

論 文

연속흐름식 반응기를 이용한 모노-, 디-, 트리 클로로페놀의 광촉매반응에 관한 연구

Photocatalytic Degradation of Mono-, Di-, Tri-chlorophenols using continuous Flow Reactor

李相協\* · 朴仲鉉\*\*

Sang-Hyup Lee · Chung-Hyun Park

Abstract

The Electron/Hole Pair is generated when the Activation Energy produces by Ultraviolet Ray illumination to the Semiconductor. And OH<sup>-</sup> ion produces by Water Photo-Cleavage reacts with Positive Hole. As a result, OH Radical acting as strong oxidant is generated and then Photocatalytic Oxidation Reaction occurs.

The Photocatalytic Oxidation can oxidize the chlorophenol to Chloride and Carbon Dioxide easier, safer and shorter than conventional Water Treatment Process With the same degree of chlorination, the Cl<sup>-</sup> ion at para (C4) position is most easily replaced by the OH radical. And then, the blocking effect of OH<sup>-</sup> ion between the Cl<sup>-</sup> ions and Cl<sup>-</sup> ions at symmetrical location is easily replaced by the OH radical.

For mono-, di-, tri-chlorophenols, there is no obvious difference in decomposition rate, decomposition efficiency and completeness of the decomposition reaction except for 2,3-dichloropheno, 2,4,5-, 2,3,4-trichlorophenol. The decomposition efficiency is higher than 75% and completeness of the decomposition reaction is higher than 70%.

Therefore, continuous flow photocatalytic reactor is promising process to remove the chlorinated aromatic compounds which is more toxic than non-chlorinated aromatic compound.

1. 서 론

광촉매로 사용되는 TiO<sub>2</sub> 입자에 UV가 조사 되면, 음전하의 전자와 양전하의 정공이 생성

된다. 양전하의 정공은 광촉매 표면에 존재하는 OH<sup>-</sup> 이온과 반응하여 OH라디칼을 생성하며 전자 정공의 재결합 억제 요인으로 작용하는 산소 원자가 존재하는 조건에서, 생성된 OH라디칼은 클로로페놀과 같은 유기 물질을 Cl<sup>-</sup>와 CO<sub>2</sub>로 분해한다. 본 연구에서는 클로로페놀류에 대한 광촉매 산화 반응에 있어서 벤젠 고리의 Cl<sup>-</sup> 이온 결합 위치 변화와 염소화

\* 서울대학교 공과대학 도시공학과 박사 과정

\*\*서울대학교 공과대학 도시공학과 교수

(chlorination) 정도에 따른 분해 효율을 조사하였다.

유기 물질 특히 Chlorinated hydrocarbons이 수중에 존재하는 경우에 동물과 사람에게 유해한 영향을 미친다. 클로로페놀류는 다양한 산업 폐수에서 흔히 발견되는 유기 물질 군이며 유해 폐기물 매립장으로 부터로 자주 발견되는 물질이다.<sup>1)</sup> 클로로페놀류의 주 발생원으로는 산업 생산 현장으로부터의 중간 생성물로 또는 정수 처리에서의 염소 처리 과정 중 페놀 화합물의 염소화 반응에 의하여 생성된다고 알려져 있다. 클로로페놀류의 포유류와 수중 생물에 대한 독성은 페놀보다 높으며 threshold 농도인 0.1ppb<sup>2)</sup>는 페놀의 1ppb<sup>3)</sup>에 비하여 낮다.

클로로 페놀로 오염된 하천과 하수 처리를 위해 다양한 방법이 제안되고 있으며,<sup>4)</sup> 본 연구에서는 광촉매 산화 반응을 이용하여 클로로페놀류 제거에 대하여 조사하였다. 반도체 입자에 빛이 조사되면 전자(electron)/정공(hole) 쌍(pair)이 생성되고, 에너지 준위가 차지 않은 전도대(Conduction band) 근처에는 자유 전자가 생성되고, 가전자대(Valency band)에는 양전자의 정공이 남게 된다.<sup>5,6)</sup> 강력한 산화제로 작용하는 정공은 반도체 표면으로 이동하여 표면에 존재하는 물질과 반응한다. 반응 조건에 따라 전자/정공 분리 공정의 수명은 nano second로부터 few hours까지 존재<sup>7)</sup>할 수 있다. 전자/정공 쌍의 재결합은 촉매 내부 또는 표면에서 발생된다.

Barbeni et al<sup>8,9)</sup>은 광촉매로서 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 2,4,5-trichlorophenoxyacetate와 2,4,5-trichlorophenol에 대한 산화 반응 연구에서 산화 반응의 반응 매개체로 자유 OH 라디칼이 형성된다고 보고하였다.

Ollis<sup>10,11)</sup>는 chlorinated hydrocarbons에 대한 TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 산화 반응 연구에서, chloolefins > chloropataffins > chloroacetic acids의 순서로 분해 정도가 감소된다고 보고하였다. TiO<sub>2</sub>를 이용한 2-chlorophenol과 3-chlorophenol에 대한 광촉매 산화 반응에 대한 연구에서는 mono-chlorophenol에 대하여 조사

되는 빛의 파장을 변화시킴으로써 광촉매 산화 반응에 대한 빛의 효과를 설명하였다. 연구 결과, 빛의 파장이 340~290nm 범위에서는 3-chlorophenol에 대한 광촉매 산화 반응 효율에 있어서는 큰 차이가 없다고 보고하였다. 그러나 광촉매를 첨가하지 않고 3-chlorophenol에 대한 photolysis에 경우에는 파장에 따라 분해 효과가 변화한다고 즉 단파장 영역을 조사함에 따라 더욱 큰 photolysis 분해 반응 속도를 나타낸다고 보고하였다.

Matthews<sup>12,13,14)</sup>과 Hussain<sup>15)</sup>의 연구에서는 TiO<sub>2</sub>를 박막형태로 제조하여 수중 유기물 산화에 적용하여 광산화 반응의 기작은 Langmuir-형 흡착 반응식으로 나타낼 수 있다고 보고하였다.

본 연구는 수중에 존재하는 주요 클로로페놀류에 대한 광촉매 산화 반응에 대한 응용 연구로서, TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 산화 반응이 수중 유해 유기물질 제거에 효과적인 방법으로 인식되는 가운데, 연속흐름식반응기에서 클로로페놀의 광촉매 산화 반응에 미치는 다양한 변수에 대한 체계적인 연구가 필요하게 되었다. 따라서 클로로페놀류에 대한 광촉매 산화 반응에 있어서 Cl<sup>-</sup> 이온의 결합 위치와 염소화(chlorination) 정도에 따른 분해 효율에 대한 연구를 수행하였다.

## II. 실험 방법 및 재료

### 1. 실험 장치 및 시약

광촉매로 사용된 TiO<sub>2</sub> 입자와 광원으로 사용된 UV 램프 사양은 표 1.1과 같다.

$2 \times 10^{-4}$  M 농도의 클로로페놀류를 투입한 연속식 반응기 사용하여 광촉매 산화 분해 실험을 수행하였으며, 반응기 개략도는 그림 1.1에 나타내었다.

실험에 사용된 시약은 Aldrich chemical Co.(98~99%)를 사용하였으며 별도의 정제 과정은 수행하지 않았다. 표 1.2에 본 실험에 사용된 클로로페놀류에 구조식을 나타내었다.

실험에 사용하기 위하여 10<sup>-2</sup>M 농도의 수용



표 1.1 실험에 사용된 램프 사양 및 TiO<sub>2</sub> 특성

제 조 원		주요 특성
TiO <sub>2</sub> powder (P-25)	제조원: Degauss(독일)	평균 입경: 20mm
UV Lamp	· Black light 형광 램프 · 일본 전공 (일본)	· 주사 파장: 380~400nm · 60W

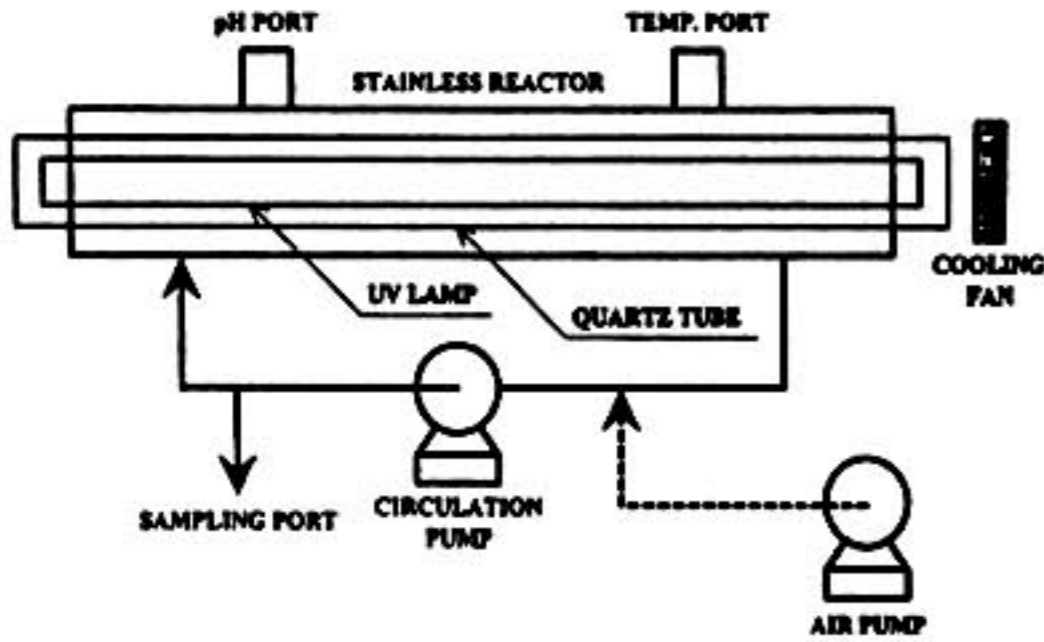


그림 1.1 반응기 그림

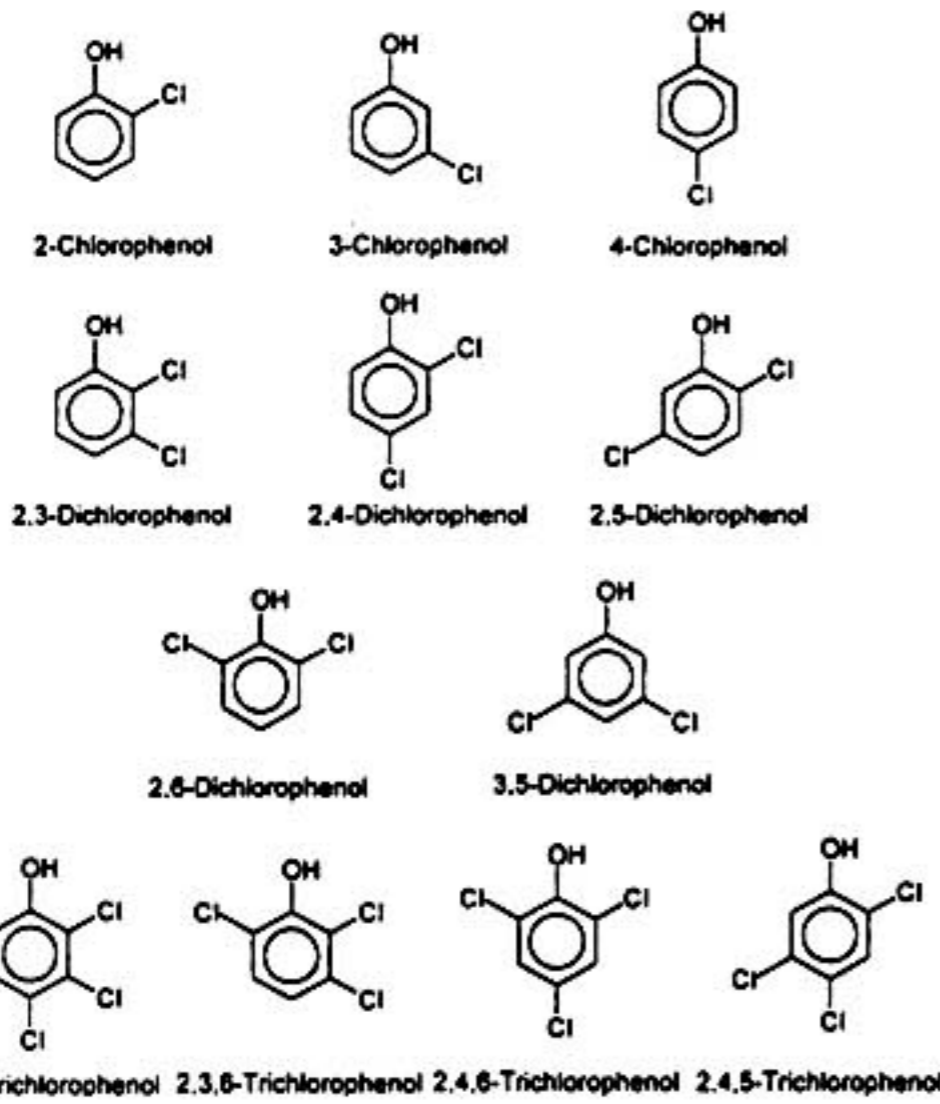


표 1.2 Chemical structures of Chlorinated Aromatic Compounds

액 stock solution을 pH 11로 조절하여 제조하여 냉암소에 보관하였다. 클로로페놀류의 휘발가능성을 최소화하기 위하여 stock solution의 pH를 11로 조절한 후, 최종 과정으로 클로로페놀류를 주입한 후, air-tight cap을 사용하여

밀봉하였다.

### 2. 분석 방법

클로로페놀류는 GC/FID (Hewlett Packard, Model 5890)을 사용하여 측정하였으며, 칼럼은 HP-1 capillary crosslinked methyl silicone gum column (0.33 $\mu$ m film thickness, 0.20 mm I.D.  $\times$  23.5m length)을 사용하였다. 기체상 물질 농도의 측정을 위해서는 반응기로부터 기체 혼합물을 추출하기 위해 gas tight syringe를 사용하였다. 반응기 상부의 head space로부터 추출된 기체 물질의 조성은 등온 조건에서 GC/TCD (Hewlett Packard, Model 5890)을 사용하여 측정하였다. Cl<sup>-</sup> 농도는 Dionex Ion Chromatograph (model DX-500: Ion pac-AS4A column)을 사용하여 측정하였다.

### III. 실험 결과 및 토의

#### 1. 광촉매 산화 반응에 의한 모노클로로페놀 분해

그림 1.2에 광촉매 산화 반응에 의한 모노클로로페놀 분해 실험 결과와 그림 1.3에 나타난 염소 이온 생성 결과로부터 분해 효율 및 탈염소화 반응은 4->3->2-모노클로로페놀 순서로 감소됨을 알 수 있었다.

즉 염소 이온이 C4 위치에 결합된 경우 가장 효과적으로 분해 및 탈염소화 반응이 발생됨을 알 수 있다. 페놀의 광촉매 산화 반응에 대한 메커니즘<sup>16)</sup>으로 부터 OH 라디칼이 페놀의 C4 위치와 우선적으로 결합되는 것으로 생각된다. 위의 연구 결과를 모노클로로페놀의 경우에 적용해 보면 2-클로로페놀의 경우 OH 라디칼이 C4 위치와 반응하여 chlorohydroquinone과 같

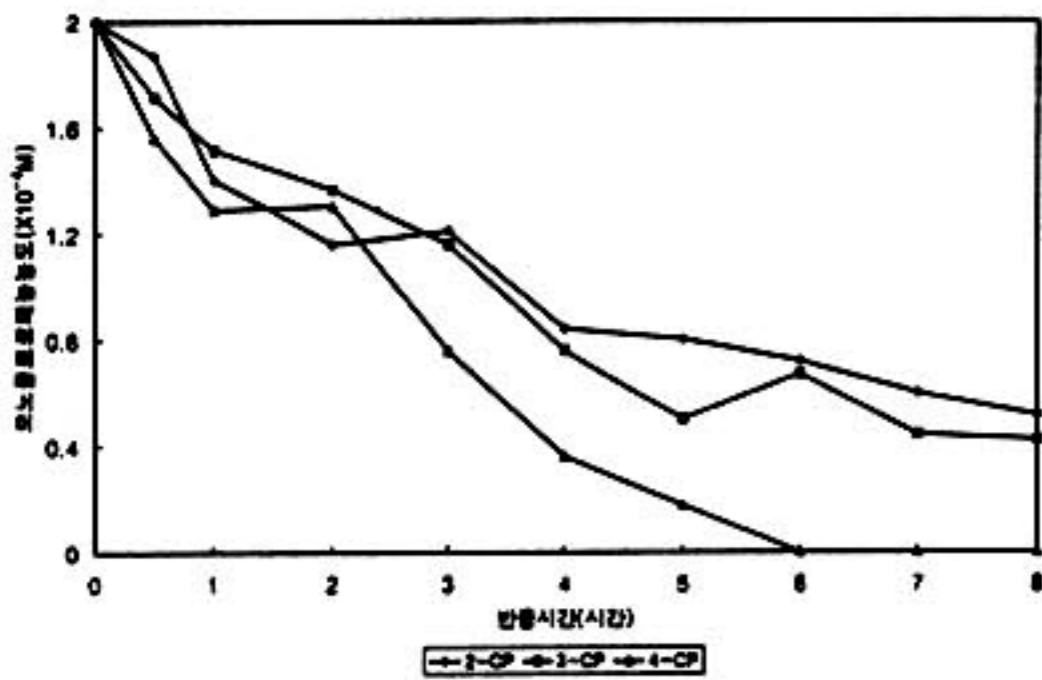


그림 1.2 광촉매 산화 반응에 의한 모노클로로페놀 분해

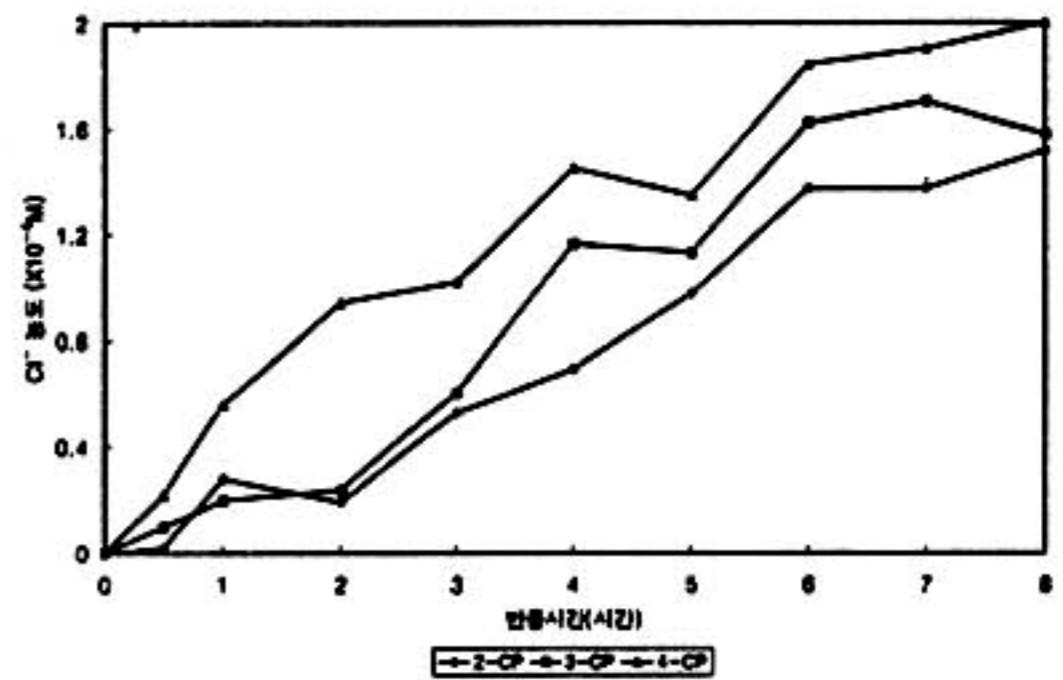
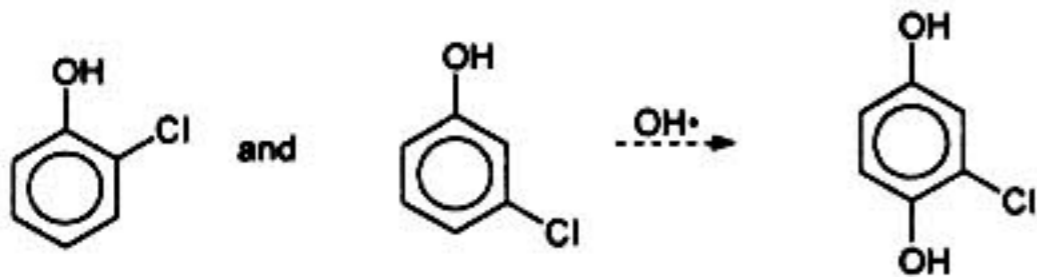
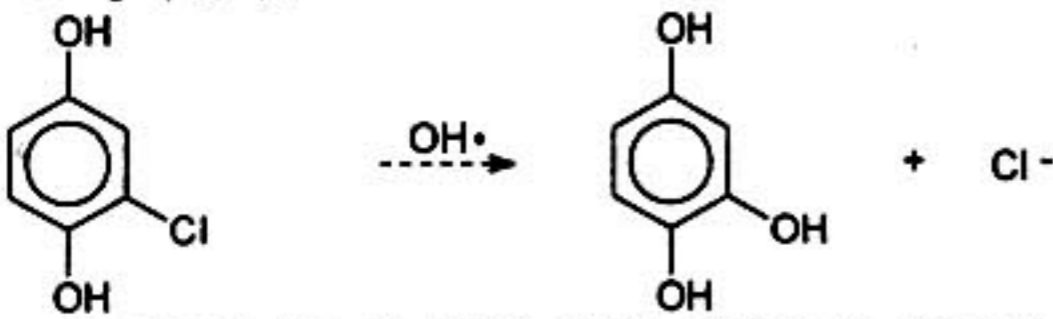


그림 1.3 모노클로로페놀 분해에 따른 Cl<sup>-</sup> 발생량

은 중간 생성물이 생성된다.



그리고 일련의 연속 반응이 진행되면서 hydroxyhydroquinone과 같은 반응 부산물이 생성된다. 이와 같이 반응이 진행됨에 따라 생성된 반응 부산물과 클로로페놀과의 경쟁 반응으로 인하여 2-클로로페놀의 경우 그림 1.2에 나타난 바와 같이 반응 효율이 감소되는 것으로 생각된다.



4-클로로페놀의 경우 OH 라디칼에 의하여 중간 단계를 거치지 않고 직접 염소 이온과 반응하여 hydroquinone과 같은 중간 생성물이 생성된다.

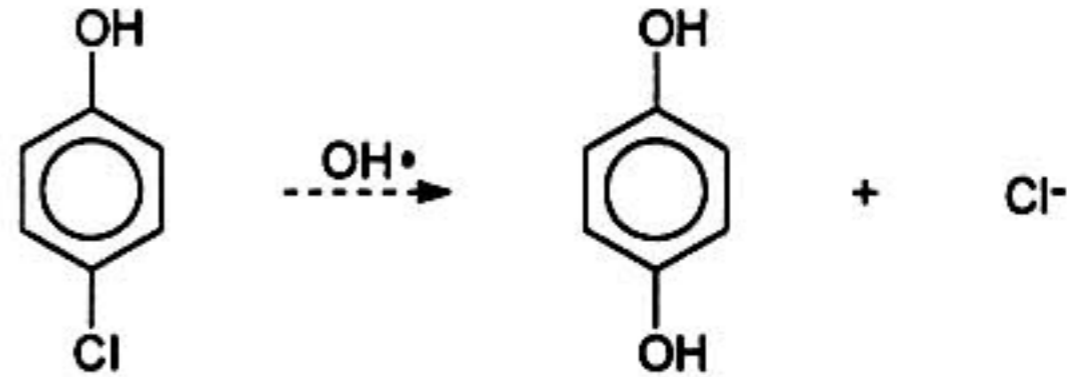


그림 1.3에 나타난 4-클로로페놀의 경우 가장 높은 염소 이온 발생 결과로부터 앞선 실험 결과를 확인할 수 있었다. 또한 표 1.3의 CO<sub>2</sub> 발생량 결과로부터 8시간의 반응시간 동안 4-클로로페놀은 완전 분해가 발생됨을 관찰할 수 있었다. 측정값/이론값 비가 1이상의 값은 측정 오차로 인해 발생된 것으로 생각된다.

2. 광촉매 산화 반응에 의한 디클로로페놀 분해

그림 1.4에 광촉매 산화 반응에 의한 트리클로로페놀 분해 실험 결과와 그림 1.5에 나타난 염소 이온 생성 결과로부터 분해 효율 및 탈염소화 반응은 2,6 → 2,5 → 2,4 → 3,5 → 2,3-디클로로페놀 순서로 감소됨을 관찰할 수 있었다.

표 1.3 광촉매 산화 반응에 의한 모노클로로페놀 분해에 따른 CO<sub>2</sub> 생성

	제거율(%)	CO <sub>2</sub> 발생량 (× 10 <sup>-4</sup> M)		측정값/이론값 비
		이론값	측정값	
2-모노클로로페놀	74	8.91	8.39	0.94
3-모노클로로페놀	79	9.48	8.19	0.86
4-모노클로로페놀	100	12.00	12.26	1.02



2,6-디클로로페놀의 경우 OH 라디칼과 C4 위치와 반응 후, OH<sup>-</sup> 이온이 C2 위치와 C6 위치에 결합된 염소 이온에 대하여 차단 효과를 나타내는 분자구조로 인하여 OH 라디칼과의 접촉 빈도가 증가하여 높은 분해 효율을 보이는 것으로 생각된다.

2,5-디클로로페놀의 경우에도 동일하게 OH 라디칼과 C4 위치와 반응 후, C2 위치와 C5 위치의 대칭 분자 구조로 인하여 비교적 높은 분해 효율을 보이는 것으로 생각되며 2,4-디클로로페놀의 경우에는 C4 위치의 염소 이온과 OH 라디칼과의 직접적인 반응으로 반응이 진행됨에 따라 높은 염소이온 생성 결과를 관찰할 수 있었다.

3,5-, 2,3-디클로로페놀의 경우에는 C4 결합의 분자구조, OH<sup>-</sup> 이온의 차단 효과, 및 대칭의 분자구조 모두에 해당되지 않는 분자구조로 인하여 낮은 분해 효율을 나타내며 특히 2,3-디클로로페놀의 경우에는 염소 이온이 가장 근 거리에 결합된 분자구조로 인하여 OH 라디칼과의 접촉 빈도의 감소가 예상되어 가장 낮은 분해 효율을 나타내는 것으로 생각된다.

표 1.4에 트리클로로 페놀 분해에 따른 CO<sub>2</sub> 발생량 측정 결과로부터 언급한 실험 결과를 간접적으로 확인할 수 있었다. 그러나 2,6-, 2,5-, 2,4-디클로로페놀의 경우 측정값/이론값 비의 값으로부터 8시간의 반응시간 동안에도 85% 이상의 완전 분해 반응이 진행됨을 관찰할 수 있었다.

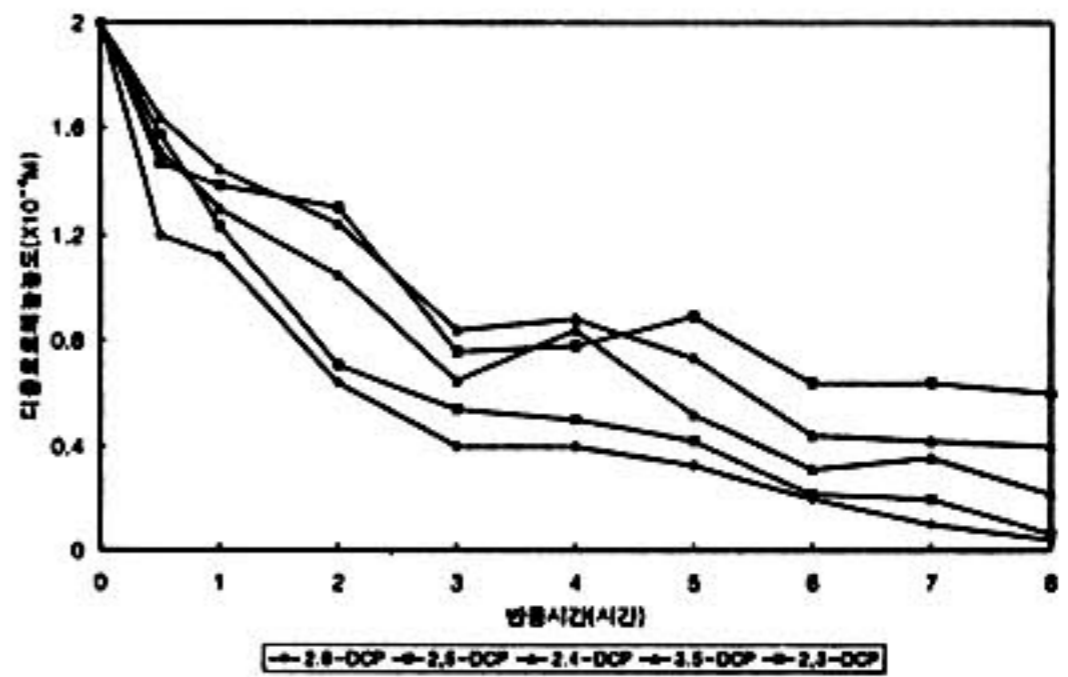


그림 1.4 광촉매 산화 반응에 의한 디클로로페놀 분해

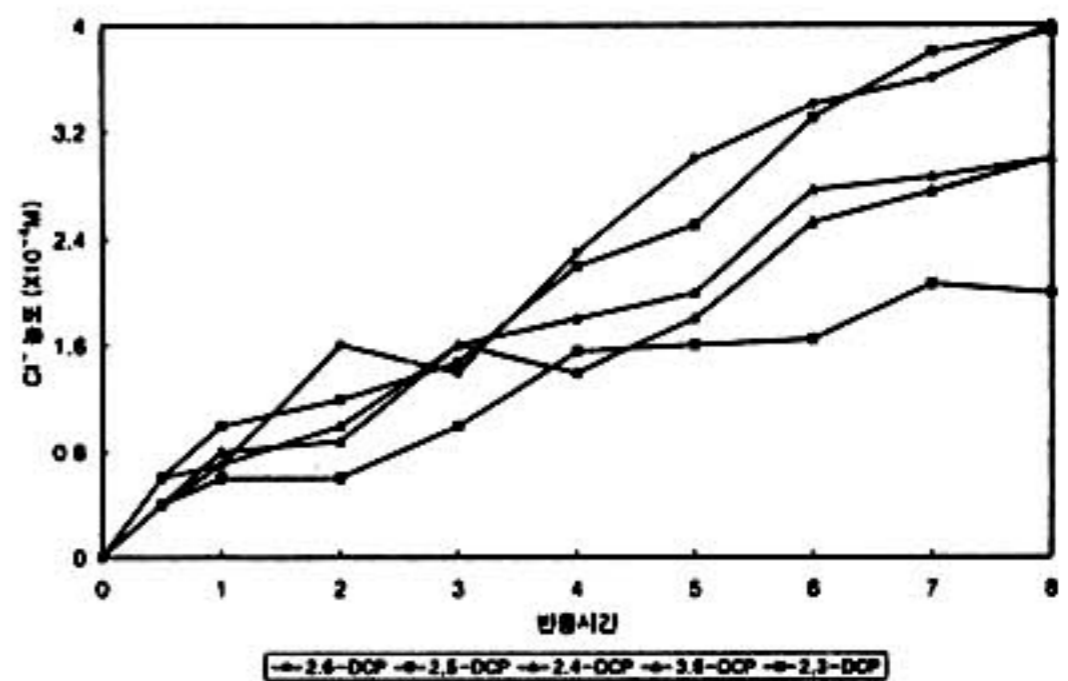


그림 1.5 디클로로페놀 분해에 따른 Cl<sup>-</sup> 발생량

### 3. 광촉매 산화 반응에 의한 트리클로로페놀 분해

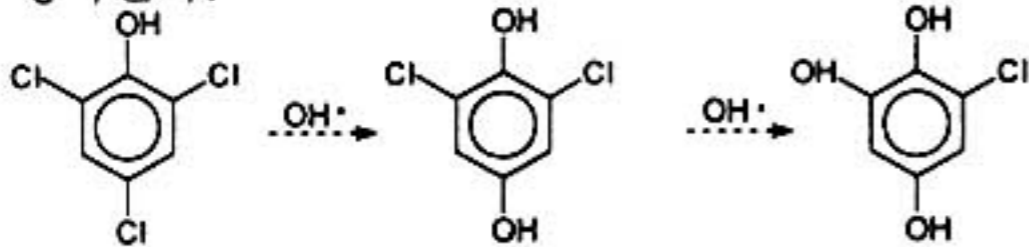
그림 1.6에 광촉매 산화 반응에 의한 트리클로로페놀 분해 실험 결과와 그림 1.7에 나타난 염소 이온 생성 결과로부터 분해 효율 및 탈염소화 반응은 2,4,6->2,4,5 ⇌ 2,3,6->

표 1.4 광촉매 산화 반응에 의한 디클로로페놀 분해에 따른 CO<sub>2</sub> 생성

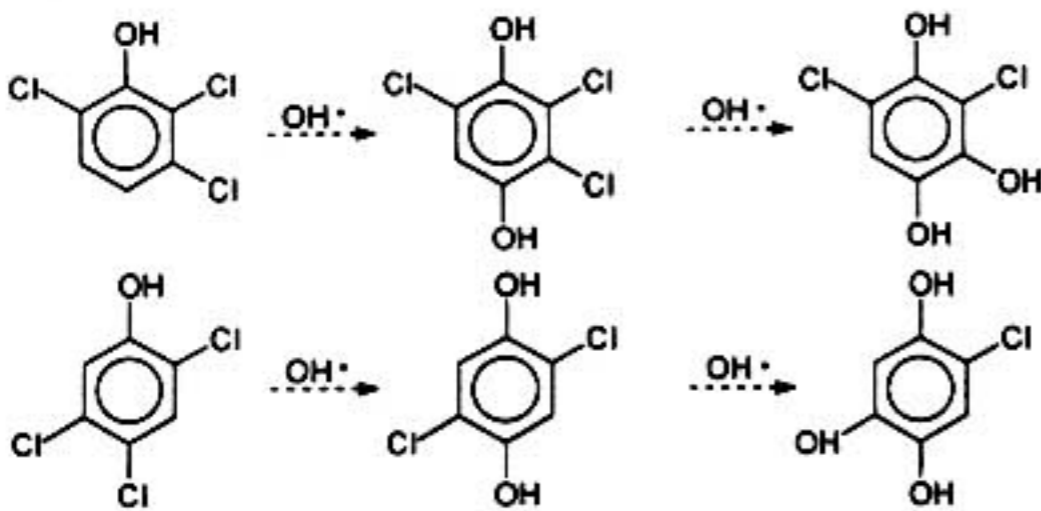
	제거율 (%)	CO <sub>2</sub> 발생량 (× 10 <sup>-4</sup> M)		측정값/이론값 비
		이론값	측정값	
2,6-디클로로페놀	98	11.76	11.38	0.97
2,5-디클로로페놀	97	10.62	10.72	1.01
2,4-디클로로페놀	89	10.68	9.07	0.85
3,5-디클로로페놀	80	9.60	7.56	0.78
2,3-디클로로페놀	70	8.04	3.67	0.46

2,3,4-트리클로로페놀 순서로 감소됨을 알 수 있었다.

2,4,6-트리클로로페놀의 경우 C4 위치에 결합된 염소 이온과 OH 라디칼과의 반응 후, OH<sup>-</sup> 이온이 C2 위치와 C6 위치에 결합된 염소 이온에 대하여 차단 효과를 나타내는 분자 구조로 인하여 높은 분해 효율을 보이는 것으로 생각된다.



2,4,5-트리클로로페놀의 경우 C4 위치에 결합된 염소 이온과 OH 라디칼과의 반응 후 대칭 구조의 분자 구조를 형성하게 되고 또한 2,3,6-트리클로로페놀의 경우 C4 위치에 결합된 염소 이온과 OH 라디칼과의 반응 후, OH<sup>-</sup> 이온의 C2 위치와 C6 위치에 결합된 염소 이온에 대한 차단 효과 및 C3 위치와 C6 위치의 대칭 분자 구조로 인하여 높은 분해 효율을 보이는 것으로 생각된다.



2,3,6-트리클로로페놀과 2,4,5-트리클로로페놀에 대한 염소이온 발생 결과로부터 반응 초기에는 OH 라디칼과 C4 위치와 직접적인 반응의 결과로, 2,4,5-트리클로로페놀의 경우 약간 높은 염소이온 생성 결과를 관찰할 수 있었

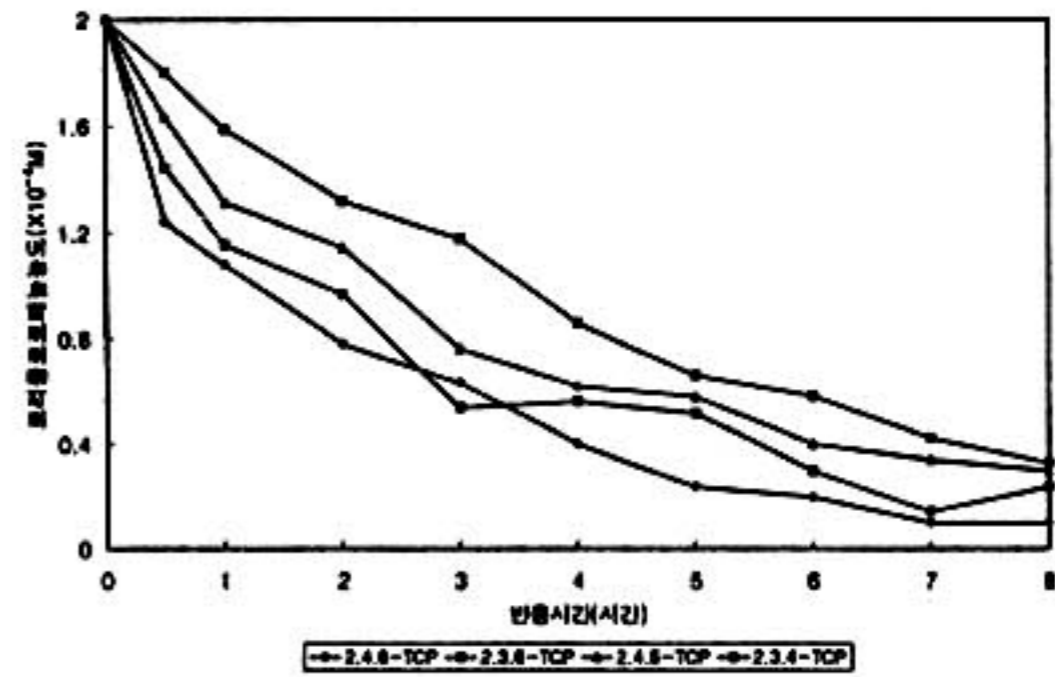


그림 1.6 광촉매 산화 반응에 의한 트리클로로페놀 분해

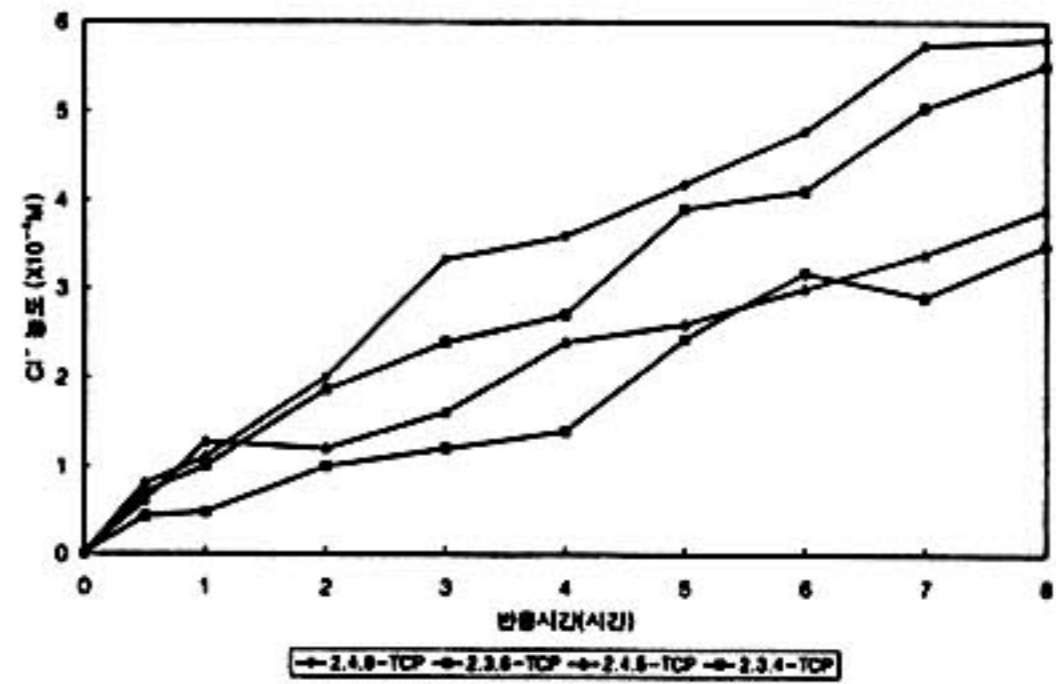


그림 1.7 트리클로로페놀 분해에 따른 Cl<sup>-</sup> 발생량

다.

2,3,4-트리클로로페놀의 경우에는 OH<sup>-</sup> 차단 효과 및 대칭 구조 특성을 지니지 않고 있고 C4 위치 결합 특성만을 지니고 있기 때문에 가장 낮은 분해 효율을 보이는 것으로 생각된다.

표 1.5에 트리클로로 페놀 분해에 따른 CO<sub>2</sub> 발생량 측정 결과로부터 언급한 실험 결과를

표 1.5 광촉매 산화 반응에 의한 트리클로로페놀 분해에 따른 CO<sub>2</sub> 생성

제거율(%)	CO <sub>2</sub> 발생량 (× 10 <sup>-4</sup> M)		측정값/이론값 비	
	이론값	측정값		
2,4,6-트리클로로페놀	95	11.40	9.48	0.83
2,3,6-트리클로로페놀	88	10.56	7.53	0.71
2,4,5-트리클로로페놀	85	10.20	4.94	0.48
2,3,4-트리클로로페놀	83	9.96	2.54	0.26



간접적으로 확인할 수 있었다. 그러나 2,4,5-트리클로로페놀에 비하여 2,3,6-트리클로로페놀의 CO<sub>2</sub>로의 전환율이 높은 값을 나타냄을 관찰할 수 있다. 이로부터 트리클로로페놀의 경우에 있어서는 반응 부산물 측정을 통한 탈염소화 반응과 물질의 완전 분해 반응 정도 사이의 관계 관찰이 필요할 것으로 생각된다. 또한 측정값/이론값 비의 값으로부터 8시간의 반응 시간 동안에는 완전 분해는 발생 되지 않고 특히 2,3,4-트리클로로페놀의 경우에는 26%의 낮은 분해 효율을 관찰할 수 있었다.

#### IV. 결 론

염소 이온이 C4 위치에 결합된 경우 OH 라디칼과 가장 효과적으로 반응이 발생하여 가장 높은 분해 효율이 나타남을 관찰할 수 있었다.

디클로로페놀과 트리클로로페놀의 경우 C4 위치에 결합된 염소 이온과 OH 라디칼과의 반응 후, OH<sup>-</sup> 이온에 의한 염소 이온간 차단 효과, 염소 이온 결합 위치의 대칭 구조에 따라 OH 라디칼과의 반응에 영향을 받는 것으로 생각된다.

반응 속도에 있어서는 모노(Mono)-, 디(Di)-, 트리(Tri)-클로로페놀 모두 급격한 변화 없이 최대 0.3098(mole × 10<sup>-4</sup>/hr · l) ~ 최소 0.2238(mole × 10<sup>-4</sup>/hr · l)의 범위의 값을 나타내었으며 8시간의 반응시간 동안 75% 이상의 제거 효율과 2,3-디클로로페놀 및 2,4,5-, 2,3,4-트리클로로페놀의 경우를 제외하고는 모두 70% 이상 CO<sub>2</sub>로의 완전 분해 반응이 나타남을 관찰하였다.

따라서 클로로페놀 화합물 제거에 있어 연속 흐름식 광촉매 반응기를 적용함으로써 염소화 정도에 관계없이 수중에서 비염소계 방향족 화합물보다 독성이 더욱 강하다고 알려져 있는 염소계 방향족 화합물 제거에 적용할 수 있음을 관찰하였고 실질적으로 클로로페놀 화합물을 대상으로 하여 그 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Ellis, W.D., Payne, J.R., Tafuri, A.N., 1984. "The Development of Chemical Countermeasures for Hazardous Waste Contaminated Soil," in 1984 Hazardous Material Spill Conference, p.118.
2. Krijgsheld, K.R., Van Der Gen, 1986. "Assessment of the Impact of the Emission of Certain Organochlorine Compounds on the Aquatic Environment. part 1: Monochlorophenols and 2,4-Dichlorophenol." Chemosphere, 15. pp.825-860.
3. Rzych, A.F. and Gaudy, A.F. and D' Adamo, P. 1983. "Predictive Model for the Treatment of Phenolic Waste by Activated Sludge." Water Res., 17, (10). pp.1453-1466.
4. Jones, H.R., 1971 Environmental Control in the Organic and Petrochemical Industries, Noyes Data Corporation, park Ridge, N.J
5. Schivello, M. 1987. "Basic Concepts on Photocatalysis." in Photocatalysis and Environment-Trends and Applications, ed by Schivello, M, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp.351-360.
6. Bard, A. J., 1979. "Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photocatalysis at Semiconductors." J.Photochemistry, 10, pp.59-75.
7. Zamaraev, K.I. and Parmon, V.N. 1983. "Development of Molecular Photocatalytic System for Solar Energy Conversion: Catalysts for Oxygen and Hydrogen Evolution from Water," in Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis. ed by Gratzel, M., Academic Press, London, pp.123-162.
8. Barbeni, M., Pramauro, E., Pelizelli, E., Vincenti, M., Serpone, N., 1985. "Photodegradation of Pentachlorophenol Catalyzed by Semiconductor Particles." Chemosphere, 14 p. 195.
9. Barbeni, M., Pramauro, E., Pelizelli, E., Vincenti, M., Serpone, N., 1987 "Sunlight Photodegradation of 2,4,5-Trichlorophenoxy Acetate and 2,4,5-Trichlorophenol on TiO<sub>2</sub>." Chemosphere, 16, p.1165.
10. Ollis, D.F and Pruden, A.L., 1983. "Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous

- Catalysis in Dilute Aqueous Suspension of  $\text{TiO}_2$ ." *ES&T.*, 17, pp.628-631.
11. Ollis, D.F., Hsiao, C.Y., Budiman, L., Lee, C.L., 1984. "Heterogeneous Photoassisted Vatalysis: Cinvensions of Perchloroethylene, Dichloroethene, Ahloroacetic Acid, and Chlorobenzene," *J. Catalysis*, 88, pp.89-96
  12. Matthews, R.W. 1984. "Hydroxylation Reaction Induced by Near UV Photolysis of Aqueous  $\text{TiO}_2$  Suspension," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80, pp.457-471.
  13. Matthews, R.W. 1986. "Photo-oxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of  $\text{TiO}_2$ ." *Water Res.*, 20, pp.569-578.
  14. Matthews, R.W. 1988. "An Adsorption Water Purifier with in situ Photocatalytic Regeneration," *T. Catal.*, 113, pp.549-555.
  15. Hussain, Al-Ekabi and Serpone, N. 1988 "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1 Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Solutions over  $\text{TiO}_2$  Supported on a Glass Matrix," *J. Phys. Chem.*, 92, pp.5726-5731.
  16. Plamon, V.N. and Zamaraev, K.I. 1989. "Photocatalytic Oxidation of Phenols by Rutile and  $\text{TiO}_2$  pigment," *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 61, pp.351-355.
  17. Pichat, P., 1987. "Powder Photocatalysts Characterization by Isotropic Exchange and Photoconductivity; Potentialities for Matal Recovery, Catalyst Preparation and Water Pollutants Removal," *Photocatalysis and Environment-Trends and Applications*, ed by M.Schiavello, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp.399-424.