

## 광산화 및 광촉매 공정에서 VOCs의 산화반응 속도 산출에 관한 연구

정 창 훈 · 이 경 호\*

동아대학교 환경공학과, \*경주대학교 건설환경공학부

(2003년 10월 7일 접수; 2004년 1월 14일 채택)

### A Study on the reaction rate constant by UV Photooxidation and Photo-catalytic oxidation process

Chang-Hoon Jeong and Kyung-Ho Lee\*

Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

\*Dept. of Environmental Engineering, Gyeongju University, Gyeongju 780-712, Korea

(Manuscript received 7 October, 2003; accepted 14 January, 2004)

In this study, the decomposition of gas-phase TCE, Benzene and Toluene, in air streams by direct UV Photolysis and UV/TiO<sub>2</sub> process was studied.

For direct UV Photolysis, by regressing with computer calculation to the experimental results the value of reaction rate constant  $k$  of TCE, Toluene and Benzene in this work were determined to be  $0.00392s^{-1}$ ,  $0.00230s^{-1}$  and  $0.00126s^{-1}$ , respectively. And the adsorption constant  $K$  of TCE, Toluene and Benzene in this work were determined to be  $0.0519mol^{-1}$ ,  $0.0313mol^{-1}$  and  $0.0084mol^{-1}$ , respectively. For UV/TiO<sub>2</sub> system by regressing with computer calculation to the experimental results the value of reaction rate constant  $k$  of TCE, Toluene, and Benzene in this work were determined to be  $5.74g/\ell \cdot min$ ,  $3.85g/\ell \cdot min$ , and  $1.18g/\ell \cdot min$ , respectively. And the catalyst adsorption constant  $K$  of TCE, Toluene, and Benzene in this work were determined to be  $0.0005m^3/mg$ ,  $0.0043m^3/mg$  and  $0.0048m^3/mg$ , respectively.

Key Words : TCE, Benzene, Toluene, UV, TiO<sub>2</sub>, Photolysis

#### 1. 서 론

현재 우리 나라의 대기오염은 황산화물과 입자상 오염물질에 의한 오염이 주를 이루었던 과거의 대기오염 형태에서 청정에너지의 도입과 다양한 방지 기술의 개발 및 보급 그리고 국민들의 교육수준 향상에 따른 환경보전의식고조 등으로 대도시의 질소산화물, 오존, 미세먼지 공단지역의 각종 악취 및 휘발성 유기화합물질(Volatile Organic Compounds: VOCs) 등이 대기오염의 주를 이루고있는 선진국형으로 전환되어가고 있다.<sup>1)</sup> 이에 VOCs의 제거기술 개발에 대한 많은 관심이 증가되어 왔고, 근래에는 광촉매를 환경문제의 해결에 이용하고자 하는 시도가 활발하며 이의 일환으로 광촉매를 이용한 VOCs

제거기술에 대한 연구가 여러 사람들에 의해서 수행되었다.<sup>2)</sup>

그러나 이러한 연구들이 VOCs의 운전인자들에 따른 제거효율 도출에 너무 치중되어 있으며 전세계적으로 광산화 및 광촉매산화반응의 반응속도상수에 관한 연구는 매우 미진한 상태이다. 광산화 및 광촉매산화장치의 설계 및 실용적 적용을 위해서는 기초연구로서 반응자체의 산화반응속도의 도출이 무엇보다도 중요하다. 따라서 본 연구에서는 광산화 반응의 반응 속도 상수와 광촉매 산화 반응의 실험에서 우선 대표적인 VOCs물질인 TCE, Benzene, Toluene에 대한 반응 속도 상수를 산출하였다.

#### 2. 이론적 고찰

##### 2.1. 광촉매의 반응속도 상수 및 흡착계수

VOCs가 Langmuir-Hinshelwood rate form에 따른다고 가정하면, 가스상 농도는 다음 식에 따른다.<sup>3)</sup>

Corresponding Author : Dept. of Environmental Engineering,  
Dong-A University, Busan 604-714, Korea  
Phone : +82-51-200-5574  
E-mail : jchun86@hanmail.net

$$V \frac{dc}{dz} = - \frac{k KC}{1+KC} \quad (1)$$

V : 유속 (m · s<sup>-1</sup>)  
 C : 가스농도 (ppm)  
 k : 반응속도상수 (g · ℓ<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>)  
 K : 흡착상수  
 z : 촉매표면에서 반응하는 높이 (m)

z에 따른 속도상수의 변화는 아래의 식과 같이 나타낸다.

$$k(z) = k_0 e^{-\alpha z} \quad (2)$$

k<sub>0</sub> : 표면속도상수    α : 상수(0.5~1.0)  
 ε : TiO<sub>2</sub>소멸계수 10,211cm<sup>-1</sup>

(2)식을 (1)식에 대입하면,

$$V \frac{dc}{dz} = \frac{k_0 e^{-\alpha z} KC}{1+KC} \quad (3)$$

$$\left(\frac{1+KC}{C}\right) dc = - \frac{k_0 K}{V} e^{-\alpha z} dz \quad (4)$$

$$\left(\frac{1}{C} + K\right) dc = - \frac{k_0 K}{V} e^{-\alpha z} dz \quad (5)$$

위의 식을 적분하면

$$\ln \frac{C}{C_0} + K(C - C_0) = - \frac{k_0 K}{V} \left(-\frac{1}{\alpha \varepsilon}\right) e^{-\alpha z} \quad (6)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{k_0 K}{V \alpha \varepsilon} e^{-\alpha z} - K(C - C_0) \quad (7)$$

TiO<sub>2</sub>층에서 빛이 완전 흡수된다고 가정하면, e<sup>-αz</sup> = 1 이므로

$$\frac{\ln C / C_0}{C_0 - C} = \frac{k_0 K}{V \alpha \varepsilon} \frac{1}{C_0 - C} - K \quad (8)$$

이 된다.

위(8) 식에서 상수 k와 K 값을 기울기와 Y축 절편값을 이용하여 구할 수 있다.

### 2.2. 광산화의 반응속도 상수

기존의 실험 data에 근거하여 반응물질에 따른 광산화 반응기의 반응속도 상수 및 흡착계수를 Y.S. Shen and Y.Ku<sup>4)</sup> 이 제안한 방식에 근거하여 산출하였다.

Y.S. Shen, Y.Ku은 광분해에서 일정한 밀도와 확산을 위한 원기둥상태의 동등한 배열의 TCE의 연속식, annular, Plug-flow 광산화 반응기에서 가정된 필수적인 감소에 의한 가스상의 TCE의 복잡한 보존식을 다음과 같이 나타내었다.

$$v_z \frac{\partial C_a}{\partial z} = - r_{TCE} = - k \frac{KC}{1+KC} = k_0 I^n \frac{KC}{1+KC} \quad (9)$$

k : k<sub>0</sub>I<sup>n</sup>  
 k<sub>0</sub> : 반응비 상수(mol<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>)  
 K : 흡착상수(1mol<sup>-1</sup>)  
 n : UV광의 강도의 운동순서  
 Vz : 가스흐름의 속도(cmmin<sup>-1</sup>)

식 (3)을 적분하면 전체 반응기의 길이를 제공한다.

$$\ln(C_{TCE,eff}/C_{TCE,0}) + K(C_{TCE,eff} - C_{TCE,0}) = - k_0 I^n KL / v_z \quad (10)$$

C<sub>TCE,0</sub> : TCE의 초기농도(ppm)  
 C<sub>TCE,eff</sub> : TCE의 유출농도(ppm)  
 L : 광반응기의 길이(cm)

식을 재배열하면 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\ln(C_{TCE,eff}/C_{TCE,0})}{(C_{TCE,eff} - C_{TCE,0})} = \frac{-k_0 I^n KL}{v_z (C_{TCE,eff} - C_{TCE,0})} - K \quad (11)$$

## 3. 실험방법

### 3.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 시료가스 도입부, 유량 조절부, 유입 시료 채취부, 광산화 · 광촉매 반응부, 유출 시료 채취부 및 분석부로 구성되어 있다. 특히 광산화 · 광촉매반응기는 광촉매의 담체를 링의 형식으로 제작하여 석영유리 반응기 내부에 탈부착이 가능하도록 제작하여 탈착시에는 광산화반응상수를 산출하기위한 광산화 반응실험을 하였으며, 석영유리반응기 내부에 삽입시에는 광촉매의 흡착상수를 산출하기위한 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 자외선의 파장은 254nm이며 자외선 출력은 24W를 사용하였으며 광촉매산화반응에서는 촉매의 반응을 고려하여 64W를 각각 사용하였다. 본 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 광촉매 산화 공정의 반응속도 상수 및 흡착계수

광촉매 산화 공정에 있어 반응물질에 따른 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응기의 반응속도 상수 및 흡착계수를 산출하였다.

Fig. 2 ~ Fig. 4는 TCE, Toluene, Benzene 광촉매 실험 결과치의 선형식(Linear plot)을 나타내고 있다. 촉매의 흡착계수 K와 반응속도 상수값 k에 대한 다른 연구결과와 본 연구에서 고찰한 값을 Table 1에 나타내었다.

TCE의 반응속도 상수값은 5.74g/ℓ · min로 3.85g/

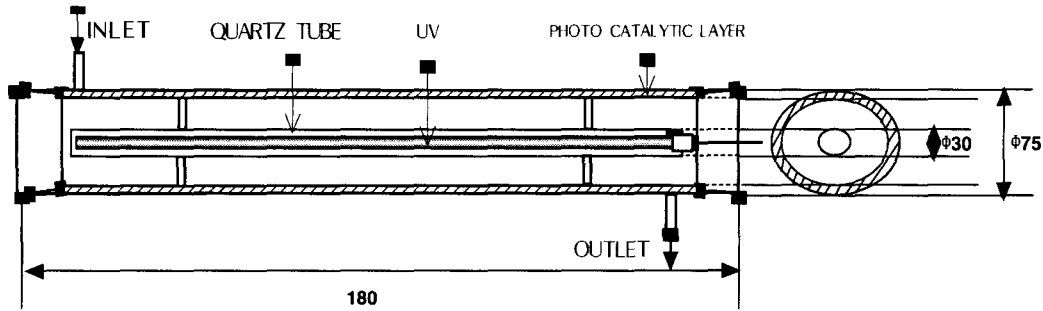


Fig. 1. UV photolysis-TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor.

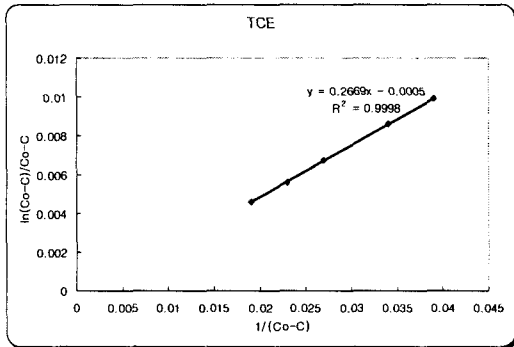


Fig. 2. TCE photocatalytic oxidation.

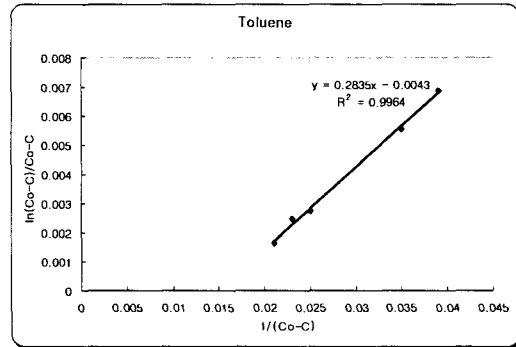


Fig. 3. Toluene photocatalytic oxidation.

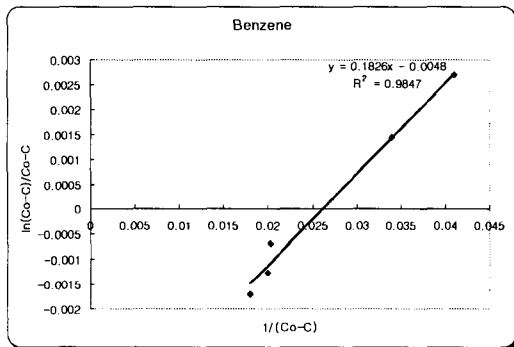


Fig. 4. Benzene photocatalytic oxidation.

Table 1. Photooxidation Rate Comparison

Contaminants	k (g/ℓ · min)	K (m <sup>3</sup> /mg)	Investigator
TCE	5.74	0.0005	This study
Toluene	3.85	0.0043	This study
Benzene	1.18	0.0048	This study
m-Xylene	1.30	0.0066	5)
Acetone	7.75	0.0064	5)
1-Butanol	49.2	0.0011	5)

ℓ · min의 Toluene보다 약 1.5배, 1.18g/ℓ · min의 Benzene보다는 약 4.8배 가량 높은 값을 나타내고 있으며 흡착상수는 Benzene > Toluene > TCE 순으로 나타났다.

위의 결과에서 비교적 광촉매 반응에 적합한 물질은 TCE이며 Toluene과 Benzene은 기존 연구결과<sup>5)</sup>의 m-Xylene의 결과와 비슷한 값으로 광촉매 반응으로는 처리하기가 매우 곤란한 물질로 나타났다.

#### 4.2. 광산화 공정의 반응속도 상수

(11)식에 의하여 먼저 수행된 실험결과를 삽입하여 산출한 반응속도 상수값을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Photooxidation Rate Comparison

Contaminants	k (s <sup>-1</sup> )	K (mol <sup>-1</sup> )	Investigator
TCE	0.00392	0.0519	This study
Toluene	0.00230	0.0313	This study
Benzene	0.00126	0.0084	This study

Fig. 5~ Fig. 7은 B.T.X. 반응속도 상수 실험결과를 나타낸 그래프이다.

본 실험에서 구해진 광반응 상수 k는 0.00126~0.00392로 나타났으며 Table 2에서 나타난 기존 연구자들의 UV/TiO<sub>2</sub> 광반응 상수값에 비하여 조금

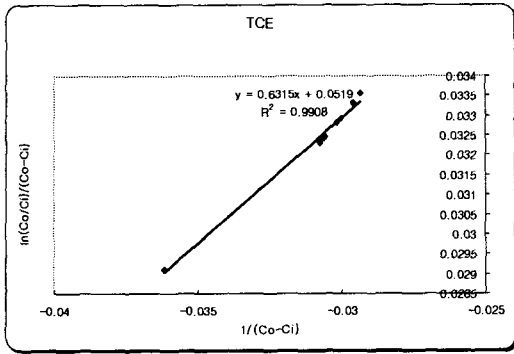


Fig. 5. TCE photooxidation.

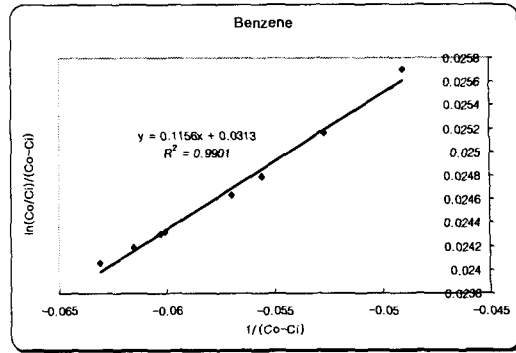


Fig. 6. Benzene photooxidation.

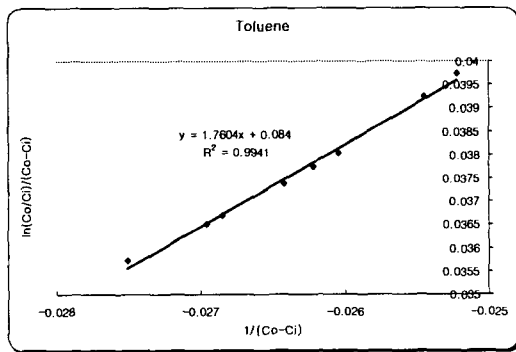


Fig. 7. Toluene photooxidation.

낮은 것으로 계산되었다. 그러나, Direct photolysis 인 광산화 실험값과 비교하면 254nm에서 0.001~0.003으로 비슷한 수준의 값을 나타내었다. Table 2에서와 같이, UV 강도가 높아질수록 광반응 속도상수는 증가하며 따라서 전환율도 증가하는 것으로 나타나 UV 강도의 증가가 광분해에 직접적인 영향을 주는 것으로 판단된다. 또한 위의 결과는 Toluene과 Benzene의 처리에 있어서 광촉매반응보다는 광산화반응이 유리하다는 것을 나타낸다. 반대로 TCE의 경우에는 광촉매 반응이 광산화반응보다 적절한 처리방법임을 알 수 있다.

### 5. 결 론

본 연구는 휘발성 유기화합물에 대한 처리를 목적으로 한 UV 광산화 공정을 이용한 실험 data를 바탕으로 한 각 물질의 반응속도 상수를 구함에 있어 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Sol-Gel법으로 제조한 광촉매의 휘발성유기화합물질에 대한 반응속도상수 k 및 흡착계수 K는 1차 반응속도식을 따르며 산출값은 각각 TCE k=5.74g/l·min K=0.0005m<sup>3</sup>/mg, Toluene k=3.85g/l·min K=0.0043m<sup>3</sup>/mg, Benzene k=1.18g/l·min K=0.0048m<sup>3</sup>/mg으로 나타났다.

TCE의 반응속도 상수값은 5.74g/l·min로 3.85g/l·min의 Toluene보다 약 1.5배, 그리고 1.18g/l·min의 Benzene보다는 약 4.8배 가량 높은 값을 나타내고 있으며 흡착상수는 Benzene > Toluene > TCE 순으로 산출값이 조사되었다.

- 2) 제작한 25W 자외선 광산화 반응기의 반응속도상수 k 및 흡착계수 K는 1차 반응속도식을 따르고 있으며, TCE의 반응속도 상수값은 0.00392s<sup>-1</sup>로 0.00230s<sup>-1</sup>의 Toluene보다 약 1.7배, 0.00126s<sup>-1</sup>의 Benzene보다는 약 3.1배 가량 높은 값을 나타내고 있으며 흡착상수는 TCE > Toluene > Benzene 순으로 산출값이 조사되었다.

위 연구에서 Toluene과 Benzene의 처리에 있어서 광촉매반응산화보다는 광산화반응이 유리하다는 것을 알 수 있으며 TCE의 경우에는 광촉매 반응이 광산화반응보다 적절한 처리방법임을 알 수 있다.

### 참 고 문 헌

- 1) Shen, Y. S. and Y. Ku, 1999, Treatment of gas-phase volatile organic compounds by the UV/O<sub>3</sub> process, Chemosphere, 38(8), 1855-1866.
- 2) 박달근, 김범준, 이중기, 변동진, 윤운영, 이원재, 성준용, 2000, 공기중의 벤젠제거에 대한 산화티타늄 광촉매 반응특성, 한국대기환경학회지, 16(4), 389-397.
- 3) Yang, L. and D. F. Ollis, 1996, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air : Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity, Journal of catalysis, 163, 1-11.
- 4) Shen, Y. S. and Y. Ku, 2002, Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/TiO<sub>2</sub> process in the presence of ozone, Chemosphere, 46, 101-107.
- 5) Peral, J. and D. F. Ollis, 1992, Catal., 136, 554.