

반건식 세정기의 산성가스 제거성능에 관한 실험적 연구

양 현 모* · 김 상 수**
(1999년 9월 29일 접수)

An Experimental Approach to Evaluate the 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

A pilot-scale Spray Drying Sorber (SDS) system was set up to evaluate the effect of spray characteristics on the desulfurization yield. The size distribution and the Sauter Mean Diameters of slurry droplets were measured in advance using the optical size measurement system, Malvern 2600. The desulfurization yield of the drying chamber by size was measured for the conditions of inlet gas and spray injection. As a reagent, 10% limestone slurry of Ca(OH)₂ was treated with flue gas containing SO₂, and the combustion gas analyzer and gas detectors were attached to measure the SO₂ concentration. With a flow rate of 144 Nm³/h and a temperature range of 200-300°C, the experiments were performed for the Stoichiometric Ratio (SR) of 1.0 to 3.0 and droplet mean diameter of 6.5 to 34.3µm. In case of smaller spray droplets, the desulfurization efficiency improved due to the increase of total droplet surface area, while the reduction in evaporation time reduced the contact time between the droplets and SO₂ gas. In some typical region of droplet diameter, this negative effect, reduction of contact time, became dominant and the desulfurization yield decreases the desulfurization yield in spite of the expansion in absorption area. These results revealed that there exists the optimal size of spray droplets for a given state, which is determined by the compromise between the total surface area of slurry droplets and the evaporation time of droplets. The measurements also indicated that the inlet temperature of flue gas changes the optimal injection condition by varying the driving force for evaporation. The results confirm that the effect of the evaporation time of slurry droplets should be considered in analyzing the desulfurization yield as well as the total surface area, for it is a significant aspect of the correlation with the capabilities of SO₂ absorption in wet droplets. In conclusion, the optimal condition of spray can be determined based on these results, which might be applied to design or scale-up of SDS system.

기호설명

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

1. 서론

대기오염에 대한 관심이 증가하면서 화석연료를 이용한 발전설비와 소각로에서 발생하는 오염원에 관한 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 화석연료의 연소시 발생하는 매연입자는 싸이클론이나 전기집진기, 백필터 등을 이용하면 높은 효율로 제거 가능하다. 그러나 산성가스나 중금속, 휘발성의 유기물(VOC) 등 가스상의 오염물질은 제

* 한국과학기술원 대학원 기계공학과

** 회원, 한국과학기술원 기계공학과

E-mail : sskim@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3021 FAX : (042)869-3210

거가 어렵고, 장치의 유지 보수에도 큰 영향을 주므로 이를 효율적으로 제거하기 위한 배기가스 처리장치가 필요하다. 이러한 후처리 시설 중에서 반건식 세정기는 습식 세정기나 건식 세정기에 비해 높은 흡수제 이용률과 산성가스 제거효율을 가지고 있어⁽¹⁾ 가스상 오염물질 제거를 위한 방지장치로 널리 사용되고 있다.

반건식 세정기는 기체상의 오염원을 고체상의 입자로 변환시키는 장치로서 알칼리성 슬러리를 분무시켜 발생하는 액적과 반응기내로 유입되는 고온의 산성가스를 반응시켜 흡수 및 흡착반응을 통해 건조된 고형의 입자상 반응물을 만들어 산성가스를 제거하는 방식이다. 이러한 반건식 세정기는 습식 세정기나 건식 세정기에 비해 구동이 용이하고 경제적이며 대용량의 연소가스 처리가 가능하다는 점과 함께 반응생성물이 건조상태의 분진이므로 폐수가 발생하지 않는다는 장점을 지니고 있다. 또한 미량 중금속과 불완전 연소화합물이 동시 제거되며 건조된 반응물인 비용해성 칼슘 화물이 건축재료 등으로 재활용 가능하므로 유해 폐기물의 처리 장치로서 좋은 평가를 받고 있다.⁽²⁾

그 동안 반건식 세정기의 제거효율을 향상시키고 흡수제의 이용률을 높이기 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔다. Peterson 과 Rochelle,⁽³⁾ Martinez⁽⁴⁾ 등은 건조된 생성물을 재사용하는 기술을 고찰하였고, Jorgensen 등⁽⁵⁾과 Ho 와 Shin,⁽⁶⁾ Sanders 등⁽⁷⁾은 용해성 화합물(deliquescent compounds)이나 비산재(fly ash) 등의 첨가제를 슬러리와 혼합하여 분무시킴으로써 흡수제의 이용률을 높이고 제거효율을 향상시키는 방법을 연구하였다. 또한 반응로 내에서의 분무액적과 산성가스의 거동과 그에 따른 증발 및 흡수 반응에 대한 연구도 Ollero⁽⁸⁾ 등과 Brogen 과 Karlsson,⁽⁹⁾ 그리고 Kieviet 와 Kerkhof⁽¹⁰⁾ 등에 의해 수행되었다. 이러한 연구들을 통해 산성가스의 제거효율에 영향을 주는 인자로서 유입가스의 온도와 유량, 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.

본 연구에서는 pilot-scale 반건식 세정장치를 설치하여 분무액적의 특성, 특히 액적의 크기분포가 산성가스 제거효율에 미치는 영향을 관찰하는 것을 그 목적으로 하고 있다. 이를 위해 먼저 2-유체 노즐에서 분무되는 슬러리 액적의 크기분포를 광학적 방법으로 측정하고 대표입경을 구하였다.

이러 반건식 세정기의 운행조건 중 유입가스의 온도, 알칼리성 슬러리의 당량비, 그리고 분무 액적의 크기를 변화해가며 SO₂의 농도 변화를 측정하였다. 이를 통해 산성가스 제거효율을 계산하여 각 인자의 영향을 규명하고 나아가 반건식 세정기의 최적 운행조건 확립을 위한 자료를 제공하고자 한다.

2. 기본 이론 및 영향 인자

2.1 반건식 세정기의 기본 원리⁽¹¹⁾

반건식 세정기는 연소기에서 배출되는 배기가스 속에 잔류하는 기체상 오염물질 및 유기오염물질을 규제치 이하로 줄이기 위한 후처리 장치이다. 반건식 세정장치는 알칼리성 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 chamber로 유입된 고온의 산성가스는 수십 μm 의 크기로 분무된 알칼리성 슬러리와 접촉하여 혼합된다. 이때 액적의 표면에서는 수분의 증발과 함께 액적면을 통해 산성가스의 흡수가 일어나게 되며 흡수된 산성가스는 액적 내의 알칼리 물질과 반응하여 불용성 물질로 변환된다.

Fig. 1은 일반적인 반건식 세정기의 각 부분과 작동과정을 나타낸 것이다.

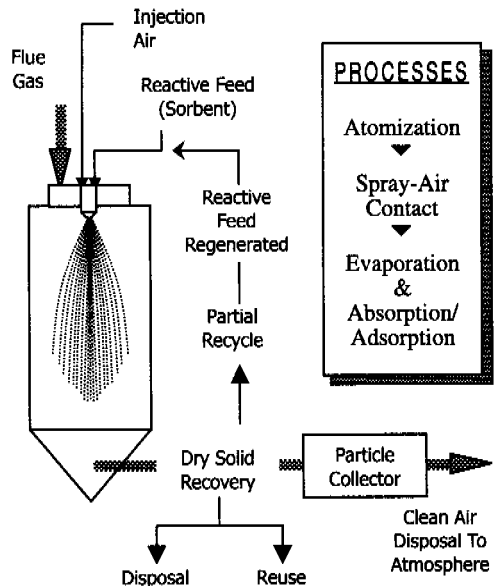
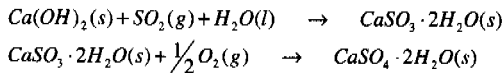


Fig. 1 Schematic diagram of spray drying sorber

반응기 내에서 이루어지는 액적과 산성가스의 화학반응을 통한 산성가스 제거과정은 다음과 같다. 반응기 내부에 분무된 액적은 약 150 -300°C의 고온 배가스와 접촉하게 되는데 이때 열전달에 의한 액적 내 수분 증발과 함께 Henry's law에 따라 산성가스가 액상 반응면으로 흡수된다. 산성가스 제거반응은 다음과 같은 과정으로 진행된다.

- (1) 분무된 액적과 접촉하는 산성가스 분자가 액적 표면으로 흡수됨
- (2) 액적 내의 반응물이 분무액적 내부에서 확산에 의해 반응면으로 이동
- (3) 액적의 액상 반응면에서 산성가스와 반응물의 화학반응

화학반응을 통해 흡수된 SO₂는 Ca(OH)₂와 반응하여 결과적으로 CaSO₃·2H₂O(s)를 형성하며 입자가 건조하는 동안 생성된 CaSO₃(s)의 일부는 산소와 반응하여 CaSO₄·2H₂O(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.

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

반건식 세정기의 종류는 크게 배가스의 유동방향과 분무기의 종류 및 위치에 의해 결정되어진다. 두 물질의 흐름방향은 반응기 내부의 유동과 액적의 거동을 결정하고 나아가 분무액적의 건조 및 흡수/흡착 반응에 대한 추진력(driving force)에 영향을 주게 된다. 분무액적과 가스의 유동이 같은 방향인 병류방식(co-current type)의 경우 고온의 가스가 미증발된 분무 액적과 접촉하여 큰 추진력을 유발시키기 때문에 반응이 빠르고 증발시간이 짧으며 증발 후 생성물의 온도가 낮게 유지된다. 향류방식(counter-current type)의 경우 분무액적의 속도를 줄여 거주시간을 늘임으로써 열이용률을 높일 수 있으나, 가장 높은 온도의 가스가 이미 건조된 반응생성물과 접촉하기 때문에 액적 주위의 온도가 높아 흡착 반응이 일어나기 어려워 배기가스 오염물질 제거에는 잘 이용되지 않는다.

반응제로 사용되는 흡수제는 Ca(OH)₂, CaO, CaCO₃, Na₂CO₃ 등이 있으며, 이 중에서 흡수 반응에 영향을 미치는 주요 인자인 흡습성(hygroscopicity)과 경제성을 고려하여 선정한다.

본 실험에서는 실제 시스템에서 많이 사용되는 Ca(OH)₂ 분말을 섞은 milky limestone 을 10%로 희석하여 사용하였다.

2.2 산성가스 제거효율 영향 인자

반건식 세정기의 산성가스 제거효율은 수분의 증발 및 산성가스 흡수 영역의 크기에 따라 결정되기 때문에, 이들을 변화 시키는 변수가 제거효율에 영향을 주는 인자들이다. 이는 오염물질의 제거성능 뿐 아니라 장치의 유지보수에도 많은 차이가 생기므로, 효율과 경제성 등을 고려하여 최적의 설계 및 운전변수를 선택하는 것이 매우 중요하다.

영향인자는 크게 유입가스의 유량과 온도, 건조기 내의 체류시간, 배출가스 온도, 유입가스 중 포함된 SO₂ 농도 등을 포함한 유동 조건과 슬러리의 물성치와 분무량(당량비) 및 분무액적의 크기 분포 등을 포함한 분무 조건으로 분류된다.

2.2.1 산성가스 유입 조건

반건식 세정기의 처리 용량을 나타내는 산성가스의 유량은 건조기 내의 체류시간을 변화시켜 고온의 가스와 액적과의 접촉 시간을 결정하므로 액적의 증발 및 흡수/흡착 반응에 영향을 준다. 산성가스의 유입온도는 석회 액적과의 온도차이로 인해 액적 내 수분 증발을 위한 추진력을 결정하게 되는데⁽¹²⁾ 보통 150-300°C의 범위로 정해진다. 온도차이가 큰 경우 증발이 급격히 일어나므로 흡수 반응에 필요한 접촉시간이 줄어들어 제거효율을 떨어뜨리게 되는데, 이 경우에는 증발시간이 충분히 길어지도록 분무액적의 크기를 키우거나 액적의 온도를 높여야 한다. 입구부분의 급격한 증발 구간이 지나면 유동장의 평균온도가 낮아지게 되므로 상대적인 접촉시간이 증가한다. 분무건조기의 배출온도는 가능한 한 낮게 유지되어야 하는데, 이는 배가스의 상대습도를 높여 효과적으로 산성가스를 흡수하고 배가스에 존재하는 미량의 휘발성 물질들의 포집과 응축을 증가시켜서 흡수제 이용을 최대화하기 위함이다. 그러나 동시에 모든 운전조건에서 생성물이 충분히 건조되도록 유지되어야 하므로 보통 100-150°C 정도의 범위에서 배출되도록 한다.

한편 반응로 내에서의 혼합을 강제로 증가시키기 위한 방법으로 선회유동을 주는 방법도 있는데 이를 통해 반응기내에서 미반응 산성가스와 액적과의 혼합을 통해 반응기회를 증가시키기도 하지만 벽면 부착 등의 단점도 있다.

2.2.2 액적 분무 조건

슬러리 액적의 분무상태 및 크기분포는 분무기의 종류에 크게 영향을 받으며, 주로 분무속도, 분무유량, 슬러리 점도, 그리고 표면장력 등의 함수이다.

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

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

일반적으로 알칼리성 슬러리의 분무량을 증가시키면 처리능력도 증가하여 SO₂의 제거효율도 증가하지만 입자 궤적 주위의 산성가스만을 제거한 채 건조되어 버리므로 미반응 석회량도 증가하게 된다. 석회의 경우 90%의 제거효율을 갖기 위한 당량비는 약 2 정도인데 경제성과 효율을 고려하여 분무량을 정하게 된다. 슬러리의 농도는 분무량을 결정하는데 높은 농도일수록 반응 후 생성물의 크기가 커지지만 주입관이나 노즐에서의 막힘 현상을 고려하여 본 연구에서는 10% 소석회 슬러리를 사용하였다.

2.2.3 분무 액적의 평균 입경

본 연구에서 가장 중점을 둔 부분은 액적의 크기분포에 의한 산성가스제거효율의 변화를 관찰하는 것이다. 2-유체 노즐의 경우 액적의 평균입경은

액체-기체 유량비(M_{liquid}/M_{air})에 의해 결정된다. 일반적으로 정해진 액적의 분무량, 즉 SR에 대해 액적의 평균입경이 작아지면 총 유효접촉 면적이 증가하는 반면 증발이 급속히 일어나 산성가스의 흡수반응 시간이 줄어들게 되고 또한 반응 후 생성된 미세한 고형입자의 후처리가 어려워진다. 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 연구⁽¹³⁾에 나타나 있다.

3. 실험 장치 및 방법

당량비와 액적 크기의 변화에 따른 SO₂ 제거효율의 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 따

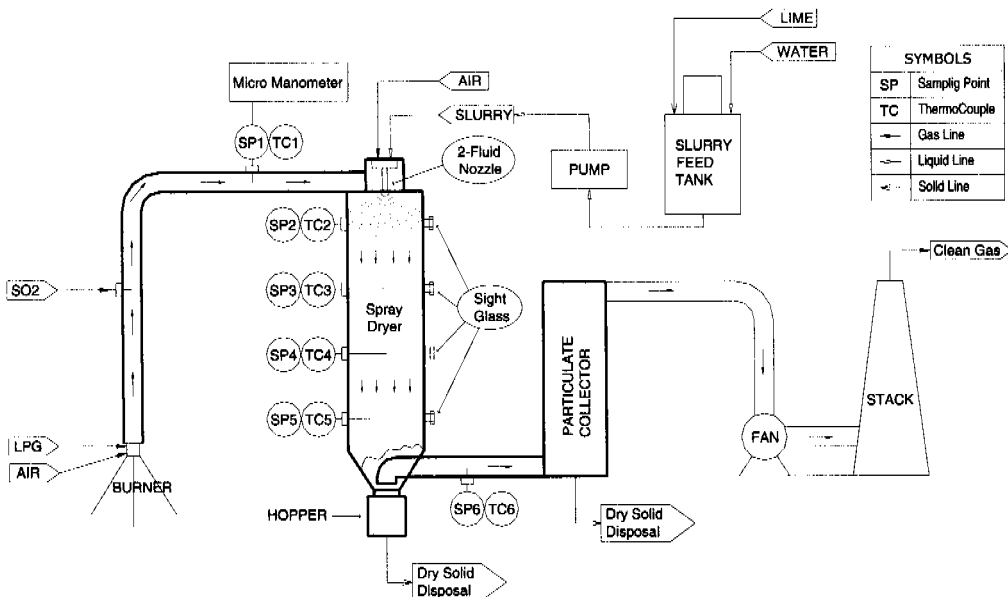


Fig. 2 Experimental setup for measurement of SO₂ concentration in pilot SDS

른 분무 액적의 크기분포를 측정하기 위한 챔버를 따로 설치하였다. Fig. 2는 전체 시스템의 개략도를 나타낸 것이다

3.1 반건식 세정기(Spray drying sorber)

주장치는 크게 반응기, 슬러리 공급부, 산성가스 유입부, 온도 및 유량 조절부의 5개 부분으로 구성된다. Table 1은 세정기의 설계 재원을 보여주고 있다.

3.1.1 반건식 세정기 반응기

산성가스 제거 반응이 일어나는 원통형 반응기는 병류방식으로 기체-액적 혼합이 일어나며 처리용량은 450Nm³/h이다. 각 벽면은 SO₂와의 반응성이 적은 SUS로 구성하고 외부에 철저히 단열시켜주었다. 반응기 내의 기체 온도와 산성가스 농도변화를 측정하기 위하여 4개의 측정부를 설치하였다.

3.1.2 슬러리 준비 및 공급부

흡수제로는 Ca(OH)₂ 분말을 물에 섞어 만든 10% 소석회를 사용하였다. 슬러리는 교반기를 이용하여 계속 섞어줌으로써 침전이나 응집 현상을 방지하였다. 노즐부로의 정량 주입을 위해 점액부 재질 주입용 펌프를 사용하였으며 맥류현상을 줄이기 위해 3개의 펌프를 병렬로 연결하여 운행하였다. 슬러리 주입 라인과 노즐부에서의 막힘 현상을 줄이기 위해 각 연결부에 철망을 설치하여 오염입자를 사전에 제거하였다.

분무기로는 외부혼합형 2-유체 공기 보조 미립화기를 사용하였으며⁽¹⁴⁾ 20° 분무각과 50cm의 특성거리를 갖는 원뿔 형태의 입자군이 발생되었다. 2-유체 노즐의 경우 고속으로 방출되는 압축공기를 액적의 표면에 충돌시켜 그 에너지에 의해 액적의 미립화가 일어나게 된다. 유입되는 고온의 기체와 직접 접촉하는 노즐부에는 분무시 슬러리의 응고와 외부교란을 줄이기 위해 보호물을 부착하였으며 노즐부는 실험 내내 수시로 청소하였다.

3.1.3 산성가스 유입부

유입되는 SO₂의 농도 변화를 위하여 SO₂ 조절기와 유량계를 사용하였다. SO₂ 산성가스는 가열된 고온의 기체와 충분히 혼합시켜 주기 위해 Fig. 2과 같은 위치에서 주입하였다. 유입되는 SO₂량은 유량계의 값과 입구에서 측정된 농도를 비교하여 보정하였다

3.1.4 유입가스 온도 조절부

실제 연소시스템에서 반응기로 유입되는 온도의 범위는 150-300 °C 정도이므로 이 온도를 맞추기 위하여 LPG 버너를 입구부에 설치하였고 CO

Table 1 The detailed data sheet of desulfurization unit

Spray Dryer (cylindrical section)	Diameter	0.5 m
	Height	2.0 m
Atomizer type	2-fluid air-assisting atomizer	
Capacity of slurry feeding unit	Slurry stirrer	0.25 m ³
	Slurry pump	0.0126 m ³ /h

의 농도를 측정하여 최적 연소조건을 유지하였다. 입구부와 반응로의 내부, 그리고 출구부의 온도를 측정하기 위하여 6개의 thermocouple를 설치하고 측정 결과는 multi-scanner과 IBM PC를 이용하여 저장하였다. 측정된 가스의 온도는 증발이 활발히 일어나는 분무된 액적군의 중심부 온도를 나타내게 되는데 이는 액적 내 수분을 증발시키는 추진력을 결정하는 주요 인자이다. 벽면 부근에서의 기체 온도는 미혼합된 고온의 기체의 영향으로 더 높게 측정되었다.

3.1.5 유량 조절부

반응기 내의 가스의 처리유량을 조절하기 위해 변환기(inverter)를 부착한 송풍기(fan)를 후단에 설치하였으며 고온용 pitot tube와 유속계(micro-manometer)를 이용하여 유량을 측정하였다. 액적을 분무하는 경우 출구에서의 온도 강하에 따라 전체 표준 유량(normal flow rate)이 달라지게 되며 또한 증발된 수분이 차지하는 부피의 영향으로 유입 유량이 줄어들게 되므로, 변환기를 통해 이를 보정해 줌으로써 유입 가스의 SO₂ 농도를 일정하게 유지하였다.

또한 표준 유량으로 계산된 건조기 내의 체류시간은 액적 분무시 반응기 내의 온도 감소에 따른 유속의 감소로 인해 고온 기체와 액적과의 실제 접촉시간(contact time)을 변화시킨다. 이러한 효과를 분리하기 위하여 표준유량으로 계산된 체류시간을 일정하게 유지한 채 온도측정 결과로부터 실제 접촉시간을 계산하여 비교하였다. 간단한 전산유체 해석 코드를 이용하여 계산한 결과 슬러리 분무시 반응기 내의 접촉시간은 약 20% 정도 증가하였는데, 일단 분무가 시작된 후 슬러리량을 변화시켜도 크게 영향을 받지 않았다.

3.2 SO₂ 농도 측정

유동 중에 포함된 SO₂의 농도를 측정하기 위하여 SO₂ 검지관(GASTEC 5M, 5L)과 연소가스 분석기(GreenLine MK2, Eurotron Company)를 사용하였다. 검지관의 경우 온도에 의한 측정 오차를 줄이기

위해 hot probe를 전단에 설치하여 측정하였다. 분석기의 경우 유동 중에 수증기가 포함되어 있으면 sampling tube를 거쳐 계측기 센서로 가는 동안에 응축된 수분으로 SO₂가 흡수되어 많은 오차를 발생시키게 된다. 이러한 현상을 없애는 장치로 diffusion dryer, 응축기, 열 튜브 등의 방법이 있는데, 본 연구에서는 SO₂의 높은 흡수성을 고려하여 sampling tube에 열 튜브를 감아 주어 수분의 응축을 방지하였다. Fig. 3은 분석기의 측정 원리를 나타낸 것이다. 이러한 측정법을 이용하여 반응기의 전단과 후단에서 SO₂의 농도를 측정하고 제거효율을 구하였다.

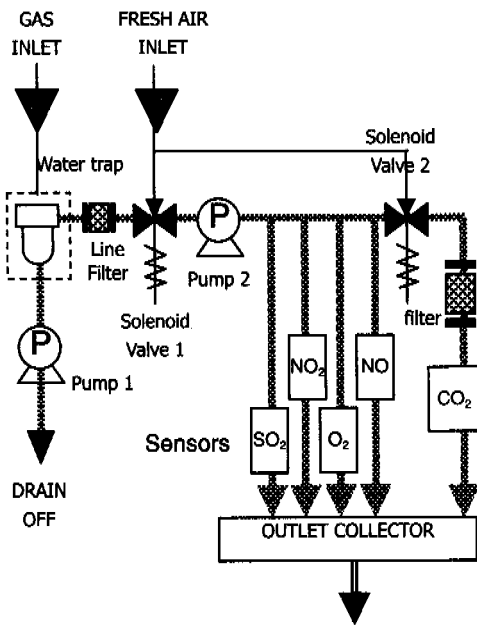


Fig. 3 The principle of operation for the gas analyzer

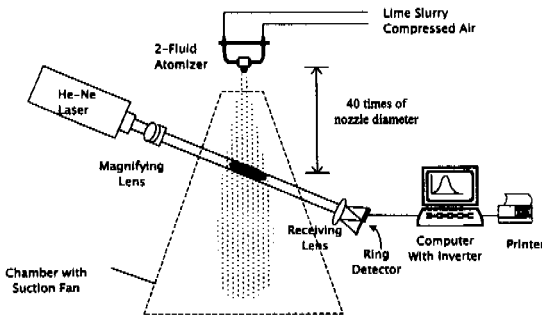


Fig. 4 Measuring size distribution and mean diameter using Malvern 2600

3.3 슬러리 액적의 크기 분포

분무 액적의 크기변화에 따른 산성가스 제거효율의 변화를 관찰하기 위해서 먼저 사용된 10% 소석회 슬러리의 분무조건에 따른 액적의 크기 분포를 측정하였다. 이를 위해 노즐부를 분리하여 유동이 간섭 받지 않는 챔버 내로 분무시킨 후 광학적 입경 측정 장비인 Malvern 2600을 이용하여 액적 크기를 측정하였다. 측정위치는 액적의 분열이 종결되는 노즐직경의 40 배정도 위치에서 측정하였으며 Fig. 4는 액적 크기를 측정하기 위한 실험방법을 나타낸 것이다.

분무 조건 중 슬러리 유량과 분무공기압을 각각 변화시켜 주었으며, 순수한 물과 슬러리를 분무시킨 경우에 대해 측정결과를 비교하였다. 반응기내에서 중발 및 흡수 반응은 액적과 산성가스와의 접촉면적에 의해 결정되므로 액적의 대표 입경은 Sauter 평균입경(SMD)으로 표시하였다.

$$\text{Sauter Mean Diameter } SMD = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2}$$

where N_i : the number of droplets in size range i

D_i : the middle diameter of size range i

3.4 당량비

슬러리 주입량의 변화에 따른 산성가스 제거효율을 측정하기 위해서 유입되는 SO₂량으로부터 주어진 당량비(Stoichiometric Ratio: SR)에 해당하는 슬러리 유량을 계산하여 펌프의 다이얼을 조절해 주었다. SO₂의 유입량은 mg/min의 단위로 나타내는데 유량계의 값으로부터 얻은 값과 반응로 전단에서 기체 유량과 SO₂ 농도를 측정하여 계산된 값을 비교하였다.

출구부의 온도와 반응로 내의 온도변화 및 수분증발에 따른 영향은 SO₂농도에 영향을 주게 되는데, 본 실험의 경우 SO₂의 mg/min 값은 일정하게 유지되므로 이로부터 슬러리량을 정하였다. 실험은 당량비가 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0 인 7

Table 2 Summary of experimental conditions

Conditions	Range
Inlet Gas Temperature	200, 300 °C
Outlet Gas Temperature	100-150 °C
Inlet Concentration of SO ₂	500 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 - 32.3µm

Table 3 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

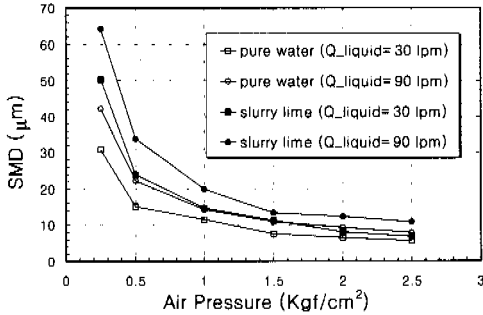


Fig. 5 Comparison of SMD between pure water and slurry spray

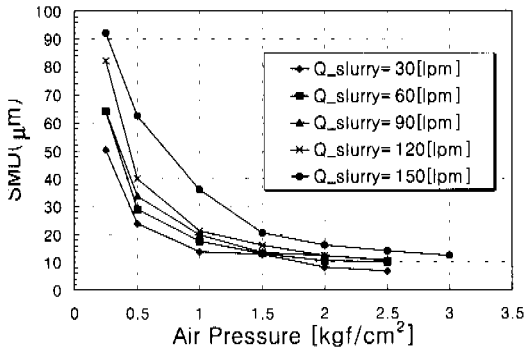


Fig. 6 The variation of SMD with the spray conditions: slurry flow rate and injection

가지 경우에 대해 수행하였다.

Table 2는 이러한 운행 인자들의 실험 조건을 정리해 놓은 것이다.

4. 실험 결과 및 논의

4.1 슬러리 액적의 크기 분포 측정

일반적으로 슬러리 유체를 분무하는 경우 순수한 물과 비교하여 큰 입경으로 측정되었는데 이는 입자와 유체간의 상호 작용에 의한 점도 및 표면장력 등의 변화에 따른 것이다.⁽¹⁵⁾ 두 유체의 분무시 평균입경의 변화는 Fig. 5에 나타나 있다.

이러한 분무 조건 중 슬러리 공급유량의 영향을 관찰하기 위하여 유량을 30 lpm 부터 150 lpm 까지 변화시켜 가며 평균입경을 측정하였다. 측정결과 (Fig. 6) 높은 유체 공급량, 즉 액체-기체 유량비 ($M_{\text{liquid}}/M_{\text{air}}$)가 큰 경우 더 큰 액적이 분무되는 것으로 나타났다. 분무 공기압을 0.25 kgf/m²에서 3 kgf/m²까지 변화시킨 실험에서도 비슷한 경향 나타났다. 그러나 액체-기체 유량비($M_{\text{liquid}}/M_{\text{air}}$)가 10을 넘는 경우 기체 압력의 증가가 액적의 크기 감소에 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있다.

Table 3에는 정해진 슬러리 유량, 즉 당량비에 대해 기체 유량을 변화시켜 가며 측정한 슬러리 액적의 평균 입경값이 정리되어 있다.

4.2 당량비의 영향

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

Fig. 7에는 출구부에서 측정된 SO₂의 농도변화가 나타나 있다. 당량비가 2 정도까지는 슬러리 분무량의 증가에 따라 SO₂의 농도가 급격히 줄어드는 반면 그 이상에서는 감소하는 경향이 점차로 둔화됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 유입온도가 200°C와 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 SO₂를 충분히 흡수하여 포화상태에 이른 후에는 당량비의 증가에 의한 영향이 둔화되는 것이다. 결국 Fig. 8에서와 같이 산성가스 제거율 곡선에서 증가율이 완만해지게 된다. 유입 가스의 온도가 200°C 인 경우, 제거율은 당량비에 비례하여 증가하여 당량비가 2 정도인 경우 90%의 제거율을 보이게 된다. 결국 흡수제의 이용률과 경제적인 측면을 고려하여 시

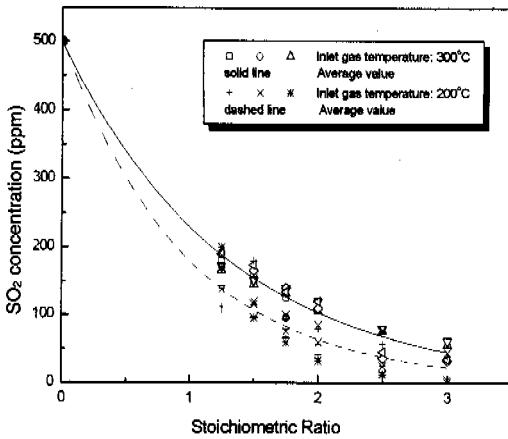


Fig. 7 The variation of SMD with the spray conditions: slurry flow rate and injection air pressure

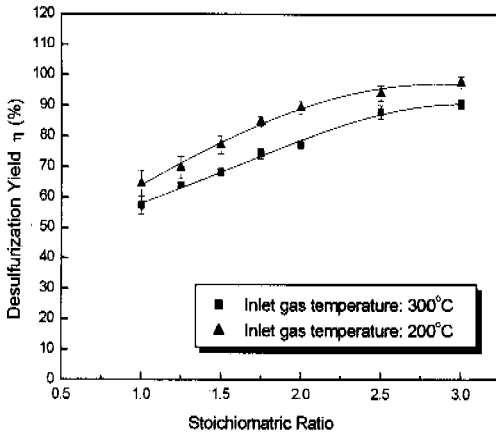
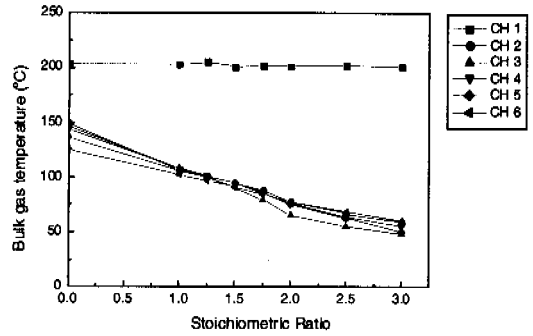


Fig. 8 The SO₂ concentration at the exit of chamber for the various SR

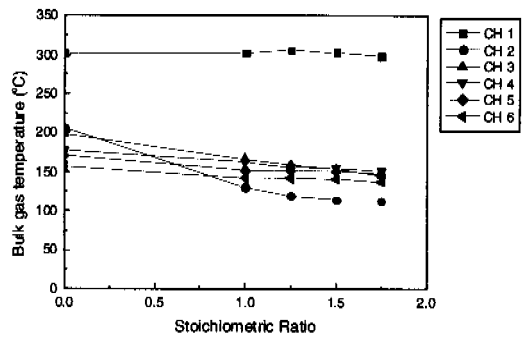
스텝의 당량비를 결정하게 된다.

4.3 유입 기체 온도의 영향

위의 실험 결과로부터 유입가스의 온도에 의한 영향도 관찰할 수 있는데, 유입가스의 온도가 높아지면 산성가스의 제거 효율이 감소하였다. 이는 반응로 내의 액적과 산성가스와의 온도 차이가 커져 액적 내의 수분증발에 대한 추진력을 증가시켜 증발시간이 줄어들게 되고, 결국 흡수 반응에 필요한 액체면과 SO₂와의 접촉시간이 감소하기 때문으로 해석된다. 또한 고온 가스는 상대적으로 큰 부피를 가지게 되어 반응기 내 실제 체류시간이 줄어들게 되므로, 제거율을 낮추는 부정적인 효과를 주게 된다.



(a) Inlet gas temperature of 200°C



(b) Inlet gas temperature of 300°C

Fig. 9 The bulk gas temperature at the region of spray clouds for the various SR

Fig. 9(a)는 200°C의 유입가스에 대해 반응기에 설치된 6개의 측정부에서 얻은 기체 온도의 변화를 나타낸 것이다. 노즐 하단의 액적군이 존재하는 영역에서 액적 증발시 잠열로 인해 온도가 낮아짐을 볼 수 있다. 3번 채널에서 온도가 가장 낮게 측정되었는데 이는 증발이 집중적으로 진행됨을 나타낸다. 기체 유동이 하단으로 진행할수록 벽면 근처의 미반응 기체와의 혼합에 의해 기체 온도가 조금 높아짐을 알 수 있다. 300°C의 경우도 Fig. 9(b)에 나타나듯이 비슷한 경향이 나타나게 되는데, 이때는 급격한 증발의 영향으로 최저 온도의 영역이 채널 2로 옮겨졌음을 확인할 수 있다.

4.4 슬러리 분무 액적 크기의 영향

분무액적의 평균입경(SMD)을 변화시켜 가며 산성가스의 농도를 측정하고 제거 효율을 계산하여 비교하였다. 앞에서 언급한 대로 슬러리 유량이 같은 경우 분무 공기압을 높임에 따라 더 미세한 액적이 발생하였다.

실험은 유입 가스 온도가 200°C와 300°C, 당량비가 1, 2, 3인 경우에 대해 분무압을 변화시켜 가

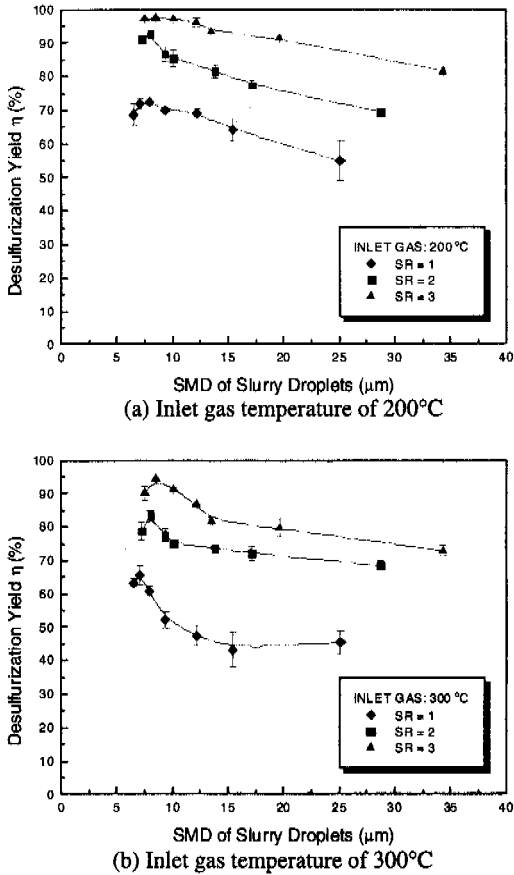


Fig. 10 The Effect of droplet diameter on the desulfurization yields.

며 진행하였다. 측정된 SO_2 의 농도 및 그에 따른 제거효율은 분무 액적의 평균 입경에 대해 나타내었다.

Fig. 10(a)는 200°C의 유입 가스에 대해 산성가스 제거효율의 변화를 나타낸 것이다. 10 μm 이상의 액적 영역에서는 액적의 크기 감소에 따라 제거효율이 증가하는 반면, 10 μm 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 SO_2 흡수

능력이 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 $Ca(OH)_2$ 가 SO_2 를 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.

유입 가스의 온도가 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. Fig. 10(b)는 유입가스 온도 300°C의 경우를 보여주는데, 전체적인 제거효율이 10% 정도 낮아졌으며 각 당량비 별로 효율이 극대가 되는 부분이 좀 더 명확히 관찰되고 있다.

결론적으로 반건식 세정기의 운영 조건 중 당량비와 유입 온도가 정해진 경우, 산성가스 제거 효율에 대한 최적의 입자 크기를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 SO_2 의 확산(diffusion)과 기체-액적 혼합 거동과 밀접하게 관계되어 있는 것으로 SO_2 농도장의 변화와 액적 증발과정에 대한 해석의 중요성을 보여주고 있다. 본 실험의 결과가 전체적인 효율의 변화를 보여줄 뿐이지만, 각 운영 인자들의 영향을 고려한 수치해석의 결과와 병행함으로써 반건식 세정기의 최적설계나 개량에 이용될 수 있다.

5. 결론

반건식 세정기의 분무 특성과 운영 조건에 따른 산성가스 제거효율의 변화를 관찰하기 위해 pilot-scale 시스템을 설치하고, SO_2 검지관과 가스 분석기를 이용하여 유동내의 SO_2 농도 변화를 측정하였다.

(1) 광학적 입경 측정장치를 이용하여 2-유체 노즐에서 분무되는 액적의 크기분포를 측정하였다. 슬러리 분무의 경우 순수한 물에 비해 다소 큰 평균입경을 가진 액적이 분무되었으며 액체-기체 유량비(M_{liquid}/M_{air})가 낮은 경우 더 작은 액적들이

생성되는 것을 관찰하였다.

(2) 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.

(3) 유입가스의 온도가 높아지면 액적과 기체 사이의 온도 차이가 커져 증발이 급격하게 일어나게 된다. 이에 따라 SO₂의 흡수를 위한 액면의 잔류시간이 줄어들고 결과적으로 제거효율이 떨어지게 된다.

(4) 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.

(5) 이러한 결과는 반응기 내의 열-유체 혼합 유동에 대한 수치해석 결과와 보완함으로써 반건식 세정기의 최적설계 및 운행조건 규명에 이용될 수 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부 특정연구개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Miller, M. J., 1986, "Retrofit SO₂ and NO_x Control Technologies for Coal-Fired Power Plants," *Environ. Prog.*, Vol. 5, No. 3, p. 171~177
- (2) Keener, T. C., and Keener, S. U., 1986, "Current Status of Flue Gas Desulfurization in the United States," Presented at the ASCE Environmental Engineering Division National Conference.
- (3) Peterson, Tom and Karlsson, Hans T., 1988, "The Significance of Fly Ash in Wet-Dry Scrubbing of SO₂," *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 11, p. 298~305
- (4) Martinez, C. J., Izquierdo, F. J., Cunill, F., Tejero, J., and Querol, J., 1991, "Reactivation of Fly Ash and Ca(OH)₂ Mixtures for SO₂ Removal of Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, p. 2143~2147
- (5) Jorgensen, C., Chang, J. C. S., and Brna, T. G., 1987, "Evaluation of Sorbents and Additives for Dry SO₂ Removal," *Environ. Prog.*, Vol. 6, No. 1, p. 26~32
- (6) Ho, C. H. and Shih, S. M., 1992, "Ca(OH)₂/Fly Ash Sorbents for SO₂ Removal," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 31, No. 4, p. 1120~1135
- (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, p. 302~307
- (8) 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, p. 20~28
- (9) Brogren, C. and Karlsson, H. T., 1997, "Modeling the Absorption of SO₂ in a Spray Scrubber Using the Penetration Theory," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 52, No. 18, p. 3085~3099
- (10) 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 Technology*, Vol. 15, No. 6~8, p. 1763~1773
- (11) Masters, K., 1985, "Spray Drying Handbook," 4th ed., Pitman Press, London
- (12) Yang, H. M. and Kim, S. S., 1997, "Modeling Behaviors of Gas and Droplets in Spray Dryer," presented at the 16th Annual Conference of the American Association for Aerosol Research, 5PM6, p.142
- (13) Yang, H. M. and Kim, S. S., 1999, "Modeling Desulfurization Performance of Spray Drying Sober using CFD," presented at the 18th Annual Conference of the American Association for Aerosol Research
- (14) Maurin, P. G., and Peters, M. J., 1983, "Two-Fluid Nozzle vs. Rotary Atomization for Dry-Scrubbing Systems," *CEP*, p. 51~59
- (15) Son, S. Y. and Kihm, K. D., 1998, "Effect of Coal Particle Size on Coal-Water Slurry (CWS) Atomization," *Atomization and Sprays*, Vol. 8, p. 503~519