

ORIGINAL ARTICLE

TiO₂를 코팅한 다공판을 설치한 원통형 UV 반응기에 의한 아세톤, 톨루엔, 메틸메르캡탄 단일 증기 및 2성분 혼합증기의 제거특성

전진우 · 감상규¹⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과

Removal Characteristics of Single and Binary Vapors of Acetone, Toluene, and Methyl Mercaptan by Cylindrical UV Reactor Installed with TiO₂-Coated Perforated Plane

Jin-Woo Jeon, Sang-Kyu Kam¹⁾, Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

The photocatalytic decomposition characteristics of toluene, acetone, and methyl mercaptan (MM) by UV reactor installed with TiO₂-coated perforated plane were studied. The removal efficiency of single toluene, acetone, and MM vapor was increased with increasing oxygen concentration, but decreased with increasing inlet concentration. Elimination capacity of single toluene, acetone, and MM vapor was obtained to be 628 g/m³·day, 1,041 g/m³·day, and 2,158 g/m³·day, respectively. Also, the photocatalytic decomposition of binary vapor consisted of toluene and acetone, toluene and MM, acetone and MM were observed. Elimination capacity of toluene mixed with acetone, toluene mixed with MM, acetone mixed with toluene, acetone mixed with MM, MM mixed with toluene, and MM mixed with acetone was 327 g/m³·day, 512 g/m³·day, 128 g/m³·day, 266 g/m³·day, 785 g/m³·day and 883 g/m³·day, respectively. The inhibitory effect of acetone was higher than MM in photocatalytic decomposition of toluene, the inhibitory effect of toluene was higher than MM photocatalytic decomposition of acetone, and the inhibitory effect of toluene was higher than acetone in photocatalytic decomposition of MM.

Key words : Photocatalytic decomposition, Acetone, Toluene, Methyl mercaptan, Binary vapor

1. 서 론

화학공장, 하수처리장 등의 산업체에서 배출되는 기체에서는 방향족, 케톤류, 황화합물 등의 물질이 혼합되어 배출되고 있다. 특히 방향족인 톨루엔과 케톤류인 아세톤

그리고 황화합물인 메틸메르캡탄(methyl mercaptan, MM)은 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 물질이다. 이들 물질이 인체로 흡입되는 경우에는 현 기증, 구토, 두통, 눈 등에 자극을 주며, 중추신경기능의 저하를 일으키는 것으로 알려져 있다(Alberici 등, 1997;

Received 7 December, 2014; Revised 19 January, 2015;

Accepted 26 January, 2015

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Wen 등, 2009).

악취 및 VOCs를 처리하는 방법으로는 활성탄 흡착(Lee 등, 2012), 연소(Everaert와 Baeyens, 2004), 바이오 필터(Lee 등, 2003) 등이 사용되고 있다. 활성탄 흡착은 악취 및 VOCs를 완전히 분해시키는 기술이 아니며, 사용한 폐 활성탄의 처리가 문제 시 된다. 연소 기술은 높은 운전비용과 설치비용 그리고 고온에서 운전되는 문제를 가지고 있으며(Urashima와 Chang, 2000), 바이오 필터 기술은 고온, 고압, pH 등에 따라 미생물의 생장 환경을 조성하기가 어렵다. 이에 반하여 UV 광촉매 산화 기술은 운전비가 저렴하고, 광촉매에 빛을 쬐어주는 것만으로도 분해가 가능한 환경 친화적인 기술이다.

광촉매 분해에 관한 연구는 주로 톨루엔(Korologos 등, 2011), 아세톤(Vincent 등, 2008), MM(Li 등, 2006)과 같은 단일성분 증기에 대해 많이 진행되고 있다. Korologos 등(2011)은 단일성분의 톨루엔 광촉매 분해 경우의 속도해석을 하였으며, Vincent 등(2008)은 단일성분의 아세톤 광촉매 분해 경우의 속도해석과 반응기작을 연구하였다. 그리고 Li 등(2006)은 단일성분의 MM 광촉매 분해 경우의 반응기작에 대해 고찰하였다. 그러나 일반적으로 산업체와 하수처리장에서 배출되는 가스는 단일성분으로 존재하기 보다는 톨루엔, 아세톤, MM과 같은 물질이 혼합되어 배출된다.

최근 Zhang 등(2007)은 방향족인 벤젠과 톨루엔으로 구성된 2성분 혼합증기의 상호간에 미치는 영향을 고찰하였으며, Palau 등(2012)은 방향족인 톨루엔과 자이렌, 아세테이트류인 n-부틸 아세테이트로 구성된 2성분 혼

합증기의 혼합 농도비를 달리하여 광촉매 분해 경우의 상호간에 미치는 영향을 고찰하였다. Vildoza 등(2011)은 방향족 물질인 톨루엔과 알콜류인 2-프로판올로 구성된 2성분 혼합증기의 혼합 농도비를 달리하여 광촉매 분해 경우의 상호간에 미치는 영향을 고찰하였다. 이들은 방향족의 상호간에 미치는 영향을 보거나 방향족과 알콜올류, 방향족과 아세테이트류가 혼합된 경우에 상호간에 미치는 영향을 고찰하였다. 그러나 방향족인 톨루엔, 케톤류인 아세톤, 황화합물인 MM으로 구성된 2성분 혼합증기의 상호간에 미치는 영향에 대한 광촉매 분해 연구는 보이지 않는다.

따라서 본 연구에서는 방향족인 톨루엔, 케톤류인 아세톤 그리고 황화합물인 MM이 단독으로 존재하는 경우에 산소농도의 변화에 따른 각 물질의 분해특성에 대해 검토하였으며, 이들 증기가 서로 혼합된 2성분 증기의 경우에 상호간에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

Fig. 1은 실험에 사용한 장치로 실리카겔, 활성탄, 시료가스 도입부, 혼합기, 반응기 및 GC 분석 장비로 구성되어 있다. 본 연구에서 사용한 반응기는 선행연구(Kam 등, 2014)에서와 같이 반응기 내에 TiO_2 를 코팅한 다공성 평판을 나선형으로 삽입하였다. 반응기의 전반부에는 2개의 16 W 오존 UV 램프($UV_{254+185nm}$)를 설치하였으며, 후반부에는 2개의 16 W UV-C 램프(UV_{254nm})를 설치하여 사용하였다. 톨루엔, 아세톤 증기는 실린지 펌프

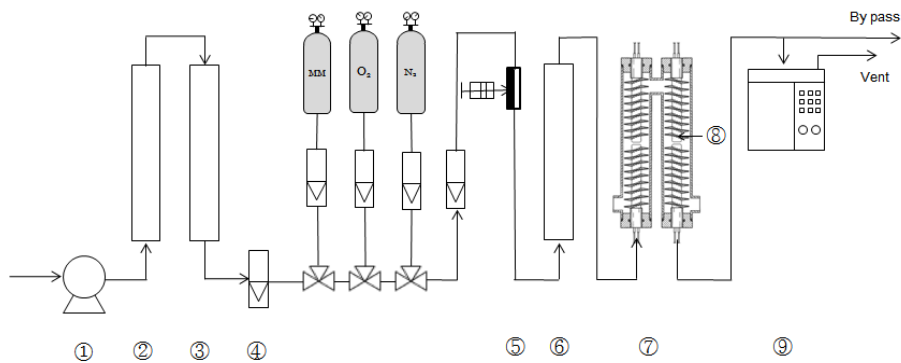


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus(① air pump; ② silica gel; ③ activated carbon; ④ flow meter; ⑤ syringe pump; ⑥ mixer; ⑦ UV reactor; ⑧ perforated plane; ⑨ GC).

(Cole Parmer International, U.S.A. p-74901-10)로 액상의 톨루엔(GR, Junsei), 아세톤(GR, Junsei)을 유입시킨 다음에 Air pump(Young Nam Yasunaga Co. Ltd. LP-40A)를 통해 공급되는 공기로 기화시켜 제조하였다. 그리고 MM은 Air pump로부터 공급되는 공기에 에어코리아(주)에서 제조된 증기(1,100 ppmv)를 일정량 혼합시켜 필요한 농도로 제조하였다. 이 때 Air pump를 통해 공급되는 공기는 실리카겔 층에 통과시켜 수분의 변동을 최소화하였다. 반응기로부터 유출되는 톨루엔, 아세톤 그리고 MM 증기의 농도는 FID(Flame Ionization Detector) 검출기가 장착된 Gas Chromatography(GC, Donam DS-6200, Korea)를 이용하여 일정 시간 간격으로 분석하였으며, GC의 분석조건은 oven 온도를 100 °C, injector 온도는 250 °C 그리고 detector 온도는 200 °C로 하였으며, N₂:H₂:Air의 유량은 30 : 30 : 300으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소 농도에 따른 영향

Fig. 2은 톨루엔, 아세톤, MM의 농도를 50 ppmv, 선속도를 3.9 m/min으로 일정하게 하고서 산소의 농도를 달리한 경우에 제거효율을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 질소가스(산소농도 0 %)를 사용한 경우에 제거효율은 각각 8.3 %, 15.4% 및 54.6 %이었으나 산소의 농도가 21 %, 100 % (순수 산소가스)로 증가함에 따라 제거효율은 각각 42.0 %, 96.2 %, 96.3 % 및 50.0 %, 95.6 %, 94.2 %로 증가하였다.

광촉매 분해 시 산소는 185 nm 영역의 빛을 흡수하여 오존이나 다른 활성산소로 전환됨으로써 악취 및 VOCs를 더 효과적으로 분해시킬 수 있는 것으로 알려져 있다 (Wang 등, 2000). 따라서 산소의 농도가 21 %, 100 %인 경우에는 광촉매의 산화력 뿐만 아니라 오존 UV 램프에 의해 산소가 오존으로 전환됨에 의한 오존의 산화력이 더해지기 때문에 톨루엔, 아세톤, MM의 제거효율이 증가하지만 질소가스를 사용한 경우에는 UV 빛을 조사받은 광촉매 표면에서만 분해가 일어나기 때문에 산소가 존재하는 경우보다 제거효율이 낮은 것으로 생각된다 (Feiyan 등, 2002). 또한 산소 농도가 21 %에서 100 %로 증가하여도 제거효율이 크게 증가하지 않는 것은 방

사되는 자외선의 양이 일정하므로 산소로부터 전환되는 오존의 양에 한계가 있기 때문으로 생각된다.

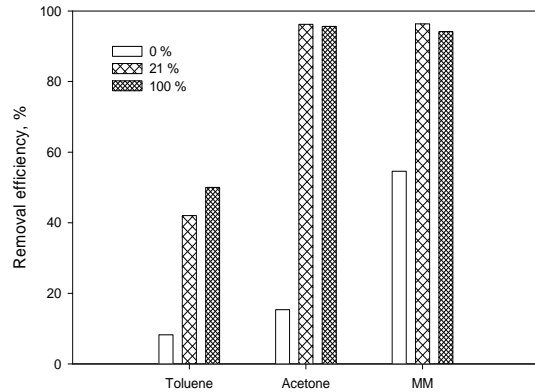


Fig. 2. Effect of oxygen concentration on the removal efficiency of toluene, acetone, and MM (initial concentration = 50 ppmv, linear velocity = 3.9 m/min).

3.2. 유입농도에 따른 영향

유입농도에 따른 제거특성을 파악하고 그에 따른 제거용량을 산출하는 것은 UV 광촉매 반응기의 설계에 있어서 반드시 고려되어야 할 중요한 인자 중 하나이다. 따라서 톨루엔, 아세톤, MM의 유입농도를 증가시킴에 따라 제거효율의 변화를 살펴본 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 톨루엔, 아세톤, MM의 유입농도가 25 ppmv에서는 거의 100% 제거되었으나

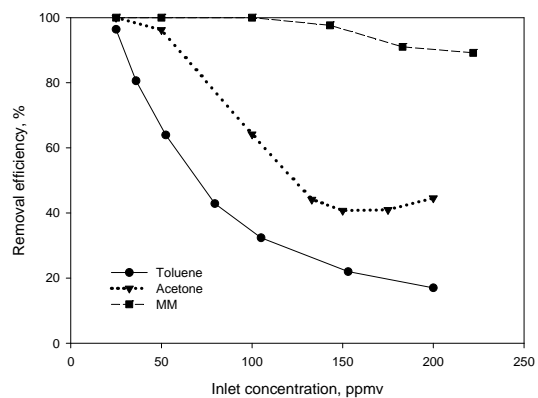


Fig. 3. Effect of inlet concentration on the removal efficiency of toluene, acetone, and MM (linear velocity = 3.9 m/min).

50 ppmv에서는 제거효율이 64 %, 96 % 및 100 %, 그리고 150 ppmv에서는 제거효율이 각각 22 %, 40.7 % 및 97 %로 감소하였다. 이와 같이 유입농도가 증가함에 따라 제거효율이 감소하는 것은 반응물의 농도가 증가함에 따라 TiO₂ 표면의 활성영역이 포화되기 때문으로 생각된다. 그리고 톨루엔이 아세톤이나 MM보다 제거효율이 낮은 것은 결합해리 에너지 값이 높아 아세톤 보다 쉽게 라디칼 이온으로 해리되어 수산화 라디칼($\cdot\text{OH}$)과 반응이 용이하게 일어나지 못하기 때문으로 생각된다(Li 등, 2005).

3.3. 유입부하에 따른 제거용량

UV 광촉매 산화반응에 의한 톨루엔, 아세톤, MM의 유입부하(inlet load, $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$)와 제거용량(elimination capacity, $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$)은 다음과 같이 계산하였다(Kam 등, 2014).

$$\text{Inlet load} = \frac{C_i Q}{V} \quad (1)$$

$$\text{Elimination capacity} = \frac{(C_i - C_o) Q}{V} \quad (2)$$

여기서 C_i 는 초기 유입농도(mg/m^3), C_o 는 유출농도(mg/m^3), V 는 UV 반응기 부피(m^3), Q 는 유량(m^3/min)이다.

Fig. 4는 유입농도로부터 얻은 자료를 식 (1)과 식 (2)에 적용한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 톨루엔은 유입부하 $968 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 얻어진 제거용량은 $628 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$, 아세톤은 유입부하 $2,337 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 제거용량이 $1,041 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$, MM은 유입부하 $2,419 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 제거용량이 $2,158 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 로 구해졌다. Korologos 등(2011) 광촉매 산화에 의해 톨루엔을 분해시에 유입부하 $104 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 최대 제거용량이 $41 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 이고, Ku 등(2007)이 유입부하 $503 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 최대제거용량이 $116 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 인 결과와 비교해 볼 때 본 연구에서는 톨루엔이 유입부하 $968 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 에서 최대제거용량이 $628 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 으로 아주 높은 제거용량을 보였는데, 이는 본 연구에서는 오존이 생성되는 오존 UV 램프를 사용함으로써 오존의 산화반응과 동시에 TiO₂ 표면에서 광촉매 산화 반응

이 함께 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

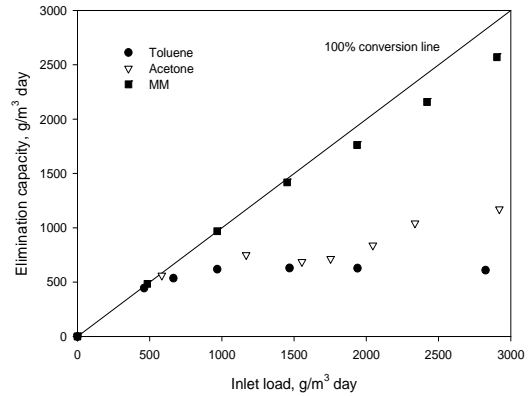


Fig. 4. Comparison of the elimination capacities of toluene, acetone, and MM with increasing inlet load (linear velocity = 3.9 m/min).

3.4. 2성분 혼합증기의 제거특성

방향족인 톨루엔과 케톤류인 아세톤, 방향족인 톨루엔과 황화합물인 MM, 케톤류인 아세톤과 황화합물인 MM으로 구성된 2성분 혼합 증기의 상호간에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 목적 성분 증기에 다른 성분의 증기가 일정농도로 혼합된 경우에 광분해 특성을 관찰하였다. 목적성분 증기에 다른 성분의 증기가 미치는 영향은 단일 목적성분 경우의 제거용량에 대해 다른 성분이 혼합된 경우에 목적성분의 제거용량 비인 impactor factor(IF)를 사용하여 나타낼 수 있으며, 다음과 같이 구하였다(Kam 등, 2014).

$$IF = \frac{\text{Elimination capacity of mixed component}}{\text{Elimination capacity of single component}} \quad (3)$$

이 때 IF 값이 0에서 1사이인 경우에는 다른 성분으로 인해 분해를 방해 받으며, 1인 경우에는 다른 성분으로 인해 아무런 영향을 받지 않고, 1보다 큰 경우에는 다른 성분으로 인해 분해가 촉진되는 것을 나타낸다.

Fig. 5는 톨루엔, 아세톤, MM의 2성분 혼합 시 다른 성분의 유입농도를 25 ppmv로 일정하게 하고서 목적 성분의 유입농도를 증가시킴에 따른 제거용량의 변화를 나타낸 것이고, Table 1은 Fig. 5의 결과로부터 식 (3)을 이

용하여 IF 값을 구하여 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에서 보면 단일성분 톨루엔은 농도가 100 ppmv에서 얻어진 제거용량은 628 g/m³·day이었지만, 톨루엔과 아세톤의 혼합증기에서 톨루엔의 제거용량이 327 g/m³·day, 톨루엔과 MM의 혼합증기에서 톨루엔의 제거용량은 512 g/m³·day로 감소하였다. 톨루엔과 아세톤의 혼합증기 경우에 IF는 0.46~0.52, 톨루엔과 MM의 혼합증기 경우에 IF는 0.67~0.81로 황화합물인 MM보다 케톤류인 아세톤이 혼합된 경우에 톨루엔의 광분해가 더 방해 받는 것으로 나타났다. Fig. 5(b)에서 단일성분 아세톤은 농도가 100 ppmv에서 제거용량이 741 g/m³·day이었지만, 아세톤과 톨루엔의 혼합증기에서 아세톤의 제거용량이 128 g/m³·day, 아세톤과 MM의 혼합증기에서 아세톤의 제거용량은 266 g/m³·day로 감소하였다. 아세톤과 톨루엔의 혼합증기 경우에 IF는 0.10~0.17, 아세톤과 MM의 혼합증기 경우에 IF는 0.27~0.41로 황화합물인 MM보다 방향족인 톨루엔이 혼합된 경우에 아세톤의 광분해가 더 방해 받는 것으로 나타났다. 그리고 Fig. 5(c)에서 단일성분 MM은 농도가 100 ppmv에서 제거용량이 958 g/m³·day이었지만, MM과 톨루엔의 혼합증기에서 MM의 제거용량이 785 g/m³·day, MM과 아세톤의 혼합증기에서 MM의 제거용량은 883 g/m³·day로 감소하였다. MM과 톨루엔의 혼합증기 경우에 IF는 0.85~0.99, MM과 아세톤의 혼합증기 경우에 IF는 0.95~0.99로 케톤류인 아세톤보다 방향족인 톨루엔이 혼합된 경우에 MM의 광분해가 더 방해 받는 것으로 나타났다.

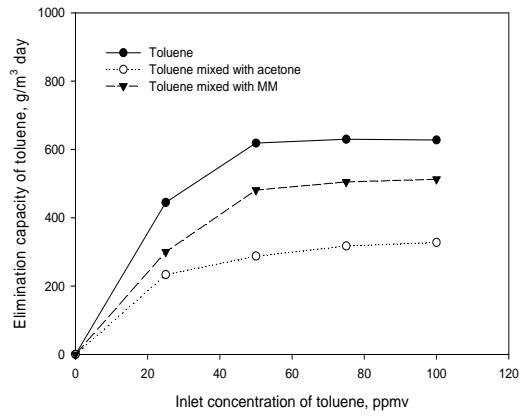
Table 1. Comparison of impact factor for binary vapor

Component	Impact factor (IF)		
	M _{T+A}	M _{T+MM}	M _{A+MM}
Toluene	0.46-0.52	0.67-0.81	
Acetone	0.10-0.17		0.27-0.41
MM		0.85-0.99	0.95-0.99

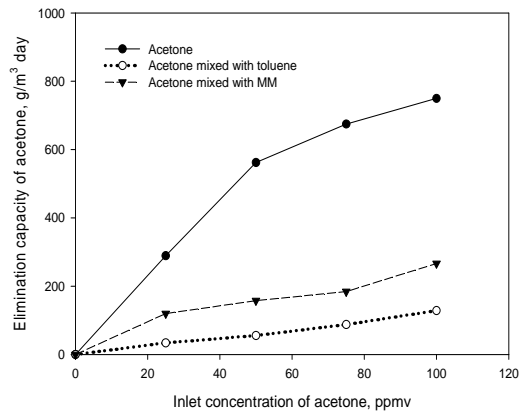
M_{T+A} : binary vapor of toluene and acetone

M_{T+MM} : binary vapor of toluene and MM

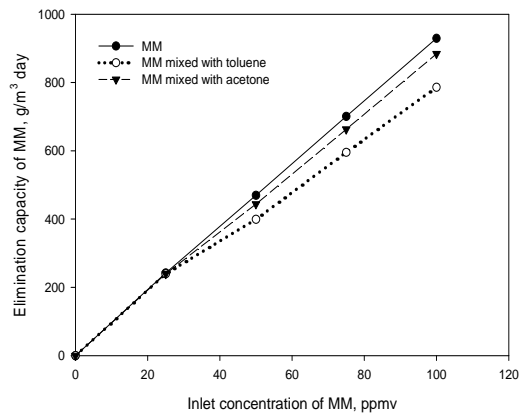
M_{A+MM} : binary vapor of acetone and MM



(a) Toluene



(b) Acetone



(c) MM

Fig. 5. Comparison of the elimination capacities for (a) toluene, (b) acetone, and (c) MM for binary mixture vapor (concentration of competing vapor = 25 ppmv, linear velocity = 3.9 m/min).

4. 결론

본 연구에서는 TiO₂를 코팅한 다공성 판을 설치한 UV 반응기를 사용하여 방향족인 톨루엔, 케톤류인 아세톤 그리고 황화합물인 MM의 제거특성을 고찰하였다. 톨루엔, 아세톤, MM은 산소농도가 증가할수록 제거효율이 증가하였으며, 유입농도가 증가함에 따라 제거효율은 감소하였다. 단일 성분인 경우에 톨루엔의 제거용량은 968 g/m³ · day의 유입부하에서 628 g/m³ · day, 아세톤의 제거용량은 2,337 g/m³ · day의 유입부하에서 1,041 g/m³ · day, MM의 제거용량은 2,419 g/m³ · day의 유입부하에서 2,158 g/m³ · day이었다. 이성분 혼합 증기의 광분해에서 방향족인 톨루엔의 광분해는 황화합물인 MM보다 케톤류인 아세톤이 혼합되는 경우에 더 방해를 받았으며, 케톤류인 아세톤의 광분해는 황화합물인 MM보다 방향족인 톨루엔이 혼합된 경우에 더 방해를 받는 것으로 나타났다. 그리고, 황화합물인 MM의 광분해는 케톤류인 아세톤보다 방향족인 톨루엔이 혼합된 경우에 더 방해를 받는 것으로 나타났다.

REFERENCE

- Alberici, R. M., Jardim, W. F., 1997, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environmental*, 14, 55-68.
- Everaert, K., J. Baeyens, 2004, Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.*, B109, 113-139.
- Feiyan, C., Pehkonen, S. O., Ray, M. B., 2002, Kinetics and mechanisms of UV-photodegradation of chlorinated organics in the gas phase, *Water Res.*, 36, 4203-4214.
- Kam, S. K., Jeon, J. W., Lee, M. G., 2014, Effect of methyl ethyl ketone and ethyl acetate vapor on photocatalytic decomposition of n-pentane vapor, *J. Environ. Sci. Intern.*, 23(6), 1151-1156.
- Korologos, C. A., Philippopoulos, C. J., Pouloupoulos, S. G., 2011, The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase, *Atmos. Environ.*, 45, 7089-7095.
- Ku, Y., Chen, J. S., Chen, H. W., 2007, Decomposition of benzene and toluene in air streams in fixed-film photoreactors coated with TiO₂ catalyst, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 57, 279-285.
- Lee, M. G., Jun, P. J., Lee, D. H., Kam, S. K., 2003, Removal of toluene vapor in the biofilter packed with activated carbon/polyurethane composite media, *Korean Soc. Ind. Eng. Chem.*, 14, 864-868.
- Lee, M. G., Lee, S. W., Kam, S. K., Lee, S. H., 2012, Variation of adsorption characteristics of binary vapor according to packing system of double-layer adsorption bed, *J. Environ. Sci. Intern.*, 21, 305-312.
- Li, F. B., Li, X. Z., Ao, C. H., Lee, S. C., Hou, M. F., 2005 Enhanced photocatalytic degradation of VOCs using Ln³⁺-TiO₂ catalysts for indoor air purification, *Chemosphere*, 59, 787-800.
- Li, X. Z., Hou, M. F., Li, F. B., Chua, H., 2006, Photocatalytic oxidation of methyl mercaptan in foul gas for odor control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 487-494.
- Palau, J., Colomer, M., Penya-Roja, J. M., Martinez-Soria, V., 2012, Photodegradation of toluene, m-xylene, and n-butyl acetate and their mixtures over TiO₂ catalyst on glass fibers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 5986-5994.
- Urashima, K., Chang, J. S., 2000, Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Insul.*, 7, 602-614.
- Vildoza, D., Portela, R., Ferronato, C., Chovelong, J. M., 2011, Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels, *Appl. Catal. B: Environmental* 107, 347-354.
- Vincent, G., Marquaire, P. M., Zahraa, O., 2008, Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: study of gaseous acetone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 197, 177-189.
- 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.
- Wen, Z., Wang, Z., Zhou, J., Cen, K., 2009, A theoretical study on the mechanism and kinetic of the reaction between ozone and benzene, *Ozone: Sci. Eng.*, 31, 393-401.
- Zhang, Y. P., Yang, R., Xu, Q. J., Mo, J. H., 2007, Characteristics of photocatalytic oxidation of toluene, benzene, and their mixture, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57, 94-101.