

다양한 광화학 산화공정에 의한 테레프탈산 제조공정 폐수의 처리에 관한 연구

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

Therephtalic Acid (TPA) Wastewater Treatment by Several Photo Chemical Oxidation Process

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

서론

전 세계적으로 연간 약 3,000 만톤 이상이 생산되고 있는 Terephtalic Acid (TPA)는 주로 Polyester fiber 또는 Polyethylene terephtalate (PET)의 제조에 사용되는 가장 중요한 원료 물질로서 고온, 고압 하에서 공기와 P-xylene을 이용한 축매 산화 공정에 의해 생산되고 있다. 현재 이와 같은 TPA의 제조공정에서 발생하는 공정폐수는 다량의 Terephtalic Acid (TPA)와 Isophtalic Acid (IPA) 및 Benzoic Acid (BA)가 함유되어 있으며 주로 혐기성 전처리가 결합된 호기성 활성 슬러지 공정(Aerobic activated sludge process)에 의해 처리되고 있으나, 미생물을 이용한 생물학적 처리공정은 처리속도가 느리고 폐수처리를 위한 시설 용량이 매우 크며, 다량의 슬러지 발생 및 유입 폐수의 성상에 매우 민감한 단점이 있다 [1,2]. 또한, 이와 같은 TPA 함유 폐수는 BOD가 약 106만 ppm/g-TPA, COD가 90만 ppm/g-TPA 로서 수질오염에 미치는 영향이 매우 크며, 최근 일부 연구자들에 의해 Phtalate 화합물의 발암물질 또는 돌연변이 유도물질로의 위험성이 대두되고 있어 TPA 제조공정 폐수의 청정처리에 많은 관심이 모아지고 있는 실정이다[3,4].

이에 최근 TPA 제조공정 폐수의 효과적 청정 처리를 위해 산화력이 매우 높은 수산화 라디칼($\cdot\text{OH}$)을 생성시켜 폐수 중 난분해성 물질 또는 독성 유기오염물질을 처리하는 고급산화공정(AOPs, Advanced oxidation processes)을 이용한 방법과 높은 에너지의 전자나 감마선을 이용한 방사선 처리공정 (Radiation treatment; Gamma-rays), 초임계수를 이용한 초임계 산화공정(SCWO, Supercritical water oxidation)등이 연구되고 있다[5-8]. 본 연구에서는 고급산화공정(AOPs) 중 UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe, UV/O₃/Fe와 같은 다양한 조건의 광화학 산화공정(Photo Chemical Oxidation Process)을 통해 TPA 제조공정에서 발생하는 공정폐수의 청정 처리에 관한 연구를 수행하였다.

실험 및 방법

1. 실험장치 및 시약

본 연구에서 사용된 광화학 산화공정 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 광화학 반응기의 용량은 1 L 이며, 사용된 UV Lamp는 144 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 40 W, 254 nm의 Mercury vapor UV lamp(6 EA, TUV 36 SP T5, Philips, USA)를 사용하였고, 2.4 g/hr의 용량을 가지는 오존 발생기(O₃ Generator)와 pH meter로 구성되어 있다.

실험에 사용된 TPA 공정 폐수는 국내 “S 석유화학”의 실제 TPA 제조 공정에서 발생하는 폐수를 사용하였으며, 그 성상을 Table 1에 나타내었다. 또한 실험에 사용된 H₂O₂

(35%, Daejung Chemicals & Metals Co. Ltd., Korea)와 FeSO_4 (Junsei Chemicals Co. Ltd., Japan)는 특급시약을 구입하여 사용하였으며, 그 외 CH_3COOH 및 CH_3CN (J.T. Baker Co., Ltd., USA)은 HPLC 등급의 시약을 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

2. 분석 및 실험방법

TPA 제조공정 폐수에 포함되어 있는 Terephthalic Acid (TPA), Isophthalic Acid (IPA), Benzoic Acid (BA)의 농도는 Shim-pack CLC-ODS 컬럼이 장착된 Shimadzu 사의 HPLC (Shimadzu LC-10 VP, Japan)와 UV detector (Shimadzu SPD-10AVP)를 이용하였으며, 분석 파장 240 nm에서 1%의 Acetic acid와 Acetonitrile을 85:15(v/v)의 비율로 이동상을 제조하여 1 ml/min의 유량으로 분석을 수행하였다. 모든 샘플 시료는 0.45 μm 의 실린지 필터 (Adventec, Japan)를 사용하여 여과 후 HPLC로 분석하였다.

또한, 실험은 실제 TPA 제조공정 폐수를 증류수를 이용하여 1/1000배 희석한 후 전체 실험부피를 1 L로 하여 수행하였으며, pH를 조절 후 각각의 실험 조건에 따라 O_3 , H_2O_2 , FeSO_4 를 주입하여 분해 실험을 진행하였다.

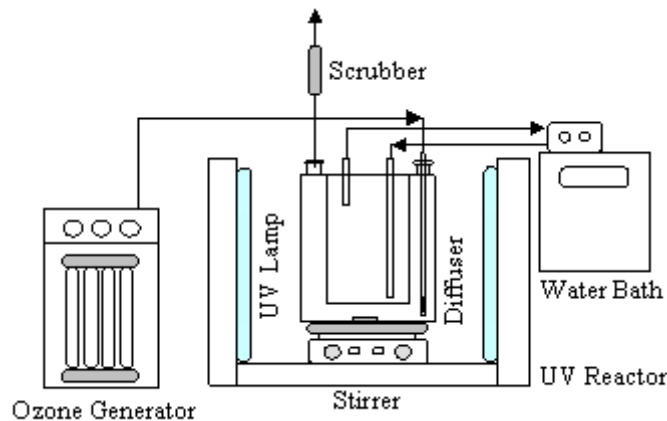


Fig. 1. Schematic Diagram of Photo Chemical Oxidation Process.

Table 1. Composition of TPA wastewater

Composition	Concentration	Unit
pH	11	-
COD_{cr}	300,000	ppm
Terephthalic acid	28,450	ppm
Isophthalic acid	40,259	ppm
Benzoic acid	101,704	ppm
Others (Some Main Catalysts)	Br	~ 500 ppm
	Mn	~ 280 ppm
	Co	~ 520 ppm

결과 및 고찰

UV와 H_2O_2 를 이용한 분해 실험에서 사용된 H_2O_2 의 농도에 따른 TPA 제조공정 폐수의 분해영향을 Fig. 1에 나타내었다. 사용한 H_2O_2 의 농도가 증가할수록 TPA, IPA, BA의 분해효율 또한 증가하였으며, 같은 양의 H_2O_2 를 사용하였을 때 TPA가 IPA 및 BA에 비해 상대적으로 높은 분해율을 보였다. 또한, 사용된 H_2O_2 의 양은 10 mM 이상에서는 더 이

상의 분해효율향상을 볼 수 없었다. 그러나 UV와 O₃을 이용한 실험에서는 각각의 분해효율이 큰 차이를 보이지는 않았으나 BA가 TPA와 IPA에 비해 다소 분해가 더 잘되는 것을 알 수 있으며, UV와 O₃를 병행했을 때와 O₃만 단독으로 사용한 결과를 비교하였을 때 UV 조사가 O₃에 의한 분해효율에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

또한, UV/H₂O₂/FeSO₄를 사용하였을 때와 UV/O₃/FeSO₄를 사용하였을 때의 분해율의 차이를 나타낸 Fig. 4와 5의 결과에서 UV/H₂O₂와 함께 FeSO₄를 사용하였을 때는 전체적인 초기 분해율의 향상을 볼 수 있었으나 BA를 제외한 TPA와 IPA의 분해율은 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있다. UV/O₃/FeSO₄를 사용한 시스템에서는 UV/O₃, O₃만 단독으로 사용한 시스템과 비교하여 뚜렷한 분해율의 향상을 보여주지는 않는 것으로 나타났으며, 분해율도 TPA와 IPA에 비해 BA가 약 10% 정도 높게 나타나 유사한 경향을 보였다.

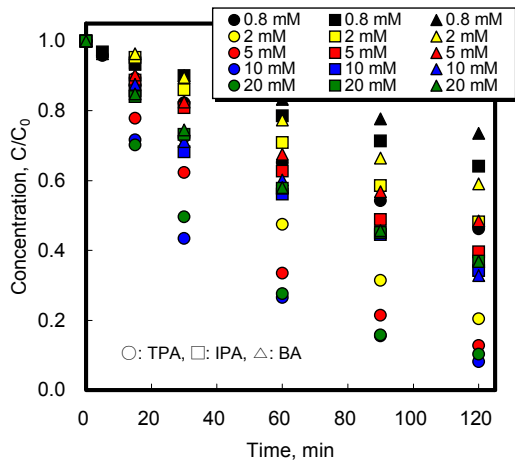


Fig. 2. Effect of H₂O₂ concentration on the degradation of selected organics in UV/H₂O₂ system at pH 9.

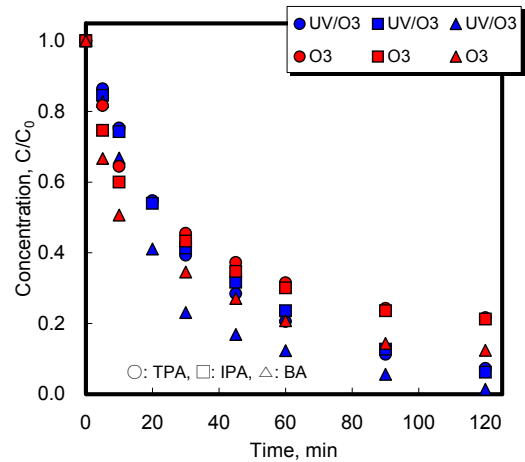


Fig. 3. Performance of O₃ and UV/O₃ system at pH 9.

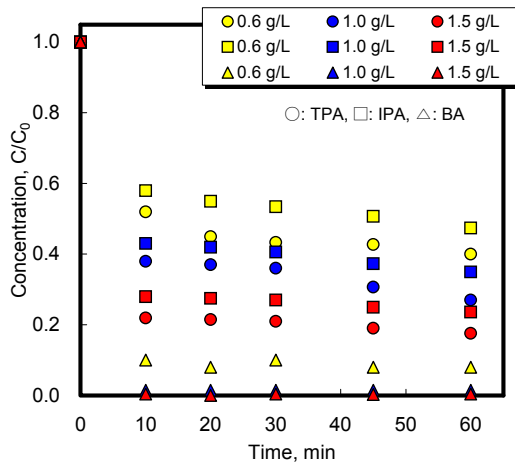


Fig. 4. Effect of FeSO₄ dosage on the degradation of selected organics in UV/H₂O₂/Fe system at pH 6.

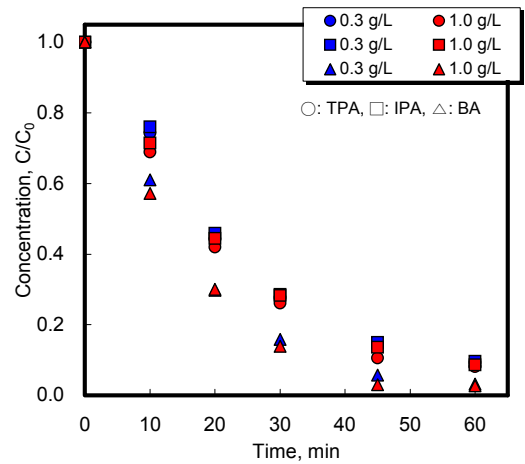


Fig. 5. Effect of FeSO₄ dosage on the degradation of selected organics in UV/O₃/Fe system at pH 6.

이와 같은 결과들은 UV/H₂O₂ 시스템에서는 IPA와 BA에 비해 TPA가 상대적으로 높은

선택도를 나타내고 있으며 H_2O_2 농도에 따라 큰 영향을 보이는 반면, UV/ O_3 을 이용한 분해공정에서는 TPA, IPA, BA가 별다른 선택도를 보이지 않음을 알 수 있다. 또한, $FeSO_4$ 를 병행하여 사용하였을 때는 UV/ H_2O_2 시스템에서는 Fe 농도 증가에 따라 전체 초기 분해효율의 향상과 함께 TPA, IPA에 비해 BA의 분해율이 급격히 증가하여 BA에 대한 높은 선택도를 보임을 알 수 있었으나, 전반적으로 TPA와 IPA의 분해율은 완만한 감소를 보이고 있다. 이는 투입된 H_2O_2 의 일부가 $FeSO_4$ 를 산화시키는데 사용됨으로 인해 H_2O_2 에 대한 선택도가 높은 TPA와 IPA의 분해율이 상대적으로 낮아진 것으로 보이며, UV/ O_3 시스템에서는 $FeSO_4$ 를 병행하여 사용하더라도 분해효율의 향상 및 선택도에서 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

감 사

본 과제(결과물)는 산업자원부의 출연금으로 수행한 지역협력연구사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. Kleerebezem. R., Lettinga, G., "Highrate anaerobic treatment of purified terephthalic acid wastewater", *Water Sci. Technol.*, **42**, 259 (2000).
2. Kleerebezem, R., Beckers, J., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G., "High rate treatment of terephthalic acid production wastewater in a two-stage anaerobic bioreactor", *Biotechnology and Bioengineering*, **91**, 2, 169 (2005).
3. Jha, A. M., Singh, A. C., Bharti, M., "Germ cell mutagenicity of phthalic acid in mice", *Mutation Research*, **422**, 207 (1998).
4. Huff, J. E., Kluwe, W. M., "Phthalate esters carcinogenicity in F344/N rats and B6C3 F mice", *Prog. Clin. Biol. Res.*, **141**, 137 (1984).
5. Kim, Y. L., Chung, S. J., Kim, J. D., Lim, J. S., Lee, Y. W., Yi, S. C., "Destruction of Organic Pollutants in Industrial Wastewater from TPA Manufacturing Process using Supercritical Water", *J. of KSEE*, **24**, 8, 1455 (2002).
6. Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S., Pulgarin, C., "Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities; biodegradability of the photo-treatment solution", *J. of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry*, **151**, 129 (2002).
7. Yeber, M.C., Rodriguez, J., Freer, J., Baeza J., Duran N., "Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater", *Chemosphere*, **39**, 1679 (1999).
8. Lee, S. M., Jo, H. J., Kim, J. G., Jung, J. H., "Radiation treatment of terephthalic acid and ethylene glyco by using gamma-rays", *J. of Korean Society on Water Quality*, **20**, 5, 452 (2004).