

저밀도 세라믹 필터를 이용한 황산화물과 질소산화물 동시 제거에 관한 연구

장 휘, 홍민선, 이재춘*

아주대학교 환경공학과

*명지대학교 무기재료공학과

1. 서론

배연가스 정화기술은 배기가스 중의 NO_x , SO_x , 등의 산성가스를 제거하는 기술로서 국내외적으로 많은 연구가 수행되고 있다. 배출가스 중의 NO_x 를 제거하는 방법은 습식법과 건식법으로 나눌 수 있고 습식법은 유해가스를 동시제거하는 등의 장점이 있으나 건식법에 비해 경제성이 떨어지고 부가적인 수질오염이 발생한다. 건식법 중에서도 경제성, 유해가스 제거 효율, 공정특성 등의 관점에서 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction : SCR)이 가장 우수한 공정으로 알려져 있다. SCR 방법은 배출가스를 촉매와 접촉시키면서 암모니아와 같은 환원가스를 동시에 분사하여 NO_x 를 환원시키는 기술이다. 이 방법은 배출되는 가스중의 NO_x 를 90% 이상 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다.

그러나 SCR을 이용한 NO_x 제거 방법은 SO_x 나 먼지를 포함하지 않는 배출가스에 대해서는 그 기술이 어느 정도 확립되어 있으나, SO_x 나 먼지를 포함하는 배출가스의 동시 처리를 위한 기술은 아직 개발 중에 있다. SO_x 나 먼지를 포함하는 배출가스에서 효율적으로 SCR 방법을 이용하기 위해서는 활성이 높은 촉매의 개발과 함께 배출가스 중의 미연소 탄소분, 중금속 등에 의한 활성저하, SO_3 와 같은 물질에 의한 촉매 피독 현상(poisoning), 그리고 먼지 등에 의한 촉매 기공 막힘 현상(plugging)을 해결하는 것이 대단히 중요하다.

위의 문제점에 대한 해결 방법 중에 하나로 고온 세라믹 여과재를 이용하여 먼지와 유해가스를 동시에 처리하는 공정이 많은 관심의 대상이 되고 있는데, 고온 세라믹 여과재를 이용한 먼지 유해가스(SO_x , NO_x , HCl , H_2S 등) 동시 처리는 기존의 대기오염 방지 시설에 비해 많은 이점을 갖고 있다. 즉, 배가스를 강제 냉각할 필요가 없고, 고온에서 반응이 활성화 되며 집진과 유해가스 처리가 동시에 이루어져 시스템이 극히 단순화 되어 설치비와 운전비가 절감되는 효과를 가져온다. B&W사의 SNRB 공정은 세라믹 여과재와 촉매를 함께 사용하여 SO_x 의 경우는 sorbent를 주입하여 흡수하고, NO_x 의 경우는 암모니아를 주입하여 촉매 반응시켜 처리하였다. 하지만 이 공정은 운전비용의 증가로 인한 경제적인 면에 문제가 있는 것으로 알려져 있다.

SO_x 와 NO_x 를 동시에 처리하는 공정중 주목할 만한 공정으로 Shell UOP Process가 있는데, 이 공정에서는 honeycomb 등을 담체로한 CuO 촉매를 사용한다. SO_x 와 NO_x 가 함유된 배가스가 반응기로 유입되면 SO_x 는 CuO 와 반응하여 CuSO_4 형태로 되고 동시에 암모니아를 주입하여 NO_x 와 반응시킨다. 생성된 CuSO_4 와 CuO 는 NO_x 와 암모니아의 반응에 촉매 역할을 한다. 이 공정은 기존의 건식 탈황공정과 달리 SO_x 를 처리하기 위한 sorbent의 주입과정이 없다는 것이 장점이다. 하지만 촉매와 담체가 기존의 SCR 공정들과 같은 형태로 되어 있기 때문에 먼지의 전처리 공정이 선행되어야하고 차압은 낮으나 효율이 80~90%로 비교적 낮은 단점이 있다.

이에 본 연구에서는 alumino-silicate 섬유에 CuO 를 담지하여 평균 기공 크기가 수십 μm , 기공율이 80~90%인 세라믹 필터를 이용해 SO_x 와 NO_x 를 동시에 처리하는 기초 실험을 수행하였다. 본 섬유형 세라믹 필터는 기존의 honeycomb 담체에 비해 차압은 크지만 촉매와의 접촉이 원활히 이루어져 보다 높은 처리효율을 기대할 수 있으며 세라믹 필터의 먼지 집진 효율이 99% 이상으로 먼지와 유해가스를 동시에 처리할 수 있다는 장점이 있어 90년 이후 독일 및 남아공화국에서 연구를 수행하고 있다.

2. 실험방법

그림 1.은 전체 실험 장치의 흐름도를 나타낸다. 실험장치의 구성은 표준가스(SO_2 , NO : 1500 ppm)를 이용한 가스 주입장치, 촉매가 함침된 고온 여과재를 장착할 수 있는 본체와 이 본체의 온도를 조절할 수 있는 heat tube와 controller, 반응 후 배출되는 가스의 농도를 측정하기 위한 Gas Analyzer 그리고 vacuum pump로 구성되어 있다.

실험에 사용된 고온 여과재는 산화구리 촉매가 담지된 지름 5cm, 두께 약 1cm 인 원판형 여과재로서 위의 장치에 장착하여 촉매의 함량, 반응 온도, 암모니아의 주입량에 따른 각 가스의 처리 효율에 대한 실험을 수행하였다. 반응 후 가스의 농도 측정은 IMR 3000P GAS ANALYSIS-COMPUTER를 이용하여 측정하였다.

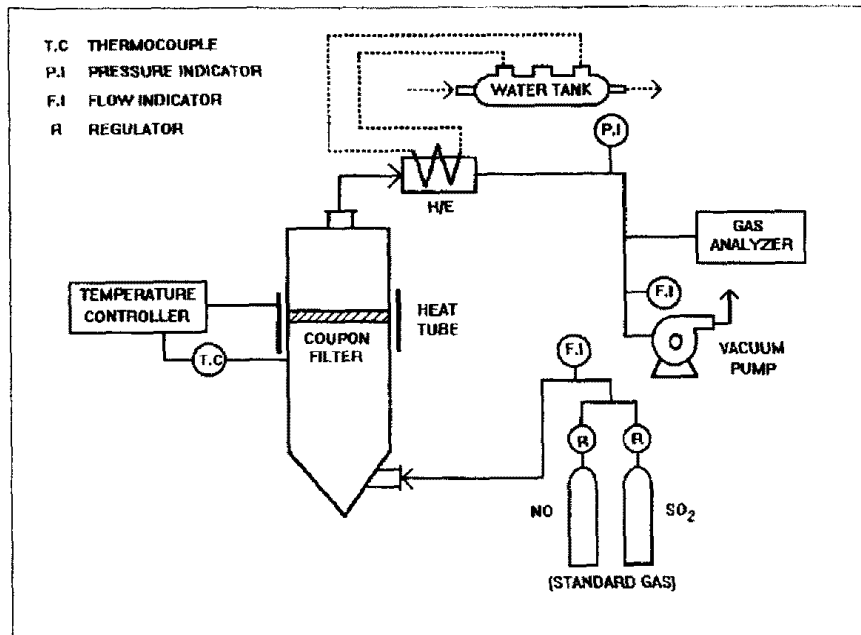


그림 1. 실험장치 흐름도

3. 실험 결과

1) SO_2 실험 결과

① 촉매 함량에 따른 영향

촉매의 함량은 고온 여과재의 전체무게에 대한 비율로서 구분되는데, 촉매의 함량이 높을수록 SO_2 의 제거율은 높게 나타났으며 표준가스 주입 초기에 CuO 함량에 따라 SO_2 가 99% 이상 제거되는 시간이 100~400초에 걸쳐 분포하였다.

② 반응 온도의 영향

500℃ 정도의 온도에서 높은 제거율을 보였으며, 400℃ 이하의 온도에서는 제거효율이 급격히 감소하는 현상을 보였으며, 600℃ 이상의 온도에서도 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다.

2) NO 실험 결과

① 촉매 함량에 따른 영향

초기의 제거율에서는 함량이 높은 여과재가 효율이 높았으나, 시간이 흐름에 따라 그 차이가 감소하여 일정 시간이 지난 후에는 함량에 관계없이 비슷한 효율을 나타내었다. 따라서 함량에 따른 NO 의 제거율은 큰 영향이 없으며, 여과재의 고온 기공 분포와 촉매의 고온 담지 정도, SO_2 와의 반응에 의한 CuSO_4 의 형성 등에 의해 영향을 받는 것으로 사료된다.

② 반응 온도의 영향

400~450℃ 범위에서 높은 효율을 나타내었으며, 500℃ 이상에서는 촉매의 활성도가 급격히 떨어지는 것으로 나타났고, 350℃ 이하의 온도에서도 촉매의 활성도가 떨어지는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 CuO 촉매와 암모니아 주입을 이용한 SO_x와 NO_x의 동시처리 실험을 수행했으며, CuO 촉매의 적용 가능성과 적용시 요구되는 촉매의 '합량, 반응 온도에 대한 연구가 진행되었다.

실험 결과 CuO 촉매의 충분한 적용 가능성을 확인할 수 있었으며, 촉매의 합량이 높을 경우 처리 효율은 높아지나 그 만큼 여과재의 자체 차압이 증가하므로 최적 합량에 대한 연구가 진행되어야 하고, 반응온도에서는 SO₂의 경우 450~600℃, NO의 경우 350~450℃에서 높은 효율을 보여 동시 처리시 약간의 온도 차이가 발생하므로 이에 대한 연구가 추후 수행될 예정이다.

참고 문헌

1. Calvin R. Brunner, P.E., D.E.E., "Handbook of Incineration Systems", McGraw-Hill, pp. 1.1~1.2, (1991)
2. J.R. Donnelly, "Overview of Air Pollution Controls for Municipal Waste Combustors", A&WMA Second Annual Incineration Conference, (1991)
3. Paul Chu, Bill Downs, & Bob Holmes, "Sorbent and Ammonia Injection at Economizer Temperatures Upstream of a High-Temperature Baghouse", Environmental Progress, Vol. 9, No. 3, pp. 149~155, (1990)
4. C. David Livengood, Joanna M. Markussen, "Status of Flue-Gas Treatment Technologies for Combined SO₂/NO_x Reduction", Integrated Energy and Environmental Management Conference, (1993)
5. Gerald T., Joseph P.E., David S. Beachier, Control of Gaseous Emissions Student Manual, EPA 45/2-81-005, pp. 7-20~7-24, (1981)