

에너지 흐름 및 에너지스 유동층 광반응기에서 Trichloroethylene 의 광촉매 분해반응 특성

임탁형, 김상돈
한국과학기술원 생명화학공학과
및 에너지·환경연구센터

TCE degradation by a photocatalysis in the annular flow & the annulus fluidized bed photoreactor

Tak Hyoung Lim, and Sang Done Kim
Dept. of Chemical and biomolecular Engineering
and Energy & Environment Research Center
KAIST, TaeJou, Korea

1. 서론

대기로 배출되는 휘발성 유기화합물 중의 하나인 TCE (Trichloroethylene) 를 제거하는 기술들은 설치비 및 운전비가 많이 요구되는 흡착, 응축, 소각기술 등이 있으며, 이를 대체하는 신기술로 광촉매 반응으로 유기휘발물을 상온과 상압에서 광반응시켜 제거함으로써, 설치 및 조업비 측면에서 경제적인 이점이 있다. 또한, 광촉매 반응을 이용한 TCE 저감 기술은 오염물질 분해시 이차오염 물질들의 배출이 거의 없다는 장점을 가진 신기술이므로 이에 적합한 광촉매 개발 및 광촉매 반응기 개발은 점점 강화되는 환경규제에 능동적으로 대처하기 위한 저오염/무공해를 지향하는 차세대 환경기술이며, 세계적인 환경기술 개발분야의 일익을 담당할 수 있는 기술로서 대기오염 방지를 통한 경제, 사회 및 기술적 중요성을 갖는다고 하겠다.

TCE 의 주요 배출원으로는 대규모 화학산업들로서 대표적으로 정유공장, 제약산업, 자동차제조업, 식품제조업, 섬유산업, 인쇄공정, 전자산업, 모든 작업장의 도장공정 등을 들 수 있으며, 소규모 사업장으로는 주유소, 인쇄소, 세탁업소 등이 있다. 규모에 따라 환경규제치의 적용시기의 차이는 있지만, 대부분의 화학관련 업소들이 앞으로는 TCE 규제 대상이 될 전망이다. 가장 경제적으로 환경기준에 맞출 수 있는 공정을 선택해야 하는 산업현장에서는 저 농도의 TCE 오염물 제거를 위한 기술로서 초기 투자비 및 운전비가 저렴한 광촉매 반응공정의 효과적인 촉매 개발 및 이의 반응기 개발은 매우 절실하다고 하겠다.

광촉매를 이용하여 기상의 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene :TCE) 을 저감하는 기술은 비교적 최근에 개발된 신기술로서 많은 연구사례가 있다. [1, 2]. Dibble 등[1] 은 광장히 다공성이며, 졸-겔법에 의해 제조된 TiO_2 펠렛이 충전된 packed-bed 반응기에서 기상의 TCE 가 광분해되어 이산화탄소와 염화수소가 됨을 확인하였으며, Jacoby 등[2] 은 Molecular beam mass spectroscopy (MBMS) 와 기상 FT-IR 방법을 이용하여, TCE 가 광분해 되는 것을 조사하였다. 더불어, Cl_2 , HCl, CO, CO_2 가 생성되었으며, 부산물로서 독성을 갖는 phosgene (Cl_2CO) 와 dichloroacetyl chloride ($Cl_2HCC(O)Cl$, DCAC) 가 생성됨을 확인하였다.

일반적으로 광촉매 반응에 의한 기상의 TCE 제거에 대한 연구는 많이 진행 중에 있다 [3-6]. 특히, 기상 TCE 의 광분해 반응 전과 후 그리고 반응 도중에 형성된 분해 생성물의 다양한 반응 경로는 많이 조사되고 있으며, 실험된 조건과 다양한 조업조건에 따라 TCE 광분해 제거효율이 상당히 변화된다고 보고되고 있다. 그러므로 이러한 다양한 광촉매 반응기

내에서 TCE 의 광촉매 분해반응 특성파악은 TCE 제거용 광촉매 반응시스템의 개발에 필수적인 것으로서 매우 중요하며, 점차 많은 관심이 집중되는 분야라고 사료된다.

본 연구의 목적은 TCE 를 광분해시키기 위해 일반적인 에너지 흐름 및 에너지스 유동층 광반응기 내에서 반응시간, humidity, TiO₂ 코팅 두께, UV light intensity, 초기 TCE 농도, CuO loading 같은 다양한 조건조건에 따른 TCE 광분해 반응특성을 고찰하고자 했다.

2. 이론

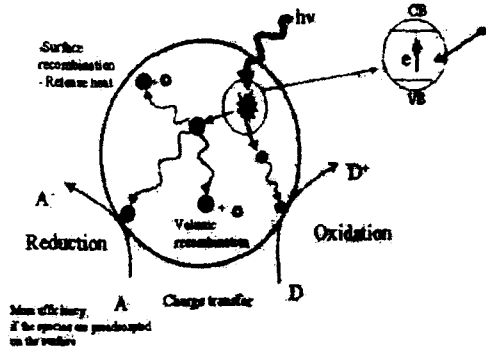


Fig.1 Generation of electron-hole pairs at the surface of irradiated TiO₂

나아가 superoxide radical (O⁻²), hydroperoxy radical(HO₂)을 생성하는 반응이 진행되기도 한다 [3].

3. 실험

3.1 에너지 흐름 광반응기

본 실험에 사용된 에너지 흐름 광촉매 반응기는 quartz 관 (20mm-ID, 500mm-high) 안에 pyrex 관 (11.25mm-ID, 500mm-high) 을 부착한 형태이다. 반응기체 (TCE, N₂)는 quartz 관 안과 pyrex 관 외부에 존재하는 4mm 간격의 annulus 부분으로 흐르게 된다. 조사된 UV-light 를 잘 반사시키기 위해 반사경 (150mm × 450mm) 6면의 중앙에 6개의 자외선 lamp (Sankyo denki Com. germicidal lamp, G8T5, 파장-254nm, 8 watt) 를 설치했다. Pyrex 관 표면에 TiO₂ 코팅은 5% TiO₂ slurry 용액을 sonicator 로 잘 분산시키고 pyrex 관 표면을 아세톤으로 세척한후 dip-coating 방식으로 코팅을 반복한다. 코팅된 pyrex 관을 소성시켜 (400℃, 1시간) 코팅표면의 불순물을 제거하고 기계적인 성질을 향상시켰다.

3.2 에너지스 유동층 광촉매 반응기

본 실험에 사용된 에너지스 유동층 광촉매 반응기는 석영관 (30mm-ID, 400mm-high) 안에 더 작은 석영관 (20mm-ID, 400mm-high) 을 부착한 형태이다. 반사경 (150mm × 450mm) 6면의 중앙에 4개의 자외선램프 (Sankyo Denki Com. germicidal, G8T5, 파장-254nm, 8 watt) 를 설치했다. 큰 석영관 밑에는 다공성 분산판 역할을 하는 다공성 금속 분산판을 사용하였고, 각각의 석영관 사이의 annulus 부분으로 반응기체가 흐르도록 하였으며, 그 부분에 광촉매가 충전된다. 자외선의 효율적인 조사를 위해 작은 석영관 안에 자외선 램프를 한 개 더 설치했다. 일반적으로 TiO₂ (Geldart C type) 입자는 크기가 매우 작으므로 유동특성이 상당히 나쁘다. 그러므로 이 점을 보완하기 위해 비교적 자외선 투과율이 높으며 유동화 특성이 좋은 silica-gel (Geldart B type) 에 졸-겔법을 이용하여

TiO₂ 를 코팅하였다. Silica gel (Merck com., silica gel 60) 은 고체 밀도: 1.88 g/cc, BET area: 490 m²/g, pore volume: 0.71-0.78 cc/g, pore diameter: 28.9-31.8Å 의 물성을 갖는다. 졸-겔법에 의해 생성된 졸용액에 적당량의 silica gel 을 넣어 혼합한 후 상온에서 24시간 건조시킨다. 그 후 공기 분위기에서 400°C, 1시간 소성해 일정량의 TiO₂ 가 코팅된 silica gel 을 광촉매로 사용하였다. 반응기체는 TCE/N₂ 혼합기체이며 flowmeter (Matheson 600) 로 기체유량과 반응시간을 조절하였다. 반응된 후 기체의 정량분석은 GC-MSD (GC: HP-6890, Detector: HP-5973) 을 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 애널리 흐름 광반응기 내에서 TCE 광분해 특성

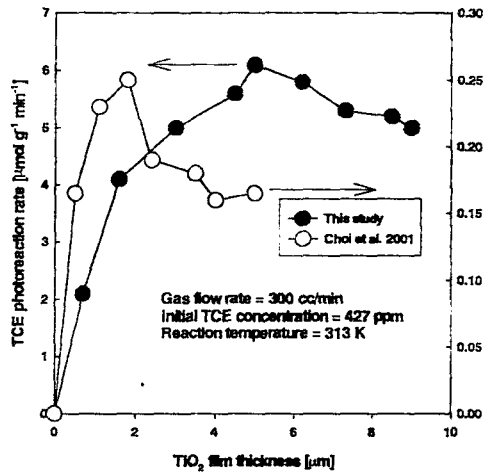


Fig.2 Effect of TiO₂ film thickness on TCE photoreaction rate

흡수가 일어나며, TiO₂ 코팅 층으로 침투되는 TCE 확산이 좋아야 하는 두 조건 모두가 충족되어야 하기 때문에 최적의 TiO₂ 필름두께가 존재하게 되는 것이다. 따라서, 본 실험에서는 최적의 TCE 광분해 반응속도를 얻을 수 있는 TiO₂ 필름두께로 5 μm를 유지하면서 TCE 광분해 실험을 수행했다.

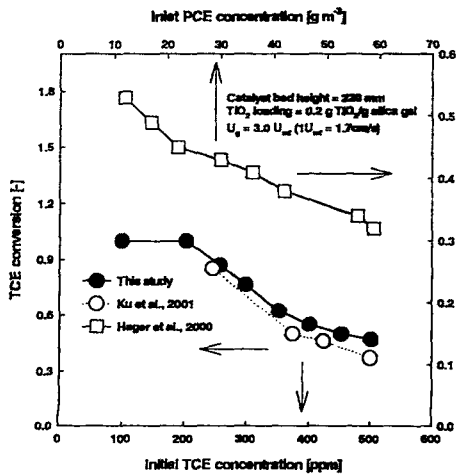


Fig.3 Effect of initial TCE concentration on TCE conversion

Fig. 2 는 이산화티탄을 dip-코팅법으로 파이렉스 관에 코팅한 후 코팅된 이산화티탄의 두께에 따른 TCE 광분해 반응속도와 관계를 나타낸 그림이다. 반응조건으로는 반응기로 주입되는 TCE 기체유량은 300 cc/min, 초기 TCE 농도는 427 ppm, 반응온도는 313 K 이다. 5 μm보다 적은 두께에서는 이산화티탄 필름두께가 증가할수록 TCE 광반응속도도 증가하는데 그 이유는 TCE 와 광분해 반응에 참여하는 TiO₂ 의 양이 증가하기 때문이다. 하지만, TiO₂ 필름 두께가 5 μm 이상으로 증가하면 오히려 TCE 광분해 속도가 약간 감소하는 결과를 보인다. 자외선 침투깊이보다 더 두꺼운 TiO₂ 필름두께는 대부분의 자외선이 흡수되는 TiO₂ 코팅층으로의 TCE 확산을 감소시킨다. 결국, 충분한 자외선

4.2 애널리흐름 유동층 광반응기 내에서

서 TCE 광분해 특성

Fig. 3 은 애널리흐름 유동층 광반응기 내로 주입되는 TCE 의 초기농도에 따른 TCE 광분해 전환율의 관계를 나타낸 것이다. 반응조건으로는 광촉매층 높이가 220 mm, TiO₂ 로딩량이 0.2g TiO₂/g SiO₂, 반응기로 주입되는 기체 유속은 3.0 U_{mf} (U_{mf} = 1.7cm/s) 이다. TCE 농도가 증가할수록 TCE 광반응 전환율은 점점 감소하는데 그 이유는 TCE 가 광분해 되기 전에 TCE 흡착이 일어날 수 있는 TiO₂ 표면에서 active site 의 양이 한정, 고정되어 있기 때문이다.

5. 결론

에너리 흐름 및 에너리스 유동층 광촉매 반응기에서 TCE 광촉매 분해반응 특성에 대한 전반적인 고찰이 이루어졌다. 특히 에너리 흐름 반응기의 경우 최적 TCE 광분해 반응 속도를 얻기 위한 이산화탄 필름 두께는 5 μm 임을 확인했으며, 에너리스 유동층 광반응기의 경우, 반응기에 주입되는 TCE 의 초기농도가 증가할수록 TCE 광분해 전환율이 감소함을 확인했다. 또한, TCE 광촉매 분해반응의 경우, 에너리 흐름 형식의 광반응기보다 에너리스 유동층 광촉매 반응기의 경우가 광분해 효율 및 처리량이 향상됐다는 것을 확인할 수 있었다.

6. 참고문헌

1. Dibble, L. A. and Raupp, G. B.: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 492(1992).
2. Jacoby, W. A., Nimols, M. R., and Blake, D. M.: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 732(1994).
3. Yamazaki, S., Fu, X., Anderson, M. A. and Hori, K.: *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **97**, 174(1996).
4. Kutsuna, S. and Ibusuki, T.: *Atmosph. Environ.*, **27**, 1661(1994).
5. Jacoby, W. A. and Koval, C. A.: *J. Catal.*, **157**, 87(1995).
6. Sauer, M. L., Hale, M. A. and Ollis, D. F.: *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **88**, 169(1995).