

PE6) 바이오매스 char를 이용한 NO의 선택적 촉매환원 NO Selective Catalyst Reductions Over Biomass Char

차진선 · 최종철 · 박영권
서울시립대학교 환경공학과

1. 서 론

질소산화물(NOx)은 대기오염물질로 산성비의 원인으로 알려져 있고, 광학스모그와 오존을 발생시키는 물질로 1980년대에 이후 산업용 보일러, 발전소, 폐기물이나 바이오매스 소각로, 가스화장치, 엔진, 가스 터빈 등과 같은 고정오염원에서의 NOx 배출량 감소 관련 연구들이 지속되고 있다. 이러한 NOx를 제거하기 위해 전 세계적으로 가장 광범위하게 사용되는 방법은 선택적 촉매환원법(SCR, Selective Catalytic Reduction)으로 SCR 공정을 통해 질소산화물을 제거하기 위해 촉매에 대한 여러 연구가 진행되어 왔으며, 최근 독일, 일본을 중심으로 carbon을 이용한 CSCR(Carbon Selective Catalytic Reduction)에 관한 연구가 진행되고 있다. 활성탄과 같은 carbon 촉매는 간단한 처리를 통해 표면에 oxygen functional group이 존재하도록 하여 질소산화물의 화학적 흡착 분해를 도와 저온에서의 탈질 효율을 증가시킨다. 또한 활성탄에 Cr, Cu, Fe, Mg, Ni와 같은 금속을 담지시켜 SCR 촉매로 사용하는 경우 뛰어난 탈질 효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 높은 비표면적과 가스 흡착 및 금속 담지 능력, 표면 작용기 등으로 표면에서의 물리적 흡착뿐만 아니라 다양한 화학적 흡착이 가능한 carbon 촉매는 최근 여러 용도로 각광을 받고 있어 활성탄, 활성탄섬유, 카본나노튜브, 카본 블랙 등 다양한 형태로 제조되고 있다. 그러나 최근에 개발된 카본 소재들은 활성탄을 제외하고는 CSCR 공정에 적용하기에 가격이 비싸다는 단점이 있어 새로운 탄소물질로 biomass char를 이용한 촉매 생성 연구가 시도되고 있다. Biomass를 열분해 또는 가스화하여 회수한 bio-oil 및 합성가스는 대체에너지로 각광을 받고 있는데 이 과정에서 부산물로 생성되는 것이 biomass char이다. Biomass char는 폐자원 재활용, 저렴한 가격 등의 장점을 갖고 있어 이에 대한 다양한 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 볏짚과 하수 슬러지로부터 bio-energy를 생산하는 과정에서 부산물로 생성된 볏짚-char(RC)와 슬러지-char(SC)로부터 촉매를 제조하였다. 생성된 char를 각각 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 활성화시켰으며, 저온에서 우수한 탈질효율을 보이는 Mn을 담지하여 질소산화물 제거 효율을 고찰하였다.

2. 연구 방법

본 실험에서는 한국에서 가장 많이 재배되는 벼 품종의 볏짚과 서울시 중랑하수처리장에서 생활하수를 표준 활성 슬러지법으로 처리하는 공정에서 발생하는 하수 슬러지를 건조하여 사용하였다. 촉매 담체인 char를 얻기 위해 각각을 550℃에서 1시간 동안 열분해 하였으며, 생성된 볏짚-char(RC)와 슬러지-char(SC)를 물리적 활성법(H₂O)과 화학적 활성법(KOH)으로 활성화시켰다.

촉매의 영향을 알아보기 위해 활성화 시킨 char에 저온 활성이 좋은 것으로 알려진 Mn을 담지 하였다. Mn의 전구체로 Mn(NO₃)₂ solution을 사용하였으며 incipient wetness 법으로 char에 Mn 3wt%를 담지한 후 350℃, 50ml/min으로 3시간 동안 열처리하여 특성을 평가하였다.

NOx 제거 효율을 측정하기 위해 SCR 반응장치를 구성하여 반응기 내로 유입되는 가스는 NO(1,000ppm), NH₃(1,000ppm), O₂(10%/N₂), balance N₂로 하였으며, 촉매와 혼합가스의 비는 W/F 5g-min/L로 하였다. Bypass line을 만들어 반응기 유입 전·후의 NO의 농도를 NO 분석기(42C, Thermo Ins.)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

활성화시킨 char와 구리를 담지 촉매의 비표면적, 기공 부피, 평균 기공 크기 분석 결과를 표 1에 나타내었다.

Table 1. BET surface area of various copper catalysts.

Catalys	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average Pore diameter (nm)
RC	139.5	0.092	2.642
RCW	363.0	0.164	1.809
RCK	772.3	0.422	2.185
MnOx/RC	157.4	0.096	2.431
MnOx/RCW	353.3	0.159	1.801
MnOx/RCK	700.1	0.363	2.074
SC	17.9	0.018	4.060
SCW	63.9	0.039	2.450
SCK	782.6	0.606	3.096
Mn ₃ O ₄ /SC	35.4	0.036	4.033
Mn ₃ O ₄ /SCW	53.8	0.045	3.3482
Mn ₃ O ₄ /SCK	645.3	0.496	3.0783

그림 1는 char를 이용하여 제조한 carbon 기반 촉매의 탈질반응실험 결과를 나타낸 것으로 물리적으로 활성화한 바이오매스 활성 char는 바이오매스 char와 비슷한 특성을 보였다. 반면 KOH를 이용해 화학적으로 활성화한 바이오매스 활성 char는 비표면적, 총 기공부피, 탈질효율이 증가하였다. 화학적인 방법에 의한 바이오매스 활성 char는 비활성화한 바이오매스 char나 물리적으로 활성화한 바이오매스 char보다 높은 탈질효율을 보였다. 제조된 촉매에 3wt% 망간을 담지 할 경우 탈질효율은 증가하였고, 그 중 화학적으로 활성화한 바이오매스 char에 망간을 담지 하였을 경우 가장 높은 탈질효율을 보였다.

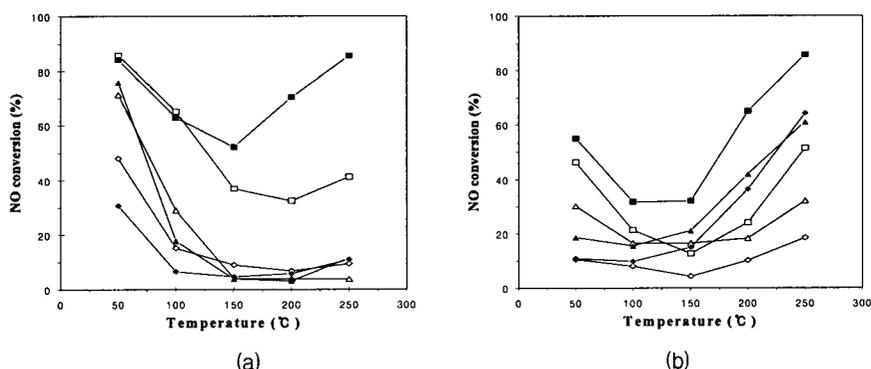


Fig. 1. NO conversions (a) RC (◇) and over RCW (△) and over RCK(□) and over MnOx/RC(◆) and over MnOx/RCW (▲) and over MnOx/RCK(■) vs reaction temperature. (b) SC(◇) and over SCW(△) and over SCK (□) and over MnOx/SC(◆) and over MnOx/SCW(▲) and over MnOx/SCK(■) vs reaction temperature.

참 고 문 헌

- Ioannidou, O. and A. Zabaniotou (2007) Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 1966.
- Marban, G., R. Antuna, A.B. Fuertes (2003) Appl. Catal. B: Environ., 41, 323.
- Richter, M., A. Trunschke, U. Bentrup, K.W. Brzezinka, E. Schreier, M. Schneider, and Pohl (2002) Journal of Catalysis, 206, 111.