

PE2) 제주 Scoria에 코팅된 WO_3/TiO_2 광촉매를 이용한 Humic Acid의 광분해 특성

류성필*, 오윤근, 정광옥¹

제주대학교 환경공학과, ¹탐라대학교 토목환경공학과

1. 서 론

자연수는 수많은 종류의 유기·무기물을 다양한 농도로 함유하고 있다. 자연수에 존재하는 유기물의 주요 구성 성분은 다양한 유기산의 복합체인 부식질이다. 부식질은 수질계의 용존유기탄소(DOC)의 가장 많은 부분을 차지하는 거대분자로서, 다양한 토질이나 수중환경에 따라 여러 형태로 추출되는 불균일한 생물고분자 물질(biopolymers)이다. 또한 humic acid는 노란색에서 검은색을 띠고 있어 물의 색도를 유발하며 생물학적 난분해성 물질로 정수처리 공정중 염소 살균처리시 THMs과 같은 발암성의 유기 염소계 화합물을 생성하는 등 많은 문제점을 유발하는 것으로 알려져 있다.

최근까지 humic acid를 처리하기 위한 시도가 많이 진행되고 있다. Humic acid를 처리하는 방법에는 응집법, 냉동농축법, 냉동건조법, 액체추출법, 음이온 교환법, 흡착, 막분리공정 등의 방법이 있다. 이러한 처리 방법들은 많은 문제점을 가지고 있어 대체할 처리방법을 계속 보고 되고 있는 것 중 하나가 고도산화 공정(AOP)이다.

국내에서도 UV 및 오존시스템을 이용해 humic acid를 처리하는 고도산화공정이 다수 보고 되고 있다. 그러나 오존을 이용한 고급산화처리시 오존처리의 안전성과 관련하여 불안정한 중간물 인간의 건강 보호라는 관점에서 고려되어야 하는 문제를 가지고 있다. 따라서 안전하고 처리효율이 높고 경제적 타당성이 좋은 UV를 이용한 광촉매 연구가 활발히 이루어지고 있다.

또한 이런 광촉매 효과를 극대화 하기 위해 금속/금속산화물을 이용하는데 광촉매 효율을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 광촉매 효율을 증대시키기 위해 WO_3 를 이용하여 흡착능이 뛰어난 제주산 스크리아에 $TiO_2 \cdot WO_3/TiO_2$ 광촉매를 코팅하여 humic acid를 분해시킬 경우 WO_3/TiO_2 의 첨가비 및 반응영향인자인 초기 pH, Ca^{2+} 첨가 농도 및 HCO_3^- 첨가 농도에 따른 분해효율을 비교·검토하는데 있다.

2. 재료 및 실험 방법

본 연구의 분해대상물질인 humic acid는 INC사(DJC-ICN-198763)로부터 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 원수는 humic acid 1 g을 0.1N-NaOH 20 mL에 녹인 후 초순수를 가하여 1000 mg/L의 표준용액을 만들어 이를 20 mg/L로 희석하여 0.1N 황산 또는 0.1N 수산화나트륨을 이용하여 pH를 7 ± 0.2 로 조정하여 사용하였다.

Scoria는 적당히 분쇄하여 체분석을 행하여 425~600 μm 인 것을 지지체로 이용하였으며, 졸 용액을 만들 때 사용된 광촉매는 분말상의 TiO_2 와 WO_3 을 이용하였는데 이용된 TiO_2 (anatase, Degussa P-25)는 입자의 평균직경은 3.3 μm 이며 BET 표면적은 4.7 m^2/g 이며, WO_3 (Fluka)는 순도 99.9%이고 W-O 결합길이가 약 1.88 Å이고 연두색을 띤다.

Scoria에 광촉매를 코팅은 비커에 TiO_2 및 WO_3 와 Na_2SiO_3 (Junsei, Japan)을 혼합하여 졸 용액을 만들고, 이것을 scoria에 5~6회 도포하여 scoria에 코팅된 TiO_2 및 WO_3/TiO_2 광촉매를 만들었다. 그리고 광촉매는 TiO_2 100%, WO_3/TiO_2 광촉매는 중량비로 3/7(30%/70%), 5/5 (50%/50%), 7/3(70%/30%)로 코팅하여 실험하였다. 코팅된 광촉매를 산세척한 후 건조시켜 이것을 실험에 이용하였으며, TiO_2 의 코팅률은 약 $6\pm 0.2\text{w/w}\%$ 이고, WO_3/TiO_2 의 코팅률은 약 $18\pm 2\text{w/w}\%$ 였다.

용량 3 L의 원형 회분식 반응기이며 반응액 용량은 1 L로 하였다. 광원이 외부로 방출 또는 유입되는 것을 방지하기 위하여 반응기에 은박지로 둘러싸고 반응기 외부에 water-jacket를 설치해 일정한 온도($22\pm 2^\circ\text{C}$)를 유지시켰다. UV lamp의 주파장은 254 nm 이고 세기는 40 W($13800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)를 사용하였으며, UV lamp의 오염을 차단하면서 동시에 원하는 자외선 파장을 적절히 투과시키고자 석영관에 lamp를 넣어 반응기 중앙부에 장착하였다. 촉매가 잘 혼합되도록 lamp 양쪽에서 paddle을 해주었다. 또한 전원의 전압을 일정하게 유지시키기 위해 정압기(AVR, model DCR-1000)를 이용하였다. 반응기에 분석시료 humic acid 20 ppm 1 L를 넣고 pH를 7 ± 0.2 로 조절한다. 그런 후에 반응영향인자(Ca^{2+} , HCO_3^- , pH)을 조절한 후 광촉매를 넣어 UV를 조사시켜 실험하였다. UV조사시간은 180분으로 하였으며, 분석시료는 30분 간격으로 12 mL씩 채취하여 0.45 μm syringe filter로 여과 후 분광광도계 (UV/Vis Spectrophotometer)로 254 nm 파장에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ca^{2+} 존재시 humic acid의 광분해 영향

Ca^{2+} 가 수중에 존재할 때 humic acid의 분해에 미치는 영향을 관찰한 결과를 Fig. 1에 나

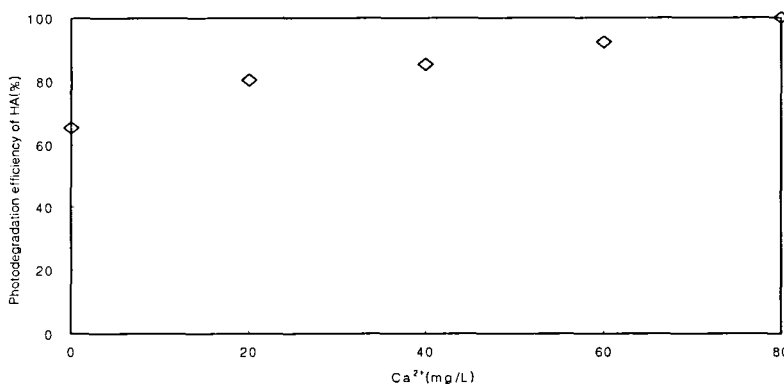


Fig. 1. Photodegradation efficiency of HA with $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$ dosage in different Ca^{2+} concentration. (Catalyst dosage=2.5 g/L, $\text{Co}=20$ mg/L, pH 7 ± 0.2 , Reaction time : 180min)

타내었다. Ca^{2+} 이온 첨가시 농도가 증가할수록 humic acid의 분해효율이 증가하였다. Ca^{2+} 농도가 80 mg/L일 때 반응시간 150분만에 대부분 분해되었다.

3.2. HCO_3^- 존재시 humic acid 광분해 영향

HCO_3^- 가 수중에 존재할 때 humic acid의 분해에 미치는 영향을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 HCO_3^- 이온 저농도 일 때 보다 고농도일 때 분해효율이 낮아짐을 보여주고 있다.

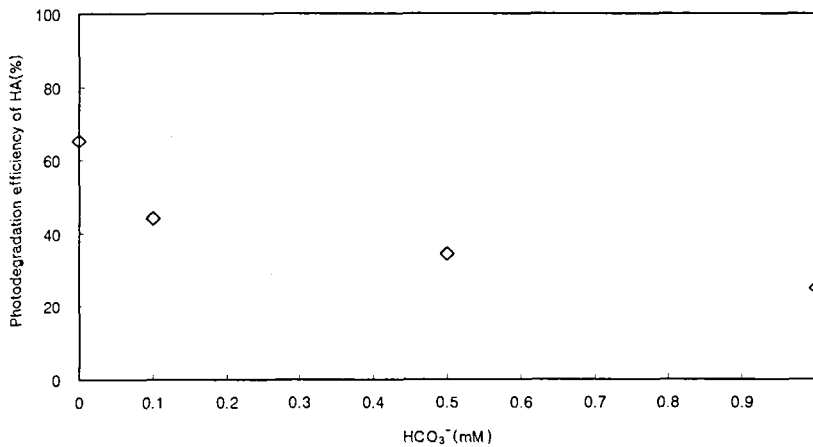


Fig. 2. Photodegradation efficiency of HA with $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$ dosage in different HCO_3^- concentration. (Catalyst dosage=2.5 g/L, $\text{Co}=20$ mg/L, pH 7 ± 0.2 , Reaction time : 180min)

4. 요약

광촉매 효율을 높이기 위해 WO_3 를 첨가하여 제주에 산재해 있는 스킨리아를 지지체로 하여 TiO_2 및 WO_3/TiO_2 광촉매를 이용하여 humic acid를 분해시킬 경우 반응영향인자에 따른 분해효율을 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Humic acid의 분해시 Ca^{2+} 를 첨가하였을 때가 첨가하지 않았을 때 보다 효율이 증대된 것은 이온강도가 증가하여 반발력을 감소하여 분해효율이 증대된 것이다. HCO_3^- 를 첨가시 분해효율이 감소하는 것은 HCO_3^- 이온이 OH radical scavenger로 작용했기 때문이다.

참고 문헌

- 석상일, 안복엽, 서태수, 이동석, 2000, TiO_2 졸-겔 코팅막에 의한 Humic acid의 광분해(II), 대한환경공학회지 22(4), 765~773.
- 이동석, 2002, 수질계의 humic acid와 fulvic acid의 분리 및 특성, 한국분석과학회 15(1), 36~42.
- 이석현, 2000, TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ 고급산화법에 의한 humic acid의 분해, 대한 토목학

회, 189~195.

Brian, R. E., Fiona, L. P. and Anthony, B. J., 1997, Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water, *Wat. Res.* 31, 1223~1226.

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

Christoph, K. S. and Fritz, H. F., 1995, Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen, *Wat. Res.* 22, 2346~2352.