

건식법에 의한 이산화황과 산화질소의 제거

신 창 섭

충북대학교 공과대학 안전공학과
(1993년 8월 26일 접수, 1994년 7월 22일 채택)

Removal of SO₂ and NO by Dry Sorbent

Changsub Shin

Dept. of Safety Engineering, Chungbuk National University
(Received 26 August 1993; accepted 22 July 1994)

요 약

작은 규모의 연소로부터 배출되는 SO₂, NO 및 분진을 제거하기 위하여 SO₂ 흡착 및 NO 환원반응의 촉매역할과 분진에 대한 여과작용을 동시에 수행하는 다공막으로 구성된 여과장치를 개발하였다. SO₂ 흡착 및 NO 환원촉매로 CuO-3.5Al₂O₃(Cu-7Al)를 사용하였으며, 이들을 다공막층에 입히거나 집합재를 사용하여 충전하였고, CO를 사용 Cu-7Al을 재생하여 반복 사용하도록 하였다. 본 연구결과 Cu-7Al은 SO₂ 제거 및 NO 환원에 높은 효율을 나타내었으며, monolith에 충전한 경우도 높은 전환율을 유지하였고, Cu-7Al 표면적의 영향이 크게 나타났다. 활성물질의 황화와 함께 NO 환원효율이 증가하였으며, 충전시 집합재로는 methyl cellulose가 좋은 것으로 판단되었다.

Abstract—This paper describes a work based on the new concept of integrated pollutant control : a cross flow filter comprised of layered and gas permeable monolith that acts simultaneously as a SO₂ sorbent, a NO_x reduction catalyst and a particle filter. CuO-3.5Al₂O₃(Cu-7Al) was used as a regenerable sorbent-catalyst material and it provided high performance for SO₂ removal efficiency, sulfur capacity and sorbent regeneration. The activity of NO reduction increased with sulfation of Cu-7Al and with its surface area. Methyl cellulose turned out to be a good binder.

1. 서 론

작은 규모의 공장, 상업용 빌딩 등의 굴뚝은 낮고 오염도가 높기 때문에 배기 중의 호흡성 분진, 냄새, 산분무 등의 농도를 낮추거나 제거시키는 것은 아주 중요한 문제이며, 이를 위하여는 SO₂, NO 및 분진 등 세가지 주요 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 시스템이 필요하다. 또한 이들 시설에는 배기오염물 제거장치의 설치장소도 제한되어 있을 뿐만 아니라 상주할 수 있는 전문 인력도 없을 것이며, 이러한 조건에서

설치될 배기 오염물질 제거장치는 안전하고, 신뢰성이 있어야 하며, 조용하고 크기가 작으며, 수리하기가 쉽고, 쉽게 처리할 수 없는 부산물이 발생되지 않아야 된다. 그리고 이러한 운전조건의 제약에도 불구하고 이 오염물질 제거시스템은 기존의 연소정화장치가 처리하는 효율 이상으로 배기가스를 처리할 수 있어야 한다.

신뢰도가 높고 안전한 작은 규모의 경제적인 오염물질 제거장치를 만들기 위해서는 장치 내의 움직이는 부분이 적어야 되고, 처리 공정과 유체의 흐름을 최소화시켜야 하며, 추가의 오염물질이 생성되지 않고 분진,

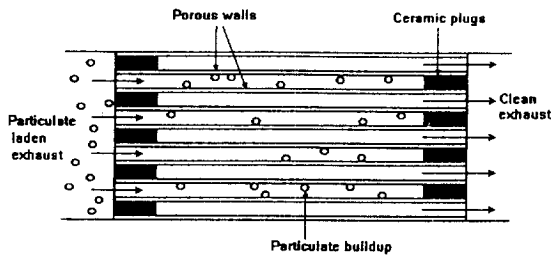


Fig. 1. Honeycomb ceramic monolith configuration.

SO₂, NO를 한개의 장치에서 제거할 수 있으면 더욱 바람직할 것이다[2, 8].

본 연구에서는 이러한 조건들을 만족시키기 위하여 건식의 재생가능한 공정을 채택하여 SO₂의 제거 및 NO 환원촉매 역할과 분진에 대한 여과작용을 하는 다공막을 개발하고자 하였다. CuO-3.5Al₂O₃(Cu-7Al)을 함유한 다공막으로서 여기에 배기가스를 통과시키면서 위의 세 가지 오염물질을 처리하는 장치로서 여기서는 SO₂와 NO의 제거반응에 대하여 연구하였다.

2. 흡착-여과 촉매

2-1. 흡착-여과 촉매의 구성

이 장치는 석탄 연소로의 배기가스 중의 SO₂, NO 및 분진을 한번에 처리하는 것으로 Fig. 1과 같다. 배기가스는 열린 입구쪽에서 들어와 얇은 다공성 벽을 통과하여 배출된다. 처리벽의 가장 안층은 분진의 통과를 막는 여과작용을 한다[6]. 오염공기가 다공성 벽을 통과하면 공기 중 분진은 이 벽에 걸려 처리된다. 다공성 벽의 그 다음 층은 SO₂를 흡착하기 위한 산화구리 등한 종류 이상의 흡착-촉매 물질을 가지고 있는 층이다. 그리고 이들 금속산화물이 황산화물로 변화하면 이것이 NO 환원반응의 촉매역할을 하게 된다[5]. 펠렛형태 처리장치의 경우 검댕이나 재 등에 의한 막힘 현상이 발생되며, 이에 따라 표면적 대 부피의 비율이 떨어져 큰 부피의 장치가 필요한데 반하여 본 장치에서는 이들 현상이 일어나지 않기 때문에 작은 장치로도 고효율을 낼 수 있다. 화학적(SO₂/NO) 처리와 물리적(분진) 처리의 혼합과정의 가장 중요한 관점은 여과재에서의 흡착-촉매역할을 하는 물질의 화학적 효율을 제고하는 것이다.

본 실험에 사용한 벌집형 monolith는 Corning사의 cordierite로 같은 축 방향으로 주입공기와 배출공기가 움직이는 형태이다. 양쪽으로 열려있던 monolith의 구멍을 하나 건너씩 세라믹 시멘트로 막고 반대 끝부분은 열어 놓아 한쪽에서 들어온 공기는 반드시 벽을 통과한

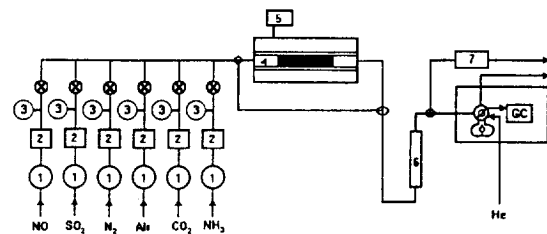


Fig. 2. Schematic of experimental apparatus.

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| 1. Metering valve | 5. Temperature controller |
| 2. Flow meter | 6. Rotameter |
| 3. Pressure gauge | 7. NO _x Analyzer |
| 4. Reactor | |

후 배출되도록 하였다.

이러한 구조는 아주 작고 효과적인 여과재, 고장이 없는 흡착-촉매역할, 낮은 압력손실 그리고 아주 간단한 유체의 흐름 등 장점을 가지게 된다. 즉 일반적인 직물여과 분진처리장치보다 10배의 표면적/부피 비율을 가지며, 유동층 장치와 달리 움직이는 부분이 없고, 두께가 수mm 밖에 안되는 다공층이기 때문에 압력손실이 아주 작다.

이 장치에서 활성물질로 CuO, CeO₂ 혹은 FeO₃ 등의 혼합 금속산화물을 사용할 경우 높은 SO₂와 NO 제거 효율을 기대할 수 있으며, Al₂O₃는 흡착-촉매물질의 분산역할을 하는 담체로 사용될 수 있다[1, 4, 7]. 본 연구에서는 활성물질로 SO₂ 처리에 활성이 크고 NO 환원촉매로도 효율이 좋은 것으로 알려진 Cu를 선택하고, SO₂ 흡착량의 확대를 위하여 Cu-7Al을 사용하였다.

2-2. 흡착-여과 촉매의 재생

SO₂에 대하여 활성을 가진 흡착 물질들은 CO 등을 사용한 재생과정을 거쳐 새로 다시 쓸 수가 있게 되며, 이 때 이 재생과정에서 황(elemental sulfur)이 생산되거나 혹은 고농도 가스상태의 SO₂가 발생되어 적당한 공정에 따라 황으로 바뀌질 수 있다.

여과재에 의하여 걸러진 분진들은 주기적으로 공기 역류과정에 의해 제거된다. Cross-flow 여과재에 잘 적용되는 방법으로 알려져 있는 펄스제트공기역류법은 본 연구와 같은 작은 규모의 장치에 대한 적용도 가능할 것이며, 적용시 펄스의 압력과 원동력, 공기역류의 빈도 등을 조정하여야 할 것이다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 연구에서는 두 가지 종류의 반응기를 사용하여

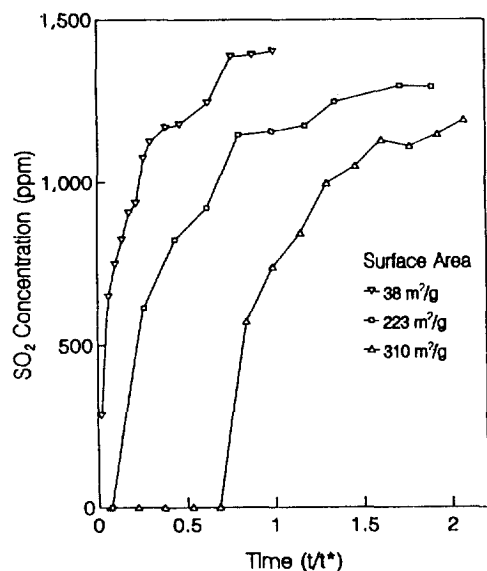


Fig. 3. SO₂ removal efficiency at 400°C by using powder sorbents.

실험하였다. 고정층 미량반응기를 사용하여 분말상태 시료의 SO₂ 및 NO 전화율을 측정하였고, 다음으로 직경 1 inch 반응기속에 여러 방법으로 처리된 monolith를 장착하여 실험하였다.

실험장치는 Fig. 2와 같고 실험조건은 주로 반응온도 200°C 와 400°C 사이에서 실험하였으며, SO₂ 1,500 ppm, NO 600 ppm, NH₃ 600 ppm, O₂ 3 vol% 그리고 나머지는 N₂로 실험하였고, 재생반응의 경우는 CO 10 vol%를 사용하고 나머지는 N₂로 하였다.

시료는 크게 나누어 분말상태의 시료와 monolith 상태의 시료 두 가지로 나눌 수 있으며 monolith 상태의 시료는 wash coated monolith와 충전 monolith로 나눌 수 있다.

3-2. 시료제조

3-2-1. Cu-7Al 분말

Cu-7Al 분말은 Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O 그리고 구연산 등 세 가지 물질을 각각 이온을 제거한 물에 용해시킨 후 먼저 Cu와 Al 용액을 섞고 이를 구연산 용액에 떨어뜨린 다음 증발시켜 분말을 얻은 후 530°C 에서 4시간동안 소성시켜 만든다[3]. 용액 제조시 구연산의 양에 따라 Cu-7Al의 표면적이 크게 차이가 나며 본 연구에서는 표면적 38 m²/g, 223 m²/g, 310 m²/g 등 세 가지를 만들어 실험하였다.

3-2-2. Wash coated monolith

Cu-7Al 용액을 구연산염 방법으로 만들어 이를 mo-

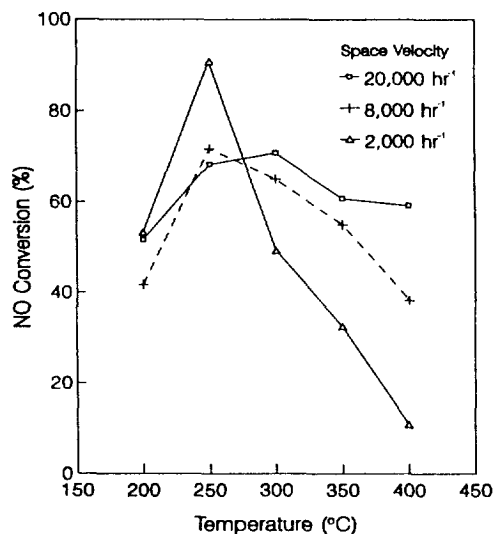


Fig. 4. NO conversion by temperature using powder with surface area 38 m²/g.

nomolith의 한쪽에 주입 통과시킨 다음 100°C 에서 건조시키고 530°C 에서 3시간 소성시켰다. 다음으로 Cu-7Al의 양을 증가시키기 위하여 Cu-7Al 용액을 다시 주입한 후 같은 과정을 거쳐 소성시켜 시료를 만들었다.

3-2-3. 충전 Monolith

Monolith의 외부에 세라믹 시멘트를 사용하여 포장하고 aluminum phosphate 혹은 methyl cellulose와 구연산염 방법으로 만든 Cu-7Al을 혼합한 후 이 슬러리를 monolith의 내부에 주입하였다. Monolith는 주입전 미리 물로 적셔 놓으며, 주입 후 180°C 에서 24시간 건조시키고 530°C 에서 3시간 소성시켜 시료를 완성하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. SO₂ 제거효율

분말상태의 Cu-7Al의 SO₂ 제거효율은 Fig. 3과 같다. 여기서 t*는 시료 중 모든 활성물질이 황화되기 위해 필요한 이론적 시간으로 시료 중 Cu의 양과 반응기체 중 SO₂의 양을 기준으로 계산한 값이다.

표면적이 310 m²/g인 경우 SO₂ 제거효율은 매우 높아 t/t*가 0.7이 될 때까지 100%의 제거효율을 나타내고 있어 활성물질의 거의 대부분이 반응에 쓰여지는 것을 알 수 있다.

그러나 표면적이 223 m²/g인 경우는 과과점이 훨씬 빨리 나타나고 상당히 낮은 제거율을 나타내어 시료의 Cu 중 실제 SO₂ 반응에 참여하는 비율이 낮음을 알 수 있고, 38 m²/g의 경우는 초기부터 아주 낮은 제거효율을

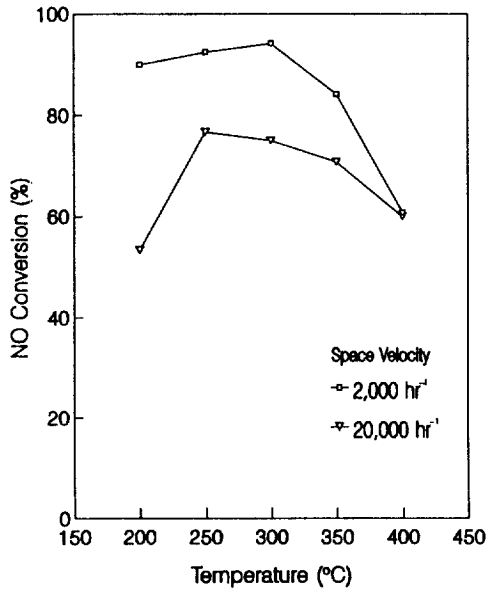


Fig. 5. NO conversion by temperature using powder with surface area 310 m²/g.

나타내고 전체 SO₂ 제거량도 작게 나타나 표면적에 따라 SO₂의 제거효율의 차이가 큼을 알 수 있다.

4-2. NO 환원효율

Fig. 4는 Cu-7Al 분말을 이용하였을 경우의 NO 환원효율을 온도에 따라 보여준다. 모든 실험은 NO-NH₃-N₂ 혼합가스를 사용하여 반응시켰으며 공간속도를 변화시켜 이의 영향을 측정하였다. 반응온도 250°C에서는 공간속도가 작을수록 높은 전환율을 나타내어 2,000 hr⁻¹에서 90% 이상의 전환율을 보여주고 있으나 반응온도 300°C 이상에서는 반대로 공간속도가 클수록 높은 전환율을 나타내고 있고 반응온도가 높아질수록 그 차이가 더욱 심하게 나타나고 있다. 그리고 250°C까지는 온도 증가에 따라 NO 전환율이 증가하나 그 이상에서는 일반적으로 전환율이 감소하며 공간속도가 큰 경우 감소율이 훨씬 작게 나타나고 있고 온도의 영향도 훨씬 적게 받는 것으로 나타났다. 그러나 표면적이 310 m²/g으로 넓은 경우에는 Fig. 5와 같이 공간속도가 작은 경우 항상 높은 전환율을 나타내었으며, 표면적 38 m²/g의 경우와 같은 작은 공간속도, 높은 온도에서의 NO 환원효율의 급격한 감소현상은 일어나지 않았다.

다음으로 분말상태의 시료를 SO₂와 반응시켜 완전히 황화시킨 후 NO 전환촉매로서의 활성을 측정하였다. Fig. 6과 7은 황화되지 않은 시료와 황화된 시료를 비교한 것으로 공간속도가 2,000 hr⁻¹인 경우 300°C에서는

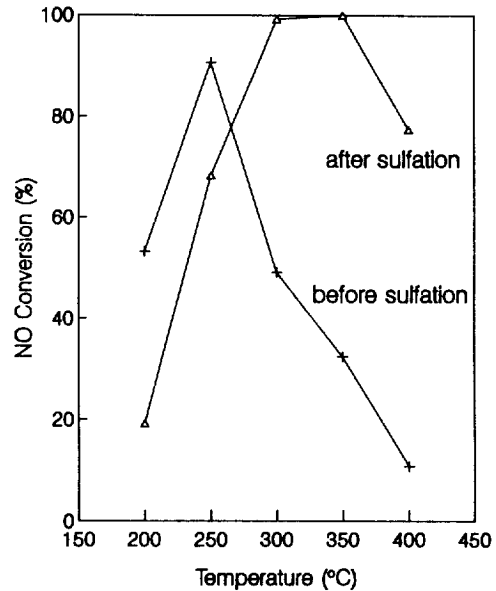


Fig. 6. Effect of sulfation on NO conversion at space velocity 2,000 hr⁻¹.

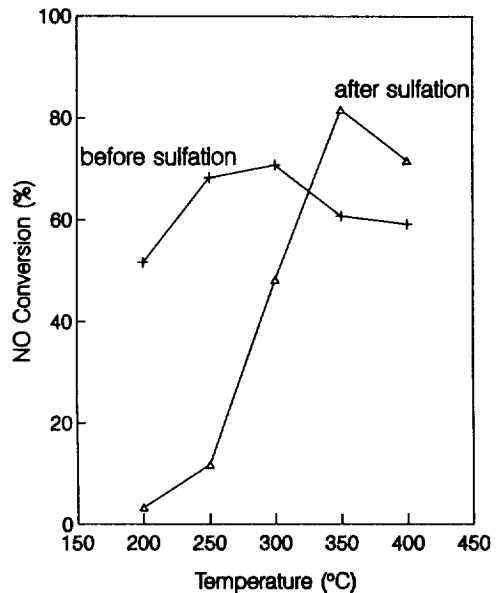


Fig. 7. Effect of sulfation on NO conversion at space velocity 20,000 hr⁻¹.

황화에 의하여 NO 전환율이 50%가 증가하였고 400°C에서는 60% 이상 증가하는 등 급격한 효율의 증가를 나타내었다. 그러나 낮은 온도인 200°C와 250°C에서는 오히려 황화에 의하여 전환율이 크게 감소하였다. 그

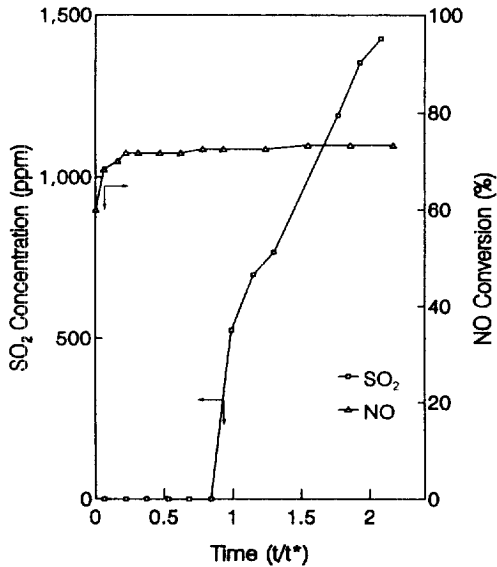


Fig. 8. Simultaneous removal efficiency of SO_2 and NO by using powder at 400°C .

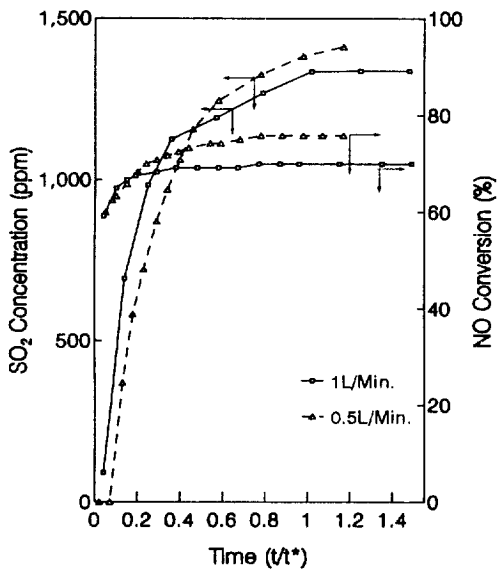


Fig. 9. Simultaneous removal efficiency of SO_2 and NO by using wash coated monolith.

리고 공간속도가 $20,000 \text{ hr}^{-1}$ 의 경우도 350°C 이상에서는 황화에 따라 전화율이 증가하였으나 300°C 이하에서는 감소하는 등 시료의 황화는 높은 온도에서는 NO의 전화율을 증가시키지만 낮은 온도에서는 반대의 영향을 미치는 것으로 나타났다.

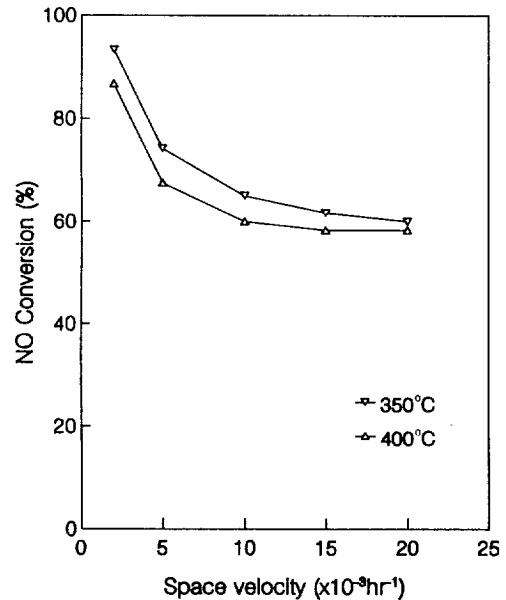


Fig. 10. Effect of space velocity on NO conversion by using wash coated monolith.

4-3. SO_2 와 NO 동시제거 반응

표면적 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 분말상태의 시료를 사용하여 400°C 에서 SO_2 와 NO를 동시에 제거하는 경우를 Fig. 8에 나타내었다. 반응은 2nd run의 반응이었고 여기서 run은 SO_2 제거완료 후 재생한 다음 다시 SO_2 제거에 사용되는 횟수를 나타낸다. 모든 경우 10 vol%의 CO를 사용하여 재생하였으며 5분 이내에 재생이 완료되었고 재생완료 후 다음 run으로 들어갔다.

동시제거시 SO_2 제거반응은 NO의 영향을 받지 않았으며 NO 환원반응은 황성물질의 황화와 함께 반응 초기 효율이 급격히 증가한 후 시간경과에 관계없이 일정한 활성을 나타내었다.

4-4. Wash coated monolith를 이용한 반응

Monolith에 wash coating한 시료를 사용하여 SO_2 와 NO 제거반응을 동시에 한 경우의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 분말을 사용한 경우와 마찬가지로 Cu-7Al의 황화와 함께 반응초기에 NO 환원효율이 증가하여 유량 0.5 l/min 의 경우 76% 정도의 NO 환원율을 나타내었고 SO_2 제거효율은 NO의 영향을 받지 않았다. 그리고 유량을 1.0 l/min 으로 증가시킨 경우는 NO 전환율이 70% 정도로 약간 감소하였다.

Fig. 10은 공간속도에 따른 NO 환원율로서 낮은 영역에서는 공간속도의 증가와 함께 NO 환원율이 감소

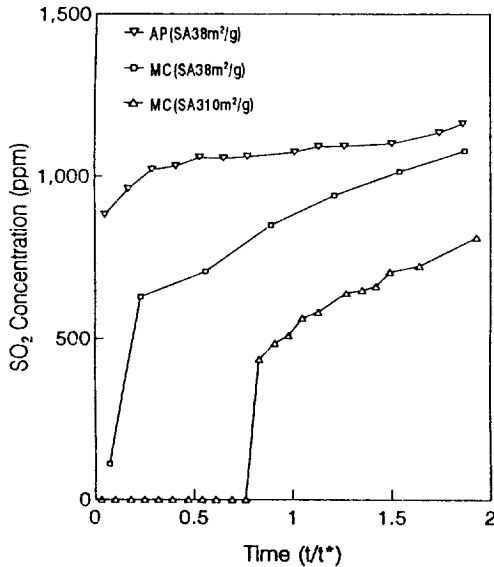


Fig. 11. Effect of binder on SO_2 removal efficiency at 400°C .

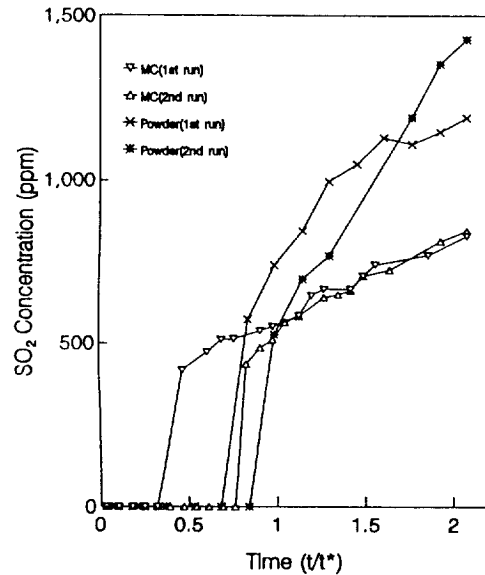


Fig. 12. SO_2 removal efficiency at 400°C by powder and packed monolith.

하였다. 그러나 $10,000 \text{ hr}^{-1}$ 이상에서는 감소현상이 거의 없이 일정하게 나타나 이 이상에서는 공간속도의 영향이 거의 없는 것으로 판단할 수 있다. 한편 온도 변화에 따른 NO 환원효율을 측정한 결과 반응온도 350°C 까지는 온도상승과 함께 효율이 증가하였으나 400°C 에서는 효율이 떨어져 최적온도는 350°C 부근으로 Cu-7Al 분말의 경우 300°C 부근에서 최대효율을 나타낸 것과 비교하면 최적반응온도가 50°C 정도 높아졌다.

4-5. 충전 monolith의 SO_2 제거반응

SO_2 의 제거능력을 향상시키기 위하여 monolith 내부에 Cu-7Al 분말을 충전하여 실험하였다. 여기서 충전시의 접합재로는 aluminum phosphate(AP)와 methyl cellulose(MC)를 사용하였으며, Fig. 11은 이들 두 접합재가 SO_2 제거효율에 미치는 영향을 비교한 것이다. 모두 2nd run의 결과로서 표면적 $38 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 분말을 사용한 경우 두 접합재의 영향을 비교하여 보면 MC를 사용한 경우 효율이 크게 좋은 것을 알 수 있으며 AP는 초기부터 낮은 SO_2 제거효율을 나타내고 있다. 그리고 MC를 사용하였을 경우 표면적에 따른 영향을 비교하면 표면적 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 경우 t/t^* 가 0.8인 부근까지 100% 제거효율을 나타내고 있는 등 분말상태의 시료를 사용하였을 경우와 같이 표면적의 영향을 크게 받고 있다.

Fig. 12는 methyl cellulose를 사용하여 충전한 monolith와 충전에 사용된 Cu-7Al 분말을 사용하여 실험한

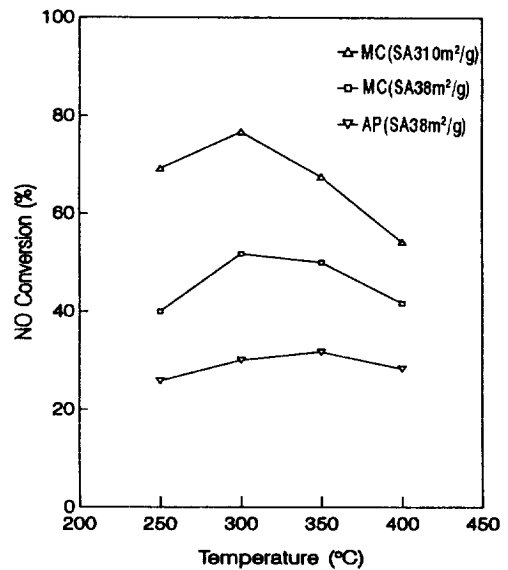


Fig. 13. Effect of binder on NO conversion by temperature.

경우를 비교한 것이다. 이 때 사용된 분말의 표면적은 $310 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로, 분말상태와 충전의 경우 모두 2nd run에서 더 좋은 SO_2 제거효율을 나타내고 있으며 충전된 Cu-7Al의 거의 대부분이 반응에 참가하여 높은 효율을 내는 것을 알 수 있다. 즉, methyl cellulose는 반응에 영향을 주지 않는 접합재인 것을 알 수 있다.

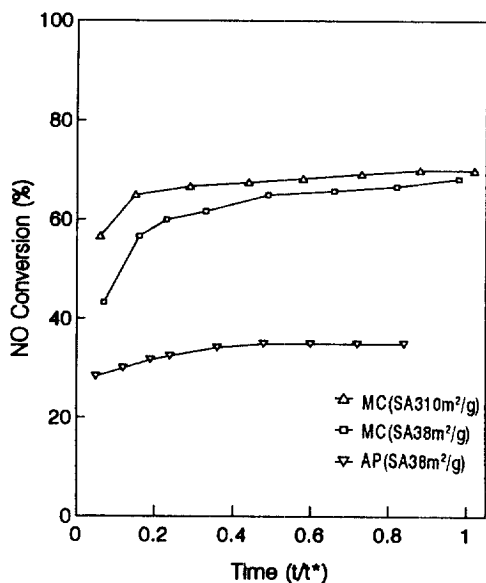


Fig. 14. Effect of binder on NO conversion in the simultaneous removal reaction.

4-6. 충전 monolith의 NO 반응

Fig. 13은 충전 monolith의 경우 접합재의 종류가 NO 전환율에 주는 영향을 나타낸 것이다. 표면적 38 m²/g의 경우 SO₂ 제거효율과 마찬가지로 NO 전환율은 MC의 경우가 측정온도범위 모두에서 14% 이상 높게 나타났으며 충전한 시료분말의 표면적이 역시 큰 영향을 미쳐 표면적 310 m²/g에서 높은 효율을 나타내고 있다. 그리고 접합재로 AP를 사용한 경우 350°C에서 최대효율을 나타내고 있으며 MC의 경우는 300°C에서 최대값을 나타내고 있다.

Fig. 14는 SO₂와 NO 반응을 400°C에서 동시에 하였을 경우 시간에 따른 NO 제거효율로서 접합재로 AP를 사용하였을 경우 Cu-7Al의 황화에 따른 NO 전환효율의 증가가 6% 정도에 그쳤으나, MC의 경우는 25%가 증가되어 훨씬 크게 증가하였다. 그리고 황화의 진행에 따라 표면적에 따른 전환율의 차이가 초기 14%에서 2%로 줄어든 것으로 나타났다.

5. 결 론

Cu-7Al을 분말상태 및 monolith에 충전시켜 SO₂ 및

NO 제거반응에 사용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Cu-7Al은 SO₂ 제거에 높은 효율을 나타내며 SO₂ 제거량은 시료 표면적의 영향을 크게 받는다. 그리고 NO와의 동시제거 반응에서도 SO₂ 제거효율은 NO 및 NH₃의 영향을 받지 않는다.

(2) 접합재를 사용하여 Cu-7Al을 monolith에 충전한 경우 methyl cellulose가 바람직한 접합재이며 충전에 의한 효율감소가 거의 없다. 그러나 aluminum phosphate는 SO₂ 제거 및 NO 환원효율에 나쁜 영향을 준다.

(3) NO 환원효율은 일반적으로 Cu-7Al의 황화와 함께 급격히 증가하는 것으로 나타나지만 250°C 이하의 낮은 온도에서는 반대로 감소한다.

(4) NO 환원효율은 Cu-7Al 분말을 사용한 경우 공간속도의 영향을 크게 받으며 시료의 표면적이 작을 경우 이 영향은 더욱 크게 나타난다. 그러나 wash coated monolith는 10,000 hr⁻¹ 이상에서 공간속도의 영향을 받지 않는다.

감 사

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

참고문헌

1. Centi, G. and Riva, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1947(1992).
2. Centi, G. and Riva, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1956(1992).
3. Courty, P. and Marcilly, C.: "Preparation of Catalyst III", Elsevier, 485(1983).
4. Flytzani-Stephanopoulos, M., Lew, S. and Jothimurugesan, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 535(1989).
5. Niiyama, H., Murata, K., Ebitani, A. and Echigoya, E.: *J. Cat.*, **48**, 194(1977).
6. Sato, S. and Tomita, M.: "Filter for Purifying Exhaust Gas", U.S. Patent, 231, 118(1982).
7. Shin, C. S. and Niiyama, H.: *J. Japan Petro. Inst.*, **31**, 147(1988).
8. 신창섭, 이태희: *화학공학*, **27**, 588(1989).