

총인처리시설에서 발생한 슬러지를 리사이클한 TFS(TiO_2 From Sludge, 광촉매) 제조 공법



강찬술

- 2017. 충남대학교 유기소재·섬유시스템 공학과 박사
- 2017-2018. 한국화학연구원 선임연구원
- 2019-현재. 신한대학교 섬유소재공학과/첨단소재공학과 부교수(학과장)



여우석

- 2018. 경남대학교 토목공학과 학사
- 2020. 경남대학교 사회기반시스템공학과 석사
- 2020-현재. 신한대학교 스마트토목도시 환경공학전공 박사과정



나병찬

- 2022. 신한대학교 섬유소재공학과 학사
- 2022-현재. 신한대학교 스마트토목환경 도시공학전공 석사과정



장호중

- 2014. 충남대학교 전자공학과 박사
- 2008-2023. KAIST IT융합연구소 팀장
- 2023-현재. KAIST 공과대학 융복합연구센터 센터장



이채석

- 2016. 부산대학교 전기전자컴퓨터공학과 박사
- 2016-2023. KAIST IT융합연구소 부팀장
- 2023-현재. KAIST 공과대학 융복합연구센터 팀장



김종규

- 2012. 런던대학교(UCL) 토목환경공학전공 박사
- 2013-2014. 런던대학교 (UCL) 연구교수
- 2015-2020. 경남대학교 토목공학과 교수
- 2020-현재. 신한대학교 에너지공학과 교수

1. 서론

1.1. 광촉매(Photocatalyst)란?

1.1.1. 광촉매의 특징

광촉매란 반도체 물질과 같이 일정 세기 이상의 빛을 조사하면 전자가 발생된다. 전자가 발생되는 데 필요

한 에너지 값을 밴드 갭 에너지(band-gap energy)라 부르는데 물질마다 밴드 갭 에너지의 차이가 있다. 산화-환원 전위차는 광촉매 종류에 따라 각각 다르다. 광촉매의 종류에는 대표적으로 이산화티타늄(TiO₂), SnO₂, ZnO₂, CdS 등이 있다. 이산화티타늄은 높은 산화-환원력으로 인해 광촉매 성능이 뛰어나며 가격이 저렴하고 물리-화학적으로 안정되어 인체에 무해한 물질로 알려져 있어 다양한 분야에서 연구가 이루어지고 있다 (Athanasakou, Moustakas, Morales, Martinez, 2015). Table 1은 광촉매로 사용될 수 있는 물질을 정리한 것이다. 산화 환원 반응으로 광촉매 반응이 시작되기 때문에 밴드 갭은 광촉매 활성을 결정하는 중요 인자이다. 그리고 Figure 1에서는 각 광촉매 종류마다 가지고 있는 고유의 밴드 갭 에너지의 범위를 나타내었다.

Table 1. 광촉매로 사용 가능한 물질들의 종류

Classification	Photocatalyst
Solid (Metal oxides and sulfides)	TiO ₂ , ZnO, Nb ₂ O ₅ , WO ₃ , SnO ₂ , ZrO ₂ , SrTiO ₃ , KTaO ₃ , Ni-K ₄ N ₆₆ O ₁₇ , CdS, ZnS, CdSe, GaP, CdTe, MoSe ₂ , WSe ₂ ,
Liquid (homogeneous metal complex etc.)	[Ru(bpy) ₃] ²⁺ , Cocomplex, Rhcomplex Porphyrin derivatives (Zn, Al, Mg,)

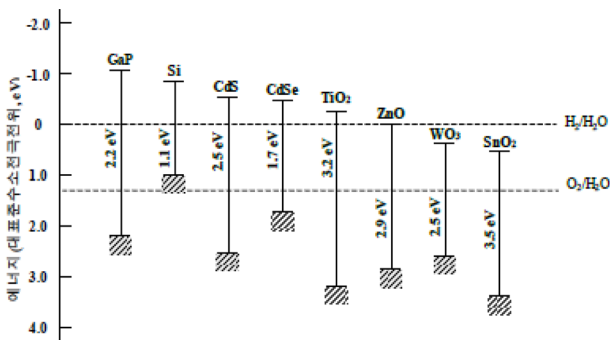


Figure 1. 광촉매 종류에 따른 밴드 갭 에너지.

1.1.2. 이산화티타늄 광촉매

1) 이산화티타늄 특성

이산화티타늄(TiO₂, titanium dioxide)은 반도체로 빛을 에너

지원으로 자발적인 산화 환원 반응을 일으켜 광화학 반응을 촉진시키는 물질이다. 또한 여러 광촉매 물질들 가운데 이산화티타늄은 화학적 안정성과 광 안정성이 높으면서도 광촉매 활성이 높고 인체에 무해하기 때문에 광촉매로 가장 많이 사용되어지고 있다.

이산화티타늄의 결정 구조는 anatase, rutile, 그리고 brookite로 총 세 가지로 분류된다. 각 구조별 형태는 Figure 2에 자세히 나타내었으며 Table 2에 결정 구조별 이산화티타늄의 특징을 정리하였다.

anatase와 rutile 상 구조는 Ti₄⁺ 주위에 6개의 O₂⁻가 둘러싼 팔면체 형태를 가지고 있으며, 팔면체의 뒤틀림과 구조적 차이에 의해 다른 특징을 나타낸다(logar, jancar, sturm, suvorov, 2010). 결정 구조의 구조적 차이로 인해 anatase, rutile, brookite의 화학적 조성은 동일하지만 광학적 특성 및 밀도, 경도, 그리고 전기적인 결합력과 같은 물리-화학적 특성에서는 차이를 보인다. 특히, 이산화티타늄의 anatase 구조는 열적으로 안정적인 상태(meta-stable state)의 결정 구조로 외부에서 일정 이상의 열이나 압력이 가해질 경우, rutile 구조로 상전이 현상이 발생된다. brookite는 구조가 아주 불안하여 자연계에만 존재하며, 합성하기가 매우 어렵기 때문에 광촉매 반응에는 anatase와 rutile 결정 구조를 지닌 이산화티타늄이 사용된다. 일반적으로 Anatase 구조가 Rutile 구조보다 더 높은 광촉매 활성을 나타낸다고

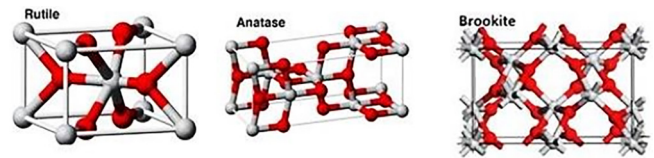


Figure 2. 이산화티타늄 종류에 따른 결정 구조.

Table 2. 이산화티타늄 광촉매 종류에 따른 특징

Property	Brookite	Anatase	Rutile
Crystal	Tetragonal	Orthorhombic	Tetragonal
Density (g/cm ³)	4.0	3.9	4.23
Refractive index	-	2.55	2.76
Dielectric constant	-	48	114
Hardness (Mohs)	5.5~6.0	5.5~6.0	7.0~7.5

알려져 있다(Weinberger, Garber, 1995). 이는 rutile 구조를 가진 이산화티타늄의 낮은 band gap energy로 인해 전자와 정공의 재결합이 쉽게 일어나 광촉매로서 효율이 낮기 때문인 것으로 추정된다.

2) 이산화티타늄의 메커니즘

이산화티타늄 표면에 400 nm 이하의 자외선이 조사되면 가전자대(valence band)에서 전자(e⁻)가 전도대(conduction band)로 전이하면서 가전자대에는 정공(h⁺)이 생성된다(식 1). 그리고 전도대에는 전자가 생성되어 이산화티타늄 표면으로 이동하게 된다. 이동된 전자는 산소(O₂)와 반응하여 super oxide radical(·O₂⁻)을 생성하게 되며(식 2), 정공은 표면에 흡착된 물 분자와 산화반응을 통해 hydroxy radical(·OH)을 형성한다(식 3). super oxide radical은 이산화티타늄 표면에 흡착되어있는 유기 물질이나 오염 물질과 직접 반응하여 분해하거나 hydroxy radical을 형성하여 산화 반응을 통해 유기 물질을 분해한다(식 4). 생성된 hydroxy radical은 높은 산화력을 가지고 있어 광촉매 반응에 있어 핵심적인 역할을 한다(Okamoto, Yamamoto, Tanaka, Tanaka, 1985). 즉 전자와 정공이 이산화티타늄의 표면에 흡착되어 있는 물, 산소, 유기물 분자 등과 산화·환원 반응을 일으킴으로써 유기 물질과 오염 물질을 분해한다(Hoffmann, Martin, Choi, Bahnemann, 1995). 또한, 자유전자는 공기 중의 산소를 환원시켜 O₂⁻ 등 활성산소를 생성하여 광분해 반응에 참여한다. 최종적으로는 Hydroxy radical(·OH)과 활성 산소에 의해 유기물이 최종 생성물인 CO₂와 H₂O로 분해된다.

이산화티타늄의 광분해 메커니즘을 간단하게 도식화하여 Figure 3에 표현하였다.

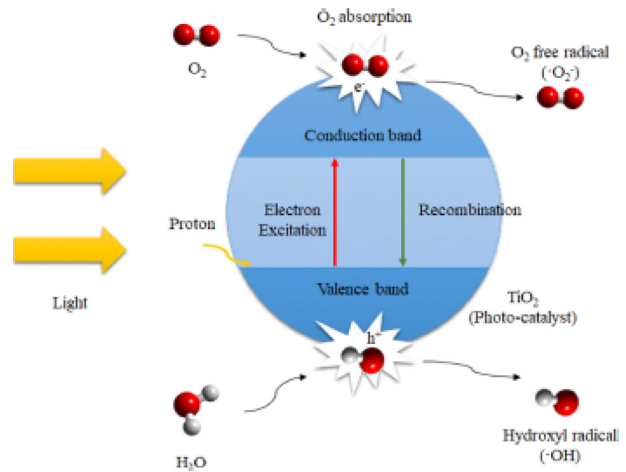
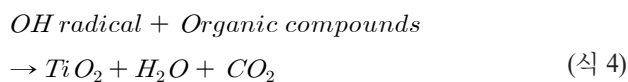
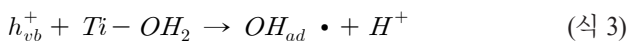


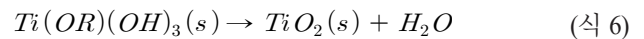
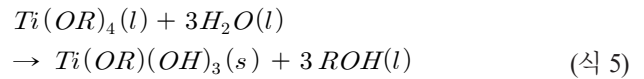
Figure 3. 이산화티타늄 광촉매의 광분해 메커니즘.

1.1.3. 이산화티타늄 광촉매 제조 방법(기존 공법)

상업 시설에서는 주로 염소법과 황산법을 이용하여 이산화티타늄을 제조하며, 실험실 규모에서는 제조 방법이 간단하고 고순도의 광촉매 제조가 가능한 졸-겔법과 수열 합성법에 관한 연구가 진행되고 있다.

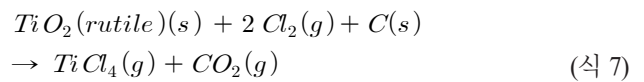
1) 졸-겔(sol-gel)법

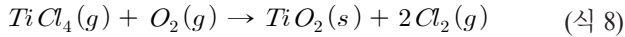
졸-겔(sol-gel)법은 티타늄 알콕사이드의 가수 분해를 통해 졸을 만든 후 결합시켜 이산화티타늄을 제조하는 방법으로, 가수 분해된 졸을 사용하여 지지체 표면에 이산화티타늄 박막을 코팅할 수도 있다.



2) 염소법

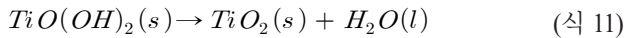
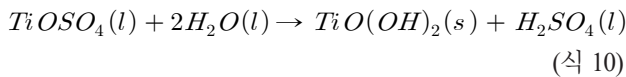
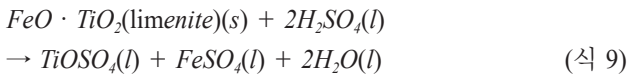
티타늄 광석에 염소가스를 직접적으로 반응시켜 생성되는 TiCl₄ 증기를 산소가 존재하는 700~1000 °C의 고온 조건에서 연소하여 고형물인 이산화티타늄(TiO₂)을 제조한다.





3) 황산법

티타늄광석을 황산과 반응시켜 제조한 황산티타늄을 중화시켜 수화된 수산화티타늄을 만든 후 소성하여 이산화티타늄(TiO₂)를 제조한다.



1.1.4. 이산화티타늄 광촉매 적용 분야

1) 수질정화

이산화티타늄 광촉매를 이용하면 물속의 세균과 유해 화학물질을 분해할 수 있어 하·폐수 처리가 가능하다. 시중에서 일반적으로 사용되어지고 있는 정수기는 여러 가지 필터를 활용하여 수중의 각종 오염 물질을 여과한다. 하지만 필터의 사용기간이 길어지면 필터가 손상되어 지속적인 세균의 오염은 막기 어려워진다. 즉 필터에 오염물이 축적되어 세균 증식이 우려된다.

광촉매를 이용한 살균 처리는 효과적이기 때문에 필터와 냉각탑의 냉각수 살균 공정에도 광촉매를 적용할 수 있다. 특히 여름철에는 각종 세균 증식의 온상으로 건물에 상주 및 거주하는 사람은 세균 감염의 위험에 노출되게 되는데 이를 방지하기 위하여 이산화티타늄 광촉매를 사용하게 된다면 이러한 문제점을 해결할 수 있다. 또한 도심 내 사용되어지고 배출된 물이나 생활하수, 공업용수 등을 광촉매로 활용하여 물재이용을 통해 수자원 확보에도 기여할 수 있다.

2) 대기 정화

주택 실내가 밀폐화되고 산업 현장에 화학제품을 많이 사용함에 따라 유해 화학 물질에 의한 대기 오염이 심각하다. 생활공간 속에서 발견되는 다양한 오염 물질은 호흡 과정에서 신체에 침투하여 악영향을 미치게 된다. 실내의 벽지나, 블라인드, 장식품 등에 광촉매를 적용하여 실내조명에서 나

오는 빛을 통해 광촉매 반응을 일으켜 포름알데히드, 아세트알데히드, 클로로포름, 톨루엔, 벤젠과 같은 오염 물질을 분해시킬 수 있다. 내부에 자외선램프가 내장되어 있어 광촉매의 광분해 반응을 일으킬 수 있는 대기 정화 장치도 개발되었다. 그리고 광촉매는 도심의 대기 오염 방지 및 정화에도 도움을 준다. 현재 국내에는 미세 먼지로 인한 피해가 심각한 상태이다. 미세 먼지는 공기 중 화학반응 또는 특정 배출원으로부터 배출되며, 자동차 및 화력 발전소 등에서 배출된 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 암모니아(NH₃), 휘발성 유기 화합물(VOCs) 등의 전구물질과 특정 조건에서 반응하여 2차적으로 생성된다(Horgnies, Dubois-Brugger, Krou, Belin 등, 2015). 특히, 미세먼지는 자동차 등의 도로 이동 오염원과 사업용 보일러 및 발전 설비와 같은 고정원에서 배출되는 질소산화물(NO_x)은 유해한 대기오염 물질로 대도시 지역에서는 자동차 배기가스에 의한 오염이 심각한 상황이다. NO_x는 천식과 같은 호흡기계 질병을 유발시켜 폐 기능 저하와 같은 피해뿐만 아니라 광화학 스모그 및 산성비의 원인이 되기도 한다. 이러한 환경 문제 해결은 전 세계의 공통적인 관심사로 부상하고 있다.

이렇게 인체에 악영향을 미치는 미세 먼지를 저감하고자 여러 가지 방법들이 연구 및 적용되고 있는데 대기 오염을 정화할 수 있는 방법으로는 광촉매 작용을 이용한 NO_x과 같은 미세먼지 원인물질 저감 사례에 적용할 수 있다. 여러 가지 방법들 가운데 이산화티타늄 광촉매를 통해 대기 중에 존재하는 NO_x과 SO_x을 질산이온(N)이나 황산이온(S)으로 산화시키면 물에 흡수되어 제거되므로 대기 오염을 줄일 수 있다. 건물 외벽 또는 도로의 표지판, 가드레일 등과 같이 건설현장에 광촉매를 적용하게 되면 미세먼지 원인물질 저감을 통해 대기정화가 가능하다. 또한, 타일이나 유리, 석재 등 건축 외장재에도 광촉매를 적용하거나, 시멘트에 광촉매를 혼합하여 건설 자재로 사용된다면 건축물 스스로 대기 중 오염물질을 저감하여 대기를 정화하는 역할을 수행할 수 있다.

3) 항균·살균·소취

이산화티타늄을 이용한 광촉매 기술은 다양한 분야에서 응용되어 사용할 수 있지만, 가장 주목받는 효과는 항균 작용이다. 광촉매에서 발생한 Hydroxyl radical(·OH)과 Super-oxide 음이온이 박테리아 세포막에 달라붙어 산화 분해하면서 세포막을 파괴한다. 광촉매는 한 번에 대량의 물질을 분해하기에는 어렵다는 한계가 있지만 시간이 지날수

록 급격히 증가하는 세균이나 바이러스와 같은 물질을 초기에 제거하는 데 효과가 크다. 정공에서 생성된 hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)과 전자에 의해 생성된 super-oxide 음이온이 표면 전체에 퍼져 있으므로 박테리아와 접촉 가능성이 아주 높아 항균, 살균, 방취 성능이 아주 뛰어나게 된다. 현재 사용 중인 은나노 계열의 항균제는 세균을 죽일 수는 있으나, 그 잔존물이 그대로 남아 2차 오염원이 된다. 이러한 2차 오염으로 표면이 더러워지면 살균 작용이 떨어지게 된다. 그러나 광촉매는 이러한 오염원도 모두 분해가 가능하므로 잔존물에 의한 오염을 사전에 방지할 수 있다. 대장균이 죽으면 endo-toxine이라는 독소가 발생하게 되는데 이는 인체에 발열을 일으키고 최악의 경우 죽음에 이르게 한다. 그러나 광촉매는 살균과 동시에 endo-toxine의 분해가 가능하다.

2. 본 론

2.1. 슬러지 리사이클 TiO_2 제조(본 연구진 공법)

본 연구그룹에서 진행한 전체 공정은 Figure 4를 통해 자세히 나타내었다. 기존 국내에서의 TiO_2 의 대량생산 한계점을 극복하고자 하수처리장 총인 처리 시설에 TiCl_4 를 응집제로 적용하고 발생된 슬러지를 건조 및 소성의 간단한 공정과 적은 비용으로 기존의 광촉매와 동일한 성능을 지닌 저비용 고성능의 TiO_2 (TiO_2 From Sludge, 이하 TFS)를 제조하고자 하였다.

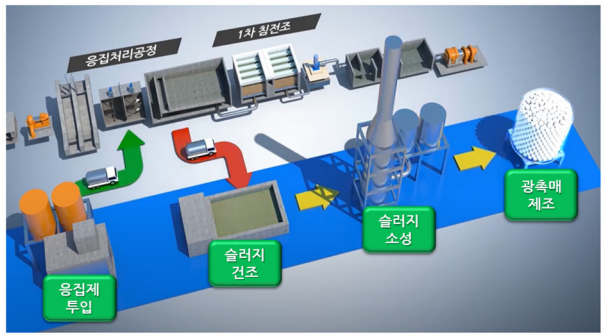


Figure 4. 총인처리시설 슬러지로부터 TiO_2 광촉매 생산 전체 공정(벤틱프린터, 2019).

기존 총인 처리 공정에서 총인(total phosphorus, 이하 T-P) 저감을 위해 주로 알루미늄과 철계열의 응집제를 사용하고 있으며, 응집 후 처리수에 알루미늄 이온이 존재하고 있어 알츠하이머와 같은 질병을 유발하게 되며 철 계열의 응집제는 처

리수의 색도와 같은 2차 적인 문제를 유발하게 된다. 기존 알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 및 철(FeCl_3) 계열의 응집제를 사용하게 되면 Figure 5의 형태로 슬러지가 생성되며 대부분의 슬러지는 하수슬러지 위탁처리 업체를 통해 소각 및 매립, 그리고 재활용으로 인하여 부가적인 비용이 발생됨에 따라 하수처리장의 경제성이 매우 저하되는 한계점을 지니게 된다.

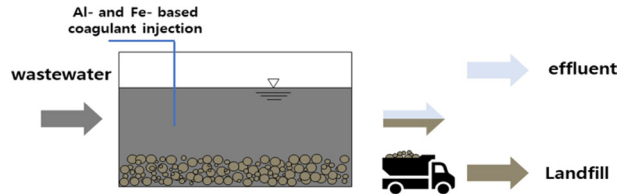


Figure 5. 기존 응집제의 사용에 따른 문제점.

또한 응집제로 주입된 Ti는 4가(4^+)의 이온으로 Figure 6과 같이 TiCl_4 의 경우 기존 2가(2^+)의 알루미늄, 3가(3^+)의 철 계열의 응집제보다 슬러지 침강속도가 빨라 동일시간 대비 많은 양의 슬러지 확보가 가능하다.

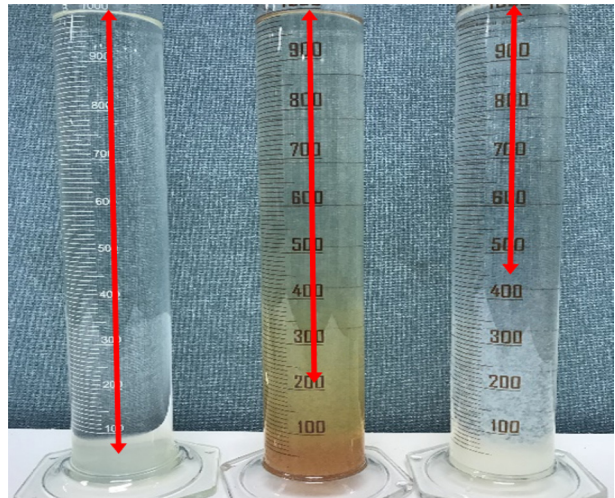


Figure 6. 응집제 종류에 따른 침전 속도 차이.
(좌 : TiCl_4 , 중 : FeCl_3 , 우 : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Ti 계열의 사염화티타늄(Titanium tetrachloride, 이하 TiCl_4)을 응집제로 적용할 경우 기존 응집제와 유사한 성능의 총인 저감 효율을 보이고 있으며, Ti 계열의 응집제를 총인처리 공정에 사용할 경우 Figure 7과 같이 응집공정에서 생성된 슬러지를 모두 인발하여 건조, 소성 과정을 거쳐 이산화티타늄 광촉

매(Titanium dioxide, 이하 TiO₂)로 재활용할 수 있어 친환경적으로 슬러지를 처리하여 슬러지 처리시 발생하는 이산화탄소(CO₂) 발생량을 줄여 탄소 제로화 정책에 이바지 할 수 있을 것이라고 판단된다.

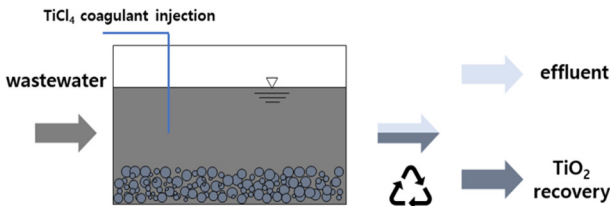
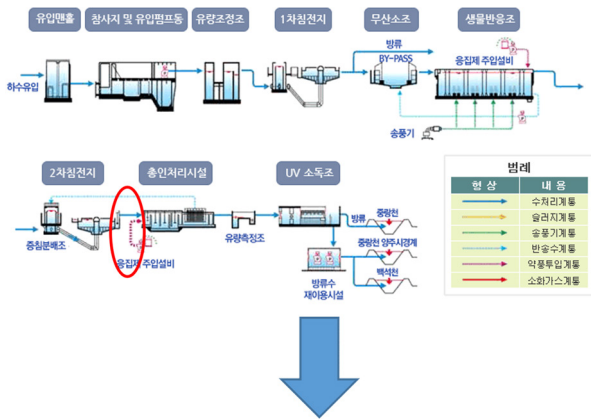


Figure 7. Ti 계열 응집제 총인처리시설 적용.

따라서 본 연구에서는 하수처리장의 총인처리시설에서 티타늄 계열의 응집제인 TiCl₄를 사용한 후 발생된 슬러지를 활용하여 TFS(TiO₂ From Sludge, 광촉매)를 제조하였으며, 가장 대중적으로 사용되어지고 있는 광촉매(P-25, Daegusa)와 비교 분석을 통해 광촉매로서의 효능을 비교분석하고자 하였다[14].

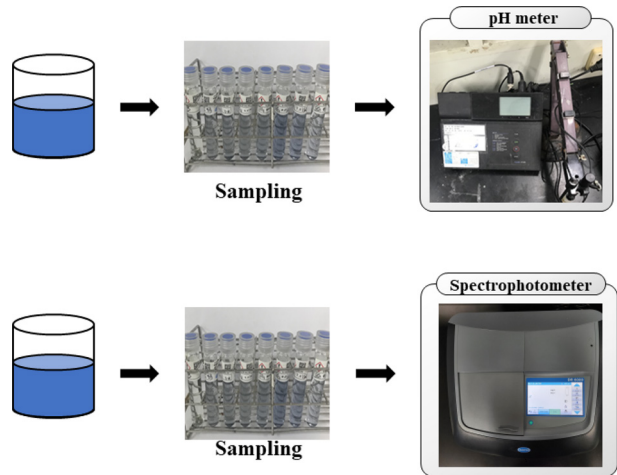
a. 원수 취수

원수는 A하수처리장의 총인처리시설 직전의 하수를 취수하여 실험을 실시하였다.



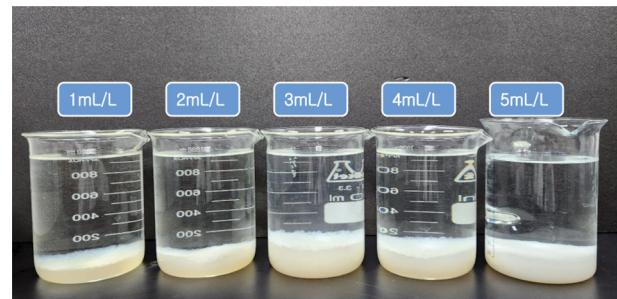
b. 원수 수질 분석

원수의 수질을 분석하기 위하여 pH와 총인(total phosphorus, 이하 T-P)을 측정하였으며, 원수의 pH와 T-P는 3회 반복 측정 결과의 평균값으로 나타내었으며, pH는 수소전극(HANNA)을 통하여 측정하였으며, T-P는 수질오염공정시험기준(ES 04362.1c)의 수질 총인 분석법에 의거하여 880 nm의 파장에서 UV-Vis Spectrometer(DR-6000, HACH)를 통해 수중의 T-P 농도를 측정하였다.



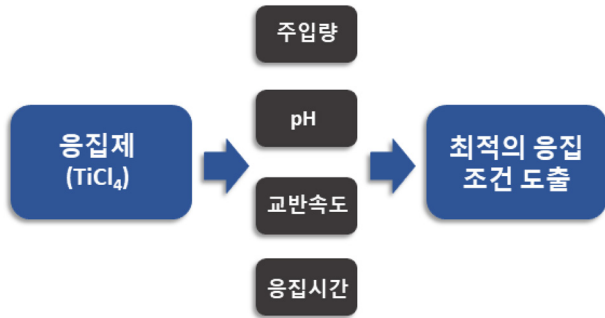
c. 최적의 TiCl₄ 응집제의 응집조건 도출

TiCl₄ 응집제 주입 농도에 따른 T-P 저감 효율을 분석하기 위하여 jar-test를 통하여 실험실 규모의 batch 실험을 실시하여 최적의 응집조건 도출을 위한 실험을 실시하였다.



d. 영향인자에 따른 최적의 TiCl₄ 응집조건 도출[14]

실험실 규모의 Batch 실험 결과를 활용하여 반응표면분석법(response surface method, RSM)-중심합성설계법(central composite design, CCD)을 통해 외부 영향인자에 따른 최적의 TiCl₄ 응집 조건을 도출하기 위한 실험을 실시하였다.



실험 설계는 중심 합성 설계법(CCD)을 활용하였으며, 외부 영향인자로는 $TiCl_4$ 응집제 주입량(X_1), pH(X_2), 완속교반속도(X_3), 응집시간(X_4)을 독립변수(independent factors)로 설정하였으며 종속변수(dependent factors)는 총인 저감 효율(Y)로 설정하여 실험을 설계하였다[15]. RSM-CCD에 필요한 독립변수와 범위를 표 3에 자세히 나타내었으며, Table 3의 각 독립변수의 범위는 선형 batch 실험의 결과와 기존 문헌을 활용하여 최대값과 최소값들의 범위를 산정하였으며, 독립 및 종속변수들은 (식 12)의 다항식을 통해 전개된다.

$$Y = b_0 + \sum b_x x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (\text{식 12})$$

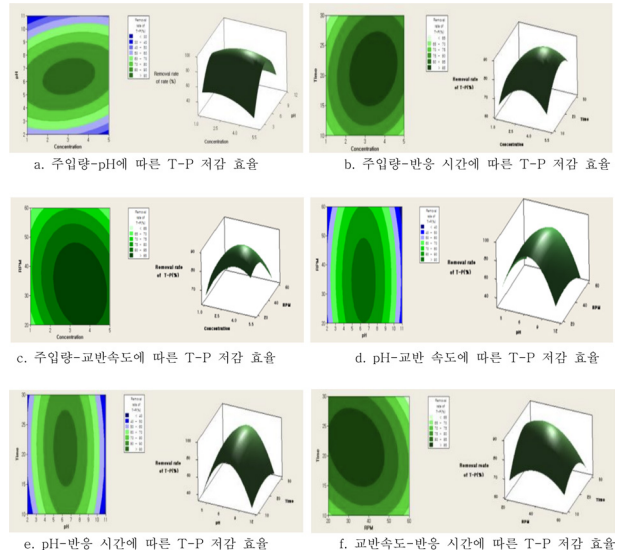
식 (12)에서 Y는 종속변수인 T-P 저감 효율(%)이며, b_0 는 상수, b_i 는 1차 선형계수, b_{ii} 는 2차 비선형계수, b_{ij} 는 interaction이며 x_i 와 x_j 는 실험에서 설정한 각각의 독립변수를 나타낸다.

Table 3. CCD를 통한 실험설계에 필요한 독립 변수 및 범위

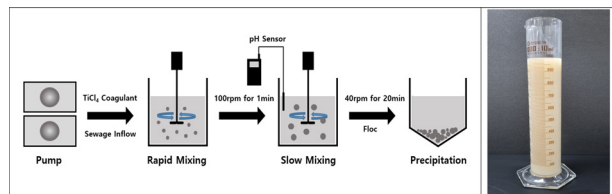
		$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
independent		Lowet	Low	Center	High	Highest
주입량 (mL/L)	x_1	1	2	3	4	5
pH	x_2	3	5	7	9	11
완속교반속도 (rpm)	x_3	20	30	40	50	60
응집시간 (min)	x_4	10	15	20	35	30

최적조건을 도출하기 위한 실험 결과는 CCD를 통해 도출된 각 실험조건 별 3회의 반복 실험을 통해 도출된 결과의 평균값을 minitab 16의 통계프로그램을 통해 통계 분석하였다.

아래 그림에서는 독립변수에 따른 T-P 저감 효율을 정분, 능선 방법으로 분석한 결과이다.

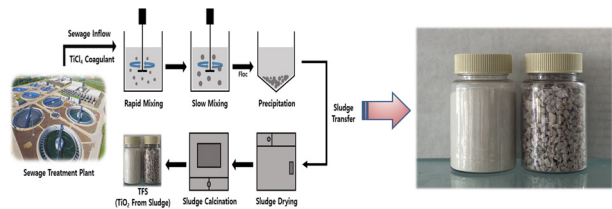


e. 실험실 규모(Lab-Scale)의 연속식 총인처리시설 운영 앞서 RSM-CCD를 통해 도출된 최적의 $TiCl_4$ 적용 조건을 활용하여 그림과 같이 실험실 규모(Lab-Scale)의 연속식 총인처리시설을 구축하여 TFS(TiO_2 From Sludge 광촉매) 제조에 필요한 대량의 슬러지를 제조하였다.



f. TiO_2 From Sludge(TFS, 광촉매) 제조[14]

본 연구에서 실험실 규모의 총인처리시설 운영 후 생성된 Floc들을 30분 동안 침전시켜 생성된 Ti 계열의 슬러지를 모두 인발하여 건조·소성 공정을 통해 TFS를 제조하였다.



g. TiO₂ From Sludge(TFS, 광촉매) 분석

TFS의 NO 저감 성능은 광촉매 제품의 기준 보다 약 14배 이상 우수한 것으로 판단되며, P-25와 비교하여 유사한 NO 제거 성능을 가지므로 기존의 대표적으로 TiO₂ 광촉매로 사용되고 있는 P-25를 대체할 수 있을 것이라 판단된다.

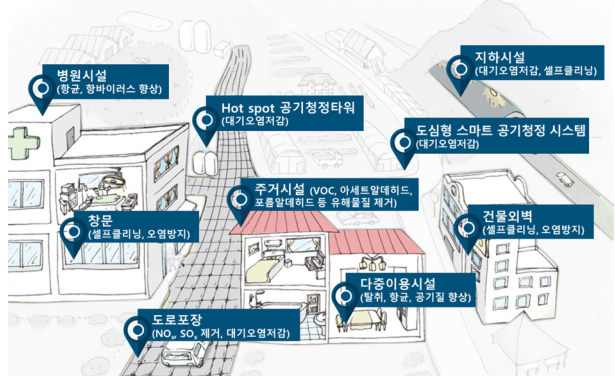
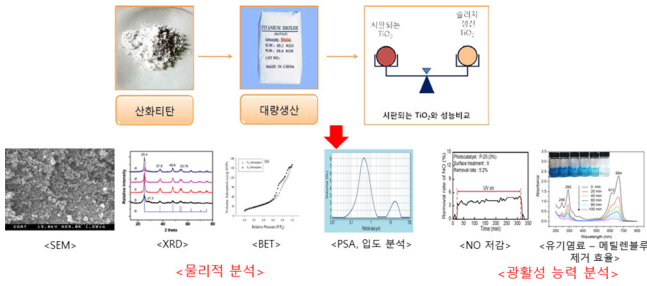


Figure 9. 건설재료로서의 TiO₂ 활용 분야(한국건설기술연구원, 2016).

2.2. 건설 환경재료 활용 방안[16]

TiO₂를 건설재료로 사용할 경우 Figure 8과 같이 빛(자외선, 가시광선)과 만나 미세먼지의 원인물질인 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx)을 질산(HNO₃)으로 환원시켜 미세먼지의 발생을 억제시키는 역할이 가능하다[Elia, 2014].

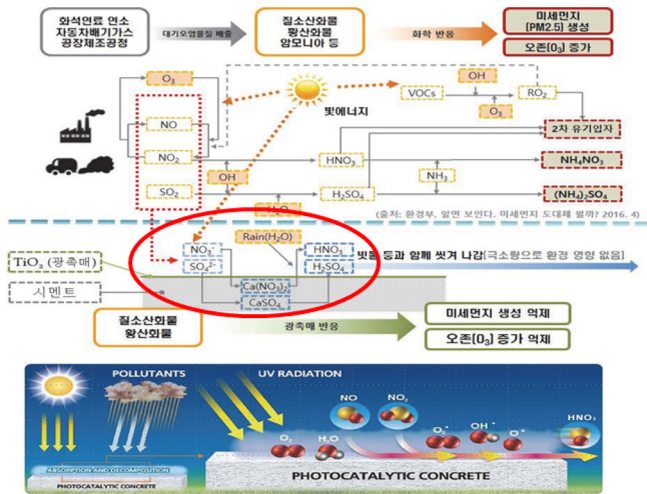


Figure 8. 건설분야에서의 미세먼지 저감을 위한 TiO₂ 활용.

TiO₂는 Figure 8의 메커니즘을 기반으로 Figure 9와 같이 다양한 분야의 건설재료로서 적용이 가능하다.

최근 국내에서는 미세먼지 저감을 위하여 서울주택공사(SH)에서 Figure 10과 같이 TiO₂가 혼입한 외장도료(페인트)를 실제 서울시에 위치한 아파트 외벽에 도포하여 대기정화 및 미세먼지 저감 현장 실증 실험을 실시하였다고 보고된 바 있다.



Figure 10. 서울주택공사 TiO₂ 외장도료 시범 시공 사례(서울도시공사, 2019).

또한, 한국건설기술연구원에서는 Figure 11과 같이 대구광역시에 위치한 서평지하도에 TiO₂가 혼입된 외장재를 도포하여 미세먼지 저감 효율에 대한 실증실험을 진행하였으며, 평균적으로 20%의 NOx 저감 효율을 도출한 결과를 얻었다.

차량 통행이 많은 대구 서평지하도에 광촉매가 혼입된 도로를 포장하고 미세먼지 전구물질 항목(NO_x)을 측정하여 저감 효과를 분석함



Figure 11. 한국건설기술연구원의 광촉매 실증 실험(한국건설기술연구원, 2020).

해외에서는 아래 Figure 12와 같이 미세먼지를 저감하기 위하여 TiO₂를 건물 외벽 및 도로에 혼입하여 사례들이 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 대표적으로는 독일, 네덜란드, 이탈리아 등 유럽지역에서 진행되고 있으며, 이탈리아의 이탈리아 시멘티(Italcementi)에서는 로마 다비스 성당과 프랑스 국립 드라마 극장에 TiO₂를 혼입하여 구조물을 구축한 사례가 보고되었다.



Figure 12. 해외에서의 TiO₂ 건설분야 적용 사례.

이러한 다양한 장점과 다양한 분야에 적용이 가능한 TiO₂는 일반적으로 Figure 13과 같이 원석에서 티타늄을 추출하여 TiO₂의 출발물질(FeTiO₃, TiCl₄, TiO(OH)₂, Ti(OH)₄, TiOSO₄)로부터 황산법, 염소법과 졸-겔법, 그리고 화학기상증착의 방법으로 생산이 가능하나 과정이 복잡하고 대기, 수계, 고형폐기물과 같은 부산물이 발생하는 한계점을 지니고 있다.

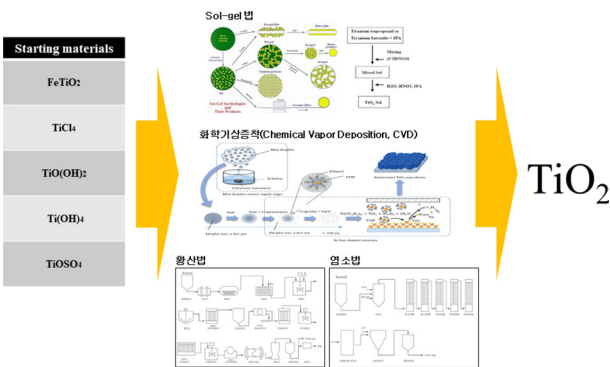


Figure 13. 기존 TiO₂ 제조 기술.

국내에서는 TiO₂ 생산 기술은 확보하고 있으나 복잡한 제조 과정에 의해 생산 단가가 1 kg에 7~8만 원으로 높은 단점을 지니고 있어 상업적인 생산을 진행하고 있지 못하며, 이

한 효능을 지닌 TiO₂를 건설자재로 사용하기 위해서는 대량의 TiO₂가 필요하나 현재 국내에서는 수요에 맞는 공급을 위하여 대부분 일본 및 독일 등의 해외 제품에 의존하고 있는 상황이다. 국내에서 사용 중인 대부분의 TiO₂를 해외에서 수입하고 있어 실제 현장에 적용하기에는 경제적인 부분에서 어려움을 겪고 있다.

따라서 본 기술지에서는 TiCl₄를 충전처리시설 내 응집제로 사용하여 생성된 슬러지를 친환경적인 공법을 통해 TiO₂ from sludge(이하 TFS)로 재이용하는 방안에 대해서 소개하고자 한다. 본 기술에 대한 지속적인 관심과 발전이 이루어지게 된다면, 탄소중립 정책에 이바지할 수 있는 전도유명한 기술이라고 판단된다.

3. 결 론

본 연구를 통해 충전처리시설의 슬러지를 활용하여 TFS(TiO₂ From Sludge, 광촉매)를 제조 가능한 원천기술을 확보하였다. 이는 충전처리시설에서 발생하는 슬러지를 모두 재활용하므로 친환경적인 공법이며, 기존 처리방법에 비해 탄소 발생량이 현저하게 감소하여 탄소중립(Net-Zero) 정책에 이바지할 수 있는 유망한 기술이라고 판단된다.

현재 국내에서는 TiO₂ 생산 기술은 확보하고 있으나 복잡한 제조 과정에 의해 생산 단가가 높은 단점을 지니고 있어, 수요에 맞는 공급을 위하여 대부분의 TiO₂를 일본 및 독일 등의 해외 제품에 의존하고 있는 상황이다. 하지만 티타늄(titanium)계열의 응집제인 TiCl₄를 충전처리 공정에 사용 후 발생된 슬러지를 건조 및 소성 공정을 거쳐 기존 공법보다 50% 저렴하게 TiO₂를 제조할 수 있으며, 특히 한국광촉매협회에서 TFS를 질소산화물 저감용 광촉매로 인증받음에 따라 기술적인 성과를 달성하였다. 경제적으로는 매립, 소각 등 2차 적인 환경문제를 유발하는 기존의 충전처리시설의 슬러지 처리를 대체하여, 발생된 슬러지를 재활용하며 탄소 배출이 거의 없는 친환경 슬러지 처리 기술 기반 마련하였으며, 슬러지에서 고부가가치가 있는 자원을 회수함에 따라 하수 슬러지 처리시장의 새로운 시장 선정 가능성이 기대되고, 광촉매 제조 국산화 및 원천기술 확보를 통해 국외에 의존하고 있는 광촉매 시장 내수 활성화할 수 있는 원천기술을 확보함에 따라 향후 관련 부처와의 연계성을 검토하여 향후 슬러지 처리 및 TFS 제조 관련 제도개선안 마련 기반 확보할 수 있도록 노력을 기울일 것이다.

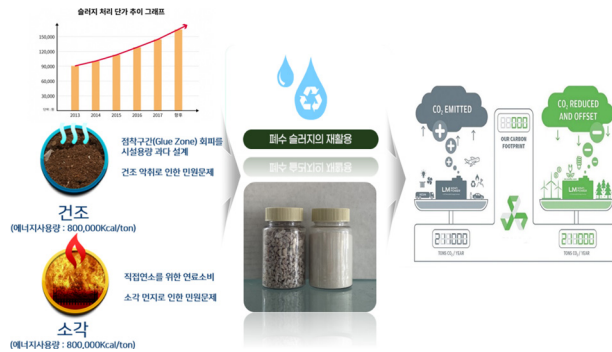


Figure 14. (주)부강테크

참고문헌

- Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, "Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges", *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1901997.
- A. D. Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, "Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst", *Catalysts*, 2013, 3, 36–73.
- H. J. Lee, Y. G. Park, S. H. Lee, and J. H. Park, "Photocatalytic Properties of TiO₂ According to Manufacturing Method", *Korean Chem. Eng. Res.*, 2018, 56, 156–161.
- D. W. Shin, B. J. Kim, and Y. T. Kim, "Developments of Nanometer Scale TiO₂ Powder and Mass Production Technique", *CHERIC.*, 2001, 4, 18–27.
- J. H. Gong, J. C. Joo, and J. K. Kim, "Preparation and Characteristic Evaluation of Low-Cost TiO₂ Photocatalyst", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 2019, 41, 196–203.
- K. J. Jeon, J. H. Kim, and J. H. Ahn, "Phosphorus Removal Characteristics of Titanium Salts Compared with Aluminum Salt", *Water Environ. Res.*, 2017, 89, 739–743.
- M. T. Mohammed, Z. A. Khan, and A. N. Siddiquee, "Surface Modifications of Titanium Materials for Developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review", *Procedia Mater. Sci.*, 2014, 6, 1610–1618.
- S. M. Hossain, M. J. Park, H. J. Park, L. Tijing, and J. H. Kim, "Preparation and Characterization of TiO₂ Generated from Synthetic Wastewater Using TiCl₄ Based Coagulation/flocculation Aided with Ca(OH)₂", *J. Environ. Manage.*, 2019, 250, 109521.
- J. Galloux, L. Chekli, S. Phuntsho, L. D. Tijing, S. Jeong, Y. X. Zhao, B. Y. Gao, S. H. Park, and H. K. Shon, "Coagulation Performance and Floc Characteristics of Polytitanium Tetrachloride and Titanium Tetrachloride Compared with Ferric Chloride for Coal Mining Wastewater Treatment", *Sep. Purif. Technol.*, 2015, 152, 94–100.
- J. B. Kim, H. J. Park, H. K. Shon, S. Vigneswaran, G. S. Lee, G. J. Kim, and J. H. Kim, "Development of Novel Coagulant for Sludge Recycling in the Water Treatment", *Korean J. Chem. Eng.*, 2006, 12, 2234–2237.
- H. J. Kim, K. H. Cheon, M. S. Kim, D. N. Youn, G. H. Won, Y. Choi, H. S. Cho, J. H. Yoo, J. Y. Lee, H. J. Lee, and S. I. Jee, "For operation improvement to Enhance Total Phosphorus Removal Efficiency Using Alum and PAC of Sewage Treatment Plant", *KSET*, 2019, 20, 187–191.
- S. Y. Cho, J. G. Kim, and K. M. Park, "Efficiency Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells with Heat Treatment Temperature of P-25 Photocatalyst", *Korean Chem. Eng. Res.*, 48, 2010, 649–653.
- K. Raj and B. Viswanathan, "Effect of Surface Area, Pore Volume and Particle Size of P25 Titania on the Phase Transformation of Anatase to Rutile", *Indian J. Chem.*, 2009, 48, 1378–1382.
- C. S. Kang, W. S. Yeo, B. C. Na, H. J. Chung and J. K. Kim, "Manufacturing and Characterization of TiO₂ From Sludge(TFS) Photocatalyst Using Sewage Treatment Sludge", *Text. Sci. Eng.*, 2023, 60, 90–97.
- C. S. Kang, H. J. Chang, J. J. Park, W. S. Yeo, J. H. Kim, D. H. Kim, J. K. Kim, "Development and Optimization of Nanobubble Carbon Dioxide Dissolved Concrete Mixing Water Production Technology for the Manufacture of Eco-Friendly Carbon Eating Concrete", *KSWST Jour. Wat. Treat.*, 2023, 31, 125–135.
- 곽중원, "슬러지에서 제조한 광촉매를 활용한 건설재료, 자재 개발 및 적용기술 개발기회 최종보고서", 2016, 국토교통과학기술진흥원.