

UV, H₂O₂, 오존을 이용한 고급산화공정에서의 테레프탈산 제조공정 폐수 처리 : 유기물 및 색도제거 연구

권태옥 · 박보배 · 문일식[†]

순천대학교 공과대학 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
(2007년 5월 23일 접수, 2007년 7월 30일 채택)

Advanced Oxidation Process for the Treatment of Terephthalic Acid Wastewater using UV, H₂O₂ and O₃ : Organic and Color Removal Studies

Tae-Ouk Kwon, Bo-Bae Park and Il-Shik Moon[†]

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Chonnam 540-742, Korea
(Received 23 May 2007; accepted 30 July 2007)

요 약

UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정을 이용한 테레프탈산 제조공정 폐수의 COD 및 색도제거 연구를 수행하였다. UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서의 COD 제거율은 각각 10, 48, 56, 63%, 색도 제거율은 UV/H₂O₂ 공정이 80%, O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정은 모두 99% 이상 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다. COD 및 색도 제거율이 가장 우수한 UV/H₂O₂/O₃ 공정에서 테레프탈산 제조공정 폐수의 주요 유기물 성분인 테레프탈산, 이소프탈산 그리고 벤조산 성분은 120분 이내에 모두 99% 이상 제거되었다. 또한 UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서의 최적 H₂O₂ 주입농도는 각각 0.5 M, 25 mM 그리고 5 mM로 나타나, UV와 H₂O₂를 오존산화 공정에 조합함으로써 유기물 제거율 향상과 함께 사용된 H₂O₂의 저감효과를 동시에 얻을 수 있었다.

Abstract – UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ processes were tested for the removal of COD and color from terephthalic acid wastewater. COD removal efficiencies were 10, 48, 56, 63% in the UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ process respectively. Color removal efficiency of UV/H₂O₂ process was 80% and O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ processes were almost more than 99%. Terephthalic acid, isophthalic acid and benzoic acid were completely destructed in terephthalic wastewater within 120 min by UV/H₂O₂/O₃ process and shows high COD and color removal efficiencies. The optimum concentration of H₂O₂ dosage was found to be 0.5 M, 25 mM and 5 mM for UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂/O₃ processes respectively, Organic destruction efficiency was enhanced and also reducing the consumption of H₂O₂ dosage by combining UV, H₂O₂ and O₃ process.

Key words: Terephthalic Acid, Benzoic Acid, Biorecalcitrant, Ozone, Advanced Oxidation Process

1. 서 론

엔지니어링 플라스틱류(engineering plastics), 폴리에틸렌 섬유 및 필름(polyethylene fiber and films), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate)의 원료물질 및 가공류의 사료 첨가제 등에 사용되고 있는 테레프탈산(terephthalic acid, TPA)의 제조공정에서는 높은 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand, COD) 및 색도(color)를 함유한 알칼리성 폐수가 다량으로 발생되고 있다[1-4]. 테레프탈산 제조공정 폐수에는 테레프탈산 뿐만 아니라 이성질체인 이소프탈산(isophthalic acid, IPA)과 벤조산(benzoic acid, BA) 그리고 아세트산(acetic acid)이 다량 포함되어 있다. 지금까지 테레프탈

산 제조공정과 섬유가공 및 염료 그리고 염색산업 등에서 발생하는 프탈산(phthalic acid) 함유 폐수처리를 위한 물리·화학적 처리방법들이 일부 연구자들에 의해 연구되었으나, 주로 생물학적 처리공정에서의 유기물 분해 효율 향상을 위한 새로운 미생물 균주의 분리 및 동정을 중심으로 한 연구가 수행되어 왔다[4-9]. 현재 테레프탈산 제조공정에서 발생하는 폐수는 대부분 호기성 또는 혐기성 미생물을 이용한 생물학적 처리공정에 의해 처리되고 있으나, 폐수 중 고농도로 함유된 벤조산 성분이 수산화 나트륨(NaOH)과 반응하여 생성된 벤조산 나트륨(sodium benzoate)과 같은 방부제 성분들로 인해 생물학적 처리속도가 느리고, 넓은 처리시설 및 다량의 슬러지 발생과 같은 문제점을 안고 있다. 최근 생물학적 처리공정의 고질적인 문제점을 개선하고자 감마선을 이용한 방사선 처리(radiation treatment), 초임계 유체를 이용한 공정(supercritical water oxidation,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ismoon@sunchon.ac.kr

SCWO), 매개금속을 이용한 매개산화공정(mediated electrochemical oxidation, MEO) 및 다양한 고급산화 공정(advanced oxidation process, AOP)을 이용하여 고농도 프탈산 함유폐수와 같은 난분해성 산업폐수를 처리하고자 하는 연구가 시도되고 있다[10-26]. 고급산화 공정은 UV, H₂O₂, O₃와 같은 다양한 산화제 또는 Fe²⁺와 같은 펜톤 촉매와의 조합에 의해 발생하는 강력한 산화력의 수산화 라디칼(hydroxyl radical, ·OH)을 유기물의 분해에 이용하는 기술로서 최근 정수처리 분야뿐만 아니라 다양한 난분해성 산업폐수의 청정처리에까지 널리 적용되고 있다[26-36]. 특히 오존을 이용하는 고급산화 공정은 오존 분자가 가지는 높은 산화력(2.07 V)과 오존의 분해로 인해 발생하는 수산화 라디칼(2.85 V)을 동시에 유기물 분해에 이용할 수 있어 높은 이용가치를 가지는 것으로 평가되고 있다[29, 37, 38]. Jung 등[33-36]의 연구자들은 오존과 UV, H₂O₂ 또는 UV/H₂O₂ 공정을 결합한 복합 고급산화 공정에 의한 염색폐수 및 방향족 유기화합물의 처리 연구에 있어 오존만을 이용한 단독 공정에 비해 복합 고급산화공정이 높은 색도 및 유기물 분해효율을 얻을 수 있음을 보고하였다.

오존을 이용한 고급산화 공정에서는 오존 분자에 의한 직접산화와 수중에서 오존분자의 자가해리 또는 다른 산화제와의 반응에 의해 생성된 수산화 라디칼에 의한 간접산화 반응에 의해 유기물이 물(H₂O)과 이산화 탄소(CO₂)로 분해된다. 일반적으로 오존분자에 의한 직접산화 반응은 유기물과 선택적으로 작용하는 반면 수산화 라디칼은 빠르게 산소로 환원되며 매우 강한 산화력을 가지게 되고, 이때의 높은 산화환원 전위에 의해 매우 짧은 시간(10⁻⁵ s)안에 유기물과 비선택적으로 직접반응을 하게 된다[33-36,38]. 최근 Azbar 등[32-37]의 연구에 의하면 오존 또는 UV/H₂O₂ 단독 공정에서 보다 O₃/H₂O₂ 또는 오존과 UV/H₂O₂가 결합된 UV/H₂O₂/O₃ 공정에서 더 많은 수산화 라디칼이 발생되며, 오존을 이용한 고급산화공정에서 UV 또는 H₂O₂ 첨가에 의해 유기물 분해효율을 효과적으로 향상시킨 사례가 보고 되어있다. 이에 본 연구에서는 오존을 중심으로 한 복합 고급산화 공정에 의한 고농도 테레프탈산 제조공정 폐수의 처리 가능성을 검토하고자, 테레프탈산 제조공정에서 발생하는 실 폐수를 대상으로 오존에 UV 또는 H₂O₂를 조합한 다양한 복합 고급산화공정에서의 유기물 및 색도제거 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

실험에 사용한 UV 광 반응 장치는 RPR 213 UV reactor(Southern New England Ultra Violet Co. Ltd., U.K.)를 사용하였으며, 254 nm의 파장을 가지는 40 W, 144 mW/cm²의 mercury vapor UV lamp(Philips, U.S.A.) 6개가 장착되어 있다. 실험에 필요한 오존은 산소발생기가 부착된 PC-56 오존 발생기(Ozonetech Co. Ltd., Korea)를 이용하여 생산하였으며, 오존 발생기로부터 생성된 오존은 오존/산소(O₃/O₂) 혼합가스 형태로서 최대 0.266 g O₃/min의 오존을 생산할 수 있다. 반응기는 온도 조절이 가능한 이중관 반응기로서 1.5 L의 용량을 가지고 있으며, 실험에서는 반응부피를 1.0 L로 일정하게 유지하였다. 용액의 온도는 이중관 반응기와 CW-10G Circulator Water Bath(Jeio tech Co. Ltd., Korea)를 이용하여 조절하였다. 또한 반응기 내부로 도입되는 오존의 용해도 증가를 위해 세라믹(ceramic) 재질의 분산기(diffuser)를 장착하였다. 반응 후 외부로 배출되는 잔여 오존

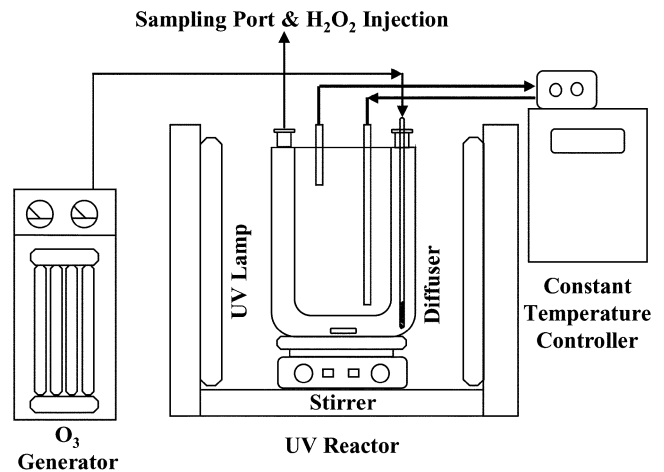


Fig. 1. Schematic diagram of advanced oxidation process equipment.

은 오존 분해장치 10 LDP(Ozonetech Co. Ltd., Korea)를 이용하여 완벽히 처리 후 대기 중으로 배출하였다. Fig. 1에 실험에 사용된 복합 고급산화공정 실험장치를 나타내었다.

2-2. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 테레프탈산 폐수는 국내 “S” 석유화학의 테레프탈산 제조공정에서 발생하는 고농도 실 공정 폐수를 100배 희석하여 사용하였다. 폐수의 주요 유기물 성분은 테레프탈산, 이소프탈산, 벤조산 등으로서 높은 화학적 산소요구량을 가진 짙은 보라색의 알칼리성 유색 폐수이다. Table 1에 실험에 사용된 테레프탈산 제조공정 폐수의 성상을 나타내었다. 최종 배출 폐수의 pH는 약 9~10 범위로 pH 조절을 위해서는 많은 양의 염산(HCl) 또는 황산(H₂SO₄) 이 소요되며, 특히 폐수의 pH를 5 이하로 낮추게 되면 수중에 용해되어 있던 프탈산 및 일부 유기물 성분들이 석출되는 특성이 있다[23, 26]. 따라서 모든 고급산화 공정 실험은 pH를 조절하지 않는 조건에서 수행되었다.

실험에 사용된 오존은 발생량을 0.266 g/min으로 일정하게 하고 유량계를 이용하여 주입유량을 달리하며 실험을 수행하였으며, UV와 함께 산화제로 과산화 수소(H₂O₂, 35 vol.%, Daejung Chemical & Metals Co. Ltd., Korea)를 사용하였다.

테레프탈산 제조공정 폐수 처리를 위한 고급산화공정 실험은 UV와 H₂O₂ 그리고 O₃를 조합한 UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서 산화제의 조합과 산화제 주입량 변화에 따른 유기물 및 색도제거를 중심으로 수행되었다. 실험 방법은 먼저 UV/H₂O₂와 O₃ 공정을 기준 공정으로 하여 H₂O₂와 O₃의 주입농도 및 유량에 따른 최적 산화제 투입량과 그때의 유기물 및 색도제거율을 조사한 후,

Table 1. Characterization of wastewater produced from TPA manufacturing process

Compositions	Value
COD _{cr} (mg/L)	3,500
Color (PCU)	140
Terephthalic acid (mg/L)	280
Isophthalic acid (mg/L)	400
Benzoic acid (mg/L)	1,000
pH	9~10

두 공정의 산화제를 재조합 한 O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서 O₃의 주입농도 및 유량을 일정하게 유지하고 H₂O₂의 주입농도를 달리하여 유기물 및 색도제거를 위한 최적 산화제 주입농도를 도출하였다. 이와 같은 과정을 통하여 고급산화 공정에서 UV, H₂O₂ 그리고 O₃ 산화제의 재조합이 테레프탈산 폐수의 유기물 분해 및 산화제 투입량 변화에 미치는 영향을 고찰하는 방식으로 실험을 수행하였다.

2-3. 분석 및 측정

테레프탈산 제조공정 폐수에 함유된 테레프탈산, 이소프탈산 그리고 벤조산 성분의 농도는 SPD-10A UV detector(Shimadzu Co. Ltd., Japan)와 Shim-pack CLC-ODS column(4.6 mm×150 mm, Shimadzu Co. Ltd., Japan)이 장착된 HPLC(LC 10-AVP, Shimadzu Co. Ltd., Japan)를 이용하여 분석하였다. 이동상으로는 1% 아세트산(acetic acid)과 아세토나이트릴(acetonitrile)을 85:1(v/v)의 비율로 혼합한 용액을 사용하였으며, 유량은 1 ml/min, UV 검출기의 흡광도는 240 nm에서 분석을 수행하였다. 전체 유기물의 분해율은 반응 전후 폐수의 화학적 산소요구량(COD)을 측정함으로써 확인하였다. 화학적 산소요구량은 DR2500 spectrophotometer(HACH Co. Ltd., U.S.A.)를 이용한 COD_{cr} 방법으로 측정하였다. 또한, 폐수의 색도는 PCU(platinum cobalt unit) 방법을 사용하였으며, PCU 측정에 사용된 비색계는 Hi-93727 Color meter(HANNA Instruments Co. Ltd., Italy)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. UV/H₂O₂ 공정

UV/H₂O₂ 공정에서 테레프탈산 제조공정 폐수에 포함되어 있는 테레프탈산, 이소프탈산 및 벤조산의 분해 및 색도제거 실험 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 초기 pH 9.0에서 H₂O₂의 주입량을 0.1~1.0 M로 증가시키면서 H₂O₂의 주입농도가 각 유기성분의 분해에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 2의 결과에서 알 수 있듯이 산화제인 H₂O₂의 주입농도가 0.1 M에서 1.0 M로 10배로 증가하였음에도 불구하고 유기물 제거효과에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 Hwang 등[31]의 연구결과에서와 같이 폐수의 pH가 높을 경우 수중에 존재하는 카보네이트 이온에 의한(CO₃²⁻) 수산화 라디칼의 스캐빈저(scavenger) 효과와 Azbar 등[32,33]의 연구결과에서와 같이 과량으로 투입된 H₂O₂가 반응식 (1)과 같이 수산화 라디칼보다 산화도가 낮은 과산화 라디칼(hydroperoxyl radical, ·O₂H)을 생성하여 수산화 라디칼의 스캐빈저로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다.



UV/H₂O₂ 공정에 의한 테레프탈산 제조공정 폐수의 각 유기물 성분 제거율은 최대 15% 이내로 나타났으나, Fig. 3에 보인 색도제거 실험결과에서는 H₂O₂의 주입량이 0.1 M에서 1.0 M로 증가함에 따라 폐수의 색도는 60%에서 80%까지 효과적으로 제거되었다. 또한, UV/H₂O₂ 공정에 의한 유기물 및 색도제거 효과는 반응개시 후 30분 이내에 모두 종료되는 것으로 나타났다. 이와 같이 UV/H₂O₂ 공정에서 폐수의 색도 제거율이 높음에도 불구하고 유기물의 제거율이

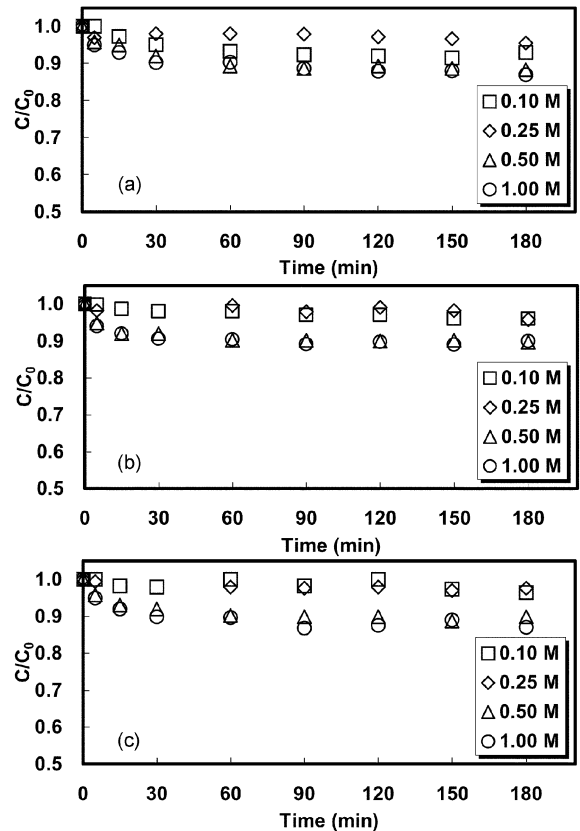


Fig. 2. Effect of H₂O₂ dosage on the degradation of organic compounds present in TPA wastewater by the UV/H₂O₂ system (a: TPA, b: IPA, c: BA).

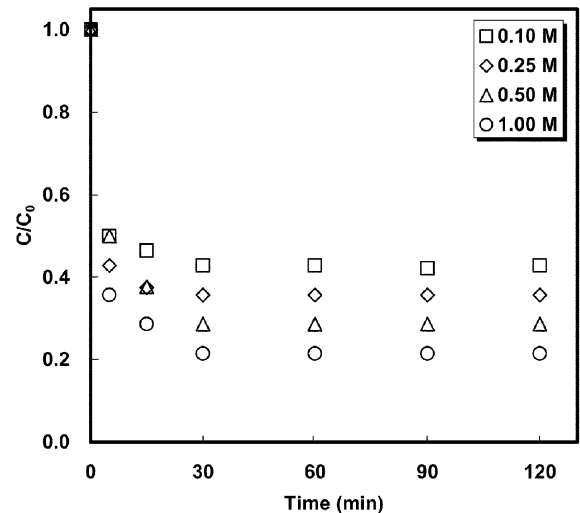


Fig. 3. Effect of H₂O₂ dosage on the decolorization of TPA wastewater in the UV/H₂O₂ system.

낮은 것은 난분해성의 테레프탈산, 이소프탈산 및 벤조산 성분보다 상대적으로 분해가 쉬운 염료성 성분이 먼저 분해되었기 때문인 것으로 판단된다.

3-2. Ozonation 공정

오존을 이용한 고급산화 공정에서 유기물의 분해는 오존 분자에 의한 직접산화와 오존 분자의 해리에 의해 발생하는 수산화 라디칼

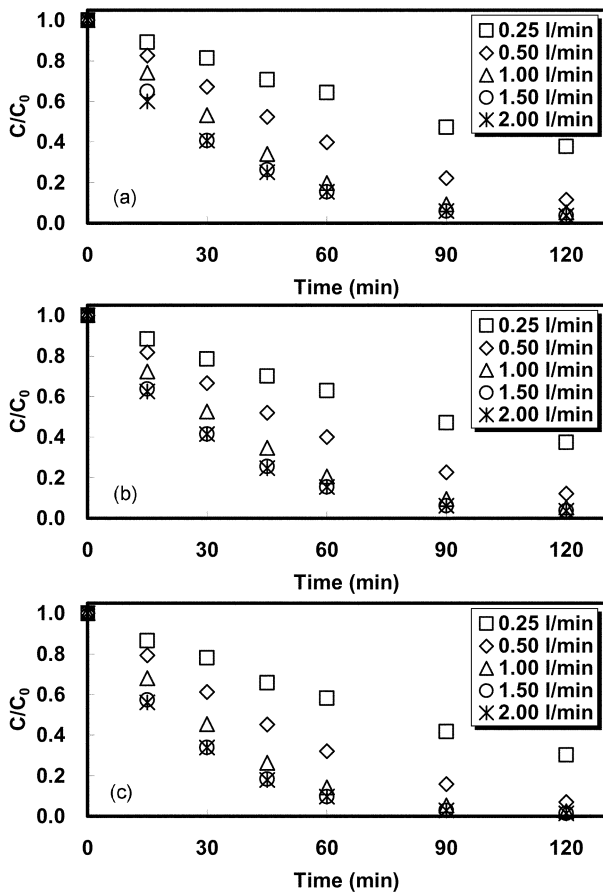


Fig. 4. Effect of ozone flow rate on the degradation of organics in the O₃ system (a: TPA, b: IPA, c: BA).

에 의한 간접산화가 동시에 작용하며 유기물의 분해능력은 반응 온도 및 pH 그리고 주입된 오존의 유량과 농도에 따라 달라지게 된다. Fig. 4에 오존 주입 유량에 따른 유기물 분해실험 결과를 나타내었다. 반응온도 25 °C, 오존 발생량 0.266 g/min에서 오존 주입 유량을 0.25~2.0 l/min로 증가시키며 실험을 수행하였다. 오존 유량이 증가함에 따라 폐수 중 함유된 테레프탈산, 이소프탈산 및 벤조산 성분의 분해율도 증가하였으나, 1.5 l/min 이상의 오존 유량에서는 분해율의 증가가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 오존 유량이 증가하더라도 온도에 따른 일정 용해도 이상의 오존은 용액에 녹아 반응에 참여하지 않고 반응기 외부로 배출되기 때문으로 판단되며, 상업적으로 생산되는 1~2% 농도의 오존가스의 용해도는 상온·상압 하에서 약 1~12 mg/L 정도로 낮은 것으로 보고되어 있다[38]. 오존 공정에서의 색도제거 결과를 Fig. 5에 나타내었다. UV/H₂O₂ 공정에서는 반응 개시 후 30 min 이내에 80%의 색도 제거율을 보였으나, 오존 단독공정에서는 반응 개시 후 30 min까지 초기 색도의 4.2배로 급격히 색도가 증가한 후 30~60 min을 기점으로 급격히 감소하여 120 min에는 약 99% 이상이 제거되는 것으로 나타났다. 이와 같은 초기 색도의 증가 현상은 Eftaxias 등[43]의 페놀 화합물의 분해 연구에서와 같이 방향족 유기물이 카테콜(catechol) → 퀴논(quinone) 유기산(organic acid)의 과정을 거쳐 최종적으로 물(H₂O)과 이산화탄소(CO₂)로 분해되는 것과 같이, 폐수에 포함되어 있는 프탈산 및 벤조산 성분이 분해되면 발생하는 퀴논(quinone)과 같은 유색의 중간생성물로 인해 초기 색도가 증가하였다가 오존 분자 및 수산화

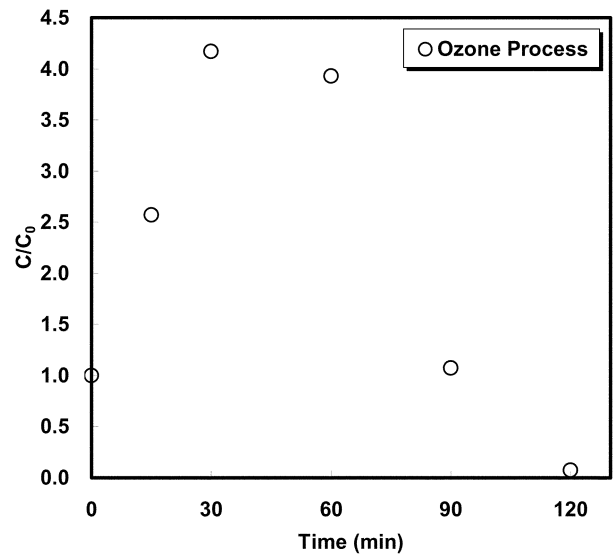


Fig. 5. Decolorization of TPA wastewater by the O₃ process.

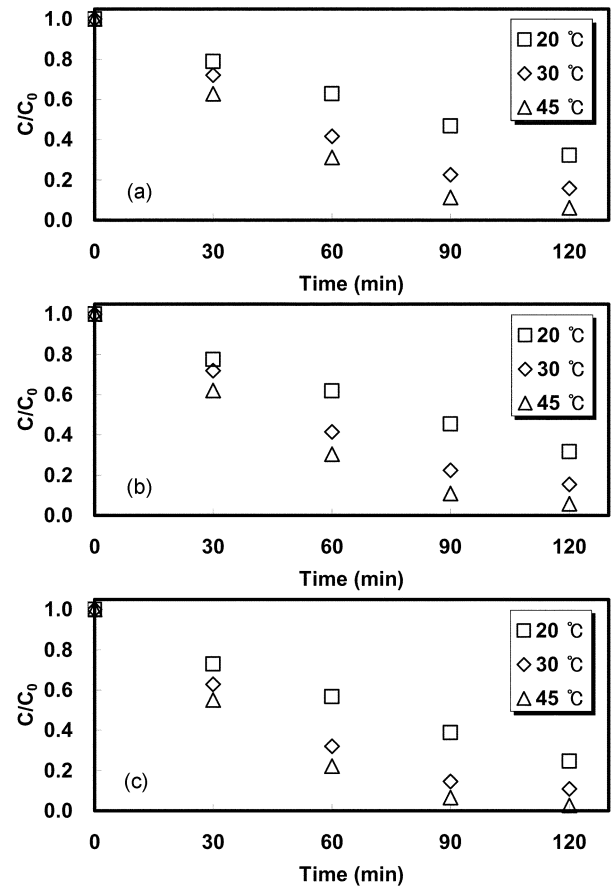


Fig. 6. Effect of temperature on the destruction of organics in the O₃ system (a: TPA, b: IPA, c: BA).

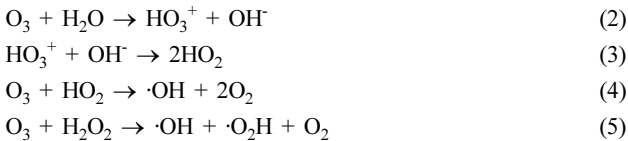
라디칼의 연속적인 산화반응에 의해 점차 저분자의 유기산으로 분해되면서 색도가 감소되는 것으로 판단된다. 고급산화 공정에 의한 다양한 방향족 유기화합물의 산화 분해 연구들에서 유사한 유기물 분해 반응 메커니즘을 확인 할 수 있다[39-44].

오존 공정에서 반응 온도가 유기물 분해에 미치는 영향을 조사하기 위해 오존 발생량을 0.266 g/min, 주입유량은 1.5 l/min으로 하고,

반응 온도를 20~45 °C로 달리하여 실험을 수행하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 오존 공정에서 반응 온도가 증가함에 따라 유기물의 분해 반응속도도 증가하는 것으로 나타났다. 반응 온도가 20 °C에서 30 °C로 증가할 때 120 min에서의 테레프탈산, 이소프탈산 벤조산의 분해율은 각각 16, 17, 14% 증가하였으나, 30 °C에서 45 °C로 증가하였을 때는 분해율이 각각 10, 9, 8%로 증가하여 반응 온도 증가에 따른 유기물 분해율 증가가 둔화되는 것으로 나타났다. 주어진 온도변화에 따른 유기물의 분해율은 45 °C에서 가장 높은 분해효율을 나타내었다. Lee 등[37, 45, 46]을 포함한 다수의 오존 공정에 의한 유기물 분해 연구결과들에서도 유사한 온도 의존성을 보였으며, 이와 같은 결과들은 반응 용액의 수온이 높아질수록 오존 기체의 용해도가 낮아지지만 수중에 용해된 오존의 자기분해속도가 빨라짐으로 인해 유기물의 분해속도도 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

3-3. O₃/H₂O₂ 공정

Azbar와 Suh 등[32-36]의 연구자들은 오존에 UV 또는 H₂O₂를 결합함으로써 폐수의 화학적 산소요구량 및 색도제거 효과를 상승시키고, 생 분해도(bio-degradability)를 증가시키는 효과를 얻었다. 오존은 식 (2)-(4)와 같이 수중에서 자가분해 되어 수산화 라디칼을 생성하기도 하지만, 식 (5)와 같이 H₂O₂와의 반응으로도 수산화 라디칼을 생성하게 된다.



이에 본 연구에서도 O₃/H₂O₂ 공정에 의한 테레프탈산 제조공정 폐수의 유기물 및 색도제거 연구를 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 실험조건은 0.266 g/min의 오존을 1.5 l/min로 주입하였으며, 온도는 45 °C, pH는 9.0에서 H₂O₂의 주입량을 5~50 mM로 증가시키며 실험을 수행하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 H₂O₂의 주입량이 증가함에 따라 각 유기물의 분해속도도 증가하였으며, 오존 단독공정에서와 같이 테레프탈산 및 이소프탈산에 비해 벤조산의 분해율이 더 높게 나타남을 알 수 있다. 그러나 H₂O₂의 주입량이 25 mM 이상에서는 오히려 유기물 분해율이 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 수중에 과량으로 존재하는 H₂O₂가 반응식 (1)과 같이 수산화 라디칼보다 산화도가 낮은 과산화 라디칼을 생성하여 수산화 라디칼의 스케빈저로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다[33, 34].

Fig. 8에 O₃/H₂O₂ 공정에서 H₂O₂의 주입농도에 따른 폐수의 색도제거 결과를 나타내었다. H₂O₂의 주입량이 증가할수록 색도제거 효과도 증가하였으며, H₂O₂의 주입량이 증가할수록 반응 초기 30 min 이내의 색도가 급격히 증가하였다가 30~60 min 이후에 급격히 감소하는 것으로 나타나 오존 공정에서와 유사한 분해 경향을 보였다. 또한 25 mM 이상의 H₂O₂ 주입농도에서는 유기물의 분해 실험결과와 유사하게 색도제거 효율에서도 큰 증가를 보이지 않음을 알 수 있었다. O₃/H₂O₂ 공정에서의 최적 H₂O₂ 주입량은 25 mM으로서, 반응시간 120 min 이내에 폐수의 테레프탈산, 이소프탈산 및 벤조산 성분 그리고 색도는 98% 이상 완벽히 제거되는 것으로 나타났다.

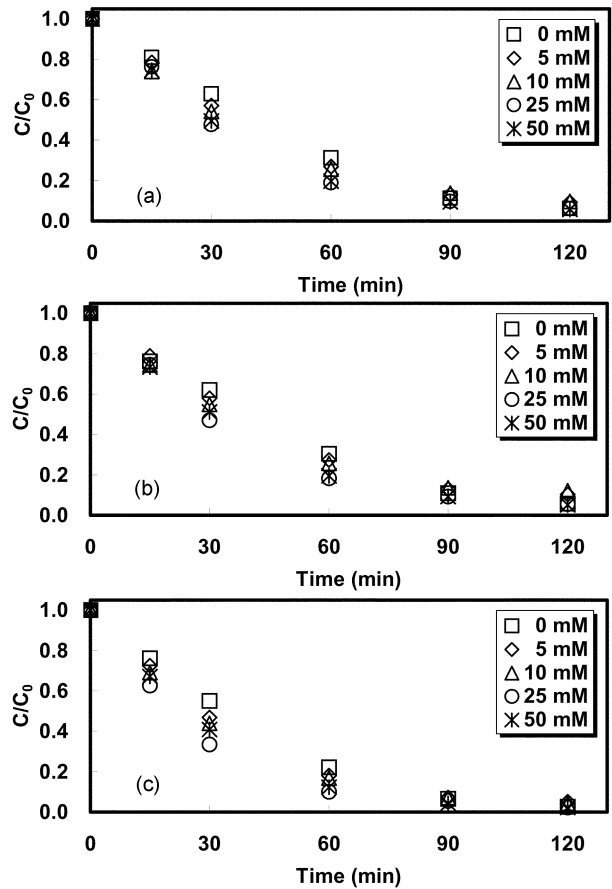


Fig. 7. Effect of H₂O₂ dosage on the degradation of organics in the O₃/H₂O₂ system(a: TPA, b: IPA, c: BA, Temp.: 45 °C).

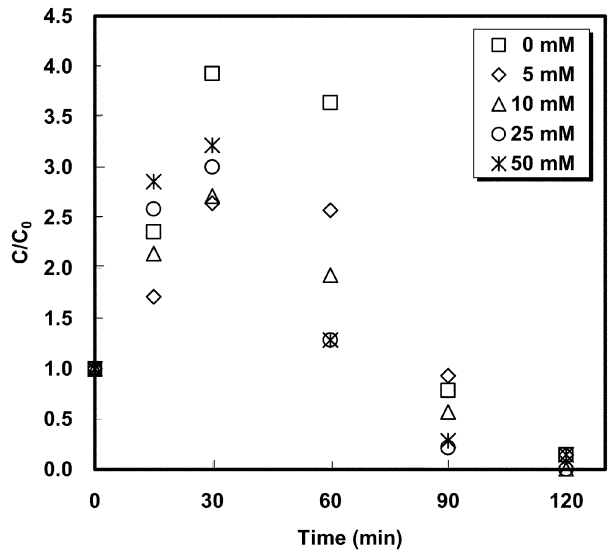


Fig. 8. Effect of H₂O₂ dosage on the decolorization of TPA wastewater by the O₃/H₂O₂ system (Temp.: 45 °C).

3-4. UV/H₂O₂/O₃ 공정

UV/H₂O₂ 공정, O₃ 공정, O₃/H₂O₂ 공정 실험결과에서 유기물 분해효과가 높은 것으로 나타난 오존과 색도제거에 효과가 높은 UV/H₂O₂ 공정을 결합한 UV/H₂O₂/O₃ 공정에 의한 TPA 제조공정 폐수의 유기물 및 색도제거 실험결과를 Fig. 9와 10에 나타내었다. UV/

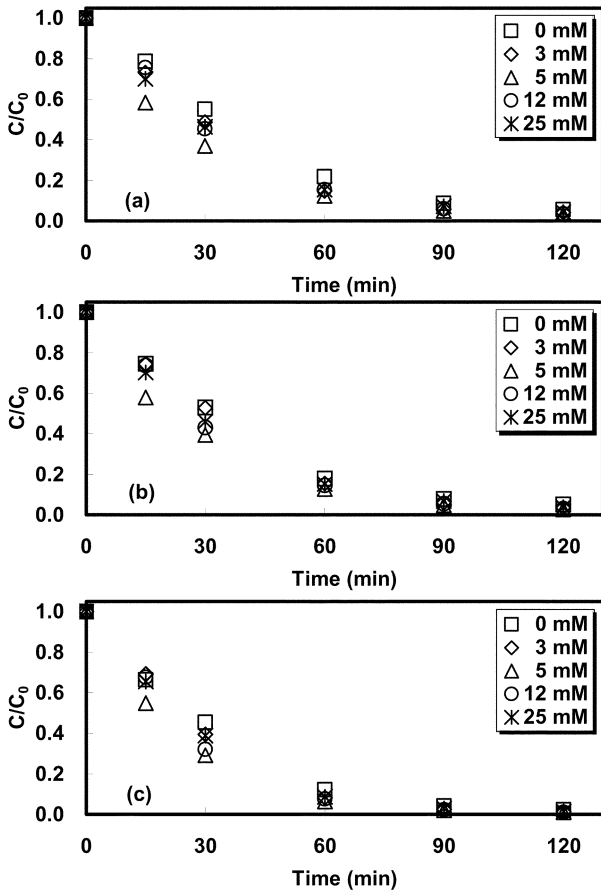


Fig. 9. Effect of H₂O₂ dosage on the degradation of organics in the UV/H₂O₂/O₃ system (a: TPA, b: IPA, c: BA, Temp.: 45 °C).

H₂O₂/O₃ 공정에서의 수산화 라디칼 생성 반응식은 식 (2)~(5)와 함께 아래 식 (6)에 의해서도 생성된다.



실험은 UV 조사와 함께, 0.266 g/min의 오존을 1.5 l/min의 유량으로 일정하게 주입하였으며, 온도 45 °C, pH 9.0에서 H₂O₂의 주입량을 3~25 mM로 증가시켜가며 유기물 및 색도 제거에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 9에 보인 바와 같이 O₃/H₂O₂ 공정에서와 유사하게 H₂O₂의 주입량이 증가할수록 각 유기물의 분해율도 증가하였으나, H₂O₂의 주입량이 5 mM 이상에서는 오히려 유기물의 분해율이 감소하는 것으로 나타났다. 또한, Fig. 10에 나타낸 H₂O₂ 주입량에 따른 폐수의 색도제거 실험 결과에서도 H₂O₂의 주입량이 증가할수록 색도제거효과는 큰 것으로 나타났으며, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서의 최적 H₂O₂ 주입량은 5 mM로서 반응시간 120 min 이내에 테레프탈산, 이소프탈산 및 벤조산 그리고 색도가 모두 99% 이상 제거되었다.

3-5. 고급산화공정별 유기물 및 색도제거율 비교

Fig. 11과 12에 본 연구에서 검토된 UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정의 최적 분해조건에서의 유기물 제거 효과와 색도제거율을 각각 비교하였다. 오존을 산화제로 사용한 공정에서는 모두 0.266 g/min의 오존을 1.5 l/min의 유량으로 일정하게 공급하였다.

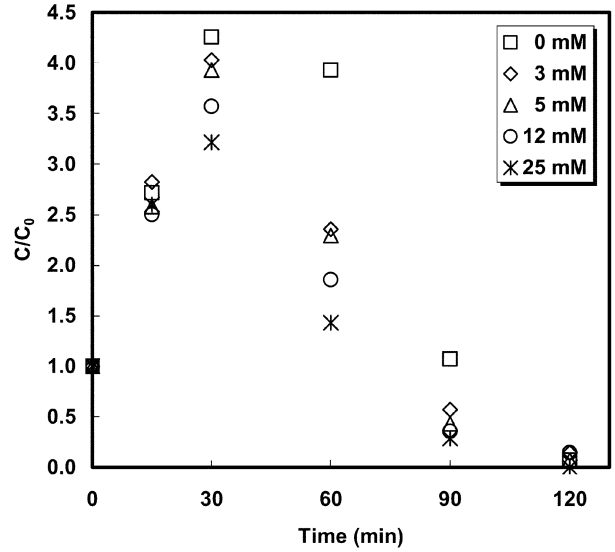


Fig. 10. Effect of H₂O₂ dosage on the decolorization of TPA wastewater by the UV/H₂O₂/O₃ system (Temp.: 45 °C).

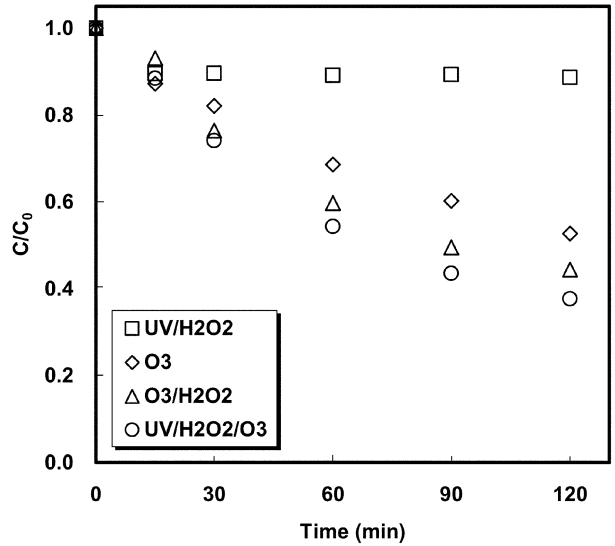


Fig. 11. Removal of COD by the different combinations of AOP processes.

UV/H₂O₂ 공정에서 주입된 H₂O₂의 농도는 0.5 M이었으며, O₃/H₂O₂ 공정에서는 25 mM의 H₂O₂를 주입하였다. UV/H₂O₂/O₃ 공정에서는 UV 조사와 함께 5 mM의 H₂O₂를 주입하였다. 적용된 고급산화공정에서의 유기물 제거효과는 UV/H₂O₂ < O₃ < O₃/H₂O₂ < UV/H₂O₂/O₃ 공정 순이었으며, UV/H₂O₂ 공정과 O₃ 단독 공정에서의 유기물 제거율은 각각 10, 47%로 낮았으나, 두 공정의 산화제를 재조합 한 O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서의 유기물 제거율은 각각 56, 63%로 높게 나타났다. 또한, UV/H₂O₂ 공정에서 10%의 유기물 분해를 위해 0.5 M의 H₂O₂가 소요된 것에 비해 O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서는 각각 25, 5 mM의 사용으로도 유기물 제거율을 56, 63%까지 향상시킬 수 있었다. 또한 Fig. 12의 색도제거 실험결과에 따르면, UV/H₂O₂ 공정은 반응 개시 후 색도는 급격히 감소하여 약 15 min 만에 80%가 감소하였으나, 더 이상의 제거 효과는 없이 일정해지는 것에 비해 O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서는 모두 초기 30 min 동안에 급격한 색도의 증가를 보였으나 60 min 이후 빠르게 감소

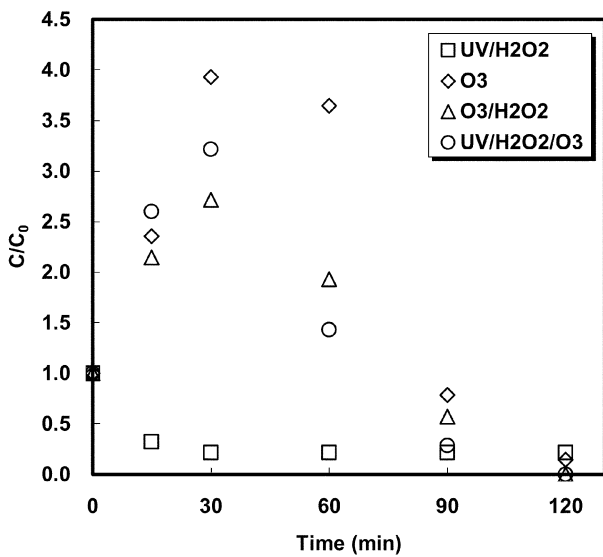


Fig. 12. Comparison of different AOPs for the removal of color from the TPA wastewater.

하여 120 min에서는 모두 98% 이상의 색도 제거율을 보였다. 색도 제거율 면에서는 UV/H₂O₂ 공정이 O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃ 공정에 비해 높은 효율을 보이고 있으나, 색도제거와 전체 유기물 제거 효율 그리고 주입된 H₂O₂의 농도를 동시에 고려시 UV/H₂O₂ 공정 또는 O₃ 단독 공정에 비해 두 공정의 산화제를 재조합 한 UV/H₂O₂/O₃ 공정이 테레프탈산 제조공정 폐수의 유기물 및 색도제거에 보다 효과적이며, 산화제로 사용된 H₂O₂의 주입량도 0.5 M에서 5 mM로 감소되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

테레프탈산 제조공정에서 발생하는 고농도의 색도성 알칼리 폐수 처리를 위해 검토된 다양한 고급산화공정에서의 유기물 및 색도제거 효율은 UV/H₂O₂ < O₃ < O₃/H₂O₂ < UV/H₂O₂/O₃ 공정의 순서로 나타났다. 또한, 오존 실험에서는 오존 유량과 함께 반응 온도가 유기물의 분해속도에 미치는 효과가 큰 것으로 나타났으며, 주어진 실험 조건에서 반응 온도 45 °C 일때 가장 높은 효율을 보였다. UV/H₂O₂ 공정에서의 최적 H₂O₂ 주입량은 0.5 M, O₃/H₂O₂ 공정에서 최적 H₂O₂ 주입량은 25 mM, UV/H₂O₂/O₃ 공정에서의 최적 H₂O₂ 주입량은 5 mM로서 UV/H₂O₂ 공정과 O₃ 공정의 결합에 의해 산화제로 사용된 H₂O₂의 사용량을 효과적으로 감소시킴과 동시에 수산화 라디칼 발생량 증가를 통한 유기물 분해 및 색도 제거율의 향상시키는 시너지 효과를 얻을 수 있었다. UV/H₂O₂/O₃ 공정에 의해 테레프탈산 제조공정 폐수의 주요 성분인 테레프탈산, 이소프탈산 그리고 벤조산 성분은 120 min 이내에 모두 99% 이상 효과적으로 제거되었으나, 화학적 산소요구량(COD)을 기준으로 한 전체 유기물 제거율은 63%로 방향족 화합물의 분해에 의해 중간체로 생성된 유기산 및 저분자 물질들이 처리수에 존재함으로써 화학적 산소요구량 값을 높게 유지하는 것으로 추정된다. 따라서, 오존을 이용한 고급산화 공정을 생물학적 처리공정의 전처리 공정으로 적용한다면 테레프탈산 제조공정 폐수에 존재하는 고농도의 난분해성 프탈산 및 벤조산을 빠른 시간내에 효과적으로 제거함으로써, 생

물학적 처리 공정에서의 부하를 감소시켜 처리 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 출연금으로 수행한 지역혁신센터(RIC) 사업의 연구결과이며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- Dai, G., Cui, L., Song, L., Gong, N., Chen, J., Zhao, R., Wang, S., Chang, H. C. and Wang, X., "Terephthalic Acid Occupational Exposure and Its Effect on Organ Functions in Fiber Workers," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **20**(1), 209-214(2005).
- Zhang, X. X., Cheng, S. P., Wan, Y. Q., Sun, S. L., Zhu, C. J., Zhao, D. Y. and Pan, W. Y., "Degradability of Five Aromatic Compounds in a Pilot Wastewater Treatment System," *Int. Biodegrad. Biodegrad.*, **58**(2), 94-98(2006).
- Wang, Q. B., Xu, H. B. and Li, X., "Solubility of Terephthalic Acid in Aqueous Acetic Acid from 423.15 to 513.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, **233**(1), 81-85(2005).
- Wen, Y. Z., Tong, S. P., Zheng, K. F., Wang, L. L., Lv, J. Z. and Lin, J., "Removal of Terephthalic Acid in Alkalinized Wastewater by Ferric Chloride," *J. Hazard. Mater. B*, **138**(1), 169-172(2006).
- Ryu, W. R., Cho, M. H., Choi, J. S. and Yang, Y. W., "A Study on Physicochemical Treatment of Terephthalic Acid in Polyester Weight-loss Wastewater," *J. KSEE*, **20**(7), 927-936(1998).
- Kang, D. Z., Hong, Y. P. and Lee, J. H., "PCR Detection of Terephthalic Acid Degrading *Comamonas Testosterone* in Soil," *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **31**(2), 177-181(2003).
- Kim, J. H., Rhee, C. H., Woo, C. J., Joo, G. J., Seo, S. K. and Park, H. D., "Isolation and Characterization of Terephthalic Acid Degrading Bacteria," *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **27**(2), 118-123(1999).
- Wang, J., Chen, L., Shi, H., Qian, Y., "Microbial Degradation of Phthalic Acid Esters Under Anaerobic Digestion of Sludge," *Chemosphere*, **41**(8), 1245-1248(2000).
- Suh, S. K., "Treatment of Polyester Weight Loss Wastewater Using Strains Degrading Ethylene Glycol and Terephthalic Acid," *Kor. J. Env. Hlth. Soc.*, **27**(3), 43-48(2001).
- Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T. and Ohta, K., "Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Dibutyl Phthalate in Aqueous Solution-kinetics, Mineralization and Reaction Mechanism," *Chem. Eng. J.*, **125**(1), 59-66(2006).
- Lee, S. M., Jo, H. J., Kim, J. G. and Jung, J. H., "Radiation Treatment of Terephthalic Acid Andethylene Glycol by Using Gamma-ray," *J. KSWQ*, **20**(5), 452-456(2004).
- Ahn, S. H., Joung, S. N., Yoo, K. P., Noh, M. J., Han, J. H. and Han, S. H., "Oxidation Characteristics of Phthalic and Adipic Acids by Supercritical Water," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(4), 390-395(1998).
- Park, T. J., Lim, J. S., Lee, Y. W. and Kim, S. H., "Catalytic Supercritical Water Oxidation of Wastewater from Terephthalic Acid Manufacturing Process," *J. Supercritical Fluids*, **26**(3), 201-213(2003).
- Lee, J. W., Chung, S. J., Balaji, S., Kokovkin, V. V. and Moon, I. S., "Destruction of EDTA Using Ce(IV) Mediated Electrochem-

- ical OXidation: A Simple Modeling Study and Experimental Verification," *Chemosphere*, **68**(6), 1067-1073(2007).
15. Balaji, S., Kokovkin, V. V., Chung, S. J. and Moon, I. S., "Destruction of EDTA by Mediated Electrochemical Oxidation Process: Monitoring by Continuous CO₂ Measurements," *Water Res.*, **41**(7), 1423-1432(2007).
 16. Manickam, M., Balaji, S., Chung, S. J. and Moon, I. S., "Silver Mediated Electrochemical Oxidation: Production of Silver(II) in Nitric Acid Medium and *in situ* Destruction of Phenol in Semi Batch Process," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(2), 231-236(2007).
 17. Balaji, S., Chung, S. J., Manickam, M., Ramesh, T. and Moon, I. S., "Preliminary Studies Using Hybrid Mediated Electrochemical Oxidation(HMEO) for the Removal of Persistent Organic Pollutants(POPs)," *Water Sci. Technol.*, **55**(1-2), 261-266(2007).
 18. Balaji, S., Chung, S. J., Manickam, M. and Moon, I. S., "Cerium(IV) Mediated Electrochemical Oxidation Process for the Destruction of Various Organic Pollutants in Batch and Continuous Organic Feeding Modes," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(6), (2007)(In Press).
 19. Kokovkin, V. V., Chung, S. J., Balaji, S., Manickam, M. and Moon, I. S., "Investigation of Electrochemical Cell Current Requirements for Toxic Organic Waste Destruction in Ce(IV)-MEO Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(5), (2007)(In press).
 20. Jun, J. C., Kwon, T. O. and Moon, I. S., "Treatment of TNT Red Water by the Ozone-based Advanced Oxidation Processes," *Korean Chem. Eng. Res.*, (2007)(In press).
 21. Kwon, T. O., Park, B. B. and Moon, I. S., "Destruction of Acetic Acid Using Various Combinations of Oxidants by an Advanced Oxidation Processes," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, (2007)(In press).
 22. Ramesh, T., Kwon, T. O. and Moon, I. S., "A Total Solution for Simultaneous Organic Degradation and Particle Separation Using Photocatalytic Oxidation and Submerged Microfiltration Membrane Hybrid Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(6), 938-944 (2005).
 23. Ramesh, T., Kwon, T. O., Jun, J. C., Balaji, S., Matheswaran, M. and Moon, I. S., "Application of Several Advanced Oxidation Processes for the Destruction of Terephthalic Acid(TPA)," *J. Hazard. Mater.*, **142**(1-2), 308-314(2006).
 24. Andreozzi, R. and Marotta, R., "Removal of Benzoic Acid in Aqueous Solution by Fe(III) Homogeneous Photocatalysis," *Water Res.*, **38**(5), 1225-1236(2004).
 25. Taborda, A. V., Brusa, M. A. and Grella, M. A., "Photocatalytic Degradation of Phthalic Acid on TiO₂ Nanoparticles," *Appl. Catal.: General*, **208**(1-2), 419-426(2001).
 26. Ramesh, T., Kwon, T. O. and Moon, I. S., "Degradation of Phthalic Acids and Benzoic Acid from Terephthalic Acid Wastewater by Advanced Oxidation Processes," *J. Environ. Sci. Health Part A*, **41**(8), 1685-1697(2006).
 27. Guzzella, L., Feretti, D. and Monarca, S., "Advanced Oxidation and Adsorption Technologies for Organic Micropollutant Removal from Lake Water Used as Drinking-water Supply," *Water Res.*, **36**(17), 4307-4318(2002).
 28. Maldonado, M. I., Malato, S., Perez-Estrada, L. A., Gernjak, W. and Oller, I., "Partial Degradation of Five Pesticides and an Industrial Pollutant by Ozonation in a Pilot-plant Scale Reactor," *J. Hazard. Mater. B*, **138**(2), 363-369(2006).
 29. Kurniawan, T. A., Lo, W. H. and Chan, G. Y. S., "Degradation of Recalcitrant Compounds from Stabilized Landfill Leachate Using a Combination of Ozone-GAC Adsorption Treatment," *J. Hazard. Mater. B*, **137**(1), 443-455(2006).
 30. Behnajady, M. A., Modirshahla, N. and Fathi, H., "Kinetic of Decolorization of an azo dye in UV Alone and UV/H₂O₂ Processes," *J. Hazard. Mater. B*, **136**(3), 816-821(2006).
 31. Hwang, S. H., Bouwer, E. J., Larson, S. L. and Davis, J. L., "Decolorization of Alkaline TNT Hydrolysis Effluents Using UV/H₂O₂," *J. Hazard. Mater. B*, **108**(1-2), 61-67(2004).
 32. Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K., "Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent," *Chemosphere*, **55**(1), 35-43(2004).
 33. Jung, J. H., Suh, H. and Mohseni, M., "A Study on the Relationship Between Biodegradability Enhancement and Oxidation of 1,4-dioxane Using Ozone and Hydrogen Peroxide," *Water Res.*, **38**(10), 2596-2604(2004).
 34. Balcioglu, I. A. and Otker, M., "Treatment of Pharmaceutical Wastewater Containing Antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ Processes," *Chemosphere*, **50**(1), 85-95(2003).
 35. Espugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. and Rodriguez, M., "Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation," *Water Res.*, **36**(4), 1034-1042(2002).
 36. Heredia, J. B., Torregrosa, J., Dominquez, J. R. and Peres, J. A., "Comparison of the Degradation of p-hydroxybenzoic Acid in Aqueous Solution by Several Oxidation Processes," *Chemosphere*, **42**(4), 351-359(2001).
 37. Lee, C. G. and Kim, M. C., "A Study of Ozone Oxidation of Methylene Blue," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(3), 366-371(2005).
 38. Langlais, B., Reckhow, D. A. and Brink, D. R., *Ozone in water Treatment Application and Engineering*, Lewis Publishers, Inc., USA(1991).
 39. Wu, D., Liu, M., Dong, D. and Zhou, X., "Effects of Some Factors During Electrochemical Degradation of Phenol by Hydroxyl Radicals," *Microchem. J.*, **85**(2), 250-256(2007).
 40. Diagne, M., Oturan, N. and Oturan, M. A., "Removal of Methyl Parathion from Water by Electrochemically Generated Fenton's Reagent," *Chemosphere*, **66**(5), 841-848(2007).
 41. Klan, P. and Vavrik, M., "Non-catalytic Remediation of Aqueous Solutions by Microwave-assisted Photolysis in the Presence of H₂O₂," *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **177**(1), 24-33(2006).
 42. Matykiewiczova, N., Kurkova, R., Klanova, J. and Klan, P., "Photochemically Induced nitration and Hydroxylation of Organic Aromatic Compounds in the Presence of Nitrate or Nitrite in Ice," *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **187**(1), 24-32(2007).
 43. Eftaxias, A., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A. and Stuber, F., "Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol over Active Carbon Catalyst: Global Kinetic Modeling Using Simulated Annealing," *Appl. Catal. B: Environmental*, **67**(1-2), 12-23(2006).
 44. Moctezuma, E., Leyva, E., Palestino, G. and Lasa, H. D., "Photocatalytic Degradation of Methyl Parathion: Reaction Pathways and Intermediate Reaction Products," *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **186**(1), 71-84(2007).
 45. Kim, J. S., "A Study on the Removal of Color and Turbidity in Landfill Leachate with O₃/H₂O₂ Oxidation Process," *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **15**(6), 660-667(1998).
 46. El-Din, M., Smith, D. W., Monami, F. A. and Wang, W., "Oxidation of Resin and Fatty Acids by Ozone: Kinetics and Toxicity Study," *Water Res.*, **40**(2), 392-400(2006).