

산화구리가 담지된 알루미늄 흡수제/촉매를 이용한 배연 탈황/탈질 동시제거 반응특성

Reaction Characteristics of Simultaneous Removal of SO_x/NO_x from flue gas with CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent/catalyst

유 경선, 김 상돈
한국과학기술원, 화학공학과

요약

산화구리가 담지된 알루미늄 흡수제/촉매를 이용하여 유황산화물과 질소산화물의 제거반응 특성을 고정층 반응기를 이용하여 고찰하였다. 반응온도가 증가할 수록 350 °C 까지 탈질 효율이 증가하였으며 그 이상의 온도에서는 암모니아의 산화에 의하여 탈질효율이 감소하였다. 암모니아의 NO_x 선택성은 SO_x 가 존재하지 않는 경우에 NH₃/NO_x mole 비 1.0 까지 유지되었으나 SO_x 가 존재하면 선택성은 매우 감소하였다. 동시제거 반응의 경우 400 °C 이상에서 효과적이었으며 350 °C 이하에서는 암모늄 염의 생성으로 인하여 탈질효율의 감소가 반응시간이 증가함에 따라서 감소하였다.

서론

국내의 에너지 소비량은 산업과 경제의 발전에 비례하여 지속적으로 증가하였고 화석연료 의존도는 약 20 % 에 이르고 있다. 화석연료 연소는 배연가스중에 유황산화물과 질소산화물을 생성하게 되고 이러한 오염물질 배출에 의한 대기오염의 심각성은 이미 잘 알려져 있다. 국내의 환경조건은 지난 20 여년간 지속적으로 악화되어왔고 최근에 이르러 환경보호에 대한 심각성을 인식하고 1991 년에 환경보전법을 제정하였다. 환경보전법은 향후 2000 년까지 아황산가스 배출허용치를 250 ppm 으로 강화할 것을 명시하고 있으며 이에 따른 배연탈황 설비의 장착이 예상되고 있다.

최근 들어 배연가스 처리기술은 순차적인 DeSO_x, DeNO_x 공정에서 한 단계 발전한 동시처리 공정으로 변화하고 있으며 다양한 공정이 제시되고 있다. CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제는 용이한 황화반응과 높은 DeNO_x 촉매활성, 그리고 사용된 반응제의 재생가능성 때문에 SO_x/NO_x 동시제거에 효과적인 방안의 하나로 제시되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 동시제거 반응에 의하여 생성될 수 있는 흡수제/촉매의 특성에 따른 탈질반응 특성을 고찰하여 최적의 동시제거 반응조건을 도출하고자 한다.

실험장치 및 실험방법

본 연구에 사용되는 흡수제를 제조하기 위해 사용되는 담체는 미국 STREM chemical 사의 3 mm pellet 형태의 γ -alumina 이다. 이 γ -alumina 와 Cu(NO₃)₂·3H₂O 를 원하는 정도의 담지량이 되도록 계산하여 증류수에 녹인 후, 회전 진공 증발기 내 플라스크에 넣고 50 °C 에서 수용액이 모두 증발된 후, 플라스크내의 시료를 오븐에서 24 시간 동안 건조한다. 건조된 흡수제는 원하는 소성온도에서 소성시킨 후 1-1.41 mm 의 입자크기를 갖도록 분쇄하여 체질하였다.

SO_x/NO_x 동시제거 반응실험은 그림 1 에 보인 고정층 반응기내에 산화구리가 담지된

알루미늄 흡수제를 이용하여 수행하였으며 미반응 SO_x 와 NO_x 의 농도는 auto stack gas analyzer (Chung Engineering) 를 이용하여 측정하였다. 암모니아 가스는 아황산가스와 반응하여 암모늄 염을 형성하지 못하도록 하기 위하여 반응기내부로 직접 주입하였다.

결과 및 고찰

그림 2 는 반응온도 변화에 따른 질소산화물 환원전환율의 변화를 fresh 와 regenerated 촉매에 따라서 보여주고 있다. 반응온도가 증가할수록 질소산화물 환원전환율은 $350^\circ C$ 까지 증가하고 그 이상의 온도에서는 주입된 암모니아의 산화반응에 의하여 전환율이 감소함을 보여준다. 재생된 흡수제/촉매의 경우 최적의 온도는 fresh 촉매와 유사하며 $350^\circ C$ 이상에서는 fresh 흡수제/촉매 보다 낮은 질소산화물 환원전환율을 보이고 있다. 재생된 흡수제/촉매의 전환율이 fresh 흡수제/촉매의 전환율보다 낮은 이유는 환원에 의하여 초기의 fresh 흡수제/촉매의 표면특성을 회복하지 못했기 때문이다.

그림 3 은 황화반응된 흡수제/촉매를 재생반응 온도를 변화시키며 재생한 후 탈질반응 온도변화에 따라 질소산화물 환원전환율의 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서 보면 재생반응 온도가 증가할 수록 흡수제/촉매의 전환율 거동은 fresh 흡수제/촉매와 유사함을 보이고 있다. 그러나 재생반응 온도를 $350^\circ C$ 까지 낮추면 최적의 반응온도는 보다 높은 $450^\circ C$ 까지 증가하게 된다. 재생반응 온도를 낮추면 재생반응이 완전하게 일어나지 못하고 흡수제/촉매내에 residual sulfate 의 양이 증가하게 된다. 이러한 sulfate 의 $DeNO_x$ 활성은 보다 높은 온도에서 일어나게 되고 최적의 반응온도는 residual sulfate 의 양에 비례하여 증가하게 된다 (Kiel et al., 1991).

그림 4 는 $250^\circ C$ 와 $400^\circ C$ 에서 SO_x/NO_x 동시제거 반응결과를 보여주고 있다. 탈황효율은 두 경우 모두 반응시간이 증가함에 따라서 감소하며 사용된 흡수제/촉매의 가능 SO_2 제거량에 다다르고 있음을 보여준다. 그러나 탈질효율의 경우 시간이 지남에 따라서 $250^\circ C$ 는 감소하며 $400^\circ C$ 의 경우는 증가하고 있다. 이러한 차이는 암모늄 염의 생성이 낮은 온도인 $250^\circ C$ 에서 생성되기 때문이다. 암모늄 염의 생성은 주입된 암모니아의 소비를 촉진하며 이에 비례하는 탈질효율의 감소와 $250^\circ C$ 에서의 비이상적인 탈황효율의 증가를 동반한다.

그림 5 는 NH_3/NO_x mole 비에 따른 질소산화물 환원전환율의 변화를 유황산화물이 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우에 대하여 보여주고 있다. 유황산화물이 존재하지 않는 경우는 NH_3/NO_x mole 비가 1.0 에 이르기 까지 암모니아 가스가 NO_x 에 대한 선택성이 유지되고 있으나 유황산화물이 존재하게 되면 이러한 선택성이 매우 감소하여 약 50 % 정도만이 NO_x 환원에 소비되고 나머지의 암모니아 가스는 유황산화물과 반응하여 NH_4HSO_4 또는 $(NH_4)_2SO_4$ 등의 암모늄 염을 형성하게 된다. 따라서 유황산화물 제거효율은 증가하게 되나 이러한 염의 생성은 부식을 야기하므로 바람직하지 못한 결과를 초래한다.

결론

Fresh 흡수제/촉매의 경우 최적의 탈질 반응온도는 $350^\circ C$ 이었으며 황화반응된 흡수제/촉매를 수소를 이용하여 재생한 흡수제/촉매의 경우 재생반응 온도를 감소시킬 수록 표면의 residual sulfate 양이 증가하여 최적반응 온도는 $450^\circ C$ 까지 증가하였다. $250^\circ C$ 에서 SO_x/NO_x 동시제거를 수행하면 암모늄 염의 형성으로 탈질효율이 반응시간이 증가할수록 감소하였으며 $400^\circ C$ 이상에서 암모늄 염의 생성이 소멸되었다. 이러한 암모니아의 NO_x 에 대한 선택성은 fresh 흡수제/촉매의 경우 NH_3/NO_x mole 비 1.0 까지 유지

되었으며 SO_x 가 동시에 존재하는 경우 NO_x 에 대한 암모니아의 선택성이 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 매우 감소하였다.

참고문헌

1. Yoo, K.S., Kim, S.D., and Park, S.B. (1994) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1786-1791
2. Kiel, J.H.A., Edelaar, A.C.S., Prins, W., and Swaaij, W.P.M. van (1992) *Appl. Catal. (B) Environ.*, 1, 41-60
3. Matsuda, S., Kamo, T., Kato, A., Nakajima, F., Kumura, T., and Kuroda, H. (1982) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 48-52
4. Chen, J.P., Yang, R.T., Buzanowski, M.A., and Cichanowicz, J.E. (1990) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1431-1435

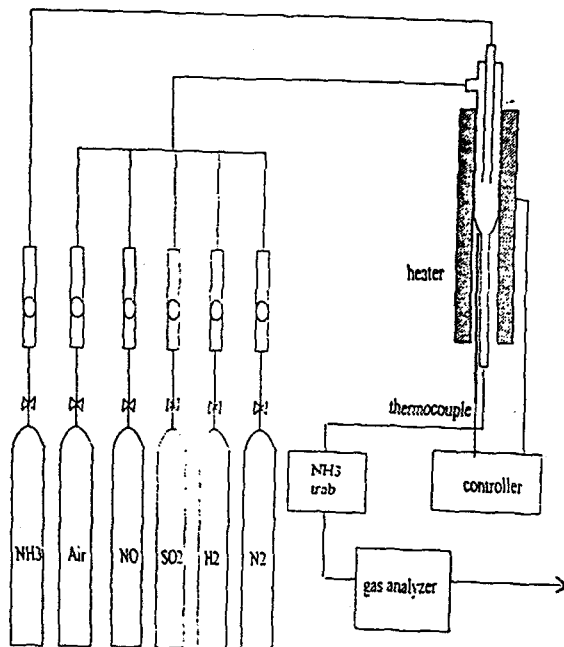


Fig. The schematic diagram packed bed reactor

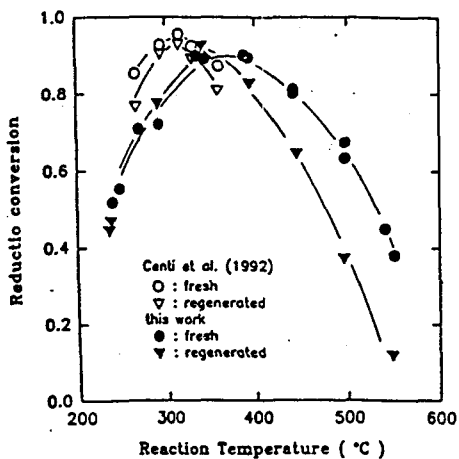


Fig.2 Effect of reaction temperature on the reduction conversion of NO_x over fresh and regenerated CuO/γ-Al₂O₃ sorbent/catalyst

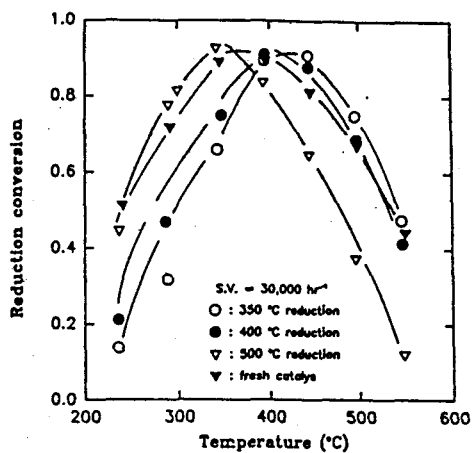


Fig.3 Effect of reaction temperature on the reduction conversion of NO_x with the variation of regeneration temperature of sulfated CuO/γ-Al₂O₃ sorbent/catalyst

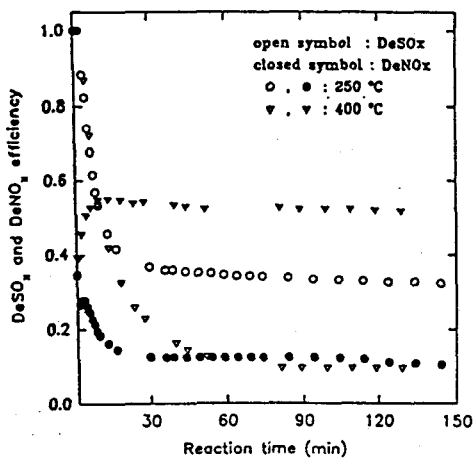


Fig.4 Simultaneous removal of SO_x and NO_x with the variation of reaction temperature as a function of reaction time.

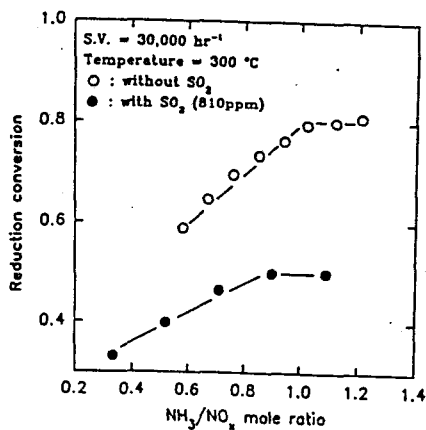


Fig.5 Effect of NH₃/NO_x mole ratio on the reduction conversion of NO_x at 300 °C