

광촉매 코팅 담체에 의한 광산화 반응

노성희, 진홍화, 김선일*
 조선대학교 화학공학과
 (sibkim@chosun.ac.kr*)

Photooxidation Reaction Using Photocatalyst Coated on Support Carrier

Sung-Hee Roh, Hong-Hua Quan, Sun-Il Kim*
 Dept. of Chemical Engineering, Chosun University
 (sibkim@mail.chosun.ac.kr*)

서론

현재 대부분의 정수처리 시스템은 물리적·화학적·생물학적 처리 후 3차 처리로서 살균을 위한 염소 소독 및 오존처리 등을 이용하고 있다. 이러한 3차 처리 기술 중 염소 소독의 경우 미생물에 대한 살균 효과는 우수하나 잔류율이 높아 발암물질인 trihalomethane, chlorophenol 등의 부산물을 생성한다는 단점이 있다¹⁾. 오존 처리의 경우 과잉의 오존 접촉에 의한 잉여 오존의 2차 처리와 오존의 기상으로 이탈, 발암 물질인 bromate 발생 등의 문제가 있다²⁾.

이에 반해 광촉매(photocatalyst) 반응은 최근 각광받는 고도산화처리(AOP, Advanced Oxidation Process) 기법의 하나로서 ·OH 라디칼(radical)의 생성에 의해 박테리아 및 미생물의 불활성 효과가 우수하고, 난분해성 유기물질의 제거효과가 탁월하며, 부산물이 생기지 않는 장점을 가지고 있다³⁾. 한편 광촉매 반응장치는 대기처리 시스템과 비교하여 수처리 시스템에서 분말의 광촉매를 이용할 경우 회수 설비를 위한 고가의 장치가 필요하다^{4,5)}. 최근 이러한 문제를 해결하기 위한 많은 연구가 국내·외적으로 이루어지고 있으며, 국외의 경우 어느 정도 산업화 수준에 이르고 있지만 국내의 경우 실험실 수준의 연구에 그치고 있는 실정이다⁶⁾.

따라서 기존의 광촉매 시스템의 분말 회수 문제점을 해결하고 대장균 및 난분해성 유기물질을 효과적으로 처리하고자 기계적 안정성이 높은 고효율성 광촉매 담체를 제조하여 열처리 온도에 따른 TiO₂의 상변화 및 구조·화학적 특성을 조사하였다. 또한 광촉매 코팅 담체를 수처리 시스템에 적용하여 H₂O₂ 첨가량 변화 및 광 조사시간에 따른 humic acid 시료에 대한 CODcr 농도의 변화를 조사하여 광분해 효율성을 검토하였다.

실험

TiO₂ 광촉매를 제조하기 위하여 출발물질로 titanium tetra chloride (TiCl₄; 99.9%)와 titanium tetra isopropoxide (TTIP; 97%)를 사용하였으며, sol-gel 방법에 의한 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

코팅 지지체는 본 연구실에서 제조한 폐석회 담체를 사용하였으며, 코팅하기 전에 아세톤과 초음파 세척기를 이용하여 지지체에 부착된 미량의 유기물을 완전히 제거한 후 사용하였다. 코팅막은 매번 코팅한 후 상온에서 2시간 동안 건조시켰으며, 100 °C에서 12시간 건조시킨 후 500 °C까지 열처리 하였다. 분석용 코팅 매체는 30 mm × 70 mm 의 slide glass를 이용하였으며, TiCl₄ 및 TTIP로부터 제조한 코팅막 결정형의 특성 및 투광도를 조사하였다. 또한 제조한 광촉매의 유기물 분해율을 고찰하고자 광반응 장치에 코팅 담체를 충전하여 연속 실험을 수행하였으며, H₂O₂ 첨가량 변화 및 UV 조사시간에 따른 humic acid 시료에 대한 CODcr 농도의 변화를 관찰하였다.

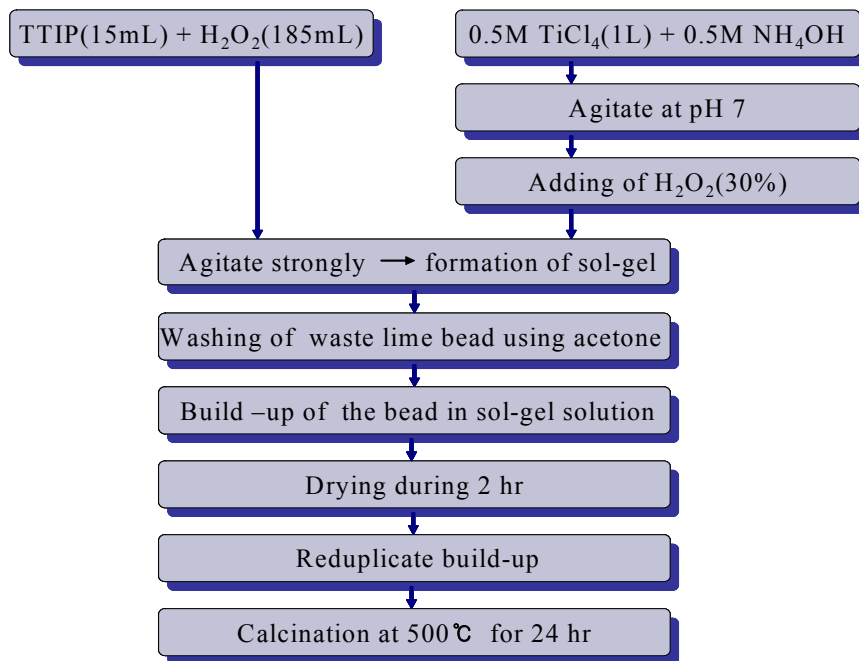


Fig. 1. Schematic diagram for the preparation of TiO_2 films by sol-gel method.

결과 및 토론

TTIP 및 TiCl_4 로부터 제조한 코팅막을 열처리하여 온도에 따른 결정형의 특성을 조사하였으며, XRD를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 담체에 졸을 코팅한 후 25°C 에서부터 500°C 까지 열처리하여 XRD를 분석한 결과, TiCl_4 로부터 유래한 TPS (Titanium Peroxo Solution)를 이용한 코팅막은 25°C 에서 건조한 경우에도 anatase type의 결정형을 나타내었다. 반면에 TTIP로부터 제조한 졸은 400°C 이하에서는 무정형 (amorphous)이었으며, 400°C 이상의 고온에서 열처리할 경우에 비로소 anatase type의 결정형이 나타났다. 따라서 TiCl_4 로부터 유래한 TPS (Titanium Peroxo Solution)를 사용하여 코팅막을 제조할 경우 저온에서도 anatase type의 결정형을 가지므로 내열성 및 비내열성 등의 코팅매체에 다양하게 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

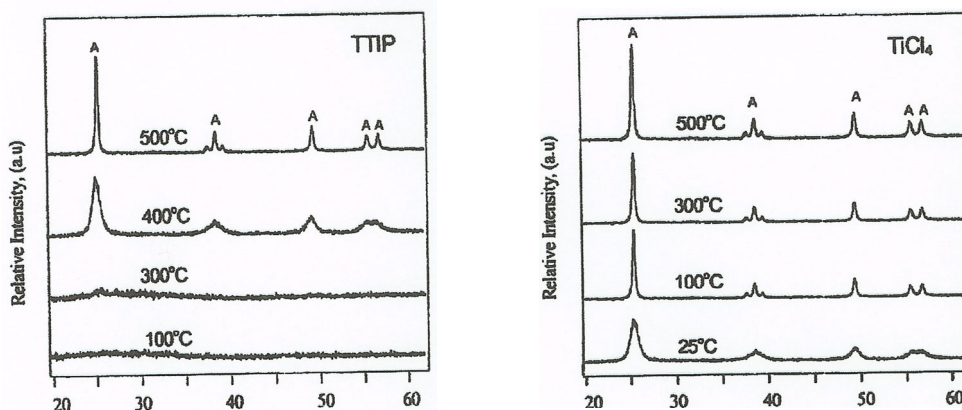


Fig. 2. Crystal formation temperature of TiO_2 thin films with the sols made using TTIP and TiCl_4 .

코팅막의 투광도는 두께 10 mm의 slide glass에 코팅하여 관찰하였으며, slide glass에 코팅된 광촉매를 FE-SEM을 이용하여 확인하였다(Fig. 3). 0.5M의 $TiCl_4$ 로부터 제조한 코팅막의 코팅횟수에 따른 투광도를 조사한 결과, 코팅을 1회 실시한 경우 350~650 nm의 파장범위에서는 약 60~80%의 투광도를 보였으며, 350 nm 이하의 파장에서는 투광도가 급격히 감소하여 300 nm 이하의 파장영역에서는 거의 0에 가까운 투광도를 나타내었다. 코팅횟수가 증가함에 따라 투광도가 감소하였으며, 이것은 코팅횟수의 증가에 따라 코팅막의 두께가 증가하였기 때문이라 생각된다. 또한 Kozuka 등⁷⁾의 연구결과에서와 같이 코팅막의 두께 변화에 따른 TiO_2 가 나타내는 굴절률의 변화에 의하여 다양한 간섭색상을 나타내었으며, 코팅횟수를 5회 이상 증가시킨 경우에도 약 350 nm 이상의 파장영역에서는 비교적 높은 투광도를 나타내었다.

광촉매 담체를 이용한 UV/ H_2O_2 system에서 UV 조사시간에 따른 humic acid의 CODcr 변화를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. CODcr은 시료에 존재하는 유기물의 간접적 지표로서 광반응에 의한 유기물의 분해정도를 판단하는데 흔히 사용된다. Humic acid의 CODcr 농도를 50 mg/L로 조제하여 시료로 사용한 UV/ H_2O_2 system에서 UV 조사시간을 증가시키면 따라 CODcr은 점차 감소하였다. UV 조사시간 80분 후 H_2O_2 첨가에 따른 CODcr의 제거율은 H_2O_2 를 첨가하지 않은 경우에는 약 25% 정도의 감소율을 나타내었으며, H_2O_2 를 10~50 mM 첨가한 경우에는 85% 이상의 높은 제거율을 나타내었다. 이와 같이 H_2O_2 를 첨가함에 따라 흡광도 감소율이 증가하고 CODcr 제거율이 향상된 것은 H_2O_2 에 의해 생성된 $\cdot OH$ radical이 증가하였기 때문이라 사료된다.

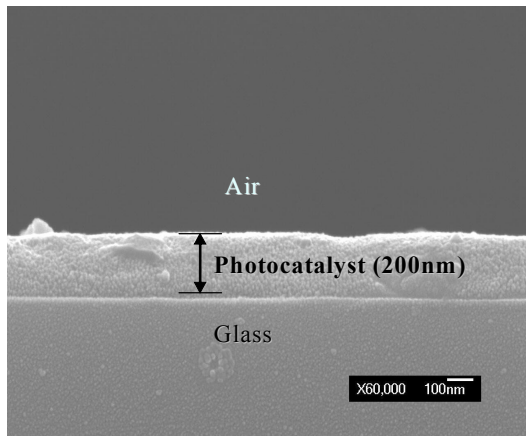


Fig. 3. FE-SEM image of TiO_2 films with sol-gel method.

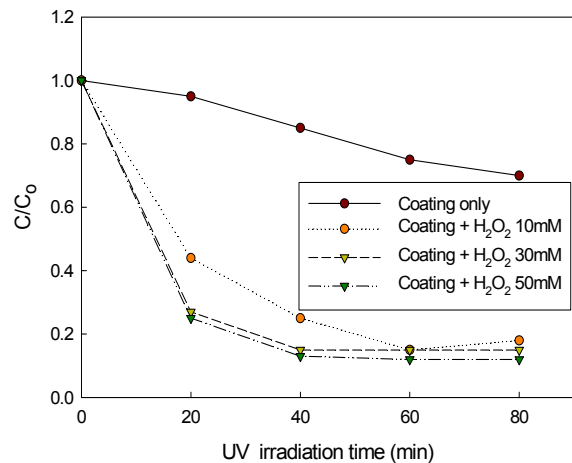


Fig. 4. Variation of CODcr by photocatalytic degradation of humic acid with UV irradiation time.

결론

기존의 광촉매 시스템의 분말 회수 문제점을 해결하고 대장균 및 난분해성 유기물질을 효과적으로 처리하고자 기계적 안정성이 높은 고효율성 광촉매 담체를 제조하여 광산화 반응에 대한 실험을 수행하였다. 그 결과 광촉매 담체를 이용한 UV/ H_2O_2 system에서 UV 조사시간에 따른 humic acid의 CODcr은 UV 조사시간을 증가시키면 따라 점차 감소하였으며, H_2O_2 첨가에 따른 CODcr의 제거율은 H_2O_2 를 첨가하지 않은 경우에는 약 25% 정도의 감소율을 나타내었으며, H_2O_2 를 첨가한 경우에는 85% 이상의 높은 제거율을 나타내었다. 따라서 광촉매 TiO_2 를 담체에 코팅한 후 수처리에 이용할 경우 분말형 시스템의 분말회

수 문제점을 해결할 수 있으며, 대장균 및 난분해성 유기물질을 안정적으로 처리할 수 있으리라 사료된다.

참고문헌

1. D. A. Rechhow and P. C. Singer, *Environ. Sci. Tech.* **24**:1655-1664, 1990.
2. S. Kumar and A. P. David, *Wat. Environ. Res.* **69**:1238-1245, 1997.
3. J. B. Galvez, and S. M. Rodriguez, Influence of Solar Irradiation over Pentachlorophenol Solar Photocatalytic Decomposition, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers, pp. 639-644, 1993.
4. R. Venkatadri and R. W. Peters, *Haz. Waste & Haz. Mat.* **10**:107-149, 1993.
5. R. M. Alberici and W. F. Jardim, *J. Adv. Oxi. Tech.* **3**:182-187, 1998.
6. 김현용 · 조일형 · 이소진 · 기원주 · 이홍근, 한국환경위생학회지, **25**:64-69, 1999.
7. H. Kozuka and T. Yoko, *J. Thin Solid Films* **315**:111-117, 1998.