

광촉매를 이용한 휘발성유기화합물의 처리장치

(A Photocatalytic Treatment equipment of Volatile Organic Compounds)

연구기관:(주)봉신 환경연구소
위탁연구기관:성균관대학교 화학과, 요업기술원
참여기업:(주)봉신

유재홍, 김태관, 유진승, 김광, 김혜경, 박윤창, 이승호

기술개발요약

여러 환경정화 방법들 중 광촉매를 이용한 처리기술들이 관심을 모으고 있다. 광에 의해 활성을 갖는 여러 촉매들 가운데 이산화티타늄(TiO_2)을 중심으로 한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 본 연구는 TiO_2 를 개질화하여 광활성이 우수한 광촉매를 개발하고 이를 이용한 VOC 처리를 목적으로 하고 있다. VOC 중 할로겐화(halogenated)된 것들의 처리는 매우 어려우며 현재의 소각방식은 효과적으로 처리되고 있지 않다. 광촉매의 우수한 산화력을 이용한 이러한 난분해성 VOC들을 효과적으로 처리하기 위한 장치를 개발하고, 개발된 장치를 실험실 규모에서 검증한 후 실제 현장에 적용하여 실용화를 추진한다.

1. 서론

1.1 개요

고도의 산업구조의 발달로 인간의 물질문명은 급속히 증가한 반면에 이에 대응되는 자연환경의 손실이 날로 증가하여 심각한 수준에 이르렀다. 이러한 환경저해 요인은 지구자체의 생존권을 위협하고 있으며 자정작용의 한계를 넘어서는 것이다. 따라서 자연환경을 유지하고 개선하기 위한 제도적

고 정책적인 규제가 강화되고 있다.

오염물 처리에 있어 가능한 2차 오염원이 최소가 되고 에너지가 적게드는 여러 가지의 처리기술들이 소개되고 있으며 이들 중 미생물을 이용한 처리와 광을 이용한 처리방법들이 관심을 모으고 있다. 이 두 가지 방법은 모두 자연계에서 일어나는 자정 작용이라는 측면에서 매우 긍정적인 처리 방법으로 주목받고 있다. 미생물 처리방식은 가장 안정하고 효과가 있는 것으로 알려지고 있으나 처리해야되는 오염원의 농도가 높으면 미생물처리 만으로는 부족하기 때문에 강력한 화학

적 처리방법이 요구되었다. 이러한 기대에 적합한 화학적인 처리방법 중 광을 이용한 처리기술이 여러 가지 개발되었으며 그 중 TiO₂를 이용한 방법이 매우 우수한 것으로 알려지고 있다.

미국, 유럽, 일본의 선진국에서는 이미 TiO₂를 이용한 에너지 축적과 처리에 관련된 기술을 개발하여 실용화하기 시작하고 있으며 일부는 상품화에 이르렀다. 국내의 경우에는 90년대 중반부터 개발되기 시작하였으며 아직 기술 수준이 선진국에 비해 초보적인 단계라고 할 수 있다.

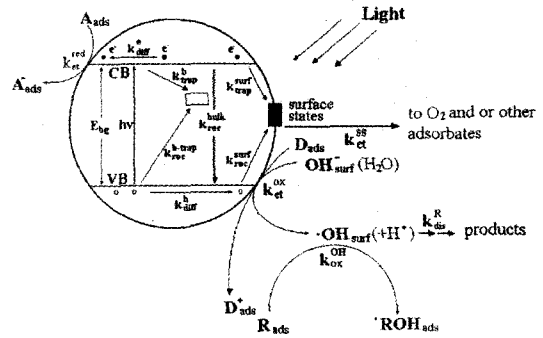


그림 1. 광이 조사된 반도체 입자의 표면과 내부에서 일어나는 여러 종류의 광 물리·화학, 산화·환원 메커니즘

1.2 광촉매 메커니즘

촉매에 band gap과 같거나 그 이상의 빛 에너지를 조사하면 가전자대(valence band; VB)에서 전도대(conduction band; CB)로의 전자여기(electron exciting)가 일어나고 VB에서는 정공(hole: h⁺ vb)이 생성되고 CB에서는 여기 전자(e_{cb})가 남게 된다.

VB의 정공은 강력한 산화력(표 1)을 갖고 있으며, 여기전자는 환원력을 갖고 있다. 이 두 가지의 charge carrier pair(h⁺ vb - e_{cb})는 촉매 표면에 흡착된 유기물들을 산화-환원을 통해 분해한다(그림 1).

표 1. 여러 산화제의 표준 환원전위.

Species	Standard Reduction Potential vs Normal Hydrogen Electrode(volt)
hydrated electrons	-2.90
hydroxide radical ·OH	2.80
superoxide radical O ₂ ⁻	-0.33
ozone O ₃	2.07
hydrogen peroxide H ₂ O ₂	1.78
TiO ₂ : e ⁻ in conduction band	-0.50
hole ⁺ in valence band	2.70

1.3 처리대상 휘발성 유기화합물

대기환경보전법 제28조 2항에 고시된 48종의 VOC 가운데 본 연구에 대상 VOC는 BTX 인benzene(C₆H₆), halogenated hydrocarbon인 methylenechloride(CH₂Cl₂), chloroform(CHCl₃), trichloroethylene(C₂HCl₃), tetrachloroethylene(C₂Cl₄) 등 5종을 처리 대상으로 하고 있다.

Halogenated된 VOC들은 소각으로는 처리하기가 어렵고 기존의 촉매를 이용한 산화법은 염소(Cl⁻)이온이 촉매의 독으로 작용하여 촉매의 성능을 저하시킨다. 이러한 VOC를 광촉매가 적용된 처리장치를 개발하여 산업현장에 실용화 하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 연구개발 추진체계

본 연구는 주관기관인 (주)봉신 환경연구소를 주축으로 성균관대학교 박윤창교수팀과 요업기술원 이승호박사팀을 위탁 연구기관으로 참여하여 다음과 같은 연구추진체계를 갖추어 연구개발을 수행하고 있다.

G-7 환성기술

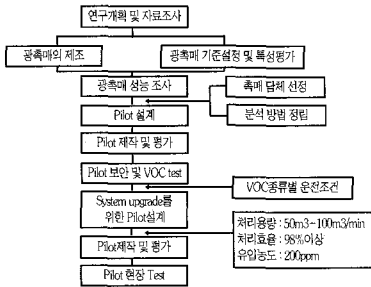


그림 2. 연구개발 추진계통도

(Forced Draft Fan)	2.먼지 제거 3.VOC를 흡착조에 유입	1차년도: 10m ³ /min (70 ppm) 2차년도: 30m ³ /min (80 ppm) 3차년도: 50m ³ /min (100 ppm)
흡착조 (Absorption Tank)	1.VOC를 흡착 2.VOC의 농축 3.VOC가 제거된 공기 배출	배출공기는 환경기준치이내의 농도로 유지
이송조 (Carrier)	1.VOC가 흡착된 흡착제의 광반응조로 이송 2.VOC가 탈착된 흡착제의 흡착조로의 이송	흡·탈착된 VOC의 순환적인 이송
광반응조 (Photo Reactor)	1.흡착제의 VOC의 탈착 2.탈착된 VOC의 처리	1.광촉매를 담지한 담체 2.할로겐화된 VOC와 방향족 VOC의 처리 3.처리효율: 98% 이상

2.2 연구개발 Pilot 장비

Pilot 장치는 blower, 흡착조, 이송조 그리고 광반응조의 4부분으로 구성되어 있다(표 2).

Pilot 장치의 운전 조건은 처리하고자 하는 VOC에 따라 공기의 유입량, 광반응기의 반응시간과 흡착제의 이송시간 등 Pilot를 이용하여 실제 현장에 적용되는 VOC의 효과적인 처리를 목적으로 하고 있다. 이러한 개념으로 계획된 Pilot 장비의 기본 개략도(그림 3)와 제작된 Pilot 장비(그림 4)를 제작하여 시험 중에 있다.

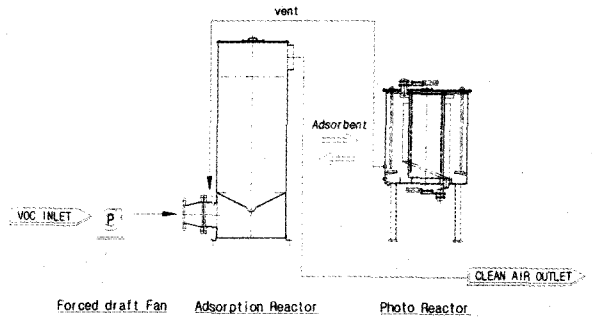


그림 3. 광촉매 반응기의 흐름도

2.3 VOC 분석 방법

가스크로마토그래프(GC)와 Gastek를 사용하여 다음과 같은 조건으로 분석하였다.

GC 기종: SRI 810C, Detector: FID, detector temp: 280°C, injector Temp: 70°C Column: HP-1 (ID x L x thickness ; 0.53 mm x 25 m x 0.25) Oven Temp: constant 120°C, or initial temp: 60°C/2 min, programming temp: 10°C/min, final temp: 150°C/2 min.

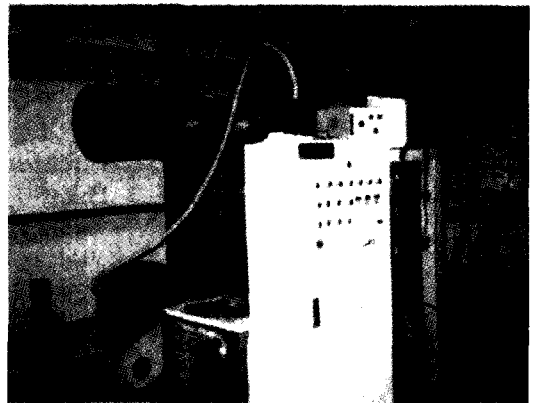


그림 4. 광촉매를 이용한 VOC처리 Pilot 장치

표 2. VOC 처리장치의 구성

Pilot 구성	기능	비교
흡착조의 유입Fan	1.VOC가 있는 공기흡입	흡입량(흡입농도: ppm)

3. 연구결과

흡착조에 사용될 여러 흡착제의 VOC 흡·탈착과 광반응기의 반응시간 그리고 처리 효율 등을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

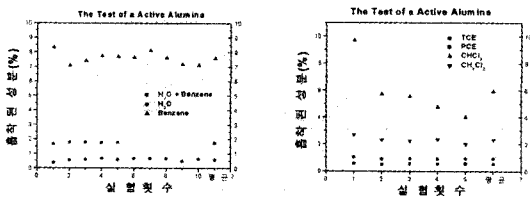
3.1 흡착제의 VOC 흡착성능

수분에 대한 흡착제의 특성은 30분간 흡착과 150°C에서 30분 탈착 주기로 측정된 결과 흡착제 1g당 수분의 흡착은 매우 낮은 것으로 나타났으며, benzene의 흡착 주기와 탈착 주기는 일정 함을 알 수 있었다. 또한 수분과 benzene을 동시에 흡착시킨 결과 흡착성이 매우 저하됨을 보였으나 공기중의 benzene을 흡착하여 사용하는 데는 문제가 없는 것으로 판단되었다(그림 4: a). Halogenated VOC의 시험에서는 CHCl₃의 흡착성은 사용횟수가 증가함에 따라 흡착능력이 감소하는 경향을 보였으며 그 이외의 CH₂Cl₂과 TCE와 PCE의 경우 흡착 정도는 CHCl₃보다는 떨어지나 사용횟수에 따라 흡착성은 변화가 없는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 본 연구에 현재 사용하는 흡착제는 VOC를 낮은 농도로 흡착시켜 사용하기에는 큰 문제가 없는 것으로 나타났다.

계속해서 여러 VOC들을 공기 중의 수분에 별 영향없이 효과적으로 흡·탈착하는 재료들을 조사중에 있다.

5종의 VOC 처리를 30~70°C와 120~150°C 두 영역으로 구분하여 조사하였다. 반응시간은 유입 농도의 약 95% 이상으로 처리되었을 때를 기준으로 하여 불연속적으로 시험하였고, 또한 일정한 량을 지속적으로 유입시켜 처리효율을 조사하였다. 불연속적으로 시험한 결과 benzene이 95% 이상 분해되는 반응 시간은 40~60분 정도이고 CH₂Cl₂, CHCl₃, TCE, 그리고 PCE는 약 20~30분 정도면 처리되었다. 95% 이상 처리되지 않으면 유입농도가 누적되어 처리 해야하는 농도는 지속적으로 증가할 것이나, 초기 농도가 유입되고 다음 농도가 유입되더라도 분해되는 경향은 일정한(그림 5) 것으로 보아 광반응기의 처리 능력은 중간체나 유입되는 농도에 영향 없이 효과적인 처리를 보여주고 있다. 연속적인 운전에서도 처리율의(그림 6) 응시간이 초기 5~10분내에 benzene은 50% 이상의 처리율을 보였으며 CH₂Cl₂, CHCl₃, TCE, 그리고 PCE는 85% 이상 처리되었다. 연속적인 처리에서는 반응 10분마다 처리 정도를 조사하였으며, 처리율 약 165~460 ppm/min 처리하였고(표 3) 처리시간이 증가하여도 처리율의 변화는 감소하지 않음을 알 수 있었다. 공기 중 수분의 영향은 거의 없었다. 일반적으로 기체상의 광촉매 반응은 습도가 높으면 반응성이 감소하는 경향이 있으나 본 연구에서는 별다른 차이점을 발견하지 못하였다. 반응온도에 따른 처리율에서는 온도가 높은(120~150°C) 경우가 낮은(30~70°C) 때 보다 우수하였고 이것은 광촉매 반응이 온도가 증가하면 반응성이 증가하는 경향을 보이고 있는 것과 잘 일치되는 결과이다. Benzene이 광촉매에 의해 산화되면 분해 중간체로는 4개의 C₃~C₁ acid를 확인하였다.

CH₂Cl₂, CHCl₃, TCE와 PCE분해 부산물로는 dichloroacetic acid, dichloroacetaldehyde, monochloroacetaldehyde, chlorofomaldehyde, phosgen등이 확인되었으며, 이러한 2차 부산물의 농도는 매우 낮고(< 5 ppm 이하) 빠르게 분해된다. 위의 5종의 VOC 최종 부산물은 benzene의 경우는 CO₂와 H₂O 그 외의 4종은 CO₂, HCl로 된다.



(a) (b)
그림 4. 흡착제의 흡착과 탈착시험

- (a) H₂O, benzene, H₂O+Benzene,
- (b) TCE, PCE, CH₂Cl₂, CHCl₃.

3.2 광촉매 반응기의 성능 시험

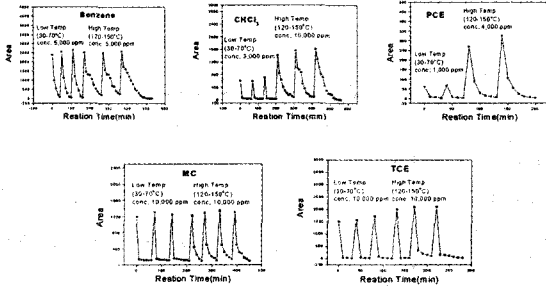


그림 5. 불연속적 주입 방법으로 시험한 VOC들의 처리 경향

VOC	반응온도	총 유입농도	총반응시간	처리율(ppm/min)
Benzene	135℃	76,000 ppm	300 min	253
CH ₂ Cl ₂	140℃	123,000 ppm	300 min	410
CHCl ₃	130℃	138,000 ppm	300 min	460
TCE	135℃	124,000 ppm	300 min	413
PCE	140℃	33,000 ppm	200 min	165

표 3. 광반응기의 처리 효율

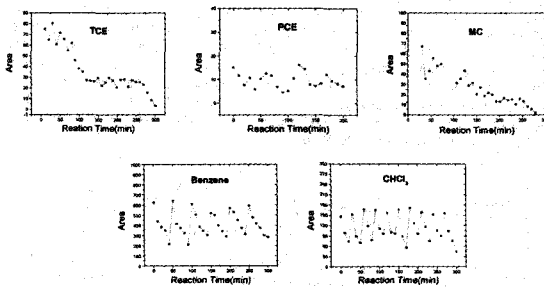


그림 6. 연속적인 VOC 주입시 처리되는 경향

4. 기술개발효과 및 적용분야

4.1 기술개발효과

4.1.1 기술적 측면

- 선진외국에서도 실용화 단계에 있는 핵심요소 기술로써 개발 시에는 경쟁력 있는 실용적 선진 기술확보가 기대.
- 기술주도형 선진 설계기술 확보.
- 오염 없는 쾌적한 생활환경의 조성과 관련된 환경 친화형 처리장치 제조기술의 확보
- 광에 활성을 갖는 촉매의 미래 응용분야 개척과 이의 해당 하는 기술개발체계 확보

4.1.2 경제, 산업적인 측면

- 환경친화적 재료 및 장치의 수입대체 및 국내에 안정적인 공급
- 쾌적한 생활환경관련 기술주도형 전문기업 창출 및 새로운 고용효과 기대
- 광촉매를 응용한 다양한 관련제품 수출
- 생활환경의 오염처리 비용절감 및 기술자립
- 선진국의 환경관련규제에 효과적인 대처

4.2 적용분야

환경 규제 대상이 되는 VOC 발생장소의 모든 곳에 적용하며 특히 halogenated hydrocarbon에 중점을 두고 있다. 적용 가능한 사업장은 다음과 같다

- 화학관련 산업체(페인트제조업, 화학약품 관련제조업, 원료의약품(제약회사)제조업 등)
- 일정 용량(20m³)이상의 저장 Tank를 보유한 사업체 (2004년부터 규제)
- 도장산업체(각종 도장업체, 자동차 제조업체 등)
- VOC가 다량 함유된 폐수처리장(반도체 제조업체 등)
- 저유소(2000년부터 규제), 주유소(2004년부터 규제)
- 인쇄, 세탁업체 등(2000년부터 규제)
- 자동차정비시설 및 폐기물처리, 보관시설 (2000년부터 규제)

5. 결론 후 향후 전망

최근 태양에너지를 이용한다는 측면에서 광에 대해 활성을 갖는 촉매의 연구가 집중되고 있다.

본 연구는 이러한 연구와 발맞추어 광촉매를 이용한 VOC처리 장치를 개발하는 것이 목적이며 현재 장치를 제작하여 실험 중에 있다. 여러 산업 분야에서 발생하는 각종 VOC 가운데 halogenated VOC와 BTX류의 VOC는 특히 많이 발생되고 있으나 효과적인 처리가 이루어지지 못하고 있다. 본 연구에서 개발된 광촉매가 적용된 처리 장치는 이러한 VOC를 효과적으로 처리함으로써 대기오염을 저감하고 산업발전에 규제가 따를 선진 환경규제에 대처하는 데 유용한 장치가 될 것이다. 현재 미국 일본 그리고 EU에서는 국가적으로 연구를 진

행하고 있는 미래 지향적인 과제로 2000년대 중반에는 지구의 환경보전과 처리에 신기술로 한자리를 확보할 것으로 전망하고 있다.

참여기업 소개

기업명	(주)봉신	대표자	우 권 호
주소	인천광역시 서구 가좌동 173-103	연락처	(032) 571-2956
설립년월일	1936년 5월	주원업종	공작기계
기술보유현황		주요생산제품	
1994. 10 기술개발 혁신 은상 수상 1996. 2 '자동차속 절단 장치' 특허권 획득 1996. 9 ISO9002 인증 획득 1998. 5 공작기계 유럽 CE마크 획득 1999. 3 '전기전해 산업폐수 처리장치' 국내 특허권 획득 2000. 3 기업은행 선정 'Family 우량기업'		- 공작기계 - 산업기계 - 감속기 주물제작 - 감속기 제작 - 자동화 기계, - 환경설비제작 및 시공	
홈페이지	www.bong-shin.co.kr		

'환경 기술정보총람 3' 발간 예정

본연합회에서는 전국의 환경관리인 및 환경인들에게 기술정보 제공을 통해 업무에 도움을 주고자 국내 환경산업 현황을 총망라한 환경관리인의 지침서 '환경기술정보총람3'을 발간할 예정입니다.

- ◆ 발간예정일 : 2001년 6월경
- ◆ 거제내용 : 업체별환경기술정보, 환경기술자료, 환경정보자료, 환경관련 업체현황, 환경관리인 주소록 외 회원들이 반드시 알아야 할 환경상식
- ◆ 발행예정부수 : 3만부
- ◆ 판매가 : 50,000원
- ◆ 원고마감 : 2001년 4월 30일
 - 업체별 환경기술정보와 관련하여 신기술이나 제품소개를 원하시는 업체는 4월 30일 까지 본연합회 사무국으로 원고를 작성 하여 보내 주십시오. 보내 주신 원고는 성의껏 게재해 드리겠습니다.

원고 및 광고 문의

다양한 규격과 특성을 살린 광고 게재 가능!

전화 (02)2638-0186(대) 팩스 (02)2638-0189
<http://www.kemf.or.kr> E-mail : kemf@kemf.or.kr

[사]전국환경관리인연합회