

PE5) 내연발전소에 실적용된 압출성형 V₂O₅/Sulfated TiO₂ 촉매의 질소산화물 제거 활성 Activity of the Extruded V₂O₅/Sulfated TiO₂ Catalyst for NO_x Reduction in Thermal Power Plant

김동화 · 이인영 · 이정빈 · 송광철

한국전력공사 전력연구원 발전연구실

1. 서 론

발전소, 산업용보일러 및 소각로등 고정원에서 배출되는 질소산화물(NO_x) 제거기술 중 성능이 가장 우수하며 상업적으로 널리 이용되고 있는 기술은 암모니아를 이용한 선택적촉매환원(Selective Catalytic Reduciton: SCR)공정이며(Bosch, 1988), 유독한 암모니아 사용의 단점을 극복하고자 우레아를 대체 환원제로 사용하는 공정이 개발되어 내연기관등에서 사용되고 있다(Koebel, 2000). 각종 촉매 가운데 V₂O₅/TiO₂ 계 촉매가 장기간의 안정적인 효율 및 황산화물등에 대한 우수한 내구성등으로 인하여 가장 많이 사용되고 있다(Heck, 1999). 본 연구에서는 안료용 TiO₂의 중간생성물인 metatitanic acid를 원료로 한 하니콤 형태의 V₂O₅/Sulfated TiO₂ 촉매의 제조 기술을 개발, 외국의 상용 촉매와 비교하여 가격경쟁력과 우수한 성능을 가진 국산 SCR 촉매를 양산 할 수 있었으며, 양산된 촉매를 우레아를 사용하는 10MW급 국내 내연 발전소 SCR 설비에 실 적용하여 기존의 외국 촉매보다 우수한 성능을 보임을 확인할 수 있었다.

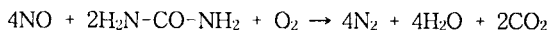
2. 연구 방법

촉매는 안료용 TiO₂ 생산공정의 중간생성물인 metatitanic acid를 전처리한 후 촉매의 담체로 이용하였다. 기계적 강도를 증가시키기 위하여 유,무기 바인더를 혼합한 후 압출, 건조 및 소성공정을 거쳐 하니콤 형태의 TiO₂ monolith로 압출성형시킨 후, 활성물질인 오산화바나듐을 담지하여 최종 하니콤 형태의 촉매로 제조하였다. 압출된 촉매의 한 element는 156mm(W)×156mm(L)×618mm(H) 규모로 9개의 촉매를 모아 468mm(W)×468mm(L)×618mm(H) 규모의 1 모듈로 제작되었다. 촉매가 장착된 "A" 발전소는 Bunker-C유를 사용하는 10MW 규모의 내연발전소이며 총 21개의 촉매 모듈이 내연엔진과 과급기(Turbocharger)사이에 설치된 SCR 반응기에 충전되었다(그림 1). 엔진에서 배출되는 배기가스의 조건은 가스량이 최대 81,000 Sm³/hr(O₂ : 15% 기준), 최대온도 450℃ 및 2.83 kg/cm²의 압력으로 SCR 반응기에 공급된다. 환원제로 사용되는 우레아는 40wt%의 우레아 수용액상으로 압축공기를 이용하여 촉매 전단에 주입되며, 우레아 주입량은 SCR 입구와 출구측의 배기가스 온도, NO_x 농도, 엔진 부하 등의 조건에 따라 자동 조절된다. NO, NO₂등 배기가스의 농도 측정을 위해서 전기화학식 계측기를 사용하였으며 반응기 출구에서의 NH₃ 누출량은 대기오염공정시험법에 의한 습식 분석을 통하여 측정하였다. 반응기내의 온도, 유량 및 압력강하등의 공정변수들은 온라인으로 조정실에서 모니터링 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 환원제 주입비 변화에 따른 탈질율

환원제로 주입되는 우레아는 약 460℃의 온도에서 암모니아와 isocyanic acid로 완전 분해되며 중간생성체인 isocyanic acid는 촉매상에서 배기가스중에 존재하는 수증기와 반응하여 암모니아로 변화되어 촉매상에서 질소산화물을 제거시키며 총괄 반응식은 아래와 같다..



촉매를 1,400시간 정상 운전한 후 우레아 주입비 변화에 따른 탈질율을 측정하였다. 발전기 출력 9.5MW, 공간속도 5,300/hr, 반응기 온도 386℃의 조건에서 우레아 농도를 0.35, 0.40, 0.45, 0.5 이상으로 증가시켜 가면서 측정한 결과, 우레아 농도의 증가에 따라 탈질율은 증가하였으며 0.45의 주입비에서 90%이상의 결과를 얻을 수 있었다(그림 2). 우레아 주입 농도가 증가하면 반응기 출구에서의 미반응된

암모니아의 누출량이 증가하게 된다. 90% 이상의 탈질 효율을 보인 우레아 농도 0.45에서의 반응기 출구 암모니아 누출량 측정 결과는 3ppm 이하로 환경 규제치인 5ppm 이하를 만족함을 확인 할 수 있었다.

3. 2 반응기 압력강하 측정

총 6단으로 구성된 SCR 반응기에 5단의 촉매를 충전 한 후, 압력강하 측정결과 약 113 mmH₂O의 압력강하를 보여 반응기 설계치인 190mmH₂O 이하를 만족함은 물론 기존의 외국 상용촉매 운전 결과인 138.8 mmH₂O 보다 감소한 것으로 나타나 본 촉매가 외국의 상용 촉매보다 훨씬 안정적으로 운전되고 있음을 알 수 있었다(그림 3).

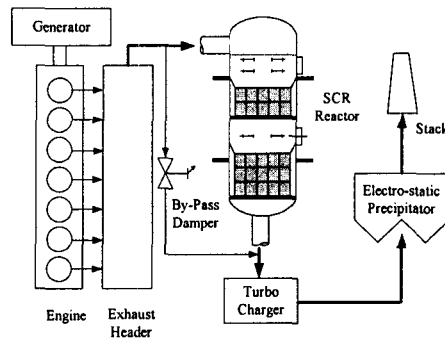


Fig. 1. Schematic flow diagram of SCR facility.

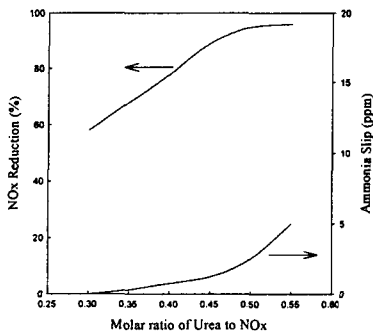


Fig. 2 Effect of urea molar ratio on NO_x reduction and ammoni slip, respectively.

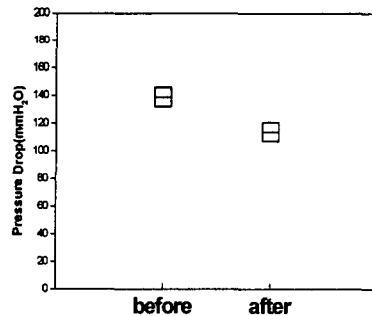


Fig. 3. Pressure drop before and after the change of V₂O₅/Sulfated TiO₂ catalysts.

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.
- Koebel, M. Elsener, M. and Kleemann, M. (2000) Urea-scr: a promising technique to reduce NO_x emissions from automative diesel engines, Catalysis Today, Vol 59, 335-345.
- Heck, R.M., (1999) Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications, Catalysis Today, Vol 53, 519-523.