

Calcium Oxide를 이용한 NH₃ 산화와 NO_x 생성에 관한 연구

백진영*, 선도원, 배달희, 박영성*
 한국 에너지기술연구원 에너지환경부
 대전대학교 환경공학과*

A Study of NH₃ Oxidation and NO_x Formation over Calcium Oxide

J. Y. Paek*, D. Shun, Y. S. Park*
 Fluidization Technology Research Center,
 Korea Institute of Energy Research, Daejeon University*

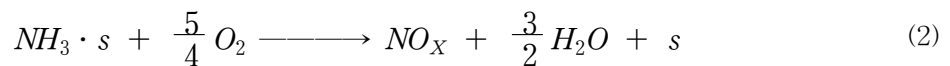
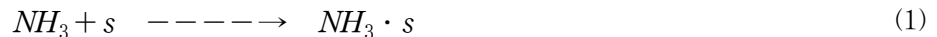
서론

이 연구는 연료가스의 주성분이 CO₂와 O₂가 NH₃ 산화시에 석회석의 활성화에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. NH₃은 반응하여 NO_x와 N₂로 산화된다. 문헌상으로 NH₃ 산화시 미치는 CO₂의 영향에 대해서는 많이 알려진 사실이 없다. 일반적으로 석회석을 이용한 NH₃ 산화시 CO₂와 H₂O는 촉매적 활성을 저하시킨다고 보고되고 있다[1]. 본 연구는 고정층 반응기에서 CaO 층물질에 의해서 반응가스(CO₂, O₂, NH₃)를 통과시켰을 때 일어나는 NH₃ 산화반응 메커니즘을 Langmuir & Hinshelwood model을 이용하여 heterogeneous kinetic를 적용하였으며, 이를 토대로 촉매 분해 메커니즘을 고안하였다.

본론

일반적으로 CaO 표면에서 NH₃의 산화가 잘 일어난다. 온도가 증가하게 되면 NH₃ 산화반응의 반응속도가 증가되어 NH₃가 쉽게 산화된다고 보고되고 있다.[2] 또한 석회석을 이용한 NH₃ 산화실험에서 H₂O와 CO₂는 석회석의 촉매적 활성도를 감소시킨다고 연구되었다.[1] 따라서 CaO 표면이 반응할 수 있는 활성점을 제공함을 알 수 있으며, 이를 토대로 메커니즘을 고안하였다.

본 연구에는 국내 석회석을 소성시켜 얻은 CaO를 이용하여 조건에 따라 온도에 대한 NH₃의 산화 실험을 수행하였다. NH₃ 산화실험은 CaO와 O₂만 존재할 때와 CaO, O₂, CO₂가 함께 존재할 경우로 나누어 실행하였다. O₂는 과량이므로 반응속도식에서 무시하고 아래와 같이 전개하였다. 본 연구는 NH₃ 산화에 의한 NO_x 생성이 주된 관심 목적이므로 NH₃와 NO_x만을 고려하여 식을 구성하였다.



여기서 s는 CaO에 존재하는 활성점이다. 식(2)가 NH₃와 O₂가 함께 존재하는 반응의 속도 결정 단계라고 하면, 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = k[NH_3 \cdot s] \\ = k_1 \cdot K_{NH_3} \cdot [NH_3] \cdot [s] = \frac{k_1 \cdot K_{NH_3} \cdot [NH_3]}{1 + K_{NH_3} \cdot [NH_3]} \quad (3)$$

식(3)에서 k_1 , K_{NH_3} 를 구하기 위해, 위 반응속도식을 NH₃의 전환율(X)에 관하여 적분하여 정리

하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau = [NH_3]_i \int_0^X \frac{1 + K_{NH_3} \cdot [NH_3]}{k \cdot K_{NH_3} \cdot [NH_3]} dX \quad (4)$$

식(4)를 정리하여 실험결과와 가장 일치하는 식을 아래와 같이 나타내었다.

$$[NH_3] \cdot X = k \cdot \tau + \frac{\ln(1-X)}{K_{NH_3}} \quad (5)$$

실험에서 얻은 결과를 위 식에 대입하여 반복함으로 얻은 반응속도상수(k_1)를 아레니우스 식에 적용하면 활성화에너지(E)와 빈도인자(A: pre-exponential factor)를 구할 수 있다. 활성화에너지를 구하는 방법은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_1 = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (6)$$

식(6)에서 양변에 대수를 취하여 정리하면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln k_1 = \ln A - E/RT \quad (7)$$

식(7)을 온도에 따른 $\ln k_1$ 값으로 선형화 시키면 기울기로부터 활성화에너지값(E)을 구할 수 있으며, 절편으로부터 빈도인자를 구할 수 있다.

실험장치

실험장치는 반응기, 유량조절기, 분석기로 구분된다. 반응기로 인한 반응을 최소한으로 줄이기 위해, 내경 3cm, 높이 70cm의 quartz 반응기를 사용하였다. 반응기 하부에서 30cm 부분에 quartz sintered plate가 설치되어 시료를 지지하도록 하였다. 반응 온도의 설정과 유지를 위하여 PID 제어기가 연결되어 있는 IR furnace를 이용하였다. 반응기내의 온도를 측정하기 위하여 quartz sintered plate부의 시료위에 위치하도록 thermocouple을 설치하였다.

유량조절부에는 flow meter를 설치하여 일정 유량과 농도를 조절하였다. 분석부에서 ABB사의 분석기를 이용하여 실시간으로 농도를 측정하였다. 측정항목은 O₂, CO₂, NO_x 가스이며, data는 1분 간격으로 computer에 기록되었다.

실험방법

본 실험에 사용한 시료는 국내 석회석(CaCO₃)을 소성반응을 거쳐 CaO 형태로 제조한 것으로 212~500 μ m 크기로 선별하여 1g을 사용하였다.

실험과정은 실험 과정은 1) 반응기 내부에 thermocouple을 충전된 시료의 중앙부에 위치하도록 설치한 후 CaO(1g)와 silica sand(4g)를 충전하고, 2) Bypass line를 통해 반응가스를 흘리면서 초기 농도를 측정하고, 3) 일정 농도가 유지되면 Bypass line의 밸브를 닫고, 반응기 내부로 질소가스를 흘리면서 반응기를 실험온도영역으로 가열한다. 4) 실험조건의 온도가 되면 반응기로의 질소가스 흐름을 막고 Bypass line를 통해 가스를 흘리면서 초기 농도와 유량을 다시 확인하고, 5)

밸브조작을 통해 반응기로 반응가스를 흐르게 한다. 6) 실험개시 시간과 flow meter의 변화 여부를 계속적으로 확인하고, 7) 농도는 일정시간 간격으로 computer에 저장하였다.

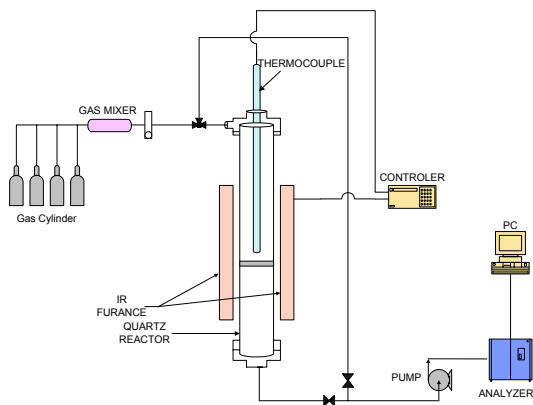


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1. Experimental condition

Variables	Experimental conditions
Bed materials	CaO(1g) + Silica sand(4g)
Flow rate	5 (l/min)
Temperature(°C)	800 ~ 950
NH ₃ (ppm)	50 ~ 150
CO ₂ (%)	12
O ₂ (%)	5, 20
N ₂	balance

결론

Fig.2에서는 20°C/min으로 승온시키면서 NO_x의 발생을 살펴보았다. 실험결과 저온에서는 NO_x의 생성이 없으며, 600°C부근에서 급격히 생성됨을 확인할 수 있었다. Fig.3은 CaO 1g과 silica sand 4g을 충전하고 온도를 800, 850, 900, 950°C로 변화시키면서 NO_x의 발생량을 살펴보았다. 먼저 800°C에서 초기 주입 NH₃가 49, 85, 111, 128ppm일 경우 NO_x로의 전환율이 0.759, 0.767, 0.771, 0.785였고, 850°C에서는 0.71, 0.729, 0.729, 0.733이 전환되었고, 900°C에선 0.732, 0.733, 0.737, 0.742가 NO_x로 전환되었으며, 950°C에서는 0.759, 0.767, 0.771, 0.785로 NO_x가 생성되었다. 실험 결과로부터 온도가 증가할수록 생성되는 NO_x의 발생량이 증가함을 알 수 있었다. Fig.4는 O₂ 5%, O₂ 20%, CO₂ 12%로 조건을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 우선 NH₃ 130ppm과 O₂ 5%를 CaO와 반응시킨 결과 온도가 800, 850, 900, 950°C로 증가할수록 NO_x로의 전환율이 0.716, 0.710, 0.723, 0.732로 나타났으며, NH₃ 125ppm과 O₂, 20%를 반응시킨 결과는 0.8114, 0.8584, 0.8844, 0.9054로 전환되었다. NH₃ 130ppm과 O₂ 5%, CO₂ 12% 조건에서 반응시킨 결과는 온도가 증가할수록 0.5744, 0.6224, 0.6244, 0.6426으로 나타났다. 실험결과로부터 산소의 농도가 높을 경우 암모니아가 산화되어 NO_x로의 생성이 증가함을 확인할 수 있었으며, CO₂가 반응 가스와 같이 존재하면 N₂O 분해에서와 마찬가지로 CaO의 반응성을 저하시켜 발생하는 NO_x의 양이 감소함을 확인할 수 있었다. Fig.5는 실험결과를 바탕으로 구한 반응속도상수를 이용하여 활성화에너지값을 비교해보기 위해서 Arrhenius식에 대입하여 plotting해 보았다. 결과로부터 구한 반응속도상수, 평형상수, 활성화 에너지 값과 빈도인자 값을 아래 Table.2에 나타내었다.

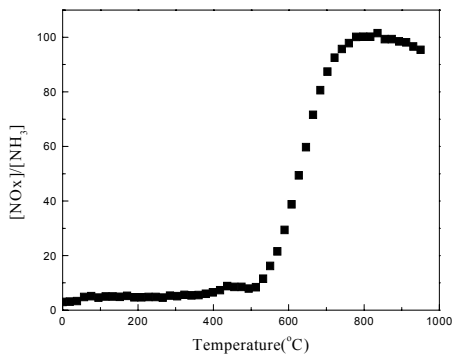


Fig 2 Effect of Temperature by [NH₃] concentration

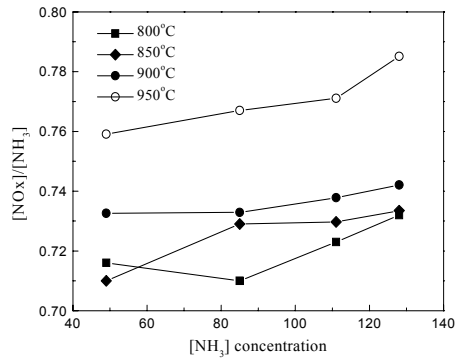


Fig.3 Effect of Temperature

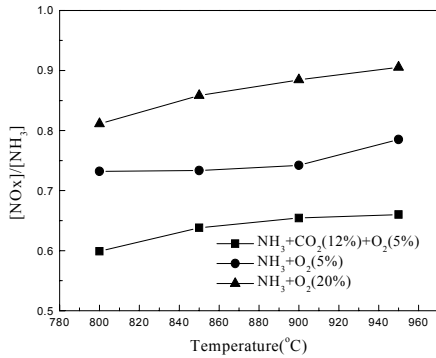


Fig.4 Effect of O₂, CO₂ on NH₃ oxidation

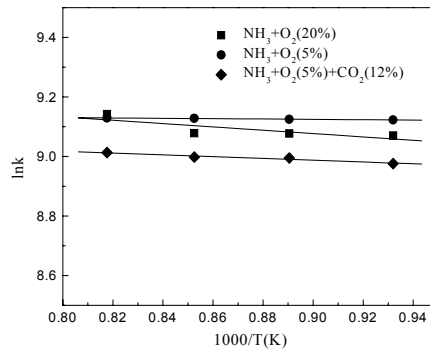


Fig 4-22 Arrhenius Equation Diagram

Table. 2 Results of kinetics study on NH₃ Oxidation over CaO

Reaction gas	Temperature (°C)	K_{NH_3} (m ³ /mmol)	k (1/s)	E/R (kcal/molK)	A
NH ₃ + O ₂ 5%	800	0.1198	8689.3	561	1.45*10 ⁴
	850	0.1189	8753.8		
	900	0.1186	8763.7		
	950	0.1114	9343.3		
NH ₃ + O ₂ 20%	800	0.1074	9162.4	58.3	9.67*10 ³
	850	0.1071	9183		
	900	0.1070	9212.2		
	950	0.1072	9220.4		
NH ₃ +O ₂ 5% + CO ₂ 12%	800	0.1257	7812.9	299.2	1.05*10 ⁴
	850	0.1286	8062.2		
	900	0.1336	8087.9		
	950	0.1372	8210.2		

감사

본 연구는 산업자원부와 에너지 관리공단 청정 에너지 개발 사업의 일원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. G.J. Zijlma, A. Hensen, J.E. Johnsson, C.M. van den Bleek : Fuel, 2000, vol.79 "The Influence of H₂O and CO₂ on the Reactivity of Limestone for the Oxidation of NH₃"
2. Jan E. Johnsson : Fuel, 1994, vol.73 "Formation and Reduction of Nitrogen Oxides in Fluidized-Bed Combustion"