

산업 발생 노르말헥산과 벤젠 증기의 저온 분해

조완근·이준엽·강정환·신승호·권기동·김모근*
경북대학교 환경공학과, *경상북도보건환경연구원 대기보전과
(2006년 3월 16일 접수; 2006년 5월 31일 채택)

Low-Temperature Thermal Decomposition of Industrial N-Hexane and Benzene Vapors

Wan-Kuen Jo, Joon-Yeob Lee, Jung-Hwan Kang, Seung-Ho Shin,
KI-Dong Kwon and Mo-Geun Kim*

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Gyeongsangbukdo Government Public Institute of Health and Environment,

Department of Air Conservation, Daegu 702-702, Korea

(Manuscript received 16 March, 2006; accepted 31 May, 2006)

Present study evaluated the low-temperature destruction of n-hexane and benzene using mesh-type transition-metal platinum(Pt)/stainless steel(SS) catalyst. The parameters tested for the evaluation of catalytic destruction efficiencies of the two volatile organic compounds(VOC) included input concentration, reaction time, reaction temperature, and surface area of catalyst. It was found that the input concentration affected the destruction efficiencies of n-hexane and benzene, but that this input-concentration effect depended upon VOC type. The destruction efficiencies increased as the reaction time increased, but they were similar between two reaction times for benzene(50 and 60 sec), thereby suggesting that high temperatures are not always proper for thermal destruction of VOCs, when considering the destruction efficiency and operation costs of thermal catalytic system together. Similar to the effects of the input concentration on destruction efficiency of VOCs, the reaction temperature influenced the destruction efficiencies of n-hexane and benzene, but this temperature effect depended upon VOC type. As expected, the destruction efficiencies of n-hexane increased as the surface area of catalyst, but for benzene, the increase rate was not significant, thereby suggesting that similar to the effects of the reaction temperature on destruction efficiency of VOCs, high catalyst surface areas are not always proper for economical thermal destruction of VOCs. Depending upon the inlet concentrations and reaction temperatures, almost 100% of both n-hexane and benzene could be destructed. The current results also suggested that when applying the mesh type transition Metal Pt/SS catalyst for the better catalytic pyrolysis of VOC, VOC type should be considered, along with reaction temperature, surface area of catalyst, reaction time and input concentration.

Key Words : Input concentration, Reaction time, Reaction temperature, Surface area of catalyst, Transition metal catalyst, VOC

1. 서 론

산업체에서 배출되는 유해 증기는 대기를 오염시킬 뿐만 아니라 작업장 근로자의 건강에 직접적으

로 악 영향을 미칠 수 있다. 작업장에서 배출되는 많은 유해 증기의 경우 낮은 농도지만 장기적으로 노출될 경우에는 근로자의 인체 기관 손상 및 암을 유발시킬 수 있으며, 실제 페인트 등 유기용제를 취급하는 근로자들이 집단으로 중추신경장애 등의 중독 증세를 보이고 있는 것으로 확인되었고¹⁻³⁾, 다양한 작업장에서 유기증기에 장기적으로 노출된 여성 근로자들의 인체 위해성이 적지 않은 것으로 보고

Corresponding Author : Wan-Kuen Jo, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone: +82-53-950-6584
E-mail: wkjo@knu.ac.kr

되었다⁴⁾. 특히, 최근에는 국내에서도 LCD 부품 제조업체에서 국인 여성 근로자 3명이 하반신이 마비되는 다발성 신경장애와 노르말렉산 중독증에 걸린 것으로 보도되었고 이들은 밀폐된 공간에서 마스크나 장갑 등 보호 장구도 착용하지 않은 채 하루 15시간씩 7개월에서 3년 동안 출하직전 제품을 노르말렉산으로 세척하는 작업을 한 것으로 알려졌다⁵⁾. 노르말렉산은 신경계에 독성으로 작용하여 동물과 고농도로 노출된 산업체 근로자 집단에서 신경장애를 유발시키는 물질로 알려졌다^{6,7)}. 벤젠 또한 산업체에서 많이 이용되면서 독성이 강한 물질에 속한다. 특히, 벤젠은 백혈병을 유발시키는 것으로 잘 알려져 있다^{8,9)}. 결과적으로, 산업체 근로자들의 건강을 보호하고 대기 중 배출량을 제어하기 위하여 사업장 내에서 배출되는 노르말렉산과 벤젠과 같은 휘발성 유기화합물질(volatile organic compounds, VOC)을 제어하기 위해서 직접 열 산화법 또는 활성탄 흡착법과 같은 제거기술들이 많이 이용되었다. 그러나, 직접 열 산화법의 경우 높은 온도를 필요로 하기 때문에 충분한 연료의 양이 보충되어야 하고 NO_x와 같은 2차 오염물질이 생성되는 문제점이 있으며¹⁰⁾, 활성탄 흡착법은 활성탄의 흡착능 저하로 인한 교환과 재생 비용 문제 그리고 교환된 활성탄의 후처리 문제 등의 단점이 있다¹¹⁾.

이러한 문제점들을 보완하기 위한 방법 중의 하나인 촉매 산화법은 고정원으로부터 VOCs의 배출을 감소시키는 효과적인 방법으로 인식되고 있고^{10~12)}, 이와 관련하여 최근에 다양한 촉매 종류와 작동 조건에서 VOC 촉매분해에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. Hodentt 등¹³⁾은 알루미늄 담지체에 담지된 Pt 촉매를 이용하여 톨루엔이 완전 산화되는데 필요한 최저 온도가 240°C이었고, 아세톤의 경우는 담지체와 Pt 촉매량에 따라 약간의 차이는 있었으나 최저 온도가 220 ~ 245°C로 톨루엔과 비교할 때 높은 산화 온도에서 완전 산화되는 것으로 나타났다. Zhang 등¹⁴⁾의 Ag, Pd 그리고 Pt 촉매를 이용한 저농도 메탄올의 산화 분해능 실험 결과에서는 메탄올이 95% 분해되는데 필요한 반응온도는 Pd 촉매를 이용한 경우 239°C의 반응온도가 필요했으며 그 다음 Pt 촉매가 195°C, 그리고 Ag 촉매가 175°C로 가장 낮은 반응온도를 필요로 하는 것으로 보고하였다. 금(Au) 촉매로 인해 대표적 VOCs 물질인 n-헥산(120 ppm), 벤젠(250 ppm) 그리고 이소프로필 알코올(500 ppm)의 산화 분해 속도가 강하게 증가하였다. 세 가지 물질 중 이소프로필 알코올의 분해가 가장 쉽게 일어났으며 그 다음으로 벤젠과 n-헥산의 순으로 분해가 일어났다^{15,16)}. 또한 Scire 등¹⁷⁾의 실험 결과에서 Au 촉매가 카르보닐

화합물과 방향족 탄화수소보다 알코올의 산화분해에 확실히 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. Zaera 등¹⁸⁾의 Ni 촉매를 이용한 이소프로필알코올의 산화 분해능 평가 실험에서 산화 분해 반응은 432°C의 반응온도에서 시작되었으며 산화 분해 시작 후 약 50 분 후에 이소프로필알코올과 O₂는 대부분 완전하게 소모되는 것으로 나타났다. 그리고 산화반응시의 가장 주요한 생성물로는 아세톤이었으며 그 외의 생성물로는 CO, H₂O, 및 CO₂이었다.

그러나 선행연구에서 수행된 대부분의 촉매 산화법의 경우, 촉매를 섬유나 분말 형태의 알루미늄 지지체에 입혀 사용하게 되는데, 이때 산화 중간 생성물이 촉매의 반응자리에 강하게 흡착되어 쉽게 촉매 활성이 떨어지고 열 경화에 의해 부스러지는 현상으로 2년 정도의 내구연한이 다할 경우 폐기 처분하여야 하는 문제를 안고 있다^{20,21)}. 이러한 촉매 산화법의 단점을 보완하기 metal mesh형으로 제작된 SS(Stainless steel) 지지체에 담지된 Pt 촉매를 이용한 촉매 산화법이 이용될 수 있는데 metal mesh형 Pt/SS 촉매 산화법은 고온에서 안정한 금속 와이어를 지지체로 사용함으로써 일반적인 촉매 산화법의 단점과 촉매 산화법으로 많이 사용되고 있는 벌집 구조형의 monolith나 cordierter 또는 세라믹 섬유형이 가지는 열 경화에 의한 부스러짐 현상과 알루미늄 담지체 사용에 따른 촉매활성의 저감 문제를 함께 해결할 수 있다^{20,21)}. 활성이 떨어지더라도 촉매 활성물질을 재 증착하여 촉매부분의 재생이 가능하므로 반영구적으로 사용할 수 있는 방법이라고 할 수 있다^{20,21)}. 한편, SS는 본래 표면의 내식성이 우수하여 특수 목적 이외에는 도금의 필요성이 없는 물질로서 일반적으로 니켈과 크롬을 소량 함유하고 있는 합금강이다. 경도를 다양하게 하기 위해 탄소의 함량 또한 다양하게 한 제품들로서 탄소의 함량이 많은 강 경우에는 도금 후에 수소의 결합을 일으키는 경우가 있다. 도금 후 포함되어 있는 수소는 150 ~ 200°C에서 3시간 정도 열처리하면 제거가 가능하지만, SS는 제조과정에서 강도가 우수하여 대부분 인발 공정이나 전선 추출 공정으로 생산하게 되며 이 때 가공용 윤활유가 사용되므로 SS를 사용하기 전에 유분을 제거시키는 전처리 공정이 필요하다. 그러나, 다양한 VOC를 효율적으로 제어할 수 있는 전이금속 촉매인 metal mesh형 Pt/SS 촉매의 작동조건은 아직까지 충분히 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구는 전이금속 촉매인 metal mesh형 Pt/SS 촉매를 이용하여 사업장 실내 공기 중에 존재하며 인체 위해성이 높은 노르말렉산과 벤젠을 효율적으로 제어하기 위하여 저온 열촉매 시스템의 주요 운전 조건을 평가하였다.

2. 연구 방법

2.1. SS의 전처리 및 촉매 제조

본 연구에서는 촉매의 지지체가 되는 SS를 우선적으로 전처리하였다. SS 제조과정에서 사용되는 가공용 윤활유는 도금에 큰 영향을 미치므로 본 연구에서는 유분제거를 위한 전처리 공정으로서 SS 표면을 50 g/L 수산화나트륨 용액을 50 ~ 60°C 온도에서 세척하는 전해세척과정을 이용하였다. 후속 과정으로서 초음파 세척, 아세톤 세척 및 물 세척과정을 차례로 수행하였다.

촉매는 먼저 전이금속인 니켈을 유분이 세척된 SS의 표면에 일차적으로 도금한 다음, 니켈이 도금된 SS 위에 다시 백금을 입히는 방법으로 제조하였다. 이때 SS에 니켈을 도금하기 위한 조건은 Table 1과 같이 유지되었다. 제조된 Ni/SUS 표면에 백금 촉매를 입히기 위해서 화학 흡착법을 사용하였고 이를 위해 H₂PtCl₆를 증류수에 녹인 다음 HCl을 첨가하여 pH 1 미만으로 유지하면서 상온의 조건에서 화학적 흡착이 일어나도록 조절하였다. 이렇게 흡착된 Pt/SUS 촉매는 600°C에서 5시간 소성한 후에 다시 600°C에서 H₂/Ar 비가 5%/95%인 환원 가스로 5시간 동안 환원시켰다.

2.2. 운전인자 평가

본 연구에서는 노르말렉산과 벤젠 제어 효율에 영향을 미치는 저온 열촉매 시스템의 주요 네 가지 운전인자를(오염물질 농도, 제어 시간, 제어 온도 및 촉매 표면적) 평가하고자 하였다. 본 연구의 시험 농도 범위는 노르말렉산과 벤젠의 폭발성 및 자연 발화농도를 고려하여 결정되었다. 노르말렉산의 경우 300, 400, 550, 700, 900 및 1,100 ppm을 시험농도 조건으로 결정하였으며, 벤젠의 경우에는 200, 300, 500, 700, 800 및 900 ppm을 대상으로 본 metal mesh 전이금속 촉매의 활용 가능성을 평가하였다.

촉매 표면상에서 오염물질과의 반응시간은 제거 효율을 평가하는데 매우 중요한 인자중 하나이다. 특히, 본 연구에서 시도하는 metal mesh 형 전이금속 촉매 반응장치의 경우, 현재 사용되고 있는 fiber

형이나 powder 형에 비해 비표면적이 적으므로 실제 반응을 일으키는데 크게 영향을 받는 인자는 반응시간이다. 따라서 본 연구에서는 반응시간을 10 ~ 60 초 사이에서 10초 간격으로 구분하여 6개 반응시간에서 실험을 수행하였다. 접촉시간은 반응장치 내부로 유입되는 유량을 이용하여 조절하였다.

산화반응으로 인한 승온 정도는 대상오염물질의 농도와 산화 정도에 의해 달라질 수 있으므로 촉매 산화법을 이용하는 모든 반응조에서 대상물질에 대해 동일한 온도를 적용시킬 수는 없다. 따라서 본 연구에서는 고안 제작된 반응장치와 산업현장에서 배출되는 노르말렉산과 벤젠을 제어하는데 적합한 온도조건을 평가하기 위하여 각 물질의 촉매 산화 개시온도를 고려하여 노르말렉산은 60°C에서 110°C 사이에서 10°C 간격으로 구분하여 6개 반응온도에서 실험을 수행하였다. 벤젠의 경우에는 60°C에서 100°C 사이에서 5°C 또는 10°C 간격으로 구분하여 6개 반응온도에서 실험을 수행하였다.

촉매의 코팅 표면적에 따른 오염물질의 촉매 산화 분해 평가를 위해서는 코팅 표면적 483 cm²의 Pt/SS 촉매가 장착된 반응장치와 코팅 표면적 240 cm²의 Pt/SS 촉매가 장착된 반응장치를 이용하여 다른 두 가지 크기의 코팅 표면적을 가진 Pt/SS 촉매가 오염물질의 촉매 산화 분해에 미치는 영향을 평가하였다. 본 연구에서는 연구 한계성 때문에 두 가지 촉매 코팅 표면적만이 선정되었다.

2.3. 반응장치

반응장치는 먼저 metal mesh형 전이금속 촉매 반응장치의 기하학적인 구조에 따른 공기오염물질 제거 효율 시험을 효과적으로 수행할 수 있도록 원통형 구조로 고안되었으며, 이때 반응장치의 재질은 발열 산화반응이 발생할 때 야기되는 열로 인한 반응장치 내부의 온도 상승을 고려하여 SS로 제작되었다. 또한 본 반응장치는 반응장치 내부에서 발생한 열이 외부로 유출 및 손실됨으로써 유발될 수 있는 산화반응 속도의 저감을 억제하기 위해 열 손실을 최대한 억제할 수 있는 형태로 고안 및 제작되었다 (Fig. 1). 이 반응장치는 크게 유량 조절부, 오염물질 생성부 및 촉매 반응기의 세 부분으로 구성되었다. 유량 조절부는 공기 공급을 위한 공기 압축 펌프 (Air compressor; Jun Air, Netherlands)와 유량계로 구성되어있는데, 공기 압축 펌프에 의해 공급된 공기는 유량계를 통해 본 연구에서 요구되어지는 반응장치 내부의 체류시간이 조절되었다. 오염물질 생성부는 마이크로 주사기 펌프 (Micro-syringe pump; KdScientific Model 210)와 혼합조 (Mixing chamber)로 구성되어있는데, 연구대상 오

Table 1. Parameters controlled for nickel plating

Parameters	Values
Platinum	8 g/L
Sulfuric acid	15 - 25 ml
Temperature	50 - 60°C
Current	3 A
Time	3 min
Electrode	Nickel plate
Plating speed	0.07 - 0.1 μm/min
pH	4 - 5
Mixing	Air mixing

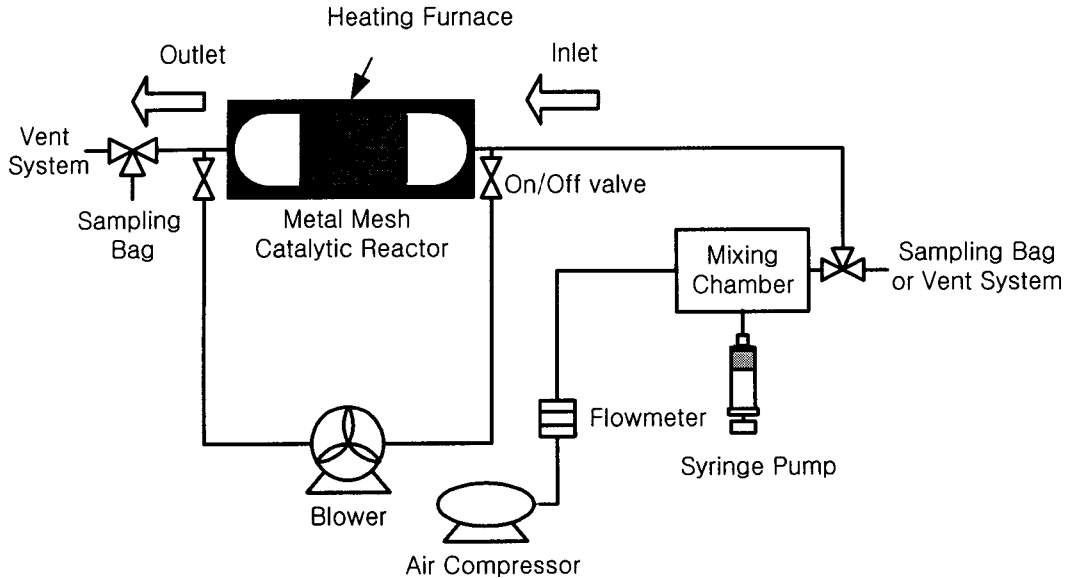


Fig. 1. Schematic diagram of catalytic reaction apparatus.

염물질은 주사기 펌프에 의해 일정한 양으로 혼합조 내로 주입되어 공기 압축 펌프에 의해 공급되는 공기와 혼합조 내에서 혼합되어졌다. 혼합조는 액상의 시료가 충분히 기화하여 촉매 반응기 내로 유입시키기 위해 가열장치를 장착하여 110 ~ 120°C의 온도로 유지시켰으며, 온도 조절기에 의해 쉽게 온도 조절이 가능하도록 하였다. 촉매 반응기는 직경 4 cm와 길이 19 cm의 원통형으로서 SS 재질이며, Pt/SS 촉매의 교환을 용이하게 하기 위해 촉매가 장착된 가운데 부분이 쉽게 분리되도록 제작되었다. 촉매 반응기 외부는 열 손실을 막기 위해 유리섬유와 알루미늄 호일로 싸여 있으며 특히, 송풍기를 설치하여 실험 시작 전 공기를 반응기 내부로 순환시킴으로써 히터에 의해 가열된 열이 촉매 반응기 전체에 고르게 전달될 수 있도록 제작하였다.

2.4. 시료 채취 및 측정방법

노르말헥산과 벤젠 공기시료는 본 반응장치의 유입구와 유출구를 통해 tedlar air bag (Cole-Parmer)을 이용하여 채취하였다. 이때, 시료채취를 위해 사용되는 tedlar air bag은 두 대상오염물질 공기시료를 채취하기 전에 초고순도 질소 가스 (99.999%)를 이용하여 10회씩 내부를 세척하였고, 이 후 tedlar air bag 내부에 오염물질이 남아있지 않은 것을 확인한 다음 공기시료를 채취하였다. 채취된 대상오염물질 공기시료는 PID 센서를 이용한 이동용 VOCs 자동 분석 장치인 TLV PANTHER (International sensor technology, Model IQ-1000)를 이용하여 분석하였다. 이때 TLV PANTHER의 조건은 노르말

헥산 최대 분석농도 9,000 ppm과 벤젠 최대 분석농도 1,000 ppm 조건으로 조절하였다.

자료의 질 검정을 위하여 대상오염물질 분석에 사용된 TLV PANTHER는 채취된 공기 시료를 분석하기에 앞서 본 분석기기의 검정가스(calibration gas)인 200 ppm 농도로 조제된 이소부틸렌 (isobutylene)을 주입하여 자동 조절하였다. 또한 본 연구에서는 200 ppm으로 조제된 노르말헥산과 벤젠 가스를 테드라백(tedlar bag)에 주입한 후 이를 TLV PANTHER 분석기를 통해 분석하여 PID 센서의 감도를 확인하였으며, 이때 조제된 표준가스와 분석 감도와의 오차 범위가 20% 이내인 것을 확인한 후 채취된 대상오염물질 공기시료의 분석에 활용하였다. 본 연구의 반응장치 실험에 앞서 반응장치 부피의 10 배에 해당하는 깨끗한 공기를 흐르게 하여 반응장치 내부를 정확시킨 후 내부의 오염여부에 대해 확인되었으며, 반응장치 내부에 장착된 촉매의 흡착으로 인한 영향을 확인하기 위해 대상오염물질에 대한 촉매의 흡착정도를 확인하였다. 여기서, 노르말헥산과 벤젠의 흡착 영향은 각 오염물질의 시험 농도(실험 고안란에 제시) 중에서 최대 농도를 이용하여 조사되었다. 청정공기는 고순도 실린더를 통해 공급되고 조사대상오염물질에 대해서 기체크로마토그래피법을 이용하여 오염이 되지 않은 것으로 확인되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PID 검정

본 연구의 대상물질인 노르말헥산과 벤젠의 분석에 사용된 TLV PANTHER는 PID 센서를 이용하여

56 가지 VOCs 물질을 분석할 수 있으며, 200 ppm 농도의 이소부틸렌 가스를 이용하여 센서의 감도를 조절하도록 고안되어있다. 본 연구에서는 TLV PANTHER를 200 ppm 농도의 이소부틸렌 가스로 센서의 감도를 조절한 후 200 ppm 농도로 조제된 노르말렉산과 벤젠 표준가스를 이용하여 PID 센서의 감도를 검정하였다. Table 2에 제시된 PID 센서의 측정값과 표준가스 농도 사이의 오차는 5 ~ 8% 범위로서 미국환경보호국 (Environmental Protection Agency, EPA)에서 정한 실험오차 범위인 20%를 만족하였다.

3.2. 반응장치의 흡착평가

대상오염물질이 반응장치 내부에 장착된 촉매에 흡착됨으로 인한 영향을 평가하기 위해 촉매로 유입되는 공기의 온도는 따로 조절되지 않은 실온상태로 유지되었으며, 대상오염물질은 반응장치 내부로 주입된 후 유입구와 유출구에서 채취되어 분석되었다. Table 3에 나타난 바와 같이 유입농도와 유출 농도 차이가 노르말렉산은 4%이었고, 벤젠은 3%이었으므로, 두 대상오염물질 모두가 반응장치 내부 또는 내부에 장착된 촉매 표면의 흡착에 의한 영향을 거의 받지 않는 것으로 평가되었다.

3.3. 오염물질 농도에 따른 제거효율 평가

전이금속 촉매 반응장치의 현장 적용성을 확인하기 위하여 제어(유입)농도에 따른 노르말렉산과 벤젠 제거효율을 평가하였다. 유입농도는 노르말렉산의 경우 300 ppm에서 1,100 ppm 사이에서 벤젠의 경우에는 200 ppm에서 900 ppm 사이에서 선정되었다. Fig. 2는 이들 오염물질들의 유입농도에 따른 제거효율을 나타낸다. 노르말렉산의 경우 유입농도 600 ppm까지는 유입농도가 증가하더라도 제거효율이 거의 일정하게 유지되다가 유입농도 600 ppm과 800 ppm 사이에서는 제거효율이 감소하였고, 이후 유입농도 1,100 ppm 까지 일정하게 유지되었다. 반면에 벤젠의 경우, 경사도는 완만하지만 벤젠의 유

입농도가 증가함에 따라 제어효율이 약간씩 증가하다가 그 이후 유입 농도가 증가함에 따라 제어효율이 약간씩 감소하는 추세를 나타내었다. 벤젠의 경우 특정 유입농도(500 ppm)까지는 유입 농도 증가에 따라 제어효율이 증가하였기 때문에, 이러한 결과는 반응물이 저농도일 때보다는 고농도일수록 촉매표면에서의 산화반응에 의해 발열량이 커지게 되고 이로 인해 촉매표면의 온도가 상승하게 되어 촉매 산화 분해가 더 잘 일어나며, 또한 반응물의 농도가 증가하게 되면 분자들 간의 충돌수도 증가하게 되어 반응속도가 상승하게 되며 이로 인해 오염물질의 촉매 산화 분해가 더 잘 일어난다는 이론과^{22,23)} 일치하지만은 600 ppm 이상의 벤젠과 노르말렉산 유입농도에 대하여는 제어효율이 각각 떨어지는 추세를 내었고, 이러한 결과는 오염물질의 유입농도가 일정 수준을 초과하게 되면 촉매표면에 대한 오염물질들 끼리의 경쟁력이 증대하여 오히려 유입농도가 높을 때 제어효율은 감소될 수 있다는 다른 선행 연구의 결과와 일치한다.²⁰⁾

3.4. 제어시간에 따른 제거효율 평가

Fig. 3은 전이금속 촉매 반응장치의 내부촉매와 대상오염물질간의 반응시간에 따른 노르말렉산과 벤젠의 제거효율을 나타낸다. 노르말렉산은 반응시간 증가에 따라 제거효율도 지속적으로 증가하였다. 이러한 결과는 여러 선행 연구 결과^{22~24)}에서와 마찬가지로 본 실험에서도 반응기 내 오염물질의 체류시간이 길수록 제어효율은 증가하였다, 이러한 결과는 체류시간이 길어질수록 촉매와 오염물질이 접촉할 수 있는 시간이 보다 길어지게 되고 이로 인해 촉매와 오염물질의 접촉빈도 역시 많아지게 되어 촉매와 오염물질의 산화 분해 반응이 더욱 활발히 일어나기 때문인 것으로 해석되고 있다.^{22~24)} 그러나,

Table 2. Calibration results of PID sensor

VOC	PID reading (ppm)	Std gas conc. (ppm)	Error (%)
N-Hexane	185	200	8
Benzene	190	200	5

Table 3. Adsorption effect of catalyst for VOC

VOC	Input conc. (ppm)	Output conc. (ppm)
N-Hexane	1,100	1,055
Benzene	900	876

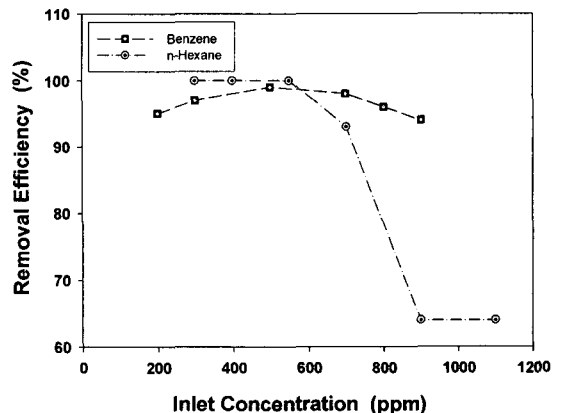


Fig. 2. Destruction efficiencies of n-hexane and benzene according to input concentration.

벤젠의 경우 유입농도가 증가함에 따라 제어효율도 증가하다가 반응시간 50초와 60초에서는 제어효율이 동일하게 나타났다.

3.5. 제어(반응)온도에 따른 제거효율 평가

사업장에서 배출되는 노르말렉산과 벤젠을 제어하기 위하여 열촉매 시스템을 이용할 때, 적용 온도 조건을 평가하기 위하여, 각 물질의 촉매 산화 개시온도 부근인 150℃에서부터 250℃에 이르는 온도범위에 대해서 본 metal mesh형 전이금속 촉매 반응장치를 작동시켰다. 반응온도에 대하여 노르말렉산과 벤젠의 유입농도와 유출농도를 이용하여 계산한 metal mesh 전이금속 촉매 반응장치의 제거효율을 Fig. 4에 제시하였다. 노르말렉산과 벤젠 모두 온도 증가에 따라 제어효율이 증가하다가 노르말렉산은 반응온도

100℃와 110℃에서 제거효율이 유사하게 나타났고, 벤젠은 반응온도 85℃ 이후로 제거효율이 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 제거 효율이 평형 상태에 이르는 반응온도가 오염물질에 따라 다소 차이가 있음을 나타내고 제거효율이 온도에 비례해서 지속적으로 증가하는 것이 아니라 일정 온도 이상에서는 제거효율이 일정하게 유지됨을 의미한다.

열촉매 시스템의 반응 온도에 따른 노르말렉산과 벤젠의 제거효율에 대한 본 연구 결과는 선행 연구 결과^{13,24,25)}에서 여러 VOC에 대해서 보고하고 있는 온도 증가에 따른 분해율의 증가와 일치하는 양상으로 나타났다. 이러한 결과는 촉매와 오염물질간의 반응온도는 촉매 산화 분해율을 결정짓는 중요한 인자로 작용한다는 것을 재확인하고 있다. 반응온도의 증가에 따라 오염물질의 촉매 산화 분해가 증가하는 것은 반응온도가 높아지면 분자들의 운동에너지가 커져 분자들의 충돌수가 증가하게 되며 또한 촉매 반응에 대한 활성화 에너지가 낮아지게 되고 이로 인해 활성화 에너지보다 큰 운동에너지를 가지는 분자수의 상대적인 증가에 의해 반응속도가 빨라지기 때문인 것으로 이해된다.

3.6. 제조 촉매의 표면적에 따른 제거효율 평가

촉매 표면적에 따른 오염물질의 촉매 산화 분해 평가를 위해서 표면적 483 cm²의 Pt/SS 촉매가 장착된 반응장치와 표면적 240 cm²의 Pt/SS 촉매가 장착된 반응장치를 이용하여 다른 두 가지 크기의 표면적을 가진 Pt/SS 촉매가 오염물질의 촉매 산화 분해에 미치는 영향을 평가하였다. Fig. 5는 촉매 표면적에 따른 노르말렉산과 벤젠 유입농도와 유출농도 측정 결과를 이용하여 계산한 제거효율 결과를 나타낸다. 노르말렉산의 경우, 촉매표면적이 240 cm²

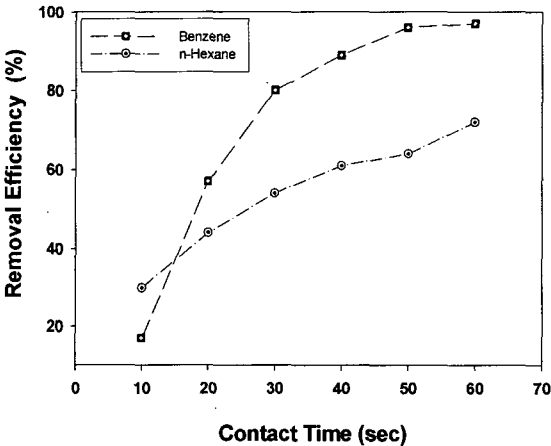


Fig. 3. Destruction efficiencies of n-hexane and benzene according to reaction time.

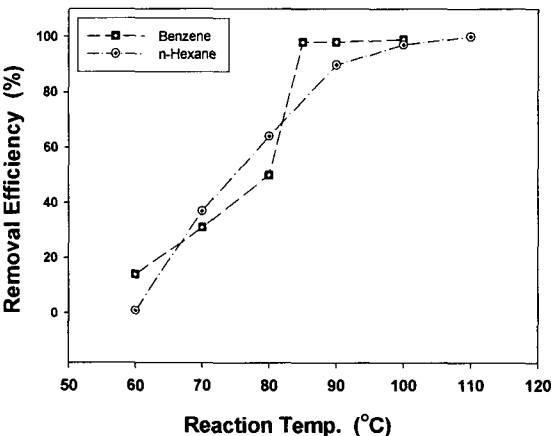


Fig. 4. Destruction efficiencies of n-hexane and benzene according to reaction temperature.

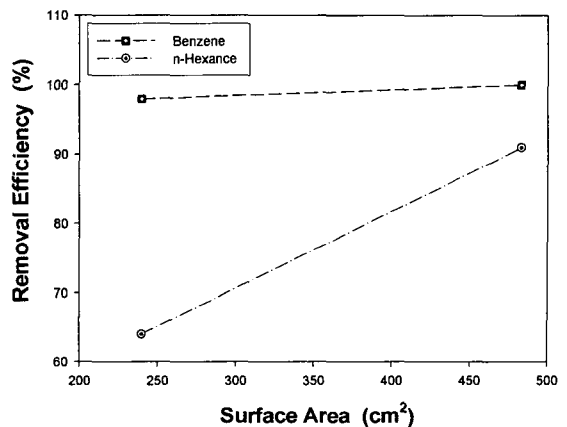


Fig. 5. Destruction efficiencies of n-hexane and benzene according to surface area of catalyst.

에서 483 cm²로 증가함에 따라 노르말렉산 제거효율이 급속히 증가하는 것으로 나타났다. 선행 연구 결과²²⁾에서도 본 실험 결과와 유사하게 촉매 표면적이 클수록 오염물질의 분해율이 증가하는 것으로 나타났으며 이와 같은 결과의 원인은 촉매의 표면적이 커지게 되면 촉매 단위질량당 활성도 향상되며²²⁾, 또한 오염물질이 반응에 참여할 수 있는 표면이 많아지게 되고 활성점의 수 역시 증가하여 촉매와 오염물질의 접촉이 더욱 용이하게 되기 때문에 분해율이 증가한 것으로 이해된다. 그러나, 벤젠의 경우 촉매 표면적이 증가하더라도 제거효율 증가는 크지 않은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 촉매표면적 240 cm² 조건에서 노르말렉산의 제거효율은 낮은데 비해 벤젠의 제거효율은 90% 이상으로서 벤젠은 촉매표면적 240 cm² 조건에서 이미 충분한 제거효율을 가지고 있어서 촉매 표면적을 더 넓히더라도 제거효율에 큰 변화를 나타내지 않은 것으로 판단된다. 따라서, 열촉매 표면적은 열촉매 시스템의 운영 경비와 밀접한 관계가 있고, VOC 제거효율이 오염물질에 따라 다르게 나타나므로 열촉매 시스템의 경제적 운영을 위해서는 사업장에서 제어하고자 하는 오염물질에 따라 적절한 촉매 표면적을 선정하는 과정이 우선되어야 할 것으로 제안된다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 전이금속 촉매인 metal mesh 형 Pt/SS 촉매를 적용하여 많은 국내외 사업장에서 사용하는 유기용제인 노르말렉산과 벤젠을 제어하기 위한 열촉매 시스템 운전조건(오염물질 유입농도, 반응시간, 반응온도, 촉매의 표면적)을 평가하였다. 유입농도에 따른 오염물질(VOC) 제어효율은 유입농도 뿐만 아니라 오염물질 종류에 따라 달라지는 것으로 나타났다. 열촉매 시스템 작동시 반응시간이 길수록 오염물질의 제어효율이 증가는 되지만 지속적으로 증가가 되는 것은 아니라 오염물질에 따라서 적정 반응시간이 달라질 수 있는 것으로 나타났다. 반응온도의 경우, 오염물질 제거 효율이 평형 상태에 이르는 반응온도가 오염물질에 따라 다소 차이가 있고 제거효율이 온도에 비례해서 지속적으로 증가하는 것이 아니라 특정 온도 이상에서는 제거효율이 일정하게 유지될 수 있는 것으로 나타났다. 촉매 표면적이 클수록 오염물질의 제어효율이 증가하기는 하지만, 오염물질의 종류에 따라 증가율은 많은 차이가 있는 것으로 나타났다. 최적 유입농도와 반응온도에서는 노르말렉산과 벤젠의 저온 열촉매 분해 효율이 100% 가까이로 나타났다. 결론적으로 본 연구 결과는 VOC의 전이금속 촉매 분해와 관련하여 주요 네 가지 운전인자 중 반응온도가 가

장 주요한 인자이고 이들 인자들은 오염물질에 따라 다른 제거효율을 나타내었다. 이러한 결과와 관련하여, 본 연구에서는 이들 주요 인자들의 상호작용이 연구되지 않은 연구 한계성이 있기 때문에, 본 연구결과를 현장에 적용하기 전에, 본 연구에서 이용된 VOC의 열촉매 분해에 영향을 주는 주요 인자들의 복합적인 상호영향 관계를 규명할 장래 연구의 필요성을 제안한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 2004-2006년 지역산업기술포발사업 과제(10017410)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- 1) Veulemans, H., E. V. Vlem, H. Janssens, R. Nasschelein and A. Leplat, 1982, Experimental human exposure to n-Hexane, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 49, 251-263.
- 2) Malek, R. F., J. M. Daisey and B. S. Cohen, 1986, The effect of aerosol on estimates of inhalation exposure to airborne styrene, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 47, 524-529.
- 3) McDougal, J. N., G. W. Jepson, H. J. Clewell III, M. L. Gargas and M. E. Andersen, 1990, Dermal absorption of organic chemical vapors in rats and humans, *Fund. Appl. Toxicol.*, 14, 299-308.
- 4) (사) 한국여성노동자회, 1998, 전자업종 여성노동자들의 유기용제 사용과 건강 실태 조사, <http://www.kwwnet.org/data/updata/9870709-0.html>.
- 5) 인터넷 한겨레, 2005, 01.16, 출국 다발성 신경장애 태국 근로자 재입국 추진.
- 6) Karakaya, A., B. Yücesoy, A. Yücel, N. Erdem, Í. Ates, H. U. Sabir and Í. Turgut, 1999, Proliferative response of peripheral blood lymphocytes and lymphocyte subpopulations in n-Hexane, toluene, and methyl ethyl ketone co-exposed workers, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 8, 53-58.
- 7) Andersen, M. E. and J. E. Dennison, 2004, Mechanistic approaches for mixture risk assessments-present capabilities with simple mixtures and future directions, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 16, 1-11.
- 8) U.S. EPA, 1990, Cancer risk from outdoor exposure to air toxics, EPA-450/1-90-004a, pp.

- 19-21.
- 9) Carrieri, M., E. Bonfiglio, M. I. Scapellato, I. Maccà, G. Tranfo, P. Faranda, E. Paci and G. B. Bartolucci, 2006, Comparison of exposure assessment methods in occupational exposure to benzene in gasoline filling-station attendants, *Toxicology Letters*, 162, 146-152.
 - 10) Chang, Y. C. and C. T. Carlisle, 2001, Microwave process for volatile organic compound abatement, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 51, 1628-1641.
 - 11) Henschel, D. B., 1998, Cost analysis of activated carbon versus photocatalytic oxidation for removing organic compounds from indoor air, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 48, 985-994.
 - 12) Dege, P., L. Pinard, P. Magnoux and M. Guisnet, 2001, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): Oxidation of o-xylene over Pd and Pt/HFAU catalysts, *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIC, Chimie/Chem.*, 4, 41-47.
 - 13) O'Malley, A. and B. K. Hodnett, 1999, The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation, *Catal. Tod.*, 54, 31-38.
 - 14) Wang, W., H. B. Zhang, G. D. Lin and J. T. Xiong, 2000, Study of Ag/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ catalysts for complete oxidation of methanol and ethanol at low concentrations, *Appl. Catal. B: Environ.*, 24, 219-232.
 - 15) Centeno, M. A., M. Paulis, M. Montes and J. A. Odriozola, 2002, Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 234, 65-78.
 - 16) Minico, S., S. Scire, C. Crisafulli, R. Maggiore and S. Galvagno, 2000, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, 28, 245-251.
 - 17) Ali, A. H. and F. Zaera, 2002, Kinetic study on the selective catalytic oxidation of 2-propanol to acetone over nickel foils, *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 177, 215-235.
 - 18) Hager, S. and R. Bauer, 1999, Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide, *Chemosphere*, 38, 1549-1559.
 - 19) Saad F. T. C. and A. Koh, 1999, Catalytic destruction of volatile organic compound emissions by platinum based catalyst, *Chemosphere*, 38, 2109-2116.
 - 20) Centeno, M. A., M. Paulis, M. Montes and J. A. Odriozola, 2002, Catalytic combustion of volatile compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis*, 234, 65-78.
 - 21) Tong, J. and Y. Matsumura, 2006, Pure hydrogen production by methane steam reforming with hydrogen-permeable membrane reactor, *Catalysis Today*, 111, 147-152.
 - 22) 김건중, 박성식, 윤조희, 1995, 바나듐 함유 제올라이트 상에서 MIBK의 촉매연소, *한국폐기물학회지*, 12, 513-524.
 - 23) Ordonez, S., L. Bello, H. Sastre, R. Rosal and F. V. Diez, 2002, Kinetics of the deep oxidation of benzene toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on r-alumina catalyst, *Appl. Catal. Environ.*, 38, 139-149.
 - 24) Baldi, M., E. Finocchio, F. Milella and G. Busca, 1997, Catalytic combustion of C₃ hydrocarbons and oxygenates over Mn₃O₄, *Appl. Catal. B: Environ.*, 16, 43-51.
 - 25) Dell, R. M. and F. S. Stone, 1994, The Adsorption of Gases on Nickel Oxides, *Trans. Soc.*, 50, 501-510.