(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
B01J 38/48 (2006.01)
B01J 38/50 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년07월18일
(11) 등록번호 10-0601035
(24) 등록일자 2006년07월07일

(21) 출원번호 10-2004-7020854
(22) 출원일자 2004년12월21일
번역문 제출일자 2004년12월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/007787
국제출원일자 2003년06월19일

(65) 공개번호 10-2005-0079626
(43) 공개일자 2005년08월10일
(87) 국제공개번호 WO 2004/000461
국제공개일자 2003년12월31일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00181180 2002년06월21일 일본(JP)

(73) 특허권자 쥬코쿠 덴료쿠 가부시키 가이샤
일본국 히로시마켄 히로시마시 나카쿠 고마치 4-33

(72) 발명자 시라쿠라 시게오
일본 730-8701 히로시마 히로시마시 나카쿠 고마치 4반33고 쥬고쿠덴료쿠 가부시키 가이샤 내

(74) 대리인 정진상
박종혁

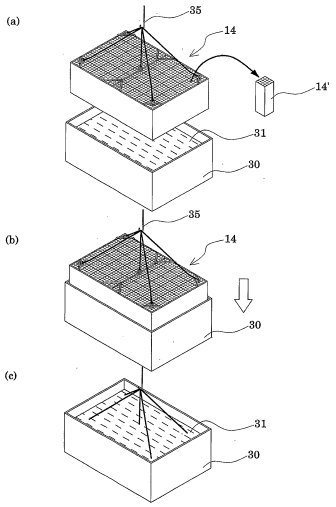
심사관 : 이영완

(54) 탈질촉매 재생방법

요약

열화한 탈질촉매의 촉매활성을 용이하게 회복할 수 있고, 작업도 간편하고, 작업효율도 양호한 탈질촉매 재생방법을 제공한다. 배연탈질장치의 탈질촉매(14)의 재생방법에 있어서, 실질적으로 염소 및 세정성분을 함유하지 않고 상온의 재생수(31)중에 침지한 후, 꺼내어서 물을 제거한다.

대표도



색인어

탈질촉매, 배연탈질장치, 화력발전소, 보일러, 소각장치

명세서

기술분야

본 발명은 화력발전소 등의 배연탈질장치에서 사용되는 탈질촉매의 재생방법에 관한 것이다.

배경기술

종래, 석유, 석탄, 가스 등을 연료로 한 화력발전소의 보일러 및 각종 대형 보일러, 그 밖의 폐기물 소각장치 등에는 배연탈질장치가 설치되어 있고, 배연탈질장치에는 복수층의 탈질촉매가 내장되어 있다.

탈질촉매로서는, 일반적으로는 담체로서 TiO_2 등, 활성성분으로서 V_2O_5 등을 사용하고, 조촉매성분으로서 텅스텐이나 몰리브덴의 산화물이 첨가된 것이며, VO_x-WO_y-TiO_2나 VO_x-MoO_y-TiO_2와 같은 복합산화물의 형태의 것이 사용되고 있다.

또, 촉매형상으로서는 일반적으로는 허니콤 타입이나 판 형상 타입이 사용되고 있다. 허니콤 타입에는, 기재로 허니콤 형상을 제조한 후, 촉매성분을 코팅한 코트형, 기재에 촉매성분을 혼련하여 성형한 혼련형, 허니콤 형상의 기재에 촉매성분을 함침시킨 함침형 등이 있다. 판 형상의 것이란 코어메탈 또는 세라믹스에 촉매성분을 코팅한 것이다.

어쨌든, 이러한 탈질촉매의 사용을 계속해 가면, 촉매표면 및 내부에 촉매성능을 열화시키는 물질(이하, 열화물질이라고 함)이 부착 또는 용해됨으로써 촉매성능이 저하되어 간다는 문제가 있다.

그래서, 종래로부터 탈질촉매의 재생방법이 여러가지로 검토되어 있다.

예를 들면, 마모제에 의해 배출 가스 통로내면을 연마하는 방법(일본 특개평 1-119343호 공보), 열화된 탈질촉매의 표면부분을 깎아낸 새로운 촉매활성면을 출현시키는 방법(일본 특개평 4-197451호 공보), 미립체를 동반한 기체를 관통구멍에 통과시켜서 이물질을 제거하는 방법(일본 특개평 7-116523호 공보) 등, 물리적으로 열화부위나 이물질을 제거하여 활성면을 출현시키는 방법이 검토되어 있다.

또, pH5 이하의 산, 또는 pH8 이상의 알칼리에 의해 세정하는 방법(일본 특개소 64-80444호 공보), 물 또는 묽은 무기산 수용액으로 세정한 후, 0.1~5중량%의 옥살산 수용액으로 세정하고, 또한 수세에 의해 촉매에 잔류하는 옥살산을 제거하는 방법(일본 특개평 7-222924호 공보), 50℃ 이상 80℃ 이하의 물로 세정한 후에 건조하는 방법(일본 특개평 8-196920호) 등 세정에 의해 촉매성능을 복원하는 방법이 검토되어 있다.

그러나, 물리적으로 연마 등 하는 방법은 작업이 번잡하거나, 재생작업에 의해 탈질촉매자체가 깨지거나 파괴되거나 한다는 문제가 있다.

한편, 탈질촉매를 세정하는 경우에는, 일반적으로는 알칼리 성분은 알칼리 수용액이나 열수 등에 의한 세정에 의해 제거되고, 또, 바나듐을 주체로 하는 중금속 성분의 제거에는 옥살산 수용액에 의한 세정이 효과적이라고 되어 있지만, 충분하지는 않기 때문에, 더욱 여러 세정성분을 사용한 세정방법이 검토되어 있다.

예를 들면, 바나듐이 부착되어서 SO_3 전화율이 상승한 탈질촉매를 활성재생하는 방법에 있어서, 0.1~30% 시트르산 수용액 및 0.1~20% 황산수용액으로 세정하는 방법(일본 특개평 10-156192호 공보), 탈질성능이 저하된 탈질촉매의 재생시에, 세정액중의 불화 수소산 농도를 0.3~3중량%로 하고, 세정액의 농도를 20~80℃로 유지하여 촉매를 세정하는 방법(일본 특개평 10-235209호 공보), 중질유연소식 보일러 등에서의 사용에 의해 Na, K 성분이 부착되어서 탈질율이 저하되고, 또 연료중에 포함되는 바나듐 성분이 부착되어서 SO_3 전화율이 상승한 탈질촉매를 재생시키는 탈질촉매의 활성재생 방법에 있어서, 무기 알칼리 수용액 및 산화제용액에서 세정하는 방법(일본 특개평 10-156193호 공보), 유황산화물에 의해 활성열화된 바나듐 화합물과 산화티탄을 함유하는 탈질촉매를, 가열 또는 산에 의해 암모니아가 발생하는 물질을 포함하는 수용액과 접촉시켜서 가열 또는 산처리한 후, 건조하여 공기중에서 소성하는 방법(일본 특개 2000-107612호 공보), 석탄연소식 보일러의 배출 가스중에서 비소화합물의 독성에 의해 탈질성능이 저하된 탈질촉매의 재생시에, 세정액중의 황산 또는 암모니아의 농도를 0.05~20 중량%로 하고, 세정액의 온도를 10~90℃로 유지하고, 탈질촉매를 이 세정액중에 침지시킨 후 수세하는 방법(일본 특허 제3059136호 공보) 등이 제안되어 있다.

또, 세정후의 폐액의 처리에 대해 검토되었 있고, 예를 들면 바나듐 성분이 부착된 탈질촉매를, 유기산 수용액, 무기산 수용액, 알칼리 수용액을 포함하는 세정액으로 세정하여 활성을 재생시키는 탈질촉매의 활성 재생방법에 있어서, 세정후의 폐액에 이온으로서 용출된 바나듐 성분을 이온교환에 의해 제거하여 상기 폐액을 재생하는 방법(일본 특개평 10-33482호 공보), 보일러로부터의 연소 배출 가스의 탈질에 사용하여 탈질성능의 저하 또는 SO_2 산화능이 상승된 탈질촉매를 물 또는 옥살산 수용액으로 재생처리하여 성능을 회복시킬 때에 발생하는 재생수 또는 재생 옥살산 수용액을, 상기 보일러의 로내에 주입하는 방법(일본 특허 2994769호 공보) 등이 제안되어 있다.

이와 같이, 여전히 탈질촉매를 세정하는 것에 의한 재생방법 및 재생에 사용한 세정 폐액의 처리에 대해 여러가지 검토되어 있는데, 아직 만족할 수 있는 것은 개발되어 있지 않다.

본 발명은 이러한 사정을 감안하여, 열화된 탈질촉매의 촉매활성을 용이하게 회복할 수 있고, 작업도 간편하고, 작업효율도 양호한 탈질촉매 재생방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

상기 목적을 해결하기 위해서 여러 검토를 거듭한 결과, 탈질촉매, 특히 석탄연소식 보일러의 배연탈질장치에 사용된 탈질촉매는, 상온의 순수중에 침지하는 것 만으로 그 촉매활성을 충분하게 회복할 수 있고, 또 처리한 재생수는 반복하여 사용할 수 있고, 또한 처리할 때에도 중금속이 포함되지 않으므로, 비교적 용이하게 처리할 수 있는 것을 지견하고, 본 발명을 완성시켰다.

즉, 여러가지 검토 결과, 특히, 석탄발전소에서는, 탈질촉매의 표면을 피복하여 탈질성능을 저하시키고 있는 것은, Ca성분(알칼리 성분)과 S성분(산성성분)이지만, 이것들은 상온의 순수에 침지하는 것 만으로 용이하게 용출 제거할 수 있고, 탈질성능이 충분하게 회복되는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

이러한 본 발명의 제 1 태양은, 배연탈질장치의 탈질촉매의 재생방법에 있어서, 실질적으로 염소 및 세정성분을 함유하지 않고 상온의 재생수중에 침지한 후, 꺼내어 물을 제거하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법에 있다.

이러한 제 1 태양에서는, 실질적으로 상온의 순수중에 탈질촉매를 침지하는 것 만으로, 탈질성능을 저하시키고 있는 저해 물질을 용이하게 용출 제거할 수 있고, 탈질성능을 회복할 수 있다.

본 발명의 제 2 태양은, 제 1 태양에 있어서, 상기 탈질촉매의 재생수중에의 침지를 발포가 종료할 때까지 행하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법에 있다.

이러한 제 2 태양에서는, 탈질촉매를 수중에 침지할 때에, 발포가 종료할 때까지 침지하면, 저해 물질을 용이하게 용출 제거할 수 있어, 탈질성능을 회복할 수 있다.

본 발명의 제 3 태양은, 제 1 또는 2의 태양에 있어서, 상기 탈질촉매를 재생수중에서 꺼낸 후, 수세하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법에 있다.

이러한 제 3 태양에서는, 수중에서 꺼낸 탈질촉매를 수세함으로써, 촉매표면에 부착된 티끌 등의 이물질을 제거할 수 있다.

본 발명의 제 4 태양은, 제 1～3중 어느 하나의 태양에 있어서, 상기 탈질촉매를 침지시키는 재생수를 복수회 반복 사용하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법에 있다.

이러한 제 4 태양에서는, 탈질촉매를 재생하기 위해서 물을 반복하여 사용함으로써, 물의 절약 및 여분인 폐액을 저감할 수 있다.

본 발명의 제 5 태양은, 제 1～4중 어느 하나의 태양에 있어서, 재생한 탈질촉매를 건조하지 않고 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법에 있다.

이러한 제 5 태양에서는, 탈질촉매를 건조하는 건조공정을 배제하여 배연탈질장치에 세팅할 수 있다.

본 발명의 제 6 태양은, 제 1～5중 어느 하나의 태양에 있어서, 재생한 탈질촉매의 촉매성능을 확인한 후, 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법에 있다.

이러한 제 6 태양에서는, 재생한 탈질촉매의 촉매성능을 확인하고, 재생의 효과를 확인하여 사용함으로써, 탈질 성능을 확실하게 유지할 수 있다.

본 발명의 제 7 태양에서는, 제 1～6중 어느 하나의 태양에 있어서, 재생한 탈질촉매를, 배출 가스의 통과 방향이 역전하도록 역방향으로 하여 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법에 있다.

이러한 제 7 태양에서는, 재생한 탈질촉매를 역방향으로 사용함으로써, 실질적으로 탈질에 관여하는 부위를 전회의 사용 상태로 변경할 수 있어, 탈질성능을 더욱 높게 유지할 수 있다.

또한, 본 발명 방법에 의해 재생처리를 행할지 아닐지의 분간은, 탈질촉매의 사용기간에 따라 정기적으로 행해도 좋지만, 복수층인 탈질촉매가 균일하게 열화되는 것은 아니고, 사용조건에 따라 열화되는 순서, 열화되는 기간 등이 상이하다.

따라서 각 탈질촉매의 열화상태를 정밀도 좋게 파악한 뒤에 소정의 정도 이상 열화되었을 경우에 상기한 재생 처리를 시행하는 것이 바람직하다.

복수층의 탈질촉매의 열화상태를 파악하기 위해서는, 각 촉매층의 NO_x 농도 및 미반응 NH_3 농도를 측정하고, NO_x 농도로부터 각 촉매층의 탈질율 및 부담율을 산출함으로써, 성능이 열화된 것을 판단하도록 해도 좋(일본 특공평 7-47108호 공보)지만, 이와 같이 NO_x 농도에 기초하여 산출한 부담율로부터 판단한 경우에는, 정말로 성능이 열화된 촉매층을 파악하는 것이 어렵우므로, 이하의 방법에 따라서 탈질촉매의 열화상태를 관리하는 것이 바람직하다.

즉, 각 탈질촉매의 입구측 및 출구측의 NO_x 농도 및 NH_3 농도를 측정하는 동시에, 입구 몰비=입구 NH_3/입구 NO_x를 고려하여 탈질율(η)을 측정하고, 이 탈질율(η)에 기초하여 각 탈질촉매의 성능평가를 행하도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 방법에서는, 각 탈질촉매의 출입구에서의 NO_x 농도 및 NH_3 농도를 측정하고 입구 몰비를 고려하여 탈질율(η)을 측정하므로, 몰비가 올라갈 수록 향상되는 탈질율을 절대적이고 또한 확실하게 평가할 수 있다.

또, 이 경우 탈질율(η)을 NO_x 농도에 기초하여 측정해도 좋지만, NH_3 농도에 기초하여 측정하는 것이 바람직하다. 탈질율(η)을 NO_x 농도에 기초해서가 아니라 NH_3 농도에 기초하여 측정하는 편이, 또한 안정하게 촉매성능을 파악할 수 있기 때문이다.

또한, 촉매의 열화상태를 더욱 정확하게 파악하기 위해서는, 실제로 탈질촉매의 일부로부터 촉매를 샘플링하고, 샘플링 촉매에 대하여 성능평가를 행해도 좋다.

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 탈질촉매, 특히 석탄연소식 보일러의 배연탈질장치에 사용된 탈질촉매는 상온의 순수중에 침지하는 것만으로 그 촉매활성을 충분하게 회복할 수 있고, 또, 처리한 재생수는 반복 사용할 수 있고, 또한 처리할 때에도 중금속이 포함되지 않으므로, 비교적 용이하게 처리할 수 있다는 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명방법을 적용하는 탈질촉매를 사용한 배연탈질장치의 개략적인 구성을 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 1실시형태에 관계되는 재생방법을 설명하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 시험예 1의 결과를 도시하는 도면이다.

도 4는 본 발명의 시험예 2의 결과를 도시하는 도면이다.

도 5는 본 발명의 시험예 3의 결과를 도시하는 도면이다.

도 6은 본 발명의 시험예 4의 결과를 도시하는 도면이다.

도 7은 본 발명의 시험예 6의 결과를 도시하는 도면이다.

도 8은 본 발명의 시험예 7의 결과를 도시하는 도면이다.

실시예

이하, 본 발명을 1실시형태에 기초하여 설명한다.

도 1에는, 본 발명방법을 적용하는 탈질촉매를 구비한 배연탈질장치의 개략적인 구성을 도시한다. 또한, 이 배연탈질장치는 화력 발전소에 설치된 것이지만, 본 실시예의 탈질촉매 관리장치는 이것에 한정되는 것은 아니다.

동 도면에 도시하는 바와 같이, 배연탈질장치(10)는 장치 본체(11)의 상류측에 접속되어서 화력 발전소의 보일러 장치에 연통하는 배기 덕트(12)와, 하류측에 접속되는 처리 가스 덕트(13)를 구비하고, 장치 본체(11)내에는, 복수층, 본 실시예에서는 4층의 탈질촉매(14A～14D)가 소정의 간격을 두고 배치되어 있다. 각 탈질촉매(14A～14D)는 배기 덕트(12)로부터 도입된 배출 가스가 순차적으로 통과하도록 설치되어 있고, 통과한 배출 가스와 접촉하여 당해 배출 가스중에 포함되는 질소 산화물(NO_x)을 저감하는 것이다. 또한, 보일러 장치에 연통하는 배기 덕트(12)에는, 보일러 본체로부터의 배출 가스량에 따라 NH_3가 주입되도록 되어 있다.

여기에서, 각 탈질촉매(14A～14D)의 종류, 형상 등은 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는, 담체로서 TiO_2, 활성성분으로서 V_2O_5가 사용되고, 허니콤 형상 또는 판 형상 등의 타입이 있다.

본 실시예에서는 허니콤 타입을 사용하고, 기둥형상의 허니콤 타입 촉매를 복수개 나란히 조합함으로써, 각 탈질촉매(14A～14D)가 구성되고 있다.

여기에서, 탈질촉매 관리장치(20)에서는, 각 탈질촉매(14A～14D)의 입구측 및 출구측에는 가스 채취수단(15A～15E)이 설치되어 있고, 가스 채취수단(15A～15E)은 각각 NO_x 농도 측정수단(16A～16E)과, NH_3 농도 측정수단(17A～17E)에 접속되고, 이것들의 측정결과는 각 탈질촉매(14A～14D)의 탈질율 및 탈질부담율을 산출하는 탈질율 측정수단(18)에 모아지게 되어 있다.

가스 채취수단(15A～15E)은 원하는 타이밍으로 원하는 양의 샘플링 가스를 샘플링 관을 통하여 채취하고, 채취한 샘플링 가스를 NO_x 농도 측정수단(16A～16E) 및 NH_3 농도 측정수단(17A～17E)에 공급할 수 있다.

가스 채취수단(15A～15E)에 의한 샘플링 가스의 채취시는 특별히 한정되지 않지만, 발전소의 통상운전시에 행하고, 가능하다면 가스량이 최대가 되는 정격부하시에 행하는 것이 바람직하다. 또, 가스 샘플링의 간격은 최대 6개월 정도로 해도 탈질촉매(14A～14D)의 성능의 관리에는 충분하지만, 빈도를 올리면 관리정밀도가 향상되므로, 예를 들면, 1～2월에 1회 정도의 빈도로 행하는 것이 바람직하다. 또, 특히, 하류측의 촉매층에서는, NH_3 농도가 낮게 되어 변동폭이 증가하므로, 관리평가를 향상하기 위해서는 NH_3 농도의 측정회수를 증대하여 평균농도로부터 탈질율을 구하도록 하는 것이 바람직하다.

또, 탈질율 측정수단(18)은, NO_x 농도 측정수단(16A～16E) 및 NH_3 농도 측정수단(17A～17E)으로부터의 측정결과를 취득하고, 이것들의 측정결과로부터 각 탈질촉매(14A～14D)의 탈질율 및 탈질부담율을 산출하는 것이다.

여기에서, 각 탈질촉매(14A～14D)의 입구 몰비=입구 NH_3/입구 NO_x를 고려하여, NH_3 농도에 기초한 탈질율(η)을 하기 식(1)에 기초하여 산출한다.

$$\eta = (\text{입구}NH_3 - \text{출구}NH_3)/(\text{입구}NH_3 - \text{출구}NH_3 + \text{출구}NH_x) \times 100$$

x 평가 몰비/입구 몰비 (1)

또한, 평가 몰비란, 탈질촉매를 평가하기 위해서 설정하는 몰비이며, 임의의 몰비를 설정할 수 있는데, 예를 들면 발전소의 운용 몰비정도, 예를 들면 0.8에 설정하면 좋다.

예를 들면, 이와 같이 입구 몰비를 고려한 수법에 의해 각 탈질촉매(14A～14D)의 탈질율(η)을 구하고, 이것의 대소에 의해 각 촉매의 성능을 관리하고, 탈질율(η)이 소정의 값보다 저하된 경우, 성능이 저하된 촉매에 대하여 성능회복을 위해 본 발명에 관계되는 재생방법을 실시한다.

도 2에는, 1실시형태에 관계되는 본 발명방법의 실시의 양상을 도시한다. 도 2에 도시하는 바와 같이, 재생 처리를 시행하는 탈질촉매(14)는 허니콤 타입의 기둥형상의 탈질촉매(14)를 나란히 세운 것이며, 이것을 침지할 수 있을 정도의 크기의 재생조(30)를 준비한다. 재생층(30)에는 염소를 실질적으로 포함하지 않는 재생수(31), 이 경우에는 순수가 저장되어 있다. 또한, 염소를 실질적으로 포함하지 않는다는 것은 염소는 촉매활성을 저해하기 때문이다.

재생수(31)는 실질적으로 중성이며, 종래부터 세정을 위해 사용되고 있는 산, 알칼리, 그 밖의 첨가제를 포함하지 않는 것이다. 또, 온도는 상온이며, 특별히 가열 등을 할 필요는 없다. 여기에서, 상온이란 이른바 환경온도를 말하고, 예를 들면 5℃～4℃ 정도의 온도범위가 된다. 또한, 재생수(31)는 반복 사용할 수 있고, 2회째 이후의 재생수(31)에는 첫회의 재생처리에서 용출한 성분이 포함되게 되는 것은 말할 필요도 없다.

본 발명방법을 실시하기 위해서는, 우선, 탈질촉매(14)를 크레인(135) 등으로 매달아(도 2(a)), 재생조(30)의 재생수(31) 내에 침지한다(도 2(b)～(c)). 여기에서, 침지하는 시간은, 수분 이상, 기준으로는, 탈질촉매(14)로부터의 발포가 사라질 때까지 이고, 예를 들면 1～30분 정도, 바람직하게는 5～15분 정도 침지하면 충분하다.

또한, 이러한 재생효과는 재생수에 침지하는 것에 의한 효과이며, 샤워 세정 등에 비해, 단시간(후술하는 실시예 7 참조)에 저해 물질의 용출이 일어나 탈질율의 현저한 회복이 있다.

여기에서, 재생수(31)의 양은 탈질촉매(14)가 침지되는 양이면 좋지만, 체적으로 탈질촉매(14)의 2～3배량 이상 사용하는 것이 바람직하다.

침지한 후에는, 탈질촉매(14)를 꺼내어 물을 제거하면 되고, 건조공정을 설치할 필요는 없다. 즉, 물을 제거한 탈질촉매(14)를 배연탈질장치에 세팅하여 장치를 동작시키면 되고, 이것은 예를 들면 경유에 의한 시동시의 온풍으로 충분히 건조되기 때문이다. 물론, 건조, 예를 들면 햇볕에 말리고나서 장치에 세팅해도 되는 것은 말할 필요도 없다.

또, 탈질촉매(14)를 재생수(31)에서 꺼낸 후, 샤워에 의한 수세를 행해도 좋다. 이 경우에도, 실질적으로 염소를 함유하지 않은 물을 사용한다. 이것은 특히 재생수(31)를 반복하여 사용한 경우에 필요하고, 탈질촉매(14)의 표면에 부착된 쓰레기 등의 이물질을 씻어내는 것이 목적이다.

이와 같이 재생처리한 탈질촉매는 배연탈질장치에 원래의 상태와 동일하게 설치하면 좋지만, 배출 가스의 통과 방향을 역전하도록 역방향으로 배치해도 된다. 탈질촉매중 열화의 정도가 큰 것은 통과 방향의 상류측인 것이 확인되었으므로, 재생한 후, 역방향으로 사용함으로써, 탈질촉매의 사용영역의 균일화를 도모할 수 있다. 또한, 배출 가스의 통과 방향의 상류측만이 탈질반응에 크게 관여하고 있다는 본출원인의 새로운 지견에 기초하는 것이다.

또, 재생처리한 탈질촉매는 촉매활성이 신품과 동일하게 부활된 것이지만, 만약을 위해에 재생한 탈질촉매로부터 일부분의 촉매를 샘플링하고, 샘플링 촉매에 대해 성능평가를 행한 뒤에 배연탈질장치로 되돌려도 좋다. 예를 들면, 촉매층의 입구측의 부위로부터, 50mm×50mm×100mm(길이)로 잘라내고, 성능시험장치에 세팅하고, 가스 조건을 실물 설계값에 맞추어서 시험 가스를 흘리고, 출구측의 NOx 농도 및 NH3 농도를 측정하여 탈질율을 측정함으로써 탈질성능을 평가하여, 재생이 완전하게 행해졌는지 아닌지를 판단할 수 있다.

또한, 본 발명 방법에 사용하는 재생수는 30회 정도까지 반복하여 사용할 수 있는 것이 실증되어 있는데, 사용한 재생수에는 종래의 옥살산 세정 등과 달리, 중금속 성분이 함유되는 일이 없으므로, 중금속 처리공정 등을 거치지 않고, 예를 들면 화력 발전소 등의 일반적인 폐수처리설비로 처리할 수 있다는 이점이 있다.

또, 본 발명의 재생처리방법을 실시하기 전에, 종래의 연마 처리를 시행해도 좋고, 이 경우에는 연마처리에서는 제거가 불충분한 저해 물질을 확실하게 제거할 수 있다.

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 재생효과는 탈질촉매를 재생수에 침지함으로써, 단시간에 얻을 수 있고, 또, 재생수는 30회 정도까지 반복하여 사용할 수 있다. 이 점을 샤워 세정과 비교하면, 샤워 세정에서는 침지하는 이상으로 시간이 걸리고, 또 샤워 세정에서 세정수를 반복하여 사용하고자 하면, 대형의 펌프가 필요하게 되고, 노즐 막힘의 문제도 나온다. 따라서, 샤워 세정에서는 신선한 물을 대량으로 사용할 필요가 있게 된다.

(실시예 1)

실제의 석탄 화력 발전소의 배연탈질장치(도 1과 동일하게 4층의 탈질촉매를 구비함)에서 약 63000시간 사용하고 열화한 탈질촉매를 꺼내고, 상온(약 25℃)의 순수중에 침지하여 재생했다. 침지는 약 10분으로 하고 꺼낸 후, 샤워로 간단하게 수세 했다.

(실시예 2)

실시예 1에서 재생한 탈질촉매를 배연탈질장치에 세팅하고, 약 28300 시간 더 사용한 후(통산, 약 91300 시간 사용), 재차, 실시예 1과 동일하게 재생했다.

(실시예 3)

실제의 석탄 화력 발전소에서, 약 91300 시간 사용한 탈질촉매를 30 분할하고, 상온의 순수를 반복 사용하여, 실시예 1과 동일한 재생처리를 30회 반복했다.

(실시예 4, 5)

실제의 중유 화력 발전소에서, 각각 약 21100시간 사용한 탈질촉매에 대해서, 실시예 1과 동일하게 재생처리했다.

(비교예 1)

상온수 대신에 80℃의 온수를 사용한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 재생처리를 행했다.

(비교예 2)

탈질촉매의 관통구멍내에 연마제를 충전하고, 탈질촉매를 관통구멍의 길이 방향으로 미진동 시킴으로써 표면연마를 행했다. 연마량은 미세진동 시간에서 컨트롤 하고, 평균으로서 약 40㎛의 두께만큼 연마했다.

(실시예 6)

비교예 2에 의해 연마처리한 탈질촉매에 대하여, 실시예 1과 동일한 재생 처리를 시행했다.

(실시예 7)

실시예 1과 동일하게 재생처리를 행했는데, 순수중에의 침지 시간을 1분, 10분, 30분, 60분으로 변화시켰다.

(시험예 1)

실시예 1 및 2의 재생 탈질촉매에 대하여, 촉매를 샘플링하고, 각 촉매를 이하에 나타내는 성능 평가방법에 의해 성능평가를 행했다.

촉매는 각 촉매층의 입구측의 부위로부터 50mm×50mm×100mm(길이)으로 잘라내고, 성능시험 장치에 세팅하고, 가스 조건을 몰비(입구 몰비=입구 NH_3/입구 NO_x)로 0.6, 0.82, 1.0, 1.2로서 탈질율(η)을 상기한 식에 나타내는 바와 같이 NH_3 농도에 기초하여 측정했다. 이 결과를 도 3에 도시한다.

또한, 비교 대조품으로서, 신품, 재생전(실시예 1의 재생전: 63000 시간 사용품), 재재생전(실시예 2의 재생전: 재생후 28300 시간 사용품)에 대해서도 마찬가지로 탈질율을 측정했다.

이 결과, 실시예 1 및 2와 같이, 순수에 침지시키는 것만으로 촉매활성이 신품에 가까운 상태까지 회복하는 것이 확인되었다. 또한, 실시예 2에 대해서는 재재생전에 있어서도 크게 탈질율이 저하하지는 않았지만, 실시예 1과 동일한 레벨까지 회복된 것이 확인되었다.

(시험예 2)

실시예 3의 1회째~30회째의 재생품을 5회째 마다 추출하고, 시험예 1과 동일하게 탈질율을 측정했다. 이 결과를 도 4에 도시한다.

또한, 비교 대조품으로서, 신품과 수세전(재생전)의 것에 대하여 탈질율을 측정했다.

이 결과, 동일한 재생수를 30회 반복 사용해도, 동일한 재생효과가 얻어지는 것이 밝혀졌다.

(시험예 3)

실시예 4 및 5에 대하여, 재생전 및 재생후 탈질율을 시험예 1과 동일하게 측정했다. 또, 비교 대조품으로서, 신품의 것에 대해서도 동일하게 탈질율을 측정했다. 이 결과를 도 5에 도시한다.

이 결과, 중유 화력 발전소의 탈질촉매에 대해서도 동일하게 재생 효과를 기대할 수 있는 것이 확인되었다.

(시험예 4)

실시예 1의 재생전과 재생후의 촉매 표면의 저해 물질 및 촉매성분의 농도를 X선 마이크로 어낼라이저에 의해 측정했다. 이 결과를 표 1 및 도 6에 나타낸다.

이 결과, 촉매활성저해 물질인 CaO. SO_3, NaO는 재생처리에 의해 용출한 것이 확인되었다. 또, 이것에 의해, 촉매활성에 직접 관계되는 TiO_2나 WO_3의 표면 농도가 상승하여 촉매활성이 회복된것이 뒷받침되었다. 또한, 종래, 촉매활성을 저해한다고 알려져 있던 SiO_2나 Al_2O_3 등의 재는 촉매활성에는 크게 영향을 끼치지 않고, 재생처리에서 제거할 수 없어도 촉매활성을 충분히 회복할 수 있는 것이 확인되었다.

[표 1]

성분		재생전(%)	재생후(%)
반응저해	CaO	5.36	0.35
	SO_3	10.84	3.67
	NaO	0.28	0.19
촉매	TiO_2	24.2	37.3
	WO_3	1.25	2.53
재	SiO_2	43.5	44.8
	Al_2O_3	3.09	3.69

(시험예 5)

실시예 1 및 비교예 1, 2에 대하여, 시험예 1과 동일하게 탈질율을 몰비 0.82 및 1.0에서 측정하고, 하기 식(2) 및 식(3)에 기초하여 산출한 재생율 및 회복율을 비교했다. 이 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다. 또한, 비교 대조품으로서 신품의 탈질율을 나타낸다.

이 결과, 실시예 1에서 상온의 순수로 처리한 것은, 80℃의 온수로 처리한 비교예 1 및 연마처리한 비교예 2와 동등한 회복율을 나타내는 것이 확인되었다.

재생율(%) = (재생후의 탈질율) - (재생전의 탈질율) / (신품의 탈질율)

- (재생전의 탈질율) x 100 (2)

회복율(%) = (재생후의 탈질율) / (신품의 탈질율) x 100 (3)

[표 2]

몰비=0.82	재생전 탈질율	재생후 탈질율	재생율	회복율
신품	81.0			
실시예 1	77.2	80.2	79%	99%
비교예 1	79.2	80.8	61%	100%
비교예 2	76.3	79.4	65%	98%

[표 3]

몰비=1.0	재생전 탈질율	재생후 탈질율	재생율	회복율
신품	94.4			
실시예 1	87.1	91.8	64%	97%
비교예 1	84.5	91.8	74%	97%
비교예 2	83.4	92.2	80%	98%

(시험예 6)

실시예 1과 6 및 비교예 2에 대하여, 재생전 및 재생후의 촉매의 표면의 저해 물질의 농도(CaO 및 SO_3)의 원소농도를, X선 마이크로 어낼라이저에 의해 측정한 결과를 도 7에 도시한다. 또한, 결과는 복수회 측정한 결과의 평균값 및 분산을 나타냈다.

이 결과, 실시예 1의 상온 순수에 의한 재생처리에서는 연마처리에 의한 비교예 2와 비교하여 저해 물질이 저감해 있는 것을 알 수 있었다. 또, 연마처리후 상온 순수로 처리한 실시예 6에서는, 비교예 2보다 저해 물질이 저감해 있어, 효과가 얻어지는 것을 알 수 있었다.

따라서 본 발명에 따른 재생처리방법은, 종래의 연마처리에 의한 재생후에 행해도 효과적이고, 이것도 본 발명의 범위인 것이 밝혀졌다.

(시험예 7)

실시예 7의 재생전 및 재생후의 촉매 표면의 성분농도를 X선 마이크로 어낼라이저에 의해 측정한 결과를 도 8에 나타낸다.

이 결과로부터, 저해 물질인 CaO, SO_3 및 NaO의 농도는, 침지 1분의 것과, 침지 60분의 것에서는 우위성을 보일 정도의 차이는 확인되지 않았다.

(시험예 8)

실시예 1에서 사용한 재생액에 용출되어 있는 성분을 분석했다. 또, 비교 대조를 위해, 순수 대신에 0.1N 옥살산, 1N 염산, 0.1N 질산, 1N 질산, 0.3% EDTA, 3% EDTA, 5% 과산화수소수에 대하여 처리한 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 모두 상온에서 처리한 결과이다.

이 결과, 순수처리의 경우에는, 촉매성분인 Ti, W, V 등의 중금속이 전혀 용출하지 않은 것이 밝혀졌다. 또, 실시예 1에 대해서는, 저해성분인 CaO, SO_3 및 NaO가 용출해 있는 것이 확인되었다.

[표 4]

		촉매성분			피복성분		알칼리금속	
재생액		Ti	W	V	Si	Ca	Na	K
순수 (실시예 1)		—	×	—	△	○	○	△
옥살산	0.1N	◎	◎	△	△	○	○	△
염산	1N	◎	×	△	△	○	○	△
질산	0.1N	△	×	△	△	○	○	△
질산	1N	◎	×	△	△	○	○	△
EDTA	0.3%	○	◎	△	◎	○	△	△
EDTA	3%	◎	◎	△	◎	○	◎	△
과산화수소	5%	○	◎	○	△	○	○	△

-: 전혀 녹지 않음(10mg/kg·촉매 이하)

×: 거의 녹지 않음(10~100mg/kg·촉매)

△: 약간 녹음(100~500mg/kg·촉매)

○: 상당히 녹음(500~1000mg/kg·촉매)

◎: 잘 녹음(1000~10000mg/kg·촉매)

*: 상당히 잘 녹음(10000mg/kg·촉매 이상)

(57) 청구의 범위

청구항 1.

배연탈질장치의 탈질촉매의 재생방법에 있어서, 실질적으로 염소 및 세정성분을 함유하지 않고 상온의 재생수중에 침지시킨 후 꺼내어 물을 게거하는 재생공정과, 상기 재생공정에서 사용된 재생수를 중금속 처리공정을 거치지 않고 통상의 폐수처리설비에서 처리하는 처리공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 탈질촉매의 재생수중으로의 침지를 발포가 종료할 때까지 행한 후 꺼내는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 탈질촉매를 재생수중에서 꺼낸 후 수세하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 상기 탈질촉매를 재생수중에서 꺼낸 후 수세하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 재생공정에서 사용된 재생수를, 그대로 복수회 다른 탈질촉매의 재생공정에서 반복 사용한 후 상기 처리공정에서 처리하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 6.

제 2 항에 있어서, 상기 재생공정에서 사용한 재생수를, 그대로 복수회 다른 탈질촉매의 재생공정에서 반복 사용한 후 상기 처리공정에서 처리하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 7.

제 3 항에 있어서, 상기 재생공정에서 사용한 재생수를, 그대로 복수회 다른 탈질촉매의 재생공정에서 반복 사용한 후 상기 처리공정에서 처리하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 8.

제 4 항에 있어서, 상기 재생공정에서 사용한 재생수를, 그대로 복수회 다른 탈질촉매의 재생공정에서 반복 사용한 후 상기 처리공정에서 처리하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서, 재생한 탈질촉매를 건조하지 않고 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서, 재생한 탈질촉매의 촉매 성능을 확인한 후, 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 11.

제 9 항에 있어서, 재생한 탈질촉매의 촉매성능을 확인한 후, 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서, 재생한 탈질촉매를 배출 가스의 통과 방향이 역전하도록 역방향으로 하여 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 13.

제 9 항에 있어서, 재생한 탈질촉매를 배출 가스의 통과 방향이 역전하도록 역방향으로 하여 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 14.

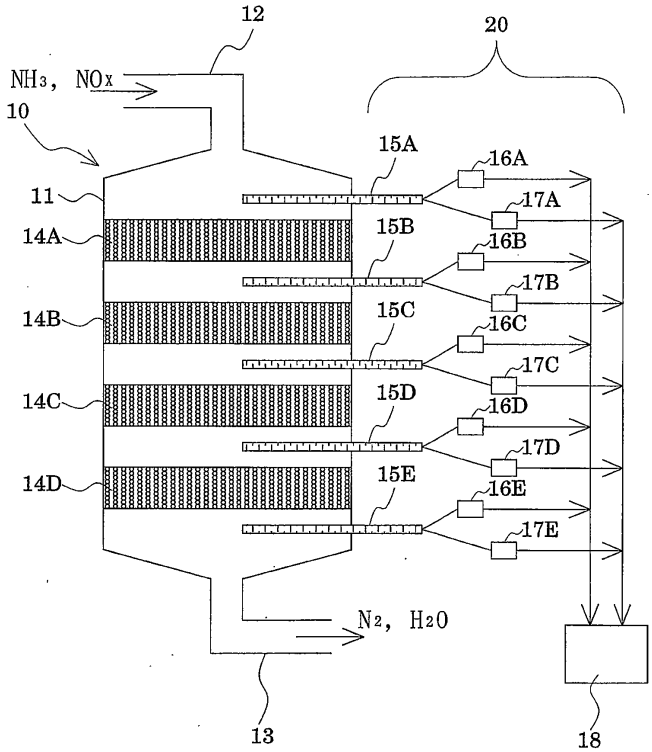
제 10 항에 있어서, 재생한 탈질촉매를 배출 가스의 통과 방향이 역전하도록 역방향으로 하여 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재생방법.

청구항 15.

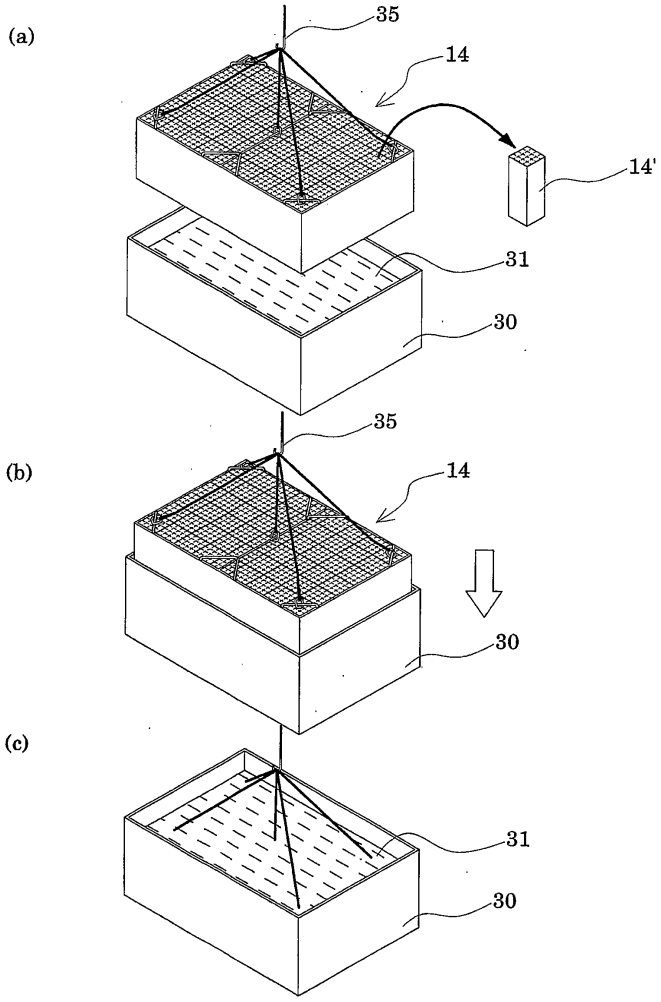
제 11 항에 있어서, 재생한 탈질촉매를 배출 가스의 통과 방향이 역전하도록 역방향으로 하여 상기 배연탈질장치에 세팅하는 것을 특징으로 하는 탈질촉매 재매방법.

도면

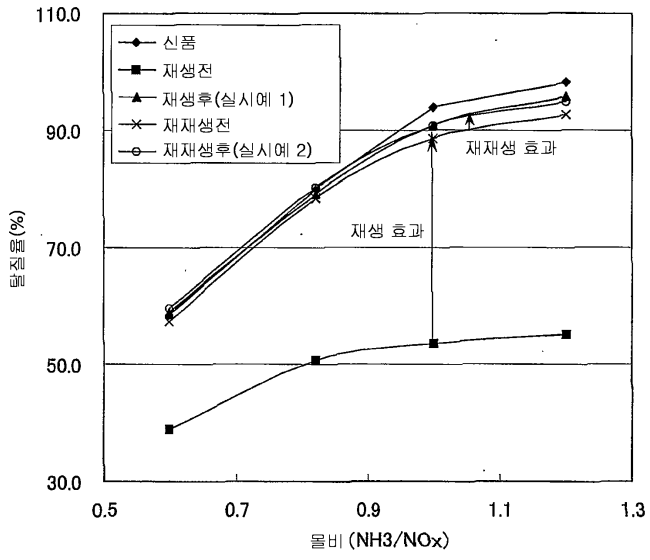
도면1



도면2



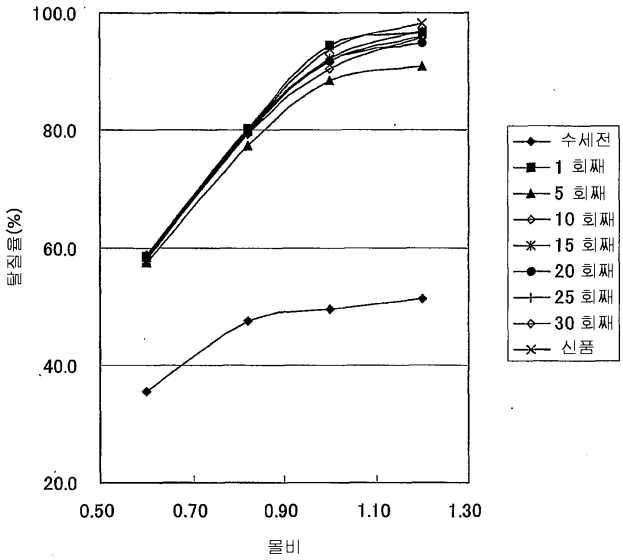
도면3



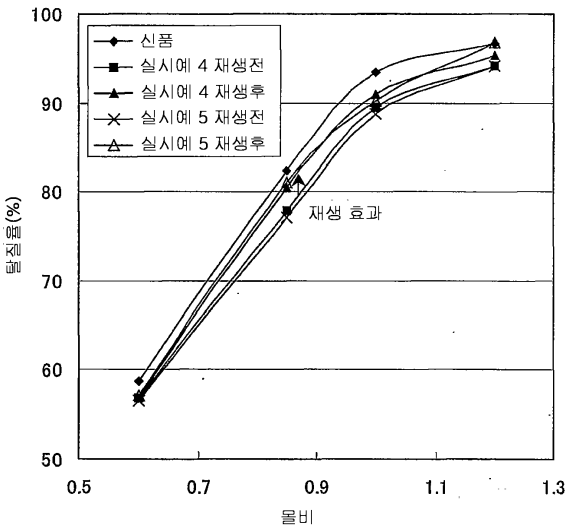
재생 및 재재생의 효과 확인

도면4

동일한 물에 의한 반복 재생 효과의 확인

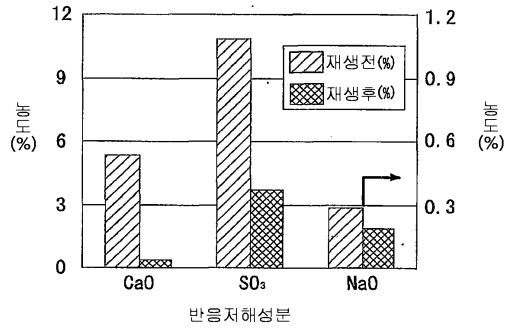


도면5



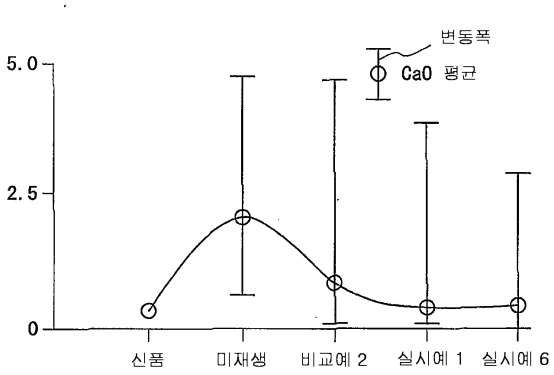
중유화력발전소 탈질촉매의 재생 효과

도면6

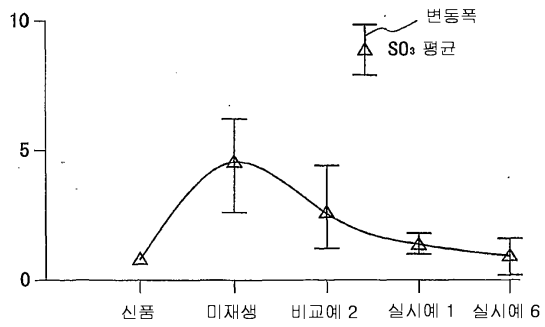


재생 전후의 촉매 표면 농도

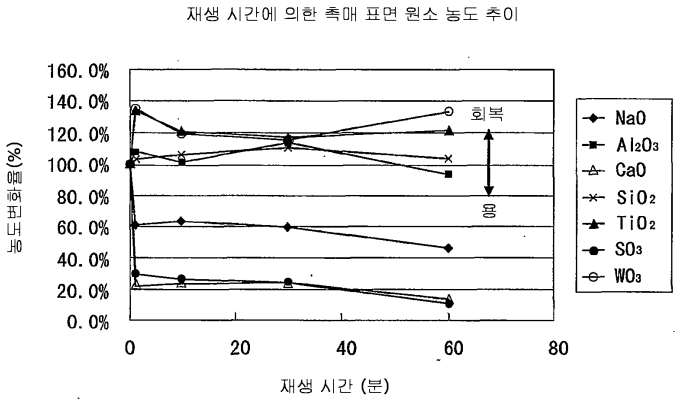
도면7a



도면7b



도면8


재생 시간에 의한 촉매 표면 원소 농도 추이
160.0%
140.0%
120.0%
100.0%
80.0%
60.0%
40.0%
20.0%
0.0%
농도변화율(%)
0
20
40
60
80
재생 시간 (분)
회복
용
NaO
Al2O3
CaO
SiO2
TiO2
SO3
WO3