

UV/ZnO 고도산화에 의한 PVA 분해효율 평가

정민우 · 김기팔* · 안규홍** · 서정권 · 이정민 · 이준재 · 팽기정*

한국화학연구원 화학공정연구센터, *연세대학교 화학과
**한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터

Photocatalytic Degradation of Polyvinyl Alcohol using UV/ZnO

Min-Woo Jung, Ki-Pal Kim*, Kyu-Hong Ahn**, Jeong-Kwon Suh,
Jung-Min Lee, Joon Jae Lee and Ki-Jung Paeng*

Chemical Engineering Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea

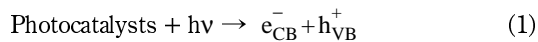
**Water Environment and Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul 130-650, Korea

To evaluate the efficiency and applicability of zinc oxide (ZnO) as a photocatalyst, three different kinds of ZnO were investigated. Polyvinyl alcohol, which is known as refractory compound, was chosen as a target molecule, and low-pressure mercury lamps were used as a UV light source. Photocatalytic degradation was carried out in an aqueous suspension of ZnO and the experimental parameters such as pH and amount of catalyst were varied to investigate the effect of reaction condition. PVA was decomposed completely within two hours in acidic condition for KS-1, but on the other hand it was decomposed completely in alkaline condition for Decelox. It may be predicted that photocatalytic degradation reaction was affected synthetically by factors such as particle size, specific surface area, surface charge, morphology, and so on.

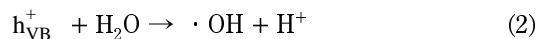
Key words: Zinc oxide, Photocatalyst, Polyvinyl alcohol

1. 서 론

광촉매(photocatalyst)는 자외선의 조사(照射)에 의해 광화학적 활성을 가지게 되는 반도체(semiconductor) 물질로서, 띠 간격(band gap) 이상의 에너지를 가진 빛이 조사되면 원자가 띠(valence band)의 전자가 전도 띠(conduction band)로 들뜨게 되고 원자가 띠에는 양공(positive hole)이 생성된다.



이 때 생성된 양공은 광촉매의 표면에서 물 또는 수산화이온과 반응하여 hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)을 생성한다.

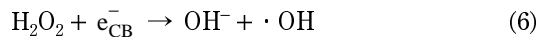
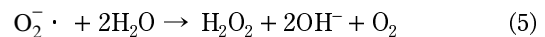


전도 띠의 전자는 수중의 용존산소와 반응하여

superoxide radical anion을 생성한다.



생성된 $\text{O}_2^- \cdot$ 는 물과 다음과 같이 반응하여 $\cdot\text{OH}$ 을 생성한다.



(6) 식에서 생성된 OH^- 는 다시 양공과 반응하여 추가적인 $\cdot\text{OH}$ 을 생성할 수 있다. 이와 같이 생성된 $\cdot\text{OH}$ 은 염소 산화력의 약 2배에 해당하는 강력한 산화력을 가지며, 유기물을 산화, 분해시켜 최종적으로 CO_2 와 H_2O 로 변환시킨다.¹⁻³⁾

이와 같이, 일반적으로 사용되는 산화제 보다 훨씬 강력한 산화력을 가지는 $\cdot\text{OH}$ 을 생성시켜 비선택적으로 각종 독성, 난분해성 물질들을 제거하는 방법을

고도산화법(advanced oxidation process, AOP)이라 한다. 고도산화법에는 펜톤산화법,⁴⁾ 오존산화법,⁵⁾ 전자빔에 의한 산화법,⁶⁾ UV/O₃,⁷⁾ UV/H₂O₂,⁸⁾ UV/O₃/H₂O₂,⁹⁾ UV/광촉매¹⁰⁻¹²⁾ 등 여러 가지 방법들이 있는데, 그 중 광촉매에 의한 고도산화방법은 기존의 고도산화법에 비해 과산화수소수나 오존 등의 산화제를 첨가하지 않고 단순히 광촉매의 존재 하에 빛을 조사시킴으로써 오염물질을 완전히 분해시킬 수 있으며, 기존 고도산화법과 병행할 경우 더욱 뛰어난 효과를 기대할 수 있기 때문에 국내외에서 많은 연구가 진행 중이다.

광촉매로는 TiO₂, ZnO, SiO₂, CdS, WO₃가 주로 사용된다. 본 연구에서 사용한 ZnO는 주로 고무, 도료, 윤활유, 유리, 도자기, 타일 등의 생산에 사용되며, 물에 용해되지 않는 백색의 분말로 결정부피의 약 40%만이 Zn 및 O로 채워져 있기 때문에 결함(defect)의 생성이 다양하여 여러 가지 광전기적, 전기적 촉매의 특성을 부여할 수 있다.¹³⁾ 또한 오염물질의 존재하에 발광이 소멸(quenching of emission)되며 자외선을 조사하여 오염물질이 분해되고 나면 다시 빛을 발하게 되는 특이한 성질을 가지고 있다.¹⁴⁾

본 연구에서는 ZnO를 광촉매로 사용하여 염색폐수 내에 많이 존재하고 상당한 난분해성 오염물질로 알려져 있는 polyvinyl alcohol(PVA)에 대한 분해효율을 평가하여 그 적용가능성을 검토하고자 하며, 특히 KS-1에 초점을 맞추어 실험 및 평가를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

광촉매로 사용한 3종의 ZnO는 KS-1(한일화학공업(주)제조), HY(한양대 제조), Decelox™(Walsh & Associates, Inc. 제조)로 한일화학공업(주)로부터 공급받아 정제하지 않고 사용하였다. 평균입자크기, 비표면적 등과 같은 물리적 성질들은 제조자로부터 제공받아 사용하였다.

대상 시료로는 polyvinyl alcohol(degree of polymerization : 1,500)을 사용하였으며, 정량을 위해 potassium iodide, boric acid, iodine를 사용하였다. PVA 보관용액은 가열하에서 증류수에 녹여 5,000 mg/L의 농도로 제조하였으며 실험 직전에 희석하여 사용하였다.

2.2. 광촉매 반응

실험은 20 L 용량의 회분식 반응기에 의해 수행되었으며, 네 개의 저압수은램프(8 W, 주파장 254 nm)를 자외선 광원으로 사용하였다. 반응용액의 pH는 HNO₃ 또는 NaOH 용액을 사용하여 조절하였다. PVA의 초기농도는 25 mg/L로 유지하였으며, 광촉매 분말을 투입한 후 교반기를 사용하여 현탁액의 균일성을 유지하도록 하였다. 광촉매는 0.5 g/L를 기준으로 하여 양을 변화시키면서 실험하였다. 반응전체에 걸쳐 공기를 5 L/min의 유속으로 주입하였고 DO meter를 사용하여 용존산소의 농도를 측정하였다. 일정 시간간격으로 시료를 채취하여 PVA의 농도를 정량하였다.

2.3. PVA 농도 분석

PVA 농도의 정량은 Finley의 방법¹⁵⁾에 따라 분광학적 분석에 의해 수행되었다. 먼저 채취한 시료들을 10,000 rpm의 속도로 30분간 원심분리하여 광촉매 분말을 제거하고 4%(w/v) boric acid 용액 15 mL와 iodine 용액 3 mL를 첨가한 후 총부피를 50 mL가 되도록 하였다. 이 용액들을 25°C에서 20분간 진탕하여 690 nm에서 흡광도를 측정하고 외부표준법에 의해 검정곡선을 작성하여 농도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO 광촉매의 특성분석

각 광촉매에 대한 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다. KS-1을 제외한 나머지는 나노입자크기이며 따라서 비표면적이 약 4-5배에 해당하는 것을 볼 수 있다. 광촉매 반응은 광촉매의 표면에서 일어나기 때문에 광촉매 입자의 크기가 작을수록 비표면적이 커져서 오염물에 대한 분해효율이 좋은 것으로 알려져 있다.

3.2. PVA 분해효율에 대한 반응조건의 영향

각 광촉매의 PVA 분해효율에 대한 반응조건의 영향을 조사하기 위해 pH, 광촉매 투입량 등을 변화시켜

Table 1. Physical properties of ZnO photocatalysts

	KS-1	HY	Decelox
Assay(%)	99.8	98.08	99.0
Average Particle Size	0.4 μm	24 nm	60 nm
Specific Surface Area(m ² /g)	5	24.3	20
Ignition Loss(%)	0.3	2.1	1

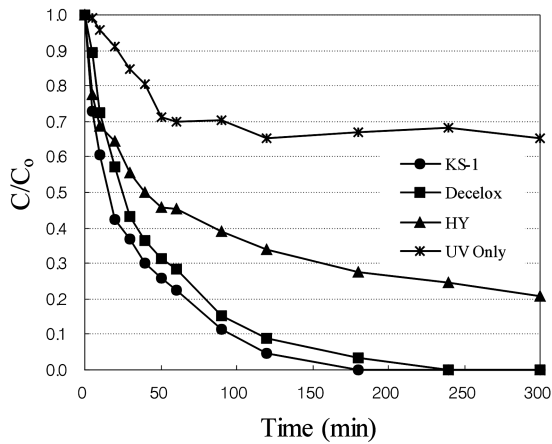


Fig. 1. Removal efficiencies of the photocatalysts without pH adjustment.

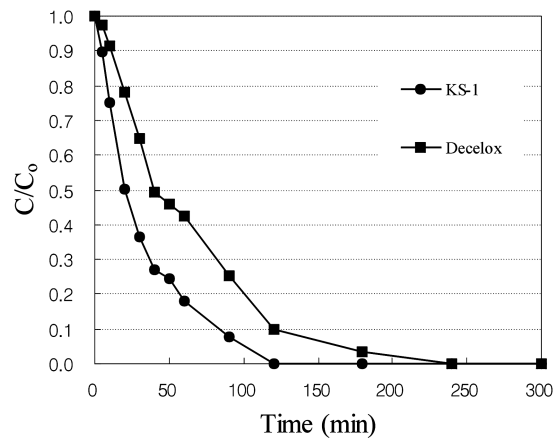


Fig. 3. Removal efficiencies of the photocatalysts at pH 3.

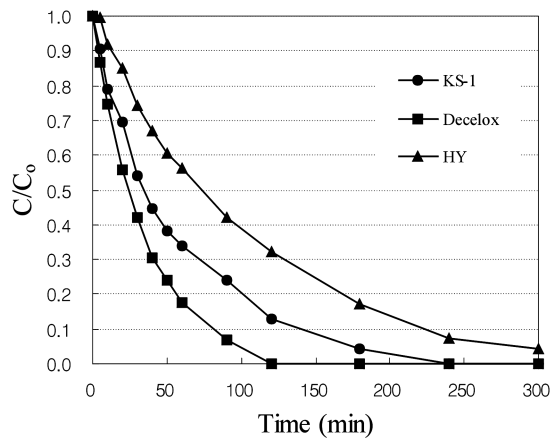


Fig. 2. Removal efficiencies of the photocatalysts at pH 11.

가면서 실험을 수행하였다. Fig. 1에 pH를 조절하지 않은 상태에서의 분해효율에 대한 결과를 나타내었다. 이 때 pH는 약 5.8로서 증류수의 pH와 비슷한 값을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, KS-1의 경우 3시간 만에 PVA를 100% 분해함으로써 가장 좋은 효율을 나타내었고, Decelox는 4시간에 100% 분해하는 결과를 나타낸 반면, HY의 경우는 5시간 이후에도 80% 정도의 분해효율밖에 나타내지 못하였다. 또한 광촉매를 사용하지 않고 UV만으로 반응시킨 경우에는 분해효율이 약 35%에 불과한 결과를 나타냄으로써 광촉매에 의한 고도산화반응의 효율성을 입증하였다.

Fig. 2는 염기성 조건하에서의 실험 결과이다. Decelox > KS-1 > HY의 순으로 분해효율이 나타나고 있다. 이 조건에서도 HY는 상당히 낮은 분해효율을 나

타내었다. Table 1에 제시된 바와 같이, HY의 경우 작은 입자크기에 의해 가장 큰 비표면적을 가짐에도 불구하고 효율이 좋지 않은 결과를 나타냄으로써 광촉매 산화분해 반응에 있어서 비표면적의 증가에 의한 영향이 절대적인 요인이 아님을 알 수 있다. 다시 말해서, 광촉매 산화반응의 경우 광촉매의 표면에서 분해가 일어나기 때문에, 비표면적이 큰 광촉매의 경우 오염물과 접촉 가능한 자리가 많아짐으로써 UV에 의한 산화분해 반응이 일어날 수 있는 확률이 높아지는 것은 사실이나, 표면전하 또는 광촉매 재질 및 형상과 같은 다른 형태의 화학적, 물리적인 요인에 의해 영향을 받는다는 것을 의미한다. 또한 비표면적의 개념적인 면에서 볼 때, 다공성(porous) 물질인 경우 외부 표면에 의한 면적뿐만 아니라 내부 기공(inner pore)에 의한 면적도 포함되기 때문에 비표면적이 크다고 해서 반드시 오염물질과 접촉할 수 있는 면적이 넓다고는 말할 수 없다.

Fig. 3은 산성조건 하에서의 분해효율로, KS-1이 2시간 만에 PVA를 100% 분해함으로써 Decelox 보다 더 좋은 결과를 나타내었다. HY의 경우는 이전단계에서의 효율이 좋지 않은 관계로 실험에서 배제하였다.

Fig. 4에 KS-1과 Decelox에 대한 pH별 분해효율을 정리하여 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이, KS-1의 경우 산성조건에서 분해효율이 좋은 반면에 Decelox는 염기성 조건에서의 분해효율이 더 좋은 경향성을 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이, 외관상으로 보이는 두 광촉매의 물리적 성질의 차이는 평균입경에 의한 비표면적 밖에는 없다. 그럼에도 불구하고 같은 종류의 ZnO가 정반대의 pH 의존성을 나타내는 것은 제조 과정에서 발생할 수 있는 형상

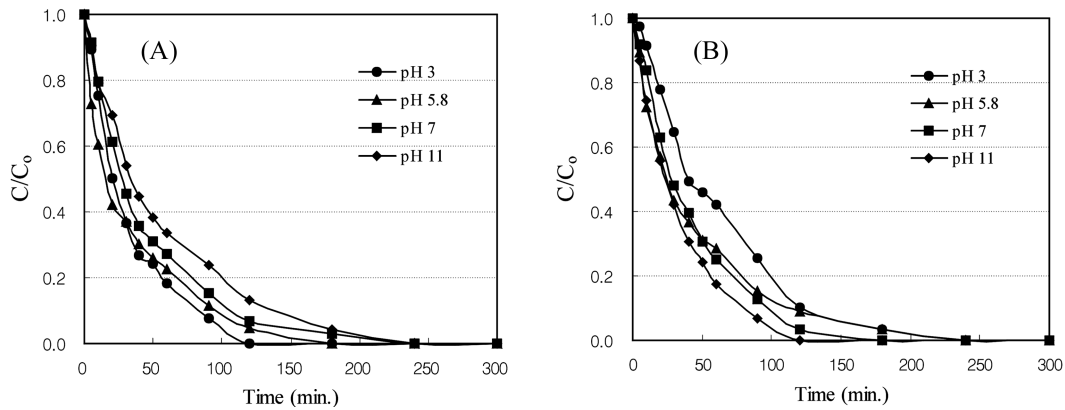


Fig. 4. Removal efficiencies on the variation of pH : (A) KS-1, (B) Decelox.

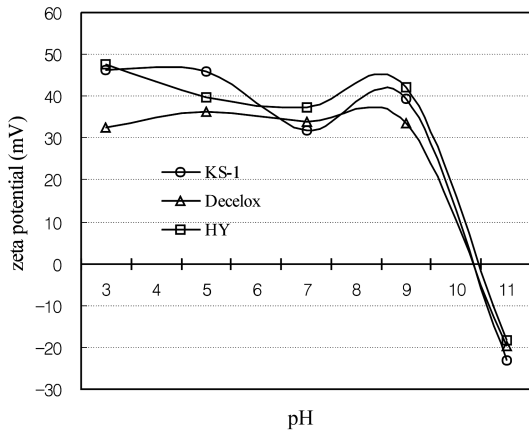


Fig. 5. Zeta potential of photocatalysts at various pH.

또는 화학적 성질의 차이에 의한 결과라고 사료된다. 표면 전하의 영향에 대해 알아보기 위해, 각 광촉매의 pH에 따른 제타 전위(zeta potential)를 측정할 결

과를 Fig. 5에 나타내었다. 제타 전위는 입자의 표면 전하의 상태를 나타내는 값으로 부호가 전하를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이, pH 3과 5의 산성조건에서 KS-1의 제타 전위 값이 Decelox의 값보다 큰 것을 볼 수가 있는데, 이것은 KS-1의 표면 전하가 더 큰 양의 값을 가지는 것을 의미한다. 따라서, 물속에서 해리되어 음이온 형태로 존재하는 PVA와의 정전기적 인력이 더 강하게 작용하여 표면에서의 광분해에 영향을 미친 것으로 예상된다. pH 7과 11에서는 Decelox의 제타 전위가 더 큰 결과를 나타내었고 이것은 Fig. 4에서의 결과와 일치한다. 물론 pH 9의 값은 비교할 분해 효율 결과가 없기 때문에 정확히 단정지을 수는 없으나 아마도 앞서 기술한 경향성과는 맞지 않을 것으로 생각되며, 또한 HY의 경우는 제타 전위 값과 무관한 분해 효율 결과를 나타낸 점으로 미루어 보아, 표면 전하의 영향을 어느 정도는 받으나 역시 비표면적과 마찬가지로 절대적인 인자가 될 수는 없다는 것을 의미

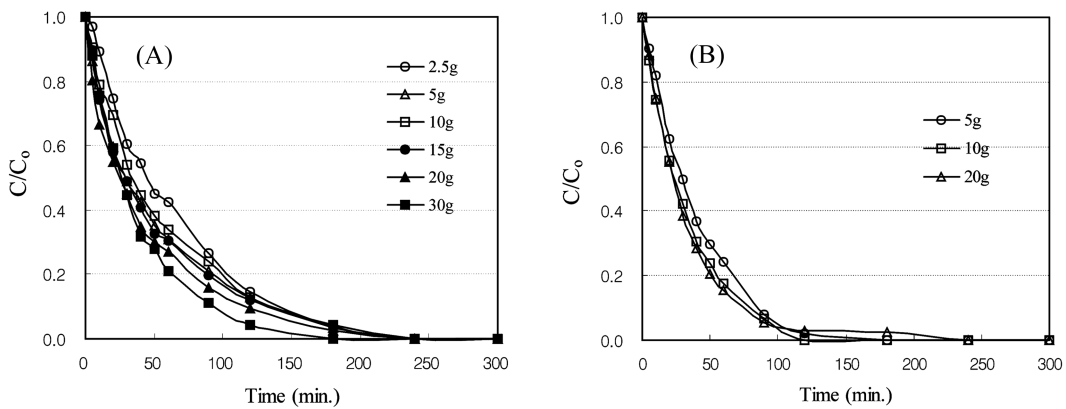


Fig. 6. Variation of the amount of photocatalysts : (A) KS-1, (B) Decelox.

한다. 결론적으로, 광촉매에 의한 산화, 분해 반응은 정확한 메커니즘을 규명하는 것이 사실상 어렵고 입자 크기, 비표면적, 표면 전하 등의 성질들이 복합적으로 작용한다고 할 수 있다. 또한 제조 과정에서 발생할 수 있는 화학적, 물리적 형상 및 성질의 차이에도 영향을 받는다고 할 수 있다.

Fig. 6은 광촉매 투입량의 변화에 따른 분해효율을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 KS-1의 경우는 광촉매의 양이 증가할수록 분해효율도 증가하는 결과를 나타내었으나 Decelox의 경우에는 오히려 감소하는 결과를 나타내었다. 광촉매가 과다하게 투입되면 자외선의 투과를 방해하게 되므로 효율이 감소되는 원인이 된다. 따라서 현탁 방식에서는 적절한 광촉매량의 결정이 중요하다고 할 수 있다.

본 연구의 주 고려 대상이었던 KS-1의 경우는, 입자 크기 및 비표면적에 의한 이론적 관점에서 볼 때 가장 효율이 낮아야 함에도 불구하고 산성조건에서 2시간 만에 난분해성 물질인 PVA를 100% 분해함으로써 광촉매로서의 활용 가능성을 나타내었다. 현재 광촉매에 관한 연구는 대부분이 나노 입자 크기의 광촉매를 적용하는 방향으로 진행되고 있는 추세이며, 이 때 광촉매를 현탁 방식으로 사용할 경우 광촉매 입자의 회수가 가장 큰 문제가 된다. 이러한 점을 고려할 때 KS-1을 공정에 적용할 경우 입자 회수의 측면에서 상당한 장점을 가질 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

ZnO의 광촉매로서의 효율과 적용가능성을 평가하기 위해, 염색폐수 내에 많이 존재하고 상당한 난분해성 물질로 알려져 있는 polyvinyl alcohol을 대상시료로 선정하고, 저압 수은 자외선 램프를 광원으로 사용하여 현탁 방식으로 실험을 수행한 결과, KS-1의 경우 산성 조건에서 2시간 만에 PVA를 100% 분해하는 결과를 나타내었고, Decelox의 경우는 염기성 조건에서 2시간 만에 100% 분해하는 결과를 나타내어, pH에 대한 의존성이 있음을 확인하였다. 또한 궁극적으로 초점을 맞

추었던 KS-1의 경우, 입자 크기에 의한 비표면적이 다른 ZnO에 비해 훨씬 작음에도 불구하고 좋은 결과를 나타내어 응용 가능성을 나타내었고, 차후 공정에 적용할 경우 나노입자 크기의 광촉매 분말 회수에 대한 문제점을 보완할 수 있을 것으로 판단된다.

결론적으로, 광촉매에 의한 산화, 분해 반응은 입자 크기, 비표면적, 표면 전하, 입자 형상 등의 인자들이 복합적으로 작용하여 일어난다고 할 수 있다.

참고문헌

1. J.-M. Herrmann, *Catalysis Today*, **1999**, 53, 115-129.
2. M. Schiavello, "Heterogeneous Photocatalysis", Volume 3, **1997**, 87-107, John Wiley & Sons, England.
3. U. S. Environmental Protection Agency, "Advanced Photochemical Oxidation Processes", **1998**, Section 2.
4. E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazardous Materials*, **2003**, 98, 33-50.
5. B. Legube, N. Karpel Vel Leither, *Catalysis Today*, **1999**, 53, 61-72.
6. C. L. Duarte, M. H. O. Sampa, P. R. Rela, H. Oikawa, C. G. Silveira, A. Azevedo, *Radiation Phys. Chem.*, **2002**, 63, 647-651.
7. F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real, *J. Hazardous Materials*, **2002**, 89, 51-65.
8. A. M. El-Dein, J. A. Libra, U. Wiesmann, *Chemosphere*, **2003**, 52, 1069-1077.
9. A. Mokrini, D. Ousse, S. Esplugas, *Water Sci. Technol.*, **1997**, 35, 95-102.
10. A. Marinas, C. Guillard, J. M. Marinas, A. Fernandez-Alba, A. Aguera, J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 34, 241-252.
11. J. C. Crittenden, J. Liu, D. W. Hand, D. L. Perram, *Water Research*, **1997**, 31, 429-438.
12. Y. Chen, Z. Sun, Y. Yang, Q. Ke, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2001**, 142, 85-89.
13. 심영재, *광물과 산업*, **1990**, 3, 21-23.
14. P. V. Kamat, R. Huehn, R. Nicolaescu, *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106, 788-794.
15. J. H. Finley, *Anal. Chem.*, **1961**, 33, 1925-1927.