

활성 코우크스상의 동시 탈황탈질에서 암모니아에 의한 탈질에 이산화황이 미치는 영향

Effect of SO₂ on DeNO_x by Ammonia in Simultaneous Removal of SO_x and NO_x over Activated Coke

김학준 · 윤조희*, †

Hark-Joon Kim · Cho-Hee Yoon*, †

경남대학교 화학공학과, *경남대학교 환경공학과

Department of Energy and Chemical Engineering Kyungnam University

*Department of Environmental Engineering, Kyungnam University

(2009년 11월 11일 접수, 2010년 02월 16일 채택)

ABSTRACT : The SO₂ and NO_x removal with an activated coke catalyst was conducted by a two-stage reaction which first SO₂ was oxidized to H₂SO₄ and then NO_x was reduced to N₂. But if unreacted sulfur dioxide entered in the second stage, the NO_x reduction was hindered by the reaction with ammonia. In this study, experimental investigations by using lab-scale column apparatus on the product and the reactivity of SO₂ with ammonia over coke catalyst which was activated with sulfuric acid was carried out through ultimate analysis DTA, TGA and SEM of catalyst before and after the reaction. Also, the effect of reaction temperature on the reactivity of SO₂ with ammonia was determined by means of breakthrough curves with time. The obtained results from this study were summarized as following: Activated cokes were decreased carbon component and increased oxygen and sulfur components in comparison with original cokes. The products over coke catalyst were faced fine crystal of (NH₄)₂SO₄, which results in the pressure loss of reacting system. The order of general reactivity in terms of the reaction temperature after breakthrough for SO₂ was found to be 150 °C > 200 °C > 100 °C. This was related to adsorption amounts of ammonia on the activated cokes..

Key words : NO_x and SO_x removal, Activated coke catalyst, Ammonium sulfate, Sulfur dioxide, Ammonia adsorption

요약 : 활성코우크스 촉매상에서 SO₂와 NO_x의 제거는 1단계에서 SO₂가 H₂SO₄로 산화되고 2단계에서 NO_x가 N₂로 환원되는 2단계 반응으로 이루어진다. 2단계 영역에 미반응 SO₂가 유입되면 암모니아와로 반응하여 NO_x환원이 저하된다. 이러한 문제점을 해결기 위하여 본 연구에서는 황산으로 활성화된 코우크스 촉매상에서 SO₂와 NH₃와의 촉매반응에 의하여 생성된 물질의 규명과 반응성을 검토하고자 실험실 규모의 반응관을 이용하여 실험을 수행하고 반응전후 촉매의 원소 분석, DTA, TGA, SEM를 조사·분석하였다. 반응온도에 따른 반응성을 검토하기 위해 SO₂의 반응속도와 반응속도의 경시변화에 따른 파괴곡선 등을 측정하였다. 실험으로부터 얻어진 결과는 다음과 같다; 황산으로 활성화된 코우크스는 탄소 성분은 감소하고 산소와 황 성분(O+S)은 증가하였다. 활성 코우크스 촉매상에 형성되는 반응생성물은 황산암모늄 ((NH₄)₂SO₄)으로 반응관에 축적되어 압력손실을 일으켰다. 반응온도에 따른 전체적인 반응성의 크기는 150 °C > 200 °C > 100 °C의 순서이었다. 이는 활성코우크스에 흡착된 암모니아 흡착량과 상관성을 가지고 있었다.

주제어 : 탈황·탈질, 활성 코우크스 촉매, 황산 암모늄, 이산화황, 암모니아 흡착

1. 서론

화석연료를 많이 사용하는 화력발전소, 제철소의 용강로, 공장보일러, 가정용 난방기구와 같은 열원에서 배출되는 NO_x와 SO_x와 같은 대기 오염물질은 광화학 스모그와 산성비 등의 주원인 오염물질들이다. 현재, 우리나라 중소규모의 에너지 소비시설에서 배출되는 배출가스 정화기술은 아직 미흡한 실정으로 정화장치가 소형이며 간단하고 정화효율이 높은 장치 개발이 필요할 것이다. 기존에 배출가스의 탈황(DeSO_x)과 탈

질(DeNO_x) 공정으로는 금속산화물, 활성탄 등의 촉매를 사용한 탈황과 탈질 공정,^{1~3)} 흡수제를 이용하는 습식 또는 건식 공정 등 많은 공정이 이용 또는 연구되어 왔다.^{4,5)} 이들 중에 활성탄 촉매를 사용한 탈질공정은 비교적 공정이 간단하고 저비용이 든다는 장점이 있는 반면에, SO₂의 산화 생성물인 SO₃가 NO_x의 환원제인 NH₃와 반응하여 황산염을 만들고 이 물질이 낮은 온도영역의 후단 에어히터(air-heater)를 막히게 하고 부식시키며 또한 촉매의 탈질성능을 저하시키는 것으로 알려져 있다.^{6,7)} 이러한 문제점을 해결하고자, 비교적 비용이

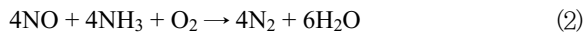
† Corresponding author : E-mail : chyoon@kyungnam.ac.kr Tel : 055-249-2663 Fax : 055-249-2244

저렴한 석탄 또는 조립탄을 건류하여 얻어진 코우크스를 수증기로 활성화시킨 황성코우크스 촉매를 이용한 탈황·탈질 공정 등이 개발되고 있다.^{8~12)} 그러나 우리나라에서는 일부 산업체에서 대형시설을 중심으로 공정에서 SO_x와 NO_x의 제거 효율의 데이터 정도만 도출되었을 뿐 SO_x와 NO_x가 공존하는 계에서의 촉매반응 메카니즘과 실제 운전상에 문제가 될 수 있는 촉매상에 생성되는 물질 및 이로 인한 촉매의 열화현상 및 운전인자의 변화 등 체계적인 연구는 그다지 많지 않으며, 특히 소형 공정을 대상으로 한 기초적인 연구는 거의 없는 실정이다. 일반적으로 동시 탈황탈질 공정의 원리는 식(1)과 식(2)의 두 단계 촉매반응으로 표현할 수 있다.

1단계 탈황(DeSO_x)공정의 반응:



2단계 탈질(DeNO_x)공정의 반응:



두 반응에서 1단계 탈황영역에서 SO₂가 미반응되어 약간의 SO₂가 2단계 DeNO_x 영역으로 흘러가 촉매 탈질성능을 저하시켜 동시 탈황탈질공정에 중요 저해 요인으로 알려져 있다.¹³⁾ 그러나, 황산으로 고온 활성화된 황성탄이 탈질공정에서 높은 NO_x분해 제거능을 가진다는 연구보고¹⁴⁾도 있어 이들 두 반응을 정량적으로 검토한다면 보다 효율적인 공정을 개발할 수도 있을 것이다.

따라서, 본 연구에서는 탈황공정 반응식 (1)에서 생성된 황산을 고온으로 탈리하여 활성이 저하된 황성코우크스 촉매를 재생하는데 이용가능성을 검토하고자, 황성탄 촉매와 같이 황산으로 코우크스를 활성화하여 황성코우크스를 제조한 후 촉매로서의 특성을 조사하고, 제조된 황성 코우크스상에서 SO₂와 NH₃와의 촉매반응에 의하여 생성되는 생성물의 성분 및 생성반응성, SO₂농도가 NH₃에 의한 탈질에 미치는 영향 등을 실험실 규모의 실험장치를 이용하여 정량적으로 조사·검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 황성 코우크스 촉매 제조

코우크스의 황성화에는 수증기법^{9,13)} 또는 약품법³⁾이 있으나, 본 실험연구에서는 약품법¹⁴⁾을 이용하여 제조하였다. 황성 코우크스를 제조하기 위하여, 일반 코우크스(M사 제공)를

420~590 μm로 분쇄하여 코우크스(5 g) 중량당 300 w%(0.65 M)와 500 w%(1.08 M)의 황산수용액 250 mL중에 상온(20℃)에서 12시간 침지 교반한 다음, 회전증발기를 이용하여 수분을 증발시킨 후에 질소(N₂)가스 분위기 중에서 400℃로 4시간 열처리하여 제조하였다. 이와 같이 얻어진 황성 코우크스 촉매를 본 연구에서는 각각 AC-300%-400℃(A)와 AC-500%-400℃(B)로 표기하였다. 여기서, 황성 코우크스에 황산의 침지량(X%)은 식(3)과 같이 계산하였다.

$$X[\%] = \frac{(\text{weight of immersed sulfuric acid})}{(\text{weight of original coke})} \times 100 \quad (3)$$

2.2. 실험방법

실험실 규모 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 고정상 반응기는 내경 12 mm, 높이 750 mm의 파이렉스 유리관이며, 촉매는 반응관 아래서 320 mm와 340 mm의 위치에 각각 0.3 g씩 두 밴드형태(two band type)의 고정상으로 충전하고, 촉매층 전후에는 촉매와 같은 입도크기의 유리구슬(glass bead)로 충전하였다. 반응기에서 흐름은 하향류의 형태로 가스를 통과시켰다. SO₂는 헬륨가스(이하 He)로 희석한 10% SO₂가스를, NH₃와 O₂의 가스는 순수가스를 사용하였으며, 희석용 He와 100~200 ppm SO₂, 2,000 ppm NH₃, 5% O₂의 가스량은 니들밸브가 달린 유량계로 조절하였으며, 유량은 모세관 유량계를 이용하여 측정하였다. 10% H₂O는 항온조내의 함수다공질 알루미늄 입자를 충전한 조습기에 He를 동시에 같이 흘리어 수분을 조절하였다. He를 이용하여 총 유량을 200 mL/min로 조절하였으며 반응기 도입 전에 충분히 예열하였다. 반응 시작 전에 반응기 내를 He으로 20분간 퍼지시켰다. 반응온도는 연돌의 배출가스 온도범위내로 100℃, 150℃, 200℃로 설정하였다.¹²⁾

2.3. 분석방법

황성코우크스의 반응 전후 특성은 비표면적(Model, ASAP2010 & TriStar3000, Micromeritics Co., USA), 원소 성분(Model, Flash EA1112, CE Instruments, Italy), DTA-TGA (Model, SDT2960, TA Instruments Co., USA)와 같은 열중량 변화, 그리고 SEM(Model, ABT32, Topcon, Japan)을 이용하여 표면 등을 조사하였다. 또한, 반응생성물의 성상은 원소분석기를 이용하여 측정·분석하였다. 반응 전후의 혼합가스중의 SO₂의 농도는 2% H₂O₂에 흡수시켜 산화된 SO₄²⁻ 이온을 대상으로 이온크로마토그래피(Model IC-790 personal, Metrohm Co.)로 정량분석하였다.

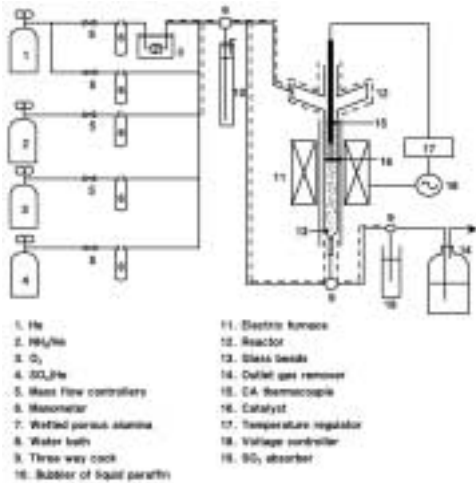


Fig. 1. Schematic diagram an experimental.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 성상

활성 전·후 코우크스 촉매에 대한 원소분석 및 표면적 측정결과를 Table 1에 나타내었다. 황산으로 황산화된 코우크스는 활성전 코우크스에 비해 황산수용액의 농도가 증가함에 따라 수소와 질소성분의 변화는 거의 없으나, 산소와 황(O+S) 성분은 증가하고 탄소(C) 성분은 감소하였다. 제조된 활성 코

우크스는 고온 수증기 활성화법²²⁾보다는 비표면적이 적었으나 표에서 보는 바와 같이, 황산수용액의 농도가 증가함에 따라 비표면적이 증가하였다. 이와 같이 활성코우크스 촉매 중에 증가된 산소성분은 흡착산소, 관능기 또는 착화합물의 산소와 회분중의 산화물의 존재 등 여러 요인을 고려 할 수 있는데, 황산 황산화에 의해 활성 코우크스의 표면에 산소뿐만 아니라 카보닐기와 하이드록실기 등과 같은 함산소 관능기가 도입되고, 또한 황산에 의해 표면이 침식되어 세공용적이 커지게 되기 때문에 BET 표면적이 증가된 것으로 판단되었다. 이는 기존연구자들의 연구에서도 유사한 결과가 보고되었다.^{15,16,18)}

3.2. 반응 생성물의 원소분석

활성코우크스(A)를 이용하여 24시간 실험을 수행한 후, 활성코우크스 위에 생성된 반응물과 세정 후의 활성코우크스에 대한 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 생성된 반응물은 반응관의 상부와 하부에 충전된 활성코우크스 상에 생성된 생성물이다. 탄소(C)를 주요 대응성분(key component)으로 각 원소의 반응 전후의 함량차를 H : N : SO₄의 몰(mole)비로 계산하면 평균 몰비가 8.6 : 2.4 : 1.0으로 반응 생성물의 실험식이 개략적으로 H₈N₂(SO₄)₁으로 표현할 수 있으며 분자식으로 나타내면 생성물은 (NH₄)₂SO₄인 것을 알 수 있다. 표에 표시한 실험결과에서 반응온도가 높아질수록 수소 원소의 몰비가 작아지고 비표면적은 커졌다. 이는 생성물의 하나인 H₂SO₄

Table 1. Ultimate element analysis and BET surface area of original and activated coke

Sample	Ultimate analysis [% dry ash free]				BET* surface area [m ² /g]
	H	N	O + S	C	
Original	1.0	1.5	6.4	91.1	125
AC-300%-400°C(A)	1.1	1.7	18.3	78.9	297
AC-500%-400°C(B)	1.0	1.8	22.8	74.4	430

*adsorption gas: N₂, adsorption temperature: liquid N₂ (77K)

Table 2. Element analysis of coke before and after the reaction and mole ratios of H, N and SO₄

Sample	Ultimate analysis [%]*				Mole ratios**			BET surface area [m ² /gr]	
	H	N	O + S	C	H:	N:	SO ₄		
100°C	-upper	2.4	5.1	27.9	64.6	9.1	2.5	1.0	141
	-under	2.2	4.3	25.2	68.3	10.3	2.6	1.0	
	washed	1.4	1.5	17.8	79.3	-	-	-	
150°C	-upper	3.3	10.1	41.1	45.6	8.1	2.3	1.0	217
	-under	2.8	7.5	34.8	54.8	8.4	2.4	1.0	
	washed	1.4	1.3	18.1	79.2	-	-	-	
200°C	-upper	2.3	6.0	31.1	60.6	7.5	2.3	1.0	256
	-under	2.4	6.3	31.8	59.5	7.8	2.4	1.0	
	washed	1.4	1.3	18.2	79.1	-	-	-	

*dry ash free

** $\frac{(element)_{after\ reaction} - (element)_{before\ reaction}}{(Carbon)_{before\ reaction} - (Carbon)_{after\ reaction}}$
 molecular mass

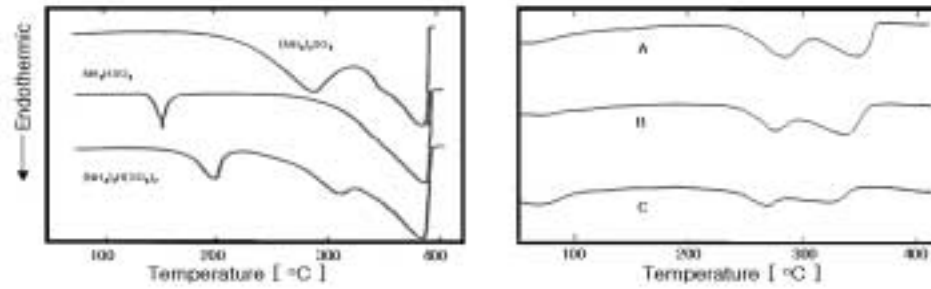


Fig. 2. DTA for chemical standard substances and products. Reaction temperatures ; A : 150°C, B : 200°C, C : 100°C

가 생성될 때에 반응이 발열반응으로 온도가 고온일수록 암모니아스와 반응하기 전에 활성코우크스의 탄소와 반응하여 수증기(H₂O)와 이산화탄소(CO₂)로 전환하는 양이 많기 때문인 것으로 판단되었다. 山本 등은 활성탄을 이용한 이산화황 흡착실험에서 본 연구와 유사한 결과를 제시하였다.¹⁷⁾

3.3. 반응 생성물의 DTA와 TGA

Fig. 2는 여러 황산암모늄계의 표준 물질(그림 왼쪽)과 본 실험에서 얻어진 생성물(그림 오른쪽)에 대한 각 반응온도(100°C, 150°C, 200°C)에서 DTA를 나타낸 그림이다. 표준물질인 (NH₄)₂SO₄는 200°C에서 감량을 시작하여 280°C전후에 1차 최대 감량이 일어나고 있으며, 370°C전후하여 2차 최대감량을 보이는 2개의 감량피크를 가지고 있다. 그림에 나타낸 바와 같이, 각 반응온도에 대한 생성물의 DTA는 모두 승온 온도가 약 270~280°C와 320~350°C의 범위에서 2개의 최대 감량 피크를 보이고 있다. 표준물질과는 정확하게 일치하지는 않았으나 거의 같은 양상을 나타내고 있으며 앞에서 고찰한 원소분석 결과와 일치하는 것으로 보아 생성물이 (NH₄)₂SO₄임을 시차열분석(DTA)실험에서도 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 100°C에서 15시간, 150°C에서 5시간과 33시간, 그리고 200°C에서 27시간동안 고정상 반응기를 운전한 후에 반응기 상층과 하층의 활성코우크스 촉매를 이용하여 열중량 분석(TGA)을 실시한 결과를 나타낸 그림이다. 승온 온도가 약 200°C에서 감량이 시작되어 350°C정도에서 감량이 일어나지 않았다. 특히 250°C전후와 320°C전후에서 감량이 큰 2개의 피크를 보이고 있었다. Fig. 3a~c에서 나타낸 바와 같이, 15시간 이상 장시간 반응 후의 상하층부의 활성코우크스 촉매에 대한 TGA분석한 결과, 상하층의 촉매 감량이 거의 같았으나, 5시간의 단시간 반응한 촉매의 경우(Fig. 3d), TGA 분석결과 상하층부의 촉매 감량에 차이가 있었다. 이는 장기간 반응을 시킨 경우에는 반응기의 전체에 황산암모늄염이 형성되었으나, 반응시간이 짧은 초기에는 반응기 유입부에는 황산암모늄이 생성되었으나 유출부인 하부에는 생성물

이 거의 생성되지 않았음을 나타내고 있다.

한편, 반응후의 촉매를 열중량분석하여 감량분(샘플량-촉

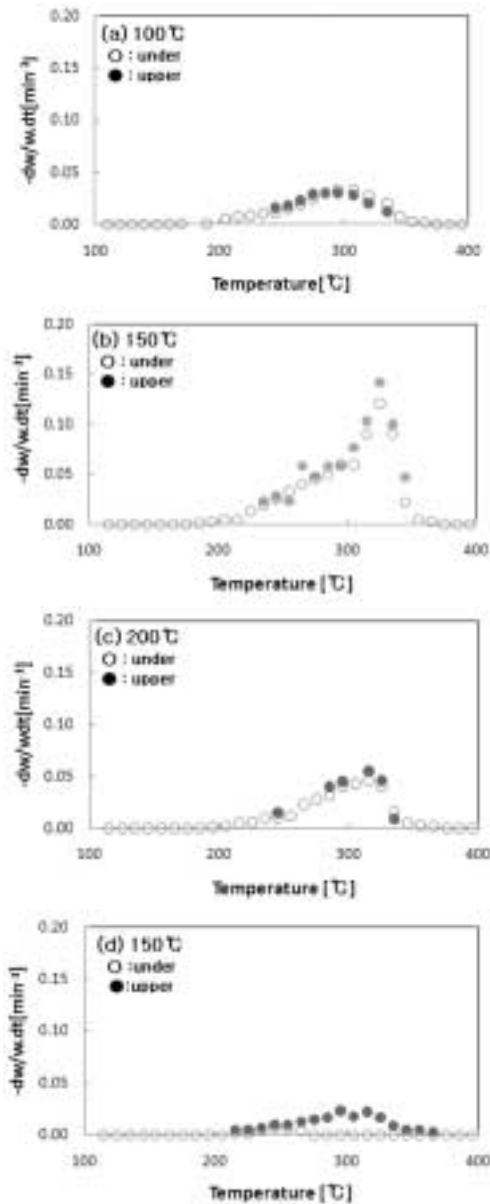


Fig. 3. TGA for products on the upper and under layers of activated cokes.

Table 3. Calculated (NH₄)₂SO₄ by decreased weight from TGA and reacted SO_x from breakthrough curve on the reaction temperature

Reaction temp.(°C)	Reaction time(hr)	Packed location	Formed (NH ₄) ₂ SO ₄ [mmol/gr-AC]	
			TGA(-W)	breakthrough curve
100	15	upper	1.62	1.32
		under	1.29	
150	33	upper	5.28	5.08
		under	4.80	
200	27	upper	2.42	2.20
		under	2.63	

매량-수분감량)을 황산암모늄염((NH₄)₂SO₄)으로 가정하여 계산한 생성물수와 Fig. 4의 파과곡선에서 계산한 SO₄²⁻이온에 대한 반응몰수의 결과를 Table 3에 정리하였다. 표에 나타난 바와 같이, 이들 관계로부터 (NH₄)₂SO₄의 생성에 관련된 검토 결과 두 방법으로 얻어진 결과가 거의 일치하였다. 이들 결과에서도 앞에서 분석한 결과와 유사하게 반응관에 생성된 고형물질이 황산암모늄염임을 확인할 수 있었으며, (NH₄)₂SO₄ 1몰을 생성하는데 이산화 황(SO₂) 1몰이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

3.4. 암모니아-이산화황 반응

Fig. 4는 활성코우크스의 충전층에 혼합가스를 하향류로 흘렸을 때 반응시간에 따른 반응기 출구의 이산화황 농도(C_{out})와 유입 초기의 이산화황 농도(C_{in})의 비와 반응속도를 정리한 것이다. 반응조건은 온도 100°C, 150°C, 200°C이며, 혼합기체는 SO₂ 농도가 166.8~184.7 ppm범위이고, NH₃ 농도는 2,000 ppm, O₂ 농도는 5 %, 그리고 수증기(H₂O)는 10%로 조성되었다. 고정상 반응관에서 반응온도에 대한 SO₂ 농도의 파과곡선을 구하기 위하여 단위시간당 암모니아에 대한 이산화황 반응속도는 식 (4)을 이용하여 계산하였다.

SO₂ reaction rate =

$$\frac{FC_{in}}{22.4W} \frac{273}{T} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}\right) \times 10^{-6} [mmol/g - AC \cdot min] \quad (4)$$

여기서 F는 가스의 총유량속도, W는 사용 촉매량, T는 절대온도, C_{in}와 C_{out}는 SO₂의 유입농도와 출구농도이다.

반응시간변화에 따른 SO₂농도의 파과곡선(Fig. 4 왼쪽)에서 반응온도 100°C의 경우의 반응속도는 반응 6시간 후에 급격히 감소되어 15시간에 완전히 0까지 접근하여 이산화 황의 농도가 입구와 출구 농도가 같았다. 이는 초기에는 이산화황과 수증기가 반응하여 황산의 미세적(방울)을 형성하여 마이크로세공 표면의 각 부분에 국소적으로 존재하므로 황산이 활성코우크스의 세공표면에 거의 피복되지 않아 반응속도가 저하되지 않았으나, 반응이 진행됨에 따라 생성된 황산 방울 수가 증가하여 큰 황산방울이 형성되고, 이로 인하여 일부 형성된 황산암모늄 생성물과 함께 세공표면에 피복되면서, 활성점의 촉매 기능이 상실되었기 때문에 판단되었다.¹⁶⁾ 150°C의 경우에는 13시간 후에 서서히 반응속도가 저하되고 있으나 장시간 사용 후에도 황산암모늄이 가장 많이 생성(Fig. 3과 Table 3)되어 고정상 반응관의 압력손실이 크에도 불구하고 촉매기능이 많이 남아 있으며, 37시간의 운전 후에 C_{out}/C_{in}비가 0.4정도가

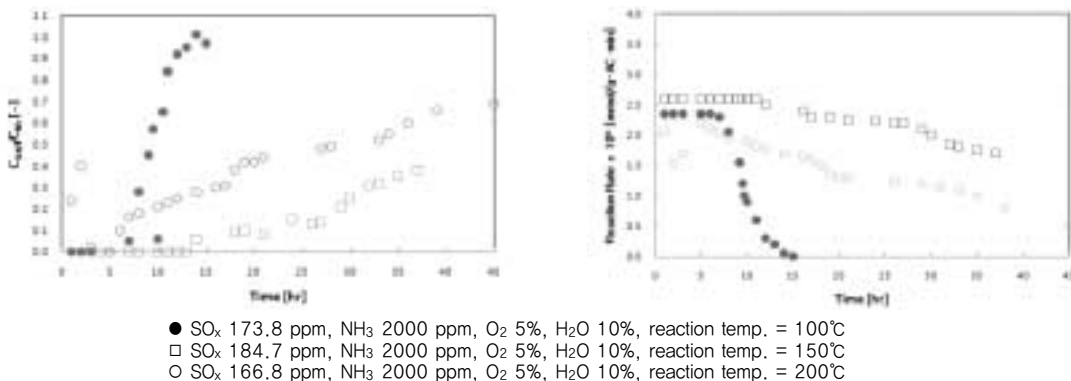


Fig. 4. Breakthrough curves for concentration ratio and reaction rate.

되었다. 반면 200℃의 경우는 반응 2시간까지 급격히 증가하여 C_{out}/C_{in} 비가 0.4정도까지 상승하여 3시간 후에는 다시 0 가까이 되었으나 5시간 이후부터는 지속적으로 완만하게 증가하여 38시간에는 C_{out}/C_{in} 비가 0.67, 45시간 후에는 0.70까지 증가하였으나, 고정상 반응관의 압력손실은 150℃의 약 1/2정도로 적었다.

반응속도(Fig. 4 오른쪽)는 반응초기(파과전)에 150℃ > 100℃ > 200℃의 순으로 빨랐으나 파과가 시작되면서 운전시작 35시간 후 반응속도는 150℃에서 2.6×10^{-6} 에서 1.8×10^{-6} mmol/g · min로, 200℃에서 2.2×10^{-6} 에서 1.0×10^{-6} mmol/g · min로 점진적으로 감소하였으며 150℃에서 반응속도의 감소는 200℃의 절반 수준을 유지하였다. 100℃에서는 반응속도가 2.4×10^{-6} 에서 0.0 mmol/g · min(15시간후)으로 감소하였으며 파과 후에 급격히 감소하였다. 반응온도 변화에 따른 암모니아에 대한 이산화황의 반응성은 150℃ > 200℃ > 100℃였 순이었다. 일반적으로 반응속도는 반응온도에 따라 증가하나 본 실험에서는 파과이후 150℃에서 최대값을 나타내었다. 이러한 반응성 차이는 반응온도뿐 아니라 SO₂와 NH₃기체의 흡착특성 등 다른 요인에 의해 발생할 수 있음을 의미한다.^{17,25} 기존의 연구에서 반응속도는 실험온도가 상승함에 따라 기체가 미세세공내로 빠르게 확산되어 흡착되나, 어느 정도이상의 온도에서는 흡착된 피흡착물질이 다시 탈착되기 때문에 저하된다고 보고하고 있다.^{25,27} 본 연구 결과도 Wang등이 활성탄을 이용한 실험연구 결과와 유사하였다.²⁵ 반응속도가 100℃에서 200℃보다 초기에는 빠르다가 일정시간 경과 후에는 느려진 경향은 상기에서 설명한 대로 생성된 황산이 세공 내에 축적되어 표면에 피복되어서 반응이 되지 않았기 때문이다.¹⁶ 암모니아-이산화 황 겉보기 반응속도는 200℃에서 150℃에서보다 절반정도 느린 값은 3.2에서 설명한 흡착된 이산화황으로부터 생성된 황산의 분해와 활성코우크스의 암모니아 흡착량 차이와 상관성이 있으며, 특히 활성코우크스에 의한 암모니아의 흡착과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단되었다.

이러한 관점에서 온도변화(100℃, 150℃, 200℃)에 따른 활성코우크스 단위 중량(g)당 암모니아(NH₃)의 흡착량을 나타낸 그림이 Fig. 6이다. 암모니아농도는 부피비로 1.8%와 3.4%이다. 주어진 실험온도 범위에서 NH₃ 흡착량은 150℃에서 각각 1,074 μmol/g(3.4%인 경우)과 786 μmol/g(1.8%인 경우)으로 최대값을 나타내었다. 일반적으로 기체의 흡착량은 온도가 상승함에 따라 흡착속도는 빠르나 흡착량은 탈착 등의 현상에 의해 감소하는 것으로 알려져 있다.^{25,27} 본 연구에서도 200℃에서 150℃에서보다 흡착량이 낮은 것은 이러한 현상의 요인으

로 판단되나, 흡·탈착량은 온도뿐만 아니라 표면관능기 등 여러 인자에 의존하므로 보다 명확한 원인 규명을 위해서는 정량적인 연구를 지속적으로 수행할 필요가 있을 것이다.

이상의 결과로부터 100℃에서 황산이 잘 생성됨에도 불구하고 150℃에서 100℃보다 황산암모늄 생성반응이 잘 진행되는 것은 150℃에서 NH₃의 흡착량이 최대이고 황산에 의한 세공 표면의 피복이 적으며, 200℃에서 낮은 생성량은 황산암모늄을 생성할 수 있는 활성코우크스에 흡착된 NH₃의 탈착과 생성된 황산의 탈수분해(분해온도 200℃~250℃²⁶), Fig. 3)에 의한 것으로 판단되었다. 한편, 충분한 암모니아 존재 하에서 SO₂의 반응속도는 암모니아가 없는 경우보다 반응온도 변화에 관계없이 거의 5배 정도가 빨랐다.

Fig. 5은 반응전 촉매와 각 온도(100℃, 150℃, 200℃)에서 반응 후의 촉매 표면과 반응 생성물의 생성된 모습을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이다. SEM사진으로부터 각 온도에서 반응 후 반응속도가 컸던 150℃와 200℃에서는 많은 반응 생성물이 생성된 것을 볼 수 있었다. 사진에 나타난 바와 같이, 150℃에서는 가는 결정성장 현상 그리고 200℃에서는 굵은 결정성장 현상이 현저하게 나타났다. 반응시작 후에 압력손실(ΔH, cmH₂O)이 지속적으로 일어나 35시간 후에는 150℃에서 반응기내의 압력손실은 약 50 cm이고, 200℃에서 24

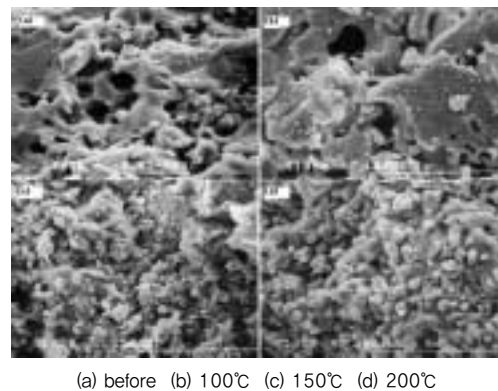


Fig. 5. SEM photos(×1000) of catalyst before and after the reaction.

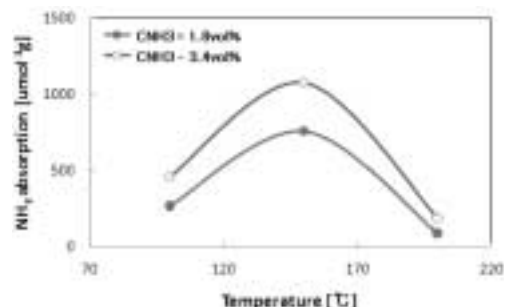
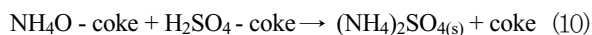
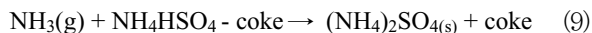
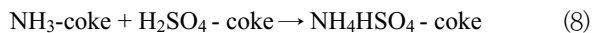
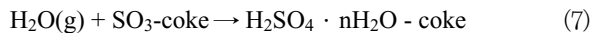
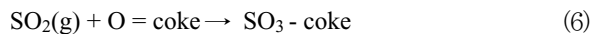
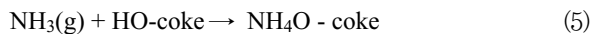


Fig. 6. Effect of temperature on total adsorbed quantity of NH₃.

cm정도로 상당히 크게 증가되었으며 150℃에서 압력손실이 200℃보다 2배정도 높아 150℃에서 황산암모늄염의 생성이 많았음을 의미한다. 150℃에서 황산암모늄염의 생성에 의해 압력손실이 가장 큼에도 반응성이 가장 양호한 현상은 흥미롭다. 한편, 100℃에서는 이러한 결정 성장 현상과 압력 손실이 거의 없었지만 반응속도는 0으로 급격히 감소되었다. 반응전 촉매(AC-300%-400℃)와 100℃에서 반응한 후의 촉매의 SEM 사진을 비교하면 반응 후의 촉매 표면에서 약간의 피복 현상이 있음을 알 수 있다. 이는 앞에서 서술한 바와 같이 낮은 반응온도에서 황산과 암모니아의 반응생성물인 황산암모늄에 의한 세공 표면의 피복보다는 황산으로 인한 세공표면의 피복으로 인하여 활성점과 세공이 없어지면서 반응속도가 급격하게 저하되는 것으로 판단되었다.

한편, 황산암모늄의 생성반응 메카니즘은 본 실험결과와 기존 연구결과^{8, 17~28}로부터, 각각 흡착된 이산화황에 의해 생성된 황산과 흡착 암모니아와의 반응^{18, 21, 24} 또는 기체상의 암모니아와의 반응^{20, 23} 등을 고려하여 가능한 촉매반응을 식(5)~(10)으로 제시하였다. 그러나 제시된 반응 메카니즘을 보다 명확히 하기 위해서는 미확인 부분은 보다 정량적이고 체계적인 연구가 필요하다.



4. 결론

황산으로 활성화된 코우크스 촉매상에서 SO₂와 NH₃와의 촉매반응에 의하여 생성된 물질의 규명과 반응성, 그리고 반응온도에 따른 반응속도를 검토하기 위하여 실험실 규모의 고정상 실험장치를 이용하여 실험을 수행하였다. 본 실험으로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 황산으로 활성화된 코우크스는 황산에 의한 침식과 함께 표면에 흡산소 관능기의 도입으로 탄소(C)성분은 감소하고 산소와 황성분(O+S)은 증가함에 따라 비표면적은 증가하였다.
- 2) 활성코우크스 촉매상에 형성되는 반응생성물은 시차열

분석과 열중량분석결과, 황산암모늄염((NH₄)₂SO₄)으로 확인되었으며 1 mol의 황산암모늄염을 생성하는데 1 mol의 이산화 황(SO₂)이 필요하였다. 반응온도가 고온일수록 생성된 황산(H₂SO₄)은 촉매의 탄소와 반응하여 수증기와 이산화탄소로 분해되었다.

- 3) 암모니아와 이산화황의 반응에서 파과시작 후의 반응온도에 따른 반응성은 150℃ > 200℃ > 100℃의 순서이었다. 100℃에서 반응성의 급격한 저하는 생성된 황산에 의한 세공 표면이 피복이 원인이며, 150℃에서 반응성이 가장 양호하여 황산암모늄염이 가장 많이 생성되었으며 이는 활성코우크스의 암모니아 흡착능과 밀접한 상관성을 가지고 있었다. 200℃에서 150℃보다 반응성이 낮아 활성코우크스에 흡착된 암모니아의 탈착과 황산의 탈수 분해로 인하여 황산암모늄염이 느리게 생성되었기 때문으로 판단되었다.
- 4) 암모니아 농도가 1.8 v/v%과 3.4 v/v%에서 활성코우크스의 암모니아 흡착량은 150℃에서 각각 786 μmol/g과 1,074 μmol/g으로 최대값을 얻었다.
- 5) 고정상 반응기에서 압력손실(ΔH, cmH₂O)은 황산암모늄의 생성량과 비례하였으며 35시간 운전 후 압력손실은 100℃에서 0 cm, 150℃에서 50 cm, 200℃에서 24 cm 정도로, 실제 시설의 효율적인 유지관리를 위해서는 황산암모늄염 생성을 제어할 필요가 있을 것이다.

KSEE

사 사

본 연구는 2007년도 경남대학교 환경문제연구소의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Feng, O., Zhu, R-S., Sato, K., Haneda, M. and Hamada, H., "Promotion of surface SO_x on the selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over Ag/Al₂O₃", *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 6390~6393(2006).
2. Hong, I., Jiang, H., Park, Y. D., Kim, J. Y. and Ha, B. -H., "Metal dispersed activated carbon fibers and their application for removal of SO_x", *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 572~577 (2002).
3. Nishijima, A., Kurita, M., Kiyozumi, Y. and Kobayashi, R., "New type active carbon catalyst for simultaneous removal of SO_x and NO_x", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**(11), 3356~3360(1980).

4. Nimmo, W., Patsias, A. A., Hampartsoumian, E., Gibbs, B. M. and Williams, P. T., "Simultaneous reduction of NO_x and SO_x emissions from coal combustion by calcium magnesium acetate", *Fuel*, **83**, 149~155(2004).
5. Centi, G. and Perathoner, S., "Performances of SO_x traps derived from Cu/Al hydrotalcite for the protection of NO_x traps from the deactivation by sulfur", *Appl. Catal.*, **70**, 172~178 (2007).
6. Muniz, J., Marban, G. and Fuertes, A. B., "Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibers", *Appl. Catal. B: Environ.*, **27**, 27~36 (2000).
7. Li, K., Ling, L., Lu, C. and Qiao, W., "Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fiber", *Carbon.*, **39**, 1803~1808 (2001).
8. Mochida, I., Korai, Y., Shirahama, M., Kawano, S., Hada, T., Seo, Y., Yoshikawa, Y. and Yasutake, A., "Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers", *Carbon.*, **38**, 227~239(2000).
9. Li, J., Kobayashi, N. and Hu, Y., "The activated coke preparation for SO₂ adsorption by using flue gas from coal power plant", *Chem. Eng. Proc.*, **47**, 118~127(2008).
10. Lui, Q., Li, C. and Li, Y., "SO₂ removal from flue gas by activated semi-coke: the temperature of catalysts and determination of operating conditions", *Carbon.*, **41**, 2217~2223 (2003).
11. Lu, L., Guo, J., Jin, F. and Zeng, H., "Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by ACF impregnated with NH₃", *Chemosphere*, **62**, 823~826(2006).
12. Olson, G. D., Tsuji, K. and Shirashi, I., "The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process", *Fuel Proc. Technol.*, **65/66**, 393~405(2000).
13. Tsuji K. and Shirashi, I., "Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke", *Fuel*, **76**(2), 549~560(1997).
14. Kasakabe, K., Kashima, M., Morooka, S. and Kato, Y., "Rate of nitric oxide with ammonia on coke catalysts activated with sulfuric acid", *Fuel*, **67**(5), 714~718(1988).
15. Yamamoto. K., Seki, M. and Kawazoe, K., "Rate of oxidation of sulfur dioxide on activated carbon surfaces", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1046~1052(1972).
16. Yamamoto. K., Seki, M. and Kawazoe, K., "Effect of sulfuric acid accumulation on the rate of sulfur dioxide oxidation on activated carbon surface", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1268~1279 (1973).
17. 山本協子, 關道治, "活性炭に對する排中亞硫酸ガスの吸着狀態", *工業化學雜誌*, **74**(8), 78~83(1971).
18. DiPanfilo, R. and Egiebor, N. O., "Activated carbon production from synthetic crude coke", *Fuel Proc. Technol.*, **46**, 157~169(1996).
19. Lizzio, A. A. and Debarr, J., "Mechanism of SO₂ removal by carbon", *Energy Fuel*, **11**, 284~291(1997).
20. Wang, Y., Liu, Z., Zhan, L., Huang, Z., Liu, Q. and Ma, J., "Performance of an activated carbon honeycomb supported V₂O₅ catalyst in simultaneous SO₂ and NO removal", *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5283~5290(2004).
21. Le, L. M. and Bandosz, "The role of water surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons", *Carbon*, **45**, 568~578(2007).
22. Shawwa, A. R., Smith, W. D. and Segó, C. D., "Color and chlorinated organics removal from pulp mill wastewater using activated petroleum coke", *Water Res.*, **35**(3), 745~749(2001).
23. Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J., *Environmental catalysis*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp 142~148(1999).
24. Guar, V., Asthana, R. and Verma, N., "Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O", *Carbon*, **44**, 46~60(2006).
25. Wang, L., Li, C., Yin, H., Feng, L., Yu, Y. and Hou, Y., "Sulfur removal of FCC gasoline by selective adsorption over activated semi-coke", *Chem. Technol. fuels oils*, **45**(2), 85~91(2009).
26. Kiyoura, R. and Urano, K., "Mechanism, kinetics, and equilibrium of thermal decomposition of ammonium sulfate", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **9**(4), 489~494(1990).
27. Kasaoka, S., Hara, Y. and Sakaoka, E., "Adsorption of mixtures of nitrogen oxide and sulfur oxide on activated carbon", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **11**, 1737~1742(1977).
28. Humeres, E., Moreira, R. F. P. M. and Peruch, M., "Reduction of SO₂ on different carbons", *Carbon*, **40**, 751~760(2002).