

PE6) 휘발성유기화합물 처리를 위한 폐 산업용 금속산화물계 촉매의 재활용

Recycling of Spent Industrial Transition Metal-based Catalysts for the Removal of VOCs

남승원 · 김상희 · 심왕근¹⁾ · 김상채

목포대학교 환경교육학과, ¹⁾전남대학교 응용화학공학부

1. 서 론

촉매 연소법은 VOCs 제거기술 가운데 직접연소법과 함께 널리 이용되는 대표적인 파괴기술로 비교적 낮은 농도의 VOCs 제거에 적합하며, 낮은 반응온도에서 운전이 될 수 있어 NO_x 등의 2차 오염물질의 발생량이 적고, 연간 운전비가 적게 들어 경제적인 운전이 가능한 기술이다. 그러나 촉매독에 의한 성능 저하와 높은 촉매 교환비는 이 방법의 단점이다. 현재 촉매 연소법에 사용되고 있는 촉매는 귀금속 담지 촉매, 금속산화물 촉매, 그리고 혼합 촉매로 대별 할 수 있다. 이들 촉매 가운데 귀금속계 담지 촉매는 반응활성이 뛰어나지만, 전체 공정의 단가를 상승시키는 부담이 있다. 그러므로 귀금속계 촉매를 대체할 수 있는 경제적이면서 높은 활성을 갖는 금속산화물계 촉매를 개발 및 재이용 하는 것은 매우 의미 있는 일이라 할 수 있다(Cordi et al., 1997; Kim S.C., 2002). 따라서 이 연구에서는 화학관련 산업장에서 일반 폐기물로 분류되어 폐기되고 있는 폐 금속산화물계 촉매와 이를 물리화학적 처리방법을 적용하여 재생한 촉매를 이용하여 VOCs 처리효율을 조사하였다.

2. 연구 방법

휘발성 유기화합물 제거를 위해 이 연구에서 사용한 촉매는 산업현장에서 발생하는 다양한 폐 산업용 촉매 가운데 금속산화물계 촉매 10종류를 선정하였다. 폐 촉매의 모양, 크기 그리고 색깔과 같은 기본 특징은 표 1에 정리하였다. 활성이 감소된 폐 촉매를 재생하기 위해 공기 및 수소를 이용한 가스 처리, 5 종류의 산수용액을 이용한 산 수용액 처리와 세정액 처리를 수행하였다. 그리고 폐 촉매와 재생 처리된 촉매의 휘발성 유기화합물 (벤젠, 톨루엔, 자일렌) 처리 특성을 살펴보기 위하여 고정층 상압 유통식 반응 장치를 사용하였다. 반응물과 생성물의 분석은 5% bentone-34, 5% DNP/simalite와 Porapak Q 및 Molecular sieve 5A가 충전된 GC(GC-14A, Shimadzu, Japan)와 data 분석시스템을 사용하였다.

Table 1. The basic properties of spent transition metal-based catalysts

Catalyst	Shape	Size (mm)	Color	Catalyst	Shape	Size (mm)	Color
Ni-Mo-LD	Pellet	2.0×7.0	짙은연두색	ZnO-CuO	Monolith	6.0×3.0	검정색
Co-Mo-S	Pellet	2.5×5.0	엷은연두색	Fe ₂ O ₃	Monolith	10×4.0	검정색
De-Sulfur	Monolith	7.0×4.0	짙은갈색	ZnO	Monolith	10×4.0	짙은갈색
YI	Ball	4.0×4.0	짙은연두색	CrO	Monolith	24×18	짙은분홍색
Fe-S	Pellet	3.0×6.5	짙은적색	NiO-10	Monolith	14×18	엷은회색

3. 결과 및 고찰

그림 1에는 실험에 사용한 10종류의 폐 산업용 금속산화물계 촉매를 이용하여 전처리를 하지 않은 상태에서 톨루엔 농도 1000 ppm 그리고 전체유속 100 cc/min인 조건에서 실험을 수행 한 톨루엔 전화율 결과를 반응온도 200~500°C의 범위에서 나타내었다. 일반적으로 귀금속계 폐 촉매의 반응 범위가 150~300°C인 것을 감안하면, 금속산화물계 촉매 가운데 ZnO-CuO 계열의 촉매는 귀금속계열의 촉매를 대체할 수 있을 만큼의 매우 우수한 촉매 반응 활성을 보여 주었다. 또한 이 실험 결과는 산업용 목적 공

정에서 활성이 감소되어 폐기된, 다른 폐 금속산화물계 촉매도 휘발성 유기화합물 처리 공정에 충분히 활용할 수 있음을 보여 주었다. 본 연구에서 사용한 각 폐 금속산화물계 촉매에 따른 톨루엔 전화를 순서는 ZnO-CuO > YI > Fe₂O₃ > De-Sulfur > Ni-Mo-LD > Co-Mo-S > Fe-S ≥ NiO-10 > ZnO > CrO 이었다.

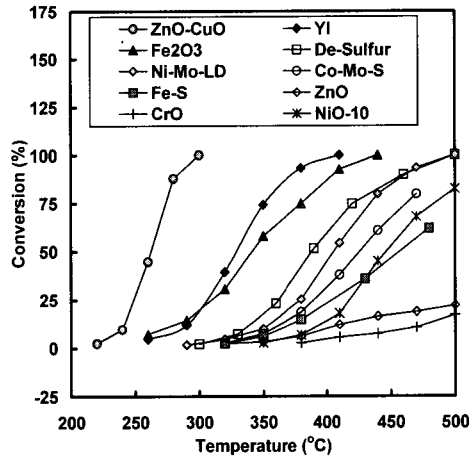


Fig. 1. Toluene conversion over the spent transition metal-based catalysts.

표 2에는 폐 금속산화물 촉매 가운데 5종류를 선정하여 가스, 산 수용액 그리고 세정액 전처리 후 톨루엔 산화반응 실험을 통하여 검증한 최적의 전처리 조건과 벤젠과 자일렌의 산화반응 실험을 통해 결정된 각 촉매별 반응활성 순서를 나타내었다. 각 폐 촉매별 최적 전처리 조건을 살펴보면 Fe₂O₃ 폐 촉매만이 0.1N HNO₃ 수용액 전처리법이 가장 우수한 반응 활성을 보여 주었으며, 다른 금속산화물 촉매는 전처리 온도에 따라 차이가 있기는 하지만, 가스 처리법인 공기 나 수소를 이용한 전처리법이 좋은 활성을 보여 주었다. 또한 BTX의 반응활성 결과를 살펴보면, ZnO-CuO 폐 촉매만이 벤젠의 활성이 가장 좋았으며, 다른 금속 산화물 촉매에서는 조건에 따라 이온화 포텐셜 값이 상대적으로 작은 톨루엔과 자일렌의 반응성이 더 좋았다. 그리고 Co-Mo-S 촉매계와 Fe₂O₃ 촉매계의 경우에는 어느 특정 전환율에 도달하면 벤젠과 자일렌 그리고 톨루엔 및 자일렌의 반응성 순서가 역전되는 모습을 보여 주었다.

Table 2. Comparison of BTX conversion over spent transition metal-based catalysts

Sample	Conditions	Order of reaction
ZnO-CuO	400°C Air	Benzene > Toluene > Xylene
NiO-10	400°C H ₂	Toluene > Benzene > Xylene
Ni-Mo-LD	300°C Air	Xylene > Toluene > Benzene
Co-Mo-S	300°C Air	Xylene > Toluene > Benzene (Conversion < 85%)
		Toluene > Xylene > Benzene (Conversion > 85%)
Fe ₂ O ₃	0.1 N HNO ₃	Toluene > Benzene > Xylene (Conversion < 50%)
		Toluene > Xylene > Benzene (Conversion > 50%)

참고 문헌

- Cordi, E.M., P.J. O'Neill, J.L. Falconer (1997) Transient Oxidation of Volatile Organic Compounds on a CuO/Al₂O₃ Catalyst, Appl. Catal. B: Environmental 14, 23-36.
- Kim, S.C. (2002) The Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds over Supported Metal Oxide, J. of Hazardous Materials, B91, 285-299.