

PE6) SCR 촉매의 오염물질 복합 처리 특성 Multipollutant Control by SCR Catalyst

백 점 인 · 박 경 일 · 송 광 철
한국전력공사 전력연구원

1. 서 론

대용량 석탄 연소 보일러 배가스에 포함되어 있는 오염물질 배출에 대한 규제가 강화되면서 선진 외국에서는 황산화물, 질소산화물 저감과 함께 미량 유해 대기오염물질에 대한 규제를 동시에 진행하는 정책을 추진하고 있다. 미량 유해 대기 오염물질 중 수은은 그 유해성과 오염의 범위가 넓어 온난화 가스처럼 전세계적으로 공동으로 대처해야한다는 인식이 확산되고 있다. 이에 따라 기존의 오염물질 처리 설비에 수은저감을 위한 추가 설비 및 기존 설비의 수은 저감 성능 향상을 위한 연구가 진행되고 있다. 수은은 석탄 연소 과정에서 고온 영역에서는 원소수은으로 존재하다가 배가스 온도가 낮아지면서 배가스 중의 다른 가스 및 입자와 반응하여 산화수은 및 입자상 수은으로 일부 전환된다. 입자상 수은은 입자 제거장치에서 대부분 제거되며, 산화수은은 수용성이어서 습식 오염물질 처리설비에서 대부분 제거된다. 하지만 원소수은은 굴뚝으로 배출되어 생태계의 순환과정을 거쳐 인체에 전달된다. 연소 배가스에서 수은의 speciation은 수은 저감 기술 개발을 위한 자료로 매우 중요하다. 대형 석탄 연소보일러 후처리 설비에서의 질소산화물 저감설비로는 Selective Catalytic Reduction (SCR) 설비가 주로 고려되고 있는 추세이다. SCR 촉매는 질소산화물의 환원뿐만 아니라 원소수은을 산화시키는 역할도 하는 것으로 알려져 있어 이에 대한 연구가 여러 각도로 이루어지고 있다. 특히 습식탈황설비(WFGD)가 있는 발전소의 경우에는 SCR설비에서 산화된 수은이 후단의 습식탈황설비에서 제거될 수 있다는 장점이 있어 SCR과 WFGD의 혼합구성은 오염물질 복합처리 설비로서도 인정받고 있다. 국내의 대용량 석탄 연소 보일러 후단에는 대부분 습식탈황설비를 갖추고 있고 또한 향후 질소산화물 규제에 대비하여 대부분이 SCR 설비를 구비할 예정이기 때문에 SCR 촉매의 수은 산화 기능에 대한 연구는 국내에서도 매우 중요할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 국내에서 상용화를 목적으로 개발된 SCR 촉매의 수은 산화성능 및 NOx 전환율을 시행하고 실험결과를 문헌자료와 비교하였다.

2. 연구 방법

실험장치는 크게 예열장치, 가스혼합장치, 수은발생장치, SCR 반응기, 가스 측정 장치로 구성되어 있다. 여러 종류의 가스가 미리 예열되어 혼합되며, 혼합된 가스는 Pyrex 재질로 된 350°C의 반응기로 공급된다. SCR 반응기 온도인 350°C 이하에서는 혼합가스 중의 염기성인 NH₃가 산성의 가스와 반응하여 ammonium salt를 형성하므로 가열로와 열선을 이용하여 혼합가스를 전체 배관에서 350°C 이상으로 유지하였다. Ammonium salt 입자는 점성이 강하여 배관벽에 부착되기 쉽고 이 경우 수은을 흡착할 뿐만 아니라 NOx 환원 반응에 필요한 NH₃의 양을 감소시킬 수 있으므로 주의하여야 한다. 반응기 전단의 모든 배관은 예열과 부식을 최소화하기 위하여 stainless steel을 사용하였다. 반응기안에서의 고온 유속 분포를 얻기 위하여 honeycomb flow straightener를 honeycomb SCR 촉매 전에 두었다. SCR 촉매 반응기를 거친 가스는 수분이 제거된 후 가스 분석기로 공급되었다. 가로, 세로 2.2 cm, 높이 1.9 cm의 honeycomb SCR 촉매를 SCR 반응기의 촉매 단에 넣고 촉매 전처리 공정을 거친후 총 유량 400 cm³/min의 혼합가스를 공급하였다. 가스 분석기로 NOx 환원 반응이 안정화되었음을 확인하면서 원소수은 전환율을 측정하였다. 촉매의 사이즈는 데이터를 비교하기 위한 문헌자료에서 사용한 촉매사이즈와 동일한 크기이다.

실험에 사용된 석탄 연소 배가스 모사가스의 조성은 Table 1과 같다. 문헌자료에서의 모사 배가스 조건은 low Cl, low S 특징을 지니는 PRB coal 배가스 조성, low S, high Cl 또는 low Cl, high S 특징을 지니는 bituminous coal 배가스 조성을 모사한 것이다. 국내개발 상용 SCR 촉매 실험에 사용된 모사배가스 조성은 국내에서 운전중인 대용량 석탄 보일러 후단 배가스 조성을 참조하여 모사한 것이

다. 두 경우 모두 공급된 수은의 양은 실패가스에서보다 상당히 높은 수준이다.

3. 결과 및 고찰

실험결과를 Table 2에 요약하였다. 국내 개발 상용 SCR 촉매의 질소산화물 환원율은 미국의 실험자료보다 높게 나타났으나 원소수은 전환율은 더 낮게 나타났다. 국내 개발 상용 SCR 촉매의 반응초기 원소수은 산화율은 약 85%였으며 약 4시간이 경과한 후에는 65% 정도로 감소하였다. 이는 사용하지 않은 새 촉매를 실험에 이용하였기 때문에 반응초기의 촉매 활성이 반응가스에 의해 점차 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 문헌자료보다 수은산화율이 낮은 이유는 높은 space velocity가 한 가지 이유가 될 수 있다. 장기운전시 산화율이 안정될 것이나 이번 실험에서는 이를 확인하지 못하였다. 문헌자료로부터 SO₂보다는 HCl이 산화수은을 형성함에 있어 주요 인자로 작용함을 알 수 있었다. 문헌자료의 P1과P2를 비교하면 배가스 조성이 똑 같은 상태에서 단지 HCl만을 8 ppm 주입하였는데도 95% 이상의 수은 산화율을 보였다. Bituminous coal을 모사하여 실험한 B1과 B2의 결과에서도 HCl 농도가 더 높은 B1의 실험에서 더 높은 수은 산화율을 나타내었다. 미국의 현장 실험결과에서도 Cl 농도가 높은 석탄을 연소할 때 SCR 반응기에서의 수은 산화율이 높은 것으로 보고 되고 있다.

상용 SCR 촉매의 원소수은 산화 성능에 대한 이상의 실험결과로부터 SCR촉매의 원소수은 산화 여부는 확인이 되었으나 실제 석탄 연소 배가스 조건에서 SCR 설비의 장기 운전시 산화율이 어떻게 변하며, 어느 정도에서 산화율이 안정화될 것인가에 대해서는 세부적인 연구가 필요함을 알 수 있었다.

Table 1. 상용 SCR 촉매의 오염물질 복합처리 특성 실험에 사용된 모사가스 조성.

Test No.	국내 개발 SCR 촉매	SCR 촉매 P1 (Lee et al., 2003)	SCR 촉매 P2 (Lee et al., 2003)	SCR 촉매 B1 (Lee et al., 2003)	SCR 촉매 B2 (Lee et al., 2003)
HCl (ppm)	50	8	0	204	134
SO ₂ (ppm)	300	280	280	934	2891
NO _x (ppm)	200	350	350	350	350
NH ₃ (ppm)	180	315	315	315	315
CO ₂ (%)	10	15	15	15	15
O ₂ (%)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
H ₂ O (%)	7.1	5.3	5.3	5.3	5.3
Hg ⁰ (ppb)	20	19	19	19	19
Space velocity (1/hr)	4371	2609	2609	2609	2609

Table 2. 상용 SCR 촉매의 수은산화 및 NOx 전환율 실험 결과.

Test No.	국내 개발 SCR 촉매	SCR 촉매 P1 (Lee et al., 2003)	SCR 촉매 P2 (Lee et al., 2003)	SCR 촉매 B1 (Lee et al., 2003)	SCR 촉매 B2 (Lee et al., 2003)
% Hg ²⁺	63 - 85	96.7	3.5	95.9	89.9
NO _x Reduction (%)	90	87	85	87	88

참 고 문 헌

Lee, C. W., R. K. Srivasta and S. B. Ghorish (2003) "Study of Speciation of Mercury under Simulated SCR NO_x Emission Control Conditions", Paper No. 41, Combined Power Plant Air Pollution Control Mega Symposium, Washington D.C.