

PG1 고정화 TiO_2 와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamin B의 색도 제거

박영식*

대구대학교 보건과학부

1. 서 론

고급산화법(Advanced Oxidation Process: AOP)은 기존 공정에서 주로 산화제로 이용되는 염소, 이산화염소, 과망간산칼륨 등과는 달리 유기물과의 반응속도 상수가 $10^9 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 으로 매우 빠르며 거의 모든 유기물과 반응하는 OH 라디칼을 수중에서 발생하여 유기오염물질을 이산화탄소와 물 등의 무기물로 산화처리하는 수처리 기술이다.(강준원 등, 1995) 이런 고급산화법은 기존 공정에 비하여 처리에 따른 2차 오염이 없으며 넓은 범위의 유기화합물을 처리할 수 있는 장점이 있어 기존의 유기물 처리 공정의 대안으로서 많은 연구가 이루어지고 있다.

현재 수처리에 이용되고 있는 고급산화법에는 오존이나 과산화수소수에 UV를 조사하는 방법, 철염(Fe^{2+})과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법 그리고 TiO_2 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화기술 등이 있다. 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.

그러나, 광촉매로 사용되는 TiO_2 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후의 문제점이 나타나면서, 촉매의 고정화문제가 제시되기 시작하였다. 많은 연구자들이 여러 종류의 담체 즉, 유리판, stainless steel, 테프론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에 TiO_2 고정화를 시도하였다. 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 발생하고 반응기 내부에서의 광 흡수와 산란 때문에 UV 빛이 효율적으로 사용되지 못하고, 물질전달이 낮아 효율적이지 못하다.

반면, 유동층은 반응물과의 접촉이 빠르며 물질전달과 열전달 효율이 높기 때문에 화학 반응기에서 좋은 성능을 발휘하는 것으로 알려져 있다. 유동층 반응기를 광촉매 반응기로 이용할 경우 빛의 이용 등에 있어서 고정층 반응기를 이용하는 것보다 효율이 높을 것으로 예상된다.(Nam 등, 2002)

본 연구에서는 열처리 과정을 거치지 않고 바인더에 광촉매를 고정화시켜 유동층과 UV/ TiO_2 시스템을 이용한 Rhodamine B의 광촉매 분해에 대해 연구하여 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 : $50 \text{ m}^2/\text{g}$) 제품을 사용하였다. 고정화 TiO_2 는 실리콘 실란트와 perlite를 1 : 1의 중량비로 혼합한 후 P-25 TiO_2 를 중량비로 1 : 1.2의 중량비로 혼합하여 타원형으로 제조하였으며, 상온에서 24시간 건조시킨 체질하여 후 0.6 ~ 1.18 mm 범위의 입자를 실험에 사용하였다. 고정화 TiO_2 의 평균 비중은 1.16이었다.

반응기는 직사각형으로 되어 있으며, 아크릴 판으로 제작하였고(폭: 90 mm 넓이: 125 mm, 높이: 250 mm), 운전부피는 2.8 L였다. 유동층에서 액체 순환속도가 가장 빠르다고 알려진 상승부(Riser)와 하강부(down comer)의 면적비를 1 : 1이 되도록 draft plate를 설치하였다.(박영식 등, 1996) 고정화 TiO_2 의 교반과 유동을 위해 반응기 하부에 산기기를 설치하고 에어 펌프에서 나오는 공기를 rorameter로 조절하여 반응기에 공급하였다. 광원으로 254 nm의 UV lamp (G8T5, Sankyo Denki) 3개(8 W)를 반응기 상부에 장착하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고정화 TiO_2 의 투입 양의 영향

고정화 TiO_2 의 최적 투입 양을 결정하기 위하여 고정화 TiO_2 를 8.5, 16.4, 25.3 33.8 및 42.3 g/L를 충전하여 Fig. 1에 시간에 따른 Rodamine B의 농도 감소율을 나타내었다.

고정화 TiO_2 의 충전양에 관계없이 반응 초기에 RhB가 빠르게 감소되었으며, 고정화 TiO_2 가 가장 적게 충전된 8.5 g/L의 경우에도 5분만에 65.6%가 제거되었으며, 40분

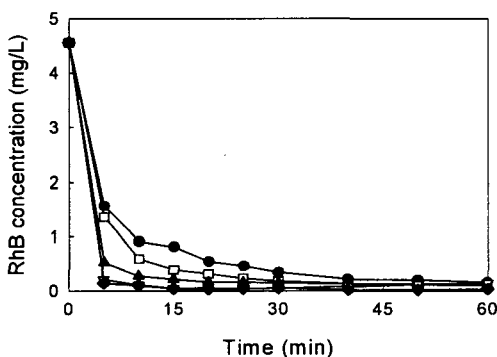


Fig. 1. Effect of immobilized TiO_2 dosage on the degradation of RhB.

(RhB conc. : 4.6 mg/L, Air flow rate : 7 L/min) Immobilized TiO_2 dosage ●: 8.5 g/L, □: 16.4 g/L, ▲: 25.3 g/L, ▽: 33.8 g/L, ◆: 42.3 g/L

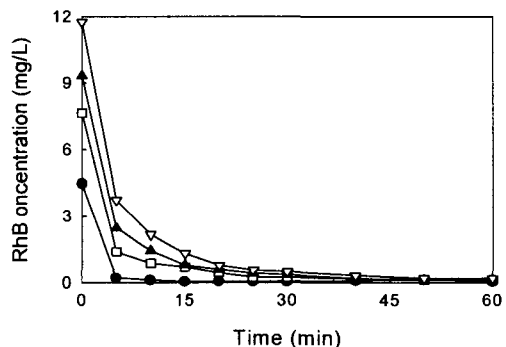


Fig. 2. Effect of RhB concentration on the decolorization of RhB.

(Immobilized TiO_2 dosage : 33.8 g/L) RhB conc. ●: 4.5 mg/L, □: 7.6 mg/L, ▲: 9.3 mg/L, ▽: 11.7 mg/L

후에는 95.6%가 제거되었으며, 33.8 g/L와 42.3 g/L를 투입한 경우 반응속도가 거의 같게 나타나, 고정화 TiO₂의 최적 투입량은 33.8 g/L로 나타났다. 이와 같은 결과는 농도범위는 다르지만 분말 TiO₂를 이용한 경우와 같은 결과를 나타내었으며, 고정화 TiO₂의 입자크기가 분말 TiO₂보다 크기 때문에 광투과율 감소율은 적은 것으로 사료되었으나 분말과 같은 광촉매 효과를 보기 위해서는 다량의 입자가 투입되어야 하는 것으로 사료되었다.

3.2 초기 Rhodamine B 농도의 영향

Fig. 2는 고정화 TiO₂양을 33.8 g/L로 일정하게 유지하고 RhB 농도를 변화시켜 시간에 따른 RhB 농도 감소율을 고찰하였다. RhB의 초기농도 증가에 따라 초기 반응속도가 감소하였으나, 실험한 모든 범위의 Rhodamine B 농도에서도 60분 경과시 거의 모든 Rhodamine B 농도가 감소하는 결과를 나타내었다.

초기 농도 증가에 따라 초기 제거속도가 감소하는 것은 농도 증가에 따른 고정화 TiO₂ 표면에서의 흡착 site 감소와 이에 따라 수용액 중에 RhB가 존재하기 때문에 광 투과율이 감소되어 TiO₂ 표면으로 photon이 적게 도달되기 때문이라고 사료되었다.

일반적으로 분말 고정화 TiO₂를 이용하는 광촉매 반응의 초기속도식은 주로 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현될 수 있었으나, 본 연구에서 사용된 고정화 TiO₂의 경우는 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현되지 못하였다.

이와 같은 결과는 반응초기의 급격한 농도 감소 때문이며, 이는 반응 초기에 RhB가 고정화 TiO₂에 빠르게 흡착되어 흡착에 의한 제거율이 작은 분말형 TiO₂의 결과와는 다르게 제거 기작을 나타내기 때문이라고 사료되었다.

3.3 공기 유속의 영향

산소 분자는 빛 에너지에 의해 TiO₂ 표면에서 여기된 전자와 반응하여 과산화이온(Supeoxide anion, O₂⁻)으로 변화되기 때문에 그 만큼 전자의 재결합(Recombination)을 억제한다. 전자수용체인 분자성 산소 농도 증가는 이러한 재결합을 억제할 수 있으며, 재결합의 억제는 TiO₂의 활성을 높일 수 있어 ·OH의 생성 기회 및 과산소 이온에 의한 ·OH의 생성을 촉진시킬 수 있기 때문에 반응속도를 높이기 위하여 공기를 공급한다.(나영수 등, 2001) 유동층 반응기에서 공기의 공급은 교반이 주 목적이며, 공기 중의 산소는 전자수용체로서 작용한다.

공기의 공급량 변화에 따른 RhB의 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보듯이 공기 공급량이 6 L/min 이상에서 RhB 제거량이 거의 유사하게 나타났다. 6 L/min의 공기 공급량의 결과가 낮게 나타난 것은 고정화 TiO₂의 평균 비중은 1.16이지만 일부 고정화 TiO₂의 비중은 1.2 ~ 1.3 으로 6 L/min의 공기공급량은 일부 고정화 TiO₂가 유동에 참여하지 않고 반응기 하부에 가라앉아 있기 때문이며, 7 L/min의 공기공급량에서는 모든 고정화 TiO₂가 유동되어 최소유동화 속도를 넘었기 때문이었다. 최소유동화 속도인 7 L/min 이상의 공기 공급량에서는 반응속도가 일정하게 나타나 모든 입자가 유동되면 그 이상의 공기는 필요 하지 않은 것으로 나타났다. Nam 등(2001)은 분말 TiO₂를 이용한 유동층 반응기에서 공기유속 증가는 TiO₂와 분해대상물질 사이의 혼합 증가로 인해 물질전달이 증가되어 분해속도가 증가하지만 일정 범위이상에서는 물질전달은 증가

하지만 다량 발생하는 공기 기포가 UV 빛이 광촉매와의 접촉을 방해하기 때문에 최적 공기 공급량이 존재한다고 보고하였다.

본 연구에서는 입자형 광촉매를 사용하였기 때문에 분말 광촉매를 사용한 상기 Nam 등 (2001)의 최적 공기 공급량 범위인 1.5 L/min 정도 보다 훨씬 많은 양의 공기를 입자형 광촉매의 유동을 위해 공급하기 때문에 입자가 전부 유동만하면 그 공급량이 최적 공기공급량이 되고 그 이상의 공기공급량에서는 기포의 UV 빛 차단 현상 때문에 반응속도가 증가하지 않으므로 분말 광촉매와 같은 공기공급량 변화에 따른 최적 공기 공급량은 존재하지 않는 것으로 사료되었다.

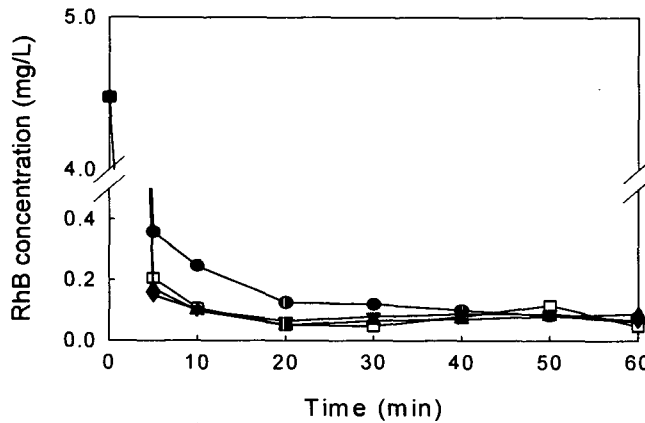


Fig. 3. Effect of air flow rate on the decolorization of RhB.
 (Immobilized TiO₂ dosage : 33.8 g/L, RhB conc : 4.5 mg/L)
 ●: 6 L/min □: 7 L/min, ▲: 8 L/min, ▽: 9 L/min

4. 요약

1. 고정화 TiO₂의 경우도 분말을 이용한 것과 같이 최적 광촉매 투입량이 나타났으며, 최적 투입량은 33.8 g/L이었고, 분말 TiO₂를 이용한 경우보다 빠른 초기반응속도를 보였으며, 최종반응시간도 빠른 것으로 나타났다.

2. 수용액에서 빠른 초기 제거속도의 1차적인 기작은 고정화 TiO₂ 표면으로의 흡착 때문이었으며, 빠른 흡착으로 인해 수용액 중의 RhB 농도가 빠르게 감소하여 광 투과율이 증가하므로 전체 반응속도가 빠른 것으로 사료되었다.

3. 고정화 TiO₂를 이용한 유동층 반응기의 경우 최적 공기 공급량은 의한 Rhodamine B의 초기 제거속도는 분말보다 빠르지만 전체적인 제거시간은 흡착된 Rhodamine B의 분해 때문에 분말 TiO₂보다 느린 것으로 나타났다.

참고 문헌

강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물

- 질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), pp. 283-294.
- 나영수, 이태경, 이송우, 이창한, 김도한, 박영식, 송승구, 2001, A comparison of efficiency of decolorizing rhodamine B using lab-scale photocatalytic reactors : slurry Reactor, IWCR and PFBR, J. of Environmental Sciences, 10(S-4), pp. 157-164.
- 박영식, 안갑환, 최윤찬, 윤종원, 추석열, 송승구, 1996, 장방형 역유동층의 동역학적 특성, 한국환경과학회지, 5(1), pp. 93-102.
- Nam, W.S., Kim, J.M., and Han, G.Y., 2002, Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor, Chemosphere, 47, pp. 1019-1024.