

Mg(OH)₂를 이용한 습식배연탈황공정에서 흡수탑의 특성

이형근[†] · 윤혜식 · 조항대 · 박영수* · 최병문*

한국에너지기술연구소 에너지환경 연구부

*경기화학공업(주)

(2000년 7월 4일 접수, 2000년 8월 29일 채택)

Characteristics of Gas-Liquid Contactors in Wet Flue Gas Desulfurization Process Using Mg(OH)₂

Hyung-Keun Lee[†], Hye-Sik Yoon, Hang-Dae Cho, Young-Soo Park* and Byung-Moon Choi*

Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research

*Kyunggi Chemicals

(Received 4 July 2000; accepted 29 August 2000)

요 약

수산화마그네슘을 이용하여 산업체의 보일러에서 발생하는 연소가스를 처리하는 배연탈황공정을 개발하기 위하여 bench 규모의 실험장치를 이용하여 여러 형태의 흡수탑의 특성과 성능에 관한 실험을 수행하였다. 흡수탑의 종류에 따라 기상물 질전달계수(k_{Ga}) 값을 기상 Reynolds number 21,000-33,000과 액상 Reynolds number 950-2,400 범위에서 경험적 상관관계식을 얻었다. Dual Flow Tray(DFT)를 설치한 흡수탑에서 SO₃ 농도가 0.2-0.3 wt% 정도로 낮은 경우에는 L/G ratio의 변화에 따라 SO₂ 제거효율이 크게 변화함을 보여 주지만, SO₃ 농도가 0.7 wt% 이상인 조건에서는 L/G ratio나 SO₃ 농도가 증가하여도 별 영향을 받지 않았다. DFT의 hole 상부에 일정한 각도의 plate가 붙어 있는 Cycloid Dual Flow Tray(CDFT)는 DFT에 비해 성능이 다소 높지만 각도에 따라 흡수탑내의 압력차의 변화가 컸다. CDFT#3, CDFT#4를 이용한 경우에 비교적 낮은 압력을 유지하면서도 SO₂ 제거효율이 95% 정도를 유지할 수 있었다.

Abstract – To develop the flue gas desulfurization process using magnesium hydroxide, which is used in industries to treat the flue gas from boilers, the performance of different types of gas-liquid contactors was experimentally investigated using a bench scale system. Empirical correlations for the gas phase mass transfer coefficient(k_{Ga}) was determined at gas-phase Reynolds numbers from 21,000 to 33,000 and liquid-phase Reynolds numbers from 950 to 2,400. SO₂ removal efficiency obtained at the Dual Flow Tray(DFT) was varied by L/G ratio when SO₃ concentration was 0.2-0.3 wt%, but was not affected by L/G ratio and SO₃ concentration when SO₃ concentration was more than 0.7 wt%. Not only was the performance of Cycloid Dual Flow Tray(CDFT) which has an inclined plate above each plate hole higher than DFT but the pressure drop was larger. 95% SO₂ removal efficiency was obtained using CDFT#3, CDFT#4 with a mild pressure drop.

Key words: Mg(OH)₂, Desulfurization, Absorption, DFT

1. 서 론

경제발전에 따라 화석연료의 사용량이 증가하고, 이로 인한 황산화물과 질소산화물 배출증가에 따른 대기오염문제와 산성비의 피해에 대한 인식이 높아지고 있다. 정부에서는 국내의 아황산가스 저감수단으로 연료규제제도와 배출허용기준을 활용하고 있으며, 연료규제와 관련하여 0.1% 이하 경유를 전국에 공급·사용토록 하고 있으며, 제주도과 서울, 인천, 대구, 부산, 대전, 광주 등 56개 시·군에 대해서는 0.5% 이하의 중유(LSWR 포함)를 공급·사용하도록 규정하고 있고, 2001년부터는 0.3% 이하의 중유를 사용하도록 고시하였다.

또한 2003년 배출허용기준 개정(안)의 대기환경규제 정책을 보면 고

체연료를 사용하는 신규 발전시설의 황산화물은 현재 규제농도 120 ppm에서 70 ppm으로, 액체연료를 사용하는 일반보일러는 현재 규제농도 180-540 ppm에서 180 ppm으로 강화하였고, 소각시설 또는 소각보일러는 현재 규제농도 300 ppm에서 30-70 ppm으로 대폭 강화하였다[1].

따라서 이와 같이 더욱 강화되는 배출규제농도에 부합하기 위해서는 산업체에서는 저유황연료의 사용보다는 연소후처리시스템을 설치하는 것이 연료비용부담을 줄여 기업의 경쟁력제고를 기할 수 있는 방법으로 제시되고 있다.

현재까지 많은 종류의 배가스 탈황공정(flue gas desulfurization: 이하 FGD)이 개발되어 모든 공정들이 나름대로의 장단점을 지니고 있지만 기술적 완성도, 경제성 및 신뢰성 측면에서 앞서가는 소수의 공정들만이 활발히 이용 또는 개발이 진행되고 있다. 최근 수년에 걸친 배연탈황 관련기술의 발전에 의해 흡수탑의 대형화와 단일화 및 기술적

[†]E-mail: hklee@kier.re.kr

신뢰성 향상에 의해 배연탈황공정의 설치가격은 큰 폭으로 감소되었으며, 배연탈황공정의 성능을 향상시키기 위한 기초 사항에 대한 많은 연구가 꾸준히 진행되어 왔다[2].

발전설비용 탈황은 아니지만 국내의 울산석유화학지원공단, 쌍용정유, LG금속 등 대형산업체에서는 유류 연소설비에 탈황시설을 설치 운전 중에 있으며 이와 같은 산업체의 탈황공정은 알칼리제로서 Mg(OH)₂를 이용하고 있다.

이러한 Mg(OH)₂를 이용하는 습식배연탈황공정은 시스템이 간단하고 설비규모가 작기 때문에 초기 투자비가 절감되며, 탈황 후 용해도가 높은 MgSO₄가 생성되므로 고체슬러리의 발생이 억제될 뿐만 아니라 처리비용도 작다. 또한 순환 용액 중에 고체함량이 낮기 때문에 배가스의 성상에 따라 다양한 충전탑을 사용할 수 있다는 장점이 있다. 일반적으로 발전용 보일러 등 대규모 탈황장치에서는 흡수제의 비용이 크기 때문에 석회석식과 공정이 유리하지만, 중소규모의 탈황장치에는 Mg(OH)₂ 공정이 바람직하다.

Mg(OH)₂ 슬러리를 이용하여 SO₂를 효율적으로 제거하기 위해서는 사용하는 흡수탑의 기상 및 액상에서 SO₂ flux를 나타내는 물질전달계수의 특성을 잘 파악해야 한다. 물리적 흡수에 대한 기상물질전달계수(gas phase mass transfer coefficient), k_ga는 실험데이터로부터 비교적 쉽게 구할 수 있지만, 액상물질전달계수(liquid phase mass transfer coefficient), k_a는 기체분자가 액상으로 흡수되어 일어나는 화학적 반응, 예를 들면 dissociation과 같은 것으로 인해 실험적으로 구하기가 어려우며 또한 석회석 슬러리를 이용하여 SO₂를 세정하는 대형 규모의 공정에서 액체막 물질전달계수를 실험적으로 구하는 것은 현실적으로 거의 불가능하다[3].

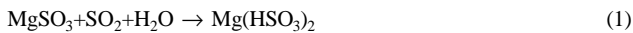
본 연구에서는 현재 일본의 기술에 주로 의존하고 있는 Mg(OH)₂-FGD 공정을 개발하기 위하여 bench 규모의 실험장치를 이용하여 최적 흡수탑을 선정하기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위하여 각 흡수탑의 기체막 물질전달계수, k_ga를 구하였으며, pH, L/G ratio 등의 변화가 각 흡수탑의 성능에 미치는 영향을 측정하였다.

2. 이론적 배경

2-1. Mg(OH)₂와 SO₂ 반응

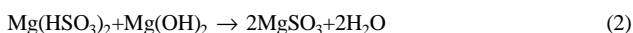
Mg(OH)₂와 SO₂의 반응에서 용액중의 수소이온농도(pH), 마그네슘염의 총 농도 및 MgSO₃와 Mg(HSO₃)₂의 농도는 매우 중요한 요소이다. 모든 마그네슘염의 농도는 흡수된 유황산화물의 양과 탈황공정에서 배출된 배수량의 비율에 의해 결정되며 일반적으로 5-8 wt% 범위가 된다. 순환되는 흡수액 중에는 MgSO₄외에도 MgSO₃와 Mg(HSO₃)₂가 존재하게 되며, 이들의 양은 흡수액의 pH 등에 의해서 결정된다[4].

물에 흡수된 SO₂가 흡수액과 접촉하면 다음 반응이 일어나게 된다.



이 반응에서 효율적인 반응을 위해서는 pH, MgSO₃/SO₂ 비율과 순환슬러리 유량이 중요한 요소로 작용한다. 높은 SO₂ 제거율을 얻기 위해서는 흡수탑 전 부분에 MgSO₃가 존재해야 하며, SO₂ 흡수를 마치고 흡수탑으로부터 유출되는 순환액의 pH는 5.0 이상이 되도록 MgSO₃ 농도와 순환량을 설정해야 한다. 만약 MgSO₃가 현저히 부족하게 되면 식 (1)의 반응은 종결되고 pH의 저하와 함께 SO₂의 제거율이 낮아지게 된다.

흡수액의 조성을 정상상태로 유지하려면 흡수된 SO₂의 양론비에 부합된 Mg(OH)₂를 공급해야 하며, 이 결과 흡수탑 상부에 순환된 흡수액의 pH는 설정치(5.5-6.5의 범위)로 유지되며 다음과 같은 반응이 진행된다.



위의 반응식에서 SO₂와 직접 반응하는 것은 MgSO₃이기 때문에 흡

수액 중에 MgSO₃를 포화용해도 상한으로 유지하여 농도를 높게 유지하면 적은 순환량으로 높은 SO₂ 제거율을 얻게 된다.

그러나 MgSO₃가 포화용해도 이상으로 존재하면 침전되어 스케일을 형성하게 되므로, 이를 피하기 위해서는 장치설계 또는 운전관리에 있어 조업농도와 포화용해도 간의 충분한 여유가 필요하다. 따라서 흡수액 중의 MgSO₃ 설정농도에는, 위에서 언급된 SO₂의 효율적 반응을 위한 화학양론적 하한치와 포화용해도에 따른 상한치의 범위 사이에 최적치가 존재하게 되지만 이 범위는 일반적으로 매우 좁다.

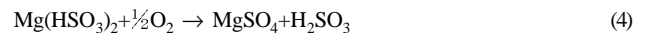
흡수액 중의 마그네슘염의 총 농도는 5-8 wt%이며, MgSO₃의 포화용해도는 MgSO₄에 비해 매우 낮다. 공정의 운전시에 MgSO₃의 농도는 1 wt% 정도로 유지하는 것이 적합하며, 따라서 나머지 4-7 wt%는 MgSO₄로 산화시키지 않으면 안된다. 흡수탑내의 MgSO₃는 식 (3)과 같이 배가스 중에 함유된 O₂와 탑하부에서 유입된 공기 중의 O₂에 의해 MgSO₄로 산화되며, 이와 같은 반응에 의해 MgSO₃ 농도를 1 wt% 정도로 유지하게 된다[5].



그러나 부하의 저하 등에 따라 산화반응이 과도하게 진행될 경우, 용액 중에 MgSO₃의 농도가 저하됨에 따라 pH와 흡수탑 출구의 SO₂ 농도가 변동되기도 한다. 이러한 것을 피하기 위해서는 부하변동에 대한 유입되는 공기량을 제어하는 것이 필요하다.

또한 흡수액 중의 마그네슘염의 농도를 일정하게 유지하기 위해 흡수액 중의 일부를 배수하여 외부로 유출시킨다. 이 배수는 흡수액과 동일성분이기 때문에 MgSO₄ 뿐만 아니라 MgSO₃와 Mg(HSO₃)₂도 함유한다. 이 MgSO₃와 Mg(HSO₃)₂는 COD 물질이므로 방류하기 전에 폭기 등의 방법을 이용하여 COD처리를 해야 한다.

외부산화방식인 경우에는 산화탑 내에서 MgSO₃는 식 (3) 반응에 의해 MgSO₄가 되며, Mg(HSO₃)₂는 다음의 반응에 의해 H₂SO₃를 생성한다.



산화탑 내에 H₂SO₃가 생성되어 pH가 낮아지기 때문에 흡수액에 Mg(HSO₃)₂가 함유된 경우에도 산화탑에 Mg(OH)₂를 공급하지 않으면 안된다.

2-2. 물질전달

습식 세정공정에서 충전층 또는 공탑에서의 기체-액체 계면을 지나는 SO₂의 molar flux는 다음과 같다.

$$N_{\text{SO}_2} = k_g a (P_{\text{SO}_2} - P_{\text{SO}_2}^i) = k_l a (C_{\text{SO}_2}^i - C_{\text{SO}_2}) \quad (5)$$

기액계면에서 액상 SO₂ 농도, C_{SO₂}ⁱ는 Henry의 법칙에 의해 계면에서 SO₂의 분압, P_{SO₂}ⁱ와 다음과 같은 관계가 있다.

$$P_{\text{SO}_2}^i = H C_{\text{SO}_2}^i \quad (6)$$

Henry상수, H⁰는 Rabe와 Harvey(1996)가 제시한 다음과 같은 반경험적 관계식을 이용하여 구할 수 있다[6].

$$H^0 = \exp\left(\frac{2851.1}{T} - 9.7357\right) \quad (7)$$

식 (7)을 식 (6)에 대입하면 다음과 같이 계면에서 SO₂의 분압을 구할 수 있다.

$$P_{\text{SO}_2}^i = \frac{k_g P_{\text{SO}_2} + \frac{k_L^0}{H} \phi P_{\text{SO}_2}^*}{k_g + \frac{k_L^0}{H} \phi} \quad (8)$$

식 (8)을 식 (5)에 대입하여 정리하면

$$N_{SO_2} = \left(\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_L^0 \Phi} \right)^{-1} (P_{SO_2} - P_{SO_2}^*) \quad (9)$$

흡수탑의 미소구간 높이, Δz 에서 SO_2 의 흡수속도는 다음과 같다.

$$\frac{-G}{P_T} \frac{dP_{SO_2}}{dz} = \left(\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{\Phi k_L^0 a} \right)^{-1} (P_{SO_2} - P_{SO_2}^*) \quad (10)$$

식 (10)에서 Φ 와 $P_{SO_2}^*$ 는 FGD공정에서 칼럼의 위치와 순환되는 알칼리 반응제 슬러리로 흡수되는 SO_2 의 흡수 메커니즘에 의존하게 된다. 식 (10)에서 $pH > 4.7$ 이상의 조건에서는 $P_{SO_2} \gg P_{SO_2}^*$ 이며, 흡수탑 내에서 일정 높이, dZ 에서 SO_2 의 흡수속도는 다음과 같이 표현된다[3].

$$\frac{-G}{P_T} \frac{dP_{SO_2}}{dz} = \left(\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{\Phi k_L^0 a} \right)^{-1} P_{SO_2} \quad (11)$$

식 (11)을 칼럼의 높이 Z_1 에서부터 Z_2 까지 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{-G}{\Delta Z P_T} \ln \frac{P_{SO_2}(Z_1)}{P_{SO_2}(Z_2)} = \overline{K_G a} = \left(\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{\Phi k_L^0 a} \right)^{-1} \quad (12)$$

여기서 $\overline{K_G a}$ 와 Φ 는 각각 평균 총괄물질전달계수와 평균 enhancement이며 $\Delta Z = Z_2 - Z_1$ 이다. Enhancement, Φ 가 크다는 것은 SO_2 의 흡수에 있어서 기체막 저항이 지배적인 반응을 의미하며, 반대로 작은 Φ 는 액체막 저항의 영향이 지배적임을 의미한다.

식 (12)의 좌변항을 정리하여 다음과 같이 R이라 정의한다.

$$R = \frac{\overline{\Phi k_L^0 a}}{H k_g a} = \frac{\overline{K_G a}}{k_g a} \quad (13)$$

또한 총괄물질전달계수, $\overline{K_G a}$ 에 대한 기상물질전달계수, $k_g a$ 의 비, $R/(R+1)$ 는 다음과 같이 놓을 수 있다.

$$\frac{R}{(1+R)} = \frac{\overline{K_G a}}{k_g a} \quad (14)$$

총괄물질전달계수, $\overline{K_G a}$ 는 식 (12)의 좌변항에 실험데이터를 입력하여 구한다.

3. 실험

3-1. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 bench 규모 실험장치의 연소가스 유입량은 250 m³/hr이고, 흡수탑의 내경은 15 cm, 높이 400 cm이다[7, 8]. 본 실험에 사용된 흡수탑의 특징은 다음과 같다. 공탑(spray tower)은 흡수탑 칼럼에 아무 것도 넣지 않은 것으로서 흡수탑 상부에 위치한 노즐로부터 분무된 대부분의 슬러리는 내경 15 cm의 흡수탑 벽면으로 흘러내리므로 기액접촉효율이 좋지 않다. Turbulent contact absorber(TCA)는 공탑에 물보다 비중이 작은 플라스틱 볼을 채워 기체와 액체가 통과할 때 볼이 유동화되어 기액 접촉을 원활하게 유지하며, 스케일 등의 부착을 방지하게 된다. 본 연구에 사용된 볼의 지름은 25 mm이며, 50 개의 볼을 각 단에 채웠다. Dual Flow Tray(DFT)는 plate에 지름 13 mm의 구멍(hole)을 내어서 만든 것으로 개공비(opening ratio)는 35%이었다.

기상물질전달계수, $k_g a$ 값을 구하기 위해 희석된 SO_2 (≈2,000 ppm) 가스를 강알칼리 용액인 NaOH 용액(pH>12.5)을 이용하여 흡수시켰다. 이 경우에 액막물질전달저항은 pH>11.3에 대해 순간적인 비가역 반응에서 다음과 같은 정의에 의해 이론적으로 밝혀진 바와 같이 무시할 수 있다[6].

$$k_G P_{SO_2} \leq k_L^0 C_{NaOH} \quad (15)$$

실험방법은 흡수탑의 반응탱크에 0.2 N NaOH 용액을 제조하여 저장한 후에 흡수탑의 상부에서 노즐을 이용하여 분무시켜 SO_2 와 반응시킨다. 일정 액체 Reynolds number, Re_L 와 기체 Reynolds number, Re_G 의 범위에서 액체와 기체의 유속을 변화시키면서 흡수탑 입구와 출구의 SO_2 농도를 측정하였다. 각각의 흡수탑에서 pH, L/G ratio 변화에 따른 SO_2 제거효율, $k_g a$ 에 대한 액체막 물질전달계수, $k_L a$ 의 값을 비교하기 위한 실험조건은 Table 1과 같다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 기상물질전달계수 측정

액체와 기체의 유속을 각각 Table 1의 실험조건과 같이 $21,000 < Re_G < 33,000$ 와 $950 < Re_L < 2,400$ 범위에서 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 1-3에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 spray tower를 제외한 TCA 및 DFT 경우에는 기체와 액체 유량 모두의 영향을 받고 있으며, spray tower는 기체유량의 영향을 거의 받지 않고 있음을 보여주고 있다.

Table 1. Experimental conditions for obtaining k_g value

Variables	Conditions
SO_2 input conc.(ppmv)	1,800
Flue gas flow rate(m ³ /min)	2.4-3.6
Slurry flow rate(L/min)	8.0-23.0

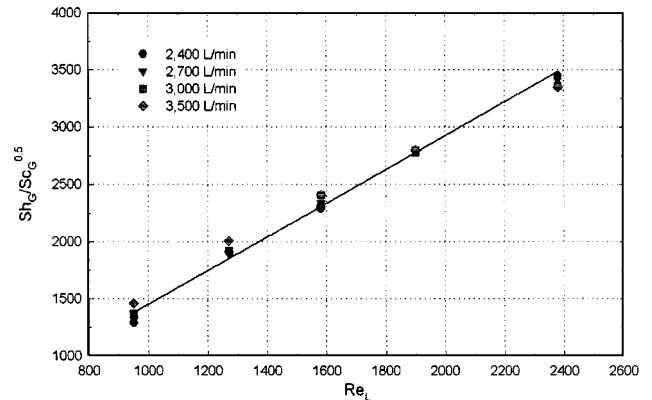


Fig. 1. Experimental gas phase mass transfer coefficient data with liquid phase Reynolds numbers in Spray Tower.

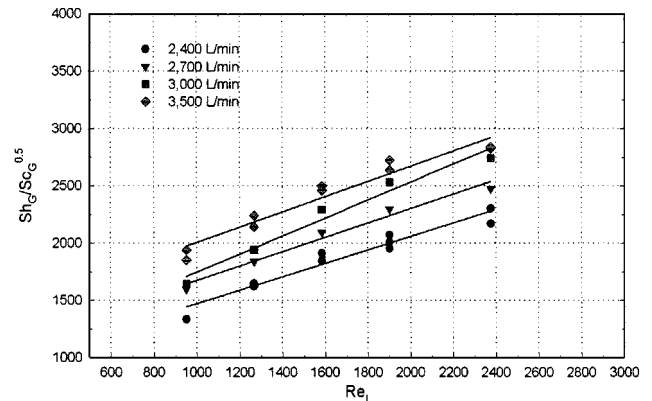


Fig. 2. Experimental gas phase mass transfer coefficient data with liquid phase Reynolds numbers in TCA.

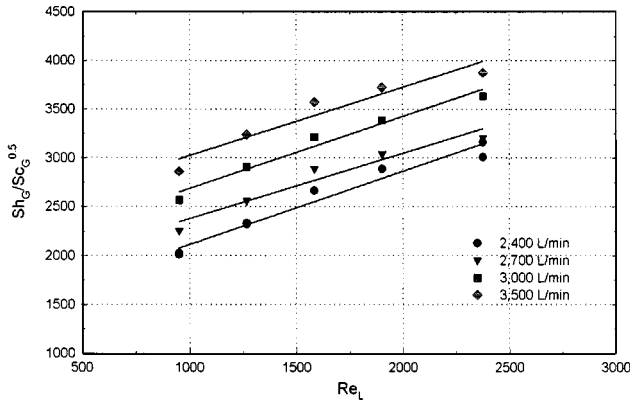


Fig. 3. Experimental gas phase mass transfer coefficient data with liquid phase Reynolds numbers in DFT.

실험 결과를 기체 Reynolds number, 액체 Reynolds number 및 Schmidt number Gas phase와 Sherwood number, Sh_G 를 regression하여 얻은 식은 다음과 같다[8, 9].

$$\begin{aligned} \text{Spray Tower} : Sh &= 2.1744 Re_L^{0.9471} Sc_G^{0.5} \\ \text{TCA} : Sh &= 0.1005 Re_G^{0.610} Re_L^{0.5118} Sc_G^{0.5} \\ \text{DFT} : Sh_G &= 0.1178 Re_G^{0.702} Re_L^{0.4032} Sc_G^{0.5} \end{aligned} \quad (16)$$

Fig. 4는 DFT를 이용한 흡수탑에서 SO_2 의 유입농도가 2,100 ppm, 가스유량이 2.4 m³/hr인 조건에서 pH와 슬러리유량을 변화시키면서 수행한 실험결과이며, $k_g a$ 값은 식 (16)에 각 실험조건을 대입하여 구하였다. 이러한 과정을 거쳐 구한 $k_g a$ 값에 대한 $K_G a$ 의 비인 $R/(1+R)$ 을 pH에 따라 나타낸 것으로서 pH가 증가함에 따라 $R/(1+R)$ 값이 비례하며, pH가 6.0 이상이 되면 $R/(1+R)$ 값이 0.9 이상을 보인다. 이러한 경향은 pH가 증가함에 따라 액체막저항이 기체막저항에 비해 감소하고, pH가 증가함에 따라 슬러리 내에서 알칼리도와 enhancement factor, ϕ 가 증가함을 의미한다.

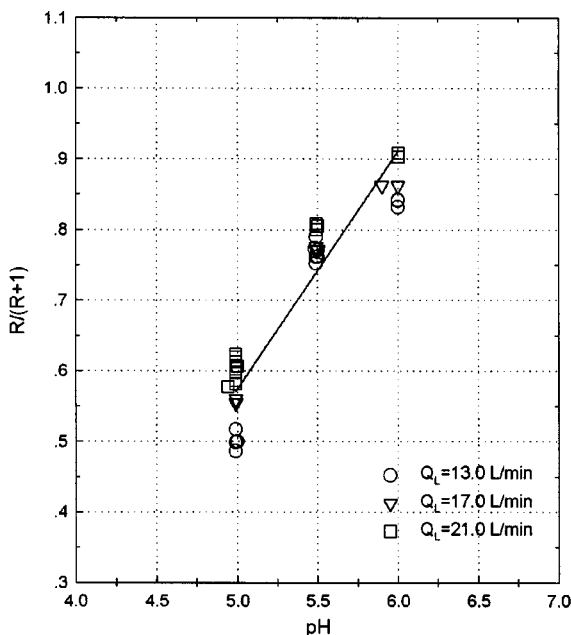


Fig. 4. The ratio of $k_g a$ to $K_G a$ as a function of pH in DFT($SO_2=2,100$ ppm).

Table 2. Experimental conditions for testing the performance of gas-liquid contactors

Variables	Condition
pH	4.0-6.0
SO_2 input conc.(ppmv)	2,200
Flue gas flow rate(m ³ /min)	2.4
Slurry flow rate(L/min)	8.0-23.0
EHT solid content(%)	5.0
Forced air flow rate(l/min)	25

pH 6.0 이상이 되면 액막 저항이 거의 없는 기체막 지배영역에 도달하며, 따라서 pH 6.0 이상인 영역에서는 pH의 효과가 다른 변수에 비해 크게 나타나지 않기 때문에 그 이상의 SO_2 제거효율을 상승시키기 위해서는 pH보다는 흡수탑의 물리적 특성을 향상시켜야 함을 의미한다[6].

4-2. 흡수탑의 충전을 성능비교

앞에서 구한 $k_g a$ 를 이용하여 Spray tower, TCA, DFT 등 세 종류의 흡수탑의 물질전달 특성을 비교하고, 또한 각 실험 변수에 따른 SO_2 제거효율 성능비교를 하였다. Table 2에 흡수탑 성능을 비교하기 위한 실험 범위를 기술하였다.

Fig. 5는 baseline 조건에서 일정한 SO_3 농도를 유지하면서 시간에 따라 SO_2 제거효율을 측정 한 결과이다. 즉 반응탱크 내에 유입되는 강제 산화공기량을 SO_3 농도가 0.7-0.8 wt%로 일정하게 유지하도록 조절하면서 실험을 수행한 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 약 7시간 실험을 하면서 SO_3 농도를 0.75 wt% 정도로 일정하게 유지할 수 있었으며, 이 경우에 SO_2 제거효율은 약 80% 정도를 보였다.

Fig. 6은 DFT를 이용하여 실험한 결과를 나타낸 것으로 SO_3 농도가 0.2-0.3 wt% 정도로 낮은 경우에는 L/G ratio의 변화에 따라 SO_2 제거효율이 크게 변화함을 보여 주지만 L/G ratio가 7이상인 경우에는 거의 영향이 없었다. 또한 SO_3 농도가 0.7 wt% 이상인 조건에서는 L/G ratio의 변화나 SO_3 농도가 증가하여도 별 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

이와 같은 결과를 Fig. 7에서 잘 나타내 주고 있다. 상부의 그림은 L/G ratio가 증가함에 따라 흡수탑 내의 압력차의 변화를 나타내는 것으로 L/G ratio가 6.0인 경우 spray tower는 약 20 mmAq이었지만 TCA는 48 mmAq, DFT는 61 mmAq 정도를 보여 주고 있다. 즉 기체-액체의 접촉효율을 증가시키기 위해 흡수탑 내부에 설치한 구조물은 필연적으로 압력차를 발생시키고 있음을 알 수 있다.

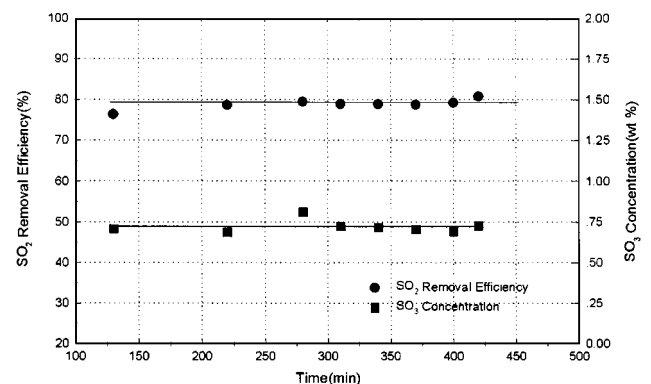


Fig. 5. The change of SO_3 concentration and SO_2 removal efficiency ($SO_2=2,200$ ppm, $L/G=9.6$, $pH=5.0$).

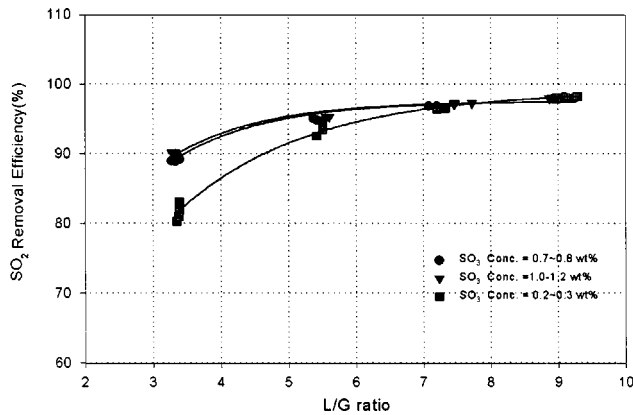


Fig. 6. The change of SO₂ removal efficiency as a function of L/G ratio (SO₂=2,200 ppm, pH=5.0).

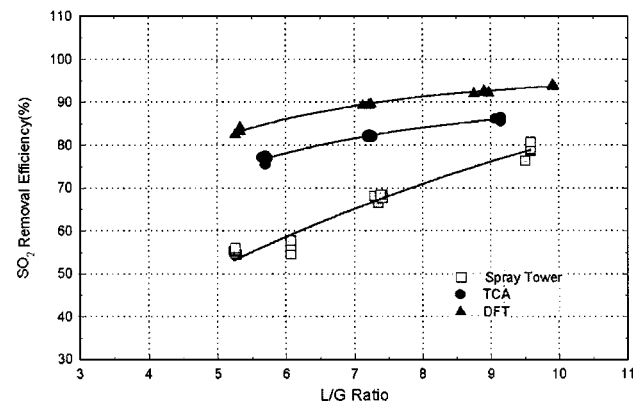
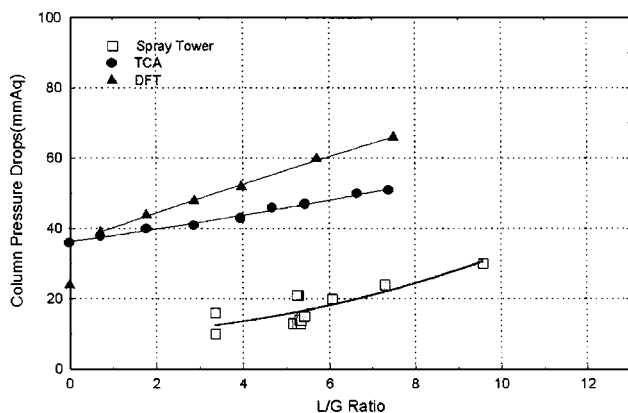


Fig. 7. The effect of gas-liquid contactor type on pressure drop(upper) and SO₂ removal efficiency(lower) (SO₂=2,200 ppm, pH=5.0, SO₃ conc.=0.7-0.8 wt%).

하부의 그림은 L/G ratio가 증가함에 따라 spray tower, TCA, DFT 각각의 SO₂ 제거효율의 변화를 나타낸 것으로 그 성능은 spray tower < TCA < DFT 임을 타나내고 있다.

Fig. 8은 DFT를 이용하였을 경우에 SO₃ 농도를 0.7-0.8 wt%로 유지하면서 pH에 따른 SO₂ 제거효율과 흡수속도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 pH가 5.0인 경우에는 L/G ratio의 변화에 따라 제거효율이 크게 변화하지만 pH가 5.5이상인 경우에는 pH가 증가하여도 그 효과는 크지 않음을 보여주고 있다.

흡수속도 변화를 나타낸 아래의 그림에서 pH와 L/G ratio가 증가하여도 흡수속도의 큰 변화가 없음을 보여 준다. 흡수속도식은 식 (5)에

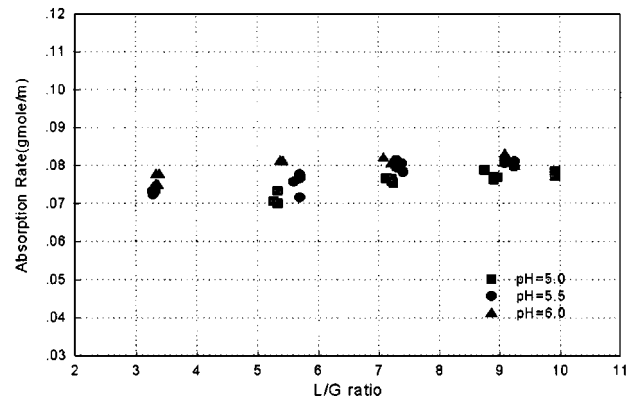
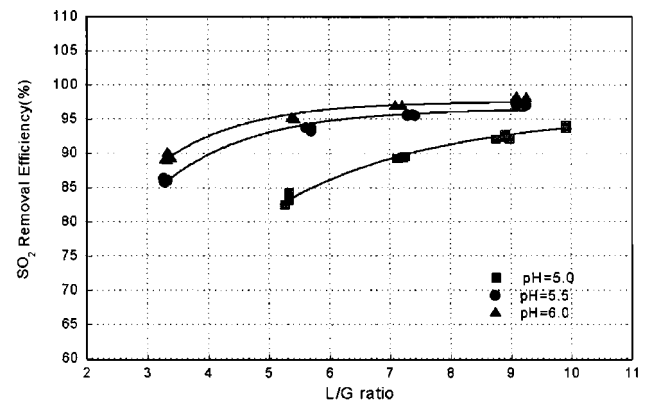


Fig. 8. The effect of pH on SO₂ removal efficiency(upper) and absorption rate(lower) (SO₂=2,200 ppm, SO₃ conc.=0.7-0.8 wt%, pH=5.0-6.0).

서와 같이 총괄물질전달계수, K_G 와 밀접한 관계가 있으며, 또한 K_G 는 식 (12)에서와 같이 기체막 물질전달계수, k_g 와 enhancement factor, Φ 와 관련이 있음을 알 수 있다.

일반적으로 pH와 L/G ratio가 증가함에 따라 K_G 는 증가하는 경향이 있는데, 본 실험결과와 같이 큰 변화가 없는 것은 DFT의 물질전달 효과가 매우 크기 때문에 다른 효과들이 상대적으로 작게 나타나는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 장치의 소형화와 성능의 향상을 위해서는 DFT가 바람직하다고 보고 hole의 구조 및 open area의 조정을 통하여 기액접촉을 원활히 하고 압력차를 저감시키기 위한 연구를 수행하였다. 즉 DFT의 hole 상부에 일정한 각도의 plate가 붙어 있어 각도에 따라 기체가 다양하게 선회하도록 되어 있는 여러 형태의 Cycloid Dual Flow Tray (CDFT)를 제작하여 각각의 성능을 비교하였다.

Fig. 9는 pH가 5.5인 영역에서 DFT와 CDFT의 L/G ratio의 변화에 따른 SO₂ 제거효율의 성능을 비교한 것으로 DFT에 비해 CDFT의 성능이 전구간에 걸쳐 다소 높은 것으로 나타났다. 그러나 이 경우에 흡수탑 내의 압력차는 CDFT가 DFT에 비해 전구간에 걸쳐 약 50 mmAq 정도 높은 것으로 측정되었다. 즉 CDFT를 사용한 경우에는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 칼럼 내에서 과도한 압력저하가 발생하고 있으며 따라서 높은 공탑 속도로 조업하는 것이 어렵게 된다. 따라서 위에서 언급한 바와 같이 hole 상부의 plate의 각도를 변화시키면서 이것의 효과를 비교하여 보았다.

Fig. 10은 DFT와 CDFT hole 상부의 plate의 각도를 각각 다르게 변화시킨 CDFT #1, CDFT #2, CDFT #3 및 DFT의 성능실험결과를 spray tower, TCA와 비교하여 나타낸 그림이다. 그림중의 굵은 선은 전체 데이터를 correlation한 결과를 나타낸 것으로서 L/G가 증가함에 따라 전범위에 걸쳐 CDFT는 각도와 관계없이 DFT에 비해 좋은 성능을 보

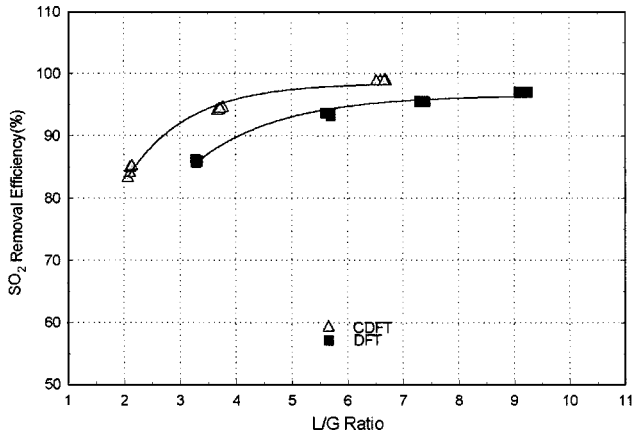


Fig. 9. Comparison of performance between DFT and CDFT(SO₂=2,200 ppm, SO₃=0.7-0.8 wt%, pH=5.5).

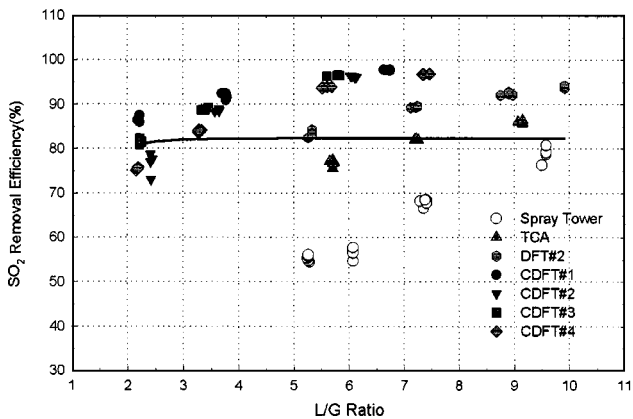


Fig. 10. The change of SO₂ removal efficiency as a function of L/G ratio and gas-liquid contactors(SO₂=2,200 ppm, SO₃=0.7-0.8 wt%, pH=5.0).

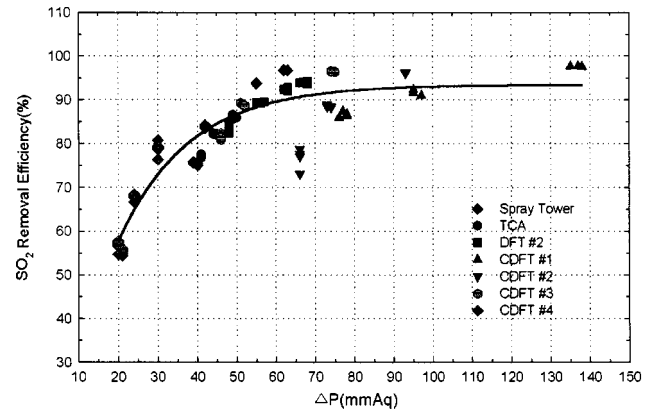


Fig. 11. The change of SO₂ removal efficiency as a function of pressure drop and gas-liquid contactors(SO₂=2,200 ppm, SO₃=0.7-0.8 wt%, pH=5.0).

$$\begin{aligned} \text{Spray Tower} &: Sh=2.1744 Re_L^{0.9471} Sc_c^{0.5} \\ \text{TCA} &: Sh=0.1005 Re_G^{0.610} Re_L^{0.5118} Sc_c^{0.5} \\ \text{DFT} &: Sh_G=0.1178 Re_G^{0.702} Re_L^{0.4032} Sc_c^{0.5} \end{aligned}$$

(2) DFT를 이용하여 실험한 결과, SO₃ 농도가 0.2-0.3 wt% 정도로 낮은 경우에는 L/G ratio의 변화에 따라 SO₂ 제거효율이 크게 변화함을 보여 주지만, SO₃ 농도가 0.7 wt% 이상인 조건에서는 L/G ratio의 변화나 SO₃ 농도가 증가하여도 별 영향을 받지 않았다.

(3) L/G ratio가 증가함에 따라 흡수탑 내의 압력차가 증가하며 L/G ratio가 6.0인 경우 spray tower는 약 20 mmAq, TCA는 48 mmAq, DFT는 61 mmAq였다. 이 경우에 SO₂ 제거효율은 spray tower<TCA<DFT 이었다.

(4) DFT의 hole 상부에 일정한 각도의 plate가 붙어 있는 Cycloid Dual Flow Tray(CDFT)는 DFT에 비해 성능이 다소 높지만 각도에 따라 흡수탑내의 압력차의 변화가 컸다. CDFT#3, CDFT#4를 이용한 경우에 비교적 낮은 압력을 유지하면서도 SO₂ 제거효율이 95% 정도를 유지할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 청정에너지기술개발사업으로 수행된 연구결과로서 지원에 감사드립니다.

사용기호

- N_{SO_2} : molar flux of SO₂ [gmole/cm²·s]
- k_g : gas phase mass transfer coefficient for physical absorption [gmole/cm²·s]
- k_l : liquid phase mass transfer coefficient for physical absorption [cm/s]
- a : specific interfacial area available to mass transfer [1/cm]
- P_{SO_2} : partial pressure of SO₂ in the bulk gas phase [atm]
- P'_{SO_2} : interfacial partial pressure of SO₂ [atm]
- c_{SO_2} : SO₂ concentration in the bulk liquid phase [gmole/cm³]
- C'_{SO_2} : interfacial SO₂ concentration [gmole/cm³]
- H^0 : Henry's constant [atm · l/mg]
- T : temperature [K]
- $P_{SO_2}^*$: partial pressure of SO₂ which could be maintained in equi-

여주고 있으며 그 중에서도 CDFT#1의 성능이 가장 우수하였다. 그러나 칼럼의 압력차에 따른 흡수탑의 성능을 비교해 보면 압력차가 증가함에 따라 SO₂ 제거효율이 비례적으로 증가하는 것을 보여 주고 있다.

Fig. 11은 칼럼의 압력차에 따른 SO₂ 제거효율의 변화를 나타내는 것으로서 그림중의 굵은 선은 Fig. 10에서와 같이 전체 데이터를 correlation한 결과를 나타낸 것이다. 즉 CDFT#1과 #2의 경우는 같은 압력차에서 성능이 낮은 경향을 보여 주고 있다.

여러 흡수탑에서도 비교적 낮은 압력을 유지하면서도 SO₂ 제거효율이 95% 정도를 유지할 수 있는 CDFT#3, CDFT#4를 중심으로 pilot plant에서 이들의 실제 성능을 spray tower와 DFT와 비교하고자 하였다.

5. 결 론

본 연구에서는 중대형보일러를 설치한 산업체의 배연탈황을 위해 사용하고 있는 Mg(OH)₂를 이용한 탈황공정을 개발하기 위하여 bench 규모의 실험장치를 이용하여 여러 흡수탑의 물질전달 특성과 성능실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Bench 규모 FGD공정에서 기상물질전달계수, k_G 값을 Re_G 와 Re_L 에 따라 다음과 같은 상관관계식을 얻었다.

- brium with the bulk liquid phase [atm]
 Φ : enhancement factor for mass transfer in the liquid film due to chemical reaction [-]
 G : molar gas flow rate based on the cross-sectional area of the scrubber [gmole/cm²·s]
 P_T : total pressure [atm]
 z : height measured from gas inlet [cm]

참고문헌

1. The Revision Drafts for Air Pollution Emission Standards, Air Quality Management Bureau, Ministry of Environment(1999).
2. Wojozewicz, W. C., Singer, R. K., Srivastava and Tsirigotis, P. E.: "Status of SO₂ Scrubbing Technologies," presented at EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollution Control Symposium, Atlanta, GA, 1 (1999).
3. Fan, L.-S.: "Absorption of Sulfur-dioxide in Spray Column and Turbulent Contacting Absorbers," Doctoral Dissertation, Univ. of West Virginia(1975).
4. Ikeno, H., Tamaru, T. and Abe, T.: *IHI Eng. Review*, **24**(1), 1(1991).
5. "Technical Information of Mitsubishi Flue Gas Desulfurization System (Magnesium Hydroxide Process)," Brochure from Mitsubishi Heavy Industries(1998).
6. Nielson, C. H. E., Kill, S., Thomsen, H. W. and Dam-Johansen, K.: *CES*, **53**, 495(1998).
7. Lee, H. K., Cho, H. D., Park, Y. S., Choi, B. M. and Kim, I. W.: *Theories and Application of Chemical Engineering*, **5**, 3457(1999).
8. Lee, H. K.: in Proc. 4th Symposium of Environmental Technology, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, Seoul, Korea(2000).
9. Lee, H. K., Choi, W. K., Cho, H. D., Kim, J. K., Lee, J. S. and Yoon, H. S.: "Development of High Efficiency Flue Gas Desulfurization Process Using Mg(OH)₂," Annual Report, KIER-993604 (1999).