

PE7) 휘발성 유기화합물 제거를 위한 폐 Co-Mo 촉매의 이용 Utilization of Spent Co-Mo Catalyst for Removal of Volatile Organic Compound

남승원 · 심왕근¹⁾ · 김상체

목포대학교 환경교육과, ¹⁾전남대학교 응용화학공학부

1. 서 론

휘발성 유기화합물(VOCs)은 유독성, 발암성 그리고 악취 등을 유발하는 유해한 오염 물질로 알려져 있다. 게다가 VOCs는 오존 및 스모그를 생성시키는데 직·간접적으로 관여한다. 그러므로 다양한 상업적 공정에서 대기오염의 주범인 VOCs의 적절한 통제와 배출원의 감소는 환경 보호에 매우 중요하다(Khan and Ghoshal, 1993).

VOCs 방지 기술은 크게 흡착법을 비롯한 회수기술과 촉매산화 및 연소 등을 이용한 파괴기술로 구분할 수 있다. 이 가운데 촉매 연소법은 낮은 반응 온도에서 운전이 가능하여 연료소비량이 적어 연간 운영비가 적게 든다. 그리고 질소 산화물 등의 2차 오염 물질 생성이 적고, 다양한 종류의 VOCs에 대해 높은 파괴 효율을 보여주는 장점이 있다(Horsley, 1993).

화학 관련공장의 많은 사업장에서 각 공정 중 여러 종류의 촉매를 사용하고 있으며 일정시간 경과 후에 활성이 감소하면 일반폐기물로 분류되어 폐기하고 있다. 이 폐기된 촉매는 VOCs 제거에 효과적인 것으로 알려진 귀금속계와 금속산화물계 촉매가 주류를 이루고 있다(Kim, 2002). 폐기된 촉매는 원래의 활성이 완전하게 손실된 것은 아니고 공정의 목적 수율에 도달하지 못하면 폐기되므로 폐기된 촉매를 재생하여 VOCs 처리를 위한 촉매연소공정에 활용한다면 환경적 그리고 경제적인 측면에서 크게 유익할 것으로 예상된다. 따라서 이 연구에서는 폐기된 Co-Mo 촉매의 재생 가능성 및 적절한 재생 방법에 따른 VOCs 처리 효율을 조사하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 여수 국가 산업단지 내에 공장에서 공정의 목적 수율에 도달하지 못한 폐기된 산업용 Co-Mo 촉매를 선정하였다. 실제 공정에서 탄소침적, 피독, 소결 등으로 활성이 감소된 폐 Co-Mo 촉매의 재생 가능성 및 적절한 재생 방법에 따른 VOCs 처리 효율을 조사하기 위하여 0.1N 농도의 옥살산($C_2H_2O_4$) 수용액, 0.1N 농도의 수산화칼륨(KOH) 수용액과 steam 처리 등의 물리·화학적 처리 방법을 이용하였다. 0.1N 농도의 옥살산($C_2H_2O_4$)과 수산화칼륨(KOH) 수용액을 제조하여 각각의 수용액 30ml에 폐 Co-Mo 촉매를 함께 삼각 플라스크에 넣은 후 12시간 동안 교반기에서 처리하였다. 산·알칼리 처리된 촉매는 탈 이온수로 pH 7이 될 때까지 세척하고 120°C의 건조기에 하루 동안 건조하여 사용하였다. 그리고 스팀(steam)을 이용한 재생 처리는 고압멸균기(조건: 온도 121°C, 압력 1.5atm(1.5498kg/cm²))를 사용하여 15분간 처리하였다. 벤젠의 완전산화반응에 대한 폐 Co-Mo 촉매의 활성을 비교하기 위하여 고정층 상압 유통식 반응 장치를 사용하였으며, 반응물과 생성물의 분석은 5% bentone-34, 5% DNP/simalite와 Porapak Q 및 Molecular sieve 5A가 충전된 GC(GC-14A, Shimadzu, Japan)와 data 분석 시스템을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

물리·화학적 재생 방법을 적용하여 활성이 저하된 폐 Co-Mo 촉매의 재생 가능성 및 VOCs 연소 촉매로서의 활용 가능성을 조사하였으며, 반응 온도 220~580°C, 촉매 충전량 1.0g, 벤젠 농도 1,000ppm, 전체유속 100cc/min인 조건에서 반응 실험을 수행하였다. 그림 1에는 물리·화학적 재생 방법으로 처리한 Co-Mo 촉매 및 폐 Co-Mo 촉매에 대한 벤젠 전환율을 나타내었다. 실험 결과 모든 재생 처리 방법

이 폐 Co-Mo 촉매의 활성을 향상 시켜주었으며, 각 재생 처리 방법에 따른 벤젠 전화율 순서는 반응 온도 480°C에서 C₂H₂O₄(93%) > KOH(84%) > steam(78%) > 폐 Co-Mo(68%)로 나타났다. 옥살산(C₂H₂O₄)으로 재생 처리하였을 경우 벤젠에 대한 반응 활성이 가장 좋았으며, 재생 처리 방법에 따른 벤젠의 전화율 순서를 살펴보면 산 수용액 > 알칼리 수용액 > steam으로 나타났다.

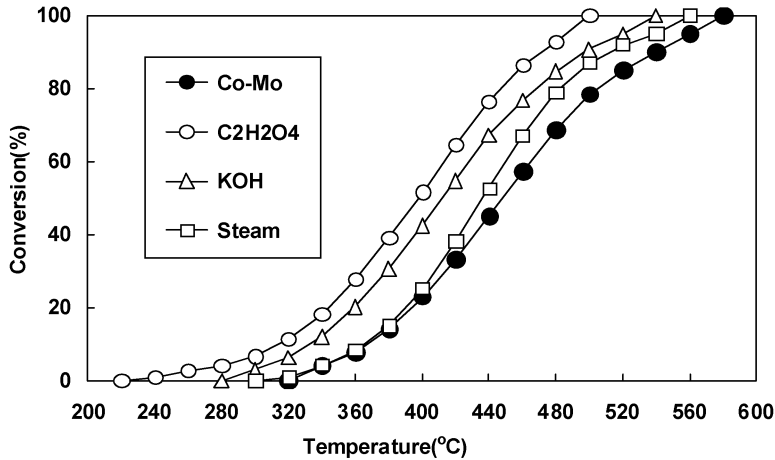


Fig. 1. Benzene conversion as a function of reaction temperature over the different physicochemical treated Co-Mo catalysts.

표 1에 폐 Co-Mo 촉매의 반응 활성을 가장 많이 향상 시킨 옥살산(C₂H₂O₄) 수용액 처리 방법과 적은 비율로 향상 시킨 steam 재생 처리 방법 그리고 폐 Co-Mo 촉매를 선정하여 재생 처리 전·후의 BET 비표면적, 기공 부피 및 기공 크기를 조사하여 정리하였다. 폐 Co-Mo 촉매의 BET 비표면적, 기공 부피 및 기공 크기는 각각 206.7m²/g, 0.10cm³/g 그리고 1.9nm으로 나타났다.

옥살산(C₂H₂O₄) 수용액과 steam으로 재생 처리 한 Co-Mo 촉매는 폐 Co-Mo 촉매에 비하여 BET 비표면적은 각각 19.2m²/g과 47.5m²/g, 기공 부피는 각각 0.01m³/g과 0.03cm³/g 정도 증가하였으며, 기공 크기는 0.2nm 증가한 2.1nm로 나타났다. BET 비표면적 및 기공 부피의 순서는 산 수용액 > Steam > 폐 Co-Mo 촉매의 순으로 나타났으며, 벤젠에 대한 반응 활성 순서와 비교적 일치하였다. 옥살산(C₂H₂O₄) 수용액 및 Steam으로의 재생 처리 방법은 폐 Co-Mo 촉매의 표면과 기공에 쌓여 있는 각종 피독 물질을 효과적으로 제거하여 폐 Co-Mo 촉매의 활성을 증가 시킨 것으로 판단된다. 따라서 이 연구 결과 폐 Co-Mo 촉매가 VOCs 촉매 연소 공정에 충분히 적용될 수 있음을 보여주었으며, 옥살산(C₂H₂O₄) 수용액으로의 재생 처리 방법은 Steam 재생 처리 방법보다 폐 Co-Mo 촉매를 더욱더 증진시켜 VOCs 연소 능력을 크게 향상시키는 것으로 나타났다.

Table 1. BET surface area, Total pore volume and Average pore diameter of the acid and steam pre-treated Co-Mo catalysts.

Catalyst	BET(m ² /g)	Total pore volume(cm ³ /g)	Average pore diameter(nm)
Parent	206.7	0.10	1.9
C ₂ H ₂ O ₄	254.2	0.13	2.1
Steam	225.9	0.11	2.1

참 고 문 헌

- Horsley, J.A. (1993) Catalytica Environmental Report No. E4, Catalytica Studies Division, Mountain View, CA, USA.
- Khan, I. and A.K. Ghoshal (1993) Removal Volatile Organic Compounds from polluted air, J. Loss. Prevent. Proc., 13, 527-545.
- Kim, S.C. (2002) The Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds over Supported Metal Oxide, J. of Hazardous Materials, B91, 285-299.