

## 휘발성 유기 화합물의 축열식 소각에 관한 모사

최병석 · 이종협<sup>†</sup>

서울대학교 화학공학과  
(1997년 4월 29일 접수, 1997년 8월 11일 채택)

## Simulation on the Regenerative Thermal Oxidation of Volatile Organic Compounds

Byung-Seok Choi and Jongheop Yi<sup>†</sup>

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received 29 April 1997; accepted 11 August 1997)

### 요 약

휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)은 대기 중에 존재하고 있는 NO<sub>x</sub> 등과 광화학 반응을 일으켜 오존층을 생성하고 스모그를 야기시키는 물질로 정의되는데 이러한 VOCs를 처리하는 공정 중에서 그 효율이 높기 때문에 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 것이 열소각이며 열교환 효율을 높인 축열식 소각로가 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 공기와 예혼합된 VOCs를 소각 처리할 경우, 처리량에 따른 소각 대상 물질의 분해 제거 효율(Destruction and Removal Efficiency, DRE) 변화를 예측하고 배출 가스에 포함되어 있는 CO, NO와 같은 대기 오염 물질 발생량을 정량적으로 예측하기 위하여 전산 유체 역학을 이용한 모사를 수행하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 소각로내에서의 유동 현상, 열전달 현상과 함께 VOCs 연소의 총괄 반응과 NO 생성에 관한 Zeldovich 반응 기구를 도입하였다. 연구 대상 소각로는 가로 1m, 세로 1m, 높이 2m인 duct가 3개로 구성되어 있으며 각 duct에 두께 0.4m의 세라믹 축열층을 갖는 시스템을 선정하였다. 또, 모델 VOCs로 톨루엔을 사용하여 정상 상태와 비정상 상태에 대한 연구를 수행하였다. 연구 결과, VOC/공기의 예혼합 주입 속도가 0.6m/s 이하에서 95% 이상의 DRE를 보였으며 배출 가스의 평균 온도는 약 1,300 K를 나타내었다. 또, 주입 속도가 2m/s에 접근함에 따라 버너의 불꽃이 꺼져서 소각 처리를 할 수 있는 한계 주입 속도를 초과하였다. VOC/공기의 주입 속도가 0.5m/s인 비정상 상태 모사 결과에서 duct를 교환한 후 2.5초 후에 정상 상태에 이르는 것으로 나타났으며 시간이 경과함에 따라 온도, DRE 및 CO<sub>2</sub>와 NO의 분율이 증가하여 2.5초 후에는 정상 상태 배출값과 같아졌다. 그러나 CO의 경우, 1초 경과 후에 다소 높은 배출 조성을 보였으며 그 값은 1.09%로, 정상 상태 배출량인 0.71%에 비하여 높은 것으로 나타났다. 비정상 상태 연구 결과로부터 duct 교환이 이루어진 후, 2.5초까지의 배출 가스는 낮은 DRE와 높은 CO 배출 농도를 보임을 알 수 있다.

**Abstract**—Volatile organic compounds(VOCs) are known to generate ozone by the reaction with NO<sub>x</sub> in the atmosphere through a photochemical pathway, which causes the smog. One of the popular treatment processes of VOCs is the thermal oxidation since it shows high destruction and removal efficiency(DRE). Regenerative thermal oxidizer(RTO) is commonly used due to the high heat exchange efficiency. Flow field, temperature, pressure and compositions of flue gas in the RTO were simulated by computational fluid dynamics(CFD) for the steady and unsteady state. The objective of the study is to estimate the DRE of VOCs and the pollutant concentrations of CO and NO emitted from the incinerator with the incomplete combustion and Zeldovich's NO formation mechanism. The case system studied was the combustion of toluene by the RTO composed of three ducts packed with ceramic to exchange heat. The dimension of the duct is 1 m×1 m×1 m and height of the oxidizer and ceramic bed is 2 m and 0.4 m, respectively. Results show that more than 95 % of DRE is obtained when the premixed flow velocity of VOC/air is less than 0.6 m/s and the average temperature of flue gas is 1,300 K at this condition. It was also found that the inlet velocity is too fast to incinerate VOC/air when the velocity approaches 2 m/s. From the unsteady state solution, it takes 2.5 seconds to reach the steady state after exchanging the inlet/outlet duct when the inlet VOC/air velocity is 0.5 m/s. Temperature, DRE, concentration of CO<sub>2</sub> and NO were increased with the operating time until 2.5 seconds. The concentration of CO, however, shows the highest value of 1.09 %, at 1 second after exchanging duct. It was higher than the steady state concentration of 0.71 %. The results revealed that the DRE is lower and the CO concentration is higher than that of the steady state during the transient operating period when the ducts are exchanging.

**Key words:** VOCs, DRE, RTO, CFD, Unsteady State, Zeldovich's Mechanism

## 1. 서 론

휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs)은 대기 중으로 휘발하여 태양 에너지에 의해 NO<sub>x</sub> 등과 함께 광화학 반응을 일으켜 오존 등을 생성하는 물질로 알려져 있으며 이는 스모그의 주원인이 된다[1-4]. 이러한 VOCs는 주로 산업체에서 사용하는 용매, 희석제, 세척제, 윤활제, 액상 연료 대부분을 포함하며 화학, 제약 공장 그리고 플라스틱류의 건조 공정에서 배출되는 가스 등까지 그 종류가 매우 다양하다[5].

이러한 VOCs에 대한 배출 규제 강화는 세계적인 추세이나 현재 국내의 경우, 환경 오염원에 대한 관심은 주로 고체 폐기물이나 폐액, 폐수와 같은 가시적인 폐기물에 집중되어 있으며, 아직까지 VOCs에 대한 관심은 상대적으로 미흡한 상태이다[6]. 그러나 실제로 화학 공장에서의 이들 VOCs 처리는 매우 심각한 상태에 있다. VOCs를 배출하는 각 공장의 작업장에서는 이송관의 연결 밸브나 저장 탱크 및 반응 탱크에서 새어나오는 유기 물질로 인하여 작업자들이 방독 마스크를 착용하고 작업을 하는 경우도 있으며 심한 경우 직업병의 원인이 되어 논란의 대상이 되고 있다. 그 뿐만 아니라 이를 처리하는데 드는 막대한 시설 투자 비용이 필요하므로, VOCs 배출을 방지하고 있는 경우가 많다[1].

VOCs 처리 공정으로는 촉매 소각, 열소각, 응축, 흡착, 흡수 등이 이용되고 있다. VOCs의 적절한 처리 방안은 각 공정의 특성에 따라 달라질 수 밖에 없으나 VOCs를 회수하여 재이용할 경우, 경제성이 확보되지 않는 경우가 많기 때문에 주로 소각에 의해 처리되고 있는 실정이다[1]. 또한 소각법은 처리 효율이 높고 또 다른 부대 폐기물의 발생을 최소화시킬 수 있는 장점이 있으며 VOCs의 소각 처리 효율은 95-99% 정도에 이르는 것으로 알려져 있다[1].

촉매 소각법은 팔라듐, 팔라듐, 로듐, 루테튬 등의 합금을 활성화된 알루미늄이나 세라믹 담체에 담지시켜 사용하는 것으로써 소각 온도가 평균 450 °C 정도로 열소각에 비해 낮은 온도로 유지되는 장점을 가지고 있어 최근에 관심을 끌고 있는 소각 형태이다. 그러나 촉매 소각은 기체 성분 중에 중금속, 포스페이트, 할로겐화물, Al, Si 등과 같은 불순물이 존재하게 되면 이들이 촉매를 피독시켜 활성을 급격히 떨어뜨려 적용 범위가 한정된다는 단점을 지니고 있다[1].

열소각의 경우에 상당량의 파인 공기가 주입되며 평균 760 °C 정도의 고온으로 유지하기 위하여 보조 연료가 사용되고 열을 회수하기 위하여 열교환기가 부착된다[7]. 이때 적용되는 열교환 체제에 따라 축열식 소각로(regenerative thermal oxidizer: RTO)와 재생식 소각로(recuperative thermal oxidizer) 등으로 분류된다[2]. 축열식 소각로에서는 열교환을 위하여 다공성 세라믹 축열 시스템을 이용하며, 재생식 소각로에서는 고온의 소각 연소 가스로부터 저온의 주입 기체와 shell-and-tube 형태의 열교환기에서 접촉시켜 열을 회수한다. 열회수 효율은 세라믹 축열 시스템이 약 95%이며 shell-and-tube 시스템은 약 70%로써, 세라믹 축열 시스템의 열회수 효율이 다소 높은 것으로 알려져 있다[2]. 이러한 축열식 소각로를 이용하여 VOCs를 처리할 경우 처리 대상 VOCs의 종류와 농도, 그리고 그 처리량에 따라 소각로의 크기와 형태, 최대의 소각 효율을 갖도록 설계할 수 있는 기술 개발이 필요하다. 그러나 VOCs 소각에 관한 연소 실험이나 소각로 내부 현상 규명에 관한 연구조차 활발하지 않은 실정이다.

본 연구에서는 축열식 소각로 설계 기술 개발의 일환으로 내부에 다공성 세라믹 축열체를 내장한 3-duct형 축열식 소각로에서 공기와 예혼합된 VOCs를 소각 처리하는 경우를 대상으로 하였으며 소각로 내에서의 유동과 온도의 분포, 처리 대상 VOCs의 처리량에 따른 분해 제거 효율(destruction and removal efficiency: DRE), 그리고 소각

배출 가스에 포함되어 있는 CO나 NO와 같은 대기 오염물질의 농도를 정량적으로 예측하는 것을 목적으로 설정하였다. 또, 3-duct를 갖는 축열식 소각로에서 입구 duct를 교환할 경우의 유동의 흐름과 얼마나 빠른 시간안에 정상 상태에 도달하며, 그동안의 대기 오염 물질의 배출 농도 변화를 예측하고자 하였다. 이러한 연구 결과는 축열식 소각 시스템의 최적 운전 조건 제시에 응용될 수 있을 것이며 더 나아가 특정 VOCs 처리를 위한 축열식 소각 시스템의 설계에도 기초 자료를 제공할 수 있을 것이다. 이번 연구에서 모델 VOCs 물질로는 톨루엔을 선정하였고 정상 상태와 비정상 상태에 대한 모사를 수행하였으며 유동 현상, 열전달 현상에 관한 수학적 모델링과 함께 VOCs 연소의 총괄 반응(global reaction)과 NO 생성에 관한 Zeldovich 반응기구를 도입하여 전산 모사를 수행하였다.

## 2. 연구 대상

본 연구에서 모델 시스템으로써 크기가 1m×1m×1m인 duct 3개로 구성되어 있는 높이가 2m인 3차원 형태를 갖는 축열식 소각로를 선정하였다. 이 축열식 소각로는 각 duct 내부에 열교환을 위하여 두께 0.4m의 축열식 세라믹층이 충전되어 있으며 높이가 1.7m인 중앙부 측면 지점에 반경 0.3m인 버너가 위치하고 있다. 본 연구 대상인 축열식 소각 시스템이 Fig. 1에 나타나 있다.

톨루엔/공기의 혼합 기체를 연소하기 위해서 버너로 고온의 불꽃을 분사하였다. 버너 연료로는 메탄을 가정하였고 메탄이 양론비로 주입되어 공기 중에서 완전 연소될 때의 조성을 예측하여 불꽃의 조성으로 정하였다. 버너에서 분사된 불꽃의 방향은 톨루엔/공기 혼합 흐름의 수직 방향이었으며 1,000 K의 온도, 2m/s의 주입 속도를 지녔다. 본 연구에서는 VOC인 톨루엔과 공기 전체가 미리 균일한 조성을 지닌 채 주입되는 예혼합된 흐름을 가정하였다. 톨루엔/공기 주입 흐름의 온도는 300 K이며 주입 조성은 톨루엔의 공기 중 폭발 하한(Lower Explosive Limit: LEL)인 1.27 mol%이었다.

본 연구에서는 정상 상태와 비정상 상태의 2가지 경우에 대하여 소각 처리 속도를 변화시키면서 소각 특성을 분석하였는데 소각 특성은 온도, 농도, 압력 강화 및 톨루엔의 분해 제거 효율 등이다. 특히, 비정상 상태 모사에서는 주입구와 출구쪽 duct를 교체했을 때부터 0.5초의 시간 간격으로 소각로내 거동을 계산하였으며 이를 통하여 소각로에서의 전이 단계 특성을 파악하고 정상 상태에 이르기까지의 시간 간격을 예측하고자 하였다.

Table 1에 본 연구에서 설정한 각 Case의 특성이 정리되어 있다.

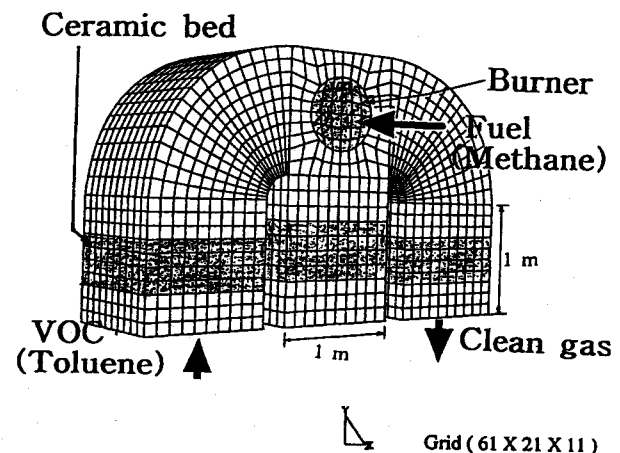


Fig. 1. Schematic description of regenerative incinerator and calculational grids.

Table 1. Characteristics of the cases in the regenerative incineration study

Case	Time scheme	Velocity of inlet (m/s)	Temp. of inlet (K)	Comp. of inlet (mol%) toluene	Velocity of burner gas (m/s)	Temp. of burner gas (K)
1	steady	0.5	300	1.27	2	1000
2	steady	1	300	1.27	2	1000
3	steady	1.5	300	1.27	2	1000
4	steady	2	300	1.27	2	1000
5	unsteady	0.5	300	1.7	2	1000

Case 1-4는 반복된 계산 결과로부터 도출된, 톨루엔 DRE가 급격하게 변화하는 톨루엔/공기의 주입 속도 영역인 0.5-2 m/s에서 각각 2배의 속도를 가지도록 설정하였으며 Case 5는 만족할만한 DRE를 보인 톨루엔/공기의 주입 속도가 0.5 m/s인 경우에 대하여 비정상 상태 모사를 실행한 경우이다.

### 3. 이론 및 수치해석

#### 3-1. 유동에 관한 지배 방정식의 모델링

질량, 운동량, 엔탈피 보존 방정식으로부터 소각로내의 유동을 표현하고 그 방정식을 기초로 하여 난류에 의한 운동량의 전달을 고려할 수 있다. 시간 변화에 따른 변동항을 고려하지 않은 정상 상태에 대한 질량 보존 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

여기서,  $\rho$ 는 밀도,  $u_i$ 는  $i$  방향의 속도 성분을 뜻한다. 정상 상태 운동량 보존 방정식은

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i + F_i \quad (2)$$

로 나타낼 수 있으며  $p$ 는 압력,  $\tau_{ij}$ 는 전단 응력,  $g_i$ 는 중력항을 뜻하며  $F_i$ 는 외력을 의미한다.

엔탈피 보존 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \left( \frac{\mu + \mu_t}{\delta_h} \right) \left( \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) \right] + S_h \quad (3)$$

이 식에서  $h$ 는 엔탈피,  $\mu$ 는 층류 점도,  $\mu_t$ 는 난류 점도,  $\delta_h$ 는 난류 Prandtl 수, 그리고  $S_h$ 는 엔탈피 발생항을 뜻한다. 유동의 혼합과 반응 과정 계산에서, 난류일 경우에는 이에 의한 영향이 추가되어야 하며 난류에서 속도( $u_i$ )는 평균 속도( $\bar{u}_i$ )와 교란(fluctuation) 속도( $u'_i$ )의 합으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$u_i = \bar{u}_i + u'_i \quad (4)$$

식 (4)를 식 (2)에 대입하여 시간에 대한 평균을 구하면

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \bar{u}_i \bar{u}_j) = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i + F_i + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \overline{u'_i u'_j}) \quad (5)$$

로 쓸 수가 있다. 난류 표현에 있어, 일반적으로  $\kappa\epsilon$ 모델이 많이 사용되며 이 모델은 Boussinesq hypothesis에 의하여 Reynolds 응력항( $\rho \overline{u'_i u'_j}$ )을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho \overline{u'_i u'_j} = \rho \frac{2}{3} \kappa \delta_{ij} - \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (6)$$

여기서  $\kappa$ 는 난류 운동 에너지,  $\mu_t$ 는 난류 점도(turbulent viscosity)이며 이것은 속도 비율(velocity scale)  $\kappa^{0.5}$ 와 길이 비율(length scale)  $\kappa^{1.5}/\epsilon$ 에 의하여 계산될 수 있다.

#### 3-2. 화학 반응에 관한 모델링

식 (3)의  $S_h$ 는 화학 반응에 의한 열 발생과 계면에서의 열교환을 포함한 생성항이고, 엔탈피  $h$ 는 다시 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$h = \sum_j m_j h_j \quad (7)$$

식 (7)에서  $m_j$ 는  $j$ 성분의 질량 분율이고,  $h_j$ 는 다음의 식으로 구한다.

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T C_{p,j} dT \quad (8)$$

그리고, 정상 상태 화학종 보존 방정식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i m_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} J_i + R_i + S_i \quad (9)$$

식 (9)에서  $m_i$ 는  $i$ 의 질량 분율,  $R_i$ 는 화학 반응에 의한  $i$ 의 생성,  $S_i$ 는 분산된 상(dispersed phase)에 의한 생성항이고 특히, 난류에서 질량 확산(mass diffusion)항인  $J_i$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$J_i = - \left( \rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_i} \right) \frac{\partial m_i}{\partial x_i} \quad (10)$$

여기서,  $D_{i,m}$ 는 다성분계 혼합물내에서 화학종  $i$ 에 대한 확산 계수,  $Sc_i$ 는 유효 Schmidt 수로  $\frac{\mu_t}{\rho} D_{i,m}$ 를 나타내며 이때  $D_{i,m}$ 는 열확산 계수이다.

기체 유동의 경우, 압력과 부피 상관 관계식은 다음과 같은 이상 기체 방정식을 적용할 수 있다.

$$p = \frac{P}{RT \sum_j \frac{m_j}{M_j}} \quad (11)$$

식 (11)에서  $\rho$ 는 밀도,  $p$ 는 부분압,  $M_j$ 는 분자량을 나타낸다.

일반적인 화학 반응식  $A+B \rightarrow C+D$ 의 반응 속도는 다음과 같이 아레니우스 반응속도식으로 표현할 수 있다.

$$-R = AT^b \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) C_A^a C_B^b \quad (12)$$

본 연구에서는 연소 가스내의 CO, NO 등의 발생량을 정량적으로 예측하기 위하여 기상 톨루엔이 산소와 반응하여 CO와 H<sub>2</sub>O로 분해되고 발생된 CO가 다시 CO<sub>2</sub>로 전환되는 가역 반응을 첨가한 2단계 연소 반응 기구를 적용하였다. 또한 NO<sub>x</sub> 중에서 발생 빈도가 가장 높은 NO에 대한 Zeldovich 반응 기구를 포함하였으며 이 경우, 산소 라디칼이 발생되는 가역 반응이 추가되었다. 본 연구에 적용된 반응 기구가 Table 2에 나타나 있다. 기상 톨루엔 연소에 관한 총괄 반응(overall reaction)인 반응 ①과 함께 공기 중의 N<sub>2</sub> 산화에 의한 NO 발생에 관한 총괄 반응인  $\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons NO$ 를 사용하는 것이 타당하지만 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 직접 반응은 너무 느리기 때문에 NO 생성량을 추정하기에 적합하지 않다[8]. 따라서 NO 생성량 예측을 위하여 Zeldovich가 제안한 반응 ④, ⑤를 적용하였으며 O 라디칼 생성에 관한 반응 ③이 부가적으로 첨가되었다. 이번 연구에서 사용된 각 반응식

Table 2. Reaction mechanism

Function	Reaction	
Decomposition of toluene to CO & H <sub>2</sub> O	$C_7H_8 + \frac{11}{2} O_2 \rightarrow 7CO + 4H_2O$	①
Reversible rxn between CO & CO <sub>2</sub>	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$	②
Formation of O radical	$O_2 \rightleftharpoons O + O$	③
Formation of NO (Zeldovich mechanism)	$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$	④
	$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	⑤

의 아레니우스 반응 속도식 상수가 Table 3에 나타나 있다.

### 3.3. 수치 해석

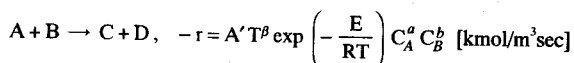
유동에 관한 지배 방정식과 화학 반응 속도에 관한 방정식이 중첩된 연속 미분 방정식의 해를 해석적으로 얻기는 거의 불가능하다. 본 연구에서는 중첩된 미분 방정식의 해를 구하기 위한 이산화 수치 해석 기법 중 유한 체적법(Finite Volumetric Method: FVM)을 사용하는 상용 전산 유체 역학 코드인 FLUENT Version 4.3을 이용하여 계산을 수행하였다. 주입 흐름의 난류 강도는 톨루엔/공기 혼합 기체 주입구에 대하여 5%, 버너 주입구에 대하여 10%로 설정하여 온도에 의한 난류 혼합 강도에 차이를 두었으며 특성 길이(characteristic length)는 VOCs/공기 혼합 기체 주입구에 대하여 1m, 버너 주입구에 대하여 직경인 0.6m로 설정하였다. 소각로 내벽 열조건은 단열 조건을 사용하였으며 압력과 속도 중첩 알고리즘은 SIMPLEC를 적용하였다. 난류 점성 계수는 Prandtl-Kolmogorov 식으로 표현되는 Standard k-ε 모델을 사용하였으며 고온 연소 반응 모사의 신뢰도를 높이기 위해 discrete radiation 모델을 적용하였다. 또 온도 구배로 인한 밀도차와 난류에 의해 유발되는 유동장의 변화를 모사에서 고려하기 위해 buoyancy turbulence factor를 첨가하였다.

본 연구에서 설정한 수치 해석상의 수렴 조건은 enthalpy residual이  $10^{-4}$  이하, 나머지 물성치에 대한 모든 normalized residual의 합이  $10^{-3}$  이하로 떨어지는 것을 수렴 조건으로 설정했다. Residual은 계산 domain 안에 있는 모든 cell에 대한 각 보존 방정식 사이의 불균형 정도를 나타내는 수치로 정의되었다.

온도, 속도 및 각 화학종 농도 등의 물성치 계산은 출구 쪽에 위치한 모든 cell의 면적 평균치로 구하였다. 출구 쪽의 면적 평균 물성치,  $\Phi_A$ 는 각 cell로 전달된 물성치,  $\Phi$ 의 면적 총합을 모든 cell의 면적 합으로 나눈 것이며 다음식을 통하여 계산되었다.

$$\Phi_A = \frac{\int \Phi dA}{\int dA} = \frac{\sum_{cells} \Phi A_{cell}}{\sum_{cells} A_{cell}} \quad (13)$$

Table 3. Reaction kinetics parameter(only for forward reaction)



Reaction(No.)	A'	$\beta$	E[J/kmol]	a	b
$C_7H_8 + \frac{11}{2} O_2 \rightarrow 7CO + 4H_2O$ [9] ①	1.067E09	0	1.247E08	-0.1	1.85
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$ [10] ②	2.311E12	0	1.647E08	1	0.25
$O_2 \rightleftharpoons O + O$ [11] ③	1.347E14	-0.25	4.970E08	1	0
$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$ [12] ④	7.600E10	0	3.159E08	1	1
$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ [12] ⑤	6.400E06	1	2.619E07	1	1

분해 대상 물질인 톨루엔의 DRE를 구하기 위하여 입, 출구 쪽의 톨루엔 흐름 총량을 계산하였으며 계산된 흐름 총량을 이용하여 다음과 같이 DRE를 계산하였다.

$$DRE = \frac{\ln(Kg/s) - \text{Out}(kg/s)}{\ln(Kg/s)} \quad (14)$$

## 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실제 VOCs 소각을 위하여 많이 사용되고 있는 3-duct 축열식 소각로(RTO)에 대한 전산 모사를 수행하였다. 이번 연구를 통하여 분해 대상 VOCs인 톨루엔의 주입 속도 변화에 따른 DRE 변화와 CO와 NO 등의 배출 기체 조성 변화를 정량적으로 예측하고 다공성 매체인 축열 세라믹층에 의한 압력 손실을 파악하고자 하였다. 또 축열식 소각로에 관한 비정상 상태 모사를 통하여 주입 duct 교환 등의 전이 상태에서 일어날 수 있는 비정상 소각 특성을 파악하고자 하였다.

### 4.1. 온도, 유동, 분해 제거 효율(DRE) 예측

반복된 계산 결과로부터 본 연구 대상의 축열 소각 시스템을 톨루엔/공기 예혼합 기체의 소각을 위하여 사용할 경우 특정 범위의 VOCs 유속에서 소각이 가능한 불꽃이 형성됨을 알 수 있었다. 그리고 이러한 소각 가능 영역에서는 톨루엔/공기 예혼합 흐름의 주입 속도에 비하여 출구 속도가 크게 증가함을 알 수 있었다. 이것은 버너로 주입되는 연소 가스가 전체 흐름에 합쳐져서 흐름의 전체 유량이 증가하였고 버너에서 주입되는 열과 톨루엔 연소에 의해 발생한 소각열에 의한 부피 팽창으로 인하여 소각로의 출구 쪽으로 접근할수록 배출 속도가 주입 속도보다 빨라졌기 때문이다. 정상 상태 계산에서 톨루엔/공기의 예혼합 주입 속도가 0.5, 1, 1.5, 2m/s인 Case 1-4 (Table 1)의 계산 결과, 출구 평균 속도는 각각 2.9, 4.6, 8.0, 2.7 m/s로 나타났다. 이와 같이, 주입 속도가 증가함에 따라 출구 속도도 증가하였지만 Case 4에서 출구 속도는 크게 감소하였으며 주입 속도에 비하여 0.7m/s 빠른 속도를 지닌 채 배출되었다. 배출 가스의 속도는 소각열에 의한 온도 상승과 그에 의한 기체 부피 팽창에 기인한 것으로써 주입 속도가 증가할 경우, 유입되는 톨루엔의 양이 증가하여 Case 1에서는 1,279 K, Case 3에서는 1,432 K의 평균 배출 온도를 나타냈지만 주입 흐름의 속도가 2m/s로 증가된 Case 4에서는 370 K로 온도가 떨어졌다. 이는 톨루엔/공기 예혼합 흐름의 속도가 너무 빨라서 버너의 불꽃이 꺼졌기 때문이며 주입된 톨루엔은 소각 처리되지 않고 그대로 배출되었다. 결국, Case 4에서의 출구 속도 증가는 버너로 주입되는 연소용 가스 유량 증가에 의한 것이며 온도 상승에 의한 효과는 포함되지 않았기 때문에 배출 속도의 증가는 거의 나타나지 않았다. Case 1의 속도 및 온도 분포에 관한 결과가 Fig. 2.e와 3에 나타나 있다. Fig. 2의 속도 분포 결과로부터 소각로

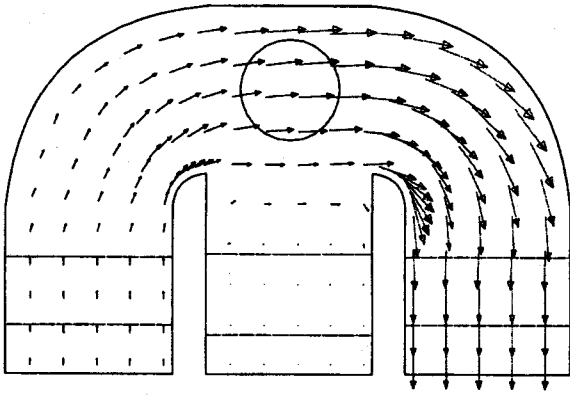


Fig. 2. Velocity vector for the Case 1.

내부의 유동장은 대부분의 영역에서 소각로의 내부 벽면과 거의 평행한 것을 볼 수 있으며 다공성 세라믹 층을 통과하면서 속도는 그 크기와 방향의 차이가 거의 없어져서 균일한 속도를 지닌 채 출구면과 수직 방향으로 배출되었다. 전체 흐름에 수직 방향으로 주입된 연소 가스가 전체 흐름에 합류하고 소각열에 의해 부피가 팽창하여 버너 영역을 지나면서 속도가 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 톨루엔/공기의 예혼합 흐름의 주입 속도가 증가함에 따라 일어나는 유동장의 변화 양상은 현저하지 않았으며 중간에 위치한 duct 내부에서의 작은 재순환 영역과 duct 연결 부분 모서리에서의 빠른 흐름이 관찰되었다. 온도 분포의 결과를 나타낸 Fig. 3에서, Case 1에서는 불꽃에 의한 연소 영역이 주입 duct 상부에서부터 출구 쪽까지 넓게 분포하였다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 주입 속도가 증가할수록 버너의 불꽃이 출구 쪽으로 밀려나가서 Case 4(Table 1)에서는 불꽃이 꺼지는 현상이 나타났다.

주입 속도가 상대적으로 낮을수록 체류 시간이 길어져서 높은 DRE를 보였는데 주입 속도에 따른 DRE 변화에 관한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 주입 속도가 증가할수록 DRE는 감소하였으며 예측된 결과에 의하면 버너 연소 가스 주입 속도가 2 m/s이고 본 연구에서 같은 축열식 소각로로 조업할 경우, 톨루엔/공기의 예혼합된 흐름의 주입 속도가 0.6 m/s 이하일 때에만 90% 이상의 DRE를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 또 Case 4에서의 DRE는 0이었으며 온도에 관한 결과로부터 톨루엔이 소각 처리되지 않고 배출되었음을 확인할 수 있었다. 소각로 내부에서의 톨루엔 조성 분포에 관한 결과는 온도 분포와 거의 유사하였다. 톨루엔/공기의 예혼합된 흐름의 주입속

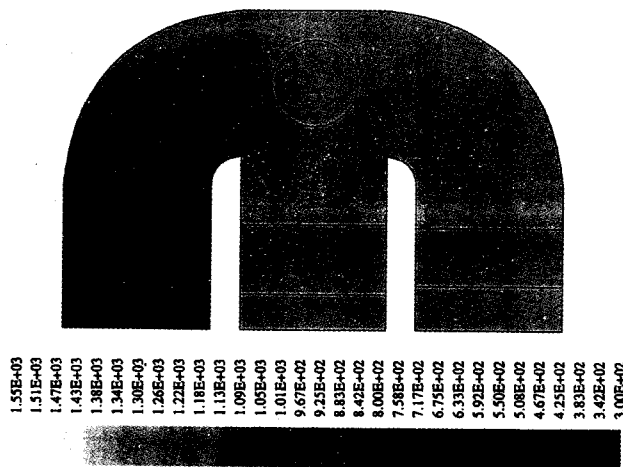


Fig. 3. Contour of temperature(K) for the Case 1.

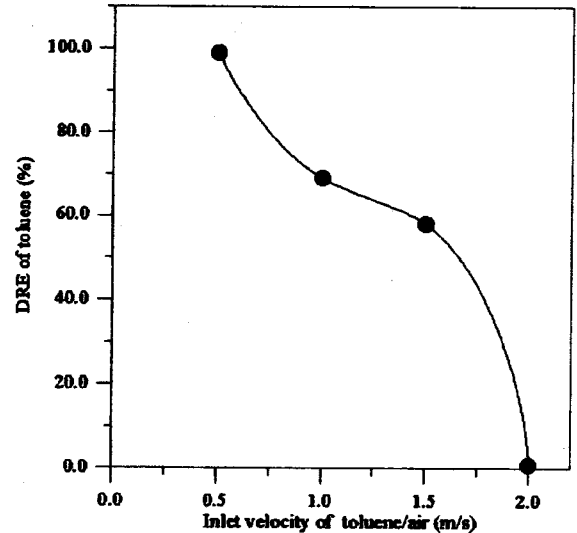


Fig. 4. Effect of the inlet velocity of toluene/air on the destruction and removal efficiency, DRE.

도가 2 m/s인 Case 4는 연소가 이루어지지 않아 소각로 내부 전체에 걸쳐 톨루엔 물질량이 주입 분율과 거의 같은 값을 나타내었다.

또한, 조업 중의 축열시스템 내부에 대한 압력 분포를 분석한 결과, 전체 압력 손실은 본 연구 대상의 대부분 경우에서 11 KPa 정도를 보였으며 주입 속도가 증가함에 따라 약간씩 증가하였다. 거의 모든 압력 손실은 입구 쪽과 출구 쪽에 위치한 세라믹 층을 통과하면서 발생하며 입, 출구 쪽 세라믹 층을 통과하면서 일어난 압력 손실은 10 KPa 정도로 모든 경우에서 전체 압력 손실의 약 90% 수준에 달하였다. 실제로, VOCs 처리를 위한 축열식 소각로에서 축열 세라믹 층에 의한 압력 손실은 조업 시간이 지남에 따라 증가하며 이는 입, 출구 duct를 교환하는 기준이 될 수 있다.

#### 4.2. 배출 가스 조성 예측

Case 1-4(Table 1)의 배출 가스 중에 존재하고 있는 잔류 톨루엔, CO 및 CO<sub>2</sub>의 평균 물질량에 관한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 앞서

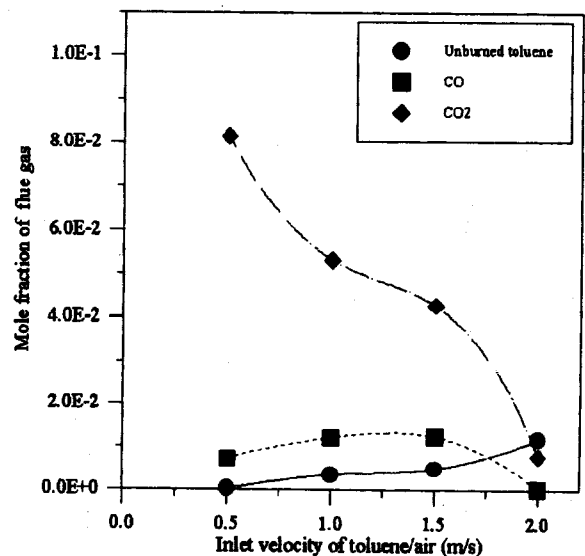


Fig. 5. Effect of the inlet velocity of toluene/air on the mole fraction of toluene, CO and CO<sub>2</sub>.

연급한 바와 같이 톨루엔/공기의 주입 속도가 증가함에 따라 체류 시간이 감소에 의하여 DRE가 감소하였고 이에 의해서 배출 가스 중의 잔류 톨루엔 분율은 증가하는 경향을 보였다. 주입 톨루엔 조성은 1.27%였는데 주입 속도가 0.5 m/s인 Case 1에서의 톨루엔 배출 분율은 0.012%였고 주입 속도가 2 m/s인 Case 4에서의 톨루엔 배출 분율은 1.16%로 거의 소각 처리되지 않고 배출되었다. 톨루엔/공기의 예혼합된 흐름의 주입 속도 증가에 따른 DRE 감소와 가장 유사한 유형을 보인 것은 CO<sub>2</sub> 배출 분율이었다. DRE가 98.8%인 Case 1에서의 CO<sub>2</sub> 배출 분율은 8.14%였으며 DRE가 0.7%인 Case 4에서는 CO<sub>2</sub> 배출 분율이 0.77%로 급격히 감소하였다. 주입 속도가 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>와 평형 반응 관계에 있는 CO의 경우, 배출 분율이 증가하다가 Case 4에서는 발생되지 않았다. CO 생성 분율이 증가한 것은 주입 속도가 증가함에 따라 평균 체류 시간이 감소하여 초기에 생성된 CO가 CO<sub>2</sub>로의 전환될 시간이 충분하지 않았기 때문인 것으로 고려되며 주입 속도가 가장 빠른 Case 3에서 CO 배출 분율이 최고인 1.24%를 나타내었고 Case 4에서는 CO가 발생하지 않았다. 특히 Case 4는 주입된 톨루엔이 소각 처리되지 않고 그대로 배출된 경우이어서 연소 생성물이 거의 존재하지 않았다. 그러나 배출되는 CO의 분율은 CO<sub>2</sub> 분율에 비하여 10<sup>-1</sup> 정도 작은 값을 나타내어 CO<sub>2</sub>로의 완전 연소가 지배적이었고 배출 가스내 CO와 CO<sub>2</sub> 분율의 합의 변화 경향은 DRE 감소 경향과 거의 일치하였다. 소각로 내의 CO와 CO<sub>2</sub>의 조성 분포는 유사한 형태를 보였지만 버너 영역을 통과하면서 CO<sub>2</sub> 분율이 급격하게 증가하여 온도 분포와 유사한 양상을 나타내었다. 이는 버너 영역에서 연소가 급격하게 이루어지고 버너로 주입되는 연소용 가스가 완전 분해된다고 가정하였기 때문에 완전 산화물인 CO<sub>2</sub> 생성이 지배적이었기 때문이다.

본 연구에서 톨루엔/공기로 이루어진 VOCs 소각 과정의 연소 반응 경로에 NO 발생에 관한 Zeldovich 반응 기구를 적용함으로써 NO의 발생량을 정량적으로 예측할 수 있었으며 연구 결과, NO의 발생량은 온도에 크게 의존하여 열-NO<sub>x</sub>(Thermal-NO<sub>x</sub>)의 일반적인 발생 경향과 거의 일치하였다. 톨루엔/공기의 주입 속도가 0.5 m/s인 Case 1에서의 NO 배출량은 0.012%였으며 주입 속도가 1.5 m/s인 Case 3에서는 최고온을 보이면서 NO의 배출 조성이 0.041%로 증가하였고 소각이 일어나지 않은 Case 4에서는 배출되지 않았다. 그러나 NO 분율의 경우, CO와 CO<sub>2</sub>에 비하여 그 크기가 상대적으로 10<sup>-2</sup> 정도 적은 양이었다. 소각로내의 NO 분포에 관한 모사 결과, NO 조성 분포는 온도 증가 양상과 유사하였지만 중간 duct내의 세라믹층 상부에서 국지적으로 높은 분율을 나타내었다. 이는 중간 duct 내부에 생긴 재순환 영역의 영향인 것으로 고려되며 유동장 개선의 여지가 있음을 알 수 있다.

#### 4.3. 비정상 상태 소각 연구

본 연구는, 축열식 소각 과정 중에서 세라믹 축열층의 재생과 열 교환 효율을 높이기 위한 목적으로 주입과 배출 duct를 교환할 경우, 일어날 수 있는 전이 상태의 소각 현상을 규명하기 위하여 수행되었다. 앞에서 설명한 바와 같이, 톨루엔의 DRE가 98.8%를 보였던 Case 1의 주입 속도인 0.5 m/s를 비정상 상태 모사의 주입 속도로 설정하여 입구를 출구로, 출구를 입구로 duct를 교환한 후, 시간의 흐름에 따른 변화를 모사하였으며 이를 Case 5로 명명하였다. Case 5는 Case 1에서 각 cell들이 지나는 물성치를 초기치로 설정하였으며 주입구의 위치를 반대로 교환하여 톨루엔/공기의 혼합 기체를 주입하였다. 주입 duct를 교환한 후, 0.5초 간격으로 2초까지 4개의 시간 단계에 관하여 모사하였는데 연구 결과, duct를 교환한 후 2.5초가 지나면 거의 정상 상태에 이르는 것으로 밝혀졌다.

Fig. 6에 나타난 배출 흐름의 평균 온도의 결과에서 보는 바와 같이,

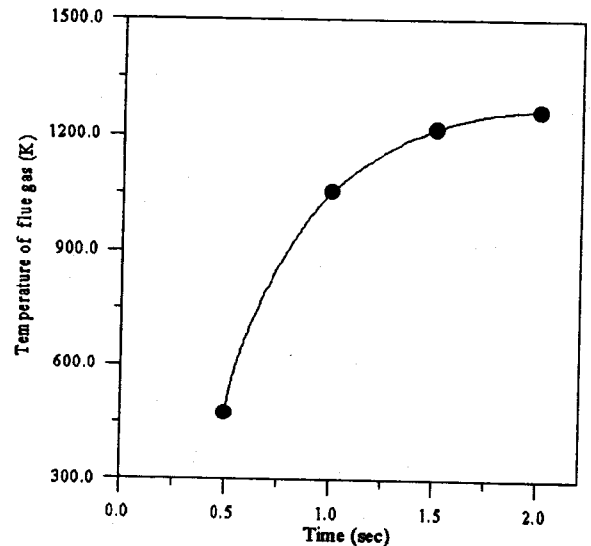


Fig. 6. Flue gas temperature change with the transient operating time for the Case 5.

duct를 교환하게 되면 배출 온도는 계속 상승하여 2초 후에는 1,262 K에 이르게 되며 정상 상태 배출 온도인 1,279 K까지 도달하는데는 약 2.5초가 소요되었다. 배출 온도의 결과로부터 정상 상태 도달 시간을 2.5초로 파악할 수 있었으며 다른 물성치에 관한 결과도 2.5초 후의 결과가 정상 상태 결과와 거의 일치하였다. 시간의 경과에 따른 소각로내의 온도 분포에 관한 결과에서, duct를 교환하기 전의 출구 쪽 duct는 1,279 K의 온도로 가열되어 있었기 때문에 duct를 교환한 후 주입된 톨루엔/공기 흐름은 세라믹 축열층의 열에 의하여 예열되고 열교환 효율이 높아진다. 주입 duct를 교환한 후, 0.5초 경과 후 온도 분포에서, 주입구 duct쪽 평균 온도가 600 K 정도일 때 출구 쪽의 평균 온도가 473 K로 주입구 쪽 온도보다 오히려 낮았다. 이는 duct 교환 후 새로운 주입구가 된 duct 내부의 세라믹 축열층에 의한 예열이 이루어졌고 예열된 톨루엔/공기 흐름이 아직 소각 처리

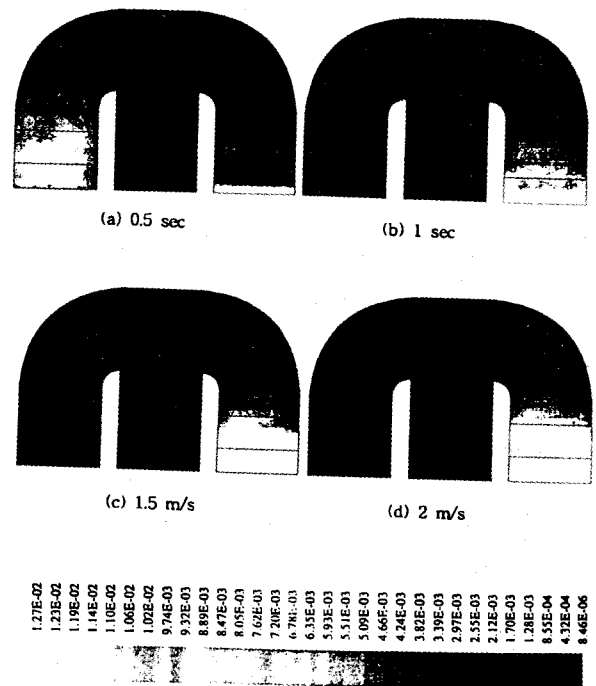


Fig. 7. Contour of toluene mole fraction for the Case 5.

되어 배출되지 않고 있음을 보여준다.

톨루엔의 DRE는 배출 온도의 상승과 비례하여 증가하였고 2초 경과 후에는 DRE가 거의 98%에 달하여 정상 상태에 가까워 졌다. 잔류 톨루엔의 조성 분포에 관한 모사 결과를 나타낸 Fig. 7에서 보이는 바와 같이, 0.5초 경과 후에는 버너 영역까지 톨루엔이 미처 도달하기도 전에 축열층의 열에 의하여 톨루엔이 분해되어 주입구 쪽의 톨루엔 조성이 오히려 더 낮은 것으로 나타났고 출구 쪽은 이전까지의 소각 조업에서 주입구로 이용되었기 때문에 주입되었다가 duct 교환 후 처리되지 않고 다시 밖으로 배출되는 톨루엔의 양이 남아 있어 조성이 높게 나타났다. 소각이 진행됨에 따라 톨루엔 분율은 버너 영역을 지나면서 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다.

Duct 교환이 이루어진 직후에 속도장은 심한 와류가 형성되는 것으로 나타났다. 0.5초 경과 후에는 속도장의 방향이 모두 출구 쪽으로 향하지만 아직 정상 상태 배출 속도를 지니지 못한 채 저속으로 배출되기 시작하였고 duct를 교환한 지 2초 경과 후에 거의 정상 상태에 이르는 것으로 나타났다.

배출 가스의 조성에 관한 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 잔류 톨루엔은 duct 교환이 이루어진 후 시간이 경과함에 따라 점차 감소하였으며 2.5초 경과 후에는 정상 상태 배출량과 거의 같아졌다. 분해된 톨루엔 양의 증가와 버너로 주입된 연소 가스 분해  $\text{CO}_2$ 에 의해 시간의 경과에 따른  $\text{CO}_2$  분율은 계속 증가하였으며 온도 및 DRE 경향과 거의 일치하였다. CO 분율의 변화는 duct 교환 초기에서는 거의 생성되지 않았고 1초 후에 가장 높은 분율을 보인 후에 DRE와 온도 증가에도 불구하고 시간이 경과함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 연구 결과, 1초 후의 CO 배출 분율은 정상 상태에서의 CO 배출 분율인 0.71% 보다 높은 1.09%를 보였다.  $\text{CO}_2$  분율에 비하여 상대적으로 적은 양이지만 시간이 경과함에 따라 CO 분율이 감소하여 정상 상태에 이르는 경향을 나타낸 본 연구 결과로부터 duct 교환 단계에서 CO 배출량이 정상 상태 배출량보다 많은 것을 파악할 수 있었다. 일반적으로, 불완전 연소 화합물의 발생 우세성은 혼합이 불리하거나 온도 조건에 의하여 결정되는 것으로 알려져 있기 때문에 1초 경과 후의 소각로내 조건이 혼합과 온도 측면에서 CO 생성에 최적인 경우가 되는 것으로 여겨진다. 또, 시간 경과에 따른 온도 상승으로 인하여 NO의 분율이 계속적으로 증가하는 것으로 나타났다.

비정상 상태 모사 연구 결과에 의하면 톨루엔/공기 주입속도가 0.5 m/s이고 버너를 이용하여 연소용 가스를 2 m/s로 주입하였을 때,

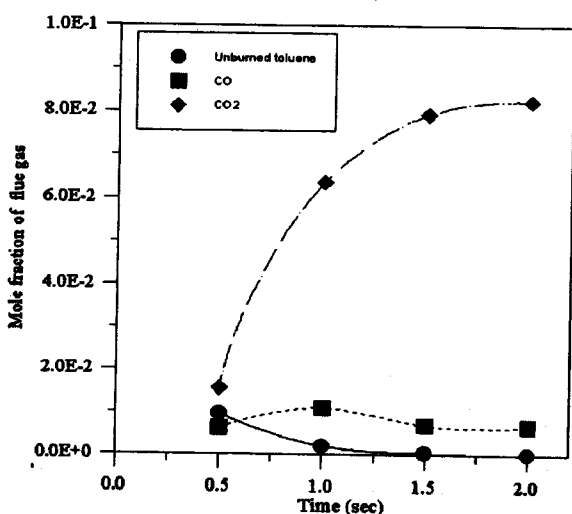


Fig. 8. Effect of the transient operating time on the mole fraction of toluene, CO and  $\text{CO}_2$  for the Case 5.

duct 교환 2.5초 후에 정상 상태에 도달하는 것을 알 수 있었다. 또, 시간이 경과함에 따라 온도, DRE,  $\text{CO}_2$  및 NO의 정량적 변화는 유사하게 증가하는 형태를 보이다가 2.5초 후에는 정상 상태에서의 값과 같아졌다. CO 분율에 관한 비정상 상태 결과에서는 duct를 교환한 지 1초 후에 CO 배출 분율이 가장 높아졌다가 점차 감소하여 2.5초 후에는 정상 상태 배출량과 같은 값을 보이는 것으로 나타났다.

## 5. 결 론

VOCs는 쉽게 휘발하여 대기 중에 존재하고 있는 NO, 등과 태양에 의한 광화학 반응을 일으켜 오존 등을 생성하고 스모그를 야기시키는 물질로 정의되며 그 양과 종류가 매우 많다. 이러한 VOCs를 처리하는 공정 중에서 그 효율이 높기 때문에 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 것이 열소각이며 열교환 효율을 높이기 위하여 소각로 내부에 축열 세라믹층을 충전한 축열식 소각로가 주로 사용된다. 따라서 본 연구에서는 분해 대상 VOCs인 톨루엔의 주입 속도 변화에 따른 온도, 유동장 및 DRE 변화와 CO,  $\text{CO}_2$  및 NO 등의 배출 기체 조성 변화를 정량적으로 예측하고 다공성 매체인 축열 세라믹층에 의한 압력 손실을 파악하고자 하였다. 또 축열식 소각로에 관한 비정상 상태 모사를 통하여 주입 duct 교환 등의 전이 상태에서 일어날 수 있는 비정상 소각 특성을 파악하고자 하였다. 크기가  $1 \times 1 \times 1$  m인 3개의 duct를 지니고 있으며 소각로 전체 높이가 2 m인 3차원 축열식 소각로를 연구 대상으로 선정하였다. 전산 모사를 통한 소각 현상의 정성, 정량 예측을 위하여 내부의 유동 현상, 열전달 현상과 함께 VOCs 연소의 총괄 반응(global reaction)과 NO 생성에 관한 Zeldovich 반응기구를 도입하였으며 standard k-ε 난류 모델과 discrete radiation 모델을 적용하였다.

본 연구에서 도출된 결론은 다음과 같다.

(1) 정상 상태 계산 결과, 톨루엔/공기의 주입 속도가 증가함에 따라 톨루엔의 DRE는 감소하는 경향을 나타내었으며 주입 속도가 0.6 m/s 이하에서 95% 이상의 DRE를 얻을 수 있었다. 이 때 배출 가스의 평균 온도는 1,300 K 정도를 나타내었다. 또, 주입 속도가 2 m/s 이상일 때는 버너의 불꽃이 꺼져서 소각 처리를 할 수 있는 한계 주입 속도를 초과하였다.

(2) 주입 속도가 증가함에 따라 배출되는  $\text{CO}_2$ 의 분율은 DRE 경향과 유사하게 감소하였으나 CO와 NO의 배출 분율은 배출 온도가 가장 높은 값인 1,432 K를 나타낸 Case 3에서 가장 높았으며 각각 1.24, 0.41%의 물분율을 보였다.

(3) 축열 세라믹 층에 의한 압력 손실은 톨루엔/공기의 주입속도가 증가함에 따라 다소 증가하였으며 11 KPa 정도를 나타내었다.

(4) 톨루엔/공기의 주입 속도가 0.5 m/s인 Case 5의 비정상 상태 모사 결과에서 duct를 교환한 후 2.5초 후에 정상 상태에 이르는 것으로 나타났으며 시간이 경과함에 따라 온도, DRE 및  $\text{CO}_2$ 와 NO의 분율이 증가하여 2.5초 후에는 정상 상태 배출값과 같아졌다. 그러나 CO의 경우, 1초 경과 후에 다소 높은 배출 조성을 보였으며 그 값은 1.09%로, 정상 상태 배출량인 0.71%에 비하여 높은 것으로 나타났다.

본 연구 결과, 선정된 축열식 소각로의 최대 조업 한계 속도는 2 m/s 미만인 것으로 나타났으며 톨루엔/공기 예혼합 흐름의 주입 속도가 0.5 m/s인 경우에 duct 교환이 이루어진 후, 2.5초까지의 배출 가스는 DRE가 정상 상태에 비하여 낮고 CO 배출량은 높다는 것을 본 연구를 통하여 제시할 수 있다.

## 사용기호

$A$	: Arrhenius pre-exponential coefficient
$C_A, C_B$	: molar concentration of compound A and B
$C_p$	: heat capacity
$D_{i,m}$	: diffusivity of component i' in a mixture
$D_t$	: thermal diffusivity
$F$	: external force
$g$	: gravity force
$h$	: enthalpy
$J_i$	: mass flux of component i
$k$	: turbulent energy
$M_i$	: molecular weight of component i
$m_i$	: mass fraction of component i
$p$	: partial pressure
$R$	: gas-law constant
$Sc_c$	: effective Schmidt number
$S_h$	: generation term of enthalpy
$S_i$	: generation term of component i' by dispersed phase
$u_i$	: flow velocity
$\bar{u}_i$	: average flow velocity
$u'_i$	: fluctuation of velocity

## 그리스 문자

$\delta_{ij}$	: Kronecker delta
$\epsilon$	: dissipation rate of turbulent energy
$\mu$	: laminar viscosity
$\mu_t$	: turbulent viscosity

$\phi$	: general physical variable
$\rho$	: density
$\tau_{ij}$	: shear stress

## 참고문헌

1. 이시훈, 손웅권: 화학공업과 기술, **12**(2), 128(1994).
2. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A.: *Chem. Eng. Prog.*, **July**, 28(1993).
3. Seinfeld, J. H.: "Atmosphere Chemistry and Physics of Air Pollution", John Wiley & Sons, New York(1986).
4. Carvert, J. G.: "The Chemistry of the Atmosphere-Its Impact on Global Change", Blackwell Scientific Pub., London, 3(1994).
5. 김한석, 최연석, 최갑석, 김관태: 한국폐기물학회지, **12**(4), 421 (1995).
6. 이철태, 안문수, 배성렬: 한국폐기물학회지, **12**(3), 353(1995).
7. 박상일, 경남호, 박영재, 이세균: 한국폐기물학회지, **12**(4), 393 (1995).
8. Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: "Fundamentals of Air Pollution Engineering", Prentice Hall, New Jersey(1988).
9. Westbrook, C. K. and Dryer, F. L.: *Combust. Sci. Technol.*, **27**, 31 (1981).
10. Dryer, F. L. and Grassman, I.: Fourteenth Symposium(International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 987(1973).
11. Warnatz, J.: "Combustion Chemistry", Gardiner, W. C., Jr., Springer-Verlag, New York, 197(1984).
12. Hanson, R. K. and Salimian, S.: "Combustion Chemistry", Gardiner, W. C., Ed., Springer-Verlag, New York, 361(1984).