

TiO₂현탁액에 의한 Brilliant Blue FCF의 광촉매 분해

정갑섭·최수일
동명대학 생활과학복지학부 식품가공조리과
(2004년 2월 13일 접수; 2004년 6월 12일 채택)

Photocatalytic Degradation of Brilliant Blue FCF with TiO₂ Suspension

Kap-Seop Jeong and Soo-Il Choi

Dept. of Food Tech. & Cuisine, School of Life Science & Welfare, Tongmyong College, Busan 608-740, Korea
(Manuscript received 13 February, 2004; accepted 12 June, 2004)

In a batch reactor, the characteristics of photocatalytic degradation of brilliant blue FCF in titanium dioxide suspension was studied under the irradiation of ultra-violet ray. Photocatalytic degradation in anatase type of TiO₂ was more effective than in rutile type of TiO₂ below the dosage of 5g. The degradation rate was slightly increased with decreasing initial pH of brilliant blue FCF aqueous solution, but rapidly increased with the addition of oxidant. Potassium bromate acted as more effective oxidant than ammonium persulfate. The photocatalytic degradation rate of brilliant blue FCF was pseudo-first order with rate constants of 0.012, 0.006 and 0.003min⁻¹ at initial pH 3.1, 5.2 and 7.1 of brilliant blue FCF solution, respectively.

Key Words : Photocatalytic degradation, UV/TiO₂, Brilliant blue FCF, Tar colorant, Dye

1. 서 론

식용 청색 1호로 알려진 brilliant blue FCF는 식품의 색소, 섬유의 염색염료, 생물학적 착색제, 목재의 염색염료, 지시약 등으로 사용되는 유색 물질이다. 식품산업에서는 과자류, 청량음료, 양주, 미역, 메밀국수 등에 식품의 착색료로서 단품 또는 혼합 색소로서 폭넓게 사용되지만 기준에 따라 사용량이 5~100ppm 정도로 제한되거나 타르색소의 제한 품목에는 사용할 수 없다¹⁾. 염색산업에서는 이 물질은 내광성, 내산성, 내알칼리성이 우수한 염료로서 다량 사용되지만 공정 후 폐수 중에 그대로 방류될 경우 분해처리가 곤란하여, 색도 유지로 인한 차광 등의 영향이나 물질자체의 수용액이 금속염에 의하여 서서히 침전을 형성하는 성질 등으로 인해 방류 후 수중 생물의 성장 및 환경에 장애를 초래할 수 있다.

그러나 현재 이 물질을 사용하는 식품업체나 염

색업체의 대부분이 영세하거나 사용제한 범위를 준수하지 않음으로 인해 이들 폐수의 색도 제거가 효과적으로 이루어지지 않고 있는 실정이며, 그 제거법도 주로 응집이나 흡착으로서 이는 2차 오염을 유발할 수도 있기 때문에 보다 효과적인 처리 방법으로서 자외선과 광촉매에 의한 광촉매 분해 반응의 적용을 검토해 볼 필요성이 제기된다.

유기색소를 함유하거나 난분해성 물질의 처리에 있어서 최근 관심이 고조되고 있는 방법이 광촉매 분해공정이다^{2~4)}. 이산화티타늄이 친환경 물질로서 항균, 탈취기능 뿐 아니라 광촉매로서의 기능이 밝혀진 이래 수용액으로부터의 중금속 이온 제거, 반응성 염료의 분해, 유기물 분해, 수소의 생산 등과 같은 활용연구가 급속히 증가하고 있으며, 1990년대 이후 국내에서도 이에 관한 많은 연구가 수행되고 있다^{5~13)}.

본 연구에서는 광촉매 분해공정으로서 자외선 조사하에 이산화티타늄 현탁액을 이용하여 수중에서 brilliant blue FCF의 분해에 대한 농도 부하의 영향, TiO₂의 결정형태에 따른 분해도 비교, 산화제의 분해증진 효과, 분해도에 미치는 pH의 영향 등을

Corresponding Author : Kap-Seop Jeong, Dept. of Food Tech. & Cuisine, School of Life Science & Welfare, Tongmyong College, Busan 608-740, Korea
Phone : +82-51-620-3424
E-mail : ks0903@tmc.ac.kr

실험하고, 분해 속도상수를 구함으로서 식품 착색공정이나 섬유 염색공정 후에 방류되는 착색폐수의 효과적인 처리를 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

광촉매로서의 TiO_2 는 분말을 그대로 사용하는 방식, 박막을 사용하는 방식, 회전판에 코팅하여 사용하는 방법 및 유동화 담체에 고정하여 사용하는 방법 등 다양한 방식이 적용되고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 brilliant blue FCF(이하 BB-FCF라 칭함) 수용액을 분해 대상으로 하고 분말상태의 TiO_2 를 수용액에 그대로 투입하여 현탁상태를 유지하며, 일정 세기의 UV조사하에서 TiO_2 의 분해능과 BB-FCF의 농도 부하에 따른 분해도, 용액의 pH와 온도에 따른 분해도 및 산화제의 영향 등과 같은 광촉매의 분해특성을 검토하였다.

2.1. 실험재료

BB-FCF는 Fig. 1과 같이 화학적 구조가 슬폰산계 음이온 구조를 가지는 화합물이다. 본 실험에서는 미국 Noveon Hilton Davis사의 제품(분자량:792.87)을 사용하여 일정 농도의 수용액을 제조하고, 각 조건에서의 분해도 측정실험을 행한 후, 중량 검정선으로부터 농도를 결정하여 분해도를 확인하였다.

주된 광촉매로는 anatase형 titanium dioxide(TiO_2 (a)로 표기; Junsei, EP)를 사용하였고, 광촉매의 결정형 차이에 따른 분해능을 비교하기 위하여 rutile형 titanium dioxide(TiO_2 (r)로 표기; Junsei, GR)를 단독 또는 혼합하여 사용하였다. 광촉매의 효율증진을 위한 산화제로는 ammonium persulfate(Daejung, EP) 또는 potassium bromate(Shimakyu, EP)를 첨가하여 분해 효과를 비교하였고, 용액의 pH는 질산(Daejung, EP) 수용액과 암모니아수(Daejung, EP)를 사용하여 조절하였다. 각 시약은 별도의 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2. 실험방법

광촉매분해 실험장치는 전보⁶⁾에서와 같이 직경 11cm, 높이 15cm인 원통형 유리 반응기와 주파장 254nm, 출력 4W의 이중 석영관으로 된 12cm길이의

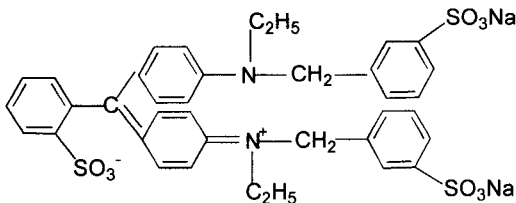


Fig. 1. Chemical structure of Brilliant Blue FCF.

침지형 UV lamp(Philips, UV-C형), 그리고 자석식 교반기 등 세 부분으로 구성되었다. 광원의외의 외부 광의 유입과 조사 자외선의 외부유출을 방지하기 위해 스티로폼으로 밀폐시킨 chamber내에 장치를 설치하여 실험하였다.

일정 농도로 조제된 BB-FCF용액 1ℓ를 반응기 내에 주입하고 광촉매 분말을 투입하여, 교반기로 격렬하게 교반하면서 현탁 상태를 유지한 채 30℃에서 자외선을 조사하면서 시간에 따른 농도변화를 측정함으로써 분해실험을 하였다.

BB-FCF용액의 농도는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/ℓ}$, 광촉매의 사용량은 1~5g, 산화제의 첨가범위는 BB-FCF의 몰농도의 50배 이하로 하였다. 반응기는 직경 18cm로 제작된 아크릴 자켓 내에 위치시키고 항온 수조로부터 항온수를 순환시켜 반응 온도를 일정하게 유지하였다.

2.3. 분해도 측정

반응 중 일정 시간 간격으로 램프 전원을 끈 상태에서 반응기 중앙 위치에서 현탁액 시료 7ml를 신속히 채취한 다음, 현탁 미립자의 분산에 따른 흡광도 간섭을 배제하기 위해 원심분리기(한일, MF-80)로 2500rpm으로 60분간 원심분리한 후 상등액을 취하여 이를 증류수로 희석하고, 자외선/가시선 분광기(Jasco, V-570)를 사용하여 BB-FCF의 농도를 측정하였다. 시료를 채취한 후에는 즉시 램프의 전원을 켜 반응을 유지함으로써 분해의 연속성을 유지하고자 하였다.

BB-FCF의 중량 검정선은 실험범위에서 최대 흡수도를 가지는 파장인 408nm에서 수용액의 농도와 흡광도간에 직선관계가 성립하는 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/ℓ}$ 이하의 농도에서 작성하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO_2 의 BB-FCF분해 촉매능

광촉매 분해반응시 광촉매의 선정은 분해 물질에 대한 생물·화학적 활성, 산화·환원력, 독성과 부식여부 및 2차 처리방식 등을 기준하여 선정⁴⁾하나 본 연구에서는 가장 일반적으로 사용되고 있는 anatase형 TiO_2 를 사용하여 BB-FCF의 분해도를 측정함으로써 BB-FCF분해에 대한 TiO_2 의 촉매능을 검토하였다.

BB-FCF용액의 초기농도(C_0)를 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/ℓ}$ 로 하고, 30℃에서 1~5g의 TiO_2 (a)분말을 투입하여 현탁액상에서 접촉분해한 결과, 자외선 조사시간에 따른 잔류농도의 변화가 Fig. 2와 같이 나타났다. 반응초기 약 10분 동안에는 농도변화가 적었지만, 반응이 진행될수록 잔류 농도가 감소하여 BB-FCF에

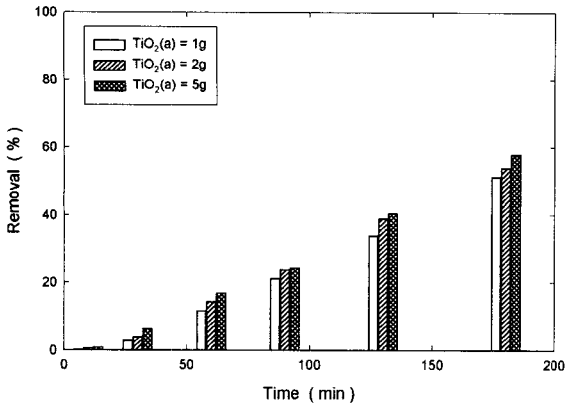


Fig. 2. Degradation of BB-FCF with dosage of TiO₂(a). (initial conc. of BB-FCF=3.0×10⁻⁵mol/l)

대한 TiO₂(a)의 분해 촉매능이 있음을 알 수 있다. BB-FCF용액의 동일한 농도에서는 TiO₂(a) 첨가량의 증가에 따라 TiO₂(a)의 분해 촉매능은 큰 차이가 없었다. 또한 BB-FCF 초기농도의 약 50%를 분해하는 데에 필요한 시간이 약 3시간 정도임을 알 수 있다.

3.2. 농도부하에 따른 분해능

Fig. 3은 TiO₂(a)를 5g으로 일정하게 고정하여 투입하고 분해대상 물질인 BB-FCF의 초기농도를 달리하여 분해실험한 결과이다. BB-FCF농도가 1.1×10⁻⁵mol/l일 때 분해시간 40분, 90분 및 180분에서 분해율은 각각 약 20%, 50% 및 70%로이었다. 한편, 동일한 조건에서 BB-FCF의 농도가 1.1×10⁻⁴mol/l로 부하가 10배로 증가할 경우, 20%의 분해율을 나타내는 분해시간은 약 180분 정도로서 4.5배 정도로 분해도가 낮은 것으로 나타났다. 즉, BB-FCF의 농도가 낮아 부하가 작은 경우 이 등의 결과⁵⁾와 같이, 분해속도가 크고 분해효율도 높으나 농도가 증가할수록 감소하였다. 이는 동일한 광량과 촉매량에 대해 부하의 증가에 따라 분해 활성화에 필요한 시간이 더 많이 소요되기 때문이라 생각된다. 이들 결과는 동일한 농도에서 촉매의 양을 2g으로 하고, 분해 물질로 methyl orange를 사용한 실험에서 50% 정도의 분해도를 가지는데 45분 정도의 시간이 소요된 점 등⁶⁾의 결과와 비교하여도 상당히 늦은 분해 속도인 것으로 나타났다.

3.3. TiO₂의 결정형태별 분해도 비교

BB-FCF의 분해에 대한 TiO₂의 결정 형태에 따른 분해도를 비교하기 위하여 TiO₂(a)와 TiO₂(r)를 단독 또는 혼합 사용하여 BB-FCF의 분해도를 각각 측정하였고, 그 결과를 Fig. 4에 도시하여 비교하였다.

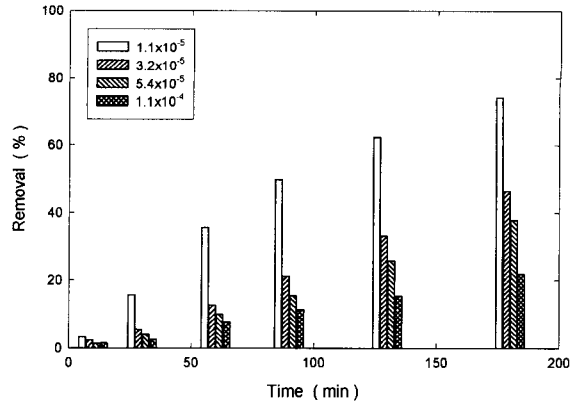


Fig. 3. Effect of initial concentration of BB-FCF on the photocatalytic degradation. (dosage of TiO₂=5g)

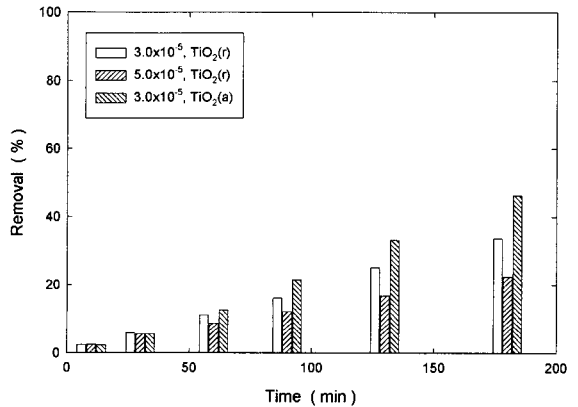


Fig. 4. Comparison of photocatalytic degradation of BB-FCF with the type of TiO₂.

TiO₂결정 형태와는 무관하게 모두 일정한 시간이 경과된 후에는 반응시간이 경과함에 따라 BB-FCF의 잔류농도가 감소하므로 BB-FCF의 광분해 촉매로서의 성능이 존재함을 알 수 있고, 농도 부하가 증가하면 분해도가 감소하는 것을 알 수 있다.

한편, 결정 형태에 따른 분해도를 서로 비교해 보면, anatase형에 의한 분해도가 rutile형에 의한 분해도보다 더 큰 것으로 나타났다. 즉 TiO₂의 첨가량을 각각 5g으로 동일하게 하고 분해하였을 때 반응 초기에는 거의 차이가 없으나 반응시간이 경과할수록 anatase형이 더 양호한 분해도를 보이고 있으며, 더우기 rutile형에 비해 농도 부하가 다소 높아도 높은 분해도를 나타내었다.

Rutile형이 anatase형보다 훨씬 조밀한 결정배열을 가져 광원의 조사에 대하여 광화학적으로 안정적이고, 따라서 광원에 의해 여기되는 전자의 수와 여기정도가 작고, 생성된 전자와 양공의 재결합 속

도가 빨라 상대적으로 촉매로서의 활성이 낮기 때문이라는 결과^{8,9)}와도 일치하고 있다. 따라서 이후의 실험에서는 모두 TiO₂(a)만을 사용하여 실험하였다.

3.4. 산화제의 분해증진 효과 및 산화제별 비교

Fig. 5는 BB-FCF용액의 초기농도를 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}/\ell$ 로 하고, TiO₂(a)를 2g 투입하였을 때 산화제로 (NH₄)₂S₂O₈를 사용하고, 그 농도를 BB-FCF농도의 50배 농도까지 첨가하여 실험한 결과이다. (NH₄)₂S₂O₈를 사용하면 산화제를 사용하지 않은 경우보다 BB-FCF의 잔류농도가 현저히 감소하므로 산화제로서의 작용이 존재하는 것을 알 수 있다.

(NH₄)₂S₂O₈를 전혀 첨가하지 않은 경우에는 분해 1시간 후에 약 15% 정도의 분해도를 보였으나 10배 첨가한 경우에는 35% 정도의 분해도를, 50배 첨가한 경우에는 60% 정도의 분해도를 나타내므로 BB-FCF에 대한 (NH₄)₂S₂O₈의 몰비가 증가할수록 산화 작용의 촉진에 따라 BB-FCF의 잔류농도가 감소하여 일정 분해도에 이르는 시간이 점점 단축되고, 따라서 분해도 및 분해효율이 향상됨을 알 수 있다.

한편, 반응시간이 60분이 경과한 후 (NH₄)₂S₂O₈를 투입하여 비교한 결과(Fig. 5의 ←부분), 초기부터 투입한 경우보다 농도 감소의 기울기가 커서 분해도가 더욱 증가함을 알 수 있다. 이것은 투입시간까지 UV/TiO₂(a)에 의한 분해활성이 증가한 상태에서 산화제가 작용함으로써 상승효과가 나타난 것이라 생각된다.

산화제의 종류에 따른 분해도 차이를 비교하기 위하여 (NH₄)₂S₂O₈ 대신에 KBrO₃를 사용하여 분해 실험한 결과를 Fig. 6에 도시하였다. KBrO₃ 첨가량의 증가에 따라 분해도가 증가함을 알 수 있다. 분해대상 물질의 몰농도에 비해 10배 또는 20배의 몰비로 KBrO₃를 첨가하더라도, 60분 경과 후 첨가시

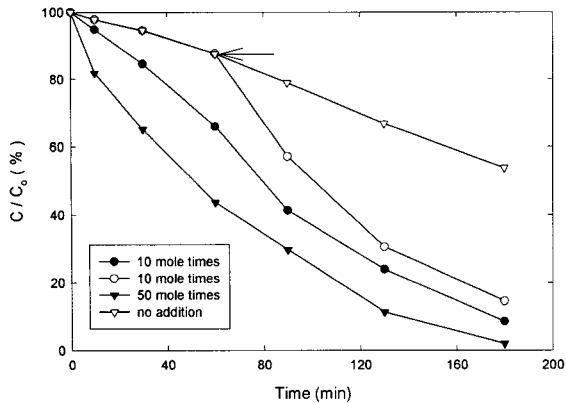


Fig. 5. Effect of oxidant (NH₄)₂S₂O₈ on the photocatalytic degradation of BB-FCF. (TiO₂(a)=5g, C₀=3.0 × 10⁻⁵ mol/ℓ)

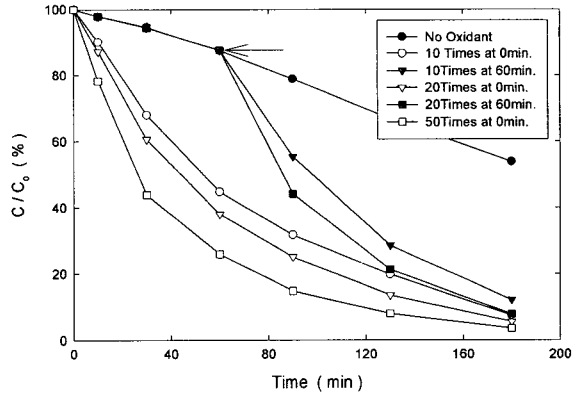


Fig. 6. Effect of oxidant KBrO₃ on the photocatalytic degradation of BB-FCF. (TiO₂(a)=5g, C₀=3.2 × 10⁻⁵ mol/ℓ)

에는 반응과 동시에 초기부터 첨가한 경우에 비해 일정 시간에서의 분해도는 낮으나 첨가 이후의 초기 기울기는 거의 비슷하여 분해속도에는 그다지 차이가 없었다. 산화제로 KBrO₃를 사용한 경우를 앞서의 (NH₄)₂S₂O₈의 경우와 비교해 보면, 분해시간 1시간의 경우에는 첨가량을 각각 10배 및 50배로 하였을 때 55%와 35% 및 75%와 60% 정도로 나타나므로 KBrO₃가 훨씬 효과적인 산화제로 작용함을 알 수 있다.

3.5. 분해도의 pH의존성

BB-FCF의 초기농도를 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\ell$ 로, TiO₂의 투입량을 5g으로 유지하고, 질산과 암모니아수를 사용하여 BB-FCF수용액의 pH를 변화시켜 분해도를 측정하여 Fig. 7에 도시하였다.

pH 7의 경우는 별도의 pH 조정없이 실험한 결과와 같이 반응초기에는 상당히 낮은 분해도를 보이

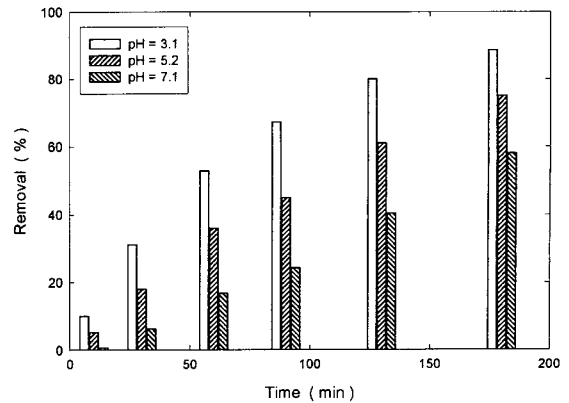


Fig. 7. Effect of pH on the photocatalytic degradation of BB-FCF. (TiO₂(a)=5g, C₀=3.0 × 10⁻⁵ mol/ℓ)

고 있으나, pH가 낮을수록 초기 분해도 뿐 아니라 전 시간범위에서 분해도가 상당히 증가하여 pH가 낮을수록 유리한 것으로 나타났다.

이러한 pH의 의존성은 TiO₂를 사용한 염색폐수의 분해결과⁴⁾ 또는 유기물의 해리특성에 따라 음전하를 띠는 경우에는 산성영역에서 분해속도가 증가한다는 결과¹¹⁾와 같이 BB-FCF의 화학적 구조특성상 해리시 BB-FCF가 음전하를 띠기 때문인 것으로 사료된다.

3.6. 광분해 속도상수

BB-FCF수용액의 초기 pH에 따른 분해도 결과를 $\ln(C/C_0)$ 대 시간의 관계로 도시하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 관계는 직선적으로 나타났으며, 그림에서 직선의 기울기는 광분해 속도상수를 나타내는 것으로서 pH가 3.1, 5.2 및 7.1에서 0.012, 0.006 및 0.003min⁻¹로 각각 얻어졌다. 즉 반응용액의 초기 pH가 감소할수록 속도상수 값이 증가하므로 분해속도가 빨라짐을 확인할 수 있다.

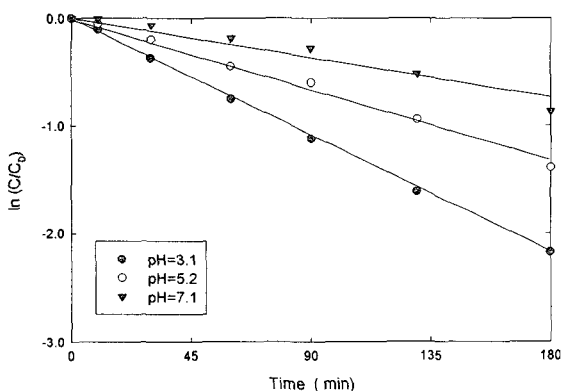


Fig. 8. Plot for rate constant of photocatalytic degradation of BB-FCF with TiO₂(a).

4. 결론

식품의 색소나 섬유염색의 염색염료, 생물학적 착색제 또는 목재의 염색염료 및 지시약 등으로 사용되는 Brilliant Blue FCF를 대상으로 광촉매로서 TiO₂와 자외선을 사용한 회분식 광촉매 분해실험을 행한 결과 1~5g 범위의 광촉매 사용범위에서 TiO₂의 투입량의 증가에 따라 BB-FCF의 광분해속도가 증가하고, 농도부하에 따라 감소하였으며, anatase형에 의한 분해도가 rutile형에 의한 분해도보다 더 큰 것으로 나타났다. 또 산화제의 첨가량이 증가할수록 분해도가 증가하였으며, (NH₄)₂S₂O₈보다 KBrO₃가 더 효과적인 산화제로 작용하였다. 용액의 초기 pH 변화에 따른 BB-FCF의 분해효율은 산성영역에서 pH가 낮을수록 분해효율은 높았으나 현저한 차이를

보이지는 않았다. TiO₂에 의한 BB-FCF의 광분해 속도는 유사 1차 반응으로 나타낼 수 있었고, pH가 3.1, 5.2 및 7.1일 때 분해속도상수는 각각 0.012, 0.006 및 0.003min⁻¹로 얻어졌다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산학연 공동기술개발 컨소시엄사업 지원에 의해 수행된 연구의 일부로서, 지원기관에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 지성규, 2000, 최신 식품첨가물 이론과 실제, 식품저널, 598-645pp.
- 2) 여승욱, 이상기, 이호인, 1995, 광촉매 반응을 이용한 시안계폐수의 처리, 화학공학의 이론과 응용, 1(1), 1031-1034.
- 3) 정경수, 이호인, 1997, 광촉매 반응과 그 응용, 대한화학회지, 41(12), 682-710.
- 4) 주현규, 전명석, 이태규, 1999, 광촉매의 이론과 적용, 대한환경공학회지, 21(6), 1231-1240.
- 5) 이태경, 나영수, 송승구, 2001, The Photocatalytic Degradation of Textile Effluent Containing Azo-Dye by UV/TiO₂ AOP, 한국환경과학회 가을학술발표회 발표논문집, 10(2), 97-98.
- 6) 정갑섭, 2003, UV/TiO₂에 의한 수용성 염료의 분해에 관한 연구, 한국환경과학회지, 12(3), 319-324.
- 7) 김영도 역, 2001, 광촉매의 세계, 대영사, 23-28pp.
- 8) 이치영, 송민영, 2001, 이산화티타늄계 광촉매를 이용한 툴루엔의 처리특성, 환경관리학회지, 7(3), 367-374.
- 9) 구본태, 김용환, 류정용, 신종호, 송봉근, 신채호, 2001, 고정화된 광촉매를 이용한 염료의 연속분리제거, 대한환경공학회지, 23(12), 1955-1962.
- 10) 정연균, 정연규, 고강백, 1996, 광촉매 TiO₂를 이용한 폐놀의 처리, 한국수질보전학회 학술연구발표회 논문초록집, C-10, 161-165.
- 11) 강준원, 1993, 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화 처리공정의 kinetic에 관한 연구(I), 대한환경공학회지, 15(2), 501-510.
- 12) 신동우, 김법진, 김용태, 2001, 나노입자 이산화티탄 광촉매의 개발 및 상용화, 공업화학 전망, 4(6), 18-27.
- 13) 이태규, 김중순, 최원용, 2001, 나노 광촉매의 제조와 전망, 공업화학 전망, 4(6), 28-43.