

질소산화물 제거용 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매의 재생 효과 고찰

박해경[†]

한서대학교 촉매공정기술연구원

(2005년 2월 2일 접수, 2005년 8월 16일 채택)

A Study on the Regeneration Effects of Commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR Catalyst for the Reduction of NOx

Hea-Kyung Park[†]

Research Institute of Catalyst Technology, Hanseo University

ABSTRACT : The commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts which had been exposed to the off gas from incinerator for a long time were regenerated by physical and chemical treatment. The catalytic properties and NOx conversion reactivity of those catalysts were examined by analysis equipment and NOx conversion experiment. The characterization of the catalysts were performed by XRD(x-ray diffractometer), BET, POROSIMETER, EDX(energy dispersive x-ray spectrometer), ICP(inductively coupled plasma), TGA(thermogravimetric analyzer) and SEM(scanning electron microscopy). NOx conversion experiment were performed with simulated off gas of the incinerator and NH₃ was used as a reductant of SCR reaction. Among the regeneration treatment methods which were applied to regenerate the aged catalysts in this study, it showed that the heat treatment method had excellent regeneration effect on the catalytic performance for NOx conversion. The catalytic performance of the regenerated catalysts with heat treatment method were recovered over than 95% of that of fresh catalyst. For the regenerated catalysts with the acid solution(pH 5) and the alkali solution(pH 12), the catalytic performance were recovered over than 90% of that of fresh catalyst. From the characterization results of the regenerated catalysts, the specific surface area was recovered in the range of 85~95% of that of fresh catalyst. S and Ca element, which are well known as the deactivation materials for the SCR catalysts, accumulated on the aged catalyst surface were removed up to maximum 99%. Among the P, Cr, Zn and Pb elements accumulated on the aged catalyst surface, P, Cr and Zn element were removed up to 95%. But the Pb element was removed in the range of 10~30% of that of fresh catalyst.

Key Words : Regeneration of Catalyst, SCR Catalyst, NOx, V₂O₅-WO₃/TiO₂

요약 : 소각장 off gas에 장기간 노출이 되어 활성이 저하된 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ aged 촉매를 물리화학적 방법으로 재생 처리를 수행한 후, 재생 처리에 따른 촉매의 물성 변화를 확인하고 이에 따른 촉매 활성변화를 고찰하였다. 촉매의 특성분석은 XRD(x-ray diffractometer), BET, POROSIMETER, EDX(energy dispersive x-ray spectrometer), ICP(inductively coupled plasma), TGA(thermogravimetric Analyzer), SEM(scanning electron microscopy)등을 이용하여 수행하였고 NOx 전환반응실험은 소각장 off gas를 모사하여 NH₃에 의한 SCR 반응을 통해 수행하였다. 본 연구에서 수행된 재생처리 방법 중, 열처리 방법으로 재생처리를 수행 할 경우 fresh 촉매활성의 95% 이상을 회복하였으며, 화학적 재생 처리 방법으로는 산성용액의 경우는 pH가 5인 용액으로 재생 처리된 촉매가, 염기성 용액의 경우는 pH가 12인 용액으로 재생 처리된 촉매가 fresh 촉매활성의 90% 이상의 촉매 활성을 회복 하였다. 촉매 특성 분석 결과, 상기와 같은 방법으로 재생 처리된 촉매의 경우 비표면적은 fresh 촉매의 85~95% 수준으로 회복 되었으며, aged 촉매 표면에 축적되어 있던 촉매 비활성 물질로 잘 알려진 황(S)이나 칼슘(Ca)등은 최대 99%이상 제거 되었다. Aged 촉매 표면상의 인(P), 크롬(Cr), 아연(Zn) 등과 같은 중금속의 경우는 최대 95% 이상 제거 되었으나 납(Pb)의 경우는 제거율이 10~30% 수준으로 매우 미흡한 것으로 나타났다.

주제어 : 촉매재생, SCR 촉매, 질소산화물, V₂O₅-WO₃/TiO₂

1. 서 론

Off gas 중의 질소산화물(NOx) 저감을 위해 현재 가장 널리 사용되고 있는 기술은 제거효율 및 선택도, 경제성 면에서 우수한 선택적촉매환원(SCR: selective catalytic reduction) 공정이 상업적으로 널리 사용되고 있다.^{1~3)} SCR 공정에서

NOx 제거를 위해 NH₃, urea, hydrocarbon 등과 같은 환원제가 사용되고 있으며 촉매 상에서 상기 환원제를 이용하여 NOx를 인체에 무해한 N₂나 H₂O와 같은 기체로 환원시키게 된다.^{4~8)} 이중 NH₃를 환원제로 하는 SCR 공정이 효과적인 방법으로 알려져 있으며 본 공정에 사용되는 촉매로 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매가 널리 사용되고 있고^{9~12)} 다이옥신의 제거에도 효과적인 것으로 알려져 있다.^{13,14)} V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매는 TiO₂를 담체로 하여 촉매의 주 활성 성분인 소량의 V₂O₅와 촉매 활성의 안정화와 내구성을 증가시키기 위한

[†]Corresponding author
E-mail: jhkp@chol.com
Tel: 041-660-1424

Fax: 041-688-4608

WO₃ 그리고 촉매의 기계적 안정성을 위해 SiO₂ 등과 같은 첨가물을 혼합하여 제조한다.¹⁵⁾ 촉매의 주성분인 TiO₂에 첨가되는 V₂O₅는 redox cycle에 의해 NOx를 N₂로 전환시키는 촉매작용을 함으로써 촉매의 활성을 증가시키는 역할을 하지만 과량이 첨가될 경우 고온영역에서 NH₃를 N₂O로 산화시키는 반응을 일으키게 된다.⁶⁾ WO₃는 촉매의 열적 안정성을 제공하며 촉매의 acid site 수를 증가시키고 Brønsted acidity를 안정화시키며, 알칼리금속산화물에 의한 촉매의 화학적인 피독에 대한 저항성을 증가시켜 NH₃의 산화를 방지하는 역할을 한다.^{10,16,17)} 또한 TiO₂의 결정구조가 anatase type에서 rutile type으로 변형되는 것을 방지하게 된다.¹⁸⁾ 첨가되는 SiO₂는 BET 비표면적을 증가시키고 TiO₂ 상의 Brønsted acid sites의 농도를 증가시키며 촉매 마모의 저항성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾

한편 소각장이나 발전시설, 보일러 등 고정원에서 발생하는 off gas 중에는 촉매의 성능을 저하 시킬 수 있는 각종 오염물질들이 다량으로 포함되어 있으며, 특히 소각장의 off gas 중에는 촉매의 활성 저하 물질로 잘 알려진 황(S)이나 칼슘(Ca) 등이 다량 포함되어 있어 촉매가 이러한 off gas에 장기간 노출이 될 경우 촉매 표면에 상기의 물질이 다량으로 축적되어 촉매의 활성이 현저하게 감소되는 것을 저자의 앞선 연구에서 규명한 바 있다.²⁰⁾ 촉매의 NOx 전환율은 촉매의 비표면적, 기공의 크기 및 분포와 구조, 활성 금속의 분포 등 촉매의 물리화학적 특성과 직접적인 연관을 갖게 되므로 촉매의 물리화학적 특성의 변화는 촉매 활성의 변화를 수반하게 된다. 따라서 본 연구에서는 소각장 off gas 중의 질소 산화물 제거를 위한 SCR 공정에 설치된 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 대상으로 off gas에 장기간 노출이 되어 활성이 저하된 aged 촉매를 여러 가지 방법으로 재생 처리를 수행한 후, 재생 처리에 따른 촉매의 물성 변화를 확인하고 이에 따른 촉매 활성변화를 확인함으로써 본 연구에서 적용된 촉매의 재생 처리 효과를 관찰 하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 및 특성분석

본 연구에서 사용된 촉매는 소각로 off gas 중의 질소산화물을 제거하기 위한 SCR 공정에 설치되어 운용되고 있는 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매로서, off gas에 장기간 노출이 되어 촉매의 활성이 fresh 촉매의 70% 수준이하로 저하된 aged 촉매와 aged 촉매를 물리화학적으로 재생 처리를 수행한 촉매를 사용 하였다. Aged 촉매 시료는 소각장 SCR 공정에 설치된 촉매 중 소각장 off gas와 가장 먼저 접촉이 되어 off gas에 포함된 오염물질에 의해 촉매활성 저하가 용이하게 진행될 수 있는 1번 layer에서 채취하여 사용하였다. SCR 공정에 설치된 aged 촉매 채취과정 및 샘플 제작 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

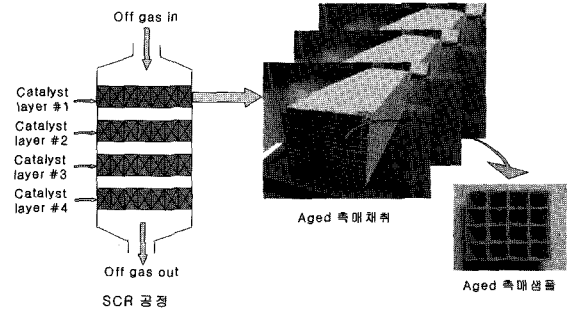


Fig. 1. Location of aged catalysts in the SCR process and preparation of sample for NOx conversion reaction.

Aged 촉매의 활성을 회복시키기 위한 재생처리는 물리적 처리방법과 화학적 처리방법으로 나누어 수행을 하였다. 본 연구에서 수행한 aged 촉매의 재생처리 방법과 각각의 재생처리에 의해 준비된 촉매시료는 다음과 같았다. 물리적 처리에 의한 Aged 촉매의 재생처리로서, 압축공기를 촉매에 골고루 분사하여 촉매의 표면에 오염된 오염물질을 제거하는 Air 세척(시료명 ; Air), 증류수가 채워진 용기에 촉매를 2시간 동안 넣어 둔 다음 촉매를 증류수내에서 흔들어 세척하는 증류수 세척(시료명 ; Water), 온도조각이 가능한 가열장치에 촉매를 넣고 여기에 공기를 10,000 hr⁻¹의 공간속도로 흘려주면서 가열하여 최종 온도가 300℃ 및 500℃가 되도록 한 다음 각각의 온도에서 2시간 동안 유지하여 촉매에 침적된 각종 오염물질을 산화시켜 제거하는 열처리(시료명 ; 300℃, 500℃) 방법으로 수행하였다. 화학적 처리에 의한 aged 촉매의 재생처리는, 황산 및 질산을 이용하여 pH가 각각 1~5가 되도록 제조한 산성 용액과, 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 이용하여 pH가 각각 10, 12가 되도록 제조한 염기성 용액에 aged 촉매를 넣고 2시간 동안 대기한 다음 촉매를 흔들어 세척 한 후 촉매를 꺼내어 증류수에 행군 뒤 건조오븐에서 150℃로 2시간 동안 건조(시료명 ; H₂SO₄ pH1, H₂SO₄ pH3, H₂SO₄ pH5, HNO₃ pH1, HNO₃ pH3, HNO₃ pH5)를 하는 방법으로 수행하였다. 본 연구에서 사용된 aged 촉매의 재생처리 과정을 정리하여 Fig. 2에 나타내었다.

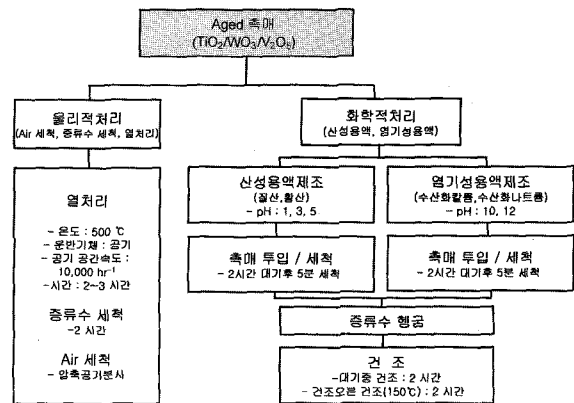


Fig. 2. Regeneration procedure of the aged catalysts by using physical & chemical treatment method.

Aged 촉매에 대한 물리화학적 재생 처리과정에서 촉매의 물성변화를 확인하기 위하여, XRD(x-ray diffractometer), BET, POROSIMETER, SEM(scanning electron microscopy), TGA(thermogravimetric analyzer), EDX(energy dispersive x-ray spectrometer), ICP(inductively coupled plasma) 분석을 수행하였다. 촉매특성분석을 위한 촉매시료는 XRD, BET, POROSIMETER, TGA, ICP 분석의 경우 off gas가 촉매에 직접 접촉이 되는 촉매표면 부위를 골고루 긁어내어 사용하였으며, SEM/EDX의 경우 한 개의 촉매 시료 당 촉매표면 상태에 따라 3개의 point를 찍어서 분석을 수행 하였다. XRD 분석의 경우 Rigacu Dimax II 기기를 이용하여 10~80°C까지 5°/min의 scan speed로 분석하였고 BET 분석은 ASAP 2400(micromeritics)을 이용하여 77K에서 액체질소의 흡착을 통하여 수행하였다. POROSIMETER 분석은 Protechkorea사의 AutoPove IV 9510 기기를 사용하여 Mercury Porosimetry법을 이용 414MPa의 압력 범위 내에서 수행하였다. EDX 분석은 Stereo scan 440/Link ISIS 기기(Leica Cambridge, Ltd)를 사용하여 Au로 얇은 박막을 형성시킨 후 N₂ purge를 한 후 수행하였고, SEM 분석은 동일 기기를 이용한 4.5 mm (tungsten)의 resolution으로 ×10,000의 배율로 분석하였다. TGA 분석은 상온에서 650°C까지 10°C/min의 속도로 승온 시켜가면서 수행하였다. 사용한 기기는 Shimadzu 사의 TG/DT-50을 사용하였다. ICP 분석은 Shimadzu ICPS-1000IV를 사용하였으며 source는 Ar plasma이었고 Range는 160~850 nm로 하였다.

2.2. 시험조건 및 장치

NOx 전환반응실험 장치는 Fig. 3과 같이 구성 하였다. 반응 실험에 사용된 장치는 연속 흐름식 상압 반응기로서 모든 gas의 흐름은 MFC(mass flow controller)로 제어 가 되었으며, 반응물의 분석은 Gas Analyzer(greenlin MK. II)를 사용하였다. 촉매의 부피는 45 cm³(3 cm × 3 cm × 5 cm)이었다. 온도는 PID controller를 사용하여 100~500°C의 온도 범위에서 실험을 수행하였다. NO gas(Union Co., 99.999%)

는 200 ppm(v/v)을 정량적으로 흘려주었으며, NH₃ gas(Sung Kang specialty gas, 99.9%)는 NO의 농도와 일정하게 맞추도록 MFC를 이용하여 유입시켰다. O₂(Sung Kang specialty gas, 99.9%)의 농도는 10%(v/v)를 유지시켰으며 반응기의 공간속도(space velocity)는 10,000 hr⁻¹를 유지하였고 N₂(Sung Kang specialty gas, 99.9%)로 총 유량을 유지하도록 하였다. 정확한 반응실험을 수행하기 위하여 해당 반응조건에서 일정기간동안 안정화를 수행 한 후 반응실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매활성의 변화

3.1.1. 화학적 재생 처리에 따른 aged 촉매의 활성 변화

pH를 달리하여 제조된 질산 및 황산용액(pH : 1, 3, 5)으로 재생 처리된 aged 촉매의 NOx 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 용액의 pH 변화에 따른 촉매의 재생처리효과는 질산 및 황산용액 공히 실험온도 전 범위에서 용액의 pH가 1, 3, 5로 증가할수록 해당용액에서 재생 처리된 촉매의 NOx 전환율이 증가하였다. 실험온도 300~350°C의 영역에서 pH가 1인 질산 및 황산용액에서 재생 처리된 촉매의 경우 NOx 전환율이 85~87%, 78~81%, pH가 3인 질산 및 황산용액에서 재생 처리된 촉매의 경우는 85~86%, 89~90%, pH가 5인 질산 및 황산용액에서 재생 처리된 촉매의 경우 90~92%, 90~91%를 나타내어 해당 온도범위에서 최대의 NOx 전환활성을 나타내었다.

pH가 12~14로 제조된 염기성 용액에서 재생 처리된 촉매의 전환율을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 수산화칼륨 용액 및 수산화나트륨 용액에서 재생 처리된 촉매 모두, 용액의 pH가 14, 12로 감소할수록 해당 용액에서 재생 처리된 촉매의 전환율이 실험온도 전 범위에서 증가 하였으며 pH가 14인 용액에서 재생 처리된 촉매에 비해 pH가 12인 용액에서 재생 처리된 촉매의 전환율이 월등히 높게 나타남을 알 수 있었다. pH가 12인 수산화칼륨 및 수산화나트륨 용액에서 재생 처리된 촉매의 경우 실험

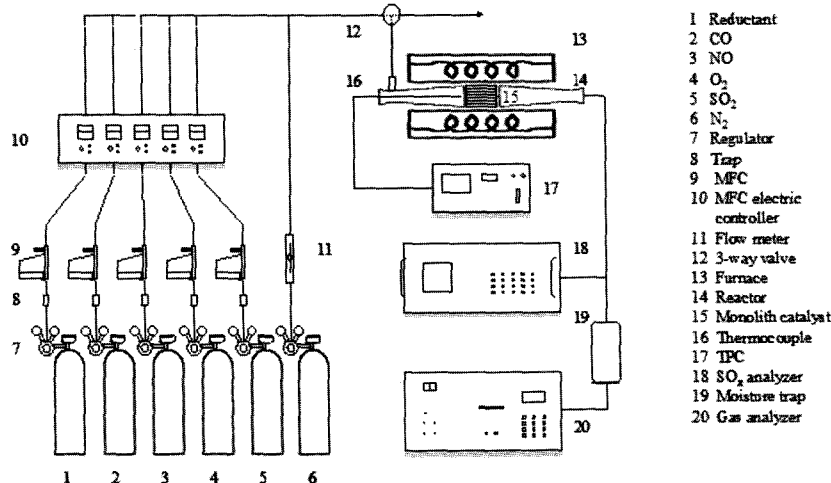


Fig. 3. Schematic diagram of catalyst performance test unit.

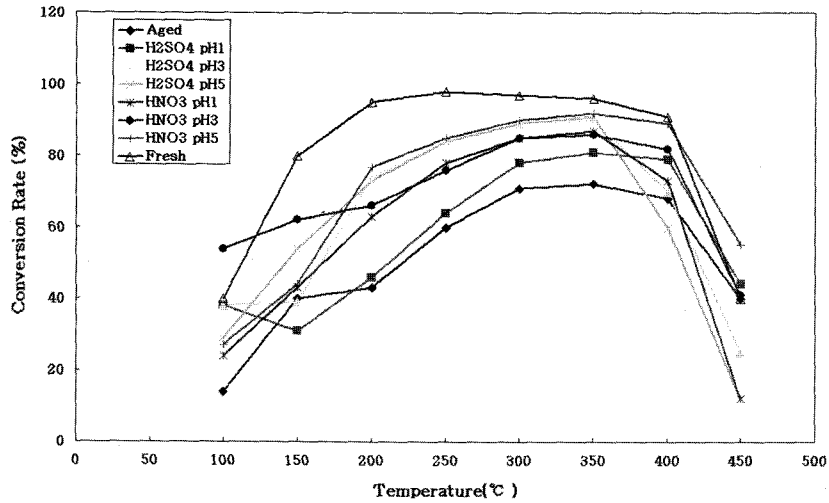


Fig. 4. Conversion rate of NO over the regenerated catalysts with acid solution as a function of reaction temperature. [Space velocity = 10,000/hr⁻¹, NO/NH₃ ratio = 1 : 1, O₂ = 11%(v/v), NO = 200 ppm(v/v)]

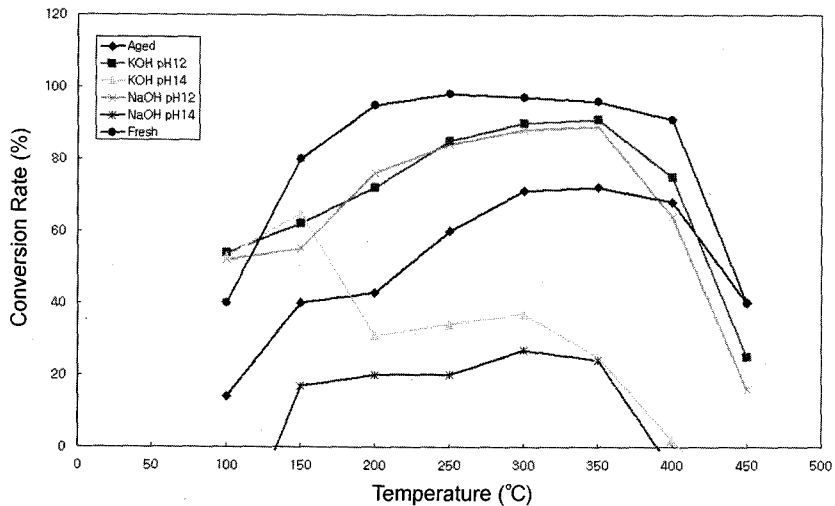


Fig. 5. Conversion rate of NO over the regenerated catalysts with alkali solution as a function of reaction temperature. [Space velocity = 10,000/hr⁻¹, NO/NH₃ ratio = 1 : 1, O₂ = 11%(v/v), NO = 200 ppm(v/v)]

온도 300~350°C의 온도 영역에서 NO_x 전환율이 90~91%, 88~89%로 나타남으로써 해당 온도 범위에서 최대의 활성을 나타내었다.

3.1.2. 물리적 재생 처리에 따른 aged 촉매의 활성 변화

Aged 촉매에 대해 300°C, 500°C에서의 열처리와 증류수 및 air에 의한 물리적 재생처리를 수행한 촉매에 대한 NO_x 전환율을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 것과 같이 열처리에 의해 재생 처리된 촉매의 경우 실험온도 300~350°C 범위에서 90~97%의 전환율을 나타내어 매우 높은 촉매활성을 보여주었고, 특히 500°C에서 재생 처리된 촉매의 경우 fresh 촉매의 전환율과 거의 같은 전환율을 나타내었다. 증류수에서 재생 처리된 촉매의 NO_x의 전환율은 실험온도 범위에서 aged 촉매의 전환율보다 다소 높게 나타났으며 실험온도 300~350°C 온도 범위에서 NO_x 전환율이 82~86%로서 최대의 활성을 나타내었다. 반면에 air에 의해

재생 처리된 촉매의 경우 aged 촉매의 NO_x 전환율과 비슷한 수준을 보여 주었다.

3.2. 결정구조 및 비표면적 변화

소각장의 off gas에 장기간 노출되어 촉매표면의 물리화학적 변화가 수반되었던 aged 촉매를 대상으로 물리화학적인 재생 처리를 수행한 촉매와 촉매의 담체로 사용되는 TiO₂의 결정구조를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 본 연구에서 사용된 모든 촉매의 결정구조가 초기 촉매담체(TiO₂)의 결정구조인 anatase 형태를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있었다. 또한 촉매의 주요 활성성분인 V₂O₅ 및 WO₃의 결정구조가 관찰되지 않음으로써 촉매에 담지된 WO₃ 및 V₂O₅가 TiO₂에 골고루 분산이 되어 있음을 알 수 있었고, 촉매 표면에 축적되어 있었던 각종 오염물질이 촉매표면에서 결정을 이루고 있지 않음을 알 수 있었다.

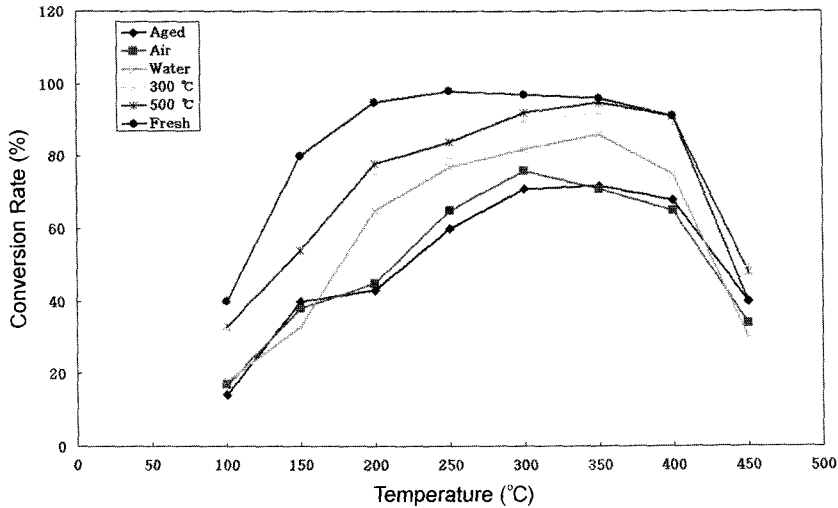


Fig. 6. Conversion rate of NO over the regenerated catalysts with alkali solution as a function of reaction temperature. [Space velocity = 10,000/hr⁻¹, NO/NH₃ ratio = 1 : 1, O₂ = 11%(v/v), NO = 200 ppm(v/v)]

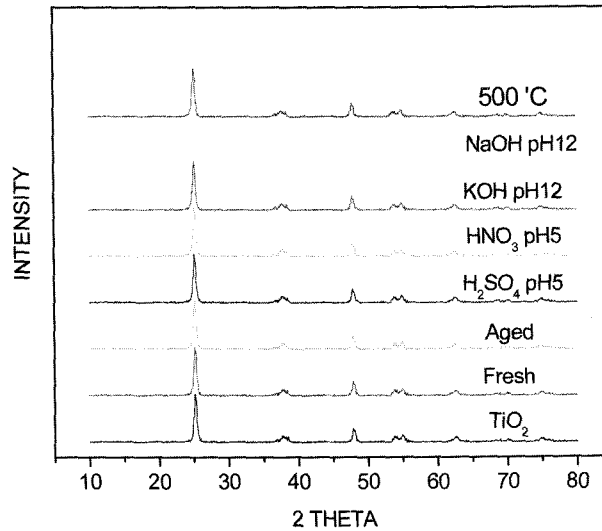


Fig. 7. XRD patterns of the regenerated catalysts with physical and chemical treatment method.

촉매의 비표면적과 기공크기 분포를 BET(ASAP 2400) 및 PROSIMETER(micromeritics instrument corporation ; 9520)로 측정하여 그 결과를 table 1 및 fig. 8에 나타내었다. Table 1 및 Fig. 8에서 보는 것과 같이 촉매의 비표면적은 aged 촉매에 비해 물리화학적으로 재생 처리된 모든 촉매의 비표면적이 증가하는 것을 알 수 있었으며 반대로 평균 기공의 크기는 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 aged 촉매가 소각장의 off gas에 장기간 노출됨으로써 off gas에 포함되었던 각종 불순성분 들이 촉매 표면에 축적되어 촉매표면을 덮음으로써 촉매 표면의 기공이 막히는 현상에 의해 aged 촉매의 비표면적이 fresh 촉매에 비해 현저히 감소 된 것이며, 이러한 aged 촉매를 물리화학적으로 재생 처리 과정에서 aged 촉매 표면에 축적되었던 각종 불순성분들이 제거됨으로써 재생 처리된 촉매의 비표면적이 증가 한 것으로 볼 수 있다. 또한 Fig. 8의 기공크기 분포 분석 결과와 결부하여 볼 때 aged 촉매의 경우 기공크기 분포가 fresh 촉매의

경우보다 micro pore 근처 영역에서 현저하게 감소되어 있는 것을 알 수 있는데 aged 촉매를 재생처리 하는 과정에서 촉매의 기공을 덮거나 막고 있던 각종 불순물질 들이 제거됨으로써 미세기공 들이 열리게 되어 재생 처리한 촉매의 평균 기공크기가 aged 촉매보다 작아지게 되는 것임을 확인 할 수 있었다. 촉매 표면에서 촉매 작용을 일으키는 촉매 활성점 들이 주로 촉매의 기공 내에 존재하며 또한 촉매 작용이 이러한 촉매의 기공에서 주로 일어남을 고려할 때 촉매의 기공 감소는 촉매의 활성 저하의 주된 원인이 됨을 알 수 있고, 본 실험에서 수행한 NOx 전환활성 실험 결과와 결부하여 볼 때도 이를 뒷받침하고 있음을 알 수 있었다.

재생 처리 방법별로는 300, 500°C에서 수행된 열처리 촉매의 비표면적이 현저히 증가 하였으며 특히 500°C에서 수행된 열처리 재생 촉매의 경우는 fresh 촉매 비표면적의 95% 수준까지 비표면적이 증가 하는 것을 알 수 있었다. 또한

Table 1. BET surface area and average pore radius of the regenerated catalysts with physical and chemical treatment method.

구분	catalysts													
	Aged	Fresh	HNO ₃ pH1	HNO ₃ pH5	H ₂ SO ₄ pH1	H ₂ SO ₄ pH5	KOH pH12	KOH pH14	NaOH pH12	NaOH pH14	300℃	500℃	Air	Water
BET surface area(m ² /g)	50	93	82	80	79	79	83	81	78	83	85	88	60	70
Average pore diameter(Å)	133	114	124	121	128	123	120	127	121	126	119	118	130	128

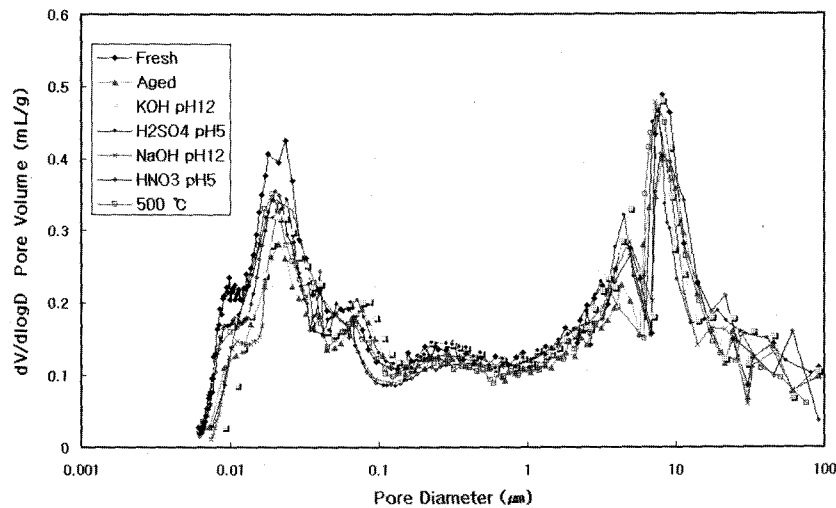
**Fig. 8.** Pore size distribution of the regenerated catalysts with physical and chemical treatment method.

Fig. 4~6의 재생 처리된 촉매의 NO_x 전환 반응실험 결과에서 확인 한 바와 같이 재생 처리된 촉매의 비표면적 회복율이 높게 나타났던 500℃에서 열처리된 촉매, pH가 5인 산성용액으로 재생 처리된 촉매, pH가 12인 염기성 용액에서 재생 처리된 촉매의 NO_x 전환율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

3.3. 표면 및 성분의 변화

Aged 촉매 및 재생 처리된 촉매의 비표면적 변화 결과에서 알 수 있었듯이 aged 촉매의 표면에는 상당량의 불순물들이 축적되어 있음을 추정할 수 있었다. 따라서 aged 촉매와 재생 처리된 촉매의 표면 변화를 좀더 구체적으로 관찰하고자 촉매 표면 상태 변화를 관찰할 수 있는 SEM 분석을 수행하여 대표적인 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 aged 촉매의 경우는 촉매 표면이 미세한 불순물 입자들로 덮여져 있는 것을 알 수 있었으나 반면에 물리화학적으로 재생 처리된 촉매의 경우는 촉매 표면에 축적되어 있던 불순물들이 제거되고 있는 것을 알 수 있었다. 상기 Fig. 4~6의 재생 처리된 촉매에 대한 NO_x 전환 반응 실험결과와 연관하여 볼 때 500℃에서 열처리에 의해 재생 처리된 촉매나, H₂SO₄(pH5), HNO₃(pH5), KOH(pH12), NaOH(pH12) 용액으로 재생 처리된 촉매 등의 경우와 같이 촉매 표면에 축적되어있던 불순물 질들이 현저하게 제거되어 있는 촉매의 NO_x 전환율이 다

른 촉매에 비해 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있었다. 이로써 aged 촉매의 경우는 촉매 표면의 활성 성분이나 기공이 소각장 off gas에 포함되어 있던 분진이나 황 화합물 등과 같은 각종 오염물질 들에 의해 덮여져 있음으로써 촉매 활성이 현저히 저하 되어 있고, 이러한 불순물 성분들이 물리화학적인 재생 처리 과정에서 제거 되어 촉매의 활성이 회복됨을 확인 할 수 있었다.

Aged 촉매와 물리화학적으로 재생 처리된 촉매의 열적 거동을 비교하기 위하여 TG(thermal gravimetric) 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 10~12에 나타내었다. Fig. 10~12에서 보는 것과 같이 fresh 촉매의 경우보다 aged 촉매의 경우가 시료의 질량감소가 크게 나타남을 알 수 있었고 시료의 질량 감소 유형은 fresh 촉매를 제외하고 크게 세개의 부분으로 진행되는 것으로 나타났다. 첫 번째 100℃ 부근에서 진행되는 급격한 중량의 감소는 촉매에 포함되어 있던 수증기나 휘발성 유기물질의 증발에 의한 것으로 사료되며 이후 약 550℃ 부근까지는 완만한 중량의 감소가 이루어지며 이후 다시 한번 급격한 중량의 감소가 이루어지고 있다. 본 연구에서 나타난 550℃ 이후에서 수반되는 질량감소 결과는 고온 영역(580~800℃)에서 황산염의 열분해에 의해 급격한 중량감소가 이루어진다고 한 연구결과²¹⁾와 일치 하고 있음을 알 수 있다. 또한 Moon²²⁾ 등은 고온 영역에서의 질량의 감소는 암모늄 황산염((NH₄)₂SO₄)으로 판단되는 물질이 온도 상승에 따라 NH₃ + NH₄HSO₄로 서서히 용해되기 시작

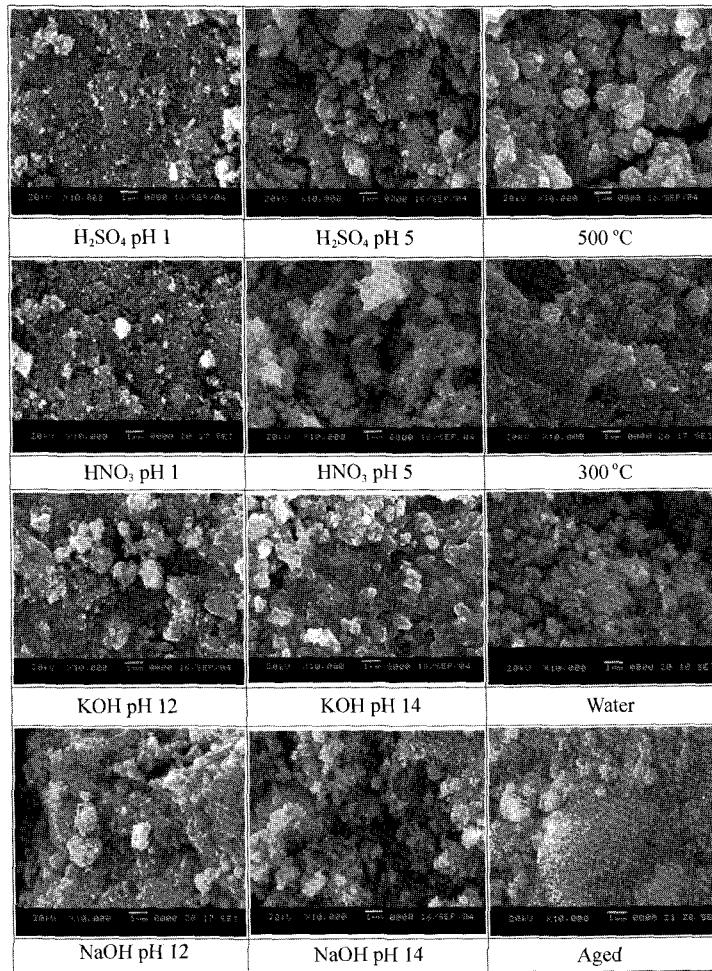


Fig. 9. SEM analysis results of the regenerated catalyst with physical and chemical treatment method.

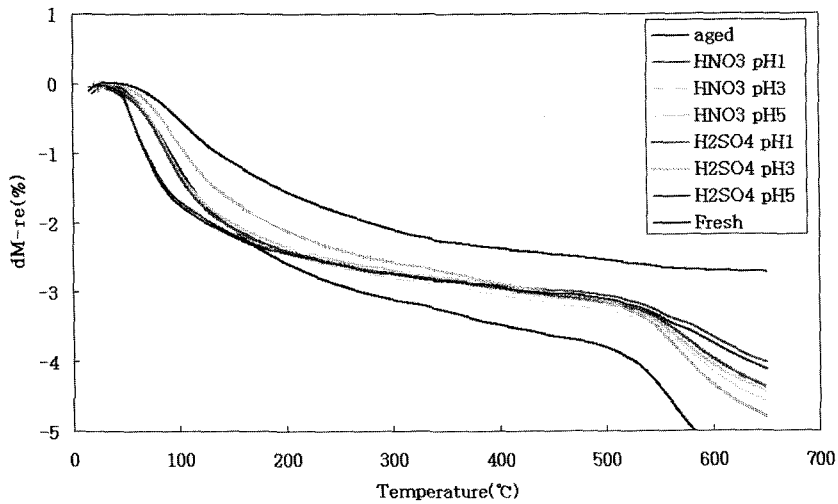


Fig. 10. TGA results of the regenerated catalysts with acid solution.

하면서 증발되어 감량화가 진행되며, 고온 영역에서 SO₂, SO₃, H₂O, N₂, NH₃ 등으로 2차 분해가 이루어져 증량의 감소가 이루어진다고 보고 하였는데 본 연구결과에 나타난 증량감소도 이와 유사한 원인으로 사료된다. Aged 촉매에 비해 재생 처리된 촉매의 질량 감소율이 낮은 것은 aged 촉매를 재

생 처리 하는 과정에서 촉매 표면에 축적된 각종 불순성분들이 제거된 것에 기인 된 것이며 Fig. 4~6의 NO_x 전환 반응실험 결과와 관련하여 볼 때 질량 감소율이 낮은 촉매의 NO_x 전환율이 대체적으로 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

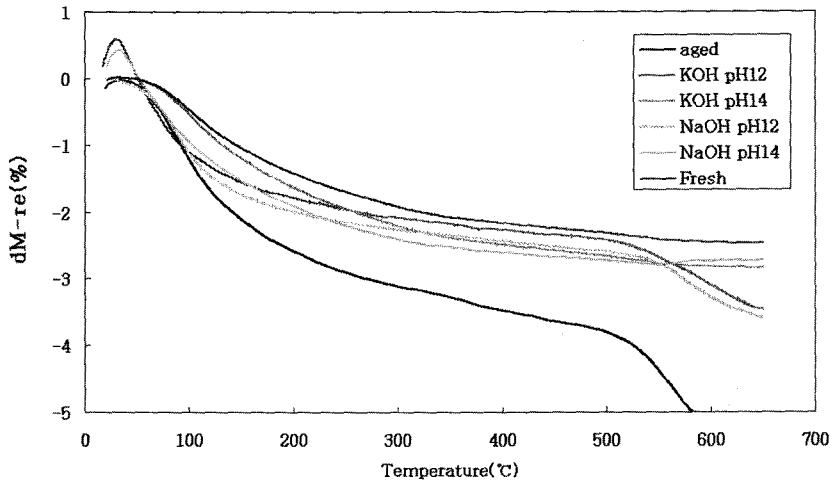


Fig. 11. TGA results of the regenerated catalysts with alkali solution.

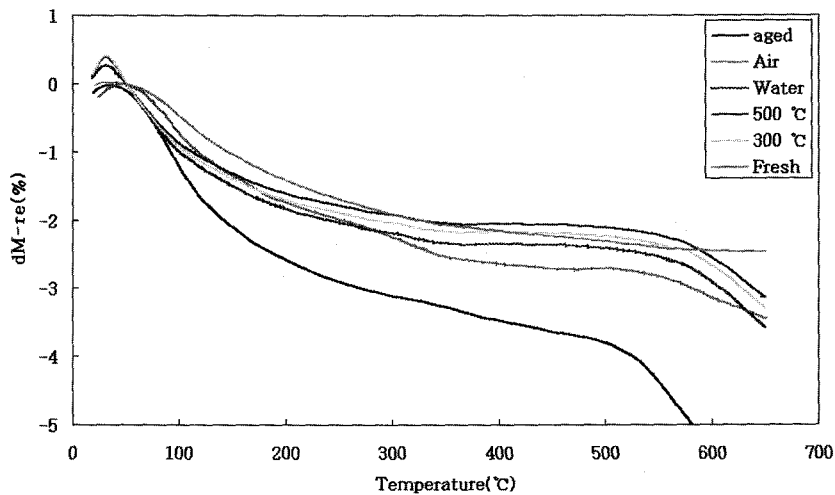


Fig. 12. TGA results of the regenerated catalysts with physical method.

이상에서 살펴 본 바와 같이 aged 촉매의 표면에는 상당량의 각종 불순성분들이 축적되어 있고 이로 인해 촉매의 활성성분이 덮임으로써 촉매의 활성이 저하 되는 것을 확인 하였다. 따라서 aged 촉매 표면에 축적된 불순성분으로 인한 촉매표면의 활성성분의 변화와 이에 대한 물리화학적인 재생 처리 영향을 알아보기 위하여 촉매를 파괴하지 않은 상태에서 촉매 표면에 오염된 물질의 성분 분석이 가능한 EDX 분석을 하나의 시료에 대해 세 곳의 촉매표면 성분을 분석하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 fresh 촉매의 경우는 촉매의 주 성분인 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 성분과 미량의 SiO_2 성분으로 구성 되어 있음을 알 수 있으나 aged 촉매의 경우는 촉매표면의 오염정도에 따라 촉매의 담체인 TiO_2 와 촉매활성성분인 V_2O_5 , WO_3 등이 오염물질에 의해 덮임으로써 성분 함량이 현저하게 감소 되어있음을 알 수 있었다. 반면에 과량의 철(Fe)과 황(S) 그리고 칼슘(Ca) 등이 검출 되고 있음을 알 수 있었다. 특히 촉매 활성저하의 주된 원인으로 작용되는 것으로 알려진 황 및 칼슘 성분 등이 촉매표면의 분석위치에 따라 약 5.2

~15%(atomic %), 4.1~15.0%(atomic %)수준으로 상당량 존재함을 알 수 있었다. 한편 재생 처리된 촉매의 경우는 aged 촉매를 재생 처리하는 과정에서 촉매의 담체 및 활성 성분을 덮고 있던 불순물들이 제거됨으로써 촉매의 활성성분이 대부분 회복되는 것을 알 수 있다. 촉매 표면에 존재하는 불순성분 중 황성분의 경우 SCR 반응과정에서 반응물과 반응을 하여 ammonium sulfate($(NH_4)_2HSO_4$), ammonium bisulfate(NH_4HSO_4) 등과 같은 황 화합물을 생성하여 촉매의 기공을 채우거나 막음으로써 촉매의 활성 저하를 일으키는 주된 원인이 되는 것으로 알려져 있으며²³⁾ 본 실험에서 수행한 NOx 전환 반응실험의 결과와 결부하여 볼 때 이 같은 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한 촉매표면에 축적된 칼슘(Ca)과 같은 알칼리 토금속의 경우도 촉매표면의 NOx 전환반응을 일으키는 활성점인 브렌스테드 산점의 세기와 산점의 수를 감소시킴으로써 SCR 촉매를 피독시키는 대표적인 물질로 알려져 있고,^{24,25)} $CaHO_4P$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSO_4$, $Ca(H_2O_4P)_2$ 등과 같은 물질을 생성할 수 있으며 이렇게 생성된 물질들은 촉매의 표면이나 기공을 덮거나 막음으로써

Table 2. EDX analysis results of the regenerated catalysts with physical and chemical treatment method

Catalysts	Element	unit : atomic %								
		Ti	V	W	Si	Fe	S	Ca	Na	K
Aged		0.3~22.2	0.3~1.2	0.3~0.7	-	0.1~0.4	5.2~14.5	4.1~15.0	-	-
H ₂ SO ₄ pH1		24.2~28.5	2.4~2.7	0.7~1.0	0.4~0.5	-	1.2~3.3	0.4~3.2	-	-
H ₂ SO ₄ pH5		26.2~28.4	2.7~3.6	0.9~1.1	0.5~0.7	-	0.3~1.5	0.2~1.2	-	-
HNO ₃ pH1		25.7~7.3	2.6~2.9	0.8~1.0	0.4~0.5	-	1.0~2.8	0.4~2.7	-	-
HNO ₃ pH5		29.3~31.6	2.5~3.3	1.0~1.2	0.3~0.4	-	0.5~1.1	~0.8	-	-
NaOH pH12		28.3~27.4	2.3~3.1	0.9~1.1	0.2~0.4	-	0.7~1.3	0.4~0.9	-	-
NaOH pH14		27.2~30.6	1.2~2.4	0.8~1.0	0.4~0.5	-	1.6~2.3	0.5~2.2	~1.75	-
KOH pH12		28.4~29.5	2.4~3.0	0.9~1.2	0.5~0.6	-	0.6~1.2	0.2~1.0	-	-
KOH pH14		26.4~28.6	2.4~2.7	1.0~0.8	0.4~0.6	-	0.9~2.3	1.3~3.3	-	-
300℃		24.1~29.1	2.8~3.1	1.0~1.1	0.6~0.7	-	~1.4	0.5~1.3	-	-
500℃		26.4~31.0	3.1~3.3	1.2~1.4	0.7~0.8	-	~0.2	~3.4	-	-
water		24.3~26.3	2.0~2.3	0.7~1.0	0.6~0.8	-	4.1~7.2	3.4~6.3	-	-
Air		20.1~24.3	0.7~1.1	0.2~0.8	0.2~0.8	0.1~0.2	4.2~10.1	7.3~9.2	-	-
Fresh		30.1~35.0	2.8~3.4	1.0~1.4	0.6~1.5	-	-	-	-	-

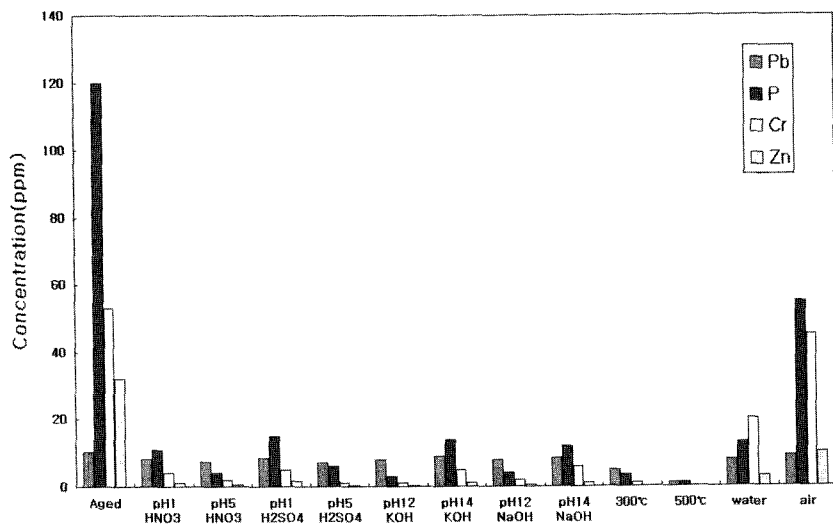


Fig. 13. ICP analysis results of the regenerated catalyst with physical and chemical treatment method.

촉매의 활성 저하를 야기하게 된다. 또한 상기와 같은 화합물 중 갈슘화합물의 경우 강한 산성용액보다는 약한 산성용액에 잘 녹는 특성을 갖고 있는데 본 연구에서 수행한 반응실험결과와 연관하여 볼 때 강한 산성용액에서 재생 처리한 촉매보다 약한 산성용액에서 재생 처리한 촉매의 전환율이 높게 나타나는 원인으로 작용됨을 알 수 있었고 알칼리 용액의 경우 좀더 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단되었다.

Aged 촉매에 대한 물리화학적 재생 처리에 따른 촉매 표면에 축적된 중금속 제거 효과를 알아보기 위하여 ICP 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 보는 것 과 같이 aged 촉매에는 납(Pb), 인(P), 크롬(Cr), 아연(Zn) 등과 같은 중금속들이 상당량 축적되어 있음을 알 수 있었고, 납(Pb)을 제외한 모든 중금속들이 aged 촉매를 재생 처리하는 과정에서 95% 이상 제거됨을 알 수 있었다. 반면에 납의 경우는 본 연구에서 적용된 물리화학적 재생 처

리 방법으로 재생 처리를 수행 할 경우 납의 제거율이 10~30% 수준으로 제거 효과가 미미한 것을 알 수 있었다. 상기와 같이 촉매 표면에 축적된 중금속의 경우 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrOP_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 등의 화합물로 형성이 가능하여 촉매 표면의 활성 점을 덮거나 촉매 기공을 채우거나 막음으로써 촉매의 활성 저하를 야기하는 것으로 사료 된다.

4. 결론

소각장 off gas에 장기간 노출됨으로써 활성이 저하된 상용 SCR $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ aged 촉매를 대상으로 물리화학적 재생처리를 수행하여 촉매의 재생처리에 따른 촉매의 물성 변화를 확인하고 또한 촉매의 재생처리 효과를 관찰한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Aged 촉매에 대한 물리화학적 재생 처리 방법에 따른 촉매활성 변화의 영향은 물리적 재생처리 방법에서는 열처리에 의한 재생처리, 증류수에 의한 재생처리, 공기에 의한 재생처리 방법 순으로 촉매의 활성이 높게 나타났으며, 화학적인 재생처리 방법으로는 산성용액의 경우, pH가 높은 용액에서 재생 처리된 촉매의 활성이 높게 나타났고, 염기성 용액의 경우, pH가 낮은 용액에서 재생 처리된 촉매의 활성이 높게 나타났다. 특히 열처리에 의한 재생 촉매, HNO_3 pH 5, SO_4H_2 pH 5, KOH pH 12, NaOH pH12 용액에서 재생 처리된 촉매의 경우 fresh 촉매 활성의 90% 이상의 촉매 활성을 회복 하는 것을 알 수 있었다.

2) 본 연구에서 적용된 방법으로 aged 촉매를 재생 처리 하였을 때, 열처리에 의한 재생 촉매, HNO_3 pH 5, SO_4H_2 pH 5, KOH pH 12, NaOH pH12 용액에 의한 재생 처리 촉매의 경우 fresh 촉매 비표면적의 85~95% 수준으로 비표면적이 회복되었다.

3) Aged 촉매의 표면에 축적되어 있던 상당량의 불순성분들은 결정구조를 이루고 있지는 않았으며, 물리화학적 재생 처리 과정에서 대부분이 제거 되었으며 촉매의 활성 저하 물질로 알려진 황(S) 및 칼슘(Ca)등은 물리화학적 재생 처리 과정에서 최고 99% 이상 제거됨을 확인 하였다.

4) Aged 촉매 표면에 축적되어 있던 인(P), 크롬(Cr), 아연(Zn) 등은 본 연구에서 사용된 물리화학적 재생 처리과정에서 95% 이상 제거되었으나 납(Pb)의 경우는 제거율이 10~30% 수준으로 제거효과가 미미함을 알 수 있었다.

참고문헌

- Isabella, N., Lorenzo, D., Luca, L., Elio, G., and Pio, F., "Study of thermal deactivation of a de-NOx commercial catalyst," *Applied catalysis : B Environmental*, **35**, 31~42(2001).
- Lox, E. S. J. and Engler, B. H., "VHC Verlagsiegesellschaft," *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Engler, G., Knoziger, H. and Weikamp J.(Eds), MbH, Weinhenz, Chapter 1(1997).
- Bosch, H. and Janssen, F., "Catalytic reduction of nitrogen oxides-a review on the fundamentals and technology," *Catalysis Today*, **2**, 369~532(1988).
- Blanco, J., Avila, P., Soares, S., Yates, M., Martin, J. A., Marzo, L., and Knapp, C., "CuO/NiO monolithic catalysts for NOx removal from nitric acid plant flue gas," *Chem. Eng. J.*, **97**, 1~9(2004).
- Baik, J. H., Yim, S. D., Nam, I. S., Mok, Y. S., Lee, J. H., Cho, B. K., and Oh, S. H., "Control of NOx emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea," *Topics in Catal.*, **30/31**, 37~41(2004).
- Broer, S. and Hammer, T., "Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by combining a non-thermal plasma and a $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts," *Applied catalysis B: Environ.*, **28**, 101~111(2000).
- Lefers, J. B., Lodder, P., and Enoch, G. D., "Modelling of selective catalytic DeNOx reactors-strategy for replacing deactivated catalyst elements," *Chem. Eng. Tech.*, **14**, 192~200(1991).
- Inomata, M., Miyamoto, A., and Murakami, Y., "Mechanism of the reaction of NO and NH_3 on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition," *J. Catal.*, **62**, 140~148(1980).
- Tanaka, T., Okuhara, T., and Misono, M., "Selective reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal," *Catalyst Today*, **26**, 185~206(1995).
- Lietti, L., "Reactivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ deNOx catalysts by transient methods," *Applied catalysis B : Environmental*, **10**, 281~297(1996).
- Inomata, M., Mori, K., Myamoto, A., Ui, T., and Murakami, Y., "Structures of supported vanadium oxide catalysts. 1. Vanadium(V) oxide/titanium dioxide (anatase), vanadium(V) oxide/titanium dioxide (rutile), and vanadium (V) oxide/titanium dioxide (mixture of anatase with rutile)," *J. Phys. Chem.*, **87**(5) 754~761(1983).
- Forzatti, P. and Lietti, L., "Selective catalytic reduction of NOx by NH_3 from stationary sources," *La Chimica e l'industria*, **78**(6), 685~692(1996).
- Teng, H. and Huang, T. S., "Control of NOx emissions through combustion modifications for reheating furnaces in steel plants," *Fuel*, **75**(2), 149~156(1996).
- Khodayari, R., "Deactivating effects of lead on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for waste incineration applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1196~1202(1998).
- Shin, B. S., Lim, S. Y., and Choung, S. J., " WO_3 and MoO_3 addition effect on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ as promoters for re-

- removal of NO_x and SO_x from stationary sources," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **11**(4), 254~260(1994).
16. Razyieh, K. and C.U. Ingemar, O., "Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation : effect of sulphate groups on the activity," *Applied catalysis B : Environmental*, **33**, 277~291(2001).
 17. Chen, J. P. and Yang, R. T., "Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia," *Applied catalysis A : Gen.*, **80**, 135~148(1992).
 18. Lie, L., Svachula, J., Forzatti, P., Busca, G., Ramis, G., and Bregani, F., "Surface and catalytic properties of vanadia-titania and tungsta-titania systems in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides," *Catalysis Today*, **17**, 131~139(1993).
 19. Nicolaos, V. E., Donovan, A. P., and Panagiotis, G. S., "Comparison of TiO₂-base oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO : effect of aging the vanadium precursor solution," *Applied catalysis : B Environmental*, **23**, 123~134(1999).
 20. Lim, J. S., Kim, T. W., Park, H. K., and Yoo, M. S., "A study on the deactivation of commercial SCR catalyst (V₂O₅-WO₃/TiO₂) for the reduction of NO_x," *Korean society of environmental engineers*, **26**(10), 1125~1130(2004).
 21. Carlo, O., Alessandra B., Pio F., Jiri S., Enrico T., Fiorenzo B., and Aldo, B., "Theoretical and experimental study of the interaction between NO_x reduction and SO₂ oxidation over DeNO_x-SCR catalysts," *Catalysis today*, **27**, 15~21(1996).
 22. Moon, S. H., Jeon, S. G., and Roo, W. H., "A study on the Deactivation and Regeneration of SCR Catalyst Used in Caprolactam Process," *Korean society of environmental engineers*, **26**, 270~276(2004).
 23. Ham, S. W., Soh, B. W., and Nam, I. S., "Sulfur Poisoning and Tolerance of SCR Catalyst to remove NO by NH₃," *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **15**, 373~385(2004).
 24. Razyieh, K. and C.U. Ingemar, O., "Regeneration of commercial TiO₂-V₂O₅-WO₃ SCR catalysts used in bio fuel plants," *Applied catalysis B : Environmental*, **30**, 87~99(2001).
 25. Lisi, L., Lasorella, G., Malloggi, S., and Russo, G., "Single and combined deactivation effect of akale metals and HCl on commercial SCR catalysts," *Applied catalysis B : Environmental*, **50**, 251~258(2004).