

금속산화물을 이용한 이산화황과 산화질소의 동시제거(II)
 - 금속산화물과 이산화황의 반응 -
 Simultaneous Removal of SO₂ and NO by Using Metal Oxide(II)
 -Oxidative Sorption of SO₂ by Metal Oxide-

신 창 섭*
 Chang-Sub Shin

ABSTRACT

To remove SO₂ from flus gas, cupric oxide, manganese oxide and iron oxide were studied with varying loading value. The experiment was carried out in a flow reactor and the reactants were prepared by impregnation method using alumina. The reaction temperature was varied from 300°C to 450°C.

Experimental results showed that all of these metal oxides were effective on SO₂ removal reaction and cupric oxide was the best reactant. The sample with 10wt% loading value was better reactant than with 20wt% because in case of 20wt% loading, metal dispersion on the alumina surface was not uniform. And the SO₂ removal efficiency was increased with the reaction temperature.

1. 서 론

대기오염물질 중 가장 문제가 되고 있는 이산화황과 산화질소는 배출량이 크고 인체 및 환경에 미치는 영향도 크기 때문에 이들의 제거는 대기오염제어에 중요한 문제이다. 고정발생원으로 부터 발생하는 SO₂의 제거방법으로 현재 석회석을 이용한 습식반응 흡수탈황법이 실용화되어 있으며 NO의 제거는 암모니아를 환원제로 한 건식 촉매환원법이 효율적인 것으로 알려져 있다¹⁾. 그런데 연료중의

황성분으로 인하여 발생되는 SO₂와 고온연소장치에서 발생되는 NO는 일반적으로 동시에 발생되고 있기 때문에, 건식촉매 환원법을 이용하여 NO를 제거할 때 배기중의 SO₂는 촉매피독현상을 일으켜 촉매활성을 저하시킨다. 따라서 SO₂와 NO를 한 반응기에서 동시에 제거시킬 수 있으면 공정을 간략화 할 수 있고 에너지를 절약할 수 있을 것이다.

연소배기의 탈황장치로는 배기중에 석회석의 슬러리를 분무시키는 습식반응법이 많이 쓰이고 있으나 이 경우 시스템의 간소화와 배수량의 감소가 요구되고 있으며, 이에 따라 배기의 재가열이 필요 없고 배수처리설비가 필요없는 건식법의 개발이

* 正會員 : 충북대학교 산업안전공학과

주목되고 있다. 건식탈황법으로는 황성탄층의 흡착에 의한 방법, 석회석의 분무법, 금속산화물을 이용하는 방법 등이 있으며 이 중 금속산화물법은 배기의 배출온도범위에서 이산화황을 제거할 수 있고 같은 온도 범위에서 수소 등을 이용하여 이를 재생할 수 있는 장점이있다^{2,7,9)}.

NO의 조절방법으로는 연소조절법도 쓰이고 있으나 이 방법으로는 NO의 배출농도를 환경적정치까지 조절할 수 없기 때문에 배연탈질방법을 사용하여야 한다. 배기중 NO의 제거방법으로 현재 실용화되어 있는 방법은 암모니아에 의한 환원법으로 주로 대형 가열로 등에 사용되고 있다.

일반적으로 동시에 발생하는 SO₂와 NO를 함께 제거하는 방법으로는 습식 석회석법과 건식 암모니아법을 연결한 방법을 사용할 수 있으나 에너지의 효율, 장치의 간략화 등을 위하여 같은 반응기에서 동시에 제거하는 것이 바람직하다. 단일공정을 사용하는 방법에는 금속산화물을 이용한 탈황법과 촉매환원 탈질법의 병용, 탈질촉매 활성을 가지고 있는 황성탄상에서 암모니아를 이용한 탈황, 그리고 일산화탄소에 의한 촉매환원 탈황탈질 등이 있다⁴⁾.

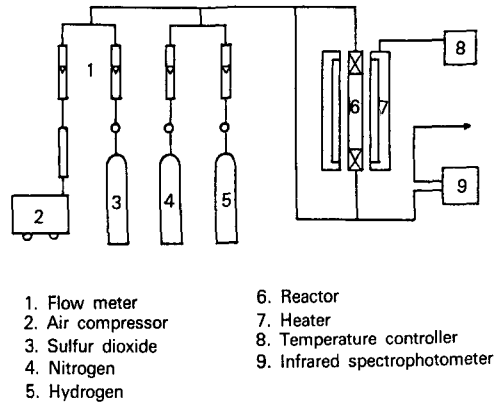
배연탈황에 사용할 수 있는 금속산화물에 대하여 지금까지 많은 발표가 있었으며 Lowell⁸⁾은 여러 종류의 금속을 대상으로 연구하였고, 이중 SO₂와의 반응속도에 의해 Cu, Cr, Fe, Ni, Co, Ce 등을 가능성 있는 금속으로 선택하였고, 생성물의 형성, 반응 계수 등을 평가하여 최종적으로 Cu와 Fe를 가장 유망한 반응물로 선정하였다. 그리고 Deberry 등¹⁾은 Ce, Co, Cr, Cu, Fe 등을 좋은 반응물로 선정하였으며, Koballa 등⁶⁾은 Ni, Mn, Fe, Co, Zn을 선정하였고, Faltsi-Saravelou 등³⁾은 Cu, Na, Fe, Ce, Co, Ni을 선정하였다.

본 연구에서는 건식법중 금속산화물을 이용한 SO₂와 NO의 동시제거공정 개발의 첫 단계로 NO 제거반응의 촉매로 활성을 가지고 있는 물질중 Cu, Mn, Fe를 선정하여 이들 물질에 의한 SO₂ 제거반응에 대하여 연구하였다. 담체상의 금속 담지량 및 반응 온도에 따른 SO₂의 제거효율에 대하여 실험하였으며 높은 효율의 금속산화물 및 최적 반응조

건을 찾고자 하였다.

2. 실험

실험장치는 Fig.1과 같으며 파이렉스반응관에 약 1.5g의 시료를 충전하였다. 각종 반응가스는 저장 탱크 및 공기압축기로 부터 공급하였으며 반응온도는 ±3°C이내 에서 조절하였다. 반응온도는 300°C-450°C, SO₂의 농도는 1,000ppm-3,000ppm사이였으며, 반응전후 SO₂의 농도는 적외선분광분석기(IR)를 이용하여 연속적으로 측정하였다.



- 1. Flow meter
- 2. Air compressor
- 3. Sulfur dioxide
- 4. Nitrogen
- 5. Hydrogen
- 6. Reactor
- 7. Heater
- 8. Temperature controller
- 9. Infrared spectrophotometer

Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus.

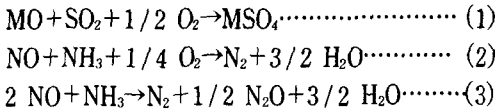
시료의 담체는 원주형 pellet 형태의 alumina 이었으며 함침법을 이용하여 반응물을 제조하였고, 각 금속에 대하여 담지량이 다른 두 종류의 반응물을 각각 제조하였다. Cu / Al₂O₃의 경우 함침시키고자 하는 alumina의 pore volume을 측정하여 함침을 원하는 만큼의 Cu(NO₃)₂를 pore volume과 같은 양의 용액으로 만들어 alumina에 함침시켰다. 함침 후 시료는 110°C에서 25시간 건조시킨 후 500°C에서 5시간 소성시켰으며 이때 구리함량은 10wt%와 20 wt%이었다. (Cu / Al-10, Cu / Al-20).

그리고 Mn / Al₂O₃는 Mn(CH₃COO)₂를 용액으로 만들어 위와 같은 방법으로 제조하여 10wt%와 20

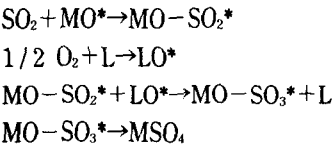
wt%의 시료를 만들었으며(Mn / Al-10, Mn / Al-20), Fe / Al₂O₃는 Fe(NO₃)₃를 용액으로 만들어 같은 방법으로 10wt%와 20wt%를 제조하였다 (Fe / Al-10, Fe / Al-20).

3. 이론적 배경

금속산화물과 SO₂의 반응기구 및 NO와 암모니아의 반응기구는 다음과 같다.

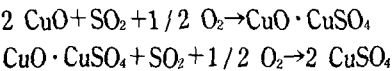


여기서 M은 금속이며 반응(1)에서의 반응물 및 생성물인 MO, MSO₄가 반응(2)와 (3)의 촉매로 작용하여 동시제거공정이 가능하여진다. 그리고 반응(1)은 다음과 같은 소반응으로 이루어진 것으로 알려져 있다.^{7,10,11)}



여기서 L은 산소에 대한 sorbent의 active site이며 MO*는 금속산화물의 active site이다.

한편 Cu와 SO₂의 반응에 대하여는 다음과 같은 중간생성물이 존재한다는 것이 Yates 등에 의하여 알려져 있다.¹³⁾



그런데 상기 반응기구 이외에도 실제로는 더 복잡할 것이며 이는 sulfate 형성, SO₃의 생성에 의한 반응참여등이 있을 것이기 때문이다.

그리고 NO 제거반응의 효율에 대하여 Karlsson 등⁵⁾에 의하면 제올라이트를 담체로 사용하는 경우 Cu가 가장 높고 그 다음 Fe, Mn의 순서가 되나 alumina를 담체로 하는 경우는 반대로 Mn이 가장 높고 그 다음 Fe, Cu의 순서가 된다고 하였다. 본 연구에서는 동시제거공정에 사용할 수 있는 최적 금속산화물을 찾기 위하여, 배기가스 온도가 일반적으로 400°C 주위의 고온인 점을 감안하여 열에 비교적

강한 Al₂O₃를 담체로 하여 Fe, Mn, Cu에 대하여 연구하였다.

4. 실험결과 및 고찰

알루미나 담체상에 Cu가 담지된 경우 온도에 따른 SO₂전화율을 Fig.2에 나타내었다. 구리의 함침량이

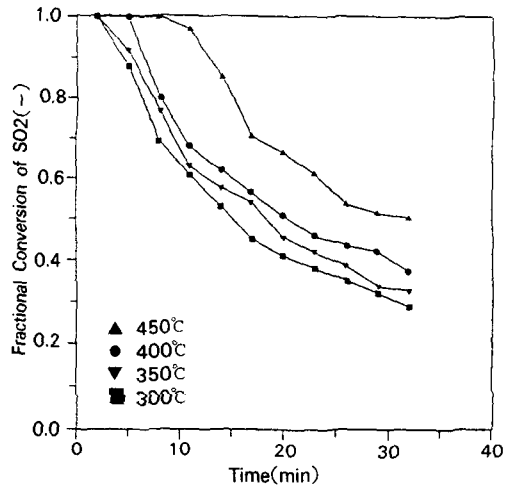


Fig. 2 Fractional conversion of SO₂ at various temperatures (Sample Cu / Al-10)

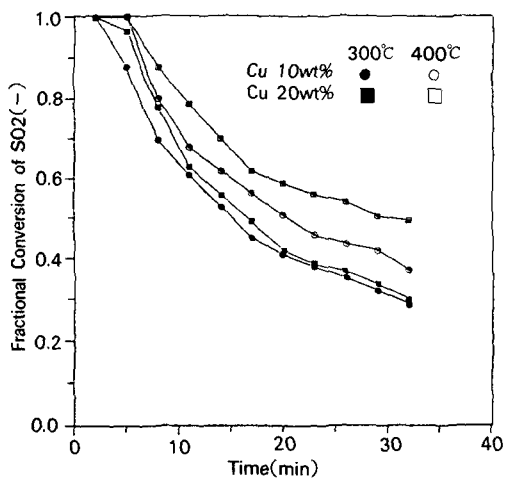


Fig. 3 SO₂ conversion by Cu loading value (Sample Cu / Al-10, Cu / Al-20).

10wt%인 경우로 반응초기에 높은 전환율을 나타내었으나 반응의 진행에 따라 급히 전환율이 떨어졌다. 반응온도가 증가할 수록 전환율이 증가하였으며 특히 450°C에서 크게 높아졌다. 그리고 Cu 담지량에 따른 영향을 Fig.3에 나타내었다. 담지량 10wt%와 20wt%를 비교한 것으로 300°C에서는 차이가 적게 나타났으나 400°C에서는 담지량이 큰 경우 많은 SO₂를 제거하였다. 이는 담지량이 큰 경우 낮은 온도에서는 반응물 표면에서만 반응이 일어나지만 반응온도가 높아지면 반응층의 두께가 두꺼워지는 것으로 추정할 수 있다.

Fig.4와 5는 Mn과 Fe에 의한 SO₂ 제거효율을 300°C와 400°C에서 실험한 결과이다. Mn의 경우 담지량이 큰 경우 그리고 온도가 높은 경우 SO₂ 제거량이 크게 나타났으며 이때 담지량의 영향보다는 온도의 영향이 더 크게 나타났다. Fe의 경우도 비슷한 경향을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서 실험한 Cu, Mn, Fe에 대하여 담지율이 10wt%인 경우 300°C에서의 SO₂ 제거율을 Fig.6에 나타내었다. 여기서 Mn과 Fe는 거의 같은 제거율을 나타내고 있으나 Cu는 훨씬 높은 제거율을 나타내고 있어 같은 반응조건에서는 Cu가 가장 효율이

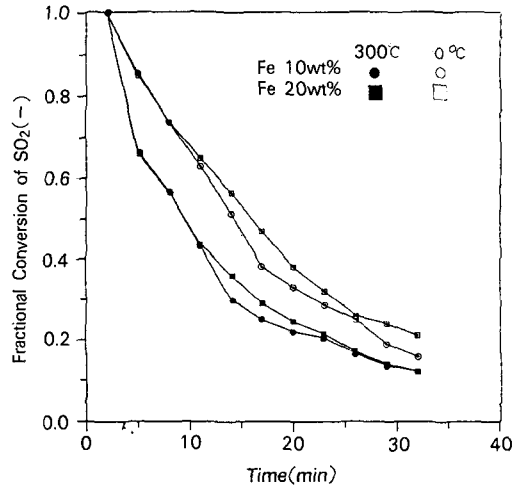


Fig. 5 SO₂ conversion by Fe loading value (Sample Fe / Al-10, Fe / Al-20).

좋은 금속인 것을 알 수 있다. Fig.7은 400°C의 경우로 여기서도 Cu가 가장 효율이 좋게 나타났다.

Fig.8은 각 반응온도에서의 SO₂ 총제거량으로, 10wt% 담지된 Cu의 경우 반응 온도 300°C에 비하여 350°C, 400°C, 450°C의 경우 각각 7.1%, 15.3%, 39.4%의 제거량 증가를 하였고, Mn, Fe의 경우도 비슷한

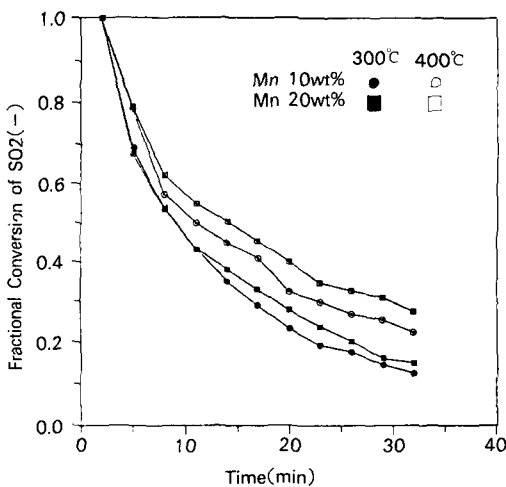


Fig. 4 SO₂ conversion by Mn loading value (Sample Mn / Al-10, Mn / Al-20).

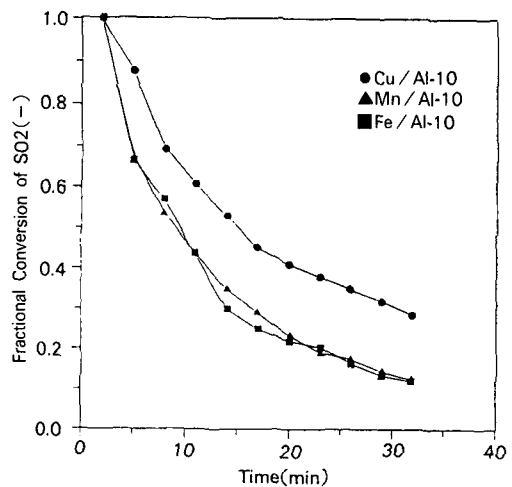


Fig. 6 Fractional conversion of SO₂ at 300°C by using various samples (10wt%)

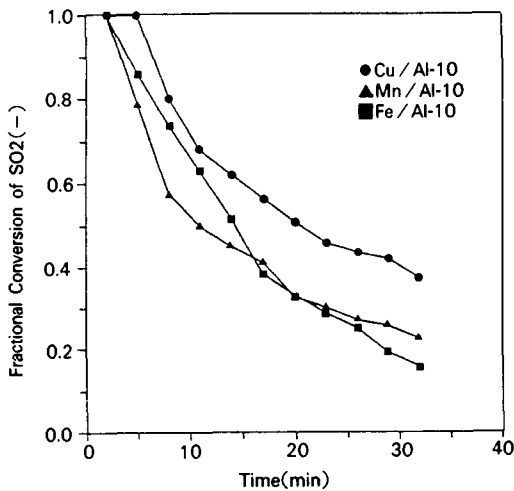


Fig. 7 Fractional conversion of SO₂ at 400°C by using various samples (10wt%)

경향으로 증하고 있다. 그리고 일반적인 배기온도인 400°C를 기준으로 할때 Cu의 경우 SO₂ 제거량은 Mn, Fe에 비하여 각각 33%, 26%가 크게 나타나 Cu가 세 금속중 제거량이 가장 많은 것을 알 수 있다.

Fig.9는 금속담지량이 20wt%인 경우로 Cu는 Mn, Fe에 비하여 제거량이 각각 35%, 32% 더 크게 나

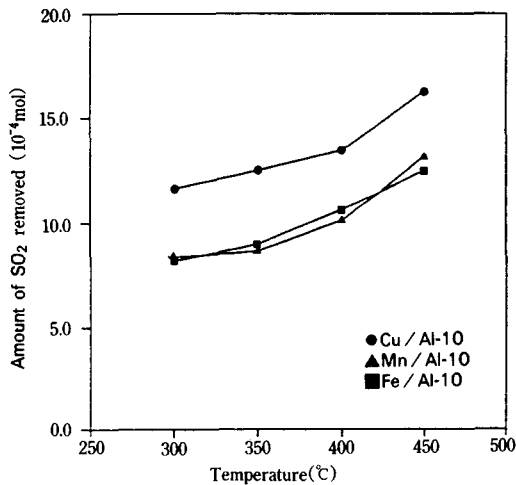


Fig. 8 Amount of SO₂ removed at various temperatures (Loading value of sample : 10 wt%).

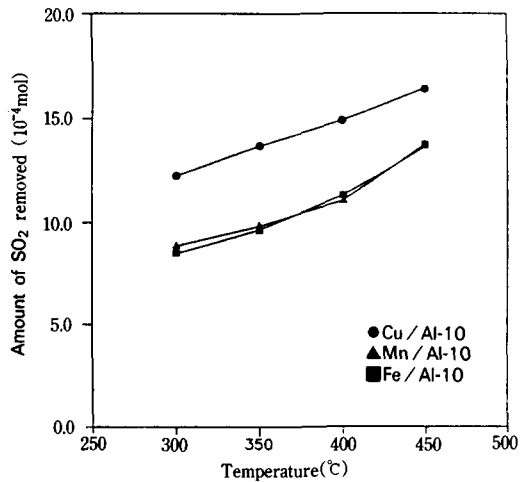


Fig. 9 Amount of SO₂ removed at various temperatures (Loading value of sample : 20 wt%)

타나 이 온도에서도 Cu가 가장 우수한 금속이었다.

Table 1은 각 금속의 실제 SO₂ 제거량과 금속담지량을 기준으로 한 이론적 제거량을 비교한 것으로 담지량 10wt%의 경우 이론적 제거량의 41%-63%를 실제 제거하고 있으나 20wt%인 경우는 22%-35%를 제거하여 아주 낮게 나타났다. 그리고 Cu의 경우 담지량 20wt%는 10wt%에 비하여 10.4%의 SO₂ 제거량 증가가 있었으나 높은 담지에 의한 pore의 막힘현상등 금속분산을 감안하면 10wt%가 더 바람직한 반응물인 것을 알 수 있으며, Mn, Fe는 20 wt%의 경우 10wt%에 비하여 SO₂ 제거량이 각각 8.9%, 5.6% 증가에 그쳐 이 현상이 더욱 심하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또 한 세 금속중에서 이론적제거량에 대한 실제 제거량도 Cu가 가장 높게 나타나 Cu가 우수한 금속임을 알 수 있다.

5. 결 론

Cu, Mn, Fe 등 세 금속과 SO₂의 반응에 대하여 실험한 결과 다음과 결론을 얻었다.

1. Cu, Mn, Fe 중 반응온도 300°C-450°C에서 담지량에 관계없이 가장 SO₂ 제거 효율이 좋은 금속은

Table 1. Comparison of sorbed amount of SO₂ with calculated amount at 400°C.

Unit : 10⁻⁴ mol SO₂ / 1.5g sorbent

Sample	Cu / Al		Mn / Al		Fe / Al	
	10wt%	20wt%	10wt%	20wt%	10wt%	20wt%
Sorbed Amount of SO ₂	13.5	14.9	10.1	11.0	10.7	11.3
Calculated SO ₂ Sorption Capacity	21.5	43.1	24.8	49.7	24.4	48.8
Sorbed Amount / Calculated Amount	62.8%	34.6%	40.7%	22.1%	43.9%	23.2%

Cu이다.

2. SO₂ 제거반응물로 세 금속 모두 금속담지량 20wt%의 경우보다 담지량 10wt% 경우가 더 바람직하다.

3. 반응온도가 높은 경우, 금속담지량이 큰 경우에 SO₂ 제거량이 증가하였으며 담지량의 영향보다는 온도의 영향이 더 크게 나타났다.

4. 반응온도 400°C에서 담지량 10wt% 경우 이론 적제거량의 41%-63%의 SO₂를 제거하였으나 담지량 20wt%인 경우는 22%-35%를 제거하여 높은 담지의 경우 금속분산이 잘 안되는 것을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 이루어진 것으로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) DeBerry, D.W., Can.J.Chem.Eng., 49, 781, (1971)
- 2) Dhupe, A.P., Gokarm, A.N., Doraiswamy, L.K., Chem. Eng. Scie., 43, 8, 2103 (1988)
- 3) Faltsi-Saravelou, O., Vasalos, I.A., Ind. Eng.

- Chem. Res., 29, 251 (1990)
- 4) Juntgen, H., etal, Chem. Eng. Scie., 43, 3, 419 (1988)
- 5) Karlsson, H.T., Rosenberg, H.S., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 808 (1984)
- 6) Kobalia, T.E., AIChE. Symp. Ser., 73, 199 (1978)
- 7) Kocaeffe, D., Karman, D., Steward, F.R., AIChE J., 33, 11, 1835 (1987)
- 8) Lowell, P.S., Schwitzgebel, K., Parsons, T.B., Sladek, K.J., Ind Eng. Chem. Process Des. Dev., 10, 3, 384 (1971)
- 9) Patrick, V., Gavalas, G.R., Ind. Eng. Chem. Res., 28, 931 (1989)
- 10) Pollack, S.S., etal, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2276 (1988)
- 11) Shin, C.S., Niiyama, H., J. Jap. Petro. Inst., 31, 2, 147 (1988)
- 12) Uysal, B.Z., Aksahin, I., Yucel, H., Ind. Eng. Chem. Res., 29, 434 (1988)
- 13) Yates, J.G., Best, R.J., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15, 2, 239 (1976)
- 14) 加藤明, 宮本明, 觸媒, 31, 8, 578 (1989)