

CuO/Zeolite에 의한 SO₂의 제거 및 재생

Removal and Regeneration of SO₂ by Cupric Oxide Supported on Zeolite

이승재 · 신창섭¹⁾ · 이태희

연세대학교 공과대학 화학공학과

¹⁾충북대학교 공과대학 산업안전공학과

(원고접수: 1990. 9. 11)

Seung-Jae Lee, Chang-Sub Shin¹⁾, Tae-Hee Lee

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

Dept. of Industrial Safety Eng., Chungbuk National University

(Received 11 September 1990)

Abstract

The reaction of sulfur dioxide with cupric oxide supported on zeolite was investigated over a temperature range of 250~450°C. After the completion of the SO₂ removal reaction, the cupric sulfate produced was regenerated to copper by hydrogen or LPG. The experimental results showed that the removal efficiency of SO₂ was improved with temperature increase and with SO₂ inlet concentration decrease. The reaction of SO₂ with CuO/Zeolite was well explained by the shrinking unreacted core model using first order chemical reaction control and diffusion control. The reaction rate constant and the effective diffusivity were respectively as follows:

$$k \text{ (cm/s)} = 2.519 \exp[-10991 \text{ (cal/mol)/RT}]$$

$$D_e \text{ (cm}^2\text{/s)} = 2.06 \times 10^{-5} \exp[-8380 \text{ (cal/mol)/RT}]$$

1. 서 론

대기오염물질 중 강부식성의 유독기체인 SO₂는 주로 석유화학 정제공정이나 금속제련소 및 화학연료를 사용하는 곳에서 다량으로 발생하며 이의 처리는 환경보존에 중요한 문제로 대두되고 있다. 연소배기중의 SO₂를 제거하는 방법은 크게 습식법과 건식법으로 나눌 수 있는데, 지금까지 많이 사용된 습식법의 경우 장치의 부식 및 폐기물의 처리 등 문제점이 있어 최근에는 점차 건식법을 지

향하고 있으며 현재 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다(Slack, 1971).

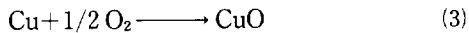
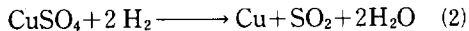
건식탈황법에는 석회석법, 알카리법, 직접산화법 및 금속산화물법 등이 있다. 이 중 금속산화물법은 주로 Fe, Cu, Ni, Co, Mn 및 Zn 등의 산화물을 사용하여 탈황하는 방법으로서 그 장점은 배기의 일반적인 배출온도에서 사용이 가능하며, 부산물의 생성이 없고, 흡수제의 기능과 효율이 장기간 지속되며, 재생도 같은 온도 범위에서 할 수 있다는 것이다. 이 방법은 1964년 네델란드의 Shell International에서 처음 시도하였으며(Dassori et

al., 1988), Lowell은 47가지의 금속을 사용하여 그 결과를 비교하였고³⁾, Yates와 Best는 알루미늄 담체에 구리를 함침시켜 실험한 결과 반응의 중간생성물로 copper oxysulfate가 존재함을 보고 하였다(Yates and Best, 1976). 또한 Tamhankar 등은 산화철과 SO₂의 반응속도를 화학반응 율속과 확산율속인 경우에 대하여 비교하였다(Tamhankar, 1981; Dassori et al., 1988).

본 연구에서는 고정층 연속흐름반응기에서 SO₂의 제거와 구리의 재생실험을 통하여 반응온도 및 주입기체의 농도에 따른 제거 및 재생효율의 변화를 알아보았다. 또한 입자 크기에 따른 제거율의 변화도 알아보았으며 SO₂ 제거반응의 율속 단계를 규명하고 반응속도상수 및 유효확산계수를 구하였다. 그리고 담체로는 재생시 부반응이 적고, NO와 동시제거공정에서도 촉매활성이 높은 제올라이트를 사용하였다(McCrea, 1970).

2. 이 론

산화구리와 SO₂의 반응 및 재생반응은 일반적으로 다음과 같이 진행되며 450°C 부근에서 거의 완결된다고 알려져 있다(Dautzenberg, 1971; Yates and Best, 1976).



본 반응에서는 고정층 반응기에 충전된 zeolite 표면에서 산화구리와 SO₂가 반응하여 황산구리를 생성시키면서 전체 입자크기는 변하지 않고 다만 미 반응된 부분만이 줄어든다고 볼 수 있으므로 shrinking unreacted core model을 사용하였다. 또한 반응단계에서 기체생성물이 생기지 않고 반응이 비가역적인 경우 외부확산 저항은 무시할 수 있으므로 화학반응율속과 내부확산율속인 경우만을 고려하였다.

2.1 화학반응율속

비촉매 기고반응에 대한 이론식은 반응이 기체의 농도에 대하여 1차인 비가역인 경우 shrinking unreacted core model을 적용하여 정리하면 다음과 같이 표현된다(Smith, 1981; Sotirchos and

Yu, 1988).

$$\frac{dR^*}{dt^*} = -1 \quad (4)$$

여기서 무차원반경,

$$R^* \equiv r_c/r_p \quad (5)$$

무차원시간,

$$t^* \equiv \frac{bkt}{C_{Brp}} C_{A0} \quad (6)$$

이며, r_p 와 r_c 는 각각 고체입자의 최초 반지름과 미반응 반지름이고, k 는 반응속도 상수, b 는 화학양론계수, t 는 시간, C_B 는 CuO의 농도, 그리고 C_{A0} 는 SO₂의 최초농도이다.

그런데 반응초기 $t^*=0$ 일 때 $R^*=1$ 이므로 식 (4)를 적분하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R^* = 1 - t^* \quad (7)$$

그리고 CuO의 전화율 X 는 shape factor, f_p 를 도입하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X = 1 - R^* f_p \quad (8)$$

입자가 구형일 경우 $f_p=3$ 이고 식 (7)과 (8)을 연립하여 무차원시간, t^* 를 구하여 반응시간의 경과에 따른 CuO의 전화율의 변화로 나타내면 다음과 같이 표현된다.

$$t = \frac{C_{Brp}}{bkC_{A0}} [1 - (1 - X)^{1/3}] \quad (9)$$

따라서 식 (9)를 사용하여 시간에 따른 구리의 전화율로부터 각 온도에서 반응속도상수를 구할 수 있다.

2.2 내부확산율속

원주형 pellet 충전물 한개에 대하여 양단의 효과를 무시하고 벌크와 표면에서 단위면적당의 몰유속이 일정하다고 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 2\pi r \ell De \frac{dC_A}{dr} = \text{const} \quad (10)$$

여기서 N_A 는 SO₂의 몰 수, ℓ 은 pellet의 길이, De 는 유효확산계수 그리고 C_A 는 SO₂의 농도이다.

식 (10)을 r_p 에서 r_c 까지 적분하여 시간과 미반응 반지름과의 관계로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{-2\pi\ell\rho_B r_c}{b} (\ln r_c - \ln r_p) \frac{dr_c}{dt} = 2\pi\ell De C_{AS} \quad (11)$$

여기서 ρ_B 는 CuO의 밀도이고 C_{AS} 는 표면에서 SO₂의 농도이다.

한편 입자가 원주형 pellet일 경우 $f_p=2$ 이므로 이를 식 (11)에 적용하고 t 와 r_c 에 대하여 적분하면 다음과 같이 표현된다.

$$t = \frac{\rho_B r_p^2}{4bDeC_{AS}} [X + (1-X) \ln(1-X)] \quad (12)$$

식 (12)는 원주형 pellet 한개에 대하여 시간과 구리의 전환율과의 관계를 나타낸 식이며, 이 식으로부터 각 온도에서의 유효확산계수를 구할 수 있다.

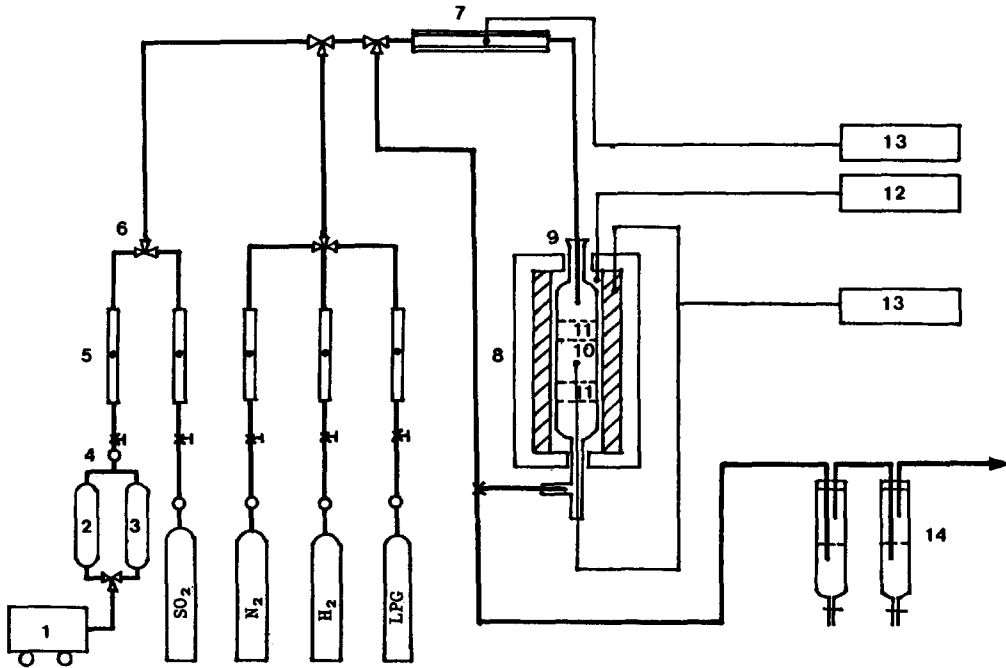
3. 실험

3.1 실험장치

본 실험에서 사용된 실험장치를 그림 1에 나타내었다. 반응기는 내경 32 mm, 길이 160 mm인 파이렉스관을 사용하였으며 SO₂, H₂, LPG 및 N₂는 저장 탱크로부터 압력조절계와 유량계를 거쳐 예열기를 통과한 다음 반응기로 도입되도록 하였다. 한편 공기압축기로부터 공급되는 공기는 실리카겔을 통과시켜 습기를 제거하나 포화탱크(water saturation tank)를 통과시켜 수분의 영향을 측정할 수 있도록 하였다. 반응기내의 온도는 on/off형 온도조절계로 $\pm 2^\circ\text{C}$ 범위에서 조절하였다.

3.2 시료제조

시료의 담체는 비교적 큰 기공을 갖는 LZ-Y72 (Union Carbide HY type zeolite, SiO₂/Al₂O₃ molar ratio=5.1)를 사용하였다. 시료는 zeolite



- | | | |
|--------------------|--------------------|----------------------------|
| 1. Air compressor | 6. Three way valve | 11. Raschig ring |
| 2. Silica gel | 7. Pre-heater | 12. Digital thermometer |
| 3. Saturation tank | 8. Furnace | 13. Temperature controller |
| 4. Regulator | 9. Reactor | 14. Titration bottle |
| 5. Flow meter | 10. Reactant | |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

의 pore volume을 측정하고 이와 같은 양의 15 wt% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 제조하여 함침시켰다. 함침된 시료는 110°C에서 25시간 동안 건조시킨 후 500°C에서 5시간 동안 소성시켰다. 시료는 분말상태의 것과 원주형 pellet으로 성형된 것을 각각 사용하였다.

3.3 실험방법

각 저장탱크로부터의 기체반응물을 필요한 비율로 혼합시키고 흐름이 정상상태에 도달한 후 반응을 시작하였다. SO_2 제거반응 후에는 질소로 반응기를 purge시키고 H_2 및 LPG로 재생실험을 하였다. 시료의 1회 충전량은 5g으로 하고 반응온도는 250~450°C로 하였다. SO_2 의 주입농도는 1,830~4,980 ppm으로 그리고 H_2 와 LPG의 주입농도는 4,000~18,000 ppm으로 하였다. SO_2 의 농도는 반응기에서 나오는 기체를 3% H_2O_2 흡수병에 포집하고 0.1N NaOH로 적정하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

주입 기체의 SO_2 농도가 1,830 ppm인 경우 온도변화에 따른 SO_2 의 전환율을 그림 2에 나타내었다. 여기서 곡선의 하단면적은 제거된 SO_2 의 총량이 되며, 온도가 높을수록 SO_2 의 전환율이 높아짐을 알 수 있다. 그림 3은 온도를 450°C로 고정시

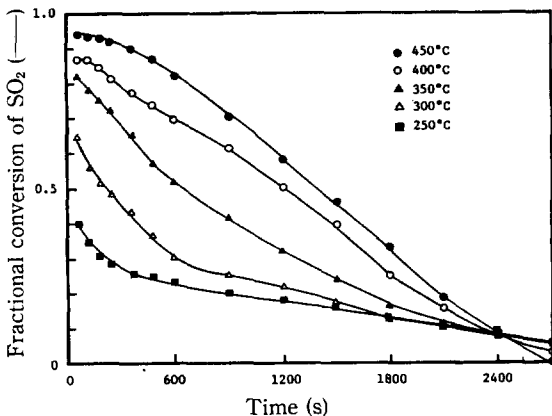


Fig. 2. Fractional conversion of SO_2 at various temperatures (SO_2 concentration; 1,830 ppm).

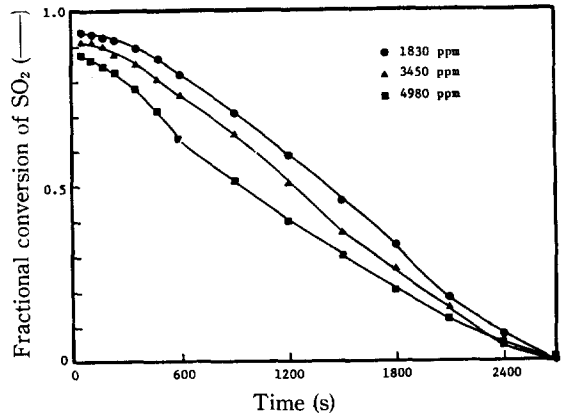


Fig. 3. Fractional conversion of SO_2 at various inlet concentrations of SO_2 (at 450°C).

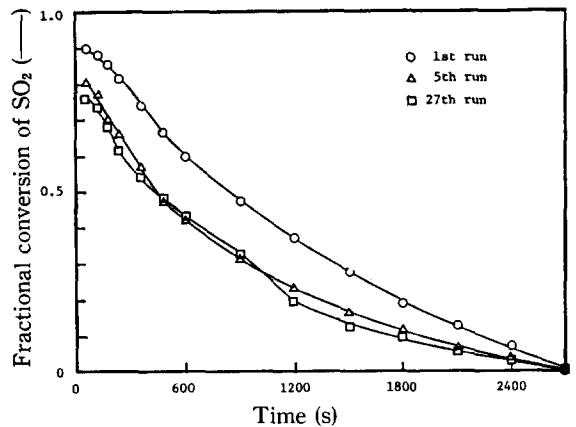


Fig. 4. SO_2 sorption behavior at different run number (SO_2 concentration; 3,450 ppm, at 400°C).

켰을 경우 주입기체의 SO_2 농도 변화에 따른 전환율을 비교한 것인데, SO_2 의 농도가 낮을수록 높은 제거율을 보여주고 있다. 그림 4는 SO_2 의 제거 및 재생을 한번의 시행(run)으로 표시하여 반복시행 결과를 나타낸 것으로, 첫번째의 시행 이후 5번째 시행까지는 제거효율이 떨어지나, 5번째 이후 본 실험에서 행한 27번째까지 거의 일정한 제거효율을 유지하는 것을 알 수 있다.

그림 5는 분말입자를 시료로 사용하였을 때의 실험결과를 화학반응속인 경우의 관계식 (9)를 이용하여 각 온도에서 구한 k값을 Arrhenius plot 한 그림이며, 여기서 구한 활성화 에너지를 사용하여 반응속도상수 k를 나타내면 다음과 같다.

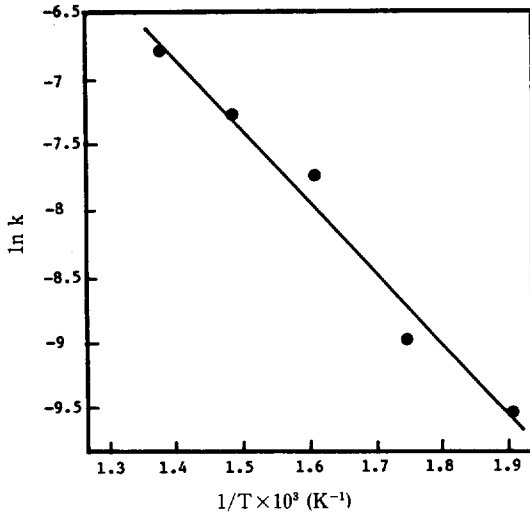


Fig. 5. Arrhenius plot of reaction rate constant.

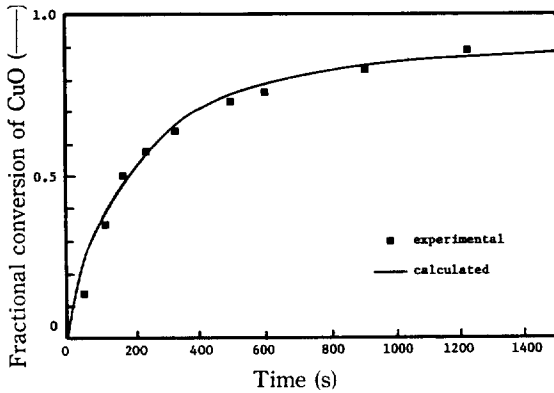


Fig. 6. Comparison of calculated conversion curves with the experimental data at 450°C.

$$k \text{ (cm/s)} = 2.519 \exp[-10991 \text{ (cal/mol)} / RT]$$

그림 6은 위의 k 값을 사용한 식 (9)와 실험치를 비교한 것이며, 그림 7은 시간에 따른 분말시료의 반응층 두께변화를 나타낸 그림으로서 그림 6과 그림 7로부터 분말반응물의 경우 SO₂ 제거반응은 화학반응속도라고 할 수 있다.

그림 8은 원주형 pellet을 사용한 경우의 실험결과이다. 이 결과를 내부확산속도인 경우의 식 (12)에 대입하여 각 온도에서의 De 값을 구하고, Arrhenius plot한 후 정리하면 유효확산계수, De 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

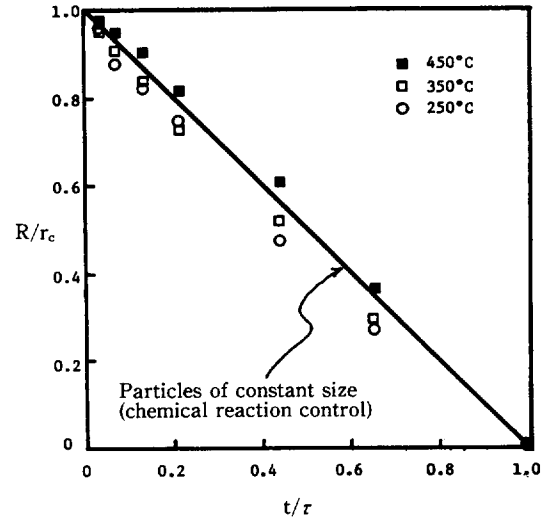


Fig. 7. Progress of reaction of a single spherical particle with surrounding fluid measured in terms of time of complete reaction.

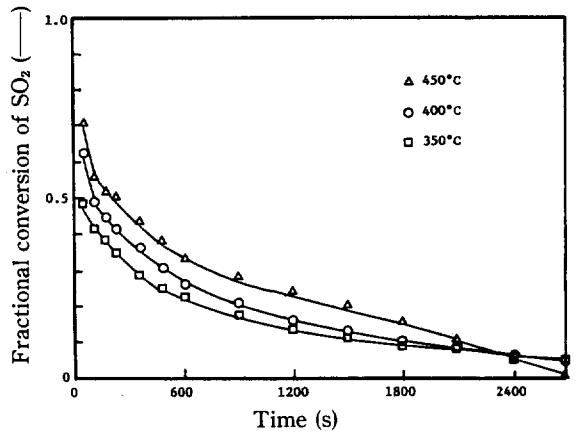


Fig. 8. Fractional conversion of SO₂ at various temperatures (sample; pellet, SO₂ concentration; 1,830 ppm).

$$De \text{ (cm}^2\text{/s)} = 2.06 \times 10^{-5} \exp[-8380 \text{ (cal/mol)} / RT]$$

그림 9는 위의 De 값을 사용한 식 (12)와 실험치를 비교한 것으로 이들이 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

그림 10은 반응도입기체 중 수분의 영향을 나타낸 그림으로 본 실험의 반응 온도범위에서는 수분함량(5%)이 SO₂ 제거율에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

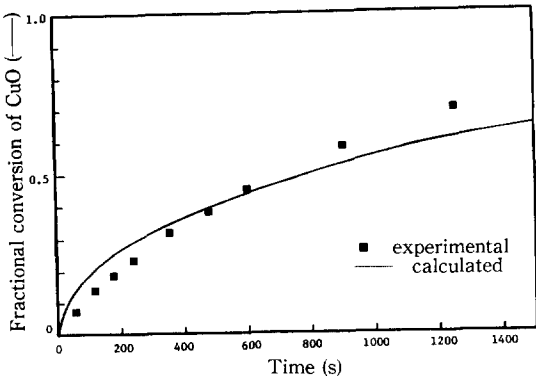


Fig. 9. Comparison of calculated conversion curves with the experimental data at 450°C.

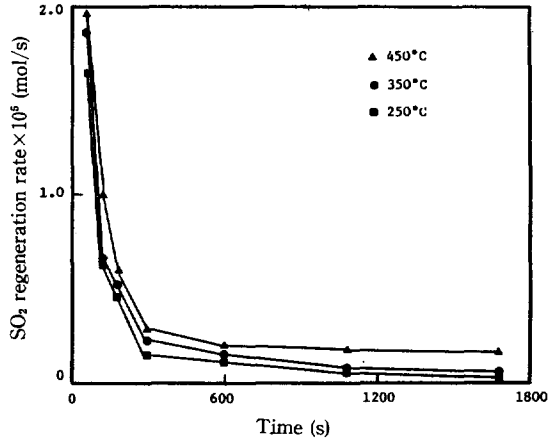


Fig. 11. SO₂ regeneration rate at various temperatures (LPG concentration; 18,053 ppm).

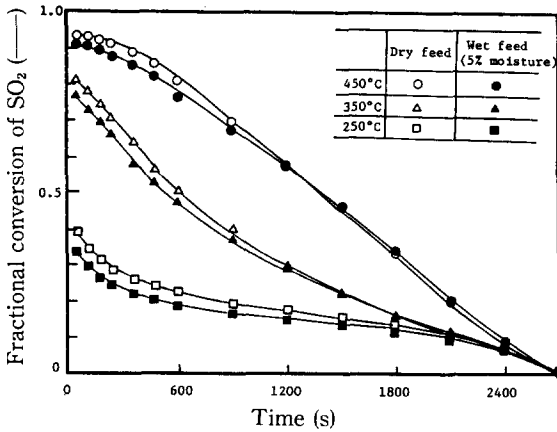


Fig. 10. Comparison of dry feed curves with the wet feed data in SO₂ breakthrough curve.

그림 11은 재생반응에서 환원제로서 LPG를 사용하여 SO₂의 재생속도를 구한 그림인데 빠른 초기재생속도를 나타내고 있다. 한편 그림 12는 H₂ 및 LPG를 각각 이용하여 SO₂를 재생한 결과를 함께 나타낸 것인데 각 온도에서 재생량과 잔여량의 합이 거의 일정함을 보여주고 있다.

5. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. CuO/zeolite는 250~450°C에서 온도가 높을수록 그리고 주입 기체중 SO₂의 농도가 낮을수록 SO₂ 제거율이 증가하며, 수회 반복시에도 일정

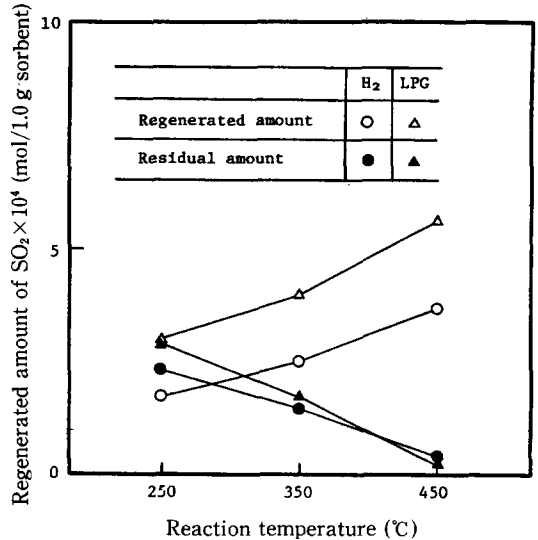


Fig. 12. Regenerated amount of SO₂ with temperature.

한 효율을 유지한다.

2. 분말상태 및 원주형 pellet 상태의 CuO/zeolite와 SO₂의 반응은 shrinking unreacted core model로 설명할 수 있으며, 각각 화학반응율속 및 내부확산율속이다. 이 경우 반응속도상수와 유효확산계수는 각각 다음과 같다.

$$k \text{ (cm/s)} = 2.519 \exp[-10991 \text{ (cal/mol)}/RT]$$

$$De \text{ (cm}^2\text{/s)} = 2.06 \times 10^{-5} \exp[-8380 \text{ (cal/mol)}/RT]$$

3. 도입기체 중 수분함량(5%)은 SO₂ 제거율에 거의 영향을 미치지 않는다.

4. 재생반응에서 환원제로서 LPG를 사용하면 빠른 초기반응속도를 얻을 수 있다.

기호설명

- A Sulfur dioxide
- B CuO/zeolite
- b Stoichiometric coefficient of reaction
- C Concentration, mol/cm³
- De Effective diffusivity of gas, cm²/s
- k Reaction rate constant, cm/s
- ℓ Length of pellet, cm
- N Number of mole, mole
- R Radius, cm
- R* Dimensionless radius defined by Equation (5)
- t* Dimensionless time defined by Equation (6)
- X Fractional conversion of solid
- ρ Density, g/cm³
- τ Time required for complete conversion, s

참 고 문 헌

- Dassori, C.G., J.W. Tierney and Y.T. Shah (1988) *AIChE J.*, 34, 11, 1878.
- Dautzenberg, F.M. and J.E. Nader (1971) *Chem. Eng. Prog.*, 67, 8, 86.
- Lowell, P.S., K. Schwitzgebel, T.B. Parsons and K. J. Sladek (1971) *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 10, 3, 384.
- McCrea, D.H. and J.G. Myers (1970) *J. Air Pollution Control Associ.*, 20, 12, 819.
- Slack, A.V. (1971) *Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases*, Noyes Data Corp.
- Smith, J.M. (1981) *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill.
- Sotirchos, S.V. and H.C. Yu (1988) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 836.
- Tamhankar, S.S., M. Hasatani and C.Y. Wen (1981) *Chem. Eng. Sci.*, 36, 118.
- Yates, J.G. and R.J. Best (1976) *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 15, 2, 239.