

수열합성법으로 제조된 이산화티탄에 의한 축산폐수 처리에 관한 연구

양진섭 · 정원영 · 백승희 · 이근대 · 박성수 · 홍성수[†]

부경대학교 응용화학공학부
(2007년 1월 22일 접수, 2007년 2월 28일 채택)

A Study on the Treatment of Swine Wastewater Using Titanium Dioxide Prepared by Hydrothermal Method

Jin-Seop Yang, Won Young Jung, Seung Hee Baek, Gun Dae Lee, Seong Soo Park, and Seong-Soo Hong[†]

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University
(Received February 22, 2007; accepted February 28, 2007)

본 연구는 이산화티탄 광촉매 반응에 의한 축산폐수 처리에 대하여 연구하였다. 이를 위하여 첨가제의 몰비((C₂H₅)₂NH₂/Ti(OC₃H₇)₄)를 1, R 비(H₂O mol/Ti(OC₃H₇)₄ mol)를 42로 하여 수열합성법으로 이산화티탄 졸을 제조하였다. 축산폐수에 대한 이산화티탄 광촉매 반응은 이산화티탄, UV가 모두 존재할 경우가 단독으로 존재할 경우보다 활성이 증가하였고, 축산폐수의 pH가 산성일 때 활성이 우수한 것으로 나타났다. 또한, 이산화티탄 광촉매 반응은 자외선의 세기, 광촉매의 량, 공기 주입량, 과산화수소의 주입량이 증가함에 따라 활성도가 증가하였으나 과산화수소의 량이 일정수준 이상에서는 오히려 활성의 감소가 일어났다.

This study was performed to evaluate the application of TiO₂ on the photocatalytic treatment of swine wastewater. TiO₂ sol was prepared by hydrothermal method with the agent ratio((C₂H₅)₂NH₂ mol/Ti(OC₃H₇)₄ mol) = 1 and R ratio (H₂O mol/Ti(OC₃H₇)₄ mol) = 42. The effect of parameter on the removal efficiency of swine wastewater in a batch type immobilized photocatalyst system such as initial pH, intensity of UV, dosage of TiO₂, air flow rate, and concentration of H₂O₂ was examined. Wastewater was effectively eliminated in the presence of both UV light illumination and TiO₂. Photocatalytic activity was higher in acidic condition compared to neutral and alkaline conditions. In addition, photocatalytic activity increased with increasing UV light intensity, dosage of TiO₂, the flow rate of air and the amount of H₂O₂ added as an oxidant, but the excess amount of H₂O₂ dosage decreased the removal efficiency.

Keywords: Titanium dioxide, photocatalytic treatment, swine wastewater, hydrothermal method

1. 서 론

산업의 발달에 따라 환경오염이 갈수록 심각해지고 있으며, 오염원에 대한 규제도 더욱 강화되고 있는 실정이다. 이러한 추세에 따라 오염물질을 처리하기 위한 여러 가지 방법들이 강구되고 있다. 그러나 수질오염물질은 오염원의 다양화와 새로운 오염물질의 생성으로 인하여 기존 수처리 방법을 이용한 처리에는 한계에 부딪히고 있는 실정이다.

기존 수처리 방법의 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 증가하고 있으며, 이에 대한 대안으로 최근 들어 고도산화처리기술(AOP : Advanced Oxidation Process)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-5].

고도산화처리기술 중 광촉매반응은 운전조건에 대한 영향을 크게 받지 않을 뿐만 아니라 난분해성 유기 물질의 분해가 용이하다는 특징을 지니고 있으며[6], 낮은 농도의 미량 유해물질의 처리 또한 용이하며, 2차 오염물질을 생성하지 않는다는 장점을 지니고 있는 것으

로 알려져 있다[7,8].

이러한 광촉매반응을 이용한 수처리 연구는 주로 수중에 분말형태의 이산화티탄을 첨가하고 자외선을 조사함으로써 시간에 따른 수중 오염물질의 처리효율 평가하는 것에서 크게 발전하지 못하고 있는 실정이다. 그러나 이러한 분말형태의 이산화티탄을 이용할 경우에는 분말 이산화티탄의 입자 크기가 작기 때문에 원심분리기 등의 별도의 장치를 이용하여 분말 이산화티탄을 회수해야 하는 근본적인 문제점을 내포하게 되어, 광촉매반응의 상용화에 큰 장애요인으로 작용하게 된다.

따라서, 광촉매반응을 이용한 수질오염물질 처리를 위해서는 광촉매 입자를 담체에 고정시키는 것이 바람직하지만[9], 고정화 이산화티탄을 이용한 광촉매 반응 연구는 많은 연구가 이루어지지 않는 상태에 있다. 이러한 이유는 고정화 이산화티탄을 제조하기 위해 선행되어야 하는 이산화티탄의 제조기술과 이산화티탄의 물성에 관한 연구가 부족하기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 공공 수역에 미치는 영향이 클 뿐만 아니라 다량의 난분해성 오염물질을 포함하고 있는 축산농가에서 배출되는

[†] 주 저자 (e-mail: sshong@pknu.ac.kr)

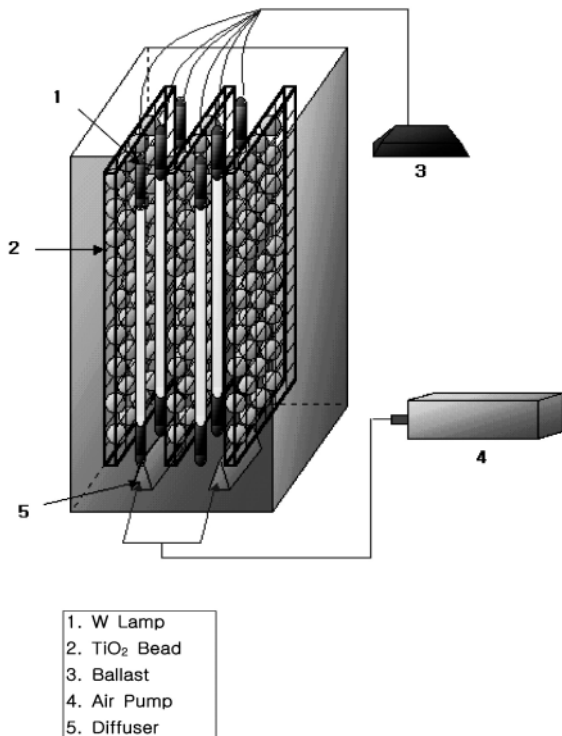


Figure 1. Schematic diagram of apparatus for the treatment of wastewater.

축산폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 광촉매 원료인 이산화티탄 졸을 반응온도, 반응시간, R비, 첨가물의 물비 등을 변화하여 제조하였고, 다양한 담체에 박막으로 고정화시킨 광촉매 박막을 제조하여 그 특성을 조사함과 더불어 상기 폐수의 적절한 처리를 위한 운전조건 등의 평가를 통해 폐수처리를 위한 광촉매 원료를 개발하고자 한다.

2. 실험

축산폐수 처리를 위한 광촉매 반응을 위하여 광촉매로 널리 사용되고 있는 이산화티탄을 담체에 코팅이 용이한 졸 상태로 제조하였다. 그리고, 이를 SiO_2 와 Al_2O_3 가 혼합된 구슬모양의 ceramic bead와 glass bead에 코팅하여 축산폐수의 처리를 통하여 반응성을 비교하였다.

이산화티탄 졸은 수열합성법으로 제조하였다. 이산화티탄 졸은 스트인레스 스틸로 제작된 고압반응기에 초순수 500 mL와 에탄올 100 mL를 혼합한 용매에 전구물질인 titanium tetraisopropoxide (TTIP, Junsei Chemical Co.)를 R($\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}$)비를 42로 하여 주입하여 약 10 min간 500 rpm으로 교반한 후 이산화티탄 졸의 물리·화학적 특성 향상을 위하여 첨가제로 diethyl amine ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$, Junsei Chemical Co.)을 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2/\text{TTIP} = 1:1$ 로 조절하여 180 °C에서 2 h 동안 반응시켜 제조하였다. 이렇게 제조된 이산화티탄 졸에 SiO_2 졸을 혼합한 후 ceramic bead와 glass bead에 24 h 동안 상온에서 건조하였고, 이를 다시 300 °C에서 2 h 동안 소성한 후 축산폐수 실험을 수행하였다.

제조된 이산화티탄 졸의 물리·화학적 성질을 알아보기 위해 특성 분석을 행하였다. 우선 제조된 촉매와 반응 후 촉매의 결정 구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석(XRD, PHILIPS, X'Pert-MPD System: Cu-K α)을 행하였다. 촉매 입자의 크기는 TEM (JEOL LTD-JEM-2010)을 이용하여 분석하였다. 한편 이산화티탄이 코팅된 담체의 표

면은 SEM (Hitachi 2700)을 이용하여 담체 표면을 관찰하였다.

축산폐수 처리 실험은 B군의 축산농가 폐수를 고액분리(SL-S10, E&B Korea Co.)한 후 H_2SO_4 을 이용하여 pH를 산성으로 조정하고, 응집(SLOST-250A[Z], E&B Korea Co.)처리한 후의 TCOD_{Mn} , 색도, SS 값을 520~550, 1,300~1,400 및 200~250으로 조절하였다. 이렇게 얻어진 반응물을 Figure 1과 같은 자외선램프, 광촉매 bead, 안정기, 공기펌프, 산기관 등으로 구성된 150 × 150 × 600 mm의 사각 스테인레스 회분식 반응기에 주입한 후 254 nm의 중심 파장을 가지는 직경 25 mm, 길이 290 mm인 16 W UV-lamp (Sankyo Denki Co.)를 최대 6개 폐수처리 장치의 내부에 설치하여 UV-lamp가 처리대상 원수의 용액 속에 잠기도록 설치하여 사용하였다. 또한 폐수처리 장치의 하단에는 폐수의 완전혼합 및 산화 보조역할을 위한 산기관을 장착하여 공기가 최대 10 L/min까지 주입될 수 있도록 하였다.

이때 TCOD_{Mn} 은 수질오염공정시험법에 따라 300 mL 등근바닥 플라스크에 시료 적당량을 취하여 물을 넣어 전량을 100 mL로 하고, 황산(1 + 2) 10 mL를 넣고 황산은 분말 약 1 g을 넣어 세계 흔들여 준 다음 수분간 방치한 후, 0.025 N-과망간산칼륨용액 10 mL를 정확히 넣고 등근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 수욕의 수면이 시료의 수면 보다 높게 하여 끓는 수욕 중에서 30 min간 가열하였다. COD값은 냉각관의 끝을 통하여 증류수 소량을 사용하여 씻어준 다음 냉각관을 떼어 내고, 수산나트륨용액(0.025 N) 10 mL를 정확하게 넣고 60~80 °C를 유지하면서 0.025N-과망간산칼륨용액을 사용하여 액의 색이 옅은 홍색을 나타낼 때까지 적정한 후 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{COD (mg O/L)} = (b-a) \times f \times (1000/v) \times 0.2$$

a : 바탕시험 적정에 소비된 0.025 N-과망간산칼륨용액(mL)

b : 시료의 적정에 소비된 0.025 N-과망간산칼륨용액(mL)

f : 0.025N-과망간산칼륨용액 역가(factor)

v : 시료의 량(mL)

한편, 복사계(VLX-3 W radiometer, Cole Parmer Instrument Co.)로 측정된 UV-Lamp 1개에서 광촉매 박막에 도달하는 세기는 6.3 mW/cm²로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 이산화티탄 졸의 물성조사

축산폐수 처리를 위하여 수열합성법으로 제조한 이산화티탄 졸의 결정성을 알아보기 위해서 XRD를 이용하여 분석한 결과를 Figure 2에 나타내었다. $2\theta = 25.3^\circ$ 에서 강한 회절선을 나타내는 것으로 보아 본 연구에서 제조한 이산화티탄 졸은 순수한 anatase형 구조를 가진 것으로 나타났다. 일반적으로 이산화티탄합성에서 안정한 구조를 가진 anatase형이 생성되는 소성온도가 350 °C 이상인 것으로 알려져 있으나, 수열합성법에 의한 제조법에서는 소성시키지 않고 180 °C 온도 범위에서 보다 안정한 anatase형 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

R비 42에서 합성된 이산화티탄의 결정입자의 크기, 모양, 크기분포 등을 알아보기 위해서 TEM 분석한 결과를 Figure 3에 나타내었다.

수열합성법에서 제조된 이산화티탄의 모양은 합성온도에 따라 달라지는 것으로 보고되고 있는데, 합성온도가 낮은 경우에는 침상형 또는 다각형의 모양을 보이다가 합성온도가 170 °C 이상이 되면 구형으로 변화되는 것으로 보고되고 있다[10]. 본 연구에서 제조된 이산화티탄의 입자들도 비교적 구형에 가까운 형태를 보여주고 있으며, 입

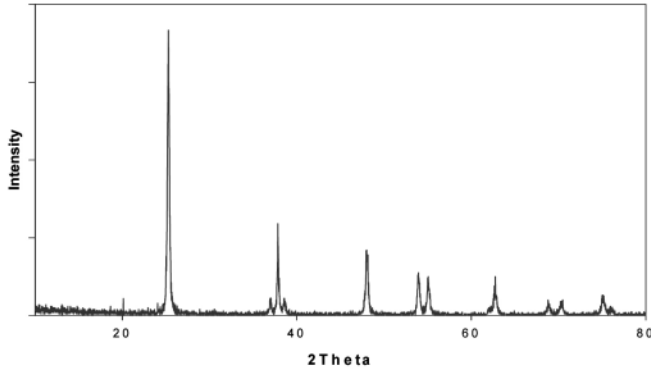


Figure 2. X-ray diffraction patterns of TiO₂ prepared using hydrothermal method.

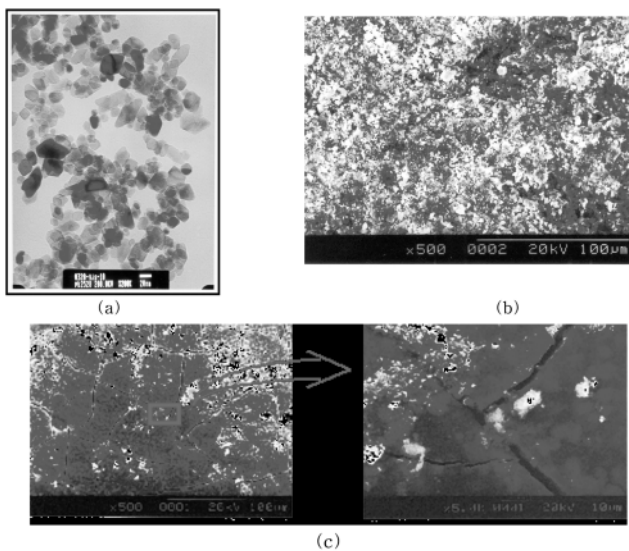


Figure 3. TEM micrographs of TiO₂ prepared by hydrothermal method (a) and SEM micrographs of beads (b) non-coated ceramic bead, (c) coated ceramic bead (TiO₂ sol = 10%, binder = SiO₂ sol, binder ratio = 0.1, calcination temperature=300 °C, calcination time = 2 h).

자의 크기가 비교적 균일함을 볼 수 있다. 또한 입자의 크기를 구해본 결과 약 50 nm 정도의 값을 나타내었다.

한편 이산화티타늄이 코팅된 ceramic bead의 표면은 Figure 3(b)와 3(c)와 같이 코팅 전과 비교하여 표면에 박막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 이산화티타늄을 ceramic bead에 고정화하기 위하여 혼합한 SiO₂ 졸의 영향으로 SiO₂ 졸은 K₂O, MgO 등의 알칼리 토류 금속과 만나면 SiO₂가 유리질화 되기 때문에 나타나는 현상으로 이로 인하여 이산화티타늄이 ceramic bead에 더욱 견고하게 고정화되는 것으로 판단된다.

3.2. 다른 이산화티타늄 촉매와의 활성비교

본 연구에서 제조된 광촉매를 이용한 광촉매반응의 축산 폐수에 대한 적용 가능성을 평가하기 위하여 자외선만을 이용한 광분해반응, 광촉매인 이산화티타늄만을 이용한 광촉매흡착, 자외선과 이산화티타늄을 이용한 광촉매반응 등의 비교실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 4와 같다.

축산폐수에 대한 광분해반응, 광촉매흡착, 광촉매반응에 대한 비교

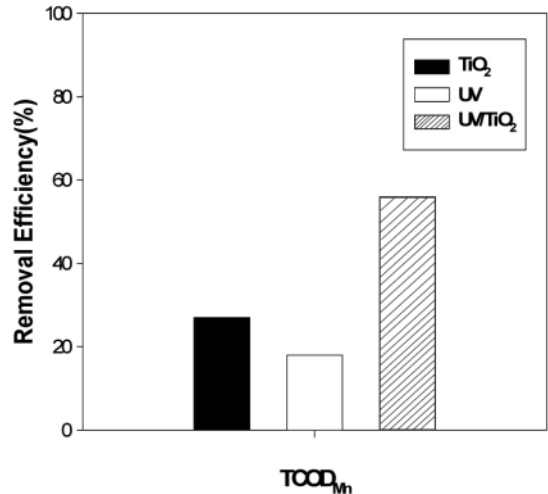


Figure 4. Removal efficiency of swine wastewater by TiO₂ alone, UV alone and TiO₂ with UV (raw water = 9 L, reaction time = 12 h, pH = 5, UV intensity=18.9 mW/cm², titanium dioxide = 11.4 g, air flow rate = 5 L/min).

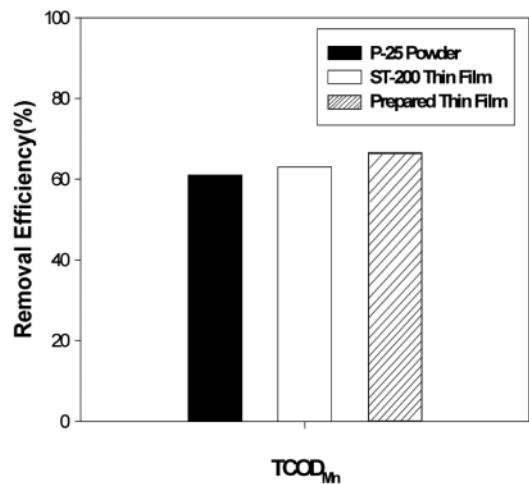


Figure 5. Removal efficiency of swine wastewater by P-25 powder, ST-200 thin film and prepared thin film with UV (raw water = 9 L, reaction time = 12 h, pH = 5, UV intensity = 18.9 mW/cm², TiO₂ = 11.4 g, air flow rate = 5 L/min).

실험 결과 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 27, 18, 56%로 나타났다.

본 연구에서 제조된 광촉매 및 ST-200을 이용해 제조된 박막과 분말상 광촉매인 P-25와의 비교실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 5에 나타내었다. 축산폐수에 대한 비교실험 결과 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 61, 63, 67%로 나타났다.

Figure 4와 5의 비교실험 결과로부터 축산 폐수의 TCOD_{Mn} 처리시 본 연구에서 제조된 광촉매박막을 이용한 광촉매반응의 적용이 광촉매흡착 및 광분해반응의 경우 보다 효과적이며, 광촉매반응을 이용한 축산 폐수의 TCOD_{Mn} 제거 시 본 연구에서 제조된 광촉매박막을 이용할 경우에는 기존의 P-25와 ST-200을 이용하는 경우보다 향상된 처리 효율을 보여주었다.

3.3. pH의 영향

본 연구에서 제조된 광촉매를 이용한 광촉매반응의 축산 폐수 적용

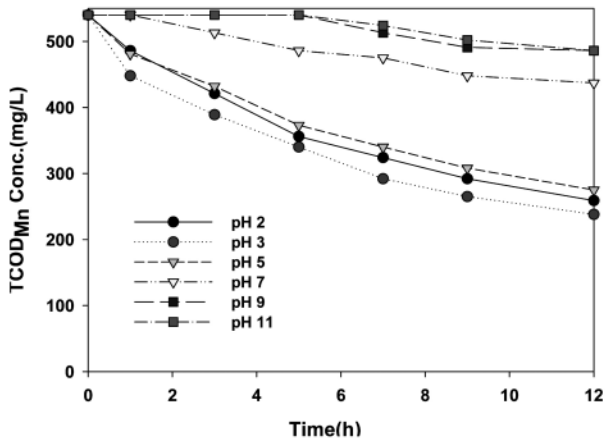


Figure 6. Effect of pH on photocatalysis of TCODMn concentration of Swine wastewater (raw water = 9 L, reaction time = 12 h, UV intensity = 18.9 mw/cm², TiO₂ = 11.4 g, air flow rate = 5 L/min).

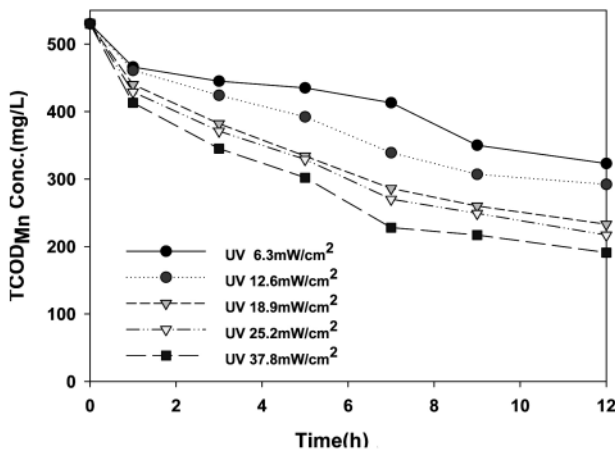


Figure 7. Effect of UV intensity on photocatalysis of TCODMn concentration of swine wastewater (raw water = 9 L, reaction time = 12 h, pH = 5 (dye), 3 (swine), TiO₂ = 11.4 g, air flow rate = 5 L/min).

시 원수 pH의 영향을 평가하기 위하여 pH를 각각 2, 3, 5, 7, 9, 11 등으로 조정하여 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 6과 같다.

축산폐수의 pH 영향에 대한 실험결과 TCOD_{Mn}의 제거효율은 pH 2, 3, 5, 7, 9, 11의 경우에 각각 52, 56, 49, 19, 10, 10%로 나타났다.

본 실험의 결과로부터 축산 폐수의 TCOD_{Mn} 처리를 위한 원수의 pH는 산성인 경우가 중성 또는 알칼리성인 경우보다 효과적임을 확인할 수 있었으며, 축산폐수의 경우에는 pH 3인 경우가 처리효율이 가장 우수함을 알 수 있었다.

이러한 실험결과에 대하여 Zhang 및 Wu 등[4,11,12,13]에 의하면 염료는 각각의 물리·화학적 특성에 따라 산성, 중성, 알칼리성 영역에서 흡수가 잘 일어날 수 있으나, 이산화티탄을 포함한 반도체물질이 존재할 경우에는 원수의 pH가 광촉매의 표면전하에 중요한 영향을 끼치며, 이산화티탄은 바닥상태의 표면전하인 pH 6.8을 기준으로 산성 조건이 중성이나 알칼리 조건보다 광촉매반응의 속도가 증가한다고 보고하고 있으며, Hoffman[14]에 의한 이산화티탄과 같은 불균일촉매를 이용한 광촉매반응의 경우에는 산성 조건에서 전자수용체와 전자주개와의 상호작용이 활발하여 광촉매반응의 활성이 촉진된다고 보고한 결과와 일치하고 있다.

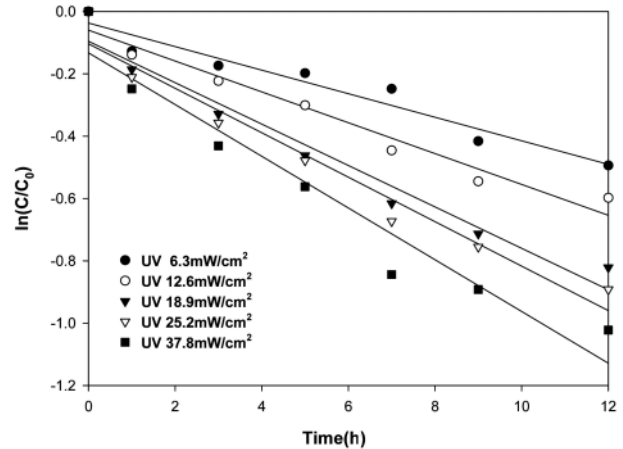


Figure 8. Effect of UV intensity on photocatalysis rates of TCODMn concentration of swine wastewater (raw water = 9 L, reaction time = 12 h, pH = 3, TiO₂ = 11.4 g, air flow rate = 5 L/min).

3.4. 자외선 세기의 영향

본 연구에서 제조된 광촉매를 이용한 광촉매반응의 축산 폐수 적용 시 자외선 세기의 영향을 평가하기 위하여 6.3, 12.6, 18.9, 25.2, 37.9 mW/cm² 등으로 자외선 세기를 조정하여 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 7과 같다.

Figure 7의 자외선 세기의 영향에 대한 실험결과 축산폐수의 자외선 세기에 대한 실험결과 TCOD_{Mn}의 제거효율은 자외선 세기가 6.3, 12.6, 18.9, 25.2, 37.9 mW/cm²인 경우에 각각 39, 45, 56, 59, 64%로 나타났다.

Figure 7의 자외선 세기의 영향에 대한 실험결과에서 자외선 세기가 증가할수록 염색 및 축산 폐수의 TCOD_{Mn}과 색도의 처리효율이 향상됨에 따라, 본 연구에서 제조된 광촉매가 자외선으로부터 조사되는 광 에너지를 적절히 흡수할 수 있으며, 광촉매반응 시 OH 및 superoxide radical의 생성 또한 효과적임을 알 수 있었다.

일반적으로 광촉매반응은 Langmuir-Hinshelwood의 식을 따르는 것으로 알려져 있으며, 이 경우 반응속도식은 다음의 식 (1)과 같이 표시될 수 있다[15,16].

$$-\frac{dC}{dt} = k_r K_a C \quad (1)$$

따라서, 이를 적분하면

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_r K_a t = -k' t \quad (2)$$

여기서, k_r 은 속도상수를 나타내며, K_a 는 흡착상수를 나타내며, k' 는 유사 1차반응 속도상수를 나타낸다. 한편, t 는 반응시간, C_0 는 초기농도, C 는 시간 t 에서의 농도를 나타낸다.

본 연구에서 제조된 광촉매 박막을 이용한 광촉매반응의 축산 폐수 적용 시 자외선 세기의 영향에 대한 TCOD_{Mn}의 제거 분율의 자연로그 값과 시간과의 관계를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8의 결과에서 자외선세기 증가에 따라 축산 폐수의 TCOD_{Mn}과 유사 1차반응 속도상수 k' 값이 0.038, 0.049, 0.066, 0.071 및 0.083의 순서로 커지는 양의 상관성을 가짐을 확인할 수 있었으며, 회귀직

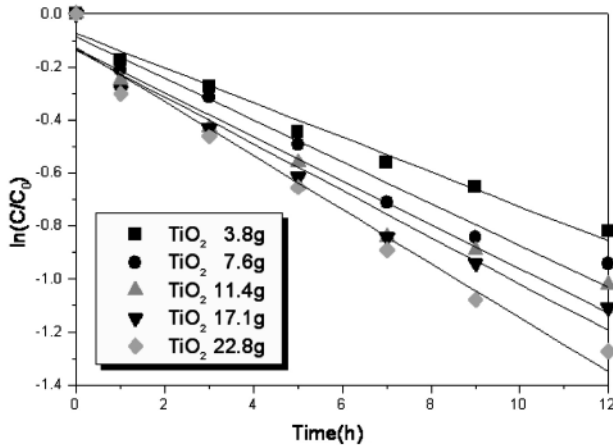


Figure 9. Effect of TiO_2 dosage on photocatalysis rates of TCODMn concentration of swine wastewater (raw water = 9 L, reaction time = 12 h, pH = 3, UV intensity = 37.8 mW/cm^2 , air flow rate = 5 L/min).

선의 r^2 값이 모든 경우에 0.9 이상의 상관성을 가지므로 광촉매반응을 이용한 축산폐수의 TCOD_{Mn} 제거반응이 유사 1차반응 속도식을 따르고 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서 제조된 광촉매 박막을 이용한 광촉매반응의 축산 폐수 적용 시 자외선 세기의 증가에 따른 TCOD_{Mn} 제거량을 산정한 결과에서 자외선 세기 증가에 따른 축산 폐수의 TCOD_{Mn} 제거량은 양의 상관관계를 보이는 것으로 나타났으며, 자외선세기 1 mW/cm^2 의 증가에 따라 축산폐수의 경우에는 TCOD_{Mn}은 4.28 mg/L 가 제거되는 것으로 나타났다.

3.5. 광촉매 양의 영향

본 연구에서 제조된 광촉매를 이용한 광촉매반응의 축산 폐수 적용 시 광촉매 양의 영향을 평가하기 위하여 3.8, 7.6, 11.4, 17.1, 22.8 g 등으로 광촉매 양을 조정하여 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 9에 나타내었다.

광촉매 양의 영향에 대한 실험결과 축산폐수의 광촉매 양의 영향에 대한 실험결과 TCOD_{Mn}의 제거효율은 광촉매 양이 3.8, 7.6, 11.4, 17.1, 22.8 g인 경우에 각각 56, 61, 64, 67, 72%로 나타났다. 속도상수 k 값은 각각 0.065, 0.079, 0.083, 0.088 및 0.102을 나타내었다.

Figure 9의 실험결과에서 광촉매 양이 증가할수록 축산 폐수의 TCOD_{Mn}의 처리효율이 선형적으로 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 광촉매 양의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 광촉매 양에서는 광촉매 자체가 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 효과 (shielding effect)가 발생하기 때문에 반응속도의 증가가 둔화된다고 보고한 Matsunaga, Ameta 및 Huang 등[17-19]의 연구 결과와 상반되는 것으로서, 이러한 차이는 본 연구에서 광촉매를 박막형태로 이용하였기 때문인 것으로 판단되며, 고정화 광촉매를 이용한 광촉매반응의 적용 시 광촉매 양의 증가에 따라 반응속도는 지속적으로 향상된다는 결론을 얻을 수 있었다.

또한 Figure 8의 자외선 세기 증가에 따른 유사 1차반응 속도상수 k 값과 비교할 때 염색 및 축산 폐수의 TCOD_{Mn}과 색도의 모든 경우에서 광촉매 양의 증가에 따른 k 값이 큰 수치를 보임에 따라 본 실험조건에서는 광촉매 양의 변화가 자외선 세기의 경우 보다 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

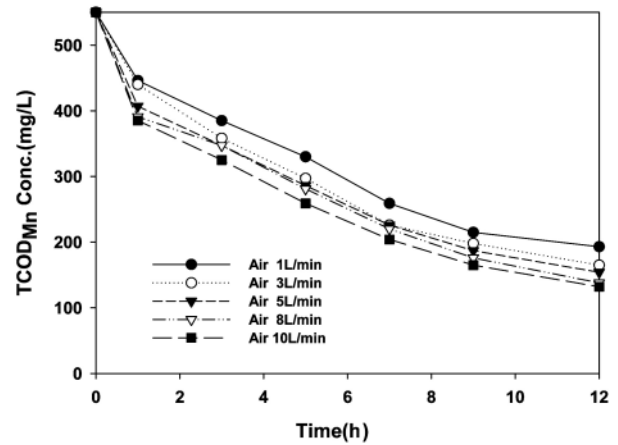


Figure 10. Effect of air flow rate on photocatalysis of TCODMn concentration of swine wastewater (raw water = 9 L, reaction time = 12 h, pH = 3, UV intensity = 37.8 mW/cm^2 , $\text{TiO}_2 = 22.8 \text{ g}$).

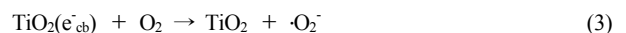
본 연구에서 제조된 광촉매박막을 이용한 광촉매반응의 축산 폐수 적용시 광촉매 양의 증가에 따른 TCOD_{Mn}의 제거량을 산정한 결과에서 광촉매 양 증가에 따른 축산 폐수의 TCOD_{Mn}의 제거량은 양의 상관관계를 보이는 것으로 나타났으며, 광촉매 양 1 g의 증가에 따라 축산폐수의 경우에는 TCOD_{Mn}은 4.31 mg/L 가 제거되는 것으로 나타났

3.6. 공기주입량의 영향

본 연구에서 제조된 광촉매를 이용한 광촉매반응의 축산 폐수 적용 시 공기주입량의 영향을 평가하기 위하여 1, 3, 5, 8, 10 L/min 등으로 공기주입량을 조정하여 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 10과 같다.

축산폐수의 공기주입량의 영향에 대한 실험결과 TCOD_{Mn}의 제거효율은 공기주입량이 1, 3, 5, 8, 10 L/min인 경우에 각각 65, 70, 72, 75, 76%로 나타났다.

본 실험결과에서 공기주입량이 증가할수록 축산 폐수의 TCOD_{Mn}의 처리효율이 향상됨을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 산화보조제인 공기가 주입될 경우에는 식 (3)에서 보는 바와 같이 용존산소가 광촉매반응 시 생성되는 전자를 소비함으로써 전자와 정공의 재결합을 방지하여 반응효율이 향상된다고 보고한 전 등[20]의 연구결과에 부합될 뿐만 아니라 폐수처리 장치에 인위적으로 주입된 공기는 광촉매반응에 의해 생성된 OH 및 superoxide radical과 처리대상 원수와의 접촉기회를 증가시켜 처리효율이 향상되는 것으로 판단된다. 또한, 수중에 투입된 UV-lamp의 직하방향에 설치된 산기관으로부터의 공기주입은 본 폐수처리장치의 장기간 운전 시 UV-lamp 외관에 발생할 수 있는 스케일 발생으로 인한 자외선 투과율의 감소를 사전에 예방함으로써 안정된 처리효율의 확보에도 큰 도움을 줄 것으로 판단된다.



3.7. H₂O₂의 영향

본 연구에서 제조된 광촉매를 이용한 광촉매반응의 축산 폐수 적용 시 H₂O₂의 영향을 평가하기 위하여 0, 0.03, 0.06, 0.15 M 등으로 H₂O₂ 양을 조정하여 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 11과 같다.

축산폐수의 H₂O₂의 영향에 대한 실험결과 TCOD_{Mn}의 제거효율은

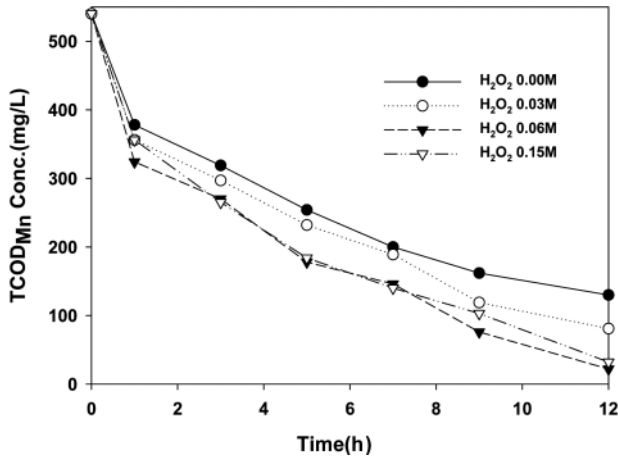
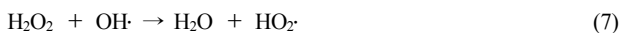
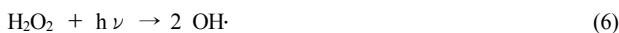
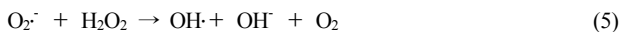


Figure 11. Effect of H₂O₂ concentration on photocatalysis of TCODMn concentration of swine wastewater (raw water = 9 L, reaction time = 12 h, pH = 5 (dye), 3 (swine), UV intensity = 37.9 mW/cm², TiO₂ = 22.8 g, air flow rate = 10 L/min).

H₂O₂ 양이 0, 0.03, 0.06, 0.15 M인 경우에 각각 76, 85, 96, 94%로 나타났다.

본 실험결과로부터 광촉매반응을 적용한 축산 폐수의 TCOD_{Mn}의 처리 시 H₂O₂는 다음의 반응기구에서와 같이 전자수용체(electron acceptor)로서의 능력을 가지므로 전자와 정공의 재결합을 막아 대상물질의 분해를 촉진하고 분해과정에서 OH radical을 생성함으로써 반응활성을 증대시키지만 일정수준 이상의 산화제 농도에서는 산화제 자체가 OH radical을 소모하는 반응이 일어남에 따라 반응활성의 증대가 이루어지지 않는다는 Kumar 등[21]의 연구내용과 부합되는 결과를 얻을 수 있었다.



4. 결 론

수열합성법으로 제조된 이산화티탄 졸을 세라믹 담체에 코팅하여 축산폐수의 처리를 위한 운전 조건을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 광촉매를 이용한 축산 폐수 처리에 대하여 자외선만을 이용한 광분해반응, 광촉매인 이산화티탄만을 이용한 광촉매흡착, 자외선과 이산화티탄을 이용한 광촉매반응 등의 예비실험을 수행한 결과 광촉매반응이 광촉매흡착 및 광분해반응의 경우 보다 효과적임과 더불어, 본 연구에서 제조된 광촉매가 광촉매반응에 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

2) pH의 영향을 평가한 결과 산성영역이 중성 및 알칼리성 영역보다 폐수처리에 효과적임을 확인하였으며, pH 3에서 처리효율이 가장

우수한 것으로 나타났다.

3) 자외선 세기의 영향을 평가한 결과 자외선 세기가 증가할수록 처리효율이 향상됨과 더불어, 본 연구에서 제조된 광촉매가 자외선으로부터 조사되는 광 에너지를 적절히 흡수할 수 있음을 알 수 있었다.

4) 광촉매 양의 영향을 평가한 결과 광촉매 양의 증가에 따라 처리효율이 지속적으로 향상됨과 더불어 고정상 광촉매반응에서는 shielding effect가 발생하지 않음을 알 수 있었다.

5) 공기주입량의 영향을 평가한 결과 공기주입량이 증가할수록 처리효율이 향상됨을 알 수 있었다.

6) H₂O₂ 영향을 평가한 결과 H₂O₂ 양이 증가함에 따라 처리효율은 향상되나, 일정 수준 이상에서는 오히려 처리효율이 감소되는 경향을 보이는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 산업자원부 지역혁신인력양성사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- X. Z. Li and M. Zhang, *Water. Sci. Tech.*, **34**, 49 (1996).
- N. H. Ince, M. I. Stefan, and J. R. Bolton, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2**, 442 (1997).
- C. N. Kurucz, H. An, J. Greene, and T. D. Waite, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **3**, 442 (1998).
- F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, 147 (1998).
- L. Tinucci, E. Borgarello, C. Minero, and E. Pelizzetti, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 585 (1993).
- D. Bahenemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, *Solar Energy Materials*, **24**, 564 (1991).
- J. M. Herrmann, C. Guillard, and P. Pichat, *Catalysis Today*, **17**, 7 (1993).
- D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523 (1991).
- C.-H. Hung and B. J. MariNas, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 562 (1997).
- Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou, and Y. Zhang, *Mater. Letters*, **22** 77 (1995).
- M. R. Prairle, L. R. Evans, D. M. Stange, and S. L. Martinez, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1776 (1993).
- G. Wu, A. Koliadima, Y. S. Her, and E. Matijevic, *J. Coll. Inter. Sci.*, **195**, 222 (1997).
- M. Dai, *J. Coll. and Inter. Sci.*, **198**, 6 (1998).
- M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- D. F. Ollis, Contaminant Degradation in Water, *Environ. Sci. Tech.*, **19**, 480 (1985).
- A. L. Pruden and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **82**, 404 (1983).
- T. Matsunaga and M. Okochi, *Environ. Sci. Tech.*, **29**, 501 (1995).
- P. Ameta, R. Ameta, R. C. Ameta, and S. C. Ameta, *J. Photo.*

- Photobiol. A: Chem.*, **103**, 133 (1997).
19. M. Huang, E. Tso, and A. K. Datye, *Environ. Sci. Tech.*, **30**, 3084 (1996).
20. H. D Jun, *J. KSEE*, **16**, 809 (1994).
21. S. Kumar and A. P. Davis, *Water. Environ. Res.*, **69**, 1238 (1997).