

# CPCs를 이용한 TiO<sub>2</sub> 광촉매반응공정에서 초기 pH와 촉매농도가 클로로포름 분해에 미치는 영향

## The Effect of Initial pH and Dose of TiO<sub>2</sub> on Chloroform Removal in Photocatalytic Process using Compound Parabolic Concentrator Reactor System

조상현 · 최명찬 · 남상건 · 정희숙\* · 김지형<sup>†</sup>

Sang-Hyun Cho · Mingcan Cui · Sang-Geon Nam · Hee-Suk Jung\* · Jeehyeong Khim<sup>†</sup>

고려대학교 건축사회환경공학과 · \*한국과학기술연구원 물환경센터

School of Civil, Environmental and Architectural Engineering, Korea University

\*Center for Environmental Technology Research, Korea Institute of Science and Technology

(2010년 11월 9일 접수, 2010년 12월 27일 채택)

**Abstract :** To evaluate the solar photocatalytic degradation efficiency of chloroform in a real solar-light driven compound parabolic concentrators (CPCs) system, TiO<sub>2</sub> was irradiated with a metalhalide lamp (1000 W), which has a similar wavelength to sunlight. The results were applied to a pilot scale reactor system by converting the data to a standardized illumination time. In addition, the effects of initial pH and the TiO<sub>2</sub> dose on the photocatalytic degradation of chloroform were investigated. The results were compared with the specific surface area (S.S.A) and particle size of TiO<sub>2</sub>, which changed according to the pH, to determine the relationship between the S.S.A, particle size and the photocatalytic degradation of chloroform. The experiment was carried out at pH 4~7 using 0.1, 0.2, 0.4 g/L of TiO<sub>2</sub>. The particle size and specific surface area of TiO<sub>2</sub> were measured. There was no significant difference between the variables. However, pH affects the particle size distribution and specific surface area of TiO<sub>2</sub>. In addition, the activation of a photocatalyst did not show a linear relationship with the specific surface area of TiO<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of chloroform.

**Key Words :** Chloroform, CPCs, Photocatalysis, pH, Dose, TiO<sub>2</sub>

**요약 :** 본 연구에서는 Compound parabolic concentrator reactor system을 이용하여 초기농도 10 mg/L의 클로로포름을 광촉매 반응으로 처리하였다. 1000 W의 메탈할라이드 방전램프를 인공태양광원으로 사용하였으며 약 99%의 클로로포름이 광촉매 반응에 의하여 90분 안에 제거되어 먹는물 수질기준인 0.08 mg/L을 만족하였다(pH 5.24, TiO<sub>2</sub> 농도 0.2 g/L). 또한 초기 pH와 TiO<sub>2</sub> 농도가 클로로포름의 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 pH 4, 5, 6, 7과 TiO<sub>2</sub> 농도 0.1, 0.2, 0.4의 조건에서 실험을 수행하였으며, 각 pH에서의 TiO<sub>2</sub> 입자크기(particle size)와 비표면적(specific surface area)을 측정하여 클로로포름 분해율과 비교하여 비표면적과 광촉매반응 활성 사이의 상관관계를 규명하고자 하였다. 그 결과 pH와 TiO<sub>2</sub> 농도에 따른 클로로포름 분해율은 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 pH에 따라 TiO<sub>2</sub>의 입자크기분포(particle distribution)와 비표면적이 변했고 pH 7은 다른 pH 영역보다 비표면적이 약 2배 정도 작은 결과를 보였다. 본 연구의 결과를 바탕으로 클로로포름의 광촉매반응은 TiO<sub>2</sub>의 비표면적과 상관관계가 없는 TCE-type인 것을 유추할 수 있었다.

**주제어 :** 클로로포름, CPCs, 광촉매반응, pH, TiO<sub>2</sub>, 촉매농도

### 1. 서론

세계 곳곳에서 기상 이변이 속출하고 있는 가운데 Global Warming 이슈가 세계적 화두로 대두되고 있다. 에너지 측면에서는 화석에너지를 대체할 태양광, 풍력 등 신재생에너지 개발 및 투자에 대한 관심이 고조되고 있으며 수자원 측면에서는 엘니뇨현상으로 인한 극심한 가뭄지역 속출 및 산업화로 인한 독성의 난분해성 오염물질의 수계유입은 전세계적으로 깨끗한 물이용에 대한 접근성 및 수질을 악화시켜 깨끗한 수자원 확보 문제가 이슈화 되고 있다. 최근 10년 동안에도 수질은 계속 나빠졌으며, 수자원이 풍부한 지역에서도 먹는 물의 안전성과 질에 대한 관심과 수요의 증가로 생물학적, 물리학적 처리뿐만 아니라 고급산화공정

(Advanced Oxidation Process, AOPs)이 제안되고 있다. 그 중 광촉매로서 Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)를 이용한 TiO<sub>2</sub> 광촉매공정이 많이 연구되고 있으며 TiO<sub>2</sub>를 활성화 시키는 UV파장의 광원으로 태양광을 이용하는 처리공정이 녹색기술(Green Technology)에 대한 시대적 요구와 비용 및 에너지 사용을 저감 할 수 있는 장점 때문에 최근 관심이 집중되고 있다. Fig. 1에 TiO<sub>2</sub>의 광촉매반응 메커니즘(principle mechanism of photocatalysis)을 Energy band diagram으로 나타내었다.

TiO<sub>2</sub>의 Bandgap은 3.0~3.2 eV로 일반적으로 400 nm 이하 즉, UV-A 파장 이하의 광에너지를 받으면 공유티(valance band: VB)로부터 전도대(conduction band: CB)로 전자를 여기 시키고, 이때 생성된 전자(electron, e<sup>-</sup>) / 전공(hole, h<sup>+</sup>)

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: hyeong@korea.ac.kr Tel: 02-3290-3318 Fax: 02-928-7656

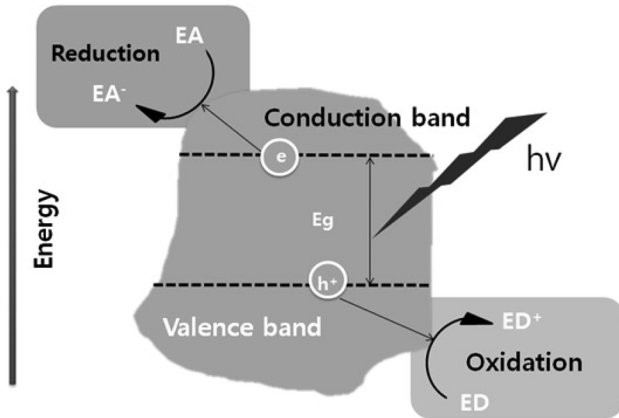
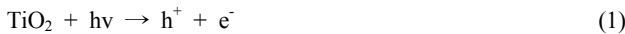


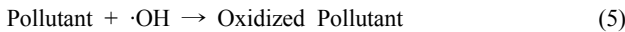
Fig. 1. Energy band diagram for principle mechanism of photocatalysis.

전하쌍이 계면으로 이동하여 전자 전이를 일으켜 광촉매 표면에서 산화환원 반응을 일으켜 수중에서 OH라디칼을 생성하거나 촉매표면에서 직접 난분해성오염물을 산화환원하여 분해 할 수 있다.<sup>1,2)</sup> 그 두 가지 반응경로를 식으로 아래에 나타내었다.<sup>1)</sup>

직접적인 반응(Direct Oxidation reaction)



간접적인 반응(Radical reaction)



일반적으로 다른 반도체(semiconductor), ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS 그리고 ZnS도 Bandgap 이상의 광에너지를 흡수하면 TiO<sub>2</sub>와 같은 광촉매반응을 일으키지만 TiO<sub>2</sub>가 안전성과 낮은 비용 그리고 태양광을 이용 할 수 있다는 장점 때문에 촉매로 많이 사용된다.<sup>1,3)</sup> 태양을 광원으로 이용하는 TiO<sub>2</sub> 광촉매반응에서는 지표면에 도달하는 UV-flux가 중요하다. 일반적으로 지표면에 도달하는 태양의 UV-flux는 20~30 W m<sup>-2</sup>이며 태양이 방사하는 UV-A (300~400 nm)의 photon 에너지는 0.2~0.3 mol photon m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>이다. 이론적으로 이 정도의 photon 양은 광촉매공정으로 오염물질을 분해하는데 적합한 양이다.<sup>4)</sup> 하지만 태양을 이용함에 있어서 날씨 또는 시간에 따른 태양의 광세기의 변화는 태양광촉매반응 (solar-photocatalysis)의 처리효율을 제한하는 요인이다. 일반적으로 시간에 따라 태양의 위치가 이동하기 때문에 태양빛을 수직으로 받아 항상 최대로 빛을 이용하기 힘들다. 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 형태의 반응기를 이용한 연구가 수행되었으며, 일반적으로 Parabolic trough Concentrator (PTC) reactor, Thin Flim Fixed Bed Reactor (TFFBR), Coumpund Parabolic Concentrators (CPCs) reactor, Double Skin Sheet Reactor (DSSR)로 나눌 수 있다.<sup>5-8)</sup> 그 중 CPCs

형태의 반응기는 태양의 위치에 따른 추적(tracking) 없이도 직사광(direct solar radiation) 그리고 산란광(diffuse solar radiation)의 집광효율 (collection efficiency)이 높고, 광촉매 (phtocatalyst)를 슬러리 상태로 사용 시 광촉매의 태양광 노출(solar radiation exposure)을 증진시켜 많은 연구에 사용되어 오고 있다.<sup>9,10)</sup> CPCs를 이용한 태양광촉매공정에서 반응속도(reaction rate) 및 처리효율(treatment efficiency)에 영향을 미치는 인자(factor)로는 초기농도(initial concentration of reactant), 촉매의 주입농도(dose), pH, 온도(temperature), 산소농도(concentration of oxygen) 등이 있다.<sup>3,7)</sup>

본 연구에서는 정수처리공정에서 염소소독 공정 시 발생하는 유해소독부산물인 클로로포름(chloroform)을 대상으로 실제 태양광 및 pilot 규모의 다른 CPCs 시스템에서 광촉매반응에 의한 클로로포름 분해효율을 예측하기 위해 결과를 standardized illumination time 법<sup>3)</sup>을 이용하여 변환, 비교하였다. 또한 초기 pH와 TiO<sub>2</sub>의 주입농도가 클로로포름 분해에 미치는 영향을 알아보았다. 특히 pH에 따른 TiO<sub>2</sub>의 비표면적(specific surface area, S.S.A) 변화를 측정하여 pH와 TiO<sub>2</sub>의 비표면적 그리고 비표면적과 클로로포름 분해와의 상관관계를 규명하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 시약

실험에 사용한 클로로포름 표준시약(C2432, ≥99% purity)은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 광촉매로 독일 Degussa 社의 TiO<sub>2</sub> P25를 사용하였으며, 다음과 같은 물리적 특성을 가지고 있다. 구성성분은 anatase와 rutile의 80 : 20의 비로 구성되어있으며, 비표면적은 50 m<sup>2</sup>/g, 평균입자 크기(mean particle size)는 30 nm이다(제조사 제공정보).

### 2.2. 실험장치

본 연구에 사용한 CPCs system의 구성을 Fig. 2(a)에 나타내었다. 시스템은 저장조(reservoir), 광촉매반응기(photo-catalysis reactor), 알루미늄 챔버(aluminium chamber), 펌프(pump), 광원(light source) 5부분으로 구분되어진다. 알루미늄 챔버는 polished aluminium으로 벽을 제조하여 밖으로부터 빛의 유입을 막고, 챔버 내부에 설치된 램프의 빛을 반사시켜 빛의 집중도를 높였다. 그리고 두 개의 냉각팬(cooling fan)을 벽에 설치하여 내부의 공기온도를 조절하였다. 광촉매반응기는 4개의 석영관(직경 3 cm, 길이 34 cm)를 4개의 CPCs 모듈(modules)안에 Fig. 2(a)같이 위치시키고 스테인리스관(stainless pipe)으로 서로 연결하였다. 저장조의 부피는 2.65 L로 스테인리스(stainless)로 제조하였다. 저장조 좌우에 항온장치(water cooling jacket)를 설치하여 실험시간동안 반응기 내부의 용액온도를 22±1.5℃로 유지하였다. 반응용액은 유량 6 L/min으로 마그네틱 펌프(magnetic centrifugal pump, MD-10, Iwaki, Japan)에 의해 광촉

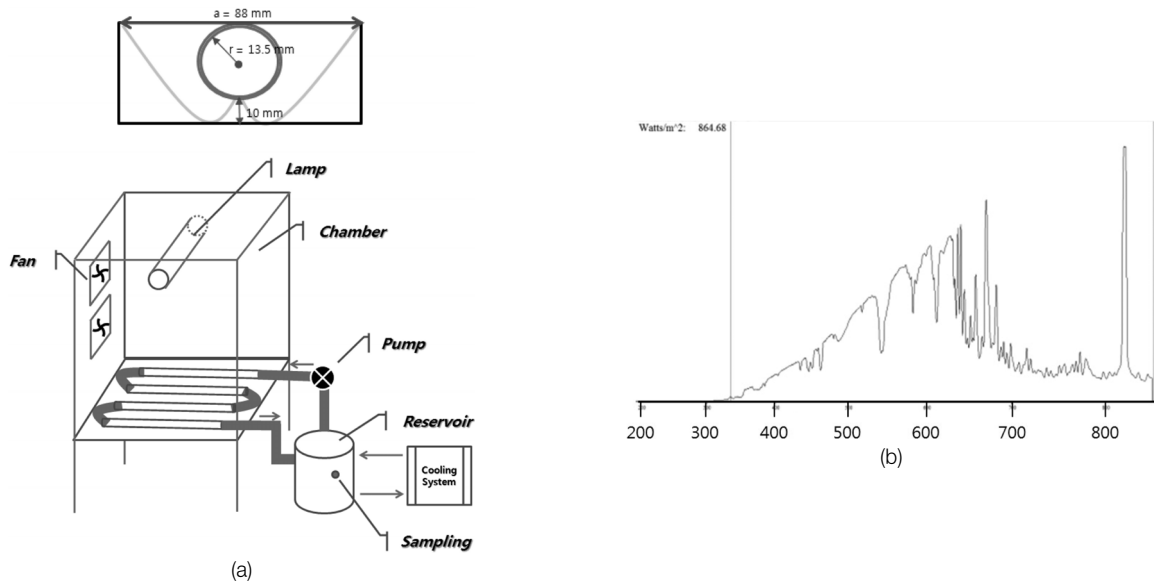


Fig. 2. (a) Schematic diagram of a CPC system (b) Cross-sectional view of the quartz tube module (c) Wavelength and intensity of the metal halide lamp (wavelength 300~800 nm, total intensity = 864.68 W/m<sup>2</sup>, UV-Aintensity=30 W/m<sup>2</sup>).

매반응기에서 저장조로 순환되도록 하였다. 유량은 유입밸브(inflow valve)와 유량계(F450, Blue-White, USA)로 일정하게 조정하였다. 인공태양광원으로는 동성전기에서 제조한 1000 W 메탈할라이드 방전램프(metal halide lamp)를 사용하였다. 방전램프의 UV-A 강도는 30 W/m<sup>2</sup>이었으며, 파장스펙트럼(wavelength spectrum)을 Fig. 2(b)에 나타내었다.

### 2.3. 실험방법

Table 1에 실험조건을 나타내었다. 모든 실험은 최소 3회 이상 수행하였으며 평균값을 결과로 나타내었다. 초기농도 10 mg/L을 만들기 위해 농도 1,000 mg/L로 제조한 클로로포름 표준용액을 4 L의 3차 증류수(Advantage 10, Millipore, USA)가 순환하는 저장조에 40 mL 주입하고 광촉매반응기를 알루미늄 호일로 덮고 반응기 내의 클로로포름의 농도가 균일해지도록 20분간 마그네틱 펌프(magnetic pump)로 순환시켰다. 사용한 3차 증류수의 pH는 5.24±0.1이었다. pH는 0.1 M HNO<sub>3</sub>과 0.1 M NaOH 용액을 사용하여 초기 pH를 4에서 7까지 조절하여 실험하였으며 반응이 진행되는 동안 pH 조절(pH control)은 하지 않았다. 샘플링은 일정시간간격을 두고 10 mL를 채취하여 0.2 μm MCE membrane filter (Advantec MFS Inc.)를 이용하여 TiO<sub>2</sub> 입자를 제거한 후, 화학적 분석을 수행하였다.

Table 1. Experiment conditions

Experiment conditions	
Concentration of chloroform	10 mg/L
Solution	Deionized water pH 5.24±0.25
Temperature	22±1.5°C
Flow rate	6 L/min
Intensity of UV-A	30 W m <sup>-2</sup>
Catalyst	TiO <sub>2</sub> P25 powder

### 2.4. 분석

클로로포름의 농도는 Purge and Trap (Velocity XPT, Teledyne Tekmar, USA)과 Flame ionization detector (FID)를 장착한 가스크로마토그래피(6890N, Agilent, USA)로 측정하였다. 클로로포름의 무기화 정도를 측정하기 위해 샘플의 총 유기탄소량(TOC)과 염소이온(chlorine ion)을 각각 TOC Analyzer (Sievers5310C, GE, USA)와 이온크로마토그래피(DX-500, Dionex, USA)로 측정하였다. 메탈할라이드 램프의 파장(wavelength, nm)과 강도(intensity, W/m<sup>2</sup>)는 spectroradiometer (PS-200, Apogee Instrument Ins., USA)로 측정하였다. pH에 변화에 따른 TiO<sub>2</sub>의 입자 크기와 비표면적의 변화는 입도분석기(Mastersizer micro, Malvern, USA)로 분석하였다.

### 2.5. Standardized Illumination Time 법

광촉매공정의 반응속도상수(kinetic constants of photocatalysis)를 구하는 방법으로 실험시간을 그대로 적용하면 반응기가 빛을 받는 부분과 빛을 받지 않는 부분으로 구성되어 있어 결과를 잘못 해석하기 쉽다. 뿐만 아니라 시간은 독립변수이고 실험시간동안 태양광의 강도(intensity)의 변화는 계산에 고려되지 않기 때문에 빛을 받는 부분의 체류시간(residence time)을 고려해 계산해도 오차가 날 확률이 높다.<sup>7)</sup> 이러한 오차를 줄이기 위해 많은 연구에서 광촉매를 활성화하는 파장영역인 400 nm 이하의 UV가 광촉매반응기에 도달한 누적태양에너지(accumulated solar energy, Q<sub>uv</sub>, kJ/L)를 맑은 날 오후 2시의 태양의 UV 강도(UV intensity, W/m<sup>2</sup>)인 30 W/m<sup>2</sup>을 기준으로 하는 시간(t<sub>30w</sub>, min)으로 나타내는 방법을 제안하였고 아래의 식을 통해 광촉매공정의 반응속도상수를 구할 수 있다.<sup>3,11,12)</sup> 뿐만 아니라 Q<sub>uv</sub>와 t<sub>30w</sub>을 이용하여 다른 태양광반응기에서 일사율의 변화에 따른

오염물 처리효율을 비교할 수 있다.

$$Q_{uv,n} = Q_{uv,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_T}, \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (7)$$

$$1(kJ L^{-1}) = \Delta t_{30w} \times 30 (W m^{-2}) \times \frac{A_r}{V_i} \quad (8)$$

여기서,  $Q_{uv}$ 는 400 nm 이하의 UV가 광촉매반응기에 도달한 누적태양에너지(kJ/L),  $\Delta t_n$ 는 샘플링 시간간격(min),  $\overline{UV}_{G,n}$ 는 샘플링 시간간격 동안 평균 UV강도( $W m^{-2}$ ),  $A_r$ 는 반응기의 집광부분이 빛을 받는 면적( $m^2$ ),  $V_T$ 는 총 반응기의 부피(L),  $V_i$ 는 빛을 받는 석영관의 총 부피(L)이다. 본 연구에서 사용한 반응기의  $V_T$ 는 4 L,  $A_r$ 는 0.11968  $m^2$ ,  $V_i$ 는 0.7783 L이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 광촉매 반응에 의한 클로로포름 분해 및 무기화 (mineralization)

클로로포름의 휘발 및 흡착으로 인한 손실과 광분해 (photolysis)로 인한 분해율을 알기위해 아래와 같은 바탕실험(control experiment)을 수행하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 밀봉된 반응기 내의 총 Head space는 264 mL였고,  $TiO_2$  유/무조건에서 램프를 끄고 알루미늄 호일로 석영관을 덮은 채 실시한 휘발-흡착 손실실험에서 실험시간 200분 동안 휘발(volatilization) 또는 흡착(adsorption)으로 인한 클로로포름 손실은 5% 미만으로 미미하였으며, 광분해로 인한 클로로포름 분해율은 약 10%였다.

CPCs 시스템에서 광촉매반응에 의한 클로로포름 분해속도를 알기위해  $TiO_2$  주입농도는 0.2 g/L, pH는 5.24로 실험

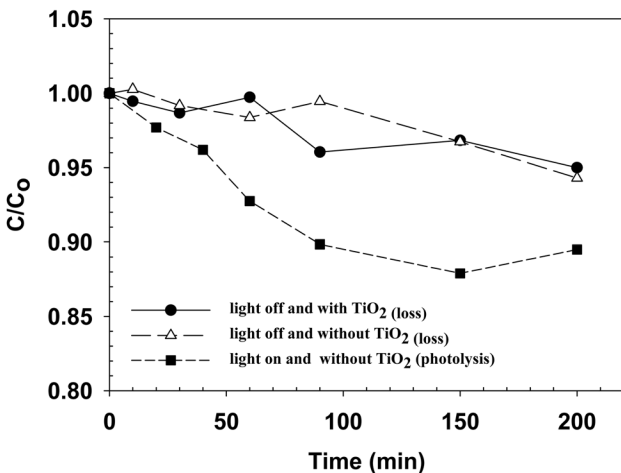


Fig. 3. Loss of chloroform via volatilization to the headspace or via adsorption in the system and photo degradation of chloroform (pH = 5,24 and  $TiO_2$  = 0,2 g/L).

수의 조건을 고정한 후 200분 동안 실험하였다. Fig. 4에 광촉매반응에 의한 클로로포름의 분해량과 그에 상응하는 TOC 제거율 및 CI(염소이온) 생성량을 나타내었다. 또한 실제 태양광 아래에서 일사율 변화에 따른 광촉매 반응에 의한 클로로포름의 분해속도를 예측 및 다른 태양광 반응기와의 비교를 위해 data를 Standardized illumination time 법<sup>3)</sup>으로 변환하였다. Table 2에 실험시간 200분 동안 각 샘플링 시간에 상응하는 누적UV에너지,  $Q_{uv}$ 를 나타내었다.  $Q_{uv}$ 가 4.85 kJ/L에서 초기농도 9.8 mg/L의 클로로포름의 농도는 0.048 mg/L로 먹는물 수질기준인 0.08 mg/L을 만족하였다.

Table 3에 본 연구에 사용된 반응기 시스템과 Industrial Solar Technology Corporation社의 반응기 시스템<sup>7)</sup>의 재원과 각 반응기 시스템에서의 클로로포름 처리능(performance)을 나타내었다. 결과로부터 평균 UV강도가 30  $W m^{-2}$ 인 실제 태양아래에서 9.8 mg/L의 클로로포름 40 L를 pilot scale<sup>7)</sup>의 반응기로 처리할 경우 할 경우, 식 (7), (8)에 의하여 약 18분(standardized illumination time,  $t_{30w}$ ) 안에 잔류농도 0.048 mg/L 이하로 처리 할 수 있다.

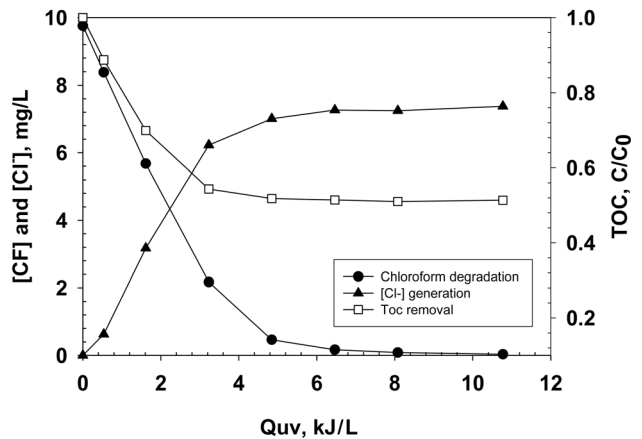


Fig. 4. Photocatalytic degradation of 10 ppm chloroform on 0,2 g/L  $TiO_2$  at pH 5,24 and the corresponding TOC removal and [Cl<sup>-</sup>]generation.

Table 2. Accumulated UV energy corresponding with sampling time

Time (min)	0	10	30	60	90	120	150	200
$Q_{uv}$ (kJ/L)	0	0,54	1,62	3,23	4,85	6,46	8,08	10,77

Table 3. Property of each reactor system and their performance in degrading chloroform

	Malato et, al. (2003)	This study
Water flow	20 L/min	6 L/min
Total volume ( $V_T$ )	40 L	4 L
Total irradiated volume ( $V_i$ )	22 L	0,7783 L
Area of collector ( $A_r$ )	3,09 $m^2$	0,11968 $m^2$
Time for 1 cycle	2 min	0,67 min
$t_{30w}$ for 0,048 mg/L of chloroform	18 min	17 min

반면 클로로포름이 분해되면서 생성된 Cl<sup>-</sup> 이온은 클로로포름의 분해와 거의 유사하게 생성되는 경향을 보이며, 이론적 생성량과 거의 일치하였으나 TOC는 3.23 kJ/L에서 50%까지 감소 후 더 이상 감소되지 않았다. 이는 클로로포름이 분해되며 생성되는 중간생성물(intermediate)로 인한 것으로 판단된다. 하지만 이 중간생성물들은 Cl기(bound chlorine)를 포함하지 않고 있으며, 염소화유기화합물(chlorinated organic compound)의 독성(toxicity)은 Cl 기의 존재 여부와 관련 있으므로 완전히 CO<sub>2</sub>로 변환되지 않아도 무기화 되었다고 볼 수 있다.<sup>12)</sup> 이러한 Cl 할로겐화합물(halogenated Cl compound)의 분해메커니즘은 많이 연구되어 왔으며 반응시간에 따른 주요부산물(major intermediate)은 CO<sub>2</sub>, HCOOH, HCHO, oxalic acid, glyoxilic acid 그리고 glyoxal로 보고되고 있다.<sup>12,13)</sup>

### 3.2. TiO<sub>2</sub> 농도(dose)에 따른 클로로포름 분해

광촉매공정에서 반응속도 및 오염물의 제거율은 일반적으로 촉매의 주입농도(dose)가 증가할수록 높아진다. 하지만 광촉매의 주입량이 너무 높으면 반응기 내의 탁도(turbidity)가 높아져 빛의 투과율(light transmittance), 즉 빛의 투과깊이(light path length)가 짧아져 광촉매를 활성화시키는 빛의 유효흡수면적이 감소한다.<sup>9)</sup> 특히 태양광촉매시스템(solar-photocatalysis)에서 광촉매에 의한 광에너지 차단 효과(shielding effect)를 피하기 위한 최적 촉매농도는 반응기의 구조 및 운전조건 등에 따라 달라진다.<sup>3)</sup> Fernandez-Ibanez 등<sup>11)</sup>은 TiO<sub>2</sub>/CPC 태양광촉매공정에서 반응기의 직경선택을 위해 촉매의 입자크기 와 촉매의 농도에 따른 빛의 투과깊이에 관한 연구를 하였다. 연구의 보고에 따르면 UV의 투과깊이는 0.2 g/L에서 1.02 cm, 0.5 g/L은 0.41 cm 이었으며 1 g/L 이상에서는 0 cm로 촉매의 농도가 증가할수록 빛의 투과깊이는 줄어들었다. 위의 연구결과를 바탕으로 본 연구에서는 직경 3 cm, 두께 1.5 cm의 석영관을 사용한 본 시스템의 최적 촉매농도를 찾기 위하여 0.1, 0.2, 0.4 g/L의 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 클로로포름 광촉매반응을 실험

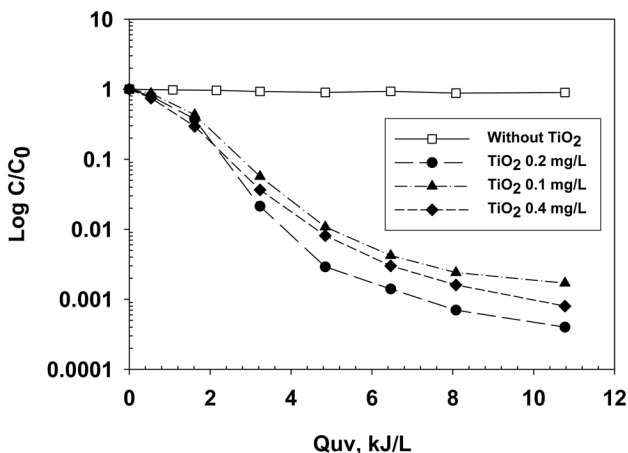


Fig. 5. Degradation of chloroform at various dose of TiO<sub>2</sub> (pH 5.24).

하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 0.2 g/L에서 클로로포름 분해속도가 조금 빠른 경향을 보였지만 전체적으로 0.1, 0.2, 0.4 g/L에서 모두 비슷한 반응속도와 제거율 보였다. 반면 촉매가 없는 경우 클로로포름은 10% 미만으로 분해되었다.

### 3.3. pH의 영향

TiO<sub>2</sub>는 pH 따라 입자의 크기와 비표면적 그리고 표면특성(surface properties)이 변한다.<sup>11,14)</sup> 이러한 TiO<sub>2</sub>의 입자의 크기와 비표면적의 변화는 광촉매를 활성화 시키는 빛의 투과율 및 유효흡수면적을 감소시켜 반응속도에 영향을 미친다. 또한, 광촉매반응은 촉매 표면반응으로 반응속도는 Langmuir-Hinshelwood 수정흡착반응식(식 (9))을 따르므로 TiO<sub>2</sub>의 비표면적이 클수록 오염물이 촉매표면에 흡착되어 산화될 수 있는 가능성이 커진다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (9)$$

여기서 r는 반응속도(reaction rate),  $\theta_x$ 는 오염물질,  $k_r$ 는 반응속도상수(the reaction constant), C는 오염물질 농도(concentration of species x) 그리고 K는 오염물질의 흡착상수(reactant adsorption constant)이다.<sup>3)</sup>

#### 3.3.1. pH에 따른 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기 및 비표면적의 변화

Fig. 6에 pH에 따른 TiO<sub>2</sub>의 평균 입자의 크기(mean particle size,  $\mu\text{m}$ )와 비표면적( $\text{m}^2/\text{g}$ )의 변화 그리고 Fig. 7에 pH 4 부터 7까지의 TiO<sub>2</sub>의 입자크기분포(particle size distribution)를 나타내었다. 액상에서 입자의 크기는 TiO<sub>2</sub> powder의 입자크기인 30 nm보다 약 100배 정도 컸다. pH 4에서는 2.36  $\mu\text{m}$  보다 작은 입자가 50%, 5.9  $\mu\text{m}$  보다 작은 입자가 80%, 9.34  $\mu\text{m}$ 보다 작은 입자가 90% 존재하였으며, TiO<sub>2</sub>의 pH<sub>zpc</sub>근처의 pH 7에서는 2.81  $\mu\text{m}$  보다 작은 입자가 50%,

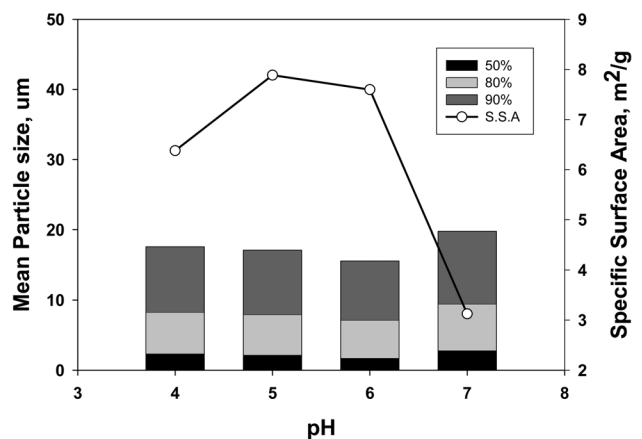


Fig. 6. Mean Particle size ( $\mu\text{m}$ ) and specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) of TiO<sub>2</sub> under various pH conditions (TiO<sub>2</sub> = 0.2 g/L, pH = 4,5,6,7).

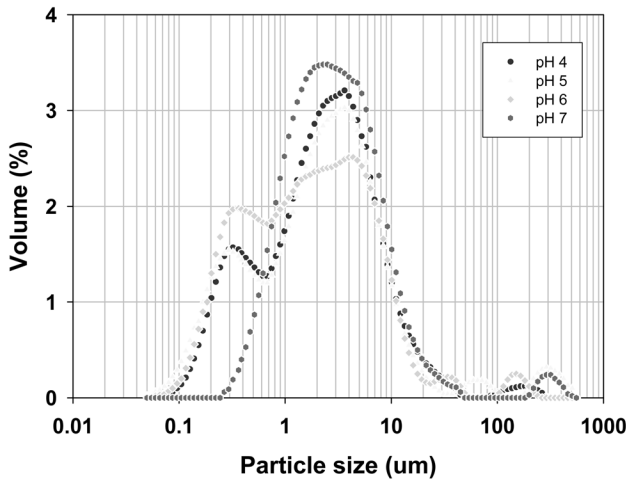


Fig. 7. Particle size distribution of TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> = 0.2 g/L).

6.63 um 보다 작은 입자가 80%, 10.32 um보다 작은 입자가 90% 존재 하였다. pH 7에서 입자크기가 다른 pH에서 보다 조금 더 큰 값을 보였지만, 전체적으로 입자의 크기는 비슷한 결과를 보였다. 반면 비표면적은 pH 4, 5, 6, 7에서 각각 6.38, 7.88, 7.60, 3.13 m<sup>2</sup>/g으로 pH 7에서 다른 pH보다 약 2배정도 감소하였으며, pH 7은 다른 pH 영역에 비해 입자크기가 큰 쪽에 많이 분포되어 있다. 이는 TiO<sub>2</sub>의 ZPC (zero point charge)가 6.71~7.25로 pH 7에서 TiO<sub>2</sub> 입자표면이 전하를 띠지 않아 서로 응집하여 입자크기가 커졌기 때문이라고 판단된다.<sup>11,14)</sup>

### 3.3.2. pH에 따른 TiO<sub>2</sub> 비표면적의 변화가 클로로포름 분해에 미치는 영향

Fig. 8(a)에 초기 pH에 따른 클로로포름의 분해율을 나타내었다. 초기 pH 5.24, 6.00, 7.01 모두 비슷한 반응속도로 UV 누적열량 4.85 kJ/L에서 클로로포름이 99% 이상 분해되었고 잔류 클로로포름 농도는 0.08 mg/L 미만이었다. 이것은 촉매의 표면특성과 비표면적의 변화가 오염물질 분해 반응속도에 영향을 미친다는 선행연구들의 결과와 다른 결과이다. 이는 Panchangram<sup>15)</sup> 등의 연구에서 사용된 오염물질은 PFOA (perfluorooctanoic acid)와 Wu와 Yu<sup>14)</sup>의 연구에서 사용된 오염물질은 C.I. Reactive Red 2 (RR2)은 액상에서 음이온(anion)으로 존재하여 존재하여, pH 6.6 이하에서 양전하(positive charge)를 띠는 TiO<sub>2</sub> 표면과 전기적 인력(electrostatic interaction)으로 오염물질의 촉매표면으로 흡착량이 증가되는 반면, 클로로포름은 액상에서 전하(charge)를 띠지 않아 pH에 따라 촉매표면에 흡착되는 정도가 변하지 않아 비표면적이 증가하여 흡착점이 많아져도 광촉매 반응에는 큰 영향을 미치지 않기 때문이라고 생각된다.<sup>11,14,15)</sup> 이렇게 광촉매의 활성이 광촉매의 비표면적과 선형적인 관계에 있지 않다는 것을 많은 문헌에서 찾아 볼 수 있다.<sup>16,17)</sup> 또한, 류와 최<sup>18)</sup>는 비표면적과 광촉매의 활성의 상관관계를 크게 “(1) DCA-type: 비표면적이 클수록 높은 활성을 보임, (2) phenol-type: 비표면적이 작을수록 높은 활성을

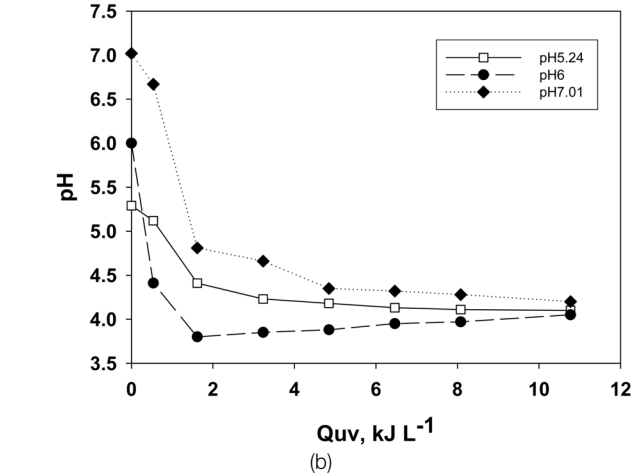
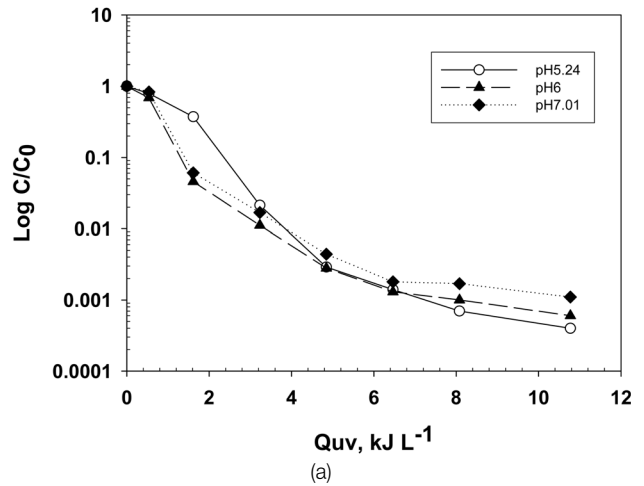


Fig. 8. (a) Evaluation of the chloroform removal efficiency at different pH values, (b) pH during the photocatalysis of chloroform.

보임, (3) TCE-type: 상관성을 갖지 않음.” 이 3가지로 나누었다. 여기서 클로로포름은 TCE-type으로 비표면적과 광촉매의 활성 간의 상관성이 없는 부류에 속하며, 본 연구의 결과와 일치 한다. Fig. 8(b)에 클로로포름이 분해됨에 따라 변화되는 pH를 나타내었다. pH의 변화경향은 클로로포름의 분해와 비슷한 경향을 보였으며, 초기 pH 5.24, 6.00, 7.01에서 클로로포름이 분해되는 정도에 따라 pH는 변화하여 각각 pH 4.23, 4.05, 4.20으로 모두 pH 4 근처에서 수렴하였다.

이는 일반적으로 고분자의 유기물질에서 분해된 carboxylic acids나 염소(chlorine), 황(sulphur), 질소(nitrogen) 등을 포함하고 있는 유기물이 분해되면서 생성되는 무기산(HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> 등)은 pH를 떨어트리기 때문이다. 따라서 광촉매 공정에서 pH영향을 연구할 때, 이러한 pH변화는 반드시 고려해야한다.

## 4. 결론

정수처리공정에서 염소소독공정 시 발생하는 유해소독부

산물인 클로로포름을 대상으로 CPCs system에서 pH와 TiO<sub>2</sub>의 주입농도가 클로로포름 분해에 미치는 영향 및 비표면적과 광촉매반응의 상관관계를 알아보았다.

1) UV 강도 30 W m<sup>-2</sup>, pH 5.24, TiO<sub>2</sub> 농도 0.2 g/L인 조건에서 클로로포름의 잔류농도는 누적UV에너지 4.85 kJ L<sup>-1</sup>일 때 0.048 mg/L로 먹는물 수질기준인 0.08 mg/L을 만족하였다. 이는 Malato 등<sup>7)</sup>이 연구에 사용한 pilot scale의 반응기로 처리할 경우, 약 18분(=t<sub>30w</sub>) 안에 초기농도 9.8 mg/L의 클로로포름을 잔류농도 0.048 mg/L 이하로 처리 할 수 있다.

2) Fernandez-Ibanez 등<sup>11)</sup>의 CPCs 시스템을 이용한 선행연구 결과를 바탕으로 수행한 클로로포름 분해에 최적 TiO<sub>2</sub> 농도를 선정하는 실험에서 0.1, 0.2, 0.4 g/L 모두 비슷한 결과를 보여주었고, 촉매의 사용비용 및 회수 측면에서 고려한다면 본 연구에서 사용한 반응기 시스템에서 0.1 g/L가 경제성면에서 최적농도라고 할 수 있다.

3) pH와 TiO<sub>2</sub>의 비표면적 그리고 비표면적과 클로로포름 분해와의 상관관계를 규명하기 위해 수행한 실험에서 pH 4, 5, 6, 7에서 각각 6.38, 7.88, 7.60, 3.13 m<sup>2</sup>/g으로 pH 7에서 다른 pH영역에서 보다 약 2배 정도 감소하였으나 모든 pH영역에서 클로로포름은 비슷한 반응속도로 분해되었다. 이 결과로 말미암아 클로로포름은 TCE-type의 오염물질로 분류될 수 있으며, 클로로포름 분해에 있어서 TiO<sub>2</sub>의 비표면적과 광촉매의 활성은 상관관계가 없다는 것을 확인 할 수 있었다.

4) 클로로포름은 염소를 포함하고 있어 분해되면서 무기산인 HCl을 생성하여 반응이 진행됨에 따라 pH가 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.

## 사사

본 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(KRF-2009-0092799).

KSEE

## 참고문헌

1. 최원용, "TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응 연구," 대한공업화학회지, **14**(8), 1011~1022(2003).
2. Hoffmann, M. R., Martin S. T., Choi, W. and Bahnemann, W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**, 69~96(1995).
3. Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. and Gernjak, W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends," *Catalysis Today*, **147**, 1~59(2009).
4. Bahnemann, D., "Photocatalytic water treatment:solar energy applications," *Solar Energy Mater.*, **77**, 445~459(2004).
5. Alpert, D. J., Sprung, J. L., Pacheco, J. E., Prairie, M. R., Reilly, T. A., Milne, T. A., and Nimlos, M. R., "Sandia national laboratories's work in solar detoxification of hazardous wastes," *Solar Energy Mater.*, **25**, 594~607(1991).
6. Bockelmann, D., Weichgrebe D, Goslich, R. and Bahnemann, D. W., "Concentrating vs non-concentrating reactors for solar water detoxification," *Solar Energy Mater. So. Cells*, **38**, 441~451(1995).
7. Malato, S., Blanco, J., Campos, A., Caceres, J., Guillard, C., Herrmann, J. M. and Fernandez-Alba, A. R., "Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale," *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**, 349~357(2003).
8. Goswami, D. Y., "Engineering of solar photocatalytic detoxification and disinfection," *Adv. Solar Energy*, In: Boer, K.W. (Ed.), **10**, 165~210(1995).
9. Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A., "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathway," *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**, 319~335(2003).
10. Malato, S., Balanco, J., Vidal, A. and Richter, C., "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale:an overview," *Appl. Catal. B:Environ.*, **37**, 1~15(2002a).
11. Fernandez-Ibanez, P., Blanco, J., Malato, S. and Nieves, F. J., "Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and re use in solar photocatalysis," *Water Res.*, **37**, 3180~3188(2003).
12. Blanco, J., Malato, S., Fernandez, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J. C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C. and Brunotte, M., "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications," *Solar Energy*, **67**(4-6), 317~330(1999).
13. Calza, P., Minero, C. and Pelizzetti, E., "Photocatalytic assisted hydrolysis of chlorinated methanes under anaerobic conditions," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2198(1997a).
14. Wu, C. H. and Yu, C. H., "Effect of TiO<sub>2</sub> dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO<sub>2</sub> system," *J. Hazard. Mater.*, **169**, 1179~1183(2009).
15. Panchangam, S. C., Lin, A. Y., Tsai, J. and Lin, C., "Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid," *Chemosphere*, **75**, 654~660(2009).
16. Hufschmidt, D., Bahnemann, D., Testa, J. J., Emilio, C. A. and Litter, M. I., "Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO<sub>2</sub> materials by platinisation," *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**(1), 223~231(2002).
17. Agrios, A. G. and Pichat, P., "Recombination rate of photo-generated charges versus surface area: Opposing effects of TiO<sub>2</sub> sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole, and pyridine in water," *J. Photochem. Photobiol. A*, **180**, 130~135(2006).
18. 류정호, 최원용, "산화티타늄 광촉매 활성의 비일관성," 대한공업화학회지, **18**(4), 371~375(2007).