

## 고정원 탈질시스템의 성능관리와 탈질촉매 재생전략

김 문 현\*

대구대학교 공과대학 환경공학과  
38453 경북 경산시 진량읍 대구대로 201

(2016년 6월 13일 접수; 2016년 7월 25일 수정본 접수; 2016년 7월 26일 채택)

### Performance Management of a DeNO<sub>x</sub> System for Stationary Sources and Regeneration Strategies of DeNO<sub>x</sub> Catalysts

Moon Hyeon Kim\*

Department of Environmental Engineering, Daegu University  
201 Daegudae-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 38453, Korea

(Received for review June 13, 2016; Revision received July 25, 2016; Accepted July 26, 2016)

#### 요 약

화력발전소, 소결공정, 소각장 등과 같은 수많은 배출원들은 배연탈질시스템을 적용하는데 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 모노리스 촉매상에서 NH<sub>3</sub>를 환원제로 사용하는 선택적촉매환원 기술이 대표적이다. 현장에서 설치·운영되는 모든 탈질시스템은 예외없이 운전시간에 따른 촉매비활성화를 수반하므로 이에 효과적이고 경제적으로 대처할 수 있는 탈질성능 유지와 촉매관리를 위한 체제와 전략이 요구된다. 본 논고에서는 이들에 관한 구체적인 전략수립과 이에 기반한 탈질시스템 운영방법을 살펴보고, 신촉매 또는 재생촉매의 추가나 대체를 통한 탈질성능 관리와 경제성을 고려한 탈질촉매 재생기술을 다루고자 한다.

**주제어** : 선택적촉매환원, 모노리스 탈질촉매, 촉매관리, 비활성화, 촉매재생

**Abstract** : Numerous stationary NO<sub>x</sub> emission sources have employed a suitable deNO<sub>x</sub> technology that is typically selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-based catalysts with on-demand monolithic structures. These structured catalysts undergo a time-on-deterioration of deNO<sub>x</sub>ing activity on site. Thus, we need more efficient, more deactivation-tolerant, more economic deNO<sub>x</sub> systems and for which, their performance management is essential. This review has covered details of strategies to successfully manage the performance of SCR catalysts and timely replace them to new or rejuvenated ones. Key considerations to maintain the catalyst activity will be reviewed. Details of the sequential addition of new catalysts and the replacement of life-end catalysts and their regeneration will be discussed with general guidances to determine the time for such a replacement. Finally, a better way to get more economic approaches to deNO<sub>x</sub> system management will be proposed here.

**Keywords** : Selective catalytic reduction, Monolithic deNO<sub>x</sub> catalyst, Catalyst management, Deactivation, Regeneration technology

#### 1. 서 론

대량의 연돌가스를 배출하는 화력발전소, 제철소 소결 플랜트, 시멘트 소성공정, 소각로 등의 고정원으로부터 배출되는 질소산화물(nitrogen oxides, NO + NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub>)을 효과적으로 제거할 수 있는 배연탈질기술은 선택적촉매환원(selective catalytic reduction, SCR)이고, 현재 기술적으로 충분히 검증

되어 있고 우리나라를 비롯해 전 세계적으로 수많은 상용 탈질설비에 적용된 것은 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 환원제로 사용하여 적합한 촉매상에서 NO<sub>x</sub>를 선택적으로 환원시키는 NH<sub>3</sub>-SCR 탈질기술이다[1-3]. 수송과 저장이 용이하고 가격 경쟁력과 규제 때문에 NH<sub>3</sub> 대신에 환원제로 요소수(urea solution)가 보다 널리 사용되고 있는데, 탈질반응기의 촉매층에 도달할 때는 열 및 가수 분해반응을 통해 NH<sub>3</sub>로 공급되므로 urea-SCR도

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: moonkim@daegu.ac.kr; Tel: +53-850-6693; Fax: +53-850-6699

doi: 10.7464/ksct.2016.22.3.141 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

NH<sub>3</sub>-SCR과 매우 유사한 탈질반응 기작을 나타낸다[1]. 이러한 이유 때문에 이들 SCR 탈질기술은 동일한 탈질촉매를 적용할 뿐만 아니라 탈질설비 설계의 기본 원리도 동일하게 적용되고 있다. 지금까지 수많은 종류들의 NH<sub>3</sub>-SCR 탈질촉매들이 고정원으로부터 배출되는 NO<sub>x</sub> 제거용으로 연구개발되어 왔으나, 상용화에 성공한 사례는 극소수에 불과한 실정이다. 상용 고정원 배연탈질설비에 적용되고 있는 촉매들은 크게 귀금속계, 금속산화물계 및 제올라이트계로 분류할 수 있고[1,3,4-6], 이들의 상용성은 탈질설비를 적용하고자 하는 배출원의 특성과 경제성에 크게 좌우된다.

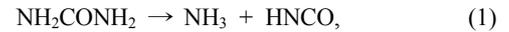
상용 SCR 탈질시스템의 설계에 있어서 최우선적으로 고려해야 할 사항은 90% 이상의 요구탈질성능과 탈질설비 바로 후단에서 3~5 ppm의 미반응 NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub> slip) 농도를 보충할 수 있느냐이다[6,7]. 설계단계에서 이와 같은 핵심 요건이 충분히 반영되었다고 할지라도, SCR 탈질설비 운영과정에서 이러한 설계성능을 지속시키기 위해서는 탈질설비를 구성하고 있는 SCR 탈질촉매, NH<sub>3</sub> 공급시스템에 대한 효율적인 모니터링을 통해 얻어진 결과들을 탈질설비 운영에 반영할 필요성이 있다. 상용 SCR 탈질시스템의 설계 및 운전 성능을 담보하고 경제성을 향상시키기 위해서 SCR 촉매층으로 도입되는 NH<sub>3</sub> 농도분포의 시·공간적 균일성, SCR 탈질촉매의 효과적인 유지보수와 관리 등은 필수적이다[8]. SCR 탈질시스템에서 NH<sub>3</sub> 농도분포의 시·공간적 균일성을 직접적으로 모니터링하는 것은 어렵지만 NO<sub>x</sub> 농도를 그리드별로 모니터링하여 간접적으로 파악할 수 있다. SCR 탈질설비의 핵심을 이루고 있는 탈질촉매의 성능을 유지하고 촉매수명을 향상시키기 위해서는 SCR 탈질촉매에 대한 관리전략이 수립되어야 하는데, 탈질성능과 NH<sub>3</sub> slip 수준을 연속적으로 모니터링하고 탈질설비 내에 충전되어 있는 촉매의 일부를 분취하여 실험실에서 성능시험을 수행함으로써 신촉매를 추가하거나 신촉매로 교체할 시기와 방법에 관한 전략을 마련하는 것이다[8].

상술한 바와 같은 상용 NH<sub>3</sub>-SCR 탈질시스템의 설계성능을 효과적으로 유지관리하기 위한 전략들은 해당 고정 배출원의 생산공정 운영전략과도 밀접한 관련성이 있으므로, SCR 탈질촉매설비에 대한 관리대책을 수립하는 과정에서 NO<sub>x</sub> 제거율, NH<sub>3</sub> slip, 압력손실, 촉매교환 주기와 시간, 촉매교환 방법, 촉매교환의 용이성 확보를 위한 SCR 탈질설비 개선, 촉매재생과 신촉매로의 교체간에 경제성 비교 등을 종합적으로 분석하고 이들의 경중에 따라 우선순위를 정할 수 있어야 한다. 따라서, 본 논고에서는 실제 NH<sub>3</sub>-SCR 탈질설비들이 설치·운전되고 있는 발전소, 제철소, 소각장 등의 현장에서 SCR 탈질시스템의 핵심인 탈질촉매의 성능관리 방안들을 살펴보고 배연탈질설비의 경제성을 향상시킬 수 있는 전략과 탈질촉매 재생기술을 상세히 살펴보고자 한다.

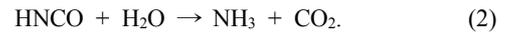
## 2. 배연탈질시스템에서 NH<sub>3</sub>-SCR 반응기작과 주요 부반응

상용 SCR 탈질시스템에서 NO<sub>x</sub>를 선택적으로 환원시키기 위한 환원제로 기상의 NH<sub>3</sub>를 사용할 수도 있고 액상의 요소

(NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)를 사용할 수도 있다. 후자의 경우 반응 (1)에 의한 요소의 열분해(thermolysis)로부터 NH<sub>3</sub>와 HNCO이 생성되고[9,10],



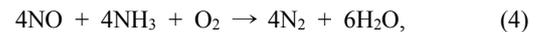
HNCO는 다시 반응 (2)의 가수분해반응(hydrolysis)에 따라 NH<sub>3</sub>로 전환된다:



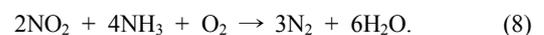
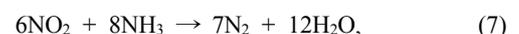
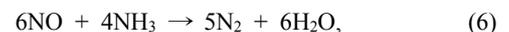
반응 (1)과 (2)에 따른 총괄반응은 아래의 반응 (3)으로 나타낼 수 있다:



따라서, 요소수를 환원제로 사용할지라도 최종적으로는 NH<sub>3</sub>가 환원제로서 기능하게 되기 때문에 NH<sub>3</sub>를 환원제로 사용하는 경우와 같은 반응기작으로 설명되어질 수 있다. 탈질촉매상에서 일어나는 NH<sub>3</sub>-SCR 반응은 흔히 반응 (4)로 나타낼 수 있는 “표준 SCR 반응(standard SCR reaction)”과 반응 (5)로 표현되는 “빠른 SCR 반응(fast SCR reaction)”으로 구분될 수 있다[2,4,10,11]:



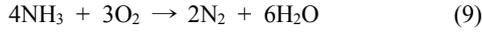
상기 두 반응에서 NO<sub>x</sub>와 NH<sub>3</sub> 간의 양론비는 1로 같지만, 빠른 SCR 반응에서는 NO와 NO<sub>2</sub>가 동일한 몰수로 탈질반응에 참여하고 O<sub>2</sub>를 요구하지 않는다는 점이 다르다. 위와 같은 반응들 외에도, 다음과 같은 NH<sub>3</sub>-SCR 반응들이 일어날 수 있다[2,4]:



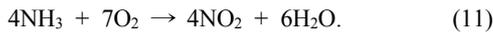
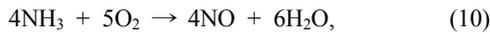
반응 (6)이 활성화되면 상대적으로 낮은 NH<sub>3</sub> 소모량으로도 원하는 탈질성능을 달성할 수 있는 반면에, 반응 (7)과 (8)이 우세할 경우 반응 (4)와 (5)에 비해 NH<sub>3</sub>의 소모량은 1.3~2배 증가할 수 있으므로 화력발전소 등과 같은 대용량의 배가스를 처리하는 탈질시스템에서는 높은 수준의 운전비 상승을 초래할 수 있다.

지금까지 살펴본 NH<sub>3</sub>-SCR 탈질반응에 더하여, 다양한 종류의 원하지 않는 부반응들이 일어날 수 있는데, 이들의 활성화 정도는 사용된 촉매의 종류와 활성물질의 함량, 조촉매의 종류, 배가스 내의 O<sub>2</sub> 농도, 반응온도 등에 영향을 받는다[2,4].

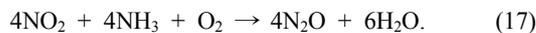
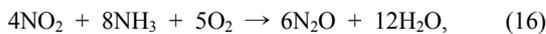
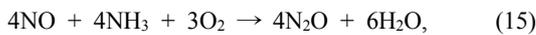
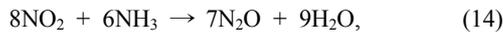
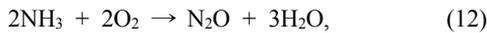
고온에서 반응 (9)와 같이 NH<sub>3</sub>가 N<sub>2</sub>로 직접 산화될 수 있다:



이러한 반응이 탈질촉매상에서 일어날 경우 SCR 반응에 사용되어야 할 환원제의 부족으로 고온영역에서 NO<sub>x</sub> 전환율의 감소를 유발하게 되고, 목표로 하는 탈질성능을 유지시키기 위해서는 더 많은 양의 NH<sub>3</sub>를 탈질시스템에 공급하여야 하므로 NH<sub>3</sub> 소요비용의 상승을 야기한다. 상기의 반응보다 탈질반응에 더 악영향(더 큰 탈질성능 감소와 이를 보상하기 위해 더 많은 NH<sub>3</sub> 투입량 필요)을 미치는 부반응의 예는 NH<sub>3</sub>의 산화반응에 의한 NO<sub>x</sub>의 생성인데, 반응 (10)과 (11)로 나타낼 수 있다[4]:

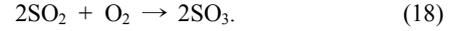


V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 상용 탈질촉매를 적용할 경우, 상기 반응들은 350 °C 이상에서 주로 일어나고 NO와 NO<sub>2</sub>의 열역학적 평형 특성 때문에 전자의 반응이 우세하다[4,12]. 이러한 반응들이 일어나면 제거하고자 하는 NO<sub>x</sub>가 탈질반응 동안에 오히려 생성되는 결과로 나타난다. 상용 SCR 탈질시스템에서 일어날 수 있는 또 다른 부반응들로는 N<sub>2</sub>O의 생성을 들 수 있는데, 반응 (12)~(17) 등과 같은 총괄반응으로 설명되어질 수 있다 [2,4,12]:

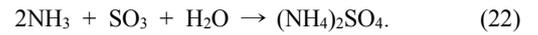


반응 (12)가 일어나면 탈질반응에 참여해야 할 NH<sub>3</sub>를 소모시키는 결과가 되기 때문에 고온영역에서 NO<sub>x</sub> 전환율을 떨어뜨리게 되고 이를 원하는 수준으로 유지하기 위해서는 더 많은 양의 NH<sub>3</sub>를 투입해야 하고 이로 인한 운전비용의 증가를 초래한다. 상기 반응 (12)에서 (17)를 통한 N<sub>2</sub>O의 생성은 온실가스 배출량을 증가시킨다는 측면에서 바람직하지 않으므로 이의 생성을 억제할 수 있는 시스템 운전과 촉매관리 전략이 요구된다[2,12]. 상술한 바와 같은 부반응들에 더하여, NH<sub>3</sub>-SCR 탈질시스템에서 일어날 수 있는 또 다른 대표적인 부반응은 배가스에 함유된 SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub>)와 NH<sub>3</sub> 간의 반응

이다[4]. 배가스 내에 존재하는 SO<sub>x</sub>는 대부분 SO<sub>2</sub>로 존재하지만, 이의 일부가 아래와 같은 반응을 통해 SO<sub>3</sub>로 산화된다:



이렇게 생성된 SO<sub>3</sub>는 환원제로 공급된 NH<sub>3</sub>와의 반응에 의해 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성시키고 이들은 배가스 유로관의 부식이나 막힘의 원인으로 작용한다. 이와 같은 황산염의 생성은 반응 (19)~(22)로 나타낼 수 있다[4]:



따라서, 황산염 생성의 전구체 역할을 하는 SO<sub>3</sub>의 농도를 최소화하는 것이 요구되는데, 기상에서 반응 (18)은 매우 느리기 때문에 이 반응은 지배적으로 SCR 촉매상에서 일어나므로 이를 억제할 수 있는 촉매조성이 중요한 고려사항이 된다.

### 3. NH<sub>3</sub>-SCR 탈질시스템의 특성과 공정설계

NH<sub>3</sub>-SCR 배연탈질설비를 이루고 있는 주요 구성부는 NO<sub>x</sub>를 함유하는 배가스가 균일한 유체역학적 특성을 유지하면서 탈질반응기로 인입되도록 하는 가이드베인, 환원제로 공급되는 NH<sub>3</sub>와 배가스 간의 원활한 혼합을 위한 NH<sub>3</sub> 분사시스템, NH<sub>3</sub>-SCR 탈질반응이 일어나는 탈질촉매, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>x</sub> 등의 ppm 수준 농도를 실시간으로 측정·전송할 수 있는 온라인 계측시스템 등으로 구분할 수 있다. 이러한 구성요소들 모두 원하는 탈질성능 발휘뿐만 아니라 해당 설비 전·후단에 위치한 다른 공정들에 악영향을 주지 않기 위해서 가장 핵심적인 것은 탈질촉매이고 상용촉매에서 사용되는 이의 기하학적 구조는 Figure 1에 주어진 세 종류가 대표적이다[13].

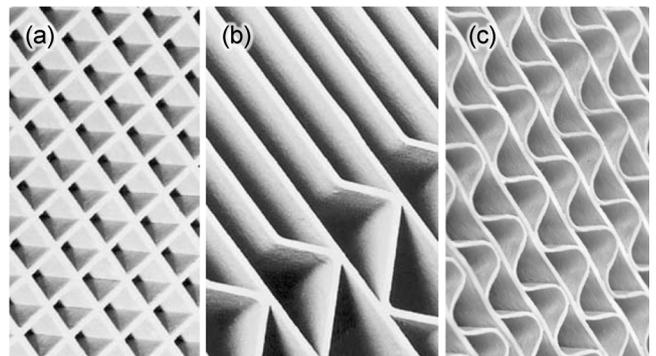


Figure 1. A typical geometry of structured deNO<sub>x</sub> SCR catalysts: (a) honeycomb type; (b) plate type; (c) corrugate type [13].

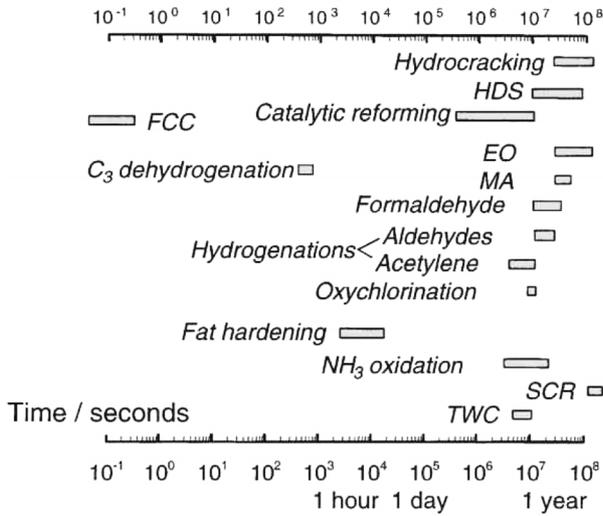


Figure 2. An onset of deactivation of petrochemical and emission control catalytic processes [17].

벌집형(honeycomb)으로 성형된 SCR 탈질촉매는 가장 먼저 상용 배연탈질설비에 적용되었고, 활성물질과 조촉매를 담지한 담체 그 자체를 벌집형으로 압출하여 성형한다[14]. 반면에, 판형(plate)의 기하구조로 성형된 SCR 탈질촉매는 적용하고자 하는 배출원 특성에 가장 적합한 조성으로 제조된 분말 촉매를 접착물질과 혼합하여 산·염기 모두에 강한 내구성을 갖는 재질의 망 또는 다공판에 압착하여 얻어진다[14]. 파형(corrugate) 탈질촉매의 경우 세라믹 섬유 기반 TiO<sub>2</sub>에 활성성분을 담지시키고 이를 파형으로 성형하여 제조한다[14-16]. 이상에서 살펴본 탈질촉매의 성형기술은 적용되는 배가스 조건(특히 함진농도)에 따라 어떤 기하구조로 성형할 것인가를 결정하고 이에 따른 성형조성을 최적화하는 매우 중요한 단계이다.

Figure 2에서 비교된 바와 같이 정유산업, 석유화학산업, 대기오염물질 배출제어 등에서 광범위하게 사용되고 있는 다양한 촉매들의 촉매비활성화(catalyst deactivation)가 개시되는 시점은 크게 다른 것을 알 수 있는데, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 또는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) SCR 탈질촉매들의 경우 약 3년 정도까지는 촉매비활성화에 따른 성능변화를 겪지 않는 것이 일반적이고 이러한 설계성능은 촉매제조사가 보증할 수 있어야 한다[17]. 즉, 이는 SCR 탈질촉매를 설치하고자 하는 배출원의 특성을 심도있게 분석하고 촉매성능에 영향을 미치는 여러 요소들을 기술적인 방법으로 추출하여 촉매 제조 및 성형 단계에서 충분히 반영할 필요성이 있음을 의미하고, 촉매제조사는 이를 위한 데이터베이스를 완비하고 있어야 한다.

NO<sub>x</sub>를 포함하는 배가스 내에 함유된 입자상 물질(particulate matter)의 농도와 물리화학적 특성은 촉매의 최적조성과 성형기법 뿐만 아니라 SCR 탈질시스템의 설계 최적화에 영향을 미친다. 입자상 물질(통상 비산재(fly ash)로 일컬어지는)이 갖는 화학적 조성은 SCR 촉매의 수명(lifespan)에 결정적인 요인으로 작용하는 것으로 잘 알려져 있고, 이에 의한 기계적

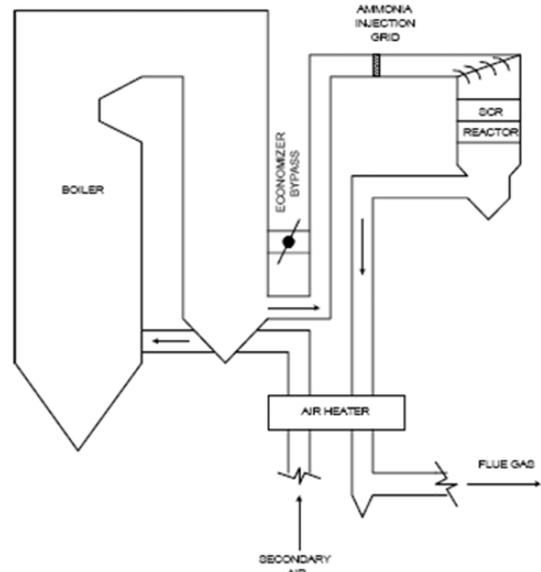


Figure 3. An arrangement of a NH<sub>3</sub>-SCR deNO<sub>x</sub>ing system for high-dust applications [19].

마모(abrasion) 및 부식(erosion)과 이의 침적으로 인한 압력손실(pressure drop)과 촉매기능을 하는 활성점(active site)의 도포(coverage)를 최소화하기 위한 탈질시스템 설계방안이 요구될 것이다[14,18]. 이에 대응하기 위한 대표적인 SCR 탈질시스템 설계방법은 3가지로 구분할 수 있는데, 각각의 장·단점과 설계 제한요소는 아래에서 살펴보고자 한다.

NH<sub>3</sub>-SCR 탈질시스템을 보일러 후단과 입자상물질을 제거할 목적으로 설치되는 전기집진기(electrostatic precipitator, ESP) 사이에 설치하도록 설계할 때(Figure 3), 최우선적으로 고려해야만 하는 요소는 배가스의 높은 함진농도 및 온도이다[19]. 기술적 측면에서 SCR 탈질촉매와 이를 기본으로 이루어진 탈질시스템이 갖추어야할 요구사항은 비산재의 침적에 의한 압력손실을 최소화할 수 있는 촉매 반응기의 기하학적 구조, 비산재와의 강한 충돌에도 견딜 수 있는 충분한 내구성(기계적 강도)을 담보할 수 있도록 하기 위한 촉매 반응기의 성형을 위한 보조제와 이의 최적조성, 고농도의 비산재 침적 또는 직접적인 접촉에 의한 촉매 비활성화를 억제/방지할 수 있는 촉매의 주요 활성성분 조성과 함량, 높은 배가스 온도에서도 원하는 탈질성능과 선택도를 달성할 수 있는 촉매조성을 결정하는 데에 있다[5,14,19].

Figure 4에 보여준 바와 같이[19], 배가스 내에 함유된 NO<sub>x</sub>를 제거하기 위하여 ESP 후단에 NH<sub>3</sub>-SCR 탈질시스템을 설치할 수도 있다. 이러한 탈질시스템 배치가 가질 수 있는 가장 큰 장점은 SCR 탈질촉매의 조성과 반응기의 기하학적 구조에서 선택의 폭이 넓다는 것이다. 즉, SCR 시스템 전단에서 비산재가 모두 제거되었으므로 Figure 3에서와 같은 시스템 배치 때문에 발생하는 비산재로 인한 여러 문제점들은 해결될 수 있다[14]. 반면에, 이러한 탈질설비 적용 시에 문제점으로 대두될 수 있는 단점들은 상대적으로 촉매층의 낮은 배가스 온도로 인해 원하는 탈질성능을 달성하기 어려울 수

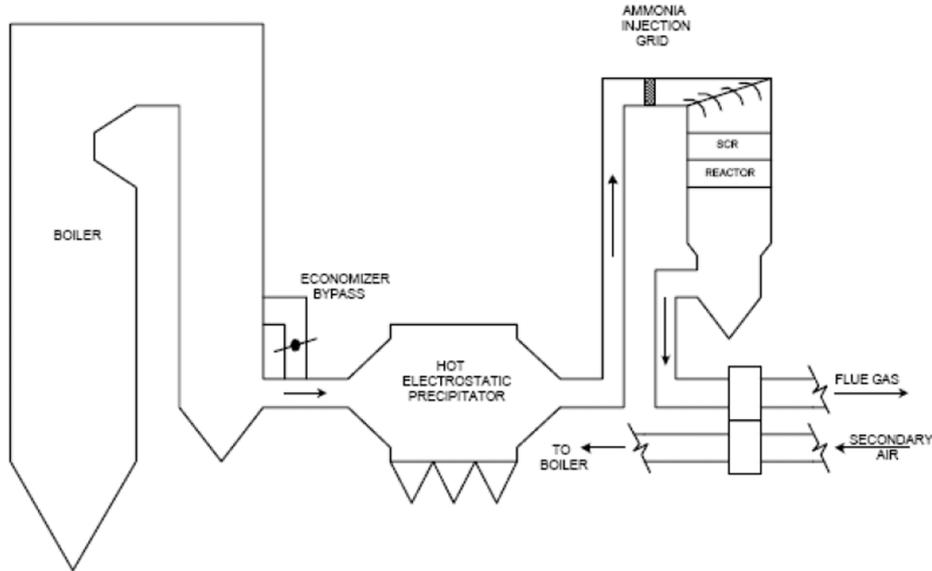


Figure 4. An arrangement of a  $\text{NH}_3$ -SCR de $\text{NO}_x$ ing system for low-dust applications [19].

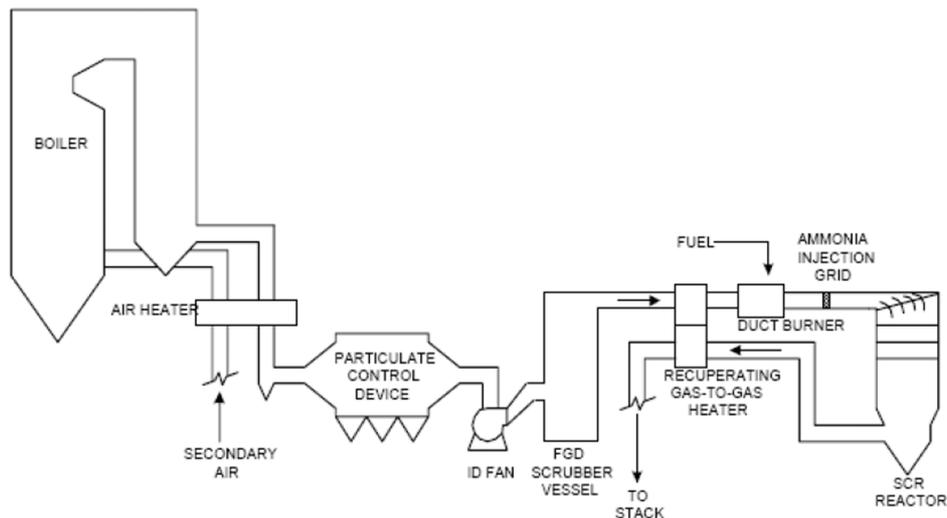


Figure 5. An arrangement of  $\text{NH}_3$ -SCR de $\text{NO}_x$ ing systems for tail-end applications [19].

있고 이를 극복하기 위한 방안으로 촉매부피를 증가시켜 공간속도를 낮추어야 하므로 촉매비용의 증가를 유발한다는 것, 열역학적으로 배가스 내에  $\text{NO}_2$  농도 증가[4]에 따른  $\text{NH}_3$  소비량 증가로 탈질설비의 운영비 증가를 초래할 수 있다는 것이다.

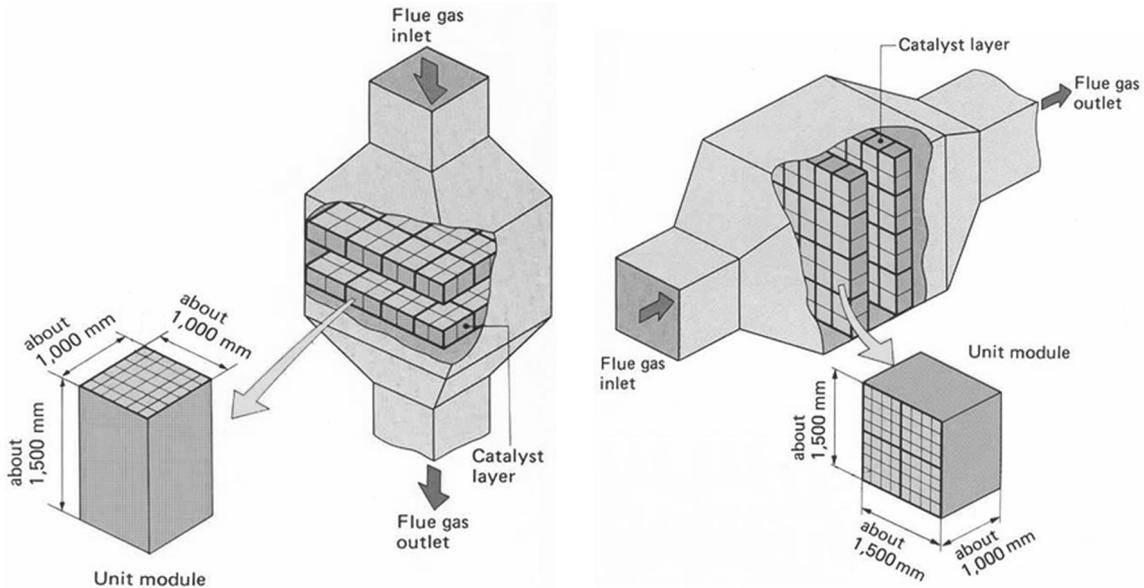
$\text{NH}_3$ -SCR 탈질시스템은 Figure 5에서와 같이 ESP와  $\text{SO}_x$ 를 제거하기 위한 배연탈황(flue gas desulfurization, FGD) 시설 후단에 설치될 수도 있다[19]. 이와 같은 대기오염물질 후처리 계통 구성을 선택할 경우, SCR 촉매의 탈질성능에 영향을 미치는 비산재 뿐만 아니라  $\text{SO}_x$ 에 의한 촉매비활성화 등의 문제를 원천적으로 차단할 수는 있으나 상용 SCR 탈질촉매들의 원하는 반응활성을 얻기에는 배가스의 온도가 지나치게 낮다는 문제가 발생한다[14,19]. 이를 해결하기 위해서는 대량

의 배가스를 재가열해야만 하는데, 재가열을 위한 부대시설 설치에 따른 초기 투자비 증가, 연료사용에 따른 운전비 증가와 추가적인 온실가스(greenhouse gas) 배출 등의 문제점이 존재한다.

## 4. 배연탈질시스템 촉매성능 관리

### 4.1. 배연탈질촉매에 대한 성능관리 체제

화력발전소, 제철소 소결 플랜트, 시멘트 제조 플랜트, 도시 소각로 등으로부터 배출되는  $\text{NO}_x$ 를 제거할 목적으로 설치되는 배연탈질시스템의 탈질반응기는 배가스의 유로와 직각이 되도록 설치하는 것이 일반적이다. 앞서 상세히 논의되었던 세 종류의 대표적인 탈질촉매 성형들 중에서 벌집형 구



**Figure 6.** Gas flow designs of a structured reactor in stationary NH<sub>3</sub>-SCR deNO<sub>x</sub>ing systems: (a) vertical type; (b) horizontal type.

조를 갖는 것을 예로 들어 살펴보면(Figure 6 참조), 수십 개의 단위모듈(unit module)을 한 층 또는 열로 충전시키고 이러한 층 또는 열을 복수(통상 4개 층 또는 열)로 배열한 구조(각각 수직형과 수평형)가 일반적이다. 이와 같은 탈질반응기 내에 단위모듈의 성형촉매를 배열하는 방법들에 있어서 최적성은 탈질반응기를 설치하기 위한 공간, 배가스 내에 함유된 비산재의 밀도와 침적특성, 환원제인 NH<sub>3</sub>의 분사방법과 이의 시·공간적 분포 등을 고려하여 결정해야 하지만 수직형 배열이 일반적이다.

여러 산업현장에 설치·운영되고 있는 SCR 탈질시스템 내의 촉매반응기 설계수명을 유지하기 위해서는 탈질시스템의 지속적인 유지보수가 필수적이고, 이를 위한 SCR 탈질촉매의 관리체계를 구축하여야만 한다. 이러한 체계에는 적절한 SCR 촉매 관리를 많은 다양한 조사, 시험, 측정, 분석, 전략수립 등의 활동들이 포함된다. SCR 촉매관리의 핵심은 SCR 탈

질촉매의 성능 및 비활성화 정도를 탈질시스템의 운전시간에 따라 모니터링하는 것이다. Table 1에 적시되어 있듯이, 이를 위해서는 촉매와 설비에 대한 정례검사, 촉매 분취 및 활성시험, SO<sub>2</sub>의 SO<sub>3</sub>로의 전환율 결정, 압력저하 측정, 촉매비활성화의 원인분석, 촉매 성능시험을 통한 기대수명 예측, 촉매의 추가, 대체 또는 재생 방안 마련 등의 활동이 주기적으로 이루어져야 한다[20,21].

#### 4.2. 배연탈질촉매의 성능관리 활동

SCR 탈질촉매의 성능, 수명 등은 상위공정(사용하는 연료나 보일러 연소 조건 등)에 의해 크게 영향을 받게 되고, 이의 성능이 적합하게 관리되지 않으면 하위 공정(ESP, FGD 등)이나 배가스 닥트 등에 부정적인 영향을 미치게 된다[22]. 따라서, SCR 탈질설비의 관리자는 단지 탈질설비만이 아닌 이의 전후에 위치한 단위공정 전체에 대한 깊은 이해를 가지고 있어야 한다. 배연탈질촉매의 성공적인 성능관리는 상기한 바와 같은 관리체계에 따라 수립된 다양한 활동들을 수행함으로써 달성할 수 있는데 주요 활동별 핵심 사항들을 중심으로 살펴보고자 한다.

SCR 탈질촉매 관리 프로그램을 성공적으로 이행하기 위한 출발점은 SCR 탈질 시스템 전체에 대한 정례 육안검사를 실시하는 것이다. 정례검사가 이루어지는 동안에, 탈질촉매 각 모듈과 모듈 사이뿐만 아니라 반응기 벽면과 촉매 모듈 사이의 봉합부를 면밀히 살펴 배가스 channeling 현상 여부를 파악해야 한다[21,22]. 이들 봉합부의 어느 한 부분이 파손되었을 때는 SCR 반응기 내부에서의 유로 변화로 인해 비산재가 모듈 사이 또는 모듈과 반응기 벽면 사이에 축적되는 현상이 발생할 수 있다(Figure 7 참조). 이에 더하여 파손된 봉합부에 인접한 촉매층을 통과하는 배가스 흐름의 난류현상으로 SCR 촉매활성은 감소되고, 배가스 흐름이 바이패스되어 탈질설비의

**Table 1.** Activities for suitable management of NH<sub>3</sub>-SCR deNO<sub>x</sub> systems

|  |
|--|
| a. Inspecting and sampling catalyst in SCR NO <sub>x</sub> reduction plants              |
| b. Testing activity in a bench-scale reactor   |
| c. Determining SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> conversion rate in a bench-scale reactor |
| d. Measuring catalyst pressure drop in a bench-scale reactor                             |
| e. Determining primary reasons for activity loss: chemical and physical                  |
| f. Determining opportunities and limitations for catalyst regeneration                   |
| g. Documenting deactivation causes and forecasting catalyst potential/lifetime           |
| h. Developing catalyst replacement strategies: lifetime, poison, and volume              |

\*Details of each activity have been described in Ref. [20]



Figure 7. An accumulation of fly ash on SCR catalyst modules.

성능저하와  $\text{NH}_3$  slip의 증가를 초래하게 된다.  $\text{NH}_3$  slip 수준은 SCR 탈질촉매의 성능을 파악할 수 있는 중요한 인자 중의 하나이므로 연속모니터링시스템(continuous monitoring system, CMS)을 탈질반응기 후단에 설치할 필요성이 있다.

막힘 및 침식 여부에 대한 육안검사 이외에도 SCR 촉매 그 자체의 성능을 알아보기 위한 bench-scale 시험을 위한 성능 점검용 촉매를 채취할 필요성이 있고, 이때 채취된 촉매모듈의 정확한 위치를 기록하여 그 시험 결과를 해석하는데 활용한다. Bench-scale 시험은 실험실 규모 반응기를 이용하여 수행되 실 플랜트의 운전조건과 동일한 조건에서 이루어져야 하고,  $\text{NO}_x$  제거율,  $\text{SO}_2$ 의  $\text{SO}_3$ 로의 산화율 및 압력손실을 핵심 파라미터로 측정하여 실 플랜트에 적재되어 있는 SCR 촉매들의 수명 기대치를 예상해 볼 수 있다. 성능시험 결과 어떤 특정층에 위치한 SCR 촉매의 성능이 매우 낮을 경우에는 그 원인을 종합적으로 분석하여 재생, 신촉매로의 교체 등과 같은 후속대책을 수립·시행하여야 한다. 상기와 같은 SCR 촉매활성,  $\text{SO}_2$  산화율 등에 관한 데이터 수집에 더하여, 촉매 비활성화와 관련한 정보를 얻기 위하여 채취된 촉매의 성분을 분석할 필요성이 있다. 이때 유도결합플라즈마(inductively-coupled plasma, ICP), 엑스선형광(X-ray fluorescence, XRF) 등의 분석기법을 사용하여 촉매의 표면뿐 아니라 표면 아래에까지 침투된 주요 물질들의 종류와 그 양을 결정하고 이들이 SCR 촉매의 활성감소와 어떤 관계가 있는지를 파악하는 것이 중요하다. Figure 8에서 보듯이, 비산재에 함유된 비소(As)는 쉽게 표면 아래에까지 침투할 수 있기 때문에 비산재와 가장 먼저 접촉하는 최상층에서는 표면 아래에서도 높은 비소 농도를 나타낸다[22].

위에서는 SCR 탈질촉매 표면 아래에까지 침투할 수 있는 활성저하물질의 대표적인 한 예를 든 것이지만, 석탄이나 증유를 연료원으로 사용하는 화력발전소, 폐기물을 고온소각하는 도시 소각로 등등으로부터 배출되는 배가스 내에는 수많은 종류의 금속물질들이 존재할 수 있으므로 이들이 SCR 촉매의 활성감소, 부반응 촉진(반응 (9)~(17))과  $\text{SO}_2$  산화반응 활성화와 어떤 관계가 있는지를 살펴보아야 한다. 필요할 경

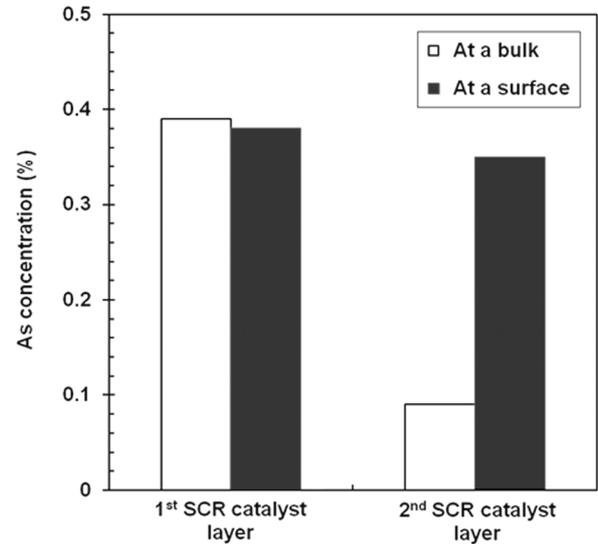


Figure 8. Concentration of As determined as a function of catalyst layer [22].

우, 주요 관련성이 있는 물질들을 적합한 화학적 처리법 등을 적용하여 제거하거나 단순 세척하는 등의 방법을 강구할 수 있다. 이러한 처리법들의 적용으로도 SCR 촉매의 성능관리가 어려울 경우에는 촉매 비활성화를 야기하는 주요 물질들의 출처가 되는 연료를 교체하거나 상대적으로 그러한 물질들을 낮게 함유한 연료 또는 폐기물과 일정비율로 혼합해서 사용하는 방안 등의 적극적인 대책이 마련되어야 한다.

$\text{NH}_3$ -SCR 탈질시스템에 대하여 상술한 바와 같은 육안검사를 포함한 종합적인 조사 및 점검을 실시한 후에, SCR 탈질설비 종합관리 측면에서 수집된 모든 데이터들은 전문가의 조력을 받아 분석되어야 한다. 보다 신뢰성 있고 정확한 원인 진단을 위해서는 종합 조사 및 점검기간에 전문가를 참여시키는 방안이 고려될 수도 있다. 수집된 데이터들이 종합적으로 분석되면 이 결과를 채취된 촉매에 대한 bench-scale 시험 결과와 함께 촉매성능을 좌우하는 파라미터들이 장치 어떻게 변화될지를 예측하는데 사용한다. 지금까지 논의되었던 탈질시스템에 대한 종합적인 조사와 분석으로부터 도출된 정보들은 탈질설비의 어떤 부분들이 집중적으로 개선 또는 유지관리되어야 하는지에 관한 것들을 체계화하는 데에 사용될 수 있다. 종합적인 데이터 수집 및 분석으로부터  $\text{NH}_3$  공급용 그리드의 공간조정을 통한  $\text{NH}_3$  농도분포 개선의 필요성이 확인된다면 적절한 방법을 수립하여 시행하여야 한다. 필요하다면, 탈질시스템으로 유입되는 배가스의 유로분포를 변경해 막힘 현상이 주로 발생하는 문제들을 해결할 수도 있는데, 이를 시행하기 전에 반드시 전산유체역학(computer fluid dynamics, CFD) 등의 조력을 받아 최상위 촉매층으로 유입하는 배가스 유로와 공간적 분포세기를 파악해야 한다.

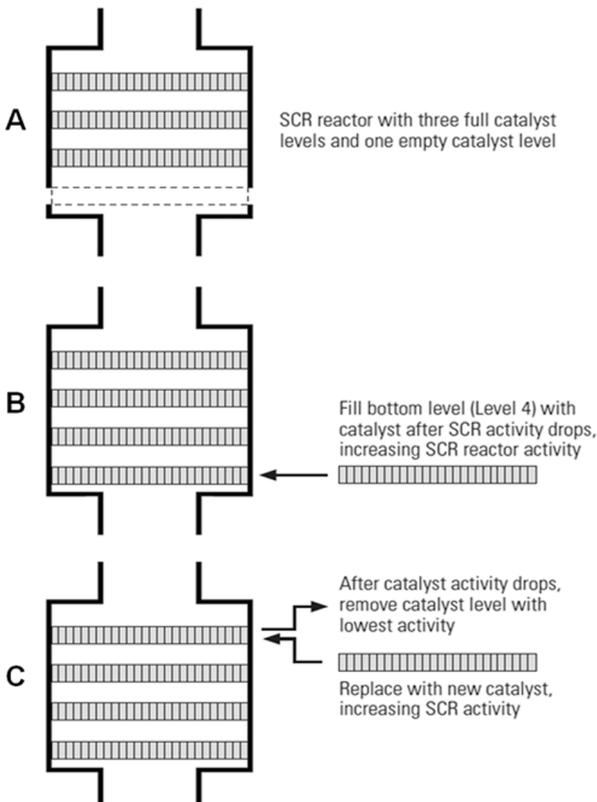
마지막으로, SCR 탈질시스템의 운영 동안에 발생할 수 있는 응급상황을 항상 대비해야 한다는 점이다. 즉, 정상적으로 가동되다가 특정 시점에서 급격한 압력손실의 발생,  $\text{NH}_3$  공급시스템의 오작동, 배출허용기준 초과 등과 같은 긴급상황

이 발생할 수 있다. 이러한 상황이 발생하면 이에 시의적절하게 대처할 수 있는 대응인력을 신속히 투입하여 SCR 탈질반응기를 우선적으로 정밀조사하여 그 원인을 신속히 규명하고 대응책을 강구하여야 한다. 이때 응급대응 단계에서 SCR 탈질설비 내에 신촉매를 추가해야 하는지, 재생이 필요한 시점인지 등을 기술적으로 판단해야 한다. 탈질설비 내 촉매의 일부를 교체해야 하거나 신촉매를 일부 추가해야 하는 비상상황이라는 기술적 판단에 이르면 또 다른 문제에 봉착할 수 있다. 왜냐하면, 일반적으로 SCR 탈질촉매 제조사들이 맞춤형 사양의 예비물량을 비축해 놓고 있지 않기 때문에 응급대응이 어려울 가능성이 높기 때문이다. 따라서, 이러한 경우에는 현장에서 사용되고 있는 SCR 촉매의 일부를 재생시켜 사용하는 방법이 하나의 대안이 될 수 있는데, 이를 위한 구체적인 탈질시스템의 운영전략과 재생기술은 아래에서 상세히 논의하고자 한다.

**5. SCR 탈질촉매 반응기의 운영과 탈질촉매의 재생**

**5.1. SCR 탈질촉매 반응기의 운영 방법**

이미 언급하였듯이 SCR 반응기는 수십 개의 단위모듈들을 넣어 한 개의 층을 생성하고 이를 4개의 층으로 배열할 수 있도록 설계하는 것이 일반적이다. Figure 9(a)에서 보여주듯이, 4개의 층 중에서 가장 아래에 위치한 층은 후에 신규촉매 투입을 위하여 촉매 단위모듈들을 넣지 않은 공층 상태에서 상업운전을 시작한다[21,23].

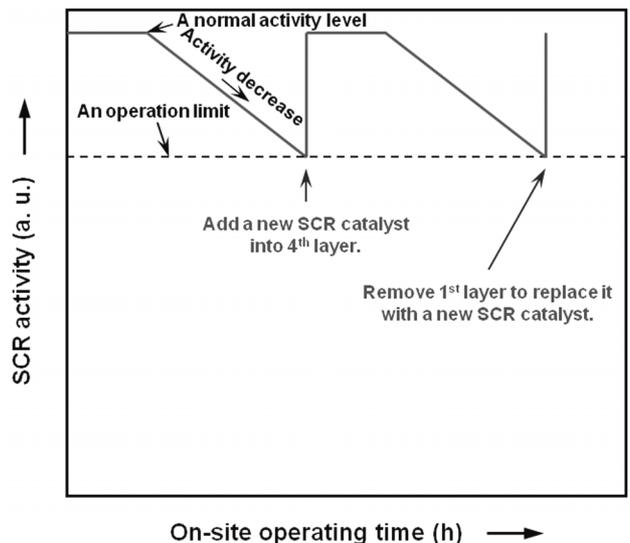


**Figure 9.** A common protocol for addition and replacement of commercial deNO<sub>x</sub> catalyst layers [21,23].

상기와 같은 초기 상업운전 여건에서 일정 시간 동안 SCR 탈질반응을 수행한 후에, 받아들여질 수 없는 수준으로 NH<sub>3</sub> slip이 증가하면, 즉 SCR 탈질촉매의 성능이 원하는 수준 이하로 떨어지면 NH<sub>3</sub> slip의 양을 낮추고 SCR 활성을 증가시키기 위하여 공층에 신촉매를 추가한다(Figure 9(b) 참조). 이와 같이 촉매층이 완전히 채워진 후 일정시간이 경과하면 다시 NH<sub>3</sub> slip은 증가하고 촉매활성은 점차 감소하는 현상이 발생하게 된다. NH<sub>3</sub> slip 수준이 정해진 한계치에 도달하면 결국 4개 층 중에 어느 한 층의 촉매를 신촉매로 교체해야 한다. 이때 어느 층을 교체대상으로 할 것인가의 문제가 있는데, 첫 번째 층에 위치한 촉매의 경우 배가스 내에 존재하는 비산재 등에 노출된 강도가 상대적으로 더 크므로 촉매 비활성화가 더 심한 것이 일반적이다. 따라서, 이 층에 존재하는 SCR 탈질촉매를 신촉매로 교체하는 것이 가장 바람직하다(Figure 9(c) 참조).

첫 번째 촉매층 교체 후 다시 일정 시간이 경과한 다음 SCR 촉매활성이 감소해 운전 한계치에 이르면, 이번에는 두 번째 층에 있는 촉매층을 신촉매로 교체해주고 그 다음에는 세 번째, 네 번째 층 순서로 교체한다. 이와 같은 과정을 거치면 사용된 촉매층 모두를 신촉매로 교체해 주는 한 주기가 완성되고, 이런 주기를 반복적으로 수행하면 SCR 탈질촉매의 이용률을 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 탈질설비의 경제성을 향상시키는 운영전략이 된다. 교체주기 동안에 나온 사용촉매들이라고 할지라도 이들의 성형구조가 그대로 유지된 것들은 재생공정을 통해 재생하여 앞서 논의된 응급상황에 대응하기 위한 응급촉매로 활용하거나 상기의 신촉매 대신에 사용할 수도 있다. 사용된 촉매의 재생과 관련한 재생기술은 아래에서 보다 상세하게 논의되어질 것이다.

상술한 바와 같은 초기 상업운전과 촉매층 교체과정을 거치는 동안에 SCR 탈질성능과 NH<sub>3</sub> slip은 운전시간에 따라 감소와 증가를 반복하게 되는데, 이들의 전형적인 현상을 도식적으로 나타내면 Figure 10 및 11과 같다. 최초 상업운전을 개



**Figure 10.** Changes in deNO<sub>x</sub> ing activity during add and replacement sequences.

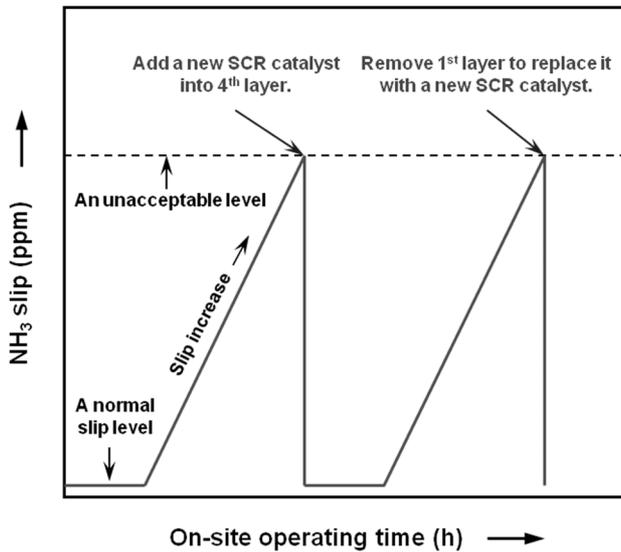


Figure 11. Changes in a NH<sub>3</sub> slip value during add and replacement sequences.

시하면 상용 운전 한계치(operation limit)보다 우수한 탈질성능을 일정 시간 동안 유지하다가 촉매 비활성화, 촉매의 기계적 마모 등으로 인해 탈질활성은 서서히 감소하여 운전 한계치에 접근하게 된다(Figure 10 참조). 이때 공층으로 남아 있는 네 번째 층에 신촉매를 삽입하면 탈질성능은 다시 초기 수준으로 증가하고, 일정 시간 운전 후 다시 활성이 감소하여 한계치에 이를 때 촉매로서의 성능이 가장 약화된 첫 번째 층을 신촉매로 교체하면 초기활성 수준으로 회복되는 현상을 나타내게 된다. 두 번째, 세 번째, 네 번째 촉매층을 순차적으로 신촉매로 교체하는 과정을 반복하면 첫 번째 교체시기에 나타난 양상을 반복하게 될 것이다. 상술한 바와 같은 신촉매 추가와 한계수명에 이른 촉매층을 신촉매로 교체하는 각 시점에서 NH<sub>3</sub> slip은 SCR 촉매성능 변화와는 반대되는 거동을 나타내게 된다(Figure 11 참조).

NH<sub>3</sub>-SCR 탈질시스템 상단에서 분사된 NH<sub>3</sub> 농도의 시간적 분포가 촉매반응기 입구에서 불균일할 경우에 탈질성능에 있어서 심각한 변화를 초래한다[21,24]. Figure 12에서 보여진 바와 같이, 신촉매 추가와 신촉매로의 교체주기에 따른 NH<sub>3</sub> slip의 변화와 SCR 탈질설비의 운전 간에는 깊은 연동성이 있다. 이미 언급하였듯이, 탈질설비를 운전하는 동안에 보통 평균 NH<sub>3</sub> slip이 2 ppm에 도달하면 공층에 신촉매를 추가하거나 한계수명에 이른 촉매층을 신촉매로 교체주어야 한다. 촉매반응기로 유입되는 NH<sub>3</sub> 농도의 RMS (root mean square) 값이 4.9%가 되도록 운전할 경우에, 신촉매 추가와 교체주기 시점에서 평균 NH<sub>3</sub> slip 농도는 최고 2 ppm를 유지하고 피크 NH<sub>3</sub> slip 농도는 이보다 높게 나타난다. 반면에, NH<sub>3</sub> 농도의 RMS 값을 6.8%로 운전하면 SCR 탈질시스템 설계 및 운영 요건을 충족해야 하므로 평균 NH<sub>3</sub> slip 농도는 여전히 2 ppm 정도를 유지하겠지만, 피크 NH<sub>3</sub> slip 농도는 15 ppm으로 훨씬 증가한다.

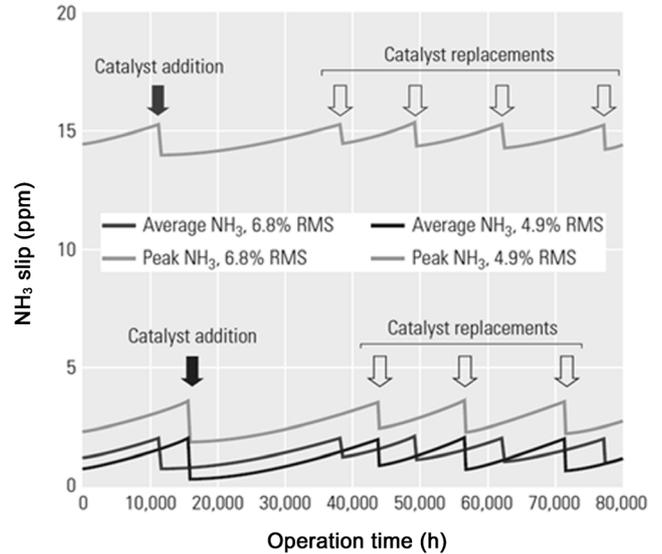


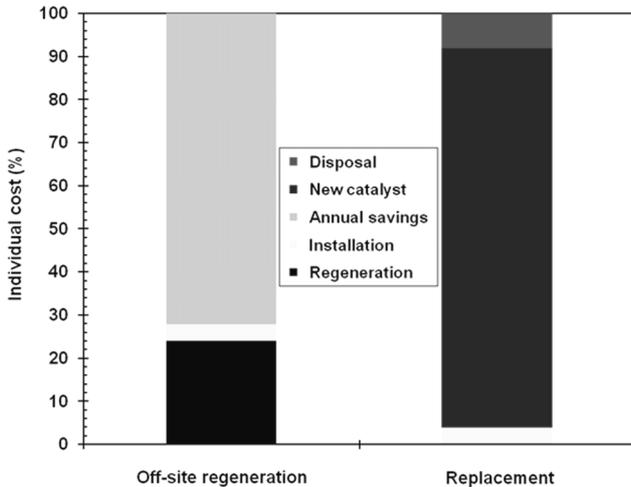
Figure 12. Average and peak NH<sub>3</sub> slip. RMS = root mean square [21,24].

상술한 바와 같은 사실은 촉매층으로 공급되는 NH<sub>3</sub>의 농도변화가 클수록 탈질공정 후단에서의 피크 NH<sub>3</sub> slip 농도가 높아진다는 것을 의미한다. 이와 같은 탈질시스템 후단에서 피크 NH<sub>3</sub> slip의 발생은 탈질성능이 그만큼 감소하였다는 것을 간접적으로 보여주는 결과이고, 이는 배출허용기준을 초과할 가능성이 높다는 것을 시사한다. 따라서, 최적의 설계사양을 갖는 SCR 탈질시스템이라고 할지라도 실제 현장에서 운전하는 동안에 공급되는 NH<sub>3</sub> 농도의 시간적 분포가 최대한 균질하게 되도록 운전하는 것이 매우 중요하고 지속적인 모니터링을 통해 낮은 RMS 값에서 운전해야만 한다.

### 5.2. SCR 탈질시스템의 경제성 향상 방안

탈질시스템의 운영에 있어서 비용은 여러 가지에 의해 발생되지만 이들 중에서 가장 큰 비중을 차지하는 것은 환원제로 공급하는 NH<sub>3</sub>와 촉매의 교체 또는 재생에 수반되는 비용인데, 효과적이고 전문적인 탈질시스템 운영은 이러한 비용을 획기적으로 감소시킬 수 있다. 우선 대표적으로 상술한 바에서 알 수 있는 매우 중요한 하나의 사실은 SCR 탈질시스템에 공급되는 NH<sub>3</sub> 농도의 RMS 값을 낮은 수준으로 운전할수록 신규촉매의 추가뿐만 아니라 신촉매로의 교체 시점도 지연시킬 수 있다는 것이다[21,24]. 즉, 탈질시스템의 운전체계 고도화와 최적화를 통해 탈질설비 운영에 사용되는 운전비용을 절감할 수 있고 경제성을 향상시킬 수 있다.

상기와 같은 효과적인 탈질시스템 운영방법에 더하여, 현장에서 탈질촉매설비를 운전하는 동안에 시간경과와 함께 비산재 등의 물리적 축적, 촉매독(catalyst poison)의 화학적인 축적과 반응 및 이들로 인한 촉매활성의 감소현상과 직면하게 되는데, 이러한 문제들에 대한 정확한 해결책을 담은 탈질시스템 운전전략 수립은 경제성 향상과 직결된다. 이미 제안되었듯이, 해당 NO<sub>x</sub> 배출원에 적용되는 법적 배출기준 규제



**Figure 13.** A comparison of normalized costs between off-site regeneration of used catalysts and their replacement to new ones [25].

등에 포함되는 탈질촉매의 하한성능을 설정한 뒤 탈질시스템 운영 동안에 촉매활성이 하한치에 이르면 이를 원하는 성능 수준으로 되돌릴 수 있는 방안을 모색해야 한다. 이러한 방안으로는 신촉매의 추가를 포함해 한계수명(일반적으로 NH<sub>3</sub> slip 수준이 2 ppm를 초과할 때)에 이른 촉매층을 교체하는 것과 교체된 촉매를 현장에서 직접 또는 외부반출하여 재생하는 것을 생각해 볼 수 있다[21]. 배출원 현장에서 SCR 탈질 촉매설비를 운영하는 입장에서는 경제성 측면을 고려하여 이들 접근전략 중에서 최적 방안을 선택해야 한다. 이를 위해서 SCR 탈질시스템 운전부서에서는 어느 방안이 최적인가를 결정하기에 앞서 경제성 분석을 수행할 필요성이 있다.

한계수명에 이른 SCR 촉매를 재생하여 사용하는 경우와 이 촉매를 폐기처분하고 신촉매로 교체하는 경우 소요비용에 대한 비교분석의 한 예는 Figure 13에 제시되어 있다. 여기서 신촉매 교체에 소요되는 촉매구입비, 설치비 및 사용된 촉매 처분비를 총비용으로 산정한 후 촉매를 재생하여 사용할 때의 비용 소요액과 절감액을 산출하여 상대적인 표준비용을 비교하였다. Figure 13에서 알 수 있듯이, 신촉매로 교체하는 방안을 따를 경우 총비용 중에서 신촉매 구입비가 88%, 이의 설치비가 4%, 사용촉매의 폐기처분비가 8% 정도를 차지한다 [25]. 반면에 촉매를 재생하여 재사용하는 방안을 선택할 경우 촉매 재생과 이의 설치에 소요되는 비용은 신촉매로 교체하는 총비용의 28% 수준으로도 가능하다. 이때 촉매재생 공정에서 발생하는 산이나 알카리 계열의 폐액 등을 처분하는데 필요한 추가적인 비용을 감안해야만 할지라도 이러한 비용이 72%까지 차지할 수는 없으므로 신촉매로 교체하는 것보다는 하한성능에 이른 촉매를 재생하여 사용하는 것이 더 경제적임을 알 수 있다.

## 6. SCR 탈질촉매의 재생 전략과 기술

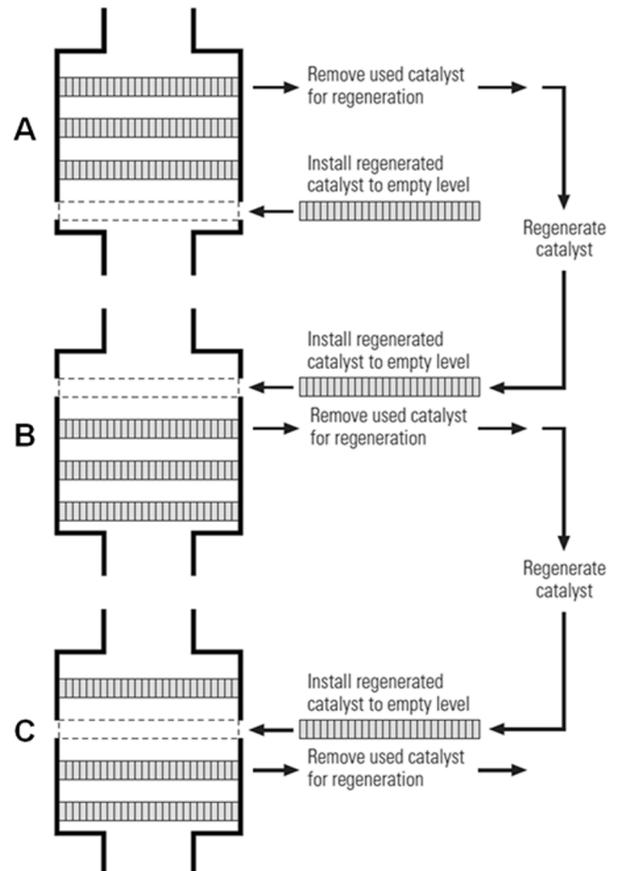
### 6.1. SCR 탈질촉매의 효과적인 재생 전략

NH<sub>3</sub>-SCR 탈질시스템을 고정원 현장에서 운영하는 동안에

해당 연도에 규정된 배출허용기준 등을 충족시킬 수 있는 목표탈질성능의 하한값을 정하고 이에 부합될 수 있도록 탈질 시스템을 운전해야 한다. 앞서 언급된 바와 같이 공충에 신촉매를 투입한 후 일정 시간이 경과하면 정도의 차이가 있으나 4개 층의 모든 촉매들은 비활성화를 수반한 상태이므로 각 촉매층의 교체와 재생전략을 수립해 시행한다.

상기한 바와 같이 촉매활성이 하한성능에 도달했을 뿐만 아니라 NH<sub>3</sub> slip 수준이 2 ppm에 이르렀을 때, Figure 14는 4개 층의 SCR 촉매를 순차적으로 인출하여 재생시키는 방안을 보여주고 있다[23]. Figure 14(a)에 나타냈듯이, 네 번째 층에 재생된 촉매를 삽입하고 첫 번째 층에 위치한 촉매들이 가장 심한 비활성화를 겪은 상태이므로 이 층의 촉매들을 가장 먼저 인출하여 재생시킨다[21,23,25]. 물론, 여기서 반드시 염두에 두어야 할 사실은 탈질반응기를 구성하는 4개의 촉매층 가운데 3개층만으로도 상용 운전조건에서 원하는 탈질성능과 NH<sub>3</sub> slip 수준을 유지할 수 있도록 설계되어 있다는 것이다. 일정시간 동안 상용운전하면 다시 탈질활성은 하한치에 접근하고 NH<sub>3</sub> slip은 2 ppm에 근접하게 되는데, 이때에는 첫 번째 층에 재생촉매를 삽입함과 동시에 두 번째 층의 촉매를 빼내 재생시킨다(Figure 14(b) 참조).

상기와 같이 두 번째가 공충인 상태에서 하한성능에 도달할 때까지 탈질시스템을 운영한 다음 이때까지 비워놓았던



**Figure 14.** A typical protocol for regenerating deNO<sub>x</sub>-ing SCR catalyst layers [23].

두 번째 층에 재생촉매를 다시 삽입하고 바로 아래 세 번째 층에 있는 비활성화된 촉매모듈들을 모두 인출하여 재생시킨다(Figure 14(c) 참조). 마지막으로 재생된 촉매모듈들을 세 번째 단계에 적층하고 네 번째 층에 있는 것들을 꺼내어 재생시키면 탈질촉매의 한계수명에 따른 재생주기를 완료하게 되고, 마지막 층에서 뽑아 재생시킨 촉매는 다시 첫 번째 층의 교체용으로 사용한다. 이상에서 서술된 배연탈질시스템 내 SCR 촉매를 단계적으로 재생시키는 전략은 탈질촉매 재생산업이 활성화되어 있어서 재생촉매의 수급여건이 원활할 때에 실현될 수 있고, 이러한 요건이 충족되지 않으면 현장에서 직접 재생시킬 수 있는 기술적 대안도 요구될 것이다.

## 6.2. SCR 탈질촉매의 재생과 기대성능 결정

배연탈질시스템으로부터 인출된 비활성화된 촉매들은 층별로 분류해 적치하고, 각 층별 대표표본을 추출하여 비활성화의 주요 원인으로 작용한 인자들의 규명에 필요한 여러 분석들을 수행하고 이로부터 도출된 결과에 정합한 재생기법을 적용할 필요성이 있다[21]. 맞춤형 재생기법의 적용에서도 가장 중요한 것은 SCR 탈질촉매의 물리적, 화학적, 기계적 성질의 변화를 최소화할 수 있으면서 가장 경제적인 방법을 적용하여 촉매의 활성잠재력(activity potential)을 극대화시키는 것이다[25].

Figure 15는 탈질촉매 재생을 위한 전형적인 공정을 보여주고 있다[20]. 먼저 기계적인 처리법을 통해 상대적으로 제거가 용이한 단순 비산재 등으로 구성된 침적물을 제거한 다

음, 적합한 조건(pH, 온도, 조성 등)의 용액 속에 촉매를 침지시키거나 용액을 연속적으로 통과시켜 촉매를 세척한다[26, 27]. 촉매표면에 화학적으로 침적되어 있는 촉매독 성분들은 단순 침지나 세척만으로는 제거되기 어렵기 때문에 용액 내에서 초음파 처리를 추가적으로 실시하고 중화와 세정 단계를 거친다. 이와 같은 화학적 처리과정에서 촉매로서 기능하는 주요 성분들( $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$  등)이 상당한 수준으로 소실될 수도 있는데 이럴 경우 이들을 설계사양에 맞도록 보충한 후 재생된 촉매를 건조하고 품질검사를 실시한다.

상술한 절차에 따라 재생된 SCR 촉매가 원하는 탈질성능과  $NH_3$  slip 수준을 충족시킬 수 있는지를 확인하기 위하여 일부를 채취하여 실험실에서 bench-scale 활성시험 뿐만 아니라 기계적 강도시험 등을 수행해야 하고, 이때 Figure 16에서 보듯이 재생촉매의 활성잠재력(K)은 적어도 신촉매가 가진 수준( $K_0$ )의 90% 이상( $K/K_0 \geq 0.9$ )은 담보되어야 한다[25]. 상기와 같은 최우선 요건에 더하여, 재생촉매의 기계적 강도가 유지되어야 하고 동일한 운전조건이라면  $SO_2$  산화 및 촉매비활성화 속도도 증가되지 않아야 한다. 촉매재생 후  $NH_3$ -SCR 탈질반응에서 촉매독으로 작용하는 주요 물질들이 원하는 수준 이하로 충분히 제거되었는지도 검증되어야 하는데 이를 위해서는 ICP, XRF 등의 정량분석법을 이용해 재생촉매에 잔존하는 이들에 대한 함량을 결정할 필요성이 있다. Figure 17에 예시한 바와 같이, 발전소, 소각장, 소결공장 등의 고정원에서 장시간 동안 사용된 SCR 탈질촉매에는 알카리 금속(Na, K 등), 알카리 토금속(Ba 등), 비소, 황산염(sulfate) 등등이 다량

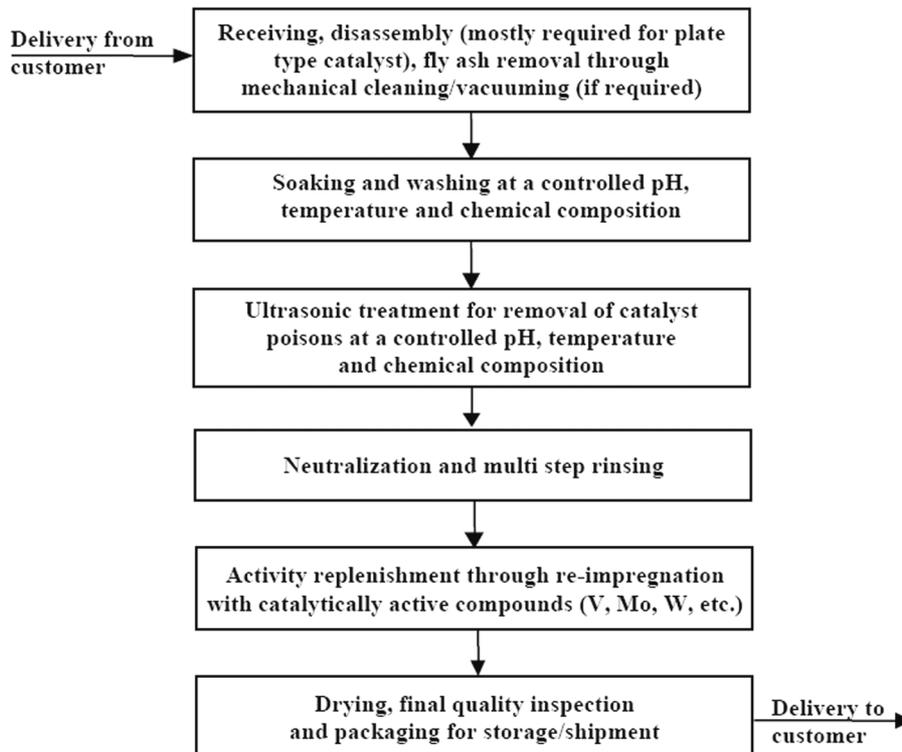
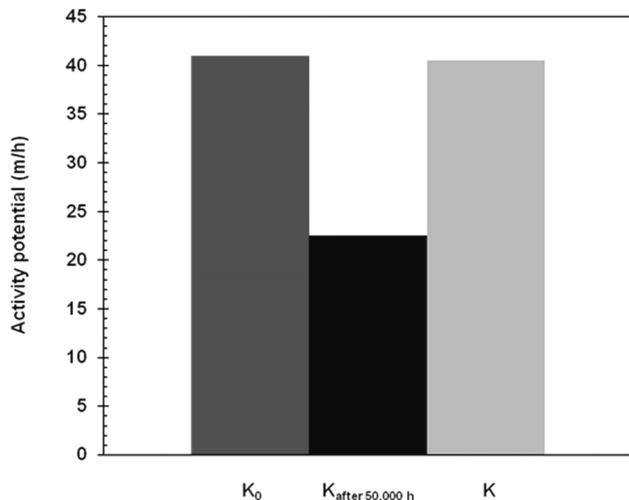
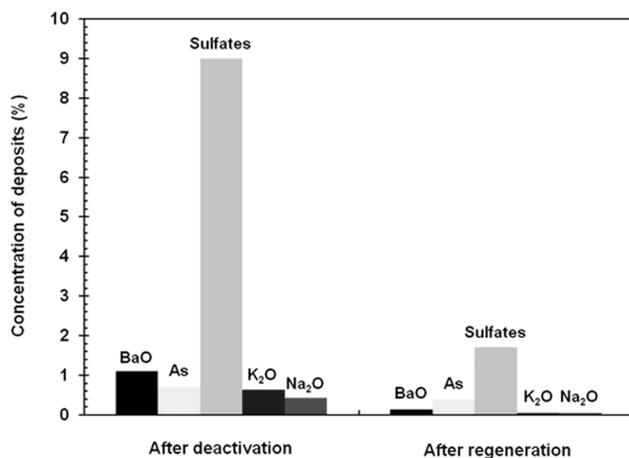


Figure 15. Details of a regeneration process of on-site-used SCR catalysts [20].



**Figure 16.** An activity potential recovery of a spent catalyst after regeneration. Parameters  $K_0$ ,  $K_{\text{after } 50,000 \text{ h}}$  and  $K$  represent a measured potential of the respective new, 50,000-h-operated and regenerated SCR catalysts [25].



**Figure 17.** A comparison of concentrations of representative poisonous substances between deactivated and regenerated catalysts [25].

으로 침적되어 있는 상태인데, 이러한 촉매를 상술한 공정에 따라 재생한다면 이들의 잔류량은 현저하게 감소된다[25,26]. 재생촉매 내에서 활성물질들의 표면화학적 분포는 신촉매의 그것과는 다르기 때문에  $SO_2$  산화율, 촉매독 유발물질들에 의한 비활성화 등을 시험하여 재생촉매 사용에 따른 SCR 탈질 설비의 기대성과 교체주기를 재산정할 필요성이 있다.

## 7. 결론

화력발전소, 제철소 소결공장, 소각장 등의 현장에서  $NH_3$ -SCR 배연탈질시스템을 설치·운영할 때 이의 탈질성능 유지와 경제성 향상을 위하여 탈질촉매와  $NH_3$  공급시스템에 대한 정례검사, 유지보수, 사용 중인 촉매의 분취 및 분석, 촉매 비활성화의 원인진단과 대응, 효과적인 촉매 교체와 재생 등

에 관한 배연탈질시스템 종합관리 체제와 전략을 수립·시행한다. 탈질시스템에서 일어나는  $NH_3$ -SCR 주·부반응에 대한 이해를 바탕으로 탈질촉매의 성형구조와 탈질시스템 설치위치에 따른 배가스 조성, 함진농도, 반응온도, 비활성화 유발물질의 종류와 농도 등의 영향을 파악하는 것은 중요하다. 탈질시스템 후단에서  $NH_3$  slip를 연속적으로 모니터링하여 운전시간에 따른 탈질성능의 변화를 추적하고, 층별, 반경별로 분취된 촉매의 성능시험과 성분조사를 통해 탈질시스템의 한계수명을 예측하여 신촉매의 추가 또는 신촉매나 재생촉매로 교체하기 위한 촉매관리 전략을 수행한다. 신촉매 또는 재생촉매로의 교체와 촉매재생은 목표성능 유지 가능성과 탈질시스템 운영, 폐촉매 처분 등에 소요되는 비용절감에 의한 경제성 향상효과를 동시에 분석하여 최적의 방안을 적용한다.

## References

- Kim, M. H., and Nam, I. S., "New Opportunity for HC-SCR Technology to Control  $NO_x$  Emission from Advanced Internal Combustion Engines," In Spivey, J. J., Ed., *Catalysis, A Specialist Periodical Reports*, Vol 18, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 116-185 (2005).
- Kim, M. H., and Ham, S. W., "Determination of  $N_2O$  Emissions Levels in the Selective Reduction of  $NO_x$  by  $NH_3$  Over an On-Site-Used Commercial  $V_2O_5$ - $WO_3$ /TiO<sub>2</sub> Catalyst Using a Modified Gas Cell," *Top. Catal.*, **53**, 597-607 (2010).
- Li, J., Chang, H., Ma, L., Hao, J., and Yang, R. T., "Low-temperature Selective Catalytic Reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over Metal Oxide and Zeolite Catalysts - A Review," *Catal. Today*, **175**, 147-156 (2011).
- Parvulescu, V. I., Grange, P., and Delmon, B., "Catalytic Removal of  $NO$ ," *Catal. Today*, **46**, 233-316 (1992).
- Heck, R. M., "Catalytic Abatement of Nitrogen Oxides - Stationary Applications," *Catal. Today*, **53**, 519-523 (1999).
- Forzatti, P., "Present Status and Perspectives in De- $NO_x$  SCR Catalysis," *Appl. Catal. A*, **222**, 221-236 (2001).
- Forzatti, P., "Environmental Catalysis for Stationary Applications," *Catal. Today*, **62**, 51-65 (2000).
- EPRI, "Recycling and Disposal of Spent Selective Catalytic Reduction Catalyst," Electric Power Research Institute (EPRI), Technical Report No. 1004888 (2003).
- Bernhard, A. M., Peitz, D., Elsener, M., Schildhauer, T., and Krocher, O., "Catalytic Urea Hydrolysis in the Selective Catalytic Reduction of  $NO_x$ : Catalyst Screening and Kinetics on Anatase TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>," *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 942-951 (2013).
- Twigg, M. V., "Urea-SCR Technology for De $NO_x$  After Treatment of Diesel Exhausts," *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **59**, 221-232 (2015).
- Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D., and Bandl-Konrad, B., "A "Nitrate Route" for the Low Temperature "Fast SCR" Reaction over a  $V_2O$ - $WO_3$ /TiO<sub>2</sub> Commercial Catalyst,"

- Chem. Commun.*, 2718-2719 (2004).
12. Kim, M. H., "Formation of N<sub>2</sub>O in NH<sub>3</sub>-SCR DeNO<sub>x</sub>ing Reaction with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Based Catalysts for Fossil Fuels-Fired Power Stations," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 163-170 (2013).
  13. Babcock & Wilcox Power Generation Group, "Selective Catalytic Reduction Technology Redefining NO<sub>x</sub> Reduction through Innovation," Technical Report No. E101-3168A 3KDC2D (2012).
  14. Nova, I., Beretta, A., Groppi, G., Leitti, L., Tronconi, E., and Forzatti, P., "Monolithic Catalysts for NO<sub>x</sub> Removal from Stationary Sources," in Cybulski, A., and Moulijn, J. A., Eds., *Structured Catalysts and Reactors*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, pp. 171-214 (2005).
  15. Castellino, F., Rasmussen, S. B., Jensen, A. D., Johnsson, J. E., and Fehrmann, R., "Deactivation of Vanadia-Based Commercial SCR Catalysts by Polyphosphoric Acids," *Appl. Catal. B*, **83**, 110-122 (2008).
  16. Damgaard, L., Widroth, B., and Schroter, M., "Control Refinery NO<sub>x</sub> with SCRs," *Hydrocarbon Process.*, 39-42 (2004).
  17. Moulijn, J. A., van Diepen, A. E., and Kapteijn, F., "Catalyst Deactivation: Is It Predictable? What to Do?," *Appl. Catal. A*, **212**, 3-16 (2001).
  18. Akhtar, F., Andersson, L., Ogunwumi, S., Hedin, N., and Bergstrom, L., "Structuring Adsorbents and Catalysts by Processing of Porous Powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 1643-1666 (2014).
  19. NO<sub>x</sub> Control Technical Division, "Selective Catalytic Reduction (SCR) Control of NO<sub>x</sub> Emissions," Institute of Clean Air Companies, White Paper (1997).
  20. Hartenstein, H. U., and Gutberlet, H., "Catalysts Regeneration: An Integral Part of Proper Catalyst Management," 2001 EPRI Workshop on Selective Catalytic Reduction, Baltimore, MD (Nov. 2001).
  21. NO<sub>x</sub> Control Technical Division, "Selective Catalytic Reduction (SCR) Control of NO<sub>x</sub> Emissions from Fossil Fuel-Fired Electric Power Plants," Institute of Clean Air Companies, White Paper (2009).
  22. Skipper, J., Wenz, F., and Franklin, H. N., "Properly Managing the SCR Reactor," Paper No. P-012, Coal-Gen 2006: Annual International Conference and Exhibition, Cincinnati, OH (Aug. 2006).
  23. Staudt, J. E., and Engelmeyer, A. J., "SCR Catalyst Management Strategies - Modeling and Experience," Paper No. 57, The EPA-DOE-EPRI Combined Power Plant Air Pollution Control Symposium, Lexington, KY (May 2003).
  24. Wicker, K., and Staudt, J. E., "SCR Maintenance Fundamentals," *Power*, June, pp. 53-57 (2004).
  25. Bullock, D. W., and Hartenstein, H. U., "O&M Cost Reduction of a Coal-Fired US Merchant Plant through an Optimized SCR Management Strategy Involving Catalyst Regeneration," Paper No. P-004, The DOE/NETL 2002 Conference on SCR and SNCR for NO<sub>x</sub> Control, Pittsburgh, PA (May 2002).
  26. Khodayari, R., and Odenbrand, C. U. I., "Regeneration of Commercial SCR Catalysts by Washing and Sulphation: Effect of Sulphate Groups on the Activity," *Appl. Catal. B*, **33**, 277-291 (2001).
  27. Zheng, Y., Jensen, A. D., and Johnsson, J. E., "Deactivation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR Catalyst at a Biomass-Fired Combined Heat and Power Plant," *Appl. Catal. B*, **60**, 253-264 (2005).