광촉매/흡착 복합방식을 이용한 VOC처리특성

박영성*· 최욱 · 김영주· 권순명· 최선미· 김주평[1]
대전대학교 환경공학과 ; [1]나노케미칼(주)
(yspark@dju.ac.kr*)

Characteristics of VOC Removal Using Combined Method Applying Photocatalyst and Adsorption Technology

Yeong-Seong Park*, Ook Choi, Young-Ju Kim, Sun-Myung Kwun, Sun-Mi Choi, Joo-Pyung Kim[1]
Department of Environment Engineering, Daejeon University, [1]Nano Chemical Inc.
(yspark@dju.ac.kr*)

1. 서 론

본 연구는 광촉매분해와 흡착기술을 복합(hybrid)시켜 VOC제거효율이 높고, 현장응용성이 큰 VOC처리기술을 개발하는 것이다. TiO_2 광촉매에 의한 VOC 산화(분해)기능과 흡착제(활성탄, 활성탄소섬유등)의 VOC흡착제거기능을 조합시킴으로써 두가지 기능의 시너지효과를 얻을 수 있는 기술이다.

여러가지 기법으로 광촉매분해와 흡착의 hybrid방식을 적용하고, 다양한 파라메타를 적용한 VOC처리실험을 통해 VOC 제거성능을 종합적으로 평가함으로써 산업체 공정배출 및 실내공기정화에 응용가능한 저비용 고효율의 VOC처리기술을 개발하고자 한다.

2. 실 험

1) 촉매제조

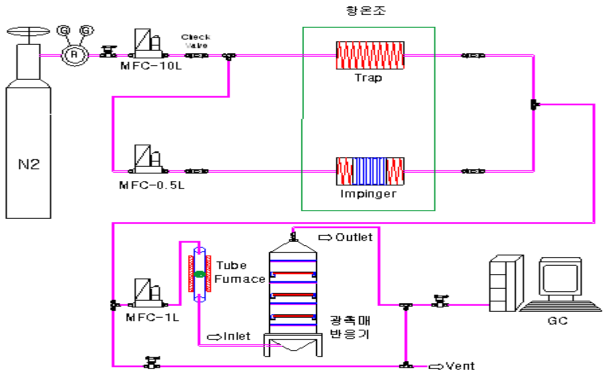
VOCs(benzene) 연소실험에 사용된 시료는 TiO_2와 활성탄, 시멘트를 배합한 후 초기습식함침법(incipient wetness impregnation method)으로 복합물(composite)을 제조하였으며,1시간동안 magnetic stirrer를 이용하여 충분히 교반시키고, 상온에서 5시간, 110℃에서 15시간 이상 건조시킨다. 마지막으로 500℃에서 5시간 동안 air condition 하에서 소성시켜 제조하였다.

2) 실험장치

실험장치는 Fig. 1에 표시된 바와 같이 크게 VOCs(벤젠) 생성장치(water bath)와 광촉매 반응기(Photocatalyst reactor) 그리고 검출장치(gas chroma- tography, GC)로 구성되어 있다. VOC(벤젠) 생성장치에는 필요농도의 벤젠(Junsei Chemical Co. Ltd.)의 공급과 VOC 산화반응시 필요한 공기를 공급하기 위해 air compressor를 설치하였고 실험중 수분의 영향을 제거하기 위해 유입공기가 dryer를 거치게 하였으며, 농도와 반응기의 유입유량을 조절하기 위해 mass flow controller를 설치하였다. 이때 용량이 각각 다른 3개의 mass flow comtroller를 사용하여 농도와 유속의 변화를 조절하였고, 균일한 온도를 유지하기 위해 water bath를 설치하였다.

Fig. 1. Schematic diagrams of VOC oxidation reaction system

광촉매 반응장치는 탈착, 부착이 가능한 광촉매 반응기와 UV controller, UV lamp로 구성되어 있다. 검출장치에 반응 전·후의 시료농도측정을 위해 GC분석기(Donam, DS6200)를 설치하여 FID(불꽃 이온화검출기, flame ionization detecter)로 연속적으로 분석하였다.



3) 실험방법

검출장치(GC)를 이용하여 반응기로 유입된 벤젠의 농도를 주기적으로 측정하여 안정된 조건이 유지되도록 하고, 실험이 진행되는 동안 시료가스가 이동하는 반응기 및 관속에 벤젠이 농축되지 않도록 주의하였다. 반응기의 조업이 정상상태에 도달 후, on-line으로 설치된 검출장치(GC)를 이용하여 시료가스농도를 각 온도조건마다 4~5회 측정한 다음 이를 평균하여 VOC의 전환율(제거율)을 산출하였다.

광촉매 실험은 25℃에서 벤젠을 발생시킨 후 초기농도를 측정하고 광촉매 반응기를 통과시킨 후 벤젠의 농도를 검출장치(GC)를 이용하여 측정하였다. 벤젠의 초기농도는 1000~3000ppm 범위로 실험하였고, 반응기로의 가스유입유량은 50~100 ㎖/min, 광촉매 반응기에는 순수한 TiO_2와 광촉매(TiO_2)/활성탄 복합소재를 각각 14~24g을 충진시킨 후 UV빛을 조사하여 매 시간마다 3~4회 측정한 다음 이를 평균하여 VOC 전환율을 산출하였다.

Table. 1 Experimental condition of VOC photocatalyst reaction

Parameter	Experimental condition
Photocatalyst reactor volume(ℓ)	15.6 ~ 24.0
Photocatalyst weight(g)	14 ~ 24
Air flow rate(ℓ/min)	3
Flow rate(㎖/min)	50-100
Reactant concentration(ppm)	Benzene 1000 ~ 3000

3. 결과 및 고찰

1) 비표면적 특성(BET)

시료	BET surface area (㎡/g)
시멘트	54.2
TiO2	116.7
TiO2/활성탄/시멘트 (45:45:10)	452.6

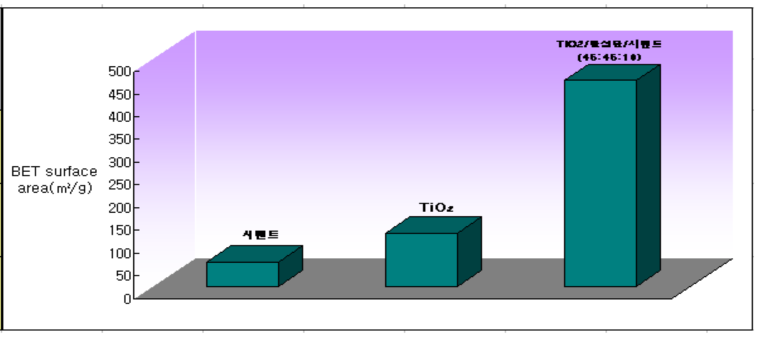
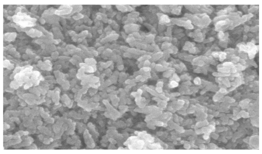
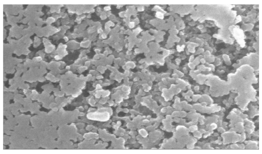
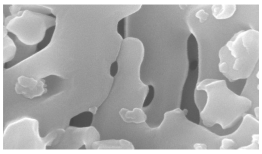
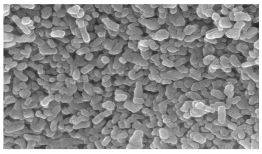


Fig. 2. BET surface area of various samples

2) 전자현미경 분석(SEM)

(a)TiO_2 x100,000 (b)활성탄 x100,000 (c)하이알루미나시멘트 x100,000 (d)복합물 x100,000

Fig. 3. SEM analyses of various samples

3) TiO_2광촉매에 의한 VOC 제거율

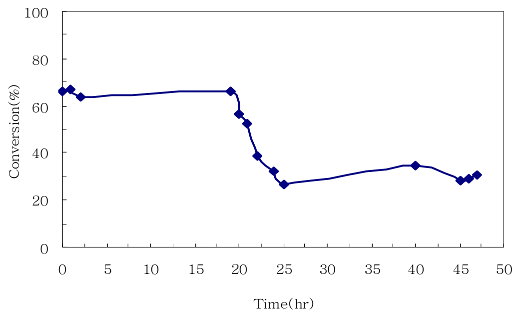


Fig. 4.The conversion as a function of operating time

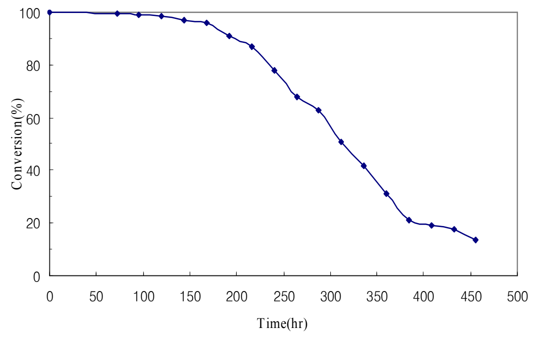
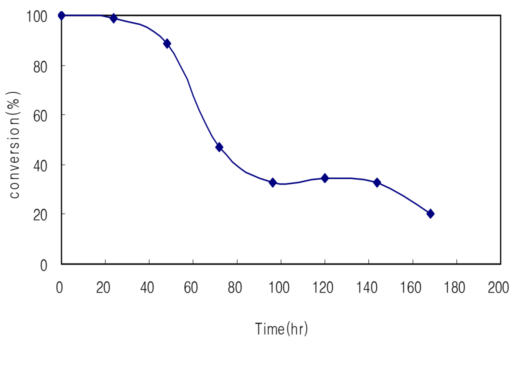


Fig.5.The VOC conversion as a function of operating time

Fig. 4는 순수한 TiO_2광촉매 24g을 반응기충전하고 VOC제거실험을 실시한 경우의 VOC 제거율을 나타낸 것이다. VOC의 초기농도 값은 1,700ppm으로 적용하였고 TiO_2는 흡착과 광촉매 두 가지 기능이 동시에 작용하여 VOC가 제거된다. 실험 초기에는 흡착과 광촉매기능에 의해 VOC가 제거되지만 시간이 지날수록 흡착이 포화되면서 순수한 광촉매기능에 의해서만 VOC제거가 이뤄진다. 그래프 상에서 초기 VOC 전환율은 약 65%를 보였다. 약 25시간 까지는 TiO_2의 흡착기능과 광촉매기능 의해서 VOC가 제거되는 것으로 나타났으며, 그 이후는 흡착기능이 포화되고 순수한 광촉매의 분해기능만 일어나는 것으로 나타났다. 이때 순수한 광촉매반응에 의한 VOC 전환율은 약 20%로 나타났다.

Fig. 5는 광촉매/흡착 복합소재 24g을 반응기에 충전한 경우의 VOC 제거율을 나타낸 것이다. VOC 초기농도 값은 1,110 ppm으로 적용하였고, 매일 일정시간 간격으로 5회 측정한 농도값을 평균내어 VOC 제거율을 산정하였다. 제조한 광촉매/흡착 복합소재는 약 90시간까지 100%의 제거율을 나타내다가 서서히 제거율이 감소되면서 약 180시간 이후에는 좀 더 빠른 속도로 제거율이 감소되는 것으로 나타났다. 순수한 광촉매기능에 의한 VOC 제거율 13%정도로 나타났다.



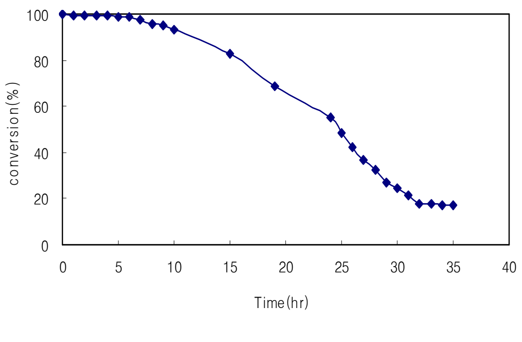


Fig.6.The VOC conversion as a function of operating time

Fig.7.The VOC conversion as a function of operating time

Fig. 6은 광촉매/흡착 복합소재 14g을 반응기에 충전한 경우의 VOC 제거율을 나타낸 것이다. VOC 초기농도 값은 1,110 ppm으로 적용하였다. 제조한 광촉매/흡착 복합소재는 약 15시간까지 100%의 제거율을 나타내다가 그 이후 서서히 제거율이 감소되면서 약 40시간 이후에는 좀더 빠른 속도로 제거율이 감소되는 것으로 나타났다. 이는 흡착이 포화되면서 제거기능이 줄어들기 때문이며, 흡착이 포화된 후 순수한 광촉매기능에 의한 VOC 제거율은 약 14.4% 정도로 나타났다.

Fig. 7은 광촉매/흡착 복합소재 14g을 반응기에 충전한 경우의 VOC 제거율을 나타낸 것이다. 광촉매 60%, 활성탄 30%, 하이알루미나 시멘트 10%를 배합하여 제조한 복합물이며 VOC 초기농도 값은 2,870 ppm으로 적용하였다. 제조한 광촉매/흡착 복합소재는 약 5시간까지 100%의 제거율을 나타내다가 그 이후 서서히 제거율이 감소되는 것으로 나타났다. 이는 흡착이 포화되면서 제거기능이 줄어들기 때문이며, 흡착이 포화된 후 순수한 광촉매기능에 의한 VOC 제거율은 약 17.2% 정도로 나타났다.

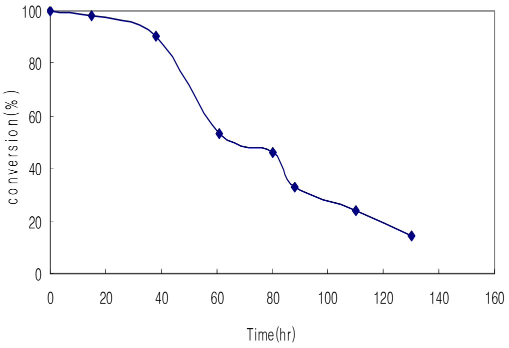


Fig.8.The VOC conversion as a function of operating time

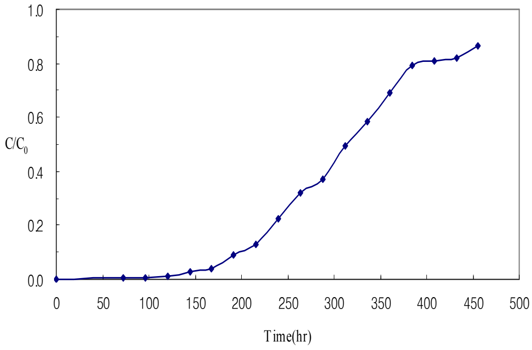


Fig.9.Breakthrough curve of VOC treatment in TiO$_2$는/AC composit

Fig. 8은 광촉매/ACF 복합소재 14g을 반응기에 충전한 경우의 VOC 제거율을 나타낸 것이다. 광촉매 45%, 활성탄소섬유(ACF) 45%, 하이알루미나 시멘트 10%를 배합하여 제조한 복합물이며 VOC 초기농도 값은 1,600ppm으로 적용하였다. 제조한 광촉매/흡착 복합소재는 약 20시간까지 100%의 제거율을 나타내다가 그 이후 서서히 제거율이 감소되면서 약 40시간 이후에는 좀더 빠른 속도로 제거율이 감소되는 것으로 나타났다. 이는 흡착이 포화되면서 제거기능이 줄어들기 때문이며, 흡착이 포화된 후 순수한 광촉매기능에 의한 VOC 제거율은 약 18% 정도로 나타났다.

Fig. 9는 광촉매/흡착 복합소재 적용시 벤젠의 유입농도(C_O)와 유출농도(C)의 비로 표시되는 파과곡선을 나타낸 것이다. 흡착의 관점에서 반응기 조업후 약 200시간 경과후 파과점(break point)에 도달함을 알 수 있다.

4. 참 고 문 헌

1) 양원호, 김문현 "기상 TCE 제거반응용 CrOx/TiO$_2$계 복합 산화물 촉매 디자인“ 대한환경공학회지·논문·pp. 368~375. (2006)

2) 김창수, 박옥현 “광촉매 코팅직물을 이용한 톨루엔 처리에 관한 실험적 연구” 대한환경공학회지·논문·pp. 139~145.(2004)

3) 정기원, 이승범, 홍인권 “ UV/TiO$_2$ 광촉매 공정을 이용한 BTX의 분해 특성” J. Korean Ind. Eng. chem. Vol. 13, NO. 6, October(2002)