

반건식 세정기의 슬러리 분무 특성에 따른 산성가스 제거효율

양 현 모* · 김 상 수**

The Effect of Spray Characteristics on Flue Gas Desulfurization Yield in Spray Drying Sorber

Hyunmo Yang and Sangsoo Kim

Key Words : Droplet Size Distribution(입자크기분포), Stoichiometric Ratio(당량비), Sauter Mean Diameter(Sauter 평균입경), SO₂ Removal Efficiency(이산화황 제거효율)

Abstract

The effect of spray characteristics on desulfurization yield was evaluated by performing experiments with pilot spray drying sorber (SDS). Among the variables of operating conditions, the slurry-spraying conditions were chosen as major parameters; Stoichiometric ratio and Sauter mean diameter of slurry droplet were varied for the different gas temperatures and SO₂ concentrations in the inlet gas flow. From the experimental results, we proposed semi-empirical models of desulfurization yield for both Stoichiometric ratio and Sauter mean diameter of droplets. The optimal condition of spray can be determined based on these results, which might be applied to the design or scale-up of SDS systems.

기호설명

SR : 슬러리 당량비(Stoichiometric ratio)
 SMD : 입자평균입경(Sauter Mean Diameter)
 M_{liquid} : 분무 액체 유량
 M_{air} : 분무 기체 유량

1. 서 론

반건식 세정기는 기체상의 오염원을 고체상의 입자로 변환시키는 장치로서 알칼리성 슬러리를 분무시켜 발생하는 액적과 반응기내로 유입되는 고온의 산성가스를 반응시켜 흡수 및 흡착반응을 통해 건조된 고품의 입자상 반응물을 만들어 산성가스를 제거하는 방식이다.

그동안 많은 연구들을 통해 산성가스의 제거효율에 영향을 주는 인자로서 유입가스의 온도와 유

량, 슬러리의 당량비와 분무 특성 등이 제안되었다. 이러한 인자들은 크게 액적의 증발 시간과 흡수 및 흡착 반응, 그리고 배출되는 건조 생성물의 입경 분포를 결정하게 된다. 그러나 대부분의 연구가 흡수제의 성능 평가나 첨가제의 영향 및 액적 내의 화학반응 모델링 등에 집중되어 왔다. 최근 슬러리의 분무특성에 따른 반건식 세정기의 산성가스 제거성능의 영향을 규명하기 위한 실험적 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 반건식 세정장치에서 분무액적의 특성, 특히 액적의 크기분포가 산성가스 제거효율에 미치는 영향을 관찰하는 것을 그 목적으로 하고 있다. 이를 위해 pilot-scale 의 반건식 세정장치를 설치하고 분무특성을 변화시켜 가며 SO₂ 의 농도 변화를 측정하였다. 이로부터 산성가스 제거효율을 계산하고 나아가 각 운행변수들과 제거효율과의 관계를 실험적으로 제안하였다. 이를 통해 산성가스 제거효율을 계산하여 각 인자의 영향을 규명하고 나아가 반건식 세정기의 최적 운행조건 확립을 위한 자료를 제공하고자 한다.

* 한국과학기술원 대학원 기계공학과

** 회원, 한국과학기술원 기계공학과

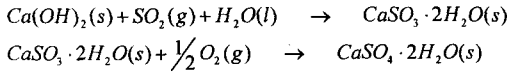
E-mail : sskim@kaist.ac.kr

FAX : 042-869-3210

2. 기본 이론 및 영향 인자

2.1 반건식 세정기의 기본원리

반건식 세정기는 연소기에서 배출되는 배기가스 속에 잔류하는 기체상 오염물질 및 유기오염물질을 규제치 이하로 줄이기 위한 후처리 장치이다. 반건식 세정장치는 알카리성 슬러리를 혼합하여 주입시키는 반응제 준비장치(reagent preparation system), 액적을 분무시켜 고온의 산성가스와 반응시키는 반건식 세정기(spray drying chamber), 그리고 생성된 고형입자를 제거하는 집진 장치로 구성된다. 반응기 chamber 로 유입된 고온의 산성가스는 수십 μm 의 크기로 분무된 알카리성 슬러리와 접촉하여 혼합된다. 이때 액적의 표면에서는 수분의 증발과 함께 액적면을 통해 산성가스의 흡수가 일어나게 된다. 흡수된 SO_2 는 화학반응을 통해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 결과적으로 $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 를 형성하며 입자가 건조하는 동안 생성된 $\text{CaSO}_3 (\text{s})$ 의 일부는 산소와 반응하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 를 형성한다. 이들 화학반응을 정리하면 다음과 같다.



흡수 및 화학 반응을 통한 산성가스의 제거 효율은 산성가스의 유입량에 대한 제거량의 비로 나타내며 아래와 같이 계산되어 진다.

$$\text{SO}_2 \text{ removal efficiency } \eta = 1 - \frac{\text{SO}_2\text{-out}}{\text{SO}_2\text{-in}}$$

2.2 산성가스 제거효율 영향 인자

반건식 세정기의 산성가스 제거효율은 수분의 증발 및 산성가스 흡수 영역의 크기에 따라 결정

되기 때문에, 이들을 변화 시키는 변수가 제거효율에 영향을 주는 인자들이다.

영향인자는 크게 유입가스의 유량과 온도, 건조기 내의 체류시간, 배출가스 온도, 유입가스 중 포함된 SO_2 농도 등을 포함한 유동 조건과 슬러리의 물성치와 분무량(당량비) 및 분무액적의 크기 분포 등을 포함한 분무 조건으로 분류된다.

반건식 세정기의 성능을 나타내는 주요 설계 변수인 당량비(Stoichiometric Ratio)는 특정량의 산성가스를 제거하기 위한 석회(소모량)를 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$SR = \frac{\text{mole of Ca used in slurry}}{\text{mole of SO}_2 \text{ in gas flow}}$$

본 연구에서 가장 중점을 둔 부분은 액적의 크기분포에 의한 산성가스제거효율의 변화를 관찰하는 것이다. 2-유체 노즐의 경우 액적의 평균입경은 액체-기체 유량비($M_{\text{liquid}}/M_{\text{air}}$)에 의해 결정된다. 일반적으로 정해진 액적의 분무량, 즉 SR 에 대해 액적의 평균입경이 작아지면 총 유효접촉 면적이 증가하는 반면 증발이 급속히 일어나 산성가스의 흡수반응 시간이 줄어들게 되고 또한 반응 후 생성된 미세한 고형입자의 후처리가 어려워 진다. 한편 액적의 크기가 커지면 산성가스와의 반응시간이 길어지지만 총면적의 감소와 함께 증발종결에 필요한 시간이 증가하여 요구되는 반응기의 길이가 길어지게 된다. 그밖에도 초기분무각의 유지, 벽면 부착 등의 영향이 고려되어야 하므로 액적의 크기에 의한 제거율의 영향은 복합적인 양상을 나타낸다. 이러한 영향은 수치해석을 통한 기존의 연구에 나타나 있다.

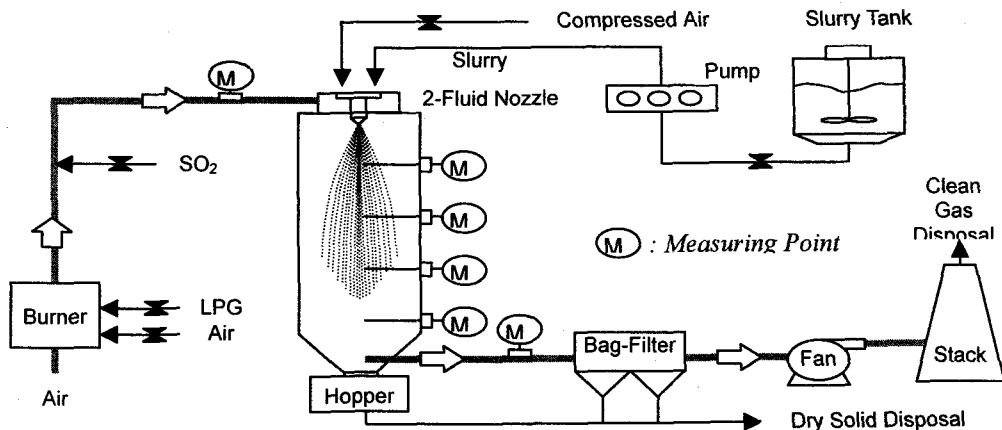


Fig. 1 Experimental setup for pilot spray drying sorber

3. 실험장치 및 방법

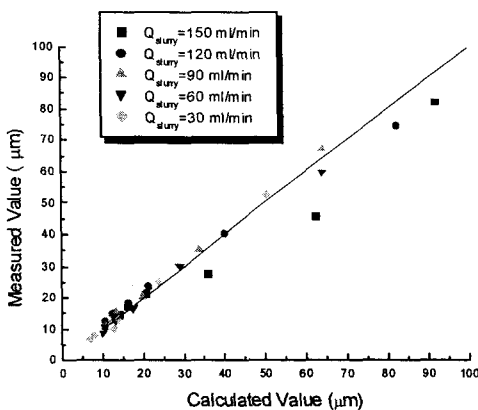
당량비와 액적 크기의 변화에 따른 SO₂ 제거 효율의 변화를 관찰하기 위하여 pilot-scale 반건식 세정장치를 설치하였다. 시스템은 반응기를 포함한 주장치와 두개의 보조장치로 구성되어 있다.

주장치에서는 산성가스의 유입유량 및 온도, SO₂ 농도를 제어할 수 있으며 반응로 상단에 분무기를 설치하여 슬러리 분무조건을 조절하였다. 보조장치로는 시스템에서 가스의 유량, 온도 및 SO₂ 농도를 측정하는 측정부를 주장치에 부착하였고, 본 실험에 앞서 슬러리 유량과 공기압에 따른 분무 액적의 크기분포를 측정하기 위한 챔버를 따로 설치하였다. Fig. 1 은 전체 시스템의 개략도를 나타낸 것이다

3.1 반건식 세정기(Spray drying sorber)

주장치는 크게 반응기, 슬러리 공급부, 산성가스 유입부, 온도 및 유량 조절부의 5 개 부분으로 구성된다.

산성가스 제거 반응이 일어나는 원통형 반응기는 병류방식으로 기체-액적 혼합이 일어나며 처리용량은 450Nm³/h 이다. 흡수제로는 Ca(OH)₂ 분말을 물에 섞어 만든 10% 소석회를 사용하였다. 슬러리는 교반기를 이용하여 계속 섞어줌으로써 침전이나 응집 현상을 방지하였다. 분무기로는 외부 혼합형 2-유체 공기 보조 미립화기를 사용하였으며 20° 분무각과 50cm 의 특성거리를 갖는 원뿔 형태의 입자군이 발생되었다. 반응기 내의 가스의 처리유량을 조절하기 위해 변환기(inverter)를 부착한 송풍기(fan)를 후단에 설치하였으며 고온용



α	β	A	B
1.29	1.06	45.0	6.94E-06

Fig. 2 Size correlation for 2-fluid air-assist nozzle

pitot tube 와 유속계(micro-manometer)를 이용하여 유량을 측정하였다.

3.2 SO₂ 가스의 농도 측정

유동 중에 포함된 SO₂ 의 농도를 측정하기 위하여 SO₂ 감지관(GASTEC 5M, 5L)과 연소가스 분석기(GreenLine MK2, Eurotron Company)를 사용하였다.

3.3 슬러리 액적의 크기 분포 측정

먼저 사용된 10% 소석회 슬러리의 분무조건에 따른 액적의 크기 분포를 측정하기 위해 노즐부를 분리하여 유동이 간섭 받지 않는 챔버 내로 분무시킨 후 광학적 입경 측정 장비인 Malvern 2600 을 이용하여 액적 크기를 측정하였다.

흡수 및 증발과정에서 액적의 표면적이 중요하므로 본 연구에서는 액적의 Sauter 평균입경(SMD) 을 대표 크기로 사용하였다. 2-유체 노즐의 경우 액적의 크기는 유입되는 액체와 유체의 질량비 (M_{liquid}/M_{air})에 의해 결정되는데, 이는 분무 압력과 유량에 대한 함수이다. 일반적으로 외부 2-유체 노즐의 경우 평균입경은 아래의 식과 같이 표현된다.

$$D = \frac{A}{(V_{rel}^2 \rho_a)^\alpha} + B \left(\frac{M_{air}}{M_{liquid}} \right)^{-\beta} \quad (3)$$

where V_{rel} = relative velocity between air & liquid
 ρ_a = density of injection air
 α, β = functions of the nozzle design
 A, B = functions of both nozzle design and liquid properties

입자의 크기 측정 결과를 이용하여 분무조건과 평균입경과의 관계를 구한 것이 Fig. 2 과 같다.

Table 1 은 이러한 운행 인자들의 실험 조건을 정리해 놓은 것이다.

4. 결과 및 논의

4.1 당량비의 영향

Table 1 Summary of experimental conditions

Conditions	Range
Inlet Gas Temperature	200, 300 °C
Outlet Gas Temperature	100-150 °C
Inlet Concentration of SO ₂	100 ppm
Gas Flow rate with residence time (dry gas)	144 m ³ /h with 10 sec
Flow rate of slurry	26.1 – 78.3 ml/min
Stoichiometric Ratio	1.0 – 3.0
Injection Air Pressure	0.5 – 4 kgf/cm ²
SMD of Spray Droplets	6.5 – 32.3 μm

Table 2 SMD of spray droplets for various atomizing conditions (μm)

SO ₂ mass flow rate (g/min)	SR	Slurry flow rate (ml/min)	Injection air pressure (kgf/cm ²)						
			0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
2.387	1	26.1	25.1	15.4	12.2	9.4	7.9	7.1	6.5
	2	52.2	28.7	17.1	13.8	10.0	9.28	8.0	7.2
	3	78.3	34.3	19.6	13.5	12.1	10.1	8.5	7.5

유입가스 온도가 200°C 와 300°C 인 경우에 대해 당량비를 1 에서 3 까지 변화시켜 가며 반응기 출구에서의 SO₂ 농도를 측정하였다. 이때 분무 공기압은 최대로 유지하여 생성되는 액적의 크기를 비슷하게 유지해 주었다. 슬러리의 유입량을 증가시켜 당량비를 높인 경우 전체적으로 산성가스 제거율이 증가하였다.

Fig. 3 에는 출구부에서 측정된 SO₂ 의 농도변화로 부터 계산된 산성가스 제거율이 나타나 있다. 당량비가 2 정도까지는 슬러리 분무량의 증가에 따라 SO₂ 의 농도가 급격히 줄어들어 제거율이 급상승하는 반면 그 이상에서는 제거율의 상승폭이 점차로 둔화됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 유입온도가 200°C 와 300°C 인 경우에 대해 모두 나타났다. 이러한 감소율의 둔화 현상은 산성가스 제거 성능의 한계로 설명될 수 있다. 상대적으로 낮은 당량비에서는 슬러리 공급량의 증가가 액적의 산성가스 흡수 능력과 흡수제의 이용률을 증가시키게 된다. 그러나 일단 액적이 주변의 SO₂ 를 충분히 흡수하여 포화상태에 이른 후에는 당량비의 증가에 의한 영향이 둔화되는 것이다.

측정된 결과로부터 당량비 변화에 따른 산성가스 제거효율의 변화를 아래와 같은 실험실으로 나타내었다.

$$\eta = a \cdot (1 - e^{-bSR}) \quad (5)$$

where a, b = function of operating conditions

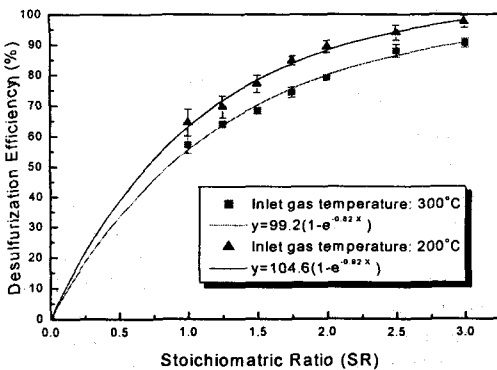


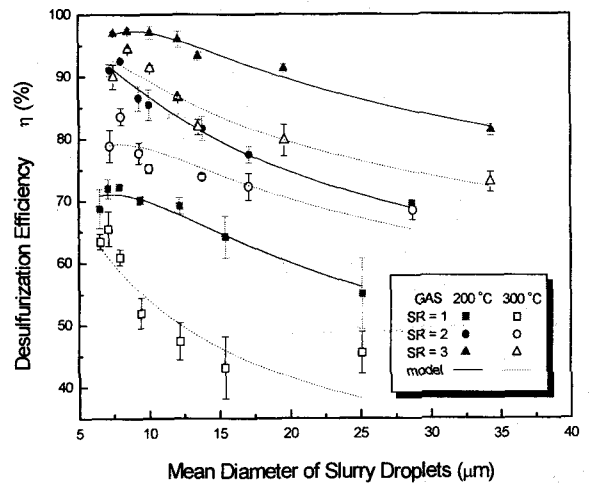
Fig. 3 Desulfurization efficiency for various SR

여기서 계수 a 는 산성가스 제거능력을 나타내며 계수 b 는 이산화황 가스가 액적주변으로 충분히 확산되지 못하는 효과를 나타낸다. 실험측정치로부터 구해진 각 계수들의 값은 Fig. 3 에 나타나 있으며 실험결과와의 잘 일치함을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 흡수제의 이용률과 경제적인 측면을 고려하여 시스템의 당량비가 2 정도에서 결정하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

4.2 슬러리 분무 액적 크기의 영향

서로 다른 평균입경을 갖는 슬러리 액적에 대하여 이산화황의 농도변화를 측정하고 이로부터 산성가스 제거효율을 계산하였다. 같은 슬러리 공급량에 대하여 높은 분무압력의 경우 더 작은 액적이 생성되었다. (Table 2) 실험은 유입 가스 온도가 200°C 와 300°C, 당량비가 1, 2, 3, 입구에서의 이산화황 농도가 5000 과 1000ppm 인 경우에 대해



Coef. of model	Inlet Gas 200 °C			Inlet Gas 300 °C		
	SR=1	SR=2	SR=3	SR=1	SR=2	SR=3
a	152	147	149	130	131	135
b	0.273	0.499	0.328	0.596	0.331	0.507
c	0.308	0.226	0.169	0.380	0.207	0.177

Fig. 4 Effect of droplet size on desulfurization efficiency (inlet SO₂ concentration of 500ppm)

분무압을 변화시켜 가며 진행하였다. 측정된 SO₂의 농도 및 그에 따른 제거효율은 분무 액적의 평균 입경에 대해 나타내었다. Fig. 4는 입구의 산성가스 농도가 500ppm 인 경우 산성가스 제거효율의 변화를 나타낸 것이다. 10 μ m 이상의 액적 영역에서는 액적의 크기 감소에 따라 제거효율이 증가하는 반면, 10 μ m 이하의 크기 영역에서는 평균입경의 감소가 반대의 효과를 보임을 알 수 있다. 이러한 입자 크기의 상반된 효과의 결과 제거효율의 곡선이 두 개의 영역으로 나뉘게 되는데, 이는 액적 크기의 감소가 액적 총표면적의 증가로 인해 효율을 증가시키지만 한다는 기존의 연구와 다른 것이다.

이러한 최적 입경은 액적 총표면적과 증발 시간의 변화가 절충되어 산성가스 제거 반응에 영향을 주기 때문에 나타난다. 즉 분무입자의 크기가 작아지면 액적 총표면적의 증가로 인해 SO₂ 흡수능력이 증가하는 반면, 증발이 빨리 진행되어 흡수 반응에 필요한 액체면이 존재하는 시간이 줄어들게 된다. 증발 시간이 충분한 경우, 산성가스 흡수를 위한 유효 표면적의 증가에 의한 영향이 두드러져 산성가스의 제거효율이 향상되었는데 앞의 실험 결과 중 큰 입자 영역이 이에 해당한다. 그러나 액적의 크기가 더 줄어들게 되면 증발시간의 감소에 의한 효과가 표면적 증가의 영향을 앞지르게 되어 제거효율이 낮아지는 결과를 낳게 된다.

즉, 급격한 증발의 결과 액적 내의 Ca(OH)₂가 SO₂를 충분히 흡수하지 못한 상태에서 건조되어 하단부의 산성가스와 접촉하게 되는 것이다. 이렇게 미반응 알칼리를 포함한 액적의 빠른 건조의 영향으로 산성가스제거 효율이 액적의 크기 감소에 따라 낮아지게 되어 효율 곡선은 극대값을 갖는 불룩한 형태를 갖게 된다.

이러한 경향은 유입 가스의 온도가 200°C와 300°C 인 경우 모두 나타났으며, 다만 가스온도가 높은 경우, 전체적인 효율은 당량비의 실험과 마찬가지로 10% 정도 낮아졌지만, 액적과 기체간의 큰 온도차이에 따른 증발 추진력의 증가에 따라 액적 크기의 두 영향이 보다 두드러지게 나타났다.

유입가스의 이산화황 농도가 1000ppm 인 경우의 결과는 Fig. 5에 나타나 있는데, 앞의 경우와 다른 경향을 보이고 있다. 유입가스 온도가 200°C의 경우, 액적의 크기에 따른 효율의 극대값이 나타나지 않고 있는데, 이는 전체 액적 표면적에 의한 효과만이 제거효율에 영향을 주고 있음을 의미한다. 즉 상대적으로 낮은 온도의 경우 이산화황 분자가 액적 주변으로 충분히 공급됨으로 인해 각 액적이 최대 산성가스를 흡수하여 제거하게 되는 것이다. 그러나 유입가스의 온도가 올라가고 (300°C) 당량비의 증가로 액적의 수밀도가 증가하게 되면 빠른 액적증발과 불충분한 이산화황 분자 확산에 의해 전체적인 제거효율이 감소하는 결과를 낳게 된다. 그 결과 당량비가 2 인 부근에서 500ppm의 실험결과와 같은 효율의 극대치가 보이고 있다.

이러한 실험 결과의 해석으로부터 액적의 평균 입경과 산성가스 제거효율 간의 실험식을 아래와 같이 유도하였다.

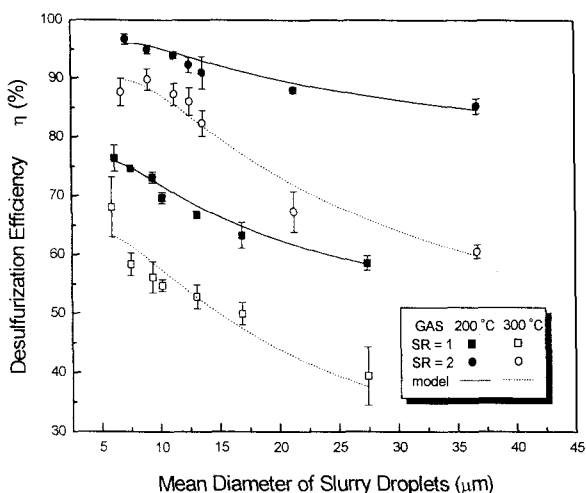
$$\eta = a \cdot (1 - e^{-b \cdot \bar{D}_p}) \cdot (\bar{D}_p)^{-c} \quad (6)$$

where \bar{D}_p : mean droplet diameter

a, b, c : parameters related to operating conditions

위의 식에서 앞부분은 이산화황의 액적 주위로의 확산에 의한 영향을 나타내며, 뒷부분은 액적 크기에 따른 액적 총표면적과 액적 증발시간의 복합적인 영향을 나타낸 것이다. 계수 a, b, c는 각각 제거능력, 액적주위로 산성가스의 불충분한 확산, 액적총면적과 증발시간의 복합적 효과를 의미한다. 위의 두 실험결과 그래프에서 보이듯이 이러한 실험식에 의한 값이 측정치와 잘 일치함을 알 수 있다.

결론적으로 반건식 세정기의 운영 조건 중 당량비와 유입 온도가 정해진 경우, 산성가스 제거효



Coef. of model	Inlet Gas 200 °C		Inlet Gas 300 °C	
	SR=1	SR=2	SR=1	SR=2
a	121	123	203	205
b	0.457	0.480	0.248	0.273
c	0.218	0.097	0.509	0.342

Fig. 5 Effect of droplet size on desulfurization efficiency (inlet SO₂ concentration of 1000ppm)

율에 대한 최적의 입자 크기를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 SO₂의 확산(diffusion)과 기체-액적 혼합 거동과 밀접하게 관계되어 있는 것으로 SO₂ 농도장의 변화와 액적 증발과정에 대한 해석의 중요성을 보여주고 있다.

5. 결론

반건식 세정기의 분무 특성과 운행 조건에 따른 산성가스 제거효율의 변화를 관찰하기 위해 pilot-scale 실험장치를 이용하여 각 조건에 따른 산성가스의 제거효율을 측정하였다.

(1) 당량비의 증가는 대체적으로 제거 효율을 높이게 되지만 일정량 이상의 슬러리가 분무되면 SO₂ 흡수량이 한계에 이르러 이러한 증가율이 둔화되게 되므로, 시스템의 경제성을 고려하여 당량비를 정하게 된다.

(2) 분무 액적의 크기는 크게 액적의 유효표면적과 증발 시간의 변화의 상반된 작용으로 제거 효율에 복합적인 영향을 준다. 상대적으로 큰 액적의 경우 평균입경의 감소는 총표면적의 증가로 인해 제거효율을 증가시킨다. 그러나 더 미세한 액적의 경우 증발 시간의 변화와 그에 따른 유효 접촉 시간의 감소가 두드러져 반대의 영향을 주게 된다. 결국 이러한 두 영향이 절충되어 분무 액적의 최적 입경이 결정되어 진다.

(3) 이러한 결과는 반건식 세정기의 최적 설계 및 운행조건 규명에 필요한 기본 자료가 될 것이다.

후 기

본 연구는 과학기술부에서 지원하는 국가지정 연구실사업(에너지 환경문제 해결을 위한 미세입자 제어기술) 과 과학기술부 특정연구개발사업의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Chernyak, V. 1995, The Kinetic Theory of Droplet Evaporation, *J. Aerosol Sci.* Vol.26, No.6, pp. 873-885
- (2) Kieviet, F. G., and Kerkhof, P. J. A. M. 1997, Air Flow, Temperature and Humidity Patterns in a Co-current Spray Dryer: Modeling and Measurements, *Drying Tech.* Vol. 15, No. 6-8, pp. 763-1773
- (3) Liang B. and King, C. J. 1991, Factors Influencing Flow Patterns, Temperature Fields and Consequent Drying Rates in Spray Drying, *Drying Tech.* Vol. 9

- No. 1, p. 1.
- (4) Masters, K. 1985, *Spray Drying Handbook*, 4th ed., Pitman Press, London
- (5) Ollero, P., Salvador, L., and Canadas, L. 1997, An Experimental Study of Flue Gas Desulfurization in a Pilot Spray Dryer, *Environ. Prog.* Vol. 16, No. 1, pp. 20-28
- (6) Peterson, Tom and Karlsson, Hans T. 1988, The Significance of Fly Ash in Wet-Dry Scrubbing of SO₂, *Chem. Eng. Technol.* Vol. 11, pp. 298-305
- (7) Sanders, John F., Keener, Tim C., and Wang Jun. 1995, Heated Fly Ash/Hydrated Lime Slurries for SO₂ Removal in Spray Dryer Absorbers, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 34, pp. 302-307
- (8) Yang, H. M. and Kim, S. S. 1999. Modeling Desulfurization Performance of Spray Drying Sober using CFD, *the 18th Annual Conference of the AAAR* 12PA12, p. 305
- (9) 양현모, 김상수, 2000, 반건식 세정기의 산성가스 제거성능에 관한 실험적 연구, 대한기계학회논문집, Vol. 24, No. 4, pp. 589-598