

스펀지에 고정된 광촉매를 이용한 안료의 탈색

김동석 · 박영식*†

대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 보건과학부

Decolorization of Dye Using Immobilized Photocatalyst onto Sponge

Dong Seog Kim · Young Seek Park*†

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk

*Division of Health Science, Daegu University

(Received September 10, 2005; Accepted October 20, 2005)

ABSTRACT

The photocatalytic decolorization of Reactive Red 2B(RR2B) was studied using immobilized photocatalyst/UV System. Two pairs of 20 W UV-B and UV-C lamps were employed as the light source. Immobilization of TiO_2 was carried out using sponge (as the photocatalyst body) and silicone sealant(as the binder). The effects of parameters such as the thickness, pore size of sponge photocatalyst and attached material on the reactor bottom were investigated. The results showed that the optimum thickness of sponge photocatalyst was 1 cm. Decolorization of reactor which had the bottom coated TiO_2 was higher than that of reactor attached aluminum plate. Decolorization of photocatalyst with large pore size (mean pore size, 3.8 mm) was higher than that of the small(mean pore size, 1.75 mm). Initial decolorization of RR2B could be described using the Langmuir- Hinshelwood (L-H) model and gave constant values of $0.55 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$ (k) and $2.65 \times 10^{-2} \text{ /mg}$ (K), respectively.

Keywords: UV/ TiO_2 , sponge photocatalyst, light intensity, dye, thickness, immobilization

I. 서 론

고급산화법은 여러 가지 강력한 산화제(오존, 과산화수소, 각종 금속촉매 이온, 자외선, 초음파 등)에서 생성된 OH radical을 이용하여 수처리에 이용하는 기술이다.^{1,3)} 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 난분해성 폐수의 산화기술로 연구되고 있다.^{2,4,5)}

그러나 광촉매를 이용하는 처리 시스템에서는 시스템 설치와 인공 자외선광 사용에 따른 전력소비가 문제가 된다. 태양광을 광원으로 사용하면 광원에 대한 시설비와 유지비가 절감될 수 있는 장점이 있으며, 다양한 범

위의 난분해성 유기물질을 제거할 수 있는 방법인 것으로 증명되었다.^{6,8)}

지표면에 방사되는 태양에너지 중 700 nm 이상의 파장은 55%이며, 700~400 nm의 가시광선은 0~44%, 400~293 nm의 자외선은 1~5%이며, 293 nm 이하의 파장은 태양으로부터 방사되고 있으나 대기권을 둘러싼 오존 및 기타 물질에 흡수되어 지표면에는 거의 도달되지 않는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 대류권에 도달되는 태양광 중 293~400 nm 파장영역의 자외선을 이용한 광촉매 시스템이 유해 독성물질 제거에 적용가능한 것으로 평가됨에 따라 미국, 유럽 및 일본 등에서는 분말 TiO_2 를 이용한 pilot 규모의 태양광 반응기가 지하수 정화, 상수도 정수처리 및 지표수의 독성 물질 처리에 적용하여 성공적으로 운전되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 그러나 반응 후 광촉매 분리문제 때문에 산업적 규모의 응용과 상업화를 가로막는 걸림돌이 되는 것으로 알려져 있다.¹³⁾

분말 광촉매를 분리하기 위해 운전하지 않는 밤 동안 침전시키는 것이 가장 저렴한 분리법이지만 모든 폐수

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

에 적용되는 방법이 아니며,¹⁴⁾ 광촉매를 고정하는 방법은 태양광을 이용하는 광촉매 반응에서 비용이 많이 소요되는 광촉매 분리문제를 해결하는 방법이다.

본 연구에서는 기존의 분말형 광촉매와 인공 자외선 광을 사용하는 시스템의 분말회수 및 전력 소비 문제를 해결하기 위하여 가정에서 일상적으로 사용하는 스펀지 수세미에 광촉매를 코팅하고 인공광 하에서 스펀지 광촉매의 두께, 기공크기 및 반응기 바닥 부착물을 변화시켜 실험하여 최적 조건을 도출하고 실제 태양광 아래에서 효율적으로 고정화 광촉매를 사용하기 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

II. 연구방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 안료는 Reactive Red 2B(RR2B)로 사용하였으며, TiO₂는 Degussa의 P-25(입자 크기: 30 nm, Anatase 구조: 70%, Rutile 구조: 30%, BET 표면적: 50 m²/g) 제품을 사용하였다.

광촉매 코팅에 사용한 스펀지는 폴리에탄올로 만들어진 수세미로 기공크기가 다른 두 종류를 사용하였다. 실리콘 실란트와 톨루엔을 부피비 1:1로 혼합하였다. TiO₂ 분말이 떨어져 나가더라도 스펀지에 코팅된 코팅액 자체에서 광촉매 반응을 일으키기 위해 TiO₂를 부피비로 20% 첨가하여 코팅액(광촉매 코팅액에 사용된 TiO₂ 량 : 2, 4 및 6g을 만들었다.¹⁵⁾ 0.5, 1 및 1.5 cm의 두께로 자른 스펀지를 코팅액과 혼합한 뒤) TiO₂ 분말이 들어있는 용기 속에 넣고 TiO₂ 분말을 코팅(광촉매 코팅에 사용된 분말 TiO₂ 량 : 3, 4.3 및 5.7 g)하고 상온에서 48시간 건조시킨 뒤 증류수에 세척하고 건조시켜 사용하였다. Fig. 1에 실험에 사용한 스펀지 광촉매의 사진을 나타내었으며, 버어니어 캘리

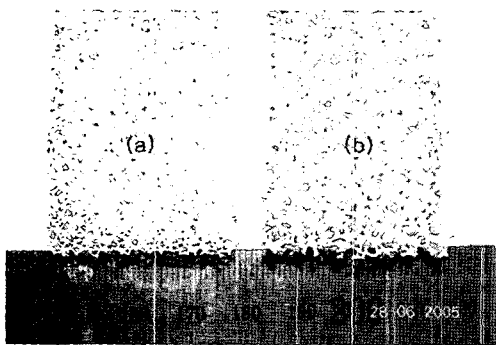


Fig. 1. Photographs of sponge photocatalyst. (a) Small pore (b) Large pore.

퍼스도 50개의 기공을 선정하여 기공 크기를 측정한 결과 기공이 작은 스펀지 광촉매 기공의 직경 분포는 0.7~2.35 mm(평균 1.75 mm), 기공이 큰 스펀지 광촉매의 직경 분포는 1.2~4.85 mm(평균 3.8 mm)로 나타났다.

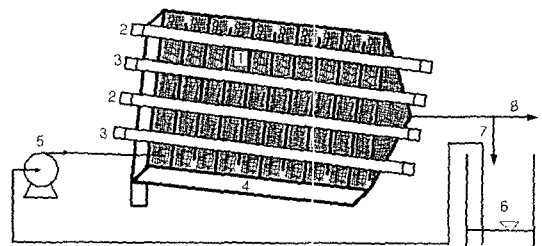
2. 실험장치 및 실험방법

반응기는 길이가 60 cm, 폭이 51 cm, 두께가 0.5, 1 및 1.5 cm가 되게 아크릴로 3대 제작하였으며, 반응기 두께에 맞는 스펀지 광촉매를 각 반응기에 충전하여 실험하였으며, 운전부피는 1.9 l이었다(Fig. 2). 최적 반응기 설계 자료를 확립하기 위하여 반응기 바닥에 스펀지 광촉매를 충전하기 전에 UV광 반사율이 높은 알루미늄 판을 부착하거나 반응기 바닥에 실리콘 실란트를 얇게 바른 후 TiO₂ 분말을 도포하고 상온에서 48시간 건조시킨 뒤 증류수에 세척하고 건조시켜 사용하였다. 펌수는 반응기 상부에서 하부로 유입시켰으며 위하여 반응기 길이에 대해 5cm마다 칸막이를 만들어 교차흐름을 유도하였다. 펌프로 유입되는 폐수의 원활한 흐름을 위하여 반응기 상부 쪽을 4cm 높여 실험하였다. 광원으로 254 nm의 UV-C 등(Sankyo Denki, GL20) 2개(20 W)와 365 nm의 UV-B 등(Philips, TL20 W/10RS) 2개(20 W)를 반응기 상부 4 cm위에 교대로 같은 간격으로 장착하였다.

회분실험에서는 반응기 하부로 유출되는 유출수를 정량펌프를 통하여 반응기로 다시 유입시켰으며 연속실험에서는 유출수를 반송시키지 않고 배출하였다. 회분 실험에서 폐수의 유량은 640 ml/min이었으며, 폐수로는 Reactive Red 2B(RR2B)를 5.1 mg/l로 만들어 사용하였다.

3. 분석 및 측정

Reactive Red 2B 농도는 UV-VIS spectrophotometer



- 1. Sponge photocatalyst
- 2. UV-B lamp,
- 3. UV-C lamp
- 4. Reactor
- 5. Peristaltic pump
- 6. Reservoir
- 7. Effluent of batch experiment
- 8. Effluent of continuous experiment

Fig. 2. The schematic diagram of reactor system.

(Spectronic, Genesis 5)를 사용하여 RR2B의 최대 흡수파장인 538 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다. 스펀지 광촉매의 두께와 기공 크기에 따른 광 세기는 254 nm, 312 nm 및 365 nm를 측정할 수 있는 센서를 장착한 자외선강도측정기(Cole Parmer Instrument Co., VLX-3W)를 사용하여 UV 등을 켜고 스펀지 광촉매와 UV 등사이의 거리인 4 cm 떨어지게 위치한 센서 위에 스펀지 광촉매를 놓고 그 위에서 측정하였으며, UV-B와 UV-C 등 및 태양광하에서 광 세기를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 스펀지 담체의 두께에 따른 성능비교

스펀지 광촉매로 입사되는 UV 광을 효율적으로 이용하기 위하여 반응기 하부에 UV광 반사율이 높은 것으로 알려진¹⁶⁾ 0.4 mm 두께의 알루미늄판 판을 설치하고

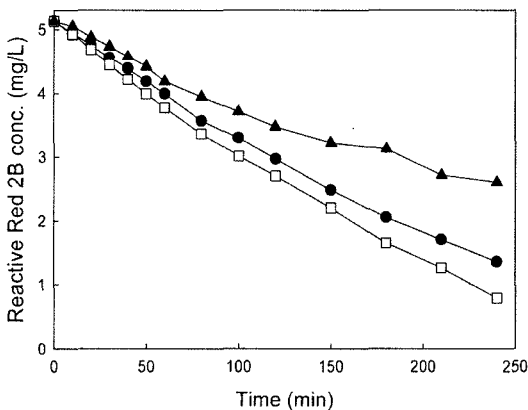


Fig. 3. Effect of thickness of sponge photocatalyst on the decolorization of RR2B. ●, 0.5 cm; □, 1 cm; ▲, 1.5 cm.

평균 기공 크기가 1.75 mm인 스펀지 광촉매와 두께가 0.5, 1 및 1.5 cm인 스펀지 광촉매를 두께가 같은 반응기에 각각 충전하여 실험하고 스펀지 광촉매 두께에 따른 RR2B 농도감소를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보듯이 RR2B 농도는 스펀지 광촉매 두께에 관계없이 시간에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 보였다. 스펀지 두께가 0.5 cm에서 1 cm로 증가하면서 RR2B 농도가 감소하여 240분 경과시 제거율이 73.6%에서 84.6%로 11% 증가하였다. 그러나 두께가 1.5 cm로 증가하면서 RR2B 농도감소가 0.5 cm보다 오히려 감소하는 경향을 보였다.

스펀지 광촉매 두께에 따른 RR2B 농도감소 경향이 다른 것을 고찰하기 위하여 스펀지 광촉매와 UV 등과의 거리인 4 cm를 유지하면서 평균 기공 크기가 1.75 mm인 스펀지 광촉매의 두께에 따른 광 세기를 254 nm, 312 nm 및 365 nm를 측정할 수 있는 센서를 사용하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보듯이 스펀지 광촉매가 없는 경우 UV-B 등에서 파장 365 nm에서의 광 세기는 0.078 mW/cm²이었으며 스펀지 광촉매 두께가 1 cm인 경우 0.005 mW/cm², 1.5 cm인 경우 0으로 나타났으며, 파장 312 nm에서는 광촉매가 없는 경우 1.609 mW/cm²이지만 스펀지 광촉매 두께가 0.5 cm인 경우 0.145 mW/cm²로 나타나 90.9%가 감소되었으며, 0.5 cm까지는 광 세기는 급격하게 감소하였으며 0.5 cm부터는 스펀지 두께가 증가될수록 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 스펀지 광촉매 두께가 1.5 cm에서는 파장에 관계없이 UV 광이 거의 투과되지 못하는 것으로 나타났다. UV-C 등의 경우 스펀지 광촉매가 없는 경우 파장 254 nm에서의 광 세기는 1.925 mW/cm²이었으며, 0.5 cm인 경우 0.23 mW/cm²로 나타나 88%가 감소되었으며, 스펀지 광촉매 두께에 따른 광 세기 감소는 UV-B 등과 같은 경향을 나타내었다.

Table 1. Effect of thickness of sponge photocatalyst on the light intensity (mean pore size : 1.75 mm)

Type of UV lamp	Thickness of sponge (cm)	Light intensity at 254 nm (mW/cm ²)	Light intensity at 312 nm (mW/cm ²)	Light intensity at 365 nm (mW/cm ²)
UV-B	0	0	1.609	0.078
	0.5	0	0.145	0.011
	1	0	0.045	0.005
	1.5	0	0.003	0
UV-C	0	1.925	0.081	0.024
	0.5	0.23	0.011	0.002
	1	0.131	0.05	0.001
	1.5	0.016	0	0

실제 태양광하에서 본 반응기를 적용시키기 위해서는 태양광하에서의 UV 광세기가 중요하므로 6월 중순 오후 2시경에 자외선강도측정기로 실측하였다. 파장이 245 nm인 자외선의 강도는 화창한 날씨에는 0.0001 mW/cm², 흐린 날은 0 mW/cm²로 측정되었다. 312 nm의 경우 화창한 날씨에는 0.322~0.328(평균, 0.325) mW/cm², 흐린 날은 0.044~0.054(평균, 0.049) mW/cm²로 나타났다. 365 nm의 경우 화창한 날씨에는 4.324~5.240(평균 4.782) mW/cm², 흐린 날은 1.424~2.092(평균 1.758) mW/cm²로 측정되었기 때문에 두께가 1.5 cm인 스펀지 광촉매는 태양광 하에서도 성능이 높지 않을 것으로 사료되었다.

Fig. 3과 Table 1을 종합해보면 두께가 1.5 cm인 스펀지 광촉매는 반응에 이용할 수 있는 광촉매 량(광촉매 코팅에 사용된 분말 TiO₂ 량 : 3, 4.3 및 5.7 g)이 다른 두께의 스펀지 광촉매보다 많지만 UV광이 1.5 cm까지 투과되지 못하기 때문에 최적 스펀지 광촉매 두께는 1 cm인 것으로 사료되었으며, 1.5 cm 이상의 스펀지 광촉매는 스펀지 광촉매 두께 전체에 대해 태양광이 도달할 수 없기 때문에 실험하지 않았다.

2. 반응기 바닥 부착물에 따른 성능비교

Robert 등은¹⁷⁾ 태양광을 광촉매 반응에 이용하기 위해서는 광촉매가 충전된 반응기 상부에서의 광 이용 뿐만 아니라 반사판에 의해 반사되는 태양광을 반응기 하부에서도 이용하는 것이 중요하다고 보고하였다. 앞 절에서는 스펀지 광촉매를 통과하여 투과되는 광을 이용하기 위하여 알루미늄 판을 반응기 바닥에 부착하였다. 본 절에서는 스펀지 광촉매를 통과한 광을 효율적으로 이용하기 위하여 연구방법에서 설명한 바와 같이 반응기 바닥에 광촉매를 코팅한 반응기와 알루미늄 판을 부착한 반응기 및 반응기 바닥을 아무 처리하지 않은 반응기의 성능 비교를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보듯이 반응기 바닥에 반응기 바닥을 처리하지 않은 반응기의 RR2B 농도감소율이 가장 낮았으며, 알루미늄 판을 부착한 반응기에서의 RR2B 농도 감소보다 광촉매를 코팅한 것이 초기 반응속도도 빠르고 240분이 지난 후 대부분의 RR2B 농도가 감소한 것으로 나타났다. 반응 120분까지 반응기 바닥 재질에 따라 농도차이가 1.9 mg/l까지 차이가 서서히 감소되었다.

바닥에 알루미늄을 부착한 반응기와 광촉매 코팅한 반응기에서의 활성 차이의 이유를 고찰하기 위하여 암 조건에서 스펀지 광촉매가 충전된 상태에서 두 가지 반응기 바닥 부착물에 대한 RR2B 흡착을 Fig. 5에 나타

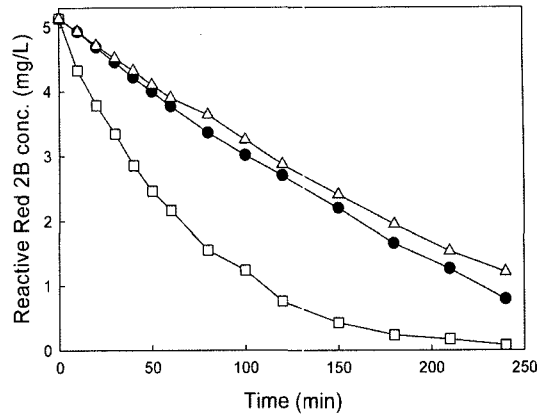


Fig. 4. Effect of attached material of the reactor bottom on the decolorization of RR2B. ●, Aluminium plate; □, Coated photocatalyst; △, No treated.

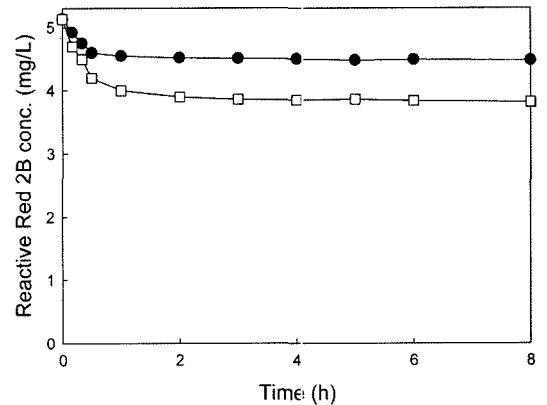


Fig. 5. Effect of adsorption profile under dark condition. ●, Aluminium plate; □, Coated photocatalyst.

내었다.

Fig. 5에서 보듯이 반응기 바닥에 알루미늄 판을 부착한 반응기보다 광촉매를 코팅한 반응기의 초기흡착속도가 빠르고 평형흡착량 차이는 0.66 mg/l인 것으로 나타났는데, 이는 Fig. 4의 알루미늄 판을 부착한 반응기와 광촉매를 코팅한 반응기의 240분에서의 농도차이인 0.71 mg/l와 유사하게 나타났다. 반응기 바닥재질이 자외선을 반사하는 재질도 부착하지 않은 반응기에서의 RR2B 농도 감소율이 보다 약간 높게 나타나지만 광촉매를 코팅하여 안료를 흡착시키는 것이 더 초기 반응속도를 빠르게 하고 최종 반응시간도 줄일 수 있을 것이라고 사료되었다.

Zhu 등은¹⁸⁾ TiO₂용 고정화 담체의 선정에 있어 흡착이 가장 중요한 요소라고 보고한 결과와 고정화 TiO₂

적용시 분말 TiO_2 를 적용한 경우보다 초기 반응속도가 빠른 것은 광촉매 표면에서 초기의 빠른 흡착 때문이라고 보고한 박 등의¹⁹⁾ 결과와 본 연구와 같은 결과를 얻었다. 반응이 끝난 후 광촉매가 코팅된 반응기 바닥을 살펴본 결과 흡착된 RR2B가 제거된 것이 관찰되었는데, 이는 광촉매가 코팅된 반응기 바닥까지 자외선이 투과한다는 것을 의미하며 투과된 자외선에 의해서 반응기 바닥층의 광촉매도 반응에 참여한다고 사료되었다. Fig. 4와 5로 판단해볼 때 바닥이 광촉매로 코팅된 반응기는 흡착에 의한 초기 반응속도 증가와 광촉매에 의한 분해의 복합작용에 의한 시너지 효과때문에 반응속도가 빠른 것으로 사료되었다.

3. 스펀지 광촉매 기공 크기변화에 따른 성능비교

두께가 1 cm이고 기공이 작은 스펀지 광촉매(평균 기

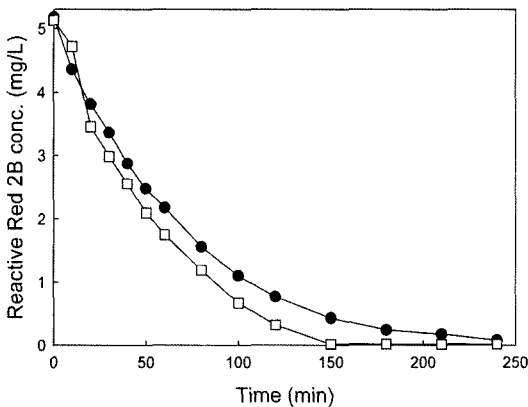


Fig. 6. Effect of pore size of photocatalyst on the decolorization of RR2B. ●, Small pore; □, Large pore.

공크기 : 1.75 mm)와 큰 스펀지 광촉매(평균 기공크기 : 3.80 mm)를 선정하여 기공크기에 따른 RR2B 농도 감소와 광세기를 254 nm, 312 nm 및 365 nm를 측정할 수 있는 센서를 사용하여 측정하여 Fig. 6, Table 2 및 Table 3에 나타내었다.

Fig. 6에서 보듯이 반응 10분까지는 기공이 작은 스펀지 광촉매의 RR2B 농도가 적게 나타나지만 이후부터는 기공이 큰 스펀지 광촉매의 RR2B의 농도감소가 큰 것으로 나타났고 반응 150분 경에 반응이 완결되는 것으로 나타났다.

Fig. 6에서의 반응초기에 기공이 작은 스펀지 광촉매의 빠른 농도감소를 고찰하기 위하여 두 스펀지 광촉매의 평형 흡착량을 구한 결과 기공의 작은 스펀지 광촉매의 평형 흡착량은 1.31 mg/l였으나, 기공이 큰 스펀지 광촉매의 평형 흡착량은 1.01 mg/l로 나타났다.

Table 2에 스펀지 광촉매와 UV 등과의 거리인 4 cm에서 기공이 작은 스펀지 광촉매와 큰 광촉매를 통과한 자외선의 광 세기를 나타내었다. 광 세기는 스펀지 광촉매를 통과하면서 크게 감소되었으나 UV-C 등의 경우 254 nm에서의 두 광촉매를 통과한 후의 광 세기 차이는 1.13배, 312 nm는 1.6배 차이를 나타내었으며, 365 nm는 광 세기가 같게 나타났다. UV-B 등의 경우 312 nm에서는 1.3배, 365 nm에서는 1.6배 차이를 나타내었다.

Table 3은 7월 4일에 실제 태양광에서 스펀지 광촉매가 없는 상태와 기공이 작은 스펀지 광촉매 및 기공이 큰 광촉매를 통과한 태양광 중 자외선의 광 세기를 나타내었다.

실제 태양광에서는 254 nm의 UV-C광은 광 세기가 0.001 mW/cm²로 나타났고, 312 nm는 0.347 mW/cm²

Table 2. Effect of pore size of sponge photocatalyst on the light intensity

Pore size	Type of lamp	Light intensity at 254 nm (mW/cm ²)	Light intensity at 312 nm (mW/cm ²)	Light intensity at 365 nm (mW/cm ²)
Small(1.75 mm)	UV-B	0	0.045	0.005
	UV-C	0.15	0.05	0.001
Large(3.80 mm)	UV-B	0	0.06	0.008
	UV-C	0.17	0.08	0.001

Table 3. Average light intensity with pore size of sponge photocatalyst under the sun light

Type of sponge	Light intensity at 254 nm (mW/cm ²)	Light intensity at 312 nm (mW/cm ²)	Light intensity at 365 nm (mW/cm ²)
Sun light without photocatalyst	0.001	0.347(0.346-0.349)	5.101(4.645-5.556)
Small(1.75 mm)	0	0.028(0.027-0.029)	0.350(0.324-0.376)
Large(3.80 mm)	0	0.044(0.043-0.045)	0.574(0.512-0.636)

cm², 375 nm는 5.101 mW/cm²로 측정되었다. 태양 광에서는 거의 존재하지 않는 254 nm의 자외선은 1 cm 두께의 스펀지 광촉매를 통과하면서 검출되지 않았으며 312 nm와 365 nm의 광은 UV-B와 UV-C 등을 사용하였을 경우 보다 높은 광 세기를 나타내었다. 312 nm와 365 nm의 경우 기공이 큰 스펀지 광촉매를 통과한 광 세기가 기공이 작은 스펀지 광촉매보다 약 1.6배 높은 것으로 나타나 실제 태양광하에서의 실험도 유사한 결과를 얻을 수 있을 것이라고 사료되었다.

Fig. 6과 평형 흡착량, Table 2 및 Table 3의 결과를 종합해보면 기공이 작은 스펀지 광촉매의 기공이 작기 때문에 스펀지에 고정된 광촉매가 기공이 큰 광촉매보다 많아 흡착량이 많고 따라서 반응 초기의 반응 속도가 빠른 것으로 사료되었다.²⁰⁾ 그러나 10분 이후의 RR2B 농도감소는 스펀지에 코팅된 광촉매량이 적은 큰 기공 스펀지 광촉매가 빠른 것으로 나타나 광촉매량이 많은 것보다는 광촉매량이 적지만 광이 더 많이 투과되는 것이 더 효과적인 것으로 사료되었다.

4. RR2B 농도의 영향과 광촉매 Kinetics

Fig. 7은 기공이 크고 두께 1 cm인 스펀지 광촉매를 사용하여 RR2B 농도를 변화시켜 시간에 따른 RR2B 농도감소를 고찰하였다. RR2B의 초기농도가 2.7 mg/l와 5.1 mg/l에서는 150분 경과시 거의 모든 RR2B 농도가 감소하는 결과를 나타내었으나, 10.3 mg/l와 15.4 mg/l에서는 반응시간이 더 필요한 것으로 사료되었다.

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

같다.²¹⁾

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \tag{1}$$

여기서, C : 염료의 농도
 k : 염료의 속도 상수
 K : 흡착평형상수

식 (1)을 선형으로 변환하면 식 (2)와 같이 된다.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kKC_0} + \frac{1}{k} \tag{2}$$

1/r₀와 1/C₀에 대한 그래프를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보듯이 RR2B의 광촉매 산화는 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 모델식으로 표현될 수 있고,²²⁾ 직

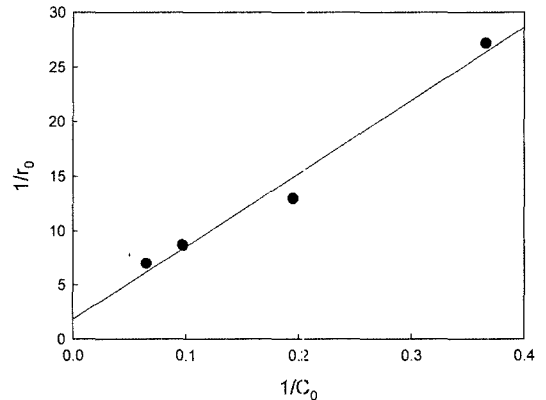


Fig. 8. Reciprocal initial decolorization rate vs. reciprocal initial RR2B concentration of the photocatalytic decolorization of RR2B.

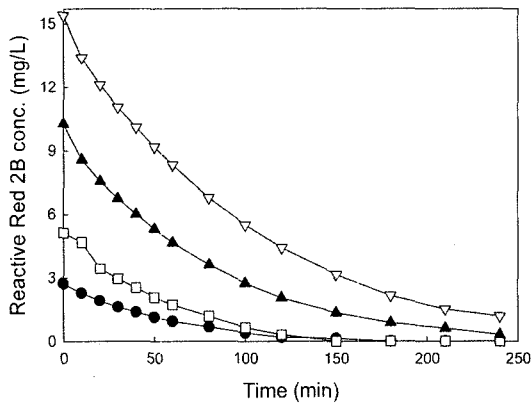


Fig. 7. Effect of RR2B concentration on the decolorization of RR2B.

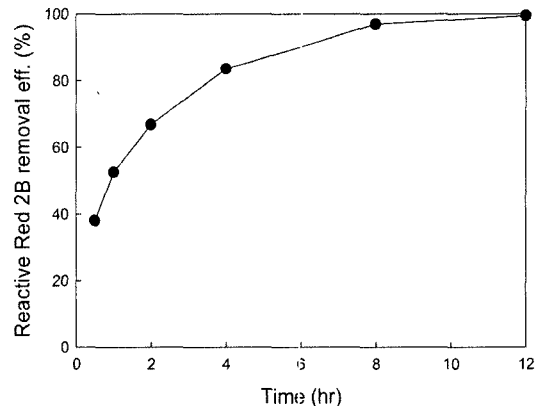


Fig. 9. Variation of RR2B removal efficiency with HRT (continuous experiments).

선의 기울기($1/k$)와 절편($1/k$)으로부터 k 와 K 를 구한 결과 각각 $0.55 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$, $2.69 \times 10^{-2} \text{ l/mg}$ 로 나타났다.

5. 연속 운전에서 따른 성능 비교

Fig. 9에 두께가 1 cm이고, 기공이 큰 스펀지 광촉매를 충전한 반응기를 연속 운전하였을 때 RR2B 제거율을 나타내었다. Fig. 9에 나타내었듯이 체류시간이 30분에서 2시간으로 변환에 따라 38.0%에서 66.7%로 빠르게 증가되었으며, 그 이후의 체류시간에서는 제거율이 감소되는 경향을 나타내었다. 95% 이상의 제거율을 얻기 위해서는 8시간의 체류시간이 필요한 것으로 나타났다. 실제 태양광을 이용하는 반응에서는 자외선의 강도가 낮기 때문에 더 긴 체류시간이 필요할 것으로 사료되었다.

IV. 결 론

수용성 안료인 RR2B를 대상으로 태양광을 효율적으로 이용하기 위한 고정화 광촉매와 반응기 시스템을 개발하기 위하여 스펀지에 고정된 광촉매를 이용하여 광촉매 두께, 바닥 부착물, 기공 크기 등에 대한 실험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 스펀지 광촉매 두께를 0.5, 1 및 1.5 cm로 변화시켜 성능을 고찰하였을 때 최적적 스펀지 광촉매 두께는 1 cm로 사료되었다.
2. 반응기 바닥까지 투과되는 자외선 광을 효율적으로 이용하기 위하여 반응기 바닥을 처리하지 않거나 알루미늄판과 광촉매를 코팅하여 성능을 비교하였을 때 광촉매를 코팅한 반응기의 성능이 흡착과 반응기 바닥에서의 광분해 때문에 다른 두 경우보다 우수한 것으로 나타났다.
3. 평균 기공 크기가 1.75 mm인 스펀지 광촉매와 평균 기공크기가 3.8 mm인 스펀지 광촉매의 성능을 비교한 결과 기공이 큰 스펀지 광촉매의 성능이 우수한 것으로 나타났다. 이는 기공이 큰 스펀지 담체는 기공이 작은 스펀지 광촉매보다 광촉매 광촉매량이 적지만 광이 더 많이 투과되기 때문인 것으로 사료되었다.
4. 초기 RhB 농도가 높을수록 반응 완결에 걸리는 시간이 증가하였으며, 분말 광촉매의 분해반응에 사용되는 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 모델을 적용할 수 있었으며, k 와 K 를 구한 결과 각각 $0.55 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$, $2.65 \times 10^{-2} \text{ l/mg}$ 로 나타났다.
5. 최적조건에서 연속 운전하였을 때 95% 이상의 제거율을 얻기 위해서는 8시간의 체류시간이 필요한 것

으로 나타났는데, 실제 태양광을 이용하는 반응에서는 더 긴 체류시간이 필요할 것으로 사료되었다.

결론적으로 스펀지에 광촉매를 코팅한 광촉매의 최종 평가는 실제 태양광하에서의 실험과 내구성 테스트를 통하여 적용가능성을 판단하여야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 김태민, 김성준, 이태희 : 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 폐놀의 분해. 대한환경공학회지, **23**(3), 396-406, 2001.
2. Matthews, R. W. : Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Wat. Res.*, **20**(5), 569-578, 1986.
3. 양원호, 김대원, 정문호, 양진섭, 박기선 : 이산화티탄 광촉매 졸(sol)의 실내환경 코팅에 의한 실내공기질 개선. 한국환경위생학회지, **30**(4), 92-97, 2004.
4. Fox, M. A. and Dulay, M. T. : Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, **93**, 341-357, 1993.
5. 김현용, 양원호 : 태양광/자외선/이산화티타늄(TiO₂)을 이용한 에너지 절약형 광촉매 반응 처리시스템 개발. 한국환경위생학회지, **29**(1), 51-61, 2003.
6. Goslich, R., Dillert, R. and Bahnemann, D. : Solar water treatment: principles and reactors. *Wat. Sci. Tech.*, **35**(4), 137-148, 1997.
7. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W. : Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, **95**, 69-96, 1995.
8. Bahnemann, D. W., Bockelmann, D. and Goslich, R. : Mechanical studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Solar energy Materials*, **24**, 564-583, 1991.
9. Nogueira, R. F. and Jaradin, W. F. : TiO₂-fices-bed reactor and water decontamination using solar light. *Solar Energy*, **56**(5), 471-477, 1996.
10. 조일형, 김현용, 성기석, 박경철, 이흥근 : 태양광/TiO₂ 시스템을 이용한 수중의 중금속-EDTA 제거에 관한 연구. 한국물환경학회지, **17**(1), 35-46, 2001.
11. Pacheco, J. E., Prairie, M. R. and Yelloworse L. : Photocatalytic destruction of chlorinated solvents in water with solar energy. *J. Solar Energy Eng.*, **115**, 123-129, 1993.
12. Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Curco, D. and Gimenez, J. : Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water concentrating solar collector. *Wat. Sci. Tech.*, **35**(4), 157-164, 1997.
13. Feitz, A. J., Boyden, B. H. and Waite, T. D. : Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors. *Wat. Res.*, **34**(6), 3927-3932, 2000.
14. Dillert, R., Vollmer, S., Gross, E., Schober, M. and Bahnemann D., Wienefeld, D., Pahlmann, K., Schmedding, T., Armtz, G. and Sager, G. : Solar-catalytic treatment of an industrial wastewater. *Z. Phys. Chem.*, **213**, 141-147, 1999.

15. 박영식 : 회전원판 광촉매 반응기(Rotating Disk Photocatalytic Reactor)를 이용한 Rhodamine B의 색 제거. *한국물환경학회지*, **21**(1), 46-51, 2005.
16. Herrmann, J. M., Disdier, J., Pichat, P., Malato, S. and Blanco, J. : TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants, Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D) and of benzofuran. *Appl. Catal., B*, **17**, 15-23, 1998.
17. Robert, D. and Malato, S. : Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The Science of the Total Environment*, **192**, 85-97, 2002.
18. Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., Maizhi, F. and Zong, H. : Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂+UV in aqueous solution. *Chemosphere*, **41**, 303-309, 2000.
19. 박영식 : UV/TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 안료의 광촉매 탈색. *한국환경과학회지*, **13**(10), 921-928, 2004.
20. Na, Y. S., Song, S. K. and Park, Y. S. : Photocatalytic decolorization of Rhodamine B by immobilized TiO₂/UV in a fluidized-bed reactor. *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(2), 196-200, 2005.
21. 박영식, 나영수, 안갑환 : UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거. *한국환경위생학회지*, **28**(5), 59-64, 2002.
22. 박영식 : 석영관 광촉매 반응기를 이용한 Rhodamine B의 색도 제거. *한국환경보건의학회지*, **30**(5), 358-365, 2005.