

흡수이론을 이용한 준-건식세정기 모델의 개발

Development of Spray Drying Sorber(SDS) Model
with Theory of Series Sorption

구자공, 유동준*

한국과학기술원 토목공학과 환경시스템연구실

I. 서론

폐기물소각로에서 대기오염방지시설로 이용되는 습식세정기(wet scrubber)는 흡수제(adsorbents)의 이용률이 높고, 입자상물질과 가스상물질을 동시에 제거하는 장점이 있다. 그러나, 습식세정기는 발생된 세정폐수의 처리와, 높은 산성도를 갖는 세정폐액에 의한 장치의 부식, 연돌에서의 백연발생, 그리고 시설부지의 과다소요 등의 문제가 있다. 따라서, 이러한 문제점의 대안으로 건식세정기(dry scrubber)가 개발되었다.

건식세정기 중에서 준-건식세정기(spray drying sorber)가 폐기물소각로의 대기오염물질 제거에 본격적으로 사용되기 시작한 것은 1970년대 중반 부터이다. 준-건식세정기는 반응생성물이 건조상태의 입자이므로 폐수가 발생되지 않으며, 포화온도 이상에서 운전되어 장치의 부식과 백연현상이 거의 없다. 또한, 중금속(Hg, Cd, As, Pb 등)과 불완전 연소생성물(PICs: PAHs, Dioxins, Dibenzofurans 등)의 상당량이 흡착제거 되는 장점이 있다. 따라서, 1980년대 부터 고분자폐기물이 포함된 쓰레기 또는 유해폐기물의 소각시에 발생하는 염화수소(HCl), 이산화황(SO₂), 불화수소(HF)등의 산성가스와 다이옥신(dioxins), 퓨란(dibenzofurans) 등의 유기성가스 그리고 미량중금속의 동시제거를 위하여 준-건식세정기가 본격적으로 이용되고 있다.

국내의 대기오염제어에 사용되는 건식세정기는 연소로 내에 석회석 등의 반응물질을 직접 주입하는 직접주입식 건식세정기(direct injection dry scrubber)가 석탄유동층보일러에 일부 적용되고 있으며, 폐기물소각로에 적용되는 준-건식세정기는 K사 등에서 자체 개발한 시설과 독일등에서 설계, 제작한 시설이 1993년 이후 일부 실용화되어 있으나, 이에 대한 연구보고는 매우 미비한 실정이다.

현재까지의 준-건식세정기 설계와 운전은 대부분 경험에 의해 이루어 지고 있으며, 미시적(microscopic) 모델로서 산성가스(SO₂, NO_x, HCl)와 흡수제의 물질전달과 열전달 원리를 이용한 모델과, SO₂의 화학반응을 이용한 모델이 보고되고 있다. 그러나, 미시적모델은 이해가 어렵고, 복잡한 입력자료를 필요로 하므로 현장 설계 및 운전에 이용하는 데는 제약이 많다.

따라서, 본 연구에서는 준-건식세정기에서의 오염물질 제거를 거시적(macroscopic)으로 해석하여, 세정기에 흡수이론(absorption theory)을 도입한 모델을 개발하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 실험실규모(lab scale)와 파일럿(pilot)규모의 준-건식세정기를 제작하여, 운전조건에 따른 산성 및 유기독성오염물질의 제거에 대한 설계모델을 개발하였다.

시험시설은 설계인자를 적절히 교체하여 산성및 유기성오염물질이 온도및 반응제 조건에 따라 변화하는 경향을 파악할 수 있도록 설계하였으며, 약 23 Sm³/시간의 pilot규모 준-건식세정시설을 제작하여, 폐기물 연속건류시스템에 연결, 운전하면서 준-건식세정기의 운전조건에 따른 오염물질의 제거효율을 고찰하였다.

주요 장치는 산성가스(SO_x, HCl)와 유기성가스(PAHs, chlorinated organic pollutants)의 흡수, 흡착에 의한 동시제거 반응이 일어나는 준-건식세정기와 반응에 의하여 생성된 입자상물질을 제거하기 위한 고효율 백필터로 구성되며, 설계인자를 적절히 교체하여 여러가지 산성및 유기성 오염물질의 제거효율에 미치는 인자들의 영향을 알아 볼 수 있도록 설계하였다.

III. 모델개발

3.1 지배 방정식의 유도: 모델의 지배방정식은 준-건식세정기의 내부를 흡수(absorption), 3계 평형(three phase equilibrium) 그리고 흡착(adsorption)영역으로 나누어, 각 영역에 대한 오염물질의 물질수지로부터 유도하였으며, 흡수영역에서의 모델 지배방정식은 다음식과 같다.

$$Z_{abs} = \frac{v}{(K_L a)_{abs}} \left\{ \frac{C_o}{C_B} - \frac{dC}{(C - C^*)} \right.$$

식에서, Z_{abs} 는 흡수영역의 길이[m], v 는 흡수영역에서 가스의 유속 [m²/m²-min], $(K_L a)_{abs}$ 는 흡수영역의 유효물질전달계수[1/min], C_o 는 흡수영역 유입가스 중 오염물질농도[mole/m³-gas], C_B 는 흡수영역 유출가스 중 오염물질 농도[mole/m³-gas], C^* 는 평형상태에서 가스 중 오염물질 농도[mole/m³-gas]를 나타낸다.

3.2 모델의 CALIBRATION: 개발된 모델의 calibration 상수는 유효물질전달계수(($K_L a$)_{abs})이며, 주어진 온도에서의 ($K_L a$)_{abs}는 준-건식세정기의 시험자료를 사용하여 결정한다. 유효물질전달계수는 운전온도와 반

응기 형상에 따른 가스의 유동특성에 따라 달라지며, 본 연구에서는 온도의 영향을 고려하여 Arrhenous 식에 의해 임의의 온도에 대한 유효물질전달계수를 결정하였다. 같은 방법을 3계평형영역과 흡착영역에 대해서 반복, 정리하면, 각각의 영역에 대한 유효물질 전달계수를 결정할 수 있다.

개발된 모델을 준-건식세정기에 적용하기 위하여 오염물질로서, 산성가스인 SO₂와 sorbent 로서 5 wt.% Ca(OH)₂ 을 적용하였다. 평형실험 결과, SO₂의 Ca(OH)₂ 슬러리에 의한 주요 제거기작은 흡수(absorption)에 의한 액상 화학반응 이므로, 본 연구에서는 흡수영역에 대해서만 고려하였다. 가스온도 200° C와 300° C에서의 유효물질전달계수(effective mass transfer coefficient, K_{La,abs})는 각각 2.31 min⁻¹, 2.051 min⁻¹이며, 두 온도에서 결정된 값으로부터 유효물질전달계수를 온도의 함수로 표현하면 다음과 같다.

$$(K_L a)_{abs,T} = 2.31 \text{ Exp} \left[\frac{A((T+273) - 473)}{(473)(T+273)} \right]$$

식에서 (K_{L a})_{abs,T} 는 임의의 온도(K)에서의 유효물질 전달계수(effective mass transfer coefficient)이며, A는 실험에 의하여 결정된 상수로 SO₂-Ca(OH)₂계에서는 -322.3 이다.

3.3 모델의 검증: 개발된 모델은 임의의 온도에서 오염물질 제거를 위한 최적의 반응기 크기를 결정하는데 이용할 수 있으며, 이의 활용을 위하여 모델의 신뢰성을 검증하여야 한다. 모델의 검증은 250° C에서 실행하였으며, 실험에서 측정된 값 으로부터 결정된 파과곡선과 모델에 의하여 예측된 파과곡선을 비교하여 실행하였다.

250° C의 유효물질전달계수(effective mass transfer coefficient) 2.16 min⁻¹ 으로부터 예측된 파과곡선(estimated real break through curve)을 구하고, 또한 250° C에서의 SO₂ 제거시험에서 실측자료를 근거로한 파과곡선(measured real break through curve)을 구한결과 시험결과와 모델에 의해 예측결과는 비교적 잘 일치하며, 이로부터 개발된 모델은 준-건식세정기를 설계하는데 이용할 수 있다.

3.4 모델의 공학적 이용: 개발된 모델을 이용하여 준-건식세정기의 최적 운전조건을 도출할 수 있다. 처리대상 오염물질, 유입가스의 유량 및 온도, 그리고 오염물질의 농도 및 배출허용기준, 흡수제의 종류 및 농도가 설계조건으로 주어지면, 최적의 sorbents 주입량과 준-건식세정기의 크기를 설계할 수 있다.

IV. 결 론

흡수이론을 이용한 준-건식세정기의 설계모델 개발과 pilot시험결과로부터 다음과 같은 몇가지 결론을 유도할 수 있었다.

4.1 준-건식세정기의 설계조건이 주어졌을 때, 개발된 설계모델을 이용하여 SORBENT의 최적 주입량과 건식세정기의 크기를 결정할 수 있었다.

4.2 오염물질로 SO₂와 sorbent로서 5% Ca(OH)₂ 을 사용한 분무식 건식세정기의 유효물질 전달계수는 200° C와 300° C에서 각각 2.31 min⁻¹, 2.051min⁻¹ 로 온도의 증가에 따라 작아짐을 가진다.

4.3 병류식(cocurrent) 으로 운전되는 분무식 건식세정기의 상단에서는 SO₂-Ca(OH)₂의 액상 화학반응이, 하단에서는 가스상의 SO₂가 액적상태의 Ca(OH)₂ 슬러리 표면으로 이동하는 기-액 물질전달이 율속단계이며, SO₂가 CaSO₃로 변환되는 제거기작은 반응기의 하단에서 주로 일어난다.

4.4 분무식 건식세정기의 sorbent 로서 5 wt.% Ca(OH)₂를 사용하고, Ca/S 비 1.5로 운전할 때 SO₂ 제거율은 200° C와 300° C에서 76%, 67% 이었다.

참 고 문 헌

- Schmal, D., et al., "Some Physico-Chemical Aspects of Dry Sorbent Injection for HCl and HF from Wastes Incinerator Flue Gases", JAPCA, vol. 39, pp. 55, 1989.
- Adu, M. A., "Control of Residuals and Emissions from Hazardous Waste Incineration", Proceedings: The Application of US Pollution Control Technology in Korea, 1989.
- Chu, P. and Rochelle, G. T., "Removal of SO₂ and NO_x from Stack Gas by Reaction with Calcium Hydroxide Solids", JAPCA, vol.39, pp. 175-179, 1989.
- M.J.Rood, "Simultaneous Collection of Sulfer Dioxide, Nitrogen oxide, and Hydroxide acid", UILU-ENG 90-0101, pp. 11-13, 1989.