

PE7) 전자빔조사에 의한 TCE/Air 분해반응 특성

Decomposition of TCE/Air Mixture by Electron Beam Irradiation

박원식 · 원양수 · 이홍승<sup>1)</sup> · Tatiana Stuchinskaya<sup>1)</sup> · 한도홍<sup>1)</sup>  
 영남대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>영남대학교 응용화학공학과

1. 서론

휘발성 유기물질(VOC)은 유기용제나 석유화학관련산업에서 배출되어 광화학스모그를 야기시킬 뿐 아니라 지하수와 토양을 오염시킨다. VOC물질중 대부분은 인체에 유해하여 1995년 대기환경보전법에서 VOC를 규제관리대상으로 선정하였다. 이와 같은 VOC를 제어하는 기술로는 흡착방법이 널리 이용되고 있으나 최종적으로 처리하기 위해서는 후처리시설이 필요하다. 연소방법은 저농도의 VOC를 처리하기에는 많은 에너지가 소요되므로 에너지소모를 줄이기 위해 촉매연소방법이 이용되고 있으나 이 역시 수백 ppm정도의 VOC를 처리하기에는 에너지 소모가 많다. 또한 VOC 물질 종류에 따라 선택적으로 작용하여 다양한 성분의 VOC처리를 처리하기에는 한계가 있으며 처리시 생성되는 부산물에 의한 촉매독 등이 해결되어야 할 문제점이다(원양수, 1996). 따라서 최근에 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 노력으로 고에너지 전자빔을 이용한 에너지 절약형 VOC 제어 연구가 시도되고 있는 단계이다.

본 연구 전자빔 가속기로부터 방출되는 전자빔을 이용하여 화학공업분야에서 세정과 탈지용매등으로 널리 사용되어 대기, 수질, 토양을 오염시키는 난분해성 염화탄화수소 화합물인 chloroethylene 계열화합물을 대상으로 흡수(조사)에너지, 반응분위기 가스 종류, 초기농도, 수분첨가, 반응기 특성 등에 따라 분해반응에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 연구 방법

전자빔을 발생시키는 가속기는 Budker 핵물리연구소에서 제작된 것으로써 전자빔 에너지 0.7 MeV, 최대 빔전류 35 mA, 출력 25kW 전자빔가속기를 이용하였으며 실험장치 구성은 그림 1과 같다. 반응기는 연속식 흐름 반응기(Surface/Volume (S/V) ratio = 1.78)로 반응기에 조사되는 에너지량(Dose)의 변화는 빔전류와 반응기에 주입되는 가스 유량(체류시간)을 조절하여 결정하였으며, 가속기에서 조사된 전자빔이 반응기 내벽에 충돌해서 손실되는 에너지량을 구하기 위해 반응기내 에너지 분포를 측정하여 반응기 가스에 실제 흡수되는 에너지량을 환산하여 적용하였다. 반응 후 배출되는 가스는 on line gas sampler를 이용하여 반응물과 총탄화수소화합물을 FID-GC로 분석하였으며 CO와 CO<sub>2</sub>는 Methanizer가 장착된 FID-GC로 정량분석하였다. 그 외의 중간생성물은 GC-MS를 이용하여 정성분석하였다.

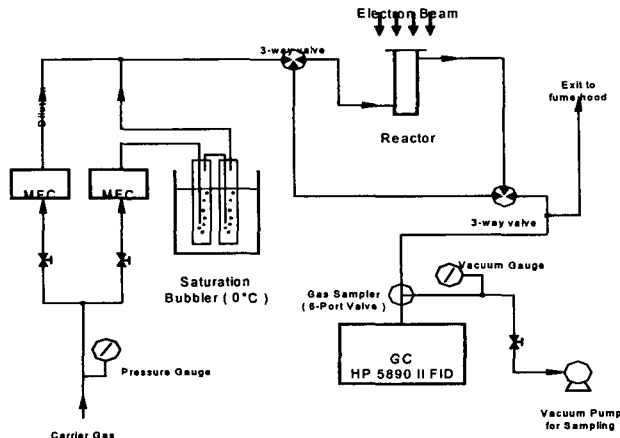


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for chlorinated VOC EB treatment

### 3. 결과 및 고찰

TCE 2000 ppm을 반응분위기 가스 종류에 따라 전자빔 조사에너지를 변화시켜 TCE 농도분포 ( $C/C_0$ )를 그림 2에 나타내고 있다. 불활성 가스인 헬륨을 분위기 가스로 하였을 경우 20 kGy(KJ/kg)에서 7%의 분해율을 나타내었다. 이는 전자빔에 의해 TCE가 자체분해되는 양으로 분해되면서 생성되는 Radical이 불활성 가스(99.8%)로 인해 연쇄반응이 일어나지 않기 때문에 분해율이 낮은 것으로 나타났다. 수소첨가 탈염소화 반응으로 최종생성물로 탄화수소와 염화수소 생성시켜 염화탄화수소를 무해화시키기 위한 반응을 유도하기 위해 수소를 반응 분위기가스로 사용하였다. 수소를 반응분위기 가스로 사용하였을 경우 헬륨에 비해 20 kGy에서 TCE 분해율은 10%정도로 약간 증가하였으며 중간생성물로는 Dichloroethylene이 생성되었다. 수소를 사용하였을 경우 분해율 증가이 낮은 것은 전자빔에 의해 수소 활성화 정도가 낮기 때문이다. 공기를 반응분위기 가스로 사용하였을 경우 TCE 분해율은 크게 증가하여 20 kGy에서 95%의 분해율을 나타내었다. 산소를 사용하였을 경우 공기보다 분해율이 전체적으로 증가하여 산소 농도가 높을수록 분해율이 높게 나타났으며 이는 전자빔에 의한 산소가 활성화되어 산화분해반응을 촉진하기 때문이다. 산소를 사용하였을 경우 공기에 비해 초기분해속도가 크게 증가하였으며 20 kGy에서 99%의 분해율을 나타내었다.

그림 3은 전자빔 조사에너지 변화에 따라 TCE가 분해되면서 생성되는 생성물의 분포를 나타낸 것이다. 반응초기에는 CO의 농도가 CO<sub>2</sub>의 농도보다 높았으나 조사에너지가 증가되면서 CO<sub>2</sub> 농도가 높게 나타났다. GC-MS 분석결과 주요생성물은 Dichloroacetic acid (DCA : CHCl<sub>2</sub>COOH), Dichloroacetyl chloride(DCAC : CHCl<sub>2</sub>CClO)이었으며 그외의 중간생성물로는 Perchloro- ethylene, Pentachloroethane, Chloroform, Carbontetra- chloride, Tetrachloropropanone 등이 분석되었다. 또한 수분첨가시 TCE 분해율은 증가하였는데, 이는 전자빔에 의해 활성화된 산소가 H<sub>2</sub>O와 반응하여 생성된 OH Radical에 의해 TCE 분해반응을 촉진시키기 때문인 것으로 판단된다. TCE 초기농도가 높을수록 분해율이 낮아지는 것은 초기농도가 높을 경우 전자빔에 의해 활성화된 산소가 TCE를 완전분해할 정도의 농도로 유지되지 않기 때문으로 판단된다. 그러나 대부분의 배출원에서 배출되는 VOC 농도는 1000ppm 내외이므로 전자빔을 이용한 VOC제거 방법은 적용 가능한 방법이다.

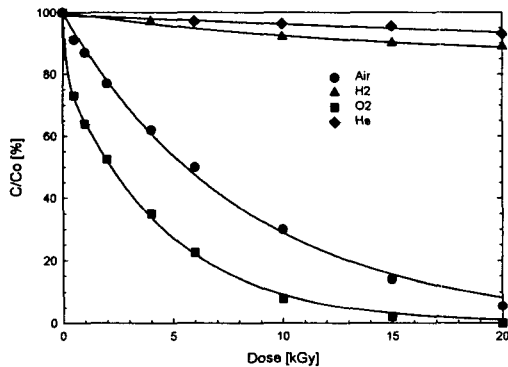


Fig. 2. TCE/(TCE)<sub>0</sub> vs irradiation dose with different reaction environments.

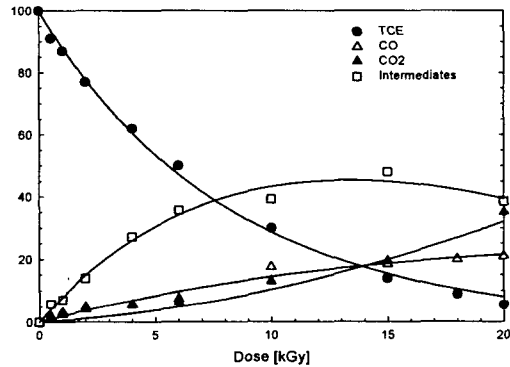


Fig. 3. Distribution of products for TCE decomposition by EB irradiation.

### 참고 문헌

1. Yang-Soo Won, Kwan-Soo Jun, Seong Pil Chio (1996) Journal of Korean Environmental Science Society, 5, 569-577.