

PG1 분말과 고정화 TiO_2 를 이용한 Rhodamin B의 색도 제거 비교

박영식

대구대학교 보건과학부

1. 서 론

고급산화법 중에서 TiO_2 공정은 광촉매로서 반도체인 TiO_2 에 가시광선영역과 근접한 자외선(near UV)의 조사로 높은 산화력을 얻을 수 있고, 독성이 없고, 가격이 저렴하기 때문에 염료를 포함하는 폐수의 산화기술로 연구되고 있다.(Fox and Dulay, 1993)

그러나, 광촉매로 사용되는 TiO_2 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후의 문제점이 나타나면서, 촉매의 고정화문제가 제시되기 시작하였다.(김종향 등, 1996)

많은 연구자들이 여러 종류의 담체 즉, 유리판, stainless steel, 테프론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에 TiO_2 고정화를 시도하였다.(Jung et al., 2002; Kobayakawa et al., 1998) 담체에 광촉매를 고정화하는 방법 중 많이 사용되고 있는 열처리 방법은 코팅의 고정화에 이용되는 열처리 과정동안 다공성 구조의 일부분이 소결과정에서 소실되고, 주로 고정층으로 운전함으로써 물질전달 문제가 발생하여 분말형 광촉매보다 고정화 광촉매에서의 처리효율이 떨어지는 결과가 나타난다.

본 연구에서는 열처리 과정을 거치지 않고 바인더에 광촉매를 고정화시켜 발암성 안료인 Rhodamine B의 색도를 제거하여 새로운 고정화 방법을 개발하기 위한 기초연구를 수행하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용한 안료는 양이온성 안료인 Rhodamine B (RhB)이고, TiO_2 는 Deussa의 P-25 (입자 크기 : 30 nm, Anatase 구조 : 70%, Rutile 구조 : 30%, BET 표면적 : 50 m^2/g) 제품을 사용하였다.

슬러리형 반응에 사용한 광촉매는 P-25 TiO_2 를 그대로 사용하였으며, 입자형태의 광촉매는 실리콘 실란트에 P-25 TiO_2 를 중량비로 3.1, 6.2, 9.3, 및 12.4% 혼합하고 얇게 편 후 건조시킨 후 작은 육면체 (길이 : 1 ~ 3 mm, 넓이 : 1 ~ 3 mm, 두께 : 0.5 ~ 2 mm) 잘라서 사용하였다. P-25 TiO_2 의 중량비가 12.4%인 경우의 고정화 TiO_2 의 비중은 1.18이었다.

반응기는 정사각형으로 되어 있으며, 아크릴 판으로 제작하였고(폭, 넓이: 100 mm, 높이: 220 mm), 운전부피는 1.7 L였다. 분말과 고정화 TiO_2 의 교반과 유동을 위해 반응기 상부에 교반기를 설치하고 교반 날개로 광촉매 혼합액을 교반하였다. 광원으로 254 nm의 UV lamp (G8T5, Sankyo Denki) 3개(8 W)를 반응기 상부에 장착하였다.

RhB의 농도는 UV-vis spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 Rho-

damine B의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 TiO₂를 이용한 색 제거

분말 TiO₂를 이용한 RhB 색 제거에 대한 TiO₂와 RhB 농도의 영향을 고찰하여 Fig. 1에 나타내었다. TiO₂ 입자(1 g/L)로의 흡착에 의한 RhB (4.5 mg/L)의 제거량을 고찰한 결과 0.4%의 제거량을 보여 TiO₂ 흡착에 의한 제거량은 무시하였다.

Fig. 1 (a)에서 보듯이 TiO₂ 양의 증가에 따라 농도가 감소되어 색이 빠르게 감소하지만 0.3 g/L 이상의 TiO₂ 양에서는 오히려 색 감소가 줄어들었으며, 최적 TiO₂ 양은 0.2 g/L로 나타났다.

3.2. 고정화 광촉매를 이용한 색도 제거

Fig. 2에 TiO₂ 중량비에 따른 Rhodamine B의 감소율을 나타내었다. TiO₂ 중량비가 3.1%의 경우 60분 경과 후 초기 농도의 93.6% 감소, 최대 중량비인 12.4%의 경우 20분 만에 초기 농도의 94.4%가 감소되었으며, 60분 경과시 99.2%가 감소되어 TiO₂ 중량비가 증가함에 따라 초기에 제거되는 Rhodamine B 농도가 증가되었다. 이와 같은 결과는 TiO₂ 중량비가 증가할수록 Rhodamine B 농도감소율이 증가하는 것은 반응에 참여하는 고정화 TiO₂ 표면에서의 TiO₂ 농도가 높다는 것을 의미한다.

최적 운전 조건과 kinetics를 찾기 위하여 중량비가 12.4%인 고정화 TiO₂를 이용하여 고정화 TiO₂ 양과 Rhodamine B 농도를 달리하여 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

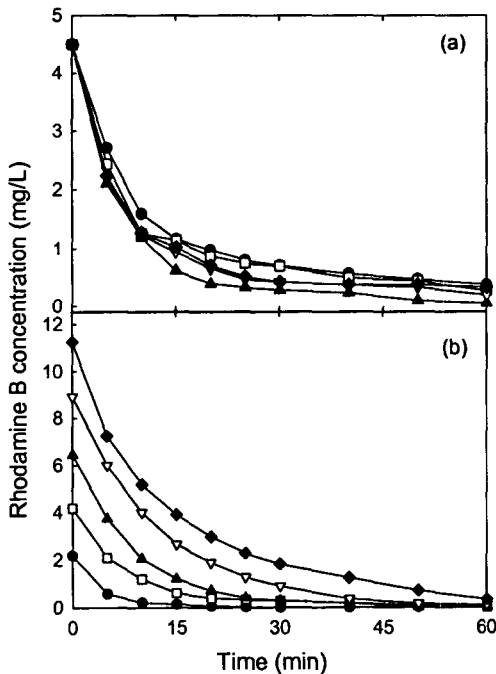


Fig. 1. Effect of powder photocatalyst dosage and RhB concentration on the decolorization of RhB.

- (a) TiO₂ conc., ●: 0.05 g/L, □: 0.1 g/L, ▲: 0.2 g/L, ▽: 0.3 g/L ◆: TiO₂ 0.45 g/L (RhB conc. : 4.5 mg/L)
- (b) RhB conc., ●: 2.2 mg/L, □: 4.2 mg/L, ▲: 6.5 mg/L, ▽: 8.9 mg/L ◆: 11.3 mg/L (TiO₂ conc. : 0.2 g/L)

Fig. 3(a)는 Rhodamine B 농도를 같게 유지하고 고정화 TiO_2 양을 달리하여 Rhodamine B 감소율을 고찰한 것으로 52.7 g/L의 고정화 TiO_2 가 투입된 경우에는 반응속도가 느려 180분이 지나서야 초기 농도의 90%가 감소되었으나, 투입량이 증가하면서 초기 감소율이 증가하였으며, 3배로 증가한 158.0 g/L에서는 25분만에 90%이상의 Rhodamine B 농도가 감소하였다. 그러나 210.7 g/L 첨가한 경우는 158.0 g/L 첨가한 경우에 비해 감소량이 약간 증가하였다.

210.7 g/L 이상의 고정화 TiO_2 를 투입할 경우 교반속도를 더 빠르게 유지하여야 적절한 교반이 이루어지게 되고 교반시 반응기 외부로 수용액이 넘쳐 나오기 때문에 최대 투입량을 Rhodamine B가 가장 많이 감소한 210.7 g/L를 최적 투입량으로 하고 이후 실험을 계속하였으나 158.0 ~ 210.7 g/L의 범위가 최적 고정화 TiO_2 투입량이라고 사료되었다.

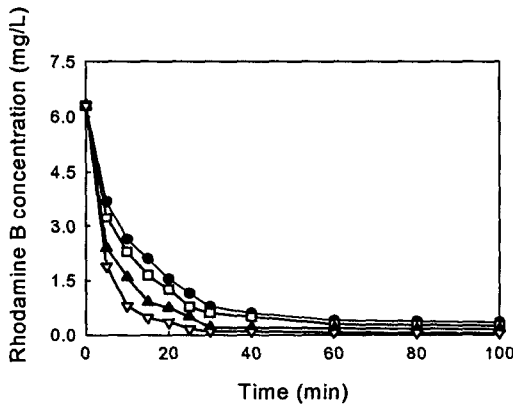


Fig. 2. Effect of TiO_2 percentage of immobilized photocatalyst on the decolorization of RhB.

(Immobilized TiO_2 : 210.7 g/L, RhB conc. : 6.3 mg/L)

●: 3.1%, □: 6.2%,
▲: 9.3%, ▽: 12.4%

4. 요약

수용성 양이온 안료인 RhB를 대상으로 분말 TiO_2 와 고정화 TiO_2 를 이용하여 색도 제거실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분말 TiO_2 의 최적 투입량은 0.2 g/L였으며, 대부분 광촉매 반응에 의하여 제거되었다. 고정화 TiO_2 의 최적 투입량은 210.7 g/L이었고, 광촉매와 흡착에 의해 제거되었다. Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현되지 못하였다.

2) 고정화 TiO_2 를 이용하여 Rhodamine B를 제거할 경우 광촉매 분리 문제는 해결할 수 있으며, 광 투과율을 증가시킬 수 있으나 같은 제거율을 얻기 위해 투입량이 분말에 비해 매우 높은 것이 문제점으로 나타났다.

참고 문헌

Fox, M. A. and Dulay, M. T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, Chem. Rev., 93, pp. 341-357.

김종향, 남춘동, 김병관, 1996, TiO_2 고정화 지지체를 이용한 Chlorothalonil의 광촉매분

해, 공업화학, 7(4), pp. 750-756.

Jung, O. J., Choi, H. I., and Cheong, K. H., 2002,. Degradation of some chlorophenols by coated-TiO₂ photoreactor, Environ., Eng., Res., 7(1), pp. 1-9.

Kobayakawa, K. Sato, C., Sato, Y., and Fujishima, A., 1998, Continuous-flow photoreactor packed with titanium dioxide immobilized on large silica gel beads to decompose oxalic acid and in excess water, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 118, pp. 65-69.