



극세섬유와 광촉매를 이용한 포름알데히드의 광분해 특성

†안 형 환

충주대학교 안전공학과
(2006년 4월 4일 접수, 2006년 5월 12일 채택)

Photodecomposition Properties of Formaldehyde Using PS Nanofiber and Photocatalyst

†H. H. An

Dept. of Safety Engineering, Chungju National University, Chungju 383-870, Korea
(Received 4 April 2006, Accepted 12 May 2006)

요 약

본 연구에서는 실내 오염물질인 포름알데히드가스를 제거하기 위하여 Pd/TiO₂로 코팅한 극세 섬유에 광분해 효과를 제안하였다. 광촉매 반응기는 사각박스(부피 2 l) 내에 UV램프와 Pd/TiO₂로 코팅한 극세 섬유와 함께 장착하였다. 이 때 Langmuir-Heinshelwood의 반응속도와 흡착상수, 온도 및 농도 변화에 따른 전환율 그리고 습도변화와 오염가스(SO₂) 혼합으로 인한 전환율의 영향을 조사하였다. 결과로서 속도상수(k)와 흡착상수(β)는 각각 114.94 ppmv/min, 0.0036 ppmv⁻¹을 얻었다. 또한 온도증가(40°C~80°C)에 따른 포름알데히드가스 전환율이 약 20%로 감소하고 습도변화에 따른 전환율에서는 습도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이외에 SO₂ 가스 혼입되어 있는 상태에서 전환율은 SO₂ 가스가 수분에 의한 이온의 영향으로 방해인자로 작용하는 것을 알 수 있었다.

Abstract – In this study we proposed on effect of the photodecomposition of coated nanofiber by Pd/TiO₂ for the removal of formaldehyde gas as indoor air pollutant. The photocatalytic reactor was set-up in the inside of rectangular box (volume 2 l), UV lamp and the coating nanofiber with Pd/TiO₂. This study investigated the reaction rate and the adsorption constant of Langmuir-Heinshelwood, conversion of formaldehyde gas on temperature (40°C~80°C), effect of conversion (%) under different concentration, and effect of conversion (%) with humidity level on added SO₂ gas. As results, the rate constant (k) and adsorption constant (β) were 114.94ppmv/min, 0.0036 ppmv⁻¹, respectively. and the conversion (%) of formaldehyde gas on temperature (40°C~80°C) was decreased to about 24%, compare with the first conversion (%). In conversion effect of increasing humidity levels, the presence of sulfur dioxide further decreased than without sulfur dioxide. the decreasing reason of conversion with presence sulfur dioxide judged as a cause of interference factor on the decrease of contact chance with photocatalysts.

Key words : Photocatalyst, Photodecomposition, Formaldehyde

I. 서 론

과거 경제적으로 어려울 때 소홀히 취급되던 실내 환경오염 문제가 경제성장과 함께 개인의 건강에 대한 관심이 급격히 높아짐으로써 실내 환경오염에 대한 관심이 높아지고 있다. 따라서 건축 자재 및 각종 물질에 의해 발생하는 각 유기휘발성 화합물(VOCs)들의 농도를 제한하는 노력들이 다양화되고 있고 이와 더불어 실

내공간에서 발생하는 오염물질로 인한 아파트의 공극자와 사용자간의 환경 분쟁이 늘고 있는 실정이다. 이에 정부에서도 다중이용시설 등의 실내공기질법 시행규칙 시행과 더불어 악취방지법을 시행함으로써 실내 공기 및 실외공기의 질을 높이고자 하는 노력을 강구하고 있다[1].

오염물질의 발생원인은 실내·외 할 것 없이 다양하게 분포되어 있으며 옥외의 경우는 쓰레기 소각장이나 자동차, 토양 등에 의하여 유황산화물이나 질소산화물 등이 많이 발생하고 있다. 또한 실내의 경우 건축 자재

†주저자:hhahn@chungju.ac.kr

중 석고보드, 폴리우드, 단열재, 페인트, 접착제, 카페트, 커튼 그리고 시멘트 등에 의하여 포름알데히드나 벤젠, 톨루엔, 납 등의 VOCs가 많이 발생하여 새집증후군의 주요 원인이 되고 있다[2]. 따라서 이러한 오염물질들의 오염을 최소화하기 위한 노력들이 과거 10년 동안 많은 연구자들에 의하여 진행되어왔다[3].

특히 중추신경계에 손상을 주거나 천식을 유발하여 호흡성질환을 야기시키는 포름알데히드는 그 제거 방법이 복잡하고 비용이 많이 드는 관계로 실내공기 정화에 상당한 어려움을 겪고 있다. 포름알데히드의 오염가스를 제거하는 방법에는 활성탄과 같이 흡착 능력이 큰 흡착제를 이용하는 방법이나 용제의 용해도 정도 차를 이용하여 제거하는 방법 또는 광촉매를 이용한 UV 조사를 통한 직접적인 분해제거 방법 등 다양한 방법이 연구되고 있다[4]. 이들 방법 중 최근에는 금속과 연계한 광촉매를 UV나 가시광선을 조사시켜 오염물질을 분해 제거하는 방법이 활발하게 연구되고 있다.

Fumihide Shiraishi 등[5]은 이중 유리관내에 6 W blacklight blue fluorescent 램프를 설치하고 반응온도를 45-90°C하여 실내에서 300 ppbv 이하의 포름알데히드를 분해 제거하는 데 효과를 얻었다고 강조하였다. Yongfa Zhu 등[6]은 650°C에서 8시간 동안 하소(煨燒)를 통하여 Ta₂O₅ 분말을 제조한 후 UV의 강도를 254 nm에서 1840 μW/cm², 365 nm에서 113 μW/cm² 그리고 420 nm에서 333 μW/cm²로 하였을 때 초기 포름알데히드의 농도가 1100 ppm에서 40분 후 50 ppm까지 줄어들었으며 60분 후에는 완전하게 제거되었다고 보고하였다. 그러나 이 방법은 나노사이즈 Ta₂O₅ 분말을 제조하기 위한 방법이 매우 복잡하고 시간과 비용이 많이 소요되는 문제점을 가지고 있다.

F. Shiraishi 등[7]은 1 mg/m³ 이하 낮은 농도의 포름알데히드 가스를 처리하기 위하여 연속적 흡탈착 방식에 8개의 Blacklight blue fluorescent 램프 이용하였다. 이 때 광촉매반응기의 모양을 실린더 형태의 세라믹 중이에 활성탄이나 제올라이트 분말을 부착한 벌집형 회전체를 제작하고 실험한 결과 10분 내에 세계보건기구(WHO)의 노출기준(0.1 mg/m³)까지 도달하였고 1시간 후에는 농도가 거의 0이 되었다고 밝혔다. 또한 S. Jin과 F. Shiraishi[8]는 광촉매로 Pd/TiO₂, Pd-Cu-Pt/TiO₂, Cu/TiO₂를 사용하여 분해를 시도하였다. 이 때 TiO₂만을 광촉매로 사용하였을 때와 비교하면 2.5배의 분해효과가 있고 초기에는 5.1배까지 그 효과가 크다고 하였다. 특히 Pd/TiO₂ 경우는 trichloroethylene(TCE)의 분해 능력에 탁월한 효과를 보인다고 보고하였다.

또한 Yoshika Sekine[9]은 magnesium dioxide(77%)

를 이용하여 포름알데히드 가스 제거에 효과적인 결과를 이끌었으며 일반적으로 유기물질의 분해할 때 사용되는 열이나 UV 등 에너지원이 필요하지 않고 분해 당시 발생하는 이산화탄소나 일산화탄소 및 인체에 유해한 부반응 물질발생 문제를 해결할 수 있으며 상업적으로도 활용할 수 있다고 보고하였다. 이외의 광촉매를 이용한 유기물질의 분해가 연구자들에 의해 다양하게 진행되고 있다[10]. 그러나 이들 연구자들의 연구가 주로 촉매반응 및 촉매물질 종류에 주로 의존하고 있어 다양한 조건에서의 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구는 Pb/TiO₂를 광촉매로 사용하고 UV를 이용하여 포름알데히드 가스의 농도, 습도 변화 그리고 방해물질의 혼입에 따른 광분해 영향에 대한 전환율과 Langmuir-Heinshelwood(L-H) 식을 이용한 속도상수와 흡착상수를 실험을 통해 밝힘으로서 실내오염물질 제거를 위한 장치 및 설비의 기초설계 자료로 활용하고자 한다.

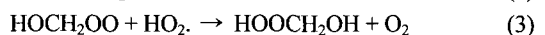
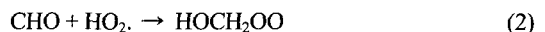
II. 이론적 배경

광촉매란 주로 금속성 반도체 물질로 빛을 받으면 전자가 가전자대(Valance Band)의 전자가 전도대(Conduction Band)로 이동하여 전자가 흐르게 된다. 즉, 전도대에는 전자(e⁻)들이 만들어 지게 되고 가전자대에는 전공(h⁺)이 형성 된다. 이렇게 형성된 전자와 정공은 유기 오염물질에 반응 개시 역할을 하게 되어 CO나 CO₂ 또는 H₂O 등으로 분해된다. 이러한 촉매의 종류에는 반도체와 색소가 있다. 그중 주로 많이 사용하는 물질로서는 TiO₂, ZnO, CdS 등이 있고 이물질들은 유기 유해물질들을 산화 분해하는 기능과 표면에 초 친수성을 가지게 하는 기능적 특성을 가지고 있어 환경정화 분야 및 항균을 위한 장치 그리고 자체 세척 효과가 있어 유리나 타일, 청소기, 냉장고, 커튼 등 다양한 분야에 응용되고 있다.

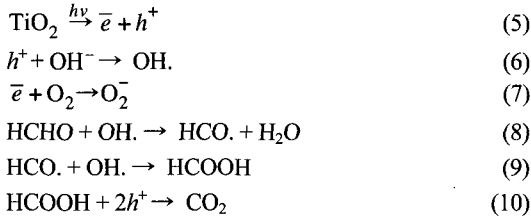
포름알데히드의 광촉매를 이용한 광촉매 반응 기구(photocatalytic reaction kinetics)를 살펴보면 수용액상과 가스 상으로 구분하여 다음과 같이 설명할 수 있다[10].

2.1. 포름알데히드 광촉매 반응기구

2.1.1. 수용액에서의 광촉매 반응기구



2.1.2. 가스상에서의 광촉매 반응기구.



2.2. 포름알데히드의 전환율

전환율 실험 전 포름알데히드의 광분해에 대한 능력을 테스트하기 위한 기초실험으로서 광촉매인 Pd/TiO₂를 반응기에 넣지 않고 UV만 조사하였을 때 농도 변화와 Pd/TiO₂를 넣고 광분해능력을 확인한 후 전환율 실험을 실시하였다. 이 때 포름알데히드의 전환율은 다음 식에 의하여 구하였다.

$$X_c(\%) = \frac{C_o - C}{C} \times 100\% \quad (11)$$

여기서 C_o와 C는 포름알데히드의 초기농도와 나중농도를 나타내며 X_c는 전환율이다. 이때의 전환율은 UV 조사 시간을 120분으로 하여 평균 농도를 측정하여 계산하였다.

2.3. Langmuir-Heinshelwood(L-H) 속도

비균일상 기-고체 반응에서의 Langmuir-Heinshelwood의 반응속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r = \frac{k\beta C}{1 + \beta C} \quad (12)$$

여기서 k는 속도상수이고 β는 흡착상수이다. 그리고 C는 포름알데히드 농도를 나타낸다. 이것을 반응기에 적용하여 물질수지 식으로 XU 등[10]에 의하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{V/Q}{C_o - C} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k\beta} \frac{\ln(C_o - C)}{(C_o - C)} \quad (13)$$

여기서 V는 반응기의 부피이고, Q는 반응기를 통과하는 속도 그리고 C_o는 포름알데히드의 초기 농도이다.

III. 실험

3.1. 시약 및 반응장치

광촉매 반응을 이용하여 포름알데히드 가스 분해 실험에 사용한 시약은 촉매로서 Pd/TiO₂를 사용하였으며

이 때 TiO₂는 Anatase 형태로 한국 COSMO CHEMICAL COTIOX KA-100 제품을 사용하였다. 이 때 제품 사양은 Table 1에 나타내었다.

또한 Pd는 Pd(NO₃)₂ · xH₂O(Aldrich Co.) 형태를 사용하였다. 이외의 모든 시약은 특급시약을 사용하였으며 UV램프는 6 W(Cole-Parmler)에 UV강도 750 μW/cm²에서 실험하였다. 반응장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응기에 포름알데히드 표준가스를 공급하기 위하여 가스와 공기 분배에 연결하고 유량 및 농도를 조절할 수 있도록 조절밸브를 설치하였다. 또한 습도를 조절하기 위하여 습도 조절 Chamber를 연결하였다. 포름알데히드의 농도는 반응기의 전·후에서 반응전과 후에 시간에 따라 포집백을 이용하여 채취하였다. 이렇게 채취된 Sample은 항온조에서 보관한 후 일괄 분석하였다.

Table 1. Typical analysis of TiO₂

Component	Unit	Typical analysis	etc.
TiO ₂	%	98.0 min	
Fe ₂ O ₃	%	0.008 max	
H ₂ O	%	0.4 max	
Residue (325 mesh)	%	0.025 max	
Whiteness	%	96.5 min	
T.S.R	%	1250 min	
Oil Absorption	cc/100 g	25.0 max	
Particle Size	μm	0.25~0.35	
Hiding Powder	cm ² /g	150 min	
Ignition Loss	%	0.3 max	
Matter Soluble in Water	%	0.7 max	
pH		7.0~8.0	

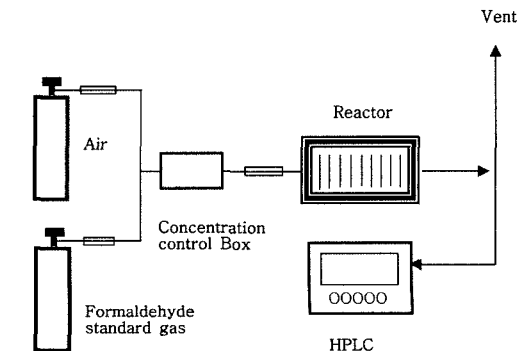


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic decomposition.

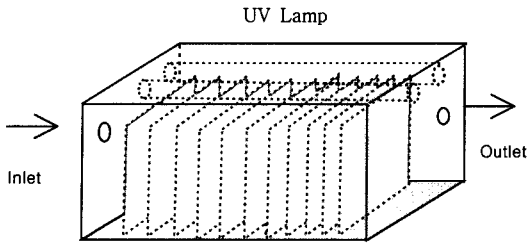


Fig. 2. Reactor of photocatalytic decomposition.

그리고 반응기는 Fig. 2와 같이 사각박스 모양(10×20×10 cm)으로 상부에 UV램프를 설치하고 하부에 Pd/TiO₂를 표면에 입힌 극세섬유를 5 cm의 길이로 잘라 수직 상태에서 약 1.5 cm 간격으로 장착하였다.

IV. 결 과

4.1. 전기 방사에 의한 극세 섬유의 제조

시약용 폴리스티렌 20 wt%를 80 wt% N,N-dimethylacetamide(DMAc)에 용해시킨 후 내경이 1 mm이고 외경이 1.6 mm인 실린지에 채운다음 Fig. 3에서 보는 바와 같이 실린지 펌프와 Power supply를 연결하여 20,000 volts(Gamma High Voltage Research, Model

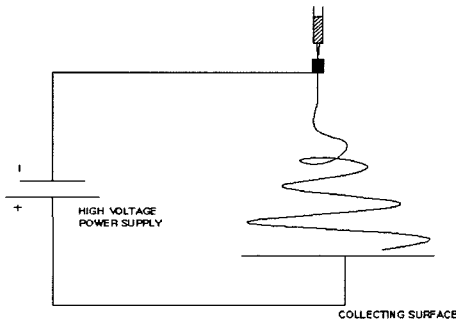


Fig. 3. Electrospinning process.

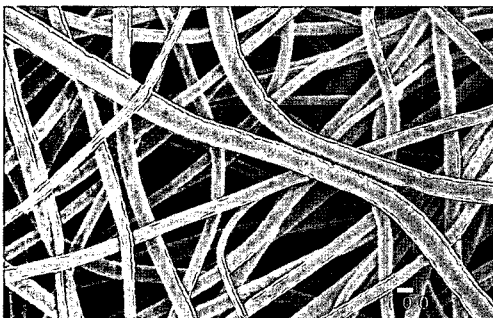


Fig. 4. SEM image of PS nanofibers.

ES40P-5W)에서 방사하였다. 이 때 집진 판은 실린지와 의 거리를 약 20 cm 띄우고 접지를 시켰다. 또한 집진 판에 모아진 극세 섬유는 두께가 0.3~0.5 mm이었고 직경이 200~500 nm로 Fig. 4에 나타내었다.

4.2. 극세 섬유의 Pd/TiO₂의 코팅

TiO₂ 5 g을 증류수 50 ml에 넣고 교반기를 이용하여 약 1시간동안 교반한 다음 메탄올에 0.1 M Pd(NO₃)을 만들어 10 ml를 넣고 잘 혼합한 후 PS(polystyrene) 극세 섬유를 5 cm×5 cm 크기로 잘라 침적한다. 이렇게 침적된 극세 섬유는 잘 꺼내어 70°C 항온조에서 36시간동안 건조하여 사용하였다.

4.3. Langmuir-Heinselwood(L-H) 속도

속도상수(*k*)와 흡착상수(*β*)를 구하기 위하여 비균일 상 기-고체 반응에서의 Langmuir-Heinselwood의 반응속도 식 (12)과 식 (13)을 적용하여 그림 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 나타난 경향과 같이 실험값과 이론값이 거의 일치하는 것을 볼 수 있었고 절편과 기울기를 통하여 *k* 값 114.94 PPM/min, *β* 값 0.0036 PPM⁻¹을 얻었다.

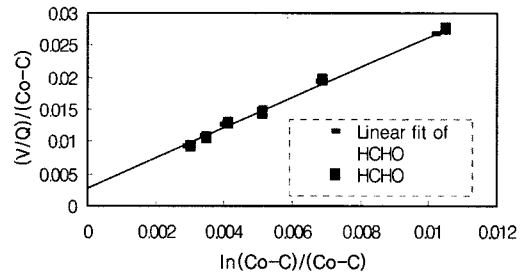


Fig. 5. L-H plot of formaldehyde photocatalytic decomposition (humidity 2000 ppmv, residence time 3 min).

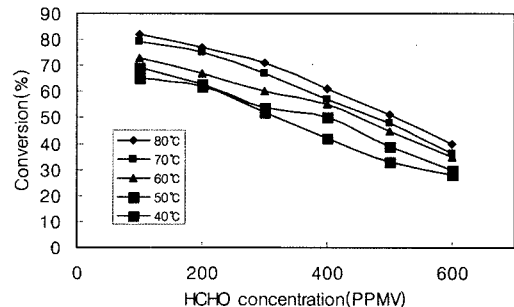


Fig. 6. Effect of conversion under different concentration and temperature of HCHO.

4.4. 농도와 온도에 따른 전환율

포름알데히드 가스의 농도와 온도에 따라 광분해 반응에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 6에서 나타난 바와 같이 농도를 100 PPMV에서 600 PPMV까지 증가시키고 온도를 40°C~80°C로 변화시켰을 때 전환율은 농도의 증가에 따라 약 40%까지 감소하는 경향을 보이고 있으며 온도의 증가에 따른 영향은 전환율이 온도의 증가 따라 증가하여 실험범위 내에서 약 20%까지 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

4.5. Sulfur Dioxide의 첨가에 따른 전환율

Fig. 7은 포름알데히드오염과 더불어 황화물의 오염에 따른 광분해에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험으로 이미 습도가 2000 PPMV로 조절된 공기에 SO₂가스 100 PPMV로 조절하여 포름알데히드가스와 혼합한 가스를 1 l/min의 유속으로 반응기에 투입하였다. 이 때 SO₂가스가 혼입되었을 때 6~35%까지 전환율에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이러한 영향은 SO₂가스가 수분과 접촉하여 황산이온의 형성으로 기인된다고 판단된다.

4.6. 습도 변화에 따른 전환율

Fig. 8은 습도를 2000 PPMV에서 18000 PPMV까지 조절하여 포름알데히드의 광분해 효과를 전환율로 나타낸 그림으로서 습도가 증가할수록 전환율이 감소하

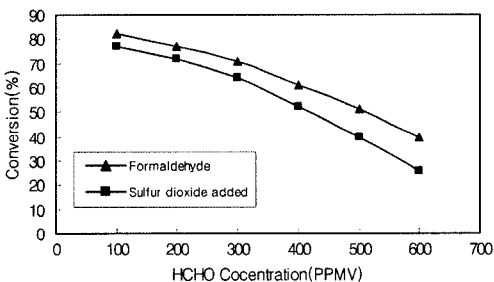


Fig. 7. Effect of conversion with and without the presence of sulfur dioxide (SO₂ 100 ppmv, humidity 2000 ppmv, residence time 3 min).

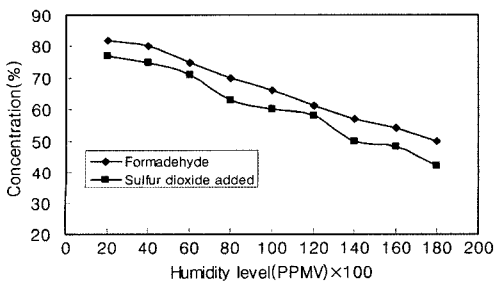


Fig. 8. Effect of conversion on humidity level.

는 경향을 보였으며 전환율의 감소 정도가 약 30%이었다. 이러한 현상은 Pd/TiO₂ 표면에 물 분자가 과량 존재하게 되면 포름알데히드 가스 분자의 반응 접촉 기회가 줄어들어 따른 것으로 판단된다. 또한 SO₂가 존재한 상태에서도 전환율이 같은 경향을 보였으며 SO₂의 혼입에서의 습도에 따른 별도의 영향은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

V. 결 론

극세섬유를 제조하고 표면에 Pb/TiO₂ 광촉매를 코팅하여 2l 사각반응기 내에 6W UV램프와 함께 설치한 다음 포름알데히드의 농도 및 온도, 습도 변화 그리고 방해물질로 SO₂ 가스 혼입에 따른 분해 실험과 Langmuir-Heinschelwood(L-H) 속도에 대한 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응기에 유입되는 유량을 1 l/min으로 하고 습도 2000 ppmv, UV조사시간을 120분으로 하였을 때 속도 상수(k)와 흡착상수(β)는 각각 114.94 ppmv/min, 0.0036 ppm⁻¹이었다.

2) 포름알데히드 가스의 농도와 온도 변화에 따른 전환율의 변화를 위하여 농도를 100 PPMV에서 600 PPMV까지 증가시키고 온도를 40°C~80°C로 변화시켰을 때 전환율은 농도의 증가에 따라 약 40%까지 감소하는 경향을 보였고 온도의 증가에 따라 증가하여 실험범위 내에서 약 20%까지 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

3) 포름알데히드오염과 더불어 황화물의 오염에 따른 광분해에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험으로 습도 2000 PPMV, SO₂ 가스 100 PPMV에서 6~35%까지 전환율에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이러한 영향은 SO₂가스가 수분과 접촉하여 황산이온의 형성으로 기인된다고 판단된다.

4) 습도를 2000 PPMV에서 18000 PPMV까지 조절하여 포름알데히드의 광분해 효과에 미치는 영향을 알아본 결과 습도가 증가할수록 전환율이 감소하는 경향을 보였으며 전환율의 감소 정도가 약 30%이었다. 이러한 현상은 Pd/TiO₂ 표면에 물 분자가 과량 존재하게 되면 포름알데히드 가스 분자의 반응 접촉 기회가 줄어들어 따른 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 충주대학교 학술진흥재단 연구지원비로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] 김상호, “새집증후군” 피해 첫 배상 결정, *나라경제*, 8월호, 81-85, (2004)
- [2] Stenton, S.C. and D.J. Hendrick, Formaldehyde, *Immunology and Allergy Clinics of North America*, **14**(3), 635-657, (1994)
- [3] Ichiura, H., T. Kitaoka and H. Tanaka, “Removal of Indoor Pollutants under UV Irradiation by a Composite TiO₂-zeolite Sheet Prepared Using a Papermaking Technique”, *Chemosphere*, **50**(1), 79-83, (2003)
- [4] Eiroa, M., C. Kennes and M.C. Veiga, Simultaneous Nitrification and Formaldehyde Biodegradation in an Activated Sludge Unit, *Bioresource Technology*, *In Press, Corrected Proof, Available Online*, 1-5, (2005)
- [5] Fumihide Shiraishi, Daisuke Ohkubo, Kentaro Toyoda and Shunsuke Yamaguchi, “Decomposition of Gaseous Formaldehyde in a Photocatalytic Reactor with a Parallel Array of Light Sources”, *Chemical Engineering Journal*, **114**(1-3), 145-151, (2005)
- [6] Yongfa Zhu, Fang Yu, etc. “Preparation and Performances of Nanosized Ta₂O₅ Powder Photocatalyst”, *Journal of Solid State Chemistry*, **178**(1), 224-229, (2005)
- [7] Fumihide Shiraishi, S. Yamaguchi and Y. Ohbuchi, “A Rapide Treatment of Formaldehyde in a Highly Tight Room Using a Photocatalytic Reactor Combined with a Continuous Adsorption and Desorption Apparatus”, *Chemical Engineering Science*, **58**(3-6), 929-934, (2003)
- [8] Jin, S. and F. Shiraishi, “Photocatalytic Activities Enhanced for Decompositions of Organic Compounds over Metal-photodepositing Titanium Dioxide”, *Chemical Engineering Journal*, **97**(2-3), 203-211, (2004)
- [9] Thevenet, F., O. Guaitella, J.M. Herrmann, A. Rousseau and C. Guillard, “Photocatalytic Degradation of Actylene over Various Titanium Dioxide-based Photocatalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, *Article in Press*, 78-105, (2005)
- [10] Ao, C.H., S.C. Lee, J.Z. Yu and J.H. Xu, “Photodegradation of Formaldehyde by Photocatalyst TiO₂: Effects on the Presences of NO, SO and VOCs”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**(1), 41-50, (2004)