

광촉매를 이용한 질소산화물의 제거

임 탁형, 정 상문, 김 상돈

한국과학기술원 화학공학과 및 에너지·환경연구소

NO Removal by Photocatalytic Reaction with TiO_2 Catalyst

Tak Hyoung Lim, Sang Mun Jeong and Sang Done Kim

Dept. of Chem. Eng. and Energy & Environment Research Center
KAIST, TaeJou, Korea

서론

지속적인 경제성장과 산업발달과 더불어 에너지 소비량이 크게 증가하고 있고, 환경문제가 심각해지고 있다. 이에 따라 대기 중 배출되는 질소산화물은 산성비 및 도심스모그의 주범이 되는 물질로서, 그 미치는 파장이 사회적으로 매우 크다. 이러한 질소산화물을 제거하는 방법으로서, 기존의 선택적 촉매 및 비촉매 환원법은 고온을 필요로 하므로, 설치 및 운전비가 많이 요구되는 방법들을 대체하기 위해 상온영역에서 조업되는 광촉매를 개발해서, 신기술을 확립하고, 환경규제에 대해 능동적으로 대처하여야 한다. 기존의 탈질공정에서는 부가적인 에너지가 필요하므로, 광촉매를 통한 질소산화물의 저감기술은 에너지 소비가 작다는 장점이 있다. 또한, 기존의 산업분야에서 노후된 보일러나 버너를 통한 질소산화물의 배출을 줄임으로서, 갑작스런 보일러 등의 시설물 교체에 대한 비용절감을 이룰 수 있다. 따라서 다가오는 21 세기의 환경산업에 매우 적합하다.

광촉매를 이용하여 질소산화물을 저감하는 기술은 비교적 최근에 개발된 신기술로서 일본에서 연구사례가 있다(1, 2). 1995 년 Tacheuchi는 TiO_2 필름을 평평한 판에 입혀 대기 중 저 농도의 질소산화물을 저감할 수 있다는 보고하였다. 이는 자동차 배기가스에서 나오는 질소산화물이 출퇴근 시간에 급증하므로, 도심 주변에 방음막처럼 광촉매막을 설치하여 광촉매-질소산화물-빛의 반응을 통해 질소산화물을 저감하는 원리이며, 여기서 흐린날 정도의 태양빛으로도 충분히 효과적이라고 보고하였다.

본 연구에서 행해지는 기술은 광촉매반응을 이용해 반도체성질의 광촉매가 자기의 band gap energy 이상에 해당하는 빛을 흡수해 여기되면, conduction band에서 생성하는 electron과 valence band에서 생성되는 hole들이 pair를 형성하게 된다. 그러면 만들어진 electron-hole pair들이 반응기체들과 반응하여 산소원자(O), superoxide(O_2^-), 수산화라디칼(OH^\cdot)을 형성하게 된다. 이러한 species들과 NO가 산화-환원반응을 일으키게 되어 NO가 저감되는 과정을 거친다.

또한, 광촉매는 분해 대상 물질과 광화학 반응을 유발하기 위한 site가 많을수록 유리하다. 광촉매의 효율을 높이기 위한 일환으로 광촉매의 표면적을 넓히기 위해 졸-겔법을 사용해 광촉매를 제조해 보고자 한다.

실험 (I : 졸-겔법을 이용한 광촉매 제조)

티타늄 에톡사이드 5g과 에틸알코올 31.9cc를 90분 동안 잘 교반해 균일한 용액을 만든다. 그리고 염산 0.1cc, 에틸알코올 31.9cc, 헥실렌 글리콜 2.8cc, 3차 증

류수 0.4cc를 90분 동안 잘 교반하면서 균일한 용액을 만든다. 이와 같이 만든 두 용액을 20분 동안 천천히 뷰렛을 이용해 잘 혼합한다. 그리고 상온에서 90분 동안 균일하게 교반하면서 졸 용액을 준비한다 (5). 이렇게 만들어진 졸 용액을 2-3일 상온에 놓아두면 휘발분은 증발해버리고 xerogel이 형성되는데, 이 물질을 각각의 온도와 시간에 따라서 소성시킨다. 그리고, 만들어진 TiO₂의 결정성을 조사하기 위해 각각의 시간, 소성온도에 따른 TiO₂의 XRD분석을 수행하였다. 그리고, 만들어진 졸용액을 이용하여 유리기판에 dip-coating method를 이용해 코팅하였으며, 코팅된 표면의 morphology를 SEM사진을 통해 확인하였다 (Fig.2).

< 졸용액 제조시 사용된 출발물질 >

출발물질	화학식	Grade	Source
Titanium ethoxide (TEOT) (Orthotitanate)	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	M.W=228.12	Aldrich
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	99.99% Pure M.W=46.07	Merck
Hydrochloric acid	HCl	Extra Pure M.W=36.46	Aldrich
Hexylene Glycole	C ₆ H ₁₄ O ₂	99% Pure M.W=118.18	Junsei

실험(II : 광촉매를 이용한 NO_x 제거 실험)

본 연구에 사용된 광촉매 반응기의 개략도는 Fig.1에 나타내었다. 20mm의 quartz 관 안에 11.25mm의 pyrex 관을 설치하였다 Lamp는 quartz관 밖에 설치하였으며, 반응기체는 자외선을 거의 투과시키는 quartz관과 pyrex관 사이의 4mm gap 사이의 annulus부분에 흐르게 된다. 사용된 lamp는 SANKYO DENKI의 Germicidal Lamp (G8T5, 8W) 로서 모두 4개를 사용하였다. 방출되는 자외선의 파장은 254nm 이다. 사용되는 광촉매로는 상업적으로 많이 쓰이며, 가장 효율이 좋다는 Degussa P-25 촉매로 anatase : rutile 의 비가 7: 3, BET 표면적이 55±15m²/g 이며, 평균입자의 크기는 30 nm 이다. 그리고 TiO₂ 를 pyrex 관 표면에 코팅을 하게 된다. 먼저 5%의 TiO₂-중류수 slurry 용액을 sonicator 에 30분정도 놓아두어 잘 분산되게 한다. 그후 dip-coating 방식으로 pyrex 관 표면에 여러번 코팅을 한다. 그리고 300도 정도에 1시간정도 소성을 하여 여러 불순물들을 제거하고 기계적인 성질을 향상시킨다. 반응가스로는 NO(187ppm)/He balance, O₂(4.8%)/He balance를 사용하였고, 반응후의 가스성분조사를 위해 mass quadrupoles (Balzer Quadstar 421)을 이용했다.

결과(실험 I)

졸-겔법으로 만들어진 TiO₂를 각각의 온도와 시간에 따라 소성한 powder를 XRD로 분석한 결과, 400도에서 소성한 것은 광촉매 반응에서 가장 효율이 좋은 anatase구조가 많이 분포한다는 것을 알 수 있었고, 550도를 넘어서면, anatase에서 rutile로 구조가 변환한다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 SEM 사진을 분석한 결과 코팅표면의 미세구조를 관찰 할 수 있었는데, 코팅은 모두 7번의

dip-coating을 했으며, 미세구조에 crack이 존재함을 알 수 있었고, granular texture구조를 갖는 것을 관찰할 수 있었다 (4).

결과(실험 II)

선행실험으로 blank test는 무촉매상태에서 lamp-on/off, 유촉매상태에서 lamp-on/off에 대한 실험을 수행하였다. 그 결과 유촉매상태에서 lamp-on 경우를 제외한 모든 경우에는 아무런 변화도 일어나지 않았다. 그리고 반응전후의 생성가스를 알아보기 위해 정성분석을 해본 결과 N_2O 와 N_2 가 새로이 발생하였다.

실험 변수로는 반응기로 들어가는 기체유량 및 NO 초기농도, 그리고 light intensity를 변화시켜 본 연구를 수행하였다.

Fig.4에서는 전체유량에 따른 NO 전환율에 대한 초기농도의 영향을 보여주고 있다. 전체유량의 범위는 100-400cc/min의 범위이고, 농도는 20-130ppm의 범위에서 실험을 수행하였다. 본 그림에서 볼수 있듯이 고농도때보다는 저농도에서, 높은 유속보다는 낮은 유속에서 NO 제거율이 증가하고 있다. 그 이유는 높은 유속일 경우에는 residence time이 작고, 반응기체, 광자, 촉매가 접촉하기전에 그냥 반응기체가 bypass 되어버리기 때문에 낮은 유속일때보다 제거효율이 낮게 된다.

Fig.3에서는 NO 전환율에 미치는 광원의 세기의 영향을 나타내고 있다. 전체 유속은 100cc/min, 초기 NO 농도는 101.5ppm이며, 코팅된 촉매의 양은 50mg 이다. 그림에서 보면 lamp-on의 수가 증가함에 따라 제거효율이 증가함을 알수 있는데, 이것은 lamp-on의 수와 light의 intensity와 비례한다고 할 수 있고(3), 그에 따라 빛의 강도가 증가할수록 제거효율이 증가한다고 할 수 있다. 그 이유로는 빛의 세기가 증가할수록 광촉매표면에서의 electron-hole pair 생성이 증가하고, 그 때문에 산소원자(O), superoxide(O_2^-), 수산화라디칼(OH^\cdot)등의 species가 많이 존재하게 되면 NO의 산화환원반응이 잘 일어나기 때문이다.

결론 및 고찰

졸겔법으로 만든 TiO_2 는 소성온도와 시간에 따라 결정구조가 변하며, 우리가 원하는 anatase 구조를 얻기위한 소성온도는 400도, 소성시간은 1시간이었다. 또한 반응기로 유입되는 전체유량이 감소할수록, NO 초기농도가 낮을수록, 그리고 조사되는 빛의 intensity가 증가할수록 NO 제거율이 증가함을 볼 수 있었다. 그리고 앞으로 졸겔법으로 만들어진 TiO_2 와 P-25와의 반응성을 비교해야 할 것이며, 더 많은 실험변수들에 대한 고찰이 필요할 것이다 (반응온도, 촉매의 loading 양, 촉매의 additive 등등).

반응효율이 다른 상업화된 것들과 비교해서 낮은 편이므로, 이를 더욱 개발하기 위한 방법이 요구된다. 그래서 반응기체, 촉매, 광자의 접촉이 좀 더 잘 이루어지기 위해서 유동층을 이용한 광반응기에 대한 고찰이 필요하다고 생각된다.

참고문헌

1. Koji Takeuchi : Look Japan, December, 24(1995)
2. Ibusuki T., Takeuchi K., : J. of Mol. Cat., 88, 93(1994)
3. Anderson M., Nishida S.Y., March C., : Photocatalytic Purification and Treatment of Water and air, 405(1993)
4. K.Kato et al., J.of Mat. Sci. 30, 837(1995)
5. 김동형, 이태규, 김광복, 이승원. 한국재료학회지, 6, 282(1996)

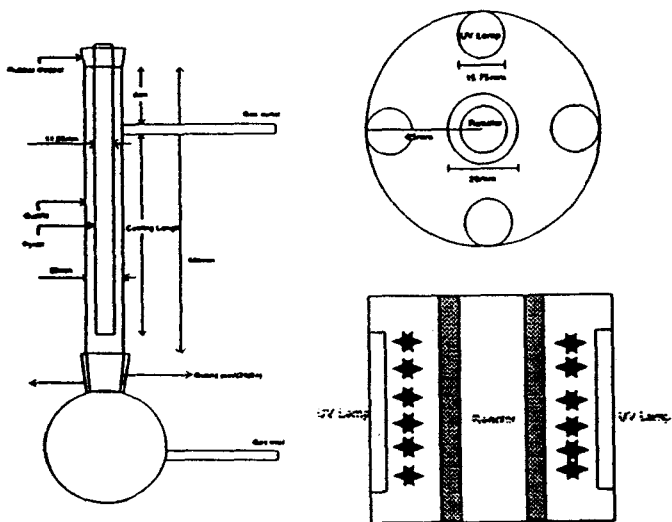


Fig.1 Experimental apparatus (photocatalytic reactor)

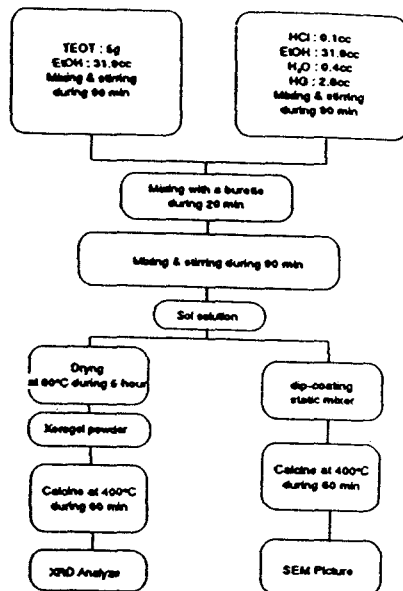


Fig.2 Schematic diagram for the sol-gel & dip-coating method

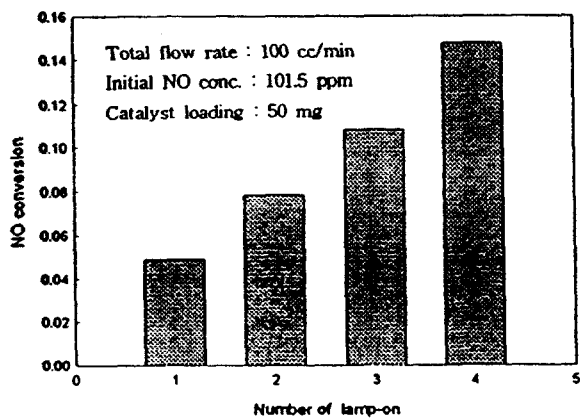


Fig.3 Effect of light intensity on NO conversion

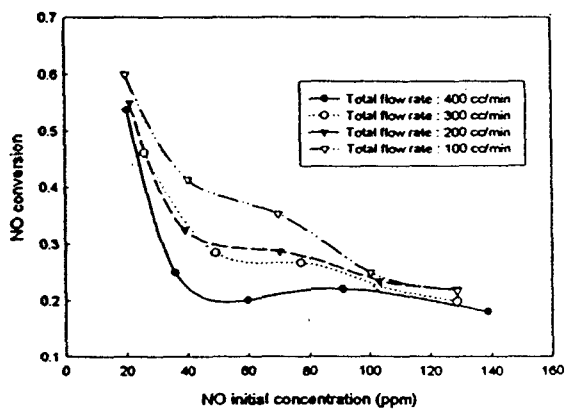


Fig.4 Effect of NO conc. on NO conversion with total flow rate