

상용 SCR 촉매상에서 화력발전소 배기가스 중 원소수은의 산화반응연구

Investigation of Elemental Mercury Oxidation on Commercial SCR Catalysts in Flue Gas of Fossil Fired Power Plant

이 승 민* · 이 정 빈

한국전력 전력연구원

(2009년 7월 26일 접수, 2010년 4월 30일 수정, 2010년 6월 9일 채택)

Seung-min Lee* and Jung-bin Lee

KEPCO Research Institute

(Received 26 July 2009, revised 30 April 2010, accepted 9 June 2010)

Abstract

For the purpose of evaluating to remove elemental mercury using SCR (Selective Catalytic Reduction) catalysts, the result of the concentration variation of elemental mercury in lab experiment and field measurement was compared.

The effect of the elemental mercury oxidation on commercial catalysts was studied in simulated gas. Three species of SCR catalyst, V_2O_5 - TiO_2 type, were selected. The elemental mercury reduced 30% without HCl gas in SCR operating condition. But the width of reduction increased 60% at 20 ppm HCl gas.

According to the result of field measurement, reduction rate of elemental mercury at SCR outlet showed 60%. The total mercury concentration decreased about 20%. The results were similar to the lab test.

The results of chemical analysis of test sample showed increase of mercury concentration but surface change was not observed.

Key words : SCR, Mercury, HCl, Oxidation rate, Commercial catalysts

1. 서 론

석탄을 연소하는 보일러의 배기가스에서 배출되는 수은 중 용해성이 낮고, 높은 휘발성 등의 특성으로 처리가 어려운 원소수은은 적절하게 관리되어야 한다. 수은의 처리기술은 미국 등 선진국을 중심으로

다양하게 연구되고 있고 활성탄 등을 이용한 흡착기술이 대표적이다 (Galbreath and Zygarrlicke, 2000).

국내에는 석탄(주로 유연탄)을 주로 수입에 의존하며 최근에는 전 세계적으로 유연탄의 소비량이 급증하면서 품귀현상을 빚고 있고 가격이 급등하여 국내수급에 많은 애로를 낳고 있다. 또한 수입되는 석탄의 산지가 다양해지고 석탄품위가 저하되는 경향을 보이고 있으며 유해 미량물질이 증가하고 있어 이에 대한 우려가 매우 높아지고 있다.

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-865-7668, E-mail : leesm@kepri.re.kr

Table 1. The characteristics of commercial SCR catalysts.

	Fresh	Aging 1	Aging 2
Geometry of element	25 × 25 × 35	25 × 25 × 35	25 × 25 × 35
Number of cells	3 × 3	3 × 3	3 × 3
Pitch (mm)	6.5 ~ 6.9	6.5 ~ 6.9	6.5 ~ 6.9
Wall thickness (mm)	0.80 ~ 0.83	0.80 ~ 0.83	0.80 ~ 0.83
Specific surface area (m ² /m ³)	500 ~ 520	500 ~ 520	500 ~ 520
Void fraction	0.755	0.755	0.755
Power plant	Coal	Coal	Coal
Operating time	Fresh	28,800 hr	36,000 hr
Chemical composition (%)	V	0.48	0.49
	W	6.73	6.64
	Hg	ND*	ND

*ND: Non Detectable

국내 발전보일러에서 배출되는 수은은 원소수은, 산화수은 그리고 입자상수은이 대부분이며 산화수은은 용해성이 높으므로 발전소에 설치되어 있는 배연탈황설비(FGD) 등에 의한 제거가 용이하고 입자상수은은 전기집진기(EP)에서 효과적으로 제거가 가능하다. 그러므로 제거가 어려운 원소수은을 산화수은이나 입자상수은으로 전환하면 기존의 발전소에서 특별한 장치 없이 원소수은을 효과적으로 제거할 수 있다(Zhung *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2006).

원소수은은 배연탈황설비(SCR)에서 산화되어 석탄회에 흡착되는 등의 과정을 거쳐 후단의 전기집진기와 배연탈황설비에서 포집되어 제거된다. SCR에서는 원소수은을 산화시키는 능력이 있으나 설비의 운전조건에 따라 제약을 받는다. SCR 촉매에 의한 수은의 산화능력은 암모니아가 주입되면 떨어지는 것으로 알려져 있고 아역청탄보다 역청탄 연소가스에서 SCR 촉매에 의한 수은산화속도가 느리며 온도가 올라가거나 가스속도가 크게 되고 NO_x의 환원율이 높아지면 산화능력은 제한되고(Eswaran and Stenger, 2005) 배기가스 중의 할로젠가스(HCl)의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 원소수은은 보일러의 연소에서 산소에 의한 산화는 제한적이고 SCR 등 산화촉매에서 산화제(할로젠가스)를 이용하여 산화반응을 유도해야 한다(Eswaran and Stenger, 2008).

그러나 기존 SCR 촉매는 NO_x의 제거율 등에 주로 관심을 갖고 연구되었으며 수은에 대한 연구는 미미하며 특히 발전소 현장설비와 연계해서 실측한 경우는 찾아보기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 현재 발전소에서 사용되는 상용 SCR 촉매인 500 MW급

석탄화력발전소용 Vanadate-Titania-Tungsten oxide에 의한 원소수은의 산화를 실험실적 방법을 통해 고찰하였고 실제 현장에서 실측을 통하여 비교 분석하였다. SCR 촉매를 이용한 원소수은의 산화는 발전소 배기가스에 포함되어 있는 할로젠가스인 염화수소가스를 선정하여 실험하였다.

2. 실험방법

2.1 실험촉매

실험에 사용한 촉매는 국내 석탄화력 발전소에서 상용으로 이용되는 Vanadia-Titania-Tungsten oxide 형태이며 TiO₂가 주성분이고 Vanadium이 약 0.5% 함유된 high dust 석탄용으로 제조된 것으로 실험촉매 및 사용촉매 2종(28,000시간, 36,000시간 운전)을 사용하였다(표 1).

본 연구에서는 SCR honeycomb 촉매의 사용에 따른 촉매 표면의 변화를 알아보기 위하여 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS)를 장착하고 있는 주사전자현미경(SEM: JEOL사, Model JSM-6300)을 이용하여 실험촉매의 표면을 비교 관찰하였다. 실험촉매의 수은과 바나듐 등 화학성분은 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS: Thermo Elemental사, Model X-7)를 이용하여 분석하였다.

2.2 실험장치 및 방법

모사가스를 이용한 실험에서 원소수은의 SCR 촉매에 대한 반응성은 산화성 물질의 존재여부와 NO_x

환원제인 암모니아의 주입여부에 따라 상이한 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 발전소 배연탈질설비의 현장조건과 유사한 가스조성을 이용하여 석탄용 SCR 상용 촉매의 원소수은에 대한 반응특성을 관찰하였다.

모사가스는 혼합 탱크에서 혼합된 후 반응기로 유입된다. 반응기는 연속 흐름형 하니컴 석영반응기를 사용하였다. 반응기에는 25 mm × 25 mm × 35 mm 크기의 하니컴 촉매를 장착할 수 있다. 전기로를 이용하여 반응온도를 실험조건에 맞게 조절하여 일정한 온도로 유지할 수 있으며, 반응기 촉매층에 thermocouple을 설치하여 반응온도를 측정할 수 있다.

Table 2. Experimental condition for mercury oxidation.

Items		Condition
Catalysts		Commercial SCR catalysts
Mercury concentration		50 µg/m ³
Reaction temp.		350°C
Flue gas flow		2.0 L/min
Simulated gas	Balance	N ₂ (99.999%)
	CO ₂	15%
	O ₂	5%
	NO	100 ppm
	SO ₂	400 ppm
	NH ₃	100 ppm
	HCl	0~20 ppm

실험온도는 현재 발전소의 SCR 운전조건과 동일한 350°C로 설정하였고 실험에 사용된 가스는 N₂를 기준가스로 O₂, CO₂, NO, NH₃, SO₂를 현장과 유사한 농도로 주입되도록 하였고 촉매반응기에 유입되는 가스유로는 110°C 이상으로 가열하여 온도저하에 따른 흡착을 방지하도록 하였다. NO_x 농도는 100 ppm으로 설정하였으며 암모니아 환원제의 농도도 100 ppm에서 설정하였다. 원소수은(Hg⁰)은 VICI사의 원소수은 발생장치를 이용하여 permeation tube내의 원소수은이 50°C에서 50 µg/m³을 일정하게 배출되도록 조절하였다(표 2). 암모니아가스는 별도로 주입하여 촉매반응기 내부에서 혼합되도록 하였고 그 이외의 가스는 전단에서 혼합하여 반응기로 유입되도록 하였다. 공간속도는 석탄화력 발전소의 현장조건과 유사한 5,500 hr⁻¹을 유지하였다. 반응기내에서 촉매반응 전·후의 원소수은의 함량 변화는 중별원소수은 분석기(DM-6B, Nippon Instrument)로 측정하였고 반응 후 가스는 카본필터를 거친 후 배출되도록 하였다(그림 1).

2. 3 현장측정 및 방법

국내는 화석연료의 수입원이 다양하여 도입되는 석탄의 품질이 일정하지 않아 수은의 함량을 정확히 예측하기는 어려우나 발전소 SCR전단에서 발생하는 수은농도를 예측하기 위하여 현재 발전소에서 사용

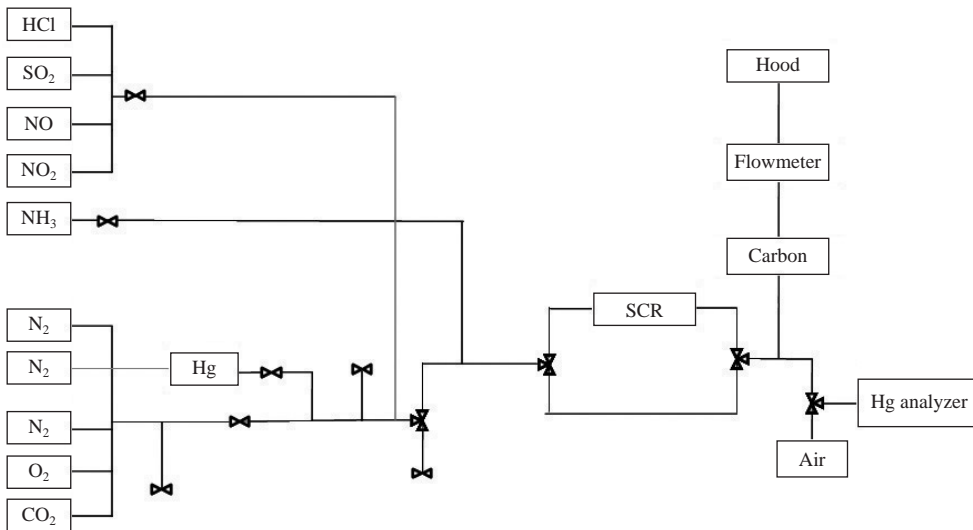


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for mercury oxidation.

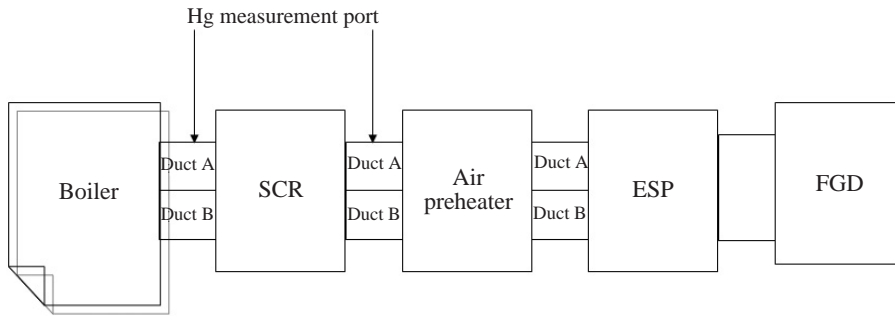


Fig. 2. Mercury measurement point in power plant.

중인 석탄 20종을 수은분석기와 ICP-MS를 이용하여 정량한 후 평균적인 수은의 함량을 구하고 실제 발전소에서 배출되는 양을 추정하였으며 실측을 통하여 비교분석하였다.

유연탄을 연료로 사용하는 화력발전소의 연소 후 배기가스 중의 수은의 종류와 SCR과 반응한 전후의 변화량을 현장실측으로 알아보았다(그림 2).

발전소 SCR 출구에서 수은의 분석은 대기오염공정시험방법의 제3장 2절 27항을 근거로 하였다. US EPA Ontario-Hydro Method를 참조하여 발전소 SCR 출구 배기가스에서 수은 중 산화수은(Hg^{2+})과 원소수은(Hg^0)을 분리하여 측정하였고, EPA Method 7471A를 참조하여 입상수은 농도를 측정하여 총수은을 계산하였다. 발전소에서는 NO_x 의 배출허용기준을 만족하는 범위에서 SCR을 운전하기 위해 암모니아량을 조절하여 NO_x 를 환원하고 있고 현재 SCR 운전조건은 NO_x 의 환원율을 약 50~60%로 맞추어 암모니아를 주입하고 있다. 또한 배기가스 중 산성가스인 HCl의 농도는 석탄의 종류에 따라 상이하나 국내 수입탄이 아역청탄으로 석탄내 염소의 함유량이 적고 연소되어 배기가스 중에 포함된 양도 10 ppm 이하로 추정된다.

수은의 실측대상은 500 MW급 석탄화력발전소로 배기가스 유량이 시간당 $1,753,000 m^3$ 이고 NO_x 의 SCR 입구농도가 150 ppm, SO_2 농도가 400 ppm이며 암모니아 주입농도가 시간당 약 100 kg, 탈질율은 약 50% 이상이다(표 3).

석탄화력보일러의 배기가스는 보일러에서 연소되어 열교환용 보일러튜브를 거치고 배출되어 배연탈질설비와 공기에 열기, 전기집진기와 배연탈황설비를

Table 3. Flue gas condition of SCR facility in power plant.

Items	Condition
Flue gas	1,753,000 m^3/hr
NO_x (dry, vppm)	150 ppm
SO_2 (dry, vppm)	400 ppm
O_2 (dry, v%)	3.1%
H_2O (wet, v%)	7.9%
CO_2 (dry, v%)	14.39%
Dust (mg/m^3)	15.9
Reaction temp ($^{\circ}C$)	350
Ammonia	100 kg/hr

거쳐 최종적으로 연돌로 배출된다.

수은의 측정위치는 석탄연소 보일러의 출구측인 절탄기(Economizer) 후단에서 SCR로 가는 유로에서 배기가스의 흐름을 균일하게 하는 Guide vane 뒤쪽 시료 채취구(SCR 전단)와 촉매층을 지난 SCR 후단부의 시료 채취구로 선정하였고 본 위치에서 SCR 전후 수은의 함량을 측정하였다. 측정위치의 온도는 $350^{\circ}C$ 전후이고 탈질반응설비는 발전호기당 2개의 반응기로 되어있고 반응기당 약 $290 m^3$ 의 SCR촉매가 2단으로 충전되어 있다. 측정 설비의 촉매 운전시간은 약 2년간 12,500시간이 경과되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실험에서 촉매의 원소수은 반응특성

촉매반응기에 암모니아를 NO 제거율 100%에 해당 하는 양을 주입하면서 시료(SCR 신·구촉매)를 통과한 원소수은의 반응시간에 따른 함량변화를 관찰 하였고 동일한 촉매에 산화용 가스(HCl)를 주입하

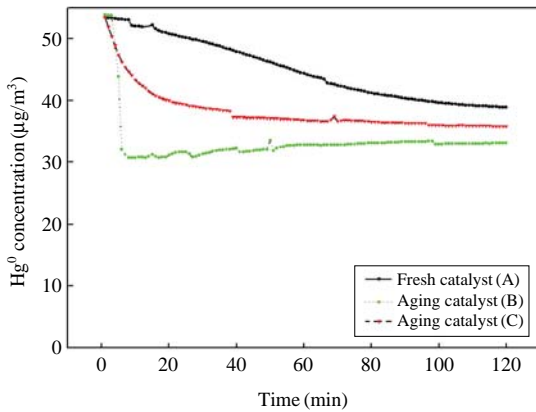


Fig. 3. The variation of Hg⁰ concentration without HCl in SCR condition.

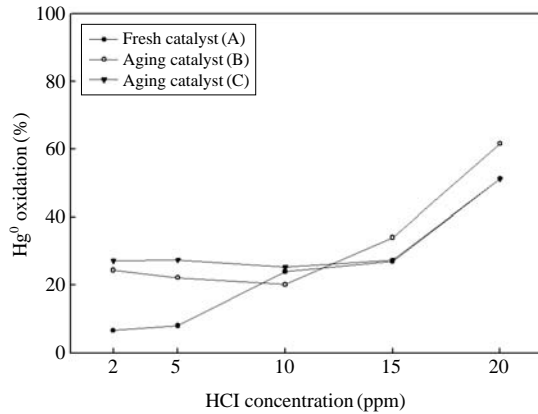


Fig. 4. The oxidation ratio of Hg⁰ with HCl in SCR condition.

면서 원소수은의 산화정도를 관찰하였다. 원소수은은 실험장치의 by-pass 라인을 이용하여 일정농도(50 µg/m³)로 유지됨을 확인하고 350°C로 조절된 촉매 반응기에 흘려 보냈다.

실험결과를 보면 원소수은은 산화용 가스(HCl)가 없는 조건에서 초기농도는 감소하나 시간이 경과하면 상승하여 초기농도로 복귀하려는 현상을 관찰할 수 있었고 시료촉매에 의한 원소수은의 감량은 30% 이내이고 신촉매보다 사용촉매에서 감량이 높은 것을 확인할 수 있었다(그림 3).

또한 그림 4에서 염화수소가스를 주입하면 10 ppm 이상에서 산화율이 증가하였고 20 ppm에서 최대 60%까지 증가하였다(Niksa and Fujiwara, 2005).

산화용 가스를 이용한 실험에서도 신촉매보다 사용촉매가 다소 높은 것을 확인할 수 있었다. 실험 후 시료촉매의 표면형상 및 성분함량을 분석한 결과 표면형상에서는 변화를 관찰할 수 없으나 표면성분에서 황함량은 사용촉매가 많았다. 황함량이 많은 것은 발전소에서 탈질설비에 주입되는 암모니아가스와 보일러 배기가스 중의 황산화물이 탈질촉매의 표면에 축적된 결과이다(그림 5, 6).

상기결과에서 산화가스가 없는 상태에서는 원소수은이 촉매에 흡착이 되고 산화가스가 있는 상태에서는 촉매내부의 기공에서 산화반응이 일어나는 것으로 예상되며 신촉매 보다 사용촉매가 원소수은의 흡착과 산화율이 높은 것은 발전소 보일러의 배기가스에서 촉매에 축적된 황산화물과 관련이 있는 것으로

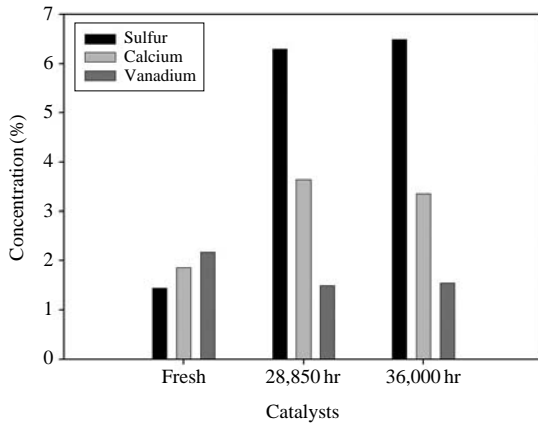
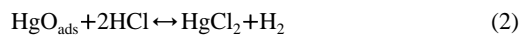
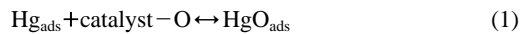
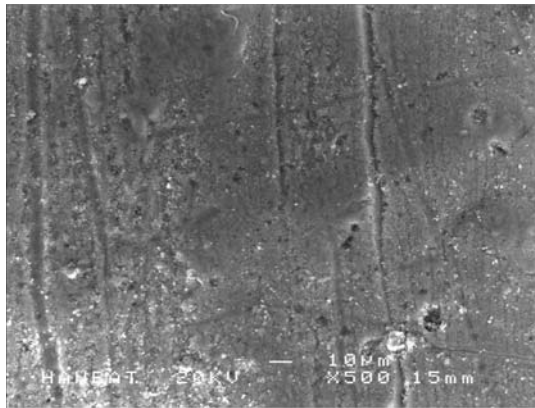


Fig. 5. EDX analysis result of test catalysts.

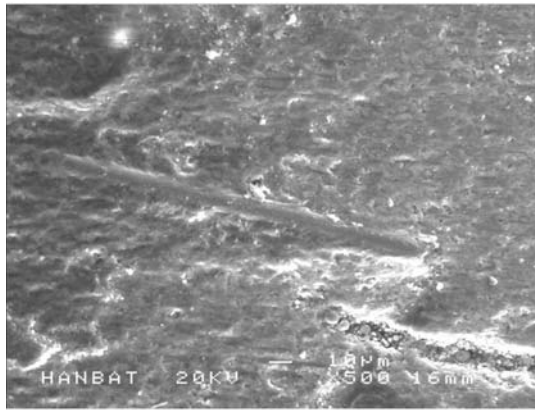
추측되나 정확한 메커니즘은 본 연구에서 규명하기 어려웠다. 또한 ICP-MS의 분석결과를 보면 수은함량이 소량 증가함을 알 수 있는데(그림 7) 이는 촉매에서 원소수은이 반응과 동시에 일부분 흡착되는 것으로 예상할 수 있다.

SCR 촉매상에서 원소수은의 산화반응은 촉매표면의 V₂O₅에서 원소수은이 HgO로 흡착되고 산화제(HCl)와 반응하여 염화수은이 생성되는 것으로 예측할 수 있다(Straube *et al.*, 2008).

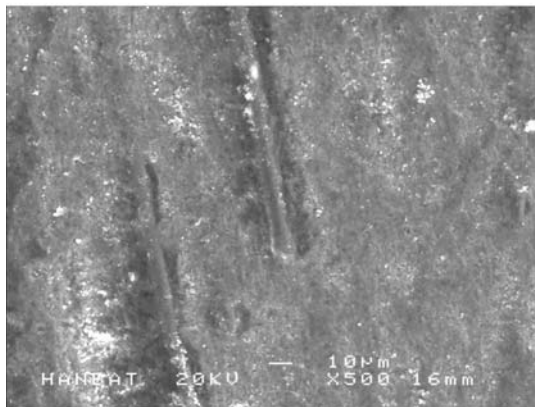




Fresh



Aging (28,850 hr)



Aging (36,000 hr)

Fig. 6. SEM images of fresh and aging catalysts (×500).

본 실험에서는 산화가스(HCl)에 의한 원소수은의 산화만을 관찰하였으나 HCl이 20ppm 이상 고농도

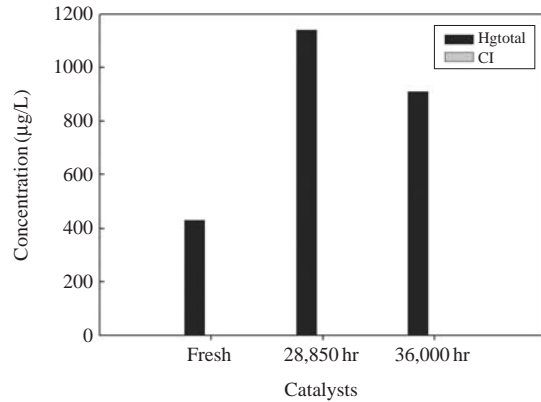


Fig. 7. ICP MS analysis of fresh and aging catalysts.

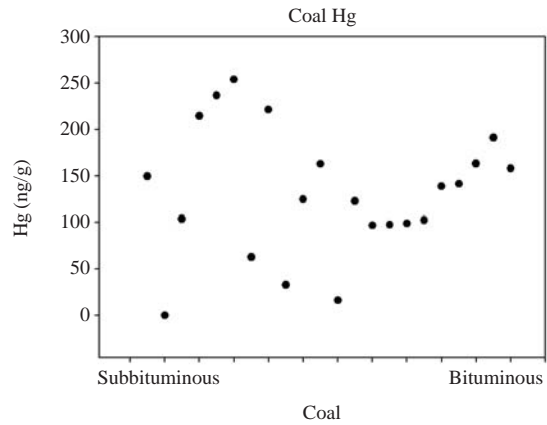


Fig. 8. The total mercury concentration in coal.

로 실제 주입되면 설비에서 부식현상이 증가할 수 있고 SCR의 원래목적인 탈질반응에 사용되는 암모니아와 경쟁반응을 일으켜 탈질반응에 영향을 줄 수도 있을 것으로 예상된다.

3.2 발전소현장에서 수은함량변화 측정

3.2.1 탄종별 수은함량 측정

보일러에 사용되는 석탄은 인도네시아 및 중국에서 수입된 탄종을 혼탄하여 시간당 약 270톤 사용하여 배기가스량이 시간당 1,753,000 m³가 발생하고 있다. 석탄 중 황의 함량은 0.3~0.8%로 저유황탄을 사용하고 염소의 양은 적은 아역청탄을 주로 사용한다.

국내에서 생산되는 유연탄이 없고 주로 수입에 의

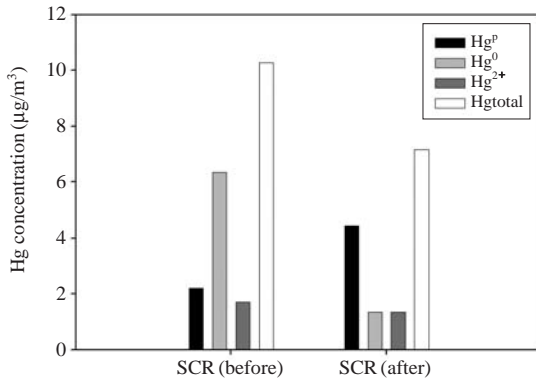


Fig. 9. The field measurement result of mercury concentration in SCR (A).

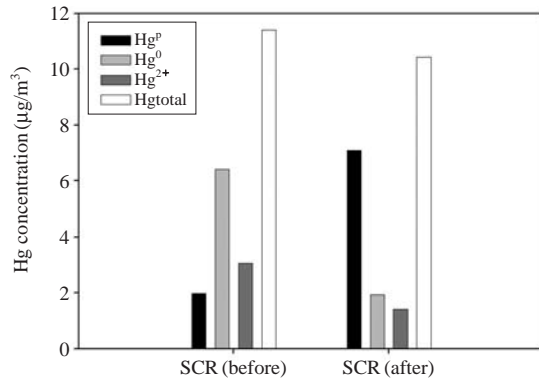


Fig. 10. The field measurement result of mercury concentration in SCR (B).

존하고 있으며 사용되는 20여 종의 수은함유량을 측정된 결과 평균 100~150 µg/kg (그림 8)으로 연소시 배기가스 중 발생하는 수은의 함량(Hg_{conc})이 약 15~25 µg/m³으로 예측되었으며(식 3) 탄종별 상관성은 관찰할 수 없었다(Yudovich and Ketis, 2006).

$$Hg_{conc} = \frac{W_{coal} \times Hg_{coal}}{V_{fluegas}} \quad (3)$$

W_{coal} (석탄사용량): 270,000 kg/hr
 Hg_{coal} (석탄 중 수은함량): 100~150 µg/kg
 V_{fluegas} (배기가스량): 1,753,000 m³/hr

3.2.2 배기가스 중 수은변화 측정

500 MW급 석탄화력발전소 2기의 배기가스 중의 수은을 US EPA Ontario Hydro Method를 사용하여 측정하였다. 2곳의 보일러에서 배출되는 총 수은은 약 10 µg/m³이며 원소수은이 50% 이상을 차지하고 입자상수은과 산화수은이 비슷한 비율로 측정된다. 석탄 중 수은의 함량으로 예측한 결과와 실측치가 다소 차이가 나는 것은 혼소(여러종의 석탄을 섞어서 연소)하면서 수은의 함량이 적은 탄이 많이 사용된 결과로 추측된다.

2기의 측정결과에서 보일러 연소 중 발생된 수은은 원소수은 > 입자상수은 ≈ 산화수은의 경향을 보이고 있고 SCR설비를 거치면서 원소수은이 줄어들고 입자상수은이 늘어나는 경향이 나타났다(Yang and Pan, 2007; Eswaran and Stenger, 2005).

유연탄연소에서 800°C 이상 연소 후 발생하는 수

은은 원소수은이 50~70%로서 본 실측과 유사하고 SCR과 반응후의 원소수은은 약 60% 감소하고 총수은의 양 또한 20% 내외로 감소하였다(그림 9, 10). 상기의 결과로 발전소 SCR 전·후 실측에서 원소수은의 거동이 3.1에서의 산화가스(HCl)에 의한 원소수은의 산화실험 결과(그림 4)와 유사함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 발전소에서 사용중인 상용촉매 3종(신촉매 및 사용촉매 2종)을 SCR 운전조건에서 실험실적 원소수은의 측정결과와 현장실측결과를 비교 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었고 이를 통하여 상용촉매를 이용한 원소수은의 산화·제거 가능성을 알 수 있었다.

1) 모사가스를 이용한 상용촉매의 원소수은반응특성은 산화제를 추가 주입하지 않으면 약 30% 미만의 저감율을 보이고 산화제인 염화수소가스가 20 ppm에서 원소수은의 산화율은 최대 60%까지 증가하였다. 그러므로 상용 SCR 촉매를 이용한 원소수은의 제거에는 산화제가 필요하다.

2) 현장실측에서 SCR전후의 총 수은(입자상, 원소수은, 2가수은의 합)은 20%정도 감소하였고 원소수은은 60% 이상 제거됨을 알 수 있었다. 이는 SCR설비 운전을 위해 주입되는 암모니아의 함량이 일정하지 않음을 감안하면 모사장치를 이용한 실험과 유사

하였다.

3) 실험촉매의 표면성분 분석 결과, S 성분이 피독 촉매에서 증가하였으며 상대적으로 V 성분은 약간 감소하였다. S 성분은 실험용 가스인 암모니아와 황 산화물이 촉매에 축적되어 나타난다. 또한 수은의 함량이 미량 증가하는 것으로 보아 산화된 수은의 일부가 촉매에 흡착되는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- Eswaran, S. and H.G. Stenger (2005) Understanding mercury conversion in selective catalytic reduction (SCR) catalysts, *Energy & Fuels*, 19, 2328-2334.
- Eswaran, S. and H.G. Stenger (2008) Effect of halogens on mercury conversion in SCR catalysts, *Fuel Processing Technology*, 89, 1153-1159.
- Galbreath, K.C. and C.J. Zygarlicke (2000) Mercury transformation in coal combustion flue gas, *Fuel Processing Technology*, 65-66, 289-310.
- Lee, C.W., R.K. Srivastava, S.B. Ghorishi, J. Karwowski, T.W. Hastings, and J.C. Hirschi (2006) Pilot scale study on the effect of selective catalytic reduction catalyst on mercury speciation in Illinois and powder river basin coal combustion flue gas, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 643-649.
- Niksa, S. and N. Fujiwara (2005) A predictive mechanism for mercury oxidation on SCR catalysts under coal-derived flue gas, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 55, 1866-1875.
- Straube, S., T. Hahn, and H. Koesera (2008) Adsorption and oxidation of mercury in tail-end SCR-DeNOx plants-Bench scale investigations and speciation experiments, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 286-295.
- Yang, H. and W. Pan (2007) Transformation of mercury speciation through the SCR system in power plant, *J. Environmental Sciences*, 19, 181-184.
- Yudovich, Y.E. and M.P. Ketis (2006) Chlorine in coal, *Int. J. Coal Geology*, 67, 127-144.
- Zhung, Y., J. Laumb, R. Liggett, M. Holmes, and J. Pavlish (2007) Impact of acid gases on mercury oxidation across SCR catalyst, *Fuel Processing Technology*, 88, 929-934.