

상업용 오존축매와 광축매를 이용한 오존제거특성

변정훈^{*} · 박재홍^{*} · 황정호[†]

Characteristics of Residual Ozone Decomposition with Commercial Ozone Decomposition Catalyst (ODC) and Photo catalyst

Jeong-Hoon Byeon, Jae-Hong Park, Jung-Ho Hwang

Key Words : Ozone Decomposition Catalyst (ODC), Photo catalyst, Ozone Decomposition (오존제거)

Abstract

Decomposition of ozone at room temperature was investigated comparatively with commercial monolithic ozone decomposition catalyst (ODC, MnO₂) and monolithic photo catalyst (TiO₂). The effects of residence time, UV (ultraviolet) light dependence and ozone concentration on the conversion was presented. UV ray was irradiated using BLB (black light blue) lamp (315~400 nm), supplied with a constant intensity in the reactor. The concentration of ozone in the square-shape reactor can be controlled by combining the DBD (dielectric barrier discharge) reactor with an AC high voltage supply system. The catalytic performance, in presence of UV irradiation did not show significant changes for MnO₂ catalyst. TiO₂ catalyst was the different case, which showed higher decomposition activity in presence of UV irradiation. Deactivation of catalyst detected by real – time ozone monitor for 120 hours with a constant inlet ozone concentration.

1. 서 론

오존 (ozone)은 기존의 정수 및 하수처리⁽¹⁾, 염색공정 내 탈색반응⁽²⁾뿐만 아니라 최근에 와서는 대기 및 실내공기 중의 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, VOCs), 냄새 (odor) 등⁽³⁻⁴⁾의 기상 유해물질의 분해에도 적용되는 물질이다. 그러나 정수 및 하수처리와 탈색공정 후 또는 저온 플라즈마 (nonthermal plasma)를 이용해 기상 유해물질을 처리할 경우 잔류하는 오존이 약 0.1 ppm 이상의 농도에서는 인체에 두통 (headache), 목건조 (throat dryness)와 점막손상 (mucous membrane damage), 폐암 (lung cancer) 등의 악영향을 준다고 알려져 있다.⁽⁵⁾ 실제로 미국의 식품의약청 (U.S. food and drug administration)에서는 어떠한 장

치에 대해서도 오존 발생량을 0.05 ppm 이하로 제한하고 있다.⁽⁶⁻⁸⁾

주변의 공기 중 오존배출원은 전기집진기⁽⁶⁻⁹⁾, 레이저프린터⁽¹⁰⁾, 오존살균기/탈취기 등⁽¹⁰⁾의 전기적 방전 프로세스 (electrical discharge process)로 일상생활에서 접할 수 있는 것들이 대부분이다. 전기적 방전에 의한 오존 발생은 크게 2 단계로 이루어지며 메커니즘은 아래와 같다.⁽¹¹⁻¹²⁾



(1)식은 산소분자 (O₂)가 전자와의 충돌에 의해 활성산소 (O)로 해리되는 과정을 의미하고 (2)식은 산소분자의 해리로 생성된 활성산소가 산소분자와 제 3 물질인 M과 반응하여 오존 (O₃)이 생성되는 과정을 의미한다. 여기에서 M은 오존생성에 관여하는 물질로 방전 전극의 표면물질 등을 포함한다.⁽⁶⁻⁹⁾

일반적으로 기상 잔류오존 (residual ozone)을 제거에 적용되는 방법들을 Table 1에 나타내었다.⁽¹⁾

* 연세대학교 기계공학과

† 책임저자, 회원, 연세대학교 기계공학과

E-mail : hwangjh@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-2821 FAX : (02)312-2159

Table 1 Methods for treatment of residual ozone

Phase	Method
Gaseous Ozone	Adsorption with AC
	Catalytic Decomposition
	Thermal Decomposition
	Bath Washing
	Soil Decomposition

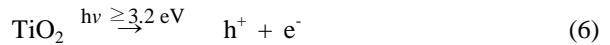
열로 오존을 분해할 경우 오존의 열에 대한 안정성이 523 K에 달하므로⁽¹³⁾ 많은 에너지의 소모를 불러오며, 활성탄 등의 흡착(adsorption)의 경우 재생과 빈번한 교체에 대한 문제가 있으며,⁽⁵⁾ Bath Washing 과⁽¹⁴⁾ 토양분해의⁽¹⁵⁾ 경우 낮은 제거효율에 따른 처리의 안정성 미확보에 대한 문제가 있다. 촉매를 이용한 오존제거 방법의 경우 반응의 특성상 오존만을 선택적으로 제거하고 성분자체가 생성물로 포함되지 않기 때문에 반응속도 및 효율이 높게 유지될 경우 영구적인 제거기술이 될 수 있다. 오존을 제거하는 촉매기술에 일반적으로 적용되는 촉매 중 MnO₂는^(5, 16) p형 반도체 산화물로서 Dhandapani 등의⁽¹⁰⁾ 논문에서 오존제거 성능이 다른 촉매들에 비해 가장 우수함을 실험적으로 보여주었다. MnO₂를 포함하는 오존분해촉매에서의 오존분해 메커니즘은 아래와 같다.⁽¹⁰⁾



(3)식은 오존이 촉매의 활성부와 반응하여 활성산소분자(O₂^{*})와 활성산소(O^{*})로 해리되는 과정을 의미하고 (4)식은 (3)식에서 생성된 활성산소분자가 촉매의 활성부(active site)와 반응하여 두 개의 활성산소로 해리되는 과정을 의미하며 (5)식은 (4)식의 두 개의 활성산소가 활성부에서 분리되어 하나의 산소분자로 되는 과정을 의미한다.

최근에 와서는 오존을 제거하는 촉매기술로서 광촉매(photocatalyst)에 대한 연구도 진행되고 있다. 광촉매 기술은 오존분해촉매(ozone decomposition catalyst, ODC)와 마찬가지로 촉매에 의한 오존제거 기술이지만, 촉매에 자외선(ultraviolet ray)을 조사하였을 때 촉매의 활성부가 활성화되어 화학반응이 이루어진다. 이러한 광촉매 기술은 주로 환경분야에 관련하여 수질오염물질 파괴, 악취 및 유해가스 제거와 박테리아와 바이러스와 같은 바이오에어로졸(bioaerosol)의 제거에도 적용되고 있다.⁽¹⁷⁾ 광촉매 중 TiO₂는 자외선과 결합되어 현재 일반적으로 사용된다.⁽¹⁷⁾ 오

존분해의 경우 Mills 등에⁽⁵⁾ 의해 고농도(100-1400 ppm) 조건에 대해 시도되었다. TiO₂는 n형 반도체 산화물 촉매로서 자외선과 같은 ultrabandgap 조사에 의해 전자(electron)와 정공(hole)이 생성되며 촉매에 반응성 물질이 존재할 때 이와 반응하게 된다. 오존과의 반응 메커니즘은 아래와 같다.⁽⁵⁾



(6)식은 TiO₂ 촉매가 자외선에 의해 TiO₂가 전자와 정공으로 해리되는 과정이고, (7)식은 (6)식에서 생성된 전자가 오존과 반응하여 오존 음이온을 생성하는 과정이며, (8)식은 (6)식에서 생성된 정공이 표면 히드록실기(hydroxyl group)와 반응하여 히드록실 라디칼(radical)이 생성되는 과정이다. (9)식은 (7)식에서 생성된 오존 음이온이 오존과 반응하여 O₄ 음이온과 산소분자가 생성되는 과정이고, (10)식은 (8)식에서 생성된 히드록실 라디칼이 오존과 반응하여 O₄ 음이온과 수소이온이 생성되는 과정이다. (11)식은 (9)과 (10)식에서 생성된 O₄ 음이온이 오존과 반응하여 두 개의 산소분자와 오존 음이온을 형성하는 과정이고, (12)식은 (9)과 (10)식에서 생성된 수소이온, O₄ 음이온과 (11)반응의 오존이온이 반응하여 3개의 산소분자와 표면 히드로실기로 전환되는 오존 분해 종결과정을 의미한다. 전체 총괄 메커니즘은 아래와 같이 정리할 수 있다.



본 연구에서는 상업적으로 제작-판매되는 모노리스형(monolithic shape) 오존분해촉매(MnO₂)와 광촉매(TiO₂)에 있어서 오존제거의 초기성능과 장시간 가동에 대한 성능변화에 대한 특성을 실험적으로 확인하였다.

2. 실험

본 연구에서는 오존제거에 있어서 일반적인 오존분해 촉매에 대해서는 이산화망간(MnO₂)이 모노리스형 알루미나(alumina) 담체(supporter/bed)

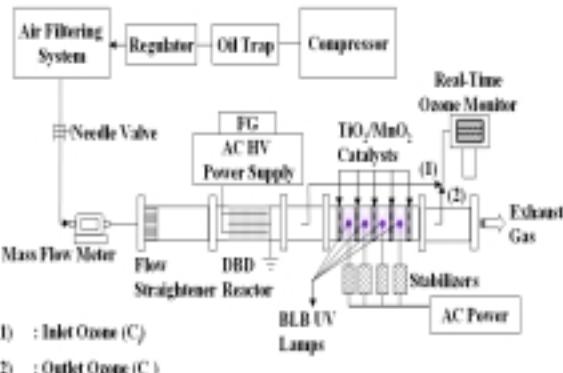
Table 2 Basic Information of Catalysts

	Size of Catalyst Bed (L*W*D, cm ³)	Mesh Size (#/in)	Bed Material	Preparation Method	Additives (absorber)
MnO ₂	5*5*4.5	14	Alumina	Impregnation	-
TiO ₂	5*5*4.5	10	Inorganic Paper	Impregnation-Coating	Activated Carbon, Zeolite

에 담지 (impregnated)된 경우에 한하였고, 광촉매에 대해서는 이산화티타늄 (TiO₂)이 활성탄 및 제올라이트의 첨가제와 함께 모노리스형 무기종이 (inorganic paper) 담체에 담지 후 추가 코팅이 이루어진 경우에 한하였다. 촉매의 전체량이 1이라고 할 때, 오존분해촉매의 경우는 1 이 모두 MnO₂이며, 광촉매의 경우 TiO₂, 활성탄, 제올라이트의 비율이 0.2, 0.5, 0.3 이었다. 이러한 실험조건은 상업적으로 제작-판매되는 오존분해촉매와 광촉매에 대한 일반적인 특성을 포함하는 제품 중 하나만을 고려하였기 때문이다. 이와 같이 고려된 촉매의 적합한 제조방법으로 제작한 촉매에 대한 기초정보는 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1과 같이 실험장치를 구성하였다. 압축기 (compressor)에서 나온 공기는 오일트랩 (oil trap)과 유량조절기 (regulator)를 통과하고 난 후 확산건조기 (diffusion dryer)와 HEPA (high efficiency particulate filter)로 구성된 공기정화 시스템 (air filtering system)을 통과한다. 공기정화 시스템을 통과한 청정공기는 밸브와 MFM (mass flow meter, model 4043, TSI)에 의해 유량이 5에서 180 lpm의 범위로 조절된다. 조절된 유량은 단면이 5*5 cm²인 정방형 덕트로 유입되어 Flow Straightener를 통과하고 DBD 반응기에서 공기 중 산소의 일부가 오존으로 전환된다. 오존발생량 (ppm)은 함수 발생기 (function generator)와 연결된 AC (alternating current) 고전압 발생기 (high voltage generator)에서 유전체 배리어 방전기 전극으로 공기체류시간에 따라 적합한 오존농도를 인가전압, 주파수 및 파형 등을 변화시켜 조절하였다. 발생된 오존은 촉매반응 덕트로 유입되어 분해되며, DBD와 촉매덕트를 통과한 오존의 농도는 직경이 3/8"인 샘플링 프로브 (sampling probe)를 통해 0.3 L/min의 유량으로 측정되었다. 분해효율은 실시간 오존모니터 (Real-Time Ozone Monitor, Porta Sens II, Ati)의 측정값을 아래의 식으로 구하였다.

(14)식에서 C_i 와 C_o 는 각각 촉매덕트 내 오존의 유입농도와 촉매덕트를 통과한 오존농도를 의

**Fig. 1 Experimental Set-up**

미한다. 오존측정기는 희석을 통해 보정하여 사용하였는데, 희석되지 않은 오존농도를 절대값으로 두고 이 오존을 2-30 배로 청정공기로 희석하여 각 희석비에 해당하는 기록하였다. 기록한 데이터

$$\eta_{O_3\text{Conversion}} (\%) = (1 - \frac{C_o}{C_i}) \times 100 \quad (14)$$

로부터 보정식을 얻은 후에 실제 실험에서 측정되는 값에 그식을 적용하여 측정값을 정리하였다. 측정범위가 0.00 - 5.00 ppm 일 때와, 5.0-50 ppm 일 때의 R² (regression coefficient)는 각각 0.99와 1이었다.

촉매덕트의 단면은 폭과 높이가 모두 50 mm이고, 덕트 내의 형상은 Fig. 1에 나타낸 직경과 길이가 각각 15.5 mm와 134.5 mm인 UV 램프 (BLB, 315-400 nm, 4W, F4T5BLB, Sankyo)를 덕트를 관통하여 4 단으로 배열되고 UV 램프 좌우에 촉매가 배열되어 있다. UV 램프의 전원공급은 220V AC 전압으로서 안정기를 통해 일정하도록 하였다. 촉매는 Table 2에 나타낸 모노리스형 MnO₂ 와 TiO₂ 촉매가 깊이 (depth, D)가 1/5 배 된 0.9 cm로 5 개로 나뉘어 UV 램프와의 거리를 2.2 cm로 유지하였다. 촉매와 UV 램프와의 거리는 Fluent 6.1을 이용하여 실험에 적용되는 체류시간 중 가장 짧은 0.0375 sec (유량 = 180 lpm)의 경우에 대해 유동장을 해석하여 결정하였다.

오존의 분해효율은 MnO₂ 와 TiO₂에 대해 촉매를 통과하는 오존의 체류시간 범위를 최소 0.0375 sec에서 최대 1.35 sec로 (유량으로는 180 lpm에서 5 lpm) 설정하여 UV의 인가여부와 유입오존농도를 변수로 하여 측정하였다. 실험 변수별 오존측정시간은 10 분이며, 공기의 상대습도는 30 %로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 UV에 의한 오존분해특성

본 연구에서는 상업용 오존분해촉매와 광촉매의 오존분해특성을 평가하는데 있어서 주요변수를 고정된 UV 조사 조건에서 촉매의 오존 체류시간을 변화시켜가며 UV 램프를 on, off 했을 때, 오존농도를 5 와 30 ppm 으로 조절하는 것으로 하였다. 체류시간이 최소 0.0375 sec 에서 최대 1.35 sec 인 조건에서 오존농도가 5 와 30 ppm 일 때 각각 오존분해효율은 약 1 에서 15 % 와 약 0.4 에서 11 % 로 측정되었다. 체류시간 증가에 따라 오존분해효율은 선형적으로 증가하는 경향을 보였고, 오존농도가 낮은 조건에서의 성능이 체류시간이 최소와 최대인 경우 각각 약 0.6 과 4 % 정도 높음을 확인하였다.

3.2 촉매별 초기 오존분해특성

Fig. 3 과 Fig. 4 에는 오존 농도를 각각 5 와 30ppm 으로 조절하였을 때, UV 램프 전원인가여부에 따른 촉매별 오존분해효율을 나타내었다. Fig. 3 의 결과에서는 광촉매의 경우 오존분해촉매에 비해 UV 조사에 의한 오존분해효율의 개선이 체류시간 감소에 따라 최대 약 10 %정도 개선됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4 의 결과는 Fig. 3 의 결과와 유사한 경향을 보였다. 체류시간이 0.225 sec 보다 긴 경우에 있어서 Fig. 3 의 경우보다 촉매간 성능차이가 약

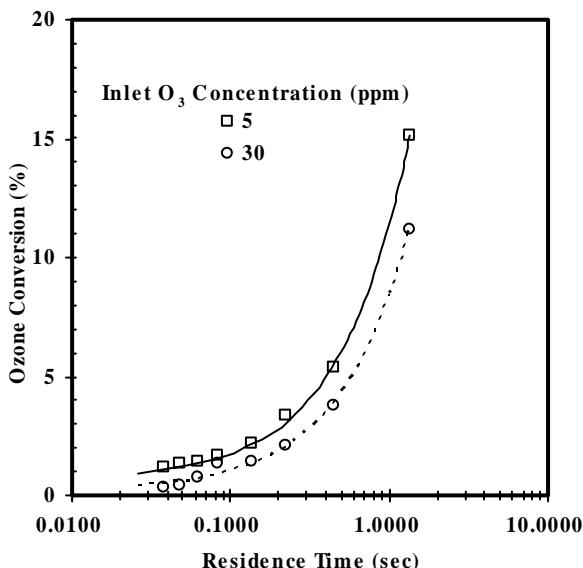


Fig. 2 Ozone Conversion with UV irradiation
(At 293 K, BLB lamp)

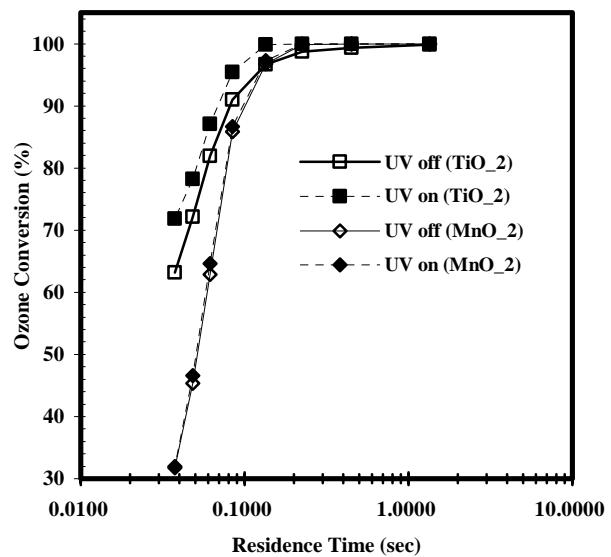


Fig. 3 Initial Ozone Conversion (at 5 ppm)

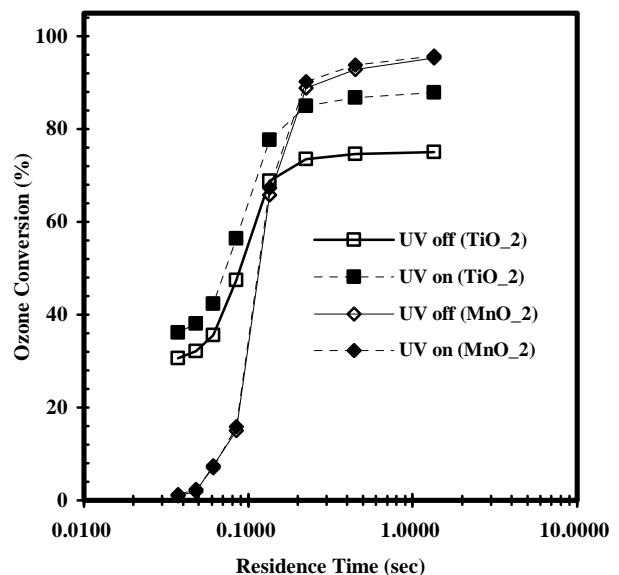


Fig. 4 Initial Ozone Conversion (At 30 ppm)

8 %정도 증가하였다. 오존분해촉매의 경우 Fig. 3 의 결과와 마찬가지로 UV 조사에 오존분해효율의 개선이 거의 이루어지지 않았다. 광촉매의 경우 체류시간이 0.135 sec 를 기준으로 체류시간이 긴 경우는 UV 램프의 전원인가여부에 따른 효율개선이 Fig. 3 에 비해 약 15 % 정도 증가하였고, 반면에 체류시간이 짧은 경우는 Fig. 3 의 결과와 거의 동일하였다. 체류시간의 감소에 따른 촉매별 성능차이는 Fig. 3 의 경우, 체류시간이 0.135

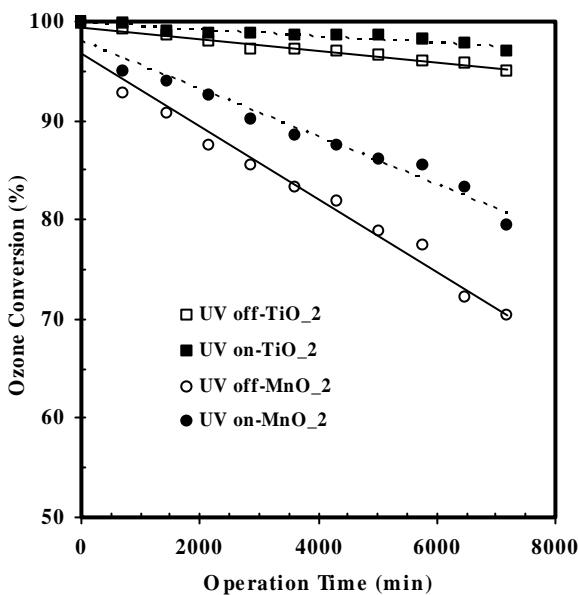


Fig. 5 Long-term Ozone Conversion (At 5 ppm)
(RT = 0.225sec, 120 hours operation)

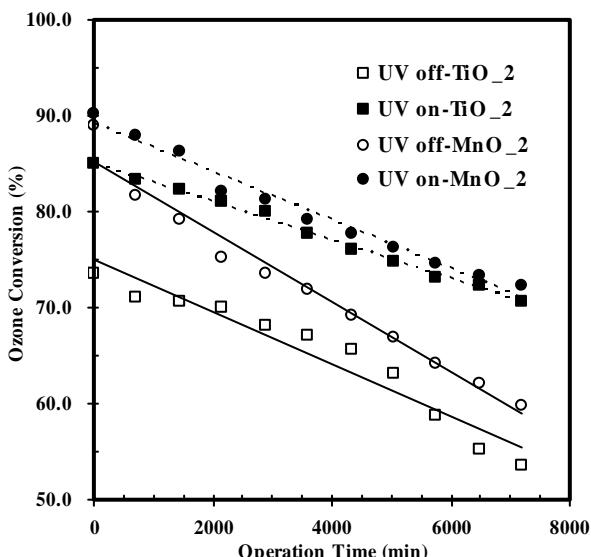


Fig. 6 Long-term Ozone Conversion (At 30 ppm)
(RT = 0.225 sec, 120 hours Operation)

sec 보다 짧은 경우 UV 전원인가여부에 무관하게 오존분해촉매가 광촉매에 비해 효율이 낮아졌다. Fig. 4의 경우, Fig. 3과 같이 촉매별 최대효율 차이는 약 30 % 정도로 거의 동일하나, 체류시간이 0.225 sec 보다 짧은 경우부터 오존분해촉매가 광촉매의 효율보다 낮아졌다.

3.3 촉매별 장시간 오존분해특성

Fig. 5와 Fig. 6에는 각각 오존농도가 5와 30 ppm인 경우, 체류시간이 0.225 sec의 UV 램프 전

원인가여부에 따른 촉매별 장시간 (120 시간) 오존분해효율 특성을 나타내었다. UV를 조사하지 않은 경우, TiO₂ 촉매의 분해효율 저하 직선의 기

울기는 -0.0006이고, MnO₂ 촉매의 경우 -0.0037로 약 6배정도 MnO₂ 촉매가 높았다. 또한 UV를 조사한 경우, TiO₂ 촉매의 분해효율 저하 직선의 기울기는 -0.0003이고, MnO₂ 촉매의 경우 -0.0024로 약 8배정도 MnO₂ 촉매가 높았다. Fig. 6의 결과에서 UV를 조사하지 않은 경우, TiO₂ 촉매의 분해효율 저하 직선의 기울기는 -0.0027이고, MnO₂ 촉매의 경우 -0.0037로 약 1.4배정도 MnO₂ 촉매가 높았다. 또한 UV를 조사한 경우, TiO₂ 촉매의 분해효율 저하 직선의 기울기는 -0.0020이고, MnO₂ 촉매의 경우 -0.0025로 약 1.3배정도 MnO₂ 촉매가 높았다.

4. 결 론

본 연구에서는 상업용 오존분해촉매 (MnO₂)와 흡착질의 첨가제가 포함된 광촉매 (TiO₂)를 이용하여 잔류오존의 초기 및 장시간 (120 시간) 분해특성을 실험을 통해 측정하고 고찰하였다.

(1) UV 조사에 의한 오존분해효율은 체류시간이 최소 0.0375 sec에서 최대 1.35 sec인 조건에서 오존농도가 5와 30 ppm일 때 각각 약 1에서 15 %와 약 0.4에서 11 %로 측정되었다.

(2) 5 ppm 오존농도에서 첨가제를 포함한 광촉매의 경우 UV 램프의 전원인가에 대해 오존분해효율이 최대 10 %정도 개선되었다. 오존분해촉매의 경우 오존농도가 5와 30 ppm인 조건 모두 UV

램프 전원인가여부에 따른 효율의 변화가 거의 없었다.

(3) 오존농도가 5 ppm이고 체류시간이 0.225 sec인 경우, UV를 조사하지 않았을 때 TiO₂ 촉매의 분해효율 저하 직선의 기울기는 -0.0006이고, MnO₂ 촉매의 경우 -0.0037로 약 6배정도 MnO₂ 촉매가 높았다. 또한 UV를 조사한 경우, TiO₂ 촉매의 분해효율 저하 직선의 기울기는 -0.0003이고, MnO₂ 촉매의 경우 -0.0024로 약 8배정도 MnO₂ 촉매가 높았다. 오존농도가 30 ppm이고 체류시간이 0.225 sec인 경우, UV를 조사하지 않았을 때 TiO₂ 촉매의 분해효율 저하 직선

의 기울기는 -0.0027 이고, MnO_2 촉매의 경우 -0.0037로 약 1.4 배정도 MnO_2 촉매가 높았다. 또한 UV를 조사한 경우, TiO_2 촉매의 분해효율 저하 직선의 기울기는 -0.0020이고, MnO_2 촉매의 경우 -0.0025로 약 1.3 배정도 MnO_2 촉매가 높았다.

후기

이 논문은 환경부에서 지원하는 차세대핵심환경기술 과제(과제번호: 2003-2-0633)와 산업자원부에서 지원하는 공통핵심기술개발 과제(과제번호: 2003-2-0881)에 의하여 지원되어 이에 감사 드린다.

참고문헌

- (1) Lin, J., Kawai, A. and Nakajima, T., 2002, "Effective Catalysts for Decomposition of Aqueous Ozone," *Applied Catalyst B: Environmental*, Vol. 39, Issue 2, pp. 1~2.
- (2) Hsu, Y. C., Yang, H. C. and Chen, J. H., 2001, "Decolorization of Dyes Using Ozone in a Gas-Induced Reactor," *AIChE Journal*, Vol. 47, Issue 1, pp. 169~176.
- (3) Pengyi, Z., Fuyan, L., Gang, Y., Qing, C. and Wanpeng, Z., 2003, "A Comparative Study on Decomposition of Gaseous Toluene by O_3/UV , TiO_2/UV and $O_3/TiO_2/UV$," *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 156, pp. 189~194.
- (4) Sekiguchi, K., Sanada, A. and Sakamoto, K., 2003, "Degradation of Toluene with an Ozone-Decomposition Catalyst in the Presence of Ozone, and the Combined Effect TiO_2 Addition," *Catalysis Communications*, Vol. 4, pp. 247~252.
- (5) Mills, A., Lee, S. K. and Lepre, A., 2003, "Photodecomposition of Ozone Sensitised by a Film of Titanium Dioxide on Glass," *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 155, pp. 199~205.
- (6) Dorsey, J. A. and Davidson, J. H., 1994, "Ozone Production in Electrostatic Air Cleaners with Contaminated Electrodes," *IEEE Trans. on Industry Applications*, Vol. 30, No. 2, pp. 370~376.
- (7) Liu, L., Guo, J., Li, J. and Sheng, L., 2000, "The Effect of Wire Heating and Configuration on Ozone Emission in a Negative Ion Generator," *J. of Electrostatics*, Vol. 48, pp. 81~91.
- (8) Tanasomwang, T. and Lai, F. C., 1997, "Long-Term Ozone Generation from Electrostatic Air Cleaners," *IEEE Trans. on Industry Applications Annual Meeting*, pp. 2037~2044.
- (9) Niu, J. L., Tung, T. C. W. and Burnett, J., 2001, "Quantification of Dust Removal and Ozone Emission of Ionizer Air-Cleaners by Chamber Testing," *J. of Electrostatics*, Vol. 51-52, pp. 20~24.
- (10) Dhandapani, B., and Oyama, S. T., 1997, "Gas Phase Ozone Decomposition Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 11, pp. 129~166.
- (11) Ohkubo, T., Hamasaki, S., Nomoto, Y., Chang, J. and Adachi, T., 1990, "The Effect of Corona Wire Heating on the Downstream Ozone Concentration Profiles in an Air-Cleaning Wire-Duct Electrostatic Precipitator," *IEEE Trans. on Industry Applications*, Vol. 26, No. 3, pp. 542~549.
- (12) Viner, A. S., Lawless, P. A., Ensor, D. S. and Sparks, L. E., 1992, "Ozone Generation in DC-Energized Electrostatic Precipitators," *IEEE Trans. on Industry Applications*, Vol. 28, No. 3, pp. 504~512.
- (13) Rice, R. G. and Netzer, A., 1982, "Handbook of Ozone Technology and Applications," *Ann Arbor Science*, Vol. 1.
- (14) Park, H. S., Hwang, T. M., Kang, J. W., Choi, H. and Oh, H. J., 2001, "Characterization of Raw Water for the Ozone Application Measuring Ozone Consumption Rate," *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 11, pp. 2607~2614.
- (15) Lim, H. N., Choi, H., Hwang, T. M. and Kang, J. W., 2002, "Characterization of Ozone Decomposition in a Soil Slurry: Kinetics and Mechanism," *Wat. Res.*, Vol. 36, pp. 219~229.
- (16) Villaseñor, J., Reyes, P. and Pecchi, G., 2002, "Catalytic and Photocatalytic Ozonation of Phenol on MnO_2 Supported Catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 76, pp. 121~131.
- (17) Ollis, D. F., 2000, "Photocatalytic Purification and Remediation of Contaminated Air and Water," *Surface Chemistry and Catalysis*, Vol. 3, pp. 405~411.