

소각장 SCR 공정에서 사용되는 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 재제조에 관한 연구

윤관구 · 유만식* · 임종선[†] · 김태원 · 박해경

한서대학교 촉매공정기술연구원 · *환경관리공단

(2005년 9월 14일 접수, 2005년 9월 29일 채택)

Remanufacturing of Commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst used in the SCR Process of Incinerator

Goan-Gu Yoon · Man-Sik Yoo* · Jong-Sun Lim[†] · Tae-Won Kim · Hea-Kyung Park

Research Institute of Catalyst Technology, Hanseo University · *Environmental Management Corporation

ABSTRACT : The commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts which had been exposed to the off gas from incinerator for a long time were remanufactured by washing with distilled water and acid solution and reimpregnation with catalytic active components(V₂O₅-WO₃). The catalytic properties and NO_x conversion reactivity of those catalysts were examined by analysis equipment and NO_x conversion experiment. Under the experimental condition used in this study, the remanufactured catalysts activated by distilled water ultra sonic cleaning, the catalytic activity was recovered in the range of 66~93% of that of the fresh and the maximum activity was showed when the ultra sonic cleaning time was more than 3 minutes. The remanufactured catalysts by acid solution ultra sonic cleaning, the catalytic activity was recovered in the range of 81~97% of that of the fresh catalyst and the maximum catalytic activity was showed when the pH of the acid solution was 5. The remanufactured catalysts by reimpregnation with V₂O₅ and WO₃, the catalytic activity was recovered in the range of 87~100% of that of the fresh catalyst. Maximum catalytic activity was showed when the V₂O₅ was reimpregnated more than 1.0 wt %. In this case, the catalytic activity was recovered 97% of that of the fresh catalyst especially at the 150°C of the experimental temperature.

Key Words : Catalysts Remanufacturing, SCR Catalyst, NO_x, V₂O₅-WO₃/TiO₂

요약 : 소각장 off gas에 장기간 노출이 되어 활성이 저하된 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 대상으로 증류수 및 산성용액에 의한 초음파 세척과 촉매활성성분인 V₂O₅, WO₃의 재함침을 수행하여 촉매를 재제조 하였다. 촉매의 특성 분석을 통해 재제조된 촉매의 물성 변화를 확인하였고 질소산화물(NO_x) 전환반응 실험을 수행하여 촉매활성변화를 고찰하였다. 본 연구에서 적용된 실험조건에서 증류수 초음파 세척을 통해 재제조된 촉매의 경우 촉매의 NO_x 전환활성이 fresh 촉매의 NO_x 전환활성의 66~93% 수준까지 회복되었고 초음파 세척시간이 3분 이상이 되었을 때 최대의 촉매활성을 나타내었다. 산성용액 초음파세척에 의해 재제조된 촉매의 경우 촉매의 NO_x 전환활성이 fresh 촉매의 NO_x 전환활성의 81~97% 수준까지 회복되었고 질산 및 황산용액 모두 용액의 pH가 5이었을 때 최대의 활성을 나타내었다. 촉매활성성분인 V₂O₅, WO₃ 재함침에 의해 재제조된 촉매의 경우 촉매의 NO_x 전환활성이 fresh 촉매의 NO_x 전환활성의 87~100% 수준까지 회복되었고 재함침된 V₂O₅의 양이 1 wt % 이상이였을 때 최대의 활성을 나타내었다. 특히 이 경우 저온 온도영역인 150°C에서 촉매의 활성이 fresh 촉매의 NO_x 전환활성의 97% 수준까지 회복되는 것을 알 수 있었다.

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

1. 서론

대기오염의 대표적인 물질로 알려진 질소산화물(NO_x)을 제거하기 위한 후처리 장치로 암모니아를 환원제로 하는 SCR(selective catalytic reduction) 공정이 널리 사용이 되고 있으며^{1~3)} 이러한 SCR 공정에서 사용되는 촉매는 다이옥신 제거에도 효과적인 것으로 알려진 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매가 널리 사용되고 있다.^{4~9)} V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매는 TiO₂를 담체로 하여 촉매의 주 활성 성분인 소량의 V₂O₅와 촉매 활성의 안정화와 내구성을 증가시키기 위한 WO₃ 그리고 촉매의 기계적 안정성을 위해 SiO₂ 등과 같은 첨가물을 혼합하여 제조한다.¹⁰⁾

촉매의 주성분인 TiO₂에 첨가되는 V₂O₅는 Redox cycle에 의해 NO_x를 N₂로 전환시키는 촉매작용을 함으로써 촉매의 활성을 증가시키는 역할을 하지만 과량이 첨가될 경우 고온영역에서 NH₃를 NO₂로 산화시키는 반응을 일으키게 된다.¹¹⁾ 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.^{5,12,13)} 첨가되는 SiO₂는 BET 비표면적을 증가시키고 TiO₂ 상의 Brønsted acid sites의 농도를 증가시키며 촉매 마모의 저항성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

한편 대부분의 선진국(미국, 일본, 유럽 등)의 경우 주요 NO_x 발생원이 되는 소각장, 각종 발전소 등과 같은 사업장에서 NO_x 제거를 위한 SCR 공정의 설치를 완료하고 NO_x 배출

[†] Corresponding author
E-mail: jsrim@hanseo.ac.kr
Tel: 041-660-1425

Fax: 041-688-4608

허용치를 더욱 강화하고 있으며, 국내의 경우도 최근 5년 동안 집중적으로 NOx 저감을 위한 SCR 공정의 설치가 완료되었거나 설치 중에 있다. 또한 국내의 강화된 NOx 배출 규제 치에 의해 향후 모든 NOx 배출사업장에서 설치를 마칠 예정이며 이때 소요되는 촉매의 양은 약 40,000여 톤에 달할 것으로 추정되고 있다. 암모니아를 환원제로 하는 SCR 공정에서 사용되는 촉매의 수명은 각각의 사업장에서 촉매가 운전되는 환경에 따라 다소 차이는 있으나 대개 2~5년 정도임을 고려할 때, 이미 설치되어 운전 중에 있는 촉매의 수명이 도래하게 되는 시점이 되는 현재를 포함하여 향후 2~3년에는 엄청난 양의 폐 촉매가 지속적으로 배출되게 될 것으로 전망된다.

따라서 본 연구에서는 NOx 제거용 SCR 공정에 장기간 설치되어 운전됨으로써 촉매의 수명이 도래하게 된 폐 SCR 촉매를 대상으로 촉매를 재제조하여 재제조 방법에 따른 촉매의 재제조 효과를 고찰함으로써 촉매 재제조 방법을 정립하고자 하였다. 이로써 폐 촉매를 폐기처분하지 않고 다시 재제조하여 사용이 가능하게 함으로써 깨끗한 환경보존 및 비용 절감 효과를 유발 할 수 있는 기틀을 마련하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 및 촉매 재제조

본 연구에서 사용된 촉매는 소각로 off gas 중의 질소산화물을 제거하기 위한 SCR 공정에서 운용되고 있는 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매로서, off gas에 장기간 노출이 되어 촉매의 활성이 fresh 촉매의 70% 수준이하로 저하된 aged 촉매와 aged 촉매를 세척 및 촉매활성 성분(V₂O₅, WO₃)의 재침침에 의해 재제조된 촉매 그리고 off gas에 노출이 되지 않았던 fresh 촉매를 사용 하였다. Fresh 촉매의 구성 성분 비율은 TiO₂ 78.5 wt %, V₂O₅ 4.1 wt %, WO₃ 12.5 wt % SiO₂ 3.8 wt % 이었다.

본 연구에서 수행한 aged 촉매의 재제조 방법에 의해 준비된 촉매시료는 다음과 같았다. Aged 촉매를 초음파 발생장치가 부착된 용기에 넣고 증류수를 채운다음 초음파 세척을 0.5, 1, 3, 5 분 동안 수행한 촉매(시료명 ; W05, W1, W3, W5), 동일한 용기에 황산 및 질산용액을 pH가 1, 3, 5가 되도록 제조하여 채운다음 초음파 세척을 3분 동안 수행한 촉매(시료명 ; SP1, SP3, SP5, NP1, NP3, NP5), 동일한 용기에 pH가 5가 되도록 제조한 황산용액을 채운다음 3분 동안 초음파 세척을 수행한 촉매에 촉매의 활성성분인 WO₃를 1 wt % 함침하고 여기에 V₂O₅를 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 wt %를 각각 함침한 촉매(시료명 ; SP5W1V0.4, SP5W1V0.6, SP5W1V0.8, SP5W1V1.0, SP5W1V1.2) 등이 재제조를 수행하지 않은 aged 촉매와 함께 사용되었다. WO₃ 함침을 위한 함침용액은 ammonium meta tungstate((NH₄)₁₀W₁₂O₄₁)를 사용하였으며 V₂O₅ 함침을 위한 함침용액은 ammonium meta vanadate(NH₄VO₃)를 사용하여 제조 하였다. 본 연구에서 적용된 aged 촉매의 재제조 과정을 정리하여 Fig. 1에 나타내었다.

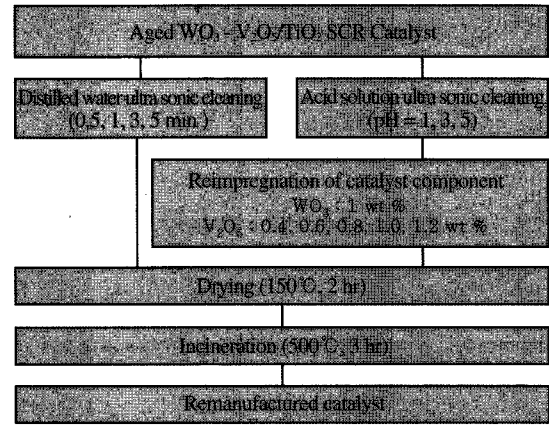


Fig. 1. Remanufacturing procedure of the aged catalysts by washing and reimpregnation.

2.2. 분석

Aged 촉매에 대한 재제조 과정에서 촉매의 물성변화를 확인하기 위하여, XRD(x-ray diffractometer), BET, POROSIMETER, TGA(thermogravimetric analyzer), EDX(energy dispersive x-ray spectrometer), ICP(inductively coupled plasma) 분석을 수행 하였다. 촉매특성분석을 위한 촉매시료는 off gas가 촉매에 직접 접촉이 되는 촉매표면 부위를 골고루 긁어내어 사용하였다. XRD 분석의 경우 Rigacu Dimax II 기기를 이용하여 10~80°까지 5°/min의 scan speed로 분석하였고 BET 분석은 ASAP 2400(micromeritics)을 이용하여 77K에서 액체질소의 흡착을 통하여 수행하였다. POROSIMETER 분석은 Protechkorea 사의 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, TGA 분석은 상온에서 700°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.

2.3. 시험조건 및 장치

NOx 전환반응실험 장치는 Fig. 2과 같이 구성 하였다. 반응 실험에 사용된 장치는 연속 흐름식 삼상 반응기로서 모든 gas의 흐름은 MFC(mass flow controller)로 제어가 되었으며, 반응물의 분석은 Gas Analyzer(greenline d max. II)를 사용하였다. 촉매의 부피는 45 cm³(3 cm×3 cm×5 cm)이었다. 온도는 PID controller를 사용하여 150~230°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

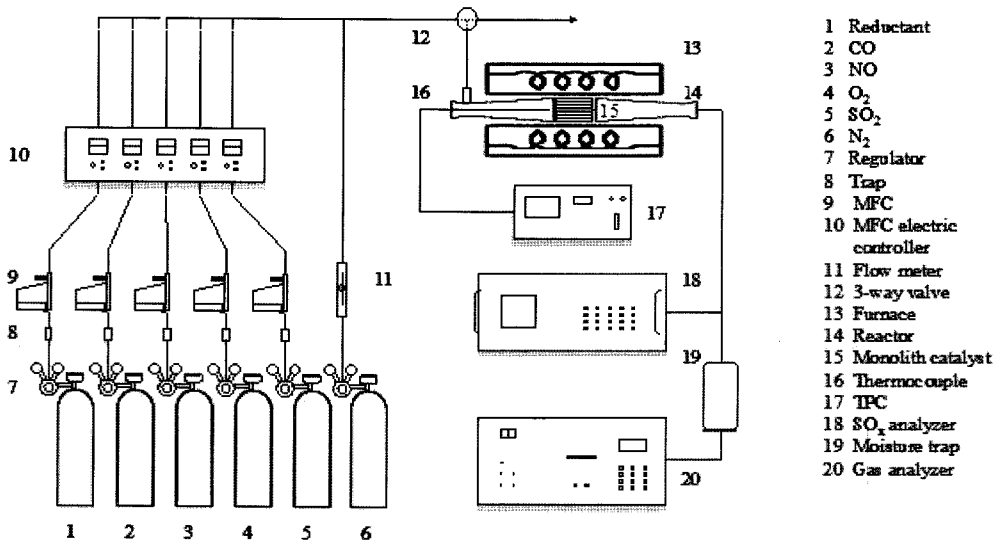


Fig. 2. Schematic diagram of catalyst performance test unit.

수행하기 위하여 해당 반응조건에서 일정기간동안 안정화를 수행 한 후 반응실험을 수행 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매활성의 변화

3.1.1. 증류수 초음파 세척에 의해 재제조된 촉매의 활성변화

증류수에 의한 초음파 세척시간을 0.5, 1, 3, 5분으로 변화하여 초음파 세척시간 변화에 따른 재제조 촉매의 NOx 전환활성 변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 것과 같이 증류수 초음파 세척에 의해 재제조된 촉매의 경우 촉매 NOx 전환활성이 fresh 촉매 NOx 전환활성의 66~93% 수준까지 회복되는 것을 알 수 있었고 초음파 세척시간이 증가 할수록 촉매의 NOx 전환활성이 증가함을 알 수 있었다. 초음파 세척시간을 3분, 5분으로 하여 재제조된 촉매(W3, W5 시료)의 경우 실험온도 범위 내에서 62~91%의 NOx 전환활성을 보였다. 이러한 이유는 aged

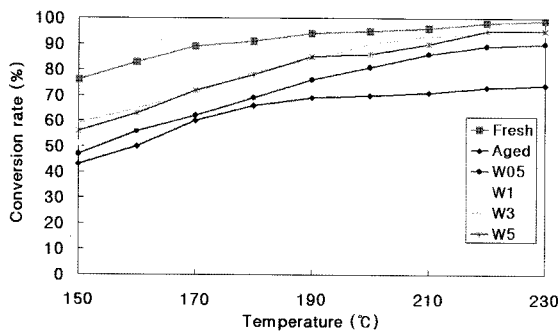


Fig. 3. Conversion rate of NO over the remanufactured catalysts by distilled water ultra sonic cleaning as a function of reaction temperature.

[Space velocity = 10,000/hr⁻¹, NO/NH₃ ratio = 1 : 1, O₂ = 11%(v/v), NO = 200 ppm(v/v)]

촉매를 증류수를 이용하여 초음파 세척을 수행 하는 과정에서 저자의 앞선 연구¹⁵⁾에서 알아보았듯이 촉매표면에 쌓여서 촉매의 활성저하 원인으로 작용을 하게 되는 각종 불순성분들이 제거되기 때문에 사료된다. 저온 온도 영역에서 재제조된 촉매의 활성이 fresh 촉매의 활성보다 현저히 감소되었던 이유는 촉매를 초음파 세척하는 과정에서 촉매의 주 활성성분인 촉매표면의 바나듐성분(V₂O₅)중 일부가 손실되었거나 세척과정에서 제거되지 않은 미량의 불순물에 의해 표면으로 노출되지 않았기 때문인 것으로 사료되었다. 증류수 초음파 세척 시간 변화에 의한 촉매표면의 불순물 제거 효과는 본 연구결과 3분 이상이 되었을 때 최대의 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다.

3.1.2. 산성용액 초음파 세척에 의해 재제조된 촉매의 활성 변화

pH가 1, 3, 5가 되도록 제조된 황산 및 질산용액을 이용하여 초음파 세척을 3분 동안 수행한 촉매의 NOx 전환활성 측정결과를 Fig. 4에 나타내었다.

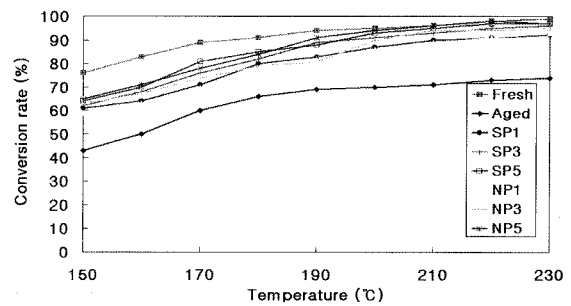


Fig. 4. Conversion rate of NO over the remanufactured catalysts by acid solution ultra sonic cleaning as a function of reaction temperature.

[Space velocity = 10,000/hr⁻¹, NO/NH₃ ratio = 1 : 1, O₂ = 11%(v/v), NO = 200 ppm(v/v)]

Fig. 4에서 보는 것과 같이 황산 및 질산용액 초음파 세척에 의해 재제조된 촉매의 NOx 전환율은 실험온도 범위 내에서 fresh 촉매 NOx 전환율의 81~97% 수준까지 회복되는 것을 알 수 있었고, 황산 및 질산용액 모두 pH가 5인 용액에 의해 초음파 세척된 촉매의 NOx 전환율이 64~95%, 66~94% 수준으로 나타나 최대의 활성을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 결과는 촉매 표면에 쌓여 촉매의 활성 저하 물질로 작용을 하는 각종 불순성분들이 pH가 낮은 산성 용액보다는 약한 산성용액에 의해 용해가 더 잘되는 것에 기인되는 것으로 추정된다. 또한 저온영역에서 Fig. 3의 증류수 초음파 세척에 의해 재제조된 촉매의 활성보다 산성용액 초음파 세척에 의해 재제조된 촉매의 활성이 다소 높게 나타난 것을 알 수 있는데 이는 산성용액을 이용하여 초음파 세척을 수행하는 경우 증류수에 의한 경우보다 촉매 표면 불순물 제거효과가 더 좋아서 세척과정에서 촉매표면의 바나듐 성분이 손실되는 양 보다 바나듐 성분을 덮고 있는 불순물이 제거되어 바나듐성분이 촉매 표면으로 노출되는 양이 더 많기 때문인 것으로 사료된다.

3.1.3. 촉매활성성분(V₂O₅, WO₃) 재함침에 의해 재제조된 촉매의 활성변화

pH가 5인 황산용액에 의해 3분 동안 초음파 세척된 촉매에 촉매의 주 활성성분인 V₂O₅를 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 wt % 함침하고 여기에 WO₃를 각각 1 wt %씩 함침하여 재제조된 촉매의 NOx 전환율 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는 것과 같이 V₂O₅, WO₃ 재함침에 의해 재제조된 촉매의 경우 촉매의 NOx 전환율은 fresh 촉매의 NOx 전환율의 87~100% 수준까지 회복되는 것을 알 수 있었다. 특히 실험온도가 저온인 150℃에서 촉매의 NOx 전환율이 fresh 촉매의 NOx 전환율의 97% 수준까지 회복되는 것을 알 수 있었는데 이는 산성용액 초음파 세척과정에서 일부 손실되었던 촉매표면 바나듐성분 및 텅스텐 성분이 재함침에 의해 다시 보충되었기 때문이며 이러한 결과는 WO₃-V₂O₅/TiO₂ 촉매에 V₂O₅ 첨가량이 증가할 경우 저온영역에서 NOx 전환율이 증가한다는 기존의 연구결과¹⁶⁾와

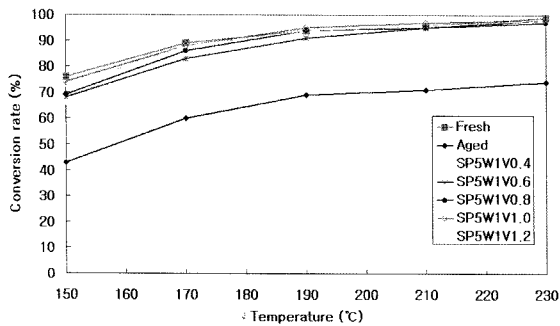


Fig. 5. Conversion rate of NO over the remanufactured catalysts by reimpregnation with V₂O₅ and WO₃ as a function of reaction temperature. [Space velocity = 10,000/hr⁻¹, NO/NH₃ ratio = 1 : 1, O₂ = 11%(v/v), NO = 200 ppm(v/v)]

일치하는 결과임을 알 수 있다. V₂O₅ 첨가량 변화에 따른 촉매의 NOx 전환을 변화는 V₂O₅ 첨가량이 본 실험 온도 범위 내에서 1 wt % 이상이 되었을 때 최대의 NOx 전환율을 보였으며 이때 저온인 150 °C에서 촉매의 NOx 전환율은 74%를 나타내었다.

3.2. 결정구조 및 비표면적 변화

본 연구에서 사용된 촉매시료와 촉매의 담체로 사용되는 TiO₂의 결정구조를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 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 않았으므로 WO₃ 및 V₂O₅가 TiO₂에 골고루 분산이 되어 있음을 알 수 있었다. 또한 재함침된 V₂O₅-WO₃도 촉매에 골고루 분산되었으며 aged 촉매 표면에 축적되어 있었던 각종 오염물질들이 촉매표면에서 결정을 이루고 있지 않음을 알 수 있었다.

촉매의 비표면적과 기공크기 분포를 BET(ASAP 2400) 및 PROSIMETER(micromeritics instrument corporation ; 9520)로 측정하여 그 결과를 Table 1 및 Fig. 7에 나타내었다. Table 1 및 Fig. 7에서 보는 것과 같이 촉매의 비표면적은 aged 촉매에 비해 재제조된 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 불순성분들이 촉매 표면에 축적되어 촉매표면을 덮음으로써 촉매 표면의 기공이 막히는 현상에 의해 aged 촉매의 비표면적이 fresh 촉매에 비해 현저히 감소 된 것이며, 이러한 aged 촉매를 재제조하는 과정에서 aged 촉매 표면에 축적되었던 각종 불순성분들이 제거됨으로써 재제조된 촉매의 비표면적이 증가 한 것으로 볼 수 있다. 또한 Fig. 7의 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 재제조 하는 과정에서 촉매의 기공을 덮거나 막고 있던 각종 불순물질들이 제거

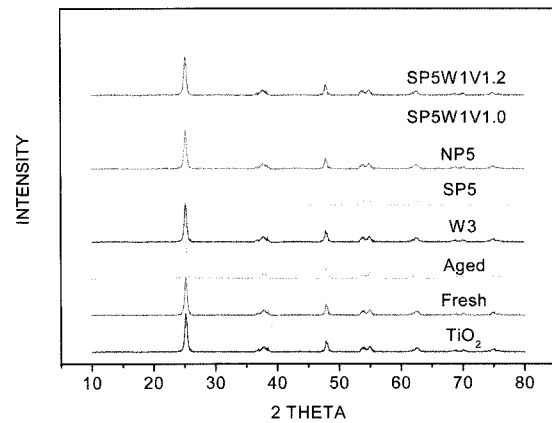


Fig. 6. XRD patterns of the remanufactured catalysts by washing and reimpregnation.

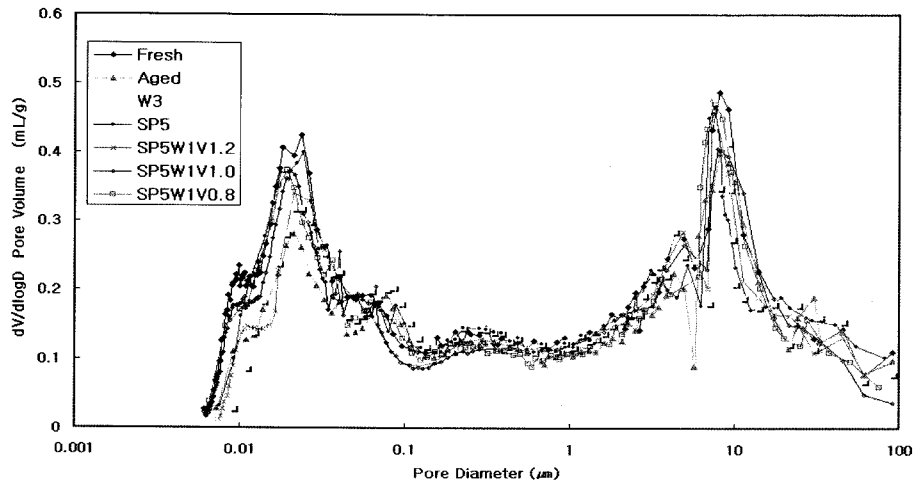


Fig. 7. Pore size distribution of the remanufactured catalysts by washing and reimpregnation

Table 1. BET surface area and average pore radius of the remanufactured catalysts by washing and reimpregnation

	catalysts								
	Aged	Fresh	W05	W1	W3	W5	SP1	SP3	SP5
BET surface area(m ² /g)	50	93	77	80	85	86	80	86	90
Average pore diameter(Å)	133	114	127	125	126	125	123	119	116

	catalysts							
	NP1	NP3	NP5	SP5 W1V0.4	SP5 W1V0.6	SP5 W1V0.8	SP5 W1V1.0	SP5 W1V1.2
BET surface area(m ² /g)	78	85	89	88	88	87	85	84
Average pore diameter(Å)	124	121	119	118	120	122	122	123

됨으로써 미세기공들이 열리게 되어 재제조한 촉매의 평균 기공크기가 aged 촉매보다 작아지게 되는 것임을 확인 할 수 있었다. 촉매 표면에서 촉매 작용을 일으키는 촉매 활성점들이 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 때 이를 뒷받침하고 있음을 알 수 있었다.

3.3. 표면 성분의 변화

Aged 촉매를 재제조하는 과정에서 촉매 표면 성분의 변화를 알아보기 위하여 재제조된 촉매의 표면을 골고루 긁어내어 제조된 시료에 대한 EDX 분석을 수행하여 Table 2에 나타내었다. 또한 aged 촉매를 초음파 세척하는 과정에서 증류수 및 질산, 황산용액에 의해 aged 촉매로부터 추출되는 성분의 변화를 알아보기 위하여 aged 촉매를 증류수 및 질산, 황산용액을 이용하여 초음파 세척을 수행 한 후에 남은 용액을 증발 건조하여 잔류물에 대한 EDX 분석을 수행하여 그 결

과를 Fig. 8에 나타내었다. Table 2에서 보는 것과 같이 fresh 촉매의 경우는 촉매의 주 성분인 TiO₂, V₂O₅, WO₃ 성분과 미량의 SiO₂ 성분으로 구성 되어 있음을 알 수 있으나 aged 촉매의 경우는 촉매의 담체인 TiO₂와 촉매활성성분인 V₂O₅, WO₃ 등이 오염물질에 의해 덮임으로써 성분 함량이 현저하게 감소 되어있음을 알 수 있었고 촉매의 주 활성저하 물질로 알려진 황(S) 성분과 알칼리 및 알칼리 토금속인 칼륨(K), 칼슘(Ca), 나트륨(Na) 등이 상당량 검출됨을 알 수 있었다. 반면에 본 연구에서 재제조된 촉매의 경우 aged 촉매를 재제조하는 과정에서 촉매 표면을 덮고 있던 불순 성분들이 대부분 제거됨으로써 촉매의 담체성분인 Ti와 촉매활성 성분인 V, W 등의 성분 들이 현저하게 표면에 노출되는 것을

Table 2. EDX analysis results of the remanufactured catalysts by washing and reimpregnation (unit : weight %)

Element Catalysts	Ti	V	W	Si	S	K	Ca	Na
Fresh	44.15	2.88	7.17	2.43	-	0.21	0.46	-
Aged	36.41	0.85	5.01	2.37	9.29	6.23	8.32	4.35
W05	36.49	0.88	5.96	2.41	7.21	5.48	7.13	3.58
W1	39.21	0.91	6.02	2.32	5.44	4.66	5.11	2.33
W3	40.93	1.05	6.11	2.27	2.65	1.21	2.63	0.21
W5	41.95	1.07	6.12	2.34	2.20	0.98	2.03	0.31
SP1	38.66	0.75	6.11	2.29	1.99	1.11	1.56	0.32
SP3	40.26	0.95	6.16	2.31	1.01	0.77	0.35	-
SP5	43.21	1.32	6.16	2.33	-	0.12	-	-
NP1	39.52	0.81	6.03	2.31	1.57	1.15	1.36	0.44
NP3	40.02	1.01	6.09	2.32	0.65	0.66	0.55	-
NP5	42.33	1.42	6.12	2.31	0.10	0.11	-	-
SP5W1V0.4	42.12	1.69	7.02	2.31	-	0.11	-	-
SP5W1V0.6	43.15	1.86	7.03	2.35	-	-	-	-
SP5W1V0.8	42.25	2.33	7.11	2.29	-	0.10	-	-
SP5W1V1.0	42.61	2.45	7.04	2.24	-	-	0.11	-
SP5W1V1.2	42.52	2.46	7.06	2.33	-	-	-	-

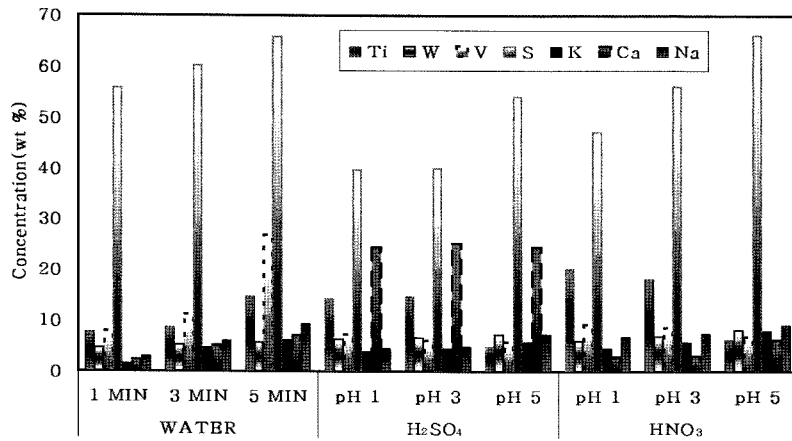


Fig. 8. EDX analysis results of the extraction solution remained after ultra sonic cleaning with distilled water and acid solution.

알 수 있었다. 촉매 표면에 존재하는 불순성분 중 S의 경우 SCR 반응과정에서 반응물과 반응을 하여 ammonium sulfate ((NH₄)₂HSO₄), ammonium bisulfate(NH₄HSO₄) 등과 같은 황화합물을 생성하여 촉매의 기공을 채우거나 막음으로써 촉매의 활성 저하를 일으키는 주된 원인이 되며¹⁶⁾ K, Ca과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속의 경우도 촉매표면의 NO_x 전환 반응을 일으키는 활성점인 브렌스테드 산점의 세기와 산점의 수를 감소시킴으로써 SCR 촉매를 피독시키는 대표적인 물질로 알려져 있고,^{17,18)} CaH₂O₄P, Ca₃(PO₄)₂, CaSO₄, Ca(H₂O₄P)₂ 등과 같은 물질을 생성할 수가 있어 촉매의 활성 저하를 야기 하게 된다. 황산용액에 의해 초음파 세척된 촉매에 촉매의 활성 성분인 V₂O₅와 WO₃를 재함침한 촉매의 경우 V와 W의 함량이 현저히 증가 하였고 특히 V₂O₅를 1.0 wt % 이상 함침한 촉매(SP5W1V1.0, SP5W1V1.2)의 경우 촉매 구성 성분 함량이 fresh 촉매의 구성 성분 함량과 매우 흡사하게 됨을 알 수 있었다.

한편 증류수 및 질산, 황산용액에 의한 초음파 세척과정에서 aged 촉매로부터 추출되는 성분변화를 나타낸 Fig. 8의 결과로부터, 증류수에 의한 초음파 세척시는 초음파 세척시간이 증가 할수록 추출되는 모든 성분의 함량이 증가함을 알 수 있었다. 반면에 질산 및 황산용액에 의한 초음파 세척시는 용액의 산성도가 증가 하면 촉매의 담체 성분인 Ti와 촉매

활성성분인 V와 W 성분의 추출함량은 증가하였고 반대로 용액의 산성도가 감소하면 촉매의 주 활성저하 원인으로 작용되는 S, K, Ca 성분의 추출함량이 증가 하였다. 이러한 이유는 aged 촉매 표면에 축적되어 촉매의 활성 저하원인으로 작용이 되는 불순 성분의 경우 강한 산성용액보다는 약한 산성 용액에 의해 더 잘 용해되는 특성을 갖는 것에 기인되는 것으로 사료된다. Aged 촉매 표면의 불순 성분 중 갈취화합물의 경우 강한 산성용액보다는 약한 산성용액에 잘 녹는 특성을 갖고 있는데 이는 상기와 같은 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 이상과 같은 결과는 본 연구에서 수행한 촉매 표면 성분변화 결과와 상기 Fig. 3~5의 촉매반응활성 측정 결과와 결부하여 볼 때 강한 산성용액보다는 약한 산성용액에 의해 재제조된 촉매의 반응활성이 높게 나타나고, 또한 황산용액에 의해 초음파 세척된 촉매에 촉매의 활성성분을 재함침 할 경우 촉매의 반응 활성이 fresh 촉매의 반응활성 수준으로 회복되는 원인을 확인 할 수 있음을 알 수 있다.

Aged 촉매를 재제조하는 과정에서 촉매 표면의 중금속 함량 변화를 알아 보기 위하여 ICP 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 것과 같이 aged 촉매에는 납(Pb), 인(P), 크롬(Cr), 아연(Zn) 등과 같은 중금속 들이 상당량 축적되어 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 촉매 표면에 축적된 중금속의 경우 Cr₂(SO₄)₃, CrOP₄, Pb₃(PO₄)₂

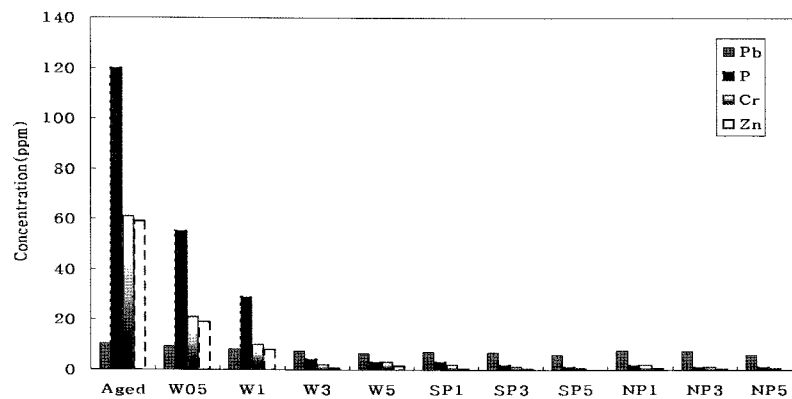


Fig. 9. ICP analysis results of the remanufactured catalysts by washing and reimpregnation.

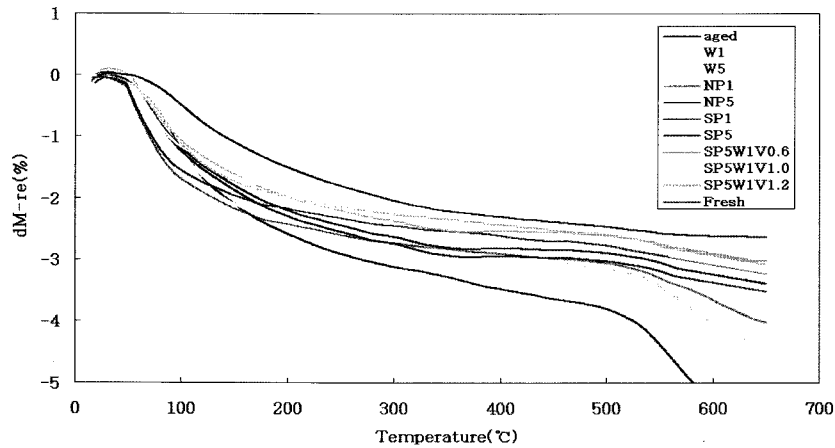


Fig. 10. TGA analysis results of the remanufactured catalysts by washing and reimpregnation.

등의 화합물로 형성이 가능하여 촉매 표면의 활성 점을 덮거나 촉매 기공을 막음으로써 촉매의 활성 저하를 야기하는 것으로 사료 된다. 이러한 중금속 중 납(Pb)을 제외한 모든 중금속들이 aged 촉매를 재제조하는 과정에서 현저하게 제거됨을 알 수 있었고 특히 산성용액에 의한 초음파 세척시는 97% 이상 제거됨을 알 수 있었다.

Aged 촉매와 재제조된 촉매의 열적거동을 비교하기 위하여 TG(thermal gravimetric) 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보는 것과 같이 aged 촉매의 경우 온도 상승에 따라 fresh 촉매의 경우에 비해 매우 현저한 중량 감소가 일어남을 알 수 있었다. 이는 aged 촉매 표면에는 각종 불순물들이 축적되어있어 이러한 불순물들이 온도가 상승함에 따라 산화되거나 제거되기 때문으로 사료된다. Aged 촉매와 증류수에 의해 초음파 세척된 촉매의 경우 질량 감소 유형은 크게 세부분으로 진행되었고 산성용액에 의해 초음파 세척된 촉매와 fresh 촉매의 경우 크게 두개의 부분으로 질량감소가 진행되었다. Aged 촉매와 증류수에 의해 초음파 세척된 촉매의 경우 550°C 이후에서 수반되는 질량감소는 촉매 표면에 축적되어있는 암모늄 황산염으로 추정되는 물질의 열분해에 의한 것으로 사료되며 이 같은 결과는 고온 영역(580~800°C)에서 황산염의 열분해에 의해 급격한 중량감소가 이루어진다고 한 연구결과^{19,20)}와 일치하고 있음을 알 수 있다. 반면에 산성용액에 의해 초음파 세척된 촉매의 경우는 증류수에 의해 초음파 세척된 촉매와는 달리 촉매 표면의 암모늄황산염으로 추정되는 물질이 초음파 세척 과정에서 제거되었기 때문에 fresh 촉매의 경우와 같이 고온 영역에서 중량 감소가 나타나지 않는 것으로 판단되었다.

4. 결론

소각장 SCR 공정에서 사용되는 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂의 재제조에 관한 연구를 수행한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Aged 촉매를 재제조하는 과정에서 적용된 증류수 및

산성용액을 이용한 초음파 세척효과는 증류수 보다는 산성용액에 의한 초음파 세척시 촉매 반응활성 회복율이 우수하게 나타났으며 이때 사용되는 산성용액의 산성도는 낮을수록 촉매 반응활성 회복율이 증가하였다. 이는 용액의 산성도가 높으면 aged 촉매를 초음파 세척하는 과정에서 촉매의 주 활성성분인 바나듐(V)과 텅스텐(W)의 손실율이 증가하여 촉매의 활성 저하요인으로 작용을 하게 되며, 용액의 산성도가 낮을 경우 촉매의 활성 저하요인으로 작용이 되는 촉매 표면의 불순물들의 용해효과가 증가하기 때문인 것으로 판단되었다.

2) 산성용액에 의해 초음파 세척된 촉매에 촉매의 활성 성분(V₂O₅, WO₃)을 재함침 할 경우 촉매의 구성성분이 fresh 촉매의 구성성분과 유사하게 되어 촉매 반응활성이 fresh 촉매의 반응활성과 본 연구에서 적용된 모든 온도범위에서 거의 같은 수준으로 나타남을 알 수 있었다.

3) 본 연구를 통해 재제조된 촉매의 물성특성 분석결과와 촉매 반응활성 측정결과로부터 소각장 SCR 공정에서 사용되는 상용 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 재제조 방법은 초음파 세척 용액으로 pH가 5인 질산 및 황산 용액을 사용하고 초음파 세척을 3분 이상 수행한 촉매에 촉매활성 성분인 V₂O₅ 및 WO₃을 1 wt % 이상 함침을 하였을 때 가장 효과적임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 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).
2. Lox, E. S. J. and Engler, B. H., "VHC Verlagsiengesellschaft," *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Engler, G., Knoziger, H. and Weikamp J.(Eds), MbH, Weinhenz, Chapter 1(1997).
3. Bosch, H. and Janssen, F., "Catalytic reduction of nitrogen oxides-a review on the fundamentals and technology," *Catalysis Today*, **2**, 369~532(1988).

4. 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).
5. Lietti, L., "Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ deNO_x catalysts by transient methods," *Applied catalysis B : Environmental*, **10**, 281~297(1996).
6. Inomata, M., Mori, K., Myiamoto, 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).
7. Forzatti, P. and Lietti, L., "Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ from stationary sources," *La Chimica e l'industria*, **78**(6), 685~692(1996).
8. Teng, H. and Huang, T. S., "Control of NO_x emissions through combustion modifications for reheating furnaces in steel plants," *Fuel*, **75**(2), 149~156(1996).
9. Khodayari, R., "Deactivating effects 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).
10. Shin, B. S., Lim, S. Y., and Choung, S. J., "WO₃ and MoO₃ addition effect on V₂O₅/TiO₂ as promoters for removal of NO_x and SO_x from stationary sources," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **11**(4), 254~260(1994).
11. Broer, S. and Hammer, T., "Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts," *Applied catalysis B: Environ.*, **28**, 101~111(2000).
12. Raziye, 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).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. Raziye, 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).
18. Lisi, L., Lasorella, G., Malloggi, S., and Russo, G., "Single and combined deactivation effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts," *Applied catalysis B : Environmental*, **50**, 251~258(2004).
19. 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).
20. 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).