

TiO₂/UV 공정을 이용한 Humic Acid 광촉매 분해시 공존물질이 미치는 영향

류 성 필 · 오 윤 근
제주대학교 토목환경공학전공

The Influence of Coexisting Material on the Photocatalytic degradation of Humic Acid using TiO₂/UV process

Seong-Pil Ryu and Youn-Keun Oh

Major of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju-Do 690-756, Korea

This study aimed at improving the TiO₂ photocatalytic degradation of HA. A set of tests was first conducted in the dark to study the adsorption of HA at different coexisting material concentration. Adsorption rate increased with adding cation ion but decreased with adding bicarbonate ion.

The photodegradation of HA in the presence of UV irradiation was investigated as a function of different experimental condition : initial concentration of HA, TiO₂ weight, pH, air flow rate and coexisting material. It was increased either at low pH or by adding cation ion. The increase of cation strength in aqueous solution could provide a favorable condition for adsorption of HA on the TiO₂ surface and therefore enhance the photodegradation rate. It was found that bicarbonate ions slowed down the degradation rate by scavenging the hydroxyl radicals.

Key words : TiO₂, humic acid(HA), photodegradation, cation, bicarbonate, pH

서론

자연수는 수많은 종류의 유기·무기물을 다양한 농도로 함유하고 있다. 자연유기물은 조류(algae) 및 동·식물의 분해에 의해 생성되며, 토양이나 수중의 생물학적, 화학적 그리고 광화학적 반응에 의해 변화된다. 자연수에 존재하는 유기물의 주요 구성성분은 다양한 유기산의 복합체인 부식질이다(안 등, 2000 : Paciolla et al., 1999). 부식질은 수질계의 용존유기탄소(DOC)의 가장 많은 부분을 차지하는 거대분자이다.

또한 부식질은 물의 색도를 유발하며 생물학적 난분해성 물질로 수처리시 많은 문제점을 유발하는 것

으로 알려져 있다. 특히, 정수장에서 상수 원수 처리 공정 중의 염소 살균 처리시 부산물로서 트리할로메탄(THMs)과 같은 발암성의 유기 염소계 화합물을 생성하기도 한다(안 등, 2000). 이러한 부식질의 제거에는 현재 고급산화공정을 사용하고 있는 정수처리 시설에서도 적절한 대책이 필요하다.

현재까지 일반적으로 사용되는 수처리 기술은 미생물을 이용한 생물학적 처리기술과 여과, 응집, 침전 또는 흡착 등의 물리화학적 처리기술로 나눌 수 있다. 그러나 이러한 기술들은 많은 양의 슬러지가 생성되거나 고가의 설비투자 또는 다량의 약품 사용으로 인하여 설비비나 운전비가 비싸다. 또한 생물학적 처리의 경우 난분해성 물질의 제거가 매우 어렵다. 따라서 이러한

문제들을 극복하기 위한 새로운 수처리 기술의 개발이 필요하며 이와 같은 관점에서 고도산화처리 기술에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다(Ollis et al., 1991).

이런 문제들 때문에 처리효율이 높고 경제적 타당성이 우수한 시스템 개발의 필요성이 부각되면서 연구되어온 것이 광자에너지를 이용하는 광분해 시스템이다.

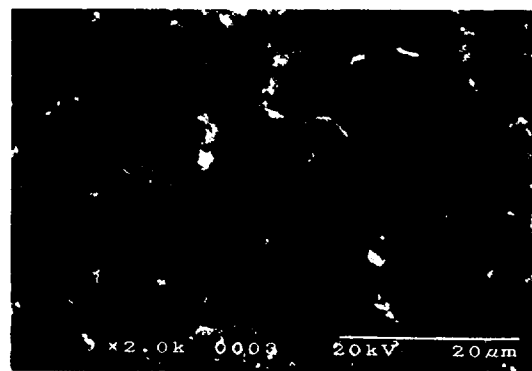
일반적으로 광촉매를 이용한 정수공정은 현탁법과 코팅법으로 나눌 수 있다. 수처리에서 현탁법은 광촉매 입자의 효율적인 분산에 의한 접촉표면적의 증가에 의하여 코팅법 보다 유기물의 분해 효율이 우수할 것으로 기대된다. 그러나 현탁법은 광분해 반응이 완료된 후 처리수로부터 광촉매를 회수하는데 상당한 어려움이 있다. 그래서 최근에는 코팅매체에 TiO_2 를 고정시켜 이용하는 방법이 많이 연구되고 있다. 석 등(2000)은 TiO_2 를 유리 지지체 위에 코팅하여 코팅층의 특성을 조사한 바 있고, 이(2000)는 규모조에 TiO_2 를 코팅하여 유동상 광촉매 반응장치에 의한 분해특성과 오존처리와의 결합에 의한 반응효율의 향상에 대하여 연구하였다. 제주스코리아는 투회석(diopside)으로서 $CaMgSi_2O_6$ 의 조성을 가지며, 스킨리아의 물리적 특성을 보면, 내화도는 $1120 \sim 1210^\circ C$ 이고, 흡수율은 17.7~32.5%로 높은 흡수율을 보인다. 마모율은 조직의 치밀, 강약, 균질, 기공의 과다 등 여러가지 요인에 기인하는 것으로 47.25~67.22%로 일반 자갈이나 모래보다 높다. 단위 용적당 중량은 0.65~0.75 g/cm³의 범위고, 스킨리아의 기공내의 수분함유량에 기인하는 절대 건조 비중은 1.31~1.90의 범위를 보이며, 표면 건조비중은 1.85~2.45보다 작다. 그리고 Scoria는 다공성이며, 흡착능이 뛰어난 것으로 보고되고 있다(조, 1999).

따라서 본 연구에서는 광분해 효율을 높이기 위하여 흡착능이 우수한 scoria를 지지체로 하였다. 그리고 scoria에 TiO_2 를 코팅시킨 광촉매를 이용하여 회분식 TiO_2/UV 광촉매 반응에서 humic acid(HA)의 분해효율에 미치는 TiO_2 량 및 humic acid의 초기농도, pH, 공기주입량, 공존물질(Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-) 등이 미치는 영향을 비교·검토하였다.

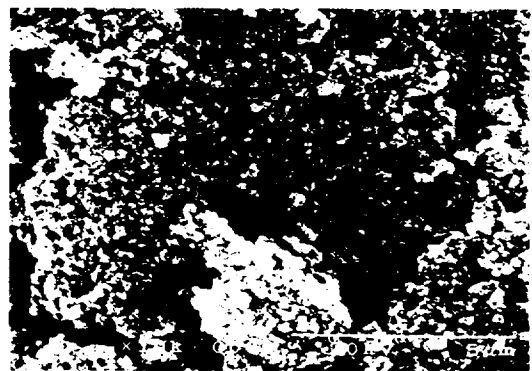
실험 재료 및 방법

실험 재료

본 연구의 분해물질로서 HA(DJC-1CN-198763)을 이용하였다. 비이커에 TiO_2 (anatase) 40g과 Na_2SiO_3 10g(Junsei, Japan)을 증류수 500 mL에 혼합하여 졸 용액을 만들고, 이것을 scoria에 5~6회 도포하여 송이에 코팅된 TiO_2 촉매를 만들었다. 지지체로 사용한 scoria의 크기는 500~800 μm 정도의 것으로 산으로 세척한 후 건조하여 이용하였다. 이 광촉매의 코팅률은 약 8 w/w%이다. 기타 모든 시약은 특급으로 정제 없이 사용하였다. Fig. 1에서 (a)는 코팅전의 scoria이고 (b)는 코팅후 scoria에 광촉매가 코팅된 형태를 나타낸 것이다.



(a)



(b)

Fig. 1. SEM pictures of (a) scoria and (b) TiO_2 -coated scoria.

실험장치 및 방법

실험장치

본 연구에 사용된 반응장치를 Fig. 2에 나타내었다.

반응기는 용량 3 L의 원형 회분식 반응기이며 반응기 외부에 water-jacket를 설치해 일정한 온도(22±2℃)를 유지시켰다. UV lamp 파장은 254 nm이고 세기는 25 W(8500 μW/cm²)이며, 촉매가 잘 혼합되도록 lamp 양쪽에서 교반했다. UV lamp 파장은 254 nm이고 세기는 40 W(13800 μW/cm²)이다. 광분해 반응기는 모두 광원이 외부로 방출 또는 유입되는 것을 방지하기 위하여 반응기 외부를 둘러쌌으며, UV lamp의 오염을 차단하면서 동시에 원하는 자외선 파장을 적절히 투과시키고자 석영관에 Lamp를 넣어 반응기 중앙부에 장착하였다. 또한 전압을 일정하게 유지시키기 위해 정압기(AVR, model DCR-1000)를 이용하였다. 원수의 pH는 7±0.1 이고 DO는 5±0.5 mg/L였다.

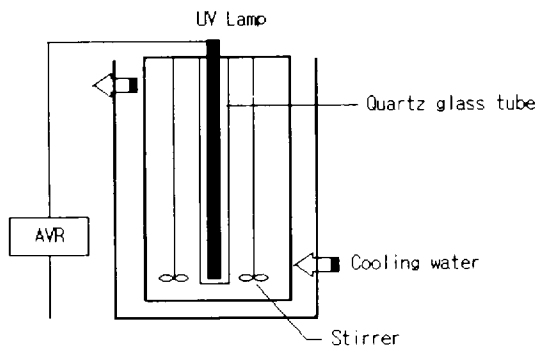


Fig. 2. Schematic diagram of UV/TiO₂ system.

실험방법

시료의 원수는 초순수를 이용하였으며, TiO₂, pH, 공존물질, 초기농도 등의 조건변화를 주면서 분해효율의 변화를 확인하였고, pH는 0.1N-H₂SO₄와 0.1N-NaOH로 조절하였다.

분석시료는 일정시간 간격으로 25 mL씩 채취했으며 0.45 μm syringe filter로 여과 후 TOC(Shimadzu TOC-5000A)와 분광광도계(UV/Vis Spectrophotometer)로 254 nm 파장에서 측정하였고 양이온 공존물질의 농도변화는 원자흡광분광계(AA-6701F)로 측정하였다.

본 연구의 실험조건을 요약하면 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

공존물질의 흡착특성에 미치는 영향

양이온(Ca²⁺, Mg²⁺)의 영향

지하수 경도를 나타내는 Ca²⁺ 이온과 Mg²⁺ 이온이 HA의 흡착특성에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. Ca²⁺ 80 mg/L일때 반응시간 12시간 동안 흡광도 및 TOC 제거율 27.2%, 30.2%이고, Mg²⁺ 80 mg/L일때 반응시간 12시간 동안 흡광도 및 TOC 제거율은 25.3%, 25.9%였으며, Ca²⁺와 Mg²⁺ 20 mg/L일 때 흡광도는 20.3%, 16.5%였고, TOC는 22.7%, 19.7% 제거되었다.

HCO₃⁻ 이온의 영향

수중에 존재하는 HCO₃⁻ 이온이 HA흡착특성에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다.

반응시간 12시간 동안 HCO₃⁻ 이온을 0.1 mM 첨가하였을 때 흡광도 및 TOC 제거효율은 각각 10.9%, 13.3%였고, 0.5 mM일때는 9%, 9.1%였고, 1 mM일때는 8%, 8.1%였다. HCO₃⁻ 이온농도가 높을수록 제거효율이 다소 낮아지고 있다.

Table 1. Experimental conditions

Items	Batch reactor	Circular reactor
HA concentration(mg/L)	5, 20, 40	5, 20, 40
Catalytic concentration(g/L)	3, 6, 8	354.3
Initial pH	4, 7, 10	4, 7, 10
Ca ²⁺ concentration(mg/L)	20, 80	20, 80
Mg ²⁺ concentration(mg/L)	20, 80	20, 80
HCO ₃ ⁻ concentration(mg/L)	0.1, 0.5, 1	0.1, 0.5, 1
Air flow rate in solution(L/min)	2, 4	2, 4

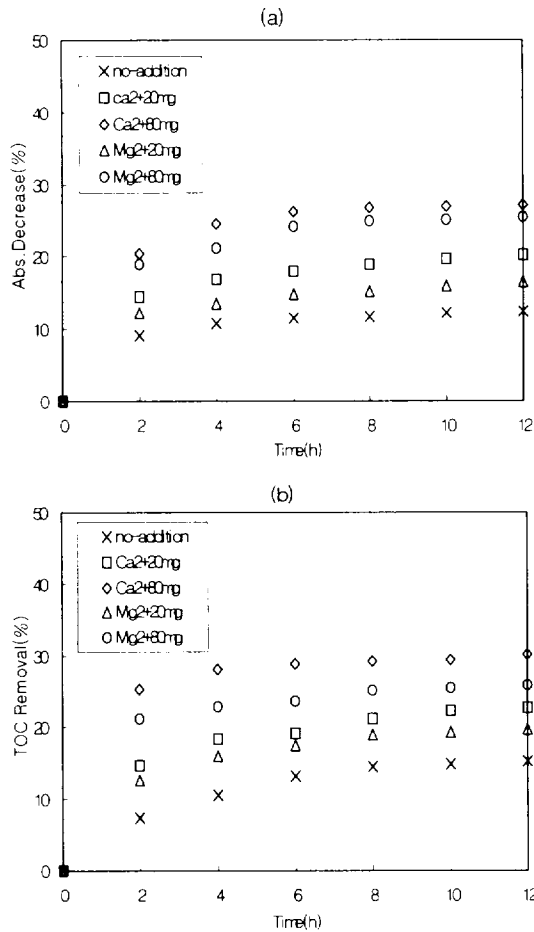


Fig. 3. Effect of adsorption with addition of cation (Ca^{2+} , Mg^{2+}) : (a) Abs. (b) TOC. (Initial TiO_2 -coated scoria = 6 g/L, [HA] = 20 mg/L, pH 7 ± 0.1 , DO = 5.5 ± 0.5 mg/L)

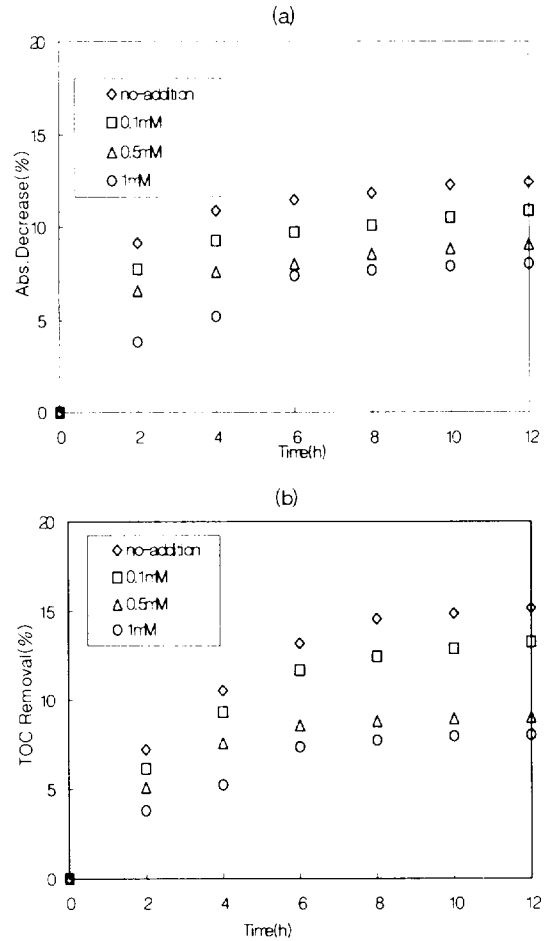


Fig. 4. Effect of adsorption with HCO_3^- concentration : (a) Abs. (b) TOC. (Initial TiO_2 -coated scoria = 6 g/L, [HA] = 20 mg/L, pH 7 ± 0.1 , DO = 5.5 ± 0.5 mg/L)

TiO_2/UV 회분식 반응에서 HA의 광분해 특성

광촉매량에 따른 분해특성

TiO_2 광촉매 반응에 있어서 광촉매 농도가 반응에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었으며, 조사시간 180분 동안 흡광도 및 TOC 분해효율은 광촉매 투여량이 3 g/L일 때 각각 65%, 62.4%였으며, 6 g/L일 때는 각각 93.5%, 90.4%, 8 g/L일 때는 97%, 95%였다. Fig. 5에서 보듯이 광촉매량이 증가할수록 분해효율이 증가하였지만 광촉매량이 6 g/L와 8 g/L에서는 제거효율이 거의 비슷한 경향을 보였다.

광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량이 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상에서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다(강 등, 1995). 즉 광촉매의 첨가량이 많아질수록 오염물질과의 접촉 면적이 어느 농도 이상이 되면 빛의 투과를 방해하여 광촉매 표면에서의 광촉매 반응을 방해하고 전자/홀, 활성site의 생성을 감소시켜 더 이상 효율이 높아지지 않다고 사료된다.

HA의 초기농도에 따른 분해특성

TiO_2 광촉매 반응을 이용하여 HA를 분해할 때 HA

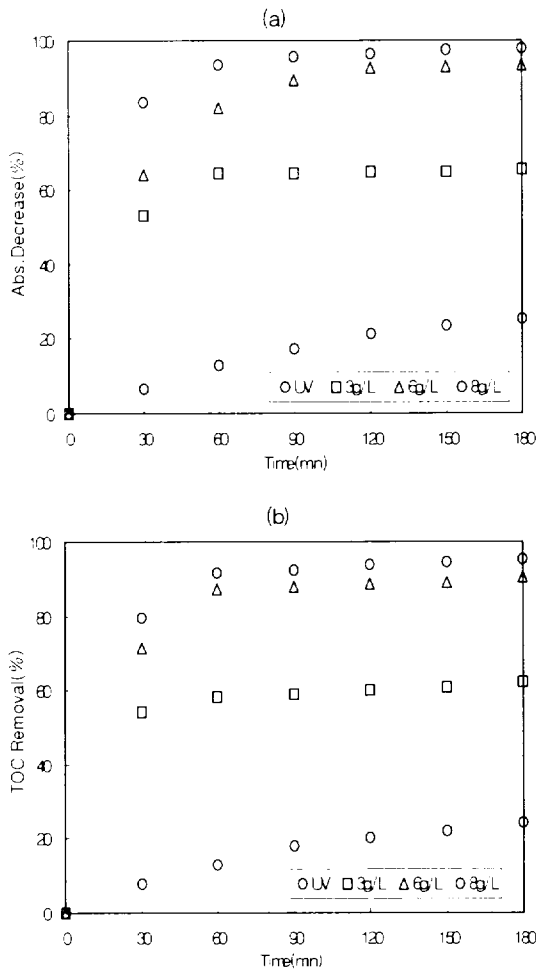


Fig. 5. Effect of initial TiO₂-coated scoria weight on the photodegradation.
: (a) Abs. (b) TOC. (Initial [HA] = 20 mg/L, pH 7±0.1, DO = 5.5±0.5 mg/L)

의 초기농도가 반응효율에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯 HA의 초기 농도가 낮을수록 HA의 분해효율이 높았다. HA의 초기농도가 5 mg/L 일 때 조사시간 180분동안 흡광도는 완전분해되었고 TOC 역시 98%이상 분해된 반면 20 mg/L, 40 mg/L는 조사시간 180분 동안 각각 흡광도는 93%, 63%가 분해되었고, TOC는 90%, 62.7%분해되었다. 이것은 이 등(1998)에 의한 니트로페놀의 분해에 대한 연구결과와도 일치하였다.

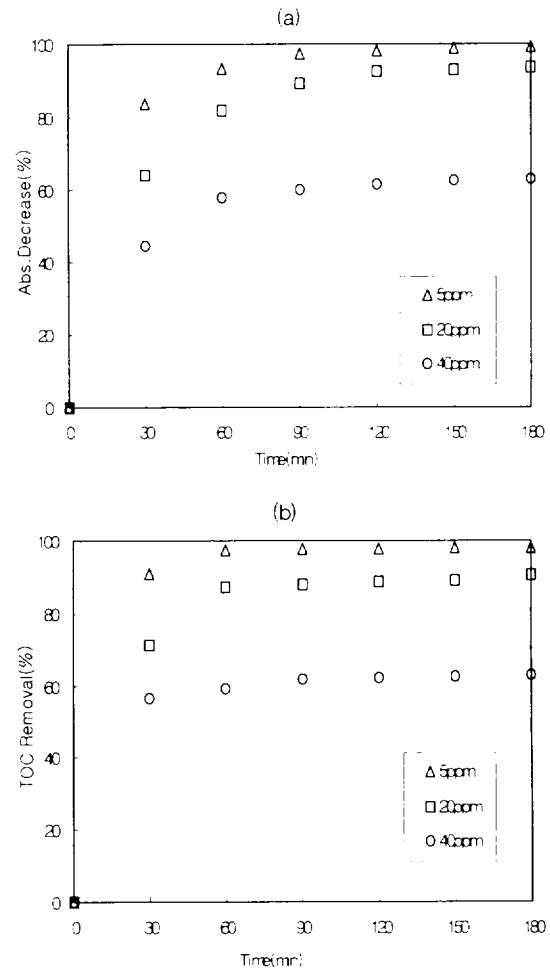


Fig. 6. Effect of initial HA concentration on the photodegradation : (a) Abs. (b) TOC.
(Initial TiO₂-coated scoria = 6 g/L, pH 7±0.1, DO = 5.5±0.5 mg/L)

초기 pH에 따른 분해특성

초기 pH의 변화에 따른 분해효율을 Fig. 7에 나타내었다. 조사시간 180분 동안 pH4일 때 흡광도와 TOC 분해효율은 각각 99.5%, 98.3%였으며 pH7과 pH10에서 흡광도 분해효율이 93.5%, 59%이고 TOC 분해효율은 90.5%, 58.7%였다. Li 등(2002)에 의하면 humic acid의 광촉매 분해에서 pH가 낮을수록 분해효율이 좋다는 연구결과와 일치하였다. pH가 낮을수록 분해효율이 좋아지는 것은 TiO₂는 PZC가 5.6~6.6인데 PZC 이하에서는 표면이 TiO₂-H⁺가 되어 TiO₂와 humic

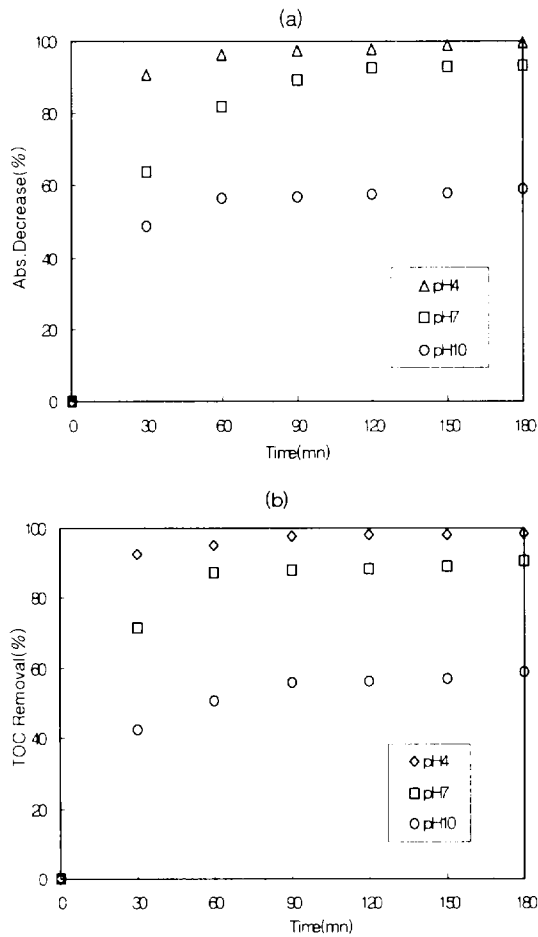


Fig. 7. Effect of initial pH on the photodegradation : (a) Abs. (b) TOC.
(Initial TiO₂-coated scoria = 6g/L, [HA]=20 mg/L, DO=5.5±0.5 mg/L)

acid 분자 사이의 정전기적 인력이 증가하여 흡착이 잘 이루어지고 PZC 이상에서는 TiO₂ 표면이 TiO₂-OH가 되어 TiO₂와 humic acid 분자 사이에 반발력으로 인해 흡착이 잘 이루어지지 않는 것으로 사료된다. 또한 pH가 낮을수록 제거속도가 빨라지는 이유는 Conduction band의 전자가 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide radical(O₂^{·-})이 H⁺와 결합하여 OH radical를 형성시키는 반응 과정에서 H⁺ 농도가 높을수록 결과적으로 OH radical 생성량이 많아져서 제거속도가 상승한 것으로 사료된다(강 등, 1995).

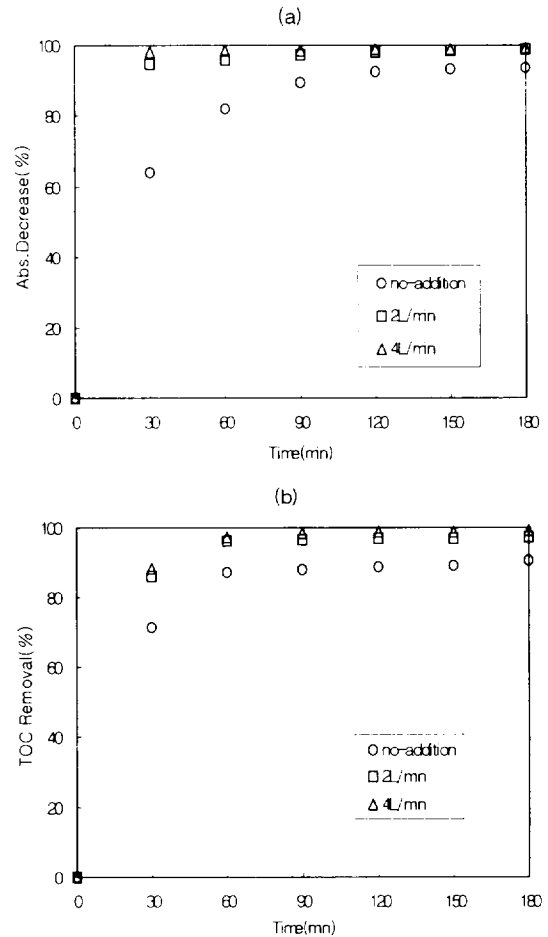


Fig. 8. Effect of air flow rate in solution on the photodegradation : (a) Abs. (b) TOC.
(Initial TiO₂-coated scoria = 6 g/L, [HA]=20 mg/L, pH 7±0.1, DO = 5.5±0.5 mg/L)

공기주입에 따른 분해특성

Fig. 8은 공기주입이 HA의 분해에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 공기를 2 L/min으로 주입하였을 때 흡광도 및 TOC 분해효율은 조사시간 180분동안 98.9%, 97.2%였으며, 4 L/min은 99.3%, 99.2%였고, 공기를 주입하지 않았을 때 흡광도와 TOC 분해효율은 93.5%, 90.5%였다. 공기 주입한 결과 분해효율이 증가하였다. 공기 주입량에 따른 분해효율은 비슷하였다. 이러한 결과는 공기주입에 의해 산소가 주입됨으로써 conduction band의 전자와 결합하여 전자와 홀의 재결합을 방지시키고 OH radical을 증가시켜

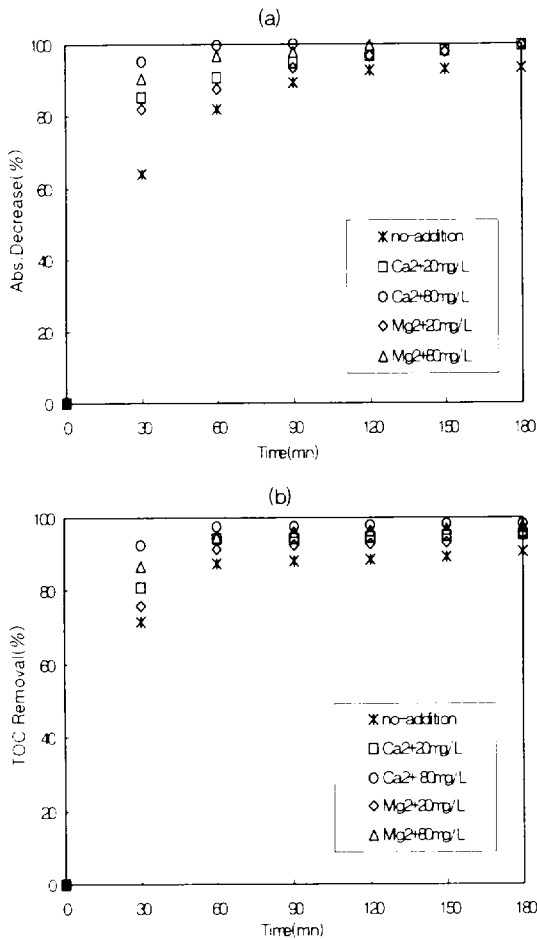


Fig. 9. Effect of addition of cation on the photodegradation : (a) Abs. (b) TOC.
(Initial TiO₂-coated scoria = 6 g/L, [HA] = 20 mg/L, pH 7±0.1, DO = 5.5±0.5 mg/L)

분해효율이 증가되는 것으로 사료된다(정 등, 1996).

공존물질에 따른 분해특성

1. 양이온(Ca²⁺, Mg²⁺)의 영향

양이온이 존재할 때 HA의 분해효율의 영향을 Fig. 9에 나타내었다. Ca²⁺, Mg²⁺ 농도가 80 mg/L일 때 흡광도는 각각 조사시간 120분, 150분만에 완전분해되었고 TOC는 180분동안 98.3%, 97.3% 분해되었다. Ca²⁺, Mg²⁺ 농도가 20 mg/L일 때 조사시간 180분동안 흡광도는 각각 99.8%, 99.6%, TOC는 95.5%, 95.1% 분해되었다. 양이온을 첨가하지 않은 경우와 비교해

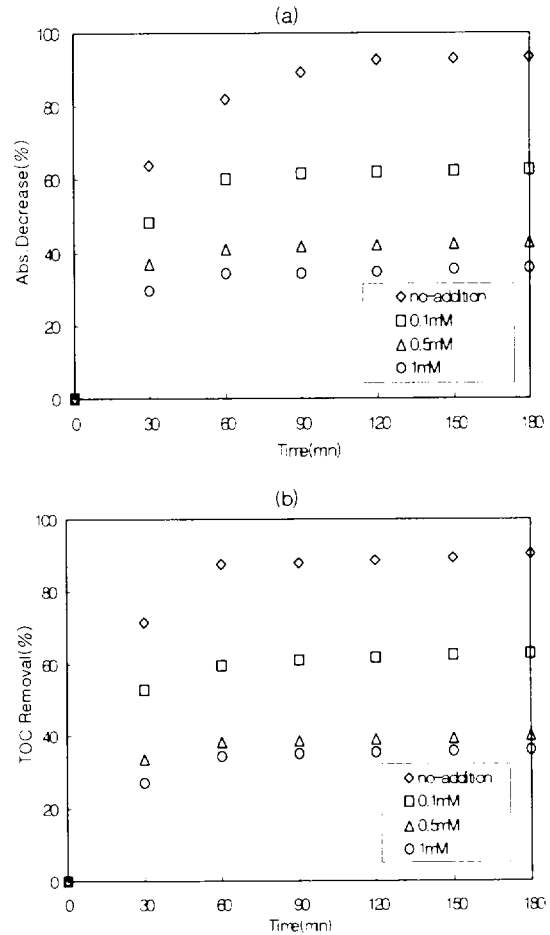


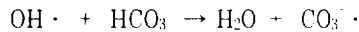
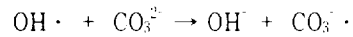
Fig. 10. Effect of HCO₃⁻ concentration on the photodegradation : (a) Abs. (b) TOC.
(Initial TiO₂-coated scoria = 6 g/L, [HA] = 20 mg/L, pH 7±0.1, DO = 5.5±0.5 mg/L)

분해효율이 증가하였다. 또 조사시간 180분동안 이온농도는 거의 변화를 나타내지 않았다. 이것은 이온강도가 증가할수록 분자내의 전하 반발력이 감소하여 분해효율이 증가한 것으로 사료된다(Chen et al., 1999; Li et al., 2002).

2. HCO₃⁻ 이온의 영향

CO₃²⁻, HCO₃⁻ 이온의 농도로 측정되는 알카리도는 OH radical scavenger로서 알려져 있다. 수중에 존재하는 HCO₃⁻가 HA광분해시 미치는 영향을 Fig. 10에 나타내었다.

그림에서 보듯이 HCO_3^- 이온이 존재시 존재하지 않을 때 보다 분해효율이 낮았다. HCO_3^- 이온농도가 0.1 mM일 때 흡광도 및 TOC 분해효율은 각각 62.9%, 62.8%였고, 0.5 mM일 때 흡광도 및 TOC 분해효율은 각각 42.9%, 40.2%였으며, 1 mM인 경우 조사시간 180분 동안 흡광도 및 TOC 분해효율은 35.7%, 36.3%였다. 이것은 아래 식과 같이 HCO_3^- 이온이 OH radical scavenger로 작용하기 때문으로 사료되어진다. 그리고 HCO_3^- 이온농도가 높을수록 분해효율이 낮아지는 경향을 보이고 있다(김 등, 2001).



결론

TiO_2/UV 광촉매 반응에서 humic acid의 분해효율에 미치는 TiO_2 량 및 humic acid의 초기농도 공존물질(Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-)이 미치는 영향을 비교·검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 회분식 광분해 반응에서 광촉매량이 증가할수록 분해효율이 증가함을 볼 수 있으나 광촉매량이 6 g/L와 8 g/L에서는 분해효율이 거의 비슷한 경향을 보였다. HA의 초기 농도가 낮을수록 분해효율이 증가하는 것을 알 수 있었다.

2) 회분식 광분해 반응에서 초기 pH가 낮을수록 분해효율이 증가하였으며, 공기주입시 광분해 효율이 증가하는 것을 알 수 있었다.

3) 공존물질의 광분해 반응에 미치는 영향을 조사한 결과 공존하는 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+})의 농도가 높을수록 분해효율은 증가하였으며, 음이온(HCO_3^-)인 경우 농도가 높을수록 감소하였다. 이는 HCO_3^- 이온이 OH radical scavenger 역할을 하는 것으로 사료된다.

참고 문헌

강준원 · 박훈수 · 최광호, 1995. 이산화티타늄 광촉매

에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구. 대한환경공학회지, 17(3): 283-294.

김종부, 2001. 광산화공정에서 부식질 분해에 관한 연구. 강원대학교 석사학위논문, pp. 39-41.

석상일 · 안복엽 · 서태수 · 이동석, 2000. TiO_2 졸-겔 코팅막에 의한 Humic acid의 광분해(II). 대한환경공학회지, 22(4): 765-773.

안복엽 · 이동석 · 신현상, 2000. 소양호에서 추출한 수중 부식질(AHS)의 오존처리에 대한 연구. 대한환경공학회지, 22(3): 453-461.

이대근 · 박진환 · 안병현 · 홍성수, 1998. TiO_2 광촉매에 의한 니트로페놀의 분해. 대한환경공학회지, 20(11): 1599-1610.

이석현, 2000. TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ 고급산화법에 의한 humic acid의 분해. 대한 토목학회논문집, 20: 189-195.

조영우, 1999. 제주 Scoria의 중금속 흡착 특성. 제주대학교 석사학위논문, pp. 11-27.

정연균, 1996. 광촉매 TiO_2 를 이용한 페놀의 산화처리에 관한 연구. 연세대학교 박사학위논문.

Chen, J. N., Y. C. Chan, M. C. Lu, 1999. Photocatalytic oxidation of chlorophenols in the presence of manganese ions. Wat. Sci. Technol., 39(10-11): 225-230.

Li, X. Z., C. M. Fan and Y. P. Sun, 2002. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO_2 suspensions by increasing cation strength. Chem. 48: 453-460.

Ollis, D. F., E. Pelizzetti and N. Serpone, 1991. Destruction of water contaminant. Environ. Sci. Technol., 25: 1523-1529.

Paciolla, M. D., G. Davies and S. A. Jansen, 1999. Generation of hydroxyl radicals from metal-loaded humic acids. Environ. Sci. Technol., 33: 1814-1818.