

Degussa TiO₂를 이용한 시료 액상 반응활성의 비교평가를 위한 표준조건

서필원[†] · 최상현 · 문상진 · 이상진 · 장방진 · 홍성창*

고려대학교 화공생명공학과, *경기대학교 환경공학과

Standard Experimental Conditions for the Evaluation of Liquid Phase Photocatalytic Reaction Performance by Degussa P-25 TiO₂

Philwon Seo[†], Sanghyun Choi, Sangjin Moon*, Sangjin Lee,
Bangjin Jang, and Sungchang Hong*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

This study reports on standard experimental conditions for the evaluation of photo-catalytic activity on the degradation of organic substances by Degussa P25. For this evaluation, ethanol, phenol, methylene blue and chromium were chosen as the standard substances of liquid phase photo-catalytic reaction. In this study, the photo-catalytic reactions on standard substances for various reaction parameters such as concentration of substances, initial pH, photo-catalyst loading and reaction time were carried out. The different reaction conditions of each standard substance have shown different results for the photo-catalytic reaction. Based on these results, we have developed new standard conditions for the new photo-catalytic reactions.

Key words: Degussa TiO₂, Photo-catalysts

1. 서 론

광촉매란 빛을 받아들여 화학반응을 촉진시키는 물질로서 Honda-Hujishima(本多 藤嶋)가 산화티탄 전극 상에서 일어나는 물의 분해, “광 증감 전해산화(光 増感 電解酸化)”, 즉 광촉매반응을 발견한 이래 광 에너지를 화학에너지로 변환시키는 산화티탄을 반도체 전극으로서 물의 분해나 다른 화학물질의 산화환원 반응에 관한 연구가 이루어지고 있다.

광촉매는 전이금속 반도체물질로 전도대와 가전자대의 차인 고유의 띠허격 에너지를 가지고 있으며 이들의 넓은 에너지 차에 의하여 높은 산화/환원 특성을 갖는다. 특히 TiO₂의 특별한 결정구조는 자외선으로 유기물을 분해하는 기능을 지니며, 환경정화작용(수질, 대기, 토양 등), 탈취작용, 항균작용, 방염·자정(self-cleaning) 등에 이용된다.

강한 산화 및 환원 작용에 의하여 광촉매 산화기술은 폐수 및 음료수 등의 액상물질의 정화, 세균류의 제거, 대기 중의 악취성분 및 유해물질의 제거, 항균, 방염 등 여러 가지 응용에 연구되고 있으며, 특히 항균 및 탈취에 관한 제품이 많다. 광촉매의 또 다른 특징인 초친수성(超親水性)은 1996년 일본의 TOTO社가 개발한 기술로서 광 여기된 TiO₂ 표면에서의 물의 접촉각이 0°에 무한으로 접근하는 현상이다. 이 기술에 의하여 유리나 거울의 김서림 방지, 자동차차체의 방염 등의 제품화도 급속도로 추진되고 있다.

이러한 광촉매 산화 기술은 지난 20여 년간 국내 및 일본, 미국, 유럽 등의 해외에서 다양하게 연구되어왔다. 광촉매산화 기술은 크게 광촉매의 개발과 광촉매 system의 개발로 구분될 수 있다. TiO₂ 제조법으로는 sol-gel 방법, 화염법, 저온침전법 등이 있으며 각기 다른 제조법에 의하여 물리적 특성이 다른 TiO₂가 제조

[†]To whom correspondence should be addressed.
seopw@korea.ac.kr

된다. 현재 가장 잘 알려진 TiO_2 로는 Degussa社의 P-25와 Hombikat社의 UV-100 그리고 Ishihara社의 ST-01 등으로서 활성이 비교적 높은 광촉매이다.

현재 광촉매 분야의 연구는 주로 광촉매의 개발 및 광촉매 반응에 의한 반응기구 규명이 주류였다. 근래에 들어 제조되는 광촉매에 따른 활성의 차이를 규명하기 위한 여러 제조조건에 따른 실험적 분석이 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 가장 활성이 우수한 Degussa P-25 TiO_2 를 사용하여 다양한 조건에서의 활성을 평가하였다. 광촉매 액상반응의 활성 평가물질로 에탄올, 페놀, 암모니아, 메틸렌블루, 크롬에 대하여 광촉매 제거성능을 평가하기 위한 방법으로 각 물질에 맞는 실험조건 즉, 시료의 농도, 초기 pH, 광촉매량, 광반응시간에 대한 영향 및 반응기 재질에 따라 제거율의 차이를 조사하였다.

본 연구에서 연구되어진 활성평가물질에 따른 분석 방법 및 분석기기를 Table 1에 정리하여 나타내었으며, 각 실험방법에 대한 구체적인 실험방법을 제시하고자 한다.

Table 1. Analysis method and equipment

Items	Analysis method and equipment
BOD ₅	Standard Method 5210 A, Azide Modification method
COD _{Cr}	Standard Method 5220 D, Closed reflux, colorimetric method
TOC	DC-180, ROSEMOUNT
Color	DR-4000, ADMI weighted ordinate method
Cr	DR-4000, 1,5 Diphenylcarbohybrazide method

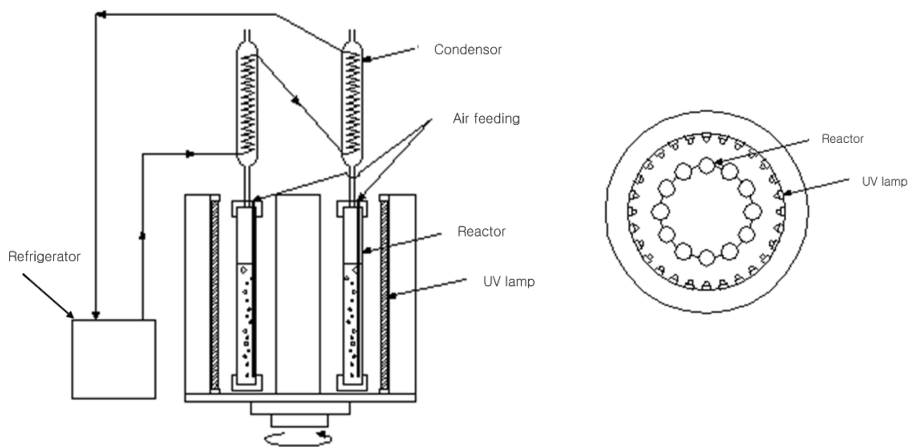


Fig. 1. Schematic diagram of rotation photo-catalytic oxidation process.

2. 실험

2.1. 시험장치

광촉매 액상반응 시험 장치는 회전식으로서 UV 반사광을 이용하기 위하여 광택 처리된 stainless steel을 벽으로 하는 원통형으로 벽면 안쪽으로 8 W UV lamp 24개가 수직으로 설치되어 있으며, 반응기는 장치의 중앙에 수직으로 설치되어져 있다. 반응기에 공기 공급 장치를 연결하여 광촉매 산화반응에 필요한 산소를 공급하고, 시료와 광촉매의 혼합을 유도하였다. 광촉매 산화반응 시 발생하는 열로 인한 시료의 증발을 막기 위하여 반응기에 Teflon 재질의 마개를 하였으며, 생성되는 gas와 수증기를 회수하기 위하여 냉각장치를 반응기에 설치하였다.

Fig. 1에 광촉매 액상반응장치의 개략도를 나타내었으며, 또한 Table 2에 광촉매 액상반응장치의 제원을 나타내었다.

2.2. 광촉매의 특성분석

본 연구에서 사용되어진 Degussa P-25 TiO_2 의 물리·화학적 특성을 분석하였다.

2.2.1. XRD

광촉매 반응에 사용되어진 TiO_2 의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, MAC Science Co.의 MX18X HF-SRA에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 $Cu K\alpha(\lambda = 1.5056 \text{ \AA})$ 가 사용되었으며, X-ray generator는 18kW이고, monochromator는 사용하지 않았다. 2 θ 는 10~90°의 범위에서

Table 2. Specifications of the photo-catalytic reactor.

	Item	Rotation reactor
UV lamp	Wavelength (nm)	254
	Wattage (W)	8
	Length (mm)	287.5
	Diameter (mm)	15.5
Reactor	Diameter(inside/outside) (mm)	21/24
	Length (mm)	245
	Reaction volume (mL)	50

6°/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

TiO₂의 결정구조의 혼합비율을 계산하기 위해서 anatase와 rutile의 주 특성 피크인 2θ = 25.2°와 27.4°로 하였다. 평균입자크기를 계산하기 위하여 다음의 Scherrer's equation을 사용하여 계산하였다.

$$\Delta = 0.9 \times \lambda / B \cdot \cos\theta \quad (2-1)$$

여기서, B는 반가폭, α는 회절각, λ는 0.1506 nm(Cu Kα)이다.

이러한 XRD 분석에 의하여 TiO₂의 결정상을 확인될 수 있다. Fig. 2는 본 연구에서 사용되어진 TiO₂를 전처리하지 않고 XRD 분석을 수행한 결과이다. Table 3의 결정상의 비는, anatase는 25.2°의 (010)면의 peak 면적(I_A)을, rutile은 27.4°의 (110)면의 peak 면적(I_R)을 이용하여 Spurr 등¹⁾이 제시한 다음의 실험식으로 anatase 및 rutile의 구성비를 계산한 결과이다.

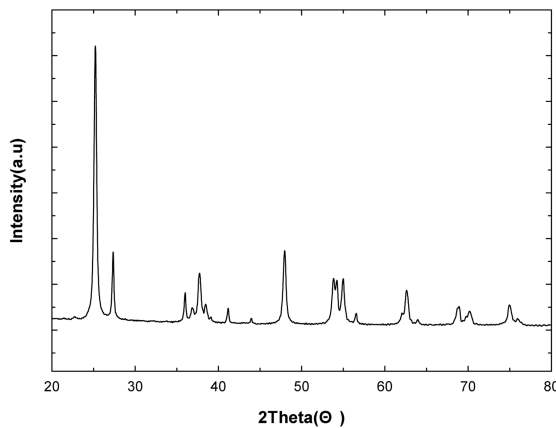


Fig. 2. X-ray diffractogram of photo-catalysts.

Table 3. The weight percentage of the anatase and rutile phase of P-25 TiO₂

TiO ₂	anatase	rutile	particle size(nm)	
			anatase	rutile
P-25	74.20	25.80	29.07	43.08

$$W_A = \left(\frac{1}{1 + 1.265 I_R / I_A} \right) \quad (2-2)$$

측정결과 본 연구에서 사용한 TiO₂는 anatase 및 rutile 결정상이 혼재되어 있음을 확인할 수 있었다.

2.2.2. IC 및 ICP

IC(Ion Chromatography)는 DIONEX-120 Automated Dual Column IC를 사용하여 분석하였다. Column은 AS4A SC 4 mm이며 flow rate 1 mL/min, eluant는 1.8 mM Na₂CO₃/1.7 mM NaHCO₃로 하였으며 anion self-regenerating suppressor는 ASRS-I 4 mm로 하였다.

ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)는 Perkin-Elmer Optima 3000XL를 사용하였다. RF power는 1300 Watt, plasma flow는 15 L/min, coolant flow는 0.5 L/min, nebulizer flow는 0.8 L/min로 하였다. Teflon bottle에서 HF HNO₃, HClO₄를 4:4:1로 혼합한 시약 2 mL로 0.1 g의 시료를 decomposition한 후 증류수로 희석하여 ICP 분석하였다. Table 4에 본 연구에서 사용되어진 TiO₂에 대한 ICP 결과를 나타내었다.

2.2.3. DRS

DRS (Diffused Reflectance Spectroscopy)는 적분구가 설치된 Spectrophotometer (Hitachi, U-3501)에서 실시하였다. Reference material은 MgO로 하였으며 sample MgO로서 baseline을 조절하였다. 광원은 500~200 nm까지 1 nm씩 측정하였다. 시료는 2 cm×2 cm 크기로 하여 압밀하였다.

TiO₂의 광촉매로서의 조건은 광활성을 띄어야 하며, 이때 광활성은 반도체적인 성질로부터 기인한다. 전자가 충전된 가전자대(VB, Valence Band)의 전자는 외

Table 4. Impurities percentage of P-25 TiO₂

Impurities of TiO ₂	Ca	Mg	Na	K	Nb	Fe	S
A	0.0099	0.0027	0.13	0.057	0.012	0.004	0.002

부의 bandgap 이상의 에너지를 받으면 전도대(CB, Conduction Band)로 전자가 전이된다.

DRS(Diffused reflectance UV-visible spectroscopy)는 가시광선에서부터 자외선까지 에너지를 상승시키며 촉매에 조사하였을 때 반사되는 에너지를 측정함으로써 얻을 수 있다. DRS는 bulk 촉매와 촉매 표면의 electronic state, 양이온의 결합 등 비균질촉매 분석에 적용된다²⁾. Fig. 3은 TiO₂만의 DRS이다. 약 400 nm 이하의 파장에서 흡수가 시작되며, 그림에서 200~400 nm 혹은 320~350 nm의 영역은 anatase의 O²⁻→Ti⁴⁺로의 전하이동에 의한 band이다. TiO₂마다 약간 다른 형태를 띠고 있으나 형태는 거의 유사하다.

TiO₂는 반도체적인 성질이 있어 약 400 nm 이상의 고에너지가 제공되면 전기적 성질을 띤다. 이때에 전자가 충만한 valence band의 전자는 conduction band로 전이하게 된다. 전이된 전자는 외부의 전자수용체로 제공될 수 있다. 이때에 conduction band의 에너지 수준은 수소 환원 전위보다 약간 높다. 그러나 TiO₂의 XPS 분석에 의하여 O 2p를 조사한 결과 각 titania의 conduction band는 서로 다른 위치에 존재하였다.

2.2.4. XPS

XPS분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 210을 사용하였으며, excitation source로써 monochromate Al K α (1486.6 eV)를 사용하였다. TiO₂를 약 100°C의 온도에서 24시간 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS기기의 진공도를 10~12 mmHg로 유지하기 위하여 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석하였다. 시료 내에 존재하는 Ti, V, O 및 C

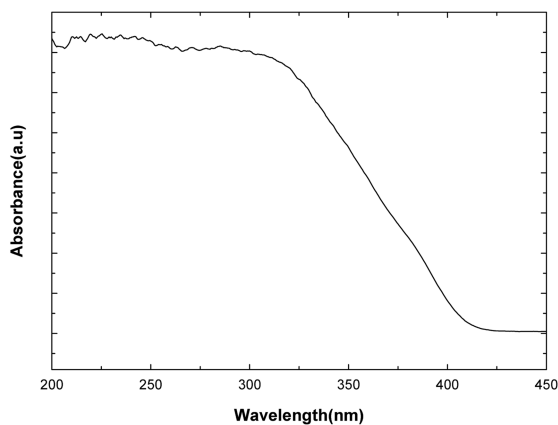


Fig 3. Diffused reflectance spectroscopy of TiO₂.

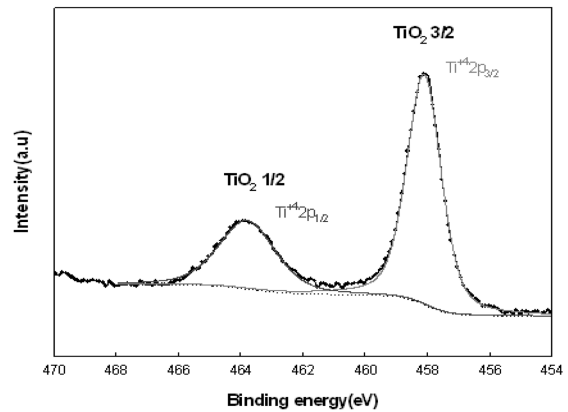


Fig. 4. Ti 2p spectra of P-25 TiO₂ by XPS analysis.

원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 결합 에너지와 intensity를 확인하였다.

XPS 분석은 광전자의 측정으로 에너지 준위를 결정함으로써 촉매의 화학결합상태 및 원소 분석이 가능하다. Fig. 4에 본 연구에서 사용한 TiO₂에 대하여 XPS 분석에 의하여 Ti 2p peak를 분리하여 나타내었으며 P-25는 전형적인 TiO₂의 피크를 가짐을 확인할 수 있었다.

2.2.5. BET

촉매의 비표면적 및 pore size distribution 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였다. BET(Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였으며, pore size distribution은 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH(Barrett-Joyer-Hanlenda)법에 의하여 계산하였다. 이 때 시료는 110°C에서 3~5시간 동안 진공상태로 de-gassing한 후 분석하였다.

Table 5에 본 연구에서 사용되어진 TiO₂의 BET 표면적 및 particle size를 분석하여 나타내었다. 비표면적은 오염물과 촉매간의 반응을 할 수 있는 공간이라는 관점에서 매우 중요하리라 사료되어진다.

2.2.6. TEM (Transmission Electron Microscopy)

본 연구에 사용된 TiO₂의 입자크기 및 형태를 조사

Table 5. BET and particle size of P-25 TiO₂.

TiO ₂	BET (m ² /g)	particle size (nm)
P-25	51.0	33

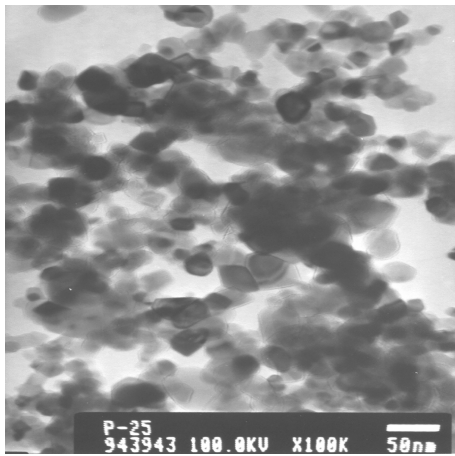


Fig. 5. TEM image of P-25 TiO₂

하기 위하여 Zeol-1200EX를 이용하여 TEM 분석을 수행하였으며, 측정 전 전처리 과정으로 입자를 아세톤에 분산시키고 음과파쇄 후 탄소 코팅된 200 mesh Cu grid로 시료를 채취하여 상온에서 건조하였다. Fig. 5에 측정결과를 나타내었으며, P-25외에 다른 상용 TiO₂의 TEM 분석결과, 종류에 따라 각기 다른 입자크기와 형상을 보여주는데 이는 제조사별 제조조건에 따른 영향으로 판단되며 특히 소성온도의 영향이 큰 것으로 판단된다.

3. 결과 및 고찰

광촉매 반응에서 초기 pH에 대한 반응성 연구결과는 대상 물질의 특성에 따라 다르게 보고되고 있다. 광촉매 반응 시 산성영역이 우수하다는 연구결과는 수중의 알칼리도 유발 물질인 HCO₃⁻, CO₃²⁻와 같은 무기 탄소들이 OH 라디칼의 scavenger로 작용하기 때문으로 보고되고 있다. 하지만 이와 반대로 알칼리 영역에서 우수한 광촉매 반응효율을 나타낸다는 보고도 있으며, 이는 TiO₂는 산성영역에서는 TiOH₂⁺로, 알칼리영역에서는 TiO₂로 존재하여 pH가 높아질수록 정전기적 인력에 따라 흡착이 용이하게 되므로 반응효율이 증가하는 것이기 때문이다³⁾. 이와 같은 결과는 반응물에 따라 pH가 반응물에 정전기적인 영향을 미치게 되고, 이에 따라 반응물의 촉매표면에 흡착에 영향을 미쳐 분해효율이 차이가 나는 것으로 판단되어진다.

광촉매 산화반응에서 투여된 광촉매량은 광조사시 활성점과 비례하므로 광촉매량이 증가하게 되면 반응효율이 증가하게 된다. 그러나 필요량보다 과잉 투여될

경우 조사되는 자외선을 차단·산란시켜 조사거리가 감소되어 오히려 효율을 감소시킬 수 있으며, 또한 입자간의 응집으로 인하여 활성점이 감소하는 문제가 발생한다는 연구와, 광촉매 자체가 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 효과가 발생하여 반응속도의 증가가 둔화된다는 연구결과도 있다^{4,5)}. 반면 촉매의 양이 적어지면 반응에 필요한 활성점의 양이 감소하게 되므로 광촉매의 최적의 양을 도출하여야 한다. 일반적으로 광촉매 반응은 UV intensity와 촉매의 양과의 상관관계는 반비례 관계를 가지고 있으므로, 광촉매 반응기의 기준 광원에서 최적의 광촉매량을 산출하여야 한다.

광촉매 반응 중 광량에 대한 초기반응속도는 20 mW/cm² 이하에서 radiant flux에 비례하며, 그 이상에서는 제곱근에 비례한다^{6,7)}.

또한, 광촉매 산화반응에 사용되는 자외선은 400 nm 이하의 파장으로서 이 영역에서 TiO₂를 여기시킬 수 있다고 알려져 있으나 파장은 곧 입력 에너지와 연관되므로 파장에 따른 제거효율의 연구가 필요하다. 또한 광촉매 반응기로 사용되어지는 재질은 자외선의 산란을 발생시키지 않으며 자외선의 투과율이 높은 재질을 사용하여야 높은 광촉매 반응효율을 얻을 수 있다.

광촉매 액상 반응조건을 도출하기 위하여 아래와 같이 시료의 농도, 초기 pH, 광촉매 농도에 따른 영향을 조사하였으며, 이외에 반응기 재질과 UV 파장에 따른 광촉매 반응효율을 조사하였다. 각 대상화합물은 COD, TOC, BOD, 색도, 무기이온을 분석함으로써 광촉매 활성을 평가하였다.

3.1. Ethanol

알콜류의 광촉매 액상 반응조건을 도출하기 위하여 에탄올에 대하여 다양한 조건으로 실험을 실시하였다. Ethanol의 광촉매 시험반응조건 중 시료의 초기 pH에 선정을 위하여 pH별 ethanol의 제거효율을 조사하였으며, 가장 우수한 반응효율을 나타내는 pH는 8로 조사되었다. 초기 광촉매 농도에 따른 광촉매 반응효율은 초기 pH를 8로 하여 실험하였으며, 광촉매량이 0.02 wt% 이상 증가시 반응효율이 감소하였다. 따라서 광촉매 투여 농도는 0.02 wt%로 하여 ethanol의 초기 농도에 대한 영향을 조사하였다. 500 ppm의 경우 90분의 광촉매 반응으로 대부분이 제거되어 초기 농도는 1,000 ppm에서 90분간 광촉매 반응을 시켜 다른 광촉매와의 활성비교를 하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

반응기의 재질의 경우 254 nm의 UV 램프를 사용할

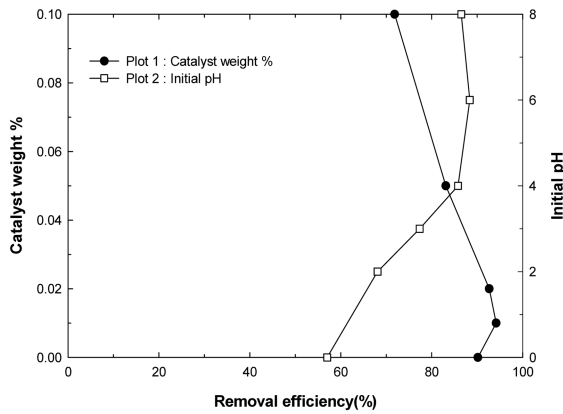


Fig. 6. Removal efficiency of COD for catalyst weight% and initial pH (Ethanol concentration 1,000 ppm, aeration 200 ml/min, reaction time 120 min Plot 1; initial pH 8, Plot 2 : TiO₂ 0.02 wt%).

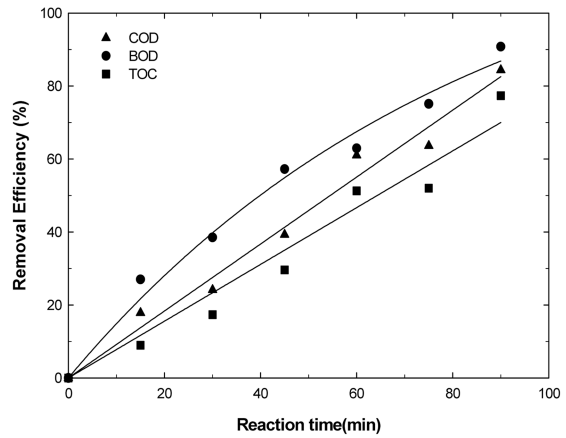


Fig. 8. Comparison of the removal efficiency for BOD, COD, TOC (ethanol concentration 1,000 ppm, initial pH 8, aeration 200 ml/min, TiO₂ 0.02 wt%).

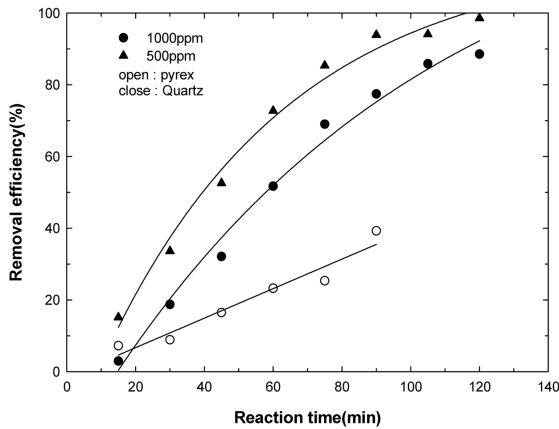


Fig. 7. Removal efficiency of COD for ethanol concentration and reactor type (photocatalyst 0.02 wt%, initial pH 8, aeration 200 ml/min, ethanol concentration 1,000 ppm).

경우 pyrex반응기의 경우 quartz반응기에 비해 제거효율이 크게 감소하는데, 이는 반응기 내로 UV 투과율에 영향을 받기 때문으로 반응기의 재질은 quartz 반응기를 사용하는 것이 적절한 것으로 조사되었다.

Ethanol에 대하여 광촉매 반응조건을 달리하여 반응효율을 조사하여 각 반응조건에 가장 우수한 반응효율을 나타내는 최적의 반응조건을 도출하였다. Ethanol의 최적조건은 pH 8, 광촉매량 0.02 wt%, 초기 농도 1,000 ppm에서 90분간 광촉매 반응시 제거효율이 선형적으로 증가하는 추세를 볼 수 있어 광촉매 간의 활성 비교조건이라 판단되어진다.

3.2. Methylene blue

색도물질의 광촉매 액상 반응조건을 도출하기 위하여 대표적인 색도물질인 Methylene blue를 이용하여 다양한 조건으로 실험을 실시하였다. 색도물질 중 methylene blue의 광촉매 시험반응조건 중 시료의 초기 pH에 선정을 위하여 pH별 제거효율을 조사하였으며, 가장 우수한 반응효율을 나타내는 pH는 4로 조사되었다. 초기 광촉매 농도에 따른 광촉매 반응효율은 초기 pH를 4로 하여 실험하였으며, 광촉매량이 증가할수록 반응효율도 증가하나 0.4 wt% 이상 증가하여도 반응효율은 더 이상 증가하지 않는다. 따라서 광촉매 투여 농도는 0.4 wt%로 하여 초기 농도에 대한 반응효율을 조사하였다. 초기 농도가 100 ppm인 경우 색

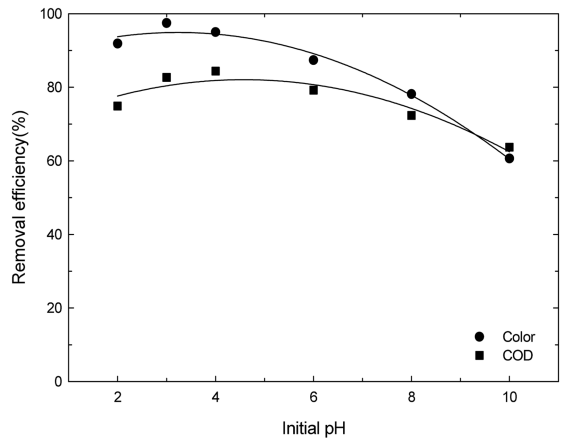


Fig. 9. Removal efficiency of methylene blue for initial pH (methylene blue concentration 200 ppm, TiO₂ 0.4 wt%, aeration 200 ml/min, reaction time 90 min).

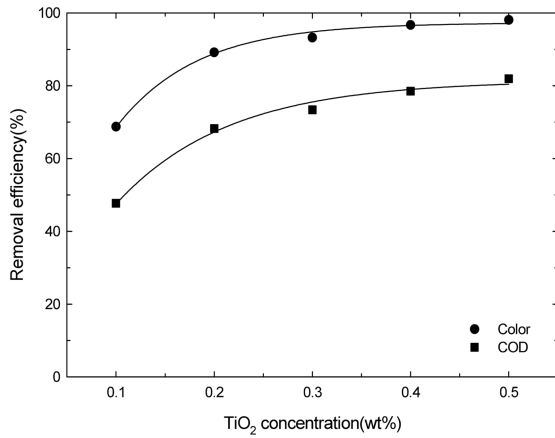


Fig. 10. Removal efficiency of methylene blue for TiO₂ concentration (methylene blue concentration 200 ppm, initial pH 4, aeration 200 ml/min, reaction time 90 min).

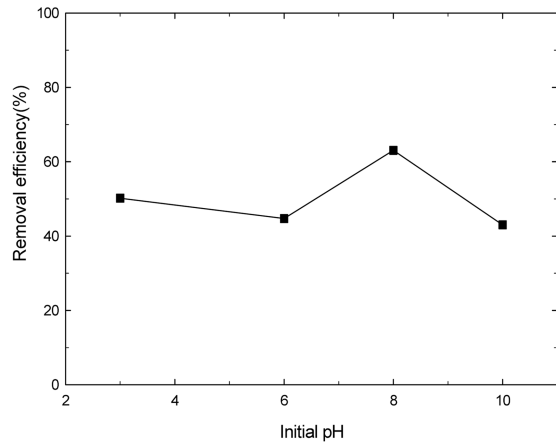


Fig. 12. Removal efficiency of COD for initial pH (phenol concentration 200 ppm, TiO₂ 0.2 wt%, aeration 200 ml/min, reaction time 90min).

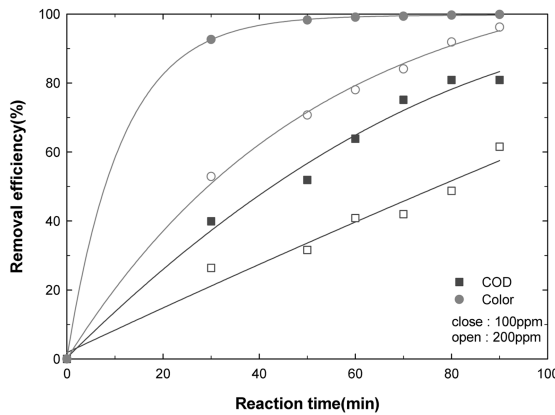


Fig. 11. Removal efficiency of COD and color for initial concentration (initial pH 4, TiO₂ 0.4 wt%, aeration 200 ml/min, reaction time 90 min).

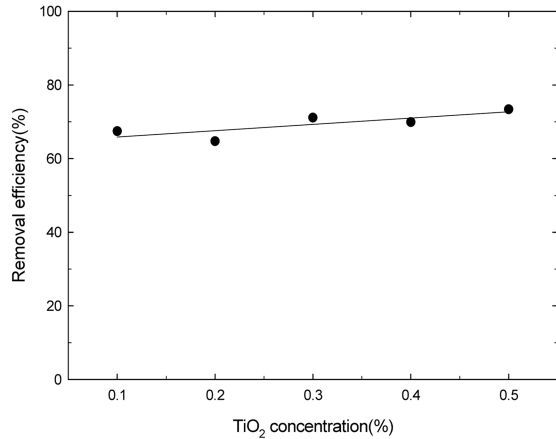


Fig. 13. Removal efficiency of COD for TiO₂ concentration (phenol concentration 200 ppm, initial pH 8, aeration 200 ml/min, reaction time 90 min).

도의 제거효율은 30분간 90%정도의 제거효율을 보여 다른 광촉매와 반응효율 비교에 어려움이 있을 것으로 판단되어 초기 농도는 200 ppm에서 90분간 광촉매 반응을 시켜 다른 광촉매와의 활성비교를 하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

3.3. Phenol

방향족 화합물은 분자 속에 벤젠고리를 가진 유기화합물이다. 방향족 화합물의 광촉매 액상 반응조건을 도출하기 위하여 대표적 물질인 페놀을 이용하여 다양한 실험변수로 광촉매 액상반응을 실시하였다.

Phenol의 광촉매 시험반응조건 중 시료의 초기 pH에 선정을 위하여 pH별 phenol의 제거효율을 조사하였

으며, 가장 우수한 반응효율을 나타내는 pH는 8로 조사되었다. 초기 광촉매 농도에 따른 광촉매 반응효율은 초기 pH를 8로 하여 실험하였으며, 광촉매량이 0.1~0.5 wt%에서 약간의 증가추세를 볼 수 있지만 거의 일정한 광촉매 반응효율을 나타내어 광촉매 투여 농도는 0.3 wt%로 하여 초기 농도에 대한 반응효율을 조사하였다. 초기 농도가 300 ppm의 경우 120분간 반응하여도 제거율이 40%정도로 낮게 조사되었으며, 200 ppm의 경우 제거율이 시간에 따라 선형적으로 증가하였다. 따라서 초기 농도는 200 ppm에서 90분간 광촉매 반응을 시켜 다른 광촉매와의 활성비교를 하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

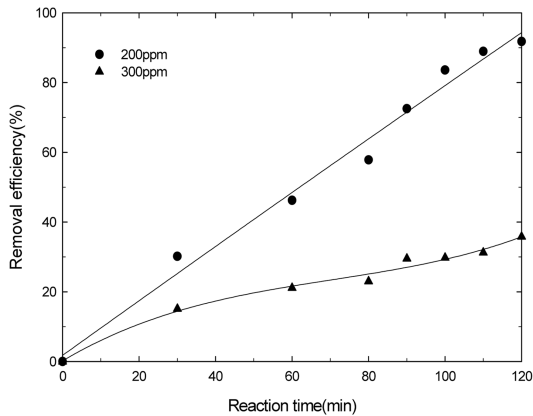


Fig. 14. Removal efficiency of COD for phenol concentration (TiO_2 0.3 wt%, initial pH 8, aeration 200 ml/min).

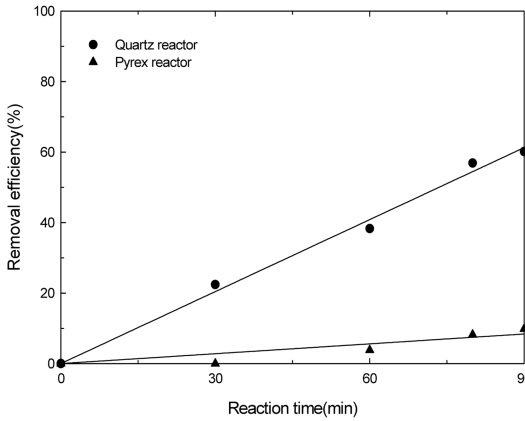


Fig. 15. Removal efficiency of COD for reactor type (phenol concentration 200 ppm, TiO_2 0.3 wt%, initial pH 8, aeration 200 ml/min).

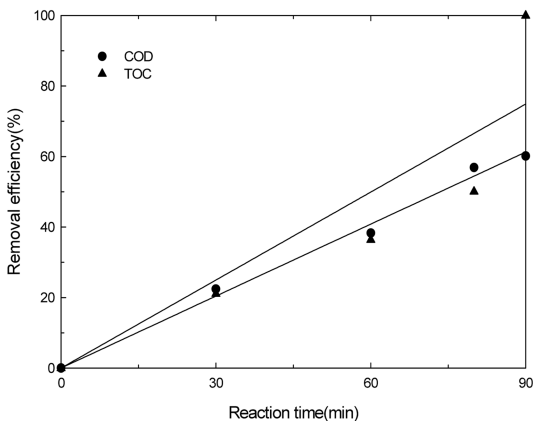


Fig. 16. Comparison of the removal efficiency for COD, TOC (phenol concentration 200 ppm, TiO_2 0.3 wt%, initial pH 8, aeration 200 ml/min).

3.4. Chromium(Cr)

크롬 화합물은 크롬산(H_2CrO_4), 중크롬산($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 등의 염류로서 수용액은 보통 황색 내지 적색을 띤다. 크롬산, 크롬산칼륨, 크롬산나트륨, 중크롬산나트륨, 수산화크롬 및 황산크롬 등이 있으며, 이들이 물에 용해 되면 6가 크롬이온을 생성하여 독성을 띤다. 6가 크롬은 환원하여 3가 크롬이 되며, 독성의 강도는 3가 크롬이온보다 강하다. 따라서 중금속 물질 중 대표적 독성 물질인 크롬의 광촉매 액상 반응실험을 다양한 조건하에서 수행하였다.

Chromium의 광촉매 반응은 Cr(VI)를 분석하여 Cr(III)로 환원되어지는 양을 조사하였으며, 시료의 초기 pH에 선정을 위하여 산성, 중성, 알칼리 조건으로 pH 3, pH 6, pH 10에서 Cr(VI)의 제거효율을 조사하

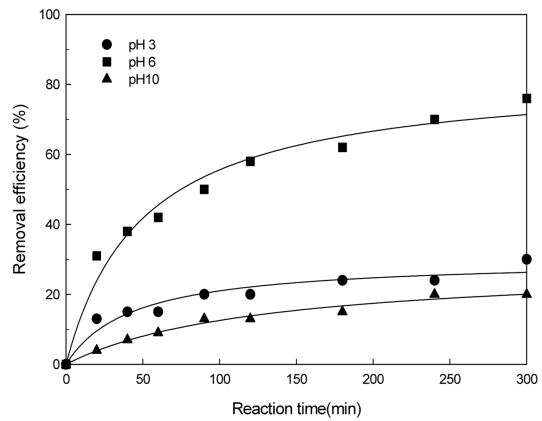


Fig. 17. Removal efficiency of Cr^{+6} for initial pH (Cr concentration 10 ppm, TiO_2 0.1 wt%).

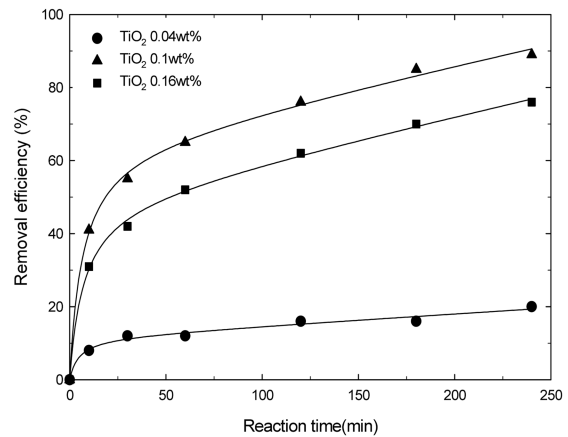


Fig. 18. Removal efficiency of Cr^{+6} for TiO_2 concentration (Cr concentration 10 ppm, initial pH 6).

였으며, 가장 우수한 반응효율을 나타내는 pH는 6으로 조사되었다. 초기 광촉매 농도에 따른 광촉매 반응효율은 초기 pH를 6로 하여 실험하였으며, 광촉매량을 0.04~0.16 wt%에서 Cr(VI)의 제거효율을 조사하였다. 투여되는 광촉매량이 증가할수록 제거효율도 증가하였으며, 초기 농도가 10 ppm의 경우 광촉매량이 0.1 wt%의 경우 120분간 반응하여 Cr(VI)의 제거효율이 약 80%로 조사되었으며, 이 조건에서 광촉매 반응을 시켜 다른 광촉매와의 활성비교를 하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

4. 결 론

Degussa P-25 TiO₂를 사용하여 광촉매 활성을 평가하기 위한 시험물질로 메틸렌블루, 에탄올, 페놀, 크롬 등 4종의 물질을 선정하였으며, 각 물질에 대하여 광촉매 액상반응 시험장치를 이용하여 실험을 수행하였다.

각 대상 물질별 광촉매 반응시 반응조건을 조사한 결과 반응 조건인 pH, TiO₂의 양, 초기 농도 등에 따라 대상물질의 최적 활성은 다르게 조사되었으며, 반응기의 재질은 quartz 반응기가 우수함을 알 수 있었다.

에탄올은 pH 8, 광촉매량 0.02 wt%, 초기 농도 1,000 ppm에서 90분간 광촉매 반응시 제거효율이 선형적으로 증가하는 추세를 볼 수 있어 광촉매 간의 활성 비교조건이라 판단되어진다. 메틸렌블루는 pH 4, 광촉매량 0.4 wt%, 초기농도 200 ppm에서 90분간 광촉매 반응을 시켜 다른 광촉매와의 활성비교를 하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 페놀은 pH 8, 광촉매량 0.3 wt%, 초기농도 200 ppm에서 90분간 광촉매 반응을 시켜 다른 광촉매와의 활성비교를 하는 것이 좋을 것

으로 판단된다. 크롬은 pH 6, 광촉매량 0.1 wt%, 초기농도 10 ppm에서 120분간 반응하여 Cr(VI)의 제거효율이 약 80%로 조사되었으며, 이 조건에서 광촉매 반응을 시켜 다른 광촉매와의 활성비교를 하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에 의하여 광촉매의 활성을 평가하기 위한 시험물질의 제거효율이 우수한 결과를 적용하여 다양한 광촉매의 활성을 비교·평가 할 수 있다.

사 사

이 논문은 2003년 산업자원부의 표준화기술개발사업 중 '광촉매 시료 액상 반응활성의 다면성 비교평가 및 측정방법 표준화' 과제의 결과물로서, 지원기관에 감사드립니다.

참고문헌

1. Spurr, R. A. and Myer, H., *Anal. Chem.*, **1957**, 29, 760.
2. Busca, G. and Zecchina, A., *Catalysis Today*, **1994**, 20, 61.
3. Kormann, C., *Ph. D. Thesis, California Institute of Technology*, **1989**, Pasadena CA.
4. Matsunaga, T., and Okochi, M., *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29(2), 501-505.
5. Huang, M., Tso, E., and Datye, A. K., *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30(10), 3084-3088.
6. Anpo, M., Aikawa, N., and Kubokawa, Y., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, pp.3998~4000.
7. Heller, A., *Accounts of Chem. Res.*, **1995**, 28(12), pp.503~508.