

“TiO₂ 촉매막+UV+H₂O₂” 고도산화법(AOP)을 이용한 페놀 분해

Degradation of Phenol by “TiO₂ Ceramic Membrane+UV+H₂O₂” AOP

정연규* · 김진욱**

Choung, Youn Kyoo · Kim, Jin Wook

Abstract

Photocatalytic oxidation conditions of reactant recirculation flow rate 275 mL/min, aeration rate 2 LPM and UV+TiO₂+H₂O₂(500 mg/L) proved to be appropriate for water including organic materials treatment. With increasing turbidity and suspended solids concentration, at turbidity 10 NTU-suspended solids concentration 29 mg/L the phenol degradation efficiency increased, which in turn decreased at turbidity 50 NTU-suspended solids concentration 170 mg/L, however no significant differences were observed, demonstrating similar results with those obtained at zero turbidity and suspended solids concentration. The degradation efficiency of phenol decreased with increasing influent phenol concentrations. The UV+TiO₂+H₂O₂ photocatalytic advanced oxidation process conducted is considered to be possibly applied to the drinking water treatment, and the post-treatment process of biological wastewater treatment.

要 旨

광촉매 산화반응의 기본 운영조건-재순환율 속도 275 mL/min, 산소 공급량 2 LPM, UV+TiO₂+H₂O₂ (500 mg/l)을 새로운 광촉매 산화반응에 의한 유기물질 분해 수처리 공정으로 적용하였다. 탁도와 부유물질의 농도가 증가함에 따라 탁도 10 NTU-부유물질 농도 29 mg/l까지는 페놀분해가 감소하지 않고 약간 증가하는 추세를 보였고, 탁도 50 NTU-부유물질 농도 170 mg/l까지는 어느정도 페놀분해가 감소하고 있으나 탁도와 부유물질이 없는 경우와 비슷한 정도로 페놀 분해가 이루어졌다. 페놀 분해율은 유입페놀 농도가 증가할수록 감소하였다. 본 연구에서 이용한 UV+TiO₂+H₂O₂ 광촉매 산화반응은 정수 처리공정의 고도산화법, 생물학적 폐-하수 처리의 후처리 공정으로 이용 가능할 것으로 판단된다.

1. 序 論

최근 산업체로부터 배출된 유기독성 화합물, 농약 등으로 하천이나 지하수 및 상수원의 오염문제는

여러 국가에서 아주 심각한 문제로 대두되고 있다. 도시 및 공장폐수, 농경지에 살포된 농약과 같은 오염물질은 하천 및 호수에 축적되어 자연 정화능력을 초과하거나 생물학적인 분해가 어려운 경우가 많다. 이러한 오염물질은 기존의 수처리 공정으로 써는 제거가 안되는 경우가 많으며, 이러한 물질들이

* 연세대학교 도시공학과 교수

** 쌍용양회 중앙연구소 연구원

수처리장에 유입될 경우 생물학적 수처리 공정 시스템의 파괴에까지 도달할 수 있는 가능성을 가지고 있다.

기존 여러나라에서 사용하고 있는 상수중의 난분해성 물질 처리 방법으로는 염소소독, 활성탄 흡착, 오존 산화법 등이 있는데, 염소소독은 부산물로서 발암물질인 THM을 생성하게 되는 단점을 가지고 있고, 활성탄 흡착법은 물리적 흡착에 의한 2차 오염 유발 가능성을 지니고 있으며 선진국가에서 이용하고 있는 방법인 오존산화법은 최근 선진국에서 오염의 심각성이 대두되고 있는 브롬(Br) 화합물의 부산물을 생성한다는 단점을 지니고 있어 앞으로 새로운 상수중의 난분해성 물질 처리 방법이 연구되어져야하는 실정이다. 또한 폐-하수중 난분해성 물질 처리기술은 물리화학적 처리 방법이 가지고 있는 경제적인 단점과 2차 오염문제에 봉착되어 있고, 생물학적 처리 방법이 가지고 있는 환경변화에 취약하다는 단점을 가지고 있어 이러한 단점들을 보완할 수 있는 새로운 처리기술 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

2. 연구목적

본 연구에서는 산소를 공급하면서 광촉매에 자외선($\lambda=365\text{ nm}$)을 조사하여 Superoxide 라디칼($\text{O}_2^{\cdot-}$), perhydroxy 라디칼(HO_2^{\cdot}) 및 OH 라디칼(OH^{\cdot})의 생성으로 인해서 유기물의 산화반응을 이룰 수 있는 광촉매 산화반응을 이용하여 난분해성 물질제거에 적용시킬 수 있는 방안을 모색해 보려고 한다. 광촉매 산화반응은 산화반응속도가 빠르고, 광촉매 산화반응에 이용되는 자외선($\lambda=365\text{ nm}$)만으로는 살균효과가 없으나 H_2O_2 투입시 유기물의 분해 및 살균효과가 있으므로 기존에 연구되고 있는 산화방법들과 더불어 새로운 수처리 방식이 될 것이다.

3. 연구동향

본 연구에서 다루려는 광촉매 산화반응을 이용한 난분해성 물질처리에 관해 1983년 Ollis 등이 dichloromethane, chloroform, TCE 등을 분해하였음을 보고하였으며,⁽¹⁾ 1986년 Matthews는 TiO_2 분산 수

용액에서 Benzene, Monochlorobenzene, Chlorophenol 등 여러가지 방향족 유기물질의 분해를 보고하였다.⁽²⁾ 특히 1988년에 Matthews는 광촉매를 실리카 겔에 흡착시켜 페놀(phenol)을 거의 완전분해하였다는 보고를 하였다.⁽³⁾

최근의 연구를 살펴보면, 광촉매 산화반응의 메카니즘을 규명하고자 반응속도 상수를 구하는 연구가 진행되고 있고,^(4,5) 태양광선과 광촉매를 이용한 TCE 분해가 이루어졌고,⁽⁶⁾ 철이온과 과산화수소를 이용한 Fenton 산화법에 자외선을 추가함으로써 OH 라디칼 생성을 증가시킨 연구가 진행되었고, 유기인계 유기화합물인 DDVP와 DEP를 광산화반응을 이용하여 분해하였으며,⁽⁷⁾ 질소화합물을 광분해하여 암모니아와 질산이온 형태의 무기성분으로 분해하였다.⁽⁸⁾ 현재는 광촉매 재생을 쉽게하기 위하여 광촉매 막(photocatalytic membrane)에 대한 연구를 하고 있으며,⁽⁹⁾ 광산화 반응시 H_2O_2 등의 산화제를 첨가하거나 촉매막에 보조촉매제인 Ag 또는 Pt를 코팅하여 반응효율을 향상시키려는 연구가 계속 진행 중이다.⁽¹⁰⁾ 그러나 아직까지 우리나라에서는 광촉매 막을 이용한 수처리 연구가 행해지지 않고 있는 실정이다.

특히 기존의 광촉매 반응에 대한 연구에서는 분말형태의 TiO_2 를 주로 사용하였으나 본 실험에서는 담체(tube) 형태의 TiO_2 촉매막을 사용하였는데 이에는 다음과 같은 장점이 있다. 첫째, 기존의 분말 형태로서는 처리수에서 광촉매의 회수가 어려웠으나 촉매막을 사용하게 되면 회수가 용이해져 2차오염과 경제적인 면에서 큰 장점이 있다. 두번째로는 이러한 촉매막의 교체가 가능하게 되며 담체형태로 인하여 앞으로는 광촉매막의 여과특성을 이용할 수 있을 것이다.

4. 광촉매 산화반응 메카니즘

일반적으로 불균일계 광촉매 반응은 반도체 표면 상에서 진행된다. 그림 1은 이러한 광촉매 반응을 도식화하고 있는데, Band Gap 이상의 빛에너지를 흡수한 반도체 내에서는 가전자대(VB; Valance Band)로부터 전도대(CB; Conduction Band)로의 전자전이가 일어나게 되고, 이때 생성된 가전자대의 양공(positive hole) 또는 전도대의 전자(e cb^- ; elec-

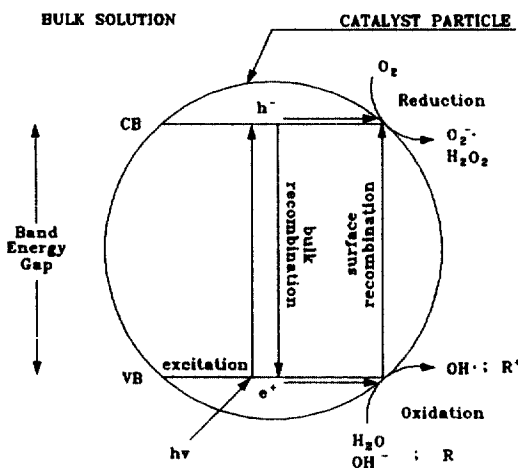


그림 1. 광촉매 반응 체계.

공간 전하층(space charge region)이 형성된다. 전자와 양공은 H_2O , OH^- , 유기화합물, O_2 와 같이 흡착된 물질들과의 산화-환원 반응에 참여하는데 OH 라디칼은 양공이 H_2O , OH^- 와의 산화반응에 의해서 생성된다.

전자는 흡착된 산소와의 환원반응에 참여하여 O_2^- 를 생성하는데, 이때 O_2^- 는 H_2O 와 반응하여 OH 라디칼을 생성하기도 한다. 유기물의 광촉매 산화반응에 있어서 OH 라디칼이 가장 중요한 산화제이다. 현재까지 제시된 광촉매 산화반응의 메카니즘을 나타내는 일련의 단계들을 표 1에 나타내었다. 유도된 반응물질의 OH 라디칼 반응에 기초를 두고 있는데 현재까지의 연구에서 다음 4가지 운동학적 모델을 가장 대표적인 것으로 나타낼 수 있다.

tron)가 흡착물질로 이동하여 반응에 참여할 수 있게 된다. 그리고 이 경우 전자의 이동으로 인해 전기장이 형성되고 이에 따라 반도체 내의 표면부분에서는 전자대(electron band)의 bending이 일어나는

(1) 두 물질이 흡착된 상태에서 발생하는 반응 (반응식 9)

(2) 흡착된 유기물 분자들과 반응하는 모든 라디칼 (반응식 10)

표 1. 광촉매 산화반응의 주요 메카니즘

EXCITATION	$TiO_2 + hv \rightarrow e_{cb}^- + h^+$	(1)
ADSORPTION	$O_2^{2-} + Ti^{IV} + H_2O \rightleftharpoons O_2H^- + Ti^{IV}-OH^-$	(2a)
	$Ti^{IV} + H_2O \rightleftharpoons Ti^{IV}-H_2O$	(2b)
	$SITE + R_1 \rightleftharpoons R_{1,ads}$	(3)
	$OH \cdot + Ti^{IV} \rightleftharpoons Ti^{IV}-OH \cdot$	(4)
RECOMBINATION	$e_{cb}^- + h^+ \rightarrow HEAT$	(5)
TRAPPING	$Ti^{IV}-OH^- + h^+ \rightleftharpoons Ti^{IV}-OH \cdot$	(6a)
	$Ti^{IV}-H_2O + h^+ \rightleftharpoons Ti^{IV}-OH \cdot + H^+$	(6b)
	$R_{1,ads} + h^+ \rightleftharpoons R^+_{1,ads}$	(7)
	$Ti^{IV} + e_{cb}^- \rightleftharpoons Ti^{III}$	(8a)
	$Ti^{III} + O_2 \rightleftharpoons Ti^{IV}-O_2^- \cdot$	(8b)
HYDROXYL ATTACK	$Ti^{IV}-OH \cdot + R_{1,ads} \rightleftharpoons Ti^{IV} + R_{2,ads}$	(9)
	$OH \cdot + R_{1,ads} \rightleftharpoons R_{2,ads}$	(10)
	$Ti^{IV}-OH \cdot + R_1 \rightleftharpoons Ti^{IV} + R_2$	(11)
	$OH \cdot + R_1 \rightleftharpoons R_2$	(12)
REACTION OF OTHER RADICALS	$e^+ + Ti^{IV}-O_2^- \cdot + 2(H^+) \rightleftharpoons Ti^{IV}(H_2O_2)$	(13)
	$Ti^{IV}-O_2^- \cdot + (H^+) \rightleftharpoons Ti^{IV}(HO_2 \cdot)$	(14)
	$H_2O_2 + OH \cdot \rightleftharpoons (HO_2 \cdot) + (H_2O)$	(15)

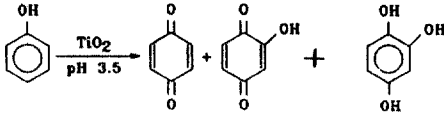


그림 2. 광산화반응에 의한 페놀의 분해반응.

(3) 촉매 표면에 도달한 자유 유기물 분자들과 반응하는 흡착된 라디칼(반응식 11)

(4) 액체상에서 두 자유물질 간에 발생하는 반응(반응식 12)

OH^- 와 H_2O 는 광촉매 산화반응에서 가장 주된 흡착물이기 때문에 전자-양공들은 쉽게 이들 물질과 반응한다. OH^- 또는 H_2O 의 산화물이 발생하기 위해서는 식 (6a)과 (6b) 반응들의 산화전위는 반도체 가전자대인 E_v 보다 위에 위치하여야만 한다. 많은 불균일계 광촉매 반응에서 순수한 반도체를 촉매로 사용하는 경우보다 Pt, Pd, Cu 등의 금속을 담지시킨 반도체 촉매가 더 높은 효율을 나타내는 경우가 많다. n-type 반도체를 예를 든다면 순수한 반도체 촉매의 경우 빛이 조사되는 부분에서는 산화반응이, 그리고 빛이 조사되지 않는 부분에서는 환원반응이 일어나게 된다(p-type 반도체에서는 반대경향을 나타낸다). 그러나 일반적으로 어두운 부분에서의 반응이 빛이 조사되는 부분의 반응에 비해서 효율적으로 진행되지 못하므로 이 경우 금속을 담지시킴으로써 생성된 전도대 전자의 금속으로의 이동을 촉진시켜 전체반응을 보다 효율적으로 진행시킬 수 있다. 그리고 광촉매 반응에 사용되는 금속담지 반도체 촉매의 제조에도 광촉매반응, 즉 광환원반응이 이용되고 있다. 반도체 밴드 전위는 pH 함수로 나타난다. 예를 들면 anatase의 가전자대가 중성 pH에서 거의 +2.6 V에 위치하고 단위 pH당 -0.059 V씩 변화한다. 반응 (6a)가 높은 pH에서 잘 일어나고, 반응 (6b)가 낮은 pH에서 잘 일어나지만, 반응 (6a)와 (6b)의 산화전위는 모든 pH 범위에 걸쳐서 E_v 보다 위에 남게 된다.

따라서 산을 생성시키는 기본적인 상태에서 OH 라디칼을 형성시키는 산화반응은 열역학적으로 가능하며, 이러한 반응을 기대할 수 있다. 광촉매의 valance band edge는 대부분의 유기물질의 산화potential 보다 크므로 광촉매에 흡착된 유기분자가 표

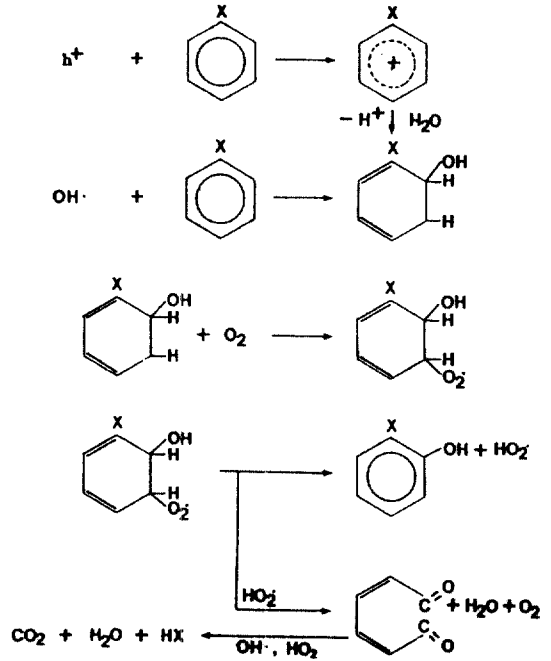
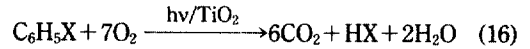


그림 3. 광촉매 산화반응에 의한 유기물의 분해과정.

면의 양공과 반응하는 것은 열역학적으로 가능하다. 이때 거의 모든 유기물은 산화가 가능하다.

광촉매 산화반응을 이용한 페놀의 분해과정을 그림 2에, 일반 유기물의 분해과정을 식 (16)과 그림 3에 나타내었는데, 이 반응에는 OH 라디칼이 반응기로 연관된다. 위의 반응 이상으로 분해가 되면, 알데히드, 유기산, CO_2 등이 얻어지게 된다.



5. 실험장치 및 방법

5.1 TiO_2 담체 제조

졸-겔 코팅법으로 다공성 TiO_2 담체를 TiO_2 졸로 코팅하여 광촉매용 TiO_2 막을 제조하여 사용하였으며, 전체 공정도를 그림 4에 나타내었다.

광촉매 반응에 필요한 튜브형 TiO_2 다공성 담체가 표 2에 주어진 조합의 슬립을 이용한 슬립캐스팅법에 의하여 제작되었다. 슬립의 안정성을 높이기 위하여 해교제로서 Davan-C를 0.24 wt% 첨가하였으며 결합제로서 0.16%의 PVA를 첨가하였다. 주입

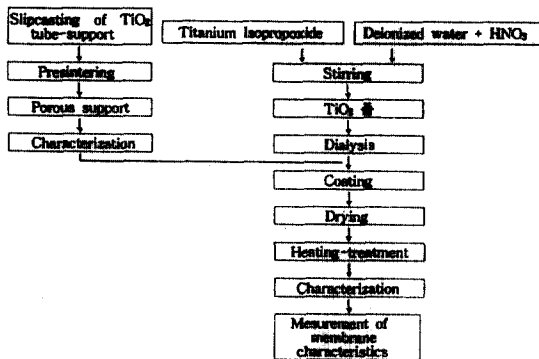


그림 4. TiO₂ 막 제조과정의 전체 공정도.

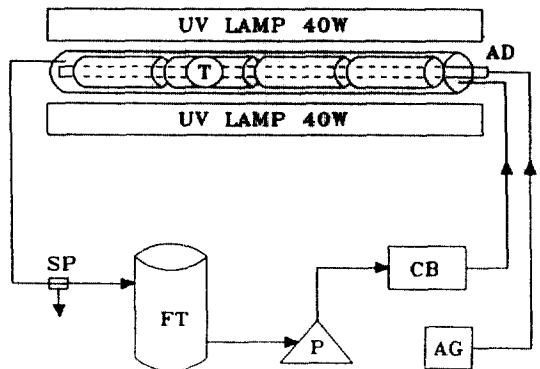
표 2. Slipcasted TiO₂ Tube

Item	Starting materials			
Composition wt%	TiO ₂ powder	H ₂ O	Davan-C	PVA
	49.8	49.8	0.24	0.16
Presintering temperature = 1000°C				
Porosity = 42.35%				

성형에 사용한 석고몰드는 물에 대한 표준석고(Conventional Clay Co. : CHDLK-5)의 무게비가 5/4 되도록 하여 일반적인 석고몰드 제작법에 따라 직경 14 mm, 길이 125 mm의 담체튜브가 성형될 수 있는 형상으로 제작하였다. 튜브의 두께는 졸-겔 코팅에 있어서 코팅층의 형성여부 및 두께를 좌우하기 때문에 60초 정도 캐스팅하여 튜브의 두께가 대략 1 mm가 되도록 조절하였다. 광촉매 반응에 필요한 담체로서 적합한 강도와 기공률 및 미세구조를 얻기 위하여 성형된 TiO₂ 튜브를 1000°C 에서 예비 소결한 후 Archimedes법에 따른 겔보기 기공률, BET(Micromeritics Co. : USA)를 이용하여 비표면적을 측정 한 결과 기공률은 42.3%이고 BET는 79 m²/g이었다. 이때 400°C 이상 소결을 하게 되면 TiO₂는 anatase에서 rutile로 형변환을 하게된다.

5.2 코팅용 TiO₂ 졸

광촉매 반응용 다공성 TiO₂ 담체의 외부표면을 코팅하는데 사용한 졸은 [Ti(OC₂H₅)₄]를 TiO₂ 공급 원료로 질산을 분산제로 하여 가수분해-분산방법에



- F : Feed Tank
- P : Pump
- T : TiO₂ Membrane
- AD : Air Diffuser
- AG : Air Generator
- CB : Cooling Bath
- SP : Sampling Port

그림 5. 광촉매 반응기 구조도.

의하여 제조하였다.

[Ti(OC₂H₅)₄] 일정량을 증류수와 질산이 혼합된 용액에 첨가하여 3일 동안 교반 후 TiO₂ 졸을 제조하였으며, 코팅에 적합한 pH를 얻기 위하여 유기질 막(spectra/PorR, molecular cut off=3500)에 넣고 증류수로 투석하였다. 위와 같은 방법으로 제조된 TiO₂ 졸은 pH가 2~3 사이에서 TiO₂ 체담 표면에 코팅이 가능하였으며 졸의 입자크기는 50 nm 정도였다.

5.3 실험장치

본 연구에서 수행한 광촉매 산화반응 실험 장치는 그림 5에 나타내었다. 광원으로는 315~400 nm의 자외선을 방출하는 40 W FL20S BLB LAMP (BLACK-LIGHT BLUE LAMP : JAPAN) 2개를 사용하였으며, 반응조는 자외선 투과율을 높이기 위해 석영 유리로 제작하였다. 석영유리 반응조의 제원은 내경 2.5 cm, 길이 50 cm, 유효용량 254.4 mL이며, 1개의 반응조에는 내경 1 cm, 길이 12 cm의 TiO₂ Tube 4개를 장착하여 실험하였다. 반응에 필요한 산소를 공급하기 위해서 air generator에 의해서 발생된 산소를 flow meter로 유입 산소량을 조절 하면서 석영유리 반응조 내에 내경 0.9 cm, 길이 50 cm의 고무 air diffuser로 산소를 공급해 주었으며,

peristaltic pump(model 7521-10 Cole-Parmer Instrument Co. : USA)를 사용하여 용량 500 mL 페놀 수용액을 저류조에서 석영유리 반응조로 순환시켜 주었다. 설치된 반응장치는 자외선의 반사효과를 얻기 위하여 유리덮개를 부착하였다. 그리고 LAMP에서 발생하는 열로 인하여 석영유리 반응조 내의 온도가 상승하는 것을 방지하여 온도를 보정하기 위하여(수용액 온도 21~22℃) 저류조에서 석영유리 반응조로 수용액이 유입되기 전에 냉각관을 장착하였다.

5.4 실험방법

본 연구에서 수행한 실험은 크게 세가지로 구분할 수 있다. 첫째, 전자와 양공의 재결합 감소방안 연구, 둘째, 산화보조제 첨가, 셋째, 광촉매 산화반응의 실제 수처리공정의 적용 가능성으로 구분되어진다. 본 연구는 40 W BLB(Black-Light-Blue) lamp 4개를 사용하여 순환장치가 있는 닫힌계 반응장치(recirculation closed system)를 제작·수행하였다. 본 연구에서는 유기물질로 페놀을 선택하여 광촉매 산화반응의 영향 인자들 중 전자와 양공의 재결합 방지를 위한 방안으로 페놀수용액(pH 7.2~7.8)의 재순환률, 산소 공급량 실험, 산화보조제 첨가 실험으로 H₂O₂ 첨가 실험을 실시하여 본 연구에서 실시한 광촉매 산화반응의 최적 운영조건을 결정하였다. 실험에서 얻은 최적조건인 광촉매 산화반응으로 실제 처리장의 적용 가능성을 검토하기 위해 탁도와 현탁고형물질 농도가 광촉매 산화반응에 미치는 영향 실험, 유입 페놀농도별 분해 실험을 행하였다. 특히 본 실험에 사용된 페놀분석은 standard method의 4-amino antipyrine방법을 따랐다.

6. 결과 분석

6.1 전자와 양공의 재결합 감소방안

6.1.1 재순환 속도(Recirculation Flow Rate)

본 연구에서 수행한 닫힌계 반연속식(Closed semi-continuous) 반응조를 이용한 광촉매 산화반응에서 수용액의 재순환 속도가 페놀 분해에 미치는 영향을 그림 6에 나타내었다.

Flow Rate 275 mL/min까지는 flow rate가 증가할수록 페놀 제거효율은 증가하나 그 이상의 flow

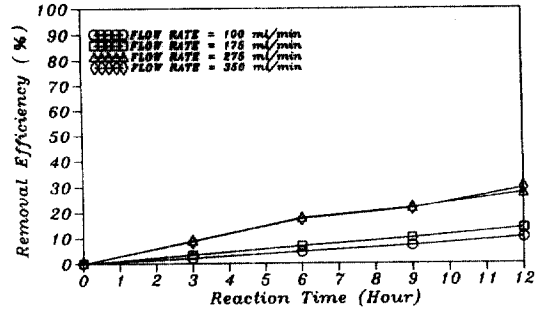


그림 6. 재순환 속도 변화에 따른 페놀 제거효율(Aeration Rate=1 LPM, W/TiO₂, phenol=50 mg/L).

표 3. 재순환 속도 변화에 의한 Reynold Number(Re) 변화

Flow Rate(mL/min)	100	175	275	350
Re	1524.60	1628.50	1767.19	1905.82

rate에서는 더이상 증가하지 않는다. 그 이유는 Flow Rate가 증가함에 따라 Reynold Number(Re)가 1524.60에서 1905.82로 증가하게 되어(표 3에 나타냄) 반응조 내에 있는 유체의 흐름이 난류상태에 가까워짐에 따라 불안정하게 되어 다음식 (17)에 의해서 (OH 라디칼에 대한 반응-확산 계수 ϕ' 가 일정하다고 가정하자) 촉매 표면으로부터 광촉매 산화반응이 가능한 거리(촉매 표면으로부터 유체의 두께)인 고체 표면거리 L이 증가하게 되어 전체적인 광촉매 산화반응의 효율은 높아지다가 일정한 flow rate 이상에서는 더 이상의 diffusion 증가가 일어나지 않아 고체 표면거리 L이 더이상 증가하지 않는다.

$$\phi' = \frac{k_{OH} \cdot [S]}{D/L^2} \quad (17)$$

또한 고체 표면거리 L이 증가할수록 전자의 diffusion이 증가하여 전자와 양공의 재결합이 다소 감소하다가 일정한 flow rate 이상에서는 더이상의 diffusion 증가가 일어나지 않는다. 이상의 결과로 보아 광촉매 표면에서의 반응 기작을 증가시키기 위해서는 촉매 표면에서 일정량 이상의 유체 흐름 교란이 생겨야 한다. 다음 결과인 Aeration Rate도 촉매 표면에서의 유체 흐름 교란을 위해 필요하다.

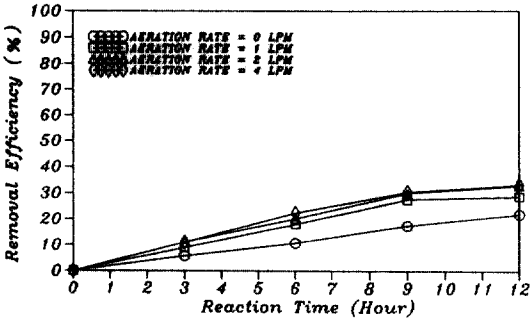


그림 7. 산소 공급량 변화에 따른 페놀 제거효율(Recirculation Flow Rate=275 mL/min, W/TiO₂, phenol=50 mg/L).

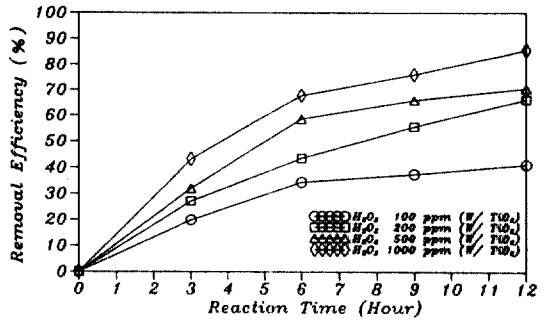


그림 8. H₂O₂ 농도변화에 따른 페놀 제거효율(Recirculation Flow Rate=275 mL/min, W/TiO₂ Aeration Rate=2 LPM, phenol=50 mg/L).

6.1.2 산소 공급량

광촉매 산화반응에 있어서 산소 주입량이 페놀 분해에 미치는 영향을 그림 7에 나타내었다.

산소주입에 따른 페놀 분해에 있어서 산소를 주입하지 않았을 때보다 산소를 증가시키면서 주입했을 때 주입산소 증가에 따라 페놀 제거효율도 약간씩 증가하는 추세를 보였다. 본 연구에 사용된 반응조와 같은 닫힌계 시스템(closed-system)에서는 인위적인 산소주입에 따라 반응조 내에 분압을 발생시킴으로 인해서 촉매 표면에 산소 흡착을 증가시킨다.

증가된 흡착산소는 촉매 표면의 전도대(conduction band)에 위치한 전자(e_{cb}⁻) 전자수용체(electron acceptor) 양을 증가시켜 반응식(18)→(19)→(20)→(21)의 연쇄반응에 의해서 전자가 소모되어 전도대의 전자(e_{cb}⁻)와 가전자대의 양공(h⁺)의 재결합(recombination)을 방지시켜줌과 동시에 HO₂[·]와 OH[·]의 생성을 증가시키고, 동시에 OH⁻ 생성도 증가시켜 반응 (23)과 같이 가전자대에서 생성되는 OH[·] 증가에도 큰 영향을 미친다. 결국 촉매표면에 흡착된 산소의 증가는 광촉매 산화반응에서 유기물의 고리를 깨뜨리는 역할을 주도하는 HO₂[·] 라디칼(HO₂[·]: 전도대에서 발생)과 OH 라디칼(OH[·]: 가전자대에서 발생)양을 증가시킬 수 있다.

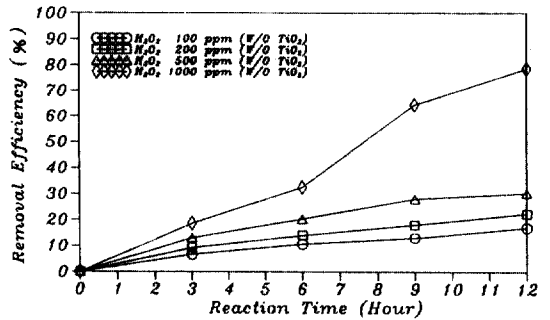
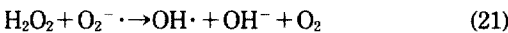
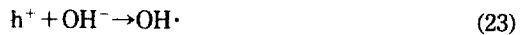


그림 9. H₂O₂ 농도변화에 따른 페놀 제거효율(Recirculation Flow Rate=275 mL/min, W/O TiO₂ Aeration Rate=2 LPM, phenol=50 mg/L).



그리고 Flow Rate의 영향에서와 같이 산소 공급은 반응조 내에 이상흐름을 발생시켜 전자의 diffusion을 증가시킴으로써 반응 기작을 증가시킬 수 있는 것으로 생각된다. 한편, DO(Dissolved Oxygen) 농도는 aeration rate 1 LPM 이상에서 모두 7.2 mg/L 정도를 나타내었다. 본 연구에서 측정한 이후 실험들의 DO 농도는 거의 모두 7.2±0.3 mg/L 정도를 나타내었다.

6.2 산화보조제 H₂O₂ 첨가

산화보조제로서 H₂O₂를 첨가했을 때 광촉매 산화반응에 의한 페놀 분해 결과를 그림 8과 9에 나

타내었다. H_2O_2 농도가 증가할수록 페놀 분해는 증가하는 것을 알 수 있었다. H_2O_2 농도가 500 mg/L까지는 촉매가 존재할 경우가 촉매가 없는 경우보다 2~3배 정도 높은 페놀 분해 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 광촉매와 UV가 없는 공실험에서는 H_2O_2 농도가 증가함에 따라 페놀 제거효율은 약간씩 증가하는 추세이나 모든 H_2O_2 농도에서 6.5% 미만의 페놀 제거효율을 보였다. 광촉매가 있을 때 반응 (18)에서 (23)의 연쇄반응 과정에서 H_2O_2 추가가 $OH\cdot$ 생성을 증가시켜 페놀 분해효율이 촉매가 없을 때보다도 증대되었다. 광산화 속도는 $O_2 < H_2O_2 < H_2O_2 + O_2$ 의 순서로 빠르는데 광촉매 산화반응에 H_2O_2 첨가의 장점은 다음과 같다. 첫째, H_2O_2 는 산소분자보다 좋은 전자 수용체로서 surface-trapped electron을 제거함으로써 광촉매 반응속도를 증가시킨다. 반응 (18)에서 (19)를 거치는 연쇄반응 과정에서 H_2O_2 주입으로 반응 (21)에서 $O_2^{\cdot-}$ 를 더욱 필요하게 되고, 여기에 필요한 $O_2^{\cdot-}$ 는 반응 (18)에서 보충시켜 주고, 반응 (21)에서 증가된 OH^- 는 바로 반응 (23)을 통하여 반응 (18)의 전자(e_b^-)는 소모되게 된다. 결국 이러한 과정의 연쇄반응은 양공과 전자의 재결합을 방지하여 $h^+ + OH^- \rightarrow OH\cdot$ 반응효율을 증가시켜 광촉매 산화반응 기작을 증대시킬 수 있다. 둘째, H_2O_2 는 UV/($H_2O_2 + O_2$) 적용시에 OH 라디칼을 직접적으로 발생시킴으로써 전반적인 산화반응 효율을 높일 수 있다. $H_2O_2 + UV$ 실험이 UV + TiO_2 실험(그림 7의 산소 공급량 2 LPM 그래프 참조) 보다 페놀 제거 효율이 높은 이유는 UV/($H_2O_2 + O_2$) 적용시에 자유 OH 라디칼(free $OH\cdot$)이 다량 생성되기 때문이다. 셋째, 산소가 고갈되거나 산소 질량전달(oxygen mass transfer)이 원활이 이루어지지 않을 때 H_2O_2 는 이 문제를 해결할 수 있다.

이와 같은 결과를 분석해 볼 때, 현재 실제 수처리장에서 사용하고 있는 고도산화법(AOP) 중의 하나인 "UV+Hydrogen Peroxide" 산화법에 광촉매를 첨가하였을 때 촉매표면의 OH 라디칼과 수용액상의 자유 OH 라디칼을 모두 증가시킬 수 있으므로 더욱 강한 산화효과를 기대할 수 있다.

6.3 실제 수처리공정 적용 가능성

6.3.1 탁도 & 부유물질 농도의 영향

그림 10과 11에 탁도와 부유고형물 농도가 페놀의

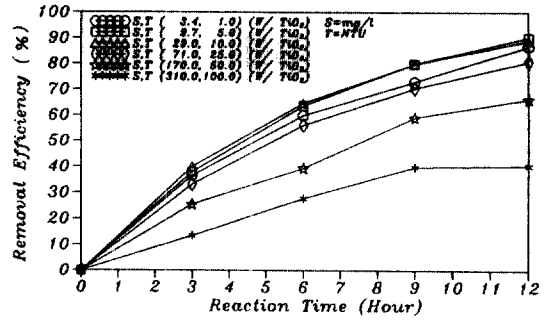


그림 10. 탁도 및 부유물질 농도변화에 따른 페놀 제거효율(Recirculation Flow Rate=275 mL/min, phenol=50 mg/L Aeration Rate=2 LPM, H_2O_2 =500 mg/L, W/ TiO_2).

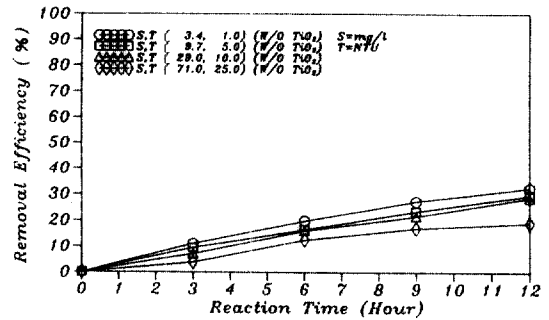


그림 11. 탁도 및 부유물질 농도변화에 따른 페놀 제거효율(Recirculation Flow Rate=275 mL/min, phenol=50 mg/L Aeration Rate=2 LPM, H_2O_2 =500 mg/L, W/O TiO_2).

광촉매 산화반응에 미치는 영향을 나타내었다.

본 연구에서는 탁도와 부유고형물질의 농도변화를 시키기 위해 기존의 생물학적 폐수처리 공정인 활성슬러지 포기조에서 채취한 상정액과 한강에서 채취한 수용액을 1/2씩 혼합하여 사용하였다. 그 결과는 다음과 같다.

첫째 촉매가 있는 경우(그림 10 참조), 탁도 10 NTU-부유물질 29 mg/L까지는 탁도와 부유물질 농도가 증가함에 따라 페놀분해율이 오히려 증가하는 추세를 보이고 있다. 이는 탁도유발물질이나 부유물질에 함유되어 있는 반도체 성분 물질(TiO_2 , SiO_2 등)이 5~10% 정도 함유되어 있어 광촉매 역할을 하고, 또한 수용액 내에 함유되어 있는 탁도유발물질이나 부유물질 입자들에 의해 빛의 산란이 일어나 광반응의 시간이 늘어났기 때문이다. 한편 이러한

현상은 탁도나 부유물질에 의한 물리적인 흡착이라고도 생각할 수 있으나 촉매가 없는 경우 탁도나 부유물질이 증가함에 따라 페놀분해가 감소하는 것으로 보아 이러한 물리적 흡착에 의한 것은 아닌 것으로 나타났다. 그리고 탁도 50 NTU-부유물질 170 mg/L까지는 어느정도 페놀 분해율이 감소하고 있으나 탁도와 부유물질이 없는 경우(본연구의 Hydrogen Peroxide 실험인 그림 8과 비교)와 비슷한 페놀분해 효율을 나타냈다. 그 이후의 탁도와 부유물질의 농도에서는 더욱 페놀분해가 감소되는 추세를 보였다.

둘째 촉매가 없는 경우(그림 11참조), 탁도와 부유물질이 증가함에 따라 점차로 페놀분해율이 감소하는 추세를 나타냈다. 탁도와 부유물질이 없는 경우(본 연구의 Hydrogen Peroxide 실험인 그림 9와 비교)와 비교하여 보았을때 역시 비슷한 페놀분해 효율을 나타내었다. 그러나 탁도유발 물질과 부유물질이 유기물의 물리적 흡착효과와 빛의 투과와 산란에 미치는 영향을 동시에 고려하여 보다 정확한 관계를 밝혀야할 과제가 남아있다. 그리고 수처리 적용에 있어서 우리나라 방류수 수질기준은 하·폐수 종말처리시설의 경우 1995년 12월 31일까지는 부유물질량이 70 mg/L이고 1996년 1월 1일부터는 대략 30 mg/L로 규제되고 있어 하·폐수의 생물학적 처리의 후처리 공정으로 적용 가능할 것으로 생각되며, 하천수의 부유물질 규제기준은 대략 25 mg/L 이하, 호소수의 경우 대략 1~15 mg/L 이하로 규제되고 있어 정수의 고도산화처리로 이용 가능할 것으로 생각 되어진다.

6.3.2 Phenol 농도별 분해

그림 12와 13에 유입 페놀 농도별 광촉매 산화반응의 결과를 나타내었다.

유입 페놀 농도가 저농도일수록 광촉매 산화반응에 의한 페놀 분해효율은 상승하였고, 반대로 유입 페놀 농도가 고농도일수록 분해효율은 감소하였다. 이는 반응물질 농도[S]가 증가하면 식 (17)에 의해서 OH 라디칼이 반응할 수 있는 고체 표면거리 L은 일정하므로 L이내에 위치한 반응물질은 산화되지만 L 이외에 위치한 반응물질은 산화되지 못하고 남게 되어 산화반응 효율은 [S]가 높을수록 감소하게 된다. 그러므로 광촉매의 비표면적을 증가시키는 것이 광촉매 산화반응의 효율을 높이는 관건이라

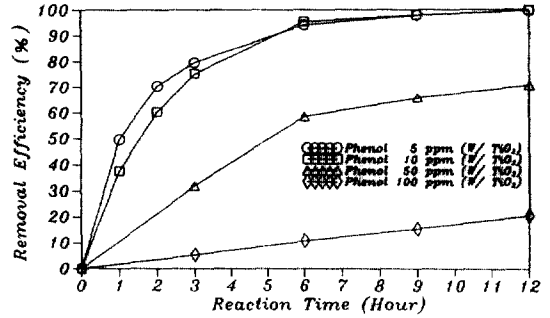


그림 12. 유입페놀 농도변화에 따른 페놀 제거효율 (Recirculation Flow Rate=275 mL/min, W/TiO₂ Aeration Rate=2 LPM, H₂O₂=500 mg/L).

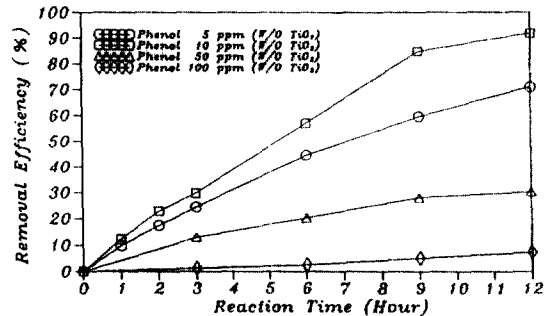


그림 13. 유입 페놀 농도변화에 따른 페놀 제거효율 (Recirculation Flow Rate=275 mL/min, W/O TiO₂ Aeration Rate=2 LPM, H₂O₂=500 mg/L).

하겠다. 또한, 페놀을 UV와 TiO₂가 없는 공실험에서는 12시간 후의 제거율이 5% 미만으로 나타나 본 연구에서 이용한 닫힌계 순환 시스템(closed circulation system) 산소 주입에 의한 페놀 휘발량은 거의 없는 것으로 나타났다. 참고로 열린계 시스템에서 산소주입으로 인한 페놀 휘발량은 저농도(100 mg/L 이하)에서 4% 이하로 나타났으며, 고농도(100 mg/L) 이하에서는 무시할 수 있었다.

7. 결 론

재순환을 속도 275 mL/min까지는 재순환을 속도가 증가할수록 페놀 제거효율은 증가하나 그 이상의 재순환을 속도에서는 더이상 증가하지 않았다. 산소주입에 따른 페놀 분해에 있어서 산소를 주입하지

않았을 때 보다 산소를 증가시키면서 주입했을 때 산소주입 증가에 따라 폐놀제거 효율도 약간씩 증가하는 추세를 보였다. H_2O_2 농도가 500 mg/L까지는 촉매가 존재할 경우가 촉매가 없는 경우 보다 2~3 배 정도 높은 폐놀분해를 나타내었다. 광촉매를 사용하였을 때, 탁도와 부유물질의 농도가 증가함에 따라 탁도 10 NTU-부유물질 농도 29 mg/L까지는 폐놀분해가 감소하지 않고 증가하는 추세를 보였고, 탁도 50 NTU-부유물질 농도 170 mg/L까지는 어느 정도 폐놀분해가 감소하고 있으나 탁도와 부유물질이 없는 경우와 비슷한 정도로 폐놀 분해가 이루어졌다. UV + TiO_2 + H_2O_2 실험에서 폐놀분해율은 유입 폐놀농도가 증가할수록 감소하였다.

이상의 결론으로부터 UV + TiO_2 + H_2O_2 산화법은 정수 처리 공정의 고도산화법, 생물학적인 폐-하수 처리의 후처리 공정으로 도입가능할 것으로 판단된다.

參考文獻

1. Ollis, D.F., Pruden, A.L., "Photoassisted Heterogeneous Catalysis, Degradation of Trichlorethylene in Water", *J. of Catalysis*, Vol. 82, 1983, pp. 404-417.
2. Matthews, R.W., "Photo-Oxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide", *Wat. Res.*, Vol. 20, No 5, 1986, pp. 569-578.
3. Matthews, R.W., "An Adsorption Water Purifica-

- tion insitu Photocatalytic Regeneration", *J. of Catalysis*, Vol. 113, 1988, pp. 549-555.
4. Turchi C.S. & Ollis D.F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants", *J. of Catalysis*, Vol. 122, 1990, pp. 178-192.
5. Sabate J., "A Kinetic Study of the Photocatalytic Degradation of 3-Chlorosalicylic Acid over TiO_2 Membrane Supported on Glass", *J. of Catalysis*, Vol. 127, 1991, pp. 167-177.
6. Romider P.S. Suri., "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", *J. Water environment Research*, Vol. 65, 1993, pp. 665-673.
7. Kenji Harada., "Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Insecticides in Aqueous Semiconductor Suspension", *Wat. Res.*, Vol. 24, 1990, pp. 1415-1417.
8. Gary K.C. Low., "Formation of Nitrate and Ammonium Ions in TiO_2 Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms", *ES&T*, 1991, Vol. 25, pp. 460-467.
9. Anderson, M.A., et al. "Comparison of TiO_2 Powder Suspensions and TiO_2 Ceramic Membranes Supported on Glass as Photocatalytic Systems in Reduction of Chromium(VI)", *J. of Molecular Catalysis*, Vol. 71, 1992, pp. 57-68.
10. Shinri Sato. J.M. White., "Photocatalytic Water Decomposition and Water-Gas Shift Reaction over NaOH-Coated Platinized TiO_2 ", *J. of Catalysis*, Vol. 69, pp. 128-139.

(接受 : 1993. 12. 21)