

UV/TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 안료의 광촉매 탈색

박 영 식

대구대학교 보건과학부

(2004년 7월 20일 접수; 2004년 10월 16일 채택)

Photocatalytic Decolorization of Dye using UV/TiO₂ and Fluidized Bed Reactor

Young-Seek Park

Division of Health Science, Daegu University, Daegu 705-714, Korea

(Manuscript received 20 July, 2004; accepted 16 October, 2004)

The photocatalytic decolorization of Rhodamine B (RhB) was studied using immobilized TiO₂ and fluidized bed reactor. Immobilized TiO₂(length: 1~2 mm, width: 1~3 mm, thickness: 0.5~2 mm) onto silicone sealant 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, superficial velocity, H₂O₂ and anion additives. (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻) The results showed that the optimum dosage of the immobilized TiO₂ were 87.0 g/L. Initial removal rate of RhB of the immobilized TiO₂ was 1.5 times higher than that of the powder TiO₂ because of the adsorption onto the surface of immobilized TiO₂. In the conditions of acidic pH, initial reaction rate was increased slowly and reaction time was shorted. The effect of anion type on the reaction rate was not much.

Key Words : Photocatalytic decolorization, UV/TiO₂, Fluidized bed, Dye, Immobilization

1. 서 론

섬유관련 산업에서 배출되는 폐수는 주로 염색 및 마무리 작업에서 발생되며, 고온으로 고농도의 BOD, COD를 유발하고, 부유물질 뿐만 아니라 색도유발 물질 등을 함유하고 있다. 색도유발물질을 제거하기 위하여 화학응집, 산화, 활성탄흡착 및 생물학적 처리 공정 등이 있으나 색도나 COD 제거에 어려움이 많다¹⁾.

최근에는 고급산화법(AOP: Advanced Oxidation Process)에 의한 처리 방법이 많이 개발되고 있다¹⁾. 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 산

화제의 단점인 Trihalomethanes(THMs)이 반응 부산물로 발생하지 않으며, 정수처리에서 유기물, 맛, 냄새 등을 효과적으로 제거하는 것이다⁴⁾.

현재 수처리에 이용되고 있는 고급산화법에는 오존이나 과산화수소수에 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법 그리고 TiO₂ 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화기술 등이 있다^{2,5,6)}.

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^{2,7)}. 그러나 광촉매로 사용되는 TiO₂ 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후의 문제점이 나타나면서, 촉매의 고정화 문제가 제시되기 시작하였다⁸⁾. 많은 연구자들이 여러 종류의 담체 즉, 유리판, stainless steel, 테플론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에 TiO₂ 고정화를 시도하였다^{8~10)}. 담체에 광촉매를 고정화하는 방법 중 많이 사용되

Corresponding Author : Young-Seek Park, Division of Health Science, Daegu University, Daegu 705-714, Korea
Phone : +82-53-650-8043
E-mail : yspark@daegu.ac.kr

고 있는 열처리 방법은 코팅의 고정화에 이용되는 열처리 과정동안 다공성 구조의 일부분이 소결과정에서 소실되고, 주로 고정층으로 운전함으로써 물질 전달 문제가 발생하고 반응기 내부에서의 광 흡수와 산란 때문에 UV 빛이 효율적으로 사용되지 못하고, 물질전달이 낮아 효율적이지 못하다^{11,12)}.

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 예상된다¹³⁾.

본 연구에서는 실리콘 실란트에 광촉매를 고정화시켜 유동층과 UV/TiO₂ 시스템을 이용한 발암성 안료인 Rhodamine B의 색도 제거에 대한 기초연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 안료는 양이온성 안료인 Rhodamine B (RhB)로 녹색 결정이나 적자색(Reddish-violet)의 미세한 입자로 구성되어 있으며 면, 비단, 종이 등의 염색에 사용되고, 볼펜, 잉크 및 페인트 제조 등에도 이용되지만 식품공업에서는 유해 인공

착색료로 사용이 금지되어 있으며 발암성 안료로 알려져 있다^{14,15)}.

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

슬러리형 반응에 사용한 광촉매는 P-25 TiO₂를 그대로 사용하였으며, 고정화 광촉매는 실리콘 실란트에 P-25 TiO₂를 중량비로 12.4% 혼합한 후 얇게 펴고 실온에서 48시간 건조시킨 후 작은 육면체로(길이: 1~2 mm, 넓이: 1~3mm, 두께: 0.5~2 mm) 잘라서 사용하였다. 고정화 TiO₂의 비중은 1.18이었다.

2.2. 반응기와 광원

반응기는 원기둥으로 되어 있으며, 아크릴 파이프 로 제작하였고, draft tube를 반응기 중간에 설치하여 상승부와 하강부로 나누었으며, (하강부: ID 9 cm, 높이 102.5 cm, 상승부: ID 5 cm, 높이 93 cm), 운전부피는 4.8 L이었다(Fig. 1).

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.

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. 고정화 광촉매 투입 양과 RhB 농도의 영향

고정화 TiO₂ 제조시 성형을 위해 TiO₂와 가정에서 통상사용하는 실리콘 실란트와 혼합하고 성형시 최대 TiO₂ 중량비는 12.4%(87.0 g/L 투입시 TiO₂ 중량: 10.8g) 이었다. 그 이상의 TiO₂가 투입될 경우 넓게 퍼지지 않고 덩어리로 성형이 되기 때문에 일정한 크기의 고정화 TiO₂를 얻기 어려워, 투입량은 12.4%를 투입하여 고정화 TiO₂를 제조하였다.

고정화 TiO₂의 최적 투입 양을 결정하기 위하여 고정화 광촉매를 43.0, 65.0, 87.0 및 109.0 g/L를 충전하여 충전 양에 따른 RhB의 제거율을 반응시간 20분에 대해 Fig. 2에 나타내었다.

투입된 고정화 TiO₂ 양에 따라 반응속도가 증가하였으나 87.0 g/L와 109.0 g/L를 투입한 경우 반응속도가 거의 같게 나타나, 고정화 TiO₂의 최적 투입량은 87.0 g/L로 나타났다. 이와 같은 결과는 농도 범위는 다르지만 분말 TiO₂를 이용한 경우나 유동층 반응기에서 GF/C에 고정된 TiO₂와 같은 결과를

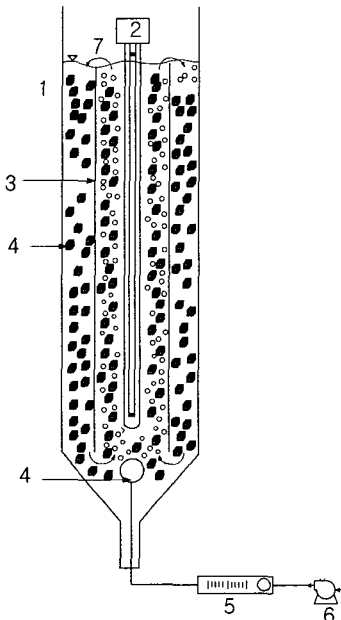


Fig. 1. The schematic diagram of photocatalytic reactor. 1. Fluidized bed, 2. UV lamp, 3. Draft tube, 4. Photocatalyst, 5. Rotameter, 6. Air pump, 7. Flow direction

나타내었으며, 고정화 TiO₂의 입자크기가 분말 TiO₂보다 크기 때문에 광투과 감소율은 적은 것으로 사료되었으나 표면적이 적어 분말과 같은 광촉매 효과를 보기 위해서는 다량의 입자가 투입되어야 하는 것으로 생각할 수 있다¹⁶⁾.

Fig. 3은 고정화 TiO₂양을 87.0 g/L로 일정하게 유지하고 RhB 농도를 변화시켜 시간에 따른 RhB 농도 감소율을 고찰하였다. 본 실험범위 내에서는 RhB의 초기농도에 관계없이 100분 경과시 거의 모든 Rhodamine B 농도가 감소하는 결과를 나타내

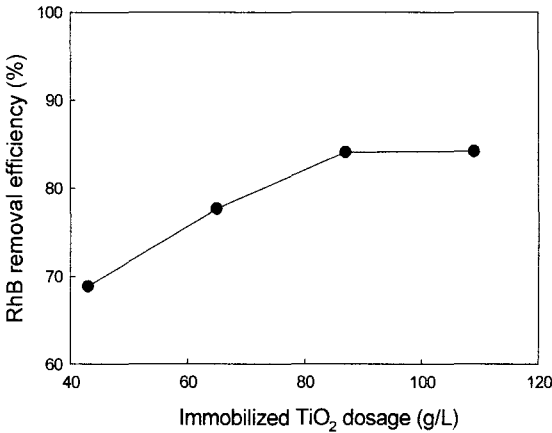


Fig. 2. Effect of immobilized TiO₂ dosage on the decolorization of RhB.

(Reaction time: 20 min, RhB conc.: 4.7 mg/L, Superficial velocity: 3.4 cm/sec)

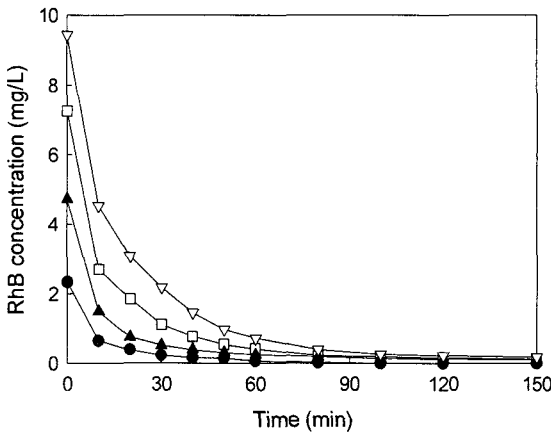


Fig. 3. Effect of RhB concentration on the decolorization of RhB.

(Immobilized TiO₂ dosage: 87.0 g/L, Superficial velocity: 3.4 cm/sec)
RhB conc. ●: 2.3 mg/L, □: 4.7 mg/L, ▲: 7.3 mg/L, ▽: 9.4 mg/L

었다.

3.2. RhB 분해 정도 비교

일반적으로 분말 TiO₂를 이용하는 광촉매 반응의 초기속도식은 주로 Langmuir-Hinshelwood 식으로 표현될 수 있으나¹⁶⁾, 고정화 TiO₂를 이용한 반응에서는 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현되지 못하였다. 이와 같은 결과는 실리콘 실란트와 펄라이트(perlite)로 이루어진 담체에 TiO₂를 고정화 광촉매의 경우 RhB의 빠른 흡착 때문에 반응 초기속도식이 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현되지 못하였다는 박 등¹⁷⁾의 연구결과와 일치하였다. 그러나 박 등¹⁷⁾은 같은 크기의 유동층 반응기에서 같은 농도의 Rhodamine B를 GF/C에 열처리한 고정화 TiO₂ (평균 입자 크기: 1 mm, 최적 충전율: 40.0 g/L)의 경우 반응 초기속도가 분말 TiO₂를 이용한 경우(0.2 g/L)보다 2.3배 느리고, 고정화 TiO₂에 흡착되는 량이 작아 반응의 초기속도식을 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현될 수 있었다고 보고하였다.

UV만 적용한 경우, 암조건에서 고정화 TiO₂에 흡착한 경우, UV+분말 TiO₂를 이용한 경우(0.2 g/L) 및 UV+고정화 TiO₂(87.0 g/L)를 적용한 경우 각각에 대하여 수용액에서의 시간에 대한 농도변화를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보듯이 UV만 적용한 경우 RhB 농도는 시간경과에 따라 직선적으로 감소하여 100분 경과시 농도가 3.08 mg/L로 34.0%의 제거율을, 240분 경과시 1.51 mg/L로 68.1%의 제거율을 나타내었다. 암조건에서 고정화 TiO₂의 흡착에 의한 경우를 보

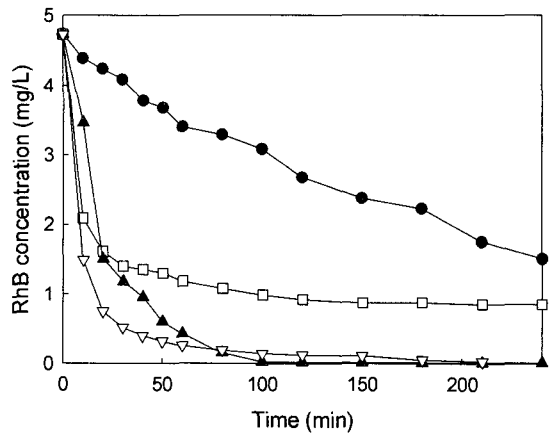


Fig. 4. Time course decolorization of RhB in solution.

(RhB conc.: 4.7 mg/L, Superficial velocity: 3.4 cm/sec)

●: UV only, □: adsorption, TiO₂ (immobilized) only, ▲: UV+TiO₂ (powder), ▽: UV+TiO₂ (immobilized)

면 20분 후 농도가 1.61 mg/L에 도달된 후(제거율: 65.9%) 농도가 서서히 감소하였으며, 150분 후 0.87 mg/L에 도달된 후 평형에 도달하였으며, 평형에서는 81.6%의 제거율을 나타내어 고정화 TiO₂에 흡착되는 양이 많았다. UV+고정화 TiO₂ 적용시 20분 후 약 0.75 mg/L, 60분에 약 0.26 mg/L, 80분에 약 0.19 mg/L, 150분에 0.12 mg/L에 도달된 후 180분에 약 0.05 mg/L로 감소하여 98.9%의 제거율을 나타내었다. 반면 UV+분말 TiO₂를 이용한 경우 20분 경과시 약 1.51 mg/L, 60분에 약 0.43 mg/L, 80분에 0.15 mg/L를 나타내었으며, 100분에 0.02 mg/L에 도달되어 99.6%의 제거율을 나타내었다.

Fig. 5에 분말 TiO₂와 고정화 TiO₂ 적용시 반응 초기 속도식을 1차식(first order kinetics)으로 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 고정화 TiO₂의 초기 반응속도가 빠른 것으로 나타났으며 고정화 TiO₂와 분말 TiO₂의 속도상수는 6.01×10^{-2} 와 4.26×10^{-2} 로 나타나 고정화 TiO₂의 초기 반응속도가 1.4배 빠른 것으로 나타났다¹⁹⁾.

Bhatkhande 등²⁰⁾은 TiO₂ 표면에서 nitrobenzene의 흡착량이 가장 높을 때, 광촉매에 의한 제거량이 가장 많았다고 보고하였으며, Zhu 등²¹⁾은 TiO₂용 고정화 담체의 선정에 있어 흡착이 가장 중요한 요소라고 보고한 결과와 본 연구결과를 비교할 때 고정화 TiO₂ 적용시 분말 TiO₂를 적용한 경우보다 초기 반응속도가 빠른 것은 Fig. 5에서 보듯이 초기의 빠른 흡착 때문이라고 사료되었다. 분말 TiO₂의 경우 흡착에 의한 제거율은 약 0.4%정도이기 때문에 주

로 UV와 TiO₂에 의해 RhB가 제거되지만, 고정화 TiO₂의 경우 초기에는 빠른 흡착으로 인해 수용액 중의 RhB 농도가 감소되어 초기에는 빠르게 제거되며, 그 다음 단계는 고정화 TiO₂에 흡착된 RhB가 제거되기 때문에 미량의 RhB 제거에 시간이 소요되기 때문이라고 80분 이후부터 분말 TiO₂의 RhB 제거율이 높은 것으로 사료되었다. 이와 같은 결과는 반응시간에 따른 고정화 TiO₂를 관찰한 결과 얻어졌으며, 육안 관찰 결과 반응 30분 정도까지는 착색된 고정화 TiO₂의 색깔 변화가 거의 없었으나 30분 이후부터 서서히 색깔이 감소되며, 60분부터 고정화 TiO₂의 색상변화가 빨라졌으며, 최종적인 색상감소는 약 200여분이 소요되는 것으로 나타났다.

Fig. 4와 Fig. 5의 결과로 볼 때 초기 반응속도는 고정화 TiO₂가 빠르며, 최종적인 반응 종결시간은 분말 TiO₂의 경우가 더 빠른 것으로 나타났다.

그러나 고정화 TiO₂를 이용하는 경우 최종 반응시간이 분말 TiO₂를 이용하는 것 보다 2배 정도 느리지만 광촉매 반응의 가장 큰 문제점이라고 알려져 있는 광촉매의 분리 문제가 해결되기 때문에 실제 공정에 적용가능성이 있다고 예측된다.

4. 상향유속의 영향

산소 분자는 광 에너지에 의해 생성된 전도대(conduction band)의 전자와 결합하여 전자와 정공의 재결합을 방지하여 반응 효율을 증가시키는 것으로 알려져 있다²²⁾. 유동층 반응기에서 공기의 공급은 교반이 주목적이며, 공기 중의 산소는 전자수용체로서 작용한다. 상향유속 변화(공기 공급량: 2, 3 및 4 L/min)에 따른 RhB의 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보듯이 상향유속이 2.6 cm/sec(공기 공급량: 3 L/min)까지 상향유속이 증가함에 따라 RhB 탈색율이 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 3.4 cm/sec의 RhB 탈색율은 2.6 cm/sec와 유사하게 나타났다. 이와 같은 현상은 공기유속 증가는 유동층 반응기 내에서의 액체 순환속도를 증가시켜 TiO₂와 분해대상물질 사이의 혼합 증가로 인해 물질전달이 증가되어 분해속도가 증가하지만²³⁾ 일정 범위 이상에서는 다량의 공기 기포가 UV 빛이 광촉매와의 접촉을 방해하기 때문에 최적 상향유속이 존재한다고 보인다²⁴⁾.

5. H₂O₂의 영향

과산화수소수는 수중에서 350 nm 이하의 UV에너지에 의하여 분해되어 OH 라디칼을 생성하거나, TiO₂ 표면에서 전도대로 전이된 전자와 반응하여

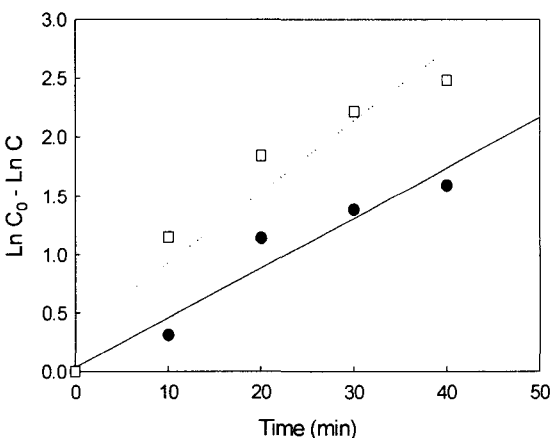


Fig. 5. Comparison of powder and immobilized photocatalyst on the decolorization of RhB. (RhB conc.: 4.7 mg/L, Superficial velocity: 3.4 cm/sec)
 ●: Powder TiO₂ 0.2 g/L, ■: Immobilized TiO₂ 78.0 g/L

OH 라디칼을 생성하기도 하며, 이미 생성되어 있는 superoxide 라디칼과 반응하여 OH 라디칼을 생성하기도 한다²⁵⁾. 따라서, 광촉매 산화반응에서 산화제로서 과산화수소를 이용하는 경우, 보다 높은 반응 효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 일정량 이상의 과산화수소는 오히려 OH 라디칼에 대한 scavenger로 작용하게 되므로 적절한 과산화수소의 투입량을 결정하는 것이 중요하다²²⁾.

Fig. 7에서 보듯이 H₂O₂ 투입량이 증가할수록 반

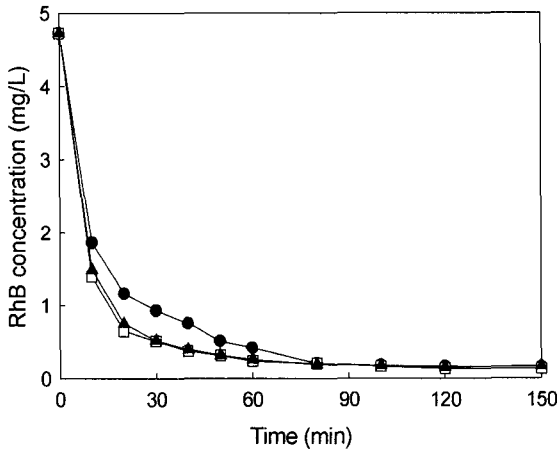


Fig. 6. Effect of superficial velocity on the decolorization of RhB.
(Immobilized TiO₂ dosage: 87.0 g/L, RhB conc: 4.7 mg/L)
Superficial velocity ●: 1.7 cm/sec, □: 2.6 cm/sec, ▲: 3.4 cm/sec

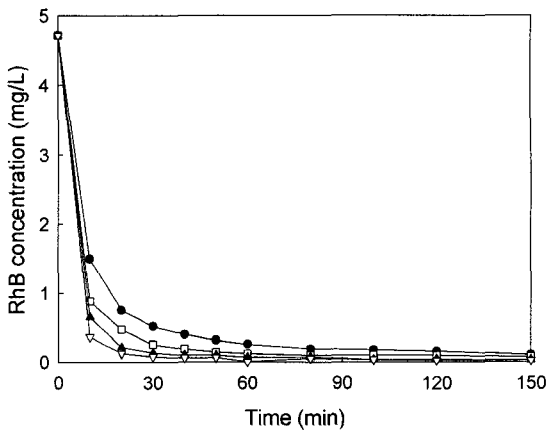


Fig. 7. Effect of H₂O₂ on the decolorization of RhB.
(Immobilized TiO₂ dosage: 87.0 g/L, RhB conc: 4.7 mg/L)
H₂O₂ conc. ●: 0.0 mg/L, □: 10.0 mg/L, ▲: 25.0 mg/L, ▽: 50.0 mg/L

응초기인 10분 내에 대부분의 RhB가 제거되는 것으로 나타났으며, 고정화 TiO₂를 육안 관찰한 결과 흡착된 RhB도 빠르게 감소되는 경향을 나타내었다. H₂O₂ 25 mg/L 첨가의 경우 약 100분 경과시 용액 속의 RhB는 물론 고정화 TiO₂에 흡착된 RhB가 거의 다 제거되었으며, 50 mg/L의 경우 50분 경과시 흡착된 RhB가 거의 제거되었다.

H₂O₂ 25 mg/L의 경우 분말 TiO₂와 최종 반응시간이 거의 같고 50 mg/L의 경우 초기반응속도와 최종반응시간이 분말에 비해 빠르므로 H₂O₂ 투입량이 충분하다고 판단되어 50 mg/L 이상의 H₂O₂는 투입하지 않아, 본 실험범위에서는 최적 H₂O₂ 투입량이 나타나지 않았다.

3절과 4절의 결과로 볼 때 고정화 TiO₂를 사용할 경우 소량의 H₂O₂를 첨가만으로도 분말 TiO₂를 이용할 경우와 같은 최종 반응시간에서 비슷한 처리 효율을 얻을 수 있기 때문에 고정화 TiO₂의 주요 문제점인 분말 TiO₂보다 느린 반응속도를 해결할 수 있고 TiO₂ 분리 문제를 해결할 수 있을 것으로 생각되었다.

6. pH와 이온의 영향

pH와 잔류 이온 등과 같은 용액 내의 물질들은 광촉매 표면전하에 강하게 영향을 미치거나 이온화합물의 수착 등에도 영향을 미치므로 광촉매를 이용한 산화반응에서도 중요한 요소로 간주된다²⁶⁾

Fig. 8은 초기 pH에 따른 RhB 농도변화를 나타내었다. 초기 pH가 3.0인 경우 초기 반응속도는 pH 7.1에 비해 초기 반응속도는 크게 증가하지 않지만

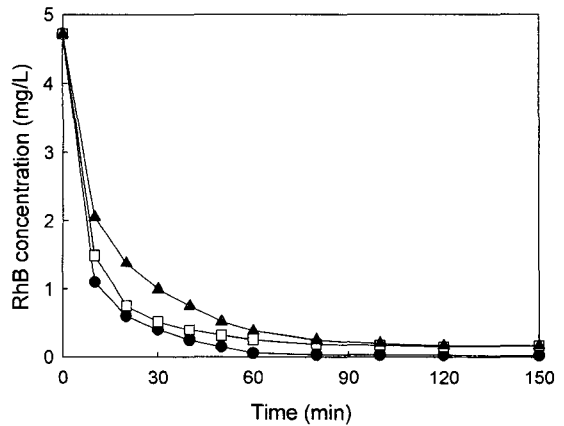


Fig. 8. Effect of pH on the decolorization of RhB.
(Immobilized TiO₂ dosage: 87.0 g/L, RhB conc: 4.7 mg/L)
●: 3.0, □: 7.1, ▲: 11.0

반응 종결에 소요되는 시간을 80분 정도로 단축시키고 반응 후 최종 농도도 감소하는 효과를 가져왔다. pH 11.0의 경우 초기 반응속도는 감소되었지만 100분 경과시 pH 7에서의 반응속도가 비슷해졌다. 초기 pH에 관계없이 반응 후 pH가 0.1~0.4 정도 감소하는 경향을 나타내었는데, RhB 분해과정에서 H⁺이온의 생성에 의한 것으로 보인다¹⁰⁾.

이와 같은 결과는 pH가 높을수록 물에 수화된 TiO₂에 의해 생성된 관능기인 TiOH의 감소하고 TiOH 표면전하의 변화 때문에 TiO₂ 입자와 염료 입자간 흡착이 약해졌기 때문이라고 보고한 Lu²⁷⁾ 등의 결과와 같은 경향을 나타내었으며, 본 연구결과에 따르면 RhB 광촉매 반응시 pH에 대한 영향이 크지 않으나 산성영역에서는 반응시간을 줄여주고 최종농도도 감소시키는 역할을 하는 것으로 나타났다.

광촉매 산화에 미치는 수중에 존재하는 음이온(농도: 0.1 M)들의 영향을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보듯이 KNO₃만 초기 반응속도를 약간 증가시키고, 나머지 무기 음이온들은 무기 음이온이 첨가되지 않은 용액과 같은 반응속도와 탈색율을 보여주었다. Abdullah 등²⁸⁾은 Cl⁻이 광산화 반응시 산화 라디칼 종을 포집(scavenging)함으로써 산화속도를 감소시키며, 촉매 표면의 활성점을 막아서 촉매활성을 저해하는 것으로 보고하였으며, Sokme 등²⁹⁾은 Astrazone Orange G의 광촉매 산화에서 산성 조건 (pH: 3)에서 CO₃²⁻는 반응초기에 분해속도를 증가시키고, Cl⁻은 반응속도에 미치는 영향이 거의

없으며, 다른 음이온인 HPO₄²⁻, C₂O₄²⁻, OAc⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻는 초기 10~20분간 반응속도를 저해시키지만 20분 후부터는 음이온이 존재하지 않을 경우와 같은 제거율을 보였다고 보고하였다. 또한 박 등¹⁸⁾은 GF/C에 고정된 TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamine B의 광촉매 탈색에서 NO₃⁻는 초기 반응속도를 증가시키고, CO₃²⁻는 첨가되지 않은 것과 거의 같은 반응속도를 보여주며, Cl⁻과 SO₄²⁻는 초기 반응속도를 감소시키고 전체적인 반응시간을 증가시켜 저해작용을 하는 것으로 나타났으며, NO₃⁻는 용액 중 농도 증가시 반응속도를 증가시키는데 이는 주로 흡착에 기인한다고 보고하였다.

본 연구는 분말 TiO₂를 이용한 RhB 광촉매 산화에서 NO₃⁻의 경우 NO₃⁻가 광촉매 반응을 증가시킨다는 김²⁶⁾과 박 등¹⁸⁾의 연구와 같은 결과를 얻었으며, 다른 음이온의 경우는 다른 결과를 나타내었다.

고정화 TiO₂ 표면으로의 RhB 흡착에 미치는 무기 음이온의 영향을 고찰하기 위하여 암조건에서 무기 이온 존재 하에서 시간에 따른 흡착량을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보듯이 6시간이 지나면 흡착평형에 도달되고 무기 음이온 종류에 따른 흡착량 변화는 거의 차이나지 않았다. 이와 같은 결과는 NO₃⁻ 존재시 흡착량이 증가하고 흡착량과 분해속도가 일치한다는 박 등¹⁸⁾의 연구와 같은 결과는 다른 결과를 나타내었는데, 이는 흡착이 잘되는 바인더에 고정화하여 본 실험에 사용한 고정화 TiO₂에 흡착되는 RhB 농도(3.9~4.0 mg/L)가 GF/C에

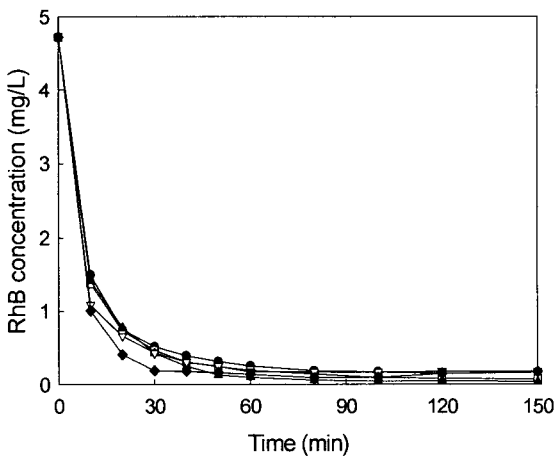


Fig. 9. Effect of pH on the decolorization of RhB. (Immobilized TiO₂ dosage: 87.0 g/L, RhB conc: 4.7 mg/L)
●: reference, □: KCl, ▲: K₂CO₃ mg/L, ▽: K₂SO₄, ◆: KNO₃

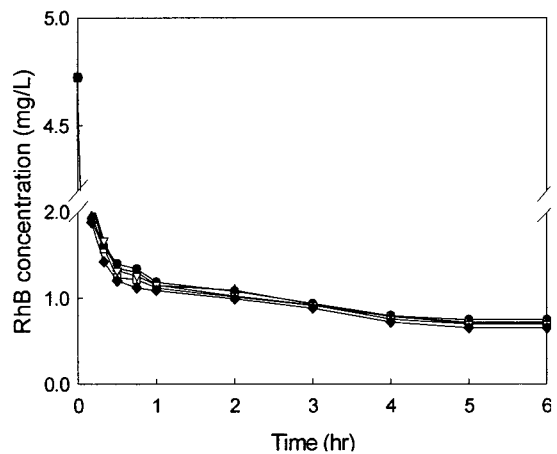


Fig. 10. Effect of ion types of the adsorption of RhB onto the immobilized TiO₂. (Immobilized TiO₂ dosage: 87.0 g/L, RhB conc: 4.7 mg/L)
●: reference, □: KCl, ▲: K₂CO₃ mg/L, ▽: K₂SO₄, ◆: KNO₃

고정화 TiO₂이 흡착되는 농도인 0.4(CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻)~1.2(NO₃⁻) mg/L보다 훨씬 더 많기 때문에 이온종류에 따른 흡착량 차이는 크지 않다고 사료 되었으며, chloroform 분해시 Cl⁻와 CO₃²⁻의 영향은 TiO₂표면에 흡착되는 양과 연관이 있다고 보고한 Kormann 등³⁰⁾의 chloroform 분해에 관한 연구와 본 실험결과로 볼 때 흡착량이 비슷하게 나타난 고정화 TiO₂의 경우 무기 음이온의 의한 영향이 적다고 사료되었다.

상기의 연구결과로 볼 때 흡착량이 많은 고정화 TiO₂의 사용은 흡착량이 적게 고정화된 TiO₂보다 반응속도에 미치는 pH와 무기 음이온의 종류의 영향이 적다는 것을 알 수 있었다.

7. 결 론

수용성 안료인 RhB를 대상으로 실리콘 실란트에 고정화 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 87.0 g/L이었고, 광촉매 반응의 초기속도식은 초기의 빠른 흡착 때문에 분말 TiO₂의 경우와 같은 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현되지 못하였다.
- 2) 고정화 TiO₂의 최적 상향유속은 2.6 cm/sec으로 나타났으며, 소량의 H₂O₂ (25 mg/L)만으로도 분말 TiO₂와 거의 같은 최종 반응시간을 얻을 수 있었다.
- 3) RhB 광촉매 반응시 산성 영역의 pH는 초기 반응속도를 약간 증가시켜주며, 반응종결시간을 촉진시키는 것으로 나타났으며, 중성과 염기성 영역에서는 RhB 분해에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 무기 음이온의 경우 NO₃⁻만 초기 반응속도를 약간 증가시키지만 그 효과는 미미하며, 다른 무기 음이온의 경우 저해 효과는 거의 없는 것으로 나타나났다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 경북지역환경기술개발센터의 지원을 받아 진행되었기에 감사드립니다(과제번호: 04-3-10-14-15).

참 고 문 헌

- 1) 장준원, 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 페놀의 분해, 대한 환경공학회지, 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) Prairie, M. R., L. R. Evans, B. M. Strange and S. L. Martinez, 1993, An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, Environ. Sci. Technol., 27(9), 1776-1782.
- 6) Dillert, R., A. E. Cassano, R. Goslich and B. Deflft, 1999, Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment, Catalysis Today, 54, 267-282.
- 7) Matthews, R. W., 1986, Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, Wat. Res., 20(5), 569-578.
- 8) Fox, M. A. and M. T. Dulay, 1993, Heterogeneous photocatalysis, Chem. Rev., 93, 341-357.
- 9) Tang, W. Z. and H. An, 1995, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, Chemosphere, 31, 4157-4170.
- 10) 황규대, 황선진, 이지웅, 2001, UV/TiO₂를 이용한 Acid Red 337의 광산화반응에서 운전조건변화가 분해속도에 미치는 영향, 한국물환경학회지, 17(3), 357-367.
- 11) 김종향, 남춘동, 김병관, 1996, TiO₂ 고정화 지지체를 이용한 Chlorothalonil의 광촉매분해, 공업화학, 7(4), 750-756.
- 12) 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.
- 13) 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.

- 14) 가톨릭대학교, 식품영양정보센터 홈페이지 : <http://songsim.catholic.ac.kr/~foonubar/sub/food/food4.htm>.
- 15) 동국대학교, 중소기업사업장을 위한 건강도우미 홈페이지 : [http://wwwk.dongguk.ac.kr/~ksg6203/menu5/업종/\(1712기교\)염색가공업.html](http://wwwk.dongguk.ac.kr/~ksg6203/menu5/업종/(1712기교)염색가공업.html).
- 16) 박영식, 나영수, 압갑환, 2002, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거, 한국환경위생학회지, 28(5), 59-64.
- 17) 박영식, 2003, 고정화 TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamine B의 색도 제거, 한국환경과학회 추계학술발표회 발표논문집, 12(9), 295-299.
- 18) 박영식, 안갑환, 2003, GF/C에 고정된 TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamine B의 광촉매 탈색, 한국환경과학회지, 12(12), 1277-1284.
- 19) Zheung, S., Q. Hung, J. Zhou and B. Wang, 1997, A study on dye photo-removal in TiO₂ suspension solution, J. of Photochemistry and Photobiology A: chemistry, 108, 235-238.
- 20) Bhatkhande, D. S., V. G. Pangarkar, A. A. C. and M. Beenackers, 2003, Photocatalytic degradation of nitro benzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scale up, Wat. Res., 37, 1223-1230.
- 21) 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.
- 22) 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998, TiO₂ 광촉매에 의한 니트로페놀의 분해, 대한환경공학회지, 20(11), 1599-1610.
- 23) 최상현, 조성필, 이준엽, 홍성창, 2002, 광촉매산화를 이용한 염색폐수 내 난분해성 물질 제거에 관한 연구, 응용화학, 6(1), 206-209.
- 24) 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.
- 25) Ilisz, I., K. Foglein and A. Dombi, 1998, The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions, J. of Molecular Catalysis A: Chemical, 135, 55-61.
- 26) 김지혜, 2001, 광촉매 산화반응을 이용한 Rhodamine B 분해, 부산대학교 석사학위논문, 46-52pp.
- 27) Lu, M. C., G. D. Roam, J. N. Chen and C. P. Huang, 1996, Adsorption characteristics of dichlorvos onto hydrous titanium dioxide surface, Wat. Res., 30(7), 1670-1676.
- 28) 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.
- 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) Kormann, C., D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspension, Environ. Sci. Technol., 25, 494-500.