

플라즈마 광촉매 복합 공정을 이용한 악취물질 중 TEA, MEK의 분해처리

최 금 찬 · 정 창 훈
동아대학교 환경공학과
(2003년 10월 7일 접수; 2003년 12월 16일 채택)

Treatment of Odorous air pollutants by Plasma and Photocatalytic Process

Kum-Chan Choi and Chang-Hoon Jeong

Dept. of Environmental engineering, Dong-a Univ., Busan 604-714, Korea
(Manuscript received 7 October, 2003; accepted 16 December, 2003)

Plasma-photocatalytic oxidation process was applied in the decomposition of Triethylamine(TEA) and Methyl ethyl ketone(MEK). Plasma reactor was made entirely of pyrex glass and consists of 24 mm inner diameter, 1,800 mm length and discharge electrode of 0.4 mm stainless steel. And initial concentrations of TEA and MEK for plasma-photocatalytic oxidation are 100 ppm. Odor gas samples were taken by gas-tight syringe from a glass sampling bulb which was located at reactor inlet and outlet, and TEA and MEK were determined by GC-FID. For plasma process, the decomposition efficiency of TEA and MEK were evaluated by varying different flowrates and decomposition efficiency of TEA and MEK increased considerably with decreasing treatment flowrates.

For photocatalytic oxidation process, also the decomposition efficiency of TEA and MEK increased considerably with decreasing treatment flowrates. The decomposition efficiency of MEK was 57.8%, 34.2%, 18.8% respectively and the decomposition efficiency of TEA was reached all 100%. This result is higher than that of plasma process only.

From this study, the results indicate that plasma-photocatalytic oxidation process is ideal for treatment of TEA and MEK.

Key words : Odor, TEA, MEK, Plasma, Photocatalytic oxidation, Photocatalyst

1. 서 론

악취는 황화수소·메르캡탄류·아민류 등 기타 자극성 있는 기체상 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새(대기환경보전법 제2조 제7항)로, 주로 인체 위해성보다는 정신적·심리적 피해를 끼치는 감각공해이다.¹⁾ 이러한 악취의 종류에는 대기환경보전법상에 규정되어 있는 암모니아, 메틸메르캡탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메

틸, 트리메틸아민, 아세트알데하이드, 스타이렌 등 8가지 물질 외에도 메틸에틸케톤(MEK), 트리에틸아민(TEA) 등 그 물질의 종류가 다양하고 배출원 또한 하수·분뇨처리장 등의 각종 환경기초시설로부터 석유화학단지를 비롯한 각종 산업시설에 이르기까지 악취를 발생시키는 사업장은 우리 생활주변에 널리 분포되어 있다.²⁾

현재 우리나라에서 상용화가 이루어지고 있는 악취제어기술로는 다양한 악취가스에 적용이 가능한 흡착법, 약액세정법, 연소법, 수세정법, 오존산화법, 마스크법 등의 방법이 개발·보급되어져 적용되어 왔다. 최근에는 운전비가 낮고 유지관리가 용이

Corresponding Author : Chang-Hoon Jeong, Dept. of Environmental engineering, Dong-a Univ., Busan 604-714, Korea
Phone : +82-51-200-5574
E-mail : jchun86@hanmail.net

한 토양탈취, 활성슬러지 탈취 등의 생물탈취에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 토양탈취의 경우 넓은 토지를 필요로 하고, 활성슬러지 탈취는 단독으로는 사용될 수 없고 악취성분의 변동에 대한 대응력이 낮다는 단점을 가지고 있다.³⁾

따라서 최근 악취물질의 제어에 대한 방안들이 소개되고 있으며, 플라즈마 및 광촉매처리법, 전자선법 등과 같은 경제적이며 고효율의 처리방법들이 개발되고 있다. 이들 방법들은 아직까지는 실제 프로세스에 적용되기는 어려우나 난분해성의 악취물질을 완전분해할 수 있다는 점과 처리가스당 운전비가 저렴한 등의 많은 장점을 지니고 있어, 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 악취물질 중 메틸에틸케톤 (Methylethylketone, sMEK), 트리에틸아민(Triethylamine, TEA)을 처리대상물질로 선정하여, 플라즈마 반응기와 광촉매 산화반응기를 사용하여 MEK, TEA에 대한 처리 실험을 수행하고, 두 가지 처리대상물질의 처리효율에 영향을 미칠 수 있는 인자들을 고찰함으로써 향후, 현장에서의 적용가능성 여부를 검토하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험 장치

본 연구에서는 플라즈마 단독 공정에 의한 처리

를 위한 장치와 플라즈마-광촉매 산화 연속 처리를 위한 공정으로 구성된 2단계 처리 장치로 MEK와 TEA의 처리를 목적으로 다음의 실험 장치를 구성하였다. 실험 장치는 ① 시료가스 발생부 및 도입부, ② 유량 조절부, ③ 고전압 발생부, ④ 반응부, ⑤ 시료 채취 및 분석부로 구성되어 있다.

본 실험장치의 개략도 및 반응기를 Fig. 1에 나타내었다.

시료가스의 분석은 gas-tight syringe로 유입 및 유출시료 채취부의 septum을 통하여 악취물질을 채취한 후 GC/FID(HP 6890 series)로 분석하였다.

2.2 실험방법 및 조건

플라즈마 단독 공정에 의한 처리 실험에서는 가전압을 35kV로 고정시킨 후 유량을 1~3 LPM으로 변화시키면서 단독 처리에 의한 MEK 및 TEA의 처리 특성을 살펴보았으며, HCl에 의한 첨가제의 영향도 살펴보았다. 그리고 플라즈마 반응부 후단에 광촉매 산화 공정을 연결하여 플라즈마 반응 이후 생성될 수 있는 부산물의 처리 특성에 관해 살펴보았다.

플라즈마-광촉매 산화 연속 공정에 의한 처리 실험에서는 플라즈마-광촉매 산화 연속 공정에 의한 MEK와 TEA의 처리 특성을 살펴보았으며, 플라즈마 단독 공정과 플라즈마-광촉매 산화 연속 공정의 처리효율을 비교하였다.

본 실험의 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

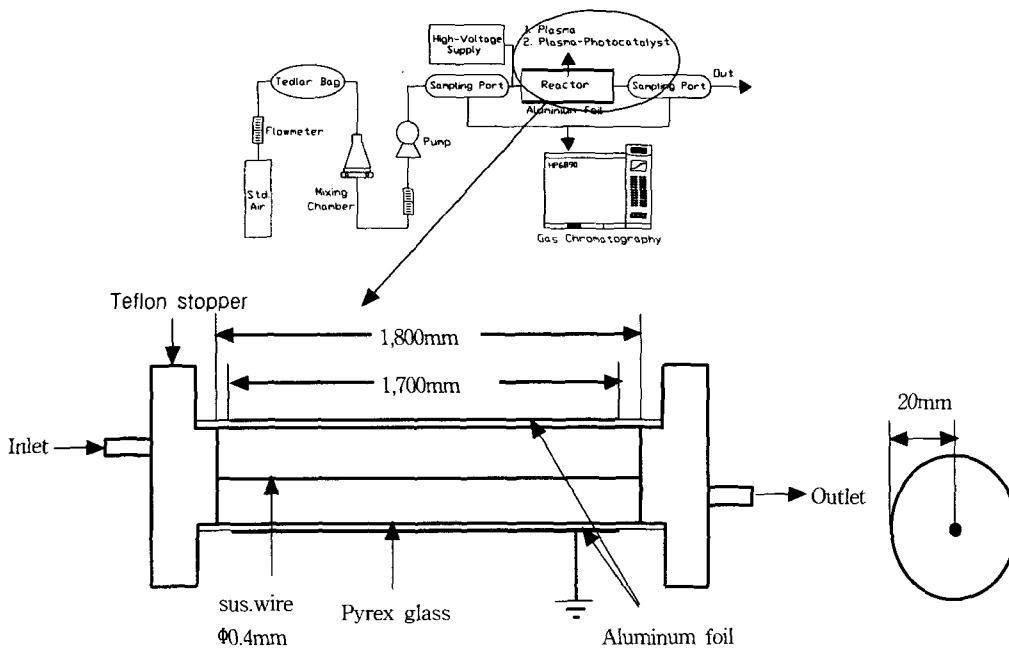


Fig. 1. Schematics diagram of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions for odorous pollutants treatment

Ambient Condition	Temperature	18~24 °C
	Humidity	45~57 %
Experimental Condition	Applied Voltage	35 kV
	Flowrate	1~3 LPM
	Inlet Conc.	MEK, TEA 100 ppm

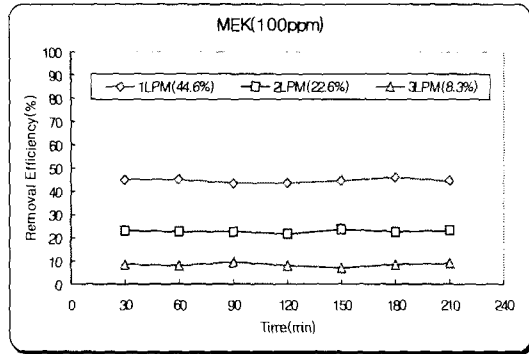


Fig. 2. Comparison of removal efficiency. (Plasma only, Flowrate : 1~3 LPM, MEK)

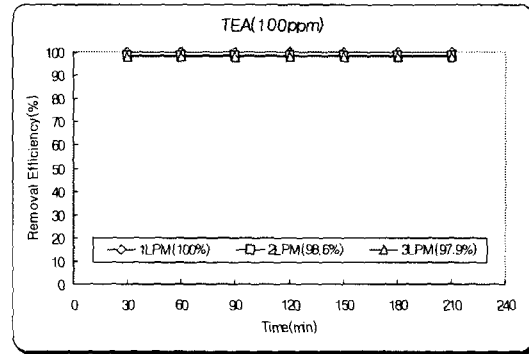


Fig. 3. Comparison of removal efficiency. (Plasma only, Flowrate : 1~3 LPM, TEA)

본 연구는 매 실험시마다 반응기의 입구와 출구의 유량을 유량 조절기가 부착된 유량계와 bubble 정밀 유량보정계를 사용하여 유량을 보정한 후 시료가스 제조법에 따라 제조한 MEK와 TEA 혼합시료를 magnetic stirrer와 mixing chamber를 이용하여 충분히 혼합한 후 균일한 농도로 유입시키고 반응 전·후의 MEK와 TEA의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 단독 공정에 의한 MEK 및 TEA의 처리 특성

3.1.1. 유량 변화에 따른 MEK와 TEA의 처리 특성

본 실험에서는 플라즈마 반응부의 인가전압을 35 kV로 고정시킨 후 처리 유량을 1~3 LPM으로 변화시키면서 각각 100 ppm인 MEK와 TEA의 처리 실험을 수행하였다.

Fig. 2에서와 같이, 본 반응기에서 처리유량을 1 LPM, 2 LPM, 3 LPM으로 변화시키며 실험을 수행하였을 경우, MEK는 그 평균 처리효율이 각각 44.6%, 22.6%, 8.3%로 나타나 처리유량이 작아질수록 그 처리효율이 증가되는 것을 알 수 있었다. 플라즈마에 의한 일반 대기오염물질의 처리에서는 70% 이상의 효율을 나타내는 데 반해 MEK의 분해효율은 낮은 편이며 다른 첨가제의 주입이나 후처리 장치의 도입 등의 방안이 요구되어진다.

Fig. 3에서와 같이, 본 반응기에서 처리유량을 1 LPM, 2 LPM, 3 LPM으로 변화시키며 실험을 수행

하였을 경우, TEA는 1 LPM에서 불검출되어 모두 처리되는 것으로 나타났다. 2 LPM과 3 LPM의 경우는 그 처리효율이 크게 차이가 나지 않았으나 다른 물질의 처리에 비해 95% 이상의 높은 처리효율을 나타내었다. TEA는 MEK에 비해 화학적으로 분자구조가 결합력이 약하여 외부의 열이나 플라즈마의 전계 등에 의해 쉽게 분해되는 것으로 보이며 다른 선행 연구들에 있어서도 유사한 경향을 나타낸다.

3.1.2. 첨가제에 따른 MEK의 처리 특성

위의 실험결과에서 MEK는 다른 악취물질에 비해 플라즈마에 의한 분해효율이 대체로 낮은 것으로 조사되었다. 따라서, 플라즈마 단독 실험에서 도출된 MEK의 처리 효율을 증가시키기 위해 HCl을 첨가제로 하여 MEK 처리 실험을 수행하였다. 첨가제로 사용된 HCl 가스는 1% 용액으로 제조하였으며, 본 실험에 주입된 양은 각각 5 ppm, 10 ppm이었다.

Fig. 4와 Fig. 5은 MEK 100 ppm에 각각 5 ppm과 10 ppm의 HCl 가스를 주입하였을 때 분해효율을 나타내었다. 1~3 LPM의 유량변화에 관계없이 모든 조건에서 100%의 분해효율을 나타내고 있다. 이것은 HCl 가스가 첨가제로서 작용하여 플라즈마 반응기내에서 H⁺와 Cl⁻로 분해되어 MEK를 분해할 수 있는 라디칼로 생성되었음을 의미하며 실제 반응에서 MEK와 반응하여 높은 분해효율을 나타낸

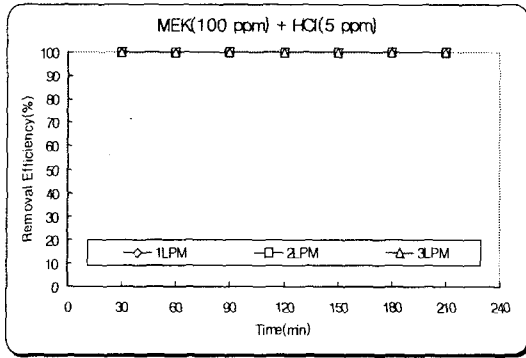


Fig. 4. Removal efficiency of MEK.
(Plasma+HCl 5 ppm, Flowrate : 1~3 LPM)

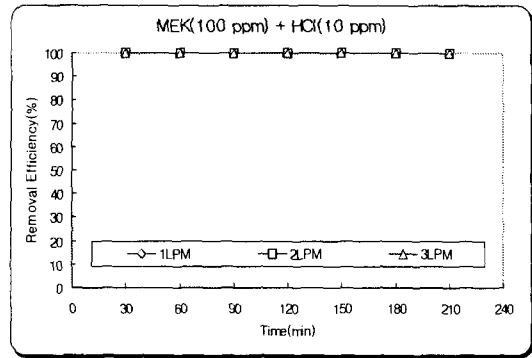


Fig. 5. Removal efficiency of MEK.
(Plasma+HCl 10 ppm, Flowrate : 1~3 LPM)

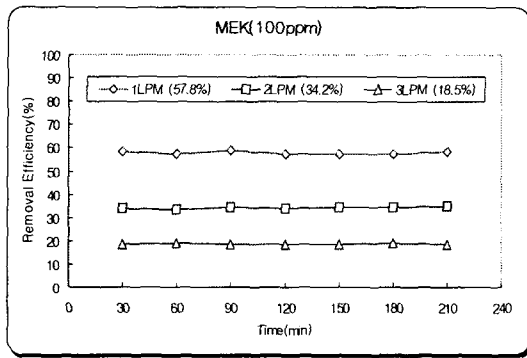


Fig. 6. Comparison of removal efficiency.
(Flowrate : 1~3 LPM, MEK)

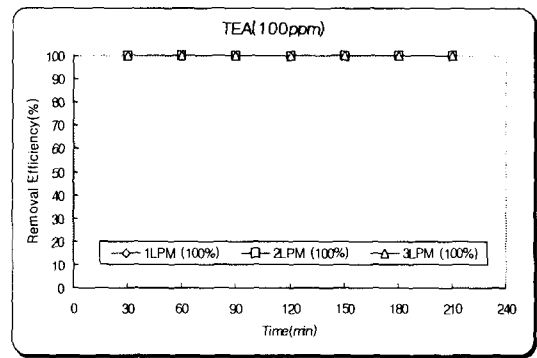


Fig. 7. Comparison of removal efficiency.
(Flowrate : 1~3 LPM, TEA)

것으로 파악된다.

3.2. 플라즈마-광촉매 연속 공정에 의한 처리 특성

3.2.1. 유량 변화에 따른 MEK와 TEA의 처리 특성

플라즈마-광촉매 연속 공정에 의한 MEK와 TEA의 처리효율을 살펴보기 위하여 플라즈마 반응기와 TiO₂ 광촉매 반응기를 직렬로 연결하여 1, 2, 3 LPM의 유량에서 MEK와 TEA의 분해 처리 실험을 수행하였다. 플라즈마 단독 공정에 실험에서와 동일하게 플라즈마-광촉매 연속 공정에서도 플라즈마 반응부의 인가전압을 35 kV로 고정시킨 후 유량변화에 따른 MEK와 TEA의 처리 특성을 알아보기 위하여 처리 유량을 1~3 LPM으로 변화시키면서 각각 100 ppm인 MEK와 TEA의 분해 처리 실험을 수행하였다.

Fig. 6에서와 같이, 플라즈마-광촉매 연속 반응기에서 처리유량을 1 LPM, 2 LPM, 3 LPM으로 변화시키며 실험을 수행하였을 경우, MEK는 그 평균처리효율이 각각 57.8%, 34.2%, 18.5%로 나타나 플라즈마 단독 반응의 44.6%, 22.6%, 8.3%에 비해 10~13% 정도 각각 처리효율이 상승되었다. 이것은 플

라즈마에 의한 단독분해에 비해 미분해 MEK가 광촉매 반응에 의해 분해됨을 의미하며, 동일하게 처리유량이 작아질수록 MEK의 분해효율이 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이, TEA는 처리유량 1 LPM, 2 LPM, 3 LPM 모두에서 반복된 3번의 실험 결과, 그 처리효율이 모두 100%(GC/FID에서 불검출)를 나타내었다. 이는 플라즈마 단독 실험에서 처리유량별 TEA의 처리효율이 거의 100%에 육박했던 것에 기인한 것으로 사료되며 광촉매 반응기에 의한 처리효율은 미약한 것으로 보인다. 이에 TEA 분해 실험에서는 TEA의 처리효율 향상이 주목적이지 아닌 플라즈마 단독 실험 후에 발견된 2차 생성물의 제거에 더 비중을 두었다.

상기에서 논의된 MEK와 TEA의 플라즈마 처리 후 2차 생성물에 대한 검토를 위해 플라즈마 공정 후 처리가스는 GC로 도입하여 광촉매 반응기 처리 후 처리가스와 비교하였다.

체류시간 2.305분과 3.837분에 명확한 두 개의 peak가 나타남으로써 MEK가 아닌 분해로 인해 나타난 다른 어떤 물질이 존재함을 알 수 있다. 그러

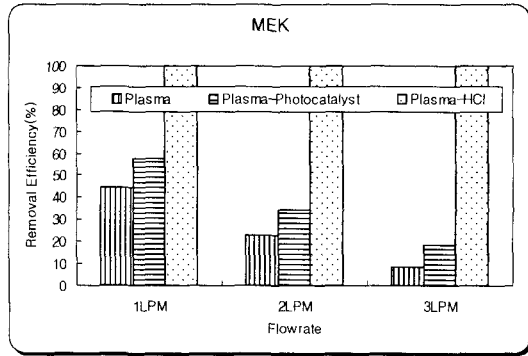


Fig. 8. Comparison of removal efficiency according to processes(MEK).

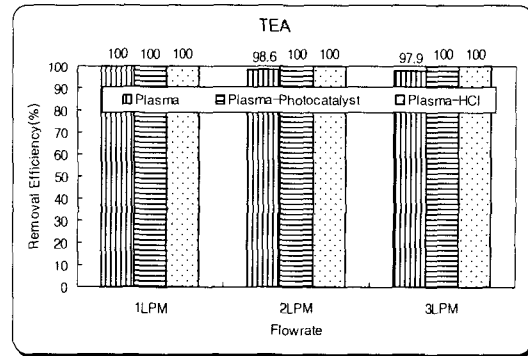


Fig. 9. Comparison of removal efficiency according to processes(TEA).

나, 플라즈마-광촉매 연속 공정을 거친 후에는 두 가지 peak가 완전히 사라진 후 아무런 물질도 존재하지 않는 것으로 나타나 광촉매 공정이 플라즈마 단독 공정에 의한 2차 부산물 제거에 아주 효과적임을 알 수 있었다.

체류시간 1.507분, 6.497분, 9.012분에 세 개의 peak가 나타남으로써 TEA가 아닌 분해로 인해 나타난 다른 어떤 물질이 존재함을 알 수 있다.

이것은 플라즈마 반응에 의해 생성된 디클로메탄, 사염화탄소, 메틸알콜 등과 같은 2차 생성물이 존재함을 뜻하며 광촉매 연속 공정을 거친 후에 이들 물질이 광촉매 반응으로 완전히 무해한 물질로 되거나 CO₂도 제거되었음을 의미한다.

3.2.2. 플라즈마 단독 공정과 플라즈마-광촉매 연속 공정 비교

Fig. 8에서와 같이 MEK의 경우, 그 처리유량이 1 LPM일 때, 플라즈마 단독 공정에서보다 플라즈마-광촉매 연속 공정에서 13.2%의 처리효율 증가를, 2 LPM일 때 11.6%, 3 LPM일 때 10.2%의 처리효율 증가를 보여 처리유량 1 LPM에서 가장 높은 증가율을 보였다. 또한 HCl의 첨가실험에서 5 ppm, 10 ppm 첨가에 관계없이 100%의 처리효율을 나타내었다. MEK의 경우 광촉매 반응에 의한 분해효율보다 HCl 첨가에 의한 분해효율이 더 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 9에서와 같이 TEA의 경우, 그 처리유량이 처리 유량에 낮을 수록 효율이 좋은 것으로 나타났다. 1 LPM일 때, 플라즈마 단독 공정과 플라즈마-광촉매 연속 공정 모두에서 100%(GC/FID에서 불검출)의 처리효율을 보였고, 2 LPM일 때 플라즈마-광촉매 연속 공정에서 플라즈마 단독 공정보다 1.4%, 3 LPM일 때, 2.1%의 처리효율 증가를 보여 처리유량 3 LPM에서 가장 높은 증가율을 보였다.

4. 결론

- 1) 플라즈마 반응부의 인가전압을 35 kV로 고정시켜 MEK와 TEA를 처리한 플라즈마 단독 실험에 있어, MEK의 경우 1, 2, 3 LPM의 처리유량에서 그 처리효율이 각각 44.6%, 22.6%, 8.3%로 나타나 그 처리유량이 감소할수록 MEK의 처리효율이 증가함을 알 수 있으며, TEA의 경우 1, 2, 3 LPM의 처리유량에서 그 처리 효율이 각각 100%(GC/FID에서 불검출), 98.6%, 97.9%로 나타나 MEK에서와 마찬가지로 그 처리유량이 감소할수록 TEA의 처리효율이 증가함을 알 수 있으나 그 증가폭은 MEK에 비해 작았다. MEK와 TEA 모두 1 LPM의 처리유량에서 각각 44.6%, 100%로 최고의 처리효율을 나타내었는데, 이는 유량이 감소함에 따라 반응기 내부에서의 시료 가스의 체류시간이 길어짐에 따라 각종 라디칼과 시료물질인 MEK와 TEA의 충분한 접촉이 이루어진 결과로 여겨진다.
- 2) 플라즈마 단독 공정에 있어 다소 낮은 처리효율을 보인 MEK의 처리효율 향상을 위한 HCl 주입 실험에서, HCl 5 ppm과 10 ppm을 각각 첨가하여 실험을 수행한 결과 1, 2, 3LPM에서 처리효율이 모두 100%(GC/FID에서 불검출)로 나타나 HCl이 MEK의 처리에 많은 영향을 끼침을 알 수 있다.
- 3) 플라즈마 반응기와 광촉매 산화 반응기를 직렬로 연결하여 수행한 플라즈마-광촉매 연속 실험에 있어, MEK의 경우, 1, 2, 3 LPM의 처리유량에서 그 처리효율이 각각 57.8%, 34.5%, 18.5%로 나타나 플라즈마 단독 공정과 마찬가지로 처리유량이 감소할수록 그 처리효율이 증가함을 보였다. TEA의 경우, 1, 2, 3 LPM의 처리유량에서 그 처리효율이 모두 100%(GC/FID에서 불검출)로 나타났다.

- 4) 플라즈마 단독 공정과 플라즈마-광촉매 연속 공정의 비교에서, MEK의 경우 플라즈마-광촉매 연속 공정에서의 처리효율이 플라즈마 단독 공정에서의 처리효율보다 각각 13.2%(1LPM), 11.6%(2LPM), 10.2%(3LPM) 증가한 것으로 나타났다. TEA의 경우 플라즈마-광촉매 연속 공정에서의 처리효율이 1, 2, 3 LPM 모두에서 100%(GC/FID에서 불검출)로 나타났다. 1 LPM의 경우 플라즈마 단독 공정과 동일한 100%의 처리효율을 보였지만 2, 3 LPM에서 각각 1.4%, 2.1%가 플라즈마 단독 공정에서 보다 증가한 것으로 나타났다.
- 5) 플라즈마-광촉매 산화 연속 공정은 MEK와 TEA의 처리효율의 향상을 보이며, 플라즈마 단독 공정에서 생성될 수 있는 2차 생성물의 제거에 좋은 능력을 나타내어 플라즈마 공정 후단부에 광

촉매 산화 공정을 병행함으로써 2차적인 문제를 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문의 작성에 도움을 준 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 환경부, 2002, 2001 환경백서, 281-284pp.
- 2) 첨단환경기술, 2001, *악취 및 VOCs 제거를 위한 G-7 Biofilter의 개발 및 실용화 사례*, 6, 10-23.
- 3) 첨단환경기술, 1993, *환경악취의 제거방법 및 금후의 동향*, 첨단환경기술, 11, 15-25.
- 4) 竹内 浩士, 村澤 貞夫, 1998, “*光觸媒の世界*”, K BOOK SERIES 132, 28-47pp.