

PD10) TiO_2 광촉매를 이용한 기상 TCE의 분해에 관한 연구 A Study on degradation of gas-phase TCE using TiO_2 photocatalyst

김상범¹⁾ · 박태성¹⁾ · 조영민²⁾ · 홍성창³⁾

고려대 화학공학과, (주)매그린¹⁾, 경희대 환경학과²⁾, 경기대 환경공학과³⁾

1. 서 론

최근 들어 지구환경의 보전 필요성이 그 어느 때보다도 강하게 제기되면서 대류권 내에서 진행되는 광화학적 대기오염 현상과 그에 따른 오존농도의 증가에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. 광화학적 대기오염현상이란 대기중의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)과 질소산화물(NO_x)이 햇빛 내의 자외선에 의해 반응하면 오존, 알데히드, peroxyacetyl nitrate 등과 같은 2차 오염물질인 광화학 산화물을 생성하는 것을 의미하는데 이 광화학 산화물은 생물체에 악영향을 주고 아울러 성층권의 오존층을 파괴하여 궁극적으로는 지구 온난화 현상의 원인이 되고 있다(EPA, 1987). 이런 광화학적 대기오염의 원인물질 중에서 VOCs는 주로 유기 용제류를 사용하는 도장시설(자동차, 선박, 전기·전자, 금속제품, 목재가구, 플라스틱 등), 도로포장시설, 인쇄·출판시설, 세정시설, 세탁시설 등과 같은 고정원과 차량 등의 이동원을 주요 발생원으로 들 수 있는데, 최근 자동차수의 급증이나 각종 유기용제 및 페인트의 사용량 증가로 인한 VOCs 오염현상은 산업 근로현장에서의 직업병 시비, 인체 유해성 등에 대한 논란과 같은 사회적 문제를 야기하고 있다.

본 연구에서는 VOCs 중 세정공정에서 주로 발생하는 trichloroethylene (TCE)를 대상으로 연속식 광촉매 반응기에서 유입농도 및 처리유량과 같은 조업변수 변화에 따른 TCE 분해 반응속도를 고찰하고, 또한 반응기 내에 방해판을 설치하여 mass transfer 증진으로 반응기 효율을 향상시킬 수 있는 결국 처리유량 증대를 꾀하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서 사용한 연속식 광촉매 반응기는 그림 1에 나타난 바와 같이 가스도입부, 반응부, 분석부로 구성되어 있다. 가스도입부는 VOC 및 수분 농도를 조절하기 위해 thermo-regulated bath로 일정한 온도를 유지하고, 일정 유량의 공기를 mass flow controller로 액상 TCE 및 물이 들어있는 column에 bubbling 시켜 원하는 농도의 기상 TCE 및 수분을 반응기에 공급하였다. 반응부는 길이 1500mm, 내경 75mm인 Pyrex glass 관을 제작하였으며 내벽에 TiO_2 광촉매를 코팅하였다. 이 Pyrex glass 관 내부에 UV lamp를 삽입하여 annular reactor(lamp 표면과 Pyrex glass 반응관 사이의 거리가 30mm)를 구성하였다. 한편, plug flow 반응기에서는 잘 일어나기 힘든 수직 혼합과 함께 와류 등을 형성시켜 mass transfer 증진을 유도하여 광촉매 반응 효율을 높일 수 있는 결국 처리유량 증대를 꾀하고자 반응기 내에 방해판(baffle)을 설치하였다. TCE의 분해시 농도는 Gas Chromatography(FID, column : HP-5 30m \times 0.32mm \times 0.25 μm)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

기존의 연구에 의하면 TCE의 광촉매 분해반응시 TCE 유입농도에 대해 반응속도는 선형적으로 증가하다 어느 이상의 유입농도부터는 일정해지는 Langmuir-Hinshelwood(L-H)식을 따른다고 보고하였다(Jacoby *et al.*, 1995; Cao *et al.*, 1999). 본 연구에서는 그림 2에서 보듯이 L-H식을 따르지 않고 TCE 유입농도 증가에 따라 반응속도가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 낮은 유입농도 영역에서는 반응물TCE의 농도가 희박하므로 촉매표면에서 흡착이 일어나기 쉽지 않다. 따라서 TCE의 유입농도를 증가시키면 흡착량의 증가로 반응속도가 증가되는 것으로 판단된다. 그런데, 높은 유입농도에서는 촉매표면은 반응물 분자로 점점 포화되지만 TCE의 경우 chlorine radical의 연쇄반응으로 인해 빠른 반응

이 진행된다. 따라서 높은 유입농도 영역에서도 반응속도는 지속적으로 증가하는 것으로 여겨진다. 그림 3은 처리유량 변화 즉, face velocity 변화에 따른 분해 반응속도의 영향을 고찰한 것이다. 그림에서 보듯이 face velocity 증가에 따라 반응속도가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이 같은 결과는 낮은

유입농도 일 때는 촉매표면에서 흡착이 어려우므로 face velocity 증가에 따라 bulk flow에서 촉매표면으로의 mass transfer가 증진되어 흡착이 향상되어 반응속도가 증가하는 mass transfer control임을 알 수 있다. 한편, 방해판 유무에 대한 반응속도의 차이를 알아보았는데 동시에 낮은 유입농도와 높은 face velocity 일 때 방해판으로 인한 반응속도 증가를 확인할 수 있다. 이는 낮은 유입농도에서는 mass transfer control 영역이므로 방해판으로 인한 mixing 효과로 mass transfer를 증가시켜 반응속도가 향상된다. 또한 높은 face velocity에서는 체류시간 감소로 인한 반응물이 촉매표면과 효율적인 접촉 없이 by-pass 되는데 방해판으로 인한 mixing 효과 증진으로 촉매표면과 반응물과의 효율적인 접촉이 가능하므로 반응속도가 증가됨을 알 수 있다.

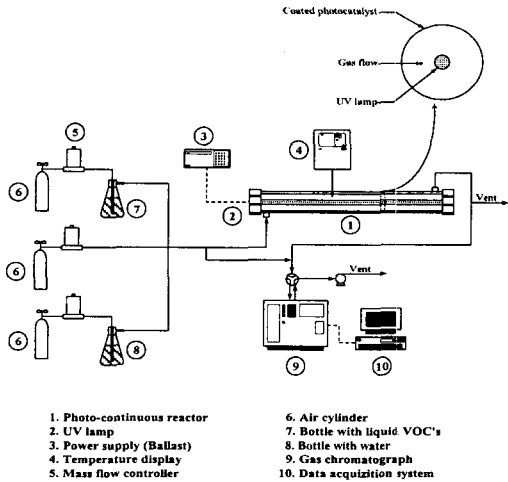


Fig. 1. Schematic diagram of the continuous flow photo-reactor.

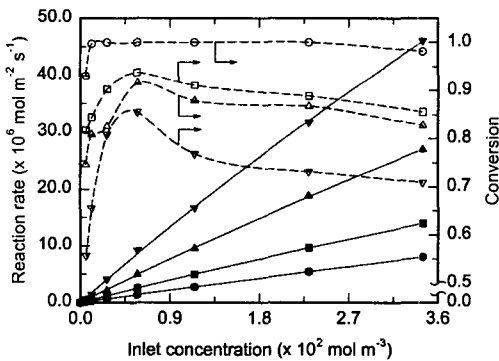


Fig. 2. Photocatalytic degradation rate and conversion of TCE according to inlet concentrations (circles: 5, squares: 10, triangle up: 20, triangle down: 40 L/min volumetric flow rate).

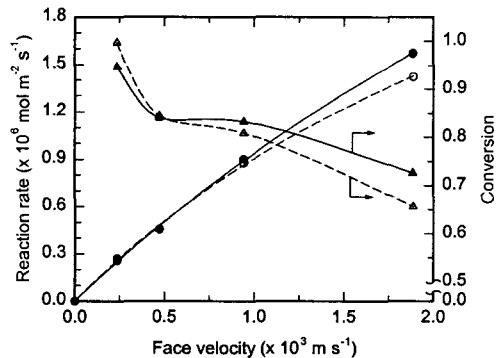


Fig. 3. Photocatalytic degradation rate and conversion of TCE according to face velocities (open symbols: absence of baffle, filled symbols: presence of baffle).

참고 문헌

EPA (1987) *Total exposure assessment methodology (TEAM) study*, Report 600/6-87/002a. Environmental Protection Agency, Washington DC.
 Jacoby, W.A., D.M. Blake, R.D. Noble, and C.A. Koval (1995) Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis, *J. Catal.*, 157, 87-96
 Cao, L., A. Huang, F.J. Spiess, and S.L. Suib (1999) Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts, *J. Catal.*, 188, 48-57.