
아세트알데히드 제거를 위한 Mn-Cu 금속촉매 실용화에 관한 연구

정성철*, 이승환**

Practical Application of Mn-Cu Metal Catalyst for the Removal of Acetaldehyde

Sung-Chul Jung*, Seung Hwan Lee**

요 약 악취는 사람마다 느끼는 정도가 다르므로 법적 배출허용농도 이내로 배출된다고 하더라도 민원 발생 시 사회적으로 이슈화가 되는 특징이 있다. 본 연구는 산업공정에서 발생된 악취중의 아세트알데히드를 경제적으로 제거하기 위해 Mn-Cu 금속산화물 촉매의 실용화 가능성에 관한 연구이며, 실험실에서 성능평가를 통해 아세트알데히드 제거를 위한 최적 운전인자를 도출하였고, 파일럿 규모의 Scale-up을 통한 현장 실험으로 실제규모 시설에 적용하여 성능을 검증하였다. 지금까지 연구되어진 금속산화물 촉매의 운전온도는 최소 220℃ 근방에서 아세트알데히드 제거효율이 50% 이하였다. 그러나 본 연구에서 Mn-Cu 금속산화물 촉매를 사용하여 실험한 결과 공간속도(GHSV)가 6,000 hr⁻¹ 이하일 때 최적의 제거효율을 보였으며, 촉매제어 온도가 120℃일 때 평균 제거효율은 61.2%, 160℃에서는 93.3%, 180℃에서는 94.9%로 높은 제거효율을 보였다. 촉매의 비표면적은 사용 전 200m²/g이었으나 24개월 경과 시 47.162m²/g으로 나타나 비표면적은 시간이 지남에 따라 줄어들지만 성능에는 큰 영향이 없었고, 황화합물과 산성가스 등과 같은 피독물질이 유입되지 않는 현장에서 Mn-Cu 금속산화물 촉매장치를 2년 이상 운전한 결과 90% 이상의 제거효율이 유지되고 있는 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : Mn-Cu 금속촉매, 아세트알데히드, 휘발성 유기화합물(VOCs), 저온금속촉매, 악취

Abstract Because sensing odor varies depending on each person, even if the odor is released in line with the legal emission permission concentration levels, it can still become a social issue if a civil complaint is made. The purpose of this research is to study the possibility of putting Mn-Cu metallic oxide catalysts into practical use to economically eliminate acetaldehyde which produces a odor in the industrial process. An optimal operating parameter to eliminate acetaldehyde was deduced through a performance evaluation in the research laboratory and the performance was verified by applying the parameter into an actual facility as an on-the-site experiment through a Scale-up of pilot size. The operating temperature of the metallic oxide catalysts researched so far was at the minimum close to 220℃, and the 220℃ elimination efficiency was 50% or below. However, having experimented by using a Mn-Cu metallic oxide catalyst in this research, optimum elimination efficiency showed when space velocity (GHSV) was equal to or below 6,000 hr⁻¹. The average elimination efficiency was 61.2% when the catalyst controlling temperature was 120℃, 93.3% when the catalyst controlling temperature was 160℃, and 94.9% when catalyst controlling temperature was 180℃, thereby reflecting high elimination efficiency. The specific surface area of the catalyst was 200m²/g before use, however, was reduced to 47.162m²/g after 24 months and therefore showed that despite the decrease in specific surface area as time passed, there was no significant influence on the performance. Having operated Mn-Cu metallic oxide catalyst systems for at least two years on a site where there was no inflow of toxins like sulfur compounds and acidic gases, we were able to confirm that elimination efficiency of at least 90% was maintained.

Key Words : Mn-Cu metal catalyst, Acetaldehyde, Volatile organic compounds(VOCs), Low temperature metal catalyst, Odor

*삼성전자(주) 환경안전그룹 부장

**금오공과대학교 환경공학과 교수(교신저자)

논문접수: 2012년 8월 28일, 1차 수정을 거쳐, 심사완료: 2012년 9월 14일

1. 서론

인간의 활동에 있어서 연소는 필수적이거나 대기오염의 주요 원인이 된다. 불완전 연소에 의해 발생하는 대기 오염의 종류를 크게 나누면, 산성비와 스모그의 원인이 되는 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x), 오존층 파괴와 관련된 CFC 문제, 지구 온난화 현상과 관련된 이산화탄소(CO₂)와 휘발성 유기화합물(VOCs)로 나눌 수 있다[14].

우리나라의 경우 좁은 국토로 인해 인구밀도가 높은 주거지역과 공업지역이 혼재하고 있고, 축산 시설의 대규모 밀집지역으로 악취와 같은 감각공해의 피해가 급속하게 증가되고 있는 추세이다[8][13]. 악취배출 농도가 환경 법규상 허용기준 이내라고 하여도 악취는 사람마다 느끼는 정도가 다르므로 단순히 농도만으로 표시할 수 없기 때문에 민원 발생 시 사회적으로 이슈화가 되기 쉽다[16].

아세트알데히드(Acetaldehyde)는 우리나라의 대기환경보전법의 8대 악취물질(암모니아, 트리메틸아민, 황화수소, 메틸메르캡탄, 황화메틸, 이황화메틸, 아세트알데히드, 스티렌)에 속하는 규제대상 물질이다[2][14].

물질의 연소와 대기 산화로부터 발생하는 알데히드는 광화학반응에 관여하여 오존을 생성하고 지구온난화를 가중시키며, 성층권의 오존층 파괴와 환경 대기 중에 장기적으로 축적 및 체류한다. 알데히드는 심각한 독성을 갖고 있어 목, 코, 기관지 등의 호흡기관을 자극하며 중추신경계에 마취작용을 일으키고, 0.1ppm 이상에서는 마비, 호흡기 장애, 혼수상태를 유발하는 등의 직접적인 신체반응을 야기한다[7][10]. 아세트알데히드의 주요발생원으로는 폴리에틸렌(Polyethylene(PE)), 아세트산(Acetic acid) 생산, 플라스틱 제조공정 등[15]이 있으며 석탄연소 및 목재 연소과정 중에서도 배출되고 있다[16].

악취물질 제거를 위해 많이 이용하고 있는 방법은 활성탄 흡착식 또는 흡착 후 연소 및 촉매산화법이다[3]. 그러나 활성탄 흡착식은 처리효율은 좋으나 짧은 파과점(break-through point)으로 인해 활성탄을 자주 교환해야 하는 문제점이 있기 때문에 운영비가 많이 들고, 활성탄 교체주기를 넘길 경우에는 제거 효율이 급속히 떨어지게 된다[4].

고온산화법은 처리대상 기체의 발화점 이상으로 온도를 유지하고 일정 이상의 체류시간을 주면, H₂O와 CO₂

로 분해되어 높은 분해효율을 얻을 수 있으나 고온 연소 반응 시 NO_x가 생성될 수 있고 연료비가 많이 드는 단점이 있다[6].

촉매산화법은 처리대상 기체를 저온에서 산화시키기 위해 촉매를 사용하므로 연소온도가 800℃인 고온산화법에 비해 200~400℃로 낮아 경제적이며, 연소온도가 낮아 운영비를 상당히 절감할 수 있다. 또한 저온에서 촉매와 접촉 산화하므로 질소산화물 등의 2차 오염물질 생성이 적다. 이 기술은 “에너지 절약”이라는 관점에서 매우 유리하기 때문에 기술개발 및 사용에 있어 증가추세에 있으며 청정기술이라고 볼 수 있다[9][12][16][17].

귀금속 계통의 촉매들은 Pt, Ti, W, V, Mo 등을 주로 사용하여 300~400℃의 온도에서 반응시켜 VOCs를 분해 제거하고 있으며, 다소 고온에서 사용되는 귀금속 촉매는 300℃ 이상에서 촉매의 성능이 발휘되므로 운전비용을 상승시키는 주원인이 되고, 연료원으로 전기에너지를 이용하는 것은 불가능하다. 따라서 미국, 일본을 비롯한 기존 선진국에서는 Mn을 이용하여 이보다 더 낮은 저온에서 고효율을 갖는 촉매를 개발하고 있다[1][5].

본 연구는 산업공정에서 발생된 아세트알데히드를 경제적으로 제거하고자 Mn-Cu 복합 금속산화물 촉매의 실용화 가능성에 대한 연구이며, 서론에 이어 제2장에서 실험장치 및 실험방법을 설명하고, 제3장에서는 실험실에서 성능평가를 통해 아세트알데히드 제거를 위한 최적 운전인자를 도출, 파일럿 규모의 현장 실험을 거쳐 실제 규모 시설에 적용하였다.

2. 실험방법

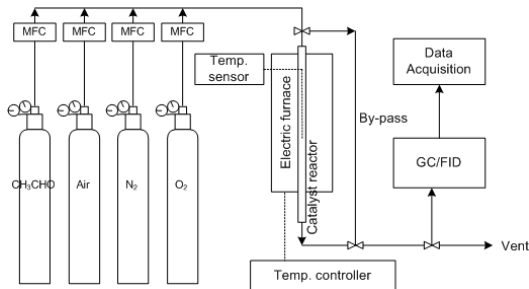
2.1 재료

본 실험실에서 사용된 촉매의 주요원료는 염화망간(MnCl₂), 질산망간(Mn(NO₃)₂), 황산망간(MnSO₄), 과염소산망간(Mn(ClO₄)₂), 염화구리(CuCl₂), 질산구리(Cu(NO₃)₂), 황산구리(CuSO₄), 과염소산구리(Cu(ClO₄)₂)를 시약 그대로 사용하여 제조한 촉매를 사용하였으며, 망간산화물과 구리산화물 복합형태의 슬러리 형태로 제조된 용액을 여과지를 사용하여 필터 후 60℃ 건조기에서 20시간 건조 후 세라믹이나 금속담체 없이 자체를 펠렛으로 압출, 성형하여 공기분위기에서 300℃, 6hr 소성하여 촉매를 제조하였으며, 실험에 사용한 펠렛

의 직경은 $3.3 \pm 0.5 \text{mm}$, 길이는 3~5mm이다.

2.2 실험장치 및 방법

Mn-Cu 금속산화물 촉매의 현장적용 전 반응성을 실험하기 위해 연속식 상압 고정층 반응기를 제작하여 수행하였으며, 개략적인 장치도를 [그림 1]에 나타내었다. 실험에 사용한 아세트알데히드 가스는 1,000ppm/ N_2 balance 로 RIGAS社에서 제조한 표준가스를 사용하였으며, MFC(Mass Flow Controller, Celerity社, Model TN280)로 일정한 농도와 유속을 조절하여 고정층 반응기로 주입하였다. Mn-Cu 금속산화물 촉매 1.0g을 고정층 촉매반응기에 충전한 후 초기 유입가스의 촉매층에 의한 영향을 없애고자 실험대상 가스를 수 분 동안 충분히 흘려주었고, 초기 유입 가스농도와 촉매를 거쳐 나오는 최종출구의 농도가 동일한 값에 도달했을 경우를 평형상태로 가정하고 실험을 실시하였다. 본 연구에서는 실험 전 후 촉매의 표면변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)과 X-선 분광기(EDS, Bruker社, Model Quantax200)를 이용하여 촉매를 분석하였다. 또한 촉매층 온도와 VOCs 농도 그리고 공간속도의 조건을 변경하면서 충분히 시간을 주고 평형상태의 값이 나올 때 측정을 실시하였다.



[그림 1] 고정층 반응기

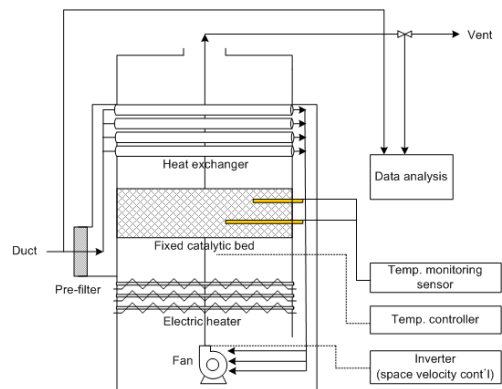
분석은 불꽃이온화 검출기(FID, Flame Ionization Detector)가 장착된 기체 크로마토그래피(Hewlett Packard社, Model 5890 Series II)를 사용하였으며, 이때 사용한 칼럼은 모세관 칼럼(DB-624)을 사용하여 제거효율을 분석하였다. 온도에 따른 촉매의 성능을 알아보기 위해 촉매 층의 온도를 180℃부터 20℃ 간격으로 단계적으로 내려 실험을 실시하였으며, 이들 유기화합물이 흐르는 상태에서 촉매 층의 온도가 안정되도록 약 10~15분 뒤 이들 유기화합물에 대한 촉매의 제거효율을 측정

하였다. 공간속도에 따른 촉매성능의 영향을 알아보기 위해 공간속도를 $5,000 \text{hr}^{-1}$ 에서 시작하여 $40,000 \text{hr}^{-1}$ 까지 올리면서 촉매의 성능을 측정하였다. 또한 시간에 따른 촉매성능 실험은 $5,000 \text{hr}^{-1}$ 공간속도 조건에서 농도 1,000ppm의 아세트알데히드를 측정하여 실험결과를 도출하였다.

2.3 파일럿 실험장치 제조 및 실험방법

산업현장 적용 전 Mn-Cu 금속산화물 촉매 반응의 안전성과 성능을 검증하기 위해 파일럿 장치를 설계 제작하였으며, 장치의 처리용량은 $10 \text{m}^3/\text{min}$, 크기는 $2,200 \times 1450 \times 960 \text{mm}$, 장치중량은 800kg으로 제작하여 사용하였다. 장치의 구성은 크게 예열 및 열교환부, 촉매충진부, 송풍부로 나눌 수 있으며 예열부는 전기에너지를 이용한 전기히터를 사용하여 유입 가스를 예열시켜 촉매층으로 주입시키는 방식을 채택하였고, 전기히터를 통한 촉매층의 최대 온도는 400℃까지 컨트롤이 가능하도록 설계하였다. 촉매층의 온도제어는 촉매층 전단에서 유입되는 가스의 온도를 제어하게 하였고 촉매충진부 중심에서 측정하였으며, 이때 온도제어는 PID 컨트롤 방식으로 온도 편차 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 유지하면서 실험을 실시하였다.

처리용량은 장치에 부착되어 있는 Volume inverter로 조절하여 현장에서 최적의 작업이 이루어질 수 있도록 조절하였으며 촉매층 내부의 제거대상 가스 체류시간은 약 0.6초 이하가 되도록 조절하였다. 실험장치의 개략도는 [그림 2]와 같다.



[그림 2] 현장 실험용 파일럿 장치

파일럿 실험 시 사용한 금속산화물 촉매는 동일한 펠렛 형태로 성형하여 제조하였으며, 촉매의 bulk density

는 0.724g/cm³로 측정되어 처리풍량 10m³/min에 해당되는 촉매 724kg을 고정층 촉매반응기에 충전하여 실험을 실시하였으며, 이때 공간속도는 6,000hr⁻¹으로 계산되었다. 과일렛 실험은 경북 구미소재 기업에서 현장 실험을 실시하였고, 대기방지시설 전단의 현장에서 유출되는 아세트알데히드를 본 논문에서 고안한 과일렛 장치로 유입시켜 촉매반응을 시도하였으며, 분석은 현장에서 실시간 측정 가능한 FID(Flame Ionization Detector) 방식의 THC Analyser와 TVOC 측정기(PID, Photo Ionization Detector)를 사용하여 과일렛 장치 전단농도와 후단농도를 측정하여 제거효율을 분석, 실험결과를 도출하였다.

아세트알데히드를 제거하기 위한 촉매제어 초기온도는 180℃를 설정하여 진행하였으며, 과일렛 규모에서의 촉매 반응온도에 아세트알데히드의 제거효율을 알아보기 위해 촉매 층의 온도를 180℃부터 20℃ 간격으로 단계적으로 내려 24일간 실험을 실시하여 공간속도를 6,000hr⁻¹에서의 아세트알데히드 제거효율 실험결과를 도출하였다.

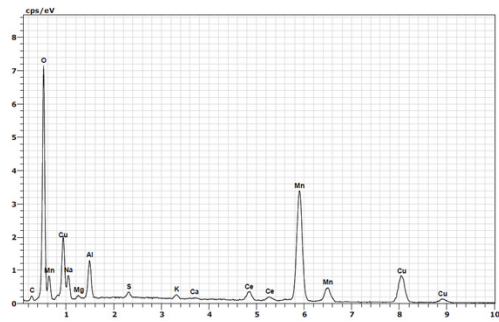
3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 성분 분석

Mn-Cu 금속산화물 촉매의 표면성분을 분석한 결과 [그림 3], <표 1>과 같이 나타나 산소함량이 29.99%이므로 촉매반응(치환반응)이 원활하게 이루어짐을 알 수 있었고, Mn이 34.94%, Cu가 20.04%를 차지하며 MnO와 CuO가 주성분임을 알 수 있었으며, C의 성분이 0.38%이므로 본 촉매는 무기물질로 대부분 구성되어 있어서 화재위험이 매우 적음을 알 수 있었다.

<표 1> Mn-Cu 금속촉매의 성분비율

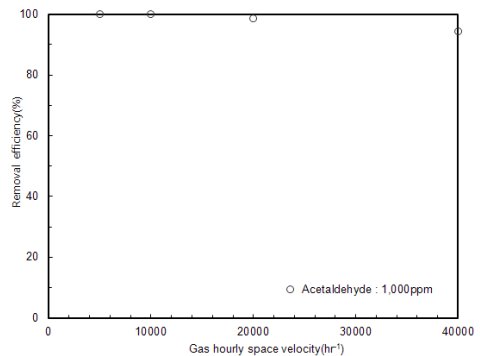
성분	성분 비율
C	0.38
O	29.99
Al	4.08
Mn	34.94
Cu	20.04
Ce	4.10



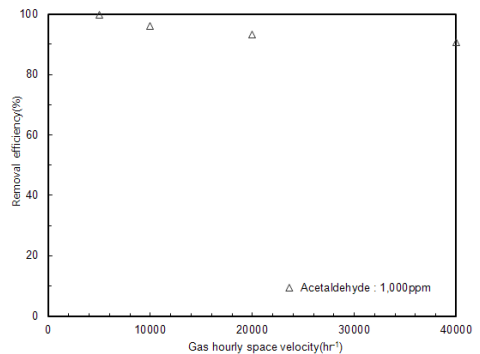
[그림 3] 촉매 성분 분석

3.2 촉매의 아세트알데히드 반응특성

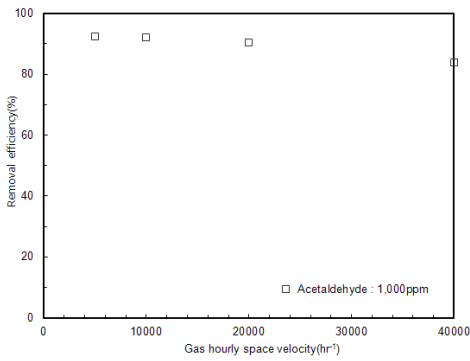
Mn-Cu 금속산화물 촉매의 온도별 최적의 반응 체류 시간, 즉 공간속도를 결정하기 위하여 반응물 농도는 일정하게 유지한 후 처리풍량을 변화시켜 이에 따른 제거효율을 분석하여 [그림 4] (a), (b), (c)에 도시하였다.



(a) 촉매제어 온도(220℃)



(b) 촉매제어 온도(180℃)



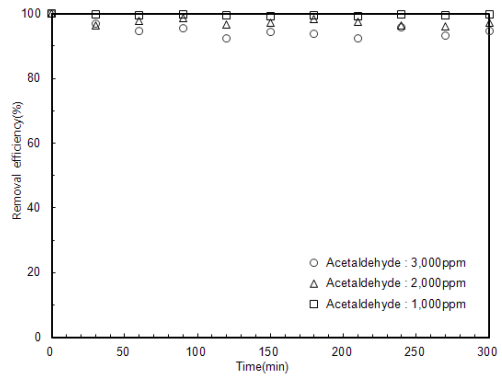
(c) 촉매 제어 온도(160°C)

[그림 4] 다양한 공간속도(GHSV)에서의 아세트알데히드 제거효율 (1,000ppm, GHSV = 5,000~40,000hr⁻¹)

Mn-Cu 금속산화물 촉매를 사용하여 아세트알데히드를 제거할 경우 반응온도 160~220°C 구간에서 공간속도 5,000hr⁻¹과 10,000hr⁻¹의 경우 제거효율의 차이가 거의 나지 않았으며, 반응온도 220°C의 경우 공간속도 10,000hr⁻¹과 40,000hr⁻¹에서 제거효율이 5.6% 차이가 났고, 반응온도 160°C의 경우 공간속도 10,000hr⁻¹과 40,000hr⁻¹에서 제거효율이 8.2% 차이가 나므로 반응온도가 낮을수록 공간속도가 증가하게 되어 제거효율 감소폭이 커짐을 알 수 있었다. 즉 Mn-Cu 금속산화물 촉매의 경우, 공간속도 10,000~40,000hr⁻¹ 구간에서는 촉매량과 운전온도는 반비례함을 알 수 있으므로 경제적인 운전을 위해서는 초기 촉매비용과 운전온도에 따른 운영비를 계산하여 최적의 운전조건을 확립할 필요가 있다. Mn-Cu 금속산화물 촉매는 공간속도가 5,000hr⁻¹에서 10,000hr⁻¹ 사이에서 결정되어 귀금속 촉매대비 촉매량이 증가되어 사용되지만 본 촉매의 경우 Mn과 Cu를 주원료로 사용하므로 촉매 제조가격이 저렴하고 귀금속촉매에 비해 저온 영역인 200°C 이하에서도 제거효율이 우수한 것으로 나타나 현장적용 시 경제성이 있을 것으로 보인다.

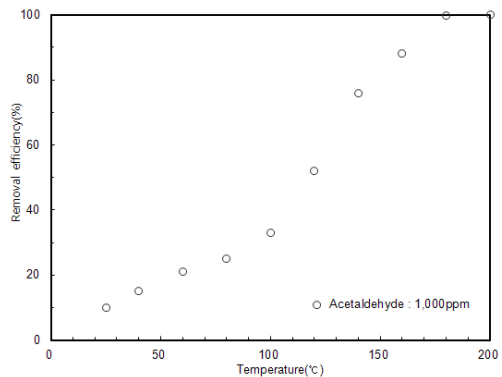
[그림 5]에서 보는 바와 같이 아세트알데히드의 농도를 1,000ppm, 2,000ppm, 3,000ppm으로 구분하여 연속 주입하고 촉매 제어온도를 180°C로 일정하게 유지하면서 실험을 실시하였다. 동일한 온도에서 실험 시 유입농도가 높을수록 제거효율이 다소 감소함을 보이나, 평균 94.9% 이상의 높은 제거효율을 보였으며 사용 전후의 촉매강도를 측정한 결과 사용 전 신규촉매의 강도는 4.31kg/cm², 사용 후 촉매의 강도는 4.25kg/cm²으로 측정

되어 촉매 내구성에는 문제가 없음을 확인할 수 있었다.



[그림 5] 아세트알데히드 제거효율 (180°C) (GHSV = 5,000hr⁻¹)

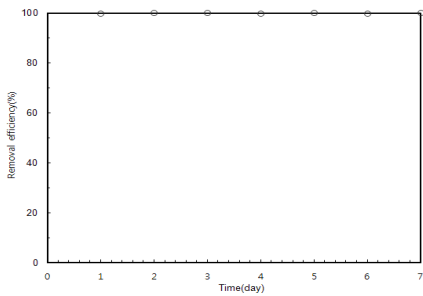
고정층 촉매반응기를 사용하여 아세트알데히드 농도를 1,000ppm으로 연속 주입하면서 촉매 제어온도에 따른 제거효율을 실험한 결과 [그림 6]에서 보듯이 촉매 제어온도가 120°C에서 50% 이상, 180°C 이상에서는 99.5% 이상의 높은 제거효율을 보임에 따라 현장 설치 시 촉매 제어온도 200°C 이하에서도 운전이 가능할 것으로 예측되었다.



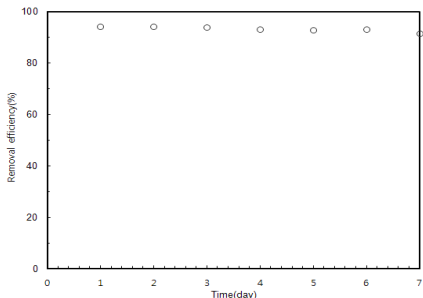
[그림 6] 온도별 아세트알데히드 제거효율 (GHSV = 5,000hr⁻¹)

3.3 파일럿 장치의 현장 실험결과

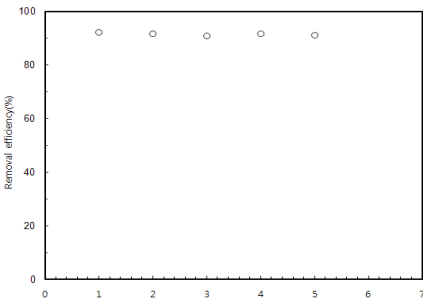
파일럿 실험은 약취의 주원인물질인 아세트알데히드가 주로 배기되는 현장을 선정하여 24일 동안 실험을 실시하여 [그림 7]과 같은 결과를 얻었다.



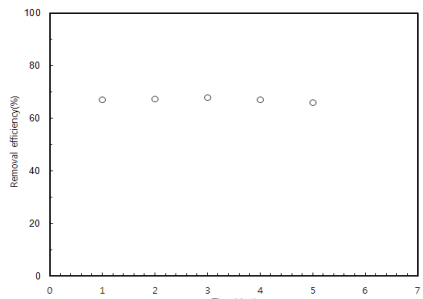
(a) 촉매제어 온도(180°C)



(b) 촉매제어 온도(160°C)



(c) 촉매제어 온도(140°C)



(d) 촉매제어 온도(120°C)

[그림 7] 촉매 제어온도별 아세트알데히드 제거효율 (GHSV = 6,000hr⁻¹)

[그림 7](a)를 보면 촉매제어 온도가 180°C인 경우 7일간 평균 99.9%의 상당히 높은 아세트알데히드 제거효율을 나타내었고, 반응온도를 단계별로 낮추어 촉매 제어 온도와 반응시간에 따른 제거효율을 관찰한 결과 160°C에서는 평균 93.3%, 140°C에서는 평균 91.5%, 120°C에서는 평균 61.2%의 제거효율을 보였다. 아세트알데히드의 경우 140°C의 반응온도에서도 90% 이상의 제거효율을 보임에 따라 귀금속촉매 및 기타 금속산화물 촉매보다 반응성이 훨씬 뛰어나 현장 적용이 가능함을 알 수 있었다. 또한 아세트알데히드 외에 공단 내 발생하는 악취 유발물질인 디메틸포름아미드(Dimethylformamide)와 메틸에틸케톤(Methylethylketone)을 대상으로 현장에서 실험을 실시하여 <표 2>, <표 3>과 같은 결과를 얻었다.

<표 2> 디메틸포름아미드의 제거효율

촉매 제어 온도 (°C)	촉매층 온도 # A (°C)	촉매층 온도 # B (°C)	인입 가스 농도 (ppm)	배출 가스 농도 (ppm)	제거 효율 (%)
200	241	177	1,050	1.1	99.9
180	214	164	840	3.8	99.5

<표 3> 메틸에틸케톤의 제거효율

촉매 제어 온도 (°C)	촉매층 온도 # A (°C)	촉매층 온도 # B (°C)	인입 가스 농도 (ppm)	배출 가스 농도 (ppm)	제거 효율 (%)
200	250	183	1,120	0	100
180	238	174	1,140	2.6	99.8

3.4 촉매의 수명예측 및 촉매독 영향분석

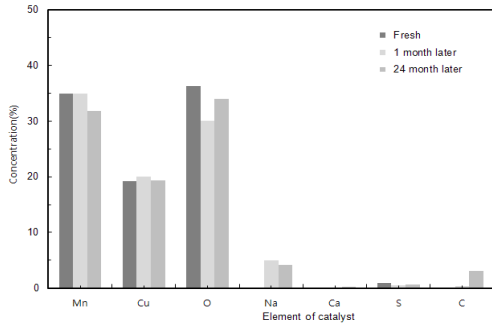
본 연구에서 사용된 촉매의 수명을 예측하기 위하여 실험 전후의 촉매 성분함량을 [그림 8]에 도시하였다. <표 4>는 사용한 촉매의 비표면적과 성분함량을 분석한 결과이며, 사용하기 전 촉매의 성분에서는 탄소의 성분이 분석되지 않았으나 약 1개월 사용 후 촉매에서 미미하기는 하나 0.38%가 축적되는 것으로 확인되었으며, 약 24개월 사용 시 3.09%의 탄소가 축적되는 것으로 나타났다. 또한 비표면적은 사용 전 200m²/g, 약 1개월 경과 시 196m²/g, 24개월 경과 시 47.162m²/g으로 나타나 비표면적은 시간이 지남에 따라 줄어들게 되므로 공극감소로 촉매수명에는 영향을 주지만 촉매의 성능에는 영향이 크

지 않는 것으로 나타났다. 사용시간이 진행됨에 따라 촉매 표면에는 현장에서 발생하는 Resin, Soot, 먼지 등과 같은 요인에 의해 탄소가 침적되는 것으로 보인다.

〈표 4〉 테스트 촉매의 수명

촉매	탄소율 (%)	비표면적 (m ² /g)	분쇄 강도 (kg/cm ²)	제거 효율 (%)
신제품	0	200	4.54	Avg. 98
1개월 사용	0.38	196	4.32	Avg. 96
24개월 사용	3.09	47.162	1.61	Avg. 89

조건) IPA : 1,000ppm, 24시간 연속사용, 160℃

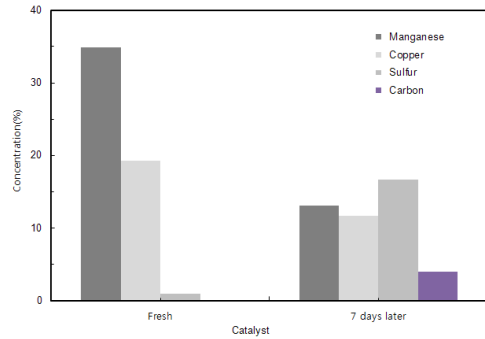


〔그림 8〕 실험촉매의 수명 분석결과

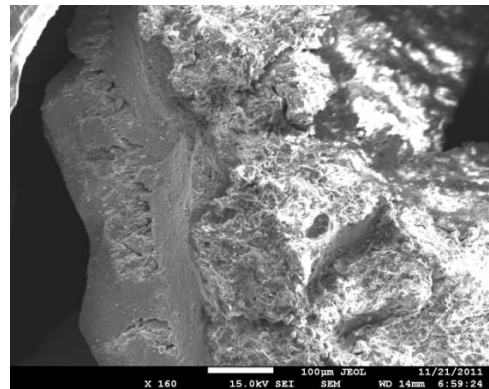
그리고 배기가스 중의 황화합물, 유분, 타르, 미세입자 등의 촉매독의 유입은 촉매의 수명을 단축시키는데 특히 황화합물은 Pt와 같은 귀금속촉매를 피독하여 처리효율을 급격히 저하시킨다[11]. 따라서 Mn-Cu 금속산화물 촉매의 현장적용 시 촉매독에 관한 영향을 알아보기 위해 황화합물 즉 SO₂ 10ppm 및 산성가스 즉 HCl 20ppm 이 발생하는 현장에서 동일한 파일럿 장치를 사용하여 촉매수명에 대한 실험을 진행하였으며 실험 전후의 촉매 성분함량을 [그림 9]에 도시하였다.

〈표 5〉 실험촉매의 EDS 분석결과

촉매	Mn	Cu	O	Na	Ca	S	C
신제품	34.94	19.27	36.27	0	0	0.96	0
7일 사용 후	13.14	11.73	42.03	9.16	0	16.67	3.95



〔그림 9〕 실험 전후 촉매의 성분함량 분석결과



〔그림 10〕 부식된 촉매의 SEM 이미지(x160)

본 촉매의 경우 실험시작 7일 만에 촉매표면에 황산화물이 축적되었으며, 또한 [그림 10]의 우측 부분과 같이 HCl 가스로 말미암아 촉매표면이 상당부분 부식되면서 촉매의 성능이 현저하게 감소되므로 촉매 수명단축의 주원인이 되고 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에 사용한 촉매의 경우 황화합물이나 산성을 띠는 할로젠계 화합물이 포함된 산업현장에서는 피독물질을 전처리할 수 있는 별도의 장치가 필요할 것으로 보인다. 황화합물과 산성가스 등과 같은 피독물질이 유입되지 않는 현장에서는 본 촉매를 사용한 장치를 2년 이상 운전한 결과 최소 90% 이상의 효율로 촉매의 활성이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

3.5 경제성 분석

아세트알데히드 물질은 지정 악취물질로 분류되어 공업지역의 경우 배출허용기준치는 기기분석법으로 0.1ppm 이므로 해당사업장 부지경계선 상에서 측정을 할 경우 공기희석관능법으로 측정 시 냄새가 나지 않아야 한다.

즉 아세트알데히드의 경우 방지시설 후단 Stack에서 배출되는 가스를 포집하여 1,000배 희석하였을 때 관능법으로 냄새가 나지 않는 조건인 1로 측정되었을 경우 배출 허용 기준을 초과한다고 가정하여 Mn-Cu 금속산화물 촉매반응시설과 활성탄 흡착탑의 경제성을 비교하였다. 저농도(100ppm 이하)의 아세트알데히드를 배출하는 현장에서 활성탄 적용 시 월5회 교환이 필요하였다. 활성탄 흡착시설의 연간 운전비를 계산하여 <표 6>에 나타내었다.

<표 6> Mn-Cu 금속산화물 촉매와 활성탄 흡착시설의 연간 운전비용 비교

(단위: 1,000원) ($\leq 100\text{ppm}$)

년	Mn-Cu 금속 산화물 촉매					활 성 탄				
	장비 비용	촉매 가격	현금 지출 비용	연간 총계	누계 총계	장비 비용	활성 탄 비용	현금 지출 비용	연간 총계	누계 총계
1년	100,000	44,850	37,055	181,905	181,905	45,000	70,000	0	115,000	115,000
2년	0	0	37,055	37,055	218,960	0	70,000	0	70,000	185,000
3년	0	0	37,055	37,055	256,015	0	70,000	0	70,000	256,000
4년	0	0	37,055	37,055	293,070	0	70,000	0	70,000	323,000
5년	0	0	37,055	37,055	330,125	0	70,000	0	70,000	393,000

조건) 유량: 100CMM, 유속: 0.5m/sec, VOCs 농도: 100ppm 이하, GHSV: 5,000~6,000hr⁻¹

저농도(100ppm 이하)의 아세트알데히드를 배출하는 현장에서 동일하게 소모되는 동력비는 제외하고 계산한 결과이며, Mn-Cu 금속산화물 촉매를 적용한 촉매시설의 경우 반응에 필요한 에너지원으로 전기를 사용하는 것을 기준으로 계산하였다.

저농도의 아세트알데히드가 배출되는 사업장에서는 Mn-Cu 금속산화물 촉매시설을 3년 이상 가동 시 활성탄을 이용한 시설보다 경제성이 있는 것으로 예측되었고, 고농도의 아세트알데히드가 배출되는 사업장에서는 활성탄 흡착방식을 적용하기에는 경제성이 없는 것으로 보이며, Mn-Cu 금속산화물 촉매를 이용할 경우 운전비 및 대기 질 개선효과가 더욱 클 것으로 기대된다. 그리고 장치 내 열교환기를 설치하여 공정상에서 발생하는 열원을 재순환시킨 결과 약 50~70%의 열 회수가 가능하여 기존 처리방식 대비 온실가스 발생량을 더욱 감소시킬 수 있었다. 특히 유입되는 VOCs 농도가 총탄화수소(THC) 기

준으로 1,000ppm 이상 유지될 경우에는 자체반응열로 인한 온도상승으로 외부 열원공급(히터가동)이 필요 없게 되어 경제적 효과가 더욱 상승될 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 국내 산업단지 및 악취발생 현장의 공기 질 개선을 위해 악취의 주원인 중 하나인 아세트알데히드 물질을 제거하기 위해 Mn-Cu 금속산화물 촉매의 반응온도 및 공간속도 등에 따른 제거효율 등을 분석하여 파일럿 규모의 Scale-up을 통한 현장 실험으로 국내 최초로 실제규모 시설에 적용하여 성능을 검증, 다음과 같은 결론을 얻었다.

지금까지 연구되어진 금속산화물 촉매를 사용한 아세트알데히드 제거효율은 최소 220℃ 근방에서 50% 이하의 제거효율을 보여 실용화가 불가능하였다. 본 연구에서 Mn-Cu 금속산화물 촉매를 이용하여 아세트알데히드를 실험한 결과, 100℃ 이하에서 촉매산화가 시작되는 것을 확인할 수 있었으며, 실제규모 시설에 적용하여 운전 온도 180℃에서 유입농도 3,000ppm까지 평균 94.9% 이상 제거할 수 있음을 검증하였다.

악취가 발생하는 현장에서 파일럿 테스트 결과, 아세트알데히드의 경우 촉매제어 온도가 120℃에서는 평균 61.2%, 140℃에서는 평균 91.5%, 160℃에서는 평균 93.3%, 180℃인 경우 99.9%의 제거효율을 보여 상용되고 있는 귀금속촉매보다 훨씬 낮은 온도에서도 높은 제거효율을 보여 운전비를 절감할 수 있을 것으로 사료되며, 200℃ 이하에서 촉매반응 운전이 가능함에 따라 에너지 공급원을 청정에너지인 전기에너지로 대체할 수 있게 되어 무화염 운전이 가능하게 되었다. 또한 장치 내에 열교환기를 설치하여 공정상에서 발생하는 열원을 재순환시킨 결과 약 50~70%의 열 회수가 가능하여 기존 처리방식 대비 온실가스 발생량을 더욱 감소시키는 결과를 얻을 수 있었다.

Mn-Cu 금속산화물 촉매를 사용하여 실험한 결과 공간속도(GHSV)가 6,000 hr⁻¹ 이하일 때 최적의 제거효율을 보였으며, 촉매의 비표면적은 사용 전 200m²/g이었으나 24개월 경과 시 47.162m²/g으로 나타나 비표면적은 시간이 지남에 따라 줄어들지만 성능에는 큰 영향이 없었다.

황화합물과 산성가스 등과 같은 피독물질이 유입되지 않는 현장에서 Mn-Cu 금속산화물 촉매장치를 2년 이상 운전한 결과 90% 이상의 제거효율을 보임에 따라 산업 현장에 유용하게 적용될 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] 김혜진·최성우·이창섭 (2006). γ - Al_2O_3 에 담지된 Cu-Mn 산화물 촉매의 활성 및 특성. Korean Chem. Eng. Res, 44(2), 178, 193-199.
- [2] 대기환경보전법 시행규칙중 개정령(환경부령 제 101 호, 2000.10.30 공포) 제3장 약취편.
- [3] (주)엔지텍 (2011). 고효율 흡착제와 (광)촉매 산화를 이용한 고성능 하이브리드 VOCs 및 복합 약취 제거 시스템개발. 환경부 환경기술 개발사업 연구 최종보고서, 42-43.
- [4] (재)서해환경과학연구소 (2007). 자동차정비 도장 시설의 VOC 처리를 위한 UV/오존/촉매 산화설비 실용화에 관한 연구, 2-3.
- [5] 천태진·김혜진·최성우·이창섭 (2004). 망간산화물 촉매에 의한 톨루엔 촉매산화. Proceedings of 38th Meeting of KOSAE Korean Society for Atmospheric Environment.
- [6] 한화진·윤정임 (1997). VOCs 방지기술 현황 및 적용사례. 한국환경정책평가연구원(Korea Environment Institute), 18-44.
- [7] Hodgson, A. t., Faulkner, D., Sullivan, D. P., Dibartolomeo, D. L., Russel, M. L., Fisk, W. J. (2003). Atmospheric Environment, 37, 5517-5527.
- [8] Bok-Joo Song., Jae-Eun Jung., Bong-Ki Kim, Ik-Sung Kim, Kyung-Won Jung, Gi-Won Ji, Jae-Hun Bin and Sang-Hun Lee (2002). Removal of Malodorous Compounds Caused by Foodwaste Treatment Processing(I), Rep. Busan Inst. Health & Environ, 12, 170-191.
- [9] Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimion, P., Ioannides, T., Verykios, X. (1998). Journal of Catalysis, 178, 214-225.
- [10] Noordally, E., Richmond, J. R., and Tabir, S. F. (1993). Destruction of Volatile Organic Compounds by catalytic oxidation, Catal. Today, 17, 359-366.
- [11] Centi, G., Ciambelli, P., Perathoner, S., Russo, P. (2000). Environmental catalysis: trends and outlook, Catalysis Today, 75, 3-15.
- [12] Chen, J. C., Wey, M. Y., Yeh, C. L., Liang, Y. S. (2004). Applied Catalysis B: Environmental, 48, 25-35.
- [13] Jun-Min Jeon., Byeong Ryeong Seo., Dang Hur, Man Ho Jeong., and Seong Gyu Seo. (2007). Comparison of 12 Legally-designaed Malodorous Compounds Emitted from Yeosu Petrochemical Industrial Complex, Korean Journal of Odor Research and Engineering, 6(1), 10-19.
- [14] Kenneth Wark and Cecil Waner, F. (1981). Air pollution: Its Origin and Control, Haper Collins 3th Edition, 1-5.
- [15] Lee, B. K., Eraso, R. M., Gunieres, M. J., and Ellenbcecker, M. J. (1997). A pilot study of air emission of aldehydes produced during the processing of recycled high density polyethylenes, J. KAPRA, 13, E, 25-33.
- [16] U.S. EPA (1991). Handbook : control technologies for hazardous air pollutant, EPA/625/6-91/014.
- [17] Wang, Z. M., Lin, Y. S. (1998). Journal of Catalysis, 174, 43-51.

정 성 철



- 1989년 2월 : 부산대학교 환경공학과 (공학사)
- 2001년 2월 : 경북대학교 환경공학과 (공학석사)
- 2009년 2월 : 금오공과대학교 환경공학과(공학박사 재학)
- 1997년 ~ 현재 : ISO 14001심사원
- 2005 ~ 2007년 : 환경부 특강 강사
- 1991년 ~ 현재 : 삼성전자(주) 환경안전그룹 부장
- 관심분야 : 청정기술, 환경경영시스템, 환경정책
- E-Mail : subli@samsung.com

이 승 환



- 1988년 2월 : 연세대학교 토목공학과(공학사)
- 1990년 2월 : Asian Institute of Technology(공학석사)
- 1996년 2월 : Univ. of Technology, Sydney(공학박사)
- 1996~1996년 한국과학기술연구원

- 1996~1998년 : Univ. of Peradeniya, Srilank
- 1998년 ~ 현재 : 금오공과대학교 교수
- 관심분야 : 상하수처리, 수질관리
- E-Mail : dlee@kumoh.ac.kr