

광촉매를 이용한 휘발성유기화합물 분해

장현태, 임혜현, 박미영, 최현주, 이병임, 최상일*

한서대학교 화학공학과

*한서대학교 수학과

e-mail:htjang@hanseo.ac.kr

Characitritics of Photocatalytic Degradation for Volatile Organic Compounds

Hyun Tae Jang, Hyeo Hyun Lim, Mi Young Park, Hyun Ju Choi,
Beyong Lim Lee, Sang Il Choi*

Dept of Chem. Eng., Hanseo University

*Dept of Mathematics, Hanseo University

Abstract

내부 순환형 회분식 반응기에서 UV/TiO₂ 시스템을 이용하여 기상의 휘발성유기 화합물 제거 반응 특성을 온도와 농도 및 자외선 파장 및 광도에 대하여 고찰하였다. 또한 광촉매에 Pt, Pd 등의 첨가에 의한 반응성의 상승을 고찰하였다. 온도에 따른 연구결과 반응온도보다 온도에 의한 흡착특성에 따른 영향을 더 크게 받는 것으로 나타났다. 또한 일부의 반응에서는 수분에 의하여 반응성이 증가하는 것으로 나타났다.

1. 서론

휘발성 유기화합물은 주로 유기 용제류를 사용하는 공장시설(자동차, 선박, 전기·전자, 금속제품, 목재가구, 플라스틱 등), 도로포장시설, 인쇄·출판시설, 세정시설, 세탁시설 등과 같은 고정원과 차량 등의 이동원을 주요 발생원으로 들 수 있는데, 최근 자동차수의 급증이나 각종 유기용제 및 페인트의 사용량 증가로 인한 VOC 오염현상은 산업 근로현장에서의 직업병시비, 인체유해성 등에 대한 논란과 같은 사회적 문제를 야기하고 있다. 특히, 인구 조밀지역인 대도시에서는 이런 문제가 더욱더 심각하게 받아들여지고 있다. 서울, 인천 등의 대도시 지역에서는 오존주의보의 발생빈도가 급증하고 있는데, 이러한 현상은 VOC에 대한 규제가 시급하다는 구체적인 증거라고 할 수 있다. 따라서 국내의 고정배출원에 대한 VOC 관리방안으로 1995년 12월 개정된 대기환경보정법에 "VOC의 규제(대상 48종)" 규정을 신설하여 1999년 1월 1일부터 주요 배출시설별로 단계적으로 VOC에 대한 관리 및 규제를 시행하게 되었다. 미국 EPA (Environmental Protection Agency)에서 발표한 자료에 의하면 대기오염 물질 중 약 50%가 VOC인 것으로 나타났다.

국내의 기존의 VOC 처리기술로는 고온 소각법, 흡착제를 이용한 흡착법, 응축법 및 촉매산화법 등이 있으나, 고

온 소각의 경우 NO_x 발생우려나 에너지 비용이 크고 흡착제의 경우 흡착처리 후 농축된 유해한 고체물질이 남아 2차적인 오염이 문제되며 응축법은 과도한 냉각이나 가압에 따른 운전비 상승이나 복잡성분의 VOC 처리에는 2차 분리가 필요하고, 촉매를 이용한 방법은 고가의 귀금속 촉매와 높은 운전비로 경제성에 있어서 문제가 되고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 선진국에서는 오래 전부터 첨단과학 기술을 응용하여 환경문제를 해결하기 위한 연구를 활발히 진행하여 왔으며 일부는 상업화에 성공하여 세계시장에 진출 중에 있다. 이런 첨단과학 기술을 환경에 적용하는 연구 분야로 고급산화공정(Advanced Oxidation Process : AOP)기술을 들 수 있으며 그 중에서도 광촉매를 이용한 대기오염물질 처리에 관한 연구가 크게 주목받고 있으며 최근 국내에서도 활발한 연구가 시작되고 있다.

이들 고급산화공정에는 광촉매/UV 공정, Plasma, Electron beam, H₂O₂/UV, O₃/UV, H₂O₂/O₃/UV 등이 있고 각각 장단점을 가지고 있으며, 처리대상 물질이나 처리량 등에 따라 경제적인 측면을 고려하여 실제 공정에 적용되고 있고 공정상의 공통점으로 대부분 강력한 산화제인 OH radical을 중간물질로 생성시켜 오염물질을 산화 분해 시킨다는 점이다.

광촉매란 필요한 파장대의 빛을 흡수하여 화학적 반응

으로 일어나도록 도와주는 물질을 말하는데, 이런 광촉매는 광조사 하에서 보통 산소나 수분 등을 산화제로 하여 유독성 유기물을 CO₂와 H₂O로 완벽하게 산화시킨다. 이러한 광촉매 반응은 촉매화학의 새로운 분야로서 다른 공정에 비하여 비교적 값싸고 재생 가능한 에너지원과 화학적으로 유용한 물질을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 난분해성 유기물의 산화 분해반응에 응용될 수 있는 새로운 방법으로 인식되고 있다. 따라서 내부 순환형 회분식 반응기에서 UV/TiO₂ 시스템을 이용하여 기상의 휘발성 유기화합물 제거 반응 특성을 온도와 농도 및 자외선 파장 및 광도에 대하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

우선 대상 VOC의 광촉매 kinetics를 연구하기 위하여 회분식 반응기를 Fig. 1.에 나타낸 바와 같이 제작하였다. 내경 100mm, 높이 210mm, 부피가 약 1634cm³이며 이중 자켓의 석영관으로 구성되어 있다. 반응기 중심부에 수직으로 UV lamp를 삽입하고 그 외부에 광촉매를 코팅한 석영관을 고정시켰으며 반응기 내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 항온조/순환장치를, 그리고 반응기 내의 농도가 균일하도록 반응기 하부에 magnetic stirrer를 설치하였다.

실험은 반응기에 석영관을 삽입 후 공기 유입구와 유출구를 개방하여 공기를 유입시켜 반응기 내부의 입력을 대기압 상태로 유지시킨 후 아세톤 등의 VOC를 설정된 농도로 투입한 후 시간에 따른 반응가스의 농도변화를 측정하였다.

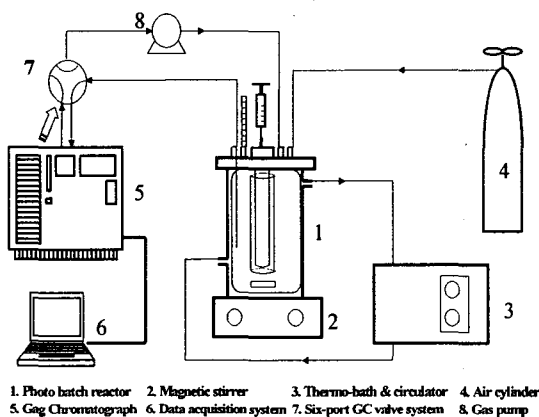


Fig. 1. Schematic diagram of the Photocatalytic reactor

2.2. 실험방법

광촉매와 VOC 대상 물질간의 흡착평형이 주요한 실험 변수가 되므로 평형에 도달한 후 UV 광원을 조사하여 반응 물질에 대한 광반응성을 측정하였다. 이때 광반응에 대한 변수는 온도, 수분, 산소농도, VOC 농도, 광촉매 귀금속첨가에 다른 실험을 각각 수행하였다.

반응물질의 초기 농도를 바꿔가며 Langmuir 형의 간단한 반응식을 유도하여 반응 속도 상수와 흡착 상수를 도출하여 기본적인 kinetics를 알아보려고 하였다.

3. 결과 및 고찰

각 반응물의 초기농도를 변화시켜 대상물질의 농도에 대한 분해반응 특성을 아래그림에 나타내었다. 초기반응 속도 방법을 이용하여 대상물질에 대한 반응 차수를 구하였다. 이때 기울기는 각 대상물질의 반응 속도 차수가 된다.

대부분의 기체-고체간의 비균질 반응에서의 반응 속도식은 속도결정 단계를 흡착 단계로 보는 Langmuir-Hinshelwood kinetics model을 따른다고 여러 연구자들이 보고하였다. 본 실험에서도 Langmuir - Hinshelwood kinetics model을 적용하여 반응속도 상수와 흡착 상수를 구하였다. 우선 Langmuir-Hinshelwood kinetics model에 의한 속도 식을 표현하면 다음과 같다.

$$r = \frac{-kKC}{1 + KC}$$

k : rate constant

K : adsorption constant

C : VOC의 농도

반응 속도를 농도에 대한 미분 식으로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{-kKC}{1 + KC}$$

각각 VOC의 농도 C와 시간 t에 대해서 적분을 하면,

$$t = \frac{1}{kK} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{k}(C_0 - C)$$

양변을 (C₀ - C)로 나누어 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{t}{C_0 - C} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{\ln(C_0/C)}{(C_0 - C)}$$

이제 $\frac{\ln(C_0/C)}{(C_0 - C)}$ 과 $\frac{t}{C_0 - C}$ 을 이용하여 k와 K를 구

할 수 있다.

따라서 기울기와 절편을 통해 다음과 같이 k와 K를 구할 수 있었다.

$$\text{intercept} = \frac{1}{k}, \text{ slope} = \frac{1}{kK}$$

Langmuir-Hinshelwood kinetics model을 적용하여 주

어진 농도에서의 농도 변화를 이용해 plot을 한 것이며, Table 1.는 plot 결과 얻은 k와 K이다.

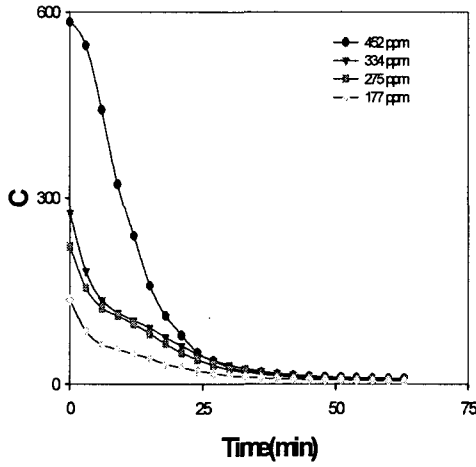


Fig. 2. The effect of initial concentrations on the photocatalytic degradation rate of acetone(P-25, 45°C)

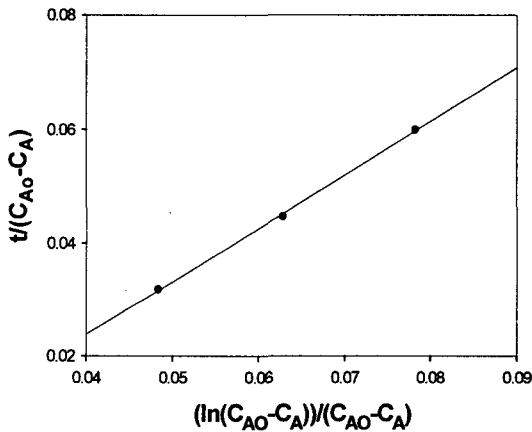


Fig. 3. Estimation of rate constants and adsorption constants using Langmuir - Hinshelwood kinetics model (acetone, 45°C).

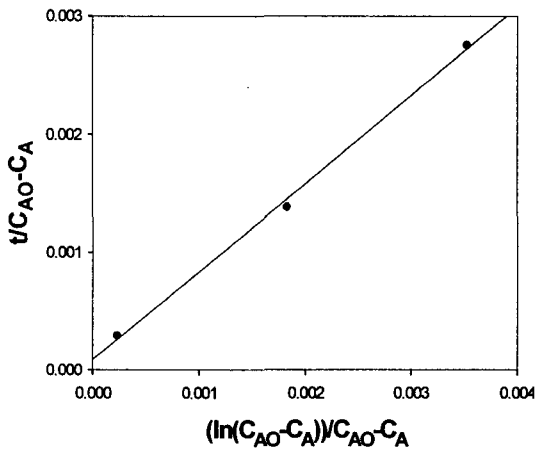


Fig. 4. Estimation of rate constants and adsorption constants using Langmuir-Hinshelwood kinetics model

(Aldehyde, 45°C).

Table 1. Reaction rate constants and adsorption constants.

	$k(g/m^3 \text{ min})$	$K(m^3/g)$	$kK(\text{min}^{-1})$
Acetone	-72.833	-0.01461	1.0643
Aldehyde	$1.465e^4$	$1.1679e^{-4}$	1.339

References

[1] 대기 환경 보전법, 환경부(1996)

[2] A Study on Gas-solid Heterogeneous Photocatalytic Degradation of VOCs in Air Using Nanocrystalline Semiconductors, 김상범 (2001)

[3] Ollis, D. F., "Contaminant Degradation in Water", Environ. Sci. Technol, 19, 480-484 (1985)

[4] Hofstadler, K., Ruppert, G., and Bauer, R., "Photocatalyzed Treatment of 4-Chlorophenol with Immobilized Titaniumdioxide" in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publisher, 777-781, (1993)

[5] Mills, G. and Hoffmann, M. R., "Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol on TiO₂ particles - Identification of Intermediates and Mechanism of Reaction", Environ. Sci. Technol, 27, 1681-1689 (1993)

[6] D'Oliveira, J.C., Al-Sayyed, G., and Pichat, P., "Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions", Environ. Sci. Technol, 24, 990-996 (1990)

[7] Benemann, D., Henglein, A., Lilie, J., and Spahnel, L., "Flash Photolysis Observation of the Absorption Spectra of Trapped Positive Holes and Electrons in Colloidal TiO₂", J. Phys. Chem., 88, 709-711 (1984)

[8] Yamazakinishida, S., Nagano, K. J., Phillips, L. A., Cerveramech, S., and Anderson, M. A., "Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas-phase using Titanium-dioxide Pellets", J. Photochemistry and Potobiology A-Chemistry, 70, 95-99 (1993)

[9] Mark, R. N., William, A. J., Danial, M. B., and Thomas, A. M., "Detection of Intermediates from the Gas Phase photocatalytic Oxidation of TCE", in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publisher, 387-391 (1993)