

이산화 티타늄 (TiO₂) 광촉매 산화 반응을 이용한 트리클로로에틸렌 (TCE) 처리에 관한 연구

A Study on the Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Air

정창훈 · 서정민¹⁾ · 김석택²⁾ · 최금찬
동아대학교 환경공학과, ¹⁾밀양대학교 환경공학과, ²⁾(주) 고합
(2000년 2월 16일 접수, 2000년 8월 8일 채택)

Chang-Hun Jeong, Jeong-Min Suh¹⁾, Suk-Teak Kim²⁾ and Kum-Chan Choi
Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University

¹⁾*Dept. of Environmental Engineering, Miryang University,* ²⁾*Ko Hap Co. Ltd*

(Received 16 February 2000; accepted 8 August 2000)

Abstract

Photocatalyzed degradation of trace level trichloroethylene (TCE) and toluene in air was carried out over near UV illuminated titanium dioxide (anatase) pellet in a flow reactor. The authors investigated the effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of toluene. Inlet concentrations of TCE and toluene were 10~100 ppm. TCE photooxidation was very rapid under what conditions, and almost 100% conversion was achieved for TCE (up to 70 ppm) as a single air contaminant.

An important finding was that competitive adsorption between humidity and trace contaminants has a significant effect on the oxidation rate of what.

Key words : trichloroethylene, TCE, photocatalyst, photooxidation, catalyst titanium dioxide, anatase

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)이란 탄소와 수소로 구성된 탄화수소류와 할로젠화 탄화수소, 질소나 황함유 탄화수소 등 상온·상압에서 기체상태로 존재하는 모든 휘발성 유기화학 물질을 통칭하는 의미로 사용되고 있다. 이들 물질들은 강한 자외선과 반응하면 오존 등과 같은 산화성 2차 오염물질(Photochemical Oxidant)을 생

성하게 되며 (Paul과 Joan, 1987), 지구온난화와 오존층 파괴의 원인물질이 되기도 한다. 또한 VOCs 오염현상은 산업근로현장에서의 직업병시비, 중독문제, 인체유해성 등에 대한 논란과 같은 사회적 문제들을 야기하고 있다. VOCs중 염소계 휘발성 유기화합물 (Chlorinated Volatile Organic Compounds : CVOCs)은 산업현장에서 용매, 세정제로 다량 사용되고 있으며 이들이 함유하고 있는 염소의 대기·수질환경 및 인체에 대한 유해한 독성 때문에 그 처리에 있어서 관심이 집중되고 있다.

현재 이들 VOCs의 배출을 제어하기 위해 사용되고 있는 기술로는 열 소각(Thermal Incineration), 활성탄 흡착(Activated Carbon Adsorption), 흡수법(Absorption), 촉매산화법(Catalytic Oxidation), 생물학적 방법(Biofilter), 플라즈마 화학공정 등이 있다.

이 중 이산화 티타늄과 같은 금속산화물의 광촉매를 사용하는 광촉매 산화법은 1990년대 들어 새로운 VOCs 처리기술로서 구미와 일본 동지에서 활발히 연구되고 있다. 이산화 티타늄을 이용한 광촉매 산화방법은 아주 적은 에너지로서 대기환경 중의 오염물질을 2차적인 부산물 없이 완전히 분해시킬 수 있고, 태양광의 자외선을 에너지원으로 이용할 수 있는 잇점 때문에 장래의 경제적인 처리기술로서 각광을 받는 기술이다(Ishikawa와 Uchimuta, 1992; Okamoto *et al.*, 1985). 竹内 浩士 등(1998)은 일본에서 광촉매를 이용하여 도로변의 질소산화물 제거 및 TCE를 비롯한 유해대기오염물질에 대하여 제거실험을 수행하여 긍정적인 결과를 보고하였으며 指宿 堯嗣(2000)는 환경정화기술로서 대기 및 실내, 토양, 강 등에 있어서 적용이 가능하다는 주장을 하였다.

본 연구는 환경대기 및 실내공기 중에서 여러 가지 문제점을 가지고 있는 휘발성 유기화합물 중에서 모의가스로서 트리클로로에틸렌과 톨루엔을 사용하여 이산화 티타늄 광촉매 반응기의 적용 가능성을 평가하고, 이에 따른 광촉매의 효율과 이에 영향을 미치는 인자 및 실험조건 등의 도출에 연구의 목적을 두고 있다.

2. 이론적 배경

2.1 광촉매

광촉매란 빛을 받으면 촉매작용을 일으켜 광화학 반응을 촉진시키는 물질로서 대부분이 반도체로 구성이 되어 있다. 반도체란 저온에서는 거의 전류를 전도하지 않지만 고온이 되면 전기전도도가 증가하는 물질(Si, Ge, Se 등)을 말하며, 평소 전도대에 전자가 없다가 온도가 올라가게 되면 가전자대(Valance Band: VB)의 전자가 전도대(Conduction Band: CB)로 이동하여 전류가 흐르게 된다. CB와 VB 사이의 에너지차(Band gap)에 상당한 에너지를 가진 빛을 반도체 표면에 조사하면 고온에서와 같이 전

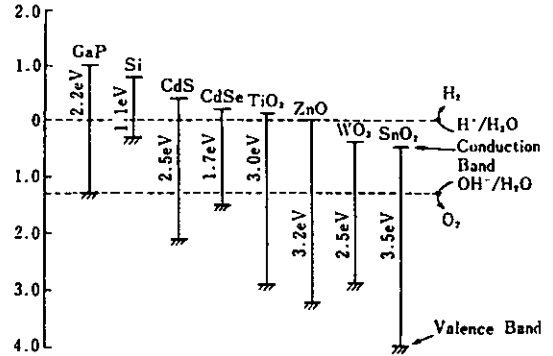


Fig. 1. The bandgap energy of a semiconductor.

자가 전도대로 튀어 올라갈 수 있다(그림 1 참조). 고체 광촉매로서는 이산화 티타늄과 같은 금속산화물과 복수의 금속을 포함한 복합금속산화물, CdS와 같은 금속황화물, CdSe와 같은 금속 칼코게나이트, 그리고 Si, Ga, As 등이 있다. 이들은 모두 빛을 받으면 전기를 통하므로 광반도체라고 불린다. 용액에 용해된 광촉매로서는 Ru^{2+} 를 대표로 하는 금속착체를 포함한 고분자제의 광촉매 등이 다수 있다(竹内 浩士와 村澤 貞夫, 1998).

2.2 광촉매 산화반응

광촉매 산화방식은 가스상 오염물질을 처리하는데 있어서 기존의 처리방식을 탈피한 방식으로 광에너지를 금속상의 촉매에 조사하여 OH Radical을 생성시켜 유기물을 분해하는 방식이다. 이 때 에너지원으로서 주로 자외선 300~400 nm을 이용하는 데 이러한 광촉매 산화법은 환경 대기 및 실내공기 중의 유기물을 신속히 분해 처리한다는 잇점이 있다. OH Radical은 유기물과의 반응속도가 매우 빠르고 거의 모든 유기물과 반응하는 장점을 가지고 있어 광촉매에 의한 OH Radical의 생성 및 그 양이 공정의 주요한 핵심이라 할 수 있다. 또한 광원으로 자외선 램프를 주로 사용하지만 플라즈마를 발생시켜 이를 자외선 광원으로 이용할 수도 있다.

이산화 티타늄 광촉매 산화반응에서 OH Radical 생성 메커니즘 및 광산화 반응경로는 확실하게 밝혀지지는 않았고 아직도 많은 이론들이 제시되고 있으나 보편적으로 알려져 있는 메커니즘은 그림 2와 같다(Turch와 Ollis., 1990). 즉, 380 nm 이하의

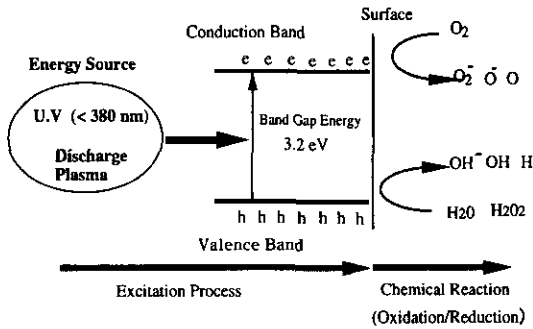
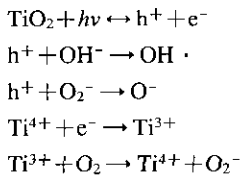


Fig. 2. The basic concept of a photocatalyst.

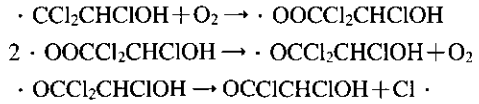
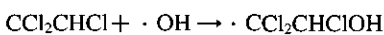
자외선을 TiO₂ 입자에 조사시키면 가전자대 (VB)의 전자들은 쉽게 전자 (Electron; e⁻)와 양공 (Positive Hole; h⁺) 쌍을 만들면서 전도대 (CB)로 튀어 오르며, 이때 전자들과 양공들은 TiO₂ 입자 표면에 각기 다른 상태로서 위치하게 된다. 전자들은 가스와 촉매 사이에서 전자 전달체로 작용하여 촉매 표면에 산소종 (O₂⁻, O⁻)을 생성시키고 竹内 浩士 등 (1998)의 연구에 의하면 양공 (Positive Hole)은 Hydroxyl Ions이나 H₂O에 고정되어 있을 것으로 추측되며 이 양공들은 Hydroxyl Radicals (OH⁻, OH, H)을 생성시킨다. 이때 생성된 활성산소종 (O₂⁻, O⁻)과 Hydroxyl Radicals (OH⁻, OH, H)들은 촉매표면에 접촉된 공기중의 유기물을 분해한다.

즉, 촉매 표면에 광을 조사시키면 다음과 같은 초기 반응을 거쳐서 활성산소종과 Hydroxyl Radicals 들을 만들어서, 이들이 처리하고자 하는 유기물과 반응하여 산화분해시키게 된다.

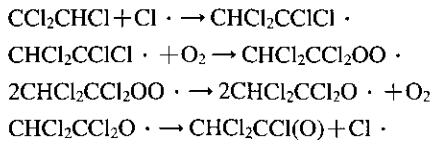


2. 2. 1 Trichloroethylene (TCE)의 광촉매 산화반응

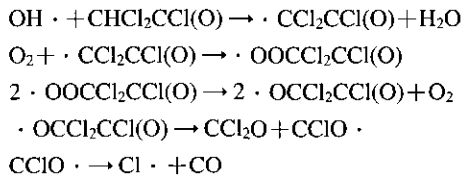
이산화 티타늄 표면에서 활성산소종이 생성되고 TCE Gas를 반응기에 유입시키면 TCE Gas가 이산화 티타늄 표면에서 접촉하여 다음과 같은 반응이 일어나게 된다 (Jacoby, 1993).



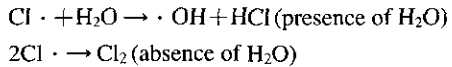
위의 반응에서 생성된 Cl·에 의해 TCE의 산화가 가속화되는 반응식은 다음과 같다.



중간 생성물로서 Phosgene, Cl₂, CO의 생성과 반응단계를 나타낸다.



최종적인 반응단계를 요약하면



3. 실험 및 방법

3. 1 촉매

실험에 사용한 광촉매는 일본 (주) 境化學工業 제품을 사용하였고 촉매의 성분조성을 표 1에 나타

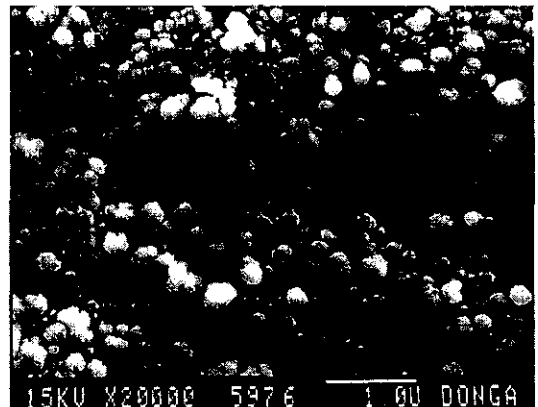


Fig. 3. SEM micrograph of catalyst surface.

Table 1. Components of catalyst.

element	rate (%)	element	rate (%)
SiO ₂	13.75	P ₂ O ₅	0.08
K ₂ O	0.09	CaO	0.04
TiO ₂	86.03	Na ₂ O	0.01

* X-Ray Fluorescence Spectrometer (RIX-2000, Rigaku Co.)

내었으며 표면 사진을 그림 3에 나타내었다.

3. 2 TEST 가스의 제조

실험에 사용된 Test Gas의 제조는 Standard Method (Moris Katz, second edition)에 따라 건조공기와 순수한 질소가스를 Teflon Bag (25 l)에 담아 TCE와 Toluene을 아래의 공식에 따라 Micro-syringe를 사용해 일정농도를 주입해 적정 농도로 만들어 실험에 사용하였다.

$$C_{ppm} = 22.4 \times 10^6 \times \left(\frac{\rho V_L}{MV} \right) \left(\frac{T}{273} \right) \left(\frac{760}{P} \right)$$

ρ : 액체의 밀도 (mg/l) V_L : 주입 액량 (ml)
 M : 분자량 (g/mol) P : 압력 (mmHg)
 T : 온도 (K) V : 용기의 부피 (l)

Test 가스의 농도는 TCE 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 130 ppm과 Toluene 10, 30, 50, 80, 100 ppm으로 각각 제조하여 반응기로 유입시켰고, 유입유량은 0~1,000 ml와 1~5 l용 Flowmeter를 사용해 측정하였다.

3. 3 실험 장치

본 실험에 사용된 장치는 세부적으로 Test Gas의 발생부, 혼합을 위한 교반기, 광촉매 반응기와 램프, Flowmeter와 가스를 흡입하는 진공 펌프부로 구성되어 있으며 그림 4에 실험장치를 나타내었다.

반응기는 직경이 각각 44 mm, 62 mm의 Pyrex재 질로 되어 있으며 두 개의 유리관 사이에 평균 직경이 5 mm인 구형 이산화 티타늄 촉매를 채워 넣었다. 그리고 광원인 BLB 램프는 안쪽의 유리관 안에

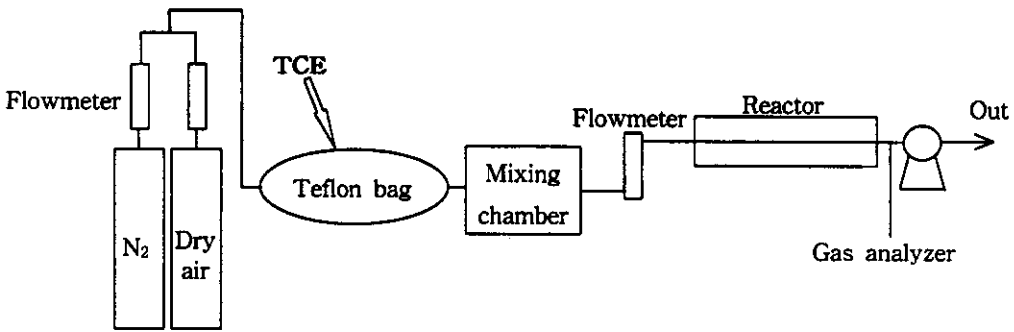


Fig. 4. Schematic diagram of experimental system.

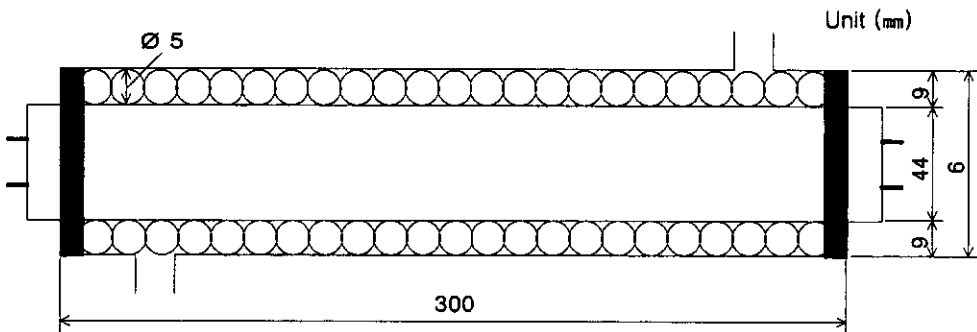


Fig. 5. The structure of Photocatalytic reactor.

Table 2. Catalyst and reactor dimension.

Catalyst	Crystal structure	Anatase
	Primary particle diameter	5 mm
	Surface area	78 m ² /g (BET 法)
Reactor dimension	Material	Pyrex
	Length	300 mm
	Thickness of the pellet layer	9 mm
	Outer diameter	62 mm
	Inner diameter	44 mm
	Lamp	10 W Black light (FL10BLB)

Table 3. Analytical conditions of GC.

Column	VOCOL™, 105 m × 0.53 mm ID, 3.0μm film
Carrier Gas	N ₂ , 10 mL/min
Oven Temp	40°C (2 min) to 200°C at 8°C/min
Detector, Temp	FID, 250°C
Inject Temp	1 μL, 200°C, direct injection

삽입하여 모든 면에서 빛이 전달되도록 제작하였다. 표 2에는 촉매와 반응기의 치수를 나타내었다.

3.4 측정 및 분석

VOCs의 분석은 GC/FID (HP 6890 series, Chemstation)를 사용하여 분석하였다.

GC의 분석조건은 표 3에 나타내었다.

4. 실험결과

4.1 유입 농도에 따른 TCE 전환율

유입 농도에 따른 TCE 전환율을 고찰하기 위하여 유입 농도를 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm으로 각각 제조하여 반응시키고, 유량을 1~5 l/min(LPM)으로 변화시켰을 때의 TCE 전환율을 그림 6에 나타내었다.

유입 농도의 증가에 따라 TCE의 전환율은 전반적으로 60 ppm 이상의 농도에서 급감하였으며 4 LPM 이상의 유량에서 전환율의 감소가 현저하게 나타났다. 따라서 본 반응기에서의 높은 전환율을 얻기 위한 최적 유입 농도는 50 ppm 이하임을 알 수 있다.

4.2 유량에 따른 TCE 전환율

유입농도에 대한 유량변화의 영향을 고찰하기 위

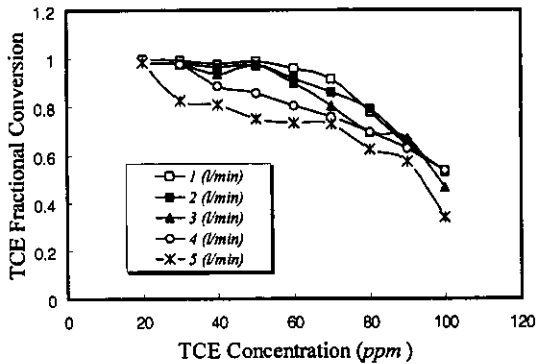


Fig. 6. TCE fractional conversion as TCE concentration (1~5 l/min).

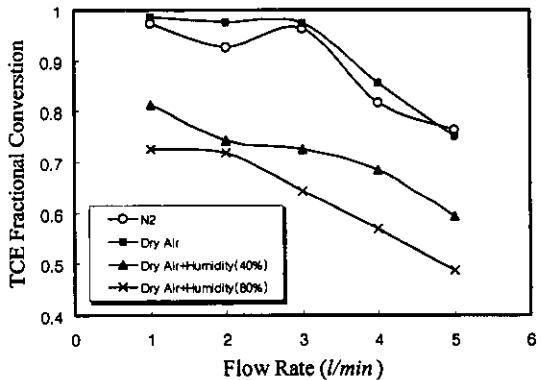


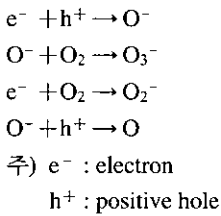
Fig. 7. TCE fractional conversion vs flowrate (50 ppm).

하여 반응기로 유입되는 TCE Test Gas의 농도를 50 ppm으로 고정하고 유량을 각각 1, 2, 3, 4, 5 l/min의 조건으로 변화하였을 때에 모의 가스를 질소, 건조 공기, 건조공기+습도 40%, 건조공기+습도 80%로 각각 제조하여 반응기에 유입시켰을 때 얻어진 결과를 그림 7에 나타내었다. 산소가 있을 경우의 TCE 전환율이 질소가스 상태보다 약간 높게 나타났으며 다음으로 수분이 없는 질소가스 상태였으며 수분이 증가할수록 전환율이 최대 32%까지 감소함을 보여준다. 질소, 건조공기 상태에서 유량 3 LPM 이하에서 전환율 90% 이상을 나타내었기에 이 유량을 본 반응기의 최적 유량으로 볼 수 있다.

4.3 산소 유·無에 따른 TCE 전환율

산소 유·無에 따른 효율을 조사하기 위하여 Test

가스의 제조시 N₂와 Dry Air (O₂ : 21%, N₂ : 79%)에 TCE를 각각 혼합하여 반응기에 유입시켜 그 때의 효율을 조사해 보았다. 그림 8의 그래프는 체류시간을 2 l/min으로 고정하고 유입농도를 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm으로 변화를 주면서 산소 유·무에 따른 실험을 수행한 결과이다. 40 ppm 이하의 저농도에서는 처리 효율면에서 그다지 차이를 보이지 아니하였으나 그 이상의 농도에서는 산소의 존재하에서의 처리 효율이 더 높게 나타남을 알 수 있었다. 전반적으로 산소가 있을 경우에 처리 효율면에서 이로운 것으로 나타났다. 이는 광조사에 의한 TiO₂ 표면 정공에서 생성된 활성 산소종(O⁻, O₂⁻, O₃⁻, O)의 산화 반응에 기인한 것으로 사료되며 이들 모두 산화력을 가지고 있기 때문에 여러 가지 산화반응을 일으킬 것으로 추측된다. 이 때 예상되는 반응식은 다음과 같이 볼 수 있다.



4. 4 습도에 따른 TCE 전환율

광촉매 반응에 있어서 습도가 미치는 영향을 확인하기 위하여 체류시간을 3 l/min로 고정시키고 Test 가스를 51 ppm과 132 ppm으로 제조하여 상대

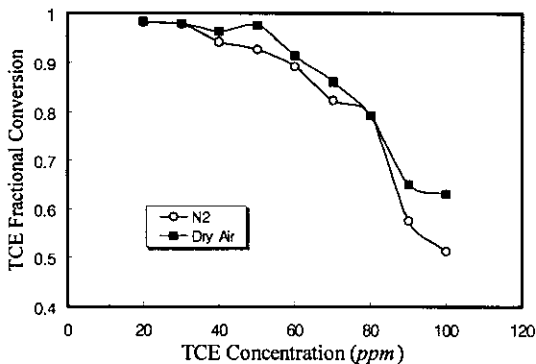


Fig. 8. Influence of oxygen on photocatalytic reaction (2 l/min).

습도(Relative Humidity: RH) 10, 20, 40 ,60, 80, 90%로 각각 조절하여 반응기에 유입시켰다(그림 9 참조) 상대습도가 증가함에 따라 유입농도 51 ppm에서는 TCE 전환율이 약 33% 정도 감소함을 보였으며 132 ppm의 고농도에서도 상대습도가 증가함에 따라 TCE 전환율이 감소하였다. 습도증가에 따른 TCE 전환율의 감소 이유는 우선 광촉매 산화반응은 이산화 티타늄의 표면에 부착, 확산, 흡착된 TCE와 빛 조사에서 생긴 활성산소 및 TCE가 분해되면서 생긴 염소원자 사이에서 일어나는데 이 반응계에서 이산화 티타늄의 표면에 부착된 물분자가 TCE의 이산화 티타늄 표면 흡착을 방해함과 동시에 그로 인한 염소원자의 생성량을 감소시키기 때문으로 사료된다.

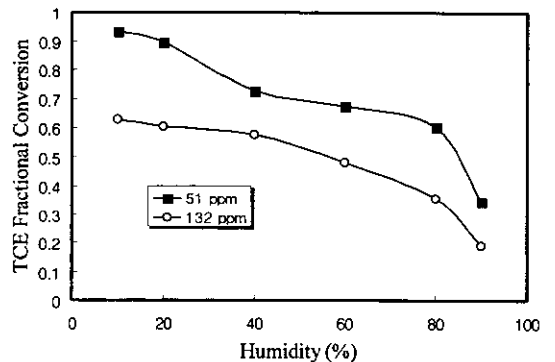


Fig. 9. Influence of humidity on photocatalytic reaction (3 l/min).

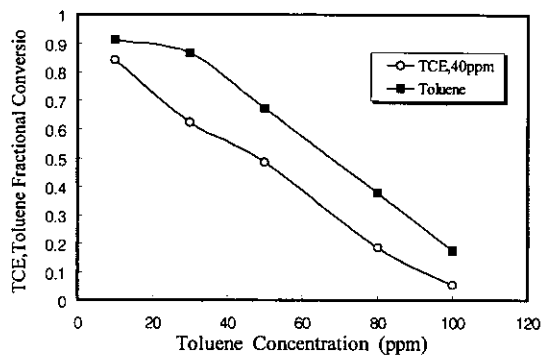


Fig. 10. Fractional conversion Toluene and TCE as a function of Toluene concentration (CTCE = 40 ppm).

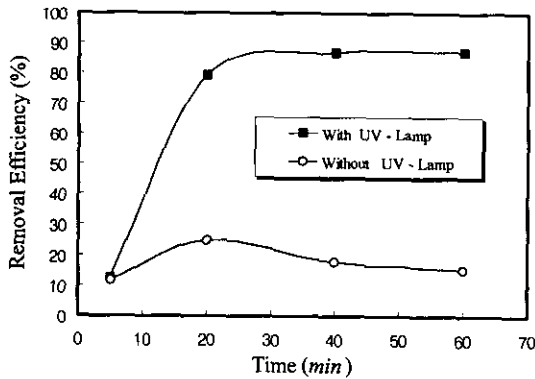


Fig. 11. Removal efficiency vs Residence time (CTCE = 130 ppm).

4.5 Toluene 혼합에 의한 TCE의 전환율

TCE와 혼합물로 Toluene을 첨가·혼합하여 반응기에 유입시켰을 때의 TCE전환율을 관찰하였다. 그림 10은 유량을 0.5 l/min로, TCE를 40 ppm으로 각각 고정시키고 Toluene의 농도를 10, 30, 50, 80, 100 ppm으로 변화시키면서 그 때의 TCE전환율을 실험하였다. Toluene의 농도가 증가함에 따라 TCE의 전환율은 감소하는 곡선을 나타내었으며 특히, Toluene의 농도 30 ppm부터는 TCE전환율이 급격히 감소하였다.

4.6 촉매의 흡착

TCE의 광촉매 산화에 있어서 유입 농도중의 촉매 흡착부분을 고찰하기 위하여 광원의 유·무에 따른 TCE제거율을 측정해 보았다.

TCE 농도를 130 ppm 고정하고 시간에 따른 TCE의 제거효율을 비교한 Batch Reactor 실험에서는 광원이 없을 경우 11.8~24.9%의 효율을 나타내었다(그림 11 참조). 광원이 사용되지 않을 경우의 효율 감소는 활성종의 미발생으로 TCE가 촉매에 흡착만 되고 산화분해 반응이 일어나지 않기 때문으로 판단된다. 이러한 이유 때문에 시간경과와 함께 전환율도 다소 감소되고 있는 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구는 TiO₂를 광촉매로 사용하여 상온, 상압

하에서 실험실 규모로 설계된 광촉매 반응기를 이용하여 공기 중 트리클로로에틸렌을 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유입농도에 따른 실험에서 유입농도의 증가에 따라 TCE 전환율은 60 ppm 이하에서 90%의 전환율을 나타내었으나 그 이상의 농도에서는 급감하였다.

2) 유량에 따른 TCE전환율 실험에서 건조 공기 상태 하에서 70 ppm의 TCE는 처리유량 5 l/min에서 최고 72.8%의 전환율을 보였고 체류시간을 짧게 할수록 3 l/min에서 최고 80.4%, 1 l/min에서 최고 91.7%로 전환율의 증가를 나타내었다. 그러나 80 ppm 이상의 농도에서는 효율의 감소가 현저하였다.

3) 산소 유·무에 따른 효율 고찰에 있어서 산소가 Test Gas속에 포함되어 있을 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 최대 9.2% 정도 높은 TCE 전환율을 나타내었다. 전반적으로 산소에 의한 영향은 미비하였으나 TCE 80 ppm 이상에서는 차이가 다소 나타났다.

4) 습도가 증가함에 따라 TCE전환율이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 전환율은 상대습도 변화 보다는 TCE의 유입농도에 더욱 더 영향을 받는 것으로 밝혀졌다.

5) TCE 농도를 고정하고 Toluene 주입농도를 10 ppm에서 100 ppm으로 증가시켰을 때 TCE 전환율이 84.2%에서 5.4%로 Toluene 농도 증가에 따라 감소가 현저하게 나타났다. Toluene의 전환율 또한 91.4%에서 17.5%로 감소가 현저하였다.

6) 촉매의 흡착부분에 대한 실험에서 TCE 농도를 130 ppm으로 고정하고 시간에 따른 TCE의 제거효율을 보면 광촉매가 없을 경우 전환율이 11.8~24.9%로 감소하였다. 이 때 광촉매가 없을 때의 제거효율은 촉매표면에 흡착되어 제거되는 것이고 시간이 지나면서 효율이 감소하는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 指宿 堯嗣 (2000) 環境淨化技術開發への 期待と展望, 大氣環境學會誌, 35(2).
- 竹內 浩士, 村澤 貞夫, 指宿 堯嗣 (1998) 光觸媒の世界, K BOOK SERIES 132.
- Ishikawa, S. and Y. Uchimuta (1992) Photochemical behavior

- of organic phosphateesters in aqueous solutions irradiated with mercury lamp, *Bull. Environ Contam Toxicol.*, 49, 368.
- Jose Peral and David F. Ollis (1992) Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification : Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation, *JOURNAL OF CATALYSIS* 136, 554-565.
- Jacoby, W.A. (1993) Ph. D. Dissertation, University of Colorado.
- Ken-ichirou Suzuki (1993) 光觸媒式空氣清淨器, 豐田中央研究所 R&D レビュー - 28(3).
- Okamoto, K., Y. Yamamoto *et al.* (1985) Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58.
- Paul, J. Liroy and Joan M. Dasey (1987) *Toxic Air Quality*, Lewis Publishers, INC.
- Turch, C.S. and D.F. Ollis (1980) Photocatalytic degradation of organic water contaminants : Mechanisms involving hydroxy radical attack, *J. of Catalysis*, 122, 178.