

## 천연망간 황화물의 SCR 반응 개선 연구

윤여일, 김성현\*

고려대학교 공과대학 화공생명공학과  
(kimsh@korea.ac.kr\*)

## A Study of Reaction Improvement in SCR using Natural Manganese Ore

Yeo Il Yoon, Sung Hyun Kim\*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University  
(kimsh@korea.ac.kr\*)서론

NO<sub>x</sub>는 질소와 산소가 결합되어 생성되는 물질을 칭하며 산성비를 유발하거나 지구 온난화를 유발하는 공해 물질이다. NO<sub>x</sub>의 생성 과정은 실제적인 연소 시스템에서 질소의 고온 열 고정 및 산화에 의해 형성되며 이는 각각 열 NO<sub>x</sub>와 연료 NO<sub>x</sub>로 불린다. 열역학에 의하면 NO는 매우 고온에서도 불안정한 화합물이나 분해 속도가 매우 느려 촉매를 적용하면 제거하는 속도가 촉진되므로 아주 유리하다. NO<sub>x</sub>의 제거 방법은 아주 다양하나 본 연구는 후처리 방법에 주목하였으며 여러 가지 제거 방법 중 낮은 조업온도와 우수한 경제성을 갖는 장점을 가지고 있는 선택적 촉매 환원법을 이용하였다. 선택적 환원 방법을 이용하는 촉매로는 금속 산화물, 제올라이트, perovskite, 귀금속 등의 여러 촉매가 연구되어왔다[1, 2]. 이처럼 다양하게 연구되어진 촉매들 중 금속 산화물 촉매에 초점을 맞추었으며, 본 연구에서는 기존 연구와는 다른 천연 망간 광석을 이용하여 탈질 성능을 검증하여 보았다. 천연 망간 광석은 탈황 반응 후 금속 산화물의 황화물 형태인 MnSO<sub>4</sub>도 약간의 탈질 특성을 갖고 있으며 이는 산화물 상태와는 다른 메커니즘을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

이론

## SCR 반응의 일반적인 메커니즘

NO 분해를 위한 금속 산화물 촉매로 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, NiO, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 같은 산화물이 적당한 촉매임이 그 동안의 연구결과로 밝혀졌다[3]. 모든 촉매에서 NO의 분해반응은 NO의 농도에 대해 1차 반응식이며 산소가 분해 반응을 크게 저해한다. 산소에 의한 반응의 저해는 NO가 화학 흡착하는 자리에 산소의 화학흡착이 일어남을 의미한다. 그 중 가장 대표적인 촉매인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>에 대한 메커니즘은 Lintz와 Turek에 의해 연구되었다. 이들이 제안한 속도식은 아래와 같다 [4].

$$r_{m,1} = k_{m,1}[\text{NO}]^b \left( \frac{[\text{NH}_3]}{1 + a[\text{NH}_3]} \right) \left( \frac{1}{1 + c[\text{H}_2\text{O}]} \right) \quad (1)$$

Turco 등이 제안한  $V_2O_5/TiO_2$  촉매의 속도 제안식은 다음과 같다.

$$r = k[NO]^a[NH_3]^b[H_2O]^c \quad (2)$$

이며 온도별 반응 차수는 아래와 같다.

반응차수	523K	573K	623K
a	0.82	0.75	0.80
b	0.10	0.12	0.21
c	-0.14	-0.14	-0.10

이상의 결과로 대략적인 NO의 반응차수는 1 차이며 물은 촉매 표면에 -OH기를 형성함으로써 보다 많은 브룬스테드 산점을 형성하게 하여  $N_2O$  형성을 저해하는 작용을 한다.

### 망간의 SCR 반응

혼합가스 중에  $SO_2$ 가 존재하면 망간은 다음과 같은 탈황 반응기구를 통하여  $MnSO_4$  형태로 변환된다.



생성된 망간 황화물과 반응하지 않은 미량의 망간산화물은 (4), (5) 반응에서 촉매로 작용하게 된다.



암모니아를 환원제로 사용하기 때문에 암모니아 분해반응은  $150^\circ C$ 부터 시작된다.  $250^\circ C$  이상에서 암모니아는 완전 분해되어 NO를 생성하였으며  $300^\circ C$  이상에서는 NO 생성 반응이 급격히 증가되었다.  $MnSO_4$ 를 사용할 경우 암모니아는  $350^\circ C$ 부터 NO가 생성되기 시작하며  $400^\circ C$ 에서 급격히 생성되는 부반응이 일어난다. 그러므로 암모니아 산화반응이 우세하여 NO 생성량이 더 증가하는 온도를 피해 SCR 반응 온도를 선택해야 한다.[5] 이러한 반응 외에 혼합 가스 중에  $NH_3$ 와  $SO_2$ , 그리고 반응 생성물인  $H_2O$ 의 존재로 인하여 망간 황화물의 표면엔 아래와 같은 반응이 일어나게 되어 부산물로 ammonium sulfate가 생성된다.



## 실험

### ① 탈질제:

실험에 사용한 시료는 호주산 천연 망간 광석으로 pyrolusite 형태이며 주산화상은  $MnO_2$  인 혼합물이다. 광석의 성분은 52 wt%의 망간으로 이루어졌으며 소량의  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , ash가 혼합되어 있다. 제조 과정은 다음과 같다. 직경 10 cm 내외의 광괴를 수 십  $\mu m$ 의 크기로 분쇄하여 여기에 수분을 첨가한 다음 반죽한 후 사출성형하였다. 2mm 정도의 지름을 갖는 원기둥 형 탈질제를 소성한 후 30~50mesh 의 크기로 분쇄하여 평균 입자 크기가 100 $\mu m$ 가 되도록 했다.

### ② 실험 장치 및 가스 조성:

SCR 반응 실험에는 고정층 실험 장치를 사용하였다. 망간 촉매 2.4 g을 석영 반응기 중심부에 충전한 뒤 전기로의 등은 부분에 원하는 온도까지 승온시켜 안정시킨 후에 MFC를 통해 혼합가스를 흘려주었다. 촉매를 처음에  $MnSO_4$ 로 만들어주기 위하여  $SO_2$ 를 도입한 후에 350 $^{\circ}C$ 에서  $NH_3/NO$ 의 비율이 1인 농도비로 각각 400 ppm의 NO와  $NH_3$ 를 도입하였으며 40000ppm의  $O_2$ 와 전체 흐름을 1000 ml/min으로 맞추기 위해 질소를 사용하였다.

## 결과 및 토론

그림 1은  $MnSO_4$ 가 형성되어 SCR 반응에 참여할 때,  $MnSO_4$ 가 NO와  $NH_3$ 가 표면에 잘 흡착될 수 있도록 전자 공급원으로써 작용하는 두 가지 형태의 모습이다. 이러한 형태의 촉매 작용은 촉매 표면에 자유전자를 많이 가지고 있는 물질의 superacidity에 의해 표면 흡착 반응이 일어난다고 발표되었다 [7]. 그림 2는 천연 망간 광석의 저온 SCR 반응과  $MnSO_4$  촉매간의  $NO_x$  농도 변화를 나타낸 그림이다. 암모니아를 환원제로 사용하는  $MnSO_4$ 의 SCR 반응시 평형 농도인 190 ppm 이하로 NO의 농도가 감소되지 않았음을 알 수 있었다. 부산물로 형성되는 ammonium sulfate의 영향으로 평형 농도 아래로는 내려가지 않는다는 것을 알 수 있었으며 이 반응은 SCR 반응과 경쟁적으로 일어난다. 저온 탈질의 경우 초기에는 탈질 성능이 우수하였으나 점차적으로  $MnSO_4$ 가 형성되어 탈질 성능이 저하되고 있는 것을 알 수 있다. 만일  $MnSO_4$ 를 망간 산화물의 탈질 반응이 일어나는 온도 조건에서 실험하였을 경우에는 탈질 성능이 나타나지 않았을 것이다. 그 이유는 망간 산화물과 황화물간의 최적 SCR 반응온도가 다르기 때문이며 이는 NO와  $NH_3$ 가 촉매 표면에 흡착될 때 작용하는 전자쌍이 다르기 때문이다. 망간 산화물의 경우에는 브뢴스테드 산점에 의해 SCR 반응이 진행되지만, 망간 황화물로 바뀐 경우 루이스 산점에 의해 SCR 반응은 진행되어진다 [7]. 그림 3은 190 ppm 이하로 떨어지지 않는  $MnSO_4$  촉매가  $SO_2$ 에 잘 피독되지 않는 이점을 최대한 이용하기 위하여  $V_2O_5/TiO_2$  촉매와 2단 반응으로 구성하였을 때의 그림이다. 그림 4는 그림 3의 방법으로 개선하였을 때 얻은 결과이다. 이 그림으로부터 190 ppm 이하로  $NO_x$ 의 전환율을 낮출 수 있음을 확인할 수 있다. 또한 이 방법을 이용할 경우 고가의 마나듐을 전량 사용하지 않으면서도  $SO_x$ 에 내성이 있는 촉매를 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

## 감사

본 연구는 고려대학교 특별 연구비에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 깊이 감사드립니다.

Reference

1. 정성화, 환경과 촉매, p.123, 범한서적주식회사(2002)
2. 서울대 유공연구실 편저, p.199, 촉매공정 (2002)
3. Amirnazmi, A, Benson, J. E. and Boudart, M., J.Catal. **30**, p.55 (1973)
4. Lintz, H. G. and Turek, T., Applied Catalysis, **52**, p.13(1992)
5. 박태성, 고려대 박사학위 논문 (1998)
6. 정순관, 고려대 박사학위 논문 (2000)
7. Otsuka, K., Tanaka, K. and Morikawa, A., Chem. Soc. of Japan, **52**, p.2069 (1979)

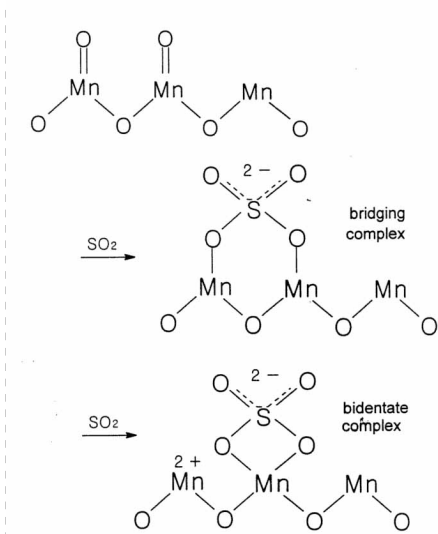


Figure. 1 Form of  $MnSO_4$  as catalyst for SCR

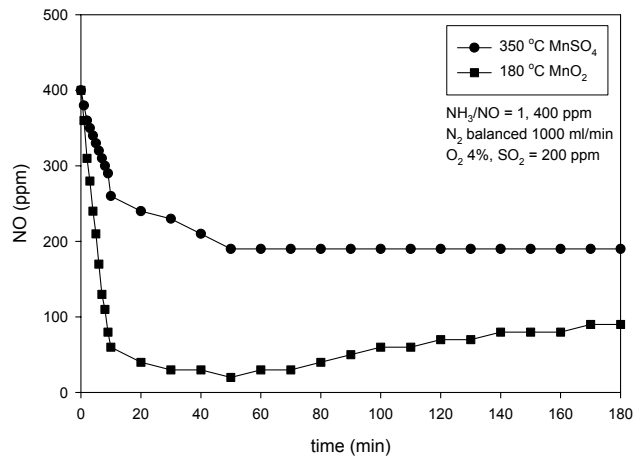


Figure. 2 Comparison of SCR between  $MnSO_4$  and manganese oxide compounds

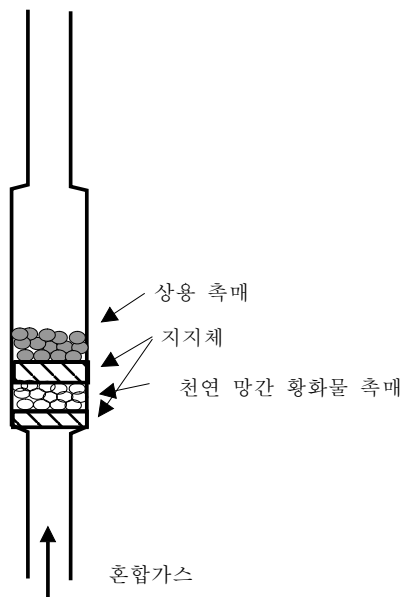


Figure. 3 New Approaching Method to improve SCR process

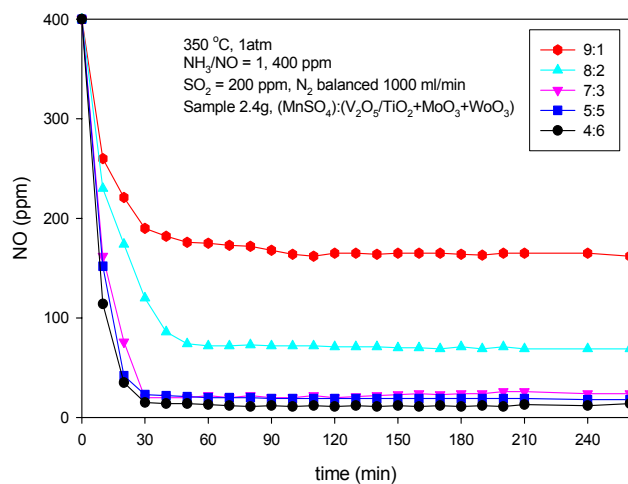


Figure. 4 Concentration of NO using 2 bed System