

Recirculation 광촉매 화학 반응기를 이용한 액상 TCE 분해

Photocatalysis decomposition of TCE in water phase with recirculation photoreactor

이 태 규, 김 동 형, 조 덕 기, 조 서 현, 오 정 무

한국에너지기술연구소, 태양에너지 응용연구팀

1. 요약

본 실험에서는 폐수, 지하수 등에 오염되는 유독성 유기물 처리를 위한 태양반응시스템의 개발을 위하여 실험실 규모의 recirculation형 광분해 반응시스템을 구성하여 유기물 분해를 실시하였다. 0.1 wt. % TiO_2 anatase 촉매를 채택하고 30 ppm, 50 ppm, 80 ppm의 TCE 초기농도에 대하여 동일한 실험조건 에서 실험을 수행한 결과로부터 Langmuir - Hinshelwood kinetics equation을 이용하여 reaction constant, k_{TCE} 와 adsorption constant, K_{TCE} 를 구하였으며, 이들 값으로부터 apparent first order reaction constant, k' 를 비교하였다. TiO_2 anatase, ZnO 그리고 Fe_2O_3 광촉매들의 TCE분해에 미치는 영향을 관찰한 결과 동일 실험조건에서 TiO_2 anatase가 가장 우수한 분해율을 보여주었다. 그리고 이성분 시스템 (TCE + Phenol) 의 경우 phenol의 양이 TCE 분해율에 미치는 영향을 관찰하였는데 phenol의 양이 증가할수록 TCE의 분해율이 저하됨을 보여주었다.

2. Summary

The objectives of this experiment performed were to determine the potential using of solar radiation to destroy organic contaminants in water by photolysis and to develop the process and improve its performance. We used lab. scale of recirculation photoreactor with 30, 50, 80 ppm initial concentration of TCE and TiO_2 anatase, respectively. Adsorption constant, reaction constant were obtained and compared using the Langmuir - Hinshelwood kinetics equation. TiO_2 anatase demonstrated the highest conversion ratio of TCE among TiO_2 anatase, ZnO and Fe_2O_3 in this experiment. It was shown that in case of two component system, TCE + phenol, as the concentration of phenol increased in the feed solution, TCE decomposition rate decreased.

3. 내 용

PCB(Polychlorinated Biphenyl), PCP(Polychlorophenyl), TCE(Trichloroethylene), 2,3,7,8-TCDD(Trichlorod-dibenzo-dioxin), benzene, phenol 등과 같은 chlorinated aliphatic

compounds(CAC) 들은 반도체 산업, 전자산업, 정밀화학공업, 농·의약 산업 그리고 dry cleaning 등으로 부터 다량 배출되는 각국가에서 강력하게 규제되고 있는 발암성 물질들이다.

지금까지는 액상에 용해되어 있는 TCE, phenol, benzene, PCB 그리고 dioxin 등과 같은 유독성 유기물질들을 분해할 경우 activated carbon 을 사용한 흡착, air stripping 법, 그리고 생물학적 처리방법이 많이 활용되고 있다. 그러나 이 방법들은 오염물질이 흡착된 activated carbon의 탈착 또는 소각 등의 2차공정이 요구되고, air stripping의 경우는 오염물질을 단순히 액상으로부터 기상으로 전달시키는 이동공정이기때문에 2차오염이 발생하게 된다. 반면 생물학적 처리방법은 기술적으로 타당성은 있지만, 폐수 또는 지하수에 함유되어 있는 유해성분 또는 반응 후 이차 생성물 등이 미생물의 생명에 치명적일 경우에는 사용할수 없다는 단점이 있다.

따라서 처리효율이 높고 경제적 타당성이 우수한 새로운 처리 시스템의 연구개발을 서두르게 되었다. 이러한 연구의 일환으로 오랜동안 연구되어 온 광화학반응개념을 이용하여 태양광의 자외선 - 가시광선(UV-NUV-Visible) 파장영역의 photon에너지를 적용하는 solar thermal / photolytic reactor system (STPRS)개발연구가 미국, 독일, 이스라엘, 일본 등지의 국가에서 실시되기 시작하였다. 이와같은 광화학 반응을 활용한폐수 또는 오염된 지하수 처리방법은 반도체성 광촉매와 함께 태양광 에너지만을 활용하여 20 - 25 °C 정도의 상온에서도 유독성 유기물의 완전 분해가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

본 실험에서는 이 등(5,6)이 발표한 batch형 반응기를 이용한 TCE 광분해 실험결과를 토대로 recirculation 광반응기에서의 TCE 분해기구를 Langmuir - Hinshelwood 식으로 해석하였으며, TCE와 phenol 이 혼합되어 있을 경우 phenol의 농도가 TCE 분해율에 미치는 영향을 관찰하였다. 그리고 TCE 분해율에 대하여 TiO_2 , ZnO, Fe_2O_3 광촉매들의 영향을 비교하여 앞으로의 연구에 도움이 되도록하였다.

4. 광촉매 이론

액상에 용해되어 있는 대부분의 유기물질들은 스스로 태양광을 흡수하지 못하고 다른 물질의 도움으로 광에너지에 의한 반응을 진행할 수 있기때문에 태양광을 흡수하여 transition state를 거쳐 광화학반응을 일으키는데 도움을 주는 광촉매가 필요하다. 이와같은 광촉매의역할은 반응의 활성화 에너지를 낮추어서 분해반응이 더 빨리 진행되게 도와주는 것이다.

주로 금속산화물의 반도체성 촉매들은 자신의 band gap energy 이상에 해당하는 파장의 광에너지를 흡수하게 되면 전자들로 채워져 있는 valence band로부터 전자가 비어있는

conduction band로 전자가 이동하여 valence band와 conduction band 간에 electron (e^-)-hole (h^+) charge-separated pair를 형성하면서 여기된다. 이렇게 여기된 촉매는 자신의 표면에 흡착되어 있는 hydroxyl ion (OH^-)과 산화반응하여 강력한 산화제인 hydroxyl radical을 생성한다. 이렇게 생성된 hydroxyl radical은 수용액 상에 용해되어 있는 TCE와 같은 유기성 물질의 분해반응을 유도하게 된다. 이러한 분해반응은 TCE를 완전분해 시킴으로서 최종적으로 CO_2 와 HCl을 생성시키게 된다. 이와같이 광의 조사에 의하여 conduction band로 이동한 전자는 흡착된 acceptor에 전달될 시간, 그리고 valence band에 형성된 hole이 역시 표면에 흡착된 donor에 전달될 시간이 충분하도록 형성된 charge-separated pair의 수명이 길어야 한다.

광촉매 표면에서 태양광에 의한 반응기구를 Fig. 1로 간략하게 표시할 수 있으며, Fig. 1에서 보는바와 같이 오염된 물과 광촉매가 접촉할 때, 그 위에 적절한 파장의 빛이 조사, 흡수되면 valence band의 hole은 즉시 OH radical로 변환된다. 동시에 conduction band 전자들은 산소와의 반응 또는 H_2O_2 에 의해 소모되고, hydroxyl radical은 물 속에 용해되어 있는 유기물과 반응하게 된다.

5. 실험

5.1 실험 재료

본 실험에 사용할 촉매들은 TiO_2 (Yakuri pure chemical, Japan), ZnO (Junsei chemical, Japan), Fe_2O_3 (Shinyo pure chemical, Japan)를 선정하여 recirculation 반응시스템에서 TCE 등 유기물질들의 분해율에 미치는 영향을 비교하였다. TiO_2 의 경우 rutile 결정구조보다 anatase 결정구조가 더 높은 광분해 효과를 제공하는 것이 관찰되어서(6) 본 실험에서는 anatase TiO_2 를 사용하였다. 광분해실험의 대상 유기물로는 TCE (Trichloroethylene, 한국동양화학공업주식회사), phenol(Sigma Chemical, USA)을 선정하여 TCE의 단일성분계와 (TCE + phenol)의 이성분계로 구성하여 실험을 실시하였다. 이성분계 실험은 phenol이 TCE 분해에 끼치는 영향을 조사하기 위하여 수행하였다.

5.2 반응물의 분석

Bach 반응시스템 실험에서 사용한 분석방법은 GC system의 FID(Flame Ion Detector)를 사용하였으며, TCE 적정 분석조건은 이(5, 6)에 의하여 상세히 소개된 바 있다. 그러나 본 실험에서는 반응시스템이 순환식으로 구성되어 있어서 시간별로 연속적으로 TCE와 같은 CAC 물질류의 분해율 측정이 필요하다. 이들 분자는 chloride를 함유하고 있

기 때문에 광분해반응의 결과로 HCl이 생성되기 때문에 HCl의 양을 측정함으로써 TCE 분해 정도를 계산하는 방법을 사용하였다. 반응 후 용액내에 생성된 HCl의 양은 chloride ion(Cl⁻) selective electrode (Model 96-17B combination Chloride Electrode; Orion, USA)를 반응기 후의 reservoir에 담그고, ion analyzer (Orion 920 A, USA)에 연결하여 시간별로 Rel. mV를 측정하여 농도와 mV 간의 보정곡선을 작성하여 분해율을 관찰하였다.

5.3 실험장치와 방법

Recirculation 반응기는 spiral type, annular type, tubular type 중에서 본 실험에서는 tubular type의 반응시스템을 사용하였다. 광촉매 분해에 사용된 반응기는 quartz로 제조하였으며 내경 1.6 cm, 외경 1.8 cm, 총 길이는 1.5 m 이며 재순환용 교반조를 중간에 설치하고 반응기의 윗 부분에서 빛을 조사시키는 형태로 시스템을 구성하였다. Batch 시스템 실험결과로부터(5, 6) 적정 촉매량을 0.1 wt %로 채택하여 사용하였고, feed용액의 순환은 촉매가 가능한 침전하지 않도록 하기 위하여 tube size 15 inch의 peristaltic pump를 사용하여 유속을 80 ml/min로 유지하였다. 광원으로는 1 kW 급 metal halogen lamp를 사용하였으며 보다 많은 광량을 반응기에 조사시켜 분해효율을 증대시키기 위하여 반응기의 아래부분에 반사판을 수평으로 설치하였다.

Lamp를 점등하기 전에 먼저 deionized 물을 순환시키면서 0.1 wt %의 TiO₂를 투입하고 공기를 불어 넣어 용액 내에 산소가 포화상태가 될 수 있도록 하였다. 이후 분해대상 반응물을 투입하였으며 재 순환조에 염소이온이 없음을 확인한 후에 광을 조사시켰다. 반응과정중에 산소의 전달을 촉진시키고 촉매의 침전을 방지하고, 반응물과 촉매 간의 접촉효과를 높이기 위하여 재순환조에 magnetic stirrer를 이용하여 용액을 지속적으로 교반하였다. 전체적인 시스템의 구성도를 Fig. 2 에 나타내었다.

6. 실험결과 및 분석

6.1 TCE분해

Fig. 3은 0.1 wt %의 TiO₂, anatase 를 채택하고 용액의 초기 농도를 변화시키면서 TCE 분해 반응으로 생성된 Cl 이온의 농도를 시간별로 측정한 결과를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 TCE 초기 농도가 높을수록 분해 속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 또한 광 조사후 약 20분 정도까지는 Cl 농도가 linear 하게 생성되고 있지만 광 조사 시간이 길어지면서 반응 속도가 더 이상 linear 하게 일어나지 않고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 분해 반응이 진행됨에 따라서 용액 내의 산소공급이 불충분하거나 혹은 생성된 HCl 이 오히려 분해반

응을 억제하는 영향이 있는 것으로 판단된다.

주어진 실험조건 하에서 TCE 분해반응의 농도별 rate constant 를 평가하기 위해 Langmuir - Hinselwood 식을 사용하였다. 우선 분해 반응 중 중간 생성물의 형성이 없고, 분해반응으로 생성된 HCl이 초기 반응속도에 큰 영향을 주지 않는다고 가정하고, HCl 의 생성 속도가 linear 한 구간의 data 를 이용하였다. 분해 반응이 일차반응이라고 가정하고 Langmuir - Hinshelwood 의 식을 보면,

$$- \text{Rate}_{\text{TCE}} = k_{\text{TCE}} \theta_{\text{TCE}}$$

여기서, θ_{TCE} 는 TCE 의 surface coverage 를 나타내며,

$$\theta_{\text{TCE}} = K_{\text{TCE}} [\text{TCE}] / (1 + K_{\text{TCE}} [\text{TCE}] + K_{\text{Cl}} [\text{Cl}])$$

K_{TCE} 와 K_{Cl} 은 adsorption coefficient 나타내며 주어진 온도에서 constant 라고 가정하였고, k_{TCE} 와 k_{Cl} 은 surface rate constant 라고 정의되며 역시 주어진 온도에서 constant 라고 가정하였다.

위 두 식을 inversion 시켜서 정리하면,

$$\frac{1}{\text{Rate}} = \frac{1}{k_{\text{TCE}}} \left[\frac{1}{K_{\text{TCE}}} + \frac{K_{\text{Cl}}[\text{Cl}]}{K_{\text{TCE}}} \right] \frac{1}{[\text{TCE}]} + \frac{1}{k_{\text{TCE}}}$$

반응 초기에 $K_{\text{Cl}}[\text{Cl}]$ 항은 $K_{\text{TCE}}[\text{TCE}]$ 항과 비교하면 무시할 수 있다. 따라서, 위 식을 graph 로 그렸을 때 절편은 k_{TCE} 의 역수, 기울기는 K_{TCE} 와 k_{TCE} 곱의 역수를 각각 나타낸다. 이 관계로부터 $k_{\text{TCE}} = 480 \text{ ppm TCE} / (\text{min. gr. cat.})$ 그리고 $K_{\text{TCE}} = 1.996 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$ 을 얻을 수 있었다. k_{TCE} , surface rate constant, 값은 Ollis 가 얻은 값 (830 ppm TCE/ (min. gr. cat.)) 보다 낮는데 이는 그들이 실험에 사용한 TiO_2 anatase 의 TCE 에 대한 activity 가 높은 것임을 알 수 있다. K_{TCE} , adsorption coefficient, 값은 다소 높은 것은 TiO_2 anatase 의 particle size 나 particle shape 와 관계가 있는 것으로 추측할 수 있다.

30 ppm, 50 ppm, 80 ppm의 TCE 초기농도에 대하여 동일 실험조건 하에서 각각 분해실험을 수행한 결과 초기농도가 클수록 분해속도가 빠른 것을 실험결과로부터 알 수 있었다. 이들 data를 근거로 Langmuir - Hinselwood kinetics equation을 이용하여 reaction constant, k_{TCE} 와 adsorption constant, K_{TCE} 를 구하였으며, 이들 값으로부터 apparent first order

reaction constant, k' ($= k_{TCE} \times K_{TCE}$)를 비교하였다. 이 결과로부터 TCE 초기농도가 80 ppm일 때가 k' 값이 가장 커서 TCE 분해속도가 가장 크게 나타난 실험결과를 잘 설명하고 있다.

1) TCE 초기농도가 80 ppm 일때

$$k_{TCE} = 509 \text{ ppm TCE/ (min. gr. cat.)}$$

$$K_{TCE} = 6.325 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$$

$$k_{TCE} \times K_{TCE} = 0.322 \text{ (min. gr. cat.)}^{-1}$$

2) TCE 초기농도가 50 ppm 일때

$$k_{TCE} = 475 \text{ ppm TCE/ (min. gr. cat.)}$$

$$K_{TCE} = 4.498 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$$

$$k_{TCE} \times K_{TCE} = 0.214 \text{ (min. gr. cat.)}^{-1}$$

3) TCE 초기농도가 30 ppm 일때

$$k_{TCE} = 492 \text{ ppm TCE/ (min. gr. cat.)}$$

$$K_{TCE} = 4.27 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$$

$$k_{TCE} \times K_{TCE} = 0.21 \text{ (min. gr. cat.)}^{-1}$$

6.2 Phenol 이 TCE 분해에 미치는 영향

Fig. 4는 phenol이 TCE 분해에 미치는 영향을 조사하기 위하여 광조사 시간별로 HCl 농도를 측정하여 나타낸 것이다. TCE 용액에 각각 1 ppm, 30 ppm의 phenol을 첨가한 후 TCE 분해정도의 변화를 용액에 생성된 HCl의 농도를 측정함으로써 알아 보았다. 이 Fig. 4로부터 phenol이 용액에 투입됨에 따라 TCE 분해 정도가 현저하게 저하되고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 TCE와 phenol이 수용액 중에서 서로 경쟁적으로 광화학 반응에 참여하기 때문이거나, phenol 분자가 TCE보다 먼저 TiO_2 표면에 흡착되기 때문인 것으로 추측된다.

6.3 TCE 분해에 대한 촉매효과

Fig. 5는 TCE를 TiO_2 , anatase, ZnO 그리고 Fe_2O_3 의 촉매에 따라서 광조사 시간별로 분해되는 정도를 관찰한 것이다. Fig. 5에서 보는 바와같이 TiO_2 , anatase가 ZnO나 Fe_2O_3 보다 동일한 광조사 시간 및 실험조건에서 우수한 분해율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 TiO_2 , anatase가 다른 촉매보다 photon energy를 잘 흡수하여 solid 내에 생성된 electron-hole pair가 수용액 내의 OH radical 형성을 촉진시켜서 chlorocarbon의 분해를 돕기 때문이

라고 사료된다. 이러한 결과는 batch형 광반응기를 사용하여 얻은 TiO_2 anatase가 가장 유리하다는 결과와 일치하고 있다.

7. 결 론

실제 태양광 반응기에 근접한 recirculation 반응시스템을 구성하여 일차적으로 광촉매 성능실험을 실시하였다. 선정된 광촉매들은 0.1wt % 양의 TiO_2 anatase, ZnO 그리고 Fe_2O_3 였으며 동일 실험조건에서 TCE 분해에 대하여 batch 형태의 반응 시스템의 경우와 마찬가지로 (5, 6) TiO_2 anatase가 가장 우수한 분해율을 보여주었다. 그리고 기초실험 단계로 이성분시스템 TCE + Phenol의 경우 phenol의 양이 TCE 분해율에 미치는 영향을 관찰하였는데 phenol의 양이 증가할수록 TCE의 분해율이 저하됨을 보여주었다. 이는 보다 세밀한 실험이 필요한 분야로 향후 실험을 보다 적극적으로 수행할 예정이다.

30 ppm, 50 ppm, 80 ppm의 세가지 TCE 초기농도에 대하여 동일 실험조건 하에서 분해실험을 수행한 결과 Langmuir - Hinshelwood kinetics equation을 이용하여 reaction constant, k_{TCE} 와 adsorption constant, K_{TCE} 를 구하였으며, 이들 값으로부터 apparent first order reaction constant, $k' (=k_{\text{TCE}} \times K_{\text{TCE}})$ 를 비교하였다. 이 결과 TCE 초기농도가 80 ppm일 때가 k' 값이 가장 커서 TCE 분해속도가 가장 크게 나타난 실험결과를 잘 설명하고 있다.

이와같이 태양광 에너지를 활용한 유독성 유기물질 분해 처리 시스템의 개발은 환경개선 및 오염물질 저감기술로 충분히 타당성이 있다고 결론내릴 수 있다. 태양반응기에 대한 일부 부정적인 견해는 야간처리 또는 기후조건 등을 지적하고 있지만 이러한 경우에는 심야전력 등을 이용한 인공태양 lamp를 활용하여 수처리를 실시할 수 있다.

* 감사 - 본 연구결과는 과기처 지원하에 수행된 연구의 일부로 이 연구사업에 지원을 아끼지 않아 주신 과기처 관계자 여러분께 감사드립니다.

8. References

1. W. E. Wentworth, C. F. Batten and G. Wei, Energy, 12, 319 (1987).
2. W. E. Wentworth, C. F. Batten and W. Gong, Solar Energy, 44, 1, 37 (1990).
3. R. Winston, P. Gleckman and J. O'Gallagher, Attainment of ultra-high solar flux and potential applications, Proceedings of the 1989 Annual ASES Conference, Denver, Colorado, June, 1989.
4. D. Bahnemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, Solar Energy Mat., 24, 564 (1991). ; D.

Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, and M. Hilgendorff, submitted to *Environmental Aspects of Surface and Aquatic Photochemistry*, ACS Symposium Series (1992). ; D. Bahnemann, private communication (1992).

5. 이태규 외, '92 추계 태양에너지 학술발표회, 한국태양에너지학회/일본태양에너지학회 공동, 서울, 1992.

6. 이태규, 김동형, 조서현, 오정무, *태양에너지*, vol. 12, NO. 3, 10 (1992)

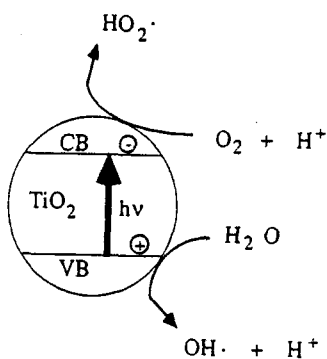


Fig. 1. Generation of primary radicals at surface of irradiated TiO_2 particles in aqueous solution.

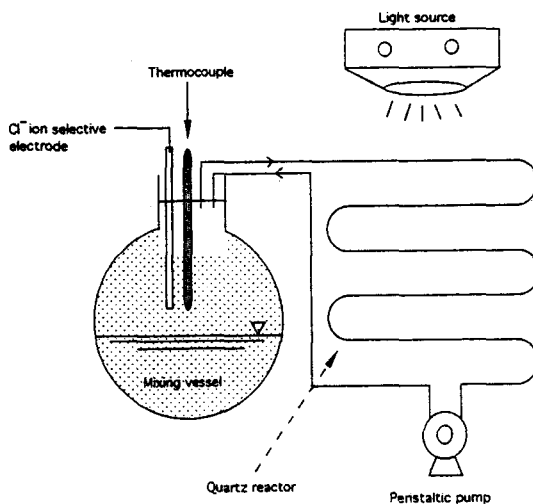


Fig. 2. Schematic diagram of experimental device.

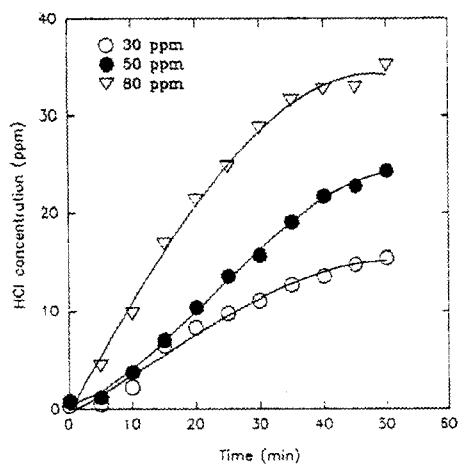


Fig. 3 The HCl concentration changes as a function of illumination time of various initial TCE concentrations in the recirculating reactor containing 0.1 weight percent TiO_2 anatase.

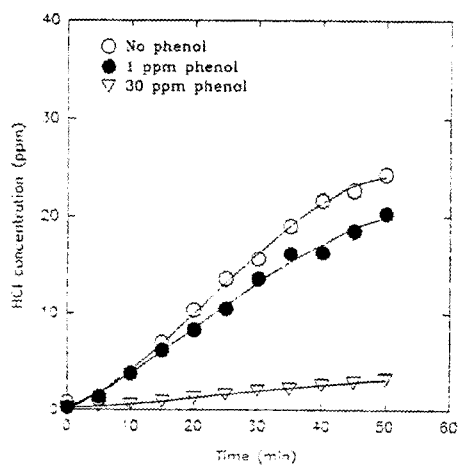


Fig. 4 The HCl concentration changes as a function of illumination time with and without the addition of phenol in the recirculating reactor containing 0.1 weight percent TiO_2 anatase.

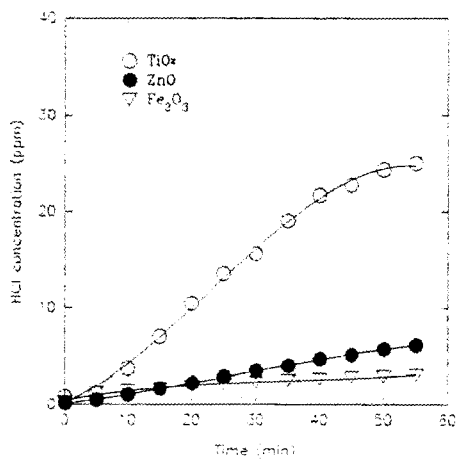


Fig. 5 The HCl concentration changes as a function of illumination time in the recirculating reactor containing 50 ppm TCE with 0.1 weight percent of TiO_2 anatase, ZnO and Fe_2O_3 .