

광촉매를 이용한 유기물과 Cr(VI)의 제거에 관한 연구

김현용 · 김영규* · 양원호 · 조일형 · 이소진 · 정동균 · 이홍근

서울대학교 보건대학원 · 용인대학교 환경보건학과*

A Study on the Removal of Organics and Cr(VI) Using Photocatalyst

Hyun-Yong Kim · Young-Gyu Kim* · Won-Ho Yang · Il-Hyoung Cho · So-Jin Lee

· Dong-Kyun Jung · Hong-Keun Lee

Graduate School of public Health, Seoul National University

*Department of Environmental Health, Youngin University**

Abstract

This study was carried out the simultaneous removal of organics and Cr(VI) in aqueous suspensions of photocatalyst under circular type reactor and UV light illumination. In this experiment, comparison on the removal of Cr(VI) by photoreduction using UV light, photocatalyst adsorption using TiO_2 , ZnO , and FeCl_3 as photocatalyst, and photocatalysis using UV light with photocatalysts as well as the effect of experimental parameters such as photocatalyst dosage, a kinds of organics and their concentration was examined.

The major results of this study were as follows; 1. It was found that photocatalyst adsorption and photocatalysis were applicable to the removal of Cr(VI), and Cr(VI) was more effectively eliminated by TiO_2 than ZnO , and FeCl_3 . 2. Photocatalytic removal efficiency of Cr(VI) increased with increasing photocatalyst dosage. However, over 1.0g/l of photocatalyst dosage, the efficiency reached a plateau. 3. Photocatalytic removal of Cr(VI) was enhanced by addition of organics such as salicylic acid, mandelic acid, EDTA, and citric acid, and photocatalytic oxidation of organics were also observed. 4. It was found that the simultaneous removal of organics and Cr(VI) using photocatalysis was possible.

I. 서 론

제조공업의 발달과 각종 금속 가공 공장의 증가로 중금속과 난분해성 유기오염물질에 의한 수질 오염이 심각해지고 있으며, 이로 인한 생태계 파괴 및 각종 질병의 발생이 증가되고 있다. 특히 피혁 제조공업, 전기도금공업, 염색공업, 석유정제공업등

다양한 산업폐수에서 발생하는 Cr(VI)은 발암물질로서 인간의 피부에 치명적일 뿐만 아니라 그 독성이 강하여 법적 규제대상이 되고 있다.^{1,2)}

그러나 기존의 생물학적 처리 및 이온교환, 흡착 등의 물리·화학적 처리는 중금속과 유기오염물질로 오염된 폐수의 처리에 있어서 발생하는 슬러지 재처리나 경제성을 고려할 때 많은 문제점들을 갖고있기 때문에 이와 같은 문제를 해결하기 위한

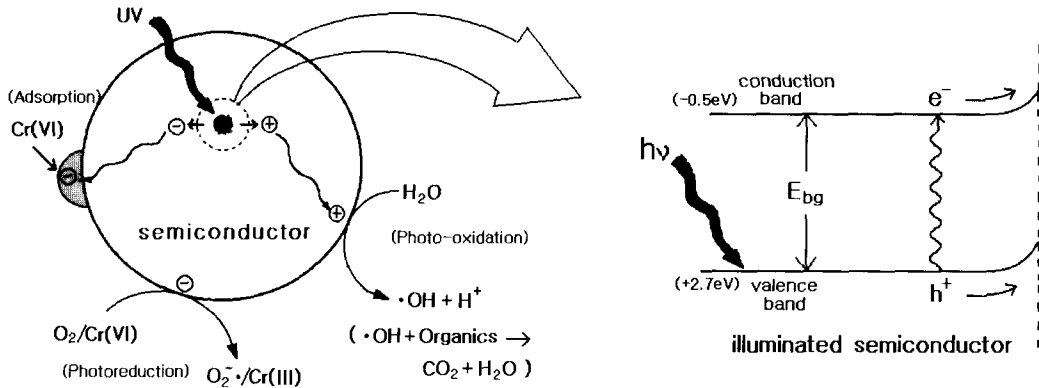


Fig. 1. Energetics and reaction involved in semiconductor photocatalysis. The values in parentheses are for TiO₂.

방법으로 광촉매반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁷⁾ 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중 오염물질을 직접 분해, 처리하는 공정으로 온도, pH, 오염물의 농도 등의 처리조건에 대한 영향이 비교적 적을 뿐만 아니라 무기물 및 난분해성 물질의 분해가 용이하며, 2차 오염물질의 생성이 거의 없는 것이 큰 장점으로 알려져 있다.^{4,8)}

광촉매반응이란 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 TiO₂와 같은 반도체에 띠틈(band gap) 이상의 에너지를 조사시키면 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 전자가 전이되며, 이에 의해 생성된 전자와 정공(hole)은 반도체 표면으로 확산, 이동하여 전자는 산소나 금속이온을 환원시키며, 정공은 흡착된 수용물질과 반응하여 OH radical 및 superoxide radical 등을 생성하여 유기오염물질을 분해시키는 것으로 알려져 있다.^{3,9)}

본 연구는 자외선을 이용한 광환원, TiO₂, ZnO, FeCl₃ 등을 이용한 광촉매흡착, 자외선과 광촉매를 이용한 광촉매반응 등에 의한 Cr(VI)의 처리 가능성을 평가하고, 광촉매반응에 의한 Cr(VI) 처리시 광촉매량, 유기물질의 종류 및 농도가 처리효율에 미치는 영향과 광촉매반응에 의한 Cr(VI)과 유기물질의 동시 처리 가능성을 알아보기 위해 수행하였다.

II. 실험 장치 및 방법

1. 실험 장치

본 연구에서 이용한 실험장치는 반응기컬럼, 자외선램프, 자외선램프 고정관 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 펌프 등으로 구성되어 있으며, 개략도는 Fig. 2와 같다.

반응기컬럼은 용량이 0.44l(20mm(직경)×1200mm(길이)×2mm(두께))인 자외선이 투과가능한 파이렉스(pyrex) 재질의 원형관으로서 4개의 자외선램프 중앙에 설치하였으며, 반응기컬럼과 자외선램프 사이의 거리는 78mm이었다. 광원은 315~400nm의 파장영역과 368nm에서 중심파장을 가지며 직경과 길이가 각각 32mm, 1200mm인 40W 자외선램프(blacklight blue lamp: Sankyo Electric Co., F40T10)를 사용하였다. 반응기컬럼 중앙에서 측정된 자외선램프 1개의 세기는 1.2mW/cm²(UVX Digital Radiometer, UVP INC.)이었으며, 자외선램프는 자외선이 외부로 반사되는 것을 차단하고 반응기컬럼 전 영역에 자외선이 균일하게 조사될 수 있도록 직경 50mm, 길이 1,450mm, 두께 3mm인 아크릴 자외선램프고정관의 내벽에 고정하였다.

3l 용량의 용액저장조는 상부를 개방하여 공기 노출되도록 하였으며, 하단에는 교반기를 설치하여 반응용액이 균질상태를 유지하도록 하였다.

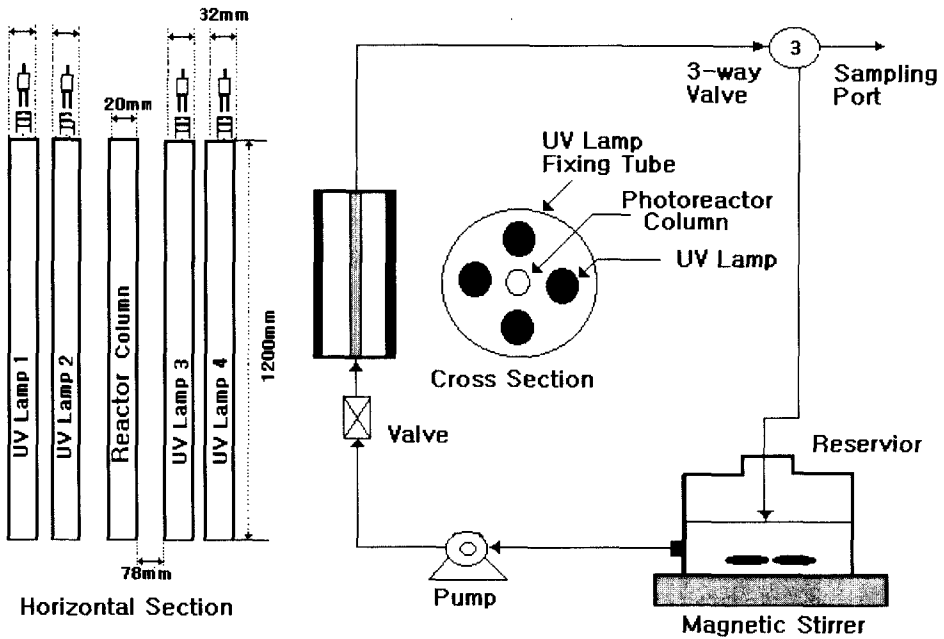


Fig. 2. Schematic diagram of the photocatalytic reactor system.

용액저장조의 반응용액은 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 반응기컬럼에 유입되도록 하였으며, 반응기컬럼 유출부에서 나오는 반응용액은 3방 밸브(3-way valve)를 이용하여 시료채취와 용액 저장조로의 이동이 가능하도록 하였다.

2. 시 약

본 연구의 시료인 Cr(VI)은 중크롬산칼륨 ($K_2Cr_2O_7$, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd) 1g을 증류수 1l에 녹여 1000mg/l의 표준용액을 조제하여 사용하였으며, 광촉매로서는 n-type의 반도체로서 3.0eV의 띠틈격을 갖고 있는 이산화티타늄 (TiO_2 powder, Degussa Chemical Co. P-25)과 3.2eV의 띠틈격을 갖고 있는 산화아연(ZnO, Kanto Chemical Co., Inc) 및 응집 빛 펜톤산화에서 많이 이용되고 있는 염화철(III)($FeCl_3$, Kanto Chemical Co., Inc) 등이 특별한 처리 없이 사용되었다. 유기물질인 Salicylic Acid($C_7H_6O_3$, Janssen Chimica Chemical Co., Ltd), Citric Acid($C_6H_8O_7$, Kanto

Chemical Co., Inc), Mandelic Acid($C_8H_8O_3$, Aldrich Chemical Co.), EDTA($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot H_2O$, Junsei Chemical Co., Ltd) 등은 각각 1mmol을 0.1N NaOH 10ml를 넣어 녹인 후 증류수로 1l 농도를 채워 1mM의 표준용액을 조제하여 사용하였다.

3. 실험방법

3.1 바탕실험

바탕실험은 Cr(VI) 수용액에 자외선만 조사한 광환원, 광촉매만을 첨가한 광촉매흡착, 광촉매에 자외선을 조사한 광촉매반응 등의 순으로 90분 동안 단계적으로 실시하였다.

광환원 실험은 Cr(VI) 농도가 50mg/l인 1l 반응용액을 0.1N-HNO₃를 이용하여 pH 3으로 조정후 4.8mW/cm²의 자외선이 반응기컬럼에 조사되도록 자외선램프 4개의 전원을 연결하고 정량펌프를 이용하여 순환유속이 3l/min가 되도록 하여 20분간 실시하였으며, 광촉매흡착 실험은 광환원 실험

에서 사용된 자외선램프의 전원을 차단하고, TiO₂, ZnO, FeCl₃ 등의 광촉매 농도를 각각 18.78mM이 되도록 첨가하여 20분간 실시하였다. 광촉매반응 실험은 자외선램프의 전원을 다시 연결하여 50분간 수행하였다.

일정 시간 간격으로 채취한 시료는 membrane filter(pore size ; 0.2µm, Advantec MFS, INC.)로 여과하여 현탁액으로부터 TiO₂, ZnO, FeCl₃ 등의 광촉매 입자를 분리한 후 standard method의 colorimetric method에 준하여 UV-Vis spectrometer (UV-1201, Shimadzu Co.)를 사용하여 540nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였다.¹⁰⁾

3.2 광촉매량의 영향

광촉매량의 영향에 대한 실험은 바탕실험에서와 동일한 Cr(VI) 농도와 pH의 1l 반응용액에 TiO₂, ZnO, FeCl₃ 등의 광촉매 양을 각각 0.5, 1, 1.5, 2g/l가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 3l/min으로 조절하여 90분 동안 수행하였으며, 바탕실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

3.3 유기물질의 영향

유기물질의 영향에 대한 실험은 50mg/l의 Cr(VI) 농도와 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2mM 등의 salicylic acid, mandelic acid, EDTA, citric acid의 농도, pH 3 등으로 조정한 1l 반응용액에 TiO₂ 1g/l를 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 3l/min으로 조절하여 90분 동안 수행하였다.

Cr(VI)의 농도는 바탕실험과 동일한 방법으로 분석하였으며, 유기물의 농도는 TOC analyzer(TOC 5000A, Shimadzu Co.)로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 바탕실험

자외선을 이용한 광환원, TiO₂, ZnO, FeCl₃ 등을 이용한 광촉매흡착, 자외선과 광촉매를 이용한 광촉매반응 등에 의한 Cr(VI)의 처리 가능성을 알아보기 위해 수행한 바탕실험의 결과는 Fig. 3.과 같다.

Cr(VI) 수용액에 20분간 4.8mW/cm²의 자외선만을 조사한 광환원 실험결과에서 Cr(VI)의 농도 변화가 거의 없었으며, 광촉매만을 첨가하여 광촉매 흡착에 의한 Cr(VI)의 제거특성을 알아보기 위한 실험 결과, 광촉매흡착 반응은 20분만에 평형상태에 도달하였으며, TiO₂의 경우에는 50%의 Cr(VI)이 제거되는 것으로 나타났으며, ZnO의 경우에는 40%, FeCl₃의 경우에는 30%가 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 광촉매에 다시 자외선을 조사하여 광촉매반응 실험을 실시한 경우에 Cr(VI)의 제거반응은 더욱 진행되었으며, 전체 90분간의 바탕실험에서 TiO₂의 경우에는 85%의 Cr(VI)이 제거되었으며, ZnO의 경우에는 58%, FeCl₃의 경우에는 53%의 Cr(VI)이 제거되는 것으로 나타났다.

바탕실험 결과로부터 광촉매흡착 및 광촉매반응이 Cr(VI)의 제거에 적용 가능한 처리방법임을 알 수 있었으며, 본 연구에서 사용한 광촉매 중 TiO₂가 Cr(VI)의 제거에 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 다음으로는 ZnO, FeCl₃ 등의 순으로 나타났다. 또한 응집 및 펜톤산화에서 많이 이용되고 있는 FeCl₃가 광촉매반응을 수행할 수 있는 광촉매로서의 가능성이 있음을 알 수 있었다.

광촉매흡착이 평형에 도달한 후 자외선 조사시 Cr(VI)이 제거효율이 향상된 것은 자외선이 조사된 광촉매 표면에서 생성된 전도대의 전자가 Cr(VI)을 Cr(III)으로 환원시키기 때문인 것으로 판단된다.

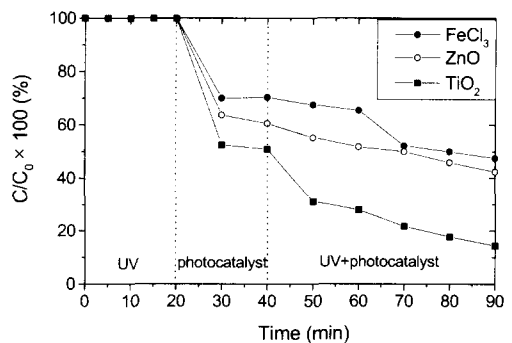


Fig. 3. Removal of Cr(VI) by UV, Photocatalyst, and UV with Photocatalyst.

2. 광촉매량의 영향

광촉매반응에서 광촉매량이 Cr(VI)의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 TiO₂, ZnO, FeCl₃ 등의 양을 변화시키면서 90분간 실험한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4의 결과에서 보는 바와 같이 TiO₂를 0.5g/l 첨가한 경우에는 반응용액 중의 Cr(VI)이 80% 제거되었으며, 1.0g/l로 증가시킨 경우에는 95%가 제거되는 것으로 나타났다. 또한 TiO₂를 1.5g/l와 2g/l를 첨가한 경우에는 각각 실험시작 70분, 40분만에 Cr(VI)이 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 또한 ZnO, FeCl₃ 등은 0.5g/l 첨가한 경우는 Cr(VI)이 각각 42%와 28% 제거되었으며, 1.0g/l 첨가한 경우는

61%와 50%, 1.5g/l 첨가한 경우는 69%와 53%, 2.0g/l 첨가한 경우는 80%와 61%의 Cr(VI)이 제거되는 것으로 나타남에 따라 ZnO, FeCl₃ 등의 첨가량이 1.0g/l 이상인 경우에는 Cr(VI)의 제거효율의 향상이 둔화됨을 알 수 있었다.

본 실험 결과에서 광촉매량을 증가시키에 따라 Cr(VI)의 제거효율은 향상되나 광촉매량이 1.0g/l 이상인 경우에는 제거효율의 향상이 둔화됨을 알 수 있었는데, 이러한 현상에 대하여 Matsunaga 등^{11) 13)}의 기존 연구결과에서는 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 광촉매량의 증가량에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 광촉매량에서는 광촉매 자체가 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 효과가 발생하기 때문으

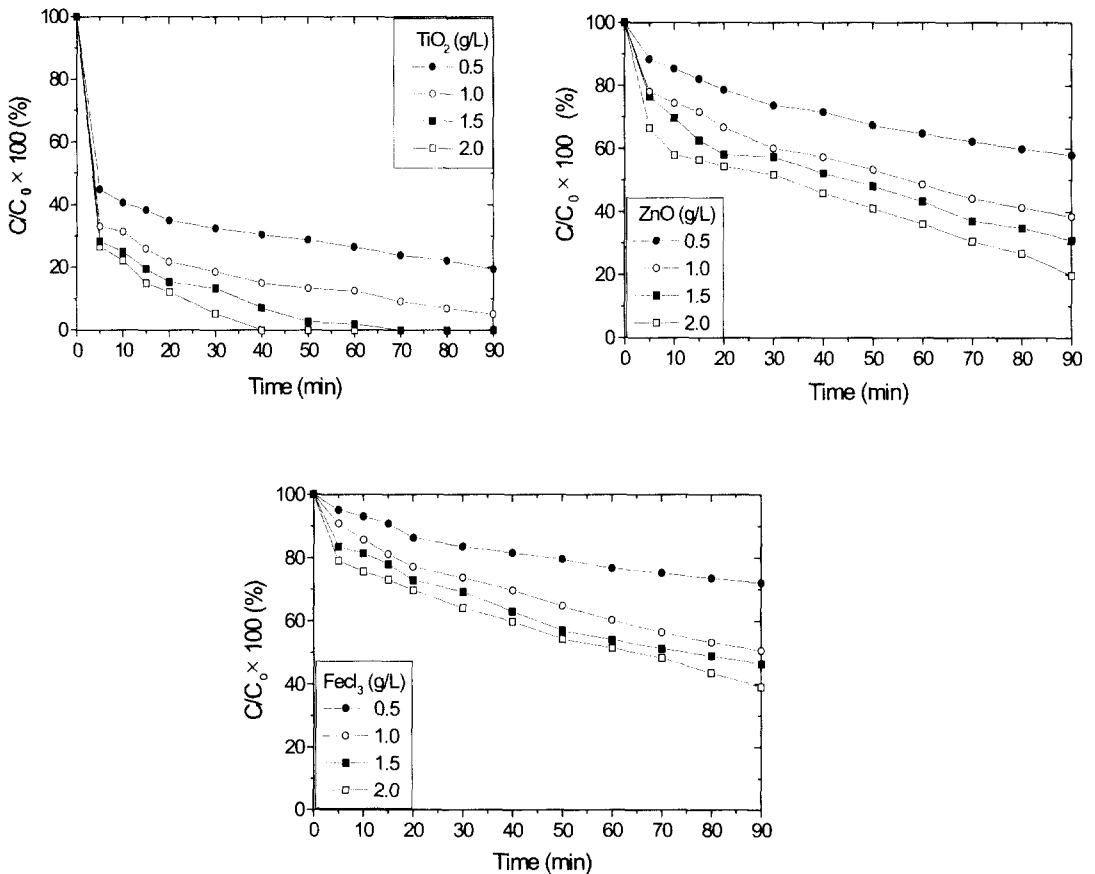


Fig. 4. Effect of photocatalyst dosage on the photocatalytic reduction of Cr(VI).

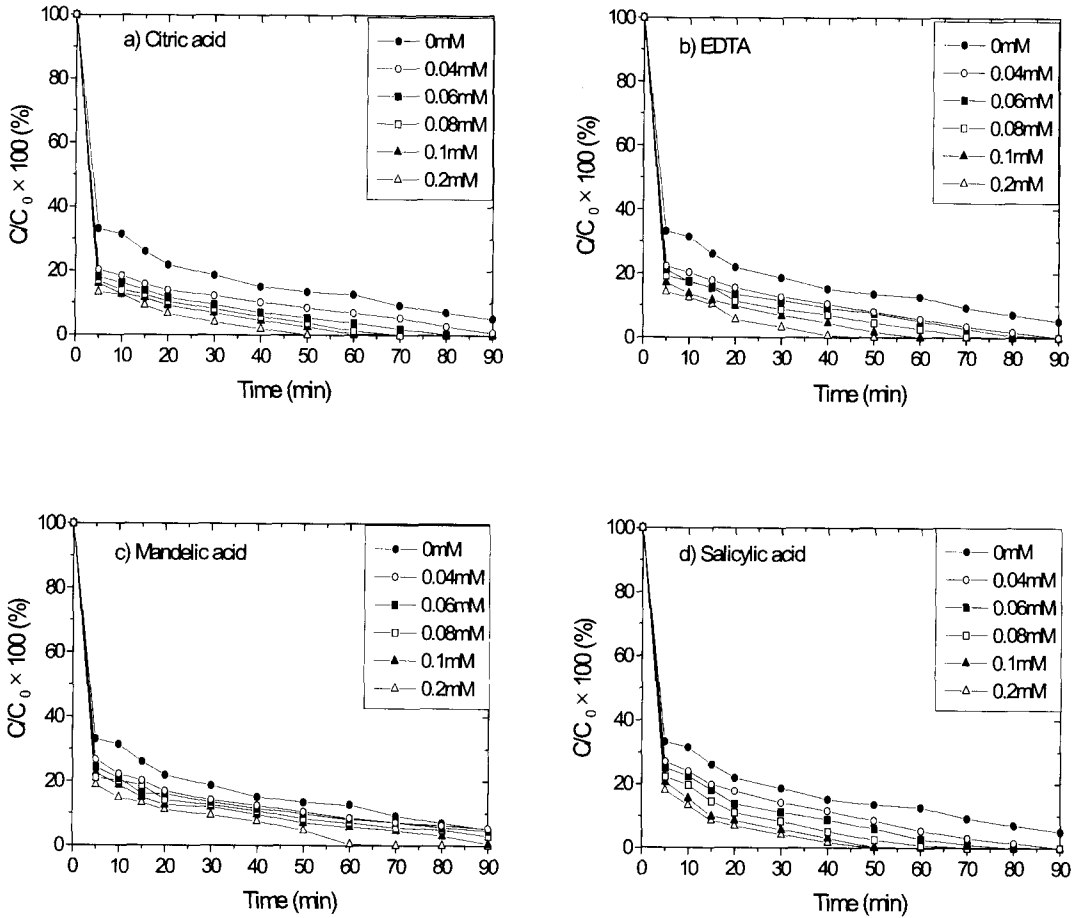


Fig. 5. Effect of organic concentration on the photocatalytic reduction of Cr(VI) by TiO_2 .

로 해석하였다. 따라서 광촉매반응을 이용한 오염 물질의 효율적 처리를 위해서는 적정 양의 광촉매 사용이 중요할 것으로 판단된다.

3. 유기물질의 영향

유기물질의 종류 및 농도가 광촉매반응에 의한 Cr(VI)의 제거시 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 본 연구에서 이용한 광촉매 중 Cr(VI)의 제거효율이 가장 우수한 것으로 나타난 TiO_2 의 농도를 1g/l로 조절한 후 salicylic acid, mandelic acid, EDTA, citric acid의 유기물질의 농도를 조절하면서 90분간 실험한 결과는 Fig. 5.

와 같다.

Fig. 5.의 결과에서 보는 바와 같이 유기물질이 첨가된 경우에는 유기물질이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 Cr(VI)의 제거효율이 증가하였을 뿐만 아니라 유기물질의 농도를 증가시킴에 따라 제거효율 또한 향상되는 것으로 나타났으며, 모든 유기물질에 대하여 농도가 0.2mM인 경우에는 50~60분만에 Cr(VI)이 완전히 제거되는 것으로 나타났다.

유기물질의 종류에 따른 Cr(VI)의 제거효율에 있어서의 차이는 크게 나타나지 않았지만 0.2mM의 농도와 반응시간 50분을 기준으로 각 유기물질

에 대하여 비교할 때 citric acid와 EDTA는 Cr(VI)이 완전히 제거되는 것으로 나타났으나 salicylic acid와 mandelic acid의 경우에는 각각 98.1%와 95.3%의 Cr(VI)이 제거되는 것으로 나타났다.

본 실험 결과에서 제거효율이 가장 낮은 것으로 나타난 mandelic acid에 대하여 Khalil 등¹⁾은 Cr(VI)이 환원되면서 mandelic acid가 순간적으로 빨리 소모되고 그때부터는 물의 산화속도에 의해 환원이 제한되기 때문이라고 보고하였다. 또한 Praire 등^{9,12)}은 광촉매반응에 의한 중금속 처리시 유기물질의 존재할 경우 중금속의 제거효율을 향상되는 현상에 대하여 광촉매반응 중 유기물질이 정공소비제(hole scavenger)로 작용하여 전자와 전공의 재결합이 감소됨에 따른 것으로 발표하였다.

광촉매반응에 의한 Cr(VI)과 유기물질의 동시 처리 가능성을 알아보기 위하여 1g/l의 TiO₂ 농도와 salicylic acid, mandelic acid, EDTA, citric acid의 유기물질의 농도를 0.2mM로 조절하여 실험한 결과는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6.에서 보는 바와 같이 광촉매반응이 진행됨에 따라서 유기물질의 제거효율이 점차 증가하여 실험개시 후 90분 동안 EDTA와 citric acid는 69%가 제거되었으며, mandelic acid는 62%, salicylic acid는 57%가 제거되는 것으로 나타났다. 이러한 결과에 대하여 Suri 등^{14, 16)}은 가전자대

(valance band)로부터 전도대(conduction band)로 전자가 전이될 때 생성된 정공(hole)과 전자가 반도체 표면에 흡착된 수용물질과 반응을 일으키며, 이때, 생성된 OH radical 및 superoxide radical 등의 강력한 산화력에 의해 오염물질이 물과 이산화탄소로 분해되는 것으로 보고하였다.

본 연구 결과로부터 Cr(VI)과 유기물질이 함께 존재하는 경우에도 Cr(VI)과 같은 중금속과 유기물질이 모두 효과적으로 제거됨에 따라 이러한 오염물질의 동시 처리에 광촉매반응이 적용 가능함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

자외선을 이용한 광환원, TiO₂, ZnO, FeCl₃ 등을 이용한 광촉매흡착, 자외선과 광촉매를 이용한 광촉매반응 등에 의한 Cr(VI)의 처리 가능성을 평가하고, 광촉매반응에 의한 Cr(VI) 처리시 광촉매량, 유기물질의 종류 및 농도가 처리효율에 미치는 영향과 광촉매반응에 의한 Cr(VI)과 유기물질의 동시 처리 가능성을 알아보기 위해 수행한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 광촉매흡착 및 광촉매반응이 Cr(VI)의 제거에 적용 가능한 처리방법임을 알 수 있었으며, 본 연구에서 사용한 광촉매 중 TiO₂가 Cr(VI)의 제거에 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 다음으로는 ZnO, FeCl₃ 등의 순으로 나타났다.
2. 광촉매량을 증가시키에 따라 Cr(VI)의 제거효율은 향상되나 광촉매량이 1.0g/l 이상인 경우에는 제거효율의 향상이 둔화됨을 알 수 있었다.
3. 유기물질이 첨가된 경우에는 유기물질이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 광촉매반응에 의한 Cr(VI)의 제거효율이 증가하였을 뿐만 아니라 유기물질의 농도를 증가시키에 따라 Cr(VI)의 제거효율 또한 향상되는 것으로 나타났다.
4. Cr(VI)과 유기물질이 함께 존재하는 경우에도 중금속과 유기물질이 모두 효과적으로 제거됨에 따라 이러한 오염물질의 동시 처리에 광촉매반응이 적용 가능함을 알 수 있었다.

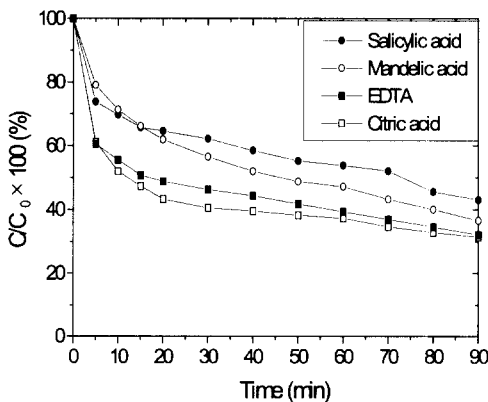


Fig. 6. Removal efficiency of organics by photocatalytic oxidation using UV with TiO₂.

참 고 문 헌

1. L. B. Khalil, W. E. Mourad, M. W. Rophael : Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/Visible light illumination, *Appl. Catal. B*, 17, 267-273, 1998.
2. 정윤철, 정진영, 박대원 : AUBF공정을 이용한 크롬함유 유기폐수의 처리, *대한환경공학회지*, 18(8), 1009-1016, 1996.
3. 정경수, 이호인 : 광촉매 반응과 그 응용, *대한화학회지*, 41(12), 682-710, 1997
4. 전희동 : TiO_2 광촉매를 이용한 고도산화처리기술, *대한환경공학회지*, 16(7), 809-818, 1994.
5. S. J. Hug, H. U. Laubscher, B. R. James : Iron(III) catalyzed photochemical reduction of Cr(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 160-170, 1997.
6. 김종향, 윤경준, 김병관 : TiO_2 고정화 sea sand 를 이용한 유기염소계 화합물의 광분해, *대한환경공학회지*, 18(7), 879-888, 1996.
7. 강준원, 박훈수, 최광호 : 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 17(3), 283-294, 1995.
8. 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수 : TiO_2 광촉매에 의한 니트로페놀의 분해, *대한환경공학회지*, 20(11), 1599-1610, 1998.
9. M. R. Prairie, L. R. Evans, B. M. Stange, S. L. Martinez : An investigation of TiO_2 photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 27(9), 1176-1782, 1993.
10. APHA, AWWA, WPCF : Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed., 3-59, APHA, Washington D.C., 1995.
11. Tadashi Matsunaga, Mina Okochi : TiO_2 -mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers, *Environ. Sci. Technol.*, 29(2), 501-505, 1995.
12. M. Huang, E. Tso, A. K. Datye : Removal of silver in photographic processing waste by TiO_2 -based photocatalysis, *Environ. Sci. Technol.*, 30(10), 3084-3088, 1996.
13. V. Augugliaro, V. Loddo, G. Maeci, L. Palmisano : Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions, *J. Catal.*, 166, 272-283, 1997.
14. Rominder P. S. Suri, Junbiao Liu, David W. Hand, John C. Crittenden, David L. Perram and Michael E. Mullins : Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water, *Water. Environ. Res.*, 65(5), 665-673, 1993.
15. Vincenzo Augugliaro, Vittorio Loddo, Giuseppe Marci, Leonardo Palmisano and Maria Jose Lopez-Munoz : Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions, *J. Catalysis*, 166, 272-283, 1997.
16. 김동현 : 순환식 반응기에서 분말 TiO_2 광촉매 반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향인자, *한국물환경학회지*, 14(3), 289-296, 1998.