

TiO₂ 광촉매를 이용한 페놀 제거에 관한 연구

박 창 식* · 김 승 건* · 김 민 찬** · 이 상 백**

The Study on Removal of Phenol Using TiO₂ Photocatalysis

Chang-Sik Park* · Seung-Geon Kim* · Min-Chan Kim** · Sang-Baek Lee**

ABSTRACT

The experimental study on photocatalytic phenol removal was conducted by using TiO₂ as a photocatalyst and ultraviolet(UV) ray as a light source. The effect of several variables such as the amount of photocatalyst, the wavelength of UV ray and the operation temperature and pH of reaction system on the removal efficiency of phenol was experimentally examined. Up to the concentration of photocatalyst 0.025g/L, the removal efficiency of phenol increased with the concentration of photocatalyst and beyond this concentration the reaction rate was independent of catalyst concentration. The removal of phenol was enhanced as the energy intensity was increased, that is the wavelength became shorter. It seemed that the photocatalytic decomposition of phenol prefers the basic condition and is insensitive to the operation temperature.

Key words : photocatalysis, UV wavelength, ultraviolet, titanium dioxide

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 각종 산업체로부터 배출되는 폐수 중에 유해유기화합물질 배출이 증가하면서 여러 경로를 통해 환경 중에 배출되어 지표수 및 지하수 등의 수자원을 오염시키고 있다. 하천과 호수 주변의 공장에서는 생물에게 치명적이고 난분해성인 고농도

의 폐수를 방류시킴으로서 수계의 먹이사슬이 제 역할을 하지 못하게 하고 있다.

특히, 원유정제, 코우크스제조, 페인트도료 공정, 석유화학, 의약품 및 화학용제, 염료제조, 농약, 고분자수지, 반도체 산업 등의 산업폐수로부터 유출되어 하천수나 상수원수를 오염시키는 대표적인 난분해성 물질로 페놀은 약간의 담홍색을 띤 백색의 결정질이다. 페놀이 하천에 유입될 경우, 극히 낮은 농도(0.005 mg/L)에서도 특유의 불쾌한 냄새를 발생하며, 특히 상수원수의 정수시 사용되는 염소와 결합하여 독성과 악취가 더욱 강력한 클로로 페놀을 형성하므로 음용시 인체에 나쁜 영향을 주게 되는데, 1~2g이면 중독 작용이 일어나고 10~15g 이면 사망에 이르기 때문

* 제주대학교 대학원

Graduate School, Cheju Nat'l Univ.

** 제주대학교 화학공학과, 첨단기술연구소

Department of Chemical Eng., Cheju Nat'l Univ., Res. Inst. Adv. Tech.

에 매우 유독한 위험물질로 지정되어 있다[1].

그러므로, 폐놀은 우리나라 먹는 물 수질기준에서 냄새를 고려하여 0.005 mg/L 이하로 규제하고 있고, 세계보건기구(WHO)의 가이드라인은 0.001~0.3mg/L로 설정하고 있으며, 미국환경보호청(EPA)에서는 폐놀을 주요 오염물질로 지정하여 지표수의 정화기준을 0.001 mg/L 이하로 정하고 있다. 한편 환경정책기본법 시행규칙에서 규정하고 있는 폐놀류의 배출허용기준은 청정지역이 1 mg/L, 그 외 지역이 3 mg/L 이하로 되어 있으며, 1991년 발생한 낙동강 폐놀오염 사건 이후 규제치가 크게 강화되었다.

폐놀의 제거에 널리 이용되고 있는 방법들은 물리적 처리, 화학적 처리, 생물학적 처리 등의 방법이 있다. 최근 들어 화학적 처리법 중 이산화티타늄(TiO₂)와 같은 금속산화물을 광촉매로 이용한 처리방법이 주목받고 있다. 광촉매 반응에 사용될 수 있는 반도체 물질은 광학적으로 활성이 잘 되며 광부식이 없고, 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 한다. 또한 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 하며, 실용화를 위해 가격 또한 저렴해야 한다. 그 중 TiO₂는 내구성, 내마모성이 우수하며, 무독성 물질이다. 또한 폐기를 하여도 2차 오염의 문제가 없고, 지각을 구성하는 원소 중 아홉 번째로 많은 원소가 Ti이므로 가격이 싸다는 장점이 있다[2].

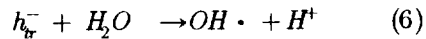
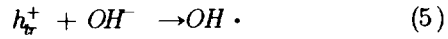
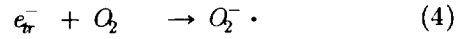
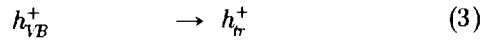
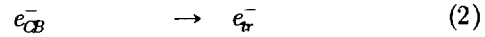
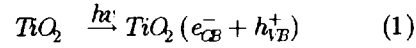
최근에 TiO₂ 광촉매를 이용한 연구를 보면, 정[3]은 UV/TiO₂에 의한 수용성 염료의 분해를, 전 등[4]은 광촉매 산화환원반응을 이용한 유기오염물질과 중금속의 동시제거, Ohno 등[5]은 TiO₂ 광촉매를 이용하여 나프탈렌 산화 등의 많은 연구자에 의해 TiO₂를 광촉매를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 TiO₂ 광촉매와 자외선(UV)를 이용하여 폐놀의 광분해 및 제거능력에 대하여 검토하였고, 반응용액 중의 TiO₂ 광촉매 농도, UV 파장, 반응 온도 및 초기 pH 등의 반응조건에 따른 폐놀의 제거율을 고찰하였다.

II. 이 론

광촉매 표면에서의 산화반응 체계를 보면 Fig. 1과

같다. 촉매 표면에 자외선을 조사하면 다음과 같은 반응이 일어난다.



위의 반응에서 생성된 정공과 OH 라디칼이 산화제로 작용하여 반도체 표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화시키는데, 유기물과 OH 라디칼의 반응하여 CO₂와 H₂O 등의 무해한 물질로 분해시키게 된다.

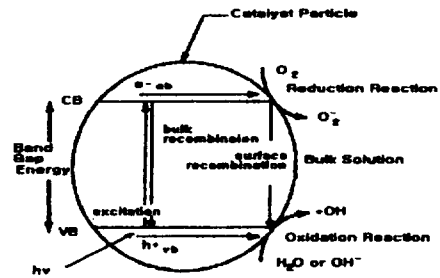


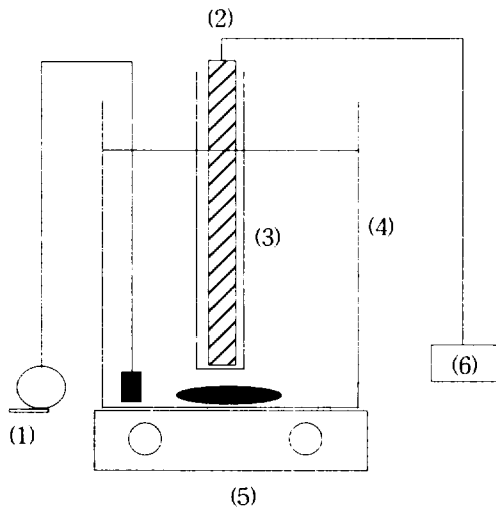
Fig. 1 Simplified mechanism for the photo-activation of a TiO₂ catalyst.

III. 재료 및 방법

본 실험에 사용한 반응장치는 Fig. 2와 같이 회분식으로 수행하였으며, 아크릴 재질의 반응기를 제작하였으며, 반응용액의 실제 부피는 3L로 하였다. 광원은 15W의 UV 램프를 석영 재질인 원통관에 넣은 후 봉인 한 다음 용기 내에 장착하였다. 반응기를 항온수조에 넣어 반응온도를 일정하게 유지하였다. 반응기의 용존산소(DO)농도는 산기관을 반응기 밀부분에 설치하여 충분한 공기를 공급하였다. pH는 0.1 N HNO₃, 0.01 N HNO₃, 0.1 N NaOH 및 0.01 N NaOH로 초기 pH를 조절하였다.

본 연구에 사용된 Phenol은 98.5% 순도의 Junsei Chemical Inc.의 제품을 사용하였고, 광촉매로는 분말상의 TiO₂(anatase, Degussa P-25)를 사용하였다. 이 분말상 TiO₂ 입자의 평균 직경은 3.3 μm이며, BET 표면적은 47 m²/g이다. 기타의 시약은 특급으로 정제없이 사용하였다. UV 램프는 15W 254nm, 306nm, 360nm를 사용하였다.

반응기에서 일정시간 간격으로 채취하고, 채취한 시료를 0.22 μm 실린지필터로 여과하여 분석시료로 사용하였다. 자외선분광광도계(HP 8452A, Hewlett Paclard, U.S.A.)를 사용하여 분석시료를 268 nm의 파장에서 흡광도를 이용하여 페놀의 농도를 측정하였다.



(1) Blower (2) UV lamp (3) Quartz glass tube (4) Reactor (5) Magnetic stirrer (6) Power supply

Fig. 2 Schematic of the lab scale photo-catalysis system.

IV. 결과 및 고찰

4.1. TiO₂ 광촉매 농도의 영향

광촉매 농도의 영향을 보기 위하여 UV 램프의 파장을 253.7 nm로 고정하여 반응온도를 25 ℃로, 페놀의 농도를 1.0 mM으로 하여 TiO₂ 광촉매량을 0.083, 0.167, 0.250, 0.333 및 0.667 g/L의 농도로 하여 반응시간에 따른 페놀의 농도변화 및 제거율(1-C/C₀; 여

기서 C는 농도, C₀는 초기농도)을 고찰하여 Fig. 3와 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3는 TiO₂ 광촉매 반응에서 광촉매량에 따른 페놀의 농도 변화를 나타내었으며, Fig. 4은 TiO₂ 광촉매량에 따른 페놀의 제거율을 나타내었다. Fig. 3에서 광촉매량이 증가할수록 반응시간에 따른 페놀의 농도가 감소함을 알 수 있다. Fig. 4에서 페놀의 제거율은 광촉매량이 증가할수록 증가하지만 촉매량이 0.250 g/L, 0.333 g/L 및 0.667 g/L의 제거율을 보면 거의 비슷함을 알 수 있다. 이는 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 촉매량 증가에 의해서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다는 Herrmann 등[2]의 보고와 일치하였고, 낮은 광촉매 농도에서는 반응기에 조사하는 빛에 대한 이용률이 감소하므로 반응속도가 낮아진다는 Turchi 등[6]의 보고와 유사하였다.

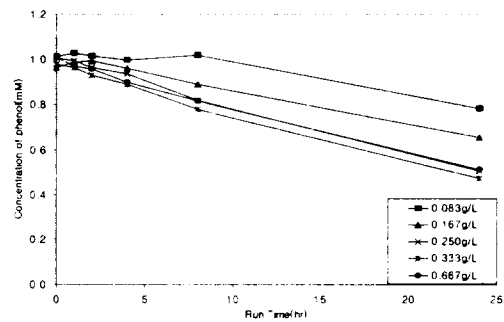


Fig. 3 Variations of phenol concentration with time at different TiO₂ dosage(C₀ = 1.0 mM, T = 25 ℃, UV wavelength = 253.7 nm).

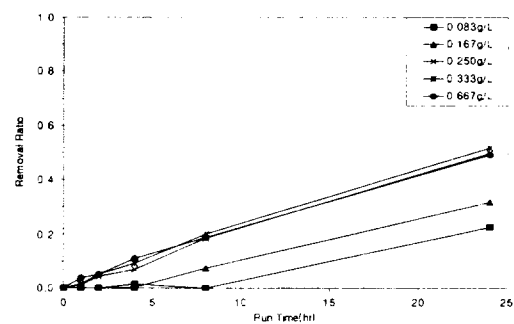


Fig. 4 Removal ratio of phenol at different TiO₂

dosage($C_0 = 1.0 \text{ mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$, UV wavelength = 253.7 nm).

4.2. UV 파장에 따른 영향

UV 파장이 광분해 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 TiO₂의 양을 0.333 g/L로 하고 페놀의 초기 농도 1.0 mM에 대해 UV 파장을 253.7 nm, 306 nm 및 360 nm로 변화시키기에 따라 광분해율을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 때의 광분해의 반응온도는 25 °C로 일정하게 유지하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 UV 파장이 360 nm에서의 제거율이 낮으며, 306 nm과 253.7 nm에서는 거의 비슷한 제거율이 나타났으며, 이러한 연구 결과는 Bunce 등[7], Pichat 등[8], Kormann 등[9], Cunningham 등[10], 김[11]의 광촉매 반응에서의 연구결과와 일치하였다.

이러한 결과는 양자수율의 관점에서 볼 때, 광에너지가 클수록 TiO₂ 표면의 전자와 정공 생성을 활발하게 하여 OH radical과 O₂•의 생성을 촉진하고, 또한 광에너지에 따라 OH radical 생성조건이 결정되므로 광에너지가 큰 짧은 파장일수록 반응에 유리하다고 사료된다.

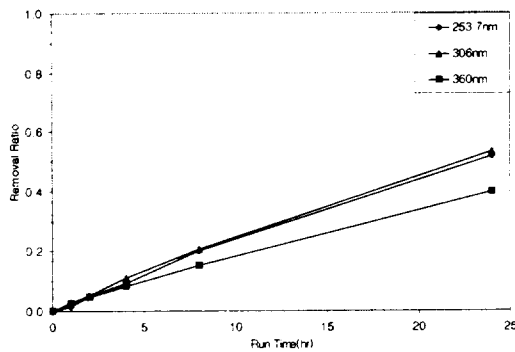


Fig. 5 Removal ratio of phenol at different UV wavelength($C_0 = 1.0 \text{ mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$, TiO₂ dosage = 0.333 g/L).

4.3. 반응온도의 영향

페놀의 농도를 1.0 mM, 광촉매량 0.333 g/L 및

UV 램프의 파장을 253.7 nm에서 반응온도를 25, 30 및 40 °C로 하였을 때, TiO₂ 광촉매 반응에서 반응시간에 따른 페놀의 제거에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었으며, 반응온도에 따른 페놀의 제거율이 거의 변화가 없었다.

4.4. 초기 pH의 영향

TiO₂ 광촉매 반응에서 초기 pH가 광분해 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 TiO₂ 광촉매량은 0.333 g/L, 반응온도는 25°C, UV 파장은 253.7 nm로 하여 초기 pH를 4, 7, 9로 변화시켜서 실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 반응초기 pH가 4, 7, 9일 때 각각 반응시간 24시간이 경과한 후의 페놀의 제거율은 각각 59%, 49% 및 26%로 초기 pH가 감소할수록, 즉, 염기성에서 산성으로 갈수록 페놀의 제거율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8은 초기 pH를 4, 7 및 9로 하였을 때, 반응시간에 따른 반응기 내의 pH를 나타낸 것으로 운전시간이 지남에 따라 pH는 감소하였다. 이는 촉매 표면에 흡착된 물분자가 촉매 표면에 존재하는 정공과 반응하여 H⁺ 및 OH radical을 생성하며, 생성된 OH radical이 유기물질과 반응하여 감소하게 되어 상대적으로 H⁺ 이온이 많아져서 pH가 감소하게 되는 것으로 사료된다.

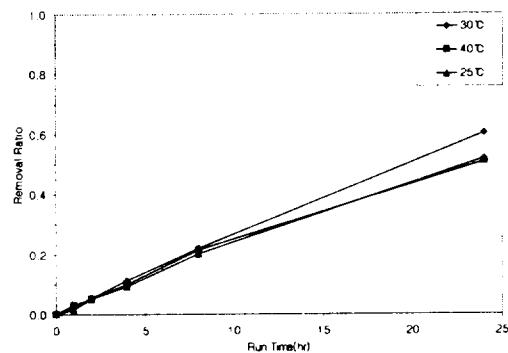


Fig. 6 Effect of temperature on the removal phenol ($C_0 = 1.0 \text{ mM}$, UV wavelength = 253.7 nm, TiO₂ dosage = 0.333 g/L).

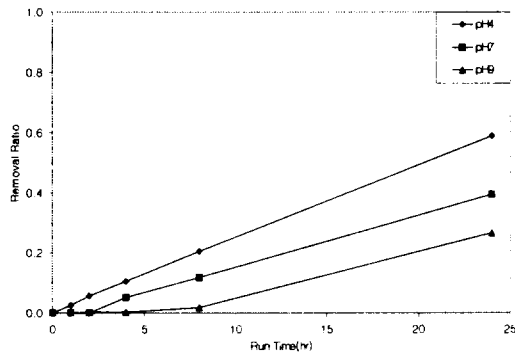


Fig. 7 Effect of initial pH on the removal phenol ($C_0 = 1.0 \text{ mM}$, UV wavelength = 253.7 nm, TiO_2 dosage = 0.333 g/L).

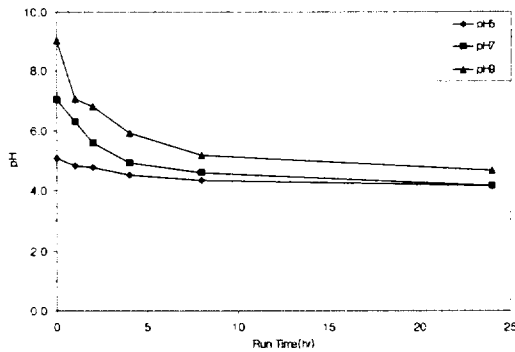


Fig. 8 Effect of initial pH on the pH variation ($C_0 = 1.0 \text{ mM}$, UV wavelength = 253.7 nm, TiO_2 dosage = 0.333 g/L).

V. 결 론

UV와 분말상의 TiO_2 광촉매를 사용하여 페놀의 광분해 반응에 영향을 미치는 광촉매의 양, UV 파장, 온도 및 초기 pH 등의 반응조건에 따른 광분해 반응을 하여 페놀의 제거율에 대한 결과는 다음과 같다.

1. TiO_2 광촉매량이 증가에 따른 페놀의 제거율은 증가하였으나, 0.250 g/L, 0.333 g/L 및 0.667 g/L에서는 제거율은 유사한 결과를 보였으며, 반응시간이 24 hr이 지난 후의 페놀의 제거율은 약 50%였다.

2. 광촉매의 양을 일정하게 하여 UV 파장의 변화에 따른 페놀의 제거율을 살펴본 결과 파장의 짧을수록 페놀의 제거율의 증가하는 경향을 보였으나, UV 파장이 306 nm와 253.7 nm에서는 유사한 페놀 제거율을 보였다.
3. 반응온도와 페놀의 제거율의 관계를 살펴보기 위하여 반응온도를 변화시켜서 광분해의 정도를 살펴보았으나, 반응온도에 따른 페놀의 제거율은 유사한 결과를 얻었다.
4. 초기 pH에 따른 페놀의 제거율을 보면, 초기 pH가 염기성에서 산성으로 갈수록 페놀의 제거율은 증가하였다. 또한 반응시간에 따른 pH의 변화는 초기 pH에 따라 다소 차이는 있지만 감소하는 경향을 보였다.

참고문헌

- 1) 문성명, 1999, 화학약품대사전, 한국사전연구사, 서울, p.735.
- 2) J. M. Herrmann, C. Guillard and P. Pichat, 1993, Heterogeneous photocatalysis : An emerging technology for water treatment, Catal. Today, Vol. 17, pp. 7-20.
- 3) 정갑선, 2003, UV/ TiO_2 에 의한 수용성 염료의 분해에 관한 연구, 한국환경과학회지, 12권, 3호, pp. 319-324.
- 4) 전승렬, 정연규, 이병찬, 김진옥, 김한수, 2000, 광촉매 산화·환원반응을 이용한 유기오염물질과 중금속의 동시제거, 한국불환경학회지, 16권, 1호, pp. 41-48.
- 5) T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida and M. Matsumura, 2003, Synergism between rutile and anatase TiO_2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene, Applied Catal., Vol. 244, pp. 383-391.
- 6) C. S. Turchi and D. F. Ollis, 1989, Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition, J. Catal., Vol. 119, pp. 483-496.

- 7) N. J. Bunce and J. S. Nakai, 1989, Atmospheric chemistry of chlorinated phenol, journal of the air pollution control association, Vol. 39, pp. 820-823.
- 8) P. Pichat, J. C. D'Oliveria and G. Al-Sayyed, 1991, Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, J. Photochem. Photobiol., Vol. 58, pp. 99-114.
- 9) C. D. Korman, W. Bahnmann and M. R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Tech, Vol. 25, pp. 494-500.
- 10) J. Cunningham and P. Sedlak, 1994, Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, Photon flux and levels of electron or hole trapping additives, J. Photochem. Photobiol., Vol. 77, pp. 255-263.
- 11) 김삼혁, 1998, 광촉매를 이용한 수용성 유기오염물의 광분해, 석사학위논문, pp. 22-50.