

축열축매연소장치에서 휘발성유기화합물의 소각특성

송광섭, 정남조, 유상필, 이상남
한국에너지기술연구원 축매연소연구센터

Incineration Characteristic of Volatile Organic Compound in the Regenerative Catalytic Combustor

Kwang Sup Song, Nam Jo Jeong, Sang Pil Yu and Sang Nam Lee
Catalytic combustion Research Center, Korea Institute of Energy Research

서론

휘발성유기화합물(VOC)은 인체에 암을 유발시키고, 광학적 스모그와 지구온난화를 가져오므로, 이에 대한 배출 규제가 점점 강화되고 있다. 산업 공정에서 배출되는 VOC는 성분과 농도가 다양하기 때문에 여러 가지 처리(제거)방법이 사용되고 있는데, 축매연소 방식이 높은 처리효율과 저렴한 운전비 등으로 많이 사용되고 있다[1]. 화염연소 장치에서는 화염의 온도를 750°C 이상으로 유지해야 안정된 연소를 얻을 수 있지만, 축매연소 장치에서는 연소실(축매 층)의 온도를 350°C 정도로 유지하여도 완전연소가 가능하다[2-3]. 하지만, VOC를 축매연소 반응시켜 처리하기 위해서는 연소 반응온도까지 가열시키는 것이 중요하다. 이와 같이 반응온도까지 VOC를 가열시키는데 필요한 열을 최소화하기 위해 축열연소 시스템이 도입된다.

축열연소장치(Reverse flow reactor)는 반응열 발생이 적은 발열반응에서 열효율을 향상시키기 위해 Motros 등[4]이 제안하였고, 다양한 반응에 대해 연구하였다[5-7]. 장치의 구성은 연소실과 두 개 이상의 축열실로 구성되어 있는데, 하나의 축열실을 기준으로 살펴보면 주기적으로 유체의 흐름이 바뀌면서 연소배기가스에서 축열재로 열이 저장되는 과정과 축열재에 저장된 열이 유입되는 가스를 가열하는 과정이 반복된다. 이와 같이 축열연소장치의 특징은 반응에 의해 발생된 열이 축열 매체를 통해 유입되는 가스에 직접 전달되도록 함으로서, 반응물이 일정온도 이상 되어야만 반응이 진행되는 축매반응에서 열효율을 높일 수 있도록 한 것이다. 지금까지 축열축매소각에 대한 연구는 주로 프로판으로 만든 모사 VOC를 이용하여 실험한 결과이거나, 컴퓨터 시뮬레이션을 이용하여 이를 예측한 연구가 대부분이다. 하지만 실제 공정에서 사용되는 용제는 주성분이 톨루엔으로 되어 있고, 이에 따라 배출되는 VOC도 톨루엔이 주성분으로 되어 있다. 실제 축매연소 반응은 반응물과 사용되는 축매에 따라 연소반응 특성이 달라지기 때문에 장치를 설계하는데 있어서 연소축매와 연계하여 공정에서 배출되는 톨루엔으로 만든 모사 VOC를 이용한 실험결과가 더 유용하다. 특히, 공정에서 발생하는 VOC를 완전히 소각 처리할 수 있도록 축열연소장치의 제어모드 설정 및 축매 층의 온도 변화에 따른 축열연소장치의 운전 특성 등을 파악하는데 효과적일 것으로 판단된다.

본 연구에서는 산업 생산 현장에서 배출되고 있는 VOC를 효과적으로 처리할 수 있는 장치를 개발하기 위해, 백금이 담지된 하니컴 축매 상에서 톨루엔의 연소반응 특성을 분석하고, 하니컴 축열재와 백금 담지 하니컴 축매를 이용하여 축열축매소각 장치를 제작하고, 톨루엔으로 만든 모사 VOC를 이용하여 축열 축매연소 반응 특성을 조사하였다.

실험

본 연구에서 사용한 축열축매소각장치는 연소축매, 축열재, 보조열 공급장치로 구성된 연소실, 모사 VOC 제조 및 공급장치, 시스템 제어 및 분석장치로 구성되어 있다. 연소실은 직렬형으로 중앙에 보조 열 공급장치가 설치되어 있고, 양끝에 밸브를 설치하여 흐름

을 바꿀 수 있도록 하였다. 연소촉매는 코디어라이트 하니컴에 백금을 담지(2.3 g-Pt/l)하여 사용하였고, 축열재는 코디어라이트 하니컴(200 cpi)을 그대로 사용하였다. 연소촉매 및 축열재로 사용한 하니컴은 크기가 150x150x50 mm이다. 이것을 쌓아서 규정된 두께의 하니컴 축열재를 구성하였다. 보조 열 공급장치는 표면연소 버너와 연료인 도시가스를 자동의 공급할 수 있도록 구성되어 있으며, 축열촉매소각장치를 초기에 예열할 때 사용되었고, VOC의 농도가 낮아 시스템이 안정화되지 않을 때 추가 열을 공급하여 시스템이 안정화 되도록 하였다. 모사 VOC는 톨루엔과 공기를 이용하여 만들었다. 간접가열 방식으로 일정한 온도(40°C)로 유지된 밀폐용기에 톨루엔을 1/3 정도 넣고, 하부에서 공기 기포가 발생되도록 하여 톨루엔이 포화된 가스를 만든다. 이 가스를 일정 유량의 공기와 혼합하여 규정된 농도의 모사 VOC를 만들었다. 축열촉매소각장치의 운전에서 유체 흐름의 전환은 시스템의 안정적인 운전을 위해 매우 중요하므로, 출구 측의 온도가 정해진 온도에 도달하면 유체의 흐름이 자동적으로 바뀌도록 하였다. 축열재의 온도를 측정하기 위해 열전대를 14개 설치하였고, 하이브리드 기록계와 컴퓨터를 이용하여 5초 간격으로 측정 기록하였다.

축열재의 예열에 따른 VOC 소각 특성변화를 고찰하기 위한 예열실험은 같은 유량의 공기를 흘려보내면서 촉매사이에서 설치된 연소기를 이용하여 열(도시가스 연소열)을 공급하여 축열재의 온도를 상승시킨 반면, 휘발성유기화합물의 축열촉매소각 실험은 외부로부터 열의 공급 없이 모사 VOC가 갖고 있는 연소열에 의해 시스템이 운전되도록 하였다. 연소열 공급은 촉매 층의 온도를 상한온도(350°C)와 하한온도(200°C)를 설정하고, 이 온도범위 내에서 연소열이 공급되도록 하였다. 촉매를 보호하기 위해 촉매의 상한온도를 설정하였고, VOC가 안정적으로 연소되도록 하한온도를 설정하였다. 휘발성유기화합물은 GC 또는 THC(Total hydrocarbon)분석기(Horiba)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

축열 촉매연소 장치에서 사용한 백금 담지 하니컴 촉매 상에서 톨루엔의 연소반응 특성을 살펴보기 위해, 먼저 고정층 반응기에서 반응온도 및 톨루엔의 농도 변화에 따른 반응속도를 측정하였다. Fig. 1은 크기가 20x20x20 mm인 백금 담지 하니컴 촉매에 공간속도를 30,000/hr로 일정하게 유지하고 온도에 따른 반응속도의 변화를 전환율로 나타내었다. 모사가스의 온도가 120°C 되면 반응이 개시됨을 알 수 있었고, 완전연소 반응온도는 농도에 따라 달라짐을 알 수 있었다. 또한 일정한 온도에서 톨루엔의 농도 증가에 따른 전환율이 반비례하여 감소하는 것으로부터, 백금 촉매 상에서 톨루엔이 촉매연소 반응속도는 농도에 관계없이 일정한 것으로 판단된다. 따라서 VOC 처리장치의 설계에서 촉매 부피는 발생하는 톨루엔의 양과 촉매 층의 온도에 의해 결정할 수 있을 것으로 판단된다.

축열 촉매연소장치를 이용한 VOC의 처리 특성은 톨루엔으로 만든 모사가스를 이용하여 분석하였다. 축열재와 촉매 층을 통과하는 유체 흐름을 정 방향과 역 방향으로 구분하고 시스템의 운전과정을 설명하면 다음과 같다. 먼저 정 방향흐름으로 모사VOC를 흘려보내면서 연소열을 공급하면, 이 열이 한쪽의 축열재(A)를 가열시키는데, 시간이 지남에 따라 축열재의 온도와 축열재 끝단을 지나는 유체의 온도가 상승한다. 일정시간이 지나 축열재를 통과한 유체의 온도가 규정된 온도(대부분의 경우 45°C)로 되면 유체의 흐름이 역 방향으로 바뀐다. 유체의 흐름이 역 방향으로 바뀌면, 그 동안 축열재(A)에 저장되었던 열이 유입되는 가스를 가열시키며, 이 열과 연소열이 반대측 축열재(B)를 가열한다. 유체가 계속 흐름에 따라 축열재(A)의 온도는 서서히 낮아지고, 유체로부터 축열재(B)로 공급되는 열량이 증가하며, 축열재(B)를 통과한 유체의 온도가 상승한다. 유체의 온도가 규정된 온도(45°C)가 되면 유체의 흐름은 다시 정 방향으로 바뀌고, 유체로부터 열을 공급받았던 축열재(B)가 반대로 유체에 열을 공급하고 반대측 축열재(A)는 유체로부터 열을 공급받아 온도가 상승한다. 이와 같이 유체의 흐름이 주기적으로 반복되면서 축열촉매연

소장치가 안정화된다. 모사 VOC의 유량을 $23 \text{ m}^3/\text{hr}$ 로 일정하게 유지하면서 톨루엔의 농도를 50, 100, 150, 200, 250, 300 ppm으로 변화시켰을 때, 축열축매소각 장치에서 제거되는 톨루엔의 처리효율을 Fig. 2에 나타내었다. 이때 축매 층은 길이가 200 mm 되도록 하였고, 축열재는 축매 층 양단에 300 mm 설치하였다. 그림에서 보인 바와 같이 축열축매소각장치에서 톨루엔의 처리효율은 모사 VOC의 농도에 따라 다르지만, 모든 경우에서 초기 시스템의 온도가 낮은 경우를 제외하고 95% 이상 높은 처리효율을 나타내었다. 톨루엔의 농도가 높을수록 발생하는 열량이 많아 쉽게 높은 처리효율에 도달한다. 하지만 톨루엔의 농도가 낮으면 발생하는 열량이 낮아 축매 층의 온도가 쉽게 상승되지 않으며, 이로 인해 톨루엔의 처리 효율도 낮다. Fig. 3에는 예열실험을 통하여 초기 장치의 시동에서 시스템이 안정화될 때까지 에너지 소비량을 나타낸 것이다. 운전초기에 장치의 가열에 많은 열이 필요하고, 시스템이 안정화되면 장치로 손실되는 열량과 연소배기가스에 의해 배출되는 열이 일정해짐을 알 수 있다.

축열축매소각 장치는 연소 후 배출되는 가스의 열량을 회수하여 활용하도록 고안된 것이지만, 장치를 안정적으로 운전하기 위해 최소한의 열량이 필요하다. 본 실험장치에서 안정적인 연소를 위해 필요한 최소 열량을 알아보기 위해 유량을 $23 \text{ m}^3/\text{hr}$ 로 일정하게 하고 모사 VOC의 농도를 변화시키면서 축매소각 하였을 때, 시스템의 안정성을 열수지식으로부터 계산하였다. 톨루엔의 농도가 100 ppm 보다 낮은 경우, 톨루엔의 연소에 의해 공급되는 열량이 작아 축열재에 많은 열을 저장시키지 못하기 때문에 축매 층으로 들어오는 모사 VOC를 축매연소 반응에 필요한 온도까지 가열시키지 못한다. 이로 인해 시스템이 불안정해지고, 예열과정에서 축적한 열을 소진한 후에는 운전되지 않았다. 톨루엔의 농도가 120~200 ppm 범위에서는 톨루엔의 연소에 의해 공급되는 열량과 시스템에서 손실되는 열량과 배기가스로 배출되는 열량이 균형을 이루어 안정적으로 운전되었다. 모사 VOC에 들어있는 톨루엔의 농도가 증가함에 따라 공급되는 열량이 증가하고 시스템의 온도가 조금씩 상승한다. 시스템의 온도가 상승하면 밸브가 바뀌는 온도에 빨리 도달하기 때문에 연소가스의 배출에 의해 증가하는 열량이 많아진다. 또한 배기가스 배출 밸브의 전환(흐름이 바뀌는)온도를 증가시키면 전환온도에 도달되는 시간이 길어지고, 이때 배출되는 가스의 온도가 높아지기 때문에 가스로 배출되는 열량을 증가시킬 수 있다.

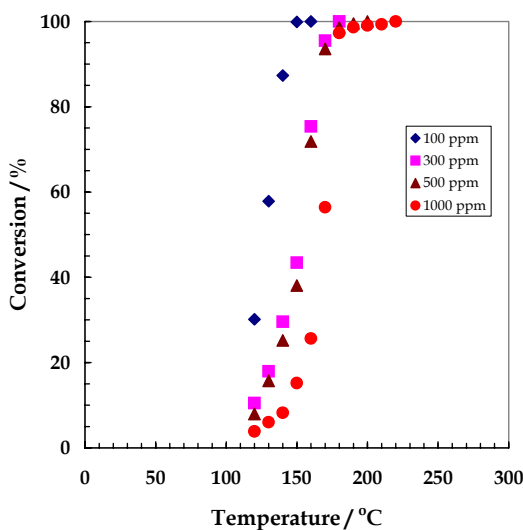


Fig. 1 Conversion curve of toluene over Pt/honeycomb. SV: 30,000/hr

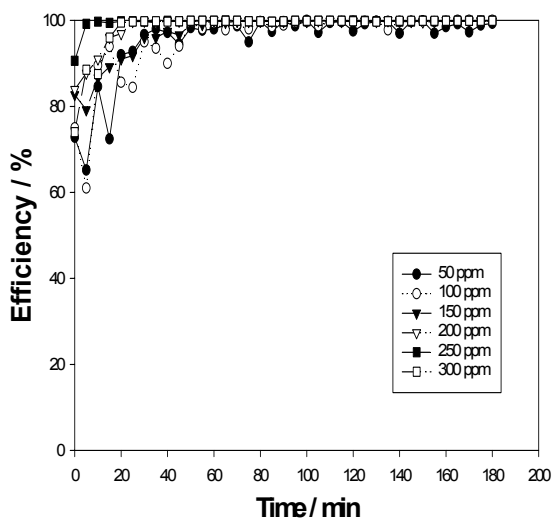


Fig. 2 Removal efficiency toluene in the regenerative catalytic combustor.

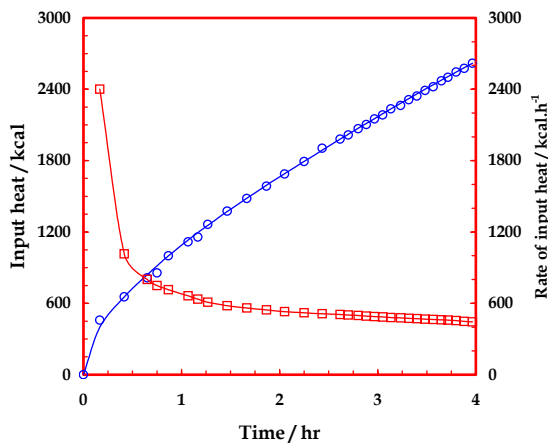


Fig. 3 Energy consumption for the regenerative catalytic combustor.

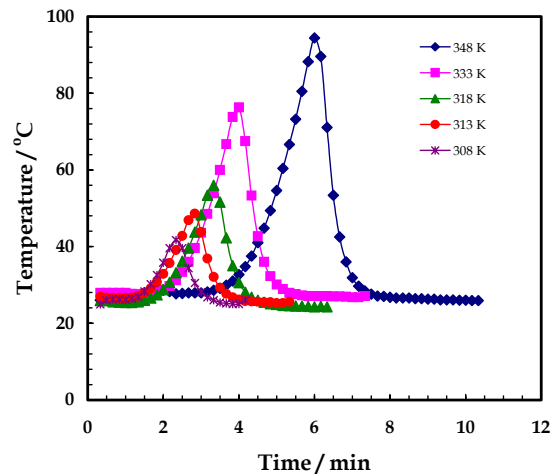


Fig. 4 Temperature change of combustion gas for 1 cycle.

축열체의 양과 밸브의 전환온도를 변화시키지 않고 모사 VOC의 톨루엔 농도를 250 ppm 이상으로 만들어 축열 촉매소각장치에 공급하면 배출되는 열량보다 VOC에 의해 공급되는 열량이 많아져서 시스템의 온도가 상승된다. 시스템의 온도가 계속 상승하여 축매의 내구 온도보다 높게되면 축매가 손상되기 때문에, 연소가스의 배출 밸브가 전환되는 온도를 높여 배출열량을 증가시켜야 한다. Fig. 4는 축열 촉매소각장치에서 밸브의 전환온도를 변화시킴에 따라 배출가스의 온도 변화와 주기를 나타낸 것이다. 그림에서 보인 바와 같이 밸브가 전환되는 온도의 상승에 따라 배출가스의 온도가 상승되었고, 이에 따라 시스템 내에 축열되는 열량이 작아짐을 확인하였다. 그러나 예상하였던 것보다 밸브의 전환온도 증가에 따른 배기가스가 갖고 나가는 열량의 증가는 크지 않았다. 그 이유는 밸브의 전환온도 증가에 따라 전환되는 주기도 길어지기 때문이다. 따라서 처리하고자 하는 VOC의 농도가 높은 경우에 시스템의 온도를 낮추어 축매를 보호하기 위해서는 중심부에 열회수 시스템이 설치되어야 됨을 알 수 있었다.

감사

본 연구는 기본연구사업과 과학기술부 국가지정연구실사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Moretti, E. C. and Mulkhopadhyay, N.: *Chem. Eng. Progress*, **89(7)**, 20 (1993).
2. Pfefferle, L.D. and Pfefferle, W.C., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**, 219 (1987).
3. Hermia, J. and Vigneron, S.: *Catal. Today*, **17**, 349 (1993).
4. Matros, Y. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2097 (1993).
5. Matros, Y. S. and Bunimovich, G. A.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38(1)**, 1 (1996).
6. Zufle, H. and Turek, T.: *Chem. Eng. Processing*, **36**, 327 (1996).
7. Cittadini, M., Vanni, M., Barresi, A.A. and Baldi G.: *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1443 (2001).