

Spray Dryer Absorber 배연탈황공정의 모델 개발

장순희 · 오의경 · 이형근* · 김선근

중앙대학교 공과대학 화학공학과

*한국에너지기술연구소 에너지환경연구단

Model Development of Spray Dryer Absorber FGD Process

Sun-Hee Jang, Eui-Kyung Oh, Hyung-Keun Lee* and Sun-Geon Kim

Department of Chemical Engineering, Chung Ang University

*Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research

요 약

반건식 배연탈황공정에서 사용되는 spray dryer absorber(SDA)에 대한 수치모사를 행하였다. 기본 방정식으로 는 기체와 액적의 각 성분들의 물질수지식, 에너지수지식과 액적의 운동 방정식등이 포함되었다. 만들어진 모 델은 대부분이 기존의 SPRAYMOD-M보다 실제의 pilot plant data를 더 잘 모사하였다. 실제 pilot plant에서 사 용되는 값의 범위 내에서 선정된 공정변수가 SDA의 성능에 미치는 효과를 계산하고, 이를 SO₂의 흡수속도, 배 연기체의 체류시간, 그리고 액적의 건조시간 및 속도 등에 의해 검토하였다. 또 SO₂ 제거율을 두 개의 독립된 공정 변수의 함수로 구하였으며, 그 결과를 3차원 또는 2차원의 등가선으로 표시하여 SDA의 설계에 쉽게 적 용될 수 있도록 하였다.

ABSTRACT : A mathematical model has been developed for simulating the spray dryer absorber (SDA) used in semi-dry flue gas desulfurization process. Fundamental equations include the component mass and heat balances in both gas and droplet phases and the equation of motion for a single droplet. The model developed described the pilot-plant data much better than the existing SPRAYMOD-M model. The effect of the process variables, whose values were chosen within the operation limits of the actual pilot plants, on % SO₂ removal or conversion of the sorbent were calculated, and discussed in terms of SO₂ absorption rate, the residence time of flue gas, the velocity and drying time of droplets. Finally, the % SO₂ removal was calculated with two independent process variables and the results were shown on three-dimensional or two-dimensional diagrams with the lines of constant % SO₂ removal, so that they can be easily applied to preliminary design of the SDA.

1. 서 론

석탄을 사용하는 발전소와 쓰레기 소각로에서의 SO₂ 등의 산성기체의 발생은 생활수준이 향상되고 공해기준이 점점 엄격해 짐에 따라 배연 탈황공정의 개발에 대한 관심을 고조시키고 있다. 배연 탈황공정

(Flue Gas Desulfurization, FGD)에는 배연기체에 Ca(OH)₂등의 흡수제를 물에 섞은 슬러리를 분무하는 습식법과 배연기체에 그 흡수제 분말을 분사하는 건 식법이 있고, 습식처럼 흡수제 슬러리를 분무하나 탈 황 흡수 과정과 동시에 배연기체의 현열로 이를 건

조하여 고품화된 흡수제를 배출하는 반건식법이 있다. 습식법은 SO_2 제거율이 높으나 배출물에 의한 수질 오염과 배연기체를 재가열해야할 필요성이 있는 반면, 건식법은 SO_2 제거율은 낮지만 별도 장치가 필요없는 장점이 있다. 이에 비해 반건식법은 이 두 방법의 장점을 두루 가지고 있어 최근 그에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다[1]. Spray dryer absorber(SDA)를 사용하고 있는 반건식법의 특징은 장치 내에서의 유체와 액적의 유동, 열전달에 의한 온도분포, 액적의 증발과 건조, SO_2 의 흡수·반응과 관련되는 각종 물질전달 과정, 슬러리 액적에서의 흡수제 분말의 용해와 물질전달 및 반응 등 화학공정의 거의 모든 단위공정들을 망라하고 있다는 점이다. 따라서 이 공정을 이해하고 나아가 최적 설계 및 효과적인 운전을 행하는데 이 복잡한 현상들에 대한 모사가 필수적이다.

본 연구에서는 이와 같은 SDA/FGD 공정에서 SO_2 를 효과적으로 제거하고, 이후의 downstream 공정의 원활한 운전을 위해 배연기체와 슬러리의 제반 조건을 조절할 수 있는 SDA 설계 모델을 수치해석을 통해 개발하였다.

2. 연구 배경

Getler 등[1]은 300개가 넘는 pilot plant test를 행하여 SO_2 의 흡수와 반응에 관한 정성적인 모델을 고안하였다. 이들은 슬러리 액적의 건조과정과 반응에 대해 수분전류량이 많은 경우(Wet-Particle Stage)와 그렇지 못한 경우(Dry-Particle Stage) 등으로 나누어 생각하였는데 이들의 생각은 지금까지의 모델개발에 기본을 이루고 있다. 정량적인 연구의 초기에는 전체 물질전달속도의 율속단계를 미리 가정하였는데, Jozewicz와 Rochelle[2]은 기상에서의 SO_2 물질전달에 의해서 SO_2 제거속도가 지배된다고 보고 흡수제의 탈황반응에 대한 제반 현상에 접근하였다. 한편으로 Karlsson과 Klingspor[3]는 SO_2 와 슬러리 액적의 반응에서 두 가지 모델을 개발하였다. 첫 모델은 SO_2 의 기체상 물질전달 과정이 지배하는 경우이며 두번째 모델은 흡수제의 용해에 의한 흡수제인 석회($Ca(OH)_2$)의 액체상 확산이 반응속도를 지배하는 경우로 전자는 슬러리의 농도가 높은 경우에, 후자는 슬러리 농도가 매우 낮은 경우에 잘 적용됨을 보였다. 1980년대 후반부터 Damle, Partridge[4] 그리고 Shih[5]는 SDA의 SO_2 제거를 위해 비교적 포괄적이

고도 자세한 수학적 모델 개발하였다. 이 중에서도 Damle는 wet-particle stage를 기-액간 물질전달과 흡수제의 용해속도에 관해 함께 고려하고 dry-particle stage에서는 기-고 간의 반응을 1차식으로 모사하였다. 이에 대해 Partridge는 건조에 일정 건조율 구간(Constant Drying Rate Period)만을 고려한 대신, three-film theory로 물질전달에 대한 고려에 더 비중을 두었다. 이 세 film이란 SO_2 의 기상과 액상의 물질전달과 함께 흡수제의 용해속도를 같이 고려함을 말한다. Shih는 여기에다 dry-particle stage를 더 고려하여 SO_2 제거를 위한 기-고간 반응을 추가하였다. 최근 이 모델을 바탕으로 Yuan[6]은 탈황율을 높이기 위한 첨가제의 효과를 흡습성과 용해도의 측면에서 고려한 모델을 만들고 이에 NO_x 제거까지를 더 고려하여 모델로서의 완성도를 높였다.

이들의 현재까지의 연구는 SO_2 흡수·제거와 건조 속도에 대한 이론은 잘 정립하고 있으나 필요한 물질 수지나 에너지 수지식의 일부가 빠져 있으며, coupling이 될 경우가 고려되지 않고 있다. 또한 수치해를 위해 Euler 방식을 이용하고 있어 방정식의 형태에 따라서는 그 accuracy나 stability에 문제가 있을 수도 있다. 그리고 SDA 내에서 조건변화에 따른 물성의 변화가 잘 반영되지 않고, 액적의 크기변화와 독자적인 유속 등을 소홀히 다루고 있음을 알 수 있다. 한편 그들의 모델에서는 각 단계의 물질전달 속도 이들 물질전달의 combined resistance에서 기초한 물질전달 속도를 비교하여 낮은 속도를 주는 값으로 실제 탈황 속도로 사용하였다. 그러나 후자의 속도를 유도하는 과정에서 보면 그 속도와 각 단계의 속도는 모두 같다는 가정하에 얻어지는 것으로 속도 비교란 무의미해 진다.

3. 수치모사의 방법

본 연구에서는 기체와 액적내의 각 성분의 물질수지, 에너지수지와 함께 액적의 증발과 거동을 포함하고 각 방정식에는 예측 가능한 모든 항들을 고려하여 기본방정식을 setup하였다. 또 수치해를 구함에 있어 stiff ODE solver package를 이용함으로써 coupling에 따르는 문제나 accuracy와 stability 문제를 극복하였다. 또한 탈황 속도의 표시는 combined resistance에 기초한 식으로 통일하였다.

SDA의 수치모사는 배연기체와 슬러리액적의 성분 변화 및 거동의 추적으로 이루어진다. 따라서 SDA안

에서 일어나는 모든 현상을 이해하기 위해서는 관련 화학물질의 모든 물질수지와 에너지수지, 그리고 입자의 크기변화와 유속을 구하기 위한 입자의 운동방정식이 필요하다. 흡수제로는 Ca(OH)₂ 분말을 선택하여 물에 현탁시킨 슬러리로 고려하였으며, 배연기체는 SO₂ 이외에는 모두 질소로 가정하였는데 배연기체 내에 다른 기체성분의 존재는 크게 영향을 끼치지 않음이 밝혀져 있기 때문이다[3,7]. 실제 SDA에서 배연기체는 상부의 각 지점으로 도입되어 흐름이 비교적 균일하며, 분사된 액적의 초기 궤적은 분무기에서 반경방향으로 빠른 속도로 나와 0.1 초 내외의 극히 짧은 감속과정을 거치므로[5,6], 이 과정을 무시하고 장치 내에서 기체와 액적의 흐름은 SDA 내에서 같은방향(Cocurrent)으로 보았으며 특히 이들 흐름을 plug flow로 가정하였다[3,7,8]. 이 외에도 액적의 크기는 단분산(Monodisperse)이며, 액적 내의 내부순환이나 온도 구배가 없고, SDA의 벽을 통한 열 손실은 무시하였다.

3-1. 기본 방정식

Plug flow의 가정 아래에서 하나의 슬러리 액적은 분무 건조기 내의 수평면에서 모든 액적의 대표치로 볼 수 있으므로 한 개의 액적 내에서 Ca(OH)₂의 질량(mc)수지는

$$i_c m_c = i_c (m_c + dm_c) - \dot{m}_s dt \quad (1)$$

$$\frac{dm_c}{dt} = \frac{\dot{m}_s}{i_c} \quad (2)$$

여기서 i_c는 SO₂와 Ca(OH)₂의 반응식에 나타나는 질량 당량비이고, \dot{m}_s 는 기상으로부터 SO₂의 물질전달속도이며 물질전달의 각 단계의 속도를 같다고 두어 계면 농도값을 차례로 소거하면 다음의 식으로 유도된다[6].

$$\dot{m}_s = \frac{\pi d_d^2 [C_{l,c} (\frac{D_{l,c}}{D_{l,s}}) + \frac{C_g x_{g,s}}{HN}]}{\frac{1}{k_{l,s}} + \frac{1}{HN \cdot k_{g,s}} + \frac{\pi d_d^2 \delta R_L}{D_{l,c} N_P \pi d_p^2}} \quad (3)$$

여기에서 k_{g,s}는 기상에서 SO₂의 물질전달계수; k_{l,s}

는 액상에서 SO₂의 물질전달계수; HN은 Henry법칙의 상수; D_{l,s}는 액상에서 SO₂의 확산계수; D_{l,c}는 액상에서 흡수제의 확산계수; C_{l,c}는 bulk-liquid에서 흡수제의 농도; x_{g,s}는 bulk-gas에서 SO₂의 몰분율; d_p는 흡수제 원소 입자의 직경; N_P는 슬러리 액적에서 흡수제 원소 입자의 수; δ는 액체 막의 두께; R_L은 흡수제 입자에서 잔존 흡수제의 몰분율이다[4]. (3)식은 액적의 수분함량이 Xu보다 클 경우 적용되며 그 이하가 되면 액적은 거의 건조상태로 볼 수 있으므로 $\dot{m}_s = 0$ 으로 두었다.

여기서 Xu는 wet particle stage가 적용되는 최소 수분함량이며 Xu = 6.1 · RH · Xe로 추산하였다[4]. 여기서 RH는 출구 배연기체의 상대습도이고, Xe는 흡수제 분말의 고유 평형수분 함량이다.

한편 한 액적 내에 물의 질량 m_w에 대해서는 유사한 방법으로 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dm_w}{dt} = \frac{\dot{m}_s}{i_w} - \dot{m}_w \quad (4)$$

여기서 i_w는 SO₂와 물의 반응식에 나타나는 질량 비이고 \dot{m}_w 는 물의 증발속도로 건조의 단계인 일정 건조율 구간(Constant Drying Rate Period, CDRP)과 감소 건조율 구간(Falling Drying Rate Period, FDRP)에서 각각 다음 식으로 표시된다.

$$\dot{m}_w = 2\pi C_t d_d D_{g,w} \ln \frac{1 - x_{g,w}}{1 - x_{d,w}} \quad (5)$$

$$\dot{m}_w = (\text{CDRP에 근거한 건조속도}) \cdot \frac{X - X_e}{X_c - X_e} \quad (6)$$

여기에서 C_t는 전체 평균 물농도; d_d는 액적이 구형이라 가정했을 때의 직경; x_{g,w}는 bulk-gas phase에서 수증기의 몰분율; x_{d,w}는 액적 표면에서 평형 수증기 몰분율; D_{g,w}는 기상에서 물의 확산계수이다.

CDRP에서 FDRP로의 이행은 슬러리 액적내에 수분함량이 임계수분함량 (Critical Moisture Content)일 때 일어나며 이 구간은 액적의 수분함량이 일정량의 수분이 있을 때까지 계속된다.

기상에서의 SO₂에 대한 물질 수지식으로 부터 다음 식을 얻는다.

$$\frac{d \dot{m}_s}{dt} = - \dot{N} i_c \frac{dm_c}{dt} \quad (7)$$

여기서 \dot{m}_s 는 배연기체에서의 SO₂의 질량속도이고 \dot{N} 은 액적의 수량유속(number of droplets/sec)이며 i_c 는 SO₂와 Ca(OH)₂와의 반응식 상 질량비이다.

한편 액적 표면으로부터 증발된 물은 기상에서의 습도, Y_∞ 의 시간에 따른 변화식

$$\dot{m}_g \frac{dY_\infty}{dt} = \dot{N} \dot{m}_w \quad (8)$$

으로 주어지며 여기서 \dot{m}_g 는 건조 배연기체의 질량속도이다.

슬러리 액적에 대한 에너지 수지식은 배연기체로부터의 현열 공급, 수분증발에 따른 잠열 및 현열 소비, SO₂의 흡수에 관련된 에너지 효과를 묶어 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \frac{d(m_d c_{pd} T_d)}{dt} \\ = - \dot{m}_w H_w + \dot{m}_s H_s + \pi d_d^2 h_t (T_\infty - T_d) \end{aligned} \quad (9)$$

여기서 m_d , c_{pd} , T_d , d_d 는 액적의 질량, 비열, 온도, 직경을 각각 나타낸다. 또한 H_w , H_s 는 수증기와 기상 SO₂의 엔탈피, h_t 는 기상에서의 열전달계수이며 T_∞ 는 기체의 온도이다.

기상에서의 에너지 수지식 역시 배연기체의 현열 공급, 수분증발에 따른 잠열 및 현열 효과를 고려하여 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{d(\dot{m}_\infty c_{p,\infty} T_\infty)}{dt} \\ = \dot{N} [\dot{m}_w H_w - \pi d_d^2 h_t (T_\infty - T_d) - \dot{m}_s H_s] \end{aligned} \quad (10)$$

여기에서 \dot{m}_∞ , $c_{p,\infty}$ 는 전체 기체의 유량 및 정압 비열을 뜻한다.

액적의 속도 변화를 구하기 위하여 부력, 중력과 항력을 고려한 운동 방정식[8]이 사용되었다.

$$\begin{aligned} \frac{d(m_d U_d)}{dt} &= V_d g (\rho_d - \rho_\infty) \\ &- \frac{C_D}{2} A_d \rho_g |U_d - U_\infty| (U_d - U_\infty) \end{aligned} \quad (11)$$

여기에서 m_d , U_d , V_d , ρ_d , A_d 는 각각 액적의 질량, 유속, 부피, 밀도, 표면적을 가리킨다.

또 ρ_∞ , U_∞ , C_D 는 전체 기체의 밀도, 유속 및 항력계수이다.

3-2. 수치 해석

본 연구에서는 Table 1에 나와 있는 값으로부터 시행착오법에 의해 단일포화온도를 구하고, 주어진 접근온도(Approach Temperature)를 더하여 실제 출구 온도를 구하였다. 이로 부터 배연기체와 SO₂의 유량, 흡수제 입구 유량 등을 차례로 구하였다. 접근온도를 초기에 설정하는 이유는 대부분 반건식 공정들이 출구 습도가 너무 높게 유지되지 않도록 bag-filter의 보호를 위하여 SDA 출구의 접근온도를 스스로 제어하도록 설계하기 때문이다. 이런 값들을 설정한 후 이상의 일곱 개의 미분방정식을 무차원화하여 initial-value ODE solver인 LSODE package를 이용하여 풀었다. 이후 본 연구에 사용한 모델을 SDA-J로 이름하였다.

수치모사의 입력 데이터는 대표적인 pilot plant 조건[4]을 중심으로 변화 가능한 합리적인 범위 내에서 설정하였다. 사용한 공정변수의 기준 데이터와 변화 범위가 Table 1에 포함되어 있으며, 그 외 변수들은 고정하였다.

본 연구에서 정의한 공정변수 가운데 분사 액적 내의 흡수제 양을 결정하는 양론비 (Stoichiometric Ratio, 이후 줄여서 SR)는 다음과 같이 정의된다.

$$SR = \frac{\text{moles of SO}_2 \text{ entered}}{\text{moles of Ca(OH)}_2 \text{ entered}} \quad (12)$$

또한, 탈황률 또는 SO₂의 제거율은

$$\begin{aligned} \% \text{ SO}_2 \text{ removal} \\ = \frac{\text{moles of SO}_2 \text{ removed}}{\text{moles of SO}_2 \text{ entered}} \times 100 \end{aligned} \quad (13)$$

이고 흡수제의 전환율은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \text{Sorbent conversion} \\ & = \frac{\text{moles of SO}_2 \text{ removed}}{\text{moles of sorbent entered}} \end{aligned} \quad (14)$$

이상으로부터 이들의 관계는 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} & \text{Sorbent conversion} \\ & = \text{SR} \times \frac{\% \text{ SO}_2 \text{ removal}}{100} \end{aligned} \quad (15)$$

수치해석을 위해 사용되는 각 물질의 비열, 밀도, 확산계수, 물의 잠열, 기상의 물질 전달 계수, 그리고 액적의 항력계수 등은 참고도서[9,10,11]의 값 또는 식을 이용하였으며 Henry 상수, 액막 두께, 액상 물질전달 계수는 Partridge 등[4]의 것을 참조하였다.

입구 액적의 온도(35℃)는 고정되었으며 나머지 변수들은 경우에 따라 기준 값을 중심으로 조금씩 변화시켰다.

본 미분방정식의 수치해를 통해 슬러리 액적 내 흡수제의 잔류율(1 - 전화율) 및 수분의 잔류율, 배연기체 내 SO₂의 잔류율(1 - 제거율) 및 습도, 액적과 배연기체 각각의 온도, 그리고 액적의 이동 속도 등이 직접 구해지며 이와 동시에 액적의 크기, 기체의 속도 등이 부수적으로 구해진다. 길이에 대한 흡수제 전화 구배와 SO₂의 제거 구배는 (2), (7)식에 의해 각각 다음과 같이 나타난다.

$$\begin{aligned} & \text{Sorbent conversion rate} \\ & = - \frac{dm'_c}{dz} = \frac{\dot{m}_s}{i_c m_{ci} U_d} \times z_t \end{aligned} \quad (16)$$

Table 1. Baseline conditions and input parameter range

* : gal/min

** : dependent variables

Parameter		Baseline value	Range
TI (°C)	Inlet gas temperature	150	120 - 180
WI (%)	% water vapor in inlet gas	6	**
SI (ppm)	Inlet SO ₂ concentration	2000	1000 - 3000
AT (°C)	Approach temperature	16	8 - 20
SR	Stoichiometric ratio	1	0.6 - 2.0
RT (s)	Residence time	17	**
DDI (μm)	Inlet droplet diameter	80	70 - 90
TW (°C)	Inlet droplet temperature	35	fixed
DPI (μm)	Inlet sorbent particle diameter	3.5	3 - 4
XC (%)	Critical moisture content	29.2	fixed
XE (%)	Equilibrium moisture content	6	fixed
VS (gpm)*	Inlet slurry volumetric flow rate	0.221	0.12 - 0.32

4. 결과 및 고찰

수치모사는 실험치가 나와 있는 대표적인 pilot plant data[4]를 기준 데이터로 하여 결과를 얻었다. 기준 데이터 가운데 SDA는 원통형으로 직경 2.13m, 길이 2.5m이며, 이미 기술한 바와 같이 액적과 배연기체는 plug flow로 같은 방향으로 흐른다고 보았다.

$$\begin{aligned} \% \text{ SO}_2 \text{ removal rate} & = - \frac{d \dot{m}'_s}{dz} \\ & = - \frac{\dot{N} i_c m_{ci}}{\dot{m}_{si}} \frac{dm'_c}{dz} \quad (17) \\ & = \frac{\dot{N} \dot{m}_s}{\dot{m}_{si} U_d} \times z_t \end{aligned}$$

(17)식의 $\dot{N} i_c m_{ci} / \dot{m}_{si}$ 는 $\dot{N} = \dot{m}_{ci} / m_{ci}$ 이므로 바로 SO₂와 흡수제의 양론비 SR임을 알 수 있다. 이 두 식에서 흡수제 전화 구배와 SO₂의 제거 구배는 액적의 SO₂의 흡수속도 \dot{m}_s 에 비례하고, 초기 흡수제 투입량 및 SO₂의 유입 유량과 액적의 유속에 반비례한다. 한편 반비례하는 이들 값은 SR이나 SO₂의 초기농도가 바뀌지 않는 한 모두 기체 유량의 증가에 따라 커지며 따라서 같은 깊이에서는, 제거 구배와 이에 따라 제거율을 줄이는 역할을 한다. 즉 흡수속도와 기체 유량은 SO₂ 제거 구배를 두고 서로 경쟁관계에 있다. 또한 SO₂의 제거나 흡수제의 전화는 이와 같은 위 두식으로 나타나는 전화 또는 제거 구배를 거리에 대해 적분함으로써 구해진다. 적분의 범위는 명목상 SDA 전체 길이가 해당되나, 실제 SO₂의 흡수속도 \dot{m}_s 는 수치모사에서 가정한 것처럼 최소수분량에 이른 이후에는 0이 되므로[4] SDA 입구로부터 액적 내에 수분량이 Xu로 존재하는 거리가 적분에 유효한 길이로 된다.

4-1. 기존 결과와의 비교

Pilot plant의 입력 데이터[4]들(Table 2)을 이용한 실제 운전결과와 본 수치모사의 결과를 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 또한 이 그림에는 같은 데이터를 사용하여 Partridge[4], Shih[5], Yuan[6] 등이 개발한 SPRAYMOD-M으로 모사한 결과도 함께 실었다. Table 3에는 SPRAYMOD-M과 이 연구의 모델 SDA-J와의 모델의 차이점이 나와 있다. 그림에서 보면 본 연구의 모델이 SPRAYMOD-M보다 실제 데이터에 더욱 근접하고 있음을 쉽게 알 수 있다. 일반적으로 본 연구의 모델은 높은 SR의 값에서 % 제거율이 SPRAYMOD-M에 비해 상당히 증가한다.

SPRAYMOD-M과 SDA-J 사이의 차이 가운데서 가장 큰 것은 입자 유속의 고려 여부, 감율 건조기간의 고려 여부, 미분방정식의 해법, 물성치 들의 예측 방법, 그리고 탈황속도의 계산식 등으로 압축된다.

Table 2. Summary of pilot plant data sets[4]

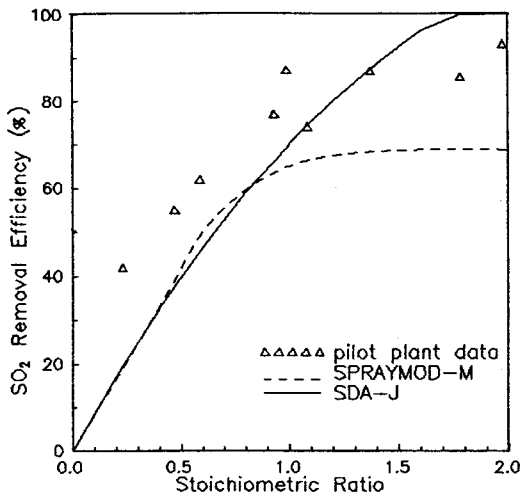
Parameter	1	2	3	4
TI (°C)	145	150	148	172
WI (%)	5.0	4.3	5.5	5.6
SI (ppm)	913	1103	1075	1012
AT (°C)	11.1	8.9~10.0	11.1	19.4
SR		0.6	~2.0	
RT (s)	15.2	16.6	19.5	17.5
DDI (μm)	82	80	79	77
TW (°C)	37.8	37.8	37.8	37.8
DPI (μm)	3.25	3.25	3.25	3.25
XC (%)	29.2	29.2	29.2	29.2
XE (%)	6	6	6	6
VFRSI(gpm)	0.243	0.227	0.218	0.192

그러므로 전화율, 또는 제거율이 커지기 위해서는 전술한 제거율의 구배가 커야 할 뿐아니라, 바로 수분이 입구에서 멀리까지 남아 반응의 유효거리가 길어야 함을 알 수 있다.

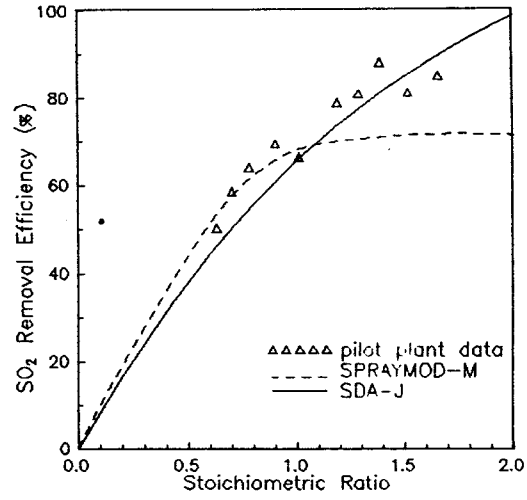
이를 위해 SDA-J모델에서 입자 유속을 기체 유속과 같이 놓을 경우, 낮은 SR값에서는 이들 효과가 거의 나타나지 않으나, 높은 SR값에서 약 5% 내외의 상승효과가 나타난다. 이는 기체 유속이 중력 침

내에 흡수제의 함량이 늘어나, 용해속도가 빨라지는 경우로 이해된다.

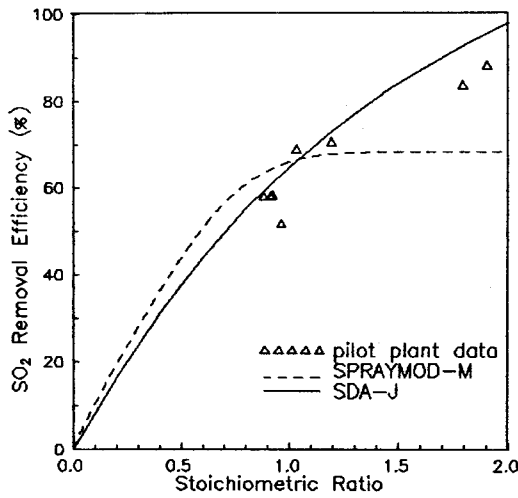
해지지 않도록 전체 독립 변수 7개 중 4개를 위에 3개를 아래에 나누어 그렸다.



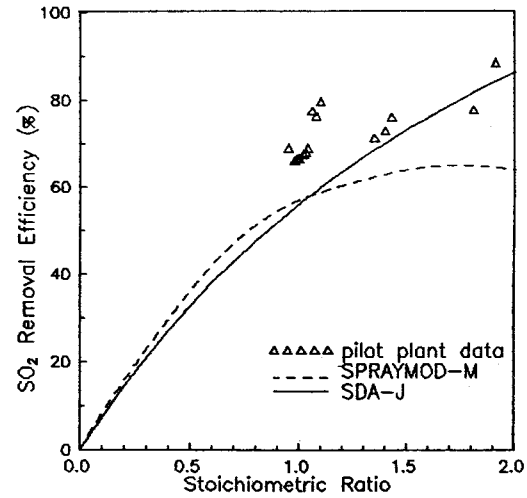
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. Comparison of SDA-J predicted efficiencies to pilot plant data and SPRAYMOD-M predictions. (a) data set 1 (b) data set 2 (c) data set 3 (d) data set 4

Fig. 2에는 탈황율(SO₂의 제거율)을 앞서 말한 독립변수들의 극단 값에 대해 탑 높이에 대해 구하여 그 분포를 살펴본 그림이다. 이 그림에서 탈황율에 미치는 독립변수 변역의 영향과 탑 입구에서 출구까지 탈황율의 변화 과정을 살필 수 있다. 그림이 복잡

탈황율에는 극단의 값에서 얻은 선들이 떨어져 있는 정도에 따라 SO₂와 흡수제의 사용 양론비(SR), 입구 SO₂의 농도(SI), 흡수제 분말의 크기(DPI), 액적의 크기(DDI), 접근 온도(AT), 입구 배연기체 온도(TI), 슬러리 유량(VS)의 순서로 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 탑의 입구로부터의 거리에서 보면 대부분

의 경우 입구에서 약 10% 이내의 거리에서 SO₂의 제거가 끝나고 있으며 그 거리는 액적의 크기가 크거나 입구 기체온도가 낮을 때 약간 길어진다.

따라서 SO₂ 제거만이 목적이라면 현재의 반응기 길이가 필요 이상임을 알 수 있다. 다만 다른 산성 기체의 흡수라든지, 건조 후의 탈황반응을 기대한다면 이러한 점까지를 고려한 모델계산 후 결론을 내려야 할 것이다.

Fig. 3과 Fig. 4에는 기체의 습도와 온도를 같은 방법으로 그린 것이다. 윗 그림의 모든 변수, SR, SI, DPI, DDI와 아래 그림의 VS는 이 값들에 큰 영향이 없으나 TI와 AT는 상대적으로 큰 영향을 주었다. 탑 길이에 대해서는 대체로 입구 10% 선에서 상황 변화가 끝나나 습도의 경우 AT, TI, 기체온도에 대해서는 TI, DDI, DPI의 값에 따라 좀 더 깊은 곳까지 영향을 미치고 있었다. Fig. 5에는 액적 내의 수분함량을 같은 방식으로 그린 것인데 앞서와는 달리 큰 차이 없이 모두 최소 수분 함량에 접근하고 있으며 특별히 탑 길이에 따른 효과도 없었다.

이상의 결과에서 Fig. 2의 각 공정변수가 SO₂의 제거율 또는 흡수제의 전환율에 미치는 영향은 식 (17)에서 보는 바와 같이 SO₂ 흡수속도, 분사 액적 수농도, 초기 SO₂함량으로 영향 받는 SO₂의 제거속도, 그리고 적분시 관여하는 SO₂ 흡수의 유효 탑 길이의 변화로 설명할 수 있다. 즉 SR이 증가하면 초기 흡수제의 양이 액적에 더 많이 포함되고 전술한 바와 같이 SO₂의 흡수속도는 커지게 된다. 이 때 SO₂의 초기농도 및 유량, 따라서 배연기체 전체의 유량은 변하지 않으므로 SO₂의 제거율은 현저히 증가한다.

만약 SR이 너무 커져서 3 이상이 되면 액적 내에 수분의 양이 상대적으로 너무 작아지게 되어 입구 기체온도의 효과에서 살펴 본 바와 같이 수분의 증발이 조기 종결되므로 제거율이 오히려 감소하게 된다.

그러나 실제 SR은 1.2~1.3 정도를 넘어서지 않으므로 이 경우에까지는 이르지 못한다.

일정한 SR에서 SO₂의 초기농도가 증가하면, 흡수제의 유입속도가 증가하게 되고 흡수제와 함께 유입되는 물의 양이 늘어나게 된다. 이에 따라 출구의 접근온도를 일정하게 유지하려면 배연기체의 유량이 늘어나게 된다.

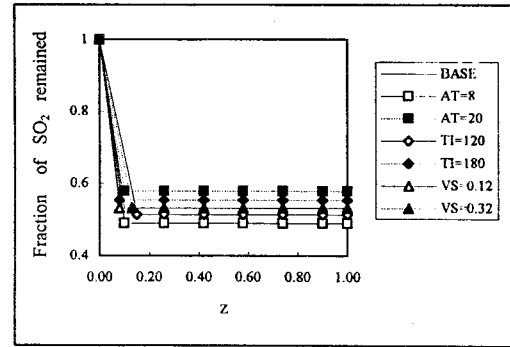
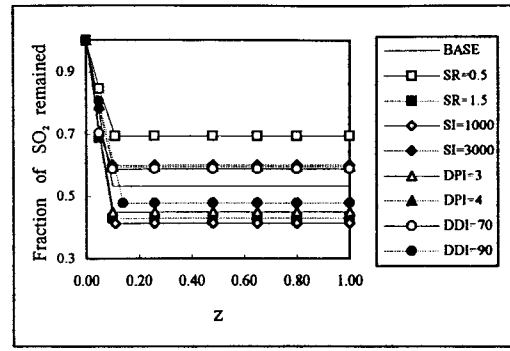


Fig. 2. Fraction of SO₂ remained vs. dimensionless length.

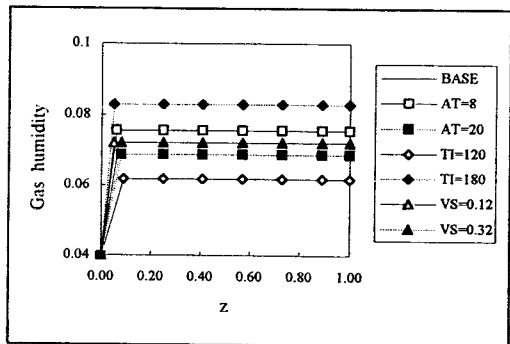
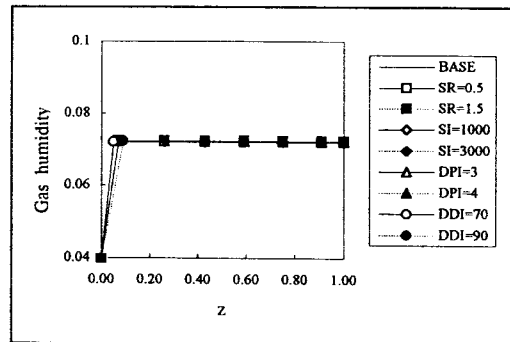


Fig. 3. Gas humidity vs. dimensionless length.

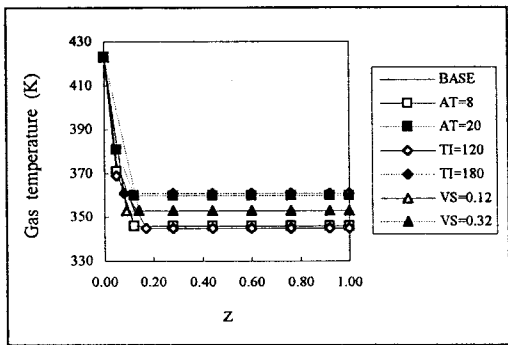
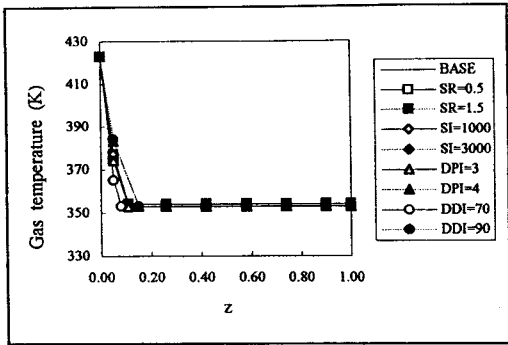


Fig. 4. Temperature of gas vs. dimensionless length.

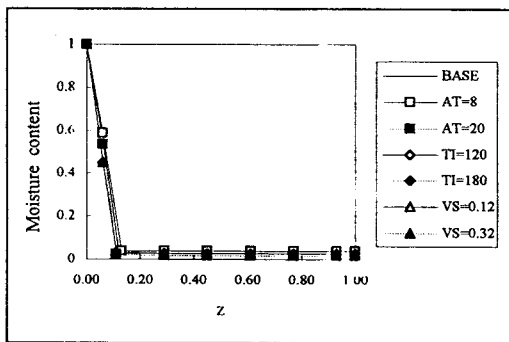
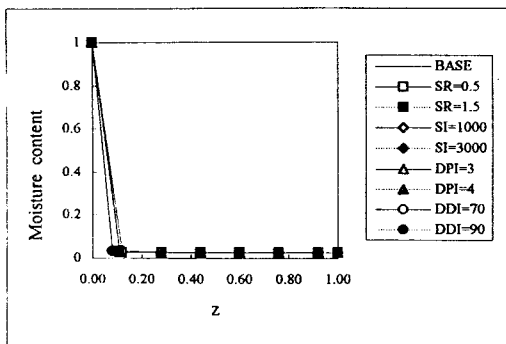


Fig. 5. Droplet moisture content vs. dimensionless length.

SO₂의 흡수속도 측면에서 보면 이와 같은 증가가 (16), (17)식의 분자와 분모를 동시에 증가시켜 이 두 효과가 서로 경쟁하게 된다. 실제의 계산 결과 흡수속도 (\dot{m}_s)는 초기농도 증가에 따라 약간 증가하는데 비해 SO₂의 초기 유량이 크게 증가하여 제거율은 오히려 작아진다.

흡수제 입자의 크기(DPI)가 커지면 그 입자의 표면적이 줄어들어 흡수제의 용해속도가 낮아진다. 따라서 SO₂의 흡수속도가 상응하게 떨어진다. 이외의 다른 입력변수의 변화는 없으므로 제거속도가 낮아지고 제거율이 작게 된다. 초기의 분무 액적의 크기(DDI)를 70 μ m에서 90 μ m로 증가시키면 액적 하나에 SO₂의 흡수 속도는 늘어나지만 일정 슬러리 유량에서 액적의 수는 줄어들어 실제 SO₂ 제거속도는 오히려 낮아진다. 그러나 액적이 커지고 그 갯수가 상대적으로 줄게 되면 한편으로 증발속도가 낮아져 액적 상태가 오래 지속되게 되고 이 기간동안 제거가 계속된다. 이 경우 제거속도는 낮으나 수분이 액적내 더 오래 존재하여 제거를 도우므로 오히려 더욱 높은 제거율을 얻게 되는 것으로 이해된다.

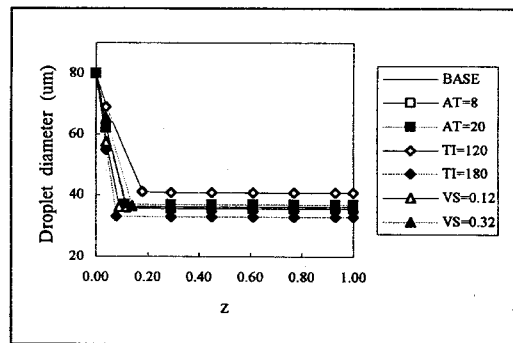
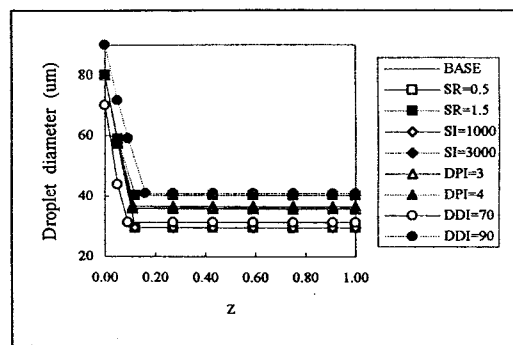


Fig. 6. Droplet diameter vs. dimensionless length.

같은 조건 하에서는 단열포화온도가 같으므로 접

근온도(AT)를 8°C에서 20°C로 상승시키면 출구온도가 높아지는데 이와 같은 기체온도의 강하를 막기 위하여 더 많은 기체 유량이 필요하게 된다. 이 때문에 SO₂의 유량이 따라서 많아지며 같은 SR에서 이 절의 처음에 기술한 것 처럼 흡수제 또한 많이 유입되어 SO₂의 흡수속도는 증가한다. 그러나 배연기체의 유량이 커지면 결과적으로 SO₂ 제거의 구배가 감소한다. 이에 비해 이 정도의 출구온도 상승으로는 수분의 증발 종료 위치는 크게 바뀌지 않았다. 따라서 제거율은 접근온도가 높아지면 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 배연기체의 입구온도(TI)가 올라가면 입구의 습도가 고정되어 있으므로 단열포화온도가 높아지고 이에 따른 출구의 습도가 높아진다. 이를 맞추기 위해 기체의 유량은 줄어들고 이에 따라 액적의 운동속도도 줄어든다. 한편 SO₂의 흡수속도는 온도의 증가로 낮아지게 된다. 이 두 효과가 SO₂ 제거 구배를 두고 경쟁하나 계산상으로는 온도가 높아지면 제거 구배가 더 커지는 것으로 나타난다. 그러나 온도가 높으면 수분의 증발이 SDA의 입구에 더 가까운 곳에서 종료되어 SO₂나 흡수제는 오히려 더 낮은 제거율을 보이게 된다. 이는 60°C에 이르는 온도의 현저한 상승이 수분의 증발을 촉진시켜 높은 SO₂ 제거 구배에도 불구하고 조기에 제거 반응이 끝나는 좋은 예이다.

슬러리의 유량(VS)을 높이면 SR이 일정하므로 배연기체의 유량도 커진다. 따라서 액적의 하강속도도 빨라지고 다른 조건의 변화는 없으므로 SO₂ 전환율의 변화속도는 슬러리 유량이 적은 경우가 크다. 그러나 슬러리 유량이 커지면 수분의 증발이 더욱 깊은 곳까지 일어날 수 있어 전환율에 영향을 두고 서로 경쟁한다. 이 경우 후자가 약간 우세하나 눈에 띌 만큼의 변화는 없어 영향이 제일 작은 공정변수임을 알 수 있었다.

4.3. 두개의 공정 변수 변화가 SO₂의 제거율에 미치는 영향

다음으로 SO₂의 제거율이 공정의 입력 변수에 대해 어떤 영향을 받는지를 두개의 독립변수를 선정하여 상호 영향을 함께 고려해 보았다. 결과는 3차원의 그림과, 이를 보완하기 위한 2차원 그림에 SO₂ 전환율의 증가선을 그려 Fig. 7에서 Fig. 13까지에 나타내었다. 모든 그림은 양론비(SR)를 한 축으로 하고, 다

른 변수, 즉 SO₂의 초기 농도(SI), 흡수제 입자 크기(DPI), 액적의 크기(DDI), 접근 온도(AT), 입구 배연기체 온도(TI), 슬러리 유량(VS)을 각각 다른 축으로 그린 그림이다. 이 때 독립변수의 변역은 실제 pilot plant[4]에서 현실성 있는 값들로 만들었다. 특히 등가선의 그림이 그려져 있는 2차원 그림의 경우 주어진 독립변수의 축에 등가선이 평행에 가까우면 그 변수의 효과가 SO₂의 제거율에 영향을 미치는 바가 아주 낮음을 말하고 수직에 가까울수록 반대의 경우를 나타낸다. 따라서 두 변수의 효과는 등가선이 45° 선을 만들 때 비슷한 영향을 미친다. 그리고 한 그림에 등고선이 많이 그려져 있거나 색깔의 변화가 다양하면 그 변수가 SO₂의 제거율에 크게 영향을 끼치고 있음을 뜻한다.

양론비(SR)가 SO₂의 초기 농도(SI)와 조합되었을 때의 그림이 Fig. 7과 Fig. 8이다. Fig. 7에는 SO₂의 전환율이, Fig. 8에는 흡수제의 전환율이 나와 있다.

두 전환율의 값은 (15)식에 의해 관련되므로 이후의 그림에는 SO₂의 전환율의 그림만을 그렸다.

따라서 Fig. 9에는 SR과 DPI, Fig. 10에 SR과 DDI, Fig. 11은 SR과 AT, Fig. 12는 SR과 TI, 그리고 Fig. 13은 SR, VFRSI의 변역에 따른 SO₂의 전환율의 값을 그린 것이다.

이 그림들은 주어진 범위 안에서 SO₂의 전환율에 미치는 영향이 큰 변수부터 나타낸 것이다. 즉 SR과 SI가 조합된 Fig. 7, 8은 SO₂ 제거율의 증가선의 기울기가 45°에 가까와 SI가 SR의 다음으로 효과가 있음을 보여준다. 다음으로 SR에 DPI, DDI, AT, TI, VFRSI가 각각 조합된 Fig. 9에서 Fig. 13까지의 2차원 그림(오른쪽 그림)의 SO₂의 전환율의 증가선의 경사가 그림 차례대로 점점 세워지고 있어 전환율에의 영향이 차례로 감소되고 있음을 나타낸다. 특히 Fig. 13의 SR, VFRSI의 조합에서는 경사가 수직이 되어 VFRSI의 SO₂ 제거에의 효과는 거의 없어진다. 그리고 얻을 수 있는 최대 SO₂ 전환율에 있어서도 SR, SI의 조합에서는 90%에 가까운 값을 얻을 수 있으나 SR과 VFRSI의 조합에서는 65%선에 그치고 있음을 보여준다.

SI와의 조합에서도 DPI, DDI, AT, TI, VS의 순서로 제거율에 영향이 있음이 다시 확인되지만 지면 제약으로 이 그림들은 신지 않았다. 이 때의 제거율 변화 범위는 25~35% 선에 머문다. DPI와 DDI, AT,

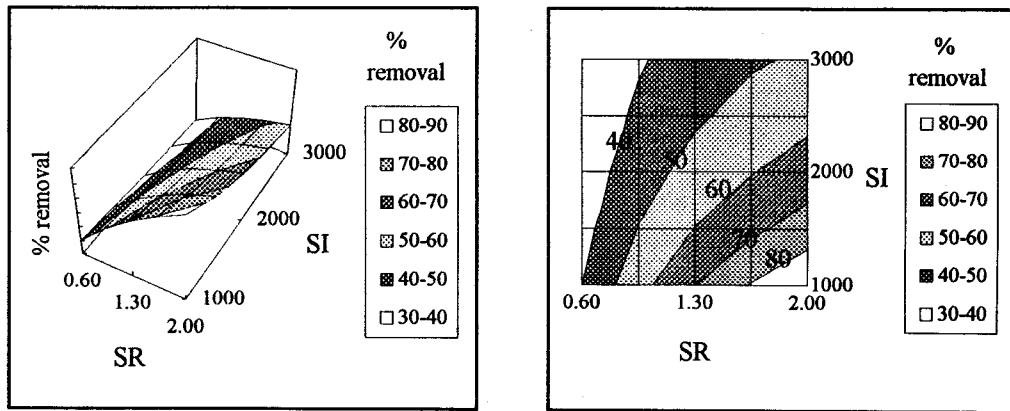


Fig. 7. Variations of % SO₂ removal efficiency with inlet SO₂ concentration and stoichiometric ratio.

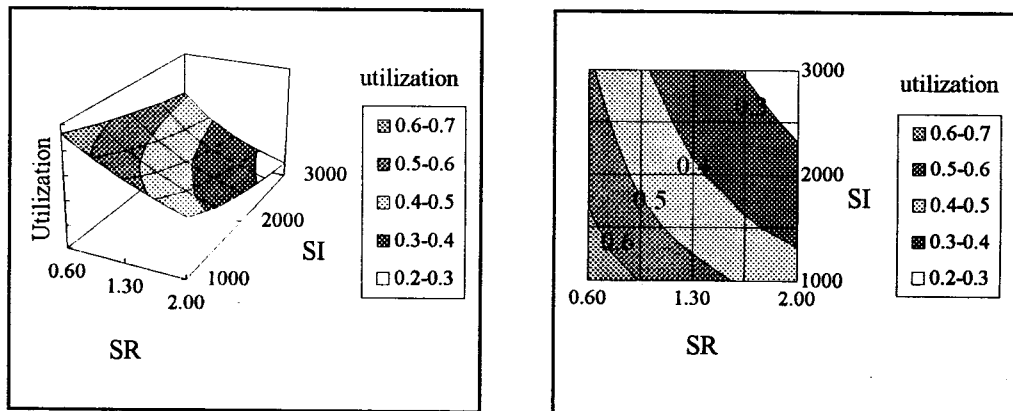


Fig. 8. Variations of utilization with inlet SO₂ concentration and stoichiometric ratio.

TI, VS의 조합이나 DDI와 AT, TI, VS의 조합, AT와 TI 및 VS, 그리고 마지막으로 TI와 VS의 조합에서도 거의 같은 경향이 나타나며 제거율 역시 그 변역이 점점 줄어든다. 이로써 SO₂ 제거율에는 pilot plant의 주어진 변역 안에서 SR > DPI > DDI > AT > TI > VFRSI의 순서로 SO₂의 전화율에의 영향이 점점 약해지고 있음을 확인할 수 있다.

5. 결론

본 연구를 통하여 spray dryer absorber에서의 배연탈황공정의 제반 상황을 모사하기 위하여 수치 해석을 행하였다. 관련 모든 항과 식을 coupling하여 stiff ODE solver package를 이용하여 실제 상황을 근사하

계 모사 하였으며, 관련 물성들의 온도 및 혼합 효과 들을 될 수 있는 한 정확히 표현한 결과 다음과 같 은 결론에 도달하였다.

첫째, 실제 pilot plant와 같은 조건에서 수치 해석 의 결과가 기존의 실제 데이터를 잘 맞추고 있었 으며, 지금까지 나와 있던 수치 모델 SPRYMOD-M과 비교하여 더 나은 결과를 얻었다.

둘째, SO₂의 제거율을 중심으로 이에 미치는 제반 입력 변수들의 효과를 SO₂ 흡수 속도, 액적의 유속 변화, 기체와 슬러리 유량의 변화, 그리고 액적의 건조 시간의 측면에서 살펴었다.

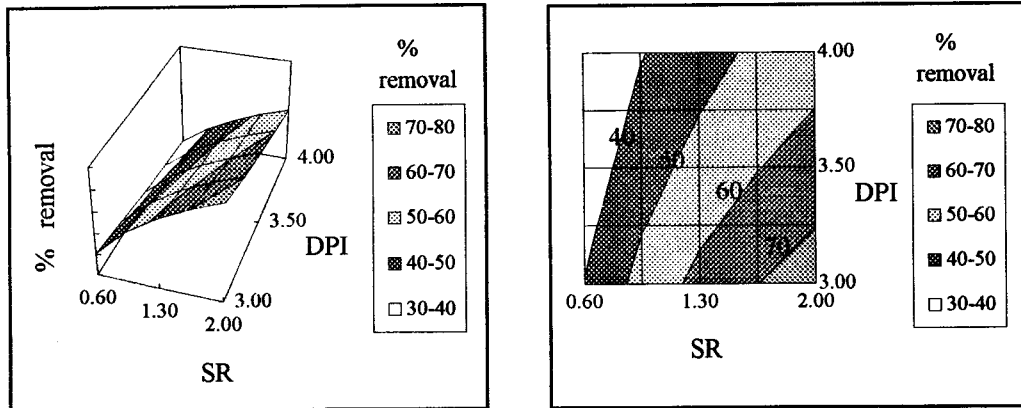


Fig. 9. Variations of % SO₂ removal efficiency with inlet sorbent particle diameter and stoichiometric ratio.

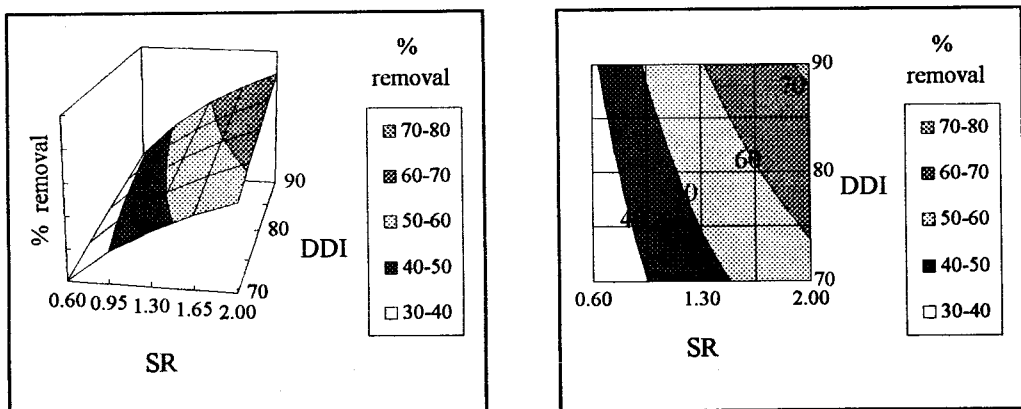


Fig. 10. Variations of % SO₂ removal efficiency with inlet droplet diameter and stoichiometric ratio.

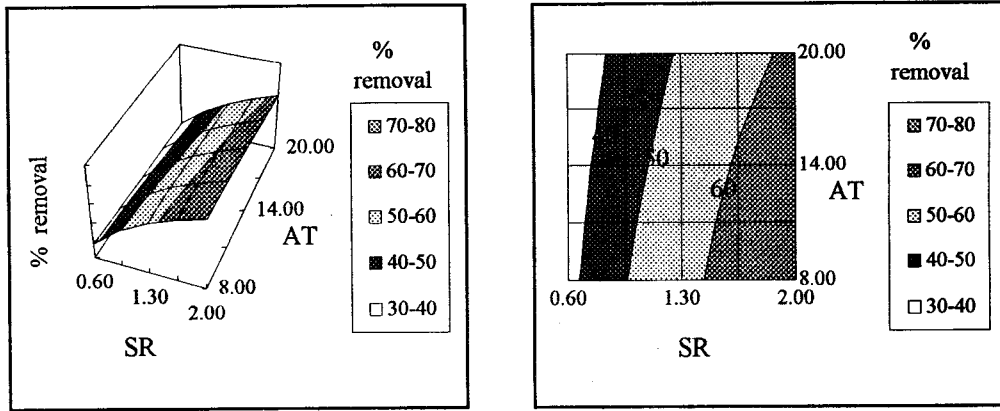


Fig. 11. Variations of % SO₂ removal efficiency with approach temperature and stoichiometric ratio.

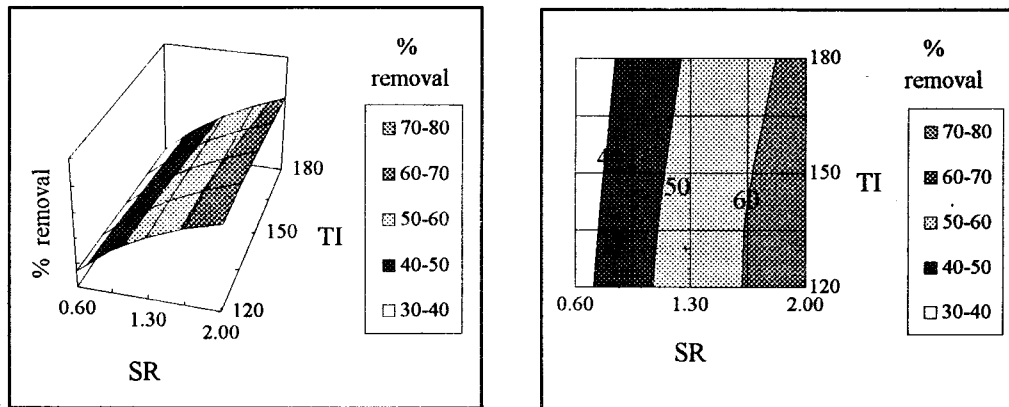


Fig. 12. Variations of % SO₂ removal efficiency with inlet gas temperature and stoichiometric ratio.

셋째, 각 변수의 변역을 실제 상황에 맞게 정한 다음 그들의 SO₂ 제거 효과를 각각 살핀 결과 SO₂와 흡수제의 사용 양론비, 입구 SO₂의 농도, 흡수제 분말의 크기, 액적의 크기, 접근 온도, 입구 배연기체 온도, 슬러리 유량의 순서로 나타났다.

넷째, 주 독립변수 여섯 개를 골라 이들을 쌍으로 조합하여 SO₂의 제거율에 미치는 동시 효과를 계산하여 이를 3차원, 또는 2차원 상의 등가선으로 나타내어 이후의 설계 및 운전 자료가 되도록 하였다.

앞으로 분무 장치에 관한 모사, 이후 배연기체 흐름과 이에 따른 슬러리 입자의 거동, 슬러리 입자의 크기 분포 등에 관한 정확한 모사, 건조 후 고상 반응에 의한 SO₂ 반응속도 등을 추가하면 더욱 좋은 모델이 개발될 수 있을 것으로 본다.

d_d : droplet diameter assuming a spherical droplet [cm]

d_p : diameter of the elementary sorbent particle [cm]

g : gravitational acceleration constant [cm/s²]

H : enthalpy [erg/g]

HN : Henry's law constant

h_t : heat transfer coefficient [erg/cm² · K]

i : ratio of mass of SO₂ transferred to mass of component formed or consumed

k : mass transfer coefficient [cm/s]

m : mass of a component [g]

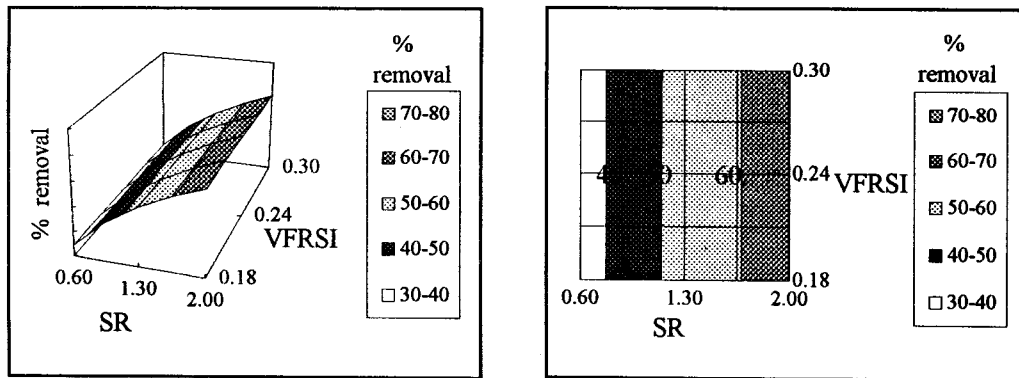


Fig. 13. Variations of % SO₂ removal efficiency with inlet slurry volumetric flow rate and stoichiometric ratio.

사용기호

A : surface area [cm²]

C : molar concentration [mol/cm³]

C_D : drag coefficient

c_p : specific heat [erg/g · K]

D : diffusivity [cm²/s]

\dot{m} : rate of mass transfer [g/s]

\dot{N} : number of droplets passing through the element per unit time [no./s]

N_p : number of elementary sorbent particles in the slurry droplet

R_L : mole fraction of sorbent remaining in the sorbent particle

t : time [s]
 U : velocity [cm/s]
 V : volume [cm³]
 x : mole fraction
 Xc : critical moisture content of the droplet
 [g water/g dry droplet]
 Xe : equilibrium moisture content of the droplet
 [g water/g dry droplet]
 Xu : ultimate moisture content of the droplet
 [g water/g dry droplet]
 Y : humidity

- 7) Kolluri, R., Hatcher Jr, W.J., and Jefcoat, I.A.:
 Drying Technology, 9, 367(1991)
- 8) Chander H., Ghosh, P. K., Baveja, M. M. and
 Dhingra, S. C.: Drying Technology, 11, 103(1993)
- 9) Weast, R. C. ed.: "CRC Handbook of Chemistry
 and Physics," CRC Press, Inc., Boca Raton,
 Florida, U.S.A.(1985)
- 10) Reid, R. C.: "The Properties of Gases & Liquids"
 McGraw-Hill, New York, N. Y.(1987)
- 11) Hinds, H. C., Aerosol Technology, John-Wiley,
 New York, N. Y. (1982)

그리스 문자

δ : thickness of the liquid film [cm]
 ρ : density [g/cm³]

상첨자

' : dimensionless variable

하첨자

c : Ca(OH)₂
 d : droplet
 g : gas or gas phase
 i : initial
 l : liquid or liquid phase
 s : SO₂
 w : H₂O
 ∞ : at infinite distance from interface

참고문헌

- 1) Getler, J. L., Shelton, H. L. and Furlong, D. A.: J.
 Air Pollution Control Assoc., 29, 1270(1979)
- 2) Jozewicz, W. and Rochelle, G. T., Environ.
 Prodigress, 5, 219 (1986)
- 3) Karlsson, H. T. and Klingspor, J.: Chem. Eng.
 Technol., 10, 104(1987).
- 4) Partridge, G. P. Jr.: Ph. D. Dissertation, Tennessee
 Univ., Knoxville, U.S.A.(1987)
- 5) Shih, H. S.: Ph. D. Dissertation, Alabama Univ.,
 Tuscaloosa, U.S.A.(1989)
- 6) Yuan, C. S.: Ph. D. Dissertation, Illinois Univ.,
 Urbana-Champaign, U.S.A.(1990)