

분리막 · 광촉매 시스템을 이용한 염료 수용액의 처리

곽민욱, 민병렬*, 탁태문**, 정건용
서울산업대학교 화학공학과, *연세대학교 화학공학과
**서울대학교 농업생명과학대학

Treatment of the dyestuff solution using photocatalyst membrane system

Min Wuk Kwak, Byun Rul Min*, Tae Moon Tak**, Kun Yong Chung
Dept. of Chemical Eng., Seoul National University of Technology
*Dept. of Chemical Eng., Yonsei University
**College of Agriculture & Life Sciences, Seoul National University

1. 서 론

고급산화법 중 하나인 광촉매인 TiO_2 를 이용한 시스템은 300~400nm 파장의 UV영역에서 비교적 적은 에너지로 유기 오염 물질을 CO_2 와 H_2O 로 산화시킨다[1]. 따라서 폐수용액 중 오염물질을 제거한 경우에도 슬러리로 인한 2차 오염의 문제가 없다. 최근에는 난분해성 물질이나 독성을 가진 물질을 포함한 폐수처리 시설의 고도처리를 위하여 분리막을 도입하는 추세이다. 결국 막분리공정에 광촉매 시스템을 이용하면 원료의 탈색 및 초친수화로 막오염을 줄이고 농축수의 농도가 높아지는 것을 줄일 수 있다.

2. 이 론

수용액 상에서 TiO_2 와 UV에 의한 광촉매 산화반응은 그림 1에서 TiO_2 입자의 band gap energy(=3.2eV)보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(390nm 이하)를 TiO_2 입자가 흡수하여 생성된 전자(electron, e^-)와 정공(hole, h^+)의 반응에 의하여 발생한다. 광촉매에서 생성된 전자와 정공은 빠른 시간 내에 재결합하지만, 그렇지 않은 전자와 정공들은 촉매 표면에 흡착되어 있는 유기물이나 용존 산소 등과 산화 및 환원 반응을 하게 된다. 산소가 있는 경우에는, 전자는 O_2 와 결합하여 O_2^- 가 되며, 이 정공은 O_2 나 다른 산소종과 반응하여 OH , O , O_3^- 등을 만든다. 이러한 광촉매 산화 반응은 복잡한 라디칼 반응을 수반하기 때문에 아직까지 정확한

반응 경로가 밝혀지지 않고 있다[2].

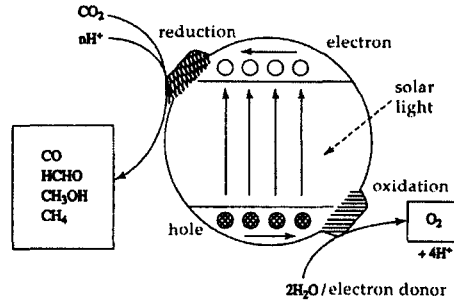


그림 1. 광촉매의 산화, 환원반응 메카니즘

TiO₂의 결정상은 rutile, anatase, brookite의 세 종류가 있으며 단결정으로 구할 수 있는 rutile과 아직까지 단결정 제조가 어려운 anatase가 흔하다. 두 결정상 모두 Ti⁴⁺이온 주위에 6개의 O²⁻이온이 배위하여 구성된 TiO₆ 팔면체를 기본 구조단위하고 rutile은 TiO₂가 2개가 포함되어 있고 anatase는 직선상의 TiO₂을 4개를 포함하고 있다. 열적 안정성은 rutile이 우수하나 anatase를 900°C 이상으로 가열하면 rutile의 결정구조로 변한다 [3]. Rutile 결정상에서 전하쌍 재결합 속도가 빠른 것으로 알려져 있기는 하지만 이외에 표면구조, 표면OH기 밀도, 격자결합, 비표면적 등 다양한 요인들이 TiO₂ 광촉매 활성에 영향을 미치므로 복합적으로 이해되어야 할 것이다. 현재 광촉매로 쓰이고 있는 TiO₂는 대부분 anatase상으로 Degussa P25의 경우 anatase와 rutile 상이 8:2정도로 혼합되어 있다. 광촉매 반응의 활성은 일반적으로 anatase가 rutile 결정구조보다 높은 것으로 알려져 있으나 rutile이 anatase보다 높은 활성을 보이는 경우도 간혹 보고되고 있다[4]. 또한 UV에 조사된 anatase는 접촉각이 1° 이하로 초친수성을 나타내 lotus 효과를 이용한 자동차나 건축자재가 늘어나고 있다[5].

3. 실험

분산성 염료인 Red60(경인양행) 100ppm용액으로 COD 감소실험을 수행하였다. 사용된 TiO₂는 anatase type인 Aldrich사의 titanium(IV) oxide powder와 anatase - rutile와 혼합된 Degussa의 P25이다. 이상의 분산성 염료와 광촉매가 혼합된 수용액은 UV, UV/H₂O₂, UV/Air,

UV/H₂O₂/Air와 각각 반응하여 그림 2의 가압형 나노여과막과 그림 3의 중공사형 정밀여과막을 사용한 침지형 분리막 시스템에 투과하였다.

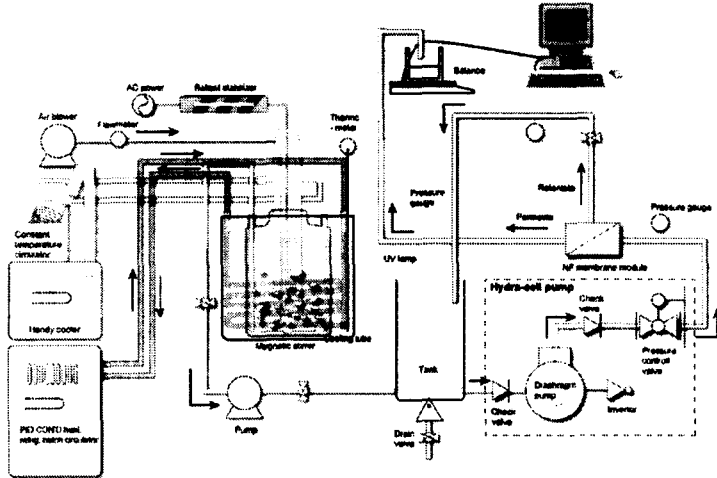


그림 2. 가압형 광촉매 분리막 시스템

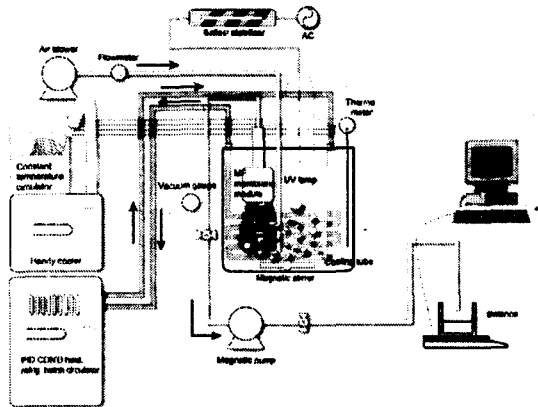


그림 3. 침지형 광촉매 분리막 시스템

4. 결과 및 토론

Aldrich사의 titanium(IV) oxide를 염료 수용액에 분산시킨후 UV, UV/H₂O₂, UV/Air으로 각각 2시간 동안 반응하였을 경우, 33% 내지 57%의 COD가 감소되었지만, UV/H₂O₂/Air와의 반응은 80%까지 감소되었다.

계속하여 이 용액을 나노여과시스템에서 9.8bar까지 가압하여 투과하였을 경우 최대 93%까지 COD가 감소되었다.

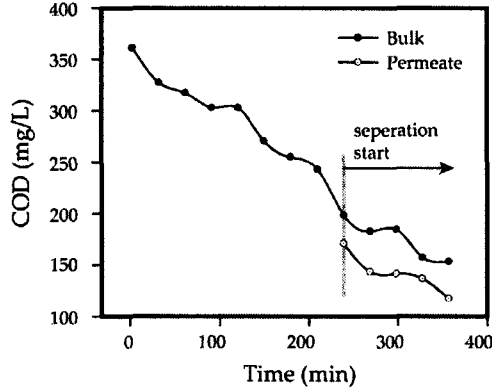


그림 4. TiO₂ 광촉매 반응과 침지형 분리막에 의한 COD 감소

침지형시스템에서는 UV/H₂O₂/Air와의 반응하여 2시간 후부터 용액을 중공사형 정밀여과막으로 투과하였다. 그림 4와 같이 광촉매 반응만으로 COD가 352에서 152로 58%가 감소되었고 막투과에 의한 COD 감소는 170에서 115로 69%까지 나타났다.

5. 참고문헌

- (1) 김태민, 최종인, 오민, 이태희, HWAHAK KONGHAK 39(3), 361~367, 2001
- (2) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, “光觸媒のしくみ”, 日本實業出版社, 2000
- (3) 산업자원부, 광촉매의 휘발성유기화합물 및 질소산화물(VOCs/NOx) 제거성능 평가시험방법 표준화, 2003
- (4) 최원용, J.Korean Ind Eng. Chem, 14(8), 1011~1022, 2003
- (5) R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. Orgass, Lacer. No.5, 157~168, 2000
- (6) W. Y. Choi, Korean. J. Chem. Eng., 18(6), 989~902, 2001
- (7) N. M. Al-Bastaki, Desalination 156, 193~197, 2003
- (9) J. A. Martens, A. Caivel, F. Jayat, S. Vergne. E. Jobson, Appl. Catal. B: Environ. 29, 229~306, 2001
- (10) T. Holma, A. Palqvist, M. Skoglundh, E. Jobson, Appl. Catal. B: Environ. 48, 95~100, 2004