

GA1) 석탄화력발전소 질소산화물 제거를 위한 압출성형 SCR 촉매의 제조 및 활성

Preparation and Activity of the Extruded SCR Catalyst for NOx Reduction in Coal Fired Power Plant

이인영 · 김동화 · 이정빈 · 김우영

한국전력공사 전력연구원 발전연구실

1. 서 론

질소산화물(NOx) 제거기술 중, 선택적촉매환원(Selective Catalytic Reduciton: SCR)공정은 배기가스 중에 포함되어 있는 질소산화물을 암모니아와 촉매상에서 반응시켜 무해한 질소와 물로 전환하는 기술로 높은 탈질을 및 안정적인 기술로 인하여 상업적으로 널리 이용되고 있다(Bosch, 1988). 귀금속촉매, Cu/Zelite 촉매 및 V_2O_5/TiO_2 등 다양한 촉매들이 SCR 공정에 적용되는데 V_2O_5/TiO_2 촉매가 높은 활성과 황 등 피독 물질에 대한 우수한 내구성으로 인하여 가장 효과적인 촉매로 알려져있다(Heck, 1999).

본 연구에서는 우수한 성능 및 가격경쟁력을 가진 국산 SCR 촉매의 제조를 위하여 안료용 TiO_2 의 중간생성물인 metatitanic acid를 이용하여 하니컴 형태의 SCR 촉매를 제조하였다. 제조된 압출성형 촉매의 활성과 내구성을 알아보기 위해 석탄화력발전소의 실배기가스 조건에서 반응특성 및 물리적 특성을 시험하였다.

2. 연구 방법

시험에 사용된 촉매는 안료용 TiO_2 의 중간생성물인 metatitanic acid를 전처리하여 촉매의 담체로 이용하였다. 촉매 담체를 유,무기 바인더와 혼합되어 압출, 건조 및 소성공정을 거쳐 하니컴 형태의 TiO_2 monolith로 만들어진 후, 활성물질을 담지하여 최종 하니컴 형태의 압출성형촉매로 제조하였다. 제조된 촉매는 파일럿 시험을 위하여 500mm×500mm×500mm 크기의 촉매모듈로 제작되어 파일럿 플랜트에 장착된다. 파일럿 플랜트는 3,000Nm³/hr의 석탄화력발전소 배기가스를 처리할 수 있으며 외국상용촉매와의 비교시험을 위하여 5개로 구성하였다. 각각의 반응기는 300~700Nm³/hr의 유량과 260°C~400°C의 온도범위에서 운전된다. 주입되는 환원제는 무수 암모니아를 사용하였으며, 전기가열기를 이용하여 배기가스온도를 조절하였다. NO, SO₂등 배기가스의 농도는 NDIR 형의 측정기를 사용하였다. 배기가스의 농도, 온도, 압력강하, 유량 등 공정변수들은 온라인으로 조정실에서 모니터링 할 수 있도록 하였다. 제조된 촉매를 이용하여 반응온도, 암모니아 주입비, 공간속도 등 반응변수에 따른 반응특성과 노출시간에 따른 촉매의 물리적 변화와 기계적 강도를 파일럿 플랜트에서 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 반응변수에 따른 탈질율

공간속도 4,000/hr, 암모니아 주입비 1.0의 반응조건에서 반응온도에 따른 탈질율을 알아보았다. 그림 1에서와 같이 반응온도를 증가시킬수록 탈질율은 증가하여 300°C 부터 최적 탈질율을 보였으며 외국의 상용촉매와 유사한 반응온도영역을 보였다. 암모니아 주입비에 따른 탈질율은 암모니아 주입비 1.0 까지 선형적으로 증가하였으며 이후, 일정한 탈질율을 유지하였다. 촉매의 배기가스의 처리량을 알아보기 위한 공간속도에 따른 탈질율 시험에서 공간속도 4,000/hr 까지 일정한 탈질율을 유지하였다. 2,400시간 동안 운전되는 동안, 그림 2에서와 같이 초기 탈질율을 유지하였다.

나. 노출시간에 따른 촉매의 물리적 변화

노출시간에 따른 촉매 담체의 결정구조 변화를 XRD pattern을 통해 알아본 결과, 그림 3에서와 같이

2,400 시간 운전되는 동안 결정구조의 변화 없이 anatase형태의 초기 결정구조를 그대로 유지하였다. 촉매의 표면적은 운전동안 감소하였으며 촉매의 평균 기공 직경은 증가하였는데 이것은 촉매의 미세기공이 막힘 현상 때문이다.

고분진 SCR 시스템에서 분진에 의한 촉매의 마모현상이 발생하므로 촉매의 기계적 강도는 매우 중요하다. 상용 SCR 촉매의 경우, 마모를 줄이기 위해 반응기에서 촉매층을 들어가는 배기가스의 유속을 6m/sec 이하로 유지한다(Cho, 1994). 본 시험에서는 배기가스 유속을 15m/sec로 하는 가혹한 환경에서 촉매를 노출시켜 외국의 상용촉매와 촉매의 마모도 시험을 실시하였으며 시험결과, 17%의 마모율을 보여 외국의 촉매보다 우수한 내마모도를 보였다.

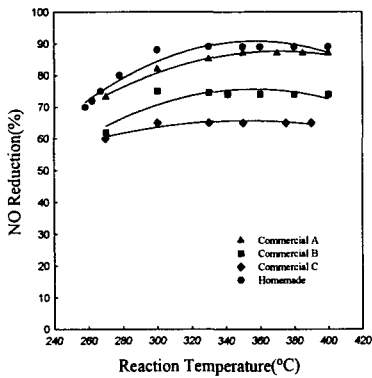


Fig. 1. Effect of reaction temperature on NO reduction

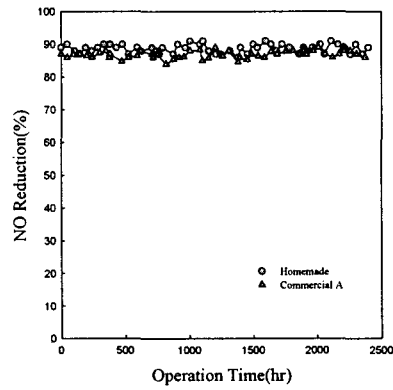


Fig. 2. Effect of operation time on NO reduction

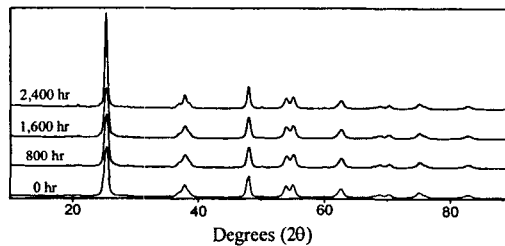


Fig. 3. XRD spectroscopy result of catalyst support TiO₂ according to exposed time

참고 문헌

- Bosch, H. and F. Janssen (1988) Catalytic reduction of nitrogen oxides-a review on the fundamentals and technology, Catalysis Today, Vol 2, 369-532
- Heck, R.M., (1999) Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications, Catalysis Today, Vol 53, 519-523
- Cho, S.M., (1994) Properly apply selective catalytic reduction for NO_x removal, Chemical Engineering Progress, January, 39-45