한국환경과학회지 제17권(제9호), 1023~1032, 2008
Journal of the Environmental Sciences

광전기촉매 공정과 전기/UV 공정을 이용한 Rhodamine B의 색 제거

김동석 · 박영식*
대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 보건환경전공
(2008년 6월 26일 접수; 2008년 8월 26일 수정; 2008년 8월 27일 채택)

Decolorization of a Rhodamine B Using Photoelectrocatalytic and Electrolytic/UV Process

Dong-Seog Kim and Young-Seek Park*
Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea
**Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea*
(Manuscript received 26 June, 2008; revised 26 August, 2008; accepted 27 August, 2008)

Abstract

The feasibility study of the application of the photoelectrocatalytic and electrolytic/UV decolorization of Rhodamine B (RhB) was investigated in the photoelectrocatalytic and electrolytic/UV process with TiO_2 photoelectrode and DSA (dimensionally stable anode) electrode. Three types of TiO_2 photoelectrode were used. Thermal oxidation electrode (Th-TiO_2) was made by oxidation of titanium metal sheet; sol-gel electrode (SG-TiO_2) and powder electrode (P-TiO_2) were made by coating and then heating a layer of titania sol-gel and slurry TiO_2 on titanium sheet. DSA electrodes were Ti and Ru/Ti electrode. The relative performance for RhB decolorization of each of the photoelectrodes and DSA electrodes is: Ru/Ti > Ti > SG-TiO_2 > Th-TiO_2. It was observed that photoelectrocatalytic decolorization of RhB is similar to the sum of the photocatalytic and electrolytic decolorization. Therefore the synergetic effect was not showed in pthotoelectrocatalytic reaction. Na_2SO_4 and NaCl showed different decolirization effect between pthotoelectrocatalytic and electrolytic/UV reaction. In the presence of the NaCl, RhB decolorization of Ru/Ti DSA electrode was higher than that of the other photoelectrode and Ti electrode. Optimum current, NaCl dosage and UV lamp power of the electrolytic/UV process (using Ru/Ti electrode) were 0.75 A, 0.5 g/L and 16 W, respectively.

Key Words : Photoelectrocatalytic process, Photoelectrode, Electrolytic/UV process, Electric current, Electrolyte

1. 서 론

염료폐수는 염료가공 공정의 특성상 난분해성 물질이 다량 함유되어 있으며, 원료의 성상 및 시간에 따른 수질변동이 크기 때문에 기존의 처리 공정으로 사용되고 있는 화학적 응집 공정과 생물학적 공정을 연계하여 처리할 경우, 배출허용기준을 초과하여 방류하는 경우가 발생할 수 있다. 최근 환경부에서는 폐수종말처리시설에서 배출되는 방류수의 수질기준을 단계적으로 강화시키는 계획을 공포하였다[1]. 따라서 염료폐수를 포함한 산업폐수의 안정

Corresponding Author : Young-Seek Park, Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea
Phone: +82-53-650-8043
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

적인 처리를 위해서는 고도처리에 대한 연구가 필요한 실정이다[2].

최근에는 이런 문제점들을 해결하기 위하여 전기분해법, 오존산화법, 펜톤산화법, E-beam(전자빔), 광촉매 공정(UV/TiO_2) 등과 같은 고도산화법(AOPs, advanced oxidation processes)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3,4].

고도산화법은 상대적으로 비선택적이며 순간적으로 빠르게 반응하는 OH 라디칼을 생성시켜 유기물질을 분해하는 방법으로, OH 라디칼을 생성시키는 방법에 따라 크게 광화학적, 비광학적 방법으로 분류된다[5]. 이러한 고도산화법 중 최근에는 TiO_2를 이용한 불균일계 광촉매 산화법(UV/TiO_2)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

UV/TiO_2 공정은 광학적으로 OH 라디칼을 생성시키는 방법으로 유기물질을 완전히 분해하여 저농도까지 처리할 수 있으며, 유해물질을 인체에 무해하거나 독성이 낮은 물질로 전환할 수 있어 공업용수 등으로 재이용이 가능하다[6].

그러나 광촉매로 사용되는 TiO_2 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후 광촉매 회수라는 문제점이 발생하며, 이를 해결하기 위하여 많은 연구자들이 유리판, stainless steel, 테프론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에 TiO_2 고정화를 시도하였다[7,8]. TiO_2 광촉매 공정은 TiO_2 표면에 적절한 파장을 가지는 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, O^2)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[9].

전자와 정공의 재결합을 막기 위하여 귀금속 침적(noble metal deposition), 이온 도핑(ion doping), 복합 반도체 산화물(coupled semiconductor oxide) 등을 이용한다[9,10]. 최근에는 양극 바이어스(anodic bias)를 사용하면 전하 재결합 현상을 해결할 수 있는 것을 발견한 이후 광촉매 공정과 전기분해 공정을 결합한 광전기촉매 분해 공정이 전자와 정공을 막는 방법의 대안으로 고려되기 시작하였다[11].

본 연구는 전극에 TiO_2를 코팅하면 광촉매 반응 후 광촉매를 분리할 필요가 없으며, TiO_2가 코팅된 전극을 광전기촉매 공정에 사용시 전기분해 반응에 의한 전자와 정공의 재결합을 막을 수 있어 광촉매 반응의 2가지 문제점인 광촉매 회수와 전자와 정공의 재결합으로 인한 효율 손실을 막을 수 있다고 판단하여 광촉매를 코팅한 전극과 Ti 전극 표면에 TiO_2를 형성시킨 전극을 이용한 광전기촉매 공정 및 성능 비교를 위하여 기존 촉매성 산화물 전극(DSA, dimensionally stable anode)으로 사용되는 Ti와 Ru/Ti 전극을 사용한 전기/UV 공정의 적용가능성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 반응기와 실험방법

본 실험에 사용한 염료는 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)이었으며, 실험에 사용한 TiO_2는 Degussa의 분말 P-25 TiO_2(입자 크기, 30 nm; anatase 구조, 70%; Rutile 구조, 30%; BET 표면적, 50 m^2/g)와 2w%의 TiO_2 sol(NPX-300, (주) 나눅스)을 사용하였다.

전극은 Ti 판을 기준으로 하여 Ti 판 자체를 소성하여 TiO_2를 전극 표면에 형성시킨 Th-TiO_2 전극, TiO_2 sol을 코팅한 SG-TiO_2 전극, 분말 P-25 TiO_2를 코팅한 P-TiO_2 전극, Ti 판 자체를 전극으로 사용한 Ti 전극과 Ru가 Ti 판에 코팅된 Ru/Ti 전극을 사용하였다. Th-TiO_2 전극은 Ti 판을 전기로에 투입한 후 공기를 불어 넣으면서 5℃/min의 승온속도로 600℃까지 승온한 다음 600℃에서 1시간 유지하여 열 산화(thermal oxidation)시켜 Ti 표면에 TiO_2가 형성된 전극을 제조하였다. SG-TiO_2 전극은 TiO_2 sol-gel 용액에 Ti 판을 함침 시킨 후 서서히 끌어올려 상온에서 1차 건조하고 500℃에서 10분간 2차 건조시켰다. 이 과정을 20회 반복 한 후 500℃에서 1시간 유지하여 제조하였다[12]. P-TiO_2 전극은 TiO_2 5 g을 35% HCl 용액과 증류수가 1:1인 용액이 들어있는 1 L비커에 투입하고 SG-TiO_2 전극과 같은 방법으로 제조하였다. Ru/Ti 전극은 $RuCl_3$ hydrate (Sigma-Aldrich, Reagent plus) 2 g (96 mmol)을 농염산 (35%)과 n-butanol이 10:90의 부피비로 혼합된 용액 100 mL에 혼합하여 코팅액을 제조하였다. 전처리한 Ti 메쉬에

코팅액을 도포한 후 80℃로 유지되는 건조기에서 30분 동안 건조시키고, 450℃로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 450℃로 유지되는 전기로에서 1시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다[13].

모든 전극의 크기는 63 mm × 110 mm 이었고, UV 램프와 마주하는 작업전극은 평판형 전극(+극)을 사용하였으며, 상대전극은 메쉬형 전극(-극)을 사용하였고 작업전극과 상대전극의 거리는 2 mm였다. 상대전극은 Pt가 코팅된 메쉬형 Pt/Ti 전극을 사용하였다. 실험에 사용한 반응기는 아크릴로 제작하였으며, 반응 부피는 3 L였다(Fig. 1). 1쌍의 전극을 UV램프 양 옆에 각각 장착하였으며, 반응기의 온도를 20±2℃로 유지하기 위하여 반응기의 한 편을 구멍이 뚫린 칸막이로 막고 플라스틱 외피를 사용한 아이스 볼을 투입하여 온도를 조절하였다. 반응기 내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여 2 L/min의 공기를 주입하였고, 교반기로 반응기 상부에서 일정속도로 교반하였다. UV램프는 8 W UV램프(Sankyo Denki) 3개를 반응기의 전극 사이에 장착하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50V 20A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다.

2.2. 분석 및 측정

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Spectronic, Genesis 5)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm에 측정하여 흡광도와 농도와의 상관관계를 도출한 후 흡광도를 측정하여 농도로 환산하였다. 전극의 표면저항은 일정한 간격을 갖는 probe를 갖는 테스트기(multi-meter)에 의해 10회 이상 측정한 후 평균값으로 측정하였다[14].

3. 결과 및 고찰

3.1. 광전기촉매 공정에서 전극 종류에 따른 RhB 분해

Fig. 2에 UV램프 전력을 24 W로 고정하고, 전해질로 Na_2SO_4 1 g/L를 투입한 조건에서 전류를 0.25 A-1.0 A로 변화시키면서 각 전극에 따른 RhB 농도 변화를 나타내었다.

그림에서 보듯이 분말 TiO_2를 코팅한 P-TiO_2 전극의 경우를 제외하고 다른 전극은 모두 전류가 증가함에 따라 RhB 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 분말 TiO_2를 코팅한 Fig. 2 (d)의 경우 0.25 A와 0.5 A의 RhB 감소율은 큰 차이를 보여주지 않았으며, 0.5 A 이상의 전류를 인가할 수 없어 실험이 불가능하였다. 1 A를 적용하였을 때 60분의 반응시간 후 최종 RhB 농도를 측정한 결과 Ru 전극의 RhB 농도 감소가 가장 큰 것으로 나타났고, Ru/Ti > Ti > SG-TiO_2 > Th-TiO_2로 나타나 전기/UV 공정이 광전

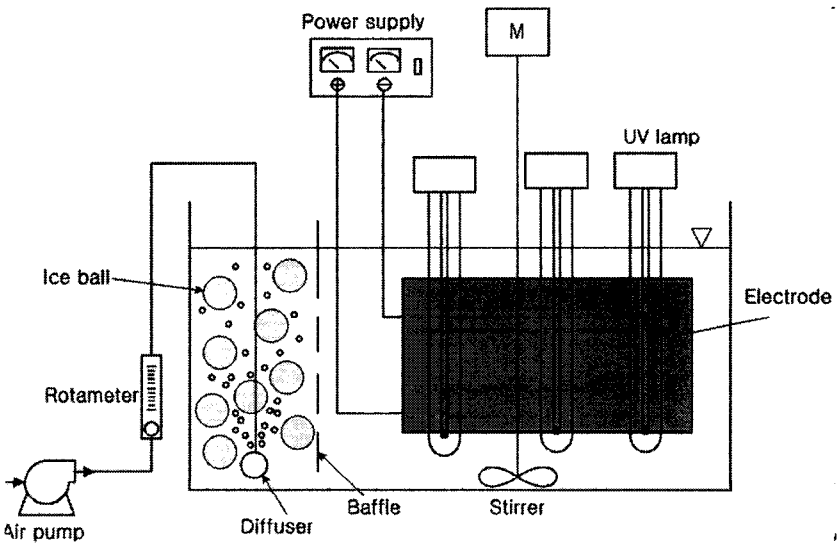

Fig. 1. Schematic diagram of photoelectrocatalytic process.

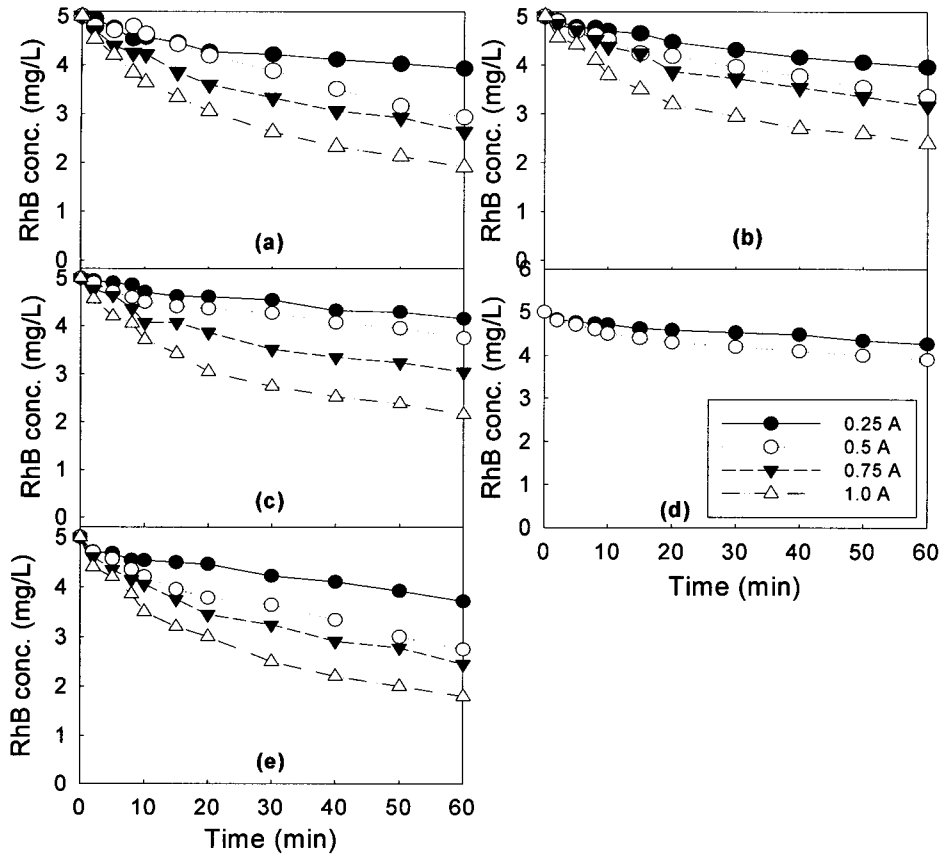

Fig. 2. Effect of current on RhB concentration in photoelectrocatalytic process (a) Ti (b)Th-TiO_2 (c) SG-TiO_2 (d) P-TiO_2 (e) Ru/Ti.

기촉매 공정보다 성능이 우수한 것으로 나타났으나 그 차이는 크지 않았다. 본 연구와 유사한 조건과 전극을 이용한 타 연구자들의 자료가 없어 전체적인 비교는 어렵지만 중복되는 자료를 중심으로 비교한 결과 Cheng 등[12]은 Th-TiO_2 전극과 SG-TiO_2 전극을 이용한 광전기촉매 반응에서 nitrite 이온(NO_2^-)을 처리한 결과 전해질로 0.5 mg/L의 Na_2SO_4를 사용하였을 경우 SG-TiO_2의 처리율이 높았다는 보고와 유사한 결과를 얻었다. 김 등[14]은 $TiCl_3$를 코팅하고 500℃에서 1시간동안 열처리하여 rutile형과 anatase형 TiO_2가 Ti 표면에 형성된 전극과 Ir/Ti 전극, Ru/Ti 전극을 이용한 4CP(4-chlorophenol) 광전기촉매 분해반응에서 4CP 제거율은 Ru/Ti > Ir/Ti > TiO_2라고 보고한 결과와 비교할 때 본 연구에서도 TiO_2 전극보다는 DSA 전극의 성능이 우수한 것으로 나타났다.

실험에 사용한 5 종류의 전류별 전압을 Table 1에 나타내었다. 표에서 보듯이 Ru/Ti 전극의 전압이 가장 낮았으며, 적용 전류에 관계없이 Ru/Ti > Ti > Th-TiO_2 > SG-TiO_2 > P-TiO_2로 나타났다. 전극 표면에 TiO_2를 코팅한 SG-TiO_2, P-TiO_2 전극의 전압이 다른 전극보다 높은 것으로 나타났고, 분말 TiO_2를 코팅한 P-TiO_2 전극은 직류전원공급기의 출력을 최대

Table 1. Variation of voltage power with electrode and current

Current	Voltage (V)				
(A)	Ti	Th-TiO_2	SG-TiO_2	P-TiO_2	Ru/Ti
0.25	13.6	19.9	25.5	47.9	3.2
0.5	21.6	30.5	45.5	60.8	4.6
0.75	25.9	44.1	77.4		4.5
1.0	40.5	53.9	91.6		5.5

Table 2. Surface resistivity of the electrodes

Electrode	Ti	Th-TiO_2	SG-TiO_2	P-TiO_2	Ru/Ti
Surface resistivity (Ωcm)	0.4	800,000	251,000	2,600,000	0.6

로 하여도 1 A의 전류를 적용시킬 수가 없었으며, 0.5 A의 경우 다른 전극보다 도 높은 전압을 나타내었다. 이와 같이 전극에 따른 적용 전압이 다른 것은 전극의 표면저항 때문이라고 사료되었다. 김 등[14]은 TiO_2 전극 제조시 소성온도 증가에 따라 일반적으로 많이 사용하는 테스트기(multi-meter)로 측정한 표면저항이 증가하며 500℃이상에서 저항이 급격하게 증가하여 소성온도가 700℃에서는 절연체에 가까워진다고 보고하였다. 따라서 각 전극의 표면저항을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. Ru/Ti, Ti 전극과 같은 DSA 전극의 표면저항은 매우 낮은 것으로 나타났고, Ti 표면에 TiO_2를 코팅하거나 소성한 전극의 저항은 매우 높은 것으로 나타나 전극 표면의 높은 저항이 공급 전압을 높이는 요인이 되고 광전기촉매 반응의 성능에도 영향을 미치는 것으로 사료되었다.

3.2. 전기분해, 광촉매 반응의 RhB 분해

광전기촉매 공정의 개별 공정이 광전기촉매 공정에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 광전기촉매 공정에서 0.5 A의 전류를 인가할 수 없었던 P-TiO_2 전극에 의한 공정은 제외한 뒤 UV램프 전력을 24 W로 고정하고, 전해질로 Na_2SO_4 1 g/L를 투입한 뒤, 전류를 1 A로 고정한 뒤 전기분해 공정에 적용하여 시간에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 RhB 제거율 순서는 Ru/Ti ≒ Ti > SG-TiO_2 > Th-TiO_2 전극의 순서로 나타났다. DSA 전극의 성능이 TiO_2 전극보다 전기분해 성능이 다소 우수한 것으로 나타났다.

전극에 전류를 인가하지 않고 UV만 조사한 광촉매 공정과 UV만 적용한 UV 공정의 RhB 농도감소를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 UV 공정에 의한 RhB 농도감소는 적은 것으로 나타났으며, Ti와 Ru/Ti 전극의 경우 UV만 적용한 경우와 차이가 나타나지 않았다. 이는 전극 표면에서 광촉매 반응이 일어나지 않았으며, Ti 전극과 Ru/Ti 전극을 이용한 공정은 광전기촉매 공정이 아니라 전기/UV 공정이라는 것을 의미한다.

TiO_2를 전극 표면에 형성하거나 코팅한 전극은 UV만 적용한 경우보다 RhB 농도가 낮게 나타났고, TiO_2가 형성되거나 코팅된 전극은 P-TiO_2 > Th-TiO_2 > SG-TiO_2의 순서로 나타났으나 차이는 크지 않았다.

전해질이 첨가되지 않고 나머지는 같은 조건에서 분말 광촉매를 사용한 광촉매 반응의 경우 60분의 반응시간에서 RhB 농도가 0.5 mg/L로 이하로 나타났다고 보고한 박 등[15]의 연구결과와 비교할 때 전

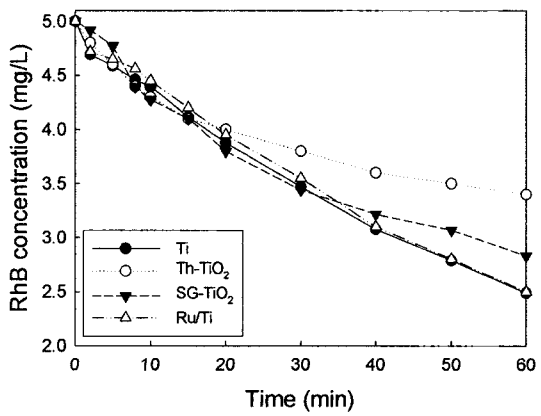

Fig. 3. Effect of electrode type on RhB concentration in electrolytic process.

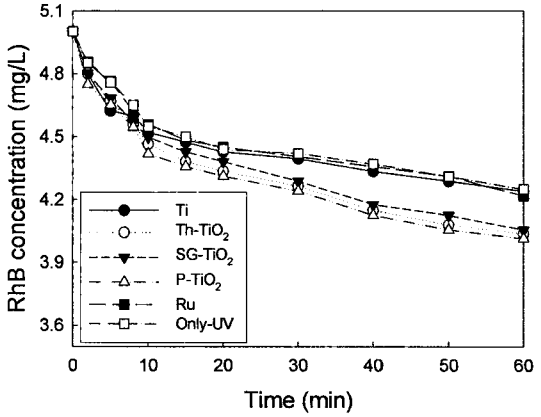

Fig. 4. Effect of electrode type on RhB concentration in photocatalytic process.

극에 TiO_2를 코팅한 경우의 RhB 분해율이 낮게 나타난 것은 고정화 광촉매의 문제점인 낮은 반응성과 낮은 표면적 때문인 것으로 사료되었다[16].

복합공정(광전기촉매 공정)에서 RhB 제거 농도가 단일공정(전기분해 공정과 광촉매 공정)의 RhB 제거농도 합보다 높을 경우 시너지 효과가 나타난다고 판단할 수 있다[17]. Fig. 3의 전기분해 공정 및 Fig. 4의 광촉매 공정을 종합하여 광촉매 공정과 전기분해 공정의 RhB 제거농도 합과 Fig. 2의 광전기촉매 공정의 RhB 제거농도를 정리하여 Fig. 5에 나타내어 시너지 효과를 고찰하였다.

Fig. 5에서 보듯이 전극 종류에 따라 광전기촉매 복합공정의 RhB 제거농도가 전기분해와 광촉매 단일공정의 RhB 제거농도 합과 비슷한 경우(Th-TiO_2 및 SG-TiO_2) 복합공정의 RhB 제거농도 합이 단일공정의 RhB 제거농도보다 높은 경우(Ru/Ti 및 TiO_2 전극)의 2 가지 경우로 나타났으나 Ti 전극에서의 시너지 효과는 크지 않았으며 Ru/Ti 전극만 유의미한 시너지 효과가 나타났다. 광촉매 반응에서의 전자와 정공의 재결합을 전기분해 반응에서 막기 때문에 TiO_2 전극을 이용한 경우의 시너지 효과가 전기/UV 반응의 시너지 효과보다 높을 것이라고 예상한 것과는 다른 결과가 나타났다. 전기/UV 공정에서의 광촉매 반응이 일어나지 않기 때문에 UV와 전기분해와의 상호작용에 의해 발생하는 시너지 효과로 생각되었으며, 향후 전기분해 공정과 UV를 결합한 전기/UV 공정의 시너지 효과에 대해 연구할 필요성이 제기되었다.

Catanho 등[18]은 DSA 전극 표면에 TiO_2를 고정한 광전기분해 반응을 이용한 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 결과와 비교할 때 본 연구결과는 Catanho 등[18]의 결과에서 낮은 전류밀도의 경우와 유사한 것으로 나타났다.

광전기촉매 공정에서 시너지 효과가 거의 없는 것은 전극 표면에 코팅되거나 형성된 TiO_2가 코팅된 전극의 면적이 적어 광촉매 반응에 의한 분해 정도가 낮아 시너지 효과를 나타낼 수 있는 전자-정공의 재결합 감소효과가 적기 때문인 것으로 사료되었다. Fig. 3과 4에서 전기분해 반응과 광촉매 반응

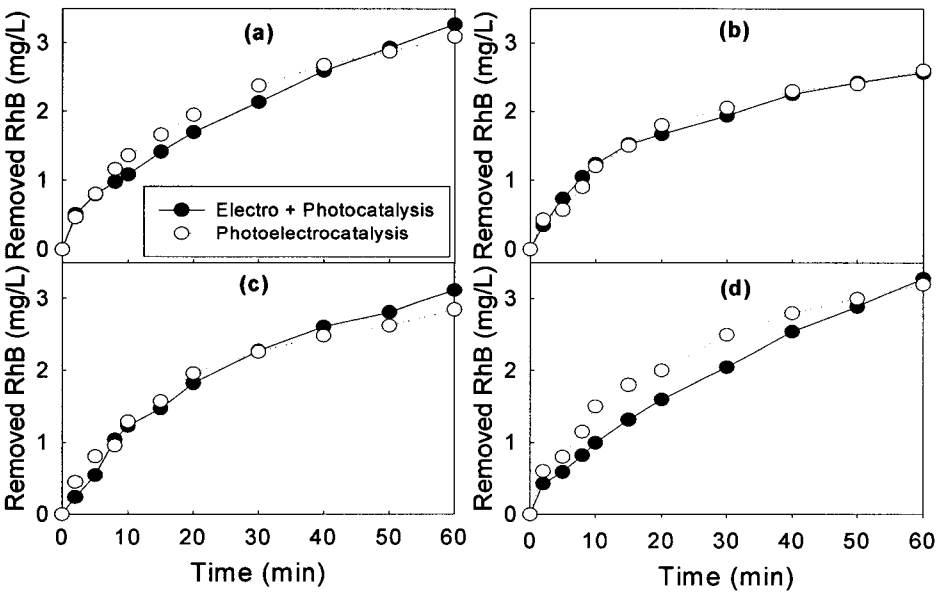

Fig. 5. Comparison of removed RhB concentration between photocatalytic + electrolytic and photoelectrocatalytic process (a) Ti (b)Th-TiO_2 (c) SG-TiO_2 (d) Ru/Ti.

의 RhB 농도 감소를 살펴보면 광촉매 반응에 의한 RhB 농도감소(Fig. 4)보다 전기분해 반응(Fig. 3)에 의한 분해효과가 큰 것으로 나타나 주요 반응은 전기분해 반응인 것을 알 수 있었다. 광전기촉매 공정에 의한 분해 효과를 증진시키기 위해서는 전극에 전류를 더 많이 인가하거나 UV램프의 출력을 더 높여야 할 것으로 사료되었다. 전극에 TiO_2를 코팅하는 경우 분말 형태의 광촉매를 코팅한 경우는 광촉매 분해는 다른 TiO_2 전극보다 RhB 분해가 약간 높지만 전기저항이 높아 전류를 높게 인가할 수 없어 TiO_2 sol-gel을 코팅한 전극이나 Ti 전극을 소성하여 얻어진 전극을 이용하여야 된다고 사료되었다. 그러나 전극 표면에 TiO_2를 형성하거나 코팅하는 경우 전기저항이 높아지기 때문에 전기저항을 줄일 수 있는 물질을 코팅하는 등의 방법 등을 사용하여 전극으로서의 성능을 높이고 전극의 표면적을 넓혀 광촉매 공정을 성능을 높여야 RhB의 완전처리가 가능하다고 사료되었다.

3.3. 광전기촉매 공정에서 전해질 종류에 따른 RhB 분해

전해질은 광촉매 반응과 전기분해 반응에 영향을 미치는데, 광촉매 반응에서는 전해질이 TiO_2 광촉매 표면의 활성점이나 산화 라디칼과 경쟁하기 때문에 유기오염물질의 산화반응을 저해하는 것으로 알려져 있으나[19], 전기분해 반응에서는 전기전도도를 높여 적용 전압을 줄여주는 역할을 하고 그중 NaCl은 유리 염소와 ClO_2 등 염소계 산화제가 생성되기 때문에 많이 사용하고 있는 전해질이다[20,21]. 따라서 전기분해 공정과 광촉매 공정이 혼합된 광전기촉매 공정에 투입하는 전해질의 역할을 고찰하는 것이 중요하다.

Fig. 6에 UV램프 전력을 24 W로 고정하고, 전해질로 Na_2SO_4 1 g/L(Fig. 2)와 NaCl 1 g/L를 투입한 뒤, 1 A에서 실험한 결과를 나타내었다.

그림에서 보듯이 Th-TiO_2와 SG-TiO_2 전극의 경우 전해질로 Na_2SO_4를 사용한 경우의 RhB 농도가 NaCl을 사용한 경우보다 낮게 나타났으나, Ti와 Ru/Ti 전극의 경우는 반대 현상이 나타났다. 중공 유리구에 TiO_2를 코팅한 광촉매를 이용한 nitrite 산화에서 Cl^-은 반응을 크게 감소시키고, sulfate는 식 (1)과 같이 sulfate 라디칼을 형성하여 반응속도를 증가시키고, NO_3^-의 경우 반응속도에 변화가 없다고 Shifu 등[22]이 보고하였다.

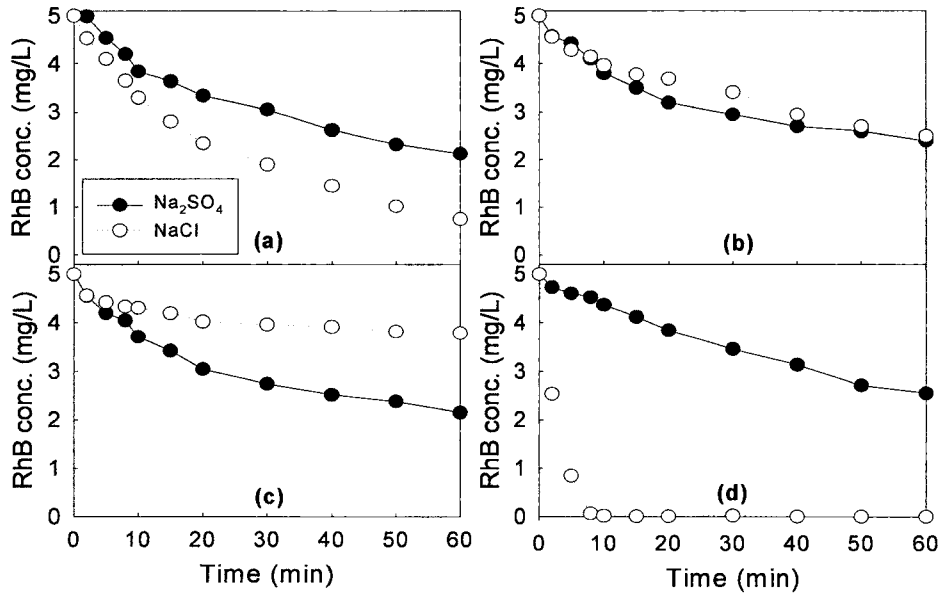

Fig. 6. Effect of electrolyte type on RhB concentration in photoelectrocatalytic process (a) Ti (b)Th-TiO_2 (c) SG-TiO_2 (d) Ru/Ti.

$$SO_4^{2-} + \cdot OH \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O \quad (1)$$

반면 김 등[13]은 전해질로 NaCl과 Na_2SO_4를 사용하고 DSA 전극을 이용한 RhB 분해 실험에서 Na_2SO_4를 사용한 경우 초기반응속도가 NaCl에 비해 느린 것으로 나타났고 RhB 농도감소에 걸리는 시간도 15분 이상 소요되는 것으로 나타났다고 보고하였다. 또한 NaCl의 경우 Pt/Ti 전극과 Ru/Ti 전극을 사용하여 염소계 전해질(KCl, NaCl 및 HCl)과 비염소계 전해질인 Na_2SO_4를 첨가한 뒤 염색폐수를 처리한 결과 염소계 전해질이 Cl^-, OCl^- 및 HOCl 등이 발생하기 때문에 Na_2SO_4첨가시보다 색도 제거율이 높다고 김 등[23]이 보고하였다.

Shifu 등[22], 김 등[13] 및 김 등[23]의 결과 및 본 연구 결과를 종합해보면 NaCl과 Na_2SO_4는 전기분해 반응과 광촉매 분해 반응에 반대의 효과를 나타내는 것으로 사료되었다. 전기분해 반응에서 NaCl 첨가시 촉진 반응이 나타나지만 Th-TiO_2와 SG-TiO_2 전극의 경우 NaCl 첨가로 인한 전기분해 반응에서의 촉진 반응보다는 광촉매 반응에서의 저해 반응이 더 크기 때문에 광전기촉매 공정에서 저해효과가 나타나는 것으로 판단되었다. 명확한 규명을 위해서 저해 반응과 촉진 반응은 추후 연구해 볼 필요가 있는 것으로 사료되었다.

반면 DSA 전극인 Ti와 Ru/Ti 전극의 경우 Fig. 4와 같이 광촉매 반응이 거의 나타나지 않기 때문에 광촉매 반응에서의 Cl^-에 의한 저해 반응은 거의 일어나지 않으며 전기분해 반응에서의 촉진 반응만 일어나기 때문에 Th-TiO_2와 SG-TiO_2 전극과는 정반대의 현상이 나타났다고 사료되었다. Ti 전극과 Ru/Ti 전극의 경우 Ru/Ti 전극의 전해질 효과가 더욱 더 큰 것으로 나타났다.

전해질이 Na_2SO_4인 경우 광전기촉매 공정과 전기/UV 공정의 성능차이는 크지 않은 것으로 나타났으나(3.1절), NaCl을 첨가한 Ru/Ti 전극을 이용한 전기/UV 반응만 거의 완전한 색도 처리가 가능하였으므로 향후 실험은 Ru/Ti 전극을 사용하여 실험하였다.

3.4. 전기/UV 공정에서 전류와 NaCl 투입량 변화에 따른 RhB 분해

3.3절에서 RhB의 완전분해가 가능하였던 Ru/Ti 전극을 사용한 전기/UV 공정을 이용하여 UV램프 전력을 24 W로, NaCl 투입량을 1 g/L로, 전류를 1 A로 고정 한 뒤 전류 변화에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 7 (a)에, 최적 전류에서 NaCl 투입량변화에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 7 (b)에 나타내었다.

Fig. 7 (a)에서 보듯이 전류 증가에 따라 RhB 농도 감소가 증가하였으며, 0.75 A이상에서는 RhB의 거의 완전한 감소가 이루어졌으며, 감소시간도 빨라졌다. 0.75 A와 1 A의 경우 초기반응속도와 반응종결시간만 다소 차이나기 때문에 최적 전류는 0.75 A로 결정하였다. Fig. 7 (b)는 0.75 A에서 NaCl 첨가량 변화에 따른 RhB 농도 변화를 나타낸 것으로 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 초기반응속도가 증가하는 것으로 나타났으며, 반응종결시간은 유사하게 나타났다. 최적 NaCl 첨가량은 0.5 g/L인 것으로 사료되었다.

3.1-3.3절과 3.4절을 비교하면 전극 표면에 TiO_2를 코팅하거나 형성시켜 광전기촉매 공정을 이용하는 경우 전극 표면의 광촉매의 양이 적어 광촉매 반응

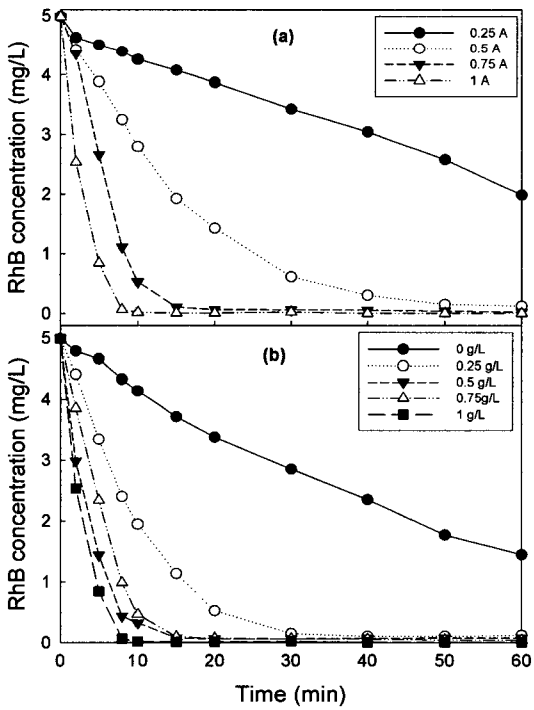

Fig. 7. Effect of current and NaCl dosage on RhB concentration in photoelectrolytic process(a) Current (b) NaCl dosage.

이 제대로 일어나지 않고, 전기저항이 높아 전압이 높고 전기분해 반응속도도 낮기 때문에 RhB 분해 성능과 경제성 및 안전과 관련이 있는 적용 전압을 고려하면 본 실험범위 내에서는 전기/UV 공정이 TiO_2전극을 이용하는 광전기촉매 공정보다 우수하다고 사료되었다.

3.5. 전기/UV 공정에서 UV램프 전력에 따른 RhB 분해

3.4절에서 전기/UV 공정의 적용가능성을 살펴보았다. 전기/UV 공정에서 최적 조건인 0.75 A, NaCl 0.5 g/L의 조건에서 UV램프 전력이 RhB 분해 미치는 영향을 고찰하기 위하여 UV램프 전력을 0-24 W로 조절하여 RhB 농도감소를 고찰하여 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 보듯이 UV램프가 적용되지 않았을 경우 60분의 반응시간 후 최종 RhB 농도는 0.23 mg/L로 나타났으며, UV 등 전력이 증가하면서 초기반응속도가 증가하는 것으로 나타났다. 16 W와 24 W의 경우 24 W가 초기반응속도가 빠르게 나타났으나 차이가 크지 않아 최적 UV 등 전력은 16 W인 것으로 나타났다. 전기/UV 반응에서 UV 등의 적용은 초기반응속도를 증가시키고 반응종결시간을 줄여주는 역할을 것으로 사료되었다. Grimau 등[24]은 전기/UV 반응에서 전기분해 반응에 UV의 적용은 Reactive Orange 4의 탈색 속도를 가속시킨다고 보고한 결과와 일치하였다. 전기분해 반응과 UV 반응과의 상호작용은 추후 연구할 계획이다.

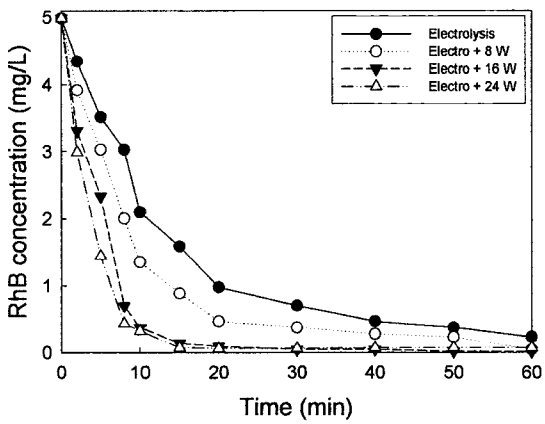

Fig. 8. Effect of UV power on RhB concentration in photoelectrolytic process.

4. 결 론

전극 표면에 분말과 sol-gel TiO_2를 코팅한 전극과 Ti 전극 표면에 TiO_2를 형성시킨 전극 및 촉매성 산화물 전극으로 사용되는 Ti 및 Ru/Ti 전극을 사용하여 광전기촉매 공정과 전기/UV공정의 적용가능성을 고찰하였다.

분말 TiO_2를 코팅한 전극은 전기저항으로 인해 0.5 A 이상의 전류를 인가할 수 없었으며, 1 A를 적용하였을 때 60분의 반응시간 후 최종 RhB 농도를 측정한 결과 Ru/Ti 전극의 RhB 농도 감소 가장 큰 것으로 나타났고, Ru/Ti > Ti > SG-TiO_2 > Th-TiO_2로 나타났다. 전기분해 공정만 적용한 경우 RhB 농도 감소의 순서는 Ru/Ti ≒ Ti > SG-TiO_2 > Th-TiO_2 전극의 순서로 나타났다. UV만 적용한 경우 RhB 제거는 작았으며, Ti와 Ru/Ti 전극은 UV만 적용한 경우와 RhB 제거농도가 비슷하였는데 이는 전극 표면에서 광촉매 반응이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 반면 TiO_2를 전극 표면에 형성하거나 코팅한 전극은 UV만 적용한 경우보다 RhB 농도가 낮게 나타났고, TiO_2가 형성되거나 코팅된 전극은 P-TiO_2 > Th-TiO_2 > SG-TiO_2의 순서로 나타났으나 차이는 크지 않았다.

광전기촉매 공정에서 시너지 효과가 거의 없는 것은 전극 표면에 코팅되거나 형성된 TiO_2의 양이 적고 광촉매 반응에 의한 분해 정도가 낮아 전자-정공의 재결합 감소효과가 적기 때문인 것으로 사료되었다.

Th-TiO_2와 SG-TiO_2 전극의 경우 전해질로 Na_2SO_4를 사용한 경우의 RhB 농도가 NaCl을 사용한 경우보다 RhB 낮게 나타났으나, Ti와 Ru/Ti 전극의 경우는 반대 현상이 나타났다. 이와 같은 결과는 광촉매 반응이 높은 Th-TiO_2와 SG-TiO_2 전극에서의 Cl^-의 광촉매 반응 저해 현상이 높게 나타났기 때문이라고 사료되었다. 반면 DSA 전극인 Ti와 Ru/Ti 전극의 경우 광촉매 반응이 거의 나타나지 않기 때문에 주 반응인 전기분해 반응에서의 촉진 반응이 지배적이기 때문에 Th-TiO_2와 SG-TiO_2 전극과는 정 반대의 현상이 나타났다고 사료되었다.

전기/UV 공정에서는 최적 전류는 0.75 A, NaCl 투입량은 0.5 g/L로 나타났으며, 최적 UV램프 전력은 16 W인 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1) 환경부, 2003, 폐수종말처리시설 설치 및 운영관리 지침(개정), 1-10.
2) 강태희, 오병수, 박세준, 강민구, 김종성, 강준원, 2005, 고급산화공정을 이용한 염료폐수의 처리기술 연구, 한국물환경학회지, 21(3), 267-273.
3) 김성준, 1999, 광촉매 현탁식 UV/TiO_2/H_2O_2 시스템을 이용한 chlorinated acetaldehydes의 분해, 대한환경공학회지, 21(2), 263-275.
4) 김창균, 정호진, 김종석, 2007, 광촉매/오존을 이용한 염색폐수처리에 관한 연구, 상하수도학회지, 21(6), 663-670.
5) 김현용, 2003, 폐수처리를 위한 광촉매 박막 제조 및 특성에 관한 연구, 박사학위논문, 보건학과, 서울대학교, 서울.
6) 김창규, 조순행, 하동윤, 2004, TiO_2 광촉매 산화에 위한 발전소 화학세정폐수의 처리, 대한환경공학회지, 26(7), 736-743.
7) Jung O. J., Choi H. I., Cheong K. H., 2002, Degradation of some chlorophenols by coated-TiO_2 photoreactor, Environ., Eng., Res., 7(1), 1-9.
8) Mazzarino I., Piccinini P., 1999, Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst, Chem. Eng. Sci., 54, 3107-3111.
9) Catanho M., Geoffory R. P. M., Motheo A. J., 2006, Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes, Applied Catalysis B: Environ., 62, 193-2000.
10) Zhang M., An T., Hu X., Wang C., Sheng G., Fu J., 2004, Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO-SnO_2 coupled oxide, Applied Catalysis, A: General, 260, 215-222.
11) Rodríguez J., Gómez M., Lindquist S. E., Granqvist C. G., 2000, Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol over sputter deposited Ti oxide films, Thin Solid Films, 360, 250-255.
12) Cheng X. F., Leng W. H., Pi O. Y., Zhang Z., Zhang J. Q., Cao C. N., 2007, Enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 film electrode by in situ photoelectrogenerating active chlorine, Transations of Nonferrous Metals Society of China, 17, 1087-1092.
13) 김동석, 박영식, 2007, 불용성 전극을 이용한 Rhodamine B의 전기화학적 탈색, 한국물환경학회지, 23(3), 377-384.
14) 김광욱, 이일희, 김영준, 이미혜, 신동우, 2003, TiO_2 박막 코팅 전극체를 이용한 광촉매-전해 반응기에서 4CP 분해 연구, 화학공학, 41(2), 160-166.
15) 박영식, 김동석, 2007, 분말 광촉매를 이용한 광전기촉매 공정에서 염료의 색 제거, 한국환경과학회 추계학술발표대회논문집, 16(2), 271-274.
16) Ollis S. F., Pelizzetti E., Serpone N., 1991, Photocatalyzed destruction of water contaminants, Environ. Sci. Technol., 25, 1523-1529.
17) Matos J., Laine J., Herrmann J. M., 1999, Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water, Carbon, 37, 1870-1872.
18) Catanho M., Geoffory R. P. M., Motheo A. J., 2006, Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes, Applied Catalysis B: Environ., 62, 193-200.
19) 김지혜, 2001, 광촉매 산화반응을 이용한 Rhodamine B 분해, 석사학위논문, 화학공학과, 부산대학교, 부산.
20) Wang K H., Hsieh Y. H., Chou M. Y., Chang C. Y., 1999, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, Applied Catalysis B: Environ., 21, 1-8.
21) Raghu S., Basha C. A., 2007, Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor-a pilot plant study, Journal of Hazardous Materials B, 139, 381-390.
22) Shifu C., Gengyu C., 2002, Photocatalytic oxidation of nitrite by sunlight using TiO_2 supported on hollow glass microbeads, Solar energy, 73(1), 15-21.
23) 김탁현, 박철환, 배우근, 신응배, 김상용, 2001, RuO_2/Ti 전극에 의한 염색폐수의 전기화학적 산화처리, 한국섬유공학회지, 38(7), 366-372.
24) Grimau V. L., Gutiérrez M. C., 2006, Decolorization of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light, Chemosphere, 62, 106-112.