

# 소각로 SCR 폐탈질 촉매의 피독과 효율재생에 관한 연구

이상진 · 홍성창<sup>†</sup>

경기대학교 환경공학과  
(2008년 3월 25일 접수, 2008년 5월 6일 채택)

## Deactivation and Regeneration of a Used De-NOx SCR Catalyst for Wastes Incinerator

Sang-Jin Lee and Sung-Chang Hong<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon-si, Gyeonggi-do 442-760, Korea  
(Received March 25, 2008; accepted May 6, 2008)

소각로에서 발생한 다이옥신 및 질소산화물 제거용 폐탈질 촉매(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)의 비활성화 원인을 규명하고자 반응 활성 실험 및 물리·화학적 특성 분석을 수행하였으며, 다양한 재생방법을 통한 폐탈질 촉매의 재생효율을 연구하였다. 고정층 실험 결과 260 °C를 기준으로 약 60% 정도 질소산화물 제거 활성 차이를 보였으며, 허니컴 실험의 경우 1, 2-Dichlorobenzene (1, 2-DCB) 분해효율이 200 °C에서 약 14% 정도 차이가 나타났다. 또한 촉매의 비활성화 원인을 연구하기 위해서 신촉매와 폐촉매에 대하여 XRD, TGA, 그리고 ICP의 특성 분석을 실시한 결과 황산 암모늄염, 중금속(Pb, As 등), 전이금속(Fe 등), 알칼리 금속(Ca), 그리고 상전이가 촉매의 비활성화 원인으로 조사되었다. 또한, 폐촉매의 재생을 위해 다양한 방법으로 처리한 결과 수세과정을 배제한 공기분위기에서 열처리한 경우 우수한 재생효과를 나타내었다.

The catalytic activity of the used catalyst, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, for MSW incinerators was investigated focusing on its regeneration. As the result of the experimental analysis, the NOx removal efficiency difference between the fresh catalyst and used catalyst is about 60% at 260 °C and 1, 2-dichlorobenzene (1, 2-DCB) removal efficiency difference is about 14% at 200 °C, in honey-comb test. And the catalysts, both the fresh and used, were characterized by XRD, TGA, and ICP techniques in order to investigate the deactivation. On the basis of the results, it is found that the used catalyst is deactivated by ammonium-sulfates, heavy metals (Pb, As etc.), alkali metals (Ca), and phase transfer of TiO<sub>2</sub>. Also calcination treatment under nitrogen and air condition was excellent than washing and calcination treatment.

**Keywords:** deactivation, SCR catalyst, De-NOx, regeneration

### 1. 서 론

인구의 증가, 경제발전과 산업화, 도시의 확대와 집중화 현상, 생산, 소비의 증대로 인하여 가정과 사업장에서 배출되는 생활쓰레기의 발생량이 매년 증가하고 있는 실정이다. 이에 대해 정부는 매년 증가하고 있는 쓰레기의 처리를 위하여 매립위주의 정책에서 감량화, 재활용, 소각, 위생매립 순으로 폐기물 관리 정책을 추진하고 있으며, 소각 처리에 의한 쓰레기 처리는 2005년에 40% 정도이며 지속적으로 증가시킬 계획을 수립하고 있다. 하지만 소각처리 과정에서 많은 오염물질들이 발생되고 있다. 이 중 가장 독성이 큰 다이옥신에 대해서는 국내뿐만 아니라 전 세계적으로 초미의 관심사로 부각되고 있다.

다이옥신이라고 알려져 있는 화학물질은 고리가 세 개인 방향족 화합물에 여러 개의 염소가 붙어 있는 화합물을 말하는 것으로 벤젠고리에 산소가 두 개인 다이옥신계 화합물(Poly Chlorinated Dibenzodioxin : PCDD), 산소원자가 하나인 플란계 화합물(Poly Chlorinated

Dibenzo Furan : PCDF)을 통칭하는 용어이다. 염소의 위치에 따라 여러 종류의 이성질체(congener)가 존재할 수 있으며 다이옥신의 이성질체는 75개이며 플란은 135개이다. 이 중에서 2, 3, 7, 8 위치에 염소가 존재하는 물질의 독성이 가장 크고 결합된 염소의 수가 증가함에 따라 독성이 감소한다고 알려져 있다. 이러한 다이옥신의 발생원은 매우 다양하며 소각되지 않은 폐기물에 이미 상당량이 포함되고, 일반 공장에서 제품 생산시 또는 각종 가연성 물질의 연소시 및 유기 염소계 화합물인 각종 제초제, 살균제 등의 농약 제조 공정 등에 의해서도 생성된다.

또한 소각 연소공정에서 발생하는 대표적 대기오염물질인 질소산화물(NOx)은 질소(N)와 산소(O)가 결합한 NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 통칭하지만 환경에 큰 영향을 주는 질소화합물은 NO (Nitric Oxide), NO<sub>2</sub> (Nitrogen Dioxide) 및 N<sub>2</sub>O (Nitrous Oxide)이며 대기오염분야에서는 이 세 가지 질소화합물을 대기오염물질로 분류한다. 이 중 연소과정에서 주로 발생하는 물질은 NO와 NO<sub>2</sub>이다. 시정장애, 온실효과(N<sub>2</sub>O)뿐만 아니라 산성비의 원인으로 작용하며, 자외선 존재 하에 산소와 결합하여 광화학 스모그물질(오존, PAN 등)을

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

유발시키는 등 대기오염의 주원인으로 알려져 있다.

이러한 두 물질을 효과적으로 제거하기 위한 널리 사용되는 기술은 암모니아를 환원제로 이용하는 선택적 촉매 환원공정(SCR : selective catalytic reduction)이며[1-3] 이를 이용하여 다이옥신과 NO<sub>x</sub>를 제거하고 있다. SCR 공정에서 NO<sub>x</sub>는 NH<sub>3</sub>를 환원제로 촉매상에서 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해하여 제거하며, 다이옥신의 경우 백필터 전단에 소석회와 특수약제 분사로 발생된 다이옥신이 흡착에 의해 일부 제거되며, 잔류 다이옥신은 SCR 촉매탈질설비에서 촉매작용에 의해 수분, 이산화탄소 및 미량의 염화수소로 산화·분해되어 제거된다. SCR 공정 기술은 촉매 기술이 핵심이며, 이러한 촉매의 수명은 공정의 종류 및 연료에 의존하나 일반적으로 그 수명은 대개 2~5년 정도이며, 현재는 다이옥신 제거에도 효과적인 것으로 알려진 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 계열의 촉매가 상용화 촉매로서 이용되고 있다[4-9].

하지만 고온에서 장시간 운전시 TiO<sub>2</sub>의 rutilisation과 sintering에 의한 비표면적의 감소, 배가스에서 알칼리금속에 의한 촉매 활성점의 poisoning, 칼슘화합물에 의한 촉매 기공의 plugging, 비소에 의한 poisoning, 인 성분의 축적 등으로 인해 촉매의 활성저하가 나타난다. 또한 배가스 내의 SO<sub>2</sub>와 미반응 암모니아 및 수분이 반응하여 생성되는 고상의 ammonium sulfate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)와 액상의 ammonium bi-sulfate (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>)는 높은 부식성을 가지며 열전달을 방해하는 물질로 알려져 있어 매우 심각한 문제를 야기시킨다. 이로 인해 수명이 끝난 촉매는 폐기물로서 막대한 양이 배출되며 특히 바나듐(V)과 텅스텐(W)을 함유하고 있어 그대로 폐기시 특정유해 폐기물로 비용이 많이 들 수 밖에 없다. 특히 매년 국내의 NO<sub>x</sub> 규제치가 더욱더 엄격해짐에 따라 NO<sub>x</sub> 시장의 규모도 함께 커져가고 있는 시점에 수명이 지난 소각로 폐탈질 SCR 촉매의 촉매독과 효율재생에 대한 연구는 매우 중요하며 반드시 수행해야 할 과제이다.

따라서 본 연구에서는 실제 소각장에서 사용되어진 폐탈질 SCR 촉매를 대상으로 촉매의 활성저하의 원인규명과 이에 따른 다이옥신 산화 및 NO<sub>x</sub> 환원 제거 효율의 진단 및 효율재생에 관하여 조사하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 실험 장치

본 실험에 사용된 촉매는 각 소각장에서 사용되는 신촉매와 폐촉매에 대하여 각각 파우더(Powder) 및 허니컴(Honeycomb) 형태의 촉매에 대하여 실험을 수행하였으며, 이 촉매의 반응활성을 알아보기 위해서 촉매의 탈질반응, 다이옥신 산화특성 및 재생효율에 관한 실험을 수행하였다.

반응물로서 공급되는 가스는 NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>의 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 다이옥신에 대한 산화반응실험은 타 연구자들과 동일하게 다이옥신의 제거연구 및 촉매개발에 일반적으로 쓰이는 모델반응물로 1, 2-Dichlorobenzene (1, 2-DCB)를 사용하였다.

수분 및 1, 2-DCB의 공급은 N<sub>2</sub>가 bubbler를 통하여 수분 및 액상의 1, 2-DCB를 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며, 이 때 반응물의 공급을 일정하게 하기 위하여 bubbler 외부의 온도를 항온순환조를 이용하여 일정하게 유지시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관으로 하였으며, NO와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생기는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 150 °C로 일정하게 유지하였다.

반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 60 cm

인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며, 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도 차이를 측정하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)와 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였으며 NO<sub>2</sub>는 암모니아가 5 ppm 이상 배출되는 부분은 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 그 이하의 부분에서는 상기의 화학 발광 분석기를 사용하였다. SO<sub>2</sub>의 분석 또한 화학 발광 분석기(43C HL, Thermo Ins.) 및 검지관(5L, Gas Tec. Co.)을 사용하였고, N<sub>2</sub>O분석은 주사기를 이용하여 반응가스중의 일정량(0.3 mL)을 취하여 GC (HP5890)/Mass (HP5971)로 분석하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였으며, 1, 2-DCB의 농도는 THC (Total Hydrocarbon analyzer, 55C HL, Thermo Ins.)를 사용하였다.

또한 허니컴 반응기 실험을 위해 공기는 blower (ECMO-G 2BH1 200, Siemens Co.)를 사용하여 반응기에 공급하였으며 반응기에 공기가 유입되기 전에 유입공기의 damping을 막고 수분, 기름 등의 불순물의 유입을 막기 위해 제습기와 공기정화기를 설치하였다. 또한, 수분의 공급은 peristaltic pump (AU EVO4508, Autoclave Co.)를 사용하여 일정량의 수분을 반응기 전단의 예열부로 주입하였다. 반응물과 생성물의 농도 측정은 앞서 고정층 반응기에서 언급한 방법과 동일하다.

실험에 사용한 폐촉매는 K 지역의 소각장에서 사용된 촉매이며 1, 2, 3단의 촉매를 하나씩 추출하여 연구에 이용하였다.

### 2.2. 촉매 특성 분석

본 연구에서는 촉매의 표면 상태를 알아보기 위하여 허니컴촉매 중간부분의 피복된 표면을 분취하여 준비한 파우더시료를 이용하여 다양한 특성 분석을 실시하였다.

촉매에 대한 열분석으로써 TGA (Thermal Gravity Analysis)를 실시하였으며, 이 장비는 NETZSCH社의 NETZSCH STA 409 (Germany)를 이용하여 분석하였다. 시료는 40 mg이며, reference는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 하였다. 분석은 40 cc/min으로 공기를 유입시키며 10 °C/min의 속도로 승온하며 시료의 열적 특성 변화를 연속적으로 측정하였다.

촉매의 결정구조를 관찰하기 위해서 신촉매와 폐촉매에 대하여 XRD (X-ray Diffractometer) 분석을 실시하였으며, MAC Science Co.의 MX18X HF-SRA가 이용되었다. Radiation source로는 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.556 \text{ \AA}$ )가 사용되었으며, X-ray generator는 18 KW이고, monochromator는 사용하지 않았다.  $2\theta$ 는 10~90°의 범위에서 6°/min의 주사속도에 의하여 측정하였다.

또한 촉매의 표면 물질의 성분 및 함량을 확인하기 위한 ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)는 Perkin-Elmer Optima 3000XL를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고정층 반응 실험

실제 배가스의 처리에 사용되는 촉매는 허니컴 형태의 촉매로 고정층 실험에 그대로 사용하기에는 다소 무리가 따른다. 따라서 실 공정에 사용되었던 촉매의 성능평가를 위하여 허니컴 형태의 신촉매와 폐

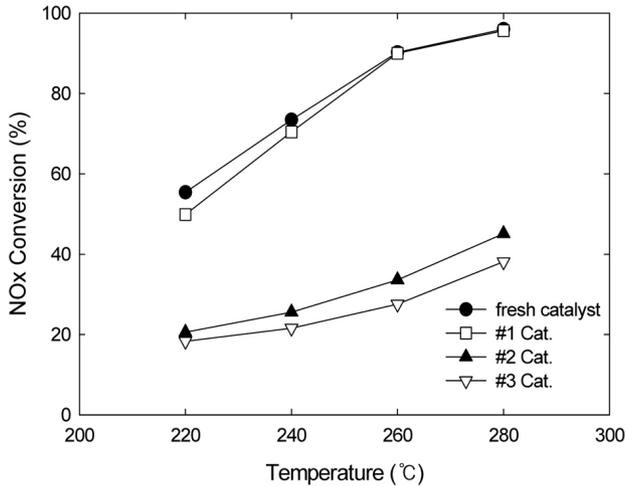


Figure 1. NOx removal efficiency of a used catalyst in incinerator (S.V. = 60000 h<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> = 3%, H<sub>2</sub>O = 6%, NOx = 800 ppm, NH<sub>3</sub>/NOx = 1.0).

촉매를 분쇄한 후 40~50 mesh 표준체망으로 sieving하여 일정한 크기로 만든 파우더 촉매로 실험을 실시하였다.

Figure 1은 신촉매와 폐촉매(1, 2, 3단)의 중간부분을 시료로 하여 SCR 반응 활성을 비교한 그래프이다. 소각로에서 배가스의 접촉과정은 3, 2, 1단 순으로 진행된다. Figure 1에서와 같이 1단에서 인출한 촉매의 중간 부분은 신촉매와 큰 차이가 없었다. 그러나 2단과 3단에서 인출한 촉매의 경우 260 °C를 기준으로 신촉매보다 약 60% 정도 낮은 질소산화물 제거 효율을 보였다.

질소산화물 제거효율 측면에서는 먼저 배가스와 접촉하고 있는 2단과 3단의 촉매가 그 성능이 크게 감소한 것으로 나타났다.

폐촉매의 비활성화의 원인을 규명하고자 촉매표면에 생성된 염과 촉매독으로 인한 촉매 표면의 표면 구성성분을 알아보기 위하여 ICP 분석을 실시하여 Table 1에 나타내었다. ICP 분석에서 나타난 바와 같이 폐촉매는 표면에 형성된 중금속 및 알칼리 금속 그리고 황성분에 의해서 피독된 것으로 나타났다.

이러한 성분들은 촉매의 활성점을 차단하고 환원제인 암모니아의 촉매 표면에서의 화학반응을 억제하여 질소산화물 제거성능을 저하시킨다. 특히 황이 다량 검출되었는데, 이는 배가스 내의 SOx가 미반응 암모니아 및 수분과 반응하여 형성된 황산암모늄염의 형성을 의미한다[10].

이러한 황산암모늄염에 대하여 Zhu[11] 등은 활성탄에 바나듐(V)을 담지한 촉매에 조촉매로서 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 지르코늄(Zr), 스테늄(Sn)을 첨가하여 SCR 반응시 SO<sub>2</sub>의 존재에 의한 영향을 연구하였다. 그 결과 몰리브덴을 제외하고는 초기 활성은 향상되는 반면 장기적으로는 촉매가 비활성화 됨을 관찰하였다. 이러한 원인으로 초기에는 SO<sub>2</sub>로 인해 형성된 sulfate층에 의해 새로운 산점이 생성되어 암모니아의 흡착에 기여하나 시간이 경과할수록 과잉의 sulfate층과 ammonium sulfate에 의해서 촉매의 비활성화가 진행된다고 보

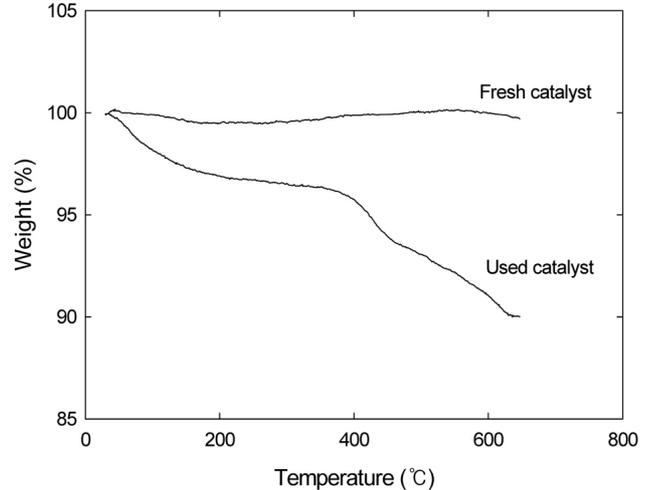


Figure 2. TGA analysis of fresh and used catalysts at 10 °C/min.

고하였다.

또한 Kasaoka [12] 등은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 SO<sub>2</sub> 및 NOx의 동시 제거연구를 수행하였으며 반응온도 150 °C, SO<sub>2</sub> 250 ppm, NOx 500 ppm, NH<sub>3</sub> 5%의 반응조건에서 연구하였다. 그 결과 SO<sub>2</sub>의 대부분이 촉매에 흡착하며 NOx 활성이 감소하기 시작하는 4 h 후의 촉매를 물에 용해시켜 분석한 결과 촉매표면에 황산암모늄염이 생성됨을 보고하였다.

촉매상에 형성된 황산암모늄염의 분해를 알아보기 위해서 온도변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하는 TG 분석을 실시하였다. 이 분석은 정량적인 오염정도를 파악하기 보다는 촉매의 비활성화 여부를 판단하는 수단으로 사용할 수 있다. Kiyoura와 Urano[13]는 TG 분석을 통하여 황산암모늄의 분해메커니즘을 제시하였는데 100 °C에서 결합된 NH<sub>3</sub>와 수증기가 분해되고 170 °C에서 촉매 기공 내에 깊숙이 결합된 H<sub>2</sub>O가 분해되며 200 °C 이상에서 최종적으로 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>로 산화분해 한다고 하였다.

Figure 2에 본 연구에서 사용한 신·폐촉매의 TG 분석을 수행하여 나타내었다. 신촉매의 열적 거동을 보면 초기 상온에서 650 °C까지 온도를 상승시키기에 따라 열적 거동의 변화는 거의 관찰되지 않는다. 초기 단계 100 °C 이하에서는 보관 중 수분의 영향으로 미세한 변화가 있으나, 촉매가 이미 건조과정에서 120~150 °C 영역에서 1차적으로 건조되고, 400~500 °C에서 소성되었기 때문에 열적으로 매우 안정한 상태이므로 열에 대한 촉매의 무게 변화가 극히 적었다.

폐촉매는 신촉매와는 다른 열적 거동을 보인다. 폐촉매는 약 350~400 °C부터 열적 거동이 보인다. 이는 촉매 표면에 황산암모늄염이나 분진, 염 등이 형성되어 있음을 의미한다. 특히 폐촉매에서 350~400 °C에서의 거동은 전형적인 황산암모늄염의 분해온도이다[14,15].

TiO<sub>2</sub>는 일반적으로 아나타제(anatase)와 루타일(rutile)의 결정 형태를 갖는데, 아나타제는 준안정적인 형태로서 열에너지가 가해지면 더욱 안정한 형태인 루타일로 상변화한다. Pearson[16] 등에 의하면 TiO<sub>2</sub> 담체의 경우 아나타제의 결정상이 루타일보다 우수한 촉매 활성

Table 1. ICP Analysis of Fresh and Used Catalyst

Used Cat.	Element	Ti	S	Ca	Mg	Na	K	Fe	Sr	Pb	As	Al
	wt%	62.1	2.57	5.1	0.045	0.15	0.05	2.42	0.018	0.007	0.0007	0.26
Fresh Cat.	Element	Ti	S	Ca	Mg	Na	K	Fe	Sr	Pb	As	Al
	wt%	68	0.33	1.33	0.063	0.043	0.072	0.28	0.012	ND	0.0003	0.37

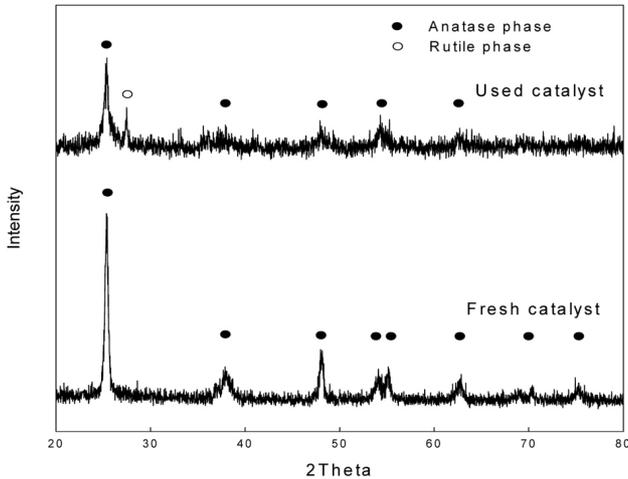


Figure 3. X-ray diffractogram of fresh and used catalyst.

을 나타낸다고 하였으며, 이는 루타일 결정상의 낮은 비표면적에 기인한다고 하였다.

따라서 촉매의 결정상과 열적 피로에 대한 특성과 SCR 활성과의 관련성을 조사하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. XRD 분석에서 피크(peak)의 y축 크기로 촉매의 열적 하중을 판단할 수 있다. 일반적으로 촉매에 열에너지가 투입됨에 따라 촉매는 결정도가 증가하게 되고, 이에 따라 y축의 강도는 상승한다. 이것이 촉매의 활성을 결정짓는 직접적인 원인은 아니나, 동일한 촉매에서 열적 피로에 대한 판단을 제시하는 수단이 될 수 있다.

Figure 3에 XRD 결과를 나타내었으며 X축은 2θ로서 촉매 결정상을 나타낸다. 본 연구에 사용된 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매이며, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 낮은 이유로 TiO<sub>2</sub>에 대한 결정특성이 두드러지게 나타난다. 2θ가 25.2° 부근에서 피크를 나타내는 것이 아나타제 결정이고, 27.4° 부근에서 나타나는 피크가 루타일이다.

전체적으로 소각장에서 인출한 폐촉매는 신촉매에 비하여 미세한 피크가 매우 많아 복잡한 양상이다. 이는 ICP 분석에서도 마찬가지로 촉매 표면에 불순물이 침적되어 있다는 것을 나타냈다.

폐촉매는 대부분 아나타제의 결정상을 가지고 있지만 루타일도 관찰되고 있으며, 따라서 촉매의 장시간 사용에 따른 열적 하중에 의한 것으로 사료되어진다.

3.2. 허니컴 반응 실험

촉매공정을 설계 또는 시공할 경우 가장 중요한 설계 변수는 촉매의 성능과 그 형태이다. 촉매의 성능과 형태에 따라 공정에 설치되어야 하는 촉매량이 결정되고, 촉매량에 따라 공정의 프로세스 크기가 결정되는 등 촉매의 장단점을 지니게 된다. 실제 상용화 공정에서 고정층 반응기의 적용은 촉매입자들의 밀집으로 인해 압력손실이 크게 발생하는 단점으로 실공정 적용에 어려움이 발생하기 때문에, 일정한 흐름을 가질 수 있도록 일직선의 채널형태로 구성되어 압력손실을 최소화 할 수 있는 허니컴 반응기가 적용되고 있다. 따라서 실공정에서의 폐촉매 활성을 조사하기 위해서 폐촉매와 신촉매에 대하여 허니컴 반응기에서 NOx 전환율과 1, 2-DCB 전환율을 나타낸 그래프가 Figure 4이다.

폐촉매의 경우 신촉매보다 200 °C에서 약 6% 정도 낮은 NOx 전환율을 보였다. 또한 다이옥신 산화 활성을 비교하기 위해 1, 2-DCB를 이용하여 산화반응실험을 실시하여 Figure 4에 나타내었다. 실험결과

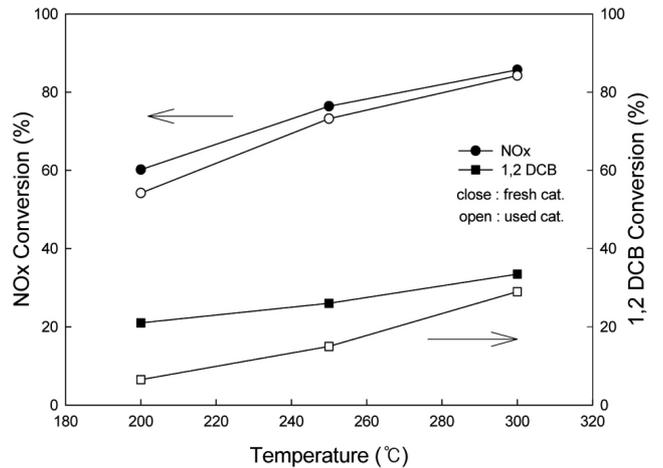


Figure 4. The comparison of fresh and used honeycomb catalyst on NOx conversion and 1, 2-DCB conversion (1, 2-DCB = 314 ppm, O<sub>2</sub> = 3%, H<sub>2</sub>O = 8%, NOx = 150 ppm, NH<sub>3</sub>/NOx = 1.0, S.V. = 25000 h<sup>-1</sup>).

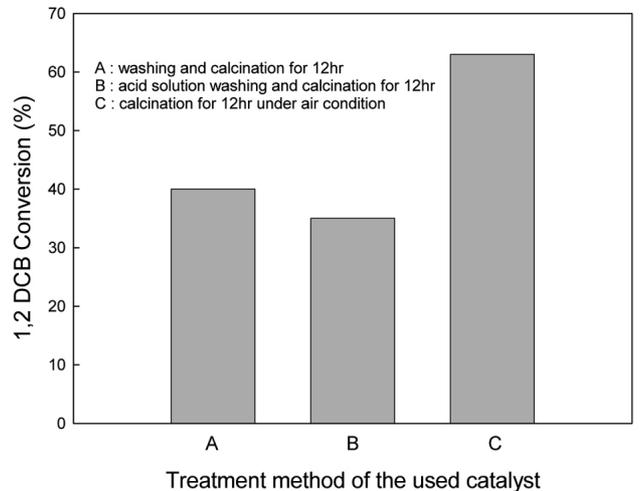


Figure 5. The comparison of 1, 2-DCB conversion over various regeneration treatment method (1, 2-DCB = 16 ppm, SO<sub>2</sub> = 20 ppm, H<sub>2</sub>O = 2.4%, S.V. = 1600 h<sup>-1</sup>).

폐촉매의 경우 신촉매보다 1, 2-DCB 산화분해효율이 200 °C에서 약 14% 분해효율을 낮고 저온으로 갈수록 더 높은 분해 효율차이를 보였다. 촉매상에 생성된 염으로 인한 촉매표면 피독에 의한 촉매의 비활성화인 것으로 판단된다.

3.3. 폐탈질 촉매의 활성증대방안 연구

전절에서 폐촉매의 비활성화의 원인으로 황산암모늄염과 중금속 등에 의한 촉매 표면의 피독으로 촉매의 활성이 저하됨을 알 수 있었다. 따라서 이러한 촉매 표면을 피독시키는 물질들을 제거하여 폐탈질 촉매의 활성을 증대시키는 방법에 대하여 연구하였다.

ICP 및 TGA 등의 결과에서 나타난 바와 같이 폐촉매의 경우, 촉매 표면에 많은 이물질이 흡착되어 있었다. 따라서 오염된 촉매의 재생을 위해서 다양한 처리방법으로 1, 2-DCB 산화실험을 수행하여 Figure 5에 나타내었다. A는 수세 후 400 °C에서 12 h 소성처리, B는 0.1 N 질산용액으로 세정 후 12 h 소성처리, C는 공기분위기에서 400 °C, 12 h 소성처리 한 촉매의 산화실험 결과이다.

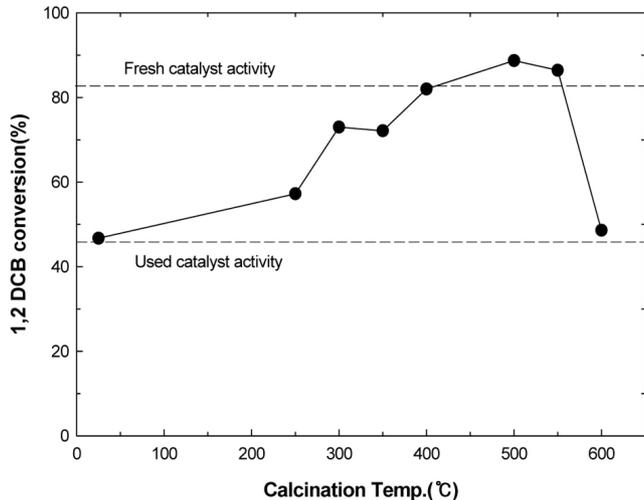


Figure 6. The effect of calcination temperature on 1, 2-DCB conversion over a used catalyst in incinerator (1, 2-DCB = 16 ppm, SO<sub>2</sub> = 20 ppm, H<sub>2</sub>O = 2.4%, S.V. = 1600 h<sup>-1</sup>).

실험조건은 1, 2-DCB 16 ppm, SO<sub>2</sub> 20 ppm, H<sub>2</sub>O 2.4%, S.V. 1600 h<sup>-1</sup>에서 실시하였으며 실험 결과 공기 분위기에서 12 h 소성하였던 C 처리법의 경우 세정 후 소성한 방법보다 우수한 재생효과를 나타내었다. 수세로 인한 황산암모늄염의 제거보다는 앞서 TG 분석결과에서 설명한 바와 같이 촉매 표면에 형성된 황산암모늄염이 공기 분위기에서 소성하는 동안 열분해되어서 반응활성이 증가된 것으로 판단된다.

Figure 6은 Figure 5에서 재생 효율이 가장 우수하였던 소성처리 방법에서 소성온도의 변화에 따른 1, 2-DCB 제거효율을 나타낸 결과이다. 실험조건은 12 h 소성한 촉매를 1, 2-DCB 16 ppm, SO<sub>2</sub> 20 ppm, H<sub>2</sub>O 2.4%, S.V. 1600 h<sup>-1</sup>에서 활성실험을 하였다.

폐촉매에 대하여 소성온도를 증가시킬 경우, 소성온도가 증가함에 따라서 반응활성은 증가하고 소성온도가 400 °C인 촉매의 경우 신촉매와 동일한 활성수치를 나타내었으며, 소성온도가 550 °C까지 활성이 증가하였으나, 그 이상의 온도에서는 오히려 활성의 감소를 나타내었다. 이러한 원인으로는 소성온도가 낮은 경우에는 폐촉매표면에 형성된 황산암모늄염의 분해가 시작하여 소성온도가 400 °C 부근에서는 완전히 분해되는 것으로 Kiyoura와 Urano[13] 등이 보고한 내용과 일치하는 것을 알 수가 있다. 또한 Pearson[16] 등은 TiO<sub>2</sub> 지지체의 경우 루타일 형태의 낮은 비표면적으로 인해 아나타제의 형태가 루타일 형태보다 우수한 촉매 활성을 나타낸다고 하였는데, 위 실험결과 소성온도가 500 °C 이상에서는 반응활성이 오히려 감소하는 것은 SCR 촉매인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 담체인 TiO<sub>2</sub> 결정상이 초기 아나타제에서 루타일로 결정상의 변화에 의한 것으로 사료되어진다.

#### 4. 결 론

소각로에서 발생한 폐탈질 촉매의 비활성화 원인을 규명하고자 반응 활성 실험 및 물리·화학적 특성 분석을 수행하였으며, 다양한 재

생방법을 통한 폐탈질 촉매의 재생효율에 관해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

소각로 폐촉매와 신촉매를 이용하여 질소산화물과 1, 2-DCB에 대한 활성 실험을 수행한 결과 고정층 실험에서는 질소산화물의 환원 반응 활성이 약 35% 정도 차이가 나타났고, 허니컴 실험의 경우 질소산화물의 환원 반응 활성차이가 거의 나타나지 않았지만 1, 2-DCB 산화 반응의 활성은 약 20% 정도 차이를 보였다.

이러한 신촉매와 폐촉매간의 활성 차이가 나타나는 원인을 알아보기 위하여 ICP와 TG 분석을 수행하였다. ICP 분석결과 촉매 표면에 Ca, Fe, Pb, As 등의 불순물과 황에 의한 촉매의 피독 때문인 것임을 알 수 있었다. 특히 황 성분은 TG 분석 결과 황산암모늄염에 의한 것으로 판단된다.

또한 XRD 분석결과 신촉매에 비하여 폐촉매의 결정상이 아나타제에서 루타일로의 상전이가 일어났음을 알 수 있었으며, XRD 피크의 크기가 감소한 것은 장기간에 걸친 열적 피로에 의한 것으로 이러한 요인이 촉매의 비활성화를 야기시키는 것으로 판단된다.

비활성화된 폐촉매의 재생을 위하여 다양한 방법으로 처리한 결과, 수세과정을 거칠 경우 재생효율이 우수하지 못한 것은 표면의 불순물 뿐만 아니라 촉매성분도 함께 제거된 것으로 사료된다. 또한 공기 분위기하에 400 °C, 12 h 소성 처리한 경우 반응활성이 가장 크게 나타났으며, 소성온도는 550 °C까지 증가할수록 반응활성이 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

- H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
- P. Forzatti, *Catal. Today*, **62**, 51 (2000).
- N. Isabella, D. Lorenzo, L. Luca, G. Elio, and F. Pio, *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 31 (2001).
- T. Tanaka, T. Okuhara, and M. Misono., *Catal. Today*, **26**, 185 (1995).
- L. Lietti., *Appl. Catal. B: Environ.*, **10**, 281 (1996).
- M. Inomata, K. Mori, A. Ui, T. Myiamoto, and Y. Murakami., *J. Phys. Chem.*, **87**, 754 (1983).
- P. Forzatti and L. Lietti., *La Chimicae l'industria*, **78**, 685 (1996).
- H. teng and T. S. Huang, *Fuel*, **75**, 149 (1996).
- R. Khodayari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1196 (1998).
- S. W. Ham, B. W. Soh, and I. S. Nam, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **15**, 373 (2004).
- Z. Zhu, Z. Liu, H. Niu, S. Liu, T. Hu, T. Liu, and Y. Xie, *J. Catal.*, **197**, 6 (2001).
- S. Kasaoka, E. Sasaoka, and H. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **62**, 1226 (1989).
- R. Kiyoura and K. Urano, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **9**, 489 (1970).
- O. Carlo, B. Alessandra, F. Pio, S. Jiri, T. Enrico, B. Fiorenzo, and B. Aldo, *Catal. today*, **27**, 15 (1996).
- S. H. Moon, S. G. Jeon, and W. H. Roo, *Korean Society of Environmental Engineers*, **26**, 270 (2004).
- J. M. Pearson, H. Ryu, W. C. Wong, and K. Nobelnd., *Eng. Che. Prod. Dev.*, **22**, 381 (1983).