조성성분에 따른 바나듐계 촉매의 탈질특성

백근호*, 유승한*, 김상웅**, 박영옥***, 차왕석*
*군산대학교 환경공학과
**(주)리드제넥스
***한국에너지기술연구원 청정화석연료연구센터
e-mail:wscha@kunsan.ac.kr

NO_X Removal of Vanadium based Catalyst with Constituent Compositions

Geun-Ho Baek*, Seung-Han You*, Sang-Wung Kim**,
Young-Ok Park***, Wang-seog Cha*
*Department of Environmental Engineering Kunsan National University
**Leadgenex, Co
***Clean Fossil Fuel Research Center, Korea Institute of Energy Research

요 약

본 연구논문에서는 주요 대기 오염물질인 NO_x 를 처리하기 위해 다양한 종류의 촉매를 사용하여 탈질 특성을 조사하였다. 여러 종류의 담체에 다양한 종류의 활성물질을 담지한 촉매를 사용하였으며, 고정층 반응기를 이용하여 반응온도, 공간속도, 수분함량 등과 같은 공정조건에 따른 탈질효율도 측정하였다. 전체적으로 담지된 활성물질이 증가할수록 탈질효율도 증가함을 알 수 있었다.

1. 서론

현재 우리나라는 산업화의 급속한 진행으로 에너지 사용량의 증가가 가속화되고 있으며, 이러한 에너지 소비에 대한 주요 에너지 공급은 석탄화력 및 중유발전에 의지하고 있다. 발전소 등에서 에너지를 얻기 위해 연료와 공기를 보일러에 주입하여 연소시키는데, 연소과정에서 대량의 배가스가 발생되며 배가스 중 질소산화물(NO_x) 또한 배출된다.

질소산화물은 발전소 등에서 대량으로 배출되는 물질로서 발생원에서는 거의 일산화질소(NO)로 존재하지만 대기 중에서 산소 등을 비롯한 산화제에 의해 대기환경에 유해한 이산화질소(NO_2)로 산화되어 산성비의 원인으로 작용하거나 태양광과 작용하여 광화학스모그를 일으켜 시정장애와 인체에 직접적인 위해를 가하기도 한다.

국내외적으로 환경규제가 강화되고 있는 시점에서 화력발전소 및 산업용 보일러 등에서 대량 배출되는 질소산화물을 제어하기 위한 배연탈질 설비의 수요도 증가하고 있다. 이러한 배가스 중 NOx를 처리하는 기술 중 활성이 가장 우수하고 널리 적용되고 있는 방법은 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction : SCR)이다[1~3]. 선택적 촉매환원법은 적합한 촉매상에서 질소산화물과 암모니아, 수소, 일산화탄소 등과 같은 환원가스를 반응시켜 무해한 질소와 물로 전환시키는 기술로서 암모니아를 환원제로 사용하였을 시 주요 화학반응식은 다음과 같다.

$$4NO + 4NH3 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$$2NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O \quad (2)$$

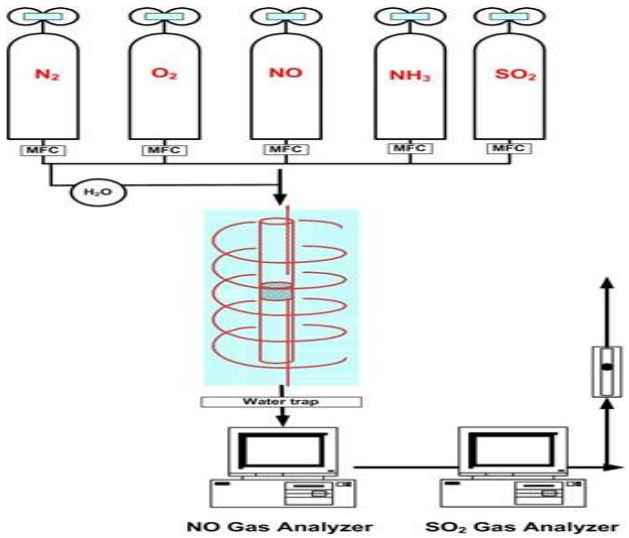
선택적 촉매환원 반응에서 사용되는 촉매의 경우 사용되는 담체와 활성물질에 따라 제거효율, 안정성, 내구성 등이 크게 차이가 발생한다[4~6].

담체로는 TiO_2, γ-Al_2O_3, SiO_2가 가장 많이 사용되고 있으나 γ-Al_2O_3의 경우 수분과 SO_2에 의한 영향이 크며, SiO_2의 경우 티타니아나 알루미나에 비해 활성이 다소 떨어지는 단점이 있어 TiO_2가 현재 가장 널리 사용되고 있다[7~9].

촉매는 담체인 티타니아와 활성물질인 바나듐을 혼합하여 pellet 혹은 honeycomb 형태로 만들어 사용하고 있다. 그러나 사용되는 담체 중 가장 많이 사

용되고 있는 티타니아의 경우 제조사에 따라 탈질효율 면에서 크게 차이가 발생하며, 또한 탐지되는 활성물질의 양과 종류에 따라서도 고온 및 저온활성능력, 황에 대한 내구성 등이 좌우된다[10~11]. 따라서 본 연구에서는 다양한 종류의 촉매를 사용하여 반응온도, 공간속도, 수분함량과 같은 공정조건에 따른 탈질촉매 활성특성을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법



[그림 1] 촉매활성실험장치 개략도

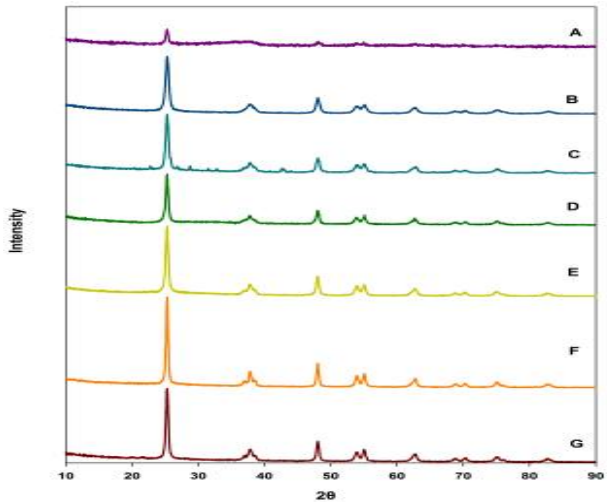
담체 및 촉매의 탈질반응 실험에 사용한 고정층 반응기를 [그림 1]에 나타내었다. 이 실험장치는 크게 가스주입 부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석 부분으로 구성하였다.

반응기에 공급되는 가스는 NO, N_2, O_2, NH_3의 각 실린더로부터 MFC(Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한 수분의 공급은 N_2가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며, 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 항온 순환조를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관으로 하였으며 NO와 NH_3가 반응하여 생기는 NH_4NO_3, NH_4NO_4와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 180℃로 일정하게 유지하였다.

반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8㎜, 높이 600㎜인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며 가스유입 부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도 차이를 측정하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산적외선가스분석기(Uras 10E, Hartman&Braun Co.)와 화학발광분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였으며 NO_2는 암모니아가 5ppm이상 배출되는 부분은 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을, 그 이하의 부분에서는 상기의 화학발광분석기를 사용하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

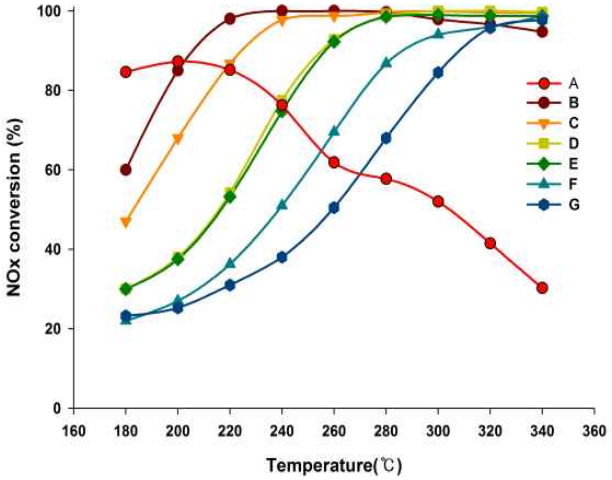
촉매의 성능 평가를 위하여 다양한 제조사로부터 구한 촉매를 분쇄한 후 40~50mesh 표준체망으로 sieving하여 일정한 크기로 만든 분말형태의 촉매로 실험을 실시하였다.



[그림 2] 탈질촉매의 XRD

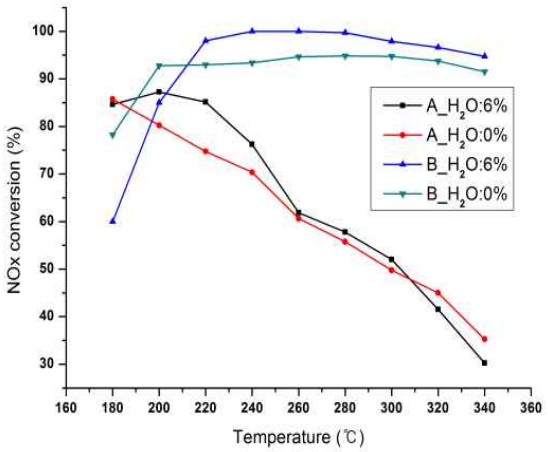
[그림2]는 본 연구에서 사용한 7종의 탈질촉매에 대하여 XRD 분석결과를 나타내었다. 그림에서 담체로 사용된 TiO_2는 제조사 모두 anatase 형태임을 알 수 있다. [그림3]은 제조사가 다른 7종의 탈질촉매를 사용하여 선택적 환원반응을 수행한 결과를 나타내었으며, 실험조건은 NH_3/NO_x 몰비= 1.0, 공간속도= 30,000hr^{-1} , NO= 750ppm, NO_2= 48ppm, 산소농도 3%로 고정하였다. 전체적으로 촉매(A), (B)의 경우는 상대적으로 활성이 크며, 촉매 (A), (F), (G)의 경우 활성이 낮은 것으로 나타났다. 저온영역에서의 탈질능력의 크기는 B > C > D, E > F > G의 순

으로 각각의 차이가 비교적 뚜렷하며, 300℃이상의 고온에서는 F, G의 경우 활성이 다소 낮은 수준이었다.



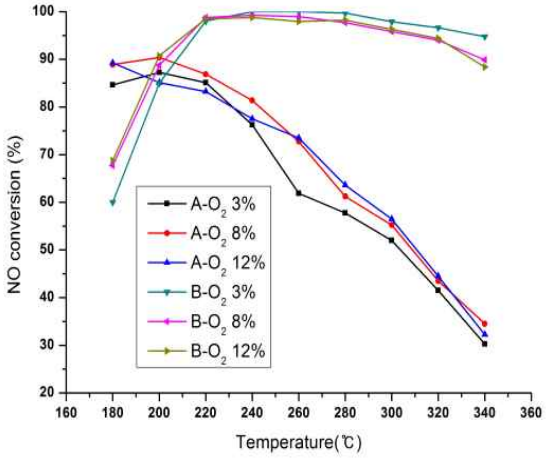
[그림 3] 다양한 탈질촉매의 반응온도에 따른 탈질효율

그리고 특이하게도 촉매 (A)의 경우 비교적 저온영역인 180℃에서도 탈질효율이 약 80%이상일 정도로 저온영역에서의 활성은 우수하나 반응온도가 증가할수록 급격하게 활성이 감소하는 형태를 보이고 있다.



[그림 4] 탈질촉매 (A)와 (B)의 수분에 대한 영향

[그림4]는 여러 종류의 탈질촉매 중 고온에서의 활성이 우수한 촉매 (B)와 저온영역에서의 활성이 우수한 촉매 (A)를 대상으로 수분에 대한 영향을 조사한 그림이다. 전체적으로 촉매 (A)와 (B) 공히 각 반응온도에서 탈질효율에 대한 수분의 영향은 비교적 낮은 것으로 나타났다.



[그림 5] 탈질촉매 (A)와 (B)의 산소농도에 대한 영향

그리고 [그림5]는 촉매 (A)와(B)에 대한 산소농도의 영향을 나타낸 그림이다. 그림에서 고온영역에서의 활성이 우수한 촉매 (B)의 경우 실험한 온도영역 내에서 산소의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나 저온영역에서 활성이 우수한 촉매 (A)의 경우 전체적으로 산소농도가 높을수록 탈질효율 또한 높음을 알 수 있다.

4. 결론

탈질효율이 우수한 다양한 종류의 촉매를 사용하여 반응온도, 수분함량, 산소농도 등과 같은 공정조건 변화에 따른 탈질특성을 조사하였다. 활성물질의 담지양이 증가할수록 지지체에 탈질효율 또한 증가하였으며, 동일한 담지량 조건에서 반응온도가 증가할수록 탈질효율도 증가하였다. 고온영역에서 우수한 활성을 보인 촉매 (B)의 경우 주요 탈질반응 조건인 수분과 산소농도에 대한 영향은 낮았다. 저온영역에서 탈질효율이 우수한 촉매 (A)의 경우 촉매 (B)와 상이하게 반응온도가 증가할수록 탈질효율이 감소하는 특이한 경향을 보였다.

5. 사 사

본 연구는 지식경제부 전력·원자력 연구개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] 황택성, 박명규, 이영우, 우희권, "NO_x 제거용 V_2O_5/TiO_2 촉매 활성에 관한 연구", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 14, No. 2, pp. 202-207, April, 2003.

[2] 문승현, 전동환, 박성열, "선택적촉매환원과 흡착을 이용한 복합 탈질공정 연구", 대한환경공학회지, 29권, 12호, pp. 1329-1336, 12월, 2007.

[3] 김성수, 최현진, 홍성창, "Pt/TiO_2 촉매의 H_2 SCR 반응 특성에 관한 연구", Appl. Chem. Eng., Vol. 21, No. 1, pp. 18-23, February, 2010.

[4] 이상진, 홍성창, "V/TiO_2 촉매의 선택적 촉매 환원 반응 특성 연구", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 5, pp. 512-518, October, 2008.

[5] 박광희, 이준엽, 홍성호, 최상현, 홍성창, "화력발전소 상용 탈질촉매의 활성저하 원인에 관한 연구", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 5, pp. 376-381, August, 2008.

[6] 천태진, 최상기, 최성우, "Mn이 첨가된 V_2O_5/TiO_2 촉매상에서 질소산화물의 저온 SCR 특성", J. of the Environmental Sciences, 13권, 6호, pp. 537-542, 2007.

[7] 박선주, 박용성, "MMO 촉매 하에서 N_2O 분해에 대한 메탄 SCR 반응 및 CO 생성 효과의 비교 연구", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 6, pp. 624-628, December, 2008.

[8] 임종선, 김태원, 박혜경, 유만식, "질소산화물 제거용 상용 V_2O_5-WO_3/TiO_2 SCR 촉매의 활성저하 원인에 관한 연구", 대한환경공학회지, 26권, 10호, pp. 1125-1130, 10월, 2004.

[9] 이정빈, 김동화, 이창용, "화력발전소 SCR 촉매의 활성저하 특성", Appl. Chem. Eng., Vol. 21, No. 1, pp. 104-110, February, 2010.

[10] 이상진, 홍성창, "소각로 SCR 폐탈질 촉매의 피독과 효율재생에 관한 연구", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 3, pp. 259-263, June, 2008.

[11] 김병환, 김정헌, 강필선, 유승관, "분말촉매를 이용한 저온형 배연탈질 공정에서 황산화물의 촉매피독 특성", 한국폐기물자원학회지, 27권, 4호, pp. 294-303, 12월, 2010.