

단파장자외선/TiO₂ 공정에 의한 가스상 톨루엔의 분해 및 습식세정장치에 의한 분해생성물의 제거

정 주 영 · 정 중 수
한국과학기술연구원 환경기술연구단
(2006년 6월 20일 접수; 2007년 2월 5일 채택)

Photodegradation of Gaseous Toluene Using Short-Wavelength UV/TiO₂ and Treatment of Decomposition Products by Wet Scrubber

Ju-Young Jeong and Jong-Soo Jurng
Center for Environmental Technology Research, KIST, Hawolgok 136-791, Korea
(Manuscript received 20 June, 2006; accepted 5 February, 2007)

The photodegradation and by-products of the gaseous toluene with TiO₂ (P25) and short-wavelength UV (UV_{254+185nm}) radiation were studied. The toluene was decomposed and mineralized efficiently owed to the synergistic effect of photochemical oxidation in the gas phase and photocatalytic oxidation on the TiO₂ surface. The toluene by the UV_{254+185nm} photoirradiated TiO₂ were mainly mineralized CO₂ and CO, but some water-soluble organic intermediates were also formed under severe reaction conditions. The ozone and secondary organic aerosol were produced as undesirable by-products. It was found that wet scrubber was useful as post-treatment to remove water-soluble organic intermediates. Excess ozone could be easily removed by means of a MnO₂ ozone-decomposition catalyst. It was also observed that the MnO₂ catalyst could decompose organic compounds by using oxygen reactive species formed in process of ozone decomposition.

Key Words : Photocatalysis, Photodegradation, VOCs, By-products, Secondary organic aerosol, Ozone

1. 서 론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds)은 대기 중에서 이동성이 강하고, 악취를 유발하며, 인체에 잠재적인 독성 및 발암성을 가지고 있는 것으로 알려지고 있다¹⁾. 또한 산화질소 및 다른 화학물질과 광화학적으로 반응하여 오존을 형성하기 때문에 이들의 대기중으로의 직접 배출은 최대한 억제되어야 하거나, 또는 환경적으로 무해한 물질로 전환시켜 배출시켜야 한다.

최근, VOCs의 제거기술로서 자외선(Ultraviolet)을 이용한 제거기술이 전 세계적으로 주목을 받아 오고 있다. 대표적인 예가 이산화티타늄(TiO₂)의 광

촉매 반응을 이용한 산화분해로서 오염물질의 분해 반응이 상온·상압 하에서 이루어지고, 최종적으로 CO₂와 H₂O로 전환되기 때문에 경제·환경적으로 효과적인 기술로서 인식되고 있다²⁾. 국내에서도 1990년 중반 이후부터 광촉매 제거기술에 대한 연구가 다양한 분야에서 활발히 진행되어 오고 있다. 그러나 광촉매 반응은 전자와 정공의 재결합 현상에 의해 발생하는 광활성 사이트의 수가 제한되어 분해효과가 높지 않고, 게다가 고농도 오염물질의 제거시 촉매 활성저하(Catalyst deactivation) 현상과 유해한 중간생성물의 생성 등의 기술적 한계점도 지적되고 있다. 현재 이러한 단점들을 극복하기 위해 금속의 도핑 혹은 나노사이즈 촉매 제조 등 많은 광촉매 개선기술 연구가 진행되고 있으나, 아직 상기 단점들이 완전히 개선된 기술은 보고되고 있지 않다.

한편, 주파장인 254 nm와 185 nm의 단파장을 받

Corresponding Author : Ju-Young Jeong, Center for Environmental Technology Research, KIST, Hawolgok 136-791, Korea
Phone: +82-02-958-6702
E-mail: jyjeong001@kist.re.kr

생시켜, 공기 중에서 오존을 생성시키는 단파장자외선을 VOCs의 제거에 이용하는 기술도 보고되고 있다. Feiyan³⁾과 Wang and Ray⁴⁾는 톨루엔, 벤젠, Chloroform, Trichloroethylene(TCE), Carbon tetrachloride(CTC) 등의 VOCs 물질에 대해 단파장자외선을 이용한 광분해 제거 특성에 대해 조사하였다. 그 결과 높은 초기농도와 수분이 존재하는 조건에서 높은 제거 성능을 나타냈고, 특히 이중결합을 가진 오염물질이 보다 효과적으로 분해되는 것으로 보고되고 있다. 황 등⁵⁾은 단파장자외선을 설치한 광반응기와 254 nm 살균램프의 광촉매 반응기를 각각 병렬로 배치하여, 전단에서 1차 광분해시키고, 후단에서 잔류 유기물과 오존을 분해시키는 시스템에 대해 보고하였고, 정과 배⁶⁾는 단파장자외선에 의한 광산화 공정과 TiO₂ 광촉매 및 활성탄 흡착의 복합공정이 오존 및 중간생성물질을 완전히 제거할 수 있는 필수적인 공정으로 소개하고 있다. 또한 정과 홍⁷⁾의 연구에서는 단파장자외선 램프를 적용한 O₃/photocatalysis의 공정에서 램프에 의해 발생된 오존에 의해 광촉매 제거 효율이 크게 증가한 것으로 보고하고 있다. Jeong⁸⁾도 광촉매의 광원으로서는 단파장자외선(UV_{254+185nm}) 램프, BLB(UV_{365nm}) 램프, 살균(UV_{254nm}) 램프를 각각 이용한 VOCs 제거를 비교실험에서 단파장자외선에 의한 제거 효과가 월등히 높은 것으로 보고하였다. 특히 타 UV 램프에서는 VOCs 제거시 촉매 피독 현상이 뚜렷이 관찰되었지만, 단파장자외선 램프를 사용하면 광촉매 표면에 흡착되어 있는 비활성이 중간생성물들이 오존에 의해 효과적으로 산화됨으로써 촉매 피독 현상이 방지되는 효과가 있다고 보고하였다. 동시에 중간생성물의 발생량도 상당히 감소한 것으로 나타났다.

한편 상기한 연구들에서는 단지 단파장자외선 조사에 의한 VOCs의 광산화 분해 성능 또는 운전조건에 따른 분해 특성 등에 대해서만 주로 보고하고 있고, VOCs의 분해에 동반되는 분해생성물 및 최종생성물에 대한 정성·정량적 평가는 충분하게 이루어지지 않은 실정이다. 특히 VOCs 광분해 과정에서 알데히드류를 포함한 다양한 유기화합물이 중간생성물로서 존재할 가능성이 있기 때문에 이에 대한 연구가 필수적이다. 게다가 기존 광촉매 단독공정과는 달리 단파장자외선을 사용할 경우는 오존의 생성이 동반되므로 공기중 광화학 반응에 의해 유기 에어로졸이 발생할 가능성이 있다⁹⁾.

이에 본 연구에서는 단파장자외선을 TiO₂의 광원으로 사용하는 광산화/광촉매 반응공정을 VOC 가스의 제거에 적용하여 분해실험을 실시하고, VOC 가스의 분해과정에서 발생하는 분해생성물을 정량적으

로 평가하였다. 실험에 사용한 처리대상 물질로는 대표적인 VOC인 톨루엔을 선정하였다. 특히 본 연구에서는 수용성의 중간생성물에 주목하여 톨루엔의 분해생성물중 수용성 물질을 정량적으로 평가하였다. 그리고 이러한 수용성 중간생성물의 처리를 위해 습식세정장치의 도입에 대해 검토를 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 본 광분해 반응기는 원통형 구조로서 내부용적은 0.5 L 정도의 실험실 규모로 제작하였다. 반응기 내부에는 광촉매를 코팅한 실린더를 5개 장착할 수 있는데, 본 실험에서는 광촉매를 코팅한 실린더 3개와 코팅하지 않은 실린더 2개를 내부에 설치하였다. UV 램프는 반응기의 중심축에 실린더를 가로질러 설치하였다. 본 연구에서 사용한 단파장자외선 램프(GLZ4, Sankyou denki Co. Ltd.)는 주파장이 254 nm이고, 185 nm의 자외선을 발생시키는 특징을 가지고 있다.

톨루엔의 분해로부터 발생하는 수용성 중간생성물의 후처리를 위해 소형 습식세정장치를 설치하였다. 습식세정장치내 노즐을 통해 초순수(25℃)의 미스트가 가스흐름의 역방향으로 약 60°의 각도로 분사되었다. 분사량은 약 25 mL/min였고, 분사된 미스트는 재차 물탱크로 유입되어 순환되었다. 한편 허니컴 형태의 오존 분해용 촉매는 Pyrex 재질의 소형 반응기내에 설치하였고, 사용된 촉매층 용적은 약 71.2 cm³이었다.

2.2. 촉매

본 연구에서 사용한 광촉매는 독일 Degussa사의 TiO₂(P-25) 였고, 결정구조는 아나타제(anatase) 70%, 루틸(rutile) 30%인 혼합구조이며, 입경이 30 nm, 비표면적이 50±15 m²/g인 비다공성 구형입자 형태를 가지고 있다. 광촉매는 실린더 내부 표면에

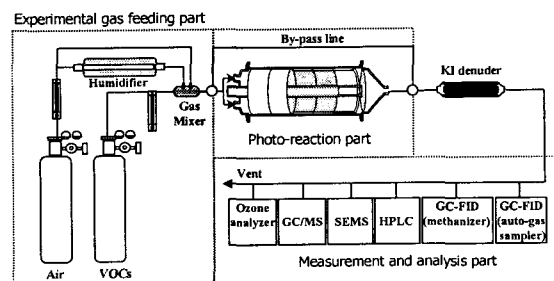


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

딥코팅(dip coating)방법에 의해 고정시켰다. 우선 TiO₂ 5 g을 300 ml의 증류수에 분산시킨 후 초음파 세정기를 이용해 슬러리 상태로 만든 후 이 슬러리 상태의 광촉매를 실린더 내벽에 고루 바른 후 건조로에서 150℃, 2 시간 동안 건조시켰다. 상기한 딥코팅 절차를 총 5회 반복하여 실시하였고, 마지막 5회째는 150℃, 24 시간 동안 소성시켰다. 이러한 절차에 의해 실린더 내벽에 의해 코팅된 광촉매 양은 0.15 mg/cm²이었다. 실험도중 실린더 내벽의 코팅 상태를 수시로 점검하였고, 또한 정기적으로 코팅을 새롭게 실시하였다.

한편 공기중 광화학 반응에 의해 생성된 오존 분해를 위해 허니컴 형태의 이산화망간(MnO₂, Nippon Syokubai Co. Ltd.) 촉매를 사용하였다. 본 촉매는 상온에서 오존의 분해가 가능하고, 현재 산업적으로 널리 이용되고 있다.

2.3. 실험 방법 및 시료의 채취 방법

시험용 VOC 가스로 선정된 톨루엔 가스는 표준 농도(405 ppmv)로 조제된 봄베로부터 공급되었다. 습도 조절을 위해 건조 공기 중 일부를 물을 넣은 다공성 polytetrafluoroethylene 튜브를 통과시켜 가습 상태의 가스를 공급하였다. 모든 실험은 상온·상압의 조건에서 수행되었다.

실험 절차로서는 우선 광분해 반응기 전·후단에서 VOC 농도가 일정하도록 1시간 이상 시험가스를 흘린 후, UV 램프를 켜서 광산화 및 광촉매 반응에 의해 제거된 VOC량을 조사하였다. VOC의 제거율 및 분해생성물의 발생분율(Selectivity)을 구하기 위해 다음 식을 각각 사용하였다. 한편, 본 연구에서 무기화물이란 VOC가 분해되어 최종적으로 생성되는 CO₂와 CO의 발생 분율의 합으로 정의한다.

$$VOCremoval\ ratio(\%) = \frac{[VOC]_{inlet} - [VOC]_{outlet}}{[VOC]_{inlet}} \times 100 \quad (1)$$

$$Product\ selectivity(\%) = \frac{[\prod_{uct}]_{\prod_{uced}} \times \prod_{uct\ carbon\ vmber}}{[VOC]_{converted} \times VOC\ carbon\ vmber} \times 100 \quad (2)$$

분해생성물중 수용성 물질의 양을 조사하기 위해 광분해 반응기 후단에 초순수를 넣은 가스 포집병을 3단으로 설치한 후 이 초순수에 포집된 총 유기물의 양을 구하였다. 이때 유출가스의 채취 유속은 0.4~0.5 L/min였고, 총 가스채취 유량은 100 L였다. 또한 분해생성물의 포집효율을 높이기 위하여 가스 포집병은 약 5℃±1℃로 유지시켰다.

초순수에 포집된 유기물중 유기산의 분석을 위해

GC/MS 분석방법을 이용하였다. 일반적으로 유기산류는 극성기인 카르복실기(-COOH)를 분자내에 2개 가지고 있기 때문에 분자간 수소결합에 의해 극성이 높고, 또한 열분해 되기 쉽다. 따라서 고기능, 고감도의 GC/MS에서 분석하기 위해서는 산을 염의 형태로 하여 극성을 낮추고, 열에 안정한 형태로 유도체화하여 전처리할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 -COOH를 알킬에스테르 유도체화하는 방법중 부틸에스테르(-COOC₄H₉) 유도체화법을 적용하였다^{10,11)}. 본 유도체화법에 의한 분석대상 물질은 저급(탄소수 6 이하)의 카르복실산과 디카르복실산이다. 시료의 전처리 방법으로는 우선 중간생성물 채취가 완료된 시료를 25 ml 플라스크에 넣고, Rotary evaporator(50℃)를 이용하여 약 0.5 ml로 농축하고, 유량 약 1.5 L/min의 건조질소 가스로 퍼지(purge)시켜 대부분의 물을 증발시켰다. 그 후, 14% BF₃/butanol 용액을 300 μl 첨가하고, 초음파 세정기에서 약 5분간 혼합시킨 후, 약 100℃의 실리콘 유액(油液)중에 30분 정도 방치하여 유도체화 반응을 촉진시켰다. 상기 시료에 아세트니트릴(0.3 ml), 초순수(3 ml) 및 헥산(10 ml)를 각각 첨가한 후 3회 정도 시험관을 강하게 흔들어 디부틸에스테르를 헥산용액 중으로 분리시켰다. 그 후, 디부틸에스테르를 추출하여 바이알(vial)에 옮긴 후 건조 질소 가스로 퍼지(purge)시켜 최종적으로 300 μl로 농축하여 GC/MS에 의해 분석하였다.

습식세정장치에서 분사되는 물입자에 의해 수용성 중간생성물의 포집효과를 확인하기 위해 분해생성 가스를 도입하였고, 이때 습식세정장치 전·후에 초순수를 넣은 가스포집병을 설치해 분해가스의 포집실험을 실시하여 수중에 포집된 분해가스중의 총 유기물량의 변화를 조사하였다. 한편 이산화망간 촉매에 의한 유기 중간생성물의 제거 효과를 알아보기 위해 촉매층 통과 후 톨루엔 및 CO₂ 및 CO 변화량을 조사하였다. 이때 이산화망간 촉매 상에서 유기물 분해시 오존의 역할을 확인하기 위해 분해가스내 오존의 유무에 따른 실험을 실시하였다. 본 실험은 요오드화칼륨(KI)를 코팅한 denuder를 광분해 반응기 후단에 설치하여 오존만을 선택적으로 제거한 후 실시하였다.

2.4. 분석

가스상 톨루엔의 분석은 자동연속 주입장치를 장착한 GC-FID(GC 14B, Shimadzu Co. Ltd)를, CO₂ 및 CO는 메탄나이저(MT-221, GL Science Co. Ltd)를 장착한 GC-FID(GC15A, Shimadzu Co. Ltd)를 각각 이용하였다. 초순수를 넣은 가스포집병에

포집된 톨루엔 분해생성물의 총 유기물량은 TOC (TOC 5000, Shimadzu Co. Ltd) 분석기에 의해 측정하였다. 또한 상기 포집수중 유도체화된 유기산의 경우는 GC/MS(GCMS-QP 5050, Shimadzu Co. Ltd)를 이용하여 분석을 실시하였다. 잔류 오존의 모니터링을 위해서 오존 자동연속 측정 장치 (UVAD-1000, Shimadzu Co. Ltd)를 이용하였고, 톨루엔의 광화학 분해반응에 의해 생성된 유기 에어로졸은 scanning electrical mobility spectrometer (SEMS; SMPS .3934, TSI Co. Ltd) 및 condensation nucleus counter(CNC: CPC-3022)를 이용하여 측정하였다. 각 분석 장비별 분석조건을 Table 1~3에 나타내었다.

Table 1. Operating conditions for GC analysis

Oven temperature	80 °C
Injector temperature	120 °C
Detector temperature	200 °C
Carrier gas (He)	10 mL/min
Make up gas (N ₂)	40 mL/min
Detector (FID)	H ₂ 30 mL/min Air 400 mL/min

Table 2. Operating conditions for GC analysis and methane converter for CO₂ and CO

Oven temperature	80 °C
Injector temperature	120 °C
Detector temperature	130 °C
Carrier gas (He)	35 mL/min
Detector (FID)	H ₂ 40 mL/min Air 400 mL/min
Ni catalyst temperature	350 °C

Table 3. Operating conditions for GC/MS analysis

Oven temperature program	50°C(2 min)→30°C(min ⁻¹)→120°C(0 min)→250°C(8 min)
Injector temperature	250°C
Interface temperature	230°C
Carrier gas (He)	3.7 mL/min
Mass range	35~350 mass
Injection volume	2 mL
Sample cleaning	6 mL, 5 times
Solvent cleaning	Acetonitrile, 7 times

3. 결과 및 고찰

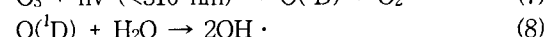
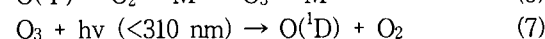
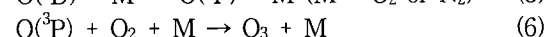
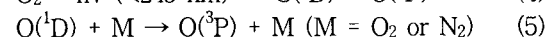
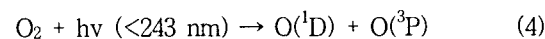
3.1. 가스상 톨루엔의 광산화 및 광촉매 분해 특성

Fig. 2는 단파장자외선 조사 하에 광촉매의 유무 및 희석 가스 종류에 따른 톨루엔의 제거율을 나타낸다. 건조 질소가스를 흘리고 광촉매를 사용하지 않았을 때의 톨루엔의 제거율은 10% 미만이었지만, 약 40%로 가습된 질소가스 조건에서는 제거율이 90%로 급격히 상승하였다. 또한 가습된 질소가스를 흘리고 광촉매를 사용하면 제거율은 더욱 증가하였다. 한편 건조 공기를 흘리고, 광촉매를 사용하지 않았을 경우는 약 45%의 제거율이 얻어졌지만, 가습 공기를 흘리면 광촉매 유무에 관계없이 톨루엔의 제거율이 95%이상으로 매우 높아졌다.

질소가스는 125 nm 이상의 빛을 흡수하지 않기 때문에 건조 질소가스만을 흘렸을 경우에는 오염물질을 분해할 수 있는 활성라디칼이 발생되지 않기 때문에, 오염물질이 자외선의 직접 흡수에 의한 광분해 반응이 일어난다. 따라서 본 실험결과에서 톨루엔의 직접 광분해 제거율은 10% 미만이었다는 것을 나타낸다. 그러나 수분이 존재할 때는 높은 산화력을 지닌 OH 라디칼이 (식 3)에 나타난 반응에 의해 다량 발생하기 때문에, 발생한 OH라디칼에 의해 톨루엔의 제거율이 급격히 상승한 것으로 사료된다.



건조공기 분위기에서는 (식 4)~(식 6)의 반응에 의해 오존을 포함한 산소 활성 원자가 발생한다^{3,12)}. 따라서 OH 라디칼이 존재하지 않아도 산소활성종의 높은 산화 능력 때문에 40% 이상의 제거율이 얻어졌던 것으로 추정된다. 가습공기에서는 활성 산소 원자와 OH라디칼이 동시에 존재하기 때문에 제거율이 높은 것이라고 판단된다. 게다가 단파장자외선의 조사 하에 광촉매를 사용했을 경우 공기 중에서의 광산화 반응과 함께 광촉매 표면의 산화반응에 의해 분위기 가스의 종류와 상관없이 톨루엔 제거율이 더욱 증가되었던 것으로 사료된다. 황 등⁵⁾의 연구에서도 단파장자외선 조사에 의한 VOCs의 제거효율이 Background gas에 크게 의존하는 것으로 확인되었다. 저자는 Background 가스로 질소보다 공기를 공급했을 때 톨루엔과 벤젠의 제거효율이 평균 50% 이상 증가한 것으로 보고하였다.



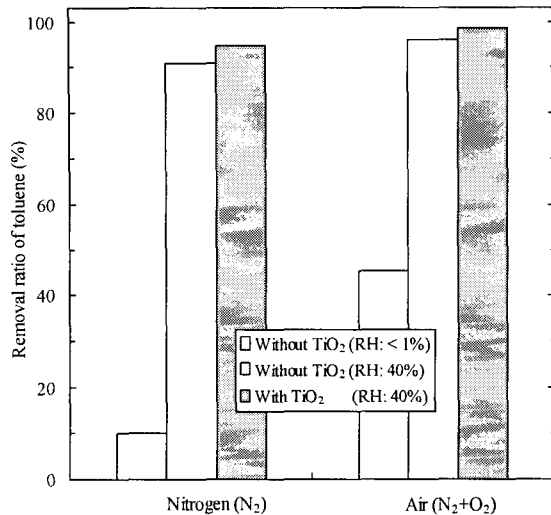


Fig. 2. Effect of reaction medium on the conversion of toluene with UV₂₅₄₊₁₈₅ nm light irradiation in the presence or absence of TiO₂. [C₇H₈]₀: 2 ppmv, residence time: 33 s, relative humidity: ca. <1%, 40%.

3.2. 톨루엔의 분해생성물 및 By-products의 조사

3.2.1. 반응조건에 따른 톨루엔의 제거율 및 분해생성물의 특성

단파장자외선 조사에 의한 톨루엔의 제거율과 분해생성물을 정량적으로 평가한 실험결과를 Table 4에 나타내었다. 단파장자외선 조사와 함께 광촉매를 사용했을 때(Run 2), 톨루엔 제거율과 함께 무기화가 상당히 촉진되는 것이 확인되었다. 이는 톨루엔 가스가 반응기 내부 공기 중에서 단파장자외선에 의해 1차적으로 광산화반응을 거친 후, 잔류한 톨루엔 및 분해생성물이 광촉매 표면으로 확산되어 광촉매의 산화반응에 의해 분해되었기 때문이다. 톨루엔 농도를 10 ppm에서 4 ppm (Run 3)감소시켰을 때 톨루엔과 제거율과 무기화율이 증가되는 것이 확인되었다. 이는 동일한 반응 공간 내에서 공급되

는 톨루엔의 감소로 인해 활성라디칼과 반응할 수 있는 기회가 상대적으로 많아졌기 때문에 톨루엔과 중간생성물의 산화분해가 촉진되었던 것으로 판단된다. 반면, 동일 체류시간에서 톨루엔 농도를 20 ppm(Run 4)으로 증가시켰을 경우와 동일 농도에서 체류시간을 감소(Run 5)시켰을 때 톨루엔의 제거율과 무기화율은 각각 감소되었다. 체류시간 감소에 따른 영향은 오염물과 활성라디칼이 반응할 수 있는 접촉시간의 감소에 따른 결과로서 사료된다.

톨루엔의 분해로부터 생성되는 중간생성물의 발생량과 성분을 정량적으로 평가하였다. 초순수에 채취된 총 유기물의 농도로부터 계산된 수용성 중간생성물(WSOC)의 발생비율은 Table 4에 제시하였다. 그 결과, 톨루엔의 분해생성물중 무기가스인 CO₂ 및 CO와 수용성 유기물질의 발생비율의 합이 분해된 톨루엔의 탄소량과 거의 일치하는 것으로 나타났다. 즉, 톨루엔의 광산화 및 광촉매 분해반응에 의해 생성되는 유기 중간생성물은 비교적 수용성이 높은 물질로 구성되어 있다는 것을 나타내고 있다.

가스포집병에 포집된 가스상 중간생성물의 성분을 확인하기 위해 GC/MS 분석을 통해 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이, 톨루엔의 광산화 분해반응에 의해 매우 다양한 유기산 성분이 검출되었다. 특히 검출된 유기산의 성분 중에는 인체에 유해한 것으로 알려진 Glyoxylic acid의 존재도 확인되었다. 그러나 동일한 반응조건에서 단파장자외선과 함께 광촉매를 사용했을 경우는 유기산 중간생성물의 발생이 크게 저감된 것을 알 수 있다.

이상의 실험 결과는 VOC의 불완전한 광분해 반응에 의해 다양한 유기 중간생성물의 발생 가능성을 시사하고 있고, 특히 일부 유기물질들은 인체에 유해한 영향을 미칠 수 있기 때문에 광산화 및 광촉매 반응을 이용한 VOCs의 제거 기술의 개발에서 이러한 중간생성물에 대한 정확한 평가 및 처리방안에 대한 검토가 이루어져야 할 것이다.

Table 4. Removal of toluene and yields of decomposition products in some reaction conditions with and without TiO₂ under UV_{254+185nm} irradiation¹⁾

Run number	VOC	TiO ₂	Concentration, residence time	Conversion (%)	Product yield (%)		
					CO ₂	CO	WSOC ²⁾
Run 1	C ₇ H ₈	Without	10 ppmv, 33 s	89.1	48.9	24.5	10.6(±8.4)
Run 2	C ₇ H ₈	With	10 ppmv, 33 s	93.5	74.1	16.1	6.0(±4.2)
Run 3	C ₇ H ₈	With	4 ppmv, 33 s	99.0	75.5	17.1	8.5(±2.2)
Run 4	C ₇ H ₈	With	20 ppmv, 33 s	79.1	69.3	12.6	12.8(±5.1)
Run 5	C ₇ H ₈	With	10 ppmv, 16.5 s	79.9	62.4	13.5	19.3(±5.0)

1) R.H., ca. 40 - 50%.

2) WSOC, water-soluble organic compounds.

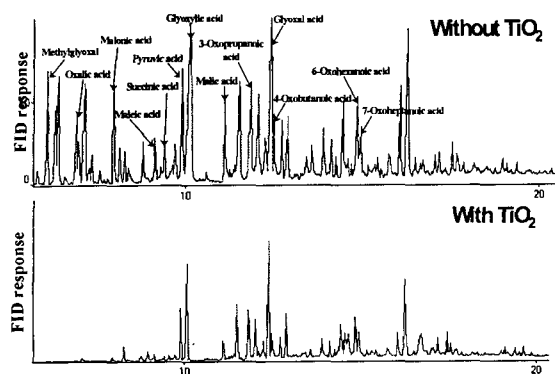


Fig. 3. Total ion chromatogram of water-soluble organic compounds detected in the collecting water by GC-MS using a BF_3/n -butanol derivatization technique, $[\text{C}_7\text{H}_8]_0$, 20 ppmv residence time, 33 s R.H., ca. 40-50%.

3.2.2. 유기에어로졸의 생성

단파장자외선을 유기물이 존재하는 공기 중에 조사하면 유기물의 가스-입자화 전환 반응에 의해 이차 유기 에어로졸이 생성되는 것으로 알려졌다. 즉, 단파장자외선의 조사시 유기물들의 광산화 분해 과정에서 증기압이 낮은 물질들이 생성되고, 이러한 저증기압 물질들이 수분과 함께 응집과정을 거쳐 유기 에어로졸이 생성된다¹³⁾. Fig. 4는 단파장자외선 조사시 발생되는 유기에어로졸의 입자수 분포를 나타냈다. 단파장자외선 단독 조사와 광촉매를 사용했을 경우의 분포를 비교하면, 광촉매 사용시 입경 100 nm 범위의 입자수가 약간 감소하였으나, 50 nm 이하의 초미세입자의 발생은 전혀 변하지 않은 것을 알 수 있다. 이는 입자상 오염물질은 가스상 물질에 비해 광촉매 표면으로의 분자확산이 용이하지 않기 때문인 것으로 사료된다. 단파장자외선의 광산화 반응을 이용한 이전의 많은 연구에서는 VOC의 제거 반응시에 유기에어로졸의 생성에 대해 언급하고 있지 않다^{3~8)}. 따라서 광산화 반응을 이용한 VOC의 처리에서는 유기에어로졸의 발생을 최대한 억제하기 위한 후처리 장치의 복합이용이 필요할 것으로 사료된다.

3.3. 분해생성물의 처리

3.3.1 습식세정장치에 의한 가스상 및 입자상 분해생성물의 제거

Fig. 5는 광반응기 후단에 설치된 습식세정장치의 전·후 반응가스에 함유된 가스상 중간생성물의 양적 변화를 나타낸 것이다. 습식세정장치를 통과한 후 가스 포집병내 초순수에 용해된 총유기물의 양이 크게 감소한 것으로 확인되었다. 이는 전술한 바와

같이 톨루엔 중간생성물의 수용성화 경향 때문에 중간생성물이 습식세정장치 내에서 분무되는 미세 액적에 의해 효과적으로 제거되었음을 시사하고 있다.

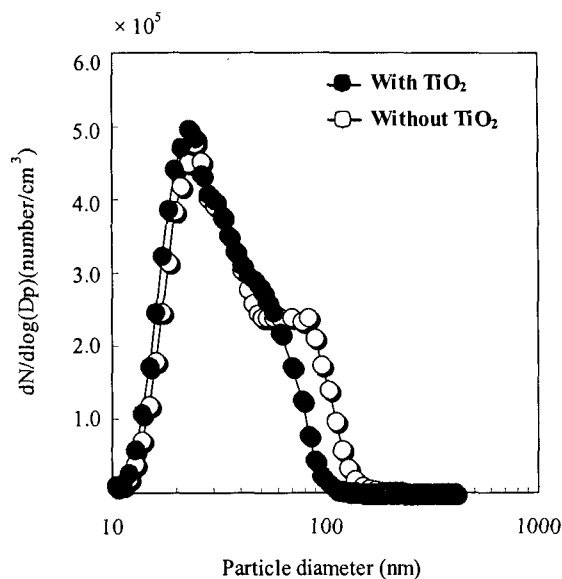


Fig. 4. The number distribution of secondary organic aerosol(SOA) formed in the presence or absence of TiO_2 under $\text{UV}_{254+185}$ nm light irradiation. RT: 33 s RH: 40-50%; $[\text{C}_7\text{H}_8]_0$: 10 ppmv.

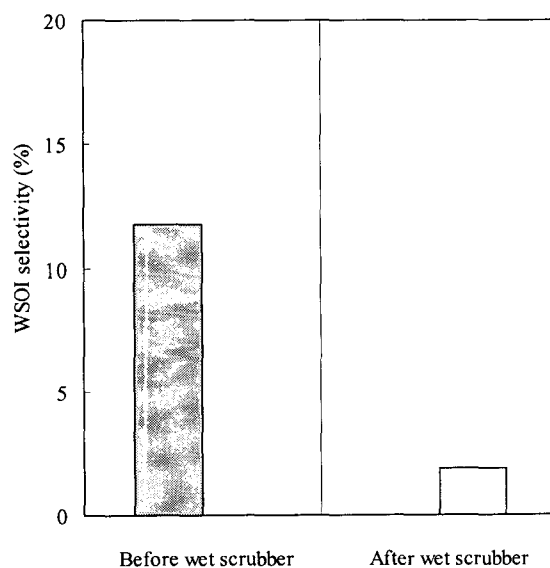


Fig. 5. The variation of water soluble organic intermediates, before and after passage through the wet scrubber. $[\text{C}_7\text{H}_8]_0$ 20 ppmv, R.H.: ca. 40-50%, R.T. at photoreactor; 33 s, R.T. at wet-scrubber; 11s.

한편, Fig. 6은 습식세정장치는 톨루엔의 입자상 분해생성물의 제거 효과를 나타내고 있다. 특히 100 nm 부근의 크기를 가진 입자들이 절반 이하로 감소된 것을 알 수 있다. 따라서 습식세정장치에서 분무되는 미세한 미스트가 톨루엔 광산화 분해로부터 생성된 가스상 및 입자상 중간생성물의 제거에 유용하게 활용될 수 있다는 가능성이 시사되었다.

3.3.2. 이산화망간 촉매에 의한 오존 및 유기물의 동시 제거

이산화망간 촉매를 이용하여 광화학 반응에 의해 발생된 오존 처리 실험을 실시한 결과, 고농도(50~150 ppm)의 오존이 상온에서 이산화망간에 의해 매우 효과적으로 분해되는 것이 확인되었다. 한편, 이산화망간에 의한 오존의 분해 과정에서 톨루엔 및 중간생성물의 분해 효과가 관찰되었다. Fig. 7은 광반응기에서 배출된 분해생성가스를 이산화망간 촉매 층에 통과시켰을 때와 KI denuder를 이용해 분해생성 가스 중 오존만을 선택적으로 제거했을 때의 톨루엔 제거율 및 CO₂ 및 CO로의 무기화율을 각각 나타낸다. 오존을 포함한 반응가스를 이산화망간 촉매층을 통과시켰을 때 톨루엔의 제거율 및 무기화율이 동시에 증가되었고, 오존이 존재하지 않을 경우는 변화가 관측되지 않았다. 즉, 상기 결과는 이산화망간 촉매상에서 유기물의 분해에 오존이 관여

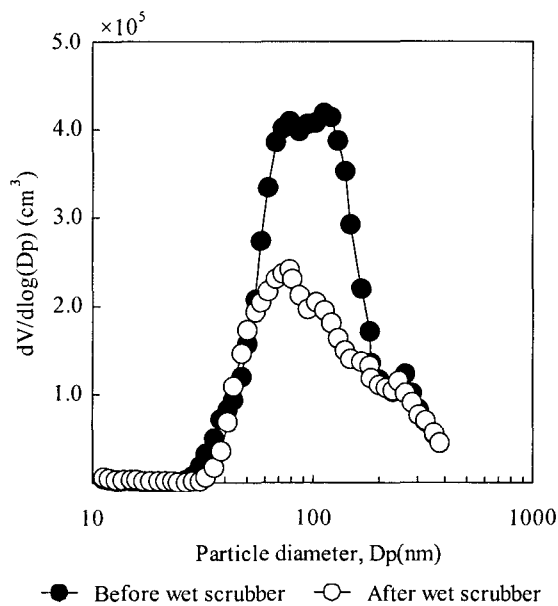


Fig. 6. Size distribution of SOA, before and after passing through wet scrubber. [C₇H₈]₀ 10 ppmv, R.H.; ca. 40 - 50%, R.T. at photoreactor; 33 s, R.T. at wet scrubber; 15 s.

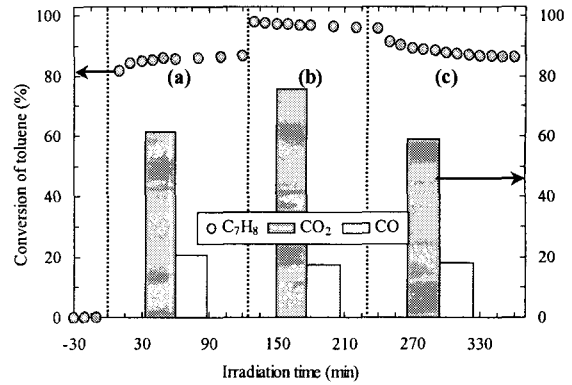


Fig. 7. Variation of the toluene conversion and selectivity to CO₂ and CO by coupling the photoreactor and the MnO₂ catalyst reactor. (a) photoreactor alone, (b) photoreactor + MnO₂ reactor (in presence of O₃), (c) photoreactor + MnO₂ reactor (in absence of O₃). [C₇H₈]₀: 2 ppmv, residence time: 16.5 s, relative humidity: ca. 40%, space velocity in the MnO₂ catalyst layer: 875 h⁻¹.

하고 있다는 것을 나타낸다. Futamura¹⁴⁾은 이산화망간 촉매상에서 오존의 분해과정에서 O(³P)의 생성을 실험적으로 증명한 바 있다. 따라서 이 반응활성종인 O(³P)이 유기물의 산화반응에 기여한 것으로 추정된다. 실제로 많은 연구자들은 대기 중에서 탄화수소의 반응종으로서 O(³P)의 중요성에 대해 보고하고 있다¹³⁾. 이상의 실험결과는 오존의 후처리 기술로서 이산화망간 촉매를 사용할 경우 오존과 함께 잔류한 유기물의 추가적인 제거 효과를 기대할 수 있음을 시사하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 단파장자외선/TiO₂ 공정에 의한 가스상 톨루엔의 제거특성과 중간생성물을 정량적으로 평가하고, 분해생성물들을 효과적으로 처리할 수 있는 후처리 방안에 대해 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 단파장자외선 조사 하에서 반응가스 중에 산소 및 수분이 존재할 때 톨루엔의 제거율이 급격히 증가하였다. 또한 UV램프와 함께 TiO₂를 사용했을 때 톨루엔은 공기중 광산화 반응과 TiO₂ 표면의 광촉매 반응에 의해서 보다 효과적으로 제거될 수 있었다.

(2) 톨루엔은 광산화 및 광촉매 반응에 의해 주로 무기가스인 CO₂로 전환되었으나, 불완전한 반응조건에서는 유기 중간생성물의 발생 비율이 증가하였다. 발생된 유기 중간생성물의 조성적 특징은 유기

산 등의 비교적 수용성이 높은 유기물질로 이루어진 것으로 나타났다.

(3) 단파장자외선의 조사에 의해 공기중에서 톨루엔의 광화학 반응에 기인한 유기에어로졸이 by-product로서 발생하는 것이 확인되었다.

(4) VOC 분해에 의해 생성되는 중간생성물의 후처리 기술로서 습식세정장치의 활용가능성을 평가한 결과, 수용성 유기 중간생성물 및 유기에어로졸의 처리에 효과적인 기술로서 평가되었다. 한편, 이산화망간 촉매는 상온에서도 잔류오존을 매우 효과적으로 분해시켰고, 게다가 오존의 분해시 생성되는 활성산소에 의해 잔류한 유기물질의 분해 효과가 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 기관고유과제 사업인 “나노물질을 이용한 유해염소화 물질 및 중금속 제어기술 개발에 관한 연구” 과제의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Jones A. P., 1999, Indoor air quality and health, *Atmos. Env.*, 33, 4535-4564.
- 2) Zhao J., Yang, X., 2003, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Build. Env.*, 38, 645-654.
- 3) Feiyan C., Pehkonen S. O., Ray M.B., 2002, Kinetics and mechanisms of UV-photo-degradation of chlorinated organics in the gas phase, *Water Res.*, 36, 4203-4214.
- 4) Wang J. H., Ray M. B., 2000, Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase, *Sep. Purif. Technol.*, 19, 11-20.
- 5) 황철원, 전보경, 김찬훈, 서정민, 최금찬, 2003, UV 광산화 공정 및 광촉매 공정을 이용한 벤젠 및 톨루엔 가스의 처리, *동아대학교부속환경문제연구소 연구보고*, 25(2), 15-24.
- 6) 정창훈, 배해룡, 2004, 광산화-활성탄 복합공정에 의한 B.T.X. 분해에 관한 연구, *한국환경과학회지*, 13(1), 41-45.
- 7) 정규철, 홍성창, 2003, 광촉매 반응 시스템에서 오존을 이용한 VOC 및 악취 제거에 관한 연구, *공업화학*, 14(5), 671-679.
- 8) Jeong J. Y., Sekiguchi K., Sakamoto K., 2004, Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources, *Chemosphere*, 57, 663-671.
- 9) Kohno H., Tamura M., Sakamoto K., 1996, Removal of gaseous pollutants using photochemical aerosol formation, *J. Aerosol Res.*, 11, 349-356.
- 10) Kawamura K., 1993, Identification of C₂-C₁₀ ω -Oxocarboxylic Acids, Pyruvic Acid, and C₂-C₃ α -Decarbonyls in Wet Precipitation and Aerosol Samples by Capillary GC and GC/MS, *Anal. Chem.*, 65, 3505-3511.
- 11) 新井 哲也, 1999, 都市環境における低分子量ジカルボン酸に関する研究, 博士學位論文, 応用化学科, 埼玉大学, 日本 埼玉.
- 12) 關口 和彦, 1999, 短波長紫外光を複合的に利用した空気清浄化技術に関する研究, 博士學位論文, 応用化学科, 埼玉大学, 日本 埼玉.
- 13) Calvert J. G., Atkinson R., Becker K. H., Kamens R. M., Seinfeld J. H., Wallington T. J., Yarwood G., 2002, *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, 313pp.
- 14) Futamura S., Zhang A., Einaga H., Kabashima H., 2002, Involvement of catalyst materials in nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants, *Catal. Today*, 72, 259-265.