

고정층 반응기를 이용한 흡착제 종류에 따른 SO₂ 흡착특성에 관한 연구

A Study of SO₂ Adsorption Characteristics by Adsorbents in a Fixed Bed Reactor

조 기 철 · 홍 성 창¹⁾ · 김 희 강²⁾

동남보건대학 환경관리과

¹⁾경기대학교 환경공학과

²⁾건국대학교 환경공학과

(1998년 11월 24일 접수, 1999년 5월 17일 채택)

Ki-Chul Cho, Sung-Chang Hong¹⁾ and Hui-Kang Kim²⁾

Dept. of Environmental Science, Dongnam Health College

¹⁾*Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University*

²⁾*Dept. of Environmental Engineering, KonKuk University*

(Received 24 November 1998; accepted 17 May 1999)

Abstracts

This study evaluated the availability as an alternative adsorbent which is cheaper and more efficient than CuO/ γ -Al₂O₃ which have been studied vigorously to remove SO₂. Five adsorbents (CuO/ γ -Al₂O₃, Iron ore, Slag, LD slag, Fe₂O₃) was employed in a fixed bed reactor. SO₂ breakthrough curves were obtained as a function of temperature, initial gas velocity and particle size. Saturation capacities calculated by the numerical integration of breakthrough curves of SO₂ increased with increasing reaction temperature. SO₂ breakthrough curve equation of Fe₂O₃ for this system can be expressed as $Kr=3,914,000 \exp(-37,329.86/RT)$. By means of the breakthrough curve, the influence of bed height on breakthrough time was also estimated.

Key words : SO₂ adsorbents (CuO/ γ -Al₂O₃, Iron ore, Slag, LD slag, Fe₂O₃), a fixed bed reactor, breakthrough curve

1. 서 론

세계적으로 산업화가 급속히 진행되고 경제적 성장으로 인한 삶의 질이 높아짐에 따라 에너지 소비량도 증가하고 있으며 이러한 에너지원의 대부분은 화석연료에 의존하고 있어 이에 따라 SO_x, NO_x 및 VOCs와 같은 대기오염물질의 생성은 피할 수 없는

실정이다.

이러한 대기오염물질 중에서 현재까지 개발된 탈황관련기술에는 연소전에 황분이 적은 연료로의 전환, 습식 및 건식 배가스 탈황법, 연소로나 덕트에 탈황제를 주입하는 방법 등이 있다. 현재 사용되고 있는 배연 탈황 설비중에서 제거 효율이 높은 습식법이 90% 정도로 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 배가스의 재가열, 낮은 SO₃ 제거율 및 폐

수처리시설 설치 등의 경제적 문제때문에 SO₃에 대한 제거율이 높고 재가열이나 폐수처리시설이 불필요한 건식법에 대한 연구가 선진국을 중심으로 현재 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 채택되고 있는 건식공정으로써 in-duct injection, spray drying 및 convective injection 등이 있고 일부 활성탄 등의 흡착제를 이용하는 공정도 활용되고 있다.

건식 배연탈황에 관한 국내의 연구는 플라즈마를 이용한 처리(송영훈 등, 1995), Electron Beam을 이용한 처리(한범수 등, 1995), 탈황제를 이용한 처리(홍성창 등, 1998; 모세영 등, 1996; 오광중 등, 1991) 등이 있다. 또한 탈황제를 이용한 배연탈황에서는 탈황제로 석회석, 소석회, 알칼리 금속화합물 및 금속산화물 등과 같은 물질을 건조상태 또는 반 건조상태로 만들어 사용하기 때문에 습식법에서 나타나는 폐수처리문제 및 배가스의 재가열문제 등이 없다. 또 한번 사용한 탈황제는 재생할 수 있어 반복사용이 가능한 점 등의 장점이 있어 집중적인 연구가 진행중에 있다(M. Waqif, 1991; Soren Anderson et al., 1985). 이러한 탈황제를 이용한 고온건식탈황법에서의 핵심기술은 고효율의 탈황성능과 내구성을 갖춘 탈황제의 개발이다. 탈황제의 종류에는 칼슘계(CaCO₃, CaCO₃(MgCO₃)), 철계(Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO), 동계(Cu, CuO, Cu(OH)₂), 아연계(ZnO, ZnFe₂O₄, Zn₂TiO₄), 산화망간, 탄산마립 및 티탄철 복합산화물 등이 있다(L. Pomitzsch et al., 1992; G.R. Galvalas et al., 1987; David W. Deberry, 1971).

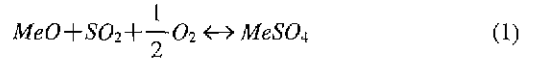
본 연구에서는 현재 건식배연탈황에서 가장 활발히 연구되고 있는 CuO/γ-Al₂O₃의 대체용으로 보다 저가이면서 효율이 좋은 탈황제의 개발에 목적을 두었다. 이를 위해 고정층 반응기를 이용하여 5종(CuO/γ-Al₂O₃, Iron ore, 고로슬래그, LD슬래그 및 산화철)의 탈황제에 대해 황산화물과의 접촉시간을 일정하게 유지시킨 상태에서 온도에 따른 흡착용량을 결정하였고, 각 탈황제의 kinetic parameter와 활성화에너지를 구하여 잠재적인 탈황제로의 사용가능성을 고찰하였다.

2. 이론적 고찰

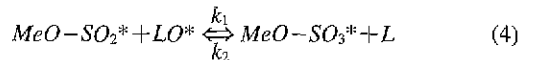
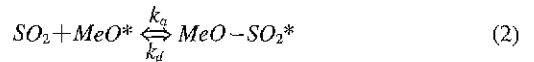
SO₂ 가스와 금속산화물과의 반응에서 반응속도상수(Kr)와 활성점소비속도(Kd)를 알기 위해서는 반

응메카니즘을 알아야 한다.

우선 일반적으로 현재까지 연구된 금속산화물의 SO₂ 흡착반응은 다음과 같다(Moo Hwan Cho et al., 1983). 황산화물의 분해온도 이하에서 SO₂는 산소가 존재할 때 금속산화물과 반응하여 황산염이 생성되는 식(1)과 같은 총괄반응이 진행된다.



(1) 식에 대한 세부적인 반응단계는 다음과 같다.



여기에서 L = active sites on sorbent for oxygen

MeO* = active site of metal oxide for SO₂ sorption

k_a, k_a' = adsorption rate coefficients

k_d, k_d' = desorption rate coefficients

k₁, k₂, k_r = reaction rate coefficients

이산화황 분자는 금속산화물의 활성점에 화학 흡착하여 불안정한 아황산이온(or surface complex)을 형성한다(식 2). 이러한 활성착염(active complex)은 자체로 안정화되거나 흡착된 산소 혹은 가스상의 산소에 의해 산화된다. 황산염의 형성은 모든 금속산화물에서 이루어지나 황산염의 생성정도는 온도에 의존한다. 황산염의 분해온도보다 낮은 온도에서는 촉매가 존재하지 않은 상태에서 기-고 반응이 주로 일어난다(식 4 및 식 5).

Acetis와 Thodos(1960)의 상관식에 의하면 외부 물질전달저항을 무시할 수 있으며 또한 Levenspiel(1972)의 기공확산 저항판별식에 의거하여 저항이 무시될 수 있다. 이와 같은 조건일 때 전체반응속도식을 유도하면 다음과 같다.

속도 결정단계가 황산화물의 생성단계에 있다면 반응속도는 1차 반응으로 가정할 경우 식(6)과 같

이 쓸 수 있다.

$$r_A = k_r (MeO - SO_3^*) \quad (6)$$

식(2)~(4)의 평형식은 식(7)~(9)로 표현된다.

$$K_1 = \frac{(MeO - SO_2^*)}{(MeO^*) (SO_2)} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{(LO^*)}{(O_2)^{1/2} (L)} \quad (8)$$

$$K_3 = \frac{(Me - SO_3^*) (L)}{(MeO - SO_2) (LO^*)} \quad (9)$$

식(7)~(9)를 식(6)에 대입하면 다음과 같다.

$$r_A = K_1 K_2 K_3 k_r (O_2)^{1/2} (SO_2) (MeO^*)$$

산소의 농도가 과량으로 존재할때의 속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$r_A = K_r C_A (1 - X_R) \quad (10)$$

여기에서

$$K_r = K_1 K_2 K_3 k_r (O_2)^{1/2} (MeO^*)_0$$

$$C_A = (SO_2)$$

$$X_R = MeO^* \text{의 부분전환율}$$

$$(MeO^*)_0 = MeO^* \text{의 초기농도}$$

$$K_1, K_2, K_3 = \text{reaction equilibrium constants}$$

$$K_r = \text{overall rate coefficient}$$

금속산화물의 활성점 소비속도는 Yate (1976) 등의 연구결과에 의하면 식(11)과 같이 표현된다.

$$dX_R/dt = K_d (1 - X_R) \quad (11)$$

여기에서 K_d 는 MeO^* 의 소비속도상수이다.

식(11)을 적분하면 식(12)을 얻을 수 있다.

$$1 - X_R = \exp(-K_d t) \quad (12)$$

식(12)을 식(10)에 대입하면 식(13)을 얻을 수 있다.

$$r_A = K_r C_A \exp(-K_d t) \quad (13)$$

한편 고정층 반응기에서 기체는 plug flow로 흐르는데 유입되는 반응가스(SO₂)의 농도가 낮아서 반응가스의 환원이 총괄부피유속(F: 상온, 1기압)에

영향을 주지 않는다고 가정하면 성능식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{V}{F} = - \int_{C_i}^{C_0} \frac{dC_A}{r_A} \quad (14)$$

식(13)을 식(14)에 대입하고 적분하면 식(15)를 얻을 수 있다.

$$\frac{C_0}{C_i} = \exp \left[- \frac{V}{F} K_r \exp(-K_d t) \right] \quad (15)$$

여기에서 C_0 는 유출되는 SO₂의 농도, C_i 는 유입되는 SO₂의 농도를 각각 나타낸다.

따라서 시간에 따른 SO₂ 배출농도 자료들을 (15)식에 대입하여 적절한 반응속도상수(K_r) 값을 결정할 수 있다.

3. 실험

3.1 시 료

본 연구에서는 CuO/γ-Al₂O₃, Iron ore, 고로슬래그, LD슬래그, 산화철의 총 5종의 물질을 선택하여 탈황실험을 행하였다. CuO/γ-Al₂O₃는 γ-Al₂O₃에 Copper (II) nitrate를 5% 담지시킨후 건조기(100°C)에서 24시간 건조시킨 다음 전기로에서 500°C로 24시간 동안 소성시킨 것을 사용하였다. 고로슬래그와 LD슬래그는 포항제철소에서 발생하는 부산물을 30/35 mesh의 입경크기로 체를 쳐서 흡착제로 사용하였다. 산화철 역시 제철소의 압연과정에서 발생하는 부산물을 이용하였으며 입경에 따른 탈황특성을 조사하기 위해 20/30 mesh, 30/35 mesh, 40/45 mesh의 세 종류의 입경크기로 분류하여 실험하였다. 철광석의 경우는 국내에서 생산되는 것을 이용하였고 여러 금속산화물의 혼합체로써 대부분은 철산화물이며 철산화물은 주로 Fe₂O₃의 형태를 띠고 있었으며 성분분석 결과를 표 2에 나타내었다.

Table 1. Surface areas of adsorbents used in this research.

	CuO/γ-Al ₂ O ₃	Iron ore	고로 슬래그	LD 슬래그	산화철
surface area (m ² /g)	254.9	21.31	2.89	1.86	2.08

Table 2. The compositions of 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

표 1에는 본 실험에 사용된 5종의 흡착제에 대해서 BET법으로 구한 표면적을 나타내었다.

3. 2 실험장치

본 연구에서 사용된 고정층반응기의 흐름도는 그림 1과 같다. 반응기는 내경 8mm인 석영관이며 기타 반응가스와 접촉하는 부분은 모두 스테인레스강(sus 316)으로 제작하였다.

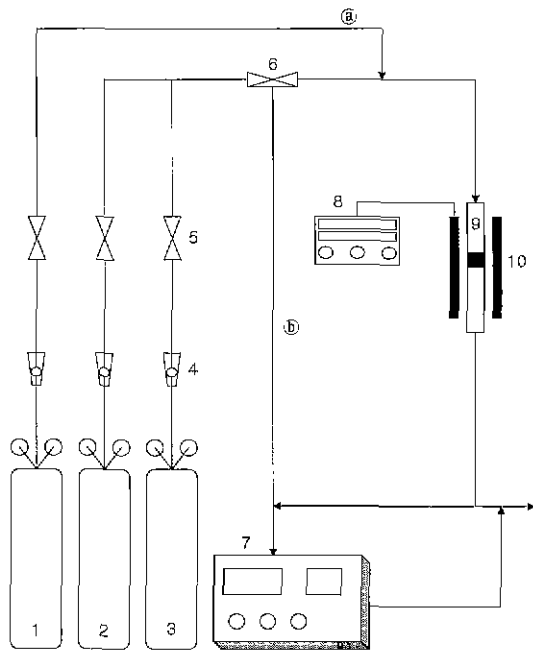
반응장치는 가스공급부, 반응기의 온도를 조절하는 온도조절부, 반응부, 분석부분으로 구성되어 있다. 반응기의 온도는 흡착제층 하부에 장착된 K-type의 열전대로 측정하여 필요 온도를 일정하게

조절하였다. SO₂ 가스의 적정 유입농도를 조절하기 위해 순수공기를 사용하였으며 SO₂와 순수공기의 유량은 유량계로 조절하였다. SO₂의 농도는 자동분석기(GAS ANALYZER, MODEL : CE22ASM-P, 정엔지니어링 사)를 사용하여 측정하였다.

3. 3 실험방법

고정층 반응기에서는 산화철을 비롯한 총 5종의 탈황제의 탈황반응특성에 대하여 실험하였다. 고정층 반응기내에 흡착제를 총 0.7cm³의 체적을 갖도록 투입한 후 수분에 의한 영향을 배제하기 위해 400°C에서 1시간동안 순수공기를 공급하였다. 순수공기의 공급이 끝난 후 반응기내로 질소가스만(라인-a)을 넣어주면서 원하는 적정온도를 조절함과 동시에 혼합가스(SO₂ + Air)와 흡착제와의 반응개시 시 온도의 변동이 없도록 하였다. 또한 별도의 라인(라인-b)으로 순수공기와 이산화황을 혼합하면서 원하는 가스 농도가 될 때까지 가스의 농도를 측정하여 초기농도로 하였다. 반응기내에 온도가 원하는 상태에 도달하고 혼합가스의 농도가 일정하게 유지 되면 반응기내로의 질소가스의 공급을 중단하고 순수공기와 이산화황의 혼합가스를 반응기내로 공급하였다. 이때 배출되는 이산화황의 출구농도를 측정하여 흡착제의 SO₂ 흡착능을 파악하였다.

Table 3는 고정층 반응기에서 사용된 흡착제의 종류 및 실험변수를 나타낸 것이다.



1 N₂ gas 2 SO₂ gas 3. Air 4 Mass Flow Meter 5. ON-OFF valve 6 3-way valve 7. Gas analyzer 8 Temperature controller 9 Reactor 10. Electric Heater a. N₂ line b. Mixed gas line

Fig. 1. Schematic diagram of Fixed bed system.

Table 3. Experimental parameters for SO₂ reduction in a fixed bed reactor.

흡착제 종류	CuO/g-Al ₂ O ₃ , Iron ore, 코로슬래그, LD슬래그, 산화철
흡착제 입경	500~600 μm (30/35 mesh)
반응 온도	200~550°C (50°C 간격)
유입 SO ₂ 농도	500~600 ppm
Space Velocity	110000~120000 hr ⁻¹
유입 유량	1.3 ~ 1.4 l/min

4. 실험결과

4.1 SO₂ 파과곡선

반응기내의 온도가 SO₂의 탈황제에의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응기내의 온도를 300°C에서 500°C까지의 사이에서 50°C 간격으로 흡착 실험을 하였다. SO₂ 농도를 각 온도에서의 운전시작 단계에서부터 측정을 시작하여 출구에서의 SO₂의 농도(C₀)가 초기 유입구의 농도(C_i)와 일치할 때까지 연속적으로 측정하였다.

그림 2는 본 연구에서 선택한 5종의 탈황제에 대하여 반응시간에 따른 온도별 파과곡선의 특성을 나타낸 것이다. 온도가 높을수록 초기 C₀/C_i 값이 작아지며 파과곡선이 오른쪽으로 이동하고 파과곡선의 윗부분 즉, 흡착용량이 증가함을 알 수 있다. 그러나 시간이 지날수록 황산염의 생성(식 5)에 의한 기공막힘(pore plugging)현상으로 인하여 SO₂의 흡착속도가 감소함을 나타내고 있다. 즉 반응초기에는 표면에서 급격한 반응이 일어나고 점차 반응은 내부표면으로 이동하여 일어나므로 기공에서의 확산이 반응속도를 결정하는 것으로 생각된다. 또한 온도가 높을수록 내부반응속도의 증가로 인하여 총괄 반응속도(그림 5)가 증가하였는데, 이는 정순관(1996)이 연구 보고한 바와 같이 온도에 따른 소성 및 황화반응에 의한 물리적 특성변화와 탈황제의 기공구조 및 표면적에 대한 소결효과 때문인 것으로 판단된다. 온도가 증가함에 따라 큰 기공의 생성으로 기공막힘(pore plugging)이 느려지고 SO₂와의 반응을 하는 금속의 활성점의 빠른 형성으로 인하여 반응성과 SO₂ 제거능력은 반응온도가 높을수록 증가하는 것으로 나타났다. 이에 따라 비표면적이 증가하며 SO₂ 기체의 흡착량도 증가한다고 볼 수 있다(Moo Hwan Cho 등, 1983).

4.2 흡착용량에 대한 온도의 영향

각 온도별 흡착용량을 알아보기 위하여 다음의 식을 사용하여 흡착용량을 구하였다.

$$\text{Saturation Capacity} = \frac{\text{area}}{g - \text{adsorbent}} \times \frac{g - \text{SO}_2}{\text{min}} \quad (16)$$

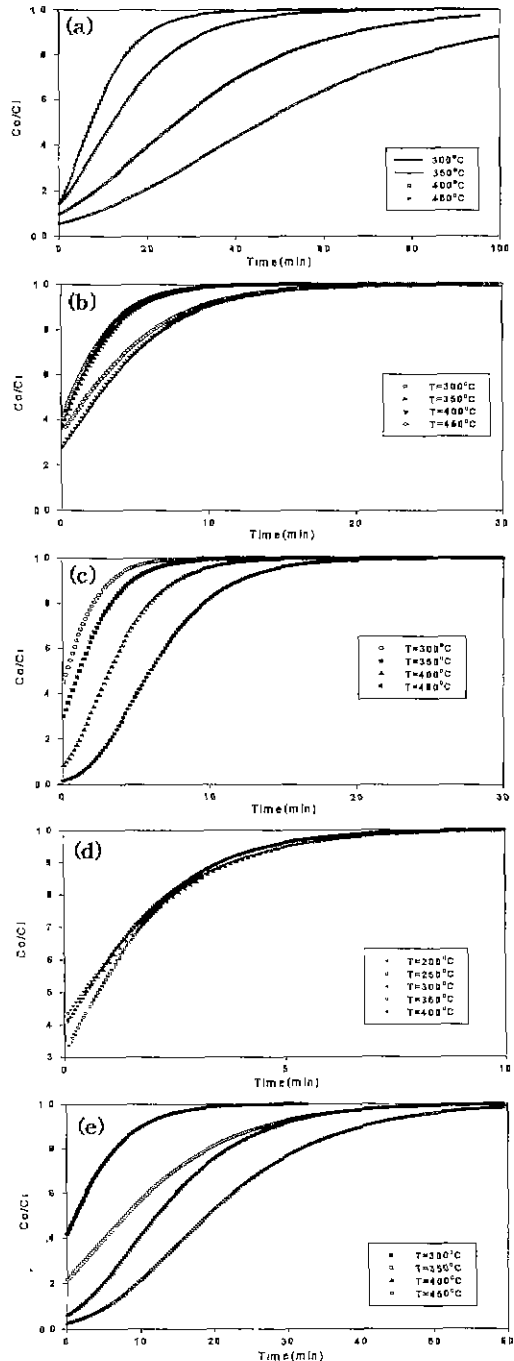


Fig. 2. Effect of temperature on SO₂ breakthrough curve.

(a): CuO/γ-Al₂O₃. b: Iron ore. c: 코코 Slag. d: LD Slag. e: 산화철; Flow rate = 1.36 l/min, C_i = 500~600 ppm)

여기서 면적(area)은 1시간동안 유입된 $g \cdot SO_2$ 의 흡착된 분율로써 파과곡선의 윗부분을 적분하여 구한값을 말하며 이렇게 구한 면적에 분당 반응기로 유입되는 SO_2 의 g수를 곱하고 반응기내에 투입된 흡착제의 g수로 나누면 각 흡착제의 SO_2 에 대한 흡착용량(Saturation Capacity)을 구할 수 있다.

그림 3에 본 연구에서 사용된 5종류의 탈황제에 대하여 온도에 따른 흡착용량특성을 나타내었다. 흡착용량은 온도가 증가할수록 공히 증가하였으며 이는 SO_2 흡착반응이 화학흡착으로 온도 의존성이 클 수 있다. $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 의 경우 $300^\circ C$ 에서 $500^\circ C$ 까지는 흡착용량이 증가하다가 $500^\circ C$ 이후부터는 감소하기 시작하였다. 이러한 현상은 $500^\circ C$ 이후의 온도에서는 CuO 에 대한 SO_2 의 촉매산화기 때문인 것으로 사료된다. 흡착용량은 $300^\circ C$ 에서 $5.20(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$, $450^\circ C$ 에서 $8.18(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$ 로 나타났다. 이러한 결과는 $300^\circ C$ 이상에서 산화구리로 SO_2 흡착실험을 행한 McCrea *et al.* (1970)의 연구와 $250^\circ C$ 부터 $50^\circ C$ 간격으로 $500^\circ C$ 까지 동일물질로 SO_2 흡착실험을 행한 Moo Hwan Cho *et al.* (1983)의 연구, 또한 최근 금속산화물을 이용한 배연탈황 특성실험에서 동일물질로 $300^\circ C$ 부터 $50^\circ C$ 간격으로 $450^\circ C$ 까지 SO_2 흡착실험을 행한 박태성 (1998) 및 홍성창 (1998)의 연구결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

철광석(iron ore)은 온도에 따른 흡착용량에 큰 변화는 보이지 않았다. 온도에 따른 흡착용량이 $300^\circ C$ 에서 $0.67(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$, $400^\circ C$ 에서 $1.25(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$, $450^\circ C$ 에서 $1.15(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$ 으로 각각 나타나 $400^\circ C$ 에서 SO_2 의 흡착이 가장 잘 되는 것을 알 수 있고 $400^\circ C$ 이후부터는 흡착용량이 감소하였다.

고로슬래그는 $300^\circ C$, $350^\circ C$, $400^\circ C$, $450^\circ C$ 에서 온도에 따른 흡착용량이 각각 $0.86(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$, $1.29(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$, $2.04(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$, $2.89(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$ 로 나타나 철광석보다 SO_2 에 대한 흡착용량이 클 수 있다.

LD슬래그의 경우는 $200^\circ C$ 에서 $0.27(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$, $400^\circ C$ 에서 $0.23(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$ 의 흡착용량을 보였으며 그림 3에서 보는 바와 같이 온도에 따른 흡착용량의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 본 연구에서 사용된 5종의 탈황제 중

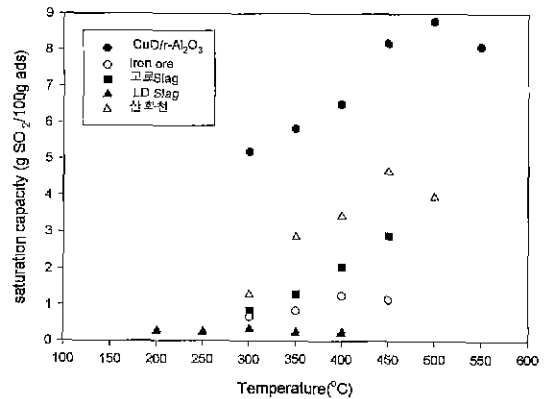


Fig. 3. Comparison of saturation capacity vs. temperature for various adsorbents.

Flow rate = 1.36 l/min; $C_i \approx 500 \sim 600$ ppm; $d_p = 0.510$ mm ($CuO/\gamma-Al_2O_3$), 0.548 mm (Iron ore, 고로 Slag, LD Slag, 산화철).

에 가장 낮은 SO_2 에 대한 흡착용량을 보였다.

산화철(Fe_2O_3)의 경우는 그림 3에 나타난 바와 같이 온도에 따른 흡착용량이 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 보다는 적으나 기타의 탈황제보다 높게 나타났다. $300^\circ C$ 에서 흡착용량이 $1.30(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$ 으로 가장 낮게 나타났으며 $450^\circ C$ 에서 $4.66(g \cdot SO_2/100g \cdot ads)$ 으로 가장 높게 나타났다. $450^\circ C$ 이상의 온도에서는 흡착용량이 작아지는 것으로 확인되었다.

$CuO/\gamma-Al_2O_3$ 의 경우는 탈황제 제작에 많은 경비가 드는 단점이 있어 현재 대체의 탈황제 개발에 많은 연구가 국·내외적으로 진행되고 있다. 반면 본 실험결과 나타난 산화철의 경우는 제철소의 압연과정에서 다량으로 발생되고 대부분이 매립되고 있어 탈황제로의 개발에 좋은 요건을 갖추고 있는 것으로 사료되어 앞으로 탈황제로서의 잠재적인 사용가능성을 보였다.

4.3 고정층 탈황반응 kinetics

앞으로의 탈황제로서의 잠재적인 사용가능성을 나타낸 산화철을 이용하여 동일유속에서 각 온도별로 얻어진 실험치와 고정층반응기의 성능식 (15)을 비선형회귀식을 이용하여 총괄반응속도상수인 Kr 값을 계산하였다. 이때 사용한 방법은 Rosenberg Minimization method로 다음 식과 같다.

$$S_{\bar{t}}^2 = \sum_{j=1}^n e_j^2 (K_r, K_d) = \sum_{j=1}^n [f_j (K_r, K_d) - F_j]^2$$

여기에서 f_j 는 시간 t_j 에 대하여 식(15)으로부터 계산된 값이고 F_j 는 이에 대응하는 실험값이다. 이들 값으로부터 실험치와 모델치와의 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 4는 흡착용량이 커질수록 실제 실험값과 이론값이 잘 일치하는 것을 보이고 있으며 실험의 종료시점에서 이론값과 실험값 사이에 약간의 오차를 보이고 있다. 이러한 오차의 원인은 실제 실험에서

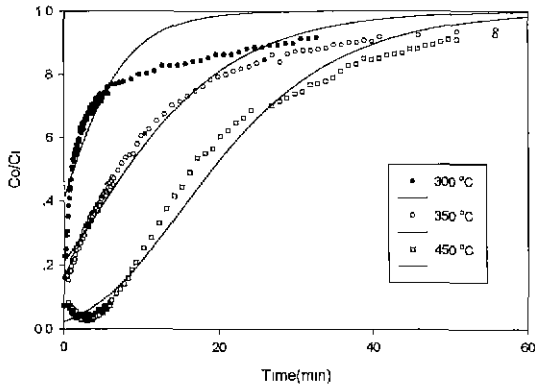


Fig. 4. Comparison of experimental breakthrough with model equation. Flow rate = 1.36 l/min; C_i = 550 ppm, dp = 0.548 mm; ads. = 산화철 (Symbols: experimental data, Lines: model equation).

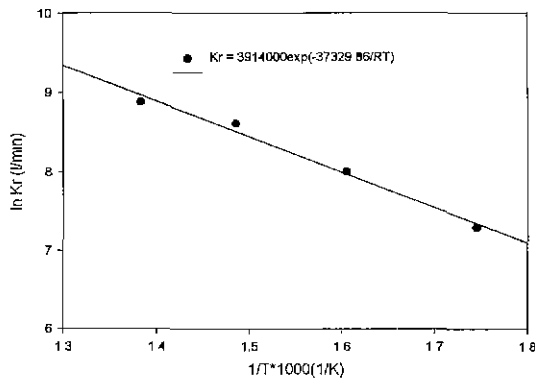


Fig. 5. Arrhenius plot of kinetic parameters. Fixed bed: 산화철; Flow rate = 1.36 l/min; dp = 0.548 mm; C_i = 550 ppm.

Table 4. Kinetics data on the SO₂/metal oxides reaction.

Sorbent	Kr ₀ (l/s)	E _k (kJ/mol)	Temp (°C)
CuO/Al ₂ O ₃	2.72 × 10 ⁵	47.4	300~450
CuO/Al ₂ O ₃	460	20.1	350~450
CuO	3.98 × 10 ¹⁰	112.62	325~482
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	19.1	8.37	300~500
Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	111.96	7.54	130~300
CeO ₂	9024.8	33.03	194~262
Co ₃ O ₄	4.85 × 10 ⁵	58.2	359~430
Fe ₂ O ₃	4436	38.35	342~400
NiO	9.13 × 10 ⁴	56.52	380~501

는 산화철의 기공에 흡착되어 있던 SO₂가 미반응상태의 더 깊은 기공속으로 확산되어 새로운 흡착점에 의해 발생하는 흡착을 이론값에서는 고려하지 못했기 때문인 것으로 사료된다. 또한 이론값에 적용된 변수들은 구형도가 1이고 거칠음 정도가 없는 물질을 대상으로 하고 있기 때문에 실제값과 차이를 보이고 있는 것으로 생각된다.

총괄반응속도상수 Kr 값을 구하여 Arrhenius plot한 것을 그림 5에 나타내었고, Arrhenius equation $Kr = Kr_0 \exp(-E_k/RT)$ 에서 preexponential factor와 활성화 에너지를 구하여 나타내었다. 또한 여러 연구자들의 다양한 금속산화물을 대상으로 구한 kinetic parameter 결과를 표 4에 나타내었다.

4.4 입경에 따른 흡착용량특성

SO₂ 흡착에 대한 입자크기의 영향을 알아보기 위하여 산화철을 채택하여 평균입경 0.388 (40/45 mesh), 0.550 (30/35 mesh), 0.725 (20/30 mesh)mm에 따른 흡착용량특성을 구하여 그림 6에 나타내었다. 본 연구에서 입경이 가장 작은 0.388mm일 때 SO₂에 대한 흡착용량이 가장 높게 나타남을 보이는 데 이는 동일 유속하에서 입자가 작을수록 비표면적이 상대적으로 커서 가스 및 탈황제간의 접촉이 효율적으로 일어나 나타나는 현상으로 사료된다.

또한 세 종류의 입경크기 모두의 온도에 대한 흡착용량의 변화특성이 일치하게 나타났다. 반응기내의 온도가 낮은데서부터 점점 높아질수록 SO₂에 대한 흡착용량도 커지고 있음을 그림 6을 통해 알 수 있다. 그러나 450°C 이후부터는 다시 흡착용량이 감소하는 것으로 나타났다. 이로써 산화철의 경우 이

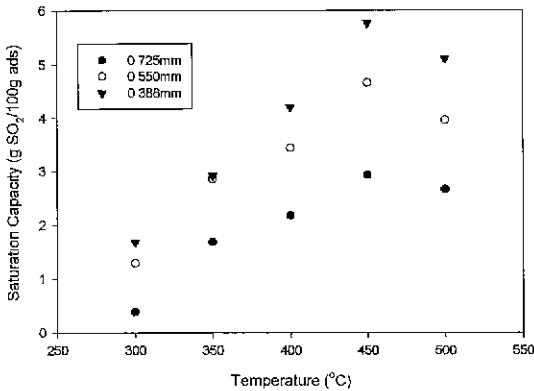


Fig. 6. Effect of temperature on saturation capacity as particle size.
Flow rate = 1.36 l/min; C_i = 550 ppm

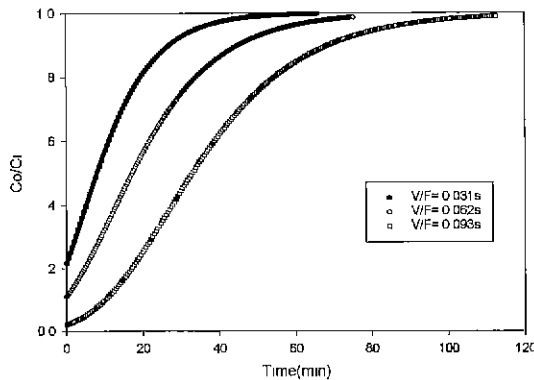


Fig. 7. Influence of space time (τ) on breakthrough curve.
Fixed bed: C_i = 550 ppm, T = 350°C particle size = 0.548 mm (V: Volume of packed adsorbents, F: Inlet Flow rate)

온도 이상에서는 SO₂의 탈착이 시작되는 것으로 사료된다.

4.5 유입유량에 따른 흡착용량특성

공간시간 (space time, $\tau = V/F$)에 따른 파과곡선의 특성을 파악하기 위하여 반응기의 온도 (T = 350°C)와 SO₂의 유입농도 (550 ppm)를 일정하게 유지한 후 유량만을 변경시켜 실험한 결과를 그림 7에 나타내었다. 반응기내로 유입되는 유량을 변경시키면 고정층내에 충전된 탈황제의 양이 일정하므로 공간

시간이 변하게 된다. 공간시간, τ 가 0.031s인 경우의 파과곡선의 기울기가 τ 가 0.093s인 경우의 파과곡선의 기울기보다 큰 것으로 나타났다. 따라서 유량이 커질수록 즉 공간시간이 짧을수록 파과곡선의 기울기가 커지는 것으로 보아 흡착영역 (adsorption zone)은 공간시간이 짧을수록 출구쪽으로 빠르게 이동함을 알 수 있다.

4.6 흡착용량에 대한 충전높이의 영향

그림 8은 반응기내에 충전된 탈황제의 충전높이 (bed height, z₀)와 SO₂ 유입농도의 90% 파과시간 (breakthrough time, t₉₀)과의 관계를 알아보기 위해 SO₂의 유입농도를 550 ppm으로 일정하게 고정시키고, 반응기내의 반응온도는 350°C로 하여 충전높이만 1.4 cm, 2.8 cm, 4.2 cm로 변화시켜 실험한 결과를 나타낸 것이다. 90% 파과시간 t₉₀의 값이 충전높이에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타난 것으로 보아 고정층에서는 시간에 따른 흡착영역 (adsorption zone)을 결정할 수 있으며 이러한 흡착영역은 시간이 지남에 따라 출구쪽 (downstream)으로 이동함을 알 수 있다. 만일 흡착영역의 길이가 시간에 따라 변하지 않는다면 직선의 기울기는 충전높이가 증가해도 일정하게 될 것이다. 따라서 고정층의 경우 SO₂의 제거는 충전층의 상단 (유입부분)부터 단계적으로 일어남을 알 수 있다.

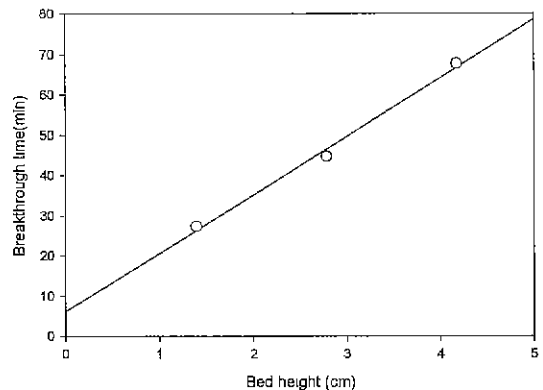


Fig. 8. Effect of the static bed height (z₀) on the 90% breakthrough time (t₉₀).
Fixed bed: C_i = 550 ppm, T = 350°C, z₀ = 1.4 cm, 2.8 cm, 4.2 cm, particle size = 0.548 mm

5. 결 론

CuO/γ-Al₂O₃, 산화철, Iron ore, 고로슬래그, LD슬래그를 탈황제로 이용하여 고정층반응기에서 SO₂ 탈황실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 흡착제 모두 온도가 증가할수록 흡착용량은 공히 증가하여 SO₂ 흡착반응이 화학적흡착을 나타냈다.

2. 고정층반응기 실험값으로부터 산화철의 Kr = 3.914,000 exp(-37,329.86/RT)를 얻었다.

3. 고정층반응기에서 90% 과과시간 t_{0.9}의 값이 충전높이에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타나, 흡착영역이 시간에 따라 반응기의 출구쪽으로 이동함을 알 수 있었다.

4. 산화철을 탈황제로 사용한 경우 450°C에서 탈황제 100g당 SO₂를 4.66g 흡착하는 것으로 나타나 탈황제로서의 잠재적인 사용가능성을 보였다.

참 고 문 헌

모세영, 박인호, 김만수(1996), 연탄제에 의한 배연탈황 흡착탑의 SO₂ 흡착특성 결정, 대한환경공학회지, 18(3), 287-299

박태성(1998), 유동층반응기에서 천연방간광석을 이용한 SOx/NOx 동시 제거반응 특성, 고려대학교 화학공학과 학위논문.

송영훈, 김용진, 김석준(1995), 플라즈마를 이용한 유해가스처리 신기술, 가스상 오염물질처리 신기술, 한국대기보전학회, 51-74.

오광중, 홍성창, 김재용, 도동섭(1991), 석회석 특성이 유동층 연소로의 탈황에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 13(1), 37-44.

정순관(1996), 유동층반응기에서 천연방간광석을 이용한 이산화황제거, 고려대 석사학위논문

한범수, 조기현, 조광제(1995), Electron Beam을 이용한 유해가스 처리 기술, 가스상 오염물질처리 신기술, 한국대기보전학회, 76-89.

홍성창, 정순관(1998), 유동층 반응기에서 Natural Manganese Dioxide를 이용한 탈황연구, 대한환경공학회지, 20(1), 141-150.

Acetis, J.D. and G. Thodos(1960), Ind. Eng. Chem., 52, 1003.

DAVID W. DeBERRY and KARL J. SLADEK(1971), Rate of Reaction of SO₂ with Metal Oxides, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 49, 781-785.

Gavalas, G.R., Sergin Edelstein, M Flytzatzi Stephanopoulps, T A. Weston(1987), Alkali-Alumina Sorbents for High-Temperature Removal of SO₂, AIChE, 33(2), 258-266

Levenspiel, O. (1972), Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., p 477, John Wiley and Sons, Inc., N.Y.

McCrea, D.H., A.J. Forney and J.G. Myers(1970), J Air Pollution Control Assoc., 20, 819

Moo Hwan CHO, Won Kook LEE(1983), SO₂ Removal by CuO on γ-alumina, Journal of Chemical Engineering of JAPAN, 16(2), 127-131.

Pontzsch, L., M. Wilde, P. Tetenyi, M. Dobrovoiszky and Z. Paal(1992), Sulphur adsorption, desorption, exchange on platinum/alumina, rhenium/alumina, platinum rhenium/alumina catalysts, Elsevier Science Publishers B.V. 86, 115-125.

Soren Anderson Robert Pomp and Nils Gosta Vannerberg(1985), SOx Adsorption/Desorption process on γ-Alumina for SOx transfer catalysts, Elsevier Science Publishers B.V., 16, 49-58.

Waqt, M., O. Saur, J.C. Lavalley, Y. Wang and B.A. Morrow(1991), Evaluation of magnesium aluminate spinel as a sulfur dioxide transfer catalyst, Elsevier Science Publishers B.V., Applied Catalysts, 71, 319-331.

Yates, I.G. and R.J. Bests(1976), Ind. Eng. Chem. Proc. Eds. Dev., 15(2) 239.