

## 부식산의 광촉매 산화 공정에 도입된 여러 종류의 상용 TiO<sub>2</sub> 비교연구

### Photocatalytic Oxidation of Humic Acid by various commerical TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study

문 경 숙\*      김 다 회\*      이 동 석\*\*

Mun, Kyung-Suk    Kim, Da-Hee    Rhee, Dong-Seok

---

#### Abstract

In this study, the effects of crystallinity, composition and particle size of TiO<sub>2</sub> catalysts on the degradations of humic acid in aqueous solution was assessed using the commercially available TiO<sub>2</sub> particles. Photocatalytic oxidations of humic acid (HA, Aldrich Co.) solution were carried out in case of adding different types of TiO<sub>2</sub> catalysts and their decomposition efficiencies were analyzed with respect to pH, DOC and UV absorbances values for the HA solutions and compared one another. The experimental results showed that TiO<sub>2</sub> particles(Degussa P-25) mixed with anataze and rutile gave the highest degradation efficiencies, respectively and much lower degradation efficiency in TiO<sub>2</sub> paticles of rutile only type. In comparing among ST series of anataze types, it was observed that the degradation efficiencies generally were increased with increasing TiO<sub>2</sub> contents and surface area of the particles. Higher degradation efficiency of HA was also found in zeolite type(D-TZ) of TiO<sub>2</sub> paticles compared with hydroxyapatite type (D-TH) of TiO<sub>2</sub> particles.

Keywords : TiO<sub>2</sub>, Photocataytic Oxidation, Humic Acid

---

#### 1. 서론

산업의 변화와 발전에 따라 수질 오염물질의 종류도 다양하여 이를 처리하는데 있어 기존의 처리 방법은 한계에 도달하고 새로운 처리공정의 개발이 요구 되기도 한다. 또한 환경에 대한 관심의 증가

로 음용수 수질에 관한 기준 등이 점차적으로 강화됨에 따라서 상수처리에서도 기존의 처리 방법 외에 고급산화공정(advanced oxidation process:AOP)의 도입이 증가 하고 있다.

특히 한 예로 상수 처리 시 자연유기물인 수중 부식질은 여러 가지 문제를 일으키는 것으로 보고되고 있으며 이의 해결을 위하여 고급산화공정의 개발이 이루어지고 있다.<sup>1,2,3)</sup>

이러한 과정에서 처리 효율이 높고 경제적 타당성이 우수한 시스템 개발의 필요성을 고려하며 연구

---

\* 강원대학교 환경·생물공학부 학사과정

\*\* 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

되어온 것이 광자에너지(photon energy)를 이용하는 광산화 시스템이다.<sup>1,2)</sup>

광산화 시스템에 사용되는 촉매 중 대표적인  $TiO_2$ 는 가격이 싸며 거의 모든 조건에서 녹지 않고 광학적, 생물학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있다.<sup>4)</sup>

$TiO_2$  광촉매를 이용한 수처리방법은 수중의 오염물질을 직접 분해하는 공정이며, 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등에 의한 영향도 비교적 적으므로 현장에의 적용이 효과적일 것으로 기대되며, 생물학적으로 난분해성인 유기물질 또는 무기물의 분해가 용이하며 살균공정 등의 타 공정에서 생성된 유기물질의 분해에 응용할 수 있다. 이외에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 유해 유기물질을 ppb수준으로 제거할 수 있고, 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 가지고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다.

$TiO_2$ 는 화학적으로 안정하여 산, 알칼리, 물, 유기용매 등에 녹지 않고,  $SO_3$ ,  $Cl_2$  등 반응성이 강한 가스와의 상온·상압에서는 반응하지 않는다. 표면의  $Ti^{4+}$ 는 공기중의 수분을 끌어당겨 OH 기를 갖게되며  $Ti^{4+}$ 의 위에 생긴 OH기는 약한 염기성을 나타내고, Ti와 Ti의 중간에 위치한 OH기는 산성을 나타낸다. 이와 같이 화학적으로 결합한 물 이외에, OH기의 위에 더욱 밀착되어 있는 물도 있다. 이 흡착수의 양과 OH기의 종류 및 양은  $TiO_2$ 의 열처리나 제조 시 반응물질의 종류 등에 따라 달라지는 것으로 알려져 있으며, 이는  $TiO_2$ 의 광촉매 작용에 커다란 영향을 미친다.<sup>6)</sup>

$TiO_2$ 는 아나타즈(Anatase)와 루티일(Rutile)의 2가지 결정구조를 가지고 있는데, 결정구조적으로는 루티일 쪽이 안정하며, 아나타즈 결정은 약 900°C에서 루티일로 전이된다.<sup>6)</sup> 밀도는 아나타즈가 3.9g/cm<sup>3</sup>, 루티일이 4.2g/cm<sup>3</sup>이며, 결정의 입경은 20nm로부터 0.5 μm정도이다. 일반적으로 아나타즈 구조가 루티일 구조보다 광촉매 활성이 뛰어난 것으로 보고되고 있으나 두 가지의 결정구조가 섞여 있는 혼상  $TiO_2$ 가 높은 광촉매 활성을 보여준다는 연구결과도 발표되고 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 UV/ $TiO_2$  시스템을 활용하여 대표적 용존 유기물인 부식산의 분해 결과를 얻음에 있어서, 국내·외에서 시판되고 있는 여러가지 상용의  $TiO_2$  광촉매 제품을 비교하여 보았다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 대상시료

수처리 실험은 Aldrich-Chemical 사로부터 구입

한 부식산(H1, Lot-No 675-2)을 대상시료로 사용하였다. 부식산 1000ppm의 모용액을 제조한 후 0.1N NaOH을 이용하여 pH를 10±0.2로 조절하고 12시간 이상 교반하여 부식산의 용해성을 높였다. 이렇게 만든 모용액을 20ppm으로 희석하여 실험을 하였다. 모든 실험에 사용된 물은 2차 증류 후 Milli-Q (Millipore Corp., ZFMQ05001)를 통과시킨 초순수 물을 사용하였다.

### 2.2 광촉매 $TiO_2$ 의 종류

본 연구에서 사용한  $TiO_2$ 의 물성을 살펴보면, 먼저 아나타즈와 루티일이 혼상구조를 이루고 있는 Degussa P-25와 루티일 구조를 이루고 있는 제품인 듀폰사의 P-R, 국내 D사의 제올라이트형 D-TZ과 수산화아파타이트(hydroxyapatite)형 D-TH를 비교하였다. 그리고  $TiO_2$ 의 함량과 비표면적 그리고 평균입경에 따라 서로 다른 특성을 가지고 있는 이시하라의 네 가지 제품인 ST-01, ST-21, ST-31, ST-41로 실험하였다.

모든 처리실험에서 사용된  $TiO_2$ 의 농도는 50ppm으로 고정하였다.

### 2.3 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 광분해 장치는 Fig. 1과 같다.

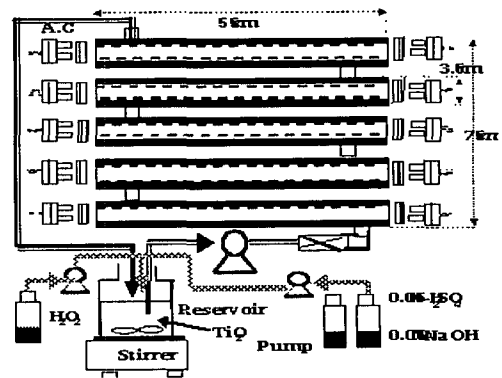


Fig. 1. Schematic diagram of UVsystem

광반응 장치는 20W의 저압수은램프(low pressure mercury lamp)를 자외선원으로 사용하여 5개의 반응조를 거친 후 저장조로 가는 연속흐름방식으로 실행하였다.

Table 1. Operation parameters of UV systems

UV lamp	20W mercury lamp (low pressure)
Sample	humic acid (20ppm)
Initial pH	9 ± 0.05
Reactor volume	2,150ml
Flow rate	800ml/min
Reaction system	UV/TiO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	ST-01, ST-21, ST-31, ST-41, P-25, D-TZ, D-TH, P-R
TiO <sub>2</sub> concentration	50ppm

내부에 유기물 흡착이 없도록 하기 위해서 스테인레스스틸 재질로 제작된 Tubular형 반응조를 사용하였다. 또한 교반을 통해 촉매인 분말 TiO<sub>2</sub>의 분산을 유도했으며, 반응조의 체적은 2.15L, 펌프의 유량은 800ml/min, 저장조의 용량은 5L이었다. 처리시료는 4L를 제조하여 0.05N NaOH를 이용하여 초기 pH를 9 ± 0.2로 조절한 후 240분 동안 처리하였다 (Table 1).

부식산의 분해특성을 살펴보기 위하여 10분 간격으로 시료를 채취하여 GF/C (1.2µm)로 여과한 후 pH, DOC, UV<sub>254</sub>를 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 TiO<sub>2</sub>의 물리적 특성

본 연구에서 사용한 TiO<sub>2</sub>의 결정구조, TiO<sub>2</sub>의 함량, 평균입경 및 비표면적을 Table 2에 나타내었다. 먼저 결정구조를 살펴보면 ST계열은 모두 아나타즈 구조였고, P-25는 아나타즈와 루티일이 혼상구조를 이루며, P-R은 루티일 구조를 갖는다. TiO<sub>2</sub>함량은 P-25가 99.5%로 가장 높았고, ST-31이 81%로 가장 낮았다. 평균 입경의 경우 P-R이 200nm로 가장 컸고 ST-01과 ST-31이 7nm로 가장 작았다. 비표면적은 D-TZ이 600m<sup>2</sup>/g로 가장 크고, ST-41이 가장 작았다.

Table 2. Physicochemical properties of commercial titanium oxides

Catalyst	Content of TiO <sub>2</sub> (%)	Average size (nm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Composition (%)
ST-01	95	7	300	anatase
ST-21	95	20	50	anatase
ST-31	81	7	250	anatase
ST-41	95	50	10	anatase
P-25	99.5	25	50 ± 10	anatase (80) rutile (20)
D-TH	92	5-10	-	anatase
D-TZ	95	-	600	anatase
P-R	-	200	-	rutile

#### 3.2 TiO<sub>2</sub>의 종류에 따른 초기 pH변화

20ppm의 부식산 용액의 초기 pH를 9 ± 0.2로 조절하여 광촉매인 여러 가지 TiO<sub>2</sub> 종류를 바꾸어가며 광산화 처리하였을 때 나타난 pH의 변화를 살펴 보았다.

먼저, 아나타즈 구조를 가진 4가지 ST계열 TiO<sub>2</sub> 실험에서 나타난 pH 변화는 Fig. 2와 같다.

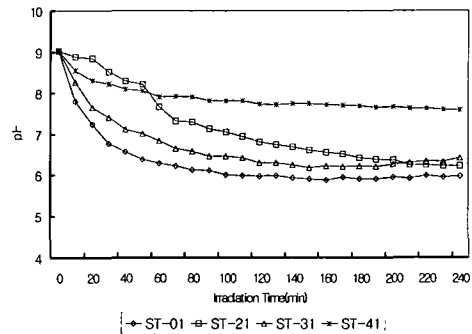


Fig. 2. Variation of initial pH with time

이 결과에서 ST-01, ST-21, ST-31은 빠르게 pH가 감소하다가 반응 240분 후에는 pH 6에 가깝게 감소하였다. 이 중, ST-01이 ST-21과 ST-31에 비해 빠른 pH 감소를 보였으며, ST-41은 가장 느리게 감소하여 최종 240분에는 pH 7.5에 근접하게 감소하였다.

ST계열은 모두 아나타즈 구조를 갖고있으므로 결정구조가 아닌 다른 물리적 특성에 따라 pH 감소가 각각 다르게 나타난다는 것을 알 수 있다. 가장 높은 pH 감소를 나타내는 ST-01과 가장 낮은 pH 감소를 나타낸 ST-41의 TiO<sub>2</sub> 함량은 모두 95%이므로 촉매 중 TiO<sub>2</sub> 함량은 pH 감소와 큰 관계가 없는 것으로 보인다. 이에 비해 평균 입경의 크기순서, ST-01 = ST-31 < ST-21 < ST-41 은 pH 감소의 크기 ST-01 > ST-31 > ST-21 > ST-41 과 관계가 있는 것으로 판단된다. 이는 곧 비표면적 순서 ST-01 > ST-31 > ST-21 > ST-41 가 pH 감소와 밀접한 관계가 있는 것으로 볼 수 있다.

위의 결과를 통하여, 아나타즈 구조를 갖는 ST계열에서 TiO<sub>2</sub>의 평균 입경이 작고, 비표면적이 클수록 부식산 용액의 광산화에서 pH의 감소가 빠르다는 알 수 있다. 즉, 물리적 특성의 차이에 의해 pH가 감소함을 알 수 있다.

Fig. 3.은 P-25, D-TZ, D-TH, P-R의 pH 변화를 나타낸 것이다. P-25는 초기 pH 9에서 빠르게 감소하여 80분까지 6에 가까이 감소하다가 그 이후 pH 7까지 증가하였다. D-TZ, D-TH은 P-25와 같이 빠르게 감소하여 6까지 감소하지만 P-25처럼 증가하지는 않았다. P-R은 pH 감소가 가장 느렸고 최종 240분에는 pH 8까지 감소하였다.

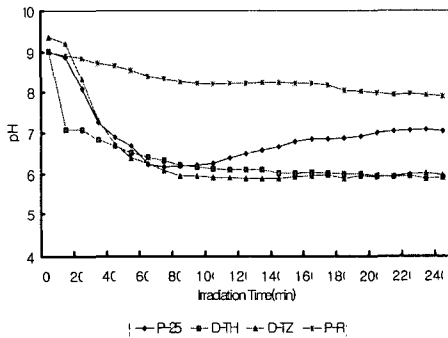


Fig. 3. Variation of initial pH with time

이는 ST계열에서 나타난 pH 결과와는 달리, TiO<sub>2</sub>의 평균입경이나 비표면적과 pH 변화는 크게 상관이 없는 것으로 나타났다. 그러나 TiO<sub>2</sub> 결정구조가 아나타즈 또는 아나타즈와 루티일의 혼상구조를 지닌 D-제품의 P-25가 빠른 pH 감소를 보이고 활성이 적은 루티일 구조를 지닌 P-R은 pH 변화가 적음을 알 수 있었다.

### 3.3 TiO<sub>2</sub>의 종류에 따른 초기 DOC의 변화

Fig. 4.는 ST계열의 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 부식산을 광분해하였을 때의 DOC 변화를 나타낸 것이다.

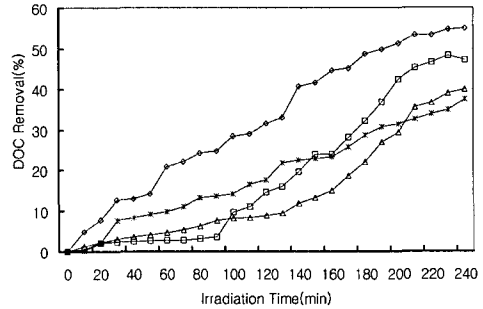


Fig. 4. Removal of DOC with various TiO<sub>2</sub>

ST-01은 반응 240분 후의 제거율이 56%로 가장 높았고 ST-21은 48%의 제거율을 나타냈다. ST-31과 ST-41은 약 40%의 제거율을 보였다.

제거율이 가장 높은 ST-01과 가장 낮은 ST-41를 비교하면 TiO<sub>2</sub> 함량은 같으나 ST-01이 ST-41보다 평균입경이 더 작고 표면적이 컸다.

반응시간에 따른 P-25, D-TH, D-TZ, P-R의 DOC 제거율 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

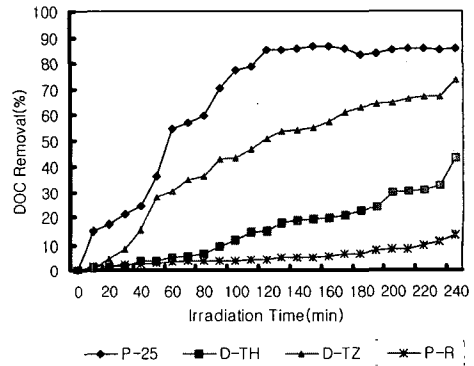


Fig. 5. Removal of DOC with various TiO<sub>2</sub>

P-25는 240분의 반응시간동안 83.2%로 가장 높은 제거율을 보였고, P-R은 17.3%로 가장 낮은 제거율을 나타내었다. D-TZ은 77.8%, D-TH는 42%로 두 제품 모두 아나타즈 구조이지만 제올라이트형과 수산화아파타이트형의 차이로 제거효율에도 차이를 나타내었다.

결정구조가 아나타즈와 루티일의 혼성구조일 때 DOC의 제거율이 높고, 혼성이 낮은 루티일구조일 때 DOC 제거율이 낮았다.

3.4 TiO<sub>2</sub>의 종류에 따른 초기 UV 흡광도 변화

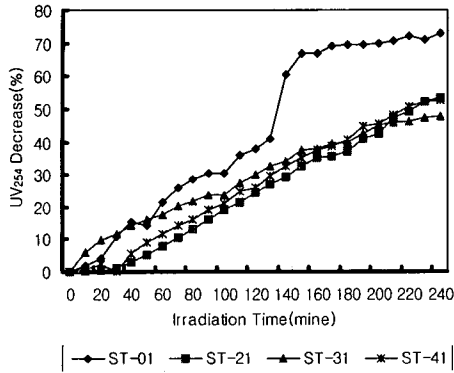


Fig. 6. Decrease of absorbance at 254nm with various TiO<sub>2</sub>

ST계열의 UV흡광도 변화는 ST-01이 72.3%로 가장 높은 감소율을 보였고, ST-21과 ST-31, ST-41은 약 50%로 거의 비슷한 감소율을 보였다 (Fig.6). 따라서, TiO<sub>2</sub>의 함량은 높고 평균입경은 작으며 비표면적이 클 때 UV 흡광도의 감소율이 커짐을 알 수 있다.

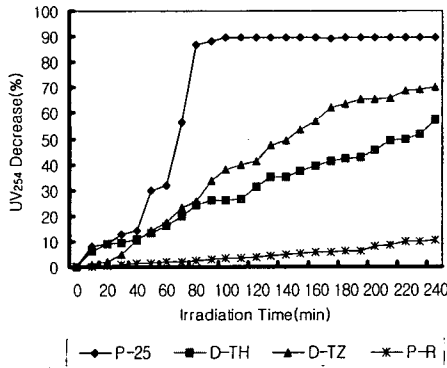


Fig. 7. Decrease of absorbance at 254nm with various TiO<sub>2</sub>

반면 Fig. 7.에서는 혼성구조를 가진 P-25의 UV 흡광도 감소율이 컸으며, 루티일 구조의 P-R이 가장 적은 감소율을 나타냈다.

4. 결론

본 연구에서는 국내·외에서 시판중인 8개의 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 수중 부식산을 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) TiO<sub>2</sub>의 종류에 따라 부식산의 분해특성 (pH, DOC, UV<sub>254</sub>)이 각각 다르게 나타났으며, TiO<sub>2</sub>의 결정구조가 루티일과 아나타즈의 혼성구조인 P-25가 가장 높은 반응성을 나타내고 루티일 구조인 P-R의 반응성이 가장 낮았다.
- 2) TiO<sub>2</sub> 함량이 같고 동일한 아나타즈 구조를 갖는 ST계열의 비교 실험결과 평균입경이 작고 비표면적 큰 ST-01이 가장 높은 부식산 제거율을 나타내었다.
- 3) 수산화 아파타이트형의 D-TH가 제올라이트형의 D-TZ에 비하여 부식산의 제거효율이 높게 나타났다.

이상의 비교실험 결과 광촉매로 사용하는 TiO<sub>2</sub>의 물리적 특성에 따라 수중 용존유기물의 광화학적 산화율이 다를 수 있었다. 이러한 결과는 광산화 수처리 시스템 개발시, 촉매인 TiO<sub>2</sub>는 입자의 물리적 특성에 따라 효과가 다르므로 상용의 광촉매 선택이나 새로운 촉매 제조를 제조할 때에 그의 특성을 정확히 실험 분석해야할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] 김종부, 이동석, "화학적 산화법에 의한 부식산의 분해 처리기술에 관한 연구 ( I ) - 광산화 공정을 통한 부식산의 분해특성 분석", *Analytical Science & Technology*, 13, 241-249, 2000.
- [2] 김종부, "광산화 공정에서의 부식질 분해에 관한 연구", *공학석사학위논문, 강원대학교*, 2001.
- [3] 강준원, 박훈수, 최광호, "이산화티타늄 광촉매에서의 광분해 반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구", *대한환경공학회지*, Vol. 17, No.3, 283-294, 1995
- [4] Blake, D. M., et al., "Kinetic and mechanistic over view of TiO<sub>2</sub> -photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution", *Solar Energy Materials*, 24, 584-593, 1991.

- [5] Borgarello, E., Kiwi, J., Pelizzetti, E., Visca, M. and Gratzel, M., "Sustained water leavage by visible light", *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6324-6329, 1981.
- [6] 다케우찌, 고우지, 무라사와 사다오, 이부스키 다카시, 김영도 옮김, "광촉매의 세계", 2000.