

제철소 적용을 위한 저온형 금속지지체 탈질 코팅촉매 최적화 연구

이철호¹, 최재형¹, 김명수², 서병한³, 강철희³, 임동하^{1,*}

¹한국생산기술연구원 친환경재료공정연구그룹
울산광역시 중구 중가로 55
²아모그린텍
경기도 김포시 통진읍 김포대로 1950길 91
³대영씨엔이(주)
강원도 강릉시 사천면 과학단지로 202-25

(2021년 11월 16일 접수; 2021년 12월 7일 수정본 접수; 2021년 12월 7일 채택)

An Optimization Study on a Low-temperature De-NOx Catalyst Coated on Metallic Monolith for Steel Plant Applications

Chul-Ho Lee¹, Jae Hyung Choi¹, Myeong Soo Kim², Byeong Han Seo³, Cheul Hui Kang³, and Dong-Ha Lim^{1,*}

¹Green Materials & Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology
55, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44413, Republic of Korea
²Amogreentech
91, Gimpo-daero 1950beon-gil, Tongjin-eup, Gimpo, Gyeonggi, 10014, Republic of Korea
³Dae Young C&E
202-25, Gwahakdanji-ro, Sacheon-myeon, Gangneung, Gangwon, 25440, Republic of Korea

(Received for review November 16, 2021; Revision received December 7, 2021; Accepted December 7, 2021)

요 약

최근 사업장 질소산화물(NOx) 배출허용기준 강화(2019년 1월 적용)에 따라 다량 배출사업장에서 배출되는 질소산화물을 배출허용기준 이하로 만족하기 위한 노력이 필요하다. 대표적인 질소산화물 저감 방법으로 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction, SCR)을 주로 사용하고 있으며, 일반적으로 세라믹 허니컴(ceramic honeycomb) 촉매를 사용하고 있다. 본 연구에서는 높은 열적 안정성과 기계적 강도를 가지는 금속지지체 탈질 코팅촉매를 적용하여 제철소에서 배출되는 질소산화물을 저감하기 위한 연구를 수행하였다. 금속지지체 코팅촉매는 최적화된 촉매슬러리(catalyst slurry) 코팅방법을 통해 제조하였고, 내마모 시험과 굽힘 시험을 통해 코팅된 촉매가 균일하고 강건하게 부착되어 있음을 확인하였다. 금속지지체가 가지는 우수한 열전도 특성으로 인해 저온영역(200 ~ 250 °C)에서 세라믹 허니컴 촉매보다도 우수한 탈질효율을 보였다. 또한 경제적인 촉매 설계를 위해 금속지지체 표면 상에 코팅되는 촉매의 최적 코팅량을 확인하였다. 이러한 연구결과를 바탕으로 제철소 배기가스 모사환경에서 상용급 금속지지체 코팅촉매에 대한 준파일럿 탈질 성능평가를 수행하였고, 저온영역(220 °C)에서도 배출허용기준치(60 ppm 이하)를 만족하는 우수한 성능을 나타내었다. 따라서 물리화학적 특성이 우수한 금속지지체 코팅촉매가 최소량의 촉매 사용으로도 우수한 탈질 성능을 나타내었으며, 넓은 비표면적을 가지는 고밀도 금속지지체 적용을 통해 배연 탈질 촉매 반응기의 콤팩트화 및 소형화가 가능하였다. 이러한 결과를 바탕으로, 본 연구에서 사용된 금속지지체 코팅촉매는 제철소뿐만 아니라 화력발전, 소각장, 선박, 건설기계 등 다양한 산업 분야에 적용할 수 있는 새로운 형태의 촉매가 될 것이다.

주제어 : 금속지지체, 선택적 환원 촉매, 코팅, 촉매슬러리, 탈질효율

Abstract : With the recent reinforcement of emission standards, it is necessary to make efforts to reduce NOx from air pollutant-emitting workplaces. The NOx reduction method mainly used in industrial facilities is selective catalytic reduction (SCR), and the most commercial SCR catalyst is the ceramic honeycomb catalyst. This study was carried out to reduce the NOx emitted from steel plants by applying De-NOx catalyst coated on metallic monolith. The De-NOx catalyst was synthesized

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dongha4u@kitech.re.kr; Tel: +82-52-980-6714; Fax: +82-52-980-6669

doi: 10.7464/ksct.2021.27.4.332 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

through the optimized coating technique, and the coated catalyst was uniformly and strongly adhered onto the surface of the metallic monolith according to the air jet erosion and bending test. Due to the good thermal conductivity of metallic monolith, the De-NOx catalyst coated on metallic monolith showed good De-NOx efficiency at low temperatures (200 ~ 250 °C). In addition, the optimal amount of catalyst coating on the metallic monolith surface was confirmed for the design of an economical catalyst. Based on these results, the De-NOx catalyst of commercial grade size was tested in a semi-pilot De-NOx performance facility under a simulated gas similar to the exhaust gas emitted from a steel plant. Even at a low temperature (200 °C), it showed excellent performance satisfying the emission standard (less than 60 ppm). Therefore, the De-NOx catalyst coated metallic monolith has good physical and chemical properties and showed a good De-NOx efficiency even with the minimum amount of catalyst. Additionally, it was possible to compact and downsize the SCR reactor through the application of a high-density cell. Therefore, we suggest that the proposed De-NOx catalyst coated metallic monolith may be a good alternative De-NOx catalyst for industrial uses such as steel plants, thermal power plants, incineration plants ships, and construction machinery.

Keywords : Metallic monolith, Selective catalyst reduction, Coating, Catalyst slurry, De-NOx efficiency

1. 서 론

우리나라의 대기오염은 급격한 산업화와 자동차 배출가스 증가 등으로 인하여 1960년대부터 급속하게 악화되어 왔으며, 특히 2016년부터 고농도 미세먼지가 자주 발생함에 따라 관계 부처 합동으로 국민 건강을 위협하는 대기환경 개선을 위해 미세먼지 관리 특별대책을 발표하였다[1]. 이러한 미세먼지는 제조업, 발전소, 제철소, 자동차, 선박 등의 1차 배출원에서 입자상 물질로 직접 배출되거나, 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 휘발성 유기화합물(VOCs) 등의 가스상 물질로 배출되어 광화학 반응에 의해 2차적으로 생성되는 것으로 알려져 있다[1]. 이들 중에서 질소산화물은 사업장에서 연료를 태울 때 배출되거나 자동차나 선박 등의 배기가스에 포함된 대기오염 물질로 그 자체로의 독성도 유해하지만 대기 중에서 광화학반응을 통해 미세먼지와 오존을 생성시킨다는 점에서 오염 유발효과가 매우 크다. 최근, 미세먼지가 사회적 문제로 부상함에 따라 미세먼지 저감을 위한 다양한 정책이 논의되고 있는 가운데, 정부는 미세먼지 관리 대책의 일환으로 질소산화물 배출 억제 방안을 모색해 왔고 분진, 황산화물 등에 부과되던 대기배출 부과금을 질소산화물에도 적용하기로 함에 따라 2020년부터 사업장에서 발생하는 질소산화물에 대기배출부과금이 적용하고 있다.

국내 미세먼지 배출은 시멘트, 철강, 비철금속, 석유화학 산업부문에선 전체 미세먼지 배출의 약 40%를 차지하고 있으며, 이 중 발전산업을 제외하고는 철강산업에서 많은 비중을 차지하고 있다[1]. 철강산업 제철공정은 제선, 제강, 압연공정 과정을 거치는데 대부분의 대기오염물질은 주로 제선공정에서 발생하고 있다. 특히 질소산화물 저감을 위해 저녹스 버너(low NOx burner)를 사용하거나[2] 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction, SCR)을 사용하고 있지만[3], 저녹스 버너는 실제 효율이 낮아 질소산화물 배출농도 저감에 효과적이지 못하다. 하지만 선택적 촉매 환원법은 환원제(암모니아, 요소수 등) 이용하여 질소산화물을 무해한 질소(N₂) 및 물(H₂O)로 전환하는 기술로서 높은 탈질 효율을 나타내고, 운전 및 유지보수 용이 등의 여러 장점을 가지고 있다. 선택적 촉매 환원법은 고정원으로부터 배출되는 질소산화물을 90% 이상 제거할 수 있는 기술로써,

가격 경쟁력 및 촉매 활성의 안정성 측면에서 현재까지 질소산화물 제어기술에 있어서 최적 방지기술로 상업화되어 있다[3].

일반적으로 탈질촉매는 허니컴(honeycomb), 플레이트(plat), 콜루게이트(corrugate) 형태를 사용하고 있으며, 특히 세라믹 허니컴 타입의 경우 제조가 용이하고 경제적이기 때문에 주로 사용되고 있다. 이러한 세라믹 허니컴 촉매를 대량생산하기 위해 촉매 활성물질을 혼합하여 허니컴 형태로 압출·성형하여 제작되거나 압출된 허니컴 형태의 세라믹 지지체나 골판지 형태의 유리섬유 지지체 상에 활성물질을 코팅하여 탈질촉매로 이용하게 된다. 이러한 방법들은 고가의 활성금속을 많이 사용하거나 적절한 촉매 사용량을 조절하기 어려운 단점을 가지고 있다. 또한 이러한 탈질촉매는 낮은 열전도성으로 인해 초기 촉매 반응이 느리며, 셀 벽 두께에 의한 압력강하 및 반응가스의 물질전달 능력 효과가 다소 떨어지는 단점을 가지고 있다[4,5]. 또한 운전 중 입자상 물질로부터의 막힘현상을 해결하기 위해 공기 블로잉(air blowing) 등 물리적 방법에 의해 쉽게 파손되거나 촉매 성능이 감소되어 잦은 유지보수 및 교체주기가 빨라짐에 따라 추가적인 비용 발생으로 인한 경제적 손실을 유발하게 된다[4,5].

최근 국내외 대학 및 연구소에서는 세라믹 허니컴 촉매의 단점들을 해결할 수 있는 우수한 물리화학적 특성을 가지는 금속지지체(metallic monolith)를 여러 촉매산업 분야에 적용하기 위한 다양한 연구를 진행하고 있다[4-12]. 특히, 금속 재질의 지지체를 사용하여 스팀메탄개질(steam methane reforming), 수성 가스전환반응(water gas shift reaction), 자열개질(autothermal reforming), 암모니아 분해(ammonia decomposition), CO₂ 전환반응(CO₂ conversion) 등과 같은 고정층 촉매 반응(fixed bed catalytic reaction) 시스템에 적용된 사례가 보고되고 있다[4-12]. 금속지지체는 열전도성, 열적 안정성, 기계적 강도 등의 우수한 물리화학적 특성으로 인해 초기 운전시간이 빠르고 장기 안정성이 우수하다. 그리고 얇은 압연금속을 이용하여 압력강하(pressure drop)가 거의 없으며, 넓은 비표면적을 가지는 특수한 구조형상으로 제조가 가능함에 따라 기존 세라믹 허니컴 촉매 대비 적은 양의 촉매를 사용하면서도 동등 이상의 우수한 성능을 가질 수 있으며, 반응기 소형화가 가능하여 콤팩트한 시스템 구성으로 공간 활용 측면에서도 우수하다.

금속지지체 기반 코팅촉매를 제조하기 위해서는 촉매와 바인더(binder), 분산제 등의 첨가제를 통해 제조된 특수 촉매슬러리가 필요하고, 이를 딥코팅(dip coating), 스프레이코팅(spray coating), 워시코팅(wash coating) 등의 코팅공정을 통해 금속지지체 표면에 촉매를 코팅하게 된다[4-12]. 특히, 금속지지체 기반 코팅촉매를 제조함에 있어 촉매와 금속지지체 간의 접착성이 매우 중요한 요소로 알려져 있으며, 이는 금속표면 처리방법, 촉매슬러리 제조방법, 코팅방법, 건조 및 소성방법 등에 의해 결정된다고 알려져 있다[4-12]. 일반적으로 압연금속 표면을 처리하는 방법에는 열처리법, 화학처리법, 전기화학처리법, 샌드 브러시법(Sand brush method) 등의 다양한 방법을 통해 금속표면에 촉매가 잘 코팅되도록 전처리공정을 통해 표면개질을 하고 있다[13-15]. 또한 촉매분말, 바인더, 분산제, pH 조절제 등이 혼합된 특수한 촉매슬러리를 제조하여 금속지지체 표면에 코팅한 후[4-6], 건조 및 소성 과정을 통해 금속지지체 표면에 촉매가 최종적으로 견고하게 부착되도록 한다. 이러한 금속지지체 기반 코팅촉매는 모터사이클, 자동차 등의 후처리 촉매로 제한적으로 적용되어 왔으나, 최근에는 기존 세라믹 촉매가 사용되는 다양한 촉매 산업군에서 금속지지체 코팅촉매에 대한 적용 가능성을 여러 기관에서 연구하고 있다[4-12].

본 연구에서는 국내 산업부문 미세먼지 발생원 중의 하나인 제철산업에서 배출되는 질소산화물을 강화된 배출허용기준에 만족할 수 있는 우수한 물리화학적 특성을 가지는 새로운 형태의 금속지지체 기반 탈질 코팅촉매를 개발하여 제철산업 현장에서의 적용 가능성을 확인하고자 하였다. 우선, 금속지지체가 가지는 열적 안정성 및 기계적 강도에 대한 물리화학적 특성을 확인하기 위해 고온 산화 시험(high-temperature oxidation test) 및 압축 강도 시험(compressive strength test)을 수행하여 평가하였고, 이러한 금속지지체에 특수 촉매슬러리를 코팅한 후 촉매 부착력을 검토하기 위해 내마모 시험(air jet erosion test) 및 굽힘 시험(cylindrical mandrel bending test)을 수행하였다. 선행연구를 통해 최적화된 촉매슬러리 코팅기술을 바탕으로 대량생산을 위한 촉매슬러리 코팅 자동화 설비를 활용하였고, 100 CPSI (cell per square inch)의 셀 밀도를 가지는 저가형 스테인리스 스틸(stainless steel) 재질의 금속지지체를 사용하여 최종적으로 금속지지체 탈질 코팅촉매를 제조하였다[4-12]. 또한 촉매 가격 경제성을 높이기 위해 넓은 비표면적을 가지는 금속지지체에 최소량의 촉매를 코팅하여 촉매 활성을 극대화하는 촉매 코팅량 최적화 연구도 수행하였다. 최적화된 금속지지체 탈질 코팅촉매를 이용하여 제철소 소결공정 배기가스 조성과 유사한 모사가스를 활용하여 저온에서의 질소산화물 저감 성능평가를 수행하였고, 이를 통해 제철산업 현장에 금속지지체 탈질 코팅촉매의 적용 가능성에 대하여 논의하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 금속지지체 코팅촉매 제조

본 연구에 사용된 저가형 금속지지체는 스테인리스 스틸 재질을 사용하여 여러 개의 물결형 및 평판형 압연 금속 시트(sheet)

를 번갈아 가며 적층한 후, 외부 금속프레임을 통해 최종적으로 고정화하였다. 적층된 압연 금속 시트의 요철 간격 조절을 통해 100 CPSI의 셀 밀도를 가지는 스테인리스 스틸 재질의 저가형 금속지지체를 각각 30 (W) × 30 (D) × 30 mm (H)와 150 (W) × 150 (D) × 300 mm (H)의 두 가지 크기로 제조하여 사용하였다. 특수 공정에 의해 제작된 금속지지체 표면에 촉매슬러리를 코팅하기 위하여, 우선 촉매 활성물질 전구체인 메타바나딘산암모늄(ammonium metavanadate, 99%, 삼전화학), 메타텅스텐산암모늄(ammonium metatungstate (VI), 99%, 삼전화학), 티타니아(anatase phase TiO₂, 99.8%, Evonik Dagusss)을 사용하여 일정량의 증류수에 첨가하였고, 바인더, 분산제, pH 조절제 등의 총량은 투입된 촉매 전구체 및 티타니아 분말의 중량 대비 일정 무게비를 유지하도록 첨가하였다. 상기 혼합물은 약 1 h 동안 일정 온도 및 속도로 교반하여 균일하고 안정된 촉매슬러리 상태로 제조하였고, 제조된 촉매슬러리는 자동화 코팅 설비에 투입하여 순환펌프를 통해 촉매슬러리가 최종적으로 안정화 상태가 되도록 하였다. 그 다음 금속지지체를 홀더(holder)에 고정시키고 촉매슬러리 수조에 일정 속도로 하강하여 담근 후 일정 시간 유지하고, 동일 속도로 상승하여 금속지지체 표면에 촉매슬러리를 코팅하였다. 이러한 코팅공정을 거친 금속지지체는 에어나이프(air knife)를 통해 일정한 유속의 바람으로 금속지지체 표면에 부착된 촉매슬러리의 두께 및 조도를 조절하여 코팅된 촉매량을 최적화하였다. 촉매슬러리가 코팅된 금속지지체는 0.2 °C min⁻¹ 승온속도로 100 °C에서 30 min 건조하고, 500 °C에서 4 h 소성하여 최종적으로 금속지지체 탈질 코팅촉매를 제조하였다(Figure 1).

2.2. 특성분석 및 성능평가

금속지지체의 물리화학적 특성 변화를 파악하기 위하여 고온 산화 시험을 수행하였고, 이는 고온에서의 금속지지체 표면 산화도를 금속지지체 무게 변화로 확인하는 표준화된 방법을 사용하였다[7]. 본 연구에서 적용된 고온 산화 시험은 700 °C로 가열된 고온 소성로에 금속지지체를 넣고 10 min간 열처리한 후, 꺼내어 상온에서 20 min간 자연 냉각하는 과정을 20회 반복하여 수행하여 금속지지체의 무게 변화를 측정하였다. 이와 더불어, 고온 산화 시험 전과 후의 시료를 만능 재료 시험기(universal testing machine, UTM)를 이용하여 금속지지체의 압축강도 변화를 확인하였다.

그리고 금속지지체 표면에 코팅된 촉매에 대한 부착력을 평가하기 위하여 굽힘 시험과 내마모 시험을 수행하였다. 스테인리스 스틸 재질의 압연 금속 시트(50 × 100 mm) 및 금속지지체(30 × 30 × 30 mm)를 준비하여 최적화된 코팅방법으로 촉매슬러리를 금속시트 및 금속지지체 표면에 코팅하고 건조·소성하여 시료를 준비하였다. 그리고 내마모 시험은 10개의 압연 금속 시트를 내마모 시험기(ART-BMM10, MEPS) 내부 홀더에 장착하여 SiO₂ #6 연마재를 이용하여 연마재 토출량 3 kg h⁻¹, 선속도 10 m s⁻¹ 조건에서 30 min간 실시하였고, 내마모율은 Equation (1)에 제시된 계산식을 이용하여 3회 시험에 대한 평균값을 사용하였다. 또한 압연 금속 시트의 굽힘 시험은 32 mm

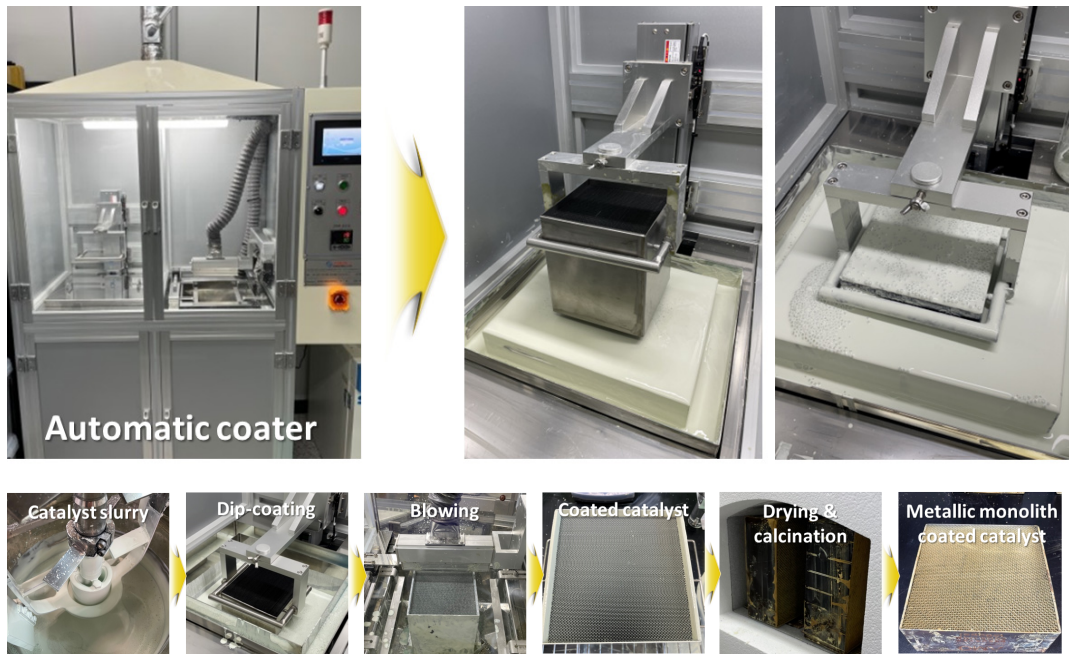


Figure 1. The manufacturing process of SCR catalyst coated on metallic monolith through automated coating equipment.

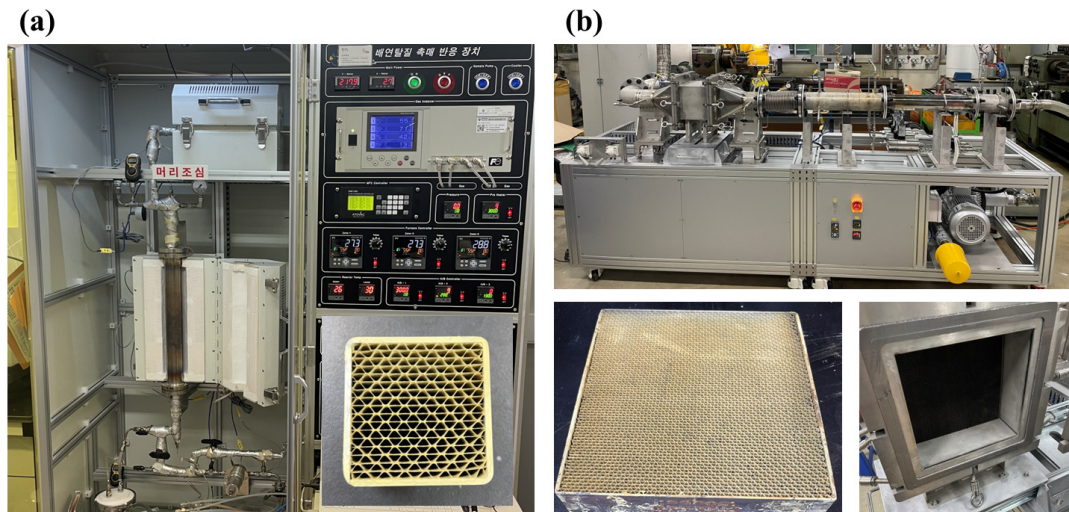


Figure 2. The (a) micro reactor and (b) semi-pilot reactor for the De-NO_x performance test of metallic monolith coated on SCR catalyst.

와 5 mm 직경의 만드렐을 이용하여 DIN EN ISO 1519의 표준 방법으로 진행하였고, 금속시트 표면의 부착된 촉매의 균열이나 탈락 유무를 확인하였다.

$$Erosion\ rate\ (\%) = \frac{Weight\ of\ before\ sample - Weight\ of\ after\ sample}{Weight\ of\ before\ sample} \times 100\ (\%) \quad (1)$$

제조된 금속지지체 코팅촉매에 대한 탈질 성능평가는 마이크로 반응기(micro reactor)과 준파일럿 반응기(semi-pilot reactor) NH₃-SCR 평가장비(Figure 2)에 장착된 가스분석기(JKJ, Fuji Electric Co., Testo, 340K)로 탈질 촉매 반응 전단 및 후단가스의 질소산화물 농도를 측정하여 Equation (2)를 이용하여 질소산화물 전환율을 계산하였다. NH₃-SCR 반응은 제철산업 소결

공정에서 배출되는 배기가스 조성과 유사한 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 100 ppm SO₂ 10% H₂O, 15% O₂ 조성을 포함하는 N₂ 분위기 가스 기반의 모사가스를 사용하였다. 질량 유량계 (mass flow controller, MFC)를 이용하여 5,000 h⁻¹의 공간속도가 되도록 가스 유량을 조절하였고, 이러한 조건에서 금속지지체 코팅촉매에 대한 탈질 성능평가를 수행하였다. 또한 탈질 평가장비의 촉매 전후단에 부착된 압력계를 이용하여 금속지지체 코팅촉매에 대한 압력강하도 측정하였다.

$$NO_x\ conversion\ (\%) = \frac{NO_{x\ inlet} - NO_{x\ outlet}}{NO_{x\ inlet}} \times 100\ (\%) \quad (2)$$

제조된 금속지지체 코팅촉매의 압력강하에 대한 영향을 분석

하기 위해 전면 개방율(open frontal area)을 측정하였다. 30 × 30 × 30 mm 크기 및 100 CPSI의 금속지지체 코팅층과 세라믹 허니컴 촉매에 대한 수직 단면을 광학 촬영하여 셀 두께를 실측하고, 이에 대한 이미지 분석(image analyzer)을 진행하였다. 촬영된 이미지는 i-solution (Innerview, Co., Ltd) 소프트웨어를 이용하여 개방된 면적 값에 대한 전면 개방율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속지지체 특성분석

고온 열처리에 의한 물리화학적 특성 변화를 통해 금속지지체가 가지는 열적 안정성 및 기계적 강도를 확인하고자 고온 산화 시험을 수행하였다. 이는 공기 분위기 하에서 온도가 올라가면서 금속지지체의 표면이 산화되어 무게가 증가하게 되는데, 이러한 금속지지체의 무게 변화에 따라 금속 표면 산화에 대한 정도를 측정하는 방법이다. 본 연구에서 사용된 저가형 금속지지체가 제철산업 현장의 질소산화물 제거용 촉매 지지체로써 사용함에 있어 열적 안정성 및 기계적 강도에 문제가 없는지를 확인하기 위하여 일반적인 온도 상승에 의한 무게 변화를 측정하는 방법이 아닌 보다 가혹한 조건으로 고온 소성로에 금속지지체를 넣고 빠른 강제적 방식으로, 20회 반복되는 열충격(thermal shock)을 통해 금속지지체의 금속 표면 산화 정도를 무게 변화로 확인하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이, 1회부터 6회까지 반복된 열충격을 통해 금속지지체의 무게가 0.05%까지 상대적으로 급격히 증가하다가 다시 10회까지는 무게가 감소하는 경향을 보였다. 그리고 11회부터 다시 무게가 증가하는 경향을 보이지만 20회까지 금속지지체 무게 증가는 더 이상 증가하지 않고 일정한 수준으로 유지함을 확인할 수 있었다. 20회 반복되는 고온 산화 과정을 실시함에도 불구하고 금속지지체의 무게 변화는 불과 0.07%로 거의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 이는 본 연구에서 사용된 금속지지체가 극한 환경 조건에서도 고온에 의한 금속지지체의 표면산화가 거의 일어나지 않음을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에 사용된 금속지지체는 제철산업 소결공정에서 배출되는 배기가스의

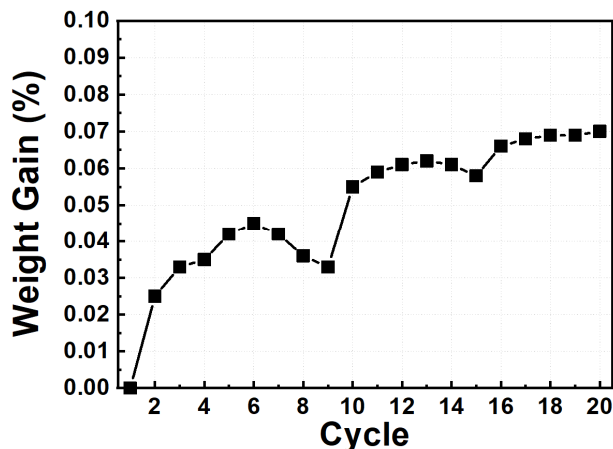


Figure. 3 The weight gain curve of bare metallic monolith repeated thermal oxidation at a temperature of 700 °C in air.

Table 1. The comparison of compression strength for bare metallic monolith without and with high-temperature oxidation test

	Compression strength (kgf)
w/o oxidation	586
w/ oxidation	560

온도 영역인 200 ~ 250 °C 조건에서 산화, 부식, 마모 등에 대해 강건한 물리화학적 안정성을 가질 수 있음을 보여주고 있다. 또한 고온 산화 시험을 통해 산화된 금속지지체에 대한 물리적 강도를 확인하기 위하여 고온 산화 시험 전과 후에 대한 시료를 만능 재료 시험기를 이용하여 압축강도 평가를 3회 실시한 수치를 Table 1에 각각 나타내었다. 압축강도 시험결과에서 고온 산화 시험 이전 시료는 586 kgf, 고온 산화 시험을 실시한 시료는 560 kgf로 압축강도를 수치를 나타내었다. 압축강도 시험결과에서도 고온 산화 시험을 통해 금속지지체에 대한 물리적 강도에 있어 크게 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 상기 수행된 가혹한 고온 산화 분위기 조건에서도 초기 금속지지체에 대한 물리적 특성 변화가 거의 없음을 따라 본 연구에 사용된 저가형 금속지지체는 제철산업 소결공정에서의 새로운 형태 탈질촉매 지지체로써 강건한 열적 안정성 및 기계적 강도를 가짐을 확인할 수 있었다.

3.2. 금속지지체 코팅층 부착력 분석

금속지지체 표면에 촉매슬러리를 균일하고 견고하게 코팅하기 위하여 선행연구를 통해 촉매슬러리 제조 및 코팅공정에 대한 최적화 연구를 수행하였고, 바인더, 분산제, pH 조절제 등 첨가제 물질 및 혼합 비율이 촉매슬러리가 금속지지체 표면에 코팅 시 중요한 인자임을 보고하였다[4-6]. 특히, 금속지지체 표면과 촉매의 부착력이 반응활성 및 장기 안정성에 영향을 미치는 가장 중요한 인자로 확인되었다[4-6]. 최적화된 촉매슬러리 제조 및 코팅기술을 통해 압연 금속 시트(50 × 100 mm) 및 금속지지체(30 × 30 × 30 mm)에 촉매슬러리를 코팅하고 건조 및 소성하여 제조하였고, 제조된 샘플들은 금속지지체 표면에 코팅된 촉매 부착력을 평가하기 위하여 내마모 시험 및 굽힘 시험을 수행하였다. 이러한 연구는 발전소, 제철소, 소각장 등 제조산업 현장에서 배출되는 배기가스 내에 포함된 플라이 애쉬(fly ash) 등 입자상 물질들과의 물리적 충돌로 인해 탈질촉매가 침식(erosion)되어 촉매 활성이 감소되는 원인으로 작용하기 때문에 반드시 고려되어야 한다. 따라서, 제조산업 배출가스 내 입자상 물질과의 충돌에 의한 금속지지체 코팅층의 침식을 분석함으로써 산업현장에서 금속지지체 코팅층에 대한 효율적인 교체·유지·보수·관리하는 중요한 정보를 얻을 수 있을 것이다[16].

상기 언급한 최적화 코팅 방법으로 제작된 압연 금속 시트와 금속지지체의 두 가지 시료는 특수 고정용 홀더에 장착하여 내마모 시험기 내부에 고정하였다. 그리고 내마모 시험기 내부는 제철산업 소결공정과 유사한 환경을 조성하기 위하여 SiO₂ #6 (토출량 3 kg h⁻¹)를 10 m s⁻¹ 선속도로 30 min간 내마모 시험

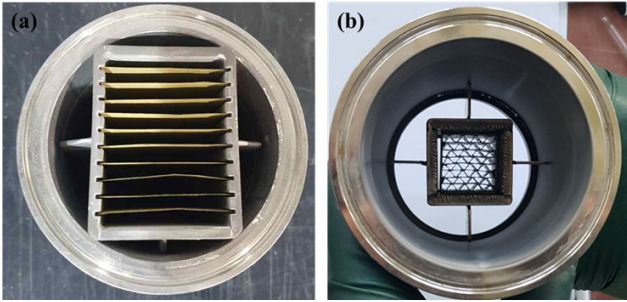


Figure 4. Air jet erosion test equipment for the SCR catalyst coated on the plate and metallic monolith.

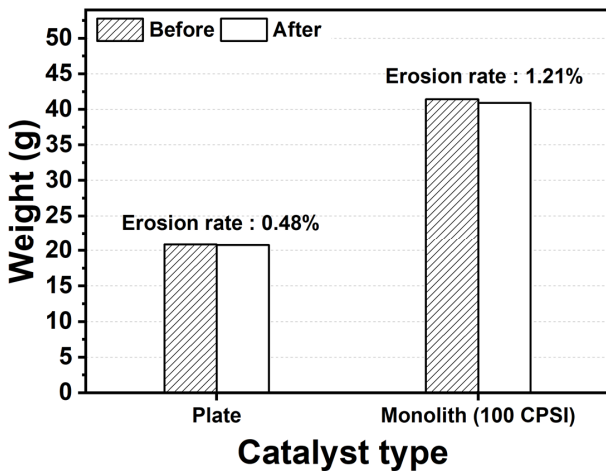


Figure 5. Erosion rate and weight loss of SCR catalyst coated on the plate and metallic monolith by undergoing air jet erosion test.

을 3회 실시하였다(Figure 4). 두 가지 시료에 대한 각각의 내마모율은 Equation (1)을 이용하여 계산된 3회 결과치에 대한 평균값을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5 결과에서 보는 바와 같이, 내마모 시험 전후의 두 가지 시료에 대한 무게 변화는 압연 금속 시트 0.48%, 금속지지체는 1.21%로 내마모 시험을 통한 무게 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 특히 금속지지체에 있어서 내마모율이 높게 나타난 이유는 3차원 입체구조 형태로 인해 연마재가 기공을 통과할 시에 내벽과의 충돌 횟수가 많았기 때문에 상대적으로 높은 내마모율을 나타낸 결과로 판단되었다. 하지만 금속지지체 코팅층매에 대한 내마모율 결과를 바탕으로 최적화된 촉매슬러리 코팅방법에 의해 촉매가 금속지지체 표면에 매우 견고하게 부착되어 있음을 내마모 시험 결과로부터 확인할 수 있었다.

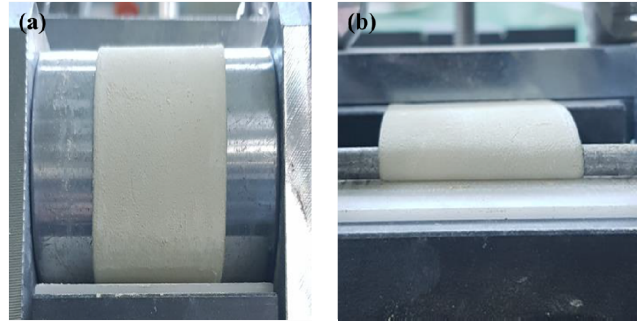


Figure 6. Cylindrical mandrel bending test for SCR catalyst coated on metallic monolith with different mandrel diameters ((a) 32 mm and (b) 5 mm).

그리고, 탈질층매가 코팅된 압연 금속 시편을 각각 32와 5 mm 직경의 만드렐을 이용하여 표준방법인 DIN EN ISO 1519 기준으로 코팅된 층매가 얼마나 견고하게 부착되어 있는지 확인하기 위한 굽힘 시험을 진행하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이, 최적화된 방법으로 탈질층매가 코팅된 압연 금속 시편에 대한 굽힘 시험에서도 아주 미미한 수치인 0.15% 무게 감소율을 보였고, 또한 금속지지체 표면에 부착된 층매에 균열이나 탈락 없이 견고하게 코팅되어 있음을 이미지 결과를 통해 확인할 수 있었다. 이러한 내마모 시험 및 굽힘 시험 결과를 바탕으로, 금속지지체 코팅층매가 외부로부터 물리적 충격에서도 코팅된 층매가 균열이나 탈락 없이 견고하게 금속지지체 표면에 부착되어 장기적으로 안정적인 층매 성능을 유지할 수 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 촉매슬러리 제조공정 및 코팅기술을 대용량 자동화 코팅장치(Figure 1)에 적용하여 상용급 금속지지체 코팅층매(150 × 150 × 300 mm, 100 CPSI)를 제조하였으며, 제조된 금속지지체 코팅층매에 대한 표면 이미지를 통해 촉매슬러리가 일정한 두께로 균일하게 코팅되어 있음을 확인할 수 있었다(Figure 7). 따라서 압연 금속 시트 및 금속지지체(30 × 30 × 30 mm)에 적용된 최적 코팅기술을 바탕으로 상용급 크기의 금속지지체(150 × 150 × 300 mm)에도 동일 조건으로 촉매슬러리를 균일하고 안정하게 코팅하는 기술을 확보할 수 있었다.

3.3. 금속지지체 코팅층매의 활성평가

앞서 제시된 우수한 금속지지체 탈질 코팅층매에 대한 탈질 성능을 평가하기 위하여 현장 모사가스를 기반으로 마이크로 반응기와 준파일럿 반응기를 활용하여 성능평가를 수행하였

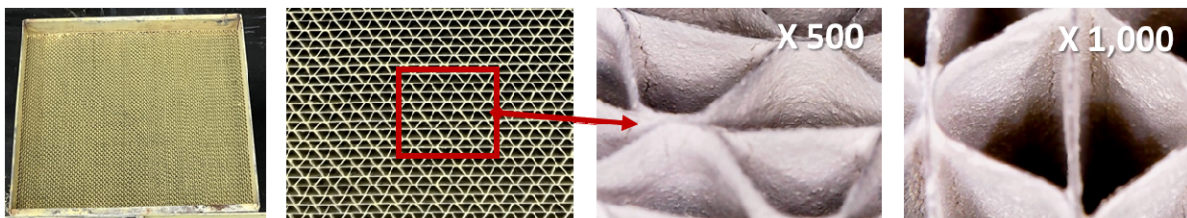


Figure 7. The photo and microscope images of the surface of SCR catalyst coated metallic monolith.

다. 이때 반응가스 조성은 제철산업 소결공정 배기가스 조성과 동일한 모사가스 분위기(NO 300 ppm, NH_3 300 ppm, SO_2 100 ppm, H_2O 10%, O_2 15%, balance gas N_2)하에서 $5,000 \text{ h}^{-1}$ 의 공간속도로 가스 유량을 조절하여 탈질 성능평가를 실시하였다. 특히, 반응 온도별 및 촉매 코팅량에 따른 탈질 성능평가는 $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}$ 크기의 금속지지체를 활용하여 마이크로 반응기에서 성능평가를 하였고, 준파일릿 반응기에서는 $150 \times 150 \times 300 \text{ mm}$ 크기의 상용급 금속지지체 코팅촉매를 사용하여 기존 세라믹 허니컴 촉매와의 성능 비교를 수행하였다.

우선적으로 금속지지체 코팅촉매가 현장 모사가스 분위기에 서의 탈질 성능을 확인하기 위하여 $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}$ 크기의 금속지지체 코팅촉매에 대한 반응온도별 질소산화물 전환율을 분석하여 동일 크기($30 \times 30 \times 30 \text{ mm}$)의 세라믹 허니컴 촉매와 비교를 통해 촉매 성능평가를 수행하였다. 동일한 방법으로 금속지지체($30 \times 30 \times 30 \text{ mm}$)에 촉매슬러리를 코팅하고 건조·소성하였고, 이때 코팅된 촉매량은 약 85 g L^{-1} 임을 확인하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이, 고온영역($300 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$)에서 금속지지체 코팅촉매와 허니컴 촉매가 거의 유사한 약 95% 이상의 질소산화물 전환율을 나타내었으나, 저온영역($200 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$)에서는 금속지지체 코팅촉매가 허니컴 촉매보다도 우수한 질소산화물 전환율을 나타내었다. 이는 금속지지체가 가지는 우수한 열전달 효율로 인해 세라믹 재질의 허니컴 촉매보다도 저온영역에서 촉매 활성이 높게 나타난 결과로 보인다.

그리고 본 연구에서 사용된 금속지지체에 코팅된 촉매량에 따른 탈질 성능에 미치는 영향과 촉매 코팅량을 최적화하기 위한 연구를 수행하였다(Figure 9). 일반적으로 세라믹 허니컴 촉매는 약 150 g L^{-1} 정도 탈질 촉매가 코팅되어 있음에 따라, 본 연구에서는 금속지지체 표면에 코팅되는 촉매량을 각각 약 50, 100, 150 g L^{-1} 로 달리하여 제조하였고, 저온영역의 반응온도인 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 고정하여 모사가스 분위기로 탈질 성능평가를 수행하였다. Figure 9에서 보는 바와 같이, 금속지지체에 코팅된

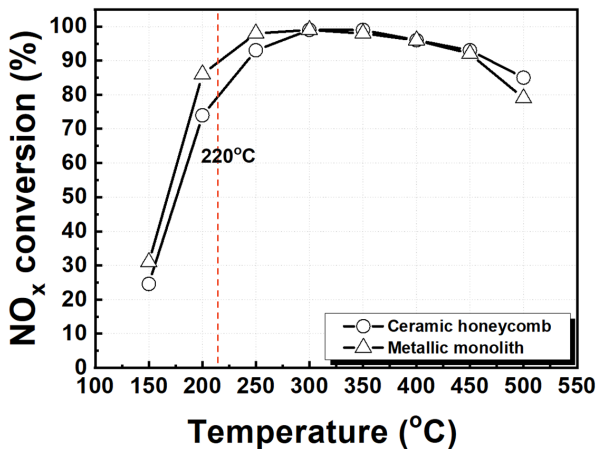


Figure 8. The results of catalytic De-NOx performance between metallic monolith coated SCR catalyst (element size : $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}$, catalyst loading amount = 85 g L^{-1}) and commercial ceramic honeycomb SCR catalyst. (reaction conditions : $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 300 \text{ ppm}$, $[\text{SO}_2] = 100 \text{ ppm}$ $[\text{H}_2\text{O}] = 10\%$, $[\text{O}_2] = 15\%$, $\text{SV} = 5,000 \text{ h}^{-1}$).

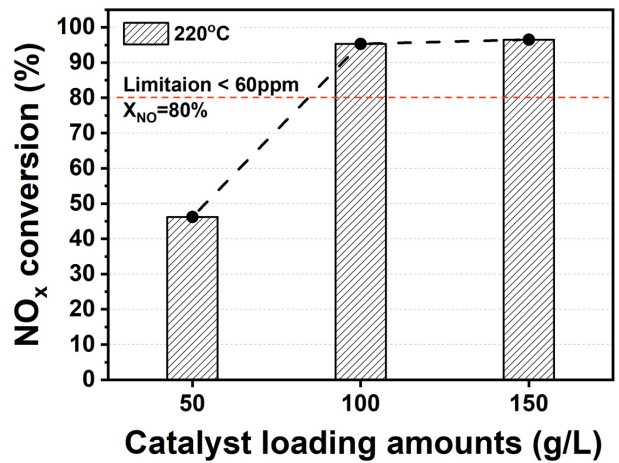


Figure 9. The results of catalytic De-NOx performance for the SCR catalyst coated on metallic monolith (element size : $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}$) as a function of catalyst loading amounts. (reaction conditions : $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 300 \text{ ppm}$, $[\text{SO}_2] = 100 \text{ ppm}$ $[\text{H}_2\text{O}] = 10\%$, $[\text{O}_2] = 15\%$, $\text{SV} = 5,000 \text{ h}^{-1}$)

촉매량에 따라서도 탈질 성능에 차이가 나타남을 확인할 수 있으며, 특히 코팅된 촉매량이 50 g L^{-1} 의 경우에는 2015년 이후 설치되는 제철·제강 탈질 설비에 대해 60 ppm 이하(질소산화물 전환율 80%)로 강화된 질소산화물 배출허용기준보다도 현저히 낮은 약 45% 전환율을 보였다. 이는 제시된 모사가스 환경에서 배출허용기준치 이상의 촉매 활성을 나타낼 수 있는 최소한의 코팅된 촉매량 미달로 인해 나타난 결과로 판단되었다. 하지만 코팅된 촉매량이 100과 150 g L^{-1} 에서는 탈질 성능이 급격하게 향상되어 질소산화물 배출허용기준을 상회하는 결과를 나타내고 있다. 따라서, Figure 9 결과로부터 코팅된 촉매량에 따라 질소산화물 전환율에 많은 영향을 주는 것을 확인할 수 있었고, 제철산업 소결공정 모사조건에서는 적어도 촉매량이 100 g L^{-1} 정도 필요한 것으로 판단된다. 또한 100과 150 g L^{-1} 의 코팅된 촉매량에 대한 질소산화물 전환율을 비교해 볼 때, 거의 유사한 결과를 나타내고 있어 고가의 촉매를 과량으로 사용하기보다는 최적 촉매 사용량을 통해 금속지지체 코팅 촉매에 대한 제조 비용을 최소화하면서도 질소산화물 배출허용기준을 만족하는 경제적인 촉매 설계가 필요할 것으로 보인다. 본 연구에서는 제철산업 소결공정에 적합한 금속지지체 코팅촉매에 대한 최적화된 연구 결과이지만, 발전소, 소각로, 보일러 등 다양한 산업에서 배출되는 배기가스 환경에서도 촉매 설계 최적화가 필요할 것이다.

앞서 진행된 $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}$ 크기의 금속지지체 코팅촉매에 대한 결과들을 바탕으로 상용급 금속지지체 코팅촉매($150 \times 150 \times 300 \text{ mm}$, 100 CPSI)를 활용하여 준파일릿 반응기를 통해 실제 현장 유사 조건으로 탈질 성능평가를 수행하였다(Figure 10). 본 결과에서는 상용 세라믹 허니컴 촉매와의 비교를 통해 금속지지체 코팅촉매에 대한 산업현장 적용 가능성을 확인하고자 하였다. Figure 10에서 보는 바와 같이, 상용 세라믹 허니컴 촉매와 금속지지체 촉매가 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 저온에서도 질소산화물 배출허용기준을 훨씬 웃도는 결과를 나타내었다. 그

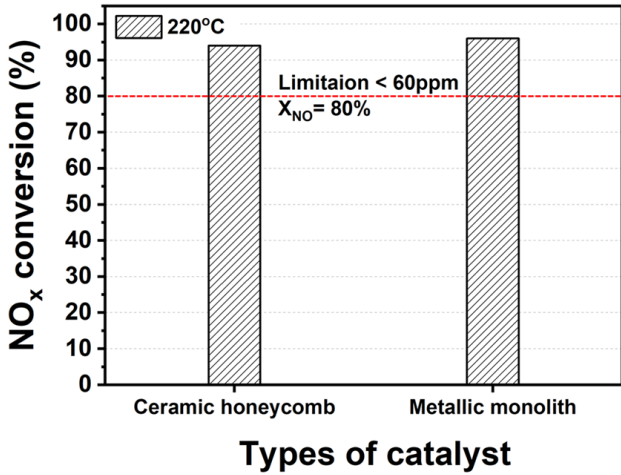


Figure 10. The results of catalytic De-NO_x performance at low-temperature between metallic monolith coated SCR catalyst (element size : 150 × 150 × 300 mm, catalyst loading amount = 102 g L⁻¹) and commercial ceramic honeycomb SCR catalyst. (reaction conditions : [NO]=[NH₃]=300 ppm, [SO₂]=100 ppm [H₂O]=10%, [O₂]=15%, SV=5,000 h⁻¹).

리고 상기 준파일럿 탈질 성능평가를 수행하면서 상용 세라믹 허니컴 촉매와 금속지지체 코팅촉매에 대한 압력강하에 대한 분석도 동시에 수행하였다. Table 2에서 보는 바와 같이, 금속지지체의 압력강하는 25.3 mmH₂O, 허니컴 촉매는 40.8 mmH₂O의 수치를 보였으며, 두 촉매에 대한 압력강하 차이는 약 15.5 mmH₂O로 큰 차이를 나타내었다. 두 촉매 간의 압력강하 차이에 대한 결과를 분석하기 위하여 이미지 분석을 통해 전면 개방율을 계산하였고, 금속지지체는 85.2%, 허니컴 촉매는 64.1%의 수치를 각각 얻을 수가 있었다(Figure 11). 이러한 결과는 얇은 압연금속으로 제작된 금속지지체의 전면 개방율이 동일 면적 대비 상용 세라믹 허니컴 촉매에 비해 높았으며, 이는 상용 세라믹 허니컴 촉매 대비 배기가스 유동 저항을 최소화함에 따라 상대적으로 낮은 압력손실을 가질 수가 있었다.

본 연구에서 제시된 결과들을 바탕으로, 물리화학적 특성이 우수한 금속지지체 코팅촉매는 최소량의 촉매를 사용하면서도 기존 세라믹 허니컴 촉매 대비 동등 이상의 탈질 성능을 보였다. 또한 압연금속으로 고밀도 셀의 금속지지체 제작이 가능함에 따라 상대적으로 넓은 비표면적을 통해 크기를 최소화할 수 있어 콤팩트하고 소형화된 SCR 반응기 적용이 가능해진다. 따라서 본 연구를 통해 탈질 촉매 시장에서 금속지지체 코팅촉매 적용에 대한 가능성을 확인할 수 있었으며, 발전소, 제철소, 소각장, 선박, 건설기계 등 다양한 산업의 탈질 촉매 시장으로 진

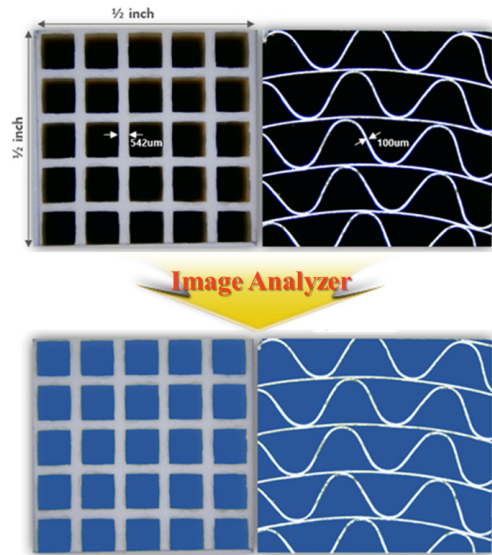


Figure 11. The results of the open frontal area for the ceramic honeycomb SCR catalyst and metallic monolith coated SCR catalyst by image analyzer.

출이 가능할 것으로 전망된다.

4. 결론

본 연구에서는 최근 사업장 질소산화물 배출허용기준 강화에 따라 다량 배출사업장 중 하나인 제철소에 대한 질소산화물 배출허용기준 이하로 만족하기 위해 개발된 금속지지체 코팅촉매의 제철산업 현장 적용 가능성을 판단하고자 하였다. 금속지지체의 고온 산화 시험을 통해 표면산화에 의한 무게 변화는 0.07%로 거의 변화가 없었으며, 압축강도 또한 변화가 없음을 따라 강건한 열적 안정성 및 기계적 강도를 가짐을 확인할 수 있었다. 금속지지체 코팅촉매는 최적화된 촉매슬러리 코팅방법을 통해 제조하여 내마모 시험과 굽힘 시험을 통해 코팅된 촉매가 균일하고 강건하게 부착되어 있음을 확인하였다. 이러한 최적화된 촉매슬러리 제조 및 코팅기술이 적용된 금속지지체 코팅촉매는 우수한 열전달 효율성으로 인해 허니컴 촉매보다도 저온영역(200~250 °C)에서도 우수한 질소산화물 전환율 약 85~95%를 나타내었다. 또한 금속지지체 표면에 코팅되는 촉매량에 따라 탈질 성능에 차이가 발생하는 것을 확인하였고, 적어도 100 g L⁻¹의 촉매가 코팅된 금속지지체 코팅촉매가 220 °C의 저온에서도 약 95%의 우수한 탈질 성능을 보였다. 본 결과를 통해 소결공정 모사환경에서의 최적 촉매량 확인하였고, 경제적인 금속지지체 코팅촉매에 대한 설계인자를 도출할 수

Table 2. The comparison of NO_x conversion and pressure drop for the ceramic honeycomb SCR catalyst and metallic monolith coated SCR catalyst

Catalyst	CPSI	Temperature (°C)	X _{NO} (%)	Pressure drop (mmH ₂ O)	OFA (%)
Ceramic honeycomb	100	220	94.3	40.8	64.1
Metallic monolith	100	220	96.2	25.3	85.2

있었다. 이러한 결과들을 바탕으로 상용급 금속지지체 코팅 촉매에 대한 제철산업 모사환경 하에서의 준파일럿 탈질 성능평가를 수행하였고, 기존 상용 세라믹 허니컴 촉매 대비 67%의 촉매 코팅량으로 220 °C의 저온에서 허니컴 촉매보다도 우수한 탈질 성능을 나타내었다. 그리고 압연금속으로 제작된 금속지지체 코팅촉매는 세라믹 허니컴 촉매(64.1%) 대비 85.2%의 높은 전면 개방율로 인해 상대적으로 압력강하가 적음을 확인하였다. 이러한 결과들을 바탕으로 물리화학적 특성이 우수한 금속지지체 코팅촉매는 최소량의 촉매 사용을 통해 기존 허니컴 촉매 대비 저온영역에서 우수한 탈질 성능을 보임을 확인하였다. 또한 넓은 비표면적을 가지는 고밀도 셀의 금속지지체 적용을 통해 콤팩트하고 소형화된 SCR 시스템 설계를 통한 효율적 공간 활용이 가능한 장점을 가진다. 따라서 본 연구를 통해 금속지지체 코팅촉매가 발전소, 제철소, 소각장, 선박, 건설 기계 등 다양한 산업의 SCR 촉매시장에서 상업화가 가능할 것으로 전망된다.

감사

본 연구는 산업통상자원부의 제조분야미세먼지감축을위한 공정맞춤형실용화기술개발 사업(과제번호 : 20005690)으로 수행하였음.

References

- Lim, D.-H., Choi, J. H., and Lee, C.-H., "Industrial-customized Low-temperature De-NO_x Technology," *News Inf. Chem. Eng.*, **38**(3), 296-302 (2020).
- Chae, T., "Study on Operating Characteristics for NO_x Reduction in Ultra Low NO_x Burner Combustion Using 80 kW Furnace," *Clean Technol.*, **26**(3), 211-220 (2020).
- Roy, S., Hegde, M. S., and Madras, G., "Catalysis for NO_x Abatement," *Appl. Energy*, **86**(11), 2283-2297 (2009).
- Jeong, H., Kim, T., Im, E., and Lim, D.-H., "Optimum Synthesis Conditions of Coating Slurry for Metallic Structured De-NO_x Catalyst by Coating Process on Ship Exhaust Gas," *Clean Technol.*, **24**(2), 127-134 (2018).
- Jeong, H., Jung, K., Hwang, S., and Lim, D.-H., "A New Feature of Metallic Foam Structured Catalyst Prepared by Slurry Coating for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide with Ammonia," *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **10**(9), 1257-1261 (2018).
- Pratt, A. S., and Cairns, J. A., "Noble Metal Catalysts on Metallic Substrates," *Platin Metals Rev.*, **21**(3), 74-83 (1977).
- Almeida, L. C., Echave, F. J., Sanz, O., Centeno, M. A., Arzamendi, G., Gandía, L. M., Sousa-Aguar, E. F., Odriozola, J. A., and Montes, M., "Fischer-Tropsch Synthesis in Microchannels," *Chem. Eng. J.*, **167**(2-3), 536-544 (2011).
- Montebelli, A., Visconti, C. G., Groppi, G., Tronconi, E., Cristiani, C., Ferreira, C., and Kohler, S., "Methods for the Catalytic Activation of Metallic Structured Substrates," *Catal. Sci. Technol.*, **4**(9), 2846-2870 (2014).
- Ciambelli, P., Palma, V., and Palo, E., "Comparison of Ceramic Honeycomb Monolith and Foam as Ni Catalyst Carrier for Methane Autothermal Reforming," *Catal. Today*, **155**(1-2), 92-100 (2010).
- Giani, L., Groppi, G., and Tronconi, E., "Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(14), 4993-5002 (2005).
- Montebelli, A., Visconti, C. G., Groppi, G., Tronconi, E., Kohler, S., Venvik, H. J., and Myrstad, R., "Washcoating and Chemical Testing of a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for the Methanol Synthesis over Copper Open-Cell Foams," *Appl. Catal., A*, **481**, 96-103 (2014).
- Katheria, S., Deo, G., and Kunzru, D., "Washcoating of Ni/MgAl₂O₄ Catalyst on FeCrAlloy Monoliths for Steam Reforming of Methane," *Energy Fuels*, **31**(3), 3143-3153 (2017).
- Truter, L. A., Makgwane, P. R., Zeelie, B., Roberts, S., Böhringer, W., and Fletcher, J. C. Q., "Washcoating of H-ZSM-5 Zeolite Onto Steel Microreactor Plates - Filling the Void Space Between Zeolite Crystallite Agglomerates Particles," *Chem. Eng. J.*, **257**, 148-158 (2014).
- Kryca, J., Iwaniszyn, M., Piątek, M., Jodlowski, P. J., Jędrzejczyk, R., Pędrys, R., Wrobel, A., Łojewska, J., and Kolodziej, A., "Structured foam Reactor with CuSSZ-13 Catalyst for SCR of NO_x with Ammonia," *Top Catal.*, **59**(10), 887-894 (2016).
- Liu, Y., Xu, J., Li, H., Cai, S., Hu, H., Fang, C., Shi, L., and Zhang, D., "Rational Design and *in situ* Fabrication of MnO₂@NiCo₂O₄ Nanowire Arrays on Ni foam as High-performance Monolith de-NO_x Catalysts," *J. Mater. Chem. A*, **3**(21), 11543-11553 (2015).
- Park, H.-C., Choi, H.-S., and Choi, Y.-S., "Numerical Study on the Erosion Characteristics of SCR Catalyst Dust by Varying its Geometrical Configuration," *J. Comput. Fluids Eng.*, **16**(2), 66-74 (2011).