

TiO₂ 코팅과 CaO 첨가에 따른 독성물질 제거에 관한 연구

우인성* · 이 건 덕* · 황 명 환* · 이 흥 주*

*인천대학교 안전공학과

A study on the removing of contaminants by TiO₂ coating and CaO additive

Insung Woo* · Geonduk Lee* · Myungwhan Hwang* · Hongju Lee*

*Department of Safety Engineering, University of Incheon

Abstract

This study shows an air-purification test by the UV lamp on which TiO₂ catalyst is deposited with glass fiber in the reactor chamber. This test was based on the fundamental data of air-purifier as assessing a removing ability on various contaminants such as CH₃COOH, NH₃, NO and SO₂ as variation of the TiO₂ coating, the wave of UV lamp, and the additive CaO. As a result, the highest decomposing removal ratio was shown when 5-times coated glass fiber was used. It can be due to the recombination reaction of electrons and electron-hole in the loaded CaO. Thus, the decomposing removal ratio increased as the recombination ratio decreased. In addition, it was confirmed that the decomposing removal ratio lowered when CaO was considerably deposited because it hid the lamp of OH-1 radical.

Keywords : Contaminants, UV Lamp, Removal Ratio, Electrons

I. 서 론

독성물질 제거기술로서 자외선(Ultraviolet)을 이용한 제거기술[1]이 전 세계적으로 주목을 받아오고 있고, 대표적인 예가 이산화티타늄(TiO₂)의 광촉매 반응을 이용한 산화분해로서 오염물질의 분해반응이 상온/상압 하에서 이루어지고, 최종적으로 CO₂와 H₂O로 전환되기 때문에 경제적, 환경적으로 효과적인 기술로서 인식되고 있다[2]. 또한 광촉매 물질의 활용에 있어서 높은 광학적 활성, 가시광선이나 자외선 영역에서의 높은 광흡수능, 반응에 적당한 에너지 영역, 생물학적, 화학적으로 비활성, 광학적 안정성, 저렴한 가격 등의 여러 가지 조건들이 요구되는데 이러한 광촉매로 사용될 수 있는 물질 중에서 TiO₂가 가장 효과적인 물질로 알려

져 있다[3]. 광촉매는 자외선 또는 가시광에 의해 활성화되어 수산기가 생성되며 생성된 수산기에 의해 유기화합물 등을 산화시켜 물과 이산화탄소로 분해시키게 된다. 광촉매는 일반적인 촉매와는 달리 상온에서도 활성이 있으며, 반응장치가 간단하고, 소규모로 사용이 가능한 특징을 가지고 있다. 광촉매로서의 응용분야는 향균 효과(세균이나 대장균의 성장 억제), 탈취 기능(실내 오염 공기의 정화), 자외선 차단 효과(기체의 변색방지-고분자의 황변 방지), 방오, 친수 효과(오염물 방지, 김서림 방지), 난분해성 유해물질 분해(VOCs, NO_x, SO_x 제거) 등 여러 분야에서 응용[4,5,6]되고 있으며 본 연구에서는 TiO₂의 코팅횟수, UV lamp 파장, 첨가물질(CaO)의 양 등을 변화시켜 다양한 오염물질인 CH₃COOH, NH₃, NO 및 SO₂에 대한 제거능력을 알아냈다.

† Corresponding Author : Myungwhan Hwang, Safety Engineering, Incheon University.

12-1 Songdo dong, Yeonsu-Gu, Incheon.

M.P : 010-4859-1059, E-mail : mhhwang@incheon.ac.kr

Received May 16, 2013; Revision Received September 10, 2013; Accepted September 6, 2013.

II. 실험방법

본 실험에 사용된 시료가스는 초기농도가 100ppm인 CH3COOH, NH3, NO, SO2(N2 base 99.95%)를 사용하여 실험하였다. 가스의 농도는 순도 99.95%의 N2가스와 시료가스를 혼합하여 100ppm으로 유지하여 Chamber에 주입한 후 30분간 유지시킨 후 실험하였다. 시료가스 주입전에 Glass fiber를 씌운 UV lamp를 반응용기에 설치하였고, 이 가스의 분석은 GC/MS 및 가스분석기로 농도를 측정 하였다.

실험은 상온, 대기압 하에서 하였으며 시료가스가 누출되는 것을 방지하기 위하여 테프론 테이프로 Chamber를 밀봉하였으며, UV lamp에 의한 빛 이외에는 차단하여 실험하였다. 실험변수는 TiO2 코팅횟수를(1, 2, 3, 4, 5회)로 변화시켰고, UV lamp 파장은(350nm)를 사용하였고, CaO 농도(1, 2, 3, 4wt%), 첨가물질(TiO2, TiO2 + CaO)의 농도비를 변화시켰고, 이들 실험변수의 기준 값은 코팅횟수 5회(CaO의 농도를 변화시킨 실험에는 코팅횟수 3회), 350nm의 UV lamp 파장, CaO 농도 3wt%, 시료가스 100ppm의 농도로 하였다. 이들 실험변수 중 기준 값을 고정하고 한 개의 변수만을 변화시키면서 CH3COOH, NH3, NO, SO2의 남은 양을 측정 GC/MS 와 가스분석기로 측정하였다. 물질의 분석을 위하여 사용된 가스분석기는 ECOM사의 RBR-ECOM-JR를 이용하여 NO, SO2를 측정 하였다.

또한 CH3COOH, NH3의 분석을 위해 사용된 GC/MS는 SHIMADZU사의 GCMS-QP2010S 이며, 선택적 이온 모니터링 분석법인 SIM(Selected Ion Monitoring) 모드로 정량분석하였다. GC/MS에 사용한 Column 및 분석조건은 <Table 1>에 나타내었다.

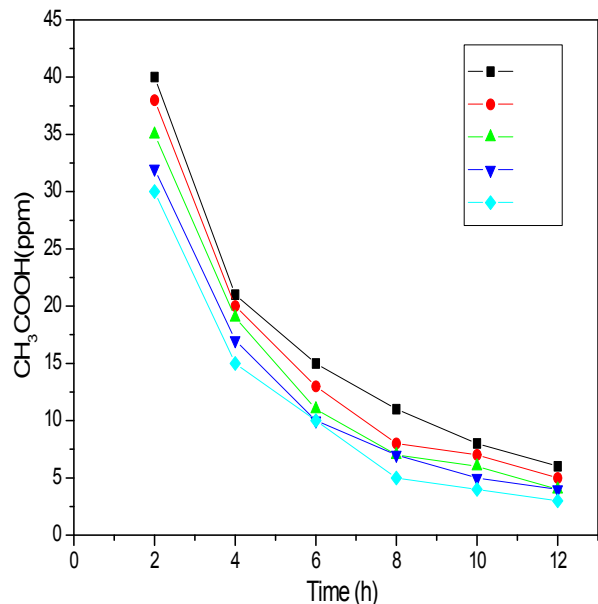
<Table 1> GC/MS analysis conditions

Column	Rtx-5 (30m × 0.25mm × 0.25um)
Oven Temp	30°C(4min) → 15°C/min → 180°C(2min), Post Run: 200°C(4min)
Injection Temp.	100°C
Injection mode	Split
Carrier Gas	Helium(99.999%) 1.5ml/min
Solvent delay	3min

III. 결과 및 고찰

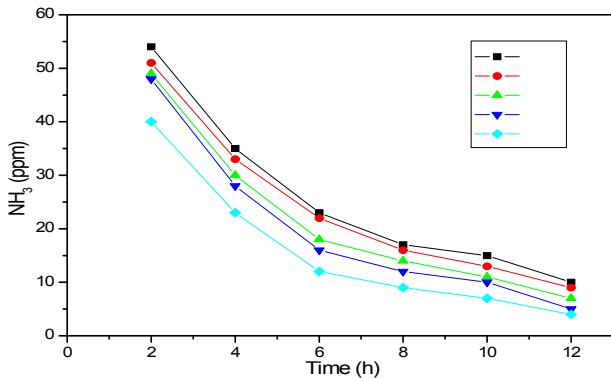
Fig. 1은 TiO2를 코팅한 유리 섬유가 CH3COOH의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 동일한 크기의 용기에 각각의 유리섬유 (TiO2가 1~5회 코팅된 유리섬유)를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 아세트산을 주입하여 2시간 간격으로 아세트산의 농도를 GC/MS로 측정하였다.

실험결과 5회 코팅된 유리섬유를 사용하였을 때 94%로 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, CH3COOH의 경우 코팅횟수가 증가함에 따라 분해 제거율이 높게 나타났다. 일반적으로 광촉매를 이용한 공정에서는 사용된 광촉매의 양이 증가함에 따라 제거효율이 증가한다고 알려져있다. 하지만 정기원[7], Hong[8]등은 TiO2 촉매를 이용하여 BTX(Benzen, Toluen, Xylene),VOC (Volatile Organic Compound)를 제거한 연구로부터 알 수 있듯이 TiO2의 코팅의 두께가 어느 정도 증가하고 촉매의 양이 어느 정도 증가하면 오염물질의 제거효율이 증가하지 않게 된다. 이것은 일정 수준 이상으로 광촉매를 사용하였을 경우 이미 반응에 필요한 촉매가 충분히 존재하기 때문이고 지나치게 많은 양의 촉매를 코팅하게 되면 코팅된 두께로 인해 광에너지의 흡수와 투과를 방해하며 그 이상의 광촉매 활성을 나타내지 않게 되기 때문이라고 보고하였다[7]. 하지만 본 연구에서는 코팅한 양에 따라 제거효율이 증가함을 알 수 있었다. 이는 본 실험에서는 코팅된 두께가 광에너지의 흡수와 투과를 방해할 정도로 많은 양이 코팅된 것이 아닌 것으로 사료 된다.



[Figure 1] Decrease of CH3COOH with TiO2 catalyst

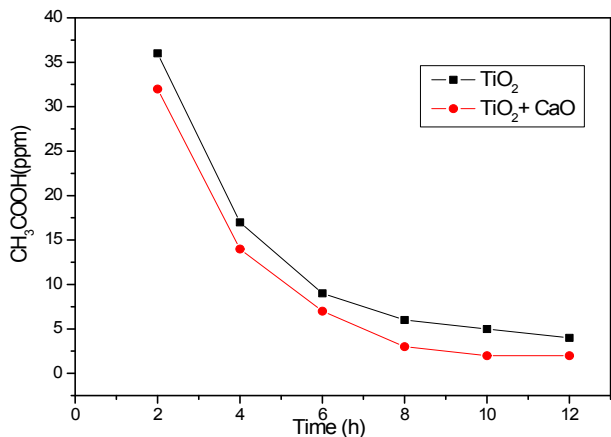
Fig. 2는 TiO₂를 코팅한 유리 섬유가 NH₃의 분해제거 능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 동일한 크기의 용기에 각각의 유리섬유 (TiO₂가 1~5회 코팅된 유리섬유)를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NH₃을 주입하여 2시간 간격으로 NH₃의 농도를 GC/MS로 측정하였다.



[Figure 2] Decrease of NH₃ with TiO₂ catalyst

실험결과 5회 코팅된 유리섬유를 사용하였을 때 96%로 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, NH₃의 경우도 코팅횟수가 증가함에 따라 분해 제거율이 높게 나타났다. 이는 Fig. 1의 실험과 같이 코팅된 두께가 광에너지의 흡수와 투과를 방해할 정도의 양이 코팅된 것이 아니기 때문으로 사료된다.

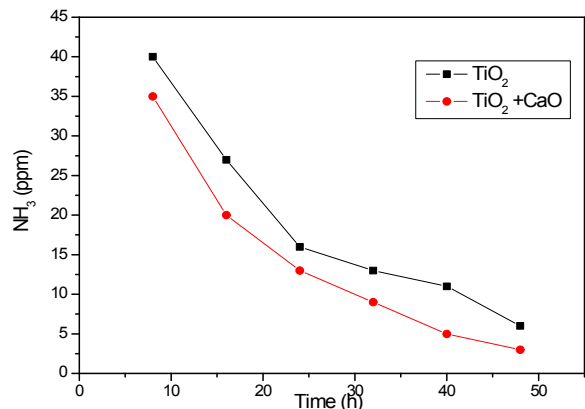
[Figure 3]은 TiO₂에 CaO를 담지시켰을 때의 CH₃COOH의 분해제거 능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 TiO₂에 CaO(3wt%)를 담지시키고 이 담지시킨 TiO₂를 유리섬유에 5회 코팅한 후 코팅된 유리섬유를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 CH₃COOH을 주입하고 2시간 간격으로 CH₃COOH의 농도를 GC/MS로 측정하였다. 비교 실험을 위해 위와 같은 방법으로 유리섬유에 5회 코팅된 TiO₂만을 사용했을 경우의 농도를 측정하였다.



[Figure 3] Decrease of CH₃COOH with TiO₂ catalyst, TiO₂ and CaO

실험결과는 TiO₂와 CaO를 첨가하였을 때 CH₃COOH의 분해제거율은 98%로서 TiO₂만 넣었을 때의 분해제거율 96%보다 2%높게 나타났다. CaO가 담지된 경우 CH₃COOH의 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 산화금속이 담지됨으로서 자외선의 조사에 의해 생성된 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합) 반응을 감소시키기 때문이다. 그러므로 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다.

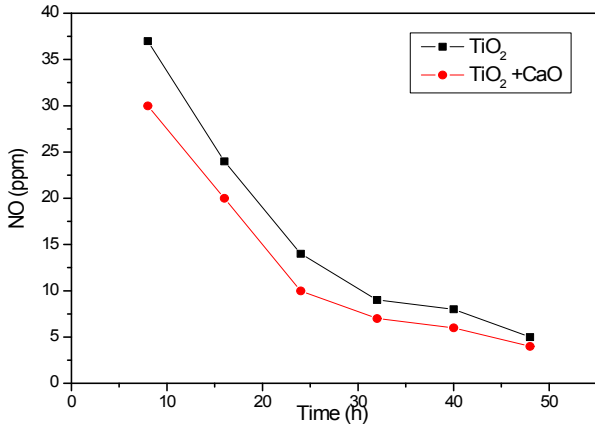
Fig. 4는 TiO₂에 CaO를 담지시켰을 때의 NH₃의 분해제거 능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 TiO₂에 CaO(3wt%)를 담지시키고 이 담지시킨 TiO₂를 유리섬유에 5회 코팅한 후 코팅된 유리섬유를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NH₃을 주입하고 2시간 간격으로 NH₃의 농도를 GC/MS로 측정하였다. 비교 실험을 위해 위와 같은 방법으로 유리섬유에 5회 코팅된 TiO₂만을 사용했을 경우의 농도를 측정하였다.



[Figure 4] Decrease of NH₃ with TiO₂ catalysis, TiO₂ and CaO

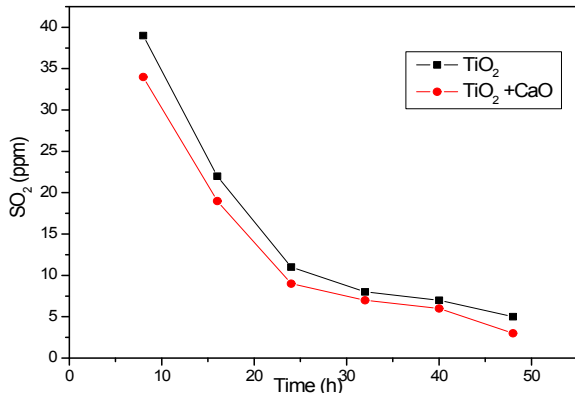
실험결과는 TiO₂와 CaO를 첨가하였을 때 NH₃의 분해제거율은 97%로서 TiO₂만 넣었을 때의 분해제거율 94%보다 3%높게 나타났다. 그 이유는 Fig. 3에서 설명한 바와 같이 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 TiO₂에 CaO를 담지시켰을 때의 NO의 분해제거 능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 TiO₂에 CaO(3wt%)를 담지시키고 이 담지시킨 TiO₂를 유리섬유에 5회 코팅한 후 코팅된 유리섬유를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 NO을 주입하고 2시간 간격으로 NO의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다. 비교 실험을 위해 위와 같은 방법으로 유리섬유에 5회 코팅된 TiO₂만을 사용했을 경우의 농도를 측정하였다.



[Figure 5] Decrease of NO with TiO₂ catalysis, TiO₂ and CaO

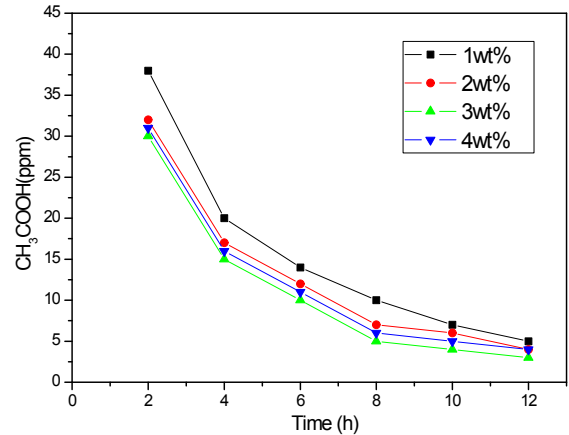
실험결과는 TiO₂와 CaO를 첨가하였을 때 NH₃의 분해제거율은 96%로서 TiO₂만 넣었을 때의 분해제거율 95%보다 1%높게 나타났다. 그 [Figure 3]에서 설명한 바와 같이 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다.



[Figure 6] Decrease of SO₂ with TiO₂ catalyst, TiO₂ and CaO

Fig. 6은 TiO₂에 CaO를 담지시켰을 때의 SO₂의 분해제거능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 TiO₂에 CaO(3wt%)를 담지시키고 이 담지시킨 TiO₂를 유리섬유에 5회 코팅한 후 코팅된 유리섬유를 씌운 4개의 UV lamp(20W, 350nm)를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 SO₂을 주입하고 2시간 간격으로 SO₂의 농도를 GC/MS와 가스분석기로 측정하였다. 비교 실험을 위해 위와 같은 방법으로 유리섬유에 5회 코팅된 TiO₂만을 사용했을 경우의 농도를 측정하였다.

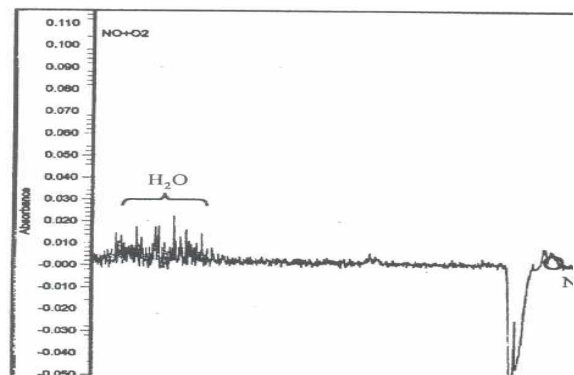
실험결과는 TiO₂와 CaO를 첨가하였을 때 SO₂의 분해제거율은 97%로서 TiO₂만 넣었을 때의 분해제거율 95%보다 2%높게 나타났다. 그 Fig. 3에서 설명한 바와 같이 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다.



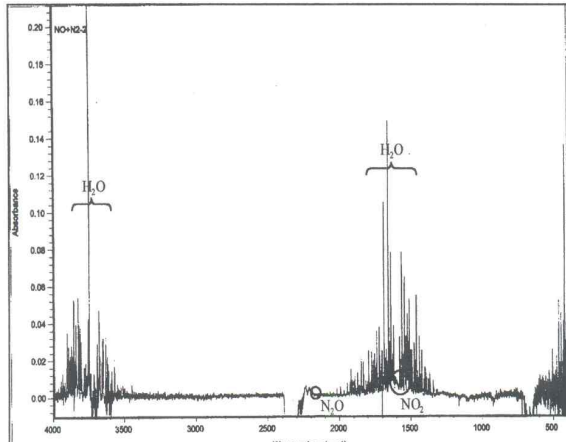
[Figure 7] Decrease of CH₃COOH with CaO weight percent

Fig. 7은 CaO의 농도에 따른 CH₃COOH의 분해제거 능력에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 실험은 유리섬유에 TiO₂와 CaO(1~4wt%)를 3회 코팅한 후 파장이 350nm인 UV lamp 4개를 평행하게 놓고 초기농도 100ppm의 CH₃COOH을 주입하고 2시간 간격으로 CH₃COOH의 농도를 GC/MS로 측정하였다.

실험결과는 TiO₂와 3wt%의 CaO를 첨가하였을 때 CH₃COOH의 분해제거율은 97%로서 TiO₂와 1wt%의 CaO를 넣었을 때의 분해제거율 95%보다 2%높게 나타났다. 3wt%의 CaO를 담지시켰을 경우 CH₃COOH의 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 산화금속이 담지됨으로서 자외선의 조사에 의해 생성된 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시킨다. 그러므로 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가되는 것으로 사료된다. 그러나 4w%의 CaO를 첨가시켰을 경우 반응속도가 감소하는데 그 이유는 CaO 담지량이 너무 많이 증가하면 산화티탄 표면에 CH₃COOH 광분해 반응에 중요하게 작용하는 OH· radical등을 가려 분해제거율이 낮아지게 되는 것으로 사료된다.



[Figure 8] Typical FT-IR spectrum for treatment of NO



[Figure 9] Typical FT-IR spectrum for treatment of NO

Fig. 8과 Fig. 9는 100ppm인 NO가스를 90%의 분해 제거율로 분해된 생성물의 FT-IR 흡수 스펙트럼이다. 1,600~1,500 cm^{-1} 에서 NO가스의 흡수 피크로서 두개의 신축진동이 나타났고, 2,178.4 cm^{-1} 에서는 N₂O, 1,696과 3,854 cm^{-1} 에서 H₂O(g)를 확인하였다. 여기서 NO 가스는 N₂O, NO₂ 및 수증기로 분해되는 것을 나타내고 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 광분해 반응의 촉매로 널리 이용되고 있는 TiO₂를 Sol-Gel 방법으로 도입하여 유리섬유를 제조하여 다양한 오염물질인 CH₃COOH, NH₃, NO 및 SO₂에 대한 제거능력을 코팅 횟수, 첨가물질 CaO의 농도, UV lamp의 파장에 대한 영향을 평가하였다. 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 5회 코팅된 유리섬유를 사용하였을 때 가장 높은 분해제거율을 나타내었고, 코팅횟수가 증가함에 따라 분해 제거율이 높게 나타났다. 이는 일반적으로 광촉매를 이용한 공정에서는 사용된 광촉매의 양이 증가함에 따라 제거효율이 증가함을 알 수 있다.

2. CaO가 담지되었을 경우 분해제거율이 높아지는데, 그 이유는 산화금속이 담지됨으로서 자외선의 조사에 의해 생성된 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시켜 광촉매 활성이 증가되어 분해제거율이 증가됨을 알 수 있다.

3. 3wt%의 CaO를 첨가하였을 때 1wt%의 CaO를 넣었을 때의 분해제거율 보다 높게 나타났다. 이는 전자와 정공 중에서 전자들을 trap하여 광촉매 반응을 줄이는 전자와 정공의 재결합 반응을 감소시켜 분해제거율이 증가된다. 또한 많은 양의 CaO를 첨가시켰을 경우는 OH-radical등을 가려 분해제거율이 낮아지게 된다.

참고 문헌

- [1] 정주영, 정종수 “단파장자외선/TiO₂ 공정에 의한 가스상 톨루엔의 분해 및 습식세정장치에 의한 분해생성물의 제거” 한국환경과학회지, Vol16 No.4, pp433. 2007
- [2] Zhao j., Yang, X., Build. Env. “Phtocatalytic oxidation for indoor air purification; a literature review” NO.1 38, pp, 645-654. 2003
- [3] S. J. Teichner and M. Formenti, “Fundamentals and Developments of Photocatalytic and Photoelectrochemical Processes”, edited by M. Schiavello, NATO ASI Series, Series C, Vol.146, pp. 457, 1985.
- [4] 타오다 히로시, 알기쉬운 광촉매 이야기, 전남대학교 출판부, 2004.
- [5] D.-W. Park, and S.-M Oh, Thermal Plasma Processing with Applications, 124 Inha University Press, 2004.
- [6] Y. Suda, H. Kawasaki, J. Namba, K. Iwatsuji, K. Doi, and K. Wada, “Surface & Coatings Technology”, pp. 174-175, 1293, 2004.
- [7] 정기원, 이승범, 홍인권, “UV/TiO₂ 광촉매 공정을 이용한 BTX의 분해특성, 공업화학, 13(6), 524~530, 2002.
- [8] Kim, S.B. and Hong, S.C., “Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst,” Appl. Catal. B: Environ., 35, 305~315, 2000.
- [9] Tak Hyoung Lim 외 1명, “산화티탄 및 CaO가 담지된 산화티탄을 이용한 NO의 광촉매 반응특성”, 한국에너지공학회, 2000년도 추계 학술발표회 논문집 pp. 233-236, 2000

저 자 소 개

우 인 성



명지대학교 화공과공학박사
현재 인천대학교 안전공학과 교수. 관심분야: 환경안전, 방화, 방폭 등.

주소: 인천광역시 연수구 송도동 12-1 인천대학교 안전공학과

황 명 환



니혼대학교 전기공학과 공학박사
현재 인천대학교 안전공학과 교수
관심분야: 전기안전, 정전기장제해 등

주소: 인천광역시 연수구 송도동 12-1 인천대학교 안전공학과

이 홍 주



고려대학교 화학공학과 졸업
포스텍 화학공학과 공학석사
인천대학교 안전공학과 박사 수료
포스텍 해양생명환경연구소
인천대 에너지환경보건안전연구원
관심분야: 방화방폭, 안전관리 등

주소: 인천광역시 연수구 송도동 12-1 인천대학교 안전공학과

이 건 덕



인천대학교 안전공학과 공학석사
(주)BIM 근무
관심분야: 방화방폭, 안전관리 등

주소: 인천광역시 연수구 송도동 12-1 인천대학교 안전공학과