

애놀러스 유동층 광반응기 내에서 Trichloroethylene 의 광촉매 제거반응 특성

임탁형, 김상돈
한국과학기술원 생명화학공학과
및 에너지·환경연구센터

Dedegradation characteristics of Trichloroethylene with TiO_2/SiO_2 in annulus fluidized bed photoreactor

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

서론

대기로 배출되는 휘발성 유기화합물 중의 하나인 TCE (Trichloroethylene) 를 제거하는 기술들은 설치비 및 운전비가 많이 요구되는 흡착, 응축, 소각기술 등이 있으며, 이를 대체하는 신기술인 광촉매 반응은 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 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 저농도의 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 신기술로써 많은 연구사례가 있다. [1, 2]. Dibble 등[1] 은 평장히 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 생성되면서, 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 최근 많이 진행 중에 있다 [3-6]. 특히, 기상 TCE 의 광분해 반응 전과 후 그리고 반응 도중에 형성된 분해 생성물의 다양한 반응 경로가 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 특성과약은 TCE 제거용 광촉매 반응시스템의 개발에 필수적인 것으로써 매우 중요하며, 점차 많은 관심이 집중되는 분야

라고 사료된다.

본 연구의 목적은 TCE 를 광분해시키기 위해 일반적인 애놀러 흐름 광촉매 반응기에 비해, 광분해 효율 및 처리량을 향상시킨 애놀러스 유동층 광촉매 반응기를 개발하고, 개발된 애놀러스 유동층 광촉매 반응기 내에서 다양한 조업조건에 따른 TCE 광분해 반응 특성을 고찰하고자 하였다.

이론

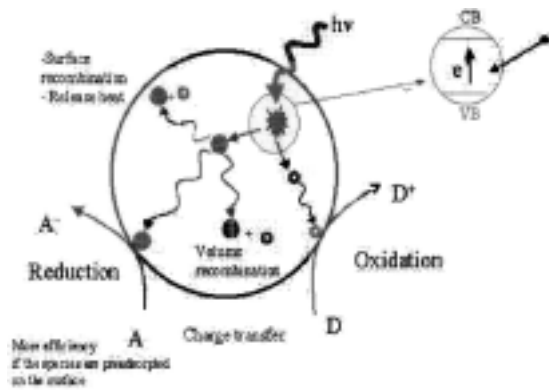


Fig.1 Generation of electron-hole pairs at the surface of irradiated TiO₂

이 진행되기도 한다 [3].

Fig.1 은 광촉매 표면에 광에너지가 조사 되었을 때, (380 nm이하) 전자-정공 쌍 (electron-hole pair) 의 형성 과정을 나타낸 그림이다. 반도체 성질의 광촉매에는 에너지 준위가 다른 두 개의 띠가 존재하는데 촉매 표면에 광에너지가 도달하여 전자 (electron) 가 valence band 에서 conduction band 로 이동하면, 전자가 이동한 자리에 정공이 생성된다. 정공에 의하여 반응성이 강한 라디칼이 생성되어 산화반응을 유도하며, conduction band 로 이동한 전자는 전자받개 (electron acceptor) 의 역할을 하는 산소에 의해 trap 되어 재결합이 늦추어지거나, 더 나아가 superoxide radical (O⁻²), hydroperoxy radical(HO₂)을 생성하는 반응

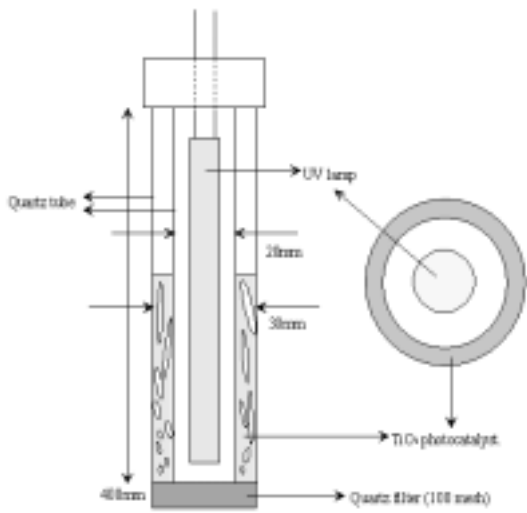


Fig. 2. Schematic diagram of annulus fluidized bed photoreactor system

실험

본 실험에 사용된 애놀러스 유동층 광촉매 반응기는 Fig.2 에 나타나 있다. 광촉매반응기의 구조는 석영관 (30mm-ID, 400mm-high) 안에 더 작은 석영관 (20mm-ID, 400mm-high) 을 부착하는 형태를 띤다. 거울 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 흐르게 되며 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-겔법

을 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.

결과 및 고찰

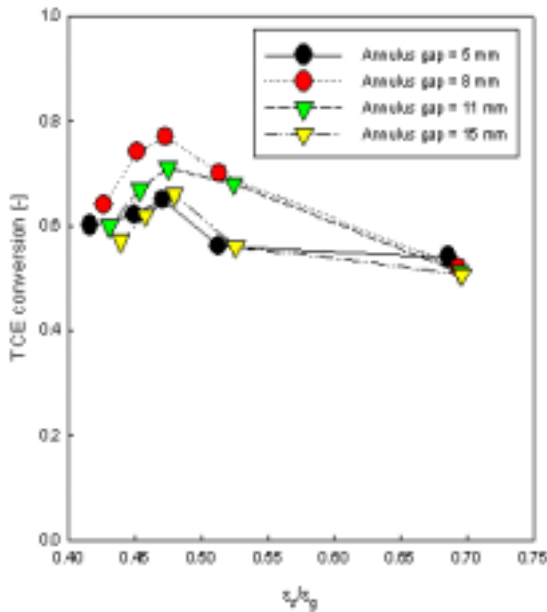


Fig.3. Effect of ϵ_s/ϵ_g on TCE conversion with an annulus gap

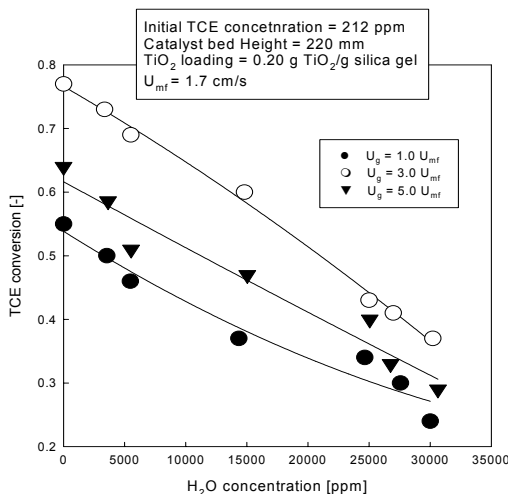


Figure. Effect of H₂O concentration on TCE conversion with a variation of U_g

Fig. 4 Effect of H₂O concentration on TCE conversion with a variation of U_g

Fig.3 은 유동특성 향상 및 원활한 자외선 투과를 위해 silica gel 에 TiO₂ 를 코팅해 사용하였을 경우, 광반응기 내로 주입되는 기체 유속이 변화함으로써 ϵ_s/ϵ_g 비율이 TCE 전환율에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. ϵ_s/ϵ_g 비율이 0.44 보다 작은 경우에는 자외선이 촉매층의 표면에만 도달하기 때문에 annular type 광촉매 반응기와 비교하여 비슷한 TCE 전환율을 보이고 있다. 그러나 ϵ_s/ϵ_g 비율이 0.44 이상으로 증가하면 적당한 기체유속에 의해 생성되는 bubble 들의 크기 및 빈도가 증가하여 자외선 투과도가 증가한다. 따라서 광촉매층 속으로 자외선 침투가 증가하여 광촉매 반응에서 필수적인 자외선, 광촉매, 반응기체의 접촉이 늘어나 TCE 전환율이 급격하게 증가하게 된다. 그러나 ϵ_s/ϵ_g 비율이 0.48 일 때 TCE 전환율이 최적값을 보이지만, 그 이상의 ϵ_s/ϵ_g 비율로 증가되면 bubble 을 통한 미반응 TCE gas 의 bypass 현상과 광촉매 층에서의 체류시간 감소로 인하여 TCE 전환율은 오히려 감소하는 결과를 보인다.

Fig. 4 는 애놀러스 유동층 광반응기 내로 주입되는 반응기체들의 수분 농도를 변화시켰을 경우에 따른, TCE 광분해 전환율의 관계를 나타낸 것이다. 수분 농도가 증가할수록 반응속도는 감소하는데, 이러한 결과는 수증기의 방해적인 성질을 나타내는 것이다 [5]. 주된 이유는, 첫째, 이산화티탄은 표면에 수산기 그룹을 형성하기 위해 수증기 분자들과 수화된다. 이산화티탄의 가수분해로부터 생성되는 수산기 그룹은 수소결합이나 공유결합 형성에 의해 TCE 와 결합한다. 또한, 그것은 수증기분자들과 수소결합을 형성하는데, 그러한 것들이 TCE 와 수증기사이에서 경쟁흡착이 일어나기 때문이다. 둘째, 이산화티탄 표면으로 수증기분자들의 흡착이 축적되는데, 이것들이 TCE 흡착 사이트를 뒤덮어버리게 된다. 반응기체들의 수분농도가 낮을 경우, 그러한

축적은 느리게 일어나며, 비교적 높은 양의 수분을 함유한 경우 축적이 빠르게 일어나기 때문이다.

결론

일반적인 기상 TCE 광촉매 분해반응에 사용되는 애놀러 흐름 형식 반응기보다 광분해 효율 및 처리량이 향상된 애놀러스 유동층 광촉매 반응기를 개발했으며, 다양한 조업변수에 대한 영향을 고찰했다. 특히, 광반응기에 주입되는 기상유속에 따라 변화하는 ϵ_s/ϵ_g 비율이 0.48 일 경우 최적의 TCE 전환율을 나타냈으며, 수분 농도가 증가할 수록 TCE 전환율이 감소하는 결과를 확인할 수 있었다.

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).