

TiO₂/UV 산화기술을 이용한 염색폐수처리에 관한 연구

A Study on the Treatment of Dyeing Wastewater Using TiO₂/UV

김종규 · 정호진*

Kim, Jong-kyu · Chung, Ho-jin*

계명대학교 토목공학과 환경연구실

(2004년 5월 6일 접수; 2004년 6월 8일 최종수정논문 채택)

Abstract

This research uses the TiO₂/UV process to verify the most suitable condition and possibility to dispose dyeing wastewater that contains pigment and a large amount of pollutants. For this, this research has enforced experiments that compare photo adsorption, photolysis, and photo catalyst oxidation reaction, and also evaluated and analyzed the change of pH and TiO₂ dosage, irradiation rates of ultraviolet rays and the dosage change and injection method of H₂O₂.

According to the results of the dyeing wastewater experiment of storehouse catalyst that uses the new form of TiO₂, the photo catalyst oxidation reaction proved to be more effective than photo adsorption and photolysis; 35%, 21% in the case of TCOD_{Cr} and 39%, 28% in the case of chromaticity. Taking into consideration the reaction time, amount of photo catalyst reaction and irradiation amount of ultraviolet rays, the decomposition efficiency of pH change proved to be most effective at pH 4. On the whole, the acidity area proved to be effective in dyeing water exclusion than neutral and alkalinity areas. Having evaluated the influence of TiO₂ dosage, not only does the decomposition efficiency continuously improve as the TiO₂ dosage increases but the shielding effect does not occur also when the TiO₂ is at a fixed state. The influence of ultraviolet irradiation amount concluded in the result that as the ultraviolet irradiation amount increases the decomposition efficiency continually increased, but in the case of chromaticity when the irradiation amount was higher than 37.8mW/cm² the removal efficiency is slowed remarkably. The influence of H₂O₂ dosage evaluation reached the results that although the decomposition efficiency increases with the increase of H₂O₂ dosage, when above 150mg (total dosage: 1200mg) H₂O₂ consumes OH radical itself and reduces the decomposition efficiency. Also in the case of the H₂O₂ injection method rather than injecting in the whole amount of H₂O₂ (1200mg) needed at the beginning all at once, injecting divided quantities of H₂O₂ whenever the electric current density falls below 10mg/l reduces the wastes of OH radical due to an excess of H₂O₂ and in turn heightens the decomposition efficiency.

Key words: Advanced Oxidation Process, TiO₂/UV process, Ultraviolet waves, Organic materials

주제어: 고도산화처리, TiO₂/UV 처리, 자외선, 유기물질

*Corresponding author Tel.: +82-53-580-5355, E-mail: hjc@kmu.ac.kr (Chung, H.J.)

1. 서 론

염색폐수를 처리하는 일반적인 공정은 물리·화학 적처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리를 병행한 것이다. 그러나 이와 같은 처리공정은 수질변동에 따른 적절한 약품주입이 어렵고, 슬러지 발생량이 많을 뿐만 아니라 처리 공정이 복잡하고 처리비용이 많이 소요된다. 이러한 문제점들로 인하여 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술이 필요하다.

이에 본 연구에서는 고도산화처리기술(AOP: Advanced Oxidation Process)을 적용하여 염색폐수를 효과적으로 처리하고자 한다. AOP는 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH radical을 중간물질로 생성시켜 오염물질을 제거하는 공법이다. AOP의 공법은 오존/UV, 오존/과산화수소, 과산화수소/UV, Fenton산화, Electron beam irradiation 등의 AOP 공정과, 본 연구에서 검토하고자 하는 광촉매 산화반응공정 등을 예로 들 수 있다. 이들의 공통점은 OH radical을 이용해 유해물질을 산화 처리하는 것인데, OH radical은 유기물과의 반응속도 상수가 $10^9 \sim 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 매우 빠르고 대부분의 유기물과 효과적으로 반응한다. 이에 모든 AOP 공정은 가능한 많은 양의 OH radical을 생성시켜 유기물 제거에 목표를 두고 있다. AOP의 한 분야인 TiO_2/UV 처리 공정은 비교적 긴 파장의 자외선인 400nm 이하의 광에너지를 TiO_2 촉매에 조사하게 되는데, 이때 화학반응을 일으키는 양공의 반응에 의해 유기물질이 분해된다. 광촉매 산화반응에서는 유기물질들이 형태의 변화에 의하여 제거되는 것이 아니라 완전산화에 의하여 물과 이산화탄소 등의 무해한 물질로 전환하게 된다.

기존의 TiO_2 광촉매를 이용한 연구는 주로 분말형태의 TiO_2 나 코팅되지 않은 세라믹형태의 TiO_2 를 적용한 처리방법에 국한되어 있었다. 이 경우 TiO_2 입자의 회수 및 재생이 용이하지 않으며, 이로 인해 2차 오염을 유발하기도 한다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하여 TiO_2 튜브와 그 표면을 TiO_2 졸로 코팅하여 제조한 광촉매를 이용하여 반응기를 제작하였으며, 이 광촉매 반응기를 이용하여 염색폐수의 처리하였다. 이에 본 연구의 주목적은 새로

운 형태의 TiO_2 광촉매를 이용하여 TiO_2/UV AOP로 염색폐수를 처리할 때, pH 변화, 광촉매의 투입 양의 변화 및 과산화수소(H_2O_2)의 주입량 변화 등의 영향을 규명하고, 실제 폐수를 처리하기 위한 적용 가능성 및 최적조건 등을 검토하여 TiO_2 광촉매 반응의 적용 범위 확대 및 효과를 비교·검토할 수 있는 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 광촉매는 앞에서 언급된 기존에 사용된 광촉매의 부작용을 보완하여, Fig. 1과 같이 사용 후 쉽게 회수 할 수 있으며, 재사용이 가능한 고효율의 광촉매를 사용하였다. 본 실험에 사용된 광촉매는 E&B Korea Co.에서 만든 제품으로서, anatase 결정의 TiO_2 를 bead 형태로 코팅한 것이다. 처리 대상 원수인 염색폐수는 D시 염색공단의 1차 침전지 상등수를 전처리 없이 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

2.2. 실험 장치

실험에 사용한 염색폐수처리 장치는 Fig. 2~Fig. 3에 나타낸 것과 같이, 고정식 광촉매 Bead, 자외선램프, 안정기, 공기펌프, 산기관 등으로 구성된 350mm × 350mm × 600mm인 사각형 BOX형(용량 50ℓ) 회분식 반응기이다. 자외선(UV) 램프는 254nm의 중심파장을 가지는 직경 25mm, 길이 290mm인 16W의 UV-Lamp(Sankyo Denki Co.)로서 최대 12개를 실험장치 내부에 설치하였다. 복사계(VLX-3W

Table 1. Characteristics of dye wastewater

	TCOD _{Cr} (mg/l)	Color (unit)	SS (mg/l)	pH
Dye complex wastewater (D. city)	250~350	900~1,100	45~55	5~7.5

radimeter, Cole Parmer Instrument Co.)로 측정된 UV-Lamp 1개에서 광촉매 박막에 도달하는 세기는 6.3mW/cm²로 측정되었다.

반응조는 내부에 유기물 흡착이 없도록 하기 위해서 스테인레스 스틸을 사용하였고, 반응조 하단에는 폐수의 완전혼합 및 산화 보조역할을 위한 산기관을 장착하여 공기가 최대 10l/min까지 주입될 수 있도록 하였다. UV-Lamp 상부에는 스테인레스 스틸 Cap을 설치하여 상부로 향하는 UV광을 반사시켜 빛을 효율적으로 이용할 수 있는 구조로 제작하였다.

2.3. 실험 방법

광촉매 반응이 염색폐수에 대한 적용 가능성을 평가하기 위해, 자외선만을 이용한 광분해 반응, 광촉매인 TiO₂만을 이용한 광촉매 흡착반응, 그리고 자외선과 TiO₂를 이용한 광촉매 산화반응 실험을 수행하여 상호 효율을 비교 분석하였다. 이때 사용된 원수는 50l, pH는 4, 자외선세기는 37.8mW/cm², TiO₂ 양은 35.3g, 공기주입량은 10l/min, 반응시간은 8시간으로 반응인자를 고정하여 실험을 수행하였다. 그리고,

1시간 이내의 급격한 반응을 예상하여 실험을 시작 30분 경과 후 시료를 추가로 측정하였다. 또한, 일정 시간마다 채취한 시료는 수질오염공정시험법을 참조하여 색도를 측정하였다. 실제 대부분의 유기계 폐수의 방류 규제치는 COD값으로 평가되며, Mn법보다는 Cr법의 산화력이 더 강하기 때문에 염색폐수의 COD 측정은 Cr을 이용하여 측정하였다. 또한, 자외선의 조사량의 변화에 따른 분해효율을 조사하기 위하여 자외선의 조사량을 6.3, 18.3, 37.8, 56.7, 75.6mW/cm²으로 조절하여 실험을 실시하였다. 염색폐수처리에 광촉매 반응을 적용 시 반응인자의 변화에 따라 처리효율이 다르기 때문에, 반응인자의 변화에 따른 염색폐수분해 특성을 분석하였다. 먼저 원수의 pH 변화에 의한 영향을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. TiO₂ 광촉매의 주입량 변화에 따른 분해효율을 조사하기 위하여 pH 변화에 따른 분해특성 실험에서 도출된 적정 pH 조건에서 TiO₂ 주입량을 11.8, 23.5, 35.3, 47, 58.8, 70.5g으로 조절하여 염색폐수의 분해효율을 조사하였다. H₂O₂의 주입량 변화에 따른 분해효율의 조사는 과산화수소를 0, 50, 100, 200, 300mg으로 나누어 주입하여 H₂O₂ 잔류량이 10mg/l 이하로 감소될 경우마다 보충하는 방법으로 최적주입량을 결정하였다. 그리고 H₂O₂의 주입량 변

Table 2. Removal efficiency of dye wastewater by TiO₂ alone, UV alone and TiO₂ with UV

Condition	TCOD _{Cr} (mg/l)			Color (unit)		
	TiO ₂	UV	TiO ₂ + UV	TiO ₂	UV	TiO ₂ + UV
Removal efficiency(%)	28	42	61	33	43	70

화에 따른 분해효율의 조사는 최적의 H₂O₂ 주입량을 산정한 후 그 양(주입한 총량)을 초기에 일시적으로 주입하는 방법으로 분해효율을 평가하였다. 잔류하는 H₂O₂의 양은 Analytical test strip(MERCK)으로 분석하였고, H₂O₂는 30% H₂O₂(Junsai chemical)를 사용하였다. 그리고, 모든 실험은 선행실험의 조건과 동일하게 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염색폐수의 광촉매 산화의 영향

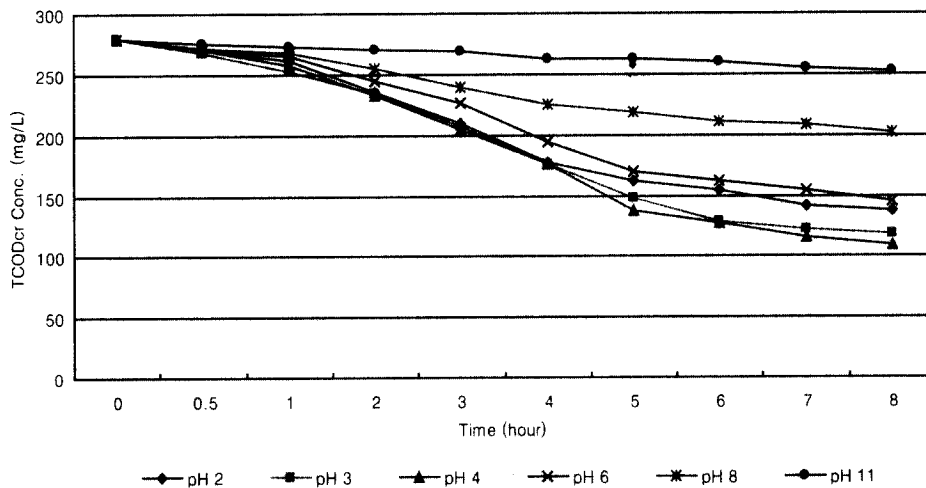
염색폐수의 광촉매 산화의 영향을 평가하기 위해, 자외선만을 이용한 광분해 반응, TiO₂만을 이용한 광촉매 흡착반응, 그리고 자외선과 TiO₂를 동시에 이용한 광촉매 반응실험을 수행하였다. 반응시간은 8시간으로 하였다. 그 이유는 실험 시작 후 6시간까지는 분해효율 증가를 보였고, 6시간 후부터 8시간까지는 미세한 증가를 보였다. 그러나 8시간 후부터는 분해

효율의 증가가 보이지 않았기 때문이다.

광촉매 흡착, 광분해 반응, 광촉매 반응 실험의 영향은 TCOD_{Cr} 분해효율과 색도의 분해효율을 조사하여 Table 2와 같이 정리하여 분석하였다. 실험 결과에 의하면 TCOD_{Cr}의 분해효율은 26, 40, 61%이고, 색도의 분해효율은 31, 42, 70%로 조사되었다. 이러한 결과는 광촉매 반응에 의한 분해가 자외선 조사만을 이용한 광분해 및 TiO₂만을 이용한 광촉매 흡착보다 우수함을 알 수 있다. 이는 광촉매에 자외선을 조사하여 생성되는 OH radical 및 superoxide radical 등의 강력한 산화력 때문으로 판단된다.

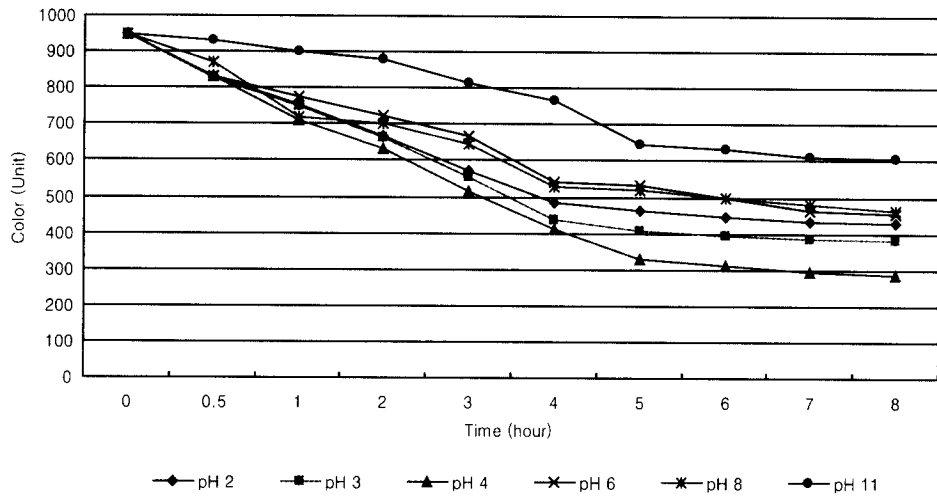
3.2. pH 변화에 따른 분해 특성

주어진 염색폐수의 특성에 따라 TiO₂와 자외선에 의한 최적의 분해효율을 나타내는 적정 pH를 알아보기 위하여 pH 변화에 따른 분해효율을 살펴보았다. Fig. 4와 Fig. 5는 TiO₂와 자외선에 의한 분해효율을 pH의 변화에 따라 TCOD_{Cr}의 분해효과와 색도의 분



(raw water = 50L, reaction time = 8hr, UV intensity = 37.8mW/cm², TiO₂ = 35.3g)

Fig. 4. Effect of pH on photocatalysis of TCOD_{Cr} concentration of dye wastewater.



(raw water = 50L, reaction time = 8hr, UV intensity = 37.8mW/cm², TiO₂ = 35.3g)

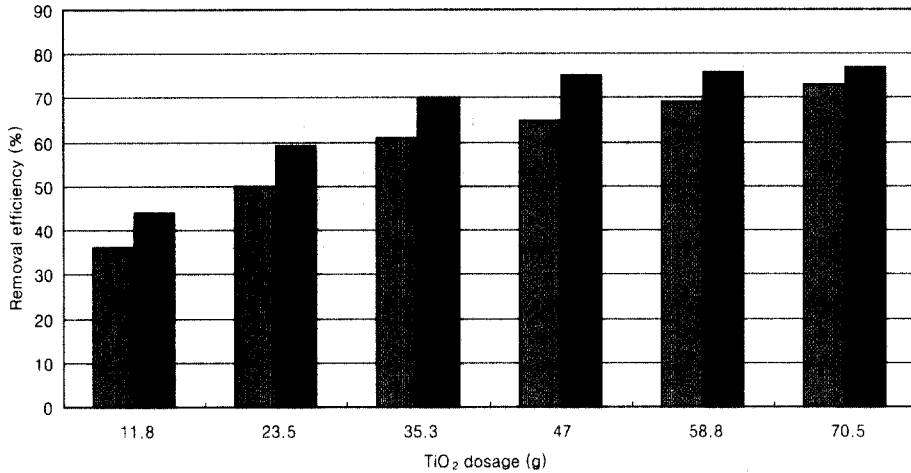
Fig. 5. Effect of pH on photocatalysis of color of dye wastewater.

해효과를 나타낸 결과이다. pH를 2, 3, 4, 6, 8, 11로 변화시켜 8시간 반응시켰을 때, TCOD_{Cr}의 경우 초기 원수의 TCOD_{Cr}가 280mg/일 때, 반응 후 각각 138, 118, 109, 146, 202, 252mg/로 조사되었으며, 색도의 경우 초기원수의 색도가 950도 일 때, 반응 후 각각 428, 380, 285, 456, 465, 608도로 조사되었다. 즉, pH 4에서 분해효과가 가장 높았으며, pH가 증가(염기성으로)할수록 분해효과는 점진적으로 감소하는 것으로 조사되었다. 특히, pH가 11 이상인 경우에는 TCOD_{Cr}와 색도의 분해효과가 급격히 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 높은 pH 조건에서 유기물질이 과량으로 존재할 경우 유기물질의 분해과정에서 생성되는 CO₂가 수중에서 pH가 6.3~10.3에서는 HCO₃⁻로, 10.3 이상에서는 CO₃²⁻형태로 주로 존재하며, 이들 물질이 OH radical과의 반응성이 높아 이들 물질이 OH radical을 소비하는 scavenger 역할을 하여 TCOD_{Cr}와 색도의 분해효과가 저하되는 것으로 판단된다. Table 3은 pH의 변화에 따른 염색폐수의 TCOD_{Cr}와 색도의 분해효율을 조사하여 정리한 것이다. 실험결과에 의하면 TCOD_{Cr}의 분해효율은 pH 2, 3, 4, 6, 8, 11의 경우 각각 51, 58, 61, 48, 28, 10%로 나타났으며, 색도 분해효율은 55, 60, 70, 52, 51, 36%로 나타났다. 색도의 분해효율이 TCOD_{Cr}의 분해효율보다 좀 더 높게 조사되었다. 이와 유사한

Table 3. Effect of pH on photocatalysis of dye wastewater (raw water = 50L, reaction time = 8hr, UV intensity = 37.8mW/cm², TiO₂ = 35.3g)

condition(pH)	Removal efficiency(%)	
	TCODCr(mg/l)	Color(unit)
2	51	55
3	58	60
4	61	70
5	48	52
8	28	51
11	10	36

실험에 대하여 Wu, Koliadima, Her & Matijevic (1997) 등과 Zhang(1998)은 염료는 각각의 물리·화학적 특성에 따라 산성, 중성, 알칼리성 영역에서 흡수가 잘 일어날 수 있으나, TiO₂를 포함한 반도체물질이 존재할 경우에는 원수의 pH가 광촉매의 표면전하에 중요한 영향을 끼치며, TiO₂는 바닥상태의 표면전하인 속도를 증가시킨다고 했다. 따라서 본 실험의 결과로부터 TCOD_{Cr}과 색도의 분해를 위한 원수의 pH는 산성인 경우가 중성 또는 알칼리성인 경우보다 효과적임을 확인할 수 있으며, pH 4일 경우가 분해효율이 가장 우수함을 알 수 있다.



(raw water = 50L, reaction time=8hr, pH = 4, UV intensity = 37.8mW/cm²)

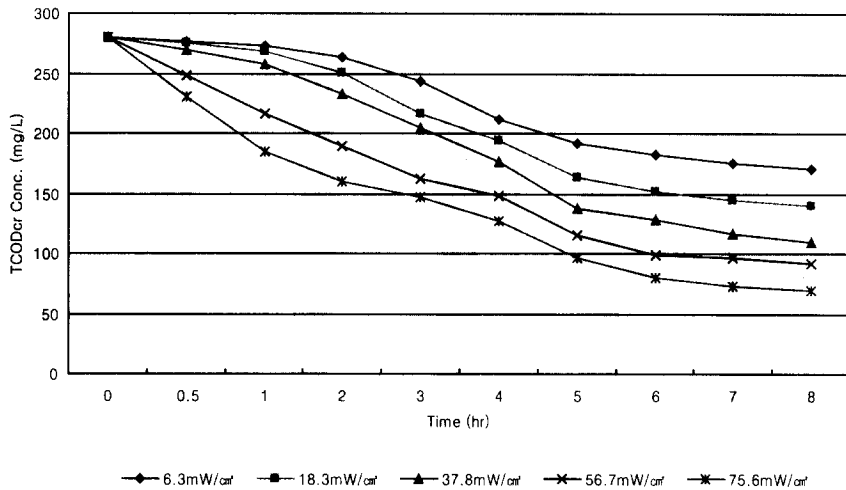
Fig. 6. Effect of TiO₂ dosage on photocatalysis of dye wastewater.

3.3. TiO₂ 광촉매 주입량 변화에 따른 분해 특성
광촉매 반응의 염색폐수 적용시 TiO₂ 주입량의 영향을 평가하기 위하여 TiO₂ 주입량을 변화시켜 분해 효과를 조사하였다. TiO₂의 주입방법을 살펴보면, 3개의 광촉매 고정대에 TiO₂를 주입하고, 이때 주입할 수 있는 최대 주입량은 70.5g이므로 주입 가능한 최대량을 6등분하여 주입하였다. 즉, 11.8, 23.5, 35.3, 47, 58.8, 70.5g으로 나누어 주입하여 염색폐수의 분해효과를 조사하였다. TiO₂의 양을 증가하면서 주입한 결과 TCOD의 분해효과는 각각 180, 140, 109, 104, 98, 89mg/l로 조사되었다. 즉, TiO₂의 주입량이 증가할수록 TCOD_{Cr}의 농도가 지속적으로 증가되는 것을 알 수 있다. 그러나 반응 후 6시간까지는 급격한 증가를 보이고 있으나 6시간 이후에서는 미세한 증가를 보이고 있다. TiO₂의 양을 증가하면서 주입한 결과 색도분해효과는 532, 390, 285, 257, 238, 217도로 조사되었다. 색도의 분해효과 역시 TiO₂의 주입량이 증가할수록 색도가 미세하지만, 지속적으로 증가되는 것으로 조사되었다. 이와 같은 결과는 위에서 언급한 기존의 Hemann(1996)의 주장과 다소 다르게 나타났다. 이는 본 연구에서 사용한 TiO₂는 일반적으로 사용되는 분말형태의 TiO₂가 아니라 코팅된 박막형태의 TiO₂인 데다가 또한 TiO₂를 고정시켰기 때문인

것으로 판단된다. 따라서 새로운 형태의 TiO₂를 고정화하여 사용할 경우 TiO₂ 주입량의 증가에 따른 반응속도는 지속적으로 향상된다는 결론을 얻을 수 있었다. Fig. 6은 TiO₂ 주입량의 변화에 따른 염색폐수의 TCOD_{Cr}와 색도의 분해효율을 조사하여 정리한 것이다. TiO₂의 양이 증가할수록 염색폐수의 TCOD_{Cr}과 색도의 분해효율은 증가됨을 알 수 있다. 그러나 색도의 경우 TiO₂ 주입량이 47g 이상에서는 그 분해효율의 증가가 둔화되는 것으로 조사되었다. 즉, 염색폐수의 색도 유발물질 중 본 실험 조건의 광촉매 반응에 의해 제거되지 않는 난분해성 물질이 존재한다고 판단된다.

3.4. 자외선 조사량의 변화에 따른 분해 특성

광촉매 반응의 염색폐수처리에 적용할 때 자외선 조사량의 영향을 평가하기 위하여 자외선 조사량을 조정하여 분해효율을 조사하였다. 자외선 램프는 12개로 반응기에 고정되어 있으며, 각각의 램프에 스위치를 설치하여 램프의 조사량을 조절 할 수 있도록 하였다. 조사량의 영향을 평가하는 실험은 램프의 개수를 1, 3, 6, 9, 12개로 조정하여 실시하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 자외선 램프 1개에서 광촉매 박막에 도달하는 세기는 6.3mW/cm²이다. 이에 6.3, 18.3, 37.8, 56.7, 75.6mW/cm²로 자외선 조사량을 조



(raw water = 50L, reaction time = 8hr, pH = 4, TiO₂ = 35.3g)

Fig. 7. Effect of UV intensity on photocatalysis of TCOD_{Cr} of dye waste water.

정하여 실험을 수행하였다. Fig. 7은 자외선 조사량의 영향에 대한 TCOD_{Cr}의 분해율을 조사한 결과이다. 자외선의 조사량을 증가시키면서 측정된 결과, 분해효과는 각각 171, 140, 109, 92, 70mg/l로 측정되었다. 즉, TiO₂ 주입량의 변화와 마찬가지로 자외선의 조사량이 증가할수록 TCOD_{Cr}의 농도는 지속적으로 증가되는 것을 알 수 있다. 또한, TiO₂ 주입량의 변화와 마찬가지로 6시간 이후에서는 미세한 증가를 보이고 있다. 자외선의 조사량을 증가시키면서 측정된 결과 분해효과는 각각 484, 361, 285, 257, 228도 측정되었다. 색도도 자외선의 조사량이 증가하면 색도는 증가하는 결과를 보였다. 초기 분해효과는 TCOD_{Cr}의 분해효과보다 급격하게 증가하는 모습을 보였으며, 반응시간이 5시간 후에는 완만히 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 자외선의 조사량을 증가시키면 색도의 분해효과는 TCOD_{Cr}의 분해효과보다 빠르게 제거되는 것을 알 수 있다.

Table 4는 자외선의 조사량의 변화에 따른 염색폐수의 TCOD_{Cr}와 색도의 분해효율을 조사하여 정리한 것이다. 자외선 조사량의 증가에 따라 각각 39, 50, 61, 64, 67%로 조사되었으며, 색도 분해효율은 각각 49, 62, 70, 74, 78%로 조사되었다. 즉, 자외선 조사량이 증가할수록 염색폐수의 TCOD_{Cr}과 색도의 분해가 향상됨에 따라 자외선으로부터 조사되는 광 에너

지를 적절히 흡수하면, 광촉매 반응시 OH 및 superoxide radical의 생성이 효과적임을 알 수 있다. 그러나, 색도의 경우에는 TiO₂ 주입량의 변화의 경우와 유사하게 37.8mW/cm² 이상의 자외선 조사량에서는 그 제거량이 현저히 둔화되는 것으로 조사됨에 따라 염색폐수의 색도 유발물질 중 본 실험 조건의 광촉매 반응에 의해 제거되지 않는 난분해성 물질이 존재한다고 판단된다. 따라서 본 실험의 염색폐수에 색도 제거를 위해서는 TiO₂/자외선 공정과 또 다른 수처리 공정을 병행하여 사용할 필요가 있는 것으로 판단된다.

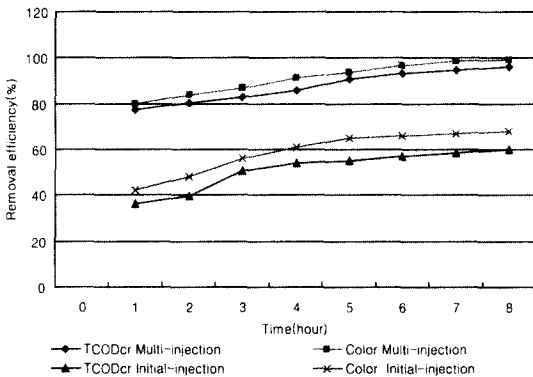
3.5. H₂O₂ 주입량 변화에 따른 분해 특성

TCOD_{Cr}의 분해효과에 따른 결과는 H₂O₂를 주입하지 않은 경우와 미량이라도 주입한 경우의 분해효과는 급격한 차이를 보이고 있다. 반응시작 후 최초 30분 경과 시 가장 양호한 분해효과를 보였다. 또한, H₂O₂의 주입량을 증가시켰을 경우 시간이 지남에 따라 분해효과가 증가하지만 일정수준의 주입량의 증가에 의해서는 분해효과가 증가되지 않는다. 즉, 150mg 이상 주입시(200, 300mg)에는 반응시작 후 분해효과가 증가하지만 5시간이 지난 후에는 150mg을 주입한 경우보다 분해효과가 낮아진다. 그 이유는 위에서 언급했듯이 H₂O₂는 전자수용체(electron acceptor)로서

Table 4. Effect of pH on photocatalysis of dye wastewater (raw water = 50L, reaction time = 8hr, UV intensity = 37.8mW/cm², TiO₂ = 35.3g)

UV intensity(mW/cm ²)	Removal efficiency(%)	
	TCOD _{Cr} (mg/l)	Color(unit)
6.3	39	49
18.3	50	62
37.8	61	70
56.7	67	73
75.6	75	76

의 능력을 가지므로 전자와 정공의 재결합을 막아 대상물질의 분해를 촉진하고 분해과정에서 OH radical을 생성함으로써 반응활성을 증대시키지만 일정수준 이상의 산화제 농도에서는 산화제 자체가 OH radical을 소모하는 반응이 일어남에 따라 반응활성의 증대가 이루어지지 않기 때문이다. 색도의 분해효과 역시 H₂O₂를 주입하지 않은 경우와 약간이라도 주입한 경우의 분해효과는 급격한 차이를 보이고 있다. 그리고 150mg 이상 주입한 경우 150mg을 주입한 경우보다 낮은 분해효과를 보이고 있다. 따라서, 산화보조제로서의 H₂O₂ 최적 주입량은 150mg 결정하였다. 이때 주입한 H₂O₂는 8회로 총량은 1,200mg이었다. 따라서 최적 주입량으로 결정된 150mg(총량:1,200mg)을 반응시작 직후 일시에 주입하여 조사한 결과를 Fig. 8에 정리하였다.



(raw water = 50L, reaction time = 8hr, pH = 4, TiO₂ = 35.3g, UV intensity = 37.5mW/cm²)

Fig. 8. Effect of H₂O₂ concentration on photocatalysis of dye wastewater by various injection method.

Fig. 8를 보면 H₂O₂를 일시에 주입한 경우 분해효율이 TCOD_{Cr}의 경우 60%이고, 색도의 경우 68%임을 알 수 있다. 또한, 분할 주입한 경우 TCOD_{Cr}의 경우 96%, 색도의 경우 99% 이상으로 조사되었다. 즉, 많은 양의 H₂O₂를 초기에 일시 주입할 경우 오히려 과량의 H₂O₂가 OH radical의 scavenger 작용으로 분해효율을 저하시키기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 TiO₂ 광촉매를 이용하여 염색폐수를 분해할 경우 H₂O₂를 분할 주입하는 것이 분해효율을 높일 수 있는 것으로 조사되었다.

4. 결 론

본 연구는 광촉매 반응을 이용하여 광촉매산화공법을 정립하고, 염색폐수를 효과적으로 처리하기 위한 연구이다. 따라서 여러 반응인자들을 변화시켜 광화학반응에 미치는 영향과 효과를 분석하였다. 이에 수행된 연구결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 새로운 형태의 TiO₂를 이용한 광촉매 반응의 염색폐수에 대한 적용 가능성 평가는 자외선만을 이용한 광분해반응, TiO₂만을 이용한 광촉매흡착, 자외선과 TiO₂를 이용한 광촉매 산화반응 실험을 비교해 볼 때, 광촉매 산화반응이 광흡착, 광분해 반응보다 TCOD_{Cr}의 경우 각각, 35%, 21% 색도의 경우 39%, 28%정도 더 효율적으로 염색폐수를 처리할 수 있음을 알 수 있었다.

2. pH 변화에 따른 분해효율은 반응시간, 광촉매의 양, 자외선의 조사량을 종합적으로 감안한다면, 분해효율은 pH 4가 가장 효과적인 것으로 조사되었으며, 전체적으로 산성영역이 중성 및 알칼리성 영역보다 염색폐수처리에 효과적인 것으로 조사되었다.

3. TiO₂ 주입량 변화에 따른 영향을 평가한 결과 TiO₂ 주입량의 증가에 따라 분해효율이 지속적으로 향상됨과 더불어, TiO₂가 고정된 상태에서는 shielding effect가 발생하지 않았다.

4. 자외선 조사량의 영향을 평가한 결과는 자외선 조사량이 증가할수록 분해효율이 지속적으로 향상되었다. 그러나 색도의 경우에는 37.8mW/cm² 이상 조사할 경우에는 그 제거량이 현저히 둔화되는 것으로 조사되었다.

5. H₂O₂ 주입량의 영향을 평가한 결과는 H₂O₂의 주입량의 증가에 따라 분해효율은 향상되나, 150mg(총량:1,200mg) 이상에서는 H₂O₂ 자체가 OH radical을 소비하는 반응이 일어남으로써 오히려 분해효율이 감소되는 것으로 조사되었다.

6. H₂O₂의 주입 방법은 초기에 필요한 H₂O₂의 양(총량:1,200mg)을 일시 주입하는 방법보다 적정량을 시간당 측정시 H₂O₂의 잔류농도가 10mg/l 이하로 감소될 때마다 주입하는 분할 주입방법이 과량의 H₂O₂로 인한 OH radical의 소모를 줄임으로써, 분해효율을 높일 수 있는 것으로 조사되었다.

이와 같이 본 연구 결과는 염색폐수에 대한 광촉매 반응의 적용범위 확대 및 효과를 평가하는 중요한 자료가 될 것이다.

참고문헌

강준원, 박훈수, 최광호(1995) 이산화티타늄 광촉매에서의

광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, *대한환경공학회*, **17(3)**, pp. 283-294.

김문찬, 이철규, 남기창(1999) UV-TiO₂계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처, *대한환경공학회지*, **21(2)**, 297-304.

김세진(1996) 전기분해에 의한 염색폐수탈수공정의 처리효율과 속도론 특성, 박사학위논문, 단국대학교, 서울.

김종규(2003) TiO₂ 광촉매를 이용한 염색폐수처리에 관한 연구, 계명대학교 대학원 석사학위 논문.

Hemann, M. M. (1996) Photodegradation of water pollutants, *Boca Raton: CRC Press*.

Serpone, N., and Pelizzetti, E. (1989) Photocatalysis fundamentals and application, England: *John Wiley & Sons, Inc.*

Wu, G., Koliadima, Y. S., and Matijevic, E. (1997) Adsorption of dyes on nanosize modified silica particle, *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 195, 222-228.

Zhang, F., Zhao, J., and Shen, H. (1998) TiO₂ asisted photo degradation of dye pollutants. II. Adsorption and degradation kinetic of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation, *Journal of Appl. Catalysis B: environment*, pp. 15, 147-156.