

## 원소수은 산화반응을 위한 SCR 촉매의 탈질반응 특성연구

박근만, 홍현선, 추수태\*, 백점인<sup>1</sup>, 송광철<sup>1</sup>  
 고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터,  
<sup>1</sup>한국전력연구원 발전연구실  
 (stchoo@iae.re.kr\*)

### Reactivity study of NOx removal over SCR catalyst for oxidation reaction of elementary mercury

Keun-Man Park, Hyun-Seon Hong, Soo-Tae Choo\*, Jeom-In Baek<sup>1</sup>, Kwang-Chul Song<sup>1</sup>  
 Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE),  
<sup>1</sup>Power Generation Research Laboratory, Korea Electric Power Research Institute (KEPRI)  
 (stchoo@iae.re.kr\*)

#### 서론

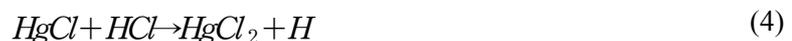
발전소에서 발생하는 수은을 저감하기 위하여 활성탄을 이용한 흡착법이 널리 적용되고 있지만, 탄중에 따라 다량의 배기가스에 비하여 원소수은 이외 산화된 상태의 수은농도가 낮기 때문에 경제성이 떨어지며 농도가 높은 물질들이 많아 효과적으로 수은을 제거하기 어려움이 있다. 특히 습식 탈황공정(FGD)의 경우 수용성인 산화수은을 제거하는데 효과적이거나 원소수은은 제거되지 않는 단점이 있다. 이러한 이유로 원소수은을 제거하기 위한 기술로 선택적 환원 반응(selective catalytic reduction; SCR)에 의한 산화촉매 혹은 산화제를 이용하는 방법이 주목받고 있다[1,2].

본 연구에서는 발전소에서 배출되는 원소수은의 산화반응을 거쳐 습식법에 의해서 제거하기 위한 연구에서 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용한 원소수은의 산화성과 함께 배기가스에 포함된 질소산화물(NOx)의 제거성능을 살펴보고자 하였다. 탈질반응은 SCR을 통해서 150 ~ 400 °C의 반응온도 조건에서 조사하였다. 본 연구로부터 NH<sub>3</sub> SCR를 이용한 탈질반응과 수은 산화반응으로 동시에 두 오염원을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 이론

선택적 촉매 환원법(SCR)은 배기가스 내에 포함된 질소산화물을 환원제와 반응시켜 무해한 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 환원시키는 반응을 이용한 배기가스 처리법으로, 탈질기술 중 가장 널리 알려져 있으며 상용화된 기술이다[3].

원소수은 산화법은 원소수은을 산화시켜 산화수은 형태로 전환시키는 방법으로 산화수은의 경우 수용성이기 때문에 제거가 용이하다. 석탄 화력발전소에서 배출되는 가스에서 수은은 대부분 HgCl<sub>2</sub>의 형태로 존재하는데 이는 Cl<sup>-</sup>이온이 원소수은의 산화에 가장 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 알려져 있다[4]. 이를 포함한 원소수은의 산화에 관련된 반응식을 다음에 나타내었다.





## 실험

실험에 사용된 1 wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 palladium nitrate 수용액으로 incipient wetness impregnation 법을 이용하여 제조하였고, 120 °C의 oven에서 12 시간동안 건조과정을 거친 후 500 °C의 furnace에서 4시간동안 calcination을 수행하였다. NO 제거 활성실험은 상압조건의 고정층 연속식 흐름반응기에서 수행하였고, 반응장치에 대한 전체공정도는 Fig. 1과 같다.

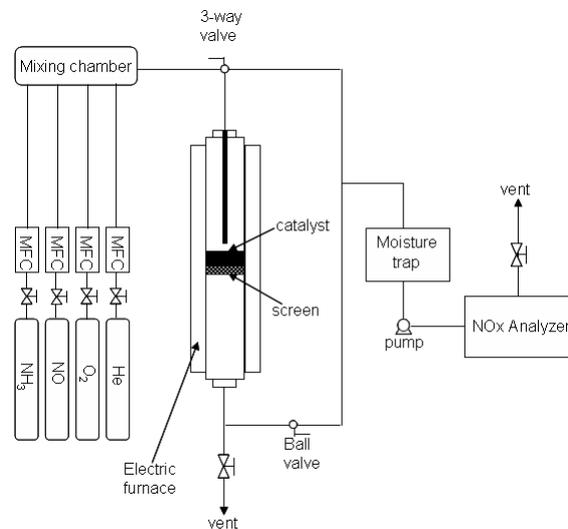


Fig. 1. Experimental apparatus for NO<sub>x</sub> removal study over oxidation catalyst of mercury.

본 시스템은 혼합가스 주입부, 반응기부, 반응가스 분석부분 등으로 크게 3부분으로 구성되어 있다. 가스실린더로부터 나온 각각의 반응가스들을 질량조절기(Mass flow controller, bronkhorst)를 이용하여 가스 주입량을 조절하였으며, 이들 가스는 혼합기를 거쳐서 반응기 상단부분으로 주입하도록 하였다. 특히, 주입되는 상온의 혼합기체가 반응기의 온도조절이 용이하도록 100 °C의 열선(heating band)을 이용하여 반응가스 배관을 예열하였다. 촉매는 내부 물질확산의 영향을 최소화하기 위해서 20 ~ 50 mesh 크기의 펠렛으로 제조하여 사용하였으며 STS 316L 망(200 mesh screen)을 반응기 중간 부분에 위치하게 하여 공간속도 조절을 하도록 하였다. 제조된 촉매는 1~4g을 장착하였다. 또한 촉매층 내부의 일정한 온도조절을 위하여 촉매층 상단부분까지 열전대(thermocouple)가 위치하도록 하였다. 반응 전후의 NO 농도는 minescence NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> analyzer(Model 42C)를 이용하여 연속적으로 분석하였다.

## 결과 및 토론

본 연구에서는 NH<sub>3</sub> SCR을 통한 질소산화물과 원소수은을 촉매산화법을 이용하여 동시에 저감하기 위한 실험을 진행하였다. Fig. 2에 세 가지 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대한 NO 제거를 위한 NH<sub>3</sub> SCR 결과를 나타내었다. Fig. 2(a)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Palladium nitrate를 wet impregnation법에 의하여 제조한 촉매에 대한 실험결과로 350 °C까지 서서히 증가하며 이

후 감소하는 경향을 보였다. Fig. 2(c)는 Strem Chem.의 0.5 wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 실험한 결과이며 300 °C에서 가장 높은 효율을 나타냈다. 탈질성능의 경우 활성물질인 Pd의 표면상태가 중요한 것을 알 수 있으며, 금속상태의 안정한 구조로 유지하는 것이 무엇보다 중요할 것으로 판단된다.

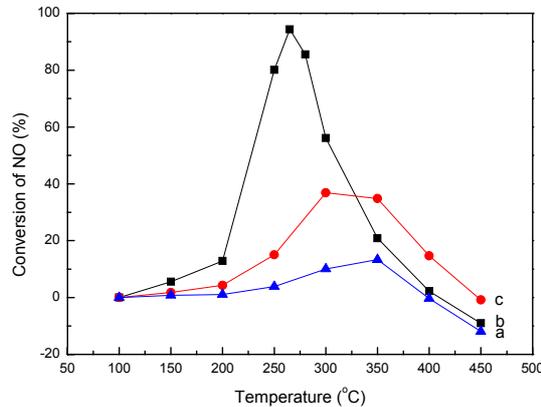


Fig. 2. NO removal activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; (a) 1 wt% impregnated catalyst, (b)after H<sub>2</sub> reduction on (a) catalyst, and (c) commercial Pd(0.5wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (Strem Chem. Co.).

귀금속 촉매가 수은 산화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 HCl의 주입량을 달리하면서 수은의 산화실험을 수행하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Comparison of mercury oxidation ratio for three catalysts

촉매	실험조건 및 원소수은 산화율(%)			
	유량 : 800 ml/min, 온도 : 150°C C <sub>0</sub> = 26.8-28.2 μg Hg/m <sup>3</sup>		유량 : 400 ml/min, 온도 : 150°C C <sub>0</sub> = 58-60 μg Hg/m <sup>3</sup>	
	HCl 10 ppm	HCl 20 ppm	HCl 10 ppm	HCl 20ppm
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
1 wt.% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	12	30	34
1 wt.% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	8	7	8
1 wt.% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	8	18	22

귀금속 촉매의 수은 산화실험에 앞서 담지체의 수은 산화에 대한 영향을 조사하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 실험을 수행하였으며 약 3%의 수은이 흡착되는 것을 확인하였고, 이로부터 담지체에 대한 수은의 산화정도는 무시할 수 있을 것을 판단된다. 이후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pd, Pt, Rh를 각각 담지한 촉매로 수은 산화 실험을 수행하였으며 800 ml/min의 유속에서 Pd가 Pt보다 높은 산화율을 나타내는 것은 반응 메카니즘에 차이가 있음을 의미하며 같은 유속에서 반응속도가 더 빠르다는 것을 암시한다. 실험결과 알루미늄에 담지된 Pd, Rh, Pt 귀금속 중 Pd와 Pt가 산화율이 우수한 것으로 나타났다.

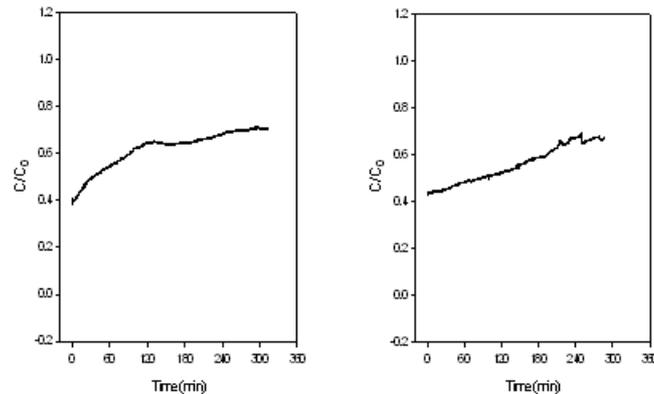


Fig. 3. Mercury oxidation characteristics over 1 wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with HCl flow rate of (a) HCl 10 ppm and (b) HCl 20 ppm.

Table 1의 결과 중 효율이 가장 높은 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상의 수은 산화율 변화추이를 Fig.3에 나타내었다. 가스의 유량은 400 ml/min이며 수은농도는 58.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 공급하였고 150 °C에서 실험을 수행하였다. 10 ppm HCl 주입시는 약 30%의 수은 산화율에서 안정화되었고 20 ppm HCl 주입에서는 34%의 수은 산화율에서 안정화되어 10 ppm보다 약간 증가된 산화율을 나타내었다.

## 결론

본 연구에 따르면 질소산화물의 경우 1 wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 환원하여 사용한 경우 약 260 °C에서 95%까지 제거되었으며 Pd금속이 안정한 상태로 유지하는 것이 반응활성에 중요한 것으로 판단되며, 원소수은 반응에서 HCl의 주입량에 따라 30에서 34%의 산화효율을 나타내었다. 이는 집진기 후단 및 FGD 전단에 위치할 경우 온도와 효율면에서 질소산화물과 원소수은의 산화의 동시 저감에 충분한 가능성을 가진다고 사료된다. 특히 황에 내성이 강한 저온 탈질 촉매가 개발된다면 효과적으로 저감할 수 있을 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. Blythe, G. M, T. R. Carey, C. F. Richardson, F. B. Meserole, R. G. Rhudy, and T. D. Brown, "Enhanced Control of Mercury by Wet Flue Gas Desulfurization Systems", Presented at the 92nd Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, St. Louis, MO, June 1999.
2. Hargrove, O. W., Jr., T. R. Carey, C. F. Richardson, R. C. Sherupa, F. B. Meserole, R. G. Rhudy, and T. D. Brown., "Factors affecting control of mercury by wet FGD." Paper presented at the EPRI/DOE/EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium. Washington DC. August 25-29, 1997.
3. Choo, S.T., Lee, Y.G., Nam, I.-S., Ham, S.W., and Lee, J.B., Appli. Catal. A, 200, 177(2000).
4. Sliger. R. N, Kramlich. J. C, Marinov. N. M, Fuel Proc. Tech., 65, 423(2000).