

Sonophotocatalysis와 Photocatalysis를 이용한 Chloroform의 광산화

박재홍[†] · 조일형^{*}

고려대학교 환경기술·정책연구소
*경기지방공사

Comparative Sonophotocatalysis and Photocatalysis for Chloroform Degradation

Jae-Hong Park[†] · Il-Hyoung Cho^{*}

Research Institute for Environmental Technology and Sustainable Development, Korea University, Seoul, Korea

^{*}New Town Development Division, Gyeonggi Innovation Corporation, Suwon, Korea

(Received 1 February 2005, Accepted 23 March 2005)

Abstract

Comparison between photocatalysis (UV+TiO₂) and sonophotocatalysis (Sonication+UV+TiO₂) were performed in lab-scale experiments for the treatment of chloroform. The effect of operational parameters, i.e., initial chloroform concentration, TiO₂ concentration, UV light intensity and sonication time on the degradation rate of aqueous solution of chloroform has been examined. The optimal conditions for photocatalysis and sonophotocatalysis processes were determined: initial chloroform concentration was 25 mg/L, the concentration of TiO₂ was 200 mg/L and UV light intensity was 6.630 mW/cm², respectively. The optimal sonication time on sonophotocatalysis process was 90 min. Under the optimal conditions, sonophotocatalysis was effective for inducing faster degradation of the chloroform.

keywords : Sonophotocatalysis, Photocatalysis, Chloroform

1. 서론

고급산화공정인 advanced oxidation processes (AOPs)는 hydroxyl radicals (OH·)과 같은 반응성종을 발생시켜 이를 이용하여 수용성 media에서 다양한 유기성 오염물질을 매우 빠른 속도로 또한 비선택적으로 산화시켜 무해화 하는 공정으로 난분해성 폐수, 독성폐수등 재래식처리방법으로는 처리가 어려운 폐수처리분야에서 다양하게 적용되고 있다.

AOPs의 한 분야로써 최근 태양광 또는 인공자외선 lamp와 촉매인 TiO₂를 이용한 TiO₂-photocatalytic process가 유기성 오염물질의 분해에 광범위하게 사용되고 있다. 광촉매 공정은 TiO₂와 같은 반도체 촉매에 band gap 이상의 에너지를 갖는 UV를 조사할 경우 전자 전이로 인하여 TiO₂ 표면에서 생성되는 OH·을 이용하여 유기물질을 분해하는 산화법이다(박 등, 2004).

Sonophotocatalysis는 앞에서 언급된 기존의 광촉매공정에 초음파를 결합한 형태(Kaneko et al., 2002)로서 초음파의 기계적 효과에 기인한 물질전달의 증가, 입자크기의 감소 등(Lindley, 1997; Mason, 1992)과 음파의(공기와 기체가 희박한) rarefaction 주기동안에 액체내에서 미세한 기포가 형성되는 공동화(cavitation) 현상(Lindley, 1997; Harada et al., 2001)이 일어날 때 물이 해리되면서 자유 라디칼(free

radical)과 같은 반응성 화학종이 발생하는 화학적 효과에 의해 유기성 오염물질을 처리하는 공정이다. 기존의 광촉매 공정에 초음파를 결합함으로써 반응율이 더욱 빨라지며, OH· 라디칼 형성에 유리하며, 광촉매 반응에서 촉매표면에서 반응물과 생성물의 물질전달(mass transfer)이 유리하게 되어 기존의 광촉매 공정보다 더욱 효과적으로 유기물을 분해할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 추출용 용매로 많이 사용되며, 공업용으로는 정유·합성수지·고무등의 용제, 프레온-22 (CHClF₂)의 제조용으로 사용되고 있으며, 수도물을 염소소균할 때 물속의 유기물(humic substance)과 반응하여 발생되어 최근 들어 발암성이 문제가 되고 있는 Chloroform을 대상으로 하여 기존의 광촉매공정(photocatalysis)과 비교를 통해 sonophotocatalysis의 효과에 대하여 살펴보고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험재료 및 장치

본 연구에서 사용된 광촉매는 분말형태의 상업용 TiO₂로서 입자 크기는 21 nm, 표면적은 50±15 m²/g, 결정체모양은 99.5%의 anatase인 Degussa P-25를 사용하였다. 본 연구의 대상이 된 Chloroform(99% purity, Showa, Japan)은 CHCl₃의 분자식을 갖는 난분해성 및 독성 물질로써 산업

[†] To whom correspondence should be addressed.

jhong@korea.ac.kr

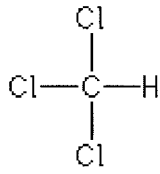


Fig. 1. Chemical structure of Chloroform.

분야에서 다양한 용도로 사용되고 있다(Fig. 1).

Sonophotocatalysis 장치는 35×20×10 cm의 크기로 유효 부피가 5 L이고 50-60 Hz, 117 V, 4.1 amp로 운전되어 초음파를 발생시키는 장치로 온도조절장치를 통해 운전되는 동안 폐수의 온도를 15°C로 고정하였다. TiO₂는 2 L의 폐수에 직접 주입하여 현탁액의 상태로 sonication에 의해 폐수내에서 혼합되어지며, 폐수표면의 2 cm 상부에 254 nm의 중심파장을 갖는 직경 15 mm, 길이 280 mm의 40 W UV₂₅₄ 램프(Sankyo Denki Co., Ltd.)를 설치하여 폐수표면에서 자외선을 조사하였다. 자외선의 조사 효과를 극대화시키기 위해 폐수의 깊이를 3 cm 이내로 조정하여 실험하였다. Photocatalysis에 의한 실험은 sonophotocatalysis 장치에서 초음파를 발생시키지 않는 상태에서 동일한 조건하에서 실험을 수행하였다. Photocatalysis와 sonophotocatalysis system의 운전조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Operation condition of the photocatalysis and sonophotocatalysis system

Total volume	2 L
UV wavelength(UV-C)	254 nm
Total UV Lamp	1~4 ea
Sonication	50-60 Hz, 117 V, 4.1 amp, 190 W
TiO ₂ concentration(mg/L)	50, 100, 200
Chloroform concentration(mg/L)	25, 50, 100
pH	7
UV intensity(mW/cm ²)	1.894, 6.630

2.2. 분석방법

분석용 시료는 반응시간동안 일정시간간격으로 5 mL씩 채취하여 Whatman 0.2 μm PEFE 실린지를 사용하여 TiO₂ 입자를 제거한 후 사용하였다. 자외선 강도는 radiometer (VLX-3W Radiometer 9811-50, Cole Parmer Instrument Co.)를 사용하여 254 nm에서 측정하였다. Chloroform농도는 Agilent 6890N gas chromatograph (GC)를 사용하였으며, 검출기로는 flame ionization detector (FID)를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent 사의 HP-5를 사용하였고, 사용된 column의 길이는 50 m이며 내경은 0.2 mm이고 column의 두께는 0.33 μm이었다. 운반기체로는 99.999%의 질소를 사용하였다. GC의 분석조건은 Table 2에 나타난 바와 같다.

시료의 수착을 위한 SPME 장치는 Supelco사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용하였다. PDMS/DVB(65 μm polydimethyl-siloxane/divinylbenzen)를 사용하여 clean-up을

Table 2. Operation condition of GC

Class	Condition
Carrier gas	Nitrogen 1.0 mL/min, set to constant flow
Make-up gas	Nitrogen 30 mL/min
Splite ratio	2:01
Septum	11mm high temp/low bleed septa (Agilent part NO:5182-3413)
Inlet liner	Split/splitless, ID 4 mm (Agilent part NO:5062-3587)
Injector temp.	270°C
Detector temp.	270°C
Oven	40°C for 8 min, 4°C/min to 60°C, held to 3 min, 2°C/min to 70°C, held 5 min and post run 120°C 1 min (total time 27 min)

실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Effects of initial concentration

Chloroform의 초기농도에 따른 제거경향을 파악하기 위하여 초기농도를 25, 50, 100 mg/L로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Chloroform의 초기농도가 낮을수록 처리효율은 높게 나타났으며 모든 경우에 있어서 sonophotocatalysis가 photocatalysis의 경우보다 높은 제거효율을 나타내었다. Sonophotocatalysis의 경우 Chloroform의 초기농도가 25 mg/L일 때는 반응시간 50 min에서 모두 제거되었으며, 50 mg/L의 경우도 약 70 min의 반응으로 거의 대부분 제거가 완료되었다. 100 mg/L에서는 반응시간 90 min에서 97% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 반면, photocatalysis의 경우는 초기농도 25 mg/L로 운전할 경우 반응시간 50 min에서 64%의 제거효율을 나타냈으며, 50 mg/L의 경우 70 min의 반응시간에서 약 70%, 100 mg/L에서는 90 min의 반응으로 74%의 제거율을 나타내었다. 따라서 동일한 반응시간에서 sonophotocatalysis와 pho-

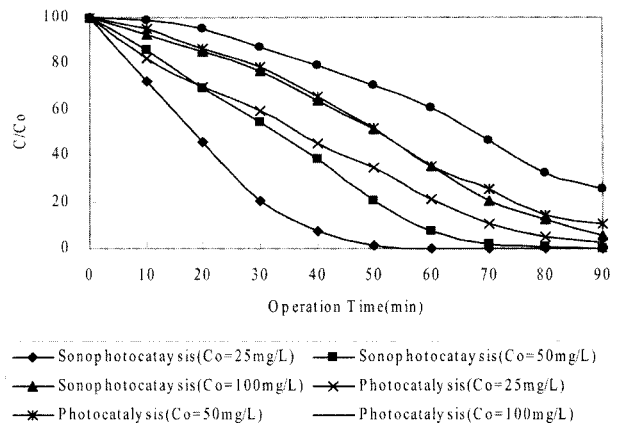


Fig. 2. Effect of initial concentration on Chloroform removal in sonophotocatalysis and photocatalysis(TiO₂ = 200 mg/L, sonication time = 90 min, UV₂₅₄ intensity = 6.630 mW/cm²).

tocatalysis의 제거효율을 살펴보면 초기농도 25, 50, 100 mg/L에서 sonophotocatalysis가 각각 56, 43, 35% 더 높은 제거효율을 나타내었다. 다시 말해 동일한 효율을 나타내는데 sonophotocatalysis가 photocatalysis 보다 처리시간을 더욱 단축시킬 수 있다는 것을 의미한다.

3.2. Effects of TiO₂

TiO₂의 주입농도에 따른 제거경향을 파악하기 위하여 TiO₂를 50, 100, 200 mg/L로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. TiO₂의 주입농도가 증가할수록 처리효율은 높게 나타났으며 동일한 TiO₂주입농도에서 sonophotocatalysis가 photocatalysis의 경우보다 높은 제거효율을 나타내었다. Sonophotocatalysis의 경우 TiO₂의 주입농도가 비교적 높은 200 mg/L에서는 반응초기부터 Chloroform의 급격한 농도 감소를 나타내어 반응시간 50 min 경에는 Chloroform의 대부분이 제거되었다. TiO₂의 주입농도가 100, 50 mg/L으로 감소됨에 따라 제거율과 함께 처리속도도 완만한 속도로 감소되고 있는 것을 알 수 있다. 한편 photocatalysis의 경우는 모든 경우에 있어서 sonophotocatalysis와 같은 급격한 농도 감소는 나타나지 않았으며 대부분의 Chloroform이 제거되는데 sonophotocatalysis 보다 훨씬 더 많은 시간이 소요되는 것으로 나타났다. 즉 동일한 반응시간에서 대부분의 Chloroform이 제거되는 효율을 살펴보면 TiO₂의 주입농도가 50, 100, 200 mg/L일 때 sonophotocatalysis가 각각 59, 25, 19% 더 높게 나타났다.

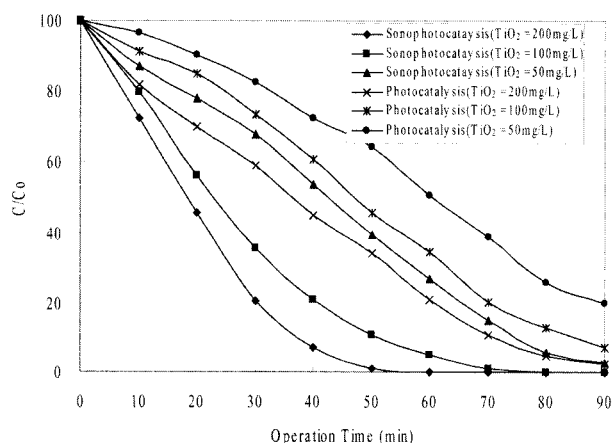


Fig. 3. Effect of TiO₂ concentration on Chloroform removal in sonophotocatalysis and photocatalysis(initial Chloroform concentration = 25 mg/L, sonication time = 90 min, UV₂₅₄ intensity = 6.630 mW/cm²).

3.3. Effects of sonication time

Sonication 시간에 따른 제거경향을 파악하기 위하여 sonication 시간을 10분 작동-10분 휴지, 10분 작동-20분 휴지, 반응시간동안 계속작동등으로 운전 모드를 변화시켜 가며 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Sonication을 시키지 않은 경우(UV+TiO₂, photocatalysis)와 비교할 때 sonication 시간이 증가함에 따라 Chloroform의 제거율도 급격

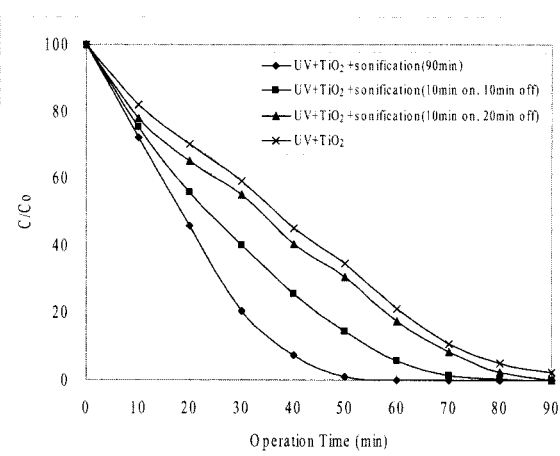


Fig. 4. Effect of sonication time on Chloroform removal in sonophotocatalysis and photocatalysis(TiO₂ = 200 mg/L, initial Chloroform concentration = 25 mg/L, UV₂₅₄ intensity = 6.630 mW/cm²).

히 증가함을 알 수 있는데 sonication을 시키지 않은 경우는 90 min의 반응시간으로 약 97%의 제거율을 나타내었으나 sonication을 반응시간동안 지속적으로 시킨 경우는 50 min의 반응시간에서 모두 제거되었다. 따라서 처리시간을 약 56%이상 단축시킬 수 있었으며 30 min 이내의 초기반응시간에서도 Chloroform의 제거속도가 photocatalysis의 경우보다는 훨씬 크다는 것을 Fig. 4를 통해 알 수 있다.

3.4. Effects of UV₂₅₄ intensity

UV₂₅₄ intensity에 따른 제거경향을 파악하기 위하여 UV₂₅₄ intensity를 1.984, 6.630 mW/cm²로 변화시켜가며 실험을 수행하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 UV₂₅₄ intensity가 증가함에 따라 제거율은 증가하였으며 동일한 UV₂₅₄ intensity에서 sonophotocatalysis가 photocatalysis의 경우보다 높은 제거효율을 나타내었다. Sonophotocatalysis의 경우 6.330 mW/cm²의 광도에서 50 min의 반응으로 Chloroform을 완벽하게 제거시킬 수 있었으나 photocatalysis의 경우는 동일한 광도와 동일한 시간에서 약 65%의 제거율을 나타내어 sonophotocatalysis의 경우가 약 54%정도 효과적인 것

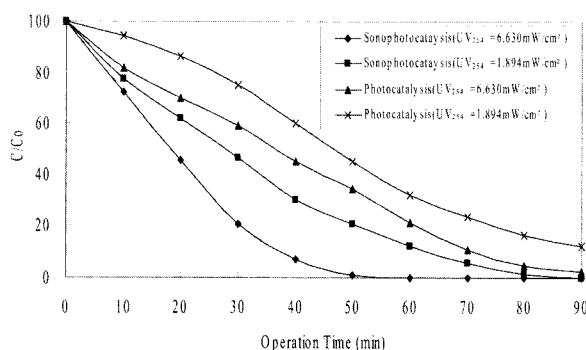


Fig. 5. Effect of UV₂₅₄ intensity on Chloroform removal in sonophotocatalysis and photocatalysis(TiO₂ = 200 mg/L, initial Chloroform concentration = 25 mg/L, sonication time = 90 min).

으로 나타났으며, 반응시간은 photocatalysis의 경우 90 min 이 경과되어야 Chloroform의 대부분을 제거시킬 수 있어 sonophotocatalysis의 경우가 반응시간을 약 40 min정도 단축시킬 수 있는 것으로 나타났다.

4. 결론

Sonophotocatalysis process에 의한 Chloroform의 처리방법과 기존 공법인 photocatalysis process에 의한 처리방법의 차이를 Chloroform의 초기주입농도, TiO₂ 농도, sonication time, UV₂₅₄ intensity등 다양한 운전변수에 따른 제거율 실험결과를 바탕으로 비교한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) Chloroform의 초기농도를 변화시켜 실험한 결과 모든 경우에 있어서 sonophotocatalysis process가 photocatalysis process에 비해 효과적인 것으로 나타났는데 처리효율은 19~62% 높게 나타났으며, 반응시간은 25~40 min가량 단축되었다.
- 2) TiO₂의 주입농도에 따른 분석결과 처리효율은 24~54% 높게 나타났으며, 반응시간은 35~40 min가량 단축되어 sonophotocatalysis process가 photocatalysis process에 비해 효과적인 것으로 나타났다.
- 3) Sonication 시간에 따른 분석결과 모든 경우 sonication을 적용시키지 않은 photocatalysis process보다 효과적이

었으며 sonication 시간에 따라 처리효율은 7~54% 높게 나타났으며, 반응시간은 10~42 min가량 단축되었다.

- 4) UV₂₅₄ intensity에 따른 분석결과 처리효율은 15~54% 높게 나타났으며, 반응시간은 40 min가량 단축되어 sonophotocatalysis process가 더욱 효과적인 것으로 나타났다.

따라서 Chloroform을 sonophotocatalysis process에 의해 처리하는 것이 처리효율과 반응시간단축등 모든 면에서 효과적인 것으로 판단된다.

참고문헌

- 박재홍, 안상우, 장순웅, TiO₂ 광촉매를 이용한 Atrazine과 PCP의 분해, *한국물환경학회지*, **20**(6), pp. 577-582 (2004).
- Harada, H., Hosoki, C. and Kudo, A., Overall Water Splitting by Sonophotocatalytic Reaction: the Role of Powdered Photocatalyst and an Attempt to Decompose Water using a Visible-Light Sensitive Photocatalyst, *J. photochem. Photobiol., A* **141**, pp. 219-224 (2001).
- Kaneko, M. and Okura, I., *Photocatalysis Science and Technology*, Springer, Japan, p. 203 (2002).
- Lindley, J., *Sonochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 102 (1997).
- Mason, T. J., Current Trends and Future Prospects, In: *Current Trends in Sonochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 171 (1992).