

고급산화공정에 의한 테레프탈산 제조공정 폐수의 유기물 및 색도제거 연구

권태옥, Ramesh Thiruvengkatachari, 문일식*
 순천대학교 공과대학 화학공학과
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

Organic and Color removal Efficiency in the TPA Wastewater treatment by the Advanced Oxidation Process

Tae-Ouk Kwon, Ramesh Thiruvengkatachari, Il-Shik moon*
 Department of Chemical Engineering Science, Sunchon National University
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

서론

Polyethylene Terephthalate(PET)와 Polyester films 등의 주요 원료물질로서 사용되는 TPA(Terephthalic acid)의 제조공정에서 발생되는 TPA 폐수는 주로 TPA와 IPA(Isophthalic acid), BA(Benzoic acid)로 구성되어 있으며, 주로 생물학적 처리공정에 의해 처리되고 있다 [1,2]. 그러나 TPA 공정폐수는 CODcr가 약 30,000 ppm으로 짙은 보라색을 띄고 있으며 폐수 중 TPA, IPA, BA 각각의 농도가 약 27,000, 34,000, 98,000 ppm으로 매우 높다. 특히 고농도의 BA 성분으로 인해 생물학적 처리공정에 많은 어려움이 있으며, Phthalate류 및 Benzoic acid는 발암물질 및 돌연변이를 유발하는 내분비계 교란물질로 알려져 있다 [3,4]. 따라서 생물학적 처리장치에 유입되는 TPA 공정폐수의 초기 COD 부하를 감소시키거나 새로운 청정기술에 의한 청정처리의 필요성이 날로 증가하고 있는 실정이다. 이에 최근 염색 폐수의 유기물 및 색도 제거에 높은 효율을 보이고 있는 고급산화공정(Advanced Oxidation Process) [5,6]에 의한 TPA 공정폐수의 처리가능성을 검토하고자 다양한 고급산화공정에 의한 유기물의 분해 및 색도제거에 관한 연구를 수행하였다.

실험

1. 실험재료 및 실험장치

실험에 사용한 TPA 제조공정 폐수는 국내 (주) S석유화학에서 발생되는 폐수를 이용하여 100 배 희석 후 실험에 사용하였다. 폐수 중 TPA와 IPA, BA의 농도는 각각 약 270, 340, 980 ppm, 초기 색도는 약 120 PCU 이다. 산화제로 사용한 H₂O₂는 35%, Daejung Chemical & Metals Co. Ltd(Korea)로부터 구입하여 사용하였으며, 촉매로는 98%, FeCl₂를 Junsei Chemical Co. Ltd.(Japan)로부터 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 AOP 실험장치의 구성을 Fig. 1에 나타내었다. UV Reactor는 Southern New England Ultra Violet Co. Ltd(USA)사의 Model RPR 213 Reactor를 사용하였으며, 254 nm, 35 W의 Mercury Vapor UV Lamp 6개를 사용하였다. 실험에 사용한 Ozone Generator는 Ozonetech Co. Ltd.(Korea)사의 OG-30 모델을 사용하였으며, 0.53g/hr의 Ozone 발생량을 가진다.

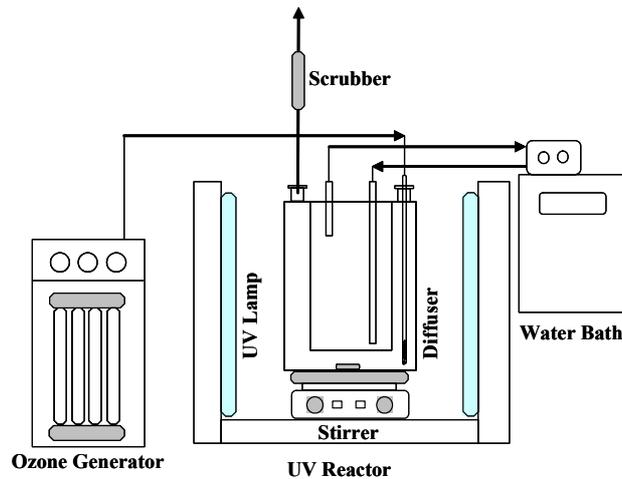


Fig. 1. Schematic diagram of AOP equipment.

2. 실험 및 분석방법

Fig. 1에 나타난 바와 같이 AOP공정에 의한 TPA 제조공정 폐수의 유기물 및 색도분해 실험은 용량 2L의 Double Jacket으로 구성된 Pyrex 반응기를 사용하였으며, 항온수조를 이용하여 25°C로 온도를 일정하게 유지하였다. 산화제로 사용한 H_2O_2 와 Ozone의 농도는 각각 0.1~0.5 M, 0.533 g/h 그리고, 촉매로 사용한 $FeCl_2$ 는 0.05~0.2 g/L를 사용하였다. 폐수 중 TPA, IPA, BA 성분은 Shim-Pack CLC-ODS(M), 250 mm Column과 SPD-10Avp UV-Vis Detector가 장착된 Shimadzu Co. Ltd.(Japan)사의 HPLC VP 10 series를 이용하여 240nm에서 분석하였다. 이동상은 1% Acetic acid와 Acetonitrile를 85:15의 부피비로 혼합된 용액을 사용하였으며 분석온도는 30°C로 1ml/min의 유량으로 분석하였다. 색도의 분석은 HANNA Instruments(USA)사의 Hi-93727 Color meter를 이용하여 Colorimetric Platinum Cobalt 방법에 의한 PCU(Platinum Cobalt Unit)를 측정하였다.

결과 및 토론

Fig. 2에 UV/Ozone 공정에서의 유기물과 색도제거 실험결과를 나타내었다. UV/Ozone 공정에서 UV가 유기물과 색도의 분해에 미치는 영향을 고찰한 결과 Ozone에 의한 유기물의 분해와 색도제거에 UV의 효과는 크지 않는 것으로 나타났다. 전체적으로 TPA, IPA, BA 모두 유사한 분해율을 보였으며 모두 120 min 이내에 약 90%가 분해됨을 알 수 있었다.

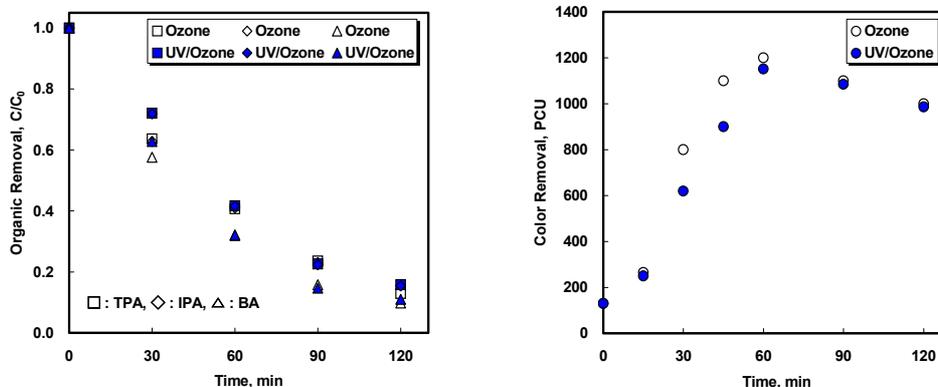


Fig. 2. Organic and color removal by UV/Ozone system.

색도의 경우 초기 60 min까지 반응 시간이 증가할수록 지속적으로 색도가 증가하다가 60

min 이후 서서히 감소함을 알 수 있었다. 그러나 UV/H₂O₂ 공정에서는 UV/Ozone 공정과 달리 유기물의 분해율은 TPA, IPA, BA 모두 10% 미만으로 극히 낮았으나, 색도의 분해는 초기 15 min 이내에 90% 이상이 제거됨을 알 수 있었다. Fig. 4에 UV/Ozone/H₂O₂ 공정에서의 유기물과 색도분해실험 결과를 나타내었다. UV/Ozone 만을 사용하였을 때 보다 H₂O₂를 추가 산화제로 투입하였을 때 유기물의 분해율은 약 20% 감소하였나, 초기 60 min까지 약 1,200 PCU까지 증가하던 색도역시 약 420 PCU까지 감소시킬 수 있었으며, 이후 색도제거율도 UV/Ozone공정에 비해 UV/Ozone/H₂O₂를 병행하였을 때 모두 효과가 높음을 알 수 있었다. Fig. 5에 UV/Ozone/H₂O₂/FeCl₂ 공정에 의한 유기물 및 색도제거 실험결과를 나타내었다. UV/Ozone/H₂O₂ 공정에 FeCl₂를 촉매로 첨가함으로써 인해 유기물의 분해율은 약 10% 증가하였으며, FeCl₂를 약 0.05 g/L의 농도로 투입하였을 때 색도는 UV/Ozone/H₂O₂ system에 비해 초기 60 min까지 1200 PCU까지 증가하는 것을 860 PCU까지 감소시킬 수 있었으며, 이후의 색도 제거율에서도 UV/Ozone/H₂O₂ 공정보다 2배 이상 높은 효율을 나타냄을 알 수 있었다.

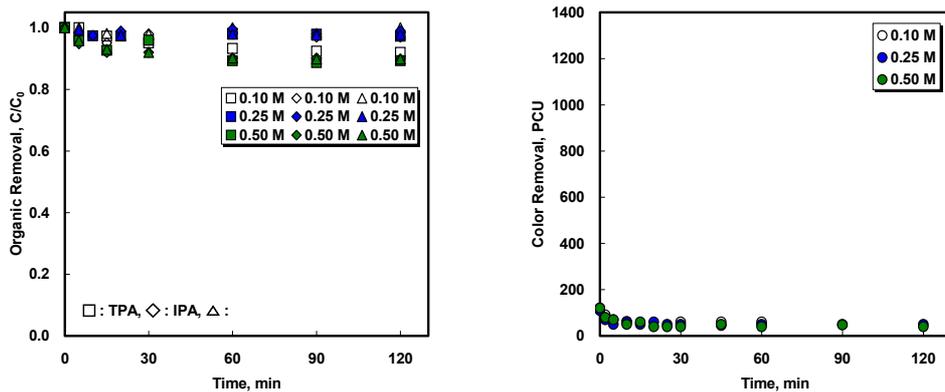


Fig. 3. Organic and color removal by UV/H₂O₂ system at various H₂O₂ concentrations.

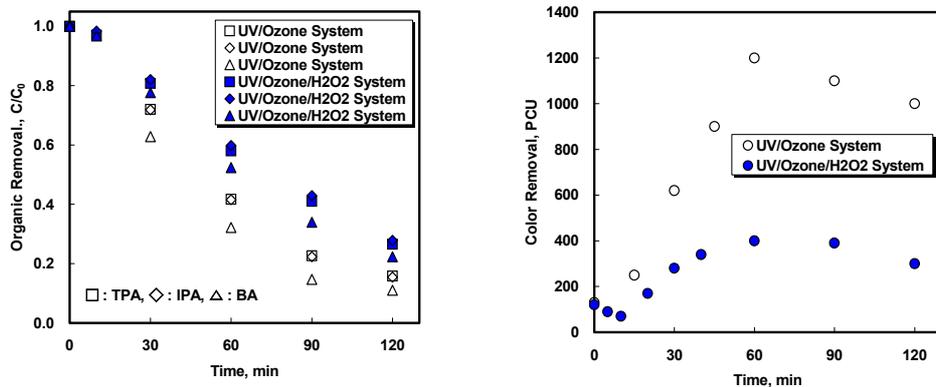


Fig. 4. Effect of H₂O₂ on the organic and color removal at UV/Ozone/H₂O₂ system.

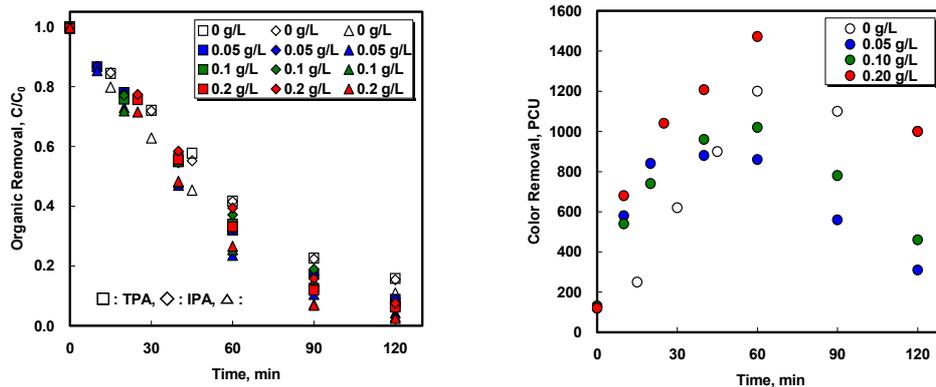


Fig. 5. Organic and color removal by UV/H₂O₂/Ozone/FeCl₂ system at various FeCl₂ dosages.

전체적으로 AOP 공정에 의한 TPA 제조공정 폐수의 유기물 및 색도제거에 있어 유기물의 분해는 Ozone공정이 가장 높았으나, 색도 제거율은 UV/H₂O₂ 공정이 높았으며, UV/Ozone 공정에 H₂O₂와 FeCl₂를 추가 산화제와 촉매로 이용함으로써 유기물의 분해효과 향상 및 색도제거율도 동시에 높일 수 있었다.

감사

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Wang, Y. Fan, J.D. GU, Microbial Degradation of the Endocrine-Disruptive Chemicals Phthalic Acid and Dimethyl Phthalate Ester Under Aerobic Conditions, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 71 (2003) 810-818.
2. R. Kleerebezem, J. Becker, L.W. Hulshoff Pol, G. Lettinga. High rate treatment of terephthalica acid production wastewater in a two-stage anaerobic bioreactor, Biotechnology and Bioengineering 91 (2005) 169-179.
3. J.E. Huff, W.M. Kluwe, Phthalate esters carcinogenicity in F344/N rates and B6C3 F mice, Prog. Clin. Biol. Res.141 (1984) 137-154.
4. A.M. Saillenfait, A. Laudet-Hesbert, Phthalates, EMC-Toxicologie Pathologie 2 (2005) 1-13.
5. I.N. Martyanov, E.N. Savinov, Mineralization of organic compounds in photochemical and photocatalytic systems Comparative analysis for the example of methylviologen photooxidation, Catalysis Today 39 (1997) 197-205.
6. I. Mazzarino, P. Piccinini, Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst, Chemical Engineering Science 54 (1999) 3107-3111.