

## V/TiO<sub>2</sub> 촉매를 이용한 다이옥신 및 질소산화물 동시 제거

이준엽 · 홍성호 · 조성필 · 홍성창\*†

한국전력기술(주) 전력기술개발연구소, \*경기대학교 환경공학과

### Simultaneous Removal of Dioxin and Nitrogen Oxide on V/TiO<sub>2</sub> Catalyst

Jun-Yub Lee, Sung-Ho Hong, Sung-Pill Cho, and Sung-Chang Hong\*†

Power Engineering Research Institute, Korea Power Engineering Company, INC., Yongin-si 446-713, Korea

\*Department of Environment Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 443-760, Korea

The study of removing dioxin using V/TiO<sub>2</sub> de-NOx catalyst for simultaneous removal of NOx and dioxin was performed, and the simultaneous removal of NOx and dioxin was studied. The various catalysts with different TiO<sub>2</sub> support one another were used for testing those effect. The oxidation of dioxin and the removal of NOx were carried out at different active sites. The moisture in flue gas and W doping could not affect the oxidation of dioxin. Thus they could not affect each other. From the results, it was confirmed that V/TiO<sub>2</sub> de-NOx catalyst can oxidize the dioxin.

**Key words :** dioxin, NOx, V/TiO<sub>2</sub> catalyst

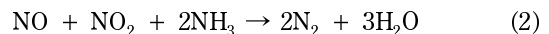
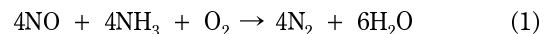
#### 1. 서 론

천연가스, 오일, 석탄 등의 화석연료의 연소로부터 배출되는 질소산화물(NOx)은 시정장애, 온실효과(N<sub>2</sub>O)뿐만 아니라, 산성비의 원인으로 작용하며(전체 산성비의 약 30%), 자외선 존재시 산소와 결합하여 광화학 스모그 물질(오존, PAN 등)을 유발시키는 등 대기오염의 주 원인으로 알려져 있다. 이에 따라 최근 NOx 관련 환경법규는 급격히 강화되고 있으며 NOx를 배출하는 산업공장 등에서는 한층 강화된 환경법규에 능동적으로 대처하기 위하여 환경친화적이고, 경제적인 새로운 형태의 고효율 NOx 제거용 촉매 시스템에 대한 요구가 높아지고 있다. 이와 더불어 폐기물 연소 과정에서 다량 발생되고 있는 다이옥신(Dioxin)에 대해서는 국내 뿐만 아니라 전 세계적으로 초미의 관심사로 부각되고 있다. 다이옥신의 발생원은 주로 생활폐기물의 소각공정이 대부분이나 폐기물을 연소할 수 있는 전 산업현장을 중심으로 볼 때 가능한 발생처는 산재해 있다.

다이옥신은 현재까지 알려진 물질 중에서 가장 독성이 큰 물질로서 청산거리의 만 배 정도이다. 특히 이

물질은 난분해성으로 700°C에서도 안정하며 생체 내에 축적되는 물질로서 인체에 미치는 영향은 발암성, 생식독성, 기형성, 간독성, 갑상선, 심장기능 장애 등등 일일이 열거가 불가능한 수준이다<sup>1,2)</sup>. 따라서 이로 인한 피해는 오염물질에 노출됨에 따른 신체로의 직접적인 영향뿐만 아니라 다음 세대로의 유전적인 이상을 나타낼 수 있는 물질이기 때문에 이의 제어에 대한 필요성은 재론의 여지가 없다.

NOx를 제거하는 방법으로는 선택적촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이 가장 널리 적용되고 있다. SCR은 NOx가 탈질촉매 상에서 암모니아와 반응하여 무해한 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환되는 공정으로 주반응은 다음과 같다.



SCR은 미국의 U.S. Petroleum사에서 정유공장의 배가스를 처리하기 위해 처음 개발된 이래로<sup>3)</sup> 1970년대 초부터 일본을 중심으로 활발한 연구가 진행되었으며, 기술의 핵심은 촉매의 개발에 있으며 촉매에 대한 연

†To whom correspondence should be addressed.

구는 초기 귀금속 촉매(Pt, Pd, Rh)에서 V계, W계, Fe계 등의 전이금속 산화물로 전환되었고 이들 전이금속촉매에 대한 활성향상과 SO<sub>x</sub>에 대한 내피독성 향상이 현저히 이루어져 현재 일본에서는 다수의 공정이 이들 촉매를 사용하여 운전 중에 있다. 그 외에 미국과 독일에서도 NO<sub>x</sub>의 오염도에 대한 인식이 커져 일본에서 기술을 도입하거나 자체기술 개발로 NO<sub>x</sub>를 저감시키고 있다. 현재로서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 탈질촉매가 가장 효과적인 것으로 알려져 있으며, SO<sub>2</sub> 내성 및 열적 안정성을 도모하기 위하여 WO<sub>3</sub>를 조촉매로 첨가하기도 한다.

또한 이러한 촉매에 의한 제거방법을 다이옥신 제거에 적용시 현재 배가스 내 다이옥신을 제거하기 위해 사용하는 활성탄을 이용한 흡착제거 방법<sup>4)</sup>의 단점인 다이옥신이 흡착된 활성탄의 재생 및 폐기 등의 어려움을 극복할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 촉매를 사용한 배가스 제거기술은 일부 국가만 보유한 기술로서 이들 선진국들은 기술의 공개를 회피하고 있어 전 세계적으로 강화되는 NO<sub>x</sub> 및 다이옥신 배출규제에 대응하기 위해서는 이러한 공정의 핵심기술인 촉매의 개발이 절실한 실정이다. 이에 최근 독일과 일본 등의 선진국을 중심으로 소각로에서 발생하는 다이옥신을 반응기내의 촉매층과 접촉시켜 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl로 분해하는 기술이 가장 높은 제거효율을 나타낸다는 보고와 함께 많은 연구가 진행되고 있다<sup>5,6)</sup>. 특히 NO<sub>x</sub> 제거에 사용되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>가 이러한 다이옥신 산화제거에 우수한 활성을 보인다는 사실이 NO<sub>x</sub>와 다이옥신을 하나의 촉매상에서 동시에 제어할 수 있다는 가능성을 보여주고 있다. Hagenmaier<sup>7)</sup> 등은 NO<sub>x</sub> 제거에 사용되는 SCR 촉매를 근간으로 V, W, Mo과 같은 금속의 조성비를 최적화하여 제조한 촉매를 이용하여 250~350°C의 온도범위에서 pilot 및 현장실험을 통하여 매우 높은 다이옥신 분해 활성을 얻었으며, BASF사와 KWH사는 이 특허기술을 이용하여 다이옥신 분해용 상업촉매를 생산하고 있다. 이외에도 일본의 Kawasaki 중공업은 70~95%의 지지체(TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>)에 1~20%의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>와 0.01~3%의 귀금속(Pt, Pd, Ru, Rh)을 담지한 촉매를 이용하여 소각 공정에서 발생하는 NO<sub>x</sub>와 다이옥신을 동시에 제거하는 반응장치를 보고하였다. 또한, Mutsuis사는 Mn, Cr, Co 등의 전이금속 또는 산화물을 Alumina에 담지시켜 할로겐 유기 화합물의 제거촉매를 제조하였고, NKK사는 기존의 SCR 촉매에 백금을 첨가하여 NO<sub>x</sub>와 다이옥신

을 동시에 제거하는 특허를 등록하였다.

본 연구에서는 다이옥신 이성질체 중에서 가장 독성이 강한 2,4,7,8-TCDD (Tetrachlorodibenzodioxin)와 구조적으로 유사한 1,2-DCB (Dichlorobenzene)을 사용하여 촉매의 종류에 따른 다이옥신 산화특성에 관해 조사하였으며, 이를 바탕으로 SCR 반응과 다이옥신 산화반응간의 상호 활성에 미치는 영향을 다양한 TiO<sub>2</sub>에 바나듐을 담지시켜 제조한 촉매를 이용하여 연구를 추진하였고, 이에 앞서 다이옥신 산화제거 특성에 관하여 연구하고자 하였으며, 다이옥신 분해반응 활성을 비교 평가하기 위한 모델 반응물로 1,2-DCB (Dichlorobenzene)를 사용하였다.

## 2. 재료 및 방법

본 연구에 사용된 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 비표면적 및 결정구조가 다른 여러 가지 상용화 TiO<sub>2</sub> 담체에 담지하여 제조하였다. 상용화 TiO<sub>2</sub> 담체로는 총 6종을 사용하였다. TiO<sub>2</sub> 각각의 물리적 성질은 Table 1에 나타내었으며, 이하 TiO<sub>2</sub>의 종류별 표기는 TiO<sub>2</sub>(A), TiO<sub>2</sub>(B), TiO<sub>2</sub>(C), TiO<sub>2</sub>(D), TiO<sub>2</sub>(E), TiO<sub>2</sub>(F)로 하였다. 본 연구에서 사용한 촉매는 함침법 중의 증발건조법에 의하여 제조되었다. 먼저 TiO<sub>2</sub>에 대한 바나듐의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 Ammonium vanadate [NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>; Aldrich Chemical Co.]를 60°C로 가열된 증류수에 녹인다. 이 용액에 계산된 TiO<sub>2</sub>를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만든 slurry 상태의 혼합용액을 1시간 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70°C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시키고 나서 시료의 추가 건조를 위하여 110°C dry oven에서 24시간 건조시킨 후 승온속도 10°C/min의 tubular furnace에서 원하는 온도로 상승시킨 후 그 온

**Table 1.** Physical properties of various supports and catalysts employed in this work

TiO <sub>2</sub>	BET area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter (Å)
TiO <sub>2</sub> (A)	75.2	0.282	150.0
TiO <sub>2</sub> (B)	58.0	0.235	142.9
TiO <sub>2</sub> (C)	90.5	0.237	104.8
TiO <sub>2</sub> (D)	192.9	0.634	131.5
TiO <sub>2</sub> (E)	65.9	0.128	77.6
TiO <sub>2</sub> (F)	134.3	0.320	95.5

도에서 4시간 air 분위기에서 소성하여 제조하였다.

촉매의 탈질반응, 다이옥신 산화특성 및 비활성화 실험은 고정층 반응기에서 실시되었다. 이 실험장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석 부분으로 구성하였다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>의 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분 및 1,2-DCB의 공급은 N<sub>2</sub>가 bubbler를 통하여 수분 및 액상의 1,2-DCB를 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며 NO와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생기는 NH<sub>4</sub>-NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 150°C로 일정하게 유지하였다.

반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도 차이를 측정하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)와 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였으며 NO<sub>2</sub>는 암모니아가 5ppm 이상 배출되는 부분은 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을, 그 이하의 부분에서는 상기의 화학 발광 분석기를 사용하였다. SO<sub>2</sub>의 분석 또한 화학 발광 분석기(43C HL, Thermo Ins.) 및 검지관(5L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였으며, 1,2-DCB의 농도는 THC(Total Hydro-Carbon analyzer, 55C HL, Thermo Ins.)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 다이옥신 제거 특성

염소계 방향족 화합물의 분해반응시 촉매의 활성감소는 반응중에서 발생하는 HCl 및 Cl<sub>2</sub>에 의한 반응

활성점의 피독 및 이들과 촉매간의 반응에 의해 발생될 수 있다. NO<sub>x</sub> 제거에 활성이 있는 6종의 V/TiO<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 1,2-DCB 산화분해 실험을 실시하였다. 실험조건은 반응온도 200°C, 1,2-DCB 농도 300 ppm, O<sub>2</sub> 농도 3%, 공간속도(Space Velocity, S.V) 10,000 hr<sup>-1</sup>으로 하여 장시간동안 실험하였다. Fig. 1과 같이, TiO<sub>2</sub>종류에 따라 산화분해 효율은 크게 차이가 있으며 6종의 촉매 모두 50시간 이상 실험에 의해서도 활성저하는 거의 보이지 않았다. 이는 상기 실험조건에서는 TiO<sub>2</sub>종류에 상관없이 1,2-DCB 분해시 발생하는 HCl 및 Cl<sub>2</sub>에 의하여 촉매의 비활성화 현상이 발생하지 않은 것으로 판단된다. 반응 후 촉매의 XRD 분석을 실시한 결과 촉매 활성 저하 물질인 vanadium oxychloride가 측정되지 않았으며, ICP분석 결과 촉매에 따라 450~550 ppm의 Cl만이 검출되었다. 따라서 Cl에 의한 촉매독 현상은 거의 없는 것으로 판단된다. 이로서 V/TiO<sub>2</sub> 촉매가 다이옥신 제거에 적용될수 있음을 확인할 수 있다.

이러한 연구결과는 Krishnamoorthy와 Amiridis<sup>8)</sup>에 의하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매표면에 존재하는 7600 ppm의 Cl은 촉매의 활성에 영향을 미치는 않는다는 보고와 일치하며 이들은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 촉매를 사용한 1,2-DCB 산화분해 실험에서 500°C의 반응온도에서 6시간 이상 반응한 후 촉매를 분석한 결과 촉매상에 vanadium chloride 및 aluminium chloride가 존재하지 않음을 측정하였으며, 이와는 달리 CuCl<sub>2</sub>-based 촉매상에서는 polychlorinated biphenyls(C<sub>12</sub>HCl<sub>9</sub>)이 형성됨을 보고하였다. 따라서, 이러한 결과를 바탕으로 V/TiO<sub>2</sub>계 촉매

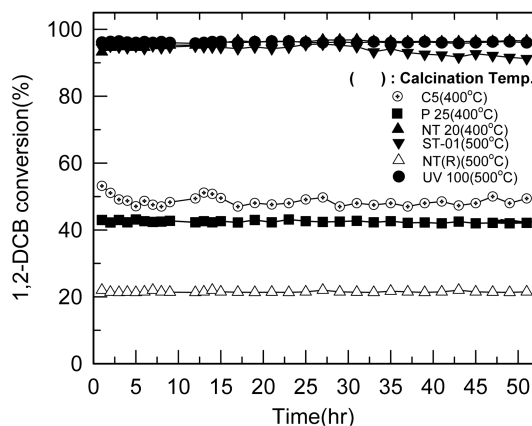


Fig. 1. The longevity of a variety of V[2]/TiO<sub>2</sub> catalysts for the decomposition reaction of 1,2-DCB at 200°C, 1,2-DCB 300 ppm; O<sub>2</sub> 3vol.%; S.V 10,000 hr<sup>-1</sup>.

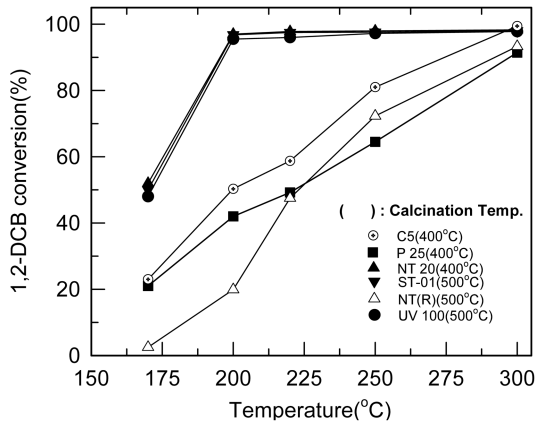


Fig. 2. The effect of temperature on 1,2-DCB conversion efficiency over V[2]/various TiO<sub>2</sub> supports in optimal calcination temperature, 1,2-DCB 300 ppm; O<sub>2</sub> 3vol.%; S.V 10,000 hr<sup>-1</sup>.

는 질소산화물 제거특성 뿐만 아니라 다이옥신의 분해 특성도 동시에 포함하는 것으로 판단된다.

TiO<sub>2</sub> 종류에 따른 V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 온도에 따른 1,2-DCB 산화분해 효율은 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과 산화분해 효율은 V/TiO<sub>2</sub>(C), V/TiO<sub>2</sub>(D), V/TiO<sub>2</sub>(F)를 사용한 촉매에서 높게 나타났으며, V/TiO<sub>2</sub>(A) > V/TiO<sub>2</sub>(B) > V/TiO<sub>2</sub>(E) 순으로 활성이 감소하였다. 이러한 TiO<sub>2</sub> 종류별 1,2-DCB 산화분해 효율은 NO<sub>x</sub> 제거 활성과는 다르다. 후술하겠으나 V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성은 V/TiO<sub>2</sub>(A) > V/TiO<sub>2</sub>(B) > V/TiO<sub>2</sub>(C) > V/TiO<sub>2</sub>(D) > V/TiO<sub>2</sub>(E) > V/TiO<sub>2</sub>(F)의 순이다. 그러나 다이옥신 산화는 이와 일치하지 않는다. 따라서 SCR이 진행되는 활성점과 다이옥신 산화가 진행되는 활성점이 다르다고 할 수 있다. 그러나 다이옥신 산화반응이 전혀 진행되지 않는 것이 아니므로 촉매를 개질하고 최적화함으로써 다이옥신 제거 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 1,2-DCB 산화반응 활성점에 대하여 Krishnamoorthy<sup>9)</sup> 등은 V/TiO<sub>2</sub>계 촉매를 사용한 1,2-DCB 산화분해 실험에서 바나듐 함량의 증가에 따라 SCR 반응 활성은 증가하는 반면 1,2-DCB 산화활성은 일정함을 관찰하고 산화 활성점으로서 V-O-Ti를 지적하였으며, V/TiO<sub>2</sub>계 촉매의 산화활성이 다른 촉매와 비교하여 그 원인이 각 원자 간의 결합에너지 차이(V-O:121, V-Cl:121, Ti-O:289, Ti-Cl:213, Co-O:159, Co-Cl:117, Cr-Cl:167 kJ/mol) 때문이라고 하였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 V/TiO<sub>2</sub>계 촉매 상에서 1,2-DCB 산화반응의 활성점은 V-O-Ti임을 알 수 있다.

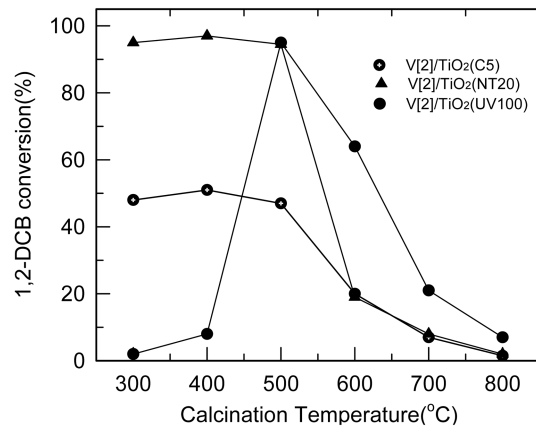


Fig. 3. The effect of calcination temperature on 1,2-DCB conversion efficiency over V[2]/various TiO<sub>2</sub> at 200°C, 1,2-DCB 300 ppm; O<sub>2</sub> 3vol.%; S.V 10,000 hr<sup>-1</sup>.

일반적으로 V/TiO<sub>2</sub> 촉매는 제조 조건에 따라 그 활성이 달라진다. Fig. 3은 세 종류의 V/TiO<sub>2</sub>에 대하여 촉매 소성온도 변화에 따른 1,2-DCB 산화활성을 나타낸 결과이다. V/TiO<sub>2</sub>(A) 및 V/TiO<sub>2</sub>(C)를 사용한 촉매의 경우는 소성온도 400°C에서 최적 산화 활성을 보이며, V/TiO<sub>2</sub>(F)를 사용한 촉매의 경우는 500°C에서 최적 활성을 보이고 이후 온도 증가에 따라 활성이 급격히 감소한다. 이러한 결과는 NO<sub>x</sub> 제거용 탈질 촉매와 유사한 소성온도이다. 따라서, NO<sub>x</sub> 제거와 1,2-DCB 산화 활성점은 다르나, 이러한 활성점을 최적화시킬 수 있는 외적 요인인 소성온도의 영향은 같으며, 활성성분인 바나듐 산화물의 표면산점 및 결정구조를 최적화시킬 수 있는 온도가 촉매 최적화 소성온도라고 할 수 있다.

### 3.2. 질소산화물 및 다이옥신 동시 제거

일반적으로 NO<sub>x</sub>와 다이옥신은 동시에 발생된다. 소각시설의 경우는 더욱 그러하다. 따라서 SCR 반응기로 다이옥신을 배제하고 NO<sub>x</sub>만을 유입시킬 수 없다. 이에 이들 물질이 동시에 투입될 경우 이에 대한 영향도 출할 필요가 있다. 1,2-DCB 산화반응 및 SCR 반응의 최적 촉매 제조 조건은 동일하므로 이 촉매를 사용하여 두 반응을 동시에 진행시켰을 때 상호 반응간의 영향을 고찰하기 위하여 Fig. 4에는 SCR단독 반응시의 NO<sub>x</sub> 제거효율과 1,2-DCB 동시 산화시 NO<sub>x</sub> 제거효율을 비교하여 나타내었으며, Fig. 5에는 1,2-DCB 단독 산화반응 활성과 SCR 반응을 동시에 수행하였을 때의

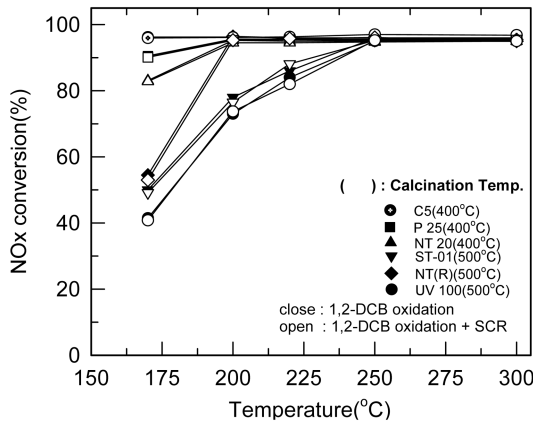


Fig. 4. The comparison on NOx conversion efficiency between SCR reaction and 1,2-DCB oxidation + SCR over V[2]/various TiO<sub>2</sub> supports in optimal calcination temperature, NH<sub>3</sub>/NOx 1.0; NO 760 ppm; NO<sub>2</sub> 50 ppm; 1,2-DCB 300 ppm; O<sub>2</sub> 3vol.%; S.V 10,000 hr<sup>-1</sup>.

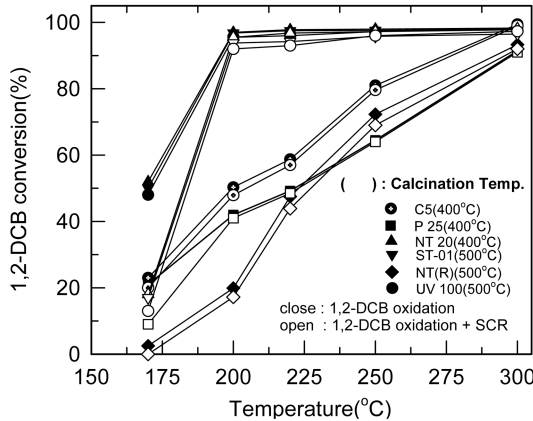


Fig. 5. The comparison on 1,2-DCB conversion efficiency between 1,2-DCB oxidation and 1,2-DCB oxidation + SCR over V[2]/various TiO<sub>2</sub> supports in optimal calcination temperature, NH<sub>3</sub>/NOx 1.0; NO 760 ppm; NO<sub>2</sub> 50 ppm; 1,2-DCB 300 ppm; O<sub>2</sub> 3vol.%; S.V 10,000 hr<sup>-1</sup>.

산화활성을 온도에 따라 비교하여 나타내었다. 먼저, SCR 반응시 1,2-DCB 투입에 의한 NOx 제거효율에 의한 영향은 본 실험조건인 온도영역인 170~300°C 사이에서는 거의 없는 것으로 보이며 이는 두 반응의 반응 활성점이 다르다는 사실에 기인한다. 즉, SCR 반응은 V=O 및 V-OH의 반응 site를 사용하는 반면 1,2-DCB 산화반응은 V-O-Ti 사이트를 사용함으로써 상호 반응에 영향이 없는 것으로 판단된다. 또한 1,2-DCB 반응에 NH<sub>3</sub> 및 NOx를 첨가한 반응에서의 1,2-DCB 산화반응 효율은 본 실험조건에서 200°C까지는 거의

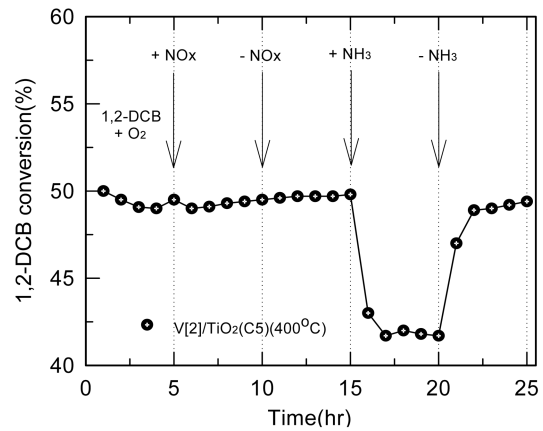


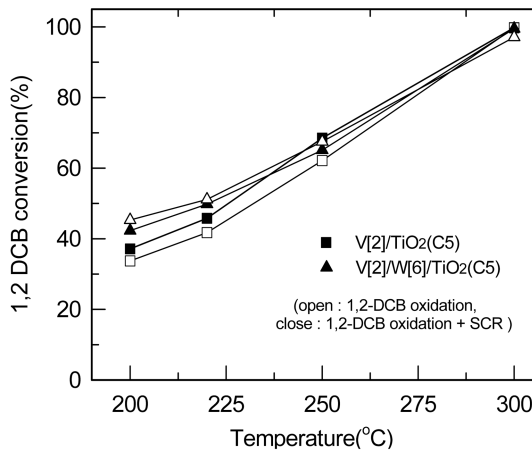
Fig. 6. The effect of NOx and NH<sub>3</sub> on 1,2-DCB conversion efficiency over V[2]/TiO<sub>2</sub> (C5) at 200°C, 1,2-DCB 300 ppm; O<sub>2</sub> 3vol.%; NOx 830 ppm; NH<sub>3</sub> 860 ppm; S.V 10,000 hr<sup>-1</sup>.

영향이 없으며, 170°C에서 V/TiO<sub>2</sub>(C), V/TiO<sub>2</sub>(D), V/TiO<sub>2</sub>(F)촉매의 경우는 상당한 활성저하를 보인다.

170°C에서 상기 세 촉매의 경우 SCR 반응시 미반응 암모니아와 NOx가 상당량 배출되는 상태이며 이러한 NH<sub>3</sub> 및 NOx가 1,2-DCB 산화반응 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 SCR 반응시 미반응 암모니아 및 NOx의 배출이 없는 V/TiO<sub>2</sub>(A)촉매를 사용하여 1,2-DCB 산화반응시 암모니아 및 NOx를 개별적으로 투입하였을 때의 산화반응 활성변화를 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과 1,2-DCB 산화반응시 NOx의 투입은 산화활성에 거의 영향을 주지 않으나, 암모니아의 투입은 산화활성을 급격히 저하시키며 암모니아 투입을 중단할 경우 초기의 활성을 회복함을 보여준다. 따라서, 미반응 암모니아의 존재는 촉매상에서 흡착평형에 의하여 1,2-DCB의 흡착을 방해하여 산화반응을 위한 체류시간에 영향을 주며 이로 인해 산화력이 감소되는 것으로 사료되고, 암모니아의 투입 중단시 빠른 시간안에 초기 산화 활성을 회복하는 것으로 보아 투입된 암모니아와 1,2-DCB, 이의 중간체 및 반응 생성물 사이의 촉매반응에 의한 비활성화 물질의 생성은 없는 것으로 판단된다.

### 3.3. 조촉매 첨가의 영향

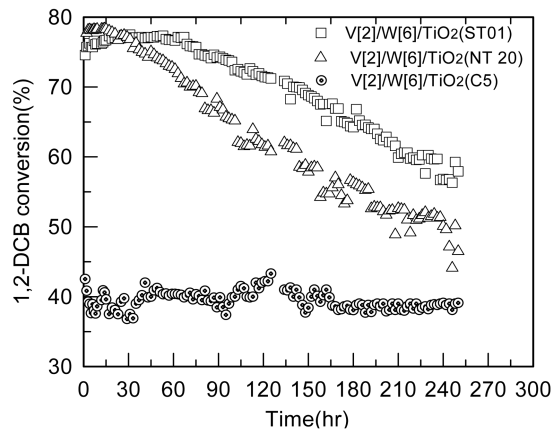
Fig. 7에는 텅스텐의 첨가에 대한 영향을 도출하였으며, 수분의 존재 여부에 따른 비활성화에 대한 영향을 함께 도시하였다. 적용된 촉매는 V/TiO<sub>2</sub>(A)와 텅스텐이 함유된 V/W/TiO<sub>2</sub>(A) 촉매이다. 실험결과 수분에 의한



**Fig. 7.** The effect of H<sub>2</sub>O and WO<sub>3</sub> on 1,2-DCB conversion efficiency over V[2]/TiO<sub>2</sub>(C5) and V[2]/W[6]/TiO<sub>2</sub>(C5), 1,2-DCB 300 ppm; O<sub>2</sub> 3vol.%; NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 1.0; NO 760 ppm; NO<sub>2</sub> 50 ppm; S.V 10,000 hr<sup>-1</sup>.

비활성화 현상은 두 촉매 모두 나타났으며, 텅스텐을 조촉매로 사용한 V/W/TiO<sub>2</sub>(A) 촉매의 활성이 다소 높았다. 또한 다이옥신 제거 및 SCR 동시 제거반응 활성은 거의 유사하였다. 수분에 의한 비활성화는 상기 Fig. 7에서와 같이 활성점에 흡착된 수분에 의한 경쟁 흡착 반응의 결과로 판단되며, 텅스텐 첨가시 수분에 의한 비활성화 영향의 감소는 텅스텐 산화물에 의한 수분 흡착량 감소 및 활성이 큰 형태의 바나듐 산화물에 의한 영향으로 사료되며, 텅스텐이 첨가된 촉매에서 다이옥신 산화율이 다소 증가하였다는 사실은 다이옥신 산화에 적용되는 활성점에 큰 변화가 없음을 의미한다. 일반적으로 V/TiO<sub>2</sub> 탈질촉매에 적용되는 텅스텐은 그 첨가여부가 다이옥신 산화에 큰 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

실제 폐기물 소각로 배가스 내에서는 이산화황은 0.3~31 ppm 수준이며 따라서 촉매 표면에 형성된 바나듐 sulfite(V-SO<sub>3</sub>)와 기상의 SO<sub>2</sub>사이의 평형상태가 유지된다면 1,2-DCB의 활성감소가 발생하지 않을 것으로 판단된다. Fig. 8은 텅스텐을 조촉매로 사용한 세 종류의 V/W/TiO<sub>2</sub> 촉매의 이산화황 50 ppm 투입시 시간에 따른 내황산성을 나타낸 결과이다. 초기 활성이 높은 V/W/TiO<sub>2</sub>(C)와 V/W/TiO<sub>2</sub>(D)촉매의 경우는 시간이 경과함에 따라 SO<sub>2</sub>의 흡·탈착 반응에 평형에 도달하지 못하여 1,2-DCB 제거효율이 감소함을 보이나, V/W/TiO<sub>2</sub>(A) 촉매는 초기 활성은 낮으나 SO<sub>2</sub> 흡·탈착 반응이 평형에 도달하여 촉매 표면에 형성되는 바



**Fig. 8.** The effect of SO<sub>2</sub> on 1,2-DCB conversion efficiency over a variety of V[2]/W[6]/TiO<sub>2</sub>, 1,2-DCB 300 ppm; O<sub>2</sub> 3vol.%; SO<sub>2</sub> 50 ppm; H<sub>2</sub>O 6vol.%; S.V 10,000 hr<sup>-1</sup>.

나뉘는 sulfite(V-SO<sub>3</sub>)의 양이 일정하게 유지됨으로 인해 일정한 제거효율이 유지됨을 알 수 있었다. 따라서, V/W/TiO<sub>2</sub>(A)촉매의 경우는 이산화황 농도가 낮은 경우 SO<sub>2</sub>산화반응은 평형에 도달하며, 이 상태에서 SCR 반응이 동시에 수행될 때 SCR 활성이 유지된다면 미반응 암모니아의 배출로 인한 황산암모늄염의 생성을 억제하여 저온 SCR 및 다이옥신 동시 제거 촉매로써 사용이 가능할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

SCR용 탈질 촉매로 알려진 V/TiO<sub>2</sub>계 촉매를 이용하여 다이옥신 분해에 대한 타당성을 연구한 결과 탈질 성능과는 다른 양상을 보였다. 이는 탈질반응에 적용되는 활성점과 다이옥신 산화 활성점이 다르기 때문이다. 따라서 다이옥신과 NO<sub>x</sub>가 동시에 존재하더라도 다이옥신 산화와 탈질 효율에는 차이가 없다. 그러나 SCR에서 환원제로 사용되는 암모니아가 투입될 경우 산화활성이 급격히 저하되며, 이를 차단할 경우 활성이 다시 회복된다. 따라서 암모니아와 다이옥신의 흡착점이 같다. 또한 촉매에 텅스텐이 첨가될 경우 다이옥신 산화율은 다소 증가하므로 텅스텐 첨가에 의한 활성점의 변화는 없는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 산업자원부 산업기술평가원의 “저비용·

고활성 촉매 및 저에너지 소비형 공정시스템 개발”(과제번호 : 10024184-2005-11) 과제의 결과물로서 지원 기관에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 김삼권, “중·소형 도시폐기물 소각시설의 대기오염대책”, 한국환경·사회 정책 연구소 (환경정책자료), 한국, 1999, 17.
2. I. Y. Kashiwabara, K. Okada, S. Mori, and T. Hara, *Chemosphere*, 1996, 32, 189.
3. H. L. Hill, "SCR Process Cuts NOx Emission", 1981, 141, Hydrocarbon Processing, U.S.A.
4. K. Miura and K. Hashimoto, *J. of Chem. Eng. Japan*, 1977, 10, 490.
5. 김삼권, “도시폐기물 소각시설에서 다이옥신 및 잔류물질의 거동에 관한 연구”, 1999, 서울시립대학교 Ph. D. Thesis, 한국.
6. D. van de Kleut and B. van den Akker, *Dioxin'98*, 1998, 36, 101.
7. H. Hagenmaier et al., U. S. Patent 5512259, 1996.
8. S. Krishnamoorthy and M. D. Amiridis, *Catal. Today*, 1999, 51, 203.
9. S. Krishnamoorthy, J. P. Paker and M. D. Amiridis, *Catal. today*, 1998, 40, 39.