

CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매담지 세라믹 캔들필터를 이용한 먼지/NO_x/SO_x/HCl 제거기술

문수호 · 홍민선 · 이재춘* · 이동섭**

아주대학교 환경·도시공학부, *명지대학교 무기재료공학과, **경운대학교 보건환경학부

E-mail : munyoung@madang.ajou.ac.kr

Removal Technology of Particulate/NO_x/SO_x/HCl Using CuO/3Al₂O₃·2SiO₂ Catalyst Impregnated Ceramic Candle Filters

Su-Ho Moon, Min-Sun Hong, Jae-Chun Lee* and Dong-Sub Lee**

School of Environmental-Urban Engineering, Ajou University

**Department of Inorganic Materials Engineering, Myungji University*

***School of Health & Environment, Kyungwoon University*

요 약

CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매담지 세라믹 캔들필터를 이용한 먼지/NO_x/SO_x/HCl 동시제거 기술은 대기오염 방지기술에서 진보된 공정이며 이는 석탄화력 플랜트로부터 배출되는 유해가스를 상당량 줄이기 위해 사용된다. 이 공정은 알칼리 물질을 주입하여 종합적으로 SO_x와 HCl을, SCR 공정과 암모니아 주입을 통해 NO_x를, 그리고 촉매필터 표면에 입자상물질을 제거할 수 있는 고온 촉매필터를 사용한다. 이 공정은 단일공정으로 여러 기술을 처리할 수 있어 장치가 간편하고, 건식 중화제와 부산물을 처리하기 쉬우며, SO_x, HCl과 먼지를 배출기준이하로 처리할 수 있어 SCR 촉매의 수명을 증대시킬 수 있는 장점을 지닌다. CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매담지 세라믹 캔들필터는 다양한 가스 혼합 조건에서 고효율 보여 동시처리용 필터로서의 가능성을 보였고, 3개월간의 현장적용실험에서 NO전환율은 90% 이상이었다.

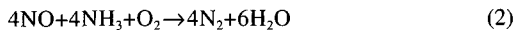
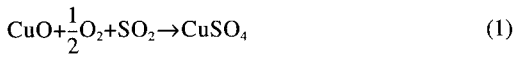
Abstract — Simultaneous removal technology of particulate/NO_x/SO_x/HCl using CuO/3Al₂O₃·2SiO₂ catalyst impregnated ceramic candle filters is an advanced air pollution process and provides significantly to reduce hazardous gases emitted from coal-fired power plant. This process uses a high-temperature catalytic filter for integrating SO_x and HCl reduction through injection an alkali sorbent (such as hydrated lime or sodium bicarbonate), NO_x removal through ammonia injection and selective catalytic reduction (SCR), and particulate collection on the catalytic filter surface. The advantages of the process include : compact integration of the emission control technologies into a single component; easy handling of dry sorbent and by-product; and improved SCR catalytic life due to lowered SO_x, HCl and particulate levels. CuO/3Al₂O₃·2SiO₂ catalyst impregnated ceramic candle filters showed a possibility of simultaneous treatment from results which have ascertained high removal efficiency at various combined gases conditions, and in pilot plant test for 3 months, NO conversion was showed 90% over.

1. 서 론

촉매담지 세라믹 캔들필터(이하 촉매필터)는 그들의 내부에 촉매(CuO, V₂O₅ 등)를 담지하여 미세기공속의 촉매층에서 촉매 활성화 작용을 통한 유해가스(NO_x, SO_x, HCl, VOC, NH₃, etc.) 저감과 필터 표면에서의 불활성

먼지의 여과를 동시에 수행할 수 있는 다공성 세라믹 구조체이다^{[1][2]}. 이러한 촉매필터는 고정원에서 배출되는 배가스 중 NO_x 저감을 위한 SCR(Selective Catalytic Reduction)공정에 주로 적용되고 있다. 본 연구에 사용된 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터는 NO 제거에 대한 높은 활성을 지녔으나 SO₂ 제거에 대한 활성도는 NO 제

거를 위한 최적 온도조건과 다르며 30분 이내의 짧은 시간에 SO₂의 제거효율이 급격히 감소하여 하나의 유니트(unit)에서 동시에 NO와 SO₂를 처리할 수 있는 지속성을 가지지 못하고 있다. 일반적으로 SO₂와 NO가 함유된 배기가스가 산소의 존재하에 반응기로 유입될 때, CuO/3Al₂O₃·2SiO₂ 촉매필터내에서 SO₂는 식(1)처럼 CuO와 반응하여 CuSO₄를 생성하게 된다. 동시에 NO는 식(2)처럼 암모니아와 반응하여 NO 저감이 이루어진다.

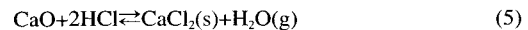
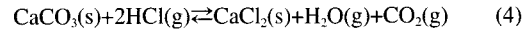
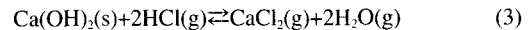


이때 CuSO₄는 NO-NH₃ 반응에서 촉매로 작용하게 된다. 이 공정은 하나의 유니트인 SCR 공정에서 동시에 SO₂와 NO를 제거할 수 있다. 하지만 NO의 촉매활성 온도구간과 SO₂의 최고 흡착 온도구간이 서로 달라, NO 제거 최적 온도구간에서 SO₂ 제거효율의 지속적인 감소로 인하여 하나의 유니트에서 NO, SO₂와 더불어 산성가스인 HCl 등을 동시에 처리하기 위해서는 추가적인 공정이 요구된다. 그래서, 본 연구는 그러한 공정 중 하나인 덕트 주입식 건식공정(In-Duct Dry Sorbent Injection)을 NO_x 제거를 위한 SCR 공정에 적용하여 NO, SO₂, HCl 그리고 먼지의 동시처리 가능성을 파악하였다.

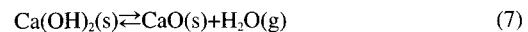
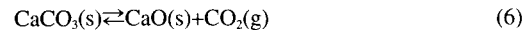
흡착제(sorbent)를 이용한 SO₂ 건식 제거기술의 경우 칼슘계 흡착제의 하나인 Ca(OH)₂가 배연탈황설비(FGD : Flue Gas Desulfurization)에서 널리 사용되고 있다. 그러나, Ca(OH)₂가 주입된 건식탈황(dry desulfurization)은 기공막힘(pore plugging)에 의해 흡착제 입자 내부에 60%~90%의 CaSO₄가 미반응으로 끝난다. 이러한 이유는 Ca(OH)₂가 CaSO₄의 전환에 의해 일으켜진 기공입구(pore mouth)에서 부피팽창 때문에 일어난 것으로 밝혀졌다^{4,6)}. 석탄 화력발전 플랜트에서 경제적으로 SO₂ 제거를 위한 공정 중 하나인 진보된 덕트 주입식 건식공정은 일반적인 소석회(hydrated lime)를 흡착제로 사용하여 SO₂는 덕트(duct)에서 먼저 흡착제 입자에 의해 제거되고, ESP(Electrostatic Precipitator) 또는 백하우스(baghouse)에서 최종 처리된다. 덕트에서 흡착제 체류시간은 일반적으로 1~3초로 매우 짧기 때문에, SO₂ 제거를 위해선 높은 활성을 가진 흡착제가 요구된다고 밝혔다⁷⁾.

Petrini 등⁸⁾은 실험실 규모의 고정층반응기로 350°C~600°C의 온도에서 다공성 석회석(limestone) 입자 위에 HCl 흡착하는 거동을 연구한 결과, CaCO₃의 CaCl₂로의 총 전환율은 다소 낮았지만, 온도 증가에 따라 총 전환율은 상당히 증가함을 보였고, 0.2~2 mm의 흡착제 입자

직경과 1.3~4 vol%의 HCl 농도가 증가할수록 CaCO₃가 CaCl₂로의 전환은 더 적게 나타났다. 전환율 저하는 생성물에 의한 낮은 공극률 입자에 의한 기공의 막힘과 더 높은 온도에서 CaCO₃와 CaCl₂의 용융으로 인한 기공의 막힘에 의해서 나타남을 파악하였다. Kctov 등⁹⁾은 석회석에 대한 HCl 흡착거동을 조사하여 최적온도는 450°C~550°C이며, HCl 흡착은 CaCO₃의 CaCl₂로의 최대 전환율을 얻는데 소석회 형식에 의존함을 밝혔다. Schuchl¹⁰⁾은 배가스에 다공성 소석회 입자를 주입한 파이릿 플랜트 실험결과, 온도 260°C~400°C에서 HCl 제거율은 40%~100%이며, 온도 및 가스내에 물의 양이 증가할수록, 그리고 소석회의 입자크기가 11~39 μm 범위로 작을수록 HCl 제거량이 증가함을 밝혔고 고농도 HCl 처리 시 소석회양은 화학양론보다 3~6배가 많이 요구되는 것을 밝혔다. Karlsson 등¹¹⁾은 실험실규모의 고정층반응기에서 적절한 기/고 접촉을 위해 소석회입자를 모래층 위에 확산시켜 고온에서의 반응물은 CO₂와 H₂O의 존재 하에서 느림을 조사하였다. 또한 Jozowicz 등¹²⁾은 Ca(OH)₂와 HCl의 반응성은 가스의 상대습도에 영향을 받고 평형 반응은 다음과 같음을 밝혔다.



고온에서, CaCO₃와 Ca(OH)₂는 식(6)과 (7)처럼 분해한다.



고온에서 Ca(OH)₂는 만약 CO₂가 존재 시 훨씬 더 많은 CaCO₃를 형성하도록 반응하여 CaO로 분해된다. 결과로써, 180°C부터 500°C까지 흡착능력(sorption capacity)의 증가는 매우 주목할 만하다고 보고하였다.

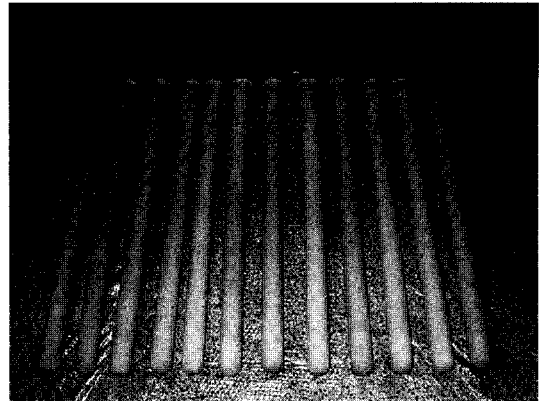
여러 오염물질을 동시에 처리하는 단일공정을 살펴보면, Chu 등¹³⁾은 SNRB(SO_x-NO_x-RO_x BOX™) 테스트를 수행하였다. 이 공정은 암모니아 공급과 칼슘계 또는 나트륨계 흡착제가 고온의 백(bag)이 사용된 백하우스와 SCR(Selective Catalytic Reduction) 촉매에 사용되고 SO_x, NO_x, 분진을 하나의 작동에 의하여 종합적으로 처리한다. 이러한 처리의 장점은 개별적인 FGD, SCR, 집진처리 시스템(particulate removal system)에 비해서 낮은 설치비, 운전비, 작동 간편성, 낮은 공간요구 등이다. SNRB 공정의 발전은 1979년부터 다양한 석탄회(fly ashes), 전이금속, SCR 촉매로서 Norton사의 제올라이트를 전개시켜 벤치 스케일(bench-scale) 조사를 통해 시

Table 1. Properties of ceramic candle filters.

Material	Al ₂ O ₃ -SiO ₂
Outside diameter (mm)	60
Inside diameter (mm)	40
Length of element (mm)	1000
Length of collar (mm)	37
Weight/surface area (g/m ²)	2517
Weight/element (g)	500
Thickness (mm)	10
Pore volume (%)	90
Bulk density (g/cm ³)	0.20
Surface area (m ²)	0.19

작되었다. Kudlac 등¹²⁾은 SNRB 공정을 통해서 상업적인 NC-300™ series 제올라이트 촉매(Norton 사)를 사용하여 NO 제거율은 NH₃/NO 화학당량비에 따라 90% 이상이었으며, 전체 SO₂ 제거성능은 흡착제 특성, 운전조건(주입온도, 체류시간, Ca/S 몰비, 백하우스 온도) 등에 크게 영향을 받았음을 밝혔다. Tomisawa 등¹³⁾은 건식공정(alkaline powder injection)을 적용하여, 필터형 반응기 시스템을 사용한 HCl, SO₂, 분진 제거 시스템을 개발하였다. 실험결과 최종 배가스는 HCl 농도 10 ppm 이하, SO₂ 농도 5 ppm 이하로 배출되었으며 필터형 반응기 시스템을 사용한 HCl 제거능력은 습식공정보다 더 높은 제거효율을 나타냈고 보편적인 반건식 또는 건식공정에서 SO₂의 제거는 HCl 제거보다 더 어렵고 반건식 공정에서 대부분 SO₂ 제거효율은 50~60%이나 이 공정을 적용한 필터형 반응기 시스템에서는 SO₂ 제거효율(5 ppm이하)이 HCl 제거효율(10 ppm 이하) 보다 더 높게 나타났다.

본 연구는 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터를 이용하여 SCR 운전조건 최적구간이 300~500°C 영역에서 NO_x 최고 제거효율을 유지하면서, 덩트주입식 건식공정을 통해

**Fig. 1. Photographs of CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filters.**

SO₂와 HCl를 제거하고 촉매필터 표면에 먼지의 분리를 동시에 수행할 수 있는 단일공정(single component)을 통해 소석회 공급비, 공간속도, 온도 등 운전조건에 따라 오염물질의 동시처리 적용가능성을 파악하였다.

2. 촉매필터 제조 및 실험방법

2-1. 제조

CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터는 집진을 위한 섬유형 세라믹 캔들필터에 촉매기능을 부여하여 먼지 및 유해가스를 동시에 처리할 수 있는 필터로서 개발되었다. 외경 60 mm, 내경 40 mm, 길이 1000 mm인 섬유형 세라믹 캔들필터에 Al₂O₃와 SiO₂의 몰비율이 3:2인 알루미늄 노실리케이트계인 몰라이트 담체를 담지시키고 질산구리염(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, 99%, 덕산약품공업)을 이용하여

Table 2. Properties of CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalytic filters.

	G1	G2	G3	G4	G5	G6-G18
Catalyst weight (support base) (wt.%)	10	9	9	7	7	5
Support weight (filter base) (wt.%)	20	20	20	20	20	20
Porosity (%)	89~90	89~90	89~90	86~87	86~87	84~85
Bulk density (g/cm ³)	0.30	0.30	0.30	0.36	0.36	0.40
Air permeability prior to support loading (cc/min · cm ² · 10 cmH ₂ O)	370~600					
Air permeability after support loading (cc/min · cm ² · 10 cmH ₂ O)	270~500					
Air permeability after CuO loading (cc/min · cm ² · 10 cmH ₂ O)	175~410	190~420	190~420	210~440	210~440	230~460
BET surface area (m ² /g) (Al ₂ O ₃ -SiO ₂ : 53.6 m ² /g)	NI	51.6	51.6	48.5	48.5	32.7

NI : no investigation.

시편무게 기준으로 CuO 촉매 농도가 다르게 담지되도록 촉매용액을 제조한 후 진공함침법으로 $\text{CuO}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

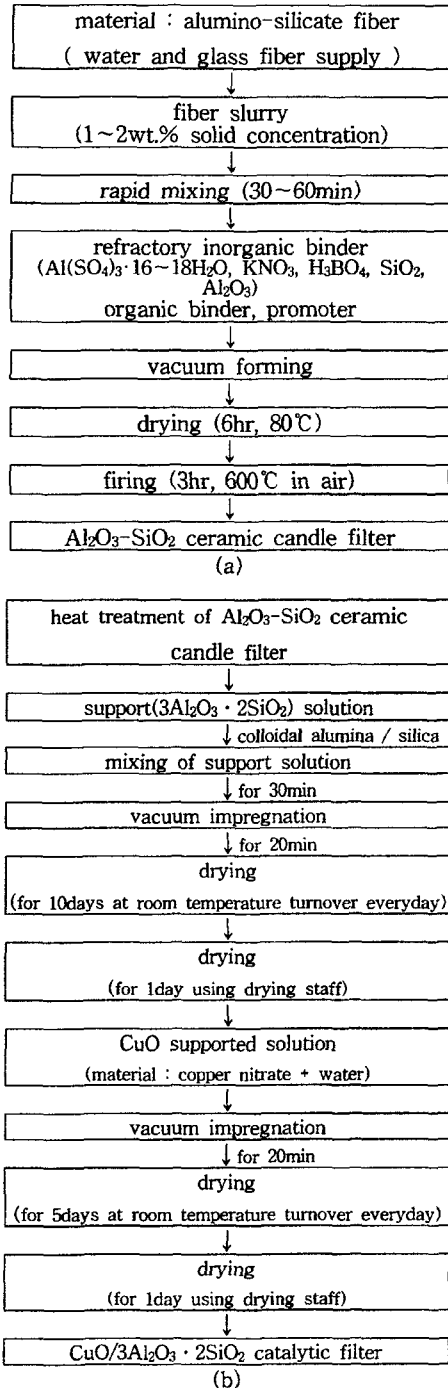


Fig. 2. Preparation method of (a) ceramic candle filters and (b) $\text{CuO}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ catalytic filters.

2SiO_2 촉매필터를 제조하였다. 촉매필터는 촉매담지 후 건조 시 내부기공을 통하여 표면으로 이동하여 생기는 촉매의 불균질 분포와 이로 인한 차압 증가를 막기 위하여 상온에서 건조하였고, 적용 장치실험에 사용하기 전에 공기 노출 하에 600°C 에서 4시간 이상 동안 산화시킨 후 사용하였다. 제작된 섬유형 세라믹 캔들필터의 물리적 특성과 재원은 Table 1에, 촉매필터의 물성은 Table 2에, 촉매필터의 사진은 Fig. 1에, 그리고 섬유형 세라믹 캔들필터와 촉매필터의 제조방법은 Fig. 2에 나타나 있다.

2-2. 실험방법

본 연구에 사용된 벤치 스케일 실험장치는 온도와 분체/가스 농도제어부, 촉매반응기, 분체/가스 분석계측부로 구성되었으며, 그 개략도는 Fig. 3에, 실험장치의 운전 및 실험조건은 Table 3에 나타나 있다.

표준기스는 공기로 희석하여 혼합챔버(mixing chamber)를 통하여 농도가 일정하게 유지되도록 하였으며, 분체(먼지와 소석회)는 D/C 모터에 연결된 스크루(screw)와 슬라이다스를 조절하여 모터회전수 조절에 따라 공급량을 일정하게 하였다. 공급된 분체(먼지와 소석회)의 입도분포는 Fig. 4에 나타나 있다.

촉매반응기는 암모니아와 산성가스가 반응기 재질과의 부반응을 방지코자 SUS301S 재질로 제작하였고, 웨이트(weight)를 촉매필터 상부에 설치하여 분체와 필터 사이의 기밀을 유지하였다. 반응기내 온도조절은 열전대(K-type)의 캔달(kanthal) 열선을 병렬 연결하여 20 kw전력 용량으로 설계되었고 분체 상부와 원형 도가니 표면은 단열재로 덮어 열손실을 차단했다. 가스의 측정은 가스분석기(IMR 3000P)를 반응기후단에 설치하여 실시간

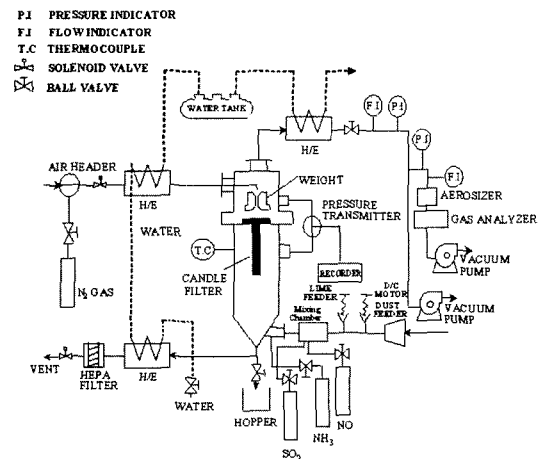


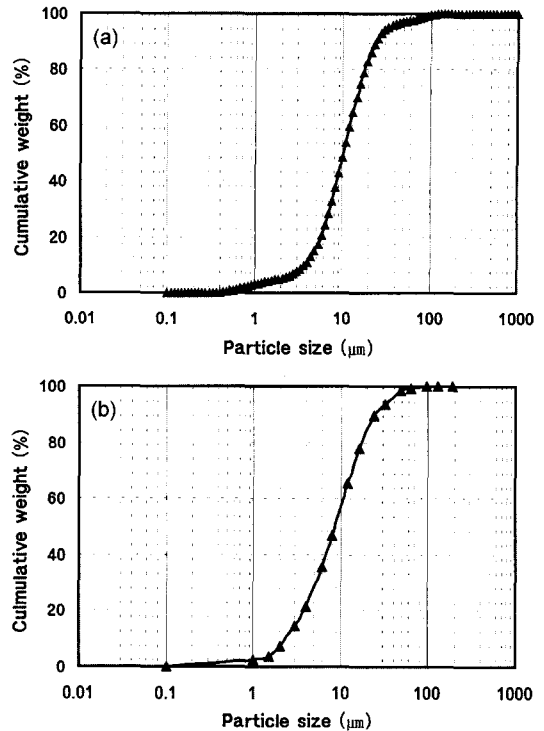
Fig. 3. Schematic diagram of bench scale apparatus.

Table 3. Operating and experimental conditions of bench scale and pilot plant apparatus.

Specification	unit	range
bench scale		
material		SUS 310S SUS 304
temperature	°C	200~500°C
pressure	bar	0.5~1.5
differential pressure	mmH ₂ O	0~1,000
pulse pressure	bar	2~5
valve opening time	sec	0.1~5
pulse interval	min	5~10
face velocity	cm/sec	<10
NH ₃ /NO mol ratio		1.0~1.2
NO	ppm	2,000
SO ₂	ppm	2,000
HCl	ppm	1,000
NH ₃	ppm	2,000
O ₂	%	2~5
GHSV*	hr ⁻¹	1,969~9,000
Lime (Ca(OH) ₂)		
Carbonate		to pass test
Insoluble matters in HCl	max %	0.1
Chloride (Cl)	max %	0.02
Lead (Pb)	max %	0.004
Arsenic (As)	max %	0.00005
Subs. not pptd by C ₂ H ₈ N ₂ O ₄ H ₂ O	max %	4.0
Sulfate (SO ₄)	max %	0.05
Iron (Fe)	max %	0.02
Assay	max %	95.0
Dust		
sort :		
dust emitted from cokes process		
moisture	wt.%	0.21
volatile	wt.%	2.55
ash	wt.%	13.93
fixed carbon	wt.%	83.31
heating value	kcal/kg	6,818
pilot plant		
temperature	°C	310~350°C
air flow rate	m ³ /min	1~3
pulse pressure	bar	3~5
valve opening time	sec	0.1~1.0
pulse interval	min	5~10
NH ₃ /NO mol ratio		1.0~1.2
NH ₃	ppm	2,000
inlet NO conc.	ppm	300~400
GHSV*	hr ⁻¹	3,289~9,868

* : Gas Hourly Space Velocity.

으로 자료를 획득하였고, 분체의 측정은 Aerosizer(API Co.)를 이용하여 등속흡인시켜 측정하였다.

**Fig. 4. Size distribution of (a) lime and (b) dust emitted from cokes process.**

본 연구에 사용된 파일럿 플랜트(pilot plant) 실험장치는 길이 1 m의 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터 12개를 장착하였고, T-산업의 유리용해로 배가스를 전기집진기 후단에서 일부를 우회(bypass)시켜 실험을 수행하였다. 장치의 개략도는 Fig. 5에 나타나 있고 실험장치의 운전 및 실험조건은 Table 3 하단에 나타나있다.

실험장치는 가스유입부, 촉매반응기, 장치 제어부 그리고 계측부로 나눌 수 있다. 유입되는 배가스의 혼합 및 농도유지를 위해 덕트 내부에 여러개의 조절장치(baffle)를 설치하여 난류를 형성하였다. 촉매반응기는 촉매필터 12개가 수평으로 장착될 수 있도록 좌우 6개씩 두 개의 컴파트먼트(compartment)로 구성되어있다. 배가스가 본체로 유입되는 지점에는 보조열원으로 7개의 카트리지 히터(cartridge heater)가 설치되어 유입되는 배가스의 온도를 일정하게 유지시켜준다. 반응기 본체의 재질은 고온을 견딜 수 있는 SUS304로 제작하였으며 열손실을 줄이기 위하여 10 cm 정도의 세라믹 섬유를 외벽과 커버사이에 충전하였고 실리콘 패드를 설치하여 기밀을 유지하였다. 파일럿 플랜트의 모든 작동은 제어판넬(control panel)에서 제어되며, 주 전력에 의해서 전원이 공급되며 각각의 작동스위치로 히터, 펄스 타이머, 블

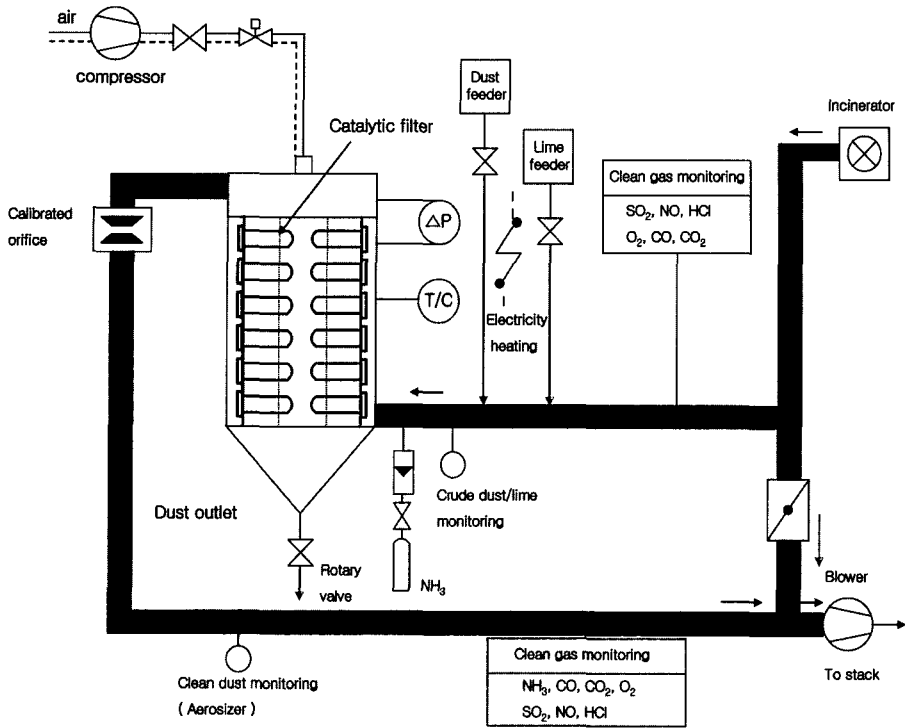


Fig. 5. Schematic diagram of pilot plant apparatus.

로어, 로타리 밸브 그리고 공급 스위치 등을 조절한다. 펄스의 조절은 펄스라인에 벤츄리가 있는 지점에 3 mm 정도의 분사구가 있어서 펄스 공기가 분사된다. 펄스 공기의 개폐는 솔레노이드밸브에 연결되어 있는 타이머에 의해서 자동적으로 이루어진다. 펄스라인의 솔레노이드가 작동이 되는 동시에 주 덕트(main duct)에 설치되어 있는 압축공기 밸브(pneumatic valve)가 작동하여 한쪽의 컴파트먼트의 흐름을 차단해 줌으로서 펄스의 효율을 최대화 하였으며 한쪽 라인의 펄싱(pulsing)이 끝나면 반대편 컴파트먼트에 대한 펄싱이 똑같은 순서로 이루어진다. 내부에는 블로어의 용량을 조절할 수 있는 인버터(inverter)가 있으며, 제어판넬도 바퀴를 달아 이동이 용이도록 제작하였다. 가스의 측정은 가스분석기(IMR 3000P)를 반응기후단에 설치하여 실시간으로 자료를 획득하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에 공기투과율 측정결과가 예시되었는데 담체가 담지된 필터시편의 공기투과율은 270~500 cc/min · cm² · 10 cmH₂O로 담체담지 전보다 약 15~25% 감소하였다. 촉매담지 후 공기투과율은 CuO 촉매가 5 wt.%와 10 wt.%의 경우는 각각 230~460과 175~410 cc/min ·

cm² · 10 cmH₂O로 나타나 촉매담지량이 클수록 공기투과율이 감소하는 것으로 나타났다. 촉매담지량이 증가함에 따라 Table 2에 나타난 것처럼 촉매필터의 비표면적은 32.7 m²/g에서 51.6 m²/g로 크게 증가하였다. 촉매필터의 XRD 측정결과로써, CuO 피크의 2θ는 35.5°와 35.6°, 38.8°와 39.0°가 겹쳐 있어 거의 같은 피크를 나타내었고, CuO 담지 후의 촉매필터(5 wt.% G6)는 CuO 피크가 약하게 나타났으나, 7 wt.% G5와 9 wt.% G3 촉매필터에서는 CuO 피크가 뚜렷하게 나타났다. 따라서 CuO가 7 wt.% 이상 담지되는 경우, CuO 입자의 덩어리화가 촉진됨을 예상할 수 있다. 유체의 온도와 여과 속도에 따른 촉매필터의 차압은 온도와 여과속도 증가에 따라 비례적으로 증가하였다. 이는 촉매필터가 섬유형인 다공성구조를 지니고 있음으로 해서 먼지 및 NO 가스를 동시에 처리하는데 적합하다고 할 수 있겠다. 먼지와 같은 입자상물질이 필터 외벽에 케익(cake)을 형성함에 따라 차압이 증가하며 일정주기가 되면 탈진을 하는데 통상 케익이 두꺼울수록 집진효율은 좋아지며 흡착제의 반응시간이 길어져 가스처리 효율이 높아진다. 실험에 사용된 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매담지 캔들필터의 기초실험으로써 디스크형태의 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 NO 제거 결과는 350~400°C을 중심으로 좌우대

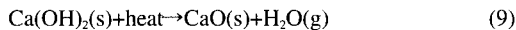
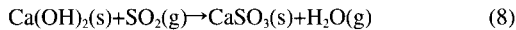
칭의 종모양의 온도창 분포를 나타냈고 이 온도구간에서 제거율이 가장 높았다. 또한, 촉매함량이 높을수록 NO 전환율이 증가하였지만 급격한 증가는 아니었다. 동일한 촉매함량의 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터라도 NO 전환율이 서로 조금씩 다른 온도창 분포를 나타냈고 적정한 NH₃/NO의 몰비는 1~1.2였고 유입가스 농도가 높을 때 높은 NO 전환율을 나타냈다. 이러한 기초실험 결과를 토대로 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매담지 캔들필터의 유해가스 제거 결과는 다음과 같다.

3-1. Bench Scale 실험결과

3-1-1. SO₂ 제거

Fig. 6은 G1 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터(10 wt.%)의 Ca/S 몰비(소석회 공급)에 따른 온도별(200~500°C) SO₂ 제거효율이다. 소석회는 덕트에 직접주입하여 촉매필터를 통과한 후 전체 효율을 측정하였다.

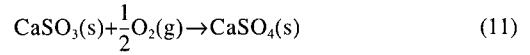
반응온도 구간은 최적의 SCR의 NO 제거 온도구간(300~500°C)에서 처리해야 하므로, SO₂ 독립처리 시에도 같은 온도구간에서 처리효율을 조사하였다. SO₂와 Ca(OH)₂의 고유(intrinsic) 반응은 370°C~540°C의 온도 범위에서는 확실히 알려져 있지 않지만, 대부분 연구자들은 율속 반응단계는 흡착제의 표면위에 (하소된 또는 미하소된) 생성물 층(product layer)을 통하는 확산이라는 것을 유추하고 있다^[13]. SO₂ 반응과 열분해(thermal decomposition)사이의 명백한 상승효과를 살펴보면 다음과 같다. Ca(OH)₂가 배가스에 주입되면 SO₂ 반응과 탈수(dehydration) 반응이 즉시 시작된다.



분해 생성물(decomposition product), CaO는 다음과 같이 반응한다.



추가적으로 CaSO₃ 반응 생성물은 CaSO₄로 산화된다.



370°C~540°C의 온도 영역에서, Ca(OH)₂의 탈수반응은 Ca/SO₂ 반응과 비교하여 상대적으로 느리고, 몇 초 동안 계속되어질 수 있다. 배가스 덕트(flue duct) 내로 소석회 공급을 통한 건식법에 의해 SO₂는 먼저 흡착제와 덕트내에서 반응하고 촉매필터의 표면에서 나머지가 반응한다. 촉매필터 사용 시 장점은 촉매필터에서 추가적인 체류시간을 증대시켜 필터 케이크에 SO₂를 통과시킬 때 Ca/SO₂ 반응을 증진시킬 수 있다. 백하우스를 이용한 SO₂ 추가 제거에 대한 적정온도는 480°C로 보고 된 바 있으나^[13] G1 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 SO₂ 제거는 200°C~500°C 구간에서 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이 같은 거동의 해석은 증대된 촉매필터내의 온도가 증대되어, 흡착제가 계속적으로 탈수되고 더불어 표면적을 증대시키기 때문이다. Ca(OH)₂와 SO₂ 사이의 반응율은 315°C~538°C의 작동 온도 범위에서 전체 SO₂ 제거에 큰 영향을 미치지 않는다고 보고 되었으나^[13] SO₂ 제거는 Fig. 6과 같이 흡착제의 이용할 수 있는 표면적의 함수로써 온도증대가 SO₂의 제거에 많은 영향을 미치게 된다. 즉, 온도의 증가로 인한 lime입자의 표면적 증대가 SO₂ 제거에 큰 영향을 미친다고 할 수 있겠다. 배가스가 없는 환경의 벤치 스케일 테스트에서 칼슘입자의 최대 표면적은 425~454°C으로 밝혀진

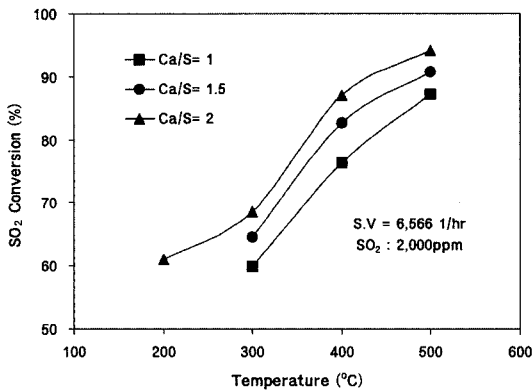


Fig. 6. SO₂ removal efficiencies of G1 catalytic filter at different temperatures and Ca/S mole ratios with lime injection.

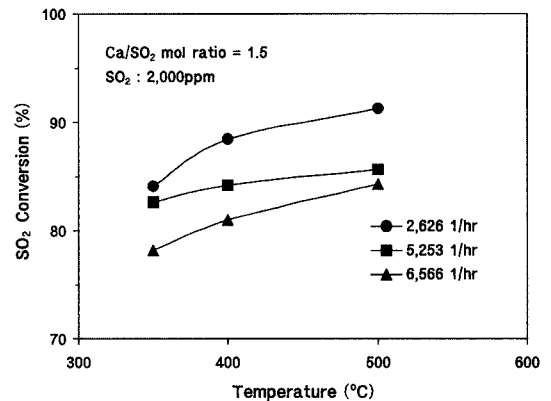


Fig. 7. SO₂ removal efficiencies of G3 catalytic filter at different temperatures and space velocities with lime injection.

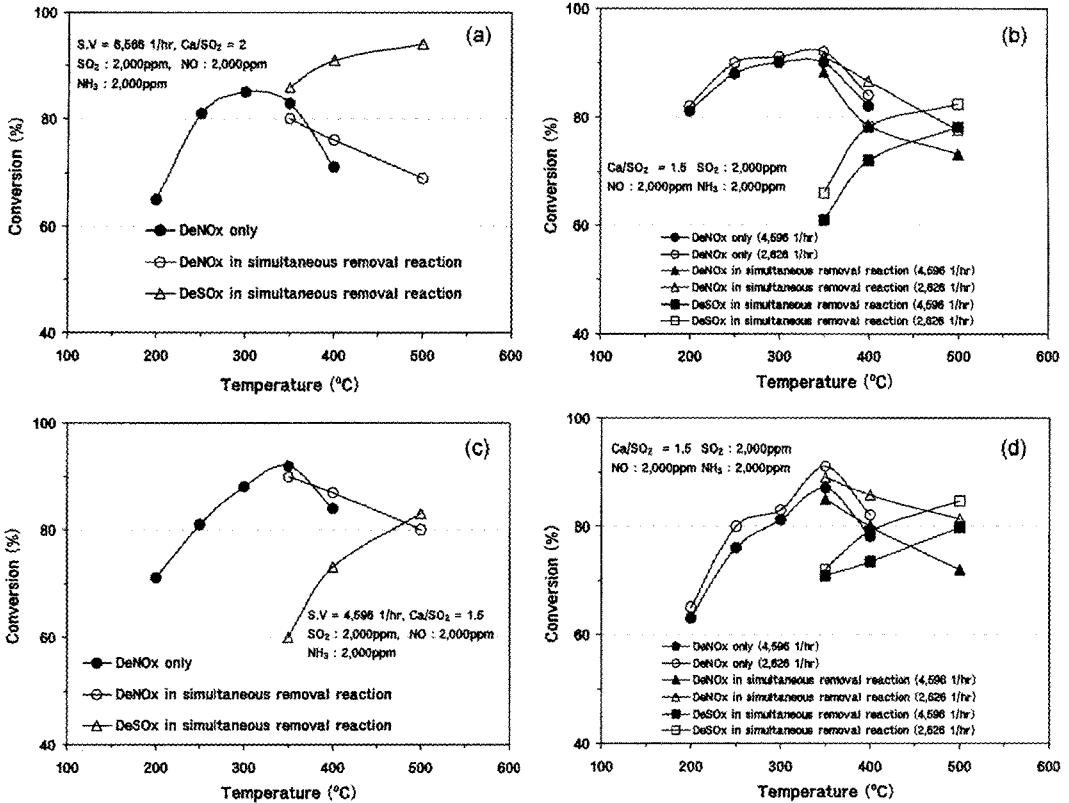


Fig. 8. Simultaneous removal efficiencies of NO and SO₂ at (a) G1 (b) G2 (c) G5 and (d) G4 catalytic filter of different temperatures and space velocities with or without lime injection.

것처럼 온도로 인한 주입하는 흡착제의 표면적변화는 SO₂ 제거에 주요 요인으로 해석할 수 있다¹⁵⁾. Fig. 7은 G3 CuO/3Al₂O₃·2SiO₂ 촉매필터(9 wt.%)의 공간속도에 따른 SO₂ 제거효율로써 공간속도가 작고 체류시간 및 온도가 증가할수록 높은 제거효율을 보여주고 있다.

3-1-2. NO/SO₂ 동시제거

Fig. 8은 G1(10 wt.%), G2(9 wt.%), G5(7 wt.%) 그리고 G4(7 wt.%) CuO/3Al₂O₃·2SiO₂ 촉매필터의 암모니아 공급을 통한 독립적인 NO 제거와 암모니아, SO₂ 그리고 소석회 공급 하에서 NO와 SO₂ 동시제거 효율을 나타내고 있다. 독립적인 NO 제거에 있어서는 47차 필터 모두 300°C와 350°C 부근에서 최대 NO 제거율 90% 이상을 보이고 있다. 기존의 전기집진기나 백하우스의 운전온도는 250°C~300°C로 유지되어야 하나 본 시스템은 350°C 이상인 고온을 유지하여 SO₂의 산화 및 NO의 환원반응을 촉진시킬 수 있다. NO와 SO₂의 동시제거의 경우를 살펴보면, 350°C 이하의 영역에서는 독립 처리된 NO가 더 높은 효율을 보였으나, 고온(400°C) 이상에서 동시제거 효율이 더 높게 나타났다. 이는 동시제거 반

응 시 촉매표면에 sulfate가 생성되므로 반응온도에 따른 NO 제거효율은 황화 반응된 CuO/γ-Al₂O₃ 촉매의 경우와 유사한 결과를 보여준다¹⁶⁾. 즉, CuO와 CuSO₄는 각각 NO 환원반응의 촉매로서 작용할 수 있어서 NO의 제거효율을 증대시킬 수 있다. 또한 동시제거 반응에서 SO₂ 제거효율은 Fig. 7처럼 고온 시 더 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 CuO/3Al₂O₃·2SiO₂ 촉매필터를 이용한 SOx/NO 동시제거 반응은 저온(350°C 이하) 보다 고온영역이 유리하다는 것을 알 수 있다.

3-1-3. HCl 제거

Fig. 9는 G3 CuO/3Al₂O₃·2SiO₂ 촉매필터(9 wt.%)의 소석회 공급에 따른 HCl 제거효율이다. SO₂ 제거처럼 온도 증가와 공간속도 감소(체류시간증대)에 따라 HCl 제거효율이 증가하였다.

소석회는 덕트에 직접 주입하여 촉매필터를 통과한 후 전체 효율을 측정하였다. 반응온도 구간은 SCR의 최적 NO 제거 온도구간(300~500°C)에서 처리해야 하므로, HCl을 독립 처리 시에도 같은 온도구간에서 처리효율을 조사하였다. Gullett 등¹⁷⁾은 CaO의 소결 시 가열온도의 증

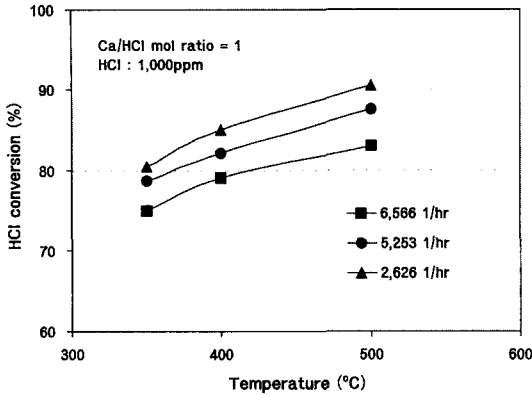


Fig. 9. HCl removal efficiencies of G3 catalytic filter at different temperatures and space velocities with lime injection.

가가 없다면 original Ca(OH)₂ 보다 더 높은 표면적과 기공도를 가진다고 보고하였다. 그래서 Ca(OH)₂를 고온에서 분해하여 CaO로 바뀌는 과정이 더 큰 표면적을 가지게 되어 HCl 제거에 유리하게 된다. Weinell 등^[18]은 Ca(OH)₂를 사용하여 HCl 제거에서 최적 온도는 500~600°C임을 밝혔다. HCl 제거효율을 높이기 위해선 필터에 부착된 powder의 부피를 증가시키는 것이 효과적이다. 필터위에 powder 층은 (1) powder의 분자인력 (2) 흡수된 수분의 힘 (3) 첨가된 수분의 모세(capillary) 인력에 의한 힘 (4) 정전기적 변화에 의한 힘 (5) 필터위의 powder 층의 접착력에 지배를 받는다고 제시하였다^[14]. HCl 제거 메커니즘은 SO₂와 같이 1차 반응 생성물들은 미반응 화학제(agent)를 포함한다. 그리고 그것이 필터표면에 부착(deposit)층을 형성하고 배가스가 이 층을 통과할 때, HCl은 더 잘 중화되고 흡수된다. 그래서

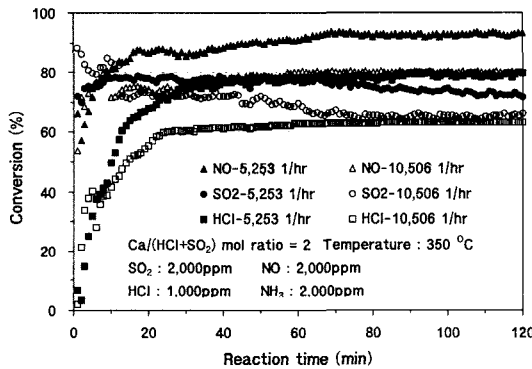


Fig. 10. Simultaneous removal efficiencies of NO, SO₂ and HCl at G4 catalytic filter at different temperatures and space velocities with lime injection.

부착층이 배가스가 통과함에 따라 증대되기 때문에 시간이 흐르면 HCl 제거효율이 증대될 것이다.

3-1-4. NO, SO₂, HCl 동시제거

Fig. 10은 G4 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터(7 wt.%)의 소석회 공급에 따른 온도 350°C에서 NO, SO₂, HCl 제거효율을 나타내고 있다. 공간속도 감소(체류시간증대)에 따라 모든 오염물질의 제거효율이 증가하였고, 이 때 Ca(OH)₂의 주입량은 MER를 2로 유지하여 2시간 동안 측정하였으며 20분 전후로 제거효율은 일정하게 나타났다.

흡수제를 이용한 SO₂와 HCl을 처리하는데 중요한 운전 조건 중에 하나인 MER(Molar Equivalence Ratio)을 구하는 식은 다음과 같다.

$$MER = \frac{\text{Moles of Ca(OH)}_2}{\text{Moles of SO}_2 + 1/2(\text{Moles of HCl})} \quad (12)$$

3-1-5. 먼지, NO, SO₂ 동시제거

Fig. 11은 G6 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터(5 wt.%)의 암모니아 공급을 통한 독립적인 NO 제거와 암모니아, SO₂, 소석회 그리고 먼지 공급 하에서 NO와 SO₂ 동시제거 효율을 나타내고 있다.

독립적인 NO 제거에 있어서 350°C에서 최대 NO 제거율은 85% 이상을 보이고 있으며, 다른 촉매담지량이 많은 촉매보다는 NO 제거율이 약간 떨어짐을 확인할 수 있다. NO와 SO₂의 동시제거 경우를 살펴보면, 350°C 영역에서는 독립 처리된 NO가 더 높은 효율을 보였으나, 고온(400°C) 이상에서 동시제거 효율이 더 높게 나타났다. 이는 NO와 SO₂의 동시제거 결과와 같게 나타났다. 또한 먼지가 공급되었기에, 먼지가 없던 배가스에서 SO₂의 산화반응보다는 느리게 일어나 SO₂ 제거효율도 낮아졌다. 이는 SO₂와 소석회의 반응 시 먼지가 소석회의 기

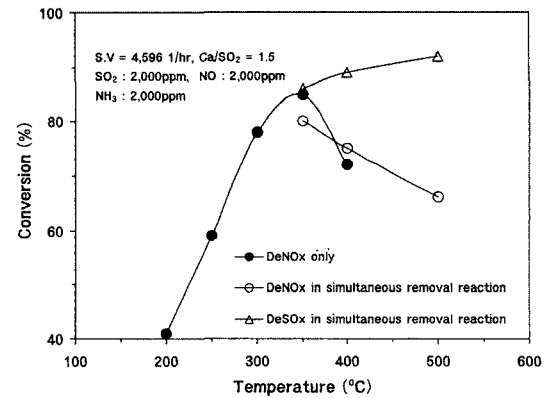


Fig. 11. Simultaneous removal efficiencies of dust, NO and SO₂ at G6 catalytic filter of different temperatures and space velocities with lime injection.

공을 막았기 때문이며 먼지와 소석회 입자가 덕트와 필터 외벽에 같이 존재하기 때문에 SO₂ 분자와 소석회의 접촉기회가 적었기 때문이다.

3-2. Pilot Plant 실험결과

본 실험은 T-산업의 유리용해로에서 나오는 배출가스(NO)를 G7-G18 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터를 가지고 3개월간의 연속운전실험을 수행하였다. 배가스 유량이 과다하여 3달간 NH₃ 주입은 불연속적으로 주입하였고 NH₃를 주입하지 않은 경우에도 파일럿 플랜트를 작동시켜 집진 및 필터의 내구성을 관찰하였다. T-산업의 유리용해로에서 배출되는 배가스의 유입 NO 농도는 약 500 ppm이었고 NO 제거효율은 Fig. 12에서 볼 수 있듯이 90% 이상의 높은 효율을 보이고 있다.

온도 조건은 외부의 온도 영향을 많이 받아서 40°C 정도의 편차를 보였다. T-산업의 용해로는 두 기(A와 B 호기)가 있는데 이 용해로의 최대 사용량과 일일사용량이 약간의 차이로 인해 배출되는 가스량과 온도가 변화하여 처리시스템으로 공급되는 유입온도가 변하는 것으로 사료된다. 이러한 유입온도 변화로 인해 일부 효율의 변화가 발생하여 실제공정에서는 온도 조건을 맞추는 것이 중요하다고 하겠다. 파일럿 플랜트에서는 유입온도가 낮을 경우 가열하여 310~350°C의 온도범위를 유지하였으며 최적의 온도 조건을 보이는 350°C 부근에서는 거의 90% 이상의 높은 효율을 보였다. 장시간의 처리 후에도 필터 외관상의 변화, 특히 손상(crack)의 형성은 찾아볼 수 없었다. 그러나 필터의 성능상의 문제보다는 유입되는 배가스의 온도에 의한 영향으로 인하여 일부 효율이 변화하였다. 파일럿 플랜트로 유입되는 배가스는 전기 집진기를 통과한 후의 배출 가스이므로 전기집진기에서 거의 대부분의 먼지가 제거되었다고 볼 수 있으나 차압의 작은 증가가 나타나 제거되지 않

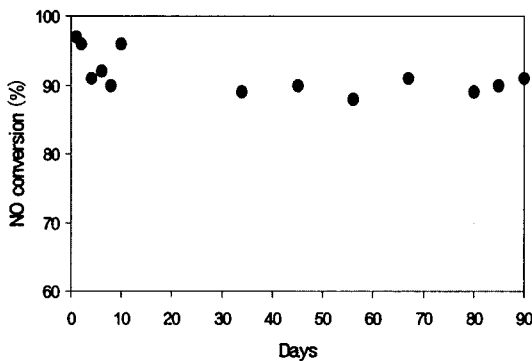


Fig. 12. NO removal efficiencies of catalytic filters for 3 months.

은 미세 먼지들이 필터에 집진되어 촉매필터 외벽에 표면여과가 발생하였다.

4. 결 론

길이 1 m CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매 캔들필터를 SCR 공정과 건식공정에 적용하여 NO, SO₂, HCl 그리고 분진 동시제거 특성을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 NO 처리 촉매반응성은 공간속도가 작을수록 좋고, 반응온도 300~400°C 영역에서 최대를 나타내며 촉매의 담지량에 따라 최고 효율구간이 350°C을 제외한 300°C와 400°C의 구간에서는 효율이 서로 다르게도 나타났고 모든 촉매필터의 최적 온도영역은 350°C에서 90% 이상을 보이며 온도가 증가함에 따라 암모니아의 산화반응이 우세하여 NO 제거효율은 점차적으로 감소하였다.

2. 소석회 공급에 따른 G1와 G3 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 SO₂ 제거효율은 200°C~500°C 온도구간에서 온도가 증가할수록, 공간속도가 작을수록 높았다. 또한 소석회 공급에 따른 G3 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 HCl 제거효율은 SO₂ 제거효율처럼 온도증가와 공간속도가 작을수록 증가하였고 소석회 공급에 따른 G1, G2, G5, G4 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 NO와 SO₂ 동시제거 효율은 350°C 이하의 영역에서는 독립 처리된 NO 제거가 더 높은 효율을 보였으나, 400°C 이상에서는 동시제거 효율이 더 높게 나타났다. SO₂ 제거효율도 역시 고온 시 더 증가하였다.

3. 소석회 공급에 따른 G4 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 NO/SO₂/HCl 동시제거 효율은 공간속도가 작을수록 증가하였고, SO₂와 HCl은 MER 2의 조건으로 소석회를 공급 시 20분 전후로 최대 제거효율을 유지하였다. 또한 소석회 공급에 따른 G6 CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ 촉매필터의 먼지/NO/SO₂ 동시제거 효율은 독립적인 NO제거에 있어서는 다른 촉매담지량이 많은 촉매보다는 NO제거율이 약간 낮았으며, 350°C 이하의 영역에서는 독립 처리된 NO 제거가 더 높은 효율을 보였으나, 400°C 이상에서는 동시제거 효율이 더 높았다. SO₂ 제거효율은 고온 시 더 증가하였으나 먼지의 주입 시 소석회와 SO₂ 가스와의 접촉기회가 적어 SO₂ 제거효율이 낮게 나타났다.

4. 12개 촉매필터를 장착하여 T-산업에 배출되는 NOx 제거를 위한 3개월간의 파일럿 플랜트 성능결과는 온도 350°C 영역전후에서 90% 이상의 제거효율을 유지하였다.

감사의 글

본 연구는 G7 환경공학 기술개발 사업의 일환으로 환

정부의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 표명합니다.

참고문헌

- Ness, S.R., Dunham, G.E., Weber, G.E. and Lundlow D.K.: "SCR Catalyst-coated Fabric Filters for Simultaneous NO_x and High-temperature Particulate Control", *Environmental Progress*, 14(1), 69 (1995).
- Kudlac, G.A., Farthing, G.A., Szymanski, T. and Corbett, R.: "SNRB Catalytic Baghouse Laboratory Pilot Testing", *Environmental Progress*, 11(1), 33 (1992).
- Saracco, G.: "Coupling Catalysts and High-temperature Resistance Filters", *High Temperature Gas Cleaning*, Edited by Achim D. *et al.*, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe, Germany, 627-640 (1999).
- Jung, G.H., Kim, H. and Kim, S.G.: "Preparation and Characterization of Lime-silica Solids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1264 (2000).
- Jorgensen, C., Chang, J.C.S. and Brna, T.G.: "Evaluation of Sorbents and Additives for Dry SO₂ Removal", *Environmental Progress*, 6, 26 (1987).
- Milne, C.R., Silcox, G.D. and Pershing, D.W.: "High-temperature, Short-time Sulfation of Calcium-based Sorbents. 1. Theoretical Sulfation Model", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2192 (1990).
- Stouffer, M.R., Yoon, H.Y. and Burke, F.P.: "An Investigation of the Mechanism of Flue Gas Desulfurization by In-duct Dry Sorbent Injection", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 20 (1989).
- Petrini, S., Eklund, H. and Bjerle, I.: "HCl-Absorption Durch Kalkstein", *Aufbereitungstechnik*, 6, 309 (1979).
- Ketov, A.N., Kostin, L.P. and Terent'eva, E.I.O.: "Vzaimodeistii Razlichnykh Vidov Karbonata Kal'tsiya s Khloistym Vodородом Prinagrevanii", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 11(6), 680 (1968).
- Schuch, P.G.: "Dry Sorption of Hydrogen Chloride, Hydrogen Fluoride and Sulphur Dioxide from Flue Gases in a Semi-technical Pilot Plant", *Int. Recycl. Congr.*, 1, 479 (1979).
- Karlsson, H.T., Klingspor, J. and Bjerle, I.: "Adsorption of Hydrochloric Acid on Solid Slaked Lime for Flue Gas Clean Up", *Journal of Air Pollution Assoc.*, 31(11), 1177 (1981).
- Jozewicz, W., Chang, J.C.S. and Sedman, C.B.: "Bench-scale Evaluation of Calcium Sorbents for Acid Gas Emission Control", *Environmental Progress*, 9(3), 137 (1990).
- Chu, P., Downs, B. and Holmes, B.: "Sorbents and Ammonia Injection at Economizer Temperatures Upstream of a High-temperature Baghouse", *Environmental Progress*, 9(3), 149 (1990).
- Tomisawa, S., Lida, Y., Kaneko, T., Sakano, H., Uoya, K. and Horaguchi, M.: "Operation Performance of High-efficiency HCl Removal System in a Municipal Refuse Incinerator Plant", *Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Technical Review*, 24(1), 62 (1987).
- Irabien, A., Viguri, J.R., Cortabitarte, F. and Ortiz, I.: "Thermal Dehydration of Calcium Hydroxide. 2. Surface Area Evolution", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1606 (1990).
- 유경선, 김상돈: "CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제/촉매를 이용한 SO_x/NO_x 제거반응 특성", *대한환경공학회지*, 22(4), 671 (2000)
- Gullett, B.K., Jozewicz, W. and Stefanski, L.A.: "Reaction Kinetics of Ca-based Sorbents with HCl", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2437 (1992).
- Weinell, C.E., Jensen, P.I., Johansen, K.D. and Livbjerg, H.: "Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone : Kinetics and Sorption Capacity", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 164 (1992).