

건식법에 의한 이산화황과 산화질소의 제거(II) - Cu-Ce 및 Cu-7Al의 효율 -

Removal of SO₂ and NO by Dry Sorbent(II) - Efficiency of Cu-Ce and Cu-7Al -

신 창 섭

충북대학교 공과대학 산업안전공학과

(원고접수 : 1993. 10. 4)

Chang-sub Shin

Dept. of Industrial Safety Engineering
Chungbuk National University

(Received 4 October 1993)

Abstract

Flue gas control systems for small-scale combustors must be designed to provide highly effective removal of three criteria pollutants (SO₂, NO_x and particulate matter), and must be safe, reliable and small.

These requirements make dry, regenerative clean-up process particularly attractive and this paper describes a new concept for integrated pollutant control : a filter comprised of layered, gas permeable membranes that act as an SO₂ sorbent, a NO_x reduction catalyst and a particulate filter.

A mixed metal oxide sorbent, Cu-Ce was used as a sorbent/catalyst and the activity was compared with Cu-7Al. The SO₂ removal efficiency of Cu-Ce was increased with temperature increase up to 500°C and the catalytic activity for NO was higher than that of Cu-7Al. By the sulfation of Cu-Ce, the reduction activity was increased at the temperature higher than 350°C. The regeneration of Cu-Ce was very fast and some amount of elemental sulfur was found.

1. 서 론

연소장치에서 발생하는 주요 오염물질로 SO₂, NO_x 및 분진을 들 수 있으며 이들의 처리는 대기보전을 위하여 가장 중요한 요소들이다. 이들 물질을 제거하기 위한 장치로 SO₂에 대하여는 습식탈황법 중 석회석을 이용한 방법이 가장 많이 쓰이고 있고, NO_x는 암모니아를 이용한 환원법이 일반적이며(신창섭, 이태희, 1989), 분진은 전기집진장치 등 많은 종류가 있다.

그러나 작은 공장이나 상업용 빌딩 그리고 가정에서는 이러한 여러 종류의 장치를 구비할 장소도 없고 경제적 제약도 있으며, 특히 이들 장치를 전담으로 운전할 기술자도 확보하기 어렵다. 이러한 조건에서 사용할 수 있는 장치는 간단하고 안전하며 운전이 전문적 기술이 필요하지 않아야 하며, 만일 세가지 오염물질을 동시에 제거할 수 있으면 장치의 간략화, 소형화 등 큰 장점을 가질 수 있을 것이다.

이러한 조건을 만족시키기 위하여는 건식처리방법이 바람직하며, 본 연구에서는 기체가 통과할 수

있는 막으로 구성된 새로운 배기처리장치를 제안하였으며, 이 ceramic monolith는 분진의 처리작용과 함께 여기에 충전된 산화물이 SO₂ 처리반응의 반응물 및 NO_x 제거반응의 촉매역할을 한번에 하게 된다. 이 장치는 움직이는 부분이 없어 고장의 염려가 적고 신뢰성이 높으며, 세가지 오염물질을 한 장치에서 처리하기 때문에 경제적이며, 부피에 대한 표면적비가 크고, 2차오염물질을 발생시키지 않는 등의 장점을 가지고 있다(K. Benedek, M.F. Stephanopoulos, 1992). 그리고 본 연구에서는 monolith에 충전하는 물질로 Cu-Ce를 사용하였으며 효율이 좋은 것으로 알려진 Cu-7Al과 활성을 비교하여 SO₂ 및 NO_x 제거반응에 대한 각 물질의 특성을 찾고자 하였다.

2. 실 험

2.1 흡착-여과-촉매장치의 구성

본 연구에서 사용한 장치는 연소로의 배기가스 중 SO₂, NO_x 및 분진을 한번에 처리하는 것으로 그림 1과 같이 구성되어 있다. 얇은 다공막의 monolith를 사용하여 한쪽은 빈 공간으로 두고 다른 쪽을 Cu-Ce 혹은 Cu-7Al을 충전한 상태의 것으로, 오염된 공기는 왼쪽으로 부터 들어와 다공막을 통과하면서 분진이 제거되고(S. Sato, M. Tomita, 1982), 흡착물질에 의하여 SO₂는 화학흡착반응으로 제거되며, 이를 촉매로 하여 NO_x는 암모니아와 반응하여 제거되게 된다. 일반적인 펠렛형태의 반응물을 사용하는 장치는 검댕이등으로 인하여 막힘현상이 발생되며, 이에 따라 표면적대 부피의 비율이 떨어져 큰 부피의 장치가 필요한데 반하여 이 장치는 이러한 현상이 나타나지 않기 때문에 작은 장치로도 높은 효율을 낼 수 있는 장점이 있다.

여기서 중요한 것은 이 여과재에서의 흡착-촉매 역할을 하는 물질의 화학적 효율을 높이는 것이다. SO₂ 및 NO_x 제거에 사용할 수 있는 활성물질로는 Cu, Ce, Fe, Mn, Zn 등 많은 물질의 산화물을 들 수 있으며 이중 Cu가 가장 활성이 높은 것으로 알려져 있다(新山 et al., 1976 ; C.S. Shin, H. Niiyama, 1988). 본 연구에서는 활성이 좋은 것으로 알려진 Cu-7Al과 함께 Cu와 Ce를 공침시킨 Cu-Ce를 흡착-촉매 물질로 사용하여 서로의 활성을 비교하였다. Cu-7Al의 경우 Al₂O₃는 흡착-촉매층의 확산제 혹은 담체의 역할을 하며 Ceria도 이와 같은 역할을 함께 하는 것으로 생각되며, 특히 Ce를 사용한 경우 재생반응시 SO₂와 함께 elemental sulfur인 S₂

를 발생시키는 것으로 알려져 있어(K. Benedek, M. F. Stephanopoulos, 1991), 만일 재생시 S₂의 발생량을 증가시킬 수 있으면 재생된 SO₂를 다시 처리해야 하는 문제를 해결할 수 있어 바람직한 흡착-촉매제가 될 수 있을 것이다.

다공성 매체로 본 연구에서는 Corning사의 cordierite를 사용하였으며 같은 축방향으로 주입공기와 배출공기가 움직이는 형태이다. 양쪽이 열려있는 monolith의 구멍을 하나 건너씩 세라믹시멘트로 막고 반대의 끝 부분은 열어놓아 한쪽에서 들어온 공기가 다공막을 통과한 다음 다른 구멍을 통하여 배출되도록 하였으며, 이 때 분진의 여과와 함께 탈황, 탈질반응이 수행된다. 이와 같은 장치의 구조는 일반적인 백하우스 분진처리장치보다 10배의 표면적/부피 비율을 가지며, 두께가 수 mm 밖에 안되기 때문에 압력손실이 아주 작은 장점이 있다.

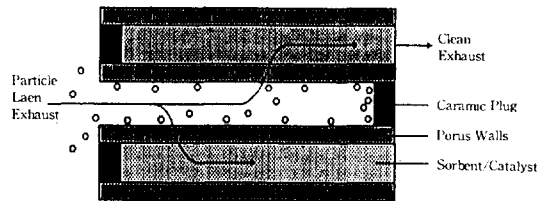


Fig. 1. Ceramic Monolith with Sorbent/Catalyst Material in Clean-Side Channels.

2.2 시료제조

Cu-Ce 분말

Cu-Ce 분말의 제조과정은 처음 Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O 용액과 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 용액을 이온을 제거한 물로 만들어 혼합하고, 다음 Citric acid에 이 혼합용액을 한방울씩 떨어뜨리며 저어준다(P. Courty, C. Marcilly, 1983). 다음으로 이 용액을 95℃에서 35분간 증발시킨 후 진공가열기에서 70℃로 12시간 가열시킨 다음 550℃에서 3시간 소성시켜 제조한다. 제조후 성상은 CuO-CeO₂ 형태의 분말상으로, CuO와 CeO₂가 SO₂ 제거에 효율적인 것으로 알려진 1대 1의 몰비율로 들어 있으며(K. Benedek, M.F. Stephanopoulos, 1991), 이 분말의 표면적은 24m²/g이었다.

Cu-7Al 분말

Cu-7Al 분말은 Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O 용액과 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 용액을 만든 후 이들을 섞은 다음 Citric acid 용액에 이들 혼합용액을 떨어뜨리고 70℃에서 12시간 진공증발시켜 분말을 얻은 후 530℃에서 4시간 동안 소성시켜 제조한다. 제조 후 CuO-7Al₂O₃ 형태로 존재하며 표면적은 38m²/g이었다.

충전 monolith

Coming사의 cordierite에 세라믹시멘트를 사용하여 한쪽 구멍을 막고 외부도 포장한다. 다음으로 citrate 방법으로 만든 Cu-Ce 혹은 Cu-7Al과 methyl cellulose 를 섞은 다음 이를 monolith의 한쪽 방향에 채워 넣고 180℃에서 24시간 건조시키고 530℃에서 3시간 소성시켜 시료를 완성한다.

2.3 실험장치 및 방법

본 연구에서는 두가지 종류의 반응기를 사용하였다. 파이프식 고정층 미량반응기를 사용하여 분말상태의 시료에 대해 실험하였고, 다음으로 직경 1 inch의 스테인레스 반응기에서 충전된 monolith를 사용하여 실험하였다. 실험장치는 그림 2와 같고 반응온도 200℃에서 500℃ 사이에서 실험하였으며, SO₂ 1500ppm, NO 600ppm, NH₃ 600ppm, O₂ 3vol% 그리고 나머지는 N₂인 반응기체를 사용하였고 space velocity는 10,000 hr⁻¹을 기준으로 하였다. 재생반응의 경우는 Cu-Ce는 반응온도 600℃에서, 그리고 Cu-7Al은 500℃에서 재생하였으며, CO 10vol%이며 나머지는 N₂인 재생가스를 사용하였다. 그리고 SO₂의 농도는 TCD형 가스크로마토그래프를 이용하여 측정하였고 NO 및 NO_x의 농도는 chemiluminescent NO_x 분석기를 사용하였다.

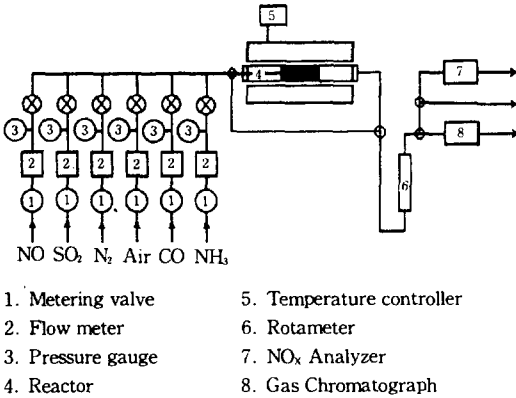
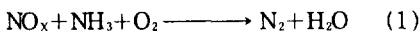


Fig. 2. Schematic of experimental apparatus.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 NO의 환원반응

암모니아를 사용한 촉매에 의한 NO_x 환원반응은 다음과 같다(H. Niyama, et al., 1977).



분말상의 Cu-Ce와 Cu-7Al을 촉매로 사용하여 NO 환원반응을 한 결과를 그림 3에 나타내었다. Cu-Ce의 경우 150℃에서 400℃ 사이에서 반응온도가 높아질수록 전환율이 떨어져 특히 200℃와 250℃ 사이에서 급격한 효율의 감소를 나타내었다. 한편 Cu-7Al을 촉매로 사용한 경우 이와는 달리 300℃에서 최대의 전환율을 나타내었으며 반응온도가 더 낮거나 높은 경우 급격한 전환율의 감소를 나타내었다. 즉 Cu-Ce를 사용한 경우는 이 온도범위에서 낮은 온도를 유지하면 높은 효율을 얻을 수 있으나, Cu-7Al의 경우는 300℃ 부근을 유지하는 것이 좋은 것을 알 수 있다. 그리고 Cu-Ce와 Cu-7Al 모두 반응온도가 높아질수록 전환율이 떨어지는 것은 높은 온도에서 NH₃의 산화반응이 활발해지기 때문으로 추정된다.

한편 NO 제거반응에서 제거반응 후 가스중 NO를 제외한 NO_x의 농도를 나타낸 것이 그림 4이다. (NO_x-NO)의 대부분은 NO₂로 추정될 수 있으며 Cu-Ce의 경우 반응온도가 높아져 전환율이 떨어지면 NO₂의 발생량도 증가하였으나 350℃ 이상에서는 전환율의 감소에도 불구하고 NO₂ 발생량이 떨어지는 것으로 나타나, 높은 온도에서는 NO가 NO₂로 전환되는 비율이 낮은 것을 알 수 있다. 그러나 Cu-7Al의 경우는 NO의 전환율이 낮은 경우 많은 양의 NO₂가 생성되고 이러한 현상은 온도가 높고 낮음에 관계없이 나타났다.

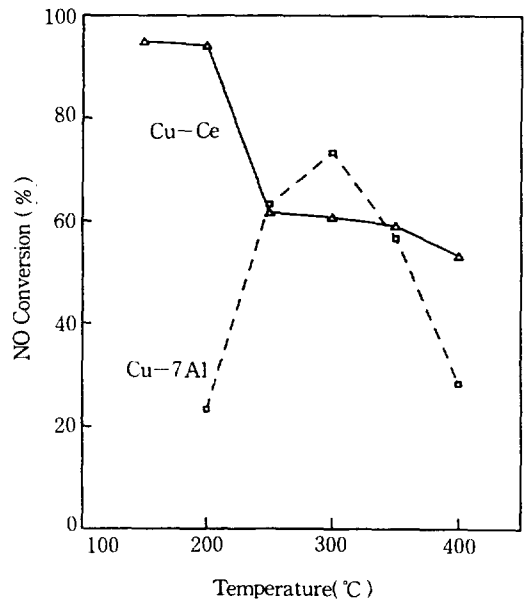


Fig.3. NO conversion by temperature with powder samples.

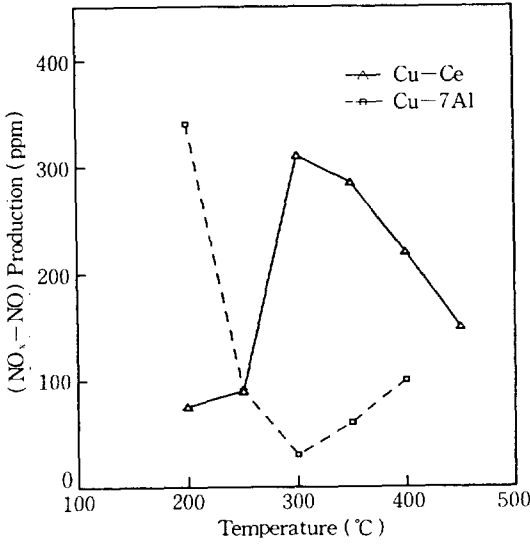
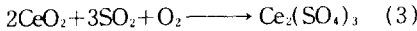
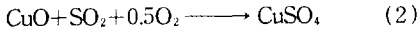


Fig. 4. The production of (NO_x-NO) with powder samples in NO removal reaction.

3.2 SO₂의 제거반응

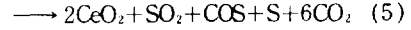
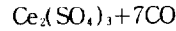
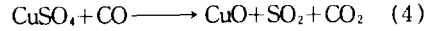
CuO, CeO₂와 SO₂의 반응은 다음과 같다(G. Centi, A. Riva, 1992).



분말상태의 Cu-Ce를 사용한 경우의 반응온도에 따른 SO₂의 제거현상을 그림 5에 나타내었다. 주입되는 SO₂의 농도는 1500ppm으로서 500°C의 경우 t/t*=0.7까지 100%의 전환율을 나타내었고 반응온도가 낮은 경우 SO₂ 제거효율이 떨어졌다. 여기서 t*는 시료중 모든 활성물질이 황화되기 위하여 필요한 이론적 시간으로 시료중 Cu, Ce의 양과 반응기체중 SO₂의 양을 기준으로 계산한 값이다. 그림에서 실선위의 면적은 제거된 SO₂의 총량을 나타내며 500°C에서는 거의 모든 Cu 및 Ce가 SO₂ 제거반응에 참여하는 것을 알 수 있다.

그리고 Cu-7Al의 경우는 400°C에서 가장 SO₂ 제거 효율이 높은 것으로 알려져 있으며(K. Benedek, M.F. Stephanopoulos, 1992) 여기서는 400°C의 경우를 Cu-Ce와 비교하여 그림 6에 나타내었으며, Cu-Ce가 약간 높으나 거의 비슷한 SO₂ 제거효율을 보여주고 있다.

한편 SO₂ 제거반응이 완료되어 모든 활성물질이 화학흡착된 후 10vol%의 CO를 사용하여 재생하였으며 이때의 재생반응은 다음과 같다.



Cu-Ce의 재생반응은 아주 빠른 반응으로, 재생시 발생하는 SO₂를 측정하기 위하여 CO의 농도를 1vol%로 낮추고 실험한 결과를 그림 7에 나타내었

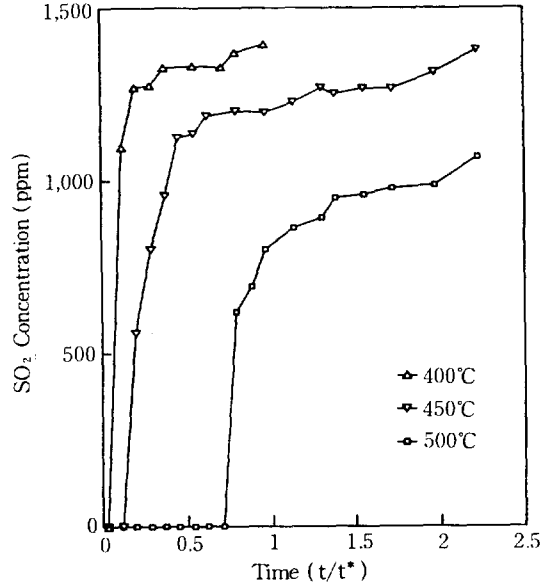


Fig. 5. SO₂ removal reaction with Cu-Ce powder by temperature.

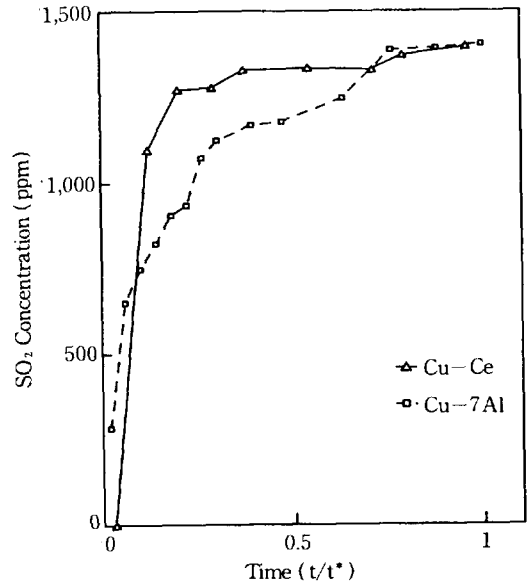


Fig. 6. SO₂ removal reactions with Cu-Ce and Cu-7Al powders at 400°C.

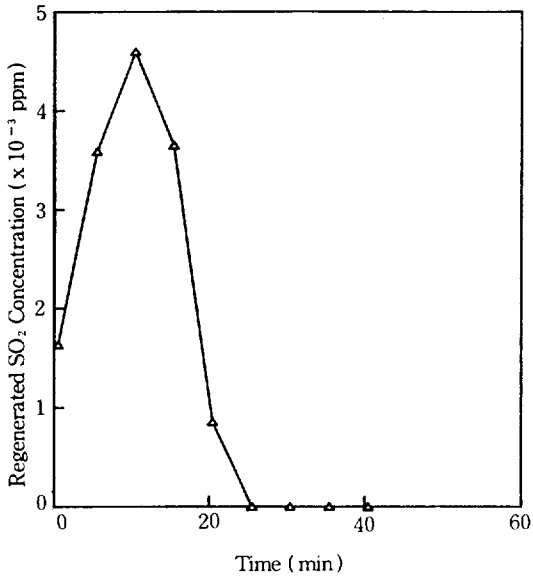


Fig. 7. SO₂ regeneration reaction with Cu-Ce powder at 600°C.

으며 여기서도 빠른 재생현상을 볼 수 있다. 그리고 반응(6)에서 SO₂와 함께 COS 및 S₂도 발생하는 것으로 알려져 있으며 만일 많은 양의 SO₂가 elemental sulfur로 재생되게 되면 재생시 발생하는 SO₂의 추가 처리가 필요 없는 아주 바람직한 공정이 될 수 있을 것이다. 본 실험에서는 정량적인 분석을 하지 않았으나 반응기 배출기 외부에 황색의 고체 황 성분이 재생시 부착 형성되어 측정되었으며, 여기서 재생반응에서 일부가 S₂로 재생되는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 황화시료에 의한 NO 전화

Cu-Ce가 SO₂에 의하여 황화된 경우 이를 촉매로 한 NO 전화율을 그림 8에 나타내었다. Cu-7Al의 경우는 황화에 의하여 300°C 이상의 반응온도에서 전화율이 증가하는 것으로 알려져 있으며, Cu-Ce의 경우도 이와 비슷한 현상을 나타내었다. 즉 300°C를 분기점으로 하여 이 이상에서는 황화되기 전보다 NO 전화율이 증가하였으며 350°C와 400°C에서는 35% 이상의 증가를 나타내었다. 그러나 300°C 이하에서는 오히려 전화율이 떨어져 200°C에서는 아주 낮은 전화율을 나타내었다.

한편, 반응온도 450°C 이상에서는 특이한 현상이 나타났다. 즉, 황화되기 전의 시료나 황화된 후의 시료 모두 온도상승에 따라 전화율이 떨어져 500°C에서는 (-)로 나타났으며, 이는 450°C 이상에서 NO

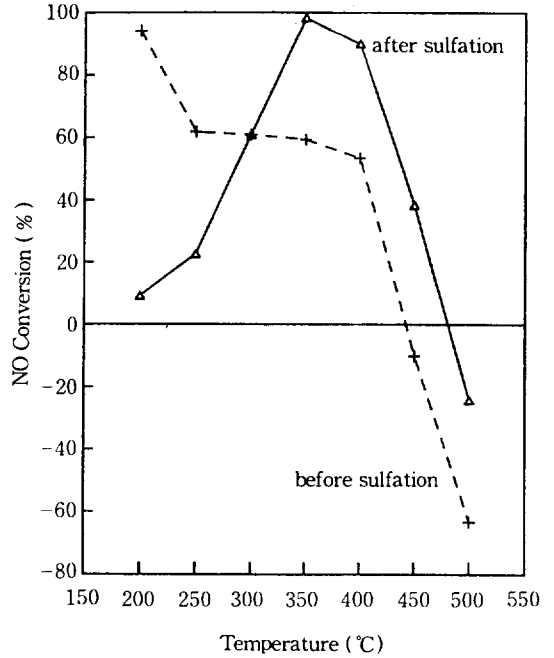


Fig. 8. Effect of sulfation on NO conversion with Cu-Ce powder.

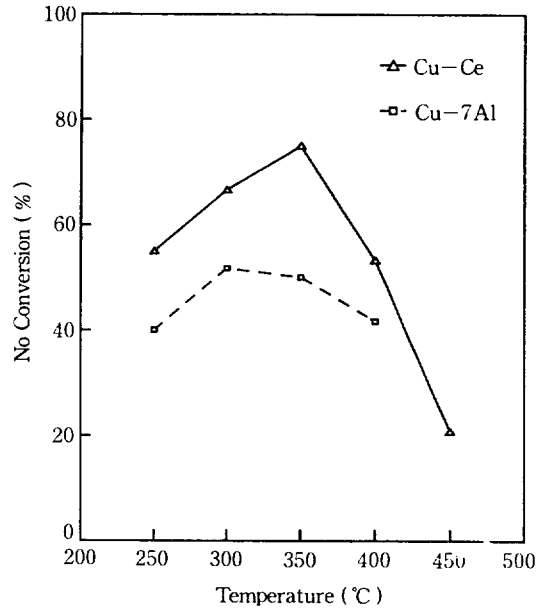


Fig. 9. NO conversion by temperature with: packed monolith.

의 N₂로의 전화보다는 NH₃의 산화에 의한 NO 발생량의 증가가 더 큰 것이 원인일 것으로 생각된다.

3.4 충전 monolith에 의한 SO₂ 및 NO 제거반응

흡착-촉매제를 monolith에 충전시킨 경우의 NO 전화에 대한 효율을 그림 9에 나타내었으며, Cu-Ce의 경우 Cu-7Al 보다 측정온도 범위내에서 항상 높은 NO 전화율을 나타내었다. 분말상태의 시료를 사용한 경우인 그림 3과 비교해 보면 Cu-7Al은 분

말의 경우나 충전된 경우 모두 300℃에서 최대의 전화율을 나타내고 있다. 그러나 Cu-Ce의 경우 분말은 250℃와 400℃ 사이에서 약간의 전화율 감소 현상이 지속되었으나 충전된 경우는 350℃에서 가장 높은 전화율을 나타내고 있어, 충전에 따라 활성의 변화가 나타난 것을 볼 수 있으며, 특히 낮은 온도에서 영향이 크게 나타났다.

Cu-Ce의 충전에 의한 SO₂ 제거효율의 변화를 그림 10에 나타내었다. SO₂ 제거효율이 가장 높은 500℃의 경우 분말상태의 시료와 충전된 시료를 비교한 것으로 충전에 의하여 SO₂ 제거효율이 낮아지고 파과되는 시간도 빨라진 것을 볼 수 있다. 그리고 이보다 낮은 온도에서도 충전에 의하여 비슷한 경향이 나타났으며, 이는 충전된 Cu-Ce 중 일부는 SO₂ 제거반응에 참여하지 못하는 것이 원인일 것으로 추정된다.

Monolith에 충전된 경우 시료의 황화에 의한 NO 전화율의 영향을 그림 11에 나타내었다. 그림 8에서와 같이 황화에 의하여 높은 온도에서 NO 전화율이 증가하고 낮은 온도에서는 전화율이 감소하였으나, 그 경계가 되는 온도가 분말의 경우는 300℃인데 비하여 충전된 경우는 350℃로 높아졌으며, 반응 온도 400℃에서 전화율의 증가가 13% 정도 되어 분말의 경우 35% 보다는 증가율이 낮았다.

그리고 그림의 아랫부분은(NO_x-NO), 즉 NO₂의 발생량을 나타낸 것인데 분말의 경우와는 달리 전화율이 높은 경우 언제나 낮은 NO₂ 발생량을 나타내었다. 황화된 시료의 경우 전화율에 관계없이 낮은 NO₂ 발생을 나타내었으며, 특히 낮은 온도에서 거의 NO₂ 발생이 나타나지 않아 충전된 monolith의 경우 NO 전환촉매로는 황화된 Cu-Ce가 좋은 것을 알 수 있다. 즉, Cu-Ce로 충전된 monolith의 경우 SO₂의 제거효율은 반응온도가 높을수록 좋아지나 NO 환원효율은 300℃ 부근에서 높으므로, SO₂ 제거 효율도 유지하고 NO 환원효율도 어느정도 유지하는 450℃ 부근이 적절한 반응온도라고 생각되며, 이때 Cu-Ce가 황화된 후 NO 환원반응을 하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

분말상태 및 monolith에 충전된 Cu-Ce, Cu-7Al을 흡착-촉매로 사용하여 SO₂ 및 NO 제거실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Monolith에 충전된 Cu-Ce는 Cu-7Al 보다 NO 전화율이 높았으며 350℃에서 최대값을 나타내었다.
2. Cu-Ce에 의한 SO₂ 제거반응시 500℃ 범위에서

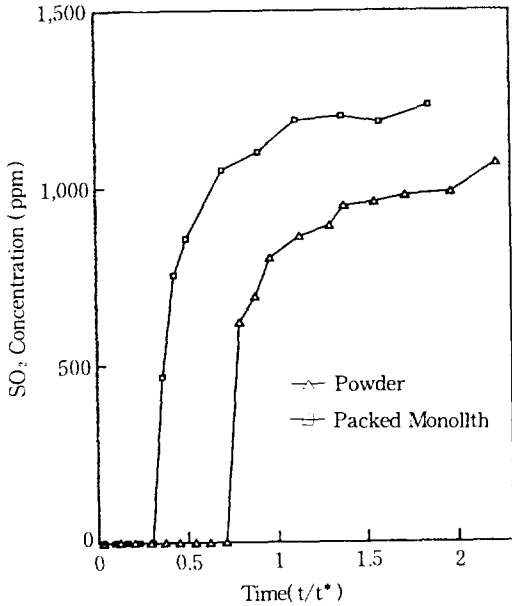


Fig. 10. Effect of packing on SO₂ removal efficiency at 500℃ with Cu-Ce.

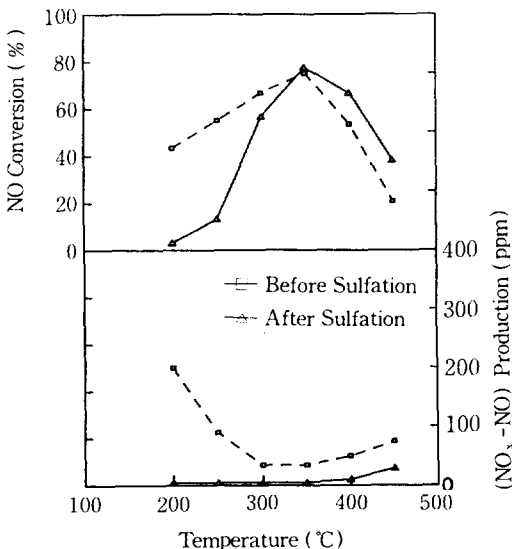


Fig. 11. Effect of sulfation on NO conversion and (NO_x-NO) production with Cu-Ce monolith.

온도가 높아질수록 제거효율이 좋아졌으며, 400℃에서의 제거효율은 Cu-7Al과 비슷하였다. 그리고 monolith의 충전에 의하여 SO₂ 제거효율의 감소가 있었다.

3. Cu-Ce는 황화에 의하여 NO 전화율이 증가하였으나 분말의 경우는 300℃, monolith에 충전된 경우 350℃ 이하에서 전화율이 감소하였다.

4. 황화된 Cu-Ce는 CO에 의하여 빠르게 재생되었으며 이때 일부 SO₃는 elemental sulfur로 재생되었다.

5. Cu-Ce와 Cu-7Al을 monolith에 충전한 경우 NO 제거반응 후 가스중 NO₂의 양은 전화율이 높을수록 감소하였으며, 특히 황화된 Cu-Ce의 경우 아주 낮은 NO₂ 농도를 나타내었다.

〈감 사〉

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 해외 Post-Doc. 연수에서 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Benedek, K., Flytzani-Stephanopoulos(1991) Cross-

Flow, Filter-Sorbent Catalyst for Particulate, SO₂ and NO_x Control, 5th Quarterly Technical Progress Report, MIT, 27 pp.

Benedek, K., M. Flytzani-Stephanopoulos(1992) Cross-Flow, Filter-Sorbent Catalyst for Particulate, SO₂ and NO_x Control 7th Quarterly Technical Progress Report, MIT, 37 pp.

Centi, G. and Riva(1992) Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1947-1955.

Centi, G. and A. Riva(1992) Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1956-1963

Courty, P. and C. Marcilly(1983) Preparation of Catalyst III Elsevier, 485-519

Niyama, H., K. Murata, A. Ebitani, and E. Echigoya, (1977) J. Cat., 48, 194-201

Sato, S. and M. Tomita(1982) Filter for Purifying Exhaust Gas, U.S. Patent App. No. 231118.

Shin, C. S. and Niyama(1988) J. Japan Petro. Inst., 31(2), 147-153

신창섭, 이태희(1989) : 화학공학, 27(4), 588-594

新山浩雄, 岩元正聰, 越後谷悦郎 (1976), 日本化学會誌, 12, 1947-1952.