

PS46(CT25) TiO₂를 이용한 TCE와 Toluene의 광산화에 관한 연구

강 범 주 · 이 강 응

한국의국어대학교 환경학과

1. 서 론

광촉매산화법(Photocatalytic Oxidation : PCO)은 VOCs(Volatile Organic Compounds)로 오염된 수질과 공기의 질을 개선하는데 있어 기존의 제어기술에서 확인되는 많은 문제점을 해결할 수 있어 최근에 많은 연구가 이루어지고 있는 신진기술이다. 현재 TiO₂를 촉매로 이용한 광산화장치에 대상물질로는 염소계 유기화합물중 지하수 오염의 주요인으로 취급되는 TCE가 대부분이다. 일부 학자들에 의하여 phenol, dioxin 이외의 다양한 유기화합물의 광산화연구가 이루어 졌으나 매우 미비한 상태이다(Qin,1996). 반면 TiO₂를 이용한 TCE의 광촉매산화는 중간생성물, 반응산물, 반응경로에 이르기까지 많은 연구가 수행되어지고 있다.

본 연구에서는 기존의 TCE 광산화 연구를 바탕으로 자외선 조사만을 통한 TCE 광산화 효율을 검증하였다. 그리고 자동차배가스와 도장시설등에서 배출되는 VOCs의 주성분인 Toluene의 광산화(photooxidation)와 TiO₂를 이용한 광촉매산화(photocatalytic oxidation)에 대한 연구를 시도해보고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서 TCE와 Toluene의 광산화 현상을 설명하기 위해, GC-FID를 사용하여 시간에 따른 농도 감소를 측정하여 반응속도를 산출하였다. Toluene의 경우 TiO₂를 사용한 광촉매산화와 순수한 자외선만으로 인한 광산화 비교를 수행하였으며, 간단한 연속식 반응기를 제작하여 Toluene의 광촉매산화 효율을 측정하였다. 사용된 반응기는 길이 50cm, 직경 5cm의 원통형 유리관을 사용하였으며 유입구, 유출구, 시료 채집구로 구성되어 있다. 광원은 40 Watt 저압 수은등을 반응기 안쪽에 설치하고, 연결된 전선이나 유입, 유출, 시료 채집구는 모두 테플론 테이프로 밀봉하여 시료의 흡착이나 반응기 외부로의 방출을 방지하였다. TCE와 toluene의 광산화는 반응기에 일정량의 시료를 투입하고 램프를 작동시켜 일정 간격으로 시료를 채취하여 농도의 변화를 측정하였다. 그리고 toluene의 광촉매산화는 TiO₂ 분말 100g을 반응기 바닥에 고정시킨후 위와 동일한 방법으로 자외선 조사만에 의한 광산화와 반응속도를 비교하였다. 연속식 반응기에서의 광촉매산화 효율은 그림1과 같이 유입구에 일정 농도를 가지는 Tedlar bag을 설치하고 시료가 100ml/min의 속도로 반응기 내에서 충분한 반응시간을 가지게 한 후, 시료 채집구에서 주사기로 시료를 채집하여 램프 작동 전과 후의 농도차이를 이용하여 계산하였다.

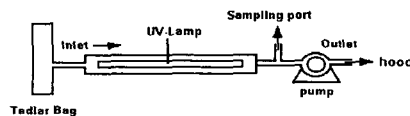


Figure 1. A schematic diagram of continuous flow photocatalytic reactor.

3. 결과 및 고찰

TCE 광산화는 3700ppm의 고농도에서도 그림2에서 보여주듯이 매우 빠른 시간안에 완벽하게 산화됨을 알 수 있다. 기존의 연구에서(Nimlos et al.,1993), TiO₂를 이용한 광산화와 매우 유사하게 본 연구의 반응속도가 빠르게 나타났으며, 시간에 따른 TCE의 지수적인 감소추세 또한 유사함을 보였다. 이러한 균일계 기체상에서의 반응은 ·OH가 TCE의 CHCl Bond를 공격하여 쉽게 CO₂로 산화될 수 있는 DCAA를 생성하게 되므로 순수한 기체상의 반응에서는 phosgen과 같은 유독 물질의 생성이 극히 드물다(Jacoby,1994). 그러나 순수한 기체상의 반응에서도 TCE의 산화시 발생하는 Cl 원자에 의한 TCE의

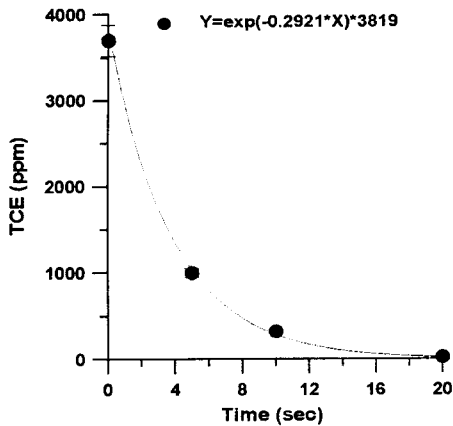


Figure 3. The temporal patterns of TCE photooxidation in the batch reactor.

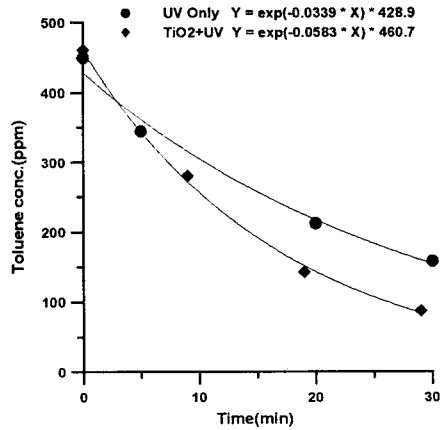


Figure 2. The temporal patterns of toluene photooxidation and photocatalytic oxidation.

산화가 가능한 것으로 밝혀져, DCAC나 phosgen과 같은 유독물질의 생성이 순수한 자외선조사에 의한 광산화에 의해서도 발생할 것으로 사료된다. Toluene의 경우 그림 3에서 보여주듯이 지수적인 농도의 감소가 이루어졌다. 비록 TCE에 비하여 상당한 시간이 소모되었으나, 본 연구에 사용된 TiO₂는 열처리에 의한 활성화 없이 사용했음에도 순수한 자외선 조사에 의한 toluene의 광산화에서보다 촉매에 의한 광산화 속도가 빠름을 알 수 있었다. 또한 그림 4와 같이 toluene의 농도가 약 100ppm 이상인 경우에는 시간에 따라 toluene의 농도가 지수적인 감소를 보였으나, 그 이하의 농도에 이르면서 선형적인 농도의 감소가 진행됨을 알 수 있었다. 이것은 반응초기에 TiO₂ 표면의 촉매반응과 기체상에서 형성된 라디칼에 의한 산화반응에 의하여 고농도의 toluene이 지수적으로 감소하지만, 이후 쉽게 deactivation되어 TiO₂의 촉매반응은 거의 없어지고 기체상 상태에서 생성된 라디칼의 의해 선형적으로 감소추세를 보이게 되는 것으로 사료된다. 또한 본 연구에서는 공기의 흐름이 없는 회분식 반응기의 경우, 바닥에 깔린 TiO₂와의 표면 접촉이 단지 농도 구배에 의해서만 이루어지므로, 고농도의 toluene 산화가 지수적인 추세를 보이고 반응에 매우

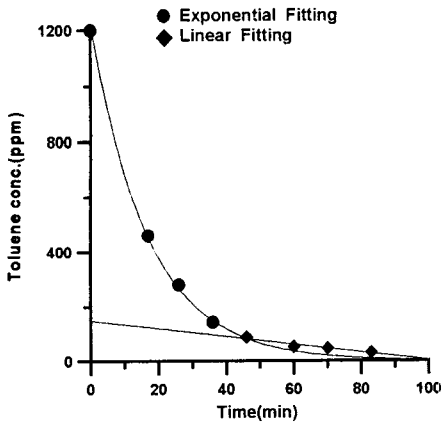


Figure 4. The temporal patterns of toluene photooxidation with UV and TiO₂.

이루어지는지는 연속식반응기에서 보여주는 toluene의 광산화를 향상에서 확인되었다. Toluene의 반응기내의 체류시간을 약 4분 정도이지만 그 산화효율이 회분식에서 얻어진 반응속도보다 매우 빠르며 제거효율 또한 95.8%로 높게 나타났다. 본 연구에서 수행된 TCE의 광산화는 기존의 연구와 매우 유사함을 보여주었다. Toluene의 경우 그 분해속도가 TCE에 비하여 매우 느림을 알 수 있었으나, 연속식 반응기에서의 제거효율이 보여주듯이 촉매와 toluene과의 접촉기회를 개선함으로써 그 산화속도를 단축하는 것이 가능할 것이며 FTIR등의 분석장치를 통하여 반응산물의 정확한 규명이 필요할 것이다.

참고 문헌

- Jacoby W. A. (1994) Environ. Sci. Technol. 28:1661-1668.
 Nimlos M. R. (1993). Environ. Sci. Technol. 27:732-740.
 Qin Z. (1996) Chemosphere. 33:91-97.