

이산화티탄이 코팅된 알루미나볼에 의한 기상벤젠의 분해

이남희, 정상철, 조덕호, 안종일, 황종선, 김선재
세종대학교, 순천대학교, 기술표준원, 담양대학

Decomposition of gas-phase benzene by TiO₂ coated alumina balls

Nam-Hee Lee, Sang-Chul Jung, Duc-Ho Cho, Jong-Il An, Jong-Sun Hwang, and Sun-Jae Kim
Sejong Univ., Suncheon Univ., ATS, Damyang College

Abstract

알루미나볼 위에 Titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 원료로, 화학기상증착법으로 제조된 TiO₂/Al₂O₃ 볼을 이용하여 벤젠의 기상 광 분해 실험을 실시하였다. 기상분해 과정의 연속적 측정을 위하여 순환식의 반응장치를 자체 제작하였으며, PID(Photo Ionization Detector)방식의 VOCs meter를 이용하여 광조사에 의한 벤젠의 분해율을 실시간으로 측정하였다. 기상의 벤젠과 TiO₂/Al₂O₃ 볼의 원활한 흡착을 위해 30분간 암반응 시킨 후 광분해율을 측정할 결과 광조사에 의한 분말표면에 흡착된 VOCs의 탈착에 의한 초기 농도증가 현상이 공통적으로 측정되었으며, 흡착 면적이 작을수록 농도 증가 또한 낮게 측정되었다. 또한 최적조건을 기준으로 실시한 분해 실험 결과 60ppm이상의 고농도 영역에서는 VOCs의 분해가 비교적 느리게 진행되었지만, 60ppm이하의 저농도 영역에서는 급속한 VOCs의 분해가 측정되었다. 마찬가지로 반응 표면적이 넓을수록, 광원이 많을수록 그리고 광분해에 사용된 자외선 램프의 강도가 클수록 광반응에 의한 벤젠의 분해율이 증가하였다.

Key Words : TiO₂, Photo decomposition, VOCs, Benzene, Gas-Phase

1. 서론

산업이 발달하고 구조가 고도화됨에 따라 사용하는 화학물질의 종류와 그 배출량도 증가하게 되었고 이에 따라 대기, 지질, 지표수와 지하수 등의 환경오염 문제들이 점점 심각해져가고 있다. 우리나라에서도 역시 최근 산업의 발달과 함께 다량의 유기독성 물질들의 누출로 대기, 지표수, 지하수 등에서 오염물질들이 다양한 경로로 검출되고 있다. 따라서, 우리나라에서는 유기용제 중 인체에 치명적이고 환경오염 및 특정유해물질로 규정되어 있는 Trichloethylene(TCE), Perchloroethylene(PCE) 및 Volatile Organic Compounds (VOCs: 휘발성유기화합물)과 그 예인 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) 등을 규제하기 위해 여러 방면으로 노력하고 있다.

TCE, PCE, VOCs 등과 같은 비교적 간단한 유기염소계 화합물을 처리하는 방법으로는 생물학적 분해, 활성탄흡착, 소각, 오존산화, 습식산화 등이 있는데 이들 방법들은 장치설비비와 가동비가 비싸고 2차 오염물질을 생성하는 등의 문제점이 있어 오염된 공기나 지하수, 폐수 등을 처리하기엔 적절하지 않다. 최근 촉매를 이용한 고도산화처리기술(AOP : Advanced Oxidation Process)의 한 종류인 광촉매를 이용한 산화처리법은 태양광을 이용할 수 있고 분해효율이 높다는 이유로 널리 연구되고 있다[1~3]. AOP는 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH 라디칼을 중간물질로 생성시키거나, H₂O를 통해 공급하여 오염물질을 제거하는 공정이다. OH 라디칼은 유기물과의 반응속도상수가 매우 높고 빠르므로 거의 모든 유기물과 반응을 할 수 있다는 장점을

갖고 있다. OH 라디칼을 이용하는 산화공정의 종류로는 오존/UV, 오존/과산화수소, 과산화수소/UV, 펜톤(Fenton)산화, 전자빔 조사 등의 공정이 있다. 최근에는 이중 여러 이점을 갖고 있는 TiO_2 와 UV를 많이 이용하고 있는데, 이 공정은 비교적 긴 파장의 자외선인 300~400nm 정도의 광에너지를 TiO_2 표면에 조사하여 OH 라디칼을 생성시켜 유기물을 제거하는 방법이다. 이 방법은 비교적 적은 에너지를 이용해서 유기물을 제거할 수도 있는 이점으로 태양광을 자외선 에너지원으로 이용할 경우 차세대 획기적인 에너지 절감 기술로서 각광 받을 것이다. 이에 본 연구에서는 최근 광촉매 재료로 각광받고 있는 TiO_2 를 알루미늄 위에 증착하여 대기환경오염물질인 VOCs 대상물질 중 benzene의 기상분해 과정을 통해 광촉매의 환경정화 적용가능성에 대해 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1 화학기상증착법에 의한 TiO_2/Al_2O_3 볼 제조

그림 1에 본 연구에서 사용한 저압화학기상증착(Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)장치를 도시하였다[4]. 외부가열형의 전기로 내에 수평관형 석영반응기를 설치하여, 운반가스로 아르곤과 산화제 가스로 산소를 공급하였다. 원료인 Titanium tetraisopropoxide($Ti(OC_3H_7)_4$:TTIP, Aldrich)를 증발기에 충전하여 아르곤으로 포기하고 가열하여 반응기에 공급하였다. 설정한 CVD 반응조건에 도달하기 전과 반응이 완료되어 온도를 낮추고 압력을 상압으로 도달시키는 동안에는 by-pass line으로 원료를 전환시켜 액체질소를 이용하여 포집하였으며, CVD 반응 중에 생성되는 입자는 세공크기 $10\mu m$ 의 막(Fluoro pore FP1000, Sumitomo Electric Industries, Ltd)으로 포집하였다. 반응시간 3hr, 전유량 1,500sccm, 기상 중의 산소농도 50%, 반응압력 1 Torr, 성막온도 773 K, 원료의 증발온도 323 K의 CVD 실험조건에서 평균두께가 $10\mu m$ 정도의 TiO_2 막을 직경 8mm의 알루미늄(Nikkato, HD-11) 위에 코팅하여 광촉매를 제작하였다.

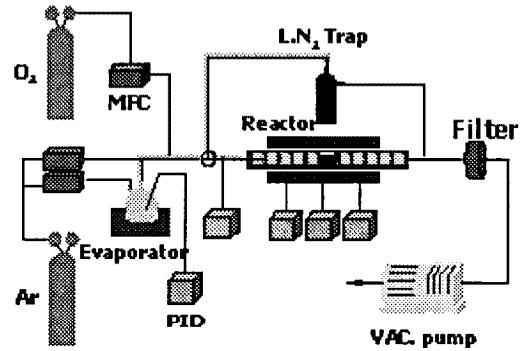


그림 1. 저압화학기상증착장치의 개략도

2.2 광반응기의 제작 및 분해실험

본 실험에 사용된 순환식 기상광반응 장치를 그림 2에 나타내었다. 광반응장치는 크게 시편을 장착하는 광반응부와 광원을 공급하는 광원부 그리고 광반응에 의해 분해된 VOCs 농도를 실시간으로 측정하기 위한 측정부로 구분할 수 있다. 저압화학기상증착법을 이용하여 알루미늄위에 증착된 TiO_2/Al_2O_3 를 광반응부에 단층으로 넓게 장착한 후 $10\mu l$ 의 benzene과 methanol 혼합용액을 주입하였다. 주입된 혼합용액은 VOCs meter(ppb RAE)에 장착된 마이크로 펌프에 의해 분당 500cc의 속도로 광반응기 내부를 순환토록 하였다. 이때 광원부의 UV 램프를 광반응부에 조사하여 PID(Photo Ionization Detector) 방식의 VOCs meter를 이용하여 실시간으로 benzene의 분해 정도를 측정하였다.

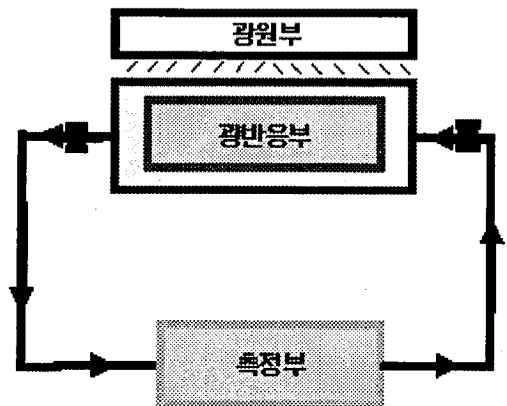


그림 2. 순환식 광반응장치의 개략도

3. 결과 및 고찰

그림 3은 CVD법으로 알루미늄나불위에 이산화티탄을 증착한 TiO₂ 막의 표면과 단면을 관찰한 주사전자현미경 결과이다. 그림 (a)의 단면사진 관찰 결과로부터 CVD법에 의해 증착된 이산화티탄은 1~3 μ m의 두께를 갖는 막대형의 입자들이 기관으로부터 10~30 μ m의 길이의 주상으로 성장하였음을 알 수 있다. 또한 그림 1(b)의 표면관찰결과도 마찬가지로 1~3 μ m의 다각형의 입자들이 표면에 조밀하게 존재하고 있음을 확인 할 수 있다. 일반적으로 촉매의 활성은 표면적의 크기에 영향을 많이 받는다. 특히 자외선을 받아 전자와 정공을 생성하고, 오염물을 흡착하고 또한 오염물을 분해하는 반응이 일어나는 곳이 모두 표면에서 일어나는 광촉매의 경우는 표면적의 영향이 크다고 할 수 있다. 때문에 그림 3에 나타난 주사전자현미경 관찰결과 본 연구에 사용된 TiO₂ 막은 Sol-Gel법으로 제조된 막보다 표면적이 큰 것을 알 수 있다.

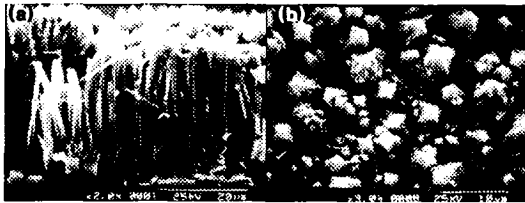


그림 3. 저압화학기상증착법에 의해 제조된 TiO₂ 막의 단면(a)과 표면(b)의 주사전자현미경 관찰결과

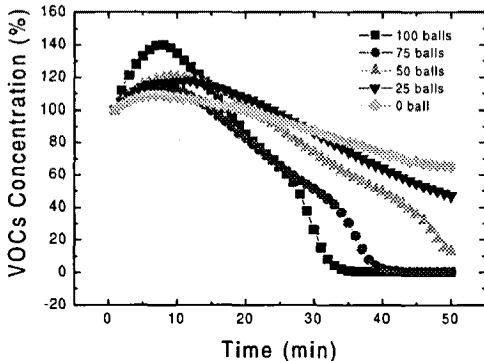


그림 4. TiO₂가 코팅된 알루미늄나불의 변화량에 따른 VOCs의 제거성능

그림 4는 10 μ l의 VOCs의 대상물질인 benzene과 회석액으로 methanol 혼합용액을 반응기에 주입한

후 마이크로 펌프를 이용하여 500sccm으로 30분간 반응기 내부를 순환시킨 후 UV를 조사하여 TiO₂가 코팅된 알루미늄나불에 의한 VOCs 제거성을 평가한 것이다. 이때 30분간 마이크로펌프를 이용하여 순환시킨 이유는 예비실험에서 광반응부에 아무것도 넣지 않고 benzene과 methanol 혼합용액을 10 μ l 주입하였을 때 초기에 농도가 선형적으로 증가하지만 30분이 경과하였을 때 액상의 VOCs가 기화되어 시간이 지남에 따라 VOCs가 일정한 농도를 나타내기 때문이다. 또한 methanol을 회석용액으로 사용한 이유는 본 연구에 사용된 VOCs meter가 PID 방식이고 methanol의 이온화 에너지가 10.7eV로써 VOCs meter가 측정할 수 있는 이온화에너지 이상이므로 광조사에 의한 분해 오차를 최소화 할 수 있기 때문이다. 그림 4에서 보는 바와 같이 TiO₂가 코팅된 알루미늄나불의 수가 증가할수록 광조사에 의한 VOCs의 분해가 빨라짐을 알 수 있다. 이때 시간이 0으로 표시된 시점은 암반응을 30분간 행한 후 UV를 조사하기 시작한 시점의 시간이며, UV 조사와 동시에 VOCs의 급격한 농도 증가현상을 관찰할 수 있었다. 이는 TiO₂가 코팅된 알루미늄나불에 흡착되어있던 VOCs가 광조사에 의해 탈착되는 것으로 사료되며 알루미늄나불의 수가 많을수록 탈착되는 양도 함께 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 직경 8mm의 알루미늄나불에 증착된 TiO₂의 비표면적을 무시하고 광조사를 직접받는 반구의 3차원적인 단순 표면적은 알루미늄나수의 증가에 따라 0, 33, 66, 100 그리고 133cm²이었다. 또한 VOCs의 농도에 따라 광분해되는 단계가 다르게 측정되었는데, 그림 4에서 TiO₂가 코팅된 알루미늄나불을 100개 사용하였을 경우 상대농도가 60%인 지점에서부터 VOCs가 급격히 감소함을 알 수 있다. 그리고 TiO₂가 코팅된 알루미늄나불의 수가 줄어들수록 VOCs의 감소를 나타내는 상대농도가 조금씩 이동함을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 것처럼 광촉매반응은 표면반응이므로 표면에 흡착되어 있는 VOCs가 분해됨과 동시에 기상의 다른 VOCs가 다시 흡착되는 순환 과정이 되풀이된다. 즉 흡착, 탈착, 분해 과정이 동시에 발생되게 되는 것이다. 따라서 UV를 조사하

가 시작한 시점에서는 암반응동안 TiO_2 막에 의해 흡착되어 있던 VOCs가 TiO_2 의 활성화에 의해 서서히 탈착되게 된다. 이 시점에서는 탈착량이 분해량보다 우세하여 VOCs의 농도가 증가된다. 광조사의 시간이 경과함에 따라 탈착량과 분해량이 같아지는 시점을 기준으로 광반응에 의해 VOCs의 농도는 점차 감소된다. 그러나 VOCs의 농도가 고농도인 영역에서는 흡착, 탈착 그리고 분해 과정이 동시에 발생하기 때문에 표면반응에 의한 분해량이 한정되어 광분해가 비교적 천천히 이루어지나 저농도 영역에서는 흡착 또는 탈착되는 VOCs 양보다 분해되는 양이 훨씬 많기 때문에 급속한 농도감소가 나타나는 것으로 사료된다. 이는 다음 그림 5의 실험결과로도 증명할 수 있다. 그림 5에서 보는 바와 같이 광조사에 필요한 UV 램프수를 단순히 변경시킴으로써, 광량을 조절하여 광량에 따른 VOCs의 농도변화를 측정할 수 있다. 본 연구에 사용된 UV 램

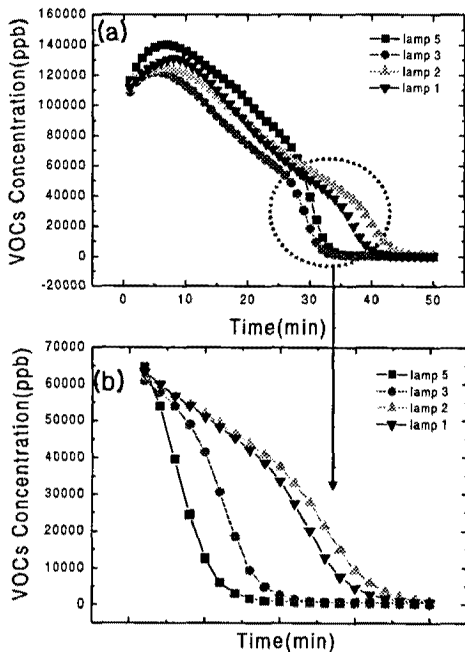


그림 5. 램프수의 변화에 따른 VOCs의 분해 (a)와 (a)의 저농도 영역을 확대한 (b) 프는 강도가 $35mW/cm^2$ 이고 파장대가 320~400nm 영역인 black light(Philips)이다. 그림 5(a)

는 UV 램프의 수에 따른 광분해 정도를 상대농도로 나타낸 것으로 앞서 설명한 그림 4의 경우와 마찬가지로 흡착된 VOCs가 탈착하는 구간, 고농도영역에서의 VOCs 분해구간, 저농도에서의 급격한 VOCs 분해구간이라는 그림 4의 전형적인 step을 따른다. 그러나 VOCs가 급격히 분해되기 시작하는 60ppm을 기준으로 그림 5의 (a)를 다시 플롯한 그림 5의 (b) 경우에 UV 램프수에 따라 분해 정도가 확연히 달라짐을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 마찬가지로 VOCs의 분해 과정에 있어서 표면반응에 의한 흡착층에 존재하는 VOCs를 얼마나 효과적으로 분해하는가와 관계가 깊다. 따라서 분해에 필요한 광원의 수 또는 광량이 달라진다면 광반응에 의한 VOCs의 농도변화는 달라지게 된다. 그러므로, 광반응에 참여하는 광촉매제의 표면적과 광량 또는 광원의 세기는 TiO_2 가 코팅된 알루미늄나뭇잎에 흡착된 VOCs의 분해 성능을 평가하는 중요한 기준이 된다고 할 수 있다. 그림 6은 파장대가 각기 다른 UV 램프를 이용한 VOCs 분해를 측정할 수 있다. 이론적으로는 광반응에 필요한 TiO_2 의 밴드갭 에너지 이상의 에너지만 공급되면 광분해능에는 변화가 없다. 그러나 실제 적용되는 여러 광촉매 응용에 있어서 파장대가 250nm 영역인 UV-C가 320~400nm 영역인 UV-A 보다 우수한 특성을 나타낸다고 보고되어지고 있다. 결과적으로 파장대가 각기 다른 두 램프를 사용하여 VOCs를 분해한 그림 6에서 파장대가 250nm영역인 UV-C 램프를 사용한 경우가 UV-A 램프를 사용한 경우보다 더욱 빠른 분해속도를 나타내었다.

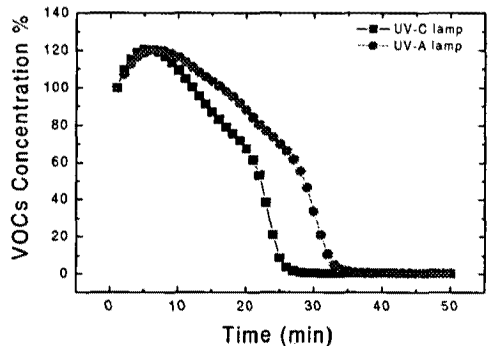


그림 6. 광원 파장변화에 따른 VOCs의 제거성능

4. 결론

VOCs의 효과적인 제거를 위해 저압화학기상증착법으로 알루미늄박위에 TiO_2 를 증착하여 순환식의 기상광반응장치를 이용한 후 광촉매의 비표면적, 광량, 광원의 세기 등을 변화시켜 광분해 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광반응에 참여하는 TiO_2 가 코팅된 알루미늄박의 수가 증가할수록 VOCs의 제거효율이 증가하였다.
2. 광촉매의 표면적이 일정하다고 했을 때 광량이 증가되면 광분해 속도 또한 증가하였다.
3. 광량과 표면적이 일정하였을 때 광원의 파장이 짧을수록 광분해 속도가 향상되었다.

5. 참고문헌

- [1]. 전희동, TiO_2 광촉매를 이용한 고도산화처리 기술, 대한환경공학회지, 16, 7, 809-818, 1994.
- [2]. Minero, C. E. Pellizzetto, S. Malato, and J. Blanco, Photocatalytic Water Decontamination-Degradation of Pentachlorophenol, Chmosphere, Large Solar Plant, 26, 2103-2119 1993.
- [3]. Sung-Ho Yeom, Marcella C.F. Dalm, Andrew J. Daugulis, Treatment of high-concentration gaseous benzene streams using a novel bioreactor system, Biotech. Letter 22:1747-1751, 2000.
- [4]. 정상철, 김상채, 서성규, 화학기상증착법으로 제조한 TiO_2 막의 광촉매 활성, 한국화학공학회지, Vol. 39, No. 4, 385-389, 2001.