

제올라이트의 아황산가스흡·탈착특성

박현희 · 모세영

충북대학교 공과대학 환경공학과

Adsorption characteristics of the zeolite for flue gas desulfurization

Hyun-Hee Park · Se-Young Mo

National Chungbuk Univ., Dep't of Environmental Engineering

Abstract

The desorption characteristics of NaY zeolite, of which Si/Al ratio is 2.36, was measured at 25°C and 150°C so as to be used practically as a adsorbent for separation of sulfur oxides from flue gas, for which adsorption and desorption cycles at 25°C were repeated four times and that at 150°C was done one time. As a result it took 30.8 at 150°C and 164.1 minutes in average at 25°C to reach equilibrium condition. It means that regeneration of the NaY zeolite can be done below 150°C so that zeolite can be used for flue gas desulfurization.

I. 서 론

청정연료 또는 저유황연료를 사용하도록 하는 정부의 강력한 유도정책으로 인해 1990년대 중반부터 대기중의 아황산가스농도가 점차 감소하는 추세에 있기는 하지만 산업규모가 계속해서 확대되고 있어 이와 같은 감소추세가 계속될 것으로 기대할 수만은 없고, 더욱이 오염성분의 배출규제가 점점 강화될 것 일뿐만 아니라 장기적으로는 석유자원의 고갈로 인한 저급고유황석탄의 이용가능성도 염두에 두어야 하기 때문에 기존의 탈황반응기들 보다 탈황효율이 높고 전체공정을 한층 간단하게 하므로써 탈황효율과 경제성을 한 단계 향상시킬 수 있는 새로운 탈황공정의 개발이 요구되고 있다. 따라서 운전의 용이성과 처리효율면에서 다른 공정들에 비해 유리한 흡착공정에 관심이 모아지고 있으며, 흡착제로서는 선택적 흡착능이 탁

월한 제올라이트가 훌륭한 탈황흡착제로 사용될 수 있을 것으로 기대되고 있다. 그러나 제올라이트의 합성 및 촉매작용, 그리고 각종 유기물질에 대한 선택적 흡착특성에 관해 매우 많은 다양한 연구들이 수행되어온 것과는 달리 탈황특성에 관한 지금까지의 연구들은 제올라이트를 현장에서 바로 활용할 수 있을 만큼 충분하지 못한 것으로 판단된다. 즉 지금까지 수행된 연구들을 통해 제올라이트에 흡착된 아황산가스의 산소원자들과 유황원자의 위치가 확인되어 유황원자의 흡착형태가 측정되고¹⁾, 제올라이트의 Si/Al 비와 SO₂의 흡착형태 및 흡착위치와의 관계가 규명되었으며²⁾, 또한 mordenite와 pentasil zeolites에서 아황산가스, 수증기, 그리고 탄산가스 등 3가지의 혼합가스에 대한 흡착 및 동적거동형태(adsorptive and kinetic behavior)가 측정되고³⁾, 실험실규모의 흡착탑에서 아황산가스의 농도, 흡착체의 충전량, 그리고 공간

속도 등을 측정변수로 3가지 형태의 A형 및 NaX형 지올라이트에 대한 평형흡착량과 파과시간이 측정⁴⁾되는 등 제올라이트가 배연탈황용 흡착제로 사용될 수 있음이 확인되었으나, 오염성분의 제거를 위한 흡착공정에서 필수적인 탈착 및 재생특성에 대한 연구가 거의 없어 이에 대한 연구가 요망되고 있다.

따라서 본 연구에서는 제올라이트를 배연탈황용으로 실용화하기 위해 요구되는 제올라이트의 탈착특성을 측정하되 배연탈황을 위한 실용화의 기초자료를 마련하고자 하였으며, 이를 위해 먼저 가장 일반적인 형태인 NaY형 제올라이트를 택하여 질소가스에 아황산가스를 혼합시킨 모사가스를 시료로 사용하여 흡착→탈착→흡착공정을 반복하는 실험을 수행하였고 탈착은 온도가열식재생방법(Temperature-swing regeneration technique)을 택하여 온도의 영향을 함께 측정하고 그 결과를 분석하였다.

II. 실험장치 및 방법

흡착장치는 시료가스실린더-흡착탑-분석기-A/D 변환기(converter)-기록장치(computer)로 구성하였으며(Figure 1), 흡착반응기는 내경과 높이가 각각 10 mm와 200 mm인 스테인레스스틸제(SUS 316)판으로서 바닥으로부터 10 mm되는 곳에 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 의 금속휠터(filter)를 설치하였고, 상단(上端)은 나사식으로 하여 실험시작 전과 완료 후에 마개를 쉽게 여닫을 수 있도록 하였으며 마개안쪽에는 실험 중 제올라이트입자의 비산유출을 방지하기 위한 스테인레스망을 끼워 넣을 수 있도록 하였다. 또한 흡착반응기는 실험온도로 가열하고 실험중 그 온도를 유지할 수 있도록 하는 자동온도제어장치(temperature control system)를 갖춘 가열노(furnace) 속에 설치하였으며 가열노의 가열기(heater)는 반응기내

의 온도에 의해 조절되도록 하였다. 시료흡착제로 사용한 NaY형 제올라이트는 세공의 직경(pore diameter)이 7~8 nm이고 Si/Al 비가 2.36(Y(2.4))과 40(Y(40))인 두 가지(Aldrich Chemical社)를 사용하였고 흡착실험은 2가지 제올라이트 모두 3 cm와 7 cm 등 2가지 높이로 충전하여 수행하였으며 흡착온도는 25°C로 하였다. 시료가스는 질소가스에 아황산가스의 농도가 1500 ppm되도록 혼합시킨 실린더가스이며 정압기(regulator) 및 needle valve와 유량계를 통해 실험압력(2 kg/cm²)과 정해진 양(1 l/분)으로 조절하여 흡착반응기로 공급되도록 하였고, 흡착반응기를 통과하여 SO₂가 제거된 시료가스는 아황산가스분석기(영국 시그널社 Microprocessor)로 도입되어 제거되지 않은 잔류아황산가스농도를 정해진 시간간격(0.8초)으로 분석/측정되고 측정된 결과는 A/D converter에서 digital신호로 변환되어 컴퓨터로 보내져 저장된다. 두 가지 제올라이트에 흡착된 양은 수치해석적 방법(SIGMA PLOT)에 의해 산출한 후 충전량으로 나누어 제올라이트 단위질량 당 흡착된 아황산가스의 양, 즉 흡착용량(adsorption capacity)을 산출하였다.

탈착공정은 두 가지 흡착제들 중 Y(2.4)에 대해 7 cm 높이로 충전한 경우에 대해서만 실험하였고, 흡착공정을 완료한 후 탈착공정으로 전환하여 시료가스 대신 탈착온도로 예열시킨 탈착가스(질소)를 분당 1 l씩 반응기로 주입하여 흡착공정과 동일한 방법으로 시행하였다. 또한 온도가열식재생방법에서의 온도의 영향을 검토하기 위해서 탈착온도를 25°C와 150°C 등 두 가지로 하였으며, 25°C에서는 흡/탈착공정을 연속해서 4회 반복하였고 100°C에서는 1회만 하였다.

각 시료 제올라이트의 물성치는 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Physical properties of adsorbents

Adsorb.	Prop.	Si/Al ratio (mol/mol)	Pore size (nm)	BET Surface area (m ² /g)	Particle size (mm; $\phi \times L$)
Y(2.4)		2.346	0.7~0.82	825.1743	2×4
Y(40)		40	"	759±1.831	"

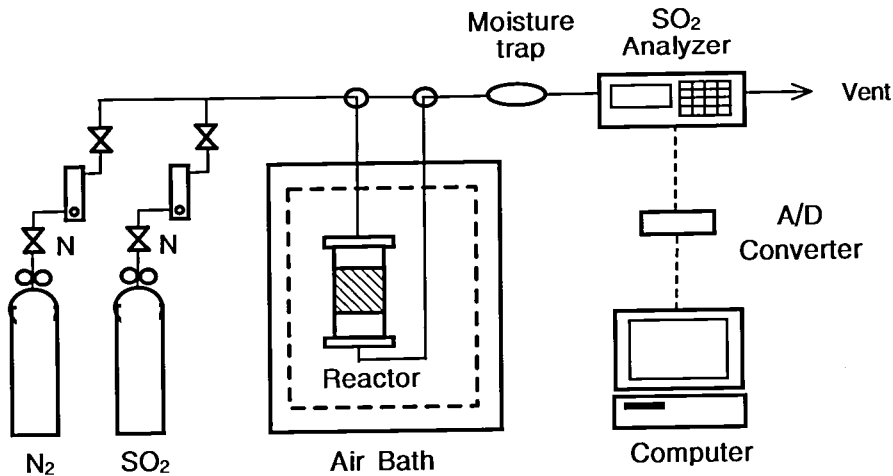


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipments

III. 실험결과 및 분석

흡착반응기에 Si/Al 비가 각각 2.36(Y(2.4))과 40(Y(40))인 두 가지 Y형 제올라이트를 각각 3 cm와 7 cm씩 충전시키고 흡착온도를 25°C로 유지시킨 후 아황산가스의 농도가 1500 ppm인 시료가스를 2 kg/cm²의 압력으로 분당 1ℓ씩 주입하여 아황산가스를 제거시킨 후 잔류 아황산가스의 농도를 측정된 결과는 Fig. 2와 3이며, 이 측정결과에 의해 두 가지 제올라이트의 파과시간과 SIGMA PLOT에 의해 산출한 흡착량을 충전량으로 나눈 흡착용량(흡착제 단위질량 당 아황산가스의 포포화흡착량)은 Table 2와 같다. 즉 시료농도의 5%가 배출될 때를 기준으로 하였을 때 Y(2.4)에서의 파

과시간(Fig. 2)은 3 cm와 7 cm를 충전하였을 때 각각 29.6분과 65.9분이고 흡착용량은 0.121 과 0.912 g SO₂/g 제올라이트며, Y(40)의 파과시간과 흡착용량은 각각 약 0.1분과 0.3분 및 0.0031 과 0.0019 g SO₂/g 제올라이트로서 Y(2.4)의 흡착용량이 Y(40)의 그것에 비해 39배와 480배 더 크다. 3 cm와 7 cm로 충전하였을 때의 질량은 Y(2.4)의 경우 각각 1.505 g과 3.521 g이고 Y(40)의 경우에는 각각 1.100 g과 2.5680 g이다.

이와 같은 결과는 세공의 직경은 7~8 nm로 두 가지가 유사하지만 Si/Al 비가 클수록 크게 달라서 SO₂의 흡착능이 감소하기 때문이며, 선행연구자들^{3,5)}의 연구결과와 일치한다.

Y(2.4)에 대해 7 cm로 충전한 경우에 대해 25°C

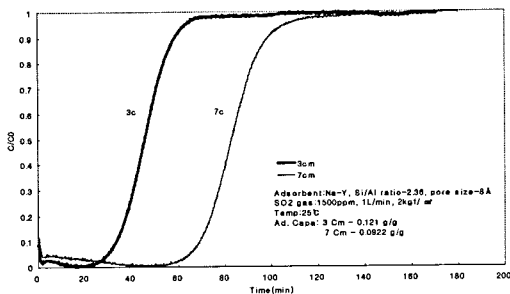


Fig. 2. Breakthrough curves measured at 25°C for NaY(2.4) packed at 3 and 7 cm in height

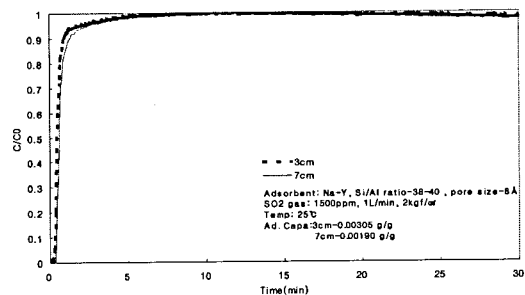


Fig. 3. Breakthrough curves measured at 25°C for NaY(40) packed and 3 and 7 cm in height

Table 2. Results of measurement

Adsorption or Desorption	Prop.		Packing height cm(mass)	Break. time (min)	Adsorption capacity (g SO ₂ /g Z)
	Sorbent				
Adsorption	Y(2.4)		3(1.505 g)	29.6	0.121
			7(3.521 g)	65.9	0.912
	Y(40)		3	0.1	0.0031
			7	0.3	0.0019

Table 3. Results of measurement.

Temperature		25°C					150°C
No. of op. cycles (times)		1	2	3	4	ave.	1
Op. time (minute)	Adsorp.	113.8	73.8	161.5	130.8	135.4	115.4
	Desorp.	107.7	173.8	164.6	153.8	164.1	30.8

와 150°C에서 시행한 흡·탈착실험결과는 Figure 4이며, 이 실험에서의 평형도달시간은 Table 3과 같다.

이 실험결과에 의하면 흡착공정의 경우 25°C에서 평형도달시간은 흡·탈착공정의 반복회수(number of operation cycles)가 증가할수록 전반적으로 감소하는 경향을 나타내고 있고 150°C에서의 평형도달시간은 115.4분으로서 25°C에서의 값에 비해 짧다. 이는 실제공정에서 완전재생이 이루어지지 않으며 온도가 높을수록 흡착용량이 감소하

는 일반적인 물리흡착특성을 나타내는 매우 합리적인 실험결과이며, 25°C에서의 탈착공정의 경우에도 첫 번째 공정에서의 평형도달시간이 현저히 짧은 것을 제외하고는 흡착공정에서와 같이 흡·탈착공정의 반복회수가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있어 흡착공정에서 평형도달시간이 짧아질수록 흡착용량이 또한 감소하고 따라서 재생시간이 짧아질 것이기 때문에 본 실험측정값이 합리적임 알 수 있다. 한편 150°C의 탈착공정에서 평형도달시간은 30.8분으로서 25°C에서의 평균평형도달시간 164.1분(다른 값들에 비해 현저히 작은 첫 번째 공정의 값을 제외)에 비해 현저히 짧고, 또한 대부분의 탈착공정에서의 재생시간(약 1시간)⁶⁾보다도 짧다. 이와 같은 결과는 제올라이트에서의 탈착재생은 150°C이하의 온도에서 충분히 이루어질 수 있고, 따라서 제올라이트가 배연탈황용 흡착제로서 매우 유용하게 사용될 수 있을 것임을 의미한다.

IV. 결론

제올라이트를 배연탈황용으로 사용할 수 있도록 하기 위해 요구되는 제올라이트의 탈착특성을 측정하므로써 배연탈황을 위한 실용화의 기초자료를 마련하기 위해 NaY형 제올라이트와 SO를 질소가

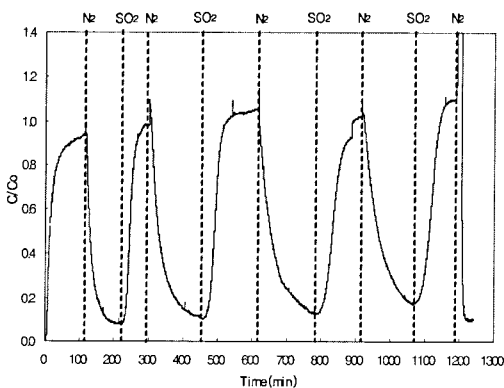


Fig. 3. Adsorption and desorption curves for NaY(2.4) packed at 7 cm in height at 25 and 150°C

스에 혼합시켜 1500 ppm가 되도록 한 시료가스를 사용하여 실시한 흡·탈착실험을 통해서 제올라이트가 배연탈황용 흡착제로서 매우 유용하게 사용될 수 있을 것임을 확인하였으며 실험내용을 요약하면 아래와 같다.

1. Si/Al 비가 2,346인 NaY형 제올라이트 Y(2.4)에서의 파과시간(Figure 2)은 3 cm와 7 cm를 충전하였을 때 각각 29.6분과 65.9분이고 흡착용량은 0.121 과 0.912 g SO₂/g 제올라이트며, Si/Al 비가 2,346인 NaY형 제올라이트인 Y(40)은 각각 약 0.1분과 0.3분 및 0.0031 과 0.0019 g SO₂/g 제올라이트로서 Y(2.4)의 흡착용량이 Y(40)의 그것에 비해 39배와 480배 더 크고 이와 같은 결과는 선행연구자들의 실험결과와 일치한다.
2. Y(2.4)에 대해 7 cm로 충전한 경우에 대해 25℃와 150℃에서 시행한 흡·탈착실험에서 흡착공정의 경우 25℃에서 평형도달시간은 흡·탈착공정의 반복회수(number of operation cycles)가 증가할수록 전반적으로 감소하고 150℃에서의 평형도달시간은 115.4분으로서 25℃에서의 값에 비해 짧아 실제공정에서 완전재생이 이루어지지 않으며 온도가 높을수록 흡착용량이 감소하는 일반적인 물리흡착특성을 잘 나타내었다.
3. 150℃의 탈착공정에서 평형도달시간은 30.8분으로서 25℃에서의 평균평형도달시간 164.1분(다른 값들에 비해 현저히 작은 첫 번째 공정의 값을 제외)에 비해 현저히 짧고, 또한 대부분의

탈착공정에서의 재생시간(약 1시간)⁶⁾보다도 짧다. 이와 같은 결과는 제올라이트에서의 탈착재생은 150℃이하의 온도에서 충분히 이루어질 수 있고, 따라서 제올라이트가 배연탈황용 흡착제로서 매우 유용하게 사용될 수 있을 것임을 의미한다.

참 고 문 헌

1. Smith, J. V. : *Molecular Sieve, Soc. of Chem., London*, pp. 28, 1969.
2. S.D. Kirik, A. A. Dubkov, S. A. Dubkova, O. M. Sharonova, and A. G. Anshits : X-ray powder diffraction and t.p.d. Study of SO₂ adsorption on type Y zeolite," *Zeolites*, Vol. 12, March, 292-298, 1992.
3. J. Tanet, M. Eic^{*} and R. Desai : Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites, *Gas, Sep. Purif.* Vol. 9, No. 3, 213-220, 1995.
4. 이재희, 김정국, 양희철, 김준형, 이재근 : 펠렛형 제올라이트를 이용한 이산화황의 흡착특성, *화학공학*, 41, 1, 129-133, 2003.
5. 이재희, 김정국, 양희철, 김준형, 이재근 : 펠렛형 제올라이트를 이용한 이산화황의 흡착특성, *화학공학*, 41, 1, 129-133(2003).
6. Douglas M. Ruthven : *Principle of Adsorption and Adsorption process*, John Wiley & Sons, 342, 1984.