

NaClO₂(s)와 탄소 분산형 촉매를 이용한 저온에서의 NO_x 및 SO₂ 동시 제거 Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ through the Combination of Sodium Chlorite Powder and Carbon-based Catalyst at Low Temperature

변영철 · 이기만 · 고동준 · 신동남[†]
Youngchul Byun · Kiman Lee · Dong Jun Koh · Dong Nam Shin[†]

포항산업과학연구원 환경연구실
Environment Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology

(2010년 11월 2일 접수, 2011년 1월 14일 채택)

Abstract : NO oxidation is an important prerequisite step to assist the selective catalytic reduction (SCR) at low temperatures (<200°C). Therefore, we conducted the lab- and bench-scales experiments applying the sodium chlorite powder (NaClO₂(s)) for the oxidation of NO to NO₂ and the carbon-based catalyst for the reduction of NO_x and SO₂; the lab- and bench-scales experiments were conducted in laboratory and iron-ore sintering plant, respectively. In the lab-scale experiment, known concentrations of NO_x (200 ppm), SO₂ (75 ppm), H₂O (10%) and NH₃ (400 ppm) in 2.6 L/min were introduced into a packed-bed reactor containing NaClO₂(s), then gases produced by the reaction with NaClO₂(s) were fed into the carbon-based catalyst (space velocity = 2,000 hr⁻¹) at 130°C. In the bench-scale experiment, flue gases of 50 Nm³/hr containing 120 ppm NO and 150 ppm SO₂ were taken out from the duct of iron-ore sintering plant, then introduced into the flow reactor; NaClO₂(s) were injected into the flow reactor using a screw feeder. Gases produced by the reaction with NaClO₂(s) were introduced into the carbon-based catalyst (space velocity = 1,000 hr⁻¹). Results have shown that, in both lab- and bench-scales experiments, NO was oxidized to NO₂ by NaClO₂(s). In addition, above 90% of NO_x and SO₂ removal were obtained at the carbon-based catalyst. These results lead us to suggest that the combination of NaClO₂(s) with the carbon-based catalyst has the potential to achieve the simultaneous removal of NO_x and SO₂ at low temperature (<200°C).

Key Words : Carbon-based Catalyst, Sodium Chlorite, Nitrogen Oxide, Oxidation, Removal

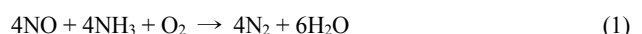
요약 : 250~400°C 범위에서 NO_x 제거를 위해 운영되는 선택적 촉매 환원법의 반응 온도를 200°C 이하로 낮추기 위해서는 NO를 NO₂로 산화시키는 전처리 공정을 필요로 한다. 이번 연구에서는 분말 NaClO₂(s)를 이용하여 NO를 NO₂로 산화시킨 후, 탄소 분산형 촉매를 이용한 저온에서의 NO_x, SO₂ 동시 제거에 관한 실험실 규모 실험과 제철소 소결 공장에서 실제 배기가스를 이용하는 bench 규모 실험을 진행하였다. 실험실 규모 실험에서는 반응기에 NaClO₂(s) (2.4~3.6 g)를 충전 하여 NO_x 200 ppm, SO₂ 75 ppm, H₂O 10%, O₂ 15%의 모사가스(2.6 L/min)를 통과시켰으며, NaClO₂(s)와 반응 후의 모사가스를 탄소 분산형 촉매가 충전 된 반응기(공간 속도 = 2,000 hr⁻¹)로 주입하였다. bench 규모 실험에서는 50 Nm³/hr의 배기가스 유량에 screw feeder로 NaClO₂(s) 분말을 주입하여 NO를 NO₂로 산화 시킨 후, 1,000 hr⁻¹ 탄소 분산형 촉매를 통과하여 NO_x 제거 가능성을 확인 하였다. 실험실 규모와 bench 규모 실험 모두 SO₂를 측정하며 NO_x, SO₂ 동시 제거 가능성을 확인하였다. 그 결과 실험실 규모와 bench 규모 실험 모두 NaClO₂(s)에 의하여 NO가 NO₂로 산화되었고, 이를 결합한 탄소 분산형 촉매에서 90% 이상의 NO_x, SO₂ 제거 효율을 나타내는 것을 확인하였다. 이상의 실험 결과로부터 NaClO₂(s)와 탄소 분산형 촉매의 결합은 저온에서 NO_x와 SO₂를 동시에 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 탄소 분산형 촉매, 차아염소산나트륨, 질소산화물, 황산화물, 산화, 제거

1. 서론

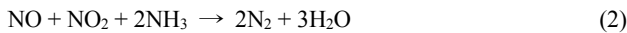
화석연료의 연소과정에서 배출되는 질소산화물(NO_x = NO + NO₂)과 황산화물(SO_x)은 산성비, 광화학 스모그, 호흡기 질환 등과 같은 환경문제를 야기한다. 배기가스에 포함된 NO_x를 저감하는 방법으로 널리 사용되는 것은 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction, SCR)과 선택적 비촉매 환원법(selective non-catalytic reduction, SNCR)이다. SCR 공정은 촉매 상에서 암모니아나 탄화수소를 사용하여 NO_x를 N₂로 환원시키는 방법이다. 일반적으로 SCR 공정은 250~400°C 온도 범위에서 높은 NO_x 제거율을 나타내지만 배기가스 온도가 이 보다 낮으면 NO_x 제거 효율이 저하되는 문

제 등이 지적되고 있다. 이는 실제 배기가스 중에 포함된 NO_x의 대부분이 NO이며, SCR 촉매 위에서 NO와 관련되어 일어나는 다음의 식 (1)과 같은 반응이 낮은 온도 (<200°C)에서 느린 반응상수를 가지기 때문인 것으로 보고되고 있다.^{1,2)}



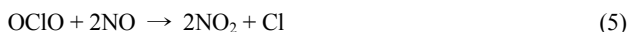
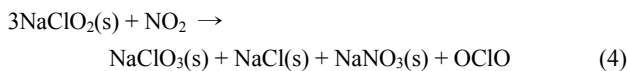
하지만 많은 연구자들은 NO의 일부가 NO₂로 산화 되면 낮은 반응온도에서 SCR의 NO_x제거효율이 향상된다고 보고하고 있다. 이는 NO와 NO₂가 포함된 다음의 반응이 낮은 온도에서 빨리 일어나기 때문이다.

[†] Corresponding author E-mail: jydshin@rist.re.kr Tel: 054-279-6540 Fax: 054-279-6279



SCR 장치가 저온 영역(<200°C)에서 운전가능하면 전기 집진기와 같은 입자상 물질 제거 장치 뒷단에 위치 가능하게 된다. 따라서 촉매 피독 현상 방지 및 배기가스 재 가열 불필요 등과 같은 공정상의 장점으로 이어질 수 있다.³⁾ 저온 SCR을 실현하기 위하여 많은 연구자들은 NO를 NO₂로 산화시키는 기술들을 제시하고 있는데, Pt 담지 촉매와 같은 산화촉매를 이용하는 방법, 저온 플라즈마와 같이 고전압 방전에 의해 발생되는 라디칼을 이용하는 방법, 오존과 같은 가스 상 산화제를 주입하는 방법 등이 있다.⁴⁻⁶⁾ 또한 습식 스크러버 같은 장치에서 NaClO₂(aq)나 NaClO(aq) 수용액을 화학 첨가제로 사용하여 NO를 NO₂로 산화시키는 방법 등이 알려져 있다.⁷⁻¹⁰⁾

최근에는 NaClO₂(aq)가 아닌 분말 NaClO₂(s)를 이용한 NO 산화에 관한 연구가 진행되어져 왔다.¹¹⁻¹³⁾ 분말의 NaClO₂(s)를 이용할 수 있다면 필요 이상으로 배기가스 온도를 떨어뜨리지 않는 장점으로 이어질 수 있다. NaClO₂(s)에 의한 NO 산화 반응은 식 (3)~(5)에서 확인할 수 있다.¹¹⁾ 식 (3)에 따라 NaClO₂(s)에 의하여 NO가 NO₂로 산화되며, 생성된 NO₂는 다시 식 (4)에 따라 OClO 가스 상 산화물질을 만들게 된다. 생성된 OClO는 식 (5)과 같이 NO를 NO₂로 산화시키게 되는 것이다.



NaClO₂(s)를 이용하여 NO 산화 가능성만을 확인하는 실험들은 진행되어져 왔지만, NaClO₂(s)와 촉매를 결합하여 저온 SCR 반응 가능성을 확인하는 실험은 아직 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 상용으로 판매되는 탄소 분산형 촉매를 SCR 촉매로서 이용하여 저온에서 NO_x 제거에 관한 실험을 모사 가스를 사용하는 실험실과 실제 배기가스를 사용하는 제철소 소결공장에서 진행하였다. 또한 NO_x와 SO₂의 동시 제거 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 장치

2.1.1. 실험실 규모 실험 장치

탄소 분산형 촉매를 이용한 NO_x와 SO₂ 제거 실험 장치는 Fig. 1(a)과 같이 가스 주입부, NaClO₂(s) 반응기, 탄소 분산형 촉매 반응기, 가스 측정 장치로 구성되었다. 사용된 가스는 NH₃ (2,000 ppm, N₂ balance), SO₂ (2,000 ppm, N₂

balance), NO₂ (5,000 ppm, N₂ balance), N₂ (99.95%), O₂ (99.95%)이며 가스 유량은 mass flow controller (MFC, Model GMC 1,000 & Brooks 5850E)를 이용하여 조절하였다. 물의 증기압과 N₂가스 주입 유량을 조절하여 반응기 내부로 수분을 주입하였다. 분석기 전단에 수분만을 선택적으로 제거하기 위하여 순환조(RW-1025G, Lab companion)와 5°C 에탄올(C₂H₅OH) 수용액을 이용하여 응축기에서 수분을 응축시켜 제거하였다. 전체 실험장치 온도는 heating tape와 PID controller를 이용하여 일정하게 유지하였다. NaClO₂(s)로 충전된 반응기는 내경 36 mm, 높이 160 mm의 SUS로 제작하였고 반응기 내부에 thermocouple을 설치하여 온도를 제어하였다. 탄소 분산형 촉매가 담긴 반응기는 내경 50 mm, 높이 130 mm의 SUS로 제작하였고 반응기 내부 또한 thermocouple을 삽입하여 촉매와 주입가스의 반응 온도를 제어하였다. 탄소 분산형 촉매의 특성을 알아보기 위한 실험실 규모 실험에서는 NaClO₂(s) 충전 반응기를 사용하지 않고 실험을 진행하기도 하였다.

반응가스의 분석은 FTIR (BIO RED)과 화학전지(chemical cell) 방식의 분석기(MK2)를 동시에 사용하여 비교 하였으며 두 분석기 간의 분석결과는 5% 이내에서 일치하는 것을 확인하였다.

2.1.2. bench 규모 실험 장치

bench 규모의 NO_x와 SO₂ 저감 실험은 제철소의 소결공장에서 진행하였다.¹⁴⁾ 전체적인 개략도는 Fig. 1(b)에서 확인

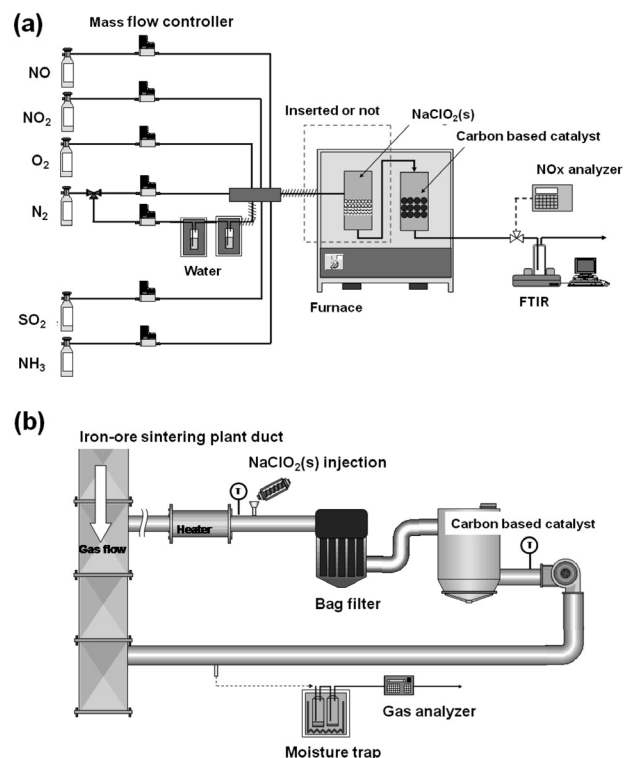


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for (a) lab-scale experiment and (b) bench-scale experiment. The dash line in this figure was inserted or not.

할 수 있다. 소결 공정은 철광석을 고로에 투입하기 전에 품질을 고르게 하고 철광석을 일정한 크기로 만들어 내는 공정을 말한다. 실험 장치가 설치된 소결 공장의 전체 배기가스 유량은 1,000,000 Nm³/hr이며 전기집진기(electrostatic precipitator, ESP), 여과 집진기(bag filter, BF), SCR 장비가 일렬로 설치되어 배기가스를 처리 하고 있다. bench 규모 실험에 사용된 배기가스 유량은 50 Nm³/hr이며, 실험 장치는 제철소 소결 공장 ESP와 BF 사이에 설치하였다. 사용된 배기가스 조성은 Table 1에서 확인할 수 있다. NaClO₂(s)와 반응에 의한 NO 산화를 확인하는 실험은 반응기 내경 50 mm, 길이 2 m의 유동 반응기를 사용하였다. NaClO₂(s)의 주입은 screw feeder를 이용하였다. 탄소 분산형 촉매제를 이용한 NO_x와 SO₂ 제거 반응은 충전형 반응기를 설치 하였다. 충전형 반응기는 지름 30 cm 높이 50 cm이다. NaClO₂(s)를 주입하는 유동 반응기와 탄소 분산형 촉매가 충전되어 있는 반응기 사이에 BF를 설치하여 분사된 NaClO₂(s)가 탄소 분산형 촉매내로 주입되기 전 제거될 수 있도록 하였다. 전기로가 flow 반응기 전단에 설치되어 실험에 사용된 배기가스 온도를 조절하였다.

2.2. 탄소 분산형 촉매

이번 실험에 사용된 탄소 분산형 흡착 촉매는 (주)이레 기

Table 1. Flue gas conditions of iron-ore sintering plant used in this study

| Parameters | Standard conditions |
|--|------------------------|
| Flow rate | 50 Nm ³ /hr |
| Reactor temperature | 140 °C |
| Baseline O ₂ concentration | 14~16% |
| Baseline NO concentration | 120 ppm |
| Baseline SO ₂ concentration | 150 ppm |
| Baseline CO ₂ concentration | 2.4% |
| Baseline CO concentration | 7,500 ppm |
| Baseline particle concentration | 10 mg/Nm ³ |



Fig. 2. Picture of the carbon based adsorption catalyst. The carbon content is 35%.

술에서 구매하였다(Fig. 2). 이 촉매에는 CaO와 함께 탄소가 35% 함유되어 있다. 따라서 이 촉매의 이름을 탄소 분산형 촉매라고 명명하였다. 이 연구에서는 지름이 2~3 mm의 촉매를 이용하였다. 이를 실험실 규모 실험에서는 공간 속도 2,000 hr⁻¹을 이용하였고 bench 규모의 실험에서는 공간 속도 1,000 hr⁻¹을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소 분산형 촉매의 NO_x와 SO₂ 제거 특성

예전부터 탄소는 악취 및 오염물 제거, 고 순도의 화학물질 회수를 위한 정제 등과 같은 넓은 영역의 산업 공정에 사용되어져 왔다. 이와 더불어 연소 공정에서 배출되는 대기 오염 물질 처리에 관한 적용 가능성 연구들도 많이 진행되었다.^{3,15)} 이번 실험에서도 탄소 분산형 촉매를 이용하여

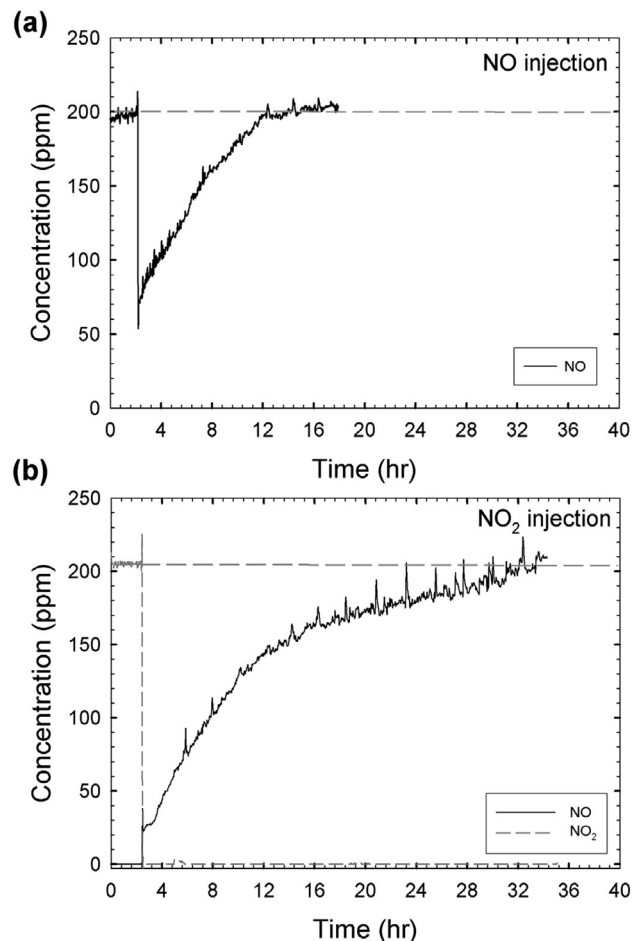


Fig. 3. Adsorption characteristics of (a) NO and (b) NO₂ on the carbon based adsorption catalyst. NH₃ was not introduced into the carbon based adsorption catalyst. Experimental conditions: total flow rate = 2.6 L/min, inlet H₂O concentration = 10%, inlet O₂ concentration = 15%, inlet SO₂ concentration = 75 ppm, temperature = 130 °C, space velocity = 2,000 hr⁻¹, N₂ balance.

NaClO₂(s)의 SCR 공정 적용 가능성에 대한 실험을 진행하였다. NaClO₂(s)와 탄소 분산형 촉매를 결합한 실험을 진행하기 전, 탄소 분산형 촉매 단독으로 가스 조성 등을 바꾸어 가며 NO_x와 SO₂ 저감에 관한 특징들을 조사해 보았다. 이는 탄소 분산형 촉매의 특성을 파악하고 NaClO₂(s)와의 결합 가능성을 검토하기 위해서이다.

SCR 반응을 유도하기 위해서는 촉매와 함께 NH₃의 주입도 선행되어야 한다. 우선 탄소 분산형 촉매의 특징을 파악하기 위해서 NH₃의 주입 없이 사용하지 않은 촉매를 이용하여 NO와 NO₂의 흡착 특성에 조사하였다. H₂O 10%, SO₂ 75 ppm을 포함한 전체 유량 2.6 L/min에 NO 및 NO₂를 각각 200 ppm 주입하였다(Fig. 3). Fig. 3(a)는 NO만을 주입한 경우이며 Fig. 3(b)는 NO₂만을 주입한 경우이다. NO만을 주입한 경우 12 hr 정도에서 200 ppm의 NO가 모두 나오는 것을 확인하였다. 또한 주목할 점은 NO₂를 촉매에 통과시켰지만 NO₂는 전혀 관측할 수 없고 NO만이 배출되는 것을 확인한 것이다(Fig. 3(b)). 이는 촉매에 흡착되었던 NO₂가 환원되어 NO로 바뀌어 나오기 때문이다. 시간이 지남에 따라 두 경우 모두 NO 농도가 점점 증가하며 NO_x의 흡착이 줄어들었음을 알 수 있었지만 NO₂를 주입한 경우는 NO를 주입한 경우와 달리 28 hr 정도가 지나야 주입된 200 ppm의 NO가 나오는 것을 알 수 있었다.

다른 문헌에서 활성탄을 이용한 NO 흡착 실험 등을 살펴보면, NO가 활성탄과 만나면 NO₂로 산화되어 나오는 것을 알 수 있다.^{16,17)} 하지만 이번 실험에 사용된 탄소 분산형 촉매에서는 NO₂가 NO로 환원되었고 이는 CaO와 탄소와의 복합 작용에 의한 것이라 판단되어 진다. 더욱 정확한 반응 mechanism 조사는 추후 연구가 필요하다.

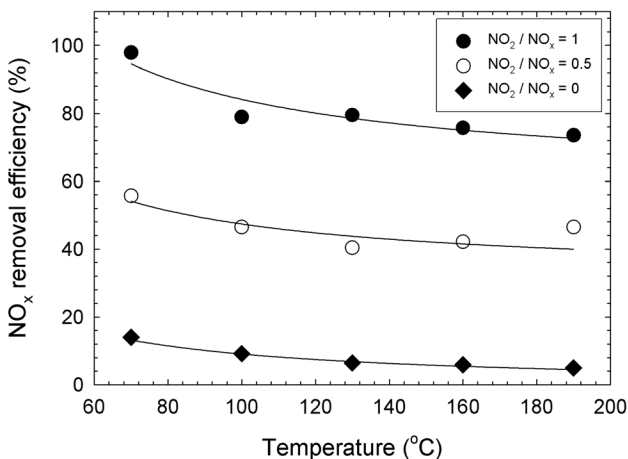


Fig. 4. NO_x removal efficiency obtained from the reaction of NO_x with the carbon based adsorption catalyst as a function of temperature. The compositions of NO₂ in 200 ppm NO_x concentration was varied from 0 to 200 ppm as three loading steps. Experimental conditions: total flow rate = 2.6 L/min, inlet H₂O concentration = 10%, inlet O₂ concentration = 15%, inlet NH₃ concentration = 400 ppm, inlet SO₂ concentration = 75 ppm, space velocity = 2,000 hr⁻¹, N₂ balance.

NO_x 조성과 반응 온도에 따른 제거율을 확인해 보기 위하여 탄소 분산형 촉매제의 반응 온도를 70°C에서 190°C까지 변화시켜 주었다. 또한 각각의 온도에서 NO 및 NO₂ 조성을 바꾸어 가며 NO_x 제거율을 확인해 보았다(Fig. 4). SCR 반응을 유도하기 위하여 NH₃ 400 ppm도 함께 주입하였다. 주입되는 NO_x의 농도는 200 ppm으로 고정하였고 NO_x 중 NO₂의 농도를 0에서 200 ppm으로 변화시켰다. 전체 유량 2.6 L/min에 공간속도가 2,000 hr⁻¹가 되도록 탄소 분산형 촉매를 충전하여 실험을 진행하였다. H₂O 10%, O₂ 15%, SO₂ 75 ppm를 함께 주입하며 실험을 진행하였다. 70°C에서 NO₂/NO_x가 1이 되는 조건에서는 거의 모든 NO_x 제거가 이루어졌음을 알 수 있었다. 하지만 190°C까지 온도가 증가할수록 NO_x의 제거율이 76%까지 줄어들었다. NO₂/NO_x의 비율이 0.5일 경우에는 실험을 진행한 전 온도 영역에서 48±5% 정도로 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. 이와 함께 주목할 점은 전체 주입하는 NO_x 중 NO₂의 비율이 증가할수록 비율에 상관없이 높은 NO_x 저감 효과를 보여주는 것이다. V₂O₅ 등의 촉매를 이용한 저온 SCR 실험에서는 NO₂의 비율이 전체 NO_x 중 50% 이상에서는 NO_x 저감율이 줄어드는 것을 확인할 수 있다.¹⁸⁾ 이는 반응 (2)가 NO₂만 관여하는 반응 (6)보다 빠른 반응에 기인하는 것이다.



하지만 이번 실험에 사용된 탄소 분산형 촉매에서는 NO₂의 존재 비율이 50% 이상에서도 NO₂의 비율이 높아질수록 NO_x 저감 효과가 높아지는 것을 확인하였다. 이는 촉매 표면에서 주입되는 NO₂가 NO로 환원되며 SCR 반응이 일어나는 복합 반응에 기인하는 현상으로 판단하고 있지만 정확한 반응 경로 확인을 위해서는 좀 더 추가적인 연구가 필요하다. 또한 NO₂가 증가할수록 NO_x의 제거율이 상승되는 것으로 보아 탄소 분산형 촉매와 함께 NaClO₂(s)를 결합하여 NO를 NO₂로 산화시킨다면 NO_x 제거율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단하고 있다.

질소산화물의 환원제인 NH₃ 주입량에 따른 NO_x 제거율 변화를 Fig. 5에 도시하였다. NH₃의 농도를 100 ppm에서 540 ppm까지 변화시켜 주며 NO_x 제거에 미치는 영향을 확인해 보았다. Fig. 5(a)는 시간에 따른 NO_x 농도의 변화량을 나타내는 것이며 Fig. 5(b)는 각각의 NH₃ 농도에서 NO_x 제거율을 나타내고 있다. NH₃/NO_x의 비가 1일 경우 NO_x의 제거율은 약 60%를 나타내는 것을 확인할 수 있지만 NH₃/NO_x가 2.8일 경우의 NO_x 제거율은 약 63%로 NH₃/NO_x가 1 이상일 경우 제거율에 큰 영향이 없는 것을 알 수 있다. 우선 NH₃가 주입함에 따라 NO_x의 제거율이 나타나는 것으로 보아 이는 탄소 분산형 촉매에서의 SCR 반응이 일어나고 있음을 예측할 수 있다. SCR 반응과 함께 NO_x 제거가 질산암모늄(NH₄NO₃(s))의 생성에 의한 것으로도 생각할 수 있다. Mok 등 또한 저온 플라즈마를 이용하여 NO를 NO₂로 산화시킨 후 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 이용한 NO_x

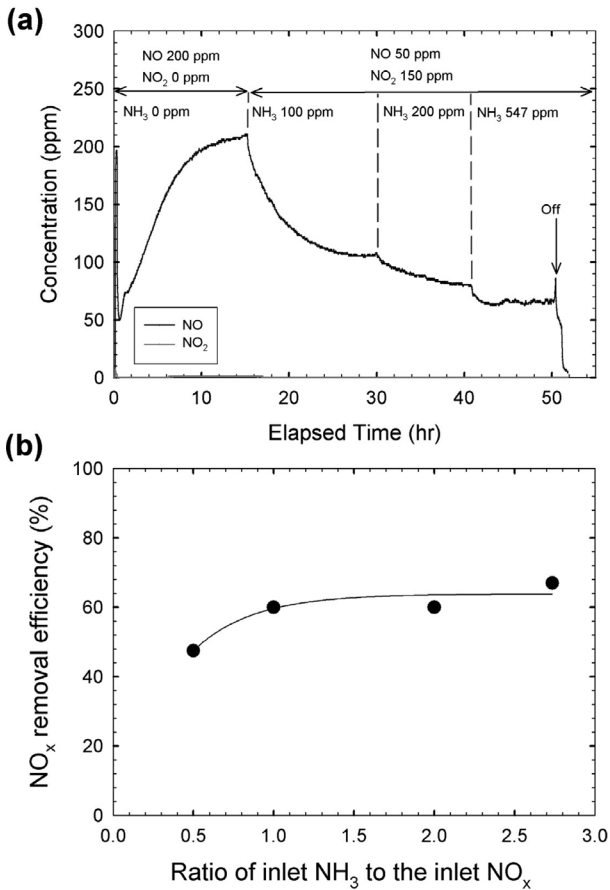


Fig. 5. Effect of NH₃ concentration on the NO_x removal efficiency obtained from the reaction with carbon based adsorption catalyst: (a) temporal profile of NO_x concentration and (b) obtained NO_x removal efficiency. The ratio of inlet NH₃ concentration to the inlet NO_x concentration was varied from 0.5 to 2.8. Experimental conditions: total flow rate = 2.6 L/min, inlet H₂O concentration = 10%, inlet O₂ concentration = 15%, total NO_x concentration = 200 ppm (NO = 50 ppm and NO₂ = 150 ppm), space velocity = 2,000 hr⁻¹, temperature = 130°C, N₂ balance.

저감 실험 후 scanning electron microscopy analysis (SEM)을 통한 촉매 표면 분석 결과, 150°C 이하의 온도에서 NH₄NO₃(s)가 생성되는 것을 확인하였다.¹⁹⁾ 이번 실험에 사용된 탄소 분산형 촉매 또한 130°C에서 장시간 사용(40 hr) 후 scanning electron microscopy analysis-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS)를 이용하여 표면 분석을 해 보았다. 그 결과 NH₄NO₃(s)에 포함된 질소 성분은 검출할 수 없었기에 SCR 반응이 우세하게 일어났을 거라고 판단하고 있다(Fig. 6). 하지만 SCR 반응과 NH₄NO₃(s) 생성에 관한 좀 더 구체적인 반응 mechanism은 추가 실험을 통하여야만 명확히 밝힐 수 있을 거라 판단된다. Fig. 5(a)에서 알 수 있듯이 NH₃의 주입으로 안정화되는 NO_x 제거율이 나타나는 시간은 15 hr 정도 걸리며, 이는 NH₃가 촉매의 표면에 흡착되어진 뒤 반응이 일어난다는 것을 알려주는 결과이다. NH₃가 흡착촉매제 표면에 흡착하는 속도가 반응 결정단계이며,

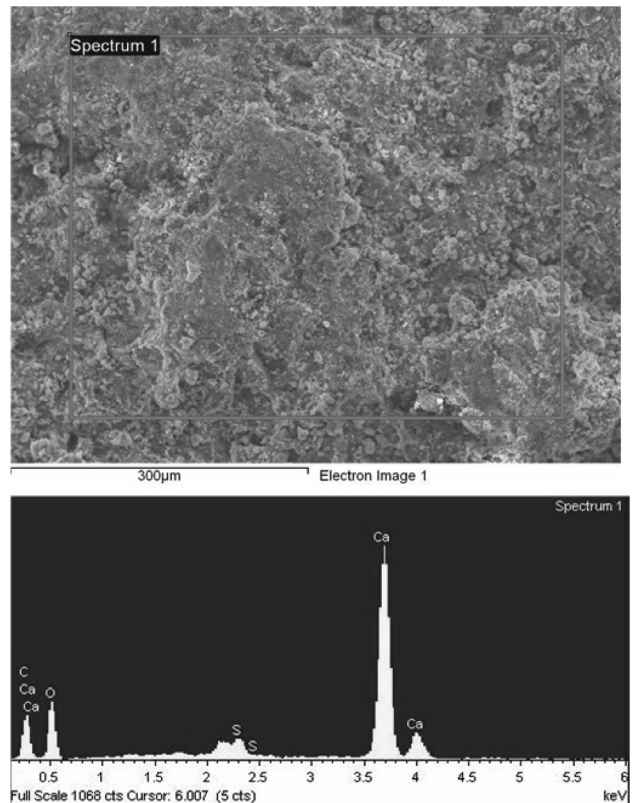


Fig. 6. SEM image and EDS result of the carbon based adsorption catalyst obtained after the reaction with NO_x and SO₂.

NH₃가 1 이상일 경우 흡착 사이트는 포화되어 큰 의미를 가지지 않음을 알 수 있었다.

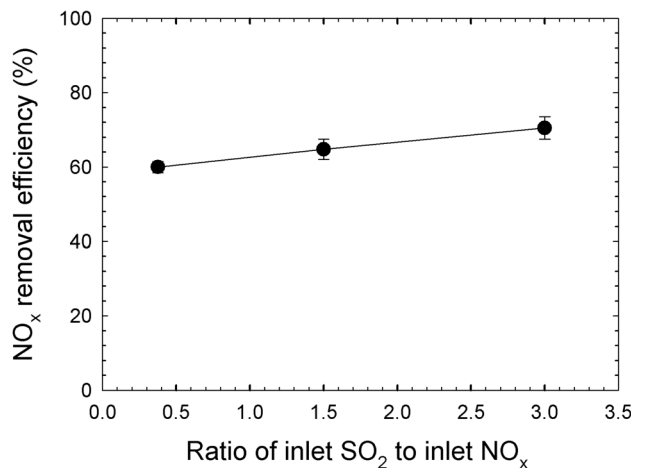


Fig. 7. Effect of inlet SO₂ concentration on the NO_x removal efficiency from the reaction with carbon based adsorption catalyst. The ratio of inlet SO₂ concentration to the inlet NO_x concentration was varied from 0.4 to 3. Experimental conditions: total flow rate = 2.6 L/min, inlet H₂O concentration = 10%, inlet O₂ concentration = 15%, inlet NH₃ concentration = 400 ppm, inlet total NO_x concentration = 200 ppm (NO = 50 ppm and NO₂ = 150 ppm), space velocity = 2,000 hr⁻¹, temperature = 130°C, N₂ balance.

Fig. 7은 탄소분산형 촉매제에서의 SO₂ 영향을 확인하기 위하여 SO₂를 70 ppm에서 600 ppm으로 증가시키며 그 영향을 확인한 것이다. SO₂/NO_x의 비가 0.5에서 3으로 증가할시 NO_x의 제거율은 60%에서 70%로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 다음과 같은 이유에서 설명되어진다. 촉매에 흡착된 SO₂의 산화로 SO₄²⁻ 등이 생성되어 SCR 반응을 촉진시킨다는 것이다. 이는 Zhu 등에 의하여 밝혀졌는데 활성탄에 sulfate acid를 처리한 결과 NH₃의 흡착이 촉진되었으며 NO_x의 제거율이 향상 되었다고 보고를 한 바가 있다. 이와 비슷한 맥락으로 탄소 분산형 촉매에서도 SO₂가 NO_x제거율을 향상시킬 것이라는 판단하고 있지만 좀 더 정확한 반응 경로는 추후 연구가 필요하다.²⁰⁻²²⁾

탄소 분산형 촉매제를 이용한 전체의 실험에서 SO₂를 함께 주입하였는데 모든 실험에서 SO₂ 제거율이 90% 이상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 탄소 분산형 촉매제의 반응 후를 SEM-EDS를 이용하여 분석한 결과에서도 EDS에 S의 성분이 관측이 되는 것을 확인할 수가 있었다(Fig. 6). 이상의 결과로 탄소 분산형 촉매는 NO_x 제거뿐만이 아니라 SO₂까지 동시에 제거할 수 있는 것을 알 수 있었다.

3.2. NaClO₂(s)와 탄소 분산형 촉매 동시 사용에 의한 NO_x와 SO_x 동시 제거 특성

NaClO₂(s)와 탄소 분산형 촉매를 결합하여 NO_x와 SO₂ 동시 제거 실험을 진행하였다. NaClO₂(s)를 결합하기 위하여 Fig. 1(a)의 점선 부분을 포함시켰다. 전체 유량 2.6 L/min에 촉매의 공간 속도를 2,000 hr⁻¹로 유지하였고 NO 200 ppm을 주입하였다. 또한 H₂O의 주입 농도를 바꾸어 가며 실험을 진행하였다(Fig. 8). NaClO₂(s)를 포함시키지 않고

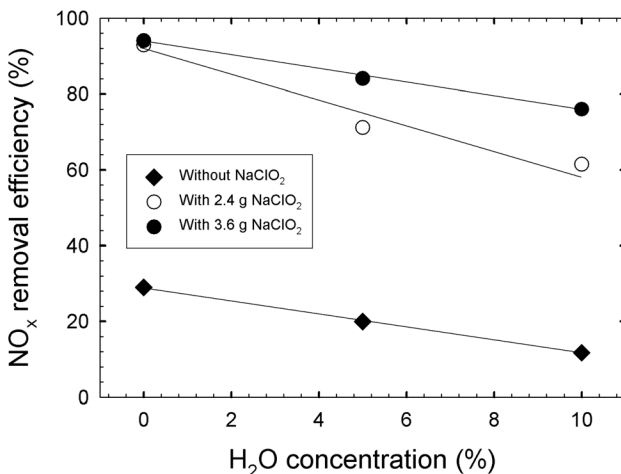


Fig. 8. NO_x removal efficiency obtained from the reaction of NO_x with carbon based adsorption catalyst as a function of inlet H₂O concentration with or without NaClO₂(s). Experimental conditions: total flow rate = 2.6 L/min, inlet H₂O concentration = 10%, inlet O₂ concentration = 15%, inlet NO concentration = 200 ppm, inlet SO₂ concentration = 75 ppm, inlet NH₃ concentration = 400 ppm, space velocity = 2,000 hr⁻¹, temperature = 130 °C, N₂ balance.

H₂O 또한 주입하지 않은 경우에는 20% 정도의 NO_x 제거율을 확인하였지만 3.6 g NaClO₂(s)를 충전한 경우에는 95% 이상의 NO_x 제거율을 확인하였다. 주입하는 H₂O 농도가 10%까지 증가함에 따라 NO_x 제거율은 전체적으로 감소되었지만 H₂O가 존재 하더라도 NaClO₂(s)의 유무에 따라 NO_x 제거율에는 큰 차이가 있는 것을 확인하였다. 이는 NaClO₂(s)에 의하여 NO가 NO₂로 산화 되었으며 가스 중에 포함된 NO와 NO₂가 탄소 분산형 촉매와의 반응이 유발되었기에 나타난 결과이다. 이상의 모든 실험에서는 SO₂ 75 ppm을 함께 주입하였고, 모든 경우 90% 이상의 SO₂ 제거율을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이상의 실험 결과는 NaClO₂(s)를 이용한 NO 산화와 탄소 분산형 촉매를 이용한 SCR 반응 유도가 저온에서도 충분히 일어날 수 있음을 알 수 있었고, SO₂ 또한 90% 제거되는 것으로 보아 NO_x와 SO₂ 동시 제거가 가능함을 알 수 있었다.

3.3. NaClO₂(s)와 탄소 분산형 촉매를 동시에 사용한 bench 규모의 NO_x와 SO₂ 동시 제거 실험

제철소 소결공장에서 실제 배기가스를 이용하여 NaClO₂(s)와 탄소 분산형 촉매를 동시에 적용한 NO_x와 SO₂ 저감에 관한 실험을 진행하였다. 배기가스의 주요 성분은 Table 1과 같다. 배기가스에 존재하는 NO의 농도는 120 ppm이었으며 O₂의 농도는 15% 수분은 8% 정도를 나타내었다. 실험에 사용된 배기가스 유량은 50 Nm³/hr이며 온도는 140°C로 설정하였다. 실제 배기가스에서의 NaClO₂(s)에 의한 NO 산화 가능성을 확인하기 위하여 주입해주는 NaClO₂(s)의 양을 달리해가며 NO가 산화되는 양을 확인해 보았다. 그 결과 NaClO₂(s)의 주입양이 늘어날수록 NO 산화율은 증가하는 것을 알 수 있었다. 상기의 산화율을 이용하여 NaClO₂(s) 한 분자당 산화되는 NO 분자의 수는 0.075±0.022임을 알 수

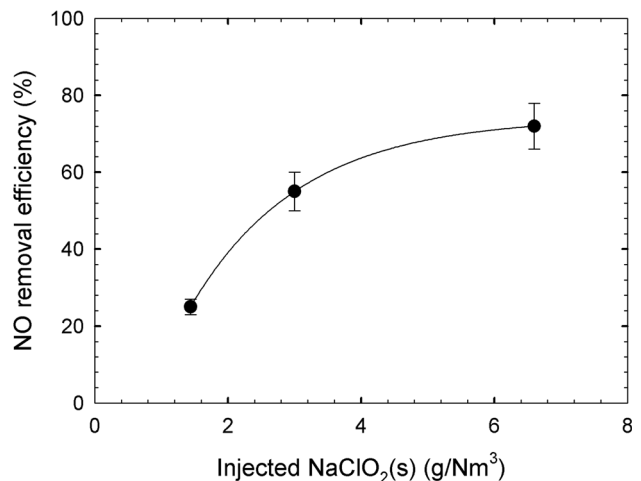


Fig. 9. NO oxidation efficiency obtained from the reaction of NO containing iron-ore sintering plant as a function of injected NaClO₂(s) feeding rate. The gas compositions have been shown in Table 1. Experimental conditions: total flow rate = 50 Nm³/hr, temperature = 140 °C.

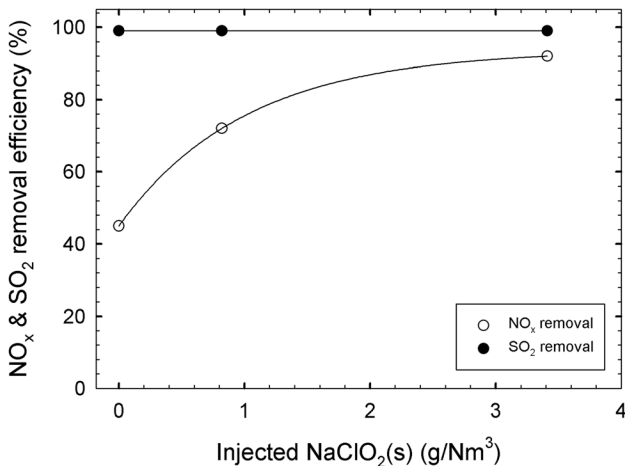


Fig. 10. NO_x and SO₂ removal efficiency obtained from the reaction with the carbon based adsorption catalyst in the iron-ore sintering plant as a function of injected NaClO₂(s) feeding rate. The gas compositions have been shown in Table 1. Experimental conditions: total flow rate = 50 Nm³/hr, space velocity = 1,000 hr⁻¹, temperature = 140°C.

있었다. 식 (3)~(5)의 반응식을 고려했을 때 NaClO₂(s) 한 분자가 산화시키는 NO의 분자의 수가 기대 이하로 작음을 알 수 있었다. 이는 screw feeder를 이용하여 NaClO₂(s)를 배기가스 내로 주입했을 시 가스-고체의 접촉문제가 발생하여 나타나는 문제로 판단되고, 분말 NaClO₂(s)의 입도를 작게 하거나 투입방법을 개선하여 접촉 효율이 향상되면 더욱 개선의 여지가 있을 것으로 판단하고 있다.

다음으로는 NaClO₂(s)를 배기가스 내로 주입하면서 탄소 분산형 촉매와 결합하여 저온에서 NO_x와 SO₂ 제거 성능 평가를 진행하였다. 반응온도는 140°C, 탄소 분산형 촉매제의 공간속도는 1,000 hr⁻¹의 조건에서 산화제인 NaClO₂(s)를 주입하였고 NaClO₂(s)의 주입량에 따라 NO_x의 제거효율을 나타내었다. NO_x의 경우 NaClO₂(s)의 주입없이 탄소 분산형 촉매제만을 사용할 경우 약 45%의 제거율을 나타내었지만, NaClO₂(s)를 투입하여 NO를 NO₂로 산화함에 따라 NO_x의 제거율이 향상되는 확인할 수 있었다. 또한 배기가스에 존재하는 SO₂는 90% 이상 제거되는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과들은 실제 배기가스 조건에서도 NaClO₂(s)가 NO를 산화시킬 수 있고, NaClO₂(s)를 탄소 분산형 촉매를 결합하여 동시에 NO_x와 SO₂를 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

NaClO₂(s)를 이용하여 NO를 NO₂로 산화시킨 후 이를 탄소 분산형 촉매에 주입하여 저온(130~140°C)에서 NO_x와 SO₂를 동시에 제거하는 실험을 실험실 규모와 실제 배기가스를 이용한 bench 규모로 진행하였다. 얻어진 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 전체 NO_x에 포함되어 있는 NO₂의 비율이 증가할수록 NO_x 제거 효율은 상승하는 것을 확인하였다.
- 2) SO₂의 주입은 NO_x 제거율을 상승시키며 H₂O는 NO_x 제거율을 방해하는 요소로 작용하였다.
- 3) 실제 배기가스에 분말 NaClO₂(s)를 분사하는 실험에서도 NO는 NO₂로 산화됨을 확인하였다. 또한 탄소 분산형 촉매와 결합하여 저온영역(140°C)에서 90% 이상의 NO_x 제거율을 달성하였다.
- 4) 실험실 규모와 bench 규모의 모든 실험에서 SO₂ 제거율은 90% 이상을 나타내는 것을 알 수 있었다.

위의 결과들을 이용하여 NaClO₂(s) 분사에 의한 NO를 NO₂로 산화시키는 방법과 탄소 분산형 촉매를 접목하여 저온에서의 NO_x와 SO₂ 동시 제거에 탁월한 효과가 있음을 알 수 있었다.

사사

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2009T100100330).

KSEE

참고문헌

1. Broer, S. and Hammer, T., "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅-WO₂/TiO₂ catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 101~111(2000).
2. Mok, Y. S., "Combined desulphurization and denitrification using dielectric barrier discharge and wet reduction technique," *J. Chem. Eng. Japan*, **39**, 366~372(2006).
3. Ahmed, S. N., Stencel, J. M., Derbyshire, F. J. and Baldwin, R. M., "Activated carbons for the removal of nitric oxide," *Fuel Process. Technol.*, **34**, 123~136(1994).
4. Odenbrand, C. U. I., Andersson, L. A. H., Brandin, J. G. M. and Lundin, S. T., "Catalytic reduction of nitrogen oxides. 2. The reduction of NO₂," *Appl. Catal.*, **27**, 363~377(1986).
5. Olsson, L., Westerberg, B., Persson, H., Fridell, E., Skoglundh, M. and Andersson, B., "A kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts," *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10433~10439(1999).
6. Mok, Y. S., Koh, D. J., Shin, D. N. and Kim, K. T., "Reduction of nitrogen oxides from simulated exhaust gas by using plasma-catalytic process," *Fuel Process. Technol.*, **86**, 303~317(2004).
7. Deshwal, B. R., Lee, S. H., Jung, J. H., Shon, B. H. and Lee, H. K., "Study on the removal of NO_x from simulated flue gas using acidic NaClO₂ solution," *J. Environ. Sci.*, **20**, 33~38(2008).

8. Chien, T. W. and Chu, H., "Removal of SO₂ and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous NaClO₂ solution," *J. Hazard. Mater.*, **B80**, 43~57(2000).
9. Brogren, C., Karlsson, H. T. and Bjerle, I., "Absorption of NO in an aqueous solution of NaClO₂," *Chem. Eng. Technol.*, **21**, 61~70(1998).
10. Lee, H. K., Deshwal, B. R. and Yoo, K. S., "Simultaneous removal of SO₂ and NO by sodium chlorite solution in wetted-wall column," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 208~213(2005).
11. Byun, Y., Ko, K. B., Cho, M., Namkung, W., Lee, K., Shin, D. N. and Koh, D. J., "Reaction pathways of NO oxidation by sodium chlorite powder," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5054~5059(2009).
12. Byun, Y., Cho, M., Namkung, W., Lee, K., Koh, D. J. and Shin, D. N., "Insight into the unique oxidation chemistry of elemental mercury by chlorine-containing species: Experiment and simulation," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1624~1629(2009).
13. Lee, K., Byun, Y., Koh, D. J., Shin, D. N., Kim, K. T., Ko, K. B., Cho, M. and Namkung, W., "Characteristics of NO oxidation using NaClO₂(s)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 988~993(2008).
14. Byun, Y., Lee, K., Kim, J., Koh, D. J. and Shin, D. N., "Preliminary evaluation of NaClO₂ powder injection method for mercury oxidation: Bench scale experiment using iron-ore sintering flue gas," *Korean J. Chem. Eng.* in press.
15. Sakanishi, K., Wu, Z., Matsumura, A., Saito, I., Hanaoka, T., Miniwa, T., Tada, M. and Iwasaki, T., "Simultaneous removal of H₂S and COS using activated carbons and their supported catalysts," *Catal. Today*, **104**, 94~100(2005).
16. Guo, Z., Xie, Y., Hong, I. and Kim, J., "Catalytic oxidation of NO to NO₂ on activated carbon," *Energy Convers. Manage.*, **42**, 2005~2018(2001).
17. Mochida, I., Kawabuchi, Y., Kawano, S., Matsumura, Y. and Yoshikawa, M., "High catalytic activity of pitch based activated carbon fibers of moderate surface area for oxidation of NO to NO₂ at room temperature," *Fuel*, **76**, 543~548 (1997).
18. Koebel, M., Madia, G. and Elsener, M., "Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperature," *Catal. Today*, **73**, 239~247(2002).
19. Mok, Y. S., Dors, M. and Mizeraczyk, J., "Effect of reaction temperature on NO_x removal and formation of ammonium nitrate in nonthermal plasma process combined with selective catalytic reduction," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **32**, 799~807(2004).
20. Huang, Z., Zhu, Z. and Liu, Z., "Combined effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures," *Appl. Catal. B: Environ.*, **39**, 361~368(2002).
21. Zhu, Z., Liu, Z., Niu, H., Liu, S., Hu, T., Liu, T. and Xie, Y., "Mechanism of SO₂ promotion for NO reduction with NH₃ over activated carbon-supported vanadium oxide catalyst," *J. Catal.*, **197**, 6~16(2001).
22. Zhu, Z., Liu, Z., Liu, S. and Niu, H., "Catalytic NO reduction with ammonia at low temperature on V₂O₅/AC catalysts: effect of metal oxides addition and SO₂," *Appl. Catal. B: Environ.*, **30**, 267~276(2001).