

A Study on Low Concentrations of Organic Pollutants Removal using TiO₂

TiO₂를 이용한 저농도 유기오염물질 제거에 관한 연구

Yong-Hoon Lee · Seon-Hong Kang*

이용훈 · 강선홍*

광운대학교 환경공학과

Abstract : Microbiological treatment, chlorination, and ozonation are usually used for water treatment. However, there is weakness that these methods can't decompose and eliminate recalcitrant organic pollutants perfectly. It is possible to eliminate recalcitrant organic pollutants when photocatalysis of TiO₂ is used.

In this study, the removal efficiencies of organic pollutants by using photocatalyst of TiO₂ in the slightly polluted golf club water hazard and a river were investigated.

The amount of TiO₂ was divided into three categories of 1 g/L, 2 g/L and 4 g/L in order to investigate the adequate amount of TiO₂ and the removal efficiency. UV light was used as a light source for the reaction of photocatalyst. As a conclusion in this study, the efficiency of turbidity removal was increased in proportion to the amount of TiO₂ until 4 hours. After then the turbidity was gradually decreased. Finally, the optimum concentration of TiO₂ was 4 g/L. The efficiency of COD removal was increased in proportion to the amount of TiO₂ regardless of time.

Key words : TiO₂, UV, COD, Organic Pollutant

주제어 : 이산화티탄, 자외선, COD, 유기오염물질

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

많은 화학제품들의 사용으로 인해 물의 오염이 점차 심해지고 있고 이를 처리하기 위한 다양한 기술들이 개발되고 있다. 1960년대 일본의 혼다 교수와 후지시마 박사는 산화티탄과 태양광을 이용하면 물을 산소와 수소로 분해할 수 있다는 혼다·후지시마 효과를 발견했다. 혼다·후지시마 효과로부터 광촉매 반응에 관한 연구가 시작되었

고 이러한 광촉매 반응을 이용하면 2차 오염물질의 생성없이 난분해성 유기오염물질의 분해가 가능하며 태양 빛을 이용할 수 있다는 장점 때문에 기존의 수처리 기술을 대체할 수 있는 기술이라 할 수 있다(Choi, 2004). 광촉매의 처리대상이 되는 분야는 대체로 제지폐수나 염색폐수, 또는 공장에서 배출되는 고농도의 폐수를 대상으로 하여 처리효과를 보았다(Kang, 2006; Kim 2008; Park, 2008).

본 연구에서는 반도체로 쓰이는 TiO₂를 이용한 광촉매 반응을 이용하여 저농도로 오염되어 있는 하천 및 골프장 연못의 유기오염물질 제거가능성을 조사하였다.

* Received 18 December 2012, revised 6 February 2013, accepted 8 February 2013.

* Corresponding author: Tel: 82-2-940-5075, Fax: 82-2-911-2033, E-mail: seonhong@kw.ac.kr

1.2 이론적 배경

하천은 물이 순환함에 있어 중요한 경로가 되는데 이러한 하천은 토사와 생물들 그리고 오염물질까지 이동시키는 역할을 한다. 땅에서 직접 흘러들어와서 오염되는 것뿐만 아니라 대기 중에 존재하는 오염물질이 비로 인해 땅으로 내려오게 되고 이러한 오염물질들이 하천으로 흘러들어 온다. 이렇게 흘러들어온 오염물질들은 원활히 흐르지 않고 한 지점에서 체류시간이 긴 하천이나 호소 등을 오염시키게 된다. 기존 공법으로는 미생물처리법, 염소처리법, 오존처리법 등을 들 수 있다. 그러나 이러한 공법들은 난분해성 유기화합물을 완벽하게 분해·제거할 수 없다는 단점이 있다. 광촉매 반응을 이용한다면 기존 공법들로는 분해·제거할 수 없는 난분해성 유기물질화합물도 강력한 산화력으로 완전히 분해·제거가 가능하다. 게다가 잉여슬러지가 발생하지 않아서 작업이 간단하며 온도와 pH에 제약을 받지 않고 유해한 성분도 발생되지 않는다.

광촉매는 자신은 반응을 일으키지 않지만 빛을 흡수함으로써 다른 반응을 촉진시키는 물질이다. 약 380 nm 이하의 파장을 가진 빛에 의해 다른 화학적 반응을 촉진시키며 태양광에서는 자외선이 이 영역대의 파장을 나타낸다(Kisch, 1989). 자외선이 가지고 있는 영역대의 파장에 의해 다른 화학적 반응을 촉진시킨다. Table 1은 광촉매의 역사를 나타낸 것이다.

광촉매로 가장 널리 쓰이는 것은 이산화티탄(TiO_2)이며 TiO_2 의 종류 및 종류별 특성은 Table 2(Kim, 2004)와 같다.

2. 실험방법

TiO_2 를 이용한 광촉매 반응으로 유기물 제거 및 탁도 개선의 효과가 있는지 알아보기 위하여 서울 K대학교 근처의 W하천의 물을 대상으로 예비실험을 진행하였는데 TiO_2 를 이용한 저농도 유기오염 물질을 제거한 실제 현장사례가 많지

Table 1. History of photocatalyst

Time (year)	Index
1967	Prof. Honda and Dr. Fujisima found the Honda · Fujisima effect which decomposes water through connecting titanium oxide and platinum to each electrode and using UV light.
1969	Industrial Science magazine was published showing the photocatalytic Honda · Fujisima effect.
1972	Honda · Fujisima effect was reported in the issue of Nature.
1980	Found out about the organic matter decomposition and the water-splitting effect.
1995	Found out about photoinduced super hydrophile property by light.
2007	The Japan NEDO(New Energy Development Organization) project was supported in visible light photocatalyst research and development.

Table 2. Characteristic of photocatalyst

	Change in high temperature	Bandgap	Refractive index
Rutile	-	3.0 eV	2.76
Anatase	Change to Rutile	3.2 eV	2.52
Brookite	Change to Rutile	3.2 eV	2.42

않아 실험 순서 및 방법을 자체적으로 진행하였다. 예비실험은 광원을 자외선으로 하고 TiO_2 의 양을 2 g/L 투입하여 일정시간동안 광촉매 반응을 유도한 시료와 TiO_2 를 2 g/L를 투입한 뒤 암실에 넣어둔 시료를 비교하였다.

위의 결과를 보면 TiO_2 를 투입하고 자외선을 광원으로 한 시료가 암실에 넣어둔 시료에 비해 COD 및 탁도 변화가 큰 것으로 나타났다. 특히 탁도의 경우 더욱 큰 차이를 보였다. 측정하기 전 GF/C 여과지로 여과하여 측정하였는데 이는 TiO_2 분말이 워낙 미세하여 탁도에 영향을 준다고 판단하였기 때문이다. 예비실험의 결과를 바탕으로 광촉매 반응이 유기물 제거 및 탁도 변화에 효과가 있다고 판단하고 각기 다른 지역에 위치하고 다른 조건을 가진 시료를 대상으로 하여 TiO_2 양에 따른 유기 물질 제거효율 및 탁도 변화를 살펴보았다. 또한 UV 램프광과 형광등을 조사하여 광원에 따른 제거효율의 차이를 조사하였다.

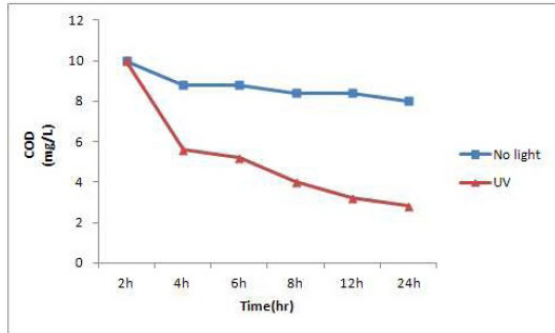


Fig 1. Change of COD in Samples

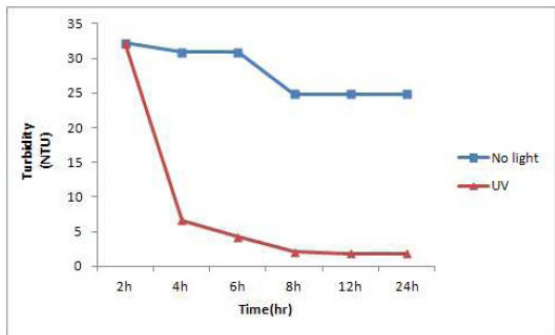


Fig 2. Change of Turbidity in Samples

2.1 시료의 특성

시료는 강원도 H군에 위치해 있는 골프장 해저드와 하천에서 채수하였다. 해저드 특성상 물이 순환하지 않고 정체되어 있는 시간이 길기 때문에 유기오염물에 오염되어 있을 것이라고 판단하여 채수를 하였으며 강원도의 하천은 인근에서 공사가 진행되고 있는 곳에서 채수를 하였다. 골프장 해저드에서 채수한 시료는 육안으로 보았을 때 이끼와 낙엽이 존재하였으며 강원도 하천은 인근의 공사로 인하여 색이 황토빛을 띠고 있었다. 이들의 시료를 각각 A, B 시료로 구분하여 실험을 진행하였다. Table 3은 2지점에서 샘플의 채수 시 pH, 탁도 및 COD를 나타낸 것이다.

2.2 측정 항목

Table 4는 실험방법 및 분석장비를 나타낸 것이다. COD의 경우 수질오염공정시험방법에 명

Table 3. Characteristic of samples

Sample	pH	Initial Turbidity(NTU)	Initial COD(mg/L)
A	7.78	6.81	26.4
B	7.95	56.1	21.6

Table 4. Experimental Methods and Analytical instruments

Measurement item	Measurement method	Note
COD	Official testing method with respect to water pollution process	Manganate method
Turbidity	Turbidity Meter	2100AN Turbidimeter

Table 5. Characteristic of light

Light	Ultraviolet	Electric Power	Note
UV light	Peak wavelength 253.7 nm (UV-C)	16 w	Sterilizing UV lamp in JSCB-900SL
Fluorescent light	Little Ultraviolet	30 w	Fluorescent light by stand lamp

시되어 있는 COD 망간법을 사용하여 측정을 하였다.

2.3 Lab 실험

비커에 일정량의 시료를 담고 TiO_2 분말을 투입하였다. 투입량에 따른 효율의 차이를 알아보기 위해 TiO_2 분말은 1 g/L, 2 g/L, 4 g/L로 달리 투입하였다. UV 램프는 TiO_2 분말을 투입한 시료에 1시간부터 48시간까지 일정시간동안 조사하였다. UV 램프 조사 중 일정 간격으로 시료를 GF/C 여과지로 여과하여 탁도 및 COD를 측정하였다. Table 5는 광원으로 사용한 UV 램프와 형광등의 특성을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 COD

시료를 채수하여 수질오염공정시험법의 망간법을 이용하여 초기 COD를 측정한 후에 TiO_2 분

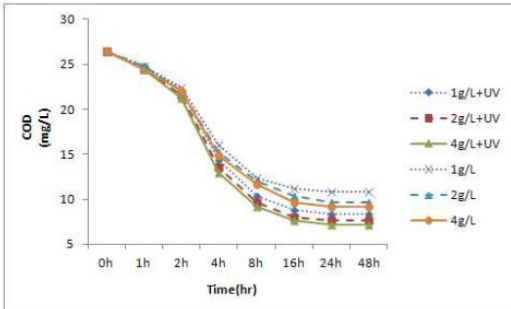


Fig 3. Total COD Change in A Samples

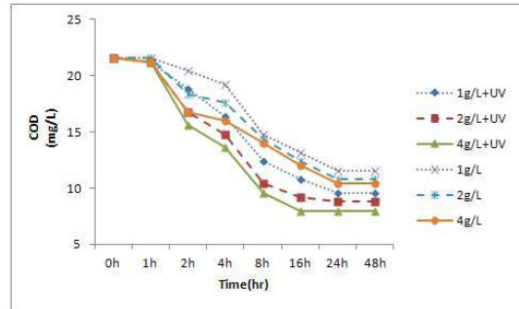


Fig 4. Total COD Change in B Samples

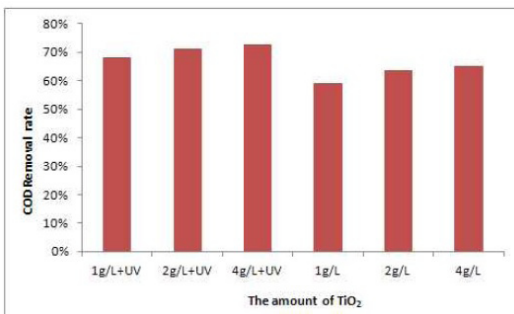


Fig 5. Removal Efficiency of COD in A Samples

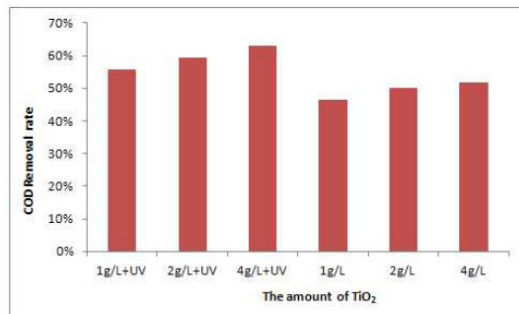


Fig 6. Removal Efficiency of COD in B Samples

말을 시료를 담은 비이커에 각각 1 g/L, 2 g/L, 4 g/L를 투입하고 교반하며 UV 램프광과 형광등을 각각의 비이커에 조사하여 반응을 시켰다. 그리고 정해진 시간마다 그 시료의 상등액을 취하여 GF/C 여과지로 여과한 후 수질오염공정시험법의 망간법을 이용하여 COD를 측정하였다. Fig 3은 A시료로 실험한 COD 결과를 나타낸 것이다. Fig 4는 B시료로 실험한 COD 결과를 나타낸 것이다.

Fig 3과 Fig 4의 결과그래프를 살펴보면 실험 시작 초기에는 TiO₂ 분말을 투입한 양에 관계없이 반응이 거의 일어나지 않았다. 반응이 일어난 지 2시간까지는 COD의 처리효율이 높지 않은 것을 볼 수 있었다. 그러나 그 이후부터 급격히 COD값이 내려가는 것을 확인할 수 있었으며 24시간이 되었을 때 COD 수치가 더 이상 내려가지 않았다. 이는 반응이 시작되고 2시간 이후부터 광촉매 반응이 활발히 진행되어 유기물질을 분해하기 시작하였기 때문인 것으로 판단된다.

초기 COD 측정농도는 26.4 mg/L였으나 48시간 반응이 끝난 뒤에는 TiO₂ 분말 4 g/L를 투입한 시료의 농도가 7.2 mg/L로 측정이 되어 가장 낮은 수치를 보였다. B시료의 결과그래프도 마찬가지로 TiO₂ 분말 4 g/L를 투입하였을 때 초기 COD농도는 21.6 mg/L였으며 48시간이 지난 후COD의 농도는 8 mg/L를 나타냈다. Fig 4는 형광등을 광원으로 하여 광촉매 반응을 유도한 시료로 COD측정 결과를 나타낸 그래프이다. 나타난 결과값에 의하면 TiO₂ 분말을 투입하였을 때 2시간까지는 COD 제거효율이 높지 않은 것을 알 수 있었다. 그 이후부터 COD 수치가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있었으며 A시료의 경우 초기 26.4 mg/L에서 48시간 반응 후 9.2 mg/L로 측정되었다. B시료의 경우 초기 21.6 mg/L에서 48시간 반응 후 10.4 mg/L로 측정되었다. A시료의 경우 TiO₂ 분말을 4 g/L 투입하고 UV 램프광을 광원으로 했을 때 COD제거율이 73 %로 나타났다. B 시료의 경우도 마찬가지로

가지로 TiO_2 분말을 4 g/L 투입하고 UV 램프광을 광원으로 했을 때 가장 처리 효율이 높았으며 그 효율은 약 63%로 나타났다. 같은 양의 TiO_2 분말을 투입하더라도 UV 램프광을 광원으로 했을 때의 COD 처리효율이 형광등을 광원으로 삼았을 때의 COD 처리효율에 비해 높은 것을 확인할 수 있었다.

COD는 수질오염공정시험법 망간법을 이용하여 수치를 측정하였다. TiO_2 분말을 4 g/L 투입하여 UV 램프광을 광원으로 했을 경우가 그 처리효율이 가장 높았다. TiO_2 분말의 양이 많을수록 COD 수치가 항상 낮게 측정되었다. 반응 후 2시간 이후부터 16시간 이전까지 COD 수치의 감소폭이 가장 높게 나타났다. 광원으로 UV 램프광과 형광등을 이용한 시료들에서 대부분 그러한 경향이 발견되었으며 이로 인해 광촉매 반응에 의해 유기오염물질의 분해가 가장 활발하게 일어나는 시간대가 2시간 이후 16시간 이내라고 사료된다. 16시간 이후의 반응에서는 COD

변화 폭이 확연하게 떨어지는 것을 볼 수 있었으며 48시간에 이르러서는 거의 변화가 없었다.

3.2 탁도

시료를 채취하여 HACH사의 2100AN Turbidimeter를 이용하여 시료의 탁도를 측정 한 후 TiO_2 분말을 시료를 담은 비이커에 각각 1 g/L, 2 g/L, 4 g/L를 투입하고 교반한 후 UV 램프광과 형광등을 각각의 비이커에 조사하여 광촉매 반응을 일으켰다. 그리고 일정시간동안 반응을 일으킨 시료의 상등액을 GF/C 여과지로 여과한 후 탁도계를 이용하여 각기 다른 조건을 가진 시료의 탁도를 측정하였다. 다음의 그래프들은 A, B 2가지 시료의 탁도 결과를 나타낸 것이다.

위의 결과 그래프에서 보면 실험 시작 후 4시간까지는 TiO_2 분말의 투입량이 많을수록 탁도 수치가 높게 나타남을 볼 수 있었다. 그러나 그 이후로는 TiO_2 분말을 4 g/L 넣고 반응을 시킨 시료의 탁도 수치가 가장 낮게 나왔다. 이는

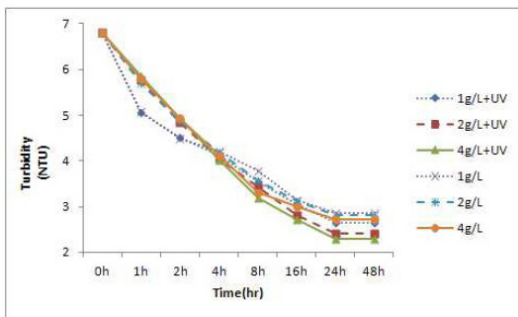


Fig 7. Total Turbidity Change in A Samples

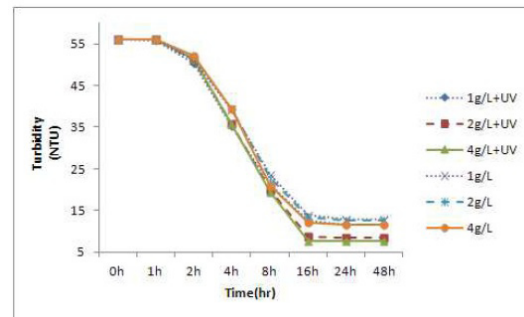


Fig 8. Total Turbidity Change in B Samples

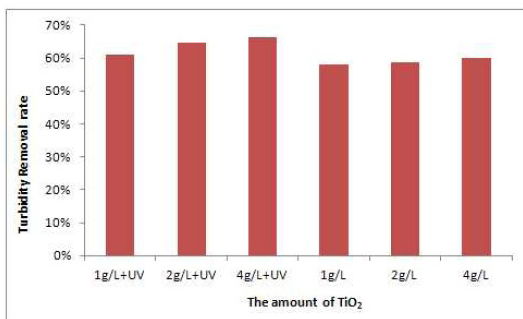


Fig 9. Removal Efficiency of Turbidity in A Samples

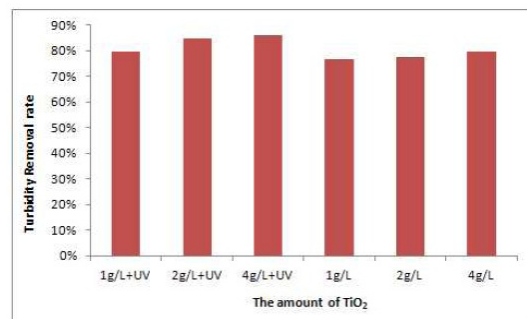


Fig 10. Removal Efficiency of Turbidity in B Samples

많은 양의 TiO_2 분말이 투입되었을 때 과도한 분말들로 인하여 최소 4시간 이상의 안정화 시간이 소요되는 것으로 판단된다. UV 램프광을 이용한 광촉매 실험에서 A시료의 탁도는 6.81 NTU에서 반응 후 최대 2.3 NTU로 감소하였고 형광등을 이용한 시험에서는 A시료의 탁도가 6.81 NTU에서 최대 2.72 NTU로 감소하였다. UV 광원에서 B시료의 탁도는 56.1 NTU에서 7.72 NTU로 감소하였고 형광등에서는 56.1 NTU에서 11.5 NTU로 감소하였다. A시료의 경우 TiO_2 분말을 4 g/L 투입하고 UV 램프광을 광원으로 했을 때 그 처리효율이 약 66 %였으며 B시료의 경우도 같은 조건일 때 그 처리효율이 약 86 %였다. 두 시료의 처리효율이 이렇게 차이가 나는 것은 B시료의 초기 탁도가 A시료에 비해 높았기 때문이라 생각되며 이를 바탕으로 광촉매 반응은 저농도의 탁도에 비해 고농도의 탁도일 경우 더 큰 처리효율을 보인다고 판단된다. 또한 COD의 결과와 마찬가지로 UV 램프광을 광원으로 하였을 때 효율이 더 좋다는 것을 알 수 있었다.

TiO_2 분말을 이용하여 광촉매 반응을 일으켜 시료의 탁도를 측정하기 위하여 Hach사의 2100An Turbidimeter를 이용하여 수치를 측정하였다. 측정 결과 최종적으로는 TiO_2 분말 4 g/L를 투입한 시료가 가장 탁도가 낮게 나왔다. 반응 시작 후 2시간에서 4시간까지는 TiO_2 분말의 양이 많을수록 탁도의 수치가 높음을 볼 수 있었는데 이와 같은 현상은 수중에 떠 있는 TiO_2 분말이 GF/C 여과지에 완벽하게 여과되지 않아서 TiO_2 분말의 양이 많을수록 시료의 탁도를 높인 것이라고 보여진다.

4. 결론

저농도의 오염물질에 오염되어 있을 것이라 판단되어지는 하천수와 골프장 연못을 시료로 하여 광촉매의 효과를 알아보았다. 각각의 시료에 TiO_2 분말을 1 g/L, 2 g/L, 4 g/L로 나누어

투입하였으며 광원으로는 UV 램프광을 이용해서 광촉매 반응을 일으킴으로써 광촉매 반응의 효과를 알아보려 하였다. 각각의 시료에 일정시간동안 광원을 조사하여 시간대별로 TiO_2 분말의 양에 따른 처리효율차이를 알아보았다.

수치변화량을 근거로 했을 때 TiO_2 분말을 이용하여 광촉매 반응을 일으켜 오염물질을 분해하기에 가장 적합한 TiO_2 분말의 양은 2 g/L임을 알 수 있었다. 4 g/L일 경우 가장 처리효율이 좋았으나 2 g/L의 처리효율과 비교했을 때 사용한 양에 비해 경제성이 떨어진다고 판단된다.

TiO_2 분말을 이용한 광촉매 반응은 알려진 대로 물 속의 유기물질을 분해함으로써 시료의 탁도와 COD 제거에는 좋은 효율을 보여주었다. 고농도뿐만 아니라 저농도에서도 유기물의 제거 효율이 있다는 것을 보여주었다. 단점으로는 광촉매 반응이 끝난 후 TiO_2 분말의 회수에 어려움이 따른다는 것이다. 이러한 TiO_2 분말의 단점을 보완하는 연구가 진행된다면 광촉매를 이용한 수처리 기술은 크게 발전할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2011년 광운대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

Choi, K. H. (2004), Photodecomposition of Volatile Organic Compounds (VOCs) on TiO_2 Catalysts, *Chonbuk National University Graduated School Doctoral Degree Dissertation*, pp.7-18.

Kang, K. H., Kim, H. J. (2007), Studies on Photocatalysis Technique for the Treatment of NBD-Wastewater, *Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry, Collection of Dissertations in Spring Symposium*, pp.251-256.

Kim, J. H., Kim, K. J., Seo, G., Lee, S. H., Lee, S. J., Cho, D. H., Cho, D. R. and Choi, B.

- C. (2004), *Knowable Photocatalysis Story*, pp18–19, Publishing Department of Chonnam National University.
- Kim, J. K., Jeong, H. K., Son, J. Y. and Kim, S. W. (2008), Treatment of Highly Concentrated Organic Wastewater by High Efficiency UV/TiO₂ Photocatalytic System, *Korean Society for Biotechnology and Bioengineering*. 23(1), pp.83–89.
- Kisch, H., Serpone, N. and Pelizzetti, E. (1989) *Photocatalysis; Fundamentals and Application*, p.1, Wiley, New York.
- Park, J. W. (2008), Paper Mill Wastewater Treatment by UV/O₃/TiO₂ System, *Chonbuk National University Graduated School master's degree dissertation*, pp.11–15.