

## UV/TiO<sub>2</sub> 시스템을 이용한 수용성 절삭유의 분해특성에 관한 연구

이창훈 · 박찬진<sup>\*†</sup> · 김성현

\*시립인천전문대학 환경공학과  
고려대학교 화학공학과

(2000년 6월 12일 접수, 2001년 2월 9일 채택)

## Photodegradation of Water-Soluble Cutting Oil Using UV/TiO<sub>2</sub> System

Chang-Hun Lee, Chan-Jin Park<sup>\*†</sup> and Sung-Hyun Kim

*\*Dept. of Env. Eng., Incheon City College, Incheon 402-750, Korea*

*Dept. of Chem. Eng., Korea University, Seoul 136-701, Korea*

(Received 12 June 2000; accepted 9 February 2001)

### 요 약

현탁식 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템을 이용하여 전처리과정을 거친 수용성 절삭유의 광분해 특성을 처리수내의 유기물에 대한 TiO<sub>2</sub> 첨가량, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입량, 빛의 세기, 초기농도 등을 변화시켜 가며 고찰하였다. 본 실험 조건에서 COD를 이용한 유기물의 분해 효율을 볼 때에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입은 효과적이었다고 COD 제거율은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입유량의 증가에 따라 감소함을 알 수 있었다. 광분해 속도는 빛의 세기가 증가됨에 따라 증가하였으며 초기농도의 변화에 따른 COD 제거율에 비례함을 알 수 있었다.

**Abstract** – The characteristics of photodegradation of water-soluble cutting oil with the demulsified pretreatment were investigated in several different conditions, such as the input amount of TiO<sub>2</sub>, dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, light intensity and initial concentration. The oxidation reagent of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was effective for better removal efficiency of COD. Removal efficiency of COD was decreased linearly with input amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the photodegradation rate of cutting oil was increased with light intensity. The rate of photodegradation increased with the increase of light intensity, and was proportional to the removal efficiency of COD with the change of initial concentration of cutting oil.

Key words: Photodegradation, Light Intensity, Cutting Oil

### 1. 서 론

산업의 고도화 및 다양화와 더불어 부수적으로 발생하는 산업폐기물의 하나인 오일함유 금속가공 폐액은 COD(Chemical Oxygen Demand)가 약 30,000-100,000 ppm 정도인 악성 폐수로 국내 발생량이 1995년을 기준으로 연간 세척 폐액이 100만톤, 절삭폐액이 30만톤, 압연폐액이 11만톤 등이 발생하였고 매년 평균 13.8%씩 지속적으로 증가하고 있다[1].

금속가공유체를 사용하는 가공업체는 폐액 자체처리시설을 갖추지 못하여 위탁처리를 주로 하고 있으나 처리단가가 계속적으로 상승하고 있어서 경제적인 어려움을 겪고 있다. 처리의 부실로 인해 오일함유 폐액이 하천에 유입될 경우 소량이라도 식수원의 수질에 심각한 영향을 미치게 된다. 따라서 인구 밀도가 높은 국내의 실정에서는 환경보전 측면에서 오일함유 폐액의 발생량을 감소시키고 경제적으로 처리할 수 있는 기술 확보가 주요 관심의 대상이 되고 있다.

금속가공공정에 사용되는 유체는 사용하는 목적에 따라 매우 다양하나 크게 수용성과 비수용성으로 구분되며, 수용성 금속가공유체는 세척제, 절삭유, 연삭유, 이형제 등이 있다. 수용성 금속 가공폐액의 성분은

유체의 종류에 따라 다양하나 통상, 공정 중에 혼입되는 비수용성 부상유와 에멀전(emulsion)상태의 오일 그리고 각종 금속chip과 박테리아 등이 함유되어 있다.

부상유는 oil skimmer, API, CPI 등과 같은 기계적 분리방법에 의해서 쉽게 제거될 수 있으나, 에멀전 함유폐수는 산분해법이나 염석법으로 에멀전을 파괴한다. 그리고 공기 부상법과 같은 분리 공정에 의하여 일반 부상유로 전환된 오일을 제거한 다음 화학응집공정으로 극미립자의 에멀전을 응집시킨 후 침강 혹은 부상시켜 제거한다.

처리수에는 유분이 거의 제거되지만 계면활성제와 산화방지제, 방청첨가제 등 여러 기능성 화합물이 함유되어 있어 이를 분리하기 위해서 활성탄에 의한 흡착이나 생물학적 처리가 필요하다. 그러나 이러한 방법은 처리공정이 복잡하고 다량의 슬러지를 발생시키며 제거 효율이 좋지 않아 방류기준에 부적합할 뿐만 아니라 오일함유 폐액발생량이 일정치 않아 생물학적 처리에 어려움이 많다[1].

이러한 문제점을 극복하기 위해서 새로운 수처리 기술개발이 필요하며, 이와 같은 관점에서 고도처리기술에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[2, 3]. 이중에서 고급 산화 기술의 일종인 TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화시스템은 표준 활성슬러지법으로 처리가 곤란한 폐수가 처리가능하며 건설비, 운전비 및 부지 절감 등에서 경제성이 있어 수질과 대기 내에 함유된

<sup>†</sup>E-mail: parkcj21@dreamwiz.com

유기화합물의 효율적인 제거방법으로 최근 주목받고 있으며[4, 5-7],  $H_2O_2$ ,  $O_2$ 와  $O_3$  등의 산화제와 동시에 사용하여 산화력을 증진시키는 방법이 연구되고 있다[3, 6].

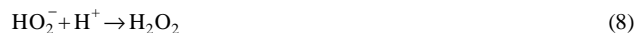
광촉매를 이용한 수처리 방법은 기존의 처리 방법에 비하여 생성물이 환경에 심각한 문제를 일으키지 않으며, 조절이 용이하고, 현재 사용하고 있는 자외선의 수처리 공정에 응용할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 수용성 절삭액에 대하여 산분해법에 염을 첨가하여 에멀전을 파괴하는 전처리과정을 거친 후 부상된 유분을 제거하고자 하였으며 처리액에 남아있는 미량 유분, 계면활성제, 그리고 산화방지제, 극압첨가제 등의 기능성 화합물에 대해 기존의 후처리 방식대신 UV/ $TiO_2$  시스템을 이용하여 분해 특성을 고찰하였다.

## 2. 광촉매 반응

$TiO_2$ 의 광촉매 반응 메카니즘은 아직까지 확실히 밝혀져 있지 않지만  $TiO_2$  표면의 OH 라디칼 형성은 다음과 같이 설명되고 있다. UV 램프에 의해서 자외선이 촉매인  $TiO_2$ 에 에너지를 공급하면,  $TiO_2$  전도대(conduction band)로 방출된 전자와 전공으로 나뉘어지며, 생성된 전공은 촉매 표면에 흡착된 물분자나 촉매 주위의 수산화 이온(hydroxyl ion)과 반응하여 수산화 라디칼(OH radical)을 생성하게 된다[10-12].



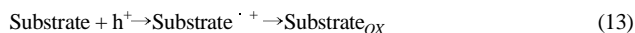
일반적으로  $O_2$ 는 반도체 관련 반응에서 중요한 역할을 한다.  $TiO_2$  반응 메카니즘에서 산소의 환원에 의해 생성된  $O_2$ 는 과산화 이온을 거쳐 보다 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼이 되거나 혹은 물과 산소로 전환된다고 생각된다. 물 속의 용존 산소는 다음과 같이 전도대(conduction-band)의 전자를 트랩하여  $O_2$  라디칼을 형성하여 이로부터  $H_2O_2$ 를 형성한다[12, 13].



위의 반응식에서 생성된  $H_2O_2$ 는 다음과 같이 OH radical을 형성한다.



생성된 OH 라디칼과 전공은 다음과 같은 경로를 거쳐 유기물들과 반응한다.



위의 반응 메카니즘과 같이  $TiO_2$ 를 이용한 광분해 반응에서는  $O_2$ 와  $H_2O_2$ 의 영향이 중요함을 알 수 있으며 고농도 폐수처리의 경우 OH 라디칼 형성을 돕기 위해  $O_2$ 와  $H_2O_2$ 를 투입하게 된다.

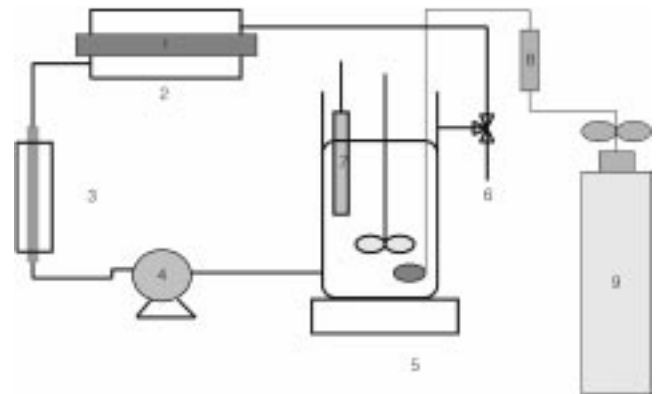


Fig. 1. Schematic diagram of UV/ $TiO_2$  system.

- |                         |              |
|-------------------------|--------------|
| 1. UV lamp(150 & 400 W) | 6. Sampler   |
| 2. UV reactor           | 7. DO meter  |
| 3. Heat exchanger       | 8. Flowmeter |
| 4. Circulation pump     | 9. Oxygen    |
| 5. Reservoir            |              |

Table 1. Experimental condition of the UV/ $TiO_2$  system

Experimental conditions	Range of variables
Total sample batch volume	1.8 L
Reactor volume	0.9 L
UV lamp	Polychromatic(ULTRATECH, Osram)
Volumetric flow rate	1.4 L/min
$TiO_2$	Degusa P-25

## 3. 실험

본 연구에 사용한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었으며 Table 1은 이러한 실험장치의 사양과 운전조건을 나타낸 것이다. 실험에 사용된 시료는 수용성 절삭유 EC-110(Shin A Chemicals Co.)을 실제 현장에 사용하는 물과의 희석 배율 1:20의 무게비로 희석한 후, emulsion breaker로써 Alum,  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ 를 선정하였다. 시료 200 g을 기준으로  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ 의 양을 달리하며 상분리도를 고찰하였고,  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ 의 양을 고정한 후 Alum의 양을 달리하며 상분리가 끝나는 평형 시간을 관찰하여 투입량을 결정하였다. 시료의 양을 18 kg으로 scale-up한 후 200 g의 기준 시료에서 결정된 emulsion breaker를 투입하고 시간에 따른 상분

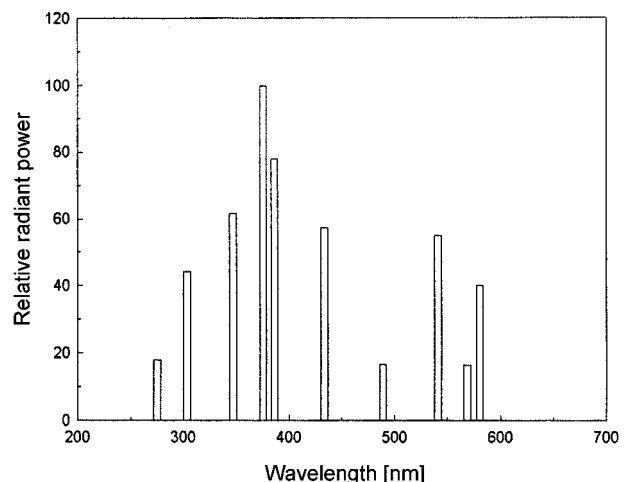


Fig. 2. Relative radiant power distribution of radiant wavelength(nm) for UV lamp.

Table 2. Specification of UV lamps

	Lamp power (W)	Radiant power (≤ 315 nm) W	Radiant power (315-380 nm) W
Ultratech 150	150	5	22
Ultratech 420	420	20	80

리도를 고찰하여 평형시간을 산출하였다.

Fig. 2에 실험에 채택된 UV 램프의 파장분포를 도시하였고, Table 2에는 사용한 2가지 종류의 램프에 대한 전력과 빛의 세기 관계를 나타내었다. 전처리과정을 거친 시료는 TiO<sub>2</sub>(Degusa P-25)와 섞어서 현탁액 상태로 저장조에 도입한 후 펌프를 통해서 UV 램프가 설치된 이중관 형태의 반응기로 보내지며, 반응 생성열은 열교환기로 제거하였다. 반응에 필요한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 주사기를 이용하여 조업 개시 직전에 순간적으로 공급하였다. 밸브로 채워진 시료는 주사기 필터(기공 0.45 μm, MFS Co.)에 의해서 TiO<sub>2</sub> 입자를 제거한 후 COD를 측정하였다.

반응장치는 순환반응기 형태로서 순환비 R이 ∞로 배출류 없이 운영되므로 연속 교반반응조(CSTR)와 동일하여 진다. 샘플링은 일정 시간 간격으로 행하였으며 잔류 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>량, 용존 산소량 등을 측정하였다. 광촉매 분산 반응기의 절삭액에 대한 분해 효율을 측정하기 위해서 COD를 이용하였다. COD는 공정시험방법에 의한 COD<sub>cr</sub>을 비색측정법에 의해서 측정하였다[14]. 시료채취용액 중 잔류 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>량은 간접 요오드 법으로 적정하여 측정하였으며[19] 시료내의 용존산소량의 변화를 측정하기 위해서, DO meter(Model 100, Dong-Shin Eng.)를 사용하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 촉매량

우선 촉매량과 제거효율과의 상관 관계를 알아보기 위해서 시료의 초기 농도와 빛의 세기 등을 일정하게 고정시킨 후, 촉매량을 변화시키면서 실험하였다. Fig. 3은 pH가 3이고 온도 37 °C일 경우 시료의 초기 농도가 COD 2,100 ppm에서 촉매량을 0.01-0.1 wt%로 변화시키며 수행한 결과인데 본 실험 범위 내에서는 TiO<sub>2</sub>가 0.01-0.1 wt%에서 투입량이 적절함을 알 수 있다. 한편 Fig. 4는 동일한 조건에서 실온인 경우에 실험한 결과로서 0.03-0.08 wt%에서 비슷한 분해 효율을 보임을 알 수 있다.

일반적으로 광반응기의 설계에 있어서 UV intensity와 촉매량은 서로 반비례하므로 촉매량이 증가할수록 산란에 의한 UV 조사거리 감소와 TiO<sub>2</sub> 입자 응집에 의한 활성점 감소를 초래한다고 알려져 있다[7, 15].

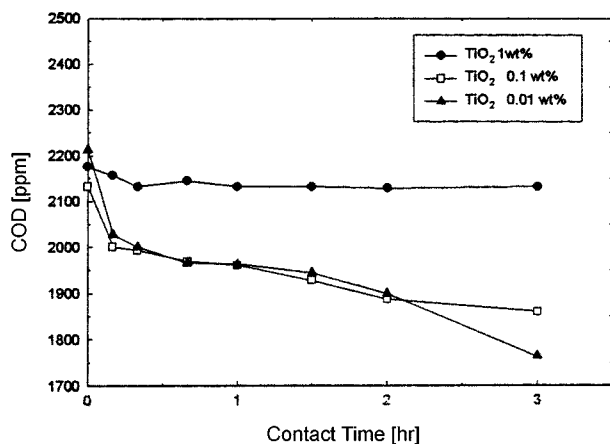


Fig. 3. COD variation at various TiO<sub>2</sub> dosage(0.01-0.1 wt%)(UV=150 W, T=37 °C, pH=3).

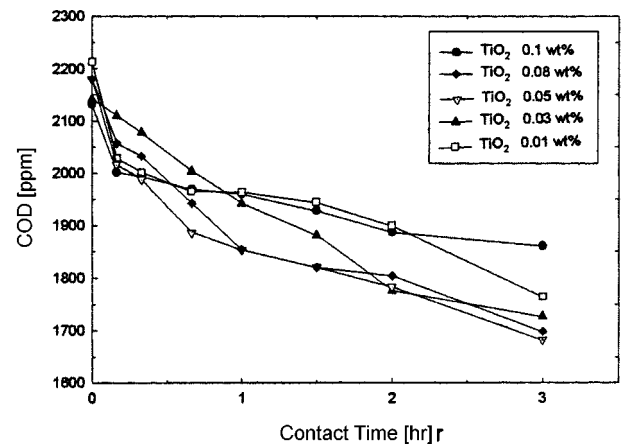


Fig. 4. COD variation at TiO<sub>2</sub> dosage(0.01-0.1 wt%)(UV=150 W, T=room temperature, pH=3).

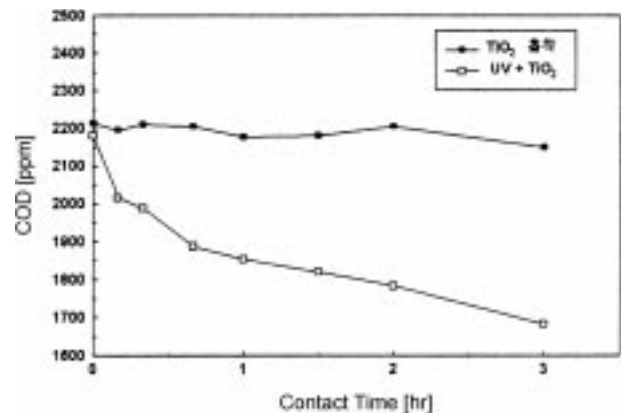


Fig. 5. Comparison of dark adsorption vs UV radiation(UV=150 W, TiO<sub>2</sub>=0.05 wt%, T=room temperature, pH=3).

그러나 촉매량이 작아지면 반응에 필요한 활성점의 양이 감소하므로 광촉매 반응에서 기준 광원에 대한 촉매 최적량이 존재하게 된다. 한편 TiO<sub>2</sub>가 1 wt%로 증가되면 촉매량 증가로 인한 산란현상으로 광 조사길이 감소되어 반응이 진행되지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5에 TiO<sub>2</sub> 0.05 wt%일 경우의 단순흡착능(dark adsorption)과 광반응을 이용한 분해능을 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 COD가 2,200 ppm 영역에서 오차 범위 ±5%로 흡착선의 COD 변화가 포함되므로 단순흡착은 광반응에 의한 분해능과 비교할 때 거의 발생되지 않음을 알 수 있고, 초기 COD에 비하여 TiO<sub>2</sub> 투입량이 매우 작으므로 단순 흡착을 거의 무시할 수 있다고 사료된다.

광분해 반응은 광촉매의 활성점에 유기물이 흡착되면서 반응이 진행된다. 따라서 시료의 초기농도가 매우 작을 경우, 광분해능 향상에 있어 촉매상 유기물질의 흡착능(adsorbability)은 매우 중요한 요인이 될 수 있다. 따라서 기존 광촉매를 활성탄, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>와 같은 다공성 물질에 함침시키는 연구가 많이 진행 중이다[16, 17]. 본 연구에서는 유기물의 초기 농도가 매우 높으므로, 위와 같은 촉매에 대한 변형은 고려하지 않았다.

### 4-2. 초기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입량

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입량이 효율에 미치는 영향을 고찰하기 위해서 시료의 초기농도가 COD 2,100 ppm에서 촉매량과 빛의 세기를 일정하게 고정 한 후 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입량을 500-4,000 ppm으로 변화시키며 실험을 진행하였다. 식 (9)-(11)에서 알 수 있는 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 TiO<sub>2</sub>에서 전도대(conduction band)로 전이된 전자와 반응하여 OH 라디칼을 생성하고 superoxide 라

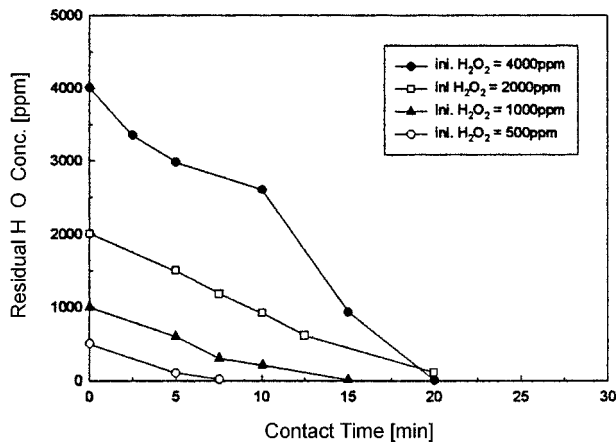


Fig. 6. Residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> input (UV=150 W, TiO<sub>2</sub>=0.05 wt%, T=room temperature, pH=3).

디칼과 반응하여 OH 라디칼을 생성한다. 또한 UV의 직접조사에 의해서 OH 라디칼을 형성하므로 광촉매의 산화력을 증가시켜 개선된 제거 효율을 얻을 수 있다. 그러나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 OH 라디칼을 소모할 수 있는 scavenger 역할도 하기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입량에 대한 최적조건을 결정할 필요가 있다.



Fig. 6은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도 변화에 따른 잔류량의 변화 정도를 나타낸 것이다. 시간이 진행됨에 따라 잔류 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양이 감소됨을 알 수 있다. 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 초기 투입량의 증가에 따른 소모 시간은 비례적으로 증가하는 것이 아니라, 과산화 수소의 양이 증가할수록 감소 폭은 더 급격해짐을 알 수 있으며 4,000 ppm에서 감소율이 매우 급격해진다. 한편 Fig. 7은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입량 증가에 따른 시료내의 용존 산소량 변화를 관찰한 것이며 초기에 용존산소가 감소하다가 시간이 지남에 따라 평형 조건에 도달함을 알 수 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입량이 2,000 ppm일 경우 초기에 9 ppm까지 증가하다가 과산화수소의 소모에 의해서 평형값에 도달하며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투입량이 4,000 ppm일 때에는 32 ppm 까지 증가하면서 평형값에 도달함을 알 수 있다. 2,000 및 4,000 ppm에서 용존산소 변화량이 평형에 도달하는 시간과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 소모시간과 비슷함으로 보아, 용존산소는 과량의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 존재 하에서 반응에 따른 생성물로 간주할 수 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입량 증가에 따라 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 소멸속도가 증가하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 식 (10)과 같이 O<sub>2</sub>를 생성하는 분

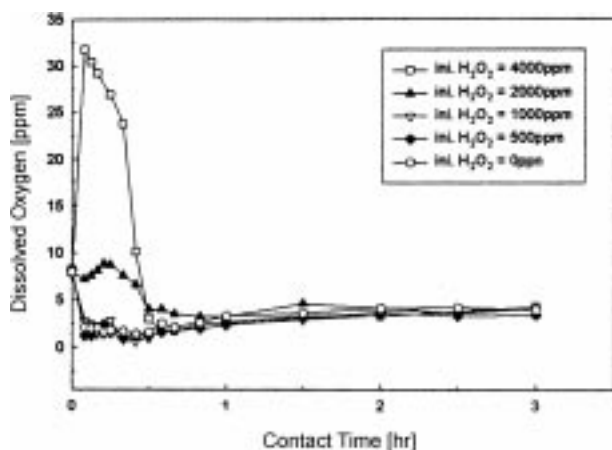


Fig. 7. Variation of dissolved oxygen concentration at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> input.

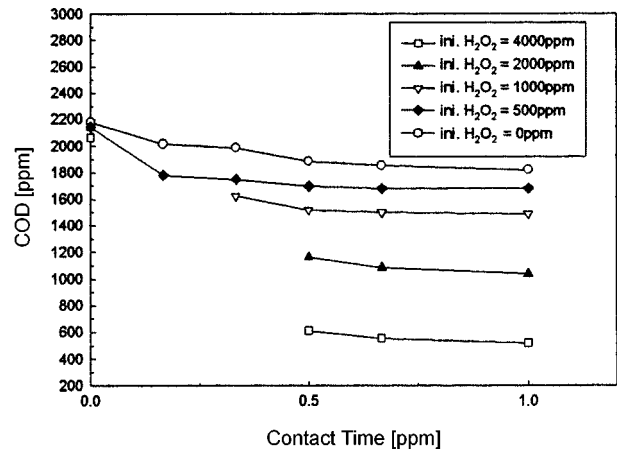


Fig. 8. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> input (0-4,000 ppm) on COD removal (UV=150 W, TiO<sub>2</sub>=0.05 wt%, T=room temperature, pH=3).

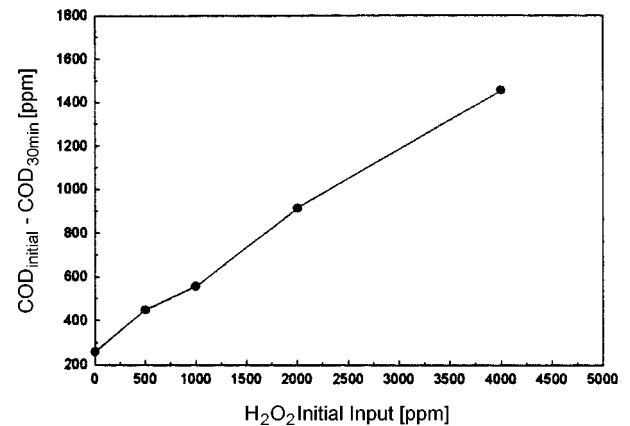


Fig. 9. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> input on COD removal at t=30 min (UV=150 W, TiO<sub>2</sub>=0.05 wt%, T=room temperature, pH=3).

해반응이 우세하게 됨에 따라 시료내 용존산소의 증가는 식 (4)와 같이 촉매표면의 전자를 포집하여 superoxide 라디칼(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 형성하고, 이 라디칼이 다시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 반응 속도가 증가하게 된다.

Fig. 8은 과산화 수소의 투입에 따른 COD 감소율을 나타낸 것이다. 과산화 수소는 COD 유발 물질이므로, 과산화수소가 소모된 이후의 COD를 산출하였으며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입량의 증가에 따라서 COD 감소는 UV/TiO<sub>2</sub> 계 보다 급격하게 증가함을 보여준다. 한편 Fig. 9는 반응기내의 체류시간 30분을 기준으로 했을 때, COD 감소 효율을 나타낸 것이다. 촉매 자체만의 분해능을 무시할 수 있다면, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입량에 따라서 COD는 선형적으로 감소하며, 0-4,000 ppm의 투입 조건에서는 COD 감소에 대하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 scavenger 역할은 나타나지 않았다. 이와 같은 이유는 시료내 유기물의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가에 의해서 생성된 OH 라디칼 초기 농도가 매우 높으므로 식 (12)와 같은 유기물의 산화반응이 식 (14)와 같은 부반응에 비하여 우세하게 되어짐을 고려할 수 있다.

Fig. 10은 UV를 조사하지 않은 상태에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 변화 정도를 나타낸 것이며 이러한 상태에서는 반응이 거의 진행되지 않음을 알 수 있다. 이것은 TiO<sub>2</sub>가 활성을 띠지 못하게 되어 전자나 정공을 생성할 수 없게 되기 때문이다. 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 OH 라디칼로의 직접 분해에 필요한 에너지 지원이 존재하지 않기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해 반응이 일어나지 않게 된다.

#### 4-3. 빛의 세기

광원의 세기에 따른 광촉매 반응의 특성을 알아보기 위해서, 똑같은 파

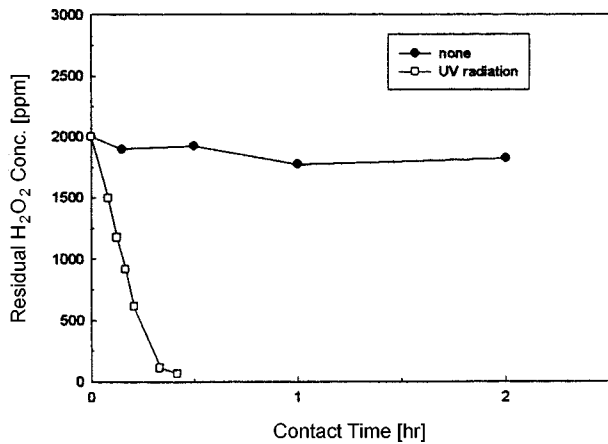


Fig. 10. Effect of UV radiation for residual H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration(UV=150 W, TiO<sub>2</sub>=0.05 wt%, T=room temperature, pH=3).

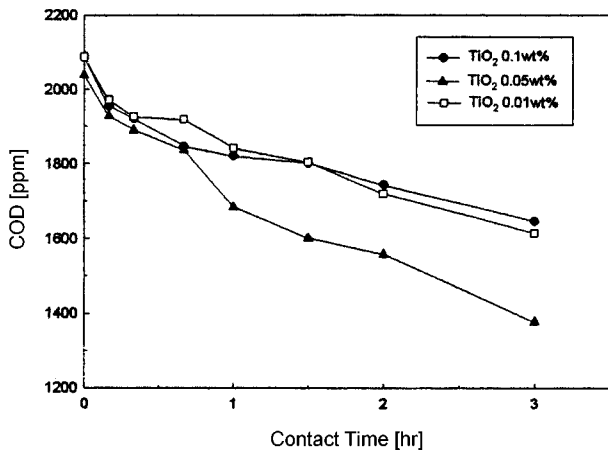


Fig. 11. COD variation at TiO<sub>2</sub> dosage(0.01-0.1 wt%)(UV=420 W, T=37 °C, pH=3).

장대를 가지는 광원을 150 W에서 420 W로 교체한 후 실험하였다. 3장의 Table 2에서 보는 바와 같이 실제 광촉매 반응에 쓰이는 380 nm 이하의 빛을 기준으로 할 때 광원의 세기는 27 W에서 100 W로 3.7배 증가하였다.

Fig. 11은 촉매량 변화에 따른 광촉매의 분해능을 관찰한 것으로써, 4-2절의 결과와 같이 본 실험 범위 내에서는 0.05 wt% 일 때에 성능이 높게 나타남을 알 수 있다. 광원 세기의 증가분에 따른 최적 촉매량의 변

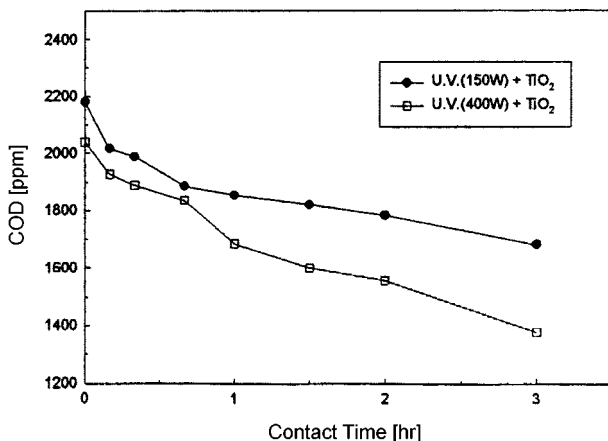


Fig. 12. Effect of UV intensity on COD removal(TiO<sub>2</sub>=0.05 wt%, pH=3).

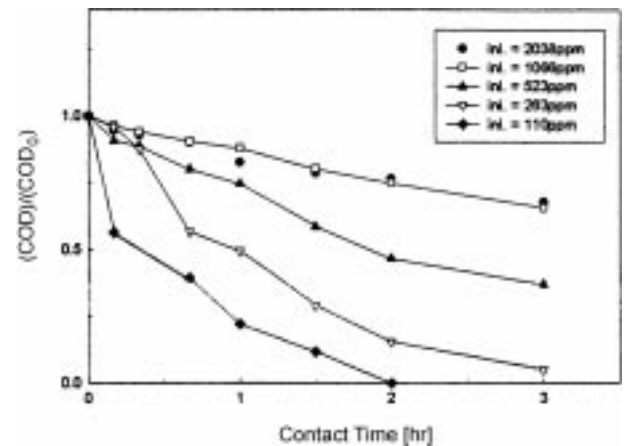


Fig. 13. COD removal efficiencies for various initial concentration(UV=420 W, TiO<sub>2</sub>=0.05 wt%, T=37 °C, pH=3-4).

화는 그리 크지 않음을 알 수 있다. 한편 Fig. 12는 광원 세기의 변화에 따른 TiO<sub>2</sub>가 0.05 wt%일 경우의 광분해능을 관찰한 것으로 빛의 세기 증가에 따라 증가됨을 알 수 있다. UV 광원의 증가에 따라 온도는 10 °C 정도 증가하였으며 온도의 증가에 따른 반응속도의 증가분을 무시한다면 빛의 세기 증가에 따른 반응성의 향상은 UV 조사거리의 증가와 전자와 정공 사이의 재결합속도 증가를 들 수 있다[15].

#### 4-4. 초기 농도

초기 농도가 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 광원과 투입 촉매량을 고정된 후 증류수로 희석하면서 실험을 실시하였다. Fig. 13은 TiO<sub>2</sub> 0.05 wt%, UV 420 W일 경우의 초기농도를 COD 2,038-110 ppm으로 1/2 씩 희석하면서 진행하였다. 증류수의 희석에 따라서 시료의 pH는 증가하여 COD가 110 ppm에서는 pH가 4로 증가하게 되지만 증가폭이 그리 크지 않으므로 pH 변화에 따른 광분해능 변화의 효과는 고려하지 않았다.

실험결과에서 초기농도가 감소됨에 따라 COD 제거 효율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 수용액상의 유기물 자체의 UV 흡수와 산란 효과는 TiO<sub>2</sub> 입자들에 비하여 무시할 수 있으므로, 기존 UV 광원에 대하여 활성을 띠는 촉매 반응점의 수는 유기물의 농도에 상관없이 일정하기 때문이다. 따라서 초기 농도 증가분은 광촉매의 단위활성점 당 유기물 농도의 증가를 가져오므로 광분해효율의 감소를 관찰할 수 있다[7, 12, 18].

#### 4-5. 용존산소

용존산소 변화에 따른 분해효율의 경향을 관찰하기 위하여 광원과 초기농도를 일정하게 유지한 후 산소를 sparging하지 않은 조건에서 UV, UV/TiO<sub>2</sub> 0.05 wt%로 한 경우와 저장조에서 sparger를 통하여 510 cc/min의 속도로 산소를 sparging할 경우 반응에 따른 용존산소량과 광분해능의 변화를 관찰하였다. Non-sparging조건에서는 UV, UV/TiO<sub>2</sub>에서 용존산소량은 반응전 6±0.5 ppm에서 반응초기에 급격하게 감소하여 반응 시간 20분내에 0.2±0.1 ppm의 평형값을 나타낸다. 그리고 산소는 저장조 교반에 의해서 대기 중에서 연속적으로 공급되므로 반응시간동안 일정한 속도로 소비됨을 알 수 있다.

UV 자체만으로도 분해반응은 진행되므로 시료내 용존 산소는 TiO<sub>2</sub>의 광합성에 의해서 생성된 전자에 의한 trap 뿐만이 아니라 시료내 유기물 분해에 의해서 생성되는 중간체와의 라디칼반응에 의해서도 소모됨을 알 수 있다. 따라서 산소는 광화학반응처럼 라디칼 생성에 의한 반응에서 산화제로 필요함을 알 수 있다. 반응 시작과 함께 sparger에 의하여 산소를 공급하였고 sparging 조건에서는 sparging 개시에 따라 용

존산소량이 급격히 증가한 다음  $20 \pm 2$  ppm에서 평형에 도달되었다. 이것은 식 (4)-(11)에서 알 수 있듯이 용존산소가 증가됨에 따라  $\text{TiO}_2$  표면에 생성된 전자를 효과적으로 트랩하여 OH 라디칼 생성속도를 증가시킬 뿐만 아니라 반응에 따른 중간체의 산화반응을 촉진시키기 때문에 사료된다.

## 5. 결 론

본 연구를 통하여 UV/ $\text{TiO}_2$  시스템을 이용한 절삭유와 광분해 반응 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 현탁 반응식 광촉매장치에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 첨가는 시료의 COD 제거속도를 증가시키며,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 첨가량이 증가할수록 500-4,000 ppm 범위에서는 COD 제거율이 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.
- (2) UV의 조사 세기가 증가할 경우에 광분해속도는 증가하였으나 적정한 촉매 투입량에 대하여 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.
- (3) 초기농도의 감소에 따라 광분해속도는 증가하였으며 COD 제거속도는 비례함을 알 수 있었으며 용존 산소량의 증가에 따라 광반응속도가 증가하였다.

## 참고문헌

1. "Development of Minimization and Recycling System of Waste Water Containing Oil in Metal Manufacturing Process," Ministry of Environment(1995).
2. Serpone, N. and Pelizzetti, E.: "Photocatalysis Fundamentals and Applications," John Wiley Sons(1989).
3. Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A. M.: *Chem. Rev.*, **93**, 671 (1993).
4. Montserrat, P., et al.: *J. Photochem. & Photobiol.*, **109**, 281(1997).
5. "Development of Waste Treatment System using Solar Light, Korean Institute of Energy Research(1996).
6. Kim, S.-J. and Moon, J.-O.: *J. KSSE*, **19**, 391(1997).
7. Choi, J.-I.: "Computer Simulation of Photochemical Degradation of Formic Acid in the Reactor of  $\text{TiO}_2$  Suspension," Yonsei Univ., MS Thesis(1997).
8. Marye, A. F. and Maria, T. D.: *Chem. Rev.*, **93**, 341(1993).
9. Amy, L. L. and Christopher, P. H.: *Chem. Rev.*, **95**, 753(1996).
10. Izumi, I., Dunn, W. W., Wilbourn, K. O., Fan, F. F. and Bard, A. J.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 3207(1980).
11. Izumi, I., Fan, F. F. and Bard, A. J.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 218(1981).
12. Al-Ekabi, H. and Serpone, N.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726(1988).
13. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, M. and Itaya, A.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 2015(1985).
14. "Standard Method," 15th ed. APHA AWWA EWF(1995).
15. Yuksel, I. and Ayse, N. O.: *J. Photochem. & Photobiol.*, **96**, 175(1996).
16. Hiroyuki, U. and Tanabe, K.: *CHEMISTRY LETTERS*, 1995(1993).
17. Carl, A. and Allen, J. B.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 9882(1995).
18. Matthews: *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328(1987).