

PF8) 광-펜톤 반응을 이용한 Rhodamine B의 색 제거

박영식*, 김동석¹

대구대학교 보건과학부, ¹대구가톨릭대학교 환경과학과

1. 서 론

고급산화 공정 가운데 잘 알려진 펜톤 공정(Fenton oxidation process)은 과산화수소와 OH·의 발생 촉진을 위한 Fe²⁺ 형태의 철염을 폐수 내에 주입하여 수중의 유기물질을 빠르게 산화, 제거하는 공정으로 각종 화학약품폐수와 매립지 침출수, 염화화합물로 오염된 토양 정화에 이르기까지 폭 넓게 이용되고 있다.(장윤영 등, 2000)

그러나 철 이온에 의한 다량의 수산화물 형태의 슬러지 발생과 액상형태로 주입되는 펜톤 시약의 과다 등은 기술의 제약점으로 지적되고 있다. 광-펜톤 공정(Photo-Fenton oxidation process)은 펜톤 공정과 UV/H₂O₂ 공정이 결합하여 산화제로서 유기물질과 비선택반응을 하는 OH·을 생성한다. 광-펜톤 반응에서는 펜톤 반응에서 발생한 ferric hydroxy complexes(Fe³⁺, Fe(OH)²⁺)가 UV에 의하여 광 환원되어 Fe²⁺와 OH·을 형성하고 펜톤 반응에 재이용된다. 따라서 광-펜톤 반응에서 발생하는 OH·이 펜톤 공정보다 많이 생성되고 Fe³⁺의 환원에 의하여 Fe²⁺가 연속적으로 재생되어 공급되므로 초기 철염 주입량을 현저히 줄일 수 있는 장점이 있다.(조일형 등, 2000; 운영재 등, 2002)

본 연구에서는 난분해성 염료인 Rhodamine B(RhB)를 대상으로 광-펜톤 공정의 기본적인 반응인자를 도출하고 광-펜톤 공정을 구성하고 있는 개별공정(UV, H₂O₂, 펜톤 공정)이 RhB의 색 감소에 미치는 영향을 비교 고찰하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용한 염료는 Rhodamine B(RhB)를 사용하였으며, 광-펜톤 반응에 사용한 Fe²⁺는 FeSO₄·7H₂O(Junsei Chem.)을, 30% 시약용 과산화수소(Junsei Chem.)를 사용하였으며, 실험조건에 따라 주입량을 달리하여 동시에 주입하였다. pH는 2 N 황산과 2 N 가성소다 용액을 조제하여 조절하였다.

실험에 사용한 반응기는 직육면체 형태로 되어 있으며, 아크릴로 제작하였고, 유효용적은 1.5 L이었다. 철염의 내부 순환을 위하여 반응기 상부에 교반장치를 설치하여 교반봉을 이용하여 200 rpm의 속도로 교반시켰다. 광원으로 254 nm의 UV-C lamp 1-3개 (8 W)를 반응기 중간에 장착하였다.

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

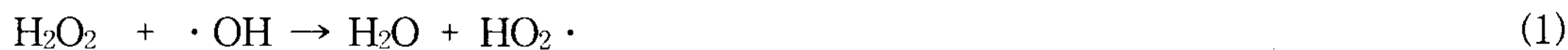
3. 결과 및 고찰

Fig. 1 (a)에 8 W UV-C등을 3개 점등한 상태(24 W)에서 H₂O₂ 농도를 0.625 mmol로 고정한 조건에서 광-페톤 공정에서 Fe²⁺ 주입량에 따른 RhB 농도감소를 나타내었다.

Fig. 1 (a)에서 보듯이 광-페톤 공정의 경우 Fe²⁺ 주입량에 따른 RhB 농도감소는 크기 않은 것으로 나타났으며, 최적 Fe²⁺ 투입량은 0.0031 mmol인 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 이는 최적 농도 이상의 철염이 UV 빛의 투과에 방해할 하기 때문인 것으로 사료되었다. 초기 투입 철염 양과는 상관없이 반응 30분 내에 거의 모든 색이 감소하는 것으로 나타나 광-페톤 반응에서 철염 양은 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 사료되었다.

Fig. 1 (a)에서 구한 최적 철염 주입량인 0.0031 mmol을 주입하고 H₂O₂ 농도를 변화시켜 투입하였을 때의 RhB 농도감소를 Fig. 1 (b)에 나타내었다. 1.25 mmol의 H₂O₂ 투입량까지는 투입량이 증가될수록 초기 반응속도가 빠른 것으로 나타났다.

0.313 mmol의 투입량에서는 초기 반응속도가 느리고 최종 탈색시간도 느렸으며, 0.625 mmol의 경우 초기 반응속도만 느리고 최종 탈색시간은 비슷하기 때문에 최적 H₂O₂ 투입량은 0.625 mmol이라고 사료되었다. 본 실험 범위에서 1.5 mmol의 H₂O₂ 투입시 초기반응속도 상수가 감소되었는데, 이는 페톤 공정과 광-페톤 공정에서 보고되고 있는 식 (1)과 (2)에 의한 OH·의 scavening 효과와 식(3)에 의한 OH·의 재결합 때문이라고 사료되었다.(Duránnm et al., 2006; 이상호 등, 2002)



광-페톤 공정에서 UV 등의 전력(power)은 (1) H₂O₂의 광분해, (2) ferric ion이 ferrous ion으로의 광 환원(photo reduction)과 관련이 있다(Muruganandham, et al., 2004). 그러므로 RhB의 색 감소에 대한 UV 등 전력의 영향을 8 W에서 24 W로 변화시켜 고찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. UV 등 전력에 따른 초기 반응속도상수를 구한결과 8 W인 경우 0.074

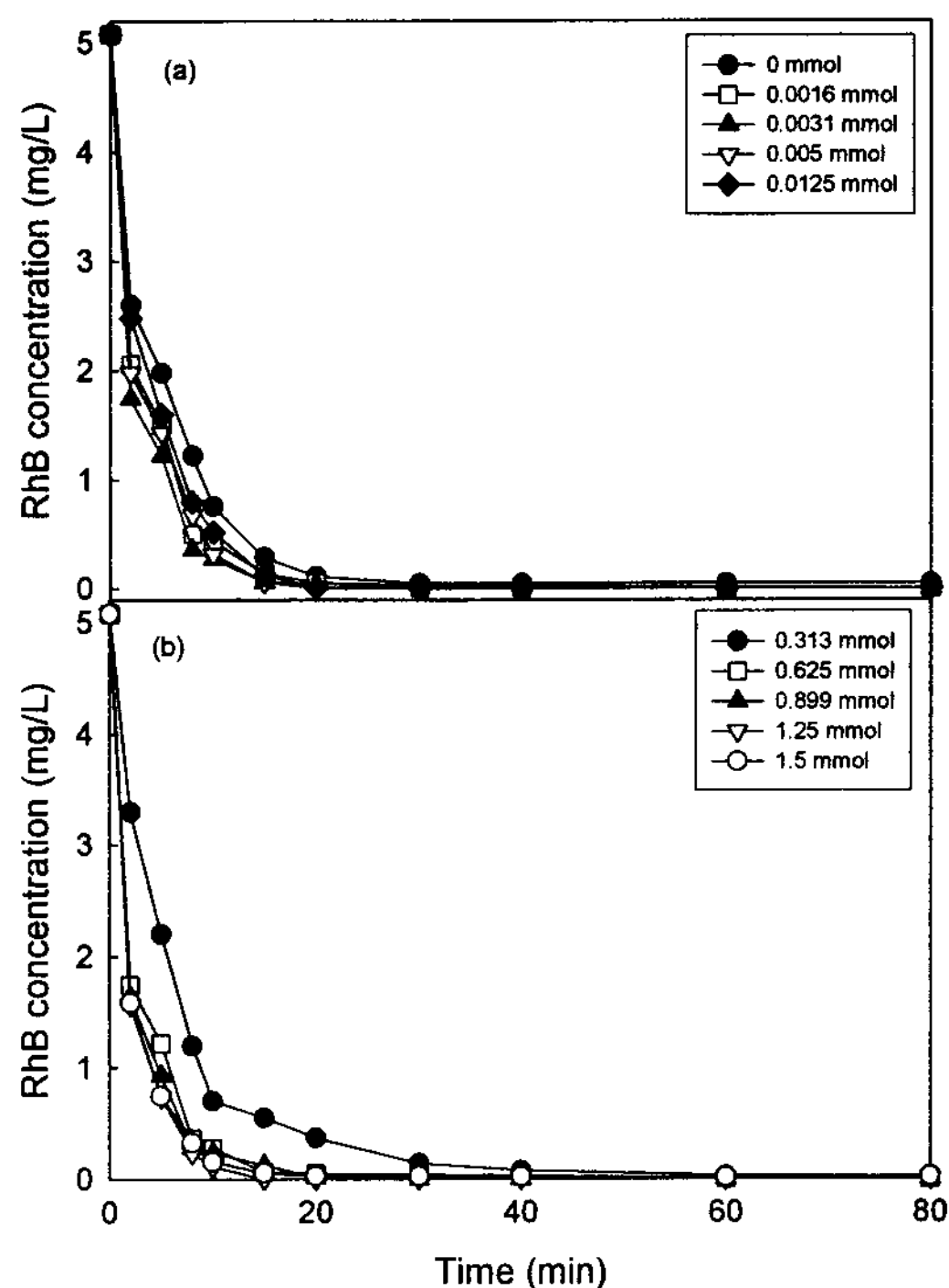


Fig. 1. Effect of Fe²⁺ and H₂O₂ dosage on the decolorization in photo-fenton process. (a) Effect of Fe²⁺ dosage (H₂O₂, 0.625 mmol) (b) Effect of H₂O₂ dosage (Fe²⁺, 0.0031 mmol)

1/min ($R^2=0.985$), 16 W는 0.106 1/min ($R^2=0.957$), 24 W는 0.305 1/min ($R^2=0.952$)로 나타났다. Fig. 3에서 보듯이 반응 15분 경과시 8 W인 경우 RhB 제거율은 62.3%, 16 W는 78.9%, 및 24 W는 98.8%로 나타났으며, 8 W와 16 W의 경우 80분의 반응 후에도 RhB 탈색이 완전히 이루어지지 않았다. UV 등 전력에 따라 RhB 제거율이 큰 차이를 보였는데, 이는 낮은 UV 등 전력에서는 H_2O_2 의 광분해속도와 Fe^{3+} 의 광 환원속도가 낮았기 때문이라고 사료되었다.

H_2O_2 , 철염의 투입량에 따라 초기 반응속도는 차이나지만 대개 40분의 반응시간 후 대부분의 색도가 제거되지만 낮은 UV 광 전력의 경우 80분의 반응시간에서도 색도가 제거되지 않기 때문에 광-펜톤 공정에 가장 큰 영향을 주는 인자는 UV 광 전력이라고 사료되었다.

광-펜톤 공정의 개별 공정인 UV, H_2O_2 및 펜톤 공정의 RhB 색 감소를 고찰하여 각 개별 공정과의 광-펜톤 공정의 RhB 색 감소 성능을 비교하였다. Fig. 3에 철염과 H_2O_2 를 투입하지 않은 조건에서 UV 등 전력에 따른 RhB 색 감소를 나타내었다.

그림에서 보듯이 UV 등 전력 증가와 반응시간이 경과함에 따라 RhB 농도 감소가 선형적으로 감소하는 경향을 보였으나 감소속도는 적게 나타났고 24 W의 경우도 80분 경과 후 38.2%의 제거율만을 나타내었다.

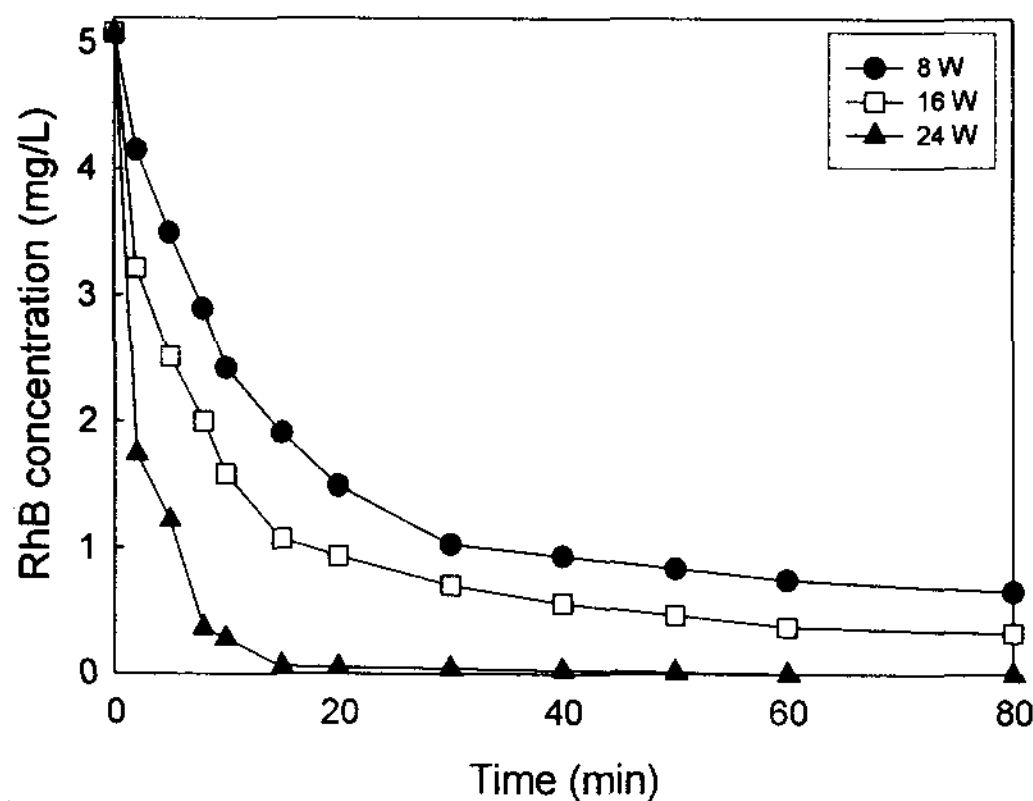


Fig. 2. Effect of UV power on the decolorization of RhB with photo-fenton process.

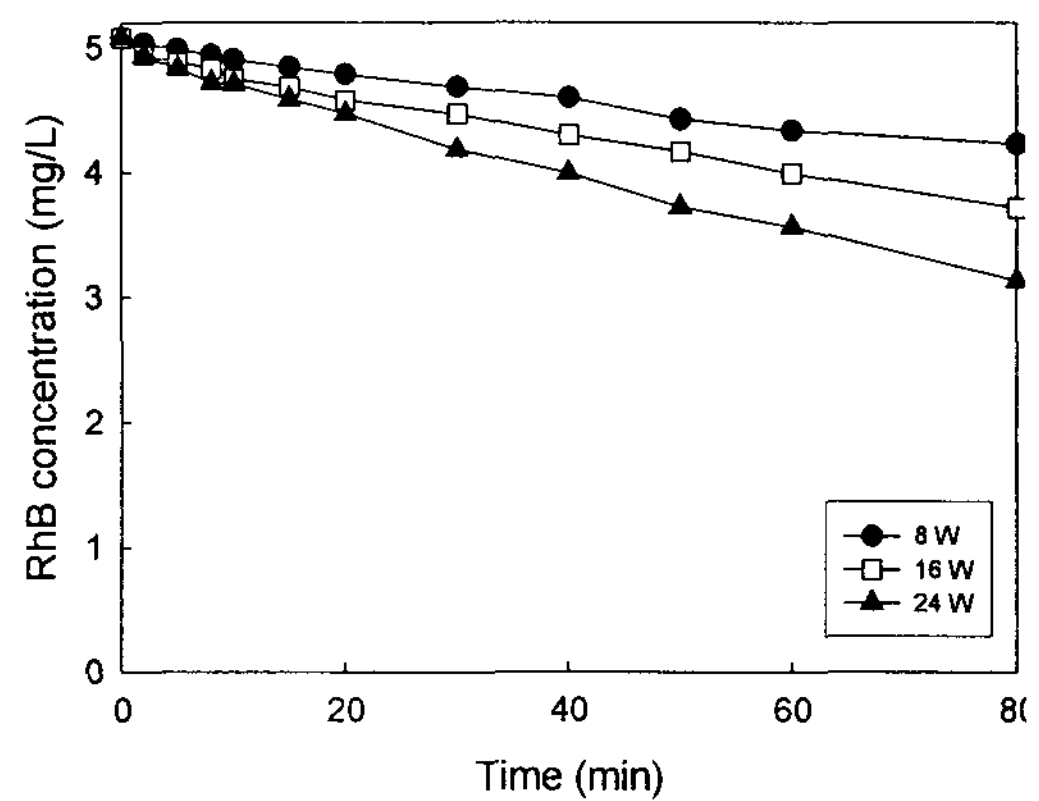


Fig. 3. Effect of UV power on the decolorization of RhB with UV process.

Fig. 4에 H_2O_2 를 5-80 mmol로 변화시켜 RhB의 농도감소를 나타내었다. H_2O_2 에 의한 RhB 색 감소는 5분 내에 거의 종결되었는데, H_2O_2 가 강한 산화제임에도 불구하고 RhB 색 감소는 매우 낮게 나타났다. 광-펜톤 공정의 최적 H_2O_2 농도인 0.625 mmol에 비해 126배 높은 농도인 80 mmol을 주입하여도 반응 80분 후 33.1%의 제거율을 보였다.

Fig. 5에 광-펜톤 공정의 최적 조건에서 구한 최적 철 염 농도 0.0031 mmol, H_2O_2 0.625 mmol을 적용하여 펜톤 반응시켰을 때 RhB 색 감소를 나타내었다. 80분의 반응시간 후 RhB 색 처리율은 9.8%로 나타나 광-펜톤 공정에서 구한 최적 철염과 H_2O_2 양만으로는 색도 제거율이 낮게 나타났다.

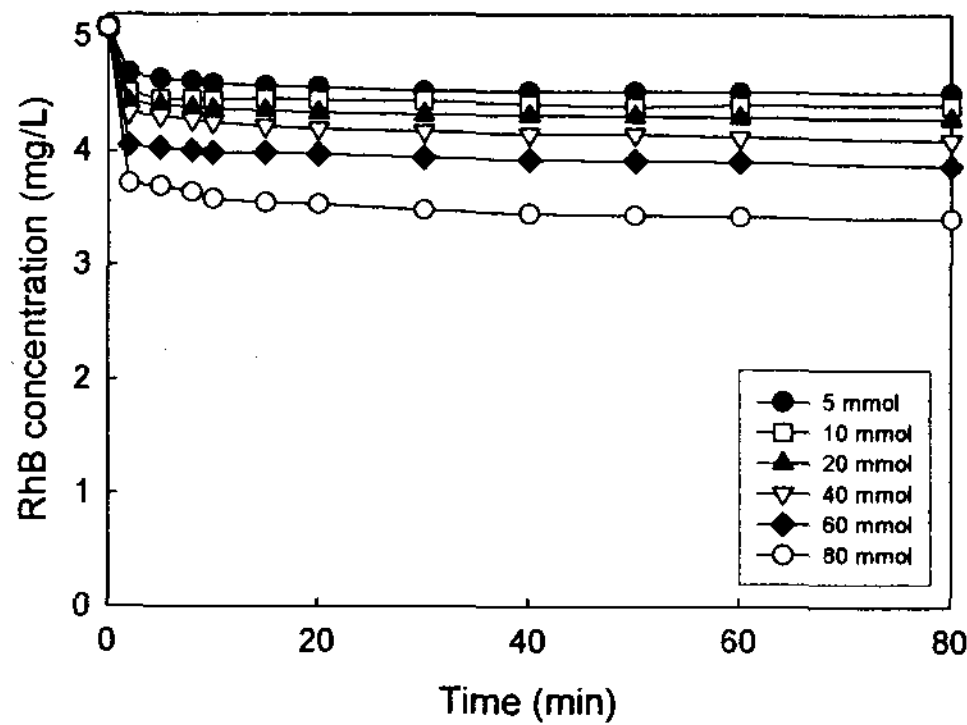


Fig. 4. Effect of H_2O_2 concentration on the decolorization of RhB with H_2O_2 process.

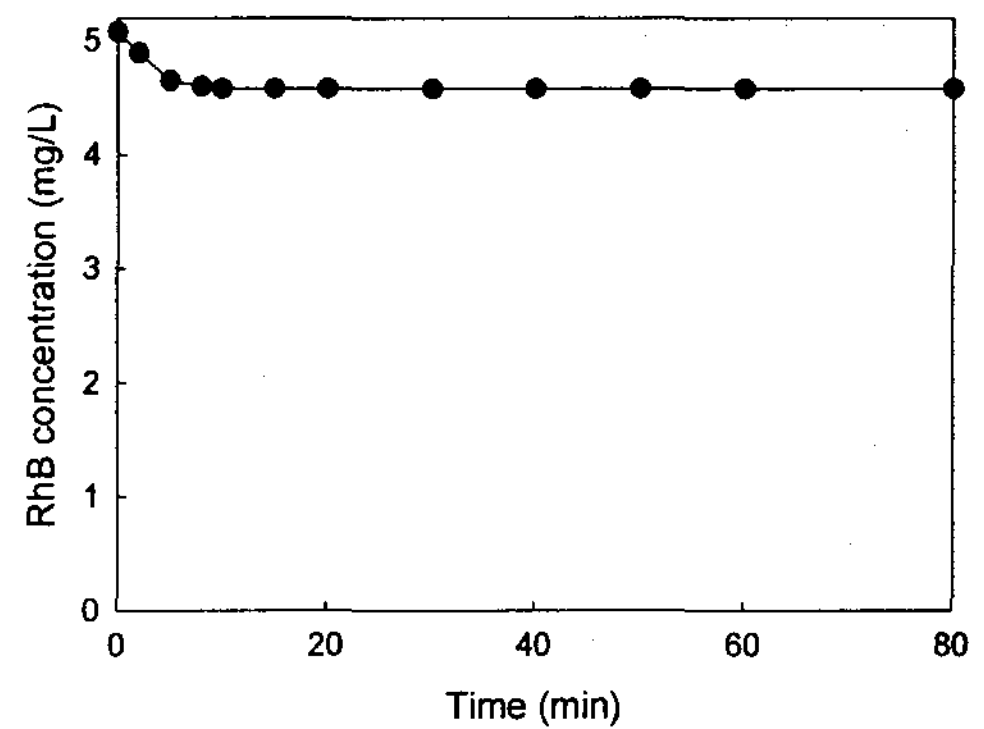


Fig. 5. Variation of RhB concentration with fenton process.

광-페톤 공정의 개별 공정인 UV, H_2O_2 , 페톤을 이용하여 RhB의 농도감소를 고찰한 결과 초기 반응속도상수는 페톤 공정의 빠른 초기 반응으로 인해 페톤 > UV > H_2O_2 로 나타났으나, 최종 RhB 농도를 고려할 경우 UV > 페톤 > H_2O_2 로 나타났다. 각 개별공정은 광-페톤 공정보다 낮은 초기 반응속도상수를 나타내었으며, RhB의 완전 탈색을 달성할 수 없는 것으로 나타났다. 특히 H_2O_2 의 단독 사용은 RhB 탈색에 거의 효과가 없는 것으로 나타나 H_2O_2 는 페톤이나 광-페톤 공정을 이루기 위한 수단으로 투입하여야 한다고 사료되었다.

4. 요약

수용성 안료인 RhB를 대상으로 광-페톤 공정의 최적 운전조건을 구하고, 광-페톤 공정을 구성하는 개별 공정을 비교한 결과 다음의 결론을 얻었다. 광-페톤 공정의 최적 Fe^{2+} 와 H_2O_2 투입량은 각각 0.0031 mmol과 0.625 mmol이었으며, 최적 pH는 3으로 나타났으나, 7 이하의 pH 범위에서는 RhB 색 감소에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 초기 반응 속도에 가장 큰 영향을 주는 인자는 UV 광 전력 > H_2O_2 > 철염의 순으로 나타났다. 80분간의 반응시간 경과 후 최종 RhB 농도를 고찰한 결과 UV 광 전력이 낮을 경우 색도가 다 제거되지 않기 때문에 광-페톤 공정에서 UV 광 전력이 색 제거에 대한 가장 큰 인자라고 사료되었다. 광-페톤 공정의 개별 공정인 UV, H_2O_2 , 페톤을 이용하여 RhB의 농도감소를 고찰한 결과 초기 반응속도상수는 페톤 공정의 빠른 초기 반응으로 인해 페톤 > UV > H_2O_2 로 나타났으나, 최종 RhB 농도를 고려할 경우 UV > 페톤 > H_2O_2 로 나타났다.

참 고 문 헌

- 장운영, 최상일 이철효, 2002. 매립지 침출수처리를 위한 페톤유사반응에 관한 연구, 한국물 환경학회지, 16(3), pp. 413-420.
- 조일형, 고영림, 이소진, 이홍근, 조경덕, 2000. Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색폐수의 처리에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 26(4), pp. 29-37.
- 윤영재, 김희정, 강태구, 노성희, 김선일, 2002. 폐수처리를 위한 TiO_2/UV 공정과

Photo-Fenton 반응, 응용화학, 6(2), pp. 779-782.

Muruganandhaam, M., and M. Swaminathan, 2004. Decolourisation of Reactive Orange 4 by fenton and photo-fenton oxidation technology, Dyes and Pigments, 63, pp. 315-321.

Durán, A., Monteeasudo, J. M., and Mohedano, M., 2006. Netural networks simulation of photo-fenton degradation of reactive blue 4, Appl. Cataly. B: Environmental, 65, pp. 127-134.

이상호, 최종봉, 이승목, 김여운, 2002. Fenton 공정과 photo-fenton 공정의 매립지 침출수 처리효율 비교, 대한환경공학회지, 24(3), 467-475.