

선택적촉매환원과 흡착을 이용한 복합 탈질공정 연구

문승현[†] · 전동환 · 박성열

한국에너지기술연구원 온실가스연구센터

(2007년 7월 31일 접수, 2007년 12월 3일 채택)

A Study on Hybrid DeNOx Process Using Selective Catalytic Reduction and Adsorption

Seung-Hyun Moon[†] · Dong-Hwan Jeon · Sung-Youl Park

Green House Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT : This study was carried out to develop an efficient process abating high NO concentration. A hybrid process of selective catalytic reduction(SCR) and activated carbon fiber(ACF) adsorption was newly designed and tested. Used ACF in NO adsorption was regenerated by simultaneously applying heat and vacuum. The result of ACF regeneration was far superior in the desorption condition at 140°C and vacuum 600 mmHg. A commercial catalyst was used at the conditions of reaction temperature at 300°C, NH₃/NO mole ratio = 1.0 for SCR process. NO evolved from ACF regeneration reactor could be removed by SCR reactor up to 98%. But high concentration of NO was exhausted from SCR reactor for one minute when the flue gas of NO 300 ppm and desorbed NO from ACF regeneration were simultaneously treated by the same SCR reactor. Therefore, it is necessary to use additional small sized SCR reactor or to increase NH₃ concentration for a short time along with NO concentration rather than to mix flue gas with the gas evolving from ACF regeneration at fixed NH₃ inlet concentration. The hybrid process of SCR and ACF showed high NO removal efficiency over 80% at any time courses. Through the repeated cycles, stable DeNOx efficiency was maintained, indicating that the hybrid process would be a good countermeasure to the spontaneously high NO concentration instead of increasing the SCR capacity.

Key Words : NOx, SCR, ACF, Adsorption, Desorption

요약 : 본 연구에서는 간헐적으로 발생되는 고농도의 NO를 효율적으로 제거할 수 있는 혼합 공정으로 선택적촉매환원(Selective Catalytic Reduction, SCR)과 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)흡착이 결합된 신 개념의 공정을 설계하고 특성을 고찰하였다. NO를 흡착한 ACF에 열과 진공을 동시에 가하여 재생 실험을 수행한 결과, 140°C에서 600 mmHg의 진공으로 탈착하였을 때 가장 높은 재생효율을 보였다. SCR공정에는 상용촉매를 사용하였으며, 반응온도 300°C, NO/NH₃몰비 1.0인 조건에서 실험을 수행하였다. ACF 재생공정에서 발생한 NO를 SCR공정으로 처리하였을 경우 98%의 매우 우수한 제거효율을 보였다. 그러나 지속적으로 유입되는 300 ppm의 NO와 ACF에서 탈착되는 NO를 기준의 SCR공정에서 동시에 처리하였을 때 약 1분간 고농도의 NO가 배출되었다. 따라서 ACF의 재생시 발생하는 고농도의 NO를 기준의 SCR공정에서 병행처리할 때는 탈착속도를 조절하거나 고농도로 배출되는 짧은 시간 동안 NH₃농도를 높여서 주입할 필요가 있으며, 소규모의 SCR공정을 추가로 설치하여야 한다. SCR과 ACF를 결합한 공정을 이용하여 NO를 처리하였을 때, 간헐적으로 2배의 농도를 가지는 NO가 유입되어도 80% 이상의 탈질 효율을 가지는 공정의 구현이 가능하였으며, 반복 사용에도 활성이 유지되어 안정적인 운전이 가능함을 입증하였다.

주제어 : 질소산화물, 선택적촉매환원공정, 활성탄소섬유, 흡착, 탈착

1. 서 론

질소산화물(NOx)은 황산화물(SOx)과 더불어 대기오염의 주 원인물질로 인식되고 있으며 화석연료의 연소나 화학공장에서 주로 배출되고 있다.¹⁾ 따라서 이를 제어하기 위하여 1970년대 일본, 미국, 독일 등에서는 연소제어를 통한 NOx 저감 기술개발이 도입되었으며, 이 후 지속적인 연구와 기술개발이 이루어져 다양한 저감방법이 개발되었다. 그중에서도 암모니아를 환원제로 하는 선택적 촉매환원반응(SCR, selective catalytic

reduction)공정은 탈질효율이 우수하며(90% 이상) 기술적, 경제적 측면에서 다른 공정보다 효율적인 것으로 인식되고 있어, 현재 보급되어 있는 배가스 NOx저감 공정의 절반 이상을 차지하고 있다. 그러나 SCR공정을 모든 배가스의 탈질에 적용할 수 있는 것은 아니며, 환원제 누출, 하부장치의 부식과 막힘 현상 등으로 여전히 개선의 여지가 많이 남아 있다. 더욱이, 발생되는 NOx의 농도가 일정하지 않은 경우에는 최적의 NOx/NH₃ 몰비를 유지하기 어려우므로 미반응 암모니아의 누출에 의한 2차적 대기오염 문제가 발생할 우려가 크다.²⁾ 이외에도 기동과 정지가 잦은 보일러나 소형 엔진 등에서는 배가스 온도가 상승하는 동안에 발생하는 NOx를 SCR로 처리하기 어려운 경우가 많이 발생하므로 이러한 문제에

[†] Corresponding author
E-mail: shmoon@kier.re.kr
Tel: 042-860-3221

Fax: 042-860-3134

대응할 수 있는 기술의 개발이 필요하며, 흡착 기술은 이와 같은 상황에 적절할 것으로 판단된다.

흡착제로는 다공성 물질인 활성탄, 실리카겔, zeolite 등이 유망하며 금속산화물이나 희토류 원소 등도 NOx의 흡착제에 활용될 가능성이 있다. 금속산화물에서는 NO가 화학흡착을 하게 되므로 보다 높은 온도에서도 흡착이 일어나지만 단일층 용량을 초과하기가 어렵고 재생시 많은 에너지가 필요하다는 단점을 가지고 있다.³⁾ NO와 친화성이 강한 알칼리 금속 원소를 바탕으로 하여 기체-고체 반응을 이용하는 방법은 주로 자동차 배기ガ스의 처리에 활용되고 있으며, 백금 촉매 등과 함께 사용되어 회박연소와 농후연소 조건을 교대로 조절해 주어야 한다.⁴⁾ 활성탄, 실리카겔, zeolite 등은 NOx를 물리흡착하는 다공성 물질로서 Char,⁵⁾ activated coke,⁶⁾ 활성탄소섬유⁷⁾ 등의 형태로 NOx의 흡착, 환원, 산화, SCR반응 등 다양한 적용 연구가 진행되고 있다.^{8,9)} 활성탄은 NOx의 흡착과 탈착 과정에서 탄소가 반응에 참여하므로 지속적인 보충이 필요하다는 문제가 있으며, zeolite는 배기ガ스에 공존하는 수분을 강하게 흡착함으로써 활성저하가 진행된다는 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 넓은 비표면적과 미세공이 섬유의 표면에 잘 발달하여 흡착과 탈착 속도가 빠르고 큰 흡착 용량을 가지고 있는 활성탄소섬유(ACF: activated carbon fiber)를 흡착공정에 이용하였다.

본 연구에서는 기존의 SCR공정으로 대응하기 어려운 불규칙한 농도의 NOx발생과 저온에서 NOx처리라는 문제점을 해결하기 위하여 ACF를 이용한 NOx 흡착공정을 추가함으로써 효율적인 NOx 제거공정을 개발하는 것을 목적으로 하였고, SCR과 ACF의 혼합공정을 Fig. 1에 나타내었다.

본 공정은 정상운전시의 경우 Fig. 1의 (a)와 같이 SCR을 이용하여 NOx를 제거하고, 갑작스러운 운전 조건의 변화 등으로 인하여 NOx농도가 순간적으로 높아질 경우에는 Fig.

1의 (b)공정을 이용함으로써 이상공정에서 발생하는 추가의 NOx를 ACF에 흡착시킨다. 이 방법을 사용함으로써 최고 농도의 NOx를 기준으로 최대용량의 SCR 반응기를 설치하기보다는 순간적인 상황에 대비하는 것이 효율적이라고 판단된다. Fig. 1의 (c)공정은 ACF에 흡착되어 있는 NOx를 열과 진공을 가하여 탈착시키고 이때 발생한 NOx를 정상운전에서 발생한 NOx와 혼합하여 Fig. 1의 (c) ①공정을 이용하여 제거한다. 탈착농도가 SCR반응기의 용량을 초과할 경우에는 소규모 SCR공정을 추가하여 가스일부를 Fig. 1의 (c) ②공정을 운전하여 제거할 수 있다. 이와 같이 저온 및 간헐 농도 처리가 가능한 효율적인 NOx제거 공정 설계를 위하여 ACF상에서 NOx의 탈착특성과 SCR을 이용한 탈착가스의 제거 특성을 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. ACF를 이용한 NO흡착과 진공탈착을 통한 재생실험

본 연구에 사용된 실험 장치는 Fig. 2에 나타내었으며, 가스공급장치, 가스혼합장치, 흡착탑, 진공펌프, SCR반응기, 가스 분석 장치 등으로 구성되어 있다. NO흡착에 사용된 ACF는 Osaka gas사에서 제조한 OG-20A를 사용하였고, ACF 표면에 존재하는 친수성 표면산소관능기를 줄이기 위하여 질소호흡분위기에서 열처리하였다. 열처리 온도는 I. Mochida 등¹⁰⁾이 가장 높은 활성을 보이는 것으로 보고한 1,100°C를 선택하였고, 3시간 열처리한 후 실험에 사용하였다.

ACF를 충전한 흡착탑은 Quartz재질로서 내경이 40 mm, 길이 165 mm이며, ACF 6 g을 충전 길이 90 mm가 되도록 고르게 충전하였다. 흡착탑의 외부와 가스 도입관을 Heating band로 감고 RTD를 이용하여 흡착제 내부 온도를 측정하였으며, 이를 PID온도 제어기에 연결하여 흡착탑 온도를 제어하였다. 흡착실험에는 3,203 ppm NO/N₂와 5% O₂/N₂를 사용하였으며, 각각의 가스 유량은 MFC로 제어하였고, 고순도(99.999%) N₂를 balance 가스로 하여 실험에 필요한 농도로 조절하여 사용하였다. 흡착실험조건은 흡착탑의 온도를 30°C로 유지하고 총 유량이 1.5 L/min에서 흡착탑에 공급되는 가스의 농도를 NO 300 ppm, O₂ 10%의 조건으로 유지하면서 15분간 흡착실험을 수행하였고, 탈착실험은 흡착실험이 끝난 후 흡착탑의 온도를 80~200°C의 범위에서 설정온도로 승온한 후 20분간 600 mmHg의 진공으로 탈착을 수행하였다. 이때 탈착가스가 고농도로 급격하게 배출되어 분석기의 측정농도를 초과하였으며, 이를 감안하여 N₂ 1.5 L/min을 흘려줌으로써 분석기에서 측정이 가능한 농도로 회석하여 탈착가스의 농도를 측정하였다. 흡착 및 탈착실험과정에서 배출된 가스분석은 Ultramat 23 가스분석기(Siemens, Germany)를 이용하여 NO와 O₂ 농도를 2초 단위로 연속 측정하였고, 흡/탈착과정을 5회 반복하여 진공탈착에 의한 ACF의 재생특성을 알아보았다.

흡착실험에서 NO와 O₂를 동시에 흘려주는 것은 기초실험에서 NO만 흘렸을 때 ACF에 흡착되는 현상이 일어나지 않았기 때문¹¹⁾이며, 실제 배기ガ스에 존재하는 농도를 고려하여

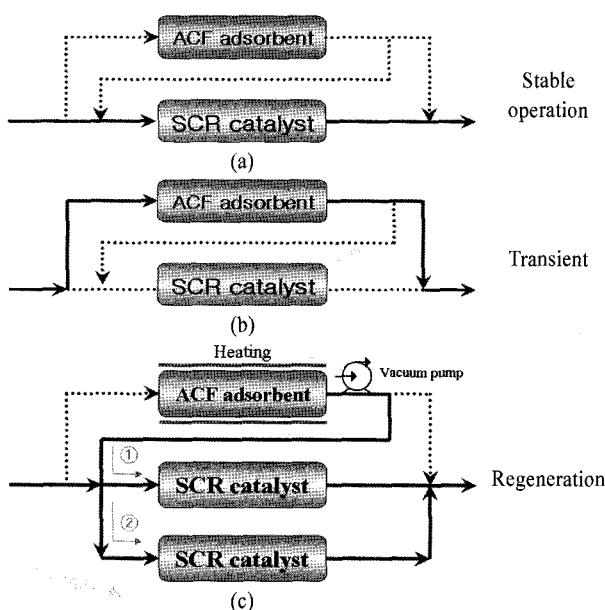


Fig. 1. Conceptual design of hybrid DeNOx system using SCR and adsorption method.

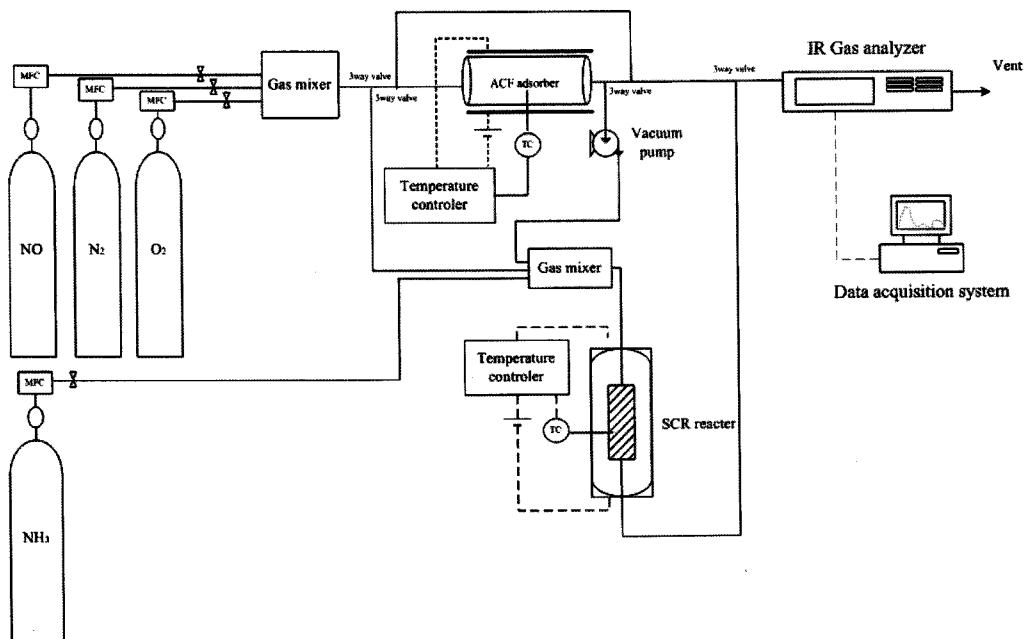


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

각각의 유입 농도를 정하였다.

2.2. SCR반응기에서 NO 제거 실험

본 실험에 사용된 SCR반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 내경 1.6 cm × 길이 30 cm인 스테인레스관을 사용하였으며, 촉매층을 고정하기 위하여 유리섬유를 촉매층 상단과 하단에 충전하였다. 반응기 내부와 외부의 온도를 K-type 열전대를 사용하여 측정하였으며, 반응기 외부의 온도를 PID 제어기에 연결하여 설정온도로 제어하였다. 실험에 사용된 촉매는 V_2O_5/TiO_2 계열의 상용촉매를 이용하였으며, 반응기에 촉매 2 g을 채운 후 반응기 온도 300°C, NH_3/NO 몰비 1.0 을 기준 조건으로 설정하였다. NO, NH_3 및 O_2 의 농도는 N_2 를 balance로 하여 원하는 농도와 유량으로 조절하고 가스 혼합기에서 1차 혼합되고 반응기 전단에서 환원제인 NH_3 와 2차 혼합되며 함으로써 반응기에 도입되기 전에 기상에서 반응이 진행될 가능성을 방지하였다. ACF 재생공정에서 발생한 탈착 NO를 SCR반응기에서 처리하는 실험은 두 가지의 경우로 나누어 실험하였는데, 하나는 NO, NH_3 및 O_2 의 농도를 각각 300 ppm, 300 ppm, 3%의 조건에서 탈착가스와 혼합시킨 후 SCR반응기로 처리한 경우이고, 다른 하나는 300 ppm NH_3 와 3% O_2 만 주입한 상태에서 탈착가스와 혼합시킨 후 SCR반응기를 이용하여 NO를 제거하였을 때의 특성을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

흡착제로 사용한 OG-20A ACF에 대하여 열처리하기 전후의 비표면적과 미세기공 면적 및 부피, 평균 기공 크기를 측정하였고(Sorptomatic 1990, Fision Instruments사), 원소분석 결과와 함께 정리하여 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Properties of pitch-based OG-20A ACF before and after heat treatment at 1,100°C

	BET surface area (m ² /g)	Micropore		Average pore size (Å)	Ultimate analysis(wt%)				
		Specific Area (m ² /g)	Specific Volume (cc/g)		C	H	N	O	S
OG-20A as-received	2,134	646	0.319579	22.0846	93.9	0.9	0.3	4.6	0.5
OG-20A H1100	2,009	13	0.087209	22.0067	97.5	0.1	0.2	1.6	0.6

표에서 볼 때, 열처리하고난 후의 ACF는 비표면적에서는 큰 차이가 없었으나 미세기공의 면적과 부피가 크게 줄었으며, 구성원소에 있어서 탄소의 비율이 증가하고 산소와 수소의 비율이 낮아지는 결과를 알 수 있다. 이와 같은 결과는 열처리 과정에서 기공 표면에 존재하던 다양한 형태의 산소관능기들이 제거되기 때문에 대표적인 관능기가 COOH, C-OH, C=O인 것으로 알려져 있다. 이러한 관능기가 CO, CO_2 , H_2O 등으로 제거되면서 미세기공의 크기가 커지게 되고 인접한 기공을 구분짓던 벽면이 제거됨으로써 미세기공의 면적과 부피가 현저히 줄어들게 된 것으로 판단된다. 이 과정에서 vacant carbon이 표면에 많이 노출되게 되고 이것이 더 많은 NO를 흡착하게 되는 흡착점으로 작용하게 되므로 본 연구에서는 1,100°C로 열처리한 ACF(OG20A-H1100)를 흡착제로 사용하였다.¹²⁾

3.1. ACF를 이용한 NO흡착과 열 및 확산 탈착을 통한 재생실험결과

OG-20A-H1100을 이용하여 NO의 흡착과 탈착을 17회 반복함으로써 ACF의 재생특성을 알아보았다. 흡착실험조건은 NO와 O_2 의 주입농도를 각각 300 ppm과 10%, 유량은 1.5

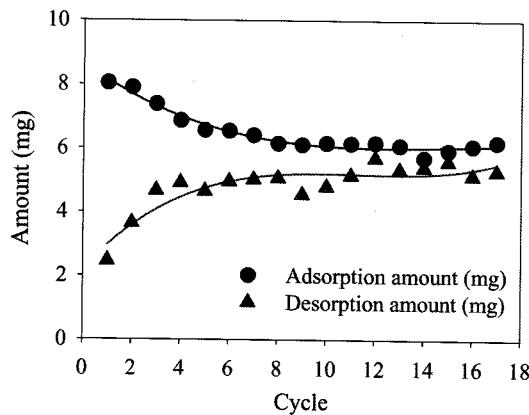


Fig. 3. Amounts of NO adsorption and desorption over OG20A-H1100 ACF through 17 cycles.

L/min으로 하였으며, 탈착은 2 L/min N₂를 흘리는 조건으로 80°C에서 진행되었다. 흡/탈착 실험을 17회 동안 반복하였을 때 ACF 단위무게당 NO의 흡착량과 탈착량에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

흡착실험결과 1~2회 흡착에서는 NO 흡착률이 약 95%로 매우 우수하였으나, 3회 이후 서서히 감소하여 8회까지 지속적으로 감소하다가 9회 이후부터 약 75%의 흡착율로 일정한 경향성이 나타났다. 이는 흡착되었던 NO가 완전히 탈착되지 않고 일부가 기공 내에 강하게 흡착되어 남아 있기 때문인 것으로 판단된다. 탈착실험에서도 횟수가 거듭될수록 탈착량이 급속히 증가하다가 NO흡착량에 근접해지는 것으로부터 흡착과 탈착이 평형을 이루게 되는 것을 알 수 있다. 그림에서 탈착량은 1회에서 가장 적었으며, 4회 탈착까지 증가하다가 6회 이후부터 변화폭이 감소하였으나 탈착량은 지속적으로 증가하다가 14회 이후부터는 흡착량과 탈착량의 비율은 비슷해지는 경향을 보였다.

Fig. 4는 유입되는 NO농도에 비하여 배출농도가 일정한 값을 나타낼 때를 기준으로 하는 파과시간을 나타내는 것으로서 파과시간 또한 흡착과 탈착 횟수가 증가할수록 급속하게 짧아졌으며, 유입농도의 80%까지 안정적으로 흡착에 활용할 수 있는 시간은 약 3분 정도인 것으로 나타났다. 이

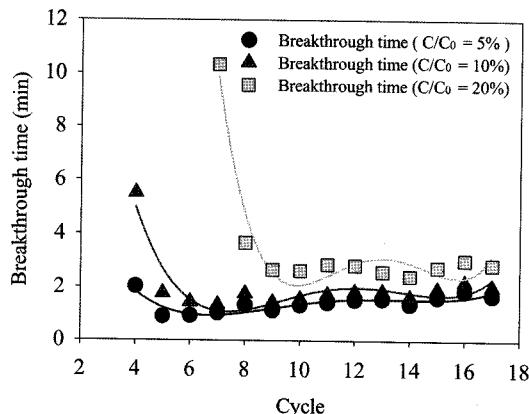


Fig. 4. The change of breakthrough time in NO adsorption over G20A-H1100 ACF through 17 cycles.

정도의 시간은 간헐적으로 발생되는 고농도 NO를 흡착처리하기에는 부족하다. 흡착 시간을 늘리기 위하여 탈착효율을 향상시킬 필요가 있고 이를 위하여 진공탈착을 병행하는 추가의 연구를 수행하였다.

3.2. ACF를 이용한 NO흡착과 진공탈착을 통한 재생실험 결과

확산 및 열 탈착에 의한 ACF재생이 기대보다 비효율적 이므로 탈착 효율을 증가시키기 위하여 온도를 더 높이 올리거나 진공을 가하는 방법이 필요하다. 온도를 올릴 경우에는 흡착되었던 NOx가 탈착하면서 탄소와 반응하여 CO나 CO₂의 형태로 배출될 가능성이 있으므로 탈착온도를 지나치게 고온으로 올리는 방법은 적절하지 않다고 판단하였다.¹²⁾ 본 연구에서는 일정한 온도 이상은 허용하지 않는 대신 진공을 함께 가하는 방법을 택하였다. 일정 온도에서 600 mmHg의 진공을 가하여 물리 흡착된 NO를 탈착시키고 다시 흡착과정을 거치는 과정을 5회 반복함으로서 ACF의 재생특성을 알아보았다. 300 ppm의 NO와 10%의 O₂를 혼합한 가스를 30°C에서 ACF에 흡착시킨 후 각각의 온도에서 진공으로 탈착하는 과정을 4회 반복하였고 5회 째 흡착되는 NO의 흡착곡선을 Fig. 5에 나타내었다.

이 결과 80°C에서 140°C로 탈착온도가 증가할수록 흡착량이 증가하였다. 이는 탈착온도가 높을수록 탈착율이 증가하였기 때문으로 판단된다. 그러나 140°C 이상의 온도에서는 다시 흡착량이 급격히 감소하였으며, 이는 선행연구의 결과와 마찬가지로 140°C 이상의 높은 온도에서는 탈착과 함께 ACF 표면의 탄소손실이 동반됨으로써 흡착점이 일부 소실되었기 때문인 것으로 판단된다.¹³⁾ 따라서 본 연구에서는 140°C 진공 탈착을 재생 조건으로 정하였다.

상기의 실험결과에 따라 흡착율이 가장 우수한 진공 탈착 조건으로 140°C, 600 mmHg의 진공탈착방법을 선정하였으며, 이 조건에서 5회 반복 흡/탈착한 실험결과를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다.

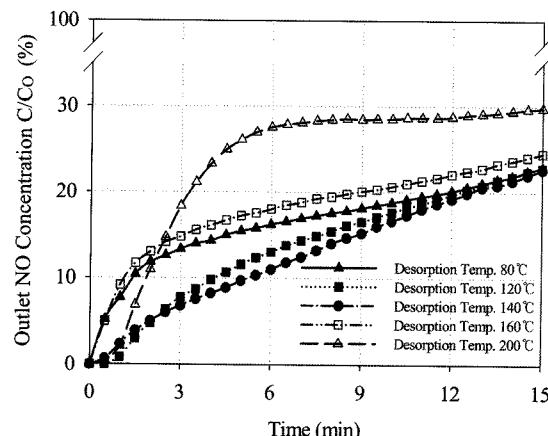


Fig. 5. The effect of desorption temperature on NO adsorption at the 5th cycle(NO : 300 ppm, O₂ : 10%, Total flow rate : 1.5 L/min, Weight of ACF : 6 g, Vacuum : 600 mmHg).

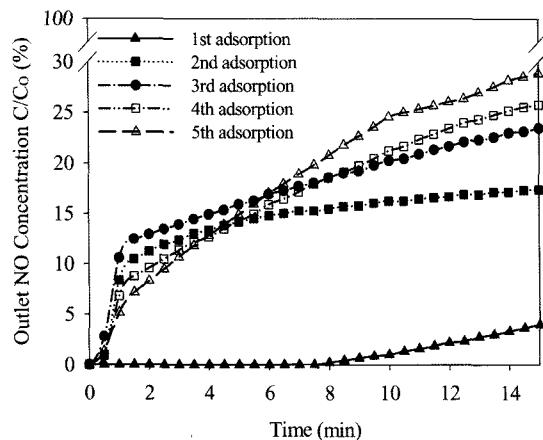


Fig. 6. Time course of NO adsorption over OG20A-H1100 ACF after vacuum regeneration at 140°C through 5 cycles(NO : 304 ppm, O₂ : 10%, Total flow rate : 1.5 L/min, Weight of ACF : 6 g, Column temperature : 30°C).

Fig. 6에서 최초의 흡착은 8분이 지나도록 NO가 배출되지 않을 정도로 우수하였다. 2회 이후부터는 1분이 채 지나지 않아 NO가 배출되기 시작하지만 유입농도의 약 20%까지 급격히 증가하다가 완만한 증가를 보인다. 한편, 2회에서 5회까지 약 75~85%의 흡착성능을 안정적으로 나타내었으며 주입된 NO농도의 80%까지를 흡착처리할 수 있는 시간($C/C_0 < 20\%$)은 약 7~12분대로서, 일시적으로 과다하게 유입되는 NO농도가 2배 이상 증가하지 않는다면 약 10분 정도는 흡착공정으로 보완이 가능하다. 즉, 안정적인 NO 흡착 효율은 약 80% 정도로 기대되며 이를 감안하여 ACF 총 전량을 결정하고 흡착제로 사용할 경우 효율적인 흡착공정이 이루어질 것으로 생각된다.

흡착 실험이 완료된 시료에 대하여 140°C에서 진공 탈착을 할 때 배출되는 NOx의 농도를 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

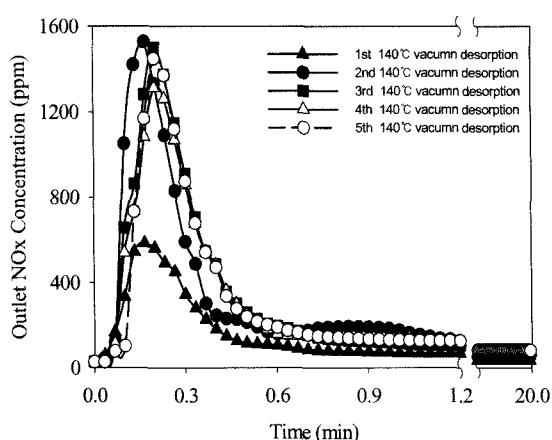


Fig. 7. Desorption profiles of NOx through 5 cycles over OG20A-H1100 ACF(Flow rate : 1.5 L/min. N₂, Weight of ACF : 6 g, Column temperature : 140°C, Vacuum : 600 mmHg).

앞의 Fig. 6에서 보인 흡착 곡선과 비교하여 보면 1차 흡착 시 흡착된 양과 탈착 시의 탈착 양은 일치하고 있지 않는 것으로 보인다. 이는 1차 흡착과정에서 ACF에 흡착된 NO가 탈착과정에서 모두 배출되지 않고 일부는 표면의 탄소와 강한 결합을 형성하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 하지만 확산 및 열 탈착에서 14회 정도 반복된 후에 흡착량과 탈착량이 비슷해지는 것과는 달리 진공탈착에서는 2차 흡착과 탈착부터 그 양이 일정하게 유지되는 것으로부터 진공탈착이 효과적임을 알 수 있다. 탈착 시 NOx의 농도는 약 1,500 ppm까지 증가하는 것을 볼 수 있는데 일반적인 SCR 공정에서 처리하기에는 높은 농도로 보여진다. 그러므로 탈착되는 NOx를 기존의 SCR공정에서 처리하기 위해서는 승온 속도를 느리게 하거나 진공펌프의 세기를 조절함으로써 탈착 양이나 탈착속도를 조절할 필요가 있다. 또 다른 방안으로는 배출되는 NO의 농도에 비례하여 NH₃ 분사량을 증가시키거나 별도의 SCR반응기로 처리할 수도 있다.

3.3. SCR반응기에서 NO 제거 : NO주입 농도에 따른 탈질 효율 변화

ACF에 흡착되었던 NO가 탈착되어 기존의 SCR공정으로 처리하게 된다면 유입되는 NO의 농도가 달라지므로 본 연구에서 사용하는 촉매의 경우 유입되는 NO농도의 변화에 어떠한 경향을 나타내는지 알 필요가 있다. 촉매의 양(2 g)과 총 유량(1.5 L/min), NO와 NH₃의 몰비(1 : 1)를 일정하게 유지하고 NO의 유입농도(300~750 ppm)에 대한 영향을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

SCR반응기로 유입되는 NO는 촉매상에서 NH₃와 반응하여 N₂와 H₂O를 생성하는 반응을 거친다. 따라서 유입되는 NO의 농도가 높아도 그와 같은 양으로 비례하여 NH₃가 유입된다면 NO는 충분히 반응될 수 있다. 그러나 중·소규모의 사업장에서 NO의 농도변화가 잦은 경우 이를 예측하기 힘

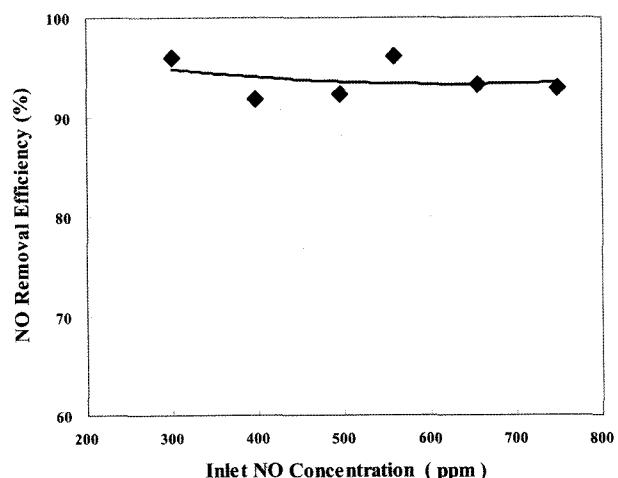


Fig. 8. The influence of NO inlet concentration on DeNOx efficiency of commercial SCR catalyst(O₂ : 3%, NO/NH₃ mole ratio = 1.0, Total flow rate : 1.5 L/min, Weight of catalyst : 2 g, Reactor temperature : 300°C).

들고, 불규칙하게 발생하는 NO를 SCR공정을 이용하여 제거할 경우 NO농도에 대한 정밀한 NH₃ 제어가 불가능하다. 반면에 불규칙하게 발생하는 NO를 ACF에 흡착한 후 재생하는 공정에서는 탈착되는 NO의 농도는 예측 가능하므로 이에 대한 제어가 쉽고 효율적인 공정으로 판단된다. 이를 위해서 촉매층은 고농도에 대한 많은 양의 활성 site를 제공하여야 한다. Fig. 8에 보인 NO 유입농도에 대한 영향을 살펴보면, NH₃/NO 몰비가 일정하게 유지되는 경우에는 NO유입농도가 탈질 효율에 큰 영향을 주지 않았으며, 전반적으로 90% 이상의 높은 제거 효율을 보였다. 따라서 본 연구에서 사용한 촉매는 700 ppm 이상의 NO가 유입되어도 반응이 충분히 진행될 수 있는 활성 site가 존재함을 확인하였다.

3.4. ACF와 SCR 공정의 결합

간헐적으로 발생되는 고농도 NO를 대비하여 SCR공정을 정상상태에서 필요한 규모 이상으로 설치하지 않으면서도 탈질 효율을 유지하기 위하여 ACF에 의한 흡착 공정과 SCR에 의한 탈질 공정을 결합할 필요가 있다. 즉, 저온에서 또는 과잉으로 생성되는 NO의 일부를 저온 상태에서 회수하여 흡착 공정으로 처리하고 안정된 상태의 운전 조건이 유지되면 ACF에 흡착되었던 NO를 탈착시켜 SCR공정에서 기존의 배가스와 함께 처리하는 방안을 강구하였다. ACF 흡착 공정과 SCR 반응 장치의 연결은 기존에 각각 흡착 및 반응 장치로 사용하던 장치를 변경없이 그대로 사용할 수 있다. 한편 ACF로부터 탈착된 NO가스가 SCR반응기로 유입될 때, SCR반응기는 300 ppm의 NO를 처리하는 조건을 유지한 상태에서 ACF로부터 유입되는 추가의 NO를 처리하는 경우와 기존의 SCR반응기는 그대로 300 ppm의 배가스를 처리하고 ACF로부터 탈착된 NO가스는 별도의 소형 SCR공정으로 처리하는 경우에 대하여 비교하였다.

3.4.1. ACF에서 탈착된 NO를 기존 SCR공정을 이용하여 제거

ACF로부터 탈착되는 NO의 농도는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 순간적으로 1,500 ppm을 초과할 정도로 높아서 일반적인 SCR공정으로 처리하였을 때 배출규제 농도를 만족시키기 어려울 것으로 예상된다. Fig. 9에서 보듯이 기존의 SCR반응을 유지하는 상태에서 추가로 도입되는 NO를 동시에 처리할 경우에는 약 2분이 경과할 때까지 80 ppm 이하의 농도를 만족시키기 어렵다.

이는 NH₃의 농도가 300 ppm으로 고정되어 있기 때문에 탈착된 고농도의 NO가 유입되는 동안에는 반응에 참여하는 NH₃의 절대량이 부족하기 때문이다. 따라서 탈착되는 NO의 농도 변화에 맞추어 NH₃ 분사량을 제어해주어야 할 것이다. 그렇지 않을 경우에는 ACF로부터 NO가 탈착되는 속도를 조절하거나 탈착가스 전용의 SCR반응기를 추가로 설치하여야 할 것이다.

SCR공정을 거친 후 배출되는 농도를 배출규제 수준인 80 ppm 이하로 유지하기 위해서는 탈착되는 가스가 배가스와 혼합된 후의 NO농도에 맞게 NH₃분사량을 조절하여야 한-

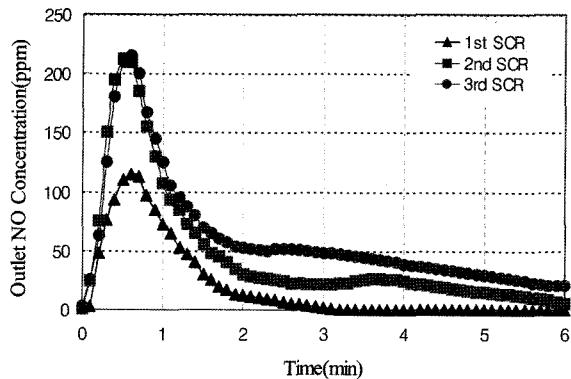


Fig. 9. Time course of NO evolved from SCR reactor simultaneously treating flue and desorbed gases at constant NH₃ inlet(O₂ : 3%, NH₃ : 300 ppm, Total flow rate : 3.0 L/min, Weight of catalyst : 2 g, Reactor temperature : 300°C).

다. 1차 흡착 후 탈착되는 NO의 최고농도가 584 ppm이므로 기존의 배가스 농도인 300 ppm과 혼합된 후에는 442 ppm 까지 증가하고 2차 흡착 이후에 탈착하는 NO의 최고농도는 1,528 ppm으로서 기존의 배가스와 혼합되면 914 ppm이 된다. 따라서 3 L/min의 배가스를 2 g의 촉매가 충전된 SCR반응기에서 80 ppm 이하로 배출하기 위해서는 88% 이상의 탈질효율을 가져야 한다. Fig. 7에서 탈착되는 NO의 농도가 피크를 나타내는 시간은 약 0.5분으로서 이 시간 동안에는 높은 농도의 NH₃를 주입하여야 한다. 그러나 순간적으로 변하는 NO농도를 시간지연없이 추종하기는 어렵다. 본 연구에서는 30초 동안 필요한 NH₃의 절대량을 일정한 농도로 주입하여 탈착되는 NO와 기존의 배가스에 있는 NO를 동시에 처리하였다. 1차 탈착되는 배가스의 동시 처리에는 532 ppm의 NH₃를 30초 동안 주입하다가 피크 농도가 끝나는 30초 후부터 150 ppm으로 주입하였다. 여기서 배가스량은 기존의 배가스만 처리할 때에 비하여 2배에 해당하므로 NH₃ 절대주입량은 배가스만 처리할 때에 비하여 동일 농도인 경우 2배를 주입하여야 한다.

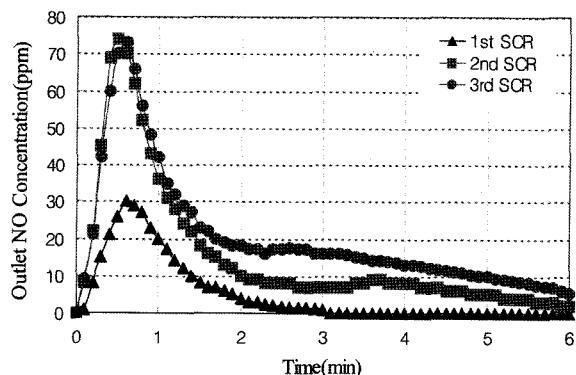


Fig. 10. Time course of NO evolved from SCR reactor simultaneously treating flue and desorbed gases at modified NH₃ inlet(O₂ : 3%, NH₃ : 300 ppm, Total flow rate : 3.0 L/min, Weight of catalyst : 2 g, Reactor temperature : 300°C).

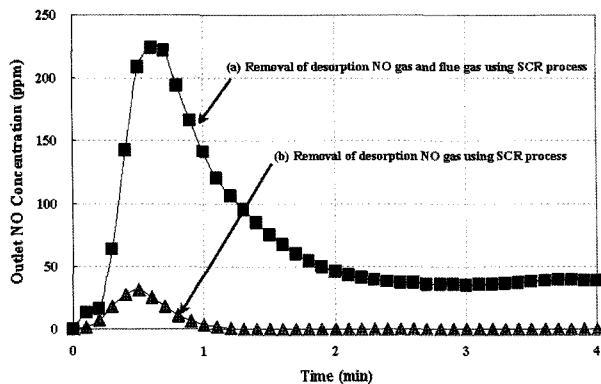


Fig. 11. Desorption NO of ACF and mixing flue gas removal using SCR process((a) NO 300 ppm, NH₃ : 300 ppm, O₂ : 3%, Total flow rate : 1.5 L/min, (b) NH₃ : 300 ppm, O₂ : 3%, Total flow rate : 1.5 L/min).

Fig. 10은 Fig. 7에 보인 것과 같은 NO농도를 가지는 탈착 가스와 배가스에 대하여 NH₃ 주입량을 조절하면서(NH₃/NO 몰비 = 1.0으로 유지) 단일 SCR반응기에서 동시에 처리한 결과를 보인 것으로서 NO의 최고 배출농도가 80 ppm을 넘지 않아 NH₃ 주입 농도만 조절하여도 별도의 SCR반응기를 추가로 설치하지 않고도 간헐적으로 배출되는 고농도 NO를 처리하는 것이 가능함을 보여주고 있다.

3.4.2. ACF에서 탈착된 NO를 별도의 SCR공정으로 제거

ACF에 흡착된 NO를 140°C, 600 mmHg의 진공으로 탈착시키면서 이때 발생된 NO가스를 NH₃ 300 ppm, O₂ 3%의 조건으로 SCR공정으로 보내어 제거한 결과(탈착가스만 단독으로 SCR반응기에서 처리)를 주입농도 NO 300 ppm, NH₃ 300 ppm, O₂ 3%의 가스(기존의 SCR반응기에서 처리하면 가스)와 혼합한 후 이를 SCR공정에 보내 제거한 실험결과와 비교하여 Fig. 11에 나타내었다.

실험결과 ACF에서 탈착된 가스를 단독으로 SCR공정에서 제거하였을 경우 98%의 매우 우수한 제거효율을 보였으며, 배출최고농도 또한 약 30 ppm으로 매우 낮은 농도로 배출되었다. 또한 1분 이후에는 NO가 대부분 제거되어 농도가 검출되지 않았다. 따라서 ACF에 흡착된 NO를 SCR공정으로 처리하기 위해서는 NO가 포함되어있는 혼합가스와 병행 처리하기 보다는 소규모의 SCR공정을 추가로 설치하여 탈착 NO에 대한 처리를 하거나, 탈착과정에서 고농도로 배출되는 짧은 시간동안 NH₃농도를 높여 주입함으로써, 배출허용농도보다 낮은 농도로 제어해야 할 것으로 판단된다. 본 실험에서는 NH₃의 농도를 300 ppm으로 유지하였음에도 높은 탈질효율을 보이는 것은 초기에 NO농도가 낮은 상태에서 주입된 NH₃가 촉매에 흡착되어 있다가 추가로 높은 농도의 NO가 유입될 때 반응에 참여하는 SCR반응 mechanism에 의한 것으로 판단된다.¹⁴⁾

4. 결 론

본 연구에서는 간헐적으로 발생되는 고농도의 NO를 효율

적으로 제거할 수 있는 혼합 공정으로 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction, SCR)과 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)흡착이 결합된 신 개념의 공정을 설계하고 특성을 고찰하였다.

- 1) NO를 흡착한 ACF를 재생할 때 확산 및 열 재생 방법보다 열과 진공을 동시에 가하는 방법이 우수한 특성을 보였고, 140°C에서 600 mmHg의 진공으로 탈착하였을 때 가장 높은 재생효율을 보였다.
- 2) ACF 재생공정에서 발생한 NO를 별도의 SCR공정으로 처리하였을 경우 98%의 매우 우수한 제거효율을 보였다. 그러나 지속적으로 유입되는 300 ppm의 NO와 ACF에서 탈착되는 NO를 기준의 SCR공정에서 동시에 처리하였을 때 약 1분간 고농도의 NO가 배출되었다.
- 3) ACF의 재생시 발생하는 고농도의 NO를 기준의 SCR공정에서 병행처리할 때는 탈착속도를 조절하거나 고농도로 배출되는 짧은 시간 동안 NH₃농도를 높여서 주입할 필요가 있으며, 소규모의 SCR공정을 추가로 설치하여야 한다.
- 4) NH₃농도를 30초(NO의 탈착 농도가 피크를 나타내는 시간)동안 높여서 주입하는 것으로도 추가의 SCR공정 없이 간헐적으로 배출되는 고농도 NO의 처리가 가능하였다.

사 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Drent, P. J. and Woldendrop, J. W., "Acid rain and eggshells," *Nature*, **339**, 431(1989).
2. Zhu, Z., Liu, Z., Liu, S., and Niu, H., "Catalytic NO reduction with ammonia at low temperature on V₂O₅/AC catalysts: Effect of metal oxide addition and SO₂," *Appl. Catal. B: Environ.*, **30**, 267~276(2001).
3. Arai, H. and Mochida, M., "Removal of NO_x through sorption-desorption cycles over metal oxides and zeolites," *Catalysis Today*, **20**, 97~109(1994).
4. Lindholm, A., Currier, N. W., Fridell, E., Yezerets, A., Olsson, L., "NO_x storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent : Influence of H₂O and CO₂," *Appl. Catal. B: Environ.*, **75**, 78~87(2007).
5. Cha, C.Y. and Kong, Y., "Enhancement of NO_x adsorption capacity and rate of char by microwaves," *Carbon*, **33**(8), 1141~1146(1995).
6. Zhu, Z., Liu, Z., Liu, S., and Niu, H., "Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature," *Fuel*, **79**, 651~658(2000).

7. Mochida, I., Korai, Y., Shirahama, M., Kawano, S., Hada, T., Seo, Y., Yoshikawa, M., and Yasutake, A., "Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers," *Carbon*, **38**, 227~239(2000).
8. Mochida, I., Kawano, S., Shirahama, N., Enjoji, T., Moon, S.H., Sakanishi, K., Korai, Y., Yasutake, A., and Yoshikawa, M., "Catalytic activity of pitch-based activated carbon fiber of large surface area heat-treated at high temperature and its regeneration for NO-NH₃ reaction at ambient temperatures," *Fuel*, **80**, 2227~2233(2001).
9. Shirahama, N., Mochida, I., Korai, Y., Choi, K.H., Enjoji, T., Shimohara, T., Yasutake, A., "Reaction of NO₂ in air at room temperature with urea supported on pitch based activated carbon fiber," *Appl. Catal., B: Environ.*, **52**, 173~179(2004).
10. Shin, S., Jang, J., Yoon, S.H., and Mochida, I., "A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR," *Carbon*, **35**(12), 1739~1743(1997).
11. 문승현, 신대현, 전상구, 권주성, "활성탄소섬유를 이용한 NO의 산화," *대한환경공학회지*, **23**(12), 1947~1953(2001).
12. 문승현, 전상구, 윤형기, 권주성, 성훈제, "반복 흡착-송온탈리법을 이용한 활성탄소섬유의 NO₂ 흡착/환원 특성 연구," *대한환경공학회지*, **24**(7), 1135~1143(2002).
13. Shirahama, N., Moon, S. H., Choi, K. H., Enjoji, T., Kawano, S., Korai, Y., Tanoura, M., and Mochida, I., "Mechanistic study on adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon fibers," *Carbon*, **40**, 2605~2611 (2002).
14. Bjorklund, R. B., Odenbrand, C. U. I., Brandin, J. G. M., Andersson, L. A. H., and Lindberg, B., "An Infrared and electrical conductance study of V₂O₅/SiO₂-TiO₂ catalysts active for the reduction of NO by NH₃," *J. Catal.*, **119**, 187(1989).