

PE8) 저온 탈질 특성을 갖는 TiO₂/Mn계 압출촉매의 발전소 배가스 질소산화물 제거 실증 연구
Application of Extruded TiO₂/Mn-based Catalyst with deNO_x at Low Temperature Region in Fired Power Plants

이준열 · 홍성호 · 홍석주 · 조성필 · 허민경 · 홍성창¹⁾
 한국전력기술(주) 전력기술개발연구소, ¹⁾경기대학교 환경공학과

1. 서 론

현재 고정원에 대한 배연 탈질 기술 중 가장 신뢰성 있으며 적용례가 많고 고효율을 보이는 기술은 선택적 촉매 환원 공정(SCR, Selective Catalytic Reduction)이다. 이 기술은 촉매와 환원제를 사용하여 질소산화물을 환원시키는 공정으로 다음과 같은 반응(1)이 주반응으로 촉매 표면에서 주로 일어난다.



현재까지 귀금속촉매로부터 염기성 금속촉매까지의 수백종의 다양한 촉매가 제안되었으며, TiO₂를 담체로 한 바나듐계 촉매가 주종을 이루고 있으나 이 촉매는 300~400 °C의 고온 영역에서 활성을 나타낸다. 그러나 화력발전소의 Tail-end system의 경우 SCR 설비에 이르는 배가스의 온도가 매우 낮아 재가열이 필요하다. 또한 복합화력발전소의 경우 배열회수보일러 내부에 탈질설비를 설치하는 방법이 가능하나 고효율의 열회수로 인하여 탈질에 필요한 적정 온도영역을 유지하기 어렵다. 따라서 저온에서 높은 활성을 갖는 촉매가 필요하다. 본 연구에서는 산화 및 환원 능력이 우수한 Mn을 활성 금속으로 하는 하니컴 형태의 촉매를 제조하였으며 이를 220~300°C의 저온 영역에서 탈질이 요구되는 복합화력발전소의 75MW급 가스터빈배열회수보일러(HRSG, Heat Recovery Steam Generator)에 적용하여 그 특성을 파악하였다.

2. 연구 방법

본 연구는 TiO₂/Mn계 탈질촉매를 220~300°C의 저온에 적용하여 질소산화물을 제거하는 실증연구이다. 이때에 배가스 중 NOx는 평균 90 ppm이다. 하니컴 촉매는 TiO₂/Mn계 촉매 분말을 바인더와 혼합 후 압출하여 건조 및 소성공정을 거쳐 제조되었다. 촉매는 배열회수 보일러의 유지 및 보수 공간에 수평으로 2단 설치되었으며 촉매단 전·후에서 각각 15회씩 질소산화물의 농도를 측정하였다. 촉매 설치 형태는 그림 1과 같다.

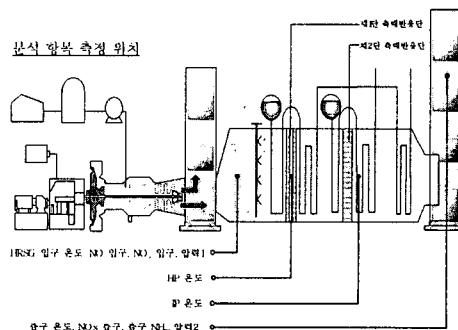


Fig. 1. The schematic diagram of SCR system in HRSG of combined cycle power plant.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Mn/TiO₂계 촉매의 구성물질인 망간의 XRD 결과이다. XRD 분석결과 28.7°, 37.3°, 56.8°(2θ)에서 주 peak가 나타나는 것으로 보아 본 연구에서 사용된 망간의 주 결정구조는 β-MnO₂임을 알 수 있으며 그 외에 CaMnSi₄O₁₈, KMn₈O₁₆(Cryptomelane), BaMn₈O₁₆ (Hollandite), Al₂O₃, SiO₂ 구조 등의 복합적인 형태를 띠고 있다. 특히 주 결정구조인 β-MnO₂는 그림 2의 결정방향으로부터 관찰한 바에 의하면 Tetragonal 구조를 나타내고 있다.

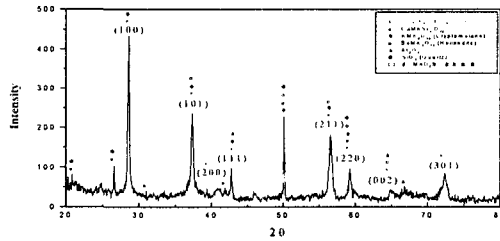


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Mn in Mn/TiO₂-based catalyst.

TiO₂/Mn계 촉매가 적용된 시설은 복합화력발전소로서, 약 915,000 Nm³/hr의 배가스가 배출되며, 촉매 설치단의 온도는 220~300℃로 분포되어 있다. 복합화력발전소의 배가스가 SCR 촉매 반응기를 통과하여 질소산화물이 제거되는 실험 15회 측정하였으며, 질소산화물 제거 능력은 SCR 반응기 전단인 폐열보일러 전단과 후단에서 동시에 측정하였으며 질소산화물의 제거능력은 그림 3과 같다. 그림과 같이 약 90 ppm의 NO_x는 평균 78%의 제거율을 보였으며 이때에 가시매연을 유발하는 NO₂는 완전히 제거되었다. 당량비보다 과다하게 암모니아를 공급하거나 정상운전온도 이하 등 비정상운전 조건상태에서 미 반응된 암모니아가 대기 중으로 배출되어 제2의 오염원을 배출할 우려가 있으므로 암모니아 slip이 5 ppm 이하가 되도록 유입량을 조절하였다. 탈질 반응 후 암모니아 slip을 확인하기 위해 SCR 후단에서 암모니아 농도를 측정하였으며 후단의 평균농도는 3.957ppm으로 측정되었다.

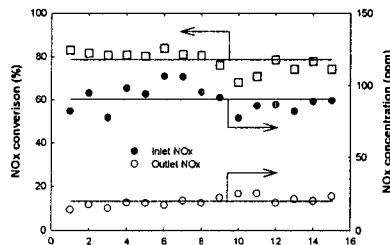


Fig. 3. De-NO_x performance in HRSG of combined cycle power plant.

사 사

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원 (과제번호 : 04K1501-01810)으로 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

- T. Liuqing, Y. Daiqi and L. Hong (2003) Catalytic Performance of a Novel ceramic-Supported Vanadium Oxide catalyst for NO Reduction with NH₃, Catal. Today 78, 159.
- I. Nova, L.dall'Acqua, L. Lietti, E. Giamello and P. Forzatti (2001) Study of Thermal Deactivation of a De-NO_x Commercial Catalyst, Appl. Catal. B: Environmental 35, 31.