

촉매 처리된 여과재에 의한 PCB 처리특성

김 문 찬*

청주대학교 이공대학 환경조경토목공학부 환경공학전공
(2008. 4. 29. 접수, 2008. 6. 5. 승인)

The removal characteristics of PCB by catalyzed fabric filter

Moon-Chan Kim*

Department of Environmental Engineering, Cheongju University, Naedok-Dong,
Sangdang-Ku, Cheongju, Chungbuk, 360-764, Korea

(Received April 29, 2008; Accepted June 5, 2008)

요 약: PCB (poly chlorinated biphenyl)의 재생성문제를 해결하기 위해 PCB가 재생성되지 않는 220°C 이내의 온도에서 PCB를 90% 이상 효과적으로 분해할 수 있는 저온활성이 우수한 촉매에 대해 연구 하였다. 기존의 백필터에 저온활성이 우수한 PCB 제거용 촉매를 코팅하여 분진 및 PCB를 동시에 제거 가능한 백필터 여과재를 얻고자 하였다. 촉매 반응 후 벤젠고리가 분해되어 PCB가 재생성될 수 없음을 확인하였다. 그리고 spray법에 의한 촉매코팅이 침전법에 의한 코팅보다 효과적이었으며, Pt-Co 촉매를 사용하였을 때가 PCB 제거율이 가장 높았다. 본 연구를 잘 활용한다면 기존의 소각로에서 사용되던 기존 백필터를 촉매 여과재로 교체만 하여도 분진과 PCB를 동시에 효율적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract: In order to solve the reproduction problem of PCB, we carried out poly chlorinated biphenyl (PCB) removal at low temperature (<220°C), which could not take place reproduction of PCB by over 90% on catalyst. We coated catalyst to commercial bag filter for simultaneous removal of PCB and particle. It was found that PCB could be not reproducibile due to it's decomposition of benzene ring. The coating method of spray type was more useful than that of precipitation one. PCB removal conversion was highest on the Pt-Co catalyzed bag filter. The data of this study can be well used in order to remove PCB and particle simultaneously for incinerator process by substituting commercial bag filter to catalyzed bag filter.

Key words : bag filter, PCB, removal catalyst

1. 서 론

리우회담, 도쿄의정서 등으로 이어지는 국제적인 지구환경보호 움직임을 중시해 보면 앞으로 고도화된

환경기술을 확보하지 못하면 경제성장 자체가 불가능해 질 것으로 예측된다. 우리나라는 선진국에 비해 뒤늦게 본격적인 경제성장을 이루는데 성공하였으나, 21세기 국가경쟁력을 결정하는 핵심요소인 에너지기술

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-229-8573 Fax : +82-(0)43-229-8569

E-mail : mckim@cju.ac.kr

Table 1. PCB removal method by using the catalytic decomposition

Item	SCR Catalyst	PCB Catalyst	Research Technology
Merit	Removal of NO _x and PCB simultaneously.	Removal efficiency is high by 90%.	<ul style="list-style-type: none"> ·Removal of partical and PCB simultaneously. ·Removal efficiency is high by 90%. ·PCB decomposition at low temperature. (<220°C)
Demerit	<ul style="list-style-type: none"> ·Low removal efficiency (30~40%) ·reproduction of PCB. ·Decomposition at high temperature. (340°C) 	<ul style="list-style-type: none"> ·Decomposition at high temperature. (>400°C) ·High initial set up cost. ·High energy consumption. 	The degree of difficulty is very high in using technology.

과 환경기술은 선진국의 30-60% 수준에 불과하다. 따라서 지구온난화, 오존층 파괴, 환경호르몬 피해 등에 대한 세계적인 저감요구가 증대함에 따라 고도화된 복합형 환경기술의 개발이 절실하게 요구된다.

산업의 발달에 따라 불가피하게 생성되며, 인체에 가장 악영향을 미치는 대표적인 환경오염물질인 미세 먼지입자, 발암물질인 poly chlorinated biphenyl (PCB) 및 중금속 물질 등은 산업체의 보일러, 자동차, 제철·제강 공정, 시멘트 제조공정, 폐기물 소각공정, 유해물질 처리공정 등의 각종 연소 및 제조공정에서 발생되고 있다. 최근 들어 도시쓰레기 소각시설, 제철제강 공정, 시멘트 제조공정, 석유화학공정 등에서 배출되는 연소가스에는 미세먼지, 중금속물질과 같은 입자상 물질 이외에 PCB로 명명되는 특정유해물질이 가스상으로 동시에 배출되어 이의 제어 필요성이 초미의 관심사로 부각되고 있다.

Poly chlorinated biphenyl (PCB)는 유기성염소화합물이 포함된 물질을 소각할 때 발생하는 것으로 알려져 있으며, 특히 도시쓰레기 소각시설에서 가장 많이 발생한다. 연소시 발생된 PCB는 850°C 이상의 온도에서 2초 이상 체류시키면 완전히 파괴시킬 수 있으나 배기가스가 냉각되는 과정에서 250°C-400°C 사이의 온도 범위에서 파괴된 PCB가 재형성되는 문제가 있으며 300°C 부근에서 재합성이 가장 잘 일어난다고 보고 되고있다.¹ 이러한 문제를 해결하기 위하여 대부분의 소각시설에서는 배기가스를 250°C 이하로 급냉시켜 배출하고 있다. 또한 소각시설에서 발생하는 배기가스에는 가스상의 PCB류와 입자상의 PCB류가 동시에 포함되어 있어, 이를 통합처리 할 수 있는 시설이 필요하다.

현재 소각시설에서 발생하는 대기오염물질을 제거에 가장 많이 사용되는 기술은 반건식 반응설비, 여과 집

진설비, SCR 촉매탑을 조합하여 사용하는 기술이다. 이 기술은 소각로 배출가스에 함유된 산성가스(HCl, SO_x 등)를 슬러리 상태의 석회수 용액을 분사하여 제거하고, 분말 활성탄을 분사하여 PCB를 흡착한^{2,3} 후 백필터에서 포집하여 제거하며, SCR 촉매탑을 이용하여 NO_x를 제거하는 방법이다. 활성탄을 이용한 PCB 제거 방법은 비교적 저렴한 초기시설비와 범용적인 효과 때문에 널리 사용되고 있지만 PCB 제거효율이 낮고, 활성탄을 계속 주입하여야 하므로 유지비가 많이 소요되고, 유지관리가 어려우며, 포집된 PCB를 매립할 경우 2차 토양오염이 발생하는 문제가 있다. 최근에는 기존의 단순 활성탄 분무 후 흡착하는 방식에서 진보된 이중 백필터 공정을 통해 활성탄 활용 효율과 PCB 제거 효율을 크게 개선시킨 사례도 보고되고 있다.

활성탄 흡착법을 이용한 PCB 제거 방법이 가지는 한계를 극복하기 위해 촉매 기술을 이용하여 PCB를 분해하는 촉매 분해 기술들이 개발되고 있다. 대형 소각로 및 최근의 신설 소각로 상당수가 촉매를 이용한 PCB 제거 기술을 적용하고 있는데 주로 일본 및 유럽의 촉매 기술 강국들이 큰 영향력을 보이고 있다. 최근 연구되고 있는 촉매를 이용한 연구 개발 기술의 장단점은 Table 1과 같다.

최근에는 기존의 여과포 집진 방식인 백필터 시스템에 사용되고 있는 백필터에 촉매를 코팅하여 추가적인 시설을 설치하지 않고도 높은 PCB와 분진 제거 효율을 얻기 위한 노력들이 나타나고 있다. 일본 Ebara사에서는 바나듐을 주촉매로 하는 백필터형 PCB 제거 시스템을 개발하였고, 네덜란드와 독일의 여러 회사에서도 PCB가 재생성 되지 않는 250°C 이하의 온도에서 반응하는 촉매개발을 위해 박차를 가하고 있다.

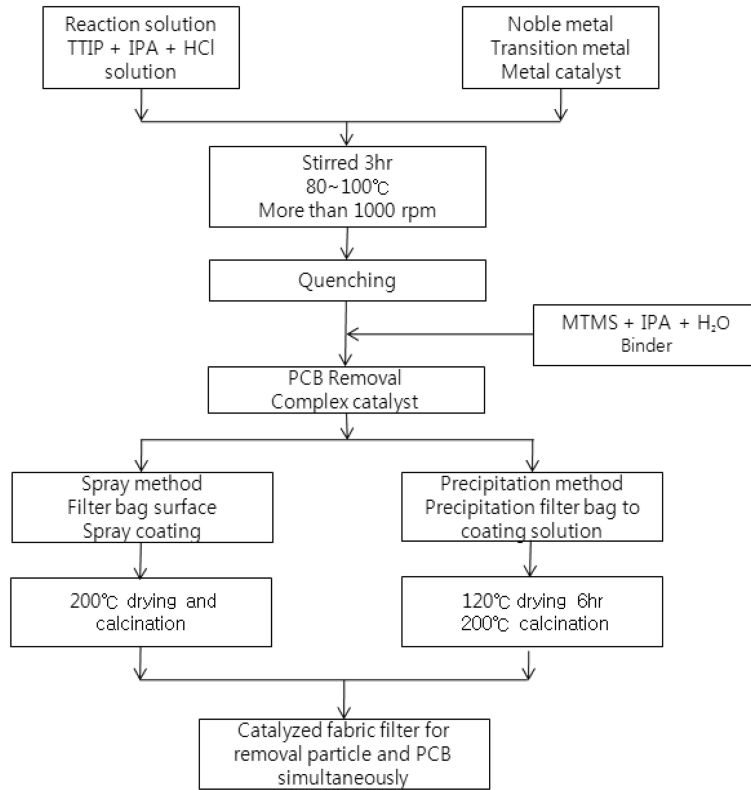


Fig. 1. The flow diagram of the preparation method of catalyzed filter.

한국산업기술평가원의 2002년 ‘환경산업부문 산업 분석’에서도 고기능성 표면 여과용 집진 필터에 PCB 산화 촉매를 코팅하는 형태를 취하여 분진과 PCB를 동시에 처리하는 시스템이 가장 효과적인 것으로 주목하고 있다. 핵심적인 문제는 다음의 두가지로 요약될 수 있다. 첫째는 PCB가 재생성 되지 않는 250°C 이하의 저온에서 PCB를 효과적으로 제거할 수 있는 고효율의 촉매를 개발하는 것이다. 둘째는 이것을 백필터 시스템화하여 일반 산업 현장에 적용했을 때 경제적으로 사용가능한 내구성과 경제성을 가지도록 하는 것이다.

본 연구에서는 기존에 이원화되어 처리되고 있던 분진처리장치와 PCB 처리 장치를 통합하여 기존에 분진 처리를 위해 사용되고 있는 고온여과재에 PCB를 분해할 수 있는 촉매를 코팅함으로써 분진과 PCB를 동시에 제거할 수 있는 촉매 여과재를 제조하고 특성화하여 기존의 백필터 성능에 PCB 제거 성능을 추가하고자 하였다. 특히, PCB의 재생성 문제를 해결하기 위해 PCB가 재생성되지 않는 220°C 내외의 온도에서 PCB를 효과적으로 분해할 수 있는 저온활성

이 우수한 촉매에 대하여 연구하였으며, 이들 촉매를 특성화하여 PCB처리 분야의 기초 자료로 제공하고자 하였다.

2. 실험

실제 소각로나 배출원에서 배출되는 PCB는 매우 적은양이 배출되며 이것을 분석하기 위하여서는 포집에서부터 분석까지 국제 규격을 따라야 하며, 특히 분해능이 우수한 분석 장비를 사용하여야 하는데, 일반적으로 gas chromatography-MSD를 사용하고 있다.^{5,6} 본 실험에서는 반응물로 PCB의 일종인 dichlorobenzene을 사용하였다. 실제 배출가스의 조성과 같은 극미량의 반응물을 인위적으로 만들기가 어려우며, 또한 본 실험에서는 촉매의 PCB 분해성능을 분석하고자 하는것이 주목적이므로 반응물을 50 ppm으로 주입하였다. 처리효율은 주입된 반응물과 촉매처리된 여과재를 통과하여 나오는 생성물을 GC-MSD로 분석하여 전환율을 측정하였다.

촉매 처리된 여과재를 만들기 위하여 촉매용액을

제조하여야 하는데, 이를 위하여 titanium tetra isopropoxide (TTIP)와 isopropyl alcohol (IPA)와 염산을 10:1:1의 비율로 혼합하여 반응용액(TTIP+IPA+HCl) solution을 만들고, 여기에 귀금속으로 hexachloroplatinic acid 1 wt%와, 전이금속으로 cobalt nitrate, nickel nitrate, ammonium tungstate등을 TTIP 대비 0.5 wt%가 되도록 혼합하여, 80°C~100°C, 1000 rpm 이상에서 3시간 이상 교반하여 복합촉매를 제조한후, 상온으로 냉각한 다음 Binder로서 유무기 바인더를 사용하였으며 methyltrimethoxysilane (MTMS)에 isopropyl alcohol (IPA)과 H₂O를 1:10:5로 혼합한 (MTMS+IPA+H₂O) 용액을 상기 촉매용액과 혼합하여 PCB제거용 복합 촉매 코팅액을 만들었다. 이렇게 만들어진 복합촉매 코팅액을 사용하여 spray법(여과재 표면 spray coating)과 함침법(여과재를 코팅액에 함침)을 사용하여, spray법은 200°C의 조건에서 건조 및 소성하고, 여과재를 코팅액에 함침한 경우에는 120°C에서 6시간 이상 건조한 후 200°C에서 소성하여 PCB 제거가 가능한 촉매여과재를 만들어 실험하였다.⁷ 사용된 여과재는 polytetrafluoroethylene (PTFE) 재질의 Nomax를 사용하였으며, 촉매 제조 방법은 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매코팅 방법에 의한 촉매여과재 성능

Fig. 3, 4는 촉매코팅의 방법을 달리하여 N (Pt-Ni-W), G (Pt-W), G (Pt-Co), P (Pt-Ni), T (Pt-Co-W)를 이용하여 실험을 하였으며, 그 결과 precipitation 방법에 의한 촉매 여과재 제조방식보다 spray coating에 의한 촉매 여과재 제조방식이 더 높은 전환율을 나타내었다. 이것은 Table 3에서 보는것과 같이 여과재 표면에 spray 방법에 의해 코팅한 것이 묻힘현상이 없고 고른 표면코팅 상태를 나타낸 것과 일치된 결과를 나타냈으며, 표면에 촉매 활성금속이 고르게 분포되어 dichlorobenzene 분해효율이 더 높은 것으로 판단된다. 한편 사용된 복합촉매들중 Pt와 Co를 사용한 G (Pt-Co) 촉매가 가장 높은 dichlorobenzene 제거 성능을 나타내었다.

3.2. 생성물 분석

Table 2을 조건으로 GC-MSD를 이용하여 분석하였다.⁸ Fig. 4과 같은 과정으로 PCB가 분해가 될 것으로 예상되며, dichlorobenzene을 촉매상에서 분해했을 때,

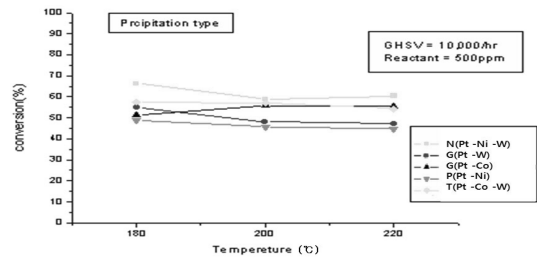


Fig. 2. The conversion of PCB_s on the catalyzed filter with precipitation method.

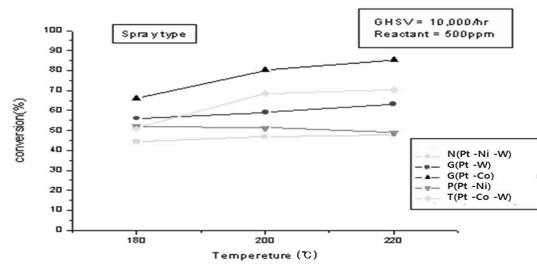


Fig. 3. The conversion of PCB_s on the catalyzed filter with spray method.

Fig. 4과 같이 dichlorobenzene의 생성물 분포를 보면, Cl기만 떨어져 나간 후 생성되는 벤젠이나 사이클로헥산이 검출되지 않고 벤젠고리가 완전히 분해된 Butanoic acid (C₄H₈O₂), Hexan-2,4-dione (C₆H₁₀O₂), 2,5-hexanedione (C₆H₁₀O₂), Trimethylaldehyde (C₅H₁₀O), 2-butene (C₅H₁₀O)가 검출되는 것으로 보아 반응 후 PCB의 재생성은 일어나지 않을 것으로 판단되며, 약 220°C에서 대부분 분해되는 것을 알 수 있다.

따라서, 본 반응에서처럼 벤젠고리가 분해된 상태의 선형 탄화수소 생성물로부터 다시 PCB가 재생성 되려면 벤젠고리를 형성해야 되는데, 그러기 위해서는 외부에서 에너지를 더 가하거나 reforming 반응이 일어나야 하므로, 220°C 이하의 소각로 배출가스 조건에서는 Cl기만 떨어져 나갔다가 다시 벤젠고리

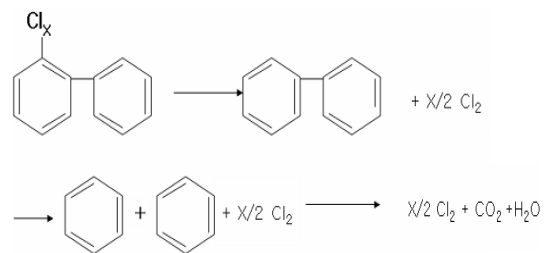


Fig. 4. The catalytic decomposition mechanism of PCB.

Table 2. The specification and condition of gas analysis

GC/MSD Type	GC : HP 6890N MS : HP 5973N
Ionization	EI mode
Monitoring method	SCAN (Low Mass : 50, High Mass : 500)
Column	DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Temperature program	70°C(4 min)→300°C(10°C/min, 5 min)
Injection	Volume : 5 μL Inlet : 280°C
Carrier Gas	Helium 1.2 mL/min
Detection Limitation	10 ppt
Retention Time	32.5 min

에 붙는 PCB 재생성 현상은 나타나지 않을 것으로 확인되었다.

3.3. XPS (X-ray Photospectroscopy)과 TEM (Transmittance Electron Microscopy)분석

사용된 Pt 금속의 반응전후의 산화상태를 확인하기 위하여 XPS 분석을 하였으며, Fig. 6을 보면 XPS data에서 $Pt^{2+}(4f_{7/2})$ 과 $Pt^{4+}(4f_{5/2})$ 레도의 특성 peak가 71.7 eV와 74.3 eV에서 나타났으며, aging 후 Pt는 0.1~0.2 eV 정도 negative shift한 것으로 보아 Pt의 산화 상태가 초기의 fresh 상태보다 반응후 metallic 상으로 변한 것으로 판단된다. Fig. 7의 TEM image에서는 여과재 표면에 촉매 입자의 크기가 3-5 nm 정도로 매우 작고 균일하게 분포된 것을 알 수 있는데 이는 촉매가 여과재 표면에 나노 스케일로 고르게 분산됨으로써 PCB의 제거 성능을 향상시킨 것으로 판단된다.

3.4. SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석

SEM 분석을 통하여 코팅방법에 따른 촉매구성원소의 분포 및 형태를 파악하고자 하였다. Table 3를 보면 Nomax에 Pt와 Co를 코팅했을 때 코팅방법에 따른 분포형태를 나타내었다. 아무것도 코팅되어 있지 않은 표면은 배율이 50 μm 일 때 매끈한 표면을 보임을 알

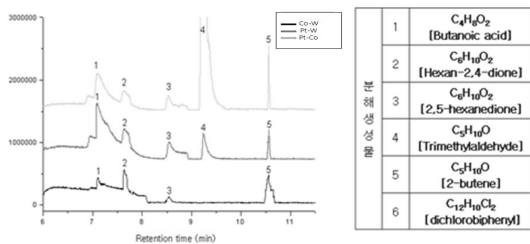


Fig. 5. The chromatography of GC-MSD analysis.

수 있으며, 여기에 precipitation법으로 코팅했을 때 표면이 균일하게 코팅되지 못하고 두껍게 부분적으로 묻쳐 있으며 각질처럼 쉽게 떨어져 나갈수 있는 상태로 보여지며, 상대적으로 spray법으로 코팅하였을 경우에는 균일한 코팅이 이루어졌음을 보여주었다. 그 결과 precipitation법보다 spray법으로 코팅하였을 경우에 묻침현상이 없고 더 고른 상태로 촉매가 분포되어 있음을 확인할수 있었다.

이것은 Fig. 2, 3의 성능 자료와 함께 비교할수 있

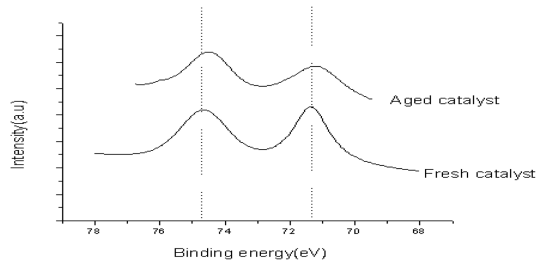


Fig. 6. The XPS peaks of Pt on the catalyzed filter.

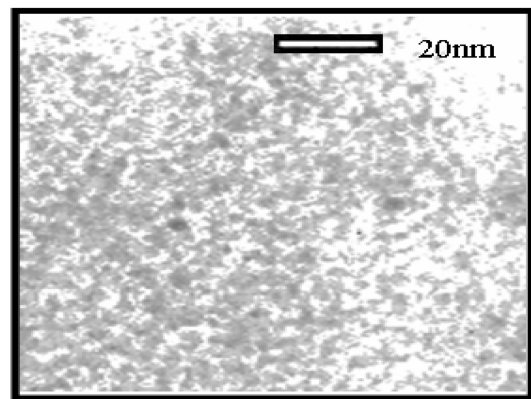
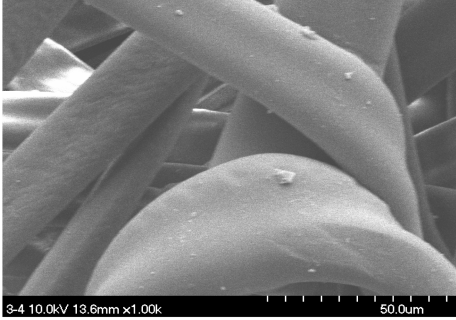
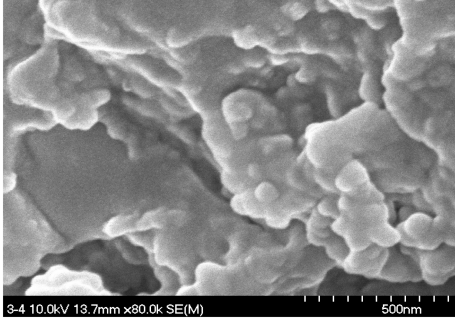
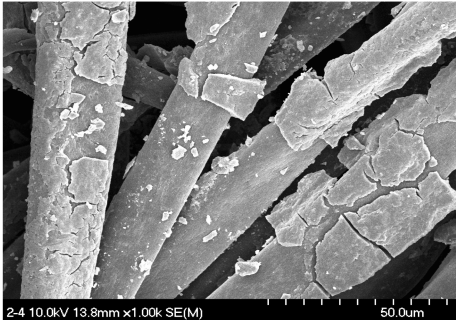
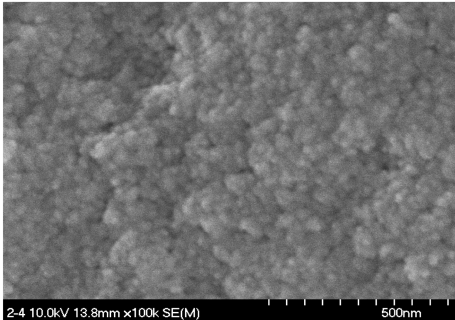
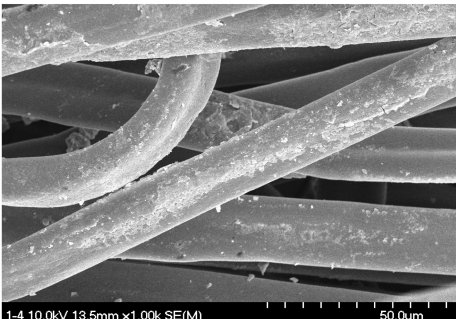
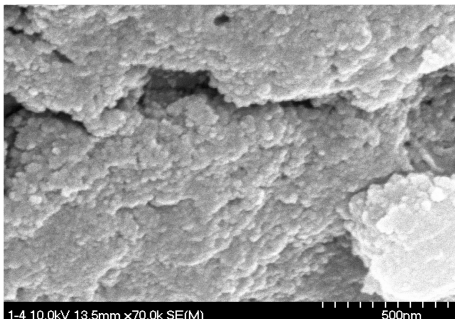


Fig. 7. The TEM image of catalyzed filter.

Table 3. The SEM image of catalyzed filter.

		Nomax(Pt-Co)	
		50.0 μ m	500 nm
None			
Precipitation			
Spray			

는데, 고른 분산형태를 보인 spray 코팅방법에서의 dichlorobenzene의 전환율이 더 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

PCB의 재생성 문제를 해결하기 위해 PCB가 재생성되지 않는 220°C 내외의 온도에서 PCB를 효과적으로 분해할 수 있는 저온활성이 우수한 촉매의 특성에

대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Dichlorobenzene를 분해 후 dichlorobenzene의 생성물 분포를 보면, Cl기만 떨어져 나간 후 생성되는 벤젠이나 사이클로 헥산 등이 검출되지 않고 벤젠고리가 완전히 분해된 형태로 검출되는 것으로 보아 PCB의 재생성이 일어나지 않고 220°C에서 90% 이상 분해되었음을 알 수 있었다.

2) 여과재 표면에 촉매의 입자의 크기가 5 nm 이하로 매우 작고 균일하게 분포되어 여과재 표면에 고르

게 분산됨으로써 PCB의 제거성능이 향상되었음을 알 수 있었다.

3) Precipitation법보다는 spray법으로 코팅하였을 경우 뭉침현상이 없고 더 고른 분포형태를 나타내었으며, 촉매코팅 방법에 의한 촉매 여과재 성능 실험을 보면, spray코팅에 의한 촉매 여과재 제조방식이 효과적으로 나타났으며, 특히 Pt-Co 촉매가 코팅된 촉매 여과재가 가장 높은 PCB 제거성능을 나타내었다.

감사의 글

이 논문 및 저서는 2007학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었습니다.

참고문헌

1. Masaki Takaoka, Yifei Sun, Nobuo Takeda, Tadao

Matsumoto and Kazuyuki Oshita, *Science Direct Chemosphere* October, 183-189(2006).

2. 신창섭, 김기환, 원정렬, *한국대기환경학회지*, **17**(1), 67-74(2001).
 3. A. L. Alford-Stevens, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1194 (1986).
 4. ASTM D3304-77, "Analysis of Environmental Materials for PCBs."(1983).
 5. 신선경, 정영희, 김삼권, 장성기, 이재인, 이원석, 이준배, 이동훈, *Anal. Sci. & Tech.*, **12**(1), 61-67(1999).
 6. R. B. Westerberg, *J. Chromatogr.*, **284**, 477(1984).
 7. 김문찬, 다이옥신 제거용 복합촉매 및 그 제조방법, KP 10-0703630.
 8. 신선경, 장성기, *Anal. Sci. & Tech.*, **12**(3), 27-46 (1999).