

工學碩士 學位論文

다단 다공성 플레이트 시스템의 집진 및
톨루엔의 광분해 특성에 관한 연구



2004年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

金 俊 虎

金俊虎의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 12月 22日

主 審 工學博士 李 濟 根



委 員 工學博士 朴 清 吉



委 員 工學博士 呂 碩 竣



목 차

목 차	i
그림차례	iv
그림목차	vi
Abstract	vii
서 론	1
Part I : 다단 다공성 플레이트 시스템의 집진 특성	3
I. 서 론	4
II. 이론적 배경	5
1. 원리	5
2. 입자의 충돌	5
III. 실험장치 및 방법	8
1. 실험장치	8
2. 실험용 분진	9
IV. 실험결과 및 고찰	11
1. 압력손실 특성	11
1.1. Stage 수의 증가에 따른 압력손실 특성	11
1.2. Hole 수에 따른 압력손실 특성	11
1.3. Plate 간격에 따른 압력손실 특성	13
2. 입경별 집진 효율 특성	13
2.1. Plate 배열에 따른 stage별 집진 효율 특성	14
2.2. Stage 수의 증가에 따른 집진 효율 특성	21

2.3. Hole 수에 따른 집진 효율 특성	21
2.4. Plate 간격에 따른 집진 효율 특성	24
2.5. 시간변화에 따른 집진 효율 특성	24
3. 총괄 집진 효율 특성	25
3.1. Plate 배열에 따른 stage별 집진 효율 특성	26
3.2. Stage 수의 증가에 따른 집진 효율 특성	27
3.3. Hole 수에 따른 집진 효율 특성	29
3.4. Plate 간격에 따른 집진 효율 특성	29
V. 결 론	31
Part II: 톨루엔의 광분해 특성	33
I. 서 론	34
II. 이론적 배경	36
1. 플라즈마에 의한 VOCs 처리	36
2. 오존(O ₃)	38
3. 광촉매	39
3.1. 광촉매란	39
3.2. 광촉매 반응	40
III. 실험장치 및 방법	51
1. 실험대상물질	51
2. 실험장치	54
2.1. air 공급부, VOCs 발생부	55
2.2. 광촉매 반응부	55
2.3. 오존 발생부	56
2.4. 데이터 분석 및 계측부	57

3. 촉매	57
4. test gas 제조 및 전환율	58
IV. 실험결과 및 고찰	59
1. 흡착의 영향	59
2. TiO ₂ sol의 활성 평가	59
3. 지지체에 따른 광분해 특성	61
4. 유입농도에 따른 광분해 특성	62
5. 오존 첨가에 따른 광분해 특성	67
5.1. O ₃ process	67
5.2. O ₃ /TiO ₂ process	68
5.3. O ₃ /UV process	68
5.4. O ₃ /TiO ₂ /UV process	70
6. 체류시간(residence time)에 따른 광분해 특성	73
6.1. TiO ₂ /UV process	73
6.2. O ₃ /TiO ₂ /UV process	73
7. 재생방법에 따른 광분해 특성	75
7.1. 공기와 UV광을 이용한 재생	76
7.2. 질산을 이용한 재생	77
7.3. 오존을 이용한 재생	77
8. 중간생성물	80
V. 결론	83
참 고 문 헌	85

그림 차례

Fig. 1. Schematic diagram of collision theory.	4
Fig. 2. Schematic diagram of collision theory.	6
Fig. 3. Diagram of velocities at point B.	7
Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.	8
Fig. 5. Schematic diagram of porous plate.	9
Fig. 6. Size distribution of test dust.	10
Fig. 7. Pressure drop with increasing stage number (plate interval : 4mm, hole number : 108EA, plate arrangement : [2, 2, 3, 2, 2mm]).	12
Fig. 8. Pressure drop with various plate arrangement of different hole number (3 stage, inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm).	12
Fig. 9. Pressure drop with various plate interval (inlet velocity : 1.0m/s, hole number : 108EA, plate arrangement : [2, 2, 3, 2, 2mm]).	13
Fig. 10. Fractional collection efficiency with various plate arrangement (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm, hole number : 108EA).	15
Fig. 11. Fractional collection efficiency with various plate arrangement (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm, hole number : 108EA).	16
Fig. 12. Fractional collection efficiency with various plate arrangement (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm, hole number : 108EA).	17
Fig. 13. Fractional collection efficiency with various plate arrangement (5 stage, inlet velocity : 1.0m/s, hole number : 108EA).	20
Fig. 14. Fractional collection efficiency with increasing stage number (plate interval : 4mm, hole number : 108EA).	22
Fig. 15. Fractional collection efficiency with various plate arrangement of different hole number (inlet velocity : 1.0m/s plate interval : 4mm).	23
Fig. 16. Fractional collection efficiency with various plate interval (hole number : 108EA, plate arrangement : [2, 2, 3, 2, 2mm]).	24
Fig. 17. Fractional collection efficiency with time (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm, 10mm, hole number : 108EA).	25
Fig. 18. Overall collection efficiency with various plate arrangement (plate interval : 4mm, hole number : 108EA).	27

Fig. 19. Overall collection efficiency with plate arrangement of 5 stage (inlet velocity : 1.0m/s, hole number : 108EA).	28
Fig. 20. Overall collection efficiency with increasing stage number	29
Fig. 21. Overall collection efficiency with different hole number (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm).	30
Fig. 22. Overall collection efficiency with various plate interval	30
Fig. 23. The basic concept of photocatalyst.	39
Fig. 24. Generation of electron-hole pairs at surface of irradiated TiO ₂	40
Fig. 25. The band gap energy of a semiconductor.	44
Fig. 26. Classification of lights.	46
Fig. 27. Tube type of photocatalytic reactor.	49
Fig. 28. Annular type of photocatalytic reactor.	49
Fig. 29. Schematic diagram of experimental system for photo-oxidation.	54
Fig. 30. Schematic diagram of photoreactor designed for this study.	54
Fig. 31. Schematic of gas generator.	55
Fig. 32. SEM photograph and X-ray diffraction pattern of TiO ₂ sol.	57
Fig. 33. Effect of reaction time on the conversion of acetone in TiO ₂ /UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%, 7mm glass bead).	60
Fig. 34. Effect of bead supports on the conversion of toluene in TiO ₂ /UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%, 7mm glass bead / 6.5mm alumina bead).	62
Fig. 35. Effect of inlet concentration on the conversion of toluene in TiO ₂ /UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%).	64
Fig. 36. Effect of inlet concentration on the conversion of toluene in TiO ₂ /UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%).	66
Fig. 37. Effect of ozone on the conversion of toluene in O ₃ process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).	67
Fig. 38. Effect of ozone on the conversion of toluene in O ₃ /TiO ₂ process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).	68
Fig. 39. Effect of ozone on the conversion of toluene in O ₃ /UV process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).	69

Fig. 40. Effect of ozone on the conversion of toluene in O ₃ /TiO ₂ /UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%, 5mm glass bead).	72
Fig. 41. Effect of residence time on the conversion of toluene in TiO ₂ /UV process (toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).	73
Fig. 42. Effect of residence time on the conversion of toluene in O ₃ /TiO ₂ /UV process (ozone 2.5ppm, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).	74
Fig. 43. Effect of ozone on the conversion of toluene in O ₃ /TiO ₂ /UV process (toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).	75
Fig. 44. Photocatalytic reactivity of regeneration catalyst using pure air, UV in TiO ₂ /UV process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 3mm glass bead).	76
Fig. 45. Photocatalytic reactivity of regeneration catalyst using HNO ₃ in TiO ₂ /UV process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 3mm glass bead).	78
Fig. 46. reactivity of regeneration catalyst using ozone in TiO ₂ /UV process	79
Fig. 47. GC/MS result for the photo-oxidation of toluene in the gas-phase.	82
Fig. 48. GC/MS(scan mode, TIC) result for the photo-oxidation of toluene by the methanol extraction.	82

표 목 차

Table. 1. Chemical composition of test fly ash.	10
Table. 2. Health disorder by exposure concentration of ozone.	38
Table. 3. The oxidation power of various oxidants.	45
Table. 4. General characteristics of toluene.	53
Table. 5. Health disorder by one time exposure concentration of toluene.	53
Table. 6. Operating conditions of Gas Chromatography.	57
Table. 7. Physical and chemical properties of TiO ₂ solution	57

Characteristics of Collection of Multi-stage Porous Plate System and Photocatalytic Degradation of Toluene

Jun-Ho Kim

*Department of Environmental Engineering Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Part I : The main purpose of this study is to investigate the collection characteristics of multi-stage porous plate system with impaction effect, experimentally. The experiment is carried out to analyze the characteristics of pressure drop and collection efficiency for the present system with the experimental parameters such as inlet velocity, hole number, hole diameter, stage number and porous plate array, etc. In results, the collection efficiency becomes higher 36.1 to 97.9% with increment of stage number of porous plate system (1 to 5 stages), while the gradient of increment of collection efficiency is to be lower. 5 stage porous plate system of [2, 2, 3, 2(10), 2mm] changed partially to 10mm plate distance, represents the higher collection efficiency over 99% for overall range and 80% around $0.7\mu\text{m}$ particle diameter showing the similar collection characteristics to a fabric bag filter as a conventional collection equipment of high efficiency. Additionally, it is estimated that with increment of stage number(1 to 5 stage) at inlet velocity $v_{s,in} = 1.0\text{m/s}$, the pressure drop becomes much higher as 52, 123, 152, 203 and $259\text{mmH}_2\text{O}$, respectively.

Part II : In an effect of bead supports on the conversion of toluene, glass bead was effective than alumina bead. The rate of conversion of toluene increases with the decrease of the initial concentration and smaller bead size. And the activity of the used photocatalyst can be effectively regenerated by addition of ozone, nitric acid. The experimental results show that the addition of ozone to the photocatalytic process can greatly increase the rate of conversion of toluene. The $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ process is more efficient than the O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/UV and TiO_2/UV process avoiding photocatalyst deactivation and reducing residual ozone concentration. A used TiO_2 catalyst is suspended in methanol to extract any adsorbed species, and the resultant solution is examined by GC/MS analysis. This analysis identifies benzoic acid, and benzyl alcohol in the solution. During the initial stages of the reaction, benzaldehyde is the preferential surface species formed. As the time on stream or irradiation time increases, the benzaldehyde is further oxidized into benzoic acid accumulated on the surface. Benzoic acid is strongly adsorbed on the surface of the photocatalyst. The accumulation of benzoic acid on the surface appears to be responsible for the catalyst deactivation.

서론

산업혁명이후 산업은 급속도로 발달해왔다. 산업의 발달로 인해 더욱 많은 에너지가 필요하게 되었고 더불어 화석연료의 사용이 급격히 증가해왔다. 화석연료의 연소는 많은 양의 입자상 오염물질과 가스상 오염물질을 발생시켜 대기오염의 주요 원인 중의 하나가 되어 있다.

일반 산업 설비에서 배출되는 분진을 규제치 이하로 줄이는 방법은 분진을 발생시키는 발생원을 줄이는 방법과 이미 발생된 분진을 대기 중으로 방출하기 전에 집진하여 분진 입자 방출량을 최대로 억제하는 두 가지 방법으로 대별하여 생각할 수 있다. 분진의 발생은 대체적으로 연료를 연소하였을 때 발생하므로 발생원 자체를 줄이는 방법은 화석 연료의 사용을 줄이거나 새로운 에너지 자원을 개발하기 이전에는 불가능한 일이다. 반면에 연소 후 또는 산업 설비에서 발생하는 분진을 처리하는 집진기술은 산업기술의 발달 및 그에 따른 분진의 증가와 더불어 발전하여 분진의 처리를 위해 집진시설이 지금까지도 널리 사용되고 있다. 그러나 이미 설치되어 있는 집진장치들 중 배출허용기준을 따르지 못하는 장치의 교체가 불가피하며, 이에 따른 고효율 집진장치의 개발이 필요하게 되었다. 또 설치면적이 크고 유지·관리비가 높은 기존의 집진장치를 대신할 수 있는 새로운 집진시스템에 대한 연구가 경제적인 측면에서 필요 불가결하다.

현재 사용되고 있는 고효율 집진장치로는 전기 집진장치와 여과 집진장치가 있으나 각각 장·단점을 가지고 있어 이를 개선하기 위한 연구가 필요한 실정이다. 이 중 전기 집진장치는 압력의 현저한 손실 없이 대량의 배기를 처리할 수 있고 구조적으로 매우 단순하여 유지 및 보수가 용이한 장점이 있으며, 팽폭 전기 집진장치는 낮은 압력손실과 대유량을 처리할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 특히 비저항이 높은 분진 처리에 효과적인 집진장치이나, 99% 이상의 높은 고효율을 유지하기 위해 집진면적을 확보하기 위한 장치규모의 증대가 요구되지 않을 수 없다. 여과 집진장치는 집진 효율이 높고 적용범위가 광범위한 반면 낮은 여과속도에 의해 처리유량이 한정되어 장치의 규모가 커지고, 결로현상 등에 의해 분진이 수분과 함께 filter에 부착되는 것과 filter의 눈막힘 현상에 의한 과도한 압력손실 및 운전의 어려움 등을 지니고 있어 유지·관리 측면의 문제점 때문에 이를 보완하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다.

또한, 산업시설에서의 사고와 유해화학물질의 폭로로 인한 피해가 가시화되고, 오염물질의 제어와 인체 및 환경 보호 문제가 대두됨에 따라 각 유해화학물질에 대한 규제 항목을 세분화시켜 이에 대한 관리와 규제 대책이 강화되고 있는 추세이다.

이러한 유해화학물질 중에서도 특히 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs라 한다)에 대한 관심이 증대되고 있다. VOCs란, 탄소와 수소(CxHy)를 포함하고 있는 유기화합물로 물리적으로 대기 중에서는 0.02psi 이상의 증기압을 갖거나 끓는점이 100℃미만인 유기화합물로 대기 중으로 쉽게 증발된다. VOCs는 자연의 환경에서도 배출된다. 초지(Grass land)와 같은 곳으로부터 Ester와 Ketone이 발생되며, 습지 등 혐기성 조건하에서는 박테리아의 분해로 인해 메탄이 생성되기도 한다. VOCs는 각각의 성분이나 대기 중 반응 형태에 따라 대류권 오존오염, 성층권, 오존층 파괴 및 지구온난화 등 지구환경파괴의 원인이 되고 있으며, 특히 대류권 오존오염은 산성비의 원인으로 삼림피해에도 영향을 준다는 연구가 보고되어 있다. 또한 대기 중에서 질소화합물(NOx)과 함께 광화학 반응에 참여하여 인체 및 동·식물에 유해한 오존 등 2차 오염 물질인 광화학 산화물(Photochemical Oxidants)을 형성하는 전구물질(Precursor)로 작용하여 각종 질병유발의 원인 및 발암물질 함유로 환경 및 건강에 영향을 끼치는 물질로 인식되고 있다.^{1,2)} 아울러 오존의 특성인 이동성 및 광역성에 의해 광화학 오존은 한 특정지역 또는 한 국가만의 오염문제로 국한되지 않고 전 지구차원의 환경문제로 대두되고 있어, 현재 VOCs의 감소를 대기 관리의 주요정책 수단으로 이용하는 국가가 증가하는 추세이며, 국내에도 관련 법규가 제정되어 VOCs 처리의 규제가 강화되고 있는 실정이다.³⁾

VOCs 중에서도 석유화학 산업의 발달로 인해 인공적으로 제조된 화학물질들이 여러 산업공정에서 다양한 용도로 유용하게 이용되고 있는데, 특히 유기용제는 화학제품 제조업, 금속제품 제조업, 기계 제조업, 전자 산업 등 여러 업종에서 광범위하게 사용되고 있으며, 매년 상당량이 대기 중으로 유출되어 심각한 환경오염을 일으키고 있다. 이와 같이 유출되고 있는 유기용제는 제품의 생산원가를 높임은 물론 환경오염을 일으키므로 적절한 처리를 통해 생산원가를 절감시키고, 작업환경의 개선 및 환경오염을 방지시키는 것이 필요 불가결하게 되었다.

따라서 본 연구의 Part I에서는 기존 집진기의 문제점을 개선하고자 다공성 플레이트를 다단으로 설치하였다. 입자를 포함한 공기가 hole을 통과하게 되면서 생긴 빠른 속도의 jet에 의한 impaction 효과를 도입하여 구조적으로 단순하면서도 대유량을 처리할 수 있으며, 서브마이크론(1 μ m이하)범위에서의 집진 효율을 증가시키고 99% 이상의 고효율을 유지할 수 있도록 기초적인 자료를 마련하고자 하였다.

한편, Part II에서는 플라즈마 process에서 발생하는 오존을 재이용하고자 오존발생기로부터 발생된 오존을 광촉매 process에 주입하여 대표적인 VOCs인 톨루엔의 전환율을 관찰함으로써 두 process의 병행가능성에 대해 고찰하였다.

Part I : 다단 다공성 플레이트 시스템의
집진 특성

I. 서론

대기오염의 심각성으로 인해 대기오염물질 배출규제가 더욱 더 강화되어짐에 따라 각 산업체에 설치되어 있는 대기오염방지시설의 교체 및 보관을 위한 저비용·고효율 집진장치의 개발이 절실히 요구되고 있으며, 이에 따른 연구개발이 국내·외적으로 활발히 진행되고 있는 실정이다.

Inertial force에 의한 분진입자의 분리 원리는 Fig. 1에 나타난 바와 같이, aerosol이 유입하여 유선의 방향이 갑자기 바뀔 때 입자 크기가 클 경우에는 유선에서 벗어나 plate에 퇴적되고 입자크기가 작은 경우는 유선을 따라 흐르게 된다.⁴⁻⁶⁾

이러한 원리에 의해 다공성 plate를 다단으로 설치하는 경우 입자를 포함한 공기가 hole을 통과하게 되면 빠른 속도의 jet를 가지게 되며 이 때 일정한 관성력 이상의 입자는 충돌면에 퇴적하여 집진되고 일정한 관성력 이하의 입자는 다음 단으로 움직이게 된다.⁷⁻¹⁰⁾

따라서, 본 연구에서는 기존 집진장치의 문제점을 개선하기 위해 inertial force에 의한 impaction 효과를 도입하여 구조적으로 단순하면서도 대유량을 처리할 수 있으며, 서브마이크론($1\mu\text{m}$ 이하)범위에서의 집진 효율을 증가시키고 99%이상의 고효율을 유지하는 집진 시스템을 개발하기 위해 다공성 plate를 다단으로 연결하여 유입유속, hole 수, hole 직경, stage 수 및 plate 간격 등의 실험변수에 따른 다단 다공성 plate system의 집진효율 및 압력손실 변화특성을 실험적으로 해석함으로써 최적의 plate 조합을 도출하여 기초적인 자료를 마련하고자 한다.

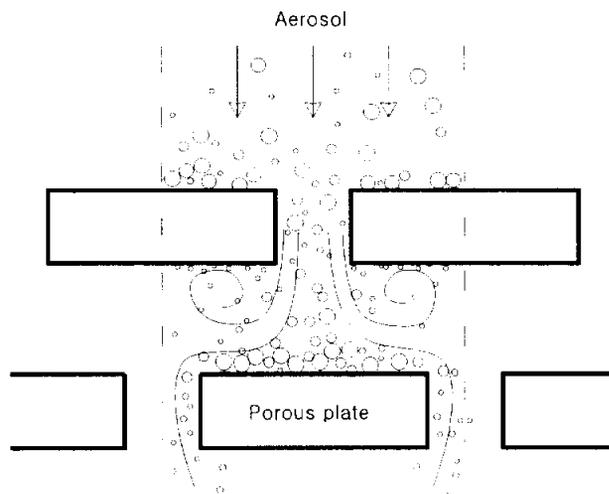


Fig. 1. Schematic diagram of collision theory.

II. 이론적 배경

1. 원리

대기중의 입자 크기 분포는 $0.001\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 이나 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 범위가 입자 연구에 주된 관심의 대상이다. Aerosol을 포함하는 기체가 갑자기 기류의 흐름 방향을 90° 로 바뀔 때 관성력(inertial force)을 무시할 수 있는 매우 작은 입자는 기류의 유선(streamline)을 따라 흐른다. 반면, 질량이 아주 큰 입자는 관성력이 커서 기류의 흐름을 벗어나서 직선 운동을 하게되며, 중간 크기의 입자는 이들 양 극단적인 운동 사이에 운동을 하게 된다. 이러한 유선 운동을 해석하기 위해서는 우선 먼저 충돌판 주변 기류의 유선 패턴을 결정해야 한다. 흐름이 결정된 경우 즉 흐름의 속도와 방향이 장애물 주위의 모든 점에서 이미 알고 있는 것이라면 입자가 그 흐름장을 이동하는 실제의 입자궤적(trajjectory)을 결정할 수 있다.

다공성 plate의 특징을 나타내는 것으로서 stokes number라는 무차원 매개변수를 사용하며 이것은 입자의 정지거리와 충돌판의 길이의 비로 정의할 수 있다. Stokes number가 0인 경우에 입자는 완전히 유선을 따라서 이동하지만, 증가할수록 입자는 기류의 유선을 따라 그 운동 방향을 변화시키기 어렵다.

Stoke number로부터 절단 입경(cutoff diameter)은 쉽게 구할 수 있으며, 절단 입경은 \sqrt{Stk} 에 직접 비례하므로 \sqrt{Stk} 가 클수록 절단 입경은 커지고, 작을수록 절단 입경은 작아진다.^{11,12)}

효율 곡선을 이론적으로 결정하는데는 컴퓨터 모델이 사용되며 먼저 각 유선의 유동장(flow field)을 Navier-Stokes식을 이용하여 풀고, 특정 입경의 입자에 대한 유선에 대해서는 hole를 통과하는 각각의 유선마다 입자의 궤적을 구한다 이 입경의 입자에 대한 효율은 hole을 가로지르는 궤적의 비에 의해서 결정할 수 있다.

2. 입자의 충돌

입자를 운반하는 공기의 방향이 갑자기 변할 때, 입자는 관성 때문에 진행하던 방향을 따라 계속 움직이려는 경향이 있으며 기류 중에 위치한 장애물 때문에 공기의 방향이 변화한다면, 충분한 관성을 가진 입자들은 물체에 부딪히게 된다. 이러한 현상을 충돌이라고 하며 충돌은 대기 중에서 대부분의 큰 입자들이 제거되는 메커니즘이고, 에어로졸의 포집 뿐만 아니라 공기 정화에 있어서도 적용된다. 만일 속도장을 적절하게 결정한다면 충돌의 과정은 입자의 운동방정식을 이용하여 설명할 수 있다.

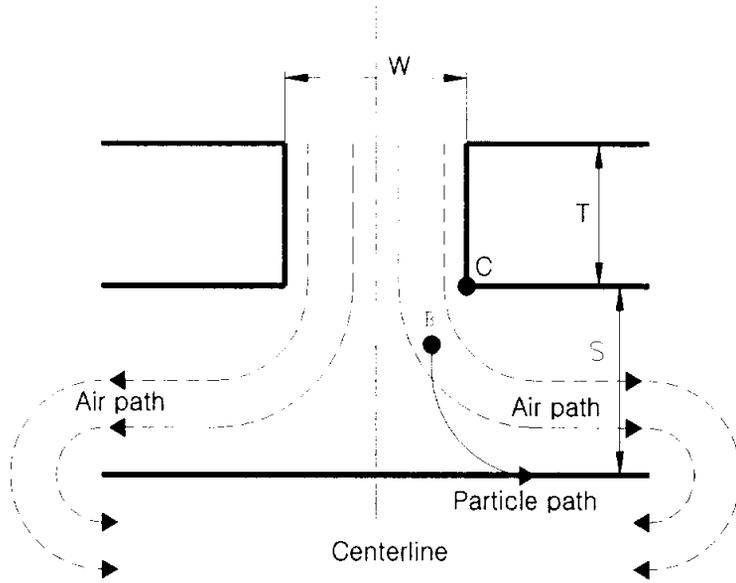


Fig. 2. Schematic diagram of collision theory.

Fig. 2와 같은 충돌의 간단한 모형을 고려하여 보자. 공기가 폭 W 의 긴 hole을 통하여 속도 u 로 이동하고, 거리 S 만큼 떨어진 위치에 방출 기류에 수직한 판이 위치한다. 이런 형태에서 슬롯을 떠난 공기는 그 곳을 벗어나기 전에 방향이 90° 꺾이게 되며, 기류의 흐름과 함께 방향을 바꾸지 못한 입자는 표면에 충돌하게 되고, 충돌한 입자는 판의 표면에 붙어버리는 것으로 간주한다. Hole로부터 방출되어 나오는 공기의 유선은 중심이 C 인 $1/4$ 원 형태(Fig. 3)이며, S 와 $W/2$ 와 같다고 가정하였다. 점 B 에서 입자는 접선 속도 $v_\omega = u$ 이며, 식(1)과 같은 각속도를 갖게 된다.¹³⁾

$$v_r = \frac{dr}{dt} = \frac{v_\omega^2}{r} \tau \quad (1)$$

이 때, dt 시간 동안 입자가 충돌판의 표면을 향해 이동한 거리는 식(2)와 같다.

$$d\phi = \frac{v_\omega^2}{r} \sin \phi dt \quad (2)$$

여기서 ϕ 는 B 와 C 를 연결한 선과 점 C 를 통과하는 기류에 수직한 면이 이루는 각이다(Fig. 3).

기류는 hole로부터 표면에 평행하게 변하므로 ϕ 는 0° 에서 90° 로 변하며, 각의 변화는 다음과 같이 표현할 수 있다.

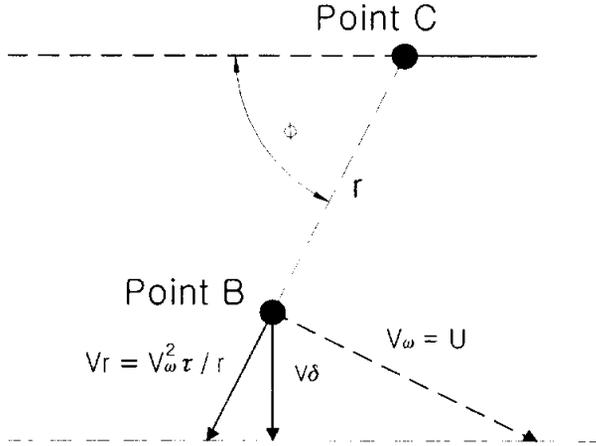


Fig. 3. Diagram of velocities at point B.

$$d\phi = \frac{v_\omega}{r} dt \quad (3)$$

방향이 90° 변하게 되면 입자는 거리 δ 만큼 이동하여 위치하게 된다.

$$\delta = \int_0^{\frac{\pi}{2}} v_\omega \tau \sin \phi d\phi = v_\omega \omega = u \tau \quad (4)$$

Hole로부터 평행한 본래의 속도를 잃어버리는 동안 입자는 그 유선으로부터 정지 거리 만큼 움직일 것이다. Hole의 중심선으로부터 거리 δ 내에 위치하는 모든 입자들은 표면에 부딪혀 제거되기 때문에 총 제거 효율 ϵ 은 다음과 같다.

$$\epsilon = \frac{\delta}{W/2} = \frac{2u\tau}{W} \quad (5)$$

물론, 실제 기류는 그 형태가 매우 복잡하고, hole의 Re수에 따라 변하기 때문에 이러한 방법은 효율을 계산하는 매우 개략적인 접근법이며, 일반적으로 $S \neq W/2$ 이다. 이와 같은 방법은 특정한 형태의 효율을 추정하는데 이용되며, $\epsilon \geq 1$ 일 때는 잘 맞지만, ϵ 이 0.7 이하인 경우 정확도가 급격히 떨어진다.

Ⅲ. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 실험장치는 분진입자의 inertial force에 의한 impaction 효과를 이용한 집진장치로서 사각형의 장치 본체에 다공성 plate를 교차시켜 첫 단의 hole을 통과한 입자들이 다음 단의 집진면에 충돌·집진되는 형태이다.

장치 본체는 acryl plate를 사용하여 구조적으로 단순하면서도 대유량을 처리할 수 있으며, 본 실험에서는 유입유속 1.0~1.2m/s를 적용하여 처리유량이 0.612~0.734m³/min이 되도록 설계하였다.

본 시스템은 크게 실험장치 본체, 다공성 plate, 분진 공급장치, 처리가스가 통과하는 덕트 유로 및 처리유량을 조절하는 흡입 송풍기와 계측시스템으로 구성되며 유입 유속, 압력손실 및 집진효율은 각각 Anemometer(model 6621, Kanomax LTD.), Micromanometer(FCO 332, Furness Controls LTD.), APS(Aerodynamic Particle Sizer, TSI Inc.)를 사용하여 측정하였다.

Fig. 4는 본 집진장치의 전체 시스템에 관한 모식도이며, Fig. 5는 실험에 사용된 다공성 plate의 개략도이다.

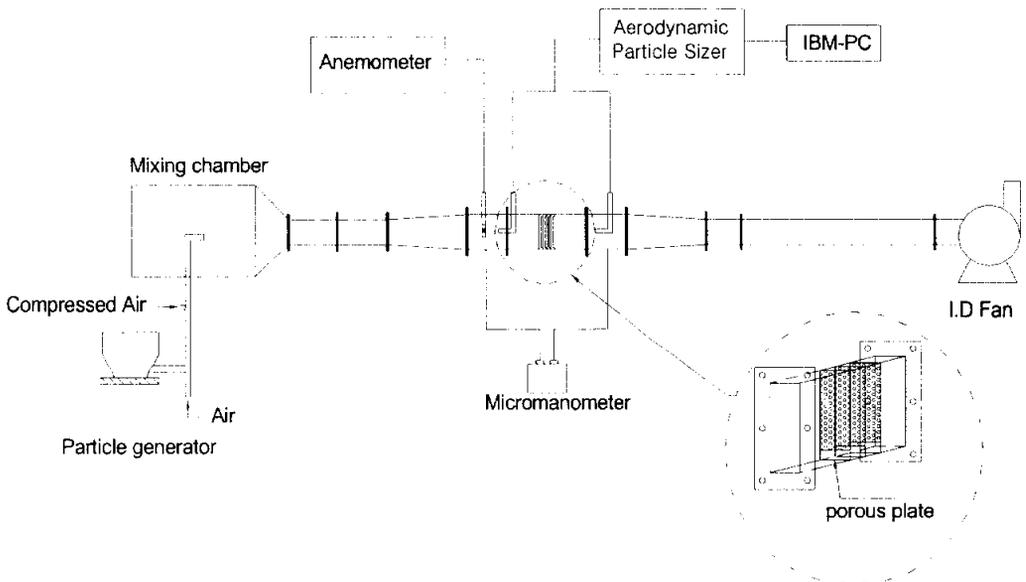


Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

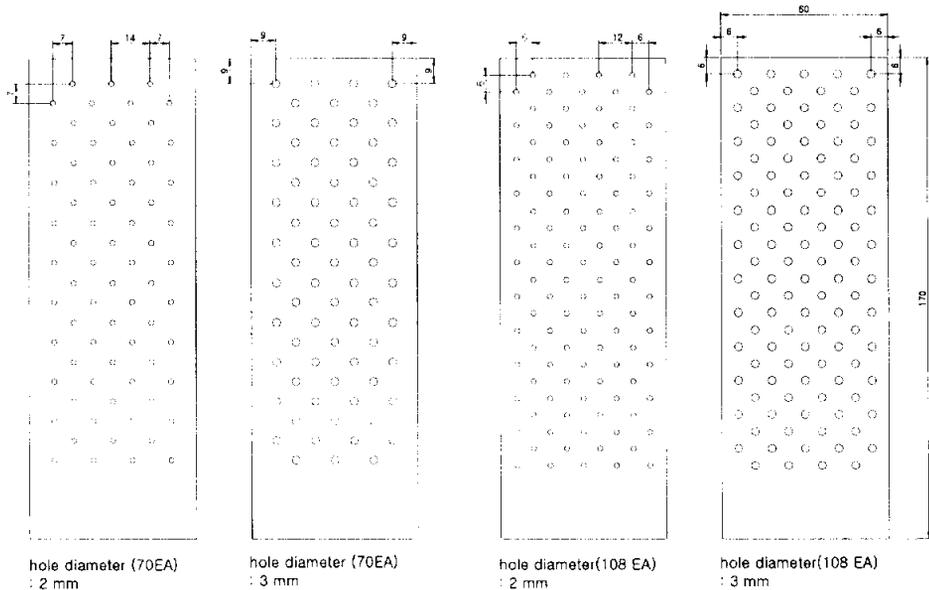


Fig. 5. Schematic diagram of porous plate.

장치 본체에 장착된 다공성 plate는 두께 2mm의 acryl plate로서 hole 통과유속에 따른 압력손실 및 집진효율 특성을 살펴보기 위해 hole 직경이 2, 3mm, hole 수가 70, 108개인 plate를 실험에 사용하였으며, 분진입자가 plate에 충돌·침강한 후 재비산되는 것을 최소화하기 위해 plate의 하단부는 hole이 없는 평판으로 되어있다. 다단의 plate를 사용하는 경우는 impaction 효과를 증대시키기 plate의 hole 위치가 교차되도록 하였으며, plate의 표면에는 분진입자가 충돌·집진시 발생될 수 있는 slip 현상을 최소화하기 위해 grease로 코팅을 시켜 집진 효율의 향상을 도모하였다.

2. 실험용 분진

실험용 분진은 태안 석탄 화력발전소에서 채취한 coal fly ash를 사용하였으며, Table. 1은 실험에 사용된 분진의 성분 분석 결과를 나타낸 것으로 SiO_2 및 Al_2O_3 가 주성분으로 평균 밀도는 2140kg/m^3 이다.

Fig. 6은 입자의 질량농도의 측정이 가능한 APS(Aerodynamic Particle Sizer, TSI)를 사용하여 분진의 입경분포를 측정된 것이다. 분진의 입경범위는 $0.5\sim 15\mu\text{m}$ 의 범위를 가지며 일반 집진장치에서 포집이 어려운 $3\mu\text{m}$ 이하의 입자수가 49.9% 정도로 많은 것을 볼 수 있다. 그리고 개수기준 평균 입자크기는 $1.27\mu\text{m}$ 이며 중량기준 평균 입자크기는 $2.84\mu\text{m}$ 로 나타났다.

Table 1. Chemical composition of test fly ash.

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C
Wt %	61.63	22.31	5.61	1.81	0.58	5.11
Component	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Others
Wt %	0.43	1.11	0.05	0.78	0.59	0.59

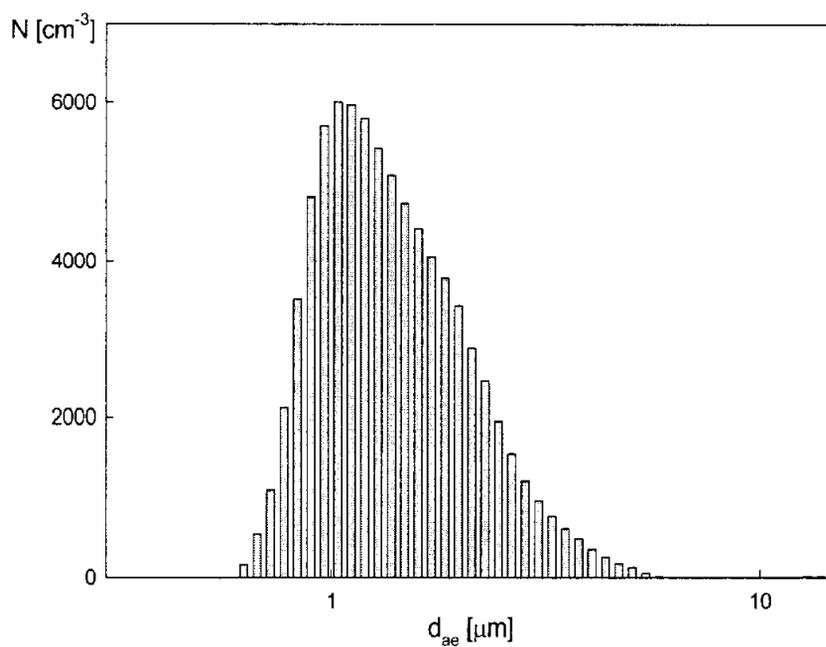


Fig. 6. Size distribution of test dust.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 압력손실 특성

다단 다공성 plate 시스템의 작동을 평가하기 위해서는 각 stage에 걸쳐 발생하는 압력 손실을 아는 것이 중요하며, 압력손실 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁴⁾

$$\Delta P = P_1 - P_2 = 2\rho v^2 \frac{P}{P_2}$$

여기서, ρ , P 는 각각 대기 중의 밀도와 압력을, v 는 유입되는 유체의 속도를 뜻하며, P_1 과 P_2 는 plate 전·후에서의 압력을 뜻한다. 다공성 plate의 첫 단에서 $P_1=P$ 이며 n 번째 단의 P_2 는 $n+1$ 의 P_1 과 같다.

본 실험에서 압력손실에 영향을 미치는 주요변수로는 유입유속, plate hole 수, hole 직경에 따른 hole 통과유속, stage 수 및 plate 간격 등이며, plate의 조합에 따라 압력손실의 차이가 나타났다.

1.1. Stage 수의 증가에 따른 압력손실 특성

Fig. 7은 5 stage 중 hole 직경에 따른 plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2mm]인 경우에서 1~5 stage까지 stage 수의 증가에 따른 압력손실 특성을 나타낸 것이다. 다공성 plate에서의 압력손실의 원인은 plate 표면 및 빠른 hole 통과유속에 의한 drag force에 의해 발생되며, stage 수가 증가할수록 drag force가 증가하여 높은 압력손실 특성이 나타났다.

유입유속이 1.0m/s일 때 1, 4 stage의 압력손실은 각각 52, 203mmH₂O였으며, 1.2 m/s일 때에는 각각 75, 302mmH₂O로 유입유속이 빨라질수록 stage 수의 증가에 따른 압력손실이 증가됨을 알 수 있었다.

또한, 5 stage의 경우 유입유속이 1.0m/s일 때 압력손실과 집진 효율이 각각 259 mmH₂O, 97.91%였고 1.2m/s일 때 각각 399mmH₂O, 98.53%로 유입유속의 증가로 인해 압력손실이 크게 증가한 반면 집진 효율의 증가폭은 아주 미세하였다.

1.2. Hole 수에 따른 압력손실 특성

Fig. 8은 plate의 hole 수에 따른 압력손실 특성을 나타낸 것으로 hole 수가 108개인 경우와 비교하여 70개인 경우, 상대적으로 빠른 hole 통과유속에 의해 drag force가 높기 때문에 높은 압력손실이 나타나는 것으로 판단된다. 유입유속이 1.0m/s이고, hole 직경이 2mm일 때 hole 수 70개와 10개인 경우의 hole 통과유속은 각각 46.41,

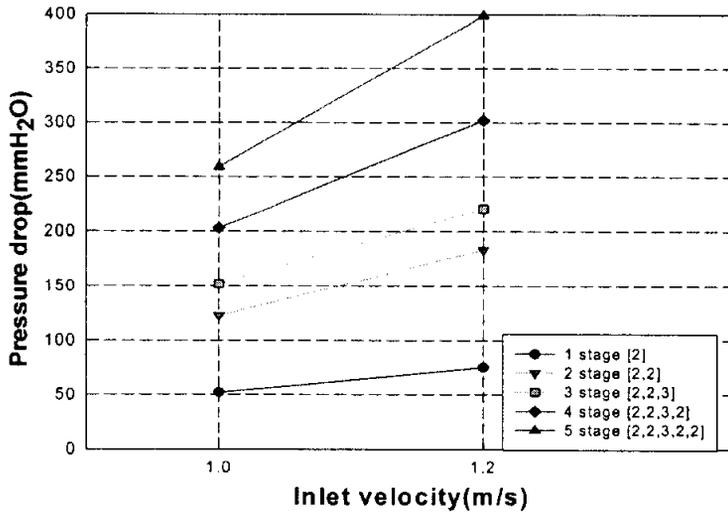


Fig. 7. Pressure drop with increasing stage number (plate interval : 4mm, hole number : 108EA, plate arrangement : [2, 2, 3, 2, 2mm]).

30.08 m/s이며 hole 직경이 3mm인 경우는 각각 20.62, 13.37m/s로서 hole 직경에 따른 hole 통과유속의 차이를 보였으며, 유입유속이 1.0m/s일 때 [2, 2, 2mm]인 경우의 압력손실은 각각 302, 211mmH₂O이며, [3, 2, 2mm]인 경우는 각각 204, 151mmH₂O였다.

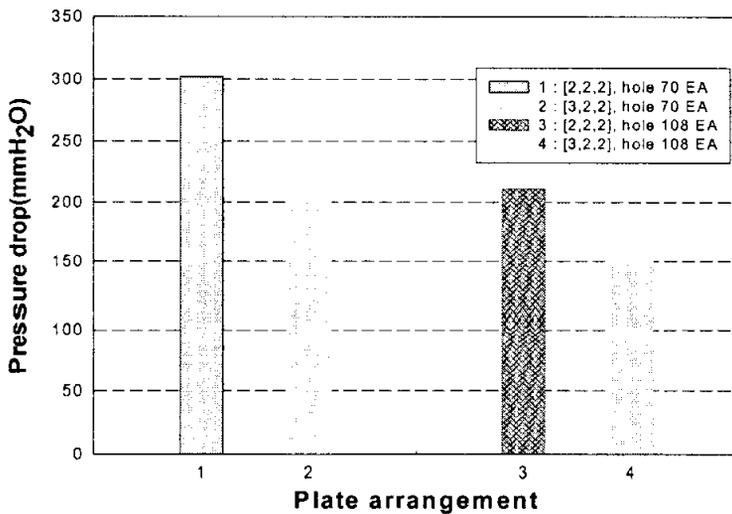


Fig. 8. Pressure drop with various plate arrangement of different hole number (3 stage, inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm).

1.3. Plate 간격에 따른 압력손실 특성

Fig. 9는 plate 간격에 따른 압력손실 특성을 나타낸 것으로 5 stage 중 hole 직경에 따른 plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2mm]인 경우를 사용하였다.

유입유속이 1.0m/s일 때 plate의 간격이 4, 10, 15mm인 경우의 압력손실은 각각 259, 235, 226mmH₂O로서 간격이 넓어질수록 압력손실이 감소되는 경향을 보이는데, 이는 plate의 간격이 넓어질수록 plate 내에서 유체의 유동이 안정되어 drag force가 낮아져 압력손실이 감소하는 것으로 사료되며, 간격의 증가에 따른 집진 효율은 97.91, 89.22, 85.28%로 압력손실의 감소폭에 비해 집진 효율의 감소폭이 크게 나타났다.

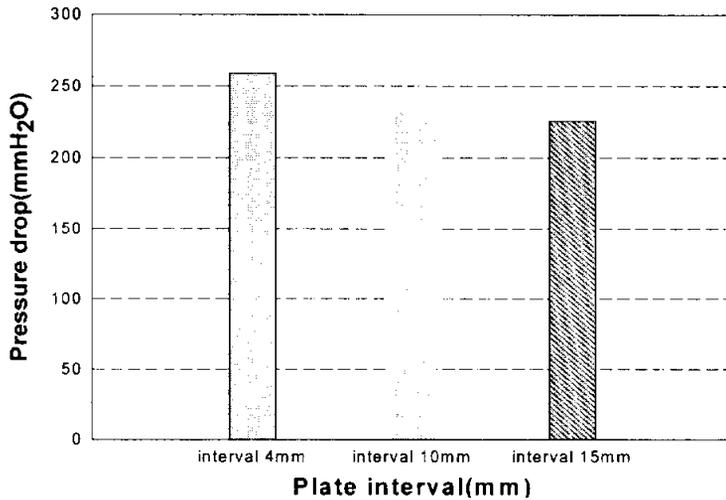


Fig. 9. Pressure drop with various plate interval (inlet velocity : 1.0m/s, hole number : 108EA, plate arrangement : [2, 2, 3, 2, 2mm]).

2. 입경별 집진 효율 특성

분진 유입시 impaction 효과와 난류 및 브라운 운동에 의한 확산효과가 집진특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 APS를 사용하여 유입·출구에서 개수를 측정하고 다음 식에 의해 입경별 집진 효율을 계산하였다.

$$\eta_j(\%) = \frac{N_{in,j} - N_{out,j}}{N_{in,j}} \times 100$$

여기서, η_j 는 입경별 부분 집진 효율, $N_{in,j}$ 는 입경별 유입 입자수, $N_{out,j}$ 는 입경

별 유출 입자수를 나타낸다.

분진입자의 집진에 영향을 미치는 주요 변수는, 유입유속, plate의 hole 수, hole 직경, stage 수 및 plate 간격 등이 있으며, 집진 효율에 작용하는 주요 메카니즘은 inertial force에 의한 impaction 효과와 난류 및 브라운 운동에 의한 확산효과로서, $0.7\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 impaction 효과에 의해 집진이 이루어지고, $0.7\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서는 확산 효과에 의해 집진이 이루어지며 $0.7\mu\text{m}$ 부근에서는 impaction 효과 및 확산 효과가 동시에 작용하나 집진에 미치는 영향이 미약하다.

2.1. Plate 배열에 따른 stage별 집진 효율 특성

Fig. 10은 유입유속이 1.0m/s 일 때, 2 stage에서의 plate 배열에 따른 입경별 집진 효율 곡선을 나타낸 것으로 hole 직경에 따른 plate 배열이 [2, 3mm]인 경우와 비교하여 [2, 2mm]의 경우, 전체적인 입경별 집진특성이 유사한 형태이나 낮은 집진 효율을 보이며, 특히 $0.7\mu\text{m}$ 부근에서는 이러한 경향이 현저하게 나타나는데 이는 plate의 hole 직경이 2, 3mm일 때 hole 통과유속이 각각 30.08 , 13.36m/s 로 직경이 2mm인 1st plate에서의 빠른 hole 통과유속에 의해 높은 inertial force를 가지는 큰 입경 범위의 분진입자가 2nd plate에 충돌·집진되며 그 중 일부분이 작은 입경으로 분리된 후 재비산되는 분진 입자의 비율이 [2, 3mm]에 비해 높기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

또한 [3, 2mm]의 경우 다른 두 배열에 비해 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서 집진 효율이 상대적으로 높은 것은 1st plate에서의 낮은 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자가 작은 입경으로 분리되는 비율이 낮아 입경이 큰 입자들이 2nd plate에 충돌·부착되는 비율이 높기 때문이며, $1.2\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서 집진 효율이 높은 것은 낮은 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 입자들이 작은 입경으로 분리되는 비율이 낮아 전체 입경 분포에 대해 미세 입자가 차지하는 비율이 작아 집진된 후 재비산되는 비율이 상대적으로 낮기 때문이다.

반면에, $1.2\sim 2\mu\text{m}$ 범위에서 집진 효율이 낮은 것은 입경에 따른 inertial force가 낮아 1st plate에서의 낮은 hole 통과유속에 의해 미세 입자로의 분리비율 및 plate에 충돌·집진되는 비율이 낮기 때문으로 생각된다.

Fig. 11은 유입유속이 1.0m/s 일 때 3stage에서의 plate 배열에 따른 입경별 집진 효율 곡선을 나타낸 것으로, [3, 2, 2mm]인 경우에서 가장 높은 집진 효율을 보였으며, 이는 1st plate에서의 낮은 hole 통과유속에 의해 impaction 효과가 낮아 $2\mu\text{m}$ 이상인 입경 범위의 분진입자들이 2nd plate에 충돌 후 작은 입경으로 분리되는 비율이 낮아 입경이 큰 입자들의 부착에 의해 집진 효율이 높게 나타나는 것으로, 2nd plate에서

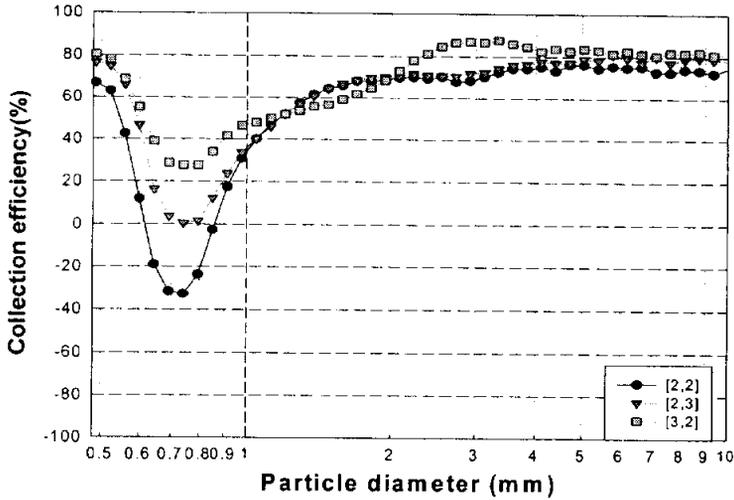


Fig. 10. Fractional collection efficiency with various plate arrangement (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm, hole number : 108EA).

집진되지 않은 잔여 입자는 3rd plate에서 일부 집진된 후 빠져나간다. 또한 $0.7\mu\text{m}$ 부근의 입경 범위에서 [2, 2, 2mm]와 [2, 3, 2mm]의 경우에 비해 높은 집진 효율을 보이는 것은 1st plate에서의 낮은 hole 통과유속에 의해 2nd plate에 충돌한 큰 입경 범위의 분진입자들이 작은 입경으로 분리되는 비율이 낮아 전체 입경분포에 대해 미세 입자가 차지하는 비율이 작기 때문인 것으로 생각된다.

[2, 2, 3mm]는 hole 통과유속은 빠르나 1st와 2nd plate의 넓은 집진면적에 의해 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경범위에서 높은 집진 효율이 나타나며, $0.7\mu\text{m}$ 부근의 입경 범위에서 높은 집진 효율을 보이는 것은 2nd plate에 충돌한 큰 입경 범위의 분진입자들 중 일부가 작은 입경으로 분리되어 유선을 따라 3rd plate에 부착된 후 낮은 hole 통과유속에 의해 재비산되는 비율이 다른 경우에 비해 상대적으로 낮기 때문인 것으로 생각된다.

[2, 2, 2mm]의 경우 집진면적은 가장 넓으나 각 plate를 통과하면서 발생하는 빠른 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자들이 작은 입경으로 분리되는 비율이 높아 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서 낮은 집진 효율을 보이며, 전체 입경분포에 대해 미세 입자가 차지하는 비율 및 재비산되는 비율이 높아 $0.7\mu\text{m}$ 부근에서의 집진 효율도 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

[2, 3, 2mm]에서 집진 효율이 가장 낮은 이유는 1st plate를 통과하면서 발생하는 빠른 hole 통과유속에 의해 높은 관성력을 가지는 입자들이 2nd plate에 충돌·집진될 때 직경 2mm인 plate에 비해 직경 3mm인 plate의 집진면적이 상대적으로 좁아 집진

되는 분진입자의 비율이 낮으며, 3rd plate에 충돌·집진된 분진입자들이 3rd plate의 빠른 hole 통과유속에 의해 재비산되는 비율이 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 또한 $0.7\mu\text{m}$ 부근의 입경 범위에서 낮은 집진 효율을 보이는 것은 2nd plate에서 집진되지 못한 낮은 inertial force를 가지는 미세 입자들이 유선을 따라 3rd plate의 빠른 hole 통과유속에 의해 부착되지 못하고 통과하는 비율이 높기 때문으로 생각된다.

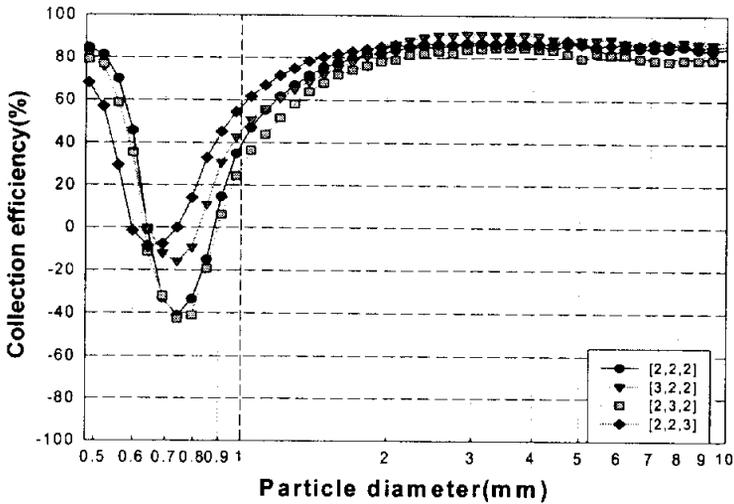


Fig. 11. Fractional collection efficiency with various plate arrangement (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm, hole number : 108EA).

Fig. 12는 유입유속이 1.0m/s일 때 4 stage에서의 plate 배열에 따른 입경별 집진 효율 곡선을 나타낸 것으로 [2, 2, 2, 2mm]의 경우 다른 배열에 비해 $2\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서 낮은 집진 효율을 보이는데 이는 빠른 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자들 중 일부분이 plate에 충돌후 작은 입경으로 분리 및 재비산되는 비율이 상대적으로 높기 때문에 나타나는 것으로 생각되며, 이러한 경향은 $0.7\mu\text{m}$ 부근에서 현저하게 나타났다.

hole 직경이 [2, 3mm]인 plate의 조합의 경우에는 $1\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 집진특성이 유사하나 $1\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서 상이한 차이를 보였다.

[3, 2, 2, 2mm]의 경우는 1st plate에서의 낮은 hole 통과유속에 의해 2nd plate에 충돌후 큰 입경의 분진입자가 작은 입경으로 분리되는 비율이 적어 $1\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서 높은 집진 효율을 보이며, 미세 입자의 비율이 낮고 후단의 집진면적이 넓

어 $0.7\mu\text{m}$ 부근의 입경 범위에서도 높은 집진 효율이 나타났다.

[2, 2, 3, 2mm]는 $1\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 다른 배열과 유사한 집진특성을 보이며, $0.7\mu\text{m}$ 부근의 입경범위에서 높은 집진 효율이 나타나는데, 이는 분진입자가 전단에 충돌후 작은 입경으로 분리되는 비율은 높으나, 3rd plate에서의 낮은 hole 통과유속에 의해 재비산되는 비율이 낮고 4th plate의 넓은 집진면적에 의해 미세 입자의 집진비율이 높기 때문으로 생각된다.

[2, 2, 2, 3mm]의 경우 $1\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 다른 배열에 비해 빠른 hole 통과유속에 의한 높은 impaction 효과 및 넓은 집진면적에 의해 높은 집진 효율을 보이며, $0.7\mu\text{m}$ 부근의 범위에서 낮은 집진 효율을 보이는 것은 전단에서의 빠른 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자들이 작은 입경으로 분리 및 재비산되는 비율이 높고 4th plate의 집진면적이 상대적으로 좁기 때문에 미세 입자의 집진비율이 감소하여 나타나는 현상으로 생각된다.

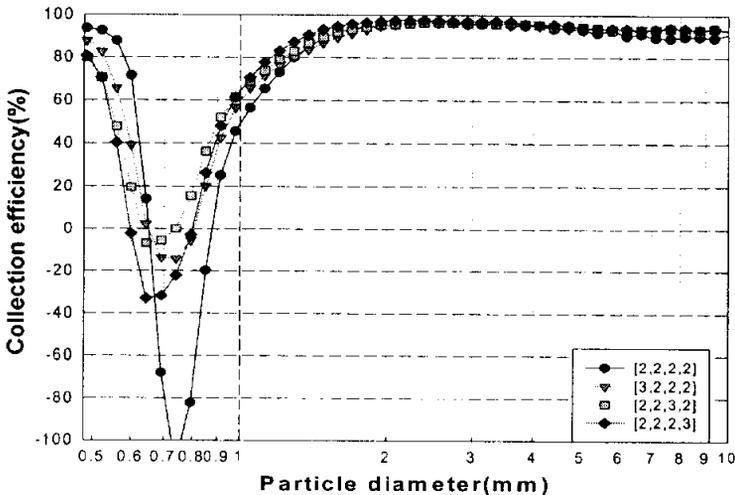


Fig. 12. Fractional collection efficiency with various plate arrangement (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm, hole number : 108EA).

Fig. 13. (a)는 유입유속이 1.0m/s일 때 5 stage에서의 plate 배열에 따른 입경별 집진 효율곡선을 나타낸 것으로 plate 배열에 따라 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 높은 집진 효율을 보였으며, $2\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서는 상이한 집진특성이 나타났다.

가장 낮은 집진 효율을 보인 [2, 2, 2, 2, 2mm]의 경우 $1\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서 낮은 집진 효율을 보였으며, 이러한 경향은 $0.7\mu\text{m}$ 부근의 미세 입자 영역에서 현저하

게 나타났다. 이는 각 plate에서의 빠른 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자들 중 일부분이 plate에 충돌해 작은 입경으로 분리되는 비율이 높고, 각 stage를 지나면서 반복되는 과정을 통해 미세 입자의 비율이 증가되며 후단에서의 빠른 hole 통과유속에 의해 재비산되는 분진입자의 비율이 증가되기 때문으로 생각된다.

Hole 직경이 2mm와 3mm인 plate의 조합에 따른 배열을 비교하면, hole 직경이 3mm인 plate가 후단에 설치될수록 미세 입자 부분의 집진 효율이 감소하는 경향이 나타나는데, 이는 전단의 빠른 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자들이 분리되어 미세 입자의 비율이 증가하며 집진비율이 높은 전단에서 재비산되는 비율도 높아지기 때문에 낮은 집진 효율이 나타나는 것으로 생각된다.

Hole 직경이 3mm인 plate가 전단에 설치된 [2, 3, 2, 2, 2mm]와 [2, 2, 3, 2, 2mm]에서는 다른 배열에 비해 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서 97% 이상의 높은 집진 효율을 보였는데 이는 전단에서의 상대적으로 느린 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자가 작은 입경으로 분리되는 비율이 낮기 때문에 나타나는 것으로 직경 3mm인 plate가 후단에 설치될수록 작은 입경으로 분리되는 비율이 증가되는 것을 알 수 있었다.

[2, 3, 2, 2, 2mm]의 경우는 1st plate를 통과한 큰 입경 범위의 분진입자들 중 일부분이 2nd plate에 충돌 후 작은 입경으로 분리되며, 2nd plate의 집진면적이 작아 전단에서의 집진비율이 감소하나 상대적으로 낮은 hole 통과유속에 의해 재비산되는 분진입자의 비율이 감소되며 집진되지 않은 분진입자들이 3rd plate에 충돌·집진될 때 입경의 분리가 감소되어 큰 입경 범위의 집진비율이 증가되면서 다른 배열에 비해 전반적으로 높은 집진 효율이 나타나는 것으로 생각된다.

[2, 2, 3, 2, 2mm]의 경우에는 $0.7\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서 다른 배열에 비해 높은 집진 효율을 보이는데 이는 1st plate의 빠른 hole 통과유속에 의해 2nd plate에 충돌 후 큰 입경 범위의 입자들 중 일부분이 작은 입경으로 분리되고, 2nd plate를 통과하면서 이 과정이 반복되어 미세 입자의 비율이 증가하나, 2nd plate에서의 집진비율이 높고 3rd plate의 낮은 hole 통과유속에 의해 입경의 분리비율이 감소되어 재비산되는 비율이 낮으며, 4th plate에서의 넓은 집진면적에 의해 집진비율이 증가하여 높은 집진 효율이 나타나는 것으로 생각된다.

3mm인 plate가 후단에 설치된 [2, 2, 2, 3, 2mm]와 [2, 2, 2, 2, 3mm]의 경우에는 전단에서의 집진면적은 넓으나, 빠른 hole 통과유속에 의해 작은 입경으로 분리되는 비율이 증가하여 큰 입경 범위에서의 집진비율이 상대적으로 낮으며 미세 입자의 재비산비율이 증가하여 $0.7\mu\text{m}$ 부근의 입경 범위에서도 낮은 집진 효율을 보인다.

Fig. 13. (b)는 5 stage 중 plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2mm]인 경우에서 plate 간격을

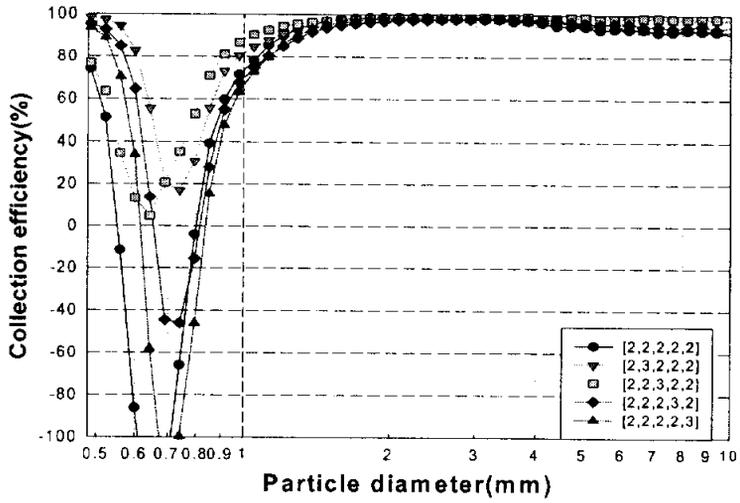
4mm로 유지하고 부분적으로 간격을 10mm로 하였을 때의 집진 효율특성을 나타낸 것으로 모든 배열에 있어서 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서 높은 집진 효율이 나타났으며, 특히 [2(10), 2, 3, 2, 2mm]와 [2, 2, 3, 2(10), 2mm]의 경우에는 99% 이상의 높은 집진 효율을 보였다.

또한, [2, 2, 3, 2, 2mm]와 비교하여 $0.7\mu\text{m}$ 부근의 미세 입자 영역에서 집진 효율의 향상이 현저하게 나타났는데, 이러한 미세 입자 영역의 집진 효율 증가는 부분적인 plate 간격의 확장에 의해 유체가 유입될 때 plate의 사이에서 발생하는 압축현상의 감소로 인해 압축후의 빠른 배출에 의한 미세 입자의 재비산 증가현상이 감소되어 나타나는 현상으로 생각된다.

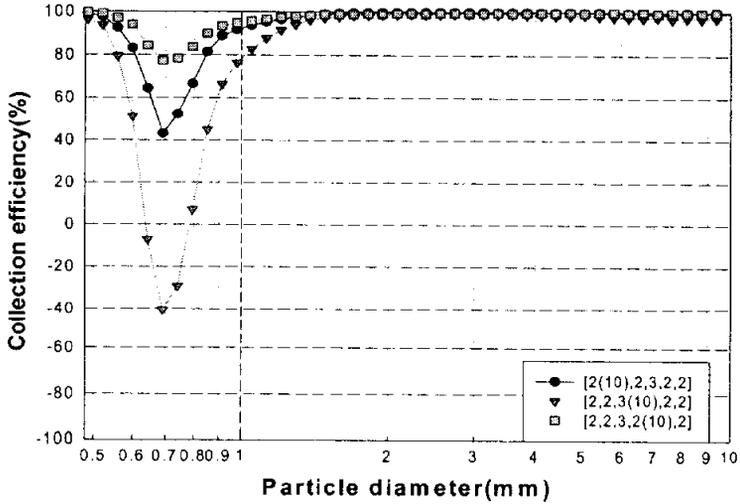
[2(10), 2, 3, 2, 2mm]의 경우는 1st plate와 2nd plate 사이의 간격이 10mm로 증가되어 큰 입경 범위에 있는 분진입자들의 경우 inertial force가 줄어들어 2nd plate에 충돌 후 작은 입경으로의 분리비율과 재비산되는 비율이 감소하며, $0.7\mu\text{m}$ 부근에서는 1st plate에서의 빠른 hole 통과유속에 의한 impaction 효과와 plate 간격의 부분적인 확장으로 인해 높은 집진 효율 향상이 나타나는 것으로 생각된다.

[2, 2, 3(10), 2, 2mm]의 경우는 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 높은 집진 효율을 보이나, $2\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서는 집진효율이 감소되는 경향이 나타나는데, 이는 전단에서의 빠른 hole 통과 유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자들 중 일부분이 작은 입경으로 분리되고 상대적으로 낮은 3rd plate의 hole 통과유속 및 plate 간격의 확장에 의해 inertial force가 낮은 입경이 작은 분진입자들의 집진비율이 감소하며, 4th plate의 빠른 hole 통과유속에 의해 재비산되는 비율도 증가되어 집진 효율의 감소가 나타나는 것으로, 이러한 현상은 $0.7\mu\text{m}$ 부근의 입경 범위에서 현저하게 나타났다.

[2, 2, 3, 2(10), 2mm]의 경우 가장 높은 집진 효율 특성을 보였는데, 이는 미세 입자 영역에서의 집진 효율 향상에 의한 것으로 큰 입경 범위의 입자들이 2nd plate와 3rd plate에서 대부분 집진되며, 일부분은 plate에 충돌 후 작은 입경으로 분리되어 미세 입자의 비율이 증가되나 4th plate와 5th plate 사이의 간격 확장을 통해 4th plate에서의 빠른 hole 통과유속에 의한 과도한 inertial force를 줄여줌으로써 분진입자가 plate에 충돌 후 미세 입자로 분리되는 비율이 감소되며, plate 사이에서 발생하는 유체의 압축을 완화시켜 집진된 미세 입자의 재비산이 감소되어 집진 효율이 증가한 것으로 생각된다.



(a) Plate interval : 4mm



(b) Plate interval : 4mm, 10mm

Fig. 13. Fractional collection efficiency with various plate arrangement (5 stage, inlet velocity : 1.0m/s, hole number : 108EA).

2.2. Stage 수의 증가에 따른 집진 효율 특성

Fig. 14. (a), (b)는 유입유속이 각각 1.0, 1.2m/s일 때, hole 직경에 따른 plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2mm]인 경우에서 stage 수의 증가에 따른 집진 효율 특성을 나타낸 것이다.

다공성 plate를 다단으로 설치할 경우 stage 수가 증가할수록 impaction 및 확산 효과의 증대로 인해 집진 효율이 증가하나, 집진 효율 증가 구배는 감소하는데 이는 관성력이 입자의 직경에 비례하므로 큰 입경 범위의 분진 입자들이 전단에서 집진되고, 잔여 미세 입자들은 후단으로 이동되며 후단에서의 집진 비율이 상대적으로 낮기 때문으로 생각된다. 이러한 경향은 전체 입경 분포의 대부분을 차지하는 $1\mu\text{m}$ 이상인 영역에서 현저하게 나타났으며, 5stage의 경우는 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서 98% 이상의 높은 집진 효율을 보였다.

또한, 유입유속이 증가할 때, 대부분의 입경 범위에서 stage 수의 증가에 따른 집진 효율의 향상을 볼 수 있었으며, $0.7\mu\text{m}$ 부근의 영역에서는 impaction 효과 및 난류 재순환 유동에 의한 확산 효과의 증대로 인해 집진 효율이 증가하였다. 그러나, 3 stage의 경우 유입유속이 증가할수록 대부분의 입경 범위에서 집진 효율이 증가하나, $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ 부근의 영역에서 집진 효율이 감소되는 경향이 나타났는데, 이는 전단에서의 빠른 hole 통과 유속에 의해 미세 입자의 비율이 증가하여 3rd. plate의 상대적으로 좁은 집진면적에 의해 집진되는 비율이 낮으며, 유입유속이 증가할수록 비산되는 미세 입자의 양이 증가하기 때문으로 생각된다.

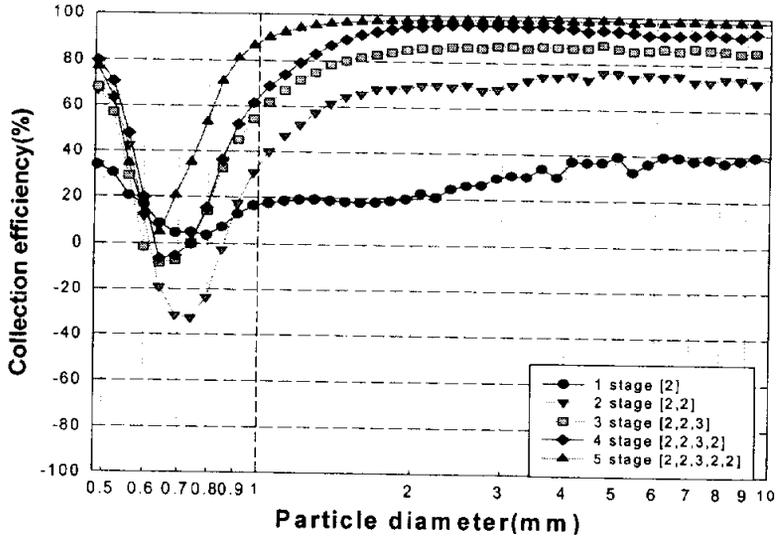
1 stage의 경우는 유입유속이 증가할수록 대부분의 입경 범위에서 매우 낮은 집진 특성을 보이는데, 이러한 경향은 높은 관성력을 가지는 $2\mu\text{m}$ 이상인 영역에서 현저하게 나타나며, 이는 유입유속의 증가에 의해 plate에 충돌 후 파쇄되는 비율이 증가하고 hole을 통과하는 분진 입자가 후단의 집진판이 존재하지 않아 집진되는 비율이 낮기 때문이다.

2.3. Hole 수에 따른 집진 효율 특성

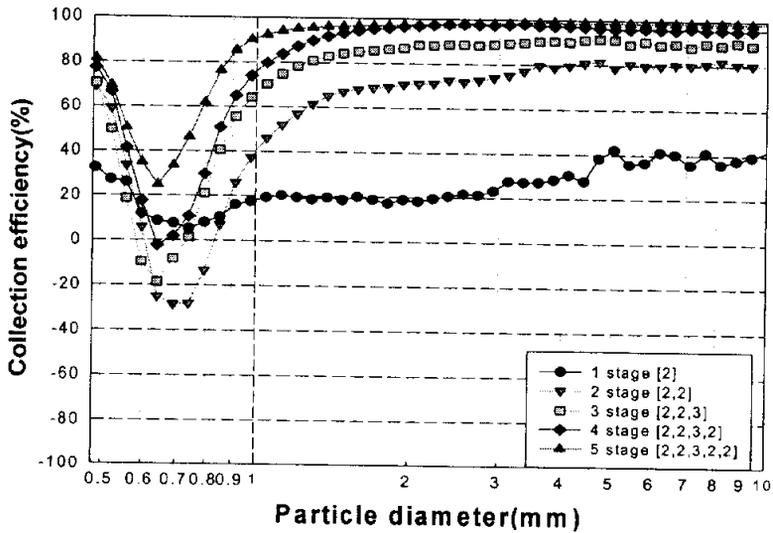
Plate의 hole 수가 70개인 경우는 108개 일 때와 비교하여 집진면적이 1.4배이나, hole 통과유속이 1.54배로 되어 높은 impaction 효과에 의해 큰 입경 범위의 분진입자가 작은 입경으로 분리되는 비율 및 plate에 충돌·부착 후 재비산되는 비율이 증가한다.

Fig. 15는 유입유속이 1.0m/s일 때 3 stage에서의 hole 수에 따른 집진 효율 특성을 비교한 것으로서 $2\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 모든 배열에서 80% 이상의 집진 효율을 보였고, $2\mu\text{m}$ 이하에서는 plate 배열에 따라 상이한 집진특성이 나타났다.

[2, 2, 2mm]의 경우에서 hole 수에 따른 집진특성을 살펴보면, $0.7\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 집진 효율의 차이가 작은 것을 알 수 있는데 이는 직경 2mm인 plate에서



(a) Inlet velocity : 1.0m/s

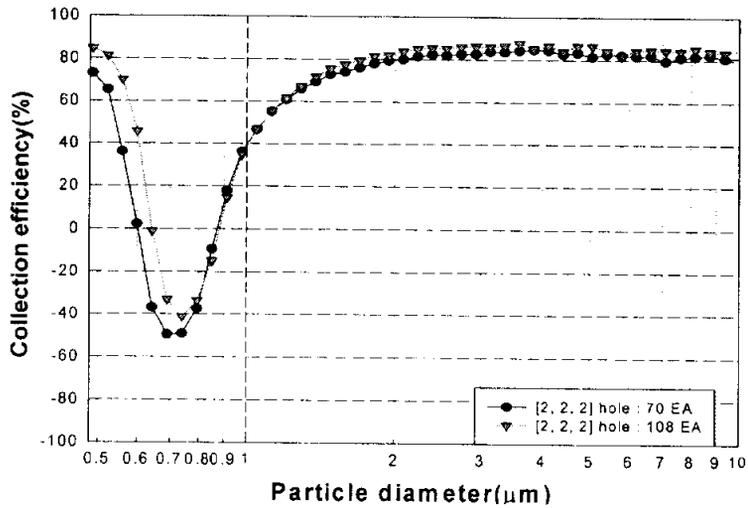


(b) Inlet velocity : 1.2m/s

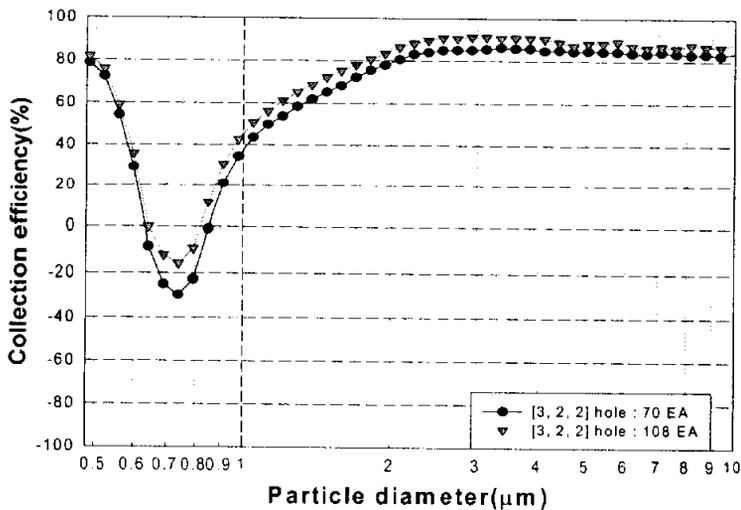
Fig. 14. Fractional collection efficiency with increasing stage number (plate interval : 4mm, hole number : 108EA).

hole 통과유속이 빠르기 때문에 hole 수의 증가에 따라 hole 통과유속이 감소하여도 impaction 효과의 감소가 미약하기 때문이며, 반면에 $0.7\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서 집진 효율의 차이가 나타나는 것은 hole 통과유속의 감소에 의해 분진입자의 재비산 비율이 감소되어 미세 입자의 집진비율이 증가되기 때문으로 생각된다.

[3, 2, 2mm]의 경우는 이와 반대로 $0.7\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서 집진 효율의 차이가 크게 나타나는데 [2, 2, 2mm]와 비교하여 1st stage에서의 hole 통과유속이 상대적으로 낮기 때문에 hole 수의 증가에 따른 hole 통과유속의 감소에 의해 큰 입경 범위의 분진입자가 작은 입경으로 분리되는 비율이 감소하여 큰 입경 범위에서의 집진 효율이 높게 나타나며, $0.7\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서는 hole 통과유속의 감소에 따른 재비산 비율의 감소가 낮아 집진 효율의 차이가 작은 것으로 생각된다.



(a) Plate arrangement : [2, 2, 2mm]



(b) Plate arrangement : [3, 2, 2mm]

Fig. 15. Fractional collection efficiency with various plate arrangement of different hole number (inlet velocity : 1.0m/s plate interval : 4mm).

2.4. Plate 간격에 따른 집진 효율 특성

Fig. 16은 유입유속이 1.0m/s일 때, hole 직경에 따른 plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2 mm]인 5 stage에서의 plate 간격에 따른 집진 효율을 나타낸 것이다. 그림에서 plate 간격이 증가할수록 모든 입경 범위에서 집진 효율의 감소 효과는 크게 나타나며, 이는 plate 간격의 증가로 인해 분진 입자의 집진면까지의 이동거리가 길어져 집진면에 부착되지 않고 기류의 유선을 따라 배출되는 비율이 증가되기 때문이다. 이러한 현상은 $2\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서 작은 입경에 의한 관성력의 감소로 인해 더욱 뚜렷이 나타나며, plate 간격의 증가에 의한 plate 후면으로의 재순환 영역의 확대는 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세 입자의 난류 확산에 의한 집진 효과를 감소시킨다.

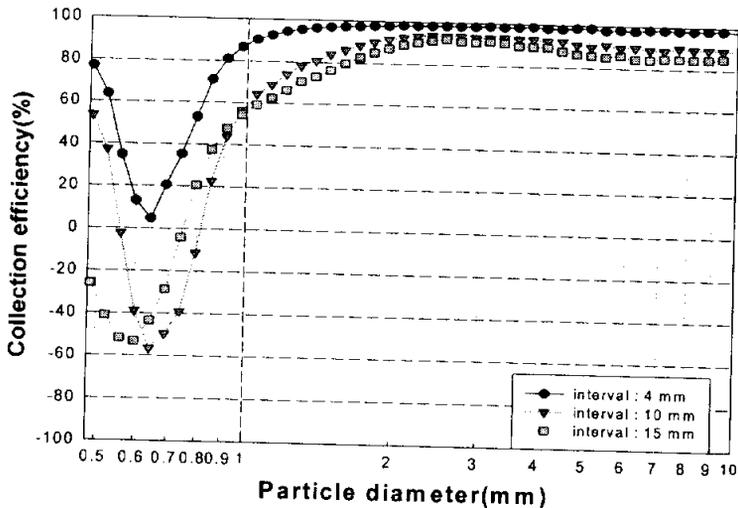


Fig. 16. Fractional collection efficiency with various plate interval (hole number : 108EA, plate arrangement : [2, 2, 3, 2, 2mm]).

2.5. 시간변화에 따른 집진 효율 특성

Fig. 17은 다공성 plate의 시간에 따른 집진특성을 나타낸 것으로 hole 직경에 따른 plate 배열이 [2, 2, 3, 2(10), 2mm]인 경우에서 10, 30, 50, 70초일 때의 집진 효율을 입경별로 나타내었다.

다공성 plate의 집진면에 분진입자가 충돌·집진될 때, 초기시간에는 평평한 집진면에서 slip현상이 발생하여 낮은 집진특성이 나타나지만, 30초가 경과된 후 분진입자의 부착으로 인해 grease가 코팅되어 있는 면에 일정한 거칠기가 형성되고 이러한 표면 거칠기에 의해 공극들이 생성되어 $0.7\mu\text{m}$ 이상의 입경 범위에서는 inertial force에 의한

impaction 효과의 증대에 의해, $0.7\mu\text{m}$ 이하의 입경 범위에서는 난류 및 브라운 확산에 의해 집진성능이 향상되어 모든 입경 범위에서 집진 효율의 향상이 나타나는 것으로 생각된다. 그러나, 일정시간이 더 경과하게 되면 집진면에서의 분진입자 과부하로 인해 입자들이 충돌 후 부착되는 비율이 감소하며, 재비산되는 비율의 증가로 인해 집진 효율이 감소되는 것으로 생각된다.

$0.7\mu\text{m}$ 부근에서의 시간에 따른 집진 효율의 변화를 살펴보면 10, 30, 50, 70초일 때의 집진 효율은 각각 2.1, 77.42, -99.13, -128.21%로서 50, 70초에서 집진 효율이 (-)의 값을 보이는 것은 plate에 부착되어 있던 미세 입자들이 유입되는 입자들과의 충돌에 의해 재비산되어 유입되는 미세 입자보다 유출되는 미세 입자의 양이 증가하기 때문으로 생각된다. 따라서, 장시간의 운전 및 최적의 집진상태를 유지하기 위해 일정시간 경과 후 plate 표면에서의 분진과부하를 줄이기 위한 탈진시스템의 개발이 필수적이다.

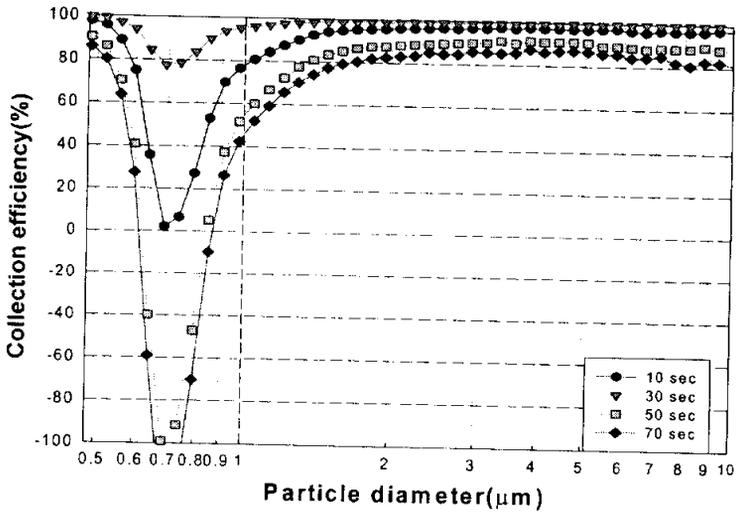


Fig. 17. Fractional collection efficiency with time (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm, 10mm, hole number : 108EA).

3. 총괄 집진 효율 특성

본 연구에서는 유입 농도 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 일 때의 유입유속, plate hole 수, hole 직경, stage 수 및 plate의 간격 등의 다양한 변수에 따른 총괄 집진 효율 특성을 비교하였으며, 집진 효율 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\eta_i(\%) = \frac{\sum(V_j N_{in,j} - V_j N_{out,j})}{\sum(V_j N_{in,j})} \times 100$$

여기서, η_i 는 총괄 집진 효율, V_i 는 입경별 부피, $N_{in,i}$ 는 입경별 유입 입자수, $N_{out,i}$ 는 입경별 유출 입자수를 나타낸다.

3.1. Plate 배열에 따른 stage별 집진 효율 특성

Fig. 18은 유입유속이 1.0m/s일 때, 2~4 stage에서의 hole 직경에 따른 plate 배열별 총괄 집진 효율 특성을 나타낸 것이다.

[2, 2mm]의 후면에 stage 수가 증가된 [2, 2, 2mm], [2, 2, 3mm]를 비교하면, 3rd plate에 2mm인 plate를 장착한 경우보다 3mm인 plate를 장착한 경우에서 높은 집진 효율이 나타나는데 [2, 2, 3mm]에서 3rd plate의 집진면적은 넓으나, hole 통과유속이 느리기 때문에 분진입자의 재비산 비율이 감소하여 집진 효율이 상대적으로 높게 나타나는 것으로 생각되며, [2, 2mm], [2, 2, 2mm], [2, 2, 3mm]에서의 집진 효율은 각각 71.94, 83.20, 84.94%로 stage의 증가 및 plate의 hole 직경에 따라 상이한 집진특성을 보였다. 또한, [2, 2, 2mm]의 후면에 stage가 증가된 [2, 2, 2, 2mm]와 [2, 2, 2, 3mm]의 경우에서도 집진 효율이 각각 90.44, 93.49%로 유사한 경향이 나타났으며, [2, 2, 3mm]의 후면에 stage가 증가된 [2, 2, 3, 2mm]의 경우에서 집진 효율은 92.64%로 [2, 2, 2, 3mm]의 경우에 비해 다소 낮은 집진 효율을 보이는데, 이는 3rd plate에서의 집진면적이 상대적으로 좁고, 4th plate에서의 빠른 hole 통과유속에 의해 재비산되는 비율이 높기 때문으로 생각된다.

[3, 2mm]와 후면에 stage 수가 증가된 [3, 2, 2mm], [3, 2, 2, 2mm]의 비교를 살펴보면, 1st plate에서의 상대적으로 느린 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 입자가 2nd plate에 충돌 후 작은 입경으로 분리되는 비율이 감소하여 전단에서 큰 입자의 집진비율이 높고 미세 입자로의 분리가 적어 후단에서 재비산되는 비율이 낮기 때문에 각 stage에서 79.14, 86.22, 92.72%로 다른 배열에 비해 높은 집진 효율을 보였다.

[2, 3mm]의 경우는 [3, 2mm]에 비해 낮은 집진 효율을 보이는데, 이는 1st plate에서의 빠른 hole 통과유속에 의해 큰 입경 범위의 분진입자가 2nd plate에 충돌 후 작은 입경으로 분리되는 비율이 높고 2nd plate의 상대적으로 좁은 집진면적에 의해 집진 효율이 낮게 나타나며, [2, 3mm]에 2mm의 plate를 증가시킨 [2, 3, 2mm]의 경우는 2nd plate에서의 집진면적 및 hole 통과유속이 낮아 impaction 효과에 집진되는 비율이 낮고 3rd plate의 빠른 hole 통과유속에 의해 재비산되는 비율이 높아 집진 효율이 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

[2, 3mm], [2, 3, 2mm]에서의 집진 효율은 각각 76.56, 78.61%로 stage 증가에 따른 집진 효율의 증가가 다른 배열에 비해 낮게 나타났다.

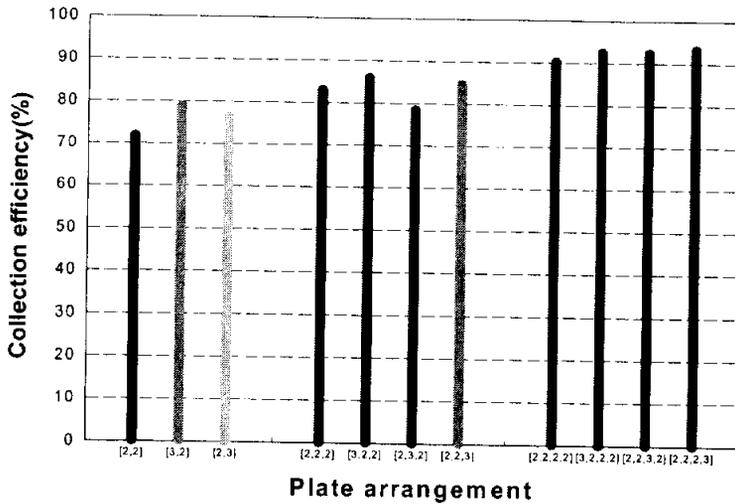


Fig. 18. Overall collection efficiency with various plate arrangement (plate interval : 4mm, hole number : 108EA).

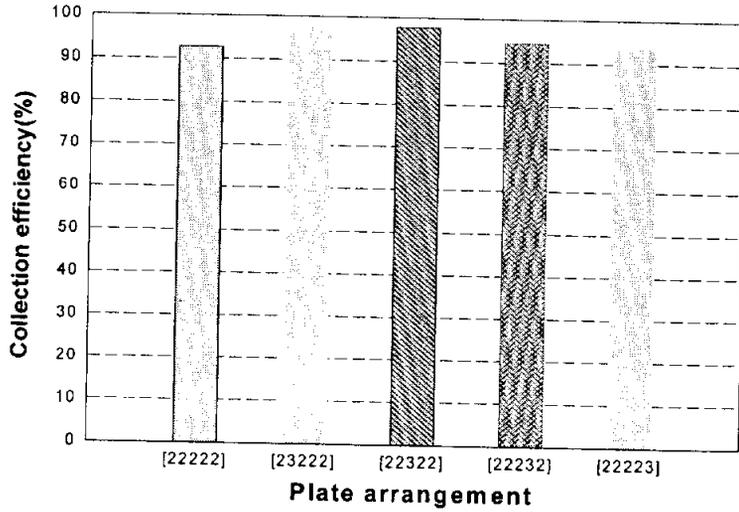
Fig. 19. (a)는 유입유속이 1.0m/s 일 때, 5 stage에서 plate 배열에 따른 총괄 집진 효율 특성을 나타낸 것이다. Plate 배열 [2, 2, 2, 2, 2mm], [2, 3, 2, 2, 2mm], [2, 2, 3, 2, 2mm], [2, 2, 2, 3, 2mm], [2, 2, 2, 2, 3mm]의 집진 효율은 92.8, 97.66, 97.91, 94.6, 93.5%로 [2, 2, 3, 2, 2mm]의 경우 가장 높은 집진 효율을 나타내며, hole 직경에 의한 plate 배열이 집진 효율에 미치는 영향이 매우 중요함을 알 수 있으며, 이에 대한 설명은 전술된 바와 같다.

Fig. 19. (b)는 5 stage에서 plate 간격을 4mm로 유지하면서 부분적으로 10mm로 확대하였을 때의 총괄 집진 효율을 나타낸 것으로 plate 배열 [2(10), 2, 3, 2, 2mm], [2, 2, 3, 2(10), 2mm]의 집진 효율은 99.22, 99.4%로 plate 간격 4mm의 [2, 2, 3, 2, 2mm]에 비해 높게 나타나며, 반면에 [2, 2, 3(10), 2, 2mm]는 97.29%의 낮은 집진 효율이 나타났다.

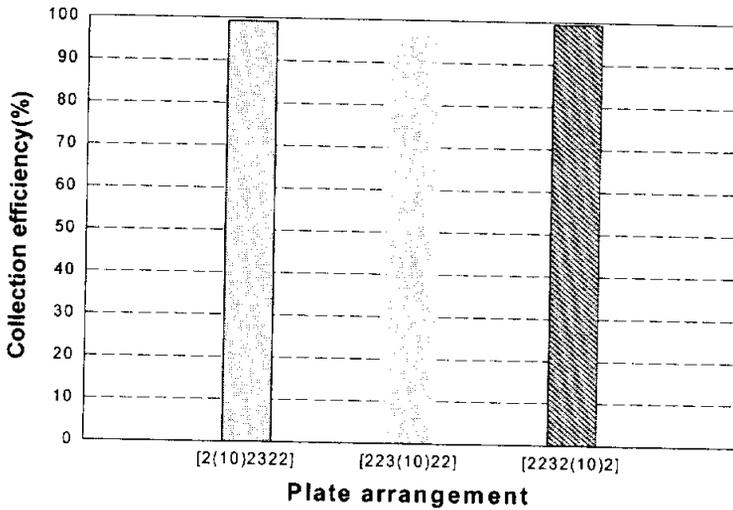
3.2. Stage 수의 증가에 따른 집진 효율 특성

Fig. 20은 stage 수의 증가에 따른 유입유속별 집진 효율을 그래프로 나타낸 것으로 1 stage와 2 stage의 집진 효율 차이가 가장 큰 것을 알 수 있었다.

Inertial force는 입자의 질량과 속도에 비례하므로 대부분의 입경분포 비율을 차지하는 큰 입경 범위의 분진입자들이 전단에서 집진되고, 잔여 입자들은 후단에서 집진되어 후단에서의 집진비율이 전단에 비해 상대적으로 낮기 때문에 stage 수가 증가할수록 집진 효율은 증가하나 그 증가폭은 감소하며, 유입유속이 빨라질수록 impaction



(a) Plate interval : 4mm



(b) Plate interval : 4mm, 10mm

Fig. 19. Overall collection efficiency with plate arrangement of 5 stage (inlet velocity : 1.0m/s, hole number : 108EA).

효과 및 난류 및 브라운 확산효과의 증가에 의해 집진 효율이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나, 1 stage의 경우는 유입유속의 증가에 의해 집진 효율이 감소하는 경향이 나타나는데 이는 유입유속이 빨라질수록 분진입자가 plate에 충돌 후 빠른 hole 통과유속에 의해 재비산되는 비율이 증가하고, hole을 통과하는 분진입자가 후단의 집진판이 존재하지 않아 유출되는 양이 증가하기 때문이며, 유입유속 및 stage 수가 증가

할수록 impaction 효과, 난류 및 브라운 운동에 의한 확산효과가 증대되어 집진 효율은 증가하게 된다.

유입유속이 1.0m/s일 때, 1~5 stage의 집진 효율은 각각 36.09, 71.94, 84.94, 92.64, 97.91%이며, 1.2m/s일 때는 각각 35.09, 78.17, 88.76, 95.96, 98.53%로 stage 수의 증가에 따른 집진 효율 증가폭이 2 stage에서 가장 높으며, 5 stage의 경우 분진입자의 대부분이 1st plate와 2nd plate에서 집진되는 것으로 생각된다.

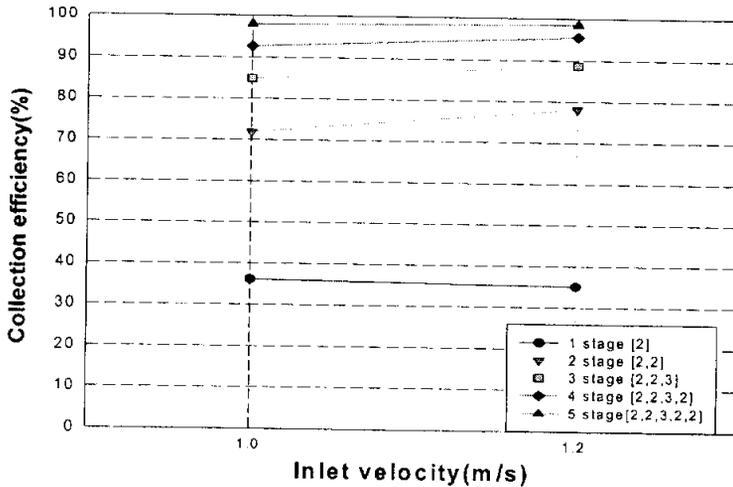


Fig. 20. Overall collection efficiency with increasing stage number

3.3. Hole 수에 따른 집진 효율 특성

Fig. 21은 유입유속이 1.0m/s일 때 3 stage에서의 hole 수에 따른 집진 효율 특성을 나타낸 것으로, hole 수가 108개 일 때 가장 높은 집진 효율을 보였던 [3, 2, 2mm]와 낮은 집진 효율을 보였던 [2, 2, 2mm]의 경우를 비교하였다.

결과를 살펴보면 동일 plate 배열에서 hole 수가 70개인 경우가 108개인 경우에 비해 낮은 집진 효율을 보이는데, 이는 집진면적은 1.4배로 증가하나 hole 통과유속이 1.54배로 증가하여 큰 입경에서 작은 입경으로의 분리 및 재비산되는 비율이 더 높기 때문에 나타나는 것으로 생각되며, 유입유속이 1.0m/s, plate 배열이 [2, 2, 2mm]일 때 hole 수 70개와 108개인 경우의 집진 효율은 각각 80.36, 83.20%였으며, [3, 2, 2mm]인 경우는 각각 82.22, 86.22%였다.

3.4. Plate 간격에 따른 집진 효율 특성

Fig. 22는 유입유속이 1.0m/s일 때 hole 직경에 따른 plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2 mm]인 경우에서 plate 간격에 따른 집진 효율 특성을 나타낸 것으로, plate 간격이 증가

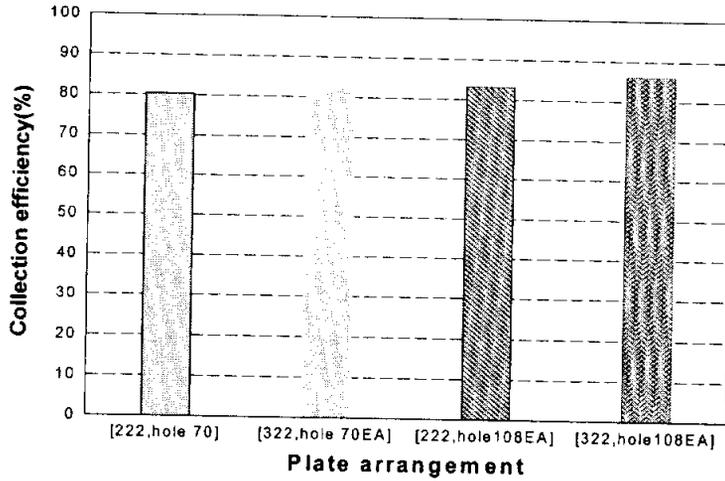


Fig. 21. Overall collection efficiency with different hole number (inlet velocity : 1.0m/s, plate interval : 4mm).

할수록 집진 효율의 감소가 나타나는데 이는 plate 간격이 증가할수록 분진입자의 이동거리가 길어져 집진면에 부착되지 않고 기류의 유선을 따라 배출되는 비율이 증가하며, 특히 큰 입경 범위의 분진입자가 plate에 충돌 후 미세 입자로 분리되어 전체 입경분포에 대한 미세 입자의 비율이 증가하여 낮은 inertial force에 의해 유선을 따라 배출되는 비율이 높아 집진 효율의 감소가 현저하게 나타났다. Plate 간격이 4, 10, 15mm일 때의 집진 효율은 각각 97.91, 89.22, 85.28%로 간격이 증가할수록 집진 효율의 감소가 나타났다.

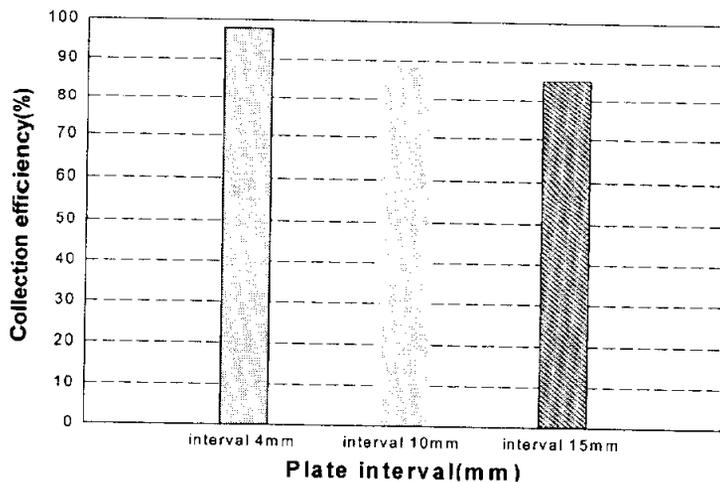


Fig. 22. Overall collection efficiency with various plate interval

V. 결 론

Part I에서는 inertial force에 의한 impaction 효과를 도입하여 구조적으로 단순하면서도 대유량을 처리할 수 있으며, 서브마이크론($1\mu\text{m}$ 이하)범위에서의 집진 효율을 증가시키고, 99% 이상의 고효율을 유지하는 집진 시스템을 개발하기 위해 다공성 plate를 다단으로 연결하여 유입유속, 다공성 plate의 hole 수, hole 직경, stage 수 및 plate 간격 등의 다양한 실험변수에 따른 다단 다공성 plate 시스템의 압력손실 및 집진 효율 변화특성에 대한 실험을 수행하였다. 이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Hole 직경이 2mm인 다공성 plate를 다단으로 장착한 경우에 비해 2, 3mm인 plate를 조합하여 장착한 경우에서 낮은 압력손실 및 높은 집진 효율이 나타났다.
2. 유입유속이 1.0m/s, plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2mm]인 일 때, 1~5 stage의 집진 효율 및 압력손실은 각각 36.09, 71.94, 84.94, 92.64, 97.91%, 52, 123, 152, 203, 259 mmH₂O였으며, 1.2m/s일 때는 각각 35.09, 78.17, 88.76, 95.56, 98.53%, 75, 183, 221, 302, 399mmH₂O로 stage 수 및 유입유속이 증가할수록 집진 효율 및 압력손실은 증가하였다.
3. 유입유속 1.0m/s, plate 배열이 [3, 2, 2mm]일 때 hole 수가 70, 108개인 경우의 집진 효율 및 압력손실은 각각 82.22, 86.22%, 204, 151mmH₂O였으며, [2, 2, 2mm]의 경우는 각각 80.36, 83.20%, 302, 167mmH₂O로 hole 수가 많을수록 높은 집진 효율에 비해 낮은 압력손실을 보였다.
4. 유입유속이 1.0m/s, plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2mm]일 때 plate 간격이 4, 10, 15mm인 경우의 집진 효율은 각각 97.91, 89.22, 85.28%로 간격이 증가할수록 집진 효율은 감소하였다.

5. Plate 배열이 [2, 2, 3, 2, 2mm]인 경우에서 전체 plate 간격을 4mm로 하고 부분적으로 10mm로 하였을 때 99% 이상의 높은 집진 효율을 보였다.

6. 본 시스템은 높은 처리유량에 의해 여과 집진장치 및 전기 집진장치에 비해 장치의 소형화(1/10 이하)가 가능하며 filter의 의존도 및 전압인가가 없어 유지·관리 측면에서 효과적이다. 또한, 99% 이상의 고효율을 유지하면서 장시간의 운전을 하기 위해서는 탈진시스템의 개발이 필요함을 알 수 있었다.

Part II : 톨루엔의 광분해 특성

I. 서 론

VOCs 관리의 필요성은 피부 접촉 또는 호흡기로 흡입되어 신경계 등에 장애를 일으키는 발암물질(벤젠, 포름알데히드, 염화비닐, 할로겐화 탄화수소 등)이며, 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 휘발하여 악취 및 오존의 원인물질(자일렌, 아세트알데히드, 에틸렌, 아크롤레인 등)로 작용하기 때문이다.

주로 도장, 인쇄, 세탁시설, 유기합성공업 및 석유정제공업 등에 사용되는 용제(Solvent)류에 많이 함유되어 있으며, 차량 배기가스로도 발생하는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등과 같은 방향족 화합물들이나 양초의 원료가 되는 파라핀, 부탄이나 프로판과 같은 저비점 연료 등 우리 생활주변에서 흔하게 사용되고 있는 유기물질들이 대부분 VOCs에 포함되어 있다. VOCs는 자동차운행의 증가 및 유기용제의 사용확대로 배출량이 크게 증가하고 있으며, 건강에 직접적으로 유해한 영향을 미치거나 대기 중에 배출되어 광화학 반응을 통해 오존을 생성시킨다. 이 물질은 다양한 배출원에서 배출되는데, 우리나라의 VOCs를 배출원별로 살펴보면(01. 12. 환경부) 도장산업의 배출량이 55%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 자동차 등의 교통수단이 그 뒤를 이어 28%를 차지하고 있다.^{15,16)}

대기환경보전법시행령 제39조 제1항에서는 석유화학제품·유기용제 또는 기타물질로서 환경부장관이 관계중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 물질로 정의하고 있으며, 환경부고시 제 2001-36호(2001. 3. 8)에 따라 벤젠, 톨루엔, 휘발유 등 37개 물질 및 제품을 규제대상으로 하고 있다. 특히, polychlorinated biphenyl(PCB), polychlorophenyl(PCP), trichloroethylene(TCE), phenol, benzene, toluene류 등과 같은 chlorinated aliphatic 또는 aromatic 화합물들은 반도체 공업, 전자 공업, 정밀화학공업, 농의학산업, 석유화학 등으로부터 다량 배출되고 있다.

앞서 언급한 바와 같은 특성을 지닌 VOCs를 제어하기 위하여 폭넓은 제어기술의 연구 및 개발이 진행되고 있다. 현재 상용화가 이루어지고 있는 VOCs 제어기술로는 직접연소공정(Combustion process), 촉매산화(Catalytic oxidation), 활성탄 흡착(Activated carbon adsorption), 바이오 필터(Bio-filter), 응축(Condensation), 막기술(Membrane technology), 흡수(Absorption), 플라즈마공정(Plasma process) 등이 있다. 이 중에서 많이 이용되고 있는 직접연소공정은 일반적으로 유지비나 연료에 대한 부가적인 소모는 없지만, 투자비용이 많이 요구되며, 제조공정 이후에서의 화재 위험 부담 및 NO, CO, CO₂를 함유한 2차 오염물질 생성 등 여러 가지 단점을 가지고 있으며, 촉매연소 방법은 S, Cl 및 Si와 같은 비휘발성유기화합물에 의한 촉매의 피독이 문제시된다. 환

성탄 흡착법은 처리 후에 발생된 폐활성탄의 처리문제가 야기된다. 높은 처리효율을 가지는 흡수법은 폐수처리문제와 흡수효율을 저하시키는 입자상 물질의 처리가 우선 되어야 하는 문제점들을 가지고 있는 등 이들 대부분의 기술은 비교적 대용량으로 비용이나 규모, 운영 면에서 작업환경 등에 적용하기에는 어려움이 있다.

작업장 내에서의 VOCs 처리는 환기 및 후드를 사용한 국소 배기 등의 소극적 방법과 활성탄을 이용한 흡착 및 흡수액을 이용하는 기술 등이 적용되고 있으며, 이 중 활성탄 흡착법이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 활성탄 흡착법은 낮은 농도에서는 효율적이나, 수명이 짧아 활성탄을 자주 교체해야 하는 불편함과 아울러 고농도에서는 유지비가 많이 소요된다는 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하고 처리효율도 향상되는 보다 효과적인 처리방식이 필요하다.^{17~19)}

최근 들어 경제적인 뿐만 아니라, 친환경적인 기술로서 평가받고 있는 고급산화법 기술(AOP : Advance Oxidation Process)은 VOCs 제거기술로서 많은 주목을 받고 있다. 고급산화법이란, 강력한 산화작용을 지닌 OH radical을 생성시켜 오염물질을 분해시키는 처리기술로서 유해 gas의 분해, 공기정화, 폐수처리, 살균에 이르기까지 넓은 용도로 사용될 수 있으며, 저렴한 유지비용, 높은 화학적 안정성 및 2차 오염물질이 없다는 장점이 있어 재래식 산화처리법의 한계를 극복한 방법이다. 고급산화법의 종류에는 펜톤 산화법, 오존 산화법, UV 공법, 초임계 산화법 등이 있으며, 1990년대 초부터 TiO₂(이산화티타늄)를 이용한 광촉매 처리기술이 개발되고 있다. 이것은 대기와 수중의 난분해성 유기물질에 대한 무기화(mineralization)에 뛰어난 가능성을 지닌 방법으로 각광받고 있다. 특히 이 방법은 액상에서 보다 기상(gas phase)의 오염물질 처리에 적용시 더욱 용이하다. 광촉매를 이용한 공기오염물질 처리시 미세한 TiO₂ 분말(powder)은 오히려 분진으로 작용할 수 있고, 반응이 완료된 후 TiO₂ 분말을 회수해야 한다는 단점을 가지고 있기 때문에 최근에 박막형태의 TiO₂ sol 제조기술 및 TiO₂ 입자를 지지체(media)에 고정화시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{20,21)}

이상을 토대로 Part II에서는 VOCs의 대표적 물질인 톨루엔을 대상물질로 선정하여 실험을 수행하였으며, 광반응 동안 중간생성물의 생성으로 활성이 저하되는 문제점을 개선하고자 오존을 첨가하였다. TiO₂/UV, O₃, O₃/TiO₂, O₃/UV 그리고 O₃/TiO₂/UV process별로 톨루엔의 전환율을 분석하였으며, 동시에 촉매의 변색 유무를 관찰하여 전환율과의 관계에 대해 고찰하였다. 그리고 지지체에 따른 비교실험에서 좀더 우수한 bead를 선정하여 size별로 전환율을 비교하였으며, 변색으로 인해서 활성이 떨어진 촉매를 재생하는 등 여러 변수에 따른 광분해 특성을 살펴보았다. 마지막으로 광분해에 의한 톨루엔의 중간생성물을 GC/MS를 통해 확인하였다.

II. 이론적 배경

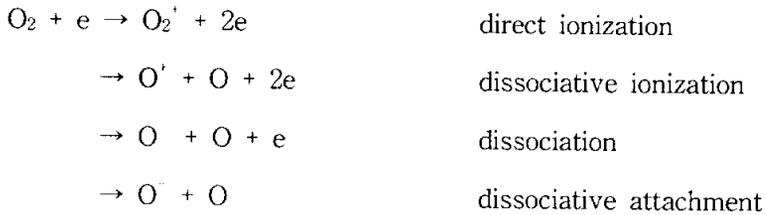
1. 플라즈마에 의한 VOCs 처리

플라즈마를 이용한 처리공정은 플라즈마 반응기에 의해 발생된 강력한 에너지를 갖는 활성전자가 직접 유해가스를 분해한다. 더욱이, 활성전자가 N_2 , O_2 , H_2O 분자들과 충돌하여 발생된 O, N, OH 등의 화학적으로 활성을 갖는 다량의 활성 radical을 상온·상압하에서 발생시켜 처리 대상물질을 분리하거나 산화시킴으로서 궁극적으로는 무해한 가스나 입자로 전환시키는 것을 목적으로 하는 process다.

플라즈마 공정에서 오존의 발생은 널리 알려져 있는 사실로서 인체에 자극적인 물질인 반면, 강한 살균제로서의 역할을 한다. 플라즈마 공정에서의 오존생성 및 제거 메카니즘은 다음과 같다.²²⁻²⁴⁾

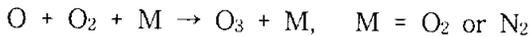
① 이온화공정에 의한 활성산소 radical 생성

(Oxygen-free radicals are generated by ionic processes.)



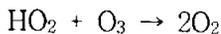
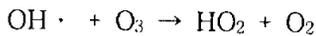
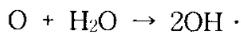
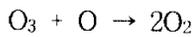
② 활성 radical 반응에 의한 오존 생성

(Ozone is generated by free radical reactions.)

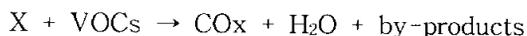
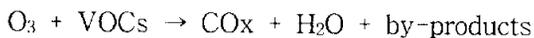
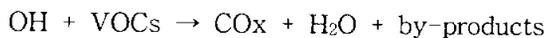
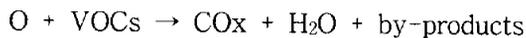


③ 활성 radical 반응에 의한 오존 소멸

(Ozone is dissipated by free radical reactions.)



플라즈마 공정에서 VOCs는 다양한 반응경로를 갖고 있는 것으로 알려져 있는데, 이를 간략히 적어보면 다음과 같다.



여기서 e는 전자이며, X는 음이온을 의미한다. 이상의 반응식들에서 by-products는 VOCs가 완전히 분해되기 전의 중간물질을 뜻하며, 이들과 함께 오존도 부산물로 포함되어지고 있다. 이는 대부분의 VOCs가 오존과의 반응속도가 느리기 때문에 VOCs 처리 시에 오존도 함께 배출되어 질 수 있다. dry 공기 조건 하에서 VOCs를 플라즈마 반응기로 처리할 경우 전자 혹은 음이온에 의한 반응 경로를 거칠 가능성은 극히 낮으며, 오존과의 반응 과정을 거칠 수밖에 없을 것이므로 대부분의 VOCs 처리 시에 오존도 함께 배출될 수 있다.

따라서 오존과의 반응도가 낮은 VOCs를 처리하는 경우 반응기내에서 가스체류시간을 증가시키거나, 광촉매를 플라즈마 반응기 후단에 설치하여 잔류 오존을 재이용하는 등의 오존 제거장치를 사용하지 않을 경우 오존의 배출은 불가피 할 것으로 판단된다.²⁵⁾ 기존 연구에서도 연면방전 플라즈마 처리방식(Surface Discharge Induced Plasma Chemical Process : SPCP)을 이용한 VOCs의 처리에 있어서, 반응 후 잔존하는 오존에 대한 문제를 언급하고 있다. 이러한 플라즈마 공정 후 잔류하는 오존은 플라즈마 자체로는 해결할 수 없고, 별도의 후처리 장치가 필요함을 감안 본 실험에서는 이를 광촉매 반응에 이용하고자 오존을 첨가하였다.

2. 오존(O₃)

오존은 무색의 자극성 냄새가 있는 기체로 강력한 산화력을 가지고 있으며, 산소원자 3개로 결합구성 되어있다. 오존은 염소 등과 달리 산화제로 쓰일 때 유해 잔류물을 전혀 남기지 않으며, 살균력이 강하여 박테리아와 바이러스균을 제거하며 또한, 강력한 표백력을 가지고 있다.

오존의 경우 1차 오염물질의 합성에 의해 만들어지는 2차 오염물질로 질소산화물(NOx)이나 VOCs가 대기중의 광화학 반응에 의해서 생성된다. 오존은 강력한 산화력을 가지기 때문에 산업현장에서 살균용으로도 이용되고는 있지만 식물에 직접 노출되었을 경우, 광합성을 방해하여 식물체에 영양물질을 감소시킴으로서 성장과 활력을 약화시킨다. 인체에는 1차적으로 호흡기를 통해 체내에 들어오기 때문에 호흡기에 미치는 영향이 가장 크며, 특히 호흡기의 자극에 민감하게 반응하는 천식 환자들에게 고농도의 오존은 천식 발작을 유발하는 것으로 알려져 있다. 배오존 처리설비의 목표 처리농도는 환경기준과 산업안전보건법에 명시되어 있으며, 우리나라의 1시간 평균치 환경기준은 0.1ppm 이하다.

해수욕장의 상쾌한 공기에는 0.05ppm 정도의 자연오존이 포함되어 있고, 삼림 속의 신선한 공기에는 0.03ppm 정도의 오존이 포함된 경우가 많다. 오존이 인체에 미치는 영향을 Table. 2 나타내었다.

Table. 2 Health disorder by exposure concentration of ozone.

농도(ppm)	폭로 시간	인체에 미치는 영향
0.05~0.1	즉시	불쾌한 냄새
0.05~0.3	0.5~6시간	운동신경 기능저하, 학습능력 감소
0.08~0.4	3~4시간	학습효과 떨어짐
0.1~0.3	1시간	호흡기감염에 잘 걸림
0.1~1.0	1시간	호흡기 자극증상 증가, 기침, 눈 자극
0.1~1.0	2주일	숨찬 증상, 기존 호흡기질환 증상 악화
0.25~0.75	2시간	기도저항 증가
0.6~0.8	2주일	냄새 느끼고 두통, 숨가쁘게 느낌, 시력장애
0.94	1시간 30분	운동 중 폐기능 감소
		흉통, 기침, 기도 자극
		기침, 숨참

3. 광촉매

3.1. 광촉매란

광촉매가 특정 빛(자외선)을 받아 활성화되는 것으로 기본적인 개념을 Fig. 23에 나 였다. 촉매에 빛이 조사되면 촉매 내부에서 전자(electron : e^-)와 정공(positive hole : h^+)이 생성되고, 이렇게 생성된 전자와 정공에 의해서 강력한 화학작용(산화, 환원반 응)이 일어나 오염된 물질을 산화시켜 최종적으로 H_2O 와 CO_2 등의 무해한 물질로 전 환시켜 주는 것을 말한다. 광촉매는 반응에 직접 참여하지만 소모되지 않고, 기존의 반응 과정에 다른 메카니즘 경로를 제공하여 반응속도를 가속시키는 역할을 한다. 광 촉매에는 여러 종류의 물질이 있지만, 현재까지 가장 널리 사용되고 있는 재료로는 이산화티타늄(TiO_2)을 들 수 있다.

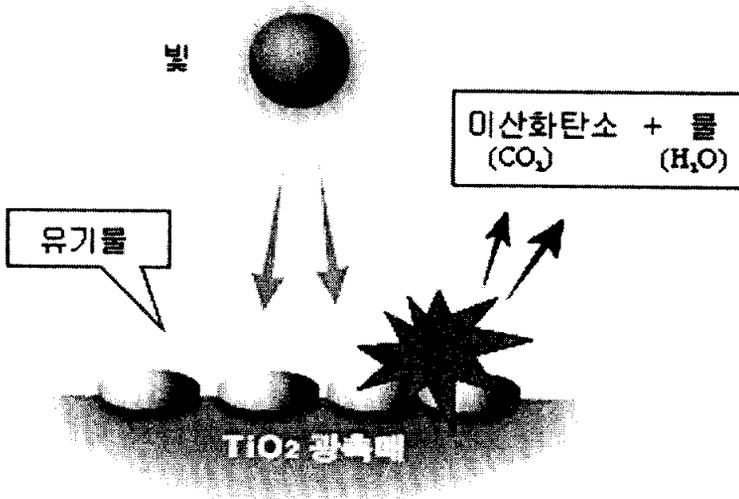


Fig. 23. The basic concept of photocatalyst.

3.2. 광촉매 반응

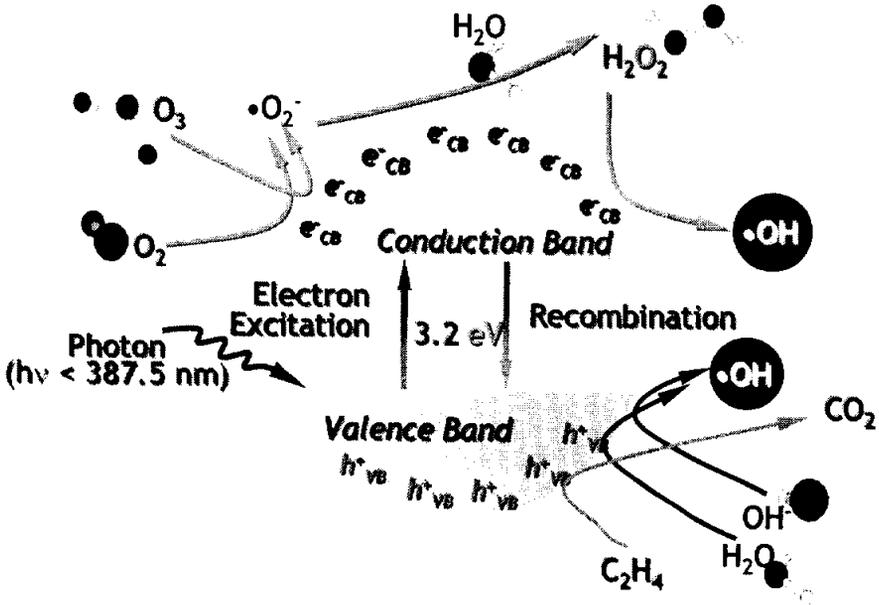


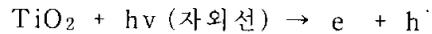
Fig. 24. Generation of electron-hole pairs at surface of irradiated TiO_2 .

TiO_2 표면에 Fig. 24처럼 고유한 band gap energy(E_g)보다 큰 energy를 비추게 되면 valence band(가전자대)의 전자(e^-)가 conduction band(전도대)로 전이되고, valence band에는 전자가 비어있는 정공(h^+)이 생성된다. TiO_2 의 경우 band gap energy는 약 3.2eV 이며 전자가 전이되기 위해 필요한 광에너지의 파장은 400nm 이하인 것으로 알려져 있다. 특히 TiO_2 에 의한 광촉매 산화반응은 전자의 환원력보다 정공의 산화력이 매우 크다는 특징을 갖고 있다.

이러한 과정을 통하여 생성된 전자와 정공은 TiO_2 표면에서 확산·이동하게 되는데, 이렇게 확산된 정공은 수증 또는 대기중의 H_2O 와 반응하여 OH radical과 H^+ ion을 생성시키기도 하고, 직접 유기물과 반응하여 유기물을 산화하기도 한다. 그리고 전자는 매체중의 산소와 반응하여 superoxide($\text{O}_2^- \cdot$)를 만들고, 이 $\text{O}_2^- \cdot$ 는 H^+ 와 반응하여 $\text{HO}_2 \cdot$ 를 만들어 결국 H_2O_2 를 생성하고, 이 H_2O_2 가 몇 가지 반응경로를 거쳐 OH radical로 만들어진다. 이렇게 생성된 OH radical이 유기물 산화에 관계하게 된다. 결국 이러한 몇 단계의 과정을 거쳐서 생성된 OH radical이 유기물과 반응해서 유기물을 제거하게 되는데, 일부 학자들은 OH radical 이외에도 TiO_2 표면에 유기물이 흡착되어 valence

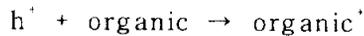
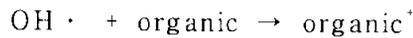
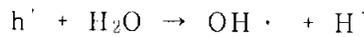
band에서는 정공에 의해 산화가 이루어지고, conduction band에서는 전자에 의해 환원이 이루어져서 유기물이 분해, 제거된다는 주장도 있다. 전자와 정공에서의 산화 / 환원 반응은 다음과 같다.^{26,27)}

● Absorption of light by TiO₂

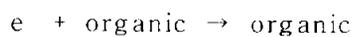
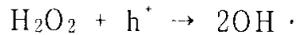
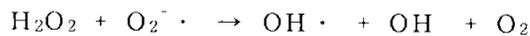
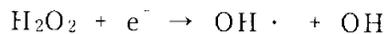
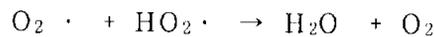
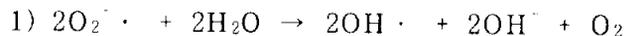
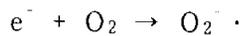


● h⁺, e⁻ diffusion

● Possitive Hole Reaction



Electron Reaction



(가) 광촉매 반응의 특징

- ① TiO₂가 광에 의해 여기되면, 전자와 정공이 생성되어 주위에 존재하는 물질과 산화 환원반응을 일으킨다. 이 때 TiO₂ 자신은 산화나 환원이 되지 않으며, '촉매'의 역할에만 전념하게 된다. 따라서 TiO₂를 촉매로 사용할 경우 그 효과는 반영구적으로 지속이 가능하다.

- ② 여기된 전자의 환원력에 비하여 정공의 산화력이 훨씬 강하여, 유지나 담뱃진처럼 분자량이 큰 유기물도 분해 가능하다. 또한 정공은 OH radical을 생성하며, OH radical의 산화력은 수처리에서 사용되는 염소나 오존보다 강하다.
- ③ TiO₂의 band gap energy는 약 3.2eV이며 이를 파장으로 나타내면 약 400nm이다. 따라서 400nm이하의 자외선을 조사하면 광화학 반응이 진행된다. 또한 TiO₂ 입자의 크기가 작을 경우 '미립자 효과'에 의해 반응성이 더욱 증대한다.

(나) 광촉매 반응의 과정

- ① UV광에 의한 촉매의 활성화(정공과 전자의 생성)
- ② 반응물이 주반응 흐름에서 벗어나 촉매 표면으로 확산(외부확산)
- ③ 생성된 정공이 촉매 내부에서 촉매 표면으로 확산(내부확산)
- ④ 정공과 반응물이 반응(환원형 → 산화형)
- ③' 생성된 전자가 촉매 내부에서 금속쪽으로 확산(내부확산)
- ④' 전자와 반응물이 반응(산화형 → 환원형)
- ⑤ 생성물이 촉매 표면에서 주반응 흐름으로 확산(외부확산)

이 때, 정공과 전자의 생성량 및 속도는 광원의 위치, 광반응기의 종류, 광의 조사량, 반도체의 종류, 촉매의 농도 및 입자의 크기와 관계가 있다. 그리고, 반응물과 정공 및 전자와의 반응은 촉매의 종류, 활성점의 종류와 수, 그리고 온도와 pH의 영향을 받는다.

(다) 생성된 정공과 전자의 소멸

이상에서 살펴 본 바와 같이 정공과 전자의 반응은 광촉매 반응에서 매우 중요한 인자로 작용하며, 광조사에 의하여 생성된 정공이나 전자는 다음의 3가지 반응 중 한 가지를 통하여 소멸된다.

- ① Oxidation & Reduction(산화 및 환원반응)
대상물질과 광화학 반응
- ② Surface Recombination
생성된 전자와 정공의 자체 재결합
- ③ Volume Recombination
전자와 정공으로 분리된 활성점이 원하는 분해대상물질이 아닌 촉매 자체와 반응을 일으켜 촉매를 분해시키는 반응

대부분의 경우, 전자와 정공으로 분리된 광활성점들은 대부분 실제 반응에 참여하기보다는 자체 재결합(②의 경우)을 하므로, 반도체 물질들이 표면에서 전자와 정공으

로 분리가 되어 있는 시간을 길게 할수록 광반응이 일어날 확률이 높아지게 된다. 따라서 광효율을 증진시키기 위해서는 Surface Recombination나 Volume Recombination을 줄여 산화 및 환원반응의 기회를 높게 해주는 것이 가장 중요하다고 할 수 있다.

(라) TiO_2 의 장점

Fig. 25에 여러 가지 반도체 물질들의 band gap energy를 나타내었다. band gap energy란, 광촉매가 빛을 받으면 valence band에서 conduction band로 전자가 여기되는데 필요한 에너지로서, 두 band 사이의 에너지준위 차이를 말한다. band gap energy가 크면 클수록 한번 여기된 전자가 정공으로 되돌아가는데 시간이 많이 걸리게 되어 반응이 일어날 확률이 높아지게 된다. 하지만 반대로 여기되는데 많은 에너지를 요구하게 되므로 쉽게 여기되지 못하여 광반응이 일어나지 않게 된다. 반대로 band gap energy가 작으면 작은 에너지로도 쉽게 광여기가 되지만, 그만큼 쉽게 전자와 정공 쌍의 재결합이 빠르게 일어나게 되어 반응물질과의 반응이 잘 일어나지 않게 된다. 따라서 적당한 band gap energy를 가진 물질이 광반응에 있어 최적의 효율을 얻을 수 있게 해 준다. 일반적으로 약 3.02~3.2eV의 band gap energy를 갖는 TiO_2 가 광촉매로서 가장 널리 사용되고 있다. 이 에너지는 파장으로는 가시광선 주변의 근 자외선 영역으로서 태양광의 응용이 시도되고 있는 파장이다.

광촉매에 사용할 수 있는 것으로는 ZnO, CdS, WO_3 , TiO_2 가 있다. 하지만 ZnO와 CdS는 자신이 빛을 흡수함으로써 촉매 자신이 빛에 분해되어 유해한 Zn, Cd이온을 발생하는 단점을 갖고 있다. TiO_2 는 모든 유해물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해하지만, WO_3 는 특정 물질에 대해서만 광촉매로서 효율이 좋고 그 외에는 TiO_2 만큼 좋지 않아 사용할 수 있는 영역이 매우 제한되어 있다. TiO_2 는 빛을 받아도 자신은 변화시키지 않아 반영구적으로 사용할 수 있으며, 염소(Cl_2)나 오존(O_3)보다 높은 산화력을 갖고 있어 강력한 살균력과 모든 유해물을 이산화탄소와 물로 분해할 수 있는 능력을 갖고 있다. 이와 같이 TiO_2 는 뛰어난 성능을 가지고 있기 때문에 광촉매 물질로 널리 사용되고 있다.

또한 인체에 무해하므로 부엌용품, 욕실 등의 일상생활용품에도 적용할 수 있다. 일본에서는 광촉매 블록 및 타일을 제조해 일본도로공사와 공동으로 도로 및 고가도로 기둥, 터널내벽에 부착시켜 자동차 배기가스를 정화하는 실험을 통해 NO_x , SO_x 가 90% 제거되는 효과를 확인했다. 그리고 과산화수소이온(O_2^-)에 의해 납, 수은 등 인체에 극히 유해한 중금속물질을 산화, 침전시켜 80~90% 제거할 수 있다. TiO_2 의 특징을 요약하면 다음과 같다.¹⁶⁾

- ① 광촉매로서 가장 효과적인 물질이다.

- ② 400nm 이하의 파장을 갖는 빛을 흡수해 전자와 정공을 생성한다.
 - 지구에 도달하는 태양에너지의 약 5% 정도가 이용 가능하다.
- ③ 가격이 저렴하다.
- ④ 화학적으로 매우 안정하여 거의 모든 조건에서 녹지 않는다.
- ⑤ 생물학적으로 안정하여 유해하지 않다.
- ⑥ 광화학적으로 안정하여 빛에 의한 분해가 이루어지지 않는다.

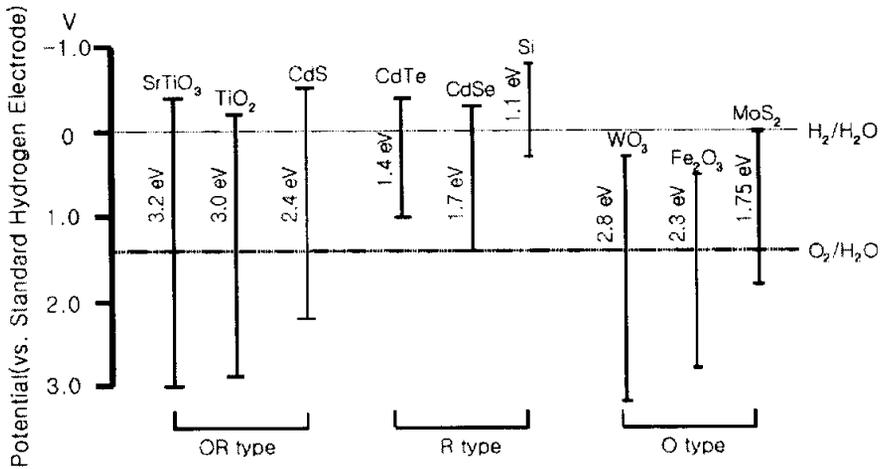


Fig. 25. The band gap energy of a semiconductor.

(마) OH radical

전도대에 생성된 전자와 가전자대에 생성된 정공을 통해 광촉매 주위의 산소와 물은 각각 과산화이온(O_2^-)과 hydroxyl radical(OH radical)로 형성되어 강력한 산화력을 나타내게 되며, 살균 및 유기물 분해 등에 작용하게 된다. 광화학 반응으로부터 생성된 OH radical과 다른 산화제의 산화전위와 상대적인 산화력을 Table. 3에 비교하였다.

OH radical은 2.8eV의 표준환원전위를 가지는데, 대표적인 산화제인 오존(2.07eV)과 염소(1.36eV)에 비해 산화전위가 매우 커서 강력한 산화제로 작용할 수 있고, 유기물의 분해 반응속도가 매우 빠르고, 거의 모든 유기물과 골고루 반응을 하는 뛰어난 장점을 가지고 있다. OH radical은 크게 3가지 반응에 의해 유기물을 산화시키는 것으로 알려져 있다. 먼저 첨가(addition) 반응으로 이는 방향족 고리 화합물이나 불포화 탄화수소를 포함한 화합물의 반응에서 주로 일어난다. 다음은 수소치환(hydrogen abstraction) 반응으로 이는 불포화 유기화합물의 반응에서 주로 일어난다. 세 번째로는 전자전달

(electron-transfer)반응으로 이는 무기 이온의 반응에서 주로 일어난다. 이러한 세 가지 반응이 지속적으로 일어나면서 유기물을 산화해 나가며, 결국에는 CO₂와 H₂O로 완전한 무기물화(mineralization)가 이루어지게 된다.

Table. 3. The oxidation power of various oxidants.

Oxidants	Oxidation potential(eV)	Relative oxidation*
Flurine	3.03	2.23
Hydroxyl radical	2.80	2.06
Atomic oxygen	2.42	1.78
Ozone	2.07	1.52
Hydrogen peroxide	1.77	1.30
Perhydroxyl radical	1.70	1.25
Permanganate	1.68	1.24
Chlorine dioxide	1.57	1.15
Chlorine	1.36	1.00
Oxygen	1.20	0.88

* : Chlorine의 산화력을 기준으로 했을 때의 상대적인 산화력

(바) 자외선

광산화법에 이용되는 빛은 주로 자외선으로서 자외선은 매우 깨끗하고, 매우 높은 에너지를 가지고 있기 때문에 다른 기술로는 처리가 불가능하거나 처리효율이 낮은 유기화합물의 분해·제거를 위해 많은 연구가 이루어져 왔다. 최근 들어 기술이 진보되면서 난분해성이며, 매우 유해한 화합물의 배출이 증가함에 따라 환경오염문제가 자주 발생하고 있다. 이러한 점 때문에 유해한 화합물을 처리하는데 드는 비용이 장기적으로는 분명 크게 늘어날 것으로 우려되고 있어, 광산화에 대한 기대가 높아지고 있으며 최근에는 실용화도 추진되고 있다.

자외선으로만 오염물을 분해·제거하는 방법도 가능한 하지만 아직 실용화되지 않았다. 자외선의 빛에너지는 매우 높지만 인공 광원으로 확보할 수 있는 자외선양은 대상오염물의 양에 비해 적고, 단독으로 이용하기에는 에너지 효과가 그다지 좋지 않다. 광화학 반응에서는 자외선의 파장특성을 고려하여야 한다. 자외선은 일반적으로 40~400nm의 파장을 가지며, 300~400nm 사이 파장의 자외선을 근자외선(near ultraviolet)

이라 하며, 200~300nm 사이의 파장을 원자외선(far ultraviolet)이라 부른다. 또 살균에 쓰이는 파장은 250~265nm 정도이며, 이를 초자외선(extreme ultraviolet)이라 부른다.

자외선의 빛에너지는 파장이 짧을수록 높다. Fig. 26은 자외선을 포함한 스펙트럼을 도시한 것이다. 자외선의 파장영역 및 구분은 국제조명위원회(CIE) 및 국제전기표준회의(IEC)에 의해 규정된 바 있다. 이에 따르면 자외선의 파장범위는 100~400nm이며 짧은 파장측에서 자외선이 가진 대표적인 작용에 근거해 UV-C(100~280nm), UV-B(280~315nm), UV-A(315~400nm)로 구분되어 있다. 대표적인 수은램프에서 방사되는 자외선은 365nm, 253.7nm, 184.9nm로서 각 파장의 에너지는 3.4eV(327.7mol/KJ), 4.9eV(471.5mol/KJ), 6.7eV(647mol/KJ)이다.

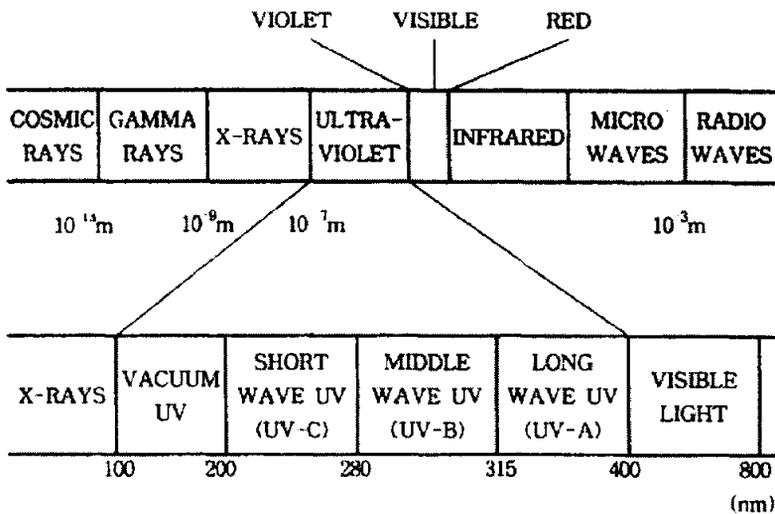


Fig. 26. Classification of lights.

(사) 광반응 활성에 미치는 물리적인 변수

광촉매 활성에 미치는 물리적인 변수들은 대표적인 것으로 촉매량, 파장, 초기농도, 온도, 광원의 세기, 습도 등이 있으며, 이와 같은 변수들은 VOCs 물질의 종류 및 각 변수의 범위에 따라 광촉매의 활성에 영향을 미치며, A. J. Nozik의 연구 보고에 따르면 전도대의 전자는 광촉매의 입자가 작으면 작을수록 광촉매 양자효과(quantization effects)에 의해 광촉매의 활성이 좋아진다고 보고하였다. 최근에 들어 광촉매 활성을 증가시키는 방법(ozone addition, acidic treatment 등)이 대두되고 있는데, 빛을 흡수하여 전자가 여기되지만, 전도대 내의 에너지 준위가 연속적이어서 전자와 정공의 재결합은 엄청나게 빠르게 진행된다. 따라서 전자와 정공의 빠른 재결합(recombination)을

막는 방법이 많이 연구되고 있다.

① 촉매량

광반응을 일으키는데 있어서 적당한 양의 촉매가 필요하다. 광촉매반응을 위해 반도체 물질을 적당한 지지체(Glass/Alumina bead 등) 위에 코팅시키는 경우, film의 두께가 증가함에 따라 TiO₂에 의해 흡수되는 양이 증가하게 되어 결국, photo-carrier가 증가하게 되므로 광효율의 증진이 일어나게 된다. 하지만, film의 두께가 너무 두꺼워진다면 대부분의 photo-carrier가 표면에 도달하기 전에 재결합되어 활성의 저하를 가져오게 된다. 광촉매 반응에서의 초기 활성은 일정한 정도까지는 촉매의 양에 비례하고, 그 이상의 촉매에서는 반응이 더 이상 증가하지 않는다. 일반적으로 불균일계 촉매 반응에서는 표면적이 클수록 반응속도는 증가하나 광촉매의 경우는 빛에 조사되는 표면적만이 활성에 가담하므로, 대개의 광촉매 반응의 경우 광촉매의 양에 의해서가 아니라 조사된 빛의 양(얼마나 골고루 코팅되었는지)에 의해서 반응속도가 결정된다.

② 파장

일반적으로 시중에 있는 UV lamp로서는 파장대에 따라 UV-A, B, C lamp가 있다. UV-A lamp가 가장 파장이 높아 가시광선에 가까운 빛을 내는데, 이는 광촉매 반응의 궁극적 목표인 태양광의 이용면에서 의미가 있다. UV-C lamp는 가장 높은 에너지를 내는 germicidal lamp이다. UV-C는 약 254nm의 빛을 주로 발생하며 살균력이 강해 주로 살균용으로 사용되고 있는 광원이다. UV-B는 280~320nm의 파장을 발생하며 산, 바다 등의 자외선이 강한 곳에서 홍반현상을 발생시키는 파장대이다. 따라서, 미용선턴, 피부병 치료, 의료용 장비 등에 사용되고 있다. UV-A는 320~400nm의 파장의 빛을 발생하며, 합성 화학이라든지 특수조명 등에 사용되는 파장대의 빛이다.

띠간격 이상의 에너지를 가지는 광자만을 흡수하여 격자 내에서 전자-정공 쌍을 형성한다. 따라서 띠간격보다 낮은 에너지를 갖는 장파장의 빛은 강도에 관계없이 광촉매를 활성화시키지 못한다. 띠간격 부근에서는 파장이 짧아짐에 따라 광활성이 급격히 증가(254nm > 365nm)하고, 그 이상의 단파장에서는 광활성이 파장에 무관하다.

③ 초기농도

광촉매 반응은 일반적으로 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따른다. 이 식에 의하면 광분해 속도는 유입농도에 의존하게 되며, 반응대상물질이 저농도일 경우, 광분해 속도가 흡착속도보다 커지게 되고 반응속도는 물질농도에 반비례하게 되며, 다음과 같은 1차 반응식이 성립된다.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C], \quad C(t) = C_0 \exp(-kt)$$

where, $C(t)$: t 시간후의 반응물질의 농도

t : 반응시간

C_0 : 반응물질의 초기농도

k : 반응속도상수

또한, 반응대상물질이 고농도일 경우는 흡착속도가 광분해 속도보다 커지게 되고 반응속도는 기상중의 물질농도에 의존하지 않게 되므로 다음과 같은 0차 반응식이 성립된다.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k, \quad C(t) = C_0 - kt$$

④ 온도

광촉매 반응은 광에 의한 과정이기 때문에 원칙적으로 광반응 자체는 온도에 영향을 받지 않는다. 따라서 광촉매 반응은 일반적으로 상온에서 수행 가능하다.

⑤ 광량

반응속도는 어느 정도까지는 광량에 비례하고, 약 $250W/m^2$ 이상이 되면 광량의 제곱근에 비례하게 된다. 이것은 광량이 지나치게 많으면, 전자와 정공의 재결합 반응속도가 광촉매 반응속도보다 커지기 때문이다. 따라서 반응속도가 광량에 비례하는 영역의 적당한 광량을 설정해야 한다.

⑥ 광반응기 재질

광반응기의 재질은 빛이 투과되어야 하는 당위성으로 선택의 폭이 제한된다. 일반적으로 광반응기는 optical glass, pyrex glass, quartz(석영)로 제작되는데, 이 중 quartz가 가장 빛의 투과율이 우수하지만, 가격이 고가이며 제작이 쉽지 않은 단점이 있다. 만약, 파장이 300nm 이하의 단파장(UV-C lamp)을 이용한 실험을 할 경우 quartz가 유일한 재질이다.¹⁷⁾ 그런 이유로 본 실험에서는 광반응기의 재질이 pyrex glass이므로 365nm를 주 peak로 하는 UV-A lamp를 사용하였다. 또한 광투과율은 반응기 두께의 영향을 받아서 두꺼울수록 투과손실이 증가한다.

⑦ 광반응기 형태

광반응기의 형태로는 thin film type과 packed bed type이 주로 사용된다. 먼저 thin film type은 광반응기의 안쪽벽면에 광촉매를 코팅하는 방식으로 packed bed type보다 효율이 낮다는 연구 보고가 있다. packed bed type은 지지체(glass bead 등)에 광

촉매를 코팅하여 반응기 안에 충전하는 방식으로 이는 다시 tube type <Fig. 27.> 과 annular type <Fig. 28.> 의 두 가지로 나눌 수가 있다.

tube type 광반응기는 반응기를 중심으로 바깥 주변에서 자외선이 공급되는 장치이다. 이 반응기의 장점은 여러 개의 광원을 한 곳으로 집중시킴으로써 해서 보다 강력한 광에너지를 촉매에 조사시킬 수는 있으나, 그 만큼 에너지의 소비가 크다는 단점이 있다. 본 실험에서 사용한 annular type 광반응기의 경우 광원이 반응기 내부 중앙에 위치하여 광에너지를 밖으로 발산하는 type의 광반응기로 lamp 하나로 최대한의 빛을 이용할 수 있는 장점이 있으나, tube type 광반응기보다는 같은 종류의 광원당 얻을 수 있는 빛에너지의 강도는 다소 낮다. 그러나 이 반응기는 경제성 면에서 효과가 크리라 생각된다.²⁸⁾

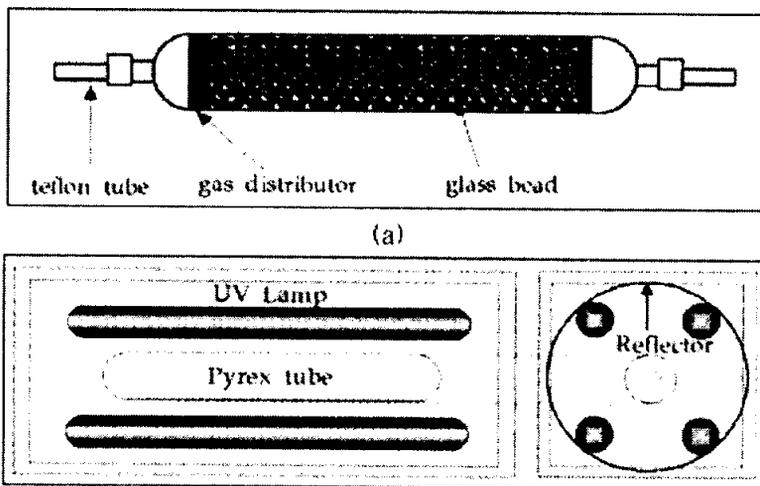


Fig. 27. Tube type of photocatalytic reactor.

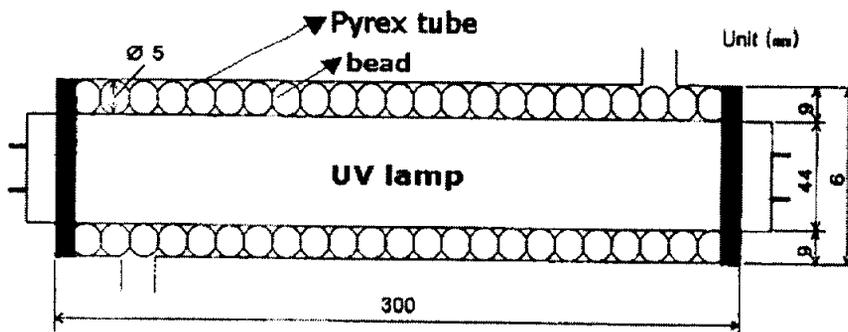


Fig. 28. Annular type of photocatalytic reactor.

⑧ 수분의 영향

광반응에 있어서 수분은 촉매 표면에서 OH radical을 형성하여 반응을 개시하고 연쇄 반응을 하는 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 수분은 모든 반응물에 대하여 상승 작용을 하는 것은 아니다. 일반적으로 TCE의 경우는 낮은 수분의 농도에서는 상승 작용을 하지만 과도한 농도에서는 오히려 저해하는 것으로 알려져 있다. 아세톤의 경우는 저해 작용을 하며, 알콜류에 대해서는 저해 또는 큰 영향이 없는 것으로 알려져 있으며, 톨루엔과 벤젠의 경우에는 수분이 어느 정도 존재할 때 분해속도가 증가하는 것으로 보고되고 있다.²⁹⁻³¹⁾

톨루엔의 분해에 있어서 수분의 영향을 살펴보면, Ibushki와 Takeuchi는 공기 중 톨루엔의 광산화 반응을 통해 수분이 없을 경우에는 광산화 반응이 일어나지 않으며, 수분의 투입에 따라 반응 속도가 빨라짐을 보고하였으며, Luo와 Ollis 역시 수분 투입량이 증가할수록 분해 속도는 증가한다고 보고했다.

수분은 톨루엔 광분해 반응에 있어서 촉매의 비활성화(촉매표면의 색이 원래의 흰색에서 옅은 갈색으로 변하는 것)를 억제할 뿐만 아니라, 광반응으로 생성된 부산물인 benzoic acid를 분해하는 역할을 하기도 한다. 과산소이온(산소분자와 전자들이 결합하여 생성)에 비해 OH radical(수분과 촉매로부터 여기되어 발생된 정공과 반응하여 생성)의 산화력이 상대적으로 강하여 광촉매 반응이 진행되는 동안에는 지속적인 OH radical의 소모가 일어나게 된다. 따라서 촉매활성을 유지하기 위해서는 지속적인 수분의 공급이 필요하게 된다. 또한 광촉매 표면에 부착되어 있는 OH radical은 UV광에 의해 여기되어 생성된 정공을 trapping하여, 생성된 전자와 정공의 lifetime을 증가시키고 산소분자의 화학흡착을 증가시키게 되어 유기물의 광분해 반응에 있어 중요한 역할을 하게 된다.

그러나 톨루엔이나 벤젠에 있어서 수분의 증가에 따라 계속적으로 반응속도가 증가하는 것은 아니다. 오히려 너무 과도한 수분은 촉매 표면을 덮어서 반응물질과의 접촉(contact)을 방해하여 광분해 반응속도를 감소시킬 수 있다.

Ⅲ. 실험장치 및 방법

1. 실험대상물질

본 실험의 대상물질인 톨루엔(toluene)은 VOCs 중에서 벤젠과 더불어 가장 분해하기 어려운 방향족 화합물(aromatic compound)중의 하나이다. 특히 이러한 방향족 화합물은 촉매의 비활성화(deactivation) 현상이 두드러진 것이 특징이다. Table. 4와 Table. 5에 톨루엔의 특성과 노출 시 인체에 미치는 영향을 농도별로 구분하여 표현하였다.³²⁾

● 성상

메틸 벤젠, 페닐 벤젠이라고도 하며 벤젠과 같이 탄화수소류, 방향족 화합물에 속한다. 타르계, 석유계의 제품이 있으며, 무채색을 띠며 액체로 존재하며 취기가 있다. 물에 불용성(용해도 0.05%)이며 알코올, 에테르에는 잘 녹는다. 굴절률이 큰 가연성 액체다.

● 용도

염료, 향료, 화약(TNT), 유기안료, 합성 크레졸, 감미료, 표백제, TOI(폴리우레탄연료), 테레프탈산, 합성 섬유, 가소제 등의 합성원료로 사용되며 벤젠원료, 자일렌 원료, 석유정제, 도료용제(고무, 수지, 유지, 도료), 안식향산, 사카린, 톨루이딘, 의약품 등에도 사용된다.

● 인체에 대한 독성

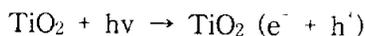
독성은 벤젠의 10분의 1정도이다. 독성의 질은 벤젠과 대략 같으며, 잠재적 영향으로는 흡입했을 경우 자극, 급속 맛, 구역, 두통, 졸음을 유발하며 장기간 노출 시 흉통, 불규칙 심장박동, 신경 이상, 신장 이상, 혈액 장애, 뇌이상, 생식계 영향을 나타낸다. 피부 및 눈에 접촉했을 경우는 자극증상을 나타낸다. 증기를 흡입하면 그 양에 따라 급성 또는 만성중독을 일으키며, 급성중독에는 마취상태를 일으키고, 농후한 경우에는 사망하는 경우도 있다. 만성중독은 빈혈이나 백혈구 감소, 위장장애를 일으킨다. 액이 피부에 닿거나 체내에 침입하게 되면 특히 피부의 지방질을 녹이기 때문에 피부장해를 일으키는 탈지작용을 한다. 액체 또는 증기는 피부나 눈에 자극을 준다.

● 광반응 부산물

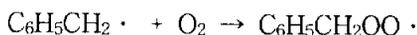
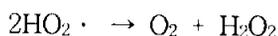
기상의 톨루엔은 광촉매와 반응하여 benzaldehyde, benzoic acid, benzyl alcohol 등의 중간생성물이 주로 생성되는 것으로 알려져 있다. 이중 주 생성물은 benzaldehyde이며, 이는 산소에 의해 benzoic acid로 산화된다. 특히 benzaldehyde와 benzoic acid는 촉매 비활성화(촉매 표면이 흰색에서 옅은 갈색으로 변하면서 활성이 떨어지는 현상)의 주원인으로 알려져 있다.

다음은 Vincenzo가 제안한 toluene의 분해 mechanism이다.³³⁾

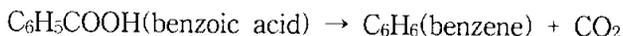
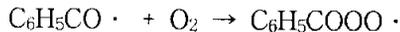
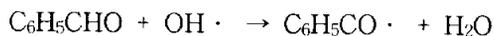
우선 TiO₂가 광여기되어 전자(e⁻)와 정공(h⁺)을 생성한다. 전자와 정공은 각각 산소와 OH를 산화 / 환원시켜 radical을 형성한다.



toluene의 분해반응에 있어서 benzaldehyde가 생성되는 분해 mechanism은 다음과 같다.



또한 benzaldehyde가 benzoic acid와 benzene으로 분해되는 반응은 다음과 같다.



앞서 언급한 benzyl alcohol의 생성은 다음의 두 radical을 포함한 반응으로 생성될 수 있다.



결국 광반응을 이용한 톨루엔의 제거에서 이산화탄소는 최종적으로 benzene과 함께 발생하는 것으로 여겨진다.

Table. 4. General characteristics of toluene.

molecular formula	$C_6H_5CH_3$ 
Molecular weight	92.1
melting point (°C)	-95.1
boiling point (°C)	110.8
vapor pressure(mmH₂O, 20°C)	22
specific gravity (20°C)	0.8669
manufacturing source	petroleum refining, coal tar distillation

Table. 5. Health disorder by one time exposure concentration of toluene.

Concentration (ppm)	Health disorder
2.5	Threshold of odor perception
40	Odor perception by all the people
50 ~ 100	Fatigue, drowsiness, light headache etc, No change in nervous reaction time and Symmetry excise function
200	Light stimulus symptom in throat and eye, light deterioration in symmetry excise and recognizable function, light headache and vertigo, fatigue, chaos, drowsiness after exposure
300	Change in symmetry exercise is confirmed because of 8hr exposure
400	stimulus symptom in eye and throat, general exercise deterioration, mental chaos
500 ~ 600	Appetite decrease, difficulty in walking, misjudgement, decrease in short term memory decrease in reaction time
800	Severe nausea, chaos, self-control deficiency, severe nervousness, muscular fatigue sleeping disorder
1,500	Severe disorder in symmetry exercise due to 8hr exposure, intense fatigue

2. 실험장치

아래의 Fig. 29는 연속적인 흐름(continuous flow)하에서 광촉매 반응을 이용하여 기상 오염물질의 광분해 특성을 알아보기 위해 설계된 공정도이다. Part II에서 사용한 실험장치는 크게 air 공급부, VOCs 발생부, 광촉매 반응부, 오존 발생부, 후처리부, 그리고 데이터 분석 및 계측부로 구성되어 있다. 반응기에 유입되는 희석 air와 반응 물질, 그리고 ozone은 mass flowmeter를 이용하여 유량을 제어, 공급하였다. 반응후 미 반응된 VOCs와 ozone은 활성탄으로 최종 처리하여 대기 중으로 방출되도록 하였다. Fig. 30은 본 실험에 사용된 광반응기를 나타낸 것이다.

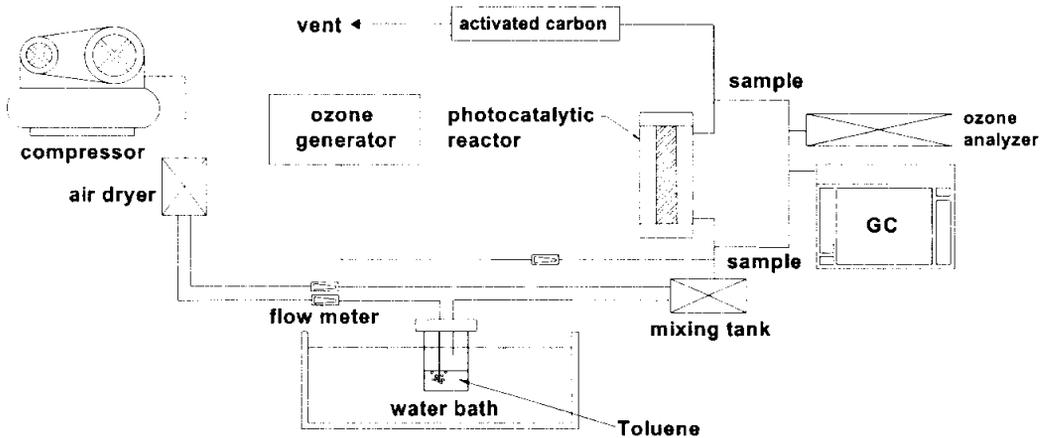


Fig. 29. Schematic diagram of experimental system for photo-oxidation.

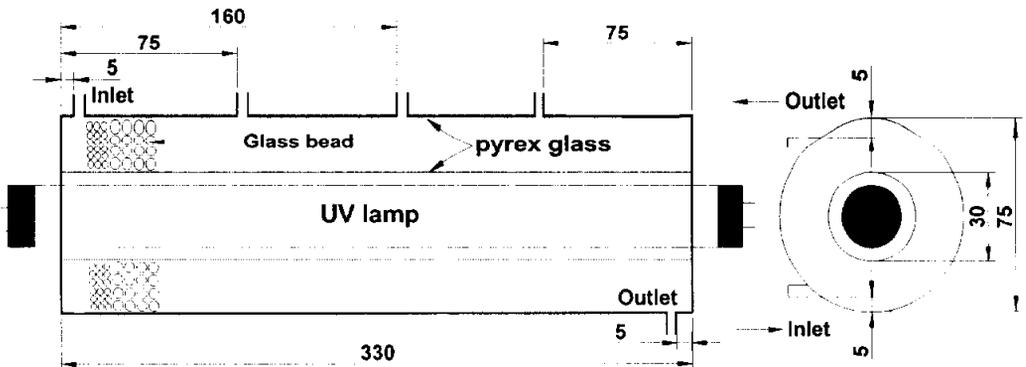


Fig. 30. Schematic diagram of photoreactor designed for this study.

2.1. air 공급부, VOCs 발생부

실험된 사용된 air는 compressor에 의해 공급되었다. 발생된 압축 공기는 air filter를 통해 공기중의 이물질들을 최대한 제거하여 실험에 미치는 영향을 최소화하였다. 임의적으로 수분을 투입하지 않는 이상 air dryer를 통해서 나오는 air의 상대습도(Relative Humidity)는 $25 \pm 5\%$ 로, 휴대용 상대습도계(Mannix, SAM990DW)를 이용하여 측정하였다.

한편, VOCs 발생부는 일정온도의 향온수조에 톨루엔 원액이 들어있는 흡수병을 넣고, 여기에 compressor에서 발생된 압축공기를 유입시킴으로서 톨루엔을 bubble시키는 방식을 채택하였다. 그리고 향온수조의 온도를 실험 시간동안 30°C 를 유지하도록 함으로서 유입농도를 일정하게 유지시키도록 하였다. 아래 Fig. 31은 VOCs 발생부로 사용된 장치를 나타낸 것이다.

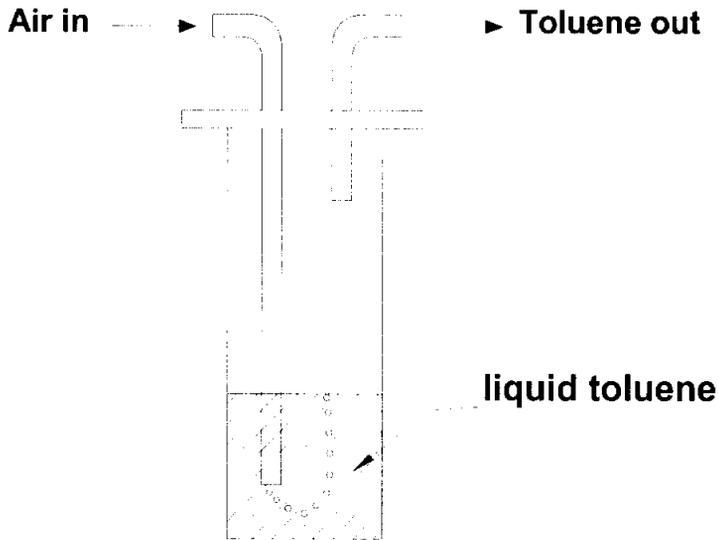


Fig. 31. Schematic of gas generator.

2.2. 광촉매 반응부

반응기는 pyrex 재질의 이중관으로 제조하였으며, annular형으로 광원이 반응기 내부에 위치하여 광에너지를 발산하는 형태이다. 반응기의 총길이는 330mm이며, 외경은 75mm, 내경은 30mm, 그리고 관의 두께는 2mm로 내부용적이 약 1L 정도이다. 반응기로 유입된 가스의 흐름이 원활하도록 5mm와 7mm glass bead 실험에 있어서 유

입부분의 상층에는 3mm glass bead를 높이 1~1.5cm정도 첨가해서 gas distributor의 역할을 하도록 하였다.

사용된 UV lamp는 Sankyo denki사의 blacklight(BLB, F15T8, 15W, 길이 : 436mm, 직경 : 25.5mm)를 사용하였다. 이 lamp의 파장 범위는 300~400nm(UV-A)이며, 최대 방출 피크는 약 365nm이다. UV-A lamp를 광반응에 사용한다는 점은 가시광선에 가까운 빛을 사용해 효율 및 실용성에 관한 연구가 가능하게 되는 점 외에도 반응기의 제작 단가를 낮출 수 있어 경제적인 반응기의 제작이 가능하게 된다. lamp의 열로 인하여 반응기 내부의 온도는 45℃ 정도로 유지되었으며, 태양광과 같은 외부의 다른 빛에너지의 영향을 최소화하고, 또 반응기를 통해 나가는 빛을 재이용하여 광활성을 높이기 위해서 호일로 반응기를 덮었다. 그리고 안정된 UV광을 조사하기 위해 lamp의 전원을 1hr 이상 켜놓은 후 실험을 수행하였다.

2.3. 오존 발생부

오존 발생기는 무성방전법에 의해 오존이 발생하는 장치(Ozonia, 1500L/hr)로서 주입되는 가스로는 대기중의 공기를 이용하였으며, 주입되는 공기는 실리카겔을 이용하여 수분을 최대한 제거해서 오존의 생성이 원활하도록 하여 실험에 사용하였다.

참고적으로 무성방전법은 에너지의 효율면, 성능의 안전성, 조작 및 제어의 간편성 등에서 가장 우수함으로 거의 모든 오존 제작사가 채택하고 있다.

2.4. 데이터 분석 및 계측부

본 실험에서 사용한 분석장비는 검출기로 FID(Flame Ionization Detector)를 사용하는 Gas Chromatography(HP 5890Ⅱ)이다. Gas Chromatography의 기본 원리를 간단히 살펴보면 기체 시료 또는 기화한 액체나 고체시료를 운반가스에 의하여 분리, 관내에 전개시켜 기체상태에서 분리되는 각 성분을 크로마토그래피 적으로 분석하는 것으로서 일반적으로 유기물의 대기오염 물질에 대한 정성·정량 분석에 이용되고 있다.

본 실험에서는 운반가스로 고순도 질소를 사용하였으며, 칼럼은 HP-20M(25m×0.32mm×0.3μm)을 사용하였다. Gas Chromatography의 운전조건을 아래의 Table. 6에 나타내었다.

반응기안의 온도는 열전대(thermocouple)와 multiscan 장치를 통하여 PC로 전송하였으며, 사용된 ozone의 농도는 광반응기 유입부분과 유출부분에서 ozone 분석기(Ozomat GM, Germany, accuracy ±0.1ppm)를 통해 측정하였다.

Table. 6. Operating conditions of Gas Chromatography.

Instrument	HP 5890 II
Detector	Flame Ionization Detector (FID)
Oven Temperature	45 °C
Injection Temperature	100 °C
Detector Temperature	250 °C
Carrier gas	N ₂
Sample injection volume	200 μL

3. 촉매

현재까지 기상 및 액상 VOCs 처리에 있어서 가장 광범위하게 연구에 이용되는 광촉매 원료는 주로 결정질이 anatase로 구성(antase : rutile = 7 : 3 or 8 : 2)된 P-25 (Degussa, Germany)된 TiO₂ 분말이며, 대부분 sol 형태로 사용된다.

본 실험에서는 TiO₂ sol의 개발목적이 아니므로 이미 상용화되어 있는 E사의 sol을 이용하여 dip-coating 방법으로 지지체(glass, alumina bead)를 코팅하여 광반응기에 충전하였다. sol의 특성은 아래의 Table. 7에 나타내었으며 X-ray 회절분석 결과와 표면 사진(SEM : Scanning Electron Microscopy)을 Fig. 32에 나타내었다.

Table. 7. Physical and chemical properties of TiO₂ solution.

Crystal structure	Anatase
Solvent	Water
Particle size	30~40nm
pH	9~10
Particle shape	Spherical type

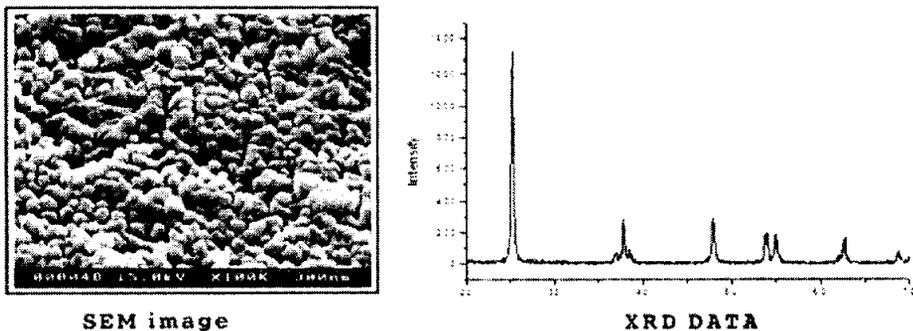


Fig. 32. SEM photograph and X-ray diffraction pattern of TiO₂ sol.

4. test gas 제조 및 전환율

실험에 사용된 test gas의 제조는 Standard method(Moris Katz, second edition)에 따라 순수한 헬륨가스를 teflon bag(1, 2, 4 L)에 담아 톨루엔을 아래의 공식에 따라 Micro-syringe를 사용해서 일정농도를 주입해 적정 농도로 만들어 실험에 사용하였다.

$$C_{ppm} = 22.4 \times 10^6 \times \left(\frac{\rho V_L}{MV}\right) \times \left(\frac{T}{273}\right) \times \left(\frac{760}{P}\right)$$

- | | |
|---|-----------------------------|
| C : concentration of test gas(ppm) | V : volume of teflon bag(L) |
| ρ : density of liquid sample(g/mL) | T : temperature(K) |
| M : molecular weight of sample(g/mol) | P : pressure(mmHg) |
| V_L : volume of liquid sample(mL) | |

test gas의 농도는 아세톤 150ppm과 톨루엔 50, 100, 150ppm으로 각각 제조하여 반응기로 유입시켰고, 유입유량은 flowmeter를 사용해 조절하였다.

본 실험에서 톨루엔과 오존의 전환율은 아래의 식을 이용하여 계산하였다. 여기서, 'i' 는 광반응기로 들어가기 전의 유입부를, 'o' 는 광반응기를 통해 나오는 유출부를 의미한다

$$VOCs \text{의 전환율}(\%) = \frac{(VOCs)_i - (VOCs)_o}{(VOCs)_i} \times 100$$

$$Ozone \text{의 전환율}(\%) = \frac{(O_3)_i - (O_3)_o}{(O_3)_i} \times 100$$

IV. 실험결과 및 고찰

1. 흡착의 영향

흡착은 두 상(phase)사이의 경계면에서 발생하는 현상으로 표면 혹은 그 내면에서 일어나는 두 상 사이에서의 물질의 축적 혹은 농축현상이다. 흡착하는 고체상 물질을 흡착제(Adsorbent)라고 하며, 흡착되는 기체상 물질을 흡착질(Adsorbate)또는 피흡착제라고 한다. 다공성 흡착제의 흡착은 피흡착제가 입자내의 흡착 위치로 이동하는 것으로 흡착과정은 일련의 연속 단계로 나눌 수 있다. 첫째 단계는 피흡착제(Adsorbate)가 흡착제 주위의 경막을 통하여 흡착제의 외부 표면으로 이동하는 단계, 둘째 단계는 피흡착제가 외부 표면으로부터 입자 내부로 이동하는 단계, 셋째 단계는 피흡착제가 흡착제의 입자내 혹은 외부 표면에서 물리화학적으로 흡착되는 단계이다.

광반응에 있어서 흡착은 매우 중요하며, 촉매 반응에 있어서 가장 기본적이며 광반응의 시작이라고 할 수 있다. 따라서 본 실험에 앞서 TiO_2 가 코팅된 bead(6.5mm alumina, 7mm glass bead)를 광반응기에 충전하고, 여기에 UV광의 조사 없이 톨루엔(100ppm, 250mL/min)을 주입하였다.

bead 표면에서 반응물 농도가 증가하는 경우를 흡착이라고 하며, 농도가 감소하면 탈착이라고 한다. 본 실험에서는 bead 표면의 농도를 사실상 측정할 수가 없으므로 톨루엔의 유입 농도와 유출 농도가 같을 때를 흡착이 완료된 시점으로 간주하였다.

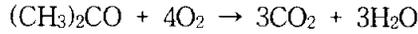
실험 시작 30분(glass bead)과 40분(alumina bead)만에 광반응기의 유입부와 유출부에서의 톨루엔 농도가 같았다. 즉, bead 표면과 그리고 반응기내에서 일어날 수 있는 모든 흡착이 완료된 것으로서 UV광의 조사 없이 TiO_2 단독으로는 톨루엔이 처리가 안되며, 또한 각각의 bead를 이용한 흡착 실험에서 반응 초반 흡착의 영향이 어느 정도 있겠지만 전체적인 경향에는 크게 중요하지 않음을 알 수 있었다.

본 실험에 사용된 alumina bead는 흡착력이 낮은 제품을 사용하였는데, 그 이유는 alumina가 가지는 원래의 흡착력 때문에 광분해 자체의 효과를 볼 수 없기 때문이다.

2. TiO_2 sol의 활성 평가

아세톤은 다양한 공정에서 폭넓게 사용되는 VOCs 가운데 하나로서, 중간생성물(intermediate)을 거의 발생시키지 않고 CO_2 와 H_2O 로서 완전한 무기물화(mineralization)가 이루어지기 때문에, 광촉매에 의한 분해효과를 명확하게 관찰할 수 있어 광촉매 반응의 기초 실험에 많이 이용되고 있다. 아세톤에 대한 분해 반응 메카니즘은 다른

물질처럼 많이 보고된 바가 없다. 그러나 대부분의 연구자들은 아세톤은 광반응에 있어서 완전 산화되어 CO₂와 H₂O를 생성하는 것으로 보고하고 있다. 따라서 최종 반응식은 다음과 같다.³⁴⁾



따라서 본 실험에서 사용할 sol의 광분해 성능을 확인하고자 아세톤 실험을 선행하였다.

Fig. 33은 본 실험의 조건에서 실행한 아세톤의 광활성 결과를 나타낸 것이다. 반응 초에는 30분에서 1시간 간격으로 sampling 하였으나, 실험 5시간 이후에는 2~3시간 간격으로 sampling하였다. 그래프에서 보듯이 본 실험에 사용할 sol과 코팅방법은 광활성을 평가하는데 이상이 없음을 보여주고 있다. 이는 아세톤의 경우 중간생성물의 생성 없이 완전 산화가 이루어져 무해한 CO₂와 H₂O로 전환된 것으로 보이며, 따라서 TiO₂가 코팅된 bead 표면에서는 중간생성물의 흡착에 의한 방해가 없으므로 계속적으로 아세톤과 반응을 할 수 있게 된다. 이런 이유로 본 실험에서 수행한 아세톤의 경우 반응 40시간까지도 약 95% 정도의 높은 활성을 유지할 수 있었던 것으로 보인다.

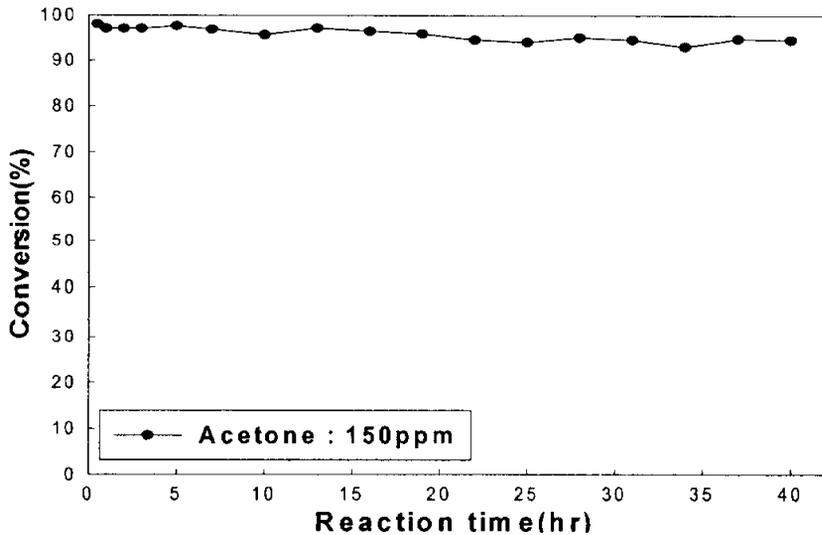


Fig. 33. Effect of reaction time on the conversion of acetone in TiO₂/UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%, 7mm glass bead).

3. 지지체에 따른 광분해 특성

지지체에 따른 광촉매 활성에 대한 기존의 연구결과로는 손현석, 양원호 등³⁵⁾이 회분식(batch) 실험을 통해 ceramic bead와 glass bead에 TiO_2 sol을 코팅하여 지지체에 따른 벤젠의 활성변화를 실험한 내용이 있다. 벤젠의 제거효율은 TiO_2 를 glass bead에 코팅한 경우보다 ceramic bead에 코팅한 경우가 더 우수하며, 그 이유에 대해서는 ceramic bead가 가지는 가스의 흡착성에 의한 것으로 glass bead에서는 가스의 흡착이 거의 일어나지 않고 UV광의 조사에 의해 여기된 TiO_2 촉매입자에 의해서만 나타나기 때문이라고 보고하고 있다.

회분식이 아닌 연속식 반응인 본 연구에서는 어느 정도의 흡착력을 가지면서 UV광의 투과가 없을 것으로 예상되는 알루미나 구슬(alumina bead)과 흡착력은 다소 떨어지나 UV광의 투과가 예상되는 유리 구슬(glass bead)에 TiO_2 sol을 각각 코팅하여 지지체와 UV광의 투과유무에 따른 광활성의 특성을 Fig. 34에 나타내었다.

실험은 같은 체류시간에서 톨루엔의 농도에 변화(50, 100ppm)를 주며 연속적인 실험(alumina bead는 직경 6.5mm, 공극률이 약 46% 정도이며, glass bead의 경우는 직경이 7mm, 공극률이 약 47%로 alumina bead의 비표면적이 glass bead보다 조금 더 크므로 톨루엔과의 접촉면적이 클 것으로 예상)을 하였다. 50, 100ppm 농도에 대한 실험 결과를 보면, 두 가지 경우 모두 glass bead가 alumina bead의 경우보다 활성이 좋으며, 반응 210분 이후에는 정상상태에 도달해 가는 경향을 보이는 glass bead와는 달리 alumina bead의 경우는 조금씩 활성이 떨어짐을 볼 수 있다. 그 이유를 보면, 본 실험에 사용된 광반응기는 폭(외경 - 내경 = 21mm)이 크므로 충전되는 bead가 겹겹이 층을 이룬다. 따라서 UV광이 반응기 바깥쪽 bead까지 투과되는지가 중요한 변수로 작용할 수 있다. glass bead의 경우는 반응기 바깥쪽 bead까지 빛이 투과되지만, alumina bead의 경우는 그렇지 못했다. 따라서 glass bead는 광활성이 UV광에 크게 영향을 받고, alumina bead는 UV광에 의한 영향보다 alumina 자체의 흡착성에 영향을 받는다고 할 수 있다. 본 실험에서 glass bead가 alumina bead보다 광활성이 높은 이유는 지지체 자체의 흡착성보다는(본 실험에서 사용한 glass bead와 alumina bead는 흡착력이 거의 동일) UV광의 투과에 의한 광여기가 더 광활성에 유리하며, 이는 전반적인 광분해 효율을 통해 알 수 있다. 그런 이유로 alumina bead에서는 어느 정도 시간이 경과된 시점부터 흡착이 더 이상 진행되지 않아 glass bead보다 활성감소율이 크게 나타났다고 생각된다. 따라서 본 실험에서는 glass bead를 지지체로 선정하여 톨루엔의 광반응 실험을 수행하였다.

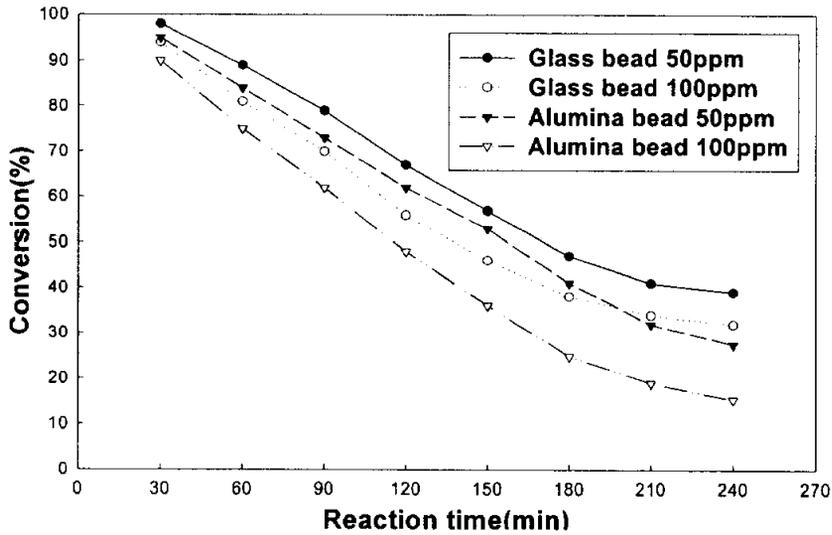


Fig. 34. Effect of bead supports on the conversion of toluene in TiO_2 /UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%, 7mm glass bead / 6.5mm alumina bead).

4. 유입농도에 따른 광분해 특성

현재까지 TiO_2 /UV process를 이용하여 VOCs 처리에 관한 선행된 연구를 살펴보면 대다수의 경우가 TiO_2 를 honeycomb의 표면에 코팅시키는 방법과 그리고 반응기 내부의 벽면에 TiO_2 를 코팅시키는 방법을 사용하고 있다. 물론 분말형태의 TiO_2 도 사용하지만, 회수의 문제점 등으로 가스상 오염물질의 제어에 있어서는 잘 사용하지 않는다.

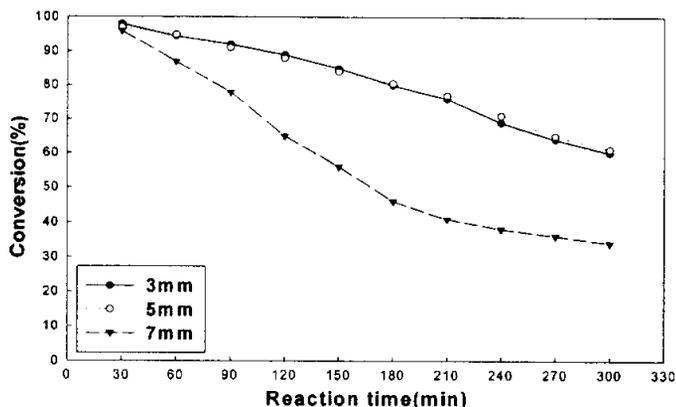
honeycomb의 경우에는 그 자체가 가지는 가스의 흡착성과 UV광의 조사로 인해 여기된 TiO_2 촉매입자에 의해 제거되는 효과를 동시에 얻기 위한 것이지만, honeycomb의 흡착성은 시간이 지날수록 급격히 감소되어지며 또한 다공성 내부에 코팅된 TiO_2 촉매입자는 UV광의 조사를 받지 못하기 때문에 광반응에 의한 활성을 기대할 수 없다. 따라서 VOCs와의 접촉면적이 상대적으로 줄어드는 단점이 있다. 그리고 반응기 내부의 벽면에 코팅하는 관형 코팅형태는 충전형 코팅형태(alumina or glass bead 등의 지지체에 TiO_2 를 코팅시켜 반응기 내부에 충전하는 형태로 본 실험이 이에 해당한다.)보다 VOCs가 TiO_2 와 접촉할 수 있는 충돌 가능성이 적으며, 이는 광촉매 반응이 일어날 수 있는 표면적이 작아진다는 연구 결과가 있다.³⁶⁾

이상을 토대로 본 연구에서는 지지체에 따른 광활성 평가에서 좀 더 우수한 활성을 보인 유리구슬(glass bead)에 TiO_2 sol을 코팅하여 톨루엔의 유입농도에 따라 bead size별(3, 5, 7mm)로 광활성을 비교하였고, 그 다음으로 bead size에 따라 유입농도를 달리했을 때의 광분해 특성을 비교하였다. 톨루엔의 유입농도를 50, 100, 150ppm으로 증

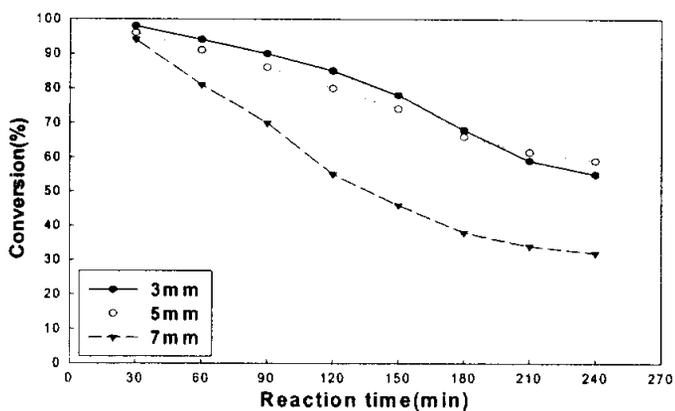
가시킴으로써 수행한 실험 결과를 각각 Fig. 35. (a), (b), (c)와 Fig. 36. (a), (b), (c)에 나타내었다.

먼저 톨루엔의 유입농도에 따라 bead size별로 광분해 특성을 알아보았다. 각 농도에 대해서 대체적으로 3mm(공극률 40%)와 5mm(공극률 44%)는 유사한 활성을 보이고 있는데, 이는 비록 5mm의 비표면적이 3mm보다는 작지만 광반응을 일으킬 수 있을 정도의 비표면적은 가지며, 여기에 UV광이 반응기 바깥 bead까지 투과되는 영향으로 바깥 bead까지 UV광의 투과가 덜 되는 3mm만큼 활성을 보인 것으로 생각되며, 반응시간이 길어질수록 이러한 영향으로 인해 5mm가 3mm보다 활성감소율이 완만한 것으로 나타났다. 7mm의 경우는 눈에 떨 정도로 활성 감소율이 큼을 볼 수가 있는데, 3mm와 5mm에 비해 상대적으로 낮은 비표면적으로 인해 톨루엔과 광촉매의 접촉이 원만하지 않아 광분해가 덜 일어난 것으로 생각된다.

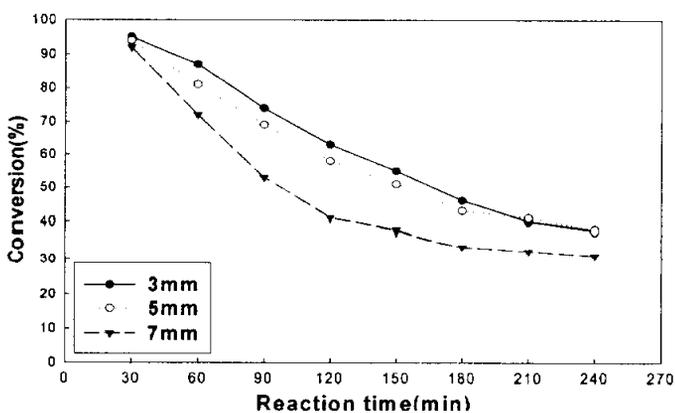
한편, 실험 후 광촉매 bead의 변색유무에 있어서는 5mm와 7mm의 경우는 반응기 안쪽 bead뿐 아니라 바깥 bead의 일부분에서도 약간의 변색이 발견되었으며, 안쪽에서 바깥 bead로 갈수록 변색이 옅어 짐을 눈으로 확인할 수 있었다. 하지만 3mm의 경우에는 반응기 바깥쪽 bead에서는 어떠한 bead의 변색을 찾을 수 없었고, 안쪽과 중간부분의 bead에서만 발견되었다. 이는 앞서 언급한 대로 3mm의 경우에는 bead의 충전밀도가 너무 높아서 UV광이 바깥 bead까지 투과가 덜 되기 때문에 바깥부분의 bead는 광반응에 의한 영향이 미비하므로 bead의 변색이 일어나지 않았던 것으로 생각된다. 이런 이유로 반응기에 충전된 전체 bead의 광반응을 이용할 수 있었던 5mm는 3mm와 유사한 광활성을 유지할 수 있었고, 100ppm과 150ppm에서의 반응 210분 시점에서는 오히려 조금 높은 광활성을 낼 수 있었던 이유로 보인다. 이는 glass bead를 지지체로 하여 광촉매 공정을 이용코자 할 때 반응기의 용량, 특히 반응기 폭의 선정에 있어 사용할 bead size에 따른 UV광의 투과여부를 고려해야 할 것으로 보인다.



(a) toluene 50ppm



(b) toluene 100ppm



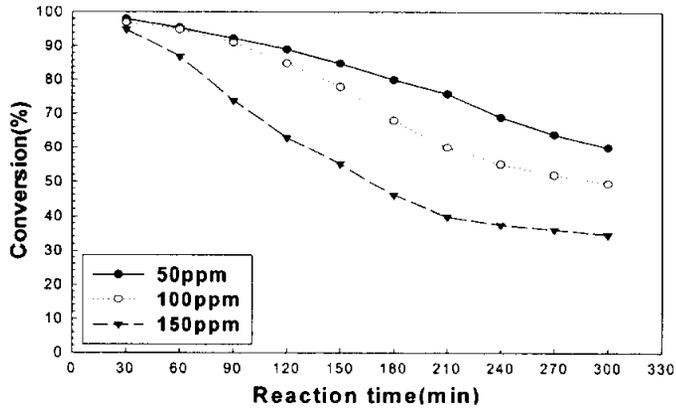
(c) toluene 150ppm

Fig. 35. Effect of inlet concentration on the conversion of toluene in TiO_2/UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%).

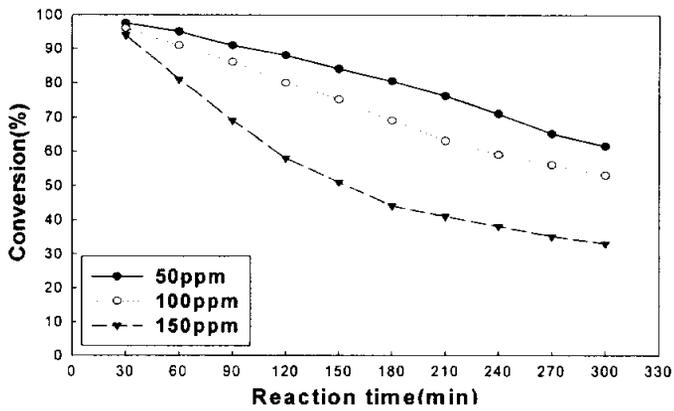
다음은 bead size별로 톨루엔의 유입농도에 따른 광분해 특성으로서 결과에서 확인할 수 있듯이 유입농도가 증가할수록 분해율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 광촉매 반응에 의한 여러 종류의 유기화합물의 분해에서 이와 유사한 결과를 볼 수 있다.

50ppm의 경우, 반응초기에 95% 이상의 높은 활성을 나타내었으나, 반응시간이 지남에 따라 천천히 활성이 감소되면서 200min 이후에는 3mm와 5mm bead의 경우에는 약 80%의 효율을, 그리고 7mm bead의 경우에는 약 40%의 효율을 보이고 있다. 100, 150ppm으로 유입농도가 증가함에 따라 톨루엔의 전반적인 활성 감소를 확인할 수 있었으며, 3mm와 5mm에 비해 7mm의 활성 감소율이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 광촉매 반응에 있어서 반응가스와 TiO_2 간의 접촉면적이 얼마나 중요한가를 단적으로 보여주고 있다.

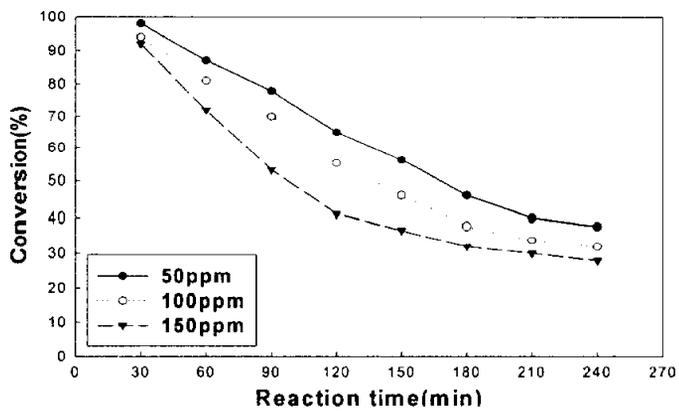
일반적으로 광분해 반응에 있어 VOCs의 유입농도는 중요한 요소로 작용하며, 또한 일반적으로 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 따르며 유입농도가 낮은 경우에는 주로 1차 반응 속도식을 따르는 것으로 보고되고 있다.²⁷⁾ 따라서 반응속도는 유입농도에 반비례하게 되어 유입농도가 낮아질수록 광반응 속도가 증가하는 것이다. 이와 같은 이유로 인해서 광촉매만을 이용한 단독 공정은 고농도보다는 저농도에서 높은 활성을 가져올 수 있음을 알 수 있었다.



(a) 3mm glass bead



(b) 5mm glass bead



(c) 7mm glass bead

Fig. 36. Effect of inlet concentration on the conversion of toluene in TiO_2/UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%).

5. 오존 첨가에 따른 광분해 특성

TiO₂/UV process는 기존 고급산화법(오존의 이용 등)과 병행할 경우 더욱 뛰어난 효과를 기대할 수 있다.³⁷⁾ 본 연구에서는 톨루엔과 같이 광촉매 반응에 의해 중간생성물의 생성으로 인한 활성 저하의 문제점을 개선하고자 오존을 첨가하였다. 오존은 플라즈마 공정에서 필연적으로 생성되는 물질로 그대로 대기 중으로 방출되면 그 역시 오염물이므로 처리가 되어야 하는 물질이다. 따라서 플라즈마 공정 후단에 광촉매 공정을 병행한다면 생성된 오존을 재이용하면서 효과적으로 VOCs 물질을 제거할 수 있을 것으로 보여진다.

5.1. O₃ process

먼저 TiO₂와 UV광의 조사 없이 오존의 단독 주입으로 톨루엔을 분해시킬 수 있는지를 살펴보았다. Fig. 37에서 보듯이 혼합가스 속 오존 농도가 1.5ppm에서는 약 12% 정도의 광활성을 보이며 반응 300분까지 일정한 활성을 보이고 있다. 마찬가지로 오존 농도가 2.0ppm이나 2.5ppm으로 오를수록 활성은 크게 증가를 보이지 않았다. 이는 오존 단독 사용시, 약간의 전환율을 가질 뿐 그 자체만으로는 큰 의미가 없음을 알 수 있었다. 한편, 반응 후 배출가스 속의 오존 전환율은 약 30% 정도로 대부분의 오존이 반응에 이용되지 못하고 그대로 방출됨을 알 수 있었다.

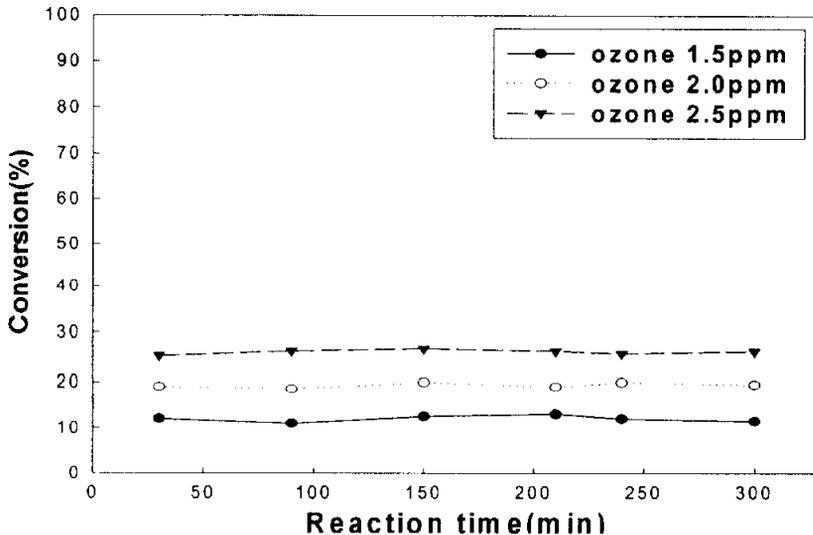


Fig. 37. Effect of ozone on the conversion of toluene in O₃ process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).

5.2. O₃/TiO₂ process

Fig. 38은 UV광의 조사 없이 오존과 TiO₂가 코팅된 glass bead만을 이용한 실험결과다. 결과에서 알 수 있듯이 두 경우 모두 반응 300분까지 일정한 활성을 보이며, 각 오존 농도에 있어서 오존 단독 공정보다는 톨루엔의 전환율이 약 25% 정도 향상되었다. 한편, 오존 전환율면에서도 30% 정도였던 오존 단독 공정에 비해 O₃/TiO₂ 공정에서는 약 45% 정도로 나타났다.

이는 오존과 TiO₂가 공존할 때에는 일부 오존이 OH radical로 전환되어 톨루엔과 오존의 분해가 오존 단독 공정보다 가속화, 활성화되었기 때문이라고 생각된다. 실험 후, glass bead에는 어떠한 변색도 없었는데 오존에 의해 산화된 것으로 보여진다.

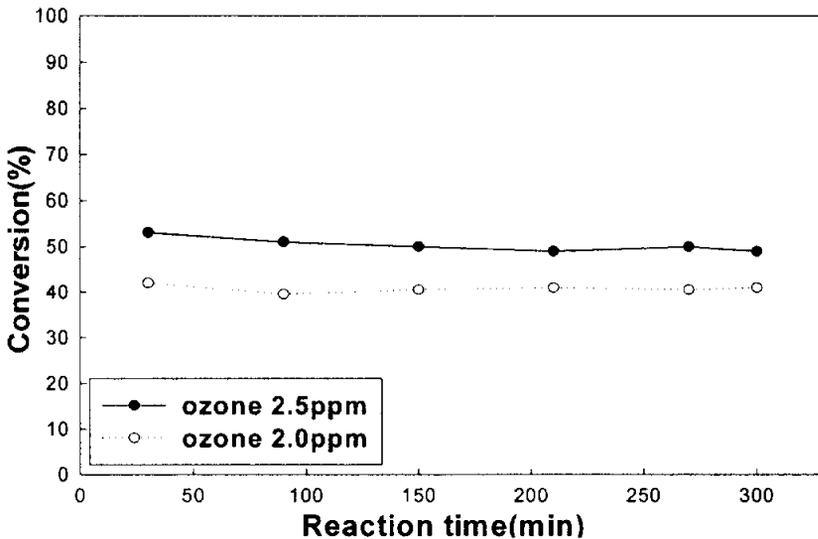


Fig. 38. Effect of ozone on the conversion of toluene in O₃/TiO₂ process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).

5.3. O₃/UV process

광촉매 반응에 이용되는 빛은 주로 자외선으로서 매우 높은 에너지를 가지고 있기 때문에 다른 기술로는 처리가 불가능하거나 처리효율이 낮은 유기화합물의 분해·제거를 위해 많은 연구가 이루어져 오고 있다. 고급산화법의 일종으로 오존이나 과산화수소 등의 산화제만을 이용하는 방법은 상당히 실용화된 상태이다. 그러나 산화제만으로 처리가 가능한 대상물은 그 범위가 한정되어 있으며, 효율도 떨어지고 비용도 높아진다는 단점을 가지고 있다.

전술한 산화제에 자외선을 더해 처리하면 상호 상승효과로 오염물의 분해효과가 비

약적으로 향상된다. 자외선은 매우 높은 빛에너지를 가지고 있기 때문에 유기물을 직접 분해할 뿐만 아니라 물의 분자와 산화제를 활성화 또는 분해하여 높은 산화환원전위를 가지는 각종 radical을 생성한다. 모든 산화제 및 물은 자외선의 존재 하에서 여러 가지 반응을 거쳐 radical을 생성한다.³⁸⁾

Fig. 39는 O₃/UV process로서 반응기에 TiO₂가 코팅되지 않은 glass bead를 충전하고, 여기에 UV광을 조사하면서 오존을 첨가한 경우의 실험결과로 300분 동안 연속적으로 측정하였다. 혼합가스 속의 오존 농도가 2.0ppm일 때는 약 55~60% 정도의 광활성을 보이며 오존 농도가 좀 더 증가한 2.5ppm에서는 약 80% 정도의 광활성을 보이고 있다. 이는 산화제인 오존이 UV광의 조사로 인해서 상호 상승효과(OH radical의 생성)가 생겨 톨루엔의 분해효율이 향상된 것으로 보이며, 오존이 UV광에 의해서 OH radical이 생성되는 메카니즘은 아래와 같다.³⁹⁾



반응 후, 배출되는 가스 속의 오존 농도를 측정하였다. 오존 농도가 2.0, 2.5ppm 두 경우 모두 오존의 전환율은 약 75%였다. 오존의 일부는 자체적으로 톨루엔과 반응하며 그리고 UV광의 조사에 의해 오존이 보다 강력한 OH radical의 생성에 이용되어진 것으로 생각된다. 이 과정에 의해서 오존만을 이용한 경우보다 배출가스 속의 오존과 톨루엔의 전환율에 있어서 높은 활성을 나타낸 것으로 보인다.

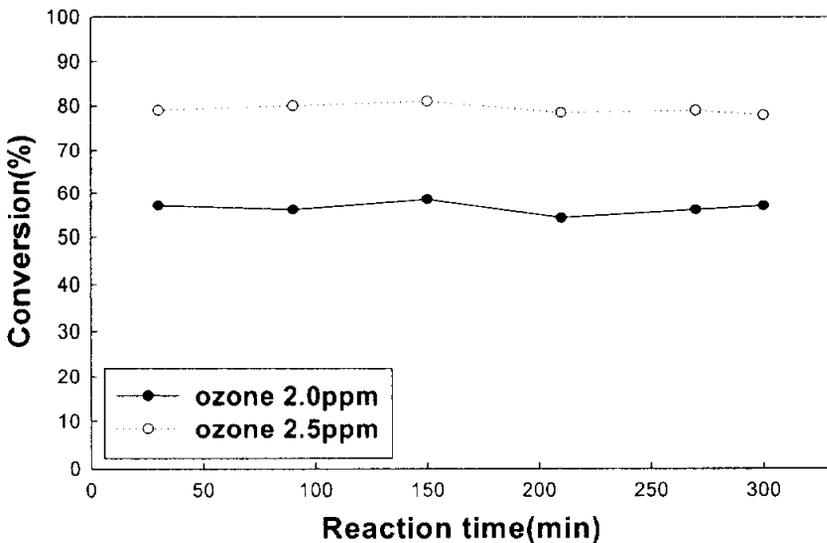


Fig. 39. Effect of ozone on the conversion of toluene in O₃/UV process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).

5.4. O₃/TiO₂/UV process

Fig. 40. (a), (b)는 O₃/TiO₂/UV process로 오존의 유입농도에 따른 광분해 특성을 알아보기 위하여 톨루엔 농도 50ppm과 100ppm에 대해 각각 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 전반적으로 TiO₂/UV process에 오존의 첨가로 인해서 초기의 높은 활성이 장시간 지속됨을 알 수 있었다.

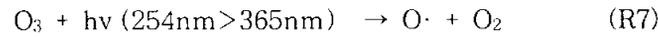
결과에서 확인할 수 있듯이 톨루엔의 유입농도가 50ppm인 경우 혼합가스 속 오존의 농도가 1.5ppm 일 때 초기의 높은 전환율은 반응 420분이 경과된 시점에서도 약 90%의 전환율을 보였다. 이때, 반응기 안쪽의 극히 일부분에서 아주 얇은 bead의 변색이 간헐적으로 발견되었다. 혼합가스 속 오존의 농도를 좀 더 올린 2.0ppm에서는 반응 초기의 높은 활성이 반응 420분까지도 지속되었는데, 이 경우의 bead 표면에서는 어떠한 변색도 일어나지 않았다.

톨루엔의 유입농도가 100ppm으로 증가함에 따라 50ppm과 같은 농도의 오존을 투입했을 때보다 전환율의 전반적인 감소를 확인할 수 있었다. 혼합가스 속 오존 농도가 2.5ppm 정도 일 때, 톨루엔의 전환율은 반응 420분까지 약 95%를 나타내었다. 톨루엔 100ppm의 경우 혼합가스 속 오존 농도가 2.5ppm의 경우만 bead 표면에 변색이 나타나지 않았다.

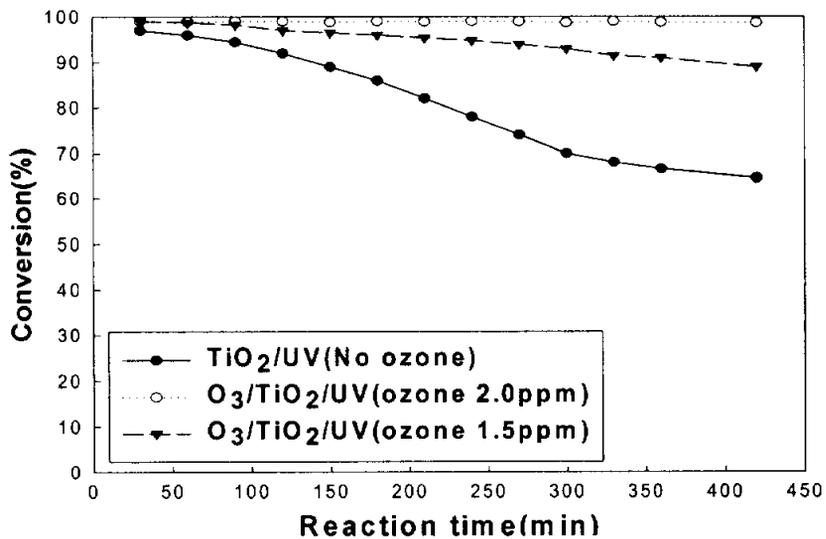
같은 오존 농도에서 톨루엔의 전환율을 비교해 보면 톨루엔의 농도가 높은 100ppm에서 낮게 나타나는 것을 볼 수 있다. 광촉매 반응에 의한 여러 종류의 VOCs 분해에서 이와 유사한 결과를 볼 수 있는데, 오존을 주입한 경우도 비슷한 경향을 보이고 있다. 톨루엔의 농도가 높아지면 상대적으로 더 많은 오존이 필요함을 알 수 있다. 또한 TiO₂가 코팅된 bead 표면은 오존의 주입으로 TiO₂/UV process보다 변색이 미비하거나 없는 경우가 있는데, 오존의 주입으로 인해서 중간생성물들이 bead에 흡착되기 전에 모두 산화된 것으로 생각된다.

앞서 언급했듯이 오존 역시 유해물질이므로 광반응 후 잔류하는 오존의 농도를 최대한 낮추는 것 또한 중요한 문제다. 광반응기를 통해 배출되는 가스 속의 잔류 오존 농도는 O₃/TiO₂/UV process의 모든 경우에 있어서는 불검출 내지 0.1ppm을 기록하였는데, 주입된 오존의 대부분이 광반응에 이용되어 OH radical로 전환된 것으로 보인다.

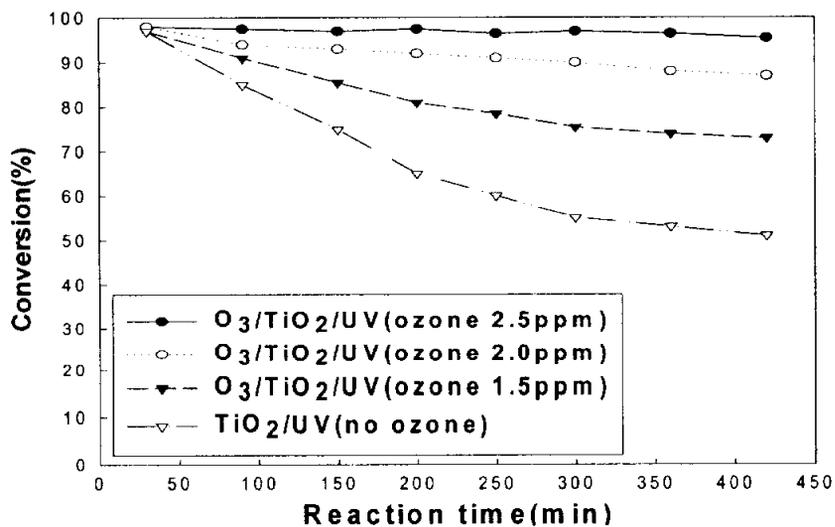
다음은 Zhang Pengyi 등이 제안한 TiO₂/UV process에서 오존의 첨가로 인해 OH radical이 생성되는 메카니즘이다.³⁹⁾



여기서, (R1)에서 (R3)까지의 반응은 일반적인 TiO_2/UV process에서 광여기에 의해 생성된 전자(e^{\cdot})와 정공(h^{\cdot})에 의해서 OH radical이 생성되는 반응이고, 오존의 첨가로 인해서 OH radical이 생성되는 반응은 (R4)부터 (R8)까지의 반응이다. (R4)부터 (R8)까지의 반응은 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ process가 보다 많은 OH radical의 생성을 통해 TiO_2/UV process와 O_3/UV process보다 톨루엔의 전환율이 높은 이유를 보여주고 있으며, 한편 (R4)와 (R7)반응은 오존이 TiO_2/UV process에 주입되어 배출되는 가스 속에 불검출 내지 0.1ppm으로 낮은 농도를 보이는 이유를 설명하고 있다. 즉, 오존이 광여기에 의해 생성된 전자와 결합(electron acceptor)해서 전자가 정공과 재결합을 못하도록 하여 전자보다 산화력이 강한 정공이 보다 많은 톨루엔과 반응할 수 있도록 해주며 동시에 OH radical을 생성시키기 때문이다. (R4)반응은 O_3/UV process에서는 일어나지 않는 것으로 이 반응의 차이(오존과 전자의 결합)로 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ process가 O_3/UV process보다 톨루엔의 전환율뿐 만 아니라, 잔류 오존 농도면에서 우수하게 되는 것이다.



(a) toluene 50ppm



(b) toluene 100ppm

Fig. 40. Effect of ozone on the conversion of toluene in O₃/TiO₂/UV process (flow rate 250mL/min, RH 25%, 5mm glass bead).

6. 체류시간(residence time)에 따른 광분해 특성

일반적으로 광촉매 반응은 반응물질과 TiO_2 와의 접촉으로 인한 표면반응이 주 메카니즘으로서 체류시간은 상당히 중요한 변수가 된다. 즉, 유량이 증가하게 되면 반응기 내 반응물질의 체류시간이 감소하게 되고, 이는 촉매와 반응물질이 접촉할 수 있는 시간을 줄이기 때문에 효율을 저하시키는 원인이 된다.

본 실험에서는 유량이 0.25L/min ~ 1L/min으로 변화될 때 톨루엔의 광활성 변화를 알아보았다. 이때, 반응물질의 유량에 따라 체류시간은 0.25L/min의 경우 4분이며, 1L/min의 경우는 체류시간이 1분이다. 톨루엔의 유입농도는 100ppm이다.

6.1. TiO_2 /UV process

Fig. 41은 TiO_2 /UV process에서 체류시간에 따른 톨루엔의 광활성을 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 유량 증가에 따라 즉, 광반응기내 체류시간이 감소함에 따라 톨루엔의 전환율이 감소되고 있다. 이는 유입가스의 유량이 빨라져 촉매와 반응물질간의 접촉시간이 짧아졌기 때문으로 생각된다.

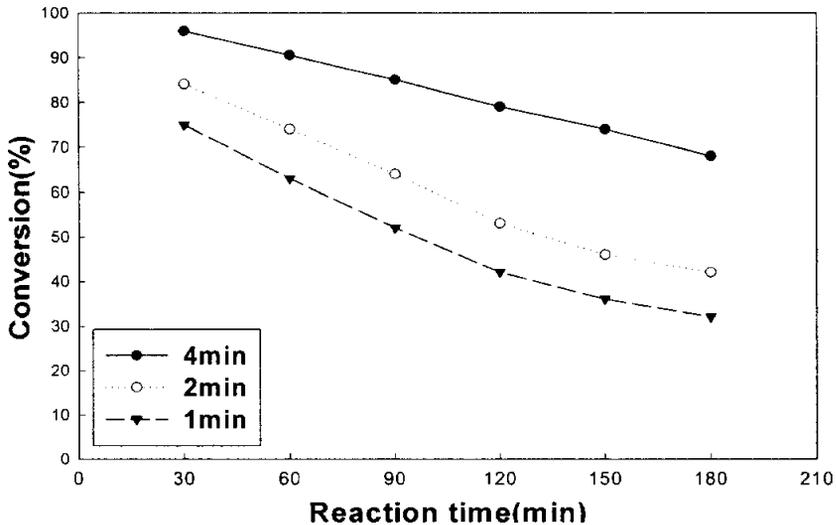


Fig. 41. Effect of residence time on the conversion of toluene in TiO_2 /UV process (toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).

6.2. O_3 / TiO_2 /UV process

Fig. 42는 O_3 / TiO_2 /UV process에서 체류시간에 따른 톨루엔의 광활성을 나타낸 것이다. 혼합가스 속의 오존 농도는 2.5ppm으로 고정하였다. 체류시간의 변화에 따라 반응기 내로 주입된 톨루엔과 오존의 유량은 다음과 같다.

체류시간	톨루엔유량	ozone 유량	혼합시 유입유량 / ozone 농도
1min	0.8L/min	0.2L/min	1L/min / 2.5ppm
2min	0.4L/min	0.1L/min	0.5L/min / 2.5ppm
4min	0.2L/min	0.05L/min	0.25L/min / 2.5ppm

$O_3/TiO_2/UV$ process 역시 반응기 내 체류시간의 감소함에 따라 톨루엔의 광활성이 저하되는 경향을 보이지만, 오존의 첨가로 인해서 체류시간이 1분인 경우에도 약 85% 이상의 높은 활성을 유지하였다. 실제 산업체에서 VOCs 제어용으로 광촉매를 사용할 경우, 최대의 분해효율을 얻기 위해서는 최적의 유량을 결정해야 함을 알 수 있다. 반응 400분 후, 모든 경우의 bead 표면에는 어떠한 변색도 없었으며, 그리고 반응 후 잔류 오존 농도는 0.1ppm으로 약 96%의 오존 전환율을 나타내었다

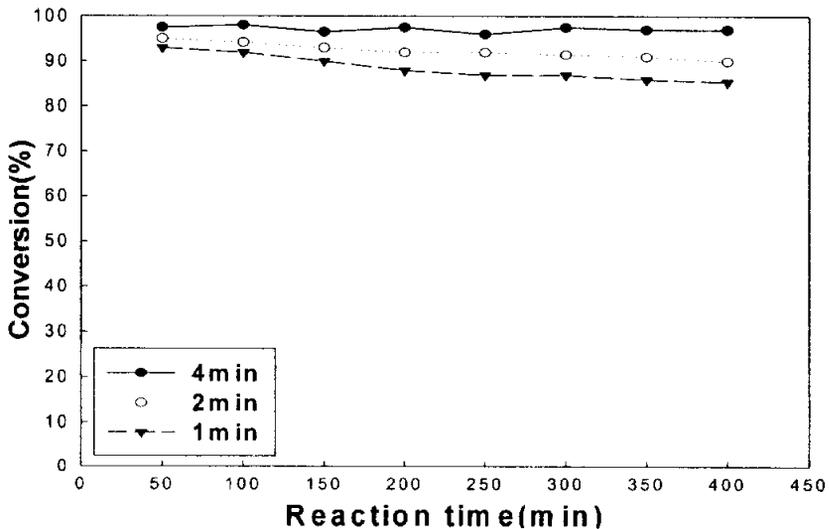


Fig. 42. Effect of residence time on the conversion of toluene in $O_3/TiO_2/UV$ process (ozone 2.5ppm, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).

Fig. 43은 체류시간을 1분으로 고정하고, 혼합 가스 속의 오존농도에 따른 광활성 변화를 나타낸 것이다. 오존 농도의 증가에 따라 활성이 증가하는 경향을 보이며, 반응 400분에서도 초기의 높은 활성이 계속적으로 유지되고 있음을 알 수 있다. 이는 $O_3/TiO_2/UV$ process에서 유량 증가에 따른 체류시간의 감소로 떨어진 활성은 오존

농도를 조금 올려줌으로서 쉽게 높은 활성을 유지하였으며, 고유량을 처리해야 하는 실공정에 적용시 기초 자료로 유용하리라 생각된다. 한편, bead 표면에는 어떠한 변색도 없었으며, 반응 후 잔류 오존 농도는 0.1ppm으로 약 96% 이상의 오존 전환율을 나타내었다.

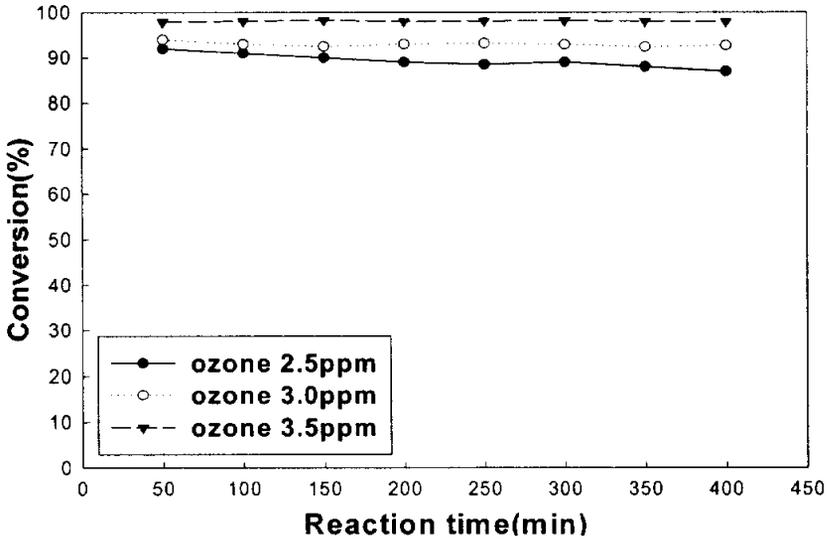


Fig. 43. Effect of ozone on the conversion of toluene in $O_3/TiO_2/UV$ process (residence time 1 min, toluene 100ppm, RH 25%, 5mm glass bead).

7. 재생(regeneration)방법에 따른 광분해 특성

Nelson, Hennezel, Pichat 등의 학자들이 광촉매의 비활성화(deactivation)에 관해서 연구를 한 바 있는데, 광촉매의 비활성화는 촉매의 표면에 정확히 알 수 없는 물질들의 흡착이 일어나며 이렇게 흡착된 물질들이 제대로 탈착되지 않아 반응물질과 촉매 간의 접촉을 방해하기 때문이라고 보고한바 있다. 광반응이 진행되는 동안 촉매 표면에는 어떤 물질이 흡착해 있는 것처럼 촉매의 색깔이 흰색에서 옅은 갈색으로 변해 있는 것이 관찰되었다. 촉매의 재활용을 위해 반응물질의 유입 없이 pure 공기와 UV 광을 이용해 활성이 저하된 촉매를 재생시키고자 하였는데, 변색된 촉매의 색은 원래의 흰색으로 되돌아오지만 광활성은 처음의 활성만큼 나타나지 않는다고 그들은 보고하고 있다.^{29,31,40)}

본 연구에서는 타 연구자들과 같이 공기와 UV광만을 이용한 방법과 자동차 폐촉매

(Pt, Pd 촉매)를 재생시키는 방법의 하나인 질산을 이용하는 방법, 그리고 오존을 이용하는 방법 등으로 변색된 촉매를 재생시켜 광분해 특성을 알아보았으며, 지지체는 비교적 안쪽 bead부분에서 변색이 짙은 3mm glass bead를 사용하였다.

7.1. 공기와 UV광을 이용한 재생

Fig. 44는 광촉매 표면에 강하게 흡착되어 광활성을 저하시키는 물질을 톨루엔의 유입 없이 공기의 흐름과 UV광의 조사만으로 촉매를 재생한 결과를 나타낸 것이다. 이때, 공기의 유량은 2L/min였으며, 재생시간 경과에 따른 광활성 변화를 관찰하기 위해 16시간과 48시간을 재생한 촉매의 활성을 비교하였다. 실험에 사용한 3mm glass bead의 경우, 매우 높은 충전밀도로 인해서 본 실험에 사용된 반응기의 바깥부분에는 UV광의 투과가 약하기 때문에 반응기의 안쪽부분과 중간부분에서만 bead의 변색이 나타난다.

먼저 16시간 동안 재생한 경우의 bead 표면은 처음의 색으로 돌아오지 않았으며, 이로 인해 광활성 또한 재생하기 전 촉매에 비해 낮게 나타났다. 반면에 48시간 동안 재생한 bead 표면은 처음의 촉매색깔인 흰색으로 완전히 되돌아왔음을 육안으로 확인할 수 있었다. 그리고 이로 인해 광활성 역시 재생하기 전 촉매와 거의 유사한 톨루엔 제거효율을 보였다. 이는 활성이 저하된 촉매를 쉽게 공기의 흐름과 UV광의 조사만으로 재생시킬 수는 있으나, 충분한 시간이 필요함을 보여주고 있다.

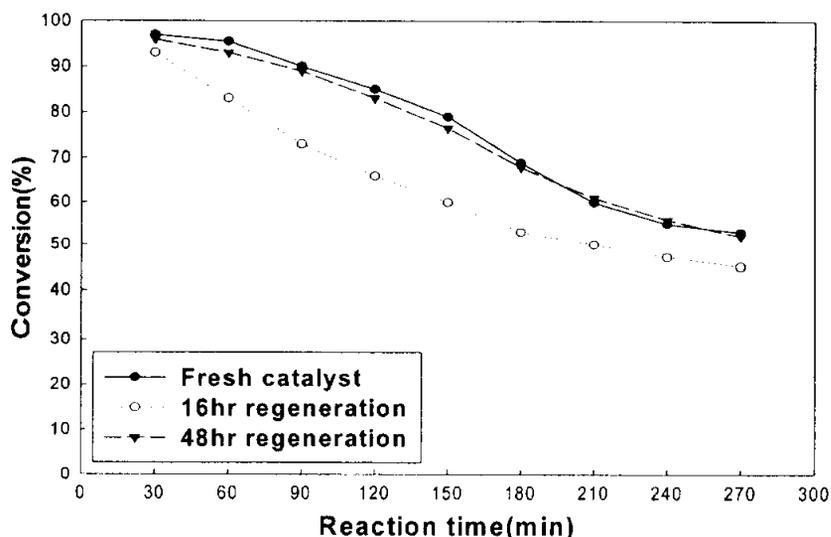


Fig. 44. Photocatalytic reactivity of regeneration catalyst using pure air, UV in TiO₂/UV process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 3mm glass bead).

7.2. 질산을 이용한 재생

손현석 등³⁵⁾은 세라믹 bead에 TiO_2 sol을 코팅한 후, 이를 질산으로 산처리 한 경우와 산처리를 하지 않은 경우의 벤젠 제거효율을 살펴보았다. 회분식(batch)으로 실험한 결과, 반응 초기에는 지지체에 의한 흡착이 큰 비중을 차지하므로 반응성의 차이가 보이지 않았으나, 40분 후 산처리 하지 않은 촉매와 약 34% 정도 제거율의 차이를 나타내었다. 또한 산처리 후 TiO_2 입자의 크기는 SEM 분석결과에 의하여 작아짐이 관찰되었다. 이것은 산처리한 촉매가 산화반응 자체에 유리할 뿐만 아니라 그 표면적 또한 더 넓어지게 되어 벤젠의 제거율을 증가시켰다고 할 수 있다. 안호근 등⁴¹⁾은 폐기된 자동차 촉매를 여러 조건에서 질산용액을 이용하여 촉매의 표면변화를 조사함으로써, 폐촉매의 재활용 가능성을 검토하였다. 폐촉매의 활성재생을 위해서는 질산이 우수하였으며, 적정 농도와 처리 시간에서는 폐촉매의 표면에 존재하는 각종 오염물질이 쉽게 용해되어 본래의 활성이 재생되나, 그 이상의 질산농도 또는 처리시간에서는 기질의 일부까지 용해시키기 때문에 비표면적이 감소되거나 활성점이 소실되므로 폐촉매 자체의 활성보다 오히려 낮게 된다고 보고하였다.

Fig. 45는 질산(HNO_3)의 농도를 다르게 하여 재생한 촉매의 실험결과를 나타낸 것으로 산처리전에는 16시간 동안 공기의 흐름(2L/min)과 UV광으로 먼저 전처리를 하였다. 산처리는 두 경우 모두 30분간 동일하게 하였다.

질산용액으로 산처리한 촉매의 활성은 원래의 촉매와 비교해서 질산 0.01vol%의 경우는 반응 120분까지는 동일한 광활성을 보이다가 그 이후의 반응시간에서는 오히려 더 높은 활성을 보였다. 한편, 질산 0.05vol%의 경우에는 반응 210분까지는 원래의 촉매에 비해 활성이 조금 낮다가 그 이후의 반응시간에서는 유사한 경향을 보였다. 그리고 농도가 다른 두 질산용액으로 산처리한 촉매는 실험전 원래의 색인 흰색으로 되 돌아옴을 육안으로 확인할 수 있었다. 이는 적절한 질산용액의 농도와 산처리 시간은 TiO_2 가 코팅된 bead 표면에 광반응후 흡착된 중간생성물을 용해시켜 본래의 활성을 재생시키며, 또한 산처리후 TiO_2 입자의 크기가 작아져 그 만큼 표면적이 넓어지게 되어 광활성이 증가된 것으로 생각된다. 질산농도에 따라서는 질산 0.05vol%로 산처리한 경우 기질의 일부까지 용해시켜 비표면적이 감소되거나 활성점이 소실되어, 질산 0.01vol%로 산처리한 경우보다 약 10% 정도 낮은 전환율을 보인 것으로 생각된다.

7.3. 오존을 이용한 재생

변색된 촉매를 톨루엔의 유입 없이 공기의 흐름과 UV의 조사만으로 촉매를 재생시키는 경우 많은 시간이 걸림을 감안하여 오존을 첨가하면 변색된 촉매의 활성이 빠른 시간 안에 되살아나는지에 대한 실험을 수행하였다.

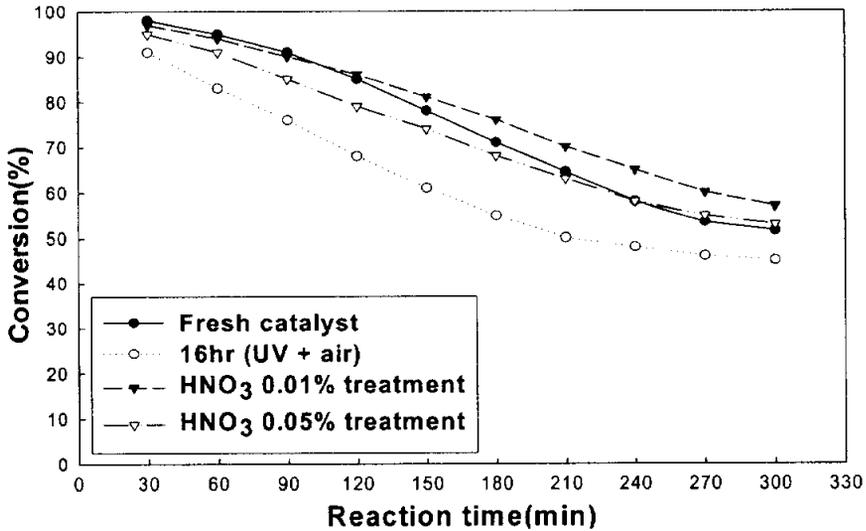


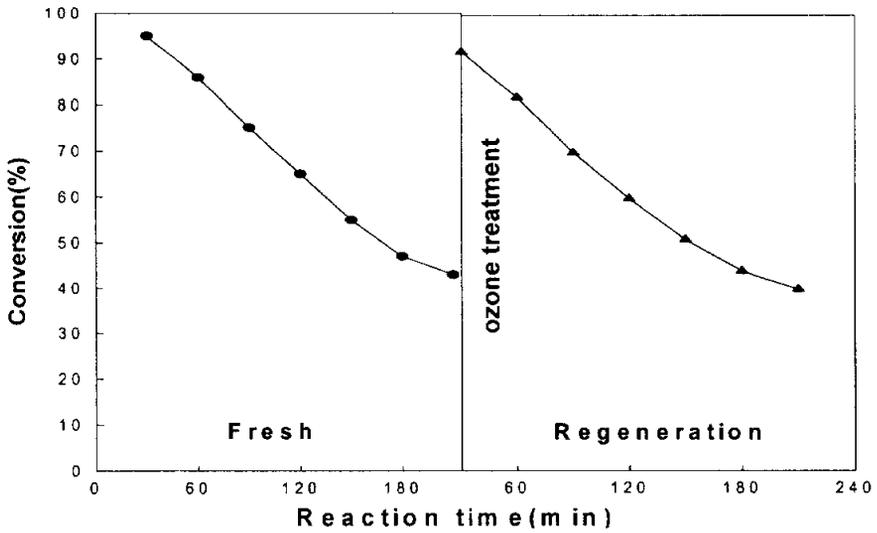
Fig. 45. Photocatalytic reactivity of regeneration catalyst using HNO₃ in TiO₂/UV process (flow rate 250mL/min, toluene 100ppm, RH 25%, 3mm glass bead).

톨루엔 150ppm에 대해서 광활성 실험을 수행한 후, bead 표면에 색변화가 일어나면서 활성이 크게 떨어졌다. Fig. 46. (a)는 1시간 동안 톨루엔의 유입 없이 공기의 흐름 속에 오존(혼합가스 속의 ozone 농도 : 2.5ppm)을 첨가하고 여기에 UV광을 조사해서 재생시킨 촉매의 실험결과다. 재생한 bead의 표면은 원래의 색인 흰색으로 되돌아왔으며, 광활성 역시 재생하기 전 촉매의 활성에 비해 크게 떨어지지 않았다. 즉, 재생할 때 오존의 주입으로 인해 bead 표면에 강하게 흡착되어 있던 중간생성물들이 빠르게 산화되면서 이들이 모두 탈착되어 활성이 되살아난 것으로 여겨지며, 오존을 이용한 본 실험은 재생시간을 크게 단축시키면서 톨루엔의 전환율 또한 재생전과 유사한 효율을 얻을 수 있음을 보여주고 있다.

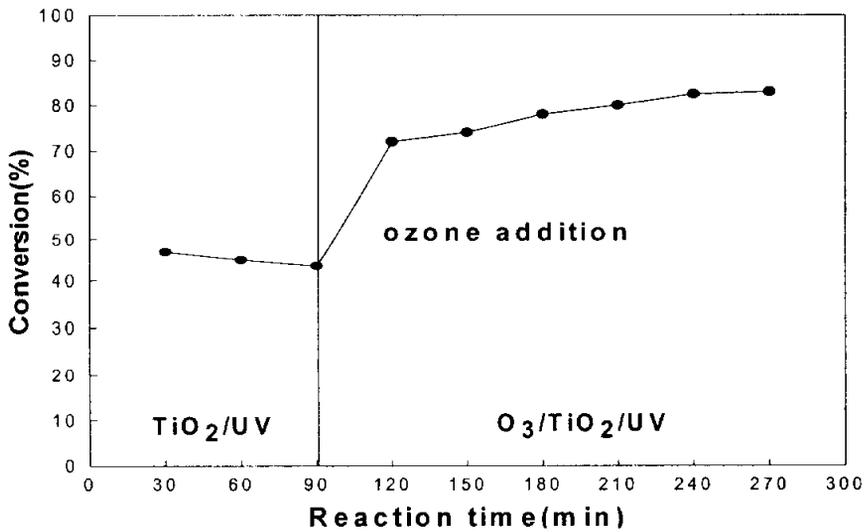
Fig. 46. (b)는 활성이 저하되어 정상상태에 도달한 TiO₂/UV process에 어떠한 처리 없이 바로 오존을 첨가한 경우의 실험결과를 나타낸 것이다. 이때, 혼합가스 속의 오존 농도는 약 2ppm으로 반응 90분 이후부터 주입하였다.

반응 90분까지는 TiO₂/UV process로 약 45% 정도의 톨루엔 전환율을 보이고 있다. 여기에 오존을 주입하고 30분 간격으로 sampling하면서 촉매의 활성변화를 관찰하였다. 결과에서 보듯이 톨루엔의 전환율은 오존 주입 30분만에 약 72% 정도의 효율 상승을 보이면서 크게 활성이 되살아나며, 오존 주입 180분 이후에는 약 80% 정도의 톨루엔 전환율을 보였다. 오존 주입과 동시에 그 자체의 강력한 산화력과 TiO₂/UV

process 속에서 산화력이 강한 OH radical을 생성시켜 bead 표면에 강하게 흡착되어 있었던 중간생성물을 산화시키면서 활성이 되살아난 것으로 보인다. 한편, 반응 270분 후 TiO_2 가 코팅된 bead의 표면은 어떠한 변색도 없었으며 잔류 오존의 제거율은 95% 이상이었다.



(a) ozone 2.5ppm, flow rate 250mL/min, toluene 150ppm



(b) ozone 2.0ppm, flow rate 250mL/min, toluene 100ppm

Fig. 46. reactivity of regeneration catalyst using ozone in TiO_2/UV process

8. 중간생성물

광촉매를 이용하여 기상의 오염물(air contaminants)을 처리하고자 할 때 활성점인 TiO_2 표면에 강하게 흡착되어 촉매의 활성을 저하(deactivation)시키는 중간생성물(intermediate products)이 생성된다. 광촉매 반응에 있어 중간생성물은 대단히 중요한 영향을 미치며, 특히 벤젠과 톨루엔처럼 광반응으로 분해가 어려운 VOCs일수록 더욱 그러하다. Olga d' Hennezel 등은 광반응에 의한 중간생성물로 벤젠의 경우에는 페놀이 생성되며, 톨루엔에 있어서는 benzaldehyde, benzoic acid, 그리고 미량의 benzyl alcohol이 생성된다고 보고하고 있다.³¹⁾

이러한 중간생성물들은 촉매표면에 강하게 흡착하여 촉매의 활성점을 감소시켜 VOCs의 광분해 반응속도를 감소시키게 된다. 이 때 촉매표면의 색은 원래의 흰색에서 옅은 갈색으로 변하게 되는데, 이렇게 촉매의 색을 변화시킨 물질이 중간생성물인 것이다. 따라서 이러한 중간생성물들이 촉매표면에서 쉽게 탈착될 수 있도록 하는 것이 광촉매를 이용한 VOCs 제어에 있어 보다 널리, 그리고 효율적으로 사용할 수 있는 방안이라 하겠다.

Olga d' Hennezel은 톨루엔의 광분해 있어 GC/FID를 이용한 기상상태(gas phase)에서의 중간생성물을 조사하였지만 어떠한 중간생성물도 검출되지 않고, CO_2 와 H_2O 만 검출되었다고 보고하였다. 그리고 활성이 저하되어 변색된 촉매를 메탄올에 녹여 그 액을 추출, GC/MS를 이용하여 촉매표면에 흡착되어 있는 물질을 조사하였는데 그 결과 추출액에서 benzaldehyde, benzoic acid, benzyl alcohol이 검출되었다고 보고하였다. Yang Luo와 David F. Ollis 역시 같은 실험결과를 발표하였다. Lixin Cao, Zi Gao 등도 톨루엔의 광분해 반응시 생성되는 benzaldehyde, benzoic acid, benzyl alcohol은 기상상태로는 발견되지 않으며, 단지 변색된 촉매의 표면에서만 발견된다고 보고하고 있다. 이상 연구자들의 연구결과를 보면 광촉매를 이용한 톨루엔의 분해 시 분명 중간생성물이 생기며, 이는 촉매표면에 강하게 흡착되어 있기 때문에 기상상태로는 검출이 어려움을 알 수 있다.^{29,33,43)}

본 연구에서 분석기기를 이용한 중간생성물의 결과를 Fig. 47과 Fig. 48에 나타내었다. 먼저 GC/MS를 이용하여 기상상태의 중간생성물을 확인하기 위해 TiO_2/UV , $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ process 별로 inlet 시료와 outlet 시료를 각각 sampling하였다. 이 때, 톨루엔의 유입농도는 100ppm이며 outlet sample은 각각 반응시간이 100분, 효율이 약 90% 정도일 때의 유출가스를 대상으로 실험하였다.

앞서 언급한 벤젠의 peak가 나타났고, 그 외 아세트알데히드와 MEK 등의 peak도 보였는데, 이는 Vincenzo Augugliaro, Salvatore Coluccia 등의 연구결과(CO_2 , benzene,

unidentified compounds 등의 검출)와 일치하였다. 두 process 모두, 광반응 후 기상상태로 배출되는 대부분의 물질은 미반응된 톨루엔과 CO₂이며, 아주 미량의 benzene을 포함한 생성물이 검출되었다.

다음으로 TiO₂/UV process에서 광반응 실험 후 변색된 bead를 메탄올에 녹여 그 액을 추출하였다. 이 실험의 목적은 광반응 동안 생성되어 bead 표면에 흡착되어 있는 물질이 무엇인지 규명하는 것이다. 먼저 변색된 bead를 100mL 비커에 가득 담고, 거기에 메탄올을 부었다. 그리고 bead 표면에 흡착되어 있는 물질을 녹이면서, 동시에 알코올 성분은 빠르게 휘발될 수 있도록 Hot Plate Stirrer를 사용하여 45~50°C 정도로 가열하였다. bead를 코팅하는 동안 또는 압축공기속에 들어 있을 수 있는 이물질과 그리고 sol속에 들어 있는 입자물질을 제거하기 위해 유리섬유여과지(Glass Microfibre Filters)로 여러 번 여과시켰다. 이런 과정을 통해 얻어진 미량의 액을 GC/MS로 분석하였다.

결과를 살펴보면 benzoic acid의 peak가 가장 크게 나왔으며, 아주 미량의 benzyl alcohol의 peak도 나타났다. 기상의 톨루엔은 TiO₂와 반응하여 benzaldehyde, benzoic acid, benzyl alcohol이 주로 생성되며, 주 생성물은 benzaldehyde로 이는 산소에 의해 benzoic acid로 빠르게 산화되는 것으로 알려져 있다.⁴²⁾

따라서 본 실험에서 benzoic acid의 검출은 톨루엔이 광반응에 의해서 생겨난 분명한 중간생성물로서 benzaldehyde가 빠르게 benzoic acid로 산화된 것으로 여겨지며, 이 물질이 TiO₂ bead 표면에 강하게 흡착되어 톨루엔이 더 이상 TiO₂와 접촉할 수 없도록 방해를 함으로서 활성이 저하되는 것으로 보인다.

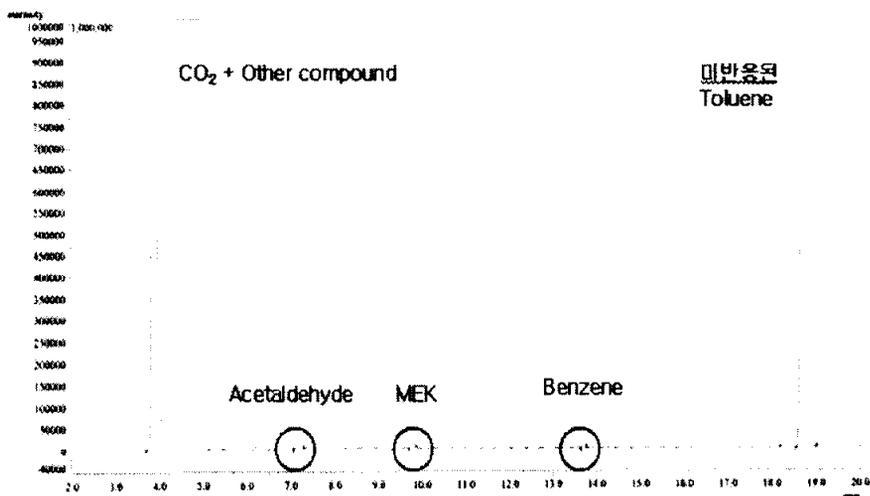


Fig. 47. GC/MS result for the photo-oxidation of toluene in the gas-phase.

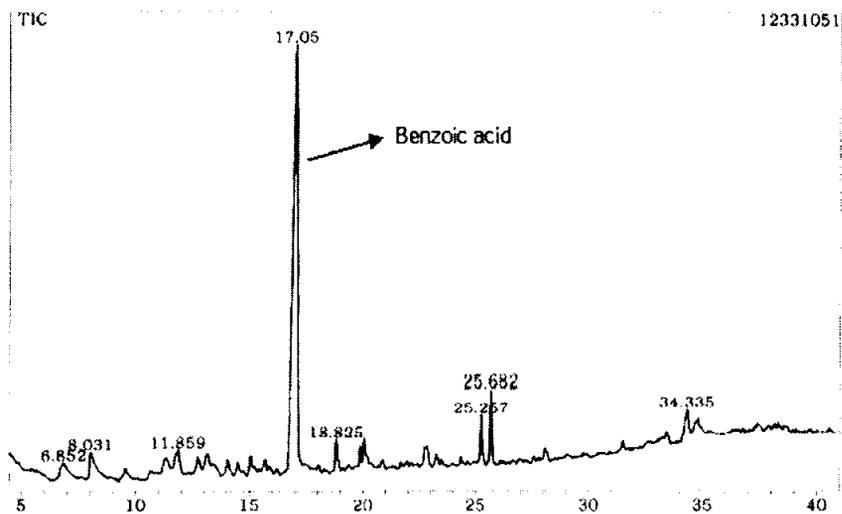


Fig. 48. GC/MS(scan mode, TIC) result for the photo-oxidation of toluene by the methanol extraction.

V. 결 론

본 연구에서는 경제적인 뿐만 아니라, 친환경적인 기술로서 평가받고 있는 광촉매 공정에 오존 첨가를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흡착력이 유사한 두 지지체의 광활성은 UV광이 투과되는 glass bead(7mm)가 그렇지 못하는 alumina bead(6.5mm)보다 각 농도에 있어서 약 8~10% 정도 활성이 높았다. 이는 반응기의 크기가 커질수록 더욱 효과가 크리라 생각된다.
2. TiO_2/UV process에서 광활성(반응 60분의 경우)은 3mm, 5mm, 7mm glass bead별로 톨루엔의 유입농도가 50ppm일 때 각각 94%, 94%, 85%, 100ppm일 때 92%, 90%, 79%, 150ppm일 때에는 86%, 81%, 71%로 나타났다. 각 bead별로 유입농도의 증가에 따른 톨루엔 전환율의 전반적인 감소를 확인할 수 있으며, 동일 농도에서 3mm와 5mm는 거의 유사한 활성을 보였지만, 7mm glass bead는 이들에 비해 크게 낮았다.
3. $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ process는 TiO_2/UV process의 문제점인 촉매의 변색에 의한 활성 저하를 막으므로, 반응 400분에도 톨루엔의 전환율은 90% 이상을 유지하였다.
4. 오존 첨가에 따라서는 톨루엔 100ppm / 오존 2.5ppm인 경우에 있어서 O_3/TiO_2 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ process별로 톨루엔의 전환율은 각각 50%, 80%, 97%였으며, 오존 전환율은 45%, 75%, 95%로 각각 나타나, 전반적으로 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ process가 우수하였다.

5. $O_3/TiO_2/UV$ process는 톨루엔의 유입농도와 유량의 증가(체류시간의 감소)에도 초기의 높은 활성을 장시간 유지하였으며, 반응에 첨가된 오존은 거의 대부분이 OH radical로 전환되어 모든 경우에 있어서 오존 전환율은 약 95% 이상을 나타내었다.
6. 활성이 저하된 촉매를 공기의 흐름과 UV광의 조사만으로 촉매를 재생시키는 경우 많은 시간이 걸림을 감안하여 질산과 오존을 이용하여 재생한 결과, 빠른 시간 안에 bead의 표면은 원래의 색인 흰색으로 되돌아오며, 이로 인해 활성은 fresh 촉매와 거의 흡사하였다.
7. 톨루엔의 광분해 반응에 있어서 중간생성물은 기상상태(gas phase)로는 검출이 되지 않았고, 대부분이 CO_2 와 미반응된 톨루엔이었으며 미량의 벤젠 등이 검출되었다. 변색된 bead를 메탄올에 추출한 결과, benzoic acid와 미량의 benzyl alcohol이 검출되었는데, 이는 분명한 광분해에 의한 톨루엔의 중간생성물로 이들이 촉매표면에 강력하게 흡착되어 촉매와 반응물질간의 접촉을 방해함으로써 광활성을 저하시키는 요인으로 작용한 것으로 보인다.
8. 오존 발생이 문제되는 플라즈마 공정 후단에 광촉매 공정을 병행한다면 생성된 오존을 재이용하면서 아울러 높은 VOCs의 처리효과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier, Amsterdam(1993)
2. Sakata, T. and Kawai, T., "Photosynthesis and Photocatalysis with semiconductor powders", Energy Resources through Photochemistry and Catalysis(1983)
3. Yoshio Higashiyama, "Analysis of the behavior of Ions Produced by Pulsed Corona Discharge", IEEE Transaction on Industry Applications, Vol. 33, No. 2, pp. 227~232(1997)
4. Bahman A. and Matthew N. G., "Transport and Deposition of Particles and Fibers in an Virtual Impactor," Aerosol Sci. Tech. 27, 499~506(1997).
5. Daniel M., Pierre P., and Marcel B., "A Versatile Flat-Deposit Impactor-Type Aerosol Collector, Part 1 : Design and Qualitative Study," Aerosol Sci. Tech. 31, 323~337(1999).
6. Daniel M., Pierre P., and Marcel B., "A Versatile Flat-Deposit Impactor-Type Aerosol Collector, Part 2 : Calibration and Quantitative Study," Aerosol Sci. Tech. 31, 38~349(1999).
7. Yoshikazu K., Benjamin J., Sakae S. and Kazuo T., "Improvement of multi-jet low pressure impactor for high collection efficiency of UF₅ in the molecular laser isotope separation of uranium," J. Nuclear Materials 224. 43~49(1995).
8. Jiro K., Masaaki T., Kenji K. and Shiro M., "Separation Efficiency of Particles in Low Pressure Virtual Impactor," J. Nuclear Sci. Tech., 28, 166~169(1991).
9. Tsai C. J. and Cheng Y. H., "Solid Particle Collection Characteristics on Impaction Surface of Different Designs," Aerosol Sci. Tech., 23, 96~106(1995).
10. Daniel J. R. and Anthony S. G., "Showerhead-enhanced inertial particle deposition in parallel plate reactors," Aerosol Sci. Tech., 28, 105~132(1998).
11. Huang C. H. and Tsai C. J., "Effect of gravity on particle collection efficiency of inertial impactors," J. Aerosol Sci., 32, 357~387(2001).
12. Novick V. J and Alvalez J. L., "Design of a Multistage Virtual Impactor," Aerosol Sci. Tech., 6, 63~70(1987).
13. Swanson P. D., Muzzio F. J., Annapragada A. and Adjei A., "Numerical analysis of motion and deposition of particles in cascade impactors," International Journal of Pharmaceutics, 142, 33~51(1996).

14. Parcker C. R., Aerosol science and technology, Mcgraw-Hill Inc., pp. 104~105(1993).
15. 환경부, 휘발성 유기화합물질 규제대상설정 및 관리방안에 관한 연구(1997)
16. 탁현기, VOCs의 문제점 및 처리기술, 첨단환경기술(1995)
17. 김성욱, "TiO₂ 광촉매를 이용한 VOC 제거와 광반응기 설계에 관한 연구", 경희대학교 석사학위논문(2002)
18. 서정민, "자외선 광산화 및 광촉매 산화공정을 이용한 휘발성 유기화합물(VOCs)의 분해특성에 관한 연구", 동아대학교 박사학위논문(2000)
19. A mizuno et al., "Ac Energized Ferroelectric pellet Bed Gas Cleaner", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 28, pp. 535~540(1992)
20. Harizanov, O. and A. Harizanova, "Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings", Solar Energy Material & Solar Cells, 63. pp. 185~195(2000)
21. Y .S. Shen and Y. Ku, "decomposition of gas-phase TCE by the UV/TiO₂ process in the presence of ozone", Chemosphere 46, pp. 101~107(2002)
22. Jen-shin Chang, Phil A, Lawless et al, "Corona Discharge processes IEEE Transaction on Plasma Science", Vol. 19, No. 6, pp. 1152~1166(1991)
23. Leslie E. Sparks, Andrew S. Viner et al, "Ozone Generation in dc-Energied Electrostatic Precipitations", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 28, No. 3, pp. 504~512(1992)
24. Toshikubo, Jen-Shin Chang et al, "The Effect of Corona Wire Heating on the Downstream Ozone Concentration Profiles in an Air Cleaning Wire-Duct Elcetrostatic Precipitation", IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 26, No. 3, pp. 542(1992)
25. 조정구, "Non-Thermal 플라즈마를 이용한 B.T.X.의 동시처리", 동아대학교 박사학위논문(1999)
26. Fox. M. A. and Dulay, M. T., "Heterogeneous Photocatalysis", Chem. Rev., 93, pp. 341~357(1993)
27. Kyoung Soo Jung and Ho-In Lee, "Photocatalysis and Its Application", Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 41, No. 12, pp. 682~710(1997)
28. 윤재경, "TiO₂ 광촉매를 이용한 VOCs의 기상분해에 관한 연구", 연세대학교 석사학위 논문(1998)

29. Luo. Y., Ollis. D. F., "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of TCE and Toluene Mixture in air : Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity", J. Catalysis, 163, pp. 1~11(1996)
30. Wang. K. H., Tsai, H. H., "The Kinetic of Photocatalytic Degradation of TCE in Gas Phase over TiO₂ Supported on Glass bead", J. Applied catalysis B, 17, pp. 313~320(1998)
31. d'Hennezel. O., Pichat. P., Ollis. D. F., "Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂ : by-products and mechanisms", J. Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 118, pp. 197~204(1998)
32. 여석준, 천대열, "성층화된 고정층에서 활성탄에 의한 톨루엔의 흡착특성", 부경대학교 석사학위논문(2001)
33. Vincenzo Augugliaro, Salvatore Coluccia, Vittorio Loddo, "Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst : mechanistic aspects and FT-IR investigation", Applied Catalysis B : Environmental 20, pp. 15~27(1999)
34. Wonyong Choi, "Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone", Applied Catalysis B : Environmental 31, pp. 209~220(2001)
35. 손현석, 양원호, 김현용, 이소진, 박종래, 조경덕, "세라믹과 유리에 코팅한 TiO₂ 광촉매를 이용한 가스상 벤젠의 제거", 한국대기환경학회지, Vol. 19, No. 1, pp. 57~66(2003)
36. 박종숙, 이진홍, 김진석, 오상협, 김동현, "TiO₂ 광촉매 반응기의 기체상 탄화수소의 분해효율", 한국대기환경학회지, Vol. 18. No. 3, pp. 223~230(2002)
37. Patrik Kopf, "TiO₂ photocatalytic of monochloroacetic acid and pyridine : influence of ozone", Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 136, pp. 163~168(2000)
38. Y .S. Shen and Y. Ku, "decomposition of gas-phase Chloroethenes by UV/O₃ process", Wat. Res. Vol. 32, No. 9, pp. 2669~2679(1998)
39. Zhang Pengyi, "A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV", Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 6219, pp. 1~6(2003)
40. 정기원, 이승범, 홍인권, "UV/TiO₂ 광촉매 공정을 이용한 BTX의 분해 특성", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 6, pp. 524~530(2002)

41. 안호근, 김병훈, 라덕관, “질산 및 공기처리에 의한 자동차 폐촉매의 활성재생에 관한 연구”, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, Vol. 17, No. 7, pp. 816~823(2000)
42. Rafael Mendez-Roman, Nelson Cardona-Martinez, “Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene”, Catalysis Today 40, pp. 353~365(1998)
43. Lixin Cao, “Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts : Studies of Deactivation and Regeneration” J. Catalysts 196, pp. 253~261(2000)

감사의 글

길다면 길게 느껴질 수도 있고, 짧다면 짧게 느껴질 수도 있는 6년간의 대학생활. 저에게 있어 이런 큰 결실을 맺기까지 주변에서 도움을 주신 분들의 고마움에 제대로 인사도 드리지 못했음을 이제야 뒤돌아보고 인사를 드리고자 합니다.

여러모로 부족한 저를 실험실에 들어올 수 있도록 해주시고, 넓은 아량으로 감싸주시고 끊임없는 염려와 사랑으로 본 논문이 완성되기까지 지도해 주신 여석준 교수님의 은혜에 진심으로 감사드립니다. 또한, 학부과정에서부터 많은 가르침을 주시고 본 논문을 심사하여 주신 박청길 교수님, 이제근 교수님께도 진심 어린 감사의 마음을 전합니다. 평소 깊은 관심을 가지고 많은 조언과 격려를 해주신 이병헌 교수님, 이석모 교수님, 강임석 교수님, 김일규 교수님께도 감사사를 드립니다.

항상 옆에서 논문이 완성되기까지 같이 고민하며, 끊임없는 조언과 격려를 해주시며 재미없는 농담에도 해맑은 웃음으로 저에게 자신감을 주신 조용수 박사님께 정말 감사하다는 마음을 이 글로 대신하고자 합니다. 고맙습니다.

실험실일원이란 인연을 통해 놀기를 좋아하는 저에게 바른 방향으로의 길을 제시해 주신 하병길, 조익선, 김정일, 황태근, 최용석, 성정숙, 이원희, 배수희, 심수경 선배님께 감사드립니다. 아무도 관심 없는 저에게 학부 1학년때 실험실에 들어오라며 친동생처럼 대해 주신 백종훈 선배님, 비록 늦게 들어왔지만 그 때의 고마움을 평생 잊지 않겠습니다. 멋있는 실험실 생활을 할 수 있도록 공부외적으로도 도움을 주신 천대열, 이준 선배님, 바른 생활의 모범을 보여주신 김경동 선배님, 융통성 있는 대학원생활을 할 수 있도록 도와주신 이현중 선배님께도 진심으로 감사사를 드립니다. 생활은 같이 못했지만 친형제처럼 대해준 양성은, 김윤주 후배님께도 감사드립니다. 제가 철없던 학부 4학년때 매일 일찍와서 힘들단 말 한마디 없이 열심히 생활하며 후배지만 존경하고픈 은영, 유령인간 윤태, 활기찬 성격을 가지도록 도와주고 싶었지만 침묵과 고독을 더 좋아하는 봉근, 언제나 든든하고 부지런한 승우, 덜렁되지만 무게가 있는 명국, 너무 착하고 어려서 이 세상을 잘 살수 있을지 걱정되는 용숙, 군대에서 충성을 다하고 있을 재철, 주현, 시끄럽지만 밋지 않는 영지, 그리고 선후배란 인연으로 스쳐지나갔던 모든 선후배님들에게 고마움을 전합니다.

또한, 실험실은 다르지만 많은 조언과 격려를 해주신 분들이 계십니다. 실험결과가 좋지 않아서 힘들 때마다 희망과 용기를 주신 김경희, 김언한, 서용수 선배님, 반응기 제작 등을 비롯하여 전반적인 실험을 할 수 있도록 도와주신 이상근, 홍성호, 이철우 선배님, 언제나 따뜻한 마음으로 힘이 되어 주신 이경란, 김미란, 황은주, 강성제, 김진만, 장주형 선배님, 군대가기전부터 동고동락하며 많은 조언을 해주신 이재성 선배님, 대학원시절에 처음 만났지만 옆집 아저씨처럼 편안한 인생 선배 이충식님, 실험하고 연애한다고 정신없이 보낸 민수, 대학원졸업동기 경제, 수정, 윤미에게도 감사의 마음을 전합니다. 연소공학 및 대기오염제어실험실(친하고 싶었지만 언어의 벽을 높지 못한 밀레, 언제나 열심히 생활하는 정국, 손톱과 가명이 이쁜 수키, 착하고 마음이 이쁜 수현, 동생 같은 동수, 민경, 연실)과 다른 모든 실험실 선·후배님들께도 감사를 드립니다.

학업의 길이 아닌 인생의 길에서 도움을 주신 지중삼, 안정식, 하상원, 김승완, 정진영, 권영찬, 김원영 선배님, 좌절하고 포기하고 싶었을 때 옆에서 소주잔을 들어준 경목, 규동, 동인, 힘들고 어려울 때마다 도움을 준 친구들 동조, 진혁, 현진, 경주, 성원, 순용, 영주, 성일, 형수, 진구, 민규, 우준, 순철, 상모, 지나, 운영, 윤희, 향화, 현영 등의 친구들과 친구같은 후배들 철승, 창경, 효정, 주희, 혜진, 은진, 경미, 야구대회 우승 멤버 정인선배, 동훈선배, 봉수선배, 명환, 용수, 경래, 승래, 친여동생 같은 현성, 윤복, 지혜에게도 고마움을 전합니다.

오늘이 있기까지 만학의 자식을 위해 사랑과 희생으로 긴 세월동안 지켜주신 부모님의 커다란 은혜에 머리숙여 감사드리며, 앞으로의 인생길에서 지금까지의 은혜와 사랑을 보답하고자 열심히 생활하겠습니다. 저에게 학문을 길을 갈 수 있도록 멀리서 돌봐주신 이모, 이모부, 그리고 친척 분들께도 진심으로 감사드립니다.

아직 제가 가야 할 길이 멀고도 험난할 것이지만 이 결실을 통해 도전하는 모험정신을 가지고 모든 일에 최선을 다하며, 한번 시작한 일에는 반드시 결실을 맺기 위해 지속적인 사고와 반성을 바탕으로 책임감 있는 사람이 되어 살아가도록 하겠습니다.

끝으로, 저의 작은 결실을 사랑하고 존경하는 부모님께 바칩니다.