

광촉매반응에 의한 Reactive Black 5의 색도제거 연구

양정목, 송진수, 박철환[†], 김상용*

한국생산기술연구원 청정공정팀
330-825 충청남도 천안시 입장면 홍천리 35-3

[†]광운대학교 화학공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1

(2008년 8월 28일 접수; 2008년 9월 24일 수정본 접수; 2008년 9월 25일 채택)

Decolorization of Reactive Black 5 by Photocatalytic Oxidation

Jeongmok Yang, Jinsu Song, Chulhwan Park,[†] and Sangyong Kim*

Green Engineering Team, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)
35-3 Hongcheon-ri, Ipjang-myun, Cheonan City, Chungcheongnam-do 330-825, Korea

[†]Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University
447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

(Received for review August 28, 2008; Revision received September 24, 2008, Accepted September 25, 2008)

요 약

본 연구에서는 광촉매 산화반응을 이용한 반응성염료(Reactive Black 5)의 오염부하 저감율(TOC, 색도 제거율)을 조사하였다. 광촉매 반응활성의 주요한 인자로서 염료농도, TiO₂ 주입량 및 pH 조건을 최적화하였으며, 실험에 적용된 최적의 조건은 각각 100 mg/L, 2 g/L, pH 4.9였다. 용존산소의 경우에는 산소의 농도가 증가함에 따라 처리속도도 함께 증가하였다. 새로운 TiO₂를 적용한 경우와 MF 세라믹 분리막에 의해 재생된 TiO₂를 각각 적용하여 실험한 결과 색도제거율과 처리속도에는 약간의 차이를 보였으나, 반응 전반에는 영향을 주지 않았다.

주제어 : 광촉매반응, 색도제거, 반응성염료

Abstract : We investigated the reduction of pollutants such as TOC (total organic carbon) and decolorization of Reactive Black 5 (RB5) by photocatalytic oxidation. The optimal values of major parameters for the reaction were obtained including the concentration of RB5, the amount of TiO₂ dosage and pH of solution. The values were 100 mg/L, 2 g/L and 4.9, respectively. As the concentration of oxygen increased, removal rate of pollutants increased. After TiO₂ was regenerated and used again by micro filtration (MF) ceramic membrane, the removal efficiency of color and removal rate of pollutants did not decrease significantly.

Key words : Photocatalytic oxidation, Decolorization, Reactive dye

1. 서 론

섬유나 그 밖의 산업에 이용되고 있는 염료는 BTX (benzene, toluene, and xylene)를 기본 원료로 여러 단계의 단위반응을

거쳐 염료 중간체를 합성하여 생산되며, 주로 섬유염색이나 섬유 가공 등에 사용된다. 산업에 이용 가능한 서로 다른 염료와 안료의 종류는 약 10,000여 종에 달하며, 이 중 아조염료가 섬유염색의 약 50% 이상을 차지하고 있다[1]. 아조염료는 분자 내에 발

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sykim@kitech.re.kr

색단으로서 질소와 질소가 이중결합한 아조기(-N=N-)를 가지는 염료로 섬유에 고착이 빠르고 우수하며, 안정도(photolytic stability)가 높지만 염료의 고착 비율은 대략 60-90% 범위이다[2].

염료폐수의 일반적인 특징을 보면, 발생량은 크지 않으나 유기물 부하와 색도가 높고, 염료의 종류, 첨가되는 화합물의 농도, 주문 수량에 따라 폐수의 성상이 변하기 때문에 산업오염물 중에서도 처리하기 힘든 물질로 인식되고 있다.

염색이나 섬유가공 공정에서 발생하는 폐수의 일반적인 처리방법으로는 생물학적 또는 물리화학적 방법에 의해 처리가 가능하나 처리효율이나 경제적인 측면에서 만족할 만한 효과를 얻기는 어렵다. 왜냐하면, 염료분자가 방향족성을 갖고 있고, 상당히 안정하기 때문에 전통적인 생물학적 처리로는 색도제거나 염료분해에 비효과적이다. 물리화학적 처리공정인 경우 활성탄 흡착이나 합성흡착제에 의한 처리의 경우 염료를 분해시키지 못하고, 단지 오염물을 다른 상으로 이동시키기 때문에 처리 후, 고형물의 2차 처리나 흡착제 재생의 문제점을 가지고 있다[3,4]. 막 공정은 처리효율은 좋으나 막과 유지관리 비용이 높고, 농축수 처리의 문제를 가지며, 오존은 높은 운전비용과 탄소의 함량에 따라 처리효율이 매우 제한적이다. 이에 반해 UV와 강력한 산화시약을 결합한 고도산화처리 방법은 지난 20년 동안 독성 및 난분해성 유기화합물과 인공화합물(xenobiotics)의 제거를 위해 적용되어 왔고, 특히 색을 갖는 방향족 화합물 분해에 효과적인 것으로 증명된 이후 염료나 염색폐수의 오염도 저감을 위한 기술로 고려되고 있다[5]. 특히 UV/TiO₂ 광촉매 산화공정에 사용되는 TiO₂ 광촉매는 빛 에너지의 이용만으로도 다양한 화학물질을 안전하고 용이하게 무해한 CO₂ 및 H₂O로 분해하기 때문에 슬러지가 발생하지 않는 환경친화성 재료로 각광받고 있다. 최근에는 염료 분해를 위해 광촉매의 활용도를 높일 수 있는 고정화를 이용한 광촉매공정, 광촉매와 오존을 이용한 복합처리공정, 가시광선에서도 염료를 분해할 수 있는 광촉매 물질개발 등의 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 염료폐수의 높은 색도 및 난분해성 물질을 효과적으로 제거하기 위해, 광촉매 반응활성에 영향을 미치는 촉매량, 초기농도, 용액의 pH 등을 최적화하였고, 순산소 조건에서의 영향과 분말 TiO₂를 회수하여 재사용하였을 경우의 처리효율을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실험에 사용된 시료는 상업적으로 많이 사용되고 있는 반응성염료(Reactive Black 5, RB5)를 용액상태로 제조하여 사용하였으며, 분자구조식 및 RB5 100 mg/L에 대한 UV 흡광도는 Figure 1에 나타내었다. 광촉매반응을 위해 사용된 TiO₂는 Degussa P25 (70% anatase, 30% rutile, 순도 99.5%, non porous, BET 표면적 50±15 m²/g, 평균입자크기 25 nm)를 사용하였고, 산화반응을 위해 과산화수소(H₂O₂, Aldrich, 30

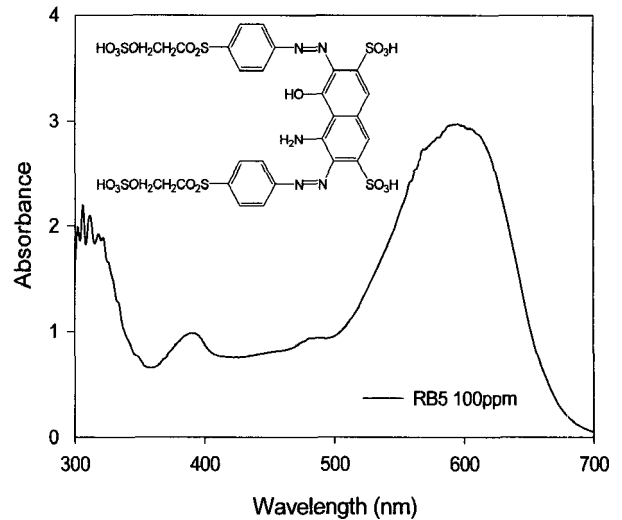


Figure 1. UV absorption spectra and chemical structure of RB5.

wt%)를 사용하였다. 용액의 pH 조절은 HNO₃와 NaOH를 사용하였다. NO₃⁻, Na⁺ 이온이 TiO₂의 영전하점(point of zero charge, PZC) 변화에 가장 영향이 적은 것으로 알려져 있다[6].

2.2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 UV장치는 Optical Illumination System (Spectra-physics, USA)으로 광산화에 필요한 UV를 공급하기 위해 수은램프를 사용하였으며, 300 W의 전력과 필터렌즈를 이용하여 390 nm이하 파장의 빛을 조사하였다. 반응용기는 자외선이 투과 가능한 석영 용기(50 ml)를 사용하였으며, 반응조 하단에 자석교반기를 사용하여 공기의 공급이 없어도 반응조 내 혼합액을 충분히 교반할 수 있도록 하였다. 일정온도를 유지하기 위해 항온조를 설치하였으며, 반응시간 동안 외부의 빛을 차단하고 UV 영역의 빛이 분산되지 않도록 하기 위해 덮개를 설치하였다. 개략적인 장치 구성도는 Figure 2에 나타내었다.

2.3. 분석방법

광산화반응에 의한 색도 및 유기물 제거 영향을 측정하기 위해 채취된 시료는 1시간 동안 침전시킨 후 상등수를 취하여 GF/C로

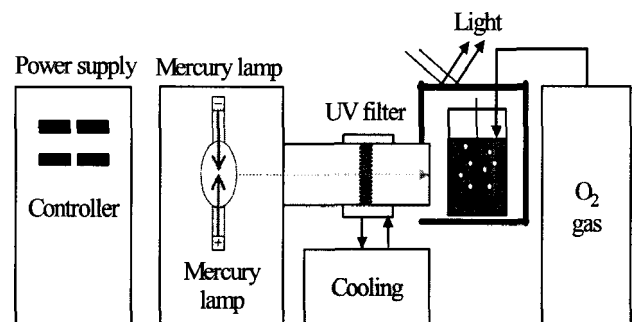


Figure 2. Schematic diagram of photocatalytic reactor.

여과한 후 측정하였다. 염료용액의 유기물 부하를 나타내는 지표인 TOC는 TOC analyzer (multi N/C 3000, analytikjena, Germany)를 이용하여 측정하였고, 염료의 제거율은 UV spectrophotometer (UNVIKON XS, BIO-TEK Ins., Italy)를 이용하여 400-700 nm 영역의 흡광도 값을 색도의 상대 값으로 사용하였다. 용액의 용존산소가 미치는 영향을 파악하기 위해 DO meter (Multi 340i set, WTW Inc., Germany)를 이용하였고, 입자의 응집 및 분산정도를 파악하기 위해 제타전위를 측정 (Zeta meter, A.S.T. Co., USA)하였다. 또한 pH 변화가 제거율에 미치는 영향을 알아보기 위해 pH-meter (Model 420A, Orion Co., USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RB5 염료의 특성

반응성 염료는 섬유 중의 수산기 또는 아민기와 반응하여 공유결합에 의해 염착되는 염료로 결합에너지가 강하고 화학구조가 안정하며, 염료 자체가 지니는 독성과 색도로 인해 산업폐수 중에서도 처리하기 힘든 난분해성 물질로 알려져 있다. 그 중에서 RB5는 일반적으로 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 반응성 염료 중에서도 처리하기 힘든 물질로 알려져 있다. 본 연구에서는 광촉매반응 실험에 앞서 염료의 물성을 알아보기 위해 부유물질(SS), 유기물함량(TOC), 흡광도 등을 조사하였다.

SS 함유량은 50-500 mg/L의 염료농도에서 약 1-3 mg/L로 나타나 수용액상에서 대부분 용해된 상태로 존재하였다. 이는 Figure 1에 나타난 것과 같이 염료구조의 특성상 $-SO_3H$, $-OH$, $-NH_2$ 와 같은 친수성기를 가지고 있어 높은 용해도를 가지기 때문이다[7]. 또한 RB5 염료는 구조적으로 방향족 화합물로 이루어져 있으면서, 분자 내에 발색단으로서 질소와 질소가 이중결합한 아조기($-N=N-$)를 가지고 있고, 수용액에 잘 용해되기 때문에 부유물질로 인한 빛에너지(photon)의 감소영향이 적다.

Figure 3은 각 염료농도에 따른 TOC 부하율 및 흡광도 값

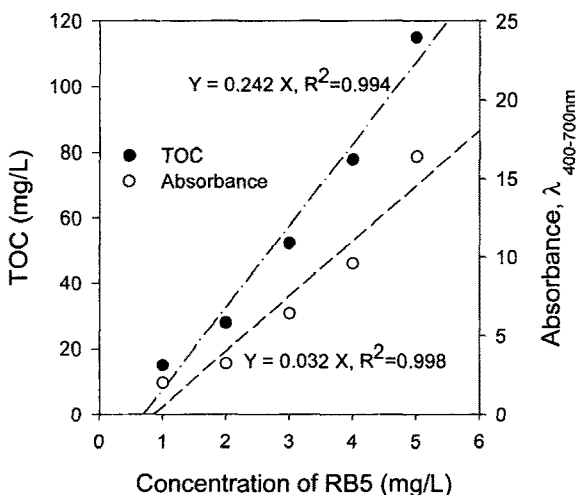


Figure 3. Distribution of TOC and absorbance according to RB5 dye concentrations.

을 나타낸 것으로, 각각의 염료농도에 TiO_2 2 g을 주입하고, UV에서 90분 반응시킨 처리수를 분석하였다. 이때 TOC 부하율은 유기물 함량의 지표를 나타내는 값으로 사용하였고, 흡광도는 염료의 상대적인 색도제거 값으로 사용하였다. 염료농도 100 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L에서의 TOC 값은 각각 28.0 mg/L, 77.8 mg/L, 115.0 mg/L로 염료농도가 증가할수록 비례적으로 증가하였고, 염료농도 100 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L에서 흡광도는 3.23, 9.60, 16.4로 염료농도가 증가할수록 비례적으로 증가하였다.

3.2. 염료농도의 영향

염료제조공정에서 유출되는 염료폐수는 강한 색을 띄고 있을 뿐만 아니라 지나치게 높은 농도는 빛의 침투성을 감소시킬 수 있으며, 이러한 영향은 광촉매반응의 적용이나 기계적 운용 측면에 영향을 미치기 때문에 염료의 농도가 광촉매반응에 미치는 영향을 고려해야 한다.

Figure 4에서는 90분 동안 동일한 광원(UV)과 TiO_2 2 g/L를 주입하였을 경우, 각 초기 염료농도에 따른 TOC 및 색도 제거율을 나타내었다. 염료의 농도가 상대적으로 낮은 50 mg/L, 100 mg/L에서의 TOC 제거율은 각각 53.3%, 48.4%, 색도제거율은 각각 99.3%, 98.6%로 염료농도에 따른 제거율의 차이가 크지 않았지만, 200 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L에서의 TOC 제거율은 각각 30.6%, 20.4%, 12.6%, 색도제거율은 각각 58.8%, 28.3%, 14.6%로 200 mg/L 이상의 염료농도에서는 농도가 높아짐에 따라 TOC 및 색도제거율이 급격히 낮아지는 것을 관찰할 수 있다. 즉, 광촉매산화에 의해 처리할 수 있는 한계농도 범위에서는 처리효율에 큰 영향을 미치지 않지만 그 이상의 농도 범위에서는 처리효율에 상당히 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이는 염료의 농도가 지나치게 증가하면 광촉매 표면에 도달하는 빛에너지가 감소하기 때문에 TiO_2 입자의 활성이 저하되고, 이로 인해 $-OH$ 라디칼 생성에 영향을 미치기 때문이다. 즉, 광촉매 반응은 주로 광(UV)에

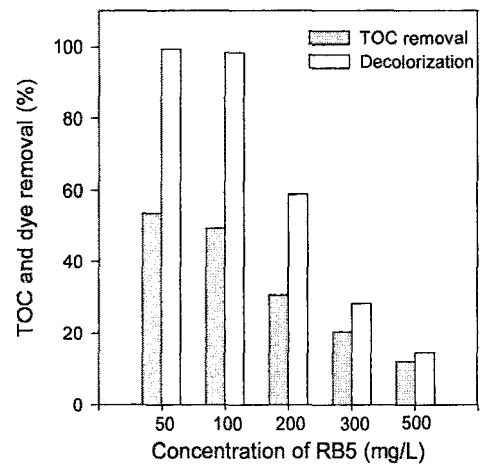


Figure 4. Effect of initial dye concentration on photocatalytic degradation of RB5. [TiO_2] 2 g/L, pH 6.9 (ambient), stirring rate 200 rpm, irradiation time 90 min.

의해 촉매가 활성화되면서 정공(h+, electron hole)과 전자(e-, electron)가 생성되어야 하는데 염료의 농도가 증가하면, 빛에 너지의 침투성을 저하시켜 정공과 전자가 효과적으로 생성되지 못한다[2]. 그러므로 광촉매반응을 통해 오염물을 적절히 처리하기 위해서는 빛의 침투성에 영향을 미치지 않는 적정 농도범위를 선정하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 TOC 및 색도제거율을 고려하여 염료의 최적 한계농도를 100 mg/L로 선정하여, 모든 실험에 동일한 염료농도를 적용하였다.

3.3. TiO₂ 주입농도의 영향

TiO₂ 주입량은 염료의 농도와 더불어 빛의 침투성 및 광촉매 활성에 영향을 미치는 원인물질로 광촉매반응의 주요한 변수 중 하나이다. RB5의 농도가 100 mg/L, pH 6.9의 조건에서 각각 TiO₂를 주입했을 경우와 주입하지 않았을 경우 그리고 TiO₂ 흡착에 의한 염료의 최대 제거효율을 비교한 결과, UV/TiO₂에 의한 색도제거율이 98%인 반면, UV 광원만을 조사했을 경우 58.6%, TiO₂와 수용성 염료 간의 흡착에 의한 제거율은 56.7%로 나타나 TiO₂ 주입이 염료제거율에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다. 또한, UV/TiO₂ 광촉매반응과 TiO₂ 염료흡착에서의 시간에 따른 제거효율을 보면, 90분 이후에서는 더 이상 제거율에 큰 차이를 보이지 못하였고, 광촉매 반응과 흡착반응이 비슷한 양상으로 제거됨을 알 수 있었다(Figure 5). 이는 TiO₂ 입자의 흡착이 광촉매의 반응과 밀접함을 보여 주고 있다.

이처럼 광촉매반응에서 TiO₂가 미치는 영향이 크지만, 적정량 이상의 TiO₂를 주입했을 경우, 염료 내의 탁도를 증가시켜 처리효율을 감소시킬 수 있으며, 공정비용을 증가시키는 원인이 될 수 있다. Figure 6에서는 최적의 TiO₂ 주입량을 결정하기 위해 동일한 염료용액에 TiO₂를 각각 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 g/L로 주입했을 경우 90분 반응 후의 TOC 및 색도제거율을 나타내었다. 그 결과 2 g/L의 TiO₂ 주입량까지는 주입량의

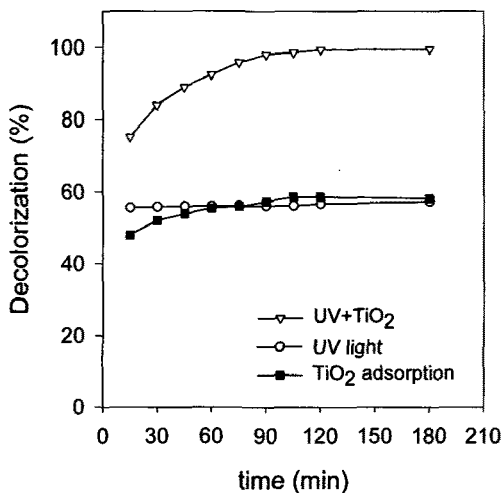


Figure 5. Decolorization of RB5 by UV/TiO₂, UV light, and TiO₂ adsorption. [RB5] 100 mg/L, pH 6.9 (ambient), stirring rate 200 rpm, reaction time 180 min.

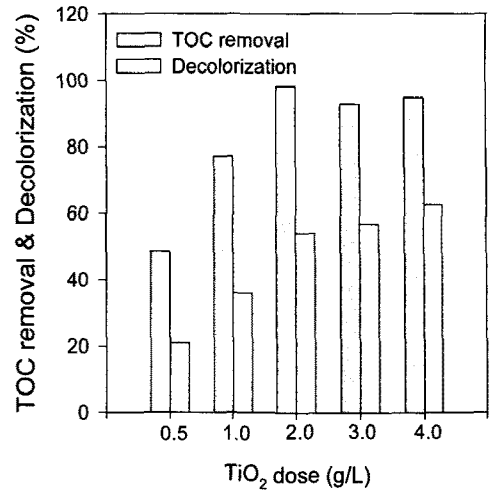


Figure 6. Effects of initial TiO₂ dosage on photocatalytic degradation of RB5. [RB5] 100 mg/L, pH 6.9 (ambient), stirring rate 200 rpm, reaction time 90 min.

증가에 따라 TOC 및 색도제거율이 비례적으로 증가하였지만, 그 이상을 주입했을 경우에는 TOC 처리효율에 큰 영향을 주지 못하였고 색도제거율은 오히려 감소하였다. 이는 TiO₂ 입자 자체가 라디칼 생성을 유도하는 주요한 물질이기도 하지만 과도한 주입량은 오히려 용액 내에 탁도를 증가시키는 방해물질로 작용하여 효율을 감소시키기 때문이다. 그러므로 본 실험에서는 최대효율을 낼 수 있는 TiO₂의 주입농도를 2 g/L로 선정하여 다음 실험에 적용하였다.

3.4. 최적 pH의 결정

광촉매반응은 광촉매 표면에서 유기물 흡착과 OH 라디칼 소모에 따라 분해가 이루어지기 때문에 pH의 영향에 따른 흡착 및 OH 라디칼의 생성에 관여하는 pH 조건은 처리효율에 있어 중요하게 고려되어야 할 인자이다.

Figure 7은 pH 변화에 따른 염료의 제타전위 분포도와 TiO₂ 염료흡착에 의한 색도제거율을 나타낸 것으로서 중성이나 알칼리 조건보다는 산성조건에서 더 양호한 흡착 제거율을 보여주고 있다. 특히 pH 4.9일 때 최대 흡착제거율은 78%로 제타전위가 영전하점에 가까운 pH영역에서 좋은 처리효율을 보여주었다. 이처럼 산성조건에서 처리효율이 양호한 이유는 TiO₂ 표면이 이온화 상태에 따라 변화하는 양향성작용(amphoteric behavior) 때문이다. 본 실험에서 사용된 TiO₂ 입자는 영전하점이 pH 6.8이지만, pH가 6.8 이하에서는 양전하(+)를, 6.8 이상에서는 음전하(-)를 띠는 특성을 가지고 있는 반면, RB5의 염료분자는 수용액에 녹기 쉽고 음전하를 띠는 -SO₃⁻ 및 -SO₂CH₂CH₂OSO₃⁻ 그룹을 가지고 있어 양전하를 띠는 TiO₂ 표면과 음전하를 띠는 염료 사이의 정전기적 인력의 작용으로 흡착이 잘 일어나게 되지만, 음전하를 띠는 TiO₂ 표면과 음전하를 띠는 염료 사이의 정전기적 척력의 작용으로 흡착력이 감소하게 된다. 그러나 예측했던 결과보다 산성조건(pH 4.9)일 때 78.0%, 염기성조건(pH 11.1)일 때 62.0%의 염료제거율

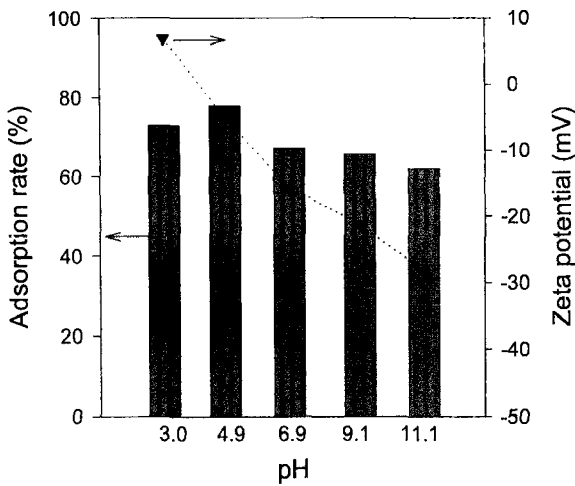


Figure 7. Effect of pH on TiO₂-dye adsorbed and zeta potential. [RB5] 100 mg/L, [TiO₂] 2 g/L, stirring rate 200 rpm, reaction time 90 min.

을 보여 염료흡착에 의한 pH 영향은 16% 미만으로 크지 않았다. 이는 흡착 후 처리수를 GF/C 여과지로 필터링한 후 측정하였기 때문에 염료와 TiO₂ 입자 간의 분산성 상태가 미치는 색도 영향이 제거되었기 때문으로 판단된다. 실제로 산성영역에서는 TiO₂ 입자가 잘 침전되는 반면, 알칼리영역에서는 TiO₂ 입자들이 대부분 침전되지 않고 분산된 상태로 존재하였다.

Figure 8에서는 다양한 pH에서의 광촉매반응 시 색도제거율을 나타낸 것으로, 흡착조건이 좋았던 산성영역에서 높은 처리효율을 보인 반면, 알칼리 영역, 특히 pH 11.1일 때의 색도제거율은 높지 않게 나타났다. 이는 광촉매반응이 TiO₂ 입자의 염료흡착 정도와 OH 라디칼의 소모 정도에 따라 처리효율이 달라지는데, 유기물질이 분해되는 과정에서 생기는 CO₂가 pH 6.3-10.3 범위에서 HCO₃⁻ 형태로, pH 10.3 이상에서는 CO₃²⁻ 형태로 존재하고, 이들은 OH 라디칼과의 반응성이

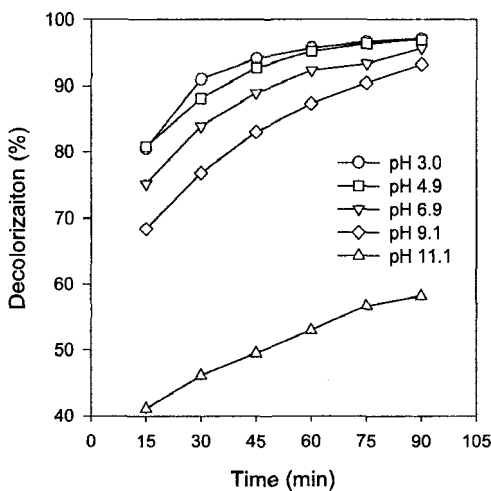


Figure 8. Effect of pH on photocatalytic degradation of RB5. [RB5] 100 mg/L, [TiO₂] 2 g/L, stirring rate 200 rpm, reaction time 90 min.

높아 OH 라디칼을 소비하는 방해자(scavenger) 역할을 하여 효율을 감소시키는 것으로 알려져 있다[8]. 또한 pH 3.0과 pH 4.9의 산성조건에서 색도제거율은 큰 차이를 보이지 않아 최적의 pH를 4.9로 선정하여 다음 실험에 적용하였다.

3.5. 용존산소의 영향

광촉매반응의 색도제거에 있어 용존산소 농도의 영향은 많은 연구가 되어왔으며, 용존산소의 농도는 광촉매 반응에서 고려될 수 있는 주요 인자이다. 산소는 광촉매반응으로 유기물질을 처리하는 경우 광촉매의 전도띠(conduction band)로 전이된 전자와 원자가띠(valence band)의 정공 사이의 재결합을 방지하여 반응속도와 반응효율을 증가시킬 수 있다.

본 연구에서는 광촉매반응시 공기포기가 없는 대기압 조건과, 공기포기 조건 그리고 순산소 조건에서의 용존산소 농도 차이에 따른 광촉매반응의 효율을 비교하였으며, 공기 및 산

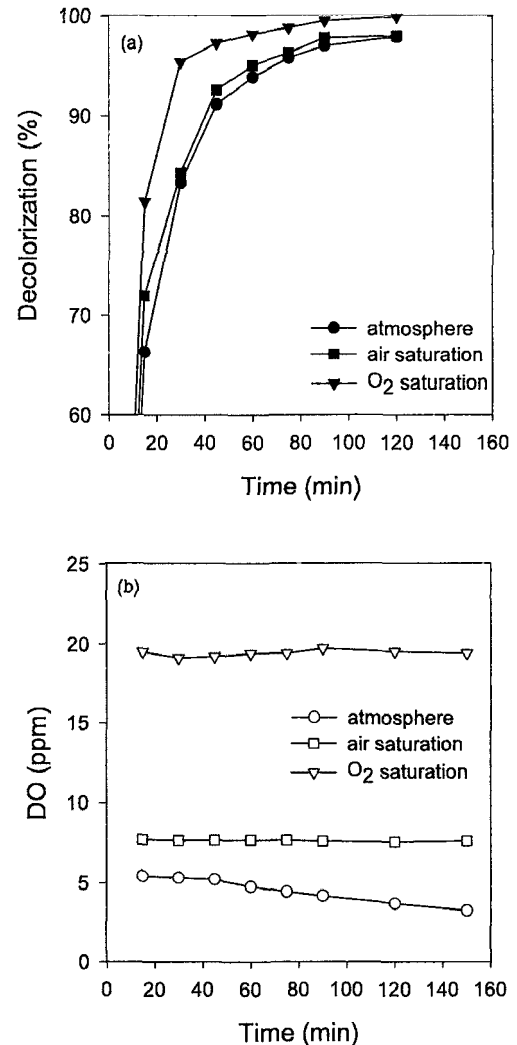


Figure 9. Effect of dissolved oxygen concentration on photocatalytic degradation of RB5 (a) and distribution of dissolved oxygen concentration according to aeration condition (b). [RB5] 100 mg/L, [TiO₂] 2 g/L, stirring rate 200 rpm, reaction time 150 min.

소는 2 L/min으로 주입하였다. 공기포기(aeration)가 없는 대기압 조건 및 공기포기 조건에서의 초기 용존산소 농도의 값은 4-7 ppm 정도로 나타난 반면, 2 L/min의 순산소주입 조건에서의 용존산소 농도 값은 19 ppm 정도로 공기포기가 없는 대기압 조건 및 공기포기 조건에서 용존산소 농도의 값보다 높게 나타났다. 실험결과, 공기포기가 없는 대기압 조건과 공기포기 조건 사이의 색도 제거율의 경향은 비슷하게 나타난 반면, 순산소 조건의 경우 급격한 그래프 변화를 나타내었다(Figure 9). 순산소 조건에서 95%의 색도제거율을 얻기 위해서는 30분의 반응시간이 필요하지만, 공기포기가 없는 대기압 조건 및 공기포기 조건에서는 약 80분의 반응시간을 필요로 하였다. 이러한 결과를 바탕으로, 광촉매반응에서의 순산소의 영향은 처리효율을 높일 뿐만 아니라, 반응처리속도를 증가시켜 광촉매 반응에서의 에너지절감 효과를 가져 올 수 있으나 순산소 사용에 따른 처리효율 대비 경제성이 검토되어야 할 필요성이 있다.

3.6. TiO₂ 재생효과

분말형태의 광촉매는 고정화 촉매에 비해 넓은 표면적을 가지기 때문에 고정화 방법에 비해 처리효율이 높지만 2차 오염물의 발생 및 비교적 회수가 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 본 실험에서는 광촉매반응에 의해 색도가 99%이상 제거되는 시점의 처리수를 MF 세라믹 분리막(0.45 μm)을 이용하여 TiO₂ 입자와 처리수를 분리하였다. 그 후 회수된 TiO₂는 알코올로 세척 후 건조하여 광촉매반응 실험에 재사용하였다.

Figure 10에서는 순수한 TiO₂를 이용한 흡광도와 회수된 후 재사용된 TiO₂를 이용한 흡광도를 비교한 결과이다. 동일한 시간에서의 흡광도에 의한 색도제거율을 보면 순수한 TiO₂ 분말은 60분 동안 약 93.2%의 색도제거율을 보였지만 재사용된 TiO₂ 입자는 60분 동안 84.2%의 색도제거율을 보여 순수한 TiO₂ 입자에 비해 재사용된 TiO₂의 색도제거율이 낮음을 알 수 있다. 이는 회수된 TiO₂ 입자에서 완전히 탈착되지 못한 유기물질 및 TiO₂ 입자와 입자 사이의 뭉침 현상으로 인해

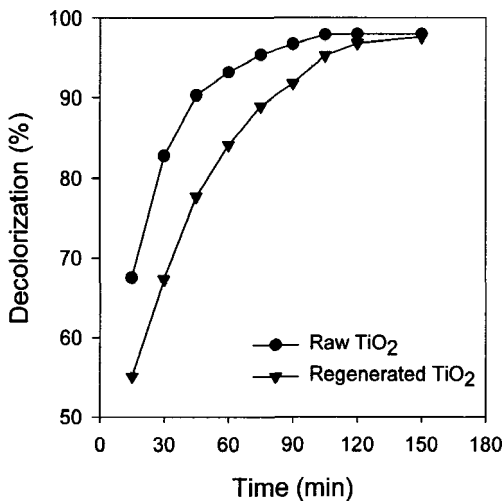


Figure 10. Changes of RB5 decolorization by raw TiO₂ and regenerated TiO₂ photocatalytic degradation.

염료를 흡착하고 광산화 반응시킬 수 있는 유효표면적이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 Figure 10에서 보는 바와 같이 재사용된 TiO₂ 입자도 150분 반응 후에는 97.6%의 높은 제거율을 보여, 반응시간이 충분히 주어진다면 순수한 TiO₂ 입자와 비슷한 처리효율을 나타낼 수 있었다. 결국, 재생 TiO₂ 입자는 순수 TiO₂ 입자에 비해 흡착 및 광활성의 감소로 인해 반응처리속도가 감소되지만, 색도 제거율에 있어 충분한 반응시간이 주어진다면 순수 TiO₂와 비슷한 처리결과를 나타낼 수 있다. 이러한 결과로부터 분말 TiO₂로 재사용할 수 있는 가능성이 충분하지만, 재사용에 따른 처리시간의 증가 및 에너지 사용에 따른 경제적 비용에 대한 고려가 요구된다.

4. 결 론

염료용액에 대해 광촉매 산화반응을 시키기 위해 다음과 같은 최적조건을 도출할 수 있었다.

1. 염료의 초기 농도가 지나치게 높을 경우, 광촉매 표면에 도달하는 빛에너지가 감소하여 TiO₂ 입자의 활성이 저하되었고, 이로 인해 라디칼 생성에 영향을 미쳤다.
2. TiO₂ 농도에 처리효율은 비례적으로 증가하지만, 과도한 TiO₂의 주입으로 인한 일정 농도(2 g/L)를 초과하였을 경우, 오히려 용액 내의 탁도를 증가시키는 방해물질로 작용하여 효율을 감소시켰다.
3. TiO₂ 입자의 양향성작용으로 인하여 염기성조건 보다는 흡착이 잘 일어나는 산성조건에서의 색도제거율이 높게 나타났으며, 수용성 염료와 TiO₂ 입자의 흡착에 의한 제거효율 보다는 UV/TiO₂에 의한 흡착 및 라디칼 반응에 의한 제거효율이 더 우수함을 알 수 있었다.
4. 용존산소의 농도 증가에 따른 처리효율은 용존산소의 농도가 가장 높은 순산소의 경우, 반응속도 및 처리효율이 증가하였으며, 과산화수소의 첨가 시 전도도로 전이된 전자와 원자가띠의 정공 사이의 재결합을 방지하여 반응속도와 반응효율을 증가시킬 수 있었다.
5. 순수한 TiO₂ 입자와 MF 세라믹 분리막을 이용하여 재사용된 TiO₂ 입자에 대한 색도제거에 있어, 재생 TiO₂ 입자는 순수 TiO₂ 입자에 비해 흡착 및 광활성의 감소로 인해 반응처리속도가 감소되지만, 색도 제거율에 있어 비슷한 처리효율을 보여 재생 TiO₂ 입자의 사용이 가능하다고 판단된다.

참고문헌

1. Tang, W. Z., and Aan, H., "UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions," *Chemosphere*, **31**(9), 4157-4170 (1995).
2. Tang, C., and Chen, V., "The Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 Using TiO₂/UV in an Annular Photoreactor," *Water Res.*, **38**, 2775-2781 (2004).
3. Prieto, O., Feroso, J., Nunez, Y., del Valle, J. L., and Irusta, R., "Decolouration of Textile Dyes in Wastewaters by

- Photocatalysis with TiO₂,” *Sol. Energy*, **76**, 376-383 (2005).
4. Devipriya, S., and Yesodharan, S., “Photocatalytic Degradation of Pesticide Contaminants in Water,” *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **86**, 209-348 (2005).
 5. Aplin, R., and Waite, T. D., “Comparison of Commercial Reactive Dyestuffs by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Degradation of Textile Dyes.” *Water Sci. Technol.*, **42**(5-6), 345-354 (2000).
 6. Herrmann, J. -M., Guillard, C., and Pichat, P., “Heterogeneous Photocatalysis: an Emerging Technology for Water Treatment,” *Catal. Today*, **17**(1-2), 7-20 (1993).
 7. Kim, T. -K., Park, C., Shin, E. -B., and Kim, S., “Decolorization of Disperse and Reactive Dye Solutions Using Ferric Chloride,” *Desalination*, **161**, 49-58 (2004).
 8. Konstantinou, K., and Albanis, T. A., “TiO₂-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations A review,” *App. Catal. B: Environ.*, **49**, 1-14 (2004).
 9. Kritikos, D. E., Xekoukoulotakis, N. P., Psillakis, E., and Mantzavinos, D., “Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 in Aqueous Solutions: Effect of Operating Conditions and Coupling with Ultrasound Irradiation,” *Water Res.*, **41**, 2236-2246 (2007).