

광촉매/오존을 이용한 염색폐수처리에 관한 연구

A Study on the Dye Wastewater Treatment Using TiO₂ Photocatalyst/Ozonation

김창균^{1,*} · 정호진¹ · 김종석²

Chang-Kyun Kim^{1,*} · Ho-Jin Chung¹ · Jong-Suk Kim²

1 계명대학교 공과대학 토목공학과

2 (주)이엔비코리아 기술연구소

(2007년 5월 2일 논문 접수; 2007년 10월 17일 최종 수정논문 채택)

Abstract

This study was performed to provide basic information for evaluating the efficiency and applicable extent of photocatalysis and ozonation for the treatment of dye wastewater. The treatability of dye wastewater by UV/TiO₂ and UV/TiO₂/O₃ advanced oxidation process (AOP) was investigated under various conditions. The experiments were conducted in a batch reactor of 50 liters equipped with twelve UV Lamps of 16W. In UV/TiO₂ AOP, the removal efficiency of TCODMn and Color increased to 58% and 67% respectively with increasing UV intensity. Also, The removal efficiency of TCODMn and Color increased to 97% and 99% respectively with increasing H₂O₂. Acid area was more efficient than neutral and alkalic areas in wastewater treatment, and pH 5 was the most effective and the treatment efficiency continually increased as the amount of photocatalyst was increased. When the photocatalyst was increased, TCODMn was removed faster than Color.

Key words: UV/TiO₂, UV/O₃, AOP, Photocatalyst, H₂O₂

주제어: 광촉매, 오존, 고도산화법, 이산화티타늄, 과산화수소

1. 서 론

염색폐수의 처리방법으로는 물리·화학적 또는 생물학적 처리방법 등이 있다. 그러나 염색폐수를 생물학적 방법으로 처리할 경우 분해성 유기물은 처리가

가능하지만 색도제거는 어려운 것으로 알려져 있다. 색도를 제거하기 위하여 활성탄, 이온교환수지 등의 흡착제나 염소, 과산화수소 및 표백제 등의 산화제에 의한 방법 등이 많이 사용되고 있다. 최근에는 전기분해법, 오존산화법, 펜톤산화법, E-beam(전자빔), 광촉매 반응(UV/TiO₂) 등의 고급산화공정(AOP)이

*Corresponding author Tel: +82-42-936-9082, FAX: +82-42-936-9089, E-mail: kck3225@empal.com (Kim, C.K.)

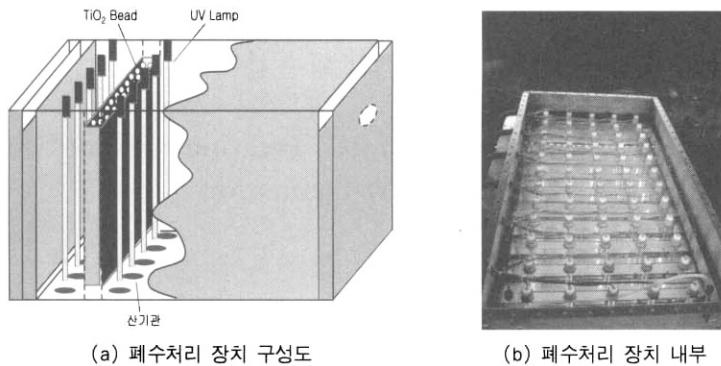


Fig. 1. 광촉매/오존 폐수처리 장치.

개발되어 많은 연구가 진행되고 있다(김, 2003). 고급산화법이란 중간생성물질인 OH radical을 생성하여 수중 오염물질인 유기물을 산화 처리하는 기술이며, UV, O₃, H₂O₂ 등에 의해 OH radical을 증대시키는 방법을 말한다. 이러한 고급산화법은 정수/폐수 등의 적용범위가 넓으며 처리규모 및 처리목적에 따라 다양한 공정배열이 가능하다(김 등, 1999). 특히 UV/O₃, UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂ 등의 고급산화법을 이용한 난분해성 폐수처리에 관한 연구(이앤비코리아, 2004)는 현재도 진행되고 있으나 실질적인 난분해성 폐수를 함유하고 있는 현장에는 적용이 힘든 실정이다. 하지만 UV/TiO₂/H₂O₂는 지금 까지 알려진 UV/O₃, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ 등의 고급산화법보다 훨씬 효율적 공법이라 할 수 있다.

따라서 본 연구는 기존의 UV/TiO₂/H₂O₂의 기술과 오존(O₃)산화법을 이용하여 폐수처리의 효율을 극대화하고 고급산화법의 연구에 기초 자료로 제시하고자 하는 것이 목적이다. 오존의 분해가 빠르면 OH radical의 생성이 증대되고 이로 인하여 유기물의 분해는 촉진된다. 그러므로 본 연구는 염색폐수를 대상으로 하여 광촉매기술에서 사용되는 오존의 단점을 보완하여 유기물과 Color의 처리효과를 밝히고 새로운 염색폐수 처리방안을 제안하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

오존발생기는 공랭식 오존발생기로 내부에 산소발생기와 제습장치를 장착하였고, 세라믹 전극의 고압

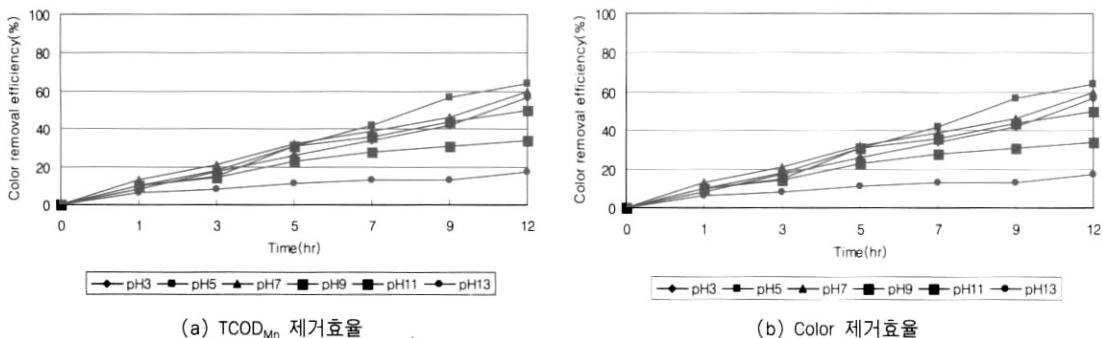
방전으로 오존을 생성하며, 오존 발생량은 2~6g/hr이다.

UV/TiO₂/O₃ 반응을 이용한 폐수처리 장치는 UV-Lamp의 수중투입 및 광촉매 박막의 활성을 최대화시키기 위해 제작하였다. Fig. 1(a)는 스테인레스스틸로 제작된 UV/TiO₂ 폐수처리 장치의 구성도이며, Fig. 1(b)는 폐수처리 장치의 내부를 나타냈다. 폐수처리 장치는 자외선램프(UV), 광촉매 볼, 안정기, 공기펌프, 산기관 등으로 구성된 150×150×600mm의 사각스텐레스 회분식 반응기이다. 자외선 램프는 254nm의 중심 파장을 가지는 직경 25mm, 길이 290mm인 16W 제품(Sanko Denki Co.)으로 최대 6개를 장치 내부에 설치하여 사용하였다. 복사계(VLX-3W radiometer, Cole Parmer Instrument Co.)로 측정된 자외선램프(UV) 1개에서 광촉매 박막에 도달하는 세기는 6.3mW/cm²로 측정되었다. 또한 하단에는 물의 완전혼합 및 산화보조 역할을 하도록 공기와 오존 주입을 위한 산기관을 장착하여 공기가 최대 10L/min 까지 주입될 수 있도록 하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에 사용한 원수인 염색폐수는 D시 염색공단의 1차 침전지 상등수를 전처리 없이 사용하였고, Table 1은 실험에 사용한 염색폐수의 특성을 나타내었다.

본 실험에서는 제조된 광촉매 박막(이앤비코리아)과 오존을 이용한 UV/TiO₂/O₃ 반응의 염색폐수에 대한 적용을 평가하기 위해 광분해반응의 실험을 수행하였다. 실험은 UV/O₃, UV/TiO₂, UV/TiO₂/O₃를

**Fig. 2.** 염색폐수에 대한 광촉매 반응시 pH 영향.

구성한 조건으로 나누어 실시하였다.

각 실험 조건에서 폐수시료는 9L, 광촉매 양은 11.4g으로 조정하여 pH 영향, 자외선 세기의 영향, 과산화수소(H_2O_2)에 대한 영향을 조사하였다. pH는 3, 5, 7, 9, 11, 13으로 조정하였고 자외선 세기는 6.3, 12.6, 18.9mW/cm²로 조정하여 실험을 수행하였다. 일정시간마다 채취한 시료의 TCOD_{Mn}과 Color를 측정하여 처리효과를 분석하였다. TCOD_{Mn}는 수질오염공정시험법에 따라 측정하였고, Color는 수질오염공정시험법의 투과율법과 Spectrophotometer (DR-4000U, HACH Co.)로 측정하였다. 특히 UV/TiO₂ 실험에서는 과산화수소(H_2O_2)에 대한 영향을 알아보기 위해 30% H_2O_2 를 0, 2.94, 5.88mM로 제조하여 추가 실험을 실시하였다. 모든 실험의 반응시간은 오존량 및 H_2O_2 의 소멸을 고려하여 5시간으로 정하였으며 UV/TiO₂ 반응실험은 제거효율의 관계로 반응시간을 12시간으로 정하였다.

3. 실험결과

3.1. UV/TiO₂에 의한 염색폐수의 처리

3.1.1. pH의 영향

먼저 UV/TiO₂ 광촉매 반응에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 자외선세기 18.9mW/cm², 광촉매 양 11.4g을 주입한 조건에서 반응기내 pH는 각각 3, 5, 7, 9, 11, 13으로 일정하게 유지하며 염색폐수를

처리한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 (a)는 12시간 반응시킨 후 TCOD_{Mn}의 제거효율로 각각 43, 60, 52, 47, 43, 43%로 나타났으며 (b)는 Color의 제거효율로 각각 57, 64, 60, 50, 34, 17%로 나타났다. TCOD_{Mn}, Color 제거 모두 pH 3, 5의 산성 영역이 pH 7, 9, 11의 중성 및 알카리성 영역에서보다 제거율이 높게 나타났고, 특히 산성 영역인 pH 5에서 TCOD_{Mn}, Color의 제거율이 각각 60, 64%로 가장 우수한 것으로 나타났다.

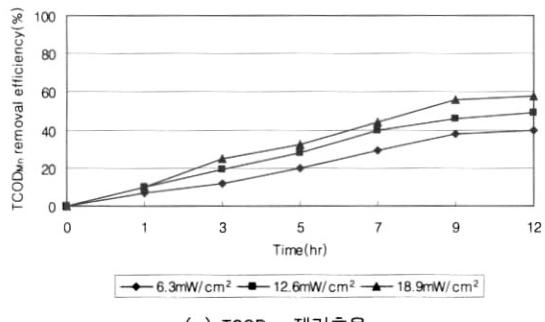
이상과 같은 결과는 Zhang, Wu(1998) 등이 염료는 각각의 물리·화학적 특성에 따라 산성, 중성, 알카리성 영역에서 흡수가 잘 일어날 수 있으나 TiO₂를 포함한 반도체물질이 존재할 경우에는 pH가 광촉매의 표면전하에 중요한 영향을 끼치며, TiO₂는 바닥상태의 표면전하인 pH 6.8을 기준으로 산성영역이 중성이나 알칼리 영역보다 광촉매 반응속도가 증가한다고 보고한 바와, Hoffman(1995)이 TiO₂와 같은 불균일 촉매를 광촉매 반응에 사용하는 경우 산성 영역의 pH 조건하에서 전자수용체화 전자주제와의 상호작용이 활발하여 광촉매 활성을 촉진시킨다고 보고한 바와 유사하게 나타났다.

3.1.2. 자외선 세기의 영향

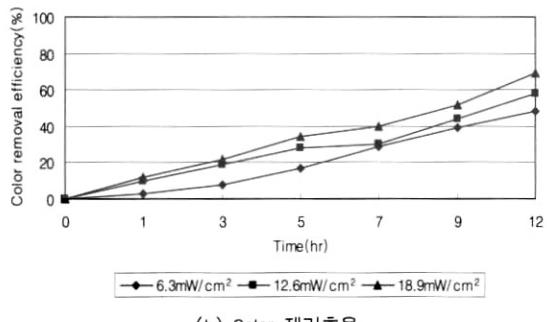
본 실험에서 광촉매 반응을 이용하여 자외선 세기의 영향을 평가하기 위하여 6.3, 12.6, 18.9mW/cm²으로 자외선 세기를 조정하여 실험을 수행하였다. 또한

Table 1. 염색폐수의 특성

	TCOD _{Mn} (mg/L)	Color(ADMI)	TOC(mg/L)	SS(mg/L)	pH
D시 염색공단 1차 침전지 상등수	130~145	480~500	190~200	20~30	6.7~7.1

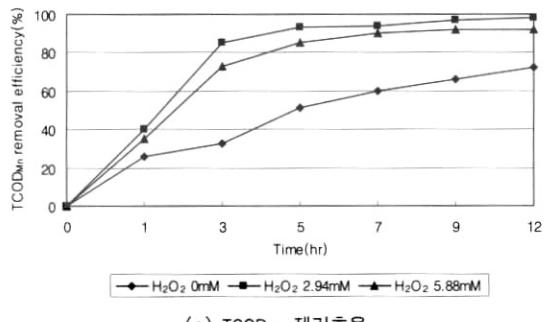


(a) TCOD_{Mn} 제거효율

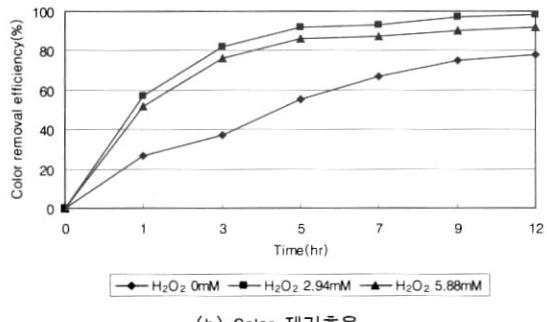


(b) Color 제거효율

Fig. 3. 자외선 세기 변화에 의한 염색폐수의 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율.



(a) TCOD_{Mn} 제거효율



(b) Color 제거효율

Fig. 4. UV/TiO₂ 반응에 의한 염색폐수처리시 H₂O₂ 영향.

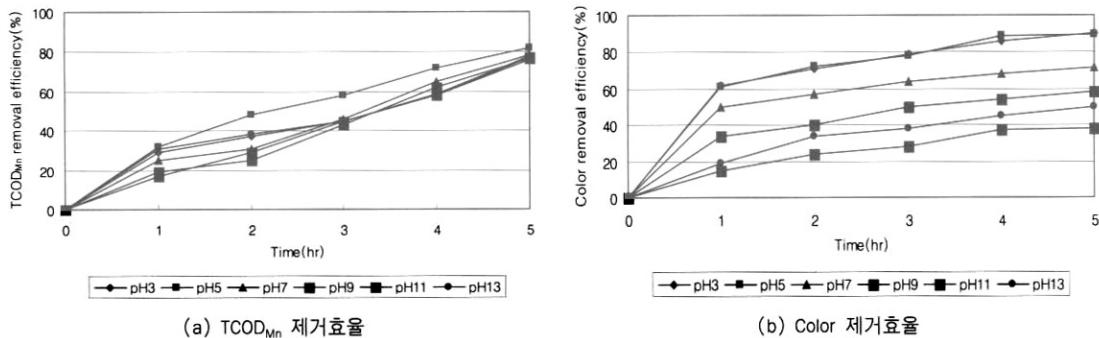
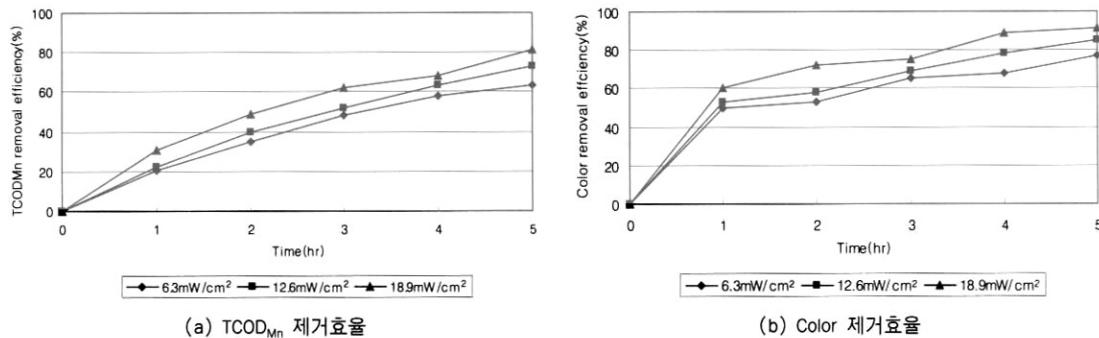
자외선세기의 평가에 따른 산화반응의 변화를 알아보기 위하여 반응 pH를 5로 일정하게 유지하였으며 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 자외선 세기의 영향에 대한 결과로 자외선세기가 6.3, 12.6, 18.9mW/cm² 일 때 염색폐수의 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 40, 49, 58%로 나타났다. 그리고 Color의 제거효율은 각각 48, 58, 69%로 나타났다.

이와 같은 결과는 자외선 세기가 증가하면 광촉매에 전달되는 에너지가 증가하여 광촉매에서 발생하는 OH radical의 생성량이 많아 산화력이 증가하므로 광촉매 반응 효율이 증가한다(김, 2000)고 보고한 바와 유사하게 나타났다. 본 실험에서도 자외선 세기가 증가할수록 산화력이 증가하여 염색폐수의 TCOD_{Mn}, Color의 제거율이 증가한 것으로 판단된다.

3.1.3. H₂O₂의 영향

UV/TiO₂ 광촉매 반응에서 H₂O₂의 영향을 조사하기 위하여 반응 pH를 5로 일정하게 유지하고 H₂O₂ 주입량의 변화조건을 각각 0, 2.94, 5.88mM로 조정

하여 실험을 수행하였으며 실험결과는 Fig. 4에 나타내었다. 염색폐수에서 H₂O₂의 영향에 대한 12hr 반응결과에 의하면 H₂O₂의 투입량이 0, 2.94, 5.88mM 일 때 TCOD_{Mn}의 제거효율은 각각 76, 85, 96, 94%로 나타났다. 그리고 Color의 제거효율은 각각 82, 98, 99, 97%로 나타났다. UV/TiO₂ 반응과 산화보조제로 H₂O₂를 투입할 경우 전자와 정공이 결합되어지는 반응경로를 통해 OH라디칼을 형성하고, UV에 의한 과산화수소의 직접 분해를 통한 OH라디칼 형성 등으로 TCOD_{Mn}, Color 제거율이 증가된 것으로 판단되며, 광촉매 반응 시 과산화수소를 투입할 경우 광촉매 반응에 의해 생성된 전자와 반응하여 OH라디칼을 생성시키고 또한 생성된 전자의 소비로 전자-정공의 재결합이 지연되어 생성된 정공이 산화반응에 참여하는 경우가 많아지므로 TCOD_{Mn}, Color의 제거율이 증가(전, 1994)된 것으로 판단된다. 그리고 H₂O₂양을 2.94mM 사용하였을 때는 3시간 이후부터는 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율이 완만하게 증가함을 볼 수 있고 5시간부터는 거의 일정한 처리효과

Fig. 5. pH 변화에 의한 염색폐수의 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율.Fig. 6. 자외선 세기 변화에 의한 염색폐수의 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율

가 나타나고 있다. 이는 H₂O₂ 양을 2배로 증가하여도 비슷한 양상을 보이고 있다. 따라서 실험 결과 산화제인 H₂O₂를 사용하여 광촉매 반응을 12시간에서 5시간으로 반응시간을 단축시킬 수 있는 것으로 나타났다.

3.2. UV/O₃에 의한 염색폐수의 처리

3.2.1. pH의 영향

UV/O₃ 반응에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 pH 5, O₃(오존) 2g/hr, 자외선 세기 18.9mW/cm²로 조정하여 반응기 내의 pH를 각각 3, 5, 7, 9, 11, 13으로 일정하게 유지하며 염색폐수를 처리한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

pH 영향에 대한 실험 결과에 의하면 TCOD_{Mn}의 제거효율은 반응 5h 경과 후 pH 3, 5, 7, 9, 11, 13의 경우에 각각 78, 82, 79, 78, 77, 76%로 나타났으며 Color 제거효율은 각각 90, 92, 72, 59, 55, 50%로 나타났다. 또한 TCOD_{Mn}, Color의 경우 모두 pH 5에서 처리효율이 82, 92%로 가장 우수하게 나타났다.

특히 본 실험에서 TCOD_{Mn} 처리의 경우 pH 전 영역에서 처리효율이 고르게 나타났다. 이것은 오존이 물에 용해될 경우 산성 영역에서는 보다 안정하고, 염기성 영역에서는 오존의 분해가 빠르기 때문(난분해성 폐수처리시스템, 2004)에 오염물질과의 반응성이 높아져 염기성 영역에서 처리효율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

3.2.2. 자외선 세기의 영향

UV/O₃ 반응에 미치는 자외선 세기의 영향을 알아보기 위하여 pH 5, O₃ 2g/hr로 조정하였으며 자외선 세기는 6.3, 12.6, 18.9mW/cm²로 변화시켜 실험을 수행하였다. 실험 결과는 Fig. 6에 나타내었다. TCOD_{Mn}, Color의 경우 모두 자외선 세기 18.9mW/cm²에서 반응 5h 후 처리효율이 81.5%, 91.5%로 가장 우수하게 나타났다. 이것은 자외선 세기가 증가하면서 주입된 오존이 빠르게 분해되어 OH 라디칼 생성을 촉진시킴으로서 오염물질과의 접촉 빈도를 증가시켜 처리효율이 증가한 것으로 판단된다.

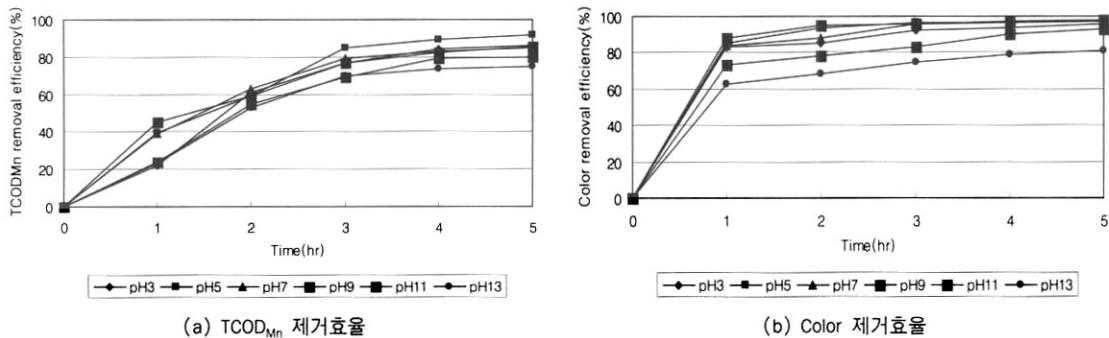


Fig. 7. UV/TiO₂/O₃ 반응에 의한 염색 폐수처리시 pH 영향.

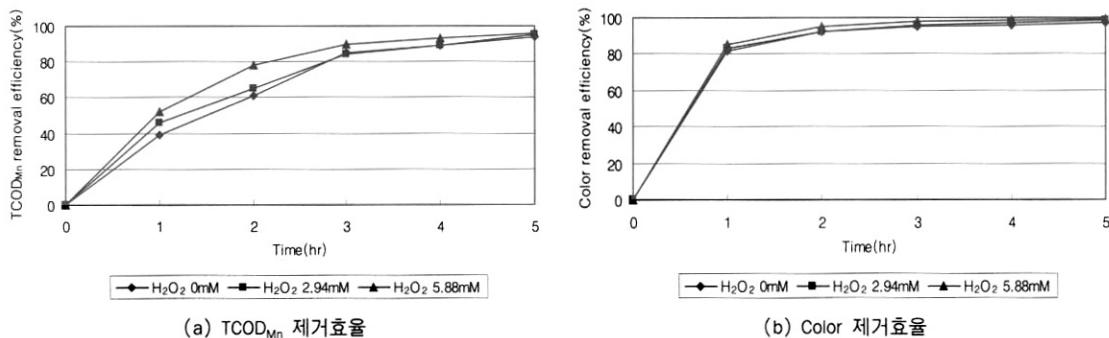


Fig. 8. UV/TiO₂/O₃ 반응에 의한 염색 폐수처리시 H₂O₂ 영향

3.3. UV/TiO₂/O₃에 의한 염색폐수의 처리

UV/TiO₂ 광촉매 산화법에 O₃를 결합하여 UV/TiO₂/O₃ 반응이 염색폐수처리에 미치는 영향을 실험하였다.

3.3.1. pH의 영향

먼저 UV/TiO₂/O₃ 반응에 미치는 반응 pH의 영향을 알아보기 위하여 O₃ 2g/hr를 주입한 조건에서 자외선세기 18.9mW/cm²로 조정하였다. pH Controller를 이용하여 반응기 내의 pH를 3, 5, 7, 9, 11, 13으로 일정하게 유지하여 염색폐수처리에 대한 실험을 수행하였다. 실험 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 pH 3, 5, 7, 9, 11, 13의 경우 반응 5hr 후 각각 86, 92, 85, 85.7, 80, 75%로 나타났으며 Color의 제거효율은 각각 96, 98, 96, 96, 93, 88%로 나타났다. TCOD_{Mn}, Color 제거율이 모두 pH 5에서 각각 92, 98%로 높게 나타났다. UV/TiO₂, UV/O₃만을 구성하여 실험하였을 때 보다

UV/TiO₂/O₃를 혼합사용할 경우 오존이 전자와 결합하고 이어지는 반응경로를 통해 OH 라디칼을 형성 (Gilbert 등, 2000)하기 때문에 유기오염물질 처리에 매우 효과적임을 알 수 있다.

3.3.2. H₂O₂ 영향

H₂O₂ 주입량 증가에 따른 염색폐수의 TCOD_{Mn}, Color의 제거 변화를 알아보기 위하여 반응 pH를 5로 일정하게 유지하고 H₂O₂를 0, 2.94, 5.88mM의 조건으로 염색폐수처리 실험을 수행하였다. 실험 결과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 TCOD_{Mn}의 제거효율은 H₂O₂양이 0, 2.94, 5.88mM인 경우에 반응 5시간 후 각각 92, 94, 96%로 나타났으며, Color의 제거효율은 각각 96, 98, 99%로 나타났다.

TCOD_{Mn}, Color 제거율이 모두 H₂O₂를 5.88mM 투입한 경우에서 각각 96, 99%로 높게 나타났다. 유기물을 분해할 때 산화보조제인 H₂O₂는 반응 초기단계인 1~2시간에서는 유기물의 분해에 영향을 미쳤으나 반응이 완료된 최종단계인 5시간 이후엔 영향이

없다. 색도는 이러한 현상이 더욱 뚜렷이 나타나고 있다. 따라서 UV/TiO₂/O₃ 반응시 산화보조제로 H₂O₂를 투입은 반응에 큰 영향을 미치지 못한다고 할 수 있다. 따라서 광촉매반응에서 H₂O₂는 전자수용체(electron acceptor)로서의 능력을 가지므로 전자와 정공의 재결합을 막아 대상물질의 분해를 촉진하고 분해과정에서 OH radical을 생성함으로서 반응활성을 증대시킨다. 하지만 일정수준 이상의 산화제 농도에서는 산화제 자체가 OH radical을 소모하는 반응이 일어남에 따라 반응활성의 증대가 이루어지지 않는다. 이(2000)와 Kumar(1997)의 연구내용과 부합되는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 UV/TiO₂/O₃ 반응을 이용하여 염색폐수 내 난분해성 물질을 제거하기 위해 고정화한 광촉매를 이용하여 실험을 하였다. UV/TiO₂/O₃ 반응으로 염색폐수를 처리하기 위한 최적의 운전조건 도출의 연구를 수행한 결론은 다음과 같다.

1. UV/TiO₂ 반응을 이용한 염색폐수 처리시 자외선 세기의 영향은 자외선 세기가 증가할수록 처리효율이 향상됨과 더불어, 광촉매가 자외선으로부터 조사되는 광 에너지를 적절히 흡수할 수 있음을 알 수 있었다.

2. UV/O₃ 반응에 의한 염색폐수처리시 pH 5에서 TCOD_{Mn}, Color의 처리효율이 81.5, 91.5%로 가장 우수한 효율을 나타내었으며 TCOD_{Mn}의 경우 O₃의 영향으로 pH에 상관없이 전 영역에서 우수한 효율을 나타내었다..

3. UV/TiO₂, UV/TiO₂/O₃ 반응에 의한 염색폐수 처리시 pH의 영향을 평가한 결과 산성영역이 중성 및 알카리성 영역보다 폐수처리에 효과적임을 확인하였고, pH 5에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

4. H₂O₂ 영향을 평가한 결과 H₂O₂ 양이 증가함에 따라 처리효율은 향상되나, 일정 수준 이상에서는 오히려 처리효율이 감소되는 경향을 보이는 것으로 나타났다.

5. UV/TiO₂/O₃ 혼합하여 처리한 경우가 UV/O₃ 반응과 UV/TiO₂ 반응 후에 처리한 경우보다 TCOD_{Mn}, Color의 처리효율이 모두 증가함을 알 수

있었다. UV/TiO₂/O₃ 반응을 동시에 적용할 경우 광촉매와 오존처리의 시너지 효과가 매우 큰 것으로 판단되며, TCOD_{Mn}, Color의 처리율은 95% 이상을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업기술혁신개발사업비 지원에 의해 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 강준원 (1993) 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리 공정의 Kinetic에 관한 연구(1), *대한환경공학회지*, **15**(2), pp. 501-510.
2. 난분해성 폐수처리 시스템 (2004) DICER Techinfo Part II, pp. 278-290.
3. 김성준 (1999) 광촉매현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 Chlorinated Acetaldehydes의 분해, *대한환경공학회지*, **21**(2), pp. 263-275.
4. 김현용 (2003) 폐수처리를 위한 광촉매 박막 제조 및 특성에 관한 연구, 서울대학교 박사학위논문.
5. (주)이엔비코리아 (2004) 환경신기술발표회.
6. 이태규, 주현규 (2000) 광촉매와 환경/에너지, *Catalysis*, **16**(1), pp. 8-21.
7. 임재호, 이정현 (1999) 염색단지 종합폐수처리의 현황과 전망. 섬유기술과 산업, pp. 184-194
8. 전희동 (1994) TiO₂ 광촉매를 이용한 고도산화처리기술, *대한환경공학회지*, **16**(7), pp. 1-10.
9. 조일형, 김현용, 이용규, 박경렬, 이홍근 (2000) 순환식 반응기에서 UV/TiO₂를 이용한 반응성 염료의 제거에 관한 연구, *한국환경생화학회지*, **26**(1), pp. 64-70.
10. E. Piera et al. (2000) 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyze ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems. *Applied Catalysis B: Environmetal*, **27**, pp. 169-177.
11. Fenglei Zhang, Jincai Zhao, Tao Shen, Hisao Hidaka, Ezio Pelizzetti, and Nick Serpone (1998) TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants. II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, pp. 147-156.
12. Guangwei Wu, Athanasia Koliadima, Yie Shein Her, and Egon Matijevic (1997) Adsorption of Dyes on Nanosize Modified Silica Particle. *J. of Colloid and Interface Science*, **195**, pp. 222-228.

-
13. Minguang Dai (1998) Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. *J. of Colloid and Interface Science*, **198**, pp. 6-10.
 14. Michael R. Hoffman, Scot T. Martin, Won-yong Choi, and Detlef W. Bahnemann (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev.*, **95**, pp. 69-96.
 15. Patrik Kopf, Ernst Gilbert and Siegfried H. Eberle (2000) TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone. *J. of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **136**, pp. 163-168.