

# HAP/TiO<sub>2</sub> 여재를 이용한 Reactive Black 5(RB5)의 광촉매 반응과 흡착

## Photocatalysis and Adsorption of Reactive Black 5(RB5) by HAP/TiO<sub>2</sub> Media

천 석 영<sup>1)</sup> · 장 순 응<sup>†</sup>

Chun, Sukyoung · Chang, Soonwoong

**ABSTRACT** : This study investigated on the adsorption and photocatalysis of Reactive Black 5(RB5) by the hydroxyapatite(HAP)/Titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>) media. The adsorption of RB5 on TiO<sub>2</sub>, HAP and TiO<sub>2</sub>/HAP was investigated during a series of batch adsorption experiments. The amounts adsorbed at equilibrium were measured. Langmuir and Freundlich isotherm models were tested for their applicability. The result of equilibrium studies of TiO<sub>2</sub>, HAP and TiO<sub>2</sub>/HAP adsorbent were found to follow Langmuir isotherm model. The adsorbed amounts(Q<sub>max</sub>) were found to be 5.28mg/g on single TiO<sub>2</sub>, 12.45mg/g on single HAP and 9.03mg/g on TiO<sub>2</sub>/HAP, respectively. The experimental data were analysed using the pseudo-first-order adsorption and photocatalysis kinetic models. According to these models, RB5 degradation by TiO<sub>2</sub>/HAP was affected by interaction effect of photocatalysis and adsorption.

**Keywords** : Reactive black 5, Dye, TiO<sub>2</sub>/HAP, Adsorption, Photocatalysis

**요 지** : 본 연구는 Hydroxyapatite(HAP)/TiO<sub>2</sub> 여재에 의한 Reactive Black 5(RB5)의 흡착과 광촉매 반응을 조사하였다. RB5에 대한 TiO<sub>2</sub>, HAP와 TiO<sub>2</sub>/HAP의 흡착은 연속적인 회분식 실험을 통해 조사하였다. 흡착평형에 따른 결과를 나타내었으며 Langmuir와 Freundlich isotherm model을 사용하여 적용성을 조사하였다. TiO<sub>2</sub>, HAP와 TiO<sub>2</sub>/HAP 흡착제별 흡착평형 결과는 Langmuir isotherm model에 적합하였으며 최대흡착량(Q<sub>max</sub>)의 값은 각각 단일 TiO<sub>2</sub>는 5.28mg/g, 단일 HAP는 12.45mg/g, TiO<sub>2</sub>/HAP는 9.03mg/g으로 나타났다. 흡착과 광촉매 반응에 대한 kinetic model들은 유사 1차 반응을 통해 분석하였으며, 이들 model에 따르면 TiO<sub>2</sub>/HAP에 의한 RB5 제거는 광촉매 반응과 흡착반응의 상호작용의 영향을 받는 것으로 나타났다.

**주요어** : Reactive black 5, 염료, TiO<sub>2</sub>/HAP, 흡착반응, 광촉매 반응

## 1. 서 론

전 세계적으로 10,000가지 이상의 합성염료와 안료가 생산되어 염색산업 등에서 광범위하게 사용되고 있다(Couto 등, 2001; 박재홍 등, 2004). 우리나라의 염색산업은 대부분 중소 영세업체들로 구성되어 있으며, 총 폐수 배출업체의 5.02%에 불과하나 폐수배출량은 총 배출량의 16.6%에 달해 적절히 처리되지 않고 배출되면 심각한 환경오염원이 된다(하동운 등, 2003; 구정은 등, 2009). 우리나라 염색산업에서 사용되는 염료의 종류는 8,000가지가 넘는 것으로 알려져 있으며, 산업별 물 사용량 및 수질오염도와의 상관관계는 타 업종에 비하여 물 사용량 및 수질오염도가 가장 큰 것으로 보고되고 있다(한국염색기술연구소, 1998).

염색폐수에서 배출되는 폐수는 착색공정과 마무리 공정에서 발생하는 색소화합물과 PVA(Polyvinyl Alcohol), TPA(Terephthalic Acid), EG(Ethylene Glycol) 등의 조염제와 호발제 및 합성세제 등 난분해성 물질들이 함유되어 있는 것

으로 알려져 있다. 염색폐수의 생물학적 처리는 복잡한 화학구조 및 난분해성 오염물질 함유 폐수로 인하여 쉽게 생분해시키기 어려운 단점이 있어 대부분의 폐수처리공정에서 응집, 화학적 산화, 막분리 공정, 전기화학, 역삼투, 침전 처리 등의 물리화학적 처리방법으로 처리하고 있으나 슬러지 팽화와 같은 문제가 자주 발생하고 색도에 대한 처리가 어려운 단점이 있다(Ahn 등, 1999; Sulak 등, 2007; 박재홍 등, 2004; 백미화 등, 2009).

고도산화공정(Advanced Oxidation Processes; AOPs)은 오염물질을 처리하기 위해서 오존, 과산화수소와 같은 산화제 및 광촉매(TiO<sub>2</sub>), UV를 조합하여 OH라디칼을 생성시켜 유기화합물을 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O 등의 무해한 무기화합물로 산화시키는 기술이다. TiO<sub>2</sub>는 가격이 저렴하고 광반응에 의한 부식 및 화학적 부식에 안정하다는 장점이 있어 여러 독성 유기화합물의 처리에 많이 이용된다. TiO<sub>2</sub> 입자가 밴드갭 에너지 보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(400nm 이하)를 흡수하여 전자를 가전자대로부터 전도대로 전이시켜 정

1) 비회원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 박사과정

† 정회원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 교수(E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr)

공(h+)과 전자(e-)를 생성시킴으로서 정공에서 발생하는 OH 이온과 H<sub>2</sub>O와의 산화반응에 의해 OH라디칼이 생성하는 것으로 알려져 있다(Aguedach 등, 2008; 안상우 등, 2006; 조일형 등, 2006). 하지만 광촉매공정의 경우에는 광이 조사되지 않는 조건에서는 사용할 수 없는 단점과 더불어 TiO<sub>2</sub>는 유기물 및 중금속의 흡착능이 낮아서 광의 존재 유무에 처리효율이 좌우되는 단점을 갖고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 광이 조사되지 않는 조건에서 활성탄 등의 흡착제를 TiO<sub>2</sub>와 결합한 광촉매/흡착제 공정을 적용하고 있으나(Xue 등, 2011), 활성탄의 중금속 흡착능은 유기오염물질 흡착능에 비하여 낮기 때문에 (Bahdod 등, 2009) zeolite, 점토광물과 같은 천연물질과의 혼합 등의 방법을 적용하여 복합오염물질을 처리하는 연구가 진행되고 있다(강한 등, 2008; 권보연 등, 2008; Corami 등, 2007; Elouear 등, 2008; Bahdod 등, 2009). HAP(Hydroxyl apatite)는 인산염 광물 중에서도 가장 흔한 광물군에 속하며 생물이 이용하는 극소수의 광물로서 유기오염물질 및 중금속의 흡착매질로서 연구되고 있는 물질이며(안상우 등, 2009; 안상우 등, 2010; Corami 등, 2007; Elouear 등, 2008; Bahdod 등, 2009), TiO<sub>2</sub>의 흡착능을 향상시키기 위한 방법으로 접용이 가능한 물질이다.

따라서 본 연구에서는 HAP를 TiO<sub>2</sub>/UV 처리 공정에 첨가하여 광촉매 반응과 흡착반응의 시너지 효과를 유도하고자 하였다. 이를 위하여 반응성 염료인 Reactive Black 5 (RB5)을 TiO<sub>2</sub>+HAP/UV 시스템에 적용하였으며, pH의 변화, 광촉매의 투입량의 변화, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 첨가에 따른 영향을 비교하여 실제 폐수를 처리하기 위한 적용 가능성을 검토하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 실험장치

본 연구에서는 HAP/TiO<sub>2</sub> 광촉매의 적용 가능성을 조사하기 위하여 UV 회분식 실험장치를 설계하여 실내실험을 실시하였다. 실험장치는 표 1과 그림 1에 나타난 바와 같다.

표 1. 실험 조건

Parameter	Value
Reactor total volume	1.5 L
Sample volume	1.0 L
UV lamps, λ <sub>max</sub> at 254nm	20W at 2ea
Residence time of water exposed to UV	120 min
Mean Temperature	25 °C

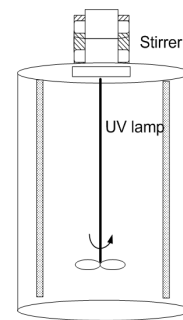


그림 1. 회분식 반응기

반응기는 스테인레스 재질로써 총 용적은 1.5 L로 설계하였으며, 시료의 원활한 교반을 위하여 임펠라 교반기를 설치하였다. 또한, 일정한 온도를 유지할 수 있는 냉각기와 UV lamp (Sankyo Electrics Co., 40W, Japan)는 총 2개를 설치하였다.

### 2.2 실험재료 및 분석방법

TiO<sub>2</sub>(Degusa, P-25) 10mM과 HAP(Sigma-Aldrich) 1mM에 2-propanol 10mL를 증류수 200mL에 주입한 후, 질산(HNO<sub>3</sub>)을 이용하여 pH를 1.5로 고정하였다. Sol 형태의 HAP/TiO<sub>2</sub> 광촉매를 rotary evaporator(EYELA)를 이용하여 농축 및 분말 형태로 제조하였으며, 제조된 HAP/TiO<sub>2</sub> 광촉매는 300°C와 500°C에서 2시간 소성을 실시하였다.

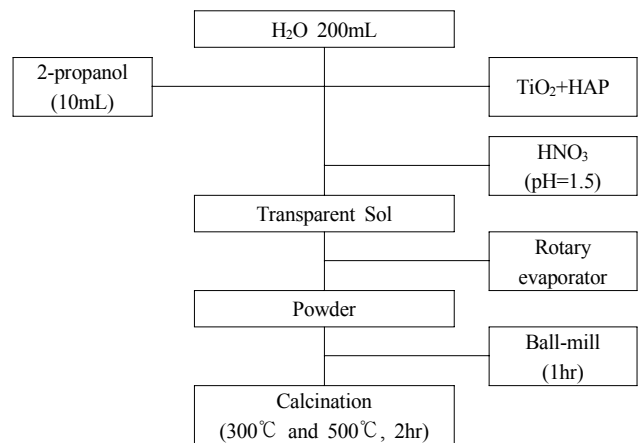


그림 2. TiO<sub>2</sub>/HAP 여재 조성 방법

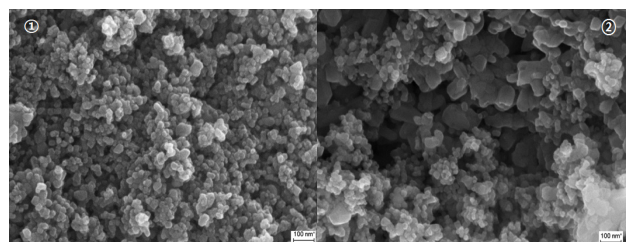


그림 3. HAP/TiO<sub>2</sub> 여재의 SEM 결과  
(①, ②: calcination at 300°C)

표 2. 조성된 여재의 물리적 특성

Sample name	BET (m <sup>2</sup> /g)	Pore size (nm)
at 300°C	29.20	40.09
at 500°C	25.97	40.16

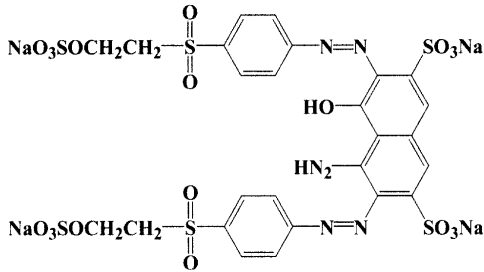


그림 4. Reactive Black 5의 분자 구조

소성결과(표 2) 300°C와 500°C에서의 기공의 크기(Pore size)는 각각 40.09nm와 40.16nm로 큰 차이를 나타내지 않았으며 비표면적(BET)은 각각 29.20m<sup>2</sup>/g과 25.97m<sup>2</sup>/g으로 나타나 300°C에서 소성한 HAP/TiO<sub>2</sub> 광촉매의 이용이 더 효율적이라 판단되었다. 그림 3에 300°C의 HAP/TiO<sub>2</sub> 광촉매의 SEM 결과를 나타내었으며, 판 모양의 결정구조가 나타나는 것으로 나타났다.

본 실험에 사용된 azo계 염색폐수는 Reactive Black 5 (C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>19</sub>S<sub>6</sub>, M.W.; 991.82g/mol)는 azo결합(-N=N-)이 있고, 반응성 그룹으로 NaO<sub>3</sub>SO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> vinyl sulfonil 그룹을 2개씩 포함하고 있다(그림 4). RB5의 최대흡광파장(λ<sub>max</sub>)은 599nm로 HAP/TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의한 흡착 및 광촉매 반응의 색도저감은 각 실험조건에서 시료를 채취하여 UV-Vis spectrophotometer (HACH, DR-4000)을 이용하여 599nm를 기준으로 검량선을 작성하여 잔존 색도를 측정하였으며, 염료의 무기화는 COD<sub>Cr</sub>을 측정하였다.

### 2.3 흡착반응과 광촉매반응의 속도론적 해석

HAP/TiO<sub>2</sub> 광촉매의 RB5의 제거 동력학 모델을 결정하기 위하여 가장 빈번히 사용되고 있는 선형(Linear) 모델을 선정하여 비교하였다(박성준 등, 2009; Cho 등, 2004). 식 (1)은 광촉매 반응의 근간을 이루는 흡착 반응상수(*k*<sub>adsorption</sub>), 광산화 반응상수(*k*<sub>photolysis</sub>), 광촉매 산화 반응상수(*k*<sub>photocatalysis</sub>)을 묘사하는 세 개의 1차 반응식으로 구성된다. 총 반응상수(*k*<sub>overall</sub>)는 식 (1)의 적분식인 식 (2)로부터 회귀분석을 통해 구할 수 있다. 흡착반응의 속도상수를 구하기 위하여 UV가 조사되지 않은 조건에서 동일한 방법으로 산출하였으며, 식 (3)으로부터 광촉매 산화 반응상수를 도출하였다(안상우 등, 2010). 또한, 광촉매 활성이 없는 HAP에 광의 조사되었을 때의 총 반응상수는 *k*<sub>photolysis</sub>과 *k*<sub>adsorption</sub>로 산정하여 광이

조사되지 않은 조건에서 *k*<sub>adsorption</sub>를 HAP의 총 반응상수에서 제하여 RB5의 광산화 반응상수를 도출하였다.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{overall} \cdot [C]_0$$

$$= -(k_{photocatalysis} + k_{adsorption} + k_{photolysis}) \cdot [C]_0 \quad (1)$$

$$[C] = [C]_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

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

여기서, t=반응시간, [C]= Reactive Black 5 농도, [C]<sub>0</sub>= Reactive Black 5 초기 농도, *k*<sub>f</sub>= 흡착, 광촉매산화 혹은 총 반응의 1차 속도상수를 의미한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 매질 종류별 흡착 실험

수용액상 흡착매질에 따른 RB5의 등온흡착 특성을 살펴보기 위하여 Langmuir isotherm을 사용하였다. Langmuir isotherm은 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$Q = \frac{Q_{Max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_{Max} b} + \frac{1}{b} C_e \quad (5)$$

여기서, *Q*는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mg/g), *C<sub>e</sub>*는 흡착 평형 후의 농도(mg/L), *b*는 흡착강도와 관련된 상수이며, *Q<sub>Max</sub>*는 최대 흡착량(mg/g)을 나타낸다. 이 식으로 *C<sub>e</sub>/Q*와 *C<sub>e</sub>*에 대한 직선식으로 표현하면 식 (5)와 같다(안상우 등, 2010).

매질별 RB5의 등온 흡착평형을 살펴보기 위하여 식 (4)와 식 (5)를 이용하여 Langmuir isotherm을 평가하였다(그림 6). Langmuir isotherm은 흡착의 결합력은 단분자층이 두께에 제한을 받는다는 가정 하에 성립하는 모델로써, 일반적으로 Langmuir isotherm에 적합한 흡착반응은 단분자층에 의한 흡착반응으로 알려져 있다. Azo 계열의 염료를 유리섬유(백미화 등, 2009)와 TiO<sub>2</sub> nanoparticles(Belessi 등, 2009)에서는 Langmuir isotherm이 적합한 것으로 나타났으나, 활성탄과 bone char(Alvin 등, 2010)와 같이 다양한 관능기를 갖고 있는 흡착매질에서는 Langmuir 와 Freundlich isotherm이 모두 적합한 것으로 보고하였다.

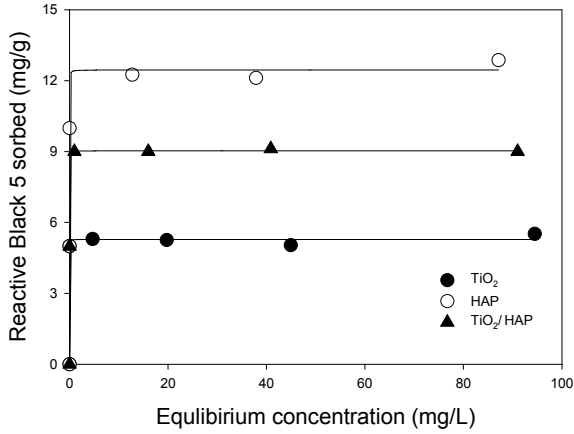


그림 5. TiO<sub>2</sub>, HAP와 TiO<sub>2</sub>/HAP 여재별 RB5 흡착량 (Langmuir isotherm model 적용)

TiO<sub>2</sub>, HAP, TiO<sub>2</sub>/HAP의 매질 변화에 따른 RB5의 흡착 평형특성을 살펴보기 위하여 pH 7의 조건에서 Reactive Black 5의 농도를 5mg/L, 10mg/L, 50mg/L, 100mg/L의 용액을 주입하였으며, 반응시간 2시간 이후, 0.2 $\mu$ m syringe filter를 사용하여 고형분을 제거한 후에 용액에 잔류하고 있는 RB5의 농도를 측정하여 평형농도 및 흡착량을 구하였다. 각 매질은 Langmuir isotherm에 적합하였으며, TiO<sub>2</sub>, HAP, TiO<sub>2</sub>/HAP의  $Q_{Max}$ 는 각각 5.28mg/g, 12.45mg/g, 9.03mg/g으로 조사되었다. HAP가 첨가된 TiO<sub>2</sub>가 순수한 TiO<sub>2</sub>와 비교하였을 때,  $Q_{Max}$ 가 최대 1.7배 높은 것으로 확인되어 광이

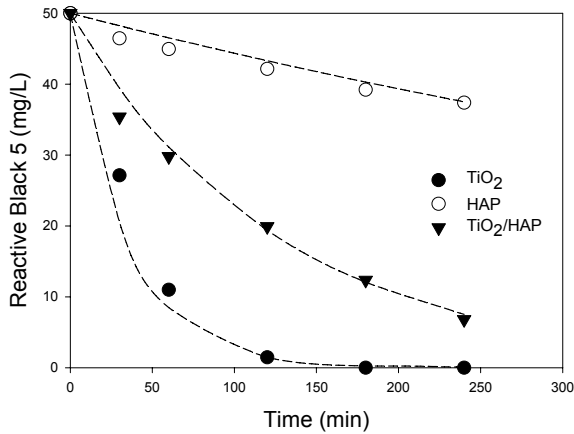
조사되지 않은 조건에서도 RB5의 흡착제거가 가능할 것으로 사료된다.

### 3.2 흡착매질별 광산화 효율

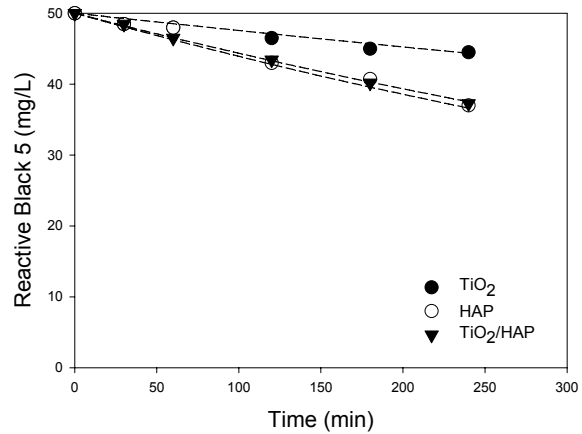
회분식 반응기에서의 광원의 유무에 따른 실험을 실시하여 RB5의 제거기작별 반응속도를 조사하였다(그림 6). 표 3은 광촉매 반응 및 흡착 반응의 회분식 실험으로부터 얻어진 결과를, 식 (1)~(3)을 이용하여 1차 선형모델의 각 반응상수를 정리하였으며,  $k_{overall}$ 와  $k_{adsorption}$  모두 선형모델( $R^2=0.9632\sim0.9994$ )에 적합한 것으로 나타났다. TiO<sub>2</sub>의  $k_{adsorption}$ 은 0.0005 min<sup>-1</sup>로 HAP와 TiO<sub>2</sub>/HAP의  $k_{adsorption}$ 과 비교하여 2.6배와 2.4배 낮은 것으로 조사되었으며, HAP에 존재에 따른 흡착반응이 우세한 것으로 나타났다. 이를  $k_{photocatalysis}$ 와  $k_{adsorption}$ 의 비로( $k_{photocatalysis}/k_{adsorption}$ )산정하면, TiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>/HAP의  $k_{photocatalysis}/k_{adsorption}$ 는 58.2와 5.58로 TiO<sub>2</sub>/HAP에서 광촉매 산화반응과 흡착반응이 상호 작용하여 RB5를 제거에 영향을 주는 것으로 판단된다. 또한, RB5의 광산화 반응( $k_{photolysis}$ )은 관찰되지 않았으며, TiO<sub>2</sub>/HAP에서 광촉매 반응은 광촉매 산화반응과 흡착반응을 주반응으로 RB5가 제거되는 것으로 판단된다.

### 3.3 영향인자에 따른 광산화 효율 연구

광촉매반응은 OH라디칼의 강한 산화력으로 오염물질을



(a) Irradiation condition



(b) Dark condition

그림 6. 다양한 조건에서의 Reactive Black 5 제거

표 3. Parameter estimation for photocatalysis using TiO<sub>2</sub>, HAP, and TiO<sub>2</sub>/HAP materials

Materials	Linear model					
	$k_{overall}$	$R^2$	$k_{photocatalysis}$	$k_{adsorption}$	$R^2$	$k_{photolysis}$
TiO <sub>2</sub>	0.0296	0.9632	0.0291	0.0005	0.9677	-
HAP	0.0013	0.9792	-	0.0013	0.9859	
TiO <sub>2</sub> /HAP	0.0079	0.9933	0.0067	0.0012	0.9994	

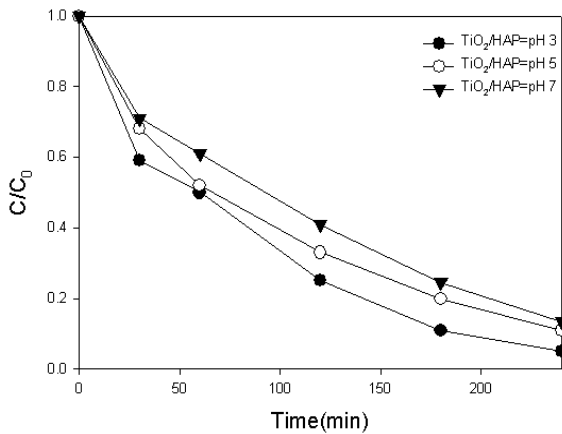


그림 7. RB5 제거에서 pH의 영향

$C/C_0$ =concentration of RB5 at sampling time/initial concentration of RB5

제거하는 것이 주된 기작이다. 따라서 OH라디칼의 생성에 따른 영향을 고려해야 하며, 대표적으로 알려진 영향인자로 pH, 산화제의 농도, 광원, 반응시간 등이 있다. HAP/TiO<sub>2</sub> 촉매의 적용에 있어 고려해야할 사항으로 pH별 RB5 제거율과 산화제의 첨가에 따른 영향을 조사하였다. pH별 RB5의 제거율 실험은 pH 3, 5, 7에 대해 적용되었다.

pH별 결과는 그림 7에 나타난 바와 같이 pH 3에서의 RB5 제거가 가장 높은 반응속도를 나타내었다. 이는 Yu 등(2010)의 연구와 유사한 결과이다. Wanpeng 등(1996)과 Lin 등(1997)에 따르면 용액상의 높은 수소이온(H<sup>+</sup>) 농도는 OH 라디칼과 반응하여 H<sub>2</sub>O를 형성한다고 보고하였다. 본 연구에서도 pH가 높아질 경우 OH라디칼의 scavenger로서 작용하여 RB5의 제거효율을 감소시키는 것으로 사료된다.

광분해 및 관측매 반응의 효율을 향상시키기 위한 산화제는 대표적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 등이 있으며, 본 연구에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>에 대한 영향을 조사하였다. S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>는 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>로 적용하였으며, 산화제의 첨가 농도는 mM을 기준으로 실시하였다.

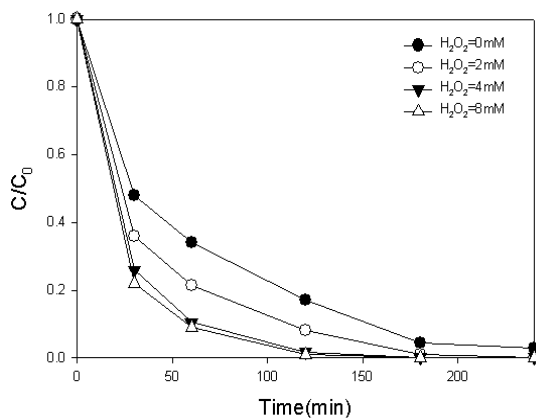


그림 8. UV/HAP/TiO<sub>2</sub> 촉매 적용 시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가 영향

$C/C_0$ =concentration of RB5 at sampling time/initial concentration of RB5

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가에 따른 제거율은 그림 8에 나타내었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 4mM까지는 농도가 증가할수록 반응속도가 빨라졌지만, 8mM에서는 4mM을 첨가했을 때보다 반응이 느려지는 결과가 나타났다.

유사한 결과로서 Yu 등(2010)에 따르면 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 6mM인 경우 반응속도상수  $k$ 값이 0.213min<sup>-1</sup>으로 나타났으나 12mM을 첨가한 경우  $k$ 값이 0.185min<sup>-1</sup>로 오히려 감소하는 것으로 보고되었다. 또한 Irmak 등(2004)은 1mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가했을 때 가장 높은 반응속도가 나타났고 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 높아질 경우 OH 라디칼의 scavenger로 작용하여 Hydroperoxyl 라디칼을 형성하여 산화력이 감소되기 때문이라고 보고하였다(식 (6), (7)).



S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>의 첨가에 따른 영향은 첨가하는 농도가 증가할수록 반응속도도 증가하는 것으로 나타났다. 또한 4mM과 8mM의 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>첨가는 반응속도가 유사한 것으로 나타났다. Schuchmann 등(1987)에 따르면 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>이온은 광분해에 의해 Sulfate free radical(SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·)이 형성되며 (식 (8)), 물분자와 반응하여 OH라디칼을 형성하는 것으로 보고되었다(식 (9)). 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 유사하게 OH라디칼에 대한 scavenger로 작용하지만 (식 (10)), 본 연구에서 적용된 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 2~8mM에서는 그 영향이 나타나지 않았다.

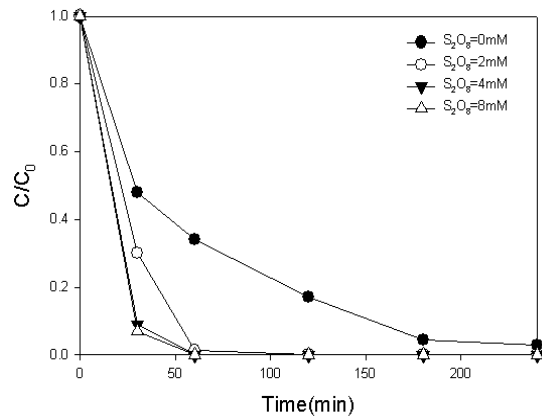
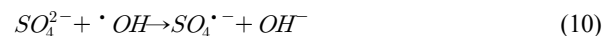
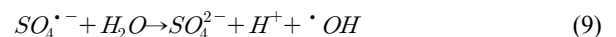


그림 9. UV/HAP/TiO<sub>2</sub> 촉매 적용 시 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 첨가 영향

$C/C_0$ =concentration of RB5 at sampling time/initial concentration of RB5

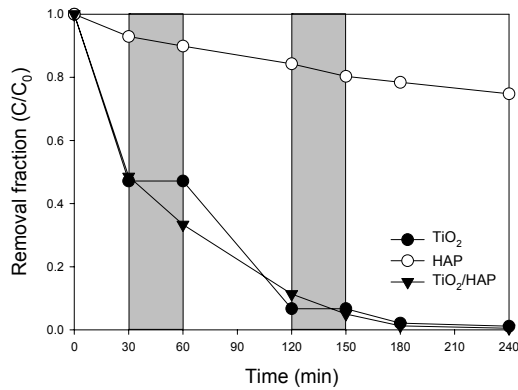


그림 10. 간헐적 조사조건을 통한 적용성 평가

산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>는 모두 OH라디칼의 scavenger로 작용할 수 있기 때문에 적용 시에 적정 농도의 선정이 중요할 것으로 사료된다. 첨가 시 농도의 범위는 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>가 적용하기에 유리할 것으로 판단되며, scavenger로서 작용하는 농도에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한 위의 두 산화제 외에도 적용이 가능한 산화제의 폭넓은 선택을 위한 실험이 필요할 것으로 판단된다.

### 3.4 흡착매질별 광산화공정 적용성 연구

RB5의 제거에 대한 적용성을 평가하기 위해 회분식반응기에서 간헐적인 광원의 조사를 실시하여 그에 따른 결과를 살펴보았다. 각 매질은 단일 TiO<sub>2</sub>, 단일 HAP와 TiO<sub>2</sub>/HAP에 대해 적용하였으며 30~60min과 120~150min의 각 30분 동안은 암실조건을 적용하기 위해 광원을 조사하지 않았다. 이 때 각 매질의 총량은 1g/L로 하였으며 TiO<sub>2</sub>/HAP는 1:1의 비율로 첨가하였다.

TiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>/HAP를 적용한 경우의 RB5의 제거율이 높게 나타났다. 반응시간을 240min으로 적용하였을 때, 두 촉매가 유사한 제거율을 나타내는 것으로 관찰되었다. 이는 TiO<sub>2</sub>에 의한 광촉매 반응의 반응속도가 흡착에 비해 상대적으로 높기 때문인 것으로 사료된다. 표 3에 나타난 것과 같이 흡착효과에 의한 반응속도는 TiO<sub>2</sub>/HAP의 경우 0.0012min<sup>-1</sup>로 단일 TiO<sub>2</sub>의 0.0005min<sup>-1</sup>에 비해 2.4배 크다. 이로 인해 TiO<sub>2</sub>/HAP의 광촉매 반응속도는 단일 TiO<sub>2</sub>에 비해 느리지만 두 매질의 시너지효과에 의해 광원이 없는 조건에서도 흡착 및 라디칼종과의 접촉에 따른 RB5의 제거에 장점이 있는 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구는 TiO<sub>2</sub>/HAP 촉매를 통한 RB5의 광촉매 반응 및

흡착반응에 대해 조사하였다. 각 매질을 단일을 사용하였을 경우와 다양한 조건의 적용을 통해 고려해야할 영향인자와 공정의 적용성을 살펴보았다.

TiO<sub>2</sub>, HAP와 TiO<sub>2</sub>/HAP의 평형농도 및 흡착량은 Langmuir isotherm model이 적합한 것으로 나타났다. 이 때 각 매질별로 최대흡착량은 각각 5.28mg/g, 12.45mg/g, 9.03mg/g으로 관찰되었으며 단일 TiO<sub>2</sub> 매질보다 TiO<sub>2</sub>/HAP가 약 1.7배 정도 흡착량이 높은 것으로 나타났다. 광산화 효율 및 흡착에 따른 반응속도는 각각 TiO<sub>2</sub>는 0.0296min<sup>-1</sup>, HAP는 0.0013min<sup>-1</sup>, TiO<sub>2</sub>/HAP는 0.0078min<sup>-1</sup>으로 나타났다. 이 때, 광분해에 의한 RB5의 제거는 일어나지 않았으며 주요 제거기작은 광촉매 반응과 흡착 반응인 것으로 관찰되었다. 공정상의 영향인자에 대한 조사는 pH가 산성일수록 효율이 증가하는 것으로 나타났다. 산화제의 경우는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 8mM 이상에서 OH라디칼에 대한 scavenger로 작용하는 것으로 나타났다. 이에 비해 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>는 농도의 증가에 따라 제거율이 높게 나타났으며 4mM과 8mM의 첨가에 따른 반응속도의 차이는 크지 않았다.

회분식 반응기에서의 간헐적인 광원을 통한 광촉매 반응을 조사한 결과, TiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>/HAP의 제거효율이 유사하게 나타났다. TiO<sub>2</sub>의 경우 광촉매 반응은 더 빠르지만 광원이 없을 경우 RB5의 제거가 일어나지 않아 광원에 대한 제약을 받는 것으로 나타났다. 이에 비해 TiO<sub>2</sub>/HAP는 광원이 없을 경우에도 일정 제거효율을 확보할 수 있어 안정적인 RB5의 처리가 가능할 것으로 사료된다.

향후 촉매의 조성비의 변화에 따른 연구를 실시하여 최적 조성비를 도출할 계획이며, 다양한 영향인자에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부 “글로벌담 환경기술개발사업”으로 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호:GT-11-B-02-008-3).

## 참 고 문 헌

1. 강한, 박성민, 장윤득, 김정진(2008), 제올라이트와 벤토나이트를 이용한 중금속 흡착특성, *한국광물학회지*, Vol. 21, No. 1, pp. 45~56.
2. 구정은, 나동훈, 이승환(2009), 낙동강수계에서 섬유염색 및 가공 업체에 대한 공정별 원단위산정 및 분석, *대한환경공학회지*, Vol. 31, No. 9, pp. 765~774.
3. 권보연, 최명찬, 임정현, 장민, 신연식, 김지형(2008), 탄광배수 슬러지를 이용한 산성광산배수 중의 Cu(II)흡착: 흡착평형 및

- 흡착속도 모델링, *한국폐기물학회지*, Vol. 25, No. 8, pp. 709~715.
4. 박성준, Rittmann, B. E., 배우근(2009), 나노-TiO<sub>2</sub> 입자로 코팅된 다공성 담체의 광촉매 반응에 관한 동역학, *대한환경공학회지*, Vol. 31, No. 10, pp. 927~932.
  5. 박재홍, 장순웅, 조일형(2004), 광촉매와 다양한 광원을 이용한 Acid Orange II의 색도 제거에 관한 연구, *한국폐기물학회지*, Vol. 21, No. 8, pp. 843~850.
  6. 백미화, 전혜인, 이지애, 김동수(2009), 활성탄과 유리섬유를 흡착제로 이용한 아조염료 함유 폐수의 처리, *한국물환경학회지*, Vol. 25, No. 3, pp. 370~374.
  7. 안상우, 박재홍, 조일형, 장순웅(2006), 광촉매공정과 초음파를 접목시킨 광촉매공정에 의한 Benomyl의 분해 비교, *한국물환경학회지*, Vol. 22, No. 4, pp. 585~589.
  8. 안상우, 최재영, 박재우(2010), Hydroxyapatite 첨가 활성탄을 이용한 Cd의 동역학적 흡착과 흡착평형에 관한 연구, *한국지반환경공학회*, Vol. 11, No. 1, pp. 45~51.
  9. 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조정덕(2006), 실험계 획법 중 Box-Behnken법을 이용한 반응성 염료의 광촉매 산화 조건 특성 해석 및 최적화, *대한환경공학회지*, Vol. 28, No. 9, pp. 917~925.
  10. 하동윤, 조순행(2003), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화에 의한 염색폐수의 처리효율 비교, *대한환경공학회지*, Vol. 25, No. 9, pp. 1123~1131.
  11. 한국염색기술연구소(1998), '98 염색가공기술 세미나 자료집.
  12. Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J., and Lhadk, E. K. (2008), Influence of Ionic Strength in the Adsorption and during Photocatalysis of Reactive Black 5 Azo Dye on TiO<sub>2</sub> Coated on Non Woven Paper with SiO<sub>2</sub> as Binder, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 150, No. 2, pp. 250~256.
  13. Ahn, D. H., Chang, W. S, and Yoon, T. I.(1999), Dye-stuff Wastewater Treatment Using Chemical Oxidation, Physical Adsorption and Fixed Bed Biofilm Process, *Process Biochemistry*, Vol. 34, No. 5, pp. 429~439.
  14. Alvin W. M. Ip, John P. Barford, Gordon McKay(2010), A Comparative Study on the Kinetics and Mechanisms of Removal of Reactive Black 5 by Adsorption onto Activated Carbons and Bone Char, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 157, Issues 2-3, pp. 434~442.
  15. Bahdod, A., El Asri, S., Saoiabi, A., Coradin, T., Laghzzil, A.(2009), Adsorption of Phenol from An Aqueous Solution by Selected Apatite Adsorbents: Kinetic Process and Impact of the Surface Properties, *Water research*, Vol. 43, No. 2, pp. 313~318.
  16. Belessi, V., Romanos, G., Boukos, N., Lambropoulou, D., and Trapalis, C.(2009), Removal of Reactive Red 195 from Aqueous Solutions by Adsorption on the Surface of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, No. 2-3, pp. 836~844.
  17. Cho, M., Chung, H., Choi, W., and Yoon, J.(2004), Linear Correlation Between Inactivation of E-coli and OH Radical Concentration in TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Disinfection, *Water Research*, Vol. 38, No. 4, pp. 1069~1077.
  18. Corami, A., Mignardi, S., Ferrini, V.(2007), Copper and Zinc Decontamination from Single- and Binary-Metal Solutions Using Hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, No. 1-2, pp. 164~170.
  19. Couto, S. R., Dominguze, A., and Sanroman A.(2001), Photocatalytic Degradation of Dyes in Aqueous Solution Operating in a Fluidized Bed Reactor, *Chemosphere*, Vol. 46, No. 1, pp. 83~86.
  20. Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F., Montiel, A.(2008), Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Activated Phosphate Rock, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, No. 1-3, pp. 412~420.
  21. Lin, S.H., Lo, C.C.(1997), Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater. *Water Research*. Vol. 31, No. 8, pp. 2050~2056.
  22. Irmak S., Kusvuran E., Erbatur O.(2004), Degradation of 4-Chloro-2-Methylphenol in Squeous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 54, No. 2, pp. 85~91.
  23. Schuchmann Heinz-Peter, David J. Deeble, Gottfried Olbrich and Clemens Von Sonntag(1987), The SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·-induced Chain Reaction of 1, 3-Dimethyluracil with Peroxodisulphate, *International Journal of Radiation Biology*, Vol. 51, No. 3, pp. 441~453.
  24. Sulak, M. T., Demirbas, E., and Kobya, M.(2007), Removal of Astrazon Yellow 7GL from Aqueous Solutions by Adsorption onto Wheat Bran, *Bioresource Technology*, Vol. 98, No. 13, pp. 2590~2598.
  25. Wanpeng, Z., Zhihua, Y., Li, W.(1996), Application of Ferrous-hydrogen Peroxide for the Treatment of H-Acid Manufacturing Process Wastewater. *Water Research*. Vol. 30, No. 12, pp. 2949~2954.
  26. Xue, G., Liu, H., Chen, Q., Hills, C., Tyrer, M., and Innocent F.(2011), Synergy between Surface Adsorption and Photocatalysis During Degradation of Humic acid on TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon Composites, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, No. 1, pp. 765~772.

(접수일: 2011. 6. 30 심사일: 2011. 7. 19 심사완료일: 2011. 9. 26)