

배연 탈질용 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 오리멸전 연소에 의한 비활성화

이인영[†] · 이정빈

한국전력공사 전력연구원

(2007년 8월 14일 접수, 2007년 12월 24일 채택)

Deactivation of V₂O₅/TiO₂ catalyst used in Orimulsion Fuel Power Plant for the Reduction of NO_x

In-Young Lee[†] · Jung-Bin Lee

Korea Electric Power Research Institute, Korea Electric Power Corporation

ABSTRACT : Deactivation of SCR catalyst applied in Orimulsion fuel power plant was investigated to develop the technique for the regeneration of deactivated SCR catalyst and optimize the operation of SCR facility. The characterization study of the catalysts was carried out using XRD, ICP-AES, SEM and EDS. The NO_x removal activity and SO₂ oxidation activity of the catalysts were measured. The NO_x conversion of the deactivated catalyst was 5~10% lower than that of the fresh catalyst and the value of SO₂ conversion to SO₃ over the deactivated catalyst was about 0.59% higher than that of the fresh catalyst. Vanadium(V), Magnesium(Mg) and Sulfur(S) were largely accumulated in the deactivated catalyst. The accumulation of Vanadium(V) and Sulfur(S) is due to the components of the Orimulsion fuel and the accumulation of Magnesium(Mg) is due to MgO that is injected in the boiler to prevent the oxidation of SO₂ to SO₃. The diffraction line of the TiO₂ of the deactivated catalyst was identified as the crystalline peaks of anatase as the fresh catalyst.

Key Words : SCR, V₂O₅, TiO₂, Deactivation, Orimulsion

요약 : 본 연구에서는 오리멸전 연소 발전소 SCR 설비의 최적 운전과 폐촉매의 재생 기술개발을 위해 기초가 되는 촉매의 피독 정도와 원인을 촉매의 특성 분석 및 반응 시험을 통해 규명하였다. 시험 결과 비활성화된 촉매의 활성은 350~450℃의 반응온도에서 약 5~10% 감소하였으며 SO₂의 산화율은 약 0.59% 증가하였다. 성분 분석 결과, 다량의 V, Mg, S 성분이 비활성화된 촉매에서 증가하였으며 이중 V 성분과 S 성분은 오리멸전 연료 성분에 기인하고 Mg 성분은 V에 의한 SO₂의 SO₃로의 산화를 방지하기 위해 주입되는 MgO 성분에 기인한다. 촉매담체의 결정구조는 신촉매의 결정구조와 같은 anatase 형태의 결정구조를 유지하여 운전에서 따른 촉매의 열적 소결현상은 관찰되지 않았다.

주제어 : 선택적촉매환원공정, V₂O₅, TiO₂, 비활성화, 오리멸전

1. 서론

1995년 이후 오리멸전 연료가 경제적인 이유로 인하여 캐나다, 일본, 이탈리아 등에서 새로운 발전연료로 사용되고 있으며 환경에 대한 영향과 설비의 운영에 대한 연구가 진행되고 있다. 오리멸전 연료는 동부 베네주엘라 Orinoco Belt의 Cerro Negro 지역에서 나오는 bitumen을 이용하여 만들어진 bitumen과 물의 에멀전이다.^{1,2)} 발전연료로 사용된 오리멸전은 연료의 화학적, 물질적 특성으로 인하여 석탄이나 증유와는 다른 연소특성과 배기가스 조성을 갖는다. 이로 인하여 발전소의 배연탈황설비나 배연탈질설비에 기존의 석탄이나 증유 연료 사용시와 다른 영향을 주고 있다.

화력발전소와 산업용 보일러 등 연소설비에서 발생하는

질소산화물(NO_x)를 제거하기 위한 기술 중 선택적촉매환원공정(SCR : Selective Catalytic Reduction)은 높은 탈질율과 안정적 방법으로 상업적으로 가장 널리 이용되는 배연탈질기술이다.^{3,4)} SCR 공정에 사용되는 촉매는 3~4년의 일정한 수명을 가지고 있으므로 대량의 폐 촉매 발생이 예상된다. 따라서, 장기 사용한 SCR 촉매의 재생을 위하여 발전소의 특성과 사용 연료에 따른 촉매의 피독 메카니즘 규명과 재생법이 심도 있게 진행되고 있다.^{5~7)} 배기가스 중에 포함되어 있는 알칼리 금속은 촉매층에 침적되어 SCR 반응과 관련된 Brønsted 산점과 반응하여 촉매활성을 감소시킨다.⁸⁾ 또한 많은 황 성분을 포함하고 있는 증유연소 발전소에서는 연료 중에 포함된 바나듐(V)이 황(S)과 반응하여 VOSO₄를 생성하고 이것이 촉매 표면에 침적되어 SO₂의 산화를 촉진시켜 SCR 반응기 후단에서 부식 등 많은 문제를 야기한다.⁹⁾ 이외에도 석탄화력발전소의 대표적인 SCR 촉매의 열화 원인은 열적소결, 알칼리, 알칼리토 금속 및 비소에 의한 피독, 촉매의 막힘 현상, 촉

[†] Corresponding author

E-mail: iylee@kepri.re.kr

Tel: 042-865-5272

Fax: 042-865-5725

매의 침식 등이 있다.^{10~12)} 이와 같이 석탄화력 및 중유 발전소등에서 사용되는 SCR 촉매 특성에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있지만 오리멸전 연소발전소의 SCR 촉매의 피독 원인에 대한 연구는 아직 미약하다.

따라서 본 연구에서는 오리멸전 연소 발전소 SCR 설비의 최적 운전과 폐촉매의 재생 기술개발을 위해 기초가 되는 촉매의 피독 물질과 그 피독 정도를 촉매의 특성 분석 및 반응특성 시험을 통해 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1. 대상 발전소 및 선택적촉매환원공정(SCR) 설비 특성

대상발전소인 A 발전소는 중유를 사용하는 발전소를 개조하여 오리멸전으로 연료 전환하여 운영되고 있는 발전소이다. 본 발전소 배기가스 유량은 90% 정장 출력시 약 253,000 Nm³/h 이며 배기가스 조성은 NO_x 270 ppm, SO_x 2,100 ppm, O₂ 0.64%, H₂O 14.8%이다. SCR 반응기는 발전소 보일러의 절탄기(economizer) 후단에 위치하며 처리 배기가스의 온도는 420℃이다. 무수암모니아가 환원제로 반응기 전단에 주입되어 질소산화물과 촉매상에서 반응하여 물과 질소로 전환된다. SCR 설비 운전 조건 및 사양은 Table 1과 같다.

2.2. 촉매

본 실험에 사용된 촉매는 오리멸전 연소발전소 SCR 설비에 사용되는 B 촉매회사의 상업용 하니컴 촉매이다. 촉매는 TiO₂ 담체에 활성물질인 WO₃와 V₂O₅가 각각 11.6 wt%, 0.47 wt% 담지된 촉매이다. 촉매의 피치(pitch)와 두께는 4.9 mm와 0.65 mm이다. 촉매 사양은 Table 2와 같다. 비활성화된 촉매(Deactivated Catalyst)는 Table 1의 운전 조건하에서 약 13,000h 동안 운전된 촉매이며 촉매 셀에는 연소재 등 많은 침적물로 인하여 약 3%의 셀이 막

Table 1. Operation condition and specification of SCR facility

Flue Gas Flow Rate	253,000 Nm ³ /h
Flue Gas Temperature	420℃
Flue Gas Composition	NO _x 270 ppm(4% O ₂)
	SO ₂ 2,100 ppm(4% O ₂)
	O ₂ 0.64%(Vol %, Dry)
	CO ₂ 15.6%(Vol %, Dry)
	H ₂ O 14.8%(Vol %, Dry)
N ₂ 83.5%(Vol %, Dry)	
Reactor	2 unit
Reactor Size(L x W x H)	7,800 mm×5,040 mm×6,400 mm
Catalyst Volume	34 m ³
Reactor Layer	1 Layer
Space Velocity	7,440 h ⁻¹
Reducing Agent	Anhydrous Ammonia

Table 2. Characteristics of commercial Orimulsion SCR catalyst

Catalyst Type	Honeycomb
Composition	V ₂ O ₅ /WO ₃ /TiO ₂
Cell Pitch	4.9 mm
Cell Thickness	0.65 mm
Specific Surface Area	694 m ² /m ³
Free Cross Section	75%

혀 있다. 분석을 위한 시료는 촉매 단위 엘리먼트(element) 중 배기가스 입구 부분과 출구 부분의 촉매를 채취하여 분석하였다.

2.3. 활성시험장치 및 분석 장치

촉매의 활성도를 측정하기 위하여 사용된 촉매 반응장치는 Fig. 1과 같다. 실험에 사용된 반응 가스는 NO/N₂ 5,000 ppm, NH₃/N₂ 5,000 ppm, SO₂/N₂ 5,000 ppm, O₂/N₂ 21%의 혼합가스를 사용하였으며, 반응기로 유입되는 혼

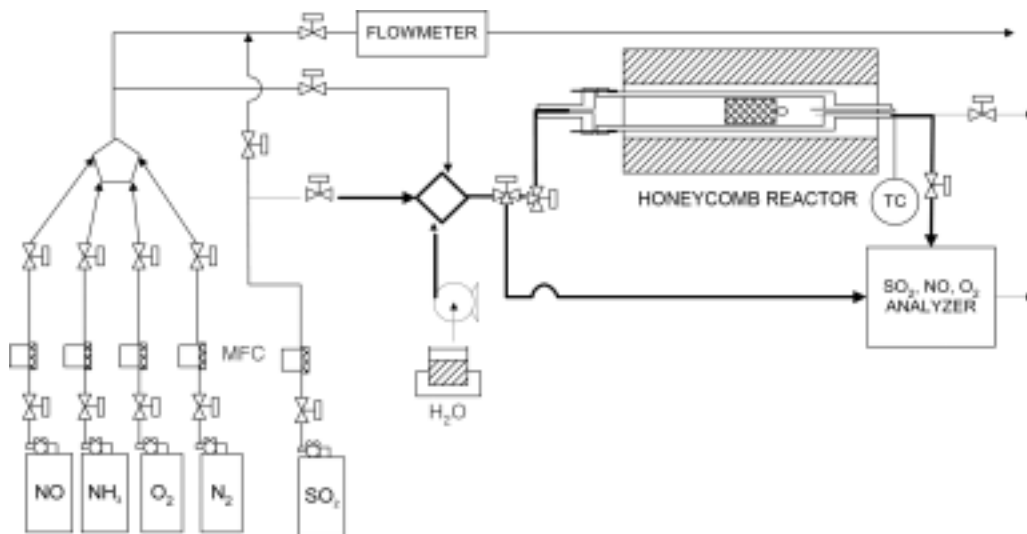


Fig. 1. Schematic diagram of honeycomb test reactor.

합가스의 조성 및 유량은 N₂ 가스를 이용하여 조절하였다. 각 실린더로부터 나온 가스는 혼합 탱크에서 혼합된 후 반응기로 유입된다. 이때 질소산화물의 농도는 270 ppm, 암모니아의 농도는 270 ppm, 이산화황의 농도는 2,100 ppm, 수분의 농도는 14.8%이다. 반응기는 연속 흐름형 하니컴 석영반응기를 사용하였다. 반응기에는 30 mm × 30 mm × 45 mm 크기의 하니컴 촉매를 장착할 수 있다. 전기로를 이용하여 반응온도를 실험조건에 맞게 250℃에서 450℃까지 조절할 수 있으며, 반응기 촉매층에 thermocouple을 설치하여 반응온도를 측정할 수 있다. NO, SO₂ 가스는 NDIR형의 가스 분석기(Rosemount, Model 880A)를 사용하여 반응 전, 후 농도를 측정하였으며 O₂는 전기화학적 반응을 이용한 분석기(Rosemount, Model OXA 1000)를 사용하여 측정하였다. 활성시험장치의 측정값들은 반응 변수에 따라 연속 자동 측정할 수 있다. 또한 SCR 촉매상에서 전환되는 미량의 SO₃를 측정하기 위하여 배기가스중의 SO₃를 응축하여 이온크로마토그래피로 측정하는 응축법(Controlled Condensation Method)을 이용하였다.

본 연구에서는 SCR honeycomb 촉매의 장기 사용에 따른 촉매 표면의 피독 원인을 알아보기 위하여 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS)를 장착하고 있는 주사전자현미경(SEM: JEOL사, Model JSM-6300)를 이용하여 신촉매 및 비활성화된 촉매의 표면을 비교 관찰하였다. 촉매 조성 및 촉매 침적물질의 성분은 유도결합 플라즈마 분광광도계(ICP-AES: Thermo Elemental사, Model IRIS DUO)를 이용하여 분석하였다. 또한 촉매의 열화에 의한 결정구조의 변화를 분석하기 위하여 X선 회절장치(XRD: Rigaku사, Model Miniflex)를 이용하여 분석하였다. 촉매의 표면적 및 기공은 비표면적 분석기(BET: Micromeritics사, Model ASAP 2010)로 측정하였다. 피독된 촉매의 열분해 특성을 분석하기 위하여 10℃/min의 질소분위기 하에서 열중량 측정장치(TGA: TA Instrument사, Model STD2960)로 분석을 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 촉매 기공 및 표면의 물리적 변화



(a) SEM image of fresh catalyst

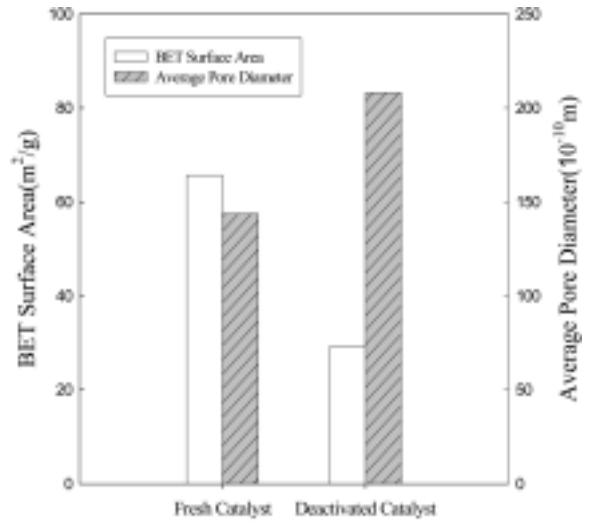


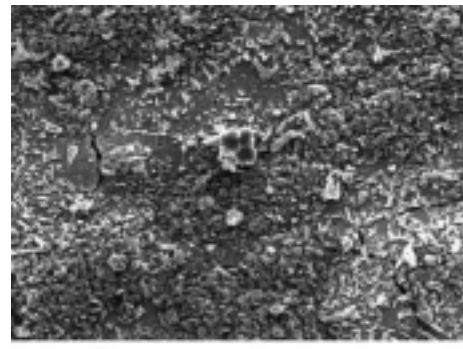
Fig. 2. BET surface area and average pore diameter of the fresh and deactivated catalyst.

신촉매(Fresh Catalyst)와 비활성화된 촉매의 표면적과 기공도를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 촉매 기공의 면적은 침적물질의 촉매 침적으로 인하여 65.7 m²/g에서 29.2 m²/g으로 감소하였다. 기공의 평균직경은 143.7Å에서 208.3Å으로 증가하였는데 이것은 촉매 미세기공의 오리멸전 연소재 등 피독 물질에 의한 막힘 현상에 기인한다.

Fig. 3의 (a)와 (b)는 신 촉매와 비활성화된 촉매의 표면을 전자 현미경(SEM)을 통하여 400배로 확대된 사진으로 침적물질이 촉매 표면에 침적된 현상을 확인할 수 있다. Fig. 3의 (c)~(h)은 EDS 분석기를 이용하여 촉매 표면에서 피독물질인 S, Mg, V 원소의 분포를 측정하여 나타내었다. 그림에서 밝게 보이는 부분이 해당 원소가 분포하는 부분을 나타낸다. 비활성화된 촉매에서 S, Mg, V성분이 신촉매에 비하여 많이 침적되어 밝게 보이는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 촉매 및 연소재 성분 분석 결과

Fig. 4는 ICP-AES를 이용하여 신촉매와 비활성화된 촉매의 성분을 분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 촉



(b) SEM image of deactivated catalyst

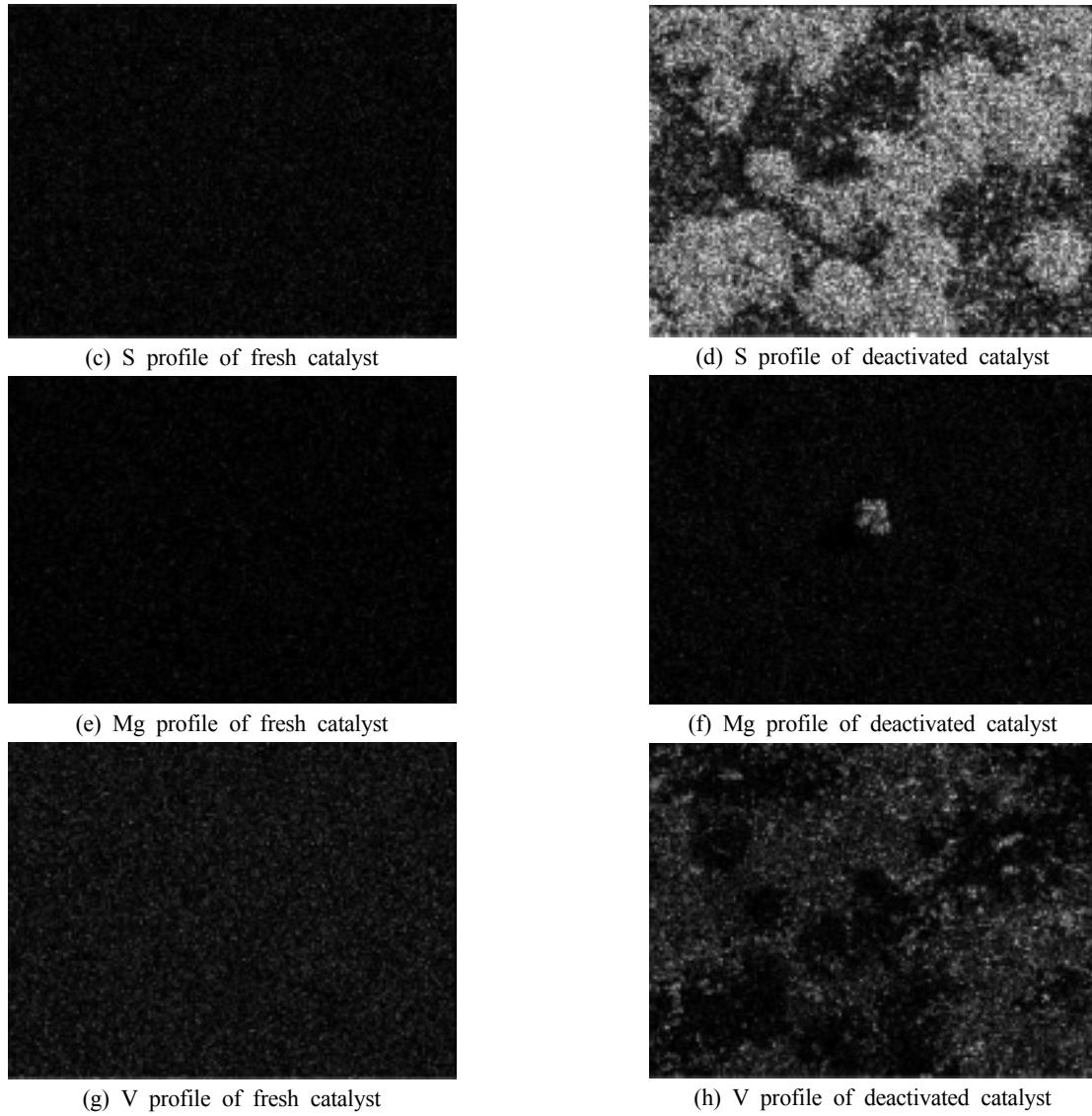


Fig. 3. SEM images and element profile of fresh and deactivated catalyst.

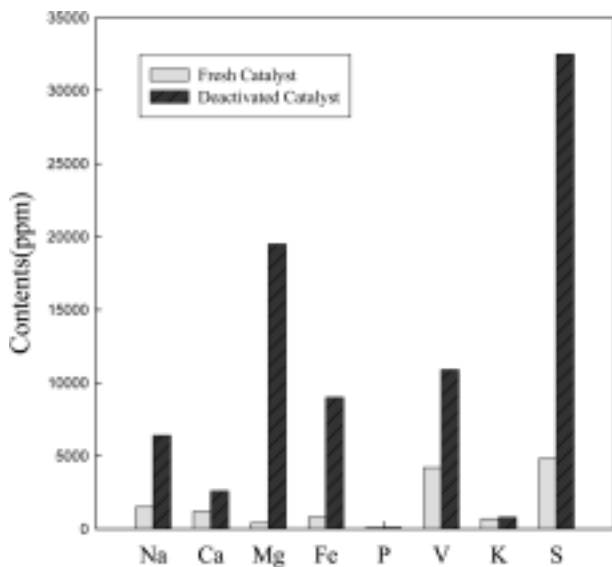


Fig. 4. ICP analysis of fresh and deactivated catalyst.

매의 피독 물질인 V 성분은 4,700 ppm에서 10,900 ppm으로 Mg 성분은 400 ppm에서 19,500 ppm으로 S 성분은 4,800 ppm에서 32,500 ppm으로 비활성화된 촉매에서 비약적으로 증가한 것을 알 수 있다. 이와 같이 V, Mg, S 성분이 증가한 이유는 오리멸전 연료 연소에 따른 연소재 때문이다. Table 3은 오리멸전 연소재의 성분을 분석한 결과로 연소재 중에 V, Mg, S 성분이 다량 포함되어 있음을 알 수 있다. 이중 V 성분과 S 성분은 오리멸전 연료 중 포함된 V과 S 성분에 기인하고 Mg 성분은 V에 의한 SO₂의 SO₃로의 산화를 방지하기 위해 주입되는 MgO와 Mg(OH)₂ 성분에 기인한다. 이와 같은 결과는 촉매층에 침적된 촉매 침적물에 대한 성분 분석 결과와도 일치한다(Table 4).

3.3. 촉매 및 피독 물질의 결정 구조

V₂O₅/TiO₂ 계열의 촉매는 촉매 열적 소결현상이 발생할 경우, 촉매 담체인 TiO₂의 결정구조가 탈질 반응에 유리한

Table 3. Composition of Orimulsion fly ash

Element	Content(wt %)	Element	Content(wt %)
Si as SiO ₂	0.79	Ni as NiO	2.03
Al as Al ₂ O ₃	0.08	Zn as ZnO	0.03
Na as Na ₂ O	0.34	V as V ₂ O ₅	11.88
Ca as CaO	1.78	Mo as MoO ₃	0.04
P as P ₂ O ₅	0.09	Ti as TiO ₂	0.13
Mg as MgO	11.6	K as K ₂ O	0.68
Mn as MnO	0.37	S as SO ₃	68.45
Fe as Fe ₃ O ₄	1.69	carbon	0.04

Table 4. Composition of deposit on the SCR catalyst

Element	Content(wt %)	Element	Content(wt %)
Si as SiO ₂	0.22	Zn as ZnO	0.03
Al as Al ₂ O ₃	0.13	P as P ₂ O ₅	0.05
Na as Na ₂ O	0.21	V as V ₂ O ₅	15.16
Ca as CaO	1.60	Mo as MoO ₃	0.03
Cr as Cr ₂ O ₃	0.04	Ti as TiO ₂	0.11
Cu as CuO	0.09	Pb as PbO ₂	0.02
Mg as MgO	20.75	S as SO ₃	51.09
Mn as MnO	0.04	carbon	0.40
Fe as Fe ₃ O ₄	6.14	etc.	1.06
Ni as NiO	2.82		

anatase 형태의 결정구조에서 rutile 형태의 결정구조로 변하게 된다.¹²⁾ Fig. 5는 신촉매, 비활성화된 촉매의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석한 결과이다. Fig. 5와 같이 촉매담체인 TiO₂의 결정구조는 신촉매의 결정구조와 같은 anatase 형태의 결정구조를 유지하여 운전에 따른 촉매 담체의 열적 소결현상은 관찰되지 않았다.

3.4. 열중량(TGA) 분석결과

신촉매와 비활성화된 촉매의 열분해 특성을 관찰을 위하여 10°C/min의 승온 속도로 질소분위기하에서 열중량 분석을 실시하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 신촉매의 중량감소는 심하지 않은 반면 비활성화된 촉매는 피독 물질

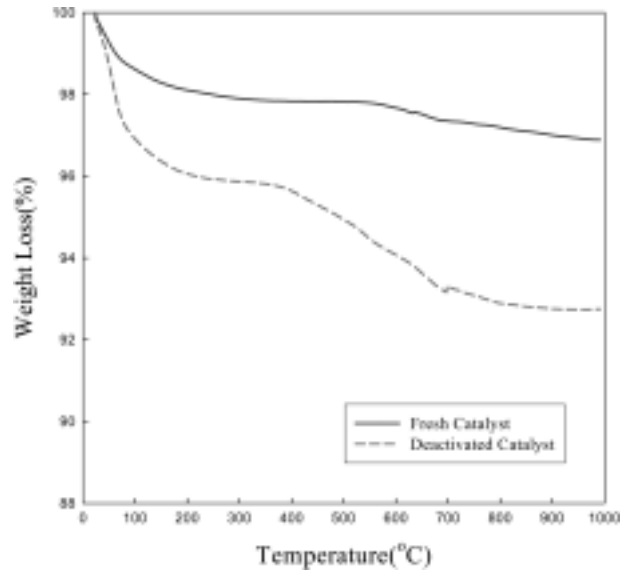


Fig. 6. TGA analysis results of fresh catalyst and deactivated catalyst.

의 분해에 의해 약 8%의 중량 감소를 나타내었다. 100°C 이하의 온도에서 무게감량은 촉매에 포함된 수분과 휘발성물질의 증발에 기인하며 400°C 이후의 중량 감소는 촉매 침적물중 carbonaceous 성분과 vanadyl sulphates의 분해에 기인한다.²⁾

3.5. 활성시험 결과

Fig. 1의 촉매반응장치에서 질소산화물 제거효율을 측정하였다. 활성시험에 사용된 촉매는 상용 촉매모듈에서 약 30 mm × 30 mm × 45 mm 크기의 하니컴 촉매를 추출하여 실험하였다. 대상발전소의 SCR 설비의 실제운전조건 (Table 1)과 동일한 가스조성 하에서 실시하였다. 시험결과 Fig. 7에서 알 수 있듯이 촉매의 적정 반응온도인 350~450°C 사이에서는 비활성화된 촉매의 탈질율이 신촉매의 탈질율 보다 5~10% 감소하였다. 반면 250°C 이하의 저온에서 촉매의 활성은 신촉매 보다 높은 결과를 보여 주었는데 이것은 연료인 오리멸전 중에 포함되어 있는 바나듐이 촉매에 침적되어 촉매의 바나듐량을 4,700 ppm에서

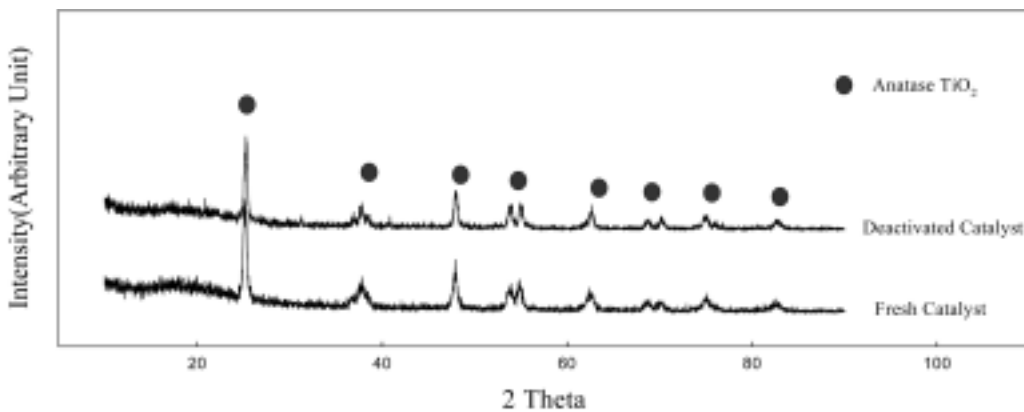


Fig. 5. XRD pattern of fresh catalyst and deactivated catalyst.

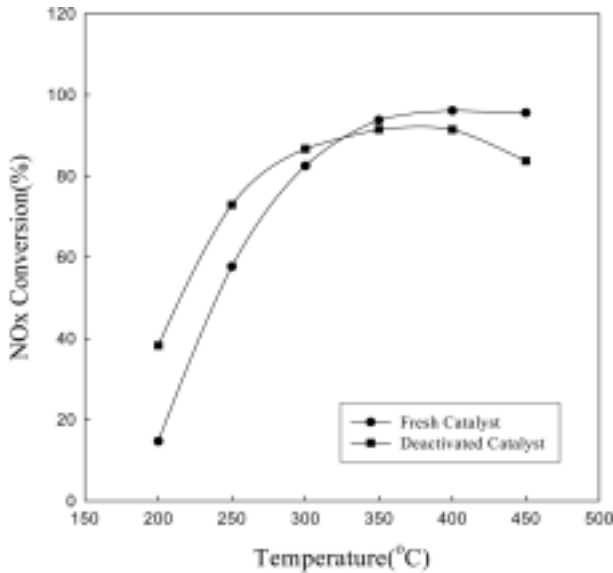


Fig. 7. NOx conversion according to reaction temperature.

10,900 ppm까지 증가시켜(Fig. 4) 활성물질로 작용하였기 때문이다.¹³⁾ 이후 350°C 보다 높은 적정 반응온도에서는 바나듐에 의한 암모니아 환원제의 산화와 피독 물질의 증가로 인하여 활성이 감소하였다.

신촉매 및 비활성화된 촉매의 SO₂에서 SO₃로의 산화율 측정 결과, 신촉매의 산화율은 0.36%였으며 비활성화된 촉매의 산화율은 0.95%로 약 0.59% 정도 증가하였다. 이와 같은 산화율의 증가는 촉매층에 침적된 바나듐 성분이 SO₂의 산화를 촉진시킨데 기인한다.⁹⁾

4. 결론

본 연구에서는 오리멸전 연소 발전소의 신촉매와 13,000 h 동안 사용된 비활성화된 촉매의 특성 분석 및 반응특성 시험을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었으며 이를 통하여 오리멸전 연소발전소 SCR 촉매의 피독 물질과 피독 정도를 규명할 수 있었다.

- 1) 오리멸전 연소재의 침적에 의하여 촉매 기공의 면적은 65.7 m²/g에서 29.2 m²/g으로 감소하였으며 미세기공의 막힘 현상에 의해 기공의 평균직경은 143.7 Å에서 208.3 Å으로 증가하였다.
- 2) 비활성화된 촉매 성분 분석 결과, 다량의 V, Mg, S 성분이 비활성화된 촉매에서 비약적으로 증가하였으며 이 중 V과 S 성분은 연료 중 포함된 V과 S 성분에 기인하고 Mg 성분은 V에 의한 SO₂의 SO₃로의 산화를 방지하기 위해 주입되는 MgO 성분에 기인한다.
- 3) 결정구조 분석 결과, 촉매담체인 TiO₂의 결정구조는 신촉매와 같은 anatase 형태를 유지하여 운전이 따른 촉매담체의 열적 소결현상은 관찰되지 않았다.
- 4) 열중량 분석 결과 비활성화된 촉매는 피독 물질의 분해에 의해 약 8%의 중량 감소를 나타내었다. 이때, 100°C

이하의 온도에서 무게감량은 촉매에 포함된 수분과 휘발성물질의 증발에 기인하며 400°C 이후의 중량 감소는 촉매 침적물중 carbonaceous 성분과 vanadyl sulphates의 분해에 기인한다.

5) 활성시험 결과 촉매의 적정 반응온도인 350~450°C 사이에서 비활성화된 촉매는 신촉매의 탈질율보다 약 5~10% 감소하였다. 또한 비활성화된 촉매의 SO₂에서 SO₃로의 산화율은 바나듐 침적에 의하여 약 0.59% 증가하였다.

참고문헌

1. Miller, C. A. and Srivastava, R. K., "The combustion of Orimulsion and its generation of air pollutants," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **26**, 131~160(2000).
2. Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., and Raimonddo, M., "Orimulsion fly ash in clay bricks-part 1: composition and thermal behaviour of ash," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1729~1735(2002).
3. Bosch, H. and Janssen, F., "Catalytic reduction of nitrogen oxides - A review on the fundamentals and technology," *Catal. Today*, **2**, 369~531(1988).
4. Lee, I. Y., Kim, D. W., Lee, J. B., and Yoo, K. O., "A practical scale evaluation of sulfated V₂O₅/TiO₂ catalyst from metatitanic acid for selective catalytic reduction of NO by NH₃," *Chem. Eng. J.*, **90**(3), 267~271(2002).
5. Khodayari, R. and Odenbrand, C. U. I., "Deactivating effort of lead on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over a V₂O₅/WO₃/TiO₂ catalyst for waste incineration applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1196~1202(1998).
6. Klaus, W., Chirstopher, C. A., Ludwig, G., and Josef, T., "On-site SCR catalyst rejuvenation process as part of a catalyst management plan," *PPChem*, **7**(5), 309~313(2005).
7. Khodayari, R. and Odenbrand, C.U.I., "Regeneration of commercial TiO₂-V₂O₅-WO₃ SCR catalysts used in bio fuel plants," *Appl. Catal. B: Environmental*, **30**, 87~99(2001).
8. Kamata, H., Takahashi, K. and Odenbrand, C.U.I., "The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst," *J. Mol. Catal.*, **139**, 189~198(1999).
9. Nojima, S., Iida, K., Kobayashi, N. and Naito, O., "Development of NOx removal SCR catalyst for low SO₂ oxidation," Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical review, **38**(2), 89~91(2001).
10. Janssen, F. and Meijer, R., "Performance testing, surface analysis and characterization of DeNOX catalysts," *Catal. Today*, **16**, 157~185(1993).
11. Gutberlet, H. and Schallert, B., "Selective catalytic reduction of NOX from coal fired power plant," *Catal. Today*, **16**, 207~235(1993).

12. Blanco, J., Avila, P., Bahamonde, A., Yates, M., Belinchon, J.L., and Medina, E., "Influence of the operation time on the performance of a new SCR monolithic catalyst," *Catal. Today*, **27**, 9~13(1996).
13. Khalfallah Boudali, L., Ghorbel, A., Grange, P., and Figueras, F., "Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ supported sulfated titanium-pillared clay catalysts: influence of V₂O₅ content," *Applied Catal., B: Environmental*, **59**, 105~111(2005).