

UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Photo-Fenton 산화방법에 의한 Citric Acid의 분해효율 비교

서민혜 · 조순행 · 하동윤[†]

아주대학교 환경건설교통공학부

(2004년 9월 10일 접수, 2006년 3월 29일 채택)

Comparative Studies of the UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂ and Photo-Fenton Oxidation for Degradation of Citric Acid

Min-Hye Seo · Soon-Haing Cho · Dong-Yun Ha[†]

Division of Environmental, Civil, and Transportation Engineering, Ajou University

ABSTRACT : To establish the efficient treatment technology of chemical cleaning wastewater from power plant, several AOPs(UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Photo-Fenton oxidation) were investigated. Treatment efficiencies and the electrical energy requirements based on the EE/O parameter(the electrical energy required per order of pollutant removal in 1 m³ wastewater) were evaluated. TOC removal efficiencies of UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Photo-Fenton oxidation at the optimum conditions were 95.5%, 92.3%, 91.5%, respectively. The electrical energy requirements of UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Photo-Fenton oxidation were 11.26 kWh/m³, 3.85 kWh/m³, 0.799 kWh/m³, respectively. From these results, it could be concluded that all of the three oxidation processes were effective for the degradation of citric acid. Considering the treatment efficiency and economical aspect, photo-Fenton oxidation was the most efficient treatment process among the three processes tested.

Key Words : Photochemical Oxidation, UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Photo-Fenton, Citric Acid

요약 : 화학세정폐수에 함유되어 있는 citric acid의 효율적인 처리방안을 수립하기 위해 UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Photo-Fenton 산화방법을 이용하여 각각 citric acid의 제거효율 및 그에 따른 전력소비를 평가하였다. 그 결과 조사된 최적 처리조건에서 UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Photo-Fenton 산화방법을 이용한 citric acid 농도에 근거한 TOC 제거효율은 각각 95.5%, 92.3%, 91.5%로 조사되었으며, 그에 따른 전력소비는 11.26 kWh/m³, 3.85 kWh/m³, 0.799 kWh/m³으로 조사되었다. 이 결과에 의하면 세가지 광화학적 산화방법 모두 유기물질이 90% 이상 제거되어 citric acid의 분해에 효과적인 것으로 판단되었다. 그러나 Photo-Fenton 산화방법이 다른 방법에 비해 처리에 소요되는 반응시간이 짧은 것으로 나타났다. 또한 광화학적 산화방법의 운영비를 결정짓는데 중요한 요소인 전력소모량 측면에서도 Photo-Fenton 산화방법이 다른 방법에 비해 우수한 것으로 조사되어 본 연구에서 비교하는 세가지 방법 중 citric acid 처리에는 Photo-Fenton 방법이 효율적인면과 경제성면에서 가장 적합한 처리기술로 결론지을 수 있었다.

주제어 : 광화학적 산화, 광촉매 산화, 광-펜톤, 시트르산

1. 서론

대분의 산업 및 전력산업(화력발전소, 원자력발전소)에서 사용되는 보일러와 각종 열교환기는 가동시간의 경과에 따라 여러 종류의 금속산화물(FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, CuO, Cu₂O, Al₂O₃, ZnO, NiO 등)로 구성된 스케일이 관벽에 생성되어 보일러와 열교환기의 열전달효율을 감소시키고 소지금속이 부식되는 문제점을 유발시킨다.¹⁾ 이와 같은 경제적·기술적 손실을 가져오는 스케일을 제거하기 위해 발전소에서는 formic acid, oxalic acid, citric acid와 같은 유기산을 이용하여 세정을 하며, 이 과정에서 고농도의 유기물질을 함유한 화학세정폐수가 발생

한다.^{2,3)}

세정폐수는 발생빈도가 간헐적이고 발생량이 비교적 작아 대부분 소각 방법에 의거 처리하고 있다. 그러나 소각방식은 설비비 및 처리비용이 많이 소요되며 세정폐수에 함유된 고농도의 유기물질 및 기타 화학약품들이 소각과정에서 HCl, NO_x, SO_x 등의 배가스로 배출되며, Dioxin, Furan 등의 유해물질의 발생가능성을 내포하고 있어 2차 오염물질 처리가 부가적으로 필요하다는 문제점이 있다. 그러나 이러한 폐수를 환경 규제치 이하로 처리하기 위한 경제적이고 효율적인 처리기술은 정립되어 있지 않아 화학세정폐수의 관리에 상당한 어려움을 겪고 있다. 특히 화학세정폐수에 함유된 고농도의 유기산 중 citric acid는 carboxyl group이 3개가 결합되어 있는 형태로서 formic acid와 oxalic acid 달리 기존의 물리·화학적 방법과 화학적 산화 방법(펜톤산화)에 의해서

[†] Corresponding author
E-mail: piter@ajou.ac.kr
Tel: 031-219-2410

Fax: 031-215-5145

는 분해가 어려운 것으로 알려져 있어 이를 적절히 처리할 수 있는 방안의 수립이 필요한 실정이다.⁴⁾

광화학적 산화과정(photochemical oxidation process)은 오염 물질을 처리하기 위해 UV와 오존, 과산화수소와 같은 산화제 및 광촉매를 조합하여 산화력이 강한 OH 라디칼을 생성시켜 유기물질의 처리효율을 증가시키는 방법이다. 이 방법은 2차 오염물의 발생이 거의 없을 뿐 아니라 유기물질들을 완전히 분해할 수 있는 등의 여러 가지 장점을 가지고 있어 이를 이용하여 화학세정폐수에 함유된 citric acid를 처리하기 위한 연구^{5~7)}가 수행된 바 있으나 대부분이 광화학적 산화방법에 의한 citric acid의 단순 처리효율 비교 위주의 기초적인 연구 위주이며, 실제 citric acid의 처리에 적합한 처리방법의 선정과 관련된 연구는 거의 없는 실정이다.

이에 본 연구에서는 광화학적 산화방법 중에서 UV/H₂O₂ 산화방법, TiO₂ 광촉매 산화방법 그리고 Photo-Fenton 산화방법을 이용하여 화학세정폐수에 함유된 citric acid의 최적 처리조건, 처리효율 및 전력소모량 등을 비교·검토하여 최적의 처리 방안을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

시료는 화학세정과 관련된 문헌과 연구자료들^{2,3)}을 참고하여 세정폐수의 성상을 조사한 결과를 근거로 citric acid의 농도가 300 mg/L(TOC 기준)가 되도록 인공시료를 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험장치

Fig. 1은 실험에 사용된 광화학 산화반응기의 개략도이다. 반응기는 원통형으로 stainless 재질로 제작되었으며, 유효용량이 7 L이다. 반응기 내부의 중심에는 교반기를 설치하여, 균일한 반응이 일어날 수 있도록 하였다. 그리고 교반기 주위에는 일정한 간격으로 원형 석영관을 6개 배치하였고 그 내부에 UV lamp를 설치하였다. 주파장이 254 nm와 365 nm

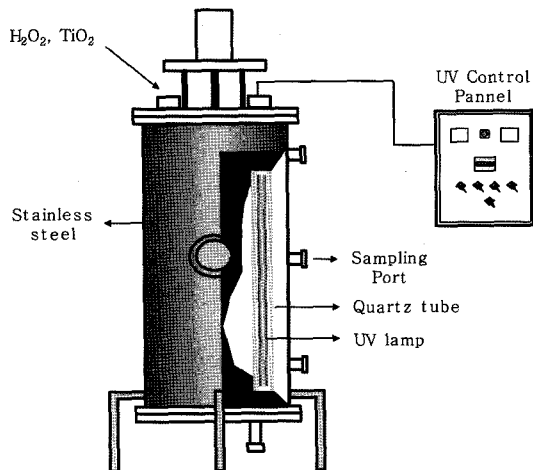


Fig. 1. Schematic diagram of photochemical oxidation reactor.

(15 W, 45 cm, Sankyo Denki, Japan)인 lamp를 실험에 사용하였으며, 필요에 따라 lamp의 교체사용이 가능하도록 하였다. 실험은 회분식으로 수행하였으며, 사용된 시약들은 주입구를 통하여 반응기내로 주입하였다. 또한 반응기 외부에 냉각수를 순환시켜 UV 조사로 인한 온도상승을 최소화하였다.

2.3. 실험조건

2.3.1. UV/H₂O₂ 산화

Table 1은 UV/H₂O₂에 의한 산화과정의 실험조건이다. 실험에 사용된 시료의 양은 6 L였으며, UV는 주파장이 254 nm인 lamp를 사용하였다.⁸⁾ 산화반응에 적절한 pH 조건을 도출하기 위하여 pH 2, 4, 6, 8, 10에서 citric acid의 제거효율을 조사하였다. 과산화수소(30%, Junsei Chemical Co., Japan)는 100 mg/L씩 주입하였으며, 과산화수소의 잔류량이 5 mg/L 이하로 감소될 경우 재주입하였다. pH의 조정은 필요에 따라 0.1, 1, 10 N의 HCl, NaOH를 사용하였으며, 과산화수소의 잔류량은 analytical test strip(Merck, Germany)을 이용하여 측정하였다.

과산화수소 주입농도의 변화에 따른 분해특성은 앞서 도출된 적정 pH 조건에서 과산화수소의 주입량을 0, 50, 100, 200, 300 mg/L로 변화시켜 가면서 citric acid의 분해특성을 조사하였다. 일정시간별로 채취한 시료는 잔류하는 유기물질의 농도를 TOC(TOC-VCSN, Shimadzu, Japan)로 측정하여 반응시간에 따른 citric acid의 처리효율을 평가하였다.

2.3.2. TiO₂ 광촉매 산화

TiO₂ 광촉매에 의한 산화과정의 실험조건을 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용된 광촉매는 분말형태의 TiO₂(P-25, Degussa, Germany)를 시료에 현탁시켜 사용하였다. 시료의 양은 6 L였으며, UV는 주파장이 365 nm인 lamp를 사용하였다.⁸⁾ pH 변화에 따른 TiO₂ 광촉매의 흡착능을 평가하기 위해 시료의 pH를 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8로 조절한 후 TiO₂ 광촉매를 1 g/L씩 주입한 다음 항온진탕기를 이용하여 10시간 동안 반응(25°C, 200 RPM)시켜 pH 변화에 따른 TiO₂ 표면에서의 citric acid 흡착능을 조사하였다. 또한 산화반응에 적절한 pH 조건을 구하기 위해 pH를 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8로 변화시켜가며 citric acid의 제거효율을 조사하였다. 과산화수소는 100 mg/L씩 주입하였으며, 과산화수소 잔류량이 5 mg/L이하로 감소될 경우 재주입하였다. pH의 조정은 필요에 따라 0.1, 1, 10 N의 HCl, NaOH를 사용하였다.

Table 1. Experimental conditions of UV/H₂O₂ oxidation

Content	pH variation	H ₂ O ₂ dosage variation
Sample volume(L)	6	
Reaction pH	2, 4, 6, 8, 10	2
H ₂ O ₂ dosage(mg/L)	100*	0, 50*, 100*, 200*, 300*

*: H₂O₂ was re-dosed in the same concentration, when residual H₂O₂ concentration decreased below 5 mg/L.

Table 2. Experimental conditions of TiO₂ photocatalytic oxidation

Content	pH variation	H ₂ O ₂ dosage variation	TiO ₂ dosage variation
Sample volume(L)	6		
Reaction pH	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	4	4
H ₂ O ₂ dosage(mg/L)	100*	0, 50*, 100*, 200*, 300*	100*
TiO ₂ dosage(g/L)	1.0	1.0	0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0

*: H₂O₂ was re-dosed in the same concentration, when residual H₂O₂ concentration decreased below 5 mg/L.

과산화수소 주입농도의 변화에 따른 분해특성은 도출된 적정 pH 조건에서 과산화수소의 주입량을 0, 50, 100, 200, 300 mg/L로 변화시켜 실험하였으며, 과산화수소의 잔류량이 5 mg/L이하로 감소되었을때 초기 주입량과 같은 농도로 재주입하였다.

TiO₂ 광촉매의 적정주입량을 결정하기 위하여 앞서 도출된 적정 pH와 과산화수소 주입농도 조건 하에서 TiO₂ 광촉매의 양을 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g/L로 변화시켜 실험하였다. 일정 시간별로 채취한 시료는 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 잔류하는 유기물질의 농도를 TOC(TOC-VCSN, Shimadzu, Japan)로 측정하여 반응시간에 따른 citric acid의 처리효율을 평가하였다.

2.3.3. Photo-Fenton 산화

Table 3은 Photo-Fenton 산화공정의 실험조건이다. 시료의 양은 6 L였으며, UV는 주파장이 365 nm인 lamp를 사용하였다. 광펜톤 산화반응은 일반적으로 pH 3 부근에서 가장 높은 효율을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 따라서 본 연구에서는 시료의 pH를 3 부근으로 유지하면서 실험을 수행하였다.

Fe²⁺ 주입농도의 변화에 따른 분해특성을 조사하기 위하여 예비실험결과 도출된 과산화수소 주입량 800 mg/L에서, Fe²⁺의 농도를 0, 500, 800, 1,000, 1,200, 1,500 mg/L로 단계적으로 변화시키면서 실험하였다. 주입된 Fe²⁺는 FeSO₄ · 7H₂O (Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였다.

Photo-Fenton 산화에 필요한 적정 과산화수소의 주입량을 조사하기 위하여 앞서 도출된 적정 Fe²⁺의 농도에서 과산화수소의 농도를 0, 500, 800, 1,000, 1,200, 1,500 mg/L로 변화시켜 분해특성을 조사하였다.

Table 3. Experimental conditions of Photo-Fenton oxidation

Content	Fe ²⁺ reagent variation	H ₂ O ₂ dosage variation
Sample volume(L)	6	
Reaction pH	3	
Fe ²⁺ dosage(mg/L)	0, 500, 800, 1,000, 1,200, 1,500	800
H ₂ O ₂ dosage(mg/L)	800	0, 500, 800, 1,000, 1,200, 1,400, 1,500, 1,600

일정시간별로 채취한 시료는 잔존하는 철을 제거하기 위하여 pH를 8 부근으로 조정하여 철을 침전·제거시키고, 그 상등액을 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 잔류하는 유기물질 농도를 TOC(TOC-VCSN, Shimadzu, Japan)로 측정하여 반응시간에 따른 citric acid의 처리효율을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV/H₂O₂ 산화

3.1.1. pH 변화에 따른 분해특성

광화학적 산화방법의 처리효율은 pH의 변화에 많은 영향을 받는다. pH가 6 이상인 경우 유기물질이 분해되는 과정에서 생성되는 CO₂는 수중에서 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 형태로 존재하여 OH 라디칼을 소비하기 때문에 유기물질의 처리효율을 감소시키는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

Fig. 2는 pH 변화에 따른 UV/H₂O₂ 산화반응에 의한 citric acid의 분해특성을 나타낸 것이다. pH를 2, 4, 6, 8, 10으로 변화시켜 600분간 반응시킨 결과 pH 2와 4에서 약 90%의 높은 분해효율을 보였으나 pH 4 이상에서는 citric acid의 분해효율이 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 pH가 상승함에 따라 citric acid의 최종 분해산물인 CO₂가 수중에 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 형태로 존재하며, 이들은 OH 라디칼과의 높은 반응성 (8.5×10⁶ L/mol · sec, 3.9×10⁶ L/mol · sec)¹¹⁾을 가지고 있기 때문에 식 (1, 2)와 같이 OH 라디칼을 소비하여 citric acid의 분해효율이 감소하는 것으로 판단된다.

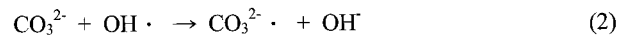
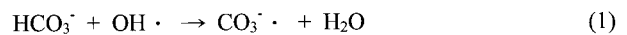


Fig. 3은 대기중으로 배출되는 CO₂의 양을 제외하고 UV/H₂O₂ 산화반응 중에 수중에 용존되어 있는 CO₂의 농도를 TOC (TOC-VCSN, Shimadzu, Japan)를 이용 IC(inorganic carbon)을 측정하여 나타낸 결과로 pH가 상승함에 따라 수중에 존

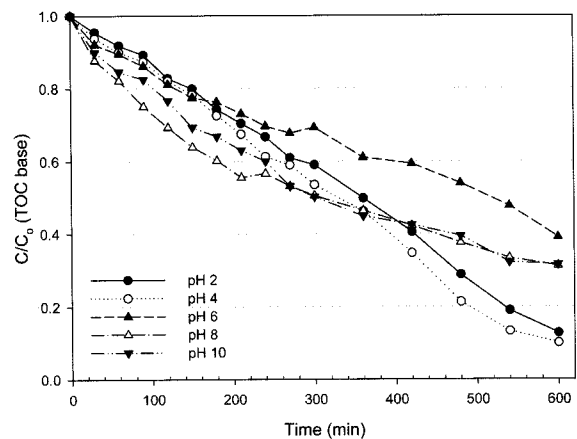


Fig. 2. Change of TOC removal efficiency by UV/H₂O₂ oxidation at various pH.

재하는 CO₂의 농도도 증가하는 것으로 조사되었다. 일반적으로 수중에 존재하는 CO₂는 pH 6 이상에는 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 형태로 존재하게 된다. 따라서 pH가 증가함에 따라 citric acid의 분해효율이 감소하는 이유는 유기물질의 분해과정에서 생성되는 CO₂가 alkalinity를 유발시키는 물질로 존재할 가능성이 높아지기 때문에 OH 라디칼의 scavenger 역할을 한다는 실험 결과를 입증하는 것이라 할 수 있다.

UV/H₂O₂ 산화반응에서 과산화수소의 사용량은 처리비용을 결정하는데 중요한 인자로 작용한다. 따라서 과산화수소의 사용량을 최소화하는 방안은 처리효율의 극대화 및 경제적인 측면에서 매우 중요하다.

Fig. 4는 UV/H₂O₂ 산화방법에 의하여 citric acid를 분해할 경우 pH 변화에 따라 과산화수소의 소모속도를 계산하여 도시한 결과이다. 이 결과에 의하면 pH 2~6 부근에서는 유기물제거에 소모되는 과산화수소의 양이 적었으나 그 이상의 pH에서는 과산화수소의 소모량이 현저히 증가되는 것으로 조사되었다. 이는 pH가 높아지면, 유기물 분해에 따라 생성된 CO₂가 수중에 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 형태로 존재하여 OH 라디칼을 소비하기 때문에 그에 따라 소모되는 과산화수소의 양도 증가되는 것으로 판단된다.

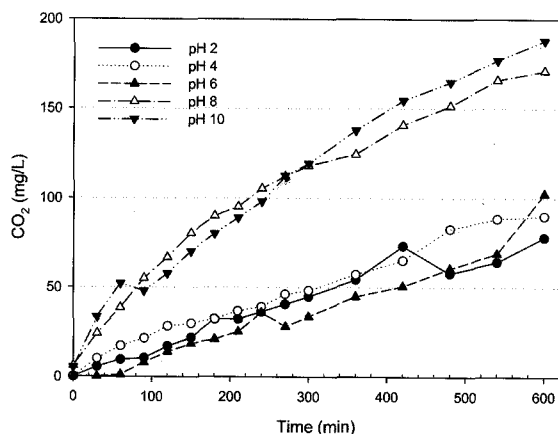


Fig. 3. Concentration profile of CO₂ in the solution by UV/H₂O₂ oxidation at various pH.

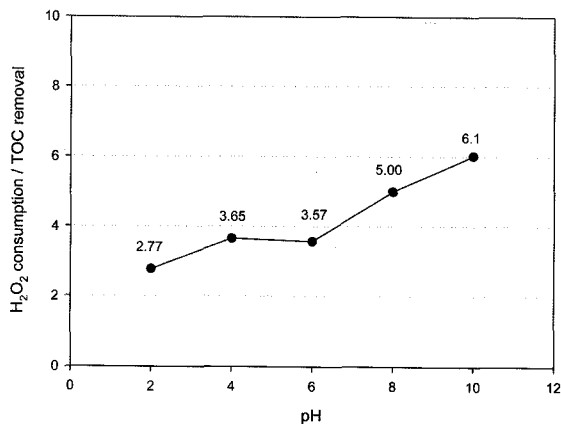
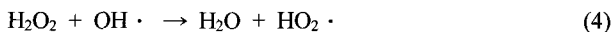


Fig. 4. Relationship between TOC removal and H₂O₂ consumption at various pH in the UV/H₂O₂ oxidation.

이상의 결과를 종합하여 볼 때, UV/H₂O₂ 산화방법에 의하여 citric acid를 처리할 경우 유기물질의 제거효율이 높고 과산화수소의 소비량이 적은 pH 2에서 처리하는 것이 효율적인 것으로 결론지을 수 있었다.

3.1.2. 과산화수소 주입량 변화에 따른 분해특성

과산화수소는 300 nm 이하의 파장의 빛을 조사하면, 직접 광분해되어 식 (3)과 같이 OH 라디칼을 생성하는 initiator로써 작용한다.¹²⁾ 또한 생성된 라디칼과 반응하여 식 (4)과 같이 OH 라디칼을 소비하는 역할도 한다.



즉 과산화수소를 과량으로 주입하면 유기물질과 산화반응을 해야 하는 OH 라디칼이 과산화수소에 의해 소비되므로, 처리효율을 저하시키는 원인이 될 수도 있다. 따라서 과산화수소의 적정 주입량을 결정하기 위하여 과산화수소의 주입농도 변화에 따른 citric acid의 분해특성을 조사하였다.

Fig. 5는 과산화수소의 주입량 변화에 따른 citric acid의 분해특성을 나타낸 결과이다. pH 변화에 따른 분해특성 실험 결과 도출된 최적조건인 pH 2에서 과산화수소의 주입량을 0, 50, 100, 200, 300 mg/L로 변화시켜 가면서 citric acid의 제거효율 변화를 대하여 조사하였다. 그 결과 과산화수소의 주입량이 200 mg/L 까지 증가함에 따라 citric acid 분해효율도 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 과산화수소의 주입량을 300 mg/L로 증가시켜도 citric acid의 분해효율에는 큰 차이가 없었으며, 오히려 분해효율이 약간 감소하는 것으로 나타났다. 이는 과산화수소의 농도가 200 mg/L 이상으로 주입되면 주입된 과산화수소가 OH 라디칼 initiator로 작용하는 것이 OH 라디칼 scavenger로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 과산화수소를 주입하지 않는 경우에도 254 nm 파장의 UV 조사만으로도 25.5%의 분해효율을 나타내어, UV 조사만으로도 어느 정도의 분해가 가능한 것으로 조사되었다.

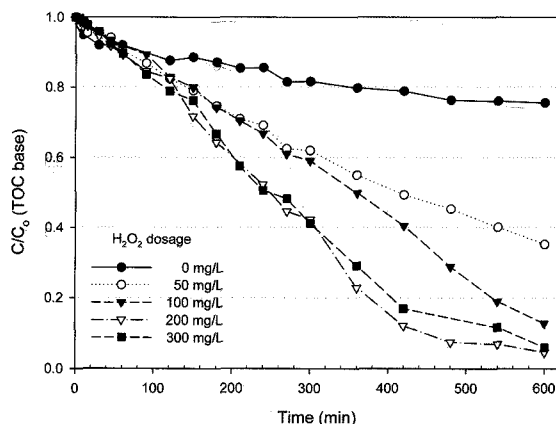


Fig. 5. Change of TOC removal efficiency by UV/H₂O₂ oxidation at various H₂O₂.

이상의 결과로 UV 단독조사 보다는 UV/H₂O₂ 산화반응에 의하여 citric acid를 분해시키는 것이 처리효율 및 처리에 소요되는 시간 측면에서 보다 효과적인 것으로 판단된다. 또한 과산화수소의 주입량은 200 mg/L 이하로 주입하는 것이 과산화수소로 인한 OH 라디칼 소비(trap)을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. TiO₂ 광촉매 산화

3.2.1. pH 변화에 따른 분해특성

TiO₂ 광촉매 산화반응은 광촉매의 표면에서 이루어지며, 유기물질이 흡착되는 정도에 따라 산화되는 유기물질의 양이 결정된다. 유기물질은 수중에서 pH에 따라 존재하는 형태가 다르며, TiO₂ 광촉매도 마찬가지로 pH 6.4 이상에서는 주로 TiO⁻ 형태로, pH 6.4 이하에서는 TiOH₂⁺ 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 pH 변화가 TiO₂ 광촉매의 citric acid 흡착능과 분해효율에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

Fig. 6은 pH 변화에 따른 citric acid의 TiO₂ 표면에서의 citric acid 흡착능과 광촉매 산화반응을 600분간 실시하였을 경우 citric acid의 분해효율을 비교하여 나타난 것이다. Citric acid의 TiO₂ 표면에서의 흡착능은 pH가 상승함에 따라 증가하다가 pH 6에서 가장 높은 흡착능(6.5 mg-C/g-TiO₂)을 나타냈으며, pH 6 이상에서는 흡착능이 감소되는 것으로 조사되었다. 이는 citric acid가 pH 4~6 부근에서는 주로 C₆O₇H₇, C₆O₇H₆⁻² 형태로 존재하고, 이때 TiO₂ 표면은 (+) 전하를 띄므로 흡착능이 높은 것으로 판단되며, pH 6.4 이상에서는 C₆O₇H₅⁻³ 형태로 존재하고 TiO₂의 표면은 (-) 전하를 띄기 때문에 흡착능이 감소하는 것으로 추정된다. 흡착능과 citric acid 분해효율에 대한 결과로 판단하면 TiO₂ 표면에서의 citric acid 흡착능이 증가함에 따라 citric acid 분해효율도 증가하는 것으로 조사되었다.

pH를 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8로 변화시켜 600분간 반응시켰을 경우 citric acid의 분해효율은 각각 74.0, 79.1, 92.3, 92.7, 96.2, 76.8, 52.6%로 pH 4~6 부근에서 높은 분해효율을 보였으며, pH 6에서 citric acid의 분해효율이 가장 높은 것으로

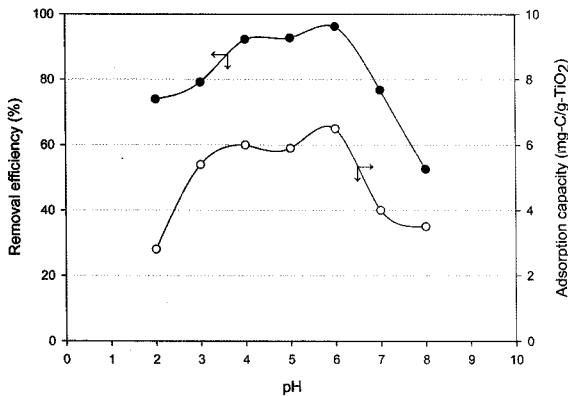


Fig. 6. Change of adsorption capacity and TOC removal efficiency by TiO₂ photocatalytic oxidation at various pH.

조사되었다. 그러나 pH가 6 이상으로 증가하면 분해효율은 오히려 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 citric acid가 분해되는 과정에서 발생하는 CO₂가 pH 6 이상에서는 수중에 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 형태로 존재하게 되며, 이들은 OH 라디칼과의 높은 반응성(8.5×10⁶ L/mol·sec, 3.9×10⁶ L/mol·sec¹¹⁾을 가지고 있기 때문에 OH 라디칼을 소비하는 역할을 하여 citric acid의 분해효율이 감소하는 것으로 판단된다.

TiO₂ 광촉매 산화에 의한 citric acid 분해시 pH 변화에 따른 과산화수소의 소모속도를 계산하여 Fig. 8에 도시하였다. 그 결과 pH 2~4 부근에서는 citric acid 분해에 소모되는 과산화수소의 양이 적었으나, pH 5 이상에서는 과산화수소의 소모량이 현저하게 증가하는 것으로 조사되었다.

이상의 결과를 종합하면 citric acid 분해효율은 pH 4~6 범위에서 높은 것으로 조사되었다. 그러나 citric acid 분해에 소모되는 과산화수소의 양은 pH 4 이상에서는 현저하게 증가되는 것으로 나타났다. 따라서 citric acid를 TiO₂ 광촉매 산화방법을 이용하여 처리하는 경우 pH 4에서 처리하는 것이 효율적인 것으로 결론지을 수 있었다.

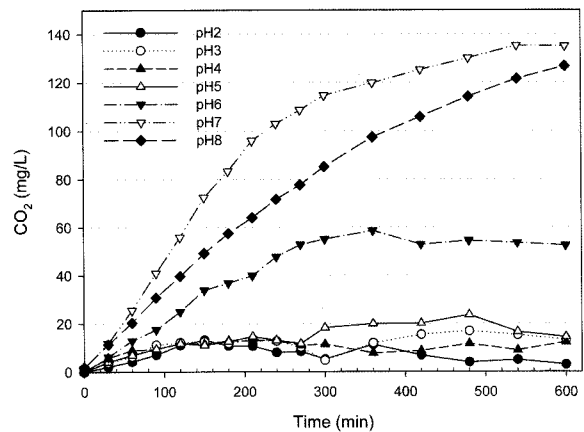


Fig. 7. Concentration profile of CO₂ in the solution a by TiO₂ photocatalytic oxidation at various pH.

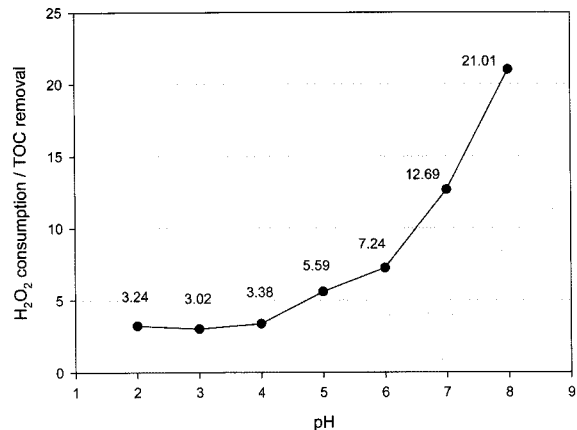
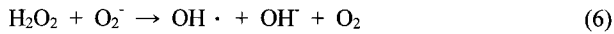


Fig. 8. Relationship between TOC removal and H₂O₂ consumption at various pH by TiO₂ photocatalytic oxidation.

3.2.2. 과산화수소 주입량 변화에 따른 분해특성

TiO₂ 광촉매의 산화공정은 TiO₂ 표면에 band gap 이상의 에너지를 가지는 파장의 빛($\lambda < 400$ nm)을 조사하면 TiO₂ 표면에 전자(e^-_{CB})와 정공(electron hole, h^+_{VB})이 생성되며, TiO₂ 표면에 흡착된 H₂O나 OH과 정공(electron hole, h^+_{VB})이 반응하여 OH 라디칼을 생성한다. 그러나 TiO₂ 표면에 생성된 전자(e^-_{CB})와 정공(electron hole, h^+_{VB})은 빠른 속도로 다시 재결합(recombination)하게 된다. 따라서 전자(e^-_{CB})와 정공(electron hole, h^+_{VB})의 재결합(recombination)을 방지하면 TiO₂ 광촉매 산화공정의 반응속도와 유기물질 분해효율을 증진시킬 수 있다. 이러한 재결합(recombination) 방지의 목적으로 사용되는 물질로는 산소와 과산화수소가 대표적이다. 이중 과산화수소는 산소에 비해 뛰어난 전자수용능력을 가지고 있어 전자와 정공의 재결합(recombination)방지에 효과적이다.¹⁴⁾

또한 과산화수소에 의해서 생성되는 라디칼로는 UV 광분해에 의한 OH 라디칼(식 (3)), 전자와의 반응으로 생성되는 OH 라디칼(식 (5)) 그리고 superoxide 라디칼과 반응하여 생성되는 OH 라디칼(식 (6))이 있다. 따라서 광촉매 산화공정에서 재결합(recombination) 방지제로서 과산화수소를 사용하는 경우 TiO₂ 광촉매 산화에 의한 유기물질 제거효율을 높일 수 있다.



그러나 과산화수소를 일정량 이상으로 주입할 경우는 오히려 OH 라디칼을 소모하는 scavenger의 역할(식 (4))을 하므로 적정 과산화수소의 투입량을 결정할 필요가 있다.

Fig. 9는 과산화수소 주입농도의 변화에 따른 citric acid의 분해특성을 나타낸 결과이다.

과산화수소의 주입농도를 0, 50, 100, 200, 300 mg/L로 단계적으로 변화시키면서 유기물질의 분해특성에 대해 조사하였다. 이때 과산화수소는 각 농도별로 분할주입 하였으며, 그 잔류농도가 5 mg/L이하로 감소될 경우 같은 농도로 재주입하였다.

그 결과 과산화수소를 주입하지 않고 TiO₂ 광촉매와 UV 365 nm만 조사한 경우, 유기물질의 제거효율은 약 14%로 매우 낮은 것으로 조사되었다. 이는 UV 조사에 의하여 TiO₂ 표면에 생성된 정공(h^+)과 전자(e^-)가 빠른 속도로 재결합 재결합하여 OH 라디칼의 생성율이 감소되었기 때문으로 판단된다.

과산화수소의 주입량을 0 mg/L에서 300 mg/L 까지 증가함에 따라 citric acid의 분해효율은 증가하는 것으로 조사되었다. 그러나 과산화수소를 100 mg/L 이상으로 주입하여도 citric acid 분해효율에는 큰 차이가 없는 것으로 조사되었다. 이와 같이 과산화수소의 농도를 100 mg/L 이상으로 주입하더라도 citric acid의 분해효율이 증가하지 않는 것은 과산화수소가 적정농도 이상 존재하면 주입되는 과산화수소가 OH 라디칼 형성에 사용되지 않고 OH 라디칼을 소비하는 scavenger로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

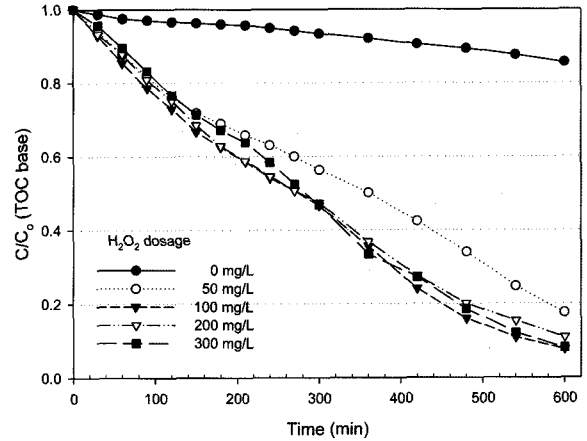


Fig. 9. Change of TOC removal efficiency by TiO₂ photocatalytic oxidation at various H₂O₂ dosage.

이상의 결과 TiO₂ 광촉매 산화공정에 의해 citric acid를 처리하는 경우 과산화수소는 100 mg/L로 분할주입하는 것이 OH 라디칼 소비(trap)를 최소화시키고 citric acid의 분해효율을 증진시킬 수 있는 것으로 결론지을 수 있었다.

3.2.3. 광촉매 주입량 변화에 따른 분해특성

TiO₂ 광촉매의 산화반응에서는 효과적인 유기물질의 분해를 위해 주입하는 적정 촉매량을 결정해야할 필요가 있다. 광촉매의 양이 너무 적으면, 그에 비례해 유기물질의 산화를 위해 생성되는 OH 라디칼의 생성도 감소하기 때문에 유기물질의 제거효율을 감소시킨다. 그러나 광촉매의 양이 너무 많으면, TiO₂ 광촉매 입자가 서로 뭉쳐져서 촉매 표면의 활성점이 감소될 뿐 아니라 TiO₂ 입자가 탁도 유발 물질로 작용하기 때문에 UV 산란효과가 증대되어 UV 조사에 의한 촉매 반응이 방해받는다.¹⁵⁾ 따라서 광촉매 반응에서 적절한 촉매의 주입은 광촉매 산화시 반응효율을 향상시킬 수 있으며, 동시에 불필요한 촉매의 과량 주입을 방지할 수 있는 것으로 기대된다.

TiO₂ 광촉매의 적정 주입량을 결정하기 위해서 TiO₂의 주입량을 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g/L로 변화시켜 TiO₂의 주입량 변화에 따른 citric acid의 분해특성을 조사하였다. 실험조건은 pH 변화와 과산화수소 주입량 변화에 따른 실험결과에서 도출된 최적조건인 pH 4, 과산화수소의 주입량은 100 mg/L이었다.

Fig. 10은 광촉매 주입량의 변화에 따른 광촉매 산화반응시 600 분간 반응 후의 citric acid의 분해효율을 나타낸 결과이다. TiO₂를 주입하지 않고 UV와 과산화수소만 주입했을 경우, 600분 동안 유기물질의 제거효율은 18.8%였으며, TiO₂ 광촉매를 1.0 g/L 주입하였을 때 92.3%의 가장 높은 제거효율을 보이는 것으로 조사되었다. 그러나 그 이상 주입했을 경우에는 제거효율이 감소하였는데, 이는 과량 주입된 TiO₂ 광촉매 입자가 UV 투과를 방해하는 요인으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 TiO₂ 광촉매 산화공정을 이용하여 처리하는 경우 적정 광촉매 주입량은 1.0 g/L로 결정하였다.

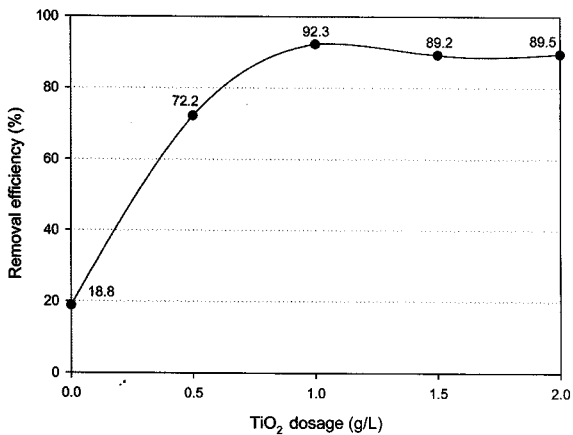


Fig. 10. Change of TOC removal efficiency at 600 minute illumination with various TiO₂ dosage in TiO₂ photocatalytic oxidation.

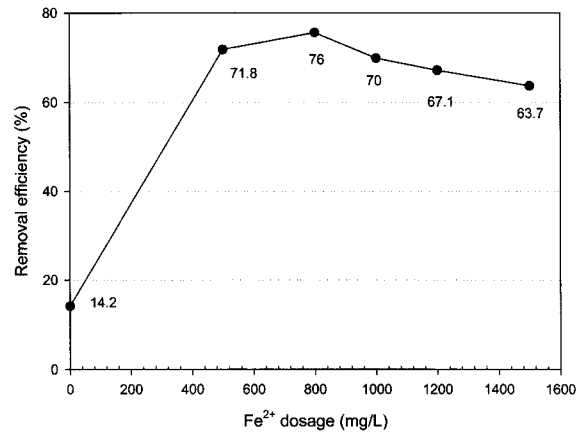


Fig. 11. Change of TOC removal efficiency by photo-Fenton oxidation at various Fe²⁺ dosage.

3.3. Photo-Fenton 산화

3.3.1. Fe²⁺ 주입량 변화에 따른 분해특성

Photo-Fenton 산화반응에서 초기에 주입되는 Fe²⁺는 Fenton 반응에 의해 Fe³⁺로 산화되며(식 (7)), 이렇게 생성된 Fe³⁺는 UV에 의해서 Fe²⁺로 빠르게 환원된다(식 (8)).^{16~18)} 그러므로 Photo-Fenton 산화공정의 경우 Fenton 산화방법보다 더 적은 양의 철염을 필요로 하게 되므로 처리효율의 증가 및 철 슬러지 발생량의 저감에 따른 처리비용의 절감효과를 얻을 수 있다.

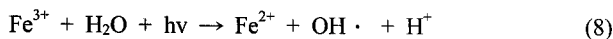
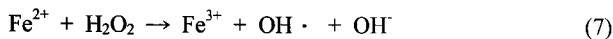


Fig. 11은 Photo-Fenton 산화에서 적정 Fe²⁺의 주입량을 결정하기 위하여 Fe²⁺ 주입량을 0, 500, 800, 1,000, 1,200, 1,500 mg/L로 변화시키면서 citric acid의 분해특성을 조사한 결과를 나타낸 것이다. 과산화수소의 주입량은 예비실험 결과 도출된 800 mg/L로 주입하였다. 그 결과 반응시간 120 분 동안 Fe²⁺를 주입하지 않고 UV와 과산화수소에 의해서만 산화되는 유기물질은 14.2%로 조사되었다. Fe²⁺의 주입량이 800 mg/L까지 증가함에 따라 citric acid의 제거효율도 증가하였으나, Fe²⁺를 800 mg/L 주입하였을 경우에는 오히려 citric acid의 분해효율이 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 과량으로 주입된 Fe²⁺로 인하여 Fe(OH)₃의 농도가 증가하여 미세한 flocc을 형성하여 UV 투과를 방해하므로서 식 (8) 반응에 의한 OH 라디칼 생성을 방해하기 때문으로 추정된다.

따라서 Photo-Fenton 산화방법으로 citric acid를 처리하는 경우 citric acid 분해효율과 슬러지 발생량을 고려하여 Fe²⁺의 주입농도는 800 mg/L로 하는 것이 적절한 것으로 판단되었다.

3.3.2. 과산화수소 주입량 변화에 따른 분해특성

Photo-Fenton 산화반응에서 OH radical을 형성하는데 필요한 Fe²⁺는 UV에 의하여 Fe³⁺가 환원되어 발생되므로 초기에 주입되는 소량의 Fe²⁺ 만으로도 OH radical 생성반응을 유지하는데 지속적으로 이용이 가능하기 때문에 반응 초기에 주입되는 과산화수소의 농도에 따라서 Photo-Fenton 산화반응의 처리효율이 결정된다고 할 수 있다. 그러나 과산화수소가 과량으로 주입되는 경우 주입된 과산화수소가 OH radical scavenger로 작용하여 과산화수소 자체가 OH radical을 소모시킬 수 있으므로 적정 과산화수소의 주입량을 결정할 필요가 있다.

Fig. 12는 과산화수소 주입량 변화에 따른 citric acid의 분해효율 변화를 나타낸 것이다. Fe²⁺ 주입량은 앞서 Fe²⁺ 주입량 변화실험 결과 도출된 800 mg/L에서 과산화수소의 주입량을 0, 500, 800, 1,000, 1,200, 1,400, 1,500, 1,600 mg/L로 변화시키면서 citric acid의 분해효율의 변화를 조사하였다. 과산화수소의 주입량이 증가함에 따라 citric acid의 분해효율 또한 증가하는 것으로 조사되었다. 그러나 과산화수소

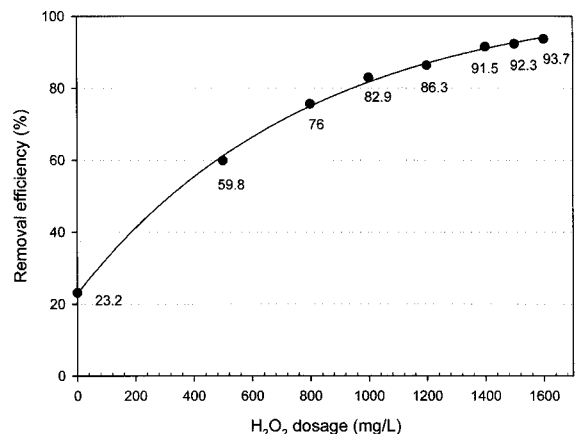


Fig. 12. Change of TOC removal efficiency by photo-Fenton oxidation at various H₂O₂ dosage.

의 주입량이 1,000 mg/L 이상 주입되는 경우에는 citric acid의 분해효율이 큰 폭으로 감소하는 것으로 조사되었으며, 1,400 mg/L 이상 주입되는 경우에는 분해효율에 그다지 차이가 없는 것으로 조사되었다. 이는 주입된 과산화수소가 OH 라디칼 생성에 이용되는 것이 아니라 오히려 OH 라디칼 scavenger로 작용하여 오히려 OH 라디칼을 소모하기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 Photo-Fenton 산화방법을 이용하여 citric acid를 처리하는 경우에는 과산화수소의 농도를 1,400 mg/L로 주입하는 것이 효과적인 것으로 결론지을 수 있었다.

3.4. 광화학적 산화방법의 처리효율 및 전력소모량 비교

본 연구에서 citric acid의 분해를 위해 적용한 세가지 광화학적 산화방법(UV/H₂O₂ 산화, TiO₂ 광촉매 산화, Photo-Fenton 산화)의 최적 처리조건에서의 처리효율 및 전력소모량을 Table 4에 나타내었다. 각 산화방법 별로 도출된 최적 조건에서 유기물질의 제거효율은 모두 90% 이상으로 조사되었고, 그에 따른 과산화수소의 소모량도 차이가 미미하여, 모두 citric acid를 처리하는데 효율적인 것으로 판단되었다. 그러나 조사된 처리효율을 만족하기 위한 반응시간은 UV/H₂O₂와 TiO₂ 광촉매 산화가 600분, Photo-Fenton 산화가 120분 가량 소요되는 것으로 나타났다. 또한 각 방법별 적절한 파장의 UV 조사를 위해 사용한 UV lamp가 다르기 때문에, 반응시간 및 사용한 UV lamp를 고려하여 유기물제거에 소모된 전력량을 측정·계산하였다.

모든 광화학적 산화방법은 각 방법별 적절한 파장의 광에너지의 발생을 위해 많은 전력을 필요로 한다. 따라서 이에 소요되는 전력비는 전체 공정의 운영비를 결정하는데 가장 중요한 요소가 된다는 것으로 알려져 있다. 제거되는 유기물질(TOC 기준)에 따라서 소모되는 전력량을 계산하기 위해 실험에 사용된 각 파장의 UV lamp의 강도를 potassium ferrioxalate actinometry방법을 이용하여 측정하였다.¹⁹⁾ 그 결과 UV 254 nm, 365 nm의 강도는 각각 1.933×10⁻⁵ einstein/sec·L, 7.845×10⁻⁶ einstein/sec·L로 조사되었다. 또한 유기물질의 제거를 위해 소모되는 전력량을 EE/O(Electrical Energy per order, kWh/m³) 개념을 도입하여 식 (12)에 나타내었다.^{20,21)} 유기물질 제거에 따른 전력소모량은 UV/H₂O₂ 산화, TiO₂ 광촉매 산화, Photo-Fenton 산화방법 각각 11.26 kWh/m³, 3.85 kWh/m³, 0.799 kWh/m³으로 계산되었으며, 장파장의 UV를 사용하고, 반응시간이 짧은 Photo-Fenton 산화방법이 전력소모량 측면에서 가장 우수한 것으로 조사되었다.

Table 4. Comparison of photochemical oxidation processes

Content	UV/H ₂ O ₂ oxidation	TiO ₂ photocatalytic oxidation	Photo-Fenton oxidation
Reaction time(min)	600	600	120
Removal efficiency(%)	95.5	92.3	91.5
H ₂ O ₂ consumption(mg/L)	1,600	1,500	1,400
EE/O(kWh/m ³)	11.26	3.85	0.799

$$EE/O = \frac{P \times t \times 1,000}{V \times \log(C_i/C_f)} \tag{10}$$

where, P : lamp power(kW)
 V : volume(L)
 t : time(hr)
 C_i : initial concentration(mg/L)
 C_f : final concentration(mg/L)

4. 결 론

- 1) UV/H₂O₂ 산화방법으로 citric acid를 처리하는 경우 pH 2에서 과산화수소 농도를 200 mg/L로 분할 주입했을 때 citric acid의 분해효율은 95.5%로 거의 대부분의 citric acid를 분해할 수 있는 것으로 조사되었다.
- 2) TiO₂ 광촉매 산화방법을 이용하여 citric acid를 처리한 결과 pH 4에서 광촉매 주입량을 1.0 g/L, 과산화수소를 100 mg/L씩 분할주입 하였을 때, citric acid 분해효율은 92.3%로 UV/H₂O₂ 산화방법에 비하여 분해효율이 다소 낮았다.
- 3) Photo-Fenton 산화방법에 의한 citric acid 처리시 pH 3에서 Fe²⁺와 과산화수소를 각각 800 mg/L와 1,400 mg/L로 주입하여 처리하였을 경우 91.5%였다. 또한 citric acid의 분해효율은 처리에 소요되는 시간이 120분으로 다른 광화학적 산화방법(UV/H₂O₂ 산화방법, TiO₂ 광촉매 산화방법 : 600 분)에 비하여 매우 짧은 것으로 조사되었다.
- 4) 광화학적 산화방법에서 전력소모량은 운영비를 결정하는데 가장 중요한 인자가 된다. UV/H₂O₂ 산화방법, TiO₂ 광촉매 산화방법, Photo-Fenton 산화방법에 의해 제거되는 유기물질당 소모된 전력량은 각각 11.26 kWh/m³, 3.85 kWh/m³, 0.799 kWh/m³로 Photo-Fenton 산화방법의 전력소모량이 가장 낮은 것으로 조사되었다.
- 5) 이상의 결과로 본 연구에서 citric acid의 처리에 적용한 광화학적 산화방법인 UV/H₂O₂ 산화방법, TiO₂ 광촉매 산화방법 그리고 Photo-Fenton 산화방법의 처리효율은 90% 이상으로 세가지 광화학적 산화방법 모두가 citric acid의 분해에 효과적인 것으로 조사되었다. 한편 Photo-Fenton 산화방법이 다른 광화학적 산화방법에 비하여 처리에 짧은 시간이 소요되는 것으로 나타났다. 또한 광화학적 산화방법의 운영비를 결정짓는 전력소모도 Photo-Fenton 산화방법이 다른 산화방법들에 비하여 우수한 것으로 조사되었다.

참고문헌

1. 박영우, “화학 세정에 관하여,” 한국부식학회지, 8(3), 1~9(1979).
2. KEPRI, Development of waste water reuse system for power plant, 148~149(1997).
3. KEPRI, A Feasibility Study on the Decontamination Technology Development for the RCP and the SG, pp. 6

- 9~81(1999).
4. Gagnon, G. A., et al., "Carboxylic acid : formation and removal in full-scale plants," *J. of AWWA*, **89**(8), 88~97(1997).
 5. 경규석, 조순행, 최영수, 김동현, 하동윤, "Oxalic acid와 citric acid의 TiO₂ 광촉매에 의한 분해특성 조사," 대한환경공학회지, **25**(3), 393~400(2003).
 6. Lee, H. j., Kang, D. W., Chi, J. H., and Lee, D. H., "Degradation kinetics of recalcitrant organic compounds in a decontamination process with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Processes," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(3), 503~508(2003).
 7. Italo Mazzarino, Paola Piccinini, "Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst," *Chemical Engineering Science*, **54**, 3107~3111(1999).
 8. EPA, Handbook : Advanced photochemical oxidation process, EPA/625/R-98/004, 1~10(1998).
 9. Andreozzi, R., D'Apuzzo, A., Marotta, R., "A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe³⁺-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor," *Journal of Hazardous Materials*, **80**, 241~257(2000).
 10. Andreozzi, R., Caprio, C., Insola, A., and Marotta, R., "Advanced oxidation process(AOP) for water purification and recovery," *Catalysis Today*, **53**(1), 51~59(1999).
 11. Lide, D. R. Jr., Phys., Chem. Ref. Data, **17**, 553(1988).
 12. Baxendale, J. H. and Wilson, J. A., "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities," *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 344(1957).
 13. Lu, M. C., Roam, G. D., Chen, J. N., and Huang, C. P., "Adsorption characteristics of dichlorovous onto hydrous titanium dioxide surface," *Water Res.*, **30**(7), 881~886(1996).
 14. Turchi, C. S. and Ollis, D. F., "Photocatalytic degradation of organic water contaminants : Mechanisms involving hydroxyl radical attack," *J. of Catalysis*, **122**, 178(1990).
 15. Mills, A. and Morris, S., "Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide : A study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration," *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **71**, 75(1993).
 16. Pignatello, J. J., "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1832~1839(1992).
 17. Laet, J. D., Gallard, H., Ancelin, S., and Legube, B., "Comparative study the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂," *Chemosphere*, **39**(15), 2693~2706(1999).
 18. Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S., and Maletzky, P., "The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments," *Catalysis Today*, **53**, 131~144(1999).
 19. Steven L. M., "Handbook of photochemistry," Dekker, 118~123(1973).
 20. Bolton, J. R. and Cater, S. R., Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water : An introduction. In Surface and Aquatic Photochemistry(Edited by Heltz G., Zepp R. G. and Crosby D.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL., 467~490(1994).
 21. Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., and Tolman, C. A., "Figures of merit for Advanced Oxidation Technologies," *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**, 13~17(1996).