

분말 광촉매를 이용한 광전기화학 공정에서 Rhodamine B의 색 제거

김동석 · 박영식^{†,*}

대구가톨릭대학교 환경과학과 · *대구대학교 보건과학부

(2008년 5월 2일 접수, 2008년 7월 21일 채택)

Color Removal of Rhodamine B by Photoelectrochemical Process using Powder TiO₂

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park^{†,*}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

*Department of Health & Environmental, Daegu University

ABSTRACT : The feasibility study for the application of the photoelectrocatalytic decolorization of Rhodamine B(RhB) was performed in the slurry photoelectrochemical reactor with powder TiO₂. The photoelectrocatalytic process was consisted of powder TiO₂, Pt electrode and three 8 W UV-C lamps. The effects of operating conditions, such as current, electrolyte, air flow rate and electrode material were evaluated. The experimental results showed that optimum TiO₂ dosage and current in photoelectrocatalytic process were 0.4 g/L and 0.02 A, respectively. It was found that the RhB could be degraded more efficiently by this photoelectrocatalytic process than the sum of the two individual oxidation processes(photocatalytic and electrolytic process). It demonstrated a synergetic effect between the photo- and electrochemical catalysis. Photoelectrocatalytic process was affected to air flow rate and optimum air flow rate was 2 L/min. The electrode material and NaCl effect of decolorization of RhB were not significant within the experiment conditions.

Key Words : Photoelectrocatalytic Process, Photocatalytic Process, Dye, Electrolyte Effect, Synergetic Effect

요약 : Rhodamine B(RhB) 탈색에 대한 광전기촉매 공정의 적용가능성을 분말 TiO₂를 충전한 슬러리 광전기촉매 반응기에서 연구하였다. 광전기촉매 공정의 반응기 시스템은 분말 TiO₂, Pt 전극 및 3개의 8 W UV-C 등으로 구성되어 있다. 전류, 전해질, 공기 유량 및 전극 재질과 같은 운전 인자의 영향을 고찰하였다. 광전기촉매 공정의 최적 광촉매 량과 전류는 각각 0.4 g/L과 0.02 A이었다. 광촉매 공정과 전기분해 단독 공정에 의해 분해되는 RhB의 합보다 광전기촉매 공정에 의해 더 빨리 분해되었는데, 광촉매 공정과 전기분해 공정의 결합에 의한 시너지 효과를 나타내는 것으로 사료되었다. 광전기촉매 공정은 공기 유량에 의해 영향을 받는 것으로 나타났고 최적 공기 유량은 2 L/min이었다. RhB 탈색에 대한 전극 재질과 NaCl 효과는 본 실험범위에서는 크지 않은 것으로 나타났다.

주제어 : 광전기촉매 공정, 광촉매 공정, 염료, 전해질 효과, 시너지 효과

1. 서론

염료와 안료의 전 세계적인 생산량은 750,000~850,000 ton/year사이로 추정되고 있으며, 모든 유기 염료의 약 12%가 생산 공정의 여러 과정 중에서 소실되는 것으로 알려져 있다. 생산 공정에서의 소실 때문에 일반적으로 염료나 안료 제조공장 및 염색공장에서 발생하는 폐수는 보통 색도가 높아 수계에서 광합성을 방해한다.^{1,2)} 또한 Rhodamine B와 같은 일부 염료나 부산물들은 발암성이나 돌연변이 원인으로 알려져 있고 중금속을 함유하기도 한다.³⁾

염색폐수를 처리하기 위하여 생분해, 화학적 분해(O₃ 또는 Cl₂)과 물리적 방법(흡착, 여과) 등의 방법들이 보편적인 공정들이 이용되어 왔다. 그러나 종래의 공정들은 물질 자체가 해로운 산화제를 사용하거나 다량의 고체 폐기물이

생성되는 등의 문제가 발생한다.⁴⁾ Robinson 등⁵⁾은 염색 산업에서 현재 운전되고 있는 염료 처리공정을 조사한 결과 물리 화학적 공정은 배출 유량이 적고 처리비용이 제한인자(limiting factor)인 경우에만 효율이 있으며, 생물학적 처리공정에서 연속적으로 폐수를 처리하는 경우 생물학적 활성도가 낮아 염료 제거능력이 적다고 보고하였다. 최근에는 1차 산화제로 OH 라디칼을 생성하는 고급산화법에 의한 염료와 같은 난분해성 물질 제거 공정이 많이 연구되고 있다. OH 라디칼은 매우 효과적인 산화제로 산화퍼텐셜(oxidation potential)이 2.80 V로 높다.⁶⁾

반도체를 이용하는 불균일계 광촉매 산화 공정은 고급산화법 중의 하나로 수질과 대기 분야에서 다양한 환경 오염물질을 처리하기 위하여 지난 30여 년간 주목받아 온 공정이다.¹⁾ 난분해성 폐수처리를 위한 광촉매 공정의 이용은 오염물질을 해가 적거나 무해한 물질로 완전 산화할 수 있고, TiO₂ 광촉매 공정은 가격이 저렴하고 공정이 간단한 장점이 있다.²⁾ TiO₂ 광촉매 공정은 TiO₂ 표면에 보통 중성

[†] Corresponding author

E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

Tel: 053-650-8043

Fax: 053-650-8049

파장이 254 nm인 UV 광을 조사하면 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 발생하는데, 정공이 용액 속의 hydroxyl 이온을 산화시켜 OH 라디칼을 생성하여 용액 중의 유기물을 산화시키고 전자는 수용체(receptor, 즉, O₂)에 의해 포획된다. 그러나 정공이 유기물과 상호작용하기 전에 전자와 정공이 재결합(recombine)할 수 있는데, 전자와 정공의 재결합이 산화 공정의 효율 손실의 가장 큰 요인 중의 하나이다.⁴⁾

일부 연구자들이 전자와 정공의 재결합을 막기 위하여 귀금속 침적(noble metal deposition), 이온 도핑(ion doping), 복합 반도체 산화물(coupled semiconductor oxide) 등을 이용하였다.^{7~9)} 최근에는 양극 바이어스(anodic bias)를 사용하면 전하 재결합 현상을 방지할 수 있는 것을 발견한 이후 광전기촉매 분해 공정이 전자와 정공을 막는 방법의 대안으로 고려되기 시작하였다.^{10,11)} 그러나 광전기촉매 분해 공정은 아직까지 개념 시험(proof-of concept)에 머무르고 있는 수준이다. 본 연구는 분말 광촉매와 기존 산업에서 많이 이용되고 있는 백금 코팅 Ti 전극을 이용하여 광전기촉매 공정의 적용가능성을 고찰하고 광전기촉매 공정의 성능에 영향을 미치는 인자에 대해 연구하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료와 실험방법

실험에 사용한 전극은 Ti 판을 기본으로 하여 Pt와 Ru가 코팅된 Ti 전극을 이용하였다. 전극의 크기는 63 × 110 mm이었으며, 평판형과 메쉬형 전극을 사용하였다. 실험에 사용한 반응기는 아크릴로 제작하였으며, 반응 부피는 3 L이었다(Fig. 1). UV 등은 반응기 중간에 일정한 간격으로 장착하였으며, 1쌍의 전극을 UV 등 양 옆에 5 mm의 간격을 두고 각각 장착하였으며, UV 등과 마주하는 작업전극은 평판형 전극(+극)을 사용하였으며, 상대전극은 메쉬형 전극(-극)을 사용하였고 작업전극과 상대전극의 거리는 2 mm이었다. 반응기의 온도를 20 ± 2°C로 유지하기 위하여 반응기의 한 편을 구멍이 뚫린 칸막이로 막고 플라스틱 외피를 사용한 아이스 볼을 투입하여 온도를 조절하였다. 반응기내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여

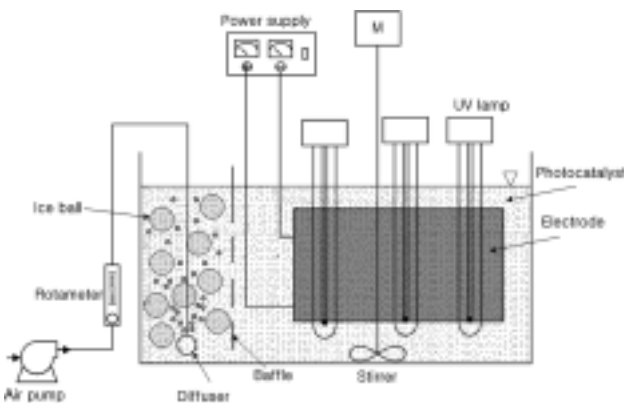


Fig. 1. Schematic diagram of photoelectrocatalytic process.

0~3 L/min의 공기를 주입하였고, 교반기로 반응기 상부에서 교반하였다. UV 등은 중심파장이 254 nm인 8 W UV 등(Sankyo Denki)을 실험조건에 따라 3개 장착하였다. 광촉매는 Daegussa P-25 TiO₂를 사용하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50V 20A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 분해대상 물질은 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)를 사용하였다.

2.2. 분석 및 측정

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 광촉매와 전기분해 공정에서 RhB 분해

광촉매 공정에서 UV 등의 전력을 24 W, 광촉매 농도를 0.1~0.5 g/L로 변화시켰을 때 RhB 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 0.4 g/L까지 RhB 분해율이 높아졌으나 0.5 g/L의 광촉매 농도는 0.4 g/L과 유사하게 나타나 최적 광촉매 농도는 0.4 g/L인 것으로 나타났다.

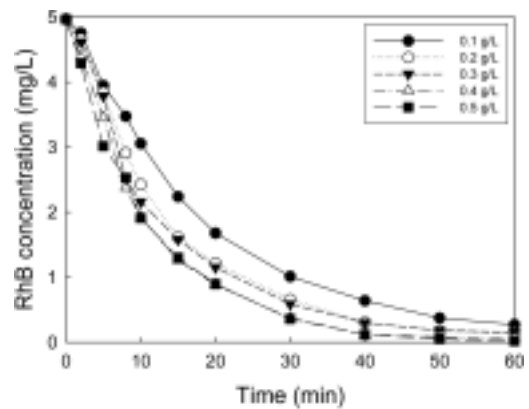


Fig. 2. Effect of photocatalyst dosage on RhB concentration in photocatalytic process(UV power, 24 W).

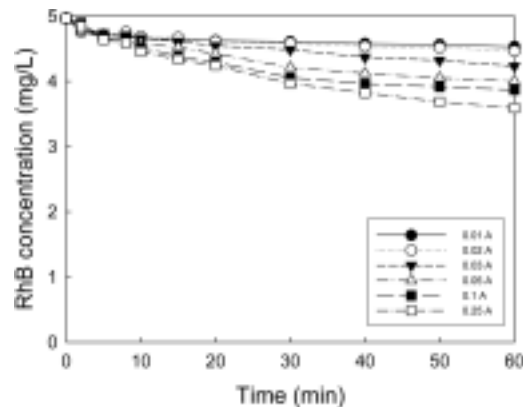


Fig. 3. Effect of current on RhB concentration electrolysis(electrode, Pt; electrode distance, 2 mm).

전기분해 공정에서 전극의 간격을 2 mm, 전해질을 사용하지 않은 조건에서 전류 변화에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 전류가 0.01~0.25 A로 증가함에 따라 RhB 농도감소가 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 전기분해 공정만으로 RhB를 분해시키기 위해서는 더 이상의 전류가 필요한 것으로 나타났다.

3.2. 광전기촉매 공정에서의 RhB 분해

Fig. 4에 광촉매 반응에서 최적 광촉매 농도인 0.4 g/L의 광촉매를 투입하고 전류를 0.01~0.05 A로 변화시켰을 때 광전기촉매 공정에서의 RhB 농도변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 0.02 A의 전류까지는 광촉매 반응보다 광전기촉매 반응의 RhB 농도 감소가 큰 것으로 나타났고 0.03 A 이상에서는 더 이상의 농도 감소가 나타나지 않았다. An 등¹²⁾은 분말 TiO₂를 이용한 광전기촉매 반응을 이용한 HCOOH 분해반응에서 시너지 효과는 일정 전압이상에서는 거의 일정하다고 보고하였으며, Xiaoli 등¹³⁾도 Ni 전극에 TiO₂를 고정된 전극을 사용하여 폐놀 제거에서도 일정 전위이상에서는 폐놀 분해속도가 더 이상 증가하지 않았다는 보고와 결과와 유사한 결과를 얻었다. Fig. 2~4를 종합해보면 광전기촉매 공정에서 RhB 분해의 주요 공정은 광촉매 공정이고 전기분해 공정은 보조 공정임을 알 수 있었다. 광촉매 공정과 광전기촉매 공정의 최적 광촉매 량이 다를 수 있기 때문에 0.02 A에서 광촉매 량에 따른 RhB 제거에 대해 실험한 결과 광촉매 공정과 같이 최적 광촉매 투입량은 0.4 g/L인 것으로 나타났다(data not shown).

최적 TiO₂ 투입량인 0.4 g/L, 전류 0.02 A인 조건에서 전기분해 단일 공정과 광촉매 공정의 시간에 따른 RhB 제거농도의 산술적인 합계와 광전기촉매 공정의 RhB 제거량을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 20분까지 RhB 농도 감소가 광전기촉매 공정 > 광촉매 + 전기분해 공정으로 나타났다. 30분 이상에서는 광촉매 + 전기분해 공정도 대부분의 RhB를 제거하기 때문에 비교하는 것은 의미가 없다고 판단되었다. 복합 공정(AB)의 제거율이 단일 공정의 제거율 합보다 클 경우(즉, AB > A + B) 시너지 효과가 나타난다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서 본 광전기촉매 공정에 의한 RhB 제거량이 광촉매와 전기분해 단일 공정의 RhB 제거량보다 많게 나타났으므로 시너지 효과가 나타난다고 사료되었다. An 등¹²⁾은 같은 분말 광전기촉매 반응에서 본 연구와 같은 시너지 효과를 보고하였다. 이와 같은 시너지 효과는 UV에 의해 TiO₂ 표면에서 여기에 의해 발생한 전자를 외부 회로로 빼내어 전자-정공의 재결합이 낮아져 광촉매 효율이 증가되고, 전기분해 반응에 의해 생성된 전자 수용체인 산소가 광촉매 반응로부터 생성된 전자와 반응하여 superoxide(O₂⁻)로 되고 이것이 일반적으로 알려진 것처럼 몇 단계의 경로를 거쳐 OH 라디칼로 변환되어 RhB 분해에 참여하여 광분해 효율이 증가되었기 때문에 광전기촉매 반응에서 광촉매의 효율이 증가되었다고 판단되었다.^{15,16)}

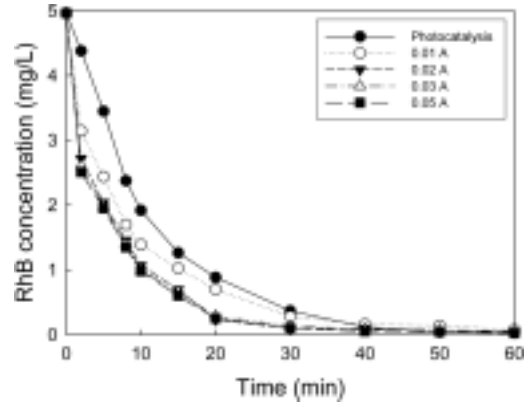


Fig. 4. Effect of current on RhB concentration in photoelectrocatalytic process(TiO₂ concentration, 0.4 g/L; electrode, Pt; electrode distance, 2 mm).

반면 Catanho 등⁴⁾은 DSA 전극 표면에 TiO₂를 고정한 광전기분해 반응에서 Reactive Red 198의 분해에서 낮은 전류밀도에서는 광전기촉매 반응의 COD 제거율이 광촉매와 전기분해 반응 제거율의 산술적인 합과 같으나 높은 전류밀도에서는 양극에서의 산소 생성량 때문에 광전기촉매 반응의 COD 제거율이 광촉매와 전기분해 반응 제거율보다 높다고 보고한 결과는 달랐는데, Catanho 등⁴⁾의 경우는 전극에 광촉매를 코팅한 경우로 본 연구와는 시스템이 다르기 때문인 것으로 사료되었다.

99%의 RhB 분해에 소요되는 시간은 광촉매 공정의 경우 8 W UV 등을 3개 사용하여 50분이 소요되어 20 W.h의 에너지가 소비된다. 광전기촉매 공정은 40분이 소요되며 광촉매 공정에 의한 에너지 소비 16 W.h와 전기분해 공정(0.02 A, 1.9 V)에 의한 에너지 소비 0.025 W.h의 합계인 16.025 W.h가 소비되어 광전기촉매 공정은 최종분해 시간과 전력 소비를 다소 줄일 수 있는 역할을 하는 것으로 나타났다.

광전기촉매 공정을 이루고 있는 개별 공정이 광전기촉매 공정에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Fig. 2의 광촉매 공

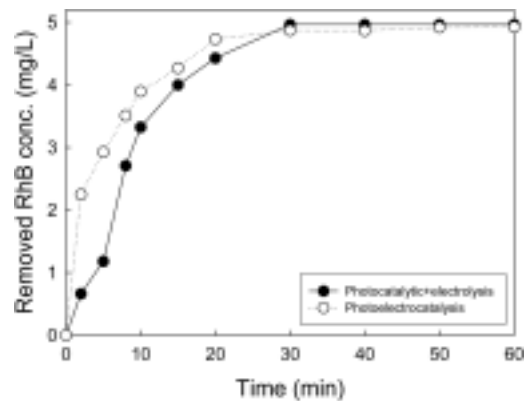


Fig. 5. Comparison of removed RhB concentration between photocatalysis + electrolysis and photoelectrocatalytic process(TiO₂ concentration, 0.4 g/L; electrode, Pt; electrode distance, 2 mm).

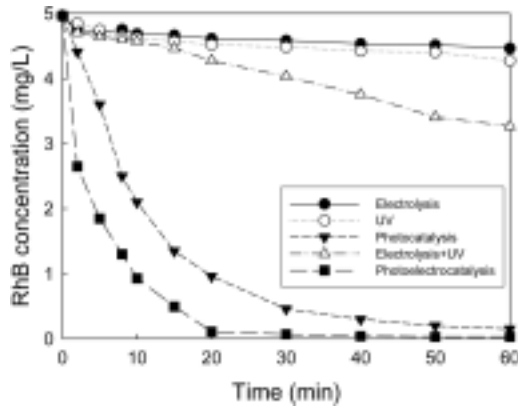


Fig. 6. Effect of individual process on RhB concentration in photoelectrocatalytic process(TiO₂ concentration, 0.4 g/L; electrode, Pt; electrode distance, 2 mm, current, 0.02 A; UV power, 24 W).

정에서 최적 조건 자료, Fig. 3의 전기분해 공정에서의 0.02 A 자료, Fig. 4의 광전기촉매 공정의 최적 자료와 24 W의 UV를 적용한 UV 공정 및 0.02 A의 전류와 24 W의 UV 등 전력을 적용한 전기/UV 공정의 시간에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. UV 공정의 경우 전기분해 단독 공정보다는 RhB 농도 감소가 증가하였지만 RhB 농도 감소는 낮게 나타났다. 반면 전기/UV 공정은 반응 초기에는 전기분해와 UV 단독 공정의 RhB 제거농도 합보다 낮게 나타났지만 30분 이후부터는 시너지 효과가 나타났다(60분 후 전기분해와 UV 단독 공정의 RhB 분해 농도 합, 1.19 mg/L; 전기/UV 공정은 1.69 mg/L). 전기/UV 공정보다는 광촉매 공정의 RhB 농도감소가 높은 것으로 나타나 광촉매 공정이 광전기촉매 공정에 가장 많이 기여하는 것으로 사료되었다.

3.3. 전해질이 광촉매와 광전기촉매 공정에 미치는 영향

전기분해 반응에서는 전기전도도를 높이기 위하여 일반적으로 전해질을 사용한다. 전해질로 사용되는 NaCl은 수중에서 산화력이 높은 차아염소산이나 유리 염소 등의 산화제를 형성하여 산화반응이 증진되고 미생물 살균에도 사용하는 등 가장 많이 사용하고 있는 전해질이지만 유기물과 염소가 결합하여 염소화합물이 발생될 수 있는 우려가 있어 Na₂SO₄를 사용하여 염소화합물 발생을 억제하기도 한다.^{17~19)}

Fig. 7에 광촉매 공정(a)과 광전기촉매 공정(c)의 최적 조건에서 전해질로 NaCl을 0~0.5 g/L 첨가하고 전기 분해 공정(b)에서 광전기촉매 공정에서의 최적 NaCl 투입량이라고 판단되는 0.1 g/L 첨가시 NaCl 첨가가 RhB 분해에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 7(a)에서 보듯이 광촉매 공정의 경우 NaCl 첨가량 증가에 따라 RhB 분해속도가 느려지는 것으로 나타났고, NaCl 0.5 g/L 첨가시 60분 후 최종 RhB 농도는 0.3 mg/L로 나타나 무첨가시의 0.06 mg/L에

비해 높게 나타나 NaCl 첨가는 반응속도를 느리게 할뿐만 아니라 최종 RhB 농도도 영향을 주는 것으로 나타났다.

Abdullah 등²⁰⁾은 광촉매 반응에서 Cl⁻이 아래와 같이 광산화 반응시 산화 라디칼 종을 포집(scavenging)함으로써 산화속도를 감소시키며, 촉매 표면의 활성점을 막아서 촉매활성을 저해하는 것으로 보고한 결과와 같은 결과를 얻었다.



전기분해 공정인 Fig. 7(b)의 경우 NaCl이 0.1 g/L 첨가됨에 따라 RhB 분해가 다소 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 그 효과는 크지 않은 것으로 판단되었다. 박 등¹⁹⁾은 NaCl 농도가 증가할수록 이산화염소, 유리염소, 과산화수소 및 오존 등의 산화제 발생량이 증가하지만 이산화

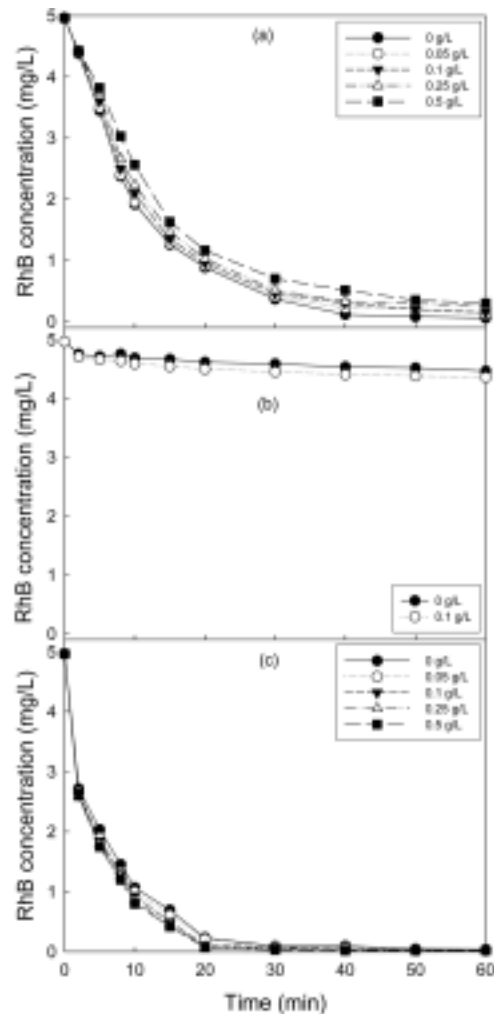


Fig. 7. Effect of NaCl dosage on RhB concentration in photocatalytic, electrolysis and photoelectrocatalytic process (TiO₂ concentration, 0.4 g/L; electrode, Pt; electrode distance, 2 mm).

(a) photocatalytic process (b) electrolysis (c) photoelectrocatalytic process

염소와 유리 염소와 같이 염소계 산화제의 생성 농도가 더 높고 *Legionella pneumophila* 소독성능의 차이가 크다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서의 낮은 RhB 분해율은 적용 전류가 0.02 A, 전압은 약 1.9 V, 전력은 0.038 W이고 박 등¹⁹⁾의 연구는 전력이 225 W이므로 본 연구에서는 낮은 전력량으로 인해 전기분해로 인한 RhB 분해가 낮고 NaCl 첨가의 효과는 크지 않은 것으로 사료되었다.

Fig. 7(c)의 광전기촉매 공정의 경우 NaCl 첨가량이 증가할수록 RhB 분해가 증가하는 것으로 나타났으나 RhB 분해 효과는 무시할 수 있을 정도로 크지 않은 것으로 나타났다. NaCl 첨가로 인한 광촉매 반응에서의 RhB 분해 감소 효과와 전기분해 반응에서의 분해 증진효과가 동시에 나타나는 광전기촉매 공정은 두 공정의 결합에 의한 시너지 효과에 의해 NaCl 첨가량 증가에 따라 광전기촉매 공정의 RhB 분해율이 소량이지만 증가한 것으로 사료되었다.

Fig. 8에 NaCl 첨가시의 광전기촉매 공정의 시너지 효과를 관찰하기 위하여 NaCl이 첨가되지 않은 경우의 광촉매 + 전기분해 단일공정의 RhB 제거농도의 산술적인 합과 광전기촉매 공정의 RhB 제거농도(Fig. 5)와 NaCl 0.1 g/L 첨가시 광촉매 + 전기분해 단일공정의 RhB 제거농도의 산술적인 합과 광전기촉매 공정의 RhB 제거농도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 NaCl 첨가시 광촉매 공정과 전기분해 공정의 RhB 분해에 대한 산술적인 합에 미치는 영향은 거의 없는 것을 알 수 있다. 이는 광촉매 공정에서의 RhB 분해 감소량과 전기분해 공정에서의 RhB 분해 증가량이 거의 같다는 것을 의미한다. 그러나 광전기촉매 공정의 경우 NaCl 첨가로 인한 RhB 분해 감소가 무첨가시보다 약간 높은 것으로 나타났으나 그 효과는 크지 않은 것으로 나타났다.

다른 전해질의 영향을 살펴보기 위하여 광전기촉매 공정에 Na₂SO₄를 0~0.5 g/L 첨가하여 RhB 분해율을 고찰한 결과 Na₂SO₄ 첨가량에 따른 RhB 분해율 변화는 거의 관찰되지 않았다(data not shown).

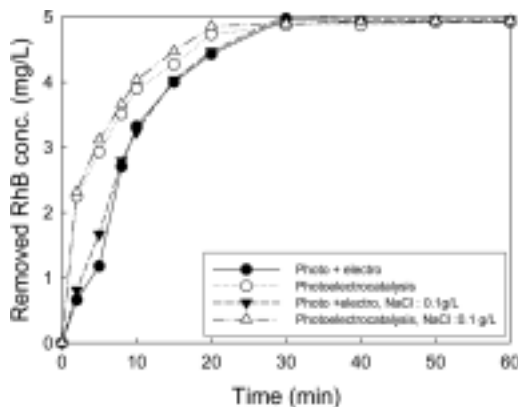


Fig. 8. Effect of NaCl on removed RhB concentration of photocatalytic + electrolysis and photoelectrocatalytic process(TiO₂ concentration, 0.4 g/L; electrode, Pt; electrode distance, 2 mm).

An 등²¹⁾는 광전기촉매 공정을 이용한 옥살산 분해에서 전해질로 NaClO₄를 사용하였을 경우 전해질 첨가로 인한 광촉매 성능이 감소하는데, TiO₂ 표면에서 옥살산과 ClO₄⁻의 경쟁 흡착 때문이라고 보고하였다. Xioli 등¹³⁾은 SO₄²⁻ 이온이나, ClO₄⁻ 이온은 정공과 경쟁 반응하여 페놀 제거율이 2~8% 감소하지만 Cl⁻ 이온이나 NO₃²⁻ 이온의 경우는 페놀 제거율이 2~5% 증가하였다고 보고하였다. Zalani 등²²⁾은 Remazol Brilliant Orange 3R의 광전기촉매 분해 반응에서 NaCl 농도가 0.5 mol/L에서 1.0 mol/L로 증가함에 따라 Remazol Brilliant Orange 3R 분해속도가 증가하였다고 보고하였다. Li 등²³⁾은 광전기촉매 분해를 이용한 오일 함유 폐수 처리시 NaCl 첨가로 인한 분해 속도 증가는 전기분해 반응보다 활성 염소(active chlorine)의 생성량이 더 많기 때문이라고 보고하였다. 그러나 Quan 등²⁴⁾은 Ti 전극에 TiO₂와 Pt를 코팅한 전극을 이용한 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D) 분해 반응에서 SO₄²⁻ 농도가 0~0.05 mol/L로 증가할수록 2,4-D의 분해속도가 증가하였다고 보고하였다. Zhang 등²⁵⁾은 20 mmol 정도의 낮은 염소 농도에서는 Reactive Brilliant Orange K-R의 분해 속도가 느려지지만 Cl⁻ 농도가 100~1000 mM인 영역에서는 분해 속도가 증가한다고 보고하였다. Zhang 등²⁵⁾은 낮은 Cl⁻ 농도에서는 Cl⁻가 산화 라디칼이나 광촉매 표면의 활성점과 경쟁관계에 있어 분해속도가 약간 느려지지만 Cl⁻ 농도가 증가하여 Cl⁻의 흡착이 평형에 도달되면 인여 Cl⁻이온이 전하 전달(charge-transfer)을 증진시켜 외부 전기장에 의해 광생성된 전자를 포획하는 역할을 담당하며, 높은 전압과 높은 전해질 농도에서는 직접/간접 전기분해 효과에 의해 분해 속도가 매우 빨라진다고 보고하였다.

다른 연구자들의 결과와 본 연구결과를 비교할 때 같은 전해질이라도 광전기촉매 공정의 차이, 농도 및 적용 전류 등에 따라 전해질에 의한 분해 증진효과와 방해 효과가 달라지고 전해질에 포함된 이온이 종류에 의해서도 반응에 미치는 영향이 달라진다고 판단되었다. 일반적인 폐수나 염색폐수의 경우 다양한 무기이온이 다양한 농도로 존재하기 때문에 실제 공정 적용시 이에 대한 고려가 있어야 할 것으로 판단되었다.²⁵⁾

3.4. 공기 유량이 광전기촉매 반응에 미치는 영향

Nam 등²⁶⁾은 분말 TiO₂를 이용한 광촉매 반응기에서 공기유속 증가는 TiO₂와 분해 대상물질 사이의 혼합 증가로 인해 물질전달이 증가되어 분해속도가 증가하지만 일정 범위 이상에서는 다량 발생하는 공기 기포가 UV 빛이 광촉매와의 접촉을 방해하기 때문에 최적 공기 공급량이 존재한다고 보고하였다. 박 등²⁷⁾은 Ru-흑연 전극을 이용한 전기 분해 반응에서 공기유량이 0~3 L/min으로 증가하면서 RhB 분해 속도가 빨라지지만 효과는 크지 않다고 보고하였다.

광촉매 반응과 전기분해 반응 모두 공기 유량의 증가에 따라 유기물질의 분해율이 증가하기 때문에 두 반응을 결

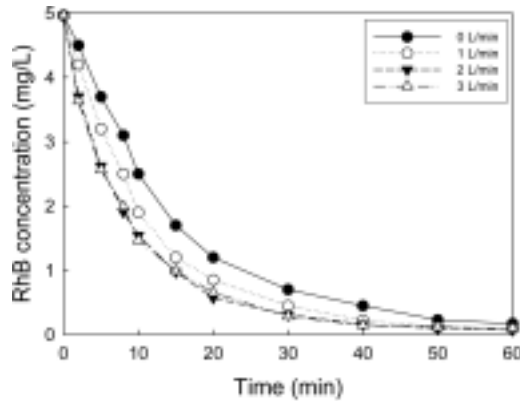


Fig. 9. Effect of air flow rate on RhB concentration in photoelectrocatalytic process(TiO₂ concentration, 0.4 g/L; electrode, Pt; electrode distance, 2 mm).

합한 광전기촉매 반응에서도 공기 유량이 RhB 분해에 영향을 미치는 것으로 판단하여 공기를 공급하지 않을 경우에는 교반기로 교반하고, 공기를 공급할 경우는 교반과 공기 유량을 0~3 L/min으로 변화시켜 공기 유량 변화에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보듯이 공기유량이 2 L/min까지 증가하였으며, 3 L/min에서는 RhB 분해가 증가하지 않았다.

Xiaoli 등¹³⁾은 TiO₂/Ni 박막 광 양극(thin-film photoelectrode)에 양극 바이어스를 적용하여 전자와 정공의 재결합을 막을 수 있기 때문에 산소가 광생성 전자(photogenerated electron)의 포획에 필수적인 존재가 아니라고 보고하였다. An 등¹²⁾은 전기분해 반응에서 공기 유량 증가로 인한 포름산의 COD 제거율 증가효과는 미미하며, 광촉매 반응과 광전기촉매 반응은 공기유량 증가효과가 나타나며, 일정 공기유량까지는 공기 유량이 증가함에 따라 증가하는데, 이는 주로 물질전달 효과 때문이며, 공기가 전극 표면에서 광 여기(photoexcited)된 슬러리 형태의 TiO₂와의 충돌을 증진시켜 광생성 전자의 포획을 촉진시키기 때문이라고 보고하였다. Zhang 등²⁵⁾은 광전기촉매 반응을 이용한 Reactive Brilliant Orange K-R 분해 반응에서 최적 공기유량이 나타나는데, 공기유량 증가에 따라 전하 분리와 용존산소 농도가 증가하지만 일정 유량 이상에서는 전하 분리와 용존산소 농도가 평형에 도달되기 때문에 반응속도의 변화가 없다고 보고하였다. 타 연구자들의 결과와 본 연구결과는 같은 것으로 나타났고 광전기촉매 공정의 최적 공기 유량은 2 L/min인 것으로 사료되었다.

3.5. 전극 재질이 광전기촉매 반응에 미치는 영향

전기분해 반응을 이용한 유기물질 제거에는 전극이 가장 주요한 인자 중의 하나이다. 같은 전류를 인가하여도 전극에 의한 직접 전기분해 반응 정도와 전극에서 발생하는 산화제의 양이 다르기 때문에 전극에 따라 성능이 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾

Fig. 10에 Ti 판에 Pt 코팅 전극, Ru 코팅 전극의 시간에 따른 RhB 분해 정도를 나타내었다. 전극 재질에 따른

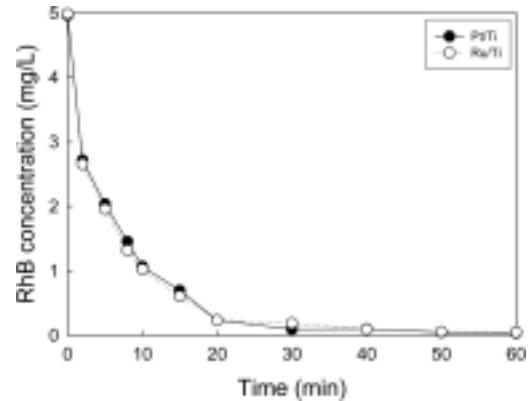


Fig. 10. Effect of electrode material on RhB concentration in photoelectrocatalytic process(TiO₂ concentration, 0.4 g/L; current, 0.02 A, NaCl : 0 g/L).

RhB 제거는 Ru/Ti > Pt/Ti 전극으로 나타났지만 Ru/Ti 전극과 Pt/Ti 전극의 RhB 제거는 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 전기분해를 이용한 RhB 제거 반응에서 Ru/Ti > Ir/Ti > Pt/Ti 전극의 순서로 나타났다는 김 등¹⁸⁾의 연구결과와 전극 재질에 따른 제거 경향은 비슷하였으나 전극 재질에 따른 제거율 차이는 다른 연구자들이 전극 재질에 따라 크게 달라진다고 보고한 결과와는 다르게 차이가 크지 않은 것으로 나타났는데, 이는 3.2절에 설명한 바와 같이 1.0 A 이상의 전류를 적용하는 전기분해 공정과는 다르게 본 실험에서는 광촉매 반응의 보조 반응으로 전기분해 반응을 채택하여 적용 전류가 0.02 A로 매우 낮은 상태이기 때문에 전극 재질에 따른 차이는 크게 나타나지 않는다고 사료되었다. 광전기촉매 공정의 경우 전극 재질에 따른 성능 차이가 크지 않기 때문에 Pt/Ti 전극과 같이 상업적으로 이용 가능한 전극을 사용하는 것이 경제성이 있다고 판단되었다.

4. 결론

염료인 Rhodamine B(RhB)를 이용하여 광촉매 공정과 전기분해 공정을 결합한 광전기촉매 공정의 시너지 효과와 적용가능성을 고찰하고 광전기촉매 공정의 성능에 영향을 미치는 인자에 대해 고찰한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1) 광촉매 반응에서 최적 광촉매 량은 0.4 g/L인 것으로 나타났다. 광전기촉매 반응에서 최적 전류는 0.02 A인 것으로 나타났고 전기분해 반응은 전류가 증가할수록 RhB 농도 감소가 증가하는 것으로 나타났다. RhB 제거율은 광전기촉매 반응 > 광촉매 반응 + 전기분해 반응으로 나타나 두 공정의 결합으로 인한 시너지 효과가 나타나는 것으로 판단되었다. 전기분해, UV 단독 공정은 RhB 분해율이 가장 낮았으며, 전기/UV 공정은 두 단독 공정의 합 보다는 높게 나타났으나 전기/UV 공정만으로는 RhB 완전 처리가 불가능하였다. 광전기촉매 공정의 개별 공정 중 광촉매 공

정의 기여도가 가장 큰 것으로 나타났다.

2) NaCl이 첨가될 경우 광촉매 반응은 RhB 분해 감소 효과, 전기분해 공정은 RhB 분해 증진 효과가 나타났으며, 광전기촉매 공정은 두 공정의 결합에 의한 시너지 효과에 의해 NaCl 첨가량 증가에 따라 RhB 분해율이 소량이지만 증가한 것으로 사료되었다. NaCl 무첨가시와 0.1 g/L 첨가시의 광전기촉매 공정은 NaCl 첨가로 인한 RhB 분해 감소가 무첨가시보다 약간 높은 것으로 나타나났으나 그 효과는 크지 않은 것으로 나타났다.

3) 공기 유량이 증가함에 따라 광전기 촉매 공정의 RhB 제거율이 증가되었으며, 광전기촉매 공정의 최적 공기 유량은 2 L/min인 것으로 사료되었다.

4) 전극 재질에 따른 RhB 제거율은 Ru/Ti > Pt/Ti 전극의 순서로 나타났으며, 전극 재질에 따른 제거율 차이는 크지 않았는데, 적용 전류가 0.02 A로 매우 낮은 상태이기 때문에 전극 재질에 따른 차이는 크게 나타나지 않는다고 사료되었다.

참고 문헌

- An, T., Li, G., Zhu, X., Fu, J., Sheng, G., and Kun, Z., "Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid in aqueous phase with a novel three-dimensional electrode-hollow quartz tube photoelectrocatalytic reactor," *Appl. Catal., A: General*, **279**, 247~256(2005).
- Li, G., Qu, J., Zhang, X., Liu, H., and Liu, H., "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange II: influence of initial pH values," *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **259**, 238~244(2006).
- Kunz, A., Peralta-Zamora, P., de Moraes, G., and Durán, N., "Novas Tendencias no tratamento de efluentes tereixis," *Quimi. Nova*, **25**(1), 78~82(2002).
- Catanho, M., Geoffroy, R. P. M., and Motheo, A. J., "Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes," *Appl. Catal. B: Environ.*, **62**, 193~200(2006).
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.*, **77**(3), 247~255(2001).
- Macedo, L. C., Zaia, D. A. M., Moore, G. J., and de Santana, H., "Degradation of leather dye on TiO₂: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **185**, 86~93(2007).
- Zhang, M., An, T., Hu, X., Wang, C., Sheng, G., and Fu, J., "Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO-SnO₂ coupled oxide," *Appl. Catal. A: General*, **260**, 215~222(2004).
- Choi, W., Termin, A., and Hoffmann, M. R., "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics," *J. Phys. Chem.*, **98**(51), 13669~13679(1994).
- Wang, C. M., Heller, A., and Gerischer, H., "Palladium catalysis of O₂ reduction by electrons accumulated on TiO₂ particles during photoassisted oxidation of organic compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(13), 5230~5234(1992).
- Pelegrini, R., Peralta-Zamora, P., de Andrade, A. R. R., and Reyes, J., "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes," *Appl. Catal. B: Environ.*, **22**, 83~90(1999).
- Rodríguez, J., Gómez, M., Lindquist, S.-E., and Granqvist, C. G., "Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol over sputter deposited Ti oxide films," *Thin Solid Films*, **360**, 250~255(2000).
- An, T., Xiong, Y., Li, C., and Zhu, X., "Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor," *J. photochem. photobiol. A: Chem.*, **152**, 155~165(2002).
- Xizoli, Y., Huixiang, S., and Dahui, W., "Photoelectrocatalytic degradation of phenol using a TiO₂/Ni thin-film electrode," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(4), 679~684(2003).
- Matos, J., Laine, J., and Herrmann, J.-M., "Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water," *Carbon*, **37**, 1870~1872(1999).
- 김광욱, 이일희, 김영준, 이미혜, 신동우, "TiO₂ 박막 코팅 전극체를 이용한 광촉매-전해 반응기에서 4CP 분해 연구," *화학공학*, **41**(2), 160~166(2003).
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W., "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**, 69~96(1995).
- 류완석, 석진국, 임경호, 주대성, "전기응집부상 원리를 이용한 도시하수 처리시스템에 관한 연구," *대한환경공학회 추계학술발표회 논문집*, 886~890(2003).
- 김동석, 박영식, "불용성 전극을 이용한 Rhodamine B의 전기화학적 탈색," *한국물환경학회지*, **23**(3), 377~384(2007).
- 박영식, 김동석, "전기화학적 소독에 의한 *Legionella pneumophila* 불활성화," *한국물환경학회지*, **23**(5), 613~619(2007).
- Abdullah, M., Low, G. K., and Matthews, R. W., "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide," *J. Phys. Chem.*, **94**, 6820~6825(1990).
- An, T., Li, G., Zhu, X., Fu, J., Sheng, G., and Kun, Z., "Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid in aqueous phase with a novel three-dimensional electrode-hollow quartz tube photoelectrocatalytic reactor," *Appl. Catal. A: General*, **279**, 247~256(2005).
- Zanoni, M. V. B., Sene, J. J., and Anderson, M. A., "Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant

- Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes," *J. photochem. photobiol. A: Chem.*, **157**, 55~63(2003).
23. Li, G., An, T., Chen, J., Chen, G., Fu, J., Chen, F., Zhang, S., and Zhao, H., "Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions," *J. Hazard. Mater.*, **B138**, 392~400(2006).
24. Quan, X., Chen, Su, J., Chen, J., and Chen, G., "Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode," *Separation and Purification Technology*, **34**, 73~79(2004).
25. Zhang, W., An, T., Xiao, X., Fu, J., Sheng, G., Cui, M., and Li, G., "Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor," *Appl. Catal. A: General*, **255**, 221~229(2003).
26. Nam, W. S., Kim, J. M., and Han, G. Y., "Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor," *Chemosphere*, **47**, 1019~1024(2002).
27. 박영식, 김동석, "Ru-흑연 전극을 이용한 염료의 색 제거," 한국환경과학회 추계학술발표대회, **16(2)** 425~428(2007).