

V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 계 SCR 촉매의 가스상 원소수은 산화 활성

홍현조, 함성원*

경일대학교 화학공학과

712-701 경북 경산시 하양읍 가마실길 50

(2011년 10월 30일 접수; 2011년 11월 10일 채택)

Activity of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -based SCR Catalyst for the Oxidation of Gas-phase Elemental Mercury

Hyun-Jo Hong, and Sung-Won Ham*

Department of Chemical Engineering, Kyungil University 50 Gamasil, Hayang, Gyeongsan, Korea

(Received for review October 30, 2011; Accepted November 10, 2011)

요 약

가스상 원소수은의 산화수은으로의 산화에 대한 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 계 SCR 촉매의 활성이 조사되었다. 상용 SCR 촉매의 경우 원소수은 산화반응에 산화제로 작용하는 HCl의 존재 및 반응조건에 상관없이 반응 후의 모든 촉매에서 수은성분이 검출되지 않았다. 이는 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 계 SCR 촉매에서 HCl에 의한 원소수은의 산화는 수은이 촉매표면에 거의 흡착되지 않는 Eley-Rideal mechanism에 의해 진행되는 것을 나타내는 결과이다. V_2O_5 함량에 따라 수은 산화활성이 크게 증가되는 것으로부터 V_2O_5 가 수은산화 반응에 주된 활성점임을 확인할 수 있었다. 그러나 V_2O_5 함량에 따라 TOF는 감소하는데 이는 촉매 표면에 존재하는 V_2O_5 의 구조에 따라 수은산화 활성에 차이가 있다는 것을 의미한다. 동일한 반응온도와 HCl 농도에서 산화 조건에 비해 SCR 조건에서 원소수은의 산화활성은 크게 낮은 것으로 나타났다.

주제어 : SCR 촉매, 수은산화, Eley-Rideal 반응기구, Turnover frequency

Abstract : Catalytic activity of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -based SCR catalyst was examined for the oxidation of gas-phase elemental mercury to oxidized mercury. Mercury species was not detected on the commercial SCR catalyst after the oxidation reaction of elemental mercury, regardless of the presence of HCl acting as oxidant and the reaction conditions. This suggests that elemental mercury oxidation by HCl could occur via a Eley-Rideal mechanism with gas phase or weakly-bound mercury on the surface of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR catalyst. The activity for mercury oxidation was significantly increased with the increase of V_2O_5 loading, which indicates that V_2O_5 is the active site. However, turnover frequency for mercury oxidation was decreased with the increase of V_2O_5 loading, indicating the activity for mercury oxidation was strongly dependent on the surface structure of vanadia species. The activity for oxidation of elemental mercury under SCR condition was much less than that under oxidation condition at the same HCl concentration and reaction temperature.

Keywords : SCR catalyst, Mercury oxidation, Eley-Rideal mechanism, Turnover frequency

1. 서 론

수은화합물은 흡입하거나 먹이사슬을 통해 체내에 축적되면 신장장애, 중추신경 장애 등 신경계통에 치명적인 영향을 미치기 때문에 생태계 전반에 위대한 전 지구적오염물질로 규정되고 있다[1-3]. 석탄화력발전소가 가장 큰 인위적인 수은 오염원으로 평가되고 있다[1]. 석탄화력발전소와 같이 석탄을 사용하는 연소공정에서 석탄에 함유된 중금속 중 휘발성이 큰 수은은

1200~1400 °C의 고온의 연소과정에서 주로 가스상 원소수은의 형태로 전환된 후 연소 배기가스에 함유되어 대기 중으로 배출된다. 가스상 원소수은을 함유한 배기가스의 온도가 보일러 후단을 거치면서 낮아지면 석탄 연소에 의해 배출된 다른 가스 성분 및 입자상 물질과 반응하여 원소수은의 일부가 산화수은(예: $HgCl_2$, HgO , $HgSO_4$ 등)과 입자상 수은으로 종 분화된다. 따라서, 석탄화력발전소의 배기가스에는 일반적으로 원소수은(Hg^0), $HgCl_2$ 와 같은 산화수은(Hg^{2+}) 및 입자에 부착된 수은($Hg(p)$)의 세가지 형태의 수은이 존재하는 것으로 알려져 있다[4]. 원소수은과 산화수은의 비율은 석탄 중 수은의 함량과 산화수은 형성에 결정적인 영향을 미치는 염소와 같은 화학성분

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swham@kiu.ac.kr

의 양, 그리고 연소 조건 등 여러 가지 요인에 의해 변화된다[1].

석탄 연소에 의해 발생하는 수은을 제거하기 위한 기술은 수은의 종별 특성과 밀접한 관계가 있다. 입자상 수은의 대부분은 전기집진기나 백필터와 같은 입자제거장치에서 제거된다. 산화수은은 물에 대한 용해도가 크기 때문에 습식탈황설비에서 쉽게 제거된다. 그러나 가스상 원소수는 낮은 온도에서도 휘발성이 크고 비수용성이어서 기존의 대기오염방지설비에서 제거가 어려우며 이를 제거하기 위한 기술을 특별히 적용하지 않으면 대부분이 대기중으로 배출되어 환경문제가 발생한다. 따라서, 원소수는 산화공정과 습식탈황공정을 결합하여 원소수를 산화수은으로 산화시킨 후 습식탈황공정에서 제거시키는 방법이 수은제거기술로 활발히 검토되고 있다[5]. 원소수는 산화기술로는 SCR (Selective Catalytic Reduction) 촉매를 이용하는 방법, 별도의 산화촉매 적용 및 코로나방전 기술들이 활발히 개발되고 있다[6-10].

원소수를 산화시킬 수 있는 촉매를 이용하면 수은 제거에 기존의 습식탈황공정을 이용할 수 있는 큰 장점을 갖게 된다. 현재 V₂O₅-WO₃/TiO₂계 SCR 촉매[11-13], 탄소계 촉매[14-16] 및 금속 및 금속산화물계 촉매[17,18]가 수은 산화촉매로 활발히 연구되고 있다. 촉매를 사용하는 SCR 기술은 질소산화물 제거에 가장 널리 상업화된 기술이지만 질소산화물 제거 외에도 원소수를 산화수은으로 전환시키는 기능도 보고되고 있다[12,13]. SCR 촉매가 충분한 수은 산화능을 갖게 되면 SCR 공정을 거치면서 원소수가 산화수은으로 전환되고 이는 후단의 습식탈황설비에서 제거될 수 있기 때문에 석탄화력발전소에서 발생하는 수은 제거기술로 매우 큰 장점을 갖는다. 더구나 석탄화력발전소에는 대기오염물질인 질소산화물과 황산화물을 제거하기 위해 SCR공정과 습식탈황공정이 전형적인 대기오염방지설비로 구성되어 설치되어 있기 때문에 별도로 수은산화물 제거 공정을 설치하지 않고 기존의 공정에서 수은을 제거할 수 있는 큰 장점이 있다.

다양한 HCl과 NO 농도, NH₃/NO 몰비, 반응온도 및 석탄종류 등의 조건하에서 실험실적 규모, pilot plant 규모 및 실규모에서 SCR 촉매의 수은제거 활성이 보고되고 있다[11-13]. SCR 촉매상에서 HCl에 의해 원소수가 산화되는 과정에 대해서 두가지 메커니즘이 보고되고 있다. 즉, 촉매표면에 흡착된 HCl과 가스상 또는 약하게 흡착된 수은 사이의 반응으로 수은 산화반응이 진행된다는 Eley-Rideal 메커니즘과[12,19] 인접한 활성점에 각각 흡착된 HCl과 수은의 반응에 의해 수은 산화반응이 진행된다는 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘이[20,21] 보고되고 있어 아직 SCR 촉매상에서 원소수는 산화반응 메커니즘에 대해서는 논란이 있다. 그러나 반응메커니즘에 상관없이 SCR공정에서 NH₃가 HCl에 의한 수은산화반응을 억제한다는 일관적인 결과가 보고되고 있다[11,19-23]. 또한 NH₃가 HCl과 함께 있을 경우 NH₃/NO 몰비가 증가할수록(NH₃ 농도가 증가할수록) 수은산화 활성이 감소하게 되는데 이는 NH₃가 HCl 보다 촉매표면에 우선적으로 흡착하여 HCl에 의한 수은산화를 억제하기 때문으로 보고된 바가 있다[23].

상용 SCR 촉매로 가장 널리 사용되고 있는 V₂O₅-WO₃/TiO₂

계 촉매의 HCl에 의한 원소수는 산화 활성을 파악하고 반응 메커니즘을 이해하는 것은 원소수는 산화촉매 개발에 있어 기술적, 상업적으로 중요한 의미를 갖는다. 따라서, 본 연구에서는 HCl의 존재 유무 및 반응가스 조성에 따라 수은이 상용 SCR 촉매에 흡착되는 특성을 파악하여 원소수는 산화반응 메커니즘을 이해하려고 하였다. 또한 반응가스 조성에 따라 설정된 산화반응 조건과 SCR반응 조건에서 V₂O₅ 담지량, 반응온도에 따른 원소수는 산화활성을 조사하여 원소수는 산화반응에서 V₂O₅-WO₃/TiO₂계 촉매의 반응 활성점을 규명하였다.

2. 촉매조제 및 실험방법

2.1. 촉매조제

V₂O₅/TiO₂ 촉매는 TiO₂(상품명 MC90, Ishihara Co., USA)를 담지체로 하여 다음과 같은 전형적인 impregnation 방법에 의해 제조하였다. V₂O₅의 전구체인 ammonium metavanadate (NH₄VO₃)를 증류수에 녹이고 이때 ammonium metavanadate의 용해를 촉진시키기 위해 oxalic acid (H₂C₂O₄ · 2H₂O)를 함께 녹였다. 이렇게 제조된 수용액과 TiO₂를 회전 진공증발기에 넣고 온도 65 °C, 압력 600 mmHg, 60 rpm의 조건에서 물이 완전히 증발될 때까지 가동하여 V₂O₅ 전구체를 TiO₂에 담지시켰다. V₂O₅ 전구체가 담지된 시료를 항온건조기에 넣어 120 °C에서 1일간 충분히 건조하였다. 건조가 완료된 시료를 500 °C의 muffle furnace에서 2시간 소성하여 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 제조하였으며 V₂O₅의 담지량은 담지과정에서 전구체의 농도를 조절해 변화시켰다. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매도 전술한 impregnation 방법에 의해 제조하였으며 약 10 wt%의 WO₃가 미리 담지된 TiO₂(상품명 TRONOX[®] A-DW-1, Kerr-McGee Pigments)에 전술한 과정과 방법에 의해 V₂O₅를 담지시켜 제조하였다.

상용 SCR 촉매는 석탄화력발전소에 적용되는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 계 하니컴 촉매를 파쇄하여 사용하였다. Table 1에는 본 연구를 위해 제조된 V₂O₅/TiO₂ 계 촉매, V₂O₅-WO₃/TiO₂ 계 촉매 및 상용 SCR 촉매의 조성과 BET 비표면적을 정리하였다.

Table 1. Chemical compositions and BET surface area of commercial and prepared SCR catalysts employed in this study

Catalysts		Content (wt%)		BET surface area (m ² /g)
		V ₂ O ₅	WO ₃	
Commercial SCR		1.68	7.60	79.4
V ₂ O ₅ /TiO ₂	V ₂ O ₅ (0)	-	-	85.5
	V ₂ O ₅ (0.5)	0.52	-	82.1
	V ₂ O ₅ (2)	2.01	-	70.6
	V ₂ O ₅ (4)	3.98	-	66.5
	V ₂ O ₅ (8)	7.82	-	60.1
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	V ₂ O ₅ (0)	-	9.09	83.7
	V ₂ O ₅ (0.5)	0.51	9.07	78.9
	V ₂ O ₅ (2)	1.92	9.22	69.3
	V ₂ O ₅ (4)	3.96	9.15	65.2
	V ₂ O ₅ (8)	7.78	9.16	55.6

2.2. 촉매의 특성분석

Table 1에 정리된 촉매의 조성은 ICP (Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 분석하였다. 촉매의 BET 비표면적은 77 K에서 액체질소를 사용하여 BET 장치(Micromeritics ASAP 2010)를 이용하여 측정하였다.

촉매 표면에 존재하는 원소들과 이들의 화학적 상태를 확인하기 위해 VG ESCALAB 250의 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하였다. X-ray radiation source로는 15 kV, 15 mA에서 운전되는 Al K α 를 사용하였다. 촉매의 하전효과는 C 1s 피크의 결합에너지를 284.6 eV로 하여 보정하였다. 촉매에 흡착된 수은의 존재를 확인하기 위해서 Jeol사의 TEM (Transmission Electron Microscopy)을 사용하였고 원소분석을 위해 동시에 EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis) 분석을 실시하였다.

2.3. 실험장치 및 방법

고정층 상압 흐름반응기에서 촉매의 원소수은 산화 활성을 조사하였다. 반응가스 조성에 따른 수은산화 활성을 조사하기 위해 반응조건은 산화반응 조건과 SCR반응 조건 두 가지 조건으로 설정하여 진행시켰다. 산화반응 조건은 질소를 balance 가스로 하고 산소를 3% 공급하는 조건이며, SCR반응 조건은 질소 balance, 3%의 산소 외에 NO와 NH₃를 각각 500 ppm 공급하는 조건이다. 반응가스 유량은 2 L/min을 유지시켰으며 촉매는 20/30 mesh 크기를 1 g 충전하였다. 반응기는 외경이 3/8"인 quartz를 사용했다. 반응기의 온도는 전기로로 조절하며 반응기내의 촉매층 상·하에 2개의 열전대를 삽입하여 촉매층의 온도가 ± 1 °C로 유지되게 제어하였다. 원소수은은 수은의 증기압을 이용하여 공급하였다. 수은이 들어 있는 온도가 조절되는 임핀저에 질소를 운반가스로 공급하여 수은 증기를 발생시켰다. 임핀저는 순환수 냉각조에 넣고 순환수의 온도를 조절하여 임핀저의 온도를 조절하였다. 수은 증기의 농도는 수은이 담겨져 있는 임핀저의 온도와 운반가스인 질소의 유량을 변경하여 원하는 원소수은 농도인 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조절하였다.

원소수은의 농도는 파장 253.7 nm에서 수은 원소의 공명흡수를 이용하여 농도를 측정하는 CVAAs (Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy)인 Mercury Instruments Analytical Technologies의 VM 3000을 이용하여 분석하였다. CVAAs 원리의 수은 연속분석기는 원소수은 농도만 측정할 수 있다. 따라서, 반응에 의해 생성되는 산화수은의 농도는 SnCl₂ 수용액을 이용하여 산화수은을 원소수은으로 환원시켜 측정하였다. 즉, 원소수은이 산화되어 생성된 산화수은을 함유하고 있는 반응가스를 SnCl₂ 수용액을 통과시키면 산화수은은 수용액에 용해된 후 Sn²⁺의 환원작용에 의해 원소수은으로 쉽게 환원된다. 따라서, 반응가스가 SnCl₂ 수용액을 통과한 후 수은 연속 측정장비에서 측정되는 수은농도는 총 수은(원소수은 + 산화수은)농도가 되고 SnCl₂ 수용액을 통과하지 않은 반응가스 중의 수은농도는 원소수은의 농도에 해당된다. 따라서 각 반응조건에서 SnCl₂ 수용액을 통과시킨 후 측정된 수은의 농도와 SnCl₂

수용액을 통과시키지 않고 측정된 수은 농도의 차이를 이용하여 산화수은의 농도를 측정하였다. 촉매의 원소수은 산화활성은 다음 식 (1)에 의해 계산된다. 여기서, $[\text{Hg}^0]_{\text{out}}$ 과 $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{out}}$ 는 각각 반응기 출구에서 원소수은과 산화수은의 농도를 나타낸다.

$$\text{Hg}^0 \text{ oxidation rate (\%)} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{out}}}{[\text{Hg}^0]_{\text{out}} + [\text{Hg}^{2+}]_{\text{out}}} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 계 상용 SCR 촉매의 수은 흡착 특성

NOx 제거에 상업적으로 널리 적용되고 있는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 계 SCR 촉매는 HCl과 같은 산화제가 있을 경우 원소수은을 산화할 수 있는 능력을 갖고 있는 것으로 알려져 있다[11-13]. SCR 촉매의 원소수은 산화반응에 대해서는 다양한 반응기구가 제안되고 있는데 이는 원소수은과 산화제인 HCl의 흡착 특성이 명확하게 확인되지 않기 때문이다. 특히, 촉매표면에 수은의 흡착특성에 따라 다양한 반응 메커니즘이 제시되고 있는데 Niksa와 Fujiwara는[12,19] 촉매표면에 흡착된 HCl과 가스상 또는 약하게 흡착된 원소수은 사이에 반응에 의한 Eley-Rideal mechanism을 제시한 바 있다. 이와 반면에 흡착된 원소수은과 HCl에 의한 Langmuir-Hinshelwood mechanism이 제시되기도 했다[20,21]. 따라서 본 연구에서는 원소수은 산화반응 후 상용 SCR 촉매표면에 수은의 흡착상태를 확인하기 위해 TEM 측정을 실시하였다. 반응가스 조성의 영향을 파악하기 위해 반응가스 조성에 따라 산화반응 조건(O₂ 3%, 운반기체 N₂), SCR반응 조건(O₂ 3%, NO와 NH₃ 각각 500 ppm, 운반기체 N₂)으로 나누었고 각 조건에서 HCl 50 ppm을 주입하는 경우와 주입하지 않은 경우로 하여 총 4가지 조건에서 원소수은 산화반응을 수행하였다. 각 조건에서 원소수은 주입농도는 약 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 반응온도 350 °C에서 반응을 진행하였다. 선행연구[23]를 통해 12시간 정도 이상이면 수은 흡착과 산화반응이 정상상태에 도달하는 것을 확인하였기 때문에 반응시간은 12시간으로 하였다. 모든 조건에서 반응이 완료된 후에는 촉매를 상온까지 급랭한 후 약 1시간 질소가스로 퍼지한 다음 분석에 사용하였다. Figure 1은 각 조건에서 반응한 촉매의 TEM 형상을 보여주는 사진이다. 모든 조건에서 반응한 촉매에서 촉매 입자 중첩에 의하거나 담지된 촉매성분의 입자에 의해 음영이 다르게 나타나고 있으나 이를 확대한 경우 수은을 포함하여 촉매성분의 입자라고 확인할 만한 입자로 보이는 형상은 확인할 수 없었다. Table 2에는 TEM-EDAX로 측정된 촉매의 원소분석 결과를 정리하였다. 촉매성분인 O, Ti, V, W는 반응조건에 따라 큰 차이가 없이 일정한 조성을 갖고 있으며 이들 조성은 ICP로 분석한 조성과 유사한 경향을 보이고 있다. 그러나 수은 성분은 전혀 검지되지 않았다.

Figure 2는 TEM 측정 대상 4가지 촉매와 이들과 비교를 위해 fresh 상용 SCR 촉매의 XPS 측정 결과를 보여주는 그림이다. 촉매의 주성분인 바나듐(V), 텅스텐(W), 산소(O) 및 수은(Hg)

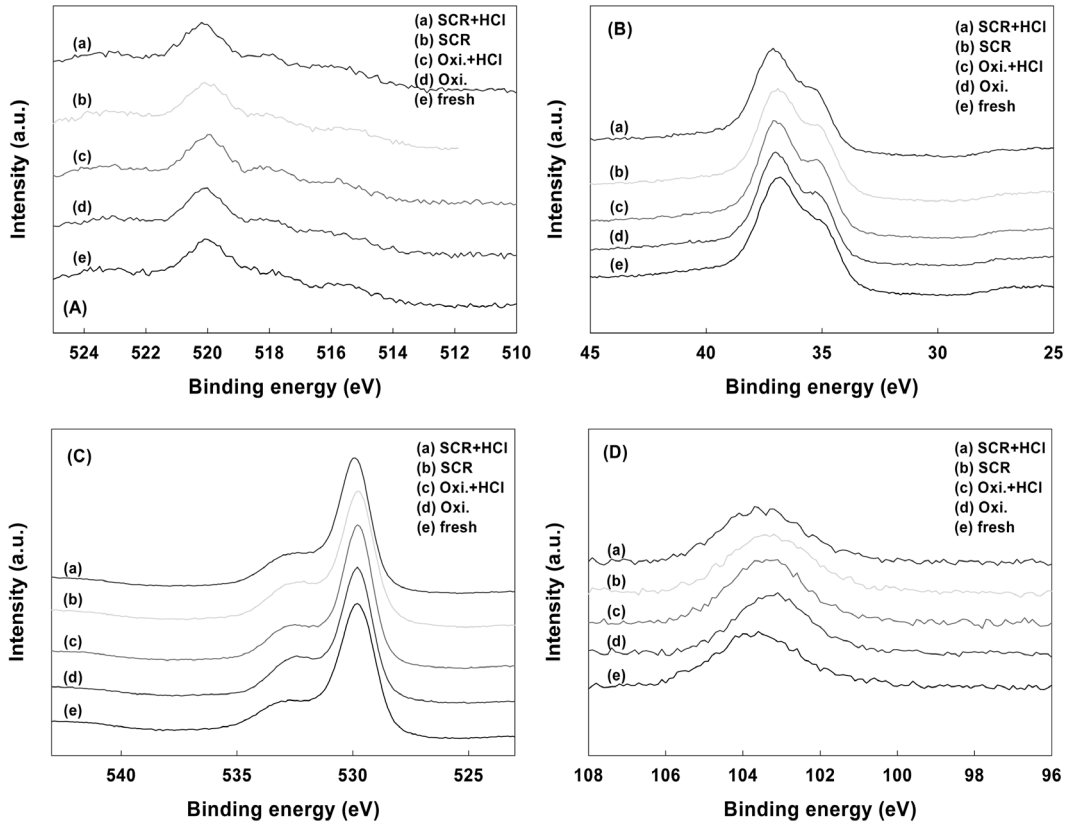


Figure 2. XPS spectra of commercial SCR catalysts after the reaction under various kinds of reaction conditions (A) V 2p, (B) W 4f, (C) O 1s, (D) Hg 4f region; catalyst = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, Temperature = 350 °C, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [O₂] = 3% in N₂ balance.

반응의 활성점 규명 및 구체적인 반응기구 파악을 시도하였다.

Figure 3은 TiO₂에 V₂O₅ 담지량을 약 0~8 wt%로 변화시켜 제조한 V₂O₅/TiO₂ 계 촉매의 V₂O₅ 담지량에 따른 수은 산화활성을 보여주고 있다. 반응은 반응가스에 NO와 NH₃가 포함되지 않은 산화반응 조건(Oxidation Condition)에서 수행되었다. HCl 가스가 주입되지 않을 경우에는 V₂O₅ 담지량에 관계없이 원소수은의 산화수은으로의 산화율이 10% 이하로 나타나 원소수은 산화에는 HCl과 같은 산화제가 반드시 필요함을 확인할 수 있었다. HCl이 존재할 경우에도 V₂O₅가 담지되지 않은 촉매의 수은 산화율은 약 10% 이내로 나타났다. 그러나 HCl이 존재할 경우 V₂O₅ 담지량이 증가할수록 원소수은의 산화율이 증가하였다. 이는 촉매표면에 존재하는 바나듐 성분이 수은산화 반응에 활성점으로 작용하는 것을 보여주는 결과이다. V₂O₅ 담지량이 증가함에 따라 수은산화 활성이 급격히 증가하다가 이후에는 완만한 증가를 보이고 있다. 이를 식 (2)와 같이 담지되는 V₂O₅ 몰당, 단위시간당 산화되는 원소수은의 몰수로 정의되는 TOF (Turnover Frequency)로 나타낼 경우 Figure 4에서 보는 바와 같이 V₂O₅ 담지량이 증가할수록 TOF가 감소하는 경향을 보인다.

$$TOF_{Hg^0} = \frac{\text{oxidized } Hg^0 \text{ per second (mol/s)}}{V_2O_5 \text{ loadings (mol)}} \quad (2)$$

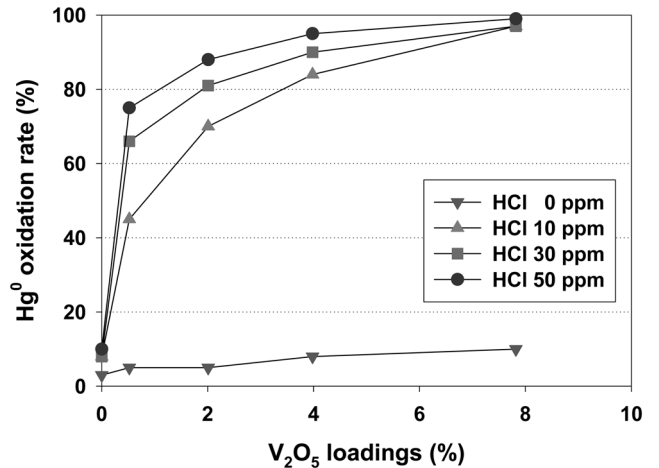


Figure 3. Effect of V₂O₅ loadings of V₂O₅/TiO₂ catalyst on Hg⁰ oxidation rate at various HCl concentrations under oxidation condition; catalyst = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, Temperature = 350 °C, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [O₂] = 3% in N₂ balance.

통상 V₂O₅가 담지된 anatase형 TiO₂ 촉매에 존재하는 바나듐 성분은 V₂O₅ 담지량이 증가함에 따라 따라 monovanadate, polyvanadate 및 V₂O₅ 결정형 입자가 생성되는 것으로 잘 알려져 있다[25-28]. Polyvanadate가 생성되는 V₂O₅ 담지량은 TiO₂

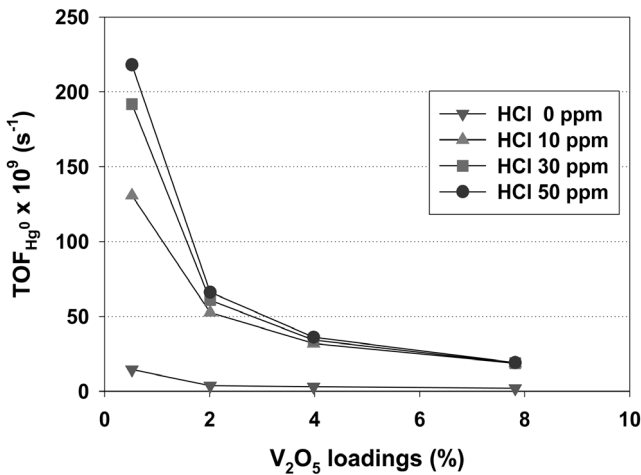


Figure 4. Turnover frequency of V₂O₅/TiO₂ catalyst for Hg⁰ oxidation at various HCl concentrations under oxidation condition; catalyst = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, Temperature = 350 °C, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [O₂] = 3% in N₂ balance.

의 비표면적에 의해 결정되지만 통상의 anatase형 TiO₂에서는 V₂O₅ 담지량이 3~4 wt% 정도로 알려져 있다. 따라서 V₂O₅ 담지량이 증가함에 따라 TOF가 감소하는 것은 촉매표면에 존재하는 바나듐 성분의 구조에 따라 원소수은 산화 활성에 차이가 있음을 보여주는 결과로 Figure 4의 TOF 결과만 놓고 보면 monovanadate > polyvanadate > V₂O₅ 결정형 입자의 순서로 수은산화 활성이 우수한 것으로 생각할 수 있다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 동일한 V₂O₅ 담지량에서는 반응가스 중 HCl의 농도가 높을수록 수은산화 활성이 높은 것으로 나타났다. 이는 HCl 농도가 높을수록 촉매표면에 흡착되는 HCl의 양이 증가하여 수은산화 활성이 높게 나타나는 것으로 촉매표면에 흡착된 HCl이 수은산화 반응을 진행시킨다는 것을 보여주는 결과로 판단된다. TOF 측면에서는 Figure 4에서 보는 바와 같이 각 V₂O₅ 담지량의 촉매에서 HCl이 10 ppm 이상인 경우 HCl 농도의 영향에 큰 차이가 나타나지 않는데 이는 HCl 10 ppm 이상에서는 반응에 필요한 HCl이 촉매표면에 충분히 흡착되기 때문으로 판단된다.

Figure 5는 SCR 조건에서 V₂O₅ 담지량에 따른 원소수은 산화활성을 보여주고 있다. SCR 조건은 Figure 3의 산화조건에 비해 NO와 NH₃가 각각 500 ppm씩 추가로 공급되는 조건으로 NO와 NH₃ 사이에 SCR 반응이 진행되는 반응조건이다. 산화조건과 마찬가지로 HCl 가스가 주입되지 않을 경우에는 V₂O₅ 담지량에 관계없이 원소수은의 산화수은으로의 산화율은 무시할 정도로 낮은 수준으로 나타났고 HCl이 존재할 경우에도 V₂O₅가 담지되지 않은 촉매의 수은 산화율은 약 10% 이내로 무시할 수준임이 확인되었다. V₂O₅ 담지량과 HCl의 농도가 증가할수록 원소수은의 산화율은 증가하지만 동일한 V₂O₅ 담지량과 HCl의 농도에서 원소수은의 산화율은 Figure 3의 산화조건에 비해 크게 낮은 것을 알 수 있다. SCR 반응에서 NO_x 제거에 환원제로 이용되는 NH₃는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 계 촉매에 강하게 흡착하는 것은 잘 알려져 있다. 따라서 SCR 조건에서는

NH₃가 원소수은의 산화제인 HCl 흡착을 방해하기 때문에 산화조건에 비해 수은산화 활성이 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 기존의 연구에서 상용 SCR 촉매가 반응조건에 따라 그리고 NH₃/NO 몰비에 따라 다른 수은산화 거동을 보이는 것은 파악한 바 있다[23]. 염소성분은 금속산화물과 강한 친화력을 갖기 때문에 가스상 HCl과 V₂O₅ 사이의 반응에 의해 V₂O₅(OH)₂Cl₂나 VOCl₂와 같은 vanadium oxychloride complex가 생성될 것으로 예상된다. 이는 HCl이 촉매표면에 흡착된 형태로 원소수은 산화반응에 참여할 수 있는 것을 의미하는 것으로 바나듐 원자에 결합된 염소(Cl) 성분이 원소수은 산화반응에 활성점으로 작용할 수 있음을 시사한다. Figure 5에서 보는 바와 같이 동일한 V₂O₅ 담지량에서 HCl의 농도가 증가할수록 원

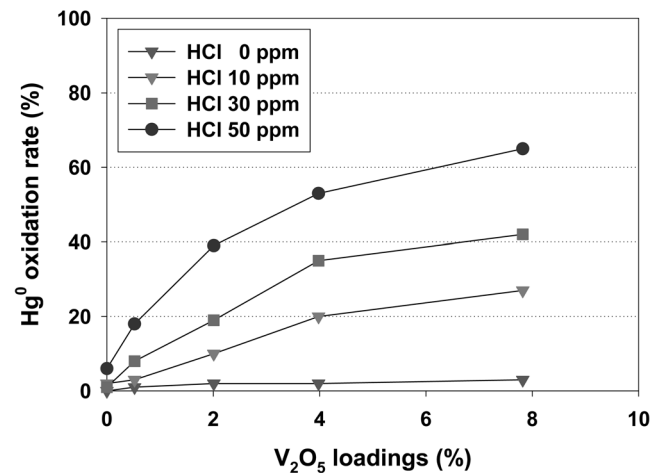


Figure 5. Effect of V₂O₅ loadings of V₂O₅/TiO₂ catalyst on Hg⁰ oxidation rate at various HCl concentrations under SCR condition; catalyst = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, Temperature = 350 °C, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [O₂] = 3%, [NO] = [NH₃] = 500 ppm in N₂ balance.

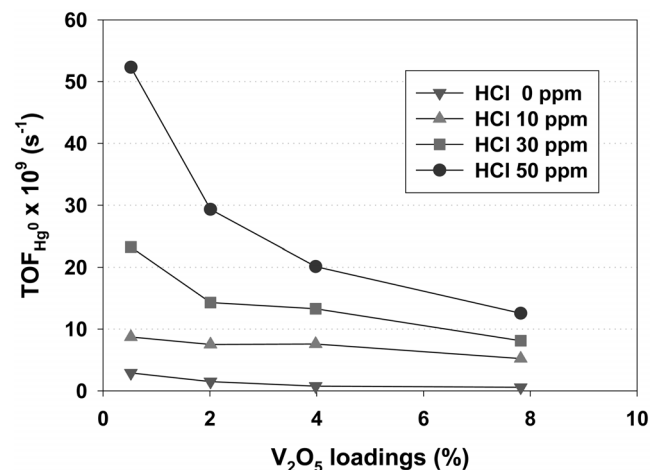


Figure 6. Turnover frequency of V₂O₅/TiO₂ catalyst for Hg⁰ oxidation at various HCl concentrations under SCR condition; catalyst = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, Temperature = 350 °C, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [O₂] = 3%, [NO] = [NH₃] = 500 ppm in N₂ balance.

소수의 산화활성이 증가하는 것은 비록 SCR 조건에서 NH₃가 촉매표면에 강하게 흡착하기는 하지만 HCl이 NH₃와 경쟁 흡착을 하기 때문에 HCl의 농도가 증가할수록 HCl 흡착량이 증가하여 수산화물이 증가하기 때문으로 판단된다. Figure 5의 결과를 이용하여 SCR 조건에서도 V₂O₅ 담지량에 따른 원소수는 산화활성을 TOF로 계산하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 산화반응조건에서와 마찬가지로 SCR 조건에서도 V₂O₅ 담지량이 증가할수록 TOF가 감소하는 경향을 보인다. 이는 반응가스 조성에 관계없이 촉매 표면에 존재하는 바나듐 성분의 구조에 따라 원소수는 산화 활성에 차이가 있음을 보여주는 결과다.

Figure 7과 8은 각각 산화조건 및 SCR조건에서 반응온도에 따라 V₂O₅ 담지량이 원소수 산화활성에 미치는 영향을 보여주고 있다. HCl의 주입 농도는 50 ppm이다. 두 경우 모두 반응온도가 증가할수록 산화활성이 증가하는 하는 것을 알 수 있다. HCl에 의한 원소수는 산화반응은 발열반응이기 때문에 평형관점에서 온도가 높을수록 산화반응에 불리하다. 따라서 반응온도 증가에 따라 원소수 산화율이 증가되는 것은 온도 증가에 따른 반응속도 상승에 기인하는 것으로 판단된다. Figure 8에서 보는 바와 같이 SCR 조건의 경우 특히, 반응온도 250 °C에서 50 ppm의 HCl이 주입됨에도 불구하고 원소수 산화율이 매우 낮게 나타나며 V₂O₅ 담지량이 증가하여도 수산화물의 증가는 크지 않은데 이의 원인은 NO_x 제거를 위한 SCR 반응과 연관시켜 생각해 볼 수 있다. SCR 반응에서 NO_x 제거에 높은 활성을 나타내는 온도범위는 약 300 °C 이상이다. 250 °C 정도의 반응온도에서는 상대적으로 NO_x 제거 활성이 낮기 때문에 반응에 참여하지 않는 환원제인 NH₃가 촉매표면에 많이 흡착되어 있을 수 있다. 따라서 원소수는 산화제인 HCl을 고농도로 주입하여도 촉매표면에 흡착이 어렵고 결과적으로 V₂O₅ 담지량이 증가하여도 수산화 활성이 크게 증가하지 못하는 것으로 판단된다.

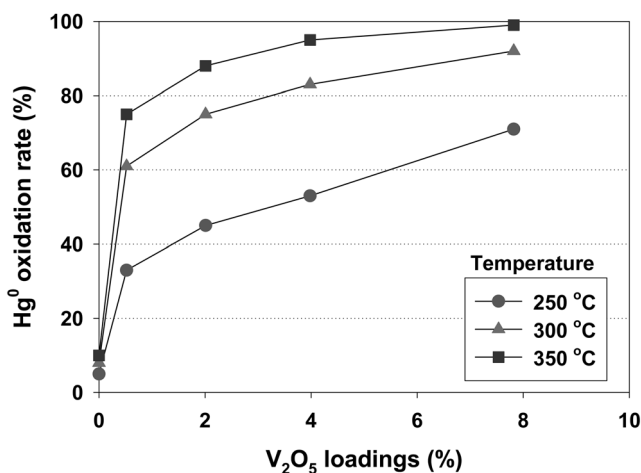


Figure 7. Effect of V₂O₅ loadings of V₂O₅/TiO₂ catalyst on Hg⁰ oxidation rate at various reaction temperatures under oxidation condition; catalyst weight = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [HCl] = 50 ppm, [O₂] = 3% in N₂ balance.

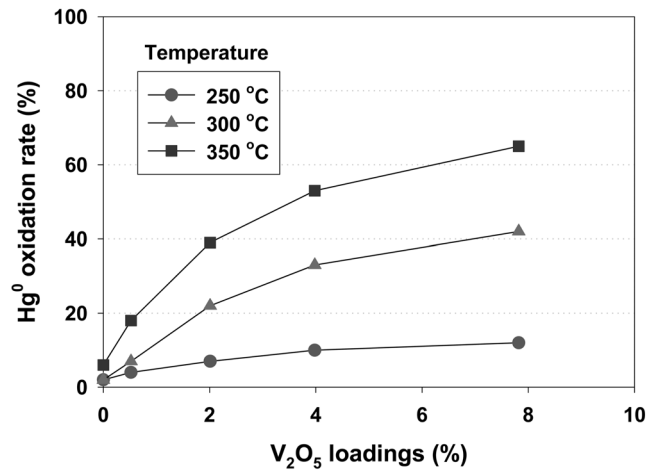


Figure 8. Effect of V₂O₅ loadings of V₂O₅/TiO₂ catalyst on Hg⁰ oxidation rate at various reaction temperatures under SCR condition; catalyst weight = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [HCl] = 50 ppm, [O₂] = 3%, [NO] = [NH₃] = 500 ppm in N₂ balance.

3.3. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에서 V₂O₅ 담지량이 원소수 산화 활성에 미치는 영향

발전소 중 수은제거 기술의 주 적용대상은 석탄화력발전소이다. 석탄화력발전소에 적용되는 SCR 촉매는 비소(As)에 의한 촉매 피독을 방지하고 SO₂ 산화에 의해 생성되는 또 다른 촉매 피독 원인물질인 SO₃ 생성을 억제하기 위해 통상 약 10 wt% 까지 WO₃를 함유하고 있다[29]. 따라서 본 연구에서는 WO₃가 담지된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 제조하고 원소수 산화 활성을 조사하였다. Figure 9는 산화조건에서 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 V₂O₅ 담지량 증가에 따른 원소수 산화활성을 보여주고 있다. WO₃가 담지되지 않은 V₂O₅/TiO₂ (Figure 3의 결과) 촉매와 마찬가지로 HCl이 공급되지 않거나 V₂O₅가 담지

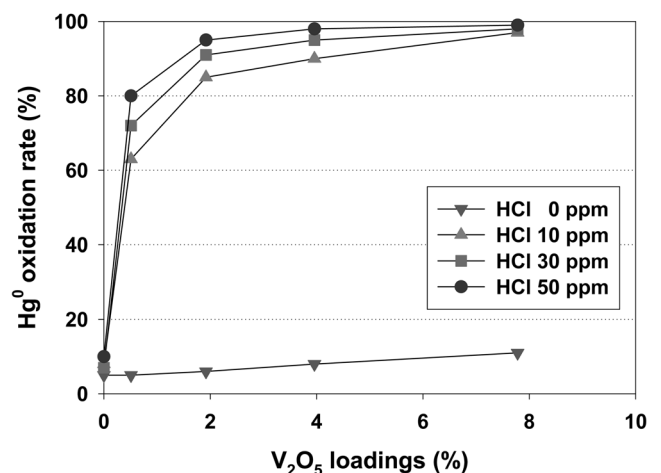


Figure 9. Effect of V₂O₅ loadings of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst on Hg⁰ oxidation rate at various HCl concentrations under oxidation condition; catalyst = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, Temperature = 350 °C, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [O₂] = 3% in N₂ balance.

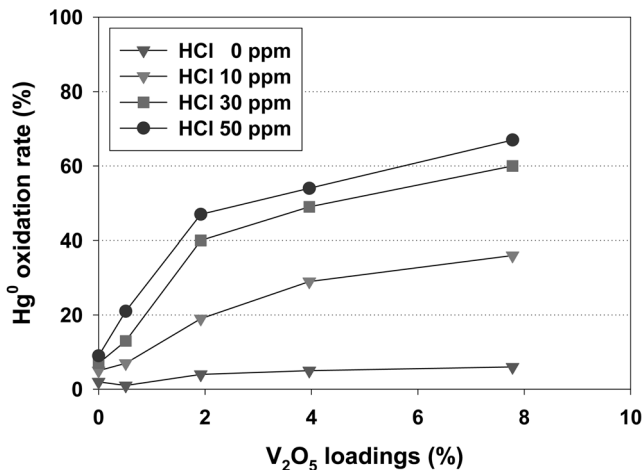


Figure 10. Effect of V₂O₅ loadings of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst on Hg⁰ oxidation rate at various HCl concentrations under SCR condition; catalyst = 1 g, Gas flow rate = 2 L/min, Temperature = 350 °C, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [O₂] = 3%, [NO] = [NH₃] = 500 ppm in N₂ balance.

되지 않은 경우에는 무시할 정도로 낮은 원소수은 산화율을 보였다. HCl이 존재할 경우 V₂O₅만 담지된 촉매에 비해 동일한 V₂O₅ 담지량과 HCl 농도에서 WO₃가 함께 담지된 촉매가 더 높은 원소수은 산화율을 보였다. 이는 WO₃도 원소수은 산화반응 활성 증가에 기여하는 것을 나타낸다. 그러나 WO₃ 담지량이 10 wt% 정도 임에도 원소수은 산화율 증가에 기여하는 정도가 V₂O₅에 비해 크지 않아 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에서 실질적으로 수은산화에 작용하는 주된 활성점은 V₂O₅라고 보는 것이 타당할 것이다. Figure 10은 SCR 조건에서 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에 담지된 V₂O₅ 양이 수은 산화율에 미치는 영향을 보여주는 그림이다. 산화조건과 마찬가지로 WO₃가 담지된 촉매가 WO₃가 담지되지 않은 촉매에 비해 활성이 약간 증가하지만 증가 정도가 크지 않은 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

가스상 원소수은의 산화수은으로의 산화반응에 대한 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 계 SCR 촉매의 활성이 조사되었다. TEM과 XPS를 이용하여 원소수은의 산화제로 작용하는 HCl의 존재 유무 및 반응가스 조성에 따른 2가지 반응조건에서 수행된 원소수은 산화반응 후에 모든 상용 SCR 촉매 표면에서 수은성분이 검출되지 않았다. 이는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 계 SCR 촉매에서 수은은 촉매표면에 거의 흡착되지 않는 Eley-Rideal mechanism에 의해 수은산화가 진행되는 것을 나타내는 결과이다. V₂O₅ 담지량이 수은산화에 미치는 영향을 검토한 결과 V₂O₅ 담지량 증가에 따라 수은 산화활성이 크게 증가하는 것을 확인하였는데 이는 V₂O₅가 가스상 원소수은 산화 반응에 주된 활성점으로 작용하는 것을 나타낸다. 그러나 V₂O₅ 담지량 증가에 따라 TOF로 나타낸 수은 산화활성은 감소하는데 이는 촉매 표면에 존재하는 V₂O₅의 구조에 따라 수은산화 활성에 차이가 있다는 것을 의미한다. 동일한 반응온도와 HCl 농도에서 산화반

응 조건에 비해 SCR 반응조건에서 원소수은의 산화활성은 크게 낮은 것으로 나타났다. 이는 기존에 알려진 바와 같이 NH₃가 수은 산화반응의 산화제로 작용하는 HCl의 흡착을 방해하여 원소수은 산화를 억제하기 때문으로 판단된다.

감사

이 논문은 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0009847).

참고문헌

- Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., and Benson, S. A., "Status Review of Mercury Control Options for Coal-fired Power Plants," *Fuel Process. Technol.*, **82**, 89-165 (2003).
- Lindberg, S. E., and Stratton, W. J., "Atmospheric Mercury Speciation: Concentrations and Behavior of Reactive Gaseous Mercury in Ambient Air," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 49-57 (1998).
- Travis, C. C., and Blaylock, B. P., "Municipal Waste Combustor Emissions: Human Exposure to Mercury and Dioxin," *Toxicol. Environ. Chem.*, **49**, 203-216 (1995).
- Kim, M. H., Ham, S. W., and Lee, J. B., "Oxidation of Gaseous Elemental Mercury by Hydrochloric Acid over CuCl₂/TiO₂-based Catalysts in SCR Process," *Appl. Catal. B: Environ.*, **99**, 272-278 (2010).
- Garey, T., in Proceedings of the Air and Waste Management Association's 92nd Annual Meeting, June, Pittsburgh, PA (1999).
- O'Dowd, W. J., Hargis, R. A., Granite, E. J., and Pennline, H. W., "Recent Advances in Mercury Removal Technology at the National Energy Technology Laboratory," *Fuel Process. Technol.*, **85**, 533-548 (2004).
- Portzer, J. W., Albritton, J. R., Allen, C. C., and Gupta, R. P., "Development of Novel Sorbents for Mercury Control at Elevated Temperatures in Coal-derived Syngas: Results of Initial Screening of Candidate Materials," *Fuel Process. Technol.*, **85**, 621-630 (2004).
- Granite, E. J., Pennline, H. W., and Hargis, R. A., "Novel Sorbents for Mercury Removal from Flue Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1020-1029 (2000).
- Presto, A. A., Granite, E. J., Karash, A., Hargis, R. A., O'Dowd, W. J., and Pennline, H. W., "A Kinetic Approach to the Catalytic Oxidation of Mercury in Flue Gas," *Energy Fuels*, **20**, 1941-1945 (2006).
- Presto, A. A., and Granite, E. J., "Noble Metal Catalysts for Mercury Oxidation in Utility Flue Gas," *Platinum Metals Rev.*, **52**(3), 144-154 (2008).
- Niksa, S., and Fujiwara, N., J. "A Predictive Mechanism for Mercury Oxidation on Selective Catalytic Reduction Catalysts under Coal-derived Flue Gas," *Air & Waste Manage. Assoc.*, **55**, 1866- 1875 (2005).

12. Straube, S., Hahn, T., and Koeser, H., "Adsorption and Oxidation of Mercury in Tail-end SCR-DeNO_x Plants-Bench Scale Investigations and Speciation Experiments," *Appl. Catal. B: Environ.*, **79**, 286-295 (2008).
13. Lee, C., Srivastava, R., Ghorishi, S., Hastings, T., and Stevens, F. J., "Investigation of Selective Catalytic Reduction Impact on Mercury Speciation under Simulated NO_x Emission Control Conditions," *Air Waste & Manage. Assoc.*, **54**, 1560-1566 (2004).
14. Dunham, G., DeWall, R., and Senior, C., "Fixed-bed Studies of the Interactions Between Mercury and Coal Combustion Fly Ash," *Fuel Process. Technol.*, **82**, 197-213 (2003).
15. Olsen, E., Miller, S., Sharma, R., Dunham, G., and Benson, S., J., "Catalytic Effects of Carbon Sorbents for Mercury Capture," *Hazard. Mater.*, **74**, 61-79 (2000).
16. Kellie, S., Cao, Y., Duan, Y., Li, L., Chu, P., Mehta, A., Carty, R., Riley, J., and Pan, W., "Factors Affecting Mercury Speciation in a 100-MW Coal-fired Boiler with Low-NO_x Burners," *Energy Fuels*, **19**, 800-806 (2005).
17. Ghorishi, S., Lee, C., Jozewicz, W., and Kilgroe, J., "Effects of Fly Ash Transition Metal Content and Flue Gas HCl/SO₂ Ratio on Mercury Speciation in Waste Combustion," *Environ. Eng. Sci.*, **22**, 221-231 (2005).
18. Zhao, Y., Mann, M., Pavlish, J., Mibeck, B., Dunham, G., and Olson, E., "Application of Gold Catalyst for Mercury Oxidation by Chlorine," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1603-1608 (2006).
19. Niksa, S., and Fujiwara, N., "Predicting Extents of Mercury Oxidation in Coal-derived Flue Gases," *Air & Waste Manage. Assoc.*, **55**, 930-939 (2005).
20. Hocquel, M., "The Behaviour and Fate of Mercury in Coal-fired Power Plants with Downstream Air Pollution Control Devices," *VDI Verlag: Düsseldorf, Germany*, 2004.
21. Eswaran S., and Stenger, H., "Understanding Mercury Conversion in Selective Catalytic Reduction (SCR) Catalysts," *Energy Fuels.*, **19**, 2328-2334 (2005).
22. Senior, C., J., "Oxidation of Mercury Across Selective Catalytic Reduction Catalysts in Coal-fired Power Plants," *Air & Waste Manage. Assoc.*, **56**, 23-31 (2006).
23. Hong, H. J., Ham, S. W., Kim, M. H., Lee, S. M., and Lee, J. B., "Characteristics of Commercial SCR Catalyst for the Oxidation of Gaseous Elemental Mercury with Respect to Reaction Conditions," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1117-1122 (2010).
24. Mullenberg, G. E., (ed.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota, 1978.
25. Sanati, M., and Andersson, A., "Ammonoxidation of Toluene over TiO₂(B)-supported Vanadium Oxide Catalysts," *J. Mol. Catal.*, **59**, 223-255 (1990).
26. Centi, G., "Nature of Active Layer in Vanadium Oxide Supported on Titanium Oxide and Control of its Reactivity in the Selective Oxidation and Ammonoxidation of Alkylaromatics," *Appl. Catal. A: Gen.*, **147**, 267-298 (1996).
27. Wachs, I. E., "Raman and IR Studies of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports: Supported Metal Oxide Catalysts," *Catal. Today*, **27**, 437-455 (1996).
28. Dunn, J. P., Koppula, P. R., Stenger, H. G., and Wachs, I. E., "Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Supported Vanadia Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **19**(2), 103-117 (1998).
29. Sazanova, N., Tsykoza, L., Simakov, A., Garannik, G., and Ismagilov, Z., "Relationship Between Sulfur Dioxide Oxidation and Selective Catalytic NO Reduction by Ammonia on V₂O₅-TiO₂ Catalysts Doped with WO₃ and Nb₂O₅," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52**(1), 101-106 (1994).