광촉매 TiO_2가 담지된 활성탄 유동층 반응기를 이용한 수중 미량유해화합물질의 제거

김성철, 이동근, 김성우*
경상대학교 화학공학과, 환경 및 지역발전연구소, 삼협자원개발(주)*

The Removal of trace harmful compounds in water using fluidized advanced water treatment process with TiO_2-coated activated carbon

Sung-Chul Kim, Dong-Keun Lee and Sung-Woo Kim*
Dept. of Chem. Eng., Environment and Regional Development Institute, Gyeongsang National University, Samhyup Resource Development Co., LTD*

서론

상수처리에 있어 재래식 공정인 혼화/응집/침전/모래여과/살균의 방식은 일반적인 정수 목적인 탁도와 병원성 세균의 제거에는 적합한 공정이나, 최근 상수원 오염과 더불어 발생되는 조류독소물질 등의 미량유해화합물질의 제거에는 효과적이지 못하며, 음용수의 수질기준 강화에 따른 목표수질의 지속적인 달성이 어려운 실정이다. 따라서 현재 상수원 오염이 심한 지표수(하천수)를 상수원으로 채택하고 있는 정수장을 중심으로 고도정수처리공정을 도입하여 운영하거나 운영할 계획으로 있다.

현재 국내에 적용되고 있는 고도정수처리 기술로는 오존처리, 입상활성탄 흡착, 생물활성탄 공정 등이 있으나 높은 시설비용과 운영비에 비해 탁월한 효과를 보이지 못하고 있어 이들의 공정개선이 요구되고 있는데, 고도산화법(AOP) 공정은 산화제 등을 이용함으로서 수중의 미량 유해화합물질의 분해에 높은 처리효율을 보이고 있는 것으로 보고되고 있어 향후 고도정수처리의 핵심기술로 부각되고 있다[1-2]. 이 중 대표적인 기술로서 TiO_2를 이용하는 광촉매 산화분해 기술은 반도체 물질인 TiO_2가 띠뜸에너지(bandgap energy) 이상의 에너지 준위를 갖는 빛(385nm 이하의 자외선)을 받으면 표면에 전자-정공 쌍(electron-hole pair)이 형성되고, 정공은 표면에 흡착된 물이나 수산화이온(OH^-)과 반응하여 강한 산화력을 지니는 수산화라디칼(·OH)를 형성하게 되는 것이 그 원리로 초기에는 TiO_2 powder 상태로 적용시켜 왔으나, 현재는 이들의 실제 현장에서의 적용을 위해 다양한 지지체에 박막(film) 형태로 코팅하는 등의 방법을 이용하여 그 실용화 가능성이 연구되고 있다[3].

본 연구에서는 기존의 고도정수처리장에 도입되어 있는 입상활성탄 처리공정의 단점을 보완하고, 수중의 미량 유해화합물질을 효과적으로 제거하기 위해 광촉매 산화분해 기술을 동시에 적용하는 새로운 고도정수처리공정을 개발하는 것으로, TiO_2가 담지된 활성탄 촉매(GAC-Ti)를 제조하고, 회분식 및 pilot plant 유동층 반응기를 이용하여 조류독성물질로서 microcystin-LR과 BTEX 화합물로서 벤젠의 분해에 미치는 효과를 알아보았다.

실험 및 방법

1. 재료

Microcystin-LR은 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 별도의 처리 없이 희석하여 사용하였

으며, 입상활성탄은 탄화된 코코넛 열매껍질을 900℃에서 수증기로 24시간 동안 처리하여 평균 직경이 1mm가 되도록 하여 제조한 것을 사용하였다. TiO_2의 전구체 물질로서 티타늄테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide[$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$], Merk사)를, 용매로서 이소프로필알콜(isopropyl alcohol, Merk사)를 각각 사용하였다.

2. TiO_2 담지 입상활성탄(GAC-Ti)의 제조

TiO_2를 활성탄의 macropore의 외부 표면에 주로 위치하게 하기 위해 n-hexane으로 활성탄의 기공을 채운 다음 sol-gel법 사용하여 제조하였다.

3. 실험 및 분석

회분식 광반응기는 1L 용량으로 내부에 석영(quartz) 재질의 냉각관이 장착되어 있고, 그 내부에는 램프가 들어가도록 설계되었다. 그림 1은 연속 유동층 처리장치의 핵심부분인 유동층 반응기를 나타낸 것으로 활성탄의 유동화 실험을 통해 지름이 65cm, 높이가 68cm로 하여 제작하였다. 램프는 반응기 내부에 4개가 각각 장착되도록 하였으며, 상부에는 수분 조절장치가 장착되어 있다. 사용된 촉매량은 각각 1.0g/L 및 4.5kg이었으며, 램프는 4watt black light(370nm, F4T5-BLB)와 15watt 저압수은램프(254nm)를 사용하였다.

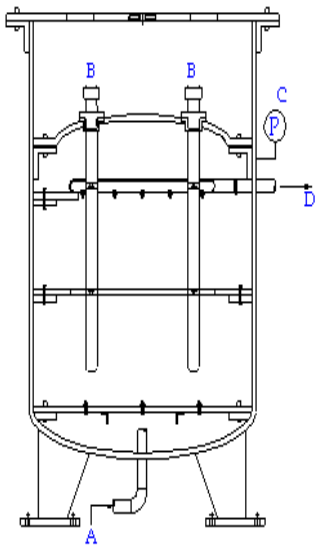

Figure 1. Schematics of the fluidized bed reactor(A: inlet, B: Uv-lamp, C: pressure gauge, D: outlet)

회분식 실험은 광반응기 내부에 액상 반응물과 촉매를 각각 주입하고 반응물과 촉매의 원활한 접촉을 위해 교반을 한 상태에서 sampling port를 통해 반응시간별로 sample을 채취하여 분석하였다. 연속 유동층 처리장치에서는 유속의 변화를 통해 최적의 유동화 상태 및 분해효율을 확인하였다.

Microcystin의 분석은 photodiode array 검출기가 HPLC(column, Symmetry C18 250×4.6mm i.d.; detection, Waters 996 high-resolution diode array monitoring between 200 and 300nm)를 사용하였고, 벤젠의 분석은 GC(HPLC 5890)에 의해 수행되었으며, 제조된 촉매는 SEM(Phillips XL30)과 TEM(JEOL 200CX)을 이용하여 입자의 크기 및 분포를 확인하였다.

결과 및 고찰

1. TiO_2 담지 입상활성탄의 특성

그림 2는 제조된 TiO_2 담지 입상활성탄의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 결과이다. 사진에서 보듯이 활성탄의 외부 표면에 세공이 잘 형성되어 있으며 세공의 평균 크기는 약 1.0㎛로 나타났다. 그림 3은 그림 2에서 나타난 세공을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 보다 상세히 관찰한 사진으로, 세공 주변에 TiO_2 입자가 분산되어 담지되어 있음을 알 수 있다.

2. 회분식 광반응기에서 유해화합물질의 분해

제조된 GAC-Ti 촉매의 연속 유동층 수처리 공정에의 적용을 위해 회분식 광반응기를 이용하여 기초 분해실험을 수행하였다. TiO_2가 담지되지 않은 입상활성탄(GAC)과 black light 램프의 존재 하에서 blank 실험을 행한 결과, 입상활성탄이 존재하지 않은 실험에서

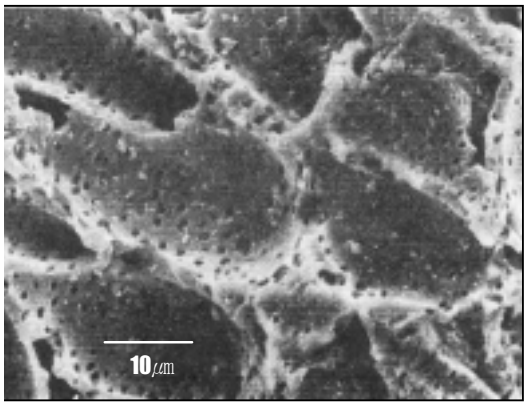

Figure 2. SEM micrograph of the TiO_2-coated activated carbon.

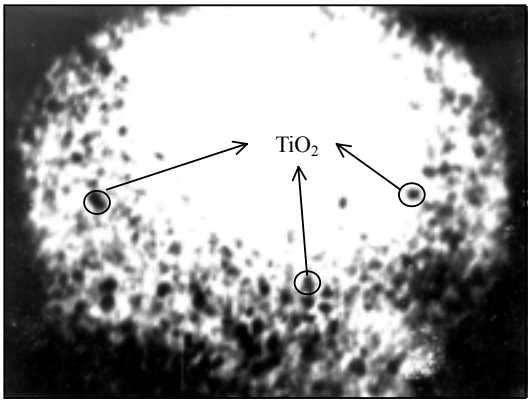

Figure 3. TEM micrographs of the TiO_2-coated activated carbon(×85,000 magnification).

는 아무런 변화가 관찰되지 않았지만, 입상활성탄이 존재하는 경우 반응시간 60분만에 활성탄에 의한 흡착으로 인해 microcystin-LR의 농도가 50%이상 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 이 때 자외선에 의한 반응물의 분해는 무시할 수 있는 것으로 판단되었다.

그림 4는 GAC-Ti의 존재 하에 초기농도 200μg/mL의 microcystin-LR의 분해에서 자외선 조사의 효과를 알아본 결과이다. 자외선이 조사되지 않은 경우는 GAC-Ti 촉매에 의한 흡착효과만 나타난 것에 반해, 자외선을 조사한 경우 반응시간 15분만에 microcystin-LR이 완전분해되는 것을 알 수 있었다. UV-C 파장의 254nm 저압수은램프를 이용한 경우에는 자외선 조사만으로도 약 80% 이상의 microcystin-LR이 분해되는 것으로 나타났다. 또한 GAC-Ti가 존재하는 경우에는 분해속도가 훨씬 빨라져 약 10분만에 완전분해가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

벤젠을 분해한 실험에서는 GAC-Ti 및 black light 램프가 존재한 경우 광촉매 분해효과가 거의 관찰되지 않았고, 단지 흡착에 의한 효과만 관찰되었다. 하지만, 그림 5의 경우와 같이 저압수은램프를 사용한 경우 반응시간 15분만에 완전분해가 가능한 것을 확인할 수 있었다. 이것은 자외선의 광원이 광촉매 산화에 있어 아주 중요한 역할을 할 수 있다는 것을 보여주는 결과이다.

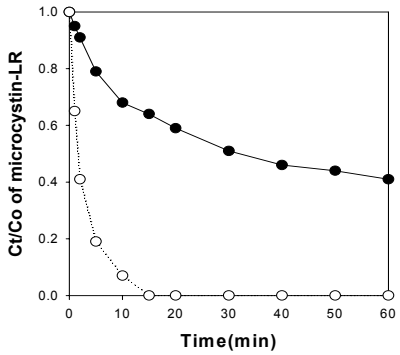

Figure 4. Effects of GAC-Ti on the removal of microcystin-LR in the absence (●) and presence(○) of black light lamp.

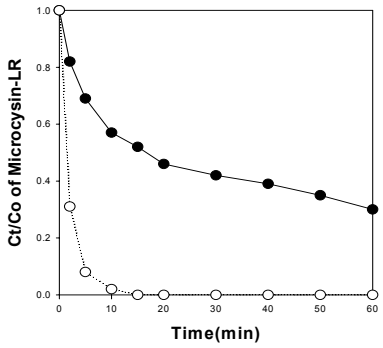

Figure 5. Effects of GAC-Ti on the removal of benzene in the absence(●) and presence (○) of low pressure mercury lamp.

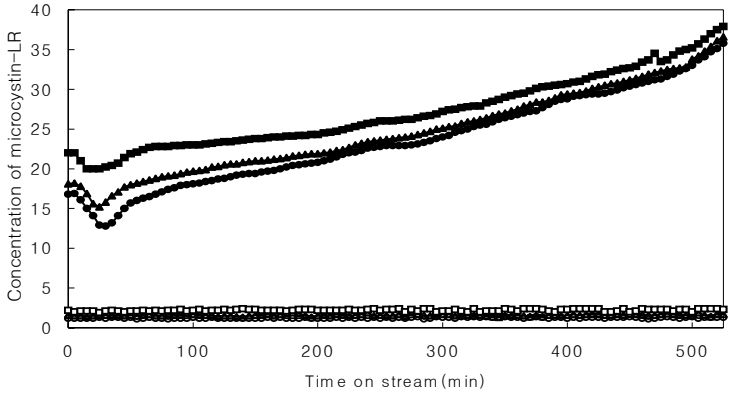

Figure 6. Concentration of microcystin-LR at the exit of the fluidized bed reactor with GAC and GAC-Ti at different volumetric flow rates (●: 155cm^3/sec, GAC; ▲: 184 cm^3/sec, GAC; ■: 199 cm^3/sec; ○: 155cm^3/sec, GAC-Ti; △; 184 cm^3/sec, GAC-Ti; □: 199cm^3/sec, GAC-Ti).

3. 연속 유동층 수처리 장치에서의 유해화합물질의 분해

그림 6은 연속 유동층 수처리 장치를 이용한 유속의 변화에 따른 microcystin-LR의 분해결과를 나타낸 것이다. black light 램프와 GAC를 이용한 경우 초기에 흡착에 의한 농도감소가 관찰되긴 하나 약 40분 이후 활성탄의 포화에 따라 다시 농도가 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 하지만, 같은 조건에서 GAC-Ti가 존재하는 경우에는 활성탄에 의한 흡착과 광촉매 반응이 지속적으로 유지되어 총 반응시간 540분 동안 95% 이상의 분해효율이 지속적으로 유지되는 결과를 보였다. 또한 반응물의 유입속도가 빠르거나 너무 늦은 경우 유동층 반응기 내에서의 유동화 효율이 떨어져 효과적인 분해가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었으며, 본 연구에서 반응물의 최적 유입속도는 180-185cm^3/sec인 것으로 판단되었다. 그림에는 나타내지 않았지만, 벤젠의 경우도 최적의 유속은 184cm^3/sec인 것으로 나타났으나, 회분식 실험의 경우와 마찬가지로 black light 램프의 경우 분해효율은 저압수은램프에 비해 현저하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

결론

Microcystin-LR과 벤젠은 TiO_2가 담지된 입상활성탄 상에서 활성탄에 의한 흡착 외에 광촉매 반응에 의하여 수중 유해화합물질이 더욱 효과적으로 분해될 수 있었다. Microcystin-LR은 black light 램프의 존재 하에서도 반응시간 20분 이내에 쉽게 분해되었으며, 벤젠의 경우는 저압수은램프를 이용하여 15분 이내에 완전히 분해되는 결과를 보였다. 연속 유동층 수처리 장치를 이용한 실험에서 최적의 유속은 180-185cm^3/sec이었으며, GAC-Ti 존재 하에서 반응시간 540분 동안 지속적으로 95% 이상의 분해효율을 달성할 수 있었다.

참고문헌

[1] Adams, C.D., Scanlan, P.A. and Secrist, N.D., "Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane Using hydrogen peroxide and ozone", *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1812 (1994).

[2] Sauleda, R. and Brillas, E., "Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light", *Appl. Catal. B*, **29**, 135 (2001).

[3] Lee, D.-K. and Cho, I.-C., "Reaction pathways of photocatalytic oxidation of PCE in water with the TiO_2 film on glass", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **133**, 303 (2001).