

물에 함유된 염소계 유기화합물의 광촉매 분해반응

Photocatalytic Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water

김경남*, 김동형, 이태규 (한국에너지기술연구소)

Abstract

The degradation of aqueous chlorinated compounds such as trichloroethylene (TCE), tetrachloroethylene (PCE) and dichloroacetic acid (DCA) to CO_2 and HCl was accomplished in the presence of UV light and suspended TiO_2 slurries. The decomposition of chlorinated hydrocarbons at 253.7 nm irradiation was more effective than that at 360 nm irradiation. Our results show that 253.7 nm irradiation alone can be used for decomposing some chlorinated hydrocarbons such as PCE and TCE.

1. 서론

산업구조가 고도화됨에 따라 산업현장으로부터 배출되는 유기물질의 종류도 다양해져서 하천 수질이 점점 악화되어가고 있으며 오염물질의 배출량도 증가하게 되어 지하수등 수질오염문제가 아주 심각하게 대두되고 있다. 특히 상수원 및 지하수등에서 검출되고 있는 염소계 유기화합물은 일반적으로 난 분해성 유독물질로 알려져 있으며 인체와 접촉할 때 피부질환 또는 피부암을 일으키며 또한, 심하게는 각종 암을 유발하게 하는 원인물질로 사려되고 있어 사회적으로도 큰 관심사가 되고 있다. 수질환경보존을 위하여 TCE나 PCE는 오래전부터 선진국등에서 문제시하여 유해물질 항목에 추가하여 규제를 강화해 가고 있으며 국내에서도 최근 배출 허용기준을 정해 규제하고 있다.

본 연구는 광촉매 화학반응을 통하여 염소계 유기화합물인 TCE와 PCE를 CO_2 와 HCl등의 무해한 물질로 분해하고자 하였으며 광촉매로는 TiO_2 와 Hombikat를 사용하였다. 광촉매에 따른 TCE와 PCE의 분해속도 연구와 여러가지 반응조건이 반응속도 및 반응효율에 미치는 영향등을 고찰하였으며 또한 촉매를 사용하지 않았을때 빛의 파장에 따른 에너지 세기가 광산화 분해반응에 어

떻게 영향을 미치는가를 연구 분석하였다.

2. 실험방법

수용액상으로 존재하는 TCE 또는 PCE는 Annular 형태의 Quartz 반응기와 Pyrex 회분식 순환저장조로 구성된 system에서 광산화 분해반응이 실행되었으며 광촉매로는 두종류의 TiO_2 즉 P-25 (Degussa, Rutile+Anatase), Hombikat (Anatase)이 사용되었다.

PCE 및 TCE 포화수용액은 하루동안의 교반을 거쳐 만들었으며 dissolved oxygen water는 400mL deionized water에 산소를 주입하면서 1 시간 교반하여 준비하였고, TiO_2 촉매와 포화수용액 (500 mL)를 첨가하고 교반하여 원하는 농도를 만들었다. suspensid 촉매 slurry는 pump에 의해 반응기로 이동되었으며 약 30 분동안 순환되었다. 회분식 순환반응기 system에 대한 기상공간은 460 mL였으며 산소가 기상공간에 계속 남아있도록 하여 산화반응에 필요한 산소 공급원으로 사용하였다. PCE나 TCE 농도는 기상과 액상에서 각각 sample를 채취하여 HP-5 capillary column (50 m x 0.2 mm x 0.33 μ m film thickness)와 ECD detector를 갖춘 GC (HP Model 5890)에 의해 분석되었다. 반응 생성물로 예상되는 HCl은 chloride ion electrode를 반응순환조에 잠기게하여 반응이 진행되므로서 생성 측정되는 chloride ion 농도를 계속적으로 관측 기록하였으며 수용액상의 pH 변화도 같은 방법으로 측정하였다. 광원으로는 두가지 종류의 자외선 형광 lamp가 사용되었으며 wavelength가 253.7 nm와 360 nm가 사용되었다.

3. 결과 및 토론

TCE 및 PCE 광분해 산화반응에 대한 실험분석은 GC와 chloride ion 전극을 사용하였으며 반응물에 대한 액상과 기상 상태의 GC 분석결과와 생성물에 대한 chloride ion 전극으로부터 얻어진 Cl^- 농도의 결과를 비교 분석하였다. 반응물과 생성물에 대한 mass balance의 결과는 실험오차 5%이내에서 서로 잘 일치 하였다.

염소계 유기화합물의 광산화분해 반응으로 얻어지는 생성물로는 CO_2 와 HCl 이고 일반적인 반응식은 다음과 같다.

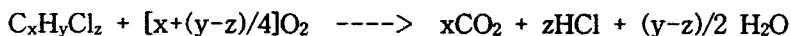


Fig 1은 일반 살균 자외선으로 사용되는 파장이 253.7nm의 광원에서 광촉매를 사용하였을때와 광촉매를 사용하지 않았을때의 PCE 산화분해의 정도를 비교하여 보여주고 있다. 광촉매하에서 PCE의 분해반응이 활발히 일어나고 있음을 관찰할 수 있으며, 광촉매 없이도 상당량의 PCE가 분해되었다. 하지만 광촉매 없이 360 nm의 파장이 다른 자외선 광원을 사용하였을때는 전혀 PCE의 분해반응이 일어나지 않았다. 이는 photon 에너지는 파장에 따라 보유하고 있는 에너지의 크기도 달라짐을 알 수 있으며 또한, PCE가 충분한 광에너지를 흡수하였을때 가장 약하게 존재하는 C-Cl (79 kcal/mole) 사이의 bond가 break되는 direct photolysis 반응도 일어나고 있음을 관찰할 수 있다. 초기 0.26 mM PCE는 광촉매 없이 direct photolysis 반응에 의해서도 60 min 동안에 약 80% 정도가 분해되고 있음을 나타내고 있다.

Fig 2는 DCA를 광촉매 하에서 파장이 다른 두 광원에서 산화분해 하였을 때 DCA의 분해 정도를 시간의 함수로 나타내었다. 이는 파장에 의한 에너지의 크기에 따라 반응속도도 차이가 있으며 파장이 작은, 즉 에너지가 큰 광원에서 분해가 빨리 일어남을 알 수 있다. 또한 PCE에서와 같은 방법으로 에너지가 큰 광원에서 촉매를 사용하지 않고 실험을 행하였지만 반응은 일어나지 않았다. 이는 PCE와 DCA에서의 C-Cl의 bond energy가 서로 다르다는 것을 보여주고 있으며, 비록 파장이 짧은 (253.7 nm) 본 광원의 에너지로는 DCA를 분해하게 하는데 충분하지 않거나 분자구조 및 또다른 원인등에 의해 직접적인 광산화분해가 일어나지 않고 있음을 알 수 있다.

Fig 3은 파장이 다른 두 광원에서 두 종류의 광촉매를 사용하여 PCE의 산화분해정도의 변화를 관찰한 것이다. 앞서서도 설명한 바와 같이 파장이 작은, 즉 에너지가 큰 광원에서 분해반응이 빠르게 일어나고 있음을 보여주고 있으며 Hombikat (Anatase) 촉매 보다는 P-25 (Anatase+Rutile) 광촉매를 사용할 때가 보다 활발하게 진행되었음을 알 수 있다. 본 실험결과는 일반적으로 알려진 염소계 유기화합물 광분해반응에서 Hombikat 촉매의 활성도가 P-25 광촉매 보다 더 높다는 결과와 상반되는 것이다. 하지만 이결과는 단순히 촉매 1g/L에서의 결과를 비교한 것으로서 다른 조건에서의 결과과 좀더 수반되어야 할 것이며, 이러한 현상을 이해하고 규명하는데는 촉매의 particle size에 따른 광에너지와의 관계 등 앞으로 계속적인 연구가 뒤따라야 할 것이며, 광분해반응 속도에 가장 중요한 요인이 무엇인가를 찾는것 등이 또한 연구과제가 될 것이다.

Fig 4는 파장이 253.7 nm인 광원에서 DCA의 분해에 따른 pH 변화를 나타내었다. 초기의 조정되지 않는 수용액 상태에서 DCA의 pH는 3.1 정도를 나타냈으며 광분해 산화분해 반응이 진행됨으로서 pH가 계속적으로 감소되고 있음을 나타내고 있다. 광산화 분해반응이 진행될때 반응에 의해 H⁺이온이 생성되

어 pH가 낮아진다는 Bahnemann등의 실험결과와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있으며, 또한 DCA의 pH조건에 따른 광분해반응을 통하여 pH는 DCA 광분해반응에 있어서 매우 중요한 요인으로 작용하며 분해속도에 가장 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

염소계 유기화합물의 광분해에 있어서 파장에 따른 photon 에너지는 광분해 반응에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었으며 광분해반응의 중요한 parameter로 광촉매의 선택과 pH등 여러가지 조건들이 존재함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. K. A. Magrini and J. D. Webb, "Photocatalytic decomposition of aqueous organic compounds as a function of solar irradiation intensity", 1990 ASME International Solar Energy Conference, 1990.
2. W. H. Glaze, J. F. Kenneke and J. L. Ferry, "Chlorinated byproducts from the TiO₂-Mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water", Environ. Sci. Technol., Vol. 27 No. 1, p177 (1993).
3. A. L. Pruden and D. F. Ollis, "Photo-assisted Heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water", J. Catal., Vol. 82, p404 (1983).
4. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment", Chem. Rev., Vol. 93, No. 2, p671 (1993).
5. M. Lindner, D. W. Bahnemann, B. Hirthe and W.-D. Griebler, "Solar Water Detoxification: Novel TiO₂ Powders as Highly Active Photocatalysts", 1995 ASME/JSME/JSES International Solar Energy Conference, 1995.

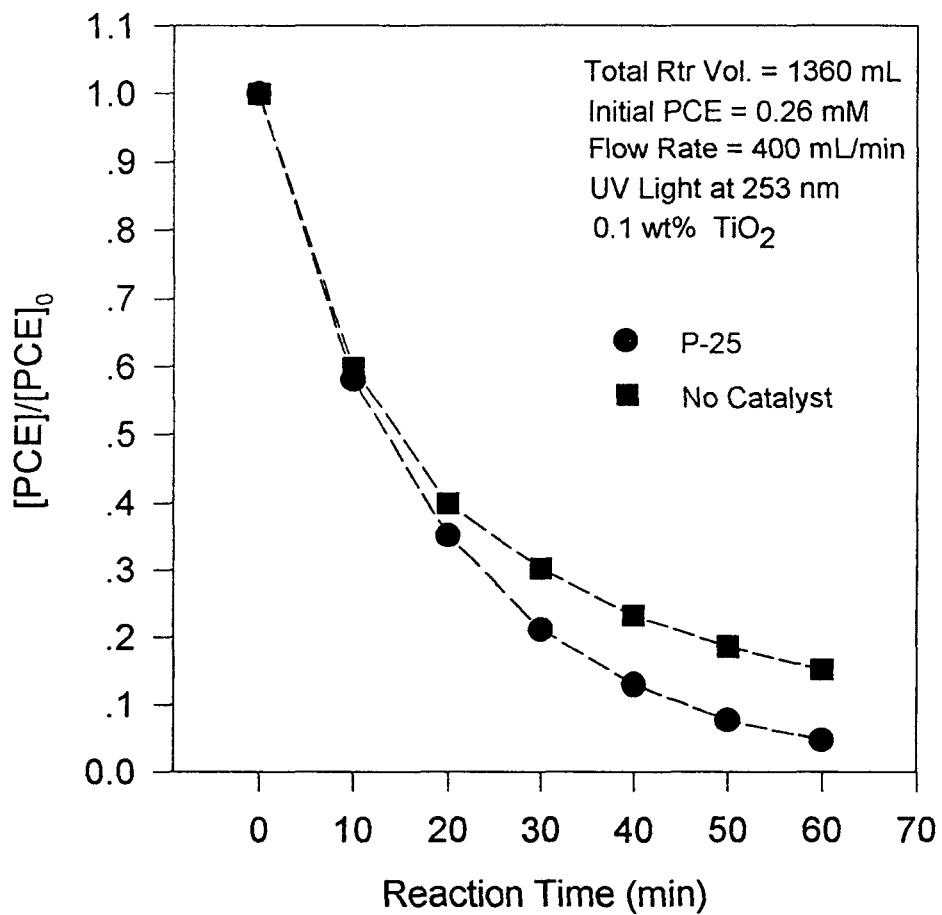


Fig. 1. Photocatalytic decomposition of PCE

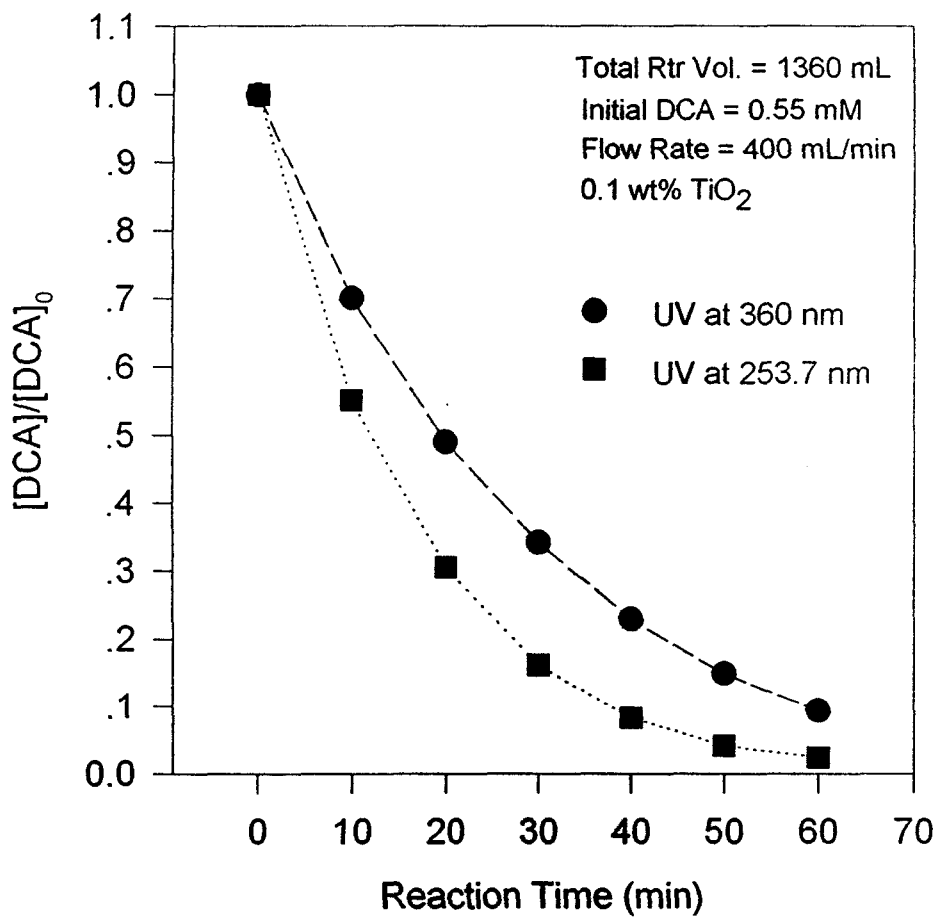


Fig. 2. Photocatalytic decomposition of DCA

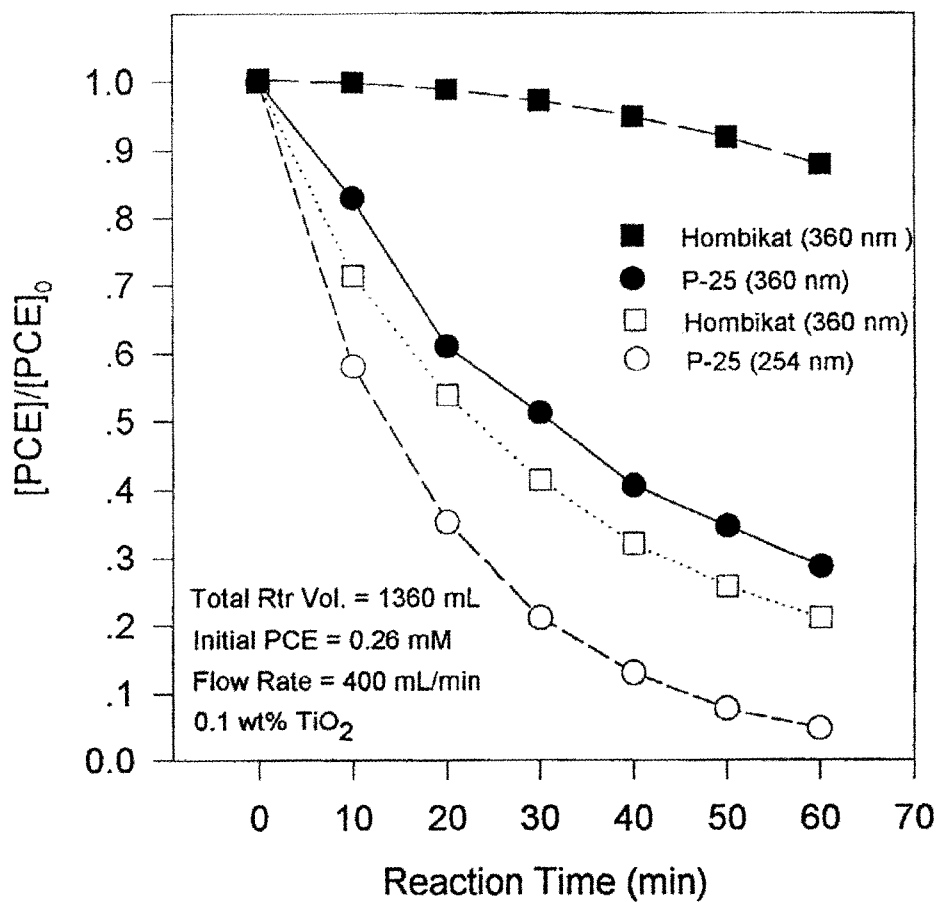


Fig. 3. Photocatalytic decomposition of PCE

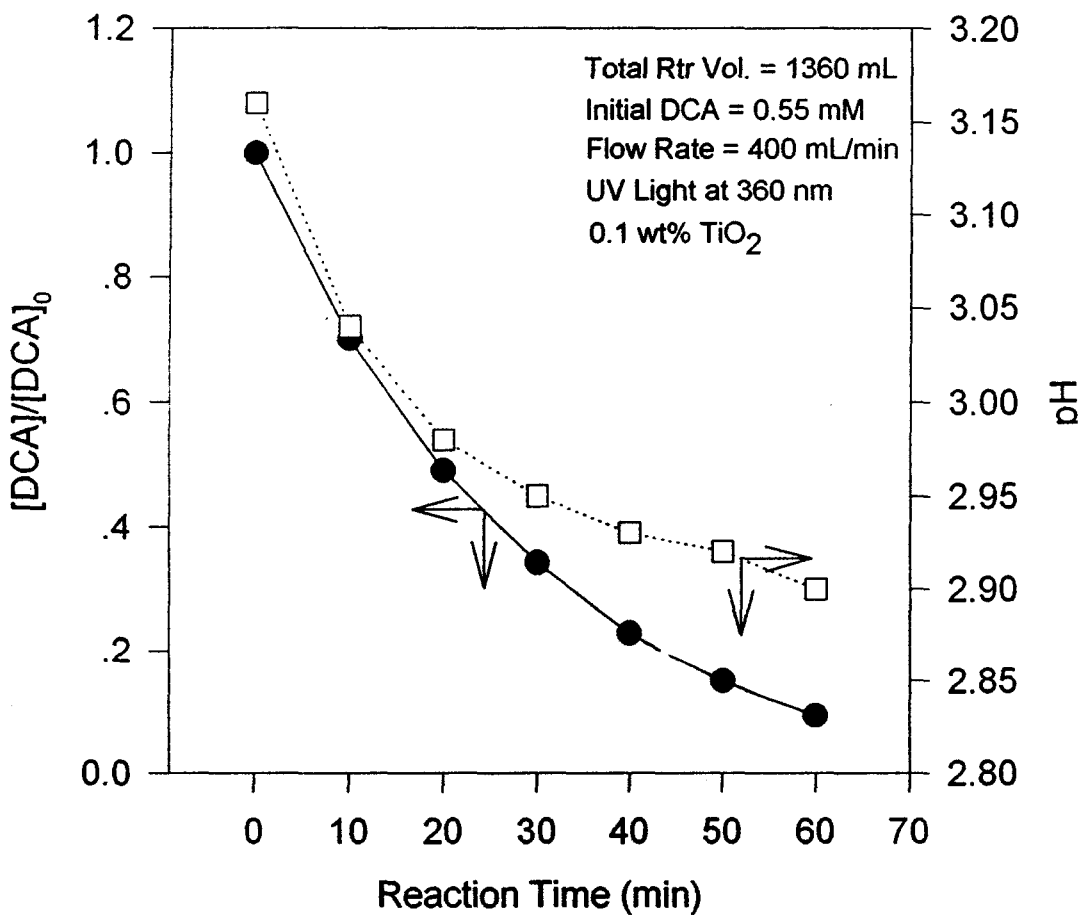


Fig. 4. Photocatalytic decomposition of DCA