

오존, 광촉매 및 오존-복합 공정을 이용한 Rhodamine B의 색도와 COD 제거

김동석 · 박영식*[†]

대구가톨릭대학교 환경과학과 · *대구대학교 보건과학부

(2007년 2월 6일 접수, 2007년 6월 4일 채택)

Color and COD Removal of Rhodamine B Using Ozone, Photocatalyst and Ozone-Complex Process

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park*[†]

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu · *Division of Health Science, Daegu University

ABSTRACT : The effect of advanced oxidation processes such as O₃, UV/TiO₂, O₃/UV and O₃/UV/TiO₂ on decolorization and COD removal of Rhodamine B(RhB) wastewater were considered. The results showed that the higher the O₃ concentration was, the higher the decolorization observed and the optimum TiO₂ dosage was 0.4 g/L in UV/TiO₂ and O₃/UV/TiO₂ process. O₃/UV process showed the higher initial decolorization rate constant and the shorter termination time for decolorization than those of the O₃ process. The decolorization rate constants in various systems followed the order of O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV > O₃ >> UV/TiO₂. The decolorization rate of the RhB solution in every processes was more rapid than the mineralization rate identified by COD removal. The latter took longer time for further oxidation. The COD removal rate constants in four systems followed the order of O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV > UV/TiO₂ ≥ O₃. Among four processes, combined photocatalysis and ozonation(O₃/UV/TiO₂) was the most prospective process for removing color and COD such as dye wastewater.

Key Words : Ozone, Ozone/UV, UV/TiO₂, Ozone/UV/TiO₂, Rhodamine B, Color, COD

요약 : Rhodamine B(RhB) 폐수의 색도와 COD 제거를 위해 O₃, UV/TiO₂, O₃/UV 및 O₃/UV/TiO₂ 공정과 같은 고급산화법의 영향을 연구하였다. 오존 공정의 경우 오존 농도가 높을수록 탈색속도가 높아졌으며, UV/TiO₂와 O₃/UV/TiO₂ 공정의 최적 TiO₂ 농도는 0.4 g/L 였다. O₃/UV 공정은 오존 공정에 비해 초기 탈색속도상수가 높고 탈색종결시간도 줄어드는 것으로 나타났다. 실험에 적용한 공정의 초기 탈색속도상수의 순서는 O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV > O₃ > UV/TiO₂로 나타났다. 모든 공정의 탈색속도가 COD로 표시한 무기화 속도보다 빠르고, COD는 처리에 시간이 더 소요되는 것으로 나타났다. COD 제거속도는 O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV > UV/TiO₂ ≥ O₃의 순서로 나타났다. 네 공정 중에서 광촉매와 오존 공정을 조합한 O₃/UV/TiO₂ 공정이 염료 폐수와 같은 폐수의 색도와 COD 제거에 적절한 것으로 나타났다.

주제어 : 오존, 오존/UV, UV/TiO₂, 오존/UV/TiO₂, Rhodamine B, 색도, COD

1. 서론

염색공장 등에서 발생하는 폐수는 중금속, 산화환원제, 유기용제 등 독성물질과 계면활성제, 염료, 수지, 합성호제(polyvinylalcohol 등) 등이 함유되어 있어 생물학적으로 처리하기 어려울 뿐만 아니라,¹⁾ 활성슬러지 공정의 경우 폐수 내의 분해성 유기물의 제거에는 효과적이거나 난분해성 유기물과 색도 제거에는 효과적이지 못하여 처리 후 색도로 인한 문제가 발생할 수 있다.²⁾

수처리에서 고급산화공정(AOP, Advanced Oxidation Process)의 오염물질 처리 성능의 우수성이 인식되면서 여러 개별 공정에 대한 연구가 비교적 활발히 진행되고 있는 추세이다. 오존, Fenton 반응, 광촉매 반응, 촉매/습식산화, 전자빔 조사 및 γ -ray 등 다양한 고급산화공정에 대한 연구가 진행되고

있다. 그러나 다양한 고급산화공정은 처리 대상 물질의 종류 및 농도 범위에 따라 처리 한계 및 제한점이 있다.³⁾

반도체 산화물을 이용하는 불균일계 광촉매 분해공정은 수질오염이나 대기 정화와 같은 다양한 환경문제를 해결하는데 효율적인 고급산화공정이라고 알려져 있다. 불균일계 광촉매 분해공정은 많은 유기물과 무기 오염물질을 전환시키거나 파괴하여 농도를 줄일 수 있는 것으로 알려져 있다. 많은 반도체 재료들을 광촉매로 시험하였으나 TiO₂가 가시광선 영역과 근접한 자외선(near UV)의 조사로 높은 산화력을 얻을 수 있고, 독성이 없고, 가격이 저렴하기 때문에 아나타제형 TiO₂가 가장 많이 사용되고 있다.⁴⁾

그러나 UV/TiO₂ 공정은 저농도의 폐수에 적용 가능한 것으로 알려지고 있으며, 난분해성 물질을 완전히 분해시키는데 시간이 많이 걸리는 것이 수처리에서 실용화의 걸림돌이 되고 있다.⁵⁾ 또한 UV/TiO₂ 공정은 광-생성 전자(photogenerated-electron)와 정공이 오염물질을 파괴하는 산화-환원반응에 모두 참여하지 못하고 일부는 열로 변환되는 재결합(recom-

[†] Corresponding author

E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

Tel: 053-650-8043

Fax: 053-650-8049

bination) 현상이 발생 때문에 광촉매 효율이 낮아지는 단점이 있다.^{6,7)}

오존은 강력한 산화제 또는 소독제 중의 하나로 알려져 있고, 수중의 유기오염물의 무기화에 사용되고 있다. 오존은 비교적 높은 산화력(전위차 : 2.07 V)을 가지고 있어 수중에 존재하는 독성 유기물질, 농약류, 이·취미 물질제거에 비교적 큰 효과를 가지는 것으로 알려져 있다. 특히, 수중의 착색 물질을 산화시켜 탈색하므로 색도제거에 효율적인 오존산화법은 수중에서 공명구조를 가지고 있어 이중결합으로 되어 있는 발색단, 조색단과 전기적으로 반응하기 쉬운 염소, 과산화수소 등의 탈색 및 표백반응보다 훨씬 빠르게 진행된다.^{8,9)}

그러나 실제 현장 적용에서 단일결합으로 이루어진 화합물이나 -COOH 및 -NO₂와 같은 작용기로 이루어진 방향족 화합물에는 반응성이 매우 낮은 등 유기물의 몰과 이산화탄소로의 완전한 분해가 일어나지 않아 유기물을 무기화하거나 완전히 제거하는데는 한계가 있고 오존의 직접 반응은 유기물 산화에 비교적 선택적이라고 알려져 있다.^{10,11)} 오존 처리 후의 색도 제거율은 높지만 COD 제거율이 낮다는 보고가 있다.¹²⁾

Tanaka 등¹³⁾이 광촉매와 오존 공정을 조합하여 아세트산 등을 처리한 결과 광촉매에서 발생한 전자가 오존과 결합하여 O₃을 형성하기 때문에 전하 분리로 인하여 광촉매에서의 처리속도가 빨라진다고 보고하였다. 또한 다른 연구자들도 광촉매와 오존 공정을 결합한 복합 공정에서 다양한 유기물을 효율적으로 처리하였다고 보고하였다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 김 등¹⁷⁾은 염색폐수의 COD와 색도를 제거하기 위한 방법으로 펜톤산화를 전처리 공정으로 적용하고 오존 처리 공정을 후처리로 둔 조합공정이 염색폐수의 COD와 색도를 제거하는데 효율적이었다고 보고하였다. 박 등¹²⁾은 오존공정은 실제 염색폐수의 색도 제거를 위한 후처리 공정으로 적절하지만 COD 제거율은 낮으며, UV 공정은 색도 처리율도 낮았다고 보고하였다. 박¹⁸⁾은 Rhodamine B 제거에 대한 단일 고급산화법 비교 연구에서 색도 제거는 Fenton > UV/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV > H₂O₂로 나타났으나, COD 농도 감소는 UV/TiO₂ > Fenton > UV/H₂O₂로 나타나 RhB색 감소와는 다르게 나타났다고 보고하였다.

따라서 염색폐수와 같이 색도와 유기물이 동시에 존재하는 폐수의 완전 처리를 위해서는 고급산화법을 결합하여 처리할 필요성이 있다. 본 연구에서는 색도제거에는 효과적이지만 COD 제거율이 낮은 O₃ 공정, 난분해성 물질의 완전 분해는 가능하지만 시간이 많이 소요되는 UV/TiO₂ 공정을 중심으로 O₃와 UV/TiO₂의 단일 고급산화공정과 O₃/UV과 O₃/UV/TiO₂ 복합 고급산화공정 각각의 최적조건을 도출하고 각 공정의 최적 색도 제거속도와 COD 제거율을 비교하여 각 개별 고급산화 공정과 복합 고급산화공정의 적용 타당성을 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료와 반응기

본 실험에 사용할 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.¹⁹⁾ 또한 RhB는 양이온성 안료이기 때문에 분해하기 어려운 안료로 알려져 있다.²⁰⁾

실험에 사용한 반응기는 내경이 5.7 cm, 높이가 80 cm이고 반응부피가 1 L인 유리로 제작된 반응기를 사용하였다(Fig. 1).

산소 가스실린더에서 무성방전식 오존발생장치(Lab 2, Ozon-tech)로 순도 99.5% 산소를 공급하여 오존을 생성하여 반응기에 공급하였다. 오존 농도는 농도조절용 밸브와 산소 유량을 조절하여 농도를 조절하였다.

광촉매는 Degussa의 P-25 TiO₂를 사용하였으며, 광원으로 중심파장이 254 nm인 살균용 UV-C 등(G30T5L, Lighttech) 1개(32 W)를 반응기 중간에 장착하였다.

2.2. 실험방법

모든 실험은 반응기를 후드에 설치한 후 실험하였다. O₃ 실험은 오존발생장치에서 발생한 오존을 밀봉된 반응기에 분산기를 사용하여 투입하고 실험하였으며, 배오존은 반응기 외부의 KI trap을 통과시킨 후 후드를 통하여 외부로 배출하였다. UV/TiO₂ 실험은 반응기에 분말 TiO₂를 투입하고 오존발생장치에 연결된 산소 가스실린더의 산소를 공급하여 광촉매를 교반하면서 실험하였다. O₃/UV 실험은 오존을 반응기로 투입시키면서 반응기 중간에 장착된 UV 등을 작동하여 실험하였다. O₃/UV/TiO₂ 실험은 반응기에 UV 등을 장착하고 분말 TiO₂를 투입한 후 오존발생기에서 발생한 오존 가스를 공급하여 오존반응과 광촉매의 교반을 동시에 수행하였다. 실험에 사용한 RhB 농도는 15 mg/L였으며, COD는 glucose를 사용하여 180 mg/L로 만들어 사용하였다.

2.3. 분석 및 측정

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다. 수중의 오존농도는 Indigo법을 이용하였고, COD 농도 측정은 Standard Methods에 따라 측정하였다.²¹⁾

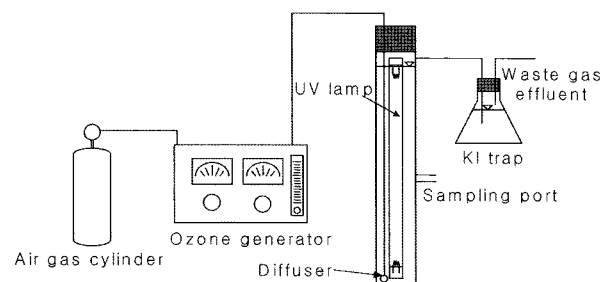


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system.

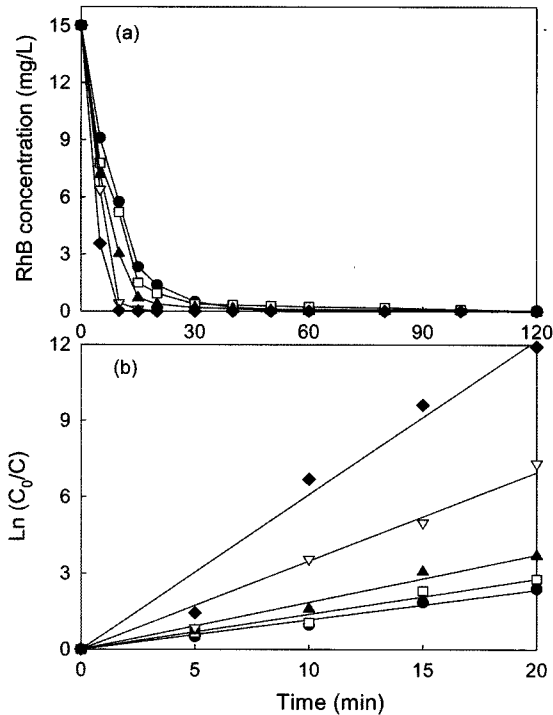


Fig. 2. Effect of ozone dosage on the RhB removal in O₃ process.
 (a) RhB removal (b) Linear regression
 Ozone conc.: ●, 0.057 mg/L; □, 0.086 mg/L; ▲, 0.103 mg/L; ▽, 0.174 mg/L; ◆, 0.239 mg/L

3. 결과 및 고찰

3.1. RhB 농도감소에 대한 단일 공정의 영향

오존발생장치의 농도조절 밸브와 산소 공급량을 조절하여 수중의 오존 농도를 0.057, 0.086, 0.103, 0.174 및 0.239 mg/L로 변화시켜 시간경과에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보듯이 초기 오존농도 증가에 따라 RhB 농도가 선형적으로 감소하였다. 반응초기 30분간에 대한 초기 반응속도식을 1차식(first order kinetics)으로 나타내고 초기 반응속도상수를 구한 결과 각각 0.117 1/min(R² = 0.983), 0.139 1/min(R² = 0.969), 0.186(R² = 0.981), 0.348(R² = 0.973), 및 0.609(R² = 0.969)로 나타났다(Fig. 2(b)).

99% 이상의 RhB 농도 감소에 소요되는 시간은 0.057, 0.086, 0.103, 0.174 및 0.239 mg/L의 오존 투입량에서 각각 50분, 40분, 30분, 15분 및 10분이 소요되어 오존 공급량이 증가하면 RhB 농도감소가 빠르게 증가하였으며, 염료나 색도 유발물질의 경우 오존 공정만으로도 색도 제거율이 높았다는 타 연구자들과 같은 결과를 얻었다.^{22,23)}

UV/TiO₂ 공정에서 RhB 농도감소를 고찰하기 위하여 TiO₂ 농도를 0.2~0.5 g/L로 변화시키면서 시간에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보듯이 TiO₂ 농도가 0.4 g/L로 증가될 때까지 RhB 농도감소 속도가 증가되었으며, 0.5 g/L의 경우 농도가 증가하는 결과가 나타났는데, 이는 타 연구자들이 UV/TiO₂ 공정의 경우 최적 TiO₂

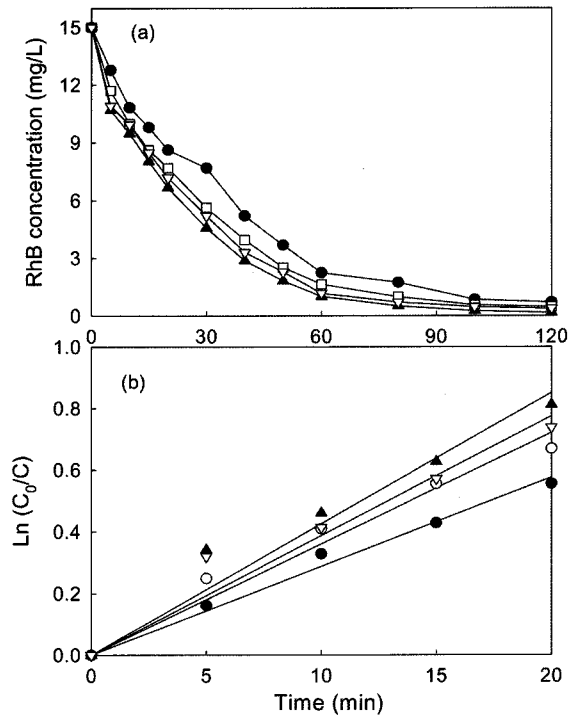


Fig. 3. Effect of TiO₂ dosage on the RhB removal in UV/TiO₂ process.
 (a) RhB removal (b) Linear regression
 TiO₂ dosage: ●, 0.2 g/L; □, 0.3 g/L; ▲, 0.4 mg/L; ▽, 0.5 g/L

투입량이 존재한다고 보고한 결과와 일치하였다.²⁴⁾ TiO₂ 투입량에 따른 초기 반응속도상수는 각각 0.029 1/min(R² = 0.987), 0.036 1/min(R² = 0.964), 0.043 1/min(R² = 0.949) 및 0.039 1/min(R² = 0.942)로 나타났다(Fig. 3(b)). UV/TiO₂ 반응의 최적조건과 0.057 mg/L의 오존 적용시의 초기 반응속도상수를 비교해 볼 때 오존 공정이 최저 2.7배 빠른 것으로 나타났고, 최적 조건으로 선정한 0.174 g/L의 오존 농도와는 8.1 배 차이를 보였으며, 99%의 RhB 제거에 걸리는 시간도 10~50분인 오존 공정에 비해 UV/TiO₂ 공정은 180분이 소요되는 것으로 나타나 오존 공정이 UV/TiO₂ 공정에 비해 초기 반응속도가 빠를 뿐만 아니라 반응 종결시간도 빠른 것으로 나타났다.

3.2. RhB 농도감소에 대한 복합 공정의 영향

오존 공정에서 고농도의 오존 적용시 그 자체의 빠른 RhB 농도감소로 인하여 오존과 UV 공정의 결합효과를 고찰하기 어려울 것으로 예상하여 실험범위 내에서 최저 오존 농도인 0.057 mg/L에 대해 UV 등을 적용한 O₃/UV 공정에서의 RhB 농도감소를 Fig. 4에 나타내었다. 두 반응에 대한 초기 반응속도상수를 구한 결과 오존 반응은 0.117 1/min(R² = 0.983), O₃/UV 반응은 0.182 1/min(R² = 0.956)으로 나타나(Fig. 4(b)), 56%의 초기 반응속도가 증가하는 결과를 나타내었으며 99% 이상의 RhB 농도감소를 얻는데 오존 반응은 50분, O₃/UV 공정은 30분이 소요되는 것으로 나타나 O₃/UV

공정은 오존 공정에 대해 초기 반응속도를 증가시키고 반응 종결시간도 줄여주는 것으로 나타났다. 그러나 오존 자체만의 탈색속도가 매우 높기 때문에 그 효과는 크지 않은 것으로 사료되었다. 초기 오존 농도를 증가시키면 RhB 농도감소에 대한 초기 반응속도는 증가하고 반응 종결시간도 감소할 것으로 사료되었다.

Shu와 Chang²⁵⁾은 O₃, O₃/UV 및 UV/H₂O₂ 공정을 이용한 여섯 종류의 azo 염료 처리에서 염료에 따라 95%의 색도 제거에 필요한 시간이 O₃ 공정이 O₃/UV 공정보다 빠르거나 (Direct Yellow 4, Acid Black 1, Acid Orange 10, Acid Red 14), 같거나(Acid Red 18) 또는 느리지만(Acid Yellow 17), O₃, O₃/UV 공정 모두 UV/H₂O₂ 공정보다는 10배 이상 빠르다고 보고하였다.

Shu와 Huang²⁶⁾은 오존 공정에 UV를 조사하는 경우 오존 공정에 비해 azo 염료의 처리율을 크게 증가시키지 못하였는데, UV광이 수중에서 azo 염료에 강하게 흡수되어 오존 분자와 UV 광의 반응으로 인한 OH라디칼이 소량 생성되기

때문에, UV 증진 오존 공정(UV enhanced ozonation process)에서 azo 염료분해의 주요기작은 오존과 azo 염료의 반응이라고 보고하였다. 신 등²⁷⁾은 O₃/UV 공정에서 용액에 조사된 UV에 의해 오존이 산소분자와 element 형태의 산소가 발생하여 물분자와 반응하여 OH 라디칼의 전체적인 농도가 증가하기 때문에 페놀의 분해가 증가한다고 보고하였다. 오 등¹⁰⁾은 O₃/UV 공정에서 오존 분자와 UV에 의한 광분해에 의한 직접 분해 및 생성된 OH라디칼에 의한 분해 등 3가지 경로로 난분해성물질이 제거된다고 보고하였다. 본 연구의 경우 RhB의 색 제거에 한정된 실험이지만 O₃/UV 공정이 O₃ 공정보다 탈색율이 빠른 것으로 나타났다. 그러나 타 연구자들의 연구결과와 종합해보면 O₃/UV 공정의 경우 실험 대상 물질에 따라 단일공정인 O₃ 공정의 제거율보다 낮은 경우와 비슷한 제거율을 얻을 수도 있기 때문에 공정 선정시 타 공정과의 비교실험이 필요하다고 사료되었다.

UV/TiO₂ 공정과 오존 공정을 결합한 O₃/UV/TiO₂ 공정의 성능을 평가하기 위하여 오존 농도를 0.057 mg/L로 유지하면서 TiO₂ 농도를 0.2~0.5 g/L로 변화시켰을 경우의 RhB 농도감소를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 O₃/UV/TiO₂ 공정의 최적 TiO₂ 농도는 UV/TiO₂ 공정과 같이 0.4 g/L로 나타났고 TiO₂ 양에 따른 초기 반응속도상수(Fig. 5(b))는 각각 0.174 1/min(R²=0.995), 0.238 1/min(R²=0.965), 0.365 1/min(R²=0.999) 및 0.221 1/min(R²=0.893)로 나타나 Fig. 3의 광촉매 공정만 적용시 최적조건에서의 초기 반응속도상수에 비해 8.5배의 증가를 나타내었으며, 99%의 RhB 제거에 소요되는 시간도 15분으로 반응종결시간도 매우 빨라지는 것으로 나타났다. O₃/UV/TiO₂ 공정의 초기 반응속도는 오존만 적용시 0.174 g/L의 오존 농도 적용과 거의 같은 초기 반응속도를 보이는 것으로 나타났다. 오존 농도와 UV 등 출력이 같은 O₃/UV 공정과 비교할 경우 초기 반응속도 상수는 2배 빨라지고 99% 탈색을 얻는데 소요되는 시간은 30분에서 15분으로 감소하는 것으로 나타났다.

Wang 등²⁸⁾은 오존과 UV/TiO₂ 공정을 결합하는 경우, 단일 공정보다 formic acid의 처리율이 높아지는데, 시너지 효과의 두가지 기작을 오존과 광촉매 표면의 반응에 의해 전자와 정공의 재결합이 방해받고, UV조사에 의해 오존에서 과산화수소가 더 많이 생산되기 때문이라고 보고하였다. Hernández-Alonso 등²⁹⁾과 Agustina 등³⁰⁾은 O₃/UV/TiO₂ 반응에서 총괄 반응에 여러 가지의 평행반응이 기여한다고 보고하였다. (1) 오존에 의한 균일계 산화, (2) 오존의 불균일계 촉매 반응, (3) 산소와의 광촉매 분해, (4) 오존과의 광촉매 분해. 이들 반응에 따라 오존의 존재가 광촉매 반응을 촉진시킨다고 보고

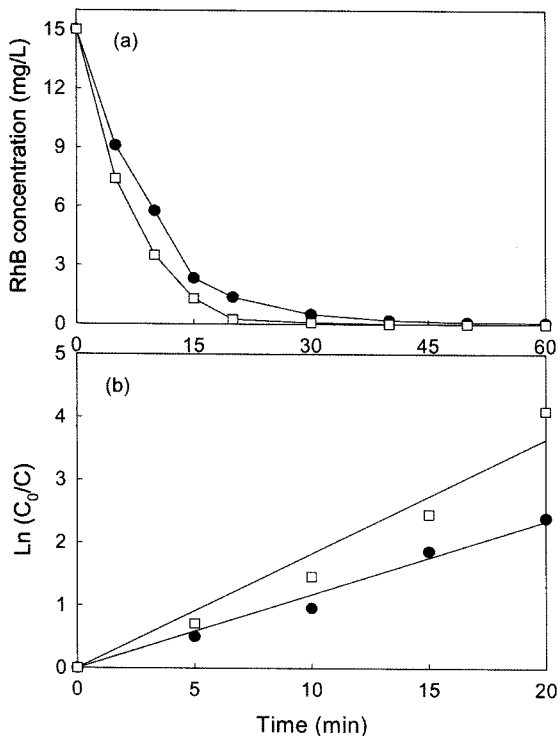


Fig. 4. Effect of UV on the RhB removal in O₃ process and O₃/UV process.
 (a) RhB removal (b) Linear regression
 ●, O₃ process □, O₃/UV process

Table 1. Comparison of initial decolorization rate constant of 4 oxidation processes

Process	O ₃	UV/TiO ₂	O ₃ /UV	O ₃ /UV/TiO ₂
Initial decolorization rate constant(1/min)	0.348	0.043	0.182	0.365
Experiment condition	Ozone conc.: 0.174 mg/L	TiO ₂ conc.: 0.4 g/L UV light: 32 W	Ozone conc.: 0.057 mg/L UV light: 32 W	Ozone conc.: 0.057 mg/L TiO ₂ conc.: 0.4 g/L UV light: 32 W

한 바와 같이 시너지 효과가 나타나는 것으로 사료되었다.

Table 1에 O₃, UV/TiO₂, O₃/UV 및 O₃/UV/TiO₂ 공정의 Fig. 2~5에서 구한 최적 조건에서 초기 반응속도상수를 나타내었다.

실험에서 비교한 네 종류의 공정에서 RhB 농도 감소속도는 O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV > O₃ ≫ UV/TiO₂로 나타났다. 그러나 색도 제거만 고려할 경우 복합 공정을 선정하지 않더라도 O₃ 공정만으로 충분한 것으로 사료되었다.

3.3. COD가 각 공정에 미치는 영향

Quan 등³¹⁾은 lindane(γ -hexachlorocyclo hexane)의 광촉매 분해에서 유기물과 무기물 농도가 증가함에 따라 광촉매 분해율이 감소되었다고 보고하였으며, Shifu와 Gengyu³²⁾는 수용액 중에 유기 화합물이 존재할 경우 유기물이 OH라디칼을 trap하는 역할을 하고 분해 대상물질과 경쟁을 하기 때문에 광촉매 반응이 저해를 받는다고 보고하였다.

유기물이 각 공정에서 RhB 농도감소에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 COD를 180 mg/L로 유지하면서 각 공정에서의 RhB 농도 감소를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 유기물 농도에 RhB 농도 감소능이 저해를 받는 공정은 단일 고급산화 공정인 O₃, UV/TiO₂ 공정으로 나타났으며, O₃/UV 공정은 약간의 저해를 받는 것으로 나타났고, O₃/UV/TiO₂ 공정은 저해를 거의 받지 않는 것으로 나타났다.

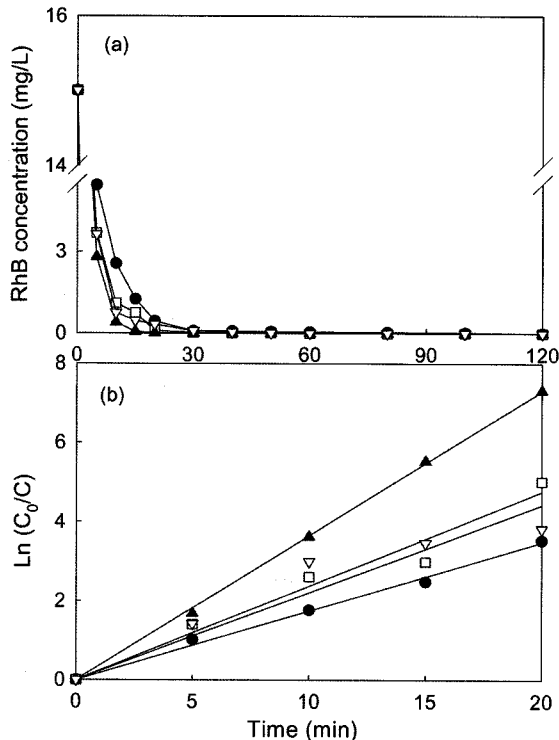


Fig. 5. Effect of TiO₂ dosage on the RhB removal in O₃/UV/TiO₂ process.
 (a) RhB removal (b) Linear regression
 TiO₂ dosage: ●, 0.2 g/L; □, 0.3 g/L; ▲, 0.4 mg/L; ▽, 0.5 g/L

각 공정의 저해정도를 알아보기 위하여 COD 첨가시의 초기 반응속도상수를 구한 결과(Fig. 6(a'-d')), O₃ 공정은 0.101 1/min(R²=0.954), O₃/UV 공정은 0.146 1/min(R²=0.982), UV/TiO₂ 공정은 0.023 1/min(R²=0.916), O₃/UV/TiO₂ 공정은 0.352 1/min(R²=0.999)로 나타나 RhB만 처리할 경우의 초기 반응속도 상수의 29.0%, 53.4%, 80.2% 및 96.4%로 나타나 유기물의 영향을 받는 정도는 O₃ > UV/TiO₂ > O₃/UV > O₃/UV/TiO₂로 나타났다.

각 공정에서의 COD 제거율을 Fig. 7에 나타내었다. 각 공정의 COD 제거속도는 O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV > UV/TiO₂ ≧ O₃ 공정으로 나타났고, 반응 초기 30분 동안의 초기 반응속도 상수는 각각 0.0122 1/min(R²=0.998), 0.0085 1/min(R²=0.999), 0.0038 1/min(R²=0.975) 및 0.0034 1/min(R²=0.969)으로 나타났다.

UV/TiO₂ 공정의 경우 타 공정보다 RhB 농도 감소속도는 가장 낮았으나 COD 제거의 경우 오존 공정보다 다소 높은 제거율을 보였다. 전체적인 COD 농도 감소를 볼 때 단독공정인 O₃, UV/TiO₂ 공정과 O₃/UV 공정의 경우 180분의 반응 시간에서 COD 제거율은 각각 57.5%, 59.6% 및 66.3%에 불과하였으나 O₃/UV/TiO₂ 공정은 95.6%의 제거율을 보여 색도와 COD 제거면에서 가장 우수한 공정으로 나타났다.

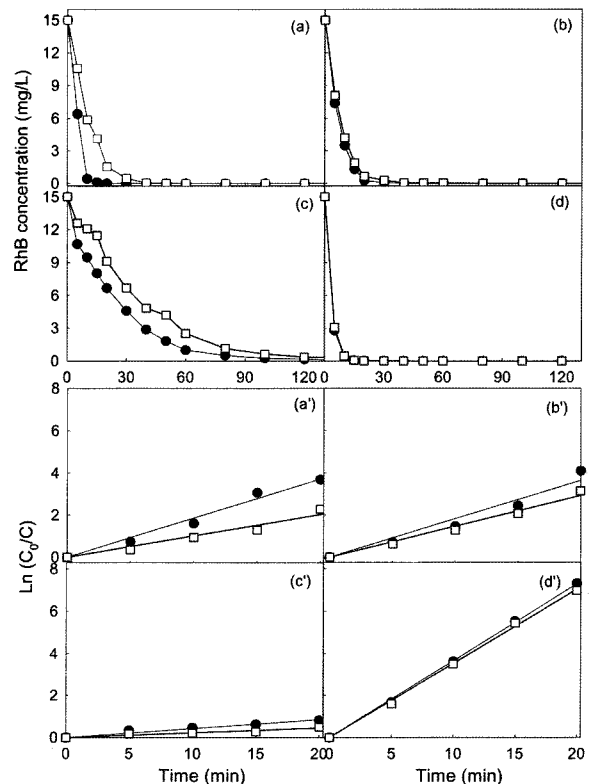


Fig. 6. Effect of COD on the RhB removal in AOPs.
 (a, a') O₃ process(ozone conc., 0.174 g/L)
 (b, b') O₃/UV process(ozone conc., 0.057 g/L)
 (c, c') UV/TiO₂ process(TiO₂ conc.. 0.4 g/L)
 (d, d') O₃/UV/TiO₂(ozone conc., 0.057 g/L; TiO₂, 0.4 g/L)
 ●, RhB; □, RhB + COD 180 mg/L

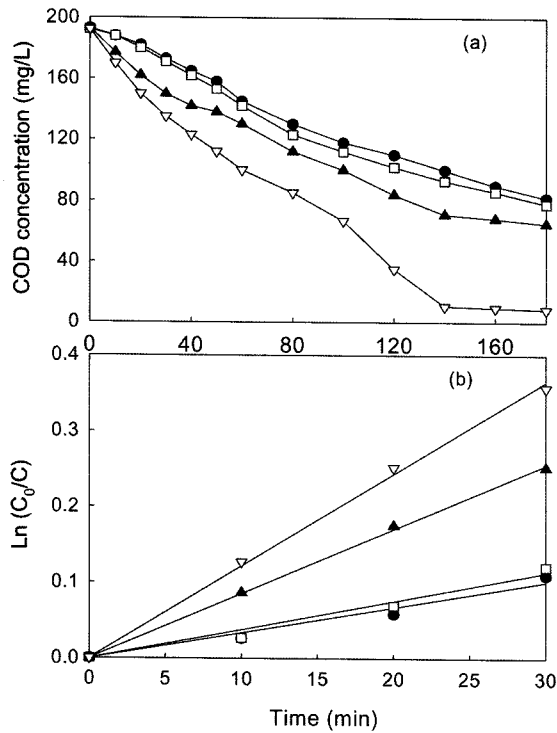


Fig. 7. Comparison of COD removal of RhB in AOPs. (a) RhB removal (b) Linear regression
RhB 15 mg/L + COD 180 mg/L
●, O₃; □, UV/TiO₂; ▲, O₃/UV; ▽, O₃/UV/TiO₂

이와 같은 결과는 송 등³³⁾이 고급산화법을 이용한 옥살산 제거에서 옥살산 제거율은 O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV ≫ O₃/TiO₂ > UV/TiO₂ > TiO₂ > UV > O₃의 순서였다고 보고한 결과와 유사한 결과를 얻었다.

Fig. 5의 RhB 농도감소와 Fig. 6 및 7의 COD 관련 자료의 결과를 종합해보면 탈색율이 유기물 제거율보다 높다는 것을 알 수 있었으며, 광촉매를 이용한 염료의 탈색율과 TOC 제거속도를 비교한 논문에서 탈색율이 TOC 제거율보다 빠르며, 염료의 완전 무기화에는 시간이 더 소요된다고 보고한 Wang³⁴⁾의 결과와 비교할 때 광촉매 공정뿐만 아니라 다른 고급산화공정도 같은 경향을 보인다고 사료되었다. 색도가 있는 폐수의 처리시 유기물이 적게 존재하는 경우는 오존 등의 단독 공정만으로도 처리가 가능하지만 유기물이 존재하는 경우의 복합 공정을 선택하는 것이 유리하다고 사료되었다. 특히 오존 공정은 단독 공정만으로도 염료의 완전 탈색에 대해 초기 반응속도가 빠르고 최종 탈색시간이 짧은 등의 장점이 있지만 유기물이 혼합된 경우 유기물 제거속도가 느리기 때문에 다른 공정을 이용하거나 복합공정으로 처리해야 한다고 사료되었다.

Wu와 Chang³⁵⁾은 분일체와 불균일계 시스템을 이용한 Reactive Red 2의 제거에서 탈색속도는 UV/O₃ ≥ O₃/MnO₂ ≥ UV/O₃/TiO₂/SnO₂ > O₃ > UV/TiO₂라고 보고하였다. Domínguez 등³⁶⁾은 고급산화법을 이용한 azo 안료인 Acid Red 88의 제거에서 탈색 반응시간 15분에서 색도 제거율은 O₃/TiO₂/Vis

> O₃/UV > O₃이지만 COD 제거는 O₃/UV > O₃/TiO₂/vis > O₃라고 보고하였다. Muthukumar 등³⁷⁾은 4종류의 염료 제거에서 O₃/UV/H₂O₂ 공정이 Acid Red 88을 제외한 다른 3종류의 염료(Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Red 73)의 색도와 COD 감소에 더 효율적이지만 Acid Red 88의 경우 O₃/UV가 더 효율적이라고 보고하였다.

Klare 등⁵⁾은 질소를 함유한 유기물 제거에서 O₃/UV/TiO₂ > O₂ > UV > UV/TiO₂ > O₃의 순서로 제거되는 경향을 나타내었다고 보고하였다.

Esplugas 등³⁸⁾은 폐놀 처리에 대한 고급산화법 비교연구에서 O₃/H₂O₂, UV/O₃, O₃/UV/H₂O₂ 등의 오존-복합공정보다 오존의 폐놀 처리율이 더 높으며, 경제성을 고려하였을 때 오존 공정이 폐놀 처리에 있어 가장 적절한 공정이라고 보고하였다. 그러나 Kusic³⁹⁾은 폐놀 처리에서 최종 TOC 제거율은 UV/H₂O₂/O₃ > UV/O₃ > UV/H₂O₂ > O₃ > O₃/H₂O₂이고, 가장 경제적인 공정은 O₃ 공정이지만 처리율이 낮은 단점이 있고, 반면 처리율이 높고 경제적인 공정은 UV/H₂O₂/O₃ 공정이라고 보고하였다. Kopf 등¹⁶⁾은 UV/TiO₂, O₃ 및 O₃/UV/TiO₂ 공정을 이용한 pyridine과 monochloroacetic 처리에서 처리율과 경제성이 높은 공정은 O₃/UV/TiO₂ 공정이라고 보고하였다.

본 연구결과와 타 연구자들의 연구결과를 종합해보면 복합공정이 대체로 단일공정보다 난분해성 물질의 처리율이 빠르지만, 처리물질과 연구자에 따라 처리능이 우수한 복합공정이 다른 것으로 나타나고, 단일공정의 경우도 복합공정보다 처리율이 높은 경우도 보고되고 있고 색도 제거율과 COD 제거율 순서가 다른 경우도 있기 때문에 실 폐수 적용시 예비실험을 통하여 각 공정별 성능과 경제성을 평가하여 선정하여야 한다고 사료되었다.

4. 결론

염료인 Rhodamine B(RhB)를 이용하여 O₃과 UV/TiO₂의 단일 고급산화공정과 O₃/UV과 O₃/UV/TiO₂ 복합 고급산화공정을 이용하여 RhB의 색도 감소와 COD 제거율에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1) O₃ 공정의 경우 오존 공급량이 증가할수록 RhB 농도감소가 빠르게 증가하는 것으로 나타났다. UV/TiO₂ 공정의 경우 최적 TiO₂ 농도는 0.4 g/L로 나타났고, RhB의 탈색 속도가 가장 느린 것으로 나타났다.

2) 0.057 g/L의 오존을 적용한 O₃/UV 공정은 O₃ 공정에 비해 56%의 초기 반응속도가 증가하는 결과를 나타내었으며 반응종결시간도 줄여주는 것으로 나타났다.

O₃/UV/TiO₂ 공정의 초기 반응속도는 0.174 g/L의 오존 적용시와 거의 같은 초기 반응속도를 보이는 것으로 나타났다. O₃/UV/TiO₂ 공정은 UV/TiO₂ 공정만 적용시의 초기 반응속도상수에 비해 8.5배의 증가를 나타내었으며, 99%의 RhB 제거에 소요되는 시간도 15분으로 반응종결시간도 매우 빨라지는 것으로 나타났다.

O₃/UV 공정과 비교할 경우 초기 반응속도 상수는 2배 빨라지고 99% 탈색을 얻는데 소요되는 시간은 30분에서 15분으로 감소하는 것으로 나타났다. RhB 농도 감소속도는 O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV > O₃ ≫ UV/TiO₂로 나타났다. 그러나 색도 제거만 고려할 경우 복합 공정을 선정하지 않더라도 O₃ 공정만으로 충분한 것으로 사료되었다.

3) 각 공정에서 RhB 농도가 농도감소가 유기물의 영향을 받는 순서는 O₃ > UV/TiO₂ > O₃/UV > O₃/UV/TiO₂로 나타났다. 각 공정의 COD 제거속도는 O₃/UV/TiO₂ > O₃/UV > UV/TiO₂ ≥ O₃ 공정으로 나타났다. O₃/UV/TiO₂ 공정은 거의 완전한 색 제거와 95.6%의 COD 제거율을 보여 색도와 COD 제거면에서 가장 우수한 공정으로 나타났다.

참고문헌

- 황병호, 강명근, 김현경, 원호식, 공성호, 배우근, “생물학적 및 Fenton 공정에 의한 염색종합폐수의 유기물질 및 색도 제거특성,” *대한환경공학회지*, **25**(9), 1085~1091(2003).
- 오동규, 윤태일, “Fenton's Reagent를 이용한 염색폐수의 처리,” *대한환경공학회지*, **13**(2), 123~129(1991).
- 남성남, 고창일, 강준원, “오존/초음파, 초음파/UV, 초음파/Fe²⁺ 공정의 유해화학물질 제거효과,” *한국폐기물학회지*, **17**(6), 705~713(2000).
- 김현용, 양원호, “태양광/자외선/이산화티타늄(TiO₂)을 이용한 에너지 절약형 광촉매 반응 처리시스템 개발,” *한국환경위생학회지*, **29**(1), 51~61(2003).
- Klare, M., Waldner, G., Bauer, R., Jacods, H., and Broekaert, J. A. C., “Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation,” *Chemosphere*, **38**(9), 2013~2027(1999).
- Wang, C., Zhao, J., Wang, X., Mai, B., Seng, G, Peng, P. A., and Fu, J., Preparation, “Characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **39**, 269~279(2002).
- Zhang, M., An T., Hu, X., Wang, C., Sheng, G., and Fu, J., “Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO-SnO₂ coupled oxide,” *Appl. Catal. A: General.*, **260**, 215~222(2004).
- Tuba, T. E. and Gurol, M. D., “Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton processes,” *ELSEVIER*, **47**, 293~301(2002).
- 김선희, 이상호, “펜톤산화와 오존산화 조합에 따른 염색폐수의 유기물질 및 색도 처리효율 비교 평가에 관한 연구,” *상하수도학회지*, **18**(6), 778~784(2004).
- 오병수, 강민구, 오현제, 강준원, “오존의 광분해에 의한 과산화수소 생성 특성 및 오존/UV 공정의 최적화에 관한 연구,” *대한환경공학회지*, **26**(5), 573~578(2004).
- 송승주, 오병수, 감경숙, 나승진, 이웅택, 강준원, “입상 활성탄을 이용한 오존/촉매 고급산화공정에 관한 연구,” *대한환경공학회지*, **26**(1), 52~57(2004).
- 박영식, 안갑환, “응집, 오존 및 UV후처리가 염색폐수의 COD와 색도 제거에 미치는 영향,” *한국환경위생학회지*, **27**(4), 93~98(2001).
- Tanaka, K., Abe, K., and Hisanaga, T., “Photocatalytic waster treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation,” *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **101**, 85~87(1996).
- Murrer, T. S., Sun, Z., M. P., Kumar, G., Kiminori, I., and Murabayashi, M., “The combination of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2,4-dichlorophenoxyacetated polluted water,” *Chemosphere*, **36**(9), 2043~2055(1998).
- Sanchez, L., Peral, J., and Domenech, X., “Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation,” *Applied Catalysis, B: environmental*, **19**, 59~65(1998).
- Kopf, P., Gilbert, E., and Eberle, S. H., “TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone,” *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **136**, 163~168(2000).
- 김선희, 이상호, “펜톤산화와 오존산화 조합에 따른 염색폐수의 유기물질 및 색도 처리효율 비교 평가에 관한 연구,” *상하수도학회지*, **18**(6), 778~784(2004).
- 박영식, “고급산화공정에 의한 안료폐수 처리 : 비교 연구,” *한국환경과학회지*, **15**(1) 67~75(2006).
- Ministry of Health Singapore, <http://www.gov.sg/moh/mohiss/poison/rhodam.html>(2002).
- 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 anionic surfactant TiO₂ dispersions of dye under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles, *Environ. Sci. Tech.*, **32**, 2394~2400(1998).
- APHA, AWWA, WEF, Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Washington DC(1998).
- 이병천, 박영규, 이철희, 오정호, “오존에 의한 반응성 염료에서 기인되는 색도 제거,” *대한환경공학회 추계학술발표회 논문집*(1), 25~26(1999).
- 변석종, Geissen, S. U., Vogelpohl, A., 조순행, 윤제용, 김수명, “색도물질과 옥살산의 오존분해를 위한 교호율 Jet loop 반응기의 적용,” *한국물환경학회지*, **20**(1), 78~85(2004).
- 박영식, 우형택, 김동석, “분말 TiO₂와 고정화 TiO₂를 이용한 Rhodamine B의 색 제거비교,” *대한환경공학회지*, **25**(12), 1538~1543(2003).

25. Shu, H. Y. and Chang, M. C., "Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes," *Dyes and Pigments*, **65**, 25~31(2005).
26. Shu, H. Y. and Huang, C. R., "Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process," *Chemosphere*, **31**(8), 3813~3825(1995).
27. 신진환, 정영도, 연익준, "H₂O₂와 O₃/UV를 이용한 폐놀 용액의 처리," *한국물환경학회지*, **20**(3), 251~255(2004).
28. Wang, S., Shiraishi, F., and Nakano, K., "A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution," *Chemical Engineering Journal*, **87**, 261~271(2002).
29. Hernández-Alonso, M. D., Coronado, J. M., Maira, A. J., Soria, J. L., and Augugliaro, V., "Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions," *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**, 257~267(2002).
30. Agustina, T. E., Ang, H. M., and Vareek, V. K., "A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment," *J. of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, **6**, 264~273(2005).
31. Quan, X., Niu, J., Chen, S., Chen, J., Zhao, Y., and Yang, F., "Effects of Fe₂O₃, organic matter and carbonate on photocatalytic degradation of lindane in the sediment from the Kioa river, China," *Chemosphere*, **52**, 1749~1755(2003).
32. Shifu, C. and Gengyu, C., "Photocatalytic oxidation of nitrate by sunlight using TiO₂ supported on hollow glass microbeads," *Solar Energy*, **73**(1), 15~21(2002).
33. 송승주, 박세준, 강민구, 강준원, "오존, UV 및 TiO₂를 이용한 고급산화공정의 옥살산 제거효율 평가," *대한환경공학회지*, **26**(7), 793~797(2004).
34. Wang, Y., "Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension," *Water Res.*, **34**(3), 990~994(2000).
35. Wu, C. H. and Chang, C. L., "Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems," *J. of Hazardous Materials B*, **128**, 265~272(2006).
36. Domínguez, J. R., Beltrán, J., and Rodríguez, O., "Vis and UV photocatalytic detoxification methods(using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/C₂CO₂⁻) for dye treatment," *Catalysis Today*, **101**, 389~395(2005).
37. Muthukumar, M., Sarunamani, D., and Selvakumar, N., "Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes," *Dyes and Pigments*, **65**, 151~158(2005).
38. Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., and Rodríguez, M., "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation," *Water Res.*, **36**, 1034~1042(2002).
39. Kusic, H., Koprivance, N., and Bozic, A. L., "Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV-and ozone-based technologies," *Chemical Engineering Journal*, **123**, 127~137(2006).