

연탄 연소가스의 촉매제독에 관한연구

張斗遠 · 魚勇善 · 孫蓮秀[†]
한국과학기술원 무기화학연구소
(1985. 5. 23 접수)

Catalytic Detoxication of Coal Combustion Gases

Tuwon Chang, Young Sun Uh, and Youn Soo Sohn[†]
Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O. Box 150
Chongyang, Seoul 131, Korea
(Received May 23, 1985)

요 약. 연탄 연소시 발생하는 일산화탄소의 촉매전환에 의한 제독 실험을 실시하였다. 구형 γ - Al_2O_3 , ceramic foam, honeycomb 등 세가지 다른 형태의 지지체에 0.2%의 백금을 담지시킨 촉매를 연탄연소 실험에 응용한 결과 첫회 사용시에는 일산화탄소의 제거효과가 모두 우수하였으나 반복 사용할 경우 사용횟수에 따라 촉매활성 저하 현상이 뚜렷하게 나타났다. 사용한 촉매양에 비하여 ceramic foam 촉매가 제독효과 및 내구성에서 가장 우수하였다. 촉매활성저하 원인은 아연 및 황 화합물에 의한 촉매독이 뚜렷하였고 소결 등에 의한 백금 활성면적의 감소현상도 동시에 나타났다.

ABSTRACT. A catalytic conversion of carbon monoxide has been studied in a coal combustion system. Three different catalysts were prepared by impregnating 0.2% platinum on three different types of supports, γ - Al_2O_3 pellets, ceramic foam and honeycomb. These catalysts have shown an excellent initial activities in the coal combustion system, but they were rapidly deactivated in repeated uses. Among these catalysts ceramic foam has shown to be better than others both in activities and durabilities. The main cause of deactivation seems to be ascribed to poisoning by zinc metal and sulfur compounds and to decrease in platinum surface area by sintering.

서 론

연탄연소시 발생하는 독성 주성분은 일산화탄소이다. 재래식 연탄연소기에서 연탄을 연소시킬 경우 전형적인 연소과정을 살펴보면¹ 일산화탄소의 발생은 연탄착화후 연소초기 3시간이 가장 많아 배기중의 CO 함량이 최고 3~4vol%에 이른다. 이때 연탄상부의 온도는 연탄착화후 3~4시간후에야 500~800°C에 이르므로서 정상적인 연소과정에 도달한다. 따라서 연탄이 착화된후 정상 연소온도에 도달할때 까지 일산화탄소

는 불완전 연소에 의하여 다량 방출됨을 알 수 있으며 특히 CO 발생이 최대인 착화후 2시간 전후의 연소 배기가스의 조성을 분석해보면 산소함량이 CO와 거의같은 3~4vol%에 불과하다. 그러므로 재래식 연소기에서는 설사 촉매 전환장치를 사용한다 하더라도 일산화탄소의 정량적인 산화반응은 기대하기가 매우 힘들다는 사실을 알 수 있다. 뿐만아니라 재래식 연소기에서는 연소에 필요한 공기의 흡인율이 연소기의 상태, 기후조건, 연탄의 연소상태등에 따라 달라지므로 재현성 있는 결과를 얻기가 매우 힘

들었다. 따라서 본연구에서는 재래식 연소기(KS E-3733)를 2중화덕으로 개량하므로써 2차공기가 이중화덕사이로 통과하여 연탄을 통과한 1차 연소공기와 연탄상부에서 합쳐진후 화덕상부의 촉매층을 통과하여 배기되도록 하였다.

CO를 제거하기 위한 산화촉매로는 전이금속 및 희토류 금속의 산화물과 귀금속등이 알려져 있으나 전이금속 및 희토류금속 산화물은 촉매의 내구성 때문에 아직 실용화되지 못하고 있고 귀금속 계열 촉매만이 자동차 배기 정화를 위한 촉매 전환 시스템에 이용되고 있다³⁻⁵. 특히 base metal 계열의 촉매는 유황성분에 약하므로^{3,4} 휘발유의 경우보다도 유황분이 많은 연탄의 경우에는 더욱 실용가능성이 없음을 알 수 있다. 참고로 자동차 배기 시스템과 연탄 연소시스템을 비교해보면 다음 Table 1에서 보는 바와 같이 공해주성분으로 모두 일산화탄소를 함유하는 반면 연탄에서는 유황성분을 많이 포함하고 있다. 뿐만아니라 온도조건 및 촉매독성분면에서 보더라도 연탄연소시스템의 경우가 더욱 가혹한 반응 조건에서 촉매 산화반응이 수행되어야함을 알 수 있다. 실제로 귀금속 촉매를 이용한 연탄 연소 시스템에 대한 예비실험 결과⁶ 예상보다도 촉매의 활성저하현상이 뚜렷하였다. 본연구에서는 귀금속 촉매전환시스템을 고안하여 연탄연소 시스템에 응용할 경우 촉매제독효과와 촉매활성저하 원인등에 관한 연구결과를 보고하고자 한다.

Table 1. Comparison of coal burning and automobile systems

	Coal	Automobile
Pollutants	CO(0.2~5%) SO ₂ (0.1~0.1%) H ₂ S(1~10 ppm)	CO (2~5%) HC (0.1~1%) NO _x (0.1~0.5%)
Exhaust	natural convection	forced flow
Linear flow rate	2~5MPH	30~60MPH
Operating temp.	ambient temp. ~1000°C	ambient temp. ~800°C
Warm-up time	4hr	3~5min
Catalyst poison	S, Pb, Zn, etc	Pb, P

실 험

일산화탄소전환 촉매의 제조. 촉매활성 성분은 백금으로 한정하고 Alfa Product 사의 H₂PtCl₆·6H₂O 또는 H₂PtBr₆·9H₂O 를 사용하였으며 촉매 지지체로는 구멍수 200holes/in²인 Corning Glass 사의 cordierite honeycomb 과 구멍수 36 holes/in²인 일본 Centrol Glass 사의 cordierite ceramic foam, 그리고 Rhone-Poulenc 사의 지름이 2~4 mm인 구형 γ -Al₂O₃ 등 세가지 형태를 사용하였다. Honeycomb 및 ceramic foam 지지체는 연탄 연소기에 맞게 지름 16cm, 두께 2.5cm로 규격화 하였고 구형 γ -Al₂O₃는 철망으로 만든 같은 크기의 원통형통에 넣어 사용하였다.

Honeycomb 및 ceramic foam 지지체는 비표면적이 0.1m²/g에 지나지 않고 백금성분을 직접 부착시킬 수 없으므로 다음과 같이 peptizable alumina인 Conoco사의 Catapal-SB로 washcoat 한후 백금성분을 지지시켰다. 즉 물 497g에 포름산 2.97g을 가하여 균일한 용액이 되도록 교반기로 저어주면서 Catapal-SB 36g을 조금씩 가한다. 이 용액이 충분히 폴리도록 계속해서 약 30분간 저어준후 honeycomb 형 또는 ceramic foam 형담체를 용액에 담근다. 용액이 담체에 충분히 묻었다고 생각되는 1~2분후에 꺼내어 담체의 구멍을 막고있는 여분의 용액을 압축공기로 불어서 털어낸후 이것을 오븐에서 200°C로 1시간동안 건조시킨다. 3~4회 정도 용액에 담체를 넣었다 꺼내어 건조시키는 과정을 되풀이한 후 전기로에서 550°C의 온도로 4~5시간이상 소성시켜서 γ -Al₂O₃가 입혀진 담체를 얻는다. 담금-건조-소성의 과정은 입혀진 γ -Al₂O₃의 무게가 honeycomb 형이나 ceramic foam 형 담체 무게에 대해 약 10% 될 때까지 반복한다.

이렇게 준비된 지지체에 활성성분을 담지시키는 과정은 다음과 같다. 지지체의 무게에 대해 무게비로 백금양이 0.2% 되도록 H₂PtCl₆·6H₂O 무게를 달아 지지체가 잠길만한 부피의 물에 녹여 백금 수용액을 만든다. 이 용액에 지지체를 담그어 지지체 표면에 기포가 생기지 않도록 하면서 48시간동안 방치해 둔다. 백금이 흡착된

지지체를 꺼내어 200°C로 1시간동안 건조시킨 후 전기로에서 550°C로 4~5시간 소성시킨다. 이렇게 백금을 담지시킨 촉매는 550°C 수소 기류하에서 2시간 환원시켜 사용한다.

구형 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 150°C에서 건조시킨 후 일정량을 취하고 따로 이지지체 두께에 대하여 백금의 양이 0.2% 되도록 H_2PtCl_6 의 진한 용액을 취하여 지지체 1g 당 3.5ml 되게 끓힌 후 염산으로 $\text{pH}=2.5\pm 0.5$ 가 되도록 조정한다. 이 백금용액을 등근바닥 플라스크에 넣고 지지체를 담근 후 회전증발 건조기에서 수분을 증발건조시킨다. 오븐에서 건조시킨 후 550°C의 전기로에서 소성 한 다음 수소기류하에서 위와같은 방법으로 환원시켜 사용한다.

연탄연소 및 촉매평가 시험. 본 연구에서 사용한 연탄 연소시험 장치는 Fig. 1에 표시된 바와 같이 공기 주입장치, 연탄연소를 위한 화덕, 배기가스 검출장치등 크게 세부분으로 나뉘어져 있다. 촉매층은 화덕내부의 뒷 연탄층 바로위에 위치하도록 하여 연탄을 연소시킨 1차공기와 2차공기가 합쳐진 후 이 촉매층을 통과하여 배기되도록 하였다.

연탄 연소시 필요한 공기의 흡입을 재래식 화덕에서와 같이 자연대류에 의존하지 않고 압축공기를 이용하여 공기유량을 정확히 조절하므로서 재현성 있는 실험 결과를 얻고 공기유량에 따른 영향을 시험할 수 있게하였다. 실험실 압축공기는 여과기를 거친 후 2단 압력조절기와 rotameter를 통하여 원하는 대로 정확히 유량이 조절된 다음 연소화덕의 1, 2차 공기흡입구로 보내진다. 연소실험을 위한 1, 2차 공기유량 조절은 다음 두가지 방법으로 하였다. 우선 밀탄이 될 연탄은 착화후 1, 2차 공기를 모두 15l/min으로 하여 16시간 연소시킨다. 이것을 밀탄으로 하고 새시험탄을 넣은 후 1, 2차 공기를 모두 20l/min으로 조절하여 8시간 연소시키는 "a"의 방법과 새시험탄을 넣은 후 2차 공기는 20l/min으로 고정시키고 1차공기를 처음 한시간은 40l/min, 그다음 한시간은 30l/min, 그후는 20l/min으로 하여 전체 8시간 연소시키는 "b"의 방법등 두가지로 시험하였다. 연탄 제독실험은 "a"

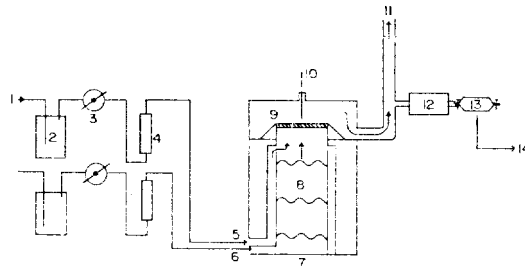


Fig. 1 A schematic diagram of coal combustion and evaluation system. 1. pressurized air 2. filter 3. regulator 4. rotameter 5. secondary air 6. primary air 7. coal burner 8. coal 9. catalytic bed 10. thermocouple 11. exhaust 12. air pump 13. sampling bottle 14. GC.

및 "b"의 8시간 연소실험에서만 행하고 이들 연소 실험이 끝나면 새탄으로 갈아넣고 1, 2차공기를 모두 15l/min으로 고정하여 16시간 연소시킨 다음 다시 밀탄으로 사용하므로서 재현성 있는 연소시험을 할 수 있었다. 실험에 사용한 연탄은 시중에서 판매하는 22공탄을 한번에 다량 구입하여 충분히 자연 건조시킨 후 사용하였다.

촉매층을 통과한 연탄연소 배기가스중의 일산화 탄소는 연통 가지에서 직접 포집한 배기가스를 분석하므로서 정량하였다. 배기가스의 포집은 시험탄을 갈아 넣은 후 처음 3시간동안은 매 30분마다, 그후는 매 1시간마다 하였고 일산화 탄소의 정량은 Hewlett Packard Model 5732A Gas Chromatograph를 이용하였다. 또한 촉매층의 온도측정은 Chromel-Alumel 열전대를 사용하여 측정하였다.

연탄 배기가스중의 전성분 분석. 실제 연탄연소시 배기가스중에 포함되어 있는 성분들을 알아보기 위하여 앞의 Fig 1에서 배기 연통을 파 이렉스 유리로 외경 6cm, 길이 120cm 되게 단 든 후 연통상부로부터 외경 3cm, 길이 50cm의 수냉식 냉각기를 연통안으로 설치하여 연소가스가 외부로 배기되기 이전에 냉각되도록 하였다. 배기가스중의 수분과 함께 냉각 포집된 응축물은 연통 유리기벽을 통하여 흘러내려와 연통 밑에 부착된 삼각 플라스크에 고이게 하였다.

22공탄 20장을 계속 연소시켜 유리연통에 포집된 응축물은 수용성과 불용성으로 분류한다.

불용성분은 80°C의 오븐에서 건조시켜 원소분석, IR, XRD 법 등으로 정성 또는 정량분석하였고 수용성 성분은 일부는 직접 습식 분석법으로 나머지는 수분을 증발 건조시켜 고체상태로 정량 또는 정성 분석 하였다. 위의 방법으로 포집된 응축물은 사실 배기가스중의 일부에 지나지 않으므로 배기가스중의 성분별 정량은 연탄을 태우기 전과 후의 성분을 직접 분석하여 그 차이로 정하였다.

결과 및 고찰

연탄 연소 배기가스의 제독. 연탄 연소시 발생하는 배기가스 제독을 목적으로 하는 일산화탄소의 산화반응에서 촉매를 사용할때 고려해야 할 점들은 배기가스중의 일산화탄소의 농도 산소의 농도, 유속에 따른 촉매의 양 등이다. 일산화탄소를 많이 포함한 배기 가스의 제독은 반응속도론적으로 그만큼 더 가혹한 조건이 필요하다. 일산화탄소의 발생농도는 연탄의 연소속도와 매우 밀접한 관계가 있으며 이러한 연소속도는 유입되는 공기의 양, 연탄의 건조상태, 탄소분 함량, 밀탄의 연소정도, 연탄을 갈때의 온도 등에 따라 커다란 영향을 받는다. 이중 가장 큰 요인은 유입되는 공기의 흡입이며 일반적으로 재래식 화덕에서는 연탄 연소시 공기의 유입이 온도차에 의한 자연 대류만으로 이루어지므로 기상상태에 따라 영향을 받게된다. 따라서 본 연구 실험에서는 공기 주입장치를 이용하여 일정한 유량으로 연탄을 연소시킴으로써 재현성 있는 실험이 되도록 하였다.

1차공기에 의해 연소된 배기가스는 발생하는 일산화탄소를 포함하면서 연탄 상부에서 2차공기와 합쳐져 촉매층을 지나가게되며, 이때 2차공기는 일산화탄소의 산화에 필요한 산소를 공급해주는 역할을 한다.

1,2차 공기를 "a"의 방법 (1,2차 공기 모두를 20l/min으로 고정)으로 조절하여 촉매층을 올려 놓지않고 바탕실험을 하면 일산화탄소의 시간에 따른 발생량은 대략 Fig.2의 실선으로 표시된다.

처음부터 3~4시간까지는 계속하여 일산화탄

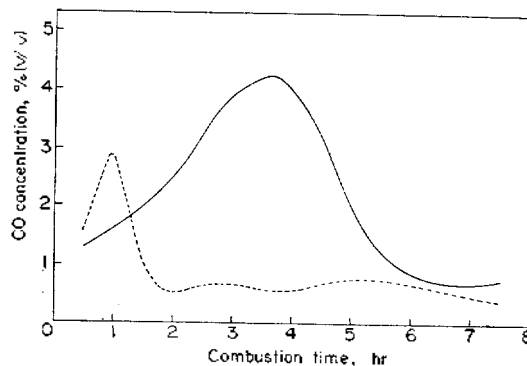


Fig. 2. CO concentrations depending on coal combustion progress without catalyst bed by "a" method (—) and "b" method (---).

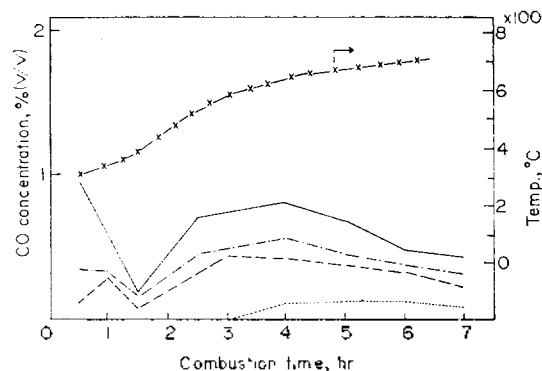


Fig. 3. Results of coal combustions with repeated use of a catalyst bed containing 250g of 0.2% Pt on γ - Al_2O_3 pellets: (···), initial; (---), 2nd; (-·-·-), 3rd; (—), 7th cycle.

소의 발생량이 증가하여 약 4.3%까지 도달함을 볼 수 있고 4시간 이후부터 감소하여 6시간이 지나면 1%이하로 떨어지게된다. 이는 "b"방법 (1차 공기를 40-30-20l/min으로 조절)으로한 바탕 실험결과(점선)보다 일산화탄소의 발생이 훨씬 많이 나타나지만, 처음 1시간 30분까지는 일산화탄소의 발생량이 적고 유량도 1,2차 공기를 합쳐서 40l/min이므로 "b" 방법보다 산화반응에 유리하다. "b" 방법의 경우는 1시간대에서 최대 3%정도로 일산화탄소가 발생하고 2시간 이후는 약 0.7~0.8%선을 유지하며 연소가 진행된다. 2시간 이후는 "a"방법의 경우보다 일산화탄소의 발생량이 적고 유량도 같기 때문에 산화반응에 유리하다. 그러나 연소 시작

후 2시간까지는 "a" 방법보다 유속이 빠르고 1시간대에서는 오히려 일산화탄소의 발생량이 2배정도 되기때문에 이러한 일산화탄소의 양을 줄이려면 더 많은 양의 촉매가 필요할 것이 예상된다.

Fig. 3는 백금 함량이 0.2wt%인 γ -Al₂O₃ 구형 촉매 250g을 사용하여 "a" 방법으로 유량을 조절했을 때 사용 횟수별로 일산화탄소의 발생량을 나타낸 것이며 온도는 1회 사용시 촉매층 상부의 온도이다.

그림에서 보면 1회 사용시 3시간까지는 일산화탄소가 전혀 발생되지 않지만 일산화탄소의 발생량이 가장 많은 3~4시간부터 서서히 늘어나기 시작하여 약 0.1%로 계속 유지된다. 그러나 2회 사용시부터는 촉매의 재독효과가 현저히 떨어짐을 볼 수 있으며 촉매를 반복 사용함에 따라 촉매활성저하 원인이 누적됨을 알 수 있다.

Ceramic foam 지지체에 γ -Al₂O₃를 washcoat 하여 표면적을 15m²/g으로 하고 백금을 무게비로 0.2% 담지시킨 촉매 360g을 써서 같은 연소실험을 한 Fig. 4를 보면 처음 1회 사용시는 연소 초기부터 끝까지 일산화탄소의 발생을 감지할 수 없을 정도로 재독효과는 완전하였다. 이는 ceramic foam 형태의 지지체 360g을 사용할 경우 어떤 피독상태가 없다고 가정하면 "a" 방법에 의한 연소에서 일산화탄소의 완전 산화반응에 충분한 촉매량이 됨을 알 수 있다. 그러나 2회 사용의 경우 2시간이 지나면서부터 일산화탄소가 발생하기 시작하고 사용횟수가 늘어감에 따라 이때도 활성의 저하현상이 나타나서 8회 사용시에는 일산화탄소의 발생량이 최대로 1%정도까지 올라감을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 3, 4를 비교할때 구형 알루미나 촉매를 사용했을 때보다는 ceramic foam 형의 촉매활성의 저하현상이 다소 느리다는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 일반적으로 촉매의 피독은 연소 가스가 촉매층을 지나감에 따라 촉매층 맨 앞부분부터 피독될 것이 예상되며 구형 촉매보다 ceramic foam 형태가 같은 무게에 비해서 부피가 훨씬 크기 때문에 화합물에 의한 촉매의 피독현상이

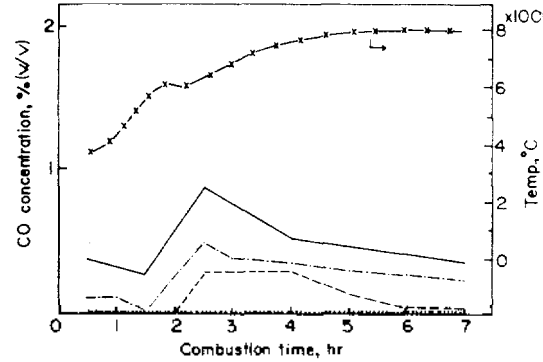


Fig. 4. Results of coal combustions with repeated use of a 360g ceramic foam catalyst containing 0.2% Pt: (···), initial; (---), 2nd; (-·-·-), 3rd; (—), 7th cycle.

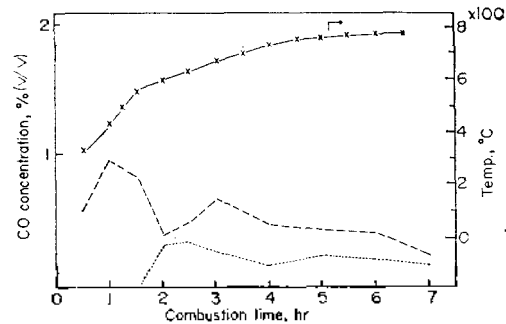


Fig. 5. Results of coal combustions with repeated use of a 550g honeycomb catalyst containing 0.2% Pt: (···), initial; (---), 2nd cycle.

주로 앞부분에 집중되고 뒷부분은 피독이 적게 되기 때문인 것으로 사려된다.

Honeycomb 형태는 자연대류에 의한 공기흐름에 대하여 구형촉매나 ceramic foam 형 촉매보다는 압력저하가 가장 적게 나타나기 때문에 커다란 잇점이 있다. Fig. 5는 honeycomb 형 지지체에 0.2% 백금을 담지시킨 촉매 약 550g을 사용하여 공기유량 조절을 "a" 방법으로 하여 연소실험한 결과이다. Ceramic foam 형의 경우보다 촉매의 양도 많고 부피도 가장 크기 때문에 일산화탄소의 전환효과가 제일 좋을 것이 기대되었으나 1회 사용시 2시간부터 일산화탄소의 발생이 감지되었다. 이 사실은 2시간 동안에 촉매가 피독되어 활성이 떨어졌거나 촉매의 절대량이 부족한 것으로 생각되기 보다는 촉매를 honeycomb 형 지지체에 담지시켰을 경우 연소배

기가스는 유선형흐름을 이루므로 압력강하가 적게 일어나는 만큼 연소가스가 촉매층과 충분한 접촉을 하지 못하기 때문이라 사려된다. 이러한 사실은 연탄 연소 제독을 위한 촉매의 양이나 형태의 결정에 있어서 가장 중요한 문제가 촉매와 배기가스의 접촉이 얼마나 용이하게 이루어 지느냐에 있음을 암시해 준다. 또한 2회 사용시는 촉매의 활성 저하도 앞의 두 경우 보다는 더욱 두드러지게 나타남을 볼 수 있다. 이러한 사실로부터 honeycomb 형태의 지지체는 배기가스와 접촉도 제일 적게 일어나고 피독도 가장 크게 일어나 압력 강하의 잇점을 빼고는 세가지 형태의 지지체 중에서는 제일 성능이 떨어짐을 보여준다.

한편 2차 공기를 20l/min로 고정하고 1차 공기를 처음 1시간은 40l/min, 다음 한시간은 30l/min, 나머지 6시간은 20l/min으로 조정하는 "b"의 방법으로 "a"의 방법에서와 같은 0.2% 백금을 함유하는 γ -Al₂O₃ 구형촉매와 ceramic foam 촉매를 이용하여 연소시험한 결과, 1회 사용시부터, CO 발생이 가장 심한 연소초기 1.5시간(Fig. 2)까지는 배기중의 CO 함량을 1%이하로 줄일 수 없었으며 사용횟수에 따른 활성저하 현상도 "a"의 방법에서와 비슷하였다. 이러한 결과는 연소초기에 공기유량을 필요이상으로 많이하는 것이 CO의 촉매 산화반응에 불리함을 실증한 것이라 할 수 있다.

연탄 제독 촉매의 피독 현상. 산화반응 촉매로 내구성이 가장 우수한 백금 성분을 구조 및 형태가 다른 구형 γ -Al₂O₃, 거품형의 ceramic foam 및 벌집형의 honeycomb 등 세가지 지지체에 담지시켜 연탄 연소시험에 응용한 결과 초기 제독효과는 우수하였으나 사용횟수에 따라 모두 활성저하 현상을 뚜렷이 관찰할 수 있었음을 앞에서 설명하였다. 일반적으로 촉매의 활성 저하 원인은⁷ 여러가지 들 수 있겠으나 본 일산화탄소의 전환촉매의 경우 주로 촉매독에 의한 화학적 원인과 열에 의한 소결과 같은 물리적인 원인등 크게 두 가지로 구분할 수 있을 것이다. 연탄연소시스템과 비슷한 자동차 배기 시스템의 경우 CO 산화촉매의 활성 저하 원인도 주로 납과 같

은 촉매독에 의한 활성저하와 열적 소결에 의한 활성저하가 주원인이 되는 것으로 알려져 있다⁸⁻¹⁰. 그러나 자동차의 경우 앞의 Table 1에서 보았듯이 엔진 정상 가동시 배기의 온도가 연탄 연소시 상층부의 온도보다 훨씬 낮으므로 소결에 의한 활성저하는 별로 심각하지 않고 반면에 납에 의한 활성저하가 가장 중요하므로 납촉매독에 관한 많은 연구가 보고 되었다^{4,11-13}. 이들 연구결과에 의하면 연소 배기중의 납성분은 주로 황산납 또는 인산납의 형태로 백금 촉매표면에 축적되며 배기중의 전체납성분중 약 10~30%가 퇴적된다고 한다. 특히 이 납화합물은 촉매지지체의 micropore를 막음으로서 촉매의 활성저하가 심각한 것으로 보고되어 있다. 따라서 우선 연탄 연소 시스템의 경우 가능성 있는 촉매독성분을 알아보기 위하여 연탄연소시 배기 가스중에 함유되어 있는 화학성분을 규명할 필요가 있다. 뿐만아니라 연탄 연소가스에는 질소, 산소, 이산화탄소, 일산화탄소, 수분 및 이산화황이 주성분을 이루고 있을은 이미 잘 알려져 있으나 그외에 어떤 미량성분들이 포함되어 있는지는 아직 자세히 보고된바가 없다. 사실상 무연탄은 여러종류의 생물체가 지하에서 오랜기간에 걸쳐 탄화된 것이므로 여러종류의 유기질외에 많은 무기질이 함유되어 있을 것이 예상된다. 본 연구실험에서는 22공탄 20장을 연소시켜 2700g의 응축물을 얻었으며 이중 1.7g의 불용성 고형분을 제외하고는 모두 수용성 물질이었다. 이들 수용성 및 불용성 물질을 원소분석한 결과 다음 Table 2에서 보는 바와 같이 놀라울 정도로 여러가지 원소가 발견되었다. 22종의 금속원소와 4종의 비금속 원소가 발견되었으며 특히 불용성 물질중에는 납과 규소가 가장 많고 수용성 금속물질로는 아연과 알루미늄이 다량 검출되었다. 비금속 원소로는 황과 질소가 가장 많고 촉매독으로 잘알려진 인도 상당량 검출되었다. Table 2에 표시된 각 원소의 양은 22공탄 1장당 응축된 양으로 환산한 값이며 실제로는 냉각기에 응축되지 않고 배기된 양이 훨씬 많을 것으로 생각된다. 실제로 연소에 의하여 배기된 원소의 양은 연탄의 연소전후를 정량 분석한 차

Table 2. Elements found in coal exhaust condensates (mg/briquette)

Insolubles				Solubles		
Si(24.7),	Pb(5.6),	Al(1.1),	Na(0.9)	Al(4.3),	Zn(2.3),	Si(1.0)
Zn(0.6),	Sn(0.3),	Fe(0.1),	Bi(0.1)	B(1.0),	Sn(0.4),	Fe(0.27)
Ga(0.1),	B(0.01),	K(0.01),	V(0.01)	Pb(0.13),	Mg(0.1),	Na(0.1)
Mo(0.01),	Ag(0.01),	Ca(0.01),	Ti(0.01)	Ca(0.1),	Cu(0.1),	Mn(0.1)
Cu(0.01),	Mg(0.001),	Mn(0.001),	Ge(0.001)	Ge(0.1),	S(1500),	N(1060)
Ba(0.001),	In(0.001),	N(1.4),	P(0.07)	Cl(0.88),	P(0.52)	

Table 3. Results of analysis before and after combustion of a coal briquette

Elements	Pb	P	S	N
In coal (mg)	164	1,250	15,710	4,750
In ash (mg)	100	1,150	1,210	50
Emission(mg)	64	100	14,500	4,700
Condensed(mg)	5.7	0.6	1,500	1,060

이값에 가까울 것이다. 그래서 촉매독으로 가능성이 가장 많은 납, 인, 황 그리고 질소성분에 대하여 연탄의 연소전 즉 석탄시료와 연소후 연탄재를 분석한 결과를 보면 다음의 Table 3과 같다. 이 표에서 보던 역시 예상했던대로 냉각기에 응축포집된 양은 배기된 전체양에 비하여 일부에 지나지 않음을 알 수 있다. 유황과 질소성분은 연소와 함께 거의 모두가 휘발성분으로 배기됨에 반하여 인화합물은 거의가 비휘발성 물질로 연탄재에 남아있음을 알 수 있다. 그리고 납성분도 상당량의 배기가스중에 방출되는 것으로 보아 촉매독으로 작용할 가능성이 크다는 사실도 암시하고 있다. 응축물중에 가장 함유량이 높은 황과 질소가 어떤 형태의 화합물로 존재하는가를 알아내기 위하여 성분 및 상분석에 의하여 규명한 결과 황은 아황산 염으로 31%, 황산염으로 65%, 나머지는 기타 황화합물로 존재하는 것으로 나타났으나 응축되지 않고 배기된 황화합물은 아마도 이산화황 형태가 대부분일 것으로 추측된다. 응축된 질소성분은 대부분 암모니아염으로 존재하는 것이 밝혀졌고 결국 응축물의 주성분은 황산 암모늄 및 산성 황산 암모늄으로 규명되었다. 따라서 이들 황산염이 연소과정중에서 촉매층에 다량축적될 것이 확실시되

지만 다행스럽게도 대부분의 황산염은 600~700°C 이하에서 분해되므로 연소초기에는 일부 촉매독으로 작용하겠지만 정상적인 연소온도에 도달하면 다시 분해되어 영구 피독성분으로 작용하지는 않을 것으로 생각된다. 그러나 황화합물중 황산염이 아닌 예를들면 황화아연(ZnS) 같은 경우는 분해온도가 1700°C 나 되므로 영구 피독성분으로 작용할 가능성도 있다. 결국 위의 분석결과는 연탄 배기가스의 촉매제독과정에서 촉매독으로 가능성 있는 성분으로 납, 아연등 22종의 금속원소와 황화합물이 가장 유력함을 나타내었다.

실제로 백금이 담지된 구형 γ -Al₂O₃ 촉매를 연탄 연소실험에 7회 반복 사용한후 Electron Microprobe 로 분석한 결과 황산염이 아닌 황화합물과 아연이 다량 검출되었다. 오히려 납성분은 극히 미량 검출된 사실로 보아 연탄 연소시 금속성분중에서는 아연이 가장 심각한 촉매독이라 판단된다. 특히 황성분은 일시 피독성분인 황산염이 아닌것으로 보아 앞에서 설명한 황화아연 형태의 피독물로 축적될 가능성이 크다. 그러나 아연금속과 황화합물이 정확하게 어떤형태로 존재하며 납등 기타 미량성분들의 피독여부를 규명하기 위해서는 ESCA 및 XRF 등을 이용한 좀 더 자세한 연구가 있어야 할 것으로 판단된다.

화합물에 의한 피독 외에도 촉매의 활성이 떨어지는 현상은 활성성분인 백금의 유효 표면적이 감소하기 때문에 나타날 수도 있다. 이러한 유효 표면적의 감소는 크게 두가지 형태로 나타나며 촉매의 사용조건에 따라 달라지게 된다. 첫째, 촉매를 사용하는 도중 백금이 유실되어

Table 4. Physical properties of Pt-catalysts before and after repeated uses

Supports	Pt-content (wt %)	No. of cycles	Surface area (m ² /g)	H ₂ -adsorptivity (μmole/g)
γ-Al ₂ O ₃ pellets	—	0	87	—
	0.2	0	88	8.0
	0.2	8	51	0.6
Ceramic foam	0.2	0	15	6.3
	0.2	8	9	0.9

표면의 백금 농도가 줄어드는 것은 물론, 그로 인해 전체 함량의 감소를 초래하게 된다. 둘째, 촉매를 고온에서 사용하면 열적 소결 현상이 나타나게 되어 백금이 응집되면서 전체의 백금농도에는 변함이 없으나 표면 백금 농도가 줄어든다.

백금의 유실로 인한 활성성분의 감소여부는 촉매사용 전후에 각각 습식분석하여 전체농도를 분석 비교하면 알 수 있다. 무게비로 0.2%의 백금이 함유된 알루미늄 촉매를 사용하기전 습식 분석한 결과 0.19% 백금을 포함하고 있었고 8회 사용하고 난 후에 분석한 결과도 0.19%를 함유하고 있어 촉매를 연탄 연소 배기 정화용으로 사용하여도 백금의 유실이 없음을 알 수 있었다.

다음에는 사용 전후의 촉매를 질소를 사용한 BET 흡착 방법을 이용해서 표면적과 수소흡착량을 측정하여 살펴본 결과 Table 4에서 보는 바와 같이 구형 알루미늄의 경우 활성성분을 입히기 위한 소성환원등의 온도 처리과정에서는 표면적이 감소되지 않는다. 그러나 구형 γ-Al₂O₃ 및 ceramic foam 촉매 모두 8회 사용하고 난후에는 표면적과 수소흡착량이 모두 감소하고 있음을 보여주고 있다. 특히 표면적의 감소에 비하여 수소흡착량의 감소가 더욱 심한 것은 아마도 촉매의 피독현상과 소결에 의한 촉매활성면적의 감소가 동시에 일어나고 있음을 암시하고 있다. 즉 8회의 연소 시험과정에서 촉매의 표면은 위에서 설명된 피독성분들이 퇴적되므로써 구형 γ-Al₂O₃ 및 ceramic foam의 경우 모두 약 40%가 감소한 반면 실제 촉매의 활성면적을 나타내는 수소흡착량은 85~90%가 감소한 사실은 아마도 소결등에 의하여 백금 성분의 일부가 응

집되므로써 백금의 활성면적이 동시에 감소하기 때문이라 추측된다.

결론적으로 자동차 배기 시스템보다도 훨씬 더 가혹한 연소조건에 있는 연탄 연소 시스템에서 산화촉매에 의한 일산화탄소의 촉매전환을 실용화하려면 아연, 유화물등 많은 촉매독 성분과 동시에 열적소결 등에 내구성이 아주 강한 새로운 촉매를 개발해야 할것으로 판단된다.

인 용 문 헌

1. 손연수, 어용선, 김명순, "연소 배기중의 일산화탄소 전환시스템의 개발에 관한 연구", P-101, 108 한국과학기술연구소 연구보고서 BS-E-431-1227-6 (1979).
2. 박원훈, 박광원, "연탄가스 재해방지 관련기술 개발(II)" P.119. 한국과학기술원 연구보고서 BS-E-492-1635-6 (1981).
3. Y. F. Yu Yao, *J. Catalysis*, **39**, 104 (1975).
4. J. T. Kummer, "Prog. Energy Combust. Sci.", vol. 6, P.177, Pergamon Press Ltd. (1980).
5. G. J. Barnes, "Advances in Chemistry Series", vol. 143, P.72, Amer. Chem. Soc. (1975).
6. 손연수, 어용선, "연탄가스 재해방지 관련 기술개발 (II)" P. 18. 한국과학기술원 연구보고서 BS-E-492-1635-6 (1981).
7. C. N. Satterfield, "Heterogenous Catalysis in Practice", P. 13, McGraw-Hill Book Co., New York (1980).
8. L. L. Hegedus and K. Baron, *J. Catalysis*, **37**, 127 (1975).
9. J. C. Summers and L. L. Hegedus, *J. Catalysis*, **51**, 185 (1978).
10. G. R. Lester, J. F. Brennan and J. Hoekstra, "Advances in Chemistry Series", **143**, P. 24, Amer. Chem. Soc. (1975).
11. M. Shelef, K. Otto and N. Otto, "Advances in Catalysis", vol. **27**, P. 311, Academic Press, New York (1978).
12. G. Acres, B. Cooper, E. Shutt and B. Malerbi, "Advances in Chemistry Series" vol. **143**, P. 54, Amer. Chem. Soc. (1975).
13. R. L. Klimisch, J. C. Summers and J. C. Schlatter, "Advances in Chemistry Series", vol. **143**, P. 103, Amer. Chem. Soc. (1975).