

Annular 흐름 광반응기에서 기상 Trichloroethylene 의 광촉매 분해반응 특성

임탁형, 이동현, 김상돈
한국과학기술원 화학공학과
및 에너지·환경연구센터

Photocatalytic decomposition of Trichloroethylene in gas phase with annular-flow photoreactor

Tak Hyoung Lim, Dong Hyun Lee and Sang Done Kim
Dept. of Chem. Eng. and Energy & Environment Research Center
KAIST, TaeJon, 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 규제의 대상이 될 전망이다. 가장 경제적으로 환경기준에 맞출 수 있는 공정을 선택해야 하는 산업현장에서 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 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 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 있는데, 실험된 조건과 다양한 분석 방법에 따라 여러 가지의 반응경로를 나타낸다고 보고되고 있다. 그러므로 이러한 다양한 TCE 의 광분해 반응경로의 파악은 TCE 제거용 광촉매 반응시스템의 개발에 필수적인 것으로서 매우 중요하

며, 점차 많은 관심이 집중되는 분야라고 사료된다.

본 연구의 목적은 최적의 결정구조를 갖는 TiO₂ 제조법 조건을 고찰하고, 더불어, 광촉매 반응에 의한 TCE 가 분해되면서 광반응 전과 후 그리고 광반응 도중의 반응 생성물 및 다양한 광반응 시간에 따른 TCE 광분해 반응 생성물의 반응경로를 파악하고자 하였다.

2. 이론

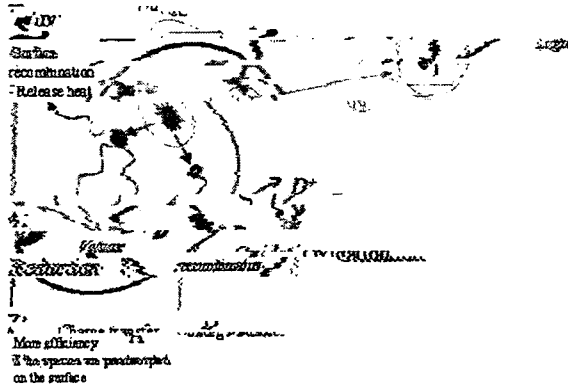


Fig.1 Generation of electron-hole pairs at the surface of irradiated TiO₂

나아가 superoxide radical (O^{·-}), hydroperoxy radical(HO₂[·])을 생성하는 반응이 진행되기도 한다 [3].

3. 실험

3.1 Annular flow type 광촉매 반응기

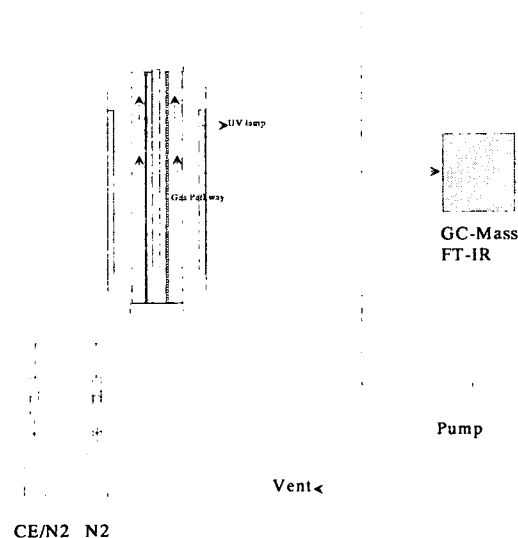


Fig.2 Schematic diagram of annular photoreactor with TCE analyse system

은 후 90분 동안 잘 혼합한다. 그리고 다시 ethanol 50.5 g에 Milli-Q water (0.8cc), HCl (0.2cc), hexylene hexylene (5.6cc)을 90분 동안 혼합한 뒤 뷰렛을 이용하여 두 용액을 섞어

Fig.1 은 광촉매 표면에 광에너지가 조사되었을 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 전자받게 (electron acceptor) 의 역할을 하는 산소에 의해 trap 되어 재결합이 늦추어 지거나, 더

본 실험에 사용된 annular flow type 광촉매 반응기는 Fig.2 에 보여졌다. 광촉매 반응기의 구조는 quartz 관 (20mm-ID, 500mm-high) 안에 pyrex 관 (11.25mm-ID, 500mm-high) 을 부착했다. 반응기체 (TCE, N₂)는 quartz 관 안과 pyrex 관 외부에 존재하는 4mm 간격의 annulus 부분으로 흐르게 된다. 조사된 UV-light 를 잘 반사시키기 위해 거울반사경 (150mm × 450mm) 4면의 중앙에 4개의 자외선 lamp (Sankyo denki Com. germicidal lamp, G8T5, 파장-254nm, 8 watt) 를 설치했다. Pyrex 관 표면에 TiO₂ 코팅은 졸겔법에 의해 만들어진 TiO₂ 졸 용액을 사용하였다. 졸겔법에 사용되는 원료물질들은 titanium ethoxide, ethanol, HCl, Hexylene glycole, Milli-Q water 이며, sol-gel 법 과정은 다음과 같다. 먼저 ethanol 50.5g에 titanium ethoxide 10g을 넣

90분 동안 혼합한다. 그러면 혼합해진 용액이 가수분해 반응과 축합반응이 일어나서 투명해지며, TiO_2 졸용액이 생성된다. 생성된 졸 용액을 이용하여, dip-coating 방식으로 코팅을 반복하였다. 코팅된 pyrex 관을 다양한 조건에서 소성시켜 TiO_2 코팅 표면의 불순물을 제거하고 기계적인 성질을 향상시켰다.

반응기체는 TCE/ N_2 혼합기체이며 flowmeter (Matheson 600) 로 기체유량과 반응시간을 조절하였다. 반응된 후 기체의 정량분석은 GC-MSD (GC: HP-6890, Detector: HP-5973) 을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

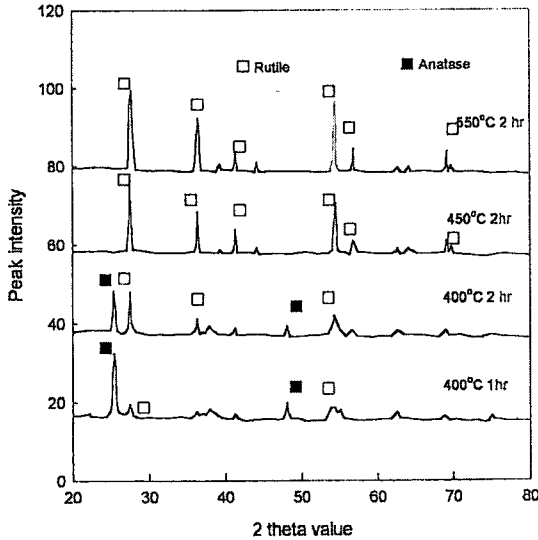


Fig.3 XRD peaks of TiO_2 powder with the calcining time and temperature

상업적으로 시판중인 TiO_2 중 가장 광분해 효율이 높은 것으로는 Degussa P-25 TiO_2 가 있는데 이것보다 더 효율적인 광촉매를 제조하고자 졸-겔법을 이용하였다. 또한, 제조된 촉매의 결정 구조를 알아 보기 위해 XRD 분석을 하였다. Fig. 3 은 졸-겔법에 의해 생성된 졸용액을 건조시킨 후 생성된 xerogel powder 를 각각의 온도 및 시간에 따라 소성해서 XRD 피크로 결정 구조를 분석한 그림이다. 400-550 °C 로 소성 온도를 증가시킬수록 아나타제에서 루타일 결정 구조로 전이됨을 알 수 있었고, 같은 400 °C 에서도 소성 시간이 증가할수록 루타일 결정구조가 증가함을 알 수가 있었다. 이러한 xerogel powder 의 XRD 분석을 통하여 최적의 TiO_2 결정 구조를 얻는데 필요한 소성 시간 및 소성 온도는 400 °C , 1 시간이라고 할 수 있다.

Fig.4 는 반응시간에 따른 각각의 TCE 광분해 생성물에 따른 mass spectra 를 나타낸 그림이다. 첫 번째 그림에서는 자외선이 조사되지 않은 상태에서 TCE 합성 혼합가스의 mass spectrum 을 나타내는데, 전형적인 TCE 조각들 값과 일치하였다. 그리고, 두 번째 그림은 자외선이 조사된 후 1 분 후의 mass spectrum 인데, TCE 조각 이온들이 상당히 많이 감소하여 거의 완전하게 TCE 가 분해됨을 알 수 있었고, 그에 대한 생성물로서 이산화탄소와 phosgene 이 생성됨을 확인하였다. 세 번째 그림은 15 분 동안 자외선이 조사된 후의 반응기체의 mass spectrum 을 나타내는데, 반응시스템이 거의 정상상태에 도달했으며, DCAC 와 Cl_2 이 추가적으로 더 생성됨을 확인하였다.

4. 결론

일반적으로 시판되는 Degussa P-25 TiO_2 보다 결정성이 우수한 TiO_2 를 졸겔법에 의해 제조하였으며, XRD 분석을 통해 결정성이 거의 아나타제 (anatase)가 되는 최적의 소성시간, 온도는 각각 1 시간, 400°C 가 됨을 확인하였다. 또한, 반응시간에 따른 TCE 광분해 생성물을 조사한 결과, 광반응 1 분 후에는 이산화탄소와 phosgene 이 생성되었으며, 자외선이 15 분 동안 조사되면, 광반응이 완전히 정상상태가 된 후에 추가적으로 Cl_2 와 DCAC 가 새로이 생성됨을 확인하였다.

5. 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).

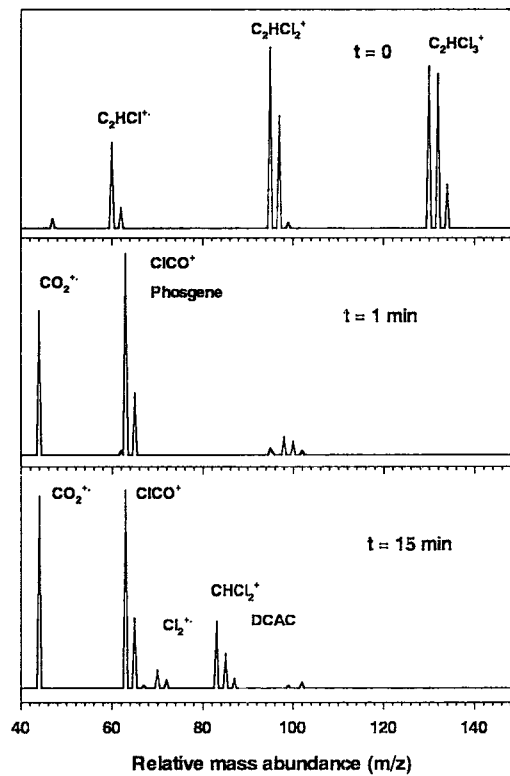


Fig. 4 Mass spectra of reacted mixture gas in various stages of TCE photodecomposition