

건식탈황을 위한 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡착제의 최적 담지조건

정수현·김동찬·박찬영*·조종현*

한국동력자원연구소

*전남대학교 공과대학

(1989년 3월 22일 접수, 1989년 10월 5일 채택)

The Optimum Impregnation Conditions of CuO/ γ -Al₂O₃ Adsorber for Dry Desulfurization

Soo Hyun Chung, Dong Chan Kim, Chan Young Park*, and Chong Hyun Cho*

Korea Institute of Energy & Resources

*College of Engineering, Chonnam National University

(Received 22 March 1989; accepted 5 October 1989)

요 약

산화동을 건식탈황제로 이용하기 위하여 세공분포도가 서로 다른 세 가지 유형의 구형 γ -Al₂O₃에 산화동을 담지시킨 후 담지농도에 따른 반응 흡착능력을 평가하였다.

실험결과 반응흡착 능력은 담체의 세공분포도와 밀접한 관계를 갖고 있으며 고른 세공분포도를 갖는 담체가 산화동을 고농도로 담지시킬 수 있음을 알았다.

본 연구에서 최적 조건은 단위 반응흡착량을 기준으로 할 때 반응온도 450°C, 아황산가스 농도 2,000 ppm, 담지농도 6 wt%였으며 ALO-3 담체의 경우 산화동 10g 당 아황산가스 5.10g을 처리하여 최대치를 보였다. 흡착 처리능력을 기준으로 할 때는 담지농도 14 wt%에서 KHT와 X-5 담체가 ALO-3 담체보다 산화동 10g 당 1.15-1.55g의 아황산가스를 더 반응흡착할 수 있었다.

Abstract—To use copper oxide as a dry desulfurizer the reactive adsorption capability was evaluated after it was impregnated in three types of spherical γ -Al₂O₃ possessing different pore size distribution.

As a result, it was found that the reactive adsorption capability has a close correlation with the pore size distribution of the carrier, and that the carrier having even pore size distribution was able to impregnate copper oxide in high concentration.

In this study, on the basis of unit reactive adsorption capacity, the optimum conditions were found to be the reaction temperature 450°C, the sulfur dioxide concentration 2,000 ppm and the impregnation concentration of 6 wt%, which was evaluated to the maximum value of sulfur dioxide 5.10g per 10g of CuO when the carrier ALO-3 was used. Based on the adsorption treatment capability, the carriers, KHT and X-5, were able to adsorb more sulfur dioxide than ALO-3 by 1.15-1.55g per 10g of CuO in the impregnation concentration of 14 wt%.

1. 서 론

연도를 통하여 대기 중에 방출되는 아황산가스를 제

거하는 기법에는 습식법과 건식법이 있는데[1, 2] 습식법은 폐기물처리와 복잡한 부대시설 등이 문제되는 것으로 보고되었다[3]. 따라서 건식법에 관한 연구가

탈황공정의 관심의 대상이 되고 있는데 이 기법은 건식탈황제를 이용하는 방법이다. 건식탈황제는 반응을 수반하는 반응흡착제와 반응이 없는 단순흡착제로 분류할 수 있고 다시 반응흡착제는 무기물 흡착제와 금속산화물 흡착제로 분류할 수가 있다.

무기물 흡착제로서는 마그네사이트, 석회석, 방해석, 호분, 백운석 등이 있는데 이황산가스와 반응할 수 있는 산화물 형태로 변화시켜 사용하는 것이 일반적이다. 무기물 흡착제는 여러 화합물로 이루어진 불균일 물질이므로 어떤 산화물 형태를 이용할 것인가에 따라 그 처리방법이 달라질 수 있으며 소성에 의하는 경우가 대부분이다.

Richard[4]에 의하면 주성분인 CaCO_3 는 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 CaO 의 형태로, 백운석의 주성분인 MgCO_3 는 800°C 에서 MgO 의 형태로 된다고 보고하였다. 박 등[5]은 국내산 백운석을 이용한 건식탈황에 대해서 연구한 바 있다. 소성하는 과정에서 열분해되는 화합물에 의하여 세공이 이루어지게 되며 이때의 분해속도에 의하여 세공구조(pore configuration), 세공률, 세공분포 등이 달라질 수가 있다.

일반적으로 분해속도의 조절은 여러 온도에서 소성로에 유입되는 운반기체의 분위기를 변화시키는 경우가 많다[6]. 소성에 의하여 이루어지는 세공구조는 이황산가스의 세공산화속도나 세공내의 표면반응속도를 결정하는 중요한 인자들이며 이를 기초로 수학적인 모형을 하고 실제적인 전화율과 비교하는 다수의 논문들이 발표된 바 있다[7-13].

따라서 소성하는 과정은 이용가능한 산화물 형태를 만들 뿐만 아니라 세공구조를 제공한다는 점에서 고려해야 할 중요한 사항이다.

그런데 일반적으로 무기물 흡착제는 금속산화물 흡착제에 비교하여 반응성과 흡착능력이 떨어지기 때문에 [14] 탈황시설과 사용량의 증대를 가져오며 처리시간이 길어지는 단점이 있다. 이런 점에서 금속산화물을 이용한 탈황공정이 관심의 대상이 될 수 있으며 이황산가스와 반응할 수 있는 산화물은 약 50여종에 이르는 것으로 보고되어 있다[15]. 그 중에서도 동산화물은 경제성과 탈황능력을 함께 갖춘 건식탈황제로서 여러 연구자들의 관심이 되었다[15-18].

금속산화물을 이용한 탈황을 효율화하기 위해서는 이것을 담지시킬 적당한 세공률과 세공구조의 담체를 필요로 하며 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 이황산가스와 산화동이 반응하는 온도범위에서 열적 안정성과 기계적 강도를 갖고 있기 때문에 산화동의 담체로 이용되고 있다[15-18].

무기물 흡착제가 소성과정에서 얻어진 세공구조나 세공분포도에 의하여 반응성이나 전화율이 결정되는 것처럼 산화동을 담지할 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체는 세공특성을 고려하여 탈황공정에 이용하는 것이 타당하며 산화동의 담지능력과 이황산가스의 흡착능력에 크게 영향을 미칠 것으로 판단된다.

따라서 본 연구는 산화동을 담지할 담체를 선정하고 담지되는 농도에 따라 세공분포도의 변화를 측정하였다. 또한 담지농도별로 제조된 시료를 이황산가스 농도와 반응온도에 따라 최적 흡착량을 조사하고 이에따라 최적 담지농도를 결정하였다.

2. 실험

2-1. 시료의 물성

본 실험에 사용된 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 일본 Nishio Company의 KHT, X-5 제품과 일본 촉매학회의 JRC ALO-3 제품으로 모양은 구형이고 각 제품의 화학적인 조성과 물성은 Table 1과 같다.

산화동의 담지와 관련되는 항목은 물성가운데 비표면적과 세공률인데 세 종류 시료의 세공률은 차이를 보이지 않고 있지만 ALO-3 제품의 경우 비표면적은 비교적 큰 값을 갖고 있다. 각 시료의 세공분포도를 조사하기 위해서 수은 세공측정기(Micromeritics 9300)를 사용하였는데 압력은 1, 5-30, 000 psi 범위에서 측정하였다. 시료내에 침투하는 수은의 압력은 세공크기에 반비례한다. 즉 압력이 증가함에 따라 해당하는 세공크기는 감소한다.

Table 1에 나타난 세 가지 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 담체로 사용

Table 1. Comparison of chemical components and physical properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Supports	KHT	ALO-3	X-5
Composition (%)			
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	95.8	93.7	95.6
Ig. loss	0.0	6.0	1.7
Fe_2O_3	0.1	0.03	0.1
SiO_2	3.8	0.02	2.3
Na_2O	0.3	0.25	0.3
Physical property			
particle diameter (mm)	3	3	3
surface area (m^2/g)	33	123	25
pore volume (cm^3/g)	0.41	0.52	0.33
true density (g/cm^3)	3.8	5.0	3.4
packed density (g/cm^3)	1.45	1.38	1.24

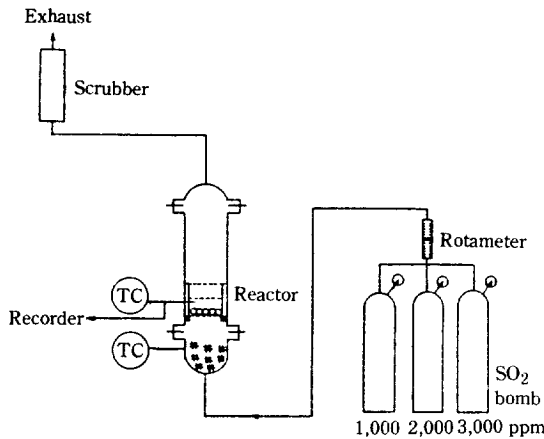


Fig. 1. Experimental apparatus.

하기 위하여 110°C 의 항온조내에서 건조시켰다. 그 후에 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 시약을 증류수로 회석하여 농도별로 수용액을 제조하고 정해진 양의 시료를 가하여 24 시간 동안 담지시킨다. 이때 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 세공 내부에 산화동이 고르게 침투할 수 있도록 공기를 불어 넣어준다. 담지된 시료는 진공건조기 내에서 건조시킨 후 본 실험에 사용한 반응기에서 450°C 로 10시간 동안 소성하였다. 이때의 담지농도는 4, 6, 8, 10, 14 wt%가 되도록 질산구리 용액의 농도를 조절하였다.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지된 산화동의 농도는 시료를 미분쇄한 후 Iodine-Potassium Thiosulfate 법에 의하여 측정하였다[19].

2-2. 반응 흡착실험

세 종류의 담체에 대해 각 농도별로 담지된 시료는 아황산가스와 반응 흡착시키기 위해서 Fig. 1과 같은 장치를 사용하였다.

1,000, 2,000, 3,000 ppm의 규정농도를 가진 아황산가스는 로타미터에 의하여 일정량이 반응기에 유입되도록 하였고 입자레이놀즈 수로 40 정도가 되도록 조절하였다. 반응기는 높이 110 cm, 내경 15 cm의 스테인레스관을 사용하였으며 반응기의 상부는 밴드히터(band heater)로 가열하였다.

세라믹 가열기가 장착된 반응기의 하부는 불활성 충전물 애자를 채우고 시료받침대(sample holder)안에 시료를 충전시킨 후 하부에서 유입되는 아황산가스와 반응시켰으며 충전된 입자주위의 농도를 일정하게 유지할 수 있도록 단층(monolayer)으로 시료의 양을 조절하였다. 이때 평형반응 흡착시간은 2시간 정도로 하여

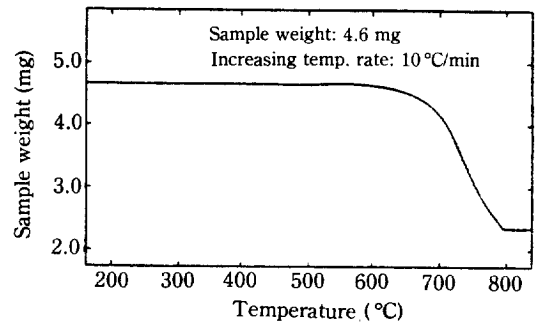


Fig. 2. Thermal decomposition curve of CuSO_4 .

조절하였다.

시료의 반응온도 조절에는 C-A 유형의 열전대가 부착된 비례식 적분제어기(REX-P100)를 사용하였으며 반응온도 범위는 $250\text{--}550^\circ\text{C}$ 로 하였다.

각 조건에 따라 반응흡착된 시료는 데스케이터 내에서 방냉한 후 막자사발에 넣어 분쇄하였고 그 중의 적당량을 취한 후 열분석장치(Perkin Elmer TGS-2)를 사용하여 열분해되는 황산동의 무게를 환산하여 반응흡착량을 계산하였다.

이는 Fig. 2에 나타난 시료용 황산동의 열분해 곡선에 의하여 정량적인 계산이 가능함을 알 수 있는데 문헌에 보고된 바와 같이 600°C 근처에서 무게감소가 시작되어 800°C 근처에서 분해가 완료됨을 알 수 있었다[20, 21].

Fig. 2로부터 4.6 mg의 황산동이 분해되어 2.3 mg의 산화동이 되는 것을 확인할 수 있으며 이 값으로부터 양론적으로 아황산가스의 무게를 환산할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 담지농도에 따른 세공분포도 측정

수은 세공측정기를 이용한 측정자료는 컴퓨터를 이용하여 처리하였는데 Fig. 3-5는 처리하지 않은 KHT, ALO-3, X-5 담체의 세공크기 변화에 따른 세공누적치를 각각 도시한 것이다. 세공크기의 단위는 μm 이고 대수크기의 규격에 맞추어 처리하였고 세공누적치는 시료의 세공도를 1로 보았을 때 각각의 세공크기에서 증가하는 세공의 양을 백분율로 나타낸 것이다.

Fig. 6은 세공크기에 따른 세공증분의 양을 규격화한 그림이다. 세공크기의 변화에 따른 세공증분의 양이 가장 큰 값을 1로 보았을 때 다른 증분의 값을 백분율로 나타낸 것이다. Fig. 3에서 경사도가 급한 부분은 그 크기에서 많은 세공을 포함하고 있음을 나타내는데

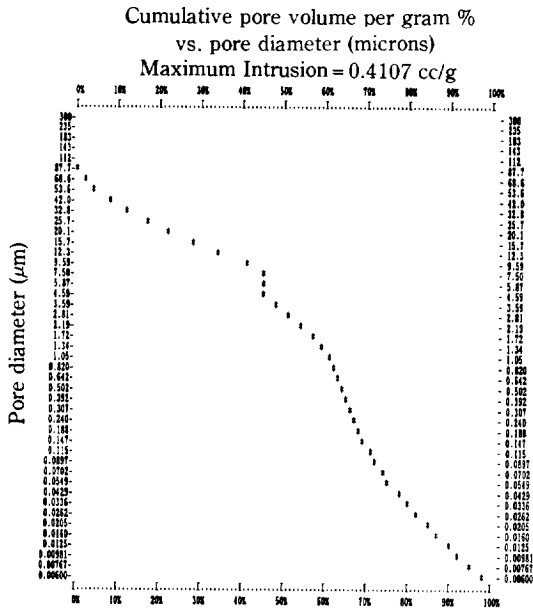


Fig. 3. Cumulative pore volume curve of KHT type Al_2O_3 .

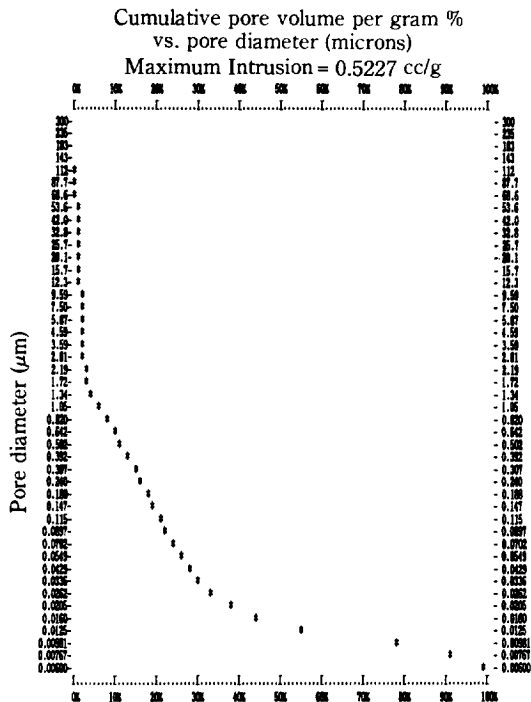


Fig. 4. Cumulative pore volume curve of ALO-3 type Al_2O_3 .

Fig. 6을 통하여 구체적인 세공크기의 분포를 잘 알 수 있다. Fig. 6에서 세공분포는 90-5, 5-0.4, 0.4-0.006 μm 세 영역으로 대략적인 분류를 할 수 있다.

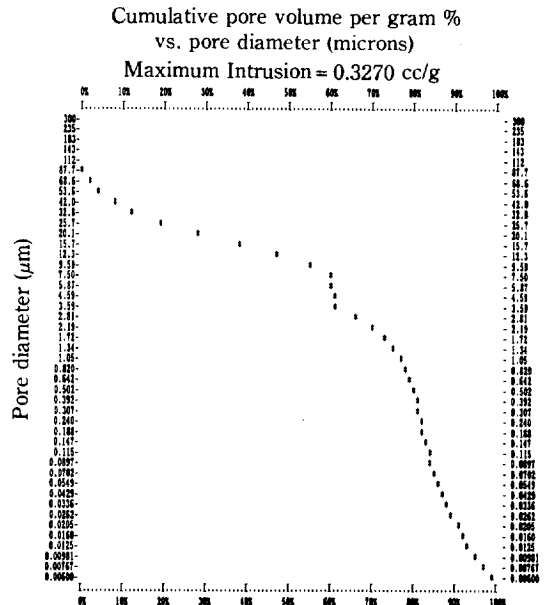


Fig. 5. Cumulative pore volume curve of X-5 type Al_2O_3 .

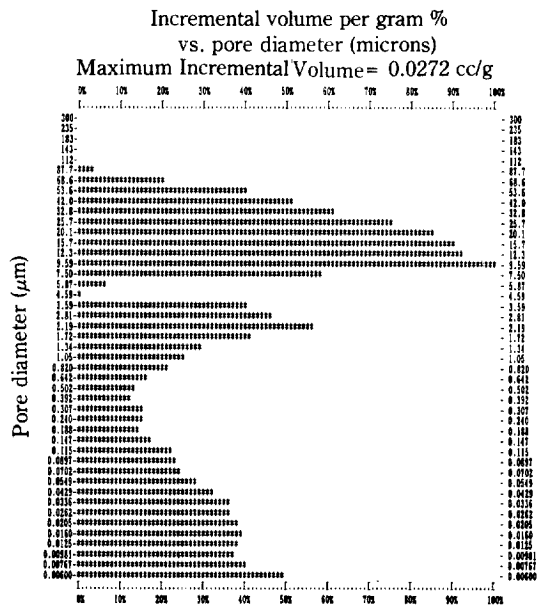


Fig. 6. Incremental pore volume distribution of KHT type Al_2O_3 .

Fig. 7은 ALO-3의 세공분포도를 그린 것인데 90-5, 5-0.15, 0.15-0.006 μm 세 영역으로 분류할 수가 있다. 그런데 Fig. 7을 기초로 하여 볼 때 0.15 μm 이하의 세공용적이 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 또한 이것은 Table 1에 나타난 비표면적의 값이

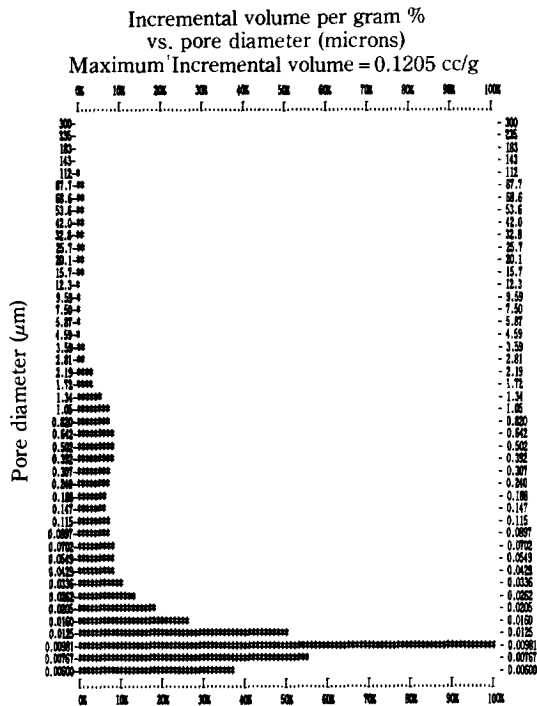


Fig. 7. Incremental pore volume distribution of ALO-3 type Al₂O₃.

다른 두 시료의 값보다 커서 작은 세공에 치우칠 수 있다는 가능성을 입증하여 준다.

Fig. 8은 X-5의 세공분포도를 그린 것인데 90-5, 5-0.2, 0.2-0.006 μ m 세 영역으로 분류할 수 있는데 KHT에 비교하여 90-5 μ m 사이의 세공용적분포가 큰 부분을 차지하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6-8의 형태는 산화동이 담지될 수 있는 기본구조(basic configuration)를 나타내며 이것은 같은 담지농도라 할지라도 반응흡착량의 차이를 나타낼 수 있는 중요한 인자라고 말할 수 있다.

이상에서 서로 다른 특징을 가진 세 종류의 담체는 담지농도에 따라 세공분포도의 변화가 나타나게 된다.

Fig. 9는 KHT의 세공분포도인데 대수치를 취한 세공직경에 대하여 세공크기의 증분에 대한 세공용적의 증분의 값을 그린 것이다. 산화동이 담지되지 않은 담체의 세공분포도에 대해 산화동의 담지농도 4, 10 wt%의 세공분포도를 비교하였다. 50,000 Å (5 μ m) 이상의 세공인 경우 담지농도의 증가에 따라 축이동현상이 나타나지만 4,000 Å (0.4 μ m) 이하의 세공인 경우 축이동 현상보다 세공체적 증분의 감소현상이 두드러지게 나타난다.

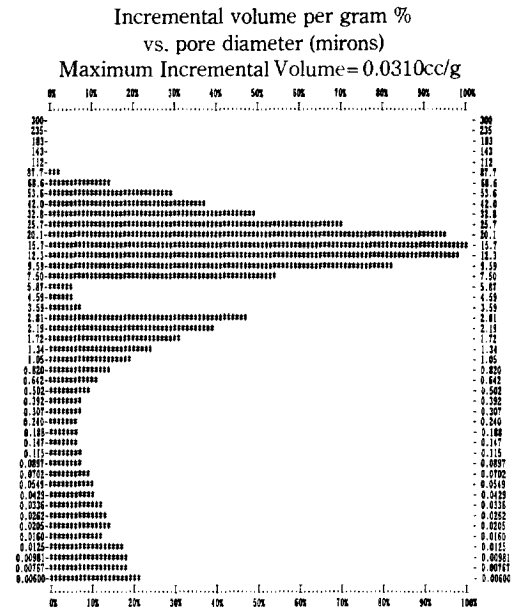


Fig. 8. Incremental pore volume distribution of X-5 type Al₂O₃.

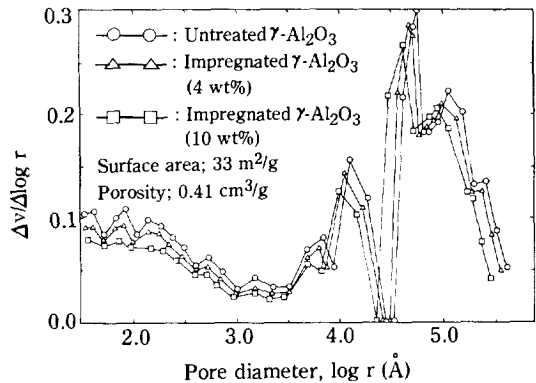


Fig. 9. Comparison of pore size distribution of KHT type on impregnation concentration.

이것은 거대세공인 경우 담지농도에 따라 세공벽에 담지된 산화동의 두께에 의하여 세공크기가 줄어들지만 미세세공인 경우 세공 막힘현상에 의하여 줄어드는 세공체적이 존재함을 말해준다.

Fig. 10은 담지농도의 변화에 따른 ALO-3의 세공분포도를 도시한 것인데 KHT에 비교하여 1,500 Å 이하의 미세세공에 편중되어 있으므로 담지농도의 증가에 따라 세공체적 증분의 감소현상이 현저한 것을 알 수 있다. 이러한 유형의 담체에 고농도로 담지시킬 경우 오히려 반응 흡착효율을 감소시킬 수 있는 가능성을 배

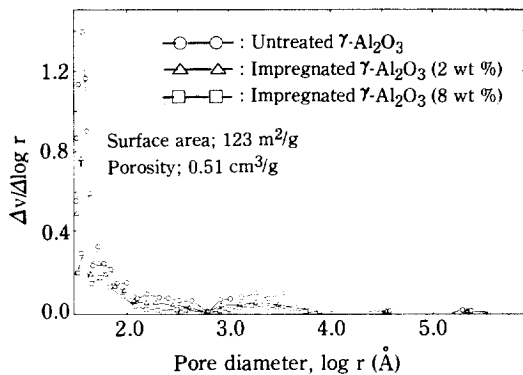


Fig. 10. Comparison of pore size distribution of ALO-3 type on impregnation concentration.

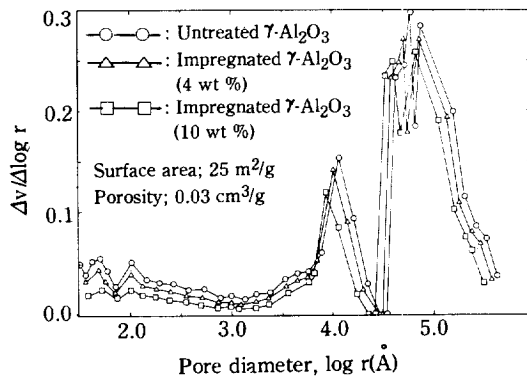


Fig. 11. Comparison of pore size distribution of X-5 type on impregnation concentration.

제할 수 없다.

Fig. 11은 담지농도의 변화에 따른 X-5의 세공분포도를 도시한 것이다. KHT에 비교하여 50,000Å 이상의 세공이 차지하는 체적의 분율이 커서 고농도의 담지가 가능할 수 있지만 유효반응 비표면적이 낮아서 저농도의 담지에는 부적합한 것으로 생각된다. 담지농도가 낮은 경우 반응 흡착효율이 감소하고 담지농도가 높은 경우 흡착 처리능력은 증가하지만 산화동의 담지두께가 커짐에 따라 아황산가스의 평형흡착시간이 길어질 수가 있다.

이와 같이 담지농도에 따른 세공분포도의 변화는 반응 흡착 거동을 연구하는 기-고체 반응에서 최적 담지농도 선정의 중요한 요인으로 작용하는데 활성탄을 담체로 이용하는 경우의 연구논문은 최근에 발표된 바 있다[22-24].

따라서 아황산가스의 반응 흡착을 위하여 산화동의

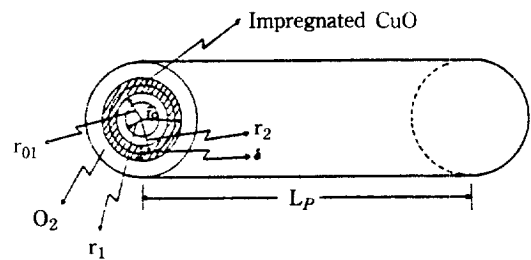
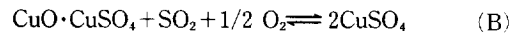
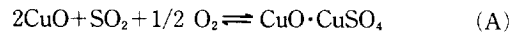


Fig. 12. Assumed model of cylindrical pore in the reaction of SO₂ and CuO/γ-Al₂O₃.

담체로 이용되는 γ-Al₂O₃는 담지조건을 결정하는 세공분포도의 형태를 고려하는 것이 타당하다고 판단된다.

3-2. 세공분포도를 이용한 담지두께 예측

산화동과 아황산가스와의 반응기구는 다음과 같다 [20].



(A)의 반응은 (B)의 반응보다 지수 앞자리인자 (pre-exponential factor) 값이 15배 정도로 크며 활성화에너지 값은 큰 차이가 없는 것으로 보고되었다 [17]. 따라서 속도 결정단계는 (B)의 반응이며 이때의 반응 온도 범위는 300-450°C 범위인 것으로 보고되었다.

산화동과 아황산가스의 반응은 생성층 형성반응으로 반응이 진행함에 따라 세공크기가 줄어들며 산화동과 황산동의 경계면 반경은 증가한다. 담체내의 세공이 원통형이고 산화동이 일정두께로 담지되고 세공내의 아황산가스의 농도분포가 일정하다면 Fig. 12와 같은 반응모형을 가정할 수 있다.

아황산가스와 산화동이 반응하면 산화동 물체적의 α 배 만큼 황산동의 체적이 생성된다.

$$\alpha V_A = V_B \quad (1)$$

여기서 V_A 는 산화동의 물체적, V_B 는 황산동의 물체적이며 그 값은 각각 12, 22 cm³/mol, 44, 48 cm³/mol 이다.

(1)식을 Fig. 12의 모형을 기초로 반응에 참여한 체적과 반응 후 생성된 체적을 수식화하면 다음과 같다.

$$r_1^2 = r_{01}^2 + (1 - \alpha) r_2^2 \quad (2)$$

(2)식에서 r_1 은 반응 후 줄어든 생성층의 반경이며 r_{01} 은 반응하기 전 산화동이 담지된 반경이며 r_2 는 반응 후 산화동과 황산동이 접촉하는 경계면의 반경을 말한다

다. (1), (2)식에서 산화동과 아황산가스의 반응은 생성층 형성반응임을 알 수 있다.

또한 원통형 세공내에서 아황산가스의 분자확산이 세공의 축방향을 통하여 지배적으로 이루어진다면 세공반경을 이용한 근평균 산출방식을 다음과 같이 사용할 수 있다.

$$\bar{r}_0 = \sqrt{\frac{\sum r_{0i}^2 n_i}{\sum n_i}} \quad (3)$$

여기서 r_{0i} 는 산화동을 담지하지 않은 담체의 세공분포도 상에서 임의의 세공반경을 의미한다. n_i 는 r_{0i} 가 갖는 세공의 갯수인데 다음과 같다.

$$n_i = \frac{V_i}{\pi \cdot r_{0i}^2 L_p} \quad (4)$$

여기서 V_i 는 r_{0i} 가 갖는 세공체적이고 L_p 는 세공길이이다.

(3), (4)식을 정리하면

$$\bar{r}_0 = \sqrt{V \cdot \frac{1}{\sum \frac{V_i}{r_{0i}^2}}} \quad (5)$$

V 는 V_i 의 합으로서 일정구간의 세공체적을 의미한다. 식 (5)로부터 각 세공의 반경과 그 세공에 해당하는 세공체적의 값이 주어지면 각 구간의 평균 세공크기를 구할 수 있다.

담지된 산화동의 두께는 담체의 세공용적 V 와 담지 후 세공용적 V_r 의 차로부터 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$V - V_r = \bar{r}_0^2 - (\bar{r}_0 - \delta)^2 \cdot \pi \cdot L_p \cdot n_i \quad (6)$$

$$\delta = \bar{r}_0 \left(1 - \sqrt{\frac{V_r}{V}}\right) \quad (7)$$

또한 $V - V_r$ 은 각 구간에서 담지된 산화동의 체적을 의미하는데 이 체적은 아황산가스와 반응에 의하여 α 배 만큼 체적증가가 일어난다고 볼 수 있다. 그러므로 반응 후 황산동의 두께는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\delta t = \bar{r}_0 \left(1 - \sqrt{1 + \left(\frac{V_r}{V} - 1\right) \cdot \alpha}\right) \quad (8)$$

식 (8)은 반응에 의한 세공의 막힘현상을 예측할 수 있는 근거가 되는데 δt 가 r_0 보다 큰 경우에는 반응이 완결되기 전에 생성층의 형성으로 인하여 세공이 막혀 버림을 의미한다.

Fig. 6-8에 나타난 세공분포도를 세 영역으로 나누어

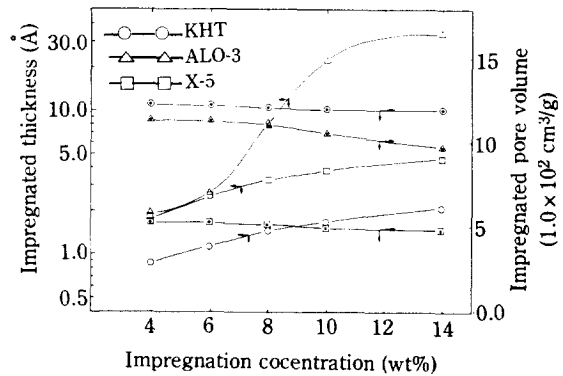


Fig. 13. Comparison of impregnated thickness in first region of pore size distributions.

각 영역에서 세공크기와 세공용적의 값을 식 (5)에 대입하면 각 영역에서의 평균 세공반경이 얻어진다. 또한 각 영역에서 세공용적의 합 V 와 담지 후 세공용적의 합 V_r 을 식 (7), (8)에 대입하면 δ 와 δt 의 값을 얻을 수 있다.

Fig. 13은 담지농도에 따른 담지두께의 변화를 대수 크기로 도시한 것인데 미세세공 영역에 대하여 표시하였다. KHT의 경우 4,000-60Å 범위, ALO-3의 경우 1,500-60Å 범위, X-5의 경우 2,000-60Å 범위에 해당한다. 이 영역에서 평균 반경은 KHT 29.7Å, ALO-3 65.4Å, X-5 28.7Å으로 계산되었다.

담지된 두께는 같은 담지농도에서도 평균 반경크기와 세공용적에 따라 달라질 수 있는데 담지농도 4wt%에서 평균 세공크기가 비슷한 KHT와 X-5의 경우 담지 두께는 0.9Å과 1.9Å으로 차이를 보인다. 이것은 세공영역의 차이에 기인하기도 하지만 주로 세공용적의 차이에 의해 나타나는 것으로 생각된다.

그런데 ALO-3의 경우 세공용적이 크고 평균 세공반경도 크지만 4wt%에서 담지두께가 크게 나타난 것은 대부분의 세공용적이 이 영역에 치우쳐 있기 때문이다. 담지농도가 8wt% 이상에서 담지두께가 급격히 증가하는 현상을 보이는 것은 담지농도의 증가에 따라 세공 막힘 현상이 일어나서 $V - V_r$ 값이 실제 담지된 용적보다 크게 나타난 것으로 판단된다. 이것은 담지농도에 따른 세공용적 V_r 의 변화를 비교하여 알 수 있는데 ALO-3의 경우 KHT와 X-5보다 변화의 폭이 크게 나타났다. 이때의 담지두께는 담지농도 4wt%에서 1.9Å인데 14wt%에서 34Å으로 크게 변화하고 있음을 알 수 있다. 또한 담지농도 10wt% 이상에서는 δt 값이 평균 반경보다 크게 나타나 황산동의 생성층 형성에 의한 세

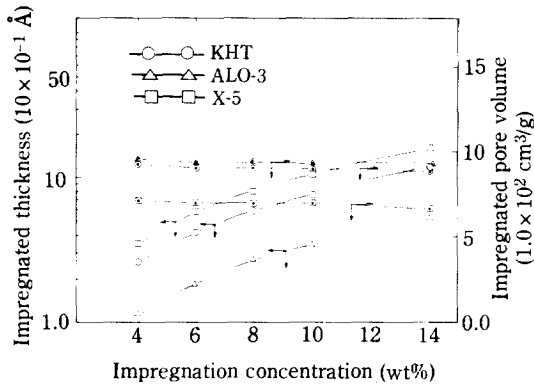


Fig. 14. Comparison of impregnated thickness in second region of pore size distributions.

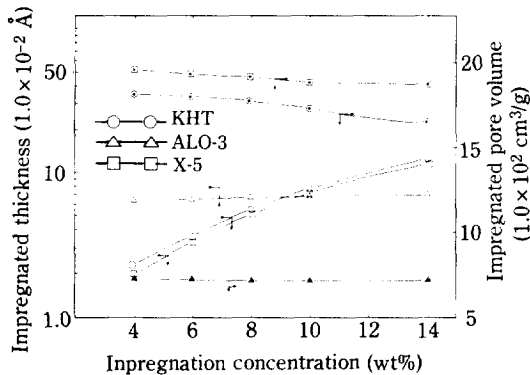


Fig. 15. Comparison of impregnated thickness in third region of pore size distributions.

공 막힘현상도 예측할 수 있었다.

Fig. 14는 중간 세공영역으로 50,000-4,000Å 범위, ALO-3의 경우 50,000-1,500Å 범위 X-5의 경우 50,000-2,000Å 범위에 해당된다. 이 영역에서 담지농도에 따른 담지두께는 비례적으로 증가하는 현상을 보이고 있으며 V_r 값도 점차적으로 감소하여 세공 막힘현상에 의한 체적감소는 나타나지 않은 것으로 판단된다. 담지농도에 따른 담지두께는 10-100Å 사이에서 일정하게 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 15는 거대세공 영역으로 KHT, ALO-3, X-5 모두 900,000-50,000Å 범위에 대해 도기한 것이다. 거대세공에서 세공용적을 거의 갖지 않은 ALO-3의 경우 담지농도가 변하더라도 담지두께는 거의 변화가 없으며 세공용적을 많이 갖고 있는 KHT와 X-5의 경우는 일정하게 증가하였다. 이때 담지두께는 ALO-3의 경우 4 wt%에서 633Å인데 14 wt%에서 670Å으로 큰 변화가 없으며 KHT와 X-5의 경우 200Å에서 1,000Å으로 크게 변화하고 있는 것을 알 수 있다.

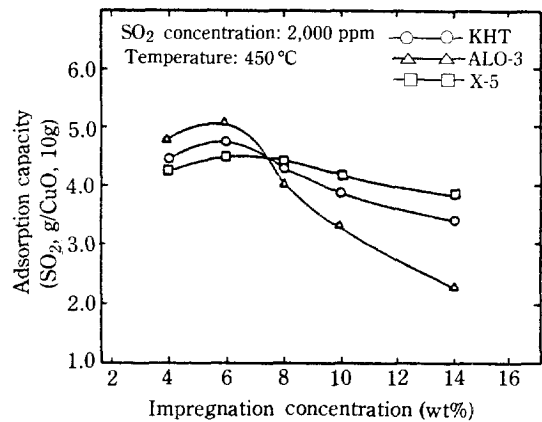


Fig. 16. Effects of impregnation concentration.

3-3. 조작조건에 따른 흡착량의 변화

세 종류의 담체에 대하여 담지된 산화동의 농도, 반응온도, 아황산가스 농도에 따라 반응흡착의 최적 조건을 조사하였다.

Fig. 16은 반응온도 450°C, 아황산가스 농도 2,000 ppm에서 담지농도에 따른 반응 흡착량의 변화를 도기한 것이다. 반응 흡착량은 담체에 담지된 산화동 10g에 대해 반응한 아황산가스의 양으로 환산하였다.

이 그림에서 담지농도가 4wt%일 때보다 6wt%일 때 단위 반응 흡착량이 약간 높은 것은 산화동이 γ - Al_2O_3 의 세공내에 담지될 때 고른 분포를 유지할 수 있는 후자가 적정 담지농도이기 때문이다. 6wt%보다 낮은 경우 소성하는 과정에서 산화동끼리 응집하여 세공벽에 고르게 담지되지 않은 것으로 생각된다.

또한 낮은 담지농도에서는 미세세공을 많이 갖는 ALO-3 담체가 유리하나 담지농도가 증가할수록 단위 반응 흡착량이 현저히 감소하는 것으로 나타났다. KHT와 X-5의 경우 담지농도가 4wt%에서 14wt%로 변하더라도 단위 반응 흡착량은 4.70에서 3.5로 변화의 폭이 좁지만 ALO-3의 경우 같은 담지농도 범위에서 5.10에서 2.35로 변화의 폭이 다소 넓게 나타났다.

이것은 Fig. 10에서 ALO-3의 담지농도별 세공분포도와 Fig. 13에서 담지농도별 담지두께로부터 그 경향을 예측할 수 있는데 고농도의 담지에서 미세세공이 산화동에 의하여 세공 막힘현상이 일어나거나 세공내부에 있는 산화동이 아황산가스와 완전히 반응하기 전에 입자 외부의 세공입구가 생성층 형성으로 막혀 반응이 중지되는 현상으로 판단되었다.

Fig. 16에서 담체 ALO-3, 담지농도 6wt%의 경우

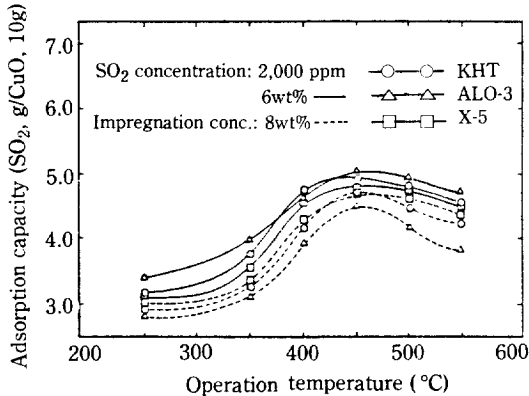


Fig. 17. Effect of temperature on adsorption capacity.

단위 반응 흡착량은 5, 10으로 최대치를 보였는데 흡착 처리능력을 증가시키기 위해서는 단위 흡착량은 감소하더라도 고농도로 담지할 수 있는 담체 KHT와 X-5의 경우가 적절하다고 판단된다. 담지농도 14 wt%에서는 KHT와 X-5가 ALO-3보다 산화동 10g 당 1.15-1.55 g의 아황산가스를 더 처리할 수 있음을 알 수 있다.

다라서 탈황공정을 위한 산화동의 담체 γ -Al₂O₃는 담지농도별로 적절한 것을 선점함이 바람직하며 담체의 세공분포도가 반응에 참여할 수 있는 유효 담지량을 결정해 주며 탈황효율에도 영향을 미치는 기본구조임을 알 수 있었다.

Fig. 17은 반응온도에 따른 반응 흡착량의 변화인데 아황산가스 농도 2,000 ppm에서 담지농도 6, 10 wt%의 경우에 대해 도시한 것이다.

온도는 반응 흡착효율에 가장 크게 영향을 미치는 변수로서 450°C가 최적임을 알 수 있다. 최적 담지농도 6 wt%로 담지된 ALO-3의 경우 250°C에서 3.4를 나타내는데 450°C에서는 5.10으로 큰 폭의 변화가 있으며 이것은 담지농도와 함께 반응온도를 조절하는 것이 산화동을 이용한 탈황공정에 중요함을 말해준다.

더구나 반응온도가 증가함에 따라 입자주위나 세공 내에서 아황산가스의 분자확산속도와 생성층을 통한 확산속도가 증가하여 반응 흡착효율을 증대시키는 것으로 생각된다.

그러나 550°C 근처에서는 오히려 반응 흡착량이 감소하는 경향을 보이는데 이것은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 황산동의 열분해가 이 온도 근처에서 시작되기 때문이다. 따라서 황산동의 열분해 반응에 의하여 산화동의 반응 흡착효율이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 18은 아황산가스 농도에 따른 반응 흡착량의

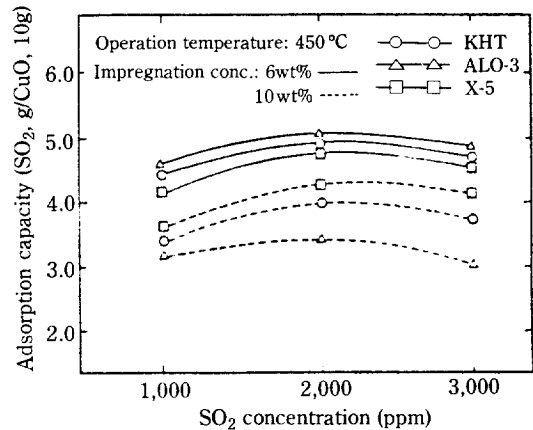


Fig. 18. Effects of SO₂ concentration.

변화인데 아황산가스 농도가 1,000 ppm 일 때보다 2,000 ppm 일 때 단위 반응 흡착량이 증가하였다. 이것은 2,000 ppm에서 산화동과의 평형반응속도가 증가하여 흡착량을 증대시키는 것으로 생각된다.

그러나 3,000 ppm에서는 약간의 감소현상이 있는데 이것은 평형반응속도는 증가하지만 고농도 아황산가스에 의하여 황산동의 생성층 형성속도가 빨라져서 미처 전환되지 못한 산화동이 세공 내부에 남기 때문으로 생각된다. 이런 경우는 입자 외부에 미세세공이 많이 존재하는 담체에 고농도로 담지할 때인데 ALO-3의 경우 담지농도 10 wt%, 아황산가스 농도 3,000 ppm에서 3.1로 다른 담체의 경우보다 큰 감소를 보였다. 따라서 아황산가스 농도가 증가할수록 고농도로 산화동이 담지된 경우는 단위 반응 흡착량이 감소하며 미세세공에 집중된 담체는 그 감소현상이 뚜렷하였다.

4. 결 론

건식탈황을 위한 CuO/ γ -Al₂O₃와 아황산가스의 반응 흡착에 관한 결론은 다음과 같다.

1. 건식탈황을 위해 산화동의 담체로 이용한 세 종류의 구형 γ -Al₂O₃ 가운데 미세세공 분포를 많이 갖는 ALO-3가 담지농도 6 wt%, 반응온도 450°C, 아황산가스 농도 2,000 ppm에서 단위 반응 흡착량 5.10 (SO₂, g/CuO, 10g)로 최대치를 보였다.

2. 흡착 처리능력을 기준으로 할 때는 거대세공과 미세세공의 고른 분포를 갖는 KHT와 X-5 담체가 미세세공에 집중된 ALO-3 담체보다 유리하였으며 담지농도 14 wt%에서 산화동 10g 당 1.15-1.55g의 아황산

가스를 더 반응 흡착할 수 있었다.

3. 산화동과 아황산가스의 최적 반응온도는 450°C이며 흡착효율을 증대시키기 위해서는 온도조절이 가장 큰 변수임을 알았다.

4. 아황산가스 농도가 2,000 ppm 이상일 때는 단위 반응 흡착량이 감소하며 고농도로 담지한 경우 감소현상이 뚜렷하였다. 특히 미세세공에 치중한 ALO-3 담체를 이용하였을 때 아황산가스 농도 3,000 ppm, 담지농도 6 wt%에서 4.8(SO₂, g/CuO, 10g)이 담지농도 10 wt%에서는 3.1(SO₂, g/CuO, 10g)로 큰 차이를 보였다.

5. 구형 γ -Al₂O₃를 담체로 이용하는 산화동과 아황산가스의 반응 흡착을 위해서는 담체의 세공분포도를 고려한 산화동의 담지가 필요하며 담지된 세공분포도로부터 담지두께를 추산하여 반응 흡착 거동을 대략적으로 예측할 수 있었다.

NOMENCLATURE

- Lp : length of mean pore [Å]
 n_i : number of each pore in the specified region [-]
 r₁ : radial position of each gas/solid interface in a cylindrical pore [Å]
 r₂ : radial position of solid product/solid reactant interface in a cylindrical pore [Å]
 \bar{r}_o : mean pore radius in the specified region of pore size distribution [Å]
 r_{oi} : interior pore radius after the impregnation of CuO [Å]
 r_{oi} : each pore radius before the impregnation of CuO [Å]
 V : the summation of each pore volume in the specified region [cm³/g]
 V_A : molar volume of solid reactant [cm³/mol]
 V_B : molar volume of solid product [cm³/mol]
 V_i : volume of each pore in the specified region [cm³/g]
 V_r : the summation of each pore volume in the specified region after the impregnation of CuO [cm³/g]
 α : ratio of molar volume of the solid product to solid reactant [-]
 δ : impregnation thickness of CuO [Å]
 δ_i : product layer thickness at complete conversion [Å]

REFERENCES

- Lawrence, H.W.: *Electric World*, Oct., 70 (1976).
- Andrews, R.L.: *Combustion*, Oct., 20 (1977).
- Niesen, W.R. and Smith, E.M.: *Iron and Steel Engineer*, **52**, 67 (1975).
- Richard, D.H.: *Environmental Science and Technology*, **6**, 350 (1972).
- Park, C.Y., Chung S.H., and Cho, C.H.: *Hwahak Konghak*, **22**, 355 (1984).
- Ulerich, N.H., O'Neill, E.P., and Keairns, D.L.: EPRI FP-426, Final Report (1977).
- Christman, P.G. and Edgar, T.F.: *AIChE J.*, **29**, 388 (1984).
- Gullet, B.K. and Bruce, K.R.: *AIChE J.*, **33**, 10, 1719 (1987).
- Simons, G.A., Garman, A.R., and Boni, A.A.: *AIChE J.*, **33**, 211 (1987).
- Ranade, P.V. and Harrison, D.P.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 427 (1979).
- Chang, Yuli, and Perlmutter, D.D.: *AIChE J.*, **33**, 940 (1987).
- Hartman, Miloslav, and Coughlin, R.W.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **13**, 248 (1974).
- Yu Huei-Chung and Sotirchos: *AIChE J.*, **33**, 382 (1987).
- Beinstock, D., Field, J.H., and Meyers, J.G.: Bureau of Mines, Report 5735 (1961).
- Lowell, P.S., et al.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **10**, 384 (1971).
- Bekir, Zuhtu, Inci, Aksahin, Hayrettin, and Yucel: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 434 (1988).
- Yates, J.G. and Best, R.J.: *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **16**, 347 (1977).
- Cho, M.H. and Lee, W.K.: *Journal of Chem. Eng. of Japan*, **16**, 127 (1983).
- Kolthoff, T.M., et al.: "Quantitative Chemical Analysis", 4th ed., Macmillan, 842 (1969).
- Ingraham, T.R. and Marier, P.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 363 (1965).
- Ingraham, T.R.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 359 (1965).
- Kloubek, J.: *Carbon*, **19**, 303 (1981).
- Tripathi, V.S. and Ramchandran, P.K.: *Carbon*, **20**, 25 (1982).
- Kloubek, J.: *Carbon*, **22**, 163 (1984).