

충전층 반응기와 고정화 TiO₂/UV를 이용한 Rhodamine B의 광촉매 탈색

김 동 석 · 박 영 식*

대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 보건환경전공
(2006년 4월 19일 접수; 2007년 1월 3일 채택)

Photocatalytic Decolorization of Dye Using Packed-bed Reactor and Immobilized TiO₂/UV System

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 19 April, 2006; accepted 3 January, 2007)

The photocatalytic decolorization of Rhodamine B (RhB) was studied using packed-bed reactor and immobilized TiO₂/UV System. The 20 W UV-A, UV-B and UV-C lamps were employed as the light source. The effect of shape and surface polishing extent of reflector, distance between the reactor and reflector, reactor material were investigated. The results showed that the order of the initial reaction constant with reflector shape was round > polygon > W > rhombus. The optimum distance between the reactor and reflector was 2 cm. The initial reaction constant of quartz reactor was 1.46 times higher than that of the PVDF reactor.

Key Words : Photocatalytic Decolorization, Immobilized TiO₂, Packed-bed, Reflector, Light intensity

1. 서 론

고급산화법은 여러 가지 강력한 산화제(오존, 과산화수소, 각종 금속촉매 이온, 자외선, 초음파 등)에서 생성된 OH radical을 이용하여 수처리에 이용하는 기술이다^{1,2)}. AOP의 장점은 기존 산화제인 Cl₂, ClO₂ 및 KMnO₄보다 산화력이 강력하며 염소계 산화제의 단점인 Trihalomethanes(THMs)이 반응 부산물로 발생하지 않으며, 정수처리에서 유기물, 맛, 냄새 등을 효과적으로 제거하는 것이다³⁾.

현재 수처리에 이용되고 있는 고급산화법에는 오존이나 과산화수소수에 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법 그리고 TiO₂ 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화기술 등이 있다^{4,5)}.

고급산화법 중에서 TiO₂ 공정은 광촉매로서 반도체인 TiO₂에 가시광선영역과 근접한 자외선(near UV)의 조사로 높은 산화력을 얻을 수 있고, 독성이

없고, 가격이 저렴하기 때문에 난분해성 물질을 포함하는 폐수의 산화기술로 연구되고 있다^{1,6)}. 그러나 광촉매로 사용되는 TiO₂ 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후의 광촉매 회수라는 문제점이 나타나면서, 촉매의 고정화 문제가 제시되기 시작하였다⁷⁾. 많은 연구자들이 여러 종류의 담체 즉, 유리판, stainless steel, 테플론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에 TiO₂ 고정화를 시도하였다⁷⁻¹⁰⁾. 담체에 광촉매를 고정화하는 방법 중 많이 사용되고 있는 열처리 방법은 코팅의 고정화에 이용되는 열처리 과정 동안 다공성 구조의 일부분이 소결과정에서 소실되는 단점이 있다^{11,12)}.

또한 광촉매를 이용하는 처리 시스템에서는 인공의 UV램프 사용에 따른 전력소비가 문제가 된다. 그러나 광촉매 공정에 무한한 청정에너지인 태양에너지의 이용이 적용 가능한 것으로 평가됨에 따라 미국, 유럽 및 일본 등에서는 지하수 정화, 상수도 정수처리 및 지표수의 독성 물질 처리에 적용하고 있다¹³⁾.

본 연구에서는 기존의 수처리 광촉매 시스템의 분말회수 및 전력 소비 문제를 해결하기 위하여 고정화 광촉매를 제조하고 고정화 광촉매 충전용 반

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

응기 재질, 반사판 종류와 모양 등에 따른 성능을 비교하여 태양광 아래에서 효율적으로 고정화 광촉매를 사용하기 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 염료는 Rhodamine B(RhB)로 사용하였으며, TiO₂는 Degussa의 P-25(입자 크기, 30 nm; Anatase 구조, 70%; Rutile 구조, 30%; BET 표면적, 50 m²/g) 제품을 사용하였다.

고정화 광촉매는 실리콘 실란트에 P-25 TiO₂를 중량비로 12.4% 혼합한 후 P-25 TiO₂가 뿌려져 있는 판에 놓고 상부에도 TiO₂를 도포한 후 얇게 편 뒤 실온에서 48시간 건조시킨 후 작은 육면체로(길이, 1 - 2 mm; 넓이, 1 - 3mm; 두께, 1.5 - 2 mm) 잘라서 사용하였다. 실리콘 광촉매 제조시 12.4% 이상의 투입량에서는 넓게 퍼지지 않고 덩어리로 성형되기 때문에 일정한 크기의 광촉매로 제조하기 어려워 12.4%를 투입하였다. 바인더인 실리콘 실란트에 TiO₂를 혼합한 것은 표면에 코팅된 TiO₂가 소실되어도 바인더에 혼합된 TiO₂가 광촉매 반응이 이용가능하기 때문이었다.¹⁴⁾ 고정화 광촉매의 비중은 1.18, 비표면적 측정기(Surface Area & Pore Size analyzer, Quantachrome Cop.)로 측정된 비표면적은 2.133 m²/g으로 나타났다. 광촉매의 성능을 테스트한 결과 광촉매 표면으로의 흡착능이 우수하여(초기농도 : 4.8 mg/L, 암 조건에서 평형 농도, 0.6 g/L) 초기 반응속도상수가 분말형 광촉매보다 빠른 것으로 나타나 본 실험에 사용하였다.¹⁵⁾

2.2. 반응기와 광원

고정화 광촉매 실험에 사용한 반응기는 크게 반사판과 고정화 광촉매가 충전된 반응기로 구성되며, 석영관 재질의 충전층 반응기(외경, 22 mm; 내경,

20 mm)의 반응 부피는 0.22 L 이었으며 Fig. 1에 나타내었다. 상부에는 20 W의 UV-A, UV-B 및 UV-C 램프를 1개씩 설치하였으며, 반응기 하부는 알루미늄 재질로 만든 여러 가지 모양의 반사판을 설치하여 UV 광을 반사하도록 하였다. 고정화 광촉매를 반응기에 충전하고 교반기로 교반되는 저장고에서 정량펌프를 통하여 반응기로 유입시키고 처리된 물은 다시 저장고로 반송된다. 폐수의 유량은 23 mL/min이었으며, 폐수로는 Rhodamine B(RhB)를 4.8 mg/L로 만들어 사용하였다.

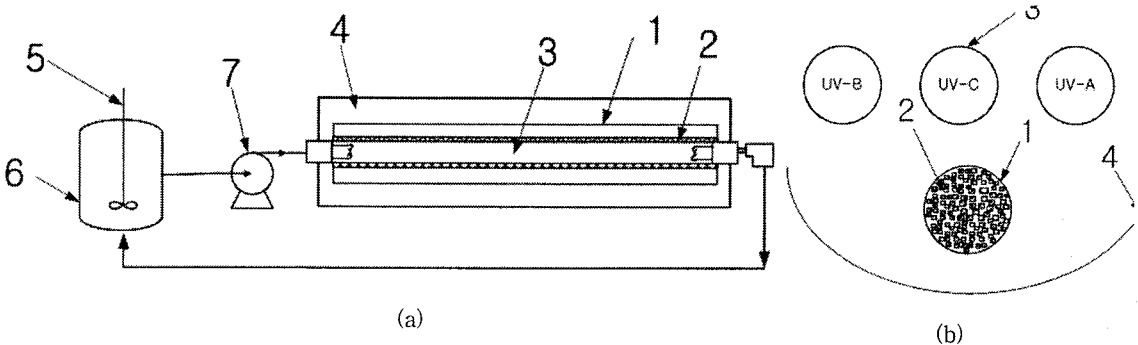
2.3. 분석 및 측정

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다. 반사판 표면의 광 세기는 254 nm의 센서를 장착한 자외선강도측정기(VLX-3W, Cole Parmer Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반사판 형상과 광택정도에 따른 성능비교

태양광을 이용하는 광촉매 반응기의 경우 광촉매 반응에 이용되는 근자외선 영역의 태양광이 지표면에 도달되는 양이 적기 때문에 태양광을 효율적으로 이용하는 것이 중요하다¹³⁾. 알루미늄은 높은 자외선 반사력 때문에 태양광을 이용한 광촉매 반응기의 반사판으로 사용된다. Herrmann 등¹⁶⁾은 300-400 nm에서 알루미늄은 $0.829 \leq R \leq 0.890$ 의 반사율을 나타낸다고 보고하였다. 넓이가 18 cm인 알루미늄 판을 Fig. 2와 같은 모양으로 반사판을 제작하고 태양광을 반사시키기 위하여 알루미늄 호일을 부착시킨 후 실리콘에 고정화 고정화 광촉매가 충전된 석영관 반응기를 반사판 하부에서 2 cm 지점에 설치하여 반사판 종류에 따른 RhB 탈색을 고찰하여



1. Reactor, 2. Immobilized photocatalyst, 3. UV lamp, 4. Reflector, 5. Stirrer, 6. Reservoir, 7. Peristaltic pump

Fig. 1. Schematic diagram of reactor system. (a) Front view (b) Cross sectional diagram of view.

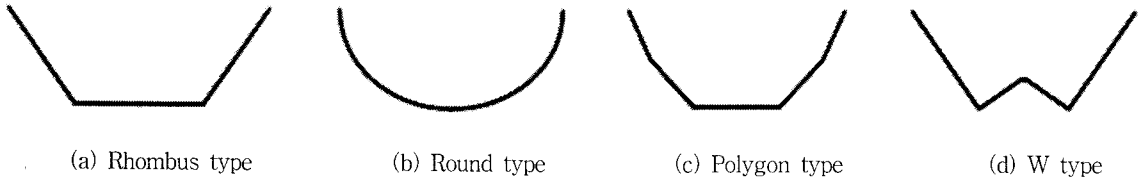


Fig. 2. Shape of the reflector in the photocatalytic reactor.

Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보듯이 RhB 탈색은 원호(round) > 다각형(polygon) > W형 > 마름모형(rhombus) > 무 반사판(none)의 순서로 나타났다. 각 반사판에 따른 반응초기 40분간에 대한 초기 반응속도식을 1차식으로 나타낸 결과 반응속도 상수는 원호형은 0.0341 1/min, 다각형은 0.0335 1/min, W 형은 0.0301 1/min, 마름모형은 0.0284 1/min, 반사판이 없는 경우는 0.0251 1/min로 나타났으며, 원호형과 W형은 1.13배의 초기 반응속도 상수 차이, 원호형과 반사판이 없는 경우(none)는 1.35배의 차이를 나타내었다. 원호형과 다각형 형은 초기 반응속도상수가 비슷하게 나타났는데 이는 두 반사판 모양이 비슷하기 때문이라고 사료되었으며 반사판이 존재하지 않는 것보다는 존재하는 것이 반응속도를 높일 수 있는 방안이라고 사료되었다. 그러나 Fig. 3의 결과에서 보듯이 반사판이 없는 경우보다 반사판이 있는 경우의 반응속도가 높게 나타나지만 반사판 모양에 따라 초기 반응속도상수 차이가 크지 않게 나타났는데, 이는 인공광이 반응기 바로 상부에서 골고루 비추어지기 때문에 반사판 종류에 따른 효과가 크지 않았으며, 광 세기가 인공광에 비해 상대적으로 낮은 태양광하에서는 반사판 모양에 따른 차이가 인공광에서 보다는 클 것이라고 사료되었다. 추후 실험에서 실제 태양광으로 반사판 종류에 따른 RhB 농도 감소를 실험하여 인공광과 태양광에서의 차이를 고찰할 예정이다.

초기 반응속도가 가장 높은 원호형을 반사판으로 선택하여 광택이 없는 알루미늄 반사판과 알루미늄 호일을 씌운 반사판 및 형광등의 반사판으로 사용되는 광택이 나는 알루미늄 반사판을 사용하여 반사판의 광택 즉, 반사율이 다른 반사판을 사용하여 RhB 농도 감소를 고찰하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보듯이 광택 알루미늄 반사판을 사용한 광촉매 반응기의 RhB 농도 감소가 가장 높게 나타났으며, 다음은 알루미늄 호일을 씌운 반사판, 가장 낮은 것은 무광 알루미늄 반사판이었으나 알루미늄 호일과 광택 반사판과의 차이는 무시할 정도의 차이를 나타내었다. 각 반사판에 따른 반응초기 40분간에 대한 반응속도 상수를 구한 결과 광택 알

루미늄 반사판은 0.0374 1/min, 알루미늄 호일은 0.0341 1/min, 무광 알루미늄 반사판은 0.0275 1/min로 나타나 반사판의 광택 정도에 따라 초기 반응속도 상수는 1.36배의 차이를 나타내어 광택 정도가 반응속도에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

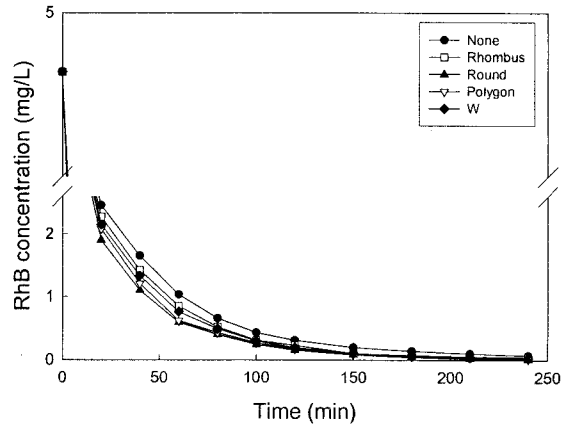


Fig. 3. Effect of reflector shape on the decolorization of RhB.

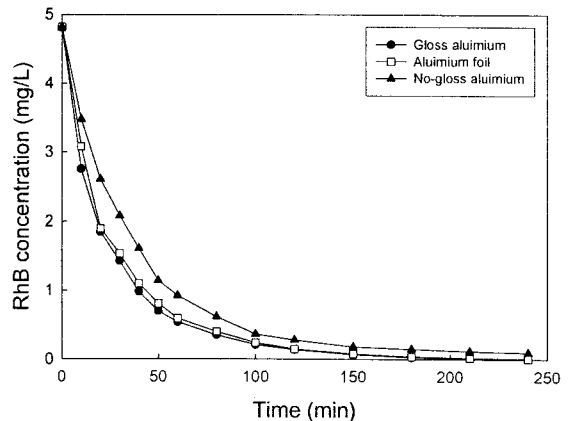


Fig. 4. Effect of surface polishing extent of reflector on the decolorization of RhB.

Fig. 5에 반사판 중앙의 하부 2 cm 지점에서 자외선강도측정기의 센서를 거꾸로 두고 반사판 하부

에서 반사되는 254 nm의 자외선 강도를 측정하여 반사판의 모양(a)에 따른 광 세기와 원호형을 반사판으로 선택하고 광택 정도를 달리하였을 경우(b)의 광 세기를 측정하여 나타내었다. Fig. 5 (a)에서 보듯이 광 세기는 원호 > 다각형 > W형 > 마름모형의 순서로 나타나 Fig. 3의 결과와 같은 경향을 나타내었으며, Fig. 5 (b)에서 보듯이 반사판(원호형)의 광택 정도에 따른 광 세기는 광택 알루미늄 > 알루미늄 호일 > 무광 알루미늄 반사판으로 나타나 Fig. 4와 같은 결과를 나타내었다.

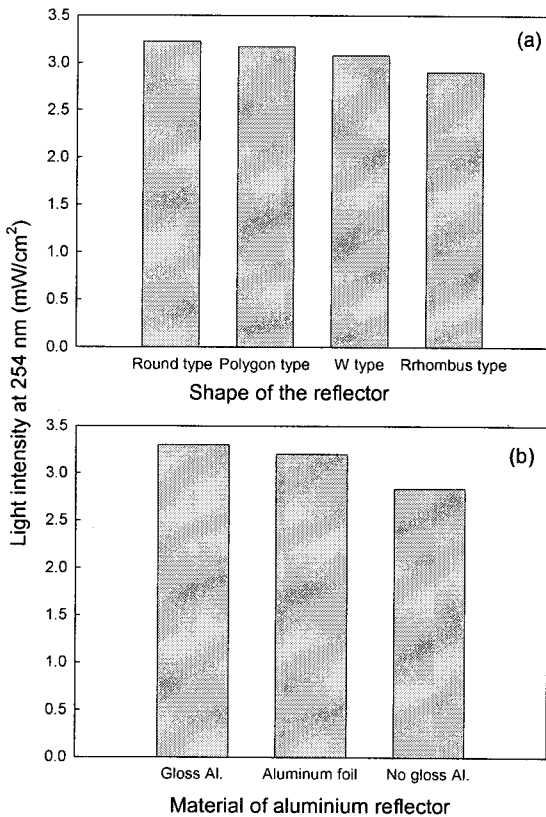


Fig. 5. Effect of shape and material type of reflector (round type) on the light intensity at 254 nm.

Fig. 3, 4 및 5를 종합해보면 반사판의 모양보다는 반사판의 광택 정도가 광 세기에 더 큰 영향을 미쳐 결과적으로 RhB 농도 감소에 영향을 주는 것으로 사료되었다.

3.2. 반응기와 반사판 사이의 거리에 따른 성능 비교

태양광을 광촉매 반응에 이용하기 위해서는 광촉매가 충전된 반응기 상부에서의 광 이용뿐만 아니

라 반사판에 의해 반사되는 태양광을 반응기 하부에서도 이용하는 것이 중요하다¹⁷⁾.

Fig. 6에 광촉매가 충전된 석영관 반응기와 광원 사이의 거리는 같게 유지하면서 반응기와 원호형 반사판(지름, 12.5 cm; 높이, 5.5 cm) 사이의 거리를 0 - 3 cm 지점까지 변화시켜가면서 설치하였을 때 RhB 농도 감소를 나타내었다.

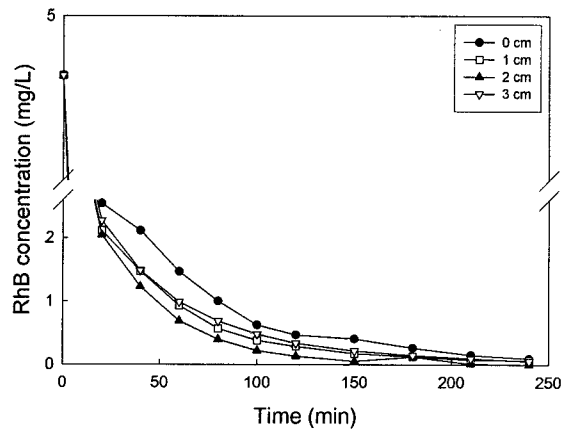


Fig. 6. Effect of the distance between the reactor and reflector on the decolorization of RhB.

Fig. 6에서 보듯이 반응기와 반사판의 거리가 2 cm인 석영관 광촉매 반응기의 RhB 농도 감소(초기 반응속도 상수, 0.0341 1/min)가 가장 많은 것으로 나타났다. 3 cm지점에서의 RhB 농도 감소(초기 반응속도 상수, 0.0296 1/min)는 1 cm 지점(초기 반응속도 상수, 0.0294 1/min)과 거의 유사하게 나타나 2 cm 지점이 최적 설치거리라는 것을 알 수 있었다. 반면 석영관 광촉매 반응기와 반사판의 거리가 0 cm인 경우는 초기 반응속도상수가 0.0206 1/min으로 나타나 2 cm 지점과 1.65 배의 차이가 나타났다. 0 cm와 1 cm의 경우 석영관 반응기와 광원의 거리가 같기 때문에 상부에서 조사된 광을 동일하게 받지만 반사판 하부나 측면에서 광을 제대로 반사시키지 못하기 때문이라고 사료되었다. 또한 적정거리 이상에서는 측면에서 광을 효율적으로 반사시키지 못하기 때문에 최적 설치거리가 존재하는 것으로 사료되었다.

Ajona 등¹⁸⁾이 태양광을 이용하는 반응기에서 제조 및 설치비가 저렴하고 반응기 하부에서의 태양광 이용률이 높은 반사판의 적용이 태양광을 이용한 수처리에서 중요한 인자라고 보고한 결과와 비교할 때 석영관 광촉매 반응기와 반사판 사이의 설치거리는 상부에서 투사되는 광뿐만 아니라 하부에

서 반사되는 광을 이용하는 데 있어 중요하게 작용하며 효율적인 태양광과 같은 저에너지원 이용시 매우 중요하다고 사료되었다.

3.3. 반응기 재질에 따른 성능 비교

태양광을 이용한 광촉매 반응기의 재질은 UV 광에 안정하고 UV 광이 투과되어야 하기 때문에 fluoropolymer, acrylic polymer 및 borosilicate glass 튜브형 반응기가 가장 적합한 재료이다. 그 중에서 PVDF(polyvinylidene fluoride)는 UV광에 안정하고 UV투과도가 300nm에서 0.829, 325 nm에서 0.961, 350 nm에서 0.834로 높기 때문에 태양광을 이용한 반응기에서 많이 사용되는 재질이다¹⁹⁾.

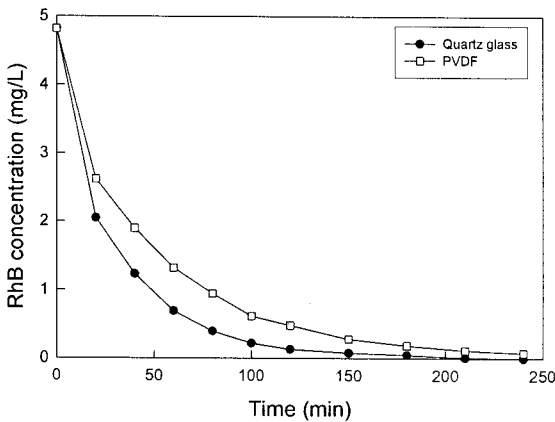


Fig. 7. Effect of reactor material on the decolorization of RhB.

높은 UV 투과율(300-400 nm에서 $0.990 < T < 0.998$ ¹⁶⁾을 가지는 석영관과 지름과 두께가 같은 PVDF관을 광촉매 충전층 반응기로 사용하여 RhB의 농도감소를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보듯이 석영관을 광촉매 반응기로 사용한 경우가 더 빠른 감소를 나타내었으며, 초기 반응속도상수를 구한 결과 석영관은 0.0341 1/min, PVDF는 0.0233 1/min으로 나타나 석영관의 초기반응속도가 PVDF보다 1.46 배 빠른 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 PVDF와 석영관의 UV광 투과율이 차이 나서 반응기 상부에서 직접 조사되는 UV이 석영관 속의 광촉매와 반응하거나, 반응기 하부 반사판에 의해 반사된 UV광이 석영관 속의 광촉매와 반응이 잘 일어나며, 석영관을 이용하는 것이 유리하다고 사료되었다.

4. 결론

태양광을 효율적으로 이용하기 위한 반응기 시스템을 개발하기 위하여 반사판 및 광촉매 반응기 재질 등에 대한 실험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻

었다.

1) RhB 농도 감소는 원호 > 다각형 > W형 > 마름모의 순서로 나타났다. 모양이 유사한 원호 형과 다각형은 초기 반응속도상수가 비슷하게 나타났으며, 반사판의 광택 정도에 따라 초기 반응속도 상수는 1.36배의 차이를 나타내어 반사판의 모양뿐만 아니라 광택 정도도 반응에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

2) 반응기와 반사판 사이의 거리를 0 - 3 cm까지 변화시켜가면서 설치하였을 때 거리가 2 cm인 경우의 RhB 농도 감소가 가장 많은 것으로 나타나 광촉매 반응기에서의 광 이용은 UV 광이 직접 투과되는 광촉매 반응기 상부뿐만 아니라 하부에서 반사판에 의해 반사된 하부에서의 광 이용도 중요한 것으로 나타났다

3) 석영관을 광촉매 반응기로 사용한 경우가 PVDF를 사용한 경우보다 더 빠른 감소를 나타내었는데, PVDF와 석영관의 UV광 투과율이 차이 나기 때문인 것으로 사료되었다.

참고 문헌

- 1) Harmer, C. and Bishop, P., 1992, Transformation of Azo dye AO-7 by wastewater biofilms, *Wat. Sci. Tech.*, 36(3/4), 627-636.
- 2) Bishop, P. L. and Fitzgerald, S. W., 1995, Two stage anaerobic treatment of sulfonated Azo dyes, *J. Environ. Sci. Health*, A30(6), 1251-1276.
- 3) Hans G. K., Klausener, F., Meyer, U., Ludeke, B., and Leisinger, T., 1983, Influence of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the Azo dyes Orange 1 and Orange 2, *Arch. Microbio.*, 135, 1-7.
- 4) Pagga, U. and Brown, B., 1987, The degradation of dyestuffs : part II - behaviour of dyestuffs biodegradation tests, *Chemosphere*, 16, 1539-1543.
- 5) 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물 제거에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 17(3), 283-294.
- 6) Matthews, R. W., 1986, Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Wat. Res.*, 20(5), 569-578.
- 7) Fox, M. A. and Dulay, M. T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93, 341-357.
- 8) Tang, W. Z. and An, H., 1995, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aque-

- ous solutions, *Chemosphere*, 31, 4157-4170.
- 9) 황규대, 황선진, 이지웅, 2001, UV/TiO₂를 이용한 Acid Red 337의 광산화반응에서 운전조건변화가 분해속도에 미치는 영향, *한국물환경학회지*, 17(3), 357-367.
 - 10) 박영식, 안갑환, 2003, GF/C에 고정된 TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamine B의 광촉매 탈색, *한국환경과학회지*, 12(12), 1277-1284.
 - 11) 김종향, 남춘동, 김병관, 1996, TiO₂ 고정화 지지체를 이용한 Chlorothalonil의 광촉매분해, *공업화학*, 7(4), 750-756.
 - 12) Jung, O. J., Choi, H. L, and Cheong, K. H., 2002, Degradation of some chlorophenols by coated-TiO₂ photoreactor, *Environ., Eng., Res.*, 7(1), 1-9.
 - 13) 조일형, 김현용, 성기석, 박경철, 이홍근, 2001, 태양광/TiO₂ 시스템을 이용한 수중의 중금속-EDTA 제거에 관한 연구, *한국물환경학회지*, 17(1), 35-46.
 - 14) Kim D. S., and Park, Y. S., 2006, Photocatalytic decolorization of Rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant, *Chem. Eng. J.*, 116, 133-137.
 - 15) 박영식, 2004, UV/TiO₂와 유동층 반응기를 이용한 안료의 광촉매 탈색, *한국환경과학회지*, 13(10), 921-928.
 - 16) Herrmann, J. M., Disdier, J., Pichat, P., Malato, S. and Blanco, J., 1998, TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants,. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyaceticacid(2,4-D) and of benzofuran, *Appl. Catal., B*, 17, 15-23.
 - 17) Robert, D., and Malato, S., 2002, Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *The Sci. of the Tot. Environ.*, 192, 85-97.
 - 18) Ajona, J. I. and Vidal, A., 2000, The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results", *Sol. Energy*, 68(1), 109- 120.
 - 19) Rodriguez, S. M., Richer, C., Galvez, J. B., and Vincent, M., 1996, Photocatalytic degradaton of industrial residual waters, *Sol. Energy*, 56(5), 401-410.