

# 회전원판 광촉매 반응기(Rotating Disk Photocatalytic Reactor)를 이용한 Rhodamine B의 색 제거

박영식<sup>†</sup>

대구대학교 보건과학부

## Decolorization of Rhodamine B using Rotating Disk Photocatalytic Reactor

Young Seek Park<sup>†</sup>

Division of Health Science, Daegu University, Gyeongsok, 712-714, Korea

(Received 22 September 2004, Accepted 25 October 2004)

**Abstract** : The photocatalytic oxidation of Rhodamine B (RhB) was studied using immobilized TiO<sub>2</sub> and rotating disk photocatalytic reactor. Immobilized TiO<sub>2</sub> onto the surface of the aluminum plate was employed as the photocatalyst and two 20 W germicidal lamps and two 20 W UV-BLB lamps were used as the light source and the reactor volume was 1.0 L. The effects of parameters such as the number of rotating disk, rpm of rotating disk, the number of coating, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-fenton amounts, and the concentrations of anions and cations (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>) were examined.

**keywords** : UV/TiO<sub>2</sub>, Dye, Rotating disk, Rpm,

### 1. 서 론

고급산화법 중에서 TiO<sub>2</sub> 공정은 광촉매로서 반도체인 TiO<sub>2</sub>에 가시광선영역과 근접한 자외선(near UV)의 조사로 높은 산화력을 얻을 수 있고, 독성이 없고, 가격이 저렴하기 때문에 염료를 포함하는 폐수의 산화기술로 연구되고 있다(Fox et al., 1993). 그러나 광촉매로 사용되는 TiO<sub>2</sub> 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후의 문제점이 나타나면서, 촉매의 고정화문제가 제시되기 시작하였다(김 등, 1996).

많은 연구자들이 여러 종류의 담체 즉, 유리판, stainless steel, 테플론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에 TiO<sub>2</sub> 고정화를 시도하였다(Jung et al., 2002; Kobayakawa et al., 1998).

회전원판 광촉매 반응기(RDPR : Rotating Disk Photocatalytic Reactor)는 회전식이나 연속운전으로 유기물을 처리하며 반응기 상부를 밀폐시킬 때 기상과 액상의 유기물을 동시에 분해시킬 수 있다. 회전원판 광촉매 반응기는 고정화된 광촉매를 이용하며, 이상적인 CSTR과 같은 거동을 하므로 혼합이 잘되며 주위 공기를 이용할 수 있기 때문에 폭기시킬 필요성이 없는 장점 외 반응이 얇은 액체 막내에서 일어나므로 물질전달이 원활하다는 것이 가장 큰 장점이다(Arturo et al., 2001).

회전원판 광촉매 반응기의 적용을 위해서는 반응속도에 미치는 여러 가지 설계와 운전인자 및 용액의 성질에 대한 고찰이 필요하다. 회전원판 광촉매 반응기의 성능에 영향을

미치는 설계 인자로는 광촉매 종류, UV 광원 종류와 숫자, 코팅방법, 원판 개수 등이 있으며, 운전인자로는 원판 회전 속도 용액의 성질로는 무기 이온 종류와 농도 및 pH 등이 있다(Dionysiou et al., 2002).

따라서 본 실험에서는 회전원판 광촉매 반응기에 적합한 코팅방법 및 최적 설계와 운전조건을 찾아 회전원판 광촉매 반응기의 적용가능성을 고찰하였다.

### 2. 재료 및 방법

본 실험에 사용한 안료는 양이온성 안료인 Rhodamine B (RhB)이고, TiO<sub>2</sub>는 Degussa의 P-25 (입자 크기 : 30 nm, Anatase 구조 : 70%, Rutile 구조 : 30%, BET 표면적 : 50 m<sup>2</sup>/g) 제품을 사용하였다.

회전원판은 지름 12 cm이고 3 mm 두께의 아크릴 판과 0.4 mm 두께의 알루미늄 판을 이용하였다. 아크릴 판은 사포로 표면을 거칠게 하고 세척, 건조 과정을 거쳐 실리콘 실란트를 얇게 도포하고 분말 광촉매를 도포하여 24시간 건조 후 사용하였으며, 알루미늄 판은 20 g/L의 광촉매 용액에 함침한 뒤 실온 건조하고 300°C로 유지되는 전기로에서 3시간동안 소성한 후 사용하였다.

반응기는 아크릴 판으로 제작하였고 운전부피는 1.0 L이었으며 25 cm 길이의 축에 회전원판을 설치하였다. 광원으로 중심파장이 254 nm인 UV-C lamp (GL20, Sankyo Denki) 2개(20 W)와 중심파장이 360 nm인 UV-BLB lamp (F20T10BLB, Kwang Myung) 2개(20 W)를 반응기 옆에 설치하였다. 회전원판은 AC 모터와 속도조절기를 이용하여 속도를 조절하였다(Fig. 1). Fenton 산화용 시약은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
ysparkk@daegu.ac.kr

(30%)와  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, fenton 산화와 photo-fenton 산화를 위한 주입량은  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  몰 비가 0.1이 되도록 주입하였다(이 등, 1999). Fenton 산화는 jar-tester에서 실시하였으며, 교반속도는 급속교반에 해당하는 250 rpm으로 실시하였으며, 시간에 따라 시료를 채취한 후 암상자에 넣고 냉장보관하고 4시간 동안 침전시킨 뒤 상등액의 흡광도를 측정하였다. pH는 NaOH와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 이용하여 조절하였으며, 양이온과 음이온의 영향을 고찰하기 위하여, 음이온으로는  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  및  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 를, 양이온으로는  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  및  $\text{NaCl}$ 을 0.1 M의 농도로 조절하여 사용하였다.

RhB의 농도는 UV-vis spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 Rhodamine B의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다.

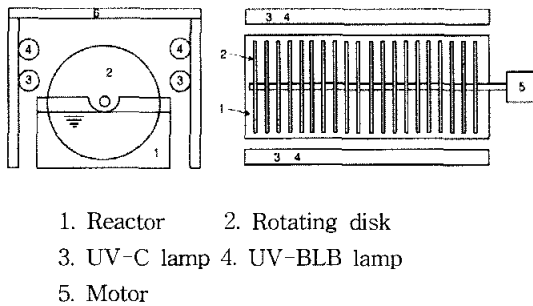


Fig. 1. Schematic diagram of rotating disk photocatalytic reactor.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 코팅방법에 따른 RhB 색 제거 비교

열처리 방법으로 코팅한 알루미늄 판과 비열처리 방법으로 코팅한 아크릴 판을 충전한 회전원판 광촉매 반응기에서의 RhB 색 제거를 Fig. 2(a)에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 아크릴 판에 코팅한 회전원판의 경우 초기반응속도는 알루미늄 판에 코팅한 원판보다 빠르게 나타났으나 30분 이후부터 속도가 느려졌다. 이와 같은 결과는 아크릴 판의 경우 Fig. 2(b)와 같이 반응초기에 아크릴 판에 흡착하는 RhB가 많기 때문에 빠르게 제거된다고 사료되었다.

초기 반응속도식을 1차식(first order kinetics)으로 나타내어 본 결과 아크릴 판에 코팅한 원판의 초기 반응속도 상수는  $6.61 \times 10^{-2} \text{ L/min}$ , 알루미늄 원판의 경우  $5.28 \times 10^{-2} \text{ L/min}$ 으로 나타나 아크릴 판의 초기 반응속도 상수가 1.25배 빠른 것으로 나타났으며, 흡착에 대해서도 초기 반응속도식으로 나타낸 결과 아크릴 원판은  $1.84 \times 10^{-2} \text{ L/min}$ , 알루미늄 원판은  $1.27 \times 10^{-2} \text{ L/min}$ 으로 나타나 아크릴 원판의 흡착에 의한 초기 반응속도 상수가 1.44배 높은 것으로 나타났는데 아크릴 원판에서의 빠른 초기 반응속도는 초기 흡착 반응속도와 관련 있는 것으로 사료되었다.

그러나 30분 이후의 느린 반응속도는 원판과 UV광의 접촉과 관련 있다고 사료되었다. 즉, 회전원판 1개의 두께와 코팅 두께를 제외할 경우 원판과 원판 사이의 간격이 아크릴 판의 경우 6 mm, 알루미늄 판의 경우 9.5 mm 정도가

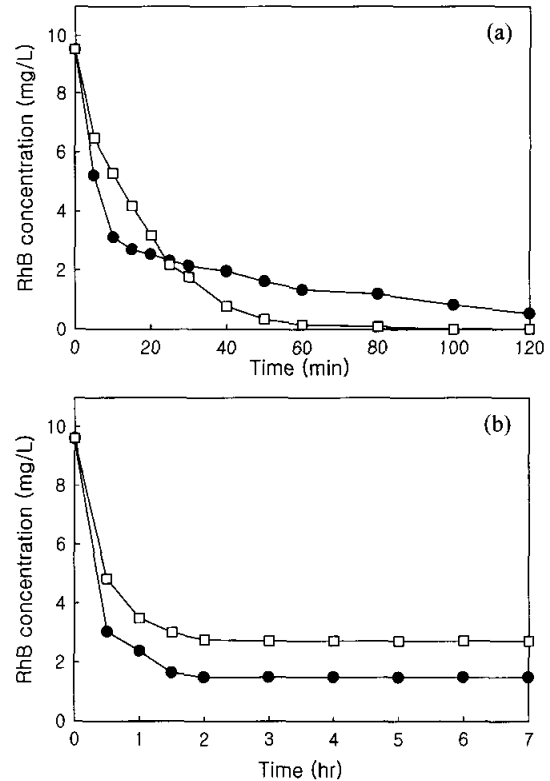


Fig. 2. Comparison of the decolorization and adsorption between acrylic and aluminum plate. (RhB conc.: 9.5 mg/L; rpm: 130; rotating disk : 25 ea), (a) decolorization (b) adsorption ●: acrylic; □: aluminum

되기 때문에 UV광 접촉과 관련 있다고 사료되었다. 향후 실험시 알루미늄 판과 같은 얇은 판에 비열처리 방법으로 코팅하는 것도 좋은 방안이라고 사료되었다.

#### 3.2. 원판 개수에 따른 RhB 색 제거

회전원판을 총 반응시간이 빠른 알루미늄 판으로 정한 뒤, 알루미늄 판 개수에 따른 RhB 색 제거를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보듯이 원판의 개수가 10개(원판 간격 23.7 mm)에서 20개(원판 간격 11.2 mm)개로 증가함에 따라 반응속도가 빨라지지만 25개(원판 간격 9.5 mm) 설치시 15개(원판 간격 15.8 mm)와 거의 같은 반응속도를 보였다. 이와 같은 결과는 원판 개수의 증가는 광원과 접촉하는 접촉 면적을 넓혀 반응속도가 증가하는 요인이 되지만 원판 사이의 거리가 9.5 mm 정도인 25개에서는 광이 원판 사이에 투과되는 것이 방해를 받아 UV 광이 접촉하는 면적이 줄어드는 결과를 초래하여 반응속도가 감소하는 결과를 가져오므로 회전원판 광촉매반응기에서 최적 원판 개수가 존재하며 본 실험범위에서는 20개가 최적 개수이며, 이때의 각 원판 사이의 간격 11.2 mm가 UV광이 이웃하는 원판들 사이에서 방해를 받지 않고 원판에 전달될 수 있는 최적거리이고 원판 개수 증가로 인한 반응면적 증가 효과를 최대한 얻을 수 있는 조건임을 알 수 있었다.

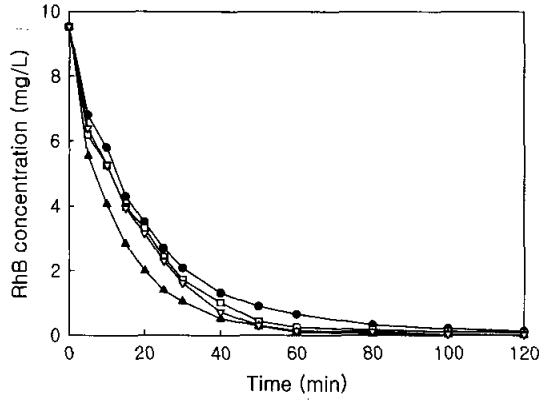


Fig. 3. Effect of disk number on the decolorization of RhB. (RhB conc.: 9.5 mg/L; rpm : 130)  
●: 10 ea; □: 15 ea; ▲: 20 ea; ▽: 25 ea

3.3. 회전원판의 회전속도에 따른 색 제거

회전원판 광촉매 반응기의 운전인자 중의 하나인 회전원판의 회전속도(50-200 rpm)가 RhB 색 제거에 미치는 영향을 고찰하였다. 반응속도는 광촉매 반응이 시작된 후 30분에 측정되었다. 30분이 선택된 것은 다른 조건에서 분해속도에 대한 다른 값을 얻기에 충분히 큰 시간이고 안정한 중간생성물질의 농도가 소량이라고 가정하기에 충분히 낮은 농도이다(Dionysiou et al., 2002). 25 rpm에서 반응속도는 0.111 mg/L.min, 130 rpm은 0.258 mg/L.min, 200 rpm에서는 0.269 mg/L.min으로 나타났다. 이를 saturation type dependency 식으로 표현하면 아래와 같다.

$$r_0 = \frac{0.354 w}{55.951 + w} \quad (1)$$

여기서,  $r_0$ 는 mg/L.min,  $w$ 는 rpm이다.

낮은 회전원판 속도에서(< 80 rpm) 반응속도가 느린 이유는 느린 회전으로 인해 물질전달계수(mass transfer coefficient)가 작고 원판이 중력의 효과에 의해 액체 막(liquid film)아래로 흐르는 면적이 적기 때문이라고 사료되었다. 후자의 경우 회전원판의 상부 쪽에서 반응이 일어나므로 원판에서의 액체 막의 넓이가 적어 총괄 반응속도가 줄어 든다고 사료되었다. 130 rpm에서는 반응속도가 상대적으로 높게 나타났으며 130 rpm 이상에서는 반응속도의 증가가 크지 않아 회전원판 속도에 대한 임계 값이 존재하는 것으로 나타났다. 이후 실험에서는 원판 회전속도를 130 rpm으로 고정하여 실험하였다. 이것은 어떤 범위 이상의 회전원판 속도(130 rpm)에서는 반응은 더 이상 물질전달에 제한 받지 않으며, 표면반응에 영향을 받는다고 사료되었다 즉, 반응속도는 광 세기에 영향을 받는 반응 종의 생성속도(즉, 정공과 OH·)에 영향을 받는다고 사료되었다(Dionysiou et al, 2002).

3.4. 원판 코팅 횟수의 영향

RhB 탈색을 위한 최적 고정화 양을 알아보기 위하여 회전원판의 TiO<sub>2</sub> 고정화 횟수를 달리하여 RhB의 탈색 정도

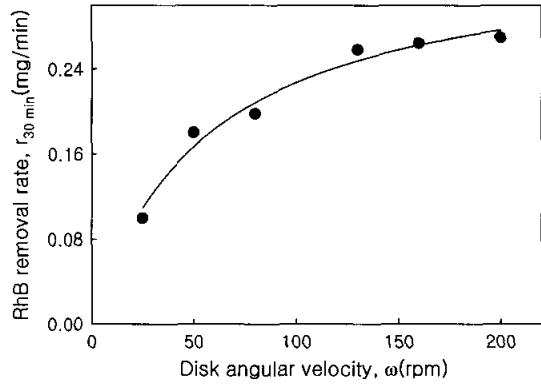


Fig. 4. Effect of disk angular velocity on the decolorization of RhB. (RhB conc.: 9.5 mg/L)

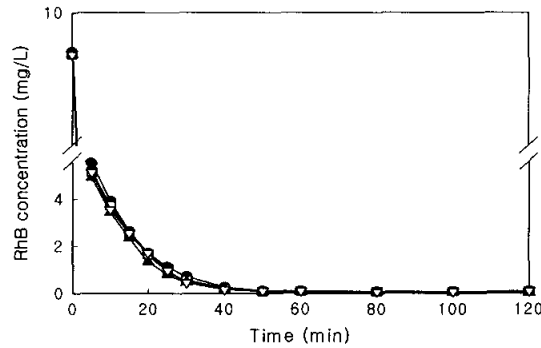


Fig. 5. Effect of coating number on the degradation of RhB. (RhB conc.: 9.5 mg/L; rpm : 130)  
●: 1 time; □: 2 times; ▲: 3 times; ▽: 4 times

를 Fig. 5에 나타내었다.

TiO<sub>2</sub> 고정화 양이 1회에서 3회로 증가됨에 따라 RhB 탈색도 증가되었으며, 4회 고정화시 3회와 비슷한 탈색율을 나타내어 최적 고정화 양은 3회였다. 그러나 1회에서 3회로 고정화 횟수를 증가시킬 때의 반응속도 증가는 크지 않아 1회 코팅으로도 충분하다고 사료되었다. 이와 같은 결과는 20 g/L의 고농도의 광촉매 용액을 회전원판에 코팅하였기 때문이라고 사료되었다.

3.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Photo-Fenton이 RhB 탈색에 미치는 영향

TiO<sub>2</sub>의 광촉매 산화반응에서 주요 에너지 소비 단계는 낮은 quantum yield의 원인이 되는 전자-정공 재결합이다. 그러므로 전자-정공 재결합을 막는 것이 매우 중요하다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 아래의 식과 같이 전도대 전자를 받아들여 전자-정공 재결합 방지하는데 있어 분자산소보다 활성도가 더 높고 효율적인 전자 수용체이며, 강한 반응성 유리기인 ·OH을 발생시키는 것으로 알려져 있다(Fernandez et al., 2004).



다른 조건은 같게 하면서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>농도를 60-500 mg/L로 증가시키면서 RhB 색 감소를 Fig. 6(a)에 나타내었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 증가시키면 RhB 농도도 감소되었으나 60분 후에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가량에 관계없이 색 감소가 비슷하게 나타나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

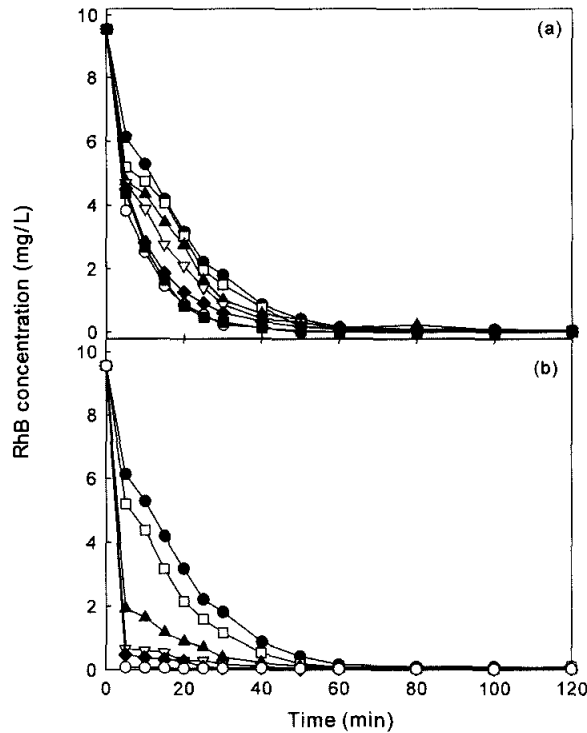


Fig. 6. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-fenton on the degradation of RhB.(RhB conc.: 9.5 mg/L; rpm : 130)

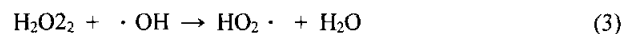
(a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b) photo-fenton

Basis: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conc.; ●: 0 mg/L; □: 60 mg/L; ▲: 120 mg/L; ▽: 180 mg/L; ◆: 240 mg/L; ○: 300 mg/L; ■: 500 mg/L

Table 1. Rate constants of RhB removal at different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations

Rate constants	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> concentration (mg/L)						
	0	60	120	180	240	300	500
1st order kinetics(1/min)	0.057	0.062	0.071	0.080	0.098	0.121	0.119

의 첨가는 초기 반응속도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 500 mg/L 첨가시 300 mg/L보다 반응이 느린 것으로 나타나 1차식으로 구한 초기 반응속도 상수를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 500 mg/L에서의 초기 반응속도 상수가 300 mg/L보다 낮은 것으로 나타났다. 이것은 두 가지의 반대 효과로 설명될 수 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 증가됨에 따라서 식 (1)에서와 같이 발생한 ·OH이 방향족 고리를 공격하여 반응속도가 증가된다. 300 mg/L 이상의 농도에서는 ·OH이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응하여 아래의 식과 같이 HO<sub>2</sub>·를 생성시킨다.



HO<sub>2</sub>·이 ·OH 보다 반응성이 적기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 과다 첨가로 인한 HO<sub>2</sub>·의 생성은 안료 파괴에 있어 반응 속도 증가에 영향을 크게 미치지 못하는 것으로 사료되었다

(Galindo et al., 2001).

Fig. 6(b)에 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 몰 비가 0.1이 되게 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 Fe<sup>2+</sup>를 첨가하여 photo-fenton 반응에 의한 RhB 색 감소를 나타내었다. Fig. 6(b)에서 보듯이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 180 mg/L가 될 때까지 반응속도는 빠르게 증가되어 20분경에 RhB의 색이 거의 모두 사라졌으며, 300 mg/L에서는 RhB 색이 5분 내에 반응이 종결되었다.

그러나 Fe<sup>2+</sup>의 농도가 증가될수록 Fe<sup>2+</sup>가 원판 표면의 광촉매에 강하게 흡착되는 경향이 나타났으며 Fe<sup>2+</sup>가 흡착된 회전원판은 물로서도 세척되지 않았고 이들 회전원판을 가지고 실험한 결과 RhB의 제거능이 떨어져 다시 회전원판을 코팅하여 사용하였다.

고정화 광촉매를 이용할 경우 photo-fenton 공정은 반응속도는 증가시키지만 광촉매표면으로의 Fe<sup>2+</sup> 흡착 때문에 적용은 바람직하지 않는 것으로 사료되었다.

Fig. 7은 UV/광촉매를 적용하지 않고 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 몰 비가 0.1이 되게 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 Fe<sup>2+</sup>를 첨가하는 조건에서 jar-tester에서 종래의 fenton 공정만 적용하였을 때의 RhB 색 감소를 나타내었다. Fenton 반응은 10분 내에 종결되었으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>농도가 240 mg/L까지 fenton 시약 첨가량에 따라 RhB 색 감소가 증가되었으며 300 mg/L로 증가되면서 그 증가폭이 감소되었다.

UV/TiO<sub>2</sub>, fenton, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/photo-fenton 반응을 비교하기 위하여 본 실험범위에서 최고 반응속도를 나타낸 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>농도가 300 mg/L를 기준으로 5분 경과시의 RhB 농도를 Table 2에 나타내었다.

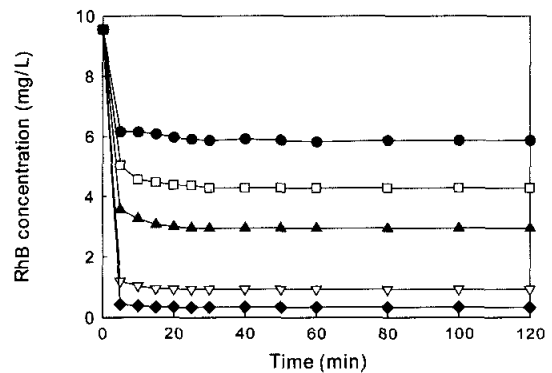


Fig. 7. Effect of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on the degradation of RhB.(RhB conc.: 9.5 mg/L; rpm: 250)

Basis: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conc.; ●: 60 mg/L; □: 120 mg/L; ▲: 180 mg/L; ▽: 240 mg/L; ◆: 300 mg/L

Table 2. RhB concentration after applying of oxidation processes.

RhB concentration (mg/L)	Oxidation process			
	UV/TiO <sub>2</sub>	Fenton	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/TiO <sub>2</sub> /photo-fenton
	6.12	0.42	3.82	0.08

\* initial RhB conc. : 9.5 mg/L

Table 2에서 보듯이 반응초기 RhB 색 감소가 가장 빠른 순서는 UV/TiO<sub>2</sub>/photo-fenton > fenton >> UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub>로 나타났다. UV/TiO<sub>2</sub>/photo-fenton 공정에서 RhB의 빠른 감소는 주로 fenton 반응에 의한 것으로 나타났다. 상기의 실험결과로 볼 때 광촉매를 적용하는 photo-fenton 공정은 고정화 광촉매를 사용하는 경우는 흡착 때문에 바람직하지 않으며, 반응속도를 높이기 위해서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 적용이 바람직한 것으로 사료되었다.

### 3.5 이온이 RhB 탈색에 미치는 영향

수중에 존재하는 양이온과 음이온(농도: 100 m mol)들이 광촉매 산화에 미치는 영향을 Fig. 8(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 음이온의 영향을 보기 위하여 해리될 때 +이온은 K로 정하고 나머지 음이온은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>로 하여 음이온의 영향을 Fig. 8(a)에 나타내었다. Fig. 8(a)에서 보듯이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>만 약간의 반응속도 증가를 보였으며, Cl<sup>-</sup>의 경우 약간의 감소를, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 reference와 비슷한 속도를 나타내었다.

Sokme 등(2002)은 Astrazone Orange G의 광촉매 산화에서 산성조건에서 Cl<sup>-</sup>은 반응속도에 영향을 미치지 않으며, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>는 반응초기에 분해속도를 증가시키고, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OAc<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 초기 10~20분간 반응속도를 저해시키지만 20분 후부터는 저해현상이 나타나지만 음이온이 존재하지 않을 경우와 같은 제거율을 보였다고 보고하였다. Shifu 등(2002)은 중공 유리구에 TiO<sub>2</sub>를 코팅한 광촉매를 이용한 nitrite 산화에서 Cl<sup>-</sup>는 반응을 크게 감소시키고, sulfate는 sulfate 라디칼을 형성하여 반응속도를 증가시키고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우 반응속도에 변화가 없다고 보고하였다. 그러나 Wong 등(2003)은 alachlor(제초제) 분해 반응에서 pH가 3.3인 조건에서 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 Cl<sup>-</sup>보다 반응속도를 더 감소시킨다고 보고하였다. 그러나 본 연구는 분말 TiO<sub>2</sub>를 이용한 RhB 광촉매 산화에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 광촉매 반응을 증가시킨다는 김(2001)의 연구와 같은 결과를 얻었으며, Föx 등(1993)은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 UV 빛을 흡수하여 ·OH 라디칼을 형성하는데 도움을 준다고 하였다. 그러나 음이온으로 인한 반응속도 감소와 속도 증가가 크지 않아 0.1 M 정도의 음이온 농도는 반응에 크게 영향을 미치지 않는다고 사료되었다.

양이온의 영향을 보기 위하여 해리될 때 -이온을 Cl<sup>-</sup>로 정하고 양이온은 Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>로 하여 양이온의 영향을 Fig. 8(b)에 나타내었다. Fig. 8(b)에서 보듯이 Zn<sup>2+</sup>와 Na<sup>+</sup>은 반응에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났고, Ca<sup>2+</sup>의 경우는 반응 60분까지 저해현상이 나타났으나 60분 이후에서는 반응속도는 유사하게 나타났다. Ca<sup>2+</sup>의 경우 초기에 반응속도 감소가 나타나 것은 Ca<sup>2+</sup>가 물속에서 용해될 때 물에 완전히 녹지 않고 입자상 형태를 띠고 Ca<sup>2+</sup>이온이 회전원판의 광촉매에 흡착되기 때문에 초기반응속도가 감소된다고 사료되었다.

UV/TiO<sub>2</sub>/photo-fenton 반응에서 Fe<sup>2+</sup> 이온이 회전원판 표면의 광촉매 표면에 흡착되어 재사용시 반응속도가 감소된

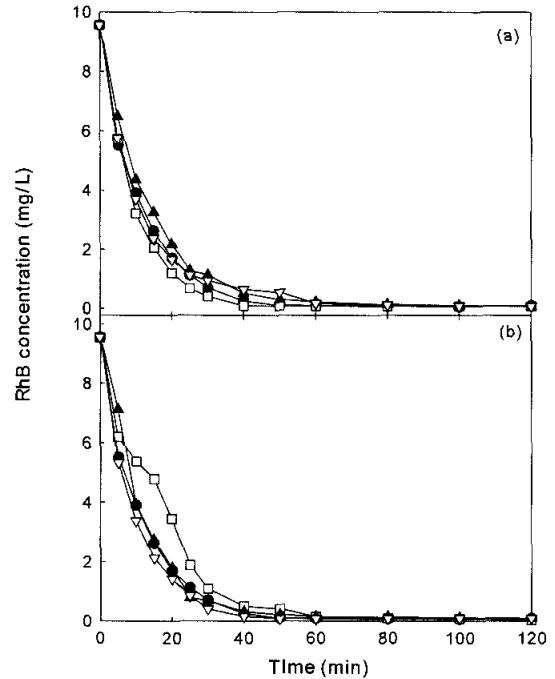


Fig. 8. Effect of cation and anion on the degradation of RhB.(RhB conc.: 9.5 mg/L; rpm: 130)

(a) Cation: ●: Reference; □: KNO<sub>3</sub>; ▲: KCl; ▽: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(b) Anion: ●: Reference; □: CaCl<sub>2</sub>; ▲: ZnCl<sub>2</sub>; ▽: NaCl

다고 한 앞 절의 결과와 종합해볼 때 회전원판 표면의 광촉매와 염료와의 접촉을 막고 자신이 광촉매 표면에 흡착하는 Fe<sup>2+</sup>나 Ca<sup>2+</sup> 등의 이온이 존재하지 않으면 0.1 M 정도의 음이온이나 양이온은 반응에 크게 영향을 미치지 않는다고 사료되었다.

## 4. 결론

수용성 양이온 안료인 RhB를 대상으로 회전원판 광촉매 반응기와 열처리와 비열처리 방법으로 코팅된 고정화 광촉매를 이용하여 색 제거실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 회전원판 광촉매 반응기의 경우 설치하는 회전원판의 개수가 증가하면 반응면적의 증가로 반응속도가 증가하지만 일정 거리이하로 설치되면 UV광과 원판과의 접촉이 방해받아 반응면적 증가 효과를 감소시키는 역할을 하며, 최적 원판 개수 및 원판 사이의 거리가 존재하는 것으로 나타났으며, 본 실험범위에서는 20개와 약 11.2 mm인 것으로 나타났다.
- 회전원판 광촉매 반응기의 운전인자 중의 하나인 회전원판의 회전속도(50-200 rpm)가 RhB 색 제거에 미치는 영향을 고찰한 결과 130 rpm 이상에서는 반응속도의 증가가 크지 않아 회전원판 속도에 대한 임계 값이 존재하는 것으로 나타났으며, 회전원판의 회전속도와 관련된 반응속도는 saturation type dependency 식으로 표현할 때 다음과 같이 나타났다.

$$\gamma r_0 = \frac{0.354w}{55.951 + w}$$

3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가는 초기 반응속도를 증가시키며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 과다 첨가로 인한 HO<sub>2</sub>·의 생성은 안료 파괴에 있어 반응 속도 증가에 영향을 크게 미치지 못하는 것으로 사료되었다. UV/TiO<sub>2</sub> 공정과 fenton 반응 등의 반응을 비교한 결과 반응속도가 UV/TiO<sub>2</sub>/photo-fenton > fenton >> UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub>의 순서로 나타났다. 그러나 광촉매를 적용하는 photo-fenton 공정은 고정화 광촉매를 사용하는 경우는 흡착 때문에 바람직하지 않으며, 반응속도를 높이기 위해서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 적용이 바람직한 것으로 사료되었다.
4. 광촉매 표면에 흡착하는 Fe<sup>2+</sup>나 Ca<sup>2+</sup> 등의 이온이 존재하지 않으면 0.1 M 정도의 음이온이나 양이온은 반응에 크게 영향을 미치지 않는다고 사료되었다.

### 참고문헌

- 김종향, 남춘동, 김병관, TiO<sub>2</sub> 고정화 지지체를 이용한 Chlorothalonil의 광촉매분해, *공업화학*, 7(4), pp. 750-756 (1996).
- 김지혜, 광촉매 산화반응을 이용한 Rhodamine B 분해, 부산대학교 대학원 석사학위논문, pp. 46-52 (2001).
- 이종현, 이현준, 남해욱, 박태주, Fenton 산화를 이용한 안료 폐수의 유기물, 색도 제거 특성, *대한환경공학회지*, 21(5), pp. 1013-1021 (1999).
- Arturo A. Burbano, Dionysios D. Dionysiou, Makram T. Suidan, Isabelle Baudin and Jean Michel Laine, Development of Highly Active, Mechanically-Stable Thin Films of TiO<sub>2</sub> Nanocatalyst Immobilized on Stainless Steel: Performance Evaluation Using a Rotating Disk Photocatalytic Reactor (RDPR). *Poster Presentation at the The 6th International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (TiO<sub>2</sub>-6)*, June 25-29, Niagara Falls, Ontario, Canada. (2001).
- Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Baudin, I. and Laine, J. M., Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Dankhler number, *Applid Catalysis, B: Environmental*, 38, pp. 1-16 (2002).
- Fernandez, J., KiWi, J., Baeza, J., Freer, J., Lizama, Masilla, H. D., Orange II photocatalysis on immobilized TiO<sub>2</sub> effect of the pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 48, pp. 205-211 (2004).
- Fox, M. A. and Dulay, M. T., Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93, pp. 341-357 (1993).
- Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74(AB74), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 141, pp. 47-56 (2001).
- Jung, O. J., Choi, H. I., and Cheong, K. H., Degradation of some chlirphenols by coated-TiO<sub>2</sub> photoreactor, *Environ., Eng., Res.*, 7(1), pp. 1-9 (2002).
- Kobayakawa, K. Sato, C., Sato, Y., and Fujishima, A., Continuous-flow photoreactor packed with titanium dioxide immobilized on large silica gel beads to decompose oxalic acid and in excess water, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 118, pp. 65-69 (1998).
- Shifu, C. and C. Gengyu, Photocatalytic oxidation of nitrite by sunlight using TiO<sub>2</sub> supported on hollow glass microbeads, *Solar energy*, 73(1), pp. 15-21 (2002).
- Sokme, M. and A. Ozkan, Decolourinzing textile wastewater with modified titania: the effects on inorganic anions on the photocatalysis, *J. of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, 147, pp. 77-81 (2002).
- Wong, C. C. and Chu, W., The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO<sub>2</sub> and UV sources, *Chemosphere*, 50, pp. 981-987 (2003).