

화력발전소 NO_x 제거를 위한 SCR 촉매 특성

고승재 · 김지현 · 김미정 · 조연배¹⁾ · 박영구[†]

강원대학교 환경공학과

(2013년 7월 25일 접수; 2013년 9월 25일 수정; 2013년 9월 26일 채택)

Characteristics of SCR-Catalytic with de-NO_x System in Thermal Power plants

Seung-Jae Ko · Ji-Hyun Kim · Mi-Joung Kim · Yeon-Bae Cho¹⁾ · Young-Koo Park[†]

Dept. of Environmental Engineering, College of Engineering, Kangwon National University

¹⁾*Dae-Jin E&D., LTD*

(Received July 25, 2013 ; Revised September 25, 2013 ; Accepted September 26, 2013)

Abstract : NO_x from the thermal power plants are NO and NO₂. This work investigated the chemical/physical characteristics and SCR efficiency of newly prepared catalysts including tungsten (WO₃), molybdenum (MoO₃) and antimony (SbO₃) based on vanadia(V₂O₅) over titania(TiO₂). As a result of the examination, the surface area of the catalysts promoted with additional metals was larger and the de-NO_x efficiency also was enhanced with temperature. The most efficient catalyst was V₂O₅/TiO₂-WO₃(10%) at 200 ° C. Such a high efficiency could contribute to reduce the ammonia slip.

Keywords : thermal power plant, TiO₂/V₂O₅ catalyst, NO_x removal efficiency, SCR, anatase TiO₂

1. 서론

인구의 증가와 산업구조가 다양해지면서 에너지 소모가 급증하여 지구적 환경문제가 심각한 상태에 이르고 있다. 우리나라도 대책을 마련하고 있으나, 환경오염 속도가 매우 빨라 이에 대한 대비는 더욱 어려워지는 것이 사실이다[1,2]. 생활수준의 향상에 따른 화석연료의 사용량이 급격히 증가하여 수많은 대기오염물질이 생성하고 있으며 이로인한 환경오염이 심각한 상태이다.

NO_x, SO_x, 분진 등은 대기오염물질 중 현재 양적으로도 가장 많이 생성되는 물질이며 가장 중요한 대기오염 제어 물질이다. 국내 화력발전소와 같은 대규모 고정발생원에서 발생하는 NO_x 배출제어를 위해 NH₃나 urea를 환원제로 사용하는 선택적촉매환원법(selective catalytic reduction, SCR)이 가장 널리 적용되어 왔다 [3,4]. 적합한 촉매와 더불어 암모니아 (NH₃), 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 황화수소(H₂S)와 같은 환원가스의 공급이 필수적이다[5-7]. 상용화된 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 경우 반응온도는 300~400 °C, SV는 2000~10000hr⁻¹의 범위이다. 또 배기가스 중에 첨가하는 암모니아의 농도는 NO_x의

[†]Corresponding author
(E-mail : ygpark@kangwon.ac.kr)

제거 정도에 따라 결정되기 때문에 화력발전소의 경우 NH_3/NO_x 몰비를 0.3~0.8이 되도록 암모니아를 첨가해 30~80%의 NO_x 를 제거하고 있다[8].

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우 고온에서 높은 NO_x 제거효율을 보이고 있다. 활성온도가 고온이면 암모니아가 산화되어 NO를 증가시킬 뿐만 아니라 SO_2 를 산화시켜 발생된 SO_3 와 미반응 NH_3 , H_2O 의 반응으로 ammonium bisulfate (NH_4HSO_4) 및 ammonium sulfate [$(\text{NH}_4)_2\text{HSO}_4$]를 생성시키게 되며, 황산암모늄염은 촉매 피독 현상 및 반응기 하부의 장치를 부식시키고 scale을 형성하여 전체공정에 악영향을 주게 된다. 저온 영역에서 사용되는 촉매는 낮은 효율을 대체하기 위하여 공간속도를 낮추고 촉매량을 증대시켜 NO_x 배출량을 감소시키거나, 반응 system을 재가열하여 최적 반응온도까지 상승시켜야 한다. 이는 촉매가 가져야할 경제성에서 불리한 조건이므로 바람직하지 않다[9].

국내 화력발전소의 경우 NO_x 농도가 100 ~ 1,300 ppm으로 각 발전소의 특성에 따라 약간의 차이는 있으며, 특히 중유를 사용하는 화력발전소는 타 발전소에 비하여 NO_x 발생량이 4~14배 정도 높은 편이다. 또한, SO_x 까지 발생되므로 촉매 피독 및 수명 저하 등의 문제점이 있다[4].

본 연구는 국내 화력발전소에서 배출되는 NO_x 제거를 위하여 기존 촉매인 TiO_2 에 2wt(%) V_2O_5 가 첨가된 $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ 촉매를 사용하여 여기에 조촉매 텅스텐(WO_3), 몰리브덴(MoO_3), 안티몬(SbO_3)을 당량비로 첨가하여 시료를 제조하였다. 제조된 시료의 물리·화학적 특성을 분석하였으며, 조촉매 첨가로 NO_x 의 제거 효율을 SCR (Selective Catalytic Reduction system) 공정으로 분석하였다.

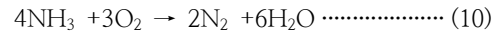
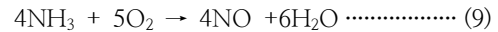
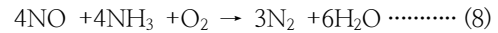
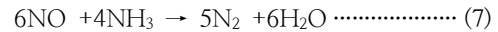
2. 실험

2.1 SCR의 반응 메커니즘

선택적 촉매환원법(SCR, Selective Catalytic Reduction)은 NO_x 가 함유된 배가스에 ammonia 등의 환원제를 분사하여 촉매를 이용하여 낮은 온도 영역에서 질소와 수분으로 환원시키는 방법이다.

SCR반응에 관련된 반응은 2가지의 종류로 분류되는데 주반응은 NO제거 반응이고, 부반응은

이 반응의 환원제인 암모니아의 산화반응 및 반응성분과 처리하고자 하는 배기가스 중에 포함되어 있는 성분과의 반응이다[12].



SCR은 환원제를 이용한다는 점에서 SNCR과 유사하나, 촉매를 이용함으로써 반응온도가 낮은 점이 다르며, 적정온도에서 매우 높은 NO_x 제거효율을 보인다. 질소산화물을 제거하는 여러 공정 중에서 암모니아를 환원제로 하는 선택적촉매환원법(SCR) 공정은 암모니아 배출(10 ppm 이하)이 낮으면서 높은 NO_x 제거 효율(80~97%)의 장점으로 인하여 많이 보급되고 있다. 그러나 암모니아 사용 및 저장과 관련된 안정성 문제, 황산화물과 반응에 의해 생성된 ammonium bisulfate에 의해 촉매 및 장치의 파울링(fouling) 발생, 그리고 넓은 설치 공간의 필요성 등 여러 가지 단점이 있다. 따라서 암모니아를 사용하지 않고 다른 환원제를 사용하여 선택적촉매환원법을 수행하는 공정에 대한 필요성이 지속적으로 제기되고 있다.[13]

2.2 탈질 촉매 제조

본 연구에 사용된 촉매는 V_2O_5 2wt(%)로 TiO_2 담체에 담지하여 제조하였으며, 제조된 2wt(%) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 와 조촉매인 Mo(몰리브덴), W(텅스텐), Sb(안티몬)를 각각 일정량 첨가하여 촉매를 제조하였다. 이때 사용된 TiO_2 의 경우 미량의 W이 함유되어 있으며, 시약의 순도는 99.9% 이상을 사용하였다. 촉매의 제조는 ilmenite($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$)를 황산에 용해시키고, 이 용액에서 Fe이온을 제거시킨 후 건조 및 소성공정을 거쳐 제조하는 황산법으로 하였으며, 함량을 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 ammonium metavanadate [NH_4VO_3 ; Aldrich Chemical Co.]를 80 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 이때 NH_4VO_3 용해도가 매우 작기 때문에 용해도 증가를 위하여 ammonium vanadate 수용액에 oxalic acid [$(\text{COOH})_2$; Aldrich Chemical Co.]를 조금씩 적가하며 혼합하여 pH 값이 2.5가 될 때까지 계속한 후 약 50 °C까지 온도를 떨어뜨린다. 이 용액에 monoethanol

amine(NH₂CH₂CH₂OH)을 AMV와 동일량을 넣어 교반하고, 제조된 용액에 조촉매인 Mo, W를 각각 조성비 5, 7, 10 wt(%), Sb를 1, 2 wt(%)로 계산된 양만큼 혼합한다. Sb의 경우 물에 녹지 않아 초산에 적가하며 혼합하여 초산에 녹은 Sb용액을 혼합하여 준다. 제조된 용액과 조성비에 맞게 TiO₂와 혼합하여 촉매를 제조한다. 이렇게 제조된 촉매는 압력추출 → 130 °C 건조 → 450 °C 소성 → 분쇄 단계를 거쳐 분말상 촉매로 완성 된다[9].

2.3 실험장치

Fig. 1은 SCR 실험용 고정층 반응기를 나타냈다.

촉매의 탈질반응 실험에 사용한 고정층 반응기는 가스주입부분, 반응기부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였다.

반응기에 공급되는 가스는 NO, N₂, O₂, NH₃, SO₂의 각 bomb로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였으며, 수분공급은 N₂가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였다. 이때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인리스 관으로 하였으며, NO와 NH₃가 반응하여 생기는 NH₄NO₃, NH₄NO₂와 같은 염의 생성을 방지하고, 반응가스 중의 수분

이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 상부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며, 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 하부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전후의 온도 차이를 측정하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기 (Uras10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하였으며, NO₂는 주반응기 출구부에서 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 분석하였다. SO₂의 분석 또한 화학 발광 분석기(43C HL, Thermo Ins.) 및 검지관(5L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다[10].

촉매가 주 반응기에 충전 되었을 때 압력손실의 영향을 피하기 위하여 제조된 촉매는 40 ~ 50 mesh 크기로 sieving하여 얻었으며, SCR 실험방법은 다음과 같이 진행하였다.

- 1) 촉매 0.5 cc(S.V 60,000 hr⁻¹ 기준)를 반응기내에 충전한다.
- 2) 촉매 불순물을 제거하고, 촉매 산화 상태를 균일하게 유지하기 위하여 400 °C 공기 분

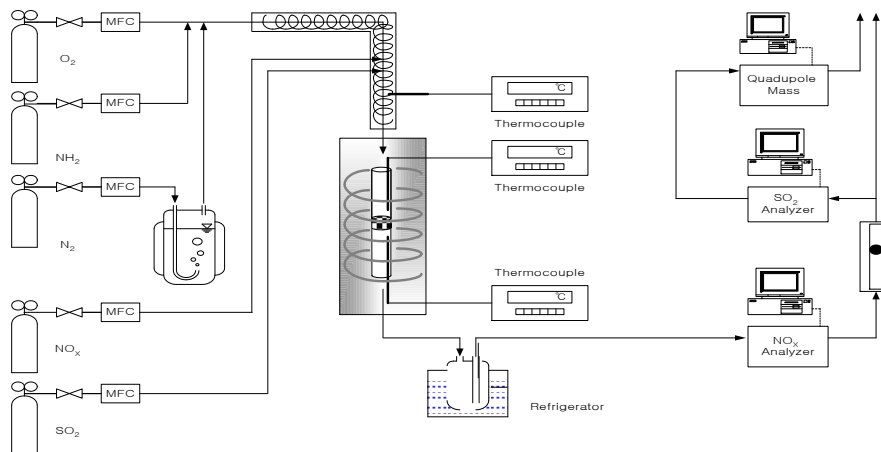


Fig. 1. Schematic diagram of a fixed bed SCR reaction system consisted of gas feeder, main reaction and analysis.

- 위기에서 1시간 전처리한다. (10 °C/min으로 승온)
- 3) 전처리 후 원하는 실험온도까지 냉각한 후 실험온도의 정상상태를 얻기 위하여 1시간 동안 유지한다.
 - 4) 실험 온도가 정상상태에 도달하면 일정량의 모사가스를 반응기 내로 투입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때 농도를 기록한다.

Table 1은 합성 제조된 V₂O₅/TiO₂/조촉매 분말 시료의 고정층 반응기에서 실험조건을 나타냈다. 수분 및 SO₂가 공급되는 실험의 경우는 먼저 NO, NH₃, O₂, N₂를 투입하여 상기 방법으로 정상상태에 도달 후 수분을 투입하며, 이 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 지속시키고, 마지막으로 SO₂를 투입하여 농도변화를 측정하였다[11].

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 화학적 조성 및 결정구조 분석 (XRD, XRF)

합성 제조된 V₂O₅/TiO₂/조촉매 분말시료의 성분을 분석하기 위해서 X-ray 형광분석 (ZSX100e, Rigaku, Japan)을 실시하였으며, 분말 시료의 결정구조가 anatase형 TiO₂의 형태인지 여부를 확인하기 위하여 회절분석기 (D/Max-2200, Rigaku, Japan)를 이용하여 회절각(2θ)을 5 ~ 80 의 범위로 X-선 회절 분석을 실시하였다.

Fig. 2~5에서 모든 시료의 회절각 25 일 때 V₂O₅/TiO₂촉매가 강도 높게 나타났으며, 첨가된 WO₃, MoO₃, Sb₂O₃가 나타났고, Fig. 2에서 나

타난 WO₃ 의 경우 TiO₂ 생산과정에 첨가되는 미량의 WO₃ 이며, SO₃ 경우는 V₂O₅/TiO₂ 제조 시 황산법 제조로 미량의 황산이 첨가됨을 알 수 있다. 이들 합성 제조된 모든 촉매가 anatase형 TiO₂ 구조를 가지고 있으며, 상용 중인 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 일정량의 WO₃가 첨가되었음을 알 수 있었다.

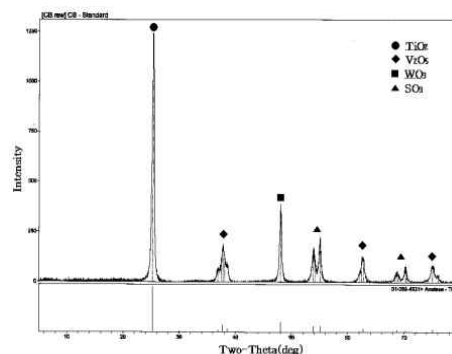


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of standard catalyst.

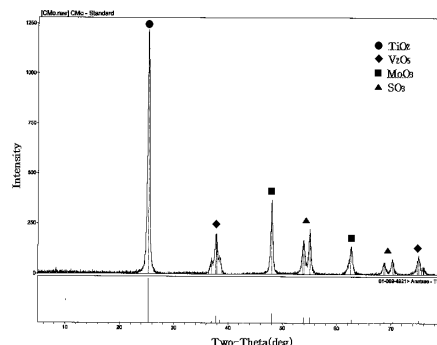


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of MoO₃ impregnated catalyst.

Table 1. Experimental conditions in a fixed bed reactor

Temperature (°C)		200 ~ 400
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NO _x (ppm)	800
	NH ₃ /NO _x	1
	O ₂ (%)	3
	H ₂ O (%)	6
	SO ₂ (ppm)	—
Space velocity (hr ⁻¹)		60,000
Total flow (cc/min)		500

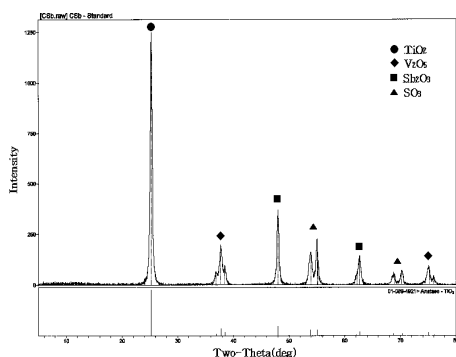


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Sn₂O₃ impregnated catalyst.

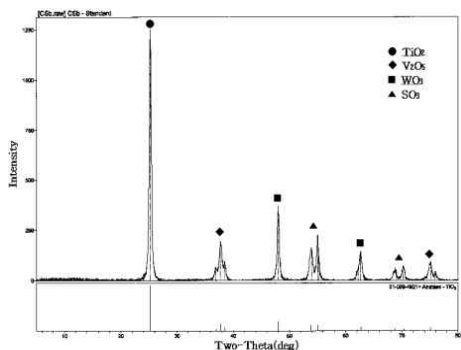


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of WO₃ impregnated catalyst.

3.2. 주사전자 현미경(SEM)

합성 제조된 V₂O₅/TiO₂/조촉매(Sb₂O₃, MoO₃, WO₃) 분말시료의 미세구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6300, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

제조된 촉매의 분쇄 작업 시 촉매의 입자크기는 약 0.1~2 μm로써 입자모양은 구형으로 나타났다.

Fig. 6은 V₂O₅/TiO₂와 Sb₂O₃, MoO₃, WO₃가 첨가된 시료의 SEM 관찰이다. V₂O₅/TiO₂에 Sb₂O₃, MoO₃, WO₃가 첨가 되었어도 촉매의 입자모양과 크기에는 큰 변화가 없었다.

3.3. 열중량 분석(TG-DTA)

합성 제조된 V₂O₅/TiO₂/조촉매 분말시료의 열화학적 성질을 조사하기 위하여 열중량 분석기(Thermo Gravimetry/Differential thermal Analyzer, STA409PC Luxx, Netzsch, Germany)를 이용하여 분석하였다. 대기조건에서 0~1000 °C의 온도범위에 10 °C/min의 승온 속도로 분석하였으며, 측정 온도범위는 상온에서 1000 °C까지이다.

Fig. 7~10은 촉매의 TG-DTA을 분석 결과이다. Fig. 7은 V₂O₅/TiO₂의 분석결과로 측정온도 상온에서 375 °C까지의 중량감소 1.77 %는 시료 내 수분의 증발로 발생된 것이며, 100 °C에서

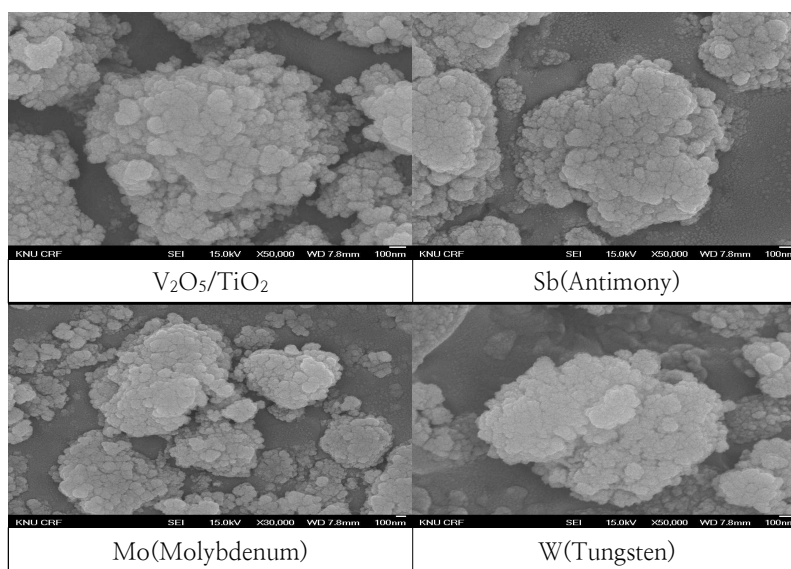


Fig. 6. Scanning electron microphotographs of catalyst.

450 °C까지는 중량 변화가 거의 없으나 450 °C부터 630 °C까지의 중량감소 0.36 %는 촉매 제조 시의 소성온도가 450 °C로써 약간의 결합수 원인으로 판단된다. 또한 96.4 °C에서의 흡열반응은 수분의 증발로 인한 반응으로 판단되며, 439.2 °C부터의 발열 반응은 anatase형 TiO₂가 온도 상승으로 인하여 전이가 이루어져 rutile형 TiO₂로 전이 되는 것으로 판단된다.

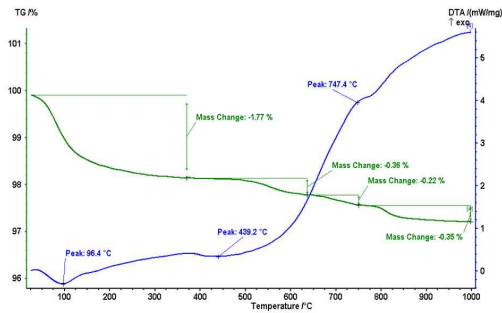


Fig. 7. TG-DTA of samples thermo gravimetric-differential thermal analysis of standard catalyst.

Fig. 8은 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 조촉매 Sb₂O₃가 첨가된 분석 결과로 측정온도 상온에서 276 °C까지의 중량감소 1.67 %는 시료 내 수분의 증발로 발생된 것이며, 300 °C에서 450 °C까지의 중량 변화가 거의 없다. 그러나 450 °C부터 615 °C까지의 중량감소 0.77 %는 촉매 제조 시의 소성온도가 450 °C로써 약간의 결합수 원인으로 판단된다. 또한, 97.8 °C에서의 흡열반응은 수분의 증발로 인한 반응으로 판단되며, V₂O₅/TiO₂ 촉매만의 온도보다 약 1.4 °C가 높은 이유는 조촉매 Sb₂O₃가 첨가됨으로써 발생된 것으로 판단된다. 약 97.6 °C부터의 500 °C까지는 시료 상전이로 볼 수는 없지만, 500 °C부터는 점차 발열반응의 발생은 anatase형 TiO₂가 온도상승으로 인하여 전이가 이루어져 rutile형 TiO₂로 전이 되는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 조촉매 MoO₃가 첨가된 분석 결과로 측정온도 상온에서 360 °C까지 중량감소가 1.40 % 감소이지만 거의 100 °C 부근에서 이루어지는 것으로 이것은 시료 내 수분의 증발로 발생된 것이며, 100 °C에서 780 °C까지는 중량 변화가 거의 없다. 그러나 780 °C부터는 중량감소가 5.02 %로 나타나고 있는데 이

는 많은 양의 결합수 원인으로 판단된다. 또한, 99.9 °C에서의 흡열반응은 수분의 증발로 인한 반응으로 판단되며, V₂O₅/TiO₂ 촉매만의 온도보다 약 3.5 °C가 높은 이유는 조촉매 MoO₃가 첨가됨으로써 발생된 것으로 판단된다. 99.9 °C부터 500 °C까지는 시료의 상전이로 볼 수는 없지만, 500 °C부터는 점차 발열반응 발생은 anatase형 TiO₂가 온도상승으로 인하여 전이가 이루어진 것으로 판단된다.

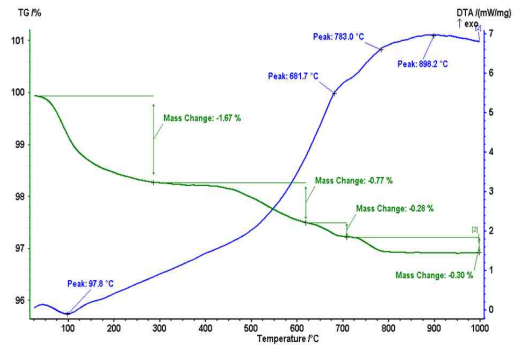


Fig. 8. TG-DTA of samples thermo gravimetric-differential thermal analysis patterns of antimony added catalyst.

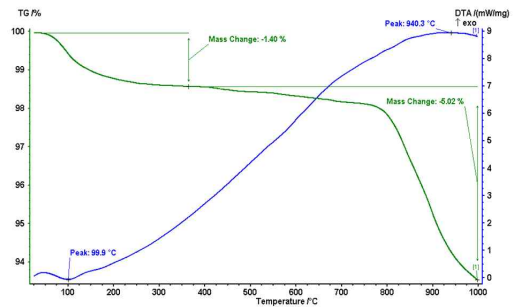


Fig. 9. TG-DTA of samples thermo gravimetric-differential thermal analysis patterns of molybdenum added catalyst.

Fig. 10은 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 조촉매 WO₃가 첨가된 분석 결과로 측정온도 상온에서 360 °C까지 중량감소가 1.55 % 감소하지만 거의 100 °C 부근에서 이루어지는 것으로 이것은 시료 내 수분의 증발로 발생된 것이며, 360 °C에서 590 °C

까지는 중량 감소가 0.42 %로 나타나고 있으며, 600 °C부터 1000 °C 까지 0.27 %가 감소하고 있다. 조촉매 WO₃가 첨가되면서 결합수 원인으로 판단된다. 또한, 99.4 °C에서의 흡열반응은 수분의 증발로 인한 반응으로 판단되며, V₂O₅/TiO₂ 촉매만의 온도보다 약 3.0 °C가 높은 이유는 조촉매 WO₃가 첨가됨으로서 발생된 것으로 판단된다. 99.9 °C부터 500 °C까지는 시료의 상전이로 볼 수는 없지만, 500 °C부터는 점차 발열반응의 발생은 anatase형 TiO₂가 온도상승으로 인하여 전이가 발생한 것으로 판단된다.

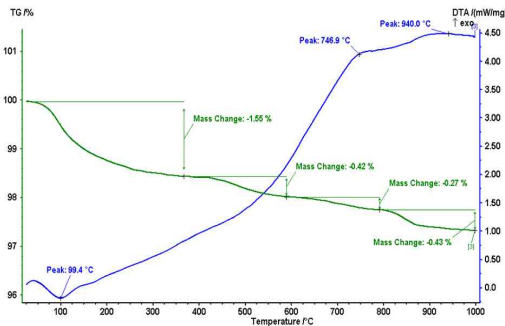


Fig. 10. TG-DTA of samples thermo gravimetric-differential thermal analysis patterns of tungsten added catalyst.

3.4. 비표면적 분석(BET)

합성 제조된 V₂O₅/TiO₂/조촉매(Sb₂O₃, MoO₃, WO₃) 분말시료의 비표면적을 측정하기 위하여 흡착법(Micromeritics Co. model number ; ASAP-2010)으로 측정하였으며, 분석은 질소기체의 흡착/탈착법으로써 질소와 헬륨의 유속비 3:7로 비표면적을 측정하였다.

Table 2는 V₂O₅/TiO₂ 촉매와 조촉매인 Sb₂O₃, MoO₃, WO₃가 첨가된 시료의 비표면적을 나타냈다.

Table 2. Specific surface area of synthesized catalysts

	V ₂ O ₅ /TiO ₂	V ₂ O ₅ /TiO ₂ +Sb ₂ O ₃	V ₂ O ₅ /TiO ₂ +MoO ₃	V ₂ O ₅ /TiO ₂ +WO ₃
Specific surface area(m ² /g)	102.7	104.4	105.1	102.9

V₂O₅/TiO₂ 촉매의 BET값은 102.7m²/g이며, 조촉매 Sb₂O₃가 첨가된 시료의 BET값은 104.4m²/g, 조촉매 MoO₃가 첨가된 시료의 BET값은 105.1m²/g, WO₃가 첨가된 시료의 BET값은 101.2m²/g으로 나타났다.

V₂O₅/TiO₂ 촉매에 조촉매인 Sb₂O₃, MoO₃, WO₃가 첨가되어 비표면적이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 11은 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 조촉매 Sb₂O₃, MoO₃, WO₃가 첨가된 BET 분석 결과 값을 흡착등온선으로 나타냈으며, 조촉매가 첨가된 시료별 비표면적이 약간 증가하는 것으로 나타났다.

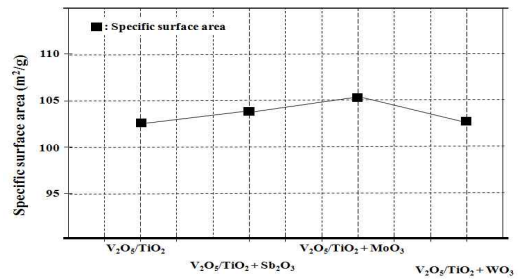


Fig. 11. Specific surface area of catalyst.

3.5. NOx 제거 효율 분석

질소산화물 제거효율은 다음의 식에 의해 산출된다.

$$NOx \text{ 제거 효율 } (\eta) = \frac{NOx_{in} - NOx_{out}}{NOx_{in}} \times 100(\%)$$

Fig.12~15는 조촉매별 질소산화물 제거효율을 나타냈다. V(2 %)이 첨가된 시료의 질소산화물 제거효율은 44.63 %~94.75 %으로 온도가 상승할수록 증가하였으며, antimony(1 %, 2 %)가 첨가된 시료의 질소산화물 제거효율은 43.50 % ~ 95.14 %로 나타났으며, 온도가 높을수록 질소

산화물 제거효율은 상승하였다. antimony 1 wt% 첨가 분말의 경우 300 °C에서 약 95 %의 최대 효율을 나타냈으며, 2wt% 첨가 분말은 200 °C 저온 부분에서 오히려 1 wt% 첨가 분말보다 더 낮은 43.5 %로 나타났으며, 250 °C ~400 °C 에서는 Sb 1 wt% 첨가분말과 동일한 제거효율을 나타냈다. 200 °C에서는 Sb(1 %)가 Sb(2 %)보다 더 높은 제거효율을 나타내고 있다.

molybdenum(5 %, 7 %, 10 %)이 첨가된 시료의 질소산화물 제거효율은 39.25 % ~ 94.88 %로 나타났으며, 그 중 200 °C에서 Mo(5 %)가 가장 높은 결과로 나타났다. 250 °C 이상의 온도 영역에서는 molybdenum 첨가량이 증가할수록 제거효율 또한 미세하게 증가하였다.

tungsten(5 %, 7 %, 10 %)이 첨가된 시료의 질소산화물 제거효율은 50.75 % ~ 94.88 %로 나타났으며, 200 °C 저온 영역과 250 °C 영역에서는 tungsten의 함유량이 증가될수록 질소산화물 제거효율 또한 상승하였으며, 300 °C 이상의 고온 영역부에서는 함유량에 따른 제거효율의 영향은 미약한 것으로 판단된다. 200 °C에서는 W(10 %)가 가장 높게 나타났다.

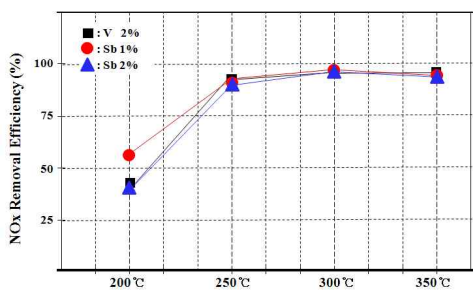


Fig. 12. NOx decomposition efficiency of antimony added catalyst.

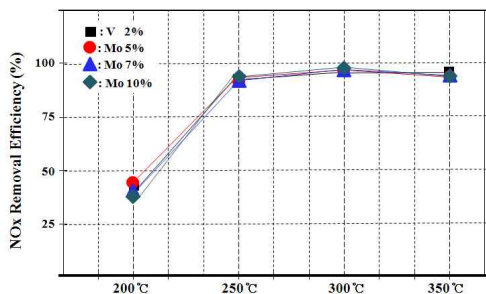


Fig. 13. NOx decomposition efficiency of molybdenum added catalyst.

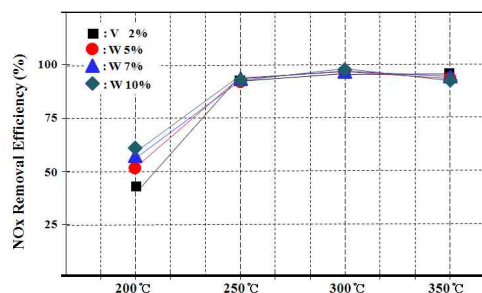


Fig. 14. NOx decomposition efficiency of tungsten added catalyst.

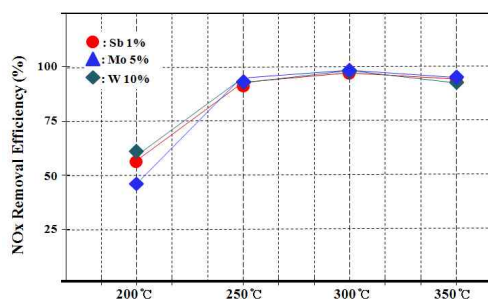


Fig. 15. Comparison of decomposition efficiency of antimony, molybdenum, tungsten added catalyst.

Fig. 15은 antimony, molybdenum, tungsten 세 가지 조촉매 함유량에 따른 측정 결과를 바탕으로 가장 우수한 제거효율을 나타낸 분말을 선정하여 총 세 개의 결과를 비교하였다. 200 °C 저온영역에서는 tungsten 10 wt%를 함유한 분말이 가장 높은 59.3 %로 나타냈으며, antimony 1 wt% 함유한 분말은 56.1 %, molybdenum 5wt (%) 함유 분말이 45.4 %로 나타났다. 또한 250 °C이상의 영역 에서는 각각의 분말에 대해 ±1 %의 질소산화물 제거효율을 차이를 나타냈으며, 이는 tungsten, antimony, molybdenum 세 가지의 물질을 조촉매로 사용했을 시 저온 영역부분에서만 제거효율의 높게 나타나고 있다. TiO₂와 V(2%)에 조촉매 Sb, Mo, W이 첨가되면, NOx의 제거효율이 높아지는 것을 확인하였다. 따라서 조촉매의 영향으로 NOx의 제거효율이 높으면, SCR 반응에서 암모니아 slip의 양이 감소하며, 따라서 암모니아 slip의 감소는 암모니아 피독 물

질 감소로 인한 촉매 사용기간도 증가하여 비용 면에서 큰 경쟁력을 갖게 될 것으로 판단된다.

4. 결론

TiO₂에 2 wt% V₂O₅가 첨가된 지지체인 V₂O₅/TiO₂ 기본 촉매를 합성하여 조촉매인 W, Mo, Sb를 혼합하여 건조 → 소성 → 분쇄 단계를 거쳐 촉매분말 시료를 제조하였다. 이 제조된 시료의 성분 및 구조 분석, 미세구조관찰, 열화학 적 분석, 비표면적을 분석하였다. 또한 이 시료를 SCR 반응기에서 NO_x의 제거 효율을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 시료의 XRD 분석에서 V₂O₅/TiO₂ 촉매가 확인되었으며, 첨가된 WO₃, MoO₃, Sb₂O₃ 및 황산법으로 합성되어 SO₃가 나타났다. 모든 시료가 anatase형 TiO₂ 구조를 갖고 있었다.
2. V₂O₅/TiO₂에 Sb₂O₃, MoO₃, WO₃가 첨가되었지만, 미세구조에서 입자 모양과 크기에는 큰 변화가 없었다.
3. 100 °C 부근의 중량 감소는 수분증발에 기인하고, 촉매 제조 시 약 450 °C까지 소성하여 제조됨으로써 200~450 °C의 중량변화는 거의 없었다. 약 500 °C에서 발열반응은 anatase형 TiO₂가 온도상승으로 rutile형 TiO₂로 전이되었다.
4. 비표면적은 V₂O₅/TiO₂ 촉매가 102.7 m²/g이며, 조촉매 Sb₂O₃가 첨가된 시료의 비표면적은 104.4 m²/g, 조촉매 MoO₃가 첨가된 시료의 비표면적은 105.1 m²/g, WO₃가 첨가된 시료 비표면적은 102.9 m²/g이다.
5. V(2%)이 첨가된 시료의 NO_x 제거율은 44.63% ~ 94.75%이며, Sb(1%, 2%)이 첨가된 시료는 43.50% ~ 95.14%이다. Mo(5%, 7%, 10%)이 첨가된 시료의 제거율은 39.25% ~ 94.88%이며, W(5%, 7%, 10%)이 첨가된 경우의 제거율은 50.75% ~ 94.88%이다. 온도가 상승하면, NO_x의 제거율이 높아지며, 200 °C에서 W(10%)가 가장 효율적으로 나타났다.
6. 저온인 200°C의 경우는 V₂O₅/TiO₂의 기본 촉매 보다는 조촉매 Sb, Mo, W이 첨가된 촉매의 NO_x 제거율이 많이 상승한 것으로

나타났다.

7. V₂O₅/TiO₂에 조촉매 Sb, Mo, W이 첨가된 촉매의 NO_x 제거효율이 증가하고, 이 촉매는 SCR 반응기에서 NO_x 제거효율이 증가하여 암모니아 slip의 양이 감소하게 된다. 따라서 암모니아 slip의 감소는 궁극적으로 암모니아 피독을 감소시켜 촉매 사용기간이 연장된다.

REFERENCES

1. S. J. Lee, and S. C. Hong, Deactivation and Regeneration of a Used De-NO_x SCR Catalyst for Waters Incinerator, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, 259-263(2008)
2. Ministry of Environment Republic of Korea, Environmental Statistics Yearbook in 2002 (2003).
3. S. W. Ham and I. S. Nam in J. J. Spivey (Ed.), Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 236-271(2002).
4. J. H. Choi, M. H. Kim and I. S. Nam, "Heating Element of an Air Preheater in a Utility Boiler as an SCR Reactor Removing NO by NH₃," Ind. Eng. Chem. Res., 44, 707-714(2005).
5. T. Sterner and B. Turnheim, Innovation and diffusion of environmental technology : Industrial NO_x abatement in Sweden under refunded emission payments, Ecological Economics, Vol.68, Issue 12, 2996-3006 (2009)
6. H. Bosch and F. Janssen, Formation and control of nitrogen oxides, Catalysis Today, Vol.2, 36-379(1998)
7. V. I. Paevulescu, P. Geaage, and B. Delmon, Catalytic removal of NO, catalysis Today, Vol.46, 233-316(1998)
8. Korea Institute of Science and Technology Information, Catalyst Technology(2007).
9. Korea Electric Power Corporation, Combustion practices(2009)
10. S. P. Joe, in Korea University, A Study on

- the SCR Reaction at Low Temperature and the Characteristics of V/Titania NOX Removal Catalyst(2003).
11. G. H. Park, Analysis of the latest equipment, DongHwa Technology Publishing Co(2004).
 12. Ministry of Knowledge Economy, Applicable to power plants combined SCR denitrification technology(2010).
 13. S. S. Kim, H. J. Choi and S. C. Hong, "A Study on Reaction Characteristics of H₂ SCR using Pt/TiO₂ Catalyst", Appl. Chem. Eng., Vol. 21, No. 1, February 18-23 (2010)