

리탄철광의 류산분해반응에서 폐가스제거방법

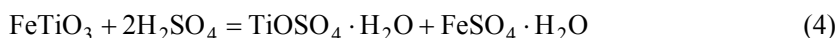
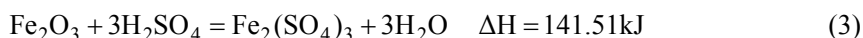
김윤성, 김광민, 한광현

류산법에 의한 이산화티탄생산에서 산분해과정에 나오는 유독성가스를 제거하는것은 환경을 보호하고 생산의 안정성을 담보하는 중요한 문제이다.

논문에서는 산분해과정에 나오는 폐가스의 특성과 그것을 합리적으로 제거할수 있는 방법에 대하여 서술하였다.

1. 리탄철광과 류산의 교반방법에 따르는 가스방출량

티탄철광의 류산분해과정에 진행되는 반응은 다음과 같다.



우에서 보는바와 같이 티탄철광의 류산분해반응은 많은 열을 방출하면서 진행되는 발열반응인데 반응온도는 반응규모가 클수록 순간에 200℃이상에 달한다. 따라서 반응과정에 생성된 아류산가스와 미반응류산이 수증기와 함께 폭발적으로 방출하게 된다. 이 가스방출량은 반응실행방식에 따라 차이난데 주기식산분해방법(공기식교반)에서는 티탄철광 1t당 5 000~6 000 m³ 이(90%이상이 5~10min동안 방출) 방출된다. 이때 산분해가스조성의 주요성분은 H₂SO₄ (0.4~0.5 g/m³), SO₃ (1.4~1.6 g/m³), SO₂ (0.2~0.3 g/m³), H₂O (100 g/m³)인데 때때로 조작이 잘못되거나 반응이 매우 강렬할 때 비말류산의 양은 지어 20 g/m³ 정도에 달한다.[1]

가스방출량을 낮추기 위하여 종전의 대규모의 한 탱크식산분해공정을 1/8~1/10 규모의 여러 탱크식으로 분리하고 기계식교반을 적용하였다. 즉 분해반응과정에 폭발적으로 나오는 가스방출량을 여러번에 걸쳐 방출시켜 단위시간당 가스방출량을 대폭 낮추었다. 특히 대규모의 교반을 위하여 진행하던 공기교반을 작은 규모의 기계식교반으로 전환시켜 교반과정의 가스방출량을 훨씬 낮추었다.

기계식교반으로 혼합하고 산분해를 진행하면서 가스흡수기에 의한 가스방출량을 측정한 결과 산가스방출량은 티탄철광 1t당 800 m³였다. 가스조성은 H₂SO₄ 2~3 g/m³, SO₃ 7~8 g/m³, SO₂ 1~2 g/m³, H₂O 500 g/m³이다. H₂SO₄, SO₃, SO₂은 모두 환경기준에서 보면 대기오염물질이다. 대기중에 배출된 SO₂은 부유립자와 공존하면 대기속의 습기에 의하여 산화되면서 류산안개로 된다. SO₃도 대기중의 습기와 결합하여 류산안개를 형성한다. 류산안개는 눈과 목구멍을 자극하며 흡수하면 기침이 심하게 난다. 농작물이나 나무를 말라죽게 하며 장치, 설비들을 심하게 부식시킨다. SO₂로 환산한 로동환경 조건에서의 허용농도는 6.45 mg/m³이다.

2. 가스흡수기에 의한 폐가스제거방법

산분해폐가스의 기본조성인 H_2SO_4 , SO_3 , SO_2 이 심각한 대기오염물질인것으로 하여 여러가지 폐가스제거기술이 개발리용되고있다.[2, 3]

가장 광범히 리용되는것은 산가스의 물에 대한 높은 풀림도를 리용하여 물에 흡수시키는것인데 이때 물과 산가스의 접촉면적, 접촉시간을 늘이는것이 중요하다. 이로부터 물-공기분사뿔프를 리용하여 산가스를 흡입 및 물흡수시켜 제거하는 방법을 연구하였다.

가스흡수기설계에서 기초로 삼은 자료는 다음과 같다.

산분해반응은 2 m^3 용적의 산분해기에서 한번에 정광(TiO_2) 400kg과 류산(H_2SO_4 94%) 560kg을 가지고 진행한다. 교반은 기계식교반으로 진행하며 증기직접가열방식으로 반응을 일으킨다. 이때 산가스방출량은 320 m^3 이며 기본반응이 진행되는 16min동안에 폭발적으로 방출한다.

산분해반응의 기초자료로부터 가스흡수기성능에 대한 요구는 다음과 같다.

가스흡입속도는 $0.25\text{ m}^3/\text{s}$, 재질은 내산성, 내알카리성, 동작방식은 주기식(30min동안 동작, 30min동안 정지)이다. 이상의 요구로부터 다중노즐방식의 가스흡수기를 설계제작하여 폐가스제거에 도입하였다.

가스흡입속도는 분사액체와 가스의 접촉면적(노즐의 둘레길이에 비례)에 관계된다. 분사액체와 가스의 접촉면적이 클수록 산가스흡수률이 증가하는것을 고려하여 7개의 개별적노즐들을 모듈화한 다중노즐방식을 리용하였다. 액체와 가스의 접촉시간을 늘이기 위하여 산-알카리중화반응관의 길이는 5m로 정하였다. 내산내알카리성조건으로부터 가스흡수기본체는 불수강(SUS316L)재질을 리용하였다.

제작된 가스흡수기를 리용하여 여러가지 반응조건에서 진행한 폐가스제거실험결과는 표와 같다.

표. 각이한 반응조건에 따르는 폐가스제거실험결과

교액비	증기압력 / $\times 10^5\text{ Pa}$	가스방출시간 /min	입구가스속의 SO_2 농도 /($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	출구가스속의 SO_2 농도 /($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
1:1.3	3	22.1	3 692	0.8
1:1.4	3	16.8	4 363	1.1
1:1.5	3	15.2	4 990	3.4
1:1.3	3.5	20.5	4 013	1.5
1:1.4	3.5	16.2	4 421	1.8
1:1.5	3.5	14.8	5 394	3.9
1:1.3	4	21.0	3 879	1.1
1:1.4	4	14.3	5 997	4.0
1:1.5	4	13.4	6 405	4.5

표에서 보는바와 같이 티탄철광과 류산의 반응과정에 나오는 가스흡수기출구의 폐가스농도는 허용농도 6.45 mg/m^3 보다 낮으므로 환경기준에 부합된다는것을 알수 있다.

가스흡수기에 의한 폐가스흡수효률을 높이고 흡수한 류산을 재자원화하기 위하여 가스흡수탱크에 수산화칼리움용액을 넣고 순환시켜 산가스를 흡수시킴으로써 류산칼리움액체비료를 만들었다.

수산화칼리움용액과 류산의 반응식은 다음과 같다.



정광 1t을 분해할 때 방출되는 산가스는 H_2SO_4 으로 환산하여 11.8kg이다. 따라서 정광 1t의 분해과정에 나오는 산가스를 수산화칼리움용액에 흡수시키면 K_2SO_4 21kg을 얻을 수 있다.

실지 생산에서 류산칼리움용액은 저농도액으로 얻어진다.

가스흡수기의 흡수능력과 설비부식에 대한 고려로부터 10m^3 용적의 가스흡수탱크에 0.5% 수산화칼리움용액을 넣어준다. 흡수액이 중성으로 되면 5% 수산화칼리움용액을 계속 보충해주어 흡수액의 알칼리성이 유지되도록 하여야 한다.

이런 방법으로 4차의 알칼리보충을 해주면 흡수액속의 류산칼리움농도는 3%에 도달하게 된다.

맺 는 말

다중노즐방식의 가스흡수기를 설계제작하여 산분해폐가스의 제거효율을 98%이상 높였다. 기계식교반으로 혼합하는 경우 산가스방출량은 티탄철광 1t당 800m^3 이며 그 조성은 H_2SO_4 2~3 g/m³, SO_3 7~8 g/m³, SO_2 1~2 g/m³, H_2O 500 g/m³ 이다. H_2SO_4 , SO_3 , SO_2 은 모두 환경기준으로 볼 때 대기오염물질이다.

참 고 문 헌

- [1] 리홍명; 이산화티탄생산, 공업출판사, 38~77, 주체93(2004).
- [2] 김희련 등; 채취, 금속, 4, 3, 주체109(2020).
- [3] 凌敬平; 钛白粉的制作方法别法, 中华人民共和国国家知识产权局, 3~4, 2014.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Clearing Method of the Waste Gas from Decomposition Reaction of Ilmenite within Sulphuric Acid

Kim Yun Song, Kim Kwang Min and Han Kwang Hyon

The ratio of clearing waste gas increased more than 98% by designing and manufacturing an absorber for the waste gas in a way using multiple nozzle.

Keywords: waste gas, ilmenite, sulphuric acid