

광-펜톤 산화반응을 이용한 Rhodamine B의 탈색

박영식*

대구대학교 보건과학부

Decolorization of Rhodamine B by Photo-Fenton Oxidation

Young-Seek Park*

Division of Health Science, Daegu University

(Received 22 December 2006, Accepted 5 March 2007)

Abstract

The photochemical decolorization of Rhodamine B (RhB) in water has been carried out by photo-Fenton process. The effect of applied H_2O_2 , Fe^{2+} dose, solution pH and UV dose have been studied. The influence of constituent processes of photo-Fenton such as UV, H_2O_2 and Fenton has been investigated. Comparison of RhB removal was made between the photo-Fenton and UV/ H_2O_2 process. The results obtained showed that the optimum dosage of Fe^{2+} and H_2O_2 were 0.0031 mmol and 0.625 mmol, respectively. pH 3 is found to be the optimum pH of for photo-Fenton process. pH and UV dose strongly influenced the decolorization of RhB in photo-Fenton process. The photo-Fenton and UV/ H_2O_2 processes showed similar decolorization and seem to be appropriate for the decolorization of dye wastewater.

keywords : Decolorization, Optimum condition, Photo-Fenton, UV/ H_2O_2 , UV power

1. 서론

국내의 염색공장에서 발생하는 염색폐수는 그 구성성분이 다양하고 중금속, 산화환원제, 농약, 유기용제 등 독성물질과 계면활성제, 염료, 수지, 합성호제(Polyvinylalcohol 등), 생물학적 난분해성 물질도 다량 포함되어 있어 처리하기 어려운 것으로 알려져 있다(황 등, 2003). 또한 계절과 유행에 따라 사용되는 원단과 약품들이 수시로 변하기 때문에 폐수의 성상과 시간에 따른 수질의 변동이 커서 처리하기 어렵다. 폐수처리 분야에서 광범위하게 이용되고 있는 활성슬러지 공정의 경우 폐수 내의 분해성 유기물의 제거에는 효과적이거나 난분해성 유기물과 색도 제거에는 효과적이지 못하여 처리 후 색도가 문제가 야기될 수 있다(오 등, 1991).

최근에는 염색폐수의 색도를 제거하기 위해 활성탄, 이온교환수지, 실리카겔 등의 흡착제나 염소, 과산화수소 및 표백제 등의 산화제에 의한 처리방법과 오존 및 고분자 막에 의한 처리기술도 개발되었다(김 등, 1998). 그러나 상기의 공정들은 경제성 및 효율성에서 볼 때 운영조건이 복잡하고 설치비가 고가이므로 처리비용의 상승으로 인해 제품원가상승의 요인이 된다(조 등, 2000).

화학적 산화법은 다양한 생물학적 난분해성 물질의 전처리와 고도처리 공정에 널리 사용되고 있다. 화학적 산화법

중 고급산화 공정(Advanced Oxidation Processes: AOPs)은 오존, 과산화수소수 등과 같은 산화제로 발생하는 $\cdot OH$ 을 이용하여 수중의 각종 유기물을 산화, 파괴시켜 오염물질의 저감효과를 극대화시키는 공정이다.

고급산화 공정 가운데 잘 알려진 펜톤 산화 공정(Fenton oxidation process)은 과산화수소와 $\cdot OH$ 의 발생 촉진을 위한 Fe^{2+} 형태의 철염을 폐수 내에 주입하여 수중의 유기물질을 빠르게 산화, 제거하는 공정으로 각종 화학약품폐수와 매립지 침출수, 염화 화합물로 오염된 토양 정화에 이르기까지 폭 넓게 이용되고 있다(장 등, 2000; Lücking et al., 1998).

그러나 철 이온에 의한 다량의 수산화물 형태의 슬러지 발생과 액상형태로 주입되는 펜톤 시약의 과다 등은 기술의 제약점으로 지적되고 있다.

광-펜톤 산화 공정(Photo-Fenton oxidation process)은 펜톤 반응과 UV/ H_2O_2 공정이 결합하여 산화제로서 유기물질과 비선택 반응을 하는 $\cdot OH$ 을 생성한다. 광-펜톤 반응에서는 펜톤 반응에서 발생한 ferric hydroxy complexes(Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$)가 UV에 의하여 광 환원되어 Fe^{2+} 와 $\cdot OH$ 을 형성하고 펜톤 반응에 재이용된다. 따라서 광-펜톤 반응에서 발생하는 $\cdot OH$ 이 펜톤 공정보다 많이 생성되고 Fe^{3+} 의 환원에 의하여 Fe^{2+} 가 연속적으로 재생되어 공급되므로 초기 철염 주입량을 현저히 줄일 수 있는 장점이 있다(조 등, 2000; 윤 등, 2002; Wu et al., 1999; Will et al., 2004; Kang et al., 2000).

본 연구에서는 난분해성 염료인 Rhodamine B(RhB)를 대

* To whom correspondence should be addressed.
ysparkk@daegu.ac.kr

상으로 광-펜톤 공정의 기본적인 반응인자를 도출하고 광-펜톤 공정을 구성하고 있는 개별공정(UV, H₂O₂ 및 펜톤 공정)을 평가하고 광-펜톤 공정과 H₂O₂ 공정의 성능을 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 안료는 양이온성 안료인 Rhodamine B (Sigma, 95%)로 분자식은 C₂₈H₃₁CN₂O₃(mol wt. 479.00)이고, 녹색 결정이나 적자색(Reddish-violet)의 미세한 입자로 구성되어 있으며 물속에서 용해성이 좋아 면, 비단, 종이 등의 염색에 사용되고, 볼펜, 잉크 및 페인트 제조 등에도 이용되지만 식품공업에서는 유해 인공 착색료로 사용이 금지되어 있으며 발암성 안료로 알려져 있다(Ministry of Health Singapore, 2002). RhB는 양이온성 안료이기 때문에 분해하기 어려운 안료로 알려져 있다(Zhao et al., 1998).

염색폐수에서의 색도범위는 일반적으로 1000-2000도인데, 본 연구에서는 최대 색도 범위인 2000도의 색도를 나타내는 RhB 5.0 mg/L를 기준으로 실험하였다(이 등, 2003; 박 등, 2002). 펜톤 및 광-펜톤반응에 사용한 Fe²⁺는 FeSO₄·7H₂O (DC Chemical Co. Ltd., 98.5-102.0%)을, 과산화수소는 30% 시약용 과산화수소(DC Chemical, Co. Ltd., 30%)을 사용하였으며, 실험조건에 따라 주입량을 달리하여 동시에 주입하였다. pH는 2 N 황산(Duksan Pure Chemical Co., 95%)과 2 N 가성소다(DC Chemical Co. Ltd., 98%) 용액을 조절하여 조절하였다.

실험에 사용한 반응기는 직육면체 형태로 되어 있으며, 아크릴로 제작하였고, 유효용적은 1.5 L이었다. 철염의 내부 순환을 위하여 반응기 상부에 교반장치를 설치하여 교반을 이용하여 250 rpm의 속도로 교반시켰다(Fig. 1). 광원으로 출력이 8 W(중심파장 254 nm의 광세기가 14.32 mW/cm²)인 UV-C lamp(SANKYO DENKI, GLK8CQ) 1-3 개를 반응기 중간에 장착하였다. 모든 실험은 회분식으로 수행하였다.

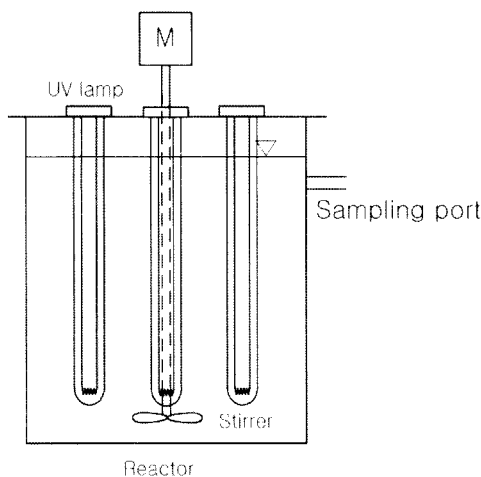


Fig. 1. Schematic diagram of reactor.

2.2. 분석 및 측정

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다(Wu et al., 2004).

UV 등의 광세기와 UV dose는 254 nm의 파장을 측정할 수 있는 센서가 장착된 광세기 측정장치(Cole Parmer Instrument Co., VLX-3W)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광-펜톤 공정의 최적 조건

Fig. 2(a)에 8 W UV-C등을 3개 점등한 상태(80분 조사 시 UV dose, 233.3 J/cm²)에서 H₂O₂ 농도를 0.625 mmol로 고정된 조건에서 광-펜톤 공정에서 Fe²⁺ 주입량에 따른 RhB 농도감소를 나타내었다.

Fig. 2(a)에서 보듯이 광-펜톤 공정의 경우 Fe²⁺ 주입량에 따른 RhB 농도감소는 크기 않은 것으로 나타났다. 반응초기 10분 동안의 반응초기 속도식을 1차식으로 구한 초기 반응속도상수를 구한결과 Fe²⁺ 주입량이 0 mmol일 경우 0.189 1/min (R²=0.956), 0.0016 mmol은 0.264 1/min (R²=0.946), 0.0031 mmol은 0.308 1/min (R²=0.951), 0.005 mmol은 0.271 1/min (R²=0.956), 0.0125 mmol은 0.234 1/min (R²=0.979)로 나타나 0.005 mmol 이상의 Fe²⁺ 투입량에서는 반응속도 상수가 감소하는 것으로 나타나 최적

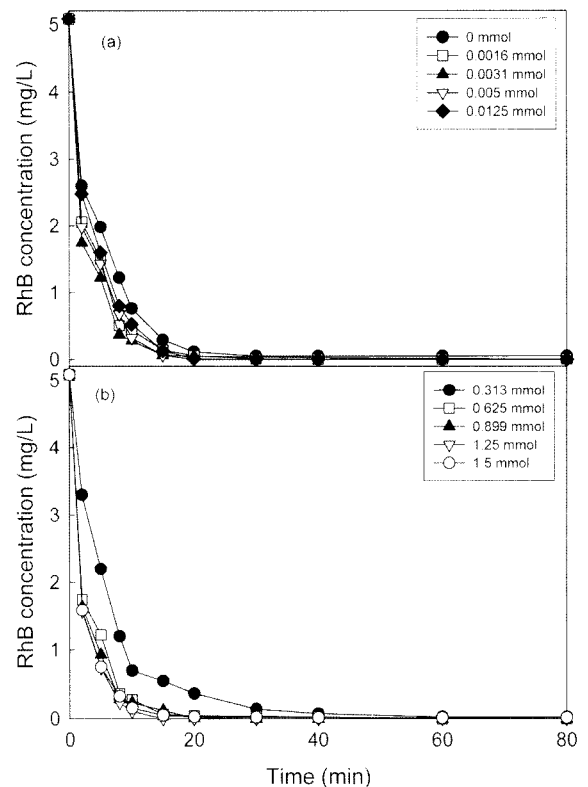
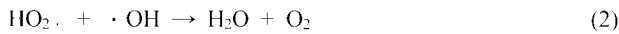
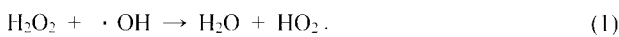


Fig. 2. Effect of Fe²⁺ and H₂O₂ dosage on the decolorization in photo Fenton process. (a) Effect of Fe²⁺ dosage (H₂O₂, 0.625 mmol) (b) Effect of H₂O₂ dosage (Fe²⁺, 0.0031 mmol).

Fe^{2+} 투입량은 0.0031 mmol인 것으로 나타났다. Kang 등 (1999)은 최적 Fe^{2+} 투입량 이상에서는 철 함유 색도 물질 (Iron-contained color species)이 형성되기 때문에 색 제거율이 낮아진다고 보고한 결과와 같은 결과를 나타내었다. 초기 투입 철염 양과는 상관없이 반응 30분 내에 거의 모든 색이 감소하는 것으로 나타나 광-펜톤 반응에서 철염 양은 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 사료되었다.

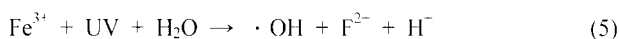
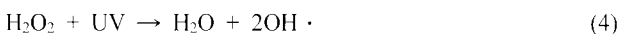
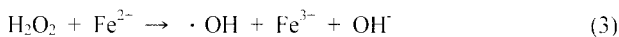
Fig. 2(a)에서 구한 최적 철염 주입량인 0.0031 mmol을 주입하고 H_2O_2 농도를 변화시켜 투입하였을 때의 RhB 농도감소를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 초기 반응속도상수를 구한결과 H_2O_2 투입량이 0.313 mmol일 경우 0.185 1/min ($R^2=0.946$), 0.625 mmol은 0.308 1/min ($R^2=0.951$), 0.899 mmol은 0.336 1/min ($R^2=0.874$), 1.25 mmol은 0.389 1/min ($R^2=0.962$), 1.5 mmol은 0.356 1/min ($R^2=0.923$)로 나타나 1.25 mmol의 H_2O_2 투입량까지는 H_2O_2 투입량이 많을수록 초기 반응속도가 빠른 것으로 나타났다. 0.313 mmol의 투입량에서는 초기 반응속도가 느리고 최종 탈색시간도 느렸으나, 0.625 mmol의 경우 0.899 mmol이나 1.25 mmol에 비해 초기 반응속도만 다소 느리고 최종 탈색시간은 비슷하기 때문에 최적 H_2O_2 투입량은 0.625 mmol이라고 사료되었다. 본 실험 범위에서 1.5 mol의 H_2O_2 투입시 초기반응속도상수가 감소되었는데, 이는 펜톤 공정과 광-펜톤 공정에서 보고된 식 (1)과 (2)에 의한 $\text{OH}\cdot$ 의 scavenging 효과 때문이라고 사료되었다(이 등, 2002; Durán et al., 2006; Muruganandham et al., 2004a).



광-펜톤 공정에서 최적 철염과 H_2O_2 의 비는 0.005 : 1로 나타났다.

3.2. 광-펜톤 공정의 최적 pH

펜톤 공정을 포함한 광-펜톤 공정에서 $\text{OH}\cdot$ 형성의 주요 반응은 식 (3)-(5)에 보이는 바와 같이 H_2O_2 의 광분해 반응(photolysis)과 ferric ion의 광 환원(photo-reduction) 반응이다(Kang et al., 2000; Faust et al., 1990).



식 (3)에 나타난 바와 같이 펜톤 공정을 통해 생성된 $\cdot\text{OH}$ 의 양은 pH에 의해 영향을 받는다. 특히 $\cdot\text{OH}$ 은 산성 조건에서 잘 생성된다. 반면 UV/ H_2O_2 공정은 식 (4)와 같이 pH 조건에 독립적인 것으로 알려져 있다(Kang et al., 2000).

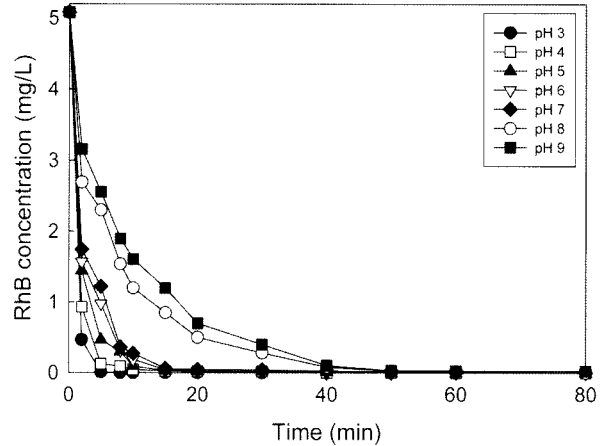


Fig. 3. Effect of pH on the decolorization of RhB with photo-Fenton process.

Fig. 3에 최적 철염과 H_2O_2 조건에서 pH를 3-9로 변화시켰을 때 RhB 농도감소를 나타내었다. pH에 따른 초기 반응속도상수를 구한 결과 pH 3인 경우 1.101 1/min ($R^2=0.992$), 4는 0.522 1/min ($R^2=0.871$), 5는 0.391 1/min ($R^2=0.924$), 6은 0.318 1/min ($R^2=0.929$), 7은 0.308 1/min ($R^2=0.952$), 8은 0.15 1/min ($R^2=0.888$), 9는 0.139 1/min ($R^2=0.961$)으로 나타나 pH에 따른 초기 반응속도 상수차이는 큰 것으로 나타났다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH 3-7 범위에서 15분 내에 거의 완전한 탈색이 이루어졌으나 8이상의 pH에서는 완전한 탈색이 50분 정도의 시간이 소요되는 것으로 나타나 중성 이하의 pH에서 운전하는 것이 좋다고 사료되었다. Kang 등(2000)은 광-펜톤 공정에서 pH 3-5의 염색폐수 탈색율이 높으나 60분경에 색이 소생(resurgence)되는 효과가 나타났으며, 150 mm/L의 H_2O_2 사용시 색 소생이 나타났다고 보고하였다.

Muruganandham 등(2004a)은 광-펜톤 공정을 이용한 Reactive Orange 4의 탈색실험에서 최적 pH는 3이며, 2%의 색이 소생되는데, 이것은 난분해성 중간생성물과 여러 가지 철 종들(iron species)의 착물화(complexation) 때문이라고 보고하였다. 그러나 광-펜톤 공정을 이용한 Reactive Blue 4의 분해(Durán et al., 2006)와 Malachite Green을 처리한 Wu 등(1999)의 보고와 산성염료인 S-LR(Isolan Orange)의 광-펜톤 처리에서 99.06%의 제거율을 보고한 Liu 등(2007)의 논문에서는 색 소생을 보고하지 않았다. 본 연구결과는 색 소생이 발생하지 않았으며, 색 소생과 관련된 부분은 추후 고찰할 필요가 있다고 사료되었다.

3.3. 광-펜톤 공정의 최적 UV dose

광-펜톤 공정에서 UV dose는 식 (4)와 같은 H_2O_2 의 광분해 반응, 식 (5)와 같은 ferric ion이 ferrous ion으로의 광환원(photo reduction) 반응에 의한 $\cdot\text{OH}$ 의 생성에 관여하기 때문에 UV dose는 광-펜톤 공정의 중요 요소이다(Muruganandham et al., 2004b). 따라서 UV 등 개수를 변화시켜 UV dose 변화가 광-펜톤 성능에 미치는 영향을 고찰하여 Fig. 4에 나타내었다. UV dose에 따른 초기 반응속도상수

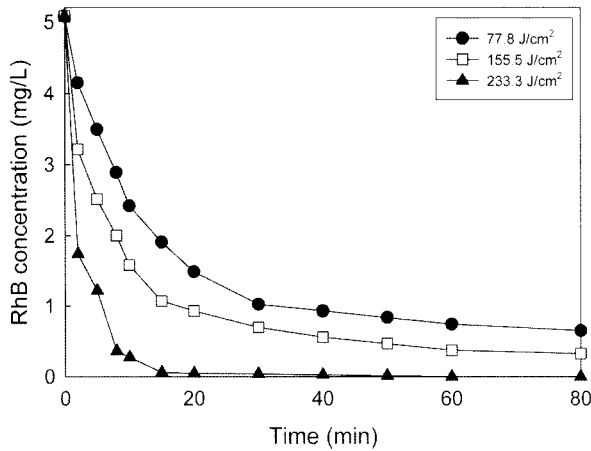


Fig. 4. Effect of UV dose on the decolorization of RhB with photo-Fenton process.

를 구한결과 77.7 J/cm²인 경우 0.074 1/min (R²=0.985), 155.5 J/cm²는 0.106 1/min (R²=0.957), 233.3 J/cm²는 0.305 1/min (R²=0.952)로 나타났다. Fig. 4에서 보듯이 반응 15분 경과시 UV dose가 77.7 J/cm²인 경우 RhB 제거율은 62.3%, 155.5 J/cm²는 78.9%, 및 233.3 J/cm²는 98.8%로 나타났으며, 77.7 J/cm²와 155.5 J/cm²의 경우 80분의 반응 후에도 RhB 탈색이 완전히 이루어지지 않았다. UV dose에 따라 RhB 제거율이 큰 차이를 보였는데, 이는 낮은 UV dose에서는 H₂O₂의 광분해속도와 Fe³⁺의 광 환원속도가 낮았기 때문이라고 사료되었다(Muruganandham et al., 2004a).

3.4. 광-페톤 공정과 개별 공정과의 비교

3.1-3.3절의 고찰을 통해 초기 반응속도상수를 비교한 결과 초기 반응속도에 가장 큰 영향을 주는 인자는 환경인자이자 운전인자인 pH이었으며, 다음은 UV dose, H₂O₂, 철염의 순으로 나타났다. 그러나 pH 변화, H₂O₂, 철염의 투입량에 따라 초기 반응속도는 차이하지만 대개 40분의 반응시간 후 대부분의 색도가 제거되는 것으로 나타났다. 반면 UV dose가 낮을 경우 80분의 반응시간에서도 색도가 제거되지 않기 때문에 광-페톤 공정에 가장 큰 영향을 주는 실질적인 인자는 UV dose라고 사료되었다.

광-페톤 공정을 구성하고 있는 개별공정인 UV, H₂O₂ 및 페톤 공정으로 나누어 개별 공정만으로 처리한다고 가정하였을 때의 RhB 농도감소를 Fig. 5, 6 및 7에 나타내고 이를 광-페톤 공정과 비교하였다.

Fig. 5에 철염과 H₂O₂를 투입하지 않은 조건에서 UV dose에 따른 RhB 농도감소를 나타내었다. 그림에서 보듯이 UV dose 증가와 반응시간이 경과함에 따라 RhB 농도감소가 선형적으로 감소하는 경향을 보였으나 감소속도는 적게 나타났고 233.3 J/cm²의 경우도 80분경과 후 38.2%의 제거율만을 나타내었다. UV dose에 따른 초기 반응속도 상수를 구한 결과 77.7 J/cm²는 0.0036 1/min (R²=0.994), 155.5 J/cm²는 0.0069 (R²=0.901) 233.3 J/cm²는 0.0093 1/min (R²=0.967)로 나타나 광-페톤 공정의 최적 조건인 0.305

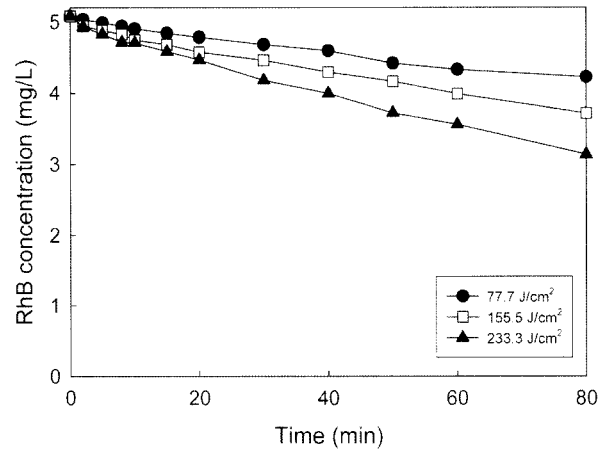


Fig. 5. Effect of UV dose on the decolorization of RhB with UV process.

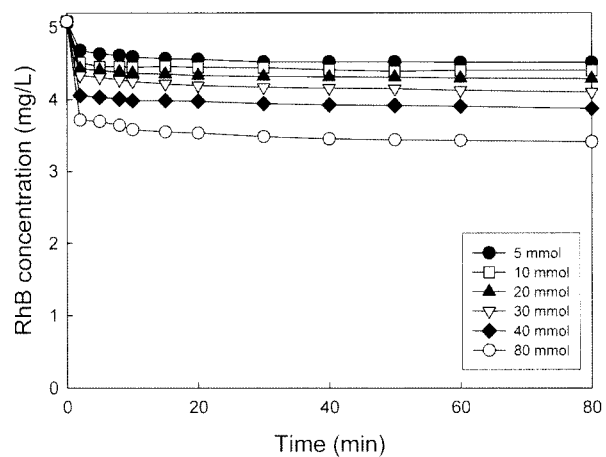


Fig. 6. Effect of H₂O₂ concentration on the decolorization of RhB with H₂O₂ process.

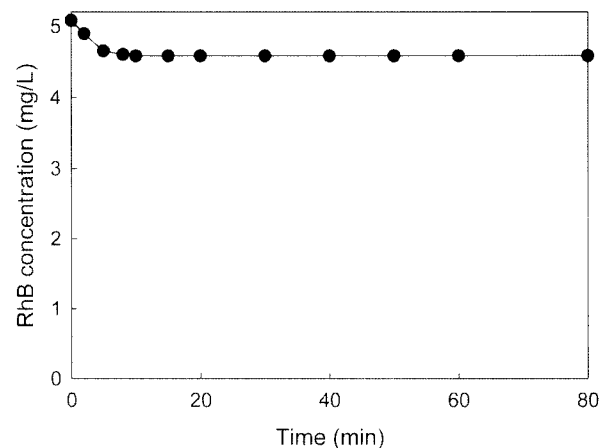


Fig. 7. Variation of RhB concentration with Fenton process.

1/min (R²=0.952)와 233.3 J/cm²만 적용할 경우의 초기 반응속도상수를 비교할 때 약 33배의 차이가 나타났다.

Fig. 6에 H₂O₂를 5-80 mmol로 변화시켜 RhB의 농도감소를 나타내었다. H₂O₂에 의한 RhB 농도감소는 5분 내에 거의 종결되었는데, H₂O₂가 강한 산화제임에도 불구하고 RhB 농도감소는 매우 낮게 나타났다. 광-페톤 공정의 최적

H₂O₂ 농도인 0.625 mmol에 비해 126배 높은 농도인 80 mmol (2720 mg/L)을 주입하여도 반응 80분 후 33.1%의 제거율을 보였으며, 초기 반응속도상수도 0.0046 1/min (R²=0.919)로 나타나 광-펜톤 공정의 초기 반응속도상수와 비교할 때 66배의 차이가 났고, H₂O₂ 만으로 RhB의 색을 완전 처리한다고 가정할 경우 광-펜톤 공정에서 적용한 0.625 mmol을 기준으로 비교한다면 더 큰 차이를 나타낼 것이라고 사료되었다.

이는 펜톤 공정으로 azo계 염료 처리 시 H₂O₂ 700 mg/L가 최적 농도라고 보고한 정 등(1996)의 농도보다 훨씬 높은 농도범위로서 H₂O₂만으로 염색폐수의 색 처리는 실제 공정에 적용하기 어려운 것으로 사료되었다.

Fig. 7에 광-펜톤 공정에서 UV 광원을 제외한 조건인 철염 0.0031 mmol, H₂O₂ 0.625 mmol을 적용하였을 때 RhB 농도감소를 나타내었으며, 초기 반응속도상수는 0.012 1/min (R²=0.846)이었다. 80분의 반응시간 후 RhB 처리율은 9.8%로 나타나 광-펜톤 공정에서 구한 최적 철염과 H₂O₂ 양만으로는 제거율이 낮게 나타났다.

광-펜톤 공정의 개별 공정인 UV, H₂O₂ 및 펜톤 공정을 이용하여 RhB의 농도감소를 고찰한 결과 초기 반응속도상수는 펜톤 공정의 빠른 초기 반응으로 인해 펜톤 공정이 가장 높은 것으로 나타났으나, 최종 RhB 농도를 고려할 경우 UV 공정이 RhB 농도감소에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 각 개별공정은 광-펜톤 공정보다 낮은 초기 반응속도상수를 나타내었으며, RhB의 완전 탈색을 달성할 수 없는 것으로 나타났다. 특히 H₂O₂의 단독 사용은 RhB 탈색에 거의 효과가 없는 것으로 나타나 H₂O₂는 펜톤이나 광-펜톤 공정을 이루기 위한 수단으로 투입하여야 한다고 사료되었다.

3.5. 광-펜톤 공정과 UV/H₂O₂ 공정의 비교

Fig. 8에 233.3 J/cm²의 UV dose를 사용한 UV/H₂O₂ 공정에서 H₂O₂의 농도에 따른 RhB 농도감소를 나타내었다. Fig. 8에서 보듯이 H₂O₂가 투입되지 않은 경우와 0.312 mmol의 H₂O₂가 투입된 경우의 RhB 농도감소는 큰 차이를

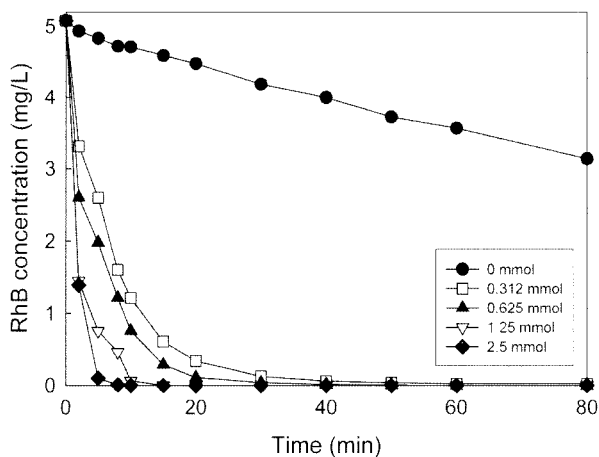
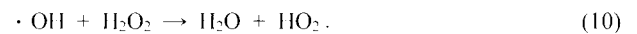
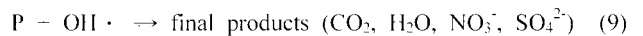
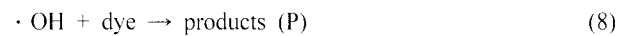
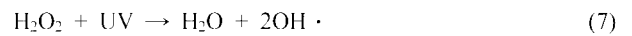


Fig. 8. Effect of H₂O₂ concentration on the decolorization of RhB with UV/H₂O₂ process.

보이는 것으로 나타났으며, 0.625 mmol의 H₂O₂ 주입 시 40분 내에 대부분의 RhB 농도가 감소되었다. 각 H₂O₂ 투입량에 따른 초기 반응속도상수를 구한 결과 H₂O₂가 주입되지 않은 경우는 0.0093 1/min (R²=0.967), 0.312 mmol 주입시 0.144 1/min (R²=0.983), 0.625 mmol은 0.189 1/min (R²=0.956), 1.25 mmol은 0.387 (R²=0.906), 2.5 mmol은 0.816 (R²=0.993)으로 나타났다. UV/H₂O₂ 공정의 경우 2.5 mmol까지 ·OH의 scavenging 효과는 나타나지 않았으며, 초기 반응속도상수와 반응종결시간을 고려하면 1.25 mmol이 최적 H₂O₂ 투입량이라고 사료되었다. Fig. 5, Fig. 6과 같이 UV 단독 공정과 H₂O₂의 단독 공정만으로 처리한 결과를 비교하면 Fig. 5의 233.3 J/cm²의 UV만 적용한 공정의 초기 반응속도상수는 0.0093 1/min으로 나타났고, Fig. 6의 H₂O₂ 경우 80 mmol의 높은 투입량에도 불구하고 반응속도가 매우 낮지만 두 공정을 결합한 UV/H₂O₂ 공정은 H₂O₂ 단독 공정보다 낮은 투입량을 주입하여도 UV와 H₂O₂ 단독 공정의 반응속도보다 빠르고 거의 완벽한 RhB 농도감소를 이룰 수 있는 것으로 나타났다. UV와 H₂O₂를 결합한 공정의 빠른 RhB 농도감소는 각 개별 공정에 의한 RhB 농도감소와 두 공정의 결합으로 인해 ·OH의 생성증가로 인한 시너지 효과 때문인 것으로 사료되었다(Galindo et al., 1999).

UV/H₂O₂ 공정에서 염료는 UV 광자(photon)와 ·OH에 의해 공격을 받는데, 아래와 같이 단순화한 반응식에 나타난 바와 같이 UV 광에 의해 H₂O₂의 광분해로 인해 생성된 강한 산화제(·OH)가 염료를 분해시키는 것으로 알려져 있다(Malik et al., 2004).



3.1절의 광-펜톤 공정의 최적 조건에서 최적 철염과 H₂O₂ 투입량은 각각 0.0031 mmol, 0.625 mmol으로 나타났으며, 이때의 초기 반응속도상수는 0.308 1/min으로 나타났다. 반면 UV/H₂O₂ 공정에서 H₂O₂ 0.625 mmol 투입 시 초기 반응속도상수는 0.189 1/min (R²=0.956), 1.25 mmol은 0.387 (R²=0.906)로 나타났으며, UV/H₂O₂ 공정만으로도 RhB의 완전 탈색을 이룰 수 있는 것으로 사료되었다.

광-펜톤 공정과 UV/H₂O₂ 공정을 종합적으로 비교하면 UV/H₂O₂ 공정만으로도 RhB의 완전 탈색을 이룰 수 있으나 광-펜톤 공정 최적 조건에서 99%이상의 RhB 색 제거율을 얻는데 소요되는 시간은 20분인 것으로 나타났고, UV/H₂O₂ 공정에서 0.625 mmol의 H₂O₂ 투입 시 99%의 제

거울을 얻는데 소요되는 시간은 30분, 1.25 mmol 투입 시 15분으로 나타나 같은 H₂O₂를 투입한 조건에서 광-펜톤 공정과 UV/H₂O₂ 공정을 비교해보면 초기 반응속도만 느리고 반응종결시간도 조금 느릴 뿐 RhB 탈색의 경우는 광-펜톤 공정이나 UV/H₂O₂ 공정이 유사한 것으로 나타났다. 따라서 광-펜톤 공정에서 발생한 Fe³⁺가 UV에 의하여 Fe²⁺로 광 환원되어 펜톤 반응에 재이용되고 환원에 의하여 Fe²⁺가 연속적으로 재생되어 공급되므로 초기 철염 투입량을 펜톤 공정보다 현저히 줄일 수 있는 장점이 있지만, Fe²⁺의 재생 효과에 의해 발생하는 산화제의 양이 UV 광에 의해 H₂O₂의 광분해로 인해 생성되는 산화제보다 적은 양이 생기기 때문에 광-펜톤 공정의 반응속도가 펜톤 반응에 비해서는 빠르지만 UV/H₂O₂ 공정과는 큰 차이를 보이지 않는다고 사료되었다. 즉, 본 연구조건의 광-펜톤 공정의 RhB 농도감소의 주요 기작은 UV/H₂O₂에 의한 것이고 철염 첨가에 의한 펜톤 반응은 초기 반응속도를 상승시키고 반응종결시간을 줄여주는 역할을 하는 것으로 사료되었다.

그러나 하 등(2003)과 박(2006)에 의하면 UV/H₂O₂ 공정의 염료 농도감소는 TiO₂ 광촉매나 광-펜톤 공정과 유사하지만 COD 감소가 TiO₂ 광촉매 공정이나 광-펜톤 공정보다 느리기 때문에 염색폐수의 농도감소만 고려할 경우 UV/H₂O₂ 공정도 다른 고급산화법과 같이 사용가능하지만 유기물질 감소도 같이 고려해야 하는 경우 광-펜톤 공정 등의 고급산화 공정을 고려해야 할 것으로 사료되었다.

4. 결론

수용성 안료인 RhB를 대상으로 광-펜톤 공정의 최적 운전조건을 구하고, 광-펜톤 공정을 구성하는 개별 공정을 비교하고, 광-펜톤 공정과 UV/H₂O₂ 공정을 비교한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 광-펜톤 공정의 최적 Fe²⁺와 H₂O₂ 투입량은 각각 0.0031 mmol과 0.625 mmol이었으며, 최적 pH는 3으로 나타났으나, 7 이하의 pH 범위에서는 RhB 농도감소에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
- 2) 초기 반응속도에 영향을 주는 인자는 pH와 UV dose로 나타났다. 80분간의 반응시간 경과 후 최종 RhB 농도를 고찰한 결과 UV dose가 낮을 경우 색도가 다 제거되지 않기 때문에 광-펜톤 공정에서 UV dose가 색 제거에 대한 가장 큰 인자라고 사료되었다.
- 3) 광-펜톤 공정의 개별 공정인 UV, H₂O₂, 펜톤을 이용하여 RhB의 농도감소를 고찰한 결과 초기 반응속도상수는 펜톤 공정의 빠른 초기 반응으로 인해 펜톤 공정이 빠른 것으로 나타났으나, 최종 RhB 농도를 고려할 경우 UV 공정의 RhB 농도감소가 가장 큰 것으로 나타났다.
- 4) 광-펜톤 공정의 RhB 탈색은 UV/H₂O₂ 공정과는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 광-펜톤 공정의 RhB 농도감소의 주요 기작은 UV/H₂O₂ 공정에서 UV와 H₂O₂에 의한 분해 반응과 UV 광에 의해 H₂O₂의 광분해로 인해 생성된 산화제의 작용이며, 철염 첨가에 의한 펜톤

반응은 초기 반응속도를 상승시키고 반응종결시간을 줄여주는 부수적인 역할을 하는 것으로 사료되었다.

사 사

이 논문은 2006년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의한 논문임.

참고문헌

- 김선일, 윤영재, 펜톤반응후 후처리로서 막분리에 의한 염색폐수처리, *한국환경과학회지*, **7**(1), pp. 74-80 (1998).
- 박영식, 고급산화공정에 의한 안료폐수 처리: 비교 연구, *한국환경과학회지*, **15**(1) pp. 67-75 (2006).
- 박영식, 문정현, 혐기성 슬러지 공정과 호기성 고정생물막 공정을 이용한 염색폐수 처리, *한국환경위생학회지*, **28**(3), pp. 55-63 (2002).
- 오동규, 윤택일, Fenton's Reagent를 이용한 염색폐수의 처리, *대한환경공학회지*, **13**(2), pp. 123-129 (1991).
- 윤영재, 김희정, 강태구, 노성희, 김선일, 폐수처리를 위한 TiO₂/UV 공정과 Photo-Fenton 반응, *응용화학*, **6**(2), pp. 779-782 (2002).
- 이상호, 문혜진, 김유미, 펜톤 산화 방법에 따른 염색폐수 처리 효율 향상에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **25**(1), pp. 87-93 (2003).
- 이상호, 최종봉, 이승목, 김여운, Fenton 공정과 photo-Fenton 공정의 매립지 침출수 처리효율 비교, *대한환경공학회지*, **24**(3), pp. 467-475 (2002).
- 장운영, 최상일, 이철효, 매립지 침출수처리를 위한 펜톤유사반응에 관한 연구, *한국물환경학회지*, **16**(3), pp. 413-420 (2000).
- 정은지, 이규훈, 박태주, Fenton 산화에 의한 안료폐수의 유기물, 색도 제거, *대한환경공학회 추계학술발표회논문집*, pp. 456-469 (1996).
- 조일형, 고영림, 이소진, 이흥근, 조경덕, Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색폐수의 처리에 관한 연구, *한국환경위생학회지*, **26**(4), pp. 29-37 (2000).
- 하동윤, 조순행, UV/H₂O₂와 TiO₂ 광촉매 산화에 의한 염색폐수의 처리효율 비교, *대한환경공학회지*, **25**(9), pp. 1123-1131 (2003).
- 황병호, 강명근, 김현경, 원호식, 공성호, 배우근, 생물학적 및 Fenton 공정에 의한 염색종합폐수의 유기물질 및 색도 제거특성, *대한환경공학회지*, **25**(9), pp. 1085-1091 (2003).
- Durán, A., Monteeasudo, J. M. and Mohedano, M., Netural Networks Simulation of Photo-Fenton Degradation of Reactive Blue 4, *Appl. Cataly. B: Environmental*, **65**, pp. 127-134 (2006).
- Faust, B. C. and Hoigne, W. H., Photolysis of Fe Complexes as sources of OH Radicals in Clouds, Fog, and Rain III, *Atmos. Environ. A*, **24**, pp. 79-89 (1990).
- Galindo, C. and Kalt, A., UV/H₂O₂ Oxidation of Azo Dyes in Aqueous Media: Evidence of a Structure-degradability Relationship, *Dyes and Pigments*, **42**, pp. 199-207 (1999).
- Kang, S. F., Lioa, C. H. and Hung, H. P., Peroxidation Treatment of Dye Manufacturing Wastewater in the Presence of Ultraviolet Light and Ferrous Ions, *J. of Hazardous*

- Materials*, **B65**, pp. 317-333 (1999).
- Kang, S. F., Lioa, C. H. and Po, S. T., Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology, *Chemosphere*, **41**, pp. 1287-1294 (2000).
- Liu, R., Chiu, H. M., Shiau, C. S., Yeh, R. Y. Li. and Hung, Y. T., Degradation and Sludge Production of Textile Dyes by Fenton and Photo-Fenton Processes, *Dyes and Pigments*, **73**, pp. 1-6 (2007).
- Lücking, F., Köser, H., Jank, M. and Ritter, A., Iron Powder, Graphite and Activated Carbon as Catalysts for the Oxidation of 4-chlorophenol with Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution, *Wat. Res.*, **32**(9), pp. 2607-2614 (1998).
- Malik, P. K. and Sanyal, S. K., Kinetics of Decolorization of Azo Dyes in Wastewater by UV/TiO₂ Process, *Separation and Purification Technology*, **36**, pp. 167-175 (2004).
- Ministry of Health Singapore, <http://www.gov.sg/moh/mohiss/poison/rhodam.html> (2002).
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M., Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology, *Dyes and Pigments*, **63**, pp. 315-321 (2004a).
- Muruganandhaam, M. and Swaminathan, M., Photochemical Oxidation of Reactive Azo dye with UV-H₂O₂ Process, *Dyes and Pigments*, **62**, pp. 269-275 (2004b).
- Will, I. B. S., Moraes, J. E. F., Teixeira, A. C. S. C., Guardani, R. and Nascimento, C. A. O., Photo-Fenton Degradation of Wastewater Containing Organic Compounds in Solar Reactors, *Separation and Puri. Tech.*, **34**, pp. 51-57 (2004).
- Wu, J. M. and Zhang, T. W., Photodegradation of Rhodamine B in Water Assisted by Titania Films Prepared through a Novel Procedure, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **162**, pp. 171-177 (2004).
- Wu, K., Xie, Y., Zhao, J., and Hidaka, H., Photo-Fenton Degradation of a Dye under Visible Light Irradiation, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **144**, pp. 77-84 (1999).
- Zhao, J., Wu, T., Wu, K., Oikawa, K., Hidaka, H. and Serpone, N., Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Aionic Surfactant TiO₂ Dispersions of Dye under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of substrate Adsorption on TiO₂ Particles, *Environ. Sci. Tech.*, **32**, pp. 2394-2400 (1998).