

# 광촉매 기법을 적용한 난분해성 물질의 폐수처리

강광호, 김형진

국민대학교 임산공학과

## 1. 서론

용수 다소비 산업인 제지공정의 경우 수질 관리가 중요한 문제로 대두되고 있으며, 이에 대한 대책으로서 방류수의 오염부하를 저감시켜 재사용하는 기술, 재사용율을 높였을 때의 공정상 문제점 파악 및 해결, 공정내의 백수를 폐쇄화하는 기술 등에 대한 연구가 이뤄지고 있다. 실제 공정수의 재활용율을 높일 경우 공정수의 오염 부하가 증가되며, 특히 난분해성 COD가 계 내에 지속적으로 누적되는 악순환이 반복 되어 수질 악화를 증가시키며, 이에 따라 첨가 약품의 발현성 및 효율성이 저하되고, 약품 첨가량의 증가, 제품 물성 저하 등 궁극적으로 생산성 효율의 문제점을 야기한다.

따라서 본 연구에서는  $TiO_2$ 와 UV의 광촉매 기법을 제지공정 폐수에 적용하고자 하였으며,  $TiO_2$  투입량, pH 조건,  $H_2O_2$  첨가량을 조절하여 최적 공정 인자를 탐색하고자 하였다. 또한, 다량의 난분해성 COD를 유발시키는 섬유상 주원료와 비섬유상 첨가제에 적용하여 광촉매 처리법의 효율성을 평가하였다.

## 2. 이론적 배경

촉매란 어떤 화학반응에서 자신은 변하지 않고 반응속도를 변화시키거나 개시시키는 등의 역할을 수행하는 것이며, 광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매 작용이 빛 에너지를 받아 일어나는 것을 말한다. 대표적인 광촉매로는 ZnO, CdS, WO,  $TiO_2$ 가 있으며, 이 중에서  $TiO_2$ 의 활성이 가장 좋다.

$TiO_2$ 와 UV를 이용한 광촉매 기법의 메카니즘은  $TiO_2$  표면에 Band gap 이상의 에너지를 가지는 파장( $\lambda < 400nm$ )의 UV를 조사할 경우에  $TiO_2$  표면의 전자(electron)는 Valence band에서 Conduction band로 전이가 일어나게 되고 이로 인하여 Valence band에서는 hole이 생성되는데, 이때 생성된 전자와 hole은  $TiO_2$  표면으로 확산 이동하게 되고  $TiO_2$  표면에 흡착된 물이나 OH가 hole과 반응하여 OH 라디칼을 생성한다. 그리고 수중에 존재하는 산소는 전자와 반응하여  $O_2^{2-}$  라디칼을 생성하며, 이것으로 더

많은 OH 라디칼을 생성시켜 TiO<sub>2</sub> 표면의 유기물질 등을 분해하게 되는데 이를 광촉매 반응이라고 한다. 또한 OH 라디칼과 O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 라디칼은 반응의 중간 생성물로 생성되는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의하여도 생성된다.

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1 공시재료

본 실험에 사용한 TiO<sub>2</sub>는 anatase 100%, 320m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 지니는 Ishihara Sangyo Kaisha사의 ST-01을 사용하였고, 광촉매로 주로 사용되는 Degussa P-25와 Ishihara ST-01의 구조상 성질과 결정 크기는 Table 1과 같다. UV Lamp는 Fig. 1의 Sankyo Denki사 G10T5L/357/4P를 사용하였으며 중심파장은 Fig. 2와 같이 253.7nm를 방사한다. 폭기조는 Fig. 3과 같이 아크릴 재질로 제작한 20L의 단속식 용기를 사용하였으며 순환 시 부하되는 자연 진공에 의해 aeration을 발생할 수 있는 폭기조를 디자인 설계하여 사용하였다.

Table 1. BET surface area and crystallite size of Degussa P-25 and Ishihara ST-01

Catalyst	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	Crystallite size(nm)
Degussa P-25	52	20.7(anatase), 29.9(rutile)
Ishihara ST-01	300	10.4

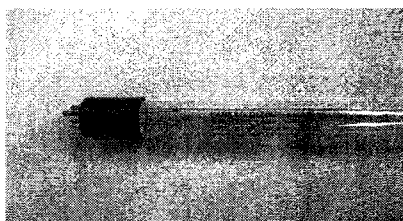


Fig. 1. UV Lamp for photocatalysis.

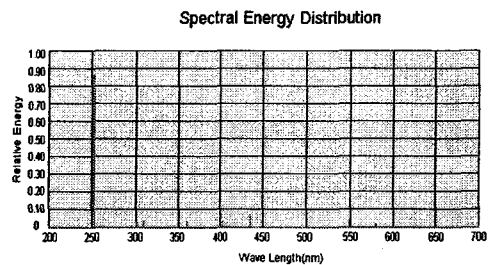


Fig. 2. Wave length of UV Lamp.

폐수원료는 생물학적 처리에 의해 COD 제거가 어려운 KOCC(Korean Old Corrugated Container)와 AOCC(American Old Corrugated Container)를 첨유상 원료로 사용하였으며 valley beater를 이용하여 50℃의 조건에서 1.5%의 지료농도로 20분간

해리, 20분 고해를 행한 후 70mesh wire를 이용하여 감압·탈수한 여액을 사용하였다. 또한 tetra type의 형광증백제와 흑색의 직접염료 및 SB Latex는 증류수를 이용하여 0.5%의 농도로 희석한 후 비섬유상 첨가제로 사용하였다.

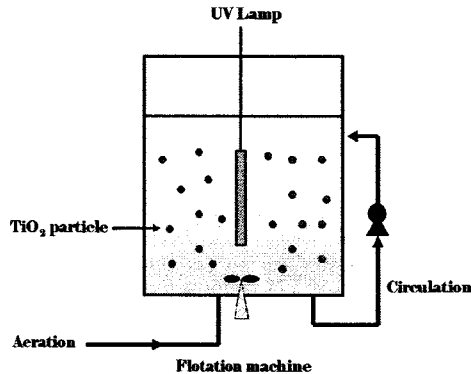


Fig. 3. Wastewater treatment system for  $\text{TiO}_2$  and UV photocatalysis.

### 3.2 실험방법

섬유상 원료 폐수 2종과 비섬유상 첨가제 폐수 3종 20L를 Fig. 3의 폭기조에 넣고 Ishihara사의 ST-01  $\text{TiO}_2$ 를 2g/L 투입하였다. 광촉매 반응의 활성을 높이기 위해서  $\text{H}_2\text{O}_2$  200mg/L를 첨가하고, pH를 3.0으로 조절하였다. 폭기조를 교반시키면서 UV를 조사하였으며 대기중의 산소를 이용하여 폭기 시켰다.

광촉매 반응 0, 1, 2, 3, 4, 8, 12hr에 분석용 시료를 채취하였으며 GF/C filter로 여과하여 여액을 Reactor Digestion Method에 의거, DR/2500 spectrophotometer를 이용하여 Cr법으로 COD를 측정하였다. 또한 형광증백제의 경우 COD측정 외에 UV absorbtion 값을 추가적으로 측정하였으며 HUMAN사의 X-ma 2000 UV & VIS Spectrometer를 이용하여 395nm의 파장영역의 값을 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.2 난분해성 물질의 폐수처리

제지공정 폐수의 광촉매 반응 최적조건인  $\text{TiO}_2$  2g/L 투입, pH 3.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$  200mg/L 첨가를 바탕으로 난분해성 COD 부하량이 높은 KOCC, AOCC, 형광증백제, 염료, Latex를 폐수처리 하였다.

섬유상 주원료인 KOCC와 AOCC의 여액을 폐수처리 한 결과는 Fig. 4 및 Fig. 5

와 같으며 KOCC로부터 유발된 초기 COD는 193mg/L 였고 AOCC로부터 유발된 초기 COD는 185mg/L 였다. KOCC와 AOCC 모두 반응시간에 따라 COD값이 지속적으로 감소하였으며 4시간 광촉매 반응하였을 경우 5mg/L로 감소되어 97%의 높은 COD 제거효율을 나타냈다.

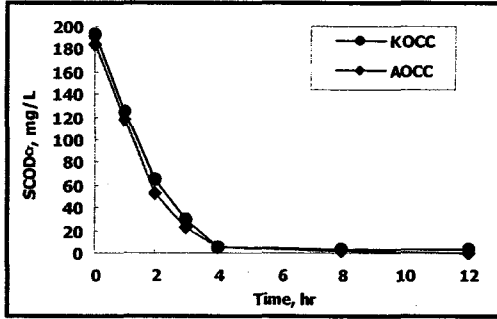


Fig. 4. Changes of SCOD<sub>Cr</sub> from KOCC and AOCC wastewater according to photocatalysis reaction time.

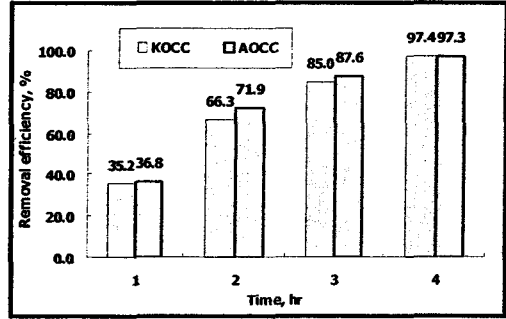


Fig. 5. COD removal efficiency of KOCC and AOCC wastewater according to photocatalysis reaction time.

비섬유상 첨가제인 tetra type의 형광증백제를 함유한 폐수처리의 결과는 Fig. 6 및 Fig. 7과 같으며 형광증백제 폐수의 초기 유발 COD는 718mg/L이었으나 4시간 경과 후 203mg/L로 71.7% 감소하였고 8시간 경과 후 117mg/L로 83.7%의 높은 COD 제거효율을 얻었다. 또한 형광증백제가 자외선을 흡수하는 영역의 395nm에서 UV 흡광도를 측정된 결과 COD 제거효율과 거의 유사한 결과를 나타내어 광촉매 반응으로 형광증백제 분해가 가능한 것으로 판단되었다.

흑색의 직접염료 폐수로부터 유발된 초기 COD는 1380mg/L 였으며, Fig. 8과 같이 광촉매 반응한 결과는 4시간 반응 시 62.9%, 8시간 반응 시 84.3%의 높은 COD 제거효율을 얻었다. 또한 Fig. 9는 직접염료 처리 전 폐수(A)와 4시간 처리 후(B)의 상태를 나타낸 것으로서 염료 폐수에서 나타난 black color가 광촉매 반응에 의해 무색으로 변화된 모습을 관찰할 수 있었다.

SB Latex 폐수로부터 유발된 초기 COD는 7210mg/L 였으며, Fig. 10과 같이 광촉매 반응한 결과는 1시간에 98.9%의 탁월한 COD 제거효율을 나타냈다. 또한 Fig. 11은 SB Latex 처리 전 폐수(A)와 1시간 처리 후(B)의 상태를 나타낸 것으로서 SB Latex 폐수에서 나타난 white color가 광촉매 반응에 의해 무색으로 변화된 모습을 관찰할 수 있었다.

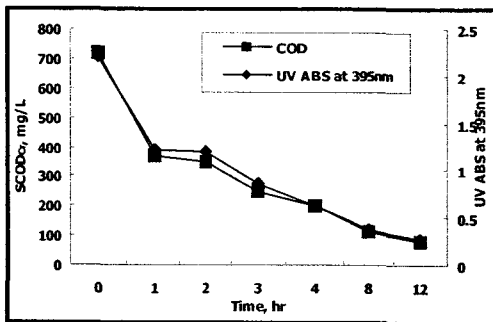


Fig. 6. Changes of SCOD<sub>Cr</sub> and UV absorption at 395nm from fluorescent brightening agent according to photocatalysis reaction time.

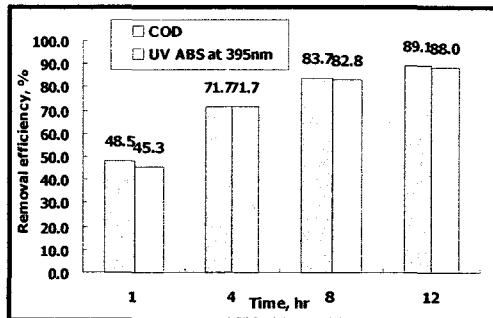


Fig. 7. Removal efficiency of SCOD<sub>Cr</sub> and UV absorption at 395nm from fluorescent brightening agent.

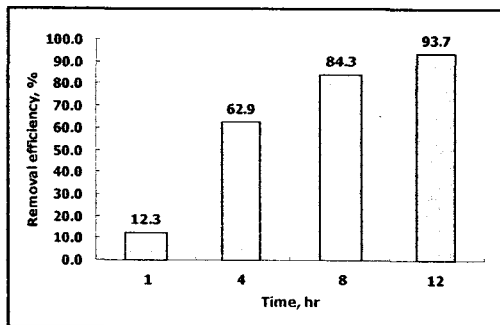


Fig. 8. COD removal efficiency of black dye according to photocatalysis reaction time.

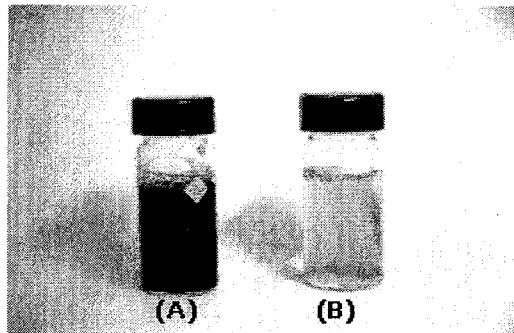


Fig. 9. Photocatalysis results of black dye after 0(A) and 4hr(B) reaction time.

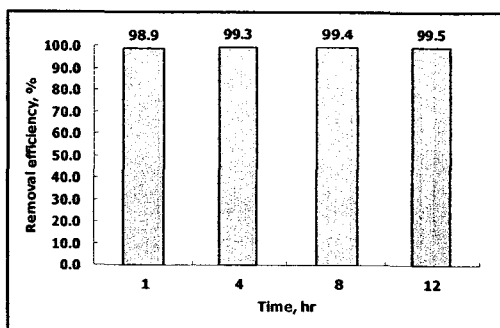


Fig. 10. COD removal efficiency of SB Latex according to photocatalysis reaction time.

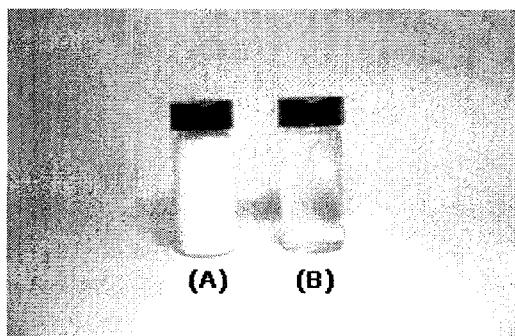


Fig. 11. Image of non-reaction(A) & 1hr reaction (B) of SB Latex.

## 5. 결 론

제지공정 상에서 가장 높은 난분해성 물질을 유발하는 섬유상 원료 2종과 비섬유상 첨가제 3종에 대한 광촉매 처리 결과 광촉매 반응의 시간차이는 있었으나, 90%이상의 COD 제거효율을 보였으며  $\text{TiO}_2$ 와 UV를 이용한 광촉매 폐수처리 기법의 적용은 난분해성 COD의 공정내 축적을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

## 6. 참고문헌

1. Chris D. Gilbert, Jeffery S. Hsieh, Yufeng Xu, and Yulin Deng, "Effects of white-water closure on the physical properties of linerboard", TAPPI J, 83(4), April, (2000).
2. Leah Kanzic Boyd, Catherine Bothe Almquist, "The application of photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  for degrading COD in paper mill wastewaters.", Tappi J, 3(9), pp. 9-15, (2004).
3. A Fujishima and K. Honda., "Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis.", Bull. Chem. Soc. Jpn, 44, 1148, (1971).
4. S. Claesson and L. Engstrom., "Solar Energy-Photochemical Conversion and Storage", National. Swedish Board for Energy Source Development., Project No. 5562071, (1977).
5. Connolly J, Proceedings of the Third International Conference on the Photo-chemical Conversion and Storage of Solar Energy, Boulder, Colorado, (1980).
6. Kumar, S. and Davis, A.P., "Heterogenous photocatalytic oxidation of nitrotoluenes.", Water. Environ. Res., 69(7), pp. 1238-1245, (1997)
7. Jin-Ho Seo, Hyoung-Jin Kim., "Studies on Environmental Impact of Pulp and Additives in Liner Papermaking.", Pan Pacific Conference, pp. 443-446, (2006).