

분말형 MnO_x 와 V_2O_5/TiO_2 촉매를 이용한 저온영역의 백필터 공정에서 질소산화물 제거 특성

Characterization of NO_x Reduction on Filter Bag Support System at Low Temperature using Powder Type MnO_x and V_2O_5/TiO_2 Catalysts

김병환 · 김정현 · 강필선 · 유승관*

(주)대우건설기술연구원

(2009년 6월 26일 접수, 2009년 9월 18일 수정, 2009년 10월 29일 채택)

Byung-Hwan Kim, Jeong-Heon Kim, Pil-Sun Kang and Seung-Kwan Yoo*

Daewoo institute of construction technology

(Received 26 June 2009, revised 18 September 2009, accepted 29 October 2009)

Abstract

In this study, the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia was carried out in a filter bag support reactor. The experiments were performed by powder type MnO_x and V_2O_5/TiO_2 catalyst at low temperature between 130 and 250°C. Also, the effect of SO_2 and H_2O on the NO conversion was investigated under our test conditions. The powder type catalysts were analyzed by X-ray photoelectron spectrum (XPS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermal gravimetric analysis (TGA). It was observed that NO removal efficiency of the powder type V_2O_5/TiO_2 catalyst was 85% at low temperature (200°C) under presence of oxygen and that of MnO_x was 50% at the same condition. The powder type V_2O_5/TiO_2 catalyst, in conclusion, was found to be available for SCR reaction in a filter bag support system.

Key words : NO_x reduction, Vanadium oxide, Manganese oxide, Bag filter, SCR

1. 서 론

발전시설, 산업용 보일러, 소각시설 등의 화석연료 연소과정에서는 인체에 유해한 다량의 질소산화물(NO_x)이 발생되고 있으며, 이러한 NO_x 의 배출은 산성비, 오존층의 감소 및 광화학적 스모그를 생성하는

등 대기오염에도 큰 영향을 주고 있다. 현재 이를 제거하기 위한 상업적 공정으로는 촉매에 환원제(NH_3)를 분사하는 선택적촉매환원법(SCR, Selective catalytic reduction)이 주로 사용되고 있다. SCR공정은 주로 허니컴 타입의 촉매탑에 암모니아와 같은 환원제를 주입하여 제거하는 공정으로, NO_x 제거효율이 높은 반면에 촉매의 활성유지를 위하여 280~350°C의 온도범위에서 운전되고 있다(Xu *et al.*, 2008; Hong *et al.*, 2004). 소각시설의 경우 탈질공정 전단에 산성

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-250-1210, E-mail : 15sky@dwconst.co.kr

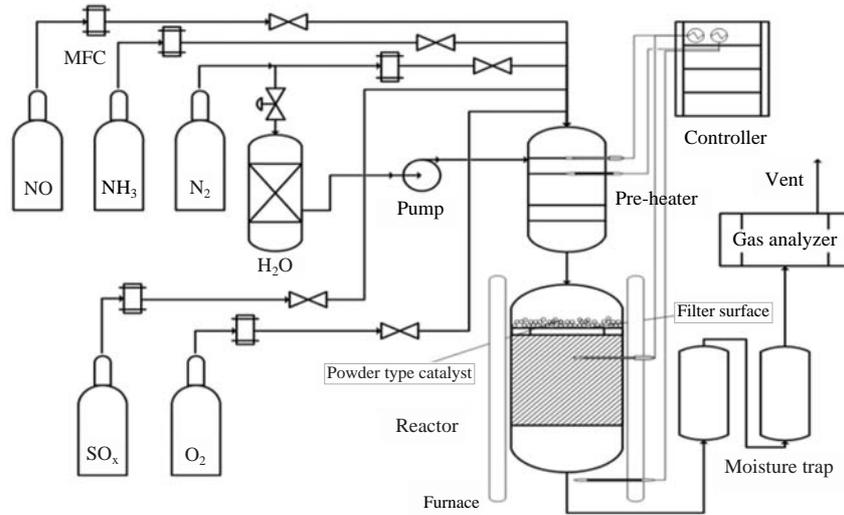


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

가스(SO_x , HCl 등)를 제거하기 위하여 $160\sim 180^\circ\text{C}$ 로 운영되는 반건식 반응기와 백필터가 위치하는데, 이후에 SCR 촉매 공정이 설치되기 때문에 재가열로 인한 막대한 운영비용의 상승을 초래하게 된다.

이러한 기존의 탈질 공정의 단점을 극복하기 위하여, 별도의 SCR 촉매탑 대신에 재가열이 필요치 않고, 필터백에 분말형 SCR 촉매를 주입하는 필터백 촉매공정이 연구되고 있다(Kim and Kim, 2008). 이를 실제 공정에 적용하기 위한 이중백필터(DBF, Dual bag filter) 공정(Kim *et al.*, 2007)은 1차 백필터에서 미리 입자상 오염물질은 제거하고, 2차 백필터 전단에 활성탄 대신 분말형 촉매를 분사하여 필터표면에 형성된 분말촉매 케이크(cake) 표면에서 NO를 함유한 배가스가 NH_3 와 반응하여 NO를 제거하는 방식이다. 이때 2차 백필터 탈진 후 호퍼 하부에 배출되는 분말촉매는 전량 재사용을 위하여 2차 백필터 전단에 연속 순환되도록 하였다.

본 연구에서는 이러한 필터백 탈질공정을 상용화하기 위하여 마이크로 반응기를 이용하여 적정 분말형 촉매를 선정하고 최적 운영인자를 도출하고자 하였다. 실험에 사용한 시료는 300 mesh 정도의 분말형 MnO_x 계열과 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 계열의 상용 촉매이며, 대상 온도는 일반적인 백필터 운영 온도를 고려하여 $160\sim 180^\circ\text{C}$ 로 하였으며, 피독물질로 알려져 있는 황산암

Table 1. Experimental conditions and specifications.

	Item	Condition
Factor range	Sample loading	0.127 g/cm^2
	Area of the catalytic filter	78.5 cm^2
	Catalysts	$\text{MnO}_x, \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$
	Temperature	$130\sim 250^\circ\text{C}$
	Inlet NO gas concentration	150 ppm
	NH_3/NO molar ratio	1.0~1.5
	O_2 concentration	0~10%
	SO_2 concentration	100 ppm
	Total flow rate	$7,850 \text{ mL/min}$, N_2 balance

모늄의 열분해 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

실험장치에 사용된 마이크로 반응기는 그림 1에 나타내었으며, 가스 주입부, 수분 공급장치, 예열기, 탈질 반응기, 그리고 가스분석기로 구성되어 있다. NO, NH_3 , N_2 , SO_2 , O_2 는 각각 실린더로부터 MFC(Brooks Co., 500 mL/min)를 사용하여 유량을 조절하며 공급되었다. 반응기는 내경 100 mm, 길이 400 mm 수직형 반응기로써 온도조절은 촉매필터의 후단에 설치된 K-type 열전대를 사용한 PID 온도제어기를 이용하였다. 분말촉매는 실제 공정에 적용 가능한 0.127

Table 2. Physical/chemical property of powder type catalysts.

Property	Unit	MnO _x	V ₂ O ₅ /TiO ₂
Components of the material	.	Manganese nitrate (Mn(NO ₃) ₂ · xH ₂ O, 98.0+%)	Vanadium pentoxide (V ₂ O ₅) 4 ~ 7%, TiO ₂ balance
Source material type	.	Particle	Pellet
Bulk density	g/cc	0.7	0.9
Nitrogen surface area	m ² /g	25.9	98
Water pore volume	cc/g	0.26	0.29
Particle size of powder catalyst	mesh	300	300

g/cm²을 주입하여 반응기 내부의 필터표면에 고착시킨 후, 150ppm의 NO 가스를 흘려주었고, 전체유량은 7,850 mL/min에서 수행하였으며, N₂를 바탕가스로 사용하였다. 반응 후 배출되는 가스는 수분트랩에서 수분을 제거한 후 가스 분석기(Greenline, MK-II)를 통하여 실시간으로 분석하였다. 전체의 측정데이터는 NI(National Instrument)사의 운영 프로그램인 CS-2000을 통하여 수집하였으며 온도 및 실험인자들을 표 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 촉매로는 상용화 촉매 중 저온에서의 탈질에 강한 활성과 효율을 나타내는 MnO_x계와 V₂O₅/TiO₂계 촉매를 활용하여 300 mesh로 분쇄하여 분말 촉매를 제조 하였다. 각각의 분말촉매 물리·화학적 특성을 표 2에 나타내었다.

또한, 분말촉매의 금속산화물과의 화학결합상태는 XPS (PHI 5800 ESCA System, X-Ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 분석하였으며, 촉매표면의 Mn, Ti, O 등의 원소들의 농도와 결합 세기를 알아낼 수 있었다. 또한, 반응 전후의 촉매표면의 결정성 및 상변화를 알아보기 위하여 XRD (Demax-2500, Rigaku Co., X-ray diffraction)를 이용하여 표면분석을 실시하였으며, 표면 구조를 관찰하기 위하여 SEM촬영을 하였고, 황산암모늄의 분해특성을 알아보기 위하여 TGA (NETZSCH STA 409, Thermal gravimetric analysis)분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산소농도에 따른 NO_x 제거 영향

200°C에서 산소의 유무에 따른 NO_x 제거영향을 그림 2에 나타내었다. 일반적인 SCR 반응에서 NO의 저감 반응은 다음과 같은 두 반응에 의해 이루어진다.

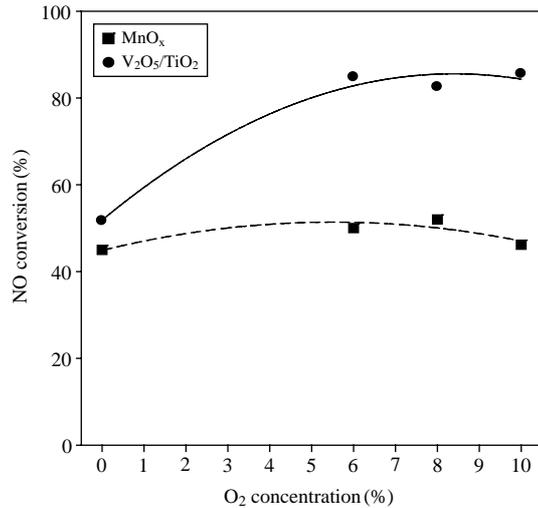
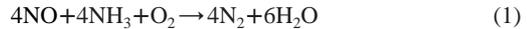


Fig. 2. Effect of O₂ concentration on the NO conversion over powder type MnO_x and V₂O₅/TiO₂ catalysts at 200°C (NO 150 ppm, NH₃/NO 1 : 1, total flow rate 7,850 mL/min).



주 반응은 반응(1)과 같이 NO와 NH₃가 1 : 1로 반응하고 산소가 관여하며, 반응속도가 비교적 빠르다. 하지만, 산소가 존재하지 않을 경우는 반응(2)와 같고, 이 경우 반응속도가 매우 느리다(Kim *et al.*, 2007). V₂O₅/TiO₂ 분말촉매의 경우는 산소의 유무에 따라 제거율에 큰 차이를 보이고 있으며, 산소가 존재하지 않을 때는 약 50%의 낮은 제거율을 나타내고, 산소가 6% 이상일 때 약 85%의 제거효율 나타내고 있다. 그러나 본 연구에 사용한 MnO_x 분말촉매의 경우는 산소가 존재하지 않을 때 약 45%의 제거율을 나

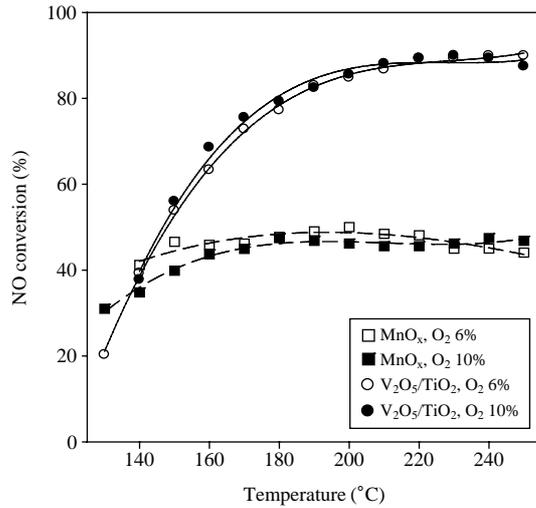


Fig. 3. NO conversion over powder type MnO_x and V₂O₅/TiO₂ catalysts on the filter surface (NO 150 ppm, O₂ 6% or 10%, NH₃/NO 1:1, total flow rate 7,850 mL/min).

타내며 산소가 존재할 경우는 3~4% 정도 제거율이 증가함을 알 수 있다. 이것은 원자형태의 산소가 없을 때는 산화력이 상대적으로 낮은 촉매표면의 격자 산소가 NO와 NH₃ 사이의 반응에 참여하기 때문인 것으로 판단되어진다. 이러한 격자산소는 산소의 공급이 없을 경우에 계속적으로 소비되어지기 때문에 촉매의 활성이 떨어지게 된다(Xu *et al.*, 2008). 따라서 질소산화물 제거 반응에 있어 일정량의 산소의 공급은 중요한 인자로 판단된다.

3.2 반응온도 변화에 따른 NO_x 제거 영향

온도변화에 따른 질소산화물 제거효율을 그림 3에 나타내었다. MnO_x 분말촉매의 경우 온도에 따른 질소산화물 제거 영향에 있어 상이한 차이점이 나타나지 않았고, 약 46~47%의 비교적 낮은 제거율을 보이고 있다. 이것은 MnO_x 분말촉매의 작은 비표면적 때문에 낮은 효율을 나타내고 있는 것으로 판단되어지며, 일반적으로 SCR에서 촉매의 비표면적은 반응 활성화에 영향을 미치는 인자로 알려져 있다(Kang *et al.*, 2007). 표 2에 나타난 것과 같이 MnO_x 촉매의 표면적은 25.9m²/g이고 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 98m²/g로 상대적으로 작은 것이 낮은 효율의 원인으로 판단되어진다.

반면에 V₂O₅/TiO₂ 분말촉매의 경우는 온도가 증가

할수록 질소산화물 제거율이 증가하는 것을 그래프를 통해 확인할 수 있다. 처음 140°C에서는 약 40%의 제거율을 보이다가 200°C부터는 85% 이상의 제거효율을 보였으며 최고 90% 가까운 제거율을 보였다. 일반적으로 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 경우 200°C 이상의 온도의 촉매의 활성이 활발하고 반응이 시작되며, 온도가 증가함에 따라 반응이 급격히 증가하기 때문이다(Lee and Hong, 2008; Hong *et al.*, 2004).

하지만, 실험을 통해 V₂O₅/TiO₂ 분말촉매의 경우는 약 200°C 정도의 저온영역에서도 반응이 일어나는 것을 확인하였으며, 백필터 공정의 정상운영 온도인 낮은 온도에서도 질소산화물 제거 가능성을 보여 주었다. 현재 실제 공정의 백필터는 약 170°C의 비교적 낮은 온도에서 운전되고 있으나, 촉매의 형태가 분말 상태로 필터 표면상에 고착되기 때문에 소각 배출가스와의 접촉 면적이 넓어져 낮은 온도에서도 높은 효율을 나타낼 것이라고 판단되어진다.

산소의 유무와 온도변화에 따라 질소산화물 제거 효율을 비교한 결과, 본 실험에서는 MnO_x 분말촉매보다 V₂O₅/TiO₂ 분말촉매가 질소산화물 제거 효율이 우수한 것으로 판단하였다.

3.3 분말형 촉매의 산소결합 상태에 따른 활성영향

촉매상의 산소결합의 상태 및 피크의 세기도 SCR 반응에 중요한 인자로 알려져 있다(Jiang *et al.*, 2009). O 1s XPS 그래프를 그림 4에 나타내었다. O 1s 피크는 대략 533 eV 부근에서 보여지고 있는데, 이는 산소와 금속산화물과의 결합상태를 나타내고 있는 피크이고, 이들 결합 사이로부터 Lewis 산점이 형성된다(Jiang *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2008). Lewis 산점에서는 촉매가 NH₃의 흡착과 함께 SCR반응에 유리하게 작용한다(Pena *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 1999). 따라서 MnO_x나 V₂O₅ 같은 금속산화물 사이의 산소 결합 에너지의 크기는 Lewis 산점의 생성과 관계가 있으며, 촉매의 활성을 높이는 중요한 인자라고 할 수 있다.

XPS 분석결과에서 분말촉매의 원자농도를 표 3에 나타내었다. 원자의 농도에서 볼 수 있듯이 V₂O₅/TiO₂의 분말촉매가 MnO_x 분말촉매보다 산소의 농도가 높다. 그리고 그림 4에서 확인한 바와 같이, 산소와 금속산화물의 표면결합 에너지 크기도 V₂O₅/TiO₂

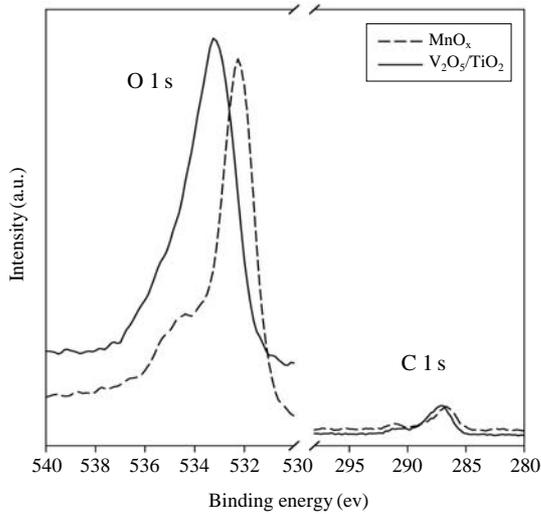


Fig. 4. O 1s and C 1s XPS spectra for two catalysts.

Table 3. Atomic concentrations of two catalysts obtained from XPS (%).

Catalyst	C	N	O	Na	S	Ti or Mn
MnO _x	10.00	1.44	49.91	5.97	0.40	32.27 (Mn)
V ₂ O ₅ /TiO ₂	14.09	0.05	60.73	1.41	0.56	23.16 (Ti)

분말촉매가 다소 높다. 이러한 결과들은 더 많은 Lewis 산점이 쉽게 발생될 수 있다는 조건이고, 이것은 MnO_x 분말촉매보다 V₂O₅/TiO₂ 분말촉매의 활성이 필터표면 탈질반응에서 더 높게 나타난 것이라고 설명할 수 있다. 바나듐 계열의 분말 촉매가 산소의 농도가 더 높게 나타났고, 이로 인하여 촉매의 활성이 상대적으로 더 높으며, SCR반응에서 효율이 더 높게 나왔고, 이는 타 연구결과와 유사하였다(Jiang *et al.*, 2009). 한편, XPS C 1s 스펙트럼 피크도 그림 4에 나타내었다. 피크가 약 287 eV에서 보여지고 있는데, 이것은 반응 후 분말촉매들의 CO 결합 상태를 나타내는 일반적인 피크이다(Kang *et al.*, 2007).

위의 XPS 분석을 통하여 촉매표면의 산소의 결합 상태가 질소산화물 제거율에 영향을 주고 있는 것으로 판단된다.

3. 4 SO₂와 H₂O 주입에 따른 NO_x 제거영향

소각 배출가스 내에 존재하는 SO₂는 산소와 반응하여 SO₃로 산화된 후, SCR의 부가적인 반응에 의해

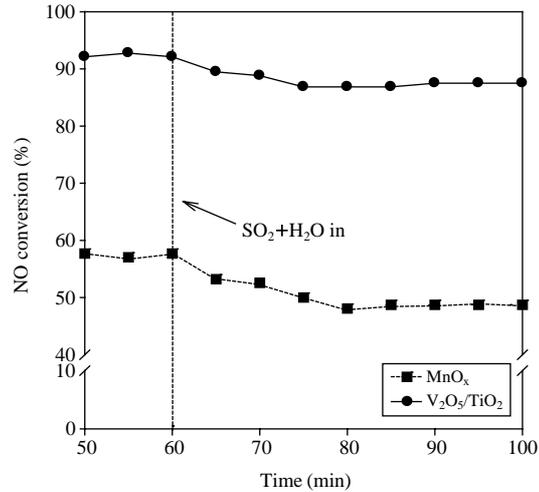


Fig. 5. Effect of SO₂ and H₂O on the NO conversion over the powder type catalysts (NO 150 ppm, SO₂ 100 ppm, H₂O 10%, O₂ 6%, NH₃/NO 1 : 1.5, total flow rate 7,850 mL/min).

(NH₄)₂SO₂ 또는 NH₄HSO₂이 생성되는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2007). 기존 연구에서는 H₂O에 의한 영향은 매우 미약하였으며, SO₂ 또는 SO₂와 H₂O 동시투입에 의한 질소산화물 제거에는 다소 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다(Jiang *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2008).

본 연구에서도 SO₂, H₂O 동시투입 따른 질소산화물 제거영향을 확인하기 위해 실험을 수행하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. SO₂와 H₂O를 주입시키기 전 240°C에서 NH₃/NO의 비율을 1.5 mol을 사용하여 1시간 동안 탈질반응을 안정시켰다. 그림 3과 비교하면, 240°C에서 NH₃/NO의 비율이 1에서 1.5 mol의 비율로 증가하였기 때문에 제거율 또한 약 3% 증가하여 92%의 효율을 나타내었다. 하지만, 100 ppm의 SO₂와 10%의 H₂O를 주입시킨 후, 제거율이 감소하였다. MnO_x 분말촉매의 경우 최초 57%에서 최종 48%까지 약 9% 정도 감소하였고, V₂O₅/TiO₂ 분말촉매의 경우 최초 92%에서 최종 87%까지 약 5% 정도 제거율이 감소하였다. 이것은 SO₂와 H₂O가 질소산화물 제거반응에 영향을 미치는 것을 의미할 뿐만 아니라 NH₃와 SO₂와의 부가적인 반응으로 (NH₄)₂SO₂ 또는 NH₄HSO₂ 등과 같은 염 생성의 가능성이 있다. 이들 물질들은 생성 후 반응기와 덕트

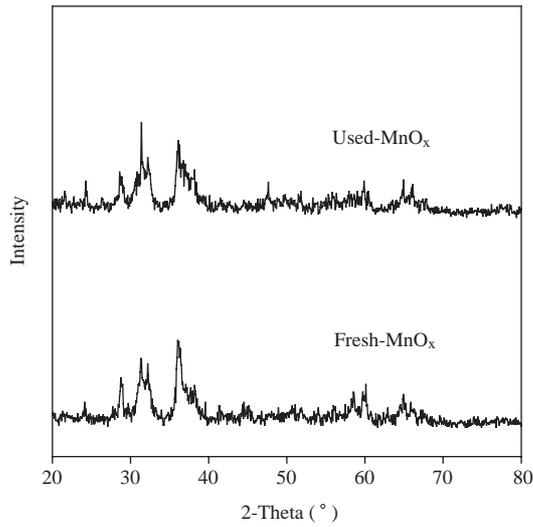


Fig. 6. X-ray diffraction of MnO_x .

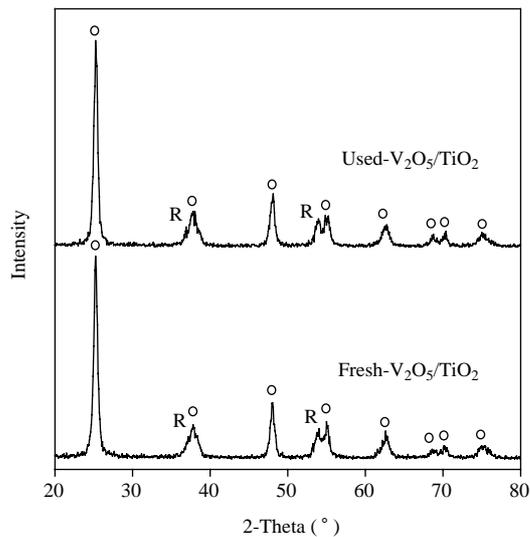


Fig. 7. X-ray diffraction of V_2O_5/TiO_2 . (O) anatase phase, (R) rutile phase.

의 부식과 촉매의 활성점을 저하시켜 제거율을 감소시킨다.

3.5 촉매 특성분석

반응온도 $200^{\circ}C$ 에서 10시간 반응 후, 분말촉매들의 실험 전후의 XRD 그래프를 그림 6과 그림 7에

각각 나타내었다. 그림 6에서 보는 것과 같이 실험 전후의 MnO_x 분말촉매의 XRD 피크는 변화가 거의 없고, 전체적으로 Mn_5O_8 결정 구조를 보이고 있다. 또한 MnO_x 계열의 촉매는 $(NH_4)_2CO_3$, K_2CO_3 , $NaCO_3$ 수용액 등으로 전처리 과정을 거쳐 무정형 구조를 나타낼 때, 저온영역 ($140\sim 160^{\circ}C$)에서 촉매 활성이 활발하며 표면적이 증가한다고 한다(Kang *et al.*, 2007). 이번 연구에 사용된 촉매는 Mn_5O_8 의 결정구조를 보이기 때문에 NO_x 의 제거율이 높지 않은 것으로 판단된다. 또한, XRD 분석결과 사용 전후 피크의 변화가 없는 것으로 보이며, 결정성 오염물질은 생성되지 않은 것으로 판단된다.

한편, V_2O_5/TiO_2 의 분말촉매 피크는 TiO_2 의 대부분이 anatase phase로 나타나고 있다(Jiang *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2007). Anatase phase는 준안정적인 구조로 외부의 열적 에너지에 의하여 보다 안정적인 형태인 rutile phase로 전이하고 촉매가 anatase phase일 때 rutile phase보다 활성이 더 높게 나타난다고 알려져 있다(Lee and Hong, 2008). 본 연구의 TiO_2 분말촉매 또한 rutile phase보다 anatase phase가 현저하게 많이 나타나고, SCR에 있어 높은 활성을 나타낸 것으로 판단된다. 그리고 V_2O_5/TiO_2 의 분말촉매 또한 새로운 결정성 물질은 생성되지 않은 것으로 판단된다.

XRD분석 결과, MnO_x 분말촉매는 Mn_5O_8 의 결정형 구조를 가지고 있는 반면, V_2O_5/TiO_2 의 분말촉매의 경우에는 anatase phase의 준안정적인 구조를 가지고 있어 질소산화물 제거에 상대적으로 높은 효율을 보인 것으로 판단된다.

3.6 촉매의 황산암모늄의 침적 및 분해특성

$160\sim 170^{\circ}C$ 의 저온 필터백 탈질공정의 경우, 유지보수를 위한 가동개시 및 중단과 같은 비정상 운영 시 수분에 의한 촉매 침적현상이 발생 될 수 있다. 촉매표면에 누적된 황산암모늄 등 결정성 물질의 수분 침적 및 건조의 영향 조사를 위하여, 본 연구에서는 장시간 반응 후 생성된 황산암모늄염 대신 수용액을 사용하였다. 분말촉매를 각각의 황산암모늄 10 wt%, 30 wt% 수용액에 침적 후, $80^{\circ}C$ 의 오븐에서 6시간 동안 건조시켜서 촉매 무게변화를 측정하였다. MnO_x 촉매의 경우 각각 0.84 g (8.4 wt%), 2.78 g (27.8 wt%)씩 증가하였고 V_2O_5/TiO_2 촉매의 경우 각각

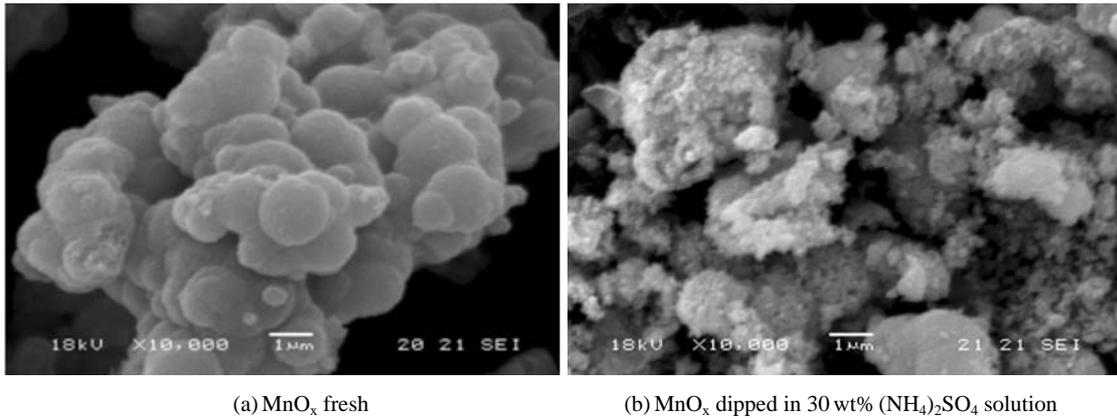


Fig. 8. SEM images of powder type MnO_x catalyst.

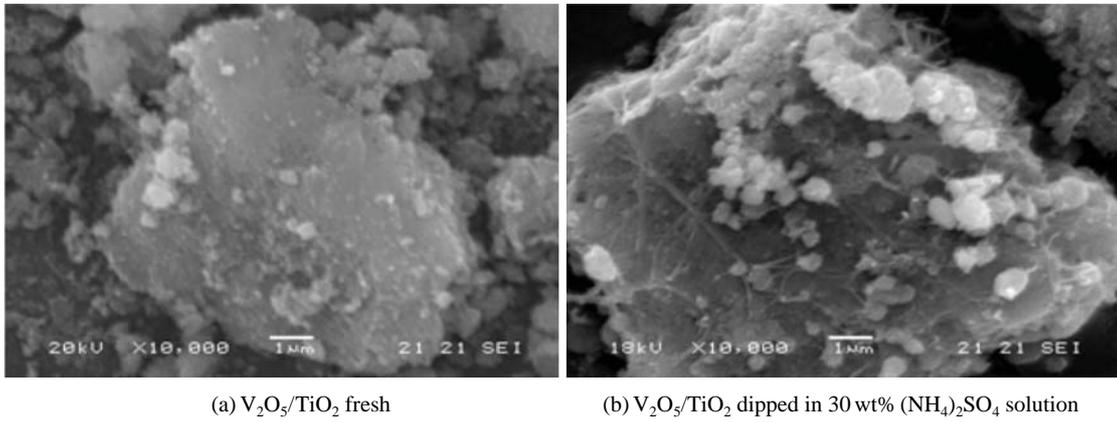


Fig. 9. SEM images of powder type V_2O_5/TiO_2 catalyst.

0.81 g (8.1 wt%), 2.84 g (28.4 wt%)씩 증가하였다. 이는 황산암모늄 대부분이 분말촉매에 침적된 것으로 판단되며, SEM 사진과 TGA를 이용하여 분해특성을 확인하였다.

MnO_x 와 V_2O_5/TiO_2 분말촉매의 $(NH_4)_2SO_4$ 수용액에 침적시킨 후의 SEM 분석결과를 그림 8과 9에 각각 나타내었다. 반응 후의 촉매의 표면은 다량의 불순물들이 촉매표면을 덮고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이것은 Park *et al.* (2008)의 연구에서와 같이 황산암모늄의 실제 피독 상태와 유사한 결과로 나타났다.

그림 10과 11는 각각 분말촉매들의 황산수용액 침적 후의 TGA 분석을 나타낸 그래프이다. 본 연구

의 TGA결과에서는 황산암모늄에 의해 인위적으로 피독된 MnO_x 와 V_2O_5/TiO_2 촉매의 경우 모두 $100^\circ C$ 에서 분해가 시작되어 $350^\circ C$ 이상의 온도에서 황산암모늄이 분해되는 것으로 판단된다. 한편, Lee and Hong (2008)의 TGA 분석결과에서는 온도변화의 단계별로 황산암모늄의 분해특성을 설명하고 있으며, $350 \sim 400^\circ C$ 가 황산암모늄의 전형적인 분해온도라고 하였다.

$600^\circ C$ 까지의 열분해에서 MnO_x 와 V_2O_5/TiO_2 분말촉매는 각각 17%, 22% 무게 감량이 있었고, 이는 V_2O_5/TiO_2 촉매의 비표면적이 MnO_x 촉매보다 크기 때문에 황산암모늄이 V_2O_5/TiO_2 분말촉매에 더 많이

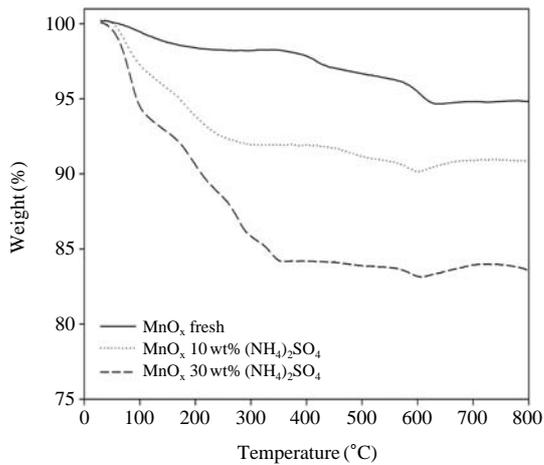


Fig. 10. TGA analysis of MnO_x powder catalyst at $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

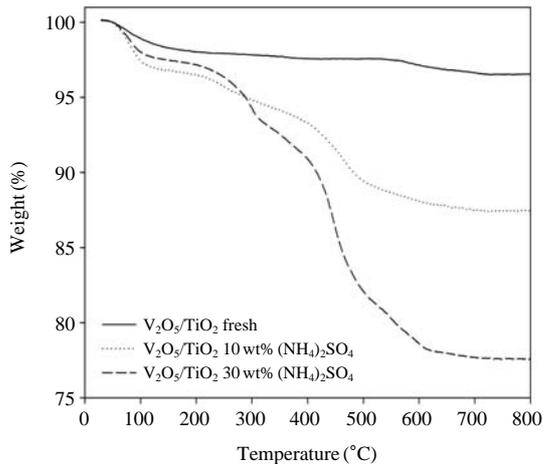


Fig. 11. TGA analysis of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ powder catalyst at $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

침적됨을 알 수 있었다.

위의 TGA 분석을 통하여 두 촉매 모두 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 의 전형적인 황산암모늄 분해온도를 확인하였으며 (Huang *et al.*, 2008; Lee and Hong, 2008), 일단 수분에 의하여 침적될 경우에는 생성된 황산암모늄으로부터 촉매 활성의 복원을 위해서는 MnO_x 촉매의 경우 400°C 이상의 촉매재생공정이 필요하고, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 분말촉매의 재생을 위해서는 500°C 가 됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

서로 다른 분말촉매를 이용한 필터표면에서의 질소산화물 제거반응을 수행하였으며, 산소의 유무, 온도변화, 산소의 결합상태, SO_2 및 H_2O 주입, 촉매 특성 분석, 침적특성 등에 따른 질소산화물 제거영향에 대하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 각각의 분말촉매들은 산소 유무에 따른 차이를 나타냈는데 MnO_x 분말촉매는 산소유무에 따른 제거율 차이가 미미하였지만, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 분말촉매는 산소 존재 시 존재하지 않을 때보다 제거율이 30% 이상 증가함을 확인하였다. 산소농도 6% 이상 존재할 때는 농도증가에 따른 제거율 변화가 크지 않았다.

2) 온도변화에 따라 MnO_x 촉매의 경우 200°C 에서 50%의 제거율을 보였고, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우 200°C 에서 85% 이상의 제거효율을 나타냈으며, 250°C 에서는 90%까지 질소산화물을 제거율을 보였다.

3) XPS 분석을 이용한 촉매표면분석 결과, 촉매의 표면에서 산소와의 결합상태는 질소산화물의 제거율에 영향을 미치는 것으로 나타났고, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 분말촉매가 상대적으로 우수한 활성점을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

4) 단시간의 탈질반응에서 SO_2 와 H_2O 의 주입에 따른 제거율이 다소 감소하는 경향이 있지만, 저온상태에서도 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 등의 결정성 물질은 생성되지는 않았다.

5) XRD 분석결과 MnO_x 분말촉매는 Mn_5O_8 의 결정형 구조를 가지고 있기 때문에 질소산화물의 제거효율이 낮으며, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 의 분말촉매의 경우에는 anatase phase의 준안정적인 구조를 지니며, 촉매의 활성이 활발하기 때문에 높은 제거효율을 보였다.

6) 황산암모늄으로 피독된 촉매의 열적분해특성을 TGA를 통하여 분석한 결과, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 의 분말촉매의 경우 500°C 이상의 촉매 재생공정을 통하여 피독 물질을 분해 할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 환경부 차세대 핵심환경개발사업의 연구과제 (012-071-052) 지원으로 연구되었고, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Hong, M.S., S.H. Moon, J.C. Lee, and D.S. Lee (2004) Removal of NO using $CuO/3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ catalyst impregnated ceramic candle filters, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 20(3), 291-302. (in Korean with English abstract)
- Huang, J., Z. Tong, Y. Huang, and J. Zhang (2008) Selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica, *Appl. Catal. B-Environ.*, 78, 309-314.
- Jiang, B., Y. Liu, and Z. Wu (2009) Low-temperature selective catalytic reduction of NO on MnO_x/TiO_2 prepared by different methods, *J. Hazard. Mater.*, 162, 1249-1254.
- Kang, M., E.D. Park, J.M. Kim, and J.E. Yie (2007) Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH_3 at low temperatures, *Appl. Catal. A-Gen.*, 327, 261-269.
- Kim, K.H., K.J. Bae, B.K. Choi, and S.H. Hong (2007) Denitrification technology (SCR) trend and nanocatalyst, *KIC News*, 10(4), 45-59.
- Kim, B.H. and J.H. Kim (2008) Simultaneous removal of NO_x and dioxin by adsorbents/catalysts, *J. of Korea Solid Waste Manage. Eng. Soc.*, 25(8), 638-689. (in Korean with English abstract)
- Kim, B.H., S. Lee, S. Maken, H.J. Song, J.W. Park, and B. Min (2007) Removal characteristics of PCDDs/Fs from municipal solid waste incinerator by dual bag filter (DBF) system, *Fuel*, 86(5), 813-819.
- Lee, J.B., I.Y. Lee, D.W. Kim, H.M. Eum, P.S. Ji, S.T. Choo, and I.S. Nam (1999) Activity of V_2O_5/TiO_2 catalyst using domestic pigment titania as support for nitric oxide reduction, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 15(6), 791-797. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.J. and S.C. Hong (2008) Deactivation and regeneration of a used De- NO_x SCR catalyst for wastes incinerator, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, 19(3), 259-263. (in Korean with English abstract)
- Li, J., J. Chen, R. Ke, C. Luo, and J. Hao (2007) Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over MnO_x/TiO_2 catalysts, *Catal. Commun.*, 8, 1896-1900.
- Park, K.H., J.Y. Lee, S.H. Hong, S.H. Choi, and S.C. Hong (2008) A study on the deactivation of commercial De NO_x catalyst in fired power plant, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, 19(4), 376-381. (in Korean with English abstract)
- Pena, D.A., B.S. Uphade, E.P. Reddy, and P.G. Smirniotis (2004) Identification of surface species on titania-supported manganese, chromium, and copper oxide low-temperature SCR catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 108, 9927-9936.
- Xu, W., Y. Yu, C. Zhang, and H. He (2008) Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over a Ce/ TiO_2 catalyst, *Catal. Commun.*, 9, 1453-1457.