

## 운전조건에 따른 O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템의 BTEX 증기 처리에 관한 비교 연구

### A Comparative Study on Degradation of BTEX Vapor by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV, and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV System with Operating Conditions

김 경 진 · 박 옥 현\*

부산대학교 환경공학과

(2007년 11월 27일 접수, 2007년 12월 26일 채택)

Kyoung Jin Kim and Ok Hyun Park\*

*Department of Environmental Engineering, Pusan National University*

(Received 27 November 2007, accepted 26 December 2007)

#### Abstract

A multilayer tower-type photoreactor, in which TiO<sub>2</sub>-coated glass-tubes were installed, was used to measure the vapor-phase BTEX removal efficiencies by ozone oxidation (O<sub>3</sub>/UV), photocatalytic oxidation (TiO<sub>2</sub>/UV) and the combination of ozone and photocatalytic oxidation (O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV) process, respectively. The experiments were conducted under various relative humidities, temperatures, ozone concentrations, gas flow rates and BTEX concentrations. As a result, the BTEX removal efficiency and the oxidation rate by O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system were highest, compared to O<sub>3</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV system. The O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system accelerated the low oxidation rate of low-concentration organic compounds and removed organic compounds to a large extent in a fixed volume of reactor in a short time. Therefore, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system as a superimposed oxidation technology was developed to efficiently and economically treat refractory VOCs. Also, this study demonstrated feasibility of a technology to scale up a photoreactor from lab-scale to pilot-scale, which uses (i) a separated light-source chamber and a light distribution system, (ii) catalyst fixing to glass-tube media, and (iii) unit connection in series and/or parallel. The experimental results from O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system showed that (i) the highest BTEX removal efficiencies were obtained under relative humidity ranging from 50 to 55% and temperature ranging from 40 to 50°C, and (ii) the removal efficiencies linearly increased with ozone dosage and decreased with gas flow rate. When applying Langmuir-Hinshelwood model to TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system, reaction rate constant for O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system was larger than that for TiO<sub>2</sub>/UV system, however, it was found that adsorption constant for O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system was smaller than that for TiO<sub>2</sub>/UV system due to competitive adsorption between organics and ozone.

**Key words** : Photocatalytic oxidation, Titanium dioxide, Photoreactor, VOCs, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)51-510-2415, E-mail : ohpark@pusan.ac.kr

## 1. 서 론

유기용제, 산업공정, 자동차 등으로부터 배출되는 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOCs)은 두통, 현기증 그리고 눈, 코, 목에 염증을 유발하는 원인이 되고, 대기 중에서 오존 등 산화물 (oxidant)을 생성하는 전구물질 역할을 한다.

열 소각법, 촉매 산화법, 활성탄 흡착법, 생물학적 처리방법 등이 고농도 VOCs 가스 처리를 위해 사용되고 있으나, 저농도 대용량 가스 처리에는 설비비 및 운전비가 높아 비경제적이고 비효율적이다 (손현석 등, 2003; 서정민 등, 2002). 생물학적 처리방법 중 생물여과방법은 저농도 VOCs를 함유한 대용량 공기를 처리할 수 있는 기술로서 인정받고 있다는 보고 (박옥현 등, 2000)도 있다.

지난 몇 십 년 동안, 경제적이고 효율적인 VOCs 처리를 위해 band gap energy 이상의 광 조사만으로 활성화되어 유해오염물질을 무기화 하는 광촉매 산화기술이 환경정화분야 연구자들로부터 지속적인 관심을 받고 있다. 특히, 광촉매로써  $TiO_2$  사용은 여러 수질 및 대기질 처리기술에 있어 전망이 좋은 방법으로 인식되어 왔다 (Zhang and Liu, 2004). 산업현장에서 발생하는 저농도 VOCs로 오염된 대용량 가스 처리를 위해  $TiO_2$ 를 이용한 광촉매 산화장치 적용은 난분해성 반응 중간물질 생성과 그 침적에 의한 광촉매 비활성화 문제로 인해 제한되어져 왔다. Larson and Falconer (1994)는 trichloroethylene이 광산화반응에 의해 제거되는 동안 dichloroacetyl chloride (DCAC)가 생성되고  $TiO_2$ 에 강하게 흡착되어 TCE의 흡착을 감소시킨다고 보고했고, Rafael and Nelson (1998)과 Cao *et al.* (2000)는 toluene의 광촉매 산화반응이 일어나는 동안 생성되는 benzoic acid가 촉매에 침적되어 촉매 비활성화가 발생했음을 보고했다. 또한 Ameen and Raupp (1999)는 저습도 조건에서 o-toluic acid와 o-xylene이 광촉매 표면에 쌓이면 촉매 활성의 뚜렷한 손실이 발생할 수 있다고 보고했다. VOCs 가스의 광산화처리 중 발생하는 광촉매 비활성화 문제를 해결하고, 산화속도를 증가시켜 제한된 규모의 장치에서 기대되는 처리효율을 고양하기 위해 촉매 산화반응에 오존반응을 첨가하는 연구가 수행되고 있다. Zhang and Liu (2004)는  $O_3/UV$ ,

$TiO_2/UV$  및  $O_3/TiO_2/UV$  공정에 의한 가스 상 미량 hexane의 분해를 연구하였고, Zhang *et al.* (2003)은  $O_3/UV$ ,  $TiO_2/UV$  및  $O_3/TiO_2/UV$  시스템에서 증기상 미량 toluene의 분해능을 비교 연구하였으며, Yu and Lee (2007)는  $O_3/UV$ ,  $TiO_2/UV$  및  $O_3/TiO_2/UV$  시스템에서 증기상 toluene의 산화속도를 비교하였다. 또한 Wang *et al.* (2003)은 광촉매 산화시스템에 유입된 오존이 비활성화된 광촉매 재생에 긍정적인 효과를 가진다는 것을 확인했다.

산업현장에 광촉매 산화처리기술의 적용을 제한하는 다른 하나의 문제점은 실험실규모의 반응기를 대용량 가스를 처리할 수 있는 현장장치규모로 확장시키는데 있다. 기존 연구에서 사용된 대다수의 반응기 형태는 반응기 내벽 또는 ceramic membranes, glass wool matrix, beads, porous filter pipes, aluminum sheet 등의 기저체에 광촉매를 고정시킨 형태였다. 이러한 반응기 설계는 제한된 반응기 부피 내에 광이 조사되는 총괄 표면적이 제한되기 때문에 저용량 가스 처리에 적합하고 (Ray and Beenackers, 1998), 대용량 증기 처리를 위해서는 반응기 부피가 너무 커져 시설비가 많이 들거나 단위공정을 다중으로 설치하여야 하므로 넓은 설치면적을 요하는 문제점이 있다. 그래서 본 연구에서는 300 ppm 이하의 저농도 복합 VOCs로 오염된 대용량 공기를 고효율로 경제적으로 처리하기 위해 규모확장이 가능한 광촉매 산화반응시스템을 제작하여 광촉매 산화반응능을 증대시킬 수 있는 강력한 산화제인 오존을 주입하는 것이 저농도 유기물 처리에 미치는 성능증대효과를 확인하는데 주목을 두었다. 이를 위해 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene)를 시료증기로 선정하고  $O_3/UV$ ,  $TiO_2/UV$ ,  $O_3/TiO_2/UV$  각 시스템에 의한 그 처리 효율을 비교 검토하였다. 또한 광반응 장치의 규모확장 기술로서 (i) 반응실과 격리된 별도의 광원실, (ii) 유리관의 구멍을 통하여 광을 반응실 전체 공간에 고르게 배분하는 시스템, 그리고 (iii) 유리관 표면에 고정된 광촉매에 직접 광을 전달하는 방법들의 타당성을 검증하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 광촉매 제조와 물성

$TiCl_4$ 분말에 대한  $H_2O$ 와 HCl 비율을 통해 물성을

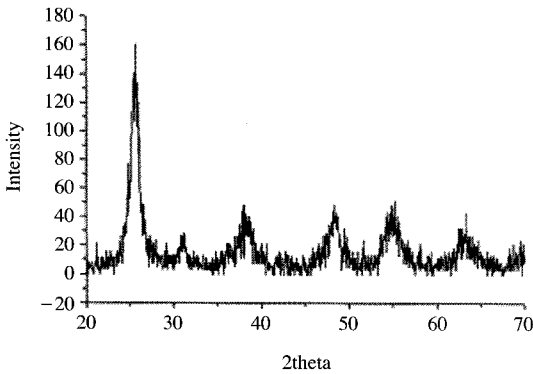


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> sol.

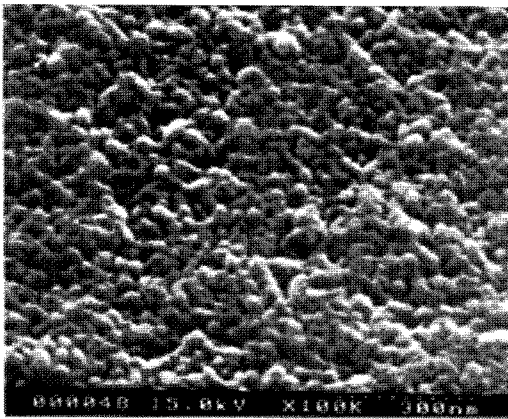


Fig. 2. SEM photograph of TiO<sub>2</sub> sol.

조절하여 안정성을 갖는 5% TiO<sub>2</sub> sol을 제조한 후, TiO<sub>2</sub>의 역학적 강도를 향상시키고 콜로이드를 합성하기 위해 물과 쉽게 반응하는 알루미늄알콕사이드와 아세틸아세톤을 1:1~2로 혼합하고, 여기에 물과 초산을 넣고 80°C에서 1시간 동안 교반한 후, 무기 binder 및 에틸알코올과 혼합하여 1L TiO<sub>2</sub> 용액을 제조하였다. 제조된 TiO<sub>2</sub> sol의 XRD 분석결과 및 SEM 촬영결과를 그림 1과 2에 각각 나타내었다. XRD 분석결과를 보면 회절각 25°에서 민감한 peak 형태가 나타나 TiO<sub>2</sub>가 anatase 구조임을 알 수 있고, 그림 2에서는 TiO<sub>2</sub> 입자형상이 구형임을 알 수 있다.

TiO<sub>2</sub> sol은 sol-gel 법과 dip-coating에 의해 기저체로 사용된 유리관 표면에 고정되었다. Sol-gel 법은 준비조건 변화를 통해 층의 굴절률과 두께 선택이

가능하고, 저비용으로 유리를 포함한 다양한 기질에 얇고 투명하며 균일한 다중 성분의 산화물 층을 형성하는데 효과적이고, 운전이 매우 간단하고 쉬우며 film이 쉽게 기질에 단단하게 고정되며, 복잡한 표면 또는 큰 표면적을 가지는 기질에 사용될 수 있는 촉매고정방법으로 알려져 왔다 (Celik *et al.*, 2007). 유리관을 TiO<sub>2</sub> 용액에 dip-coating하고 실온에서 건조시킨 다음 100°C에서 1시간 동안 건조하는 과정을 여러 번 반복한 후, 250°C에서 소성 (sintering)시켰을 때 약 1 mg (TiO<sub>2</sub>)/cm<sup>2</sup> (glass tube)만큼 고정되어졌다.

## 2. 2 실험장치

그림 3은 오존주입이 광촉매 저감성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 설계된 광촉매 산화반응시스템의 개략도이다. 처리대상가스로 산업현장에서 유기용제 중 다량으로 배출되면서도 분해되기 어려운 BTEX로 선정하고, BTEX 용액이 담긴 용기로 유입되는 깨끗한 공기의 유량을 조절하면서 증기를 발생시키고, 농도를 조절하였다. BTEX 증기와 오존발생기 (O<sub>3</sub>-CHANNEL, OC-500S)로부터 공급된 오존을 mixing chamber에서 혼합한 뒤에 광반응기에 유입되도록 하였다.

규모확장이 가능한 고효율의 광촉매 산화장치 설계를 위해서는 광이 광촉매 표면에 고르게 배분되어 활성 촉매량을 증가시켜야 하고, 광반응기 전체 공간에 걸쳐 광이 고르게 전달되고, 제한된 규모의 반응기 단위 부피당 광촉매량을 증대시켜야 한다는 점을 고려하여 장치를 설계하였다. 실험에서 사용된 광촉매 산화장치 뼈대는 아크릴 재질로 된 35×30×40 cm 육면체의 단위 반응기를 직렬로 연결한 다단 탑형 반응기 형태로 제작하였다. 광이 광촉매 표면에 고르게 배분되고, 전체 반응기 공간에 걸쳐 고르게 전달되도록 하기 위해 구멍이 파인 유리 재질, 즉 유리관을 광촉매 기저체로 사용하였다. TiO<sub>2</sub>가 코팅된 직경 2cm, 길이 25cm인 유리관을 가스흐름 방향과 수직이 되도록 반응장치 내에 다단으로 설치하고, 가스가 통과하면서 광촉매에 접촉이 많이 이루어지도록 하기 위해 유리관을 지그재그 (zigzag)로 배열하였다. 반응실로부터 격리된 광원실에 유리관 길이 방향과 직교하는 방향으로 일정 간격을 두고 각 단위 반응기 당 UV 램프 5개씩을 설치하여 자외선 광이 유리관 구멍을 통해 전달되어 반응기 전 공간에 균

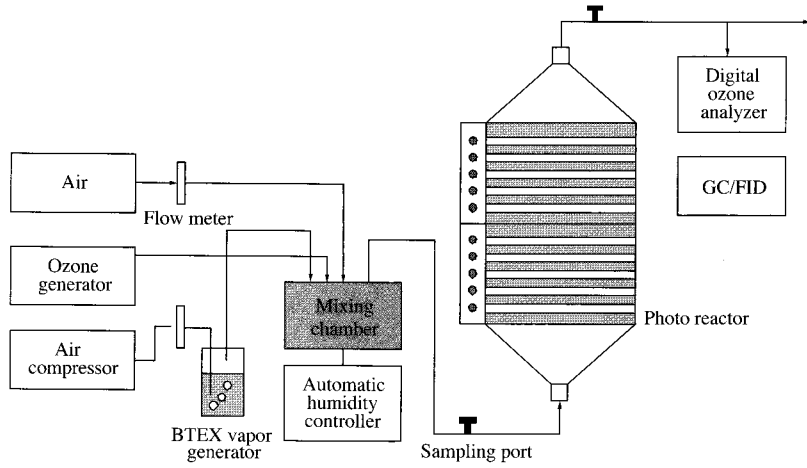


Fig. 3. Schematic diagram of  $O_3/TiO_2/UV$  system.

일하게 조사되도록 하였다. 본 실험에서 사용한 UV 램프는 365 nm 파장을 가장 강하게 방출하는 것으로  $TiO_2$ 를 효과적으로 활성화시키며, 비교적 적은 에너지를 이용하는 이점이 있다(강준원 등, 1995). 또한, 시료가스가 반응기 전단면에 걸쳐 균일한 속도로 고르게 유입 및 유출될 수 있도록 하기 위해 유입부를 점착 형상으로, 유출부를 점착 형상으로 각각 제작하였다.

이러한 반응기 설계는 유리관의 직경 및 길이, 그리고 반응기 내 충전개수를 조절하여 제한된 반응기 단위부피당 광촉매 표면적을 조절할 수 있고, 다단 탑형 반응장치 결합모드는 일반적으로 처리가스 용량 및 처리효율을 증대할 필요에 따라 직렬 그리고/혹은 병렬로 결정되지만 이 연구에서는 다단직렬 결합모드만을 다루었다.

### 2.3 처리효율 측정 및 계산

본 실험에서 광촉매 산화장치는 표 1에 나타낸 기본 운전조건 하에서 각 운전조건 변화에 따른 성능 변화 실험을 수행하였다. 유입 및 유출되는 오존농도는 디지털 오존 분석기( $O_3$  TECH, OZ-100D)로 측정되었고, 유입 및 유출되는 VOCs 농도는 샘플링 포트를 통해 시료가스를 1 mL 주사기로 400  $\mu$ L 채취하여 detector, injector, column 및 oven 온도가 각각 220, 200, 120 및 50°C인 조건에서 FID가 장착된 gas chromatograph (Perkin-Elmer Autosystem XL)를 이용

Table 1. Initial operating conditions of a photocatalytic reactor with and without ozone addition.

Relative humidity	40 ( $\pm$ 1)%
Temperature	25 ( $\pm$ 1) $^\circ$ C
Flow rate	20 L/min
Concentration of VOC vapors	100 ( $\pm$ 3) ppm (BTEX) (B:T:E:X=2:5:1:2)
Ozone dosage	20 ppm
Wavelength of UV light	300 ~ 400 nm (max. intensity 365 nm)
Catalyst loading	1 mg ( $TiO_2$ )/cm <sup>2</sup> (glass tube)

하여 분석되었다.

$O_3/UV$  시스템은 광촉매 산화장치에서  $TiO_2$ 가 코팅된 유리관을 제거한 상태에서 오존을 유입하는 시스템으로 취하였고,  $TiO_2$ 가 코팅된 유리관을 충전시킨 광촉매 산화장치를  $TiO_2/UV$  시스템으로, 여기에 오존을 유입하는 경우를  $O_3/TiO_2/UV$  시스템으로 취하여 각각 증기처리성능을 측정하여 효율을 비교 고찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

반응기 내에서 VOCs 증기가 물리적으로 흡착되어 제거되는 양을 알아보기 위한 공시험으로  $TiO_2$ 를 코팅한 유리관이 충전된 광반응기에 UV를 조사하지 않은 채 VOCs 제거효율을 측정된 결과, 그 효율이

5% 미만임을 확인하였다. 광촉매에 물리적으로 흡착되어 기류로부터 제거되는 가스량을 광촉매 산화에 의한 처리효율측정에서 배제하기 위해 자외선을 조사하지 않은 상태에서 일정한 농도를 가지는 가스를 반응기 내로 유입시키고 반응기 용량의 약 300% 체적을 통과시킨 다음 반응기 유입부와 유출부 농도가 동등하게 된것을 확인한 후부터 UV를 조사하여 VOCs 처리 효율을 측정하였다.

### 3.1 습도 변화에 따른 각 시스템의 처리효율 비교

수분은 TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 산화력이 큰 OH 라디칼을 생성하는데 중요한 역할을 수행하므로 (Yu and Lee, 2007) 본 연구에서는 O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 표 1에 나타난 기본운전조건으로 고정된 상태에서 상대습도를 30~70% 범위에서 변화시키면서 BTEX 증기 제거율 변화 실험을 수행하였고, BTEX 전체 농도의 제거효율에 관한 결과를 그림 4에 나타내었다. O<sub>3</sub>/UV를 제외한 두 가지 시스템에서는 BTEX 증기 제거율은 55%에서 가장 높았으나 O<sub>3</sub>/UV 시스템에서는 습도의 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다. TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 제거율은 습도 50%까지 BTEX 제거율이 증가하다가 그 이상에서는 습도 증가에 따라 제거율이 급격히 감소되었고, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서는 50%까지 BTEX 제거율이 증가하고 55%까지 거의 안정되었다가 그 이후 습도증가에 따라 BTEX 제거율이 감소되었다. 이는 과잉으로 공급된 수분이 광촉매 활성점에 VOCs 증기와 경쟁적으로 흡착하여 반응속도와 제거율을 감소시키기 때문인 것 같다 (Cho and Yeo, 2006). 상대습도가 50% 이상일 때 TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에 비해 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 BTEX 제거율이 높고, 상대습도 증가에 따라 BTEX 제거율이 비교적 적게 감소하는 것은 오존이 광촉매 표면에 생성된 라디칼 또는 전자와 반응하여 OH 라디칼을 생성하기 때문이다 (Yu and Lee, 2007; Zhang and Liu, 2004).

그림 5는 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서의 BTEX 물질별 제거율을 나타낸 것이다. Benzene, toluene과 xylene에 비해 ethylbenzene 제거율은 50% 이하의 낮은 습도조건에서 습도증가에 따라 증가하는 속도가 큰 것 같다. 각 물질 모두 50~55%의 상대습도에서 제거율이 가장 높음을 알 수 있다.

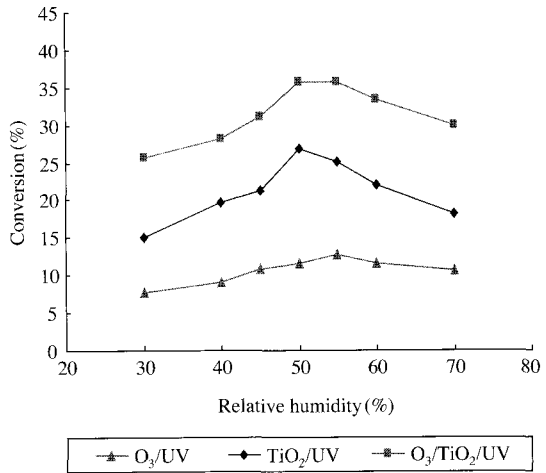


Fig. 4. Variation of total BTEX conversion by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system with relative humidity.

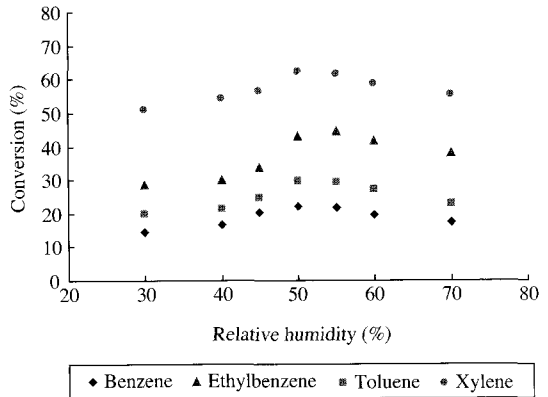


Fig. 5. Variation of BTEX respective vapor conversion by O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system with relative humidity.

### 3.2 온도 변화에 따른 각 시스템의 처리효율 비교

O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 온도가 BTEX 증기 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위해 표 1에 나타난 기본운전조건으로 고정하고 온도를 15~70°C 범위에서 변화시키면서 BTEX 증기 제거율 변화 실험을 수행하여 BTEX 총 농도제거율에 관한 결과를 그림 6에 나타내었다. O<sub>3</sub>/UV 시스템은 TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템과 비교하였을 때, 온

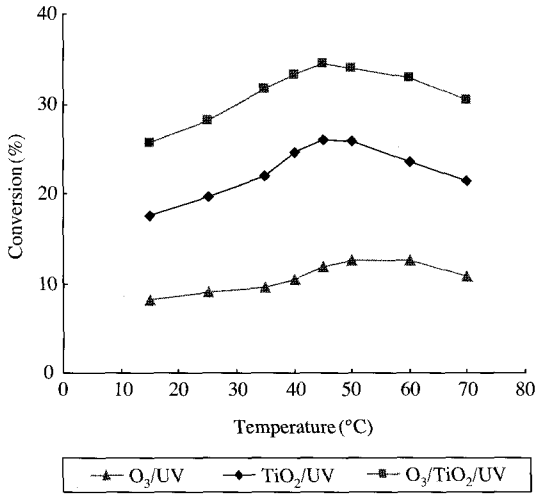


Fig. 6. Variation of total BTEX conversion by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system with temperature.

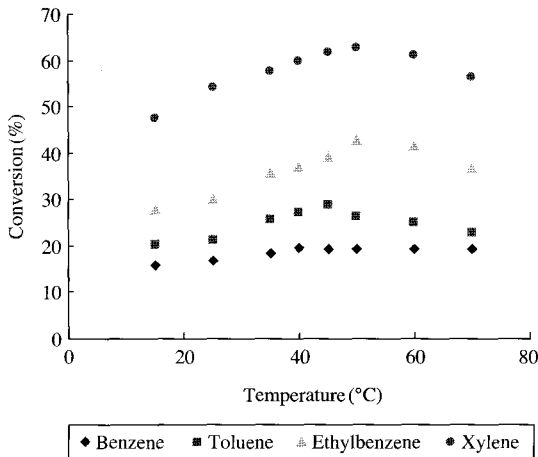


Fig. 7. Variation of BTEX respective vapor conversion by O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system with temperature.

도가 BTEX 증기 제거율에 미치는 영향이 미미했다. 25~40°C 온도 범위에서 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서는 TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서보다 비교적 더 높은 제거율을 나타냈고 50°C에서 가장 높은 효율을 보였고, 55~70°C일 때 TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서보다 제거율이 더 빠르게 감소했다. TiO<sub>2</sub>/UV와 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템 모두 40~50°C 온도 범위에서 높은 효율을 나타내었다. 이는 이 온도 범위에서

전자-정공쌍의 재결합 반응보다 OH 라디칼에 의한 산화반응이 더 효과적으로 발생되기 때문이다 (Hanger *et al.*, 2000). 온도가 증가할수록 활성이 증가하는 것은 촉매표면으로부터 수분의 탈착이 강화되고 반응물들의 확산속도 및 충돌빈도가 증가되기 때문이지만(Lu *et al.*, 1993), 한편 75°C보다 더 높은 온도 범위에서 전환율이 감소하는 것은 광촉매 표면에서 반응물질의 흡착이 어렵기 때문이다(Kim *et al.*, 2002).

그림 7은 세 시스템 중 가장 높은 제거율을 보이는 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 BTEX 각 성분증기의 온도에 따른 제거율 변화를 나타낸 것이다. Benzene은 온도 변화에 영향을 거의 받지 않았으나, toluene은 45°C, ethylbenzene과 o-xylene은 50°C에서 가장 높은 제거율을 나타내었다. O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 o-xylene > ethylbenzene > toluene > benzene 순으로 제거율이 높았다.

### 3.3 오존유입량 변화에 따른 각 시스템의 처리효율 비교

오존은 강력한 산화제로서 오존이 광촉매 산화반응에 참여할 경우 광촉매 표면에 발생된 전자와 반응하여 OH 라디칼을 생성시킨다(Zhang and Liu, 2004)는 사실을 고려하여 오존유입농도가 O<sub>3</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 BTEX 증기 제거율에 미치는 영향을 알아보기 위해 표 1에 나타난 기본운전조건을 고정시키고 오존유입농도를 0~20 ppm 범위에서 변화시키면서 실험하여 주입 오존 농도가 BTEX 총 농도제거율에 미친 영향에 관한 실험결과를 그림 8에 나타내었다. O<sub>3</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 오존유입농도 증가에 따라 BTEX 증기 제거율은 거의 같은 기울기를 갖고 선형적으로 증가하였다. O<sub>3</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템의 오존유입농도에 따른 BTEX 제거율 변화에서 두 시스템간의 제거율 차이는 TiO<sub>2</sub>의 광산화반응유무에 의한 것이다.

### 3.4 유량 변화에 따른 각 시스템의 처리효율 비교

그림 9는 습도 40%, 온도 25°C, BTEX 유입 농도 100(±5) ppm, 유량 15~120 L/min 범위에서 O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템을 각각 운전하였을 때 BTEX 증기 제거율 변화를 측정된 결과를 나타내

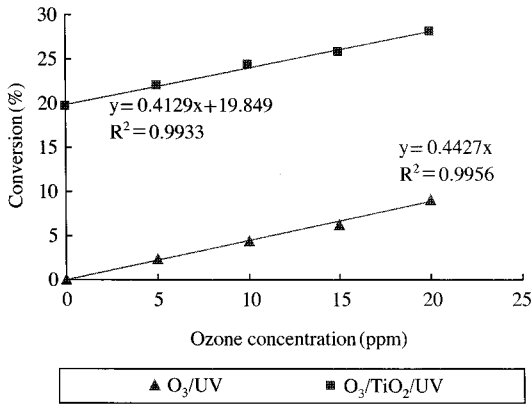


Fig. 8. Variation of total BTEX conversion by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system with ozone concentration.

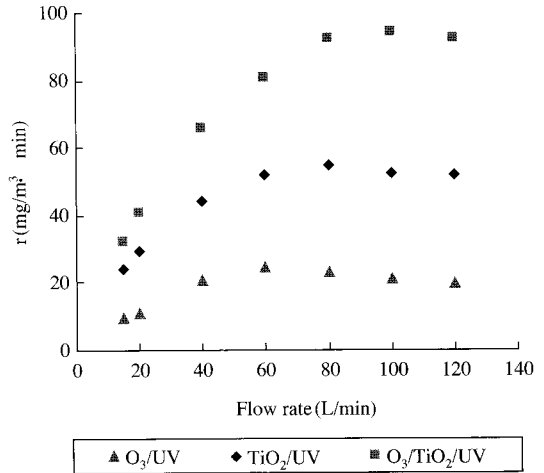


Fig. 10. Variation of the reaction rate of total BTEX vapors by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system with flow rate.

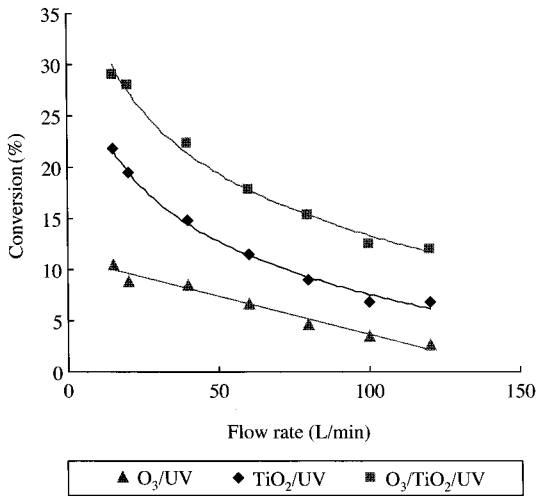


Fig. 9. Variation of total BTEX conversion by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system with flow rate.

고 있다. BTEX 증기 제거율은 유량증가에 따라 감소하였다.

그림 10은 세 시스템에서 유량에 따른 전체 BTEX 증기의 반응속도 변화를 나타낸 것이다. O<sub>3</sub>/UV 시스템은 50 L/min, TiO<sub>2</sub>/UV 시스템은 60 L/min, 그리고 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템은 80 L/min까지 반응속도가 증가하다가 그보다 더 큰 유량조건에서 거의 안정화된 일정한 속도수준을 나타내었다. 안정화된 반응속도

값은 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV > TiO<sub>2</sub>/UV > O<sub>3</sub>/UV 시스템 순이었다. TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에 비해 O<sub>3</sub>/UV 시스템이 유량의 변화에 적게 영향을 받는 것은 그 반응이 표면반응이 아니기 때문인 것 같다(Zhang and Liu, 2004). 그림 10에서 보는 바와 같이, 작은 유량 조건에서는 반응이 기체상에서 광촉매 고체상에서의 물질전달에 의해 조절되나, 대량 흐름으로부터 광촉매 표면에서의 물질전달영향은 유량증가에 따라 감소하므로, 유량이 일정수준이상 증가하면 반응속도 값이 점차 한계수준에 도달하는 것 같다. 이 결과는 Zhang and Liu (2004)와 Wang *et al.* (1998)이 보고한 바와 유사하다.

### 3.5 BTEX 유입 농도 변화에 따른 각 시스템의 처리효율 비교

그림 11은 표 1에 나타난 기본운전조건으로 고정된 상태에서 BTEX 유입농도가 50~300 ppm 범위에서 변할 때, BTEX 증기의 제거율 변화를 나타낸 것이다.

액상과 기상 물질의 광촉매 분해에 널리 적용되어져 온 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 모델은 수분과 산소의 농도가 일정하게 유지되는 경우 식(1)과 같이 표현되는데(Wu *et al.*, 2005; Zhang and Liu, 2004), 이 모델이 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에도 적용되는지를 검

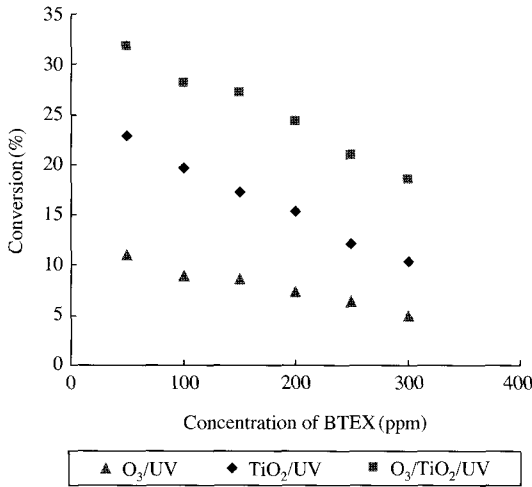


Fig. 11. Variation of total BTEX conversion by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system with inlet concentration.

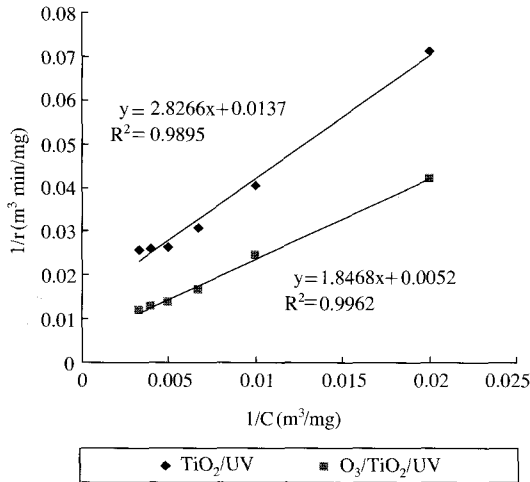


Fig. 12. Linear fitting of 1/r vs 1/C for O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system.

토하기 위해 이 실험결과를 나타낸 그림 11을  $\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k}$  의 형태 (그림 12)로 변형하였다.

$$r = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1)$$

Table 2. Values of k and K for TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV system.

System	Linear equation	Constant	Value
TiO <sub>2</sub> /UV	$\frac{1}{r} = 2.827 \frac{1}{C} + 0.014$ (R <sup>2</sup> =0.990)	k K	72.993 mg/m <sup>3</sup> · min 4.847 × 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /min
O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV	$\frac{1}{r} = 1.847 \frac{1}{C} + 0.005$ (R <sup>2</sup> =0.996)	k K	192.308 mg/m <sup>3</sup> · min 2.816 × 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /min

여기서 r은 반응속도 (mg/m<sup>3</sup> · min), C는 BTEX 유입농도 (mg/m<sup>3</sup>), k는 반응속도상수 (mg/m<sup>3</sup> · min), 그리고 K는 흡착상수 (m<sup>3</sup>/min)이다.

그림 12로부터 구해진 식을 통해 계산된 TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템의 k 및 K값은 표 2에 나타난 바와 같다. TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템의 k 및 K값을 비교해 보면, k는 72.99 mg/m<sup>3</sup> · min에서 192.31 mg/m<sup>3</sup> · min으로 약 62% 증가하였고, K는 4.847 × 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/min에서 2.816 × 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/min으로 감소하였다. k의 증가는 오존첨가로 인해 반응속도가 증가한데 기인하고, K의 감소는 오존과 BTEX의 촉매 표면에서의 경쟁적 흡착에 기인한 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

오존 산화(O<sub>3</sub>/UV), 광촉매 산화(TiO<sub>2</sub>/UV) 및 오존과 광촉매 복합산화(O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV) 시스템에 의한 가스상 BTEX 제거율을 측정함에 있어 TiO<sub>2</sub>가 코팅된 유리관이 균일 밀도로 충전된 다단 탑형 광반응장치를 이용하였다. 실험은 다양한 습도, 온도, 오존 유입농도, 유량 그리고 BTEX 유입농도 조건에서 수행되었다. 그 결과 BTEX 제거율 및 반응속도가 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV > TiO<sub>2</sub>/UV > O<sub>3</sub>/UV 순으로 높음을 확인하였다. O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템은 반응속도가 느린 저농도 유기물 산화를 빠르게 하고, 고정된 반응기 부피에서 단 시간에 유기물을 제거하는 것을 가능하게 함을 확인하였다. 이러한 조사 결과를 바탕으로 난분해성 VOCs 증기를 고효율로 또한 경제적으로 처리하기 위해 산화기술을 중첩적으로 적용하는 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템을 개발하였다. 또한 본 연구에서는 (i) 별도의 광원실/광분배 시스템, (ii) 촉매를 유리관 형



태 구조물에 고정, 그리고 (iii) 단위 광반응장치의 직렬 그리고/혹은 병렬연결 등의 방법들을 종합적으로 적용함으로써 광반응장치의 규모확장기술을 실증하였다. O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에 관한 실험결과는 (i) 습도 50~55%, 온도 40~55°C 범위에서 BTEX 제거효율이 가장 높고, (ii) 오존유입농도에 따라 BTEX 제거효율이 선형적으로 증가하고, (iii) 유량증가에 따라 제거효율이 감소하고 O<sub>3</sub>/UV 및 TiO<sub>2</sub>/UV 시스템보다 더 큰 유량에서 반응속도가 안정화됨을 나타내었다. TiO<sub>2</sub>/UV 및 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에 Langmuir-Hinshelwood 모델을 적용하였을 때, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서 오존의 영향으로 TiO<sub>2</sub>/UV 시스템에서보다 반응속도상수가 더 커졌으나 오존과 유기물질의 경쟁적 흡착으로 인해 흡착상수가 더 작아진다는 것이 확인되었다.

향후 광반응장치에서 유독성 VOCs 증기 처리 시에 생성될 수 있는 여러 가지 잠재적 유독성 부산물에 대한 체계적 연구가 필요한 것 같다.

### 참 고 문 헌

강준원, 박훈수, 최광호 (1995) 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), 283-294.

박옥현, 박순희, 한정훈, 정인경 (2000) 미생물을 이용한 휘발성 유기화합물 (VOC) 가스 처리에 관한 실험적 연구 (I)-톨루엔 처리, 대한환경공학회지, 22(8), 1417-1427.

서정민, 정창훈, 최금찬 (2002) 대기 중 휘발성 유기화합물의 광산화 공정 및 광촉매산화 공정의 처리효율 비교, 한국대기환경학회지, 18(2), 139-148.

손현석, 양원호, 김현용, 이소진, 박종래, 조경덕 (2003) 세라믹과 유리에 코팅한 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 기상 벤젠의 제거, 한국대기환경학회지, 19(1), 57-66.

Ameen, M.M. and G.B. Raupp (1999) Reversible catalyst deactivation in the photocatalytic oxidation of dilute o-xylene in air, J. Catal., 184, 112-122.

Cao, L., Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, and J.D. Freihaut (2000) Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts: studies of deactivation and regeneration, J. Catal., 196, 253-261.

Celik, E., I. Keskin, I. Kayatekin, I. Azem, and E. Ozkan (2007) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrate by

sol-gel technique, Mater. Characteriz., 58, 349-357.

Cho, K.C. and H.G. Yeo (2006) Photocatalytic decomposition of gaseous acetaldehyde by metal loaded TiO<sub>2</sub> with ozonation, J. KOSAE, 22(E1), 19-26.

Hanger, S., R. Bauer, and G. Kudielka (2000) Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide, Chemosphere, 41, 1219-1225.

Kim, S.B., H.T. Hwang, and S.C. Hong (2002) Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst, Chemosphere, 48, 437-444.

Larson, S.A. and J.L. Falconer (1994) Characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts used in trichloroethene oxidation, Appl. Catal. B: Environ., 4(4), 325-342.

Lu, M.C., G.D. Roam, and J.N. Chen (1993) Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass, J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 76, 103.

Rafael, M.R. and C.M. Nelson (1998) Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, Catal. Today, 40, 353-365.

Ray, A.K. and A.A.C.M. Beenackers (1998) Development of a new photocatalytic reactor for water purification, Catal. Today, 40, 73-83.

Wang, K.H., H.H. Tsai, and Y.H. Hsieh (1998) The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO<sub>2</sub> supported on glass bead, Appl. Catal. B: Environ., 17, 313-320.

Wang, K.H., H.H. Tsai, and Y.H. Hsieh (2003) Decomposition of benzene in air streams by UV/TiO<sub>2</sub> process, J. Hazard. Mater. B, 101, 133-146.

Wu, J.F., C.H. Hung, and C.S. Yuan (2005) Kinetic modeling of promotion and inhibition of temperature on photocatalytic degradation of benzene vapor, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 170, 299-306

Yu, K.P. and G.W.M. Lee (2007) Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV), Appl. Catal. B: Environ., 75, 29-38.

Zhang, P. and J. Liu (2004) Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: kinetic study, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 167, 87-94.

Zhang, P., F. Liang, G. Yu, Q. Chen, and W. Zhu (2003) A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, J. Photochem. and Photobiol. A: Chem., 156, 189-194.