

Bisphenol A 분해를 위한 광촉매와 침지형 분리막 하이브리드 기초연구

노계환, 최승규, 이재욱¹, 문일식*
 순천대학교 화학공학과, ¹서남대학교 화학공학과
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

Fudamental Study on Hybrid Processes Consisting of Photocatalyst and Submerged Membrane for the Decomposition of Bisphenol A

Kye-Hwan Noh, Seung-Kyu Choi, Jae-Wook Lee¹, Il-Shik Moon*
 Department of Chemical Engineering National Suncheon University,
¹Department of Environmental & Chemical Engineering Seonam University
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

서론

산업폐수는 산업의 발달과 함께 증가되고 있으며 그 종류 또한 다양해지고 있다. 폐수 중에 함유된 다양한 오염물질 들을 물로부터 제거해 내는데는 UF, NF, RO와 같은 분리막을 이용한 물리적인 방법과 미생물, chemical, 그리고 광촉매를 이용하여 유기물을 산화시키는 화학적인 방법이 사용되고 있으며, 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다. 이중 최근 많은 연구가 진행되고 있는 고급산화공정 (Advanced Oxidation Processes, AOP)은 표준 활성 슬러지법으로는 처리가 곤란한 난분해성 유기물 폐수의 처리가 가능하며 건설비, 운전비 및 부지 절감 등에서 경제성이 있는 처리 방법이다. 또한, O₃, H₂O₂와 같은 산화제를 병용하여 운전할 경우, 광촉매 혹은 오존 단독으로 사용한 경우보다 유기 오염물질의 제거속도를 크게 증가시킬 수 있으며 부산물의 생성도 감소하는 것으로 밝혀졌다 [1-3].

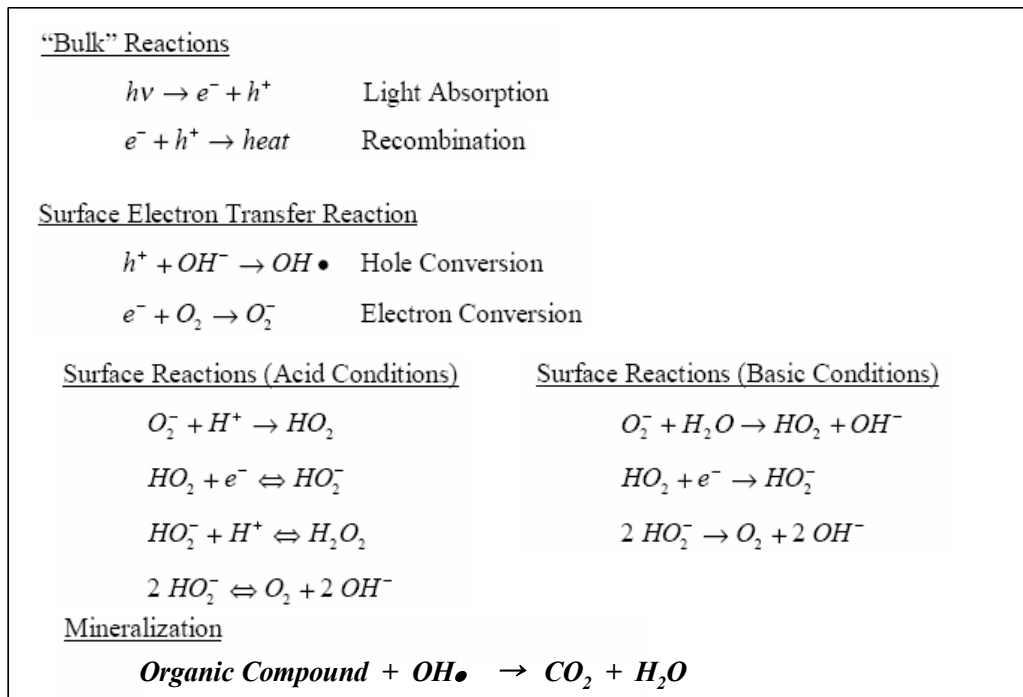
기존의 고급산화공정은 사용된 촉매의 분리문제로 인하여 촉매를 고정하여 폐수와 반응시키는 고정화법이 사용되어왔다. 그러나, 촉매를 고정하여 사용할 경우 촉매 비표면적 감소로 반응효율이 떨어지는 문제점이 있다. 반면 광촉매를 분산시켜 이용할 경우 효율은 높아지지만 입자의 분리 및 회수가 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 사용된 광촉매 입자의 분리 회수에 관한 연구가 활발히 추진되고 있다 [4]. 본 연구에서는 유기물 제거 효율을 높이기 위해 TiO₂를 물에 분산시켜 고급산화공정에 이용하였다. 사용된 TiO₂ 입자를 회수하여 재사용 하고자 PVC 공정에서 발생하는 폐수 중 COD 증가의 주 오염원으로 밝혀진 Bisphenol-A (BPA)를 대상으로 제거효율을 고찰하였다. 더불어, 사용된 광촉매를 침지형 분리막을 이용하여 회수함으로써 TiO₂와 침지형막으로 구성된 복합공정의 응용 가능성을 확인하고자 한다.

이론

TiO₂의 band gap은 약 3.2 eV로서 400 nm 이하의 파장을 갖으며, band gap 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛을 조사하면, 전자를 Valance band에서 Conduction band 까지 이동시키며 정공을 형성시킨다. 이때 방출된 전자는 폐수내의 용존산소 또는 과산화수소와 반응하여 OH 라디칼을 생성하며, 정공 또한 OH⁻ 또는 물과 반응하여 OH 라디칼을 생성하

거나 직접 유기화합물을 산화시킨다. 또한, 정공은 매우 강력한 산화력을 갖는데 정공의 위치에너지를 전위로 표시하면 수소기준전위로 약 +3V이며, 물의 산화전위가 약 1.2V인 점을 감안할때 매우 높은 산화력을 갖고 있음을 알 수 있다.

TiO₂ 등의 광촉매 반응 메카니즘은 복잡한 라디칼 반응을 수반하므로 아직까지도 반응 경로가 분명히 밝혀지지 않고 있으나 현재까지 일반적으로 받아들여지고 있는 반응 메카니즘은 다음과 같다.



실험방법

1. BPA의 정량

표준 BPA 용액 5, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 ppm을 각각 준비하여 UV 흡광도를 측정 (276.6nm) 함으로써 검량곡선을 얻었으며, 반응 전후의 UV 흡광도, TOC와 COD_{Mn}을 측정하여 처리효과의 지표로 삼았다.

2. BPA의 흡착

흡착실험에 사용된 2ℓ BPA 용액은 150ppm으로 제조하였으며, TiO₂ powder는 0.5g/ℓ의 농도로 첨가하였다. 농도 150ppm BPA 용액 100ml에 TiO₂ 첨가량을 0.05g~2g까지 변화시킨 용액을 200rpm shaker에 넣고, 빛을 완전히 차단한 상태에서 19시간동안 용액이 평형 흡착을 이루도록 하였다. 또한 흡착속도를 알아보기 위해 위와 동일한 조건에서 일정시간동안 샘플링하여 UV를 이용하여 분석하였다.

3. UV light에 의한 BPA의 처리

150ppm BPA 용액 2L를 UV 반응기(2.2L) 속에 넣고, TiO₂ (Degusa P-25, Anatase powder), Ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈)와 산소의 양을 조절하면서 UV 반응기 내에서 각 조건으로 일정시간 동안 반응시켰다. 이때 용액은 BPA가 TiO₂ 표면에서 흡착 평형을 이루게 한 후 사용하였다.

4. BPA의 분해 과정시 변화하는 pH와 ABS 측정

일정시간별로 반응 sample을 취하여 pH meter (EYELA. FC-10)로 Bis-A의 분해시

pH의 변화를 측정하였고 UV spectrometer (SHIMADZU. UV-160A)로 흡광도의 변화를 측정하였다. 용액내의 용존산소 변화량은 DO monitor (EYELA. FM-10)를 Recorder (SEKONIC. SS-100F)와 연결시켜 측정하였다.

결과 및 고찰

TiO₂에 대한 BPA 흡착평형량과 물질전달저항 결정을 위해 평형실험 및 속도실험을 실시한 결과, TiO₂ 단위무게(g)당 BPA 흡착량은 50 mg/g으로서 흡착량이 매우 크다는 것을 확인할 수 있었다(Fig 1). 한편, 회분식흡착장치조에서 수행한 속도실험 결과, 시간에 따른 농도감소경향이 초기에 급격히 감소하다가 다시 증가하고 또다시 감소함을 확인할 수 있었다(Fig 2). 이는 기존 흡착계와는 매우 다른 현상으로서 원인 규명을 위한 추가 실험이 진행되고 있는 실정이다.

전술한 바와같이 UV light를 이용한 광반응 공정에서는 촉매를 고정하여 사용할 경우 비표면적 감소로 분해효율이 낮아지므로 BPA가 흡착된 TiO₂를 용액내에 분산시킨 상태에서 진행하였다. 또한, BPA 제거 효율을 높이기 위해 O₂ 와 Ammonium persulfate(AP)를 산화제로 이용하였다. 산화제를 사용하지 않고 UV 빛만을 이용하여 광분해반응 했을때 BPA의 제거율이 50% 정도로 낮음을 확인할 수 있었다. 하지만 일정량의 산화제와 산소를 첨가했을 경우 제거효율이 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 여기서 사용된 산화제는 COD 측정이 어려운 H₂O₂ 대신에 OH radical의 생성을 돕고 그 자신이 OH radical을 생성시키는 ammonium persulfate (AP)를 사용하였다. AP만 사용하여도 BPA의 90% 이상의 제거율을 보여 AP의 역할이 BPA 제거에 필수적인 것으로 추정된다(Fig. 3). AP의 효과를 구체적으로 살펴보기 위해 TiO₂와 O₂ 존재시 AP의 양을 바꿔가면서 COD와 pH의 변화를 본 결과 산화제인 AP를 넣어주지 않으면, 광촉매와 O₂ 만으로는 BPA의 산화분해 반응을 일으키기 힘들다는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 4). 한편 UV/TiO₂/침지형분리막으로 구성된 복합공정의 파일럿 장치 (Fig.5)에서 BPA 흡착, 반응 및 TiO₂회수에 관한 다양한 실험조건에서 얻은 결과로부터 BPA 제거를 위한 복합공정의 타당성을 확인할 수 있었다. 지면의 제약상 자세한 내용은 학회발표에 제시할 계획이다.

참고문헌

1. 전지선, 조규진, 고중숙, 문일식. Bisphenol-A의 산화분해반응. 화학공학의 이론과 응용. 제 3 권 2 호, p.2761.
2. Shinpon Wang, Fumihide Shiraishi, Katsuyuki Nakano, "A synergic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution", Chemical Engineering Journal, 87, 261-271, 2002.
3. Yoshihisa Ohko, Isao Ando, etc. Degradation of Bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst, Environ. Sci. Technol. 35, (2001), 2365-2368.
4. Sung4 ChoP, Sung-gi Kimb. etc, Particle behavior in air agitation submerged membrane filtration, Desalination, 158, 181-1(2003).

감사의 글

본 결과물은 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

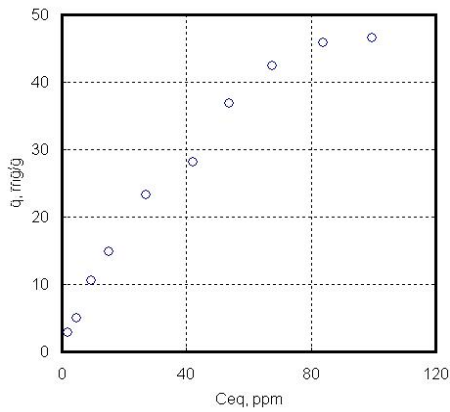


Fig 1. Adsorption isotherm of BPA on TiO₂

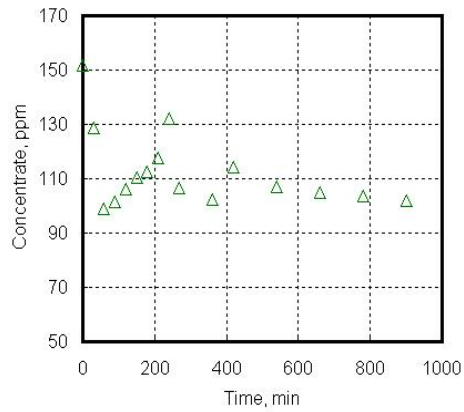


Fig 2. Concentration decay curves of BPA on TiO₂.

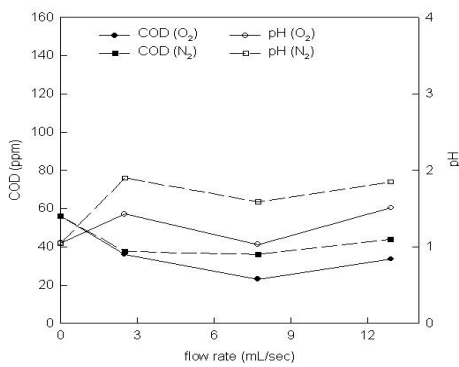


Fig 3. Evaluation of AP dosage in terms of COD and pH.

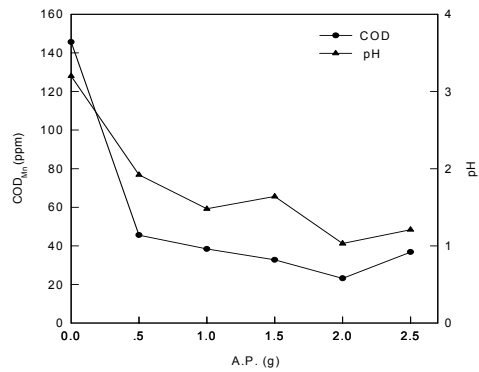


Fig 4. Effect of O₂ and N₂ on the removal of COD.

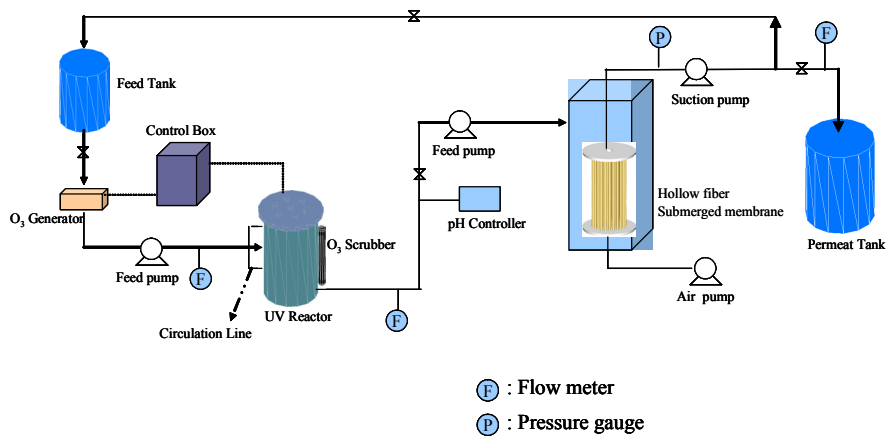


Fig 5. Schematic Diagram of pilot plant equipment for TiO₂/UV/Submerged hollow fiber membrane system.