

CuCl₂가 담지된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매에 의한 수은 및 NO_x 동시 제거에서 SO₂의 영향

함성원*

경일대학교 화학공학과
38428 경북 경산시 하양읍 가마실길 50

(2022년 1월 25일 접수; 2022년 2월 21일 수정본 접수; 2022년 2월 22일 채택)

Effect of SO₂ on the Simultaneous Removal of Mercury and NO_x over CuCl₂-loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR Catalysts

Sung-Won Ham*

Department of Chemical Engineering, Kyungil University
50 Gamasil-gil, Hayang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 38428, Korea

(Received for review January 25, 2022; Revision received February 21, 2022; Accepted February 22, 2022)

요 약

HCl에 의한 원소수은 산화활성을 크게 억제하는 것으로 잘 알려진 NH₃가 존재하는 SCR조건에서도 CuCl₂가 담지된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매는 원소수은의 산화에 우수한 활성을 나타내었다. 더구나, HCl과 함께 SO₂가 반응가스에 존재할 경우에 촉매표면에 담지된 CuCl₂가 CuSO₄로 변환되는데도 불구하고 뛰어난 원소수은 산화활성이 유지되는 것이 확인되었다. 이는 HCl뿐만 아니라 촉매 표면에 생성된 SO₄ 성분이 원소수은의 산화를 촉진시키기 때문으로 판단된다. 그러나 SO₂ 존재 하에서는 촉매반응 전후의 전체 수은 수지가 맞지 않는 현상이 나타나는데 특히 SO₂ 농도가 높을수록 심하게 나타났다. 이의 원인 파악을 위해서는 수은 종 분석 방법으로 적용된 SnCl₂ 수용액에서 SO₂의 영향과 촉매표면에 생성되는 황산이온이 원소수은 산화에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구가 필요하다. SO₂는 NO_x 제거 활성도 촉진시키는 것으로 확인되는데 이는 SO₂에 의해 촉매 표면에 생성된 SO₄에 의한 산점 증가가 NH₃ 흡착을 용이하게 하기 때문으로 판단된다. 다양한 반응조건에서 촉매 성분의 조성과 구조 변화는 XRD와 XRF로 측정하였으며 이들 측정 결과는 SO₂가 본 촉매시스템에서 원소수은의 산화 활성과 NO_x 제거 활성을 증진시키는 현상을 합리적으로 설명하는 근거로 제시되었다.

주제어 : SO₂, CuCl₂ 담지 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매, 수은 산화, 수은 수지, SCR에 의한 NO_x 제거

Abstract : CuCl₂-loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst showed excellent activity in the catalytic oxidation of elemental mercury to oxidized mercury even under SCR condition in the presence of NH₃, which is well known to significantly inhibit the oxidation activity of elemental mercury by HCl. Moreover, it was confirmed that, when SO₂ was present in the reaction gas together with HCl, excellent elemental mercury oxidation activity was maintained even though CuCl₂ supported on the catalyst surface was converted to CuSO₄. This is thought to be because not only HCl but also the SO₄ component generated on the catalyst surface promotes the oxidation of elemental mercury. However, in the presence of SO₂, the total mercury balance before and after the catalytic reaction was not matched, especially as the concentration of SO₂ increased. In order to understand the cause of this, further studies are needed to investigate the effect of SO₂ in the SnCl₂ aqueous solution employed for mercury species analysis and the effect of sulfate ions generated on elemental mercury oxidation. It was confirmed that SO₂ also promotes NO_x removal activity, which is thought to be because the increase in acid sites by SO₄ generated on the catalyst surface by SO₂ facilitates NH₃ adsorption. The composition change and structure of the components present on the catalyst surface under various reaction conditions were measured by XRD and XRF. These measurement results were presented as a rational explanation for the results that SO₂ enhances the oxidation activity of elemental mercury and the NO_x removal activity in this catalyst system.

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swham@kiu.kr; Tel: +82-53-600-5369; Fax: +82-53-600-5379

doi: 10.7464/kst.2022.28.1.38 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Keywords : SO₂, CuCl₂-loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst, Mercury oxidation, Mercury balance, NO_x removal by SCR

1. 서 론

다양한 경로를 통해 대기 중으로 배출된 수은은 대기 중에서 장기간 체류하면서 호흡 등을 통하여 인체에 축적되거나 자연계 순환과정과 먹이사슬을 거쳐 인체 내에 축적되어 중추 신경계통 이상, 신장 이상 및 언어 장애 등 치명적인 질병을 유발하는 것으로 잘 알려진 특정대기유해물질이다[1,2]. 또한 대기 중으로 배출된 수은은 장거리 이동성이 뛰어나며 매체 순환이 일어나는 물질이므로 지구적 규모의 오염물질로 규정되어 있는 국제적인 관심 물질로 UNEP (United Nations Environment Program) 등을 중심으로 수은 배출 억제 및 제거를 위한 다양한 대책이 강구되고 있다[3].

석탄화력발전소와 같이 석탄을 열원으로 사용하는 연소공정에서 석탄에 함유된 미량의 중금속 중 특히 휘발성이 큰 수은과 같은 성분은 연소과정에서 주로 가스상의 원소수은의 형태로 전환된 후 연소 배기가스에 함유되어 대기 중으로 배출된다[4]. 전 세계적으로 수은 배출량의 약 60~70%가 석탄화력발전소 등의 연소설비에서 배출되고 있는 것으로 평가되고 있어 석탄화력발전소에서 배출되는 수은 제거 기술 개발에 많은 노력과 관심이 집중되고 있다[5,6]. 석탄화력발전소에서 발생하는 수은을 저감하는 기술은 석탄을 전처리하여 석탄 내의 수은을 제거함으로써 원천적으로 수은의 배출을 억제하는 coal cleaning 기술과 발생된 수은을 활성탄에 흡착시키거나 산화제로 산화시켜 후단의 집진기, 습식탈황공정에서 제거하는 후처리 기술로 대별된다[7-12]. 특히, 수은 성분 중 휘발성이 클 뿐만 아니라 물에 대한 용해도가 매우 낮아 제거가 어려운 원소수은(Hg⁰)은 수용성의 산화수은(Hg²⁺)으로 산화시킬 경우 습식탈황공정을 포함한 기존의 대기오염 방지시설에서 쉽게 제거할 수 있기 때문에 석탄화력발전소에서 수은제거 기술로 원소수은의 산화기술에 대한 관심이 매우 높다. HCl과 같은 할로겐화수소를 산화제로 적용할 경우 기존에 NO_x 제거를 위한 SCR (selective catalytic reduction) 촉매가 원소수은의 산화활성에 우수한 성능을 보이는 것으로 보고되고 있어 다양한 SCR 촉매가 원소수은 산화 촉매로 검토되고 있다[13-16]. NO_x 제거를 위해 SCR 탈질공정을 채택하고 있는 석탄화력발전소에서 SCR 촉매를 이용해 원소수은을 산화수은으로 산화시킨 후 후단의 습식탈황공정에서 제거하면 추가로 수은 제거 설비를 설치하지 않고 경제적으로 수은을 제거할 수 있기 때문에 가장 바람직한 수은 제거기술로 평가 받고 있다.

다양한 규모의 SCR 공정에서 연소배기가스에 HCl과 같은 할로겐화수소가 존재할 경우 V₂O₅-WO₃/TiO₂계 상용 SCR 촉매가 원천적으로 원소수은을 산화시키는 기능을 갖고 있는 것으로 보고되고 있다[17-19]. 기존의 상용 SCR 촉매에서 원소수은을 산화시키는 과정은 촉매표면에 흡착된 HCl이 인접한 촉매 활성점에 흡착된 원소수은을 산화시키는 Langmuir-Hinshelwood 메

커니즘[17,18] 또는 약하게 흡착되거나 가스상의 원소수은을 산화시키는 Eley-Rideal 메커니즘[14]으로 설명하고 있다. 그러나 SCR 반응조건에서 NO_x 제거를 위해 환원제로 주입하는 NH₃가 원소수은 산화제인 HCl의 흡착을 방해하여 원소수은의 산화반응을 억제하는 결과가 일관되게 보고되고 있다[14,18,19]. 이러한 결과는 SCR 촉매에서 원소수은이 산화되기 위해서는 산화제인 HCl이 촉매 표면에 흡착되어야 하는 것을 의미한다. 기존의 연구에서 SCR 촉매에 원소수은 산화에 필요한 염소기(Cl)를 제공할 수 있는 CuCl₂를 추가로 담지시키면 NH₃가 HCl의 흡착을 방해하여 원소수은 산화반응을 억제하는 문제점을 해결할 수 있음을 확인하였다[20,21]. 이 경우 가스상 HCl은 Mars van Krevelen 메커니즘에 의해 CuCl₂를 원래의 형태로 복원시켜 지속적으로 원소수은의 산화를 가능하게 하기 때문이다. 이러한 결과는 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂가 석탄화력발전소에서 수은과 NO_x 동시 제거를 위한 SCR 촉매로서의 적용 가능성을 시사한다.

석탄화력발전소 배기가스에는 연소되는 석탄의 종류에 따라 수백 ppm 수준의 SO₂가 포함되어 있다. 통상 SO₂ 제거를 위해 습식탈황공정이 적용되지만 에너지 효율성을 고려해 습식탈황공정은 SCR 공정 후단에 위치하게 된다[22]. 따라서 SCR 공정에서 촉매는 수백 ppm의 고농도 SO₂에 노출되기 때문에 수은, NO_x 동시 제거를 위한 SCR 촉매가 상용성을 갖기 위해서는 공존하는 SO₂가 이들 두 반응 활성에 미치는 영향 및 SO₂에 대한 내구성이 검토되어야 한다. 본 연구에서는 먼저 반응가스 조성이 다른 두 가지 반응조건인 산화조건과 SCR조건에서 SO₂가 원소수은의 촉매산화 반응 활성에 미치는 영향을 검토하였다. 이와 동시에 촉매 반응 전후에 원소수은과 산화수은 농도의 합인 총 수은 농도의 변화를 비교해 수은 수지(balance)를 확인함으로써 SO₂가 원소수은 산화에 미치는 정량적인 영향을 검토하였다. NO_x 제거 활성에 미치는 SO₂의 영향은 반응온도별로 NO_x 제거활성의 경시 변화를 통해 살펴보았다. SO₂ 농도 변화를 포함한 다양한 반응조건에서 원소수은 산화반응에 노출된 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 조성 및 활성 성분의 변화를 XRF와 XRD로 측정하여 촉매의 물성 변화와 원소수은 산화 및 NO_x 제거 활성에 미치는 SO₂ 영향의 연관성을 검토하였다.

2. 촉매제조 및 실험방법

2.1. 촉매제조 및 물성 분석

V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매는 WO₃를 약 10 wt% 함유하고 있는 TiO₂(제품명 TRONOX[®] A-DW-1)를 담체로 하여 함침법으로 V₂O₅를 담지하여 제조하였다. 담지되는 V₂O₅의 함량이 2 wt%가 되도록 V₂O₅의 전구체인 ammonium metavanadate (NH₄VO₃)를 증류수에 녹였다. V₂O₅의 전구체인 NH₄VO₃의 용해를 돕기 위해 옥살산(oxalic acid, C₂H₂O₄)을 NH₄VO₃에 대해 몰비로 0.5가 되도록 하여 함께 녹였다. 이와 같이 제조된 수용액에

TiO₂를 넣은 후 회전진공증발기(Heidolph WB2000)에서 물이 완전히 증발될 때 까지 가동하는 방법으로 V₂O₅ 전구체를 TiO₂에 담지시켰다. 이 때 회전진공증발기의 온도는 65 °C로 유지하였으며 V₂O₅ 전구체의 담지가 완료된 시료는 항온건조기를 이용하여 120 °C에서 밤샘 건조하였다. 건조가 완료된 시료는 500 °C로 운전되는 전기로에서 2 h 소성하여 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 제조하였다[21].

CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매는 위의 과정을 거쳐 제조된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에 구리염화물인 CuCl₂를 담지하여 제조하였다. 즉, 증류수에 CuCl₂·2H₂O를 녹인 후 여기에 앞에서 설명한 방법으로 제조한 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 넣고 회전진공증발기에서 온도 65 °C의 조건에서 CuCl₂를 담지시켜 제조하였다. 이렇게 제조된 시료는 항온건조기에 넣어 120 °C에서 밤샘 건조하였으며 건조된 시료는 전기로에 넣고 500 °C에서 2 h 소성하여 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 제조하였다. 목표로 하는 Cu 담지량은 각각 3.0 과 6.0 wt%인 두 종류의 촉매를 제조하였으며 촉매명 중 CuCl₂의 괄호 안에 목표 Cu 담지량을 적어 구별하였다.

제조된 촉매의 각 성분 조성은 XRF (X-ray fluorescence, RIGAKU, Model ZSK) spectrometer로 분석하였다. 촉매의 결정 구조를 파악하기 위해 X'Celerator 검출기가 장착된 PANalytical X'Pert를 이용해 XRD (X-ray diffraction) 패턴을 측정했다. 고정 발산 슬릿(0.50°)과 Soller 슬릿(입사 및 회절 = 0.04°) 및 Cu Kα 방사선으로 데이터를 수집했다. X선 총은 40 kV 및 30 mA로 작동하였으며 6.5° min⁻¹의 속도로 10 ~ 90°의 2θ 범위에서 스캔하였다[20].

2.2. 실험장치 및 방법

고정층 상압 흐름반응기를 사용하여 원소수은의 산화수은으로의 산화반응에 대한 촉매 활성을 조사하였다[19-21]. 반응가스 조성에 따라 산화조건과 SCR조건 두 가지 반응조건을 설정하여 반응가스 조성이 원소수은의 산화 활성에 미치는 영향을 조사하였다. 산화조건은 질소를 운반가스로 하고 3%의 농도로 산소만 공급하는 조건이며, SCR조건은 3%의 산소 외에 NO와 NH₃를 각각 500 ppm 공급하여 실제 SCR 반응을 모사하는 조건이다. 반응기는 외경이 3/8"인 quartz로 제작하였으며 반응기내의 촉매층 상·하에 2개의 열전대를 삽입하여 촉매층의 온도가 ±1 °C로 유지되게 제어하였다. 반응실험에서 반응기에는 20/30 mesh 크기의 촉매를 1 g 충전하였으며 반응가스 유량은 2 L/min로 유지시켰다. 액체 원소수은이 들어 있는 임핀저에 질소를 통과시켜 증기 상태의 원소수은을 반응기에 공급하였으며 이 때 액체 원소수은이 담겨져 있는 임핀저의 온도에 따라 수은의 증기압이 바뀌기 때문에 임핀저의 온도와 수은 운반가스인 질소의 유량을 변경하여 반응가스 중의 원소수은의 농도를 조절하였다.

촉매반응 전후의 원소수은 농도는 수은 원소의 공명흡수를 이용하여 원소수은의 농도만 연속적으로 측정할 수 있는 CVAAS (cold vapor atomic absorption spectroscopy, Mercury Instruments Analytical Technologies, VM 3000)를 이용하여 분

석하였다. 원소수은의 산화반응을 통해 생성되는 산화수은과 원소수은을 구별하여 측정하는 중 분석을 위해서는 SnCl₂ 수용액을 사용하였다[19-21,23]. 촉매반응 후의 반응가스를 SnCl₂ 수용액을 통과시키면 원소수은이 산화되어 생성된 산화수은은 수용액에 용해된 후 Sn²⁺의 환원작용에 의해 원소수은으로 환원된다. 반응가스를 SnCl₂ 수용액을 통과시킨 후 CVAAS에서 측정되는 수은농도는 원소수은과 산화수은을 합한 총 수은 농도가 되고, SnCl₂ 수용액을 통과시키지 않고 CVAAS에 의해 측정된 수은 농도는 산화되지 않고 반응가스에 잔류하는 원소수은의 농도에 해당된다. 따라서 원소수은의 촉매 산화반응에 의해 생성된 산화수은의 농도는 각 반응조건에서 SnCl₂ 수용액을 통과시킨 후 측정된 수은의 농도와 SnCl₂ 수용액을 통과시키지 않고 측정된 수은 농도의 차이로부터 구할 수 있다. 촉매의 원소수은 산화활성은 촉매 반응 전후에 측정된 원소수은의 농도를 이용해 Equation (1)에 의해 계산된다. 반응 전의 원소수은 농도에 대한 반응 후의 총 수은(원소수은 + 산화수은) 농도의 백분율을 나타내는 수은 수지는 Equation (2)에 의해 계산된다.

$$Hg^0 \text{ oxidation rate } (\%) = \frac{[Hg^0]_{in} - [Hg^0]_{out}}{[Hg^0]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$Hg \text{ balance } (\%) = \frac{[Hg^0]_{out} + [Hg^{2+}]_{out}}{[Hg^0]_{in}} \times 100 \quad (2)$$

SCR 반응에 의한 촉매의 NO_x 제거 활성도 원소수은 산화 활성 평가에 적용한 고정층 상압 흐름반응기와 동일한 시스템에서 측정되었으며 반응조건은 원소수은 산화 활성 평가에 적용된 SCR조건과 동일하다. 즉, 반응기에 20/30 mesh 크기의 촉매를 1 g 충전하고 반응가스 유량은 2 L/min로 유지시켰다. 반응가스 조성으로 NO와 NH₃는 각각 500 ppm, 산소농도 3%, 질소를 운반기체로 사용하였다. NO_x 제거에 대한 촉매 활성 평가를 위해 NO 농도는 화학발광법을 이용한 NO-NO₂ 분석기 (Thermo Electron Co., Model 42)를 이용하여 측정하였다. 원소수은 산화반응과 SCR 반응에서 반응가스로 SO₂를 공급할 경우 SO₂를 반응기 내의 촉매층 바로 전단에서 주입하여 가스상에서 황산암모늄 등의 염 생성 가능성을 차단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SO₂가 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 원소수은 산화 활성에 미치는 영향

석탄화력발전소에서 NO_x 제거를 위한 SCR 공정은 300 ~ 400 °C 수준의 운전온도를 확보하기 위해 습식탈황공정 전단에 위치하기 때문에 SCR 촉매층을 통과하는 배기가스에는 수백 ppm 수준의 SO₂를 포함하고 있다[22]. 따라서 배기가스에 존재하는 SO₂가 NO_x 제거 활성뿐만 아니라 수은 산화 활성에 미치는 영향을 파악하는 것은 매우 중요하게 고려되어야 한다. 두 가지 반응조건 즉 산화조건과 SCR조건으로 나누어서 각 반응조건에서 SO₂ 농도를 0 ~ 500 ppm으로 증가시키며 SO₂가 원

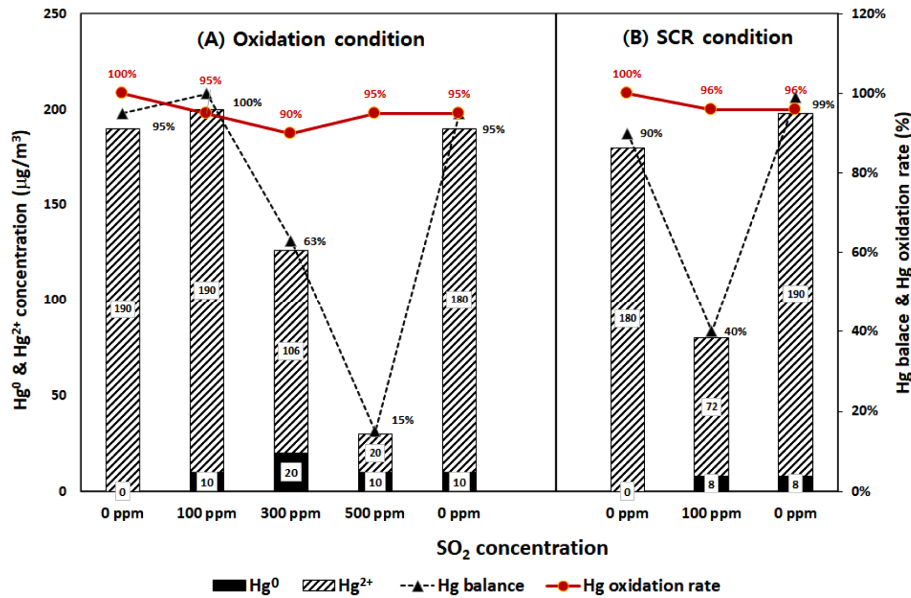


Figure 1. Effect of SO₂ on the activity of CuCl₂(3)-V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for the oxidation of elemental mercury to oxidized mercury in the presence of HCl under (A) oxidation condition and (B) SCR condition: catalyst = 1 g, gas flow rate = 2 L/min, temperature = 350 °C, [Hg⁰] = 200 µg/m³, [HCl] = 50 ppm, [SO₂] = 0~500 ppm, [O₂] = 3% in N₂ balance. [NO] = [NH₃] = 500 ppm (under SCR condition).

소수는 산화 반응에 미치는 영향을 검토하고 그 결과를 Figure 1에 나타냈다. 모든 반응조건에서 HCl은 50 ppm의 농도로 주입하였다. 두 가지 반응조건에서 단계적으로 SO₂의 농도를 증가시키며 SO₂ 농도의 영향을 파악하였으며 마지막 단계에는 SO₂ 주입을 멈춰 반응시작 단계에서와 같이 SO₂가 없는 상태에서의 현상이 재현되는지를 확인하였다. Figure 1에는 각 반응조건에서 반응 후의 원소수은과 산화수은의 농도를 표기하였다. 반응 전 원소수은의 농도와 반응 후의 원소수은의 농도 차이를 산화된 수은으로 간주하고 이를 반응 전 원소수은의 농도로 나누어 수은 산화율을 산정하였다. 또한, 각 반응조건에서 반응 전의 원소수은 농도 200 µg/m³을 기준으로 반응 후 원소수은과 산화수은의 농도 합으로 계산되는 총 수은의 수지도 함께 나타내었다.

Figure 1(A)에서 보는 바와 같이 산화조건에서 SO₂가 존재하지 않을 경우 반응 후 원소수은의 농도는 거의 0의 수준으로 떨어지고 수은 수지가 95%로 대부분의 원소수은이 산화수은으로 산화되는 것을 확인하였다. 이는 잘 알려진 바와 같이 산화제로 공급한 HCl이 촉매반응을 통해 원소수은을 산화수은으로 산화시키는 결과를 보여주는 것이다. 이어서 SO₂ 농도를 100, 300, 500 ppm으로 증가시켜도 반응 후의 원소수은의 농도는 10~20 µg/m³ 수준으로 나타나 90% 이상의 높은 수은 산화율을 확인할 수 있었다. 그러나 SO₂의 농도가 증가할수록 총 수은의 수지가 맞지 않는 특이한 현상이 확인되었다. 즉, 촉매 반응 후 원소수은 농도는 크게 감소하지만 감소하는 원소수은의 농도만큼 산화수은이 생성되지 않았다. 특히 SO₂의 농도가 300, 500 ppm에서는 수은 수지가 각각 63과 15%로 급격히 낮아졌다. 500 ppm의 SO₂를 공급하다가 이를 멈췄을 경우에는 Figure 1(A)에서 보는 바와 같이 수은 수지는 95%로 회복돼

SO₂가 수은 수지에 미치는 경향은 가역적임을 확인할 수 있다. 이러한 결과에 대해서 두 가지의 원인을 생각해 볼 수 있는데 첫 번째로 반응가스에 SO₂가 존재하여도 원소수은이 산화수은으로 산화가 되지만 생성된 산화수은이 촉매표면에 강하게 흡착되어 있을 가능성을 생각해 볼 수 있다. 이에 대해서는 향후 촉매 표면분석, 흡-탈착 연구 등을 통해 종합적인 검토가 필요할 것으로 판단된다. 두 번째로 수은의 중 분석을 위해 사용되는 SnCl₂ 수용액에 SO₂가 포함된 가스가 통과할 때 수용액에서 SO₂가 산화수은의 원소수은으로의 환원을 방해할 수 있는 것이다[24]. 향후 이의 가능성을 확인하기 위해서는 반응 후 반응가스를 SnCl₂ 수용액을 통과시키기 전에 SO₂를 제거하는 방법을 고려할 수 있다.

Figure 1(B)에서 보는 바와 같이 SCR조건에서도 SO₂가 원소수은 산화에 미치는 영향은 산화조건에서의 결과와 거의 유사한 경향을 보인다. SO₂가 없는 조건에서 원소수은의 산화율은 거의 100%를 나타내고 수은 수지도 90% 수준으로 대부분의 원소수은이 산화수은으로 산화되는 것을 알 수 있다. 이미 기존의 연구에서 원소수은의 산화수은으로의 산화를 촉진시키는 HCl의 흡착을 방해하는 NH₃가 존재하는 SCR조건에서도 CuCl₂가 담지된 V₂O₅/TiO₂계 SCR촉매의 우수한 원소수은 산화 활성을 확인한 바 있다[20]. 이는 CuCl₂가 원소수은의 산화를 촉진시키는 염소기를 공급하고 반응가스 중의 HCl은 CuCl₂를 원래의 상태로 돌려보내는 작용을 하기 때문으로 판단된다[20]. SO₂를 100 ppm 주입시켰을 경우 반응 전과 후의 원소수은 농도 변화에 기반한 원소수은 산화율은 96% 수준으로 매우 높게 나타났으나 수은 수지는 산화조건에서와 같이 크게 낮아지는 것을 확인하였다. SO₂ 공급을 멈추면 원소수은 산화율과 수은 수지가 SO₂가 없는 조건의 반응 수준으로 돌아오는 가역

적인 현상도 산화조건과 동일하게 나타났다.

3.2. SO₂가 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 NO_x 제거 활성에 미치는 영향

전술한 바와 같이 석탄화력발전소의 연소 배기가스에는 SCR 촉매 활성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 SO₂가 수백 ppm 수준으로 포함되어 있기 때문에 상용 SCR 촉매는 우수한 NO_x 제거 활성 뿐만 아니라 SO₂에 대한 내구성이 뛰어나야 한다. 따라서 SCR 공정 운전조건에서도 우수한 원소수는 산화활성을 나타내는 것으로 확인된 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 NO_x 제거 활성에 미치는 SO₂의 영향을 검토하였다. Figure 2는 반응온도 250~350 °C의 SCR 반응조건에서 500 ppm의 SO₂ 주입 시 시간 경과에 따른 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 NO_x 제거 활성의 변화를 보여주고 있다. CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 NO_x 제거 활성에 미치는 SO₂ 영향은 반응온도에 따라 큰 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다. 먼저, 250 °C에서는 SO₂를 주입함에 따라 반응초기에 NO_x 제거활성이 급격히 감소하고 이후에는 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다(Figure 2(a)). 이에 반해 Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 300 °C에서는 SO₂를 주입하여도 활성감소 없이 초기 NO_x 전환율 100%를 거의 유지하는 것을 확인할 수 있다. 350 °C에서는 초기에 약 80%가 조금 넘는 수준의 NO_x 제거율이 SO₂를 주입함에 따라 급격히 상승하여 100%의 NO_x 제거율을 나타내었다(Figure 2(c)). 350 °C에서 SO₂ 주입에 의한 NO_x 제거율 상승 현상을 다시 확인하기 위해 Figure 2(d)에서 보는 바와 같이 초기에 SO₂를 공급하지 않고 SCR 반응을 진행시키다가 약 12 h 이후에 500 ppm의 SO₂를 주입하여 NO_x 제거율의 변화를 확인하였다. Figure 2(d)에서 보는 바와 같이 SO₂가 없을 때는 80%를 조금 넘는 수준의 NO_x 제거율이 500 ppm의 SO₂를 주입함에 따라 급격히 상승하여

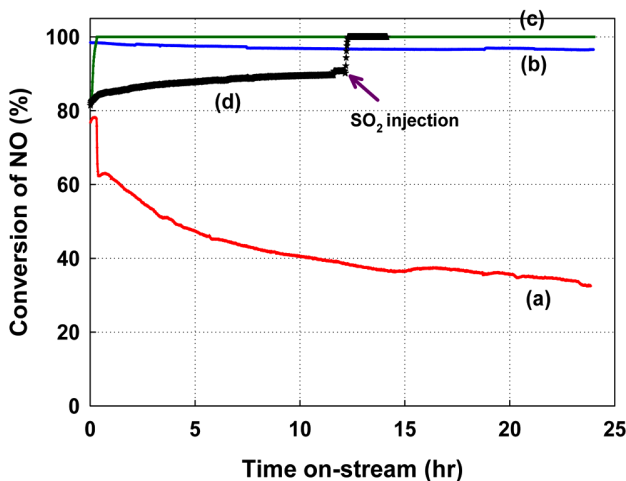


Figure 2. NO removal activity of CuCl₂(3)-V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst at the reaction temperature of (a) 250 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C all with 500 ppm SO₂ and (d) 350 °C without SO₂ feed and followed by the addition of 500 ppm SO₂ after 12 hr: catalyst = 1 g, gas flow rate = 2 L/min, [NO] = [NH₃] = 500 ppm, [Hg⁰] = 50 µg/m³, [O₂] = 3% in N₂ balance.

100% 제거율을 나타내는 것을 다시 확인하였다.

250 °C에서 SO₂에 의한 NO_x 제거 활성저하는 (NH₄)₂SO₄ 또는 NH₄HSO₄와 같은 황산암모늄염 생성에 의한 것으로 판단된다. 이들 암모늄염의 분해온도는 약 260 °C 부근으로 알려져 250 °C 반응온도에서는 NO_x 제거를 위해 환원제로 공급되는 NH₃와 SO₂가 반응하여 이들 암모늄염들이 쉽게 생성될 수 있다[25,26]. 이들 암모늄염들은 pore blocking 또는 pore plugging 등에 의해 촉매 기공을 폐쇄하여 NO_x 제거활성을 감소시키는 활성저하 물질로 잘 알려져 있다[25-28]. 350 °C에서 SO₂ 주입에 의한 NO_x 제거활성 상승의 원인은 촉매표면의 산특성(acid property)과 연관하여 생각할 수 있다. SO₂는 SCR 반응에서 촉매 조성에 따라 표면 산도를 증가시키는 SO₄²⁻를 생성시켜 NO_x 제거 활성을 증가시키는 결과들이 보고되고 있다[29,30]. 촉매 표면에 생성되는 SO₄²⁻는 NO_x 제거를 위한 SCR 반응에서 반응물인 NH₃ 흡착량을 증가시켜 NO_x 제거 활성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[29,30]. 따라서, SO₂ 존재 시 본 연구에 적용된 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매 표면에 SO₄²⁻가 생성되므로 인해 NO_x 제거 활성이 증가하는 것을 생각할 수 있다. 본 촉매 반응계에서 반응가스에 SO₂가 존재할 경우 SO₄²⁻가 생성되는 것은 Figure 3의 XRD 분석과 Table 1의 XRF에 의한 성분분석에서 확인된다. 300 °C에서는 이미 NO_x 제거율이 100%를 유지하고 있기 때문에 SO₂에 의해 촉매표면에 생성되는 SO₄²⁻에 의한 NO_x 제거활성 증가 효과를 확인할 수 없다.

3.3. SO₂에 노출된 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 조성 및 구조 변화

SO₂가 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 원소수는 산화 및 NO_x 제거 활성에 미치는 영향을 이해하기 위해 원소수는 산화과정에서 SO₂가 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 조성 및 구조 변화에 미치는 영향을 검토하였다. SO₂에 노출된 CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 조성 및 표면구조의 변화는 XRF와 XRD를 이용하여 파악하였다. Figure 3(A)와 3(B)는 각각 산화조건 및 SCR조건에서 해당 농도의 SO₂ 존재 하에서 원소수는 산화반응을 진행시킨 후의 촉매의 구조를 XRD로 측정된 결과이다. 각 반응조건에서 원소수는 200 µg/m³ 과 HCl 50 ppm을 주입하면서 6 h 동안 반응시키고 이어서 추가로 100~500 ppm의 SO₂를 주입하면서 24 h 동안 수은 산화반응을 진행시킨 후 급냉시킨 촉매에 대해 XRD 측정을 하였다.

CuCl₂가 담지된 V₂O₅/TiO₂ 또는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매가 350 °C 수준의 SCR 반응온도 조건에서 고농도의 HCl에 노출될 경우 CuCl₂가 안정적으로 존재하는 것을 XRD 분석과 XRF에 의한 성분분석을 통한 Cl/Cu 몰비로 부터 이미 확인한 바가 있다[20,21]. 이는 반응가스에 HCl이 존재할 경우 Cu는 CuCl₂ 상태로 촉매표면에 안정적으로 존재하는 것을 보여주는 결과이다. 그러나, Figure 3에서 보는 바와 같이 SO₂ 존재 하에서 원소수는 산화반응이 진행된 촉매표면에는 SO₂ 농도나 반응조건에 관계없이 황산구리(CuSO₄)가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 다만, 반응조건이나 SO₂ 농도에 따라 황산구리 수화

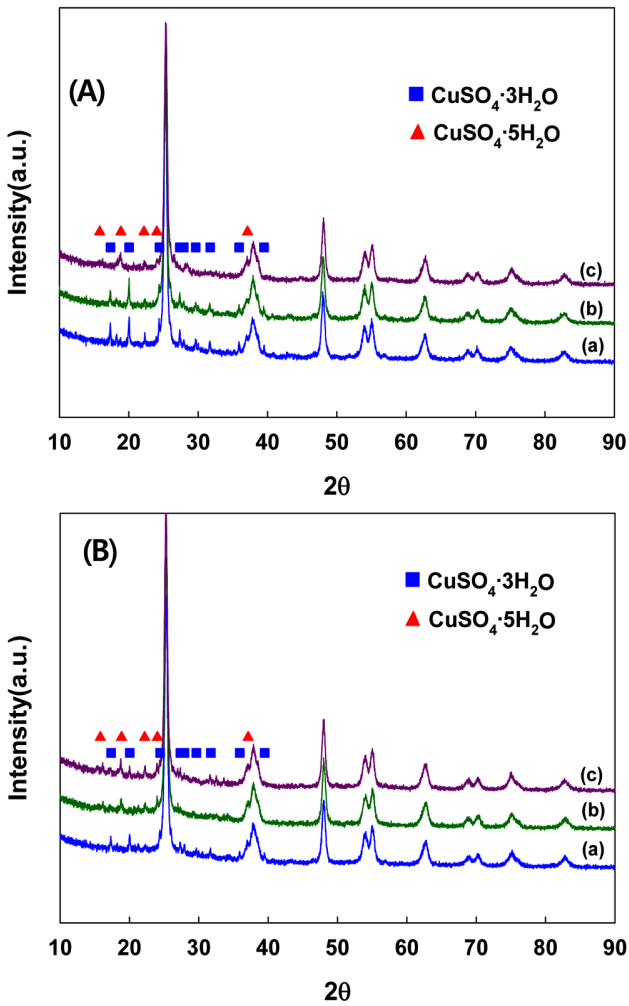


Figure 3. XRD spectra of CuCl₂(6)-V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst after a variety of reaction environments under (A) oxidation condition and (B) SCR condition: catalyst after reaction for 6 hr with 50 ppm HCl, followed by reaction with gas stream containing additional SO₂ of (a) 100 ppm, (b) 300 ppm and (c) 500 ppm for 24 hr at 350 °C.

물의 수에 차이가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 산화조건에서는 SO₂ 농도가 100과 300 ppm에서 CuSO₄·3H₂O 생성이 뚜렷하고 500 ppm에서는 CuSO₄·5H₂O 가 주로 생성되는 것을 확

인할 수 있다. SCR조건에서는 SO₂ 농도 100 ppm에서는 CuSO₄·3H₂O가 SO₂ 농도 300 및 500 ppm 에서는 CuSO₄·5H₂O 가 주로 생성되어 두 반응조건에서 SO₂ 농도가 증가할수록 수화물의 수가 많은 CuSO₄가 생성되는 것을 확인하였다. CuCl₂-V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매가 원소수는 산화반응에서 HCl과 SO₂에 동시에 노출되면 담지되어 있던 CuCl₂는 분해되고 대신 CuSO₄가 생성되는 것을 보여주는 결과이다. 이는 50 ppm의 HCl 농도에 비해 SO₂ 농도가 100 ppm 이상으로 높은 이유뿐만 아니라 HCl보다 SO₂가 Cu에 대한 친화력이 더 높을 수 있기 때문으로 판단된다.

Figure 3에 나타난 촉매에 대해 촉매 조성을 XRF로 측정하고 그 결과를 Table 1에 정리했다. SO₂ 농도나 반응조건에 관계없이 원소수는 산화반응에 노출된 후 V₂O₅-WO₃/TiO₂에 CuCl₂를 담지시킨 촉매의 성분 중 V₂O₅, WO₃ 및 Cu 함량에는 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다. 그러나, Cl과 S 함량은 큰 차이를 나타내는데 CuCl₂를 담지한 촉매임에도 불구하고 SO₂ 존재 하에서 원소수는 산화 반응에 노출된 촉매의 Cl 함량은 크게 감소하고 S의 함량은 역으로 크게 증가하였다. 이에 따라 Cl/Cu 몰비는 거의 무시할 수준임에 반해 S/Cu의 몰비는 약 1.0 수준으로 크게 증가하였다. 이는 Figure 3에 나타난 XRD 결과에서도 확인되듯이 반응가스에 SO₂가 존재할 경우 SO₂가 촉매의 Cu 성분과 반응하여 CuSO₄를 형성하기 때문이다. 즉, 원소수는 산화에 요구되는 Cl 공급원으로 CuCl₂를 적용하였지만 HCl과 SO₂가 함께 존재할 경우에는 구리성분이 CuCl₂ 보다 주로 CuSO₄의 형태로 존재하는 것으로 확인되었다. 그럼에도 불구하고 원소수의 산화 반응을 촉진하는 HCl의 흡착을 방해하여 수은 산화반응을 억제한다고 알려진 NH₃가 존재하는 SCR조건에서도 우수한 수은 산화활성을 보이는 것은 CuSO₄가 원소수는 산화를 촉진시키는 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. SO₂가 원소수는 산화에 미치는 영향에 대해서는 적용되는 촉매에 따라 일관되지 않게 보고되고 있다. 상용 SCR 촉매에서 일정 수준 이상의 SO₂는 원소수는 산화제인 HCl과 경쟁 흡착으로 수은산화 활성을 감소시키는 것으로 보고된 바 있다 [31]. 이에 반해 CeO₂를 담지시켜 개질된 상용 V₂O₅ - WO₃ (MoO₃)/TiO₂계 SCR 촉매에서 SO₂는 SO₃로 산화된 후 원소수는 (Hg⁰)와 반응하여 HgSO₄를 생성시키기 때문에 원소수는 산화를 촉진시킨다는 보고가 있다[32]. 본 연구로부터 추론할 수

Table 1. Chemical compositions, Cl/Cu and S/Cu molar ratio of CuCl₂(6)-V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts after exposed to different reaction conditions including SO₂

Catalyst	Reaction condition		Composition (wt.%)					Molar ratio	
	Condition	SO ₂ conc. (ppm)	V ₂ O ₅	WO ₃	Cu	Cl	S	Cl/Cu	S/Cu
CuCl ₂ (6)-V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	Oxidation	100	1.78	8.00	5.57	0.19	2.93	0.06	1.04
		300	1.74	8.02	5.61	0.15	2.98	0.05	1.05
		500	1.67	7.83	5.90	0.18	3.14	0.05	1.06
	SCR	100	1.72	8.09	5.44	0.10	2.91	0.03	1.06
		300	1.73	8.00	5.48	0.11	2.95	0.03	1.07
		500	1.64	7.90	5.74	0.11	3.16	0.03	1.09

있는 결과로 CuCl_2 가 담지된 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 촉매시스템에서 SO_2 는 원소수은의 산화 반응을 촉진시키고 이는 CuSO_4 생성에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 즉, SO_2 에 의해 촉매 표면에 생성된 CuSO_4 또는 SO_4^{2-} 가 원소수은을 산화시켜 HgSO_4 를 생성시킴으로 원소수은의 산화를 촉진시킬 가능성이 있다. 그러나 촉매 표면에 존재하는 CuSO_4 또는 SO_4^{2-} 가 원소수은 산화반응을 촉진시키는 이유를 구체적으로 설명할 수 있는 반응기구 등을 밝히기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 반응가스에 SO_2 가 존재 함에도 불구하고 상대적으로 고온인 350°C 에 NO_x 제거 활성이 증가하는 결과는 SCR 반응에서 산점을 증가시키는 CuSO_4 의 생성으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

SO_2 에 대한 내구성을 검토하여 CuCl_2 가 담지된 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 촉매의 수은과 NO_x 동시 제거 SCR 촉매로 적용 가능성을 탐색하였다. 촉매는 NH_3 와 NO 가 반응가스로 존재하는 SCR 조건에서 SO_2 가 존재하여도 원소수은의 산화 반응에 우수한 활성을 나타내었다. 그러나 SO_2 가 존재할 경우 촉매반응 전후의 수은 수치는 잘 맞지 않는 현상이 나타났다. XRD와 XRF 측정을 통해 원소수은 산화에 필요한 Cl의 공급원으로 기대하고 담지한 CuCl_2 는 SO_2 가 존재할 경우 주로 CuSO_4 로 존재하는 것으로 확인되었다. 이는 CuSO_4 가 원소수은의 산화를 촉진하는 활성점이 될 수 있음을 보여주는 결과이다. 본 촉매시스템에서 SO_2 가 원소수은 산화 반응을 억제시키지 않고 오히려 촉진시키는 결과를 이해하기 위해서는 구체적인 반응기구 파악을 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. SO_2 가 NO_x 제거 SCR 반응에 미치는 영향은 반응온도에 따라 큰 차이를 보였다. 250°C 의 반응온도에서는 SO_2 가 NO_x 제거 활성저하를 초래하였다. 그러나 실제 SCR 촉매의 운전온도 범위인 300°C 이상에서는 NO_x 제거 활성에 영향이 없거나 오히려 활성을 증가시키는 것으로 확인되었는데 이는 SO_2 에 의해 생성된 CuSO_4 가 NH_3 흡착을 증가시키는 활성점 역할을 하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. NH_3 에 의한 SCR 반응에서 산점의 증가가 NO_x 제거 활성을 증가시키는 것은 잘 알려진 사실이다.

References

- Travis, C. C., and Blaylock, B. P., "Municipal Waste Combustor Emissions: Human Exposure to Mercury and Dioxin", *Toxicol. Environ. Chem.*, **49**, 203-216 (1995).
- 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).
- Fitzgerald, W. F., Engstrom, D. R., Mason, R. P., and Nater, E. A., "The Case for Atmospheric Mercury Contamination in Remote Areas", *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1-7 (1998).
- Meij, R., Vredenburg, Leo H. J., and Winkel, H., "The Fate and Behavior of Mercury in Coal-fired Power Plants", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **52**, 912-917 (2002).
- U.S. Government Printing Office, "Mercury Study Report to Congress", Washington, DC, (1997).
- U.S. Government Printing Office, "A Study of Hazardous Air Pollutant from Electric Utility Steam Generating Units: Final Report to Congress", Washington, DC, (1998).
- Vidic, R. D., and Siler, D. P., "Vapor-phase Elemental Mercury Adsorption by Activated Carbon Impregnated with Chloride and Chelating Agents", *Carbon*, **39**, 3-14 (2001).
- Krishnan, S. V., Gullett, B. K., and Jozewicz, W., "Sorption of Elemental Mercury by Activated Carbons", *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1506-1512 (1994).
- 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).
- Lee, C. W., Srivastava, R. K., Ghorishi, S. B., Hastings, T. W., and Stevens, F. M., "Investigation of Selective Catalytic Reduction Impact on Mercury Speciation under Simulated NO_x Emission Control Conditions", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **54**, 1560-1566 (2004).
- Niksa, S., and Fujiwara, N., "A Predictive Mechanism for Mercury Oxidation on Selective Catalytic Reduction Catalysts under Coal-derived Flue Gas", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **55**, 1866-1875 (2005).
- Straube, S., Hahn, T., and Koeser, H., "Adsorption and Oxidation of Mercury in Tail-end SCR-de NO_x Plants—bench Scale Investigations and Speciation Experiments", *Appl. Catal. B: Environ.*, **79**, 286-295 (2008).
- Hocquel, M., "The Behaviour and Fate of Mercury in Coal-fired Power Plants with Downstream Air Pollution Control Devices", *VDI Verlag: Düsseldorf, Germany*, (2004).
- Kamata, H., Ueno, S., Naito, T., and Yukimura, A., "Mercury Oxidation over the $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ Commercial SCR Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 8136-8141 (2008).
- Liu, R., Xu, W., Tong, L., and Zhu, T., "Mechanism of Hg^0 Oxidation in the Presence of HCl over a Commercial $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR Catalyst", *J. Environ. Sci.*, **36**, 76-83 (2015).
- 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).
20. 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).
 21. Ham, S. W., “Simultaneous Removal of Mercury and NO by Metal Chloride-loaded V₂O₅ - WO₃/TiO₂-based SCR Catalysts”, *Clean Technol.*, **23**(2), 172-180 (2017).
 22. Ham, S. W., Soh, B. W., and Nam, I. S., “Sulfur Poisoning and Tolerance of SCR Catalyst to Remove NO by NH₃”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(4), 373-385 (2004).
 23. Hong, H. J., and Ham, S. W., “Activity of V₂O₅-WO₃/TiO₂-based SCR Catalyst for the Oxidation of Gas-phase Elemental Mercury”, *Clean Technol.*, **17**(4), 370-378 (2011).
 24. Lee, S. J., Pudasainee, D., and Seo, Y. C., “Current Management Status of Mercury Emissions from Coal Combustion Facilities: International Regulations, Sampling Methods, and Control Technologies”, *J. KOSAE*, **24**, 1-11 (2008).
 25. Ham, S. W., Choi, H., Nam, I. S., and Kim, Y. G., “Effect of Copper Contents on Sulfur Poisoning of Copper Ion-Exchanged Mordenite for NO Reduction by NH₃”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(5), 1616-1623 (1995).
 26. Matsuda, S., Kamo, T., Kato, A., Nakajima, F., Kumura, T., and Kuroda, H., “Deposition of Ammonium Bisulfate in the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**(1), 48-52 (1982).
 27. Kusakabe, K., Kawamura, H., Kim, H. J., and Morooka, S., “Effect of SO₂ on Coke Catalysed Reduction of NO by Ammonia”, *Fuel*, **69**, 917-919 (1990).
 28. Ham, S. W., Choi, H., Nam, I. S., and Kim, Y. G., “Deactivation of Copper-Ion- Exchanged Hydrogen-Mordenite-Type Zeolite Catalyst by SO₂ for NO Reduction by NH₃”, *Catal. Today*, **11**, 611-621 (1992).
 29. Chen, J. P., and Yang, R. T., “Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on SO₄²⁻/TiO₂ Superacid Catalyst”, *J. Catal.*, **139**, 277-288 (1993).
 30. Chen, J. P., and Yang, R. T., “Mechanism of poisoning of the V₂O₅/TiO₂ catalyst for the reduction of NO by NH₃”, *J. Catal.*, **125**, 411-420 (1990).
 31. Zhuang, Y., Laumb, J., Liggett, R., Holmes, M., and Pavlish, J., “Impacts of Acid Gases on Mercury Oxidation across SCR Catalyst”, *Fuel Process. Technol.*, **88**(10), 929-934 (2007).
 32. Zhang, S., Zhang, Q., Zhao, Y., Yang, J., Xu, Y. and Zhang, J., “Enhancement of CeO₂ Modified Commercial SCR Catalyst for Synergistic Mercury Removal from Coal Combustion Flue Gas”, *RSC Adv.*, **10**, 25325-25338 (2020).