# $CoO_x/TiO_2$ 촉매상에서 TCE 제거효율에 미치는 반응변수들의 영향

김문현*, 김기대[1]
대구대학교 환경공학과, [1]대구대학교 토목공학과
(moonkim@daegu.ac.kr*)

# Influence of Reaction Variables on the On-stream Performance in Wet TCE Oxidation over $CoO_x/TiO_2$ Catalysts

Moon Hyeon Kim*, Gi-Dae Kim[1]
Department of Environmental Engineering,
[1]Department of Civil Engineering,Daegu University
(moonkim@daegu.ac.kr*)

## 서론

화학적 처리, 물리적 처리, 생물학적 처리와 같은 전통적인 기법들이 폐수처리에 널리 사용되어오고 있으나, 폐수 배출원 및 성상에 따라 각 처리기술의 적용성은 제한되어질 수 있다. 습식공기산화 (Wet Air Oxidation, WAO) 기술은 폐수 중에 존재하는 유기오염물질들의 독성이 매우 높아서 생물학적인 처리기법을 직접 적용하기에는 곤란하거나 유기오염물질들의 농도가 너무 낮은 경우에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다 [1]. WAO 기술을 이용하여 수중에 수십 ppm 수준으로 존재하는 유기오염물들을 제거하기 위해서는 180 ~ 320°C의 고온 및 20 ~ 150 atm의 고압 조건이 요구되므로 경제성이 상대적으로 낮다는 단점이 있다. 이에 비하여 (불)균일촉매를 이용하는 촉매습식산화 (Catalytic Wet Oxidation, CWO) 기술은 상대적으로 저온저압에서 원하는 수준까지 유기오염물질을 제거할 수 있으며 습식공기산화 기술에서 부딪히는 반응 시스템의 설계 및 운전상의 어려움을 극복할 수 있는 장점이 있다.

균일촉매습식산화법 (Homogeneous CWO)은 상대적으로 반응온도와 압력을 많이 낮출 수 있었으나, 여전히 높은 온도(130 ~ 200°C)와 압력(5 ~ 20 atm)이 요구되어지며, 또한 처리수 내에 촉매로 사용된 성분들이 금속염 용액 상태로 공존하므로 금속염에 의한 수계오염 방지 및 촉매로서 재이용 등을 위하여 후단공정으로 분리공정이 요구된다 [2]. 대안기술로 평가받고 있는 불균일촉매습식산화법 (Heterogeneous CWO)에서는 금속이나 금속 산화물 촉매를 불용성의 담지체에 담지하여 원하는 수중 유기오염물을 제거할 수 있다. 수중에 미량으로 존재하는 trichloroethylene (TCE)를 불균일촉매습식산화법으로 제거하기 위한 선행연구로부터 다른 여타의 촉매들에 비하여 36°C의 반응온도에서 $CoO_x/TiO_2$ 촉매는 매우 우수한 제거효율을 보여주었다 [3]. 따라서, 본 연구에서는 $CoO_x/TiO_2$ 촉매상에서 TCE 분해반응에 미치는 여러 반응변수들의 영향을 조사하였다.

## 실험

물 속에 미량 잔류유기오염물질로 존재하는 TCE를 불균일촉매반응으로 제거하기 위하여 DT51D $TiO_2$ (Millennium Chemicals, S.A. = 87 $m^2/g$)에 각기 다른 $CoO_x$ 담지량을 갖는 $CoO_x/TiO_2$ 촉매들을 incipient wetness법으로 제조하였다. 이렇게 얻어진 촉매들은 액상 TCE 제거반응에 사용되기 전에, 570°C에서 1 시간 동안 소성되었다. Teflon-coated SS 탱크에 40 L의 초순수를 채우고 30 ppm에 해당하는 TCE (Aldrich, 99.9%)를 이 탱크에 직접 주입하고 대용량 교반기로 1 시간 동안 충분히 혼합한 후에 정

밀 액체 가변유량 제어 펌프 (Cole-Parmer, Masterflex L/S VSDP)를 이용하여 일정한 유속 (50 mL/min)으로 이 용액을 촉매가 충진된 연속 흐름식 고정층 반응기 내로 펌핑하였다 [3]. TCE 용액과 접촉하는 라인들은 Viton 및 Teflon 재질로 된 연결부와 관을 사용하였다. I-자형 Pyrex 반응기에 충진된 촉매층 상부의 액체온도를 직접 제어하기 위하여, 반응기 내부로 thermocouple을 삽입하였고, 반응 중에 TCE 용액이 연속적으로 흐르는 촉매층의 온도는 36±1°C로 조절하였다. TCE 용액을 연속적으로 공급하면서 반응시간에 따른 촉매들의 습식 산화활성을 측정하기 위하여 FID가 부착된 GC (Agilent, Model 6890N)를 이용하여 반응 전과 후의 TCE 농도를 분석하였다.

## 결과 및 토론

$CoO_x$ 담지량의 변화에 따른 촉매활성은 5% $CoO_x/TiO_2$ 촉매가 가장 우수하였는데 [3], 액상 TCE 농도가 변화할 때의 반응활성을 Fig. 1에서 보여주고 있다. 공급되는 TCE 농도가 15 ppm일 때, 12%의 TCE 제거율이 관찰되고, 30 ppm의 경우와 마찬가지로 반응초기에 전이구간이 존재하지만 1시간 이후에는 25% 내외의 촉매활성이 유지되었다. 반응시간의 함수로 촉매활성이 점차적으로 증가되어 약 1시간 이후에는 거의 일정한 반응활성을 보이는 경향은 45 ppm의 TCE 농도에서도 관찰되었다. 반응물의 농도가 60 ppm인 경우에는, 반응초기에 5% 미만의 반응활성이 나타나고 반응시간이 지나면서 계속 증가하는 경향이 관찰되었다. 이와 같은 반응시간과 촉매활성간의 의존성은 TCE 농도가 100 ppm인 경우에도 관찰되었다. 반응물 농도변화에 따른 촉매활성은 50 ppm 미만의 TCE 농도에서는 반응시간의 함수로 전이영역을 보이는 반면에, 60 ppm 이상에서는 그러한 전이현상이 나타나지 않고 반응시간의 경과와 함께 TCE 제거율이 계속 증가하는 현상이 나타난다.

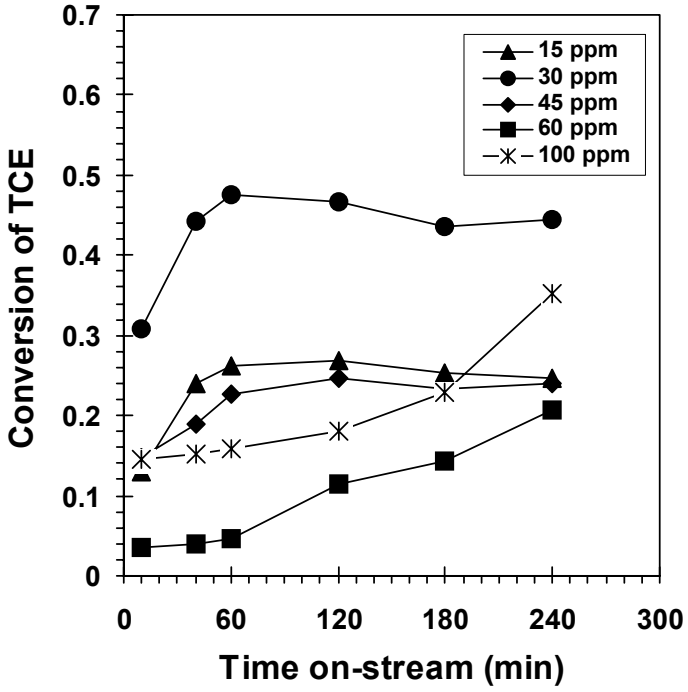


Figure 1. Dependence of the activity of 5% $CoO_x/TiO_2$ catalyst on TCE concentration during wet decomposition of TCE at 36°C in flowing water.

WHSV 값들이 달라질 때 5% $CoO_x/TiO_2$ 촉매상에서 TCE 제거율의 변화를 살펴보았다. 4,500의 WHSV 값에서 반응초기에 2% 내외의 전화율이 관찰되고, 반응물에 노출된 시간이 증가하면서 촉매활성은 서서히 증가하여 2시간 이후에는 약 15%의 TCE 제거율이 얻어졌다. WHSV = 10,500 $h^{-1}$ 일 때는 반응 초기활성이 약 15% 정도를 보이면서 반응시간 경과와 함께 증가하여 2시간 이후에는 25% 정도의 전화율이 관찰되었다. 이처럼 WHSV 값들에 따라 서로 상이한 촉매활성이 얻어지는 것은 반응물의 외부확산저항과 접촉시간이 동시에 영향을 미친다는 것을 의미하고 있다. WHSV 값이 7,500과 4,500인 경우를 비교해 보면, 전 반응시간에서 25 ~ 30% 이상의 낮은 전화율이 WHSV = 4,500에서 관찰된다. 이는 촉매표면에 접근하는 반응물의 외부확산저항이 존재함을 말해주고 있다. 액상에 존재하는 수십 ppm 수준의 guest molecule을 대상으로 하는 반응들에서 외부확산저항이 일반적으로 율속단계로 작용하는 것으로 알려져 있다. 따라서 최적의 TCE의 제거활성을 얻기 위해서는 외부확산저항과 접촉시간이 동시에 고려되어진 설계기준이 마련되어야 함을 보여주고 있다.

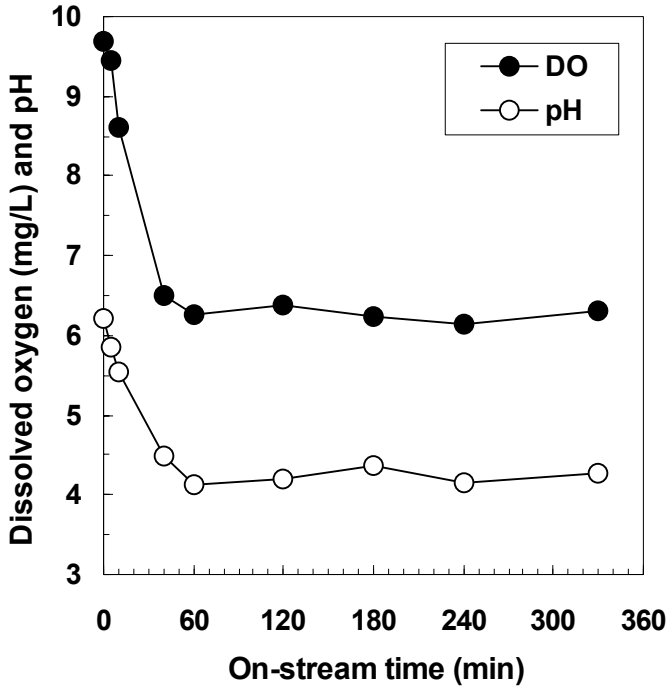


Figure 2. Change in DO and pH values for the wet catalytic TCE oxidation over 5% $CoO_x/TiO_2$ at 36°C for ca. 6 h on stream.

Fig. 2은 5% $CoO_x/TiO_2$ 촉매를 이용하여 36°C의 반응온도에서 약 6 시간 동안 TCE 제거반응을 수행하는 동안에 off-line으로 채취된 반응시간별 시료들의 DO 농도와 pH 변화를 보여주고 있다. 반응기의 downstream으로 TCE 용액이 공급되기 전에 먼저 upstream에서 30 ppm의 TCE가 잘 혼합된 반응물의 DO 농도를 DO meter로 측정하였을 때 9.7 mg/L로 나타났다 (Fig. 2에서 t = 0 일 때). Downstream에서 반응시작과 함께 반응시간이 경과하면서 1 시간까지는 DO 농도가 감소하여 약 6.3 mg/L에 도달하였다. 이 반응시간 이후에는 6.3 mg/L의 DO 농도를 전 반응시간 동안 유지하였다. 반응시작 후 1 시간까지 effluent 내의 DO 농도가 6.3 mg/L까지 감소하는 이유는 이 반응시간 영역에서 TCE 전화율이 5%에서 45% 정도로 급격하게 증가하므로 용액 내의 TCE가 완전히 산화되는 과정에서 DO가 소비되기 때문으로 볼 수 있다. 또한 1 시간 이후에 DO 농

도가 6.3 mg/L로 일정하게 유지되는 이유는 이 영역에서는 약 45%의 반응활성이 일정하게 유지되고 있었으므로 이 정도의 TCE 제거율을 갖는데 요구되는 DO만이 소비되기 때문으로 이해할 수 있다.

5% $CoO_x/TiO_2$ 촉매를 이용하여 36°C의 반응온도에서 TCE 제거반응을 수행하였을 때, 반응기로부터 나오는 반응 후 용액의 pH를 측정함으로써 반응 중에 생성된 $Cl^-$ 이온과의 관계를 알아보았다. Fig. 2에서 보듯이, 반응 전 TCE 용액의 pH는 6.2였으나, 반응시간의 경과와 함께 pH 값은 점차적으로 감소하여 1 시간 동안 연속적으로 반응시킨 후에는 약 pH = 4.2를 일정하게 유지하였다. 이처럼 반응초기 ($t < 60$ min)에 pH 값이 감소하는 것은 반응 중에 생성되는 HCl에 의해 pH가 감소하기 때문이다. 이러한 결과는 위에서 논의되어진 원하는 반응시간 후에 채취된 시료 내의 $Cl^-$ 농도에 관한 결과 및 고찰과도 잘 일치하고 있다. 따라서, 36°C의 반응온도에서 TCE 제거반응 동안에 완전산화반응에 의해 HCl이 생성되어지고 이는 곧 반응 후에 채취된 TCE 용액의 pH 값의 감소로 나타남을 확인할 수 있다.

36°C의 반응온도에서 수행된 TCE 제거반응 동안에 각 반응시간에 분취된 시료 속에 존재하는 $Cl^-$ 농도 분석 결과에서, 반응시작 1 시간 후부터 약 42 ppm의 $Cl^-$ 농도로 거의 일정한 값을 5시간 이상 동안 유지하였는데, 반응 중에 생성된 이 $Cl^-$ 농도를 기준으로 TCE 제거반응에서 얻어질 수 있는 TCE 전화율을 계산할 경우 약 45% 내외의 제거효율을 예상할 수 있었다. 이러한 결과들은 36°C의 반응온도에서 반응물인 TCE는 완전히 산화된다는 의미하고, 5% $CoO_x/TiO_2$ 촉매상에서 일어나는 TCE 제거반응의 경우에, 적어도 본 연구에서 조사된 반응온도에서는 다른 반응 부산물이 생성되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

## 결론

가장 우수한 $CoO_x/TiO_2$ 촉매의 TCE 분해활성에 미치는 $CoO_x$ 담지량, 반응온도, WHSV 등과 같은 여러 반응변수들의 영향을 조사한 결과, 최적의 $CoO_x$ 담지량이 존재하였고 반응온도가 높을수록 TCE 제거효율은 높게 나타났다. 또한 WHSV 변화에 따른 TCE 제거효율 결과들로부터 외부확산저항이 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다. 반응 중에 $CoO_x$ leaching에 의한 $CoO_x$의 손실이 확인되었으나 TCE 전화율에 영향을 미칠 정도는 아니었다. 36°C의 반응온도에서 모델반응에 대한 촉매활성 시험 동안에 원하는 반응시간 후에 off-line으로 채취된 시료들 속에 존재하는 DO 및 pH의 변화를 반응시간의 함수로 측정하였을 때, 이들의 변화가 TCE 제거반응에서 관찰되어진 촉매의 활성거동과 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 중에 생성된 $Cl^-$ 이온 농도를 기준으로 평가한 촉매의 활성은 제거된 TCE 농도에 기초한 반응활성과 잘 일치하는 결과를 주었는데, 이는 주어진 반응온도에서 다른 반응 부산물의 생성없이 완전히 산화되어진다는 것을 의미한다.

## 참고문헌

1. Luck, F.: *Catal. Today*, **27**, 195 (1996).
2. Mishra, V.S., Mahajani, V.V. and Joshi, J.B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2 (1995).
3. Kim, M.H. and Choo, C.H.: *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 206 (2005).