

고급산화공정에 의한 안료폐수 처리: 비교 연구

박 영 식

대구대학교 보건과학부

(2005년 6월 28일 접수; 2005년 12월 19일 채택)

Degradation of Dye Wastewater by Advanced Oxidation Process: A Comparative Study

Young-Seek Park

Division of Health Science, Daegu University, Daegu 712-830, Korea

(Manuscript received 28 June, 2005; accepted 19 December, 2005)

The degradation of Rhodamine B (RhB) in water was investigated in laboratory-scale experiments, using five advanced oxidation processes (AOPs): UV/H₂O₂, fenton, photo-fenton, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂. The photodegradation experiments were carried out in a fluidized bed photoreactor equipped with an immersed 32 W UV-C lamp as light source.

Initial decolorization rate and COD removal efficiency were evaluated and compared. The results obtained showed that the initial decolorization rate constant was quite different for each oxidation process. The relative order of decolorization was: photo-fenton > UV/TiO₂/H₂O₂ > fenton > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV > H₂O₂. The relative order of COD removal was different from decolorization: photo-fenton ≈ UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/TiO₂ > fenton > UV/H₂O₂. The photo-fenton and UV/TiO₂/H₂O₂ processes seem to be appropriate for decolorization and COD removal of dye wastewater.

Key Words : UV/H₂O₂, Fenton, Photo-fenton, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Decolorization, COD removal

1. 서 론

섬유관련 산업에서 배출되는 폐수는 주로 염색 및 마무리 작업에서 발생되며, 고온으로 고농도의 BOD, COD를 유발하고, 부유물질 뿐만 아니라 색도 유발물질 등을 함유하고 있다. 색도유발물질을 제거하기 위하여 화학응집, 산화, 활성탄흡착 및 생물학적 처리 공정 등이 있으나 색도나 COD 제거에 어려움이 많다¹⁾.

최근에는 고급산화법(AOP: Advanced Oxidation Process)에 의한 처리 방법이 많이 개발되고 있다¹⁾. 고급산화법은 여러 가지 강력한 산화제(오존, 과산화수소, 각종 금속촉매 이온, 자외선, 초음파 등)에서 생성된 OH radical을 이용하여 수처리에 이용하는 기술이다^{2,3)}. 고급산화법의 장점은 기존 산화제인

Cl₂, ClO₂ 및 KMnO₄보다 산화력이 강력하며 염소계 산화제의 단점인 Trihalomethanes(THMs)이 반응 부산물로 발생하지 않으며, 정수처리에서 유기물, 맛, 냄새 등을 효과적으로 제거하는 것이다⁴⁾.

현재 수처리에 이용되고 있는 고급산화법에는 오존이나 과산화수소에 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 펜톤 산화법 그리고 TiO₂ 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화기술 등이 있다^{2,5,6)}.

고급산화법 중에서 TiO₂ 공정은 불균일계 산화법으로 광촉매로서 반도체인 TiO₂에 가시광선영역과 근접한 자외선(near UV)의 조사로 높은 산화력을 얻을 수 있고, 독성이 없고, 가격이 저렴하기 때문에 염료를 포함하는 폐수의 산화기술로 연구되고 있다^{2,7)}. 그러나 광촉매로 사용되는 TiO₂ 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후의 문제점이 있으며⁸⁾, 최근에는 광촉매 공정의 효율을 높이기 위하여 H₂O₂를 첨가하여 처리하기도 한다^{9,10)}.

Corresponding Author : Young-Seek Park, Division of Health Science, Daegu University, Daegu 712-830, Korea
Phone: +82-53-650-8049
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

펜턴 산화공정(Fenton's oxidation)은 균일계 산화법으로 과량의 철염(Fe^{2+}/Fe^{3+})과 과산화수소를 사용하며, 독성이 강한 폐수나 난분해성 유기물을 다량 포함한 침출수 등에 사용되어 왔다. 그러나 과산화수소의 이용율이 낮으며 과량의 철염으로부터 다량의 슬러지가 발생한다는 문제점을 가지고 있으며, 이를 보완하기 위하여 자외선을 이용하여 미량의 철염으로부터 OH radical을 생성하는 광-펜턴 산화공정(Photo-fenton oxidation)이 제시되고 있다¹¹⁾.

이와 같은 다른 고급산화법을 조합하여 난분해성 폐수를 처리하는 것은 반응시간을 크게 줄일 수 있는 시너지 효과를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다¹²⁾.

본 연구에서는 균일계 산화법인 UV/ H_2O_2 , 펜턴 및 광-펜턴 공정, 불균일계 산화법인 UV/ TiO_2 , UV/ TiO_2/H_2O_2 공정을 이용하여 난분해성 물질 중의 하나인 발암성 안료 Rhodamine B(RhB)을 제거하는데 있어 RhB의 색도와 COD 제거효율을 비교하여 안료 폐수 처리에 최적의 고급산화 공정을 선정하는데 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 안료는 양이온성 안료인 Rhodamine B(RhB)로 녹색 결정이나 적자색(Reddish-violet)의 미세한 입자로 구성되어 있으며, 비단, 종이 등의 염색에 사용되고, 불펜, 잉크 및 페인트 제조 등에도 이용되지만 식품공업에서는 유해 인공 착색료로 사용이 금지되어 있으며 발암성 안료로 알려져 있다^{13,14)}.

TiO_2 는 Degussa의 P-25(입자 크기: 30 nm, Anatase 구조: 70%, Rutile 구조: 30%, BET 표면적: $50 \text{ m}^2/\text{g}$) 제품을 사용하였다. 펜턴 반응에 사용한 시약은 30% H_2O_2 (Junsei, EP)와 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Yakuri, 98%)를 사용하였다. pH는 5 N H_2SO_4 , 0.1 N H_2SO_4 와 5 N NaOH, 0.1 N NaOH 용액을 이용하여 조절하였다.

2.2. 반응기와 광원

펜턴 공정은 1 L 비이커에 시료를 넣고 Jar-tester (1-6S, Jisico)에서 250 rpm으로 교반하면서 실험하였다.

펜턴 공정을 제외한 나머지 공정에 사용한 반응기는 원기둥 형태로 되어 있으며, 유리로 파이프 형태로 제작하였고, 유효용적은 1.0 L이었다. TiO_2 및 내부 순환을 위해 반응기 하부에 산기관을 설치하고 에어 펌프에서 나오는 공기를 rotameter로 조절하여 0.5 L/min의 공기를 반응기에 공급하였다. 광원으로 254 nm의 UV-C lamp (G8T5, Sankyo

Denki) 1개 (32 W)를 draft tube 중간에 장착하였다.

2.3. 분석 및 측정

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다. CODcr은 Standard Method¹⁵⁾를 기준으로 측정하였다. 잔류 H_2O_2 농도는 titanium sulfate와 H_2O_2 가 반응하여 발색되는 titanium sulfate calorimetric method를 인용하였다. 발색된 시료는 405 nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였으며, H_2O_2 표준용액의 농도에 따른 흡광도로부터 검량선을 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 펜턴 공정과 광-펜턴 공정의 최적 조건

Fig. 2 (a)와 (b)에 펜턴 공정의 최적 H_2O_2 와 Fe^{2+} 투입량을 결정하기 위하여 일정한 Fe^{2+} 농도에서 H_2O_2 농도를 변화시켜 실험하고(a), 일정한 H_2O_2 농도에서 Fe^{2+} 농도를 변화시켜(b) 실험하였다. Fig. 2 (a)에서 보듯이 펜턴 공정은 5분 내에 대부분의 RhB 색이 감소하는 것으로 나타났다.

H_2O_2 농도가 2.5 mmol에서 10 mmol로 증가하면서 RhB 농도가 급격하게 감소하는 경향을 보였으나, 10 mmol 이상에서는 농도감소 폭이 크지 않아 최적 H_2O_2 농도는 10 mmol로 나타났다.

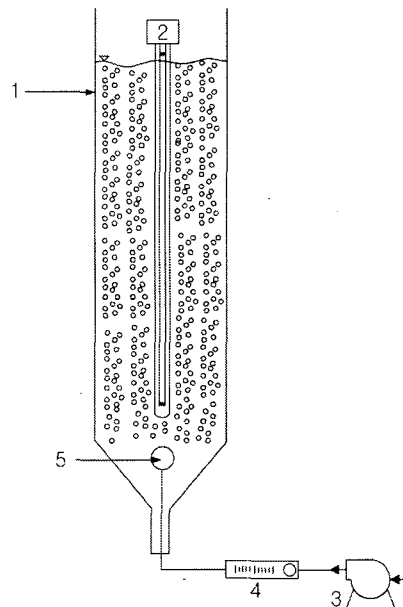


Fig. 1. The schematic diagram of reactor.

1. Reactor, 2. UV lamp, 3. Air pump 4. Rotameter
5. Diffuser

Fig. 2 (b)에서 보듯이 Fe^{2+} 농도를 0.2 ~ 0.6 mmol로 변화시켰을 때 Fe^{2+} 농도 증가에 따라 RhB 농도가 급격하게 감소하는 경향을 보였으며, 0.5 mmol의 경우는 0.6 mmol의 경우와 비슷한 농도를 보여 최적 Fe^{2+} 농도는 0.5 mmol인 것으로 사료되었다. 최적 농도까지의 H_2O_2 농도변화와 Fe^{2+} 농도 변화에 따른 RhB 농도감소를 고찰한 결과 H_2O_2 농도변화(2.5 → 10 mmol)에 따른 RhB 농도감소 폭보다 Fe^{2+} 농도변화(0.2 → 0.5 mmol)에 따른 농도감소 폭이 크기 때문에 펜턴 반응에서는 RhB의 색 감소에 있어 Fe^{2+} 농도가 H_2O_2 농도보다 더 큰 영향을 미친다고 사료되었으며, 최적 조건에서의 Fe^{2+} 와 H_2O_2 의 mol비는 0.05 : 1인 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 염색폐수 처리장의 1차침전조 유입수를 펜턴 산화하였을 때의 최적 철염과 과산화수소 비는 1 : 1이지만, 최종방류수를 펜턴 산화할 때는 6 : 1이라고 보고한 오 등¹⁶⁾의 연구결과와 Azo-Red 계열의 안료생산 공정에서 생산되는 원 폐수를 펜턴 산화하였을 때의 최적 철염과 과산화수소 비는 0.1 : 1이라고 보고한 정 등¹⁷⁾의 결과 및 염색공장의 집수조 폐수를 펜턴 산화하였을 때의 최적 조건인 조 등¹⁸⁾의 결과(0.06 : 1)와 비교할 때 조 등¹⁸⁾의 연구결과와 유사한 경향을 얻었으며, 연구자와 원수의 성상에 따라 최적 비가 달라지는 것을 종합해보면 안료나 염색폐수의 성상에 따라 최적 철염과 과산화수소 비가 다르게 나타난다고 사료되었다.

Fig. 3 (a)와 (b)에 광-펜턴 공정에서의 최적 H_2O_2 와 Fe^{2+} 투입량을 결정하기 위하여 일정한 Fe^{2+} 농도에서 H_2O_2 농도를 변화시켜 실험하고(a), 일정한 H_2O_2 농도에서 Fe^{2+} 농도를 변화시켜(b) 실험하였다. Fig. 3 (a)에서 보듯이 H_2O_2 농도가 5 mmol 일 경우는 반응 시작 5분까지는 다른 H_2O_2 투입량에 비해 RhB 농도감소가 적으나 10분부터는 다른 투입량과 유사한 RhB 농도감소를 나타내어 최적 H_2O_2 농도는 5 mmol로 나타났다. 15 mmol 까지는 RhB 농도감소가 증가하지만 20 mmol의 경우는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 다량의 H_2O_2 가 OH radical의 scavenger로 작용하기 때문이라고 사료되었다⁹⁾.

상기의 결과는 펜턴 공정에서 안료폐수 처리시 과량의 H_2O_2 첨가하면 반응속도가 저해하였다는 정 등¹⁷⁾의 연구결과와 광촉매 산화반응에서 산화제로서 H_2O_2 를 이용하는 경우의 이 등¹⁹⁾의 연구결과 및 광-펜턴 공정을 이용한 침출수 처리에서 과량의 H_2O_2 첨가는 OH 라디칼에 대한 scavenger로 작용하였다는 김²⁰⁾의 연구결과와 비교할 때 고급산화법에서 과량의 H_2O_2 첨가는 반응을 저해한다고 볼 수

있으며 H_2O_2 농도가 5 mmol일 경우 초기 5분간의 반응속도가 느리지만 10분부터는 다른 첨가량과 비슷한 반응속도를 보이기 때문에 이후 실험에서는 5 mmol을 첨가하였다.

Fig. 3 (b)에서 보듯이 Fe^{2+} 투입량이 0.01 ~ 0.075 mmol 첨가시 0.05 mmol 첨가시 최적의 첨가량을 나타내었다. 0.075 mmol의 Fe^{2+} 투입량에서는 반응속도가 느리게 나타나는 현상을 보였는데, 이는 과량의 철염이 UV 빛의 투과에 방해를 하기 때문인 것으로 사료되었다. 광-펜턴 반응의 최적 철염과 과산화수소 비는 0.01 : 1로 나타나 펜턴 반응의 최적 조건과는 다르게 나타났으며, 최적 농도를 펜턴 반응과 비교한 결과 철염은 10배, H_2O_2 는 2배의 차이를 보였으며, 두 첨가물의 차이만큼 UV광이 광-펜턴 반응에서 역할을 하는 것으로 사료되었다.

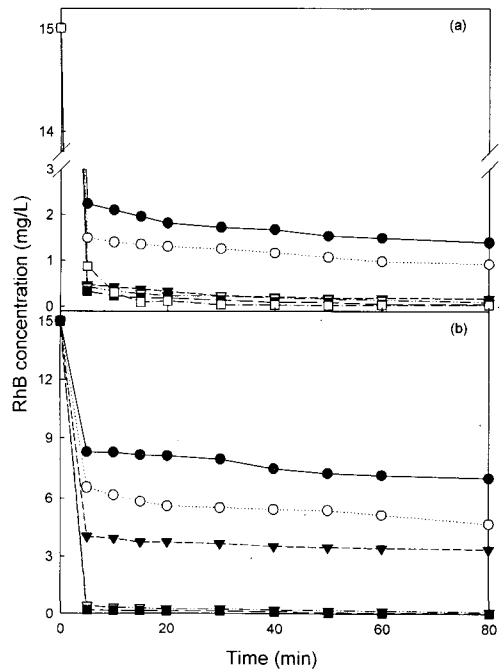


Fig. 2. Effect of H_2O_2 and Fe^{2+} dosage on the decolorization of RhB(fenton process).

(a) Effect of H_2O_2 dosage(Fe^{2+} , 0.05 mmol)

●, H_2O_2 2.5 mmol; ○, H_2O_2 5 mmol;

▼, H_2O_2 10 mmol; ▽, H_2O_2 15 mmol;

■, H_2O_2 20 mmol

(b) Effect of Fe^{2+} dosage(H_2O_2 , 5 mmol)

●, Fe^{2+} 0.2 mmol; ○, Fe^{2+} 0.3 mmol;

▼, Fe^{2+} 0.4 mmol; ▽, Fe^{2+} 0.5 mmol;

■, Fe^{2+} 0.6 mmol

Reactive Orange 4를 펜턴과 광-펜턴 공정으로 처리하였을 때 펜턴 공정의 최적 H_2O_2 농도는 20 mmol, 광-펜턴 공정은 15 mmol, 최적 철염 농도는 두 공정 모두 0.075 mmol이라고 보고한 Muruganandham 등²¹⁾의 연구결과와 비교할 때 광-펜턴 반응에서의 결과는 본 연구와 유사하지만 펜턴반응의 결과는 최적 철염 농도에서 차이를 보였다. 반응 종료 후 펜턴 반응의 경우 시료에서 수산화물이 육안으로 관찰되었으나 광-펜턴 반응의 경우 거의 관찰되지 않았는데, 이는 투입된 H_2O_2 에 대한 Fe^{2+} 의 비율이 낮기 때문인 것으로 사료되었다. 광-펜턴 반응은 펜턴 반응에 비해 적은 양의 시약을 사용하고도 반응속도를 증가시킬 뿐만 아니라 슬러지 발생량도 줄일 수 있는 것으로 사료되었다.

3.2. 펜턴과 광-펜턴 공정에 대한 pH의 영향

펜턴 공정에서 안료나 염색폐수 처리시 pH가 높을 경우 철염이 침전되어 처리효율이 감소하며 최적 pH는 3 ~ 5로 알려져 있다^{4,16)}.

3.1절의 펜턴과 광-펜턴 공정의 최적조건에서 pH 변화에 따른 펜턴 공정에서의 RhB 농도감소를 Fig. 4 (a)에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보듯이 pH가 증가됨에 따라 RhB 농도감소가 감소되는 경향을 보였으며, 5이하의 pH와 6이상의 pH에서 RhB 농도감소 차이가 나타났으며, pH 3에서의 RhB 농도감소가 가장 크지만 pH 4와는 크게 차이나지 않아 최적 pH는 3 ~ 4로 나타났다. pH 변화에 따른 광 펜턴 공정에서의 RhB 농도감소를 Fig. 4 (b)에 나타내었다. Fig. 4 (b)에서 보듯이 pH가 증가함에 따라 감소되는 경향이 나타났으며, pH가 6이상에서는 pH가 3~5보다 RhB 농도감소가 느리게 나타나 광-펜턴 공정에서의 최적 pH 범위는 3 ~ 5인 것으로 사료되었다. Fig. 4(a)와 (b)를 비교해보면 반응초기 5분 일 때 펜턴 공정의 RhB 농도는 pH 3일 때 0.18 mg/L, pH 8일 때 0.48 mg/L, 광-펜턴 공정의 경우 각각 0.03 mg/L와 1.14 mg/L로 나타나 전체 pH 범위에서는 광-펜턴 공정이 pH에 더 민감함을 알 수 있었다.

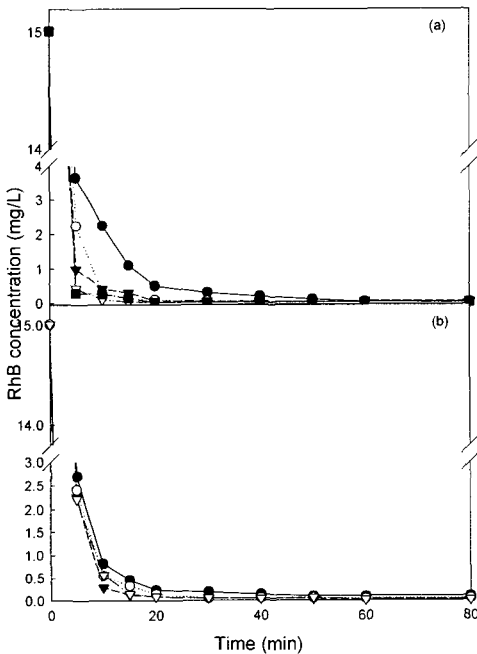


Fig. 3. Effect of H_2O_2 and Fe^{2+} dosage on the decolorization of RhB(photo-fenton process).
 (a) Effect of H_2O_2 dosage(Fe^{2+} , 0.05 mmol)
 ●, H_2O_2 2.5 mmol; ○, H_2O_2 5 mmol;
 ▼, H_2O_2 10 mmol; ▽, H_2O_2 15 mmol;
 ■, H_2O_2 20 mmol
 (b) Effect of Fe^{2+} dosage(H_2O_2 , 5 mmol)
 ●, Fe^{2+} 0.01 m mol; ○, Fe^{2+} 0.025 m mol;
 ▼, Fe^{2+} 0.05 m mol; ▽, Fe^{2+} 0.075 m mol

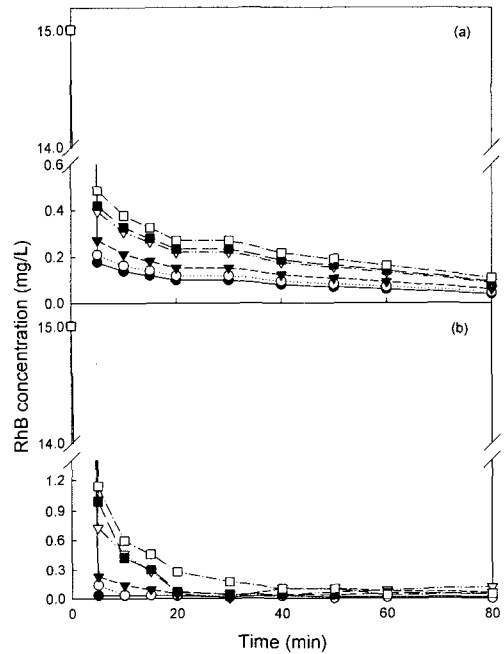


Fig. 4. Effect of pH on the decolorization of RhB with fenton and photo-fenton process.
 (a) fenton process
 ●, pH 3; ○, pH 4; ▼, pH 5; ▽, pH 6;
 ■, pH 7; □, pH 8
 (b) photo-fenton process
 ●, pH 3; ○, pH 4; ▼, pH 5; ▽, pH 6;
 ■, pH 7; □, pH 8

그러나 pH가 3에서 5로 변할 때 펜던 공정의 경우 0.18 mg/L와 0.27 mg/L, 광-펜던 공정의 경우 각각 0.03 mg/L와 0.23 mg/L로 나타나 최적 pH범위에서는 그 차이가 크지 않았다.

Reactive Orange 4를 펜던과 광-펜던 공정으로 처리하였을 때 두 공정 모두 최적 pH는 3이고, 3이하의 pH에서는 H⁺ 이온이 OH라디칼을 scavenging 하기 때문에 반응이 느리고 pH 3이상에서는 반응에서 생성되는 Fe³⁺ hydroxy complex의 응집 때문에 탈색이 감소한다고 보고한 Muruganandham 등²¹⁾의 결과와 일치하였다.

3.3. UV/TiO₂와 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정의 최적 조건

UV/TiO₂ 공정에서 UV 등의 세기는 일정한 조건에서 최적 광촉매 농도를 결정하기 위하여 광촉매 농도를 0.3 - 0.6 g/L로 변화시켰을 때 RhB 농도변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 광촉매 농도가 0.3 g/L에서 0.5 g/L로 증가될 때 RhB 농도가 감소하는 경향을 나타내었으나 0.6 g/L에서는 농도 감소가 없었다. 이는 부유하는 광촉매에 의한 광산란(light scattering)과 광투과(light penetration)의 감소 때문에 생기는 현상이며 다른 연구자의 연구결과에서도 관찰되었다²²⁾.

TiO₂의 광촉매 산화반응에서 주요 에너지 소비단계는 전자-정공 재결합이다. 그러므로 전자-정공 재결합을 막아 반응속도를 높이기 위해 적절한 전자수용체를 시스템에 투입하는데, 분자상태의 산소나 H₂O₂나 Na₂S₂O₈과 같은 비가역 전자수용체를 첨가한다^{9,10)}. Fig. 6 (a)와 (b)에 UV/TiO₂ 공정에 H₂O₂를 첨가한 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정에서의 H₂O₂와 TiO₂ 농도변화에 따른 RhB 농도변화를 나타내었다. Fig. 6 (a)에서 보듯이 H₂O₂ 농도변화에 따른 RhB 농도변화를 나타내었는데, 2.5 mmol이 최적 H₂O₂ 농도로 나타났으며, 5 mmol 이상의 농도에서는 RhB 농도가 오히려 높게 나타났다. 이는 다량의 H₂O₂가 OH radical의 scavenger로 작용하기 때문이며 3.2절의 광-펜던 공정에서 고찰한 현상과 같았으며, 광촉매 공정에서 과량의 H₂O₂ 첨가시 scavenger로 작용한다고 보고한 안 등²²⁾과 같은 결과를 얻었다.

Fig. 6 (b)에 TiO₂ 농도가 0.2 g/L에서 0.3 g/L로 증가됨에 따라 RhB 농도도 감소되었으나 0.4 g/L이상의 TiO₂ 농도에서는 RhB 농도가 증가되는 경향을 보여 최적 TiO₂ 농도는 0.3 g/L라고 사료되었다. UV/TiO₂ 공정의 최적 TiO₂ 농도인 0.5 g/L보다 TiO₂가 적게 소요되는 것으로 나타났다.

또한 UV/TiO₂ 공정과 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정을 비교해보면 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정은 적은 TiO₂ 농도만으로도 빠른 색도감소를 얻을 수 있는데, 이는 반응

초기에 H₂O₂ 로 인한 일부 색의 제거로 인해 투입되어야하는 TiO₂ 농도가 적게 필요하다고 사료되었다.

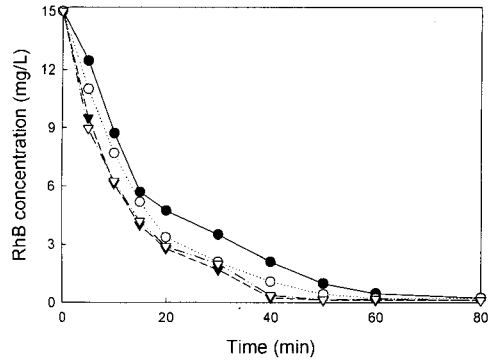


Fig. 5. Effect of TiO₂ dosage on the decolorization of RhB(UV/TiO₂ process).

●, TiO₂ 0.3 g/L; ○, TiO₂ 0.4 g/L;
▼, TiO₂ 0.5 g/L; ▽, TiO₂ 0.6 g/L

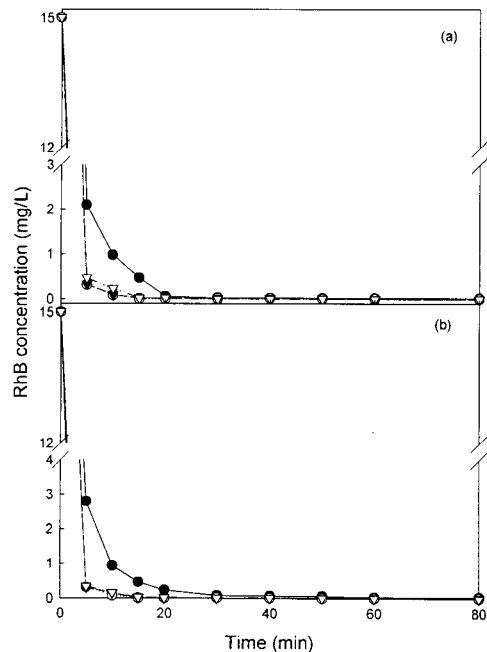


Fig. 6. Effect of H₂O₂ and TiO₂ dosage on the decolorization of RhB(UV/TiO₂/H₂O₂ process).

(a) Effect of H₂O₂ dosage(Fe²⁺, 0.05 mmol)
●, H₂O₂ 1.25 mmol; ○, H₂O₂ 2.5 mmol;
▼, H₂O₂ 5 mmol; ▽, H₂O₂ 10 mmol;
■, H₂O₂ 20 mmol
(b) Effect of TiO₂ dosage(H₂O₂, 2.5 mmol)
●, TiO₂ 0.2 g/L; ○, TiO₂ 0.3 g/L;
▼, TiO₂ 0.4 g/L; ▽, TiO₂ 0.5 g/L

3.4. 고급산화공정의 RhB 농도감소 비교

RhB 초기 농도를 15.0 mg/L, pH를 7로 고정시키고 각 산화공정의 최적 조건(H₂O₂ 공정은 비교를 위한 것이므로 최적조건을 구하지 않고 펜턴 산화법의 최적기준인 10 mmol 적용)에서 시간에 따른 RhB 감소를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보듯이 UV만 적용하거나 H₂O₂만 적용한 경우는 초기 반응속도가 느릴 뿐 아니라 80분 경과 후에도 각각 61.5%와 51.5%의 색 제거율을 나타내었다. UV와 H₂O₂를 동시에 적용한 경우 단독으로 적용한 경우를 더한 것보다도 빠른 RhB 감소를 보여 시너지 효과가 나타나는 것으로 사료되었다.

UV/TiO₂인 광촉매 공정의 경우 초기 반응속도는 느리게 나타났으나 40분 경과 후 거의 모든 색도가 제거되는 것으로 나타났다. 펜턴 공정의 경우 10분 만에 대부분의 RhB가 감소하여 초기 반응속도는 UV/TiO₂ 공정보다 높은 것으로 나타났으나 반응 10분 후부터는 용액중의 농도가 서서히 감소되는 경향을 나타내었다. 초기 반응속도가 빠르고 RhB 제거율이 높은 공정은 H₂O₂/UV, 광-펜턴 및 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정으로 나타났다.

Table 1에 반응초기 15분 동안의 반응초기 속도식을 1차식으로 구한 초기 반응속도상수를 나타내었다. Table 1에서 보듯이 UV/H₂O₂ 공정은 UV나 H₂O₂ 단독 공정에 비해 5.9 - 10배 빨라져 시너지 효과가 크게 나타나났으며 광-펜턴 공정은 펜턴 공정보다 초기 반응속도상수가 2.45배, UV/TiO₂ 공정에 H₂O₂를 첨가한 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정은 UV/TiO₂ 공정보다 5.82배 증가하는 것으로 나타났다.

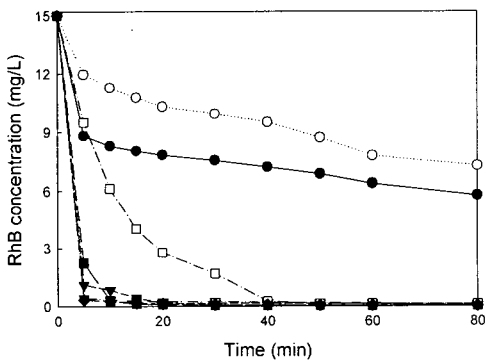


Fig. 7. Comparison of oxidation processes on the decolorization of RhB.

- , UV; ○, H₂O₂(H₂O₂ 10 mmol);
- ▼, UV/H₂O₂(H₂O₂ 10 mmol);
- ▽, Fenton(H₂O₂ 10 mmol; Fe²⁺ 0.5 mmol);
- , Photo-fenton(H₂O₂ 5 mmol, Fe²⁺ 0.05 mmol);
- , UV/TiO₂(TiO₂, 0.5 g/L);
- ◆, UV/TiO₂/H₂O₂(TiO₂, 0.3 g/L; H₂O₂ 2.5 mmol),

UV/TiO₂ 공정의 느린 초기 반응속도는 H₂O₂ 첨가에 의해 가속되고, 펜턴 공정에 UV의 적용은 초기 반응속도를 높일 뿐만 아니라 10분 이후의 느린 RhB 농도감소도 빠르게 진행시키는 것으로 나타났다. RhB 농도감소에서 초기 반응속도의 순서는 광-펜턴 > UV/TiO₂/H₂O₂ > 펜턴 > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV > H₂O₂ 로 나타났다.,

Neamtu 등²³⁾은 고급산화 공정을 이용하여 azo안료인 Disperse Red 354를 산화시켰을 때 색도제거 순서는 광-펜턴 > 펜턴 > UV/H₂O₂ = O₃라고 보고하였고, Arslan 등²⁴⁾은 Rremazol Black B의 고급산화에서 색 제거에 대한 초기 반응속도상수의 크기가 광-펜턴 > 펜턴 >> UV/TiO₂ 라고 보고한 결과를 비교해 볼 때 색도제거에서 일반적으로 UV/TiO₂ 공정보다 펜턴이나 광-펜턴 공정의 색도제거율이 높음을 알 수 있었다.

3.5. 고급산화공정의 COD 농도 감소 비교

RhB 색이 완전하게 제거되지 못한 UV와 H₂O₂ 공정을 제외한 최적 조건에서의 각 산화법에 따른 잔류 과산화수소에 의한 증가분을 보정하여 COD를 계산하여 COD 농도변화를 Fig. 8에 나타내었다(일반적으로 H₂O₂는 COD를 증가시키는 요인으로 알려져 있고 H₂O₂ 농도와 COD는 선형적인 관계에 있다. COD 측정시 이를 보정해 주어야 한다.²⁵⁾

Fig. 8에서 보듯이 시간 0에서 RhB 15 mg/L의 COD값은 대략 25 mg/L였으며, RhB의 COD 농도감소는 반응 80분 후를 기준으로 광-펜턴 ≃ UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/TiO₂ > 펜턴 > UV/H₂O₂으로 나타나 RhB색 감소와는 다르게 나타났다. COD에 대한 초기 반응속도상수를 구하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서의 초기 반응속도상수는 광-펜턴 > 펜턴 > UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/H₂O₂ ≃ UV/TiO₂로 나타나 최종 반응시간에서의 COD 농도변화와는 다른 경향을 나타내었다. 광-펜턴이나 펜턴 공정은 반응 20분 내에는 반응이 빠르게 진행되지만 이후의 반응은 천천히 진행되는 경향을 나타내었는데, 이는 반응종결시간이 빠른 펜턴 공정의 특성 때문인 것으로 사료되었다¹⁸⁾. 그러나 UV 조사가 지속적으로 이루어지는 UV 이용반응에서는 반응이 서서히 진행되는 경향을 나타내었다. 3.1절과 3.2절의 RhB 농도감소에서는 UV와 H₂O₂를 제외한 공정에서 거의 완전한 탈색이 이루어지기 때문에 초기반응 속도가 중요한 인자이지만 COD의 경우 초기 반응속도 상수가 높다고 해서 반응 후 COD 농도가 낮은 것을 의미하지는 않기 때문에 반응 종결시의 COD 농도가 더 중요하다고 사료되었다.

Table 1. Initial rate constant with oxidation processes(RhB removal)

Oxidation process	UV	H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂	펜턴	광-펜턴	UV/TiO ₂	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂
Initial rate constant(1/min)	0.039	0.021	0.219	0.244	0.599	0.088	0.512

Table 2. Initial rate constant with oxidation processes(COD removal)

Oxidation process	UV/H ₂ O ₂	펜턴	광-펜턴	UV/TiO ₂	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂
Initial rate constant(1/min)	0.023	0.055	0.059	0.021	0.030

Arslan 등²⁴⁾은 Remazol Black B4의 고급산화에서 색 제거에 대한 초기 반응속도상수의 순서는 광-펜턴(185.28 / $(m \cdot min)$) > 펜턴(140.97 / $(m \cdot min)$) >> UV/TiO₂(4.29 / $(m \cdot min)$)이고, COD 제거율은 각각 97.5%, 96.6%, 80.36%였으나, Remazol Turquoise Blue G 133의 경우 색 제거에 대한 초기 반응속도상수는 1.2124 / $(m \cdot min)$ > 펜턴(0.8875 / $(m \cdot min)$) > UV/TiO₂(0.38 / $(m \cdot min)$)이고, COD 제거는 각각 67.7%, 62.7%, 67.6%로 나타나 세 공정 중에서 펜턴 공정의 COD 제거율이 가장 낮았다고 보고하였다. Kang 등²⁶⁾은 반응성 안료인 R94H의 광-펜턴 산화에서 색도는 잘 제거되지만 COD는 잘 제거되지 않는다고 보고하였다. 또한 조 등¹⁸⁾은 실제 염색공장의 집수조에서 채취한 시료를 광-펜턴과 UV/H₂O₂를 이용하여 처리한 결과 COD 제거율은 두 공정 모두 50% 부근인 것으로 보고하였다.

Neamtu 등²³⁾은 Disperse Red 354의 고급산화에서 COD 처리율은 광-펜턴 > 펜턴 > UV/H₂O₂ > O₃라고 보고하였다. Kang 등²⁷⁾은 안료제조공장 폐수를 처리한 결과 COD 제거율이 높은 순서는 광-펜턴 > UV/H₂O₂ > 펜턴 공정이라고 보고하였다.

본 연구결과와 보고된 결과는 반응물질이 다르고 비교한 고급산화법이 달라 정확한 비교는 어렵지만 광-펜턴 공정이 펜턴, UV/H₂O₂, O₃ 등의 산화법보다는 COD 제거율이 높은 것이 일반적인 경향이고, 광-펜턴과 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정의 경우 광-펜턴 공정이 색 제거속도가 빠르고, COD 제거율은 두 공정이 유사한 것으로 사료되었다. 펜턴 공정에 H₂O₂를 추가 적용한 광-펜턴 공정은 적은 시약의 투입으로 펜턴 공정에서 미처리된 COD를 제거하는 것으로 나타났고, UV/TiO₂에 H₂O₂를 추가 적용한 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정은 COD 제거율을 높이지만 그 효과는 크지 않고 색 제거에 대한 반응속도를 높이는 것으로 나타났다.

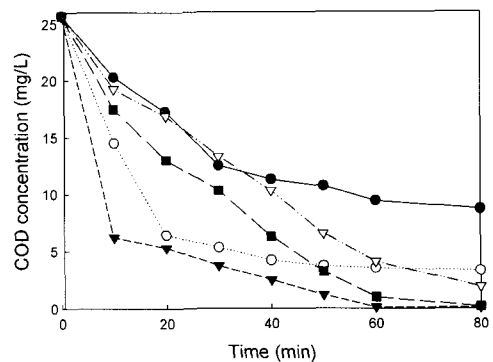


Fig. 8. Comparison of oxidation processes on the COD removal of RhB.

●, UV/H₂O₂; ○, Fenton; ▼, Photo-fenton; ▽, UV/TiO₂; ■, UV/TiO₂/H₂O₂

4. 결 론

수용성 안료인 RhB를 대상으로 여러 가지 고급산화법을 적용하여 색과 COD 농도 감소를 비교한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 광-펜턴 반응은 펜턴 반응에 비해 적은 양의 시약을 사용하고도 반응속도를 증가시킬 뿐만 아니라 슬러지 발생량도 줄일 수 있는 것으로 사료되었다. 펜턴 공정에서의 최적 pH는 3 - 4, 광-펜턴 공정에서의 최적 pH 범위는 3 - 5인 것으로 나타났다.

2) 각 산화공정의 최적 조건에서 1차식으로 RhB 농도감소에 대한 초기 반응속도상수를 구한 결과 UV/H₂O₂ 공정은 UV나 H₂O₂ 단독 공정에 비해 5.9 - 10배 빨라져 시너지 효과가 크게 나타났다. UV/TiO₂ 공정의 느린 초기 반응속도는 H₂O₂에 의해 가속되고, 펜턴 공정에 UV의 적용은 초기 반응속도를 높일 뿐만 아니라 10분 이후의 느린 RhB 농도감소도 빠르게 진행시키는 것으로 나타났다. RhB 농도감소에서 초기 반응속도의 순서는 광-펜턴 > UV/TiO₂/H₂O₂ > 펜턴 > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ >

UV > H₂O₂ 로 나타났다.

3) 각 산화법에 따른 COD농도변화를 고찰한 결과 RhB의 COD 농도 감소는 광-펜턴 ≍ UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/TiO₂ > 펜턴 > UV/H₂O₂으로 나타나 RhB색 감소와는 다르게 나타났다. 펜턴 공정에 H₂O₂를 추가 적용한 광-펜턴 공정은 적은 시약의 투입으로 펜턴 공정에서는 미처리된 COD를 제거하는 것으로 나타났고, UV/TiO₂에 H₂O₂를 추가 적용한 UV/TiO₂/H₂O₂ 공정은 COD 제거율을 높이지만 그 효과는 크지 않고 색 제거에 대한 반응속도를 높이는 것으로 나타났다.

위의 연구결과를 종합해 볼 때 단독 공정보다는 두 공정을 결합한 공정의 RhB색 감소가 산술계산보다는 더 효과가 높게 나타나 시너지 효과가 나타나는 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 2005학년도 대구대학교 연구비 지원에 의한 연구이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), 283-294.
- 2) 김태민, 김성준, 이태희, 2001, 광촉매 현탁식 UV/ TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 페놀의 분해, 대한환경공학회지, 23(3), 396-406.
- 3) Ollis, S. F., E. Pelizzetti and N. Serpone, 1991, Photocatalyzed destruction of water contaminants, Environ. Sci. Technol., 25, 1523-1529.
- 4) 이종현, 이현준, 남해욱, 박태주, 1999, Fenton 산화를 이용한 안료폐수의 유기물, 색도 제거 특성, 대한환경공학회지, 21(5), 1013-1021.
- 5) Prairie, M. R., L. R. Evans, B. M. Strange and S. L. Martinez, 1993, An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, Environ. Sci. Technol., 27(9), 1776-1782.
- 6) Dillert, R., A. E. Cassano, R. Goslich and B. Deflft, 1999, Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment, Catalysis Today, 54, 267-282.
- 7) Matthews, R. W., 1986, Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, Wat. Res., 20(5), 569-578.
- 8) Fox, M. A. and M. T. Dulay, 1993, Heterogeneous photocatalysis, Chem. Rev., 93, 341-357.

- 9) Muruganandhaam, M. and M. Swaminathan, 2004, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, Sol. energy Mater. Sol. Cells, 81, 439-457.
- 10) 박영식, 2005, 회전원판 광촉매 반응기(Rotating Dick Photocatalytic Reactor)를 이용한 Rhodamine B의 색 제거, 한국물환경학회지, 21(1), 46-51.
- 11) 허탁, 이한수, 이호인, 2001, 광촉매와 광 펜턴 산화법을 이용한 6-Hydroxy-2-Isopropyl-4-Methyl Pyrimidine 폐수의 분해, Applied chemistry, 5(2), 272-275,
- 12) Piera, E., C. Calpa, E. Brillas, X. Domenech and J. Peral, 2000, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(2)/UVA/O₃ systems, Applied Catalysis B: Environmental, 27, 169-177,
- 13) 가톨릭대학교, 식품영양정보센터 홈페이지 : <http://songsim.catholic.ac.kr/~foonubar/sub/food/food4.htm>.
- 14) 동국대학교, 중소기업사업을 위한 건강도우미 홈페이지 : [http://wwwk.dongguk.ac.kr/~ksg6203/menu5/업종/\(1712기\)염색가공업.html](http://wwwk.dongguk.ac.kr/~ksg6203/menu5/업종/(1712기)염색가공업.html).
- 15) APH-AWWA-WPCE: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Ed., APHA, Washington D.C., 1992.
- 16) 오동규, 윤태일, 1991, Fenton's reagent를 이용한 염색폐수의 처리, 대한환경공학회지, 13(2), 123-132.
- 17) 정은지, 이규훈, 박태주, 1996, Fenton 산화에 의한 안료폐수의 유기물, 색도 제거, 대한환경공학회 추계학술발표대회 논문집, 456-459.
- 18) 조일형, 고영림, 이소진, 이홍근, 조경덕, 2000, Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색 폐수의 처리에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 26(4), 29-37.
- 19) 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998, TiO₂ 광촉매에 의한 니트로페놀의 분해, 대한환경공학회지, 20(11), 1599-1610.
- 20) 김수명, 1998, 난분해성 유기오염물의 화학적 산화를 위한 Photo-fenton-반응의 기초 연구, 대한환경공학회지, 20(10), 1385-1394.
- 21) Muruganandhaam, M. and M. Swaminathan, 2004, Decolourisation of Reactive Orange 4 by fenton and photo-fenton oxidation technology, Dyes and Pigments, 63, 315-321.
- 22) 안갑환, 권수광, 박영식, 2004, Rhodamine B의 오존 등/광촉매 탈색, 대한환경공학회지, 26(10), 1063-1069.

- 23) Neamtu, M., A. Yediler, I. Siminiceanu, M. Macoveanu and A. Kettrup, 2004, Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several process-a comparative study, *Dyes and Pigments*, 60, 61-684.
- 24) Arslan, I. and A. A. Balcioglu, 1999, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes; a comparative study, *Dyes and Pigments*, 43, 95-108.
- 25) 강태희, 오병수, 박세준, 강민구, 김종성, 강준원, 2005, 고급산화공정을 이용한 염료폐수의 처리 기술, *한국물환경학회지*, 21(3), 267-273.
- 26) Kang, S. F., C. H. Liao and S. T. Po, 2000, Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, *Chemosphere*, 41, 1287-1294.
- 27) Kang, S. F., C. H. Liao and H. P. Hung, 1999, Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions, *J. of Hazardous Materials*, B65, 317-333.