

대기중 유기화합물의 처리를 위한 유동층 광분해 반응기의 성능향상

김명진, 남우석, 한귀영, 이태규*
성균관대학교 화학공학과, 나노팩

Enhancement of the fluidized bed photodegradation system for the elimination of organic compounds in the air

Myung-jin Kim, Wooseok Nam, Guiyoung Han, Tai kyu Lee*
Dept. of Chemical Engineering Sungkyunkwan University,
NANOPAC, 8F kyunggi Venture B/D Suwon center1017, Inge-dong, Paldal-gu,
Suwon, Korea*

서론

최근에, 각종 환경문제가 큰 사회적 issue로 대두되고 있으며, 이를 해결하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. 특히 여러 가지 연구 중에 광을 이용하는 방법이 활발히 논의되고 있으며, 함께 광촉매에 대한 연구도 진행되고 있다.[1] 이와 함께 대기중에 존재하는 미량의 오염물질을 제거하기 위한 광촉매를 이용한 여러 반응기가 제시되고 있다.[2] 그러나 대부분의 연구가 광촉매를 nano 크기의 powder를 그대로 이용하기 때문에 각종 반응형태에 응용하기에는 많은 제약이 따른다.[3, 4] 특히 기상 광반응에 있어서 입자상의 광촉매는 쉽게 기류에 비산되므로, filtering bag을 설치해야하는 등의 재처리 시설을 필요로 하게된다. 이에 입자가 큰 담체에 광촉매를 담지시켜 powder가 가지는 넓은 표면적을 이용하였다.

본 연구에서는 촉매와 반응물질간의 더 많은 접촉이 가능한 유동층 반응기의 우수한 장점과 광촉매의 장점을 이용하여 유기오염물질을 제어하기 위한 반응시스템을 구축하였다. 또한 기존의 반응 시스템이 지니는 문제점을 보완하여 더욱 효율적이고 대용량의 오염물질을 처리할 수 있는 유동층 광분해 반응시스템을 설계하고 기본적인 운전조건을 조사하고자 한다.

본론

본 실험에 사용된 TiO_2 는 Titanium tetra iso-propoxide를 전구체로 사용하였고, NANOPAC에서 제조한 sol을 이용하여 촉매를 제조하였다. 담체는 Merck사의 silica gel을 sol로 Sol-gel method로 3회코팅하여 사용하였다. 담체로 사용한 silica gel의 평균입도는 $130\mu m$, $350\mu m$ 이고, 밀도는 약 $2g/cm^3$ 인 입자로, Geldart에 의한 입자분류로는 Type B에 해당하는 유동화가 잘되는 입자이다. 또한, 입자가 다공성이므로 흡착에 의한 제거도 이루어 질 수 있다. 제조한 sol에 silica gel을 교반하여 건조한 후, $500^\circ C$ 에서 2시간정도 소성하여 결정화시키기를 3회 반복한 촉매를 실험에 사용하였다. 반응장치는 아크릴수지로 제조하였다. 전장 1.0 m 내경 0.06m이고, 비말동반되는 입자의 포집을 위해서 cyclone을 설치하였다. UV-lamp는 UV-A 30W BL lamp (Sankyo Denki Co)를 반응기 내부에 설치하였으며, 전체적으로 반응기는 이중관형 유동층으로 설계하였다. 또한, 미 반응물질을 위해 아크릴 수지로 제조되고 내부에 촉매로 코팅된 필터를 가지는 Honeycomb photoreactor를 함께 사용하여 제거 효율을 높였다. 반응에 투여될 ethyl alcohol은 bubbler를 통해서 기화되고, 유동화 기체와 혼합된 후, 반응기 하부를 통해서 공급, 광촉

매와 반응하도록 하였다. 반응정도는 GC/TCD, FID (Younglin instrument Co., LTD. M600D)와 mass spectrometer(Pfeiffer Germany)를 이용하여 in-situ로 측정하였다. Detector의 column은 carbowax 20M을 사용하여 측정하였다.

실험은 ethyl alcohol vapor를 기준으로 농도는 1000ppm과 500ppm에서 실험하였고, 반응기에 충전된 $\text{TiO}_2/\text{silica}$ gel 촉매는 500g으로 TiO_2 의 양으로는 35g이다. 유량은 최소 유동화 속도(U_{mf} ; minimum fluidization velocity)를 기준으로 하였으며, 최소유동화 속도는 평균입도 $130\mu\text{m}$ 에서는 $1 U_{mf}$ 는 0.66 cm/sec 이고, $350\mu\text{m}$ 에서는 $1 U_{mf}$ 는 2.24 cm/sec 이다.

실험은 silica gel에 의한 흡착제거 효과 없이 광촉매에 의한 분해 효과를 확인하기 위해서 초기에 충분한 양과 시간동안 반응기를 dark-run 시켜서 in-let의 기체 농도와 out-let의 기체 농도가 거의 같아지도록 운전하고, lamp를 켜서 광분해 시켰다. 또한 흡착제거 효과를 확인하기 위해 초기부터 lamp를 키고 기체 농도의 변화를 관찰하여 silica gel에 의한 흡착제거와 광분해를 통한 제거율의 변화를 실험하였다.

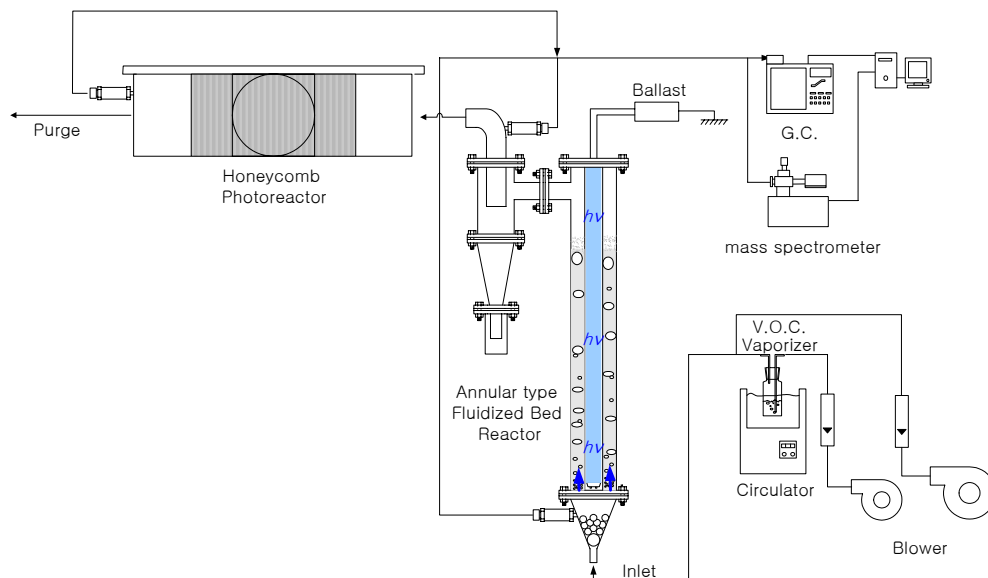


Figure 1. Schematic diagram of gas phase fluidized bed photoreactor

결과

Silica gel에 담지시킨 서로 다른 입도의 광촉매의 물성은 Table 1에 나타내었다. 대략적인 TiO_2 의 담지량은 무게비로 평균입도 $130\mu\text{m}$ 에서는 7%, $350\mu\text{m}$ 에서는 6%의 무게비로 담지 되었다. Silica gel에 의한 흡착제거율을 알아보기 위해서 1000 ppm의 농도에서 $1 U_{mf}$ 의 유속으로 dark-run을 시킨 결과 약 3일 정도를 운전하면 유입농도와 유출농도가 거의 같아졌다. 그 후에 30W lamp를 켜 반응을 시키면 1000 ppm의 농도로 $1 U_{mf}$ 의 유속에서는 약 60시간 후 60%정도가 분해되어 유지되며, $3.75 U_{mf}$ 에서는 약 30시간 후 30%정도 분해되어 유지된다. 이와 같은 경향은 대략 60시간 정도면 반응이 안정화 되었다. 유동층 반응기 다음에 Honeycomb photoreactor를 연결하여 최종 배출 농도를 낮추었다. 유입농도는 500 ppm으로 하여 약 300시간 후 유동층 반응기에서는 50%정도 분해되었으며, Honeycomb 반응기에서 약 80%의 분해율을 보였다. 전체적으로는 약 90%정도 분해됨을 보여, 상당한 후 처리 효율을 보여준다.

결론

촉매의 담체가 커질수록 처리 유량은 늘어나지만, 담지되는 광촉매량이 줄어들게 되어 분해율이 떨어지게 된다. 후 처리 공정으로 Honeycomb 반응기의 설치로 유속을 늘려도 충분한 처리 능력을 가짐을 확인할 수 있었다. Multi-stage로의 제작과, 대용량의 처리 능력을 확인할 수 있었다.

- [1] T. Ibusuki and K. Takeuchi, *Atmos. Environ.*, **20**, 1711, (1986)
 [2] D. Iatrides and P. L. Yue, *Chem. Eng. J.*, **45**, 1, (1990)
 [3] X. Gao and I.E. Wachs, *Catalysis Today*, **51**, 233 (1999)
 [4] Y. Xu, W. Zheng and W. Liu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **122**, 57 (1999)

Table 1 Physical properties of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts

property \ $d_p(\mu\text{m})$	130 μm	350 μm
Φ_s	0.67	0.67
Geldart classification of particle	Type B	Type B
Heat treatment($^\circ\text{C}$)	500 $^\circ\text{C}$	500 $^\circ\text{C}$
Crystalline structure	Anatase	Anatase
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ wt ratio	7.00%	6.18%

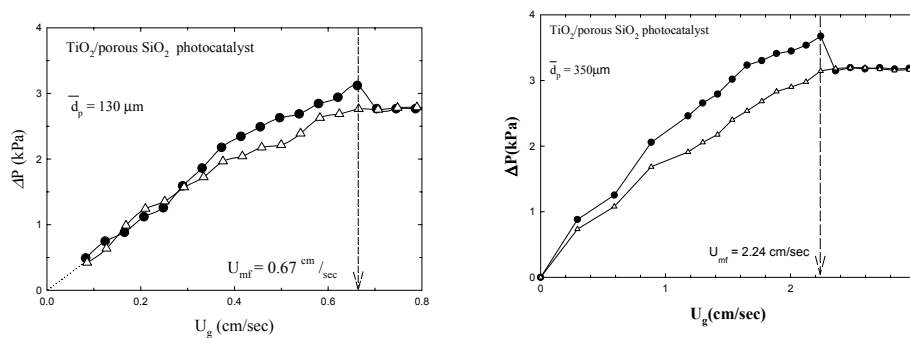


Figure 2 minimum fluidization velocity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts

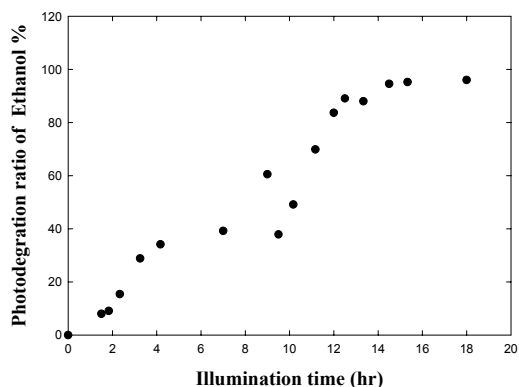


Figure 3 Photodegradation ability of Honeycomb photoreactor(300ppm, 0.66cm/sec, Honeycomb photocatalyst cell 1set)

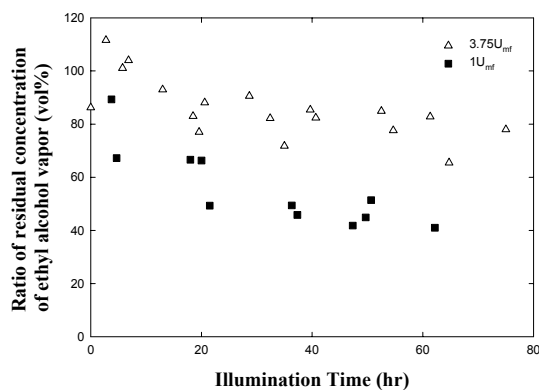


Figure 4. Comparison of photodegradation rate of ethyl alcohol using the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts in Fluidized bed photoreactor. (air flow rate $1U_{mf}$, $3.76U_{mf}$, room temperature, 1,000 ppm, $130\mu\text{m}$)

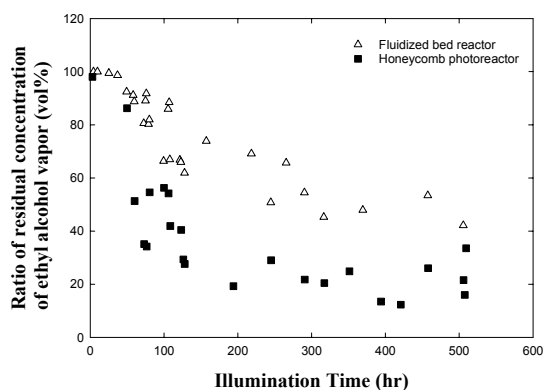


Figure 5. Comparison of photodegradation rate of ethyl alcohol using the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts in fluidized bed-Honeycomb photoreactor. (air flow rate $1.2U_{mf}$, room temperature, 500 ppm, $350\mu\text{m}$)