

TCE의 분해를 위한 광촉매 산화반응조의 운전인자 도출에 관한 연구

허준무 · 전승렬¹⁾ · 김종수^{2)*}

(주)그린기술산업, ¹⁾(주)성지인터넷, ²⁾선문대학교 환경공학과
(2003년 4월 10일 접수, 2003년 5월 20일 수리)

Determination of Operational Parameters for TCE Degradation in Photocatalytic Oxidative Reactors

Joon-Moo Hur, Seung-Yul Cheon¹⁾ and Jong-Soo Kim^{2)*} (Green Engineering and Construction Co. Ltd., Seoul 138-160, Korea, ¹⁾Sung Gi Internet Co. Ltd., Seoul 135-010, Korea, ²⁾Dept. of Environ. Eng., Sun Moon University, Chungnam 330-708, Korea)

ABSTRACT : The objectives of this study are to manufacture an efficient TiO₂ photocatalyst and to delineate optimum operational parameters for TCE (trichloroethylene) degradation in a photocatalytic oxidative reactor. The TiO₂ photocatalyst, irradiated by 365 nm UV light, is expected to increase degradation of TCE in solution by a series of photocatalytic oxidations in the reactor. A new membrane TiO₂ photocatalyst was eventually developed by coating a mixture of Davan-C(0.24 wt%) and PVA(0.16 wt%) on the surface of slips using the slip-casting method. Results show that increase in the number of coating of TiO₂ sol on surface of photocatalysts and in the surface thickness improved the endurance and photocatalysts, but these physical modifications caused significant decrease in the overall degradation efficiency of TCE. Pre-aeration or recirculation of the influents to the reactors containing TCE increased degradation efficiency of TCE. The optimum operational conditions for the surface area of photocatalysts and UV light intensity appeared to be 1.47 mL/cm² and 225 W/cm²×100, respectively, in the reactor. Based on the overall experimental results, the photocatalytic oxidation of TCE with the new membrane TiO₂ photocatalyst is found to be very effective under the operational conditions delineated in this study.

Key words: TiO₂, photocatalytic oxidation, trichloroethylene.

서 론

자연계에서 일어나는 다양한 난분해성 유기오염물질의 정화과정은 햇빛에 의하여 분해되기 시작하여 궁극적으로 이산화탄소(CO₂)와 무기물질을 생성시키는 반응으로 진행될 수 있다. 이 과정에서 자연적인 증감제(sensitizer)가 이러한 유기오염물질의 분해과정을 가속화시키는 역할을 수행한다¹⁾. 1970년대에 금속산화물 반도체가 햇빛에 의한 자연정화 과정을 가속화시킨다는 사실이 입증된 이후 수용액상에 존재하는 다양한 유기오염물질을 분해시키기 위하여 TiO₂ 혹은 ZnO와 같은 반도체에 UV(ultraviolet)를 조사하는 광촉매 산화반응의 중요성이 대두되고 있다²⁾.

반도체 촉매를 이용한 수용액상에서의 오염물질 산화반응

메카니즘을 설명하기 위하여 일반적으로 band-gap 에너지 모형이 이용된다³⁾. Band gap 에너지 이상의 빛 에너지를 흡수한 반도체 내에서는 원자가대와 전도띠사이의 전하분리에 의해서 각각 정공(h⁺)과 전자(e⁻)가 생성되며 (식(1)참조), 2종류의 산화반응이 진행된다. 첫번째 산화반응은 식(2)에서와 같은 흡착된 물질의 전자전이 반응이며, 두 번째 산화반응은 식(3)과 (4)에서와 같은 흡착된 수용물질(H₂O와 HO)의 전자전이 반응이다. 촉매입자 표면에 흡착되는 대부분의 물질은 수용액상에서 H₂O와 HO의 농도가 높기 때문에 오염물질의 두 번째 산화반응 공정이 중요한 역할을 수행하게 된다⁴⁾. 또한 모든 산화반응 공정에서 나타나는 산소(O₂)는 전도띠로부터 전자전이 반응(식(5)참조)을 일으키는 전자수용체로서 작용한다⁵⁾. 이상과 같은 반도체 표면에서의 반응체계를 도식화하면 Fig. 1과 같다.

반도체에 UV를 조사하여 유기성 오염물질을 분해시키는 광촉매 산화반응에 있어서 반도체 재질로서 TiO₂가 많이 이

*연락처:

Tel: +82-41-530-2381 Fax: +82-41-530-2926

E-mail: jskim@email.sunmoon.ac.kr

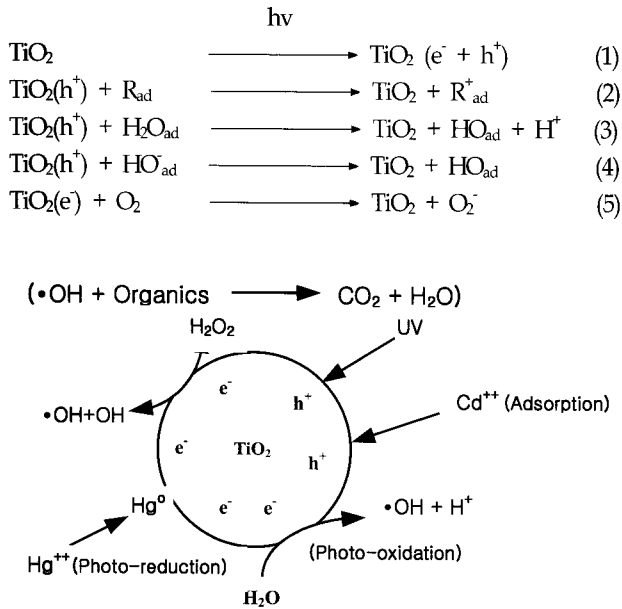


Fig. 1. Photocatalytic reactions on TiO_2 surface.

용되는 이유는 TiO_2 의 무독성(nontoxicity)과 불용성(insolubility) 때문이다⁶⁾. 그러나 이와 같은 불용성 반도체 입자를 수용액에 있는 오염물질 제거에 직접적으로 이용한다면 몇 가지 문제점이 발생할 수 있다. 이 중에서도 특히 유입 오염물질을 연속적으로 처리하고자 할 경우에는 수용액내 반도체 입자를 재 부상시키기 위한 에너지가 추가로 필요하다는 점과, 후속 수 처리 공정으로서 반도체 입자를 분리하는 새로운 공정이 필요하다는 점을 들 수 있다⁷⁾. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 고안된 방법이 담체에 부착된 광촉매를 이용하여 수용액에 있는 오염물질을 분해시키는 산화반응 공정이다⁸⁾.

난분해성 오염물질의 처리를 위한 광촉매 산화반응의 이용은 그 타당성이 부분적으로 입증되었으나⁹⁾ 아직까지 광촉매 반응조의 실용화를 위한 기본 운전인자의 규명뿐만 아니라 실험실규모 이상의 적용사례는 아직도 찾기 어려운 실정이다¹⁰⁾. 따라서 본 연구에서는 광촉매 산화반응을 실제 산업 폐수와 정수 처리의 경우 문제가 되는 난분해성 오염물질의 처리에 이용하기 위하여 TCE를 대상물질로 선정 후 효율적인 촉매의 제조와 광촉매 산화반응조의 운전인자를 도출하기 위한 실험적 연구를 수행하였다. TCE는 피혁 및 섬유공업에서 폭넓게 이용되고 인체에 유입될 경우 발암성 물질로 작용하며 일반적으로 오존 산화 및 stripping에 의한 처리방법이 있다¹¹⁾.

재료 및 방법

실험재료 및 장치

본 연구에서는 광화학반응의 매개체로 TiO_2 를 광촉매로 사용하였으며 광촉매 산화반응의 효율을 증진시키기 위한 방안으로 졸-겔 법으로 제조한 코팅용 TiO_2 졸을 이용하였다.

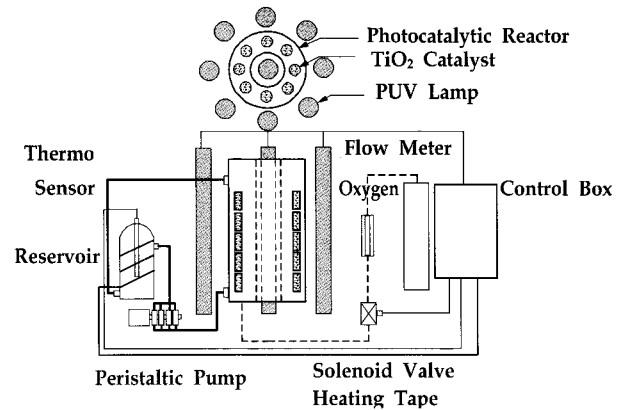


Fig. 2. Configuration of photocatalytic reactor.

광촉매 산화반응의 효율을 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 구조의 반응조를 사용하였다. 반응조는 두께 2 mm의 pyrex 유리를 사용하였고, 반응 수용액을 4 L로 유지하기 위하여 내경이 45 mm, 외경은 120 mm이며 높이가 1,100 mm인 관형으로 제작하였다. 광원으로 BLB(Black Light Blue : General Electrics, USA) lamp를 반응조 내부와 주위에 원형으로 장착하여 반응기내 전 영역에 걸쳐 자외선이 균일하게 조사될 수 있도록 하였다. 제조회사의 자료에 따르면 본 연구에 사용된 lamp의 파장 영역은 310~400 nm 이며 368 nm에서 중심파장을 갖는다. 반응조는 광촉매로 사용된 TiO_2 를 반응조 내부에 수직으로 장착하였고 반응에 필요한 산소는 공급 장치를 이용하여 반응조 안으로 주입하였으며, 탈기 장치를 사용하여 촉매 표면으로의 물질전달이 원활하게 이루어지도록 하였다. 또한 정량 펌프를 사용하여 반응수용액이 온도조절 장치가 설치된 저류조를 통과한 후 반응조 안으로 유입되도록 제작하였다.

실험방법

본 연구에서는 효율적인 촉매의 형태와 광촉매 반응조의 운전인자를 도출하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다. 광촉매의 제조는 슬립 캐스팅 방법을 사용하였으며, 슬립의 안정성을 높이기 위한 해고제(Davan-C)와 캐스팅에 필요한 점도 및 건조 강도를 갖도록 하기 위하여 결합제(PVA)의 혼합비가 각기 다른 촉매를 제조하였고 여기에 추가로 촉매의 표면적을 증가시킬 수 있는 TiO_2 졸을 코팅하였다. 제작한 촉매의 효율을 관찰하기 위하여 촉매의 코팅 횟수를 변화시킨 촉매와 촉매 자체의 두께를 변화시켜 제조한 촉매를 대상물질로 선정된 TCE의 초기농도를 1.78~2.00 mg/L의 범위로 유지하면서 반응시간에 따른 TCE의 분해효율을 관찰하였다. 또한 촉매의 사용시간에 따른 효율변화를 관찰하기 위해 250 시간 사용한 촉매와 새로 제조한 촉매를 동일한 조건에서 사용하여 분해효율을 비교하였다.

반응기내의 물리적 운전인자 도출을 위한 실험에서는 산소를 처리하는 방식, 수용액의 재순환, 촉매의 부하율, UV 광량뿐만 아니라 대상물질의 유입농도를 주요인자로 선정하여

이에 따른 광촉매 산화반응조의 분해효율을 비교하였다. 수용액에서 TCE의 농도는 n-hexane으로 추출한 후 CBF20 capillary column을 장착한 GC-ECD(Shimazu GC-14B, Japan)에 의하여 분석되었다.

결과 및 고찰

TiO₂ 광촉매의 제조 방법

광촉매 TiO₂ 졸의 코팅을 위해 사용된 다공성 TiO₂ 슬립은 Table 1과 같은 조성을 가지고 있으며, 슬립의 안정성을 높이기 위하여 해교제로서 Davan-C를 0.24%(wt) 첨가하였으며, 캐스팅에 필요한 점도 및 건조강도를 갖도록 하기 위해서 결합제로서 PVA를 0.16%(wt) 첨가하였다. 슬립의 두께는 졸겔 코팅에 있어서 코팅층의 형성여부 및 두께를 좌우하기 때문에 60초 및 120초 정도 캐스팅하여 슬립의 두께와 무게가 각각 1 mm(10 g) 및 1.5 mm(15 g)로 제작하였다. 또한 광촉매로서 적합한 강도와 기공율 및 미세구조를 얻기 위하여, 성형한 TiO₂ 슬립을 24시간 동안 상온에서 건조시킨 후 1,000°C에서 소결하여 rutile 결정구조를 갖게 하였다.

열처리 과정 중 슬립의 형상의 변화를 막기 위하여 500°C까지는 1°C/min의 속도로 승온 시키고 1,000°C까지는 2°C/min의 속도로 승온 시킨 후 2 시간 동안 예비 소결하였다. 제조된 TiO₂ 슬립의 겉보기 기공율은 42.3%이었고 비표면적은 79 m²/g 이었다. 또한 TiO₂ 슬립의 표면 코팅에 사용된 TiO₂ 졸은 titanium isopropoxide[Ti(OC₃H₇)] 90 mL에 2차 증류수 1,080 mL 및 질산 7 mL를 첨가하여 pH 1로 조정한 후 이를 3 일간 교반시켜 제조하였다. 코팅에 적합한 pH를 얻기 위하여 암모니아수를 첨가하여 졸의 최종 pH를 1.45로 조정하였다. 이러한 방법으로 제조된 촉매의 주요 특성은 Table 2와 같다.

Table 1. Major composition of TiO₂ slips

| Item | Starting Materials | | | |
|-----------------|--|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| | TiO ₂ Powder | H ₂ O | Davan-C | PVA |
| Composition (%) | 49.8 | 49.8 | 0.24 | 0.16 |
| Source | YAKURI Chem. Co. (extra purge grade) Avg. Particulate Diameter : 0.2 μm | Distilled Water | R.T. Vanderbilt Co. | WAKO Pure Chem. Co. |

Table 2. Characteristics of catalysts

| Item | Type of catalyst | | | |
|-----------------|------------------|----------|----------|-------|
| | Standard | 2 Coated | 4 Coated | Thick |
| Length (mm) | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Diameter (mm) | 14 | 14 | 14 | 14 |
| Thickness (mm) | 1 | 1 | 1 | 1.5 |
| Weight (g) | 10 | 10 | 10 | 15 |
| No. of Coatings | 1 | 2 | 4 | 1 |

촉매의 특성변화에 따른 TCE 분해효율

촉매 표면에 균열이 많이 생성되면 대상물질과 충분한 시간을 갖고 반응하지 못하게 되므로 분해효율이 감소된다. 따라서 촉매의 코팅막이 균열되지 않도록 촉매를 제조하여야 한다. 본 실험에서는 코팅의 횟수를 각각 1, 2 및 4회로 변화시킨 촉매와 촉매의 두께가 1 mm인 촉매와 1.5 mm인 촉매를 제조하여 대상물질의 분해효율을 비교하였다. 실험결과는 Fig. 3과 같으며, 코팅 횟수가 증가함에 따라 TCE의 분해효율은 감소하였다. 이는 표준촉매의 초기 제작 공정에서 온도 및 졸의 pH 등에 의한 영향이 가장 적절하게 발휘되는 코팅의 횟수가 1회라는 것을 나타내어 주고 있으며, 촉매의 두께를 변화시킨 경우는 촉매의 두께가 1 mm인 경우가 1.5 mm인 경우보다 TCE 분해효율이 높았다. 따라서 촉매의 내구성 및 강도 증가를 단순히 TiO₂ 졸의 코팅 횟수 증가와 담체의 두께 증가에 의존하는 방법은 적절하지 못할 것으로 판단된다.

촉매의 사용시간에 따른 효율변화를 관찰하기 위하여 250 시간 사용한 촉매와 새로 제조한 촉매를 동일한 조건에서 사

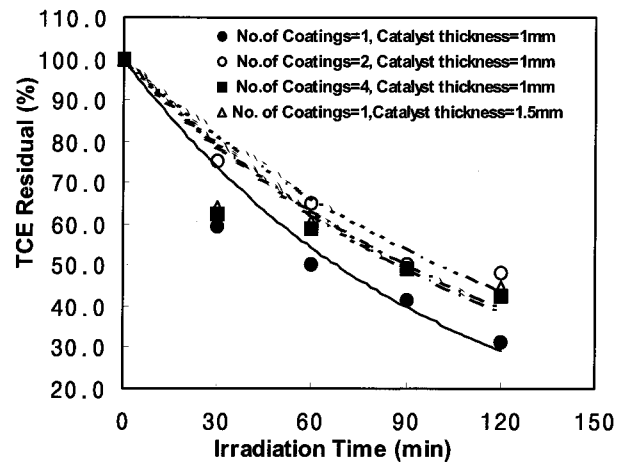


Fig. 3. TCE residuals with respect to the number of coatings (UV = on, loading rate = 2.17 mL/cm², preaeration = 10 min).

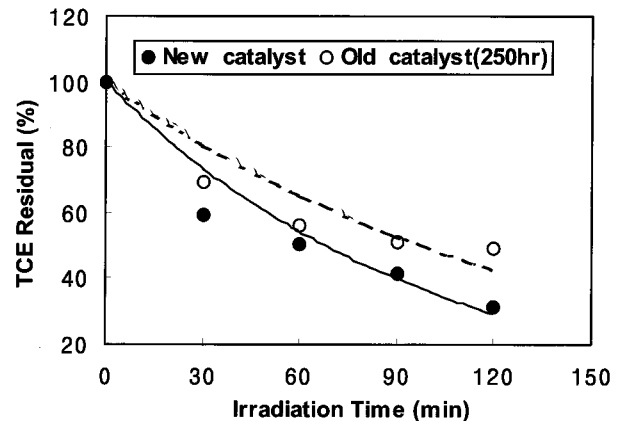


Fig. 4. TCE residuals in response to the age of catalysts (UV = on, loading rate = 0.98 mL/cm², preaeration = 10 min).

용하여 분해효율을 비교하여 Fig. 4에 도시하였다. 촉매의 사용시간에 따른 대상물질의 분해효율을 살펴보면 사용 기간이 250시간이 되는 촉매의 경우 새 촉매에 비해 시간대별로 최저 12%에서 최고 25%까지 TCE 분해효율이 감소되었다. 이와 같이 촉매의 효율이 감소된 이유는 표면에 코팅된 TiO_2 층의 막이 시간이 지남에 따라 상당부분 얇아졌고 촉매의 흡착표면에 반응물질이 흡착되어 촉매의 흡착능이 저하되었기 때문으로 추정된다. 따라서 보다 안정적으로 광촉매 산화반응을 유지하기 위해서는 촉매의 재생방안 및 수명이 긴 촉매의 개발이 필요하다.

물리적 운영인자 변화에 따른 분해효율

광촉매 산화반응에서의 산소는 촉매의 전도띠에 위치한 전자수용체(electron acceptor)의 양을 증가시키므로 전도띠의 전자와 원자가대의 정공의 재결합을 방지하여 결과적으로 $\text{OH}\cdot$ 의 양을 증가시켜주는 역할을 한다¹²⁾. 본 실험에서는 광촉매 반응조의 UV lamp를 점등하기 전에 10 분간 1 L/min의 속도로 산소를 반응기 내부로 주입시켜 UV를 조사한 경우

와 조사하지 않은 경우로 나누고 다시 촉매가 있는 경우와 그렇지 않은 경우에 대하여 산소의 전처리 효과로 TCE의 분해정도로 비교하였다. 실험결과는 Fig. 5와 6같으며, UV의 조사여부와 관계없이 일반적으로 산소를 전처리 한 경우의 TCE 분해율이 높은 것으로 나타났지만 산소를 공급하지 않은 경우에도 반응수용액 내에 존재하는 용존산소만으로도 광촉매 산화반응이 진행되고 있음을 보여주고 있다.

재순환은 반응기 내의 흐름 특성을 변화시켜 촉매 표면으로부터 광촉매 산화반응이 이루어지는 거리를 증가시킴으로써 광촉매 산화반응 효율을 높이고 고체표면 거리의 증가로 전자와 정공의 재결합을 감소시키는 역할을 하게 된다. 본 실험에서는 재순환 속도를 340 mL/min로 일정하게 하고 UV를 조사한 것과 조사하지 않은 경우에 TCE의 분해효율에 대해서 비교하였다. Fig. 7에서와 같이 재순환이 없고 UV lamp를 켜지 않은 경우의 TCE 분해효율이 매우 낮았으며, UV light의 조사여부와 관계없이 재순환이 있는 경우에 TCE 분해효율이 높은 것으로 나타났다. 이와 같이 재순환이 있고 UV

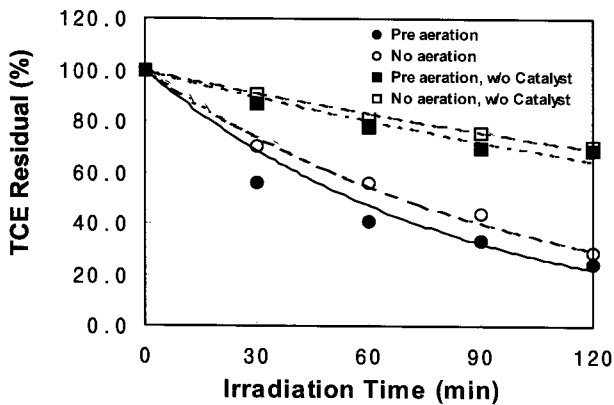


Fig. 5. TCE residuals in response to preaeration (UV = on, loading rate 0.98 mL/cm^2).

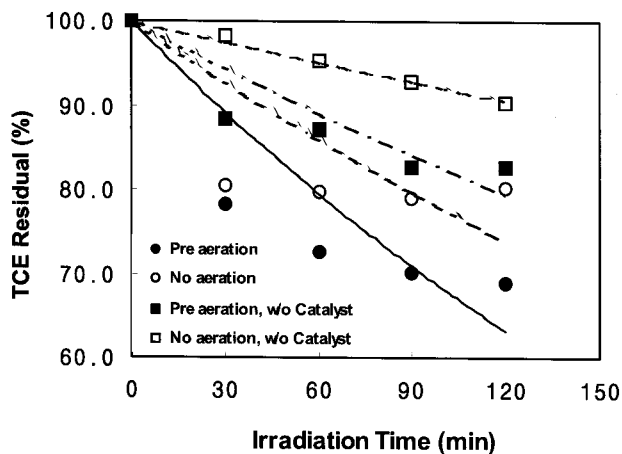


Fig. 6. TCE residuals in response to preaeration (UV = off, loading rate 0.98 mL/cm^2).

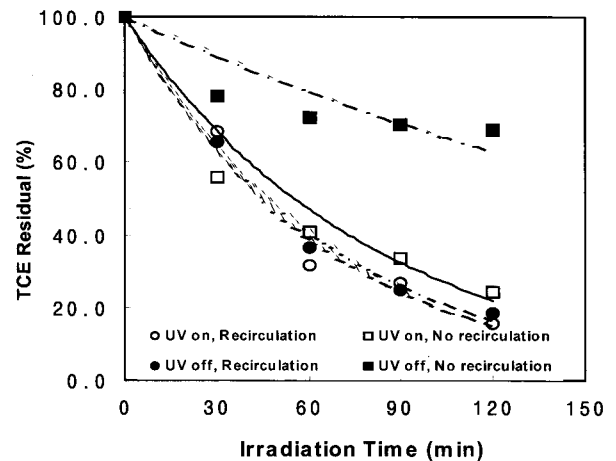


Fig. 7. TCE residuals in response to recirculation (loading rate 0.98 mL/cm^2 , preaeration 10 min).

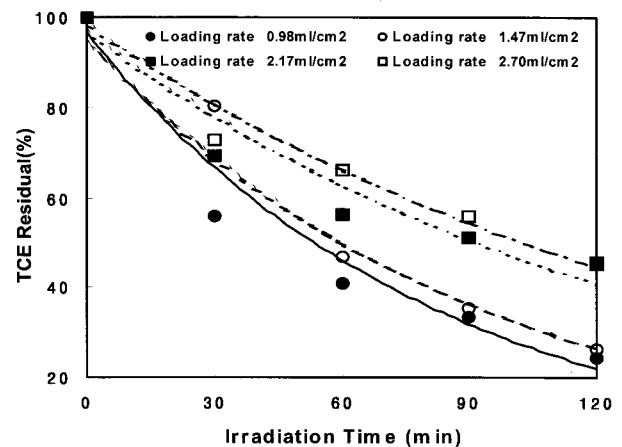


Fig. 8. TCE residuals in response to surface loading rate (UV = on, preaeration = 10 min).

를 조사한 경우와 조사하지 않은 경우의 TCE 분해효율이 비슷하게 나타난 이유는 대상물질로 선정된 TCE가 휘발성물질이기 때문에 반응 수용액의 재순환에 의해 형성된 반응기내의 심한 난류로 인해 탈기된 양이 많기 때문인 것으로 추정된다.

촉매의 적절한 사용량을 결정하기 위하여 촉매의 단위 표면적당 반응할 수 있는 수용액의 양을 변화시켜 TCE의 분해효율을 비교하였다. 표면적 부하율은 촉매의 표면적과 반응수용액의 비율(mL/cm^2)로 정의할 수 있으며, 이 값이 증가하면 촉매에 가해지는 부하율이 증가하게 된다. 실험결과를 Fig. 8에 나타내었으며, 표면적 부하율이 낮을수록 높은 분해효율을 보여주고 있다.

UV의 광량 변화에 따른 TCE의 분해효율을 비교하기 위하여

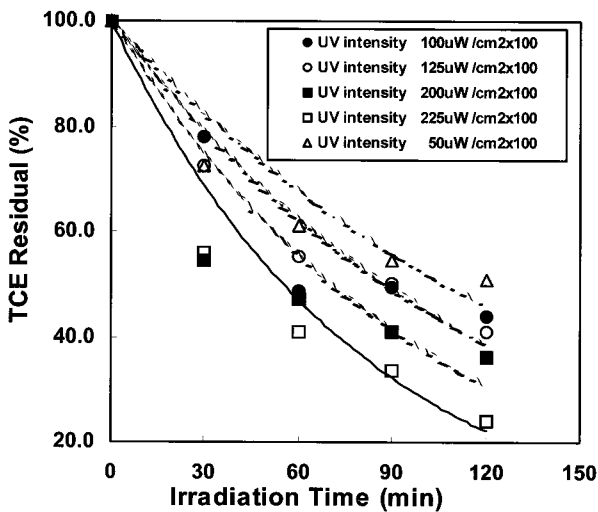


Fig. 9. TCE residuals in response to UV light intensities (UV = on, loading rate = $0.98 \text{ mL}/\text{cm}^2$, preaeration = 10 min).

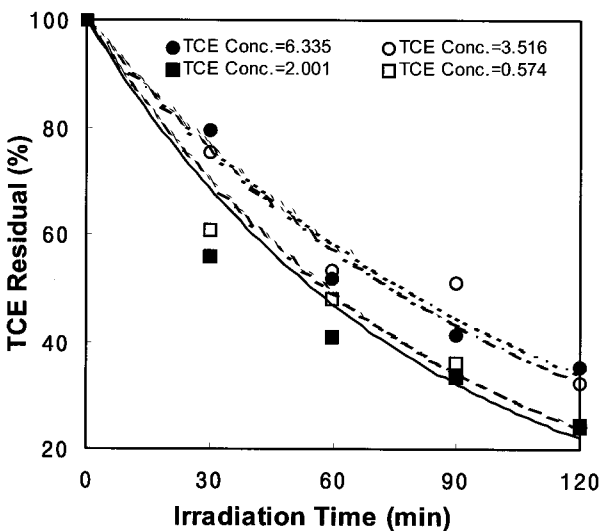


Fig. 10. TCE residuals with respect to initial TCE concentrations (UV= on, loading rate = $0.98 \text{ mL}/\text{cm}^2$, preaeration = 10 min).

여 UV 광량을 $50 \text{ W}/\text{cm}^2 \times 100$ 에서 $225 \text{ W}/\text{cm}^2 \times 100$ 까지 5 단계로 변화시켜 실험을 실시하였다. 실험결과는 Fig. 8과 같으며, 광량이 높을수록 TCE 분해효율이 증가하였음을 보여주고 있으나 이에는 에너지 비용이 수반되기 때문에 적정 운영인자로서의 UV 광량 조절이 필요할 것으로 사료된다.

초기농도의 변화에 따른 광촉매 산화반응기의 TCE 분해효율을 비교하기 위하여 고농도($6.335 \text{ mg}/\text{L}$)에서 저농도($0.574 \text{ mg}/\text{L}$)까지 4단계로 변화시켜 실험을 실시하였으며, Fig. 10에 그 결과를 나타내었다. 실험결과 TCE 농도가 낮아질수록 분해효율이 높아지는 경향이었으나 TCE 농도가 어느 한계에 이르르면 더 이상의 분해효율 향상이 이루어지지 않았기 때문에 TCE의 농도가 $2 \text{ mg}/\text{L}$ 이하인 경우에 광촉매 산화반응조를 운영하는 것이 바람직하다고 판단된다. 특히 대부분의 상수원에 존재하는 TCE와 같은 난분해성 유기오염물질의 농도는 매우 낮은 범위이므로 광촉매 산화반응에 의한 처리효과를 충분히 기대할 수 있어 활용가능한 방법이라고 판단된다.

요 약

광촉매 산화반응으로 인한 난분해성 유기오염물질의 분해효율을 증가시키기 위하여 산화반응의 매개체인 TiO_2 광촉매의 새로운 제조방법을 개발하였고, 이를 이용하여 TCE의 효과적인 분해를 위한 광촉매 산화반응조의 최적 운영인자를 도출하였다. TiO_2 광촉매는 해교제(Davan-C 0.24 wt%)와 결합제(PVA 0.16 wt%)를 첨가하여 슬립 캐스팅 방법으로 제조하였다. 촉매의 특성 변화에 따른 실험결과로 TCE 수용액의 분해효율이 가장 좋은 촉매의 상태는 TiO_2 코팅 횟수가 1회이고 TiO_2 슬립의 두께가 1 mm인 촉매로 확인되었다. 촉매 사용시간에 따른 비교에서는 사용시간이 250 시간인 촉매가 새로이 제작하여 사용한 촉매의 TCE 분해효율보다 20% 정도 감소되었다. 광촉매 산화반응조의 물리적 운영인자 도출을 위한 실험결과로 산소의 전처리와 재순환을 실시하면 그렇지 않은 경우보다 TCE 분해효율이 증가되었다. 촉매의 단위 표면적당 수용액의 부피비가 $1.47 \text{ mL}/\text{cm}^2$ 이하에서 높은 TCE 분해효율을 보였으며 UV 광량의 조절시 광량이 $225 \text{ W}/\text{cm}^2 \times 100$ 에서 75.8%의 최대 TCE 분해효율을 보였다. TCE의 초기 농도를 조절했을 경우에는 농도가 $2 \text{ mg}/\text{L}$ 이하인 경우에 TCE의 분해효율이 높았다. 따라서 본 연구에서 제시한 방법으로 제조한 촉매를 이용하여 적절한 UV 광량과 상기한 운영조건하에 광촉매 산화반응조를 운영한다면 정수 및 폐수에 함유된 난분해성 유기성 오염물질을 제거하기 위한 공정으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Gerischer, H. (1933) Photoelectrochemical catalysis of the oxidation of organic molecules by oxygen on small semiconductor particles with TiO_2 , *Electrochemical Acta*

- 38, 3-9.
2. Matthews, R. W. (1986) Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Wat. Res.* 20(5), 569-578.
 3. Childs, L. P. and Ollis, D. F. (1981) Photoassisted heterogeneous catalysis, *J. of Catalysis* 67, 35-48.
 4. Cunningham, J. and Peter, S. (1993) Initial rates of TiO₂ photocatalysed degradation of water pollutions : influences of adsorption, pH and photon-flux, *In Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Elsevier Science Publisher, B. V., p.82-97.
 5. Matthews, R. W. (1988) Kinetic of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. of Catalysis*, 111, 246-272.
 6. Matthews, R. W. (1993) Photocatalysis in water purification, *In Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Elsevier Science Publisher, B. V., p.67-81.
 7. Anderson, M. A., et al. (1992) Comparison of TiO₂ powder suspensions and TiO₂ ceramic membranes supported on glass as photocatalytic system in reduction of chromium(VI), *J. of Molecular Catalysis*, 71, 57-68.
 8. Matthews, R. W. (1988) An adsorption water purification in-situ photocatalytic regeneration, *J. of Catalysis*, 113, 549-555.
 9. Ollis, D. F. (1985) Contaminant degradation in water, *ES&T*, 19, 480-484.
 10. Childs, L. P., Matthews, R. W. and Ollis, D. F. (1980) Is photocatalysis catalytic?, *J. of Catalysis* 66, 383-390.
 11. Bruno, L., David, A. R. and Deborah, R. B. (1991) Ozone in water treatment : application and engineering, Lewis, New York.
 12. Suri, R. P. S. (1933) Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in Water, *J. Water Environment Research*, 65, 665-673.
-