

3C5) Biomass Char를 이용한 NO의 저온 선택적 촉매 환원 반응

Low-temperature SCR of NO over Biomass Char

최 종 철 · 박 영 권

서울시립대학교 환경공학부

1. 서 론

질소산화물은 연소 시 생성되는 대기오염물질로서 산성비의 원인으로 알려져 있고, 광학스모그와 오존을 발생시킨다(Wood, 1994). 암모니아를 환원제로 이용하여 질소산화물을 제거하는 선택적 촉매 환원법(SCR)은 20세기 이후 보편화되어 있으며, 고정원에서 배출되는 질소산화물을 제거하기 위한 가장 효과적인 방법 중 하나로 인식되고 있다. SCR 촉매로는 TiO_2 또는 제올라이트에 전위금속산화물을 담지한 것들이 사용되고 있으며, 일반적으로 300°C 이상의 고온에서 운전되고 있다. 이런 고온의 운전조건은 배가스를 또다시 승온 시켜야하는 경제적 비용이 발생한다. 이러한 단점을 보완하기 위한 다양한 연구 가운데 carbon을 이용한 방법이 주목받고 있다. Carbon-based 촉매를 이용한 Carbon 선택적 촉매 환원법(CSCR)은 상대적으로 낮은 온도에서도 안정적인 탈질효율을 보인다(Teng et al., 1999). Carbon-based 촉매의 탄소원으로는 주로 야자각이나 석유 pitch, 석탄류 등이 사용되어왔는데, 최근 들어 biomass char를 이용한 carbon-based 촉매 생성에 대한 연구가 다양한 방법으로 시도 되고 있다(Ioannidou and Zabaniotou, 2007). 이는 biomass char가 대체에너지로 부각 받고 있는 biomass를 열분해 혹은 가스화하여 bio-oil 및 Syngas를 회수하고 남은 바이오에너지 생산 부산물이기 때문이다. 본 연구는 국내에서 생성되는 볏짚과 하수슬러지를 활용하여 biomass char를 생성한 후 이를 이용하여 carbon-based 촉매를 제조 후 CSCR 공정에 적용가능 여부를 확인하였다. 또한 볏짚과 하수슬러지를 다양한 방법으로 활성화시켜 높은 탈질효율을 보이는 carbon-based 촉매 제조방법을 조사하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 국내에서 가장 많이 재배되는 품종의 볏짚과 중량하수처리장의 건조하수슬러지를 시료로 사용하였다. 각각의 carbon-based 촉매는 원시료를 500°C에서 1시간동안 slow pyrolysis 하여 얻은 char를 활성화 시키는 방법과 원시료를 직접 활성화 시키는 방법으로 나누어 제조하였다. 활성화 방법으로는 물리적 활성화와 화학적 활성화 방법 두 가지를 택하였다. 물리적인 방법으로는 원시료에 수증기를 주입하여 고온 활성화하였고, 화학적인 방법으로는 KOH를 시료에 1 : 1(w/w)로 담지시킨 후 고온 활성화하였다. 고온 활성화 방법으로는 시료를 반응기에 넣고 질소 흐름(50ml/min) 하에서 5°C/min으로 상온에서 700°C까지 승온 후 700°C에서 1시간 동안 유지 시켰다. 화학적 활성화 과정을 거친 시료는 시료 중 남아있는 mineral 물질을 제거하기 위해 5 M HCl로 세척 후 다시 Cl기를 제거하기 위해 증류수 세척건조 하였다. 제조한 촉매는 고체 건식 분쇄하여 분쇄물의 입경 분포를 50~150 μ m로 하고 110°C에서 10시간 동안 건조 후 실험하였다. 탈질반응 실험을 위한 고정층 반응기는 내경 10mm, 높이 300mm인 석영관으로 제작하였으며 반응기 내 channeling 현상을 최소화하고 촉매층을 고정하기 위해서 촉매층 상하에 quartz wool을 충전하였다. 반응기의 온도는 반응기 외벽에 위치한 전기로에 의해 등온을 유지할 수 있게 되어 있으며, 보온재를 이용하여 가스의 예열 및 등온을 유지하도록 되어 있다. 반응기 안으로 삽입한 K-type의 thermocouple을 PID 온도조절기와 연결하여 등온의 온도를 유지 조절하였다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N₂, O₂, NH₃의 각 실린더로부터 Mass Flow Controller(Sierra Instruments, Inc & Hi-Tec co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 bypass line과 반응기로부터 빠져나가는 NO의 농도는 NO 분석기(42C, Termo Ins)를 통하여 분석하였다. 반응기 내로 유입되는 혼합가스의 농도는 NO 1000ppm, NH₃ 1000ppm, 산소 5vol%이다. 반응온도는 150°C를 유지하였다. 실험에서 사용하는 시료량과 반응기로 유입되는 혼합가스량은 W/F 2g min/ ℓ 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

볏짚을 시료로 하여 제조한 carbon-based 촉매를 이용한 탈질효율 결과는 그림 1과 같다.

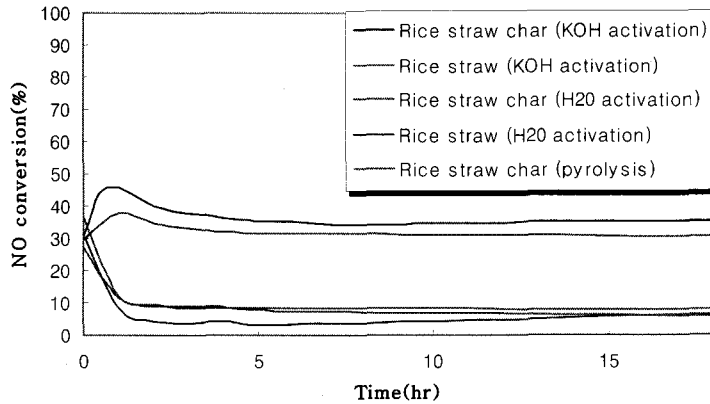


Fig. 1. NOx conversion over different catalysts(W/F 2g min/ℓ, O₂: 5 vol.%, temp: 150°C, NH₃/NO=1(v/v)).

볏짚을 시료로 사용한 경우 수증기를 주입하는 물리적 방식의 활성화 방법에 비해 KOH를 담지하여 활성화 하는 화학적 활성화방법을 통해 제조된 carbon-based 촉매가 보다 우수한 탈질 효율을 보였다. 이는 수증기 활성화 방식에 비해 KOH담지 활성화 방식이 시료의 활성화과정에서 더 많은 pore를 형성 시키고 표면적을 증가시켜 carbon-based 촉매 표면에 질소산화물과 접촉할 수 있는 작용점들이 더 많이 발달되었기 때문이다. 원시료를 직접 활성화 시킨 방식에 비해 slow pyrolysis과정을 거친 후 얻어진 Biomass char를 활성화 시킨 방식이 물리적, 화학적 활성화 방식 모두에서 더 좋은 탈질 효율을 보였다. 이는 pyrolysis과정에서 시료 내의 휘발성 유기물질 및 수분 등이 제거 되고 안정적인 탄화과정을 거침으로 차후 물리적, 화학적 활성화 과정에서 좀 더 효과적인 활성화가 이루어 진 것으로 생각되어진다. 볏짚의 경우 열분해 부산물인 Biomass char에 KOH를 담지하여 활성화한 carbon-based 촉매가 가장 안정적이고 높은 탈질효율을 보였다. 슬러지를 시료로 사용한 경우 물리적 방식의 활성화 방법과 화학적 활성화 방법을 통해 만들어진 carbon-based 촉매의 탈질효율은 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 슬러지의 경우에서도 시료를 바로 활성화 시킨 방식에 비해 slow pyrolysis과정을 거친 후 얻어진 Biomass char를 활성화 시킨 방식이 물리적, 화학적 활성화 방법 모두에서 더 좋은 탈질 효율을 보였다.

Carbon-based 촉매를 제조하는 과정에서 biomass char는 보다 효과적이 원료로서 적용가능하다. 더욱이 활성화탄에 전위금속을 담지하거나 질산처리를 하는 것과 같이 이와 같은 공정을 Biomass char를 활용한 carbon-based 촉매 제조 공정에 도입한다면 보다 높은 탈질효율을 기대할 수 있을 것이라 생각된다.

참고 문헌

Ioannidou, O. and A. Zabanitoutou (2007) Renewable and Sustainable Energy Riviews, 11, 1966.
 Teng, H., Y.-F. Hsu, and Y.-T. Tu (1999) Appl. Catal. B: Environ., 20, 145.
 Wood S.C. (1994) Chem. Eng. Prog. 90, 32.