

방사성 폐기물 소각공정을 위한 DeNO_x(SCR법) 연구

황재영, 김상환, 양희성¹⁾
건국대학교

정홍석, 김인태, 이한수, 김종호, 안도희
한국원자력연구소

요 약

방사성 폐기물 소각로에서 발생하는 off-gas중에는 NO_x가 포함되어 있으며 이를 제어하기 위하여 NO_x 배출의 제어에 효과적이라고 알려진 SCR 법을 사용하여 실험을 행하였다. NO_x방출 저감화를 위해 상업화된 다양한 촉매들 중에서 V₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃ 그리고 SnO₂를 TiO₂ honeycomb형태의 담체에 담지시켜 제조한 촉매들의 특성을 조사하고 여러 변수들, 예를 들면 촉매의 종류, 담체의 종류, 반응온도, feed의 조성 등이 반응특성에 미치는 영향을 실험실 규모의 반응기에서 조사하였다. 10% V₂O₅/TiO₂ honeycomb 촉매가 350℃에서 94.4%의 높은 NO→N₂ 전환율을 보였으며 열적 안정성이 좋은 SnO₂나 MoO₃의 첨가는 높은 전환율을 보이는 온도 범위를 확장시켜 주었다.

1. 서론

원자력 발전소 및 관련설비에서 발생하는 가연성 폐기물은 전체 발생 폐기물의 약 35% 이상을 차지하는데 이들을 소각처리할 경우, 처분대상 폐기물의 부피를 상당히 감소시킬 수 있고 폐기물을 무기안정화시켜 처분장의 안정성을 제고시키는 장점이 있다. 가연성 잡고체 폐기물의 조성은 종이류, 의류, Polyethylene, Polyvinyl Chloride, Rubber, Oil(폐유) 그리고 기타 물질로 이루어지는데 이런 물질들이 연소하면서 분진과 CO, CO₂, HCl, SO_x 및 NO_x등의 유해기체가 발생된다.

이중 NO_x는 스모그와 산성비를 형성하는 원인이 되고 오존을 고갈시키므로 인체와 동·식물 및 재료에 미치는 영향이 심각하다. 따라서 주 대기오염물질로 규정되어 법으로 배출량이 규제되고 있으며, 현재의 법규와 예상되는 미래의 법규에 대처하기 위하여 효과적으로 NO_x의 배출을 제어하는 것이 필요하다.

대단위 공장이나 보일러 시설에서 NO_x방출을 제어하기 위한 가장 효과적인 방법으로 선택적 촉매 환원법(Selective Catalyst Reduction, SCR)이 사용되고 있다. SCR법은 NH₃, CO, H₂S 또는 NH₃ 등의 환원제를 사용하여 NO를 무해한 N₂와 H₂O로 환원시켜 제거하는 방법으로 이중

1) 현대중공업 주식회사

NH₃가 NO에 대한 선택성이 높아 널리 이용되고 있다.

본 실험에서는 모조가스(simulated gas)를 사용하여 실험실 규모의 소형반응기에서 NH₃를 이용한 NO 환원반응의 활성에 영향을 주는 반응온도, 담체의 종류, NH₃, O₂와 SO₂의 농도, 공간속도, sulfate ion 그리고 알칼리 금속의 첨가에 대한 영향을 조사하였다. 여기서 사용된 촉매는 V₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃ 그리고 SnO₂이다.

2. 실험

반응기 내의 압력강하를 최소화하기 위하여 TiO₂ honeycomb 형태의 담체에 담지된 금속산화물촉매들을 parallel flow reactor에서 사용하였다. Fig. 1에서 보이는 것처럼 금속산화물촉매들은 수용성 금속 용액으로 TiO₂ honeycomb(200cells/m²)에 함침(impregnation)시켜 준비하였다. 담지된 촉매들은 90℃에서 건조된 후, 500℃에서 공기를 흘려주면서 5시간동안 소성되었다. 촉매들의 표면적은 질소의 b.p.에서 N₂흡착에 의한 BET 방법에 의해서 측정되었다. Reactor에 들어가는 모조가스의 조성은 0.04% NO, 0.04% NH₃, 3.0% O₂, 그리고 나머지는 N₂인 것을 사용하였으며, 반응기를 통한 가스의 공간속도는 5000hr⁻¹로 유지되었다. NO, NH₃, O₂의 농도는 ENERAC 2000 gas analyser에 의해서 측정되었다.

3. 결과 및 토론

TiO₂ honeycomb에 10% 담지된 V₂O₅촉매는 Fig. 2에서 보이는 것처럼 온도에 따른 활성도의 변화가 종모양을 하고 있으며 NO→N₂의 최대 전환율은 350℃에서 94.4%로 나타났다. 또한 SO₂의 존재하에서도 V₂O₅ 촉매는 높은 활성을 보이므로 황 피독에 대해서 매우 강한 저항을 갖는 것으로 보인다.

Feed내의 O₂의 존재는 Fig. 3처럼 NH₃에 대한 NO의 환원속도를 증가시키는 경향을 보이는데, ~1.0%까지의 O₂ 농도증가에서 NO전환율이 급격히 증가하지만, 1% 이상에서는 O₂ 농도변화에 따른 NO전환율의 차이는 거의 없다.

IR spectra를 통해 V₂O₅촉매의 활성점인 V⁵⁺=O와 V-O-V결합들의 존재를 확인하였으며, XRD 분석으로 V와 모조가스에 포함된 SO₂사이의 상호작용으로 VOSO₄가 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 V₂O₅의 촉매활성도는 촉매에서 sulfate ion(1%)의 첨가에 의해 증가되었고, 반면에 Na₂O와 K₂O(1%)와 같은 알칼리금속 산화물들의 첨가는 V₂O₅촉매의 활성도를 감소시켰다.

10%가 담지된 MoO₃촉매는 Fig. 5에서 보이는 바와 같이 NO→N₂로의 최대전환율은 450℃에서 약 55%를 나타낸다. 이것은 MoO₃촉매들이 NO→N₂환원에 대한 활성은 작지만 고온의 열순환에 대하여 강한 저항을 갖는다는 것을 의미할 수 있다.

10% Fe₂O₃촉매들은 촉매활성도가 특히 350℃이상의 온도에서 모조가스안의 SO₂가 없는 것과 비교해서 SO₂가 존재할 때 증가하는 것을 보여준다. 이것은 촉매상에 sulfate ion의 존재로부터

기인할 수 있다. TiO_2 honeycombs에 담지된 NiSO_4 촉매의 활성도도 비슷한 결과들이 관찰되었다.

저온에서 높은 활성도를 갖는 V_2O_5 촉매에 고온에서 열저항특성이 좋은 MoO_3 의 첨가는 Fig. 6에서 처럼 고온에서 우수한 활성도를 유발시키는 개개의 촉매 상승효과(synergetic effects)를 보여준다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 SnO_2 을 조촉매로 사용한 V_2O_5 촉매는 V_2O_5 촉매에 비해 활성도가 증가하며 높은 활성도를 가지는 온도 범위도 V_2O_5 촉매만의 온도범위에 비해 넓어졌다.

참 고 문 헌

1. KATO. K., et al. *Characterization on Incineration Residue of Radioactive Solid Wastes*, Journal of the Japanese Nuclear Society, Vol 31, No. 8(1989)
2. K. J. Whiting et al., *How Can Incineration Processes Meet the Stringent European Requirements for Nox Emissions*, Incineration Conference(1992)

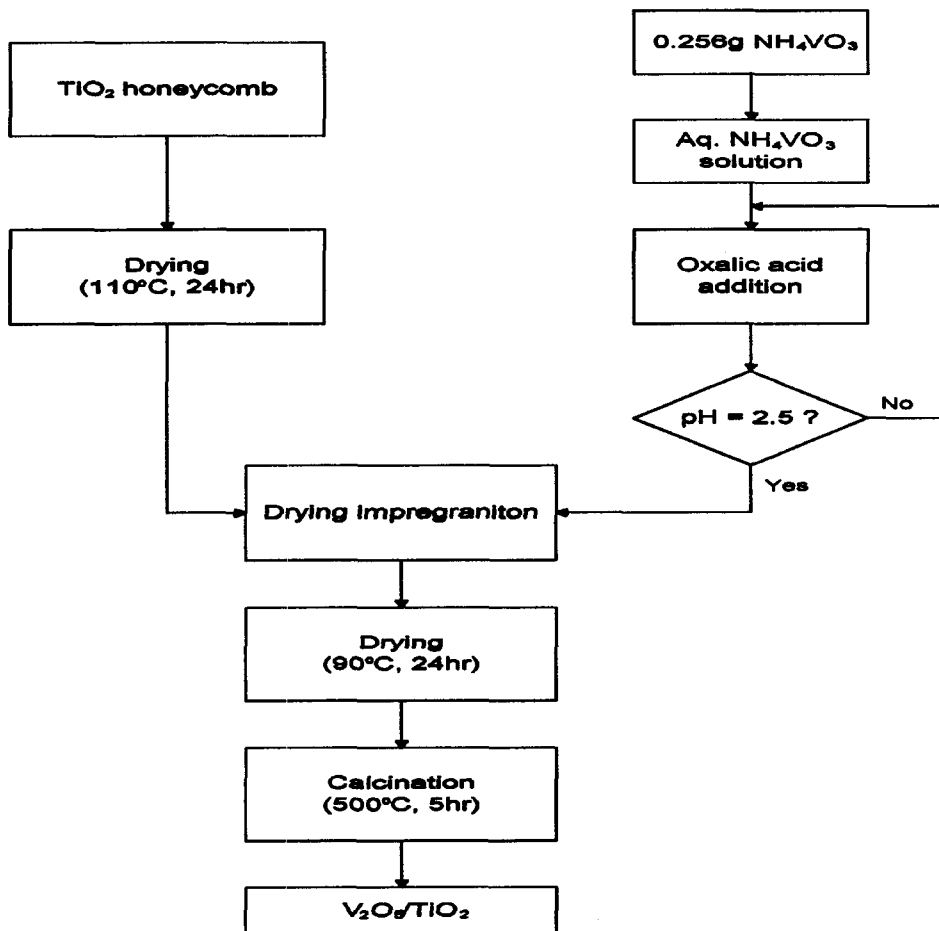


Fig. 1 Impregnation Procedure for $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst preparation.

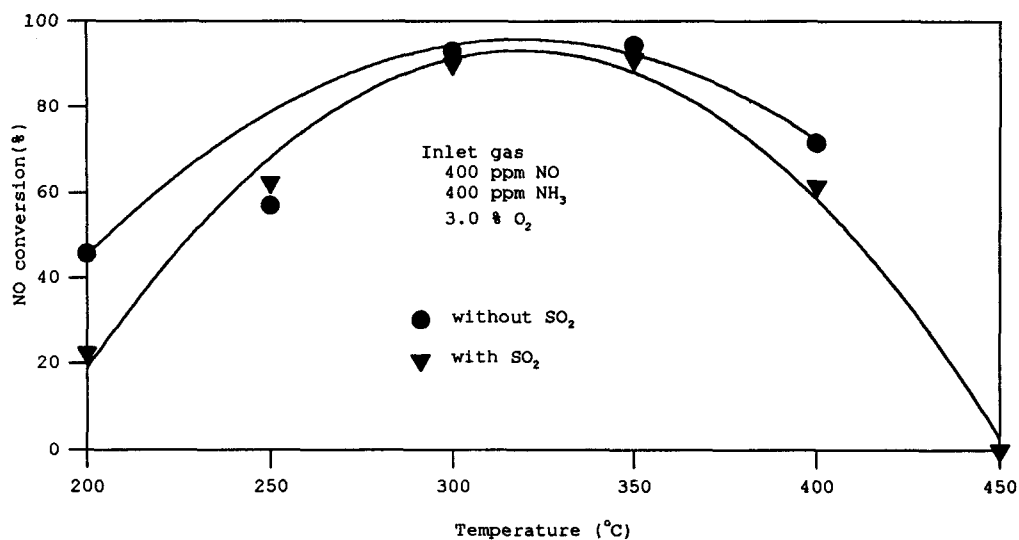


Fig. 2 Catalytic activity of 10% V₂O₅/TiO₂ catalyst without and with SO₂ in the feed.

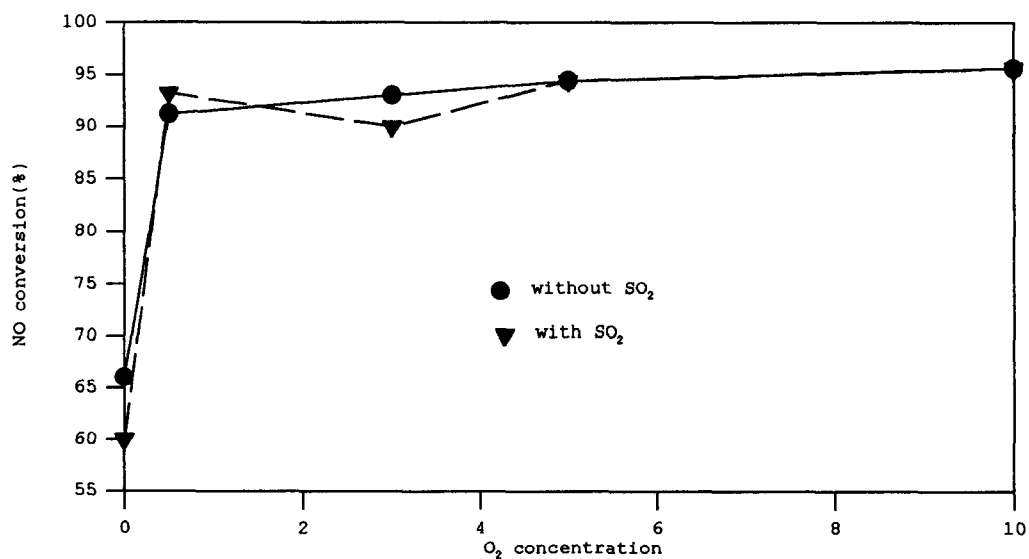


Fig. 3 Effect of concentration without and with SO₂ in the feed on the catalytic activity of 10% V₂O₅/TiO₂ catalyst at 300°C.

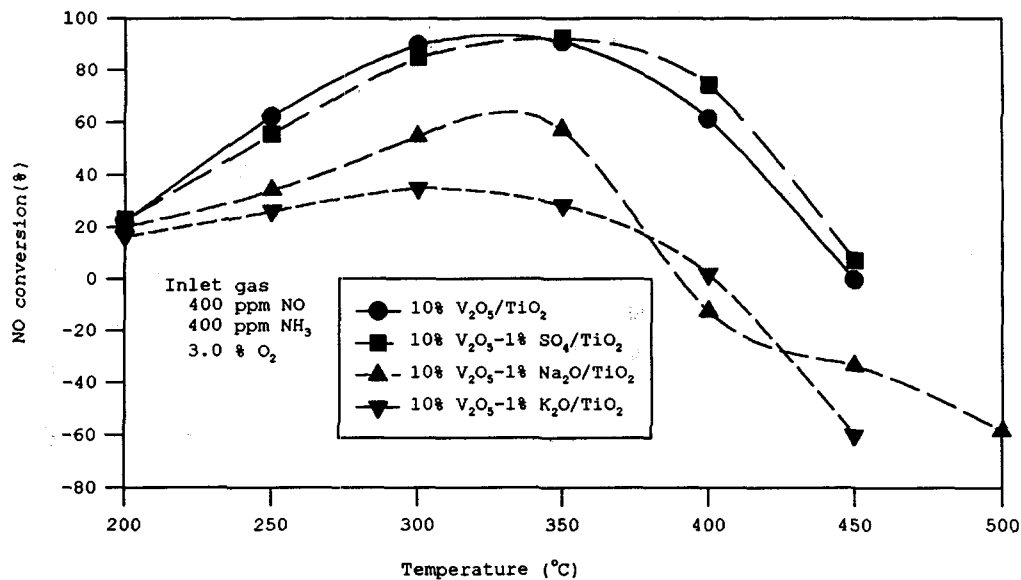


Fig. 4 Effect of temperature on catalytic activities of 10% V₂O₅ TiO₂, 10% V₂O₅-1% SO₄/TiO₂, 10% V₂O₅-1% Na₂O/TiO₂, and 10% V₂O₅-1% K₂O/TiO₂ catalysts with SO₂ in the feed.

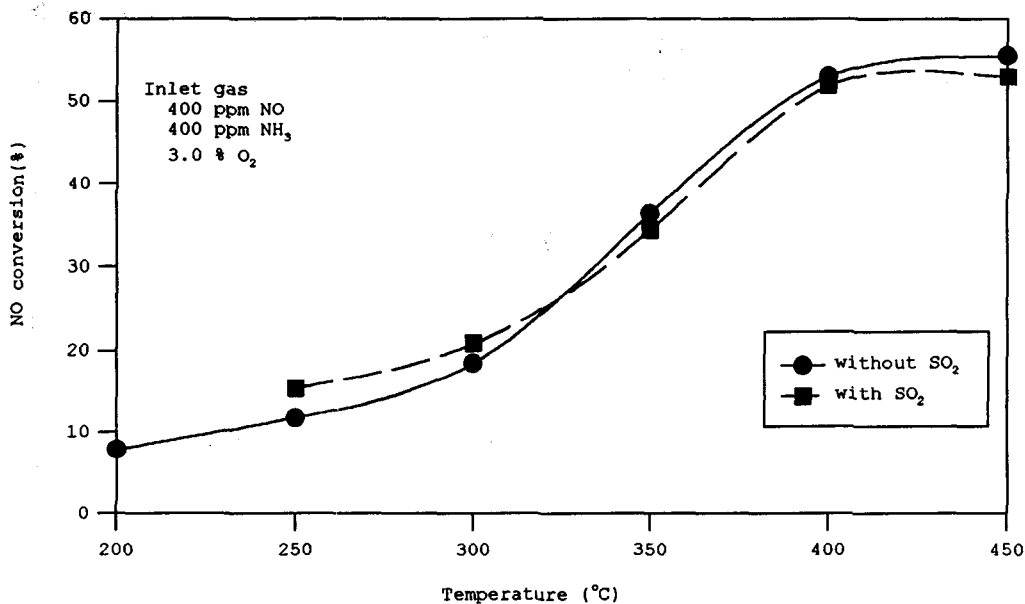


Fig. 5 Catalytic activity of 10% MoO₃/TiO₂ catalyst without and with SO₂ in the feed.

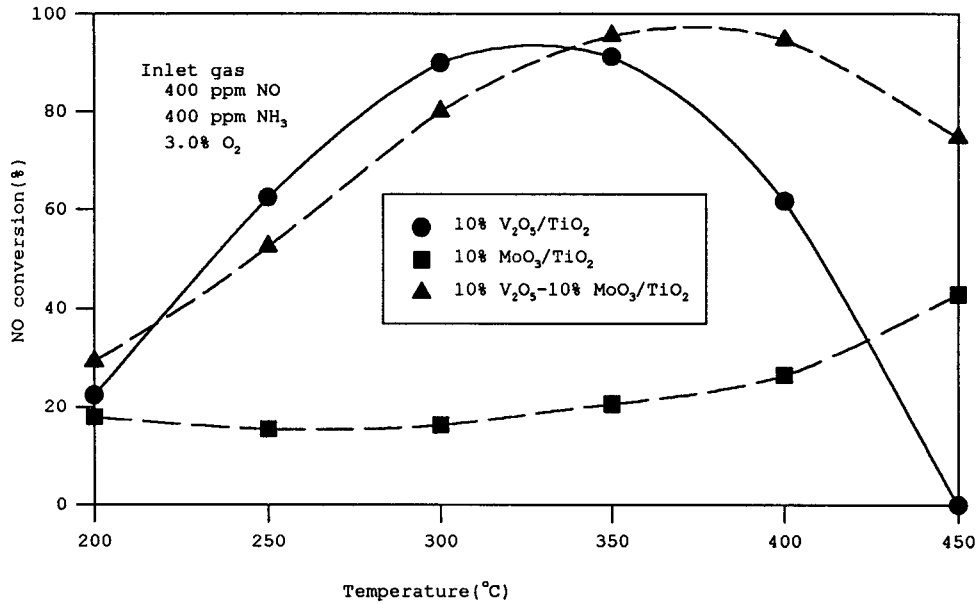


Fig. 6 Effect of temperature on catalytic activities of 10% V₂O₅/TiO₂, 10% MoO₃/TiO₂, and 10% V₂O₅-10% MoO₃/TiO₂ catalysts with SO₂ in feed.

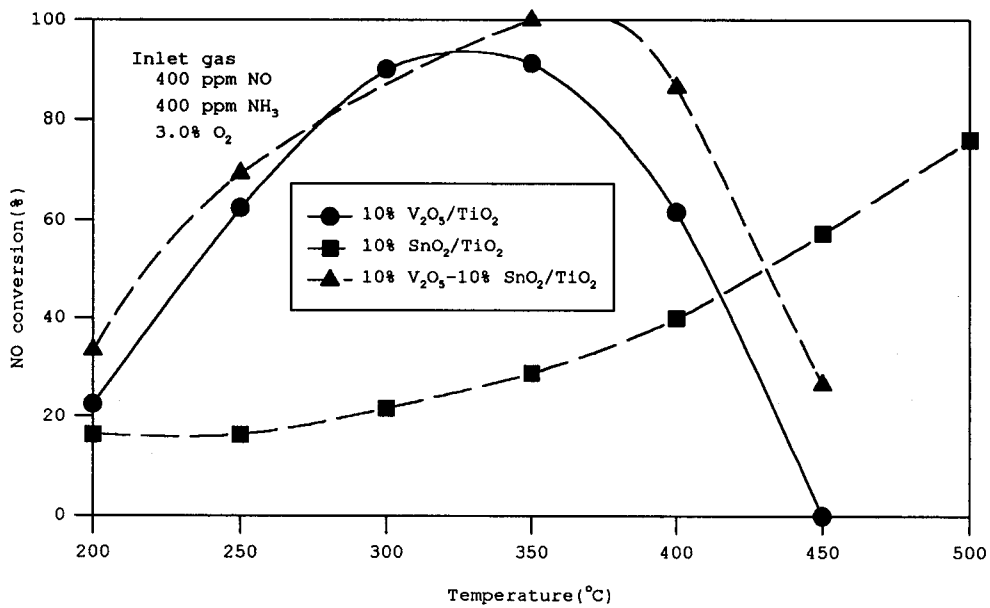


Fig. 7 Effect of temperature on catalytic activities of 10% V₂O₅/TiO₂, 10% SnO₂/TiO₂, and 10% V₂O₅-10% SnO₂/TiO₂ catalysts with SO₂ in feed.