

산성 및 유기성 가스의 동시제거를 위한 준건식 세정시스템의 적정 운전 조건

백 경 렬 · 구 자 공*
청양대학 환경공학과 · 한국과학기술원 토목공학과 환경시스템연구소
(2000년 8월 30일 접수)

Optimal Operation Condition of Spray Drying Sorber for Simultaneous Removal of Acidic and Organic Gaseous Pollutants

Kyung-Ryul Baek and Ja-Kong Koo*

Dept. of Environmental Engr., Cheongyang Provincial College, ChoongNam, Korea
*Environmental Systems Research Lab., Dept. of Civil Engr., KAIST
(Manuscript received 30 August, 2000)

The effect of major operating parameters in spray drying sorber(=SDS) for automatic control for the simultaneous removal of acidic and organic gaseous pollutants from solid waste incinerator was performed. The field experiment was carried out in pilot scale test for the quantification of major operating parameters of hydrophilic and the hydrophobic pollutants. The removal efficiencies of SO₂ and HCl in the 5wt% slurry condition were being increased with the increase of the stoichiometric ratio which is the molecular ratio of lime to the pollutant concentration, and with the decrease of inflow flue gas temperature in the pilot SDS reactor. The removal efficiency along the height of spray drying sorber was closely related to the temperature profile, and more than 90% of total removal efficiency was achieved in an absorption region. For the removal of acidic gas the optimum operating condition considering the economics and a stable operation is the 5wt% of slurry concentration, 1.2 of stoichiometric ratio and 250°C of inflow flue gas temperature.

For the organic gases of benzene and toluene the removal efficiencies were 20 - 60% which is much lower than that of acidic gas. The best removal efficiency was obtained at 1.5 of stoichiometric ratio and 250°C of inflow flue gas temperature. The organic's removal efficiency along the height of spray drying sorber was quite different from that of acidic gas, that is, more than 60% of the total removal efficiency for benzene and 90% of the total removal for toluene were achieved in the dried adsorption region, which was formed at the lower or exit part of the reactor.

Key words : Spray drying sorber, SO₂, HCl, Organic gas, Stoichiometric ratio, Gas temperature, Removal with height of reactor, Optimal operating condition

1. 서 론

습식세정기(wet scrubber)는 흡수제의 이용율이 높고, 입자상 물질과 친수성의 가스상 물질을 고효율로 동시에 제거하는 장점이 있다. 그러나 이 장치는 소수성인 미량 중금속과 유기독성물질의 처리가 곤란할 뿐 아니라, 발생된 세정폐수의 처리를 위한 폐수처리시설 운영의 번거로움, 산성도가 높은 세정폐액에 의한 장치의 부식, 시설 부지의 과다 소요, 그리고 백연발생 등의 문제가 있다¹⁻³⁾.

이러한 습식세정기의 문제점을 해결하기 위해 건식세정기와 준건식세정기가 개발되었다. 건식세정기는 운전 방법 및 반응제의 주입 위치에 따라, 소각로에 반응물질

(주로 CaO나 CaCO₃)을 직접 주입하여 소성화 반응을 유도하는 LIMB(limestone injection with multi-stage burner) 공정이나 LIFAC(limestone injection into the furnace and reactivation of calcium) 공정과 같은 직접 주입식(direct injection), 그리고 열교환기 후단에 반응물질(주로 Ca(OH)₂)을 주입하고 습도를 조정하는 CZD(confined zone dispersion) 공정이나 ADVACATE(advanced silicate) 공정과 같은 닥트주입식(duct injection)등이 있다. 그리고 준건식세정기는 lime(Ca(OH)₂)을 슬러리 상태로 분무하여 고온의 가스와 접촉하도록 하는 분무건조식(spray drying sorber)건식세정기라고 하기도 한다. 국내

에 준건식세정기가 설치, 운영된 것은 1993년 부터이며, 현재 약 20여기의 소규모 용량과 수기의 대규모 용량설비가 운전 중이거나 계획중에 있다.^{4,5)}

준건식세정기는 일반적으로 건조상태의 반응생성물을 포집하기 위한 여과집진기(bag filter)와 동시에 구성되며, 이 여과집진기에서도 가스상 오염물질이 일부 제거된다. 준건식세정기는 반응생성물이 건조상태의 분진이므로 폐수가 발생되지 않으며, 포화온도 이상에서 운전되므로 장치의 부식과 백연현상이 거의 없다. 또한, SO₂나 HCl 등의 산성가스 뿐 아니라 미량중금속과 불완전연소화합물(PICs : products of incomplete combustion ; PAHs(polyaromatic hydrocarbons), dioxins, furans 등)이 흡착되어 제거되기 때문에 다양한 오염물질이 배출되는 폐기물 소각로에 특히 많이 이용되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾

그리고 준건식세정기 모델 개발을 위한 연구도 지속적으로 이루어졌으며, 특히 화학속도론과 평형으로 해석한 모델이 주를 이루고 있는데, 대부분 산성가스 중 SO₂의 흡수기작에 대한 모델이며, 분무액적의 수분증발과 오염물질의 2중막을 통한 흡수 및 화학반응이 그 주요내용이다. 그리고 최근에는 HCl의 제거 및 CaCl₂형성에 의한 흡수성 증가의 효과에 대해서도 모델링이 이루어지고 있다.¹¹⁻¹⁶⁾

본 논문은 pilot plant 준건식세정기의 운전을 통하여 산성 및 유기성 가스의 제거효율에 미치는 여러가지 운전인자들의 영향을 파악하고, 최대 제거효율을 나타내는 조건을 도출하기 위하여 수행되었다. 대상 운전인자는 당량비, 유입 배기가스 온도 및 농도, 그리고 슬러리 농도를 중점적으로 고려하였으며, 특히 오염물질별 및 높이별 제거효율을 파악하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 pilot plant는 크게 배기가스 온도 가열을 위한 배기가스 가열장치와 준건식세정기, 그리고 대상 가스 및 슬러리 주입장치로 구성되어 있으며, Fig. 1에 자세히 나타내었다.

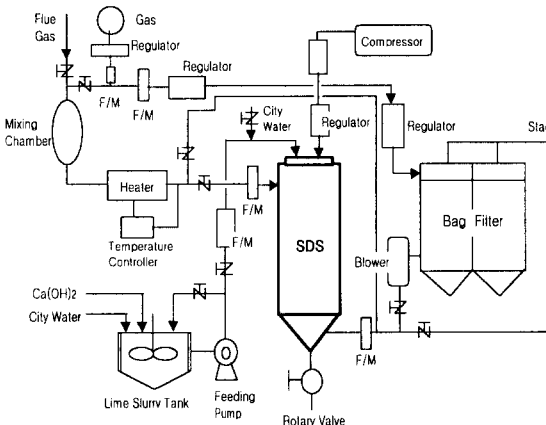


Fig. 1. Pilot plant spray drying sorber.

준건식세정기로 유입되는 배기가스 온도의 승은 및 조절을 위하여 LPG gas heater를 사용하였다. 가스 가열기 출구에 온도 센서를 설치하여 온도조절을 하였으며, 이때 온도조절기의 온도범위는 실제로 소각로의 대기오염방지시설 설계시 유입가스의 온도가 150 - 350°C인 점을 고려하여 400°C까지 설계하였다.

준건식세정시스템의 주설비인 준건식세정기는 반응가스를 반응기 상부로 주입하여 분무슬러리와 반응하며 하부로 배출되는 병류 접촉하향식(cocurrent downflow) 방식으로 구성되었다. 반응기의 처리용량은 240Nm³/hr(4Nm³/min)이며, 반응기의 체류시간은 12초로 설계하였다. 그리고 반응기 하부는 dead space를 최소화하기 위해 원추형으로 제작하여 입경이 큰 분진, 반응생성물 및 미반응 입자들을 배출시키고, 입경이 작은 입자는 대부분 여과집진기로 유입되도록 설계하였다. 또한 반응기 내부의 반응 특성을 규명하기 위하여 반응기 상부로부터 300mm 간격으로 온도센서와 가스 채취구를 각각 7개씩 설치하였으며, 온도변화는 data logger에 전송되어 자동 저장되도록 설치되었다. Lime슬러리는 고압공기를 이용, 이류체식 노즐을 통해 투사되도록 하여 슬러리 입경이 50 - 100µm가 되도록 하였으며, 노즐의 분리가 용이하도록 설치하였다.

주입되는 SO₂ 가스의 농도조절을 위하여 MFC(mass flow controller)를 사용하였고, 슬러리는 20wt% milky lime을 희석하여 사용하였으며, 정량펌프로 슬러리 주입량을 조절하였다.

2.2. 실험방법

Pilot plant 실험은 Table 1에 나타낸 바와 같이 당량비, 유입 배기가스 온도, 유입 배기가스 농도, 슬러리 농도, 그리고 분무공기압 등 몇가지 주요 영향인자들에 대해서 이루어졌다.

Table 1. Experimental items for pilot plant test

Operating parameter	Experimental conditions	Control method
Stoichiometric ratio	0, 1.0, 1.2, 1.5	control of sprayed slurry quantity
Inlet gas temperature	200°C, 250°C, 300°C	control of temperature of LPG gas heater
Inlet gas concentration	SO ₂ : 300, 500, 1000ppm	- SO ₂ : dilution of 100% SO ₂ by MFC
	HCl : 650ppm	- HCl : vaporization of HCl solution
	toluene : 0.2ppm	- benzene/toluene : volatilization
Slurry concentration	3%, 5%	dilution
Air pressure of nozzle	1kgf/cm ² , 2kgf/cm ²	

당량비는 5wt%의 lime을 사용할 경우, 유입 SO₂나 HCl 농도별로 계산된 분무량을 정량펌프를 통해 주입하도록 조절하였다. 배기가스 온도는 예열기에서 LPG를 사용하여 일정 온도가 유지되도록 조절하였으며, 배기가

스 농도는 SO₂의 경우, 조절을 용이하게 하기 위해 합성 가스(100% SO₂)를 사용하였고, 정확한 유량조절을 위해 MFC를 이용하였다. HCl은 염산을 정량 펌프로 배기가스 예열기 후단에 주입하여 증발되도록 하였으며, 농도는 650ppm으로 조절하였다. 그리고 유기성 가스로써 벤젠과 톨루엔은 원액의 휘발에 의해 반응기 내부로 주입하였다.

2.3. 분석방법

대상 오염물질의 측정은 Table 2에 나타낸 바와 같이 이루어졌다. SO₂의 경우 stack gas analyzer에 의하여 측정되었고, HCl은 흡수병에 흡수액(NaOH 1/10N)에 배기가스 유량 3 l/min으로 약 3~6분 정도 채취한 후, 염소이온 분석기로 측정되었다. 유기성 가스의 경우는 흡착관(ORBO-32 large tube, charcoal)을 사용하여 500ml/min 유량으로 10분 가량 대상 오염 물질을 흡착시켜 채취한 후, CS₂로 추출하여 기체크로마토그래피 분석을 하였다.

Table 2. Analysis method for pilot test

Pollutants	Analysis method	Analyzer
SO ₂ , NOx, CO, O ₂ , CO ₂	stack gas analyzer	Bacharach 300NSX(USA)
HCl	absorption + Cl analyzer	ORION 720A
Organic gas (benzene, toluene)	adsorption + extraction + GC	Perkin Elmer Autosystem

3. 결과 및 고찰

3.1. 아황산가스의 제거

3.1.1. 주요 운전인자의 영향

(1) 당량비의 영향

당량비를 0, 1, 1.2, 1.5로 조절하면서 실험한 결과, Fig. 2에 나타낸 바와 같이 당량비가 증가할수록 SO₂에 대한 제거효율은 증가하였다. 특히 당량비가 1.2와 1.5는 거의 비슷한 제거효율을 보여, 실제 준건식세정기의 운영은 당량비 1.2정도가 적절한 것으로 나타났다. 당량비 0은 슬러리 분무시 lime을 넣지 않고 물만 분무시킨 경우이며, 실험 조건에 따라 다르지만 대체적으로 10~30%의 제거효율을 보였다.

그리고 유입 배기가스의 온도나 SO₂의 농도에 따라 다르지만, 당량비 1.5부근에서는 제거효율이 80%이상을 보여 상당히 우수한 것으로 나타났으며, 이 이상의 당량비는 노즐이나 슬러리 이송관로에서의 막힘 현상이 발생하기 때문에 실제 운전에 적용하기는 힘들 것으로 판단된다. 또한 당량비가 높으면 미반응 lime의 증가와 반응 생성물 양의 증가로 인해 여과집진기 부하증가 및 처리해야 할 폐기물(fly ash)이 증가되는 문제점을 발생시킬 우려가 있다.

(2) 유입 배기가스 온도의 영향

유입 배기가스 온도를 200, 250, 300℃로 변화시키면

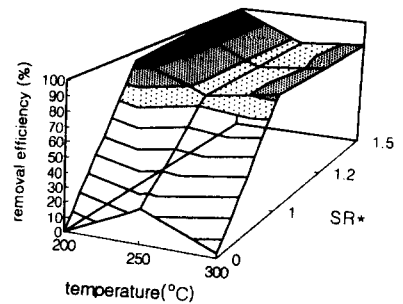
서 실험한 결과, 온도 증가에 따라 제거효율은 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 2). 200℃에서는 대부분의 조건(당량비 1이상, SO₂유입농도 300, 500, 1000ppm)에서 90%이상의 제거효율 나타내었으며, 300℃에서는 70~80%정도의 효율을 보였다.

이것은 유입 배기가스의 온도가 높을수록 분무입자의 건조시간이 감소하게 되어, SO₂가스가 흡수/반응을 일으킬 수 있는 접촉시간이 감소하기 때문이다. 그러나 유입 배기가스 온도가 낮고(200℃이하) 슬러리 분무량이 많을 경우(당량비 1.5이상)에서는 준건식 세정기를 거쳐 배출되는 가스의 온도가 매우 낮게(100℃이하) 유지되기 때문에 건조되지 않은 반응 생성물이 형성되어 준건식 세정기와 여과집진기 사이의 관로에 침착되는 현상이 발생하거나 여과집진기 표면에 막힘현상을 발생시킬 우려가 있다.

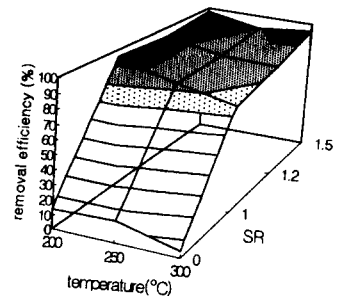
이상의 결과를 검토한 결과, SO₂를 제거하기 위한 준건식 세정기의 운전온도는 유입 배기가스가 250℃정도로 유지되는 것이 적절한 것으로 판단된다.

(3) 유입 배기가스 농도의 영향

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 준건식세정기에 유입되는 배기가스 농도를 300, 500, 1000ppm에 대하여 실험한 결과, 유입농도가 증가할수록 제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 배기가스 농도가 증가할수록 가스-액체 표면에서의 농도구배(concentration gradient)가 커서 확산속도가 증가하기 때문이다. 그러나 그 차이가 다른 영향인자보다 커지 않은 것으로 나타나 설계시나 운전시에 크게 고려할 문제는 아닌 것으로 판단된다.



(a)



(b)

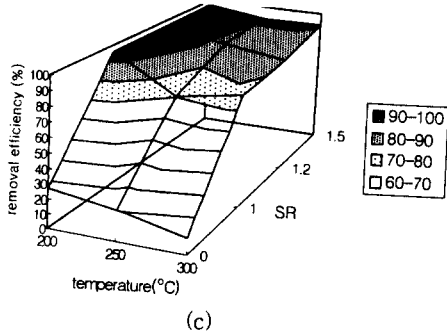


Fig. 2. Removal efficiency of SO₂ with variation of stoichiometric ratio, inlet gas temperature and inlet SO₂ concentration. (a) 300ppm (b) 500ppm (c) 1000ppm
*SR : Stoichiometric Ratio.

3.1.2. 높이별 제거효율

배기가스 유입온도와 농도를 각각 250°C와 500ppm으로 조절한 후, 당량비를 1과 1.2로 변화시키면서 높이별 SO₂ 농도를 측정하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 준건식세정기 상부에서 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며, 측정점 4 이하에서는 거의 비슷하였다. 이 그림은 높이별(각 측정점 사이에서) 제거효율로 표현한 것으로, 전체 제거효율 중 90% 이상이 상부(측정점 1~3)에서 제거되는 것을 의미한다. 이는 높이별 온도변화와 깊은 관계가 있으며, 상부에서 흡수영역이 형성되어 SO₂가 쉽게 흡수/반응을 일으키기 때문이다.

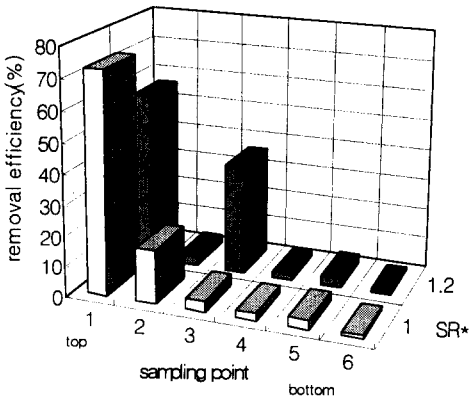


Fig. 3. Regional removal efficiency of SO₂.
*SR : Stoichiometric Ratio

3.2. HCl 제거

3.2.1. 운전인자의 영향

준건식세정기에 의한 HCl 제거 실험에서는 당량비와 유입 배기가스 온도의 변화에 따른 HCl 제거효율을 파악하였다. Fig. 4에 그 결과를 나타냈으며, 당량비의 증가에 따라 효율은 증가하였으나, 그 증가폭은 크지 않았

다. 그리고 온도변화에 따른 제거효율은 SO₂의 경우와 마찬가지로 감소하였으며, 특히 200°C와 250°C에서는 큰 차이를 보이지 않았으나 300°C에서는 급격히 감소하는 경향을 보였다.

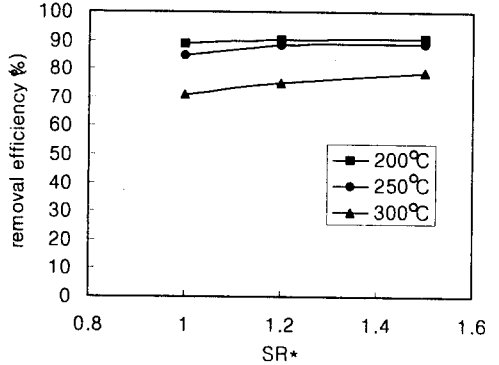


Fig. 4. Effect of stoichiometric ratio and inlet gas temperature on HCl removal efficiency.
*SR : Stoichiometric Ratio

3.2.2. 높이별 제거 효율

준건식세정기의 내부 높이별 HCl 제거 효율은 Fig. 5에 나타내었다. SO₂의 경우와 마찬가지로 반응기 상부에서의 제거효율이 높았고, 하단에서의 제거효율은 전체 제거효율의 5%미만으로 나타났다. 이는 HCl도 물에 대한 용해도가 크기 때문에 상부 흡수영역에서 주로 제거되며, 하부 흡착영역에서는 거의 제거되지 않기 때문이다.

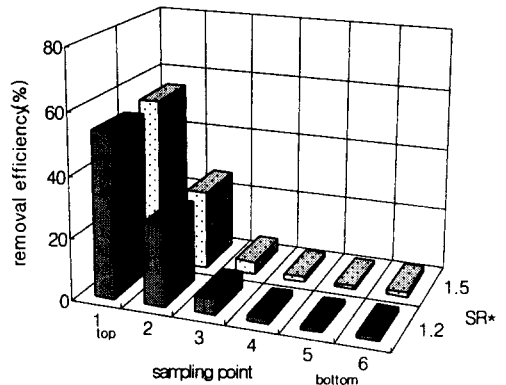


Fig. 5. Regional removal efficiency of HCl.
*SR : Stoichiometric Ratio

3.3. 유기성 가스의 제거

본 연구에서 사용된 유기성 가스는 벤젠과 톨루엔이며, 준건식세정기로 유입된 농도는 각각 1ppm과 0.2ppm 정도였다. 주요 운전인자로서 유입 배기가스 온도와 당량비의 영향을 파악하였으며, 산성가스와 마찬가지로 높이별 제거 효율을 고찰하였다.

3.3.1. 운전인자의 영향

유기성가스의 제거에 미치는 당량비와 유입 배기가스 온도의 영향은 Fig. 6에 나타내었다. 전체적인 제거효율은 산성가스에 비해(70~90%정도) 상대적으로 아주 낮게 나타났으며, 벤젠이 톨루엔 보다 약간 높은 것으로 나타났다. 먼저 당량비는 산성가스와 같은 경향을 보였으며, 특히 200℃와 250℃에서는 당량비 1.0와 1.2는 큰 차이를 보이지 않았으나 1.5에서 효율이 급격히 증가하였다. 이것은 당량비 1.5에서 흡착제거되는 부분이 상대적으로 크기 때문인 것으로 추정된다. 온도의 영향은 250℃에서 가장 높게 나타났으며, 200℃보다 300℃에서의 제거효율이 더 낮았다. 이것은 저온보다 고온에서 흡착영역이 커져서 제거효율이 증가하는 반면, 고온에서의 탈착효과 및 흡착반응속도의 감소에 의한 것으로 판단된다.

특히, 배기가스 유입온도 250℃, 당량비 1.5에서는 제거효율이 60% 이상으로 나타나, 이 조건이 유기성가스의 제거를 위한 최적 운전 조건인 것으로 고려되어진다.

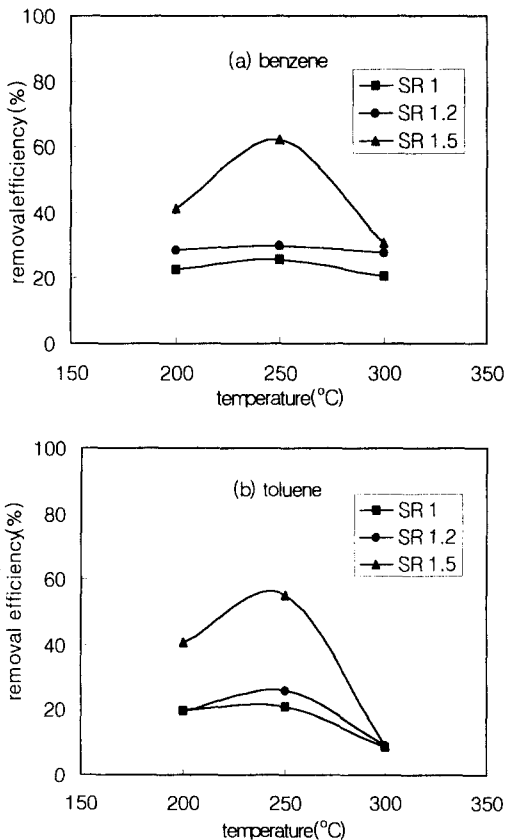


Fig. 6. Effect of stoichiometric ratio (SR) and inlet gas temperature on organic gases removal.

3.3.2. 높이별 제거 효율

주요 운전인자의 영향을 파악한 후, 유입 배기가스 온

도 250℃, 당량비 1.5가 가장 적절한 운전 조건인 것들도 출하였기 때문에 이 조건에서의 높이별 제거효율을 파악하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 산성가스와는 대조적으로 흡수영역(반응기 상부)에서의 제거효율은 흡착영역(반응기 하부)에서의 제거효율 보다 낮게 나타났으며, 벤젠과 톨루엔 각각에 대해 전체 제거효율 중 60%와 90%이상의 흡착영역에서의 제거에 의한 것이다.

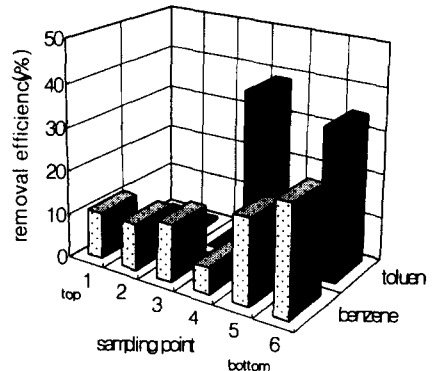


Fig. 7. Regional removal efficiency of organic gases.

4. 결론

폐기물 소각로의 배기가스 중 산성 및 유기성 가스의 동시제거를 위한 최적 운전조건에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 몇가지 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 특정폐기물 소각로의 대기오염방지시설로써 pilot type 준건식세정기의 SO₂제거를 위한 주요 운전인자의 영향을 검토한 결과, 당량비(=1.5)와 유입 배기가스 중의 SO₂ 농도(=1000ppm)가 높을수록, 그리고 유입 배기가스의 온도(=200℃)가 낮을수록 제거효율은 증가하였다. 높이별 제거효율은 온도분포와 밀접한 관계를 가지며, 분무입자가 포화된 흡수영역인 준건식세정기 상부에서 전체의 90% 이상이 제거되는 것으로 나타났다.

(2) 염화수소의 경우 전체적으로 SO₂와 같이 당량비(=1.5)가 증가할수록, 배가스 온도(=200℃)가 감소할수록 제거효율은 높게 나타났다. 그리고 200℃와 250℃에서는 그 효율이 큰 차이를 보이지 않았으나 300℃에서는 급격히 감소하였다. 또한, 높이별 제거효율은 SO₂와 마찬가지로 흡수영역인 반응기 상부에서 전체 제거효율의 90% 이상을 차지하였다.

(3) 슬러리 농도가 5%이고, 당량비가 1.2, 그리고 유입 배기가스 온도가 250℃정도일 경우에 산성 가스의 제거효율이 약 80%이상으로 나타나, 준건식세정기의 경제적인 정상운전을 위한 최적 조건인 것으로 판단된다. 당량비가 클 경우에는 노즐 등의 막힘 현상과 여과압진기에의 부하 증가가 문제되며, 온도가 200℃미만일 경우에는 수분응축문제, 300℃이상일 경우에는 건조시간의 감소로 인한 제거효율의 감소 현상 때문에 적용하기 곤란하다.

(4) 준건식세정기에서 유기성 가스(벤젠, 톨루엔) 제거

에 대하여 실험한 결과, 전체적인 제거효율은 20 - 60% 정도로 산성가스에 비해 낮게 나타났으며, 당량비 1.0과 1.2는 비슷하였으나, 1.5에서 급격히 상승하였다. 온도의 영향은 250°C에서 가장 높게 나타났으며, 이것은 저온에서는 흡착영역이 작아지고 고온에서는 탈착효과 및 흡착 반응속도의 감소에 의한 것으로 판단된다. 그리고 유기성 가스의 높이별 제거효율을 고찰한 결과, 산성가스와 반대로 반응기 하단에서의 제거효율이 전체 제거효율중 벤젠은 60%, 톨루엔은 90%이상으로 나타나 대부분 흡착 영역에서 제거되는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1). Masters, K., 1979, Spray Drying Handbook, John Wiley & Sons.
- 2). Dlouhy, J and Gauvin, W. H., 1960, Heat and Mass Transfer in Spray Drying, AIChE, 6, 29-34.
- 3). Parti, M. and Palancz, B., 1974, Mathematical Model for Spray Drying, Chem. Eng. Sci., 29, 355-362.
- 4). Dalton, S. M., et al., 1992, Summary of the 1991 EPRI/EPA/DOE SO₂ Control Symposium, JAPCA, 42(8), 110-117.
- 5). Hall, B. W., et al., 1992, Current Status of the ADVACATE Process for Flue Gas Desulfurization, JAPCA, 42(1), 103-110.
- 6). Leison, L. P., et. al., 1989, Development of Good Combustion Practices to Minimize Air Emission from Municipal Waste Combustors, Proceeding of the International Conference on Municipal Waste Combustion, 2, 95-104.
- 7). Mcclanahan, D. et. al., 1989, Operating Experience with Three APC Design on Municipal Incineration, Proc. of the International Conference on Municipal Waste Combustion, 2, 125-136.
- 8). Kroll, P. J, Williamson, P., 1986, Application of Dry Scrubbing to Hazardous Waste Incineration, JAPCA, 36, 1258-1266.
- 9). Konheim & Ketchan, INC. and Foster Wheeler Power Systems, INC., 1990, Authoritative Answer to Common Question on Resource Recovery and Integrated Waste Management, 32.
- 10). Savage, G. M., Bordson, D. L. and Diaz, L. F., 1988, Important Issues Related to Air Pollution at Municipal Solid Waste Facilities, Environmental Progress, 7(2), 123-130.
- 11). Karlsson, H. T. and Klingspor, J. , 1987, Tentative Modeling of Spray Dry Scrubbing of SO₂, Chem. Engr. Technol., 10, 104-112.
- 12). Klingspor, J. S., 1987, Improved Spray Dry Scrubbing through Grinding of FGD Recycle Material, JAPCA, 37, 801-807.
- 13). Karlsson, H. T., et al., 1983, Activated Wet-Dry Scrubbing of SO₂, JAPCA, 33, 23-29.
- 14). Yuan, C. S., 1990, Simultaneous Collection of SO₂ and NO_x via Spray Drying ; Using Sodium Based and Calcium Based Sorbents with Select Additives, Ph.D. Dissertation, Univ. of Illinois at Urbana- Champaign.
- 15). Partridge, G. P., 1987, A Mechanistic Spray Dryer Mathematical Model Based on Film Theory to Predict Sulfur Dioxide Absorption and Reaction by Calcium Hydroxide Slurry in the Constant Rate Period, Doctoral Dissertation, Univ. of Tenn., Knoxville.
- 16). Damle, A. S., 1985, Modeling of SO₂ Removal in Spray Dryer Flue Gas Desulfurization System, EPA/600/7-85/038, PB86-136165.