

## CT11) 석탄화력발전소 배기가스를 이용한 $V_2O_5/TiO_2$ 계열 하니콤 촉매의 내구성 연구

### Long-term Stability of the $V_2O_5/TiO_2$ Honeycomb Catalyst in Flue Gas from Coal Fired Power Plant

이 인 영 · 김 동 화 · 이 정 빈 · 엄 희 문 · 지 평 삼

한국전력공사 전력연구원 발전연구실

#### 1. 서 론

보일러와 같은 고정원에서 배출되는 질소산화물을 제거하기 위한 후처리 기술인 선택적촉매환원공정(SCR: Selective Catalytic Reduction)은 안정적이며 탈질효율이 높아 상업적으로 가장 많이 이용되고 있다(Bosch, 1988). 본 연구팀은 가격 및 성능 측면에서 외국산 상업용 촉매와 경쟁할 수 있는 국산 SCR 촉매의 개발을 위하여 국내에서 안료용으로 생산되는  $TiO_2$ 를 촉매의 담체로 이용,  $V_2O_5/TiO_2$  하니콤 촉매를 제조하여 촉매의 활성 및 특성을 연구 중에 있다(이정빈, 1999). 본 연구에서는 개발중인 촉매를 이용하여 상업용 촉매가 지녀야 하는 가장 중요한 성질인 촉매의 마모나 활성저하에 대한 내구성을(Janssen, 1993 and Blanco, 1996) 알아보기 위하여 실제 석탄화력발전소의 배기가스 조건하에서 장시간 노출시켜 활성저하의 정도, 마모율 및 피독 정도를 고찰하였다.

#### 2. 연구 방법

본 연구에서는 개발중인 질소산화물 제거용  $V_2O_5/TiO_2$  계열의 하니콤 촉매의 내구성을 알아보기 위하여 실제 석탄화력발전소의 보일러의 과열기(super heater)와 공기예열기(air preheater) 사이에 촉매(2.54cm x 2.54cm x 5cm x 10개) sampling module을 설치하여 배기가스 조건하에서 장기간(2,400시간) 노출시킨 후 촉매의 물리적, 화학적 변화를 알아보았다. 촉매의 질소산화물 제거에 대한 활성을 알아보기 위하여 노출시간에 따라 촉매를 채취하여 반응시험을 실시하였으며, 장시간 노출된 촉매의 원소분석을 실시하여 피독 물질의 침적 양을 조사하였다. 촉매의 분진등에 의한 물리적 침식정도를 알아보기 위하여 외국의 상용촉매와 함께 실 배기가스 조건에서 노출시켜 마모도를 비교 시험하였으며, EPMA 분석을 통하여 활성물질의 마모도를 알아보았다.

#### 3. 결과 및 고찰

##### 가. 반응성시험

석탄화력발전소의 실배기가스 조건하에서 장시간 노출된 SCR촉매의 시간에 따른 활성을 알아보기 위하여 시간 별로(0시간, 800시간, 1,600시간, 2,400시간) 촉매를 채취하여 활성의 변화를 고정층 반응기에서 시험하였다. 시험은 공간속도 100,000/hr, 산소농도 5%, NO 500ppm,  $NH_3$  500ppm의 반응조건에서 실시되었다. 시험결과, 그림 1과 같이 2,400시간까지 노출시간에 따라 촉매활성은 변화되지 않고 90%이상의 높은 탈질율을 유지하였다.

##### 나. 촉매의 성분변화

촉매가 배기가스 중에 장시간 노출될 경우, 황이나 알칼리금속등이 촉매의 표면에 침적해 촉매독으로 작용하여 촉매의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 본 실험에서는 노출시간에 따라 촉매에 침적된 성분을 알아보기 위하여 ICP(Flame-EOP, 독일 spectro사)를 사용하여 원소분석을 실시하였다. 분석결과 황 성분은 노출시간에 따라 증가하였다. 알칼리 금속인 K, Na의 침적도와 알칼리토 금속인 Ca의 침적도는 황성분과 마찬가지로 노출시간에 따라 침적량이 증가하였다. 이와 같이 촉매 피독물질은 시간의 증가에 따라 침적량이 증가하였으나, 1,600시간 동안 침적된 양은 앞에서 실시한 활성시험에서 알 수 있듯이 반응성에 영향을 줄 수 있는 정도는 아니었다.

##### 다. 촉매의 마모

그림 2는 800시간동안 실배기가스에 촉매를 노출시킨 후, 마모에 의한 각 촉매들의 질량의 변화를 나

타넨 그림으로 KEPCO A, Commercial C, Commercial D, KEPCO B, cordierite의 순으로 질량이 감소함을 알 수 있다. 카오린을 첨가한 KEPCO A촉매보다는 첨가하지 않은 KEPCO B촉매가 마모에 대한 내구성이 우수함을 알 수 있었으며, KEPCO B 촉매는 상용촉매와 비교하여 마모도에 있어 동등한 성능을 보여주는 것을 알 수 있었다. 활성물질을 알아보기 위해 실시한 EPMA 분석결과, TiO<sub>2</sub>에 깊숙히 침투한 바니디아는 촉매의 마모에도 불구하고 촉매 표면에 고루 분포한 반면 텅스텐은 촉매의 표면에 분포하고 있어 촉매의 마모에 따라 많이 침식된 결과를 보였다.

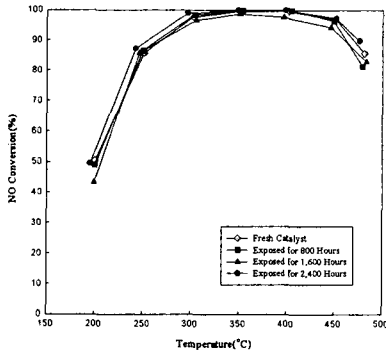


Fig. 1. Effect of reaction temperature on NO conversion in fixed-bed reactor : Space Velocity=100,000/hr, NO=500ppm, NH<sub>3</sub>=500ppm, O<sub>2</sub>=5.0%

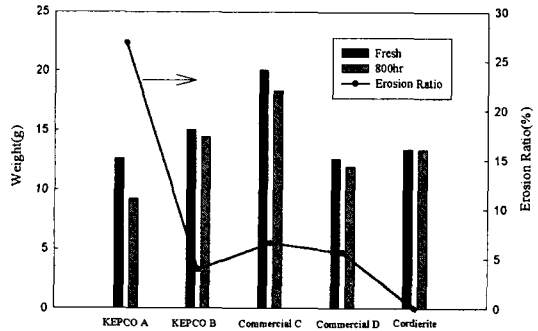


Fig. 2. Change of weight by erosion

### 참고 문헌

- Bosch, H. and F. Janssen (1988) Catalytic reduction of nitrogen oxides—a review on the fundamentals and technology, Catalysis Today, Vol 2
- 이정빈 (1999) “환경공학기술개발사업(G-7), 배연탈황탈질동시처리기술, 2단계 3차년도 연차보고서” 한국전력공사 전력연구원.
- Janssen, F. and R. Meijer (1993) Quality control of DENO<sub>x</sub> catalyst, Catalysis Today, Vol 16
- Blanco, J., P. Avila, A. Bahamonde, M. Yates, J. L. Belinchon, E. Medina, and A. Cuevas (1996) Influence of the operation time on the performance of a new SCR monolithic catalyst, Catalysis Today, Vol 27