

## 광촉매반응을 이용한 시안계 폐수의 처리

여승욱, 이상기, 이호인  
서울대학교 공업화학과

### Photocatalytic Treatment of Wastewater Containing CN<sup>-</sup>

S. U. Yeu, S. G. Lee, and H. -I. Lee  
Dept. Chem. Tech., S. N. U.

#### 서론

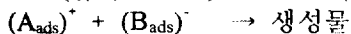
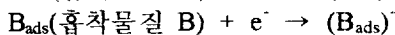
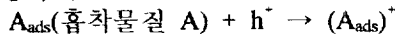
산업이 다각화되고 규모가 비대해짐에 따라 필연적인 과정으로 생성되는 산업폐수는, 그 양이 더욱 방대해지고 그 구성성분이 훨씬 복잡해짐으로써 이제 폐수처리의 문제를 고려하지 않고서는 공정의 운전문제까지도 위협받는 단계에 이르렀다. 따라서 폐수처리의 문제는 모든 화학공정에 근간이 되는 선결기술로서 그 중요성이 부각되고 있다. 여러가지 산업폐수중에서 특히 문제가 되고 있는 생물학적, 화학적 난분해성 산업폐수의 경우, 최근에 이르러 기존의 처리방법의 틀을 벗어난 광촉매반응에 의한 폐수의 처리가 효율적인 기술이 될 수 있음이 이미 여러 선진국에서 입증된 바 있다[1]. 아직 국내에서는 이러한 기술이 기초적인 연구단계에 머물러 있으나 다른 여타의 화학공정에 비해 쉽게 기술의 국산화를 이룰 수 있는 연구분야로서 이러한 연구의 의의는 크다고 하겠다.

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>를 촉매로 이용, 난분해성 산업폐수인 시안계 폐수의 처리에 대해 연구하였다.

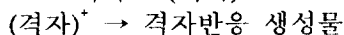
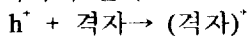
#### 이론

일반적으로 불균일계 광촉매반응은 반도체 표면상에서 진행된다. 반도체에 띠틈간격 이상의 빛을 조사해주면 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로의 전자전이가 일어나게 되고, 이 때 생성된 가전자대의 정공이나 전도대의 전자가 흡착물질이나 표면관능기로 이동하여 반응에 참여할 수 있게 된다. 이와 같은 과정을 통해 형성된 정공(h<sup>+</sup>)이나 전자(e<sup>-</sup>)는 다음의 세 가지 반응 중 한 가지를 통해 소멸하게 된다.

##### (1) 광촉매 반응



##### (2) 격자의 변화



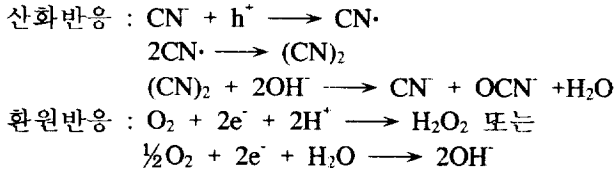
##### (3) 정공과 전자의 재결합(recombination)



위 반응 중 (1)반응에 있어서는 생성된 정공과 전자가 최종적으로는 다시 결합한 경우지만, 이미 흡수된 빛에너지는 반응의 활성화에너지를 공급하는 데 사용된 것이다. (2)반응의 경우는 반응에 사용된 반도체 자신이 반응의 진행에 따라 광부식을 일으키는 경우에 해당하며, (3)반응은 광효율을 낮추는 반응으로서 이 반응을 최대한 억제하는 것이 매우 중요하다.

TiO<sub>2</sub>는 3.0 eV(380 nm의 파장에 해당)의 띠틈간격을 가지는 반도체로서, 생성된 정공과 산화제로 주입되는 산소(또는 공기)를 이용하여 유해물질인 CN<sup>-</sup>를 무해한 물질인 OCN<sup>-</sup>이나 CO<sub>2</sub>의 형태로 처리하며, 실제 반응의 메카니즘은 다음과

같이 알려져 있다[2].



**실험**

실험은 immersion type의 Pyrex반응기에서 행해졌으며, 450 W의 고압수은램프를 이용하여 빛을 조사하였다. 이 때 발생하는 열은 램프와 반응액 사이에 냉각수를 흘려줌으로써 제거하였으며, 일정량의 산소를 흘려주며 반응시켰다. CN<sup>-</sup>의 농도변화는 시안이온전극(Orion사, 94-06)을 이용하여 측정하였다.

**결과 및 토론**

Table 1에 나타낸 여러 촉매에 대한 활성비교를 Fig. 1에 나타내었다. 이 중 TiCl(1)은 TiCl<sub>4</sub>를 전구체로 사용하여 암모니아수로 침전시켜 제조한 촉매이며, TiCl(2)는 TiCl<sub>4</sub>를 전구체로 하여 NaOCl로 침전시켜 제조한 촉매이다. Alkoxide는 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>를 전구체로 하여 물로 침전시켜 제조한 촉매로서 Degussa의 P-25와 함께 가장 좋은 활성을 보이고 있다. 활성과 BET표면적은 어느 정도 비례하는 듯하지만, 광촉매는 실제로 빛을 받는 면적이 더욱 중요하다는 점을 고려할 때 BET표면적이 주된 변수가 되지는 않으리라고 생각되며, JTIO-3와 P-25의 활성을 설명할 수 없다는 문제를 가지고 있다. 아직 그 이유에 대한 명확한 정설은 없는 실정이지만, Frank 등[3]을 비롯한 다른 여러 연구자들에 의해서 rutile이 anatase에 비해 낮은 광촉매활성을 보인다는 것이 알려져 있으며 JTIO-3 역시 이러한 경우로 생각된다.

P-25의 경우 synergic effect의 가능성도 고려되었으나, Alkoxide의 소성온도를 변화시켜가며 실험해본 결과 (640 °C 정도에서 P-25와 같은 anatase+rutile의 결정구조를 가진다.) 그 가능성은 배제되었다.

Table 1. Physical Properties of TiO<sub>2</sub> Powders

이름	BET표면적 (m <sup>2</sup> /g)	입자크기 (μm)	구조
JTiO-3	46	4.4	Rutile
JMC	1.5	3.4	
P-25	40	3.3	Ana.+ Rut.
Yakuri	7	3.9	Anatase
Hanawa	7	4.0	
Aldrich	7	3.4	
TiCl(1)	52	4.3	
TiCl(2)	59	4.4	
Alkoxide	70	4.6	

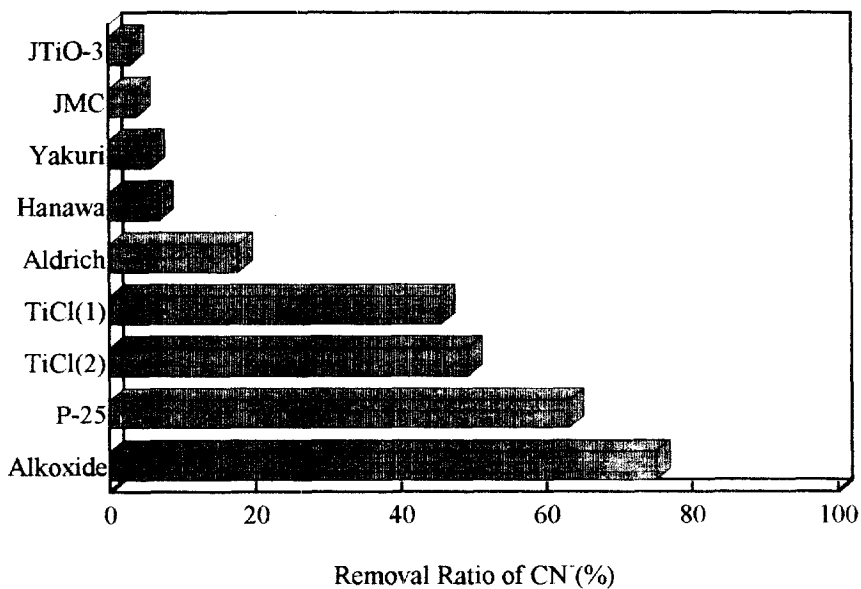


Fig. 1. Activity comparison of various kinds of  $\text{TiO}_2$  (initial  $\text{CN}^-$  conc. = 260 ppm, illumin. time = 30 min).

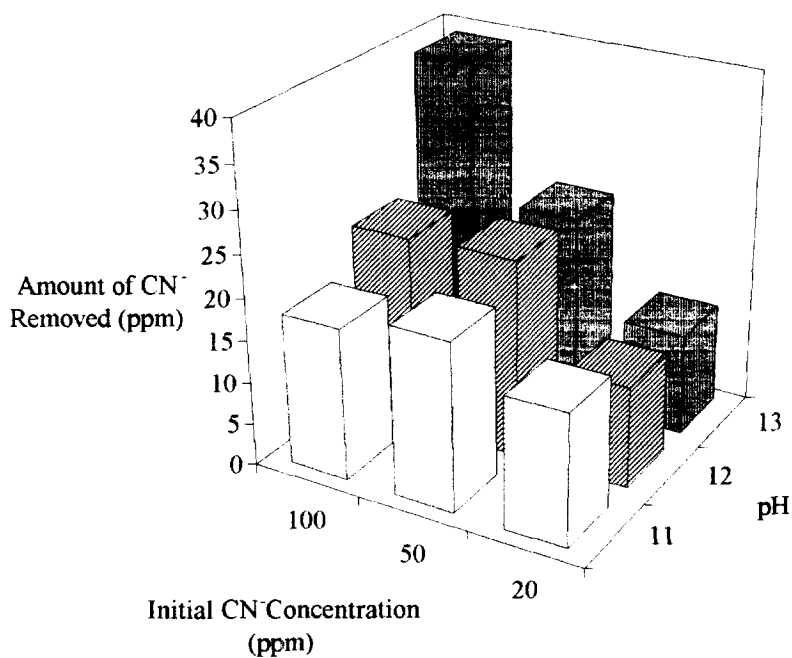


Fig. 2. Effects of initial  $\text{CN}^-$  conc. and pH on the removal of  $\text{CN}^-$  (illumin. time = 10 min).

한편, IR 흡착실험 결과 산점의 양이 중요한 변수로 작용한다는 것을 알 수 있었으며, 같은 anatase라 할지라도 제조방법에 따라 큰 차이를 보였다. 또한, "Alkoxide" 촉매내에서는 활성이 실제 빛을 받는 면적과 큰 상관관계를 보였다.

Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 pH와 초기농도의 관계를 살펴보면, pH가 낮을 수록 활성이 높다는 기존의 주장[4]은 낮은 초기농도에서는 적용되었으나, 농도가 높아지게 되면 이와는 달리 pH가 높아질수록 높은 활성을 보였다. 이는 속도저해반응이 pH와 농도에 따라 달라짐을 암시한다.

#### 참고문헌

1. Mario Schiavello, "Photocatalysis and Environment", p.499, Kluwer Academic Publishers, Palermo, 1987.
2. T. L. Rose and C. Nanjundiah, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3766 (1985)
3. Steven N. Frank and Allen J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **81**, 303(1977).
4. José Peral and Xavier Domenech, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **53**, 93(1992).