

촉매연소에서 NOx 저감책에 관한 연구

이보영 · 정진도 · 강성규*

호서대학교 대학원, 호서대학교*, 한국에너지기술연구소**

A Study on the NOx Reduction Method in Catalytic Combustor

Bo-Young Lee · Jin-Do Chung · Sung-Kyu Kang **

Graduate School of Hoseo University Department of Environmental Engineering

Department of Environmental Engineering, Hoseo University*

Korea Institute Energy Research**

1. 서론

현대는 과거 산업 성장 중심의 관점에서 벗어나 환경문제에 대한 인식이 높아지고 있는 시대이다. 지구온난화, 오존층 파괴, 광화학 스모그, 산성비에 의한 산림파괴등의 환경문제는 우리의 일상생활 가까이 다가서고 있으며, 최근의 Green Round등을 통한 환경오염에 대한 국제적인 규제를 볼 때 환경문제가 한 국가의 경제에도 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다.

대기오염 유발물질 중 이산화질소로 대표되는 NOx는 여러 가지 형태로 오염을 유발하는데, 이러한 NOx의 처리방법으로서는 연료에서 근본적으로 질소화합물을 제거하는 연료탈질화법과 연소과정에서 NOx를 줄이는 연소개선법 및 배기가스를 처리하는 후처리법등이 있다.^{1,2,3)} NOx 생성은 연소화염온도가 높을때와 연소영역에서 산소농도가 높을 때, 고온의 화염영역에서 연소가스의 체류시간이 길어짐에 따라 생성량이 많아지므로, NOx 배출을 억제하기 위한 1차적인 접근방법으로는 연소개선 방법이 고려된다.⁴⁾ 이중 촉매연소 기술은 NOx와 HC 발생을 가장 극소화 할 수 있는 방안이다.^{5,6,7)} 그러나 연소개선에 의한 NOx 생성억제에는 한계가 있고 전세계적으로 강화되는 배출규제를 만족시키기 위해서는 근본적으로 질소함량이 낮은 청정연료로의 대체가 병합되어 fuel NOx를 동시 감소시키는 종합적인 NOx 저감이 요구되어진다. 따라서 최근에는 메탄이 주성분인 천연가스의 사용이 날로 증가되어 가는 추세이다.⁸⁾ 따라서 본 실험에서는 이러한 천연가스를 연료로 사용하여 산업용 촉매연소에서 연소효율도 만족시키면서 NOx를 저감시킬 수 있는 기초실험을 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

1) 실험장치 구성

연소용 공기는 송풍기에서 분출되어 오리피스형 유량계에서 계량된후 열풍기로 유입되고, 이 열풍기내에서 공기는 전기적으로 가열된다. 가열된 공기는 벤츨리 믹서로 공급되고, 이곳에서 1차 연료와 혼합되어 연소기로 공급된다. 연료는 MFC(Mass Flow Controller)에서 제어되고 가스미터에서 계량된 후, 벤츨리 믹서로 공급되어 전기히터에서 가열된 가열공기와 혼합된다. 전기히터는 유로중에 열선을 설치하여 그곳을 통과하는 유체를 가열하는 구조이기 때문에, 연료가 이 열선을 통과하는 경우에는 연소반응이 일어날 가능성이 있다. 그러므로 이 반응을 차단하기 위하여 공기만 가열한 후에 벤츨리믹서에서 가열공기와 연료가 혼합

되도록 하였다.

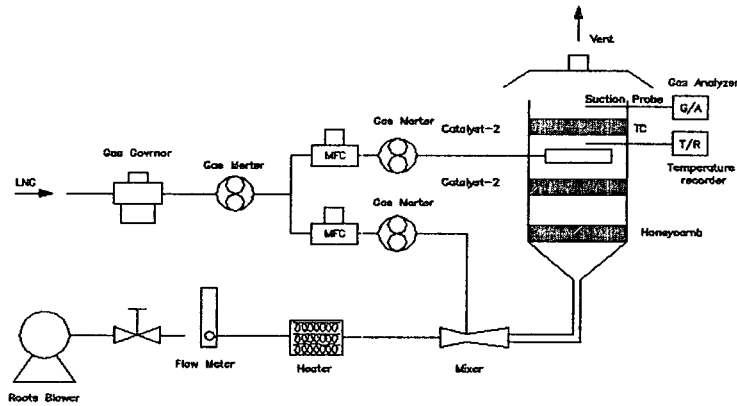


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

2) 촉매제조

담체는 Honeycomb 구조체를 사용하였으며, 내열성과 열충격에 강한 열팽창율이 적은 재질이 적합하다. 일반적으로 Cordierite($2\text{MgO} \cdot 5\text{iO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)가 많이 사용되고 있으므로 본 실험에서도 Cordierite(400 cell/in^2)를 담체로 선정하였다.

Table. 1. Catalyst beds tested in the present experiment

Catalysts beds	Catalysts
CAT - 1	$\text{TiO}_2/\text{Pd}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$
CAT - 2	$\text{TiO}_2/\text{Pd}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$
CAT - 3	Sr/Mn hexaluminate
CAT - 4	Sr/Mn hexaluminate

3) 실험장치 운전

이 장치의 분위기 온도가 약 $1,500^\circ\text{C}$ 가 되어도 견딜 수 있도록 연소실 내부는 내화 단열용 캐스터블로 시공하였다. 고온 촉매연소기는 실험목적에 따라 여러 형상으로 연소실 내부구조를 변경하였고 또한 화염발생을 방지하기 위하여 연소실 내부를 관찰할 수 있도록 연소기 상부에 투시구(Sight glass)를 설치하였으며, 촉매 전후 및 각 부위의 온도를 측정할 수 있도록 열전대를 설치하였다. 촉매의 다단 실험시에 촉매층을 2단, 3단 또는 3단 이상으로 촉매층을 쌓아서 연소할 수 있도록 하기 위하여, 연소기의 각 부분을 분해조립이 간편하도록 원통형으로 선반가공 하였다. 연소기의 각 부분은 내열성이 우수한 스텐레스강으로 제작하였고, 외부로 방열되는 열량을 줄이기 위하여 세라믹울로 연소기 외부를 단열하였다.

3. 실험결과 및 고찰

1) 유입농도에 의한 영향

연소기에 유입되는 연료의 농도가 높아지면 혼합가스의 단위 체적당의 열량이 높아져서 이로 인한 온도상승도 높아지게 되며, 연소반응이 촉진된다.

Fig. 2.는 연소기의 예열온도를 350℃, 공간속도는 10,000hr⁻¹으로 일정하게 유지하면서 유입되는 당량비를 저농도에서 이론적인 완전혼합비까지 증가시키면서 당량비의 증가에 따른 미연 탄화수소의 농도와 제1촉매층 출구에서의 온도를 나타내었다. 당량비 0.11에서는 연소가 개시되지 못하고 다량의 미연탄화수소가 배출되고 점차 공급연료를 증가시킬수록 미연탄화수소의 농도가 줄어들다가 0.44이상에서는 급격히 감소하여 10ppm 이하로 감소하고, 촉매층의 온도도 유입농도를 증가시키면서 실험한 결과 일단 반응이 개시되면 급격한 발열반응으로 인하여 발열량이 계에 대한 열손실보다 커지므로 연소반응이 상당히 증가하고 전환율도 높아지므로 미연탄화수소의 농도는 낮아지고 촉매층 출구의 온도는 지수함수적으로 증가하였다. Fig. 3.은 당량비를 증가시키면서 유입농도 증가에 따른 배가스 농도를 분석해 볼 때 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ 반응에 의해 O₂ 농도는 감소하고 생성물인 CO₂ 농도가 당량비별로 증가하는 경향을 보였다. NO_x와 CO의 농도도 분석한 결과 연소가 개시되지 못한 저농도에서는 NO_x 배출농도가 높지만 연소가 개시되면 연소에 의한 산소의 소비로 기준 산소농도 0%로 보정된 NO_x 배출농도는 감소하였다.

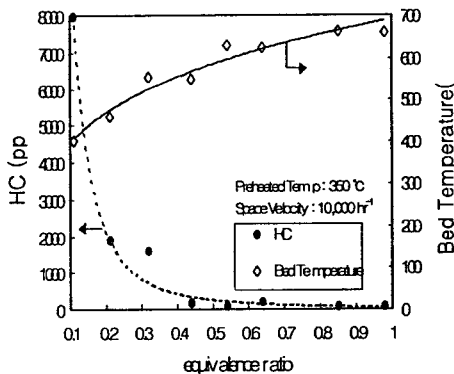


Fig. 2. HC Concentration & Bed temperature as a effect of equivalence ratio

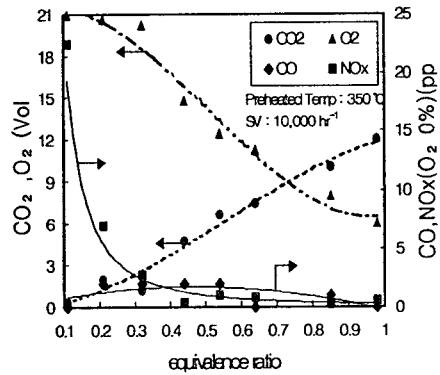


Fig. 3. Gas Analysis of gas as a effect of equivalence ratio

2) Multistage에 의한 영향

촉매층 입구쪽에는 촉매개시반응을 저온에서 일으킬수 있는 촉매활성이 좋은 촉매를 설치하고 그 다음에는 내열성이 우수한 촉매들을 설치하여 연료의 완전연소가 촉매층내에서 일어나도록 다단식 촉매연소기를 통해 다단 촉매에 의한 연소특성과 NO_x 발생을 실험하였다. Fig. 4.에서 10mm 촉매를 다단으로 사용한 경우에는 공간속도 150,000 이하에서는 희박분위기에서도 높은 전환율을 보였고, 공간속도 180,000 이상에서는 빠른 공간속도 때문에 희박분위기에서는 낮은 전환율을 보였다. Fig. 5.에 다단촉매 사용시에 공간속도에 따른 NO_x 발생

을 비교해보면 공간속도가 높으면 방열이 많기 때문에 단열조건이 형성되어 로내의 온도가 상승한다. 이러한 로내의 온도상승으로 인해 NOx가 생성할 수 있는 분위기가 조성되어 NOx 배출이 많아진다고 해석될 수 있다.

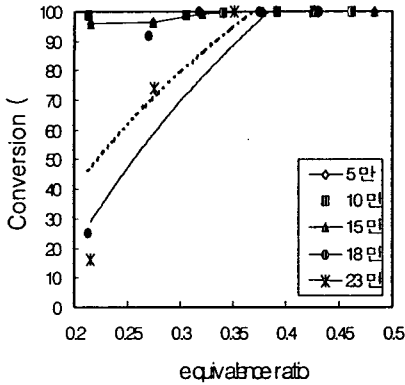


Fig. 4. Conversion as a effect of space velocity

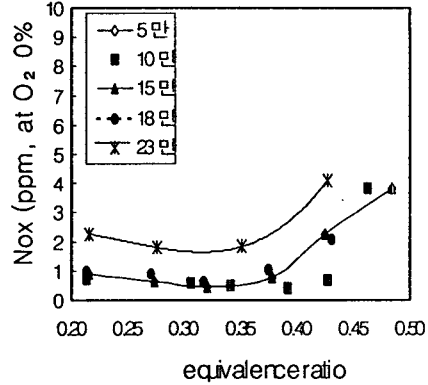


Fig. 5. NOx concentration as a effect of space velocity

참고문헌

1. Norman Chigier, "Energy, Combustion and Environment", Mc. Graw Hill pp.326-340 (1981)
2. C. David Cooper, F.C Alley, "Air Pollution Control", Waveland press, Inc., pp.45-511 (1994)
3. Robert A Meyers, "Environmental Analysis and Remediation (I)", John wiley & Sons, Inc., pp.129-244 (1998)
4. Stephen R. Turns, "An Introduction to Combustion", McGraw-Hill Co. (1999)
5. 강성규, 송광섭, 서용석의 " 중·고온 촉매연소용 촉매 및 연소기 개발에 관한 최종보고서", 산업자원부, pp.52-98, 322-398 (1998)
6. 문승현, 유인수, 강성규, "촉매연소 기술현황", 에너지 R&D, 제14권 3호 (1992.10)
7. D. Klvana, J. Chaouki, "Catalytic Combustion ; New Catalysts for new Technologies", Gas Technology Research Group (1996)
8. C. Sapundzhiev, J. Chaouki, C. Guy등, "Catalytic combustion of natural gas in a fixed bed reactor with flow reversal", chem. Eng. Comm. 1993, Vol.125, pp171-186 (1993)
9. 신규석, 최익수의, "질소산화물저감 대책연구". 한국동력자원연구소, pp.5-291 (1987)