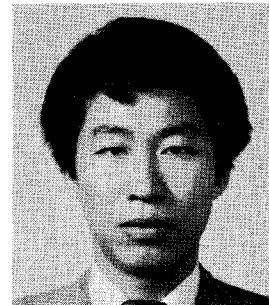


尖端技術 어디까지 왔나

半導體의 光觸媒反應을 이용한 廢水處理技術 (完)



安泰弘

<產業研究院 研究員>

目 次

- I. 序論
- II. 光觸媒反應의 원리
- III. 有機化合物의 處理
- IV. 無機化合物의 處理
- V. 半導體 材質의 선정
- VI. 금후의 課題와 展望
- VII. 結論

<고딕은 이번 號, 명조는 지난 號>

<前號에서 계속>

IV. 無機化合物의 處理

半導體에 의한 光觸媒反應은 有機物質의 경우 酸化에 의한 분해가 대부분인데 無機物에서는 산화와 환원에 의해 처리가 가능하다.

<表2>에서는 CN^- , SO_3^- 에 대하여 반도체가 빛을 흡수함으로써 無機이온이 酸化되어 無害化되는 것은 나타내며, Cu^+ 는 환원에 의해 반도체 표면에 침전되는 것을 반응식으로 나타내고 있다.

여기서 P^+ 는 正孔을 나타내고, e^- 는 전도대에 励起되어진 電子를 나타낸다.

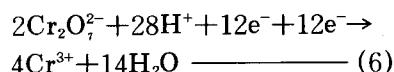
반도체의 재질로는 CN^- 에서 ZnO , TiO_2 , CdS , SO_3^- 에서는 Fe_2O_3 가 좋은 효율을 나타내고 있

<表2> 無機이온의 無害化 反應式

無機이온	적용반도체	化學反應式
CN^-	ZnO	$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- + 2\text{P}^+ \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$
	TiO_2	$\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$
	CdS	또는 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$
SO_3^-	Fe_2O_3	$\text{SO}_3^- + 2\text{P}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
	ZnO	$\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
	CdS	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Cu^{2+}	TiO_2	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$
	WO_3	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{P}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}^+$

으며, Cu^+ 의 경우 TiO_2 와 WO_3 의 효율이 거의 같으나 WO_3 는 가시광선의 범위까지 빛을 흡수할 수 있어 태양광선의 이용이 가능하다고 보고있다. 단, CdS 는 光溶解할 가능성성이 우려되고 용해이온의 Cd^{2+} 가 有害하기 때문에 실용적으로는 문제가 있다.

독성이 강한 6價크롬도 다음식과 같이 반도체의 光觸媒反應에 의해 3價크롬으로 환원될 수 있으며, 반도체별 처리효율은 <表3>과 같다.



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 는 酸化作用이 커서 溶存酸素에 의한還元보다 Cr 의 還元反應이 우선적으로 일어나

〈表3〉 光觸媒反應에 의한 크롬의 처리

觸媒	吸收界限 波長 (nm)	觸媒의 量 (g)	1時間照射 後 減少率 (%)
rutite型 TiO_2	410	0.2, 0.5, 0.8	19
환원처리한 TiO_2	410	0.2	37
Anatase型 TiO_2	410	0.2, 0.5	13
WO_3	520	0.2, 0.4, 0.6	48
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	620	0.3, 0.5, 1.1	9
SrTiO_3	390	0.2, 0.6	4

〈表4〉 光觸媒反應에 의한 금속이온의 침전

金屬이온	濃度 (mol/l)	分解率(%)		
		15	30	60分
Pb^{2+}	10^{-3}	86	89	91
	10^{-4}	93		
Mn^{2+}	10^{-3}	44	72	78
	10^{-4}	94	97	98
Ti^{+}	10^{-3}		28	34
	10^{-4}	74	93	94
Co^{2+}	10^{-3}		9	23
	10^{-4}	33	39	46

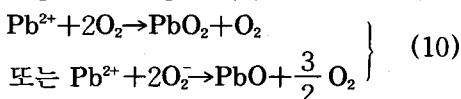
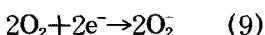
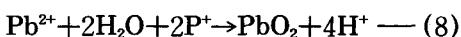
半導體 : TiO_2 / Pt 15mg

光 源 : 500W 超高壓水銀燈

며 산소가 발생한다. 이 경우 WO_3 와還元處理한 TiO_2 材質의 半導體가 효율이 크다.(표3참조).

Pb , Mn , Ti , Co 등의 중금속이온도 TiO_2 를光觸媒로 하여光酸化시킬 수 있으며, 酸化物로서 반도체입자 표면에 침전되는 것이 확인되었으며, 침전속도는 빛의 세기, 촉매의 量에 따라 다르나 〈表4〉와 같이 쉽게 침전한다.

침전속도의 크기는 $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ti}^{+} > \text{Co}^{2+}$ 순이다. 침전의 反應式은 아래와 같고 금속이온의 환원과 동시에溶存酸素의 감소가 나타난다.



이 반응에서는 산소의 존재가 필요하고, 산소를 제거하면 침전효율의 감소한다. 침전한 금속이온의 양과溶存酸素의 감소량과의 관계에서 환원된 산소가 式(10)에서와 같이 금속이

온을 한층 더酸化한다고 볼 수 있기 때문에 침전의 효율은 크다.

반도체 표면에 침전된 금속산화물은 산성용액에서攪拌에 의해 회수가 가능하며觸媒는 재생된다. (表5 참조)

〈表5〉반도체(TiO_2) 표면에 침전된 금속이온의 회수

금속이온	攪拌時間		
	15	30	60分
Pb^{2+}	72	87	(%)
Mn^{2+}	78	89	89
Ti^{+}	87	87	
Co^{2+}	72	95	95

(백금을 담지한 IN HCl 용액에서의 회수효율)

그밖에 중금속이온을光還元하여 반도체 표면에 침전시키는 연구결과가 발표되고 있다. 이중에서 공해물질로서 독성이 강한 수은이온의光沈殿 결과는 〈表6〉과 같다. 이경우 수은이온은還元되고 동시에 가전자대의正孔의 활동으로 물이 산화되어 산소가 발생한다. 수은이온은 전도대의電子에 의해 환원되기 때문에用존산소를 제거하는 경우가 경쟁반응이 없고 침전의 효율이 크다.

〈表6〉반도체의 광촉매반응에 의한 수은이온의 침전

觸媒	溶存酸素	分解率 (%)			
		照 射 時 間 (分)	15	30	45
TiO_2	有	76	81	78	84
	無	85	87	88	90
TiO_2 / Pt	有	83	88		
	無	90	93		

半導體 : 15mg

光 源 : W 超高壓水銀燈

V. 半導體材質의 선정

光觸媒로서 이용되는 반도체 재질은 여러종류가 연구대상이 되고 있으나 현재까지의研究結果로는 TiO_2 가 최적으로 알려지고 있다.

ZnO 는 트리클로르에틸렌과 테트라클로로에틸렌의 분해에 효과가 탁월하며, 그밖의有機物 분해에도 ZnO , CaS 등은 TiO_2 와 거의 같은 효율을 나타낼 수 있다. 그러나 ZnO 와 CdS 는

빛을 흡수함으로써 촉매 자신이 光溶解하여 有害한 Zn, Cd이온이 발생하기 때문에 실용화 단계에서 선택되기 어렵다.

WO₃의 경우 반도체 재질이 안정하고 光觸媒로서의 效果가 크나 특정한 몇몇 물질을 제외하곤 대부분 TiO₂만큼 효율이 좋지 않다. 단, TiO₂의 경우 413mm 이하의 近紫外光을(CdS : 517mm, Si : 1,127mm) 흡수하는데 비하여 WO₃는 TiO₂보다 長波長의 빛을 흡수할 수 있어 태양광선의 利用側面에서는 유리하다.

따라서 光觸媒反應을 이용한 水處理分野에서 필요한 半導體 材質은 다음과 같은 성질이 요구된다.

① 2차적인 汚染物質을 誘發시키지 않아야 한다.

② 태양광선의 이용이 가능한 것이 경제적이어야 한다.

③ 金屬酸化物과 같은 불순물이 없어야 한다.

④ 吸着性이 큰것이 바람직하고, 입자가 작고 표면적이 큰것이 반응에 유리하다.

⑤ 處理後回收·再生이 용이하고

⑥ 구입이 쉽고, 비용이 적여야 한다.

이러한 측면에서 기존의 반도체중 TiO₂는 뛰어난 材質로 선택할 수 있으나 413mm이하의 자외선만을 흡수할 수 있다는데 한계점이 있다.

무한정한 에너지원인 태양광선은 가시광선의 波長이 대부분이고 410mm 이하의 波長은 적다. 따라서 태양광선을 이용하기 위하여는 반도체의 禁制帶 폭이 작아 보다 긴 파장의 빛을 흡수할 수 있는 반도체 재질이 필요하다. 그러나 <圖2>에서와 같이 禁制帶 폭이 작아지면 산화와 환원電位의 에너지位置 차이가 작아져 반응을 일으키는데 불리하다.

따라서 현재까지의 연구결과를 종합하면 반도체 재질로서 TiO₂가 최적으로 선정되고 있으며, TiO₂의 한계점을 극복하기 위하여 태양광선을 반사경에 집중시키는 실험을 진행하고 있다. 이 방법은 태양광선을 집중시켜 光觸媒反應을 일으키기에 충분한 자외선 파장을 반도체에 照射하는 것으로 有機物 分解가 가능하다고 밝혀지고 있다.

VI. 금후의 課題와 展望

半導體의 光觸媒反應을 이용한 廢水의 汚染物質處理는 아직 실험실에서 기본적인 원리를 토대로 한 처리가능성에 관한 기초연구단계에 있으며, 이를 실용화하는데는 다음과 같은 문제점을 해결하거나 보완되어야 한다.

① 光觸媒反應을 일으키는 半導體는 粉末 상태로 폐수중에 懸濁시켜 빛을 흡수시키기 때문에 연속조작을 하기 어렵다.

② 태양광선을 利用하는 경우 이용시간에 제한이 따르고

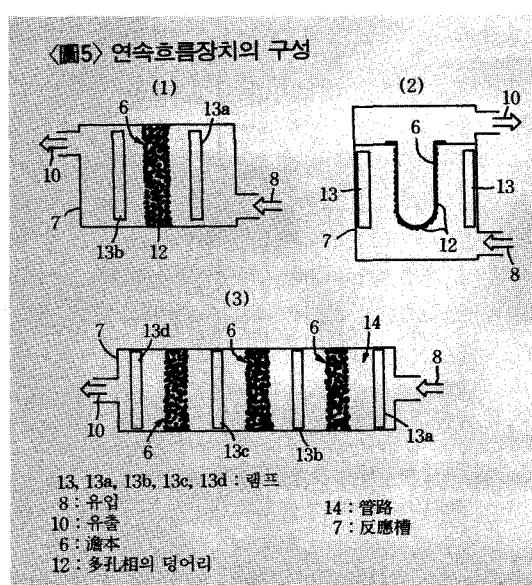
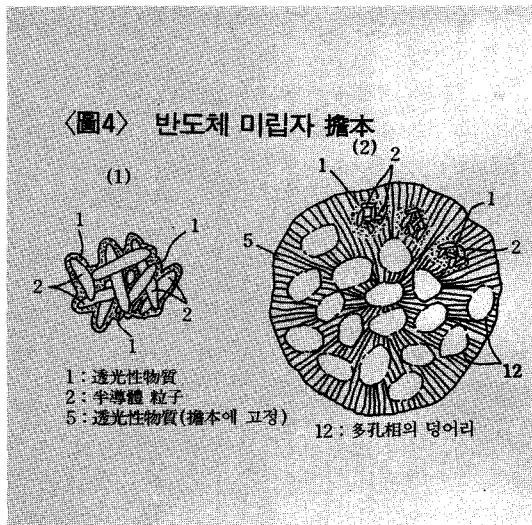
③ 人工光을 이용하는 경우 전력소모에 따른 비용문제로 대규모 처리에 이용하기에 곤란하다.

④ 빛이 통과하기 어려운 짙은색의 폐수나 콜로이드 상태의 懸濁廢水에는 적용하기 어렵다.

光觸媒反應은 촉매에 흡착한 물질이 빛에 의해 励起한 촉매표면과 반응함에 따라 일어나므로 흡착성이 큰 것이 바람직하고, 흡착성이 많을 때 분해효율이 크다. 따라서 반도체는 반응력을 크게 하기 위하여 0.1μm 이하의 超微粒子 상태의 粉末로 투입한다. 이런 경우 반도체 분말은 廢水內에 혼탁되기 때문에 처리된 폐수에서 반도체 분말을 분리하기 어렵고 연속조작이 곤란하다. 반면에 분리를 용이하게 하기 위하여 粒子를 크게 할 경우 처리효율이 낮아지는 문제점이 있다.

이와 같은 경우 <圖4>에서와 같이 반도체 미립자를 透光性物質에 의해 多孔質의 덩어리로 만들어 입경이 2~1000μm 정도로 형성하고, 多孔質의 덩어리를 擋本에 고정하는 방법이 개발되어 연속조작이 가능하다. 이 경우 장치의 구성은 <圖5>에서와 같이 몇가지 형태가 있으나 모두 多孔質의 캡슐에 반도체 미립자를 수용한 형태이다. 따라서 빛을 흡수함과 동시에 廢水를 연속흐름으로 조작이 가능하고 반도체 분말을 회수하지 않아도 된다.

人工光을 이용하는 경우 전력소모가 많다. 따라서 분해효율을 고려하여 처리대상물질이



단시간에 분해가 가능한 물질로 사용을 제한하거나, 기존의 수처리 방법으로 분해가 어려운 難分解性 汚染物質에 한하여 소규모처리에 적용하는 것이 유리하다. 반면에 태양광선의 경우 무한정한 에너지원으로 이용에 대한 기대가 크나 人工光에 비해 에너지 밀도가 상대적으로 작고, 낮 또는 밤, 날씨에 의한 처리시간에 영향을 받는다.

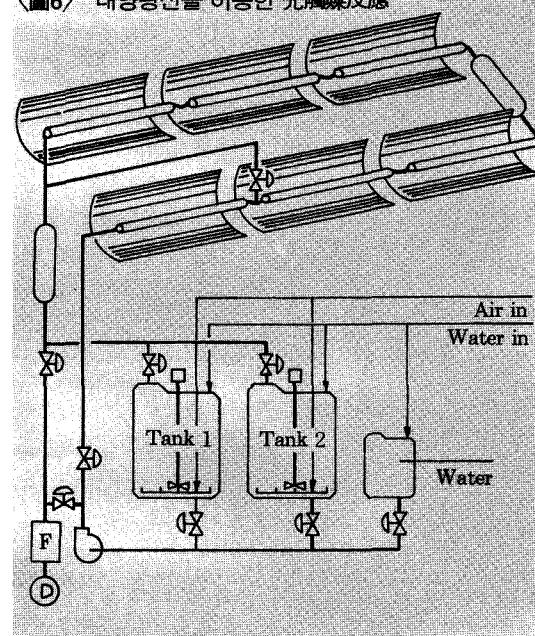
태양광선은 신속한 처리에는 부적합하지만濃度가 낮은 難分解性 汚染物質의 처리에는 실용이 가능하다.

태양광선에 대한 커다란 매력은 무한정한 에너지를 값싸게 이용할 수 있다는 측면에서 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 대표적인 예는 미국 태양에너지 연구소와 샌디아 국립연구소에서 개발한 것으로 반사경을 이용해서 光觸媒反應을 일으키는 것이다.

폐수의 오염물질을 처리하는데 반도체의 광촉매반응을 일으키는 반도체 재질은 TiO_2 가 가장 효율이 좋은것으로 확인되고 있으나 TiO_2 는 흡수할 수 있는 광선의 파장이 413mm이하 이므로 가시광선이 대부분이 태양광선만으로는 光觸媒反應을 일으키기에 부족하여 처리효율이 낮고 처리시간이 길어지게 된다.

이러한 단점을 극복하기 위하여 연구팀은 〈圖6〉과 같은 장치를 구성하여 반사경을 통해 태양광선이 한곳에 집중되도록 하여 반도체에 비축으로서 濫水의 有機物을 분해하도록 하였다. 이 결과 반사경을 이용하지 않은 경우 2시간 이상이 소요되는것이 수초내에 거의 완전히 분해되었음을 확인 하였다. 이는 TiO_2 를 励起시키는 자외선량에 따라 분해속도가 달라지는 데 원인이 있다. 현재 이 연구팀은 汚染物質에

〈圖6〉 태양광선을 이용한 光觸媒反應



따라 태양광선의 적정한 집중도에 대하여 기초 연구를 계속하고 있어 실용화에 대한 가능성이 점차 커지고 있다.

그러나 태양광선을 이용할 수 있는 시간적 (낮, 밤) 장애요인과 날씨에 따른 불편함은 남아 있어 태양광선을 이용하는 경우는 回分式 (Batch cycle)이 바람직하다.

廢水의 濃度나 懸濁性에 대해서는 아직 이렇다 할 해결방법이 나타나지 않고 있으나 폐수처리의 전체 工程中에 前處理段階를 삽입하거나 기존 수처리공정중의 高次處理段階에서 光觸媒反應을 활용한다면濁度나 懸濁性으로 인한 기술적 어려움은 극복될 수 있을 것이다.

半導體의 光觸媒反應에 대한 폐수처리기술은 간단한 汚染物質뿐만 아니라 처리가 곤란한 難分解性 汚染物質도 쉽게 분해할 수 있다는 장점과 무한정한 자연에너지 공급원인 태양광선을 이용할 수 있다는 측면에선 커다란 매력이 아닐 수 없다. 더욱이 처리된 최종생물이 CO_2 , H_2O , Cl^- 등으로 슬러지 발생량을 극단적으로 줄일 수 있는 장점이 있다.

따라서 반도체의 광촉매반응을 이용한 새로운 水處理技術이 실용화되기 위하여는 기초연구단계에서 도출되는 기술상의 어려움이 해결되어야 함은 물론 처리과정이 公式化되고 定量化되어야 한다. 즉 처리대상물질에 대한 적용범위, 반도체의 소요 투입량, 빛의 세기와 파장의 범위, 빛의 흡수시간, 태양광선의 경우 적정한 광선의 집중도등이 定量化되어야 한다. 또한 光觸媒反應을 効果的으로 발생시킬 수 있는 장치의 개발과 기존의 水處理方法의 일부분으로 활용하는 방법의 개발이 필요하다.

폐수처리기술에 관련하여 반도체의 광촉매반응이 갖는 큰 의의는 難分解性 汚染物質을 쉽게 처리할 수 있다는 점이다. 더욱이 이 방법은 슬러지 발생량을 줄일 수 있고 태양광선을 이용할 수 있다는 매력 때문에 水處理에 대한 응용가능성과 함께 기술개발의 파급효과가 클 것으로 예상된다.

Ⅷ. 結 言

빛에 민감한 반도체가 빛을 흡수하면 勵起되어 電子가 방출되고 그 빙자리에는 正孔이 생긴다. 이들 電子와 正孔은 물을 분해하여 酸化와 還元力を 발생시킨다. 이러한 원리를 산화와 환원을 통한 廢水處理에 응용되어 汚染物質을 쉽게 처리할 수 있다.

반도체의 광촉매반응을 이용한 폐수처리방법은 폐놀, 계면활성제, 트리할로메탄등의 難分解性有機物의 분해뿐만 아니라 有害한 중금속 이온의 처리, 殺菌, 脱臭, 脱色등의 效果도 밝혀지고 있어 그 응용범위가 상당히 크다.

그러나 이 방법은 빛의 波長을 선택적으로 흡수하는 반도체 材質의 문제, 연속조작이 어렵고, 처리과정중에 발생하는 중간생성물의 확인과 有害性의 판단, 태양광선을 이용하는 경우 이용시간의 제한, 人工光을 이용하는 경우 전력소비에 따른 경제성문제, 기존의 폐수처리 방법과 병행하는 기술적인 과제가 남아있다.

현재까지 光觸媒反應을 이용한 폐수처리기술은 실험실에서 기본적인 원리를 토대로 폐수 중의 오염물질을 분해할 수 있다는 가능성의 확인에 대한 기초연구단계에 있으며, 光觸媒反應을 효율적으로 일으키는 장치의 개발과 새로운 반도체 재질의 개발에 대한 연구가 집중되고 있다. 기초연구단계에 대한 연구과제는 처리대상의 오염물질별로 필요한 빛의 세기, 흡수시간, 반도체 粉末의 소요투입량, 태양광선의 이용에 따른 광선의 집중도 등을 定量化하고 公式化하는데 집중되고 있고, 이를 토대로 실용화하는데 필요한 기술개발은 처리장치의 개발과 반도체 粉末을 檢本에 고정시켜 연속처리를 가능케 하는 공정의 개발에 집중되고 있다.

半導體의 光觸媒反應을 이용한 廢水處理技術은 이상의 전술한 바와 같이 간단한 오염물질 뿐만 아니라 難分解性 汚染物質을 쉽게 처리할 수 있다는 가능성과 최종생물이 CO_2 , 물, Cl^- 등으로 슬러지 발생량을 대폭 줄일 수 있다는 장점, 태양광선을 이용할 수 있다는 커다란 매력 때문에 실용화를 위한 급속한 기술개발이 기대된다. <♣>