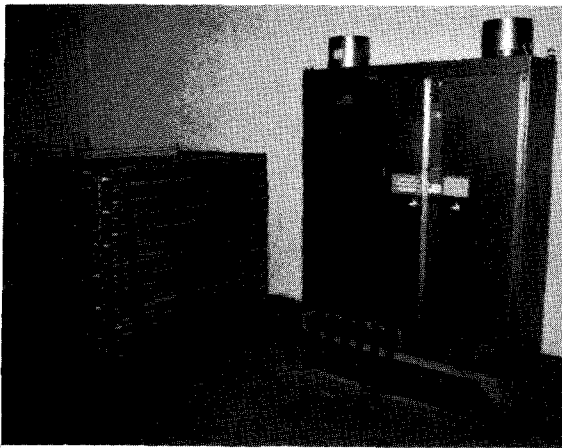


# TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응을 이용한 난분해성 유기화합물 폐기처리기술

-폐놀 분해 적용사례-



## 1. 개요

기존의 고도 산화 기술(AOP, Advanced Oxidation Process)들의 문제점(경제성, 슬러지 발생, 고농도 처리 불가)을 극복하는 신기술로써 대두되고 있는 산화티타늄 광촉매를 사용하는 본 기술은, UV와 촉매(TiO<sub>2</sub>)를 이용하여 강력한 산화제인 OH radical을 만들어 폐수 중에 함유된 유기화합물을 산화시켜 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해시키는 방법이다. 이 방법은 기존의 고도산화법들과는 달리 sludge가 발생하지 않으며, 고농도의 폐수에 경제적으로 적용 가능하다는 장점을 가지고 있다.

본 사례연구에서는 위의 UV / TiO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템 중, 촉매를 고정화하는 방법이 아닌 촉매회수장치를 이용한 시스템에 의해 난분해성 독성 유기화합물인 폐놀 함유 폐수(농도 500mg / ℓ)의 분해에 대하여 실험하고 이에 대한 고찰을 시도하였다.

## 2. UV / TiO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템의 원리

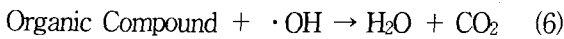
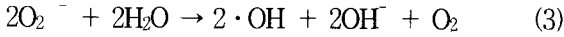
반도체를 그 band gap 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛으로 여기시키면, 반도체 내부에 전자와 정공이 생성된다. 이 전자와 정공이 표면에 흡착하여 흡착물질과 반응시키면 산화환원반응이 일어나게 된다. 이를 광촉매 반응이라 한다.

TiO<sub>2</sub>의 band gap은 약 3eV로서 파장으로는 약 400nm이다. 즉 400nm 이하의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다. TiO<sub>2</sub>의 특징은 여기전자가 갖는 환원력보다도 정공이 갖고 있는 매우 강력한 산화력에 있다. 정공의 위치에너지를 전위로 표시하면 수소기준전위로 약 +3V이며, 물의 산화전위가 1.2V인 점을 감안하면 매우 높은 산화력을 갖고 있음을 알 수 있다. 400nm의 광자를 갖고 있는 에너지는 30,000℃ 이상의 열에너지와 상응한다. 즉 TiO<sub>2</sub>에 표면이 30,000℃ 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태가 되며, 이와 같은 고온에서 모든 물질은 바로 산화되므로 폐놀과 같은 유기화합물은 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해된다.

이와 반대되는 환원반응은 수증 또는 대기중의 산소의 환원이며, 이때 생성되는 산소는 과산화이온을 거쳐 보다 산화력이 강한 OH radical이 되거나 물과 산소로 된다고 여겨진다.

TiO<sub>2</sub> 등의 광촉매 반응 mechanism은 복잡한 radical 반응을 수반하므로 아직까지도 반응경로가 분명히 밝혀지지 않고 있으나 현재까지 일반적으로 받아들여지고 있는 반응 mechanism은 다음과 같다.



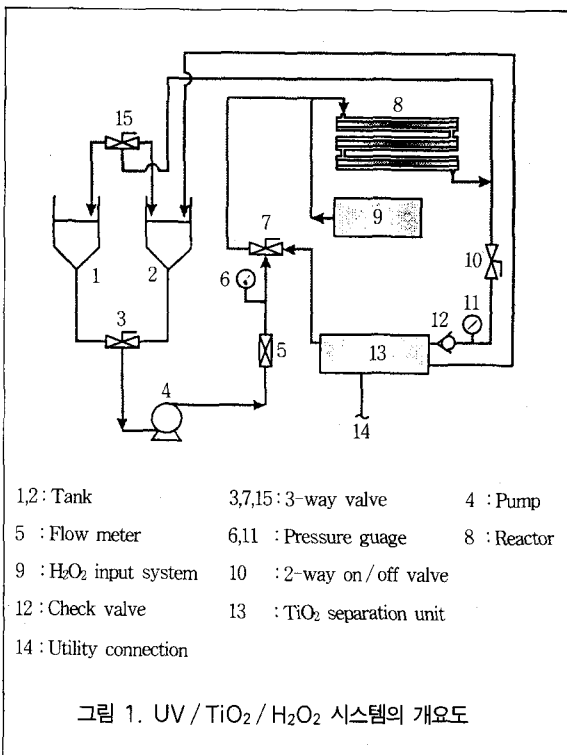


한편, electron acceptor인 용존산소가 부족한 고농도 폐수의 경우, OH radical의 형성을 촉진하기 위하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투입하게 된다.

본 시스템은 폐수에 촉매인 TiO<sub>2</sub>를 분말 형태로 혼합한 후 반응기를 통과 시키면서 UV를 조사하게 되고, 촉매가 에너지를 받아 전자 및 정공을 방출시킨다. 이때 발생된 전자는 폐수내의 용존산소 또는 과산화수소와 반응하여 OH radical을 생성하며, 정공 또한 OH<sup>-</sup> 또는 물과 반응하여 OH radical을 생성하거나 직접 유기화합물을 산화시킨다.

### 3. Pilot 장치 및 운전방법

장치의 개요도는 그림 1에 나타내었다. 폐놀을 함유한 폐수는 1의 탱크로 도입되어 254nm의 UV 램프가



설치된 annular 형태의 반응기 8로 들어간다. 유속은 7.6L/min이며, TiO<sub>2</sub>는 폐수와 함께 slurry 상태로 반응기 내를 흐르게 된다. 반응에 필요한 과산화수소는 정량펌프 9에 의해 일정기간 자동으로 공급되며, 반응한 폐수는 촉매회수장치 13을 통하여 물과 촉매로 분리되며, 분리된 촉매는 다시 투입되어 반영구적으로 재사용된다.

반응완료후 처리된 폐수는 GC와 TOC를 이용하여 분석하였으며, 배출가능 여부를 결정하기 위하여 COD와 pH를 측정하였다.

### 4. 페놀의 산화분해 과정

OH radical에 의한 유기화합물 산화분해는 일반적으로 다음과 같은 일련의 과정을 거치면서 진행된다고 보여진다. 1) 초기 분해(Primary Degradation): 난분해성 유기물이 구조적으로 변화하여 생분해 능력이 약간 높아진 상태로의 분해 2) 2차 분해(Acceptable Degradation): 유기물의 독성이 어느 정도 완화된 상태 3) 최종 분해(Ultimate Degradation): 유기물이 완전 파괴되어 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O나 다른 무기물로 전환된 상태로의 과정이 일어난다.

한편, 산화분해반응이 진행됨에 따라 여러 형태의 부산물(by-products)이 발생되는 경우가 있으며, 대표적인 독성 방향족 화합물중의 하나인 페놀의 OH radical에 의한 산화분해 과정은 다음과 같다.

1단계: OH radical이 페놀의 고리를 공격하여 수산화기가 하나 더 붙은 Catechol, Hydroquinone, Resorcinol 등을 형성하거나, 수산화기에서 수소가 떨어져 나온 Benzoquinone을 형성한다.

2단계: 계속된 OH radical의 공격에 의해 고리의 파괴(Decyclization)과 일어나 Muconic Acid가 만들어지고

3단계: 계속적인 OH radical 공격에 의해 최종적으로 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O로 완전히 분해된다.

OH radical은 비선택적으로 유기화합물과 반응하므로, 처음의 페놀에서 다른 형태의 유기화합물로 변형되어도 OH radical과의 반응에는 문제가 없다.

### 5. UV / TiO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에 의한 페놀 분해 실험 결과

- 실험장치: 1kW Module Pilot Unit
- 페놀 초기 농도: 500mg / l
- 과산화수소 투입량: 3,000mg / l (35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입량=8.6kg / m<sup>3</sup>)

1) 페놀의 분해 효율

페놀의 제거효율에 영향을 미칠 수 있는 변수로서 초기 농도, 초기 pH, 과산화수소 투입량, 반응시간 등이며, 그림 2는 이중 pH 7에서 페놀의 초기 농도가 500mg / l 인 경우의 반응시간에 따른 페놀의 제거효율을 나타낸 것이다.

약 반응시간 7.4분 경과후에 제거효율이 99% 이상이 되었으며, 10분 경과후 페놀 성분이 완전히 제거되었음을 알 수 있으며, pH 변동을 고려하여 페놀의 분해 과정을 유추해 보면,

1단계: 반응시간 10분까지, OH radical의 공격이 진행됨에 따라 페놀의 수산화기가 떨어져 나오면서 Catechol, Hydroquinone, Resorcinol, Benzoquinone 등으로 바뀌면서 반응시간이 10분대에 들어서면 페놀은 100% 제거되어 상기의 부산물로 변화되어 pH 3까지 감소하게 된다.

2단계: 반응시간 10분~30분대, 상기의 부산물을 OH radical이 계속 공격하여 부산물마저 산화분해되어 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 바뀌는 과정이며, pH가 점차 상승하고 있다.

3단계: 반응시간 30분대 이후, 약간 잔류되는 부산물

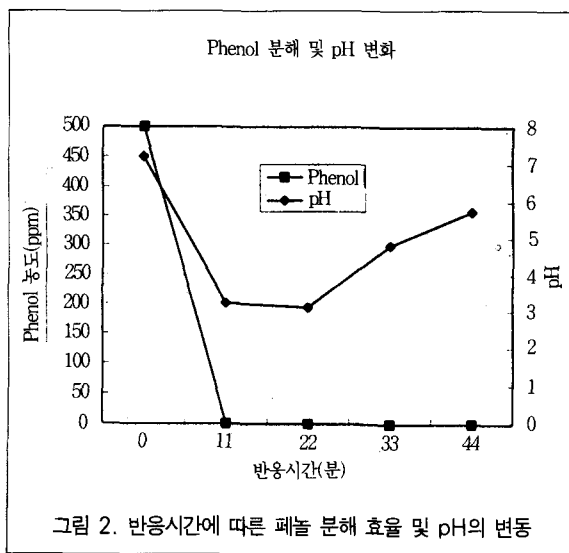


그림 2. 반응시간에 따른 페놀 분해 효율 및 pH의 변동

을 완벽하게 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 변화되는 과정이다.

초기의 무색투명한 원폐수의 색도는 1단계 과정을 거치면서 부산물들의 색도인 짙은 붉은 색으로 변화하다가 2단계를 거치면서 점차 맑아져 2단계 끝부분 시간대에서는 초기와 같은 무색투명의 상태로 된다.

2) TOC, CODs 변화

그림 3에 나타낸 TOC(Total Organic Carbon)의 측정치를 보면, 1단계 분해시 페놀이 부산물로 변화하면서 TOC 값은 상승하다가 부산물이 산화분해되면서 점차 감소함을 알 수 있다. 이는 페놀의 분해과정과 일치하는 것으로 판단할 수 있다. COD 측정치는 잔류 과산화수소가 있으면 측정치에 영향을 미치는 관계로 잔류 과산화수소가 없는 33분대 이후의 측정치이다.

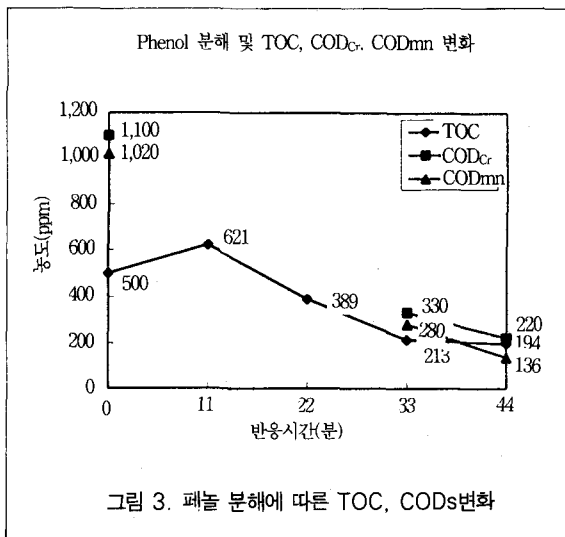


그림 3. 페놀 분해에 따른 TOC, CODs변화

6. 경제성 분석

Pilot 실험 결과, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에 의한 페놀 분해는 페놀 뿐만 아니라, 페놀 분해시 생성되는 부산물마저 완벽하게 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 분해 제거하는 것이 가능하나, 이는 약 80~90분 정도의 반응시간을 요하여 장치 및 운영비가 과다하게 소요되므로, 가장 경제적인 처리 방법은 본 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템으로 2단계 (반응시간 30분)까지 분해하여 활성오니조로 투입하여 최종 처리하는 것이 가장 경제적이다 판단됨.

1) 장치

표 1과 같은 처리 수질을 기준으로, 장치의 설계는 다음과 같이 한다. 장치의 가장 핵심적인 부분은 반응셀로써 모듈식으로 설계되어 있어, 소요되는 반응시간에 따라 기본 모듈의 수량을 직렬로 연장하고, 처리코저 하는 유량에 따라 병렬로 연장하여 운전시키는 설계로써 본 실험에 사용한 Pilot Unit와 대형 Unit는 구현 성능이 일정하다는 장점을 갖고 있다. 예로 초기 폐놀 농도가 500mg/l이며, 일일 20m<sup>3</sup>을 처리하는 장치의 규격은 다음과 같다.

표 1. UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템 처리 수질 기준

(단위: mg/l)

항목	원폐수	2단계까지 처리후 (반응시간 30분 후)
Phenol 농도	500	0
TOC	500	213
COD <sub>Cr</sub>	1,100	330
COD <sub>mn</sub>	1,020	280
pH	7	3
색도	무색투명	무색투명

반응기 수량	38 DL Racks	
소요 전력	83 kWh	UV 램프용
소요 면적	약 10평	
운전 인원	무, 자동운전, no sludge	

2) 운전비용

위와 같은 조건으로 운전하는 데 소요되는 비용은 다음과 같다.

항목	단가	소모수량/m <sup>3</sup>	소모비용/m <sup>3</sup>	비고
경상 전력비	₩37/kWh	99.6kWh	₩3,685	UV 램프용
운전 비용 (35%)	₩370/kg	8.6kg	₩3,182	
경상운전비용 계			₩6,867	
보수 비용	UV 램프 교체비용 ₩35,000	0.12ea	₩4,256	주1)

주1) UV 램프는 Low Pressure 램프로써, 수명이 12,000hr이므로 약 1~2년마다 1회 교체하는 비용임.

실용뉴스

「녹색환경나라」 건설

김대통령 환경공동체 5원칙 제시

김영삼대통령은 3월 21일 『지구 환경시대에 모범이 되는 환경공동체의 건설은 삶의 질을 높이는데 가장 핵심적 과제』라고 전제, 이를 위한 5대 기본원칙과 7대 시책을 담은 환경복지구상을 발표했다.

김대통령은 이날 청와대에서 이수성 총리를 비롯한 환경관계장관과 각계 대표등 2백여명이 참석한 가운데 환경복지구상 발표회에서 『나는 세계적으로 모범이 되는 「녹색환경의 나라」를 만드는데 솔선수범하는 「환경대통령」이 될 것을 선언한다』고 천명했다.

김대통령은 환경공동체 건설을 위한 5대 기본원칙으로 △ 정부수범 △ 환경과 경제의 통합 △ 공동책임과 생활속의 실천 △ 사전예방 및 오염자부담 △ 남북한 환경협력과 전지구적 공동 노력등을 제시했다.

김대통령은 이에 따라 △ 생산과 소비의 녹색화 △ 환경자치체제 확대 △ 환경교육 강화 △ 환경기준 선진화 △ 환경기초시설 완비 △ 환경관리기능 강화 △ 환경외교 강화등의 시책을 추진하겠다고 밝혔다.

김대통령은 『국가의 모든 개발정책수행에 있어 환경적으로 건전하고 지속 가능한 개발을 기본원칙으로 삼겠다』면서 『앞으로 녹색국민총생산개념을 도입해 교통에너지등 주요 개발사업에 대해서는 정기적으로 환경영향을 재평가 하겠다』고 말했다.

김대통령은 또 오염물질을 최소화하는 청정기술을 중점 개발하고 환경산업을 집중 육성하며 상하수도관 하수처리장 폐기물매립장등 환경관련 기초시설 확충과 함께 해양자원을 보전하기 위한 5개년 계획을 수립하겠다고 밝혔다.

한편 정부는 용수난 해결과 깨끗한 물 공급을 위해 현재 환경부와 건설교통부등 각 부처에 분산돼 있는 수량수질 관리체제를 통합해 물관리체제를 일원화하기로 했다.

상담 및 문의전화 (02)720-3223