

석영관 광촉매 반응기를 이용한 Rhodamine B의 색도 제거

박영식[†]

대구대학교 보건과학부

Decolorization of Rhodamine B Using Quartz Tube Photocatalytic Reactor

Young Seek Park[†]

Division of Health Science, Daegu University
(Received Oct. 11, 2004; Accepted Dec. 13, 2004)

ABSTRACT

The photocatalytic oxidation of Rhodamine B(RhB) was studied using photocatalytic reactor filled with module of quartz tube. Module of quartz tube consisted of small quartz tube (inner diameter, 1.5 mm; outer diameter, 3 mm) bundle coated with powder TiO₂ and uncoated large quartz tube (inner diameter, 20 mm; outer diameter, 22 mm). Two 30 W germicidal lamp was used as the light source and the reactor volume was 0.5 l. The effects of parameters such as the coating materials and numbers, initial concentration, H₂O₂ dose and metal deposition (Ag, Pt and Fe) and simultaneous application of H₂O₂ and metal deposition. The results showed that the initial reaction constant of quartz module coated with powder TiO₂ was higher 1.4 time than that of the TiO₂ sol and optimum coating number is twice. In order to increase reaction rate, simultaneous application of photocatalytic and photo-fenton reaction using Fe coating and dose H₂O₂ dose increased reaction rate largely.

Keywords: photocatalyst, quartz tube, dye, metal deposition, photo-fenton reaction

I. 서 론

최근 산업의 발달과 구조의 복잡성으로 각 공장에서 배출되는 폐수의 특성이 다양하고 생물학적 독성을 지닌 화합물 등이 폐수에 유입되어 지금까지 폐수처리 분야에 광범위하게 적용되고 있는 활성슬러지 공정만으로는 처리하는데 한계가 있다. 특히 염료나 염색 폐수는 높은 COD, SS와 색도가 문제될 뿐만 아니라 회분식의 생산공정 특성상 폐수 성상이 일정하지 않으며 pH와 온도도 수시로 변동하므로 충격에 약한 활성슬러지 공정을 배출허용한계로 운전하기 어려운 실정이다.^{1,2)}

염료 폐수와 같은 난분해성 물질을 함유한 폐수를 처리하기 위하여 여러 가지 물리화학적인 처리 방안이 연구, 적용되고 있지만 물리적 장치의 초기 시설비와 운

전비용 증가, 화학약품의 사용으로 인한 비용문제와 2차오염 등의 부가적인 문제가 뒤따른다.³⁾

최근에는 고급산화법(AOP : Advanced Oxidation Process)에 의한 난분해성 물질의 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.^{4,5)} 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.⁶⁾

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 TiO₂ 공정은 광촉매로서 반도체인 TiO₂에 가시광선영역과 근접한 자외선(near UV)의 조사로 높은 산화력을 얻을 수 있고, 독성이 없고, 가격이 저렴하

[†]Corresponding author : Division of Health Science, Daegu University
Tel: 82-53-650-8043, Fax: 82-53-650-8049
E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

기 때문에 염료를 포함하는 폐수의 산화기술로 연구되고 있다.⁷⁾

그러나 기존의 광촉매 연구는 TiO₂ 분말을 현탁액으로 만든 뒤 사용하거나, TiO₂ sol을 반응기 표면에 얇은 막으로 도포하여 UV 광으로 조사하여 유기물을 분해하는 방법 등이었다.^{3,8,9)}

TiO₂ 분말을 사용하는 경우 광촉매 효율은 높지만 입자 크기가 nm이기 때문에 분리 및 회수가 어려워 실용화가 어렵고,¹⁰⁾ 반응기 표면에 TiO₂ sol을 얇게 도포하는 경우 반응성이 떨어지고 scale-up이 어렵다.³⁾

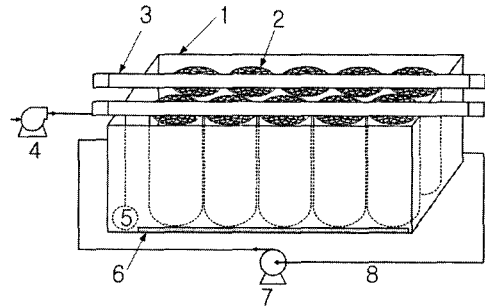
본 연구에서는 지름이 작은 직경의 석영관 측면에 TiO₂를 열처리하여 고정하고 TiO₂가 코팅된 석영관 다발을 TiO₂가 코팅되지 않은 큰 직경의 석영관에 충전한 석영관 모듈을 반응기에 충전하고 반응기와 석영관 모듈 상부에 UV 광원을 장착하여 UV광을 효율적으로 이용한 새로운 형태의 석영관 광촉매 반응기를 이용한 염료 폐수 처리공정을 제시하고 염료 폐수의 처리를 높이기 위한 방안을 연구하였다.

II. 연구방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 염료는 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)이었으며, 실험에 사용한 TiO₂는 Degussa의 P-25(입자 크기, 30 nm; Anatase 구조, 70%; Rutile 구조, 30%; BET 표면적, 50 m²/g)와 2 w%의 TiO₂-sol (NPX-300, (주)나눅스)을 사용하였다.

TiO₂의 코팅은 열처리법을 사용하여 코팅하였으며, 작은 직경의 석영관을 같은 길이로 잘라서 1 M 황산용액으로 세척한 뒤 70°C로 유지되는 전기로에서 3시간 동안 건조하고, 3 g/l의 P-25 TiO₂ 분말용액이나 sol에 함침시킨 뒤 10분 후 70°C로 유지되는 전기로에서 3시간 동안 건조하고 석영관 상부를 UV광이 통과하도록 코팅된 TiO₂를 제거한 뒤 500°C로 유지되는 전기로에서 2시간 동안 소성하였다. 반응기 하부와 같은 면적을 가지는 0.4 mm 두께의 알루미늄 판을 3 g/l의 P-25 TiO₂ 분말용액을 이용하여 위와 같은 방법으로 코팅하였다. 반응속도를 높이기 위하여 AgNO₃, Fe(NO₃)₃·9H₂O 및 H₂PtCl₆·nH₂O를 50°C로 유지되는 건조기에서 10시간 건조시킨 후 3 g/l의 P-25 TiO₂ 분말용액에 투입하여 금속 이온 기준으로 0.5, 1 및 2 m mol(Fe : 0.1, 0.2, 0.5 및 1 m mol)이 되도록 제조하여 코팅하였다. 석영관 모듈과의 비교실험을 위하여 0.2 g/l의 P-25 TiO₂ 분말을 수용액 상태로 만들어 석영관 모듈을 설치하지 않고 RhB 제거율을 고찰하였다.



- | | |
|---------------------|--|
| 1. Reactor | 2. Module of quartz tube |
| 2. UV lamp | 4. Air pump |
| 5. Diffuser | 6. Aluminum plate coated with TiO ₂ |
| 7. Peristaltic pump | 8. Return pipe |

Fig. 1. Schematic diagram of quartz tube photocatalytic reactor.

2. 실험장치와 광원

실험에 사용한 장치는 0.5 l의 운전부피를 가지며 아크릴로 제작하였으며 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 석영관 모듈은 TiO₂가 코팅된 작은 석영관(내경 1.5 mm; 외경 3 mm; 길이 85 mm) 다발을 TiO₂가 코팅되지 않은 큰 석영관(내경 20 mm; 외경 22 mm; 길이 85 mm)에 충전하여 제조하였다. 큰 석영관은 모듈의 본체 역할을 하고 반응기 상부에서 조사된 UV광을 석영관 모듈 측면과 하부로 전달하여 광 이용율을 높이고, 반응기 하부에 설치된 TiO₂가 코팅된 알루미늄 판에도 UV광이 조사되어 RhB가 부수적으로 제거된다. 반응기 내 RhB 용액의 교반을 위해 공기를 0.2 l/min으로 유입하였고, 반응기 측면에 순환용 관을 설치하고 정량펌프를 설치하여 분당 0.5 l의 속도로 반응기 내의 RhB 용액을 순환시켰다.

광원으로 중심파장이 254 nm의 UV lamp(G8T5, Sankyo Denki) 2개(30 W)를 반응기 상부에 장착하여 반응기와 석영관 모듈에 UV 광이 조사되도록 하였다.

3. 분석 및 측정

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

III. 결과 및 고찰

1. TiO₂ 종류에 따른 성능비교

Fig. 2에 TiO₂ sol(a)과 P-25 TiO₂ 분말(b)을 코팅한

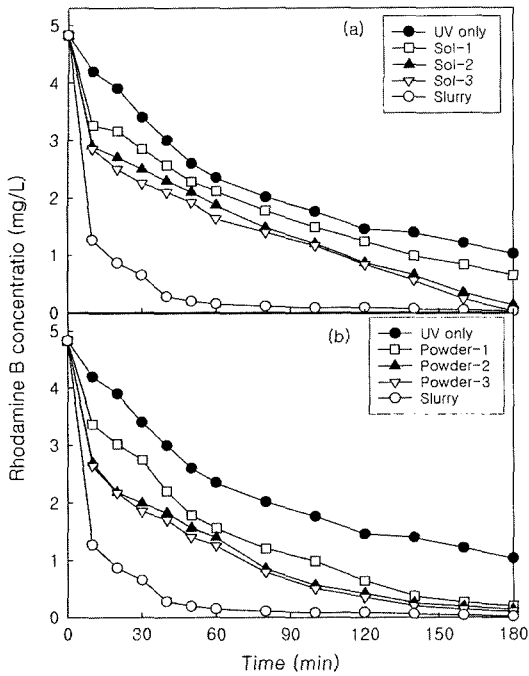


Fig. 2. Effect of coating number on the degradation of RhB. (a) Sol coating (b) Powder coating.

석영관 모듈을 이용한 경우의 RhB의 농도변화를 나타내었으며, 비교를 위하여 석영관 모듈을 사용하지 않고 부유성 TiO₂(slurry)를 사용한 경우(○)와 TiO₂를 코팅하지 않은 석영관 모듈에 UV광만 조사한 경우(●)도 같이 나타내었다.

Fig. 2(a)에서 보듯이 TiO₂ sol을 코팅한 경우는 코팅 횟수가 증가함에 따라 RhB 감소속도가 증가하는 경향을 보였으나 2회 코팅과 3회 코팅의 경우 차이가 크지 않아 2회 코팅이 최적 코팅횟수라고 사료되었다. Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 분말 TiO₂를 이용하여 코팅한 경우도 2회까지 RhB 제거율이 증가하다 3회에서는 2회와 비슷한 제거율을 나타내어 최적 고정화 횟수는 2회인 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 고정화 양이 증가되면 석영관 표면에서의 TiO₂ 비율이 증가하지만 일정 횟수 이상에서는 담체 표면에서의 TiO₂가 다층으로 고정화되기 때문에 고정화 횟수가 증가하더라도 제거율이 증가하지 않고 최적 조건이 나타난다고 사료되었으며, 이와 같은 결과는 GF/C에 분말 TiO₂를 고정화하였을 경우¹¹⁾와 중공 세라믹에 TiO₂ sol을 고정화하였을 때 최적 고정화 횟수가 나타난다고 보고한 나¹²⁾의 결과와 같은 결과를 얻었다.

TiO₂가 코팅되지 않은 석영관 모듈과 UV를 적용한

Table 1. The decolorization rate constants of RhB (l/min)

	UV only	Slurry TiO ₂	Coated with TiO ₂ sol	Coated with TiO ₂ powder
Rate constants	1.13×10^{-2}	6.38×10^{-2}	2.05×10^{-2}	2.87×10^{-2}

경우, 석영관 모듈을 사용하지 않고 부유성 TiO₂를 이용한 경우, TiO₂ sol과 TiO₂ 분말을 사용하여 코팅한 경우 최적 조건에서 1차식을 표현한 초기 반응속도 상수를 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 초기 반응속도 상수는 부유성 TiO₂>분말 TiO₂로 코팅된 석영관 모듈 > TiO₂ sol로 코팅된 석영관 모듈 > TiO₂가 코팅되지 않은 석영관 모듈과 UV 적용의 순서로 나타나 부유성 TiO₂를 이용하는 것이 반응속도가 가장 빠르며, TiO₂ 분말로 코팅된 석영관 모듈에 비해 2.2배 빠른 것으로 나타났다. TiO₂ 분말로 코팅된 석영관 모듈과 TiO₂ sol로 코팅된 석영관 모듈의 반응속도를 비교한 결과 TiO₂ 분말의 초기 반응속도 상수가 1.4배 높은 것으로 나타났다.

TiO₂ 분말로 코팅된 석영관 모듈을 사용하는 것은 부유성 TiO₂를 이용하는 것보다 반응속도는 2.2배 느리지만 반응 후 TiO₂를 분리할 필요가 없기 때문에 실제 적용가능성이 높다. 반응속도를 증가시킬 필요성이 있는 것으로 사료되었다. 이후 실험에서는 모두 TiO₂ 분말로 코팅된 석영관 모듈을 사용하여 실험하였다.

2. RhB 농도의 영향과 광촉매 Kinetics

Fig. 3은 분말 TiO₂로 코팅된 석영관을 이용하고 RhB 농도를 변화시켜 시간에 따른 RhB 농도 감소율을

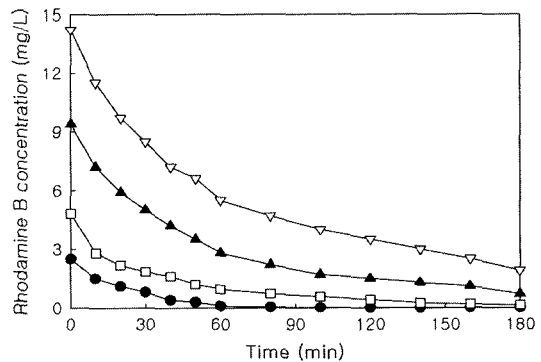


Fig. 3. Effect of RhB concentration on the decolorization of RhB.

고찰하였다. RhB의 초기농도가 2.5 mg/l와 4.8 mg/l에서는 180분 경과시 거의 모든 RhB 농도가 감소하는 결과를 나타내었으나, 9.4 mg/l와 14.2 mg/l에서는 반응시간이 더 필요한 것으로 사료되었다.

일반적으로 광촉매에 대해 UV가 조사되는 가운데 부유성 광촉매에 의한 분해반응을 설명하는데 Langmuir - Hinshelwood(L-H) 모델이 사용되며, 아래의 식 (1)과 같다.¹³⁾

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

여기서, C: 염료의 농도
k: 염료의 속도 상수
K: 흡착평형상수

식 (1)을 선형으로 변환하면 식 (2)와 같이 된다.

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

1/r₀와 1/C₀에 대한 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이 RhB의 광촉매 산화는 Langmuir - Hinshelwood(L-H) 모델식으로 표현될 수 있고, 직선의 기울기(1/kK)와 절편(1/k)으로부터 k와 K를 구한 결과 각각 0.99×10⁻² mg/l·min, 2.6 l/mg으로 나타났으며, 부유형 TiO₂를 사용하였을 경우와 같이 표현될 수 있었다.

이와 같은 결과는 박 등¹¹⁾이 크기가 1 mm 정도인 GF/C에 분말 TiO₂로 코팅한 고정화 TiO₂와 유동층 반응기를 이용하여 RhB를 분해하였을 때의 값인 1.78×10⁻² mg/l·min(k), 3.69 l/mg(K)에 비해 적은 수치를 보였다. 이와 같은 결과는 TiO₂가 코팅되는 지지체의

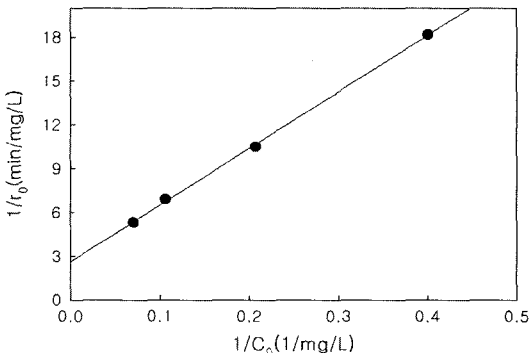


Fig. 4. Reciprocal initial decolorization rate vs. reciprocal initial RhB concentration of the photocatalytic decolorization of RhB.

크기와 관련되는 지지체 표면적 차이와 일반적으로 불질전달율이 높은 유동층 반응기와 본 실험에 사용한 고정층 반응기와의 차이 때문이라고 사료되었다.¹⁰⁾

그러나 유동층 반응기의 경우 반응속도는 높으나 고정화 TiO₂가 충돌로 인해 고정된 TiO₂가 소실될 우려가 있기 때문에 유동층 반응기와의 차이는 추후 연구가 필요하다고 사료되었다.

3. H₂O₂의 영향

TiO₂의 광촉매 산화반응에서 주요 에너지 소비 단계는 낮은 quantum yield의 원인이 되는 전자-정공 재결합이며, 재결합을 인해 효율이 감소하게 된다. 전자-정공 재결합을 막기 위해서는 적절한 전자 수용체를 시스템에 투입하는 것이 한 방법이다. 보통 분자 산소가 불균일 광촉매 반응에서 전자 수용체로 사용되며, H₂O₂나 Na₂S₂O₈과 같은 비가역 전자 수용체도 첨가한다. 이들 전자 수용체의 첨가는 여러가지 방법으로 분해를 증가시키는 것으로 알려져 있는데, 전도대 전자를 받아들여 전자-정공 재결합 방지, ·OH의 증가 및 중간 화합물 산화속도를 가속시키는 다른 산화종의 생성(SO₄⁻) 등이 주요 분해증가 요인이다.¹⁴⁾

Fig. 5에 H₂O₂를 12.5, 25, 50 및 100 mg/l 투입한 경우의 RhB 농도 변화를 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 H₂O₂가 50.0 mg/l 투입시 부유성 TiO₂를 이용한 경우(○)와 초기 반응속도가 거의 같은 것으로 나타났으며, 100 mg/l 투입시 부유성 TiO₂보다 반응속도가 빠른 것으로 나타났다.

4. 금속 코팅의 영향

TiO₂의 광촉매 산화반응에서 전자-정공 재결합을 막기 위해서 적절한 전자 수용체를 투입하는 방법 외 전자-정공 분리를 촉진하고, TiO₂가 UV 광 외의 가시광

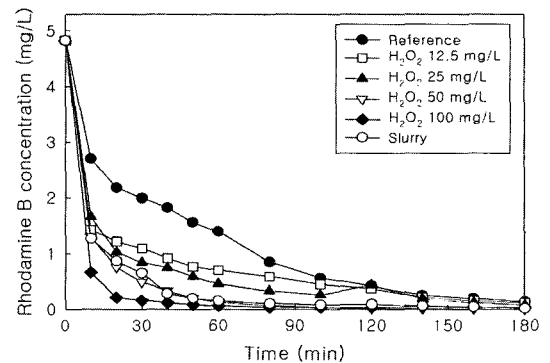


Fig. 5. Effect of H₂O₂ dosage on the decolorization of RhB.

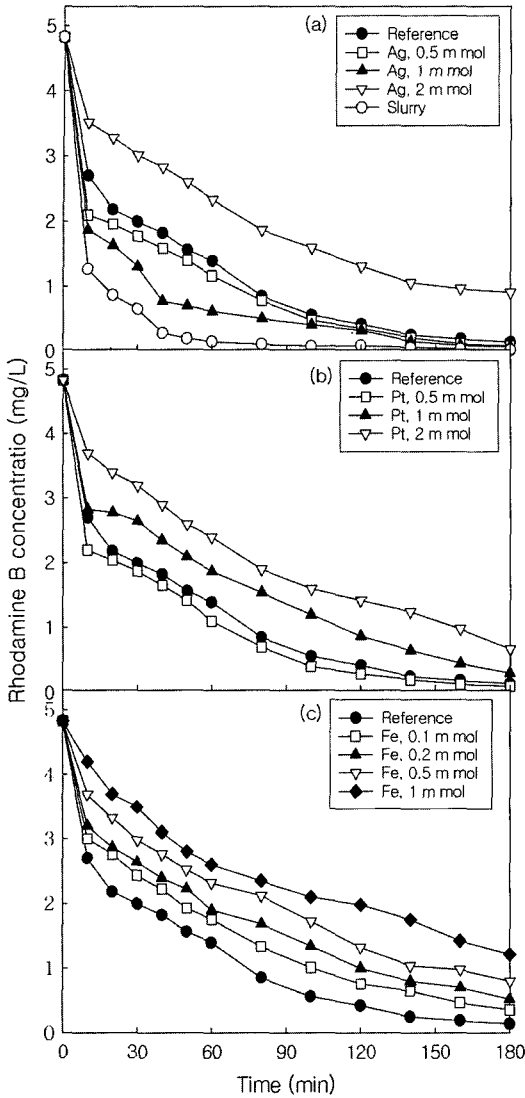


Fig. 6. Effect of metal deposition on the degradation of RhB. (a) Ag (b) Pt (c) Fe.

선 영역의 빛을 흡수하기 위해서 Pt, Ag 및 Au 등의 귀금속을 doping하는 방법이 알려져 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾

Fig. 6에 Ag(a), Pt(b) 및 Fe(c)를 0.1~2 m mol을 TiO₂에 첨가하여 코팅하였을 때의 RhB 농도 변화를 금속을 첨가하지 않은 것(●)과 부유성 TiO₂를 이용한 경우(○)를 비교하여 나타내었다.

Ag 코팅의 경우(Fig. 6(a)) 0.5 m mol 코팅시 반응속도를 증가시키주지만 그 효과는 크지 않았으며, 2 m mol 첨가시는 반응속도가 오히려 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 1 m mol이 코팅될 경우 초기 반응속도

상수는 $4.06 \times 10^{-2} / \text{min}$ 로 나타나 Ag를 코팅하지 않은 경우의 $2.87 \times 10^{-2} / \text{min}$ 에 비해 1.4배 높아진 것으로 나타났다.

Fig. 6(b)는 Pt를 코팅하였을 경우의 RhB 농도 변화를 보여주는데, 0.5 m mol의 경우만 초기 반응속도를 약간 증가시키지만 1 m mol 이상의 농도에서는 반응속도가 감소하는 결과를 나타내었다.

Fe의 경우(Fig. 6(c)) 0.5 m mol만 코팅되어도 반응속도가 감소되어 Fe 농도를 낮추어 0.1 및 0.2 m mol을 코팅하여도 반응속도가 감소하는 경향을 나타내었다.

Arabatzi 등¹⁸⁾은 유리판에 분말 P-25 TiO₂와 AgNO₃를 혼합하여 코팅시 최적 AgNO₃ 농도는 1 m mol이며, Ag 이온이 전자-전공의 재결합을 막아 반응이 촉진되지만 최적농도 이상에서는 코팅된 Ag 층 때문에 TiO₂ 표면이 차광되어 광촉매의 효율이 감소된다고 보고하였다.

본 연구결과에서 Pt와 Ag의 경우 최적 첨가율이 나타나는데, 귀금속 중 Ag가 Pt보다 반응속도 증가 효과가 높은 것으로 나타났다. Fe의 경우 코팅하고 육안 관찰시 코팅된 석영관 표면이 Fe로 인해서 붉게 착색된 것이 관찰되었는데, Fe로 인한 전자-정공 재결합 방지 효과보다는 TiO₂ 표면 차광 효과가 더 크기 때문인 것으로 사료되었다.

5. 광촉매 반응과 광-fenton 산화의 적용 가능성

부유성 TiO₂, H₂O₂ 및 분말 철염을 이용한 피리미딘계 농약 분해 연구에서 광촉매 반응(UV + TiO₂)과 광-fenton 산화 반응(UV + H₂O₂ + 철염)의 시너지 효과를 고찰한 결과 개개의 광촉매 반응과 광-fenton 반응보다 두 공정을 혼합한 공정(UV + TiO₂ + H₂O₂ + 철염)이 더 빨랐다고 보고한 허 등¹⁹⁾의 연구 결과를 응용하여 Fe를 코팅한 석영관 모듈에 H₂O₂를 첨가하였을 때의 영향을 고찰하였다. Fig. 7에 TiO₂에 Fe를 0.1, 0.2 및 0.5 m mol 첨가하여 코팅한 석영관 모듈에 H₂O₂를 12.5, 25, 50 및 100 mg/l 투입하였을 때의 RhB 농도 변화를 나타내었다.

TiO₂를 코팅하고 H₂O₂만 첨가한 Fig. 5와 Fig. 7(a)에서 보듯이 Fe가 0.1 m mol가 코팅된 석영관 모듈은 Fe가 코팅되지 않고 H₂O₂만 첨가한 경우와 같은 RhB 농도 감소 경향을 나타내었는데, H₂O₂가 25 mg/l 이상 첨가시 99%의 제거율을 얻는 데 걸리는 시간(앞으로 반응종결시간이라 칭함)은 H₂O₂만 첨가한 경우보다 단축되는 결과를 나타내었으며, 최적 H₂O₂ 투입량은 25 mg/l인 것으로 나타났으며, 최적 H₂O₂ 투입량에

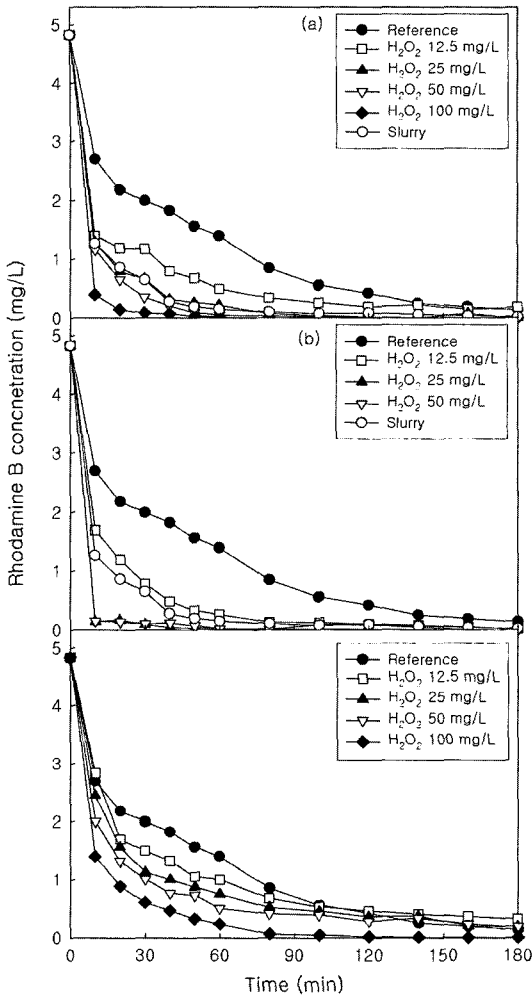


Fig. 7. Simultaneous effect of metal deposition and H₂O₂ dosage on the degradation of RhB. (a) Fe, 0.1 m mol (b) Fe, 0.2 m mol (c) Fe, 0.5 m mol.

서 부유성 TiO₂를 사용한 경우(○)와 같은 반응속도를 얻을 수 있었다.

Fe 0.2 m mol을 코팅하고 H₂O₂를 첨가한 경우(Fig. 7(b))와 Fig. 5를 비교해 보면 12.5 mg/l의 H₂O₂ 첨가 시 Fe + H₂O₂의 경우가 H₂O₂만 첨가한 경우보다 초기 반응속도가 빨라지며 99%의 제거율을 얻기 위한 시간은 각각 120분과 180분이 소요되어 차이를 보였다. H₂O₂ 25 mg/l 첨가 시 H₂O₂만 100 mg/l 첨가한 Fig. 5의 경우와 비슷한 초기 반응속도를 보였으며, 40분이 지나 반응이 완결되어 반응종결시간이 빨라졌다. 12.5 mg/l의 H₂O₂ 첨가 시 초기 반응속도는 부유성 TiO₂를

사용한 경우(○)와 유사한 반응속도를 얻었으며, 25 mg/l의 H₂O₂ 첨가시는 부유성 TiO₂보다 반응속도도 빨라지고 반응종결시간도 감소되는 것으로 나타났다.

Fe를 0.5 m mol 코팅하고 H₂O₂를 첨가한 경우(Fig. 7(c))와 Fig. 5를 비교하면 모든 조건에서 H₂O₂만 첨가한 Fig. 5의 결과보다 더 느린 반응속도를 보였다.

광촉매 반응을 촉진하기 위한 Fe 코팅 후 H₂O₂ 첨가에 대한 영향을 종합해보면 Fe만 코팅된 경우는 Fig. 6(c)에서의 같이 Fe를 코팅하지 않은 경우보다 반응속도가 느려지지만 H₂O₂도 같이 첨가한 경우는 Fe 코팅 농도에 크게 영향을 받는데, Fe 코팅 농도에 따라 H₂O₂만 첨가(Fig. 5)한 경우와 반응속도가 느리거나, 같거나 빨라지는 것으로 나타났으며, 코팅한 상태의 Fe를 이용하는 것이 분말 상태의 철염을 이용하는 경우의 광-fenton 산화 반응보다는 반응속도 증가가 적다고 예측되지만 총괄 반응에 영향을 주는 것으로 사료되었다.

Fe를 0.1 m mol 코팅하고 H₂O₂를 적용한 Fig. 7(a)의 결과는 Fe만 코팅하였을 때(Fig. 6(c))가 TiO₂ 표면 차광 효과로 인하여 Fe를 코팅하지 않았을 때보다 반응속도가 느려지는데 H₂O₂ 첨가시 발생하는 ·OH과 광과 Fe의 반응에 의한 광-fenton 산화 반응에 의하여 반응속도를 보상해주기 때문에 반응속도가 증가하여 H₂O₂만 적용한 경우와 같은 반응속도를 나타내지만 TiO₂ 표면에 코팅된 Fe 농도가 낮기 때문에 충분한 광-fenton 산화 반응이 일어나지 못하여 TiO₂ 표면 차광 효과만 보상해주는 것으로 사료되었다.

Fe를 0.2 m mol 코팅하였을 때 반응속도가 높게 나타난 것은 TiO₂ 표면에 코팅된 Fe로 인한 차광효과는 0.1 m mol보다 크지만 그 차이는 크지 않고 광-fenton 공정에 필요한 Fe가 TiO₂ 표면에 적절하게 존재하였기 때문에 충분한 광-fenton 산화 반응이 일어나 광촉매 공정과 광-fenton 산화 반응의 시너지 효과가 극대화되었기 때문이라고 사료되었으며, Fe가 0.5 mmol 코팅시 모든 H₂O₂ 농도에서 H₂O₂만 적용한 경우보다 낮은 반응속도를 보인 것은 광-fenton 산화반응에 의한 반응속도 증가보다는 TiO₂ 표면 차광 효과로 인한 광촉매 반응의 반응속도 감소부분이 더 크기 때문이라고 사료되었다.

촉매 반응과 광-fenton 산화 반응에서 반응속도 순서는 광촉매와 광-fenton 혼합반응 > 광촉매 반응 > 광-fenton 산화 반응의 순서라고 보고한 허 등¹⁹⁾의 연구결과와 본 연구결과를 비교해 볼 때 광촉매 반응이 주된 반응이고 광-fenton 산화 반응은 부수적인 반응효과라고 사료되었다.

IV. 결 론

지름이 작은 석영관에 TiO_2 를 코팅하여 지름이 큰 석영관에 충전한 석영관 모듈을 반응기에 충전한 반응기에 양이온성 염료인 Rhodamine B의 분해실험과 반응속도를 증가시키는 방법에 대한 실험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. TiO_2 분말로 코팅된 석영관 모듈과 TiO_2 sol로 코팅된 석영관 모듈의 초기 반응속도 상수를 비교한 결과 TiO_2 분말의 초기 반응속도 상수가 1.4배 높게 나타났다. TiO_2 분말로 코팅된 석영관 모듈을 사용하는 것이 부유성 TiO_2 를 이용하는 것보다 반응속도가 2.2배 느린 것으로 나타나 반응속도를 증가시킬 필요성이 대두되었다.

2. 초기 RhB 농도가 높을수록 반응 완결에 걸리는 시간이 증가하였으며, 부유성 광촉매의 분해반응에 사용되는 Langmuir - Hinshelwood(L-H) 모델을 적용할 수 있었으며, k 와 K 를 구한 결과 각각 $0.99 \times 10^{-2} \text{ mg/l} \cdot \text{min}$, 2.6 L/mg 으로 나타났다.

3. 부유성 TiO_2 보다 반응속도가 느린 것을 보완하기 위하여 H_2O_2 를 첨가한 결과 H_2O_2 가 50.0 mg/l 투입시 부유성 TiO_2 를 이용한 경우와 초기 반응속도가 거의 같은 것으로 나타났으며, 100 mg/l 투입시 부유성 TiO_2 보다 반응속도가 빠른 것으로 나타났다.

4. TiO_2 의 광촉매 산화반응에서 반응속도를 감소시키는 전자와 정공을 분리하는 것으로 알려진 Ag, Pt 및 Fe 0.1~2 m mol을 TiO_2 에 첨가하여 코팅하였을 때 Fe는 모든 농도에서 반응을 저해하며, Pt는 0.5 m mol에서 약간의 반응속도 증가를 보였으나, Ag 코팅의 경우 1 m mol이 코팅될 경우 Ag를 코팅하지 않은 경우에 비해 1.4배 높아졌다.

5. 광촉매 반응($UV + TiO_2$)과 광-fenton 산화반응($UV + H_2O_2 + \text{철염}$)의 시너지 효과가 철염을 코팅한 경우에서도 나타나는지 고찰한 결과 Fe를 0.2 m mol 코팅한 석영관 모듈에 H_2O_2 를 12.5 mg/l 첨가하면 부유성 TiO_2 와 거의 같은 제거속도를 얻을 수 있으며, 25 mg/l 첨가하는 경우 반응속도를 증가시키고 동시에 반응종결시간도 크게 줄일 수 있다고 사료되었다.

참고문헌

1. 정은지, 이규훈, 박태주 : Fenton 산화에 의한 염료폐수의 유기물 색도 제거. 대한환경공학회 추계학술대회, 456-459, 1996.
2. Solozhenko, E. G., Soboleva, N. M. and Goncharuk,

- V. V. : Decolorization of azo dye solutions by fenton's oxidation. *Wat. Res.*, **29**(9), 2206-2210, 1995.
3. 구본태, 김용환, 류정용, 신정호, 송봉근, 신채호 : 고정화된 광촉매를 이용한 염료의 연속 분리제거. 대한환경공학회지, **23**(12), 1955-1962, 2001.
4. 김태민, 김성준, 이태희 : 광촉매 현탁식 $UV/TiO_2/H_2O_2$ 시스템을 이용한 폐놀의 분해. 대한환경공학회지, **23**(3), 396-406, 2001.
5. Ollis, S. F., Pelizzetti, E. and Serpone, N. : Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523-1529, 1991.
6. 이종현, 이현준, 김영규, 박태주 : Fenton산화와 활성슬러지를 연계한 공정에서 전처리 Fenton 산화가 안료폐수의 유기물과 색도제거에 미치는 영향. 대한환경공학회지, **21**(8), 1547-1554, 1999.
7. Fox, M. A. and Dulay, M. T. : Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, **93**, 341-357, 1993.
8. Butters, B. E. and Powell, A. L. : Method and system for photocatalytic decontamination, U.S. Patent 5,462,974, 1995.
9. Roberto, L. P., Jose, L. G., Miguel, A. B. and Alberto, E. C. : The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catal. Today*, **62**, 175-187, 2000.
10. Kobayakawa, K., Sato, C., Sato, Y. and Fujishima, A. : 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, 1998.
11. 박영식, 안갑환 : GF/C에 고정된 TiO_2 와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamine B의 광촉매 탈색. 한국환경과학회지, **12**(12), 1277-1284, 2003.
12. 나영수 : TiO_2 광촉매 반응기를 이용한 난분해성 폐수 처리. 부산대학교 대학원 박사학위논문, 126-135, 2002.
13. 박영식, 나영수, 안갑환 : UV/TiO_2 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거. 한국환경위생학회지, **28**(5), 59-64, 2002.
14. Mugunanandham, M. and Swaminathan, M. : Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO_2 -suspension. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **81**, 439-457, 2004.
15. Li, F. B. and Li, X. Z. : The enhancement of photodegradation efficiency using Pt- TiO_2 catalyst. *Chemosphere*, **48**, 1003-1111, 2002.
16. Vamathevan, V., Tse, H., amal, R., Low, G. and McEvoy, S. : Effect of Fe^{3+} and Ag^+ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water. *Catalysis Today*, **68**, 201-208, 2001.
17. Sung-Suh, H. M., Choi, J. R., Hah, H. J., Koo, S. M. and Bae, Y. C. : Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation.
18. Arabatzis, I. M., Stergiopolos, T., Bernard, M. C., Labou, D., Neophytides, S. G. and Falaras, P. : Sil-

ver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis*, **42**, 187-201, 2003.

19. 허 탁, 이한수, 이호인 : 광촉매와 광 펜톤 산화법을 이용한 6-Hydroxy-2-Isopropyl-4-Methyl Pyrimidine 페수의 분해. *Applied Chemistry*, **5(2)**, 272-275, 2001.