

## 제주 Scoria에 코팅된 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Humic Acid의 광분해 특성

류 성 필 · 오 윤 근 · 정 광 옥\*  
제주대학교 환경공학과, \*탐라대학교 토목환경공학과  
(2005년 6월 2일 접수; 2005년 7월 23일 채택)

### Characteristic of Degradation of Humic Acid using Jeju Scoria Coated with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

Seong-Pil Ryu, Youn-Keun Oh and Kwang-Ok Choung\*

Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea  
\*Department of Civil and Environmental Engineering, Tamma University, Jeju 697-340, Korea  
(Manuscript received 2 June, 2005; accepted 23 July, 2005)

This study aimed at improving the TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of HA. In this study, the Degradation of Humic Acid using Jeju Scoria Coated with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in the presence of UV irradiation was investigated as a function of different experimental condition : photocatalyst dosage, Ca<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> addition and pH of the solution. Photodegradation efficiency increased with increasing photocatalyst dosage, the optimum catalyst dosage is 2.5 g/L and Photodegradation efficiency is maximized to WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=3/7. This indicates that WO<sub>3</sub> retains a much higher Lewis surface acidity than TiO<sub>2</sub>, and WO<sub>3</sub> has a higher affinity for chemical species having unpaired electrons. The addition of cation(Ca<sup>2+</sup>) in water increased the photodegradation efficiency. But the addition of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion in water decreased a photodegradation efficiency. Photodegradation efficiency increased with decreasing pH. At pH < pzc, the electrostatic repulsion between the HA and the surface of TiO<sub>2</sub> decreased.

Key Words : Humic acid, Scoria, TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

#### 1. 서 론

자연수는 수많은 종류의 유기·무기물을 다양한 농도로 함유하고 있다. 자연수에 존재하는 유기물의 주요 구성 성분은 다양한 유기산의 복합체인 부식질이다<sup>1,2)</sup>. 이와 같은 부식질은 다양한 토질이나 수중환경에 따라 여러 형태로 추출되는 불균일한 생물고분자 물질(biopolymers)로서 물의 색도를 유발하며 생물학적 난분해성 물질로 정수처리 공정중 염소 살균처리시 THMs과 같은 발암성의 유기염소계 화합물을 생성하는 등 많은 문제점을 유발하는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>.

최근까지 humic acid를 처리하기 위하여 응집법,

냉동농축법, 냉동건조법, 액체추출법, 음이온 교환법, 흡착, 막분리공정 등의 방법<sup>4)</sup>을 적용하고 있으나 이와 같은 처리 방법들은 많은 문제점이 있는 것으로 파악되었다. 따라서 지금까지 나타난 문제점을 보완하기 위한 다각적인 검토가 이루어지고 있다.

국내에서도 UV 및 오존시스템을 이용해 humic acid를 처리하는 고도산화공정이 다수 보고 되고 있으나 오존을 이용한 고급산화처리시 오존처리의 안전성과 관련하여 불안정한 중간물 인간의 건강 보호라는 관점에서 몇 가지 고려되어야 하는 문제가 있는 것으로 나타났다. 따라서 안전하고 처리효율이 높고 경제적 타당성이 좋은 UV를 이용한 광촉매 연구가 활발히 이루어지고 있는데 대표적인 연구결과로서는 김(2001)<sup>5)</sup>에 의한 광산화공정에 의한 부식질 분해, 남(2000)<sup>6)</sup>의 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 humic acid 제거, 이(2000)<sup>7)</sup>에 의한 TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>에 의한 humic acid분해 등이 있다. 또한 이런 광촉

Corresponding Author : Seong-Pil Ryu, Department of Environmental Engineering, Cheju national University, Jeju 690-756, Korea  
Phone: +82-64-754-3441  
E-mail: rsp0404@hanmail.net

매 효과를 극대화하기 위해 금속/금속산화물을 이용하는 광촉매 효율을 향상시키기 위한 이러한 연구로 Sakata와 Kawai 등(1981)<sup>8)</sup>에 의한 (Pt, Pd, Rh)/TiO<sub>2</sub>, Young(2000)<sup>9)</sup>등에 의하여 진행되었고, 그 결과 대부분 광촉매 효율은 성공적으로 향상되었다고 보고되었다.

일반적으로 광촉매를 이용한 정수공정은 현탁법과 코팅법으로 나눌 수 있다. 수처리에서 현탁법은 광촉매 입자의 효율적인 분산에 의한 접촉표면적의 증가에 의하여 코팅법보다 유기물의 분해 효율이 우수할 것으로 기대된다. 그러나 현탁법은 광분해 반응이 완료된 후 처리수로부터 광촉매를 회수하는데 상당한 어려움이 있다. 그래서 최근에는 코팅매체에 TiO<sub>2</sub>를 고정시켜 이용하는 방법이 많이 연구되고 있는데 석(2000)<sup>10)</sup>등은 유리판을 지지체로 이용하여 humic acid 광분해하였고, 이(2000)<sup>7)</sup>는 구조토를 지지체로 이용하여 TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>에 의한 humic acid 분해에 대한 연구 결과를 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 광촉매 효율을 증대시키기 위해 WO<sub>3</sub>를 이용하여 흡착능이 뛰어난 제주시 스코리아에 TiO<sub>2</sub>·WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 코팅하여 humic acid를 분해시킬 경우 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>의 첨가비 및 반응영향인자인 초기 pH, Ca<sup>2+</sup> 첨가 농도 및 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 첨가 농도에 따른 분해효율을 비교·검토하는데 그 목적을 두었다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1. Humic acid의 특성

자연수 중에 존재하는 부식질(humic substances)은 산출지 특성(sitespecific)을 갖고 분자의 크기는 200~300,000 Dalton에 이르는 넓은 분포를 나타내고 있다.<sup>2)</sup>

부식질은 자연 발생적 유기물로서 자연수에서 매우 다양한 역할을 담당한다. 양적인 면에서도 부식질은 전체 유기탄소의 25%를 차지하고 있으며, 해수 및 담수내 총 유기탄소량(TOC)의 50%를 점유하고 있다. 그러나 산업·도시 유출수의 배출은 휴믹 유사물질과 휴믹 전구물질을 지표수 내로 유입시키고 결국 수중 부식질의 구성을 변화시킬 수 있다<sup>11)</sup>.

상수원수에 존재하는 수중 부식질은 극성 유기물로서 식물성분 등이 토양 중에서 분해, 축합되어 생성된 것과 수생식물로부터 과생된 것이 있다<sup>3,5)</sup>. 부식질의 상호작용과 주요반응 중에서도 금속 및 영양, 염화페놀 등 합성 유기화합물과의 착물 형성은 수질계에서의 오염물 이동과정에 매우 중요한 역할을 하며, 양성자 첨가반응과 미생물학적 전이 및 분해를 통한 침전이나 흡착은 용존 유기탄소(DOC)의

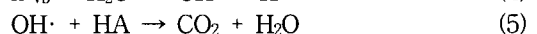
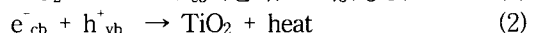
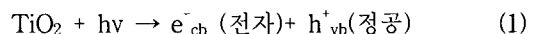
감소를 일으킨다. 또한 부분적으로 빛을 조사하거나 다른 산화방법에 의해 생성되는 humic acid의 산화반응 부산물은 일부분만을 규명할 수 있을 뿐이며 그 중에 독성학적으로 의구심을 갖는 물질들의 전구체로 작용하는 등 수처리 기술 분야에서도 매우 중요한 의미를 갖는다<sup>12)</sup>.

### 2.2. Humic acid의 처리 기술

최근까지 humic acid를 처리하기 위한 시도가 많이 진행되고 있다. 분자량크기 분포가 500 daltons 이하인 저분자 부식질은 정밀여과막의 급격한 압력증가를 유발하는 것으로 알려져 있으며, 생물막공법의 경우에는 500 daltons 이하의 저분자성분이 우수한 활성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 또한 활성탄의 성능은 상당부분 수중에 존재하는 자연유기물질의 분자량 크기에 커다란 영향을 받는다. 생물활성탄공법은 활성탄에 부착된 미생물에 의한 생분해도가 높은 영역인 500daltons 이하의 저분자량에서부터 활성탄에 흡착이 용이한 중간크기 분자량인 10,000 daltons 정도의 물질 제거까지 그 범위가 넓은 것으로 알려져 있다<sup>13)</sup>. 응집처리에 있어서도 500 daltons 이하보다는 1,000 daltons 이상의 부식질 분자의 경우가 4배 이상의 응집효율을 보인다는 연구도 있다. 명반을 이용한 응집처리시 Al계의 2차 오염물질이 생성되는 문제점을 가지고 있다. 또한 냉동농축법, 냉동건조법, 액체추출법, 음이온 교환법, 흡착 등의 방법은 농축계수가 낮고, 운전비가 고비용이라는 단점이 있다<sup>4)</sup>.

따라서 이러한 문제에 대한 대책으로 광촉매를 이용한 처리 연구가 진행되고 있다. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 humic acid를 광분해할 경우 페놀을 비롯한 salicylic acid(살리실산)와 vanillic acid(바닐린산)가 생긴다. 이들 중간생성물들은 OH라디칼에 의해 치환 또는 첨가반응을 거쳐 dihydroxybenzoic acid와 dihydroxybenzene이 된다. OH radical은 방향족 화합물을 다양한 종류의 지방족 유기산을 만들고, 이산(diacid)을 최종적으로 만든 후에 무기화 되어 간다<sup>14)</sup>.

UV/TiO<sub>2</sub>를 이용하여 humic acid를 광분해 반응을 다음과 같이 표현할 수 있으며<sup>6,15)</sup>, Fig. 1, 2은 TiO<sub>2</sub>에 의한 humic acid의 전자이동경로를 나타낸 것이다.



제주 Scoria에 코팅된  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  광촉매를 이용한 Humic Acid의 광분해 특성

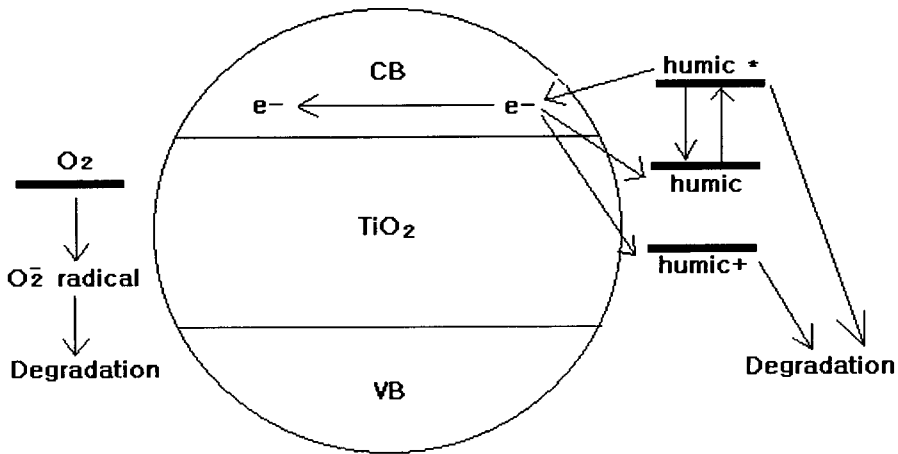


Fig. 1. Light-induced electron transfers from humic acid on  $\text{TiO}_2$ . (CB: Conduction Band, VB: Valence Band)

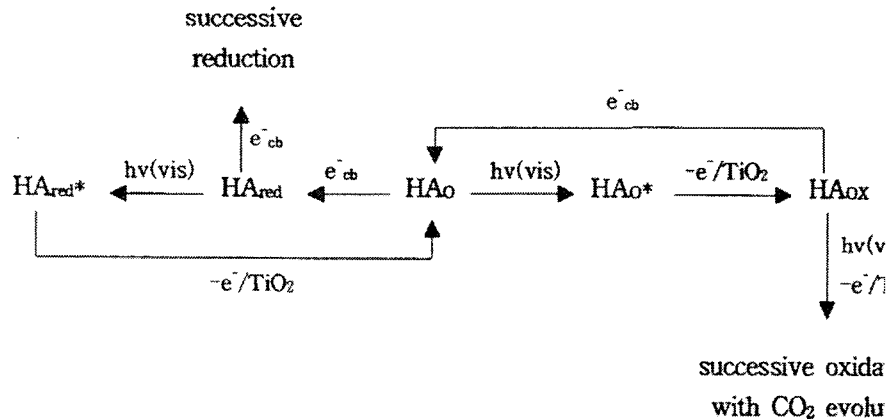


Fig. 2. Sequential photoinduced electron transfers to and from  $\text{TiO}_2$  CB and the accompanying transformation of HA. (CB: Conduction Band)

2.3. 스크리아(Scoria)의 특성

스크리아는 지역에 따라 조금씩 차이가 있으나 입자가 수 cm 정도의 조립질이 주를 이루며, 기공이 많고 가벼우며 색깔은 적갈색, 황갈색, 흑색 및 암회색을 띤다. 주성분은  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 함량이 75%에 달하며<sup>16~18)</sup>, 유기불순물의 함량이 비교적 적게 나타나는 안정된 화학조성을 갖는다. 주요광물은 사장석(Plagioclase), 휘석(Pyroxene), 자철석(Hematite), 감람석(Olivine) 및 비결정질의 유리질 등으로 알려져 있으며, 제주스크리아는 투회석(diopside)으로서  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 의 조성을 갖는다<sup>16~18)</sup>.

스크리아의 물리적 특성을 보면, 내화도는 1120~1210°C이고, 흡수율은 17.7~32.5%로 높은 흡수율을

보인다. 마모율은 조직의 치밀, 강약, 균질, 기공의 과다 등 여러가지 요인에 기인하는 것으로 47.25~67.22%로 일반 자갈이나 모래보다 높다. 단위 용적당 중량은 0.65~0.75g/cm<sup>3</sup>의 범위이고, 스크리아의 기공내의 수분함유량에 기인하는 절대 건조 비중은 1.31~1.90의 범위를 보이며, 표면 건조비중은 1.85~2.45보다 작다<sup>16,18)</sup>.

3. 실험 재료 및 방법

3.1. 실험 재료

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±0.2로 조정하여 사용하였다.

Scoria는 적당히 분쇄하여 체분석을 행하여 425~600 μm인 것을 지지체로 이용하였으며, 졸 용액을 만들 때 사용된 광촉매는 분말상의 TiO<sub>2</sub>와 WO<sub>3</sub>을 이용하였는데 이용된 TiO<sub>2</sub>(anatase, Degussa P-25)는 입자의 평균직경은 3.3 μm이며 BET 표면적은 4.7 m<sup>2</sup>/g이며, WO<sub>3</sub>(Fluka)는 순도 99.9%이고 W-O 결합길이가 약 1.88 Å이고 연두색을 띤다.

Scoria에 광촉매를 코팅은 비커에 TiO<sub>2</sub> 및 WO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(Junsei, Japan)을 혼합하여 졸 용액을 만들고, 이것을 scoria에 5~6회 도포하여 scoria에 코팅된 TiO<sub>2</sub> 및 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 만들었다. 그리고 광촉매는 TiO<sub>2</sub> 100%, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>의 코팅률은 약 6±0.2w/w%이고, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>의 코팅률은 약 18±2w/w%였다. Fig. 3은 스코리아에 광촉매를 코팅한 것을 주사전자현미경(SEM)으로 조사

하여 나타낸 것이다. SEM 사진에 의해 스코리아 표면에 광촉매가 코팅되어 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 4은 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR)를 측정하여 나타낸 것이다. 각 촉매에 대해 피크가 1100 cm<sup>-1</sup>부근에서 나타났으며 흡수는 각 촉매에 따라 다르게 나타났는데 이것은 WO<sub>3</sub>가 TiO<sub>2</sub> 표면에 담지된 정도가 다르기 때문으로 사료되어진다.

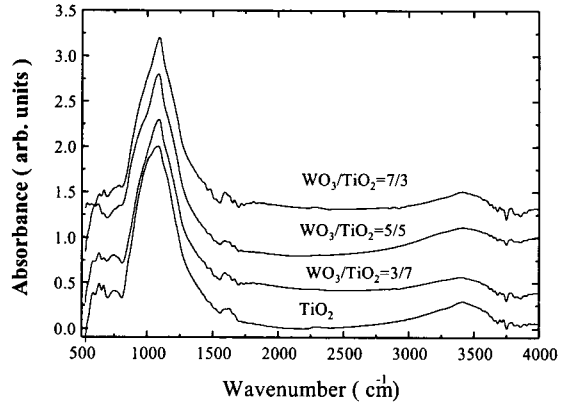


Fig. 4. FTIR of catalyst.

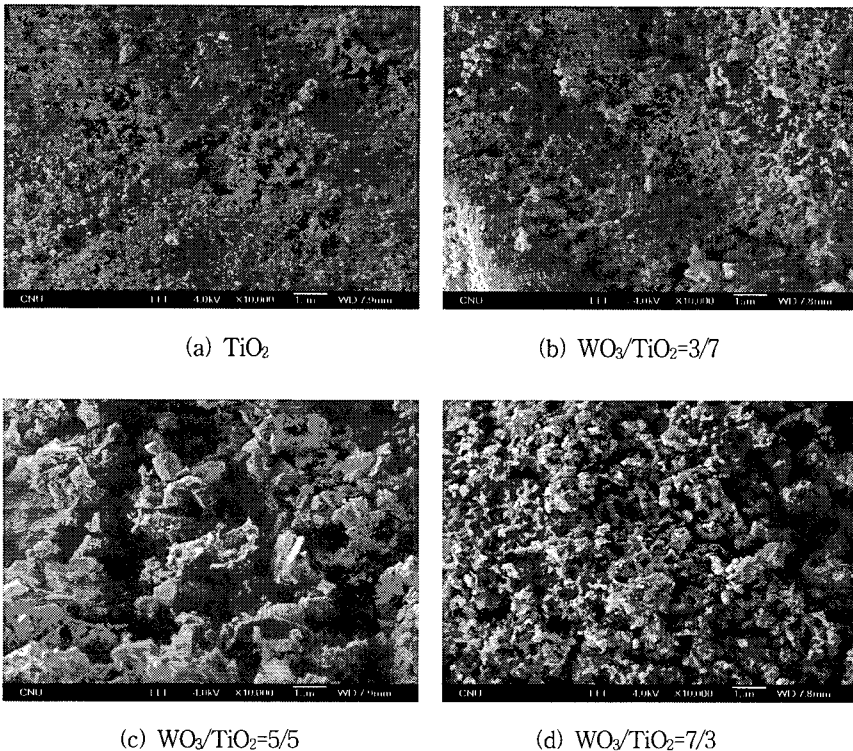


Fig. 3. SEM pictures of catalyst.

## 제주 Scoria에 코팅된 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Humic Acid의 광분해 특성

### 3.2. 실험장치 및 방법

#### 3.2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 반응장치를 Fig. 5에 나타냈다. 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±2℃)를 유지시켰다. UV lamp의 주파장은 254 nm이고 세기는 40 W(13800 μW/cm<sup>2</sup>)를 사용하였으며, UV lamp의 오염을 차단하면서 동시에 원하는 자외선 파장을 적절히 투과시키고자 석영관에 lamp를 넣어 반응기 중앙부에 장착하였다. 촉매가 잘 혼합 되도록 lamp 양쪽에서 paddle을 해주었다. 또한 전원의 전압을 일정하게 유지시키기 위해 정압기 (AVR, model DCR-1000)를 이용하였다.

#### 3.2.2. 실험방법

반응기에 분석시료 humic acid 20 ppm 1 L를 넣고 pH를 7±0.2로 조절한다. 그런 후에 반응영향인자 (Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pH)을 조절한 후 광촉매를 넣어 UV

를 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. 구체적인 실험조건은 Table 1과 같다.

pH 조절은 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.1N-NaOH로 하였으며, pH 측정은 pH meter(model 710A)로 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 광촉매량에 따른 humic acid 분해효율

광촉매 반응에 있어서 광촉매 농도가 반응에 미치는 영향의 결과를 Fig. 6 - 9에 나타냈다. Fig. 6은 TiO<sub>2</sub>, Fig. 7은 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=3/7, Fig. 8는 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=5/5, Fig. 9는 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3을 나타낸 것이다.

UV 조사시간 180분 동안 그림에서 보듯이 촉매 종류에 따라 차이가 있지만 광촉매량이 증가할수록 분해효율이 증가하였고 광촉매 농도가 10 g/L 이상에서 일정한 경향을 나타내었지만, 경제적인 측면에서는 광촉매 농도가 2.5 g/L인 것이 효율적이다.

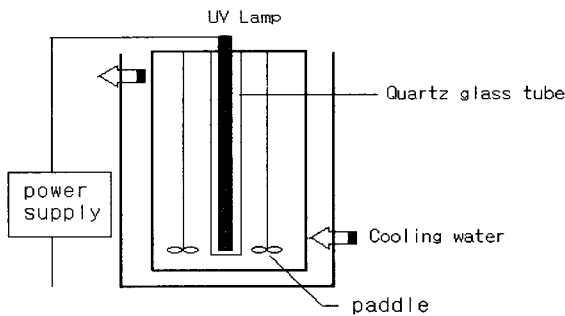


Fig. 5. Apparatus of photoreactor system.

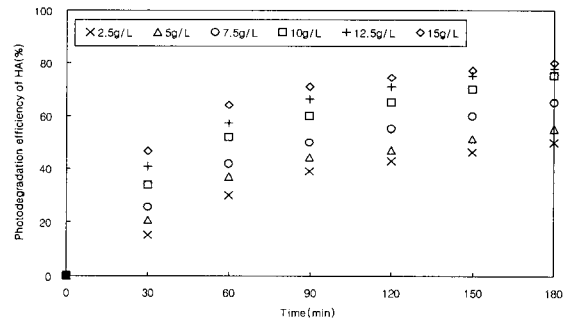


Fig. 6. Photodegradation efficiency of HA with TiO<sub>2</sub> dosage (Co=20 mg/L, pH 7±0.2).

Table 1. Experimental condition

Items	Conditions	
HA concentration	20 ppm	
Photocatalyst	TiO <sub>2</sub>	
	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> = 3/7
		WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> = 5/5
		WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> = 7/3
Concentration	2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15 g/L	
pH	4±0.2, 7±0.2, 10±0.2	
UV intensity	40 W	
Ca <sup>2+</sup> concentration	0, 20, 40, 60, 80 mg/L	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> concentration	0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM	

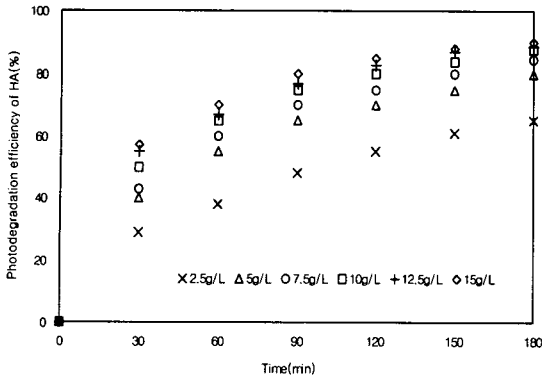


Fig. 7. Photodegradation efficiency of HA with  $WO_3/TiO_2=3/7$  dosage( $Co=20$  mg/L,  $pH 7\pm 0.2$ ).

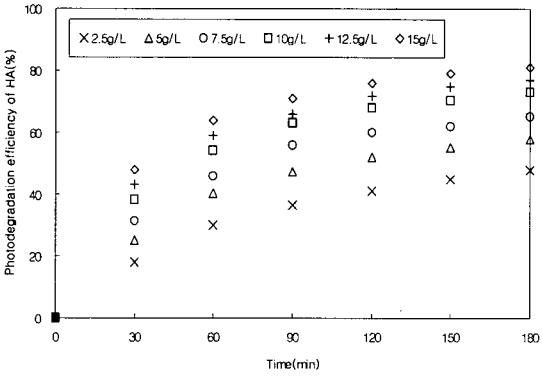


Fig. 8. Photodegradation efficiency of HA with  $WO_3/TiO_2=5/5$  dosage( $Co=20$  mg/L,  $pH 7\pm 0.2$ ).

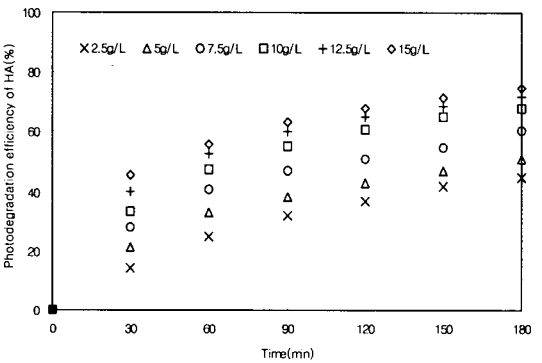


Fig. 9. Photodegradation efficiency of HA with  $WO_3/TiO_2=7/3$  dosage( $Co=20$  mg/L,  $pH 7\pm 0.2$ ).

이러한 연구결과는 강(1995)<sup>19</sup> 등의 이산화티타늄 광촉매분해에서 광촉매농도 0, 50, 100, 200, 300 ppm에서 200 ppm 이상에서 일정한 경향을 나타내었으며, 김(2001)<sup>5</sup>의 연구에서 광촉매농도 0, 20, 50, 200, 500, 2000 ppm에서 50 ppm 이상에서 일정한 경

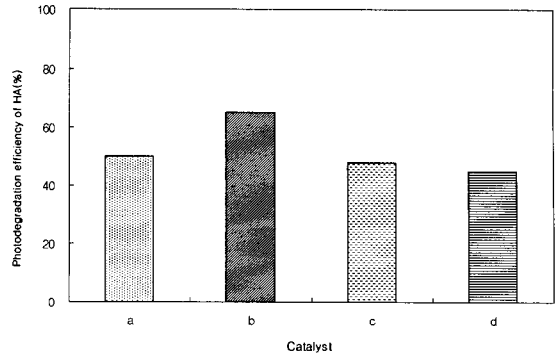


Fig. 10. Photodegradation efficiency of HA with catalyst. (a:  $TiO_2$ , b:  $WO_3/TiO_2=3/7$ , c:  $WO_3/TiO_2=5/5$ , d:  $WO_3/TiO_2=7/3$ )

(catalyst dosage=2.5 g/L,  $Co=20$  mg/L,  $pH 7\pm 0.2$ , Reaction time : 180min)

향을 관찰한 것과 일치한다.

광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량이 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 광촉매량 증가에 의해서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다<sup>20</sup>. 즉 광촉매의 첨가량이 많아질수록 오염물질과의 접촉 면적이 어느 농도 이상이 되면 빛의 투과를 방해하여 광촉매 표면에서의 광촉매 반응을 방해하고 전자/홀, 활성site의 생성을 감소시켜 더 이상 효율이 높아지지 않는다.

#### 4.2. 광촉매 코팅 비율에 따른 humic acid 분해 효율

촉매종류에 따른 humic acid의 분해특성을 촉매량에 따른 분해특성에서 경제적인 측면에서 효율이 좋았던 광촉매 농도 2.5 g/L을 가지고 나머지 촉매와 비교하여 Fig. 10과 Table 2에 나타냈다. Fig. 10과 Table 2에서 보듯이 반응시간이 180분일 때 humic acid의 분해효율은  $TiO_2$ 는 50%,  $WO_3/TiO_2=3/7$ 은 65.3%,  $WO_3/TiO_2=5/5$ 는 48.1%,  $WO_3/TiO_2=7/3$ 은 44.9%을 나타내어  $WO_3/TiO_2(3/7)$ 이 가장 우수하게 나타났다. 이러한 연구결과는 산화 반응에서  $WO_3$ 를 담지시킨  $TiO_2$ 의 광촉매 작용에 대한 연구에서  $WO_3$ 가  $TiO_2$ 에 대한 상대적 농도 3%mol일 때 활성이 최대가 된다고 하였는데 이는 광촉매 활성도가 촉박막(monolayer) 두께에서 최대가 된다고 추론하고 있으며 그 이상의 두께에서는 활성도가 급격히 감소한다고 하였다<sup>8</sup>.  $WO_3$ 를 담지시키므로써 광분해 활성이 높아지는 것은 유기물이 광촉매에 의하여 산화되어 분해되는 반응에 있어서  $TiO_2$  광촉매의 촉매 효율은 표면에 담지되는 물질에 의하여 민감한 영향을 받는다.  $WO_3$ 가  $TiO_2$  표면에 담지되면, 빛에 의하여  $TiO_2$  표면이 여기될 때 Con-

Table 2. Photodegradation efficiency of HA with catalyst(%) (catalyst dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH 7±0.2)

Reaction Time (hr)	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>		
		3/7	5/5	7/3
0	0	0	0	0
60	30.1	37.9	30.1	25.0
120	42.9	55.0	41.0	37.0
180	50	65.3	48.1	44.9
Relative photodegradation activity(180min)	1	1.3	0.962	0.898

duction Band에서 생성되는 전자를 외부계로 쉽게 전달할 수 있을 것이다. TiO<sub>2</sub>의 Conduction Band에서 생성되어 있는 전자는 물속에 녹아 있는 O<sub>2</sub>로 쉽게 전달될 수 있다<sup>21)</sup>. 담지된 WO<sub>3</sub>가 TiO<sub>2</sub> 표면의 전자를 O<sub>2</sub>에 전달하여 주는 역할을 할 것으로 생각되어진다. 따라서 재결합 과정이 억제되고, Valence Band에 존재하는 홀이 산화 반응에 참여하는 기회가 증대되어 효율이 증대되어 지는 것으로 생각되어진다.

즉, 광촉매 산화 반응 과정에서 WO<sub>3</sub>에 의해 전자의 Trap을 계속적으로 기대할 수 있기에 더 많은 홀들이 산화반응에 참여하여 반응에 큰 영향을 줄 수 있으므로 TiO<sub>2</sub> 보다는 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>가 더 큰 활성을 보일 것이라고 예상할 수 있다<sup>22)</sup>.

또한 촉매활성은 흡착 성질과 관련이 있다. WO<sub>3</sub>는 TiO<sub>2</sub> 자체보다도 산도가 약 15배 높아 전자와 유기분자에 높은 친화력을 가진다<sup>22)</sup>. 그러므로 TiO<sub>2</sub> 표면에 담지되면 TiO<sub>2</sub>보다 더 산성을 띠는 것이다. 산도의 변화로 인해 potential 에너지의 level이 변화가 가능하여 그에 따른 흡착종들의 흡착속도, 양 등이 변하게 되어 효율이 증대된 것으로 생각되어진다. 이후 모든 실험은 촉매 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=3/7 2.5 g/L로 실험하였다.

4.3. Ca<sup>2+</sup>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 존재시 humic acid의 광촉매 분해에 미치는 영향

4.3.1. Ca<sup>2+</sup> 존재시 humic acid의 광분해 영향

Ca<sup>2+</sup>가 수중에 존재할 때 humic acid의 분해에 미치는 영향을 관찰한 결과를 Fig. 11, Table 3에 나타내었다. Ca<sup>2+</sup> 이온 첨가시 농도가 증가할수록 humic acid의 분해효율이 증가하였다. Ca<sup>2+</sup> 농도가

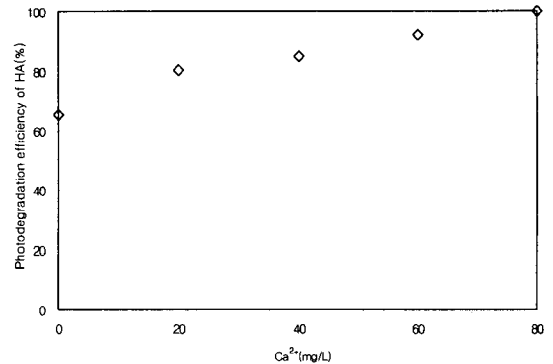


Fig. 11. Photodegradation efficiency of HA with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3 dosage in different Ca<sup>2+</sup> concentration. (Catalyst dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH 7±0.2, Reaction time : 180min)

Table 3. Photodegradation efficiency of HA with addition of cation (%) (catalyst dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH 7±0.2)

Items		TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>			
			3/7	5/5	7/3	
Reaction Time (min)	0	0	0	0	0	
	60	no-addition	30.1	37.86	30.1	25.0
		Ca <sup>2+</sup> 80mg/L	55.48	74.69	54.16	52.48
	120	no-addition	42.92	55.0	41.0	37.01
		Ca <sup>2+</sup> 80mg/L	75.81	95.0	75.8	70.37
	180	no-addition	49.95	65.3	48.1	44.94
Ca <sup>2+</sup> 80mg/L		85.04	100	85.0	80.24	

80 mg/L일 때 반응시간 150분만에 대부분 분해되었다. Humic acid의 분해에서  $Ca^{2+}$  이온을 첨가하지 않은 경우보다  $Ca^{2+}$ 을 첨가하였을 때 분해효율이 증대됨을 보여주고 있다. Table 3은  $TiO_2$ ,  $WO_3/TiO_2=3/7$ ,  $WO_3/TiO_2=5/5$ ,  $WO_3/TiO_2=7/3$  촉매농도 2.5 g/L에서  $Ca^{2+}$  이온 첨가에 따른 분해효율을 나타낸 것으로  $Ca^{2+}$ 를 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우보다 분해효율이 높게 나타났다. 이러한 연구결과는 김등<sup>23)</sup>의 벤토나이트에 대한 humic acid 흡착에 대한 연구에서 이온강도 0 M, 0.01 M, 0.1 M농도에서 이온강도가 높을수록 분해가 잘 이루어진다는 연구결과, Li등<sup>24)</sup>의 humic acid의 광분해시 이온강도의 영향에 대한 연구, Chen등<sup>25)</sup>의 클로로페놀의 광분해시 마그네슘이온의 영향에 대한 연구와 일치하였다.

유기물의 표면 흡착은 정전기적인 인력, 흡착과 리간드 교환, 양이온다리, 표면에 수화된 양이온 존재시 물 결합, humic acid 분자의 전하를 띄지 않는 부분의 수소성 결합 등의 메커니즘으로 설명이 가능하다<sup>23)</sup>. 이온강도에 따른 humic acid의 형태 변화는 이온 강도가 증가할수록 분자내의 전하 반발력이 감소하여 분해효율이 증대되는 것으로 생각된다. 또한 photo generated electron 과 hole의 증가, electron/hole 재결합을 억제하여 반응효율을 향상시켰을 것이라 사료된다.

Fig. 12는 광촉매  $WO_3/TiO_2(3/7)$ 의 농도가 2.5 g/L일때  $Ca^{2+}$  이온을 첨가하였을 때 humic acid의 광분해시 pH 변화를 나타냈다. Fig. 12에서 보면  $Ca^{2+}$  이온을 첨가하면 원수의 pH보다 다소 낮아졌다가 분해가 진행되면서 pH가 6.3~6.9사이에 수렴함을 보이고 있다.  $Ca^{2+}$  이온을 첨가함으로써 초기에 pH가 낮아지면서 산성상태에 가까워져 광촉매 의한 humic acid의 분해 반응에 영향을 미쳤을 것이라 생각되어진다.

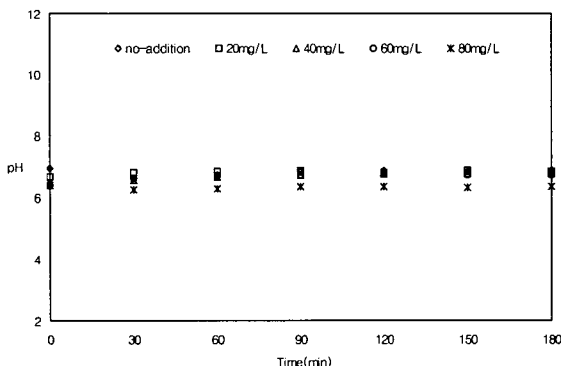


Fig. 12. Variation of pH in different  $Ca^{2+}$  concentration. ( $WO_3/TiO_2(3/7)=2.5$  g/L,  $Co=20$  mg/L)

#### 4.3.2. $HCO_3^-$ 존재시 humic acid 광분해 영향

$HCO_3^-$ 가 수중에 존재할 때 humic acid의 분해에 미치는 영향을 관찰한 결과 Fig. 13과 같이 알카리도는 수처리시 반응경로를 결정하는데 중요한 영향을 미치는 요인임을 알 수 있었으며,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  이온의 농도를 측정되는 알카리도는 OH radical scavenger로 알려져 있다.

Fig. 13에서 보듯이  $HCO_3^-$  이온 저농도일 때 보다 고농도일 때 분해효율이 낮아짐을 보여주고 있다. 이러한 연구결과는 김(2001)<sup>5)</sup>의 humic acid의 오존처리시 유기물 분해특성 및 부생성물의 변화 관찰연구에서  $HCO_3^-$  0 mg/L일 때 보다 100 mg/L일 때 TOC 분해율의 10%이상 감소함을 보였으며, Miray등<sup>26)</sup>의 humic acid이 광촉매 분해에 대한 연구에서  $HCO_3^-$  농도가 0 M, 0.1 M, 1 M로 증가할수록 반응율이 감소함을 나타낸 것과 일치하였다. 이것은 아래의 식과 같이  $HCO_3^-$  이온이 OH radical scavenger로 작용하기 때문으로 사료되어진다. 그리고  $HCO_3^-$  이온농도가 높을수록 분해효율이 낮아지는 경향을 보이고 있다.

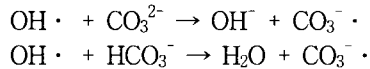


Fig. 14는 촉매  $WO_3/TiO_2(3/7)$ 의 농도가 2.5g/L 일때  $HCO_3^-$  이온을 첨가하였을때 pH 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이  $HCO_3^-$  이온을 첨가하면 원수의 pH보다 높아졌다가 분해가 진행되면서 pH가 감소하면서 pH 6.8~8.5사이에 수렴하려는 경향을 나타내고 있다.

#### 4.3.3. $Ca^{2+}$ 와 $HCO_3^-$ 의 공존시 상호영향 비교

Fig. 15에서 보듯이  $Ca^{2+}$ 와  $HCO_3^-$ 이온이 공존시

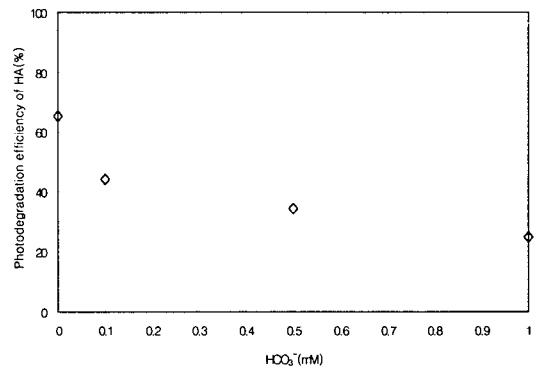


Fig. 13. Photodegradation efficiency of HA with  $WO_3/TiO_2=7/3$  dosage in different  $HCO_3^-$  concentration. (Catalyst dosage=2.5 g/L,  $Co=20$  mg/L, pH  $7\pm 0.2$ , Reaction time : 180min)



제주 Scoria에 코팅된 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Humic Acid의 광분해 특성

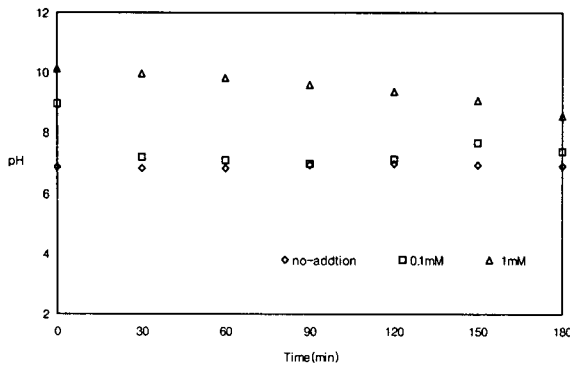


Fig. 14. Variation of pH in different HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration. (WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>(3/7)=2.5 g/L, Co=20 mg/L)

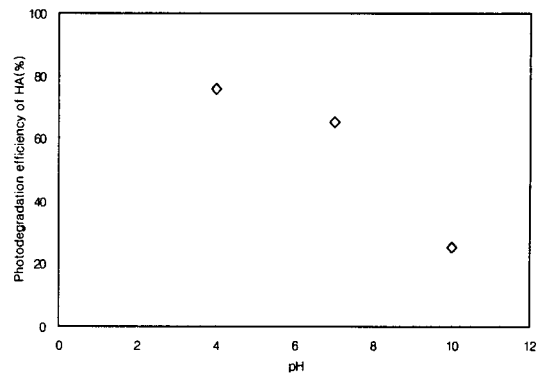


Fig. 16. Photodegradation efficiency of HA in different pH. (WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3 dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH 7±0.2, Reaction time: 180min)

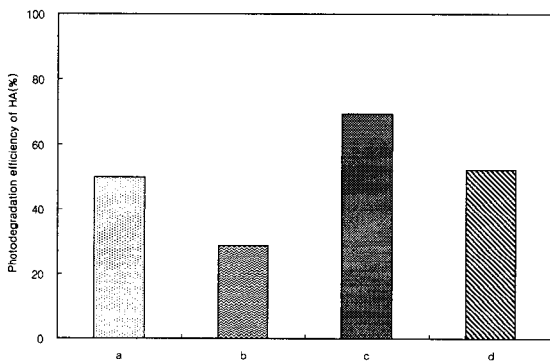


Fig. 15. Photodegradation efficiency of HA with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3 dosage in the presence of Ca<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. (Catalyst dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH 7±0.2, Reaction time: 180min) (a: Ca<sup>2+</sup> 20 mg/L + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.1 mM, b: Ca<sup>2+</sup> 20 mg/L + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1 mM, c: Ca<sup>2+</sup> 80 mg/L + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.1 mM, d: Ca<sup>2+</sup> 80 mg/L + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1 mM)

분해효율은 Ca<sup>2+</sup>이온이 단독존재시 보다 효율이 감소하였지만 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 단독 존재시 보다 효율이 증대하는 것을 보여주고 있다.

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 단독존재시보다 Ca<sup>2+</sup>이온과 공존시 humic acid의 분해효율이 증가하는 것은 Ca<sup>2+</sup>이온이 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 OH radical scavenger의 작용을 억제하여 분해효율이 증가하는 것으로 생각되어 지고, Ca<sup>2+</sup>이온이 단독존재시보다 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 공존시 분해효율이 감소하는 것은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 Ca<sup>2+</sup>이온의 역할을 방해하여 분해효율을 감소시키는 것으로 생각되어진다.

4.4. 초기 pH에 따른 humic acid의 광분해특성

초기 pH에 따른 분해효율을 관찰한 결과를 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 16에서 보듯이 초기 pH가 산성영역인 pH 4에서가 염기성 영역인 pH 10에서보

다 분해효율이 높았다. 이러한 연구결과는 김등<sup>27)</sup>의 UV-TiO<sub>2</sub>계 촉매를 사용한 유해화학폐수처리에 관한 연구에서 pH 4로 유지시켰을 때 COD<sub>Mn</sub> 감소가 제일 양호하였다고 나타났으며 Li등<sup>24)</sup>의 humic acid 광분해시 이온강도 영향에 대한 연구, 김등<sup>22)</sup>의 휴믹산 흡착시 이온강도와 pH의 영향에 대한 연구, 남등<sup>6)</sup>의 humic acid와 중금속 동시분해에 대한 연구와 일치하였다.

Humic acid는 pH 변화에 따라 전하를 띄게 되는데 humic acid에 포함되어 있는 carboxyl group의 pH 4.5이상에서 이온화된 형태가 주로 존재하게 되고 pH 3~4에서도 약한 음전하를 띄게 되며 높은 pH에서도 humic acid 내에 존재하는 더 많은 카르복실기가 해리되어 음전하가 강해지게 된다<sup>28)</sup>.

TiO<sub>2</sub>는 PZC가 5.6~6.6인데 PZC 이하에서는 표면이 TiO<sub>2</sub>-H<sup>+</sup>가 되어 TiO<sub>2</sub>와 humic acid 분자 사이의 정전기적 인력이 증가하여 흡착이 잘 이루어지고 PZC 이상에서는 TiO<sub>2</sub> 표면이 TiO<sub>2</sub>-OH<sup>-</sup>가 되어 TiO<sub>2</sub>와 humic acid 분자 사이에 반발력으로 인해 흡착이 잘 이루어지지 않는 것으로 사료된다.

pH가 낮을수록 분해속도가 빨라지는 이유는 Conduction band의 전자가 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide radical(O<sub>2</sub><sup>-</sup>·)이 H<sup>+</sup>와 결합하여 OH radical를 형성시키는 반응 과정에서 H<sup>+</sup>농도가 높을수록 결과적으로 OH radical 생성량이 많아져서 분해속도가 상승한 것으로 사료된다<sup>19)</sup>.

Fig. 17은 초기 pH(4, 7, 10)을 고정시킨 후 180분 동안 광촉매 농도 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>(3/7) 2.5 g/L에서 humic acid를 분해할 때 pH의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 시간이 경과함에 따라 pH 4에서는 pH가 증가하는 경향을 나타내었고 pH 10에서는 감소하는 경향을 나타냈으며, pH 7은 거의 변화 없이 일정하게 유지하는 경향을 보이고 있어 humic

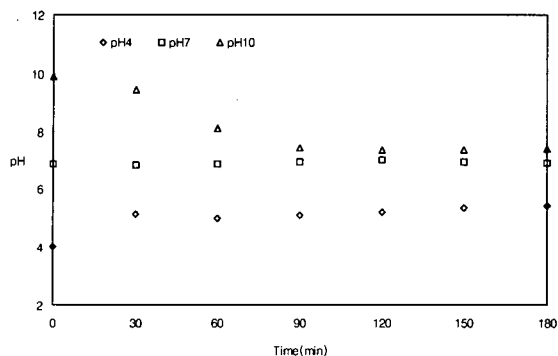


Fig. 17. Variation of pH with in different pH. ( $WO_3/TiO_2(3/7)=2.5$  g/L,  $Co=20$  mg/L)

acid가 분해가 진행되는 동안 pH가 5.4~7.4에 수렴하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 조사시간 30분까지는 pH가 급격히 변화하였다가 그 이후로는 아주 작은 변화를 보이면서 중성을 유지하려는 경향을 나타내고 있다. 이것은 田中등<sup>29)</sup>의 트리클로로테놀의 광분해에 미치는 pH의 영향 연구에서 초기 pH가 산성영역인 pH 3.6일 때는 반응시간에 따라 증가하였으며, 염기성 영역인 pH 10.2 에서는 반응시간에 따라 감소하였다고 보고와 한국에너지 기술연구소(1996)<sup>30)</sup>의 태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발의 연구에서 PCE의 광분해에서 초기 pH가 9일 때 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소한다는 연구결과와 일치한다.

초기 pH 4에서 분해가 진행되면서 pH가 증가하는 이유는 Conduction band의 전자가 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide radical( $O_2^- \cdot$ )이  $H^+$ 와 결합하여 OH radical를 형성시키는 반응 과정에서  $H^+$  이온이 감소하게 되므로 pH가 증가하는 것으로 사료되어진다.

또한 초기 pH 10에서 분해가 진행되면서 pH가 감소하는 것은 촉매 표면에 흡착된 물분자가 촉매 표면에서 존재하는 정공과 반응하여  $H^+$  및 OH radical을 생성하는데 생성된 OH radical이 유기물질과 반응하여 감소하게 되어 상대적으로  $H^+$  이온이 많아져서 pH가 감소하게 된 것이라 사료되어진다.

## 5. 결 론

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

1) 광촉매량에 따른 humic acid의 분해에서 광촉매의 종류에 관계없이 경제적인 측면에서의 투여량

은 2.5 g/L일 때가 가장 효율이 좋았으며, 각 촉매의 분해효율을 비교해본 결과  $WO_3/TiO_2(3/7)$ 에서 효율이 가장 좋았다.

- Humic acid의 분해시  $Ca^{2+}$ 를 첨가하였을 때가 첨가하지 않았을 때 보다 효율의 증대한 것은 이온강도가 증가하여 반발력을 감소하여 분해효율이 증대된 것이다.  $HCO_3^-$ 를 첨가시 분해효율이 감소하는 것은  $HCO_3^-$ 이온이 OH radical scavenger로 작용했기 때문이다.
- 초기 pH가 pH 4일 때가 pH 10일 때보다 분해효율이 높으며, 이것은 pH가  $TiO_2$ 의 PZC이하에서  $TiO_2$ 와 humic acid 분자 사이의 정전기적 인력이 증가하여 효율이 증대되는 것이다.
- Humic acid의 분해시 pH의 변화를 살펴보면 촉매 종류에 따른 humic acid의 분해시 pH는 거의 6.3~7사이를 유지하였으며, 또한 초기 pH 변화에 따른 pH 변화 또한 분해가 진행되면서 pH 5.4~7.4에 수렴하려는 경향을 보였다.
- $WO_3$ 이외의  $V_2O_5$  같은 금속화합물을  $TiO_2$ 에 첨가한 연구를 수행할 예정이며, 그에 따른 반응속도 상수의 산출 및 향후 현장적용을 위해서는 연속식 반응기에서의 광촉매 반응에 대한 연구를 수행할 예정이다.

## 참 고 문 헌

- 안복엽, 이동석, 신현상, 2000, 소양호에서 추출한 수중 부식질(AHS)의 오존처리에 대한 연구, 대한환경공학회지, 22(3), 453-461.
- Paciolla, M. D., G. davies and S. A. Jansen, 1999, Generation of hydroxyl radicals from metal-loaded humic acids, Environ. Sci. Technol., 33, 1814-1818.
- 이동석, 정영립, 2000, 화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구(II), 한국분 석과학회, 13(2), 241-249.
- 송근호, 1999, 부식산 분리에 대한 한외여과공정의 최적화와 영향인자 해석, 강원대학교 석사학위논문.
- 김종부, 2001, 광산화공정에서 부식질 분해에 관한 연구, 강원대학교 학위논문.
- 남은정, 조일형, 최종욱, 이민환, 이홍근, 2001,  $TiO_2$  광촉매를 이용한 humic acid와 중금속 동시 제거, 한국물환경학회, 17(2), 179-190.
- 이석현, 2000,  $TiO_2/UV$ ,  $TiO_2/UV/O_3$  고급산화법에 의한 humic acid의 분해, 대한토목학회, 189-195.
- Sakata, T. and T. Kawai, 1981, Heterogeneous photocatalytic of hydrogen and methane from

- ethanol and water, Chem. Phys. Let., 80(2), 341-344.
- 9) Kwon, Y. T., K. Y. Song, W. I. Lee, G. J. Choi and Y. R. Do, 2000, Photocatalytic Behavior of WO<sub>3</sub>-Loaded TiO<sub>2</sub> in an Oxidation Reaction, Journal of Catalysis, 191, 192-199.
  - 10) 석상일, 안복엽, 서태수, 이동석, 2000, TiO<sub>2</sub> 졸-겔 코팅막에 의한 Humic acid의 광분해(II), 대한환경공학회지, 22(4), 765-773.
  - 11) Santos, E. B. H. and A. C. Duarte, 1998, The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter, Wat. Res., 32(2), 597-6089.
  - 12) 이동석, 2002, 수질계의 humic acid와 fulvic acid의 분리 및 특성, 한국분석과학회, 15(1), 36-42.
  - 13) Mallevialle, J., V. Mandfa, I. Baudin, C. Anselme and J. Manem, 1993, Proc. World Congress III on Engineering and Environment, October, Beijing, China, 915-931.
  - 14) Christoph, K. S. and H. F. Fritz, 1995, Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen, Wat. Res., 22, 2346-2352.
  - 15) Cho, Y. W. and W. Y. Choi, 2002, Visible light-induced reactions of humic acids on TiO<sub>2</sub>, J. Photochem. Photobio A: Chem., 148, 129-135.
  - 16) 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군, 880.
  - 17) 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 제주대학교 석사학위논문.
  - 18) 현성수, 1999, 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속 제거에 관한 연구, 제주대학교 석사학위 논문.
  - 19) 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 분해에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), 283-294.
  - 20) 이대근, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998, TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의한 니트로페놀의 분해, 대한환경공학회지, 20(11), 1599-1610.
  - 21) 권영태, 1999, 용액상과 기체상에서의 TiO<sub>2</sub> 종들의 여러 현상과 광촉매 활성에 대한 기준제안, 인하대학교 석사학위논문.
  - 22) Lee, W. I., T. M. Gao, K. Dwight and A. Wold, 1993, Effect of Silver on the photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, J. Soild. State Chem., 106, 288-294.
  - 23) 김원석, 현재혁, 김수정, 김계남, 2000, 벤토나이트에 대한 휴믹산 흡착시 이온강도와 pH 영향, J. Korean solid wastes engineering society, 14(4), 415-421.
  - 24) Li, X. Z., C. M. Fan and Y. P. Sun, 2002, Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO<sub>2</sub> suspensions by increasing cation strength, Chem., 48, 453-460.
  - 25) Chen, J. N., U. C. Lu and M. C., 1999, Photocatalytic oxidation of chlorophenols in the presence of manganese ions, Wat. Sci. Technol., 39(10-11), 225-230.
  - 26) Bekbolet, M. and G. Ozkosemen, 1996, A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model umic acid, Wat. Sci. Tech., 33(6), 189-194.
  - 27) 김문찬, 이철규, 남기창, 1999, UV-TiO<sub>2</sub>계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처리, 대한환경공학회, 21(2), 297-304.
  - 28) 김종부, 이동석, 2000, 화학적 산화법에 의한 부식산의 분해 처리기술에 관한 연구 (I), 한국분석과학회, 13(2), 234-240.
  - 29) 田中 修三, U. K. Saha., 1994, 二酸化チタンを用いたトリクロロフェノールの光触媒分解に及ぼすpH影響, 用水と廢水, 36(10), 883-888.
  - 30) 한국에너지기술연구소, 1996, 태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발, 과학기술처, 33pp.