

KOH로 처리된 γ -Alumina를 이용한 NO의 제거특성

모세영 · 김만수 · 장흥기 · 안대현 · 손종렬*
충북대학교 환경공학과 · 고려대학교 보건대학 환경위생과*

The Removal Properties of NO Using KOH-Treated γ -Alumina

Se Young Mo · Man Su Kim · Hong Ki Jang · Dae Hyun An · Jong Ryeul Sohn*
*Chungbuk National University · Korea University**

Abstract

NO_x coming from combustion make photochemical smog and acid rain, cause chronic respiratory disease resulting in critical hazard to environment and human health. Most composition of NO_x coming from combustion is NO and the remaining small amount of NO_x is NO₂. Currently, many technologies are developed and used to control NO release. One of these technologies is control technology through use of the adsorbent.

In this study, two methods were used to make the adsorbent and compared. KOH and γ -alumina were mixed by using two methods. Then, the experimental conditions were as follows: the concentrations of KOH used were 1 mole, 0.5 mole, and 0.1 mole, respectively and the amount of γ -alumina was constantly maintained. In addition, the characteristics of adsorbent were investigated at the temperature of 100, 150, 200, and 250°C. As a result, precipitation method, which is one of the production methods of the adsorbent, showed the most removal efficiency as KOH concentration as 1 mole and reaction temperature as 100 °C were used.

This study shows 40 to 60% of micropores of γ -alumina was lost by the reaction with KOH through the analysis of SEM and BET. Finally, KOH is the most predominant factor to control the removal of NO rather than micropore of the adsorbent.

I. 서론

질소 산화물은 연소 공정에서 대부분의 일산화질소(NO)와 미량의 이산화질소(NO₂)로 배출된다. 그러나 제어되지 않고 대기중으로 노출될 경우 광화학 반응과 산성비, 만성호흡기 질환 등을 유발하며 인류의 큰 위협대상이 되어왔다.

대기 중에 배출되는 NO는 과산화물의 존재하에 NO₂로 산화되며 이 NO₂는 광화학적으로 분해되어 발생기산소를 만들며, 이는 다른 산소와 반응하여 오존이 된다. 오존은 대기중의 탄화수소와 반응하여 알데히드, 자유라디칼 및 기타 중간물질을 생성시키는 여러 반응들에 관여하며, 이들은 PAN(Peroxy Acetyl Nitrate, CH₃COOONO₂), 포름알데히

드(HCHO), 케톤류, 아크로레인(CH₂CHCHO)등의 대기오염물질을 만들게 된다.¹⁾

현재 NO를 제어하는데 안정적인 공정이라 말할 수 있는 것은 없다. 연소 방식의 개선에 의한 방법은 50% 미만의 낮은 제거효율과 기존 연소로의 가동조건을 변경해야하는 단점으로 발전하지 못하고 있다.²⁾ 배연가스 처리기술은 연소방식 개선법보다는 효율면에서나 조업면에서는 탁월하나³⁾ 현재 전세계적으로 강화되고 있는 규제를 맞출 수 있는 수준은 아니다. 현재 가장 활발하게 연구되고 있는 건식 NO_x 제어법 중 하나인 SCR(Selective Catalytic Reduction)법은 효율은 높지만 높은 투자비와 유지비, 장치의 설치면적을 많이 차지하며 조업중 큰 압력강화로 인한 강제배기팬과 유도배기팬이 필요하며 공기예열기를 위한 암모니아 선풍제 제거장치가 필요하며 공기 가열기 세척을 위한 폐수처리가 필요하다는 단점이 있다.⁴⁾ 또다른 건식법중의 하나인 SNCR (Selective non-Catalytic Reduction)법도 SCR법과 더불어 연구가 진행되고 있지만 고온의 배연가스와 NH₃의 불완전한 혼합과 부적절한 온도제어로 인해 일정 탈질율의 제어가 어렵고, 고탈질율을 원할 때 미반응 NH₃의 배출이 증가한다는 것 등으로 좀더 진보된 기술의 개발이 시급한 실정이다.⁵⁾

본 연구에서는 NO를 제거하기 위해 건식법중의 하나인 흡착제를 이용한 흡착제거법을 사용하여 연구를 수행하였다. 흡착제를 제작하기 위한 지지체로서 큰 표면적을 가진 γ -알루미나를 이용하였으며, 첨가제로서는 Maxwell 등에 의해 이미 NO와의 반응성을 확인한 KOH를 이용하였다.⁶⁾

II. 실험

1. 실험장치

KOH로 처리된 γ -알루미나의 NO제거효율을 확인하기 위한 fixed bed type 반응기는 길이가 45 cm, 외경이 2.5cm이며 3단 분리를 하여 반응부분의 결합 및 조립이 용이하도록 제작되었으며, 반응중 시료가스가 누출되는 것을 방지하기 위해 석면 가스킷을 사용하여 조립한 후 실험하였다.

또한 반응기에서 배출되는 시료가스에 섞여 나올 수 있는 미세한 분진들이나 불순물들을 제거하

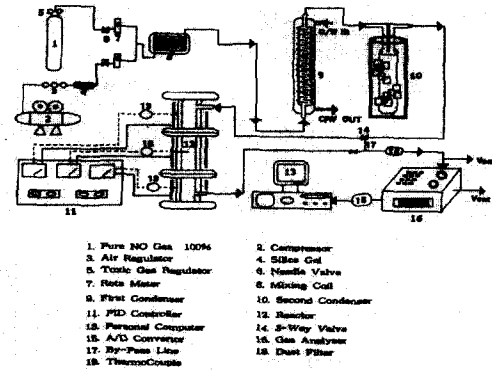


Fig. 1. The schematic diagram of experimental apparatus

기 위해 분석기에 유입되기 직전에 fine dust filter를 사용하여 이를 제거하였다.

NO제거실험이 진행되는 동안 일정한 온도의 유지 및 조절을 위해 K-type의 열전도대(thermocouple)를 열선이 설치되어 있는 내부에 PID controller와 연결해 설치하여 반응부분의 온도를 실험 조건에 맞게 조절하였다.

시료가스는 순도가 100%인 NO가스와 압축공기(Compressed air)를 혼합장치(Mixing coil)로 혼합하여 650~750 ppm이 되도록 한 혼합가스를 사용하였으며, NO 분석기(NO gas analyzer)는 독일 IMR사(社)의 IMR 2800 P를 사용하였으며, NO분석기의 분석결과는 A/D Convertor를 이용하여 컴퓨터에 5~10초 간격으로 기록되게 하였다.

본 연구에서 사용된 반응장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

2. 실험방법

Precipitation법과 Impregnation법으로 제조된 흡착제를 주문진사와 혼합비율이 1:20으로 하여 각각 0.4, 0.8, 1.2 그리고 2.0 g씩을 전체의 혼합된 흡착제 양이 8.4, 16.8, 25.2, 그리고 42 g으로 하여 3 cm, 6 cm, 9 cm, 그리고 15 cm의 높이를 나타내게 충전해 실험하였다.

시료가스의 농도는 650~700 ppm의 범위로 하였으며 농도가 정해지지 않은 것은 100% NO가스의 미세한 유량 조작에도 농도의 변화가 발생하기 때

문이다. 유량은 Rotameter를 각각 사용하여 조절하였으며 전체유량은 분석기의 흡인유량에 맞추어 3 L/min으로 하였다. 이 유량의 범위에서 심한 압력강하나 channeling이 발생하는가를 확인하기 위해 실제 실험에서 사용한 규격과 같은 모의 반응기를 설치해 수은압력계를 장착하여 사전실험을 하였다. 반응시간은 대부분의 경우 1시간으로 하였으나 일부실험에서는 반응시간을 더 짧게 하였다.

실험온도는 100, 150, 200, 그리고 250℃로 하였으며 각각 변수들에 따른 흡착제거 효율이 일정한 경향이 도출될 때까지 반복 실험하였다.

여기서 분석된 데이터를 토대로 하여 얻어진 흡착곡선으로부터 NO의 제거율과 사용된 흡착제 단위질량(g)당 NO의 제거량을 산출하였다.

제거율은 흡착곡선에서 전체 시간동안 반응기에 유입된 NO의 총 농도(그래프 전체의 면적)에 대하여 반응시간동안 흡착제에 의해 제거된 NO의 농도(흡착곡선의 상부면적)를 계산하였다.

$$\text{Removal Efficiency}(\%) = \frac{(\text{NO}_i - \text{NO}_d)}{\text{NO}_i} \times 100$$

where NO_i = NO의 총량

NO_d = NO의 분석된 양

제거된 농도를 구하기 위해 분석된 데이터들을 적분법에 의하여 총 농도에서 분석된 농도를 빼주었다. 분석된 농도는 컴퓨터 소프트웨어에 의해 그 면적을 구하였다. 또한, 사용한 흡착제(g)당 제거된 NO의 양은 단위 흡착제당 제거된 양(mole/g)으로 나타냈다.

Removal Amount (mole/g)

$$= \frac{[(C_{t, re} \times t) \times 1 \text{ mole/L}] / m \times v \times 10^{-6}}$$

where $C_{t, re}$ = 반응시간동안 총 제거된

NO의 농도(ppm, v/v)

t = 반응시간(min)

L_t = t 온도에서 1 mole NO의 부피(L)

v = 반응동안의 유량(L/min)

m = 사용된 흡착제의 양(g)

III. 결과 및 고찰

1. 흡착제 제조방법과 사용량에 따른 흡착성능

처리하지 않은 γ -알루미나와 KOH를 이용하여 impregnation과 precipitation처리를 한 γ -알루미나의 흡착성능을 비교하기 위해서 유량을 3 L/min로 하고 반응온도는 100℃ 그리고 NO의 초기농도는 각각 669, 688, 그리고 681 ppm으로 하였으며 반응기에 들어가는 흡착제의 양은 2g으로 하여 실험하였다.

실험에 사용한 초기농도가 일정하지 못한 것은 초기의 Pure NO 가스의 유량이나 압력조정장치가 미세한 변화에도 심한 변화를 발생하기 때문이며 제거량이나 제거효율을 계산할 경우 실험에 사용한 초기 농도값을 이용해 계산하였다.

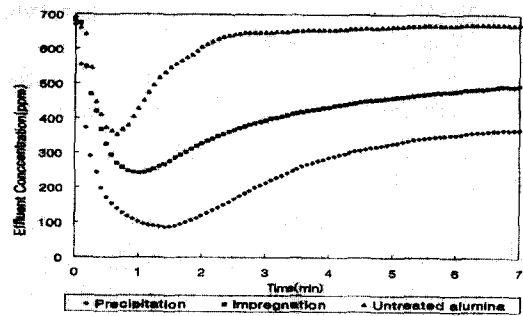


Fig. 2. The effluent concentration of NO precipitated, impregnated and untreated γ -alumina

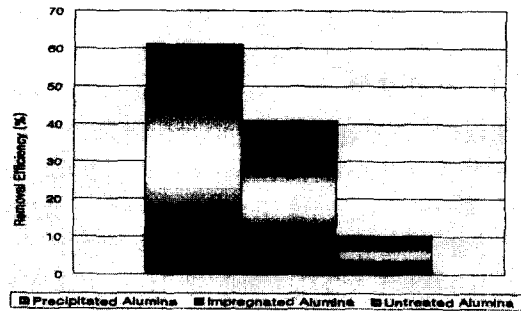


Fig. 3. The removal efficiency of NO in precipitated, impregnated and untreated γ -alumina

그 결과는 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2를 살펴보면 초기의 농도에서 각각의 시료 모두 초반 30~90초 사이에서 급격하게 하강하여 최저농도를 나타내고 있는 것을 볼 수 있는데 처리하지 않은 γ -알루미나의 경우에는 반응시작 30초에 350 ppm의 최저농도를 나타내고 있으며 impregnation처리한 γ -알루미나는 반응시작 60초에 250 ppm을 나타내고 있다. 그리고 precipitation 처리한 γ -알루미나의 경우에는 90초에서 80 ppm의 최저농도를 나타내고 있다. 그리고 3가지 곡선 모두에서 다시 급격하게 유출농도가 증가하기 시작하여 처리하지 않은 γ -알루미나는 거의 초기 유입농도에 달하는 농도로 정상상태(steady-state)를 나타내고 있으며 KOH를 사용해 처리한 impregnated γ -알루미나는 거의 500 ppm에서 일정한 유출농도를 보였으며 precipitated γ -알루미나는 350 ppm 정도에서 일정한 배출농도를 보였다. 그리고 유량 3 L/min, 반응온도 100 °C로, NO의 초기농도를 각각 699, 688, 681 ppm으로 하고, 반응기에 유입 흡착제의 양을 2g으로 실험한 결과는 Fig. 3이다. Fig. 3에서 단위 흡착제 g당 제거된 NO의 제거효율을 나타내면 처리하지 않았을 경우는 10.2%, impregnation 시켰을 경우엔 40.7%, 그리고 precipitation 시켰을 경우에는 61%의 제거효율을 나타내었다.

또한 흡착제의 양은 일정하게 유지하고 Channeling을 방지하기 위해 혼합한 모래의 양을 변화시켜 최대의 제거효율을 보이는 흡착제의 충전량

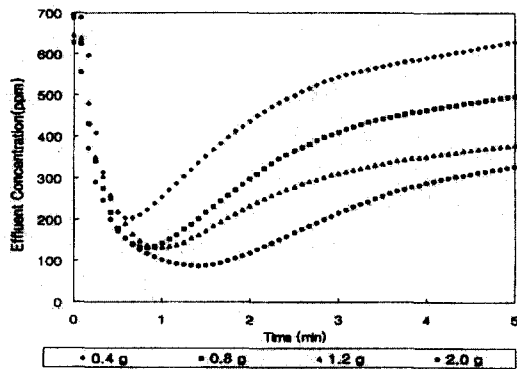


Fig. 4. The effluent concentration of NO in packing height of adsorbents

을 관찰하기 위해서 수행한 실험에서는 반응기의 예열온도와 반응기 온도를 앞에서 실험한 조건과 동일한 조건인 각각 100°C로 하였고 흡인유량은 3L/min로 조절한 후 수행하였다. 이때 γ -알루미나의 양을 각각 0.4, 0.8, 1.2, 그리고 2.0g으로 주문진 표준사와 혼합하여 반응기의 높이가 3, 6, 9, 15 cm가 되도록 설치하였으며 Fig. 4는 실험결과를 보여주고 있다.

Fig. 4에서 보면 흡착제의 제조방법에 대한 영향을 비교하기 위한 실험에서와 같이 흡착제의 양이 많을수록 제거가 잘되는 것으로 나타나고 있다. 4가지 실험에서 모두 초기 NO의 유입농도는 (650~700 ppm)으로 유지하여 시작하였으며, 온도와 유량은 각각 100 °C, 3L/min으로 하였다. 흡착제의 양이 0.4 g일 경우 흡착시작 50초 부근에서 200 ppm의 최저농도를 기록하며 곧바로 상승하기 시작해 5분 정도에서 거의 유입농도에 이르게 된다. 2g을 사용한 경우는 90초 부근에서 90 ppm의 최저농도를 나타내며 서서히 5분까지 상승하는 것을 볼 수 있다.

여기서 계산된 제거효율이나 제거량은 흡착제 제조방법에 따른 변화를 알아보기 위한 실험에서는 초기 7분 동안, 흡착제 충전높이에 따른 변화를 알아보기 위한 실험에서는 초기 5분의 시간 동안 각각의 초기 유입농도를 초기농도(Co)로 정하여 계산한 것이다.

2. 온도변화에 대한 흡착성능

본 실험에서는 KOH수용액 양을 100 mL, 150 mL, 그리고 200 mL 등의 세 가지로 변화시켜 precipitation법으로 흡착제를 제조하여 이중 2g을 주문진 표준사와 혼합하여 반응기에 충전 한 후 각각 100 °C, 150 °C, 200 °C, 그리고 250 °C 등의 네 가지의 온도로 변화시켜 NO 가스의 흡착성능을 측정하였다. 반응온도의 설정은 배출가스의 온도기준으로 하였기 때문에 매우 높거나 상온의 온도는 실험변수에서 제외하였다. 그리고 KOH수용액의 양 또한 20g의 처리하지 않은 γ -알루미나와 precipitation시키기 때문에 100 mL이하의 양에서는 흡착제를 만들기 위해 혼합할 수 없으며 200 mL이상에서는 반응시켜 건조시킨 후 대기상태에 노출

되면 KOH의 OH성분이 쉽게 대기수분과 결합해 끈적한 상태로 변하여 그 이상의 양에서도 흡착제를 제조할 수 없었다.

가. 1 mole KOH 100 mL

흡착제를 만들 때 1 mole의 KOH 100 mL와 γ -알루미나 20 g을 혼합하여 precipitation법으로 흡착제를 제조하고 이 흡착제의 온도변화에 대한 흡착성능을 측정하였다. 온도가 NO의 제거율에 미치는 영향을 나타내는 흡착곡선과 제거율을 요약하면 Fig. 5~7과 같다.

흡착제 제조시에 사용된 KOH의 양을 100 mL로 하여 100 °C, 150 °C, 200 °C, 그리고 250 °C 등의 네 가지 온도로 하여 NO가스의 흡착성능을 나타낸 Fig. 5에서는 온도를 250 °C로 하였을 때보다 100 °C로 하였을 때 더 좋은 흡착성능을 나타냈다.

이 실험에서 측정된 흡착곡선을 살펴보면 100 °C에서는 반응시작 10분까지 170 ppm까지 서서히 농도가 줄어들며 10분이 지나면서 완만하게 농도가 증가하고 있다. 하지만 250 °C에서 행한 실험에서는 반응시작 5분 정도까지는 100 °C의 경우처럼 농도가 줄어들다가 5분 지점에서 320 ppm의 최저농도를 기록하고 거의 나머지 55분 동안 거의 증가하지 않는다. 제거 효율을 보면 (Fig. 8) 100 °C에서 53%였으며 250 °C에서는 39%로 온도가 증가할수록 제거효율이 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

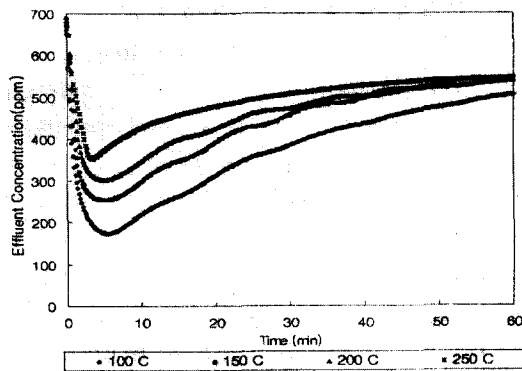


Fig. 5. The effluent concentration of NO in various reaction temperature of 1 mole, 100 mL KOH

이는 흡착온도가 낮을수록 잘된다는 것을 확인한 것이며, 이후의 KOH수용액을 150 mL와 200 mL로 하여 실험한 결과에도 같은 경향을 보이고 있다.

나. 1 mole KOH 150 mL

흡착제 제조시에 사용된 KOH의 양을 150 mL로 하여 100 °C, 150 °C, 200 °C, 그리고 250 °C 등의 네 가지의 온도로 하여 NO가스의 흡착성능을 나타낸 것으로 Fig. 6에 나타내었다.

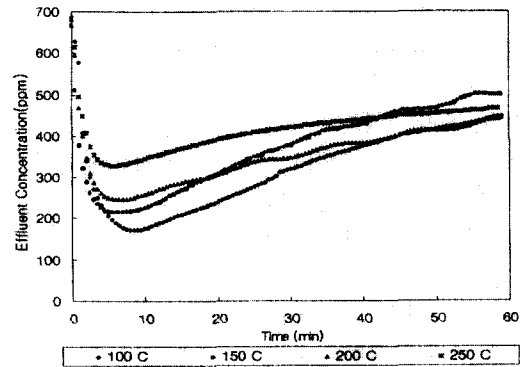


Fig. 6. The effluent concentration of NO in various reaction temperature of 1 mole, 150 mL KOH

온도를 250 °C로 하였을 때 보다 100 °C로 하였을 때 더 좋은 흡착성능을 나타냈다. 이 실험에서 측정된 흡착곡선을 살펴보면 100 °C에서는 반응시작 7분까지는 180 ppm으로 서서히 농도가 줄어들며, 7분이 지나면서 완만하게 농도가 증가하고 있다.

250 °C에서 행한 실험에서는 반응시작 4분정도까지는 100 °C의 경우처럼 농도가 줄어들며 5분지점에서는 360 ppm의 최저농도를 기록하고 거의 나머지 55분 동안 KOH수용액이 100 mL인 경우와 거의 유사하게 증가한다. 제거 효율을 보면 (Fig. 8) 100 °C에서 45%였으며 250 °C에서는 26%로 온도가 증가할수록 제거효율이 감소하고 있다.

다. 1 mole KOH 200 mL

KOH 200 mL와 γ -알루미나 20 g을 혼합하여 흡착제를 제조하였고 실험결과는 Fig. 7에 나타냈다.

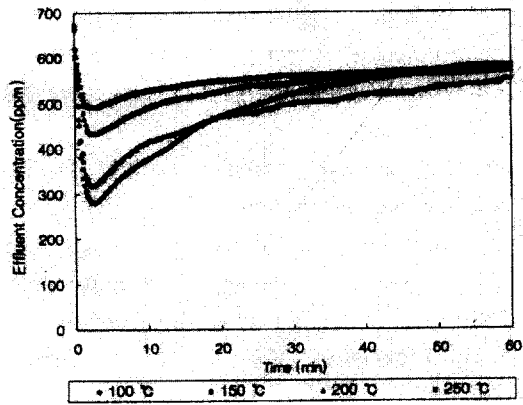


Fig. 7. The effluent concentration of NO in various reaction temperature of 1 mole, 200 mL KOH

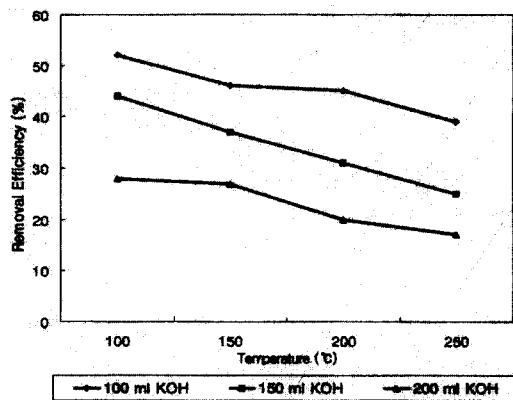


Fig. 8. The removal efficiencies on 1mole KOH treated γ -alumina

흡착제 제조에 사용된 KOH의 양을 200 mL로 하였을 때 반응온도에 따른 흡착성능을 나타낸 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 제거율이 매우 좋지 않게 나타났다. 특히 250 °C의 온도에서 NO의 흡착성능을 측정할 경우에는 최저농도가 100 °C, 150 °C, 200 °C, 그리고 250 °C에서 각각 280 ppm, 315 ppm, 420 ppm, 그리고 490 ppm으로 매우 높을 뿐 아니라 포화상태에 도달하는 시간도 매우 짧고 최저농도에서 거의 증가하지 않고 수평으로 곡선이 나타나고 있다. 그때의 제거효율도 Fig. 8에서 보는 바와 같이 각각 28%, 28%, 20%, 그리고 17%로 매우 낮다.

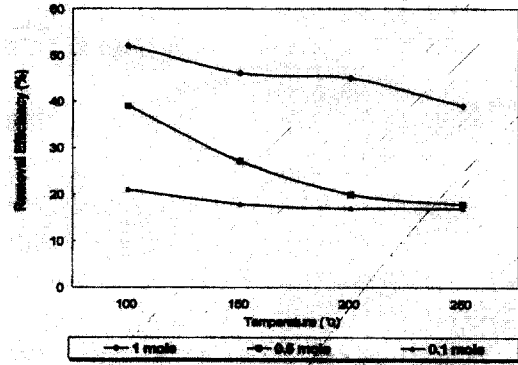


Fig. 9. The removal efficiency of NO in various KOH mole concentration

3. KOH수용액의 몰농도에 대한 영향

KOH수용액의 몰농도에 대한 영향을 살펴보기 위해 수용액에 농도를 1 mole, 0.5 mole, 그리고 0.1 mole로 변화시켜 흡착제 제조방법의 결정과 흡착제 양의 결정실험에서 행했던 조건으로 온도와 유량이 각각 100 °C, 3 L/min으로 실험하였다.

실험결과는 농도가 증가할수록 제거효율이 상승하고 있다. 이는 흡착제나 지지체 자체의 물리적인 특성보다는 KOH의 양이나 몰농도와 같은 요인에 의해 지배받는다고 할 수 있다. 기존의 연구에 따르면 KOH를 처리한 알루미나를 사용하였을 경우 KOH를 처리하지 않은 알루미나를 사용한 때보다 수배의 향상된 흡착성능을 나타내고 있었다.⁷⁾ 따라서 사용되는 최적의 KOH의 양을 측정하기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다.

IV. 결론

KOH로 처리한 γ -알루미나를 흡착제로 사용하여 배연탈질 특성을 측정한 실험에서 다음과 같은 사항들이 확인되었다.

1. KOH로 γ -알루미나를 처리하는 방법별로 NO의 제거효율을 측정한 결과 KOH로 처리하지 않은 γ -알루미나는 10.2%, 함침(impregnation)처리한 γ -알루미나는 40.7%,

그리고 침전(precipitation)처리한 것은 61%의 제거효율을 나타내어 침전 처리한 흡착제의 처리효율이 가장 우수 하였다.

2. γ -알루미나를 KOH로 침전 처리한 경우 흡착제의 충전량별 흡착효율은 각각 0.4 g(29%) < 0.8 g(47%) < 1.2 g(53%) < 2.0 g(71%)로 높아 흡착제의 양이 많을수록 처리효율이 높음을 나타내었다.
3. KOH의 농도의 영향은 1 mole, 0.5 mole, 그리고 0.1 mole 등 3가지 경우에 대해 측정된 결과 100℃의 흡착반응온도에서 1 mole(53%) > 0.5 mole(39%) > 0.1 mole(21%)의 순으로 높아 KOH의 몰농도가 증가할수록 NO의 제거효율이 우수한 것으로 나타났다.
4. 흡착반응온도의 영향은 산업체에의 배출가스 온도범위인 100~250℃에서 100℃, 150℃, 200℃, 그리고 250℃ 등 4가지 온도에서 측정된 결과 KOH의 양과 농도에 관계없이 모든 조건에서 온도가 낮을수록 높은 효율을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. M. S. Peters. : Important Chemical Reactions in Air Pollution Control, CEP Symp. Ser., Vol. 67, No. 115, p.1, 1985.
2. Lim, K.J., et al. : Environmental Assesment of

Utility Boiler Combustion Modification NOx Controls-vol. I : Technical Results, EPA-600/7-80-075a. Washington, D.C: U.S. Environmental Protection Agency, 1980.

3. Byong-Yong Lee, Choon-Woo Lee, Jae-Ho Bae, Byeong-Seon Shin and Suk-Jin Choung, : The Studies on the Lanthanoid Perovskite Type Catalysts to Remove NOx under SOx Existence from Stationary Sources, HWA-HAK KONGHAK Vol. 35, No. 4, August, 1997.
4. U.S.EPA. : Control Techniques for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources (revised 2nd ed.). EPA-450/3-83-002. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1983.
5. 박달령, 박형상. : NO 직접분해 촉매에 관한 고찰, Catalysis, Vol, 11, NO. 1, 1995.
6. Maxwell R. Lee, Eric R. Allen, John T. Wolan, and Gar B. Hoflund, : NO₂ and NO Adsorption Properties of KOH-Treated γ -Alumina, Ind. Eng Chem. Res., 37, 3375-3381, 1998
7. Kokkinos, A. : Reburning for Cyclone Boiler Retrofit NOx Control, EPRI Journal, December 1992.