

펜톤 및 광펜톤 산화 공정을 이용한 Bisphenol A 폐수 처리

권태옥, 진지영, 강성민¹, 문일식*
 국립 순천대학교 공과대학 화학공학과, ¹드루코리아(주)
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

Treatment of BPA wastewater with Fenton and Photo-Fenton Oxidation Process

Tae-Ouk Kwon, Ji-Young Jin, Sung-Min Kang¹, Il-Shik moon*
 Department of Chemical Engineering Science, Sunchon National University, ¹Drewkorea Ltd.
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

서론

최근 생체내에 유입되어 체내의 각종 호르몬의 합성, 방출, 수송 등 대사작용에 관여하여 다양한 형태의 교란을 유발하는 내분비계 장애물질 또는 환경호르몬(Endocrine disruptor)에 관한 관심이 고조되고 있다. 이와 같은 내분비계 장애물질은 미량으로도 생태계 및 동물의 체내에 유입되어 생식기능의 저하, 기형유발, 성장장애, 면역 약화, 암 유발의 작용을 하는 것으로 알려져 있으며, 대표적인 내분비계 장애물질로는 다이옥신(Dioxin)류, Penta-nonylphenol, Phthalate류 및 Bisphenol A(BPA)등이 널리 알려져 있다[1-3]. 이중 BPA는 극소량으로도 동물의 DNA 손상을 초래하여 염색체 변이를 유발하는 유사 에스트로젠 화합물이지만, 오랫동안 별다른 규제 없이 산업전반에 걸쳐 대량으로 생산 사용되고 있는 물질이다. BPA 성분은 국내 상수원수 및 하수에서 대부분 검출되고 있으며, 특히 BPA를 제조하는 공정에서 높은 농도의 BPA 함유폐수가 발생되고 있다. 현재 BPA 함유폐수의 처리는 대부분 생물학적 공정에 의존하고 있으나, 생물학적 처리공정의 단점인 슬러지 발생 및 낮은 처리효율 등으로 인해 BPA 함유폐수의 처리효율을 높이고, 고농도 폐수를 효과적으로 청정처리하기 위해 최근 광촉매 및 자외선 또는 오존 등을 이용한 고급 산화 공정에 관한 연구가 수행되고 있다[4-6]. 이에 본 연구에서는 과산화수소(Hydrogen Peroxide, H₂O₂)와 2가 철염(Ferrous ion)을 이용하는 펜톤 산화공정(Fenton Oxidation)과 UV와 과산화수소, 2가 철염을 이용하는 광펜톤 산화공정(Photo-Fenton Oxidation)공정을 이용한 BPA 합성폐수의 처리연구를 수행하고 각 공정에서의 최적 처리조건을 도출하였다.

실험

1. 실험재료 및 실험장치

실험에 사용한 BPA 합성폐수는 실제 BPA 제조공정에서 발생하는 폐수의 성상을 참고하였으며, 50 ppm의 BPA와 70 ppm의 Phenol을 혼합하여 약 300 ppm의 COD_{Cr}, pH 3.5로 제조하였다. BPA와 Phenol은 각각 Junsei Chemical Co. Ltd.(Japan)과 Daejung Chemical & Metals Co. Ltd.(Korea)로부터 구입하였으며, 펜톤 산화제로 사용한 H₂O₂는 35%, Daejung Chemical & Metals Co. Ltd(Korea), 2가 철 촉매는 98%, FeSO₄·7H₂O를 Junsei Chemical Co. Ltd.(Japan)로부터 각각 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.

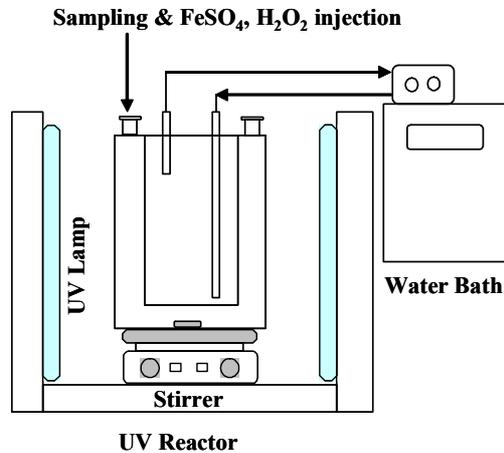


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

2. 실험 및 분석방법

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 펜톤 및 광펜톤 공정에 의한 BPA 합성폐수의 분해 실험은 용량 2L의 Double Jacket으로 구성된 Pyrex 반응기를 사용하였으며, 실험온도는 항온수조를 이용하여 일정하게 유지하였다. 산화제로 사용한 H_2O_2 의 농도는 4 ~ 20 mM 그리고, 촉매로 사용한 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 는 0.36 ~ 0.9 mM을 사용하였다. 폐수 중 BPA 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 275nm에서 분석하였다. 이동상은 1% Acetic acid와 Acetonitrile를 85:15의 부피비로 혼합된 용액을 사용하였으며 분석온도는 30°C로 1ml/min의 유량으로 분석하였다. 펜톤 및 광펜톤 산화 공정의 유기물 분해율은 반응 전후 폐수의 COD를 측정하여 비교하였으며, DR2500 spectrophotometer (Hach Co. Ltd., U.S.A.)를 이용한 크롬법으로 측정하였다.

결과 및 토론

Fig. 2에 펜톤 산화 공정에서의 H_2O_2 의 주입농도에 따른 BPA폐수의 COD 제거 실험결과를 나타내었다. 초기 pH 3.5에서 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 주입농도를 0.72 mM로 고정한 후 H_2O_2 의 주입농도를 4 ~ 20 mM로 달리하며 H_2O_2 주입농도가 BPA 폐수의 유기물 분해에 미치는 영향을 조사하였다. 실험온도는 실제 BPA제조공정 발생폐수의 온도를 기준으로 하여 40°C에서 수행하였다. H_2O_2 의 주입농도가 증가함에 따라 BPA 폐수의 분해율도 증가하였으나, H_2O_2 의 주입농도가 15 mM 이상에서는 오히려 분해율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 과량으로 주입된 H_2O_2 가 펜톤 산화 공정에서 발생된 수산화 라디칼(Hydroxyl Radical, $\cdot OH$)의 scavenger로 작용하여 BPA 폐수의 유기물 분해율을 저하시킨 것으로 판단되며, H_2O_2 주입농도가 15 mM일 때 초기 COD의 80%가 분해된 것으로 나타났다.

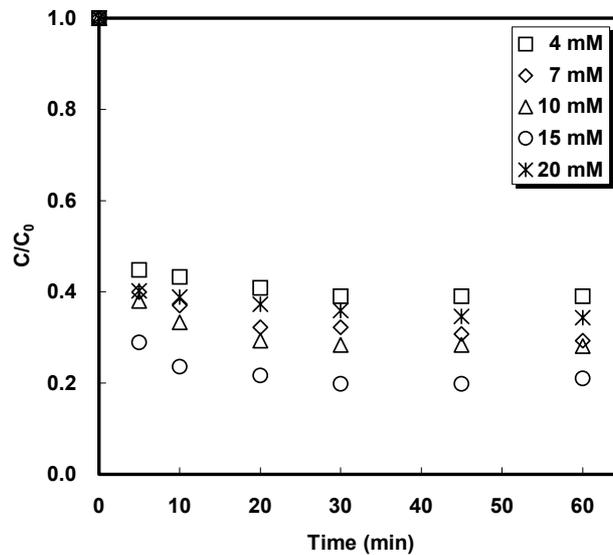


Fig. 2. Effect of H₂O₂ dosage on the degradation of BPA wastewater in the H₂O₂/Fe²⁺ system.

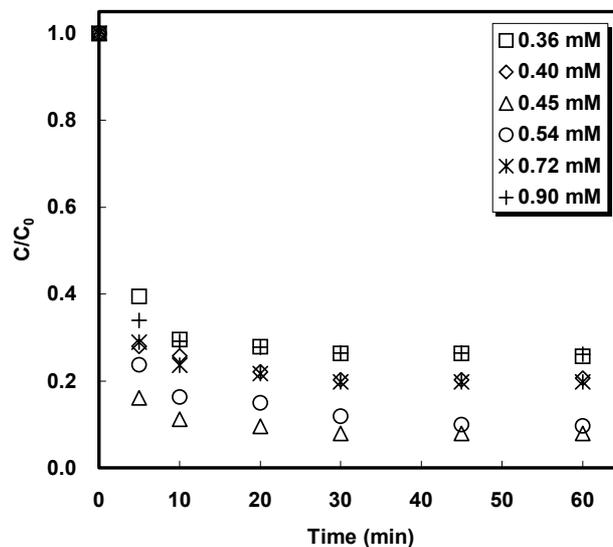


Fig. 3. Effect of FeSO₄·7H₂O dosage on the degradation of BPA wastewater in the H₂O₂/Fe²⁺ system.

Fig. 3에 펜톤 산화 공정에서 H₂O₂의 주입농도를 15 mM로 고정 한 후 FeSO₄·7H₂O의 주입농도에 따른 BPA 폐수의 분해 실험결과를 나타내었다. FeSO₄·7H₂O의 주입농도가 증가함에 따른 BPA 폐수의 분해율도 증가하였으나, FeSO₄·7H₂O의 주입농도가 0.45 mM 이상에서는 분해율이 감소하였다. 이는 과량으로 주입된 Fe²⁺가 수산화 라디칼과 반응하여 OH⁻이온과 Fe³⁺를 생성함으로써 수산화 라디칼의 scavenger로 작용하였기 때문으로 판단된다.

펜톤 산화공정에서 H_2O_2 의 주입농도 15 mM, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 주입농도 0.45 mM일 때의 BPA 폐수의 COD 제거율은 93%로 나타났다. 또한, 펜톤 산화공정에 UV 조사를 추가함으로써 펜톤 산화공정에 비해 BPA 폐수의 분해에 소요된 H_2O_2 와 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 효과적으로 저감시킬 수 있었다.

감사

본 연구는 산업자원부의 출연금으로 수행한 지역혁신센터(RIC) 사업과 2003년 한국 산업기술재단의 지역혁신인력양성사업의 연구 결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 진창숙, 문서연, 강호, “비스페놀 A 함유폐수의 호기성 및 혐기성 처리에 대한 연구(I)”, *한국물환경학회지*, **16(3)**, 377-385 (2000).
2. 김혜리, 이운진, 박선구, 남상호, “정수처리공정에서 bisphenol-A의 제거에 관한 연구”, *한국환경위생학회지*, **30(1)**, 59-64 (2004).
3. 박지현, 신대윤, 박선구, “응집에 의한 Bisphenol A의 제거특성”, *한국분석과학회*, **19(2)**, 181-187 (2006).
4. 이명희, 김종향, “자외선 에너지를 이용한 내분비계 장애물질인 비스페놀-A의 분해”, *대한환경공학회지*, **24(3)**, 551-556 (2002).
5. 박노석, 김성은, Tsuno Hiroshi, 김정현, 배철호, “Hatta No.(M_H)와 Enhancement Factor(E)가 고려된 수용 BPA의 오존 산화 모델 개발”, *대한상하수도학회 추계학술발표회 논문집*, (2004).
6. 여민경, 이주영, “수용액에서 TiO_2 광분해법에 의한 비스페놀 A 분해과정이 Zebrafish의 발생과 성숙기에 미치는 영향”, *한국환경과학회지*, **15(5)**, 471-477 (2006).