

[논문] 태양에너지  
*Solar Energy*  
Vol. 15, No. 2, 1995

## TiO<sub>2</sub> 광촉매를 활용한 수용액 내의 유기물질의 광분해반응

이태규 · 김동형 · 김경남 · 오정무

태양에너지응용연구팀, 대체에너지연구부  
한국에너지기술연구소

## Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Organics in Water Phase

Tai K. Lee · Dong H. Kim · Kyung N. Kim · P. Chungmoo Auh

*Applied Solar Energy Lab, Renewable Energy Research Department  
Korea Institute of Energy Research*

### 요 약

폐수내에 용해되어 있는 유독성 유기물질의 분해처리를 위한 태양반응기 실용화에 대한 기본 및 응용연구를 실시하였다. 광촉매로는 0.1wt%의 Degussa P25 Titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>)를 사용하여 TCE, chloroform 그리고 CCl<sub>4</sub>들의 단일성분은 물론 TCE-chloroform, TCE-phenol, TCE-benzene 등의 이성분계 수용액에 대한 실험을 실시하였다. 일차적으로 원액의 반응기로의 적정유량을 조사하였으며, 각 2차성분들이 TCE의 분해율에 미치는 영향을 관찰하였다. 본 실험 조건하에서 최적의 공급유속은 약 200cm<sup>3</sup>/min이었으며, 각 2차 성분들은 공통적으로 TCE 분해율을 저하시키고 있으나 적절한 분해조건의 확보시 다성분계의 폐수처리에도 광분해반응의 처리는 기술적으로 타당함을 알 수 있었다. TCE-phenol의 이성분 용액의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 TCE 분해에 미치는 영향을 조사한 결과 0.06vol%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가로 TCE의 분해율이 증가함을 알 수 있었다.

## Abstract

We have summarised some important aspects of our recent basic and applied studies in the area of photocatalytic detoxification with Degussa P25 titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>) being the photocatalyst. Heterogeneous photocatalytic decompositions of two components such as TCE-chloroform, TCE-phenol and TCE-benzene as well as single component organic, TCE, chloroform and CCl<sub>4</sub> were carried out to investigate the effect of additional compound on the TCE decomposition rate. In laboratory experiments, the optimum flow rate of TCE solution was 200cm<sup>3</sup>/min with annular photoreactor in the presence of 0.1wt% TiO<sub>2</sub> powder under illumination. It was observed that the second compound such as CHCl<sub>3</sub>, phenol and benzene has a negative effect on the TCE decomposition rate. Result presented that TCE decomposition ratio was increased at low pH in the TCE-phenol two component solution. It could be shown that the photocatalytic reactor exhibits technical feasibility of detoxifying the multicomponent under proper experimental conditions.

## I. 서 론

각종 산업체, 드라이크리닝 공장, 심지어는 각 가정에서 유출되는 폐수에는 많은 종류의 유해한 유기물질들이 함유되어 있다. 이들 유기물질들은 지상 표면수에는 물론 지하수에서도 미량 검출되고 있으며 음용수로 활용하기 위해서는 반드시 제거되어야 하기 때문에 지금까지 오랫동안 이들 유독물질을 처리하기 위한 많은 공정들이 연구되어 왔다.

수용액 상에 용해되어 있는 Trichloroethylene(TCE), phenol, benzene, Polychlorinated-biphenyl(PCB) 그리고 dioxin 등과 같은 유독성 유기물질을 제거할 경우 지금까지는 활성탄을 사용한 흡착 또는 air stripping과 같은 단순한 phase transfer적인 방법(액체에서 고체 또는 기체)이 많이 채택되어 왔다. 그러나 이 공정들은 오염물질이 흡착된 활성탄의 탈착, 매립 또는 연소 등의 2차공정이 요구되고,

air stripping 방법의 경우는 오염물질을 단순히 기체상태로 배출시킨다는 이동공정이기 때문에 진정한 환경개선책으로는 문제가 있음은 이미 알려진 사실이다.

1976년 이래 광촉매를 이용한 분해반응이 오염된 물의 처리를 위한 대체방법으로 연구되어 왔다.<sup>1)</sup> 최근에는 국내외에서 태양에너지와 불균일계 광촉매를 동시에 활용하여 수용액 내의 유독물질을 분해 처리하는 연구가 중점적으로 실시되고 있다.<sup>2)~9)</sup> 이와 같은 광촉매/광에너지 처리시스템과 더불어 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV 그리고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV 등과 같은 고급산화처리기술(AOP: Advanced Oxidation Processes)이 연구되고 있다. 이와 함께 photo-Fenton 반응인 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 반응 또한 폐수처리에 활용이 가능하여 일부 연구되고 있다. 이들 기술들의 공통점은 유해물질의 강력한 산화매개체인 radical의 형성을 유도하여 산화반응을 발생시킨다는 것이다. 많은 학자들

이 반응기구 분석을 규명하기 위하여 연구를 실시하고 있으나 명백한 분석은 아직 밝혀지지 않고 있다.

본 실험과 같은 광화학 반응을 활용한 수처리 방법은 단순하게 광촉매와 함께 photon energy(태양광 에너지)만을 활용하여 20~25 °C 정도의 상온에서도 유기물의 완전 분해가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 수용액에 용해되어 있는 유기물질들은 스스로 광에너지를 흡수하여 분해될 수 없으므로 자발적반응(Gibbs free energy change,  $\Delta G < 0$ )을 유발시켜 주는 반도체 성질의 광촉매를 필요로 한다. 이와 같이 광촉매가 폐수내의 유독 유기물 분해반응에 참여하는 이론적 배경은 상세하게 소개된 바 있으며 광촉매 선정 실험을 통하여 activity가 가장 우수한 광촉매의 하나로 anatase 결정구조의 Degussa P25 TiO<sub>2</sub> 분말이 선정되었다.<sup>5), 6), 8)</sup> 이들 TiO<sub>2</sub>의 bandgap 에너지는 약 3.2eV로서 태양에너지를 활용할 경우에는 지구표면에 도달하는 태양광의 약 4~5% 수준인 380~400nm 이하의 파장만을 흡수하여 광분해 반응의 필수요소인 electron( $ecb^-$ )/hole( $hvb^+$ )pair를 일한 수로 생성하게 된다. 자신의 bandgap 에너지보다 에너지 강도가 높은 파장의 빛만이 흡수되어 이들 charge pairs를 생성할 수 있다. 일반적으로 반도체 광촉매의 valence band에서 생성되는  $hvb^+$ 은 산화반응에 기여하는데 이에 대한 분석은 어느정도 상세하게 이루어져 왔다. 그러나 conduction band에서 생성되는  $ecb^-$ 의 환원반응에 대한 역할에 대해서는 연구가 아주 미진하다. 그러나 이와 같은 아주 미세한 입자의 반도체 시스템에서 산화, 환원 공정을 분리해서 연구한다는 것은 거의 불가능하다. 그리고 실제로 OH라디칼이 물의 산화에 의하여 생성되는지 또는 산소의 환원반응에 의

하여 생성되는지 결정하는 것도 아직은 불가능하다. 이는 다시 말하여 유기물질의 초기분해에 electron이 더 중요한 역할을 하는지, hole이 더 중요한 역할을 하는지 판단이 불가능하다는 것이다.

그러나 유독물질 분해를 위한 광촉매의 활용에 매우 중요한 분야는 이들 hole과 electron pair의 재결합(recombination) 속도를 늦추는 것으로서, bandgap energy를 낮추어 장파장의 비교적 낮은 광에너지도 활용토록 하는 것과 더불어 핵심 연구영역이다. 이에 대한 연구는 본 연구팀에서 활발하게 진행되고 있어서 electron capture나 hole capture를 순수 반도체에 담지시켜 새롭게 제조한 광촉매들의 quantum yield와 actinometry, 파장별 흡수 spectrum 등의 결과를 곧 발표할 예정이다.

지금까지 광촉매의 역할이나 유기물질 분해에 대한 연구는 대개 단일성분의 수용액을 대상으로 이루어져 왔다. 그러나 각 산업장에서 발생하고 있는 폐수나 오염된 지하수는 때로는 단일성분만을 함유하고 있을 수도 있지만 대체로 이성분 이상의 다성분 액상일 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서는 일차적으로 trichloroethylene(TCE) 단일성분에 대한 적정 유량의 설정 그리고 초기농도의 TCE 분해속도에 미치는 영향을 관찰하였다. 이와함께 pH와 TCE 분해율에 대한 상관관계를 관찰하였으며 이와 더불어 CCl<sub>4</sub>와 chloroform(CHCl<sub>3</sub>)의 단일성분의 광분해 실험을 실시하였다.

다성분계에 대한 태양광 화학반응기 사용의 기술적 타당성을 조사하기 위하여 우선 이성분계의 분해 실험을 실시하였다. 따라서 각 첨가성분의 TCE 분해에 대한 영향을 관찰하여 광촉매 선정이나 태양반응기의 설계를 위

한 기본 데이터를 확보하고 기술적 문제점을 조사하고자 하였다.

## II. 실험

본 실험을 위하여 사용된 광반응시스템의 전체 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와같이 실험에 사용된 annular 형태의 반응기의 부피는 약 200cm<sup>3</sup>이었으며, 재질은 광에너지의 투과율을 극대화시키기 위하여 quartz로서 제작하였다. 한편, 적정 파장의 photon 에너지를 공급할 광원으로는 20W 급의 형광등형 UV lamp(파장범위; 약 280nm~420nm)를 사용하였으며 annular 반응기의 안쪽에 수직방향으로 설치하였다.

광촉매로는 Degussa P25 TiO<sub>2</sub> 분말을 사용

하였으며, 모든 실험에 공통적으로 0.1wt%를 원액에 suspension시켰으며 사용전에 이들의 평균 비표면적과 입자크기를 실제로 측정하였다. 입자의 비표면적을 BET-N<sub>2</sub>로 측정한 결과 평균 비표면적은 약 45m<sup>2</sup>/g이었으며, Brookhaven AI 8000Model 장비를 사용하여 Dynamic Light Scattering 및 ethanol dispersion 방법에 의하여 구성입자의 평균 크기를 측정한 결과 약 50nm이었다. 이와 함께 Degussa P25의 결정구조는 직접 Regaku 회사의 XRD(Xray Diffraction) 분석을 통하여 anatase임이 확인되었으며, 이는 이미 많은 문헌에 보고된 바 있으며 잘 일치하고 있다.<sup>4, 5)</sup>

실제로 광분해 반응실험을 실시하기 전에 Fig. 1에서 관찰할 수 있듯이 용액의 조성 및 recirculation 목적으로 설치된 약 1,000cm<sup>3</sup> 부피의 reservoir에 약 1시간 동안 산소를

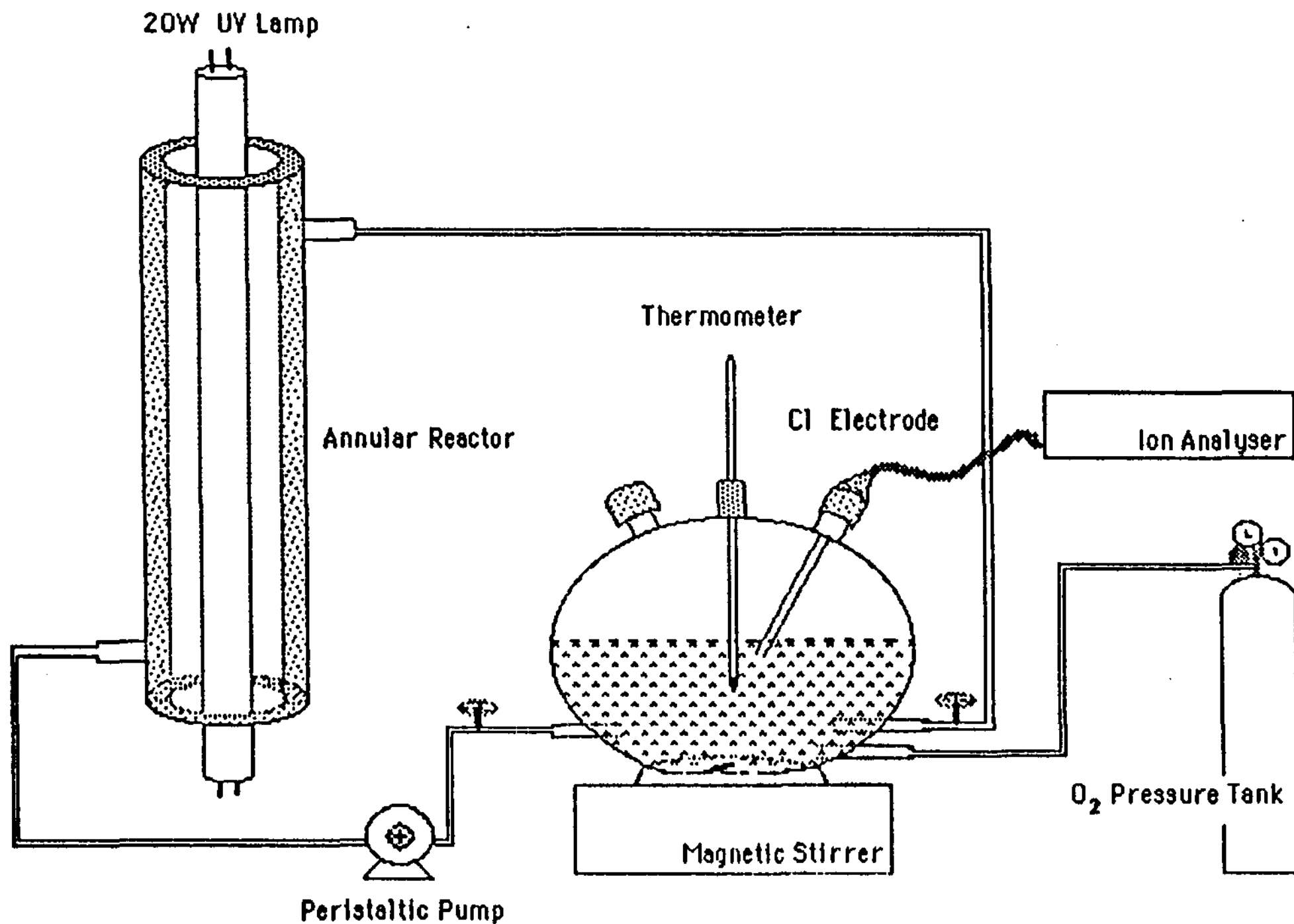


Fig. 1 Schematic diagram of recirculating annular photoreactor system

30ml/min의 유량으로 공급하여 수용액 내에 산소가 충분히 용존되도록 하였다. 그 후 일정량의 분해대상 유기용매를 공급하여 용해시켰으며 가능한 증발에 의한 용매의 손실을 방지하였다. 그리고 반응 후 광반응기로 부터 되돌아오는 용액의 온도변화를 관찰하기 위하여 reservoir에 온도계를 설치하였다. 이미 batch 형태나 spiral wire 형태의 반응기를 활용한 실험으로부터 용액의 온도변화가 크지 않았으나, 온도상승이 발생할 경우 냉각이 필요할 수 있기때문에 온도를 관찰하였다. 산소의 공급을 마친 후 100 또는 500 $\mu$ mole의 TCE(동양화학공업주식회사)를 microsyringe로 채취하여 물에 완전 용해시킨 후 annular형 반응기로 통과시키면서 광을 조사시켰다. 여기서 물은 Millipore Q/RO system으로 부터 생산된 deionized water(저항 18M  $\Omega$ cm 이상)를 사용하였다. 각 실험조건에 따라서 일정량의 제2의 성분들도 이 과정에서 TCE와 함께 용해시켰다.

광을 조사시에는 annular 반응기의 외부를 aluminum foil로 덮어주어 수용액 내의 광촉매입자에 의한 산란현상으로 UV광이 외부로 방출되어 나오는 것을 차단시켰다. 각각의 실험조건 하에서 TCE의 분해율을 관찰하기 위하여 광분해반응에 의하여 생성되는 chloride ion의 농도를 Orion 회사의 chloride ion electrode를 ion analyzer에 연결, 사용하여 일정한 시간간격으로 측정하였다.

일차적으로 실험은 광반응기로 유입되는 유량이 TCE 분해율에 미치는 영향을 관찰하여 본 실험조건하에서 최적의 유량을 선정하고자 하였다. 유량은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 peristaltic pump를 사용하여 정확하게 보정한 후 측정하였다.

따라서 본 실험조건하에서 적정 유량을 결

정한 후 다음에 열거한 일곱가지의 조건하에서 단일 또는 이성분계에 대한 실험을 실시하였다. 이 실험의 주요목적은 TCE외에 반응에 참여하는 제2의 성분이 TCE 분해율에 미치는 영향을 관찰하므로써 향후 다성분 분해실험의 기본정보로 활용하고자 하였다. 이와 함께 첨가제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 TCE 분해율에 미치는 영향을 관찰하였다.

- 1) 초기농도별 TCE 단일성분의 분해 속도 관찰
- 2) CHCl<sub>3</sub> 단일성분의 광분해 속도관찰
- 3) CHCl<sub>3</sub>의 농도가 TCE 분해에 미치는 영향 관찰
- 4) CCl<sub>4</sub> 단일성분의 광분해 속도관찰
- 5) Benzene의 농도가 TCE 분해에 미치는 영향 관찰
- 6) Phenol의 농도가 TCE 분해에 미치는 영향 관찰
- 7) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 TCE 분해에 미치는 영향

### III. 실험 결과 및 고찰

#### 1. 적정유량의 설정

TCE 초기농도는 500 $\mu$ mole로 고정된 후 68, 100, 150, 200 그리고 300cm<sup>3</sup>/min의 다섯 가지 유량에 대하여 TCE의 광분해 실험을 실시하여 본 실험조건 하에서의 최적의 유속을 결정하고자 하였다. 따라서 유량에 따른 TCE 분해율간의 상관관계를 5 내지 10분마다 chloride ion 농도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 관찰할 수 있는 바와 같이 본 실험조건에서는 annular 광반응기에 투입되는 유량이 200cm<sup>3</sup>/min일 경우에 가장 높은 TCE 분해율을 보여주고 있다. TCE의 분해율이 최대 약 40%에 달하는 주요 이유로는

20W의 UV lamp의 강도가 약하고, TCE 초기농도에 비하여 양론적인 산소의 양이 다소 부족하였기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 이 실험결과로부터 다른 조건의 분해실험을 수행함에 있어서 200cm<sup>3</sup>/min의 유량을 기준으로 하고 0.1wt% TiO<sub>2</sub> powder를 투입하여 동일 실험조건에서 annular 반응기를 활용하여 광분해실험을 실시하였다.

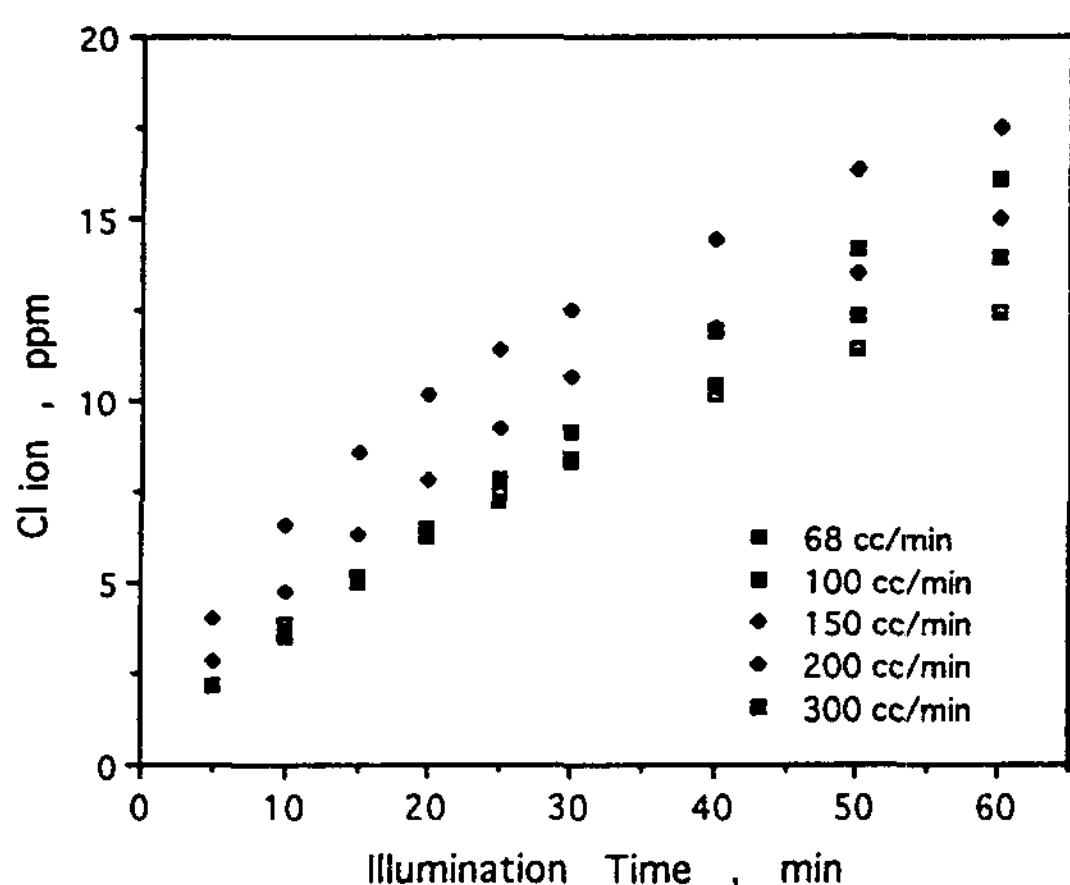


Fig. 2 Effect of flow rate on TCE decomposition ratio(0.1wt% TiO<sub>2</sub>, [TCE]<sub>0</sub> = 500 $\mu$ mole; 100% conversion would give 53.3ppm Cl ion).

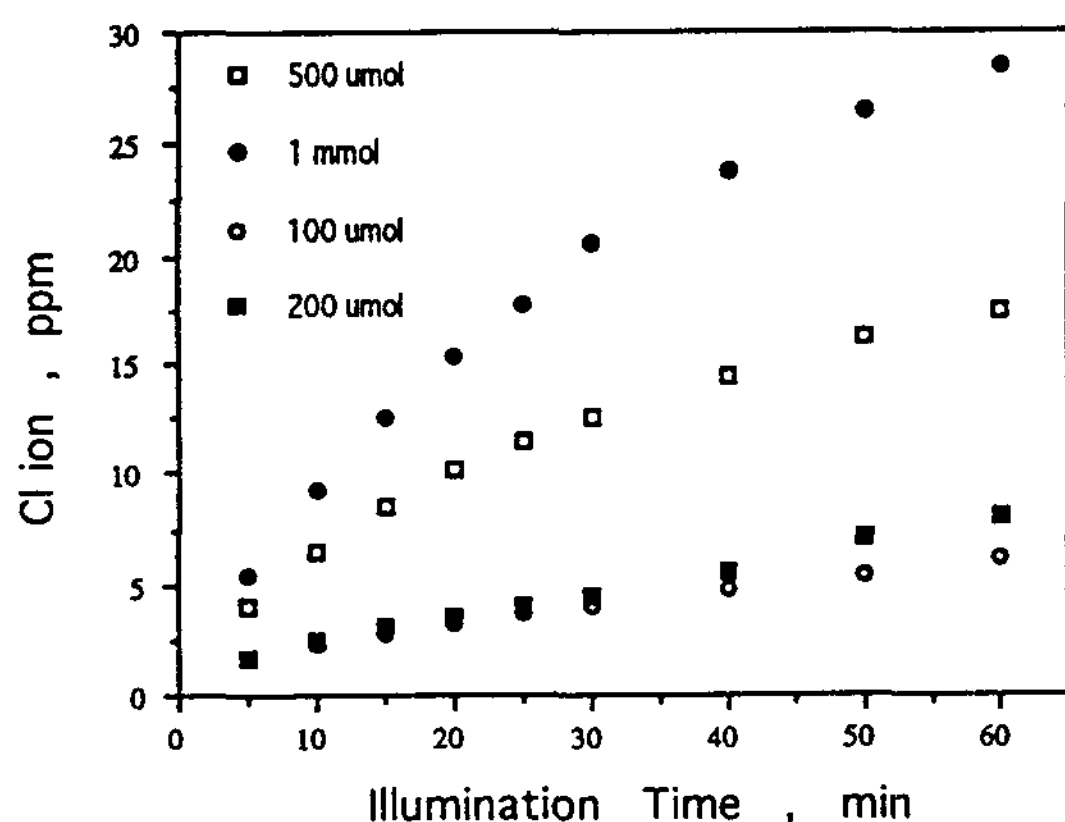


Fig. 3 Effect of initial concentration on TCE decomposition ratio.

한편, 본 실험에서 결정된 적정 유량은 parabolic trough tubular형과 같은 다른 형태의 반응기에도 일차적으로 적용할 수 있도록 그 기준을 1분의 residence time으로 잠정적으로 설정하였다. 그러나 slurry형 반응기로부터 충전형 광촉매 반응기로 대체하여 활용할 경우에는 실제 반응기의 부피 및 촉매층의 부피 등을 고려하여야 하기때문에 최적 유량의 설정을 재조사하여야 할 것이다.

## 2. 초기농도별 TCE 단일성분의 실험

100, 200, 500 $\mu$ mole과 1mmole의 TCE의 초기 농도별로 0.1wt% TiO<sub>2</sub> powder를 투입하여 동일 실험조건에서 annular 반응기를 활용하여 광분해실험을 수행한 결과를 비교 관찰할 수 있도록 Fig. 3에 나타내었다. 이 Fig. 3으로 부터 동일한 실험조건과 동일한 광조사 시간동안에는 TCE의 초기농도가 낮을수록 광분해의 속도가 더 빠르다는 것을 100% 분해가 이루어졌을 경우의 chloride ion 농도와 실험 분해과정에서 측정된 chloride ion 농도를 관찰하여 판단할 수 있다. 즉, 100 $\mu$ mole의 초기농도의 경우 동일 실험조건에서 TCE 분해율이 약 60%로 가장 높았다. 그러나 광조사 시간 약 30분 이후에는 분해속도의 변화의 폭이 그다지 크지 않기 때문에 본 형태의 태양광 반응기를 이용하여 폐수내의 유기물 분해 처리시 최종시간을 파악하는데 본 실험범위와 조건에서는 초기농도의 제약은 크지 않았다고 할 수 있다.

한편, 모든 초기농도에서 TCE의 완전분해가 달성되지 않은 이유의 하나로 초기농도가 높을수록 양론적인 산소의 양이 더 필요하였기 때문인 것으로 판단된다. 이와 함께 기존의 0.1wt%의 TiO<sub>2</sub> powder 농도를 다소 높혀 보는 것도 분해율 향상을 위한 고려대상이 될

수 있다.

### 3. CHCl<sub>3</sub> 단일성분 및 TCE와 CHCl<sub>3</sub>의 이성분 분해

15.3ppm CHCl<sub>3</sub>의 단일성분 그리고 100μ mole TCE와 2ppm 또는 15.3ppm의 CHCl<sub>3</sub>의 이성분계에 대하여 광분해실험을 약 100분간 실시하여 TCE의 분해동향을 관찰하였다. 특히 각각 이들 세 가지 경우를 TCE 단일성분의 분해결과와도 비교하기 위하여 종합적으로 Fig. 4에 그래프로 나타내었다.

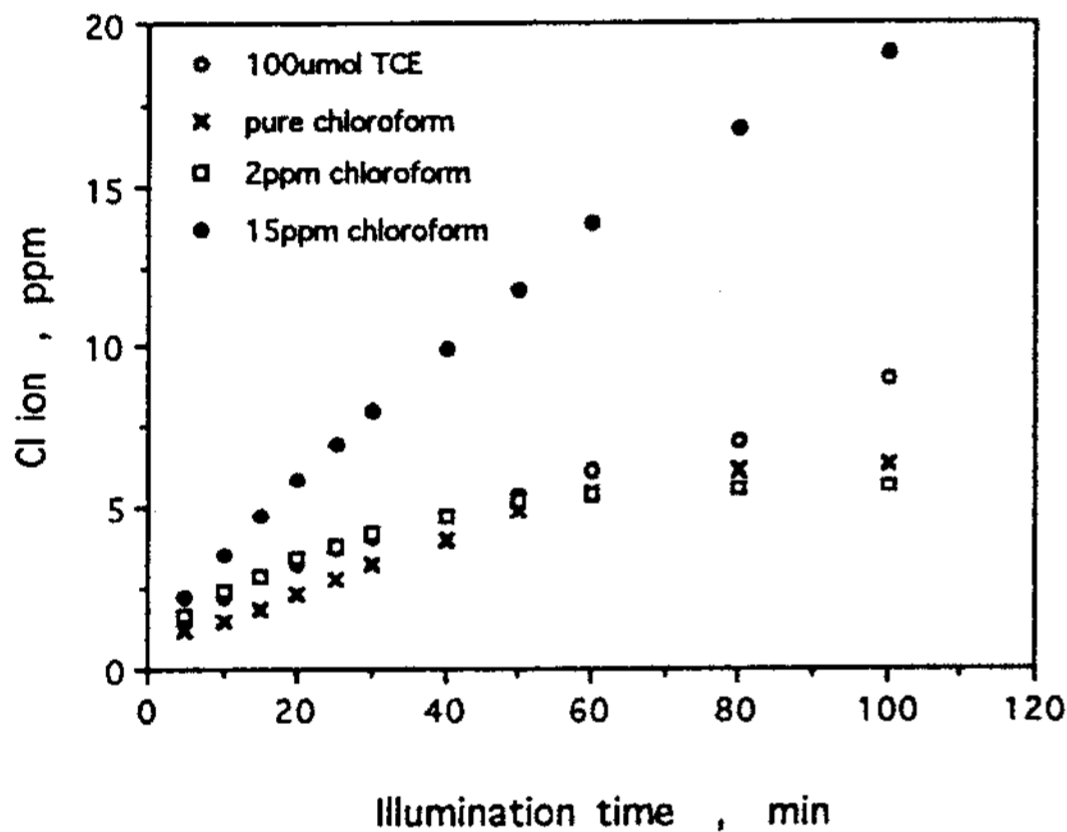


Fig. 4 Effect of chloroform concentration on TCE conversion ratio in(TCE+chloroform) binary system(o; 100μ mole TCE only, x; 15.3ppm chloroform only, □; 100μmole TCE + 2ppm chloroform, o; 100μmole TCE + 15.3ppm chloroform; 100% conversion of 15.3ppm chloroform would give 13.4ppm Cl ion).

Fig. 4로부터 관찰할 수 있듯이 동일 실험 조건에서 TCE가 CHCl<sub>3</sub>과 거의 동등한 광분해 효율을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다.

또한 TCE와 클로로포름 두 성분 모두 극도로 낮은 광에너지 조건에서라도 80% 정도 분해되고 있음을 관찰할 수 있었으며, 적정의 광에너지와 실험조건에서는 클로로포름의 분해처리도 완벽할 수 있음을 확신할 수 있다.

한편, TCE와 2ppm 클로로포름의 이성분계의 경우는 분해효율이 15ppm 클로로포름의 분해율과 비슷한 양상을 보여주고 있는데 이는 일차적으로 클로로포름이 분해된 후 TCE 분해반응이 이루어지기 때문인 것으로 사료된다. 특히 30ppm의 클로로포름이 용해되어 있는 이성분계의 chloride ion 농도가 급격하게 증가되는 것도 용해되어 있는 산소가 일차적으로 클로로포름의 광분해를 촉진하기 때문으로 판단된다. 즉, 1mole의 클로로포름이 TCE보다 1/3배의 산소와 반응이 진행될 수 있기 때문이다. 따라서 충분한 산소의 공급이 이루어진다면 TCE와 클로로포름의 이성분 용액은 농도에 관계없이 완전한 분해처리가 가능함을 알 수 있다.

### 4. CCl<sub>4</sub> 단일성분 분해

Fig. 5는 TCE 분해에 적용하였던 동일 실험조건 하에서 초기농도 30ppm의 사염화탄소의 분해정도를 측정된 결과를 보여주고 있다. 시간별로 반응과정에서 발생하는 chloride ion의 농도는 TCE의 경우와 비교하여 거의 동일한 양이 관찰되고 있다. 그러나 본 실험 결과를 분해율로 분석하게 되면 3mole의 chloride ion이 생성되는 TCE에 비교하여 CCl<sub>4</sub>는 4mole의 chloride ion이 생성되어야 하므로 분해율은 떨어지고 있다. 더우기 약 60분 이후부터 사염화탄소의 분해율이 TCE 분해율보다 두드러지게 저하되는 이유로는 화학적으로 TCE보다 안정되어 있기 때문에 분해속도가 아주 느리기 때문인 것으로 판단할

수 있다. 이와 함께 또 다른 가능한 이유로는 용액 내의 산소가 불충분하였거나 용액의 pH 영향과 분해반응과정에서 생성될 수 있는 by-product의 inhibition 효과도 배제할 수 없다. 앞으로 이에 대한 상세한 연구가 뒷받침되어야 할 것이다.

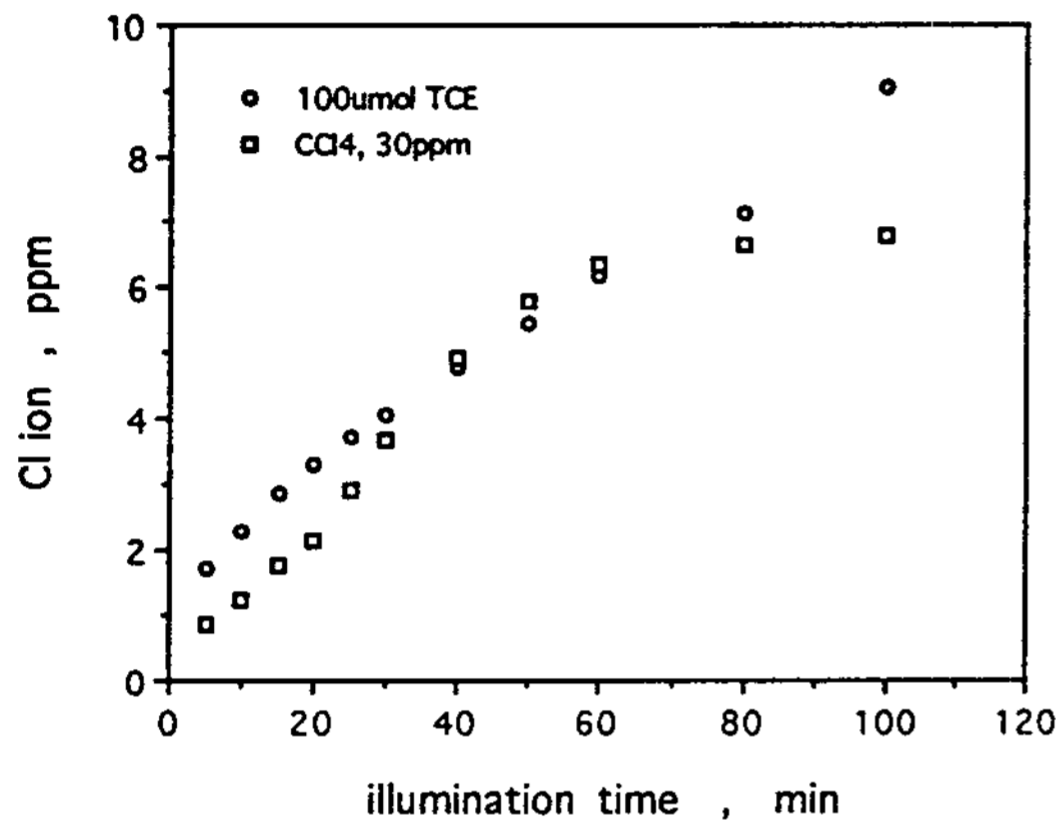


Fig. 5 Photocatalytic decomposition ratio of CCl<sub>4</sub> and TCE (○; [TCE]<sub>0</sub> = 100 μmole, □; [CCl<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 30ppm; 100% conversion of 100 μmole TCE would give 10.6ppm Cl ion and 100% conversion of 30ppm CCl<sub>4</sub> would give 27.7ppm Cl ion).

### 5. TCE와 benzene의 이성분 분해

100 μmole TCE 단일성분의 용액과 100 μmole TCE와 2ppm 또는 30ppm의 두 가지 초기농도의 benzene의 이성분계 용액을 사용하여 실시한 광분해 실험결과를 비교하여 Fig. 6에 나타냈다.

이 Fig. 6으로부터 용액내에 benzene의 초기농도가 0, 2에서 30ppm으로 증가함에 따라서 동일한 광조사 시간동안의 광분해 반응 후 생성되는 chloride ion의 농도가 약 80% 정

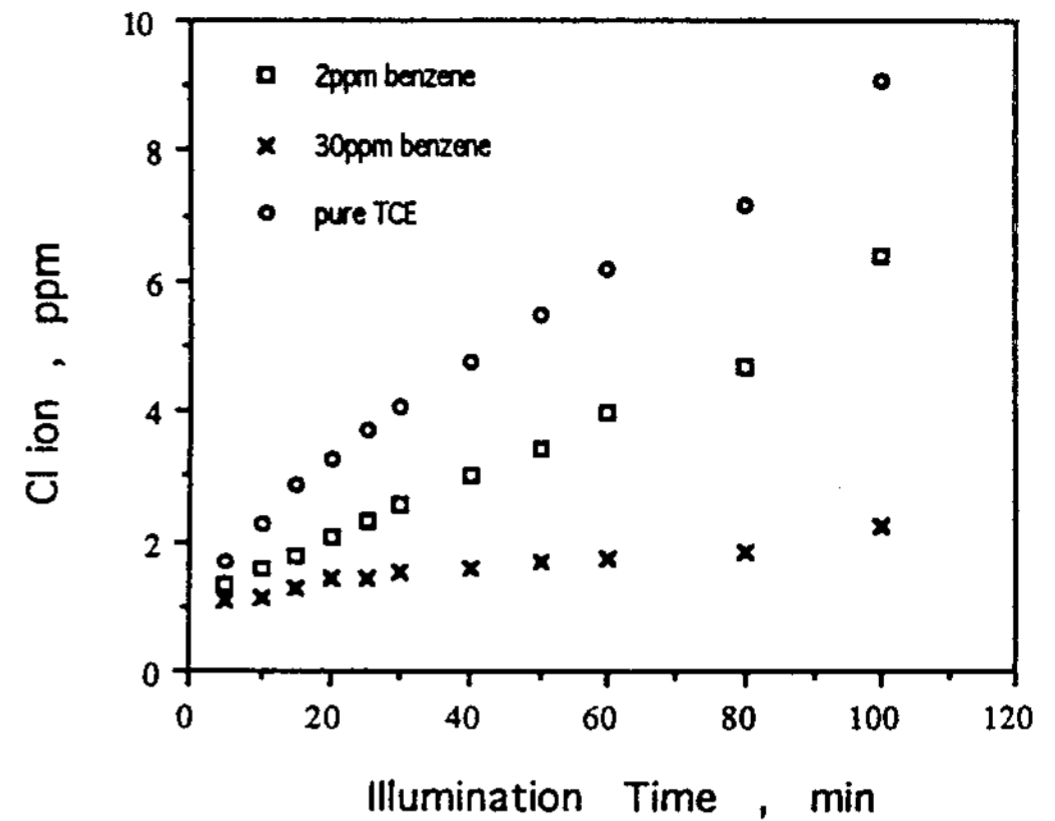


Fig. 6 Effect of benzene concentration on TCE conversion ratio in(TCE+benzene) binary system(○; 100 μmole TCE only, □; 100 μmole TCE +2ppm benzene, x; 100 μmole TCE +30ppm benzene).

도 감소하고 있음을 관찰할 수 있다. 이는 폐수 내에서 benzene 분자가 TCE 분자와 광촉매 표면에 서로 경쟁적으로 흡착되어 TCE 분자가 hydroxyl radical과 접촉하여 진행되어야 할 광분해 반응을 저지시키지 않나 유추할 수 있다 (inhibition effect). 또한 광분해 반응이 진행되는 과정 중에서 생성될 수 있는 intermediate 존재와 by-product의 생성 등도 조사할 필요가 있을 것이며 이들의 inhibition 반응에 참여여부도 연구대상이다. 특히 benzene의 TCE이 분해 반응에 의하여 형성되는 chloride ion과 함께 phenyl을 생성할 경우 반응메카니즘은 극도로 복잡한 양상을 나타내게 된다. 따라서 반응에 의하여 생성된 chloride ion의 농도를 정확하게 측정할 수 없으며 반응정도를 파악하기 불가능하다. 이와 함께 다른 가능성은 valence band에 형성된 h<sub>VB</sub><sup>+</sup>이 바로 benzene과 산화반응을 유발하므로써 hy-



droxyl radical을 충분히 생성하지 않거나, phenol 생성을 거쳐 분해반응이 진행된다면 광반응 시간이 길어질 수 있기 때문인 것도 유추할 수 있다. 그러므로 보다 정확한 상황이나 분해 mechanism은 더 많은 실험을 요하기 때문에 특히 benzene이 함유되어 있는 경우에는 이 부분에 대한 지속적 실험과 정확한 분석기술의 확보가 따라야 할 것으로 판단된다.

### 6. TCE와 phenol의 이성분 분해

100 $\mu$ mole TCE 단일성분과 각각 100 $\mu$ mole TCE와 2ppm 또는 15ppm phenol의 이성분계의 광분해 실험결과를 비교하여 Fig. 7에 자세히 나타냈다. Fig. 7로부터 용액내에 phenol이 용해되어 있음으로서 TCE의 분해율이 현저하게 저하되고 있음을 관찰할 수 있다. 이와 함께 phenol의 초기농도가 2ppm일 경우와 15ppm의 경우에 대하여는 TCE 변환율의 큰 차이를 감지할 수는 없었지만 폐수 내에 phenol의 농도가 증가함에 따라서 동일 광조사 시간동안의 광분해반응 후에 생성되는 chloride ion의 농도가 감소하고 있음을 관찰할 수 있다.

이는 폐수 내에서 phenol 분자가 TCE 분자와 경쟁하여 광촉매 표면에 먼저 흡착되어 hole과 먼저 산화반응을 일으킬 수 있기 때문이다. 또 다른 해석 가능한 이유로는 광촉매가 광에너지를 흡수후 형성되는 hydroxyl radical 또는 수용액내의 산소의 super oxide를 거쳐 생성되는 hydroxyl radical이 TCE와 반응하기 전에 먼저 phenol을 공격하여 반응할 수 있는 것으로도 유추할 수 있다. 이와 함께 phenol이나 TCE의 광화학반응 진행중에 생성되는 intermediate나 by-product 등이 분해반응에 미치는 영향도 조사할 필요가 있

을 것이다.

따라서 앞으로는 반응 후 생성되는 chloride ion의 농도만을 측정하기 보다는 gas chromatograph-ECD 또는 gas chromatograph-MSD 등의 고감도 분석장비를 활용하여 반응물과 생성물의 농도를 관찰하는 것이 이성분계 이상의 시스템에 대하여 보다 정확한 다성분계 분해반응의 mechanism 분석을 실시할 수 있을 것이다.

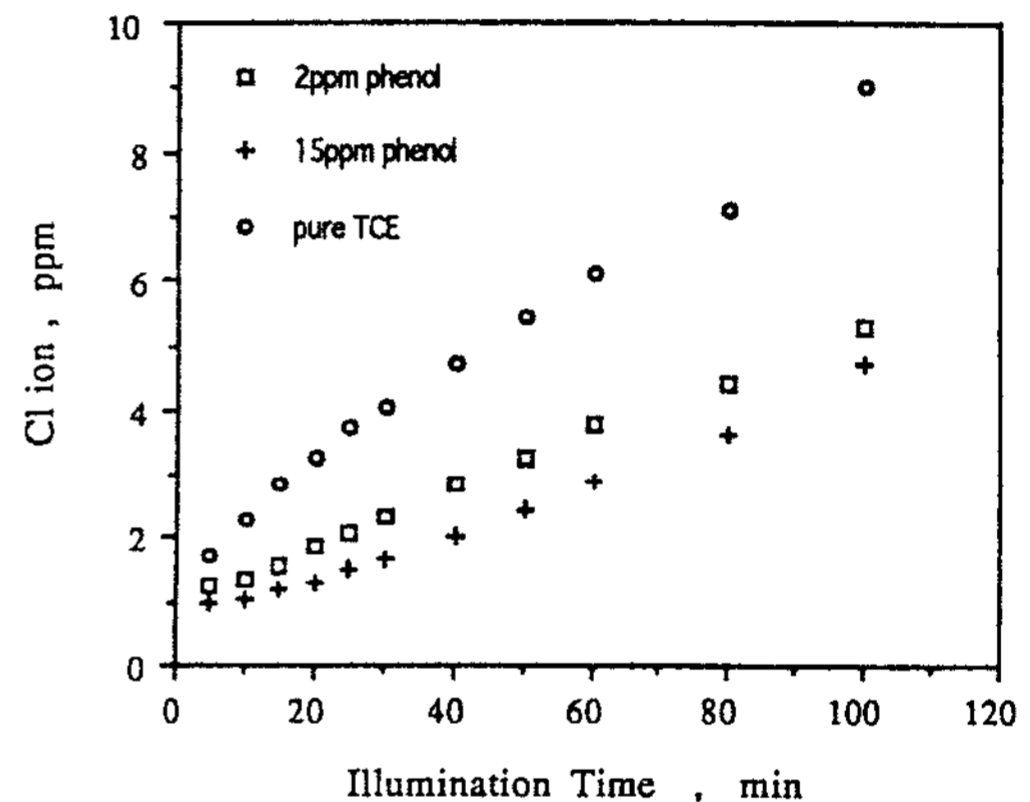
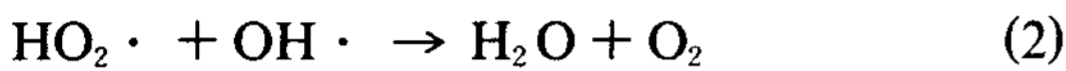
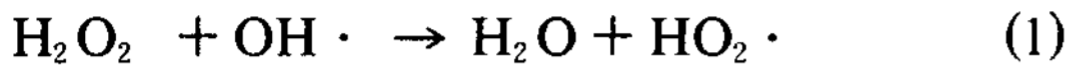


Fig. 7 Effect of phenol concentration on TCE decomposition ratio in(TCE +phenol) binary system(o; 100 $\mu$ mole TCE only, □; 100 $\mu$ mole TCE +2ppm phenol, +; 100 $\mu$ mole TCE +15ppm phenol).

### 7. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 TCE의 분해율에 미치는 영향은 batch형 광반응기를 활용한 연구를 통하여 이미 보고된 바 있으며, 적정량은 약 0.06vol% 임을 알 수 있었다.<sup>5)</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 광촉매 시스템에서 환원되어 OH radical을 생성하기 때문에 유기물질의 광분해 속도가 증가되기 때문이다. 그러나 적정량 이상의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가되면

오히려 생성되어 있는 OH radical과 다음과 같은 반응식들 (1)과 (2)와 같은 역반응을 유발할 수 있기 때문에 유기물질의 산화에 사용될 OH radical의 양이 오히려 줄어들어 분해율의 저하를 초래한다.



한편, 0.06vol% 미량의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가할 경우 원액의 pH도 초기 7.1에서 5.6으로 변화하였기 때문에 pH 측정치를 기록한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향을 Fig. 8과 같이 관찰하고자 하였다. 본 실험에서는 단일 성분의 용액이 아니고 TCE와 2ppm의 phenol이 용해되어 있는 이성분계 용액의 경우를 대상으로 관찰하였다. 수용액 내에 분산되어 있는 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 표면에서 pH의 영향을 크게 받는다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>의 zpc(zero proton condition)가 약 pH<sub>zpc</sub>=6-6.4에서 관찰되므로 TiO<sub>2</sub> 표면이 pH<sub>zpc</sub>를 기준으로 positive charge 또는 negative charge를 갖게 되느냐에 따라서 반응의 방향이 달라지기 때문이다.

따라서 본 실험조건에서는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가에 의한 TCE 분해율의 상승효과를 관찰할 수 있는 동시에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가에 의한 pH가 7에서 5로 변함에 따라서 TCE 분해율이 증가함을 유추할 수 있다. 이는 pH=5에서 TiO<sub>2</sub> 표면이 positive charge를 띠게 됨에 따라 용액 내의(TCE)<sup>-</sup>와 (phenol)<sup>+</sup>보다 전기적 attraction force를 갖게 되기 때문에 반응이 우선적으로 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 향후 보다 세밀한 pH의 영향은 반도체 촉매의 표면에 도달하는 광의 강도의 영향과 함께 지속적으로 관찰되어야 할 분야이다.

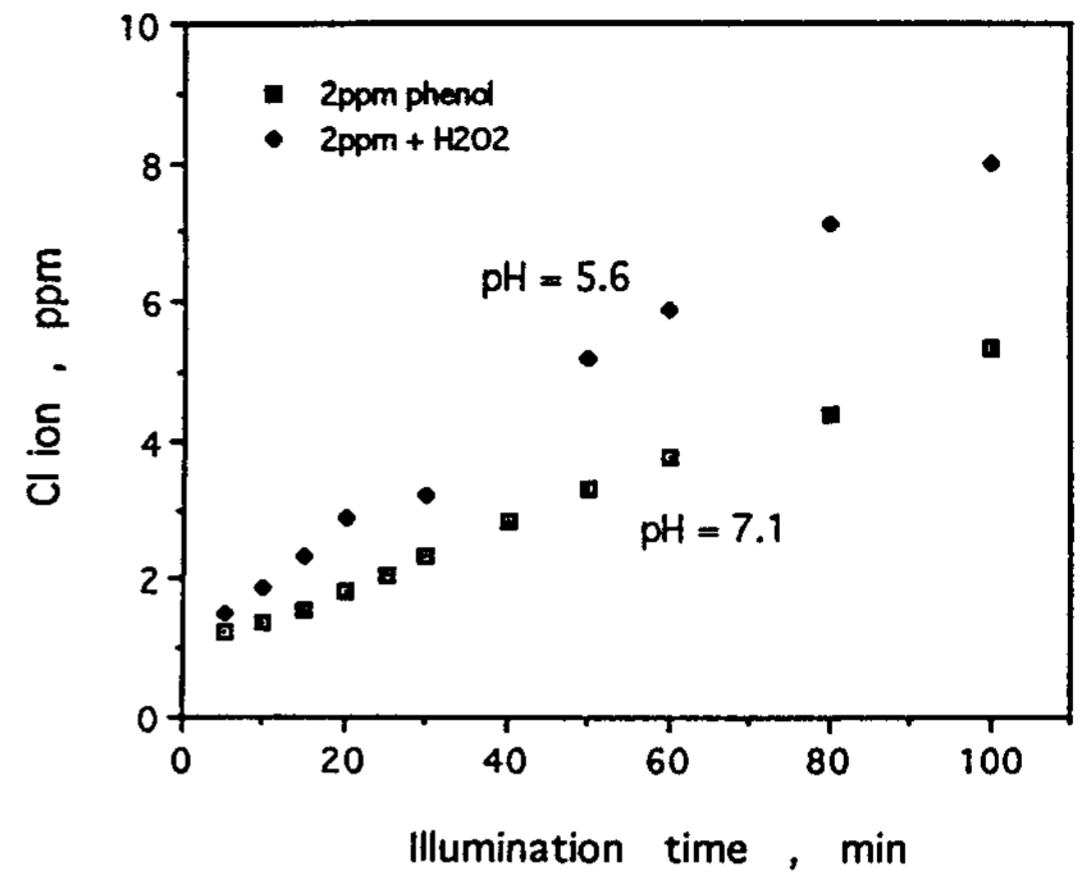


Fig. 8 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the formation of chloride ion by photocatalytic reaction of 100μmole TCE and 2ppm phenol mixture(0.06vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is added).

#### IV. 결 론

본 실험에서는 Degussa P25 TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 하여 실험실 규모의 annular형 반응기에서 TCE 이외의 사염화탄소 단일성분 또는 TCE와 사염화탄소, chloroform, phenol, benzene의 이성분계에 대한 분해율을 관찰하였다. 이는 이성분계 이상의 폐수를 광화학 반응으로 처리가 가능한가의 기술적 타당성을 조사하기 위함이다. 이 실험결과로부터 각 이성분계에서 공히 TCE의 분해율은 저하되고 있음을 알 수 있었으나, 향후 태양반응기의 활용가능성은 확보되었다고 판단할 수 있다. 단지 아직은 다성분계의 광화학 반응기구를 보다 명백하게 제시할 수 없기 때문에 이에 대한 상세한 연구가 뒤따라야 할 것이다. 이와 함께 각종 유기물질의 광분해율에 미치는 pH의 영향은 매우 크기 때문에 이를 근거로 한

광촉매의 선정 및 zpc 등의 측정은 필수 요건이다.

따라서 기존의 연구방향은 광촉매의 효율향상을 위한 새로운 산화촉매의 제조 및 modification으로 진행되고 있으며, 기존 slurry형 광촉매의 단점을 보완하고자 기존 광촉매의 담체화에 중점을 두고 있으며 분해실험을 수행하고 있다. Actinometry에 의한 광의 intensity를 측정하고, 광촉매의 quantum yield의 향상과 광반응기의 최적화는 광화학 반응기를 이용한 폐수처리의 효율 향상 및 실용화의 필수요건이다.

### 감사의 글

본 논문은 과학기술처의 지원하에 수행되고 있는 연구사업의 결과의 일부로 관계자들에게 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Fox M. A. and Chanon, M., Photo-induced electron transfer, Part D, Elsevier Science Publishers B. V.(1988).
2. Glatzmaier, G.C., Mehos, M.S. and Nix, R.G., "Reactor design for solar chemistry", Proceedings of the 1989 Annual ASES Conference, Denver, Colorado, June(1989).
3. Glatzmaier, G.C., Mehos, M.S. and Nix, R.G., "Solar destruction of hazardous chemicals", 1990 ASME International Solar Energy Conference(1990).
4. Magrini, K.A. and Webb, J.D., "Photocatalytic Decomposition of Aqueous Organic Compounds as a Function of Solar Irradiation Intensity", 1990 ASME International Solar Energy Conference(1990).
5. 이태규, 김동형, 조서현, 오정무, "Slurry batch형 광화학 반응기를 이용한 폐수 내의 trichloroethylene의 분해", 태양에너지, vol. 12, No. 3, 10~20(1992).
6. 이태규 외, 유독성 폐기물 분해용 태양반응기 개발(Ⅲ), KE-92019S, 한국에너지기술연구소(1993).
7. Lee, T.K., Kim, D.H., Jo, Dokki, Auh, Chungmoo and Shul, T.K., "The immobilization of TiO<sub>2</sub> films for the photocatalytic destruction of trichloroethylene in water", ENERGEX '93, the 5th international energy conference, vol. 5, 230~238(1993).
8. Lee, T.K. and Kim, D.H., "The photocatalytic destruction of trichloroethylene and phenol in aqueous system", 1993 International Solar World Congress, Budapest, Hungary, August(1993).
9. Matthews, R.W. and McEvoy, S.R., "Destruction of phenol in water with Sun, sand, and photocatalysis", Solar Energy, vol. 49. No. 6, 507~513(1992).
10. 이태규 외, 유독성폐기물 분해용 태양반응기 개발(Ⅱ), KE-92019S, 한국에너지기술연구소(1992).
11. Bahnemann, D., private communication (1993, 1994).
12. Pruden, A.L. and Ollis, D., "Degradation of Chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspension of titanium dioxide", Environ. Sci. Technol., vol. 17, No. 10, 628~631 (1983).

## **Heterogeneous Photocatalytic decomposition of organics in water phase**

**Tai K. Lee · Dong H. Kim · Kyung N. Kim · P. Chungmoo Auh**

*Applied Solar Energy Lab, Renewable Energy Research Department  
Korea Institute of Energy Research*

### **Abstract**

We have summarised some important aspects of our recent basic and applied studies in the area of photocatalytic detoxification with Degussa P25 titanium dioxide( $\text{TiO}_2$ ) being the photocatalyst. Heterogeneous photocatalytic decompositions of two components such as TCE-chloroform, TCE-phenol and TCE-benzene as well as single component organic, TCE, chloroform and  $\text{CCl}_4$  were carried out to investigate the effect of additional compound on the TCE decomposition rate. In laboratory experiments, the optimum flow rate of TCE solution was  $200\text{cm}^3/\text{min}$  with annular photoreactor in the presence of 0.1wt%  $\text{TiO}_2$  powder under illumination. It was observed that the second compound such as  $\text{CHCl}_3$ , phenol and benzene has a negative effect on the TCE decomposition rate. Result presented that TCE decomposition ratio was increased at low pH in the TCE-phenol two component solution. It could be shown that the photocatalytic reactor exhibits technical feasibility of detoxifying the multicomponent under proper experimental conditions.