휘발성 유기화합물(VOCs) 제거를 위한 저온금속촉매 실용화에 관한 연구

Practical Usage of Low-Temperature Metal Catalyst for the Destruction of Volatile Organic Compounds (VOCs)

정성철 · 이승환^{*}
Sung-Chul Jung · Seung-Hwan Lee^{*}

금오공과대학교 환경공학전공
Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

(2012년 3월 13일 접수, 2012년 6월 27일 채택)

Abstract : In this study, performance evaluation of newly developed technology for the economical and safe removal of volatile organic compounds (VOCs) coming out from electronic devices washing operation and offensive odor induction materials was made. Metal oxidization catalyst has shown 50% of removal efficiency at the temperature of 220°C. Composite metal oxidization catalyst applied in this study has shown that the actual catalysis has started at the temperature of 100°C. Comprehensive analysis on the catalyst property using Mn-Cu metal oxidization catalyst in the pilot-scale unit was made and the removal efficiency was variable with temperature and space velocity. Full-scale unit developed based on the pilot-scale unit operation has shown 95% of removal efficiency at the temperature of 160°C. Optimum elimination effective rates for the space velocity was found to be 6,000 hr⁻¹. The most appropriate processing treatment range for the inflow concentration of VOCs was between 200 ppm to 4,000 ppm. Catalyst control temperature showed high destruction efficiency at 150~200°C degrees Celsius in 90~99%. External heat source was not necessary due to the self-heat reaction incase of VOCs inflow concentration is more than 1,000 ppm. Equipment and fuel costs compared to the conventional RTO/RCO method can be reduced by 50% and 75% respectively. And it was checked when there was poisoning for sulfide and acid gas.

Key Words : Low Temperature Metal Catalyst, Volatile Organic Compounds (VOCs), Metal Oxide Catalyst

요약 : 본 연구는 휴대폰을 비롯한 전자제품 세척공정과 악취유발물질 등에서 배출되는 휘발성 유기화합물(VOCs)을 경제적이고 안전하게 제거하는 기술에 대한 성능평가를 위해 수행되었다. 대부분의 산업공정에서는 VOCs 제거를 위해 활성탄 흡착탑을 가장 많이 사용하고 있으나 제거효율이 낮아 악취배출시설의 허용기준을 만족할 수 없고, 고농도 유기용제 유입 시 화재 위험이 있다. 지금까지 연구되어진 금속산화물 촉매는 VOCs 제거효율이 최소 220°C 근방에서 50% 이하였다. 본 연구에서는 이 보다 훨씬 낮은 온도인 100°C 이하에서 촉매산화가 시작되었고, 약 160°C 근방에서 VOCs가 95% 제거됨을 확인할 수 있었다. 적정처리가 가능한 범위는 공간속도가 6,000 hr⁻¹ 이하일 때 최적의 제거효율을 나타내며, VOCs 유입농도가 200 ppm에서 4,000 ppm 사이, 촉매제어 온도가 150~200°C에서 90~99%로 높은 제거효율을 보였고, VOCs 유입농도가 1,000 ppm 이상일 경우에는 자체반응열로 인해 외부열원이 필요 없었다. 본 저온촉매를 적용할 경우 LNG 와 LPG를 연료원으로 사용하는 RTO/RCO방식 대비 설치비는 50%, 연료비는 75% 감소되어 경제성이 높고 온실가스 발생량도 줄일 수 있었다. 그리고 황화합물과 산성가스에 대해서는 피독이 있는 것으로 확인되었다.

주제어 : 저온금속촉매, 휘발성 유기화합물(VOCs), Mn-Cu 금속산화물촉매

1. 서론

녹색성장을 위해 모든 경제, 사회, 문화체제를 신속하게 바꾸는 국가만이 생존가능하고 미래를 지배하게 되는 시대가 되었다.¹⁾ 특히 고유가시기를 거치면서 독성기체를 제거하는 시설과 유지에 따른 에너지 등의 유지비가 더욱 중요하게 부각되고 있으며 산업현장에서 에너지 저감기술이 적용되면서 높은 처리효율을 갖는 VOCs 분해제거 기술이 필요하게 되었다.²⁾ 우리나라의 핵심 산업인 반도체산업, 자동차산업, 조선산업 등 수많은 종류의 산업현장 라인의 최종 배출구에서는 공정상 발생하는 휘발성 유기화합물(VOCs; Volatile Organic Compounds)이 배출된다.³⁾ VOCs는 탄화수소화합물의 총칭으로 국가 및 지역에 따라 법적 규제대상 물

질도 현실적으로 서로 다르게 적용되고 있으며, 그 자체의 성질은 인체나 동식물에 유해할 뿐만 아니라 대기 중으로 배출되었을 때 광화학반응에 참여하여 2차 오염물질인 광화학산화물을 형성하는 전구체로 작용하며 잘 알려진 대표적인 산화물이 O₃이다.⁴⁾ 현재 국내에서는 주로 소각, 흡착, 흡수, 응축, 촉매산화와 같은 처리기술 등을 이용하고 있다.^{5,6)} VOCs 물질이 회수가치가 충분히 있을 경우 회수시설을 적용하는 것이 효율적이지만 VOCs가 단일물질이 아닌 혼합물질로 되어 있고 유해물질인 경우가 대부분을 차지하고 있어 회수 가치가 없는 VOCs의 경우 회수시설보다는 분해연소시설을 설치하는 것이 바람직하다.⁷⁾

휘발성 유기화합물(VOCs), 유기용제 등을 처리하는 방법들 중에서 일반적으로 많이 이용하고 있는 처리방법은 대부

^{*} Corresponding author E-mail: dlee@kumoh.ac.kr Tel: 010-9124-4240 Fax: 054-478-7859

본 활성탄 흡착식 또는 흡착 후 연소 및 촉매산화법이다.⁸⁾ 그러나 활성탄 흡착식은 처리효율은 좋으나 짧은 파과점(break-through point)으로 인해 활성탄을 자주 교환해야 하는 문제점이 있기 때문에 운영비가 많고, 활성탄 교체주기를 넘길 경우에는 휘발성 유기화합물이 직접 대기로 방출되게 된다.⁹⁾ 연소에 의한 제거 시 기존 방법으로는 산소를 공급하여 화염을 발생시켜 650~800℃의 비교적 고온에서 VOCs를 연소시켜 제거하는 방법을 사용, 배기가스에 포함되어 있는 VOCs 오염물질을 99% 이상 처리하는 직접 산화장치를 사용하였다. 촉매산화법은 고정원에서 발생된 VOCs를 촉매로 산화시켜 제거하는 방법으로서, 직접연소법에 비해 낮은 반응온도에서 VOCs를 효과적으로 제거할 수 있으며 연간운전비가 적게 들어 경제적이고, 시스템이 Compact하여 설비확장이 용이하다.¹⁰⁾ 따라서 저온촉매개발은 환경적 유해화합물을 감축하는 기술임과 동시에 반응온도를 낮추어 에너지를 저감시켜 주므로 중요한 청정기술이라 할 수 있다.¹¹⁾ 그러므로 경제적이고 효과적인 VOCs 분해 제거를 위해 보다 저온에서 운전이 가능한 촉매의 개발이 시급한 실정이며, 금속산화물 촉매에 전기에너지를 이용하는 무화염(no flame) 운전으로 대기오염을 제거하는 기술이 미래 추세이다.¹²⁾ 본 연구에서는 저온에서 운전이 가능한 금속산화물 촉매인 Mn-Cu 금속산화물을 이용하여 경제적이고 안정적인 VOCs를 제거하기 위한 장치 개발을 시도하였다. 개발된 실험 장치는 Pilot 규모의 실험을 통해 최적운전인자를 도출하였고, 실규모 실험을 통해 성능평가를 시행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 재료

본 실험에서 사용된 촉매원료는 염화망간($MnCl_2$), 질산망간($Mn(NO_3)_2$), 황산망간($MnSO_4$), 과염소산망간($Mn(ClO_4)_2$), 염화구리($CuCl_2$), 질산구리($Cu(NO_3)_2$), 황산구리($CuSO_4$), 과염소산구리($Cu(ClO_4)_2$)로서 상업적으로 활용되고 있는 시약 그대로를 사용하여 만든 촉매이며, 망간산화물과 구리산화물 복합형태의 슬러리형태로 세라믹이나 금속담체 없이 촉매자체를 펠렛으로 압출, 성형하여 공기분위기에서 300℃, 6 hr 소성하였으며, 펠렛의 직경은 3.3 mm이다.

2.2. 실험장치 및 방법

Mn-Cu 금속산화물 촉매의 현장적용 전 반응성을 실험하기 위해 연속식 고정층 반응기를 제작하여 수행하였으며, 표준가스를 사용하여 MFC (Mass Flow Controller)로 일정한 농도와 유속을 조절하여 고정층 반응기로 주입하였다. Mn-Cu 금속산화물 촉매 1.0 g을 고정층 촉매반응기에 충전한 후 초기 유입가스의 촉매흡착에 의한 영향을 없애고자 실험대상 가스를 수분 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 주사전자 현미경(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.

일반적으로 휘발성 유기화합물의 촉매제거 반응에서 제거 효율과 피독에 대한 저항성 등을 고려한 촉매의 활성경향은 다음과 같다.¹³⁾

$$Co, Cr > Mn > Cu > Ni > Pt > V > Mo \quad (1)$$

분석은 불꽃이온화 검출기(FID; Flame Ionization Detector)가 장착된 기체 크로마토그래피(Hewlett Packard, U.S.A., 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 상온에서부터 200℃까지 10~20℃ 간격으로 구간에 따라 올렸으며, 이들 유기화합물이 흐르는 상태에서 촉매 층의 온도가 안정되도록 약 10~15분 뒤 이들 유기화합물에 대한 촉매의 제거효율을 측정하였다. 공간속도에 따른 촉매성능의 영향을 알아보기 위해 공간속도를 5,000 hr^{-1} 에서 시작하여 20,000 hr^{-1} 까지 올리면서 촉매의 성능을 측정하였다. 또한 시간에 따른 촉매성능 실험은 5,000 hr^{-1} 공간속도 조건에서 농도 1,000 ppm의 toluene을 측정하여 실험 결과를 도출하였다.

2.3. Mn-Cu 금속산화물 촉매의 Pilot 실험

산업현장 적용 전 금속산화물 촉매 반응의 안전성과 성능을 검증하기 위해 Pilot 장치를 설계 제작하였으며, 전기에너지를 이용한 금속산화물 촉매의 Pilot 장치의 처리용량은 10 m^3/min 로 설계하였으며, 크기는 2,200 × 1,450 × 960 mm, 중량은 800 kg으로 제작하여 사용하였다. 장치의 구성은 크게 예열 및 예열교환부, 촉매충진부, 송풍부로 나눌 수 있으며 예열부는 전기에너지를 이용한 전기히터를 사용하여 유입가스를 예열시켜 촉매층으로 주입시키는 방식을 채택하였고, 전기히터를 통한 촉매층의 최대온도는 400℃까지 컨트롤이 가능하도록 설계하였다. 촉매층의 온도제어는 촉매층 전단에서 유입되는 가스의 온도를 제어하게 하였고 촉매충진부 중심에서 측정하였으며, 이때 온도제어는 PID 컨트롤 방식으로 온도편차 $\pm 1^\circ C$ 이내로 유지하면서 실험을 실시하였다. 유속은 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 Fig. 1과 같다.

Pilot 실험 시 사용한 금속산화물 촉매는 동일한 펠렛 형태로 성형하여 76 kg을 고정층 촉매충진부에 충전하여 실험을 실시하였으며, 분석은 현장에서 실시간 측정 가능한 FID (Flame Ionization Detector) 방식의 THC Analyser와 TVOCs 측정기(PID; Photo Ionization Detector)를 사용하여 제거효율을 분석, 실험결과를 도출하였다.

Fig. 1. Schematic diagram of pilot-scale unit for catalytic reaction.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mn-Cu 금속산화물 촉매 특성 및 반응특성 분석

Mn-Cu 복합금속산화물 촉매 물성을 분석한 결과는 Fig. 2와 Table 1과 같고 산소 함량이 29.99%이므로 촉매반응(치환반응)이 원활하게 이루어짐을 알 수 있었다. Mn이 34.94%, Cu가 20.04%를 차지하여 MnO와 CuO가 주성분으로 구성되어 있어 가연성이 없는 무기물질이므로 화재위험이 매우 적음을 알 수 있었다. 측정기기는 X-선 분광분석기(EDS)

Fig. 2. Analysis of catalytic properties of matter.

Table 1. Component proportion ratio

Quality of component	Component proportion ratio
C	0.38
O	29.99
Al	4.08
Mn	34.94
Cu	20.04
Ce	4.10

를 사용하였으며 분석하고자 하는 시료(촉매)를 EDS 장치에 주입 후 샘플을 진공상태로 유지시키고, 그 후 X-ray를 이용하여 Scanning하면 각 특성 peak가 그려지는데, 이 peak와 표준샘플 peak를 비교하여 각종성분을 판독하였다.

귀금속 계통의 촉매들은 Pt, Ti, W, V, Mo 등을 주로 사용하여 300~400℃의 온도에서 반응시켜 VOCs를 분해 제거하고 있다. 다소 고온에서 사용되는 귀금속 촉매는 300℃ 이상에서 촉매의 성능이 발휘되므로 운전비용을 상승시키는 주원인이며 연료원으로 전기에너지를 이용하는 것은 불가능하다. 따라서 미국, 일본을 비롯한 기존 선진국에서는 Mn을 이용하여 이보다 더 낮은 저온에서 고효율을 갖는 촉매를 개발하고 있다.¹⁴⁾ 이에 따라 산업현장에서 용매로 가장 많이 사용되는 Toluene에 대해 Mn-Cu 금속산화물 촉매반응에서의 온도 의존성을 실험하였으며, 톨루엔의 전환율을 다음 식으로 계산하여 Fig. 3(a)에 도시하였다.

$$\text{전환율} = \frac{(\text{inlet toluene} - \text{Outlet toluene})}{\text{inlet toluene}} \times 100 \quad (2)$$

Toluene 산화반응 실험을 수행하기 전, 촉매의 초기 흡착에 의한 Toluene 전환율에 미치는 영향을 막기 위하여 상온에서 충분히 Toluene을 평형상태까지 흡착한 후 온도에 따른 톨루엔 산화반응을 조사하였는데 반응기의 온도는 상온에서 200℃까지 승온시켜 각 온도별 Toluene 농도를 분석하여 측정하였다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 공간속도 5,000 hr⁻¹에서 촉매 제어온도가 100℃에서 70% 이상, 120℃에서는 80% 이상, 160℃에서는 95% 이상의 제거율을 나타냈다.

촉매의 공간속도(GHSV; Gas Hourly Space Velocity)는 제거대상 가스와 촉매의 반응시간을 결정하는 수치로 촉매의 활성이 좋을수록 짧은 체류시간에도 반응이 원활하게 되므

Fig. 3. Removal efficiency of toluene at various operational condition (Toluene : 1,000 ppm, GHSV = 5,000~20,000 hr⁻¹).

Table 2. Comparison of various types of catalyst

Classification		Precious metal catalyst	Metal catalyst	Mn-Cu metal oxide catalyst
Reaction condition	Temperature (°C)	High (250~500°C)	High (250~500°C)	Low (100~180°C)
	Space velocity (hr ⁻¹)	High (20,000~40,000)	High (20,000~40,000)	Low (5,000~10,000)
Catalyst activity		High	High	High
Thermal resistance		High (about 700°C)	Low (about 500°C)	High (about 700°C)
Endothelium toxicity (sulfur, chlorine compound)		High	Low	Low

로 공간속도가 높을수록 촉매의 활성이 좋다고 할 수 있다.

$$\text{GHSV}(\text{hr}^{-1}) = \text{처리풍량}(\text{m}^3/\text{hr}) / \text{촉매량}(\text{m}^3) \quad (3)$$

따라서 반응물의 제거효율은 촉매층에서의 체류시간에 영향을 받기 때문에 공간속도의 값이 클수록 촉매량이 적게 소모되어 초기시설비가 적게 든다. 일반적으로 Pt, Ti 등 귀금속 계통의 촉매들은 300~400°C의 온도에서 공간속도가 40,000 hr⁻¹에서 운전되고 있다. Mn-Cu 금속산화물 촉매의 온도별 최적의 반응 체류시간 즉 공간속도를 결정하기 위하여 반응물 농도는 일정하게 유지한 후 처리 풍량을 변화시켜 이

에 따른 제거효율을 분석하여 Fig. 3(b)에 도시하였다.

Mn-Cu 촉매의 경우 100~150°C 구간의 온도에서는 공간속도별 제거효율의 차이가 현격히 차이가 나며, 160°C 이상의 온도에서는 공간속도가 커지더라도 제거효율에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 촉매량을 일정하게 하였을 때 제거 대상 가스의 유입량이 많을수록 운전 온도가 높아지며, 상대적으로 촉매량을 증가시켰을 때 운전온도가 낮아짐을 알 수 있다. 즉 일정구간에서는 촉매량과 운전온도는 반비례함을 알 수 있다. 따라서 경제적인 운전을 고려할 때 초기 촉매비용과 운전온도에 따른 유지비를 계산하여 최적의 운전조건을 확립할 필요가 있다. Mn-Cu 금속산화물 촉매는 Table 2¹⁵⁾

Fig. 4. Aldehyde destruction efficiency with the time zone (GHSV = 6,000 hr⁻¹).

에서 알 수 있듯이 귀금속 촉매대비 공간속도가 비교적 낮아 촉매량이 증가하여 사용되나 전이금속인 Mn을 주원료로 사용하고 있기 때문에 촉매 제조가격이 저렴하고 귀금속촉매에 비해 저온 영역인 200℃ 이하에서도 제거효율이 우수한 것으로 나타났다.

Mn-Cu 금속산화물 촉매의 현장적용 시 촉매수명에 관한 영향을 알아보기 위해 Toluene의 농도 1,000 ppm, 반응온도 140℃, 공간속도 5,000 hr⁻¹에서 실험을 실시하여 Fig. 3(c)와 같은 결과를 얻었다. Mn-Cu 복합 금속산화물 촉매는 공간속도 5,000 hr⁻¹에서 시간에 관계없이 95% 이상의 제거효율을 보이며, 특이한 성능저하는 없는 것으로 나타났다.

악취 원인중의 하나인 알데히드에 대한 시간별 제거효율을 측정한 결과 Fig. 4와 같이 나타났으며 180℃에서 알데히드가 100% 제거되었고 시간이 경과하더라도 제거효율이 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있었다.

3.2. 촉매의 안전성 및 촉매독 영향분석

촉매를 사용하여 현장 적용 시 발생할 수 있는 문제점 가운데 하나는 운전 중에 있어서의 안전성이므로 촉매의 안전성을 시험한 결과 Fig. 2 및 Table 1에서 알 수 있듯이 주성분이 무기물이므로 열이 가해져도 화학적 변화(산화반응)가 없었고 Table 3과 같이 화재에 안전하였다. 배기가스 중의 황 화합물, 유분, 타르, 미세입자 등의 촉매독의 유입은 촉매의 수명을 단축시키는데 특히 황 화합물은 Pt와 같은 귀금속 촉매를 피독하여 처리효율을 급격히 저하시킨다.¹⁶⁾ 따라서

Fig. 5. EDS analysis result of test catalyst.

Table 4. EDS analysis result of test catalyst

Catalyst	Mn	Cu	O	Na	Ca	S	C
Fresh	34.94	19.27	36.27	0	0	0.96	0
7 days later	13.14	11.73	42.03	9.16	0	16.67	3.95

Mn-Cu 금속산화물 촉매의 현장적용 시 촉매독에 관한 영향을 알아보기 위해 황화합물, 즉 SO₂ 10 ppm 및 산성 가스 즉 HCl 20 ppm이 발생하는 현장에서 동일한 파일럿 장치를 사용하여 촉매 수명에 대한 실험을 진행하였으며 실험 전후의 촉매 성분함량은 Fig. 5와 Table 4와 같다.

Mn-Cu 금속산화물 촉매의 경우 SO₂ 10 ppm 및 HCl 20 ppm이 포함된 저농도의 피독성분이 함유되어 있는 VOCs 가스를 제거하는 실험을 수행함에도 불구하고 실험시작 7일 만에 촉매표면에 황산화물이 축적되었으며, 또한 Fig. 6의 우측 부분과 같이 산성가스인 HCl 가스로 말미암아 촉매표면이 상당부분 식각되면서 촉매의 성능이 현저하게 감소되어 촉매 수명단축의 주원인이 되고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 유입가스에 수분이 포함된 실제규모 시설을 운영한 결과 수분에 의한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험에 사용한 촉매의 경우 황화합물이나 산성을 띠는 할로겐계 화합물이 포함된 산업현장에서는 피독물질을 전처리할 수 있는 별도의 장치가 필요할 것으로 보인다.

휘발성 유기화합물 방지기술 제어장치 선정 시 우선 고려해야 할 사항은 화재나 폭발을 배제할 수 있는 장치의 구성이다. 제어장치에 사용되는 덕트는 폭발성가스나 입자의 응축과 축적되는 현상을 방지하기 위하여 가능한 짧아야 하고,

Table 3. Experimental condition for the catalyst safety

Test item	Test condition	Result	Remarks
Safety for the heat (high temperature heating)	- Status at the time of the heating indirect more than 250℃	No harm done	
Safety at the time of the ventilation problem occurrence	- Blower electric power off during the heating indirect more than 250℃ - At the time of catalyst super-heating phenomenon outbreak	No harm done	
Catalyst Safety (when catalyst temperature rise)	- VOCs desorption phenomenon and fire Safety	No harm done	Heats more than normal temperature 250℃
A flammable test of catalyst in itself	- Having ignition or not at the time of the direct heating	Nonflammable	Direct heating

Fig. 6. SEM image of aging catalyst (x160).

개 · 폐구 또는 밸브설치는 안 된다. 또한 제어장치는 건물이나 화로 및 연료탱크로부터 안전한 거리에 위치해야 하며 모든 전기설비는 스파크가 일어나지 않도록 해야 한다.⁹⁾

3.3. 발생 물질별 제거효율

Mn-Cu 금속산화물 촉매를 사용하여 Alcohol류에 대해 온도에 따른 제거효율을 Fig. 7에 도시하였는데 180℃ 근방에서 95% 이상의 제거효율을 나타내는 것을 볼 수 있으며, 특히 IPA의 경우 120℃ 이상에서 급격히 제거율이 상승하여 150℃에서 95%의 제거효율을 나타내었다. 그리고 Ketone류는 170℃ 근방에서 95% 이상의 제거효율을 나타내는 것을 Fig. 8을 통해 확인할 수 있었다. 또한 산업현장에서 다방면에 가장 많이 사용하고 있는 용제류인 BTX류의 온도에 따른 제거효율을 Fig. 9에 도시하였는데, Benzene을 제외한 Toluene과 Xylene은 160℃ 근방에서 97% 이상의 높은 제거효율을 나타내어 산업적 규모의 장치에서 활용 가능성을 확인

Fig. 7. Alcohol destruction efficiency with temperature (Ethyl alcohol : 150 ppm, n-butyl alcohol : 150 ppm, Isopropyl alcohol : 200 ppm, GHSV = 6,000 hr⁻¹).

Fig. 8. Removal efficiency of ketones with temperature (2-butanone : 200 ppm, 2-propanone : 200 ppm, GHSV = 6,000 hr⁻¹).

Fig. 9. Removal efficiency of BTX with temperature (Benzene : 150 ppm, Toluene : 150 ppm, Xylene : 200 ppm, GHSV = 6,000 hr⁻¹).

할 수 있었으며, Benzene의 경우 해당온도에서는 제거효율이 50%로 저조하였는데, 이는 방향족 구조 특성상 안정한 이중 결합함으로 인해 촉매산화반응 개시가 상대적으로 어려운 것으로 판단된다.

3.4. 경제성 분석

본 연구 결과에서 확인한 Mn-Cu 금속산화물 촉매를 이용한 촉매반응 시설 사용 시 운전온도 160℃에서 IPA, 톨루엔 등의 VOCs 분해 제거효율은 95% 이상이며, 수명은 최소 2년 이상 지속되는 것을 현장 실증화 장치를 통해 확인하였다. Mn-Cu 금속산화물 촉매를 이용한 촉매반응시설의 경제성을 비교하기 위해 농도별 활성탄 흡착탑과 비교 검토한 결과 저농도의 VOCs가 배출되는 사업장에서는 Mn-Cu 금속산화물 촉매를 3년 이상 가동 시 활성탄을 이용한 시설보다 경제성이 있는 것으로 나타났다. Fig. 10(a)와 (b)는 Mn-Cu 금속산화물 촉매와 활성탄 흡착시설에 대해 연간 운전비를 비교한 것이며, Table 5와 Fig. 10(a)는 100 ppm 미만의 낮은

Fig. 10. Comparison of operational cost of activated carbon and catalytic oxidation system at different concentration range.

Table 5. Comparison of annual running charge for Mn-Cu metal oxide catalyst and activated carbon adsorption facility (unit: 1,000 won) (≤ 100 ppm)

Years	Mn-Cu metal oxide catalyst					Activate carbon				
	cost of equipment	Catalyst expense	out-of-pocket expenses	Annual grand total	Accumulation grand total	cost of equipment	Activate carbon expense	out-of-pocket expenses	Annual grand total	Accumulation grand total
1 Year	100,000	62,100	56,160	218,260	218,260	45,000	86,400	7,020	138,420	138,420
2 Year	0	0	56,160	56,160	274,420	0	86,400	7,020	93,420	231,840
3 Year	0	0	56,160	56,160	330,580	0	86,400	7,020	93,420	325,260
4 Year	0	0	56,160	56,160	386,740	0	86,400	7,020	93,420	418,680
5 Year	0	0	56,160	56,160	442,900	0	86,400	7,020	93,420	512,100

Condition) Discharge: 150 CMM, Flow velocity: 0.5 m/sec, VOCs density: 100 ppm below density, GHSV: 5,000~6,000 hr⁻¹

농도로 일정하게 발생하는 현장의 운영비를 나타내었다. 활성탄의 경우 일반적으로 약 9~10일 경과 시 법적배출 허용치(40 ppm)를 초과하여 배출되므로 월 2회 교환을 기준으로 활성탄 흡착시설의 연간 운전비를 계산한 결과이고, Table 6과 Fig. 10(b)는 500 ppm 이상의 고농도로 일정하게 발생하는 현장의 운영비를 표시하였다. 고농도에서는 일반적으로 농축열산화(RCO)와 비교하는 게 타당할 수 있으나 실제 산업현장에서는 아직도 대부분이 활성탄을 이용하고 있는 현실을 감안하여 활성탄과 비교하였다. 활성탄의 경우 약 4~5일 경과 시 법적배출 허용치를 초과 배출되므로 월 4회 교환하는 것을 기준으로 연간 운전비를 계산한 결과이다. 저농도의 VOCs가 배출되는 사업장에서는 Mn-Cu 금속산

화물 촉매를 3년 이상 가동 시 활성탄을 이용한 시설보다 경제성이 있으며, 고농도의 VOCs가 배출되는 사업장에서는 1년 이상의 시점부터 활성탄 대비 약 30%의 운전비용 절감 효과를 기대할 수 있으므로 500~1,000 ppm의 농도가 배출되는 사업장에서는 Mn-Cu 금속산화물 촉매를 이용할 경우 운전비 및 대기질 개선효과가 더욱 클 것으로 기대된다. 특히 유입되는 VOCs 농도가 1,000 ppm 이상 유지될 경우에는 자체반응열로 인한 온도상승으로 외부 열원공급(히터가동)이 필요 없게 되어 경제적 효과가 더욱 상승되었다. 그리고 Mn-Cu 금속산화물 촉매를 이용하는 시설에서는 유입되는 배기가스를 운전온도(140℃ 이상)까지 예열하는 전기에너지 소비가 부대비용 중 가장 많은 비중을 차지하므로 열효율이

Table 6. Comparison of annual running charge for Mn-Cu metal oxide catalyst and Regenerative catalytic oxidation facility (unit: 1,000 won) (≥ 500 ppm)

Years	Mn-Cu metal oxide catalyst					Activate carbon				
	cost of equipment	Catalyst expense	out-of-pocket expenses	Annual grand total	Accumulation grand total	cost of equipment	Activate carbon expense	out-of-pocket expenses	Annual grand total	Accumulation grand total
1 Year	100,000	62,100	56,160	218,260	218,260	45,000	172,800	7,020	224,820	224,820
2 Year	0	0	56,160	56,160	274,420	0	172,800	7,020	179,820	404,640
3 Year	0	0	56,160	56,160	330,580	0	172,800	7,020	179,820	584,460
4 Year	0	0	56,160	56,160	386,740	0	172,800	7,020	179,820	764,280
5 Year	0	0	56,160	56,160	442,900	0	172,800	7,020	179,820	944,100

Condition) Discharge: 150 CMM, Flow velocity: 0.5 m/sec, VOCs density: 500 ppm above density, GHSV: 5,000~6,000 hr⁻¹

Table 7. All around cost including operating and the investment cost according to each technique

(unit: 1,000 won/m³/min)

Technique	Investment cost	Operating cost	Total cost
Adsorption	130	260	390
Absorption	300	330	630
RTO (Regenerative Thermal Oxidation)	5,000	660	5,660
RCO (Regenerative Catalytic Oxidation)	4,300	660	4,960
UV Oxidation	1,200	450	1,650
Electron Beam	4,800	130	4,930
Biofiltration	3,300	400	3,700
Nonthermal Plasma	800	800	1,600

Condition

- 1) Labor cost and maintenance cost exclusion
- 2) Processing capacity 300 m³/min, 95% of efficiency is bases (98% of incineration is bases)
- 3) It is 8,000 hr/yr basis at annual operation time

좋은 장치나 폐열회수장치를 설치하는 게 필요하다. 기술별 운영비와 투자비를 포함하는 총비용은 Table 7¹⁷⁾에서 알 수 있듯이 RTO(농축열산화)와 RCO(농축촉매산화)의 투자비가 비슷한 것을 알 수 있다. 실제 규모의 저온촉매시설을 설치하여 운영한 결과 RTO 및 RCO 대비 투자비는 50% 수준이었으며, 연료비 기준으로는 25% 수준으로 나타나 저비용 고효율 설비임을 알 수 있었고, 연간 투자비 및 운영비를 고려할 때 1억 원 정도의 절감효과를 거둘 수 있었다(m³/min당 설치비는 RTO 및 RCO 경우 약 500만원, 저온촉매시설의 경우에는 약 250만원 기준 적용).

4. 결론

저온에서 운전이 가능한 금속산화물 촉매인 Mn-Cu 금속산화물을 이용하여 경제적이고 안정적인 VOCs를 제거하기 위한 장치 개발을 시도하였으며, 촉매의 특성분석, 온도 및 공간속도 등에 따른 제거효율 등을 측정하고 Pilot 규모의 실험을 통해 최적인전인자를 도출하였고, 실제규모 실험을 통해 성능평가를 시행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 지금까지 연구되어진 금속산화물 촉매를 사용한 VOCs 제거효율은 최소 220℃ 근방에서 50% 이하의 제거효율을 보이거나 본 연구에서는 이보다 훨씬 낮은 온도인 100℃ 이하에서 촉매산화가 시작되는 것을 확인하였으며, 실제규모 시설에 적용하여 약 160℃ 근방에서 Toluene, Xylene, Alcohol, Ketone 등의 VOCs를 95% 이상 제거할 수 있음을 검증하였다.
- 2) 금속산화물 촉매는 Mn-Cu 복합 금속산화물 촉매로써 분자재조합 기술을 이용하여 개발되었으며, 넓은 촉매 표면

적으로 타제품보다 낮은 온도에서 촉매성능을 나타내었고, 공간속도가 증가함에 따라 제거효율이 감소하였으며, 공간속도가 6,000 hr⁻¹ 이하(적정 체류시간 0.6초 이하)일 때 최적의 제거효율을 나타내었다.

3) 적정처리가 가능한 범위는 VOCs 유입농도가 200 ppm에서 4,000 ppm 사이(평균 2,000 ppm 이하), 촉매제어 온도가 150~200℃에서 90~99%의 높은 제거효율을 보임에 따라 에너지 공급원을 전기에너지로 대체할 수 있게 되어 무화염 운전이 가능하였으며, VOCs 유입농도가 1,000 ppm 이상일 경우에는 자체반응열로 인해 외부열원이 필요 없었다. 본 저온촉매를 적용할 경우 LNG와 LPG를 연료원으로 사용하는 RTO/RCO방식 대비 설치비는 50%, 연료비는 75% 감소되어 경제성이 높았고, 열교환기를 설치하여 공정상에 재순환시킨 결과 약 50~70%의 열 회수가 가능하여 기존 처리방식 대비 온실가스 발생량을 더욱 감소시킬 수 있었다.

4) 저농도의 VOCs가 배출되는 공정에서는 Mn-Cu 금속산화물 촉매를 3년 이상 가동 시 활성탄을 이용한 시설보다 경제성이 있었고, 고농도의 VOCs가 배출되는 공정에서는 운전비 및 대기질 개선효과가 더욱 클 것으로 기대된다.

5) 본 연구에서 Mn-Cu 금속산화물 촉매의 경우 황화합물과 산성가스에 대해 피독이 있는 것으로 확인되었는데 SO₂, H₂S 등과 같은 황화합물과 HCl, Cl₂ 등과 같은 산성가스가 배출되는 현장에는 피독물질을 전처리할 수 있는 별도의 장치가 필요할 것으로 보인다.

KSEE

참고문헌

1. 박상규, “녹색 건설현장과 친환경프로젝트,” 연세대학교 환경과학기술연구소, **2**, 407~410(2009)
2. 안호근, “도장시설의 VOC 배출억제를 위한 흡착-촉매산화 하이브리드시스템 개발,” 순천대학교, pp. 33~38(2007)
3. 환경부, “자동차정비도장시설 VOC 환경관리지침,” 5(2004)
4. F. I. Khan. and A. K. Ghoshal, “Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air,” *J. of Loss Prevention in the Industries.*, **13**, 527~545(2000)
5. 차준석, 홍지형, 김대곤, 이대균, 김정일. “휘발성 유기화합물질 배출저감을 위한 신기술 연구,” 국립환경원보, **23**, 75~89(2001)
6. KCER(Korean Chem. Eng. Res.), **46**(3), 473~478(2008)
7. E. Noordally., J. R. Richmond. and S. F. Tahir, “Destruction of Volatile Organic Compounds by catalytic oxidation,” *Catal. Today*, **17**, 359(1993)
8. (주)엔지텍, “고효율 흡착제와 (광)촉매산화를 이용한 고성능 하이브리드VOCs 및 복합악취제거 시스템개발,” 연구최종보고서, 환경부(2011)
9. (재)서해환경과학연구소, “자동차정비 도장시설의 VOC 처리를 위한 UV/오존/촉매 산화설비 실용화에 관한 연구,” 2~3(2007)
10. Janine, Lichtenberger, and Michael, D. Amiridis, “Catalytic

- oxidation of chlorinated benzens over V_2O_5/TiO_2 catalysts,” *J. Catal.*, **223**, 296(2004)
11. 김혜진, “전이금속 산화물 촉매에 의한 톨루엔 산화 반응 특성 연구,” 계명대학교, pp. 15~20(2006)
 12. 강공언, 강병울, 신은상, 천만영, “대기오염방지기술,” 신광문화사(2001)
 13. K. Ramanathan, and J. J. Spivey, “Catalytic Oxidation of 1,1-Dichloroethane,” *Combust. Sci. Technol.*, **63**, 247~255(1989)
 14. 천태진, 김혜진, 최성우, 이창섭, “망간산화물 촉매에 의한 톨루엔 촉매산화,” Proceedings of 38th Meeting of KOSAE Korean Society for Atmospheric Environment(2004)
 15. 한국과학기술정보연구원, “촉매연소기술을 이용한 대기오염물질 저감 및 제어기술,” p. 10(2005)
 16. G. Centi., P. Ciambelli., S. Perathoner. and P. Russo., “Environmental catalysis; trends and outlook,” *Catal. Today*, **75**, 3~15(2000)
 17. 환경부, “자동차정비도장시설 VOC 환경관리지침,” pp. 46~52(2004)