

## UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 염료의 색도 및 COD 제거

### Elimination of COD and Color of Dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> System

김계월\* 박정미\*\* 심수진\*\* 이희정\*\* 이동석\*\*\*  
Kim, Kei-Woul Park, Joung Mi Sim, Su-Jin  
Yee, Hi-Joung Rhee, Dong Seok

#### Abstract

The Photocatalytic decolorization and degradation of commercial dyes were studied using a batch reactor. Degussa P25 titanium dioxide and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were used as the photocatalyst and proved to be effective for dyes degradation when they were irradiated with UV light. The light source was a 20W low pressure mercury lamp. Three different kinds of dyes, such as direct dye(congo red), acid dye (acid black) and disperse dye(disperse blue) were tested. Extending the UV only treatment up to 120min, direct dye was decolorized to 60% and degraded to 30% as COD. On the other side, acid and disperse dyes were eliminated less than 10% as color and COD. But, color and COD were eliminated about 90% for all of the three dyes by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. And then the most effective decolorization was done for direct dye with 96% removal efficiency by UV/TiO<sub>2</sub> system at 120min with 500mg/L of TiO<sub>2</sub>.

Keywords : UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, dye, congo red, acid black, disperse blue

#### 1. 서론

섬유산업에서 염색폐수는 주로 착색공정과 마무리공정에서 발생하며 염료의 종류와 염색방법 및 시간에 따라 폐수의 양과 질이 크게 변화하므로 처리에 많은 어려움을 겪고 있다. 염색 공정에서 배출되는 폐수는 다양한 유기물을 함유하며 높은 pH 및 색도로 인한 가시적, 심리적 영향이 강하다. 또한 하천에 방류될 경우 확산성이 매우 높아 미생물에 의한 자연 정화작용을 방해하여 하천의 오염도를

증가시키고 수중의 생태계마저 파괴시킬 우려가 있다.[1]

지금까지 국내에서의 염색폐수 처리실정은 화학 응집 공정과 생물학적 처리공정이 주를 이루었으나, 염색폐수는 생물학적으로 처리할 경우 분해성 유기물은 생물학적 처리에 의하여 제거가 가능하지만 색도는 제거되지 않고 여전히 남아있다. 일반적으로 색도를 제거하기 위하여 응집침전, 여과, 화학적 산화, 흡착 등의 화학적 혹은 물리적 처리방법을 사용하고 있지만 각각의 단독 처리방법으로는 효과적으로 색도를 제거할 수 없다. 예를 들어 분산성 염료와 같은 불용성 염료는 응집처리에 효과적이지만 용해성 염료는 제거되지 않는다. 또한 활성탄을 이용한 흡착처리시 용해성 염료는 제거효율이 좋은 반면 불용성 염료는 제거되기 어렵다. 따라서 성상

\* 강원대학교 대학원 환경공학과 석사과정  
\*\* 강원대학교 환경·생물공학부 학사과정  
\*\*\* 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

별 색도 제거 기술의 개발과 함께 복합 처리시설의 도입에 따른 경제적인 처리방법이 요구된다.[2]

이에 따라 최근에는 AOP(Advanced Oxidation Process; 고급산화법)기술이 많이 이용되고 있다. AOP의 종류로는 UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 광촉매 산화공정, Fenton 산화, Electron beam irradiation 등의 AOP공정이 있으며, 이 방법들의 공통점은 OH 라디칼을 이용해 유해물질을 산화 처리하는 방법이다. OH 라디칼은 모든 유기물과 끌고루 반응한다는 뛰어난 장점을 가지고 있어 모든 AOP공정은 가능한 많은 양의 OH 라디칼을 생성하는데 목표를 두고 있다.[2, 3, 4]

본 연구에서 사용한 공정의 반응원리를 살펴보면 먼저 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정은 과산화수소에 UV light를 조사시켜 OH 라디칼을 발생시켜 유기물을 분해하는 것이다.

이와 더불어 UV/TiO<sub>2</sub>공정은 반도체 성질을 갖고 있는 촉매인 TiO<sub>2</sub>를 수중에 현탁시켜 UV light를 조사시키면 에너지적으로 여기되어 방출된 전자는 수중의 용존 산소 또는 과산화수소와 반응하여 OH 라디칼을 형성시키고 또한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면의 정공에 의해 OH 라디칼을 생성시키는 것이다.[5]

본 연구에서는 UV와 광촉매(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>)를 이용하여 직접염료(Congo Red), 산성염료(Acid Black 194), 분산염료(Disperse Blue 56)의 분해특성을 색도 및 COD로 살펴보았다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험장치 및 시료

본 연구에서 사용된 광분해 장치는 Fig. 1과 같으며 펌프의 유량은 800mL/min, UV 반응조의 부피는 540mL이다. 광원으로는 20W의 Mercury Lamp (Low Pressure)를 사용하였다. 광분해 대상인 염료들은 정제없이 소정용액의 농도로 제조하여 실험에 사용하였다. 광촉매로는 입자 지름이 약 30nm이고 비표면적이 약 50±15m<sup>2</sup>/g인 Degussa Crop.에서 생산되는 P25 TiO<sub>2</sub>와 28% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하였다.

증류수는 Milli-Q Plus 순수제조장치를 통과한 3차 증류수를 사용하였다.

본 실험에서 사용한 염료는 직접염료, 산성염료 및 분산염료를 사용하였다. 각 염료의 특징을 살펴보면 다음과 같다.

직접 염료는 먼, 견, 모, 레이온 등의 섬유에 매염을 하지 않고 단지 조제의 첨가에 의해 직접 염착되는 특성을 가지고 있다. 직접염료에 속하는 대부분의 염료는 AZO 화합물이 대부분이며 소수의 Stibene 염료와 Thiazole 염료가 있다. 직접염료는

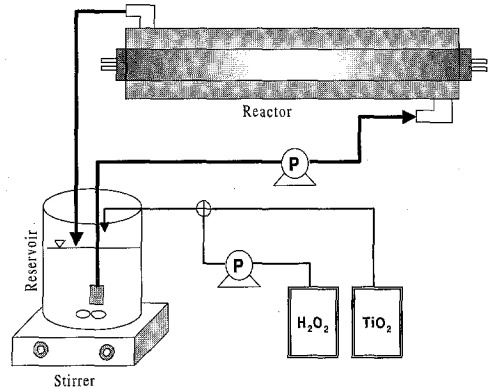


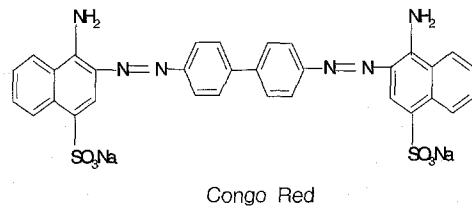
Fig. 1. Schematic diagram of UV system

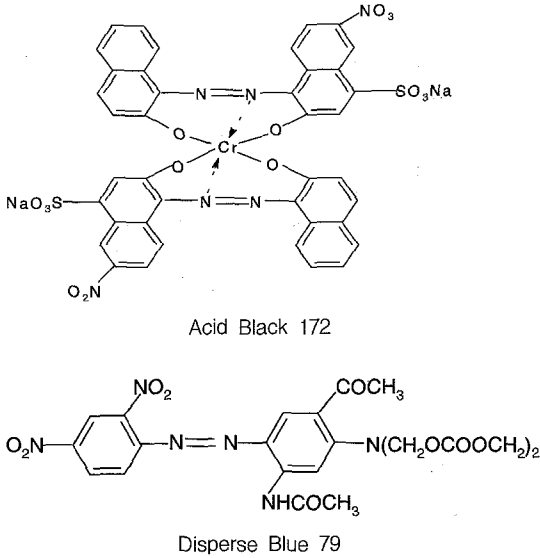
직접성이 매우 강하며 일반적으로 물에 잘 용해하여 콜로이드 용액을 형성하는 경향이 있다.[6]

또한, 산성염료는 Sulfonic Acid기(-SO<sub>3</sub>H), Carboxy기(-COOH) 등의 산성기를 갖고 있는데, D-COONa 등으로 표시되는 색소산의 나트륨염이므로 수중에서 용해되어 색소 이온으로 된다. 산성염료는 견, 모, 폴리아미드 등의 염색에 사용된다. [6]

분산염료는 Sulfonic Acid기 (-SO<sub>3</sub>H)를 갖지 않고 유리된 염기성인 Amino-anthraquinone 화합물을 갖는 염료로서 Acetate, Polyamide, Polyester 등의 합성섬유에 사용되는 염료이다. 분산염료는 물에 불용성이므로 분산제 등을 사용하여 염료를 미립화시킨 후 사용하는데 이러한 성질로 인하여 폐수에 배출시 콜로이드 상태로 존재하므로 화학적 응집, 침전이나 활성슬러지에 의한 흡착으로 제거가 가능한 염료이다.[6]

본 실험에서 사용한 염료는 Congo Red, Acid Black 194와 Disperse Blue 56으로 각각의 구조식 또는 유사한 구조식은 다음과 같다.





## 2.2 실험 방법

본 실험에서 사용한 염료들은 50mg/L로 만들어 1.5L의 저장조에서 초기에 광촉매로 TiO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 적정량 주입하여 충분히 교반시킨 후 UV반응을 시켰다. 시료는 일정시간 간격으로 채취하여 CODcr과 색도를 측정하였다. UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 색도를 측정하기 위해 원심분리기(Hamil, Ecospin 314)를 사용하여 TiO<sub>2</sub> 분말을 제거하였다.

색도를 측정하기 위해 UV/Spectrophotometer (Varian Cary3)를 사용하였다. 색도 (Adams Nickerson)와 CODcr 등은 수질오염공정시험방법에 의하여 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서의 각 염료의 처리

#### (1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따른 염료별 색도 변화

초기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투여농도에 따른 각기 다른 세 염료의 색도 변화를 Figs. 2, 3, 4에 나타내었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투여하지 않고 UV 단독으로 처리한 경우에는 세 염료 모두 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투여한 경우보다 색도효율이 낮았다. UV 단독으로 120분간 처리했을 때 색도 제거율은 Congo Red의 경우는 대략 56%, Acid Black은 10%미만, Disperse Blue는 약 5% 정도였다.

그러나 Congo Red는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투여하여 반응시킨 결과 20분 이전에 색도가 급격히 제거되었다. 5mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 일 때 95.1%의 최대 제거율을 보였으며 그 이상의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 투여되었을 경우에는 약간 색도 제거율이 감소하는 경향을 나타내었다.

Acid Black의 경우는 UV 단독처리의 경우에 비해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 투여된 경우 색도가 상당히 제거됨을 확인할 수 있다. 반응초기 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투입량을 증가함에 따라 색도의 제거율이 점점 증가하였고, 50mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투여하여 120분 처리하였을 때 96.3%의 색도 제거효율을 보였다.

분산염료인 Disperse Blue의 경우도 초기에 투여된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 색도 제거효율이 증가하였으나 그 제거효율은 20%전·후로 상당히

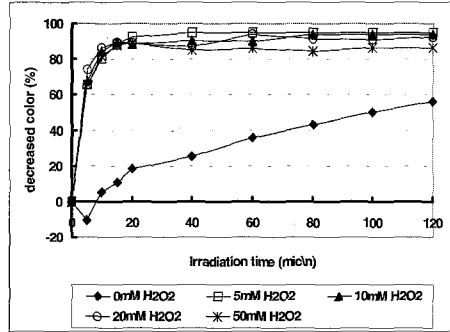


Fig. 2 Color removal rate of Congo Red with various initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

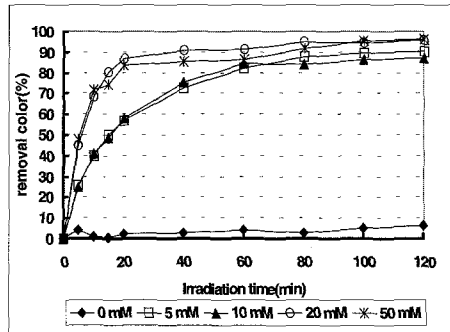


Fig. 3 Color removal rate of Acid Black with various initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

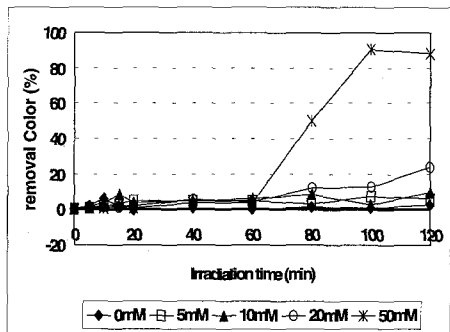


Fig. 4 Color removal rate of Disperse Blue with various initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

60-100분 사이에 급격한 제거율 변화를 보여 최종적으로 90%의 색도 제거효율을 나타냈다.

다른 염료들에 비해 Congo Red가 UV 단독 처리의 경우나 적은 양의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하여도 높은 색도 제거효율을 나타내는 결과는 물에 잘 용해되는 직접염료의 특성 때문으로 생각된다. 반면 수용액 상태에서 불용성 성질을 띠는 분산염료인 Disperse Blue의 경우는 가장 낮은 색도 제거효율을 나타내었다.

이를 통해 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서 염료의 용해정도가 색도 제거효율에 많은 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

**(2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따른 염료별 COD<sub>Cr</sub> 변화**

같은 조건에서 각 염료들의 유기물 제거 효율을 COD<sub>Cr</sub>를 측정하여 살펴보았다(Figs. 5, 6, 7). 세 염료의 경우 모두 유기물 제거 효율을 증가시키기 위해 투여한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 초기 COD값이 22mg/L에서 각각 200mg/L~1400mg/L로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 실험결과는 Talinli와 Anderson (1992)은 황산으로 산성화된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액 중에 유기물 산화제인 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>이 주입되면 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 환원시키므로 COD<sub>Cr</sub> 측정에 많은 영향을 끼친다고 설명하고 있다.[7]

UV 단독으로 120분 처리하였을 경우 각각 세 염료의 COD 제거효율을 살펴보면 Congo Red는 29.1%, Acid Black은 15.6%, Disperse Blue는 3.6%로 낮은 처리율을 나타내었다.

세 염료 모두 10mM 이상의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 투여된 경우 반응시간 60분까지 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 잔류하여 COD 측정에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러나 처리시간이 80분이 지나면서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투여하지 않은 경우보다 COD값이 감소하는 것을 볼 때 투여한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 UV에 의해 분해되어 다른 형태로 전환되어 유기물 제거에 영향을 미친 것으로 판단된다.

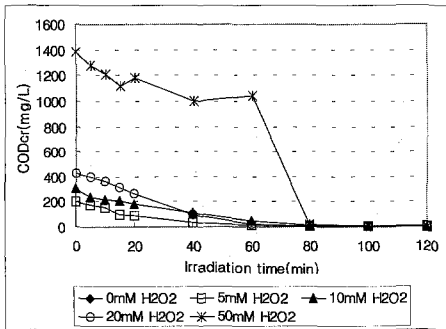


Fig. 5 COD variation of Congo Red with initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

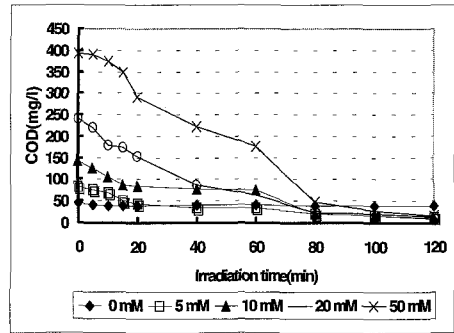


Fig. 6 COD variation of Acid Blue with initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

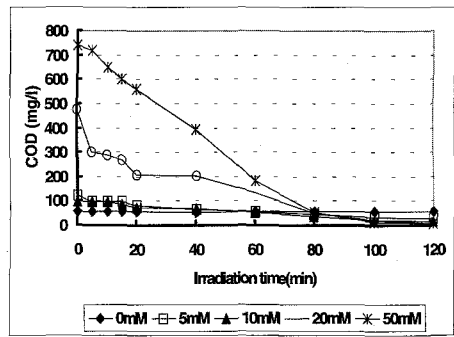


Fig. 7 COD variation of Disperse Blue with initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

120분 처리하였을 경우 세 염료의 COD 제거효율을 살펴보면 다음과 같다. Congo Red의 경우 5mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투여했을 때 85%, 50mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>일 때 96%로 상당히 높은 제거효율을 나타내었다. Acid Black의 경우는 50mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 투여된 경우 78.7%, Disperse Blue는 86.2%의 제거효율을 나타내었다.

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서 색도와는 달리 유기물 제거는 수용성 염료인 Congo Red와 Acid Black 뿐만 아니라, 불용성 염료인 Disperse Blue도 상당히 높은 처리효율을 나타내었다.

**3.2 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서의 각 염료의 처리**

**(1) TiO<sub>2</sub> 농도에 따른 염료별 색도 변화**

TiO<sub>2</sub> 투여농도에 따른 세 염료의 색도 제거효율을 살펴보았다(Figs. 8, 9, 10). UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 Congo Red의 색도변화를 살펴보면, TiO<sub>2</sub>농도가 0mg/L, 50mg/L, 100mg/L 일 경우는 완만하게 감소하여 2시간 후에는 50 - 60%의 제거효율을 보이고 TiO<sub>2</sub> 농도가 300mg/L, 500mg/L일 경우는 초기에는 오히려 색도 값이 약간 증가하다가 40분 이후부터 급격히 감소하여 약 96%의 높은 제거 효율을 나타낸다. 300mg/L, 500 mg/L TiO<sub>2</sub>를 투여한 경우

반응초기에 색도가 감소한 이유는 TiO<sub>2</sub> 분말이 완전히 원심분리에 의해 제거되지 않았기 때문으로 판단된다.

Acid Black을 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 처리하였을 경우 색도의 제거효율은 크지 않았다(Fig. 9). UV 단독으로 처리하였을 경우에도 색도 제거효율은 약 7%정도로 거의 제거되지 않았다. 또한 50mg/L TiO<sub>2</sub>일 때는 색도 제거효율이 약간 증가하였지만,

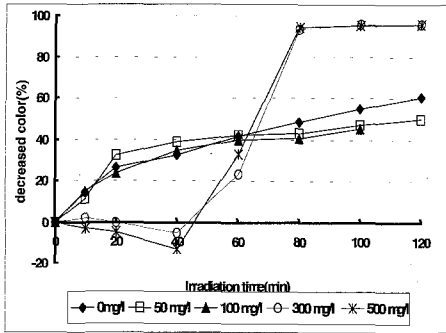


Fig. 8 Color removal rate of Congo Red with TiO<sub>2</sub> concentration

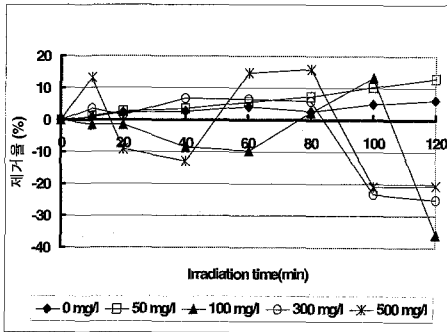


Fig. 9 Color removal rate of Acid Black with TiO<sub>2</sub> concentration

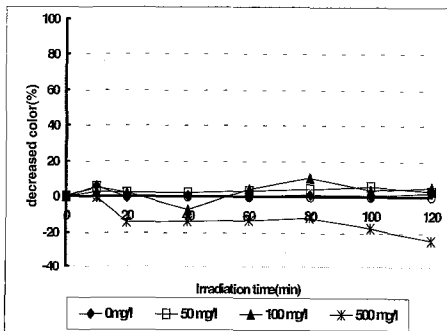


Fig.10 Color removal rate of Disperse Blue with TiO<sub>2</sub> concentration

TiO<sub>2</sub>농도가 증가할수록 색도도 대체로 증가하였다.

이러한 현상은 Disperse Blue의 경우도 마찬가지였다. 이는 TiO<sub>2</sub>를 원심분리하였으나 상등액 내에 TiO<sub>2</sub>가 완전히 제거되지 않아 색도 측정에 영향을 미친 것으로 판단된다.

(2) TiO<sub>2</sub> 농도에 따른 염료별 COD<sub>Cr</sub> 변화

UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 Congo Red의 COD 제거율을 살펴보면(Fig 11), TiO<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 COD의 제거율도 증가하는 경향을 보였다. 그러나 500mg/L TiO<sub>2</sub>일 경우에는 농도 300mg/L의 시료보다 제거효율이 떨어짐을 알 수 있다. 300 mg/L TiO<sub>2</sub>의 경우 COD의 제거율은 79.7%로 가장 높았다.

Acid Black의 경우 UV 단독으로 처리하였을 때 COD 제거효율이 15%정도였다(Fig. 12). 그러나 TiO<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 COD 제거효율은 점차적으로 증가하여 300mg/L TiO<sub>2</sub> 일 때 26.3%의 제거효율을 나타내었다. 그러나 TiO<sub>2</sub> 농도가 500mg/L일 때는 COD 제거효율이 오히려 감소하는 경향을 나타냈다.

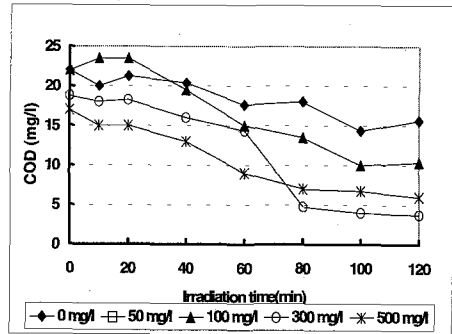


Fig.11 COD variation of Congo Red with TiO<sub>2</sub> concentration

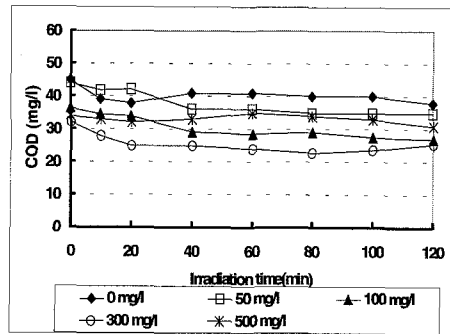


Fig.12 COD variation of Acid Black with TiO<sub>2</sub> concentration

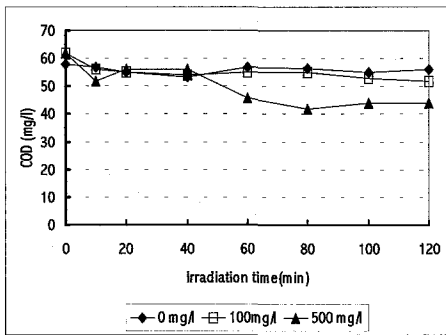


Fig.13 COD variation of Disperse Blue with TiO<sub>2</sub> concentration

이는 너무 많은 양의 TiO<sub>2</sub>의 입자가 반응조 내에 부유상태로 존재하여 UV광의 투과를 방해하였기 때문이라고 생각된다.

Disperse Blue는 UV 단독으로 처리할 경우에는 COD 제거효율은 3.6%로 거의 제거되지 않았다 (Fig. 13). UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 TiO<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 COD 제거효율도 증가하는 경향을 보였으나, Acid Black의 경우와 비슷하게 30% 정도로 Congo Red (79.7%)와는 달리 상당히 낮은 처리효율을 보였다.

#### 4. 결론

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에 의한 세 가지 염료의 처리 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) Congo Red, Acid Black 그리고 Disperse Blue를 UV 단독으로 120분간 처리하였을 경우 색도 제거효율은 각각 56%, 10%, 5% 정도였으며, COD 제거효율은 29.1%, 15.6%, 3.6%였다. UV단독 처리시 직접염료인 Congo Red의 경우 다른 염료에 비해 색도 및 COD 제거효율이 좋았으며 불용성 염료인 Disperse Blue는 상당히 낮은 제거효율을 보였다.
- (2) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서 Congo Red, Acid Black 그리고 Disperse Blue의 색도 제거효율은 각각 95%, 96.3%, 90%였으며 특히 Disperse Blue의 경우는 50mM이상의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 투여되었을 경우 처리시간 80분 이후부터 색도 제거효율이 급격히 좋아짐을 확인할 수 있었다.
- (3) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서 유기물 제거를 나타내는 COD<sub>Cr</sub>을 측정하는데 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 많은 영향을 주었으며 처리시간 80분까지 잔류하여 COD측정에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 세 염료를 50mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하여 120분간 처리하였을 경

우 COD 제거효율은 각각 96%, 78.7%, 86.2%로 좋은 효율을 나타내었다.

- (4) UV/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 색도 및 COD 제거효율은 Congo Red의 경우 각각 96%, 79.7%로 높은 제거효율을 보였으나 Acid Black이나 Disperse Blue의 COD 제거율이 약 26%, 30% 정도로 Congo Red에 비해 처리율이 상당히 낮았다.
- (5) 광촉매인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 UV처리한 경우 UV 단독처리보다 색도와 COD 제거효율이 좋았다. 각기 서로 다른 성상과 특성을 지닌 단일 성상의 염료를 처리한 결과 UV/TiO<sub>2</sub> 시스템보다는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 적용하였을 때 색도 및 COD제거효율이 더 좋았다.

#### 참고문헌

- [1] 김종향, 양종규, "광화학적처리를 이용한 혼합 염료의 색도제거", *대한환경공학회지*, Vol. 22, No. 8, pp. 1459-1466, 2000.
- [2] Glaze, W. H., Kang, J. W and Chapin, D. H, "The chemistry of waste treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation", *Ozone Sci. and Eng.*, Vol. 9, No. 4, pp. 335-352, 1987.
- [3] Glaze, W. H. and Kang, J. W, "Advanced oxidation processes of treatment of ground-water contaminated with trichloroethylene and tetrachloroethylene", *Journal of AWWA*, Vol. 80, No. 5, pp. 57-63, 1988.
- [4] Glaze, W. H. and Kang, J. W., "Description of a kinetic model for oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 28, No. 11, pp. 1573-1580, 1989.
- [5] Tanaka, K., Padermpole K. and Hisanaga T., "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes", *Wat. Res.*, Vol. 34, No. 1, pp. 327-333, 2000.
- [6] 양용운, 강해정, "전자빔 가속기를 이용한 염료의 색도제거", *첨단환경기술*, 제5권, 10호, pp. 2-10, 1997.
- [7] Talinli. I. and Anderson. G. K., "Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test", *Wat. Res.*, Vol. 26, No. 1, pp. 107-110, 1992.