

## 염소계 탄화수소의 열촉매 분해와 황화합물에 의한 촉매독 영향 평가

조완근<sup>†</sup> · 신승호 · 양창희 · 김모근\*

경북대학교 환경공학과 · \*경상북도 보건환경연구원

(2007년 1월 24일 접수, 2007년 5월 18일 채택)

### Evaluation of Thermal Catalytic Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons and Catalyst-Poison Effect by Sulfur Compound

Wan-Kuen Jo · Seung-Ho Shin · Chang-Hee Yang · Mo-Geun Kim\*

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

\*Gyeongsangbukdo Government Public Institute of Health and Environment

**ABSTRACT** : To overcome certain disadvantages of past typical control techniques for toxic contaminants emitted from various industrial processes, the current study was conducted to establish a thermal catalytic system using mesh-type transition-metal platinum(Pt)/stainless steel(SS) catalyst and to evaluate catalytic thermal destruction of five chlorinated hydrocarbons[chlorobenzene(CHB), chloroform(CHF), perchloroethylene(PCE), 1,1,1-trichloroethane(TCEthane), trichloroethylene(TCE)]. In addition, this study evaluated the catalyst poison effect on the catalytic thermal destruction. Three operating parameters tested for the thermal catalyst system included the inlet concentrations, the incineration temperature, and the residence time in the catalyst system. The thermal decomposition efficiency decreased from the highest value of 100% to the lowest value of almost 0%(CHB) as the input concentration increased, depending upon the type of chlorinated compounds. The destruction efficiencies of the four target compounds, except for TCEthane, increased upto almost 100% as the reaction temperature increased, whereas the destruction efficiency for TCEthane did not significantly vary. For the target compounds except for TCEthane, the catalytic destruction efficiencies increased up to 30% to 97% as the residence time increased from 10 sec to 60 sec, but the increase of destruction efficiency for TCEthane stopped at the residence time of 30 sec, suggesting that long residence times are not always proper for thermal destruction of VOCs, when considering the destruction efficiency and operation costs of thermal catalytic system together. Conclusively, the current findings suggest that when applying the transition-metal catalyst for the better destruction of chlorinated hydrocarbons, VOC type should be considered, along with their inlet concentrations, and reaction temperature and residence time in catalytic system. Meanwhile, the addition of high methyl sulfide(1.8 ppm) caused a drop of 0 to 50% in the removal efficiencies of the target compounds, whereas the addition of low methyl sulfide (0.1 ppm), which is lower than the concentrations of sulfur compounds measured in typical industrial emissions, did not cause.

**Key Words** : Transition Metal, Pt/SS Catalyst, Methyl Sulfide, Removal Efficiencies, Operation Parameter

**요약** : 다양한 산업체에서 배출되는 독성오염물질들을 제어하는 기존의 기술이 안고 있는 일부 단점을 보완하기 위하여 전이금속 지지체로 구성된 스테인레스스틸-백금 촉매를 이용하는 열촉매 시스템을 구축하고 다섯 가지의 염소계 탄화수소(chlorobenzene(CHB), chloroform(CHF), perchloroethylene(PCE), 1,1,1-trichloroethane(TCEthane), trichloroethylene(TCE))의 열촉매 분해효율을 평가하기 위해서 본 연구가 수행되었다. 또한, 본 연구는 촉매독이 열촉매 분해 효율에 미치는 영향을 평가하였다. 열촉매 시스템의 주요 세 가지 운전 인자인 유입농도, 소각 온도 및 촉매시스템내 체류시간이 본 연구에서 고려되었다. 유입농도가 증가함에 따라 염소계탄화수소의 분해효율이 최대 100%에서 오염물질의 종류에 따라 최저 0%(CHB) 가까이로 감소하는 것으로 나타났다. TCEthane을 제외한 네 가지 염소계탄화수소의 분해효율은 온도 증가에 따라 100% 가까이 나타났으나, TCEthane의 분해효율은 온도가 증가해도 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. TCEthane을 제외한 조사대상물질에 대하여 촉매시스템내의 체류시간이 10초에서 60초로 증가시 오염물질에 따라 30%에서 97%까지 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었지만, TCEthane은 체류시간 30초에서 분해효율이 더 이상 증가하지 않았다. 이러한 결과는 체류시간 길이가 항상 분해효율과 비례하는 것이 아님을 제안한다. 결론적으로, 본 연구 결과는 염소계 탄화수소를 보다 고효율로 제어하기 위해서 전이금속 촉매시스템을 적용할 경우에 유입농도, 반응온도, 그리고 촉매시스템내 체류시간과 더불어 제어하고자하는 오염물질의 종류도 함께 고려되어야 할 것을 제안한다. 한편으로, 황화메틸 1.0 ppm을 첨가함으로써 조사대상오염물질의 분해효율이 0~50%로 감소하는 결과가 나타났지만, 일반적으로 산업 배기가스에서 측정되는 황화합물의 오염도 수준보다 다소 낮은 농도에 해당하는 황화메틸 0.1 ppm을 오염물질에 첨가하였을 때는 오염물질의 분해효율에 영향이 나타나지 않았다.

**주제어** : 전이금속, 백금/스테인레스스틸 촉매, 황화메틸, 제거효율, 운전인자

## 1. 서론

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: wkjo@knu.ac.kr  
Tel: 053-950-6584

Fax: 053-950-6579

염소계 탄화수소는 유기용매, 드라이클리닝제, 탈구리스제, 플라스틱제조상의 중간생성물, 합성수지 및 제약원료와 같이

다양한 산업용으로 활용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 나아가, 염소계 탄화수소는 유기화합물과 염소가스가 포함된 연소과정 및 다른 열 소각과정에서 생성되어 대기로 배출하는 것으로 알려져 있다.<sup>4-7)</sup> 이와 같이 다양한 산업공정에서 배출되는 염소계 탄화수소는 대기를 오염시킬 뿐만 아니라 작업장 근로자의 건강에 직접적으로 악 영향을 미칠 수 있다. 산업체에서 배출되는 많은 염소계 탄화수소는 낮은 농도지만 장기적으로 노출될 경우에는 인간의 신체 기관 손상 및 암을 유발시킬 수 있다.<sup>8,9)</sup> 또한, 대기로 방출된 염소계 탄화수소는 대기 중에서 광화학반응을 통해 이차오염물질인 독성이 강한 에어로졸과 오존 등을 생성시킬 수 있기 때문에 염소계 탄화수소의 대기 환경적 중요성이 주목을 받고 있다.<sup>10-12)</sup> 따라서, 염소계 탄화수소의 환경방출을 최소화하기 위하여 보다 효율적이고 경제적인 배출제어기술이 요구되어 왔고, 이에 부응하여 전통적인 기술로서 흡수법, 직접 열 산화법 또는 활성탄 흡착법과 같은 제어기술들이 많이 이용되었다.<sup>13-15)</sup> 그러나, 직접 열 산화법의 경우 높은 온도를 필요로 하기 때문에 충분한 연료의 양이 보충되어야 하고 NO<sub>x</sub>와 같은 2차 오염물질이 생성되는 문제점이 있으며,<sup>13)</sup> 활성탄 흡착법은 활성탄의 흡착능 저하로 인한 교환과 재생 비용 문제 그리고 교환된 활성탄의 후처리 문제 등의 단점이 있다.<sup>14)</sup> 흡수법의 경우, 작은 수용성을 가진 염소계 탄화수소의 제어에는 한계성이 지적되었다.<sup>15)</sup>

이러한 문제점들을 보완하기 위한 방법 중의 하나인 촉매 산화법은 고정원으로부터 VOCs의 배출을 감소시키는 효과적인 방법으로 인식되고 있고,<sup>16-24)</sup> 이와 관련하여 최근에 다양한 촉매 종류와 작동 조건에서 VOC 촉매분해에 관한 연구가 활발하게 진행되었다. 그러나 대부분의 선행연구의 경우, 촉매를 섬유나 분말 형태의 알루미늄 지지체에 입혀 사용하게 되는데, 이때 산화 중간 생성물이 촉매 반응 자리에 강하게 흡착되어 쉽게 촉매활성이 떨어지고 열 경화에 의해 부스러지는 현상으로 2년 정도의 내구연한이 다할 경우 폐기 처분하여야 하는 문제를 안고 있다.<sup>19,24)</sup> 이러한 촉매 산화법의 단점을 보완하기 metal mesh형으로 제작된 SS(Stainless steel) 지지체에 담지된 Pt 촉매를 이용한 촉매 산화법이 이용될 수 있는데 metal mesh형 Pt/SS 촉매 산화법은 고온에서 안정한 금속 와이어를 지지체로 사용함으로써 일반적인 촉매 산화법의 단점과 촉매 산화법으로 많이 사용되고 있는 벌집 구조형의 monolith나 cordierter 또는 세라믹 섬유형이 가지는 열 경화에 의한 부스러짐 현상과 알루미늄 담지체 사용에 따른 촉매활성의 저감 문제를 함께 해결할 수 있다.<sup>19,24)</sup> 활성이 떨어지더라도 촉매 활성물질을 재 증착하여 촉매부분의 재생이 가능하므로 반영구적으로 사용할 수 있는 방법이라고 할 수 있다.<sup>19,24)</sup> 한편, 다양한 VOC를 효율적으로 제어할 수 있는 전이금속 촉매인 metal mesh형 Pt/SS 촉매의 작동조건은 아직까지 충분히 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구는 독성이 강한 염소계 탄화수소를 효율적으로 제어하기 위하여 전이금속 촉매인 metal mesh형 Pt/SS 촉매 시스템의 주요 운전 조건을 평가하였다. 나아가, 촉매의 가장 큰 단점 중의 하나인 촉매의 비활성화문제의 주요 메커니

즘 중의 하나가 촉매독인 것으로 알려져 있기 때문에<sup>25,26)</sup> 본 연구에서는 촉매독의 영향에 대한 연구도 수행하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 촉매 제조

SS 제조과정에서 사용되는 가공용 윤활유는 도금에 큰 영향을 미치므로 본 연구에서는 유분제거를 위한 전처리 공정으로서 SS 표면을 50 g/L 수산화나트륨 용액을 50~60°C 온도에서 세척하는 전해세척과정을 이용하였다. 후속 과정으로서 초음파 세척, 아세톤 세척 및 물 세척과정을 차례로 수행하였다. Table 1에 제시된 조건에서 촉매는 먼저 전이금속인 니켈을 유분이 세척된 SS의 표면에 일차적으로 도금한 다음, 니켈이 도금된 SS 위에 다시 백금을 입히는 방법으로 제조하였다. 제조된 Ni/SUS 표면에 백금 촉매를 입히기 위해서 화학 흡착법을 사용하였고 이를 위해 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>를 증류수에 녹인 다음 HCl을 첨가하여 pH 1 미만으로 유지하면서 상온의 조건에서 화학적 흡착이 일어나도록 조절하였다. 이렇게 흡착된 Pt/SUS 촉매는(Pt 함량: 0.5 wt%) 600°C에서 5시간 소성한 후에 다시 600°C에서 H<sub>2</sub>/Ar 비가 5%/95%인 환원 가스로 5시간 동안 환원시켰다. 본 연구에서는 수소처리에 대한 분해영향에 대해서는 조사하지 않았다.

### 2.2. 평가방법

전이금속 촉매 시스템의 염소계 탄화수소 분해조건을 평가하기 위하여 반응장치는 기하학적인 구조에 따라 공기오염물질 제거 효율 시험을 효과적으로 수행할 수 있는 원통형 구조로 고안되었으며, 발열 산화반응이 발생할 때 야기되는 열로 인한 반응장치 내부의 온도 상승을 고려하여 SS로 제작되었다. 반응장치 내부에서 발생한 열이 외부로 유출 및 손실됨으로써 유발될 수 있는 산화반응 속도 저감을 줄이기 위하여 열 손실을 최대한 억제할 수 있는 형태로 고안 및 제작되었다(Fig. 1). 이 반응장치는 크게 유량 조절부, 오염물질 생성부 및 촉매 반응기의 세 부분으로 구성된다. 유량 조절부는 공기 공급을 위한 공기 압축 펌프(Jun Air, Netherlands)와 유량계로 구성되고, 체류시간은 유량계를 통해 조절되었다. 오염물질 생성장치는 마이크로 주사기 펌프(KdScientific Model 210)와 혼합조로 구성되는데, 조사대상오염물질인 chlo-

**Table 1.** Conditions for preparation of SS-supported catalysts

Parameters	Values
Platinum	8 g/L
Sulfuric acid	15~25 ml
Temperature	50~60 °C
Current	3 A
Time	3 min
Electrode	Nickel plate
Plating speed	0.07~0.1 μm/min
pH	4μ5
Mixing	Air mixing

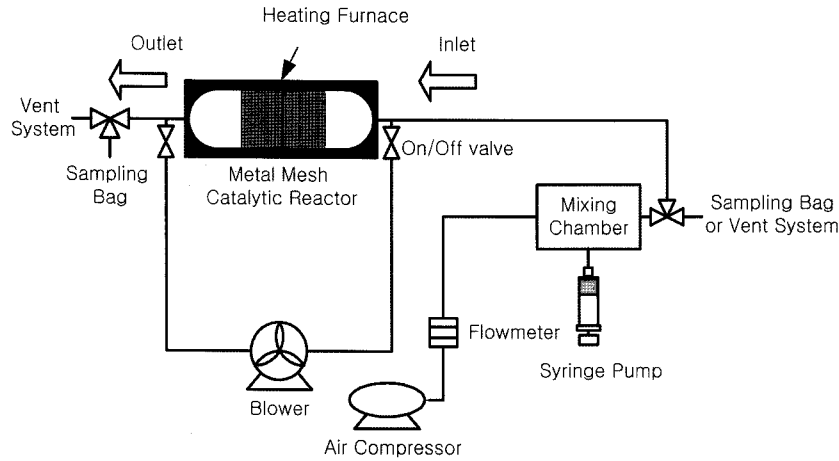


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up.

robenzene(CHB), chloroform(CHF), perchloroethylene(PCE), 1,1,1-trichloroethane(TCEthane), trichloroethylene(TCE)의 표준용액(99% 순도, Aldrich Co.)을 주사기 펌프에 의해 일정한 속도로 가열된 혼합조 내로 공기와 함께 주입시켜 기화시키면서 공기농도를 조절하였다. 이때, 액상의 시료를 충분히 기화시키기 위하여 혼합조는 110~120℃의 온도로 유지시켰다. 촉매 반응기는 직경 4 cm와 길이 19 cm의 원통형으로서 SS 재질이며, Pt/SS 촉매의 교환을 용이하게 하기 위해 촉매가 장착된 가운데 부분이 쉽게 분리되도록 제작되었다. 촉매 반응기 외부는 열 손실을 막기 위해 유리섬유와 알루미늄 호일로 싸여 있으며 특히, 송풍기를 설치하여 실험 시작 전 공기를 반응기 내부로 순환시킴으로써 히터에 의해 가열된 열이 촉매 반응기 전체에 고르게 전달될 수 있도록 제작하였다.

본 실험에 앞서 반응장치 부피의 10배에 해당하는 깨끗한 공기를 흐르게 하여 반응장치 내부를 정화시킨 후 내부의 오염여부에 대해 확인되었으며, 반응장치 내부에 장착된 촉매의 흡착으로 인한 영향을 확인하기 위해 대상오염물질에 대한 촉매의 흡착정도를 확인하였다. 정정공기는 고 순도 실린더를 통해 공급되고 조사대상오염물질에 대해서 기체크로마토그래피법을 이용하여 오염이 되지 않은 것으로 확인되었다.

염소계 탄화수소의 열촉매 제어 효율에 영향을 미치는 주요 세 가지 운전인자인 오염물질 처리농도, 반응 시간 및 반응 온도에 대한 분해효율을 평가하였다. 처리농도는 각 오염물질의 폭발성 및 자연 발화농도를 고려하여 결정되었다. CHB의 경우 200~900 ppm, CHF, TCEthane는 10~100 ppm, PCE는 20~90 ppm, TCE는 30~200 ppm을 시험농도 조건으로 결정하였다. 촉매 표면상에서 오염물질과의 반응시간은 제거효율을 평가하는데 매우 중요한 인자중 하나이다. 특히, 본 연구에서 시도하는 metal mesh형 전이금속 촉매 반응장치의 경우, 현재 사용되고 있는 fiber형이나 powder형에 비해 비표면적이 적으므로 실제 반응을 일으키는데 크게 영향을 받는 인자는 반응시간이다. 따라서 본 연구에서는 반응시간을 10~60초 사이에서 10초 간격으로 구분하여 6개 반응시간에서 실험을 수행하였다. 접촉시간은 반응장치 내부

로 유입되는 유량을 이용하여 조절하였다. 산화반응으로 인한 승온 정도는 대상오염물질의 농도와 산화 정도에 의해 달라질 수 있으므로 촉매 산화법을 이용하는 모든 반응조에서 대상물질에 대해 동일한 온도를 적용시킬 수는 없다. 따라서 본 연구에서는 고안 제작된 반응장치와 산업현장에서 배출되는 염소계 탄화수소를 제어하는데 적합한 온도조건을 평가하기 위하여 각 물질의 촉매 산화 개시온도를 고려하여 80~170℃에서 5℃ 또는 10℃ 간격으로 구분하여 6개 반응 온도에서 실험을 수행하였다. 촉매의 코팅 표면적 240 cm<sup>2</sup>의 Pt/SS 촉매가 장착된 반응장치가 이용되었다.

한편, 황성분에 의한 촉매독 영향을 평가하기 위하여 여섯 가지 염소화탄화수소 중 세 종류(CHB 70 ppm, PCE 70 ppm, TCE 130 ppm)를 추가로 선정하여 이들 물질에 황화메틸(methyl sulfide)(0.1 ppm과 1.8 ppm)를 첨가하여 반응온도 102℃, 반응시간 60 sec, 촉매표면적 240 cm<sup>2</sup>의 조건에서 2시간 간격으로 7회 반복 시험하였다.

### 2.3. 시료 채취 및 측정방법

염소화탄화수소 공기시료는 본 반응장치의 유입구와 유출구를 통해 테틀러 백(Cole-Parmer)을 이용하여 채취하였다. 이때, 시료채취를 위해 사용되는 백은 두 대상오염물질 공기시료를 채취하기 전에 초고순도 질소 가스(99.999%)를 이용하여 10회씩 내부를 세척하였고, 이후 백 내부에 오염물질이 남아있지 않은 것을 확인한 다음 공기시료를 채취하였다. 공기시료 중 CHB, PCE, 및 TCE는 PID 센서를 이용한 이동용 VOCs 자동 분석 장치인 TLV PANTHER(International sensor technology, Model IQ-1000)를 이용하여 분석하였다. 반면에 공기시료 중 CHF, DCHB 및 TCEthane는 TLV PANTHER의 측정항목에 포함되어 있지 않았기 때문에 Tenax trap과 열탈착장치(TDS)-기체크로마토그래프(GC)를 이용하여 분석되었다.

TLV PANTHER을 이용한 분석법의 자료 질 검증을 위하여 대상오염물질 분석에 사용된 앞서 본 분석기기의 검정가스인 200 ppm 농도로 조제된 isobutylene을 주입하여 자동 조절하였다. 또한 본 연구에서는 200 ppm으로 조제된 CHB,

PCE, 및 TCE를 테트라 백에 주입한 후 이를 TLV PANTHER 분석기를 통해 분석하여 PID 센서의 감도를 확인하였으며, 이때 조제된 표준가스와 분석 감도와 오차 범위가 20% 이내인 것을 확인한 후 채취된 대상오염물질 공기시료의 분석에 활용하였다.

채취된 공기 시료 중 CHF 및 TCEthane는 미국 환경보호국(EPA)의 방법 TO-1을 응용하고 Tenax trap-열탈착장치(TDS)-GC 시스템을 이용하여 분석되었다. Capillary column(J&W Scientific, 30 m × 0.45 mm 내경)과 불꽃 이온화 검출기가 장치된 GC(Vatian 3400CX)와 TDS(Tekmar Model Aerotrap 6000)가 분석 장치로 이용되었다. GC의 온도 프로그래밍을 위해서 항온조의 초기 온도는 35°C에서 4분간, 온도 상승 속도는 4°C/min, 그리고 최종 온도는 200°C로 조절되었다. TDS에서 열탈착을 위해 온도는 225°C로 설정되고 열탈착시간은 10분이 소요되었다. TDS에서 운반 기체(N<sub>2</sub>)의 유량은 10 mL/min, Transfer line의 온도는 200°C, 장치 내의 Valve 온도는 200°C로 고정되었다. Tenax trap-TDS-GC 시스템의 검정을 위하여 Tenax trap의 오염도 확인, 검정선 작성, 분석 정밀도와 검출한계를 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분석시스템의 검정

CHB, PCE, 및 TCE 분석에 사용된 TLV PANTHER는 PID 센서를 이용하여 56가지 VOCs 물질을 분석할 수 있으며, 200 ppm 농도의 이소부틸렌 가스를 이용하여 센서의 감도를 조절하도록 고안되어있다. 따라서, 본 연구에서는 TLV PANTHER를 200 ppm 농도의 이소부틸렌 가스로 센서의 감도를 확인한 결과 표준가스농도와 PID 센서 감지농도 차이가 8% 이내로서 EPA에서 정한 실험오차 범위인 20%를 만족하였다.

CHF 및 TCEthane 분석을 위하여 이용된 Tenax trap-TDS-GC 시스템의 검정시험에서 실험실 및 현장 공기시료에서 오염문제는 없었으며, 각 target 오염물질에 대한 검정선의 상관계수는 0.94-0.99로서 허용한계에 있었으며, 외부 표준물질을 이용한 검정선의 확인 결과에 근거하여 2개의 검정선이 결정되었다. CHB 및 TCEthane의 측정정밀도는 각각 13%, 17% 및 15%로서 미국 EPA가 허용하는 정밀도인 20% 이하이었고, 회수율도 각각 93%, 90% 및 86%로서 미국 EPA가 허용하는 허용 회수율인 80-120% 범위 내로 나타났다.

#### 3.2. 흡착여부 확인

대상오염물질이 반응장치 내부에 장착된 촉매에 흡착됨으로 인한 영향을 평가하기 위해 촉매로 유입되는 공기의 온도는 따로 조절되지 않은 실온상태로 유지되었으며, 대상오염물질은 반응장치 내부로 주입된 후 유입구와 유출구에서 채취되어 분석되었다. Table 2에 나타난 바와 같이 유입농도와 유출 농도 차이가 거의 없으므로 대상오염물질 모두가 반응장치 내부 또는 내부에 장착된 촉매 표면의 흡착에 의한 영향을 거의 받지 않는 것으로 평가되었다.

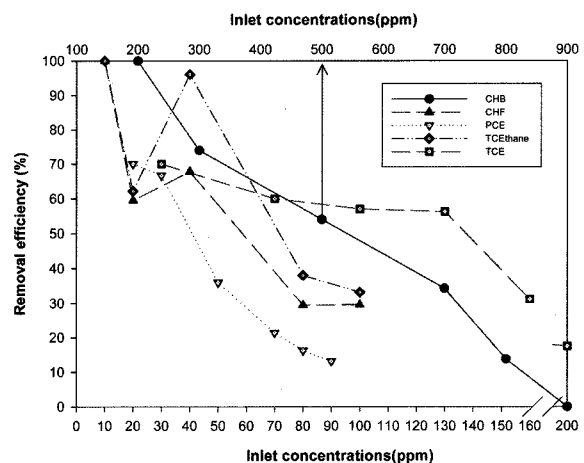
**Table 2.** Inlet and outlet concentrations of six chlorinated hydrocarbons determined for adsorption tests of catalytic system

VOC	Inlet conc.(ppm)	Outlet conc.(ppm)
CHB	500	503
CHF	40	41
PCE	70	73
TCEthane	40	40
TCE	130	128

\* Number of measurements for each case, n = 1

#### 3.3. 염소계 탄화수소 유입농도에 따른 분해효율 평가

다섯 종류의 염소계 탄화수소(CHB, CHF, PCE, TCEthane, TCE)에 대하여 유입농도에 따라 전이금속 촉매 반응장치의 분해효율을 평가하였다. Fig. 2에 이들 오염물질들의 유입농도에 따른 제거효율을 나타내었다. CHB의 경우 유입농도 200 ppm에서는 분해효율이 100%에 가까웠으나, 농도 증가에 따라 분해효율이 감소하다가 유입농도 900 ppm에서는 분해효율이 거의 제로에 가깝게 나타났다. CHF는 유입농도 10 ppm에서는 분해효율이 100%에 가까웠으나, 농도 증가에 따라 분해효율이 점진적으로 감소하다가 유입농도 100 ppm에서는 분해효율이 30% 정도로 감소하였다. TCEthane도 CHF와 유사한 농도-분해효율 경향을 나타내었다. PCE와 TCE의 경우, 가장 낮은 실험농도인 각각 20 ppm과 30 ppm에서도 분해효율이 100%에 못 미치는 70% 정도이지만, 여전히 유입농도가 증가할수록 분해효율은 더욱 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 유입농도 증가에 따른 제거효율의 감소 현상은 오염물질의 유입농도가 일정 수준을 초과하게 되면 촉매표면에 대한 오염물질들 끼리의 경쟁력이 증대하여 오히려 유입농도가 높을 때 제거효율은 감소될 수 있다는 다른 선행 연구의 결과와 일치한다.<sup>19)</sup> 그러나, 이러한 결과는 반응물이 저농도일 때보다는 고농도일수록 촉매표면에서의 산

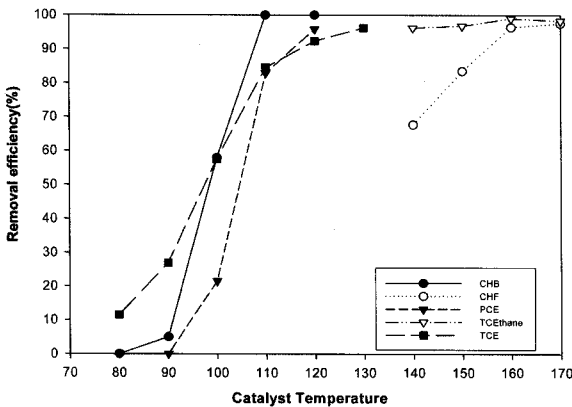


**Fig. 2.** Catalytic removal efficiencies of five chlorinated hydrocarbons according to inlet concentrations: chlorobenzene(CHB), chloroform(CHF), perchloroethylene(PCE), 1,1,1-trichloroethane(TCEthane), trichloroethylene(TCE).

화반응에 의해 발열량이 커지게 되고 이로 인해 촉매표면의 온도가 상승하게 되어 촉매 산화 분해가 더 잘 일어나며, 또한 반응물의 농도가 증가하게 되면 분자들 간의 충돌수도 증가하게 되어 반응속도가 상승하게 되며 이로 인해 오염물질의 촉매 산화 분해가 더 잘 일어난다는 이론과<sup>27,28)</sup> 일치한다. 결과적으로, 유입농도 증가에 따라 분해효율이 감소하는 본 연구 결과는 발열량 효과보다는 촉매표면에 대한 오염물질들 끼리의 경쟁력이 증대의 영향이 우세하였기 때문으로 설명된다.

**3.4. 염소계 탄화수소 반응온도에 따른 분해효율 평가**

염소계 탄화수소 제거를 위하여 열촉매 시스템을 이용할 때, 적정 온도 조건을 평가하기 위하여, 80~170℃에서 5℃ 또는 10℃ 간격으로 구분하여 6개 반응온도에서 실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 제시하였다. CHB의 경우, 반응 온도 80℃에서는 분해가 전혀 되지 않다가, 100℃에서 분해효율이 58%, 110℃ 이상에서는 분해효율이 거의 100%에 가깝게 나타나, 작은 온도 차이에 분해효율이 매우 민감하게 변화하는 것으로 나타났다. PCE와 TCE도 CHB와 유사하게 낮은 온도(80℃)에서 낮은 분해효율을 나타내다가 온도가 조금씩 증가하더라도 분해효율은 다소 큰 폭으로 증가하는 추세를 보였다. 반면에 TCEthane의 경우에는 온도가 증가하더라도 분해효율 증가는 크지 않은 것으로 나타났다. 한편, CHF는 온도 증가에 따라 분해효율도 점진적으로 증가하는 현상을 나타내었다. 오염물질간의 반응 온도 상승에 따른 분해효율이 오염물질 사이에 차이를 나타내는 이러한 결과는 제거 효율이 평형 상태에 이르는 반응온도가 오염물질에 따라 다소 차이가 있음을 의미하거나 분해효율이 온도에 비례해서 지속적으로 증가하는 것이 아니라 일정 온도 이상에서는 제거효율이 일정하게 유지됨을 의미한다. 비록 오염물질간의 정도 차이는 있지만은 열촉매 시스템의 반응 온도에 따른 염소계 탄화수소 분해 효율 변화를 대한 본 연구 결과는 선행 연구 결과<sup>17,29,30)</sup>에서 다른 휘발성 유기화합물(VOC)에 대한 연구결과와 일치한다. 반응온도의 증가에 따라 오염물

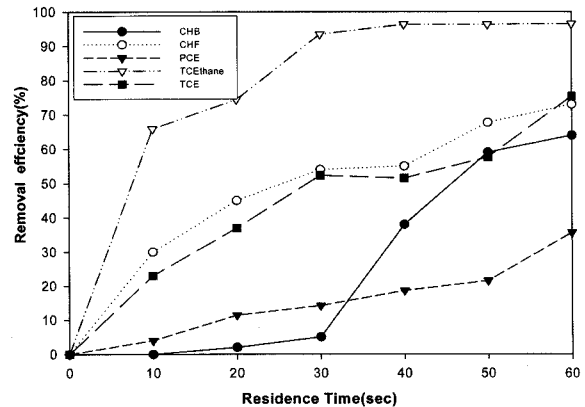


**Fig. 3.** Catalytic removal efficiencies of five chlorinated hydrocarbons according to catalyst temperature: chlorobenzene(CHB), chloroform(CHF), perchloroethylene(PCE), 1,1,1-trichloroethane(TCEthane), trichloroethylene(TCE).

질의 촉매 산화 분해가 증가하는 것은 반응온도가 높아지면 분자들의 운동에너지가 커져 분자들의 충돌수가 증가하게 되며 또한 촉매 반응에 대한 활성화 에너지가 낮아지게 되고 이로 인해 활성화 에너지보다 큰 운동에너지를 가지는 분자수의 상대적인 증가에 의해 반응속도가 빨라지기 때문인 것으로 이해된다.<sup>17,30)</sup>

**3.5. 염소계 탄화수소 체류시간에 따른 분해효율 평가**

촉매 반응장치의 내부촉매와 대상오염물질간의 반응시간에 따른 염소계 탄화수소의 제거효율을 Fig. 4에 나타내었다. CHB의 경우, 체류시간 10 sec에서 분해가 전혀 일어나지 않다가 10초 간격으로 체류시간을 증가시키에 따라 제거효율이 상승하였고, 60 sec에는 65% 정도의 분해효율을 나타내었다. 본 연구에서는 체류시간을 60 sec로 한정하였지만, 본 자료를 의 삼하면 체류시간에 따라 분해효율이 100% 가까이 상승할 것으로 추정된다. 그러나, 이러한 주장을 실제로 응용하기 전에 추가적인 실험을 통하여 이를 확인할 필요가 있을 것이다. CHF, PCE 및 TCE의 경우에도 다소 정도 차이는 있지만 CHB와 유사한 체류시간-분해효율 관계를 나타내었다. 반면에, TCEthane의 경우에는 체류 시간 10 sec에서는 분해효율이 66%이었으나 체류시간 30 sec에서 분해효율이 93%로 상승한 후에 체류시간이 계속 증가하더라도 분해효율은 크게는 상승하지 않았다. 분해효율에 대한 정도 차이는 있지만 이러한 결과는 다른 VOC를 이용하여 실험한 앞선 연구<sup>27~29)</sup>에서도 유사하게 관찰되었다. 이는 체류시간이 길어질수록 촉매와 오염물질이 접촉할 수 있는 시간이 보다 길어지게 되고 이로 인해 촉매와 오염물질의 접촉빈도 역시 많아지게 되어 촉매와 오염물질의 산화 분해 반응이 더욱 활발히 일어나기 때문인 것으로 해석되고 있다.<sup>27~29)</sup> 한편, 본 연구 결과는 오염물질에 따라 체류시간-분해효율 관계가 정도의 차이를 나타내기 때문에 촉매 시스템을 효율적으로 운영하기 위해서는 반드시 산업체에서 처리하고자 하는 오염물질을 우선적으로 확인한 후에 적정 체류시간을 선정하여야 할 것임을 시사한다.



**Fig. 4.** Catalytic removal efficiencies of five chlorinated hydrocarbons according to residence times: chlorobenzene(CHB), chloroform(CHF), perchloroethylene(PCE), 1,1,1-trichloroethane(TCEthane), trichloroethylene(TCE).

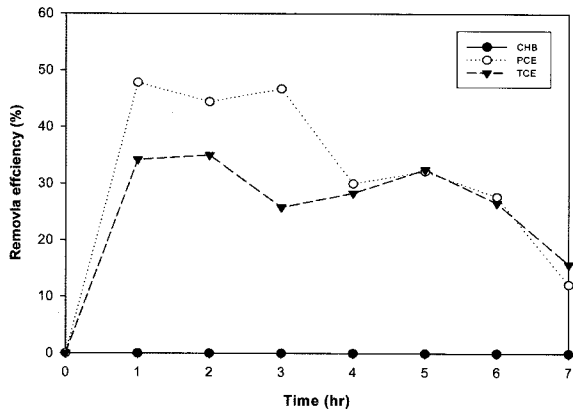


Fig. 5. Catalytic removal efficiencies of chlorobenzene(CHB), perchloroethylene(PCE) and trichloroethylene(TCE) after addition of methyl sulfide(1.8 ppm), according to time(hr).

### 3.6. 촉매 독 영향 평가

황성분에 의한 촉매독 영향을 평가하기 위하여 세 종류 염소계 탄화수소(CHB, PCE, TCE)에 황화메틸 0.1 ppm과 1.8 ppm을 첨가하여 촉매시스템으로 유입시켜 염소계 탄화수소들의 분해효율에 대해서 확인하였다. 황화메틸 0.1 ppm을 조사대상오염물질과 혼합하여 촉매시스템으로 유입시켰을 때에는 분해효율의 감소현상이 나타나지 않았기 때문에 본 논문에서는 Fig.를 작성하지 않았다. Fig. 5는 황화메틸 1.8 ppm을 조사대상오염물질과 혼합하여 촉매시스템으로 유입시켰을 때에는 나타난 분해효율을 보여준다. 세 가지 염소계 탄화수소 모두 분해효율이 0~50%로 대폭 감소하는 것으로 나타났다. 특히, CHB의 경우, 거의 제거가 되지 않는 것으로 나타나 촉매독의 영향을 가장 많이 받는 것으로 확인되었다. 촉매독 실험 횟수가 증가하여 최종 단계에서는 PCE와 TCE도 30% 정도로 분해효율이 더욱 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 황화합물이 촉매의 비활성화를 야기시키는 주요 촉매독 물질로 작용하기 때문이다.<sup>25,26)</sup> 그러나, 일반적으로 산업체에서 배출시키는 오염물질 중에는 황화메틸과 같은 황화합물의 농도가 본 연구에서 이용된 1.8 ppm 보다 훨씬 낮은 농도로 존재하기 때문에 황화합물을 특별히 고농도로 배출시키는 산업공정을 제외하고는 황화합물에 의한 촉매독 영향은 크지 않을 것으로 사료된다.<sup>26)</sup>

## 4. 결론

국내의 여러 사업장에서 사용하는 유기용제인 다섯 가지 염소계 탄화수소(CHB, CHF, PCE, TCEthane, TCE)를 효율적으로 제어하기 위한 열촉매 시스템 운전조건(오염물질 유입농도, 반응시간, 반응온도)을 제시하기 위하여 본 연구를 수행하였다. 염소계 탄화수소의 분해 효율은 유입농도 뿐만 아니라 오염물질 종류에 따라 달라지는 것으로 나타났고, 오염물질 제거 효율이 평형 상태에 이르는 반응온도가 오염물질에 따라 다소 차이가 있고 제거효율이 온도에 비례해서 지속적으로 증가하는 것이 아니라 특정 온도 이상에서는 제

거효율이 일정하게 유지될 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 열촉매 시스템 작동시 반응시간이 길수록 오염물질의 제어효율이 증가하는 되지만 지속적으로 증가가 되는 것은 아니라 오염물질에 따라서 적정 반응시간이 달라질 수 있는 것으로 나타났다. 결과적으로, 열촉매 시스템을 효율적으로 운전하기 위해서는 적용 현장에서 발생하는 오염물질의 종류와 오염도를 우선적으로 확인한 후에 해당하는 열촉매 소각온도와 체류시간을 선정하여야 할 것이다. 한편, 일반적으로 산업체에서 배출시키는 오염물질 중에는 황화합물의 농도가 본 연구에서 이용된 농도보다 훨씬 낮은 농도로 존재하기 때문에 황화합물을 특별히 고농도로 배출시키는 산업공정을 제외하고는 황화합물에 의한 촉매독 영향은 크지 않을 것으로 시사되었다.

## 참고문헌

1. Koyert-Golkowska, A., Musialik-Piotrowska, A., and Rutkowski, J. D., "Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt-Pd based catalyst. Part 1. Chlorinated methanes," *Catal. Today*, **90**, 133~138(2004).
2. Musialik-Piotrowska, A., "Destruction of trichloroethylene (TCE) and trichloromethane(TCM) in the presence of selected VOCs over Pt-Pd-based catalyst," *Catal. Today*, **119**, 301~304(2007).
3. Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, San Diego, pp. 264~345(2000).
4. Taylor, P. H. and Lenoir, D., "Chloroaromatic formation in incineration processes," *Sci. Total Environ.*, **269**, 1~24(2001).
5. Öberg, T. and Öhrström, T., "Chlorinated aromatics from combustion: influence of chlorine, combustion conditions and catalytic activity," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3995~4000(2003).
6. Öberg, T., "Halogenated aromatics from steel production: results of a piloy-scale investigation," *Chemosphere*, **56**, 441~448(2003).
7. Wang, L. C., Lee, W. J., Tsai, P. J., Lee, W. S., and Chang-Chien, G. P., "Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack flue gases of sinter plants," *Chemosphere*, **50**, 1123~1129(2003).
8. OEHHA(Office of Environmental Health Hazard Assessment), Proposition 65 Status Report Safe Harbor Levels: No Significant Risk Levels for Carcinogens and Maximum Allowable Dose Levels for Chemicals Causing Reproductive Toxicity. California Environmental Protection Agency, OEHHA, Sacramento, CA,(2003). Accessed at <http://www.oehha.ca.gov/prop65/pdf/june2003StatusReport.pdf>.
9. IARC(International Agency for Research on Cancer), *Monographs on the Evaluation of Carconogenic Risks to Humans*, vol. 82. IARC, Lyon, France, p. 367(2002).

10. Duñeas, C., Fernández, C. M., Cañete, S., Carretero, J., Liger, E., "Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga(Spain)," *Chemosphere*, **56**, 631~639(2004).
11. Atkinson, R. and Arey, J., "Gas phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review," *Atmos. Environ.*, **37**(suppl. 2), 197~219(2003).
12. Zhang, B. N., and Oanh, M. T. K., "Photochemical smog pollution in the Bangkok metropolitan Region of Thailand in relation to O<sub>3</sub> precursor concentration and meteorological conditions," *Atmos. Environ.*, **36**, 4211~4222(2002).
13. Chang, Y. C. and Carlisle, C. T., "Microwave process for volatile organic compound abatement," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **51**, 1628~1641(2001).
14. Henschel, D. B., "Cost analysis of activated carbon versus photocatalytic oxidation for removing organic compounds from indoor air," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **48**, 985~994(1998).
15. Fourmentin, S., Outirite, M., Blach, P., Landy, D., Ponchel, A., Monflier, E., and Surpateanu, G., "Solubilisation of chlorinated solvents by cyclodextrin derivatives: A study by static headspace gas chromatography and molecular modelling," *J. Hazard. Mater.*, **141**, 92~97(2007).
16. Dege, P., Pinard, L., Magnoux, P., and Guisnet, M., Catalytic oxidation of volatile organic compounds(VOCs): Oxidation of o-xylene over Pd and Pt/HFAU catalysts, C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIC, Chimie/Chem., **4**, 41~47(2001).
17. O'Malley, A. and Hodnett, B. K., "The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation," *Catal. Today*, **54**, 31~38(1999).
18. Wang, W., Zhang, H.B., Lin, G. D., and Xiong, J. T., "Study of Ag/La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> catalysts for complete oxidation of methanol and ethanol at low concentrations," *Appl. Catal. B: Environ.*, **24**, 219~232(2000).
19. Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M., and Odriozola, J. A., "Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Appl. Catal. A: General*, **234**, 65~78(2002).
20. Minico, S., Scire, S., Crisafulli, C., Maggiore, R., and Galvagno, S., "Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 245~251(2000).
21. Ali, A. H. and Zaera, F., "Kinetic study on the selective catalytic oxidation of 2-propanol to acetone over nickel foils," *J. Molecular Catal. A: Chem.*, **177**, 215~235(2002).
22. Hager, S. and Bauer, R., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide," *Chemosphere*, **38**, 1549~1559(1999).
23. Saad F., Carolyn, T., and Koh, A., "Catalytic destruction of volatile organic compound emissions by platinum based catalyst," *Chemosphere*, **38**, 2109~2116(1999).
24. Tong, J. and Matsumura, Y., "Pure hydrogen production by methane steam reforming with hydrogen-permeable membrane reactor," *Catal. Today*, **111**, 147~152(2006).
25. Rasmussen, S. B., Kustov, A., Due-Hansen, J., Siret, B., Tabaries, F., and Fehrmann, R., "Characterization and regeneration of Pt-catalysts deactivated in municipal waste flue gas," *Appl. Catal. B: Environ.*, **69**, 10~16(2006).
26. Vogelaar, B. M., Steiner, P., van der Zijden, T. F., Van Langeveld, A. D., Eijsbouts, S., and Moulijn, J. A., "Catalyst deactivation during thiophene HDS: The role of structural sulfur," *Appl. Catal. A: Gen.*, **318**, 28~36(2007).
27. 김건중, 박성식, 윤조희, "바나듐 함유 제올라이트 상에서 MIBK의 촉매연소," *한국폐기물학회지*, **12**, 513~524(1995).
28. Ordonez, S., Bello, L., Sastre, H., Rosal, R., and Diez, F. V., "Kinetics of the deep oxidation of benzene toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on r-alumina catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **38**, 139~149(2002).
29. Baldi, M., Finocchio, E., Milella, F., and Busca, G., "Catalytic combustion of C<sub>3</sub> hydrocarbons and oxygenates over Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 43~51(1997).
30. Dell, R. M. and Stone, F. S., "The Adsorption of Gases on Nickel Oxides," *Trans. Soc.*, **50**, 501~510(1994).