

고도산화기술 공정을 이용한 페놀 제거 특성 연구

김성준 · 곽규동 · 원찬희[†]

전북대학교 환경공학과

The Study on the Phenol Removal Characteristics by using AOP Processes

Sung-Joon Kim · Gyu-dong Gwak · Chan-Hee Won[†]

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

(Received 22 October 2009, Revised 26 January 2010, Accepted 18 February 2010)

Abstract

Recently distinguished AOP means technology resolving organic compounds in water to harmless compounds such as CO₂ and H₂O by creating OH radical (OH·) with more powerful oxidation than general oxidants. It has merits which the 2nd pollution is not caused since it uses solar energy, sludge doesn't take place, it can be applied to high-density waste water and it oxidizes non-biodegradable organic compounds more easily. The purpose of the study was to examine about removable characteristics of phenol which was a non-biodegradable organic matter with UV/O₃/Catalyst processes which is one out of AOP and to present applicability of photocatalyst and the optimum conditions of treatment. The study regarded initial phenol concentration, initial pH, photocatalyst amount and flow as its conditions. As the results, the test had the highest removable efficiency (92%) when initial phenol concentration was 100 mg/L, initial pH 7, photocatalyst amount 6L and flow 1.5 mg/min. The removable efficiency was increased as much as initial phenol concentration was increased, when initial pH was 7 (neutrality), photocatalyst amount was increased and flow was increased. It was checked that the optimum HRT was 12 hours. Therefore, phenol is enough removable with UV/O₃/Catalyst process and its prospect in the future is expected.

keywords : AOPs, Catalyst, O₃, Phenol, UV

1. 서론

페놀은 benzene의 수소원자가 수산기로 치환된 히드록시 화합물로서 종래에는 나일론의 원료인 카프로락탐 제조용으로 다량 소비되었으나, 최근에는 각종 페놀수지의 원료로 사용량이 증가하고 있고, 방부, 소독제 및 염료 등의 원료로 널리 사용되고 있으며, 석유정제, 석유화학 및 페놀수지 공장 등에서 주로 배출되는 것으로 보고되고 있다(김용대, 1994; 신항식과 임재립, 1995). 자연 상태에 배출된 페놀이 상수 원수에 미량이라도 유입되면 염소 소독시 주입되는 염소와 반응하여 chlorophenol을 생성시키며, 이는 독성이 더욱 강해질 뿐만 아니라 심한 악취와 함께 구토를 유발시키는 것으로 알려져 있다(강준원 등, 1995; 김용대, 1994). 페놀은 환경정책기본법 시행규칙에서 규정하고 있으며 배출허용기준은 청정지역이 1 mg/L, rm 외 지역이 3 mg/L 이하로 되어 있다.

각종 산업체에서 발생하는 페놀화합물에 대한 수처리 기술은 생물학적 처리기술과 물리·화학적 처리기술 두 가지가 있는데 생물학적 처리기술은 미생물의 많은 한계요인과 난분해성 물질이나 독성물질이 유입되면 처리공정을 불안

정하게 하여 슬러지의 활성을 잃게 하거나 막대한 비용의 전후처리 공정의 도입이 불가피하게 되어 법적 방류수질 기준에 도달하는데 시설비와 운영비의 부담이 상당히 크게 된다. 물리·화학적 처리기술의 경우 이온교환법, 전해환원법, 활성탄·실리카겔·제올라이트를 이용한 흡착법 등의 방법이 이용되고 있으나, 대부분의 공정은 처리비용과 효율성 그리고 부산물 재처리 등의 문제점을 안고 있어 경제적 처리방안이 시급한 실정이다. 따라서 이러한 문제점들을 극복하기 위한 새로운 처리기술의 개발이 필요하며, 이러한 관점에서 최근 광촉매, 이온화가스, 전자빔, 초음파를 이용한 고도산화기술(advanced oxidation processes, AOPs)이 도입되고 있다.

고도산화기술(AOPs)이란 일반 산화제보다 강력한 산화력을 가진 OH 라디칼(OH·)을 생성시켜 수중 유기화합물을 CO₂나 H₂O 등의 무해한 화합물로 분해시키는 기술을 말한다. 이러한 기술로는 오존이나 과산화수소에 UV를 조사하는 방법, 철염(III)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법, 그리고 TiO₂ 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용한 광분해 기술 등이 있다(Venkatadri and Peter, 1993). 이 중에서 광분해 기술은 태양에너지를 사용하여 2차 오염을 유발하지 않고, 슬러지가 발생하지 않으며, 고농도의 폐수에도 적용이 가능하고 난분해성 유기화합물을 쉽게 산화시켜 CO₂나 H₂O 등의 무해한 화합물로 분해시킬 수 있는 장점이 있다

[†] To whom correspondence should be addressed.
ksjdck@empal.com

(강준원, 1993; 신인수 등, 2004; 신진환 등, 2004). 광분해에 촉매를 가한 광촉매 분해의 경우 더욱 효과적이며 여러 광촉매 중에서도 TiO₂를 사용한 광촉매에 의한 수처리 방법은 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다(Palmisano et al., 1989; Sclafani et al., 1990). 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 적게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그 밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 점과 낮은 온도에서도 분해속도가 감소하지 않는다는 점, 미량의 유해물질 제거에 적합하다는 점 등 많은 장점을 지니고 있다(강준원, 1994).

본 연구에서는 이러한 TiO₂와 UV, 그리고 O₃ 시스템을 이용하여 난분해성 물질 중의 하나인 페놀의 제거 특성에 대하여 고찰하고, 광분해 효율을 체계적으로 분석하여 촉매 적용 가능성 및 최적의 처리 조건을 제시하고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 Anatase:rutile = 8:2로 구성된 P-25(powder, Degussa Chemical Co.)을 촉매(BET:47 m²/g)로 사용하였다. 분해 대상 물질인 페놀(C₆H₅OH ≥ 순도 98%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)은 결정상태의 페놀을 사용하였고, 이것을 1차 증류수를 이용하여 여러 농도로 제조하여 냉암소에 보관하였다. 제조된 페놀 함유 폐수의 pH는 H₂SO₄ (순도 95% 이상, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)와 NaOH(순도 95% 이상, Yakuri Pure Chemical Co., Ltd.)를 이용하여 조정하였다.

실험장치는 Fig. 1과 같이 구성되었는데, 재질은 아크릴로 직경 100 mm, 높이 1 m의 원통형으로 제작하였고 사용된 튜브는 테프론튜브를 사용하였다. 종지선 등(2007)의 연구에 따르면 반응조의 아크릴재질과 페놀의 반응을 알아본 실험 결과 유리재질과 비교해서 별차이가 없는 것으로 나타났다. 광원으로는 254 nm 파장이 주로 방출되고, 오존을

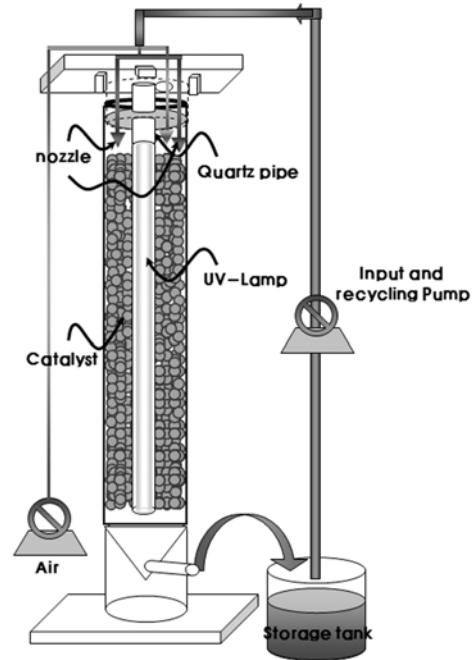


Fig. 1. Lab scale plant of wastewater treatment using the AOP system.

방출하는 UV-C Lamp(65 W)를 사용하였으며, Lamp의 특성은 Table 1과 Fig. 2와 같다. UV Lamp는 석영관에 삽입하여 반응조 중심에 위치시켜 전 영역에 UV가 균일하게 조사될 수 있도록 하였고, 산화반응에 필요한 공기를 주입하기 위하여 반응기 상부에 공기주입장치 및 산기석을 이용하였다. 본 연구 수행 시 모든 실험은 회분식으로 수행하였다.

본 연구에 사용된 활성촉매는 세공이 잘 발달되어 있는 Zeolite, Alumina(Si-Al)를 기본 담체로 하고, 광촉매로 널리 쓰이고 있는 Anatase 형태의 TiO₂(2%)와 흡착능력을 향상시키기 위하여 제올라이트를 혼합하여 만든 직경이 4~5 mm 정도의 Ball-type 촉매이다. 이 Ball-type의 촉매에 물

Table 1. Physical characteristics of UV-Lamp

| Odering Code | Wattage (W) | Tube Length (mm) | Ultraviolet Output ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) | Ozone Generation (g/hr) | Average Life (hr) |
|--------------|-------------|------------------|--|-------------------------|-------------------|
| G64T5VH | 65 | 1553 | 200 | 7.2 | 9,000 |

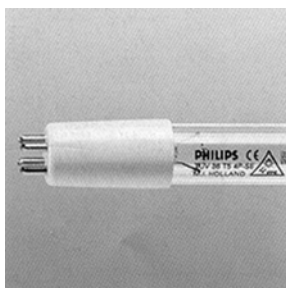


Fig. 2. Physical characteristics of UV-Lamp.

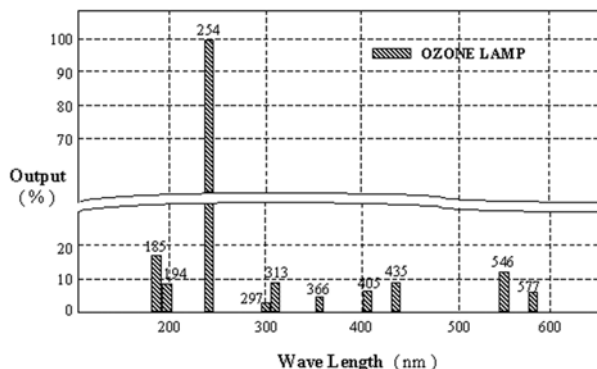


Table 2. Effect of initial concentration on photocatalytic degradation of phenol

| Phenol initial conc. (mg L ⁻¹) | Degradation ratio after 360 min (%) | k (min ⁻¹) | R ² |
|--|-------------------------------------|------------------------|----------------|
| 20 | 53 | 0.0020 | 0.90 |
| 60 | 83 | 0.0044 | 0.82 |
| 100 | 87 | 0.0051 | 0.79 |

속에 녹아있는 유기화합물을 효과적으로 분해시키기 위해 MnO₂와 Fe₂O₃를 첨가하여 제조하였다. 본 연구는 촉매를 시료속에 넣지 않고 흐르게 함으로써 촉매상의 페놀과 액상중의 페놀이 동시에 분해되는 시스템이다. 본 촉매의 흡착평형에 도달하는 속도가 매우 빠르기 때문에 광촉매 분해반응의 진행에 따라, 액상중의 페놀의 농도가 하강하고, 반응초기의 흡착-탈착평형이 파괴되며, 빠른 시간 안에 새로운 액상 농도에서 다시 흡착평형에 도달한다.

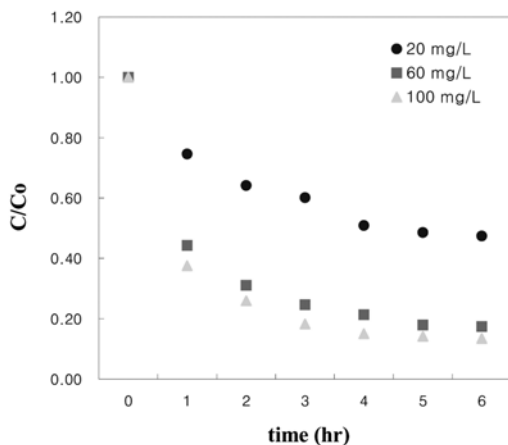
반응시간은 UV Lamp에 전원이 공급되어 UV가 조사된 때로부터 측정하였으며, 이후 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다.

본 실험에서는 반응시간에 따른 페놀의 제거 효율에 영향을 미칠 수 있는 변수로서 초기 페놀 농도, 초기 pH, 촉매량, 유량을 설정하였다. 이 변수들에 의한 시스템의 제거 효율을 비교하기 위하여 페놀의 농도는 20, 60, 100 mg L⁻¹로, 페수의 초기 pH는 4, 7, 10으로, 활성촉매량은 2, 4, 6 L로, 유량은 0.5, 1.0, 1.5 L/min으로 변화를 주어 실험하였다.

일정 간격으로 채취한 시료는 filter로 여과하여 촉매의 고형분을 제거한 후 UV/VIS 흡광광도계(VARIAN CARY 50)을 이용하여 페놀의 흡광도를 측정하여 잔류농도를 분석하였다. 페놀의 최적 검출 파장은 UV/VIS 흡광광도계로 분석한 결과, 270.1 nm인 것으로 나타나 270.1 nm 파장에서 그 농도를 분석하였다. pH는 Orion사의 pH meter(720A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 페놀농도에 따른 제거 특성

**Fig. 3.** Variation of phenol depending on the initial concentration (pH 7, TiO₂ 6 L, flow 1.5 L/min).

일반적으로 물속의 유기오염물의 처리에 있어서 오염물의 초기농도는 중요한 요소로 작용하는 것으로 알려져 있다(Matthews, 1986). 따라서, 초기 페놀농도가 광촉매 산화반응에 의한 페놀의 분해 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 본 실험에서는 반응기 유효용량 약 8 L에 광촉매 6 L를 충전하여 pH 7, 유량 1.5 L/min의 조건하에서 초기 페놀농도를 20, 60, 100 mg L⁻¹으로 변화를 주어 6시간 동안 실험을 하였다. 시간에 따른 산화된 페놀의 양과 pH의 변화는 Fig. 3, 4와 같다. Fig. 4를 살펴보면, 페놀 농도가 고농도일수록 광촉매 산화반응에 의한 페놀의 제거효율은 상승하였고, 반대로 페놀 농도가 저농도일수록 제거효율이 감소하였다. 6시간 후 초기 페놀농도 20 mg L⁻¹의 제거효율은 53%, 60 mg L⁻¹의 제거효율은 83%, 100 mg L⁻¹의 제거효율은 87%로, 60 mg L⁻¹와 100 mg L⁻¹의 제거효율은 근소한 차이를 보였다. 시간에 따른 pH 변화는 Fig. 4에서와 같이, 반응 1시간 후 초기 페놀농도 20 mg L⁻¹는 pH 6.49~6.61, 40 mg L⁻¹는 pH 6.49~6.59, 100 mg L⁻¹는 pH 6.52~6.66 정도를 나타내었다. 반응 초기에는 페놀용액의 pH가 TiO₂의 pzc(point of zero charge)인 pH 6.3보다 높기 때문에 촉매 표면에 수중의 OH⁻ 이온이 흡착되어 소모되므로 OH⁻ 이온의 농도가 낮아지게 되어 pH가 일정하게 감소되는 것으로 판단된다.

일반적으로 TiO₂ 광촉매 분해반응은 1차 반응속도식(pseudo-first order kinetics)을 따른다고 알려져 있다(Wolf et al., 1991).

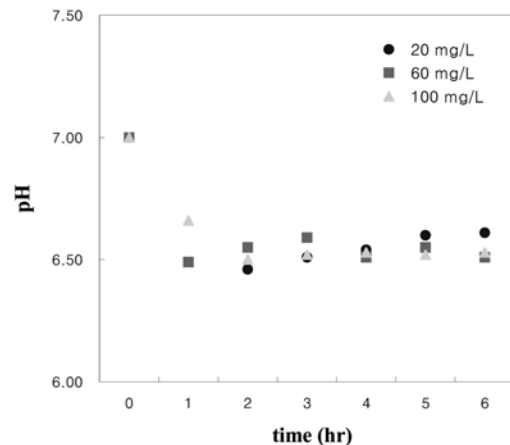
1차 반응속도식은 식 (1)과 같은 표시될 수 있으며,

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{ds} C \quad (1)$$

식 (1)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$C = C_0 \exp(-k_{ds} t) \quad (2)$$

여기서 C₀는 반응물의 초기농도이고, k_{obs}는 실험에 의해

**Fig. 4.** Variation of pH as a function of operation time (pH 7, TiO₂ 6 L, flow 1.5 L/min).

서 측정된 속도상수이다. k_{obs} 는 반응조건 즉, 반응온도, 빛의 성질 등에 따라 달라질 수 있고, 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

또한, 일반적으로 광촉매에 의한 유기물의 분해반응은 Langmuir-Hinshelwood 기구를 따르는 것으로 알려져 있고, 이때의 반응속도식은 다음과 같이 표시될 수 있다(Augugliaro et al., 1991; Matthew, 1986; Pruden and Ollis, 1993).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{(1 + KC_0)} \quad (3)$$

이때, k_r 은 반응속도상수이고, K 는 평형흡착상수(equilibrium adsorption constant)를 나타낸다. 따라서 식 (1)과 식 (3)을 비교해보면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_r K}{(1 + KC_0)} \quad (4)$$

이와 같은 관계식으로부터 반응물의 초기농도 C_0 가 감소할수록 속도상수 k_{obs} 는 증가한다는 것을 알 수 있다. 그러나 본 실험에서는 상기의 이론과 달리 초기 페놀농도에 따른 속도상수 k 값이 20 mg L⁻¹일 때는 0.0020 min⁻¹, 60 mg L⁻¹일 때는 0.0044 min⁻¹, 100 mg L⁻¹일 때는 0.0051 min⁻¹으로 초기 페놀농도가 증가할수록 속도상수 k 도 증가하는 결과가 나타났다. 이것은 페놀의 농도차가 커질수록 촉매로의 물질전달속도 또한 커지게 되므로 초기 페놀농도가 증가할수록 촉매로의 흡착이 빨라지고 흡착량도 증가하여 시료속의 페놀농도 제거효율이 증가하는 것으로 사료된다. 이는 액상중의 페놀분해와 동시에 촉매속에 페놀흡착과 흡착된 페놀이 오존산화에 의해 분해된 만큼 시료속의 페놀이 다시 흡착되어 분해되는 것으로 사료된다. Fig. 5는 시간에 따른 초기 페놀농도와 측정농도의 비를 자연대수 값으로 나타낸 그래프로, Fig. 5의 그래프가 직선의 형태를 나타내는 것으로부터 페놀의 분해 반응이 유사 1차 반응을 확인할 수 있었다.

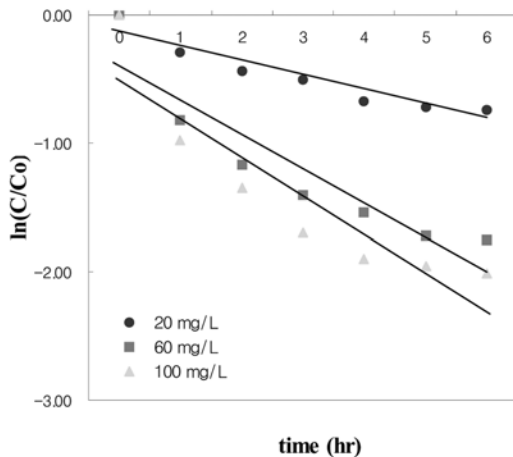


Fig. 5. Linear plot of time versus ln(C/Co) (pH 7, TiO₂ 6 L, flow 1.5 L/min).

3.2. 초기 pH에 따른 제거 특성

광촉매 산화반응에서 사용되는 TiO₂ 광촉매는 수용액의 pH에 따라 촉매의 표면에 많은 영향을 받는다. 일반적으로 TiO₂는 수용액의 pH가 5.6~6.6 사이에 있을 때 전기적인 극성을 띠지 않는 pzc(point of zero charge)가 관찰된다. 따라서 이를 기준으로 용액의 pH가 낮은 산성 영역이 되면 촉매 표면에 H⁺ 이온이 흡착되어 양극의 성질을 가지게 되며, 반대로 pH가 높은 염기성 영역이 되면 OH⁻ 이온이 표면에 흡착되어 음극의 성질을 띠게 된다(Chen et al., 1998; O'Shea and Cardona, 1995).

본 연구에서 사용한 Degussa P-25의 pzc(point of zero charge)는 pH 6.3이다. 그러므로 pH>6.3일 경우, TiO₂의 표면은 negative charge를 띠게 되고 이는 음이온을 밀어내서 OH 라디칼의 활성을 방해한다. 이에 비해 pH<6.3일 경우에는 TiO₂의 표면이 positive charge를 띠게 되어 유기물을 수화시키는 음이온을 공격한다(Halman et al., 1992). 이처럼 용액의 pH는 수용액 내에 분산되어 있는 TiO₂ 광촉매의 표면에서 일어나는 반응의 방향과 흡착 및 탈착 성질을 변하게 만들어 유기물의 산화 반응에 필요한 OH 라디칼의 생성 속도에 영향을 주게 되므로 결론적으로 전체 반응속도에도 영향을 준다.

따라서, 본 실험에서는 초기 pH가 촉매 산화반응에 의한 페놀의 분해 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응기 유효용량 약 8 L에 촉매 6 L를 충전하여 페놀용액의 농도 100 mg L⁻¹, 유량 1.5 L/min의 조건하에서 초기 pH를 4, 7, 10으로 변화를 주어 6시간 동안 실험을 하였다. 시간에 따른 산화된 페놀의 양과 pH의 변화는 Fig. 5, 6과 같다.

Fig. 5를 살펴보면, pH 4와 pH 11에서의 페놀의 제거 효율은 각각 80%, 76%로 근소한 차이를 나타냈으며, pH 7에서의 제거 효율은 87%로 가장 높게 나타났다. 속도상수 k 또한 pH 4일 때는 0.0041 min⁻¹, pH 7일 때는 0.0051 min⁻¹, pH 10일 때는 0.0039 min⁻¹로 나타났다. 이는 O'shea and Cordona(1995)가 pH를 변화시켜가며 페놀을 실험한 결과, pH 7에서 최고의 분해속도를 나타냈으며, pH 10에서는 분해속도가 감소한다고 보고한 것과 일치하는 것으로 나타났다.

즉, TiO₂의 pzc(pH≈5.6~6.6) 이하인 산성영역(pH 4)에서는 OH⁻이온이 감소하게 되어 OH 라디칼의 생성이 감소함으로써 중성영역보다 제거 효율이 감소한 것으로 사료된다. 또한, 염기성 영역(pH 10)에서는 OH⁻이온이 많이 존재하여 OH 라디칼의 생성에 도움을 주지만, TiO₂ 표면이 음이온의 성질을 가지고 있어 수용액 중에 음이온으로 용해되어 있는 페놀과 서로 반발력이 작용하여 TiO₂ 표면에 흡착이 이루어지지 않아 제거 효율이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 6에서 시간에 따른 pH 변화를 살펴보면, 1시간 후 초기 pH 4는 pH 6.20~6.28, pH 7은 pH 6.50~6.66, pH 10은 pH 6.69~7.54 정도를 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이, pH 7과 pH 10은 반응 초기에 페놀용액의 pH가 TiO₂의 pzc(point of zero charge)인 pH 6.3보다 높기 때문에 촉매 표면에 수중의 OH⁻ 이온이 흡착되어 소모되므로

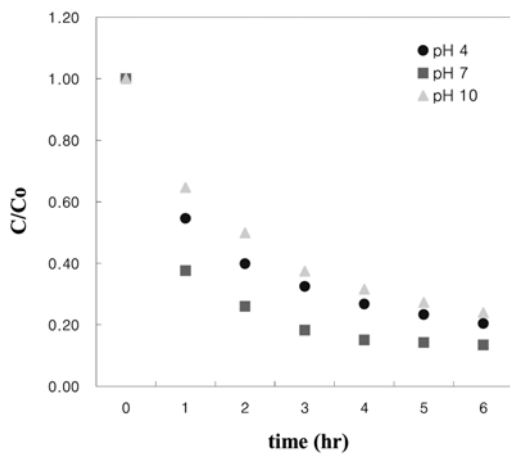


Fig. 6. Variation of phenol depending on the initial pH (phenol 100 mg L⁻¹, TiO₂ 6 L, flow 1.5 L/min).

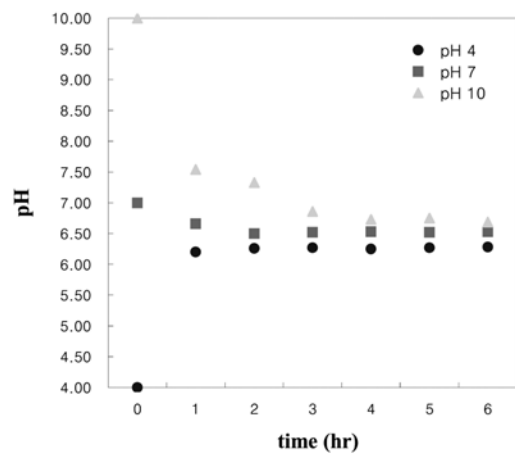


Fig. 7. Variation of pH as a function of operation time (phenol 100 mg L⁻¹, TiO₂ 6 L, flow 1.5 L/min).

Table 3. Effect of initial pH on photocatalytic degradation of phenol

| Phenol initial pH | Degradation ratio after 360 min (%) | k (min ⁻¹) | R ² |
|-------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------|
| pH 4 | 80 | 0.0041 | 0.90 |
| pH 7 | 87 | 0.0051 | 0.79 |
| pH 10 | 76 | 0.0039 | 0.95 |

OH⁻ 이온의 농도가 낮아지게 되어 pH가 일정하게 감소되며, 반대로 pH 4는 반응 초기에 페놀용액의 pH가 TiO₂의 pzc인 pH 6.3보다 낮기 때문에 촉매 표면에 수종의 H⁺ 이온이 흡착되어 소모되므로 H⁺ 이온의 농도가 낮아지게 되어 pH가 일정하게 증가되는 것으로 판단된다.

3.3. 촉매량에 따른 제거 특성

반응에 첨가된 촉매량이 촉매 산화반응에 의한 페놀의 분해 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 페놀용액의 농도 100 mg L⁻¹, pH 7, 유량 1.5 L/min의 조건하에서 촉매량을 2, 4, 6 L로 변화를 주어 6시간 동안 실험을 하였다.

Fig. 8을 살펴보면, 촉매량 2 L와 4 L에서의 페놀의 제거 효율은 각각 69%, 73%로 근소한 차이를 나타냈으며, 6 L에서의 제거 효율은 87%로 가장 높게 나타났다. 속도상수 k 또한 2 L일 때는 0.0031 min⁻¹, 4 L일 때는 0.0034 min⁻¹, 6 L일 때는 0.0051 min⁻¹으로 촉매량이 증가함에 따라 페놀의 분해속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 TiO₂ 함량이 증가함에 따라 페놀을 흡착할 수 있는 흡착점의 증가는 물론 OH 라디칼의 생성량 증가에 의한 동시효과에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 9에서 시간에 따른 pH 변화를 살펴보면, 반응 1시간 후 촉매량 4 L는 pH 6.27~6.47, 촉매량 6 L는 pH 6.50~6.66 정도로 나타나 앞의 실험들과 비슷한 양상을 보였으나, 촉매량 2 L에서는 2시간 정도까지는 pH 6을 상회하다가 3시간 정도부터는 pH가 점점 감소하여 6시간 후에는 pH 5.6 정도로 나타나 약산성을 띠었다. 이것은 촉매 표면의 산화 반응에 의하여 OH⁻ 이온이 계속적으로 감소하고, 이와 동시에 페놀의 분해에 의

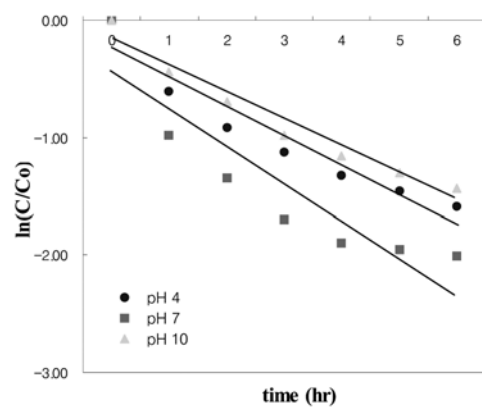


Fig. 8. Linear plot of time versus ln(C/Co) (phenol 100 mg L⁻¹, TiO₂ 6 L, flow 1.5 L/min).

Table 4. Effect of Catalyst volume on photocatalytic degradation of phenol

| Catalyst volume | Degradation ratio after 360 min (%) | k (min ⁻¹) | R ² |
|-----------------|-------------------------------------|------------------------|----------------|
| 2 L | 69 | 0.0031 | 0.95 |
| 4 L | 73 | 0.0034 | 0.92 |
| 6 L | 87 | 0.0051 | 0.79 |

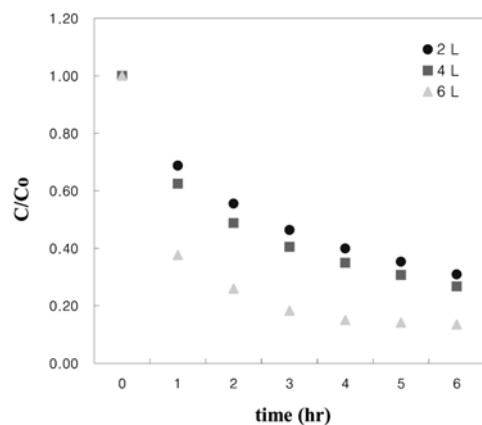


Fig. 9. Variation of phenol depending on the TiO₂ catalyst volume (phenol 100 mg L⁻¹, pH 7, flow 1.5 L/min)

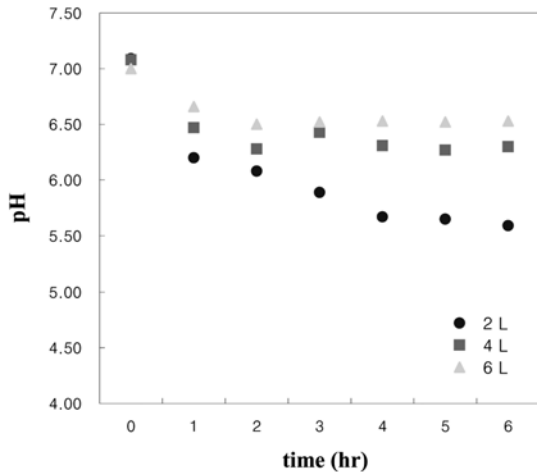


Fig. 10. Variation of pH as a function of operation time (phenol 100 mg L⁻¹, pH 7, flow 1.5 L/min).

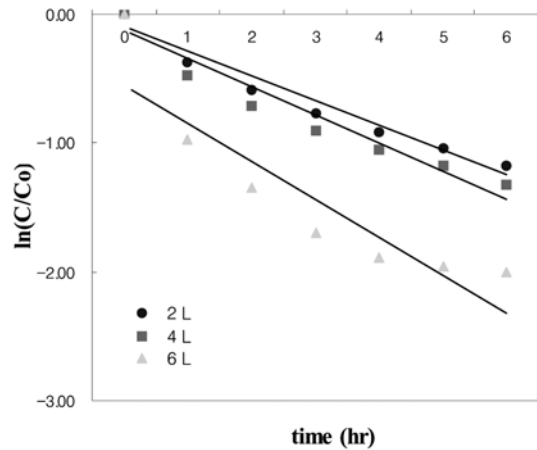


Fig. 11. Linear plot of time versus ln(C/Co) (phenol 100 mg L⁻¹, pH 7, flow 1.5 L/min).

하여 생성되는 부산물로 인한 결과로 생각된다.

3.4. 유량에 따른 제거 특성

본 실험에서는 유량이 촉매 산화반응에 의한 페놀의 분해 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응기 유효용량 약 8 L에 촉매 6 L를 충전하여 페놀용액의 농도 100 mg L⁻¹, pH 7의 조건하에서 유량을 0.5, 1.0, 1.5 L/min으로 변화를 주어 22cycle 순환하여 실험을 하였다.

Fig. 12를 살펴보면, 유량 1.0 L/min과 1.5 L/min에서의 페놀의 제거 효율은 각각 72%, 74%로 근소한 차이를 나타냈으며, 0.5 L/min에서의 제거 효율은 65%로 가장 낮게 나타났다. 유량이 증가함에 따라 페놀의 분해속도가 증가하긴 하였으나, 1.0 L/min와 1.5 L/min에서의 분해 속도의 차이는 미비하였다. 이것은 한계 유량 이상에서 페놀의 분해 반응이 촉매 표면에서의 물질전달 속도에 영향을 받지 않는다는 것을 나타내준다(Matthews, 1986).

Fig. 13에서 시간에 따른 pH 변화를 살펴보면, 반응 1시

간 후 유량 0.5 L/min은 pH 6.28~6.61, 1.0 L/min은 pH 6.25~6.52, 1.5 L/min은 pH 6.50~6.66 정도로 나타나 앞의 실험들과 비슷한 양상을 보였다.

3.5. 수리학적 체류시간(HRT)에 따른 제거 특성

수리학적 체류시간(HRT)에 따른 페놀의 제거 경향을 알아보기 위하여 반응기 유효용량 약 8 L에 촉매 6 L를 충전하여 페놀용액의 농도 100 mg L⁻¹, pH 7, 유량 1.5 L/min의 조건으로 실험을 수행하였다. Fig. 14에서 페놀의 제거 경향을 살펴보면, 1~4 hr까지는 전체 제거량의 92.2% 제거율을 나타내며 그 제거 경향이 뚜렷이 나타나다가, 5~12 hr까지는 전체 제거량의 5.4% 제거율을 나타내며 그 제거 경향이 미비하게 나타났다. 12시간 이후에는 제거가 거의 이루어지지 않는 것으로 나타나, 수리학적 체류시간(HRT)은 12시간으로 확인되었으며, pH의 변화는 Fig. 15에 서와 같이, pH 6.50~6.66 정도를 나타내었다.

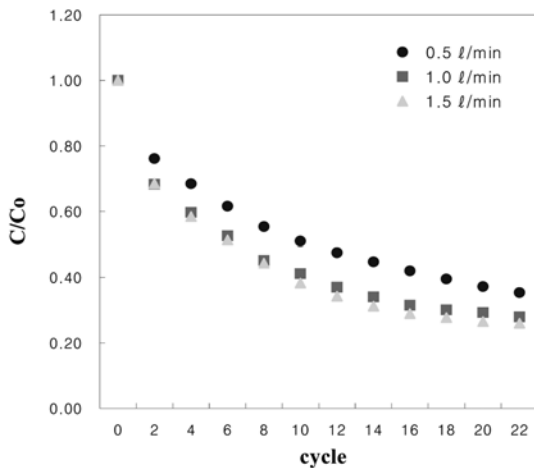


Fig. 12. Variation of phenol depending on the flow (phenol 100 mg L⁻¹, TiO₂ 6 L, pH 7).

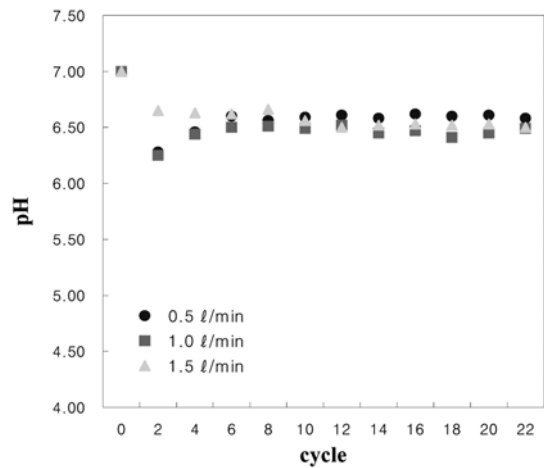


Fig. 13. Variation of pH as a function of operation time (phenol 100 mg L⁻¹, TiO₂ 6 L, pH 7).

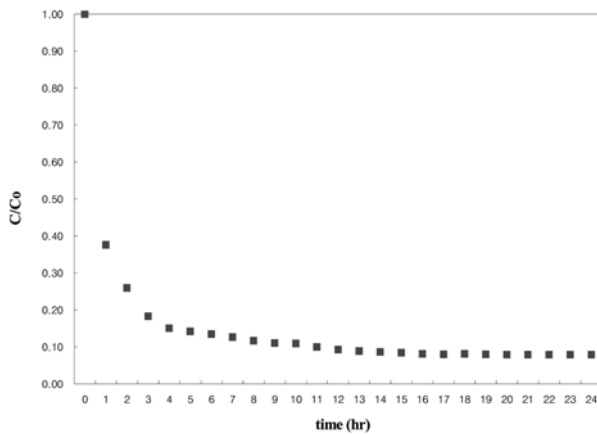


Fig. 14. Variation of phenol as a function of HRT (phenol 100 mg L⁻¹, TiO₂ 6 L, pH 7, flow 1.5 L/min).

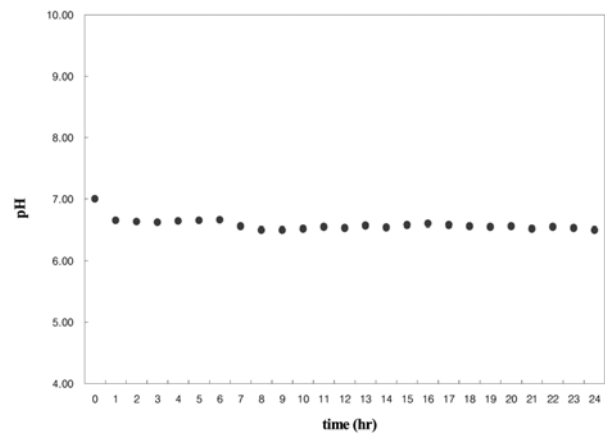


Fig. 15. Variation of pH as a function of HRT (phenol 100 mg L⁻¹, TiO₂ 6 L, pH 7, flow 1.5 L/min).

4. 결론

본 연구에서는 기존의 페놀 처리방법인 물리화학적 처리 방법과 생물학적 처리방법에 비해 슬러지 처리비와 약품비 등을 절감할 수 있고, 시설의 운영조건(온도, pH, 농도, 압력 등)의 영향이 비교적 적어 전반적인 시설의 운영이 용이한 UV/O₃/Catalyst 시스템을 이용하여 난분해성 유기물질인 페놀의 제거 특성을 알아보고자 하였다. 결론은 다음과 같다.

- 1) 초기 페놀농도에 따른 페놀의 제거 특성을 조사하기 위하여 반응기 유효용량 약 8 L에 촉매 6 L를 충전하여 pH 7, 유량 1.5 L/min의 조건하에서 초기 페놀농도를 20, 60, 100 mg L⁻¹으로 변화를 주어 6시간동안 실험을 수행한 결과, 제거효율은 초기 페놀농도가 20 mg L⁻¹의 경우 53%, 60 mg L⁻¹의 경우 83%, 100 mg L⁻¹의 경우 87%로, 초기 페놀 농도가 증가할수록 페놀의 제거 효율이 증가하는 것으로 나타났다.
- 2) 초기 pH에 따른 페놀의 제거 특성을 조사하기 위하여 반응기 유효용량 약 8 L에 촉매 6 L를 충전하여 초기 페놀농도 100 mg L⁻¹, 유량 1.5 L/min의 조건하에서 초기 pH를 4, 7, 10 으로 변화를 주어 6시간동안 실험을 수행한 결과, 제거효율은 초기 pH 4의 경우 80%, 초기 pH 7의 경우 87%, 초기 pH 10의 경우 76%로, 초기 pH가 7(중성)일 때 페놀의 제거 효율이 가장 높은 것으로 나타났다.
- 3) 촉매량에 따른 페놀의 제거 특성을 조사하기 위하여 페놀용액의 농도 100 mg L⁻¹, pH 7, 유량 1.5 L/min의 조건하에서 촉매량을 2, 4, 6 L로 변화를 주어 6시간 동안 실험을 수행한 결과, 제거효율은 촉매량 2 L의 경우 69%, 4 L의 경우 73%, 6 L의 경우 87%로, 촉매량이 증가할수록 페놀의 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다.
- 4) 유량에 따른 페놀의 제거 특성을 조사하기 위하여 반응기 유효용량 약 8 L에 촉매 6 L를 충전하여 페놀용액의 농도 100 mg L⁻¹, pH 7의 조건하에서 유량을 0.5, 1.0, 1.5 L/min으로 변화를 주어 22 cycle 순환하여 실험을

수행한 결과, 제거효율은 유량 0.5 L/min의 경우 65%, 1.0 L/min의 경우 72%, 1.5 L/min의 경우 74%로, 유량이 증가할수록 페놀의 제거효율이 증가하지만 한계 유량 이상에서는 페놀의 분해 반응이 촉매 표면에서의 물질전달 속도에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

- 5) 수리학적 체류시간(HRT)에 따른 페놀의 제거 특성을 알아보기 위하여 반응기 유효용량 약 8 L에 광촉매 6 L를 충전하여 페놀용액의 농도 100 mg L⁻¹, pH 7, 유량 1.5 L/min의 조건으로 실험을 수행한 결과, 적정 수리학적 체류시간(HRT)은 12시간으로 나타났다.
- 6) 적정 촉매량 6 L(4,200 g)와 수리학적 체류시간(HRT) 12시간을 고려하였을 때 페놀 제거량은 1.3714×10⁻⁵ g/TiO₂ g/hr으로 나타났다.

참고문헌

- 강준원(1993). 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화공정의 Kinetic에 관한 연구(1). *대한환경공학회지*, **15**(20), pp. 501-510.
- 강준원(1994). 고급산화법(AOP)의 수처리 응용. *첨단환경기술*, **2**(1), pp. 5-15.
- 강준원, 박훈수, 최광호(1995). 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물 제거에 관한 연구. *J. of KSEE*, **17**(3), pp. 283-294.
- 김용대(1994). 페놀페수의 오존 산화 처리시 온도와 pH가 페놀분해에 미치는 영향. *건국대학교 대학원 논문집*, **39**, pp. 297.
- 신인수, 최봉중, 이승목(2004). UV/TiO₂ 광촉매반응에 의한 페놀의 분해 특성. *수질보전 한국물환경학회지*, **20**(5), pp. 488-493.
- 신진환, 정영도, 연익준(2004). H₂O₂와 O₃/UV를 이용한 페놀 용액의 처리. *수질보전 한국물환경학회지*, **20**(3), pp. 251-255.
- 신항식, 임재림(1995). 고급산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유 폐수의 처리(1). *J. of KSEE*, **17**(11), pp. 1081.
- 종지선, 최윤구, 김준규, 정연규(2007). MBR 시스템을 이용한 돈사폐수내의 페놀처리. *2007년 환경공동학술대회 논문집*, 대한환경공학회·한국대기환경학회·한국폐기물학회, **1**, pp. 2327.

- Augugliaro, V., Palmisano, L., Schiavello, M., and Sclafani, A. (1991). Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion. *Applied Catalysis*, **69**, pp. 323-340.
- Chen, T., Doong, R., and Lei, W. (1998). Photocatalytic Degradation of Parathion in Aqueous TiO₂ Dispersion: The Effect of Hydrogen Peroxide and Light Intensity. *Water Science & Technology*, **37**(8), pp. 187-194.
- Halmann, M., Hunt, A. J., and Spath, D. (1992). Photodegradation of dichloromethane, tetrachloroethylene and 1,2-dibromo-3 chloropropane in aqueous suspensions of TiO₂ with natural, concentrated and simulated sunlight. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **26**(1-2), pp. 1-16.
- Matthews, R. W. (1986). Photo-oxidation of organic material in aqueous suspension of titanium dioxide. *Water Research*, **20**(5), pp. 569-578.
- O'Shea, K. E. and Cardona, C. (1995). The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO₂. Mechanistic changes as a function of solution pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A ; Chemistry*, **91**, pp. 67-72.
- Palmisano, L., Augugliaro, V., Schiavello, M., and Sclafani, A. (1989). Influence of acid-base properties on photocatalytic and photochemical processes. *Journal of Molecular Catalysis*, **56**, pp. 284.
- Pruden, A. L. and Ollis, D. F. (1993). Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in dilute Aqueous Suspensions of Titanium dioxide. *Environmental Science and Technology*, **17**, pp. 628-631.
- Sclafani, A., Palmisano, L., and Schiavello, M. (1990). Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *The Journal of Physical Chemistry*, **94**, pp. 829-832.
- Venkatadri, R. and Peters, R. W. (1993). Chemical Oxidation Technologies : Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis, *Haz. Waste & Haz. Mater.*, **10**(2), pp. 107-149.
- Wolf, K., Yazdani, A., and Yates, P. (1991). Chlorinated Solvents: Will the Alternatives be Safer?. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **42**, pp. 1055-1061.