

테레프탈산 분해를 위한 광-펜톤 산화공정에서의 철의 산화가에 따른 분해효과

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

Effect of Valency State of Fe in Photo-Fenton Oxidation Process for the Destruction of Terephthalic acid (TPA)

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

서론

Terephthalic acid (TPA)는 폴리에스테르 섬유의 감량공정과 TPA 생산 공정에서 고농도로 배출되는 난분해성 물질로서 자연상에서 잘 분해되지 않으며 수중에서 높은 COD와 BOD 부하를 유발하게 된다[1]. 현재 이러한 TPA 함유 폐수는 주로 생물학적 처리공정을 통해 처리되고 있으나, 분해효율의 향상 및 폐수의 청정 처리를 위해 최근 감마선을 이용한 방사선 처리 및 펜톤 산화처리, 초임계 처리의 다양한 공정들이 연구되어지고 있다[2-4].

이중 펜톤 산화공정은 주로 H_2O_2 와 다양한 산화가의 Fe를 이용하여 높은 산화력의 수산화 라디칼($\cdot OH$)을 발생시켜 폐수 중 유기물을 산화시키는 방법으로, 이때 발생하는 수산화 라디칼은 Fluorine산화 전위(3.03 V) 다음으로 큰 산화 전위($\cdot OH$: 2.83 V)를 가지고 있으며 유기물과의 반응성은 단일 산화제보다 강하여 유기물과 비 선택적으로 반응한다.

이러한 펜톤 산화공정은 주로 폐수중에 존재하는 저농도의 유기물질을 완전히 산화시켜 무해한 물질(CO_2 , H_2O)로 만들거나, 산업 폐수에 혼용되어 있는 난분해성, 고농도 난용성 유기물질을 산화시켜 미생물 처리나, 생물학적 처리를 용이하게 할 수 있도록 기존의 생물학적 처리공정과 병행하여 전처리 공정으로도 사용될 수 있다.

특히, 최근에는 펜톤 산화공정의 처리효율을 향상시키고자 UV와 H_2O_2 를 이용한 광산화공정과 펜톤 산화공정을 결합한 광-펜톤 산화공정에 대한 연구가 수행되고 있다. 이는 UV와 H_2O_2 에 다양한 산화가의 Fe를 결합시킴으로써 UV/ H_2O_2 및 Fe/ H_2O_2 시스템 보다 더 많은 수산화 라디칼($\cdot OH$)을 생성시킬 수 있으며, 이는 효과적으로 폐수 중 존재하는 고농도 유기물의 분해를 촉진시킬 수 있다[5,6].

이에 본 연구에서는 고농도로 TPA가 함유된 산업폐수의 효과적 처리를 위해 다양한 산화가의 Fe를 이용한 광-펜톤 산화공정에서의 TPA의 분해연구를 수행하였다.

실험 및 방법

1. 실험장치 및 시약

Fig. 1에 본 실험에서 사용된 광-펜톤 산화공정 장치를 나타내었다. 실험에 사용된 UV-lamp는 6개의 254 nm, 35 W의 Mercury vapor UV lamp (TUV 36 SP T5, Philips, USA)를 사용하였으며, pH 측정 및 조절을 위한 pH meter와 교반기, Sampling port로 구성되어 있다.

실험에 사용된 TPA 용액은 TPA (Aldrich chemical Co.Ltd, USA)를 특급시약으로 구입하였으며, 증류수를 이용하여 용액으로 제조 후 분해반응에 사용하였다. 산화제로서는 35%의 시약용 H_2O_2 (Daejung Chemical & Metals Co. Ltd., Korea)를 구입하여 사용하였고, 광-펜톤 산화반응에 사용된 Fe(0), Fe(II)는 각각 Iron powder와 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (Junsei Chemical Co.Ltd., Japan)를, Fe(III)는 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Showa Chemical Co.Ltd., Japan)를 특급으로 구입 후 사용하였다.

2. 실험 방법 및 분석

광-펜톤 산화반응은 Fig. 1에서 보인바와 같이 Batch 형식으로 진행 되었으며, 전체 반응부피를 1 L로 하여 pH 조절 후 산화 분해반응을 수행하였다. 사용된 TPA 용액의 농도는 50 ppm, H_2O_2 의 농도는 3 mM로 고정하였으며, Fe(0), Fe(II), Fe(III)의 투입량은 실험 조건에 따라 0.03 ~ 0.15 g로 다양하게 조절되었다.

TPA의 분석은 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.

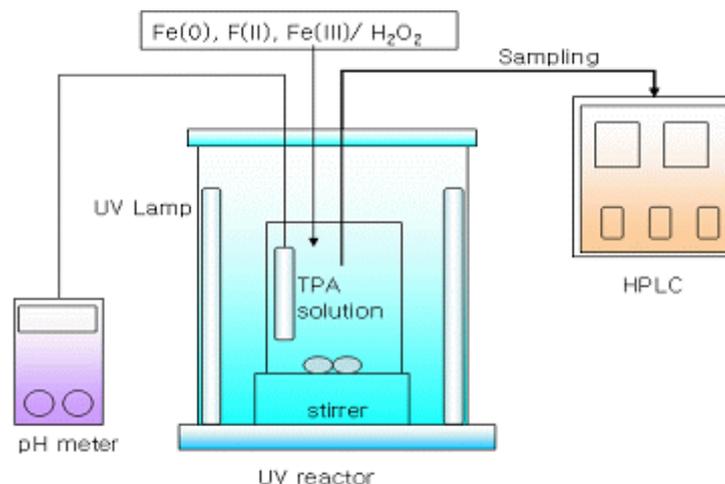


Fig. 1. Schematic Diagram of Photo-Fenton Oxidation Process.

결과 및 고찰

Fig. 2는 UV/ H_2O_2 /Fe(0) 공정에서 Iron powder의 투입량에 따른 TPA의 분해효율을 나타낸 것으로서 Iron powder의 양을 0.03 ~ 0.09 g/L까지 증가하여도 분해 효과는 80 %정도로 거의 일정하게 나타났다. 이는 UV/ H_2O_2 의 분해 효율 93%보다도 더 낮은 제거율로서 UV/ H_2O_2 /Fe(0)를 이용한 공정에서는 UV/ H_2O_2 공정에 비해 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 이는 Iron powder가 수중에서 이온화 되지 않고 Iron powder 입자가 반응기내에서 현탁 상태로 존재하며, 이때 현탁 상태로 존재하는 Iron Powder가 UV의 투과율을 저해하여 오히려 UV/ H_2O_2 시스템보다 낮은 분해효율이 보이는 것으로 판단된다. Fig. 3은 UV/ H_2O_2 /Fe(II) 공정에서 사용된 $FeCl_2$ 의 양에 따른 TPA의 분해효율을 나타낸 것으로,

UV/H₂O₂/Fe(0) 공정과는 달리 FeCl₂의 양이 증가함에 따라 TPA의 분해효율도 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 투입된 FeCl₂의 양이 0.03 g일때 UV/H₂O₂ 공정보다 분해효율이 낮은 것은 주입된 H₂O₂의 일부가 FeCl₂를 산화시키는데 사용되었고, 산화된 FeCl₂에 의해 발생된 수산화 라디칼의 양도 UV/H₂O₂ 공정에 비해 상대적으로 적기 때문인 것으로 판단된다.

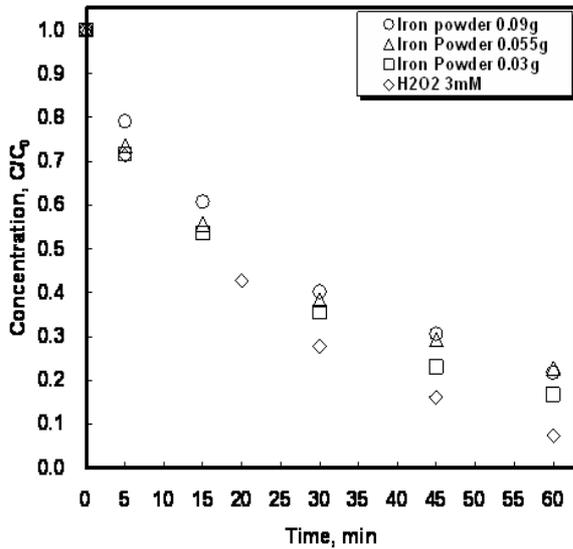


Fig. 2. TPA degradation in Photo-fenton oxidation system at different concentration Fe(0) (TPA 50 ppm pH 6)

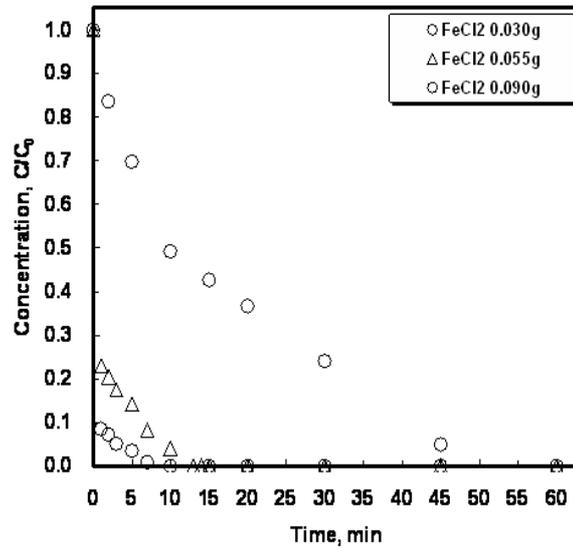


Fig. 3. TPA degradation for different concentrations of Fe(II) in Photo-fenton oxidation (TPA 50 ppm pH 6)

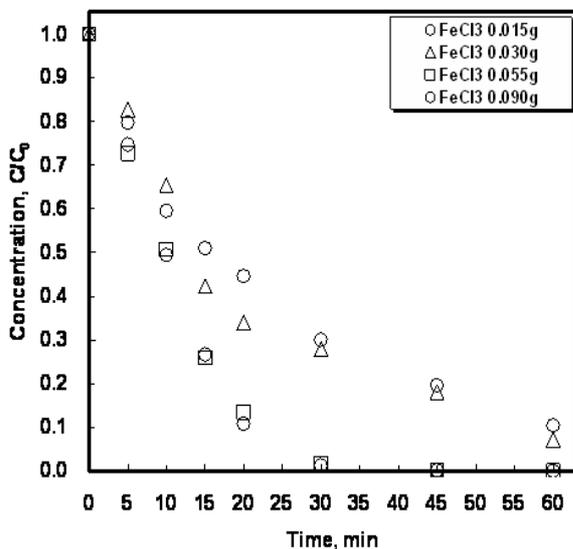


Fig. 4. TPA degradation for different concentrations of Fe(III) in Photo-fenton oxidation (TPA 50 ppm, pH 6)

그러나, FeCl₂의 양이 0.03 g 이상일 경우 TPA의 분해효율은 UV/H₂O₂ 공정에 비해 높은 효율을 보였으며, 이는 FeCl₂의 양이 늘어남에 따라 생성된 수산화 라디칼의 양도 비례적으로 증가함으로써 인해 UV/H₂O₂와 H₂O₂/Fe 공정의 시너지 효과를 발생시킨 것으로 보

인다. 또한, 이 공정에서 0.09 g의 FeCl₂을 사용하였을 때 10분 이내에 TPA가 모두 분해되는 것으로 나타났다. Fig. 4는 UV/H₂O₂/Fe(III) 공정에서 사용된 FeCl₃의 양에 따른 TPA의 분해효율을 나타낸 것이다. FeCl₃의 양이 증가할수록 분해효율도 증가하였으나, 0.05 g 이상의 농도에서는 더 이상 분해효율이 증가되지 않음을 알 수 있다. 전체적으로 동일한 조건의 UV/H₂O₂ 농도에서 같은 양의 Fe를 실험에 사용하였을 때 TPA의 분해효율은 UV/H₂O₂/Fe(II) > UV/H₂O₂/Fe(III) > UV/H₂O₂/Fe(0)의 순서로 나타났으며, pH 6, UV, H₂O₂ 3 mM, FeCl₂ 0.09 g의 조건에서 TPA는 10분 이내에 모두 효과적으로 분해됨을 알 수 있었다. 이와 같은 결과들은 실험에 사용된 H₂O₂의 최적 농도와 다양한 형태의 Fe를 적절하게 조합한다면 광-펜톤 산화공정에 의해 효과적으로 폐수 중 함유된 TPA를 분해할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

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

참고문헌

1. Kim Y.R "Treatment of dyeing wastewater using eletron beam and biological treatment Process", Pd. D thesis Kaist, Korean (2001).
2. Sun-mi Lee, Hun-Je Jo, Jromg-gyu Kim, Jinho jung "Radiation Treatment of Terephtalic acid and Ethylene Glycol by using Gamma-ray", *J. of Korean Society on water Quality*, **20**, 5, 451 (2004).
3. Seung Kyo Suh, "Treatment of Polyester Weight Loss wastewater using strains degrading ethylene Glycol and Terephtalic acid", *Kor. J. Env. Hlth.Soc.*, **27**, 43 (2001).
4. Chan-Hee Won, Seung-Heon Cha, Soon-Young Lee, " Removal of NBDCOD in Live stock Wastewater Using Phanerochaets chrysosporium and Fenton Oxidation", *J. of korean environmental engineering*, 670 (2003).
5. Young-Jae Yun, Hee-jun Kim, Sung-Hee Roh, Sun-il Kim, " Treatment of Landfill Leachate Using Photo-Fenton Process", *Applied Chemistry*, **5**, 2, 140 (2001).
6. Dong-Hyun Kim, Kyung-Hyuk Lee " Treatment of organic Acid Cleaning Reagent Using Fenton Oxidation", *J. KSWQMAR*, **14**, 13 (1998).