

## 태양광/자외선/이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)을 이용한 에너지 절약형 광촉매 반응 처리시스템 개발

김현용 · 양원호\*†

(주)이엔비코리아 환경연구소, \*대구가톨릭대학교 산업보건학과

## Development of Wastewater Treatment System by Energy-Saving Photocatalyst Using Combination of Solar Light, UV Lamp and TiO<sub>2</sub>

Hyun Young Kim · Won Ho Yang\*†

Environmental Institute, E&B KOREA Ltd.

\*Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu

(Received November 11, 2002; Accepted February 14, 2003)

### ABSTRACT

Pollution purification using titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) photocatalyst has attracted a great deal of attention with increasing number of recent environmental problems. Currently, the application of TiO<sub>2</sub> photocatalyst has been focused on purification and treatment of waste water. However, the use of conventional TiO<sub>2</sub> powder photocatalyst results in disadvantage of stirring during the reaction and of separation after the reaction. And the usage of artificial UV lamp has made the cost of photocatalyst treatment system high. Consequently, we herein studied the pilot-scale design to aid in optimization of the energy-saving process for more through development and reactor design by solar light/UV lamp/TiO<sub>2</sub> system. In this study, we manufactured the TiO<sub>2</sub> sol by sol-gel method. According to analysis by XRD, SEM and TEM, characterization of TiO<sub>2</sub> sol were nano-size (5~6 nm) and anatase type. Inorganic binder (SiO<sub>2</sub>) was added to TiO<sub>2</sub> sol to be coated for support strongly, and support of ceramic bead was used to lower separation rate that of glass bead. The influences were studied of various experimental parameters such as TiO<sub>2</sub> quantity, pH, flow rate, additives, pollutants concentration, climate condition and reflection plate by means of reaction time of the main characteristics of the obtained materials. In waste water treatment system, variable reactor as solar light/ or UV lamp according to climate condition such as sunny and cloudy days treated the phenol and *E-coli*(*Escherichia coli*) effectively.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> photocatalyst, Solar light, Waste water, Phenol, *E-coli*

### I. 서 론

현재 대부분의 정수처리 시스템은 물리적, 화학적, 생물학적 처리후 3차 처리로서 살균을 위한 염소 소독 및 오존처리 또는 멤브레인(membrane) 필터를 이용 등이 있다. 이러한 정수처리기술의 경우 염소 소독은 미생물에 대한 살균효과는 우수하나 잔류율이 높아 발암물질인 트리할로메탄, chlorophenol 등의 부산물을 생성한다는 단점이 있다.<sup>1)</sup> 오존 처리의 경우 과잉의 오존

접촉에 의한 잉여 오존의 2차 처리와 오존의 기상으로 이탈, 발암물질인 bromate를 발생시키기도 한다. 또한 막여과의 경우 fouling으로 인한 주기적인 막 교환이 필요하고, 소독의 잔류효과가 없다는 단점이 있다.<sup>2)</sup> 이에 반해 광촉매(photocatalyst) 반응은 최근 각광받는 고도산화처리(advanced oxidation process; AOP) 기법의 하나로 발생하는 OH 라디칼(radical)에 의해 박테리아 및 미생물의 불활성 효과가 우수하고, 난분해성 유기물질의 제거효과가 탁월하며, 부산물이 생기지 않는 장점을 가지고 있기 때문에 기존의 정수시스템이 갖는 문제점을 해결할 수 있는 대처 방안으로 광촉매 반응을 이용한 정수시스템 개발의 중요성이 크다고 할 수 있다.<sup>3)</sup>

†Corresponding author : Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu  
Tel: 82-53-850-3739, Fax: 82-53-850-3736  
E-mail : whyang@cataegu.ac.kr

기존의 정수시스템이 갖는 경제적 측면의 해결되어야 할 사항으로 오존처리의 경우 초기 투자비와 부속 설비등 오존 발생을 위한 전력 비용이 과다하다는 점과 막여과의 경우 고가의 멤브레인 필터의 주기적인 교환에 따른 2차적인 운영비가 소요된다는 점을 들 수 있다. 한편 광촉매 반응장치는 대기처리 시스템과 비교하여 수처리 시스템에서 분말의 광촉매를 이용할 경우 회수 설비를 위한 고가의 장치가 필요하다.<sup>4,5)</sup> 최근 이를 해결하기 위한 많은 연구가 국내·외적으로 이루어지고 있는 실정이며, 국외의 경우 어느 정도 상업화 수준에 이르고 있지만 국내의 경우 실험실 수준의 연구에 그치고 있는 실정이다.<sup>6)</sup> 또한 분말의 광촉매 대신 고정상의 광촉매를 활용하여 분말 회수의 문제점을 해결할 수는 있지만 분말의 광촉매를 사용할 경우보다 광촉매 반응의 효율이 낮아진다는 단점이 있다.

또한, 광촉매를 이용한 처리시스템에서는 인공의 UV 램프(lamp) 사용에 따른 전력소비의 문제점을 가지고 있다. 따라서, 광촉매 공정 과정에 무한한 청정에너지인 태양에너지의 이용이 적용 가능한 것으로 평가됨에 따라 미국, 유럽 및 일본 등에서 지하수 정화, 상수도 정수처리 및 지표수의 독성 유기물질 처리에 적용하고 있다.<sup>7,9)</sup> 광촉매반응은 복잡한 래디컬 반응으로 아직 정확한 반응기전은 규명되지 않고 있으나 일반적으로 이용되고 있는 광촉매인  $TiO_2$ 는 광촉매 표면에 띠틈격(band gap)보다 큰 에너지를 조사하면 가전자대(valance band)와 전도대(conduction band)에서 정공( $h^+$ )과 전자( $e^-$ )가 생성되며, 이때 생성된 정공과 전자는 광촉매 표면으로 이동하게 되고 전도대의 전자들은 중금속이온 및 산소를 전기화학적 흡착한 후 중금속 이온을 광환원시키거나, superoxide 래디컬을 생성하게 되며,

superoxide 래디컬은 직접 유기물질을 분해하거나 OH 래디컬을 생성한다(Fig. 1).<sup>10)</sup>

본 연구에서는 기존의 수처리 광촉매 시스템이 갖는 분말회수 및 전력 소비의 문제점을 해결하여 초기 투자비 및 운영비를 절감하고자 고정상 광촉매를 이용한 에너지 절약형의 태양광/UV 램프/광촉매 시스템으로서 대장균 및 유기오염물질을 매우 효과적으로 처리할 수 있는 정수처리 시스템을 개발하여 이용 가능성을 평가하고 기초자료를 제공하고자 한다.

## II. 연구방법

### 1. 광촉매 정수시스템

본 정수시스템에서 이용한 장치는 Fig. 2와 같이 원수저장소, 광촉매 코팅 bead, UV lamp, 알루미늄 반사판, 석영관 및 펌프로 구성되어 있다. 원수저장소의 용액은 정량펌프를 이용하여 유속 1 l/min로 반응기 컬럼에 유입되도록 하였으며, 반응기 컬럼 유출부에서 나오는 용액은 3-way valve를 이용하여 시료채취가 가능하도록 하였다. 반응기 컬럼은 40 mm(직경)×10,000 mm(길이)×4 mm(두께)이었고, 태양광이 투과 가능한 15개의 원형 석영관(quartz tube)을 알루미늄판 상부에 설치하였다. 반응기 컬럼과 알루미늄판 사이의 거리는 100 mm이었고, 알루미늄판은 자외선 영역에서 높은 자외선 반사력 때문에 반사물질로 사용되었다. 반응기는 태양광의 경사도가 지역마다 조금씩 다를 수 있기 때문에 반응기 후단부에 기울기를 조절 할 수 있도록 하였다.

### 2. 성능평가 및 최적조건 도출

실험에 사용된 원수는 폐놀 약품을 인위적으로 물에

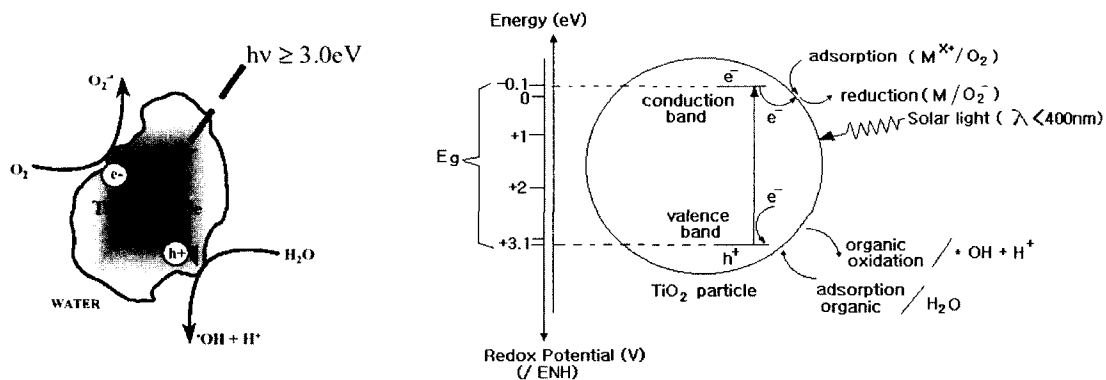


Fig. 1. Reaction theory of  $TiO_2$  photocatalyst.

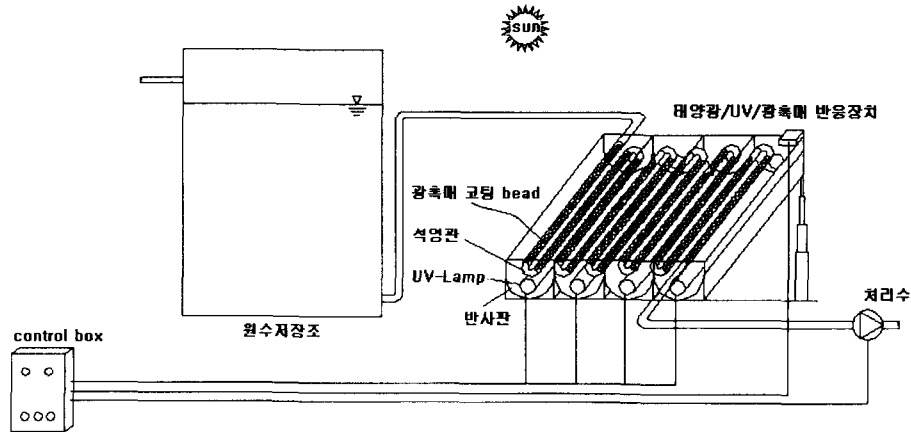


Fig. 2. Schematic diagram of wastewater treatment system by combination of solar light, UV lamp and TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

녹여 사용하였고, 대장균군 제거 실험을 위해 초기농도를  $\sim 10^4$  CFU/100 ml로 조정하였다. 폐놀은 수질오염공정시험법 상의 흡광도법(4-아미노안티피린)을 사용하였고, 대장균군은 막여과법을 이용하여 분석하였다. 또한 태양광 세기는 복사계(VLX-3W Radiometer, Cole Parmer Instrument Co.)의 365 nm 센서를 사용하여 측정하였다.

### 3. 실험방법

#### 1) TiO<sub>2</sub> sol 제조 및 특성분석

TiO<sub>2</sub> sol은 sol-gel method를 이용하여 제조하였다. 기존의 연구는 sol-gel 과정을 통해 얻어진 gel의 소성 단계에서 TiO<sub>2</sub>의 결정이 완성되었던 반면, 본 연구에서 행한 방법은 sol 상태에서 이미 TiO<sub>2</sub>의 anatase 결정상이 이루어지게 한 방법이다. 박막형태로 고정화시키기 위해 티타늄 원료를 가수분해, 해교반응 과정을 거쳐 콜로이드(colloid) sol 형태로 제조하였다. 이렇게 제조한 TiO<sub>2</sub> sol에 대한 특성을 분석하기 위하여 TEM (transmission electronic microscopy), UV-DRS(diffuse reflectance spectroscopy), SEM(scanning electron micrograph), XRD(X-ray diffraction analysis)로 분석하였다.

#### 2) TiO<sub>2</sub> sol 고정화 및 바인더(binder) 선정

광촉매를 고정화하기 위해 담체를 선정하고자 하였다. Glass와 ceramic bead를 대상으로 제조한 TiO<sub>2</sub> sol을 10%의 TiO<sub>2</sub>가 되도록 한 후 dip-coating하여 이를 상온에서 건조한 후 약 400°C에서 소성하였다. 40 //min로 폭기가 이루어지는 사각반응조에 광촉매가 코팅된 두 담체를 투입하여 초기 24시간 반응전 후의 무

게차로 고정화된 광촉매의 바리올을 측정하였다. 바인더를 크게 구분할 경우 무기계와 유기계 바인더로 나눌 수 있다. 본 실험에서는 무기 바인더로는 SiO<sub>2</sub> sol, Si-alkoxide, Zr-화합물을 사용하였고, 유기계 바인더로는 아크릴계 화합물을 이용하여 TiO<sub>2</sub>를 고정화하였다. 모든 바인더를 TiO<sub>2</sub> 함량 대비 10%로 하여 제조한 TiO<sub>2</sub> sol 용액에 첨가한 후 이를 ceramic bead에 dip-coating하여 건조, 소성 단계를 거친 후 바리올을 측정하였다.

#### 3) 태양광 활용을 위한 기초실험

태양광을 활용하기 위해 폐놀과 대장균에 대하여 TiO<sub>2</sub> 만의 흡착제거, 태양광을 이용한 광분해, 태양광/TiO<sub>2</sub>를 활용한 광촉매 반응에 의한 제거 실험을 통해 태양광 활용에 대한 가능성을 조사하였다. 실험조건은 대장균군수를 맞추는 물에 초기 폐놀 농도 20 ppm으로 조제한 원수용량 50 l로, pH 8 그리고 유속은 0.5 //min이었다.

#### 4) 광촉매 영향 인자 변화에 의한 실험

본 수처리 시스템의 영향 인자로 고려될 수 있는 광촉매량, pH, 유속, 첨가제, 원수농도, 기상조건, 반사판 재질의 변화에 의한 폐놀 및 대장균의 제거를 실험하였고, 최적의 조건을 도출하여 TCE 및 benzene의 처리 효율도 조사하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 제조된 TiO<sub>2</sub> sol의 특성

본 연구에서 sol-gel method에 의해서 제조된 TiO<sub>2</sub> sol은 고형분 농도 <10 wt%, 결정성은 anatase, 입자크

기는 <10 nm(약 5~6 nm)를 나타내었다. 제조된 TiO<sub>2</sub> sol에 대한 특성 분석으로 이용된 XRD, TEM, DRS의 결과를 다음에 나타내었다.

1) XRD 분석

XRD를 통하여 제조한 TiO<sub>2</sub> sol의 결정성을 분석하였다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>의 anatase 구조는 2Theta가 25°부근에서 peak가 나타난다. Fig. 3의 결과는 반응시간의 변화에 따른 TiO<sub>2</sub> sol의 결정상의 변화를 나타낸 것으로 시간이 흐름에 따라 sol의 결정은 비정질 형태에서 anatase 구조로 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 12시간이 지난 뒤에는 결정이 비슷하였다.

또한, 반응온도의 변화에 따른 TiO<sub>2</sub> 결정의 변화는 50°C 이상의 온도에서는 결정의 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 온도가 증가할수록 결정 입자의 크기가 증가하므로 50°C에서 TiO<sub>2</sub> sol을 제조하는 것이 적당하다고 판단된다. 온도 변화에 따른 결정의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

2) BET(Brunauer, Emmett and Teller)

BET 표면적은 표면적 측정장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

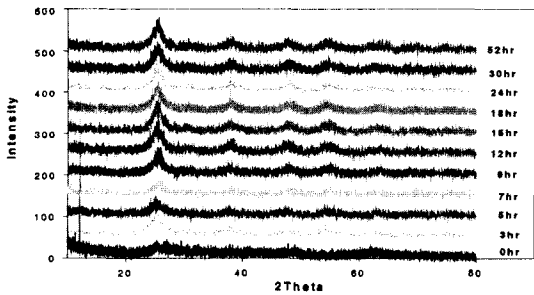


Fig. 3. XRD analysis of TiO<sub>2</sub> sol with regard to variation of reaction time.

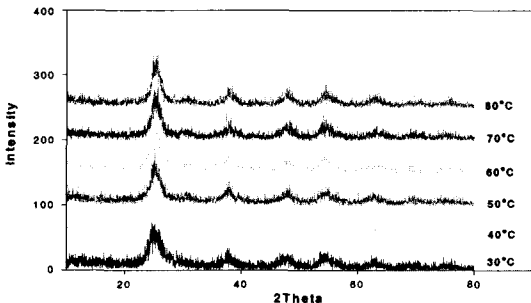


Fig. 4. XRD analysis of TiO<sub>2</sub> sol with regard to variation of reaction temperature.

이때 시료는 100°C에서 4시간 동안 전처리시켰고, 분석방법은 연속흐름(continuous flow system)으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 반응 온도 50°C에서 반응 시간의 변화에 따른 비 표면적의 변화로 반응 시간이 증가함에 따라 비 표면적은 증가하는 것을 볼 수 있었다. 시간이 경과됨에 따라 비 표면적이 증대하였으나 제조 공정상 24시간 이상 반응하는 것은 적합하지 않다고 생각한다. 그리고, 반응온도에 따른 변화로 반응 시간을 24시간으로 고정하고 분석하였다. 그 결과 반응 온도가 증가함에 따라 비 표면적은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 TEM 분석 결과에서도 확인할 수 있었던 결과로 반응온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이로 인하여 비 표면적이 감소하는 것으로 판단할 수 있다. TiO<sub>2</sub> sol에 전이금속을 혼합한 경우로 전이금속을 혼합함에 따라 비 표면적이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이 결과는 TiO<sub>2</sub>의 pore에 전이금속들이 탐지됨에 따라 비 표면적이 감소되어진 것으로 판단되어진다. 전이금속들에 의하여 비 표면적이 감소됨에 따라 광촉매 활성은 낮아져야 하나 반응 실험 결과에서는 오히려 반응 활성이 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 전이 금속들이 TiO<sub>2</sub>에서 발생한 전자의 수용체(acceptor)로서 역할을 하여 비 표면적은 감소하였지만 반응 활성이 증가한 것으로 생각되어진다. 그러므로 TiO<sub>2</sub>에 적당량의 전이금속을 탐지하여 비 표면적의 감소를 최소로 줄이고 수용체로서 최대 효율을 얻도록 하는 것이 중요하다고 생각되어진다.

3) TEM

입자 크기와 입자 모양을 측정하기 위하여 TEM으로

Table 1. Specific surface area with reaction time and temperature

		Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
Reaction time	3 hr	69.41
	9 hr	75.32
	12 hr	117.7
	24 hr	119.8
Reaction temperature	50°C	119.8
	80°C	78.32
TiO <sub>2</sub>		119.8
Deposition of transition metal	0.5% Mn/TiO <sub>2</sub>	92.41
	0.5% Ni/TiO <sub>2</sub>	71.53
	0.5% Zn/TiO <sub>2</sub>	82.48
	0.1% Pt/TiO <sub>2</sub>	97.13

분석하였다. TEM 분석결과 입자의 크기는 10 nm 이하의 직경을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 80°C에서 제조한 경우로 입자의 크기는 약 8~9 nm이었고, 50°C에서 제조한 경우는 5 nm 이하의 입자를 가지는 것을 확인하였다. 또한 모든 경우에서 입자모양은 광촉매 반응에 유리한 구형을 이루고 있는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4) UV-DRS

광촉매의 각 파장에 따른 UV 흡광도에 따라 광촉매 활성이 차이가 나고 또한 띠틈간격에 의해 전자와 정공의 재결합속도가 결정되므로 UV 흡광도와 촉매 띠틈간격을 측정하기 위해 DRS(Diffuse Reflectance Spectroscopy : Varian Cary 100)로 흡광도를 측정하여 Planck's equation을 이용하여 띠틈간격을 계산하였다. 그 결과 UV 흡광도는 Fig. 5과 같이 나타났다. TiO<sub>2</sub> sol에 Ag를 혼합한 경우 흡광도는 거의 변화가 없었고, 다만 Pt를 혼합한 경우 400 nm 이상의 파장인 가시광선 영역으로 그래프가 이동됨을 볼 수 있었다. 그러나 자외선 영역에서는 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.

또한 Fig. 5의 결과를 토대로 band gap을 계산하였다. 그 결과는 Table 2에 나타내었다. Band gap은 Pt를 혼합할 경우 band gap이 감소됨을 볼 수 있었다.

#### 5) 박막 두께 측정(SEM)

TiO<sub>2</sub> sol을 코팅할 경우 박막 두께를 측정하기 위하

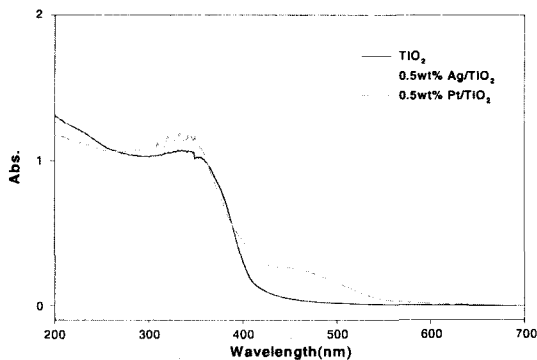


Fig. 5. DRS analysis of UV absorption by means of transition metal type.

Table 2. Variation of band gap by means of deposition of transition metal

Sample	Band Gap (eV)
TiO <sub>2</sub> sol	2.954
0.5 wt% Ag/TiO <sub>2</sub> sol	3.026
0.5 wt% Pt/TiO <sub>2</sub> sol	2.819

여 TiO<sub>2</sub> sol을 slide glass에 코팅한 후 20 kV의 가속 전압을 가해주어 10,000배로 확대하여 촬영하였다. 그 결과 약 300 nm의 박막 두께를 가지는 것을 확인하였다. 이때의 코팅 방법은 dip-coating법으로 코팅하였다.

## 2. TiO<sub>2</sub> 고정화

### 1) 담체 선정

Glass bead의 박리율이 0.2%, ceramic bead의 경우가 0.1%로 나타나 ceramic bead가 glass bead에 비해 광촉매 고정화에 더 우수한 것으로 나타났다.<sup>10)</sup> 또한 상업용 TiO<sub>2</sub> 분말 P-25(Degussa Chemical Co.)보다는 5배 적은 박리율을 나타내었다. 이것은 ceramic bead의 경우가 glass bead의 경우보다 다공성으로 이루어져 광촉매에 대한 흡착능력이 우수하여 광촉매 고정화가 더 우수한 것으로 생각할 수 있다. 따라서 이후의 광촉매 코팅 실험은 ceramic bead를 사용하여 수행하였다.

### 2) 바인더 선정

모든 바인더를 TiO<sub>2</sub> 함량 대비 10%로 하여 제조한 TiO<sub>2</sub> sol 용액에 첨가한 후 이를 ceramic bead에 dip-coating하여 건조, 소성 단계를 거친 후 박리율을 측정하여 Table 3에 나타내었다. 유기계 바인더를 사용할 경우 접착경도는 우수하나 광촉매 반응에 의한 분해로 안정성이 낮은 단점이 있고, 무기계 바인더의 경우 광촉매 반응에 의한 분해에 안정하나 접착경도가 유기계 바인더에 비해 낮은 단점이 나타났다.<sup>11)</sup> 이러한 무기계 바인더 중 SiO<sub>2</sub> sol이 접착경도가 우수하고 sol 용액과의 안정성이 다른 바인더에 비해 우수하게 나타났다.

### 3) 바인더 농도 및 코팅 방법

위에서 실험한 결과를 토대로 SiO<sub>2</sub> sol을 바인더로 선정하여 Sol의 농도를 TiO<sub>2</sub> 함량 대비 20, 10, 5, 1%로 변화하여 TiO<sub>2</sub> sol에 첨가시켜 ceramic bead에 코팅한 후 박리율을 측정하였다. 20% 농도에서 박리율이 0.1% 이하이고, 10, 5%의 경우에는 모두 0.1%로 나타났으며, 1%의 경우에는 0.2%로 나타났다. 물론 박리율이 가장 적은 20%의 경우가 가장 우수하기는 하지만 첨가된 바인더의 양이 많을 경우 TiO<sub>2</sub>에서 전자

Table 3. Separation rate of TiO<sub>2</sub> sol fixed on the bead according to bind type

	Inorganic binder			Organic binder
	SiO <sub>2</sub> Sol	Si-alkoxide	Zr-compound	Acryl-type compound
Separation rate (%)	0.1	0.3	0.2	0.1 이하

와 정공이 발생하더라도 바인더에 의해 반응물과의 반응이 방해받지 않아 광촉매의 활성이 저하되는 경우가 많은 논문에서도 발표되고 있어, SiO<sub>2</sub> sol 20% 보다는 낮은 5%의 농도로 바인더 첨가량을 선정하였다.<sup>11,12)</sup> 코팅방법에도 여러 가지(roll, spray, dip)가 있지만 담체의 형태가 bead로 구형이기 때문에 roll이나 spray보다는 dipping의 경우가 충분한 TiO<sub>2</sub> sol의 흡착을 통해 광촉매의 고정화가 우수하기 때문에 dip-coating으로 광촉매를 bead에 고정화하였다. 그리고 코팅의 횟수를 변화시켜 코팅된 광촉매의 무게를 측정하여 1회 코팅의 경우 12.5 g/bead 1 kg, 2회 코팅의 경우 13 g/bead 1 kg으로 나타나 코팅 횟수의 증가에 비해 고정화 광촉매의 양이 크게 증가되지 않았다. 따라서 1회 코팅만으로도 박리현상이 거의 나타나지 않고, 광촉매 반응이 자외선이 조사되는 표면에서만 활성을 나타내기 때문에 코팅 횟수를 1회로 하여도 광촉매 활성에 큰 영향을 주지 않을 것으로 생각한다.

3. 태양광 활용을 위한 기초 실험

Fig. 6의 경우는 페놀 제거에 대한 그림으로 TiO<sub>2</sub> 만

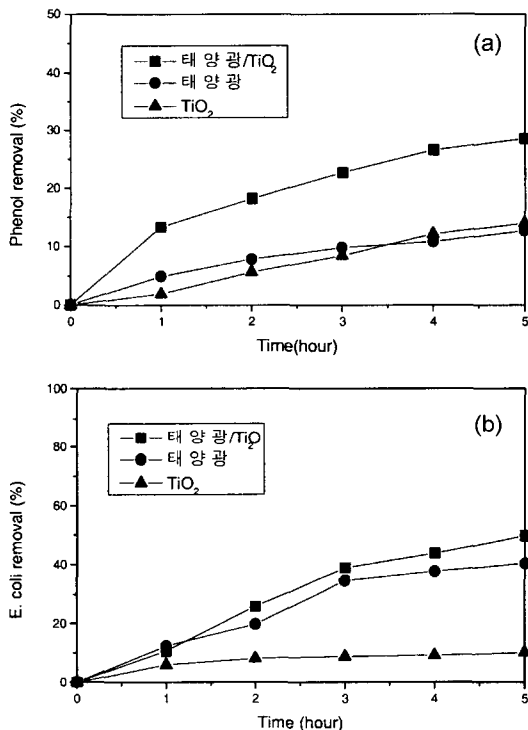


Fig. 6. Removal efficiency of phenol and E-coli with each solar light and solar light/TiO<sub>2</sub> catalyst.

을 이용한 흡착의 경우와 태양을 이용한 광분해보다 태양광/TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 반응에 의한 페놀제거율이 더 효과적이었다.<sup>13)</sup> 또한 대장균제거도 TiO<sub>2</sub>만을 이용한 흡착의 경우와 태양을 이용한 광분해보다 태양광/TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 반응에 의한 대장균제거율이 더 효과적이었고, 이 결과는 광촉매 반응에 의해 생성된 OH 라디칼의 영향에 의해 유기오염물질중 하나인 페놀이 분해되었고, 대장균 또한 제거된 것으로 태양광을 활용할 경우에 유기오염물질 및 대장균 제거에 효과적임을 알 수 있다.

4. 광촉매량 변화의 영향

광촉매량을 34.98, 52.47, 65.74 g으로 변화시켜 나타나는 페놀과 대장균의 제거율을 Fig. 7에 나타내었다. 페놀 제거의 경우 광촉매량이 34.98, 52.47, 65.74 g으로 증가함에 따라 제거율도 40.6, 60.4, 85.5%로 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 이것이 기존의 분말을 사용할 경우 나타나던 광촉매량의 적정량이 중요한 요인이지만 광촉매를 고정화할 경우 광촉매량이 증가할수록 광반응을 일으킬 수 있는 접촉면적이 증가하기 때문에 분말 광촉매를 사용할 경우와는 다른 경향이 나타나는 것으로 생각할 수 있다.<sup>14)</sup> 대장균제거도 마찬가지로

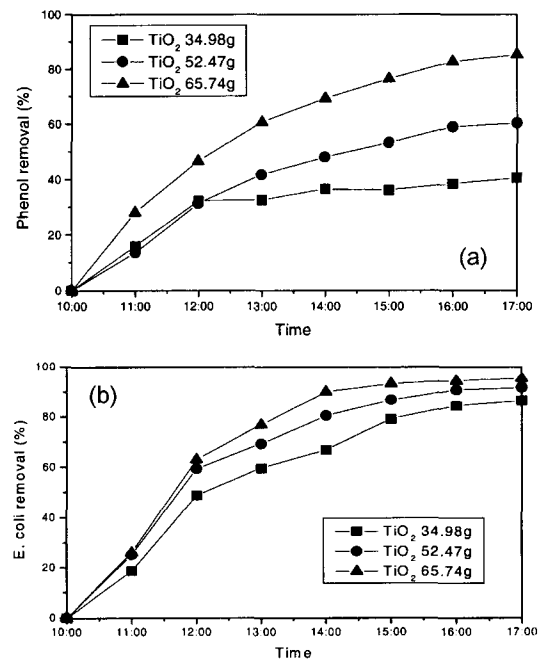


Fig. 7. Removal efficiency of phenol (5 ppm) and E-coli with regard to variation of quantity of TiO<sub>2</sub> catalyst.

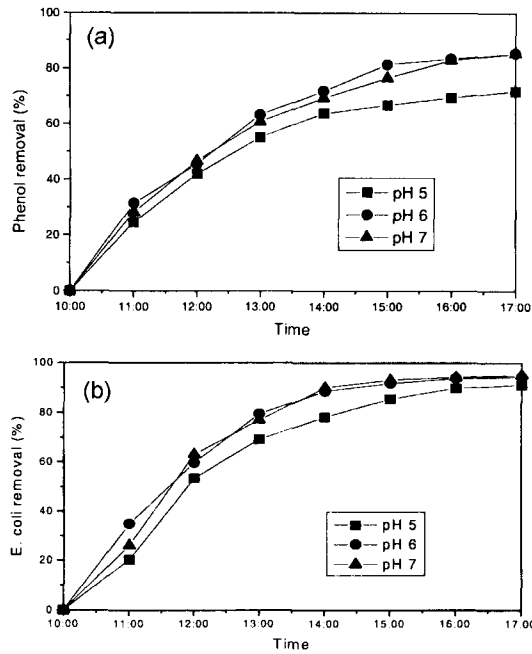


Fig. 8. Removal efficiency of phenol and *E. coli* with regard to pH variation.

지로 광촉매량이 증가할수록 제거율이 86.5, 91.5, 95.1%로 증가하는 것을 알 수 있다.

### 5. pH 변화의 영향

pH를 5, 6, 7로 변화시켜 나타나는 페놀과 대장균의 제거율을 Fig. 8에 나타내었다. pH가 5에서는 페놀의 제거율이 71.9%로 가장 낮은 제거율이 나타났고, pH 6, 7의 경우 시간 17:00에서의 제거율이 85.5%로 나타났다. 또한 대장균의 제거율도 pH 5에서 보다는 6, 7에서 제거율이 높게 나타났으며, pH 7에서 시간 17:00에서 95.1%로 나타났다. 따라서 pH 7에서 페놀 및 대장균이 제거가 가장 우수한 것으로 나타났다. 본 실험의 경우 초기 페놀 농도가 5 ppm의 저농도로 pH가 중성인 7에서 제거율이 가장 우수하게 나타났다. 이 결과는 중금속 등의 광촉매 반응에 의한 제거 연구에서 초기농도가 1000 ppm 이상의 고농도일 경우 pH가 10 이상에서 가장 우수한 제거율이 나타난 경우와 Huang *et al.*과 다른 결과를 나타내었다.<sup>15)</sup> 페놀과 중금속인 물질의 차이도 존재하지만, 초기농도가 100 ppm 이하의 저농도일 경우 pH가 7인 중성일 경우 제거율이 가장 높게 나타난다고 발표한 다른 연구결과와 일치함을 알 수 있다.<sup>16)</sup>

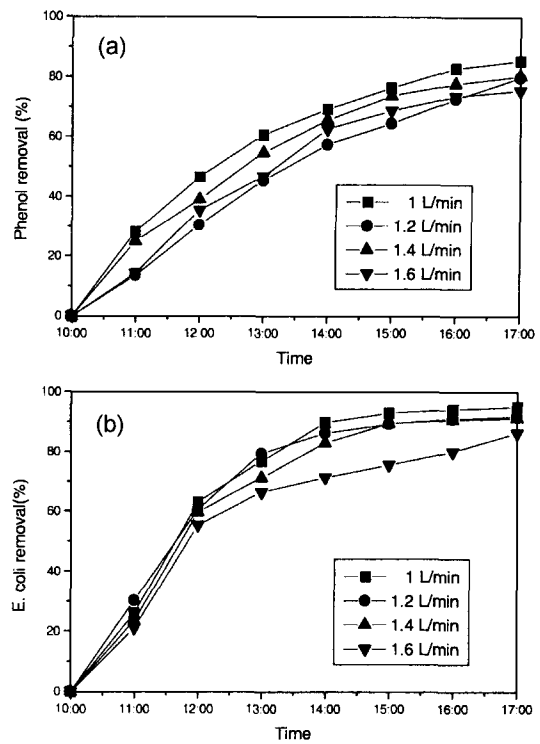


Fig. 9. Removal efficiency of phenol and *E. coli* with regard to variation of flow velocity.

### 6. 유속 변화의 영향

유속 변화에 대한 태양광/광촉매 반응을 알아보기 위해 유속을 1, 1.2, 1.4, 1.6 l/min으로 변화시켜 페놀 및 대장균 제거에 대한 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 유속 변화에 대한 시간 17:00에서 페놀의 제거율이 1, 1.2, 1.4, 1.6 l/min에서 85.5, 80.0, 80.4, 75.6%로 나타나 유속이 1 l/min일 경우가 우수한 제거율을 보였다. 또한 대장균의 제거의 경우도 마찬가지로 유속 1 l/min에서 95.1%로 가장 우수한 제거율을 보여 유속 1 l/min에서 페놀과 대장균 제거 모두 가장 효과적이었다.

### 7. 첨가제의 영향

첨가제로서 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 투입할 경우 광촉매 반응시 전자수용체로서 작용하여 생성된 전자와 정공의 재결합을 지연시키기 때문에 광촉매 반응을 촉진시킬 수 있다. 전자수용체로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 10, 25, 50 mg/l로 변화시켜 페놀 및 대장균 제거를 Fig. 10에 나타내었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입량이 증가할수록 페놀의 제거율도 시간 17:00에서 86.9에서 99.9%까지 함께 증가하였다.

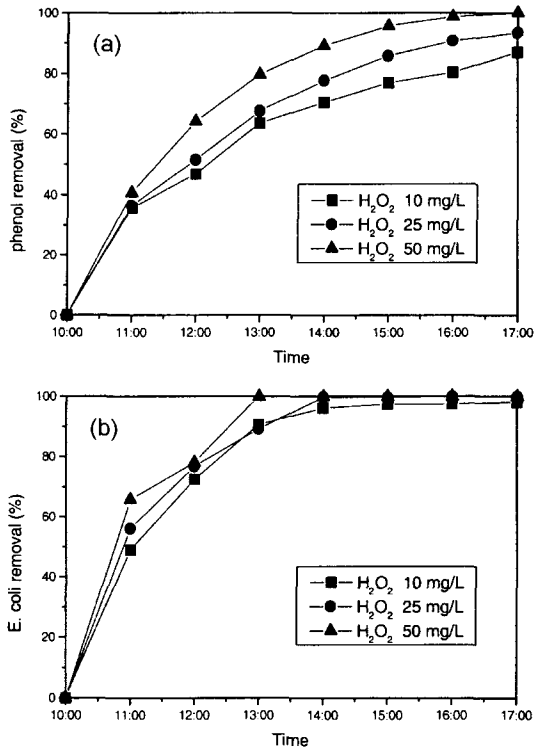


Fig. 10. Removal efficiency of phenol and *E. coli* with regard to variation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration.

또한 대장균 제거에서도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가할 경우 제거속도가 첨가하지 않았을 경우보다 높았으며, 첨가량이 증가할수록 제거율도 시간 17:00에서 98.1%에서 99.9% 이상으로 함께 증가하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가로 생성된 전자가 광촉매 표면에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응하여 OH 라디칼을 형성하였기 때문인 것으로 생각하며, 이것에 의해 페놀의 분해와 대장균 제거가 촉진되어 제거율이 증가되었음을 알 수 있었고, 처리 후 잔류 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 test strip (MERCK, Peroxid-Test) 결과 검출되지 않았다.

8. 원수농도 변화의 영향

초기 원수의 페놀 농도를 변화시켜 광촉매 반응에 의한 페놀의 제거를 실험하였다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 초기 원수 페놀의 농도가 5, 20, 50 mg/l로 증가할 경우 시간 17:00에서 제거율이 85.5, 51.2, 39.6%로 낮아졌다. 이것은 광촉매 반응에 의해 생성된 OH 라디칼이 처리할 수 있는 페놀의 양이 한정되어 있기 때문에 초기 페놀의 농도가 증가할수록 처리율이 감소하는 것으로 생각한다.

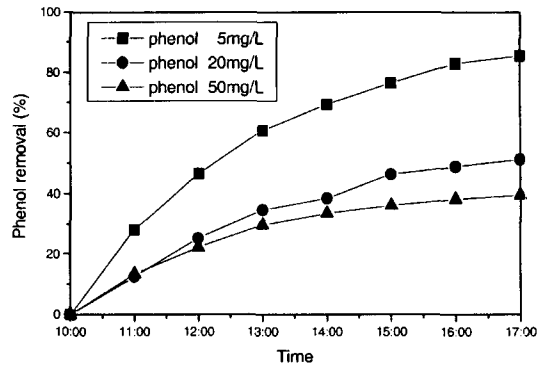


Fig. 11. Removal efficiency of phenol with regard to variation of concentration of phenol.

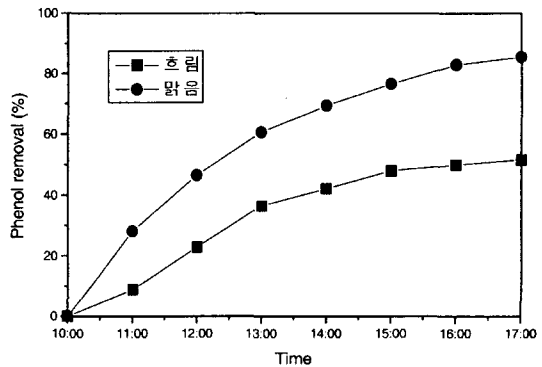


Fig. 12. Removal efficiency of phenol with regard to climate condition.

9. 기상조건에 따른 영향

태양광 활용이 가능한 날과 그렇지 못한 흐린 날의 기상조건에 따른 페놀의 제거율을 살펴보았다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 흐린 날 17:00에서 페놀이 51.7%로 맑은 날 85.5%의 제거율과 비교해 페놀 제거의 효과가 매우 낮음을 알 수 있다. 따라서 광촉매 반응시 조사되는 자외선의 양이 매우 중요함을 알 수 있다. Fig. 13에 흐린 날과 맑은 날의 자외선 강도를 나타내었고, 조사되는 자외선 양이 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 흐린 날 태양광을 효과적으로 활용하지 못할 경우 안정적인 처리효율을 확보할 수 없기 때문에 이러한 경우 자외선 램프를 작동시켜 광촉매 반응을 촉진시키고자 반응기 내에 램프를 장착하였다.

10. UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응

기상조건의 변화로 태양광 활용이 어려울 경우 장차



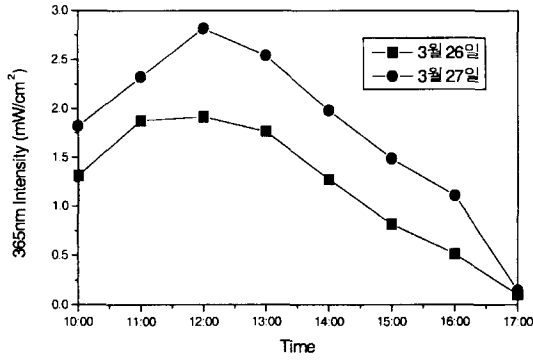


Fig. 13. UV intensity (365 nm) with regard to climate condition.

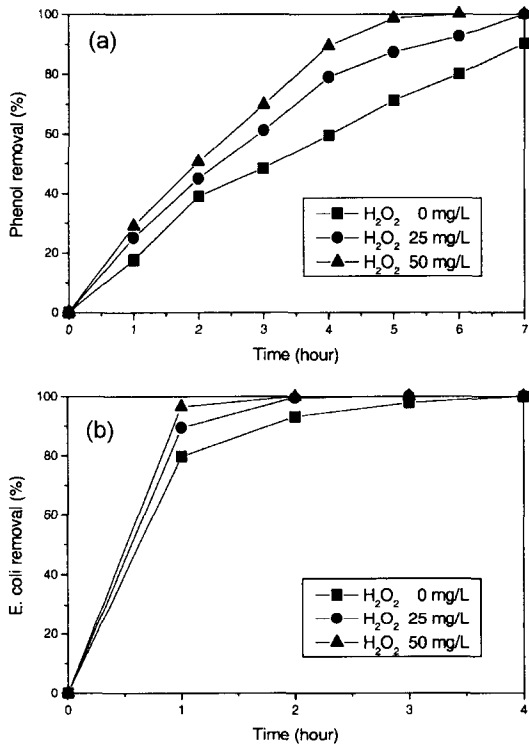


Fig. 14. Removal efficiency of phenol and *E. coli* by combination of UV and TiO<sub>2</sub> with regard to variation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition.

된 램프를 작동시켜 안정된 처리효율을 보장하기 위해 UV/광촉매를 이용한 폐놀 및 대장균 제거를 Fig. 14에 나타내었다. 과산화수소를 첨가하지 않은 경우 반응시간 7시간에 90.3%로 태양광을 활용할 경우보다 우수하지만 과산화수소를 25, 50 ppm 첨가할 경우 7시간에서 99.9% 이상의 제거율이 나타났다. 또한 대장균 제

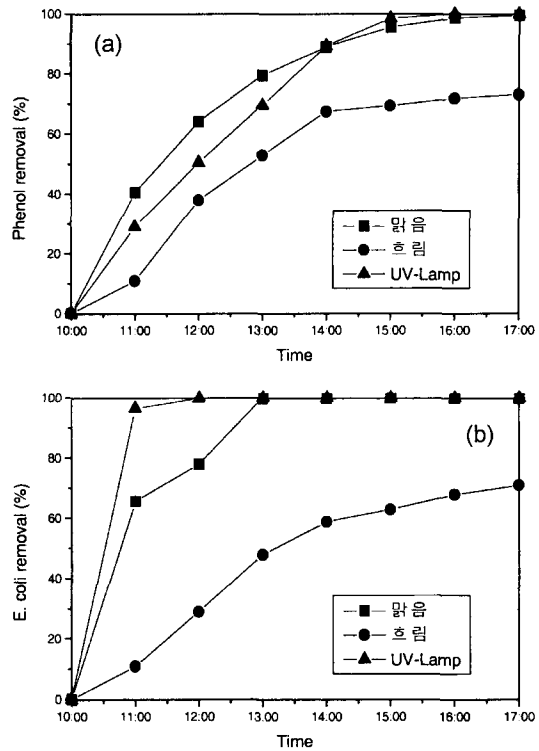


Fig. 15. Removal efficiency of phenol and *E. coli* by combination of solar light, UV lamp and TiO<sub>2</sub> photocatalyst with regard to climate condition.

거에서는 과산화수소를 첨가하지 않을 경우에도 반응시간 4시간에 99.9% 이상의 제거효율이 나타났다. 따라서 우기 및 야간에 자외선 램프를 사용할 경우 유기 오염물질 및 대장균의 안정적인 처리효율을 보장할 수 있을 것이다.

### 11. 태양광/TiO<sub>2</sub>와 UV/TiO<sub>2</sub> 사용에 따른 광촉매 반응

태양광반응 시스템에 UV lamp를 장착하여 안정적인 처리효율을 확보하고자 하였다. Fig. 15에서 나타나는 바와 같이 램프를 사용할 경우에는 태양광을 이용한 경우와 마찬가지로 유기 오염물질 제거에 만족할만한 처리효율이 나타났음을 알 수 있다. 그러나 기상조건이 좋지 않은 날 첨가제를 투입하였지만 17:00 시간에도 만족스런 처리효율이 나타나지 않았고, 같은 시간 UV lamp를 가동시킬 경우, 16:00시간에도 99.9% 이상의 만족스런 처리효율이 나타났다. 또한 대장균 제거에서도 흐린 날 대장균 제거율이 효과적이지 못한 반면, UV lamp를 사용할 경우 짧은 반응시간에서도 제거효율이 99.9% 이상으로 매우 우수하게

나타났다. 이를 통해 태양광 활용이 어려운 야간 및 우기시 램프를 활용할 경우 유기오염물질 및 대장균을 처리시 안정적인 처리효율을 확보할 수 있을 것으로 생각한다.

### 12. 반사판 재질 변화에 따른 영향

반사판 재질에 따른 처리율 변화를 알아보하고자 하여 알루미늄과 SUS(stainless steel) 재질의 두 가지 반사판을 비교해 보았다. Fig. 16에서 보는 바와 같이 페놀 제거 결과 알루미늄 및 SUS 반사판 모두 시간이 지남에 따라 페놀의 제거가 일정하게 제거됨을 보인 후 자외선 조사량이 감소되는 14:00 이후 두 반사판 모두 페놀의 제거가 점점 떨어지는 것을 알 수 있다. 이후 시간 17:00에서 알루미늄의 경우 85.5%, SUS의 경우 84%의 페놀 제거율이 나타났다. 이것으로 기존의 여러 논문에서도 많은 발표가 있었던 바와 같이 알루미늄이 자외선을 더 효과적으로 반사됨을 확인할 수 있었다.

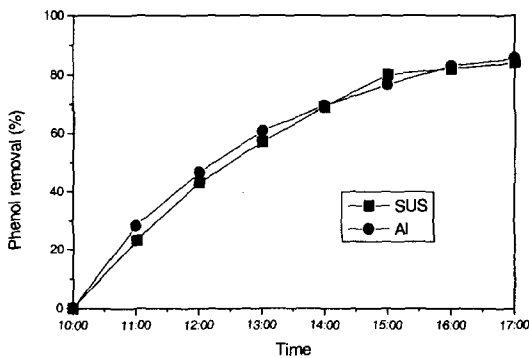


Fig. 16. Removal efficiency of phenol with regard to type of reflection plate.

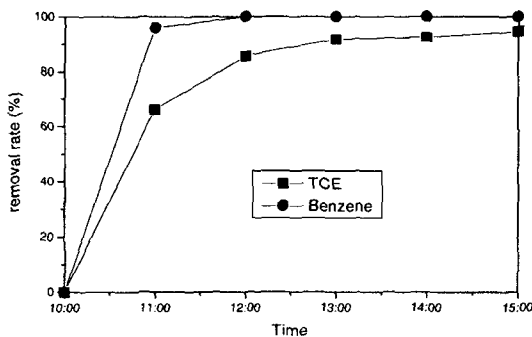


Fig. 17. Removal efficiency of TCE and benzene by combination of solar light, UV lamp and  $TiO_2$ .

### 13. 태양광/UV/광촉매를 이용한 TCE 및 Benzene 제거

태양광/UV/광촉매 반응 정수시스템을 이용하여 TCE (trichloroethylene)와 benzene의 제거를 알아보았다. Fig. 17에서 보는 바와 같이 TCE와 Benzene의 경우 모두 반응초기에 빠른 반응속도를 보여 모두 95% 이상의 제거효율이 나타났으며, benzene의 경우 반응 2시간만에 완전히 제거되었다. 또한 시간 15:00에서 TCE의 경우 농도가 12 ppb, benzene의 경우 검출되지 않아 (먹는 물 수질기준 : TCE 30 ppb 이하, benzene 10 ppb 이하) 모두 먹는 물 수질기준을 만족하는 것으로 나타났다.

## IV. 결 론

태양광 활용이 가능한 맑은 날의 경우 알루미늄 반사판 반응기에서 페놀 5 ppm, 대장균  $\sim 10^4$  CFU/100 ml의 초기농도, pH 7, 광촉매량 65.74 g, 유속 1 l/min, 첨가제 50 ppm 투입시, 반응시간은 7시간이었고, 태양광 활용이 불가능하여 자외선을 사용할 경우 반응시간을 단축시킬 수 있는 처리효율 확보가 안정적인 태양광/자외선/광촉매 반응 정수시스템을 개발하였다. 지금까지 발표된 여러 자료의 경우 광촉매를 고정화하기 위한 담체로 대부분 유리, SUS, 허니콤(honeycomb) 등과 같은 판상형 기체를 선택하고 있다. 이것은 광촉매를 고정화하는 것이 쉽지 않기 때문이다. 특히 개발된 광촉매 코팅 bead가 구형 bead 형태로 되어있어 코팅시 bead간 부착된 부분이 떨어져 나가면서 그 부분이 전체적인 박리로 나타났다. 따라서 이러한 부분을 줄이기 위해 sol의 적정농도를 선택하였고, 박리를 최소화하기 위해 각각의 bead를 단일로 코팅하여 제품을 생산하는 것이 최선의 방법이겠지만 대량생산을 위해서는 접합한 방법이 아니기 때문에 bead간 접촉을 최대한 줄여 코팅을 실시하여 상당부분 박리를 최소화할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원에서 시행한 신기술창업보육사업의 기술개발 및 사업화의 지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. Rechow, D. A., Singer, P. C. and Molcolm, R. L. : Chlorination of humic materials; byproduct forma-

- tion and chemical interpretations. *Environ. Sci. Technol.*, **24**(11), 1655-1664, 1990.
2. Kumar, S. and David, A. P. : Heterogeneous photocatalytic oxidation of nitrotoluenes. *Water Environ. Res.*, **69**(7), 1238-1245, 1997.
  3. Galvez, J. B. and Rodriguez, S. M. : Influence of solar irradiation over pentachlorophenol solar photocatalytic decomposition, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. *Elsevier Science Publishers*, 639-644, 1993.
  4. Venkatadri, R. and Peters, R. W. : Chemical oxidation technologies: Ultra light/hydrogen peroxide, fentons reagent, an titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Haz. Waste & Haz. Mat.*, **10**(2), 107-149, 1993.
  5. Alberici, R. M. and Jardim, W. F. : Gas-phase destruction of VOCs Using TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV. *J. Adv. Oxi. Technol.*, **3**(2), 182-187, 1998.
  6. 김현용, 조일형, 이소진, 기원주, 이흥근 : 순환식 반응기에서 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Chromium(VI)의 제거에 미치는 영향인자에 대한 연구. *한국환경위생학회지*, **25**(3), 64-69, 1999.
  7. Cooper, A. T., Goswami, D. Y. and Block, S. S. : Solar photochemical detoxification and disinfection for water treatment in tropical developing countries. *J. Adv. Oxi. Technol.*, **3**(2), 151-154, 1998.
  8. Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S. and Blanco, J. : Large solar plant photocatalytic water decontamination: Effect of operational parameters. *Solar Energy*, **56**(5), 421-428, 1996.
  9. 조일형, 김현용, 성기석, 박경렬, 이흥근 : 태양광/TiO<sub>2</sub> 시스템을 이용한 수중의 중금속-EDTA 제거에 관한 연구. *한국물환경학회지*, **17**(1), 35-46, 2001.
  10. Kim, D. H., Iyoda, T., Hashimoto, K. and Fujishima, A. : Activity and hardness of supported TiO<sub>2</sub> films on prex and soda-lime glass in photocatalytic degradation of Formic acid for 50 days. *J. Adv. Oxi. Technol.*, **3**(2), 134-137, 1998.
  11. 석상일, 안복엽, 최경훈, 서태수, 유영분 : 금속 및 유리 기판 위에 알루미늄나 졸을 바인더로 한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 코팅. *한국세라믹학회지*, **38**(7), 621-627, 2001.
  12. Chen, F. and Zhao, J. : Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Letters*, **58**, 245-247, 1999.
  13. Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S. and Blanco, J. : Large solar plant photocatalytic water decontamination: Effect of operational parameters. *Solar Energy*, **56**(5), 421-428, 1996.
  14. Prairie, M. R., Evans, L. R., Strange, B. M. and Martinez, S. L. : An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **27**(9), 1776-1782, 1993.
  15. Huang, M., Tso, E. and Datye, A. K. : Removal of silver in photographic processing waste by TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, **30**(10), 3084-3088, 1996.
  16. Khalil, L. B., Mourad, W. E. and Rophael, M. W. : Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/Visible light illumination. *Appl. Catal. B*, **17**, 267-273, 1998.