

염색폐수 용액의 광촉매-광화학 반응

김삼혁¹, 권규혁², 최철남³, 정오진⁴

^{*1}조선대학교 대학원 환경학과

²조선대학교 공과대학 화학공학과

³조선대학교 자연과학대학 화학과

⁴조선대학교 공과대학 환경공학부

Photochemical Reaction of Wastewater Dyes in aqueous Photocatalytic Suspended Solution

Sam-Hyeok Kim¹, Kyu-Hyeok Kwon², Chil-Nam Choi³,
Oh-Jin Jung⁴

¹Department of Environmental Science, Graduated School,
Chosun University

²Department of Chemical Engineering, Chosun University

³Department of Chemistry, Chosun University

⁴Division of Environmental Engineering, Chosun University

1. 서론

환경보전에 대한 인식변화가 환경부의 규제, 기업체의 자발적 참여등으로 인해 산업폐수의 처리실태는 과거에 비해 현저히 개선되었으나 폐수배출량의 증가, 기존처리시설의 한계등으로 인하여 맑은 물 유치를 위해서는 아직도 많은 개선이 필요하다.

폐수 발생량 및 폐수 특성면에서 우리나라의 대표적인 오염산업으로 분류되는 염색공업 관련업체는 총 폐수중의 약 6%를 차지하고 있고 폐수 배출량은 약 4.5 %를 차지하고 있으나 오염부하량(처리전 BOD 농도)은 전체의 약 24 %를 차지하고¹⁾ 있어 공공수역에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다.

최근에 이러한 염색폐수의 미생물에 의한 탈색은 *Phanerochaete chrysosporium*(리그닌을 분해)^{2, 6)}, *P. chrysosporium*(Azo계염료-방향족의 고리를 분해)⁷⁻⁹⁾, *Pseudomonas luteola*(반응성 Azo염료)¹⁵⁾, *Flavovacterium* sp. ATCC 39723(체내효소를 분비하여 Azo염료 분해)¹⁰⁻¹³⁾, *G. candidum* Deco 11(반응성염료)¹⁷⁾ 그리고 *Trametes versicolor*, *Bjerkandera adusta*을 이용한 방법¹⁵⁾이 보고 되었고, 물리 화학적 처리로서는 활성탄, 제올라이트 등의 흡착제나 염소, 과산화수소 등의 산화제에 의한 처리방법¹⁸⁻²⁰⁾과 오존 및 막분리에 의한 처리기술²¹⁾ 그리고 광산화-광촉매반응을 이용한 방법등이 보고되고 있다.

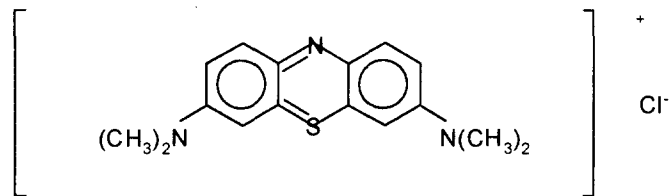
염색폐수는 취급하는 품목에 따라 염색법이 달라지고, 또한, 염색방법 및 염색의 색조에 따라서 사용하는 염료나 매염제 등의 종류가 전혀 다르기 때문에 그 성분조성도 일반적으로 매우 복잡하며, 작업공정의 가동상황에 따라 수질의 경시변화 심하다는 것이 특징이다. 그리고 성분조성이 복잡하고 수질변동이 크기 때문에 여러 가지 처리법과 그에 대한 조합이 검토되어 왔으나 아직도 정확한 폐수처리 시스템이 정착되지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 고도처리로서의 광분해-광촉매 반응을 이용하여 유기색소인, Methyleneblue Tetrahydrate, Methyl Orange, Phenol Red 및 이들의 혼합색소에 대한 처리효율을 반응속도분석에 의해서 평가하고 분해율은 UV조사시간의 함수로써 측정하였다. 그리고 촉매 종류와 농도변화, 기질의 pH변화 및 과량의 변화등의 다양한 실험변수에 의해 광산화를 시켜 제거율, 분해생성물의 종류 및 반응 메카니즘을 검토 하였으며, 이 실험결과를 이용하여 염색폐수처리공정에서 요구되는 후처리 시스템을 개발하여 응용하고자 한다.

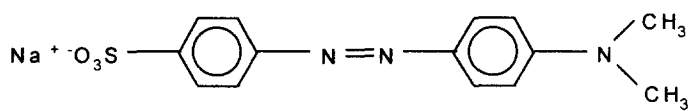
2. 재료 및 방법

1-1 재료

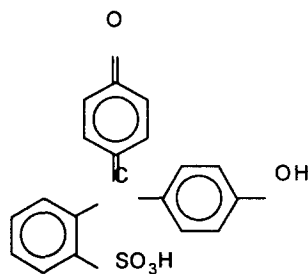
Methyleneblue Tetrahydrate, Methyl Orange, Phenol Red를 정제하지 않고 그대로를 사용하였으며, 실험에 사용된 모든 용매는 HPLC용으로 하였다. TiO₂ 분말은 Degusa P₂₅(anatase)를 사용하였다. 이 분말의 입자는 anatase와 rutile결정고체상의 혼합물(거의 대개 anatase형)로 입자의 평균 직경은 30nm이며, BET표면적은 50m²/g이다.



Methyleneblue Tetrahydrate



Methyl Orange



Phenol Red

Figure 1. Chemical structure of Methyleneblue Tetrahydrate, Methyl Orange, Phenol Red

2-2 기기

광산화과정에서의 분해과정을 확인하기 위하여 Hewlett Packard 8452A Diode Array UV. Spectrophotometer를 사용하였고, 광분해 반응생성물의 확인을 위해 FT-IR Spectrophotometer(Bruker IFS-85)를, 그리고 FT-NMR Spectrophotometer(JEOL JNM-AL300)를 사용하였다.

2-3 광분해 실험장치

4개의 lamp(Rayonet reaction chamber)는 253 nm와 185 nm에서 최대방출 피크를 갖는다. 이 lamp가 들어있는 검은 철재원통에 석영반응용기

(Hanovia reaction vessel)를 단단히 매달아 두었다.

이 실험을 위하여 Hanovia reaction vessel에 산소와 Ar기체 주입구와 광분해 생성물 기체의 출구장치를 설치하였고 발생하는 열에너지는 공냉식으로 냉각시켰으며, 촉매의 균일한 분산을위해 폭기와 함께 자석교반기로 교반을 하였다.

이 lamp의 광량을 조사하기 위하여, Potassium Ferrioxalate actionometry가 사용되었으며, 253 nm에서 광량의 세기는 조사된 반응기의 표면적에 대하여 6×10^{14} photons/s · cm² 이었다.

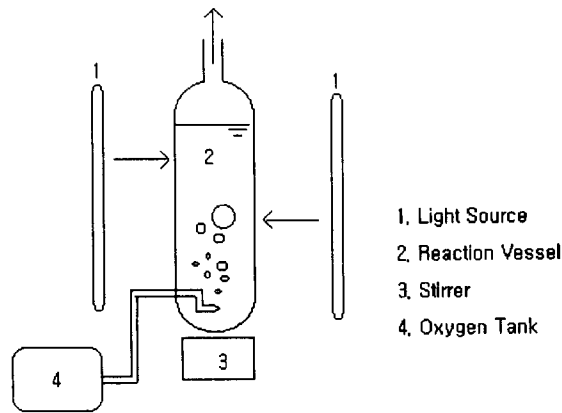


Figure 2. Photoreactor used in this experiment

2-4. 실험방법

각각의 용액의 농도를 0.1 g/L-H₂O로 조제하여 촉매양, 산소 폭기양, pH 변화, 촉매종류 및 광량의 변화에 따른 분해효과를 검토하였으며, 산출된 최적조건에서의 각각의 기질에 대한 분해효과를 비교하고 분해 생성물을 확인하였다. 또한 각염색용액과 혼합염색용액의 광 조사시간에 따른 색도 변화를 알아보았다.

광분해가 끝난 각각의 생성물을 감압흡인시킨후 얻어진 결정생성물을 KBr원판법으로 분석하였고 이결정물들을 MeOH-d₃와 MeOH용매에 녹인후 ¹³C-NMR과 LCMS로 분광분석을 하였다.

3. 결과

3-1. 파장 및 광촉매 종류에 따른 광분해

Methyleneblue Tetrahydrate(Conc. ; 88.75 mg/L)를 TiO₂ (0.5g/L-MBT

수용액)로 분산시킨 후 실험변수를 동일하게 하여 184.7 nm와 253.7 nm의 세기를 갖는 광원에서 광분해시켜 분광광도계로 분석한 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 결과 240분동안 광분해 시켰을 때 184.7nm와 253.7nm의 파장에서 각각의 제거율은 75%와 91%로 나타났으며, 253.7nm의 파장이 184.7 nm 보다 더 빠른 광분해속도를 가짐을 알수 있다.

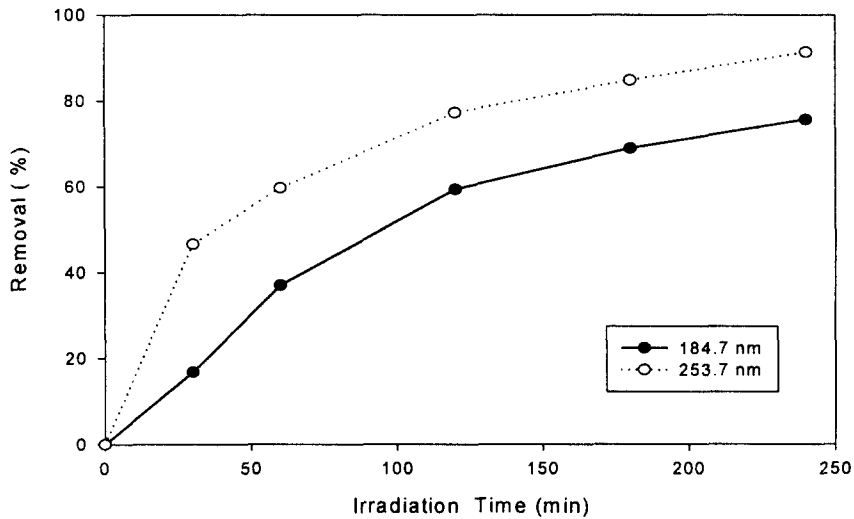


Figure 3. Photodegradation of as function time of illuminated by wavelength using 184.7nm and 253.7 nm-light source(methyleneblue tetrahydrate ; 88.75 mg/L, TiO₂ ; 0.5g/L, O₂ ; 3.0 mL/min)

광촉매능을 비교하기 위하여 광촉매(TiO₂, ZnO) 0.5g/L를 methyleneblue tetrahydrate수용액에 분산시킨후 광분해시켜 분광광도계로 분석한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 240분 이내에서 광분해에 의한 methyleneblue tetrahydrate의 제거율은 TiO₂가 91.3%, ZnO는 37.1%로 나타났으며, TiO₂가 ZnO보다 훨씬 더 좋은 촉매능을 갖는 것으로 나타났다.

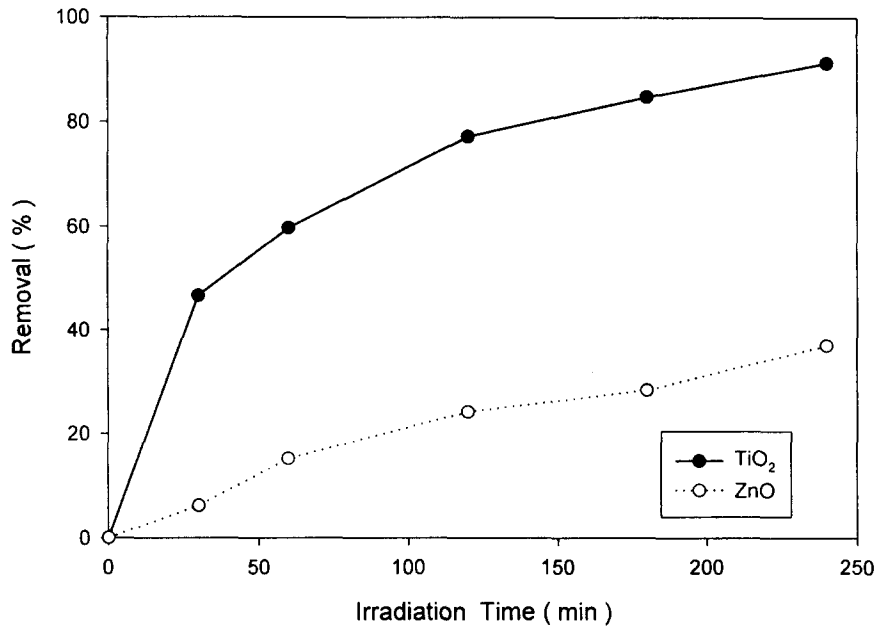


Figure 4. Photodegradation of MBT in aqueous suspended solution of photocatalysts(MBT ; 85.67 mg/L, O₂ ; 3.0mL/min, TiO₂ ; 0.5g/L at 253.7nm)

3-2. 광촉매, 산소의 주입량 및 pH변화에 따른 광분해

methylenblue tetrahydrate의 수용액에 촉매양을 달리하면서 분산시킨 다음 광분해시킨 결과를 Figure 5에 나타내었다. 촉매의 증가량에 따라 광분해율은 증가하였으나, 조사시간이 증가함에 따라서 촉매의 활동도는 감소하는 것으로 나타났다.

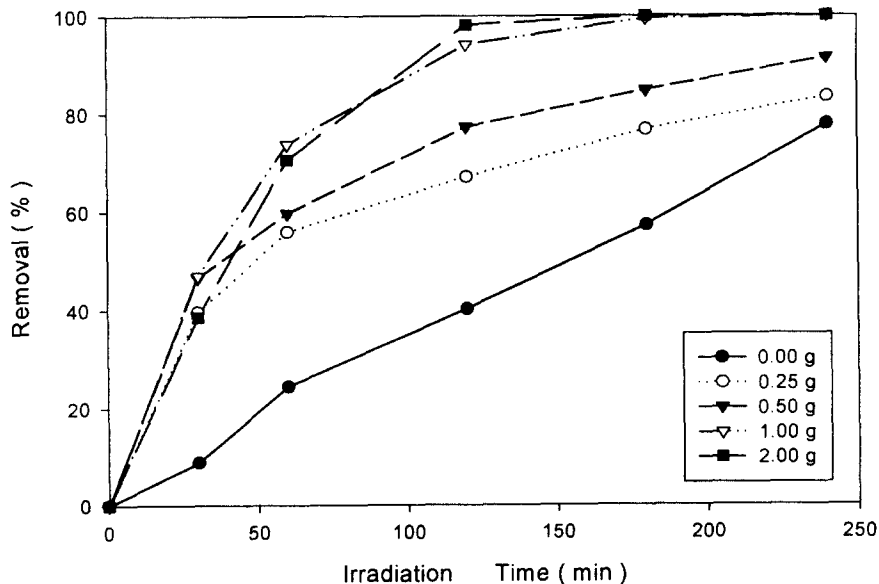


Figure 5. Photodegradation of aquatic solution suspended by changes of photocatalytic concentration(MBT ; 90.60 mg/L, O₂ ; 3.0mL/min at 253.7nm).

MBT(96.25 mg/L)의 수용액을 TiO₂(0.5 g/L)로 분산시킨 뒤 산소 주입량을 변화시키면서 광분해시킨 결과를 Figure 6에 나타내었다. 이 결과에서는 일정시간 마다 공급하는 공기량에 부가하여 주입해준 산소양에 관계없이 광분해속도는 거의 일정하였다.

실험용액을 pH 2.5 ~12로 조절한 후 TiO₂를 분산시킨 각 용액에 대하여 동일 실험조건으로 광분해시킨결과는 Figure 7과 같다. Figure 7에서는 중성(pH 6~8)의 영역 범위에서 MBT는 거의 완벽하게 제거 됨을 알 수 있다. 그리고 pH 변화에 따른 MBT의 TiO₂(0.5g/L)의 분산용액의 광분해 속도는 pH 11.5 < 2.5 < 5.7 < 7.0 순으로 증가함을 알 수 있다.

3-3. 기질종류에 따른 광분해 비교

Methyleneblue Tetrahydrate(MBT), Methyl Orange(MO), Phenol Red(PR)를 각각 0.1 g-substrate/L-H₂O의 농도로 조절된 시료용액을 광분해한 후 COD망간법과 분광광도법으로부터 계산한 COD값을 Figure 8에 나타내었다. 기질의 종류에 따른 화학적 산소요구량(COD)값의 감소비율은

MBT<PR<MO순이었다. 이결과는 광분해 속도의 빠르기와 일치하였다. 기질 분자의 구조가 단단할수록 광분해속도가 느리다는 것과 간단한 azo계열의 염료가 가장 빠른 광분해 반응을 일으킴을 알 수 있다.

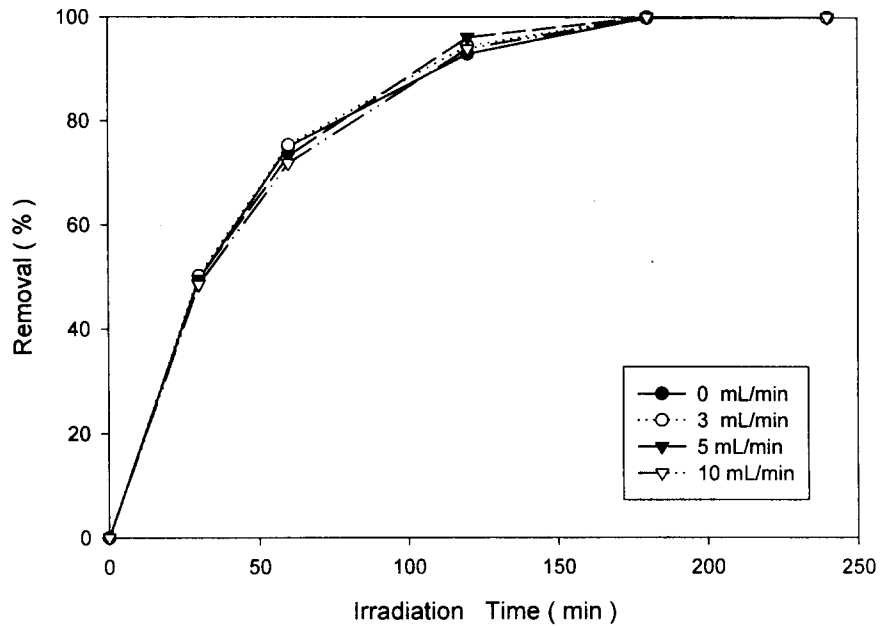


Figure 6. Photodegradation of aquatic MBT solution suspended by photocatalyst (0.5 g/L-TiO₂) in condition of various flux of oxygen gas(MBT ; 93.25 mg/L, air injected flux ; 3.0 mL/min at 253.7 nm)

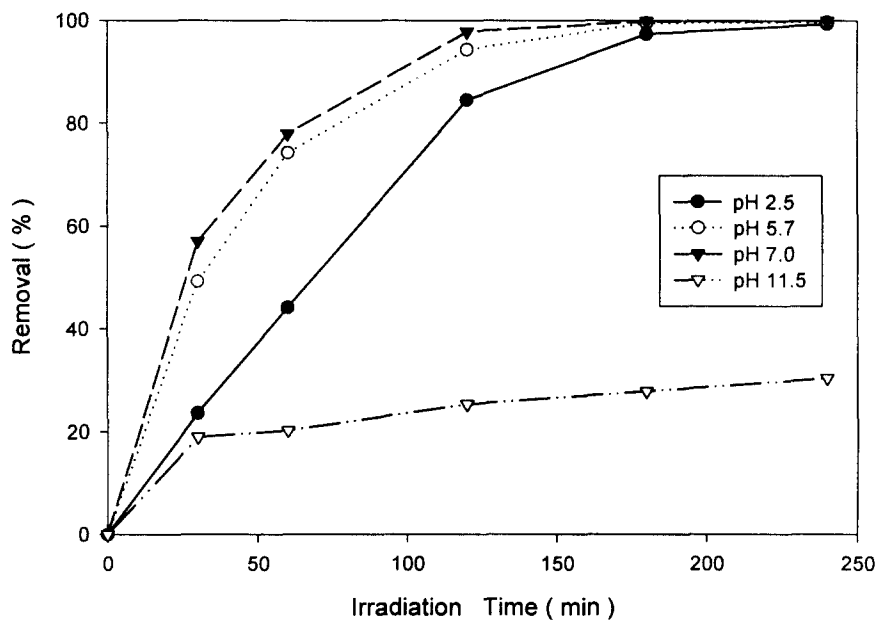


Figure 7. Photodegradation of aquatic MBT solution suspended by photocatalyst(0.5 g-TiO₂/L) in condition of change of pH(MBT ; 94.54mg/L, O₂ ; 3.0 mL/min, wavelength of UV Lamp; 253.7 nm).

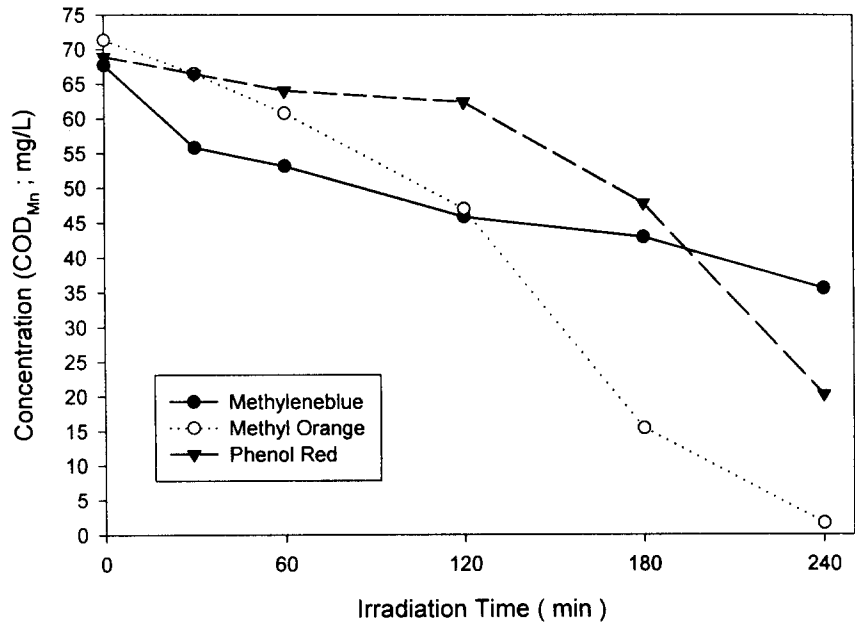


Figure 8. Photodegradation of aquatic substrates(MBT ; 67.70 mg/L-COD_{Mn}, MO ; 71.32 mg/L-COD_{Mn}, PR ; 68.88mg/L-COD_{Mn}) solution suspended by photocatalyst(0.5 g-TiO₂/L) under experimental condition(O₂ ; 3.0 mL/min, wavelength of UV-lamp ; 253.7 nm).

또한 또한 여러 실험변수에 대해 검토된 최적 광분해조건에서 색도제거율을 확인하기위해 각 기질의 농도를 일정하게한 후, 촉매를 분산시켜 광분해한 결과를 착색도 값(OD)으로 계산하여 Figure 9에 나타내었다.

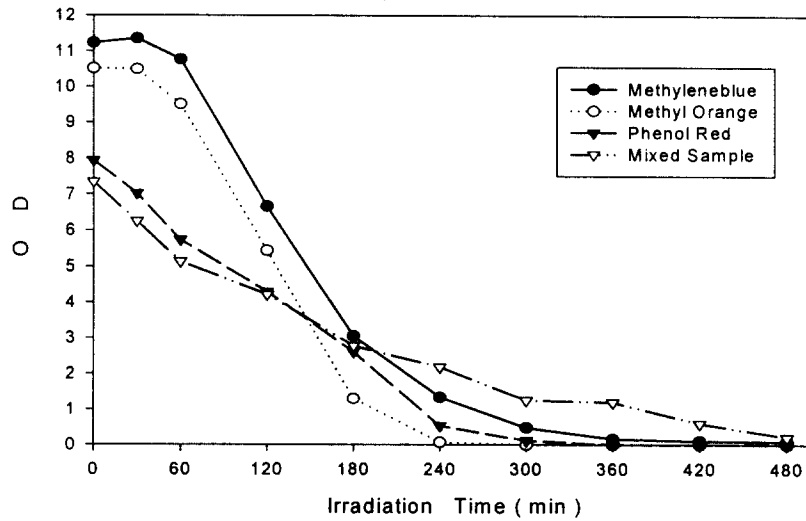


Figure 10 . Change of OD as various aqueous substrates for optical photodegradation condition(MBT ; 67.70mg/L-COD_{Mn}, MO ; 71.32 mg/L-COD_{Mn}, PR ; 68.88 mg/L-COD_{Mn}, O₂ ; 3.0mL/min, TiO₂; 0.5g/L at 253.7 nm).

4. 반응속도 상수

이상의 실험변수에 의하여 얻어진 최적 실험조건으로하여 Methyleneblue Tetrahydrate, Methyl Orange, Phenol Red를 조사시간에 따라 흡광도를 측정하여 계산한 결과를 Figure 11에 나타내었다.

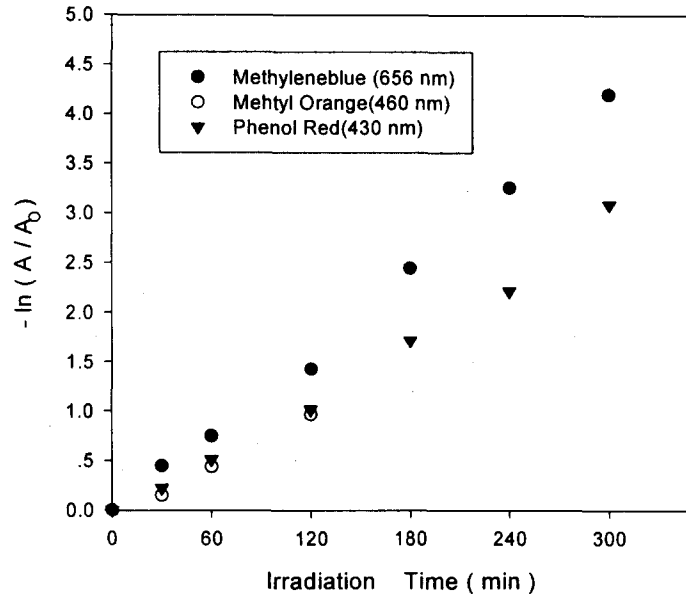


Figure 11. Dye concentration(absorbance) profile profiles measured at three wavelength for photocatalytic decolorization of wastewater containing Degussa P₂₅ TiO₂(Temp. ; room temperature, O₂ ; 3.0 mL/min, TiO₂ ; 0.5 g/L).

5. 참고문헌

- 1) Tai-II Yoon, Won-Seok Chang, J. of KSEE, Vol. 16, No. 7, pp. 863 ~ 875(1994).
- 2) Kirsten, S., Greg, T. L., Cameron, L. J., and Danid, E. M., *Biotechnol. Lett.*, 15, 1185~1188 (1993)
- 3) Maria, B. P. and Craford, D. L., *Department of Bacteriology and Biochemistry, University of Idaho*. Moscow, ID 83843, U.S.A. 37, 90 2~907 (1991).
- 4) Pauli, O., Kirsi, A., Veli-Matti, L., Tuomo, G., Timo, R., and Ilari, S., *Appl Environ. Microbiol.*, 59, 4010~4016 (1993)
- 5) Rechard, L., Edwald, S., and Kurt, M., *Biochem. Biophys. Res. Communi.*, 1092~1098 (1991)
- 6) Sami, S. and Radhouane, E., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37, 813~817 (1992)

- 7) Colleen, C., Jhon, A. B., and Steven, D. A., *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 1114~1118 (1990)
- 8) Griselca, G. D. and Eduardo, A. T., *Biotechnol. Lett.*, **12**, 869~872 (1990)
- 9) Fukui, H., *J. Biotechnol.*, **24**, 267~275 (1992)
- 10) Pasti-Grigsby, M. B., Paszcynski, A., Goszcaynski, S., Crawford, D. L., *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 3605~3613(1992).
- 11) Cao, W., Mahadwvan, B., Crawford, D. L., and Ron, L., *Enzyme Microb. Technol.*, **15**, 810~817(1993).
- 12) Pasti-Grigsby, M. B., Paszcynski, A., Goszcaynski, S., Crawford, D. L., *Enzyme Microb. Technol.*, **13**, 378~384(1991).
- 13) Manuel, H., Juana, R., Juan, S., Jose, L. C., Maria, I. P., and Maria E. A., *Appl. Microb. Technol.*, **59**, 3909~3913(1994).
- 14) Zhou, W. and Zimmermann, W., *FEMS Micobiol. Lett.*, **107**, 157 ~ 162(1993).
- 15) Hu, T. L., *Bioresou. Technol.*, **49**, 47~51(1994).
- 16) Fredric, S. A., *Appl. Microb. Technol.*, **58**, 3101~3109(1994).
- 17) Chae-Gun Phae and Hae-Kyoun Kim, *J. of KSEE Vol. 18*, No. 9, 1103~1114(1996).
- 18) Kuo, W. G., *Water Research*, Vol. **26**, No. 7, pp. 881~886(1992).
- 19) Winiati, W., et al., *大阪工業技術試験所 季報*, Vol. **38**, No. 1, pp. 8~12(1987).
- 20) Sedlak, D., L., and Andren, A. W., *Environ. Sci. Technol.*, Vol. **25**, No. 4, pp. 777 ~ 782(1991).
- 21) Sinder, E. H., and Porter, J. J., *J. WPCF*, Vol. **46**, 884~894(1974).
- 22) Oh-Jin Jung, Sam-Hyeok Kim, Kyung-Hoon Cheong, *Basic Science & Engineering*, Vol. **1**, No. 1, 167~170, Chosun University(1997).
- 23) Sam-Hyeok Kim, et al., *J. of the K.E.S.S.*, Vol. **6**, No. 1, 75~88(1997).
- 24) Cunningham, J. and Srijaranai, S., *J. of Photochemistry and Photobiology, A: Chmistry*, **43**, 329~335(1993).
- 25) Minero, C., Alierti, C., Pleizzetti, E., Terzian, R., and Serpone, M., *Langmuir*, **7**, 928~936(1991).
- 26) Matthews, R. W., *J. of Catalysis*, III, 264~272(1988).
- 27) Robert J. Davis, John L. Gainer, Gilbert O'Neal, I-Wen Wu, *Water Environment Research*, Vol. **66**, No. 1, 50~53(1994).