

휘발성유기화합물의 광분해 제거 특성에 관한 연구

서 정 민 · 정 창 훈*
밀양대학교 환경공학과 · 동아대학교 환경공학과
(2001년 11월 15일 접수; 2002년 7월 6일 채택)

The Study of VOCs Decomposition Characteristics Using UV Photolysis Process

Jeong-Min Suh and Chang-Hoon Jeong*

Dept. of Environmental Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

*Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Manuscript received 15 November, 2001; accepted 6 July, 2002)

UV photolysis process is little known in parts of air pollution treatment, so there are not many applications in field. Therefore we have to do more experiment and study application possibility for treatment of VOCs(Volatile organic compounds). To solve these problems, we have been studying for simultaneous application of this technology.

It has shown that concentration of TCE and B.T.X., diameter of reactor and wavelength of lamp have effected on decomposition efficiency. Analysis of TCE and B.T.X. concentration was carried out by GC-FID.

A cylindrical reactor consisting of a quartz tube and a centrally located lamp(ϕ 25mm) was used. The length and diameter of reactor were 1800mm, 75mm. It has shown that the generated ozone concentration goes up 250ppm when using 64watt ozone lamp. When using Photolysis process only, the rates of fractional conversion of each material are TCE 79%, Benzene 65%, Toluene 68%, Xylene 76%. This phenomenon can be rationalized in terms of the different bond energy that indicates how easily VOCs species can be decomposed.

Key words : UV, Photolysis, VOCs(Volatile organic compounds), TCE, B.T.X.

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)은 각종 산업체에서 많이 사용되고 있는 용매와 화학 및 제약공장, 플라스틱의 건조공정에서 배출되는 유기가스 등에서 매우 다양하게 배출되며, 저비점 액체연료, 파라핀, 올레핀, 방향족 화합물등 우리 생활주변에서 흔하게 사용되는 탄화수소류들이 거의 VOCs이다.¹⁾ VOCs는 독성화학 물질, 광화학 산화물의 전구물질, 성층권의 오존층 파괴물질이기도 하며 또한 지구온난화에도 영향을 미치는 물질이기도 하다.^{2,3)} 국내에서는 VOCs 관리의 중요성을 인식하여 1999년 3월부터 대기환경규제 지역 내

VOCs 규제를 위해 대상시설규모 및 방지시설 설치에 대한 기준을 마련하여 고시하였다. 2004년부터 규제대상시설을 추가 규제함으로 휘발성 유기화합물에 대한 규제는 더욱 강화될 전망이다.^{4,5)} 위에서 언급한 바와 같은 배출특성을 지닌 VOCs를 제어하기 위하여 폭넓은 제어기술의 연구 및 개발이 진행되고 있다. 현재 상용화가 이루어지고 있는 VOCs제어기술로는 연소공정(Combustion Processes), 촉매산화(Catalytic Oxidation), 탄소흡착(Carbon Adsorption), 바이오필터(Biofilter), 응축(Condensation), 막기술(Membrane Technology), 흡수(Absorption), 플라즈마공정(Plasma Processes)등이 있다.^{6,7)} 많이 이용되고 있는 직접연소공정은 일반적으로 유지비나 연료에 대한 추가적인 소모는 없지만 투자비용이 많이 요구되며 제조공정 이후에서의 화재위험 부담 및 NO, CO, CO₂를 함유한 2차 오염물질 생성 등 여러 가지 단점을 가지고 있으며, 촉매연소방법은 S, Cl

Corresponding Author : Jeong-Min Suh, Dept. of Environmental Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea
Phone : +82-55-350-5436
E-mail : suhjm@mnu.ac.kr

및 Si와 같은 비휘발성유기화합물에 의한 촉매의 피독이 문제시되며, 활성탄 흡착법은 처리 후에 발생된 폐활성탄의 처리문제를 야기 시킨다.⁸⁾

본 연구는 실제 작업현장에서 인체 및 환경에 위해를 가져올 수 있는 유기용제중 다량으로 발생하는 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene)과 Benzene, Toluene, Xylene을 처리대상물질로 선정하고, UV 광산화 공정을 적용하여 이들 오염물질의 동시처리에 대한 실제 현장적용 가능성을 평가하고 안정적인 처리효율을 가지는 반응기의 설계인자 및 처리효율을 향상시킬 수 있는 방안으로 UV 광산화 반응기의 적용 가능성에 대한 검토를 연구의 목적으로 한다.

2. 실험장치 및 재료

2.1. 실험 장치의 구성

본 연구에서 사용된 실험장치는 시료가스 발생부, 유량조절부, 유입시료 채취부(처리전), UV 광산화 반응부, 유출시료 채취부(처리후)로 구성되어 있다. 본 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 시료가스 발생부

본 실험의 처리대상 가스인 TCE와 B.T.X.의 시료가스를 발생시키는 장치는 N₂가스(99.999%) 및

Dry air gas bomb와 유량계, Tedlar bag, 그리고 교반기로 이루어져 있다. 미세 유량계를 사용하여 각각의 Diluted gas(N₂ or Air)를 Tedlar bag으로 정량 유입시키고, Air Sampling Standard Method를 적용하여 TCE와 B.T.X. 용액의 적당량을 주입 후 교반기에서 충분히 혼합한다.

2.3. 유량 조절부

유량 조절부는 반응기 내로 유입되는 시료가스의 유량을 조절하기 위하여 유량 조절기가 부착된 유량계와 시료가스를 이동시키기 위한 진공펌프로 구성되어 있다.

2.4. UV 광산화 반응부

UV 광산화 반응부는 실험 장치의 핵심부로 65w, 253.7nm와 184.9nm의 파장을 방사하는 저압 수은램프(G64T5VH-ozone lamp), 안정기, 180nm 이상의 파장을 선별하여 방사시키기 위한 Quartz Filter Tube(φ30), 290nm 이상의 파장을 선별하여 방사시키기 위한 Pyrex Filter Tube(φ30) 그리고 직경 68mm, 길이 180mm의 pyrex 재질의 유리관으로 이루어져 있다.

UV 광산화 반응부는 Fig. 2에 나타내었다.

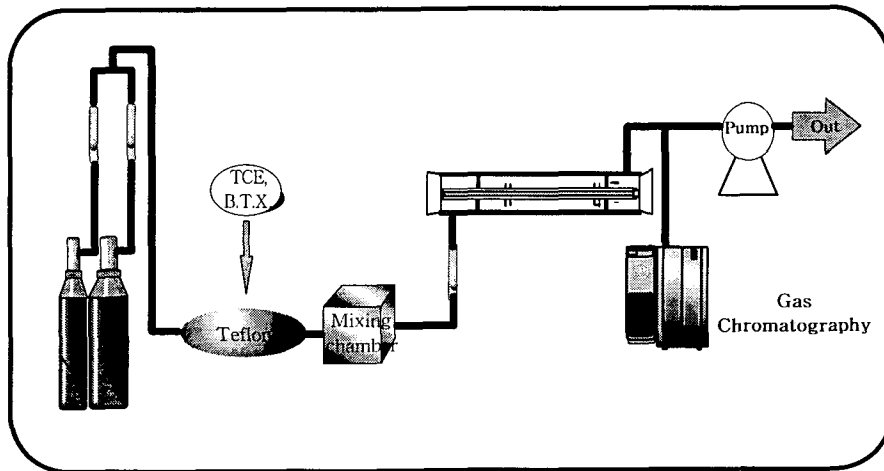


Fig. 1. Schematics diagram of experimental apparatus.

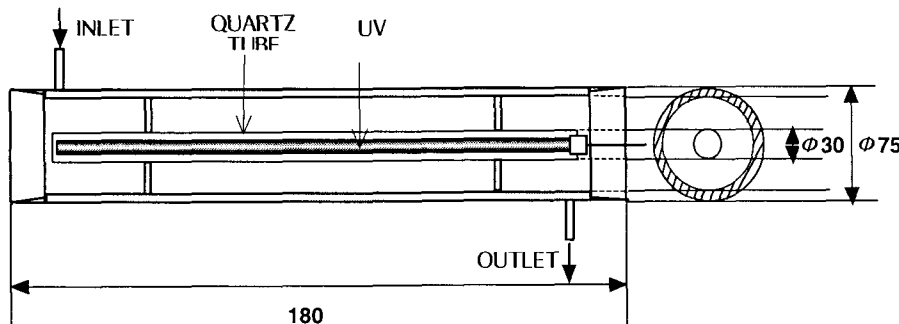


Fig. 2. UV photolysis reactor.

2.5. 유출시료 채취부

유출시료 채취부는 UV 광산화 반응부에서 반응이 일어난 후의 시료가스를 채취하여 반응후의 시료가스 농도를 측정하기 위한 장치로 유입시료 채취부와 동일한 타원형 구(球)의 중간에 septum이 장착된 시료 채취구를 사용하였다.

2.6. 실험방법 및 조건

예비실험으로 반응기 직경에 따른 효율을 비교하기 위하여 반응기 직경을 7.5cm, 10cm, 15cm로 각각 구성하여 실험하였으며, 램프의 자외선 강도에 따른 광산화의 효율을 고찰하기 위해 39watt와 64watt의 저압수은램프를 비교실험하고, 처리대상 물질을 선정하기 위하여 64watt 램프로 CCl₄, C₂HCl₃, C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₄(CH₃)₂, CH₂Cl₂ 등을 실험하였다.

본 실험에서는 광산화 단독공정의 실험을 위하여 64watt 저압수은 램프를 사용하여 오존생성 능을 측정하고, 농도 및 유량변화에 따른 TCE, B.T.X.의 처리효율을 고찰하였다. 본 실험의 조건은 Table 1에 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TCE 및 B.T.X. 처리를 위한 자외선 산화공정의 특성 및 대상선정실험

3.1.1. 자외선 조사량에 따른 전환율
광원의 세기에 따른 자외선 광산화 효율을 제고

Table 1. Experimental Conditions

Item	Range
Temperature	20±5℃
Humidity	70±20%
Flow	0.5~3 l/min
Retention Time	1.6~9.8min
Reactor Temp	45~50℃
Input Conc.	20~300ppm

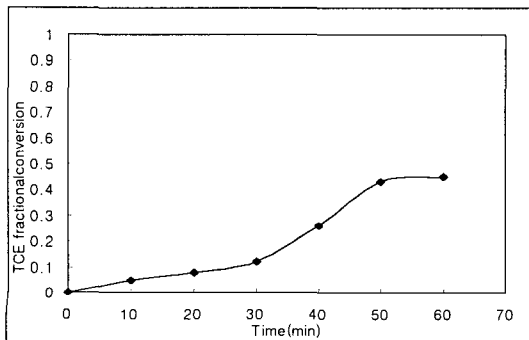


Fig. 3. TCE fractional conversion UV 39W.

하기 위하여 광원을 39W와 64W로 각각 설치하여 유기화합물에 대한 각각의 전환율을 살펴보았다. 유입 TCE의 농도를 100ppm으로 제조하여 이에 따른 실험을 수행하였다.

Fig. 3은 TCE를 100ppm으로 제조하여 반응기에 유입시키고 이에 39W 저압수은램프를 적용시켰을 때의 Batch실험 결과를 나타내었다. 반응시간이 약 60분에 전환율이 약 50%정도로 나타내었다. Fig. 4는 같은 실험조건에서 64W 저압수은램프를 적용시켰을 때의 Batch실험 결과를 나타낸다. 약 8분대에 97% 이상의 전환율을 나타내었다. 이는 100 ppm이상의 농도를 처리하기 위해 39W는 자외선 광자수가 너무 부족한 것 같으며 64W이상의 램프는 수분내에 처리가 가능한 것으로 판단된다. 본 실험의 반응기 램프로서 64W 저압수은램프를 선정하였다.

3.1.2. 처리대상물질 선정

처리 대상물질을 선정하기 위하여 위의 실험결과에 따라 64W 수은저압램프를 반응기에 설치하고 CCl₄, TCE, Benzene, Toluene, Xylene, CH₂Cl₂의 6가지 물질을 대상가스로 선정하여 각각의 농도를 100ppm으로 제조하여 Batch Test를 수행하였다. 실험결과 TCE, Xylene, Toluene, Benzene, CCl₄, CH₂Cl₂ 순으로 효율이 나타났으며 이는 Fig 5에 나타내었다.

TCE, Xylene, Toluene, Benzene의 경우는 전환율이 60%이상 나타내고 있으나 CCl₄, CH₂Cl₂는 30% 이하의 광분해 효율을 보여 본 실험에서는 이 두가지 물질을 제외시키고 TCE, Xylene, Toluene, Benzene을 본 실험 대상물질로 선정하였다.

3.1.3. 자외선 조사거리에 따른 전환율

자외선 조사 거리에 따른 자외선 광산화 효율을 제고하기 위하여 Batch 반응기의 직경을 5cm, 7.5cm, 10cm, 15cm로 각각 설계하여 유기화합물에 대한 각각의 전환율에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 자

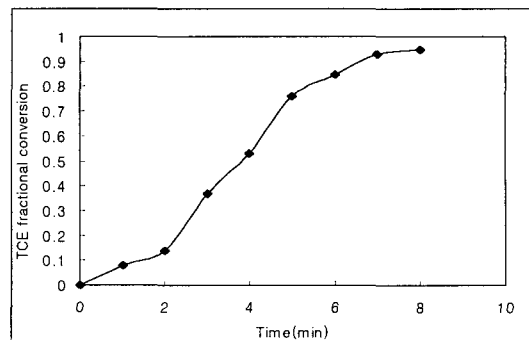


Fig. 4. TCE fractional conversion UV 64W.

외선 강도에 따른 실험결과 램프는 64W 저압수은 램프를 사용하였으며 유입 TCE의 농도를 100ppm으로 고정하고 이 때의 유입유량은 1LPM으로 조정하였다.

반응기 직경이 5cm와 7.5cm일 때의 TCE 전환율은 거의 유사하게 나타나며 처리시간 8분대에서 약 90%의 전환율을 나타내었다. 반응기의 직경이 10cm, 15cm일 때의 전환율은 반응기 직경이 5cm와 7.5cm일 때의 TCE 전환율 보다 약 20%의 전환율 감소를 보였다.

본 실험에서 최적 처리 직경은 처리유량을 고려하였을 때 7.5cm가 가장 유리한 것으로 판단되었다.

3.2. 광산화 공정에 의한 TCE, B.T.X.의 전환율

예비실험에서 선정된 광산화 처리 대상물질인 TCE, B.T.X.를 본 실험에서 대상물질로 선정하였고 반응기는 64W 수은저압램프를 사용하였으며 이때 램프를 둘러싼 필터는 석영필터를 사용하여 253.7nm 파장을 이용 광산화를 유도하였다. 반응기 직경은 7.5cm, 처리 유량은 1LPM으로 이론적 설계인자로서 처리 농도 100ppm, 체류시간 4.9분에 적합하도록 반응기를 제작하여 실험을 수행하였다.

3.2.1. 반응기 설계

설계 인자는 처리대상물질의 분자수와 자외선 광자수로서 대상물질의 농도를 100ppm으로 선정하였을 경우 분자수는 아래의 식(1)과 같으며 광자수는 식(2)에 나타내었다. 광자수의 경우 물질에 따라 광반응성이 다르기 때문에 양자효율을 고려 하여야 하는데 이에 따른 광자수는 식(3)에 나타내었다.

$$100\text{ppm 농도의 분자수} = \frac{100\text{ml} \times 6.02 \times 10^{23} \text{개}}{1\text{m}^3 \times 22.4\text{ml} \times 10^3} = 2.46 \times 10^{21} \text{개/m}^3 \quad (1)$$

자외선 광자수 = 입사광에너지 ÷ 광자1개 에너지

$$= \frac{\text{입사광에너지}(w/m^2) \times \text{과장}(m)}{\text{플랑크정수}(J \cdot S) \times \text{광속}(m/s)} = \frac{65 \times 253.7 \times 10^{-9}}{6.625 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8} = 8.3 \times 10^{18} \text{ 개/sec} \quad (2)$$

양자 효율을 10%로 가정하면 자외선 광자수

$$= 8.3 \times 10^{18} \text{ 개/sec} \quad (3)$$

분자수를 자외선 광자수로 나누면 처리시간이 계산된다.

$$\frac{\text{분자수}}{\text{자외선광자수}} = \frac{2.46 \times 10^{21} \text{개}}{8.3 \times 10^{18} \text{개/sec}} = 0.296 \times 10^3 \text{ sec} = 4.9 \text{ min}$$

즉, 64W, 253.7nm로 100ppm을 완벽히 처리하기 위한 이론적 처리시간은 4.9 min이 필요하며 이 처리시간을 기준으로 반응기 내경을 산정하여 보면 다음과 같다.

$$4.9 \text{ min} = \frac{V m^3}{Q m^3/min} \quad \text{Lamp length : 1,800mm(고정)} \quad (4)$$

램프와의 거리별 예비실험결과 내경이 50mm 일 때 효율이 좋았으므로 반응기 내경은 68mm, 처리유량은 1 l/min으로 각각 결정하였다.

3.2.2. 유량에 따른 전환율

TCE, Xylene, Toluene, Benzene의 유입 농도를 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300ppm으로 각각 제조하여 3회씩 반응기에 유입시키고 이 때 처리유량을 각각 0.5LPM, 1LPM, 2LPM, 3LPM으로 변화를 주어 각각 물질에

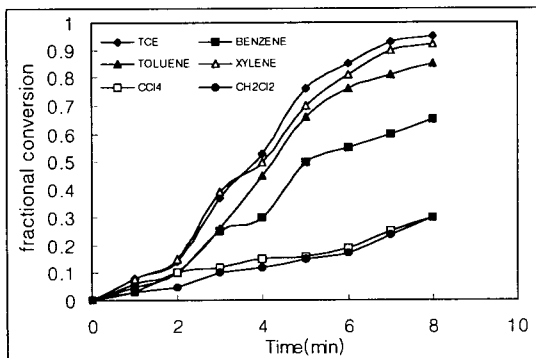


Fig. 5. Fractional conversion VOCs.

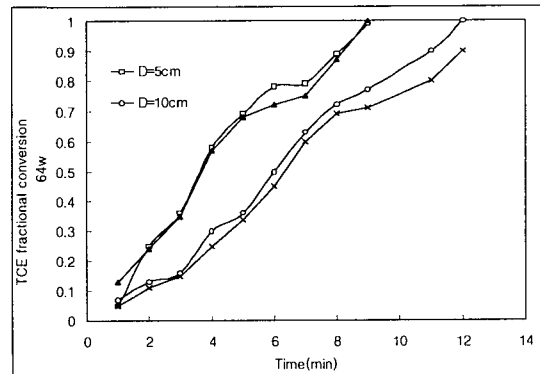


Fig. 6. TCE fractional conversion as a function of time and diameter.

휘발성유기화합물의 광분해 제거 특성에 관한 연구

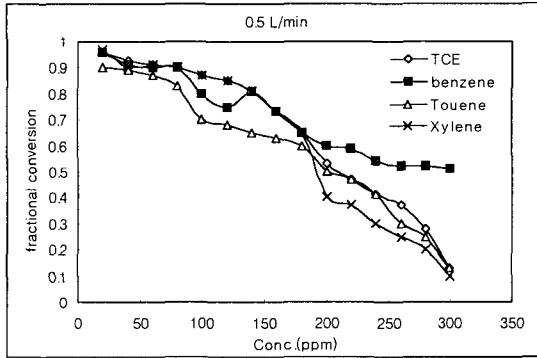


Fig. 7. Fractional conversion as concentrations(0.5LPM).

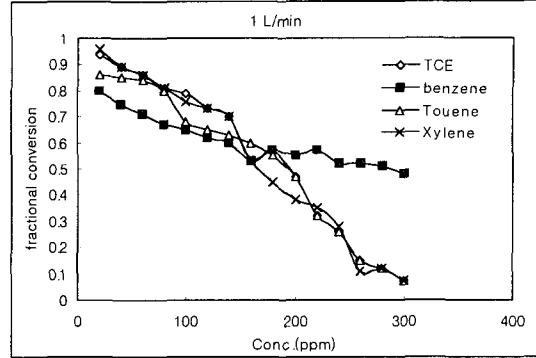


Fig. 8. Fractional conversion as concentrations(1LPM).

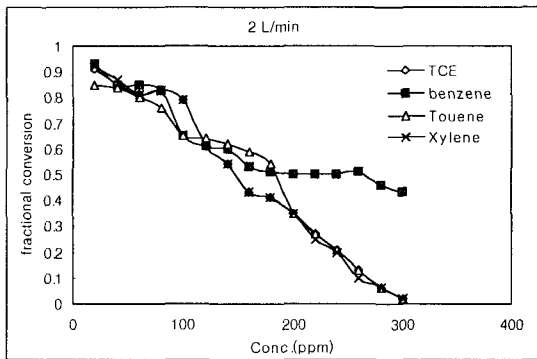


Fig. 9. Fractional conversion as concentrations(2LPM).

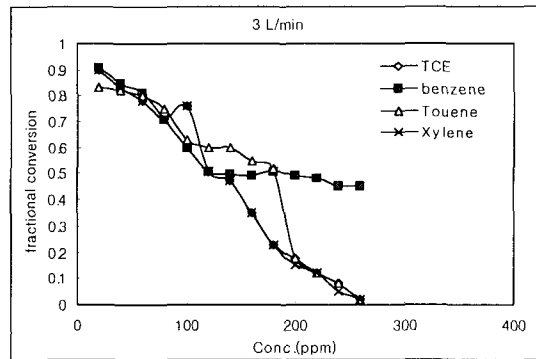


Fig. 10. Fractional conversion as concentrations(3LPM).

대한 전환율을 고찰하였다. 실험결과는 Fig. 7~Fig. 10에 나타내었다. 반응기는 각 대상 화합물농도가 100ppm, 처리 유량 1LPM에 맞추어 설계되었으므로 Fig. 8이 주된 실험 목적에 따른 결과를 나타낸다고 할 수 있다. 처리유량이 증가함에 따라 거의 같은 경향을 보이며 최적 유입유량은 TCE는 2LPM 100ppm에서 80%의 전환율을 나타내었으며 Benzene은 0.5LPM, 100ppm에서 80%의 전환율을 나타내었다. Toluene의 경우는 1LPM, 100ppm에서 80%의 전환율을 나타내었고 Xylene은 0.5LPM, 100ppm에서 80%의 전환율을 나타내었다.

유량을 1LPM으로 고정하였을 때의 최적 유입농도는 각각 TCE 140ppm, Xylene 140ppm, Toluene 80ppm, Benzene 80ppm임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 휘발성유기화합물을 제거하기 위하여 광산화 반응을 적용한 반응기를 설계하고 이에 따른 각 물질의 전환율을 살펴보았다. 예비실험에서 선정된 광산화 처리 대상물질인 TCE, B.T.X.를 본 실험에서 대상물질로 선정하였고 반응기는 64W 수은저압램프를 사용하였으며 이때 램프를 둘러싼 필

터는 석영필터를 사용하여 253.7nm 파장을 이용 광산화를 유도하였다. 반응기 직경은 7.5cm, 처리 유량은 1LPM으로 이론적 설계인자로서 처리 농도 100ppm, 체류시간 4.9분에 적합하도록 반응기를 제작하였다. 대상물질의 전환율은 TCE > Xylene > Toluene > Benzene의 순으로 나타났으며 반응기 설계기준인 1LPM, 100ppm에 비교하였을 때 TCE, Xylene, Toluene은 설계에 적합한 80%이상의 전환율을 보인 반면 Benzene은 다소 낮은 전환율을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) Moretti, E. C., 1998, Clean air act, regulation and implementation, John Wiley & Sons, Inc., 2, 1165-1191pp.
- 2) 환경부, 1999, 환경백서.
- 3) Lan Barnes, 1998, Hydrocarbons in the atmosphere, Environmental analysis and remediation, John Wiley & Sons, Inc., 4, 2231-2234pp.
- 4) 환경부, 1998, 휘발성 유기화합물 관리대책.
- 5) 환경부, 1997, 휘발성 유기화합물질 규제대상설정 및 관리방안에 관한 연구.

- 6) Yamamoto, T. 1997, VOC Decomposition by Nonthermal plasma processing - A New Approach, Journal of Electrostatics, 42, 227-238.
- 7) 탁현기, 1995, VOCs의 문제점 및 처리기술, 첨단 환경기술.
- 8) U.S. EPA, 1998, Handbook for Air Toxics Emission Inventory Development, Volume I: Stationary Sources.