

# 활성탄 슬러리를 이용한 SO<sub>2</sub> 가스의 흡착 및 산화반응 속도

## Adsorption and Oxidation Reaction Rate of SO<sub>2</sub> in Slurries of Activated Carbon

최 용 택\*    신 창 섭\*    이 태 회\*

Yŏng-Taek Choi, Chang-Sub Shin, Tae-Hee Lee

### ABSTRACT

Adsorption and reaction studies were made for the catalytic oxidation in aqueous slurries of activated carbon at room temperature and atmospheric pressure. In order to analyze the reaction rate, the mechanism was assumed by the steps of nonhomogeneous catalytic reaction. The experimental result show that oxidation rate was controlled by the reaction between adsorbed molecular oxygen and sulfur dioxide on the catalyst surface. At room temperature, the equation of reaction rate was given as  $r_{O_2} = 2.49 \times 10^{-7} P_{O_2}^{0.604}$ .

### 1. 서 론

대기오염을 일으키는 오염물질 중에서 그 피해가 가장 큰 물질은 SO<sub>2</sub>로 특히 점오염원에서 발생하는 SO<sub>2</sub>의 제거는 환경보전의 중요한 문제의 하나이다. 연소배출가스 중에서 SO<sub>2</sub>를 제거하기 위한 방법으로는 석회석법, 알카리법, 금속산화물법, 직접산화법 등이 알려져 있다.

일반적으로 직접산화법은 높은 온도를 필요로 하는 단점이 있으나 활성탄을 촉매로 이용하는 슬러리 반응기를 사용할 경우, 상온 상압하에서 SO<sub>2</sub>를 산화시킬 수 있고 연속적인 제거도 가능하다. 활성탄 촉매를 이용한 SO<sub>2</sub>의 산화반응에 대하여 Siedlewski<sup>8)</sup>는 화학흡착된 산소가 활성탄 표면에서 반응하며 생성된 SO<sub>3</sub>의 물수는 산소가 흡착된 활성점의 수에 비례한다고 하였다.

Hiroshi와 Smith<sup>4)</sup>도 SO<sub>2</sub> 산화반응의 율속단계는 산소의 흡착과정이라고 보고하였다. 그러나 Akihara<sup>11)</sup>는 슬러리 반응기에서 SO<sub>2</sub>의 산화반응 율속단계는 흡착된 산소와 SO<sub>2</sub>의 반응이라고 발표하였으며 Otake<sup>6)</sup> 등은 물이 존재하지 않는 반응기에서의 SO<sub>2</sub> 산화는 활성탄 표면에 흡착된 반응물들의 표면반응이 율속단계라고 발표하였다.

여기서 위의 보고들을 종합하여 볼 때 활성탄 촉매를 이용한 SO<sub>2</sub>의 산화반응은 산소의 흡착 또는 표면반응 중에 그 율속단계가 있으며 전자의 경우 반응속도는 산소농도에 대하여 1차가 되고 후자의 경우 0.5차가 된다.

본 실험에서는 활성탄-물 슬러리 반응기에서 SO<sub>2</sub>의 산화반응실험을 통하여 반응의 메카니즘 및 율속단계를 규명하고 반응속도를 구하여 활성

탄 슬러리를 이용한 SO<sub>2</sub> 제거 반응기 제작의 기본자료를 제공하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 SO<sub>2</sub>의 흡수 및 흡착

순수한 물에 대한 SO<sub>2</sub>의 흡수는 일정농도의 SO<sub>2</sub>가 반응기를 통과할 경우 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$FC_{gi} - FC_{go} = V_L \frac{dC_L}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

$$C_L = \frac{F}{V_L} \int_0^t (C_{gi} - C_{go}) dt \dots\dots\dots (2)$$

여기서 F는 기체의 총 부피유속, V<sub>L</sub>은 액체의 부피, C<sub>gi</sub>는 도입기체의 SO<sub>2</sub>농도, C<sub>go</sub>는 배출기체의 SO<sub>2</sub>농도 그리고 C<sub>L</sub>은 액체중의 SO<sub>2</sub>농도를 나타낸다. 시간에 따른 배출기체의 농도(C<sub>go</sub>)를 알 때 식(2)의 적분결과에 의하여 C<sub>L</sub>과 C<sub>g</sub>의 평형관계를 나타내는 흡수등온선을 구할 수 있다.

또한 활성탄-물 슬러리 반응기에서의 SO<sub>2</sub> 흡수 및 흡착에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$FC_{gi} - FC_{go} = M_S \frac{dq}{dt} + V_L \frac{dC_L}{dt} \dots\dots\dots (3)$$

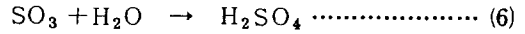
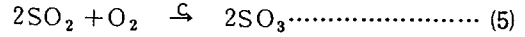
$$q = \frac{1}{M_S} \left[ \int_0^t F(C_{gi} - C_{go}) dt - V_L C_L \right] \dots\dots\dots (4)$$

여기서 M<sub>S</sub>는 활성탄의 양을 나타내며 q는 활성탄 표면에 흡착된 SO<sub>2</sub>의 양이다. 식(4)에 의하여 활성탄 표면에 흡착된 SO<sub>2</sub>의 양을 구할 수 있으며 여기서 구한 q와 이 때의 C<sub>L</sub>로부터 흡착등온선을 얻을 수 있다.

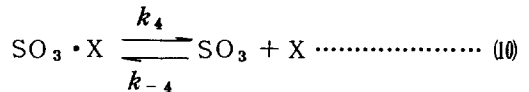
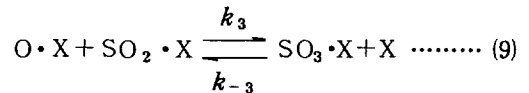
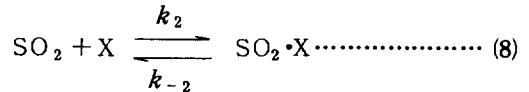
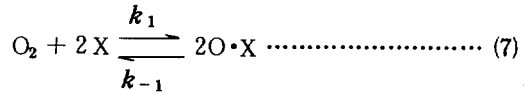
### 2.2 SO<sub>2</sub> 산화반응

활성탄 슬러리 반응기에서의 SO<sub>2</sub> 산화반응에 대한 속도론적 연구는 지금까지 많이 발표되었으나 SO<sub>2</sub>의 농도보다 산소의 농도가 반응속도에 더 큰 영향을 미치며 물질전달 저항은 무시할 수 있을 정도로 그 영향이 적다는 것 이외에는 정확한 반응의 메카니즘이나 속도식이 알려져 있지 않은 상태이다.

반응기내의 반응식은 다음과 같다.



속도론적 연구에 있어 관심의 대상은 식(5)의 산화반응이며, 일반적인 불균일촉매 반응단계중 이 반응에 영향을 미치는 단계로는 (i) SO<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>의 표면흡착단계, (ii) 흡착된 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 표면반응단계, (iii) 생성된 SO<sub>3</sub>의 탈착단계 등이다. 따라서 이들 반응단계에 대하여 반응 메카니즘을 다음과 같이 가정할 수 있다.



각 반응단계의 속도식을 쓰면 다음과 같다.

$$r_1 = k_1 (P_{O_2} C_v^2 - \frac{C_{O \cdot X}^2}{K_1}) \dots\dots\dots (11)$$

$$(K_1 = k_1 / k_{-1})$$

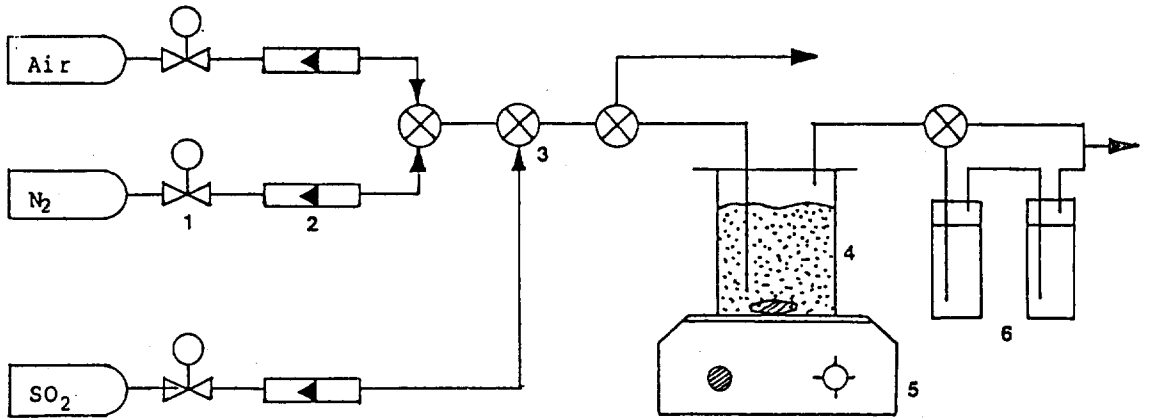
$$r_2 = k_2 (P_{SO_2} C_v - \frac{C_{SO_2 \cdot X}}{K_2}) \dots\dots\dots (12)$$

$$r_3 = k_3 (C_{O \cdot X} C_{SO_2 \cdot X} - \frac{C_{SO_3 \cdot X} C_v}{K_3}) \dots\dots\dots (13)$$

$$r_4 = k_4 (C_{SO_3 \cdot X} - \frac{P_{SO_3} C_v}{K_4}) \dots\dots\dots (14)$$

$$(K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}, K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}, K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}})$$

만일 SO<sub>2</sub>와 산소의 표면반응(r<sub>3</sub>)이 율속단계라면 k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>4</sub>에 비하여 k<sub>3</sub>는 매우 적으며, 정상상태 조작에서 r<sub>1</sub> = r<sub>2</sub> = r<sub>3</sub> = r<sub>4</sub> 이므로



1. Regulator                      2. Flow meter  
 3. Three-way valve              4. Reactor  
 5. Magnetic stirrer              6. Absorption bottle

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus

$r_1/k_1, r_2/k_2, r_4/k_4$  등은  $r_3/k_3$  에 비하여 아주 적으며 0에 접근한다. 따라서 식(13)은 다음과 같이 된다.

$$r_3 = \frac{K_1^{0.5} K_2 K_3 C_T^2 P_{SO_2} P_{O_2}^{0.5}}{(1 + K_1^{0.5} P_{O_2}^{0.5} + K_2 P_{SO_2})^2} \dots\dots (15)$$

본 실험의 범위에 있어  $K_1^{0.5} P_{O_2}^{0.5} \ll 1$  이며 분모는 거의 일정하다.

$$\therefore r_3 \approx k P_{O_2}^{0.5}$$

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 실험장치

본 실험에 사용한 장치는 그림 1과 같다. 반응기는 내경 9.4 cm, 높이 14 cm의 원통형 아크릴로 제작하였으며 Magnetic Stirrer를 사용하여 슬러리를 교반하였고 혼합효과를 높이기 위하여 반응기 내벽에 0.7 cm × 11.5 cm의 방해판을 8개 부착하였다. 반응에 필요한 산소는 공기압축기에서 나오는 공기를 사용하였고 이와 함께 질소와 SO<sub>2</sub> 가스를 각각의 저장탱크로부터 압력조절기와 유량계를 거쳐 반응기내에 일정하게 도입하였다.

#### 3.2 실험방법

실험은 처음 물에 대한 SO<sub>2</sub>의 용해성을 알기 위하여 활성탄을 넣지 않은 상태에서 질소와 SO<sub>2</sub>를 일정유량으로 조절하여 흡수실험을 하였으며 다음으로 활성탄에 대한 SO<sub>2</sub>의 흡착량을 측정하였다. 한편 SO<sub>2</sub>를 공기와 함께 공급하여 산화반응 실험을 하였으며 이 때 산소의 농도, SO<sub>2</sub>의 농도, 활성탄의 양 및 황산의 첨가 등을 변수로 하여 이에 따른 반응속도의 변화를 측정하였다.

활성탄은 250~350 mesh로 하여 흡착에는 20~40 g, 산화반응에는 5 g을 사용하였고 증류수는 600 cm<sup>3</sup>을 반응기에 채웠다. 도입 SO<sub>2</sub>의 농도는 0.7~2.1 vol %, 산소는 2.5~21 vol % 그리고 도입기체의 유속은 0.55 cm/s로 하였으며 SO<sub>2</sub>의 농도측정은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 적정법을 이용하였다.

### 4. 실험결과 및 고찰

#### 4.1 SO<sub>2</sub> 흡수 및 흡착

증류수를 채운 반응기에 0.7 vol % (질소수지)의 SO<sub>2</sub>를 통과시킨 흡수실험결과 및 활성탄 20 g을 넣었을 때의 흡착실험 결과를 그림 2

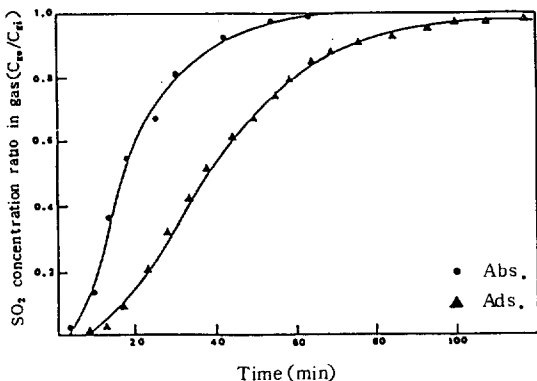


Fig. 2. Absorption and Adsorption of SO<sub>2</sub>

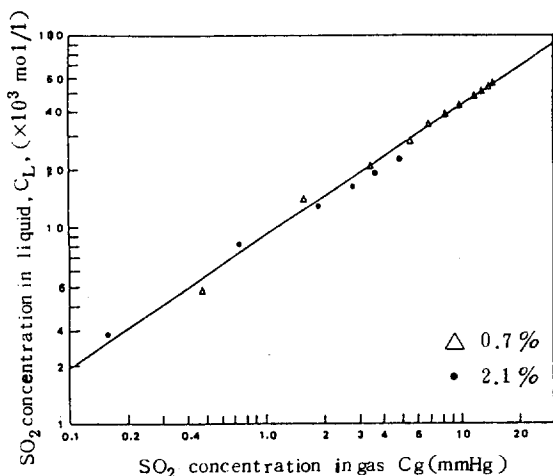


Fig. 3 Quasi-equilibrium for SO<sub>2</sub> and water.

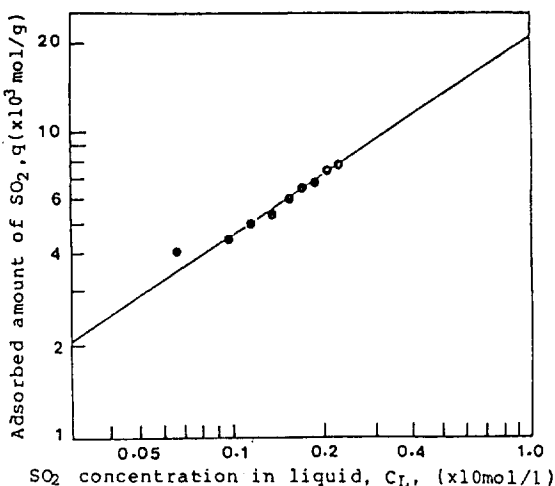


Fig. 4 Quasi-adsorption isotherm for SO<sub>2</sub> (Freundlich type)

에 나타내었다. 이 그림에서 상단의 면적이 각각 물에 흡착된 SO<sub>2</sub>의 양 및 활성탄 표면에 흡착된 SO<sub>2</sub>의 양을 나타내게 된다. 또한 식(2)에 의하여 계산된 배출기체의 농도에 따른 물속의 SO<sub>2</sub>의 농도를 그림 3에 나타내었다. 반응기내의 유체가 완전혼합된다고 가정하면 배출기체는 반응기내의 액체와 순간적 평형을 이룬다고 할 수 있으므로 이 경우의 가상적 흡수등온선을 다음과 같은 Freundlich 형태로 표시할 수 있다.

$$C_L = 0.009 P_{SO_2}^{0.676} \dots\dots\dots (16)$$

그림 4는 그림 2의 흡착실험치로부터 식(4)를 사용하여 구한 q를 C<sub>L</sub>에 대하여 로그-로그 좌표에 나타낸 것이다. 여기서 직선으로 주어진 가상적 흡착등온식은 다음과 같다.

$$q = 9.4 \times 10^{-3} C_L^{0.658} \dots\dots\dots (17)$$

#### 4.2 SO<sub>2</sub> 산화반응

##### (1) Po<sub>2</sub>의 영향

SO<sub>2</sub>의 농도를 0.7vol %로 고정시키고 산소의 농도를 2.5~21vol %로 변환시키면서 실험한 결과를 그림 5에 나타내었다. 산소의 농도가 높을수록 SO<sub>2</sub>가 많이 제거됨을 알 수 있었으며 그림 6에 여기서 구한 반응속도를 산소의 분압에 따라 나타내었다. 그리고 반응속도가 산소의 흡착율속이며 산소에 대하여 1차라고 발표한 Hiroshi의 자료와 표면반응이 율속이며 산소에 대하여 0.5차라고 발표한 Akihara의 자료를 함께 표시하였다. 본 실험은 산소에 대하여 0.5차인 곡선에 가까우므로 SO<sub>2</sub>의 산화반응은 활성탄 표면에 흡착된 SO<sub>2</sub>와 산소의 표면반응이 율속단계라고 할 수 있다.

그림 7은 산소와 분압에 대한 반응속도를 로그-로그좌표에 나타낸 것으로 상온에서의 반응속도식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$r_{O_2} = 2.49 \times 10^{-7} P_{O_2}^{0.604} \dots\dots\dots (18)$$

##### (2) P<sub>SO2</sub> 및 M<sub>S</sub>의 영향

SO<sub>2</sub>의 농도를 0.68~1.6vol %로 변화시키면서 농도의 영향을 분석한 결과 SO<sub>2</sub>의 농도가 낮을수록 제거율이 높음을 알 수 있었다(그림 8).

그리고 산화반응속도를 SO<sub>2</sub>의 분압에 대하여 그림 9에 나타내었으며 그 결과 반응속도는 SO<sub>2</sub>의 농도에 무관함을 알 수 있었다.

활성탄의 양을 변화시키며 실험한 결과를 그림 10에 나타내었으며 여기서 M<sub>S</sub>가 20g일때 40%의 SO<sub>2</sub> 제거효과가 있음을 알 수 있다. 한편 반응액중에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가시켜 0.1N이 되게한 다음 실험한 결과를 그림 11에 표시하였다. 그 결과 반응속도는 황산을 첨가하지 않았을 때에 비하여 15%가 저하되었다. 이 황산의 수치는 반응이 1,000분 이상 진행되었을 때 생성되는 이온량보다 많은 양이므로 황산의 생성에 의한 반응속도저하는 그 영향이 아주 작음을 알 수 있다. 단 실용화 되었을 때는 일정시간후 황산을 제거할 필요성이 있다고 생각된다.

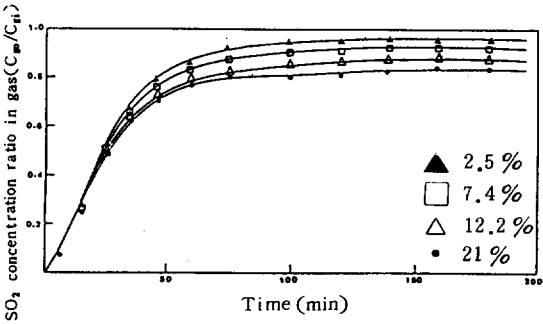


Fig.5 SO<sub>2</sub> breakthrough curve for various O<sub>2</sub> concentration

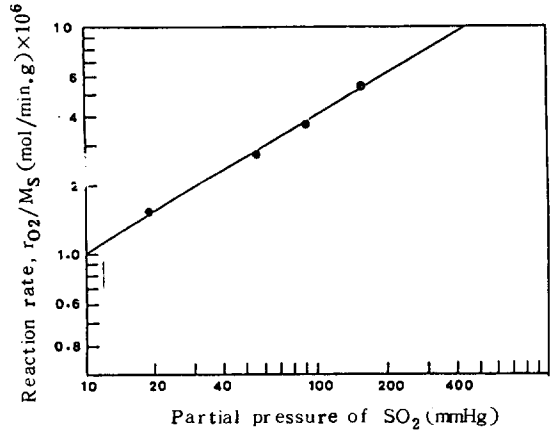


Fig.7 Reaction rate vs. Partial pressure of O<sub>2</sub> (log-log plot)

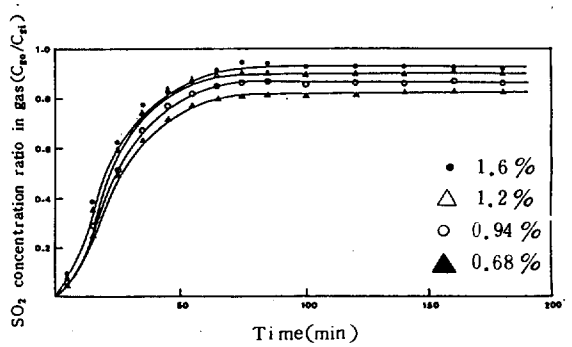


Fig.8 SO<sub>2</sub> breakthrough curve for various inlet SO<sub>2</sub> concentration

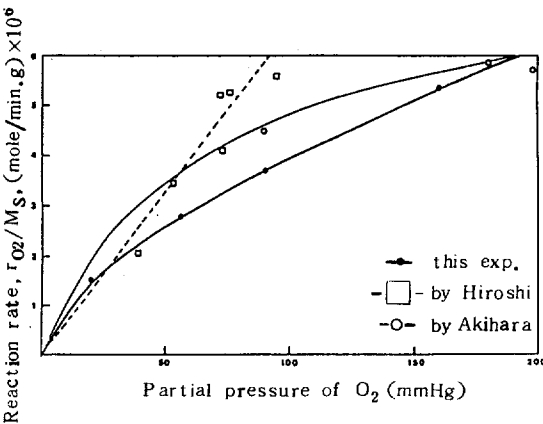


Fig.6 Reaction rate vs. Partial pressure of O<sub>2</sub>

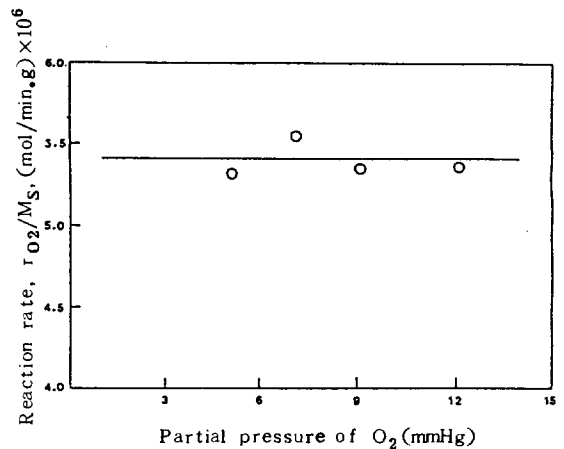


Fig.9 Reaction rate vs. Partial pressure of SO<sub>2</sub>

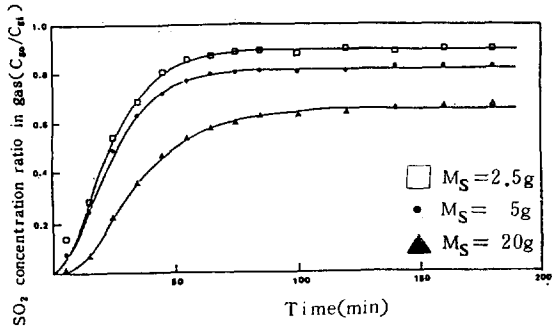


Fig.10 SO<sub>2</sub> breakthrough curve for various mass of activated carbon

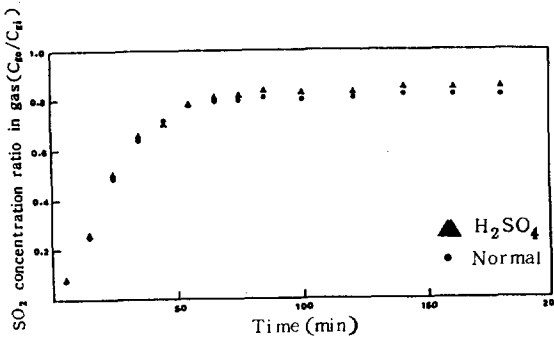


Fig.11 SO<sub>2</sub> breakthrough curve for addition of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 5. 결론

활성탄-물 슬러리 반응기에서 산소에 의한 SO<sub>2</sub>의 산화반응에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SO<sub>2</sub>의 산화반응은 활성탄 표면에 흡착된 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 표면반응이 유효하다.
2. 반응속도는 산소의 농도에 대하여 0.6차, SO<sub>2</sub>의 농도에 대하여 0차이다. 이때 상온에서의 반응속도식은 다음과 같다.

$$r_{O_2} = 2.49 \times 10^{-7} P_{O_2}^{0.604}$$

$$r_{O_2} [=] \text{ mol/min} \cdot g \text{ 촉매}$$

(原稿接受 1987.3.31)

## 기호 설명

- C<sub>T</sub> : Total molar concentration of active site (mol/g)  
 C<sub>V</sub> : Vacant molar concentration of active site (mol/g)

- C<sub>gi</sub> : Inlet concentration in gas (mol/cm<sup>3</sup>)  
 C<sub>go</sub> : Outlet concentration in gas (mol/cm<sup>3</sup>)  
 C<sub>L</sub> : Concentration in liquid (mol/l)  
 F : Total volumetric flow rate of gas (l/min)  
 K : Adsorption constant  
 k : Rate constant  
 M<sub>S</sub> : Mass of activated carbon (g)  
 P<sub>O<sub>2</sub></sub> : Partial pressure of O<sub>2</sub> (mmHg)  
 P<sub>SO<sub>2</sub></sub> : Partial pressure of SO<sub>2</sub> (mmHg)  
 q : Adsorbed amount of SO<sub>2</sub> (mol/g)  
 r<sub>O<sub>2</sub></sub> : Reaction rate (mol/min)  
 t : Time (min)  
 V<sub>L</sub> : Total volume of liquid in slurry (l)

## 참고 문헌

1. Devitt, T.W. and Laseke, B.A., Chem. Eng. Prog., 76, 45 (1980).
2. Dragoslav, M.M. and Smith, J.M., Ind. Eng. Chem. Fundam., 10, 380 (1971).
3. Happel, J., Hnatow, M.A. and Rodriguez, A., AIChE J., 19, 1075 (1973).
4. Hiroshi, K. and Smith, J.M., AIChE J., 21, 664 (1975).
5. Carberry, J.J., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, N.Y. (1976).
6. Otake, T., Tone, S., Tokota, Y. and Yoshimura, K., J. Chem. Eng. Japan, 4, 155 (1971).
7. Rosenberg, H.S., Engdahl, R.B., Oxley, J.H. and Gence, J.M., Chem. Eng. Prog., 71, 66 (1975).
8. Siedlewski, Y.U., Intern. Chem. Eng., 5, 608 (1965).
9. Slack, A.V., "Sulfur Dioxide Removal from Waste Gas", Noyes Data Corporation, Park Ridge, (1971).
10. Furusawa, T. and Smith, J.M., Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 197 (1973).
11. 萩原俊, 修士論文, 東京大學, (1980).