

방사성 폐기물 소각공정을 위한 선택적 촉매 환원법 연구

이 한 수 · 김 인 태 · 정 흥 석 · 안 도 희 · 김 증 호 · 양 희 성* · 황 재 영** · 김 상 환**

한국원자력연구소, *현대중공업, **건국대학교
(1996년 2월 22일 접수, 1996년 7월 2일 채택)

A Study on Selective Catalytic Reduction(SCR) for the Radioactive Waste Incineration Process

Han-Soo Lee, In-Tae Kim, Hongsuk Chung, Do Hee Ahn, Jong-Ho Kim,
Hee-Sung Yang*, Jae-Young Hwang**, and Sang-Hwan Kim**

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

*Hyundai Heavy Industry,

**Konkuk Univ., Seoul 133-701, Korea

(Received February 22, 1996, Accepted July 2, 1996)

요 약 : 방사성 폐기물 소각로의 배기가스 중에 포함되어 있는 NOx를 제거하기 위하여 선택적 촉매 환원법에 활용되는 촉매들의 특성을 조사하였다. 촉매는 V₂O₅, MoO₃, 그리고 SnO₂를 하니컴 형태의 TiO₂ 담체에 담지시켜 제조하였으며 촉매의 종류, 반응온도, feed의 조성, NH₃/NO 몰비의 영향 등이 반응특성에 미치는 영향을 실험실 규모의 반응기에서 조사하였다. 10% V₂O₅/TiO₂ 촉매가 350℃에서 94.4%의 높은 NO→N₂ 전환율을 보였으며 열적 안정성이 좋은 MoO₃의 첨가는 높은 전환율을 보이는 온도범위를 확장시켜 주었다.

Abstract: The characterization of catalysts for the selective catalytic reduction(SCR) was investigated to remove NOx discharge from radioactive waste incinerator. The catalyst was prepared by impregnating V₂O₅, MoO₃, and SnO₂ on honeycomb shaped TiO₂. The effects of the type of catalysts, reaction temperature, feed composition, and mole ratio of NH₃/NO on the reaction characteristics were evaluated in a laboratory scale reactor. The 10% V₂O₅/TiO₂ catalyst showed the highest NO to N₂ conversion of 94.4% at 350℃ and the temperature range for higher conversion was broadened by adding thermally stable promoters, MoO₃.

1. 서 론

방사성 폐기물은 준위에 따라 고준위 폐기물과 중, 저준위 폐기물로 나누며 형태에 따라서 기체, 액체, 고체의 폐기물로 나눈다. 폐기물의 처리는 방사성 폐기물의 특성에 따라 처리방법이 다르며, 소각처리하는 공정은 고체 방사성 폐기물에 한한다.

광의의 방사성 고체 폐기물은 폐이온 교환수지, 페펄터 카트리지, 증발기 농축물 및 원자로 운전과정에서 발생하는 종이, 피복, PVC, 기타 오염된 기기 등의 건조고체 폐기물을 포함하나, 이중 폐이온 교환수지, 페펄터 및 증발 농축물은 고화처리하므로 실제 고체 폐기물에서 고려되는 것은 잡고체 폐기물(trash waste)이다.

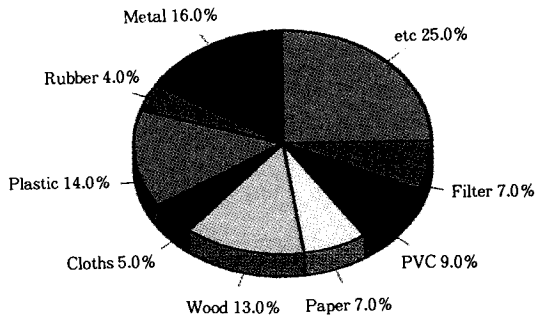


Fig. 1. Average composition ratio of dry solid wastes for PWR(EPRI).

잡고체 폐기물은 종류가 다양하며, 원자로 형태, 운전기간, 제염 및 보수 여부 등 운전조건에 따라 폐기물의 조성이 달라지나 미국 전력연구소에서 보고한 가압경수형 발전소의 건조 고체 폐기물의 평균 조성비는 Fig. 1과 같다[1].

이와 같은 건조 고체 폐기물의 처리법에는 압축하여 포장하는 방법과 가연성 물질을 소각하는 방법이 있다[2, 3]. 압축 처리법은 고체 폐기물에 기계적인 힘을 가하여 폐기물의 기하학적 구조를 변화시켜, 폐기물이 점유하고 있는 실제 부피를 감소시키는 방법이다. 압축하기 위해 사용되는 압축기에는 드럼 압축기, 배일러, 스크류 컴팩터, 초고압 압축기 등이 있으며 감용비는 2~10 정도이다.

소각 처리법은 폐기물중 가연성 폐기물을 분리하여 소각처리하는데 이 때 감용비는 40~100 정도에 달하여 최종 폐기물의 발생량을 크게 감소시킬 수 있다. 이에 사용되는 소각로중 중요한 형태로 제어공기 소각로, 열분해 소각로, 과잉공기 소각로 등이 있다[4, 5].

현재 우리나라에서는 고체 폐기물을 압축하거나 고화시켜 처리하고 있으나, 방사성 폐기물 중 30% 이상이 가연성 폐기물이며 이는 부패, 화재의 위험성을 잠재적으로 지니고 있어 영구 처분후의 안정성을 높이기 위해 소각 처리기술의 개발이 필요하다.

일본의 경우 가장 활발히 소각로를 활용하고 있으며, 미국, 캐나다, 유럽의 국가에서도 소각로를 사용하여 방사성 폐기물을 처리하며 특히 독일의 경우는 가연성 폐기물은 반드시 소각처리하도록 법률로써 규

제하고 있다[6].

우리나라도 소각기술의 도입을 위해 여러 차례 실험 소각을 실시하여 경험을 쌓았으며, 현재 실증 단계에 있어서 머지 않아 실용화가 되리라 기대된다[7, 8].

시험 소각로의 구성 설비는 2개의 소각실과 열교환기, 공기 회석 냉각기, bag filter, wet scrubber, HEPA filter를 갖춘 배가스 처리장치 계통으로 되어 있다. 여기서 wet scrubber는 HCl가스 배출 방지를 위해 설치되어 있다. 그러나 NOx를 방지하기 위한 설비는 미흡하다. 일본의 경우에도 NOx를 제거하기 위한 설비는 별도로 구비하지 않고 있으며 NOx의 농도를 감시하여 규제치 이상의 경우 재순환시키는 방식을 채택하고 있다. 따라서 여기에 DeNOx 설비를 추가하면 순환량이 없어지므로 연소실의 부담을 덜어 줄 수 있을 것이라고 예상된다.

2. 이론적 배경

2.1. NOx의 발생

NOx는 공기중의 N₂에서 생성되는 thermal NOx와 연료에 포함되어 있는 질소에서 생성되는 fuel NOx가 있다. Thermal NOx는 화염대 후류에서 N₂와 O가 Zeldovich 기구를 통해 생성되는 NOx와 화염대 내에서 탄화수소 분해생성물 등과 N₂가 반응하여 HCN, CN, NH 등의 중간 생성물을 통하여 생성되는 prompt NOx가 있다[12]. Zeldovich 기구는 다음의 식들로 표시되며 특히 식 (3)을 포함하는 경우를 확대 Zeldovich기구라고 부른다.



Zeldovich 기구에 의한 NO의 생성은 온도에 따라 크게 영향을 받으며 특히 고온으로 될수록 NO생성량은 증가한다.

Prompt NO의 반응경로로 제안된 식은 다음과 같다[14].

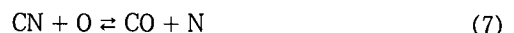
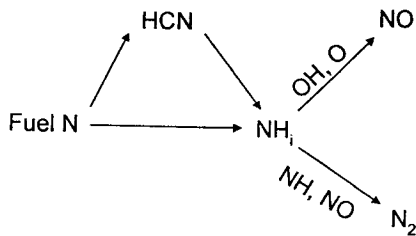


Table 1. Various Technics for the Abatement of NO_x

Technics		Principle	Average abatement ratio of NO _x
Improvement of fuel quality	using fuel with low N content	lowering N content in fuel	-
	using emulsified fuel	lowering temp. and O ₂ conc.	30~50%
Improvement of operating condition	using low air-to fuel ratio	lowering O ₂ conc.	10~20%
	using low calorie fuel	lowering temp.	10~30%
	preheating combustion air	lowering temp.	10~30%
Low NO _x burner	recirculation	lowering temp. and O ₂ conc.	20~40%
	fast fuel mixing burner	lowering temp.	20~40%
	using unstoichiometric fuel	lowering temp. and O ₂ conc.	30~40%
Improvement of incinerator	two-stage combustion	lowering temp. and O ₂ conc.	30~50%
	recirculation of exhaust gas	lowering temp.	30~50%
	spraying water or steam	lowering temp.	30~50%
	two-stage fuel injection	reduction	30~50%

Fig. 2. Mechanism of the fuel NO_x generation.

Prompt NO의 경우 온도와 압력에 의한 영향은 Zeldovich NO의 경우보다 작다.

Fuel NO_x는 연료중의 N이 NH_x의 형태로 전환한 후 O나 OH가 많은 분위기에서는 NO로 전환되고, NH_x나 NO가 많은 분위기에서는 N₂로 전환된다. 그 개요도는 다음과 같다.

연소기내에서 생성되는 NO_x는 대부분 NO(90~95%)이며 NO₂는 소량이다. NO₂의 생성에는 prompt NO의 존재가 중요하며 prompt NO와 과평형농도를 보이는 HO₂와의 반응으로 생성된다.

2.2. NO_x억제 기술

NO_x를 억제하는 방법으로는 크게 연료 탈질법, 연소 수정법 및 배연 탈질법으로 나눌 수 있다[13]. 연

료 탈질법은 질소함량이 낮은 연료를 사용하는 것으로 폐기물이 연료물질로 사용되는 소각로에 적용하는 것은 어렵다.

연소 수정법은 2단 연소법, 연료의 2단 흡입법, 배기가스 재순환, 물 또는 스팀의 분사, 저 NO_x버너 같이 연소 조건과 연소 설비를 개선하는 방법이다. 이러한 방법으로도 NO_x 저감율은 10~50% 정도로 낮은 편이다. 저 NO_x연소법에 관한 여러가지 방법을 Table 1에 보였다. 그러나 연료 탈질법이나 연소 수정법보다는 배연 탈질법이 NO_x의 억제에 더욱 효과적이다.

배연탈질법은 배기 가스 중의 NO_x를 제거하는 방법으로 크게 건식법과 습식법의 두가지로 분류될 수 있다.

습식법은 액체 흡수제를 이용하는 방법으로, 다음의 두단계의 프로세스를 거친다.

- (1) O₃에 의한 NO의 NO₂ 혹은 N₂O₅로의 산화
- (2) N₂O₅의 물에 의한 흡수와 HNO₃로의 전환, 혹은 NO₂, SO₂의 NaOH에 의한 흡수와 N₂로의 전환

이러한 프로세스는 NO의 산화를 위해 필요한 O₃의 생성에 많은 전력이 소요되고, 액체 흡수제를 사용하므로 흡수공정을 위한 흡수탑이 필요하며, 흡수탑에서 배출된 산, 알칼리를 제거해야 하는 등 불리한 점이 있다.

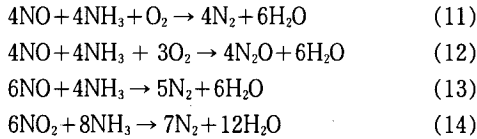
건식법은 NH₃나 CO같은 환원 가스를 배출 가스중에 유입시켜 촉매의 도움으로 NO를 직접 N₂로 환원

시키는 방법이다. 따라서 촉매상에서 NO의 환원이 신속하기 때문에 반응기가 소형화되고, 배수처리공정이 필요하지 않는 등 습식에 비해 경제적이다. 현재 보일러나 화력발전소 등에서 NOx의 제거법으로 가장 일반적으로 이용되는 건식법으로 선택적 환원촉매법(SCR; Selective Catalytic Reduction)이 있다.

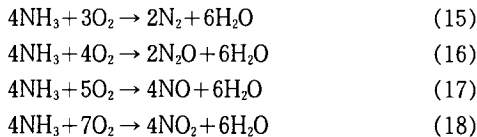
2.3. SCR법

SCR법은 배기 가스중에 포함된 NOx를 촉매의 존재하에서 환원제인 NH₃(또는 CH₄이나 CO)와 반응시켜 질소와 수증기로 선택적으로 환원시키는 방법이다. 이때 다음과 같은 반응들이 일어날 수 있다.

NOx 환원반응



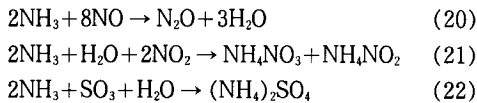
NH₃ 산화반응



SO₂ 산화반응



부반응



SCR에 관련된 위의 반응중 NOx의 환원반응이 주 반응으로 NOx의 제거에 필요한 반응이며, NH₃나 SO₂의 산화반응은 NOx에 이용될 NH₃나 O₂를 소모하므로 NOx의 제거율을 감소시킨다. 따라서 억제해야 할 부반응이다. 특히 SO₂의 산화반응은 ammonium sulfate를 형성하고 이는 촉매에 피독작용을 하여 활성을 떨어뜨릴 뿐 아니라 scale을 형성하여 통로를 막거나 부식시키므로 SCR촉매는 SO₂의 산화반응을 억제해야 할 수 있어야 한다.

NH₃의 산화반응은 보통 온도가 300℃ 이상에서 활발히 일어나므로 온도가 높은 경우 NH₃가 NO의 환원반응보다 NH₃의 산화반응에 더 소모되어 NO의 제거율을 떨어뜨린다. 따라서 또 다른 SCR촉매의 조

Table 2. Characteristics of Starting Materials for Manufacturing Catalysts

starting material	melting point (°C)	boiling point (°C)	Maker
NH ₄ VO ₃	d 200		Sigma
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	d-H ₂ O 90	d 190	"
NiSO ₄	d 848		"
NiSO ₄ ·6H ₂ O	tr 53.3	-6H ₂ O, 103	"
(NH ₄) ₂ SO ₄	d 235		"
NaNO ₃	306.8	d 380	"
KNO ₃	440	d	"
SnCl ₄ ·5H ₂ O	stable 19-56		Katayama

note) d : decomposition, tr : transition

건으로 300℃ 이상에서도 NH₃의 산화반응을 억제하여 NO제거율을 계속 유지할 수 있어야 한다.

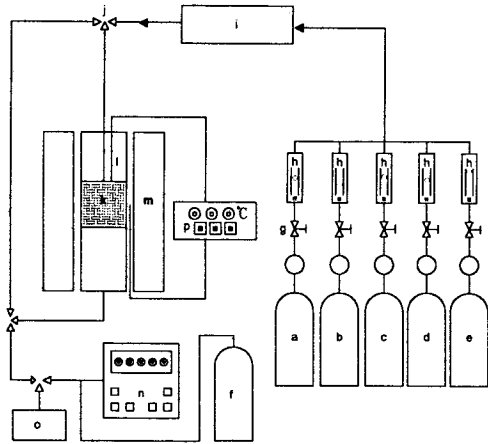
3. 실험

본 연구에서는 NOx 제거에 사용될 SCR촉매 개발의 기초 실험을 목적으로 현재까지 알려진 금속 산화물(V₂O₅, MoO₃, SnO₂, NiSO₄)에 대한 특성 실험을 행하였다. SCR법에 의하여 NOx를 제거하는 경우에, 이의 효율에 영향을 미칠 수 있는 변수로는 촉매의 종류, 반응온도, 환원제인 NH₃ 농도, O₂의 농도 및 SO₂의 농도 등이다. 이러한 여러 가지 변수에 대한 NOx 제거율의 변화를 규명하는 parametric study는 촉매를 실용화하는 경우에 매우 유익한 정보를 제공하여 준다.

3.1. 촉매의 제조

전이 금속 산화물을 제조하기 위하여 다음과 같은 출발물질을 사용하였다.

SCR 촉매의 담체로는 동서산업(주)에서 구입한 TiO₂ 하니컴을 사용하였다. TiO₂ 하니컴은 통로가 사각형인 것으로 cell density가 200 cell/in²이고 체적당 면적은 1800m²/m³이며 open area는 64%에 이른다. 실험실 규모의 반응기에 적합하도록 내경이 1cm이고 길이가 4cm인 원통형 모양으로 가공하여 촉매성분을 담지시켰다. V₂O₅ 촉매와 SnO₂ 촉매의 경우 출발물질의 용해도를 높이기 위해 oxalic acid를 첨가하여 pH가 2.5가 되도록 하여 용해시켰으며, 나머지 촉매의 경우에는 출발물질을 종류수에 용해시



a : 4,000ppm NO/N₂ i : mixing chamber
 b : 4,000ppm NH₃/N₂ j : 3-way valve
 c : 99.99% O₂ k : catalyst bed
 d : 4,000ppm SO₂/N₂ l : thermocouple
 e : 99.999% N₂ m : electric heating furnace
 f : Calibration gas n : gas analyzer(ENERAC 2000)
 g : needle valve o : wet analyzing system
 h : flowmeter p : temperature controller

Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus for measuring catalytic activity.

켰다. 그 용액을 TiO₂ 하니컴에 적시기(dipping)와 건조를 반복하면서 함침시킨후 110°C에서 24시간 건조시킨다. 그후 500°C에서 5시간 소성시켰다. 보통 400~600°C 정도에서 소성시키는데 소성 온도가 너무 낮으면 금속산화물이 형성되지 않고 너무 높은 경우 소결(sintering)이 일어나서 활성이 저하되기 때문이다. 저온성 촉매로 알려진 NiSO₄/TiO₂의 경우에는 소성단계를 거치지 않고 함침, 건조 과정만 거친 후 촉매로 사용하였다.

3.2. 실험 장치 및 방법

SCR촉매의 활성을 측정하기 위한 실험장치의 개요도는 다음과 같다.

실험에 사용된 가스는 한국종합교역에서 구입한 N₂ 및 O₂(99.99%)와 한국표준연구소에서 제조한 NO(3880ppm/N₂), SO₂(4925ppm/N₂), NH₃(1.1%/N₂)를 혼합한 모조배기가스이다. 반응가스는 항상 공간속도 5000hr⁻¹을 유지시키면서 실험조건에 맞도록 유량을 조절하여 혼합시킨 후 적당한 온도로 예열시킨다. 예열된 혼합가스는 반응기위에서 촉매층에 공

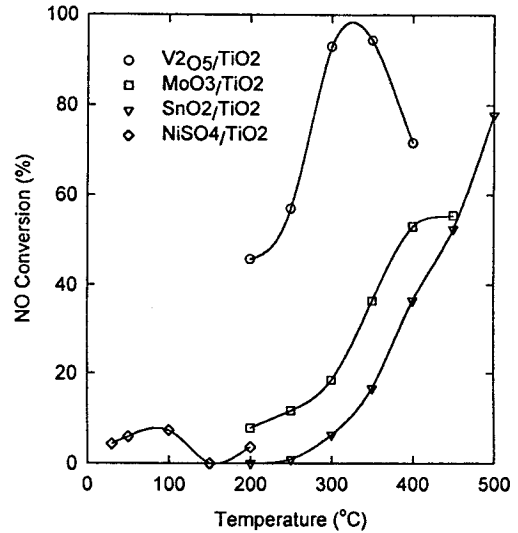


Fig. 4. Activity change of the metal oxide in terms of temperature without SO₂ in feed. (inlet gas : NO=400ppm, NH₃=400ppm, O₂=3%)

급된다. 반응온도는 열전대(thermocouple)를 사용하여 측정하며 반응 전후 배기가스 조성은 미국 Energy Efficiency System Co.의 Model ENERAC 2000을 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 금속산화물 촉매의 활성

하니컴 타입의 TiO₂ 담체에 담지된 금속산화물 촉매의 온도에 따른 활성의 변화를 그림 4에 보였다. 기체의 조성은 NO가 400ppm, NH₃가 400ppm, 그리고 O₂가 3% 포함되어 있고 나머지는 질소로 이루어져 있다. NiSO₄는 저온성 촉매로 알려져 있는데 본 실험에서는 좋은 활성을 보이지 않았다. V₂O₅/TiO₂ 촉매는 온도에 따라 증가하다가 최대치를 보인 후 감소하는데 이는 고온으로 갈수록 반응(17)에 의한 NH₃의 산화반응이 촉진되어 NO가 생성되기 때문인 것으로 보인다. SnO₂와 MoO₃는 저온에서는 활성이 그다지 높지 않지만 고온으로 갈수록 활성이 증가하는 경향을 보이고 있다. 여러 촉매들 가운데 현재 SCR공정에 이용되고 있는 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 활성이 가장 좋게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 촉매의 성분과 결정성을 알기 위하여 Riguka Co.의 Model

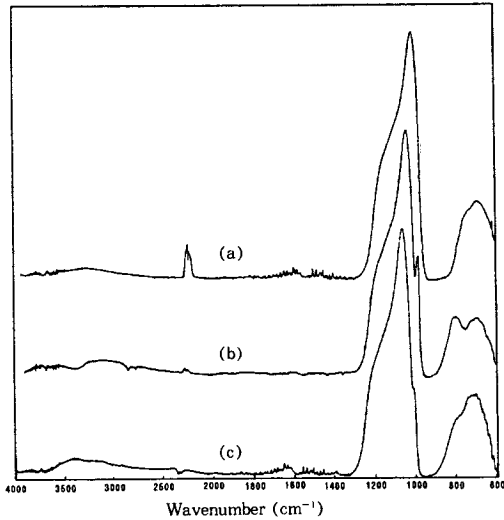


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 10% V_2O_5/TiO_2 catalyst calcined $500^\circ C$ (a) and used after experiment (b).

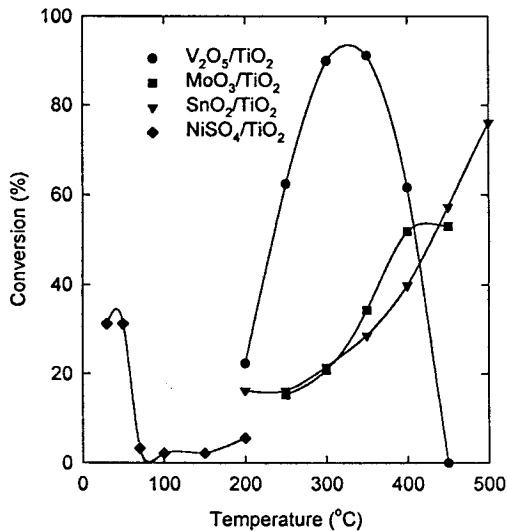


Fig. 6. Activity change of the metal oxide in terms of temperature with SO_2 in feed (inlet gas : $NO=400ppm$, $NH_3=400ppm$, $O_2=3\%$, $SO_2=300ppm$).

RAD 3A를 사용하여 XRD를 분석하여 Fig. 11에 나타내었다. XRD 패턴 분석결과 TiO_2 는 anatase type임을 알 수 있었고 V_2O_5 결정이 발달되어 있음을 확인하였다.

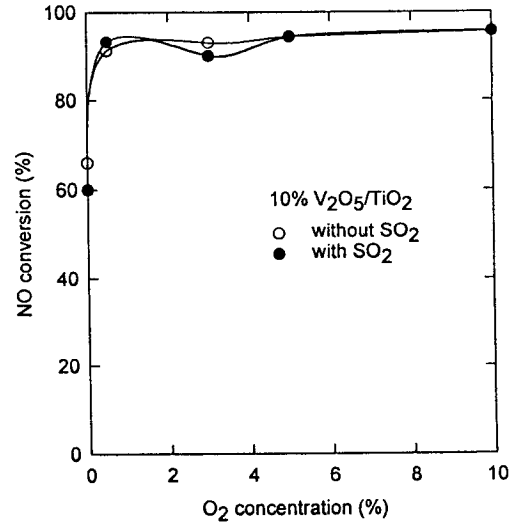


Fig. 7. Activity change of the 10% V_2O_5/TiO_2 catalyst at $300^\circ C$ in terms of the O_2 concentration (inlet gas : $NO=400ppm$, $NH_3=400ppm$, $SO_2=300ppm$).

4. 2. SO_2 피독의 영향

SO_2 에 의한 피독의 영향을 보기 위하여 모조가스 내에 SO_2 를 첨가시켰다. 그 결과 촉매의 활성은 그림 6에서와 같이 SO_2 가 첨가된 후에도 감소한 정도가 크지 않고 계속 높게 나타나고 있으므로 TiO_2 담체가 황의 피독에 대해 내구성이 강한 것으로 사려된다. 실험에 사용된 촉매의 XRD 패턴을 분석한 결과 $VOSO_4$ 가 생성되었음을 알 수 있으며 sulfate의 형성이 촉매의 산점을 증가시킨 것으로 보인다. Morikawa 등의 실험결과에서도 TiO_2 가 다른 Al_2O_3 와 SiO_2 에 비해 우수한 SO_2 내구성을 보였다[15].

4. 3. 산소 농도에 의한 영향

배기가스 중에 포함된 O_2 는 NO 및 NH_3 와 반응하여 활성화에너지를 감소시켜 반응속도를 촉진시킨다고 알려져 있다. Inomata 등에 의하면 O_2 가 존재하는 경우 NO 의 환원반응속도가 $\gamma = 23.8 \exp(-11,600/RT) C_{NO}^0 C_{NH_3}^0$ (molecules/cm²·sec)로 표시되며, O_2 가 존재하지 않는 경우 NO 의 환원반응속도가 $\gamma = 32.4 \exp(-16,000/RT) C_{NO}^0 C_{NH_3}^0$ (molecules/cm²·sec)로 표시되어 O_2 가 존재하는 경우 활성화에너지가 낮아진다고 보고하였다[16, 17]. O_2 의 농도에 대한 영향

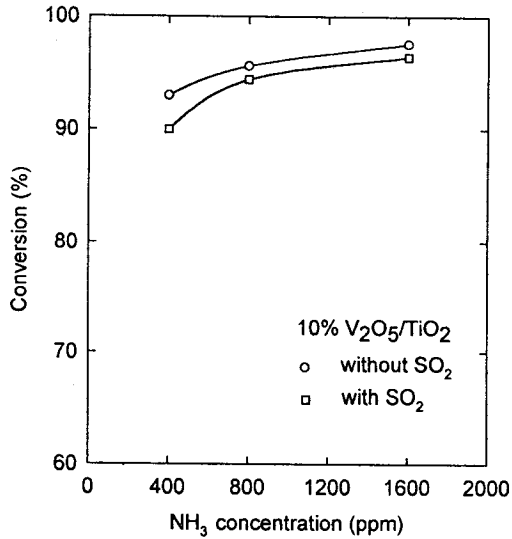


Fig. 8. Activity change of the 10% V_2O_5/TiO_2 catalyst at 300°C in terms of the NH_3 concentration (inlet gas : $NO=400ppm$, $O_2=3%$, $SO_2=300ppm$).

을 조사하기 위하여 10% V_2O_5/TiO_2 촉매를 대상으로 O_2 농도를 변화시켜 NO 전환율을 측정하였다. 그 결과가 Fig. 7에 나타나 있는데, O_2 농도가 ~1%까지 증가할 때 NO 전환율은 급격히 증가하고 1% 이상일 때는 별 영향을 미치지 않는다.

실제 소각공정에서 발생하는 배기가스 중의 O_2 농도가 최소 4~6% 이상이므로 본 실험결과로 볼 때 V_2O_5/TiO_2 촉매를 방사성 폐기물 소각공정에 적용하여도 산소 농도에 따른 NO 전환율의 저감 등과 같은 영향은 없다고 볼 수 있다.

4. 4. NH_3/NO 몰비의 영향

V_2O_5/TiO_2 촉매에 대하여 NH_3/NO 의 비율을 변화시키면서 활성도를 조사한 결과를 Fig. 7에 보였는데, NH_3 의 농도가 높을수록 NO 환원반응이 증가되어 전환율은 증가하는 경향을 보이지만 SCR 반응기에 공급되는 과잉의 NH_3 농도는 미반응 NH_3 에 의한 ammonium 염의 생성이나 대기중으로 방출되는 NH_3 에 의한 제2의 환경오염을 일으키므로 최적의 조건에서 운전해야 한다. 보통 소각로에서 산소는 과잉 공급되므로 산소가 존재하는 SCR반응기의 경우 NH_3/NO 의 비율은 1:1로 되도록 NH_3 환원가스를 공급하는

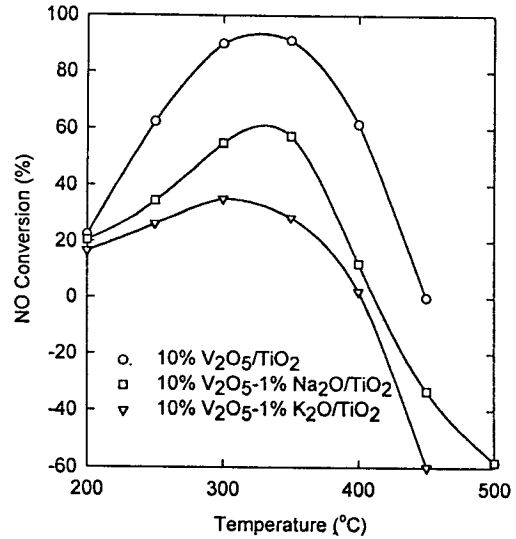


Fig. 9. Activity change of 10% V_2O_5/TiO_2 , 10% $V_2O_5-1% Na_2O/TiO_2$, and 10% $V_2O_5-1% K_2O/TiO_2$ in terms of the temperature ($SO_2=300ppm$). (inlet gas : $NO=400ppm$, $NH_3=400ppm$, $O_2=3%$, $SO_2=300ppm$).

것이 적절한 것으로 생각된다.

4. 5. 알칼리 금속의 첨가 영향

알칼리 금속의 첨가로 인한 활성의 변화를 관찰하기 위하여 촉매 제조시 Na_2O 와 K_2O 를 첨가하고 온도에 따른 영향을 조사하였다. 그림 9에서 보는 바와 같이 알칼리 금속의 첨가에 의한 영향으로 V_2O_5/TiO_2 촉매의 활성이 감소된 것이 관찰되었다. 특히 온도가 430°C 이상이 되면 암모니아의 산화반응이 왕성하게 일어나 유입된 NO보다 더 많은 NO를 생성시켜 전환율은 마이너스(-)로 표시된다. 피독의 영향은 K_2O 가 Na_2O 보다 크게 나타났으며, 이는 Chen 등의 결과와 일치한다[18]. 따라서 알칼리 금속의 첨가는 SCR촉매의 활성 증가에 도움을 주지 못하는 것으로 보이며 피독에 대한 메카니즘도 아직 규명되지 않고 있다[19, 20].

실제 연소 조건에서는 Na_2O 및 K_2O 등의 알칼리 금속 산화물이 소각로로부터 비산되는 미세 분진에 동반되어 배기가스 중에 포함되므로, 촉매 자체에는 알칼리 금속이 포함되어 있지 않더라도, 이들 비산분진이 촉매 표면에 부착되어 촉매의 활성을 저하시킬

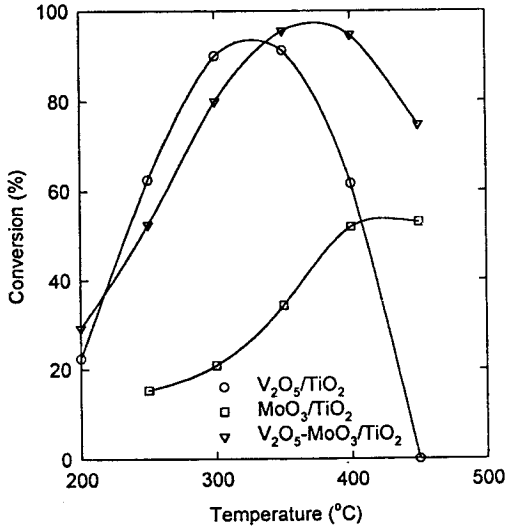


Fig. 10. Activity change of 10% V₂O₅/TiO₂, 10% MoO₃/TiO₂, and 10% V₂O₅-10% MnO₃/TiO₂ in terms of the temperature (inlet gas : NO=400ppm, NH₃=400ppm, O₂=3%, SO₂=300ppm).

가능성이 있으므로 배기가스 중의 알칼리 금속 산화물이 촉매에 미치는 영향을 고려해야 함을 알 수 있다.

4. 6. V₂O₅/TiO₂촉매와 다른 금속산화물촉매와의 혼합에 따른 영향

V₂O₅/TiO₂촉매는 높은 활성을 나타내지만 그 높은 활성을 보이는 온도 범위가 좁은 것이 단점이다. V₂O₅/TiO₂촉매의 최고 활성을 보이는 온도범위를 개선할 목적으로, 고온으로 갈수록 활성이 증가하는 MoO₃를 첨가하여 그 활성의 변화를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

MoO₃를 첨가한 경우에는 V₂O₅/TiO₂촉매를 단독으로 사용한 경우보다 높은 활성을 보이는 온도 범위가 조금 넓어졌으며 약간 고온 쪽으로 이동되었음을 볼 수 있다. 이의 해석을 위하여 담체 TiO₂, V₂O₅/TiO₂, MoO₃/TiO₂ 및 V₂O₅-MoO₃/TiO₂의 IR분석 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과에서 V₂O₅-MoO₃/TiO₂의 IR 스펙트럼에는 V₂O₅와 MoO₃의 피크가 관찰되며 또한 960cm⁻¹의 새로운 피크가 나타났다. Atsushi Satsuma 등에 의하면 960cm⁻¹의 피크는 MoO₃와 V₂O₅의 중간생성물에 의한 피크이며 MoO₃

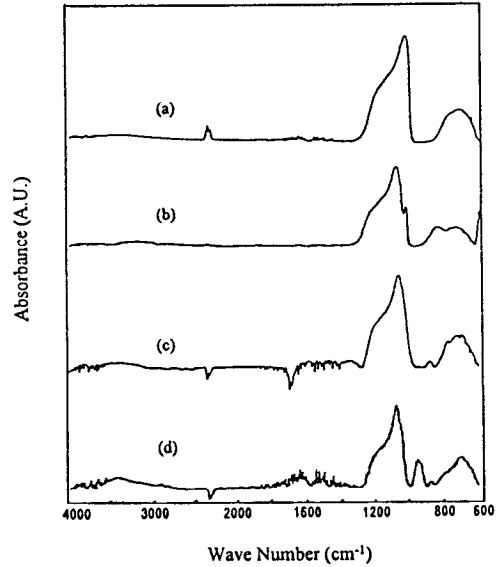


Fig. 11. FT-IR spectra of TiO₂ honeycomb (a), 10% V₂O₅/TiO₂ catalyst (b), 10% MoO₃/TiO₂ catalyst (c) and 10% V₂O₅-10% MoO₃/TiO₂ catalyst (d).

와 V₂O₅의 Solid solution의 생성으로 V=O의 결합이 약해지며, Mo=O의 결합은 redox site가 되어 활성점이 증가한다고 한다[21]. 이것은 본 실험의 활성이 증가하는 결과와 일치한다.

5. 결 론

방사성 폐기물 소각공정에서 발생하는 NOx를 제거하기 위하여 선택적 촉매환원법을 사용할 수 있으며, 이에 대한 기초 실험으로 V₂O₅, MoO₃ 및 SnO₂와 저온성 촉매로 알려진 NiSO₄ 촉매를 실험실 규모의 반응기에서 특성 실험을 행하였다. 그리고 알칼리 금속의 첨가 영향과 혼합 촉매를 사용할 경우에 따른 활성의 변화를 관찰하였다. 실험 결과 10% V₂O₅/TiO₂촉매의 활성이 350°C 부근에서 가장 뛰어났으며 SO₂에 대한 피독저항이 우수함을 관찰하였다. 배기가스 중의 O₂농도가 증가하면 촉매의 활성이 촉진됨을 알 수 있었고 이러한 촉진효과는 O₂의 농도가 1% 이하인 때 더욱 현저하였다. 1% 이상의 O₂ 농도에서는 촉매활성의 변화가 영향을 받지 않고 높은 전환율을 유지하므로 실제 소각공정에 충분히 적용 가능함을

알 수 있다. V_2O_5 촉매에 MoO_3 를 첨가하여 혼합촉매로 사용할 경우 높은 활성을 보이는 온도범위를 확장시킬 수 있었다.

참고문헌

1. EPRI-NP-3370, "Identification of Radwaste Sources and Reduction Techniques, Vol. II", (1984).
2. IAEA Technical Report No. 223, "Treatment of Low and Intermediate Level Solid Radioactive Wastes", IAEA, Vienna(1983).
3. IAEA Technical Report No. 360, "Status of Technology for Volume Reduction and Treatment of Low and Intermediate Level Solid Radioactive Waste", IAEA, Vienna(1994).
4. 이건재, 신영준, "핵화학공학", 사단법인 한국원자력학회(1989).
5. EPRI-NP-3250, "Radwaste Incinerator Experience"(1983).
6. M. Laser, "Volume Reduction of Low Level Solid Radioactive Waste by Incineration and Compaction in the Federal Republic of Germany", Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel cycle, 7, 160-169(1986).
7. 김준형 외, "방사성 폐기물 처리기술 개발(VII)", KAERI-NEMAC/RR-144/94(1994).
8. 박원재, 이병수, 이승형, 김준형, 서용철, "방사성 폐기물 소각시설의 현황 및 안전지침", 한국원자력학회, 27(1995).
9. H. Amazawa, M. Sato, and M. Abe, "Low Level β - γ Combustible Waste Management System of JAERI-OARAI", 保健物理, 26(1991).
10. IAEA Safety Series No. 108, "Design and Operation of Radioactive Waste Incineration Facilities", IAEA, Vienna(1992).
11. IAEA Technical Report No. 302, "Treatment of Off-gas from Radioactive Waste Incinerator", IAEA, Vienna(1989).
12. Frank J. Romano C. E. Baukal, "How NO_x Emissions Are Effected When Using Oxygen Enrichment", Incineration Conference at Knoxville, Tennessee, 589-596(1991).
13. K. J. Whiting and J. M. Pardell, "How Can Incineration Processes Meet the Stringent European Requirements for NO_x Emissions", Incineration Conference at Albuquerque, p.109-114 (1992).
14. 신현동, 유영돈, 김진국, "저공해 연소를 위한 초회박 혼합기 연소시스템의 개발", 한국과학기술원(1991).
15. Morikawa, et al., *Bull. Chem. Soc., Japan.*, **55**, 2254(1982).
16. M. Inomata, A. Miyamoto, and Y. Murakami, *J. Catal.*, **62**, 140(1980).
17. M. Inomata, A. Miyamoto, T. Ui, K. Kobayashi, and Y. Murakami, *IEC Prod. Res. Dev.*, **21**, 424 (1982).
18. J. P. Chen and R. T. Yang, *J. Catal.*, **125**(1990).
19. S. Kasaoka, E. Sasaoka, and H. Nanba, *Nippon Kagaku Kaishi*, 486(1994).
20. T. Shikada and K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, **77**, 515(1983).
21. A. Satsuma, A. Hattori, K. Mizutani, A. Furuta, A. Miyamoto, T. Hattori, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1484(1989).