Fuels, 6th ed. World Power Conference(1962)
 15. Haynes, B.S., Iverach, D., and Kirov, N.Y., "The Behavior of Nitrogen Species in Fuel Rich Hydrocarbon Flames," 15th Spmp.(Int.) Combust., 1103(1975).
 16. Chang, S.G., Littlejohn, D., and Pham, E., "Advances in Scrubber Chemistry" Proc. of the 8th PETC Contractors Conference, Pittsburgh, PA, July 27-30, 360(1992).
 17. Chang, S.G., Lee, G.C., "LBL PhoSNOX Process for Combined Removal of SO₂ and XOX from Flue Gas," Environmental Progress Vol.11, 66(1992).
 18. The Merke Index, 11th ed. , Merke & Co., Inc., Rahway, N. J., U.S.A. p1167(1989).
 19. Komiyama, H., and Inoue, H., " Reaction and transport of nitrogen oxide in nitrous acid solutions", J. of Chem. Eng. of Japan, 11,1,25(1978).
 20. E. Stocchi. Industrial Chemistry, Volume 1., Ellis Horwood Linted, England, p 188(1990).
 21. Kramlich, J.C., P.C. Malte and W.L. Grosshamdler, "The Reaction of Fuel-Sulfur in Hydrocarbon Combustion," 18th Symposium(Int.) on Combustion Institute, Pittsburgh, Penn., U.S.A., (1981).
 22. Hedley, A.S., "Factors Affecting the Formation of Sulfur Trioxide in Flame Gases," J. Inst, Fuel, 40, 142(1967).
 23. FGD chemistry and analytical methods handbook, Vol 1 : Process chemistry, revision 1(1990).