

금속산화물을 이용한 유동층반응기에서 배연탈황특성

박태성·홍성창*

고려대학교 화학공학과, *경기대학교 환경공학과
(1997년 12월 23일 접수, 1998년 1월 13일 채택)

The Characteristics of Desulfurization using Metal Oxides in a Fluidized Bed Reactor

Tae Sung Park and Sung Chang Hong*

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

*Dept. of Environ. Eng., Kyonggi Univ., Suwon 442-760, Korea

(Received December 23, 1997, Accepted January 13, 1998)

요약 : 배출가스중의 SO₂ 제거를 위하여 다양한 금속산화물로 구성된 천연망간광석, 철광석, CuO/ γ -Al₂O₃ 등을 흡착제로 사용하여 고정층반응기에서 흡착용량실험을 하였다. 또한 흡착제중 흡착용량이 떨어지는 철광석을 제외한 두 가지 흡착제를 이용하여 유동층반응기에서 유속, 온도, 입자크기 등의 조업조건에 따른 SO₂ 흡착실험을 수행하였다. 모든 흡착제에서 온도가 증가할수록 흡착량이 증가하는 화학흡착반응을 보였고 유동층반응기에서 U₀/U_{mf} 및 U₀-U_{mf}와 같은 유속조건에 따라 입자 크기에 따른 흡착량의 변화가 다르게 나타났으며 유동층반응기 성능식으로부터 반응속도상수를 얻었다. 이 실험을 통하여 천연망간광석이 유동층반응기에서 SO₂ 흡착제로의 사용가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract : In a fixed bed reactor, adsorption capacity of SO₂ in simulated flue gases was investigated with NMO(natural manganese ore), composed of various metal oxides, iron ore and CuO/ γ -Al₂O₃ as adsorbents. The experiment carried out in a fluidized bed reactor with variables such as gas velocity, temperature and particle size. Iron ore was excluded in the fluidized bed reactor experiment for the lower adsorption capacity. The adsorption of SO₂ in metal oxide is a typical chemisorption because the adsorption capacity of all adsorbents increased with temperature. The effect of particle size on the adsorption capacity was varied with the ratio, U₀/U_{mf} and the difference of U₀-U_{mf}. U₀ is the gas velocity, U_{mf} is the minimum fluidization gas velocity. U₀/U_{mf} and U₀-U_{mf} explain the behavior of the gas and solids in the fluidized bed reactor. From the performance equation of the fluidized bed reactor, kinetic reaction rate constants were obtained by the non-linear least square method. The adsorption capacity of NMO proved the potential use of SO₂ adsorbents.

1. 서론

국내의 에너지 소비량은 산업과 경제의 발전에 비례하여 지속적으로 증가하고 있으며 필요한 에너지의 많은 부분을 화석연료의 연소에 의한 발전으로 충당하고 있다. 또한 산업발전에 따른 에너지 수요량의 증가 및 에너지원 다변화 정책 등으로 인한 저급연료 사용이 더욱 확대될 전망이다[1, 2]. 그러나 화석연료의 연소는 배연가스중에 황산화물을 포함한 많은 대기오염물질을 배출하며 이중 황산화물은 산성비의 원인이 되어 건축물의 부식과 토양, 수질의 복합적인 오염원으로 작용할 뿐만 아니라 인체에 치명적인 영향을 줄 수 있다. 이와 같은 황산화물이 대기오염에 미치는 심각성으로 인해 1991년에 제정된 대기환경보전법 시행규칙은 향후 2000년까지 아황산가스 배출허용치를 기존의 배출허용 기준보다 20~80% 강화할 것을 명시하고 있으며 이에 따른 배연탈황설비의 설치가 필수적이다[3].

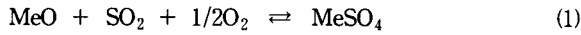
현재 사용되고 있는 배연탈황설비는 습식법이 주류를 이루고 있으나 이차오염원의 문제, 연돌가스 상승을 위한 추가적인 동력비 소모 등 경제적인 문제로 인하여 현재는 건식법에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 이러한 건식법에 주류를 이루는 흡착제로는 동시 탈황탈질을 위한 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡착제가 가장 널리 연구되고 있으나[4, 5] 실제 공정에서는 흡착제 제조의 복잡성 및 마모의 문제로 인하여 사용의 제한을 가지고 있다. 또한 이러한 연구의 대부분

은 실험실규모인 열중량분석기나 고정층반응기에서 주로 이루어져 실제 공정으로의 scale-up에 문제점을 가지고 있다. 그러므로 기존의 흡착제 제조시 여러 공정을 거치는 어려움없이 일정한 크기로 분쇄하는 것만으로 흡착제로 사용할 수 있고 가격이 저렴한 천연 망간광석이나 철광석이 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡착제의 흡착성능에 근접한 결과를 보이고, 열 및 물질전달이 우수하며 연속식 조업이 가능하여 실제 공정에 적용할 수 있는 유동층반응기에서 성능이 우수하게 나타난다면 SO₂ 흡착제로써의 사용가능성을 나타낼 수 있을 것이다.

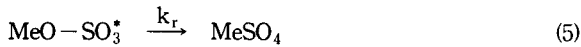
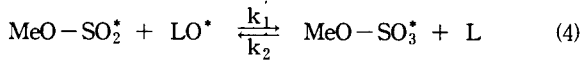
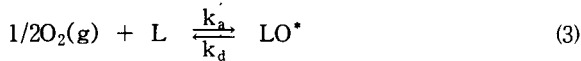
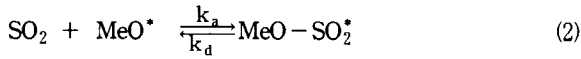
따라서 본 실험에서는 먼저 고정층반응기에서 접촉시간을 일정하게 유지시킨 상태에서 온도변화에 따라 각 금속산화물의 SO₂ 흡착용량을 고찰하였으며, 이를 토대로 유동층반응기에서 조업조건에 따른 SO₂ 흡착실험을 수행하였다. 또한 기존 흡착제의 대체가능성을 지닌 천연망간광석의 유동층반응기내 동적 거동을 고찰하였고 황화반응속도식을 kinetic parameter와 two-phase 이론에 근거한 성능식을 비교하였다.

2. 이론

황화물의 분해온도이하에서 이산화황은 산소가 존재할 때 금속산화물과 반응하여 황화물이 생성되는 다음 (1)식과 같은 총괄반응이 진행된다.



(1)식에 대한 세부적인 반응단계는 여러 연구자들[6~8]에 의해 다음과 같이 제안하였다.



여기서, L = active sites on sorbent for oxygen,
 MeO* = active site of metal oxide for SO₂ sorption

을 나타낸다. 이산화황 분자는 (2)식과 같이 금속산화물 활성점에 화학 흡착하여 불안정한 sulfite ion(or surface complex)을 형성하며 이러한 active complex는 자체로 안정화되거나 흡착된 산소 혹은 가스상의 산소에 의해 산화되어진다. (4), (5)식에서 나타낸 바와 같이 sulfate는 모든 금속산화물에서 형성되나 그 정도는 온도에 의존하며 sulfate 분해온도보다 낮은 온도에서는 비촉매 기-고 반응이 주로 일어난다.

위의 반응식을 기초로 하여 반응속도식은 반응속도 결정단계가 황화물의 생성단계에 있다면 총괄반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_A = K_r C_A (1 - X_R) \quad (6)$$

여기서 $K_r = K_1 K_2 K_3 k_r (\text{O}_2)^{1/2} (\text{MeO}^*)_0$

$$K_1 = \frac{(\text{MeO}-\text{SO}_2^*)}{(\text{MeO}^*)(\text{SO}_2)}$$

$$K_2 = \frac{(\text{LO}^*)}{(\text{O}_2)^{0.5}(\text{L})}$$

$$K_3 = \frac{(\text{MeO}^*-\text{SO}_3^*)(\text{L})}{(\text{MeO}-\text{SO}_2^*)(\text{LO}^*)}$$

$$C_A = (\text{SO}_2)$$

$$X_R = \text{fractional conversion of MeO}^*$$

$$(\text{MeO}^*)_0 = \text{initial concentration of MeO}^*$$

을 나타낸다.

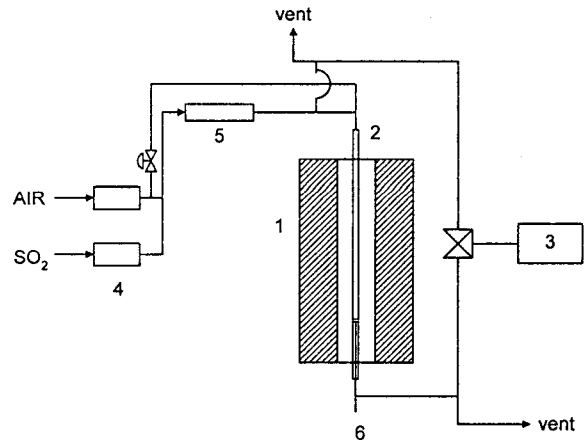
Yate 등[9]은 금속산화물의 활성점 소비속도를 다음 식으로 표현하였다.

$$dX_R/dt = K_d(1 - X_R) \quad (7)$$

여기서 K_d는 MeO*의 총괄 소비속도를 나타낸다. 식 (7)을 적분하고 (6)식에 대입하면 다음의 총괄반응속도식을 얻을 수 있다.

$$r_A = K_r C_A \exp(-K_d t) \quad (8)$$

이러한 반응식 (8)에서 K_r, K_d값을 구하기 위해서는 적용하는 반응기의 성능식이 함께 고려되어야 하며 본 연구에서는 유동층반응기를 사용하므로 Uysal 등[10]의 two phase 이론에 근거하여 Orcutt모델을 변형하여 제시한 다음과 같은 성능 모델식을 사용하



- 1. Furnace
- 2. Fixed Bed
- 3. Gas Analyzer
- 4. Mass Flow Controller
- 5. Pre-heater
- 6. Thermocouple

Fig. 1. Schematic diagram of the fixed bed reactor system for SO₂ adsorption.

였다. 이 모델식은 Appendix에서 유도하였다.

3. 실험

3.1. 실험장치

본 연구에서는 먼저 금속산화물의 각 온도에 따른 황화반응특성, 흡착효율등을 고정층반응기실험을 통해 고찰하여 흡착제를 선별하였고 이를 바탕으로 회분식 유동층반응기에서 반응온도, 유속, 중량비 등의 여러 가지 실험변수 등을 통하여 연속식 유동층반응기 설계의 기초적인 자료를 도출하고자 하였다.

고정층반응실험장치는 Fig. 1과 같이 고정층반응기, 가스공급부, 반응기의 온도를 조절하는 전기로와 분석부분으로 구성되어 있다. 고정층반응기는 내경 8mm인 석영관으로 제작하였으며 반응기의 온도는 흡착제층 하부에 장착된 K-type의 열전대로 측정되며 층의 온도가 일정하게 조절된다. 반응기에 공급되는 공기는 활성탄, silica gel층을 차례로 통과시켜 수분을 제거한 후 반응가스인 SO₂와 혼합하여 반응기에 주입하였다. 각 가스의 유량은 MFC (mass flow controller)와 Multiple dyna-Blender (Model 8284, Matheson Co.)를 사용하여 일정하게 유지하였으며, 반응전후의 SO₂가스농도는 NDIR (non-dispersed infrared)방식의 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하여 분석하였다.

유동층반응실험장치는 Fig. 2와 같으며 크게 유동층부, 가스공급부, 측정부로 구성되어있다. 유동층반응기는 내경 0.108 m, 높이 1.75 m인 stainless steel(sus 316)로 제작하였다. 층내물질을 지지하고 층내로 공급되는 기체를 균일하게 공급하기 위하여 유동층반응기와 같은 재질로 만들어진 다공성인 sintered metal 분산판을 층 하부에 설치하였다. 유동화공기는 공기압축기를 사용하여 유동층에 공급하였으며 유동층에 공기가 유입되기 전에 유입공기의 수분, 기름 등의 불순물의 유입을 막기 위해 제습기, 정압기, 공기정화기를 설치하였다. 유속은 유량계(Dwyer Co., 200 SCFH~700 l/min)를 사용하여 조절하였고 층 상부에는 비산유출되는 입자의 포집을 위하여 사이클론을 설치하였다. 층내온도를 온도를 조절하기 위하여 plenum부분과 in-bed 부분에 각각 열선을 사용하여 가열하였으며 유동층의 균일한 온도유지를 위하여 층 외부를 ceramic wool로 단열 하였다.

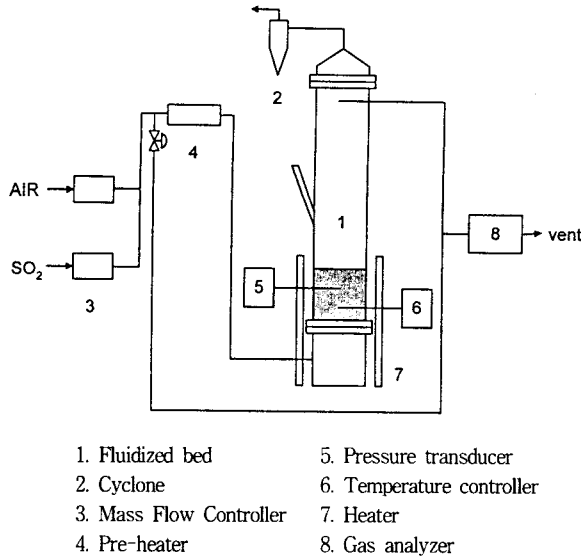


Fig. 2. Schematic diagram for the removal of SO₂ in a fluidized bed reactor system.

Table 1. The Compositions of Natural Manganese Ore and Iron Ore

NMO	component	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO	MgO	balance oxygen of Mn and Fe
	wt. %	51.85	3.13	2.51	3.86	0.11	0.25	38.33
Iron ore	component	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	TiO ₂	FeO	balance oxygen of Mn and Fe
	wt. %	65.78	4.47	2.69	0.17	0.15	0.38	26.23

측정부는 온도측정부, 가스농도측정부로 구성되어 있다. 온도측정부는 유동층 전 영역에 걸쳐서 K-type의 열전대를 사용하여 온도를 측정하였다. 가스측정은 0.3 mm stainless steel관을 사용하였으며 관으로 층내입자의 유입을 막기 위하여 400 mesh의 stainless steel망으로 처리하였다. 배가스 분석은 NDIR 방식의 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하였다.

3.2. 시 료

본 연구에서 사용한 흡착제는 호주산 천연망간광석, 철광석, CuO/γ-Al₂O₃로서 천연망간광석과 철광석의 화학적 조성은 Table 1과 같다. 천연망간광석은 주된 성분이 망간산화물의 형태이나 그 외에 SO₂ 제거에 유용하게 사용될 수 있는 Fe_xO_y, CaO, MgO등의 여러 금속산화물이 포함되어있는 복합금속산화물로 SO₂ 제거에 상승효과를 기대할 수 있다. 여기에서 망간산화물은 90%이상이 MnO₂의 형태를 띠고 있다. 철광석 역시 여러 금속산화물의 혼합체로서 대부분은 철산화물이며 철산화물은 주로 Fe₂O₃의 형태를 띠고 있다. 또한 건식 SO₂제거 공정에서 가장 많이 연구가 되고 있는 CuO/γ-Al₂O₃는 구형 γ-alumina를 분쇄 후 채분석하여 0.715 mm 입자를 채집한 후 100℃로 건조로에서 24시간 동안 건조한 후 CuO를 γ-alumina에 5 wt% 담지시키기 위해 Cu(NO₃)·3H₂O를 증류수에 용해시켜 혼합시킨 후 rotary vacuum evaporator를 이용하여 물을 증발시킨 후 550℃에서 24시간 소성하였다.

각 흡착제의 물리적 특성은 Table 2에 나타나 있다. 물리적인 물성치로는 CuO/γ-Al₂O₃가 가장 유용한 흡착제로 판단할 수 있으나 유동층 조업시 마모의 문제를 가져오고 제조상의 어려움을

Table 2. The Physical Properties of Adsorbents

adsorbents properties	density (g/cm ³)	surface area (m ² /g)
NMO	3.18	11.0
Iron Ore	3.47	7.17
CuO/γ-Al ₂ O ₃	1.95	254.9

Table 3. Experimental Variables for Removal of SO₂ in a Fixed Bed Reactor

Operation variables	Range
Particle size (mm)	0.715
Temperature (°C)	300 - 450
Inlet SO ₂ conc. air balance (ppm)	2000
Gas hourly space velocity (GHSV, hr ⁻¹)	4×10 ⁴

때고 있다. 그러므로 마모 및 제조상의 장점을 가지고 있는 천연망간광석과 철광석이 CuO/γ-Al₂O₃에 근접한 성능을 보인다면 흡착제로써의 사용가치가 있다고 볼 수 있다.

또한 유동층 실험을 위해 각시료를 40/50 mesh (평균직경 d_p = 0.359 mm) 크기로 분쇄한 후 상온에서 10시간 유동화하여 마모되기 쉬운 돌출부분을 제거한 다음 균일 입자 크기로 다시 체분석하여 유동화시 평균입경의 변화를 억제하였으며 입자들의 균일성을 얻고자 충분히 혼합하였다.

3.3. 실험방법

3.3.1. 고정층반응기 실험

고정층반응기에 흡착제를 일정한 space velocity를 갖게 하기 위하여 각 흡착제를 1.5cc씩 투입한 후 공기만을 공급하면서 원하는 반응온도를 조절하였다. 반응기로 공급되는 공기와는 별도의 라인에서 공기와 SO₂를 혼합하여 2000 ppm(air balance)가 되도록 조절하였다. 흡착제의 온도가 원하는 온도에 도달한 후 30분 경과 후에 공급되는 공기를 공기와 이산화황의 혼합물로 전환한 후 배출되는 이산화황의 농도를 측정하였다. 온도범위를 비롯한 전체적인 실험 변수는 Table 3에 나타내었다.

3.3.2. 유동층 반응기 실험

○ 천연망간광석의 최소유동화속도 측정

본 연구에 사용된 천연망간광석의 경우는 기존에 유동화 특성에 대해서 연구된 결과가 없으므로 입자의 특성을 알아보기 위하여 각 온도별로 최소유동화속도를 압력요동 자료를 이용하여 결정하였다. 천연망간광석을 중형비 1.0에 해당하는 부피를 투입한 후 입자의 해당온도에 도달된 후 층내거동이 정상상태에 도달될 수 있도록 일정시간(30분)을 유지한 후 압력전달기에서 발생하는 압력요동 자료를 컴퓨터로 기록하였다. 공급되는 공기의 양을 줄이면서 각 온도 (25~600℃)에서 동일한 실험을 수행하였다. 또한 CuO/γ-Al₂O₃와 철광석은 유동층 실험 온도인 400℃에서 위와 동일한 방법으로 최소유동화속도를 측정하였다.

○ 흡착반응 실험

유동층반응기에 실험조건에 맞게 일정한 크기로 체 분석된 시료를 중형비 (L/D)가 1.0이 되도록 주입한 후 온도를 원하는 온도까

Table 4. Experimental Variables for Removal of SO₂ in a Fluidized Bed Reactor

Operation variables	Range
Temperature(°C)	300, 400, 500
Aspect ratio	1
Gas velocity (U ₀ /U _{mf})	2 - 7
Particle size (mm)	0.715
SO ₂ inlet conc. (ppm)	2000

Table 5. The Minimum Fluidization Velocity of Adsorbents

Temperature(°C)	U _{mf} (m/s)		
	Adsorbents		
	NMO	CuO/γ-Al ₂ O ₃	Iron Ore
room temp.	0.4211		
100°C	0.3628		
200°C	0.3164		
300°C	0.2329		
400°C	0.1729	0.091	0.1758
500°C	0.1516		
600°C	0.1439		

지 올려 층내 거동이 정상상태에 도달하도록 한 후 30분간 방치하여 층내의 모든 물질이 동일한 조건을 갖도록 하였다. 가스는 SO₂가 공기와 충분히 혼합하도록 하여 주입하였고 주입과 동시에 plenum부분을 inlet 농도, 층 하부로부터 1.54 m 높에서 채취한 시료가스를 outlet 농도로 하여 시간에 따라 측정하여 파과곡선을 얻었다. 파과곡선에서 더 이상 증가가 일어나지 않는 부분이 나타날 때까지 실험을 수행하였다. 이때 사용한 SO₂ 가스는 air balance 기준으로 2000 ppm으로 고정하였다. 실험조건은 Table 5에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 최소유동화속도 측정

유동층 조업에 있어서 유동화 여부와 유동층의 질을 판단할 수 있는 인자중의 하나가 최소유동화속도이다. 최소유동화속도는 유동층에서 나타나는 제반 현상들이 최소유동화속도의 비로 나타내어지고 층내 동력학적 거동 또한 최소유동화속도에 비례하여 나타나므로 최소유동화속도의 규명은 매우 중요하다. 본 연구에서는 여러 가지 최소유동화속도 측정 방법중 유동층 특성 해석에 측정의 편리함, on-line 화, 데이터 측정의 정확성 등이 유리한 압력요동 특성치를 사용하였다[11~14]. 그 결과는 Table 6에 나타내었다. 각 온도별로 최소유동화속도를 측정해본 결과 온도가 증가할수록 최소유동화속도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 온도가 증가할수록 기체의 밀도가 감소하고 점도는 증가하기 때문에 나타나는 현상이다. 동일 온도 및 유동화조건에서 비교하기 위해서 CuO/γ-Al₂O₃와 철광석의 경우는 400°C에서 최소유동화속도를 측정하였다.

4.2. 흡착용량 측정

유동층반응기에서의 실험에 앞서 고정층반응기에서 각 흡착제간의 흡착용량 실험을 수행하였다. 대표적으로 Fig. 3에 400°C에서

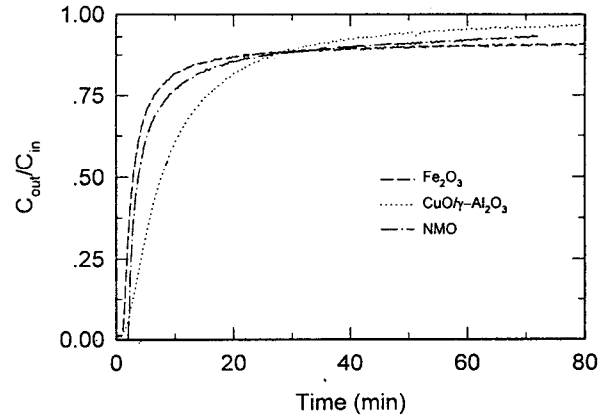


Fig. 3. The breakthrough curves of each adsorbent in a fixed bed reactor(Temp. = 400°C, d_p = 0.715 mm).

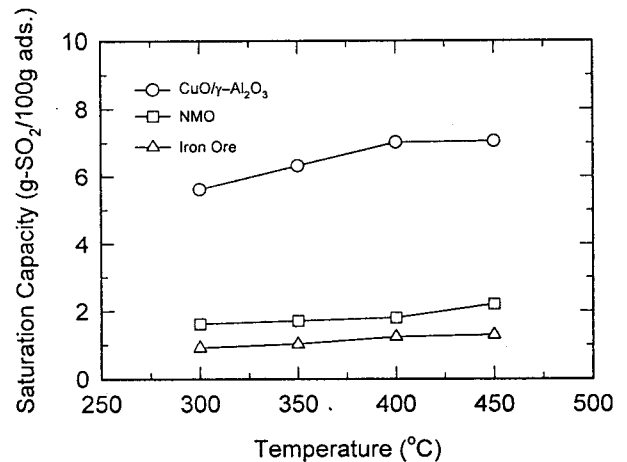


Fig. 4. The effect of temperature on saturation capacity of each adsorbent in a fixed bed reactor.

각 흡착제의 SO₂ 흡착 파과곡선을 나타내었다. 전형적인 흡착파과곡선 형태를 보이고 있다.

각 흡착제의 흡착용량을 비교하기 위하여 300°C부터 450°C까지 50°C씩 온도를 증가시켜 얻은 파과곡선을 통하여 각 흡착제의 흡착용량을 구하여 Fig. 4에 나타내었다.

여기에서 흡착용량은 다음의 식 (17)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Saturation Capacity} = \frac{\text{Area}}{\text{g - adsorbent}} \times \frac{\text{g SO}_2 \text{ fed}}{\text{min}} \quad (17)$$

윗 식에서 면적은 파과곡선의 윗부분을 나타낸다. CuO/γ-Al₂O₃의 경우가 SO₂ 흡착에 가장 우수한 효과를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 흡착용량은 온도가 증가할수록 공히 증가하였다. 이는 SO₂ 흡착반응이 화학흡착이기 때문이다. 흡착용량은 CuO/γ-Al₂O₃의 경우가 가장 큰 값을 보였다. 이는 Table 2에 나타난 바와 같이 CuO/γ-Al₂O₃의 비표면적이 다른 흡착제보다 약 20-30배 정도 크기 때문에 SO₂ 흡착이 가능한 기공 크기를 상대적으로 많이 가질 수 있기 때문이다.

그러나 흡착용량을 비교한 Fig. 4의 결과는 단위무게당 제거율로 산출된 것으로서 실제 반응기 단위부피당 제거율과는 차이가 있다. 이러한 관점에서 보면 흡착제의 겉보기 밀도가 천연망간광석이나 철광석의 경우가 약 1.5배 정도 크므로 처리할 수 있는 SO₂ 양 차이는 어느 정도 보정이 된다. 또한 흡착제조의 용이성 및 가격 변

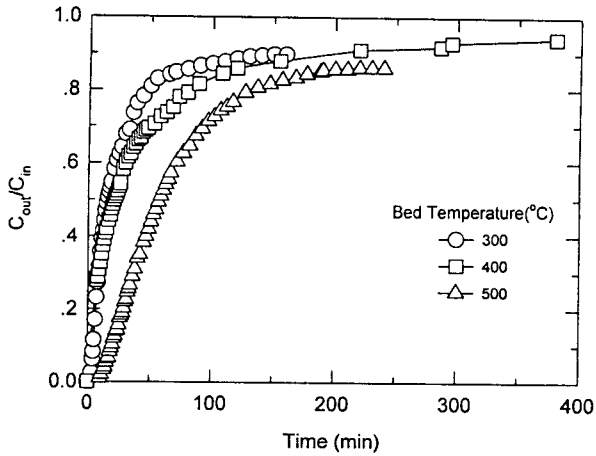


Fig. 5. The effect of temperature on SO₂ adsorption with constant gas velocity in a fluidized bed reactor(NMO, U₀ = 0.346 m/s, d_p = 0.715 mm).

을 고려해보면 천연광석들이 기존에 주로 연구가 되고 있는 CuO/ γ -Al₂O₃의 대체 가능성을 내포하고 있다고 사료된다. 따라서 배가스의 건식탈황공정에서 연속조업이 가능하여 최근 연구의 대상이 되고 있는 유동층반응기에서의 실험은 주로 천연망간광석에 대하여 수행하였으며 이의 결과를 CuO/ γ -Al₂O₃와 비교하였다.

4.3. 온도의 영향

유동층반응기에서 SO₂흡착에 온도가 미치는 영향을 알아보기 위하여 유속, 종횡비를 일정하게 유지시킨 상태에서 온도를 300, 400, 500°C로 변화시키며 SO₂ 과과곡선을 얻은 것은 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가할수록 흡착용량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 온도가 증가함에 따라 유동층내의 동적 거동이 달라지며 최소유동화속도의 경우는 온도가 증가할수록 낮아짐을 보였다. 그러므로 최소유동화속도를 제외한 나머지의 기체들이 기포의 형태로 층을 빠져 나간다는 Two-phase 이론에 근거해 보면 동일유속의 경우 온도가 증가하면 상대적으로 많은 SO₂가 기포의 형태로 층을 통과해 나간다는 것을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 온도가 증가할수록 SO₂의 흡착량이 증가한다는 것은 흡착반응이 온도에 민감하게 작용하며 온도가 증가함에 따라 지속적으로 효율이 좋아지는 것은 화학반응이 반응의 속도단계를 나타내는 것이다.

이러한 온도에 따른 흡착량의 증가는 유동층의 층내거동을 동일하게 유지하기 위하여 각 온도별로 유동화정도의 지표인 U₀/U_{mf}를 2.0으로 일정하게 유지시킨 상태에서의 온도에 따른 SO₂ 과과곡선을 얻은 결과를 나타낸 Fig. 6에서 보면 초기유속을 일정하게 유지한 경우보다 흡착량의 변화의 정도가 크게 증가함을 보여주고 있다. 이는 기포로서 층을 통과하는 절대량이 감소하기 때문에 나타난 현상이며 U₀/U_{mf}를 2.0으로 동일하게 유지한 경우는 온도의 영향으로 흡착량이 증가하나 500°C의 경우 최소유동화속도가 작아 기포로서 층을 빠져나가는 미반응 가스의 양이 상대적으로 많기 때문에 흡착량의 증가가 크지 않았다. 그러나 유속을 U₀-U_{mf}를 일정하게 유지시켰을 경우는 층내를 미반응인 상태에서 기포로서 빠져나가는 양이 동일하기 때문에 흡착량이 온도의 영향만 받기 때문에 온도가 증가함에 따라 흡착효율이 선형적으로 증가함을 보이고 있다.

4.4. 입자크기의 영향

SO₂ 흡착에 대한 입자크기의 영향을 알아보기 위하여 평균 지름

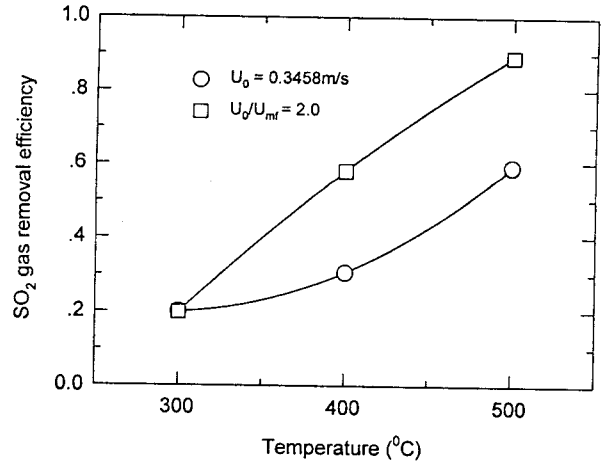


Fig. 6. The effect of reaction temperature on the removal efficiency of SO₂ in a fluidized bed reactor(NMO, d_p = 0.715 mm).

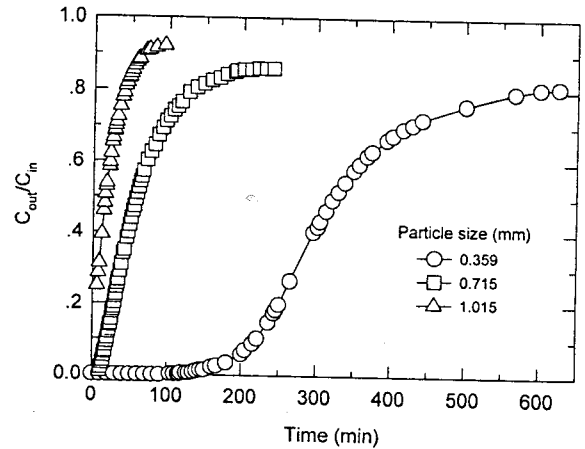


Fig. 7. The effect of particle size on SO₂ adsorption for NMO in a fluidized bed reactor(Temp = 500°C, U₀/U_{mf} = 2.0).

이 0.359, 0.715, 1.015 mm인 천연망간광석을 종횡비, 온도를 일정하게 유지하고 유속을 층내 거동이 같은 U₀/U_{mf} = 2.0으로 고정시킨 상태에서 SO₂ 흡착실험을 수행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

작은 입자의 경우가 흡착량이 많음을 알 수 있는데 이는 작은 입자의 경우가 비표면적이 상대적으로 크고 절대 유량이 작기 때문에 기포로서 층을 통과하는 SO₂의 양이 감소하기 때문이다. Fig. 7을 보면 과과곡선의 윗부분인 SO₂ 흡착량은 0.359 mm의 경우가 상당히 클 것으로 나타나 있으나 이를 흡착용량으로 비교해보면 Table 6과 같이 그 차이는 크지 않다.

1.015 mm입자의 흡착용량이 작은 이유는 다른 크기의 입자들이 Geldart(1973)[15] 입자 분류상 그룹 B 입자의 성질을 띠는데 비해 밀도는 같지만 입자의 크기가 커 그룹 D 입자의 성질을 띠고 있기 때문이다. 이러한 D 그룹의 입자는 그 특성상 wake 분율이 작고 그에 따른 backmixing이 작아 단위 기포 부피당 전달되는 예열선상의 부피가 감소하기 때문이다. 흡착용량의 경우는 0.359 mm 입자의 경우가 4.45배 크나 처리용량을 고려하면 1.015 mm 입자의 경우가 4.77배 크다. 이것은 0.359 mm 입자의 초기 유속을 약 10 U_{mf}까지 증가시켜 1.015 mm 입자의 실험유속과 동일하게 유지한다면 기포 크기가 동일하여 그 흡착용량이 거의 일치하게 될 것이다. 이러한 결과는 온도, 종횡비, U₀-U_{mf}를 동일하게 하여 0.359, 0.715

Table 6. The Comparison of Saturation Capacity with Variable Particle Size

	Saturation Capacity (g-SO ₂ /100g ads.)
0.359 mm	6.01
0.715 mm	3.75
1.015 mm	1.35

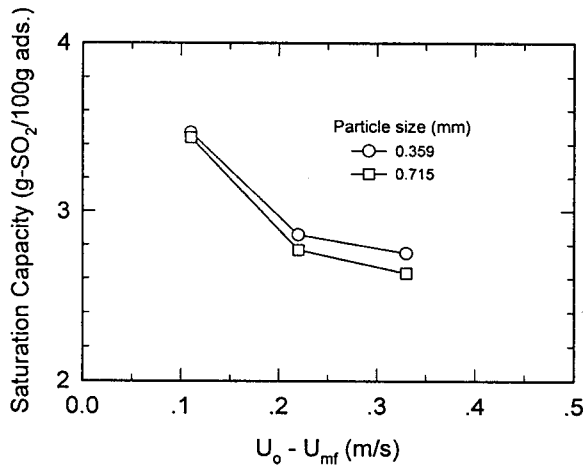


Fig. 8. The effect of size on saturation capacity at the same $U_0 - U_{mf}$ in a fluidized bed reactor(NMO, 500°C).

mm 입자의 흡착용량을 비교한 Fig. 8에 잘 나타난다.

$U_0 - U_{mf}$ 값이 증가할수록 흡착용량은 공히 감소하나 두 입자간의 흡착용량의 차이는 거의 없는 것을 알 수 있다. 이는 유속의 절대량은 0.715mm의 경우가 최소유동화속도가 크기 때문에 많으나 $U_0 - U_{mf}$ 의 크기가 같기 때문에 기포상의 크기가 동일하여 기-고 접촉효율이 차이가 없게 나타난 결과이다. 그러므로 실제 SO₂ 흡착제거 공정에 적용할 경우는 연도가스의 처리용량이 고려된 흡착제의 선정이 중요하다고 사료된다.

4.5. 유동층반응기내에서 각 흡착제의 성능 비교

유동층반응기에서 온도, 중형비를 일정하게 유지하고 유속을 $U_0/U_{mf} = 2.0$ 로 일정하게 유지시킨 상태에서 얻은 CuO/ γ -Al₂O₃과 천연망간광석의 SO₂ 파과곡선은 Fig. 9와 같다. 흡착용량은 CuO/ γ -Al₂O₃가 천연망간광석에 비해 약 3배정도 크다 (CuO/ γ -Al₂O₃: 13.68 g SO₂/100g ads., NMD 6.01 g SO₂/100 g ads.) 유량은 최소유동화속도의 차이에 의하여 약 1/2정도를 보인다(CuO/ γ -Al₂O₃: 100.6 l/m, NMD: 191.9 l/m). 또한 CuO/ γ -Al₂O₃의 전환률이 C_{out}/C_{in} 가 0.8인 근처에서 시간이 지속적으로 증가함에도 불구하고 거의 변하지 않는 것은 CuO/ γ -Al₂O₃의 내마모성이 약해 유동층내의 기포에 의한 격렬한 기-고 반응에 의해 층내 흡착제간의 마모가 일어나 새로운 흡착점이 생겨나기 때문으로 보여진다.

그러므로 실제 처리용량까지 고려한 SO₂의 흡착용량, 유동층반응기 내에서의 내마모성, 흡착제 제조의 용이, 경제성 등을 고려해 볼 때 SO₂ 흡착제로서의 천연망간광석은 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 CuO/ γ -Al₂O₃에 비해 크게 떨어지지 않는 결과를 보이고 있다.

4.6. 유동층반응기에서의 K_r, K_d값

유동층반응기에서 천연망간광석에 대한 총괄 반응속도상수 (K_t)

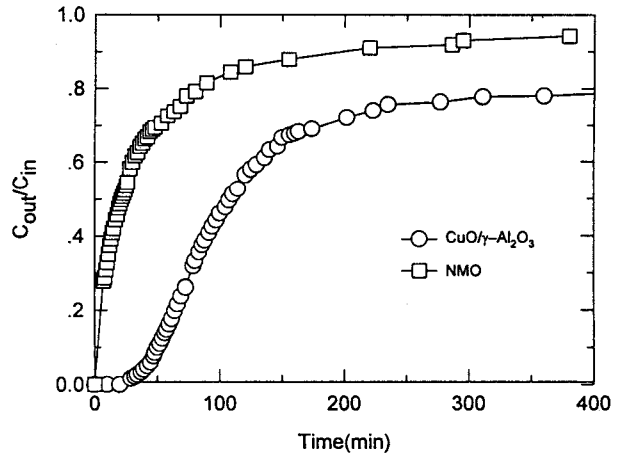


Fig. 9. The comparison of breakthrough curve of CuO/ γ -Al₂O₃ with NMO in a fluidized bed reactor($d_p = 0.715$ mm, $U_0/U_{mf} = 2.0$).

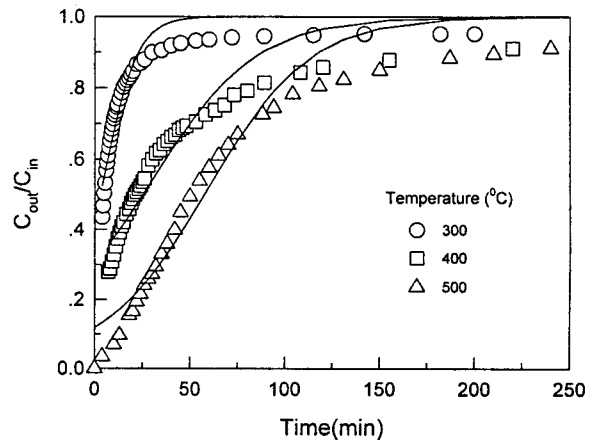


Fig. 10. Comparison of experimental breakthrough curve with model equation for NMO in a fluidized bed reactor(symbol: experimental data, solid line: model equation).

과 총괄 흡착점소비상수(K_d)를 유동층반응기의 성능식인 (8)식을 비선형회귀분석법을 이용하여 구하였다. 이때 사용한 방법은 Rosenberg minimization method를 사용하였으며 이는 다음의 식과 같다 [16].

$$S_E^2 = \sum_{j=1}^n e_j^2(K_r, K_d) = \sum_{j=1}^n [f_j(K_r, K_d) - F_j]^2 \quad (10)$$

여기에서 S_E²는 error의 제곱값이며 e_j²는 파과곡선상의 이론치와 실험값과의 차이 이므로 f_j는 시간 t_j에 대하여 (a8)식으로 부터 계산된 값이고 F_j는 이에 대응하는 실험 값이다. 그 결과는 Fig. 10에 나타내었다.

이러한 결과와 같이 각온도별로 얻은 K_r, K_d값을 Arrhenius plot을 통하여 Arrhenius equation $K_r = A_r \exp(-E_r/RT)$, $K_d = A_d \exp(-E_d/RT)$ 에서 preexponential factor와 활성화 에너지를 구한 값은 Table 7과 같다.

여기에서 구한 kinetic parameter는 단일금속산화물이 아닌 천연망간광석중의 여러 금속산화물의 기여가 포함된 값이다. K_r, K_d값을 계산하기 위한 식과 실제 실험값은 거의 일치하나 실험의 종료시점에서 약간의 오차를 보이고 있다. 이러한 오차의 원인은 실제

Table 7. Parameters in Arrhenius Equations for K_r and K_d in a Fluidized Bed Reactor

K_r		K_d	
$A_1(s^{-1})$	$E_R(kJ/mol)$	$A_2(s^{-1})$	$E_D(kJ/mol)$
558.58	21.53	1.253	21.57

실험에서는 천연망간광석의 기공에 흡착되어 있던 SO_2 가 미반응상태의 더 깊은 기공 속으로 확산되고 약간의 마모에 의한 새로운 흡착점이 생겨나는 것을 이론식에서는 고려하지 못했기 때문이다. 또한 이론식에 적용된 수력학적 변수들이 구형도가 1.0이고 거칠음 정도가 없는 물질을 대상으로 하고 있는데 비해 본 실험에서 사용한 천연망간광석의 경우 구형도가 0.52이고 roughness가 크기 때문에 실제값과의 차이를 보이고 있다. 여기에 유동층반응기에서의 중요변수인 기포의 크기, 기포가 차지하는 분율등에서 유동층 높이에 따른 영향을 정확히 평가하지 못했기 때문이라고 사료된다.

5. 결 론

천연망간광석, 철광석, $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 등의 금속산화물을 흡착제로 이용하여 고정층반응기 및 유동층반응기에서 SO_2 흡착실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 흡착제 모두 온도증가에 따라 흡착량이 증가하여 화학흡착임을 보여주었다.

2) $U_0/U_{mf} = 2.0$ 으로 일정하게 유지했을 때 천연망간광석의 경우 입자크기가 작을수록 흡착량이 많았으며 U_0-U_{mf} 를 동일하게 유지했을 경우 흡착용량은 입자크기의 영향이 크게 나타나질 않았다.

3) 유동층성능식과 실험값으로부터 천연망간광석의 황화반응속도식 $K_r = 558.58 \exp(-21.53/RT)$, $K_d = 1.253 \exp(-21.57/RT)$ 를 얻었다.

4) 유용한 금속산화물이 포함되어있는 천연망간광석이 SO_2 흡착제로써의 가능성을 보였다.

감 사

본 연구는 '96년 산학협동재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 연구비를 지원해주신 당 재단에 감사드립니다.

사 용 부 호

A : area [m^2]
 A_1, A_2 : preexponential factors [$1/s$]
 a : interfacial area per bubble volume [m^{-1}]
 C_A : concentration of SO_2 in air [mol/m^3]
 C_{Ab} : concentration of SO_2 in bubble phase [mol/m^3]
 C_{Ae} : concentration of SO_2 in emulsion phase [mol/m^3]
 C_{A0} : concentration of SO_2 at the inlet of the fluidized bed [mol/m^3]
 C_{Aexit} : concentration of SO_2 at the exit of the fluidized bed [mol/m^3]
 d_b : average bubble diameter [m]
 d_t : effective bubble diameter [m]
 d_p : particle diameter [m]
 E : activation energy [J/mol]
 E_R, E_D : activation energies of SO_2 adsorption [J/mol]
 g : gravitational acceleration [m/s^2]

H_f : height of fluidized bed [m]
 H_{mf} : height of bed at minimum fluidization [m]
 K_1, K_2 : equilibrium constant [m^3/kg]
 K_3 : equilibrium constant dimensionless
 K_d : overall consumption coefficient of active sites to absorb SO_2 [$1/s$]
 K_r : overall reaction rate constant [$1/s$]
 k_{be} : overall mass-transfer coefficient between bubble and emulsion phase [m/s]
 $k_a, k_d, k_a', k_d', k_1', k_2', k_3$: reaction rate constant [-]
 L : active sites on sorbent for oxygen [-]
 L_i : height of a bed of solids at i conditions [m]
 Me : metal [-]
 MeO : metal oxide [-]
 MeO^* : active site of metal oxide for SO_2 sorption [-]
 (MeO^*) : concentration of active sites [-]
 $(MeO^*)_0$: initial concentration of active sites [-]
 MW : molecular weight [-]
 NMD : natural manganese dioxide [-]
 Q : volumetric flow rate [m^3/s]
 r_A : reaction rate of SO_2 [$mol/(m^3s)$]
 S : saturation capacity kg of SO_2 /kg of sorbent
 S_c : cross-sectional area of the bed [m^2]
 T : temperature [K]
 t : time [s]
 U_0 : inlet gas velocity to the bed [m/s]
 U_t : terminal velocity of bubbles [m/s]
 U_b : dimensionless bubble rise velocity [-]
 U_{br} : rise velocity of bubble with respect to the emulsion [m/s]
 U_{mf} : minimum fluidization velocity [m/s]
 W : weight of sorbent [kg]
 X_A : conversion of A component [-]
 X_R : fractional conversion of active sites to sorb SO_2 [-]
 z : distance from the distributor [m]

그리스문자

δ : bubble fraction in a fluidized bed [-]
 α : $(U_b \epsilon_{mf})/U_{mf}$ [-]
 β : fraction of incoming gas entering bubble phase [-]
 ν : $(k_{be} \alpha \delta)/(\beta U_0)$ m^{-1}
 ρ_g : density of gas kg/m^3
 ρ_p : particle density kg/m^3
 τ : space time [s]

참 고 문 헌

1. 석탄 통계 월보, 통상산업부, 7, 112(1995).
2. 에너지 통계 월보, 에너지경제연구원, 3, 241(1996).
3. "대기오염 저감기술 조사분석 및 기술개발 계획", 한국동력자원연구소, 45(1990).
4. P. Harriott and J. H. Markussen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 373(1992).
5. G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner, A. Riva, and G. Stella, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1963(1992).
6. M. H. Cho and V. T. Lee, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16, 127(1983).

7. R. J. Best and J. G. Yates, *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **16**, 347(1997).
8. T. E. Koballa and M. P. Dudukovic, *AIChE Symp. Ser.*, **73**, 199(1970).
9. J. G. Yates and R. J. Bests, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **15**, 239(1976).
10. B. E. Uysal, I. Aksahin and H. Yucel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 434(1988).
11. H. Puncochar, J. Drahos, J. Cermak and K. Selucky, *Chem. Eng. Commun.*, **35**, 81(1985).
12. S. C. Hong, B. L. Cho, D. S. Doh and C. S. Choi, *Powder Technol.*, **60**, 215(1990)
13. S. C. Hong, Ph. D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea (1990).
14. W. S. Cha, Ph. D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea(1993).
15. D. Geldart, *Powder Tech.*, **7**, 285(1973).
16. J. C. Keuster and J. H. Mize, "Optimization Techniques with Fortran", **1**, 240, McGraw-Hill, New York(1973).
17. S. P. Sit and J. R. Grace, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 257(1987).
18. J. Szekeley, J. W. Evans and H. Y. Sohn, "Gas-Solid Reactions", **1**, 17, Academic Press, New York(1976).
19. R. C. Darton, R. D. LaNauze, J. F. Davidson and D. Harrison, *Trans. Inst. Chem. Eng.* **55**, 274(1977).

Appendix

유동층반응기의 성능식을 도출하기 위한 유동층반응기에서의 가정은 다음과 같다.

- 1) 과잉공기는 기포로써 통과하며 기포는 층 전체에 걸쳐 균등하게 분포 되어 있고 단일한 크기를 가진다.
- 2) 기포단위부피당 표면적 a , 총괄물질전달상수 k_{be} , 유동층에서 기포가 차지하는 분율 δ 는 층 높이에 관계없이 일정하다.
- 3) 기포상의 가스흐름은 plug flow이다.
- 4) 에멀션상의 가스는 완전히 혼합되어 있다.
- 5) 기포상에는 고체가 없으므로 흡착이 일어나지 않는다.
- 6) 기체의 밀도는 일정하다.

유사 정상상태라 가정했을 때 유동층반응기내 기포상과 에멀션상의 SO₂ 물질수지는 다음과 같이 각각 나타낼 수 있으며,

$$-\beta U_0 S_c dC_{A_s} = k_{be} (C_{A_s} - C_{A_e}) a \delta S_c dZ \quad (a1)$$

$$(1 - \beta) U_0 S_c C_{A_s} - (1 - \beta) U_0 S_c C_{A_e} + \int_0^{H_f} k_{be} a (C_{A_s} - C_{A_e}) \delta S_c dZ = r_A (1 - \delta) S_c H_f \quad (a2)$$

(a1)식을 적분하면 다음의 (a3)식을 얻을 수 있다.

$$C_{A_s} = C_{A_e} + (C_{A_s} - C_{A_e}) e^{-\nu Z} \quad (a3)$$

여기서 $\nu = \frac{k_{be} a \delta}{\beta U_0}$

(a3)식을 (a2)식에 대입하고 층높이를 최소유동화 상태의 높이인 H_{mf} 까지 적분하면 (a4)식이 된다.

$$C_{A_s} = C_{A_e} + r_A \frac{H_{mf}}{U_0} \frac{1}{1 - \beta e^{-\nu Z}} \quad (a4)$$

또한 반응속도식 (8)을 (a4)식에 사용하면 (a5)식과 같이 에멀션

상에서의 SO₂농도를 구할 수 있다. 반응속도식(8)은 단일 금속산화물에 대한 식이나 overall apparent rate coefficient 와 활성점에 대한 overall consumption coefficient를 정의하는 것에 의해 천연막간광석과 같은 여러 금속 산화물이 혼합되어 있는 흡착제에도 사용이 가능하다[10].

$$C_{A_e} = \frac{C_{A_s}}{1 + K_r \exp(-K_d t) \frac{H_{mf}}{U_0} \frac{1}{1 - \beta e^{-\nu H_f}}} \quad (a5)$$

(a1)식과 (a5)식으로부터 기포상농도를 층높이에 대한 함수로써 나타낼 수 있다.

$$C_{A_s} = \frac{C_{A_s}(1 - e^{-\nu Z})}{1 + K_r \exp(-K_d t) \frac{H_{mf}}{U_0} \frac{1}{1 - \beta e^{-\nu H_f}}} + C_{A_e} e^{-\nu Z} \quad (a6)$$

반응기 출구에서의 SO₂에 대한 물질수지식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_{A_{exit}} = \beta C_{A_s} |_{z=H_f} + (1 - \beta) C_{A_e} |_{z=H_f} \quad (a7)$$

(a5)식과 (a6)식을 (a7)식에 대입하면 배출가스의 SO₂ 농도를 알 수 있다.

$$\frac{C_{A_{exit}}}{C_{A_s}} = \beta e^{-\nu H_f} + \frac{1 - \beta e^{-\nu H_f}}{1 + K_r \exp(-K_d t) \frac{H_{mf}}{U_0} \frac{1}{1 - \beta e^{-\nu H_f}}} \quad (a8)$$

여기서 $\nu = \nu H_f$

최종식인 (a8)식으로 시간에 따른 SO₂ 배출 농도 실험값들을 최적화하면 적절한 Kr, Kd 값을 결정할 수 있으며 여기에서 필요로 하는 수력학적 매개변수는 실험에 의한 값과 이론식을 이용한 값을 혼합하여 사용하였다. 최소유동화속도는 실험을 통해 얻은 압력요동 데이터를 이용하여 직접 구하였고 층높이, 기포분율, 총괄물질전달상수등은 Table A에 나타난 식으로부터 계산하였다.

Table A. Correlations for the Performance Equation of Fluidized Bed

Bed height	$\frac{H_f}{H_{mf}} = 1 + \frac{U_0 - U_{mf}}{0.711 (g d_b)^{1/2}}$
Bubble fraction in a fluidized bed	$\delta = (H_f - H_{mf})/H_f$
Fraction of incoming gas entering bubble phase	$\beta = 1 - U_{mf}/U_0$
Interfacial area per bubble volume	$a = 6/d_b$
Overall mass-transfer coefficient between bubble and emulsion phase	$k_{be} = \frac{U_{mf}}{3} + \left(\frac{4D\epsilon_{mf}U_b}{\pi d_b}\right)^{1/2}$
Gas molecular diffusivity	$D_{AB} = \frac{a}{p} \left(\frac{T}{(T_{CA} T_{CB})^{1/2}}\right)^b \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right) \times (T_{CA} T_{CB})^{5/12} (P_{CA} P_{CB})^{1/3}$
Bubble size	$D_b = \frac{0.54 (U_0 - U_{mf})^{0.4} (H + 4 A_o)^{0.8}}{g^{0.2}}$