

## 4F2) Copper-Alumina 촉매필터 반응기에서의 NOx 제어 Control of NOx Emission in a Copper-Alumina Catalytic Filter Reactor

류동길 · 이상권

한국의국어대학교 환경생명공학부

### 1. 서론

연소시설에서 배연가스중의 NO<sub>x</sub> 배출을 저감하기 위하여 선택적 촉매 환원법(SCR)과 선택적 무촉매 환원법(SNCR)이 널리 이용되고 있다. 이러한 촉매처리는 Pt와 같은 귀금속이 포함된 촉매 하에서 암모니아를 환원제로 사용하였으나, Pt와 같은 귀금속의 경우 배연가스내에 함유된 중금속이나 비소(Arsenic), SO<sub>x</sub>, 비산재(fly ash)등에 의해 쉽게 비활성화(deactivation)되는 단점이 있다(Sumitra R et al., 1995). 또한 250℃ 이상에서 촉매반응이 활성화되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 이용되었으나, 이러한 촉매의 경우도 배출가스내의 SO<sub>2</sub>에 의해 생성되는 SO<sub>3</sub>와 반응하여 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>가 생성되면서 촉매의 수명이 저하되는 단점이 있다. 그리하여 1990년대 초반부터 보다 값싼 촉매개발과 암모니아를 비롯한 HCs 환원제의 연구가 이루어졌으며, 알루미늄 대신 SO<sub>2</sub>에 영향이 없는 TiO<sub>2</sub>를 담체로 하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 코팅한 촉매가 여러 학자들에 의해 개발되었으며 1980년대 후반부터 SCR촉매로 널리 이용되고 있다(Bosh H et al., 1998). 이외에도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, FeO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, CuO-TiO<sub>2</sub>, CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등 여러 종류의 촉매가 개발되거나, 연구되고 있다.

한편 암모니아를 환원제로 사용하는 NH<sub>3</sub>-SCR법은 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 1보다 클 때 암모니아 slip 현상이 발생하게 된다. 암모니아의 유출은 미량일지라도 악취를 유발하고, 유독성이 강하므로 암모니아를 환원제로 사용하여 NO<sub>x</sub>를 제거하는 경우, 암모니아의 slip을 최소화하면서 NO<sub>x</sub>의 제거효율이 최대가 될 수 있도록 NH<sub>3</sub> 주입량 조절이 절대적으로 필요하다. 그리하여 암모니아의 slip을 최소화하거나, 암모니아를 대체할 수 있는 환원제의 개발에 많은 연구가 수행되어 왔다. G.A. Kudlac(1992)은 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비를 0.8에서 1.0로 증가시킬 경우, NO<sub>x</sub> 제거율은 70%에서 90%로 증가하였고 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비가 1.1이상에서는 암모니아의 농도가 20ppm 이상이 되는 것을 관찰하였다. 그리하여 본 연구에서는 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>의 몰비를 1로 유지하면서, 상용화되어 널리 이용되고 있는 기존의 촉매에 비교하여 비용이 매우 저렴한 Cu 촉매를 사용하여 배연가스내의 NO<sub>x</sub> 제거 특성을 살펴보았다.

### 2. 연구 방법

본 연구의 실험장치에 사용되어진 섬유필터형의 촉매는 국내에서 생산되는 세라믹 fiber를 Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 포화용액 상태에 담지한 후 일정한 온도를 유지할 수가 있는 Isotemp Muffle Furnace(Model 186A)를 이용하여 일정시간 동안 열처리를 거쳐 제조되었다. 본 실험에 사용된 촉매필터 장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이, NO 및 암모니아 가스 유입부, 촉매필터 반응기, 기타 냉각기 및 시료채취 및 분석 장치로 구성되어 있다. 특히 촉매필터 반응기는 일정한 반응온도를 유지할 수 있도록 Isotemp Muffle Furnace(Model 186A) 내부에 설치하였다.

본 실험을 위하여 반응기로 유입되는 가스의 유량을 7~17 LPM으로 조절하여 필터의 face velocity가 1~2.5cm/s가 되도록 하였다. 또한 반응기에 유입되는 NO의 유입농도를 200~500ppm으로 유지하였으며, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 몰비가 1이 되도록 암모니아의 주입량을 조절하였다. 반응기의 전·후단에 설치된 시료채취구와 연속측정 장비인 Chemiluminescent CEM/High Range NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ANALYZER (Model 200AH)를 사용하여 NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>의 농도를 연속적으로 측정하였고, 측정결과는 data acquisition system에 의하여 실시간 자동으로 컴퓨터에 저장되었다.

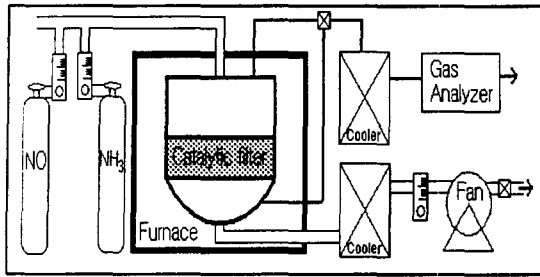


Fig. 1. Experimental diagram of the catalytic filter system

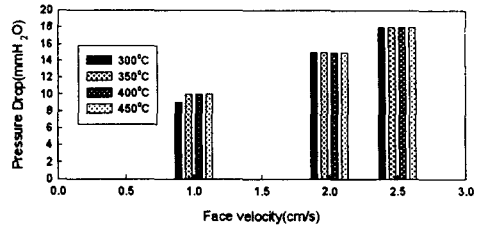


Fig. 2. The Effect of temperature and face velocity on pressure drop in a catalytic filter reactor

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 촉매필터의 특성을 살펴보기 위해 촉매필터의 압력손실을 측정하여 Fig 2.에 도시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 촉매필터의 충전밀도(packing density)가 0.14g/cm<sup>3</sup>인 경우에 필터의 face velocity에 비례하면서 증가한다. 그리하여 유입가스의 유량이 7LPM인 경우, 9~10mmH<sub>2</sub>O의 압력 손실이, 그리고 14LPM과 17LPM에서는 15mmH<sub>2</sub>O와 18mmH<sub>2</sub>O이 각각 관찰되었다. 특히 반응기의 온도를 300~450°C로 변화시킨 경우, 필터의 압력변화가 거의 없는 것으로 관찰되었다. 그리하여 본 실험에 사용된 촉매필터의 경우, 300~450°C의 고온에서도 필터 fiber의 물리적인 변형이 거의 없는 것으로 판단되므로 고온 집진에 적극 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서 Cu 촉매필터를 사용하고 암모니아를 환원제로 주입하면서 온도가 200~450°C사이에서의 NO 제거효율을 조사하여 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, face velocity가 1cm/s일 때 반응기 온도 300~400°C에서 NO의 제거율이 60%정도로 나타났고, 그 전후인 250°C와 450°C에서는 급격히 감소하는 것을 관찰하였다. 이 face velocity가 1cm/s일 때 50에서 60%정도로 나타났다. 그 밖에는 face velocity를 2.5cm/s로 증가 시켰을 경우에는, NO의 제거효율이 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 반응기에서의 가스 체류시간 감소에 기인한 것으로 판단된다.

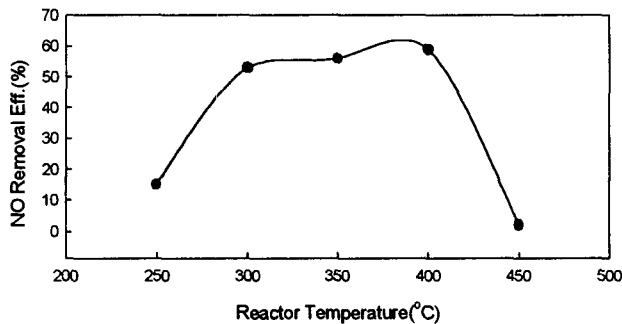


Fig. 3. Effect of temperature on NO removal in a catalytic filter reactor.

### 참고 문헌

1. Sumitra R. Ness, Grant E. Dunham, Greg F. Weber, Douglas K. Ludlow(1995), "SCR Catalyst-Coated Fabric Filters for Simultaneous NO<sub>x</sub> and High-Temperature Particulate Control", *Environmental Process*
2. Bosh H. and Janssen F.(1988), "Catalytic reduction of NO<sub>x</sub> . A review of the foundation and technology.", *Catal. Today* 2:pp369-521
3. G.A. Kudlac and G.A. Farthing, T. Szymanski, R. Corbett (1992) "SNRB Catalytic Baghouse Laboratory Pilot Testing"