

천연 망간 광석의 탈질 특성 연구

윤여일, 김성현

고려대학교 공과대학 화공생명공학과

A Study of NO_x Removal Reaction of Natural Manganese Ore

Yeo Il Yoon and Sung Hyun Kim

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

서론

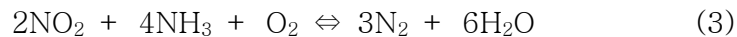
NO_x는 질소와 산소가 결합하여 생성되는 물질의 통칭이며, 석유와 석탄, 천연가스와 같은 화석연료나 바이오매스가 연소할 때 대기 중의 질소의 일부가 고온에서 산소와 결합하여 생성되며 화석연료의 분자 내에 함질소화합물이 존재하는 경우 이 물질의 연소에 의하여 발생하기도 한다. NO_x는 대기 중의 수증기와 결합하여 산성비를 유발하며 일부 물질인 N₂O는 지구 온난화를 유발하는 물질이다. 이와 같은 대기 오염 및 지구 온난화와 같은 여러 측면에서, 대기 중으로 방출되는 NO_x의 저감 방안의 마련은 대단히 중요한 과제이다.[1] 배기 가스 속의 질소산화물을 제거하는 여러 방법 중에 선택적 촉매 환원법은 낮은 조업온도와 우수한 경제성을 갖는 장점을 가지고 있다. 최근의 배연 처리 기술은 황산화물이 거의 존재하지 않도록 먼저 SO₂를 상당량 제거하는 DeSO_x 공정 후에 NO_x를 제거하는 DeNO_x 공정으로 가는 다단 반응 현황에서 SO_x와 NO_x를 동시에 제거하는 기술로 변화하고 있다. 탈질 촉매의 경우 SO_x를 제거하는 과정에서 Sulfate 형성으로 인해 NO_x 제거 반응에 부영향을 미친다. 이에 따라 각각 최적반응온도가 다르며 이에 대한 연구가 진행중이다.[2,3] 본 연구는 우수한 경제성을 가지고 있으며 SO₂, H₂S, NO 제거 반응에 좋은 효과를 보이는 천연 망간 광석을 주 물질로 이용하여 DeNO_x 반응을 하였다. SO₂와 NO_x가 동시에 존재할 때의 탈질 성능을 알아보는 것이 주된 목적이므로 광석을 먼저 황화반응시켜 MnSO₄형태로 만든 후 이에 대한 탈질 성능을 살펴보았다.

이론황화 반응 후 망간의 DeNO_x 반응

망간은 다음과 같은 탈황 반응기구를 통하여 MnSO₄ 형태로 변환된다.



생성된 망간 황화물과 반응하지 않은 미량의 망간산화물은 (2), (3) 반응에서 촉매로 작용하게 된다.



암모니아를 환원제로 사용하기 때문에 암모니아 분해반응은 150℃부터 시작된다. 250℃ 이상에서 암모니아는 완전 분해되어 NO를 생성하였으며 300℃ 이상에서는 NO 생성 반응이 급격히 증가되었다. MnSO₄를 사용할 경우 암모니아는 350℃부터 NO가 생성되기 시작하며 400℃에서 급격히 생성되는 부반응이 일어난다. 그러므로 암모니아 산화반응이 우세하여 NO 생성량이 더 증가하는 온도를 피해 SCR 반응 온도를 선택해야 한다.[3]

실험 방법

① 탈질제:

실험에 사용한 시료는 호주산 천연 망간 광석으로 pyrolusite 형태이며 주산화상은 MnO₂인 혼합물이다. 광석의 성분은 52 wt%의 망간으로 이루어졌으며 소량의 Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, ash가 혼합되어 있다. 제조 과정은 다음과 같다. 직경 10 cm 내외의 광괴를 수 십 μm의 크기로 분쇄하여 여기에 수분을 첨가한 다음 반죽한 후 사출성형하였다. 2mm 정도의 지름을 갖는 원기둥 형 탈질제를 소성한 후 30~50mesh의 크기로 분쇄하여 평균 입자 크기가 100μm가 되도록 했다.

② 실험 장치 및 가스 조성:

SCR 반응 실험에는 고정층 실험 장치를 사용하였다. 망간 촉매 2.4 g을 석영 반응기 중심부에 충전한 뒤 전기로의 등은 부분에 원하는 온도까지 승온시켜 안정시킨 후에 MFC를 통해 혼합가스를 흘려주었다. 촉매를 처음에 MnSO₄로 만들어주기 위하여 SO₂를 도입한 후에 350℃에서 NH₃/NO의 비율이 1인 농도비로 각각 400, 1000, 2000, 5000 ppm의 NO와 NH₃를 도입하였으며 40000ppm의 O₂와 전체 흐름을 1000 ml/min으로 맞추기 위해 질소를 사용하였다.

실험 결과

Figure 1은 NO/NH₃의 농도 비율을 1:1로 유지하며 온도의 변화를 주었을 때 나타난 전환율의 변화를 나타낸 그림이다. 200℃부터 산화된 암모니아가 SCR 반응에 참여하여 NO를 점차적으로 제거하여 질소를 생성시키다가 300℃ 부근에서 최대 전환율을 가지며 점차 전환율이 줄어든다.

Figure 2는 400, 1000, 2000, 5000 ppm으로 각기 다른 NO를 주입하였을 때 제거 성능을 살펴 본 그림이다. 실험 결과 고농도의 NO/NH₃를 주입하였을 때보다 저농도로 주입한 경우 감소폭이 더 큰 것을 알 수 있었다. 망간 광석 자체만을 대상으로 하여 실험한 경우에는 200℃에서 10 ppm 이하까지 감소하는 결과를 얻었으나,[3] MnSO₄의 경우 전체적인 NOx 전환율이 낮기 때문에 NO 제거율이 상대적으로 낮아졌다는 것을 알 수 있다. 한편 보통의 sulfate 화합물은 NOx와 반응하는 사이트가 작기 때문에 전체적인 반응성은 떨어지지만, 본 실험에서 사용한 망간의 경우 최대 60% 정도의 전환율을 가지고 있었다. 이는 망간 황화합물의 겉표면에 존재하는 산점 때문에 생기는 현상으로 판단되어진다. 반응 시간이 계속 지속되어도 5000ppm의 NOx를 제거하는데는 1900 ppm 이하로는 제거되지 않고, 2000 ppm은 1100ppm내외, 1000 ppm은 600 ppm 내외, 400ppm은 190 ppm 이하로 제거되지 않았다. 체류시간의 영향을 살펴보기 위하여 Figure 3 과 같은 실험을 하였다.

이 실험은 연속식 NO_x 주입이 아닌 한 반응기 안에 제거해야 할 혼합가스를 넣은 후 일정 시간마다 채취하여 본 것이다. 먼저 반응하고자 하는 온도인 350°C를 일정하게 유지한 다음 10분 후에 원하는 농도를 주입하였다. 5000 ppm의 경우 대략 90분쯤에 NO_x 제거 반응이 완료되어 190 ppm으로 접근하였으며, 다른 농도의 시료에 대해서도 똑같이 190 ppm에 접근하는 결과를 얻을 수 있었다. 이로부터 SCR 실험시 고정층 촉매의 L/D 문제가 크다는 것을 알 수 있었으며, 반응시간이 지속될수록 190 ppm에 모두 접근한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 190 ppm 이하의 농도인 100 ppm에서는 NO_x 가 제거되지 않는다는 것도 그래프로부터 알 수 있었다.

결론

암모니아를 환원제로 사용하는 MnSO₄의 SCR 반응의 최적 온도는 300~350°C임을 알 수 있었다.

SO₂ 영향을 최소화하기 위하여 미리 SO₂와 반응시켜 형성시킨 MnSO₄ 형태의 탈질제의 탈질 전환율은 최대 64%였으며 이때의 온도를 최적 탈질 온도로 정하였다.

SCR 반응 시 여러 농도의 NO/NH₃를 주입하였을 때 각각 평형상태의 NO 농도가 존재하고 있음을 알 수 있었으며, 체류시간의 영향을 살펴보기 위하여 회분식 형태의 실험을 수행하였다. 그 결과 평형 NO 농도는 190 ppm 내외임을 확인할 수 있었다.

감사

본 연구는 고려대학교 특별 연구비에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 깊이 감사드립니다.

Reference

1. 서울대 유공연구실 편저, 촉매공정(2002)
2. 이준엽, 고려대 박사학위 논문 (2002)
3. 박태성, 고려대 박사학위 논문 (1998)
4. Bauerle, G. L., Wu, S. C. and Nobe, K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **14**, 268(1975)
5. DeBerry, D. W. and Sladek, K. J., Can. J. Chem. Eng., **49**(1971)

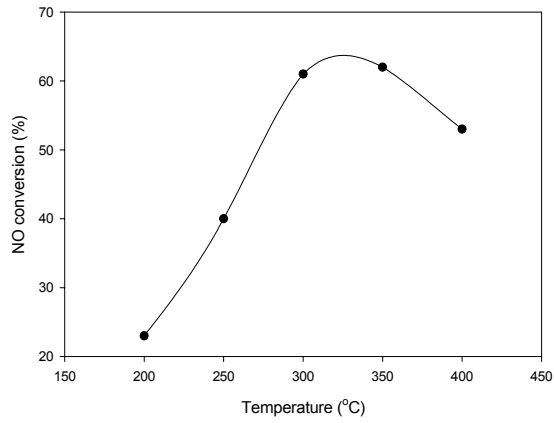


Figure. 1 SCR conversion with respect to temperature

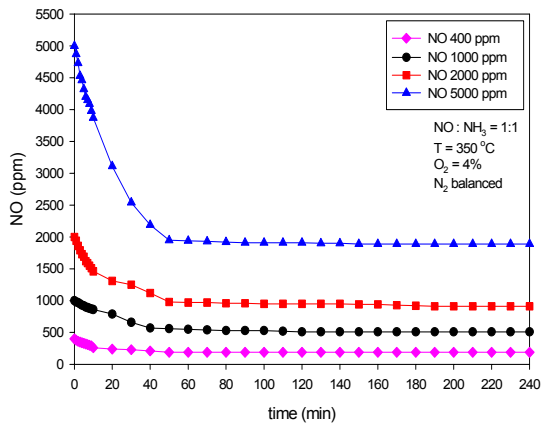
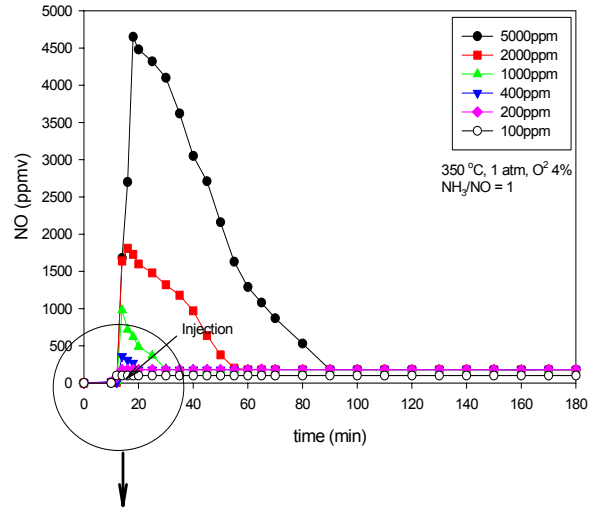


Figure. 2 Concentration of NOx at steady state by continuous method

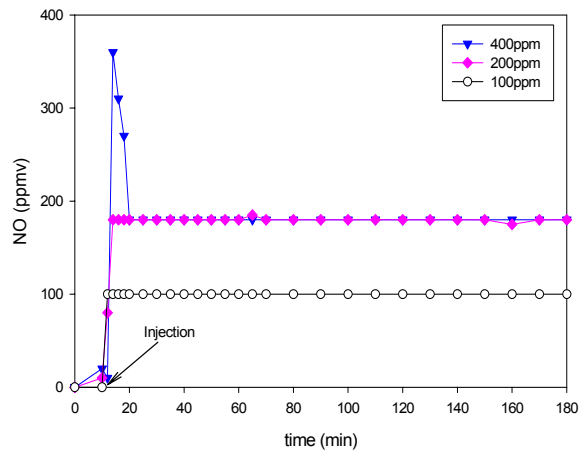


Figure. 3 Concentration of NOx at steady state by injection method