

포름산 수용액의 광촉매 분해에 대한 과산화수소의 영향

장동원, 김태민*, 이태희†
연세대학교 화학공학과, 연세대학교 CT 연구단*

A hydrogen peroxide effect of photocatalytic decomposition of formic acid in an aqueous solution

Chang-Dongwon, Kim-Taemin, Lee-Taehee

Dept. of Chem.Eng. Yonsei University, Yonsei Center for Clean Technology*

서론

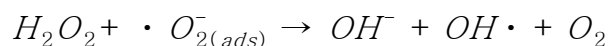
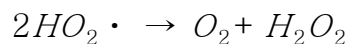
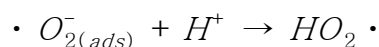
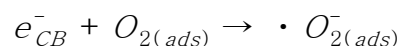
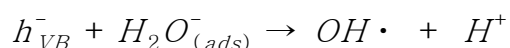
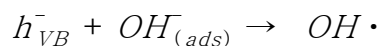
광촉매의 산화 시스템은 표준 활성 슬러지법으로는 처리가 곤란한 난분해성 유기물 폐수의 처리가 가능하며 건설비, 운전비 및 부지 절감 등에서 경제성이 있는 처리 방법이다. 또한, 오존처리, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃ 등의 공정과 함께 사용할 수 있다. 오존 산화법을 이용할 경우 브롬 화합물 등의 부산물을 생성할 위험이 있지만, 오존 산화법과 광촉매 산화반응을 병용할 경우에는 광촉매 혹은 오존 단독으로 사용한 경우보다 유기 오염물질의 제거속도를 크게 증가시킬 수 있으며 부산물의 생성도 감소하는 것으로 밝혀졌다[1,2,3]. TiO₂/UV system의 경우 입자를 고정화시키기 위한 여러 가지 연구가 진행되고 있다[4,5]. 그러나, 이와 같이 촉매를 담체에 고정하는 경우에 사용가능한 촉매 활성점의 감소와 반응물질의 흡탈착 속도 저하로 인하여 전체 반응 속도가 느려진다는 문제점이 있다. 이에 비해, 용액에 TiO₂를 분산시킨 형태의 반응기에서는 TiO₂ 촉매 입자의 분리 및 회수가 어렵다는 단점이 있지만, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 TiO₂ 촉매 입자를 분리, 회수하는 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템이 시도되었다[6,7,8].

본 연구에서는 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템의 설계 및 운전 조건을 결정하기 위하여 포름산의 분해 실험을 하였다. 또한 사용하는 촉매량과 포름산의 초기 농도 그리고 H₂O₂양에 의한 포름산의 제거 효율에 미치는 영향을 관찰하였다.

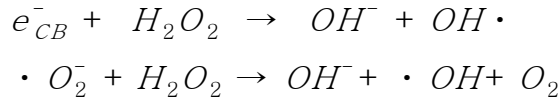
이론

광촉매에 의한 포름산 분해속도는 OH 라디칼에 의한 지배를 받는다. H₂O₂는 OH라디칼을 생성시킬 뿐 아니라, 동시에 정공-전자 쌍의 재결합을 방해한다. 광촉매 분해반응 속도는 광반응에 의해 생긴 정공-전자 쌍의 재결합에 따라 영향을 받는다. 또한, CB의 전자와 반응하는 첨가된 H₂O₂는 OH라디칼을 생성시켜 분해속도에 영향을 끼친다.

광촉매 반응에 의한 반응 메카니즘은 다음과 같다. (1)



한편 과산화 수소에 의한 반응 메카니즘은 다음과 같다. (2)



반응속도관계를 유도한 식 Langmuir-Hinshelwood kinetics equation을 이용하여 본 실험에서 구한 데이터를 적용하였다. 이때, 포름산 분해반응의 진행과정에서 중간생성물이 없고(intermediate) 분해 반응에 의해 생성된 CO₂가 촉매에 흡착되지 않는다는 가정을 하였다. 포름산 분해반응이 일차반응(first order reaction)으로 진행된다고 가정하고 Langmuir-Hinshelwood kinetics의 식을 나타내면 다음과 같다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kK_H C}{1 + K_H C} \quad (3)$$

K_H : adsorption coefficient, k : surface rate constant(온도에 대해 일정하다고 가정)

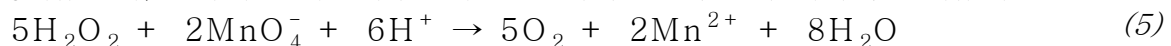
$$\frac{C_0}{r_0} = \frac{1}{k} C_0 + \frac{1}{kK_H} \quad (r_0 \text{는 반응초기속도, } C_0 \text{는 포름산 초기 농도}) \quad (4)$$

실험 장치

본 실험에서 사용한 반응 장치를 Fig.1에 나타내었다. 반응기⑤는 annular 형태의 반응기로 스테인레스 관내에 자외선 투과를 위한 석영관이 있고, 이 석영관 내에 자외선 램프(Stright type, 30W, UV-C 254nm)가 있다. 이러한 실험 장치의 사양과 운전 조건은 Table 1에 나타내었다. 분해 대상 물질을 함유한 용액의 도입량은 총 2 L이며, 이중 실제 반응기 내에서 UV와 접촉하고 있는 부피는 0.126 L이다.

실험 방법 및 분석

포름산 용액은 증류수를 이용하여 여러 농도를 만들었고 이 용액에 TiO₂ (Degussa P-25)분말을 현탁시켰다. 과산화수소를 사용하는 경우에는 반응의 시작과 동시에 일정량의 과산화수소수를 도입되는 흐름에 공급하였다. 이후 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 전기전도도, 잔류 H₂O₂량 등을 측정하였다. 시간에 따른 포름산의 분해속도에 영향을 미칠 수 있는 변수로서 반응시간, 촉매량, 포름산의 초기 농도, 과산화수소의 투입량 등을 설정하였다. 포름산 제거 속도에 대한 촉매량의 영향을 보기 위하여 촉매량을 변화시켜가며 실험하였고, 포름산의 여러 가지 초기 농도에 따른 포름산 제거속도 변화를 측정하기 위하여 포름산의 농도를 50,100,200mg/L으로 변화 시켜가며 실험하였다. 산화제인 과산화수소의 양에 따른 포름산 제거 속도 차이를 보기위하여, 각각의 포름산 초기 농도를 기준으로 투입하는 과산화수소의 양을 변화시켜가며 실험하였다. 포름산의 농도측정은 반응 전후의 전도도를 측정한 후 표준 농도-전도도 검증 곡선을 이용하여 결정하였으며, 잔류하는 과산화수소의 양은 화학반응식(5)에 의하여 구하였다.



실험결과 및 토론

실험에서 사용한 순환 현탁식 환형 반응기에서 UV, TiO₂/UV, UV/H₂O₂, TiO₂/UV/H₂O₂

system에서 포름산이 50% 분해될 때까지의 반응시간은 각각 55분, 35분, 16분, 10분이 었다. 이때, UV만으로도 포름산의 분해가 가능했으며 광촉매반응과 함께 과산화수소가 첨가된 계가 가장 분해율이 높았다.

TiO₂/UV system에서 촉매양이 증가함에 따라 반응속도도 증가하였다. 촉매양이 증가 하여 촉매의 활성점의 양이 증가하였고, 이에 따라 OH라디칼이 더 많이 생성된 것이라 할 수 있다. 또한, TiO₂와 포름산과의 접촉면이 증가했기 때문이다.

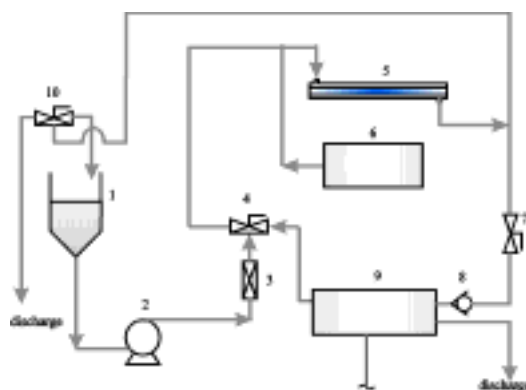
TiO₂/UV/H₂O₂ system에서 H₂O₂ 첨가농도의 증가에 따라 포름산 분해속도는 약간 증 가했지만 차이가 크게 나지 않았다. 이는 일정양의 포름산의 분해 실험에 있어서 H₂O₂를 첨가 시키는 경우 생성되는 OH라디칼의 양이 H₂O₂의 첨가시 일정양 부터는 크게 증가 하지 않는 것으로 생각된다. 또한, 일정농도의 H₂O₂가 첨가되면 H₂O₂에 의한 포름산 분 해반응이 주도적이며, TiO₂/UV에 의한 분해속도 만큼이 더해지는 것으로 나타났다.

Langmuir-Hishelwood 식을 TiO₂/UV계에 적용시켜 R²=0.9382인 linearized line을 얻을 수 있었다. 하지만 TiO₂/UV/H₂O₂계는 위 식을 적용시킬 수 없었다(R²=0.699).

결론

본 실험에서 사용한 순환 현탁식 환형 반응기에서

1. 포름산의 분해 반응시 TiO₂/UV/H₂O₂ system이 UV/H₂O₂또는 TiO₂/UV system 보다 포름산 분해 속도가 더 빨랐다. 이는 과산화수소가 광촉매의 표면에서 UV를 받아 생 성된 전자와 반응하여 포름산의 분해에 필요한 OH라디칼을 생성할 뿐만 아니라, 수중 에서 UV를 흡수하여 분해되어 직접 OH라디칼을 생성하기 때문으로 생각된다.
2. TiO₂/UV/H₂O₂시스템에서 포름산을 분해하는 경우 포름산 초기농도에서 포름산 분해 속도에 영향을 미치는 최적의 H₂O₂첨가량이 있었다.
3. Langmuir-Hishelwood식은 TiO₂/UV system 실험값을 잘 표현 하였다. 그러나, 본실 험에서 TiO₂/UV/H₂O₂ system의 실험값에는 적용되지 않았다. 이는 포름산이 H₂O₂와 촉매 표면에서 서로 경쟁반응을 할 때, 포름산 증가시 포름산과 TiO₂와의 접촉면 증 가 때문에 분해 속도가 빨라졌으며, 포름산이 많아지면서 더 많은 포름산분자가 수용 액내에서 H₂O₂에 의해 생성된 OH라디칼에 의해 분해될 수 있었기 때문에 Langmuir-Hishelwood식과 일치 하지 않는 것이라고 생각된다.



① : Tank ② : Pump ③ : Flow meter ④,⑩ : 3-way valve
⑤ : Reactor ⑥ : Oxidant input system ⑦ : 2-way on/off valve
⑧ : Check valve ⑨ : TiO₂ separation unit

Fig. 1. Schematic diagram of UV/TiO₂/H₂O₂ system.

Total sample batch volume	2.0 L
Effective reactor volume	0.126 L
Volumetric flow-rate	0.85 L/min ~ 2.85 L/min
TiO ₂	Degussa P-25
UV wavelength	UV-C(254 nm)
UV lamp type	Straight
Length	893mm
Lamp Power	30 W
Light Intensity	13.98mW/cm ²
UV output	10 W

Table 1. Specifications of UV/TiO₂/H₂O₂ system.

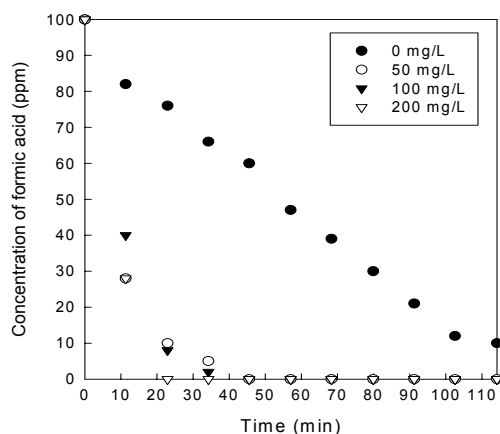


Fig. 2. Effect of H_2O_2 addition on the photodegradation rate of formic acid (TiO_2 2.0 mg/L with UV)

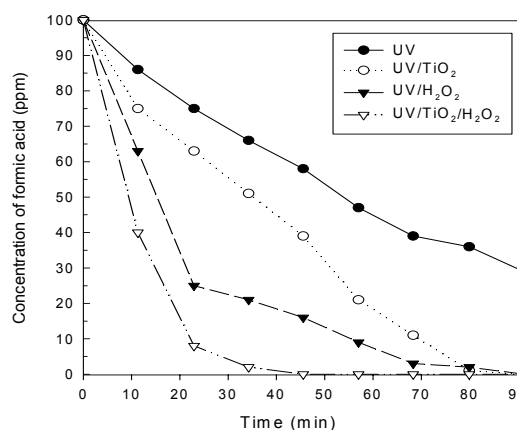


Fig. 3. Decomposition of formic acid by UV, UV/ TiO_2 , UV/ TiO_2/H_2O_2

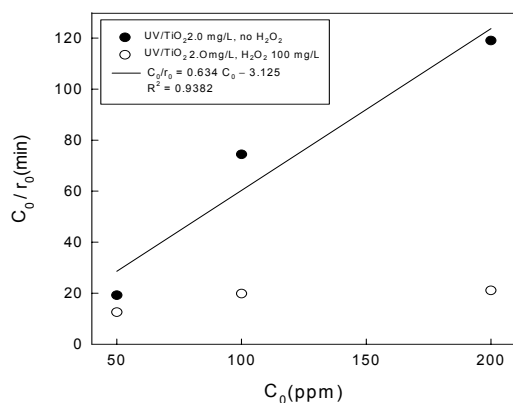


Fig. 4. Langmuir-Hinshelwood equation of TiO_2/UV and $TiO_2/UV/H_2O_2$ system ($TiO_2=2.0$ g/L, $H_2O_2=100$ mg/L)

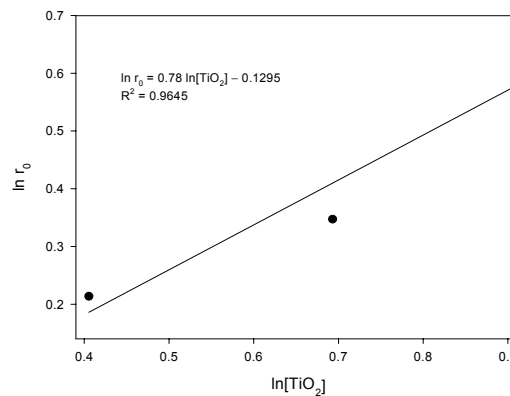


Fig. 5. Relationship between $\ln r_0$ and the amount of TiO_2 (TiO_2/UV system, Formic acid = 100ppm)

참고문헌

1. Shinpon Wang, Fumihide Shiraishi, Katsuyuki Nakano, "A synergic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution", Chemical Engineering Journal, 87, 261-271, 2002.
2. Tanaka, K. Abe, Keiji Abe, Teruaki Hisanaga., "Photocatalytic Wastewater Treatment Combined with Ozone Pretreatment", Photobiology, Vol.101, Issue 1, 85-87, 1996.
3. Kopf P., Gilbert E., Eberle S. H., "TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 136, Issue 3, 163-168, 2000.
4. Sabate, J., Anderson, M. A., Kikkawa, H., Edwards, M., Hill Jr., C. G., "A Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of 3-Chlorosalicylic Acid over TiO_2 Membranes Supported on Glass" J. of Catalysis, 127, 167, 1991.
5. Tennakone, K., Tilakaratne, C. T. K., Kottegoda, I. R. M., "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO_2 supported on polythene films", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 87, 177, 1995.
6. Kim, S. J., Shin, S. K., "Decomposition of chlorinated acetaldehydes by suspended photocatalytic UV/ TiO_2/H_2O_2 system", J. of KSEE, 21, 263, 1999.
7. Kim, T. M., "A Study of an Annular Slurry Photocatalytic Reactor for Wastewater Treatment", 2001.
8. Butters et al., U. S. Patent, 5,462,674(1995).