J. of the Korean Institute
of Industrial Safety
Vol. 1, No. 1, Nov , 1986
PP. 1-6

구리 粉末을 利用한 SO_2 排가스의 處理(Ⅰ)

鄭國三, 金學晟*, 申昌燮**

충북대학교 산업안전공학과
*충북대학교 환경공학과
**연세대학교 화학공학과

The Treatment of Flue SO_2 Gas by Cu Powder (Ⅰ)

Kook-Sam Chung, Hag-Seong Kim*, Chang-Seop Shin**

Dept. of Industrial Safety Engineering, Chungbuk National Univ., Cheongju 310, Korea.
**Dept. of Environmental Engineering, Chungbuk National Univ.*
***Dept. of Chemical Eng., Yonsei Univ., Seoul 120, Korea.*

〈ABSTRACT〉

To remove sulfur dioxide from flue gas by the method of metal oxide, copper powder of average diameter 2.4μm and 51μm were used in a fixed bed reactor over a temperature range of 300℃ - 500℃. Copper oxide reacts with sulfur dioxide producing cupric sulfate and it can be regenerated from the latter by using hydrogen or methane.

Experimental results showed that the reaction rate was increased by the increase of reaction temperature in the range of 300℃ - 422℃ and the removal efficiency of sulfur dioxide was high in case of small size copper particle. However the removal efficiency was decreased at higher temperature due to decomposition of cupric sulfate. The rate controlling step of this reaction was chemical reaction and deactivating catalysts model can be applied to this reaction. The rate constants for this reaction and deactivation are as follows:

$k = 8,367\exp(-10,298/RT)$ $Kd = 2.23\exp(-8,485/RT)$

1. 序 論

固定發生源으로 부터 發生되는 無機汚染가스인 아황산가스는 주로 石炭, 石油 등의 化石燃料의 燃燒過程에서 生成되는데, 人體의 呼吸器 및 눈의 粘膜에 强한 刺戟을 주는 粘膜腐蝕性의 有毒가스로 排出가스 중의 許容濃度는 5PPm 이다. 또한 아황산가스 生成過程에서 三酸化黃 도 約 1～2.5 % 含有되어 함께 發生하여 大氣중의 水分과 反應하여 黃酸 등의 二次 汚染物質로 변하기도 한다.

國內에서는 年間 約 112 萬톤(1981 年 기준)의 아황산가스가 排出되고 있으며, 이 중 固定

發生源으로 부터 96%가 發生되고 있다. 特히 固定發生源으로 부터 發生되는 量 중에서 火力發電所 等의 大型 産業體에서 排出되는 量이 94%에 달하고 있어, 이들 大量 發生源의 脫黃施設 設置에 따른 排가스 處理가 가장 重要한 문제로 제기되고 있다.

固定發生源으로 부터 發生되는 아황산가스의 排氣脫黃 處理는 石灰水를 이용한 濕式反應 吸水脫黃法이 많이 實用化되고 있으나 腐蝕, 壓力降下 등의 문제가 있어 最近에는 乾式法에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 特히 乾式再生法에 속하는 金屬酸化物法은 副産物이 없고 反復 再生에도 效率性이 높고 吸收와 再生을 排氣排出溫度에서 행할 수 있기 때문에 에너지를 節約할 수 있으며 低濃度에서도 높은 除去效率을 나타내고 있다. 또한 除去反應 後, 生成된 황산구리는 水素 또는 메탄가스를 利用하여 排氣가스 溫度에서 구리로 再生시킬 뿐만 아니라 高濃度의 아황산가스를 回收하여 黃工業의 原料로 使用할 수 있는 長點이 있다.

金屬酸化物法에 대한 研究는, Shell International Research[1]에서 산화구리를 이용한 工程을 開發하였으며, Yates[2] 등은 알루미나 擔體상의 구리를 이용하여 固定層反應器에서 아황산가스를 除去하였다. 또한 Tamhankar[3] 등은 酸化鐵과 아황산가스의 反應速度에 대하여, Tseng[4] 등은 아황산가스 제거반응시 생성된 黃化鐵을 酸化鐵로 再生 處理하는데 대한 反應速度에 대한 研究 結果를 發表한 바 있다.

本 研究에서도 排出 아황산가스의 效果的인 除去 處理를 위한 研究의 一環으로서 微細한 구리 粉末을 固定反應物로 使用하여 粉末 粒子 크기에 따른 아황산가스의 除去效率과 脫黃反應의 最適條件 및 氣固反應 모델式을 設定하여 反應速度를 구하여 보았다.

2 理論的 背景

本 研究에서는 反應器로 供給되는 아황산가스의 濃度가 매우 낮아, 濃度 變化가 全流速에 미치는 영향이 작으므로 反應 前後의 氣體流速을 一定하게 간주하였으며, 固定層 反應器에서의 氣固反應을 解析하기 위하여 反應器를 理想的인 定常狀態의 플러그흐름 反應器로 간주하였다. 또한 氣體와 固體粒子와의 反應을 理論的으로 설명하기 위하여는 Shrinking unreacted core 모델을 適用하여 粒子外部의 氣體膜을 통한 氣狀反應物의 擴散段階, 反應生成物을 통한 氣狀反應物의 擴散段階, 未反應 反應物과 氣體와의 化學反應段階 등으로 설명할 수도 있다.

實驗結果에 의하면 $d = 2.4\mu m$ 의 미세한 구리粒子를 사용한 경우에도 아황산가스의 總 除去量은 反應에 사용된 구리粒子 무게를 基準으로 한 理論的 除去量의 2～8%에 지나지 않아, 이는 固體生成物인 황산구리를 통한 아황산가스의 擴散이 거의 일어나지 않고 固體反應物 表面에서 주로 反應이 일어나고 있음을 말해주고 있다. 따라서 本 研究에서는 산화구리와 아황산가스의 氣固反應을 固體粒子의 脫活性化 反應理論에 適用하여 檢討하였으며, 이 反應을 아황산가스 濃度에 대하여 一次反應 및 化學率速反應으로 가정하였다.

아황산가스의 除去反應式은 다음과 같다.

$$Cu(S) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CuO(S) \quad \cdots\cdots (1)$$

$$CuO(S) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CuSO_4(S) \quad (2)$$

$$CuO(S) + SO_3(g) \rightarrow CuSO_4(S) \quad \cdots\cdots (3)$$

上記 反應 중 式(1)은 式(2)에 比하여 매우 빠른 反應으로 알려져 있어[5], 全體 反應速度는 式(2)에 의하여 左右된다. 또한 反

應速度를 脫活性化 氣固反應速度式으로 나타내면 다음과 같다.

$$-r_A = kC_A^n a \quad \cdots\cdots (4)$$

여기서 a는 固體反應物의 活性度이며, 이 반응은 아황산가스 濃度에 대하여 一次反應으로 가정하였으므로 n = 1 이다. 그리고 反應器를 理想的인 플러그흐름 反應器로 간주하였으므로,

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \cdots\cdots (5)$$

式(4)를 式(5)에 대입하면,

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A a} = -\frac{1}{kC_{A0}a} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{C_A} \quad \cdots\cdots (6)$$

$$\frac{WC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{1}{ka} \ell_n \frac{C_{A0}}{C_{Af}} \quad \cdots\cdots (7)$$

固體反應物의 活性度 a를 脫活性化式으로 나타내면,

$$-\frac{da}{dt} = k_d a \quad \cdots\cdots (8)$$

여기서 k_d는 脫活性化反應의 速度常數이며 윗 式을 적분하여 정리하면,

$$a = a_0 \exp(-k_d t) \quad \cdots\cdots (9)$$

最初活性度 $a_0 = 1$ 이므로,

$$a = \exp(-k_d t) \quad \cdots\cdots (10)$$

따라서 式(10)을 式(7)에 대입하면,

$$\frac{WC_{A0}}{F_{A0}} = \tau = \frac{1}{k \exp(-k_d t)} \ell_n \frac{C_{A0}}{C_{Af}} \quad \cdots (11)$$

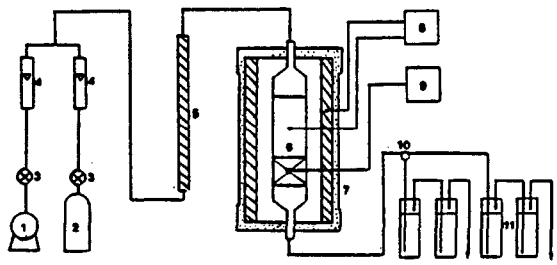
$$\ell_n \ell_n \frac{C_{A0}}{C_{Af}} = \ell_n k\tau - k_d t \quad \cdots\cdots (12)$$

여기서 τ는 反應器의 容量因子인 重量時間(weight time)이다.

이와 같이 式(12)에 의해 固體反應物과 플러그흐름 氣體反應物의 反應에 대한 實驗値로부터 k와 k_d의 값을 구할 수 있으며 이들 값을 Arrhenius plot하여 反應速度式을 구하였다.

3. 實驗裝置 및 方法

本 實驗에 使用된 裝置는 Fig.1 과 같다. 즉, 壓縮機로 부터 供給되는 空氣와 아황산가스는 各己 壓力調節器와 流量計를 통하여 一定하게 供給되며 이들의 混合가스는 豫熱器를 거쳐 反應器로 導入된다. 反應器는 I.D = 19 ㎜의 stainless steel管으로, 管 內部에 stainless steel screen과 asbestos wool을 持入하여 微粉末의 反應物을 固定시켰다.



1. Air Compressor
2. Sulfur dioxide gas
3. Regulator
4. Flow meter
5. Preheater
6. Reactor
7. Furnace
8. Temperature controller
9. PID type thermometer
10. Control valve
11. Absorption bottle

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

PID 型 thermometer를 使用하여 ±3℃의 誤差範圍로 反應溫度를 調節하면서 排氣가스의 反應溫度인 300 ~ 500 ℃에서 反應을 進行시켰다. 供給 氣體는 空氣 2.4 ℓ/min 에서 아황산가스 濃度 1.54 Vol.%를 基準으로 하였다. 固體反應物인 구리粒子는 平均直徑 2.4㎛ (試料 A)와 51 ㎛ (試料 B)의 二種을 使用하였으며 이 중 試料 A는 황산구리 溶液에 鐵을 添加하는 Cementation方法으로 調製하여 反應

器에 12～20 g씩 充塡하였다. 排出流體 중의 아황산가스 濃度는 一定時間 別로 8 %의 過酸化水素水에 吸收 捕集하여 NaOH 標準溶液으로 中和滴定하여 測定하였다.

4. 實驗結果 및 考察

反應時間에 따른 試料 粒徑 및 反應溫度別 아황산가스의 除去率을 Fig.2에 나타내었는바 試料 粒徑이 작고 反應溫度가 높은 경우에 보다 높은 除去效率을 나타내었다. 또한 反應 終了後 轉化率을 1로 보았을 때, 反應時間에 따른 轉化率은 Fig.3에서와 같이 試料 粒徑이 크고 反應溫度가 낮았던 경우에 가장 큰 轉化率을 나타내었다.

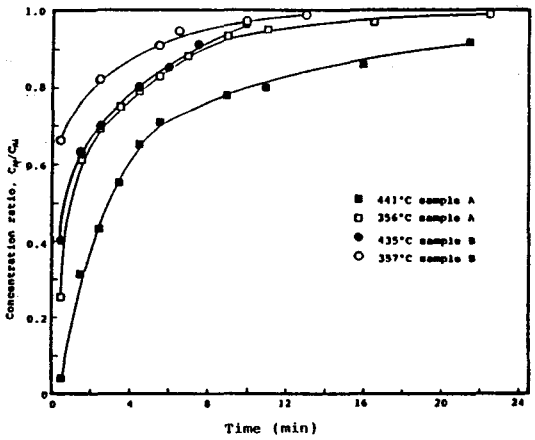


Fig. 2. Removal efficiency of sulfur dioxide with reaction time.

그리고 反應溫度 別 아황산가스의 除去量의 變化는 Fig.4와 같은 바, 試料 A의 경우 422 ℃까지는 溫度가 높아질 수록 除去量이 增加하다가 그 以上의 溫度에서는 減少하고 있다. 이는 보다 높은 溫度에서는 生成된 황산구리가 熱分解하여 구리와 아황산가스로 自然熱分解됨에 따른 除去量의 減少現象으로 思料된다. 試料 B의 경우도 475 ℃ 以上에서 除去量이 減少됨을 보여 주고 있으며, 두 試料 A와 B를 比較하여 보면 아황산가스의 吸着量이 클 경우, 熱分解現象이 낮은 溫度에서도 많이 일어나고 있음을 알 수 있다.

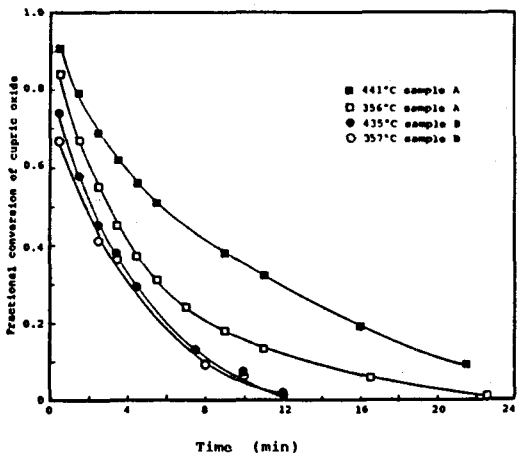


Fig. 3. Fractional conversion of cupric oxide with reaction time.

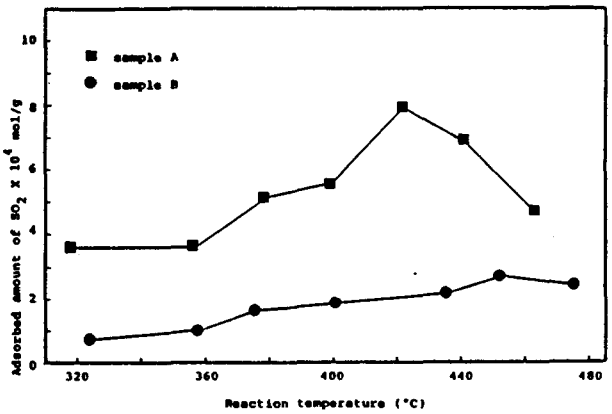


Fig. 4. Sulfur dioxide removal efficiency for various temperatures.

그리고 式(12)에 의한 k와 k_d를 구하기 위하여 試料 A의 ℓ_n $\ell_n(C_{A0}/C_{Af})$ 값을 Fig. 5에 나타내었는 바 反應溫度 別 直線式의 절편과 기울기에 의하여 k와 k_d의 값을 구할수

있었으며, 이를 Fig.6에서와 같이 Arrhenius plot하여 이에 따른 速度式을 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$k = 8,367 \exp(-10,298/RT)$ ……(13)

$k_d = 2.23 \exp(-8,485/RT)$ ……(14)

즉, k와 k_d에 대한 활성화 에너지는 각각 10,298 Kcal/mole, 8,485 Kcal/mole 이다.

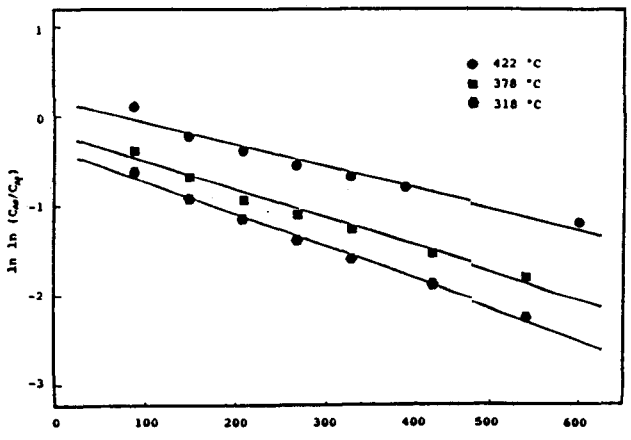


Fig. 5. Plot of ln ln (C_{A0}/C_{Af}) vs. reaction time to find the rate constants of reaction and deactivation.

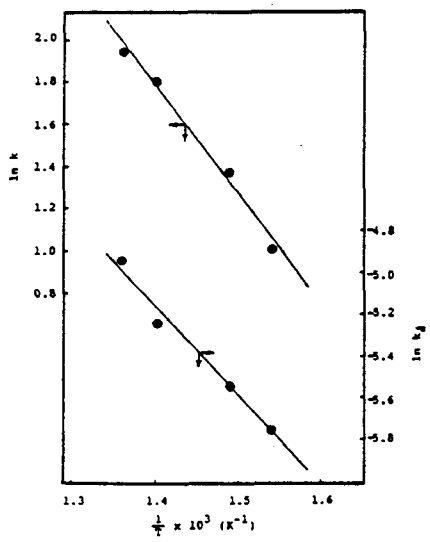


Fig. 6. Arrhenius plot of the rate constants of reaction and deactivation.

또한 위에서 구한 k와 k_d의 값을 式(12)에 대입하여 計算한 理論値와 實驗値의 轉化率을 比較하여 Fig.7에 나타내었는 바, 反應溫度가 낮은 경우 다소의 差異를 볼 수 있으나 全體的으로 理論値와 實驗値가 比較的 一致하는 것을 알 수 있어, 아황산가스의 산화구리에 의한 反應은 化學率速反應으로서 아황산가스에 대하여 一次反應으로 進行되고 脫活性化式을 適用시킬 수 있음을 알 수 있다.

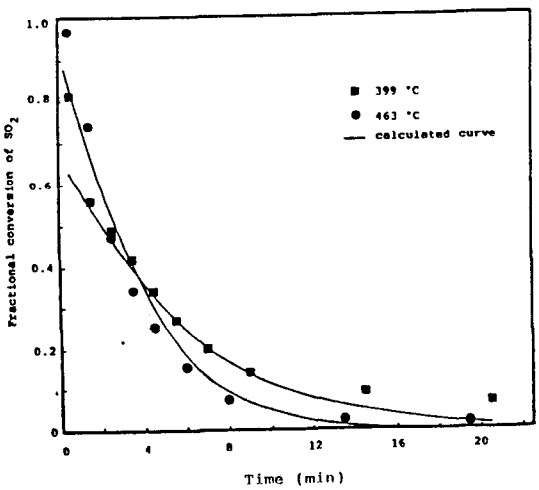


Fig. 7. Comparison of experimental data with theoretical fractional conversion curve.

5. 結 論

以上의 實驗結果로 부터 다음과 같은 結論을 얻을 수 있었다.

1. 固定層 反應器에서 구리 粉末에 의한 아황산가스의 除去率은 300 ~ 422 ℃에서는 反應溫度가 높을 수록, 粒徑이 작을 수록 높았다.

2. 구리 試料 A ($d_p = 2.4\mu m$) 의 경우는 422 ℃ 以上, 試料 B ($d_p = 51\ \mu m$) 의 경우는 452 ℃ 以上의 反應溫度에서 아황산가스의 除

去率이 低下되었으며, 이는 生成된 황산구리의 熱分解 影響으로 思料된다.

3. 脫活性化式을 適用하여 산화구리와 아황산가스의 反應速度를 구할 수 있었으며, 이에 의한 k와 k_d에 대한 활성화에너지는 각각 10, 298 Kcal/mole, 8,485 Kcal/mole 이고 速度常數는 다음과 같다.

$$k = 8,367 \exp(-10,298/RT)$$

$$k_d = 2.23 \exp(-8,485/RT)$$

記 號 說 明

a : Activity of solid reactant(-)
C_{A0} : Inlet concentration of SO_2 (mol/cm³)
C_{AF} : Outlet concentration of SO_2 (mol/cm³)
d_t : Diameter of solid particle(μm)
F_A : Feed rate of SO_2 (mol/sec)
k : Rate constant for the reaction (cm³/g. sec)
k_d : Rate constant for the deactivation (cm³/g. sec)
R : Gas constant (cal/g. mol. k)
r_A : Rate of reaction of SO_2 (mol/g. sec)
T : Temperature(°K)
t : Reaction time(sec)
W : Weight of solid reactant (g)
τ : Capacity factor of a reactor ($J=\frac{WC_A}{F_A}$)

* 參考文獻

1) Dautzenberg, F. M., Nader, J. E., Chem. Eng. Prog., 67, 86 (1971)
2) Yates, J. G., Best, R. J., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15, 239 (1976)
3) Wen, C. Y., Ind. Eng. Chem., 60, 34 (1968)
4) Tamhankar, S. S., Hasatani, M., Wen. C. Y., Chem. Eng. Sci., 36, 1181 (1981)
5) Tseng, S. C., Tamhankar, S. S., Wen. C. Y., Chem. Eng. Sci., 36, 1287 (1981)
6) Hartman, M., Hejna, J., Beran, Z., Chem. Eng. Sci., 34, 475 (1978)
7) Hartman, M., Svoboda, K., Tranka, O., Coughlin, R. W., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 598 (1983)
8) Fan, L. S., Satija, S., AICHE J., 30, 21 (1984)
9) Levenspied, O., J. Catal., 25, 265 (1972)
10) Wassele, L. A., ""SO_2 Remoral from Flue Gases Part Ⅱ" SRI International, Menlo Park, California (1980)
11) 環境廳, 環境年鑑 (1983)