

γ -Alumina에 담지된 산화구리에 의한 SO_x 가스의 제거 특성

이창선 · 윤용수

단국대학교 공과대학 화학공학과

Removal Characteristics of SO_x by CuO Impregnated γ -Alumina

Chang-Seon Lee · Yong-Soo Yoon

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Dankook University*

Abstract

Numerical solutions were obtained to the model equations for various parameters characterizing the pore structure, effective internal diffusion, and the chemical reaction constant. The conversion was decreased with the cause of pore closure at the surface of reacting particles, reduction of porosity, surface area of reaction and effective diffusion coefficient in the solid with the progress of reaction.

Total conversion was strongly depend on the local conversion at surface. According to the decreasing of impregnated concentration of the copper oxide and the increase of the flue gases concentration, total conversion was increased. And the conversion were affected by gas flow rate and pore size distribution of the reacting solid.

I. 서론

자동차배기가스와 공장의 연도에서 배출되는 가스에 포함되어 있는 황산화물(SO_x)은 대기오염의 환경기준 물질로서 연료중에 함유된 황성분의 산화에 의해 발생되며 특히 80%이상이 자동차 배기가스로 부터 배출되고 있으며 자동차 수량의 증가로 인해 배출량이 증가하고 있다. 황산화물은 인체에 치명적인 독성을 나타내며 뮤즈계곡 사건, 도노라 사건, 그리고 런던 스모그 사건등이 황산화물에 의한 피해 사건들이다.

배기가스 중 오염도가 높은 아황산가스의 농도를 낮추거나 제거하는 방법은 습식 탈황공정과 건식 탈황공정으로 대별된다. 건식 탈황공정은 배출가스를 냉각시키지 않고 직접 처리할 수 있을 뿐만 아니라 2차 수질오염등의 제반문제를 해결할 수 있고 특히 높은 온도에서 처리가 가능하므로 습식 탈황공정 보다 공업적 가치가 높게 평가되고 있다. 건식탈황공정을 이용하여 부산물이 발생하지않고, 배출가스를 효과적으로 제거하며 규모가 작은 연소정화장치의 설계를 위해서는 유체의 흐름과 물리화학적현상을 고려해야 한다. 건식탈황공정은 흡착제를 이용하여 단순히 물리흡착시키는 방법과 지지체에 금속산화물을 담지시켜 화학반응에 의한 화학흡착법이 있으며 금속산화물을 담지시켜 제거하는 방법은 비촉매 기체-고체 반응(Non-catalytic gas-solid reaction)으로 화학반응, 열전달, 물질전달, 담체의 기하구조변화등의 물리화학적 영향이 고려되어야 하므로 해석이 매우 복잡하고, 그 해석을 위해 많은 수학적모델이 제시되어 왔다^{1,4)}.

아황산가스의 흡착반응은 금속산화물의 담지농도에 따라 세공벽에 담지된 담지두께가 변하기 때문에 세공율과 세공분포가 달라지게 되며 이로 인하여 유효반응 비표면적이 낮아져서 제거효율이 낮아진다. 거대세공의 경우 담지농도가 증가함에 따라 세공크기가 줄어들고, 미세 세공에서 세공막형 현상에 의하여 세공율이 떨어지며 반응물과 생성물의 물체적의 차이로 인해 세공율과 세공분포가 변하게 되어 반응속도상수와 유효확산계수에 영향을 미친다^{5,7)}. 이러한 현상들을 고려할 때 최적 담지농도의 선정은 아황산가스의 흡착제거 효율에 중요한 요인으로 작용한다.

따라서 본 연구에서는 세공이 발달하여 비표면적이 큰 지지체에 세공분포를 Random pore model에 적용하여 산

화구리의 담지농도를 4, 6, 8, 10 wt%로 변화 시키고, 아황산가스의 초기농도를 1000, 2000 ppm으로하여 최적반응 온도인 450 °C에서 산화구리의 담지농도 및 공급되는 반응물의 농도와 유속이 아황산가스의 제거효율에 미치는 영향과 반응시간동안 세공내에서의 반경방향의 농도 변화에 대한 관계로부터 전산모사(Computational simulation)에 의해 산화구리의 전환율을 예측함으로써 연소정화장치의 설계를 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

II. 이론

산화구리와 아황산가스의 반응메카니즘은 350~450 °C의 온도범위에서 Cupric Oxysulfate를 거쳐 황산제2구리가 생성된다. 이 반응에서 Cupric Oxysulfate를 생성하는 반응속도는 황산제2구리를 생성하는 반응속도보다 빠르므로 황산제2구리를 생성하는 단계가 율속단계가 되고 황산제2구리를 생성하는 반응에서 초기 아황산가스의 농도가 아주 작고, 산소가 과량으로 도입 될 경우 1차반응으로 가정할 수 있다⁸⁾. 그리고 두 분자의 산화구리가 반응하여 두 분자의 황산구리를 생성하며 각각의 몰부피는 12.2cm³/g-mol, 44.48cm³/g-mol이므로 생성층이 형성됨에 따라 세공은 줄어들며 반응경계면이 증가하게 된다. 따라서 세공율이 감소함에 따라 유효확산 계수와 반응속도상수가 변하여 세공내의 농도분포가 달라지게 되므로 물리·화학적파라메타가 변하므로 아주 복잡하다.

아황산가스의 제거는 지지체 주위로 반응기체의 물질전달과 세공을 통한 유효확산, 세공벽에 형성된 생성층을 통한 표면확산, 반응경계면에서 표면반응으로 진행된다.

산화구리가 담지된 γ -알루미나 지지체내에서의 아황산가스 농도분포는 세공내의 유효확산계수와 반응속도 그리고 세공율에 의해 결정되며 모델을 결정하기 위하여 지지체내에 분포된 세공들은 무질서하게 배열된 원통형이며, 등온반응으로 가정하였다.

γ -알루미나 Pellet의 반경 r 과 $r+\Delta r$ 에서 반응가스에 대한 물질수지는 다음과 같이 표기되며

$$\epsilon(\xi) \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \cdot D_e(\xi) \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r}] - \nu_A \cdot K_o(\xi) \cdot C_A \quad (1)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\nu_s}{1 - \epsilon_o} \cdot K_o(\xi) \cdot C_A \quad (2)$$

- C_{A0} : Concentration of gases in bulk [gmol/cm³]
- C_A : Concentration of the reactant gas [gmol/cm³]
- ϵ : Porosity of the pellet
- ϵ_o : Initial porosity
- r : Radius of the particle [cm]
- D_e : Effective diffusion coefficient in the particle [cm²/s]
- ν_s : Molar volume of solid reactant [cm³/gmol]
- ξ : Local conversion in the pellet
- K_o : Effective reactivity of porous matrix [s⁻¹]

초기조건과 경계조건은 식(3)-(5)같이 표기되며

$$\text{I.C. } C_A = C_{A0}, \quad \xi = 0, \quad \text{at } t = 0 \quad (3)$$

$$\text{B.C. 1 } -D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} = K_s(C_A - C_{A0}) \quad \text{at } r = R \quad (4)$$

$$\text{B.C. 2 } \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (5)$$

세공내에서 표면 반응이 진행됨에 따라 γ -알루미나 지지체의 세공에 생성되는 생성물층은 세공을과 반응속도상수, 유효확산계수에 큰 영향을 주며 반응표면에서 아황산가스농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} [x D_s \frac{\partial C_s}{\partial x}] \quad (6)$$

- C_s : Concentration of gas in product layer [gmol/cm³]
- x : Radial position of a cylindrical pore [cm]
- D_s : Diffusion coefficient in the product layer [cm²/s]

(6)식에 대한 경계조건은 표면확산계수와 기상에 존재하는 아황산가스의 농도로 식(7),(8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{B.C. 1 } C_s = C_A, \quad \text{at } x = x_p \quad (7)$$

$$\text{B.C. 2 } -D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} = \nu_A K_s C_s \quad \text{at } x = x_r \quad (8)$$

x_p : Radial position of gas/solid interface in a

cylindrical pore [cm]

(6)식에서 반응표면의 농도는 기상의 농도와 확산계수의 향으로 표시하면

$$C_s(x_r) = \frac{C_A}{1 + \frac{\nu_A K_s x_r}{D_s} \ln \left[\frac{x_r}{x_p} \right]} \quad (9)$$

- K_s : Surface reaction rate constant [cm/s]
- x_r : Radial position of solid product/solid reactant interface in a cylindrical pore [cm]
- ν_A : Stoichiometric coefficient of the gas

과 같이 되고 반응표면에서의 농도를 C_s 로 일정하다고 보았을 때 화학반응에 의해 확장되는 반응경계면의 반경 변화는 다음과 같다.

$$\left[\frac{\partial x_r}{\partial t} \right] = \frac{\nu_s K_s C_A}{1 + x_r \left[\frac{\nu_A K_s}{D_s} \right] \ln \left[\frac{x_r}{x_p} \right]} \quad (10)$$

Galvalas⁹⁾는 무한히 긴 직선세공들이 모여 지지체를 형성한다고 보았으며 면적밀도함수 $\sigma(x)$ 와 길이밀도함수 $l(x)$ 의 관계로부터, 반응생성물의 영향으로 세공반경의 감소에 의해 변하는 세공율을 얻을 수 있다.

$$\epsilon_p = \exp \left[-\pi \sum_{j=1}^N l_{o\alpha} x_{pj}^2 \right] - \exp \left[-\pi \sum_{j=1}^N l_{o\alpha} x_{pj}^2 \right] \quad (11)$$

- ϵ_p : The porosity of pores of size x_p
- l_0 : Initial length of a pore [cm]
- N : Nth pore size of a discrete distribution

고체의 전환율은 금속산화물이 담지된 초기 세공율과 생성물의 몰부피차 때문에 변하는 세공율의 관계로 얻어진다.

$$\xi = \frac{\epsilon_o - \epsilon_p}{(Z-1)(1-\epsilon_o)} = \frac{\epsilon_r - \epsilon_o}{(1-\epsilon_o)},$$

$$\text{여기서 } \epsilon_r = \epsilon_o + (\epsilon_o - \epsilon_p)/(Z-1) \quad (12)$$

- ϵ_r : The porosity of pores of size x_r
- Z : Stoichiometric volume ratio

지지체내의 유효확산계수는 반응의 진행에 따라 변하

는 각각의 세공을 고려하여 누선헌산(Knudsen diffusion)과 벌크확산(Bulk diffusion)으로 다음과 같이 나타내어 진다.

$$D_e = \frac{1}{\eta} \sum_{i=m}^N D_A(x_p, i) \varepsilon_{p,i} \quad (13)$$

η : Tortuosity factor

$$\frac{1}{D_A(x_p)} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}(x_p)} \quad (14)$$

D_{AB} : Bulk diffusion coefficient of gaseous reactant [cm^2/s]

D_{KA} : Knudsen diffusion coefficient in a pore [cm^2/s]

누선헌산계수(D_K) :

$$D_K(x_p, i) = 9700 (x_p, i) (T / \bar{M})^{1/2} \quad (15)$$

\bar{M} : Mean molecular weight [g/gmol]

벌크확산(D_{AB}) : 이 성분 가스혼합물의 벌크확산은 Lennard-Jones식으로 부터 비극성 가스에 대한 Chapman-Enskog kinetic이론에 의하여 다음과 같이 표기할 수 있다.

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{[T^3(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B})]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (16)$$

T : Temperature [K]

M_A : Molecular weight of air [g/gmol]

M_B : Molecular weight of SO_2 [g/gmol]

σ_{AB} : Lennard-Jones parameter

Ω_D : Function of the temperature and of the intermolecular potential field for on molecule of A and one of B

외부확산은 Ranz와 Marshall에 의하여 나타내어진 식에 따르면 다음과 같다.

$$N_{Sh} = \frac{2RK_g}{D_{AB}} = 2.0 + 0.6 S_c^{1/3} Re^{1/2}, \quad 0 < Re < 200 \quad (17)$$

K_g : Mass transfer coefficient [cm/s]

Re : Reynolds number

S_c : Schmitt number

Sh : Sherwood number

R : Radius at time $t=0$ [cm]

반응표면의 모든 위치에서 반응속도는 (18),(19)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_v = \nu_A K_A(\xi) C_A \quad (18)$$

$$R_v = \frac{1}{\nu_i} \sum_{i=m}^n \left[\frac{\partial x_{ri}}{\partial t} \right] \sigma_{ri} \quad (19)$$

m : Index of least pore size that is still active

$\sigma(x)$: Surface area density function

$$\sigma_{ri} = 2 \pi (1 - \varepsilon_r) X_{ri} l_{oi} \quad (20)$$

따라서 반응속도 상수는 다음과 같다.

$$K_v = K_s \sum_{i=m}^N \frac{C_A 2\pi(1 - \varepsilon_r) X_{ri} l_{oi}}{1 + \frac{X_i \nu_i K_s}{D_i} \ln \left[\frac{X_r}{X_p} \right]} \quad (21)$$

γ -알루미나 지지체는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 미량의 Fe_2O_3 , SiO_2 , Na_2O 등으로 구성된 직경이 0.3 cm인 구형으로 비표면적은 $33 \text{ m}^2/\text{g}$, 세공부피는 $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$, 표면확산계수와 표면 반응속도상수는 각각 $0.04348 \text{ cm}^2/\text{min}$, 0.010986 cm/min 이다¹⁰⁾.

모델의 수치해를 얻기위하여 차분화(Explicit finite differentiation)한 후 차분방정식으로 표시하여 Runge Kutta fourth order로 시행오차(Trial and error)법에 의한 허용 오차범위를 10^{-4} 으로 계산하였다

세공분포를 이용하여 각 담지농도에 따라 담지두께를 고려하여 임의의 시간과 아황산가스의 농도변화에 따라 세공율과 세공반경변화를 계산하였으며 이 값으로 부터 유효확산계수(D_e), 반응속도상수(K_v)값을 농도와 시간에 대하여 구할 수 있다.

III. 결과 및 고찰

산화구리의 담지농도가 증가됨에 따라 산화구리가 담지된 γ -알루미나 지지체의 세공율과 세공분포가 변하여 유효반응 비표면적이 감소되고 내부확산저항이 증가되어 지지체내의 아황산가스의 농도분포와 산화구리의 전환율에 큰 차이를 보일것으로 예측된다. Fig. 1은 산화구리의

담지농도에 따른 세공반경의 변화를 고려하여 아황산가스의 제거율을 확인하기 위하여 세공내에서 담지농도에 따른 두께의 변화를 나타내었다. 세공반경이 $9 \times 10^5 \text{ \AA} \sim 5 \times 10^4 \text{ \AA}$ 인 영역에서 담지두께는 담지농도가 증가할수록 증가하였으며 10 w%인 경우 750 Å으로 4 w%인 229 Å보다 2 배이상 증가하였다. 세공반경이 $5 \times 10^4 \text{ \AA} \sim 4 \times 10^3 \text{ \AA}$, $4 \times 10^3 \text{ \AA} \sim 60 \text{ \AA}$ 인 영역에서도 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 2는 초기 아황산가스농도를 1000, 2000 ppm으로 하고 유속을 500 sccm으로 하였을 때 반응시간 5분경과 후 지지체의 반경의 위치에 따라 아황산가스의 농도변화를 나타내었다. 지지체의 반경이 0.15~0.09 cm인 영역에서 세공내에 존재하는 아황산가스는 급격히 감소함을 알 수 있으나 산화구리가 담지된 지지체 내부로 확산되면서 내부 확산저항은 증가하여 0.06 cm이하의 값을 갖는 위치에서 아황산가스의 초기농도 변화에 상관없이 거의 물질전달이 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 표면 화학반응에 의한 아황산 가스의 제거는 표면으로 부터 지지체 직경의 1/3영역이 제거율에 가장 큰 영향을 준다.

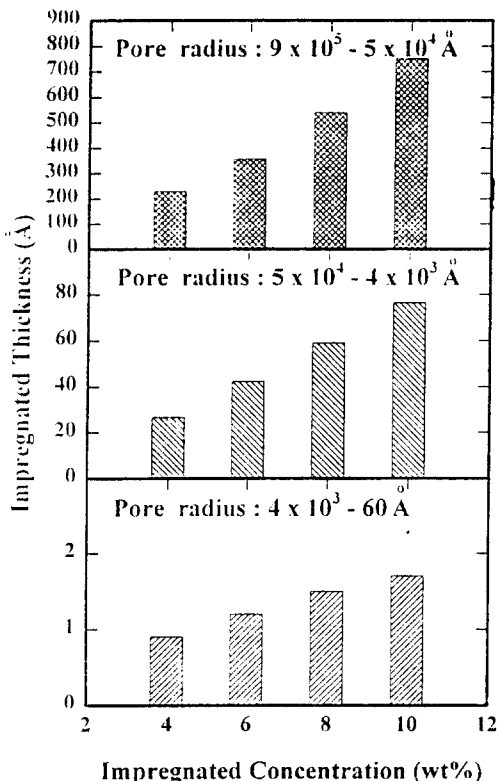


Fig. 1. Variations of impregnated thickness with impregnated concentration.

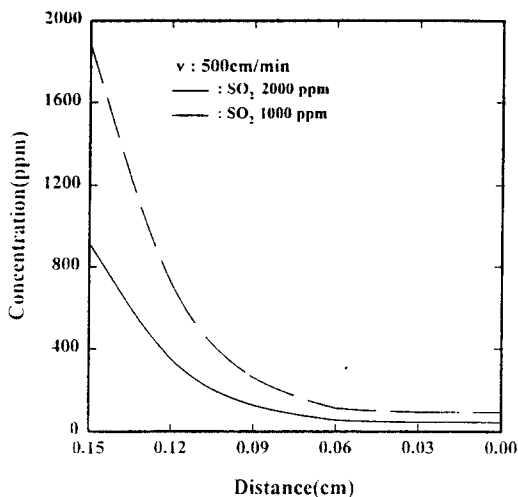


Fig. 2. Variations of SO₂ concentration with distance from the pellet surface.

그리고 표면 화학반응이 진행되면서 생성층이 형성되어 내부 확산저항은 더욱 증가하게 된다.

산화구리의 전환율은 반응이 진행되면서 반응 생성층에 의해 변하는 세공율의 함수관계식으로 부터 구해졌으며 아황산가스의 초기 농도가 2000 ppm이고 산화구리의 담지농도가 4, 6, 8 w%일 때 반응시간의 변화에 대한 국부 전환율을 구한 결과 Fig. 3과 같이 반응표면에서의 국부

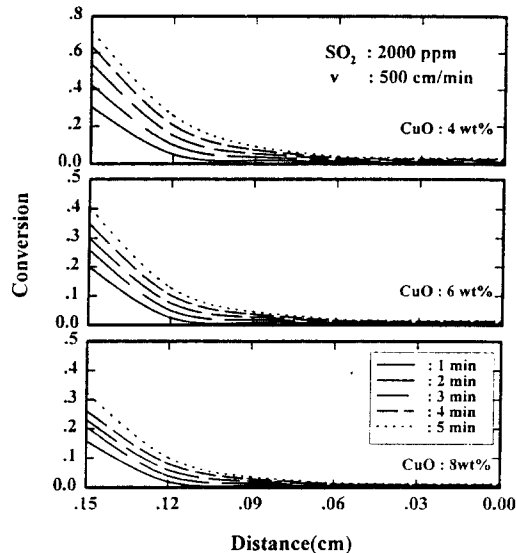


Fig. 3. Variations of the local conversion with distance from the pellet surface.

전환율은 크게 나타난 반면 지지체의 내부로 향할 수록 유효확산저항이 증가되고, 표면반응에 의한 세공반경의 감소로 내부 확산저항의 증가 때문에 반응시간이 증가함에 따라 전환율이 감소하였다. 이러한 경향은 산화구리의 담지농도변화에 대하여 동일한 경향을 나타내었다.

γ -알루미나 지지체 표면에서의 국부 전환율은 또한 외부 물질전달에 의한 아황산가스의 농도에 의존하게 되므로 유속을 변화시켰을 때 산화구리의 전환율에 미치는 영향을 살펴 보았다. 공급되는 아황산가스의 유속을 각각 100, 500 cm/min으로 하였을 때 물질 전달계수와 레이놀즈수는 거의 변화가 없었으며, 지지체 표면에 아황산가스의 농도는 유속의 영향을 받으므로 유속이 100, 500 cm/min일 때 물질전달계수는 153.3, 198.9 cm/min로 유속이 5배 큰 경우 1.3배 정도 크게 나타났다.

Fig. 4는 아황산가스의 초기 농도를 1000, 2000 ppm으로 하고 산화구리의 담지농도가 6 wt%일 때 공급되는 아황산가스의 유속에 따른 국부 전환율을 지지체의 위치변화에 대하여 나타내었다. 전환율은 표면에서 아황산가스의 유속변화에 큰 차이를 보이고 있으나 γ -알루미나 지지체의 내부로 향할 수록 유속의 영향을 거의 받지않음을 확인할 수 있다. 아황산가스의 초기 농도가 2000 ppm인 경우 아황산가스의 유속이 크고 반응시간이 경과할수록 전환율이 크게 나타났으나 1000 ppm일 때 지지체 표면에서 동일한 전환율을 얻는데 소요되는 시간은 유속이 클수록 단축됨을 알 수 있다.

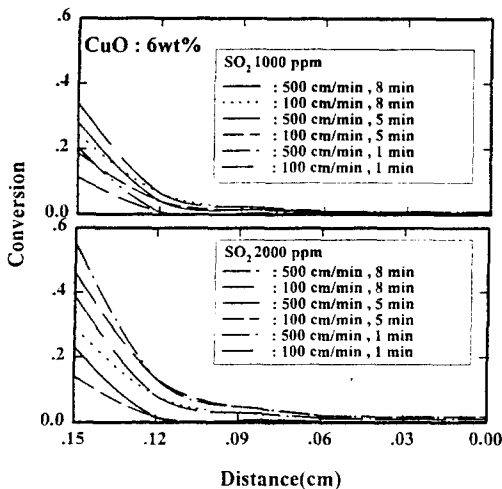


Fig. 4. Variations of the local conversion with the distance from the pellet surface.

Fig. 5는 담지농도가 4 wt%, 유속이 500 sccm/min이고 아황산가스의 초기농도가 1000, 2000 ppm일 때 반응시간 6 min경과 후 지지체의 위치변화에 대하여 전환율의 변화를 나타낸것이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 총괄 전환율에 가장 큰 영향을 주는 지지체의 위치는 표면임을 알 수 있고 지지체 내부의 미세 세공이 발달하여 비표면적을 증가 시켜도 산화구리의 담지농도에 따라 미세 세공은 더욱 감소하므로 내부확산 저항이 증가하여 제거효율에는 큰 영향을 주지 못할 것이다. 따라서 적당한 지지체는 지지체 표면에 거대 세공이 존재하고 지지체 중심으로 향할수록 세공반경이 줄어드는 pore tree형태로 발달한 지지체가 적절할것으로 예측된다.

국부 전환율은 γ -알루미나 지지체의 임의 지점에서 아황산가스와 산화구리의 반응시간에 따른 전환율로써 동일한 반응시간에 대하여 γ -알루미나 지지체의 각각 위치에서 전환율은 서로 다르게 나타났으므로 총괄 전환율은 반응시간에 따른 γ -알루미나 지지체의 모든 위치에서 전환율로 지지체의 반경을 고려하여 국부 전환율의 합으로 부터 구하였다.

Fig. 6은 각 담지 농도에 대하여 아황산가스의 초기농도를 1000, 2000 ppm으로 하였을 때 반응시간에 따른 총괄 전환율의 변화를 나타내었다. 반응시간이 1 min이하인 경우 반응생성물에 의한 세공막힘현상이 없고 세공의 반경이 줄어들지 않았기 때문에 기판표면에 도달한 가스

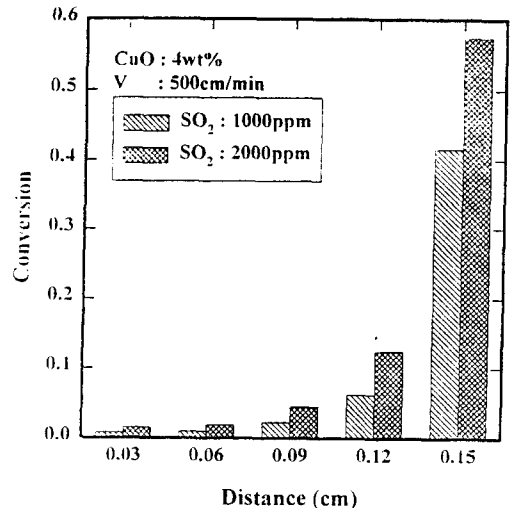


Fig. 5. Comparisons of the local conversion with time.

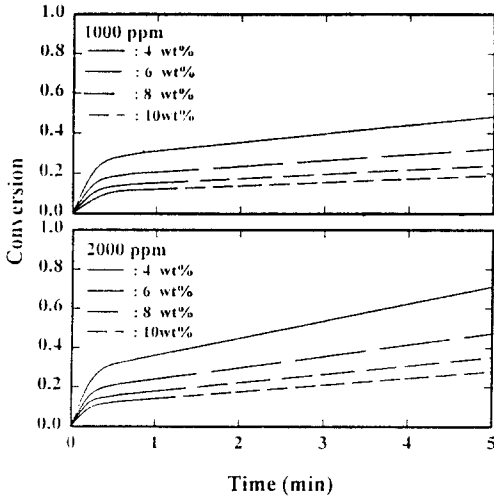


Fig. 6. Comparisons of the total conversion with time.

는 표면에서 즉시 반응하여 전환율이 급격히 증가하였으나 반응시간이 경과되면서 표면에 형성되어 있는 반응생성물 때문에 표면 확산단계를 거치므로 전환율이 미소하게 증가됨을 확인할 수 있었다.

그러나 지지체 내부로 향할수록 내부확산저항의 증가와 생성물 내부로 표면확산에 의해 전환율은 지지체 외부표면의 전환율변화의 경향과는 크게 다르고 전환된 양도 아주 미소함을 확인할 수 있다.

담지농도가 4 w%인 경우 세공내에 담지된 담지두께가 작기때문에 내부확산저항이 감소하여 아황산가스의 초기농도 1000, 2000 ppm 모두 전환율이 가장 크게 나타났으나 담지농도가 8, 10 w%일 때 총괄 전환율은 큰 차이가 없음을 확인하였다.

IV. 결 론

1. γ -알루미나 지지체에서 아황산가스의 농도분포는 지지체의 내부로 향할 수록 내부확산저항이 크게 작용하여 감소하였다.
2. CuO의 담지농도가 증가함에 따라 γ -알루미나 지지체의 초기 세공율이 작아지고 반응이 진행되면서 반응생성층의 형성으로 인하여 세공벽에서 유효 반응표면적의 감소와 표면확산저항이 증가하게 되어 산화구리의

전환율은 감소하였다. 따라서 지지체는 표면에 거대 세공이 존재하고 중심으로 향할수록 세공반경이 줄어들는 pore tree형태로 발달한 지지체가 적절한 것으로 확인되었다.

3. 총괄전환율은 γ -알루미나 지지체 표면의 국부 전환율에 크게 의존하였으며, 공급되는 아황산가스의 초기농도가 낮은 경우 유속이 증가할수록 동일한 전환율을 얻는데 소요시간을 단축시켰다.

위의 결론으로부터 지지체는 표면에 거대 세공이 존재하고 중심으로 향할수록 세공반경이 줄어들는 pore tree형태로 발달한 지지체가 적절한 것으로 확인되었으며, 충전깊이에 따른 전화율을 예측함으로써 연소정화장치설계를 위한 기초자료로 제공할 수 있다.

참고문헌

1. Szekeley, J. and Evans, J. W : Chem. Eng. Sci, 25, 1091, 1968.
2. Ranade, P. V, and Harrison, D. P : Chem. Eng. Sci, 34, 427, 1979.
3. Ulrichson, D. L : Chem. Eng, Sci, 35, 567, 1980.
4. Schechter, R. S, and Gidley, J. L : AIChE J, 15, 339, 1969.
5. Huei-Chang, Yu, and Sotirchos, S. V : Ind. Eng. Chem. Res, 27, 836, 1988.
6. Sotirchos, S. V, and Zarkanitis, S : AIChE J, 35, 1137, 1989.
7. Simons, G. A, Garman, A. R, and Boni, A. A : AIChE J, 33, 211, 1987.
8. Yates, J. G, and Best, J : Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, 15, 239, 1976.
9. Galvalas, G. R : AIChE J, 26, 577, 1980.
10. 정수현 : 화학공학, 27, 767, 1989.