

기-액 복합 광반응기에서의 악취성 암모니아 제거를 위한 촉매개발과 반응시스템의 최적조건 색출 연구

The Studies of Photocatalyst Development and the Optimum Operation Conditions for the Removal of Ammonia in a Mixed Reactor of Liquid-vapor Phase

김해리 · 전민규 · 김준우 · 주광태¹⁾ · 정석진*
경희대학교 환경·응용화학대학 및 그린에너지센터, ¹⁾고려공업검사
(2008년 2월 28일 접수, 2008년 9월 9일 채택)

Hae-Ri Kim, Min-Kyu Jeon, Joon-Woo Kim, Gwang Tae Joo¹⁾ and Suk-Jin Choung*
Department of Chemical Engineering, School of Environmental Applied Chemistry and
The Green Energy Center, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi 449-701, Korea
¹⁾Korea Industrial Testing Co., Ltd, Korea

(Received 28 February 2008, accepted 9 September 2008)

Abstract

Ammonia is a major compound of odor in livestock house. To enhance the performance of ammonia oxidation (decomposition), the gas-liquid, two phase photocatalytic oxidation system was designed and prepared in this study. Commercial P-25 as TiO₂ catalyst was used for ammonia decomposition. V/P-25 catalyst prepared by sol-gel method was also used for the removal of by-produced NO_x in NH₃ oxidation reaction. When TiO₂ was used as a photocatalyst, the conversion to N₂ in ammonia decomposition reached above 90% until 200 hr (The air flow rate of 4 L/min with the ammonia concentration up to 25 ppm.). However, considerable amounts of NO and NO₂ were formed as a result of NH₃ oxidation (as a by-product). Therefore, we added Vanadia impregnated TiO₂ (P-25) catalyst for the removal of NO_x at the end of reaction trail. The results of a pilot-scale operation were successful to achieve the simultaneous removal of NH₃ and NO_x about 81 and 87%, respectively.

Key words : Photocatalyst, Photodecomposition, Ammonia, NO_x reduction, V/P-25

1. 서 론

축산업의 규모가 증가하는 현상은 사육장 주변에

환경오염물질을 발생시켜 생태계를 파괴하는 문제를 초래한다. 이로 인한 자연정화기능의 마비는 농어촌 지역의 환경오염을 더욱 심화시키는 문제를 야기한다. 주거환경과 웰빙문화에 대한 관심이 어느 때보다 높아진 지금, 불쾌악취가스 등을 발생하는 축산산업을 비롯한 악취산업의 확장은 지역적 반발, 또는 이

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)31-201-2533, E-mail : sjchoung@khu.ac.kr

익집단에 의한 분쟁을 야기시키기도 한다. 이러한 때에 환경부(2005)에서는 생활 악취물질 규제를 강화하기 위해, 악취방지법을 2005년 2월 시행하였다. 악취배출 허용기준을 준수토록 제시하는 악취방지법은 영세 산업인 축산업에 대한 규제도 포함하고 있다. 그런데 대부분의 축산 농가의 악취 제거 설비는 대부분 환풍 시설에만 의존하고 있다. 따라서 악취배출 허용기준을 적용할 경우, 축산농가 중 60% 이상이 악취방지를 위한 시설을 설치해야 한다. 이에 따른 추가부담은 생산비의 증가를 가져와 대외 경쟁력을 낮추고 결국에는 영세축산농가의 붕괴를 가져올 수 있다.

현재 많이 알려진 악취제거기술은 다음과 같다. 고농도의 오염물질을 함유한 폐가스를 소각시켜 처리하는 소각법, 활성탄 또는 제올라이트와 같은 흡착제를 이용한 흡착법, 충전탑 안에 화학물질 등을 살포시키면서 악취가스를 통과시켜 화학반응이나 생물반응을 유도하여 악취를 제거하는 습식 스크러버, 미생물의 분해작용에 의해 무해한 물질로 분해시키는 바이오필터법, 가스 분리막에서 선택적으로 악취물질을 분리하는 막분리법 등이다(이승주 등, 2006; 최원경 등, 2006; 김기연, 2004; 이재성 등, 2004; Son, 2004; 조기철 등, 1999). 위와 같이 악취제거를 위한 많은 연구가 이루어지고 있으며 현재 상용화가 이루어진 기술도 있다. 그러나 현재까지의 악취제거기술들도 제거 효과 또는 경제적 측면에서 사용자들을 충분할 정도로 만족시키지 못하며, 이를 대체할 대안도 부족한 실정이다.

본 연구에서는 효과적인 저비용 고효율 악취제거 기술을 선정하여 공정 시스템으로 구축함으로써 축산 농가의 환경 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 실용화기술을 지향하였다. 따라서 돈사 내 주요 악취물질중 하나인 암모니아를 타겟물질로 지정하고 이를 제거하는 연구를 하고자 하였다. 이를 위해 Advanced oxidation process (AOP) 기술 중 하나인 광촉매 공정을 활용하였다(Kim and Hong, 2002). 광촉매는 경제적이며, 친환경적인 기술로서 대기오염물질의 제거에 효과적인 것으로 평가되어 현재 휘발성 유기화합물(VOC) 등 대기 오염물질의 제거연구에 많이 이용하고 있다(Zhu *et al.*, 2005; Ao and Lee, 2004; Molinari *et al.*, 2002; Bonsen *et al.*, 1997). 광촉매의 기본원리는 다음과 같다. 반도체물질 표면에 Band gap 이상의

에너지를 조사하면 전자의 전이가 일어나 전자(e^-)와 정공(h^+)의 분리가 일어난다. 이렇게 생긴 전자/정공쌍이 H^+ ion 또는 OH radical을 생성시키거나 직접 반응하여 오염물질을 분해시키는 방식이다. 즉, 빛 이외에 다른 에너지를 추가적으로 공급하지 않아도 되므로 에너지 효율면에서 유리하다(Lee *et al.*, 2003).

본 연구에서는 광촉매뿐만 아니라 고효율 저비용 반응기의 설계를 위한 광반응기의 기-액 복합 반응기를 제시하였다. 이를 통해, 대용량처리에 유리한 직, 병렬 연결시스템을 도입하고자 하였다. 촉매로는 상업용 촉매인 P-25를 주촉매로, 그리고 제조촉매인 V-TiO₂와 Al-TiO₂를 이용하여 그 성능을 비교하였다. 또한 암모니아의 산화반응으로 인해 발생하는 NO_x의 생성을 고려하여 반응기에 도입 가능한 최적의 촉매를 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매제조 및 binder를 이용한 고정화

본 연구에서는 실용화에 유리한 상업용 촉매인 P-25 (Degussa, Germany)와 직접 제조한 Al-TiO₂, V-TiO₂를 사용하였다. 촉매는 Sol-gel 법을 사용하여 제조하였다. 합성에 사용한 시약은 다음과 같다. Ti Source로는 Titanium-tetraisopropoxide (99.95% TTIP, Juncei Chemical, Japan)를 사용하였다. Al source로는 Aluminum iso-propoxide (AIP, Yakurii Pure Chemicals, Japan)을 사용하였다. V source로는 Vanadium (V) oxide (98% aldrich chemical, USA)를 사용하였다. Solvent은 Ethyl alcohol anhydrous (99.9%, Carlo Erba Reagenti, France)을 사용하였다. 증류수는 혼합물 안에서 가수분해 반응을 일으키는 데 사용하였다. Sol-gel method를 이용한 촉매의 제조방법은 0.1 mol의 TTIP와 Aluminum precursor 및 Vanadium precursor가 100 mL의 Ethyl alcohol에 용해되도록 충분히 교반시켜 주었다. 여기에 0.4 mol의 증류수를 천천히 첨가하여, 가수분해 반응을 진행시켰다. 형성된 gel 침전물을 100°C에서 건조시키고, 500°C에서 3시간 동안 소성하여 최종적으로 V-TiO₂, Al-TiO₂를 합성하였다(그림 1).

분말 형태의 광촉매를 반응기내로 도입하기 위하여, Si 계열 바인더를 제조하였다. Tetraethyl ortho-

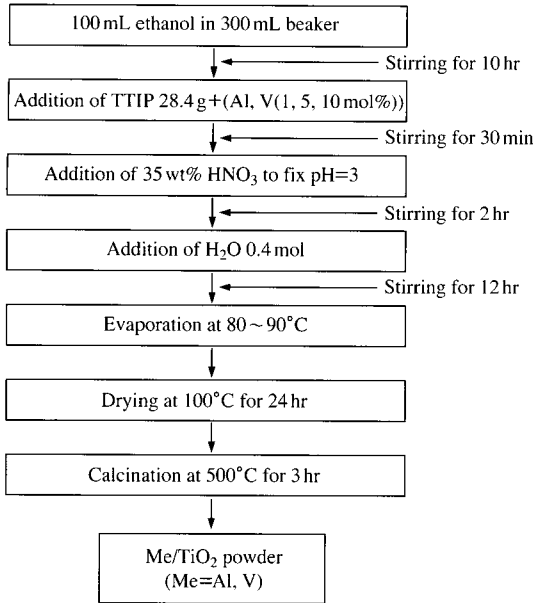


Fig. 1. Preparation of Al-TiO₂, V-TiO₂ catalyst.

silicate (99.999% TEOS, Aldrich, USA)와 증류수는 Si 바인더 전구체와 solvent로 사용하였다. Nitric acid (60%, Yakuri Pure Chemical, Japan)은 혼합물의 가수분해 촉매로 사용하였다. TEOS와 증류수를 1 : 1로 혼합한 후 소량의 질산을 첨가하여 약 5시간 이상 stirring하였다. 첨가한 질산에서 발생한 수소 양이온은 TEOS의 -OR기와 반응하여 -ROH기로 떨어져 나온다. TEOS에서 -OR기가 빠져나간 빈자리는 첨가한 물에 의하여 -OH기로 채워진다.

지지체에 광촉매를 고정화시키기 위하여, Ethyl alcohol anhydrous (99.9%, Ethanol, Carlo Erba, France), Si 바인더, 촉매를 10 : 1 : 1의 비율로 혼합하여 Photocatalyst colloidal solution을 제조하였다. 이때 기질 위에 고정시킬 촉매는 상업용 광촉매인 P-25 (Degussa)와 실험실에서 직접 제조한 V-TiO₂, Al-TiO₂를 사용하였다. Si 바인더는 기질 상에 존재하는 H와 Si 바인더의 -OH기가 결합하여 H₂O로 빠져 나오면서 기질위에 안정하게 고정됨으로 촉매를 표면에 코팅하는 역할을 한다. 제조된 Photocatalyst colloidal solution은 UV lamp 외부의 Quartz tube에 Dip coating하여 반응기에 도입하였다.

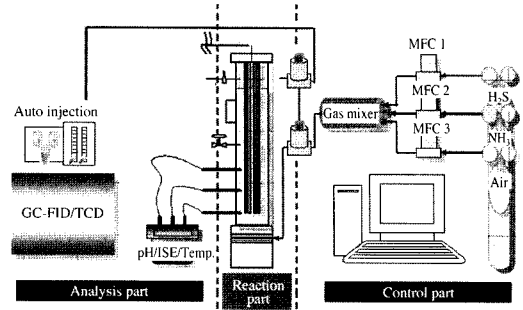


Fig. 2. Apparatus of photo-catalysis system of Al-TiO₂ and V-TiO₂.

2. 2 암모니아 제거를 위한 기-액 2상 광 반응 시스템

암모니아의 제거 성능을 평가하기 위한 광반응 활성 장치는 그림 2와 같다. 장치의 설계는 현장에서 사용가능하도록 광반응 반응장치 전단에 액체상을 두어 현장에서 발생하는 분진이 촉매에 직접적으로 접촉하는 것을 방지하고자 하였다. 또한 액체상에서의 악취물질의 제거효과도 보고자 하였다.

반응기는 pyrex 재질의 직경 6.5 cm, 높이 118 cm로 제작하였다. 반응기에서 액체상은 물을 이용하였으며, 오염된 물은 액상에 녹아있는 암모니아 분해 공정인 막분리공정을 통해 따로 처리하도록 설계하였다. 반응은 상온·상압에서 이루어졌으며 반응기에 주입하는 암모니아의 농도는 25~35 ppm, 물의 양은 2.0 L, air flow는 4 L/min으로 하였다. 촉매는 P25 (degussa), TiO₂, Al-TiO₂, V-TiO₂를 사용하였다. 촉매는 반응기 quartz tube에 코팅하여 반응기 내부에 주입하였다. 이때 광원은 반응기 중앙에 위치하도록 하였다.

광원은 39.0 W/cm² UV C (λ=254 nm, sankyo)를 사용하였다. 액상 내 기체상의 균일한 분포를 위하여 기체 분산판을 사용하였다. 기체 분산판은 직경 6.35 mm의 관을 삽입하여 용접한 후, 이 관에 직경 1.0 mm의 오리피스를 만들어 사용하였다. 기체 분산판을 통하여 암모니아를 함유한 기체는 액상인 물에 의해 1차적으로 용해시킨 후 2차적으로 광반응을 통하여 분해하였다. 암모니아를 제거시킨 후 최종 가스는 vent line을 따라 배출시켰다.

2. 3 암모니아 및 total NO_x 분석

기상 암모니아의 분석은 다음과 같이 진행하였다. 반응기 전단과 후단에서 매 시간마다 가스분석기 (VREA, RAE system, Inc, USA)와 검지관 (GV-100S, GASTEC, Japan)을 이용하여 반응전과 후의 NH₃ 및 NO_x의 농도를 측정하였다. 가스분석기는 NH₃ (0~50 ppm), NO (0~250 ppm), NO₂ (0~30 ppm)를 측정할 수 있는 센서로 농도 측정을 하였다. 각각 센서마다 반응 물질의 표준 가스 (NH₃: 50 ppm NH₃ (balance N₂), NO: 25 ppm NO (balance N₂), NO₂: 5 ppm NO₂

(balance air))를 이용하여 검정곡선을 그린 후 분석을 진행하였다. 또한 측정범위가 0.5~78 ppm이며 검지한도가 0.2 ppm인 기상 암모니아 검지관을 사용하였다. 검지관의 경우 그림 3에 제시한 바와 같이 인도페놀법과 검지관을 이용해 직접 실험을 통하여 시간에 따른 암모니아 농도를 분석하였고 그 암모니아 분석결과를 비교하였다. 그 결과, 오차범위가 5% 이하로 농도에 따라 상응함을 확인한 후 실험에 적용하였다. 인도페놀법은 대기공정시험방법 중 1 ppm 이상 100 ppm 미만의 저농도 암모니아 분석에 적합한 분석방법이다.

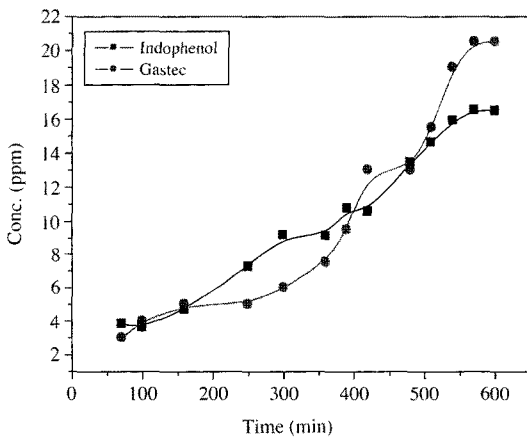


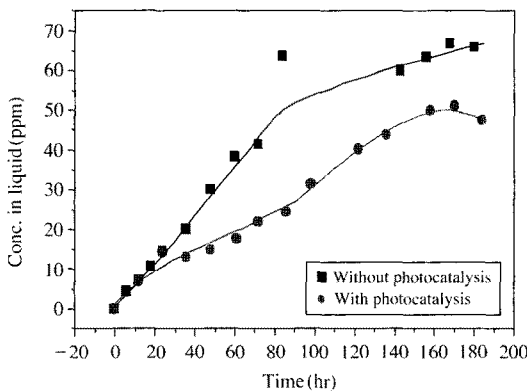
Fig. 3. Comparison of NH₃ concentration detected by indophenol method and gastec method.

액상 암모니아 분석은 다음과 같이 진행하였다. 반응기 중간에 sampling이 가능한 밸브를 달고 매시간 sampling을 진행하였다. 매시간 채취한 암모니아 용액을 대기공정시험방법의 암모니아 분석 방법인 인도페놀법을 이용하여 분석하였다.

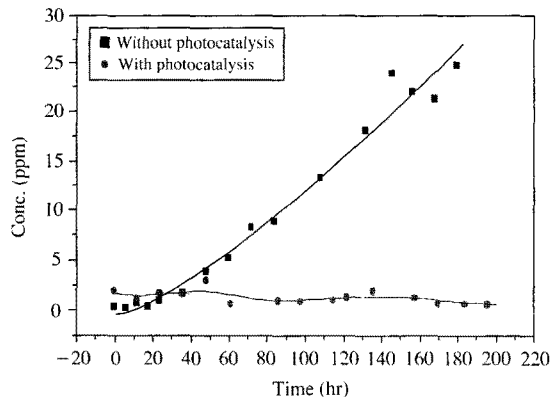
2. 4 촉매의 특성 분석 실험

제조된 촉매의 구조를 확인하기 위해 XRD (target source: CuK α , Model: MZC-18XHF, Rigaku, Japan) 분석실험을 하였다. 40 kV 전압, 300 mA 전류로, scanning speed는 10~70° range에서 10°/min의 조건으로 측정하였다.

제조된 촉매의 비표면적 및 pore volume을 측정하기 위하여 BET (Model: ASAP 2000, Micrometric, USA) 실험을 수행하였고, 측정 전 촉매 표면의 불순



(a) Liquid phase



(b) Gas phase

Fig. 4. Removal of NH₃ with liquid/gas phase in lab. scale continuous system.

물을 제거하기 위하여 고 진공하에서 350°C, 5 시간 동안 전처리를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NH₃의 기-액 영역에 관한 특성 연구

본 연구에 사용한 반응기는 액상영역과 기상영역으로 구분할 수 있고, 광촉매가 각각의 영역에서 암모니아 제거 역할을 하게 된다. 이때 각각의 역할을 알아보기 위해 액상영역과 기상영역에서의 다른 조건의 변화 없이 광촉매 존재 유·무에만 초점을 두어 암모니아 제거능력을 평가해보았다.

그림 4에 제시한 바와 같이 촉매반응이 일어나지 않는 액상영역의 암모니아 제거율은 반응 초기부터 떨어지기 시작하여 140시간 정도 진행하면 평형에 접근한다. 광촉매 반응을 반영하면 30시간까지는 효과가 없지만, 30시간 이후로는 약 30% 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 액상반응에서는 두 경우 모두 제거율이 떨어지는 경향을 보이고 있다. 기상영역의 경우 촉매반응이 일어나지 않을 때, 20시간까지 액상영역의 물이 암모니아를 흡수한다. 따라서 암모니아를 전혀 측정할 수 없지만, 20시간 이후로는 선형적으로 증가하는 것을 측정할 수 있다. 반면 광촉매반응을 포함할 경우, 200시간이 지나도 95% 이상의 제거율이 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있다. 본 결

과판으로는 기상영역의 광촉매-광반응만으로 암모니아를 제거하는 것이 효과적으로 볼 수 있다. 그러나 본 연구를 적용할 돈사에서는 미세분진과 다양한 종류의 유해물질이 발생하여 촉매표면을 피독시킬 가능성이 매우 크다. 따라서 이들을 용해하는 역할을 할 액상영역을 반드시 포함시켜 주어야 한다. 따라서 기-액상의 복합 반응기가 필요하다고 볼 수 있다.

3.2 기상영역에서의 촉매에 따른 암모니아의 제거효과

암모니아의 분해반응에서 암모니아를 바로 무해한 질소로 분해하는 경우는 극히 드물다. 일반적으로 광촉매에 의한 암모니아의 분해는 질소산화물의 생성이 더 쉽게 일어난다 (Bonsen *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1995). 유해한 질소산화물의 생성을 감소시키고자 NO_x의 제거에 유용한 바나듐과 액상반응을 고려하여, 촉매의 친수성을 높이기 위한 알루미늄을 첨가하여 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조한 촉매의 XRD, BET Surface, Pore volume, Pore size를 분석하였다.

우선 제조촉매의 결정구조 및 구조적 안정성 등을 알아보기 위해, XRD를 분석을 시도하였다. V-TiO₂의 XRD 구조를 보면, 바나듐의 첨가량이 증가할수록, Anatase 상에서 Rutile 상으로 순수상전이가 일어났다. 이는 바나듐의 치환량이 증가할수록, TiO₂의 결정을 형성하는 데 필요한 소성온도를 점점 감소시키는 것으로 판단된다. Al-TiO₂의 경우 알루미늄의

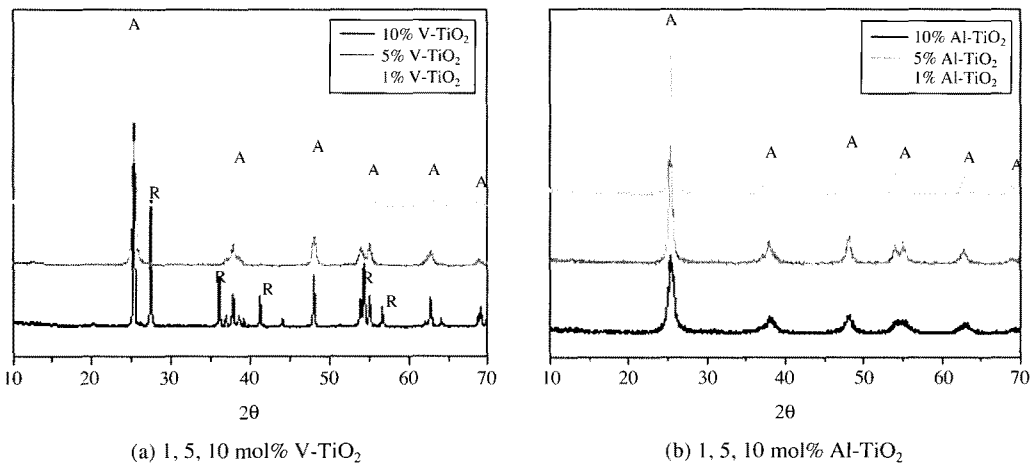


Fig. 5. XRD Patten of Metal-TiO₂ (1, 5, 10 mol% V-TiO₂, 1, 5, 10 mol% Al-TiO₂).

첨가량이 증가할수록, peak이 넓어지는 경향을 보인다. 이러한 peak의 변형은 그 결정체의 크기가 작다는 것을 의미한다. 즉, 알루미늄을 첨가하면 입자크기가 작아지는 것으로 볼 수 있다(그림 5).

제조 촉매의 물리적인 특성을 알아보기 위해, BET Surface, Pore volume, Pore size를 분석하였다(표 1). 바나듐을 첨가한 촉매의 세공 특성을 비교한 결과, 기공 크기는 1 mol% V-TiO₂가 순수한 TiO₂에 비하여 두 배로 증가하였다. 또한 바나듐의 치환량이 증가할수록 감소하는 양상이 나타났다. 이것은 바나듐의 치환량이 증가할수록(바나듐입자가 TiO₂ 입자와 작용하여) 작은 기공들의 크기를 확대시켜 중간 기공들이 발달하기 때문으로 사료된다. 또한 비표면적과 세공부피의 경우 1 mol% V-TiO₂는 순수한 TiO₂에 비해 크게 감소하다가 바나듐의 치환량이 증가할수록 증가하는 동일한 결과를 얻었다. 이러한 결과는 1

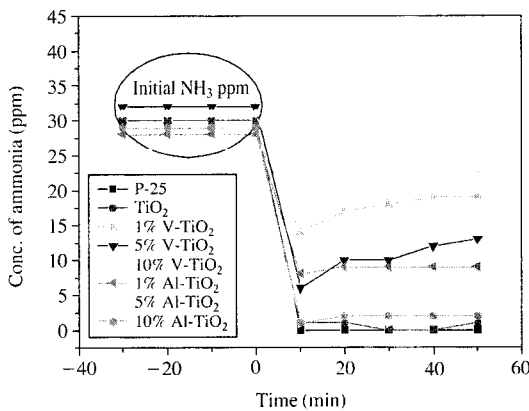
mol% V-TiO₂ 촉매에서는 치환된 금속이 주로 내부 표면에 존재하며, 나머지 촉매에서는 외부 표면에 존재하는 활성 금속의 양이 상대적으로 많은 것으로 생각할 수 있다. 알루미늄을 첨가한 촉매에서도 TiO₂에 비하여 촉매의 비표면적이 증가하였으며 특히 10 mol% Al-TiO₂의 경우 185 m²/g에 달하였다. 이것은 Al-TiO₂로 인해 생성된 새로운 bulk pore와 작은 입자 크기 때문이다. 즉 TiO₂에 알루미늄이 포함되면서 Al-O-Ti의 골격구조가 형성되는데 이들이 하전을 띄면서 입자들 간의 정전기적 인력을 형성하여 작은 입자들이 서로 구형으로 배위되고 이들 사이에 규칙적인 bulk pore가 형성되어 비표면적의 증가가 일어난 것으로 설명할 수 있다.

위의 촉매들과 상업용 촉매인 P-25를 이용하여 암모니아 분해효과를 비교하여 보았다. 그림 6(a)의 결과를 따르면 촉매에 따른 암모니아 분해효과는 P-25 > TiO₂ > Al-TiO₂ > V-TiO₂의 순서이다. 즉, 상업용 촉매인 P-25가 제조 촉매들에 비해 90% 이상으로 최적의 암모니아 분해효율을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 이때 P-25와 TiO₂를 제외한 나머지 촉매의 경우는 반응 시작 후 시간이 지남에 따라 암모니아의 농도가 점점 증가하고 있다. 이를 통해 활성이 감소하고 있음을 알 수 있다.

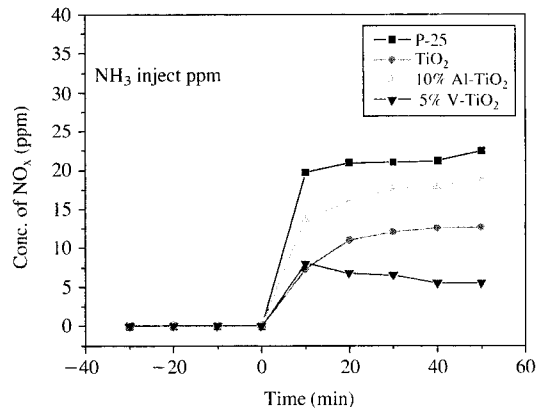
다음으로, 암모니아 분해에 있어 좋은 성능을 보인 P-25, 10 mol% Al-TiO₂, 5 mol% V-TiO₂, TiO₂를 사용하여 동일한 조건하에서 암모니아 분해 후 발생하는

Table 1. The physical properties of TiO₂ and Metal-TiO₂ particle.

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Peak pore size (nm)
TiO ₂	48.20	0.07	52.1
1 mol% V-TiO ₂	11.88	0.03	101.4
5 mol% V-TiO ₂	27.41	0.04	72.5
10 mol% V-TiO ₂	28.18	0.05	64.6
1 mol% Al-TiO ₂	52.52	0.094	
5 mol% Al-TiO ₂	82.89	0.13	47
10 mol% Al-TiO ₂	185.67	0.27	57



(a) Photo-decomposition of NH₃



(b) Selective catalytic reduction of NO_x

Fig. 6. Photo-decomposition of NH₃ and selective catalytic reduction of NO_x for various catalysts in continuous system at 4 L/min air flow.

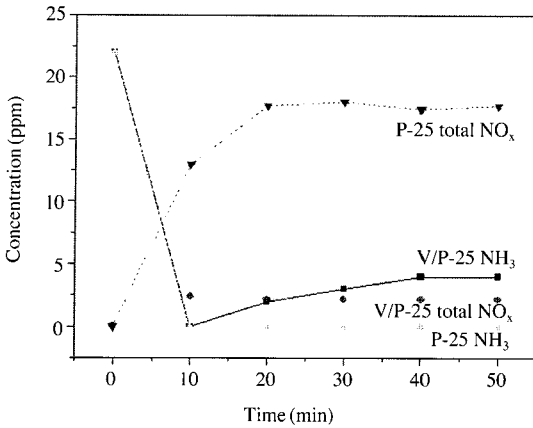


Fig. 7. Photo-decomposition of NH₃ (in ppm) selective catalytic reduction of NO_x (in ppm).

*Raw concentration of NH₃: 22 ppm

$$\text{*Conversion (\%)} = \frac{\text{Reactant} - \text{Product}}{\text{Reactant}} \times 100$$

NO_x 양을 측정하여 보았다(그림 6(b)). 그 결과 P25의 경우는 대부분의 산화된 암모니아가 NO_x로 전환되었다. 다른 촉매들의 경우 Al-TiO₂, TiO₂, V-TiO₂의 순서로 NO_x가 많이 발생하는 것을 알 수 있었다.

3.3 제조법을 달리한 V/P-25의 NH₃ 제거성능 비교

바나듐을 첨가하면 NO_x의 생성량은 줄어드나 암모니아의 분해율이 순수 TiO₂에 비해 떨어지는 문제가 있다. 이에 암모니아의 분해율과 NO_x 제거율을 모두 높이하고자 solvothermal법을 이용하여 P-25 촉매에 바나듐을 첨가하여 V/P-25를 제조하였다. 이 촉매를 이용하여 암모니아 분해실험을 진행한 결과 제조한 V/P-25 촉매는 P-25 촉매와 비교하여 보았을 때 암모니아 분해와 NO_x 저감에 모두 효과를 보이는 것

을 확인하였다(그림 7).

바나듐을 결정화한 P-25에 첨가함으로써 나타나는 활성효과의 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫 번째는 TiO₂ 표면에 바나듐의 분산성이 매우 좋아, 촉매의 turn-over cycle을 안정적으로 유지할 수 있다는 것이다(Kang et al., 2005; Huang et al., 2003). 두 번째는 V=O 결합의 수 및 강도의 증가, 촉매 표면에 활성점으로 여겨지는 Brønsted 산점 및 Lewis 산점의 분포도가 증가한 것도 활성효과의 원인으로 작용한 것으로 예상된다.

상업용 촉매의 높은 활성은 상업화가 가능한 저비용 시스템 설계를 지향하는 본 연구의 목표에 매우 유리한 결과라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 주반응에 P-25 상용촉매를 사용하여 기-액 연속식 반응시스템을 제작하였으며 실제 돈사에 시스템을 적용하여 보았다.

3.4 다중반응기에서의 직/병렬 연결효과

대용량의 악취성 암모니아를 제거하기 위한 반응장치 연결구조의 설계를 위해, 반응기의 직/병렬 연결효과를 알아보았다. 반응기 한 개의 길이는 110 cm이고 지름은 4.4 cm의 크기로 설계하였다. 독립적인 반응기 2개를 제작하여 직, 병렬 연결을 자유롭게 할 수 있도록 하였다. 반응기 내부에는 길이 90 cm, 지름 2.5 cm의 quartz tube에 촉매를 코팅해 반응기 내부에 고정시켰으며, quartz tube 내에서 반응기로 39 W, UV-C lamp의 빛이 균일하게 조사되도록 하였다. 반응물질의 유량은 10 L/min 이상으로 흘러주었다. 그림 8은 반응기의 연결 형태에 따른 화학반응이론식이다(Levenspiel, 1999). 이때 반응기를 직렬로 연결할 경우의 이론적인 반응효과는 대상물질의 농도처리용량은 균일하나 농도저감효과가 증가할 것이라 예상할 수 있다. 또한 반응기를 병렬로 연결할 경우의 이론적인 반응효과는 농도저감은 균일하나 처리용량이 증가할 것이라 예상할 수 있다. 실제로 실험결과와 비교하여 보면 반응기를 직렬로 연결하였을 때 암모니아의 농도가 2배 정도 증가하였을 경우에도 85% 이상의 제거효과를 보여 처리농도가 증가하였음을 확인하였다. 그리고 병렬로 연결 시 처음 유량의 5배까지 유량을 늘렸을 때에도 암모니아가 100% 분해되어 처리용량이 증진되었음을 확인할 수 있었다(표 2). 이는 반응기 연결형태가 암모니아의

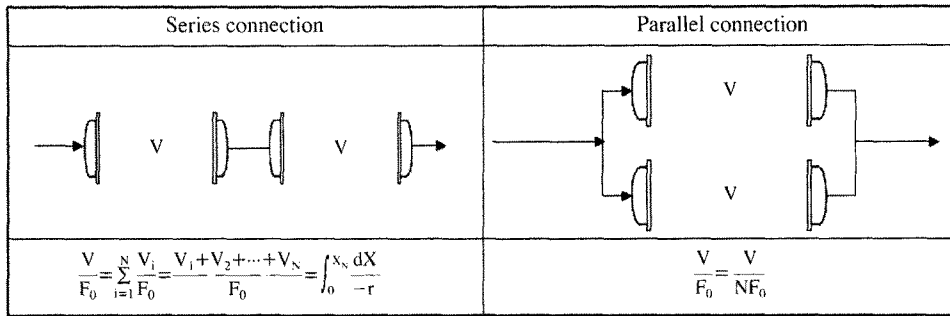


Fig. 8. Photo decomposition effect of reactor form.

Table 2. Comparison of NH₃ removal efficiency for different reactor connections.

(a) Series connection: Change of reaction concentration

Time (min)		0	10	20	30	40	50
Change of concentration (ppm)	Conc. (25 ppm)	25	0	0	0	0	0
	Conc. (45 ppm)	45	7	8	9	10	10

(b) Parallel connection: Change of reaction flow rate

Time (min)		0	10	20	30	40	50
Change of flow rate (ppm)	4 L/min	15	0	0	0	0	0
	20 L/min	15	0	0	0	0	0

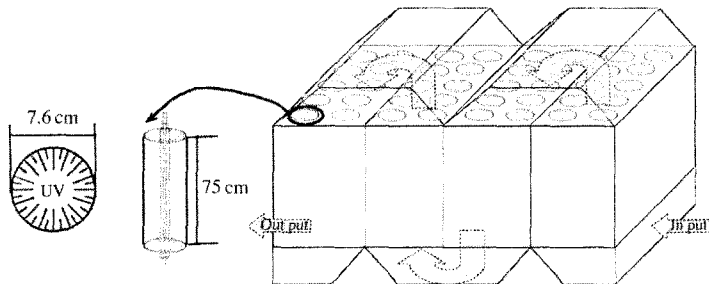


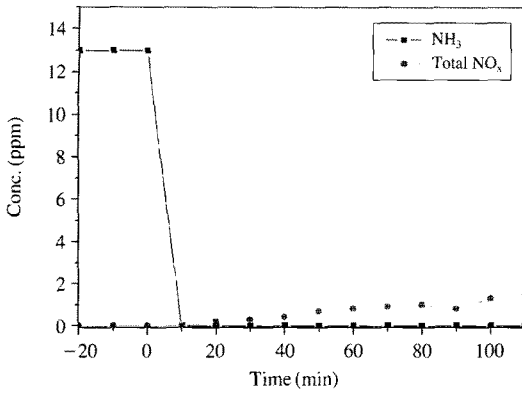
Fig. 9. Apparatus of Pilot scale system.

처리능력에 영향을 미치는 변수로 작용한다는 것을 나타낸다. 따라서 대량의 암모니아를 효과적으로 처리하기 위해서는 직/병렬연결을 혼합하여 처리농도 및 처리용량 두 부분에서 효과를 모두 볼 수 있게 반응 시스템을 설계하는 것이 필요하다.

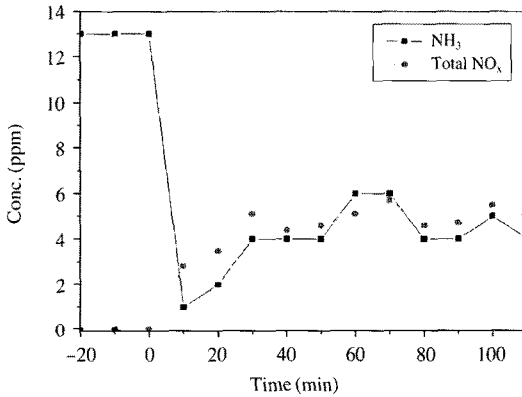
3.5 Scale-up 연구

위의 실험결과들을 토대로 실제 현장에 적용하기 위한 반응시스템을 설계하였다. Pilot scale 광반응 시

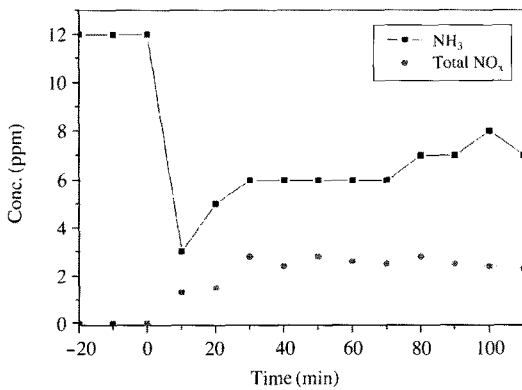
스템은 지름 7.6 cm, 길이 75 cm의 금속재질의 반응기를 하나의 단위로 하여 20개 이상의 반응기가 직, 병렬이 혼합된 형태로 이루어져 있다. 반응기는 Lab scale에 비해 더 많은 용량의 악취물질을 제거해야 하기 때문에 반응기의 내부 표면적을 증가시켜 광흡수 효율을 높일 수 있게 설계하였다. 또한 표면적을 증가시킨 반응기 내벽에 촉매를 코팅하여 반응을 일으킬 수 있는 촉매의 양을 늘리고자 하였다. 또한 반응기의 개수를 증가시키고 직, 병렬연결을 혼합하여



(a) Total flow rate: 4 L/min

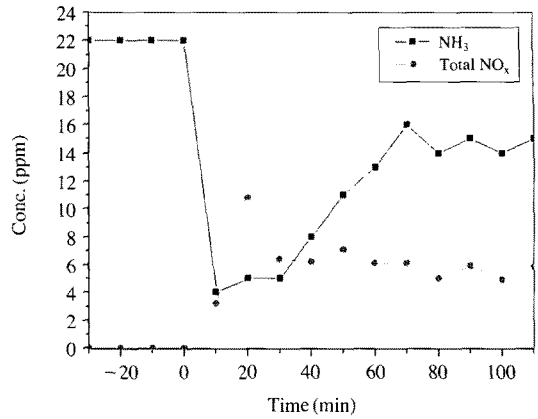


(b) Total flow rate: 10 L/min

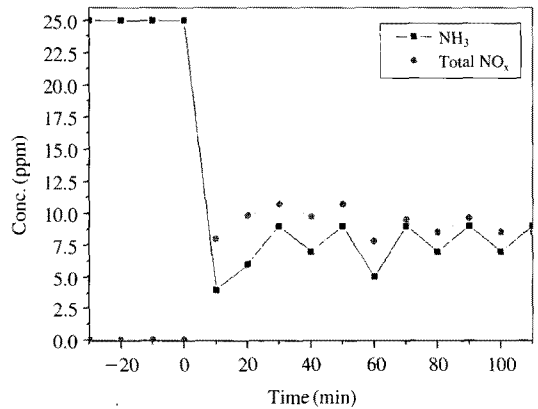


(c) Total flow rate: 20 L/min

Fig. 10. Photodecomposition of NH_3 (in ppm) and the by-production of NO_x from NH_3 (in ppm) at various inlet gas flow-rates.



(a) 20 W UV-C lamp



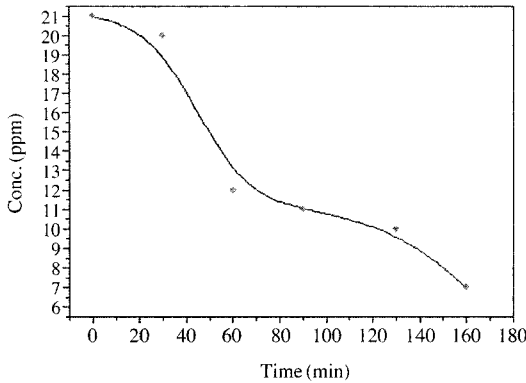
(b) 39 W UV-C lamp

Fig. 11. Photodecomposition of NH_3 (in ppm) and the by-production of NO_x from NH_3 (in ppm) at various light source intensity.

사용함으로써 촉매에 반응물질이 최대한 머물 수 있도록 공간속도를 확보하고자 하였다(그림 9).

현장에서 Scale-up을 하기 전 현장설치반응기를 구성하는 반응기 하나를 이용한 단독반응기의 활성 실험을 진행하였다. 이는 반응장치에서의 단일반응기의 처리효과를 살펴서 실제 적용한 반응기의 변수에 따른 효과 및 성능을 파악하기 위함이다.

단일 반응기를 이용해 유량변화와 광원의 세기, 반응물질의 농도 등을 변화시켜가며 실험을 진행하였다. 이때 제거율에 가장 많은 영향을 미치는 주요 변수는 첫째가 유량이며, 둘째가 광원의 세기임을 알



Time (min)	NH ₃ conc. in blow (ppm)	NH ₃ conc. in live stock (ppm)	NH ₃ removal (%)	Total NO _x (ppm)
0	15	21		0.9
30	10	20	4.7	0.8
60	15	12	42.9	0.8
90	12	11	47.6	0.9
130	10	10	52.4	0.6
160	9	7	66.7	0.8

Fig. 12. Concentration change of NH₃ in a pilot-scale model livestock house.

수 있었다. 특히 광원의 경우에는 세기와 제거율이 선형적으로 증가하는 것을 실험을 통해 확인할 수 있었다. 이는 반도체 물질인 광촉매의 성질을 잘 보여주는 특성이라고 할 수 있다. 받은 에너지가 클수록 전자의 여기가 활발하므로 반응을 일으킬 수 있는 전자/정공쌍이 증가하게 되어 반응이 더 많이 일어나고 있음을 시사한다. 유량비에 따른 경우 속도가 과도하게 빨라지면 촉매의 표면에 머물러 있는 반응물의 체재 시간이 짧아져 반응시간이 충분하지 못해 활성이 떨어지므로 암모니아의 제거율이 낮았다(그림 10, 11).

돈사에 기-액 2상 반응 시스템을 구축하여 실험을 진행하여 본 결과 돈사내부의 암모니아가 약 3시간 만에 처음농도의 67% 정도 제거되는 것으로 나타났다(그림 12). 이는 본 시스템만으로도 많은 양의 암모니아를 처리할 수 있음을 시사한다. 그리고 광촉매 반응을 마치고 배출되는 암모니아의 농도가 장시간 2 ppm 이하로 배출되고 있어, 이는 악취방지법의 규제농도인 1 ppm에 근접한 결과를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한, 부가생성물인 NO_x의 생성도 적절히

제어할 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구는 축산 농가의 환경 문제를 근본적으로 해결하는 실용화기술을 목표로 하고 있다. 이를 위해 저비용-고효율의 악취제거 장치를 만들고자 하였으며, 기-액 복합 광촉매-광반응 시스템을 이용하고자 하였다. 광촉매의 암모니아 분해실험을 통해 상업용 촉매인 P-25가 가장 뛰어난 효과를 지니고 있음을 알 수 있었다. 또한 암모니아 분해활성을 통해 생산되는 2차 생성물 NO_x의 제거를 위해 바나듐을 첨가한 촉매가 효과가 있음을 확인하였다. 실용화에 필요한 대용량 제거를 위해 반응기의 직, 병렬 연결효과를 검토하였다. 이와 같은 연구결과들을 통해 실제 돈사에 설치할 반응기를 설계하였으며 현장에 설치한 반응기의 시험운행을 통해 시스템의 실용화에 대한 현장적용을 위한 검증이 수행 중에 있다.

감사의 글

본 연구는 환경부 산하 환경기술진흥원의 차세대 핵심기술개발사업 (2006-01003-0034-1)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

김기연 (2004) The Quantification and treatment of aerial contaminants in the swine houses, 서울대학교대학원 박사학위논문.
 이승주, 장동일, 장홍희 (2006) 부속수피-펠라이트 혼합층전재의 돈사악취 제거 효과, 한국환경농학회지, 25(2), 118-123.
 이재성, 이현준, J. Iamchaturapatr (2004) Fermentation product를 이용한 축산폐수 악취제거 특성 연구, 한국환경분석학회지, 7(1), 43-46.
 조기철, 손병현, 조용말, 오광중 (1999) Na₂CO₃ 침착 활성탄을 이용한 H₂S 제거에 관한 연구(II), 대한환경공학회지, 21(11), 2007-2025.
 최원경, 신동호, 이용택 (2006) 산 침착활성탄과 동적막 공정을 이용한 수중 암모니아 제거, J. Korean. Ind. Eng. Chem., 17(3), 310-316.

환경부(2005) 악취방지법(법률 제8957호).

- Ao, C.C. and S.C. Lee (2004) Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161, 131-140.
- Bonsen, E.M., S. Schroeter, H. Sacobs, and A.C. Broekaert (1997) Photocatalytic degradation of ammonia with TiO₂ as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation, *Chemosphere*, 35, 1431-1445.
- Huang, Z., Z. Zhu, Z. Liu, and Q. Liu (2003) Formation and reaction of ammonium sulfate salts on V₂O₅/AC catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures, *J. Catal.*, 214, 213-219.
- Kang, M.S., D.H. Choi, and S.J. Choung (2005) Methyl orange removal in a liquid photo-system with nanometer sized V/TiO₂ particle, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 11, 240-247.
- Kim, S.B. and S.C. Hong (2002) Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 305-315.
- Lee, B.Y., S.H. Park, M.S. Kang, S.C. Lee, and S.J. Choung (2003) Preparation of Al/TiO₂ nanometer photocatalyst film and the effect of H₂O addition on photocatalytic performance for benzene removal, *Appl. Catal. A: General*, 253, 371-380.
- Levenspiel, O. (1999) *Chemical reaction Engineering*, 3rd Ed. 134pp.
- Molinari, R., L. Palmisano, E. Drioli, and M. Schiavello (2002) Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification, *J. of Membrane Science*, 206, 299-415.
- Son, H.K. (2004) The treatment of volatile organic compounds using a pilot-scale biofilter, *Korean Journal of Environmental Health*, 30(2), 245-252.
- Wang, R., B. Zhang, B. Sun, N. Wang, Y. Wu, W. Gong, and S. Liu (1995) Apparent energy yield of a high efficiency pulse generator with respect to SO₂ and NO_x removal, *J. Electrostatics*, 34(4), 355-366.
- Zhu, X., S. Castleberry, M. Nanny, and E. Butler (2005) Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions, *Environ. Scim. Technol.*, 39, 3784-3791.