

### 반건식 배연탈황공정의 모델 개발

장순희 · 김선근 · 이형근\*  
중앙대학교 공과대학 화학공학과  
한국에너지기술연구소 에너지환경연구단\*

### Model Development of Semi-Dry FGD Process

Sun-Hee Jang, Sun-Geon Kim and Hyung-Keun Lee\*  
Department of Chemical Engineering, Chung Ang University  
Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research\*

#### 1. 서 론

화석 연료에 소량 함유되어 있는 황성분이 Boiler에서 연소후 오염 물질인 황산화물을 발생하여 산성비, 온실효과 등 환경오염의 주원인이 되고 있다. 최근 석탄의 사용량이 늘어나면서 배연탈황의 필요성이 더욱 절실해 졌다.

배연탈황 (Flue Gas Desulfurization)이란 연소시 생성되는 황산화물을 흡수제에 의해 흡수, 흡착 및 반응 등의 공정을 통해 무공해의 청결한 배가스를 배출하는 기술로서 반응제의 공급 형태에 따라서 wet scrubber를 이용하는 습식법, dry scrubber를 이용하는 반습식법 또는 반건식법과, 건조한 고체 흡수제 분말을 분사하는 건식법으로 구분할 수 있다.

Spray Dryer Absorber (SDA)를 사용하는 dry scrubbing process는 wet scrubbing의 대체 방안으로 최근에 많이 연구되고 있는 방법으로서, 석회·물 슬러리 또는 용액을 SDA의 꼭대기에서 미세하게 분사하면 슬러리 입자가 건조되면서 SO<sub>2</sub>를 포함하는 고온의 배가스와 반응하여 건조 상태의 분말로 회수하는 공정이다.

본 연구에서는 SDA/FGD 공정에서 SO<sub>2</sub>를 효과적으로 제거하기 위한 SDA 수치 모델을 개발하였다.

#### 2. 이 론

SDA의 수치 모사는 슬러리 방울의 거동의 추적으로 이루어진다. 분무된 슬러리는 배연기체와 만나면서 증발·건조되면서 SO<sub>2</sub>를 흡수하여 슬러리 내의 흡수제(Ca(OH)<sub>2</sub>)와 반응하여 CaSO<sub>3</sub> 등의 생성물을 만든다. 즉, 슬러리 방울은 증발·건조, 흡수·반응이 동시에 일어나며, 그 자신 배연기체속에서 크기에 변화가 일어나고 독자적인 궤적을 가지며 출구로 나오게 된다. 이 과정 가운데서도 증발·건조 과정과 물질 전달 과정에 대해 짧게 기술하면 다음과 같다.

##### 2-1. 분무 건조기에서 액적의 건조

슬러리 액적의 건조는 표면이 젖어 있는 한 액방울의 증발에 의한 건조 속도를 가지는 일정건조율구간 (Constant Drying Rate Period)에서 일어난다. 수분의 대부분이 이 구간에서 증발된다. 액적의 포화된 표면으로부터 물 증발의 물질 전달 속도가 높은 경우의 건조 속도는 다음과 같다.

$$\dot{m}_w = 2 \pi C d_d D_{water-gas} \ln \frac{1 - x_{g,w}}{1 - x_{d,w}}$$

여기에서, C 는 평균 물농도; d<sub>d</sub> 는 액적이 구형이라 가정했을 때의 직경; x<sub>g,w</sub> 는 bulk-gas phase에서 수증기의 물분율; x<sub>d,w</sub> 는 액적 표면에서 평형 수증기 물분율; D<sub>water-gas</sub> 는 기상에서 물의 확산 계수이다.

이후에 물이 증발됨에 따라 슬러리 입자는 점차 작아져서 액적 내의 흡수제 입자끼리 서로 접촉하게 되고 표면이 물로 덮혀있는 비율이 줄어든다. 이 때 부터 슬러리 방울은 감소건조율구간 (Falling Drying Rate Period)에 속하여 건조하게 된다. 이 구간은 액적의 수분 함량이 평형 수분 함량과 같아질 때까지 계속된다.

임계수분함량과 평형 수분 함량이 선형 관계라고 가정하면, 건조 속도는 다음과 같다.

$$\dot{m}_w = (\text{gas film resistance에 근거한 건조속도}) \cdot \frac{x - x_e}{x_c - x_e}$$

여기에서,  $x$  는 시간  $t$ 에서의 수분 함량 (건량기준 질량 비율);  $x_e$  는 평형 수분 함량;  $x_c$  는 임계수분함량을 나타낸다.

2-2. 분무 건조기에서의 오염 가스의 물질 전달

SO<sub>2</sub> 제거 과정에서의 전체 물질 전달 속도를 표시하는 데는 여러 방법이 나와 있으나 본 연구에서는 SO<sub>2</sub>기체의 기체 확산, 흡수, 액적내 확산, 반응, 흡수제의 용해, 액적내 확산 등을 고려한 combined resistance model을 이용하였으며 이는 다음과 같다.

$$\dot{m}_{cr} = \frac{\pi d_d^2 [ C_c ( \frac{D_{1c}}{D_{1s}} ) + \frac{C x_{g,s}}{H_s} ]}{\frac{1}{K_{1s}} + \frac{1}{H_s K_{gs}} + \frac{\pi d_d^2 \delta R_L}{D_{1c} N_P \pi d_p^2}}$$

여기에서,  $K_{gs}$ 는 기상에서 SO<sub>2</sub>의 물질 전달 계수;  $K_{ls}$ 는 액상에서 SO<sub>2</sub>의 물질 전달 계수;  $H_s$ 는 Henry's law constant;  $D_{1s}$ 는 액상에서 SO<sub>2</sub>의 확산 계수;  $D_{1c}$ 는 액상에서 흡수제의 확산 계수;  $C_c$ 는 bulk-liquid에서 흡수제의 농도;  $x_{g,s}$ 는 bulk-gas에서 SO<sub>2</sub>의 몰분율;  $d_p$ 는 흡수제 원소 입자의 직경;  $N_P$ 는 슬러리 액적에서 흡수제 원소 입자의 수;  $\delta$ 는 액체 막의 두께;  $R_L$ 은 흡수제 입자에서 잔존 흡수제의 몰분율이다.

본 연구에서는 combined resistance를 gas phase resistance, liquid film과 sorbent dissolution resistance와 비교하여 가장 낮은 물질 전달 속도를 SO<sub>2</sub>의 전체 물질 전달 속도로 사용하였다.

3. 수치 모사의 방법

분무 건조기 내에서의 건조와 동시에 일어나는 화학반응을 이해하기 위하여 수치 모사를 하였다. 흡수제로는 Ca(OH)<sub>2</sub> 슬러리 형태를 사용했으며 분무 건조기 내에서의 흐름은 plug flow라 가정하였다. 여러 인자들의 변화에 대한 관계는 분무 건조기의 무차원 길이에 대해 미분방정식의 형태로 쓰여졌으며 얻어진 7개의 미분방정식은 다음과 같다.

1) 슬러리 액적에서 흡수제와 수분의 물질 수지식

$$\frac{dm'_c}{dz} = - \frac{\dot{m}_{cr}}{i_c m_{ci} U_p}$$

$$\frac{dm'_w}{dz} = \frac{\dot{m}_{cr}}{i_w m_{wi} U_p} - \frac{\dot{m}_w}{m_{wi} U_p}$$

2) 기상에서 SO<sub>2</sub>와 수증기에 대한 물질 수지식

$$\frac{dm'_{so_2g}}{dz} = \frac{N i_c m_{ci}}{m_{so_2gi}} \frac{dm'_c}{dz}$$

$$\frac{dY_\infty}{dz} = \frac{N \dot{m}_w}{MFR_g U_p}$$

3) 슬러리 액적의 에너지 수지식

$$\frac{dT_w}{dz} = - \frac{T_w}{m_p C_p} \left[ C_{p_w} m_{wi} \frac{dm'_w}{dz} + m_{ci} \left( C_{p_c} - \frac{C_{p_{pr}} i_c}{i_{pr}} \right) \frac{dm'_c}{dz} \right] \\ - \frac{[ \dot{m}_w H_\infty - \dot{m}_{cr} H_r - (\pi d_d^2 h t + \dot{m}_{cr} C_{p_{so_2}}) (T_\infty - T_w) ]}{m_p C_p U_p}$$

4) 기상에서의 에너지 수지식

$$\frac{dT_\infty}{dz} = \left[ \frac{N}{\dot{V} \rho_a U_p} ( \dot{m}_w H_w - \pi d_d^2 h t (T_\infty - T_w) - \dot{m}_{cr} C_{p_{so_2}} T_w ) \right. \\ \left. - (T_\infty C_{p_{wv}} + H_\infty) \frac{dY_\infty}{dz} - \frac{T_\infty C_{p_{so_2}} m_{so_2gi}}{\rho_a \dot{V}} \frac{dm'_{so_2g}}{dz} \right] / C_{p_g}$$

5) 입자의 운동 방정식

$$\frac{dU_p}{dz} = \frac{g(\rho_p - \rho_g)}{\rho_p U_p} - \frac{3}{4} \frac{C_D \rho_g |U_p - U_g| (U_p - U_g)}{\rho_p d_d U_p}$$

이상의 일곱 개의 미분 방정식은 initial-value ODE solver인 LSODE package를 이용하여 풀었다. 사용한 물질들의 물성들은 온도와 혼합의 효과들을 충분히 고려하였다.

#### 4. 수치 모사의 결과

수치 모사는 실험치가 나와 있는 대표적인 pilot plant data를 이용하여, 결과를 얻었다. 먼저 물질 전달 속도의 율속단계에 대한 variation의 효과를 살펴보고, 실제 실험 결과와 비교하였으며, 공정 변수의 효과를 살펴서 이후의 SDA 설계의 기초 자료가 되도록 하였다.

기체에서의 SO<sub>2</sub>농도와 슬러리 내의 흡수제 농도 변화는 전체 물질 전달 속도의 율속단계에 따라 영향이 큰 것으로 나타났다. 특히 체류 시간이나 stoichiometric ratio에 따라 물질 전달의 율속단계가 combined resistance, sorbent dissolution resistance, gas-phase mass transfer resistance의 순으로 변화였다.

본 수치 모사의 결과를 실제 lab-scale과 pilot plant data와를 비교하였을 때는 정도의 차이는 있으나 대체로 그 경향이 일치하였으며, 특히 SO<sub>2</sub>의 변화 속도나 흡수제의 농도 변화는 흡수제의 용해와 확산을 고려한 물질 전달 속도를 표시하는 것이 더 정확한 모사임을 입증시켜 주었다.

SO<sub>2</sub>의 제거율에 영향을 끼치는 것은 기체 유량, 슬러리유량, 기체 온도, 들어오는 기체의 습도, 슬러리 액적의 크기, 슬러리 내 고체(흡수제)의 함량과 고체 입자의 크기 등이었다. 이들은 주로 물질 전달 속도와 수분의 증발 속도에 직접 영향을 주어 슬러리에서의 흡수제, 수분의 잔류량 등을 변화시킴으로써 궁극적으

로 SO<sub>2</sub>의 제거율에 영향을 주었다. 이들 공정 변수는 SDA의 효과적 이용과 제거율의 제고 등의 측면에서 적절한 값이 있음을 알 수 있었다.

앞으로 배연 기체 흐름과 이에 따른 슬러리 입자의 거동에 관한 정확한 모사, 건조후 고상 반응에 의한 SO<sub>2</sub> 반응속도의 고려 등이 더 이루어져야 하리라고 본다.

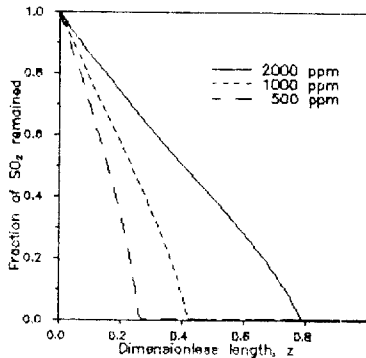


Fig. 1 Variation of fraction of SO<sub>2</sub> remained in the gas with inlet SO<sub>2</sub> concentrations. (inlet gas temp. 150°C, SR=1)

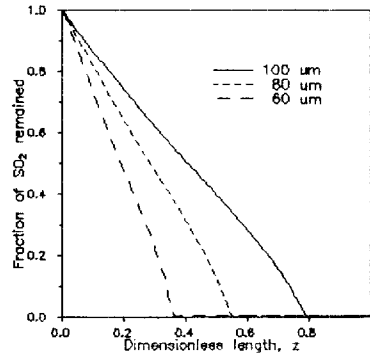


Fig. 2 Variation of fraction of SO<sub>2</sub> remained in the gas with inlet droplet diameters. (SO<sub>2</sub> 2000ppm, gas temp. 150°C)

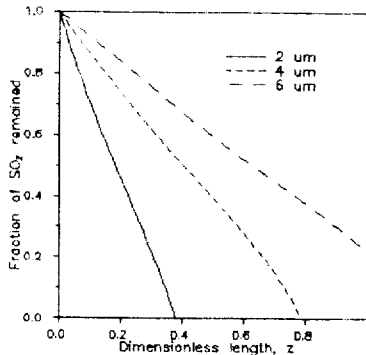


Fig. 3 Variation of fraction of SO<sub>2</sub> remained in the gas with inlet sorbent particle diameters. (SO<sub>2</sub> 2000ppm, gas temp. 150°C)

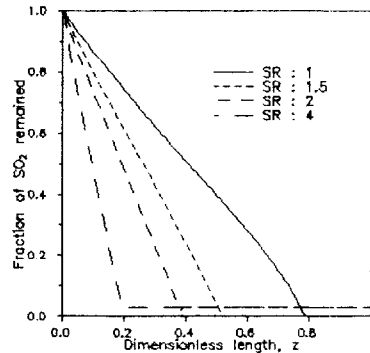


Fig. 4 Variation of fraction of SO<sub>2</sub> remained in the gas with stoichiometric ratios. (SO<sub>2</sub> 2000ppm, gas temp. 150°C)

### 참고문헌

1. Chander Harish, Ghosh, P. K., Baveja, M. M. and Dhingra, S. C.: *Drying Technology*, **11**, 103(1993).
2. Yuan, Chung-Shin: Ph. D. Dissertation, Illinois Univ., Urbana-Champaign, U.S.A.(1990).
3. Partridge, George Pegram, Jr.: Ph. D. Dissertation, Tennessee Univ., Knoxville, U.S.A.(1987).
4. Shih, Hang-Shin: Ph. D. Dissertation, Alabama Univ., Tuscaloosa, U.S.A.(1989).
5. Hans T. Karlsson, and Jonas Klingspor: *Chem. Eng. Technol.*, **10**, 104(1987).
6. Aharon Sahar, and Ephraim Kehat: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 435(1991).
7. Bird, R. B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot.: "Transport Phenomena," John Wiley and Sons, New York, U.S.A.(1960).