

## Spray Dryer Absorber 배연탈황공정의 모델 개발

장순희 · 오의경 · 이형근\* · 김선근

중앙대학교 공과대학 화학공학과

\*한국에너지기술연구소 에너지환경연구단

### Model Development of Spray Dryer Absorber FGD Process

*Sun-Hee Jang, Eui-Kyung Oh, Hyung-Keun Lee\* and Sun-Geon Kim*

*Department of Chemical Engineering, Chung Ang University*

*\*Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research*

#### 요 약

반건식 배연탈황공정에서 사용되는 spray dryer absorber(SDA)에 대한 수치모사를 행하였다. 기본 방정식으로 는 기체와 액적의 각 성분들의 물질수지식, 에너지수지식과 액적의 운동 방정식등이 포함되었다. 만들어진 모 델은 대부분이 기존의 SPRAYMOD-M보다 실제의 pilot plant data를 더 잘 모사하였다. 실제 pilot plant에서 사 용되는 값의 범위 내에서 선정된 공정변수가 SDA의 성능에 미치는 효과를 계산하고, 이를 SO<sub>2</sub>의 흡수속도, 배 연기체의 체류시간, 그리고 액적의 건조시간 및 속도 등에 의해 검토하였다. 또 SO<sub>2</sub> 제거율을 두 개의 독립된 공정 변수의 함수로 구하였으며, 그 결과를 3차원 또는 2차원의 등가선으로 표시하여 SDA의 설계에 쉽게 적 용될 수 있도록 하였다.

ABSTRACT : A mathematical model has been developed for simulating the spray dryer absorber (SDA) used in semi-dry flue gas desulfurization process. Fundamental equations include the component mass and heat balances in both gas and droplet phases and the equation of motion for a single droplet. The model developed described the pilot-plant data much better than the existing SPRAYMOD-M model. The effect of the process variables, whose values were chosen within the operation limits of the actual pilot plants, on % SO<sub>2</sub> removal or conversion of the sorbent were calculated, and discussed in terms of SO<sub>2</sub> absorption rate, the residence time of flue gas, the velocity and drying time of droplets. Finally, the % SO<sub>2</sub> removal was calculated with two independent process variables and the results were shown on three-dimensional or two-dimensional diagrams with the lines of constant % SO<sub>2</sub> removal, so that they can be easily applied to preliminary design of the SDA.

#### 1. 서 론

석탄을 사용하는 발전소와 쓰레기 소각로에서의 SO<sub>2</sub> 등의 산성기체의 발생은 생활수준이 향상되고 공해기준이 점점 엄격해 짐에 따라 배연 탈황공정의 개발에 대한 관심을 고조시키고 있다. 배연 탈황공정

(Flue Gas Desulfurization, FGD)에는 배연기체에 Ca(OH)<sub>2</sub>등의 흡수제를 물에 섞은 슬러리를 분무하는 습식법과 배연기체에 그 흡수제 분말을 분사하는 건 식법이 있고, 습식처럼 흡수제 슬러리를 분무하나 탈 황 흡수 과정과 동시에 배연기체의 현열로 이를 건

조하여 고품화된 흡수제를 배출하는 반건식법이 있다. 습식법은  $SO_2$  제거율이 높으나 배출물에 의한 수질 오염과 배연기체를 재가열해야할 필요성이 있는 반면, 건식법은  $SO_2$  제거율은 낮지만 별도 장치가 필요없는 장점이 있다. 이에 비해 반건식법은 이 두 방법의 장점을 두루 가지고 있어 최근 그에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다[1]. Spray dryer absorber(SDA)를 사용하고 있는 반건식법의 특징은 장치 내에서의 유체와 액적의 유동, 열전달에 의한 온도분포, 액적의 증발과 건조,  $SO_2$ 의 흡수·반응과 관련된 각종 물질전달 과정, 슬러리 액적에서의 흡수제 분말의 용해와 물질전달 및 반응 등 화학공정의 거의 모든 단위공정들을 망라하고 있다는 점이다. 따라서 이 공정을 이해하고 나아가 최적 설계 및 효과적인 운전을 행하는데 이 복잡한 현상들에 대한 모사가 필수적이다.

본 연구에서는 이와 같은 SDA/FGD 공정에서  $SO_2$ 를 효과적으로 제거하고, 이후의 downstream 공정의 원활한 운전을 위해 배연기체와 슬러리의 제반 조건을 조절할 수 있는 SDA 설계 모델을 수치해석을 통해 개발하였다.

## 2. 연구 배경

Getler 등[1]은 300개가 넘는 pilot plant test를 행하여  $SO_2$ 의 흡수와 반응에 관한 정성적인 모델을 고안하였다. 이들은 슬러리 액적의 건조과정과 반응에 대해 수분잔류량이 많은 경우(Wet-Particle Stage)와 그렇지 못한 경우(Dry-Particle Stage) 등으로 나누어 생각하였는데 이들의 생각은 지금까지의 모델개발에 기본을 이루고 있다. 정량적인 연구의 초기에는 전체 물질전달속도의 율속단계를 미리 가정하였는데, Jozewicz와 Rochelle[2]은 가상에서의  $SO_2$  물질전달에 의해서  $SO_2$  제거속도가 지배된다고 보고 흡수제의 탈황반응에 대한 제반 현상에 접근하였다. 한편으로 Karlsson과 Klingspor[3]는  $SO_2$ 와 슬러리 액적의 반응에서 두 가지 모델을 개발하였다. 첫 모델은  $SO_2$ 의 기체상 물질전달 과정이 지배하는 경우이며 두번째 모델은 흡수제의 용해에 의한 흡수제인 석회( $Ca(OH)_2$ )의 액체상 확산이 반응속도를 지배하는 경우로 전자는 슬러리의 농도가 높은 경우에, 후자는 슬러리 농도가 매우 낮은 경우에 잘 적용됨을 보였다. 1980년대 후반부터 Damle, Partridge[4] 그리고 Shih[5]는 SDA의  $SO_2$  제거를 위해 비교적 포괄적이

고도 자세한 수화적인 모델을 개발하였다. 이 중에서도 Damle는 wet-particle stage를 기-액간 물질전달과 흡수제의 용해속도에 관해 함께 고려하고 dry-particle stage에서는 기-고 간의 반응을 1차식으로 모사하였다. 이에 대해 Partridge는 건조에 일정 건조율 구간(Constant Drying Rate Period)만을 고려한 대신, three-film theory로 물질전달에 대한 고려에 더 비중을 두었다. 이 세 film이란  $SO_2$ 의 기상과 액상의 물질전달과 함께 흡수제의 용해속도를 같이 고려함을 말한다. Shih는 여기에다 dry-particle stage를 더 고려하여  $SO_2$  제거를 위한 기-고간 반응을 추가하였다. 최근 이 모델을 바탕으로 Yuan[6]은 탈황율을 높이기 위한 첨가제의 효과를 흡습성과 용해도의 측면에서 고려한 모델을 만들고 이에  $NO_x$  제거까지를 더 고려하여 모델로서의 완성도를 높였다.

이들의 현재까지의 연구는  $SO_2$  흡수·제거와 건조 속도에 대한 이론은 잘 정립하고 있으나 필요한 물질 수지나 에너지 수지식의 일부가 빠져 있으며, coupling이 될 경우가 고려되지 않고 있다. 또한 수치해를 위해 Euler 방식을 이용하고 있어 방정식의 형태에 따라서는 그 accuracy나 stability에 문제가 있을 수도 있다. 그리고 SDA 내에서 조건변화에 따른 물성의 변화가 잘 반영되지 않고, 액적의 크기변화와 독자적인 유속 등을 소홀히 다루고 있음을 알 수 있다. 한편 그들의 모델에서는 각 단계의 물질전달 속도 이들 물질전달의 combined resistance에서 기초한 물질전달 속도를 비교하여 낮은 속도를 주는 값으로 실제 탈황 속도로 사용하였다. 그러나 후자의 속도를 유도하는 과정에서 보면 그 속도와 각 단계의 속도는 모두 같다는 가정하에 얻어지는 것으로 속도 비교란 무의미해 진다.

## 3. 수치모사의 방법

본 연구에서는 기체와 액적내의 각 성분의 물질수지, 에너지수지와 함께 액적의 증발과 거동을 포함하고 각 방정식에는 예측 가능한 모든 항들을 고려하여 기본방정식을 setup하였다. 또 수치해를 구함에 있어 stiff ODE solver package를 이용함으로써 coupling에 따르는 문제나 accuracy와 stability 문제를 극복하였다. 또한 탈황 속도의 표시는 combined resistance에 기초한 식으로 통일하였다.

SDA의 수치모사는 배연기체와 슬러리액적의 성분 변화 및 거동의 추적으로 이루어진다. 따라서 SDA안

에서 일어나는 모든 현상을 이해하기 위해서는 관련 화학물질의 모든 물질수지와 에너지수지, 그리고 입자의 크기변화와 유속을 구하기 위한 입자의 운동방정식이 필요하다. 흡수제로는 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말을 선택하여 물에 현탁시킨 슬러리로 고려하였으며, 배연기체는 SO<sub>2</sub> 이외에는 모두 질소로 가정하였는데 배연기체 내에 다른 기체성분의 존재는 크게 영향을 끼치지 않음이 밝혀져 있기 때문이다[3,7]. 실제 SDA에서 배연기체는 상부의 각 지점으로 도입되어 흐름이 비교적 균일하며, 분사된 액적의 초기 궤적은 분무기에서 반경방향으로 빠른 속도로 나와 0.1 초 내외의 극히 짧은 감속과정을 거치므로[5,6], 이 과정을 무시하고 장치 내에서 기체와 액적의 흐름은 SDA 내에서 같은방향(Cocurrent)으로 보았으며 특히 이들 흐름을 plug flow로 가정하였다[3,7,8]. 이 외에도 액적의 크기는 단분산(Monodisperse)이며, 액적 내의 내부순환이나 온도 구배가 없고, SDA의 벽을 통한 열 손실은 무시하였다.

3-1. 기본 방정식

Plug flow의 가정 아래에서 하나의 슬러리 액적은 분무 건조기 내의 수평면에서 모든 액적의 대표치로 볼 수 있으므로 한 개의 액적 내에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 질량(mc)수지는

$$i_c m_c = i_c (m_c + dm_c) - \dot{m}_s dt \quad (1)$$

$$\frac{dm_c}{dt} = \frac{\dot{m}_s}{i_c} \quad (2)$$

여기서 i<sub>c</sub>는 SO<sub>2</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 반응식에 나타나는 질량 당량비이고,  $\dot{m}_s$ 는 기상으로부터 SO<sub>2</sub>의 물질전달속도이며 물질전달의 각 단계의 속도를 같다고 두어 계면 농도값을 차례로 소거하면 다음의 식으로 유도된다[6].

$$\dot{m}_s = \frac{\pi d_d^2 [C_{l,c} (\frac{D_{l,c}}{D_{l,s}}) + \frac{C_g x_{g,s}}{HN}]}{\frac{1}{k_{l,s}} + \frac{1}{HN \cdot k_{g,s}} + \frac{\pi d_d^2 \delta R_L}{D_{l,c} N_P \pi d_p^2}} \quad (3)$$

여기에서 k<sub>g,s</sub>는 기상에서 SO<sub>2</sub>의 물질전달계수; k<sub>l,s</sub>

는 액상에서 SO<sub>2</sub>의 물질전달계수; HN은 Henry법칙의 상수; D<sub>l,s</sub>는 액상에서 SO<sub>2</sub>의 확산계수; D<sub>l,c</sub>는 액상에서 흡수제의 확산계수; C<sub>l,c</sub>는 bulk-liquid에서 흡수제의 농도; x<sub>g,s</sub>는 bulk-gas에서 SO<sub>2</sub>의 몰분율; d<sub>p</sub>는 흡수제 원소 입자의 직경; N<sub>P</sub>는 슬러리 액적에서 흡수제 원소 입자의 수; δ는 액체 막의 두께; R<sub>L</sub>은 흡수제 입자에서 잔존 흡수제의 몰분율이다[4]. (3) 식은 액적의 수분함량이 Xu보다 클 경우 적용되며 그 이하가 되면 액적은 거의 건조상태로 볼 수 있으므로  $\dot{m}_s = 0$  으로 두었다.

여기서 Xu는 wet particle stage가 적용되는 최소 수분함량이며 Xu = 6.1 · RH · Xe로 추산하였다[4]. 여기서 RH는 출구 배연기체의 상대습도이고, Xe는 흡수제 분말의 고유 평형수분 함량이다.

한편 한 액적 내에 물의 질량 m<sub>w</sub>에 대해서는 유사한 방법으로 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dm_w}{dt} = \frac{\dot{m}_s}{i_w} - \dot{m}_w \quad (4)$$

여기서 i<sub>w</sub>는 SO<sub>2</sub>와 물의 반응식에 나타나는 질량 비이고  $\dot{m}_w$ 는 물의 증발속도로 건조의 단계인 일정 건조율 구간(Constant Drying Rate Period, CDRP)과 감소 건조율 구간(Falling Drying Rate Period, FDRP)에서 각각 다음 식으로 표시된다.

$$\dot{m}_w = 2\pi C_t d_d D_{g,w} \ln \frac{1 - x_{g,w}}{1 - x_{d,w}} \quad (5)$$

$$\dot{m}_w = (\text{CDRP에 근거한 건조속도}) \cdot \frac{X - X_e}{X_c - X_e} \quad (6)$$

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

CDRP에서 FDRP로의 이행은 슬러리 액적내에 수분함량이 임계수분함량 (Critical Moisture Content)일 때 일어나며 이 구간은 액적의 수분함량이 일정량의 수분이 있을 때까지 계속된다.

기상에서의 SO<sub>2</sub>에 대한 물질 수지식으로 부터 다음 식을 얻는다.

$$\frac{d \dot{m}_s}{dt} = - \dot{N} i_c \frac{dm_c}{dt} \quad (7)$$

여기서  $\dot{m}_s$ 는 배연기체에서의  $\text{SO}_2$ 의 질량속도이고  $\dot{N}$ 은 액적의 수량유속(number of droplets/sec)이며  $i_c$ 는  $\text{SO}_2$ 와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 반응식 상 질량비이다.

한편 액적 표면으로부터 증발된 물은 기상에서의 습도,  $Y_\infty$ 의 시간에 따른 변화식

$$\dot{m}_g \frac{dY_\infty}{dt} = \dot{N} \dot{m}_w \quad (8)$$

으로 주어지며 여기서  $\dot{m}_g$ 는 건조 배연기체의 질량속도이다.

슬러리 액적에 대한 에너지 수지식은 배연기체로부터의 현열 공급, 수분증발에 따른 잠열 및 현열 소비,  $\text{SO}_2$ 의 흡수에 관련된 에너지 효과를 묶어 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{d(m_d c_{pd} T_d)}{dt} = - \dot{m}_w H_w + \dot{m}_s H_s + \pi d_d^2 h_t (T_\infty - T_d) \quad (9)$$

여기서  $m_d$ ,  $c_{pd}$ ,  $T_d$ ,  $d_d$ 는 액적의 질량, 비열, 온도, 직경을 각각 나타낸다. 또한  $H_w$ ,  $H_s$ 는 수증기와 기상  $\text{SO}_2$ 의 엔탈피,  $h_t$ 는 기상에서의 열전달계수이며  $T_\infty$ 는 기체의 온도이다.

기상에서의 에너지 수지식 역시 배연기체의 현열 공급, 수분증발에 따른 잠열 및 현열 효과를 고려하여 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\frac{d(\dot{m}_\infty c_{p,\infty} T_\infty)}{dt} = \dot{N} [ \dot{m}_w H_w - \pi d_d^2 h_t (T_\infty - T_d) - \dot{m}_s H_s ] \quad (10)$$

여기에서  $\dot{m}_\infty$ ,  $c_{p,\infty}$ 는 전체 기체의 유량 및 정압 비열을 뜻한다.

액적의 속도 변화를 구하기 위하여 부력, 중력과 항력을 고려한 운동 방정식[8]이 사용되었다.

$$\frac{d(m_d U_d)}{dt} = V_d g (\rho_d - \rho_\infty) - \frac{C_D}{2} A_d \rho_g |U_d - U_\infty| (U_d - U_\infty) \quad (11)$$

여기에서  $m_d$ ,  $U_d$ ,  $V_d$ ,  $\rho_d$ ,  $A_d$ 는 각각 액적의 질량, 유속, 부피, 밀도, 표면적을 가리킨다.

또  $\rho_\infty$ ,  $U_\infty$ ,  $C_D$ 는 전체 기체의 밀도, 유속 및 항력계수이다.

### 3-2. 수치 해석

본 연구에서는 Table 1에 나와 있는 값으로부터 시행착오법에 의해 단일포화온도를 구하고, 주어진 접근온도(Approach Temperature)를 더하여 실제 출구 온도를 구하였다. 이로 부터 배연기체와  $\text{SO}_2$ 의 유량, 흡수제 입구 유량 등을 차례로 구하였다. 접근온도를 초기에 설정하는 이유는 대부분 반건식 공정들이 출구 습도가 너무 높게 유지되지 않도록 bag-filter의 보호를 위하여 SDA 출구의 접근온도를 스스로 제어하도록 설계하기 때문이다. 이런 값들을 설정한 후 이상의 일곱 개의 미분방정식을 무차원화하여 initial-value ODE solver인 LSODE package를 이용하여 풀었다. 이후 본 연구에 사용한 모델을 SDA-J로 이름하였다.

수치모사의 입력 데이터는 대표적인 pilot plant 조건[4]을 중심으로 변화 가능한 합리적인 범위 내에서 설정하였다. 사용한 공정변수의 기준 데이터와 변화 범위가 Table 1에 포함되어 있으며, 그 외 변수들은 고정하였다.

본 연구에서 정의한 공정변수 가운데 분사 액적 내의 흡수제 양을 결정하는 양론비 (Stoichiometric Ratio, 이후 줄여서 SR)는 다음과 같이 정의된다.

$$SR = \frac{\text{moles of SO}_2 \text{ entered}}{\text{moles of Ca(OH)}_2 \text{ entered}} \quad (12)$$

또한, 탈황률 또는  $\text{SO}_2$ 의 제거율은

$$\begin{aligned} \% \text{ SO}_2 \text{ removal} \\ = \frac{\text{moles of SO}_2 \text{ removed}}{\text{moles of SO}_2 \text{ entered}} \times 100 \end{aligned} \quad (13)$$

이고 흡수제의 전환율은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Sorbent conversion} \\ = \frac{\text{moles of SO}_2 \text{ removed}}{\text{moles of sorbent entered}} \end{aligned} \quad (14)$$

이상으로부터 이들의 관계는 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \text{Sorbent conversion} \\ = \text{SR} \times \frac{\% \text{ SO}_2 \text{ removal}}{100} \end{aligned} \quad (15)$$

수치해석을 위해 사용되는 각 물질의 비열, 밀도, 확산계수, 물의 잠열, 기상의 물질 전달 계수, 그리고 액적의 항력계수 등은 참고도서[9,10,11]의 값 또는 식을 이용하였으며 Henry 상수, 액막 두께, 액상 물질전달 계수는 Partridge 등[4]의 것을 참조하였다.

입구 액적의 온도(35℃)는 고정되었으며 나머지 변수들은 경우에 따라 기준 값을 중심으로 조금씩 변화시켰다.

본 미분방정식의 수치해를 통해 슬러리 액적 내 흡수제의 잔류율(1 - 전화율) 및 수분의 잔류율, 배연기체 내 SO<sub>2</sub>의 잔류율(1 - 제거율) 및 습도, 액적과 배연기체 각각의 온도, 그리고 액적의 이동 속도 등이 직접 구해지며 이와 동시에 액적의 크기, 기체의 속도 등이 부수적으로 구해진다. 길이에 대한 흡수제 전화 구배와 SO<sub>2</sub>의 제거 구배는 (2), (7)식에 의해 각각 다음과 같이 나타난다.

$$\begin{aligned} \text{Sorbent conversion rate} \\ = - \frac{dm'_c}{dz} = \frac{\dot{m}_s}{i_c m_{ci} U_d} \times z_t \end{aligned} \quad (16)$$

Table 1. Baseline conditions and input parameter range

\* : gal/min

\*\* : dependent variables

Parameter		Baseline value	Range
TI (℃)	Inlet gas temperature	150	120 - 180
WI (%)	% water vapor in inlet gas	6	**
SI (ppm)	Inlet SO <sub>2</sub> concentration	2000	1000 - 3000
AT (℃)	Approach temperature	16	8 - 20
SR	Stoichiometric ratio	1	0.6 - 2.0
RT (s)	Residence time	17	**
DDI (μm)	Inlet droplet diameter	80	70 - 90
TW (℃)	Inlet droplet temperature	35	fixed
DPI (μm)	Inlet sorbent particle diameter	3.5	3 - 4
XC (%)	Critical moisture content	29.2	fixed
XE (%)	Equilibrium moisture content	6	fixed
VS (gpm)*	Inlet slurry volumetric flow rate	0.221	0.12 - 0.32

#### 4. 결과 및 고찰

수치모사는 실험치가 나와 있는 대표적인 pilot plant data[4]를 기준 데이터로 하여 결과를 얻었다. 기준 데이터 가운데 SDA는 원통형으로 직경 2.13m, 길이 2.5m이며, 이미 기술한 바와 같이 액적과 배연기체는 plug flow로 같은 방향으로 흐른다고 보았다.

$$\begin{aligned} \% \text{ SO}_2 \text{ removal rate} &= - \frac{d \dot{m}'_s}{dz} \\ &= - \frac{\dot{N} i_c m_{ci}}{\dot{m}_{si}} \frac{dm'_c}{dz} \quad (17) \\ &= \frac{\dot{N} \dot{m}_s}{\dot{m}_{si} U_d} \times z_t \end{aligned}$$

(17)식의  $\dot{N} i_c m_{ci} / \dot{m}_{si}$ 는  $\dot{N} = \dot{m}_{ci} / m_{ci}$ 이므로 바로 SO<sub>2</sub>와 흡수제의 양론비 SR임을 알 수 있다. 이 두 식에서 흡수제 전하 구배와 SO<sub>2</sub>의 제거 구배는 액적의 SO<sub>2</sub>의 흡수속도  $\dot{m}_s$ 에 비례하고, 초기 흡수제 투입량 및 SO<sub>2</sub>의 유입 유량과 액적의 유속에 반비례한다. 한편 반비례하는 이들 값은 SR이나 SO<sub>2</sub>의 초기농도가 바뀌지 않는 한 모두 기체 유량의 증가에 따라 커지며 따라서 같은 깊이에서는, 제거 구배와 이에 따라 제거율을 줄이는 역할을 한다. 즉 흡수속도와 기체 유량은 SO<sub>2</sub> 제거 구배를 두고 서로 경쟁관계에 있다. 또한 SO<sub>2</sub>의 제거나 흡수제의 전하는 이와 같은 위 두식으로 나타나는 전하 또는 제거 구배를 거리에 대해 적분함으로써 구해진다. 적분의 범위는 명목상 SDA 전체 길이가 해당되나, 실제 SO<sub>2</sub>의 흡수속도  $\dot{m}_s$ 는 수치모사에서 가정한 것처럼 최소수분량에 이른 이후에는 0이 되므로[4] SDA 입구로부터 액적 내에 수분량이 Xu로 존재하는 거리가 적분에 유효한 길이로 된다.

4-1. 기존 결과와의 비교

Pilot plant의 입력 데이터[4]들(Table 2)을 이용한 실제 운전결과와 본 수치모사의 결과를 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 또한 이 그림에는 같은 데이터를 사용하여 Partridge[4], Shih[5], Yuan[6] 등이 개발한 SPRAYMOD-M으로 모사한 결과도 함께 실었다. Table 3에는 SPRAYMOD-M과 이 연구의 모델 SDA-J와의 모델의 차이점이 나와 있다. 그림에서 보면 본 연구의 모델이 SPRAYMOD-M보다 실제 데이터에 더욱 근접하고 있음을 쉽게 알 수 있다. 일반적으로 본 연구의 모델은 높은 SR의 값에서 % 제거율이 SPRAYMOD-M에 비해 상당히 증가한다.

SPRAYMOD-M과 SDA-J 사이의 차이 가운데서 가장 큰 것은 입자 유속의 고려 여부, 감율 건조기간의 고려 여부, 미분방정식의 해법, 물성치 들의 예측 방법, 그리고 탈황속도의 계산식 등으로 압축된다.

Table 2. Summary of pilot plant data sets[4]

Parameter	1	2	3	4
TI (°C)	145	150	148	172
WI (%)	5.0	4.3	5.5	5.6
SI (ppm)	913	1103	1075	1012
AT (°C)	11.1	8.9~10.0	11.1	19.4
SR		0.6	~2.0	
RT (s)	15.2	16.6	19.5	17.5
DDI (μm)	82	80	79	77
TW (°C)	37.8	37.8	37.8	37.8
DPI (μm)	3.25	3.25	3.25	3.25
XC (%)	29.2	29.2	29.2	29.2
XE (%)	6	6	6	6
VFRSI(gpm)	0.243	0.227	0.218	0.192

그러므로 전하율, 또는 제거율이 커지기 위해서는 전술한 제거율의 구배가 커야 할 뿐아니라, 바로 수분이 입구에서 멀리까지 남아 반응의 유효거리가 길어야 함을 알 수 있다.

이를 위해 SDA-J모델에서 입자 유속을 기체 유속과 같이 놓을 경우, 낮은 SR값에서는 이들 효과가 거의 나타나지 않으나, 높은 SR값에서 약 5% 내외의 상승효과가 나타난다. 이는 기체 유속이 증력 침

강을 고려한 액적 유속보다 작아 탈황에 더 많은 시간을 가질 수 있음을 보여 준다. 한편 SDA-J에서 감을 건조기간에서의 탈황을 고려하지 않으면 약 5% 내외의 감소가 나타난다. 따라서 입자유속과 감을 건조를 모두 고려하지 않으면 모두 고려한 경우와 거의 비슷한 결과를 나타낸다. 한편 미분 방정식의 해는 수치로 차이날 정도의 큰 영향을 미치지 못하였으나 물성치의 예측에서의 정확성을 기한 결과 경우에 따라서는 10% 를 약간 넘는 증가를 가져오는 경우도 있었다. 그러나 그림에서 나타난 큰 차이의 대부분은 탈황속도의 예측에 있었다.

의 비교이어서 모델의 정확성에 의문이 남는다.

4-2. 각 공정 변수가 SDA내의 상황 변화에 미치는 영향

다음으로 본 모델을 pilot plant의 독립변수의 기준 조건(Table 1)을 선정하고 이 값들을 바탕으로 현실성 있는 변역을 정하여 그 변역의 극단의 값을 입력하였다. SO<sub>2</sub>의 흡수속도에 미치는 개별 기구의 효과를 살펴보면, 저항의 크기로 보아 SO<sub>2</sub>의 액상 물질 전달 > 흡수제의 용해 > 기체상 물질전달의 순으로 됨을 알 수 있었다.

Table 3. Comparison of models of SPRAYMOD-M and SDA-J

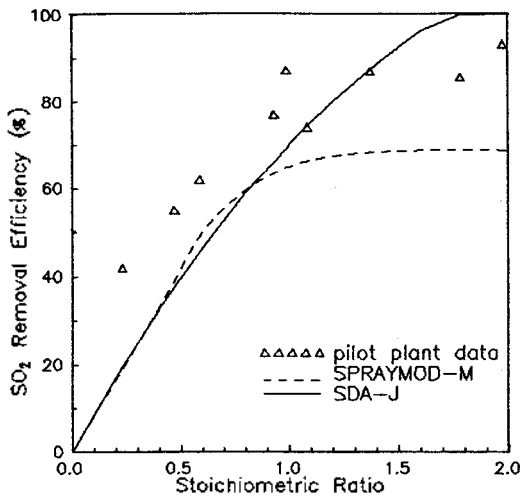
Items	SPRAYMOD-M	SDA-J
1. Droplet behavior	Not included.	Included.
2. Evaluation of desulfuriation rare	During constant drying rate period only.	During both constant and falling drying rate period.
3. Terms included in energy equations	Latent heat and heat transfer only.	Including sensible heat
3. Property evaluation	Ignoring mixture property for drops and gas.  Temperature effect : simply included.	Considering mixture properties  Included more rigorously.
4. Numerical scheme	Euler Language : BASIC	LSODE Language : FORTRAN
5. Desulfurization rate	Rate equations for each step including that with combined resistance	Rate expression considering combined resistance

이미 지적한 것 처럼 SPRAYMOD-M은 각 단계의 속도와 combined resistance에 의한 속도를 비교하여 낮은 값을 선택하였으나 후자의 식을 유도하는 과정에서 보면 각 단계의 식을 함께 두어 유도하였으므로 비교 그 자체가 무의미하며 더구나 비교시 개별 단계의 속도식의 일부 항을 가정에 의해 빠뜨린 후

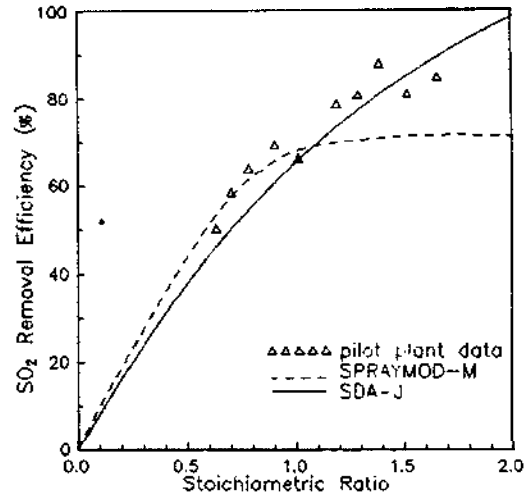
이는 Klingspor의 정성적인 예측[3]과 일치하는 것이다. 또 변화시킨 독립변수의 효과 가운데 흡수제의 용해에 미치는 저항의 값이 가장 두드러지게 변하여 흡수속도의 변화에 일차적인 책임을 지는 것으로 드러났다. 특히 SR의 값이 높을 때, SO<sub>2</sub>의 초기 농도가 높을 때, 그리고 접근온도가 높을 때 슬러리

내에 흡수제의 함량이 늘어나, 용해속도가 빨라지는 경우로 이해된다.

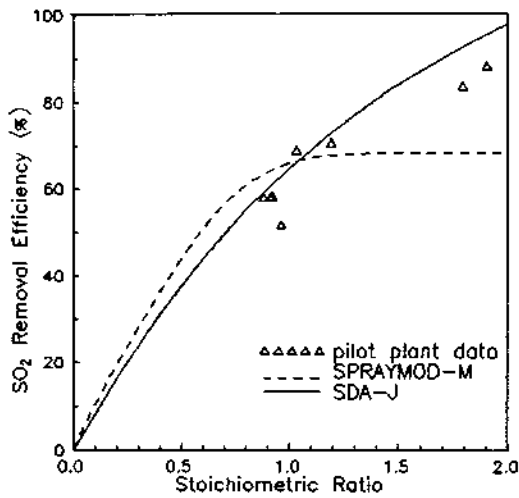
해지지 않도록 전체 독립 변수 7개 중 4개를 위에 3개를 아래에 나누어 그렸다.



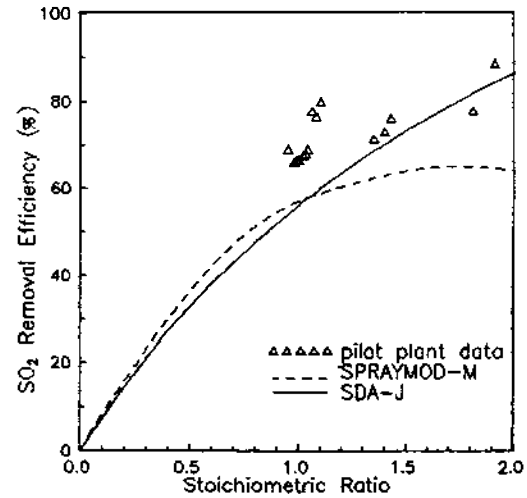
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. Comparison of SDA-J predicted efficiencies to pilot plant data and SPRAYMOD-M predictions. (a) data set 1 (b) data set 2 (c) data set 3 (d) data set 4

Fig. 2에는 탈황율(SO<sub>2</sub>의 제거율)을 앞서 말한 독립변수들의 극단 값에 대해 탑 높이에 대해 구하여 그 분포를 살펴본 그림이다. 이 그림에서 탈황율에 미치는 독립변수 변역의 영향과 탑 입구에서 출구까지 탈황율의 변화 과정을 살펴볼 수 있다. 그림이 복잡

탈황율에는 극단의 값에서 얻은 선들이 떨어져 있는 정도에 따라 SO<sub>2</sub>와 흡수제의 사용 양론비(SR), 입구 SO<sub>2</sub>의 농도(SI), 흡수제 분말의 크기(DPI), 액적의 크기(DDI), 접근 온도(AT), 입구 배연기체 온도(TI), 슬러리 유량(VS)의 순서로 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 탑의 입구로부터의 거리에서 보면 대부분



의 경우 입구에서 약 10% 이내의 거리에서 SO<sub>2</sub>의 제거가 끝나고 있으며 그 거리는 액적의 크기가 크거나 입구 기체온도가 낮을 때 약간 길어진다.

따라서 SO<sub>2</sub> 제거만이 목적이라면 현재의 반응기 길이가 필요 이상임을 알 수 있다. 다만 다른 산성 기체의 흡수라든지, 건조 후의 탈황반응을 기대한다면 이러한 점까지를 고려한 모델계산 후 결론을 내려야 할 것이다.

Fig. 3과 Fig. 4에는 기체의 습도와 온도를 같은 방법으로 그린 것이다. 윗 그림의 모든 변수, SR, SI, DPI, DDI와 아래 그림의 VS는 이 값들에 큰 영향이 없으나 TI와 AT는 상대적으로 큰 영향을 주었다. 탑 길이에 대해서는 대체로 입구 10% 선에서 상황 변화가 끝나나 습도의 경우 AT, TI, 기체온도에 대해서는 TI, DDI, DPI의 값에 따라 좀 더 깊은 곳까지 영향을 미치고 있었다. Fig. 5에는 액적 내의 수분함량을 같은 방식으로 그린 것인데 앞서와는 달리 큰 차이 없이 모두 최소 수분 함량에 접근하고 있으며 특별히 탑 길이에 따른 효과도 없었다.

이상의 결과에서 Fig. 2의 각 공정변수가 SO<sub>2</sub>의 제거율 또는 흡수제의 전환율에 미치는 영향은 식 (17)에서 보는 바와 같이 SO<sub>2</sub> 흡수속도, 분사 액적 수농도, 초기 SO<sub>2</sub>함량으로 영향 받는 SO<sub>2</sub>의 제거속도, 그리고 적분사 관여하는 SO<sub>2</sub> 흡수의 유효 탑 길이의 변화로 설명할 수 있다. 즉 SR이 증가하면 초기 흡수제의 양이 액적에 더 많이 포함되고 전술한 바와 같이 SO<sub>2</sub>의 흡수속도는 커지게 된다. 이 때 SO<sub>2</sub>의 초기농도 및 유량, 따라서 배연기체 전체의 유량은 변하지 않으므로 SO<sub>2</sub>의 제거율은 현저히 증가한다.

만약 SR이 너무 커져서 3 이상이 되면 액적 내에 수분의 양이 상대적으로 너무 작아지게 되어 입구 기체온도의 효과에서 살펴 본 바와 같이 수분의 증발이 조기 종결되므로 제거율이 오히려 감소하게 된다.

그러나 실제 SR은 1.2~1.3 정도를 넘어서지 않으므로 이 경우에까지는 이르지 못한다.

일정한 SR에서 SO<sub>2</sub>의 초기농도가 증가하면, 흡수제의 유입속도가 증가하게 되고 흡수제와 함께 유입되는 물의 양이 늘어나게 된다. 이에 따라 출구의 접근온도를 일정하게 유지하려면 배연기체의 유량이 늘어나게 된다.

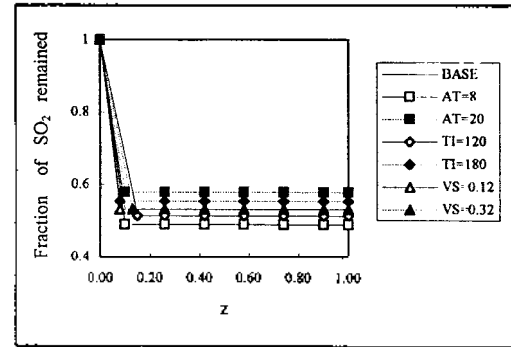
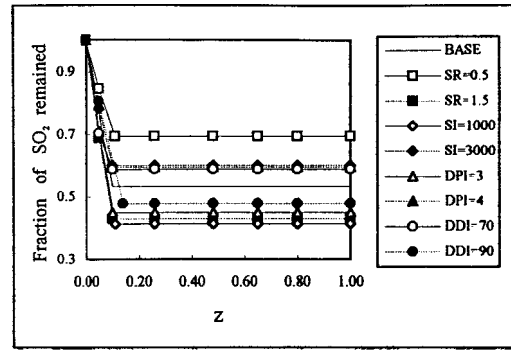


Fig. 2. Fraction of SO<sub>2</sub> remained vs. dimensionless length.

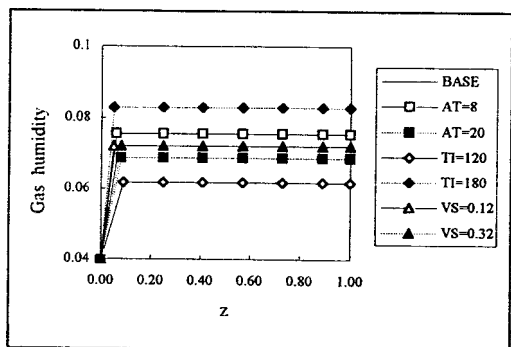
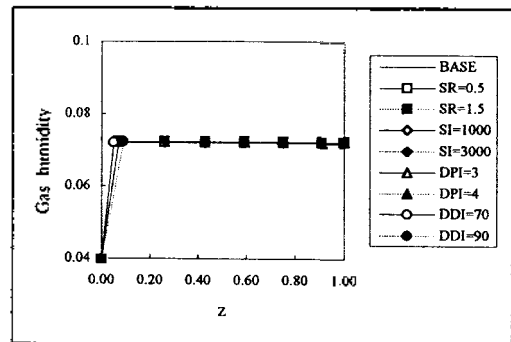


Fig. 3. Gas humidity vs. dimensionless length.

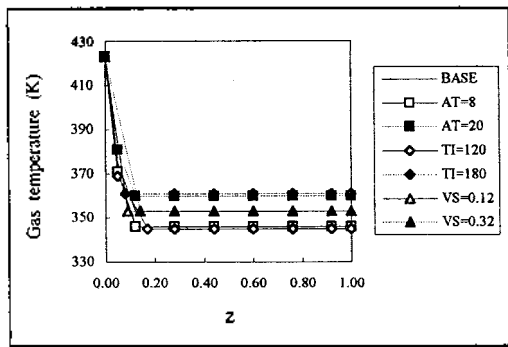
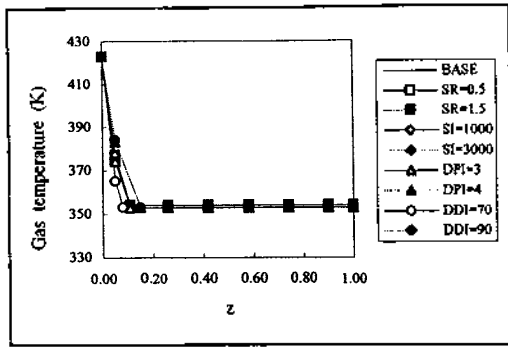


Fig. 4. Temperature of gas vs. dimensionless length.

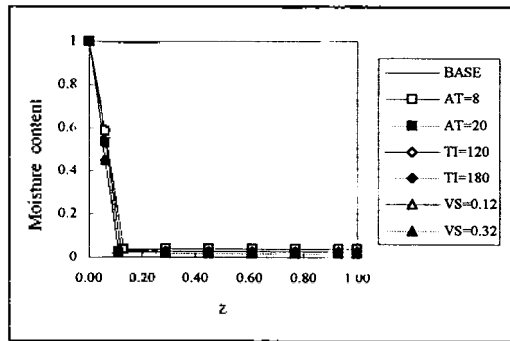
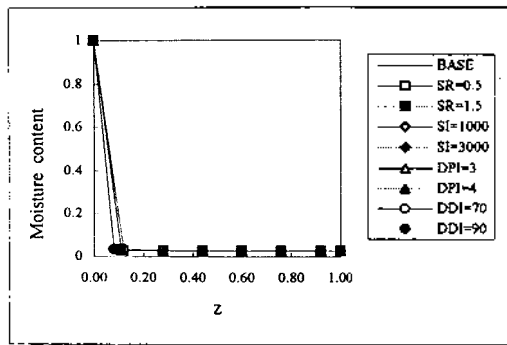


Fig. 5. Droplet moisture content vs. dimensionless length.

SO<sub>2</sub>의 흡수속도 측면에서 보면 이와 같은 증가가 (16), (17)식의 분자와 분모를 동시에 증가시켜 이 두 효과가 서로 경쟁하게 된다. 실제의 계산 결과 흡수속도 ( $m_s$ )는 초기농도 증가에 따라 약간 증가하는데 비해 SO<sub>2</sub>의 초기 유량이 크게 증가하여 제거율은 오히려 작아진다.

흡수제 입자의 크기(DPI)가 커지면 그 입자의 표면적이 줄어들어 흡수제의 용해속도가 낮아진다. 따라서 SO<sub>2</sub>의 흡수속도가 상응하게 떨어진다. 이외의 다른 입력변수의 변화는 없으므로 제거속도가 낮아지고 제거율이 작게 된다. 초기의 분무 액적의 크기(DDI)를 70  $\mu$ m에서 90  $\mu$ m로 증가시키면 액적 하나에 SO<sub>2</sub>의 흡수 속도는 늘어나지만 일정 슬러리 유량에서 액적의 수는 줄어들어 실제 SO<sub>2</sub> 제거속도는 오히려 낮아진다. 그러나 액적이 커지고 그 갯수가 상대적으로 줄게 되면 한편으로 증발속도가 낮아져 액적 상태가 오래 지속되게 되고 이 기간동안 제거가 계속된다. 이 경우 제거속도는 낮으나 수분이 액적내 더 오래 존재하여 제거를 도우므로 오히려 더욱 높은 제거율을 얻게 되는 것으로 이해된다.

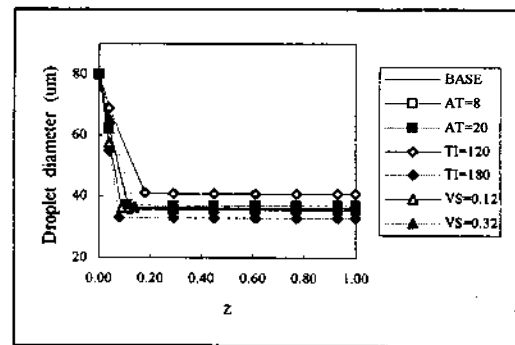
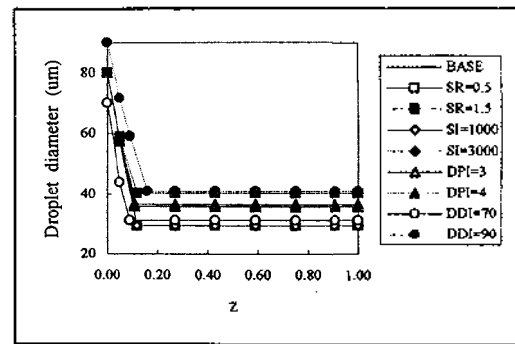


Fig. 6. Droplet diameter vs. dimensionless length.

같은 조건 하에서는 단일포화온도가 같으므로 집

근온도(AT)를 8°C에서 20°C로 상승시키면 출구온도가 높아지는데 이와 같은 기체온도의 강하를 막기 위하여 더 많은 기체 유량이 필요하게 된다. 이 때문에 SO<sub>2</sub>의 유량이 따라서 많아지며 같은 SR에서 이 절의 처음에 기술한 것 처럼 흡수제 또한 많이 유입되어 SO<sub>2</sub>의 흡수속도는 증가한다. 그러나 배연기체의 유량이 커지면 결과적으로 SO<sub>2</sub> 제거의 구배가 감소한다. 이에 비해 이 정도의 출구온도 상승으로는 수분의 증발 종료 위치는 크게 바뀌지 않았다. 따라서 제거율은 접근온도가 높아지면 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 배연기체의 입구온도(TI)가 올라가면 입구의 습도가 고정되어 있으므로 단열포화온도가 높아지고 이에 따른 출구의 습도가 높아진다. 이를 맞추기 위해 기체의 유량은 줄어들고 이에 따라 액적의 운동속도도 줄어든다. 한편 SO<sub>2</sub>의 흡수속도는 온도의 증가로 낮아지게 된다. 이 두 효과가 SO<sub>2</sub> 제거 구배를 두고 경쟁하나 계산상으로는 온도가 높아지면 제거 구배가 더 커지는 것으로 나타난다. 그러나 온도가 높으면 수분의 증발이 SDA의 입구에 더 가까운 곳에서 종료되어 SO<sub>2</sub>나 흡수제는 오히려 더 낮은 제거율을 보이게 된다. 이는 60°C에 이르는 온도의 현저한 상승이 수분의 증발을 촉진시켜 높은 SO<sub>2</sub> 제거 구배에도 불구하고 조기에 제거 반응이 끝나는 좋은 예이다.

슬러리의 유량(VS)을 높이면 SR이 일정하므로 배연기체의 유량도 커진다. 따라서 액적의 하강속도도 빨라지고 다른 조건의 변화는 없으므로 SO<sub>2</sub> 전화율의 변화속도는 슬러리 유량이 적은 경우가 크다. 그러나 슬러리 유량이 커지면 수분의 증발이 더욱 깊은 곳까지 일어날 수 있어 전화율에 영향을 두고 서로 경쟁한다. 이 경우 후자가 약간 우세하나 눈에 띌 만큼의 변화는 없어 영향이 제일 작은 공정변수임을 알 수 있었다.

#### 4.3. 두개의 공정 변수 변화가 SO<sub>2</sub>의 제거율에 미치는 영향

다음으로 SO<sub>2</sub>의 제거율이 공정의 입력 변수에 대해 어떤 영향을 받는지를 두개의 독립변수를 선정하여 상호 영향을 함께 고려해 보았다. 결과는 3차원의 그림과, 이를 보완하기 위한 2차원 그림에 SO<sub>2</sub> 전화율의 등가선을 그려 Fig. 7에서 Fig. 13까지에 나타내었다. 모든 그림은 양론비(SR)를 한 축으로 하고, 다

른 변수, 즉 SO<sub>2</sub>의 초기 농도(SI), 흡수제 입자 크기(DPI), 액적의 크기(DDI), 접근 온도(AT), 입구 배연기체 온도(TI), 슬러리 유량(VS)을 각각 다른 축으로 그린 그림이다. 이 때 독립변수의 변역은 실제 pilot plant[4]에서 현실성 있는 값들로 만들었다. 특히 등가선의 그림이 그려져 있는 2차원 그림의 경우 주어진 독립변수의 축에 등가선이 평행에 가까우면 그 변수의 효과가 SO<sub>2</sub>의 제거율에 영향을 미치는 바가 아주 낮음을 말하고 수직에 가까울수록 반대의 경우를 나타낸다. 따라서 두 변수의 효과는 등가선이 45° 선을 만들 때 비슷한 영향을 미친다. 그리고 한 그림에 등고선이 많이 그려져 있거나 색깔의 변화가 다양하면 그 변수가 SO<sub>2</sub>의 제거율에 크게 영향을 끼치고 있음을 뜻한다.

양론비(SR)가 SO<sub>2</sub>의 초기 농도(SI)와 조합되었을 때의 그림이 Fig. 7과 Fig. 8이다. Fig. 7에는 SO<sub>2</sub>의 전화율이, Fig. 8에는 흡수제의 전화율이 나와 있다.

두 전화율의 값은 (15)식에 의해 관련되므로 이후의 그림에는 SO<sub>2</sub>의 전화율의 그림만을 그렸다.

따라서 Fig. 9에는 SR과 DPI, Fig. 10에 SR과 DDI, Fig. 11은 SR과 AT, Fig. 12는 SR과 TI, 그리고 Fig. 13은 SR, VFRSI의 변역에 따른 SO<sub>2</sub>의 전화율의 값을 그린 것이다.

이 그림들은 주어진 범위 안에서 SO<sub>2</sub>의 전화율에 미치는 영향이 큰 변수부터 나타낸 것이다. 즉 SR과 SI가 조합된 Fig. 7, 8은 SO<sub>2</sub> 제거율의 등가선의 기울기가 45°에 가까워 SI가 SR의 다음으로 효과가 있음을 보여준다. 다음으로 SR에 DPI, DDI, AT, TI, VFRSI가 각각 조합된 Fig. 9에서 Fig. 13까지의 2차원 그림(오른쪽 그림)의 SO<sub>2</sub>의 전화율의 등가선의 경사가 그림 차례대로 점점 세워지고 있어 전화율에의 영향이 차례로 감소되고 있음을 나타낸다. 특히 Fig. 13의 SR, VFRSI의 조합에서는 경사가 수직이 되어 VFRSI의 SO<sub>2</sub> 제거에의 효과는 거의 없어진다. 그리고 얻을 수 있는 최대 SO<sub>2</sub> 전화율에 있어서도 SR, SI의 조합에서는 90%에 가까운 값을 얻을 수 있으나 SR과 VFRSI의 조합에서는 65%선에 그치고 있음을 보여준다.

SI와의 조합에서도 DPI, DDI, AT, TI, VS의 순서로 제거율에 영향이 있음이 다시 확인되지만 지면 제약으로 이 그림들은 실지 않았다. 이 때의 제거율 변화 범위는 25~35% 선에 머문다. DPI와 DDI, AT,

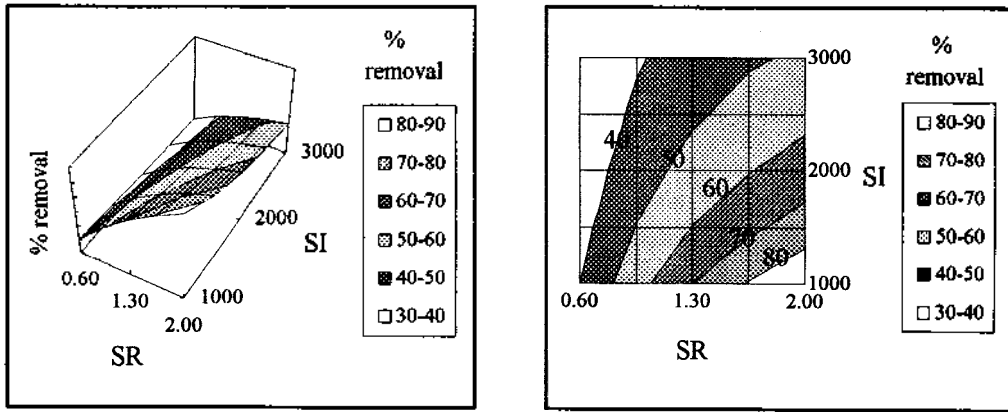


Fig. 7. Variations of % SO<sub>2</sub> removal efficiency with inlet SO<sub>2</sub> concentration and stoichiometric ratio.

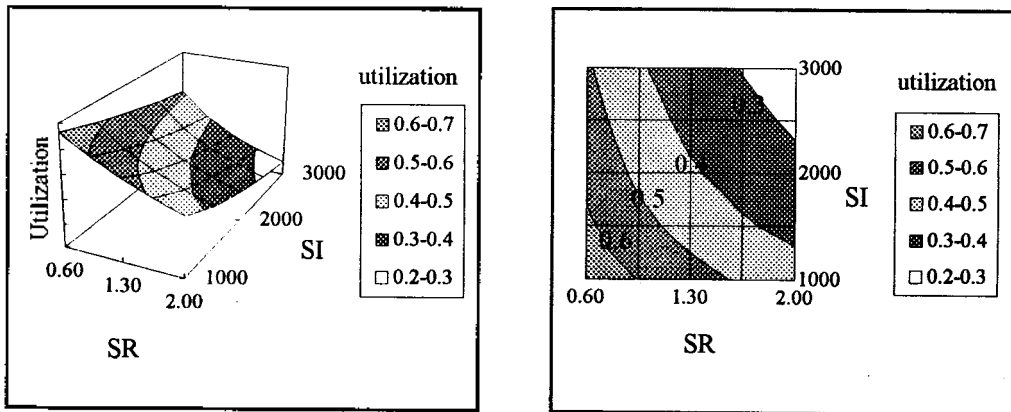


Fig. 8. Variations of utilization with inlet SO<sub>2</sub> concentration and stoichiometric ratio.

TI, VS의 조합이나 DDI와 AT, TI, VS의 조합, AT와 TI 및 VS, 그리고 마지막으로 TI와 VS의 조합에서도 거의 같은 경향이 나타나며 제거율 역시 그 변역이 점점 줄어든다. 이로써 SO<sub>2</sub> 제거율에는 pilot plant의 주어진 변역 안에서 SR > DPI > DDI > AT > TI > VFRSI 의 순서로 SO<sub>2</sub>의 전환율에의 영향이 점점 약해지고 있음을 확인할 수 있다.

### 5. 결 론

본 연구를 통하여 spray dryer absorber에서의 배연탈황공정의 제반 상황을 모사하기 위하여 수치 해석을 행하였다. 관련 모든 항과 식을 coupling하여 stiff ODE solver package를 이용하여 실제 상황을 근사하

게 모사 하였으며, 관련 물성들의 온도 및 혼합 효과 등을 될 수 있는 한 정확히 표현한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

첫째, 실제 pilot plant와 같은 조건에서 수치 해석의 결과가 기존의 실제 데이터를 잘 맞추고 있었으며, 지금까지 나와 있던 수치 모델 SPRYMOD-M과 비교하여 더 나은 결과를 얻었다.

둘째, SO<sub>2</sub>의 제거율을 중심으로 이에 미치는 제반 입력 변수들의 효과를 SO<sub>2</sub> 흡수 속도, 액적의 유속 변화, 기체와 슬러리 유량의 변화, 그리고 액적의 건조 시간의 측면에서 살펴었다.

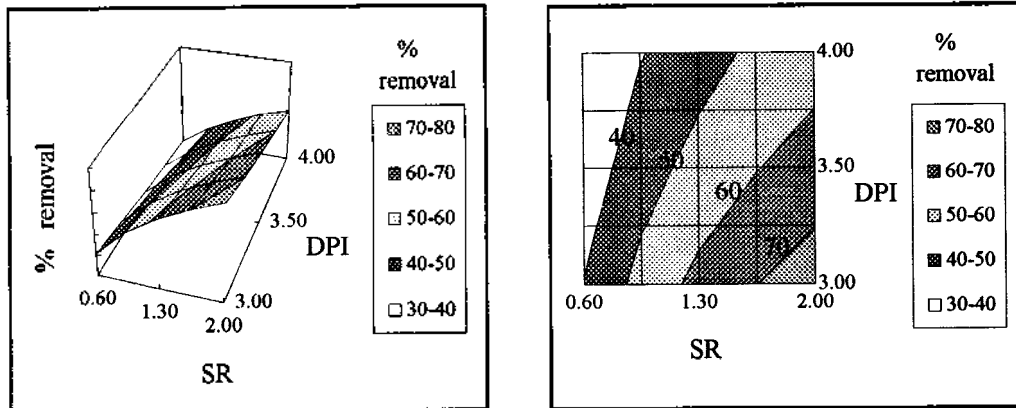


Fig. 9. Variations of % SO<sub>2</sub> removal efficiency with inlet sorbent particle diameter and stoichiometric ratio.

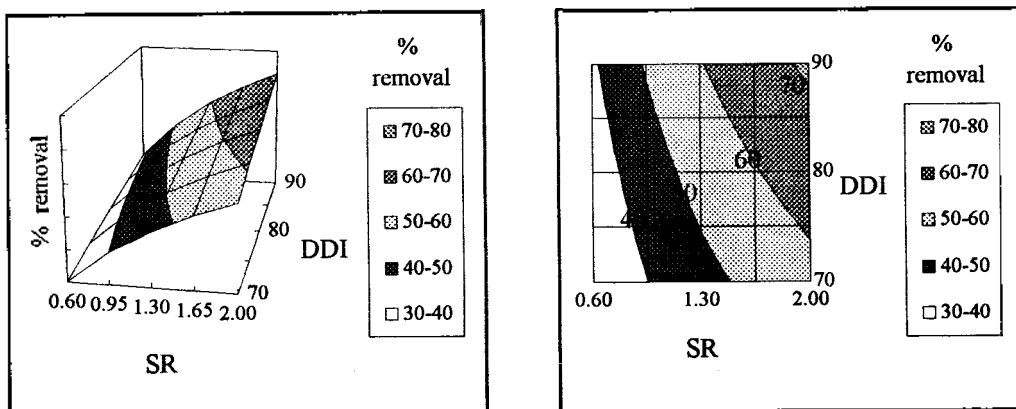


Fig. 10. Variations of % SO<sub>2</sub> removal efficiency with inlet droplet diameter and stoichiometric ratio.

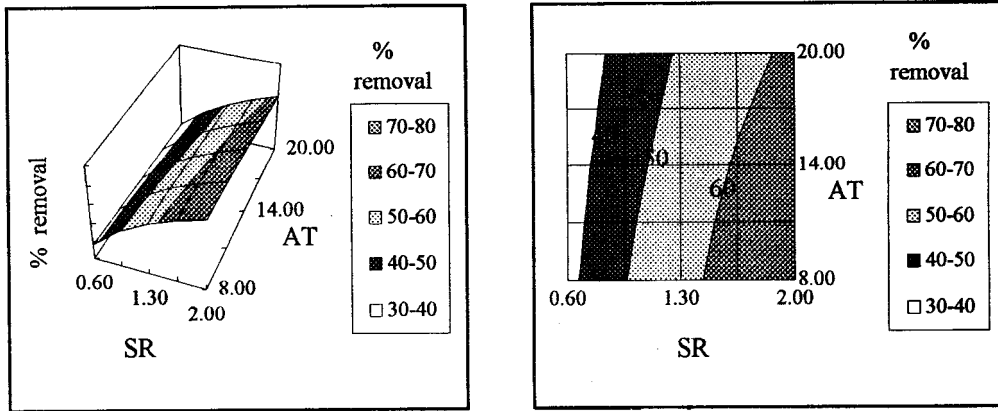


Fig. 11. Variations of % SO<sub>2</sub> removal efficiency with approach temperature and stoichiometric ratio.

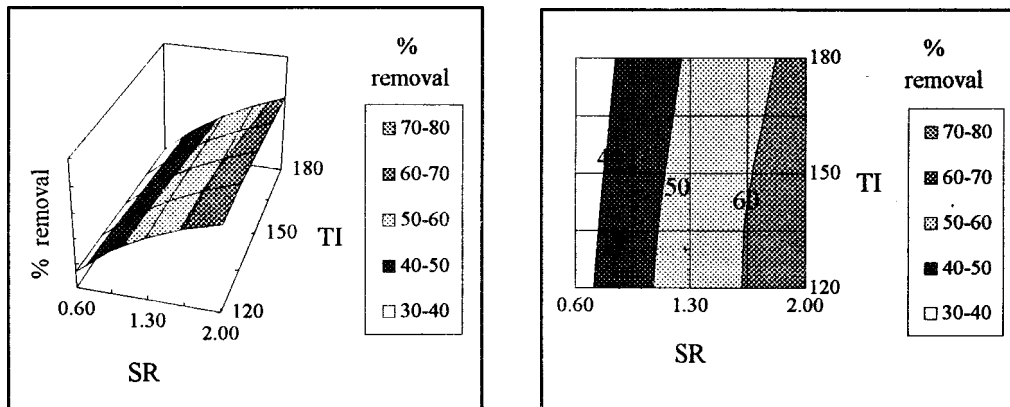


Fig. 12. Variations of % SO<sub>2</sub> removal efficiency with inlet gas temperature and stoichiometric ratio.

셋째, 각 변수의 변역을 실제 상황에 맞게 정한 다음 그들의 SO<sub>2</sub> 제거 효과를 각각 살핀 결과 SO<sub>2</sub>와 흡수제의 사용 양론비, 입구 SO<sub>2</sub>의 농도, 흡수제 분말의 크기, 액적의 크기, 접근 온도, 입구 배연기체 온도, 슬러리 유량의 순서로 나타났다.

넷째, 주 독립변수 여섯 개를 골라 이들을 쌍으로 조합하여 SO<sub>2</sub>의 제거율에 미치는 동시 효과를 계산하여 이를 3차원, 또는 2차원 상의 등가선으로 나타내어 이후의 설계 및 운전 자료가 되도록 하였다.

앞으로 분무 장치에 관한 모사, 이후 배연기체 흐름과 이에 따른 슬러리 입자의 거동, 슬러리 입자의 크기 분포 등에 관한 정확한 모사, 건조 후 고상 반응에 의한 SO<sub>2</sub> 반응속도 등을 추가하면 더욱 좋은 모델이 개발될 수 있을 것으로 본다.

$d_d$  : droplet diameter assuming a spherical droplet [cm]

$d_p$  : diameter of the elementary sorbent particle [cm]

$g$  : gravitational acceleration constant [cm/s<sup>2</sup>]

$H$  : enthalpy [erg/g]

$HN$  : Henry's law constant

$h_t$  : heat transfer coefficient [erg/cm<sup>2</sup> · K]

$i$  : ratio of mass of SO<sub>2</sub> transferred to mass of component formed or consumed

$k$  : mass transfer coefficient [cm/s]

$m$  : mass of a component [g]

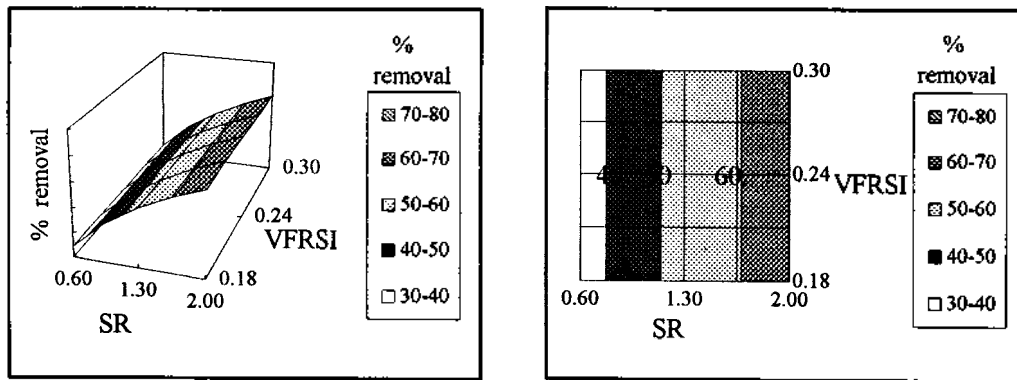


Fig. 13. Variations of % SO<sub>2</sub> removal efficiency with inlet slurry volumetric flow rate and stoichiometric ratio.

**사용기호**

$A$  : surface area [cm<sup>2</sup>]

$C$  : molar concentration [mol/cm<sup>3</sup>]

$C_D$  : drag coefficient

$c_p$  : specific heat [erg/g · K]

$D$  : diffusivity [cm<sup>2</sup>/s]

$\dot{m}$  : rate of mass transfer [g/s]

$\dot{N}$  : number of droplets passing through the element per unit time [no./s]

$N_p$  : number of elementary sorbent particles in the slurry droplet

$R_L$  : mole fraction of sorbent remaining in the sorbent particle

t : time [s]  
 U : velocity [cm/s]  
 V : volume [cm<sup>3</sup>]  
 x : mole fraction  
 Xc : critical moisture content of the droplet  
       [g water/g dry droplet]  
 Xe : equilibrium moisture content of the droplet  
       [g water/g dry droplet]  
 Xu : ultimate moisture content of the droplet  
       [g water/g dry droplet]  
 Y : humidity

- 7) Kolluri, R., Hatcher Jr, W.J., and Jefcoat, I.A.:  
 Drying Technology, 9, 367(1991)
- 8) Chander H., Ghosh, P. K., Baveja, M. M. and  
 Dhingra, S. C.: Drying Technology, 11, 103(1993)
- 9) Weast, R. C. ed.: "CRC Handbook of Chemistry  
 and Physics," CRC Press, Inc., Boca Raton,  
 Florida, U.S.A.(1985)
- 10) Reid, R. C.: "The Properties of Gases & Liquids"  
 McGraw-Hill, New York, N. Y.(1987)
- 11) Hinds, H. C., Aerosol Technology, John-Wiley,  
 New York, N. Y. (1982)

#### 그리스 문자

$\delta$  : thickness of the liquid film [cm]  
 $\rho$  : density [g/cm<sup>3</sup>]

#### 상첨자

' : dimensionless variable

#### 하첨자

c : Ca(OH)<sub>2</sub>  
 d : droplet  
 g : gas or gas phase  
 i : initial  
 l : liquid or liquid phase  
 s : SO<sub>2</sub>  
 w : H<sub>2</sub>O  
 $\infty$  : at infinite distance from interface

### 참고문헌

- 1) Getler, J. L., Shelton, H. L. and Furlong, D. A.: J.  
 Air Pollution Control Assoc., 29, 1270(1979)
- 2) Jozewicz, W. and Rochelle, G. T., Environ.  
 Prodigress, 5, 219 (1986)
- 3) Karlsson, H. T. and Klingspor, J.: Chem. Eng.  
 Technol., 10, 104(1987).
- 4) Partridge, G. P. Jr.: Ph. D. Dissertation, Tennessee  
 Univ., Knoxville, U.S.A.(1987)
- 5) Shih, H. S.: Ph. D. Dissertation, Alabama Univ.,  
 Tuscaloosa, U.S.A.(1989)
- 6) Yuan, C. S.: Ph. D. Dissertation, Illinois Univ.,  
 Urbana-Champaign, U.S.A.(1990)