

UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 페놀의 분해

김태민, 이진규, 김성준*, 이태희
연세대학교 공과대학 화학공학과, (주) BATU Eng.*

Decomposition of Phenol Using UV/TiO₂/H₂O₂ System

Tae-Min Kim, Jin-Kyu Lee, Sung-Joon Kim*, Tae-Hee Lee
Dept. of Chem. Eng., Yonsei University, BATU Eng. Inc.*

서론

광촉매 산화법(UV/TiO₂/H₂O₂)이란, UV와 촉매를 이용하여 강력한 산화제인 OH radical을 만들어 폐수 중에 함유된 유기화합물을 산화시켜 최종적으로 CO₂와 H₂O로 분해시키는 방법이다. 이 방법은 기존의 고도산화법들과는 달리 sludge가 발생하지 않으며, 고농도의 폐수에 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 최근 각광받고 있는 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템 중, 촉매를 고정화하는 방법이 아닌 촉매회수장치를 이용한 시스템에 대하여 난분해성 유기물인 페놀함유 폐수의 분해에 관하여 실험을 행하고 이에 대한 고찰을 시도하였다.

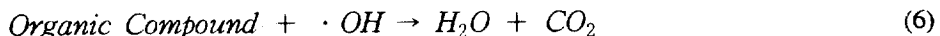
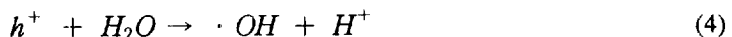
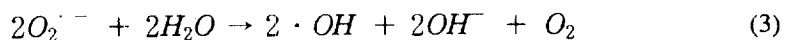
UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템의 원리

반도체를 그 band gap 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛으로 여기시키면, 반도체 내부에 전자와 정공이 생성된다. 이 전자와 정공을 표면에 취출하여 흡착물질과 반응시키면 산화환원반응이 일어나게 된다. 이를 광촉매반응이라 한다.

TiO₂의 band gap은 약 3 eV로서 파장으로는 약 400 nm이다. 즉 400 nm 이하의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다. TiO₂의 특징은 여기전자가 갖는 환원력보다도 정공이 갖고 있는 매우 강력한 산화력에 있다. 정공의 위치에너지를 전위로 표시하면 수소기준전위로 약 +3V이며, 물의 산화전위가 약 1.2V인 점을 감안하면 매우 높은 산화력을 갖고 있음을 알 수 있다. 400 nm의 광자가 갖고 있는 에너지는 30,000°C 이상의 열에너지와 상응한다. 즉 TiO₂에 빛을 쬐이면 표면이 30,000°C 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태가 되며, 이와같은 고온에서 모든 물질은 바로 산화되므로 페놀과 같은 유기화합물은 CO₂와 H₂O로 분해된다.

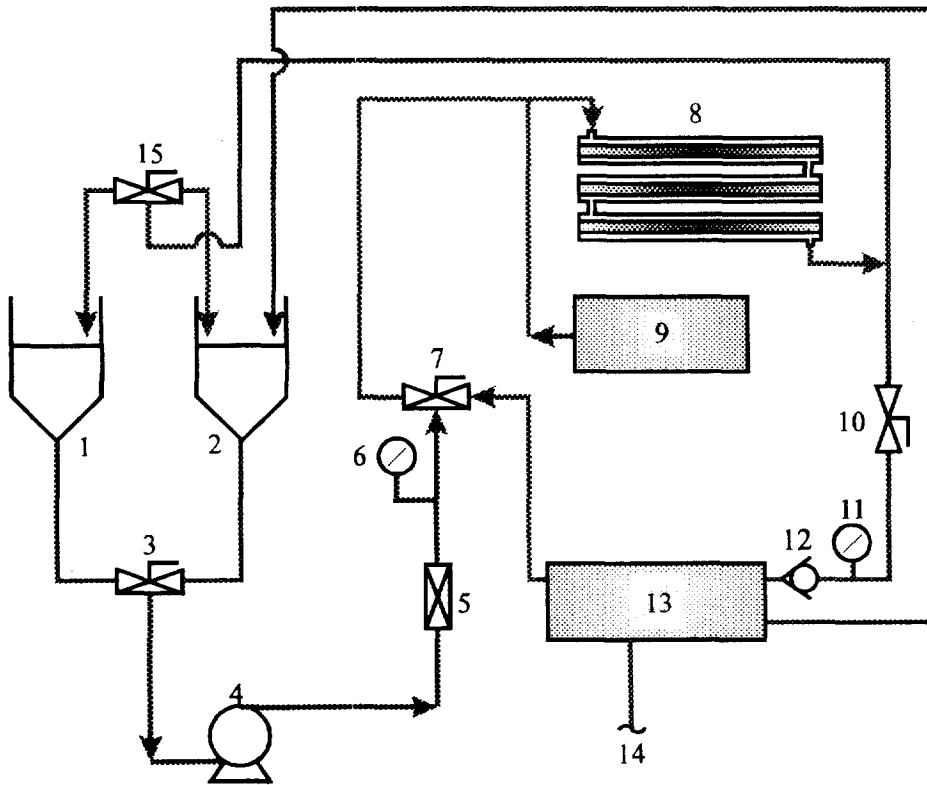
이와 반대되는 환원반응은 수중 또는 대기 중의 산소의 환원이며, 이때 생성되는 산소는 과산화이온을 거쳐 보다 산화력이 강한 OH radical이 되거나 물과 산소로 된다고 여겨진다.

TiO₂ 등의 광촉매 반응 mechanism은 복잡한 radical 반응을 수반하므로 아직까지도 반응경로가 분명히 밝혀지지 않고 있으나 현재까지 일반적으로 받아들여지고 있는 반응 mechanism은 다음과 같다.



한편, electron acceptor인 용존산소가 부족한 고농도 폐수의 경우, OH radical의 형성을 촉진하기 위하여 H₂O₂를 투입하게 된다.

본 시스템에서는 폐수에 촉매인 TiO₂를 분말 형태로 혼합한 후 반응기를 통과시키면서 UV를 조사하게 되고, 촉매가 에너지를 받아 전자 및 정공을 방출시킨다. 이때 발생된 전자는 폐수내의 용존산소 또는 과산화수소와 반응하여 OH radical을 생성하며, 정공 또한 OH 또는 물과 반응하여 OH radical을 생성하거나 직접 유기화합물을 산화시킨다.



- | | | |
|--|-------------------------|------------------|
| 1,2 : Tank | 3,7,15 : 3-way valve | 4 : Pump |
| 5 : Flow meter | 6,11 : Pressure gauge | 8 : Reactor |
| 9 : H ₂ O ₂ input system | 10 : 2-way on/off valve | 12 : Check valve |
| 13 : TiO ₂ separation unit | 14 : Utility connection | |

Fig. 1. Schematic diagram of UV/TiO₂/H₂O₂ system.

실험장치 및 방법

본 실험을 위한 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 페놀을 함유한 폐수는 1의 탱크로 도입되어 254 nm의 UV 램프가 설치된 annular 형태의 반응기 8로 들어간다. 유속은 7.6 L/min이며, TiO_2 (Degussa P-25)는 폐수와 함께 slurry 상태로 반응기 내를 흐르게 된다. 반응에 필요한 과산화수소는 9에 의하여 일정시간 공급되며, 반응한 폐수는 촉매회수장치 13을 통하여 물과 촉매로 분리된다.

채취한 시료는 GC와 TOC를 이용하여 분석하였으며, 배출가능 여부를 결정하기 위하여 COD와 pH를 측정하였다.

결과 및 고찰

페놀의 제거효율에 영향을 미칠 수 있는 변수로서 초기 농도, 초기 pH, 과산화수소 투입량, 반응시간 등을 설정하였으며, Fig. 2는 이 중 pH 7에서 페놀의 초기 농도가 500 ppm인 경우의 반응시간에 따른 페놀의 제거효율을 나타낸 것이다. 약 7.4분 경과 후에 제거효율은 99% 이상이 되었으며, 약 33분이 지나면서 완전히 제거되었다.

Fig. 3은 반응시간에 따른 총유기탄소량과 pH의 변화를 나타낸 것이다. 현재 알려져 있는 OH radical에 의한 페놀의 분해경로는, 중간 물질로서 catechol, hydroquinone, resorcinol, benzoquinone 등이 형성된 후, 뒤이은 OH radical의 공격에 의한 고리의 파괴에 의하여 muconic acid가 만들어지고, 최종적으로 CO_2 와 물로 분해된다는 것이다. 그림에서와 같이 시간이 지남에 따라 유기탄소 성분은 거의 사라지게 되고, 최종적으로는 중성의 pH를 갖는 물로 분해됨을 알 수 있다.

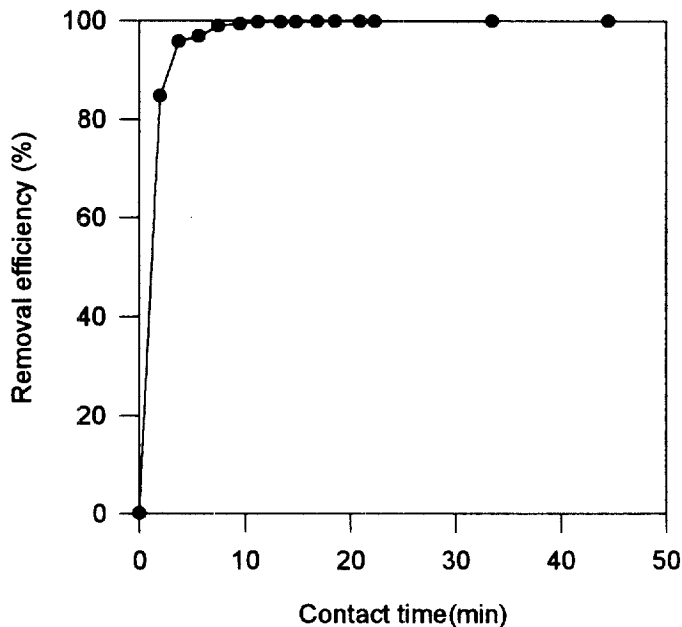


Fig. 2. Removal efficiency for phenol.

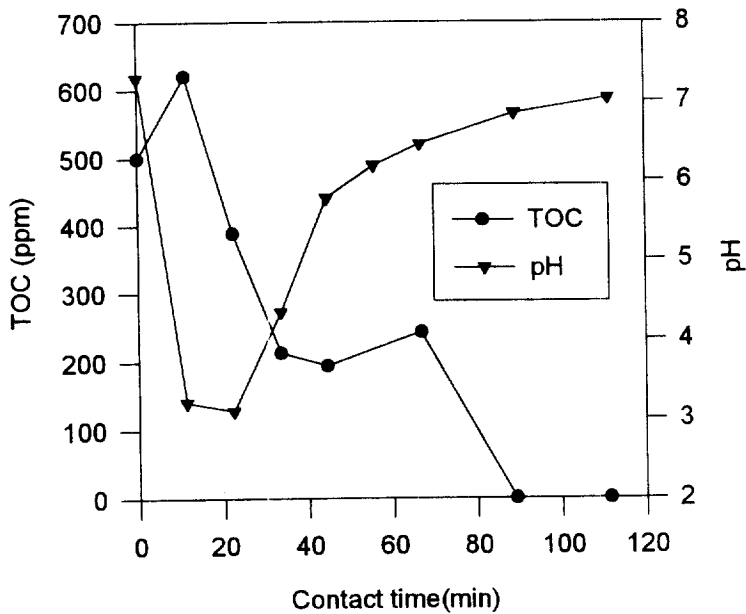


Fig. 3. Variations of T.O.C. and pH.

결론

이상의 실험에서, 촉매를 폐수와 함께 slurry 상태로 반응시킨 후 이를 촉매회수장치에 의하여 분리하는 시스템이 기존의 고정화 반응시스템보다 효율적임을 알 수 있으며, 여타의 유사한 고도 산화처리 시스템에 비하여도 고농도의 난분해성 유기물을 함유한 폐수를 분해하는데 유리함을 알 수 있다.

참고문헌

1. Serpone, N. and Pelizzetti, E. : "Photocatalysis - Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York (1989).
2. Sundstrom, D. W., Bogucki, A. V., and Shi, B. : "Destruction of Phenol in Water by Thin Film Photoreactors", The first international conference on TiO₂ photocatalytic purification and treatment of water and air, Abstracts, London, Ontario, Canada (1992).
3. O'Shea K. E. and Cardona, C. : "The photodegradation of phenol in TiO₂ suspensions as a function of solution pH", The first International conference on advanced oxidation technologies for water and air remediation, Abstracts, London, Ontario, Canada (1994).