

염료폐수 용액의 광촉매-광화학 반응

김삼혁·최칠남·정오진*
조선대학교 공동기기센터 원자분광분석실
*조선대학교 자연과학대학 화학과
**조선대학교 공과대학 환경공학부
(1998년 11월 2일 접수)

Photocatalytic-Photochemical Reaction of Wastewater Dyes in aqueous Solution

Sam-Hyeok Kim, Chil-Nam Choi*, and Oh-Jin Jung**

Lab. of Atomic Absorption Spectrophotometer, Research Center for Instrumentation, Chosun University
*Department of Chemistry, Chosun University
**Division of Environmental Engineering, Chosun University
(Manuscript received 2 November, 1998)

The photocatalytic decolorization and photodegradation of wastewater contaminated with dyes such as methyleneblue tetrahydrate(MBT), methyl orange(MO), phenol red(PR) and the mixed dyes have been studied using a batch reactor in the presence of aerotropic and titania.

Degussa P₂₅ titanium oxide was used as the photocatalyst and proved to be effective for the dyes-degradation when irradiated with UV-light source emitting the wavelength of 253.7 nm in the presence of air. In addition to removing the color from the wastewater, the photocatalytic reaction simultaneously reduced the COD and optical density which suggests that the dissolved organic compounds have been photooxidized.

The reaction rate of disappearance of the dyes were measured as a function of the irradiation times. The photooxidative procedure of the aquatic solution have the first order reaction-kinetics. The rate constants were increased in the order of PR < MBT < MO < mixing dyes, and all of these dyes have been mostly photodegraded within 240-minutes, when the aquatic sample solution containing 0.5 gL⁻¹-TiO₂ powder were irradiated with the UV-light source.

Key words : Dyes, photooxidation, First order reaction kinetics, Rate constants, Photocatalyst.

1. 서론

폐수 발생량 및 폐수 특성면에서 우리 나라의 대표적인 오염산업으로 분류되는 염색공업 관련업체는 총 폐수 중의 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 미생물에 의한 염색폐수의 탈색은 *Phanerochaete chrysosporium*(리그닌의 분해),^{2,3)} *P. chrysosporium*(Azo계염료-방향족의 고리를 분해),⁴⁾ *Pseudomonas luteola*(반응성 Azo염료),⁵⁾ *Flavovacterium* sp. ATCC 39723(체내 효소를 분비하여 Azo염료 분해),⁶⁾ *G. candidum* Deco 11(반응성염료의 분해)⁷⁾ 그리고 *Trametes versicolor*, *Bjerkandera adusta*을 이용한 방법⁸⁾이 있으며, 물리 화학적 처리로서는 활성탄, 제올라이트 등의 흡착제나 염소,

과산화수소 등의 산화제에 의한 처리방법⁹⁻¹¹⁾과 오존 및 막분리에 의한 처리기술¹²⁾ 그리고 광산화-광촉매반응을 이용하는 방법¹³⁾등이 알려져 있다.

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

본 연구에서 사용하고자하는 염료는 Methyl orange(MO), Phenol red(PR) 및 Methyleneblue Tetrahydrate(MBT)이며 MO와 PR은 산-염기 지시약 그리고 MBT는 산화-환원 지시약으로 대단히 많이 사용된다. MO, PR 및

MBT의 염료색은 각각 붉은색, 노란색 및 청색을 나타낸다. 그리고 MO와 MBT는 azo와 amine형 염료이고 PR은 phthalin계 지시약으로 quinoid 고리화합물을 포함한 sulfon형 염료이다. 또한 이들은 방향족 고리화합물의 특성을 갖고 있으며 수용성 염료로 미생물에 의한 분해가 어렵다. 이와 같은 기질의 특성을 고려할 때 광촉매-광산화 기술에 의한 염료의 탈색공정을 개발하는 것은 흥미로운 일임에 틀림없다.

따라서, 본 연구에서는 고도처리로서의 광분해-광촉매 반응을 이용하여 유기색소인, MBT, MO, PR 및 이들의 혼합색소에 대한 처리효율을 반응속도 식에 의해서 평가하고 분해율을 측정하였다. 그리고 촉매 종류와 농도변화, 기질의 pH변화 및 pH의 변화 등, 다양한 실험변수에 의한 광산화율을 검토하였다. 그리고 본 실험결과를 이용하여 염색폐수처리공정에서 요구되는 후처리 시스템을 개발하기 위한 기초자료로 이용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

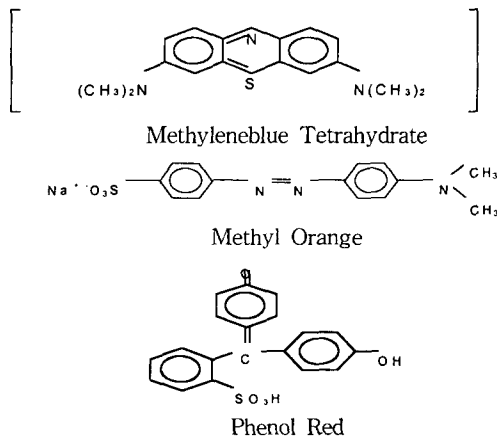
MO, PR 및 MBT(Schem 1)는 정제하지 않고 그대로를 사용하였으며, 실험에 사용된 모든 용매는 HPLC용으로 하였다. TiO₂ 분말은 Degusa P₂₅(anatase)를 사용하였다. 이 분말의 입자는 anatase와 rutile결정고체상의 혼합물(거의 대개 anatase형)로 입자의 평균 직경은 30nm이며, BET표면적은 50m²/g이다.

2.2. 분석방법

광산화 과정에서의 분해과정을 확인하기 위하여 UV/VIS. Spectrophotometer(HP 8452A)를 사용하였다.

2.3. 광분해 실험장치

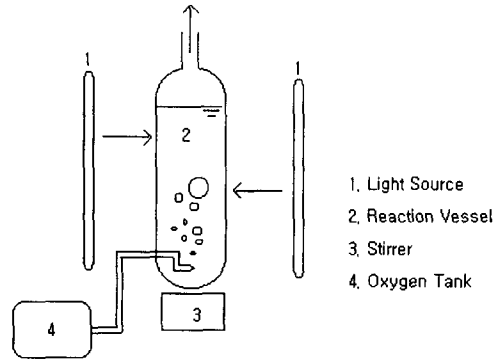
4개의 lamp(Rayonet reaction chamber)는 253 nm와 185 nm에서 최대방출 피크를 갖는다. 이 lamp가 들어 있는 검은 철제원통에 석영반응용기(Hanovia reaction vessel)를 단단히 매달아 두었다.



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

이 실험을 위하여 Hanovia reaction vessel에 공기 주입구와 광분해 생성물 기체의 출구장치를 설치하였고 발생되는 열에너지는 공냉식으로 냉각시켰으며, 촉매의 균일한 분산을 위해 포기와 함께 공기유량교반기로 교반을 하였다(Schem 2).

이 lamp의 광량을 조사하기 위하여, Potassium Ferric oxalate actinometry¹⁴⁾가 사용되었으며, 253.7 nm에서 광량의 세기는 조사된 반응기의 표면적에 대하여 6 × 10¹⁴ photons/s · cm² 이었다.



Schem 2. Photoreactor used in this experiment.

2.4. 실험방법

촉매양, 산소 포기양, pH 변화, 촉매종류 및 광량의 변화에 따른 각 용액(MBT, MO, PR)의 분해효과를 검토하였으며, 산출된 최적조건에서 각각의 기질에 대한 분해효과를 비교하였다. 또한 각 염색용액과 혼합염색용액의 광조사 시간에 따른 색도 변화와 최적실험조건에서 얻어진 광분해 효율을 가시선 흡광광도법과 COD_{Mn}측정법으로 분석하였다. 그리고 이들의 결과를 반응속도론 적으로 해석하여 그들의 반응성을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 및 광촉매 종류에 따른 광분해

MBT(88.75 mg/L)를 TiO₂ (0.5g/L)로 분산시킨 후 실험변수를 동일하게 하여 184.7 nm와 253.7 nm의 세기를 갖는 광원에서 각각 광분해 시킨 다음 656 nm에서 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 184.7 nm와 253.7 nm의 광원으로 시료용액을 240분동안 광조사 시켰을 때 각각의 제거율은 75%와 91%로 나타났다. 따라서 253.7 nm의 광원이 184.7 nm의 그것보다 더욱 효율적인 광분해를 일으킴을 알 수 있다. 그 이유는 TiO₂(anatase형)분말이 250 ~ 300 nm의 자외선 영역의 광원을 최대로 흡수해서 보다 많은 ·OH 반응성기를 생성할 뿐만 아니라, 184.7 nm보다 253.7 nm의 광원이 TiO₂ 표면에 쉽게 상호작용하여 보다 많은 전도띠전자를 생성하기 때문이다.¹⁵⁾

광촉매능을 비교하기 위하여 두종류의 광촉매(TiO₂, ZnO) 0.5g/L를 MBT 수용액에 분산시킨 후 광분해 시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면 TiO₂ 광촉매로 분산시킨 MBT 수용액은 240분 이내에 거의 광분해

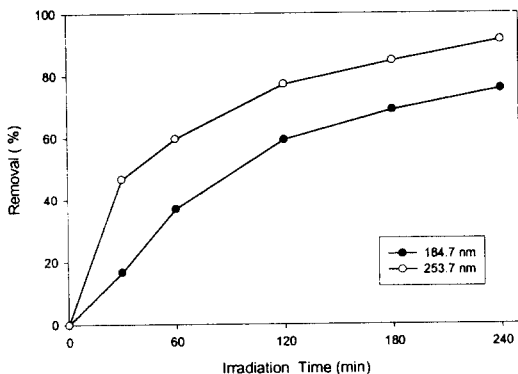
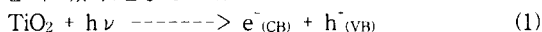


Fig. 1. Photodegradation-efficiency(%) on aquatic methylenebluetetrahydrate solution containing photocatalysis(TiO₂) as a function of two emissive wavelengths

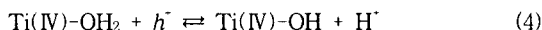
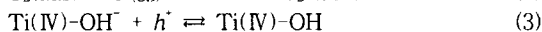
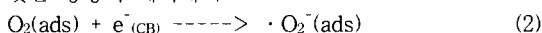
Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin⁻¹ for 1.5 L-wastewater solution), 0.5 gL⁻¹-TiO₂ and [MBT]₀; 85.67 mgL⁻¹.

뒹을 알 수 있었다. 그리고 두 개의 촉매능력을 비교한 결과 그 제거율은 TiO₂가 91.3%, ZnO는 37.1%로 나타났으며, TiO₂가 ZnO보다 훨씬 더 좋은 촉매능을 갖는 것으로 나타났다. 그 이유는 광촉매능의 크기는 촉매의 band gap energy(E_{bg}) 크기의 순서와 반비례하기 때문이다. 그리고 TiO₂는 광들뜸 반응에 의하여, 전도띠전자(e⁻_{CB})와 원자가 전자구멍(h⁺_{VB})이 ZnO 촉매보다도 쉽게 형성되기 때문에¹⁶⁻¹⁷ 촉매능이 증가됨을 알 수 있다. 일차적으로 촉매의 반응이 일어난 후(반응 1) 물질용액의 부피 내에서 재결합하거나 혹은 촉매입자의 표면에서 이동하는 전하운반체는 결국 표면경계에서 생성되는 ·O⁻² 반응성기¹⁸에 의해서 결함자리(defect site)에서 재결합되거나 사출 될 수 있다. 이러한 사실들을 촉매표면에서 일어나는 산화환원반응의 과정으로 설명할 수 있다. 산화-환원반응 과정에서, 사출된 전자(e⁻)들에 의해서 환원이, 그리고 사출된 구멍(h⁺)에 의해서는 산화가 일어난다. TiO₂의 경우에 있어서, 촉매표면에서의 광물리적단계 이후에 일어나는 중요한 변화과정은 산소분자가 초산소음이온반응성기(·O₂⁻)로 환원함으로써 Ti(III)자리에 분자산소의 흡착이 일어난다(반응 2).

양하전 운반체인 Ti(IV)-O--Ti(IV)는 표면의 OH기들이나 혹은 표면경계면의 물분자를 ·OH 반응성기로 산화시킬 수 있다(반응 3~4).^{15,19}



낮은 광량의 세기에서



따라서, 광분해에 의해서 유기물을 무기물로 전환시키는 동안에는 산소분자와 물분자의 존재가 필연적으로 요구된다. 전하운반체의 사출은 전자/구멍의 재결합을 억제시키는 역할을 하기 때문에 광산화 환원 과정을 경쟁적

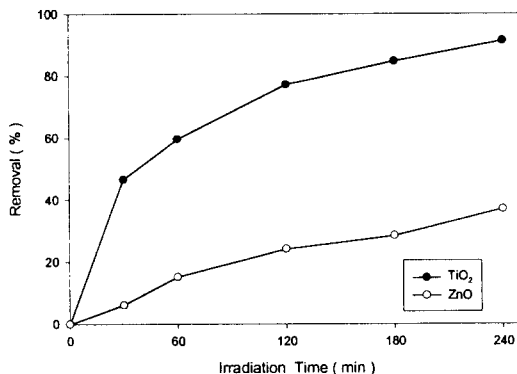


Fig. 2. Photodegradation-efficiency(%) on aquatic MBT solution as a function of two different photocatalysts

Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin⁻¹ for 1.5 L-wastewater solution), 0.5 gL⁻¹-TiO₂ and ZnO, [MBT]₀; 85.67 mgL⁻¹ and illuminated wavelength; 253.7 nm.

로 증가시켜 줄 것이다.

TiO₂가 화학종을 산화시키거나 광산화 분해시키는 것은 기질과 TiO₂ 경계면에서 ·OH 반응성기가 활성적으로 반응하기 때문이다. 이러한 증거는 방향족 기질의 무기화 과정중에서도 수많은 ·OH 반응성기가 광산화반응에 관여하고 있음이 밝혀졌다.²⁰⁻²¹ 광조사된 TiO₂에 대한 상자성 공명연구²²에서는 대기조건의 수용액 분산용액 중에서 ·OH 반응성기가 광산화 반응에 관여함을 알 수 있다.

그러나 ZnO는 TiO₂보다 ·OH 반응성기의 생성율이 훨씬 감소된다.²³

이 사실들은 본 실험의 결과(Table 1과 Fig. 2)에서도 잘 증명되었다. Pelizzetti¹⁷등이 연구한 질소를 포함한 유기화합물인 nitrobenzene이나 atrazine의 무기화 전환율 반응에서도 TiO₂가 ZnO보다 반감기 수준으로 27배 정도 빠름을 보여주고 있다.

따라서 본 실험에서는 TiO₂를 광촉매로 사용하여 다음의 연구를 수행하였다.

3.2. 공기의 주입량과 pH변화에 따른 광분해

실험용액을 조제하여 1시간동안 방치한 후 실험용액에 포함되어있는 용존 산소량으로 충분히 광산화 분해가 일어날 것인지, 또한 빠른 시간 내에 완전한 광산화 반응을 진행시키기 위해서는 공기주입이 얼마나 더 필요할 것인가를 알아보기 위하여 MBT(96.25 mg/L)의 수용액을 TiO₂ (0.5 g/L)로 분산시킨 다음 공기주입량을 변화시키면서 광분해 시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과에서는 일정시간 마다 공급하는 공기량과 함께 공급된 산소의 양에 관계없이 광분해 속도는 거의 일정하였다. 따라서 본 실험에서는 별도의 산소의 주입 없이 1.0 mL/min의 유속으로 공기를 공급하면, 빠른 시간 내에 광산화반응이 효과적으로 일어남을 알 수 있었다.

실험용액을 pH 2.5 ~12로 조정후 TiO₂를 분산시킨

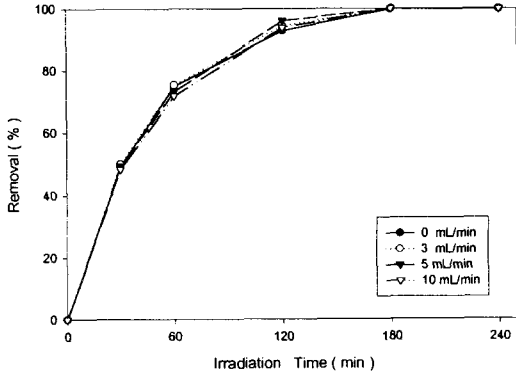


Fig. 3. Photodegradation-efficiency(%) of aquatic MBT solution containing TiO_2 as a function of four different air flux

Experiment condition : room temperature, 0.5 gL^{-1} - TiO_2 , $[MBT]_0$: 93.25 mgL^{-1} and illuminated wavelength: 253.7 nm .

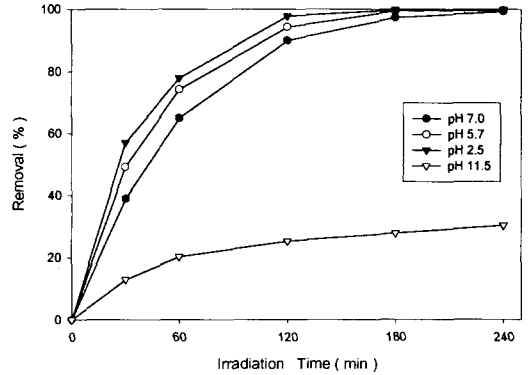


Fig. 4. Photodegradation-efficiency(%) of aquatic MBT solution containing TiO_2 as a function of pH-strength

Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin^{-1} for 1.5 L -wastewater solution), 0.5 gL^{-1} - TiO_2 , $[MBT]_0$: 94.54 mgL^{-1} and illuminated wavelength: 253.7 nm .

다음 각 용액에 대하여 동일 실험조건으로 광분해시킨 결과를 Fig. 4에 나타내었다. pH 변화에 따른 광산화 분해 속도는 $pH\ 11.5 < 7.0 < 5.7 < 2.5$ 순으로 증가하였다. 그리고 2.5 ~ 7.0 범위에서 MBT는 120분 이내에 97% 이상 분해되었다. methyl orange(4'-dimethylaminoazobenzene, 4-sodium sulfonate)와 phenol red(phenol sulfophthalein) 용액의 실험에서도 약산성~중성영역에서 최대 분해 효율을 보여주었다. 그리고 180분 이후의 광조사 시간에서는 광분해 효율의 차이가 거의 없었다. 이 실험 결과에 의하면 본 실험용액 중에 첨가된 양성자 농도 크기가 클수록 광분해 효율이 증가된다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 앞으로의 모든 실험에서는 더 이상 pH를 조정하지 않고 실험을 수행하였다.

기질의 pH의 변화에 따른 광분해 효율을 검토한 결과 (Fig. 4) 염기성 영역에서는 240분 이후의 광분해 효율은 35% 이하임이 밝혀졌다. 산성 영역에서는 $\cdot O_2^-$ 반응성기가 양성자화반응을 일으키기 때문에 과산화수소반응성기($\cdot HO_2$)를 생성한 다음 계속해서 H_2O_2 로 전환된다.¹⁵⁾ 따라서, 양성자의 농도가 증가하게 되면 H_2O_2 농도의 증가를 가져오기 때문에 산성용액 중에서는 유기물의 산화 분해 효율을 증가시켜 준다. 또한, TiO_2 분말은 자외선영역 (250~300nm)의 복사선을 최대로 흡수해서 많은 $\cdot OH$ 반응성기를 생성한다. 그리고 이 영역에서 $\cdot OH_2$ 반응성기가 전도띠전자들과 상호작용 함으로서 $\cdot OH$ 반응성기를 생성한다. 많은 $\cdot OH$ 반응성기의 증가는 반응을 유리하게 함으로¹³⁾ 촉매능을 증가시킨다. 그리고 산성용액 중에서는 전자의 생성이 증가하고 잇따라 공기중의 산소분자와 반응하여 초산소음이온($\cdot O_2^-$) 반응성기를 증가하기 때문에²⁴⁾ $\cdot O_2^-$, H_2O_2 및 $\cdot OH$ 들이 유기화합물과 상호작용을 촉진하기 때문에 기질의 광산화 반응속도가 증가된다.

3.3. 반응 속도 상수

MBT, MO, PR 및 세 종류의 염료를 혼합한 용액을 일정 농도로 조제한 다음 광촉매 양의 변화에 따라 광분해시킨 결과를 Table 1에 나타내었다.

그리고 흡광광도법에 의하여 그들의 반응차수와 반응 속도상수를 결정하였다. 이상의 최적실험조건에서 4종류의 염료용액에 대하여 광분해를 시킨 다음 각각의 최대파장에서 각 염료의 잔류농도($-\ln(A/A_0)$)를 광조사 시간의 함수로서 Fig. 5에 나타내었다.

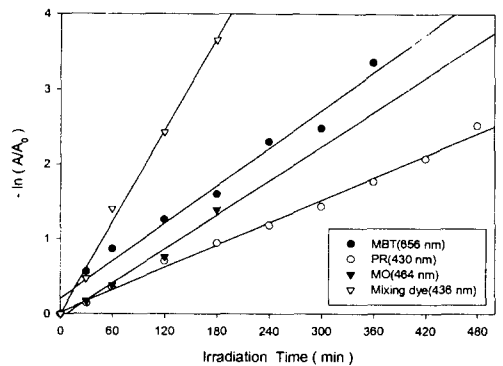


Fig. 5. Four dye concentration(absorbance) profiles on irradiation time as a function of maximum analytical wavelength of each substrates

Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin^{-1} for 1.5 L -wastewater solution), 0.25 gL^{-1} - TiO_2 and illuminated wavelength: 253.7 nm .

이 결과에서 모든 염료용액의 광분해 반응속도는 1차 반응임을 알 수 있다.

각 속도상수, 혹은 직선의 기울기는 선형 회귀 프로그램에 의해서 계산되었다. 4개의 염료용액의 반응속도상수(L/min)는 PR(0.40), MO(0.66), MBT(0.73) 및 Mixing dye(1.83)이었으며, 이들 염료의 반응속도는 PR < MO < MBT < Mixing dye의 순서로 증가하였다.

이 결과에 의하면, 3개의 염료 혼합용액의 반응속도가 가장 빠른 이유는 혼합용액에 첨가된 산화형 지시약인 MBT가 보조산화제로 행동하므로 광산화반응 이전에 1차적인 산화반응이 진행되었을 것으로 보인다. 그리고 MO와 MBT는 아조와 아민기를 PR은 quinoid나 sulfone기를 각각 가지고 있어서 PR의 결합과 구조특성이 MO나 MBT의 그것보다 단단하기 때문에 PR의 광분해 속도가 MO나 MBT의 광분해 반응속도보다 느릴 것으로 보인다. 본 실험에서 관찰된 탈색반응 속도가 TiO₂ 첨가량에 따라 의존되는가를 알아보기 위하여 일정 농도의 4개 염료용액에 TiO₂ 양을 달리하고 일정량의 공기를 포화 시켜 가면서 광조사한 결과와 최적 실험조건에서 단지 TiO₂만 첨가하지 않은 시료용액에 광조사를 한 결과를 비교 검토하였다(Table 1).

이 결과에서, 후자의 용액에서는 모든 실험용액의 기질은 480분의 광조사 시간 이후에도 41 ~ 31 %의 잔류물이 남아있을 만큼 거의 분해되지 않았다. 그러나 TiO₂ 첨가량이 0.5 ~ 1.0 g/L⁻¹일 경우에는 최대의 분해효율을 보여주고 있다. 또한 Table 1에서 나타내지는 않았지만, 시료용액에 N₂ 기체를 통과시킨 다음 여기에 0.5 g/L-TiO₂을 현탁시킨 용액에 N₂ 기체를 계속 통과시키면서 자외선(253.7 nm)을 조사한 결과 탈색반응은 거의 일어나지 않았다.

따라서 탈색반응을 포함한 유기물의 광분해 반응에서는 일정량의 TiO₂와 공기의 공급이 반응속도를 결정하여 주는 매우 중요한 인자임을 알 수 있었다. 탈색 반응속도 상수에 대한 촉매농도의 효과를 Fig. 6에 나타내었다. TiO₂ 농도가 5.0 × 10⁻² % (W / V)이하일 경우에는 기질의 탈색 반응속도는 TiO₂의 농도에 비례하였다. 그러나 그 이후의 촉매 농도에서는 광분해 속도가 거의 일정하였다. 결국 기질의 농도에 대하여 촉매농도의 분율이 최대 한계에 도달하게 되면 촉매농도는 종결된다. 따라서 본 실험용액에 대한 TiO₂ 촉매농도의 최적조건은 0.5 g/L임을 알 수 있었다.

Fig. 6에 나타낸바와 같이 용출액 중에 포함된 기질의 농도가 광분해 조사시간에 따라 감소하기 때문에, 1차 반응속도값도 작아짐을 알 수 있다. 그리고 광조사 시간 60분(용출액 분율값은 0.4) 이후에는 초기 기질의 농도가 거의 소멸되었기 때문에 1차 반응속도 상수는 거의 일정한 값을 갖게된다. 그러나 60분 이후에도 1차 반응속도 상수 값은 0으로 완전히 수렴하지는 않았다. 그 이유는 광산화 분해 과정 중에 초기 기질이 완전히 무기화가 일어나지 못하고 유기물의 중간체가 생성되었기 때문일 것으로 생각할 수 있다. 이에 대한 검토는 3.4절에서 다시 논의할 것이다.

그리고 이들의 광산화 반응의 메카니즘은 이 논문에서는 논의하지 않았으나 유기물의 광산화 반응의 메카니즘

에 대한 연구내용들은 문헌¹⁵⁾에서 논의한 바 있다. 최적실험조건에서 일정농도의 혼합 염료용액에 자외선을 조사한 후 분취한 용출용액의 분율에 대한 탈색 반응속도상수를 436 nm와 656 nm의 파장에서 구하여 Fig. 7에 나타내었다.

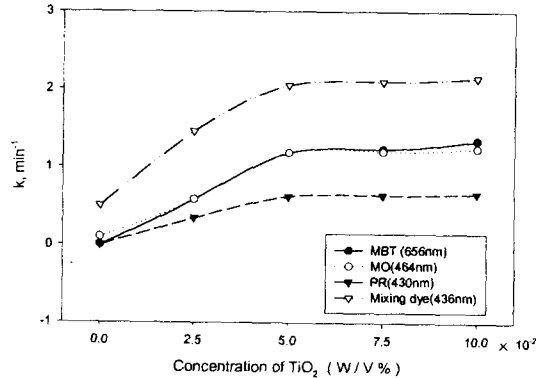


Fig. 6. Effect of catalyst(TiO₂) concentration on the rate constants for decolorization of four dye-substrates

Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin⁻¹ for 1.5 L-sample solution)

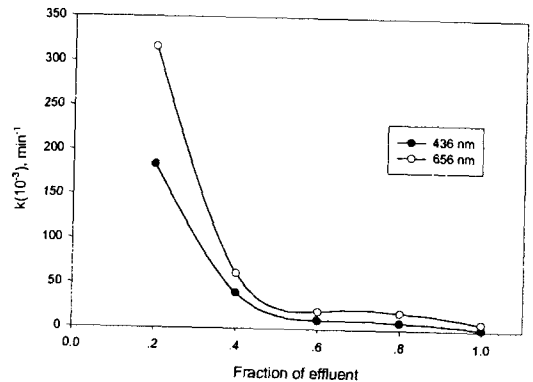


Fig. 7. Effect of dye concentration on the first order rate constant for decolourization of UV-irradiated slurries containing Degussa P₂₅ titania. Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin⁻¹ for 1.5 L-wastewater solution), 0.5 g/L⁻¹-TiO₂ and irradiation wavelength; 253.7 nm.

TiO₂를 분산시킨 유기물 폐수용액에 대한 광촉매-광산화 반응속도들은 Langmuir-Hinshewood식(5)을 이용하여 설명할 수 있다.²⁵⁾

$$rate = \frac{k_1 K [D]}{1 + K [D]} \quad (5)$$

식 (5)에서 k₁과 K는 속도상수와 TiO₂ 표면에 기질이 흡착할 때의 평형흡착상수이다. 그리고 [D]는 기질의 농

Table 1. Photodegradation results of various substrates irradiated by wavelength of 253.7 nm as a function of concentration of TiO₂(g/L¹) added in dye solution

Methyleneblue (λ max = 656 nm, initial conc. ; 84.46 mgL ⁻¹)												
time	0.00 g			0.25 g			0.50 g			1.00 g		
	abs.	conc.	-ln(A/A ₀)	abs.	conc.	-ln(A/A ₀)	abs.	conc.	-ln(A/A ₀)	abs.	conc.	-ln(A/A ₀)
*0	11.78	84.46	0	11.47	82.29	0	10.59	76.46	0	9.43	67.67	0
30	11.28	80.94	0.043	6.54	46.91	0.562	4.169	29.91	0.932	4.80	34.48	0.975
60	10.61	76.11	0.105	4.84	34.73	0.863	2.037	14.60	1.648	1.63	11.71	1.755
120	9.26	66.41	0.241	3.26	23.38	1.258	0.518	3.71	3.018	0.19	1.35	3.887
180	8.31	59.62	0.349	2.91	20.90	1.372	0.379	2.72	3.333	0.03	0.25	5.745
240	8.08	57.97	0.377	1.97	16.15	1.761	0.084	0.06	4.841	-	-	-
300	7.24	53.27	0.487	1.15	8.21	2.300	-	-	-	-	-	-
360	6.10	43.76	0.658	0.96	6.86	2.481	-	-	-	-	-	-
420	6.22	44.61	0.694	0.40	2.90	3.355	-	-	-	-	-	-
480	5.71	40.96	0.724	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenol Red (λ max = 430 nm, initial conc. ; 105.64 mgL ⁻¹)												
*0	5.69	105.6	0	5.31	98.6	0	5.28	96.95	0	4.88	90.76	0
30	5.05	93.79	0.119	4.61	85.58	0.141	4.40	82.43	0.182	4.14	77.00	0.164
60	4.75	88.27	0.181	3.70	68.83	0.361	3.20	59.51	0.501	3.50	68.03	0.332
120	4.02	74.62	0.347	2.64	49.05	0.699	2.49	46.18	0.752	2.34	43.49	0.735
180	3.41	63.30	0.522	2.06	38.33	0.947	1.61	29.83	1.188	1.35	24.98	1.285
240	2.85	52.97	0.691	1.63	30.34	1.181	0.79	14.69	1.900	0.70	12.91	1.942
300	2.31	42.93	0.901	1.27	23.55	1.430	0.37	6.96	2.658	0.28	5.13	2.858
360	2.25	41.80	0.928	0.91	16.98	1.764	0.12	2.15	3.785	0.06	1.08	4.398
420	1.96	36.39	1.066	0.67	12.43	2.071	-	-	-	-	-	-
480	1.66	30.82	1.232	0.35	8.07	2.719	-	-	-	-	-	-
Methyl Orange (λ max = 464 nm, initial conc. ; 102.3 mgL ⁻¹)												
*0	6.92	102.3	0	6.74	99.70	0	6.50	96.19	0	5.79	89.66	0
30	6.50	96.10	0.063	5.68	83.95	0.171	5.24	77.43	0.215	4.56	67.49	0.239
60	6.25	92.45	0.102	4.59	67.83	0.384	4.00	59.12	0.486	3.38	49.95	0.538
120	5.75	85.04	0.185	3.16	49.93	0.758	1.84	27.26	1.262	1.01	22.28	1.746
180	5.00	74.02	0.325	1.67	24.60	1.395	0.30	4.39	3.075	0.36	5.34	2.777
240	4.50	66.62	0.430	0.50	7.40	4.906	-	-	-	-	-	-
300	3.84	56.82	0.589	-	-	-	-	-	-	-	-	-
360	3.35	49.57	0.726	-	-	-	-	-	-	-	-	-
420	3.00	44.43	0.836	-	-	-	-	-	-	-	-	-
480	2.58	38.20	0.987	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mixing Sample (λ max = 436 nm, initial conc. ; 104.17 mgL ⁻¹)												
*0	2.74	104.2	0	2.70	101.2	0	2.62	99.1	0	2.54	96.07	0
30	1.97	74.30	0.330	1.70	64.06	0.470	1.4	52.92	0.634	1.35	52.25	0.632
60	1.73	65.54	0.460	0.96	36.36	1.042	0.65	24.56	1.402	0.52	27.15	1.425
120	1.28	48.57	0.761	0.238	8.97	2.428	0.07	2.44	3.631	0.06	2.36	3.740
180	0.81	30.53	1.219	0.07	2.71	3.657	-	-	-	-	-	-
240	0.60	22.60	1.701	-	-	-	-	-	-	-	-	-
300	0.50	18.87	2.087	-	-	-	-	-	-	-	-	-
360	0.34	12.85	2.395	-	-	-	-	-	-	-	-	-
420	0.25	9.55	2.617	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*0 ; Time after adsorption by TiO₂-particles

도이다. D의 농도가 높을 경우($K[D] \gg 1$) 반응속도는 농도 D에 대하여 0차 반응속도를 낮은 농도($K[D] \ll 1$)에서는 1차반응을 나타내 준다.¹³⁾ 이 연구에서 나타난 모든 속도상수는 $K[D] \ll 1$ 에 해당되는 1차 반응임이 밝혀졌다.

분광광도법에 의해 464 nm에서 MO 농도의 변화에 따른 광촉매-광산화 효율을 MO의 잔류 농도($-\ln(A/A_0)$)의 함수로서 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 결과에 의하면 기질의 농도가 묽을수록 빠른 시간 이내에 보다 더욱 쉽게 분해됨을 알 수 있었다. 그리고 25~100 mg/L의 MO 농도 범위에서는 1차 반응속도에 의존함을 알 수 있었다.

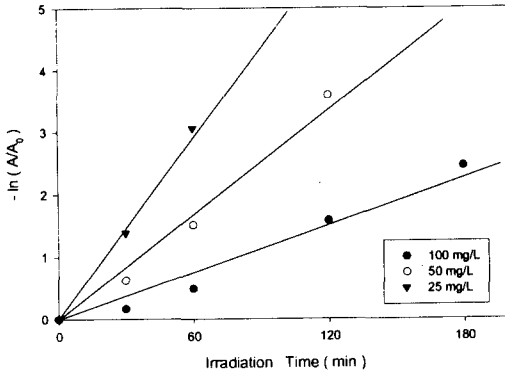


Fig. 8. Methyl Orange concentration(absorbance) profile analyzed at 464 nm on irradiation time as a function of concentration of substrate(MO)
Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin^{-1} for 1.5 L-wastewater solution), 0.5 gL^{-1} - TiO_2 and illuminated wavelength; 253.7 nm.

3.4. 기질종류에 따른 광분해 비교

일정 농도의 시료용액을 광분해한 후 COD_{Mn} 법에 의해 분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 기질의 종류에 따른 COD의 감소비율은 $\text{PR} < \text{MBT} < \text{MO}$ 순으로 증가하였으며, 이 결과는 광분해 속도의 빠르기와 일치하였다. 기질 분자의 구조가 단순할수록 광분해 속도가 느리다. 따라서 간단한 azo계열의 염료가 가장 빠른 광분해 반응을 일으킴을 알 수 있었다.

그러나 COD값과 광분해후 잔류물질의 총량(Table 1)을 비교해 보면 일치하지 않음을 알 수 있다.

이 사실은 광화학 반응이 진행되는 동안에 기질은 여러 단계의 반응기구를 통하여 무기화로 종결됨을 암시하여 준다. 여기에서 MO보다는 PR이나 MBT분자가 더욱 복잡한 반응단계를 거치면서 중간체가 생성될 것^{26,27,29)}으로 보인다. 그러나 결국 본 연구에서는 모든 실험용액 중에 포함된 기질들은 대부분의 CO_2 와 미량의 SO_2 및 NO_2 등으로 240분 이내에 완전히 제거될 것으로 보인다.

용존유기물의 산화에 대한 증거를 확보할 목적으로 최적 실험조건 하에서 4종류의 실험용액에 대한 총괄 색도 제거율(ΣOD)을 광분해조사 시간의 함수로서 Fig. 10에

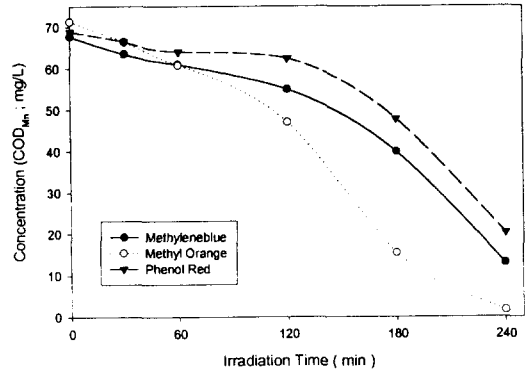


Fig. 9. Three dye concentration profiles measured by Chemical Oxygen Demand for photodegradation of wastewater containing Degussa P₂₅ titania.
Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin^{-1} for 1.5 L-sample solution), 0.5 gL^{-1} - TiO_2 , [MBT]; 67.70 mgL^{-1} , [MO]; 72.32 mgL^{-1} , [PR]; 68.88 mgL^{-1} and illuminated wavelength; 253.7 nm.

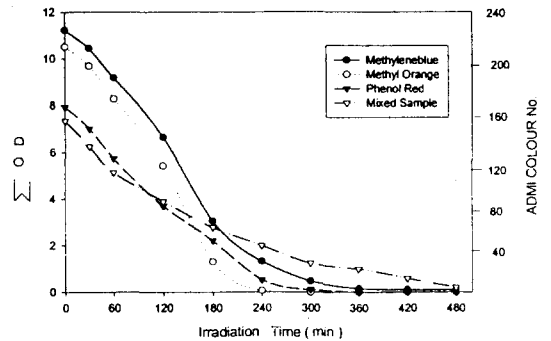


Fig. 10. Four ΣOD (Optical Density) and ADM I profiles measured at wavelengths(400, 460, 500, 550, 600 and 650 nm) of each substrates for photocatalytic decolourization of wastewater containing Degussa P₂₅ titania.
Experiment condition : room temperature, air sparged(3.0 mLmin^{-1} for 1.5 L-wastewater solution), 0.5 gL^{-1} - TiO_2 , [MBT]; 67.70 mgL^{-1} , [MO]; 72.32 mgL^{-1} , [PR]; 68.88 mgL^{-1} and illuminated wavelength; 253.7 nm.

나타내었다. 그리고 여기에 OD값을 ADM I 색도수²⁸⁾로 표시하였다. 여기에서 광분해 시간의 증가에 따라 COD값과 ADM I 색도수는 감소하였다. 따라서 탈색공정에서 COD값의 감소는 유기물질이 산화 분해됨을 나타내 준다.

실질적으로 2성분 이상의 혼합물을 포함한 유기물질의 광촉매-광산화 반응속도는 혼합물 성분의 특성과 처리조건에 따라 크게 영향을 받는다.²⁹⁾ 따라서 본 실험의 결과도 Turchi의 실험결과들³⁰⁾과 잘 일치하고 있다. 그러므로 우리들은 본 논문의 실험결과를 종합하여 볼 때 염색폐수

의 물집 공정과 산화제 처리공정을 거친 후 후처리 공정에 본 실험방법을 적용시킬 경우 매우 짧은 시간 이내에 화학적 처리공정에서 발생할 수도 있는 독성물질들을 잔류시키지 않고 잔류 염색물질을 간편하고 완벽하게 제거시킬 수 있음을 보여주고 있다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아서 연구되었으며, 이에 학교당국에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) Yoon, T. I. and W. S. Chang, 1994, Dyestuff wastewater treatment by chemical oxidation, adsorption, and fixed bed biofilm Process, J. of the Korea of Environ. Engineering, 16, 7, 863.
- 2) Kirsten, S., T. L. Greg, L. J. Cameron, and E. M. Danid, 1993, Decolourization of a packed-bed bioreactor, *Biotechnol. Lett.*, 15, 1185.
- 3) Maria, B. P. and D. L. Crawford, 1991, Relationships between the ability of *Streptomyces* to decolorize three anthrathene dyes and to degrade lignocellulose, *Department of Bacteriology and Biochemistry, University of Idaho*. Moscow, ID 83843, U.S.A. 37, 902.
- 4) Colleen, C., A. B. Jhon, and D. A. Steven, 1990, Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *phanerochaete chrysosporium*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 1114.
- 5) Hu, T. L., 1994, Decolourization of reactive azo dyes by transformation with *pseudomonasluteols*, *Bioresour. Technol.*, 49, 47.
- 6) Pasti-Grigsby, M. B., A. Paszcynski, S. Goszcaynski, and D. L. Crawford, 1991, New approach to improve degradation of recalcitrant azo dye by *streptomyces* spp. and *phanerochaete chrysosporium*, *Enzyme Microb. Technol.*, 13, 378.
- 7) Phae C. G. and H. K., Kim, 1996, Decolourization of dyes wastewater by fungus, *Geotrichum Candidum* Deco 11, J. of Kor. Soc. Environ. Engineering, 18, 1103.
- 8) Hu, T. L., 1994, Decolourization of reactive azo dyes by transformation with *pseudomonasluteols*, *Bioresour. Technol.*, 49, 47.
- 9) Kuo, W. G., 1992, Decolourizing dye wastewater with fenton's reagent, *Water Research*, 26, 881.
- 10) Winiati, W., 1987, et al., Biological and chemical oxidation treatments of wastewater from a japanese dyeing and finishing factory, *大阪工業技術試験所季報*, 38, 1, 8.
- 11) Sedlak, D. L. and A. W. Andren, 1991, Oxidation of chlorobenzene with fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 777.
- 12) Sinder, E. H. and J. J. Porter, 1974, Ozone treatment of dye wastewater, *J. WPCF*, 46, 884.
- 13) Davis R. J., J. L. Gainer, G. O'Neal and Wu-Wen, 1994, Photocatalytic decolourization of wastewater dyes, *Water Environ. Res.*, 66, 50.
- 14) Levy M., 1992, Photocatalytic degradation of chlorophenol, MS Thesis, University of Virginia, Charlottesville.
- 15) Kim, S. H., K. H. Kwun, and O. J. Jung, 1999, Photodegradation of halogen derivatives of aliphatic hydrocarbon in aqueous solution photocatalytic suspensions, *J. of the Korea Environ. Sci. Soc.*, in press.
- 16) Kormann, C., D. W. Behnemann, and M. R. Hoffmann 1988, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 798.
- 17) Pelizzetti, E., C. Minero, P. Piccimim, and M. Vincenti, 1993, Phototransformation of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides, *Coord. Chem. Rev.*, 125, 183.
- 18) Howe, R. F. and J. Gratzel, 1987, *Phys. Chem.*, 91, 3906.
- 19) Lawless D., N. Serpone, and D. J. Meisel, 1991, *Phys. Chem.*, 95, 5166.
- 20) D'Oliveira, J. C., G. Al-Sayyed, and P. Pichat, 1990, Photodegradation of 2-chlorophenol and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspension, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 990.
- 21) Ceresa, E. M., L. Burlamacchi, and M. J. Visca, 1983, *Mater. Sci.*, 18, 289.
- 22) Cunningham, J. and J. Srijaran, 1988, *Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 55, 329.
- 23) Harvey, P. R., R. Rudham, and S. J. J. Earad, 1983, *Chem., Soc., Faraday trans, I*, 79, 3891.
- 24) Richard, C., P. Boule, and J. M. J. Aubry, 1991, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58, 235.
- 25) Matthews R. W., 1988, Kinetic of photocatalytic decolourization of wastewater dyes, *J. Catal.*, 111, 264.
- 26) Al-Sayyed, G., J. C. D'Oliveira and P. Pichat, 1991, Semiconductor sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58, 99.
- 27) Ollis, D. F., E. Pelizzetti, and N. Serpone, 1991, Destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1522.
- 28) APHA, AWWA, WEF, 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th. ed.
- 29) Turchi, C. S. and D. F. Ollis, 1989, Mixed reactant photocatalysis : Intermediates and mutual rate inhibition, *J. Catal.*, 119, 483.