

나노-TiO₂ 입자로 코팅된 다공성 담체의 광촉매 반응에 관한 동력학

Kinetics of Photocatalytic Reactions with Porous Carriers Coated with Nano-TiO₂ Particles

박성준 · Bruce E. Rittmann · 배우근^{†,*}
 Seongjun Park · Bruce E. Rittmann · Wookeun Bae^{†,*}

아리조나대학 · *한양대학교 토목 · 환경공학과

Center for Environmental Biotechnology in Biodesign institute at Arizona State University

* Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

(2009년 8월 31일 접수, 2009년 9월 28일 채택)

ABSTRACT : Toxic and recalcitrant organic pollutants in wastewaters can be effectively treated when advanced oxidation and biodegradation are combined, ideally with intimate coupling, in which both processes occur simultaneously in the same system. One means to achieve intimate coupling is to coat nanoscale TiO₂ on the outside of macroporous biofilm carriers. This study investigated the kinetics of photocatalysis with TiO₂-coated porous carriers. The carriers were made of polyvinyl alcohol (PVA) and coated with TiO₂ using a low-temperature sol-gel process. The TiO₂-coated carriers catalyzed the oxidation of methylene blue (MB) effectively under irradiation of UV light. The overall reaction rate with adsorption and photolysis saturated at high MB concentration, and approached the adsorption rate, which was first order for all MB concentrations. This result indicates that adsorbed MB may have slowed photocatalysis by blocking active sites for photocatalysis. The overall kinetics could be described by a quasi-Langmuir model. The estimated maximum specific (per unit mass of TiO₂) transformation rate of MB by the TiO₂-coated carriers was four times larger than that obtained from slurry-TiO₂ reactors. This observation demonstrated that the TiO₂ present as a coating on the carriers maintained high efficiency for transforming recalcitrant organic matter via photocatalysis. These findings serve as a foundation for advancement of an intimate coupling of photocatalysis to biodegradation.

Key words : Quasi-Langmuir model, Photocatalysis, Intimate coupling, Recalcitrant organics, Macroporous carrier, Low-temperature sol-gel method, Titanium dioxide

요약 : 난분해성 및 독성 폐수 처리는 고급산화 기술과 생물학적 처리가 친화결합(intimate coupling)을 이룰 때 최적의 효과를 거둘 수 있다. 본 연구에서는 광촉매 산화와 생물학적 처리를 친화결합하도록 고안된 다공성 TiO₂ 코팅 담체를 제조하여 광촉매 반응에 관한 동력학 연구를 수행하였다. 저온 sol-gel 코팅법으로 제조된 PVA 재질의 다공성 TiO₂ 담체는 UV 조사하에서 methylene blue (MB)를 효율적으로 분해하였다. 시험 농도(최대 100 μM)에서 MB의 흡착속도는 1차반응(first-order reaction)의 성질을 보였으며, 흡착과 산화를 포함한 총반응속도는 유사 Langmuir 모델로 예측 가능하였다. 이러한 원인은 담체 표면에 MB가 흡착됨에 따라 UV 조사에 의하여 광촉매 반응이 일어날 표면이 줄어들었기 때문인 것으로 판단된다. 다공성 TiO₂ 담체의 단위 TiO₂ 량당 최대 MB 제거속도는 슬러리 TiO₂ 반응기에서 얻은 MB 제거속도보다 4배 더 빨랐다. 본 연구로 인하여 저온 sol-gel 코팅법으로 제조한 PVA 재질 다공성 TiO₂ 담체가 성공적인 광분해 반응을 나타내는 것이 확인되었으며, 동 담체에 대한 광촉매 반응의 동력학적 성질이 구명되어, 향후 생물처리를 친화결합시킬 수 있는 연구 방향을 확보하였다.

주제어 : 유사-Langmuir 모델, 광촉매(TiO₂) 산화, 친화결합(intimate coupling), 난분해성 폐수, 다공성 담체, 저온 sol-gel 코팅

1. 서론

현재 전 세계적으로 유통되는 화학물질의 수는 10만종이 넘으며, 지금도 새로운 화학 물질이 매년 2,000종 이상 합성되고 있다.¹⁾ 새로이 합성되거나 이미 사용되고 있는 화학 물질들의 상당수는 인간과 환경에 유해하며, 그 대표적인 것이 화학 및 석유화학 산업에서 배출되는 염소계 화합물이다. 이

와 같은 물질은 생체 독성 혹은 난분해성을 띠고 있어서 생물학적 기술만으로는 처리하기 어렵다.

난분해성 물질의 처리를 위하여 화학적 산화와 생물학적 처리 기술을 조합하려는 시도들이 있어 왔으며,²⁾ 지금까지 보고된 조합들은 주로 생물학적 처리 공정 전에 화학적 고급산화물을 적용한 것들이었다.³⁾ 이때, 화학적 처리와 생물학적 처리는 다른 반응기에서 시차를 두고 이루어지므로 이러한 조합방

[†] Corresponding author : E-mail : wkbae@hanyang.ac.kr Tel : 031-400-5148 Fax : 031-417-8139

식을 순차결합(sequential coupling)이라고 부를 수 있다.⁴⁾ 이상적인 순차결합은 고급산화공정이 난분해성 오염물질을 분해성으로 전환시키고 생물학적 처리공정이 후속처리를 담당하도록 하는 것이다. 그러나 실제로는 산화제가 가진 높은 반응성과 비선택성으로 인하여 생분해성 물질마저 산화되며, 이 때문에 경제성이 나빠진다. 때로는 오히려 난분해성 최종 산물을 생성한다.⁴⁾ 따라서 순차결합의 단점을 보완하기 위해서는 화학적 산화반응 가까이(proximity)에서 생물학적 처리가 일어날 수 있도록 하여 분해성 물질을 경쟁적으로 처리하도록 하는 것이 필요하다. 그러나 이를 위해서는 화학처리의 독성으로부터 미생물을 보호할 수 있는 수단이 있어야 한다.

Marsolek 등⁴⁾은 고급산화의 독성으로부터 미생물을 보호하기 위하여 나노입자상의 광촉매(TiO₂)가 코팅된 다공성 담체를 고안하였다. 이들은 담체의 내부 공극(pore)에 생물막을 형성, 유지함으로써 담체의 외부에 코팅된 광촉매 표면에서 생성된 OH radical로부터 미생물을 보호할 수 있음을 보여주었다. 이때 화학산화와 미생물처리는 동일반응조에서 동시에 일어나므로 Marsolek 등⁴⁾은 이를 친화결합(intimate coupling)이라 명명하였다. Marsolek 등⁴⁾은 친화결합반응에 관한 연구에서 제지산업등으로부터 배출되는 trichlorophenol (TCP)가 생물학적 단독처리를 이용할 경우 전혀 처리되지 않았고 광촉매 단독처리의 제거효율보다 최대 30%까지 증가하는 것을 보여주었다. 한편, 형광물질을 이용한 confocal scanning laser microscope (CSLM) 관찰은 담체의 외부보다는 내부에 활성 미생물이 많이 분포하여 성장하고 있음을 보여주었다.

그러나 Marsolek 등⁴⁾이 연구에서 사용한 셀룰로즈 담체는 시간이 지남에 따라 화학반응에 의하여 담체표면이 검게 산화됨과 동시에 재질의 약화로 이어져 광촉매가 담체표면으로부터 점진적으로 이탈하는 결과를 가져왔으므로 담체 재질에 대한 개선이 요구되었다. 친화결합반응에 사용되는 담체는 강도, 내구성, 적당한 비중 등이 기본적으로 요구되며, 고급산화화를 위한 광촉매의 코팅이 가능해야하고, 생물막을 유지할 수 있는 적당한 크기의 공극이 있어야 한다. 또한, 친화결합을 이용한 처리공정의 설계를 위하여는 고급산화 반응과 미생물 반응의 동력학적 특성을 이해하고 정량화할 필요가 있다.

본 연구에서는 광촉매 산화 연구에서 표준 물질로 흔히 사용되는 methylene blue 를 이용하여 nano-TiO₂ 입자로 코팅된 polyvinyl alcohol (PVA) 재질의 다공성 담체의 광촉매 반응을 조사하고 이를 슬러리상 TiO₂의 광촉매 반응과 비교함으로써 PVA-TiO₂ 담체의 반응특성을 구명하고, 기존의 광촉매 반응 동력학 모델들(선형모델과 유사-Langmuir 모델)을 비교함으로써 담체의 광촉매 반응을 설명할 수 있는 적

절한 모델을 찾고자 하였다. 본 연구를 통하여 TiO₂담체의 광촉매 반응속도가 정량화 됨으로써 향후 친화결합 반응에서 예상되는 미생물의 성장에 의한 추가적인 오염물질 처리를 정량적으로 평가할 수 있는 기반이 마련될 수 있을 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 담체의 재질

선행연구에서 사용된 다공성 cellulose 담체는 광촉매 반응에서 생성되는 OH radical에 의해 장기적으로 운영될 시 담체가 손상되는 단점이 있었다.⁴⁾ 따라서, 본 연구에서는 polyvinyl alcohol (PVA) 재질의 상용화된 sponge형 다공성 담체(BioPOP, 엔텍 E&C)를 사용하였다. 이 담체는 정육면체(8×8×8 mm)로, 높은 공극율(88%)을 가지고 있어 미생물의 보유에 장점이 있고 비중이 1에 가깝기 때문에 반응기에서의 순환이 용이하다.

2.2. 광촉매의 코팅

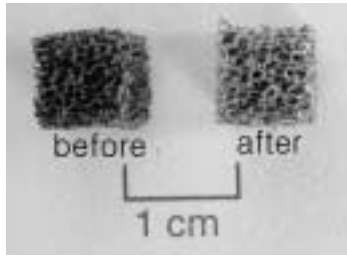
담체 코팅에는 일반적으로 sol-gel법이 사용되는데, sol-gel 용액은 titanium (IV) alkoxide가 고온 (>500℃)에서 나노 입자로 소결되는 과정이 필요하다.⁵⁾ 그러나 본 연구에 사용된 sponge형 담체의 경우 고온에서 polyvinyl alcohol 재질이 녹아 내리는 것을 예비실험에서 확인하였으므로 소결과정의 중간에 trimesic 산을 첨가함으로써 저에너지 반응경로를 유도하는 저온 sol-gel 코팅법을 사용하였다.⁶⁾

Cannon 등⁶⁾의 방법에 따라 titanium isopropoxide (48 g, 168 mmol)를 10분 동안 300 mL의 nitric acid (0.075 M)에 첨가하였다. 공기와 접촉을 최소화한 상태에서 용액을 교반하며 80℃에서 8-12 시간 유지하였다. 용액을 공냉 후, 기름 증탕을 이용하여 130℃에서 18 시간 동안 가열하고 다시 공냉하였다. 마지막으로 담체를 증발접시에 담아 80℃ 오븐에서 5 시간 동안 정지함으로써 담체에 TiO₂ 입자가 견고하게 부착되도록 하였다.

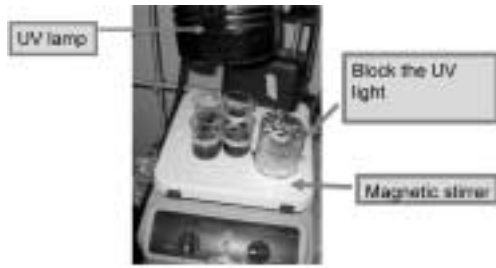
코팅 전 공담체는 진한 갈색이었으나 코팅 후 밝은 갈색으로 변화하였으며(Fig. 1a), 14회에 걸친 코팅 전과 후의 무게정량 결과 담체에 코팅된 TiO₂ 양은 g 공담체당 305±74 mg으로 측정되었다.

2.3. Methylene blue의 광촉매 반응 실험

TiO₂ 코팅 다공성 담체를 이용한 Methylene blue (MB) 제거 실험은 초기농도를 달리한(12.5, 25, 50, 및 100 μM) MB 용액 100 mL가 담긴 4개의 비이커에 1 g (공담체기준)



(a) Porous carriers



(b) Batch reactors

Fig. 1. Porous carriers before and after being coated by TiO₂ (a) and experimental set up of photocatalytic batch reactors for methylene blue tests (b).

상당의 TiO₂ 담체를 넣어 준비하였다(Fig. 1b). 광촉매 반응이 배제된 단순 흡착 시험을 위한 반응기는 알루미늄 호일로 UV를 차단한 상태에서 동일한 방법으로 준비되었다. 분석을 위한 시료 채취는 반응시간 0, 5, 10, 15, 20, 30 그리고 60분의 총 7회를 기본으로 하고, 필요 시 추가하였다. 채취된 시료는 UV spectrophotometer (Carry 50 bio, Varian)를 이용하여 664 nm에서 잔존 MB를 측정하였다. 이때 사용된 UV lamp (UVP-B-100AP, UVP products, Upland, CA)의 파장은 365 nm, 강도는 21.7 mW/m²였다.

슬러리상 TiO₂ (P25, Degussa)를 이용한 MB 제거 실험은 담체 실험에서와 동일한 방법으로 6 μM MB 용액을 추가로 사용하여 수행하였으며, 주입된 TiO₂의 양은 MB 용액 100 mL 당 0.05, 0.25 그리고 0.5 g으로 다양하였다.

2.4. 광촉매 반응 모델

TiO₂ 코팅 담체의 MB 제거 동력학 모델을 결정하기 위하여 가장 빈번히 사용되는 선형(linear) 모델과 유사-Langmuir (quasi-Langmuir) 모델을 선정하여 비교하였다.

2.4.1. 선형 모델

선형 모델은 광촉매 반응을 설명하기 위하여 빈번히 사용된다.⁷⁻⁹ 선형 모델은 광촉매 반응의 근간을 이루는 흡착반응과 광촉매 산화반응을 묘사하는 두개의 1차반응식으로 구성되며, 물질수지는 식 (1)과 같다. 총반응상수($k_{overall}$)는 식 (1)

의 적분식(식 (2))으로부터 회기분석을 통해 구할 수 있다. 같은 방법으로 UV를 배제한 실험(광촉매 산화 반응=0)으로부터 흡착반응의 속도상수를 구할 수 있으며, 식 (3)으로부터 광촉매 산화반응 속도상수 $k_{photocatalysis}$ 를 얻을 수 있다. 반응대상물질에 따라 광분해(photolysis)를 고려하는 경우도 있으나 MB의 경우 예비실험에서 이러한 반응이 관찰되지 않았으므로 물질수지에서 배제하였다. 만일 반응이 선형모델로 설명될 수 있다면, 초기 MB 농도에 무관하게 각 반응이 동일한 1차 속도상수 값을 가질 것이다.

$$\begin{aligned} \frac{d[MB]}{dt} &= -k_{overall} \cdot [MB] \\ &= -(k_{adsorption} + k_{photocatalysis}) \cdot [MB] \end{aligned} \quad (1)$$

$$[MB] = [MB]_0 e^{-k_{overall} \cdot t} \quad (2)$$

$$k_{photocatalysis} = k_{overall} - k_{adsorption} \quad (3)$$

여기서, t =반응시간, $[MB]$ = MB 농도, $[MB]_0$ = 초기 MB 농도, k_i = 흡착, 광촉매산화 혹은 총반응의 1차속도상수를 각각 의미한다.

2.4.2. 유사-Langmuir 모델

유사-Langmuir 모델은 Turchi와 Ollis¹⁰에 의하여 제시되었으며 광촉매 반응을 설명하기 위하여 폭넓게 사용되고 있다.^{11,12} 이들은 흡착, 광반응, radical 생성반응 등 단위 반응들을 물질수지 식에 포함하여 이로부터 정상상태의 광촉매 반응을 Langmuir의 adsorption isotherm 모델과 비슷한 식으로 도출하였다(식 (4)). 서로 다른 초기 농도에서의 초기 반응속도를 측정하여 식 (4)에 의거한 비선형회기분석으로 κ 및 α 값을 각각 얻어낼 수 있다.

$$\frac{d[MB]}{dt} = \frac{\kappa\alpha[MB]}{1+\alpha[MB]} \quad (4)$$

여기서, κ = 최대 MB 제거속도 ($\mu\text{M-MB}/\text{min}$), $1/\alpha$ = 최대 속도의 절반($1/2 \cdot \kappa$)에 해당하는 MB 농도를 의미한다.

2.4.3. 모델의 비교

TiO₂ 코팅 다공성 담체의 MB 제거 동력학 모델을 선정하기 위하여 각각의 모델로부터 계산된 각 초기 농도에서의 반응속도에 대한 모사값과 실험값 사이의 잔차제곱의 합(residual sum of squares(RSS), $\sum(R_{\text{experiment}} - R_{\text{model}})^2$)을 비교함으로써 두 모델의 적합성을 평가 하였다.

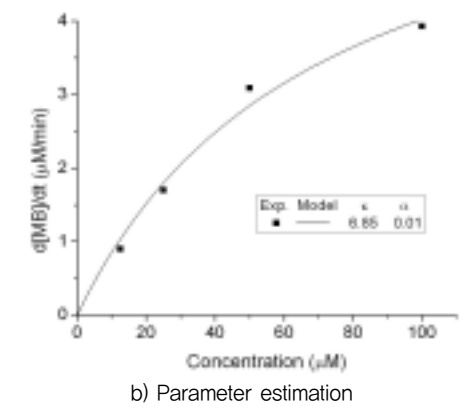
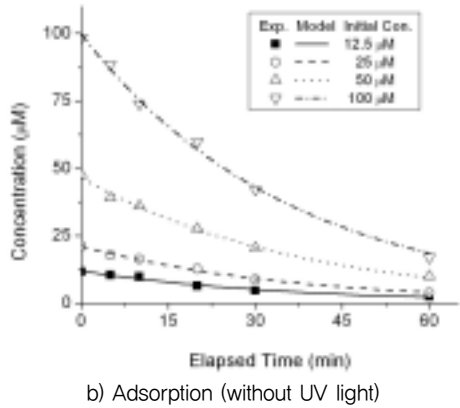
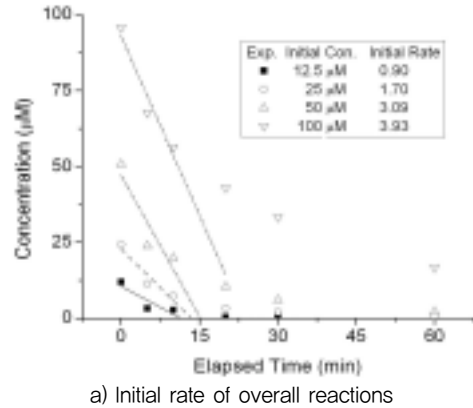
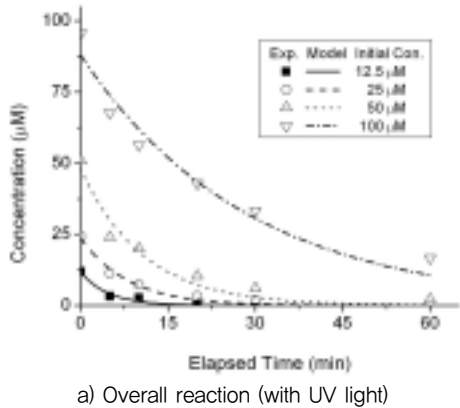


Fig. 2. Methylene blue test with and without UV light at various initial concentrations. Lines are fitting to data with the linear model.

Fig. 3. Parameter estimation for the quasi-Langmuir model using initial MB concentrations and relevant initial reaction rates.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 TiO₂ 담체의 Methylene blue 제거

준비된 TiO₂ 담체를 이용한 다양한 초기 MB 농도에서의 광촉매반응 실험 결과를 Fig. 2a에 나타내었다. 또한 UV를 차단한 상태에서의 수행한 TiO₂ 담체의 MB 흡착실험 결과를 Fig. 2b에 나타내었다. 실선 및 파선들은 선형모델을 이용하여 데이터에 fitting 한 것이다.

UV를 조사한 경우(Fig. 2a)가 그렇지 않은 경우(Fig. 2b)보다 각 초기농도에서 더 빠른 제거 경향을 보여 광촉매 산화반응이 일어나고 있음을 뒷받침하고 있다. 흡착실험(Fig. 2b)의 경우 선형모델이 실험데이터와 잘 맞아 흡착속도가 1차반응을 따르고 있음을 보여 주었다. 그러나 총 반응의 경우는 초기 농도가 높을수록(특히 100 μM 에서) 모델 예측은 부정확해 졌으며, 이로부터 광촉매반응을 선형모델로 나타내는 데는 무리가 따름을 알 수 있었다.

한편, Fig. 3은 유사-Langmuir 모델을 적용하여 실험결과에 fitting한 것이다. 유사-Langmuir 모델은 비선형성으로 인하여 적분식이 시간을 독립변수로 하는 식으로 정리될 수 없

다. 따라서 Fig. 3a와 같이 각 초기농도에서의 초기 3개 데이터를 선택하여 $R_{overall} = \Delta[MB] / \Delta t$ 로 초기 반응속도를 추정한 후 Fig. 3b와 같이 4개의 초기농도와 대응하는 초기 반응속도로부터 비선형회기분석을 수행하여 계수값들을 추정하였다.

3.2. 선형 모델과 유사-Langmuir 모델의 비교

Table 1은 광촉매 반응의 batch 실험으로부터 얻어진 결과를 식 (1)~(4)로 분석하여 선형모델과 유사-Langmuir 모델의 동력학 계수들을 정리한 것이다.

선형모델에서 흡착속도계수($k_{adsorption}$)의 경우 초기 농도의 변화에도 불구하고 그 계수 값의 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있는데, 이는 흡착이 1차반응을 충실히 따르고 있음으로 보이는 것이다. 한편, 흡착과 광촉매 산화반응이 포함된 총반응계수($k_{overall}$) 값들은 MB 초기농도가 12.5에서 100 μM로 높아질수록 현저히 감소($0.21 \rightarrow 0.04 \text{ min}^{-1}$) 하는 경향을 보였다. 이러한 계수 값의 변화는 광촉매 산화계수($k_{photocatalysis}$)에서 더욱 두드러져 광산화 반응은 1차반응을 따르지 않음을 보여 주었다. 이러한 원인은 담체의 흡착능은 아직 포화상태에 이르지 않은 반면 담체 표면에 MB가 흡착됨에 따라 UV 조

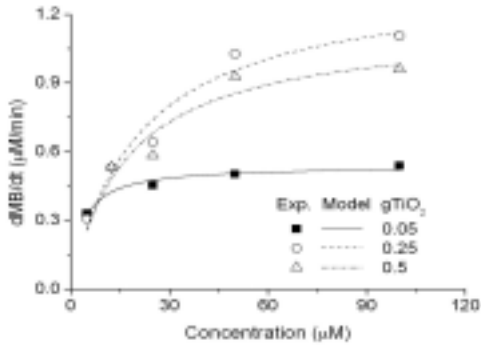


Fig. 4. Photocatalytic degradation rate of methylene blue in slurry-TiO₂ reactors at various methylene blue concentrations (Symbols: experiment, Lines: quasi-Langmuir model).

사에 의하여 광촉매 반응이 일어날 표면이 줄어들었기 때문인 것으로 판단된다. 이는 향후 연속류의 친화결합반응기에서 최적의 분해속도를 유지하기 위한 설계의 방향을 제시하는 것이다. 한편, 유사-Langmuir 모델은 4개의 초기 농도와 대응하는 초기 반응속도($R_{overall}$)부터 κ 는 6.85 $\mu\text{M}/\text{min}$, α 는 0.014 μM^{-1} 로 계산 되었다 (Fig. 3b).

Table 2는 4개 초기농도 실험에서 얻은 data set에 대한 각 모델 예측치의 잔차제곱합(RSS)을 보여준다. 선형모델은 각 초기 농도 별로 최적 계수를 사용하여 잔차제곱을 계산하더라도 0.2-2.9인데 반해 유사-Langmuir 모델에서는 0.004-0.073에 불과하였다. 따라서 유사-Langmuir 모델이 다공성 TiO₂ 담체의 광촉매반응을 해석하는데 더 적합한 것으로 나타났다.

3.3. 슬러리 TiO₂와 다공성 담체의 Methylene blue 제거 성능 비교

Fig. 4는 다양한 슬러리 TiO₂ 주입량에서 초기 MB 농도에 따른 초기 MB 제거 속도의 변화를 보여준다. MB 농도가 증가할수록 이의 제거속도도 점점 증가한 후 최고치에 이르는 포화 곡선(saturation curve)을 보여 주었으며, 유사-Langmuir 모델은 측정치의 변화 경향을 잘 나타내 주고 있다. 유사-Langmuir 모델을 이용한 비선형회기분석 결과 TiO₂ 주입량이 0.05 g에서 0.25 g으로 증가할 때 최대제거속도(κ)가 0.54 $\mu\text{M}/\text{min}$ 에서 1.35 $\mu\text{M}/\text{min}$ 으로 증가하였으나 0.5 g에서는 오히려 1.15 $\mu\text{M}/\text{min}$ 로 감소하였다. 이를 단위 TiO₂ 량에 대한 제거속도로 환산하면, TiO₂ 0.05 g에서 10.8 $\mu\text{M}/\text{gTiO}_2\text{-min}$, 0.25 g에서 5.4 $\mu\text{M}/\text{gTiO}_2\text{-min}$, 0.5 g에서 2.3 $\mu\text{M}/\text{gTiO}_2\text{-min}$ 로 TiO₂ 주입량이 증가할수록 감소하였다. 이는 부유 TiO₂ 입자가 UV의 투과를 막아 스스로 광촉매 산화반응을 방해(hindered inhibition)하기 때문인 것으로 판단된다.¹³⁾

한편, 다공성 TiO₂ 담체의 최대제거속도(κ)를 단위 TiO₂ 양

에 대한 속도로 환산하면 22.5 $\mu\text{M}/\text{gTiO}_2\text{-min}$ (=6,846 $\mu\text{M}/\text{min} \div 0.306 \text{ gTiO}_2$)가 되는데, 이는 비슷한 TiO₂ 주입량(0.25 g)의 슬러리 TiO₂ 실험에서 얻은 5.4 $\mu\text{M}/\text{gTiO}_2\text{-min}$ 와 비교할 때 다공성 담체에 코팅된 TiO₂의 성능이 4배 더 우수한 것을 알 수 있다.

뿐만 아니라 기존의 cellulose 담체에 비해 본 연구의 PVA 담체의 성능이 더 우수한 것으로 나타났다. 초기 MB 농도 50 μM 에서 약 2.5 $\mu\text{M}/\text{min}/\text{gCarrier}$ 의 제거속도를 보인 선행 연구 결과¹⁴⁾에 비해 본 연구에서는 3.09 $\mu\text{M}/\text{min}/\text{gCarrier}$ 로 반응속도가 20% 향상되었다. 이러한 성능향상은 TiO₂ 코팅기법과 관련이 있는 것으로 생각되었다. 본 연구에서 사용된 저온 sol-gel 코팅법은 다공성 담체에는 처음 시도된 것으로, Marsolek 등⁴⁾이 cellulose 담체에 사용한 단순 부착법에 비하여 TiO₂의 표면접착력이 향상되는 것으로 조사되었다. Marsolek 등⁴⁾은 소결과정의 고온을 피하기 위하여 소결이 이미 완료된 나노 TiO₂ 제품(P25, Degussa)을 분산제에 타서 다공 담체 표면에

Table 1. Parameter estimation for photocatalysis with macroporous carriers at various initial methylene blue concentrations

Linear model			
Initial MB concentration (μM)	$k_{overall}$ (min^{-1})	$k_{adsorption}$ (min^{-1})	$k_{photocatalysis}^*$ (min^{-1})
12.5	0.2087	0.0285	0.1802
25	0.1223	0.0278	0.0945
50	0.0932	0.0266	0.0666
100	0.0351	0.0281	0.0070
Quasi-Langmuir model			
Initial MB concentration (μM)	$R_{overall}^{**}$	κ ($\mu\text{M}/\text{min}$)	α (μM^{-1})
12.5	0.90	6.846	0.014
25	1.70		
50	3.09		
100	3.93		

* $k_{photocatalysis} = k_{overall} - k_{adsorption}$,

** $R_{overall} = \Delta[\text{MB}]/\Delta t$ near $t=0$, estimated from Fig. 3a

Table 2. Residual sum of squares (RSS) calculated from predictions by the linear model and quasi-Langmuir model

Initial MB concentration (μM)	Reaction rate, R ($\mu\text{M}/\text{min}$)			RSS of Linear model ^a	RSS of quasi-Langmuir model ^b
	Linear model ¹	quasi-Langmuir model ²	Experiment ³		
12.5	2.6	1.0	0.9	2.9	0.014
25	3.1	1.8	1.7	1.8	0.006
50	4.7	2.8	3.1	2.5	0.073
100	3.5	4.0	3.9	0.2	0.004
RSS*				7.4	0.097

*RSS= residual sum of squares, $\sum (R_{\text{experiment}} - R_{\text{model}})^2$, 1: $k_{overall} \times [\text{MB}]_0$, 2: $\kappa \times \alpha \times [\text{MB}]_0 / (1 + \alpha \times [\text{MB}]_0)$, 3: $R_{overall}$ from Table 1, a: $(R_3 - R_1)^2$, b: $(R_3 - R_2)^2$

접착하였기 때문에 부착력과 반응성이 낮았던 데 비하여 본 연구의 저온 sol-gel 코팅법에서는 trimesic 산이 가교역할⁶⁾을 함으로써 이러한 성질이 향상된 것으로 판단된다.

4. 결론

광촉매 산화와 생물학적 처리를 친화결합(intimate coupling)하도록 고안된 다공성 TiO₂ 코팅 담체의 광촉매 반응에 관한 동력학 연구가 수행되었다. 저온 sol-gel 코팅법으로 TiO₂를 표면에 견고히 부착시킨 PVA 재질의 다공성 담체는 UV 조사하에서 methylene blue (MB)를 효율적으로 분해하였다. 시험 농도(최대 100 μM)에서 MB의 흡착속도는 1차반응(first-order reaction)으로 나타낼 수 있었으나, 광촉매 산화속도는 1차반응을 따르지 않아 초기 MB 농도가 증가할수록 1차반응 상수 값이 작아졌다. 이 때문에 흡착과 산화를 포함한 총반응속도는 농도에 대해 포화곡선의 성질을 나타냈으며, 이러한 경향은 유사 Langmuir 모델로 예측 가능하였다. 실험 조건에서 다공성 TiO₂ 담체의 단위 TiO₂ 량당 최대 MB 제거 속도는 22.5 μM/gTiO₂-min로, 슬러리 TiO₂ 반응기에서 얻은 5.4 μM/gTiO₂-min보다 4배 더 빨랐다. 본 연구에서 저온 sol-gel 코팅법으로 제조한 PVA 재질 다공성 TiO₂ 담체가 성공적인 광분해 반응을 나타내는 것이 확인되었으며, 동 담체에 대한 광촉매 반응의 동력학적 성질이 구명되어, 향후 생물처리를 친화결합시킬 수 있는 바탕을 확보하였다.

KSEE

사 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (KRF-2006-352-D00122)

참고문헌

1. 환경부, 환경백서, p. 719(2007).
2. Scott, Jon P., and Ollis, David F., "Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations", *Environ. prog.*, Vol. **14**(2), 88~103(1995).
3. Marco A., Andrea T., Massimo M., and Arvind V., "Propagation

- velocity of the reaction front in addition polymerization systems, *Journal of polymer science Part A*", *Polym. Chem.*, **35**(6), 1047~1059(1997).
4. Marsolek, M. D., Torres, C. I., Hausner, M., and Rittmann, B. E. "Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor", *Biotechnol. Bioeng.*, **101** 83~92(2008).
5. Hench, L. L., J. K. West, "The Sol-Gel Process", *Chem. Rev.*, **90** pp. 33(1990).
6. Cannon, A. S., Morelli, A., Pressler, W., Warner, J. C., and Guarrera, D. "The low temperature processing of titanium dioxide films by the addition of trimesic acid", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **36**, 157~162(2005).
7. Cho, M., Chung, H., Choi, W., and Yoon, J., "Linear correlation between inactivation of E-coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection", *Water Res.*, **38**(4), 1069~1077(2004).
8. Lakshmi, S., Renganathan, R., and Fujita, S., "Study on TiO₂-Mediated Photocatalytic Degradation of Methylene-Blue", *J. Photochem. Photobiol.*, **88**(2-3), 163~167(1995).
9. Lee, B. N., Liaw, W. D., and Lou, J. C., "Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension", *Environ. Eng. Sci.*, **16**(3), 165~175(1999).
10. Turchi, C. S., and Ollis, D. F. "Photocatalytic Degradation of Organic-Water Contaminants-Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack". *J. Catal.*, **122**, 178~192(1990).
11. Suda, Y., and Nagao, M., "Adsorption of Organic-Molecules on Titanium-Dioxide (Rutile) Surface", *J. Chem. Society-Faraday Trans.*, **83**, 1739~1750(1987).
12. Alfano, O. M., Cabrera, M. I., and Cassano, A. E. "Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack-I. Reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects", *J. Catal.*, **172**, 370~379(1997).
13. Benito, S., Hugo, I., De, Lasa., Miguel, S., Photocatalytic Reaction Engineering(2005).
14. Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor. 2nd year annual Report of NSF, Award number: 0651794.