

배연가스내의 유황산화물 제거를 위한 유동층 반응기의 모사연구

유경선, 김상돈
한국과학기술원 화학공학과

Simulation of Fluidized Bed Reactor for the Removal of SO_x from Flue Gases

Yoo K. S. and S. D. Kim
Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejon, Korea

서론

화석연료의 연소로 부터 발생되는 유황산화물은 대기오염에 심각한 영향을 미친다. 유황산화물을 제거하기 위한 다양한 공정이 개발되었고 석회석을 이용한 공정이 주류를 이룬다[4]. 그러나 석회석을 이용한 공정은 질소산화물 제거를 위한 새로운 공정이 필요하고 유황산화물과 반응에 의하여 생성되는 solid waste의 처리가 새로운 문제가 된다. 그러므로 재생이 가능한 금속산화물을 이용하는 방법이 관심의 대상이 되고 있고 산화구리가 담지된 알루미늄 흡수제는 그러한 금속산화물 중에 가장 효과적인 것중의 하나로 알려져 있다[2,3,5].

산화구리가 담지된 알루미늄 흡수제에 대한 연구는 많은 사람들에 의하여 수행되었으나 알루미늄의 황화반응 참여가 크지 않는 영역의 실험이 주로 이루어졌으므로 알루미늄의 황화반응 참여에 관한 관심을 갖지 않았다. 그러나 최근에 이르러 Centi[2] 등에 의하여 알루미늄의 황화반응 참여에 대한 실험결과가 발표되었고 Yoo[5] 등은 이러한 알루미늄의 황화반응 참여가 지속적으로 일어나는 반응온도 영역과 산화구리 담지량의 존재를 보고하였다. Yoo[5] 등이 발표한 bulk sulfation 현상은 산화구리만이 반응에 참여하는 경우보다 유황산화물 제거용량이 10 배까지 증가될 수 있으므로 흡수제의 효용성을 증가시키는 방법으로 응용가능하다 하겠다. 그러나 알루미늄의 반응참여가 유동층 반응기 조업에 미치는 영향에 대하여는 아직 확인되지 않고 있다.

그러므로 본 연구에서는 알루미늄의 반응참여를 고려한 kinetic model[1] 을 이용하여 유동층 반응기 모사모델을 도출하고자 한다.

이론

1. CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제의 황화반응 속도론

알루미늄 담체의 황화반응을 고려한 반응 mechanism 을 이용하여 반응속도식을 유도하면 산화구리와 알루미늄에 대하여 아래의 두식으로 표현할 수 있다.

$$-dA/dt = k_1K_sSA^2 - k_2K_sSAD \quad (1)$$

$$-dD/dt = k_2K_sSAD \quad (2)$$

위의 두식의 양변을 나누면 아래의 식을 얻는다.

$$dD/dA = k_1A/k_2D - 1 \quad (3)$$

A = A₀, D = D₀ at t = 0 의 경계조건을 이용하여 A 에 대하여 풀면 아래의 A 에 대한 식을 얻는다.

$$A = k_2D/(k_1 - k_2) + K_cD^k, k = k_1/k_2 \quad (4)$$

$$K_c = (A_0 - k_2D_0/(k_1 - k_2))D_0^k \quad (5)$$

이 식을 다시 위의 식 (II-18) 에 대입하여 풀면 아래의 적분식을 얻을 수 있다.

$$S/Cu = K_sS/A_0 (\int k_1A^2dt + \int k_2ADdt) \quad (6)$$

2. 유동층 반응기 모델

유동층 반응기 모델은 two-phase theory 와 아래의 가정을 토대로 구성된다.

1. 층은 기포상과 에멀전상으로 나누어진 2 상으로 구성된다.
2. 기상의 volumetric flux 은 층 전체를 통하여 일정하게 유지되고 나머지 가스는 에멀전상으로 통과한다.
3. 기포상의 가스는 Langmuir-Hinshelwood kinetics 에 따라 아래의 반응식으로 소멸된다.

$$-\frac{1}{V_{solid}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\overline{K_r} C_A}{1 + \overline{K_s} C_A} \tag{7}$$

이러한 가정을 토대로 정상상태의 물질수지식을 반응가스 성분 A, (SO₂) 에 적용하면 기포상과 에멀전상에 대하여 아래의 물질수지식을 얻는다.

$$\frac{dC_{Ab}}{dl} = \frac{\delta}{V_B} K_{be}(C_{Ab} - C_{Ae}) \tag{8}$$

$$\frac{dC_{Ae}}{dl} = \frac{\delta}{U - V_B} \left[K_{be}(C_{Ab} - C_{Ae}) - \frac{(1 - \delta)(1 - \epsilon_{mf})}{\delta} \frac{\overline{K_r} C_{Ae}}{1 + \overline{K_s} C_{Ae}} \right] \tag{9}$$

boundary condition $C_{Ab} = C_{Ae} = C_{Ao}$ (10)

식 (7) ~ 식 (10) 에 사용된 변수들은 아래의 식으로 부터 도출하였다. 기포상의 분율 δ 는 아래의 식 (11) 에 의하여 결정되었으며 L_f/L_{mf} 는 식 (12) 에 의하여 결정되었다.

$$\delta = 1 - \frac{L_{mf}}{L_f} \tag{11}$$

$$\frac{L_f}{L_{mf}} = 1 + \frac{1.9544(U - U_{mf})^{0.738} d_p^{1.006} \rho_p^{0.736}}{U_{mf}^{0.937} \rho_g^{0.126}} \tag{12}$$

기포상을 통과하는 평균부피 flux, V_B 는 아래의 식 (13)에 의하여 결정되었다.

$$V_B = 0.333(U - U_{mf})^{0.11} L_f^{1.09} \tag{13}$$

층내를 통과하는 기체의 최소유동화 속도 U_{mf} 는 아래의 식 (14) 을 이용하여 결정하였다.

$$\frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu} = \left[0.0408 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} + 33.7^2 \right]^{0.5} - 33.7 \tag{14}$$

$$d_b = d_{bm} - \frac{(d_{mb} - d_{bo}) D_t}{0.3 L_f} \left(1 - \exp\left(\frac{-0.3 L_f}{D_t}\right) \right) \tag{15}$$

where $d_{bm} = 0.652 [A_t (U - U_{mf})]^{0.4}$
 $d_{bo} = 0.347 [(U - U_{mf}) / n_d]^{0.4}$

기포상에서 에멀전상으로의 물질전달 계수 K_{Re} 는 아래의 식 (16) 에 의하여 결정하였다. 에멀전상에 존재하는 가스성분 A, (SO₂) 의 평균농도는 층높이에 따른 적분식으로 구하며 출구에서의 농도를 예측하는데 적용된다.

$$K_{be} = 4.5 \frac{U_{mf}}{d_b} + 5.85 \left(\frac{D_b^{0.5} g^{0.25}}{d_b^{1.25}} \right) \quad (16)$$

$$\overline{C_{Ae}} = \frac{1}{L_f} C_{Ae} dl \quad (17)$$

$$\overline{C_{Ae}} = \frac{U - V_B}{U} C_{Ae,f} + \frac{V_B}{U} C_{Ab,f} \quad (18)$$

유동층 반응기를 통과하여 배출되는 SO₂ 가스의 평균농도로 부터 도출된 SO₂ 가스제거 전환율 X_{A,f} 는 아래의 식을 이용하여 구한다.

$$X_{A,f} = 1 - \frac{\overline{C_{A,f}}}{C_{A,o}} \quad (19)$$

유동층 반응기의 모사를 위하여 아래의 세가지 사항을 가정하였다.

- ① 반응기는 정상상태에서 운전된다.
- ② 흡수제의 크기는 모두 균일하며 층내에서 완전혼합된다.
- ③ 입자의 elutriation 은 일어나지 않는다.

위의 세가지 가정을 토대로 아래와 같은 순서의 계산과정을 통하여 반응기 모사결과를 도출하였다.

- ① 초기의 평균반응속도 상수 kr 값을 결정한다.
- ② 층내의 농도 profile 을 Runge-Kutta 방법을 이용하여 식 (8) 와 식 (9) 으로부터 구한 후 예멀전상의 평균농도를 도출한다.
- ③ Langmuir-Hinshelwood kinetics 를 적용하여 흡수제의 반응전환율을 도출한다.
- ④ 흡수제의 반응기내 평균 체류시간으로부터 전체 흡수제의 평균 전환율을 아래의 식 (20) 과 식 (21) 를 이용하여 도출한다.

$$\overline{X_B} = X_B(t) E(t) dt \quad (20)$$

$$\overline{t} = \frac{W}{F_o} = \frac{L_{mf} A_f (1 - \epsilon_{mf}) \rho_{LS}}{F_o} \quad (21)$$

- ⑤ 흡수제에서 제거한 유황산화물 제거양과 기상의 SO₂ 제거전환율로부터 물질수지식을 세워 기상전환율 X_{A,f} 와 고체흡수제의 X_{SjCu} 의 차이가 10⁻² 보다 작을때까지 ① 에서 ⑤ 까지의 과정을 반복한다.

결과 및 토론

아래의 그림 1 에 위에서 언급한 알루미늄의 황화반응 참여를 고려한 반응기 모사모델을 이용한 모사결과를 나타내었다. 반응기의 높이가 증가할수록 기포상과 예멀전상의 SO₂ 가스의 농도가 감소함을 보이고 있다. 그림 2 는 문헌에 보고된 Barreteau[1] 의 실험결과를 모사한 결과이다. 반응온도 영역 250 - 350 °C 사이에서 실험결과와 잘 일치하는 결과를 보인다.

참고문헌

1. Barreteau, D., Laguerie, C., and Angelino, H: Fluidization, Cambridge Univ Press, 297(1978)
2. Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S., and Riva, A.: Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1956(1992)
3. Cho, M. H. and Lee, W. K.: J. of Chem. Eng. of Jpn, 16, 2, 127(1983)
4. Mura, G. Lallai, A. and Olla, P.: Chem. Eng. J., 46, 119(1991)
5. Yoo, K. S., Kim, S. D. and Park, S. B.: Ind. Eng. Chem. Res., 33, 1786(1994)

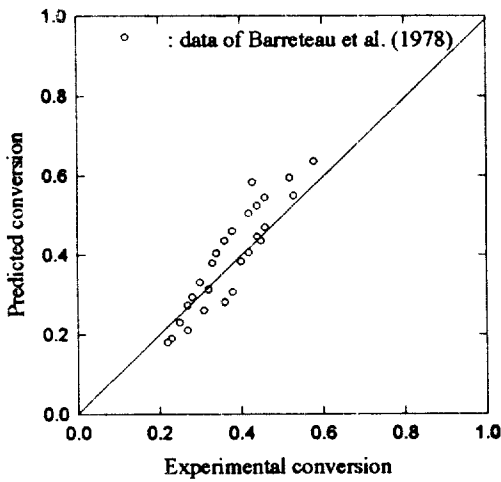


Fig. 2 Comparison of experimental and predicted conversion

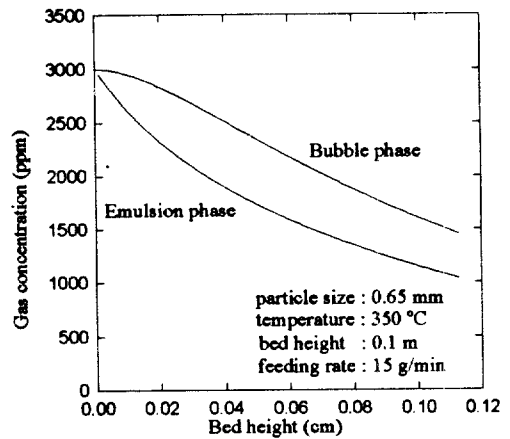


Fig.1 Sulfur dioxide concentration profile with the height of fluidized bed reactor