

GF/C에 고정된 TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamine B의 광촉매 탈색

박 영 식 · 안 갑 환*
대구대학교 보건과학부
*부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부
(2003년 9월 19일 접수; 2003년 12월 15일 채택)

Photocatalytic Decolorization of Rhodamine B using Immobilized TiO₂ onto GF/C and Fluidized Bed Reactor

Young-Seek Park and Kab-Hwan Ahn*

Division of Health Science, Daegu University, Daegu 712-714, Korea

*School of Ind. Hygiene & Environ. System. Eng., Catholic University of Busan, Busan 609-757, Korea

(Manuscript received 19 September, 2003; accepted 15 December, 2003)

The photocatalytic oxidation of Rhodamine B (RhB) was studied using immobilized TiO₂ and fluidized bed reactor. Immobilized TiO₂ onto GF/C was employed as the photocatalyst and a 30 W germicidal lamp was used as the light source and the reactor volume was 4.8 L. The effects of parameters such as the amounts of photocatalyst, initial concentration, initial pH, air flow rate and anion additives (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻) competing for reaction. The results showed that the optimum dosage of the immobilized TiO₂ was 40.0 g/L. Initial removal rate of immobilized TiO₂ was expressed Langmuir - Hinshelwood equation.

Key words : Photocatalytic degradation, UV/TiO₂, Fluidized bed, Dye, Immobilization

1. 서 론

현재의 환경문제는 국지적 문제가 아닌 전 세계적 문제로서 국제 무역도 환경오염의 저감이 주요 쟁점이 될 정도로 국가적 사활의 주요 관점이 되고 있다. 특히 수처리 분야에서 난분해성 폐수처리에 대한 산업계의 관심이 증대되고 있다. 현재 공공 수요 중심의 하수, 폐수, (고도)정수 처리시설 설비사업이 중심이 되어 수처리 산업이 확대되고 있으나 향후 민간수요의 확대 및 지하수 처리사업 등이 확대될 때는 이러한 난분해성 폐수나 미량 유해화학물을 함유하고 있는 물 등의 처리가 시장의 큰 부분을 차지하게 될 것이다.

난분해성 폐수를 처리함에 있어 물리, 화학적으로 여러 가지 방법이 사용되고 있으나, 과도한 약품사

용에 따른 2차 오염 문제 발생, 물리적 처리장치에 의한 운전비용 증가 등의 부가적인 문제가 따르고 있다.¹⁾ 또한 수중의 미량 유해화학물은 처리하기가 곤란하며 농도가 극미량이라 할지라도 독성의 정도에 따라 인체에 유해 가능성이 매우 클 수도 있다.

최근에는 고급산화법(Advanced Oxidation Process)에 의한 처리 방법이 많이 개발되고 있다.¹⁾ 고급산화법은 여러 가지 강력한 산화제(오존, 과산화수소, 각종 금속촉매 이온, 자외선, 초음파 등)에서 생성된 OH radical을 이용하여 수처리에 이용하는 기술이다.^{2,3)} AOP의 장점은 기존 산화제인 Cl₂, ClO₂ 및 KMnO₄보다 산화력이 강력하며 염소계 산화제의 단점인 Trihalomethanes (THMs)이 반응 부산물로 발생하지 않으며, 정수처리에서 유기물, 맛, 냄새 등을 효과적으로 제거하는 것이다.⁴⁾

고급산화법을 이용한 수처리 방법 중 자외선, 오존 및 과산화수소와 같은 단일 고급산화법에 의한 처리 방법은 설치 및 운전 경비가 기존 처리방법에

Corresponding Author : Kab-Hwan Ahn, School of Ind. Hygiene & Environ. System. Eng., Catholic University of Busan, Busan 609-757, Korea
Phone : +82-51-510-0623
E-mail : khahn@cup.ac.kr

비해 월등히 높은 점이 실용화의 걸림돌이었다. 고급산화법 중에서 TiO₂ 공정은 광촉매로서 반도체인 TiO₂에 가시광선영역과 근접한 자외선(near UV)의 조사로 높은 산화력을 얻을 수 있고, 독성이 없고, 가격이 저렴하기 때문에 염료를 포함하는 폐수의 산화기술로 연구되고 있다.⁵⁻⁷⁾

그러나, 광촉매로 사용되는 TiO₂ 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후의 문제점이 나타나면서, 촉매의 고정화 문제가 제시되기 시작하였다.⁸⁾ 많은 연구자들이 여러 종류의 담체 즉, 유리판, stainless steel, 테프론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에 TiO₂ 고정화를 시도하였다.⁹⁻¹²⁾ 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.^{13,14)}

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.¹⁵⁾

본 연구에서는 GF/C여과지에 광촉매를 고정화시켜 유동층과 UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 광촉매 분해에 대해 연구하여 새로운 고정화 방법을 개발하기 위한 기초연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 안료는 양이온성 안료인 Rhodamine B (RhB)이고, 구조를 Fig. 1에 나타내었다. Rhodamine B는 녹색 결정이나 적자색 (Reddish-violet)의 미세한 입자로 구성되어 있으며

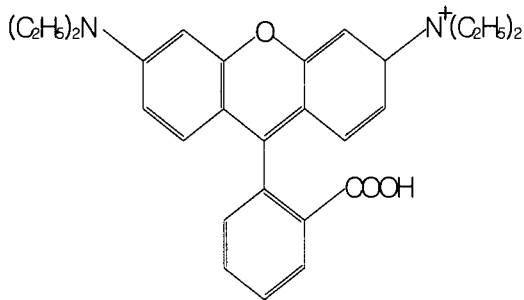


Fig. 1. The structure of Rhodamine B.

면, 비단, 종이 등의 염색에 사용되고, 볼펜, 잉크 및 페인트 제조 등에도 이용되지만 식품공업에서는 유해 인공 착색료로 사용이 금지되어 있으며 발암성 안료로 알려져 있다.^{16,17)}

TiO₂는 Deussa의 P-25 (입자 크기: 30 nm, Anatase 구조: 70%, Rutile 구조: 30%, BET 표면적: 50 m²/g) 제품을 사용하였다.

고정화 TiO₂는 GF/C여과지를 2 mm 이하의 크기로 잘라 1 M 황산용액에 30분 동안 함침시킨 후 증류수로 3번 세척하고 70℃에서 5시간 건조하여 준비하였다. 준비된 GF/C 여과지를 2 g/L의 TiO₂ 용액에 60분 동안 함침시킨 뒤 실온에서 70℃에서 5시간 건조시키고, 500℃로 유지되는 로에서 2시간동안 소성 하여 제조하였으며, 코팅 횟수에 따라 동일한 방법으로 코팅하였다. 채질 하여 후 0.6 ~ 1.18 mm 범위의 입자를 실험에 사용하였으며, 제조된 고정화 TiO₂의 평균 비중은 2.02이었다.

2.2. 반응기와 광원

반응기는 원기둥으로 되어 있으며, 아크릴 파이프 로 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 TiO₂의 유동을 위해 반응기 하부에 산기관을 설치하고 에어 펌프에서 나오는 공기를 rotameter로 조절하여 반응기에 공급하였다. 광원으로 254 nm의 UV lamp (G8T5, Sankyo Denki) 1개 (30 W)를 draft tube 중간에 장착하였다.

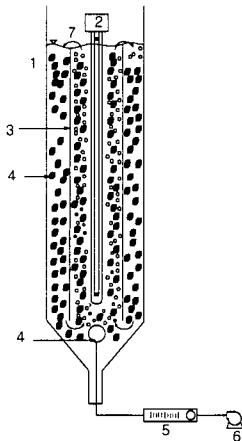


Fig. 2. The schematic diagram of photocatalytic reactor.

1. Fluidized bed, 2. UV lamp, 3. Draft tube, 4. Photocatalyst, 5. Rotameter, 6. Air pump, 7. Flow direction

2.3. 분석 및 측정

RhB의 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 Rhodamine B의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RhB 탈색에 대한 TiO₂고정화 양의 영향

RhB 탈색을 위한 최적 고정화 양을 알아보기 위하여 고정화 횟수를 달리하여 직사각형의 반응기에 고정화한 담체를 12.5 g/L 투입하고 교반기로 교반시키면서 RhB의 탈색 정도를 Fig. 3에 나타내었다.

TiO₂ 고정화 양이 1회에서 3회로 증가됨에 따라 RhB 탈색도 증가되었으나, 4회 고정화시 3회와 비슷한 탈색율을 나타내어 최적 고정화 양은 3회였다. 이와 같은 결과는 고정화 양이 증가되면 담체인 GF/C 표면에서의 TiO₂ 비율이 증가하지만 일정 고정화 양 이상에서는 담체 표면에서의 TiO₂가 다층으로 고정화되기 때문에 고정화 양이 증가하더라도 탈색율이 증가하지 않고 최적 조건이 나타난다고 사료되었으며, 이와 같은 결과는 중공 세라믹에 TiO₂-sol을 고정화하였을 때 최적 고정화 횟수가 나타난다고 보고한 나¹⁸⁾의 결과와 같은 결과를 얻었다.

3.2. 고정화 TiO₂의 투입 양과 RhB 농도의 영향

고정화 TiO₂의 최적 투입 양을 결정하기 위하여 유동층 반응기에 3회 코팅한 고정화 TiO₂를 10.0, 20.0, 30.0 40.0 및 50.0 g/L를 충전하여 시간에 따른 RhB의 농도 감소율을 Fig. 4 (a)에 나타내었다.

투입된 고정화 TiO₂ 양에 따라 반응속도가 증가

하였으나 40.0 g/L와 50.0 g/L를 투입한 경우 반응속도가 거의 같게 나타나, 고정화 TiO₂의 최적 투입량은 40.0 g/L로 나타났다. 이와 같은 결과는 농도 범위는 다르지만 분말 TiO₂를 이용한 경우와 같은 결과를 나타내었으며, 고정화 TiO₂의 입자크기가 분말 TiO₂보다 크기 때문에 광투과 감소율은 적은 것으로 사료되었으나 분말과 같은 광촉매 효과를 보기 위해서는 다량의 입자가 투입되어야 하는 것으로 사료되었다.¹⁹⁾

Fig. 4(b)는 고정화 TiO₂양을 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 Rhodamine B 농도가 감소하는 결과를 나타내었으나, 7.1 mg/L와 9.4 mg/L에서는 반응시간이 더 필요한 것으로 사료되었다.

일반적으로 분말 TiO₂를 이용하는 광촉매 반응의 초기속도식은 주로 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현될 수 있으며, 식 (1)과 같다.¹⁹⁾

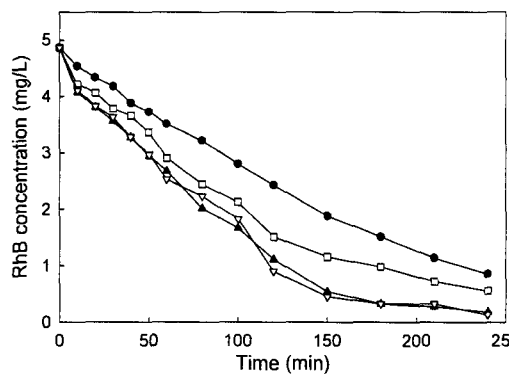


Fig. 3. Effect of coating number on the degradation of RhB.
(Immobilized TiO₂ dosage: 12.5 g/L, Air flow rate: 5 L/min)
●: 1 time, □: 2 times, ▲: 3 times, ▽: 4 times

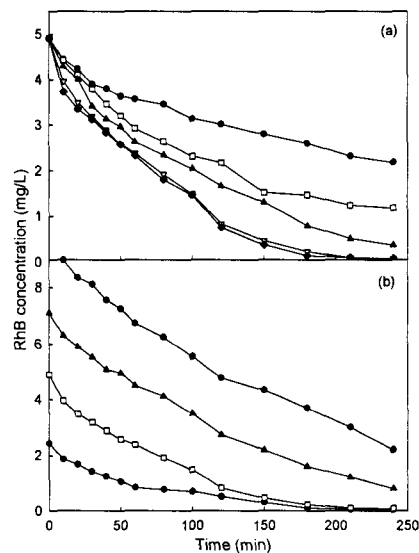


Fig. 4. Effect of immobilized TiO₂ dosage and RhB concentration on the decolorization of RhB.
a) (RhB conc.: 4.9 mg/L, Air flow rate: 5 L/min) Immobilized TiO₂ dosage
●: 10.0 g/L, □: 20.0 g/L, ▲: 30.0 g/L, ▽: 40.0 g/L, ◆: 50.0 g/L
b) (Immobilized TiO₂ dosage: 40.0 g/L, Air flow rate: 5 L/min) RhB conc.
●: 2.5 mg/L, □: 4.9 mg/L, ▲: 7.1 mg/L, ▽: 9.4 mg/L

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

- 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/r₀와 1/k에 대해 도시하고 k와 K 값을 구한 결과 각각 1.78 x 10⁻² mg/L.min, 3.69 L/mg으로 나타났으며, 분말 형 TiO₂를 사용하였을 경우와 같이 표현될 수 있었다.

3.3. 공기 공급량의 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.²⁰⁾ 유동층 반응기에서 공기의 공급은 교반이 주목적이며, 공기 중의 산소는 전

자수용체로서 작용한다. 공기의 공급량 변화에 따른 RhB의 농도 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보듯이 공기 공급량이 5 L/min까지 공기 공급량이 증가함에 따라 RhB 탈색율이 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 6 L/min의 RhB 탈색율은 5 L/min과 비슷하게 나타났다. 공기 공급량 2 ~ 3 L/min의 RhB 탈색율이 낮은 것은 고정화 TiO₂의 평균 비중은 2.02이기 때문에, 크기가 1 mm 정도인 일부 고정화 TiO₂가 유동하지 않고 반응기 하부에 가라앉아 있기 때문이며, 육안 관찰 결과 본 고정화 TiO₂의 최소유동을 위한 공기 공급량은 4 L/min인 것으로 나타났다. 최소유동화 속도를 넘는 5 L/min의 공기 공급량에서는 반응속도는 적게 증가하는 것으로 나타나 고정화 TiO₂를 충전한 유동층 반응기의 최적 공기 공급량은 최소유동화 속도 부근인 것으로 나타났다. 김²¹⁾과 황 등²⁰⁾의 연구에 의하면 용존산소의 농도는 UV-TiO₂ 광산화 반응의 활성을 어느 정도 향상시킨다고 보고하였다. Nam 등¹⁵⁾은 분말 TiO₂를 이용한 유동층 반응기에서 공기유속 증가는 TiO₂와 분해대상물질 사이의 혼합 증가로 인해 물질전달이 증가되어 분해속도가 증가하지만 일정 범위이상에서는 다량 발생하는 공기 기포가 UV 빛이 광촉매와의 접촉을 방해하기 때문에 최적 공기 공급량이 존재한다고 보고하였다.

본 연구에서는 입자형 광촉매를 사용하였기 때문에 분말 광촉매를 사용한 Nam 등¹⁵⁾의 최적 공기 공급량 범위인 1.5 L/min 정도 보다 훨씬 많은 양의 공기를 입자형 광촉매의 유동을 위해 공급하여야 하는 것으로 사료되었다.

입자형 고정화 광촉매의 경우 입자가 전부 유동하는 최소 유동화를 위한 공기 공급량 부근이 최적 공기공급량이 되고 그 이상의 공기공급량에서는 기포의 UV 빛 차단 현상 때문에 반응속도가 증가하지 않는다고 사료되었다.

3.4. RhB 분해 정도 비교

고정화 TiO₂의 흡착, 광분해 및 광촉매에 의한 분해정도를 고찰하기 위하여 Rhodamine B 농도가 4.9 mg/L, 고정화 TiO₂ 농도를 40.0 g/L로 고정하고 UV만 조사한 경우, 흡착, UV + TiO₂ 적용시 수용액에서의 시간에 대한 농도변화를 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다.

UV 조사에 의한 제거는 거의 직선적으로 나타났으며, 탈색율은 240분 후 64.1%를 나타내었다. 암 조건에서 고정화 TiO₂의 흡착에 의한 탈색율은 40분 후 평형에 도달될 때까지 21.4%가 제거되었다. 이는 1 g/L의 분말 TiO₂를 투입하고 암 조건에서 흡착평형에 도달되었을 때 탈색율인 0.4%보다는 높

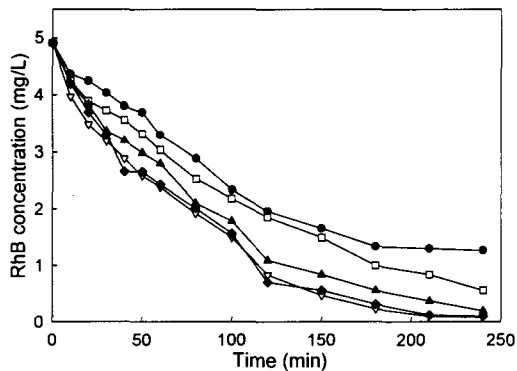


Fig. 5. Effect of air flow rate on the decolorization of RhB.

(Immobilized TiO₂ dosage: 40.0 g/L, RhB conc: 4.9 mg/L)
 ●: 2 L/min □: 3 L/min, ▲: 4 L/min, ▽: 5 L/min, ◆: 6 L/min

계 나타나 고정화 TiO₂를 이용할 경우 분말보다 흡착량이 증가하는데, 이는 고정화 TiO₂에 존재하는 TiO₂량이 분말보다 많고 기공이 있는 GF/C여과지에 고정하였기 때문에 분말보다 흡착량이 증가된 것으로 사료되었다.

UV + TiO₂ 적용시의 결과를 보면 240분 후 RhB 농도는 0.08 mg/L로 98.4%의 탈색율을 나타내었으며, UV + TiO₂ 적용시 UV만 적용한 경우보다 반응이 약 2배정도 빠른 것으로 나타났다.

분말 TiO₂를 2.0 g/L 투입한 같은 반응기와 조건(air flow rate : 5 L/min, RhB concentration : 4.9 mg/L)에서 초기 반응속도 상수를 구한 결과 분말 TiO₂의 경우 $2.27 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 고정화 TiO₂의 경우는 $0.98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 나타나 분말 TiO₂의 초기 반응속도가 2.3배 높은 것으로 나타났다. 고정화 TiO₂의 경우 분말 TiO₂보다 반응속도가 느리지만 연속공정이 가능하고 촉매회수 공정이 필요하지 않으므로 반응속도만 더 높일 수 있으면 현장적용 가능성이 높다고 사료되었다.

3.5. pH와 이온의 영향

Fig. 7은 초기 pH에 따른 RhB 농도변화를 나타내었다. pH가 낮을수록 초기 반응속도는 증가하였다. 초기 pH가 9.2를 제외하고, 초기 반응속도는 다르지만 180분 경과시 반응속도가 비슷해져 240분 후 96%이상의 탈색율을 나타내었다. 초기 pH에 관계없이 반응 후 pH가 0.1 ~ 0.4 정도 감소하는 경향을 나타내었는데, RhB 분해과정에서 H⁺이온의 생성에 의한 것으로 사료되었다.²²⁾

이와 같은 결과는 Acid Red 337²⁰⁾과 염료공장 폐수²²⁾ 및 Azo dye²³⁾ 등 염색폐수를 광촉매로 처리한 타 연구자들의 결과와 유사하게 나타났다. Tang와

An⁶⁾은 산성 pH에서 전도대(conduction band)에서 전자에 의한 환원(reduction)이 azo dye의 분해에 중요한 역할을 하며, 반면 중성이나 염기성 pH에서는 ·OH 라디칼이 주요 산화종이기 때문이라고 보고하였다. 또한 Augugliaro 등²³⁾은 산성 pH에서의 높은 반응속도는 산성 pH에서 TiO₂로의 강한 흡착 때문이라고 보고하였다. 그러나 UV/TiO₂를 이용하여 여제초제인alachlor이나 aniline를 분해할 경우 염기성 영역의 pH에서 분해속도가 높았다는 연구²⁴⁾로 볼 때 반응물질에 따라 반응속도가 최대인 pH가 달라지며, pH의 영향은 대략 다음과 같다.

pH 증가는 용액에서 OH⁻ 농도가 증가되어 TiO₂ 표면에서 ·OH 라디칼의 형성을 촉진하고, 낮은 pH에서는 H⁺ 농도가 증가되어 TiO₂ 표면에서 HO₂· 라디칼의 형성을 촉진한다²⁵⁾. 분해 대상 물질의 종류와 폐수 내의 이온 종류 및 중간 생성물질에 따라 광촉매 표면 전하의 변화와 흡착 정도가 달라지고, 이에 따라 반응속도가 높은 pH 범위가 달라지는 것으로 사료되었다.²²⁾

본 연구결과에 따르면 RhB 광촉매 반응시 염기성 영역의 pH 조건이 아니라면 RhB 분해에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료되었다.

지금까지 산업폐수 속에 빈번하게 존재하는 무기 음이온들(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)은 주로 TiO₂ 표면의 활성점을 막거나 산화 라디칼과 경쟁 반응을 함으로서, 산화속도를 억제하거나 무기 음이온들의 라디칼 생성으로 산화속도를 증가시키는 등 다양한 경향을 나타낸다고 보고하고 있다.¹⁸⁾

수중에 존재하는 음이온(농도: 100 m mol)들이 광촉매 산화에 미치는 영향을 Fig. 8(a)에 나타내었다. Fig. 8(a)에서 보듯이 KNO₃는 초기 반응속도를 증가시키고, K₂CO₃는 첨가되지 않은 것과 거의 같

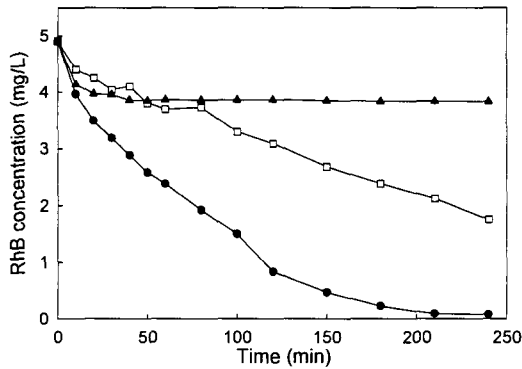


Fig. 6. Time course degradation of RhB in solution. (RhB conc.: 4.9 mg/L, Air flow rate: 5 L/min)
●: UV + TiO₂, □: UV only, ▲: adsorption

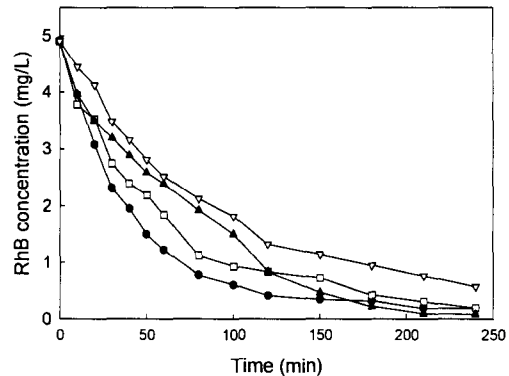


Fig. 7. Effect of pH on the decolorization of RhB. (Immobilized TiO₂ dosage: 40.0 g/L, RhB conc.: 4.9 mg/L)
●: 2.9, □: 5.3, ▲: 7.4, ▽: 9.2

은 반응속도를 보여주며, 210분에서는 무기 음이온이 첨가되지 않은 것과 같은 탈색율을 보여주었다. 반면, KCl과 K₂SO₄는 초기 반응속도를 감소시키고 전체적인 반응시간을 증가시켜 240분의 반응시간에서 각각 90.0%와 85.9%의 탈색율을 나타내었다.

Abdullah 등²⁶⁾은 Cl⁻이 아래와 같이 광산화 반응시 산화 라디칼 종을 포집(scavenging)함으로써 산화속도를 감소시키며, 촉매 표면의 활성점을 막아서 촉매활성을 저해하는 것으로 보고하였다.



Wang 등²⁷⁾은 SO₄²⁻의 경우 산성조건에서의 (pH: 3) 2-nitrophenol 광촉매 분해반응에서 반응초기에 속도를 증가시키며, sulfate는 ·OH 라디칼과 반응하여 아래와 같이 산화제인 sulfate 라디칼을 형성하며, Cl⁻의 경우 pH 3에서 저해효과가 크지만 pH 7과 11에서는 저해효과가 거의 없는 것으로 보고하였다.

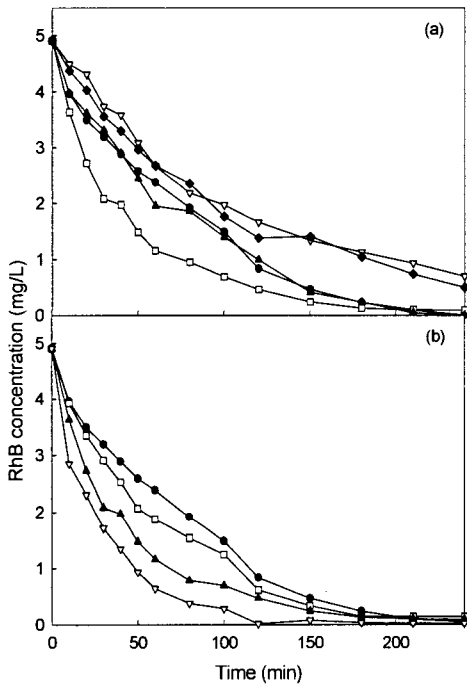
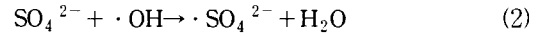


Fig. 8. Effect of ion types and concentration on the decolorization of RhB.
(Immobilized TiO₂ dosage: 40.0 g/L, RhB conc: 4.9 mg/L, pH: 7.4)
a) ●: reference, □: KNO₃, ▲: K₂CO₃, ▽: K₂SO₄, ◆: KCl
b) ●: reference, □: KNO₃ 10 m mol, ▲: KNO₃ 100 m mol, ▽: KNO₃ 400 m mol



Shifu와 Gengyu²⁸⁾는 중공 유리구에 TiO₂를 코팅한 광촉매를 이용한 nitrite 산화에서 Cl⁻은 반응을 크게 감소시키고, sulfate는 식 (2)와 같이 sulfate 라디칼을 형성하여 반응속도를 증가시키고, NO₃의 경우 반응속도에 변화가 없다고 보고하였다. 그러나 Wong 등²⁴⁾은 제초제인 alachlor 분해 반응에서 pH가 3.3인 조건에서 PO₄, NO₃, SO₄²⁻는 Cl⁻보다 반응속도를 더 감소시킨다고 보고하였다.

Sokmenhk Ozkan²⁹⁾은 Astrazone Orange G의 광촉매 산화에서 산성조건 (pH: 3)에서 CO₃²⁻는 반응초기에 분해속도를 증가시키고, Cl⁻은 반응속도에 미치는 영향이 거의 없으며, 다른 음이온인 HPO₄²⁻, C₂O₄²⁻, OAc, SO₄²⁻, NO₃는 초기 10 ~ 20분간 반응속도를 저해시키지만 20분 후부터는 음이온이 존재하지 않을 경우와 같은 제거율을 보였다고 보고하였다.

상기에서 다른 연구자들의 경우 NO₃ 존재는 반응을 약간 저해하거나 저해효과가 없는 것으로 보고하였는데, 본 연구는 분말 TiO₂를 이용한 RhB 광촉매 산화에서 NO₃가 광촉매 반응을 증가시킨다는 김³⁰⁾의 연구와 같은 결과를 얻었으며, Fox⁸⁾는 NO₃가 UV 빛을 흡수하여 ·OH 라디칼을 형성하는데 도움을 준다고 하였다.

Table 1에 RhB 용액 1 L에 고정화 TiO₂를 40.0 g/L를 투입하고 암 조건에서 교반기로 교반하면서 음이온 100 m mol 첨가 흡착시켰을 때 잔류 RhB 농도를 나타내었다. Table 1에서 보듯이 모든 음이온은 고정화 TiO₂ 표면에 RhB의 흡착을 증가시키는 경향을 보이고 있으며, NO₃에 의한 흡착량이 가장 많은 것으로 나타났으며, 다른 음이온의 존재에 의한 흡착량 증가는 크지 않았다.

Bhatkhande 등³¹⁾은 TiO₂ 표면에서 nitrobenzene의 흡착량이 가장 높을 때, 광촉매에 의한 제거량이 가장 많았다고 보고하였으며, Zhu 등¹⁰⁾은 TiO₂용 고정화 담체의 선정에 있어 흡착이 가장 중요한 요소라고 보고한 결과와 비교할 때 NO₃에 의한 초기 반응속도 증가는 주로 흡착에 기인한 것으로 사료되었다.

Table 1. Effect of anion onto immobilized TiO₂

Adsorption time(hr)	RhB concentration (mg/L)				
	Reference	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
0	4.91	4.91	4.91	4.91	4.91
1	4.57	3.77	4.42	4.50	4.53
24	4.53	3.73	4.42	4.49	4.51

Fig. 8 (b)는 음이온 중 초기 반응속도를 증가시켰던 KNO₃의 농도를 달리하여 NO₃가 RhB 탈색에 미치는 영향을 고찰하였다. 모든 KNO₃ 농도에서 RhB의 초기탈색속도를 증가시켰으며, 80분에 그 차이가 가장 컸으나 80분 후부터 감소하였다. NO₃가 400 m mol 첨가되었을 때 120분 만에 반응이 거의 완결되었다. 상기의 결과로 볼 때 NO₃ 첨가시 빠른 초기반응속도는 주로 흡착에 기인한다고 사료되었다.

타 연구자들의 결과와 본 연구 결과로부터 유추해 볼 때 음이온이 산화 라디칼과 경쟁 반응을 하여 산화속도를 억제하거나 무기 음이온들로 인한 라디칼 생성으로 산화속도를 증가시키는 등의 작용¹⁰⁾은 분해대상물질의 종류와 pH에 따라 달라지게 되므로 일반적인 경향을 나타내기 어려우며 분해대상물질과 운전 pH에 대한 음이온의 영향이 각각 연구되어야 한다고 사료되었다.

4. 결 론

수용성 안료인 RhB를 대상으로 GF/C에 고정된 TiO₂와 유동층 반응기를 이용하여 제거실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고정화 TiO₂의 경우도 분말을 이용한 것과 같이 최적 광촉매 투입량이 나타났으며, 최적 투입량은 40.0 g/L이었고, 분말 TiO₂를 이용하는 광촉매 반응의 초기속도식과 같이 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현될 수 있었다. 분말 TiO₂를 이용한 경우보다 초기반응속도는 2.3배 느렸으나, 고정화 TiO₂의 경우 연속공정이 가능하고 촉매회수 공정이 필요하지 않으므로 반응속도만 더 높일 수 있으면 현장적용 가능성이 높다고 사료되었다.
- 2) 고정화 TiO₂의 최소유동을 위한 공기 공급량은 4 L/min, 최대 반응속도는 5 L/min에서 나타나 고정화 TiO₂를 충전한 유동층 반응기의 최적 공기 공급량은 최소유동화 속도 부근인 것으로 사료되었다.
- 3) RhB 광촉매 반응시 염기성 영역의 pH 조건이 아니라면 RhB 분해에 큰 영향을 미치지 않으며, NO₃는 초기 반응속도를 증가시키고, CO₃²⁻는 첨가되지 않은 것과 거의 같은 반응속도를 보여주며, Cl⁻과 SO₄²⁻는 초기반응속도를 감소시키고 전체적인 반응시간을 증가시켜 저해작용을 하는 것으로 나타났다. NO₃는 용액 중 농도 증가시 반응속도를 증가시키는데 이는 주로 흡착에 기인한다고 사료되었다.

감사의 글

이 논문은 대구대학교 학술연구지원비에 의한 연구입니다.

참 고 문 헌

- 1) 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), 283-294.
- 2) 김태민, 김성준, 이태희, 2001, 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 폐놀의 분해, 대한환경공학회지, 23(3), 396-406.
- 3) Ollis, S. F., E. Pelizzetti and N. Serpone, 1991, Photocatalyzed Destruction of Water contaminants, Environ. Sci. Technol., 25, 1523 -1529.
- 4) 이종현, 이현준, 김영규, 박태주, 1999, Fenton산화와 활성슬러지를 연계한 공정에서 전처리 Fenton 산화가 안료폐수의 유기물과 색도제거에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 21(8), 1547-1554.
- 5) Fox, M. A. and M. T. Dulay, 1993, Heterogeneous photocatalysis, Chem. Rev., 93, 341-357.
- 6) Tang, W. Z. and H. An, 1995, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, Chemosphere, 31, 4157-4170.
- 7) Zhu, C., L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi and H. Zong, 2000, Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution, Chemosphere, 41, 303-309.
- 8) Kobayakawa, K., C. Sato, Y. Sato and A. Fujishima, 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, 65-69.
- 9) 김종향, 남춘동, 김병관, 1996, TiO₂ 고정화 지지체를 이용한 Chlorothalonil의 광촉매분해, 공업화학, 7(4), 750-756.
- 10) Jung, O. J., H. I. Choi and K. H. Cheong, 2002, Degradation of some chlorophenols by coated-TiO₂ photoreactor, Environ., Eng., Res., 7(1), 1-9.
- 11) Mazzarino, I. and P. Piccinini, 1999, Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst, Chemical Engineering Science, 54, 3107-3111.
- 12) Fernandez, A., G. Lassaletta, V. M. Jimenez,

- A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J. M. Herrmann, H. Tahiri and Y. Ait-Ichou, 1995, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalyst B, Environmental.*, 7, 49-63.
- 13) Sauer, M. L., M. A. Hale and D. F. Ollis, 1995, Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air, *J. Photochem. Photobiol. A, Chemistry*, 88(1), 169-178.
- 14) Wang, W. and Y. Ku, 2003, The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles, *Chemosphere*, 50, 999-1006.
- 15) Nam, W. S., J. M. Kim and G. Y. Han 2002, Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor, *Chemosphere*, 47, 1019-1024.
- 16) 가톨릭대학교 식품영양정보센터, 2003 <http://songsim.catholic.ac.kr/~fooubar/sub/food/food4.htm>.
- 17) 동국대학교 중소기업장을 위한 건강도우미, 2003, [http://www.dongguk.ac.kr/~ksg6203/menu5/업종/\(1712기교\)염색가공업.html](http://www.dongguk.ac.kr/~ksg6203/menu5/업종/(1712기교)염색가공업.html).
- 18) 나영수, 2002, TiO₂ 광촉매 반응기를 이용한 난분해성 폐수 처리, 부산대학교 대학원 박사학위논문, 126-135pp.
- 19) 박영식, 나영수, 안갑환, 2002, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거, *한국환경위생학회지*, 28(5), 59-64.
- 20) 황규대, 황선진, 이지웅, 2001, UV/TiO₂를 이용한 Acid Red 337의 광산화반응에서 운전조건변화가 분해속도에 미치는 영향, *한국물환경학회지*, 17(3), 357-367.
- 21) 김동현, 1998, 순환식 반응기에서 분말 TiO₂ 광촉매반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향인자, *한국물환경학회지*, 14(3), 289-296.
- 22) 황규대, 소용신, 1993, TiO₂와 UV의 광화학 작용을 이용한 폐수의 색도 제거, *한국폐기물학회지*, 10(3), 325-331.
- 23) Augugliaro, V., C. Baiocchi, A. B. Prevot, E. G. Lopez, V. Loddo, S. Malto, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi and E. Pramauro, 2002, Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation, *Chemosphere*, 49, 1223-1230.
- 24) Wong, C. C. and W. Chu, 2003, The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources, *Chemosphere*, 50, 981-987.
- 25) 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998, TiO₂ 광촉매에 의한 니트로 페놀의 분해, *대한환경공학회지*, 20(11), 1599-1610.
- 26) Abdullah, M., G. K. Low and R. W. Matthews, 1990, Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, 94, 6820-6825.
- 27) Wang, K H., Y. H. Hsieh, M. Y. Chou and C. Y. Chang, 1999, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental.*, 21, 1-8.
- 28) Shifu, C. and C. Gengyu, 2002, Photocatalytic oxidation of nitrite by sunlight using TiO₂ supported on hollow glass microbeads, *Solar energy*, 73(1), 15-21.
- 29) Sokme, M. and A. Ozkan, 2002, Decolourizing textile wastewater with modified titania: the effects on inorganic anions on the photocatalysis, *J. of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, 147, 77-81.
- 30) 김지혜, 2001, 광촉매 산화반응을 이용한 Rhodamine B 분해, 부산대학교 대학원 석사학위논문, 46-52pp.
- 31) Bhatkhande, D. S., V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, 2003, Photocatalytic degradation of nitro benzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup, *Wat. Res.*, 37, 1223-1230.