

산화구리에 의한 이산화황의 제거와 수소에 의한 황산구리의 환원

Removal of Sulfur Dioxide by Cupric Oxide and Reduction of Cupric Sulfate by Hydrogen

노 용 우 · 이 명 철 · 이 재 훈 · 이 태 희

연세대학교 화학공학과
(원고접수; 1993. 8. 26)

Yong Woo Rho, Myeong Cheol Lee, Jae Hoon Lee and Tae Hee Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University
(Received 26 August 1993)

Abstract

The reaction of sulfur dioxide with cupric oxide was investigated over a temperature range of 300-500°C, and the regeneration reaction was studied using cupric sulfate and hydrogen over a temperature range of 240-350°C in a fixed bed reactor.

The experimental results showed that the efficiencies for elimination and regeneration reactions were maximum at 450°C and at 300°C respectively. In both cases the experimental data could be interpreted properly by shrinking unreacted core model while the chemical reaction is rate controlling step. The reaction rate constants were determined to be $24.88 \exp(-6724/RT)$ (cm/min) for elimination reaction, and $0.0165 \exp(-2047/RT)$ (cm/min) for regeneration reaction.

1. 서 론

이산화황 가스는 강부식성과 유독성을 지닌, 대기 오염물질중 가장 심각한 물질로 주로 금속제련소 및 화력발전소와 같이 다량의 화석연료를 사용하는 곳에서 발생하며, 호흡기 질환이나 산성비 등을 유발해 인체, 농작물, 토양계 등에 막대한 피해를 초래하여 이의 처리는 중요문제로 대두되고 있다.

배연탈황공정은 반응흡수제의 수분함량에 따라 습식법과 건식법으로 나눌 수 있는데, 건식법중 금속산화물법은 주로 Fe, Cu, Ni, Mn 등의 산화물을 사용하는 방법으로, 비교적 장시간에 걸쳐 흡수제의 효율이 지속되고, 같은 온도범위에서 재생이 가능하다는 장점이 있다. 이 방법은 1964년 네덜란드의 Shell International에서 시도한 이래 최근까지 다양

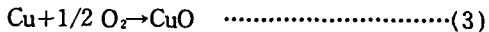
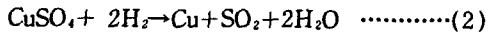
한 연구가 지속되고 있다. Tamhankar et al. (1981)은 산화철과 이산화황 가스의 반응속도를 화학반응이 유효인 경우와 확산이 유효인 단계로 나누어 연구하였고, Tseng et al.(1981)은 이산화황 제거반응과정에서 생성된 황화철을 산화철로 재생하는데 관한 반응속도를 규명한 바 있다. Yates와 Best(1976)는 구리를 알루미늄 담체에 합침시켜 유동층반응기에서 산화시킨 후 이 입자를 가지고 반응속도를 조사하였다. 1971년에 Dautzenberg et al.은 산화구리를 이용해 Shell 배기가스 탈황공정 및 재생공정을 개발한 바 있고, 후에 Vetere와 Romagnoll(1984)은 산화구리를 이용한 탈황방법에 대해 연구한 바 있다.

본 연구에서는 산화구리 분말을 탈황제로 사용하여 이산화황가스와 의 최적 반응온도와 반응속도식

을 결정하였고, 또한, 수소를 환원제로 사용하여 황산구리와 반응시켜 최적 재생반응온도와 반응속도에 대해 연구하였다.

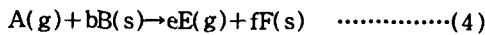
2. 이 론

산화구리와 이산화황의 반응 및 수소에 의한 재생반응은 다음과 같이 진행된다(Dautzenberg, 1971; Slack, 1971; Yates and Best, 1976).



본 연구에서는 이산화황 가스가 산화구리 표면에서 반응하여 황산구리를 생성시키면서 전체 입자크기는 변하지 않고 다만 미반응된 부분만이 줄어든다고 볼 수 있으므로 shrinking unreacted core model(Levenspiel, 1972; Szekely et al., 1976)을 사용하였고, 재생반응의 경우도 같은 이유로 이 모델을 적용하였다.

일반적인 비축매 기고반응에 대한 화학반응식은 다음과 같다.



단일입자에 대한 반응속도식을 쓰면 반응물 A의 제거속도는 1차 반응으로 가정하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_A = kC_A \quad \dots\dots\dots(5)$$

여기서 r_A 는 고체 단위표면적당의 A의 반응속도, k 는 반응속도 상수이고 C_A 는 반응물 A의 농도이다. A의 반응속도는 B가 소모되는 속도와 같으므로

$$r_A = \frac{\rho_b}{b} \frac{dR_c}{dt} \quad \dots\dots\dots(6)$$

여기서 b 는 화학반응계수, ρ_b 는 B의 몰밀도, R_c 는 반응물 B의 미반응 입자의 반경, t 는 반응시간을 나타낸다.

식 (6)을 무차원식으로 나타내기 위하여 무차원 반경 R^* 와 무차원 시간 t^* 를 다음과 같이 정의한다.

$$R^* \equiv \frac{A_p}{F_p V_p} R_c = \frac{R_c}{R_p} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$t^* \equiv \frac{bkC_A}{\rho_b} \frac{A_p}{F_p V_p} t = \frac{bkC_A}{\rho_b R_p} t \quad \dots\dots\dots(8)$$

여기서 A_p 와 V_p 는 B의 입자의 표면적과 부피이며, R_p 는 고체입자의 최초반경이고, F_p 는 shape

factor이다. F_p 의 값은 고체입자가 평판일 경우 1, 원통형일 경우 2, 구형일 경우는 3이 된다.

식 (7)과 식 (8)을 각각 미분하여 식 (6)에 대입하여 정리하면

$$\frac{dR^*}{dt^*} = -1 \quad \dots\dots\dots(9)$$

이 된다. 초기조건 $t^*=0$ 일때 $R^*=1$ 이므로 식 (9)를 적분하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R^* = 1 - t^* \quad \dots\dots\dots(10)$$

Shrinking unreacted core model에 따라 반응전환율 x 는 F_p 를 도입하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$x \equiv 1 - R^{*F_p} \quad \dots\dots\dots(11)$$

식 (11)을 식 (10)에 대입하여 무차원 반경 R^* 를 소거하면 무차원 시간 t^* 는 다음과 같이 된다.

$$t^* = 1 - (1 - x)^{1/F_p} \quad \dots\dots\dots(12)$$

식 (8)과 식 (12)로부터 t^* 를 소거하고, 본 연구에 사용한 산화구리분말을 구형으로 가정하여 F_p 를 3이라 하면, 반응시간 경과에 따른 B의 전환율의 변화를 나타낸 식을 구할 수 있다.

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{bkC_A}{\rho_b R_p} t \quad \dots\dots\dots(13)$$

실험결과에 의하여 $1 - (1 - x)^{1/3}$ 와 시간 t 의 관계를 도식화하여 직선관계를 구하면 그 기울기가 $(bkC_A/\rho_b R_p)$ 가 되며, 이 값으로부터 반응속도상수를 구할 수 있다.

3. 실 험

산화구리 및 황산구리 시료는 일본의 Shinyo Pure Chemical사에서 구입한 제품을 사용하였다.

본 실험에 사용한 실험장치를 그림 1에 나타내었다. 반응기는 내경 1.9cm, 길이 34cm의 스테인레스 스틸관을 사용하였고, 시료의 상하부에는 석면솜을 충전하였고 200mesh의 스테인레스 스틸망으로 석면솜을 지지하였다. 탈황반응에서는 이산화황과 압축공기, 재생반응의 경우는 수소가스를 유량계와 예열기를 거쳐 반응기로 도입시키고, 각 반응 후에는 질소가스로 반응기 내부를 퍼지시켰다. 반응기는 전기로로 가열하였으며, 반응기내의 온도는 CA형 열전대를 설치하여 on-off형 온도조절계와 디지털 온도계로 측정조절하였는데, 반응온도는 오차범위 ± 2°C에서 실험하였다.

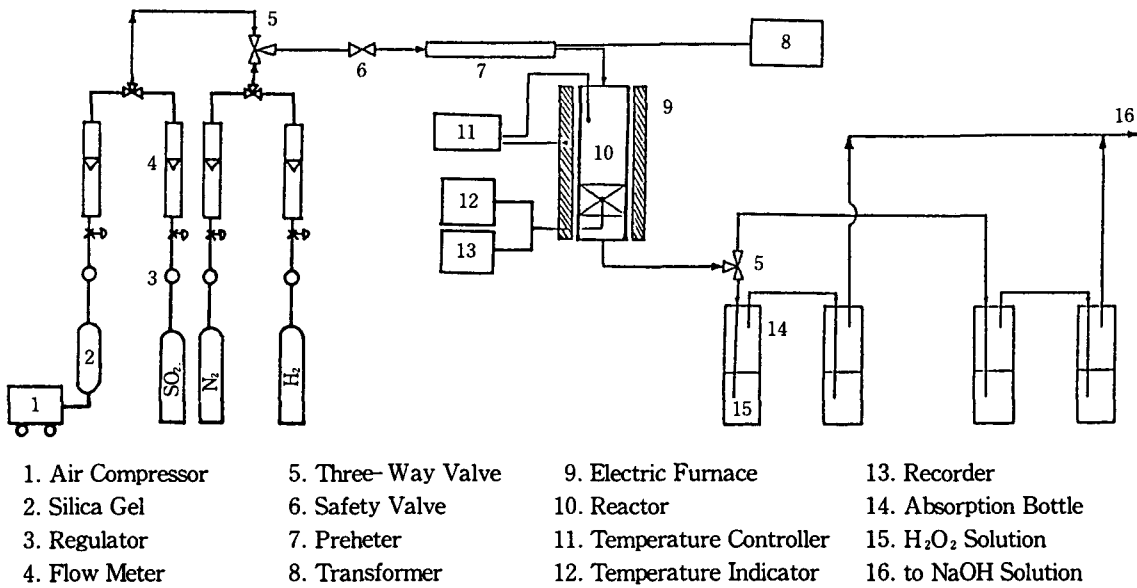


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

탈황반응의 경우는 이산화황은 30-50ml/min, 공기는 1500-2500ml/min의 범위로 유입시켰으며 산화구리는 20g씩 충전하였다. 반응온도는 300-500℃로 조절하였다. 재생반응은 수소유량 2240ml/min으로 고정시켰고, 황산구리의 양을 8.0g으로 하였다. 재생반응은 탈황반응온도보다 낮은 240-350℃에서 실험을 하였다.

두 반응의 경우 모두 반응기에서 나오는 이산화황 가스를 과산화수소 용액에 녹여서 황산용액을 만든 후 0.1N-수산화나트륨 용액으로 적정하여 농도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 2는 산화구리 분말의 직경이 0.051mm인 경우 온도 300-500℃에서 탈황반응시간에 따른 이산화황의 농도를 보여준다. 실선상단이 제거된 총 이산화황의 양이 되고 이것으로부터 각 온도에 따른 이산화황 제거율을 구할 수 있는데 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 제거효율이 450℃에서 가장 높고, 그 이상의 온도에서는 제거효율이 감소하는데 그 이유는 높은 온도와 반응열에 의한 CuSO₄의 열분해에 있다고 사료된다. 신창섭(1986)은 제올라이트 담체상의 산화구리를 이용한 황산화물의 제거실험에서 DTA-TG 분석결과 500℃ 부근에서 CuSO₄의 열분해가 일어난다고 보고한 바 있다.

그림 4는 여러 크기의 입자직경에 대하여 일정한

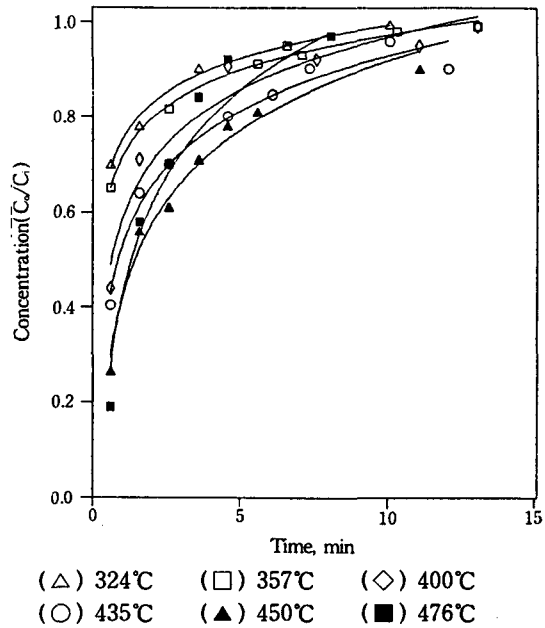


Fig. 2. SO₂ breakthrough curve for SO₂ removal reaction.

전환율에 도달하는 시간을 대수좌표로 나타낸 것이다. 이 그림에 나타나 있듯이 전환율이 작은 경우, 즉 x=0.2에서는 약간의 오차를 보이나 대체적으로 입자직경이 1mm 이하에서는 일정한 전환율에 도달하는 시간이 입자직경에 무관함을 알 수 있고, 1mm 이상에서는 입자직경이 클수록 반응시간이 약간씩

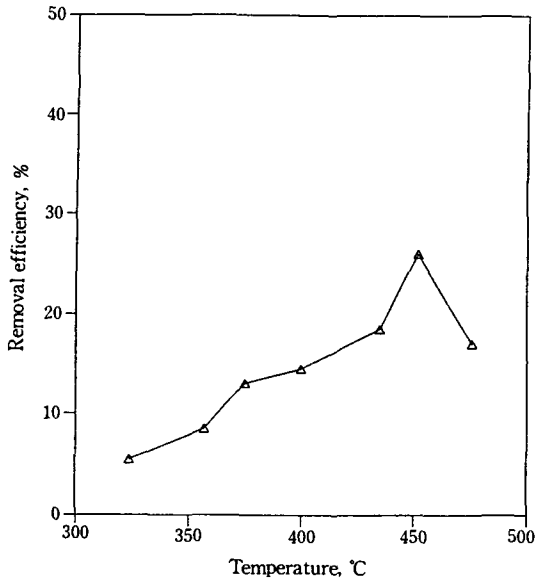


Fig. 3. Removal efficiency for various temperatures ($d_p=0.051\text{mm}$).

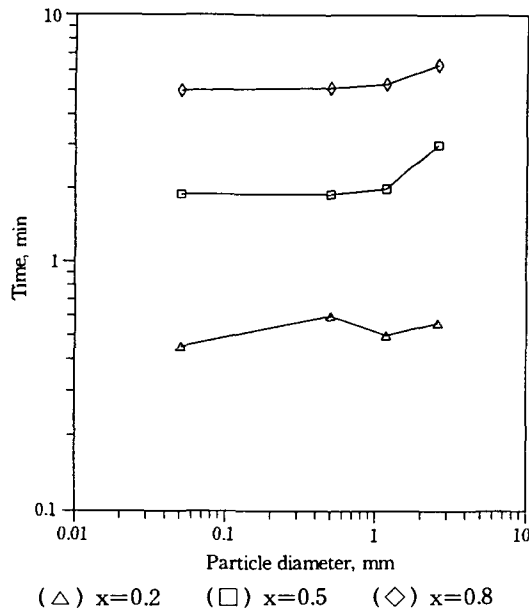


Fig. 4. Plot of time required for a given conversion as a function of particle size for SO_2 removal reaction.

증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 직경이 1 mm 이하인 경우는 화학반응이 유효단계이고 1mm 이상인 경우는 약간의 확산효과가 있음을 알 수 있다. 그림 5는 산화구리 평균입자직경 0.051mm인 경우, 식 (13)에 의거 시간에 따른 $1-(1-x)^{1/3}$ 의 값

을 나타낸 것이다. 이 그림에서 실선의 기울기를 최소자승법으로 구한 결과 375°C에서 0.0377, 400°C에서 0.0449, 435°C에서 0.0586을 얻었다. 이들값으로부터 각 온도에서 속도상수 k 값을 식 (13)에 의하여 구하고 Arrhenius 도식을 하였다(그림 6). 이 그림에서 구한 이산화황과 산화구리 분말의 반응속도상수는 다음과 같다.

$$k=24.88 \exp (-6724/RT)$$

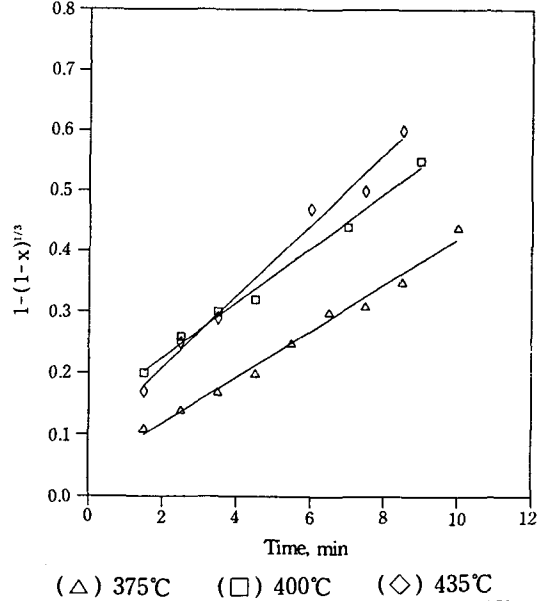


Fig. 5. Plot of $(1-(1-x)^{1/3})$ against time for SO_2 removal reaction.

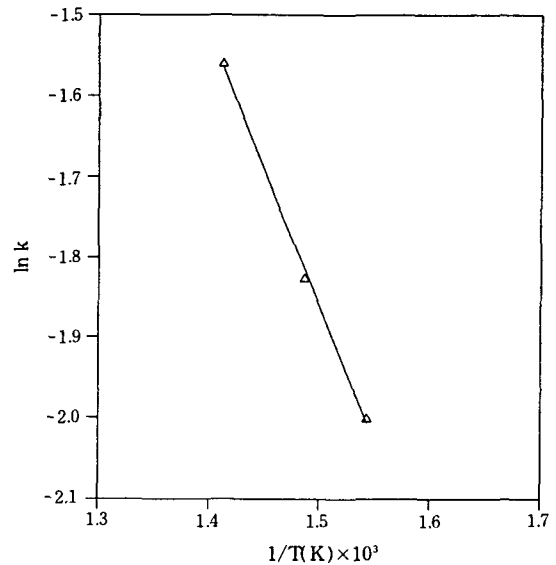


Fig. 6. Arrhenius plot for SO_2 removal reaction.

여기서 단위는 k [cm/min], R [cal/gmol · K], T [K].

그림 7은 실험을 수행한 여러 반응온도중 제거효율이 최대인 450°C에서 시간에 따른 전화율을 나타낸 것이다. 이 그림에서 실선은 위에서 구한 속도상수값을 사용하여 식 (13)에 의하여 시간에 대한 전화율을 표시한 것이며, 전화율의 실험치와 비교하였다. 이 그림에서 보듯이 계산치와 실험치가 대체적으로 일치하여 산화구리 분말과 이산화황 반응은 shrinking unreacted core model에 잘 적용됨을 볼 수 있고, 다른 온도에서도 비슷한 결과를 얻었다. 이 그림에 나타난 반응초기의 약간의 오차는 농도가 작은 범위에서 수산화나트륨 적정으로 한 농도 측정상의 실험오차로 생각된다.

재생반응에서 기초자료가 되는 시간에 따른 수소 농도변화를 얻기 위해 먼저 이산화황 가스의 농도변화를 구하였는데 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 이 그림의 이산화황 가스의 농도로부터 역산하여 시간경과에 따른 수소의 농도변화를 구할 수 있다. 300°C까지는 온도가 높아질수록 반응초기에 더 많은 이산화황 가스가 생성되다가 시간경과에 따라 역전되는 현상이 나타났다. 별도의 실험에서 황산구리 시료가 완전히 반응할 때까지의 시간에 대한 온도상승변화를 조사하였는데, 초기에는 반응온도가

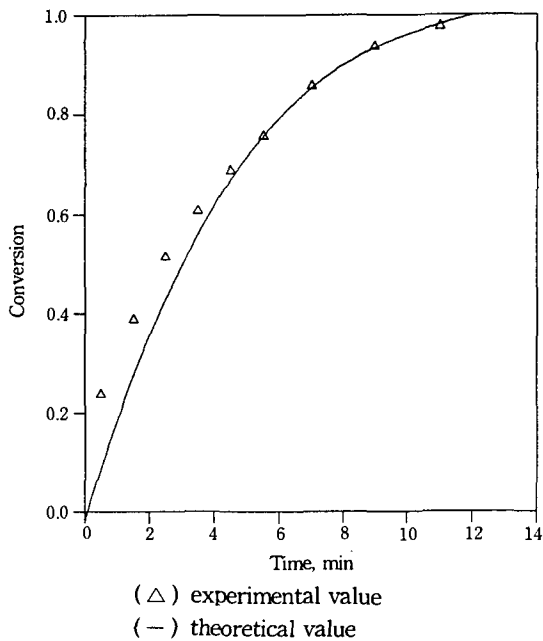
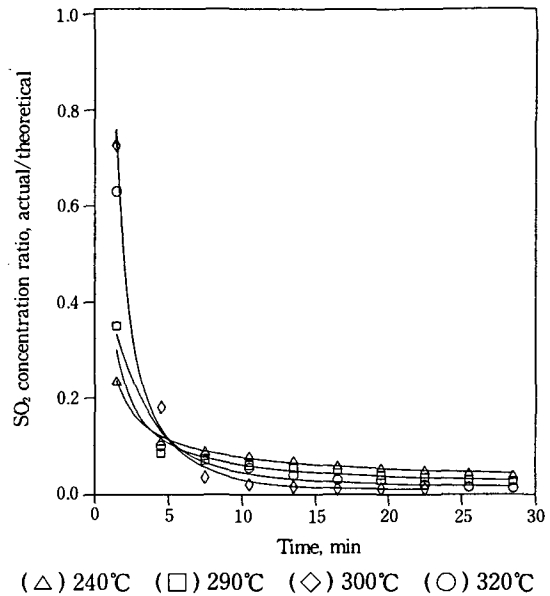


Fig. 7. Comparison between theoretical and experimental conversion for the SO_2 removal reaction at 450°C.



(Δ) 240°C (\square) 290°C (\diamond) 300°C (\circ) 320°C

Fig. 8. SO_2 concentration curve for regeneration reaction.

높을수록 온도상승폭이 크고 일정시간(초기 9분 내외)이 경과한 후에는 역전현상이 나타났다. 이것은 온도가 높을수록 반응속도가 빨라져 반응초기에 시료의 대부분이 반응하여 더 이상의 반응이 미약하게 일어나고 있다는 것을 나타내는데, 위의 시간경과에 따라 이산화황가스의 생성이 역전되는 현상과 상통한다. 반응온도가 300°C를 넘으면서는 초기 전화율과 전체 전화율이 작아짐을 알 수 있고, 따라서 배출되는 이산화황 가스의 농도만을 자료로 삼으면 300°C에서 재생효율이 93.6%로 가장 좋음을 알 수 있다. 부반응으로서 가능한 것은 생성된 이산화황 가스가 반응물인 수소와 반응하여 황과 수증기로 전환되는 것인데 300°C 이하의 온도에서는 이같은 부반응의 효과는 미약하지만 고온이 될수록 이 효과는 커져 대체적으로 300°C 이상에서는 본 실험의 결과만으로 반응속도를 규명하는 것이 어려워지게 된다.

그림 9는 각 반응온도에 대한 재생효율을 백분율로 표시한 것인데 이때 재생효율은 이산화황 가스의 이론 배출농도에 대한 실제 배출농도의 비를 뜻한다. 이것은 배출되는 이산화황 가스의 농도를 기본자료로 삼았기 때문에 300°C 이상의 고온에서는 점진적으로 감소함을 볼 수 있고, 300°C 이하에서는 300°C에 가까워짐에 따라 지수증가의 형태를 보인다. 재생효율은 240°C에서 67.8%로 가장 낮고 300°C에서 93.6%로 가장 높다.

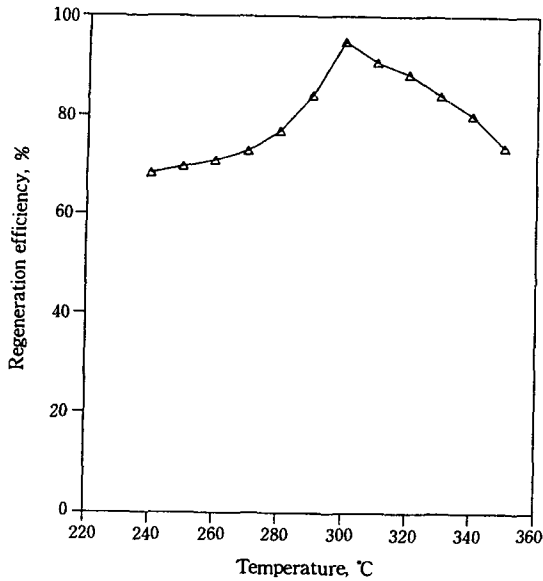


Fig. 9. Regeneration efficiency for various temperatures.

그림 10은 식 (12)에 의해 무차원 시간에 대한 전환율을 나타낸 것인데 여기서 무차원 시간은 반응이 완결되었을때의 시간에 대한 임의의 반응시간

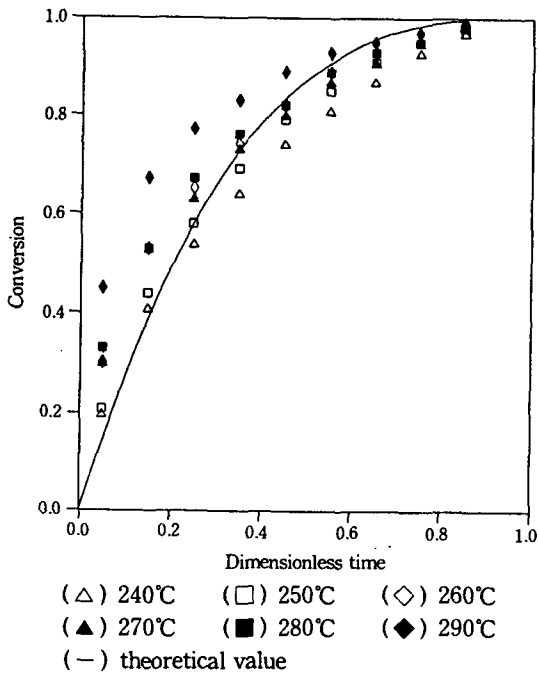


Fig. 10. Comparison between theoretical and experimental conversions against dimensionless time for regeneration reaction.

의 비를 의미한다. 290°C 이하의 낮은 온도에서는 이론치와 실험치가 거의 일치하므로 황산구리와 수소의 반응은 shrinking unreacted core model의 적용이 가능하며 화학반응이 유효임을 알 수 있다.

그림 11은 식 (13)에 의해 시간에 대한 $1-(1-x)^{1/3}$ 의 값을 나타낸 것이다. 각 온도에서 기울기값

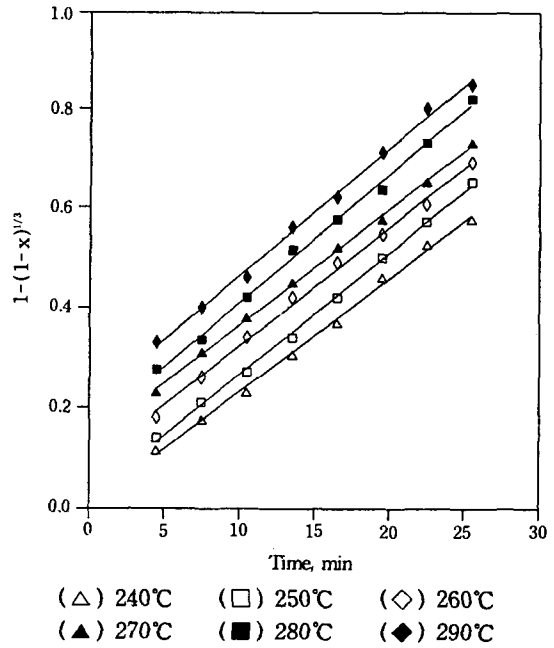


Fig. 11. Plot of $(1-(1-x)^{1/3})$ against time for regeneration reaction.

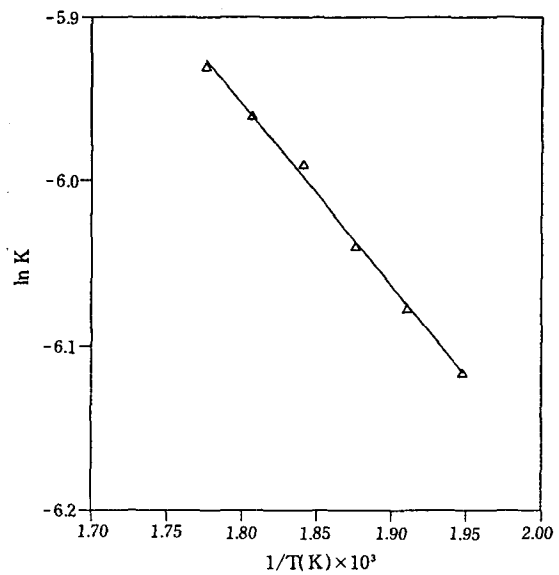


Fig. 12. Arrhenius plot for regeneration reaction.

을 전과 마찬가지로 최소자승법으로 구한 결과 240, 250, 260, 270, 280, 290°C에서 각각 0.0234, 0.0238, 0.0242, 0.0246, 0.0251, 0.0255였다. 이 값들로부터 식 (13)에 의해 각 온도에서 반응속도상수 k 를 산출하여 그 결과에 따라 그림 12에 Arrhenius 도식을 하였는데 황산구리와 수소의 반응속도 상수는 다음과 같다.

$$k=0.0165 \exp(-2047/RT)$$

여기서 단위는 k [cm/min], R [cal/gmol·K], T [K].

5. 결 론

고정층 반응기에서 산화구리 분말을 사용하여 이산화황의 제거반응을 300-500°C에서, 황산구리 분말과 수소가스로서 재생시키는 반응을 240-350°C에서 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제거반응은 450°C, 재생반응은 300°C에서 가장 높은 효율을 보였다.
2. 제거반응의 경우는 전 실험범위내의 온도에서, 재생반응의 경우는 290°C 이하의 온도에서 shrink unreacted core model을 적용시킬 수 있었다.
3. 제거반응의 반응속도상수는 $24.88 \exp(-6724/RT)$ (cm/min)이고, 재생반응의 경우는 $0.0165 \exp(-2047/RT)$ (cm/min)이었다.

기호설명

- A_p original surface area of solid particle, cm^2
- C concentration, mol/ cm^3
- C_i inlet concentration of SO_2 , vol %
- C_o outlet concentration of SO_2 , vol %
- F_p shape factor
- k reaction rate constant, cm/min

- R gas constant, 1.987 cal/gmol·K
- R_c radius of unreacted core, cm
- R_p original radius of solid particle, cm
- R^* dimensionless radius
- r_A rate of reaction, mol/ $cm^2 \cdot min$
- t time, min
- t^* dimensionless time
- V_p original volume of solid particle, cm^3
- x conversion
- ρ molar density of solid particle, mol/ cm^3

참고문헌

- 신창섭(1986) 제올라이트 담체상의 산화구리에 의한 황산화물과 질소산화물의 제거, 연세대학교 박사학위논문.
- Dautzenberg, F. M., Nader, J. E. and Van Ginneken, A. J. J.(1971) Chem. Eng. Prog., 67, 86.
- Levenspiel, O.(1972) Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., New York, Wiley.
- Slack, A. V.(1971) Sulfur Dioxide Removal from Waste Gas, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ.
- Szekely, J., Evans, J. W., and Sohn, H. Y.(1976) Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York.
- Tamhankar, S. S., Hasatani, M., and Wen, C. Y. (1981) Chem. Eng. Sci., 36, 1181.
- Tseng, S. C., Tamhankar, S. S., and Wen, C. Y. (1981) Chem. Eng. Sci., 36, 1287.
- Vetere, V. F., and Romagnoll, R.(1984) Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 23, 656.
- Yates, J. G., and Best, R. J.(1976) Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 15, 239.