

식물정유와 광촉매를 이용한 흡수제 제조 및 VOCs 제거특성에 관한 연구

정해은¹, 양경순², 강민경³, 조준형⁴, 오광중^{1,*}

¹부산대학교 사회환경시스템공학과

46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

²윈테크

50803 경남 김해시 상동면 동북로 913번길 11-15

³부산대학교 환경연구원

46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

⁴창의적 해양항만도시 인프라 저영향개발 및 관리체계 구축 사업단

46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

(2016년 12월 15일 접수; 2017년 1월 3일 수정본 접수; 2017년 1월 3일 채택)

The Manufacture of Absorbents and Removal Characteristics of VOCs by Essential Oil and Photocatalyst

Hae-Eun Jeong¹, Kyeong-Soon Yang², Min-Kyoung Kang³, Joon-Hyung Cho⁴, and Kwang-Joong Oh^{1,*}

¹Affiliation Department of Environmental Engineering, Pusan National University

2, Busandeahak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

²Wintech

11-15 Dongbuk-ro 913beon-gil, Sangdong-myeon, Gyeongnam 50803, Korea

³Institute of Environmental Studies, Pusan National University

2, Busandeahak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

⁴Division of Creative Low Impact Development and Management for Ocean Port City Infrastructures

2, Busandeahak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

(Received for review December 15, 2016; Revision received January 3, 2017; Accepted January 3, 2017)

요 약

산업발전과 공업화로 인해 VOCs의 발생이 증가하고 있고, VOCs는 불쾌감을 주며 불만을 불러일으키는 요인 중 하나이다. 이를 제어하기 위해 본 연구는 식물정유와 광촉매로 흡수제를 제조하여 벤젠과 톨루엔을 제거하고자 하였다. 식물정유물질 선정실험을 수행한 결과, 편백나무의 제거효율이 약 70%로 가장 높게 나타났으며, GC분석 결과 Monoterpene류와 Sesquiterpene로 이루어져 있음을 확인하였다. 광촉매 선정실험 결과, 광촉매 종류는 TiO₂의 효율이 가장 높게 나타났으며, UV lamp power는 10 W, TiO₂의 양은 0.1 g L⁻¹부터 효율이 우수하게 나타났다. 수산화라디칼 생성특성 실험결과, TiO₂의 농도와 UV lamp power가 클수록 많은 양의 라디칼이 생성되었다. 제조된 흡수제의 제거효율 및 반응속도 실험결과, 제거효율은 최대 약 98%까지 나타났으며, 활성화 에너지는 약 18 kJ mol⁻¹로 나타났다.

주제어 : 식물정유, 휘발성유기화합물, 제거특성, 흡수제

Abstract : Volatile organic compounds (VOCs) are widely used in both industrial and domestic activities. VOCs are one of the most unpleasant, frequently complaint-rousing factors of pollution around the world. It is now necessary to research and develop an alternative technology that could overcome the problems of the existing odor-control and VOC-eliminating techniques. In this study, essential oil and photocatalytic process was applied in the removal of benzene and toluene, typical VOCs in petrochemistry

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjoh@pusan.ac.kr; Tel: +82-51-510-2417; Fax: +82-51-514-9574

doi: 10.7464/ksct.2017.23.1.054 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

plant. therefore, this study conducted experiments on the selection of appropriate essential oil, photodegradation, hydroxyl radical generation capacity. The removal efficiency and reaction rate were performed to select the type and concentration of essential oil. As a result, removal efficiency of Hinoki Cypress oil was approximately 70% and reaction rate of Hinoki Cypress was high. The results of photolysis experiment, photocatalytic oxidation process showed that the decomposition efficiency of VOCs increased considerably with increasing UV lamp power. In addition, the conversion of VOCs was increased up to 0.1 g L⁻¹ photocatalysts. The hydroxyl radicals measure was performed to determine the ability to generate hydroxyl radicals. The analytical result showed that high TiO₂ concentration and lamp power was produced many hydroxyl radical. Experiments of the removal efficiency and reaction rate were performed using essential oil and photooxidation. As a result, the removal efficiency showed that the removal efficiency was increased high temperature and reaction time. The activation energy was calculated from the reaction rate equation at various temperature condition. Activation energy was approximately 18 kJ mol⁻¹.

Keywords : Terpene, Essential oil, Volatile organic compounds, Removal characteristics

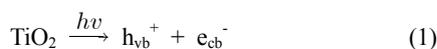
1. 서론

최근 산업사회의 발전과 공업화로 인해 화석연료를 비롯한 합성유기화합물의 사용과 각종 유해물질의 발생이 증가하고 있다. 특히 대기오염물질 지정배출원에서 발생하는 환경오염물질인 질소산화물, 일산화탄소, 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs), 악취에 대한 관심이 고조되고 있으며 환경문제가 심각한 실정이다.

대기오염의 주요원인 중 하나인 VOCs는 대기 중에 극미량 농도로 존재하지만, 이들 성분이 대기환경의 변화에 미치는 잠재적 영향력은 가능하기 어려울 정도로 막대하다. 또한 광화학 산화물의 전구체로 작용하여 오존오염을 증가시켜 오존주의보 및 경보발령의 원인이 되며, 성층권의 오존층을 파괴하는데도 일조하고, 지구 온난화에도 직접 간여하며, 일부 성분들의 경우 인체에 조절기능장애, 간 및 신장독성, 발암성 등 유해한 영향을 줄 수도 있다[1,2]. 또한 자극적이고 불쾌한 냄새를 함유하고 저농도에서 냄새를 감지할 수 있으며 대표적인 물질로는 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, 아세트알데히드 등이 있다.

특히 인위적 배출원의 VOCs는 연료의 불완전연소와 석유류제품, 유기용제 및 페인트의 증발, 각종 도장시설, 석유정제 및 석유화학제조시설 등에서 주로 발생한다. 이처럼 VOCs의 배출원은 종류와 크기가 매우 다양하며 누출 등의 불특정 배출구가 산재되어 있는 특징이 있어 시설관리의 어려움이 있다[3-6].

이를 제어하기 위한 기술로는 대기오염물질 처리에 응용되고 있는 고도산화기술이 있으며, 이와 관련된 연구로는 오존산화와 펜톤산화를 세정장치와 결합하여 VOCs 및 악취를 제거하는 연구 등이 있다[7-9]. 고도산화기술에 적용 가능한 산화제로는 광촉매, 오존, 과산화수소, 차아염소산 등이 있다. 첨가제 중 TiO₂는 아래와 같이 3.2 eV 이상의 광에너지의 흡수로 내부에서 여기전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 생성되며, 산소 및 수분과 반응하여 O₂⁻과 OH[·]를 생성한다. O₂⁻과 OH[·]는 악취물질 또는 VOCs와 반응하여 2차 오염물질의 발생 없이 제거가 가능하다[10-13].



또한, 최근 청정기술로서 식물추출물인 편백나무, 라벤더, 전나무오일 등을 이용하여 악취를 제거하는 방법들이 주목받고 있다. 식물추출물을 사용할 경우 인체에 해가 없으며, 기존의 생활환경에 악영향을 미치지 않으면서 악취물질을 정화할 수 있는 이점을 갖고 있다. 식물정유는 대부분 terpene 성분으로 이루어져 있으며 중화반응을 통해 악취를 제거하는 것으로 알려져 있다. 또한 식물정유를 활용한 해외 사례로는 자동차 페인트 도장공정에서 세정장치를 이용하고 있으며, 독일, 영국, 호주의 석유 정제 및 화학시설, 금속 용융 공정시설, 폐수처리장 등에 응용되고 있다[14-21].

기존 연구에서는 식물정유물질을 이용하여 악취물질인 황화수소, 메틸메르캅탄, 암모니아 등을 제거하기 위한 탈취제를 개발하는 특허나 연구소 단위의 논문 연구가 진행 중이다. 본 연구에서는 VOCs의 제거효율을 증대시키기 위해 식물정유물질과 광촉매를 혼합한 흡수제를 제조하여 제거특성을 파악하고자 했다.

본 연구에서는 VOCs 제어에 효과적인 최적의 흡수제 제조를 위해 식물정유와 광촉매를 대상으로 선별실험을 수행하였으며, 식물정유물질의 성분분석을 통해 VOCs물질과 반응하는 화학적 활성기를 파악하는 실험을 수행하였다. 또한 광촉매의 수산화라디칼의 생성 특성을 제시하고, 제조된 흡수제의 우수성과 적용가능성을 파악하기 위해 반응속도식을 도출하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 식물정유물질로는 라벤더, 편백나무, 적송나무이다. 수증기 증류법을 통해 추출된 식물정유를 사용하였고 적송나무의 경우 잎을 추출했고, 편백나무의 경우 잎과 가지, 라벤더의 경우 꽃을 추출하였다. 원산지로는 적송나무와 편백나무는 한국산, 라벤더는 호주산 제품을 사용하였다. 광촉매로는 TiO₂, ZnO, V₂O₅ 3가지를 이용하였다. 또한 에탄올과 증류수를 용매로 사용하였고 사용된 VOCs 가스는

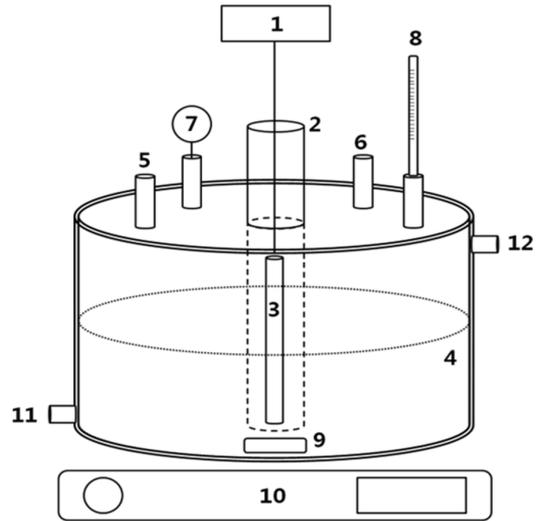
벤젠, 톨루엔(100 ppm, Rigas, Korea)이며, N₂가스(99%, 경동 가스, Korea)를 희석하여 농도를 보정하여 사용하였다.

2.2. 분석방법

흡착제는 시료 포집시 유속에 저항을 주지 않고 원활하게 시료를 포집하기 위하여 입자크기가 0.18 ~ 0.25 mm (60 ~ 80 mesh)인 흡착제를 사용하였다, 각각의 흡착제는 충전후 사용 전 비활성 기체를 퍼지하며, 300 °C 정도의 온도에서 4시간 정도 가열하여 크리닝을 한 후 사용하였다. 시료채취시 충전물의 충전상태를 항상 눈으로 확인할 수 있는 유리튜브를 사용하였다. VOCs의 정량적인 농도를 분석의 경우 2단 열탈착 시스템 및 가스크로마토그래피/질량분석기(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)를 이용하여 분석을 수행하였다. GC-MS의 분석조건을 Table 1에 나타내었다.

2.3. 선별실험

본 실험에서 사용한 실험 장치는 Figure 1과 같이 구성되어 있고, UV lamp와 흡수제를 연속으로 반응시킬 수 있는 Semi-batch형태로 이루어져 있으며, 반응조의 온도를 일정하게 유지시킬 수 있도록 이중재킷으로 구성되어 있다. 반응조의 재질은 pyrex로 하단에는 마그네틱바를 이용하여 흡수제의 교반이 원활하게 이루어질 수 있도록 하였고, 반응조의 부피는 3,000 mL이며, 반응조 상단으로부터 석영관을 고정시킨 후



- 1. Ballast stabilizer
- 2. Quartz tube
- 3. UV lamp
- 4. Reactor
- 5. Gas inlet
- 6. Gas outlet
- 7. Pressure sensor
- 8. Thermometer
- 9. Magnetic bar
- 10. Magnetic stirrer
- 11. Water inlet
- 12. Water outlet

Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for measurement of UV reactor.

Table 1. The condition of low concentration systems and gas chromatography / mass spectrometry of VOCs

Thermo desorption system	
Maker and model	Gerstel TDS 3
TDS temp.	30 °C (0.5 min) → 60 °C min ⁻¹ → 240 °C 5 min
TDS transfer line temp.	250 °C
Gas chromatograph	
Maker and model	Agilent 6890 GC
Column	SUPELCO VOCOL (60 m × 320 μm × 1.8 μm)
CIS temp.	-100 °C (until TDS final temp.) → 12 °C sec ⁻¹ → 220 °C (10 min)
CIS mode	Splitless (2 min)
CIS packing material	Deactivated glass wool
Oven temp.	35 °C (5 min) → 3 °C min ⁻¹ → 60 °C → 5 °C min ⁻¹ → 150 °C → 2 °C min ⁻¹ → 200 °C (Post Run 200 °C 3 min)
Carrier gas	Helium 1.2 ml min ⁻¹
Flow mode	Constant flow
Mass Spectrometer	
Maker and model	Agilent 5973 MSD
Mode	EI mode, Scan
Mass range	35-300 (amu)

내부 UV lamp 및 안정기를 연결하였다. 반응조의 온도는 증류수를 항온조에 주입 후 정량펌프를 이용하여 반응조의 이중재킷으로 순환시켰으며, 설치된 온도기록계를 이용하여 설정된 온도를 유지시킬 수 있도록 하였다. VOCs 가스를 흡수하기 위한 흡수제를 제조하기 위해 기존 문헌을 참고하여 식물성 정유 중 우수한 성능의 식물정유와 광촉매 각각 3가지를 선정하여 실험하였다. 사용한 식물정유는 라벤더, 편백나무, 적송나무이며 식물정유 원액을 농도별로 희석하여 각각 1 L를 제조하였고, 촉매의 경우 TiO₂, ZnO, V₂O₅를 농도별로 제조하였다. 장치는 상압의 조건에서 반응하도록 구성하였으며 VOCs 가스의 흡수반응은 항온조에 약 30분간 방치하여 30 °C로 보정하고 N₂로 1시간 이상 치환하여 장치 내에 잔류하는 공기를 완전히 제거 후 외부공기를 차단시켰다. 흡수제를 1 L를 주입하고 UV lamp를 가동시켜 VOCs 가스를 1 L min⁻¹로 주입시켰다. VOCs 가스는 질량유량 조절기(MFC ; 5850E, BROOKS Ins, USA)를 이용하여 일정한 비율로 공급해 줄 수 있도록 하였고 질소가스를 이용하여 희석 후 사용하였다. 배출된 가스는 총 휘발성 유기화합물(total volatile organic compounds, TVOC)분석기 (2020 COMBO photoionization air monitor, INFICON)를 이용하여 경향을 파악하였으며 VOCs의 농도를 파악하기 위해 테트라백에 포집된 시료를 GC-MS를 이용하여 분석하였다.

2.4. 수산화라디칼 생성특성 실험

수산화라디칼의 생성 반응 특성을 알아보려고 UV Lamp와 TiO₂ 광촉매를 이용하여 실험을 수행하였다. 광촉매 산화 반

응이 진행되는 동안 0, 30, 60, 120, 180, 240 min에 채취한 시료를 UV-Vis spectrometer로 측정하였다. 이는 공정 중에 발생된 수산화라디칼을 분석하기 위한 방법으로 요오드 이온 (iodine, I)을 산화시켜 비교적 화학적으로 안정한 I³⁻ (triiodide) 이온을 UV-Vis spectrometer로 분석하는 방법이다. KI로 10 g L⁻¹ 농도의 수용액을 제조하였으며, 광촉매 산화반응을 위해 TiO₂를 수용액에 혼탕하여 사용하였다. 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 생성된 I³⁻이온의 흡광도를 UV-Vis spectrometer로 측정하였으며, 350 nm의 파장에서 나타난 흡광도를 통해 시간에 따른 I³⁻ 이온의 농도 변화를 관찰하였다.

2.5. 효율 및 반응속도

식물정유와 광촉매, UV lamp 실험장치는 상압의 조건에서 반응하도록 구성하였으며 가스의 흡수반응의 경우 항온조에 약 30분간 방치하여 30 °C로 보정하고 N₂로 1시간 이상 치환하여 장치 내에 잔류하는 공기를 완전히 제거 후 외부공기를 차단시켰다. 편백나무 식물정유 10⁵배와 TiO₂ 0.1 g을 증류수 1 L를 주입하고 UV lamp를 가동시켜 가스를 1 L min⁻¹으로 주입시켰다. 가스는 MFC를 이용하여 일정한 비율로 공급해 줄 수 있도록 하였고 질소가스를 희석하여 사용하였다. 실험은 체류시간, pH, 온도 변수에 따라 수행하였다. 반응 후 배출되는 가스의 경우 TVOC 분석기를 이용하여 경향을 파악하였으며, 테트라백에 포집된 시료를 GC-MS를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 식물정유 선별 실험 및 분석

3.1.1. 식물정유 종류 선정

벤젠과 톨루엔의 제거에 효과적인 정유를 선정하기 위한 실험을 수행하였다. 문헌조사를 통해 약취 및 VOCs 제거에 효과적인 라벤더 정유, 편백나무 정유, 적송나무 정유를 선정하였으며, 이를 이용하여 벤젠과 톨루엔 제거 실험을 수행하

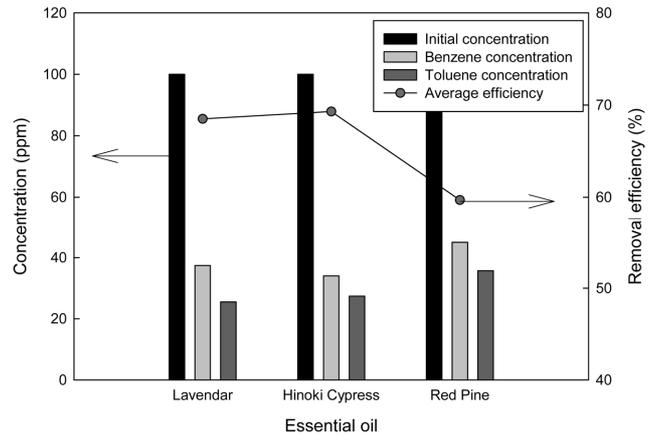


Figure 2. Effect of essential oil on concentration and removal efficiency (concentration of VOCs : 100 ppm, temperature : 30 °C, dilution rate of essential oil : 10⁵).

였다. 벤젠과 톨루엔의 초기농도는 100 ppm 조건에서 온도는 30 °C로 유지시켰고, 10⁵배 희석한 식물정유를 1 L로 동일하게 주입하였다. 교반속도는 400 rpm으로 유지하여 충분히 혼합될 수 있도록 하였으며, 시간에 따른 농도를 측정하였고 3 회 반복 실험을 수행한 후 평균농도로 제거효율을 구하였다.

Figure 2에 식물정유물질 종류에 따른 제거효율을 나타냈으며, 그래프에서 라벤더 정유의 경우 벤젠 제거효율 62.6%, 톨루엔 제거효율 74.5%, 평균 68.5%로 나타났다. 편백나무 정유의 경우 벤젠 제거효율 66.0%, 톨루엔 제거효율 72.6%로 평균 69.3%이며, 적송소나무 정유의 경우 벤젠 제거효율 55.0%, 톨루엔 제거효율 64.4%로 평균 59.7%의 효율을 나타냈다.

이는 식물정유가 화학적으로 반응하여 가스상태의 VOCs를 이온화시키고, 식물정유의 작용기인 알코올기(-OH), 케톤기(C=O), 에테르기(-O-), 에스터기(-COOR) 등과의 화학결합을 통해 가스가 제거된 것으로, 구체적으로 물분자들의 극성화모인해 물-식물정유의 에어로졸 계면에서 식물정유의 작용기 그룹과 VOCs 가스와의 반응을 유도한 것으로 판단된다.

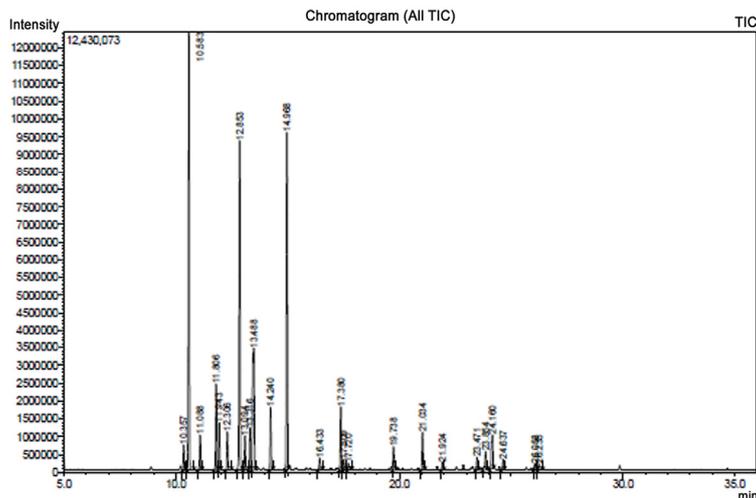


Figure 3. A chromatogram of an hinoki cypress oil by GC-MS.

벤젠과 톨루엔의 제거효율에 근거하여 평균 제거효율이 약 70%로 가장 높은 편백나무 정유를 흡수제에 사용할 식물정유로 선정하였다.

3.1.2. 식물정유 화학적 성분 분석

흡수제에 사용된 편백나무 정유의 GC-MS 기기분석 통해 peak에 따른 물질의 특징을 분석하였으며, 결과를 Figure 3과 Table 2에 나타내었다. 분석방법은 질량분석기에 의해 분자량을 알아내고, 기기분석결과에 의해 추출성분의 종류를 정성적으로 규명하는 것이다.

수목에 존재하는 휘발성 성분인 식물정유는 식물의 2차 대사물질로서 다양한 생리활성을 가지고 있다. Figure 3과 Table 2에 나타낸 것과 같이 본 실험에서 사용된 편백나무정유를 분석한 결과, terpene인 monoterpene류와 Sesquiterpene로 이루어져 있으며, α -Thujene, α -Pinene, Camphene, β -Phellandrene, β -Pinene, Myrcene, 3-Carene, Cymene, Limonene, γ -Terpinene, Terpinen-4-ol, cuminyl alcohol, α -Terpineol, bornyl acetate, Terpinyl acetate, γ -muurolene, α -muurolene, α -elemol, α -muurolol 물질이 분석되었다.

정유를 구성하고 있는 에테르(-O-), 알코올(-OH), 케톤(C=

Table 2. Chemical composition of a Hinoki cypress oil

Paek#	R.Time	Name	Area	Area (%)
1	10.357	α -Thujene	2083580	1.33
2	10.583	α -Pinene	35432390	23.85
3	11.088	Camphene	2980491	1.88
4	11.806	β -Phellandrene	7147242	4.62
5	11.943	β -Pinene	3975774	2.53
6	12.306	Myrcene	3162014	2.05
7	12.853	3-Carene	27641745	17.97
8	13.094	2-Carene	2853240	1.85
9	13.316	Cymene	3305215	2.26
10	13.488	Limonene	18478526	6.56
11	14.240	γ -Terpinene	5243441	3.39
12	14.968	α -Terpinolene	27471663	18.42
13	17.380	Terpinen-4-ol	2699260	3.39
14	17.509	cuminyl alcohol	451508	0.56
15	17.720	α -Terpineol	294413	0.37
16	19.738	Bornyl acetate	1035453	1.22
17	21.034	Terpinyl acetate	1713194	2.02
18	21.924	β -Elemene	367510	0.42
19	23.471	γ -muurolene	554873	0.67
20	23.854	α -muurolene	779799	0.99
21	24.160	δ -Cadinene	1461183	1.82
22	24.637	α -elemol	485564	0.57
23	26.058	α -muurolol	260996	0.32

O), 에스테르(-COOR) 등의 작용기를 가진 분자들이 VOCs 가스를 이온화 시키고, 식물정유와의 에테르 결합 등을 통해 VOCs 가스가 제거 되는 것으로 판단된다.

3.2. 광촉매 선별실험

3.2.1. 광촉매 종류 선별

벤젠과 톨루엔의 제거에 효과적인 광촉매를 선정하기 위해 광촉매 종류에 따른 VOCs 제거효율을 측정하였다. 톨루엔과 벤젠 가스는 100 ppm, UV lamp는 253.7 nm와 184.9 nm의 파장을 동시에 방사하는 램프 14 W를 사용하였고, 반응기의 온도는 30 °C, 촉매량은 0.1 g L⁻¹, 교반속도는 400 rpm으로 유지하여 충분히 혼합될 수 있도록 하였다. 각 조건을 고정하고 광촉매로 주로 사용되는 TiO₂, ZnO, V₂O₅를 이용하여 톨루엔과 벤젠의 반응 후 농도가 일정하게 유지될 때의 농도를 측정하여 제거효율을 구하였다.

Figure 4에 촉매종류에 따른 벤젠과 톨루엔의 제거효율을 나타내었다. TiO₂의 경우 벤젠 55.4%, 톨루엔 67.7%, ZnO는 벤젠 50.9%, 톨루엔 64.5%, V₂O₅는 벤젠 48.0%, 톨루엔 60.54%의 제거효율 보였으며, TiO₂가 효율이 가장 높은 것으로 나타났다.

이는 광촉매 TiO₂와 UV의 반응에서 생성된 정공과 수산화 라디칼 등에 의해 벤젠과 톨루엔이 제거된 것으로 판단된다. 실험 결과를 바탕으로, 효율이 가장 우수한 TiO₂를 흡수제에 사용할 광촉매로 선정하였다.

3.2.2. 광분해 반응에서 한계 촉매량

TiO₂의 농도가 벤젠과 톨루엔의 제거효율에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 톨루엔과 벤젠 가스는 100 ppm, UV lamp는 14 W를 사용하였고, 각 조건을 고정하고 TiO₂ 용액의 농도를 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 g L⁻¹로 변화시키면서 톨루엔과 벤젠의 제거율을 측정하였다.

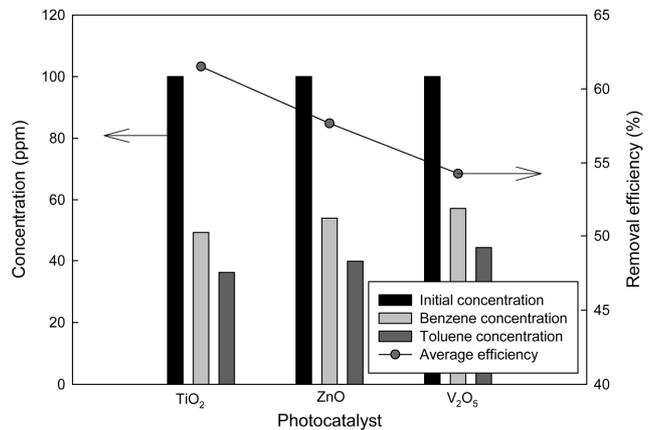


Figure 4. Effect of photocatalyst on concentration and removal efficiency (concentration of VOCs : 100 ppm, temperature : 30 °C, UV lamp : 253.7 nm + 184.9 nm 14 W, concentration of photocatalyst : 0.1 g L⁻¹).

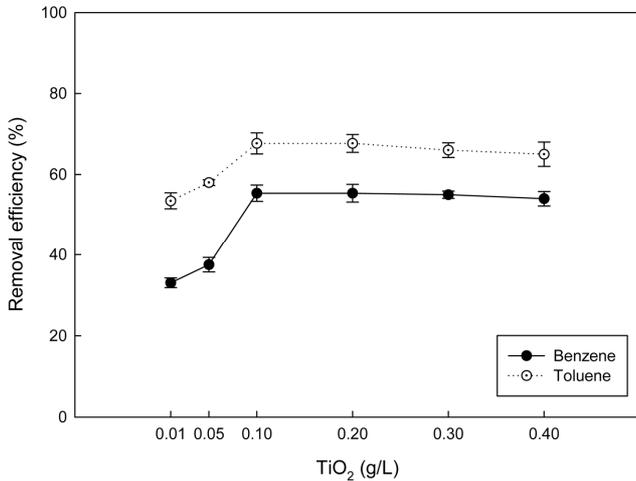


Figure 5. Effect of TiO₂ concentration on removal efficiency (concentration of VOCs : 100 ppm, temperature : 30 °C, UV lamp : 253.7 nm + 184.9 nm 14 W).

Figure 5의 TiO₂농도에 따른 제거효율 그래프에서 톨루엔과 벤젠은 TiO₂의 농도 값이 0.1 g L⁻¹까지 증가할수록 톨루엔 제거율도 증가하였다. 하지만 그 이상의 농도 값에서는 벤젠과 톨루엔의 제거효율은 크게 향상하지 않는 경향을 보였다.

이는 촉매의 양이 많다고 해서 광분해 효율이 계속해서 크게 높아지지 않음을 시사하며, 일정 수준의 촉매 농도 이상에서는 더 이상 전환율이 증가하지 않음을 나타낸다. UV를 조사받고 접촉할 수 있는 촉매의 양이 광분해 효율에 영향을 미치는 것으로, 최적의 촉매량이 존재한다는 것을 의미한다. 지나치게 많은 양의 촉매를 사용할 경우 오히려 광 에너지의 흡수와 투과를 방해하여 더 이상의 광촉매 활성을 나타내지 않게 되었기 때문이라 판단된다.

3.2.3. UV lamp power에 따른 처리 특성

UV lamp power에 따른 벤젠과 톨루엔의 처리 특성을 살펴보기 위하여 앞선 실험과 조건을 동일하게 하고 TiO₂ 용액의 농도를 0.1 g L⁻¹에서 램프의 출력을 4, 6, 8, 10, 14 W 변경하면서 실험을 수행하였다.

Figure 6에 UV lamp power에 따른 벤젠과 톨루엔 제거 특성을 나타냈으며, 벤젠의 경우 4 W에서 제거효율이 31.5%, 6 W에서 33.1%, 8 W에서 46.4%, 10 W에서 53.9% 14 W에서 55.4%이고 톨루엔의 경우 4 W에서 52.1%, 6 W에서 53.1%, 8 W에서 59.6%, 10 W에서 65.8%, 14 W에서 67.7%를 나타냈다. 두 물질 모두 UV lamp power가 높아질수록 효율이 증가하는 것으로 나타났다.

이는 출력이 높을수록 파장이 더 큰 에너지를 가지므로 광촉매 표면의 수산화라디칼 등과 같은 산화종의 발생이 더욱 활발해졌기 때문이라 판단된다.

본 실험에서 VOCs 분해를 위한 UV lamp power는 14 W의 범위에서 가장 우수하나, 10 W의 범위에서의 제거효율의 차이가 미미하므로 10 W의 램프를 선정하였으며, 이는 수산화라디칼 생성량이 높아서 VOCs 분해에 효과적일 것으로 판단된다.

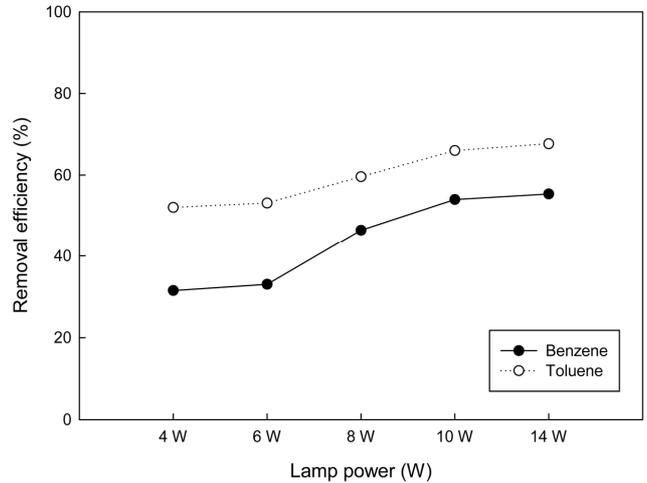


Figure 6. Effect of lamp power on removal efficiency (concentration of VOCs : 100 ppm, temperature : 30 °C, UV lamp : 253.7 nm + 184.9 nm, concentration of TiO₂ : 0.1 g L⁻¹).

3.3. 수산화라디칼 생성특성

3.3.1. 광촉매 농도에 따른 라디칼 생성특성

UV Lamp와 TiO₂ 광촉매로 수산화라디칼의 생성 특성을 파악하는 실험을 수행했으며, 240 min에 채취한 시료를 UV-Vis spectrometer로 측정하였다. 이는 공정 중에 발생된 수산화라디칼을 분석하기 위한 방법으로 I⁻을 산화시켜 비교적 화학적으로 안정한 I³⁺ 이온을 UV-Vis spectrometer로 분석하는 방법이다. KI로 10 g L⁻¹ 농도의 수용액을 제조하였으며, 광촉매 산화반응을 위해 광촉매는 TiO₂를 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 g L⁻¹로 수용액에 혼탕하여 사용하였고, 광원은 UV Lamp 10 W를 사용하였다. 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 생성된 I³⁺이온의 흡광도를 UV-Vis spectrometer로 측정하였으며, 350 nm의 파장에서 나타난 흡광도를 통해 시간에 따른 I³⁺ 이온의 농도 변화를 관찰하였다.

Figure 7에 나타난 것과 같이 TiO₂를 0.4 g L⁻¹로 투여 했을

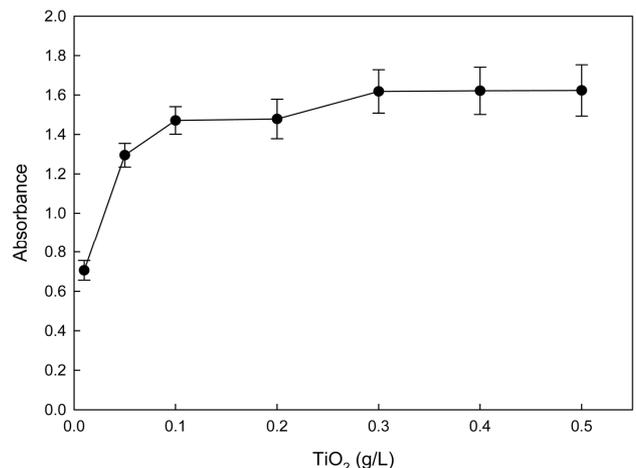


Figure 7. Effect of TiO₂ concentration on absorbance (temperature : 30 °C, UV lamp : 253.7 nm + 184.9 nm 10 W, reaction time : 240 min).

때 흡광도가 가장 높게 나타났으며, 0.1 g L⁻¹의 조건에서는 0.4 g L⁻¹ 조건과 유사한 수준의 흡광도를 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 수용액의 탁도가 급격하게 증가하여 UV의 투과도가 낮아졌기 때문이라 판단된다. 하지만 탁도가 증가하더라도 UV가 방출되기 시작하는 표면, 즉 반응조의 고순도 석영관 표면에서 광촉매 산화반응이 활발하게 이루어짐에 따라 일정 흡광도가 유지 될 수 있었던 것으로 판단된다[22,23].

3.3.2. UV lamp power에 따른 라디칼 생성특성

광촉매 산화 반응이 진행되는 동안 0, 30, 60, 120, 180, 240 min에 채취한 시료를 UV-Vis spectrometer로 측정하였다. 앞선 실험과 조건을 동일하게 하고, 광촉매 산화반응을 위해 광촉매는 TiO₂를 0.1 g L⁻¹로 수용액에 혼탕하여 사용하였고, 광원은 UV Lamp는 4, 6, 8, 10, 14 W를 사용하였다. 일정 시간 간격으로 채취한 시료의 흡광도를 측정하여 시간에 따른 I³⁺ 이온의 농도 변화를 관찰하였다.

Figure 8의 UV lamp power의 변화와 시간에 따른 흡광도 그래프에서 나타난 것과 같이 14 W에서 가장 높게 나타났으나, 10 W일 때와 차이는 미미하게 나타났다. 시간이 증가할수록 흡광도의 증가폭이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 광촉매 산화 반응이 진행되는 동안 I³⁺ 이온의 농도가 증가하여 350 nm의 파장에서 흡광도가 증가한 것으로 판단되며, 광촉매 산화 반응이 진행되면서 생성된 수산화라디칼에 의해 I⁻ 이온이 I³⁺의 형태로 산화된 것이라 할 수 있다. 그리고 240 min 동안 진행된 광촉매 산화 반응으로 인해 수용상의 I⁻ 이온이 대부분 I³⁺로 산화되어 시간이 증가할수록 흡광도의 증가폭이 감소된 것이라 판단된다.

3.4. 흡수제의 효율 및 반응속도

3.4.1. 체류시간에 따른 효율

체류시간에 따른 영향을 살펴보기 위해 편백나무 정유 10⁵ 배 희석한 것과 TiO₂ 0.1 g L⁻¹, UV lamp 10 W를 이용하였으

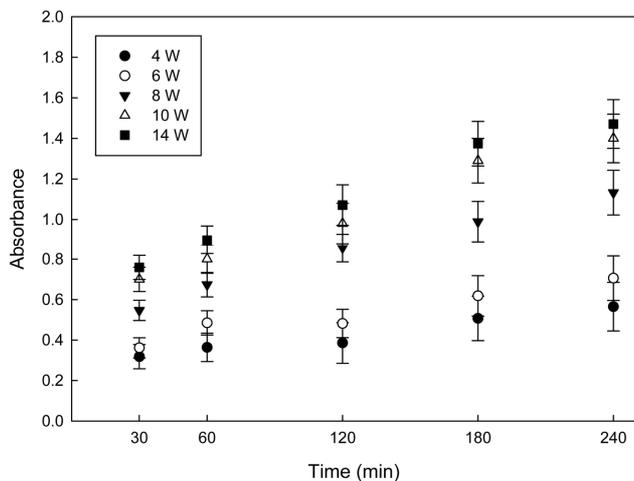


Figure 8. Variation of absorbance as a function of time (temperature : 30 °C, (temperature : 30 °C, UV lamp : 253.7 nm + 184.9 nm, concentration of TiO₂ : 0.1 g L⁻¹).

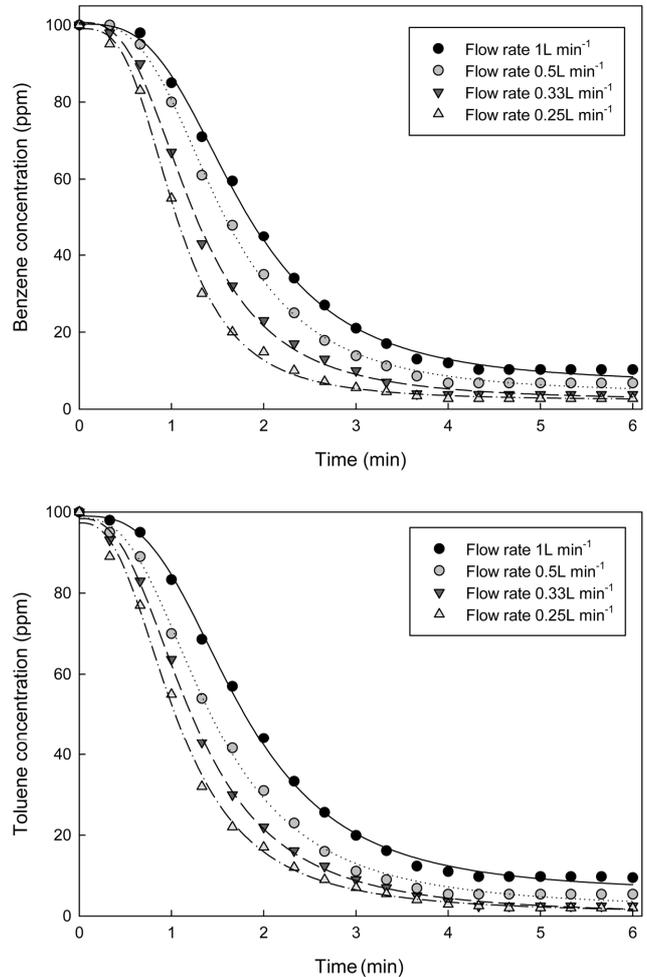


Figure 9. Variation of concentration as a function of time (a) Benzene, (b) Toluene (concentration of VOCs : 100 ppm, temperature : 40 °C, dilution rate of essential oil : 10⁵, UV lamp : 253.7 nm + 184.9 nm 10 W, concentration of TiO₂ : 0.1 g L⁻¹).

며, 40 °C로 유지시키며 400 rpm으로 교반하였고, 유량을 1, 0.5, 0.33, 0.25 L min⁻¹으로 조절하여 실험을 수행하였다.

Figure 9(a)과 9(b)에는 체류시간에 따른 벤젠과 톨루엔의 농도를 나타냈으며, 체류시간이 증가함에 따라 벤젠과 톨루엔의 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 벤젠의 제거효율은 1 L min⁻¹일 때 89.7%, 0.5 L min⁻¹ 93.2%, 0.33 L min⁻¹ 96.2%, 0.25 L min⁻¹ 97.3%였으며, 톨루엔의 경우 각각 90.3%, 94.6%, 97.5%, 98.0%로 나타났다.

제거효율을 높이기 위해서는 UV lamp와 흡수제의 접촉이 잘 이루어져 광분해반응을 통해 수산화라디칼이 생성되어야 한다. 유량이 감소함에 따라 반응기내에서 시료가스의 체류시간이 길어 식물정유물질 또는 라디칼과의 충분한 접촉이 이루어져 반응기체의 bypass가 줄어들었기 때문이라 판단되며, 긴 체류시간의 조건에서 높은 제거효율을 가지는 것으로 사료된다. 추후 제조된 흡수제를 흡수탑에 적용할 경우 충전재를 통해 충분한 체류시간을 가질 수 있을 것으로 예상되며, 이에 따라 VOCs의 제거효율이 높아질 것으로 판단된다.

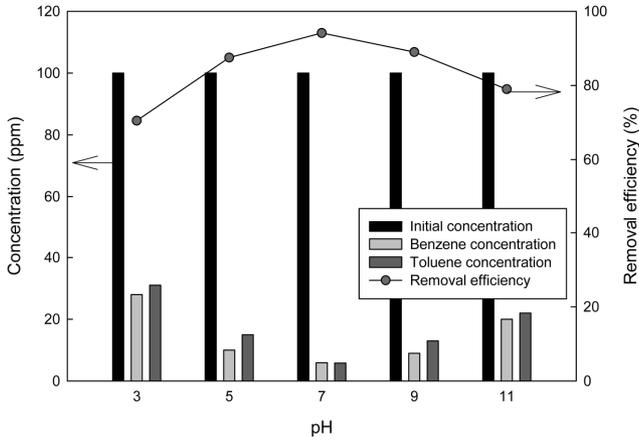


Figure 10. Effect of pH on concentration and removal efficiency (concentration of VOCs : 100 ppm, temperature : 30 °C, dilution rate of essential oil : 10³, UV lamp : 253.7 nm + 184.9 nm 10 W, concentration of TiO₂ : 0.1 g L⁻¹).

3.4.2. pH에 따른 효율

pH가 VOCs의 분해에 미치는 영향을 파악하기 위해 30 °C의 반응온도 및 8 W lamp power 조건하에서 HCl과 NaOH를 사용하여 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 변화시켜 잔여 VOCs의 농도를 측정하였다.

Figure 10은 pH변화에 따른 VOCs의 잔여농도와 제거효율을 그래프로 나타낸 것으로 pH가 중성 조건일 때 VOCs의 제거효율이 약 94%로 가장 많이 제거되었으며, 염기성 조건인 pH 9, 11에서는 제거효율이 점차 감소하였으며 pH 3, 5에서는 각각 제거효율이 87.5, 70.4%로 제거효율이 감소하였다. 위의 실험 결과와 같이 제거효율은 중성조건에서 가장 높았으며, 염기성 조건, 산성조건 순으로 나타났다. 따라서 흡수제의 특성상 중성조건에서의 VOCs 제거 효과가 더욱 우수할 것으로 판단된다.

3.4.3. 반응속도

본 연구에서 개발한 흡수제와 VOCs에 대한 성능을 파악하기 위해 반응속도와 활성화 에너지를 도출하였다.

$$r = k(C - C_0) \quad (4)$$

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (5)$$

여기서 r은 흡수제와 VOCs가스의 반응속도이며, C는 반응이 완료되어 더 이상 반응이 이루어지지 않는 지점의 VOCs농도이고, C₀은 반응전 농도를 의미한다.

반응속도 상수 k는 반응에 참여하는 성분들의 농도에 무관한 것으로 이 양은 온도에 의존하는 값이다. 비반응속도상수 K_A의 온도 의존성은 아레니우스에 의해 Equation (6)으로 표현 가능하다고 제안되었다. Equation (6)에 자연로그를 취하면 Equation (7)과 같이 표현된다[24,25].

Table 3. Kinetic data for the reaction rate in essential oil and photocatalyst (a) Benzene (b) Toluene

T	C/C ₀	ln (C/C ₀)	t (s)	k	1/T	ln (k)
20	0.088	-2.43042	300	0.008101	0.003413	-4.8157
30	0.059	-2.83022	280	0.010108	0.0033	-4.5944
40	0.038	-3.27017	260	0.012578	0.003195	-4.3758
50	0.019	-3.96332	240	0.016514	0.003096	-4.1036

T	C/C ₀	ln (C/C ₀)	t (s)	k	1/T	ln (k)
20	0.083	-2.48891	300	0.008296	0.003413	-4.7919
30	0.060	-2.81341	280	0.010048	0.0033	-4.6004
40	0.025	-3.68888	260	0.014188	0.003195	-4.2554
50	0.017	-4.07454	240	0.016977	0.003096	-4.0759

$$K_A(T) = Ae - E/RT \quad (6)$$

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

반응속도수 도출을 위한 kinetic data를 Table 3(a), (b)에 나타내었으며, 그 결과 도출된 반응식을 벤젠과 톨루엔의 반응속도 식을 아래 Equation (8), (9)에 나타내었다.

$$k = \ln \left(-\frac{2224.3}{T} + 2.7589 \right) \quad (8)$$

$$k = \ln \left(-\frac{2358.6}{T} + 3.2370 \right) \quad (9)$$

반응속도상수는 반응온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 활성화 에너지는 벤젠의 경우 18.6 kJ mol⁻¹, 톨루엔 18.78 kJ mol⁻¹로 나타났다.

기존 문헌조사를 통해 활성화 에너지를 비교한 결과, 식물정유를 이용한 탈취제의 활성화 에너지는 약 28 kJ mol⁻¹이었으며[26], 광촉매를 이용한 연구에 따르면 단일 촉매인 망간산화물 촉매를 이용한 VOCs 제거 시 활성화 에너지가 72.42 ~ 99.52 kJ mol⁻¹ [24], 아세트알데히드 제거를 위한 흡수제는 16.64 kJ mol⁻¹였다[27]. 본 연구에서 제조한 혼합흡수제의 경우 약 18 kJ mol⁻¹로써 단일 촉매나 광촉매를 이용한 타 연구결과와 비교하였을 경우 활성화 에너지가 적게 소요되므로 반응이 빠르게 일어나는 것을 알 수 있다. 반응자체의 산화반응속도 식의 경우 장치설계 및 실용적인 적용을 위한 기초연구 자료로 활용 가능하다.

4. 결론

본 연구에서는 석유화학공단에서 발생하는 벤젠과 톨루엔을 대상으로 식물정유와 UV, 광촉매를 이용하여 제거특성 및 TiO₂의 라디칼 생성 특성, 식물정유물질을 분석을 수행하였

으며, 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

흡수제에 사용할 식물정유를 선정하는 실험을 수행한 결과, 평균 제거효율의 경우 라벤더 68.5%, 편백나무 69.3%, 적송나무 59.7%로 편백나무가 타 정유물질보다 약 1~8% 우수한 것으로 나타났으며, 이를 통해 흡수제로 사용할 식물정유를 편백나무 정유로 선정하였다. 편백나무 정유를 흡수제로 이용할 경우 VOCs를 효과적으로 저감할 수 있을 것이라 판단된다. 편백나무 정유의 GC-MS 분석결과, Monoterpene류와 Sesquiterpene로 이루어져 있는 것으로 확인하였으며 α -Pinene, 3-Carene, α -Terpineol 이 주요 물질인 것으로 나타났다. 또한 정유를 구성하고 있는 에테르(-O-), 알코올(-OH), 케톤(C=O), 에스터(-COOR) 등의 작용기를 가진 분자들이 VOCs 가스를 이온화시키고, 식물정유와의 에테르 결합 등을 통해 VOCs 가스가 제거 되는 것으로 판단된다. 광촉매 선정 및 제거특성 실험 수행 결과, 평균 제거효율의 경우 TiO_2 61.6%, ZnO 57.7%, V_2O_5 54.3%로 TiO_2 가 약 7% 정도 우수하게 나타났으며, UV lamp power가 14 W일 때 67.7%로써 4 W일 때보다 약 15~26% 정도로 효율이 우수하게 나타났다. 이를 통해 흡수제에 사용할 촉매를 TiO_2 로 선정하였으며, 제거효율에 영향을 미치는 인자인 촉매의 농도와 UV lamp의 세기의 적절한 제어가 필요하다고 판단된다. TiO_2 의 수산화라디칼 생성특성 실험결과, 14 W일 때 4 W에 비해 약 3배 높은 흡광도를 나타냈으며, UV lamp power가 클수록 수산화라디칼 생성능력이 우수한 것으로 나타났다. 또한 반응이 진행될수록 흡광도의 증가폭이 감소하였다. 수산화라디칼 전환율을 증가시키기 위해서는 적절한 램프의 사용과 TiO_2 주입농도, 주입주기의 제어가 필요할 것으로 판단된다. 식물정유와 광촉매를 이용하여 제거효율과 반응속도 실험 결과, 체류시간이 높을수록 반응기 내의 bypass가 줄어들어 유량이 0.25 L min^{-1} 일 때의 제거효율은 평균 98.4%로 나타났다. 또한 활성화 에너지의 경우 약 18 kJ mol^{-1} 로써 타 연구에 비해 약 2~3배 우수하게 나타났다. 반응자체의 산화반응속도와 활성화 에너지의 경우 장치설계 및 실용적인 적용을 위한 기초연구로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며 한국연구재단 BK21플러스 사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다(21A20132012304).

References

1. Jeon, J. M., Seo, B. R., Hur, D., Man, H. J., and Seo, S. G., "Comparison of 12 Legally-designaed Malodorous Compounds Emitted from Yeosu Petrochemical Industrial Complex," *Korean J. Odor Res. Eng.*, **6**(1), 10-19 (2007).
2. Song, B. J., Jung, J. E., and Kim, B. K. et al, "Removal of Malodorous Compounds Caused by Foodwaste Treatment Processing(I)," *Rep. Busan Inst. Health & Environ.*, **12**, 170-

- 191 (2002).
3. Lee, H.-D., Kang, D.-J., Lee, M.-H., Kang, D.-H., and Oh, K.-J., "Removal Efficiency of the Deodorization Equipment and Characteristics of Malodor during the Process in Co-treatment of Sewage and Food Waste of Su-young Wastewater Treatment Plant in Busan," *Clean Technol.*, **18**(4), 379-389 (2012).
4. Jeon, J.-M., Seo, B.-R., Hur, D., Jeong, M.-H., and Seo, S.-G., "Comparison of 12 Legally-Designated Malodorous Compounds Emitted from Yeosu Petrochemical Industrial Complex," *J. Odor and Indoor Environ.*, **6**(1), 10-19 (2007).
5. Terry, L. R., and Brion, B., "Control of Odors in the Brewing and Food Processing Industries," GE Power & Water, Technical paper (2002).
6. Jeong, T. S., "The Research of a UV/Ozone/Catalyst Oxidation Plants for VOCs Treatment of the Automobile Painting Booth," Ministry of Environment Report (2007).
7. Dewulf, J., Van Langenhove, H., De Smedt, E., and Geuens, S., "Combination of Advanced Oxidation Processes and Gas Absorption for the Treatment of Chlorinated Solvents in Waste Gases," *Water Sci. Technol.*, **44**(9), 173-180 (2001).
8. Tokumura, M., Wada, Y., and Usami, Y. et al, "Method of Removal of Volatile Organic Compounds by using Wet Scrubber Coupled with Photo-Fenton Reaction - Preventing Emission of By-Products," *Chemosphere*, **89**, 1238-1242 (2012).
9. Parsons, S., "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment," IWA Publishing, London (2004).
10. Ali, S. A., Bolton, J. R., and Cater, S. R., "Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water," *Water Res.*, **31**, 787-798 (1997).
11. Baxendale, J. H., and Wilson, J. A., "The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities," *Trans. Faraday Soc.*, 344-356 (1957).
12. Yue P., "Modelling of Kinetics and Reactor for Water Purification by Photo-Oxidation," *Chem. Eng. Sci.*, **48**(1), 1-11 (1993).
13. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
14. Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L., and Gonzalez, T., "Degradation of Protocatechuic Acid by two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H_2O_2 /UV Radiation," *Water Res.*, **30**(7), 1597-1604 (1996).
15. Lim, Y.-Y., Lee, M.-H., Jeon, S.-B., Yang, K.-S., Jeong, H.-E., and Oh, K.-J., "Removal of Volatile Organic Compounds (VOCs) of Deodorant by Adding a Metal Oxide to the Essential Oils," *Clean Technol.*, **22**(2), 96-105 (2016).
16. McCrory, D. F., and Hobbs, P. J., "Additives to Reduce Ammonia and Odor Emissions from Livestock Wastes: A Review," *J. Environ. Qual.*, **30**, 345-355 (2001).
17. Park, Y.-G., "Purification Study of Odorous Chemicals using Plant Solvent Extract," *Appl. Chem. Eng.*, **12**(2), 381-384

- (2008).
18. Lee, H.-Y., "The Distribution Characteristics of Monoterpene in the Atmosphere of Forests at Jeju Island," Ph. M. Dissertation, Cheju National University, Jeju (2007).
 19. Wong, J., "Odor Control with Natural Neutralizers," *Enviro-Air Technology Pty. Ltd.*, 1-14 (1975).
 20. Faith, W. L., and Atpinsson, A. A. Jr., "Air Pollution," Wiley Interscience, 206-215 (1972).
 21. Hakola, H., Laurila, T., Rinne, J., and Puhto, K., "The Ambient Concentrations of Biogenic Hydrocarbons at a Northern European, Boreal Site," *Atmos. Environ.*, **34**, 4971-4982 (2000).
 22. Kim, S. H., Lee, S.-W., Kim, Jeong J., and Kim, S.-O., "Analytical Method of Hydroxy; Radical Produced by TiO₂ Photocatalytic Oxidation," *J. Miner. Soc. Korea*, **28**(3), 245-253 (2015).
 23. Nam, S. G., Hwang, A. N., Cho, S. H., Lim, M. H., and Khim, J. H., "Evaluation of Hydroxyl Radical Formation and Energy Distribution in Photolysis Reactor," *J. Korean Soc. Hazard. Mitigat.*, **11**(2), 179-183 (2011).
 24. Seo, S. G., Yoon, H. S., Ma, Z. K., and Liu, Y., "Odors Removal by using Manganese Oxide Catalysts," *J. KOSAE.*, **26**(4), 443-448 (2010).
 25. Chin, P., Yang, L. P., and Ollis, D. F., "Formaldehyde Removal from Air via a Rotating Adsorbent Combined with a Photocatalyst Reactor: Kinetic Modeling," *J. Catal.*, **237**(1), 29-37 (2006).
 26. Lee, M.-H., "Study on VOCs Removal and Reaction Characteristics with Deodorant Contained Terpene Adding Metal Oxide," Ph.D. Dissertation, Pusan National University, Pusan (2015).
 27. Lim, Y.-Y., "Study on the Characteristics and Mechanisms of Degradation of Acetaldehyde with Hydrogen Peroxide Oxidizer and Essential Oils," Ph.M. Dissertation Pusan National University, Pusan (2016).