

첨가제에 의한 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 SO₂ 제거능력의 향상

정 상문, 유 경선, 김 상돈
한국과학기술원 화학공학과

Enhancement of SO₂ Sorption of CuO/ γ -Al₂O₃ Sorbent by Additives

Sang Mun Jeong, Kyung Seun Yoo, Sang Done Kim

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science
and Technology

서론

화석연료의 연소에 의하여 방출되는 SO₂ 와 NO 에 의한 대기오염의 심각성은 이미 잘 알려져 있으며 그에 따른 배출규제 또한 강화되고 있다. 최근에는 탈황과 탈질을 동시에 처리하는 동시 탈황탈질 공정의 연구가 진행되고 있다. 동시제거 공정은 주로 흡수제/촉매를 토대로 개발되고 있으며 산화구리가 담지된 알루미나 (CuO/ γ -Al₂O₃) 흡수제/촉매는 SO_x, NO_x 동시제거에 효과적인 물질로 알려져 있다. 담지된 CuO 와 담체 Al₂O₃ 는 SO₂ 와 O₂ 존재하에 반응하여 CuSO₄ 와 Al₂(SO₄)₃ 가되며 [1] CuSO₄ 와 미반응된 CuO 는 NO 제거를 위한 촉매로서의 역할을 하게 된다 [2].

최근 Yoo 등 [1] 은 CuO/ γ -Al₂O₃ 와 SO₂ 와의 반응에서 알루미나 담체에 대한 반응성을 보고하였다. 그들은 흡수제와 SO₂ 와의 반응은 반응온도와 CuO 의 loading 에 따라 세가지의 황화반응 형태를 제시하였다. 즉, 6 wt % 이상의 CuO loading에서 황화반응온도가 350 °C 이하에서는 반응이 흡수제의 표면에 국한되어 일어나며 얼마간의 반응시간 후에는 반응이 종결되는 surface sulfation, 그리고 500 °C 이상에서는 초기의 급격한 황화반응 후에도 알루미나 담체가 반응에 참여하여 SO₂ 제거반응이 흡수제의 bulk 영역에서도 일어나는 bulk sulfation, 또한 surface sulfation 과 bulk sulfation 의 중간 온도 범위에서의 slightly deep sulfation 으로 구분하였다.

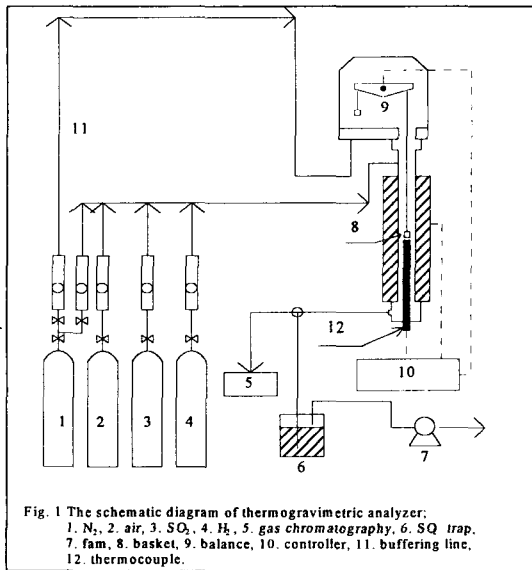
따라서, CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제를 이용하여 배가스 내의 SO₂ 를 제거하기 위해서는 bulk sulfation 의 이용이 효과적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 열중량분석기 및 DTA 를 이용하여 SO₂ 제거 능력을 향상시키고 또한 낮은 온도에서도 bulk sulfation 을 일으키는 적절한 첨가제를 선택하고자 한다.

실험

본 연구에 사용되는 흡수제는 3 mm pellet 형태의 γ -alumina (Strem Chemical) 를 이용하여 제조하였다. 먼저 Cu(NO₃)₂·3H₂O 와 첨가제를 원하는 정도의 담지량이 되도록 계산하여 증류수에 녹인 후, 회전 진공 증발기 내 플라스크에 γ -alumina 와 함께 넣는다. 약 70 °C 에서 플라스크 내의 수용액이 모두

증발되면 시료를 오븐에서 24 시간 동안 건조한다. 건조된 흡수제를 600 °C, 공기 분위기에서 소성시키면 3 mm pellet 형태의 CuO/ γ -alumina 의 흡수제가 얻어진다. 이 흡수제를 ball mill 로 분쇄한 후 sieving 하여 1 - 1.41 mm 를 취하였다. EDX 를 이용하여 산화구리의 균일한 담지를 확인하였고 BET 를 사용하여 본 실험에 사용된 흡수제의 비표면적과 기공크기를 측정하였다.

본 연구에 사용된 TGA (TGDTA92 Setaram, France) 를 그림 1 에 보였다. 10^{-6} g 의 정확성을 갖는 전자식 저울을 사용하며, 독성기체가 반응영역 외로 흘러들어 가는 것을 막기 위해 15 mm 의 직경을 가진 quartz 관을 이용하였다. 반응기체는 quartz 관 상단으로 주입하여 하단으로 배출되며 반응기 내부에 매달린 백금 basket 에 장착된 흡수제와 반응하게 된다. 열원은 외부가열 방식으로



원통형 graphite 로 만들어진 가열 요소가 furnace 중앙에 위치하여 온도를 PID 제어하며 순환되는 물에 의하여 냉각된다.

흡수제의 황화반응은 TGA에서 흡수제를 원하는 무게만큼 백금 basket 에 장착하고 원하는 공기유량과 반응온도까지 온도를 증가시킨다. 주어진 조건에서 TGA가 안정화되면 SO₂ 농도가 15,000 ppm 이 되도록 SO₂ 를 주입하여 황화반응을 수행한다.

온도변화에 따른 TG-DTA 실험은 Ar 기체 분위기 하에서 10 °C/min 의 승온속도로 염 및 흡수제를 넣고 α -알루미나를 reference 물질로 이용하여 측정하였다. 재생반응은 황화반응된 흡수제는 20 mg 을 이용하여 수행되며 N₂ 분위기에서 원하는 반응온도가 되면 H₂ 가스를 주입하여 재생반응을 수행한다. 흡수제의 물리적 특성을 알기위해서 BET 를 이용한 결과가 다음 표 1 에 나와 있다.

결과 및 토론

그림 2 은 흡수제로써 5 wt% 의 금속산화물 (ZnO, NiO, CeO₂) 과 알칼리염 (NaCl, KCl) 와 8 wt% 의 CuO 를 담지시킨 γ -Al₂O₃ 흡수제를 500 °C 에서 황화반응 시킨 후 결과이다. 본 그림에서 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제는 500 °C 의 온도에서 약 50 분이 지난 후 일정한 속도로 SO₂ 를 제거하고 있음을 볼 수 있다. 첨가제로써 mixed oxide 를 이용한 경우는 이러한 bulk sulfation 에 크게 영향을 끼치지 않으며 NiO 의 경우는 오히려 bulk sulfation 이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 NiO 가 octahedral 자리를 차지하여 [3] 흡수제 내에서

Table. Physical properties of CuO/ γ -Al₂O₃ with various salts as additive

sorbents	surface area(m ² /g)	pore volume (cc/g)	mean pore diameter (Å)
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	184.7	0.39	83.9
NiO/CuO/ γ -Al ₂ O ₃	164.0	0.35	83.7
LiCl/CuO/ γ -Al ₂ O ₃	148.1	0.33	88.9
NaCl/CuO/ γ -Al ₂ O ₃	160.0	0.33	82.3
KCl/CuO/ γ -Al ₂ O ₃	156.8	0.33	82.2

SO₃의 확산을 막기 때문이라고 생각된다. 흡수제로 알칼리 염을 사용한 경우는 훨씬 빠른 속도로 bulk sulfation이 일어나며 NaCl을 첨가제로 사용한 경우 3시간 후, CuO/ γ -Al₂O₃의 경우보다 약 2.5배의 SO₂의 제거능력을 보인다. 따라서,

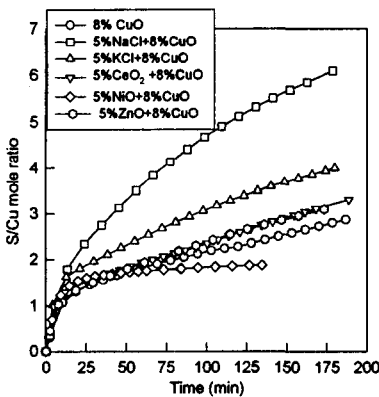


Fig. 2 S/Cu mole ratio as a function of reaction time with various additive in CuO/Al₂O₃

때로 사용되었을 경우가 가장 효과적이었으며 조촉매가 첨가되지 않은 흡수제에 비해 약 3배 정도의 황제거 용량을 보였다. 알칼리 염의 조촉매 효과는 일반적으로 염의 녹는점이 낮을수록 증가하였다. 이러한 황제거 용량의 급격한 증가는 흡수제에 첨가된 알칼리 염이 흡수제 내에서 bulk sulfation을 일어나게 하는 CuO-SO₃의 분해반응을 촉진시키기 때문이다. 흡수제 내에서 염들은 부분적으로 액상으로 존재할 수 있으며, 이 경우 SO₃의 ionic mobility의 증가를 가져오게 되어 황제거 용량이 급격히 향상되고 있다 [4].

그림 4는 조촉매로써 NaCl을 사용한 경우 황화반응된 흡수제의 재생반응을 보여주고 있다. Bulk sulfation이 일어난 흡수제 내에는 많은 양의 Al₂(SO₄)₃이 존재하게 된다. 따라서, 흡수제의 반복적인 활용을 위해서는 Al₂(SO₄)₃의 환

SO₂ 제거를 위한 본 흡수제의 효과적인 첨가제로써 mixed oxide 형태보다는 알칼리 염이 선택되었다. 그림 3은 알칼리 염의 종류에 따른 황제거 용량에 대한 온도의 영향을 보여주는 그림이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 LiCl, NaCl, LiBr가 조촉매로 사용된 경우 450℃의 온도에서 황제거 용량이 순수 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 500℃에서 황제거 용량보다 오히려 크다는 것을 보여주며 이것은 이러한 염들을 조촉매로 사용하였을 경우 450℃에서도 bulk sulfation이 일어난다는 것을 알 수 있다. 황화반응 온도 500℃에서는 LiCl이 조촉

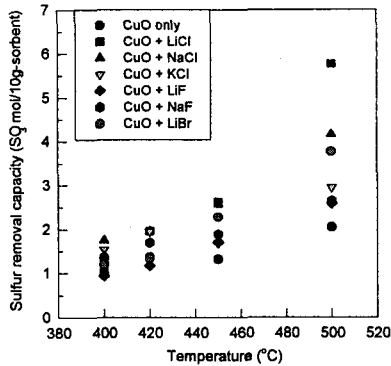


Fig. 3 Effect of temperature on the sulfur removal capacity of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent with the various alkali salts as a additive after 180 min at the 1.5 % SO₂ atmosphere.

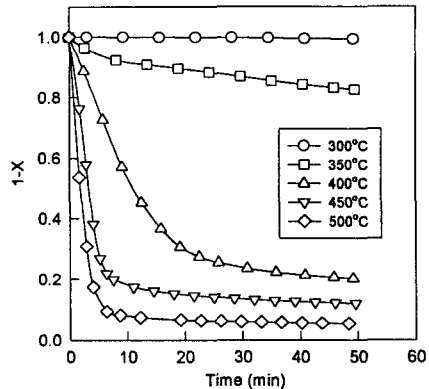


Fig. 4 Variation of weight loss of sulfated sorbents with 5% NaCl + 8% CuO as a function of reaction time with variation of temperature under 5% H₂ atmosphere.

원 반응이 일어나야 하며 그림에서 볼 수 있듯이 황화반응된 흡수제는 400 °C 이상에서 급격히 재생반응 전환율이 증가함을 볼 수 있으며, 450 °C 이상에서는 재생반응 시간 10 분 후에는 거의 반응이 진행된 다는 것을 보여준다. 본 그림에서 350 °C 이하의 낮은 반응성은 흡수제의 황화반응시 생성되는 sulfate 는 대부분 Al₂(SO₄)₃ 라는 것을 암시하고 있다.

결론

SO₂ 제거를 위한 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 조촉매로써는 mixed oxide 형태보다는 알칼리 염이 보다 효과적이었다. 효과적인 염으로는 LiCl, NaCl, LiBr 순으로 나타났으며, 황화반응된 흡수제의 재생반응은 450 °C 이상에서 거의 재생이 되었다.

참고문헌

1. Yoo, K. S., Kim, S. D. and Park, S. B., "Sulfation of Al₂O₃ in Flue Gas Desulfurization by CuO/ γ -Al₂O₃ Sorbent", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1786-1791 (1994)
2. Centi, G., Riva, A., Passarini, N., Brambilla, G., Hodnett, B. K., Delmon, B. and Ruwet, M., "Simultaneous Removal of SO₂/NO_x from Flue Gases", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2679-2686 (1990)
3. Hierl, R., Knozinger, H. and Urbach H., "Surface Properties and Reduction Behavior of Calcined CuO/Al₂O₃ and CuO-NiO/Al₂O₃", *J. Catal.*, 69, 475-486 (1981)
4. Shearer, J. A., Johnson, I. and Turner, C. B., "Effects of Sodium Chloride on Limestone Calcination and Sulfation in Fluidized-Bed Combustion", *Environ. Sci. & Tech.*, 13, 1113-1118