

## PG2 GF/C에 고정된 $TiO_2$ 와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamine B의 광촉매 탈색

박영식\*

대구대학교 보건과학부

### 1. 서 론

최근에는 고급산화법(Advanced Oxidation Process)에 의한 처리 방법이 많이 개발되고 있다. 고급산화법은 여러 가지 강력한 산화제(오존, 과산화수소, 각종 금속촉매 이온, 자외선, 초음파 등)에서 생성된 OH radical을 이용하여 수처리에 이용하는 기술이다. AOP의 장점은 기존 산화제인  $Cl_2$ ,  $ClO_2$  및  $KMnO_4$ 보다 산화력이 강력하며 염소계 산화제의 단점인 Trihalomethanes(THMs)이 반응 부산물로 발생하지 않으며, 정수처리에서 유기물, 맛, 냄새 등을 효과적으로 제거하는 것이다.

고급산화법을 이용한 수처리 방법 중 자외선, 오존 및 과산화수소와 같은 단일 고급산화법에 의한 처리 방법은 설치 및 운전 경비가 기존 처리방법에 비해 월등히 높은 점이 실용화의 걸림돌이었다. 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. (Zhu 등, 2000)

그러나, 광촉매로 사용되는  $TiO_2$  분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후의 문제점이 나타나면서, 촉매의 고정화 문제가 제시되기 시작하였다. 많은 연구자들이 여러 종류의 담체 즉, 유리판, stainless steel, 테프론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에  $TiO_2$  고정화를 시도하였다. (Mazzarino와 Piccinini, 1999; Fernandez 등, 1995) 그러나 국내와 외국에서 개발되고 있는 고정화 광촉매를 이용한 오염물질 처리에 관한 연구에서는 주로 sol-gel 코팅을 이용하여 유리나 유리구슬 등에 고정화 광촉매를 이용하여 주로 고정층(fixed-bed)에서 처리하여 왔으나 고정층은 반응기 내벽에 존재하는 코팅 담체에 지지되어 있는 광촉매에 의해 처리하는 방법으로 반응기 내부에서의 광 흡수와 산란 때문에 UV 빛이 효율적으로 사용되지 못하고, 물질전달이 낮아 효율적이지 못하다. (Wang과 Ku, 2003)

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.

본 연구에서는 GF/C여과지에 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,  $\text{TiO}_2$ 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  $\text{TiO}_2$ 는 GF/C여과지를 2 mm 이하의 크기로 잘라 1 M 황산용액에 30분 동안 함침시킨 후 증류수로 3번 세척하고 70°C에서 5시간 건조하여 준비하였다. 준비된 GF/C 여과지를 2 g/L의  $\text{TiO}_2$  용액에 60분 동안 함침시킨 뒤 실온에서 70°C에서 5시간 건조시키고, 500°C로 유지되는 로에서 2시간동안 소성 하여 제조하였으며, 코팅 횟수에 따라 동일한 방법으로 코팅하였다. 체질 하여 후 0.6-1.18 mm 범위의 입자를 실험에 사용하였으며, 제조된 고정화  $\text{TiO}_2$ 의 평균 비중은 2.02이었다.

실험에 사용한 반응기는 원기둥으로 되어 있으며, 아크릴 파이프로 제작하였고, draft tube를 반응기 중간에 설치하여 상승부와 하강부로 나누었으며, (상승부 : ID 9 cm, 높이 102.5 cm, 하강부 : ID 5cm, 높이 93 cm), 운전부피는 4.8 L이었다. 고정화  $\text{TiO}_2$  유동을 위해 반응기 하부에 산기관을 설치하고 에어 펌프에서 나오는 공기를 rotameter로 조절하여 반응기에 공급하였다. 광원으로 254 nm의 UV lamp (G8T5, Sankyo Denki) 1 개 (30 W)를 draft tube 중간에 장착하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 RhB 탈색에 대한 코팅 횟수의 영향

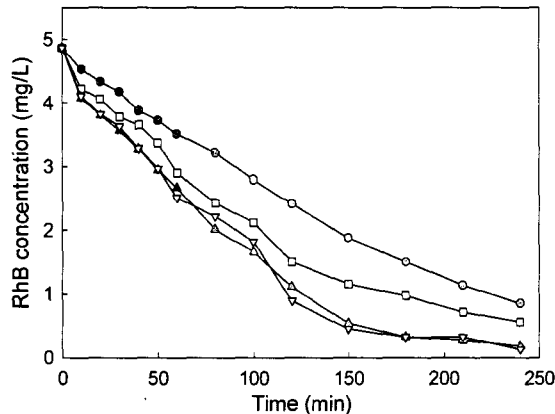


Fig. 1. Effect of coating number on the degradation of RhB. (Immobilized  $\text{TiO}_2$  dosage: 12.5 g/L, Air flow rate: 5 L/min) ●: 1 time, □: 2 times, △: 3 times, ▽: 4 times

RhB 탈색을 위한 최적 코팅 횟수를 알아보기 위하여 코팅 횟수를 달리하여 직사각형의 반응기에 코팅한 담체를 12.5 g/L 투입하고 교반기로 교반시키면서 RhB의 탈색 정도를 Fig. 1에 나타내었다.

코팅 횟수가 1회에서 3회로 증가됨에 따라 RhB 탈색도 증가되었으나, 4회 코팅시 3회와 비슷한 탈색율을 나타내어 최적 코팅 횟수는 3회였다. 이와 같은 결과는 코팅이 증가되면 담체인 GF/C 표면에서의 TiO<sub>2</sub> 비율이 증가하지만 일정 코팅 횟수 이상에서는 담체 표면에서의 TiO<sub>2</sub>가 다층으로 코팅되기 때문에 코팅 횟수가 증가하더라도 탈색율이 증가하지 않고 최적 조건이 나타난다고 사료되었으며, 이와 같은 결과는 중공 세라믹에 TiO<sub>2</sub>-sol을 코팅하였을 때 최적 코팅 횟수가 나타난다고 보고한 나영수 (2002)의 결과와 같은 결과를 얻었다.

### 3.2. 고정화 TiO<sub>2</sub>의 투입 양과 RhB 농도의 영향

고정화 TiO<sub>2</sub>의 최적 투입 양을 결정하기 위하여 유동층 반응기에 3회 코팅한 고정화 TiO<sub>2</sub>를 10.0, 20.0, 30.0 40.0 및 50.0 g/L를 충전하여 시간에 따른 RhB의 농도 감소율을 Fig. 2 (a)에 나타내었다.

투입된 고정화 TiO<sub>2</sub> 양에 따라 반응속도가 증가하였으나 40.0 g/L와 50.0 g/L를 투입한 경우 반응속도가 거의 같게 나타나, 고정화 TiO<sub>2</sub>의 최적 투입량은 40.0 g/L로 나타났다. 이와 같은 결과는 농도범위는 다르지만 분말 TiO<sub>2</sub>를 이용한 경우와 같은 결과를 나타내었으며, 고정화 TiO<sub>2</sub>의 입자크기가 분말 TiO<sub>2</sub>보다 크기 때문에 광투과 감소율은 적은 것으로 사료되었으나 분말과 같은 광촉매 효과를 보기 위해서는 다량의 입자가 투입되어야 하는 것으로 사료되었다.

Fig. 2 (b)는 고정화 TiO<sub>2</sub> 양을 40.0 g/L로 일정하게 유지하고 RhB 농도를 변화시켜 시간에 따른 RhB 농도 감소율을 고찰하였다.

RhB의 초기농도가 2.5 mg/L와 4.9 mg/L에서는 240분 경과시 거의 모든 RhB 농도가 감소하는 결과를 나타내었으나, 7.1 mg/L와 9.4 mg/L에서는 반응시간이 더 필요한 것으로 사료되었다.

일반적으로 분말 TiO<sub>2</sub>를 이용하는 광촉매 반응의 초기속도식은 주로 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현될 수 있으며, 식 (1)과 같다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (1)$$

r : initial rate of substrate removal

C : initial concentration of substrate

k : proportionality constant witch provides a measure of the intrinsic reactivity of the photo-activated surface with C

K : equilibrium constant of adsorption.

식(2)를 선형변환(Linear transformation)하면 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kKC_0} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

식 (2)를 1/r<sub>0</sub>와 1/k에 대해 도식하고 k와 K 값을 구한 결과 각각 1.78 x 10<sup>-2</sup>

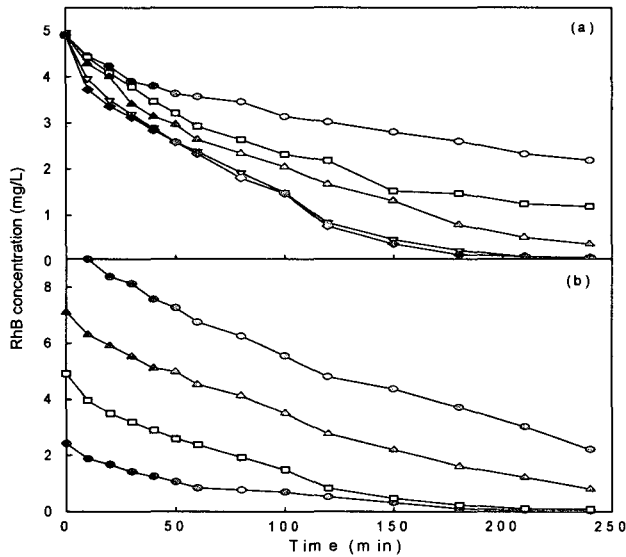


Fig. 2. Effect of immobilized  $\text{TiO}_2$  dosage and RhB concentration on the decolorization of RhB.

a) (RhB conc.: 4.9 mg/L, Air flow rate: 5 L/min)

Immobilized  $\text{TiO}_2$  dosage ●: 10.0 g/L, □: 20.0 g/L,  
▲: 30.0 g/L, ▽: 40.0 g/L, ◆: 50.0 g/L

b) (Immobilized  $\text{TiO}_2$  dosage: 40.0 g/L, Air flow rate: 5 L/min)

RhB conc. ●: 2.5 mg/L, □: 4.9 mg/L, ▲: 7.1 mg/L,  
▽: 9.4 mg/L

mg/L.min, 3.69 L/mg으로 나타났으며, 분말 형  $\text{TiO}_2$ 를 사용하였을 경우와 같이 표현될 수 있었다.

#### 4. 요약

수용성 안료인 RhB를 대상으로 GF/C에 고정화  $\text{TiO}_2$ 와 유동층 반응기를 이용하여 제거실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고정화  $\text{TiO}_2$ 의 경우도 분말을 이용한 것과 같이 최적 광촉매 투입량이 나타났으며, 최적 투입량은 40.0 g/L이었고, 분말  $\text{TiO}_2$ 를 이용하는 광촉매 반응의 초기속도식과 같이 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현될 수 있었다. 분말  $\text{TiO}_2$ 를 이용한 경우보다 초기반응속도는 2.3배 느렸으나, 고정화  $\text{TiO}_2$ 의 경우 연속공정이 가능하고 촉매회수 공정이 필요하지 않으므로 반응속도만 더 높일 수 있으면 현장적용 가능성이 높다고 사료되었다.

2. 고정화  $\text{TiO}_2$ 의 최소유동을 위한 공기 공급량은 4 L/min, 최대 반응속도는 5 L/min에서 나타나 고정화  $\text{TiO}_2$ 를 충전한 유동층 반응기의 최적 공기 공급량은 최소유동화 속도 부근인 것으로 사료되었다.

## 참 고 문 헌

- 나영수, 2002, TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응기를 이용한 난분해성 폐수 처리, 부산대학교 박사학위논문, pp. 126-135.
- Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V. M., Justo, A., Gonzalez-Eliphe, A. R., Herrmann, J. M., Tahiri, H. and Ait-Ichou, Y., 1995, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalyst B: Environmental*, 7, pp. 49-63.
- Wang, W., Ku, Y., 2003, The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO<sub>2</sub> particles, *Chemosphere*, 50, pp. 999-1006.
- Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., Maizhi, F. and Zong, H., 2000, Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO<sub>2</sub> + UV in aqueous solution, *Chemosphere*, 41, pp. 303-309.
- Mazzarino, I. and Piccinini, P., 1999, Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst, *Chemical Engineering Science*, 54, pp. 3107-3111.