

고농도 페놀 폐수의 습식산화와 호기성 생물학적 통합처리

최 호 준 · 이 승 호 · ¹유 용 호 · ²윤 왕 래 · † 서 일 순
건국대학교 화학공학과, ¹삼성엔지니어링 기술연구소, ²한국에너지기술연구원 신에너지연구부
(접수 : 2007. 4. 23., 게재승인 : 2007. 8. 3.)

Integrated Wet Oxidation and Aerobic Biological Treatment of the Wastewater Containing High Concentration of Phenol

Ho-Jun Choi, Seung-Ho Lee, Yong-Ho Yu¹, Wang-Lai Yoon², and Il-Soon Suh[†]
Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea
¹R&D Center, Samsung Engineering Co., Ltd.
²Hydrogen/Fuel Cell Research Department, Korea Institute of Energy Research
(Received : 2007. 4. 23., Accepted : 2007. 8. 3.)

The treatment of a model wastewater containing high concentration, 10 g/l, of phenol in an integrated wet oxidation-aerobic biological treatment was investigated. Partial wet oxidation under mild operating conditions was capable of converting the original phenol to biodegradable organic acids such as maleic acid, formic acid and acetic acid, the solution of which was subjected to the subsequent aerobic biological treatment. The wet oxidation was carried out at 150°C and 200°C and the initial pH of 1 to 12. The high temperature of 200°C and the acidic initial condition in the wet oxidation led to effluents of which biodegradability was higher in the subsequent biological oxidation process, as assessed by chemical oxygen demand (COD) removal. Homogeneous catalyst of CuSO₄ was also used for increasing the oxidation rate in the wet oxidation at 150°C and initial pH of 3.0. However, the pretreatment with the catalytic wet oxidation resulted in effluents which were less biodegradable in the aerobic biological process compared to those out of the non-catalytic wet oxidation at the same operating conditions.

Key Words : Phenol wastewater, wet oxidation, biological oxidation, integrated treatment, biodegradability

서 론

습식산화반응은 폐수에 녹아 있는 유기물을 산소를 산화제로 사용하여 고온 (150~320°C) 고압 (10~220 bar)의 반응조건에서 이산화탄소와 물로 산화시키는 반응이다(1, 2). 생물학적 처리에는 기질 저해작용 등의 이유로 높은 농도이나 소각하기에는 에너지 소모를 고려할 때 낮은 농도의 폐수 처리에 적합하다. 습식산화반응은 에틸렌 크래커와 정유공정 등에서 생성되는 페놀과 같은 고분자량 화합물과 spent caustics 등의 고강도 산업폐수 처리, 공정 액상 유출수의 처리와 회수 및 생물학적 슬러지의 탈수 등을 위한 개량과 휘발성분의 제거 등에 적용된다. 에틸렌 spent caustics의 습식산화에는 200~220°C의 반응온도를, 활성탄의

재생을 위한 습식산화에는 220~260°C, 고농도 나프텐산 및 크레실산 등을 포함한 정유공정 spent caustics의 습식산화에는 260~280°C, 제지 슬러지의 완전산화에는 280~320°C의 반응온도를 각각 사용한다. 습식산화의 혹독한 반응조건을 완화시키기 위하여, 물에 녹는 CuSO₄와 같은 금속염 균일 촉매와 귀금속 (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) 및 산화금속 (CuO, ZnO, MnO₂, CoO, Fe₂O₃, CeO₂, SnO₂, NiO)을 이용한 불균일 촉매가 습식산화반응에 이용된다(3, 4).

페놀 등 고분자량 화합물의 습식산화 반응에서 폐수 중의 유기화합물 대부분은 이산화탄소로 산화되지만 일부는 초산 및 개미산 등의 저분자량 유기산들로 전환된다(5). 저분자량 유기산들을 습식산화에서 완전히 산화시키려면 고온 고압의 혹독한 반응조건을 사용하여야 한다(6, 7). 그러나 저분자량 유기산은 생물학적으로 쉽게 산화되기 때문에 습식산화공정을 생물학적 폐수처리의 전처리 공정으로 사용하면 생성되는 저분자량 유기산의 습식산화를 위한 반응조건을 완화시킬 수 있다(8, 9). 본 연구에서는 고농도 페놀폐수의 처리공정에서 전처리 공정에 해당하는

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering,
Konkuk University, Seoul 143-701, Korea
Tel : +82-2-450-3509, Fax : +82-2-458-3504
E-mail : issuh@konkuk.ac.kr

습식산화반응의 반응온도, 초기 pH 및 CuSO₄ 균일촉매 등이 후처리 공정에 해당하는 습식산화 생성물의 호기성 생물학적 처리에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

반응기 및 반응기운전

페놀습식산화반응은 1 ℓ 고온고압반응기 (R-201, Reaction 엔지니어링)에서 회분식으로 수행되었다. 습식산화반응 중 반응온도는 150℃와 200℃에서, 산소분압은 25 기압에서, 그리고 교반기 회전속도는 800 rpm에서 일정하게 유지하였다. 균일촉매는 CuSO₄를 사용하였다. 10 g/ℓ 페놀을 함유한 합성폐수 500 ml를 반응기내에 주입한 후, 반응기 밀폐와 동시에 주어진 교반기 회전속도를 유지하면서 설정 반응온도까지 가열시켰다. 예열기간 동안 반응기 내에 잔존하는 산소가 페놀 산화에 영향을 미치지 못하도록 합성폐수 주입 후 질소 가스를 분사시켜서 용존산소를 제거하였다. 온도가 반응온도에 도달하면 압력조절기를 이용하여 설정압력까지 산소로 가압하여 정해진 반응압력을 유지하였다. 합성폐수의 초기 pH는 황산 및 수산화나트륨 수용액으로 조절하였다.

전처리 습식산화 생성물의 호기성 생물학적 처리에는 2.5 ℓ 교반 생물반응기 (BIOSTAT B, B. BRAUN; 코바이오택) 2대를 사용하였으며, 29℃, pH 7.0, 공기 유량 2 ℓ/min, 교반속도 500 rpm의 반응조건으로 회분식 운전을 하였다. 교반기 회전속도, 반응온도, pH 및 용존산소농도는 온라인으로 측정하였다.

미생물 순응 및 식종

생물학적 산화에 건국대학교 일감호 호수에서 채취한 균을 사용하였다. 채취한 호수물을 24시간 방치하여 침전물을 제거하였다. 상등액 중의 균을 포도당 (4 g/ℓ)으로 1주일 동안 증식시킨 후 초산 (1.95 g/ℓ)으로 순응시켜서 사용하였다. 미생물 성장에 필요한 무기물은 다음 조성 (g/ℓ)으로 주입하였다; K₂HPO₄ (1.088), KH₂PO₄ (0.425), Na₂HPO₄ · 12H₂O (2.230), NH₄Cl (0.085), MgSO₄ · 7H₂O (1.125), CaCl₂ (1.375), FeCl₂ · 6H₂O (0.013).

분석방법

시료는 11000 g로 10 분간 원심분리한 후 상등액을 여과하여 분석하였다. 화학적 산소요구량 COD는 분광광도계 (Hach DR2000; Palintest Photometer 7000)를 이용한 중크롬산염 환원법으로 측정하였다. 반응물 및 생성물인 페놀, 초산, 개미산, 옥살산, 숙신산, 말레산, 히드로퀴논 및 카테콜의 농도는 역상 고성능액체크로마토그래피 HPLC (Shimadzu LC-10Avp)의 UV-VIS 분광광도검출기 (SPD-M10Avp)를 이용하여 210 nm 파장에서 측정하였다. 유기산 컬럼 (Alltech Prevail, 5 μm, 250 x 4.6 mm)을 사용하였다. 이동상으로는 20 wt% H₃PO₄ 수용액으로 pH를 2.0으로 조절한 25 mM KH₂PO₄ 수용액을 사용하였으며, 이동상 유량은 0.7 ml/min에서 유지하였다. 자동시료주입기(SIL-10ADvp)를 사용하여

5 μl의 시료를 주입하였다. 오프라인 pH는 pH 미터 (Orion Model 370)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

페놀 습식산화

Fig. 1a는 반응온도 200℃, 기상 산소분압 25.8 bar, 교반속도 800 rpm 조건에서의 전처리 페놀 습식산화에서 페놀, COD, 초산 및 개미산 농도의 변화를 나타낸다.

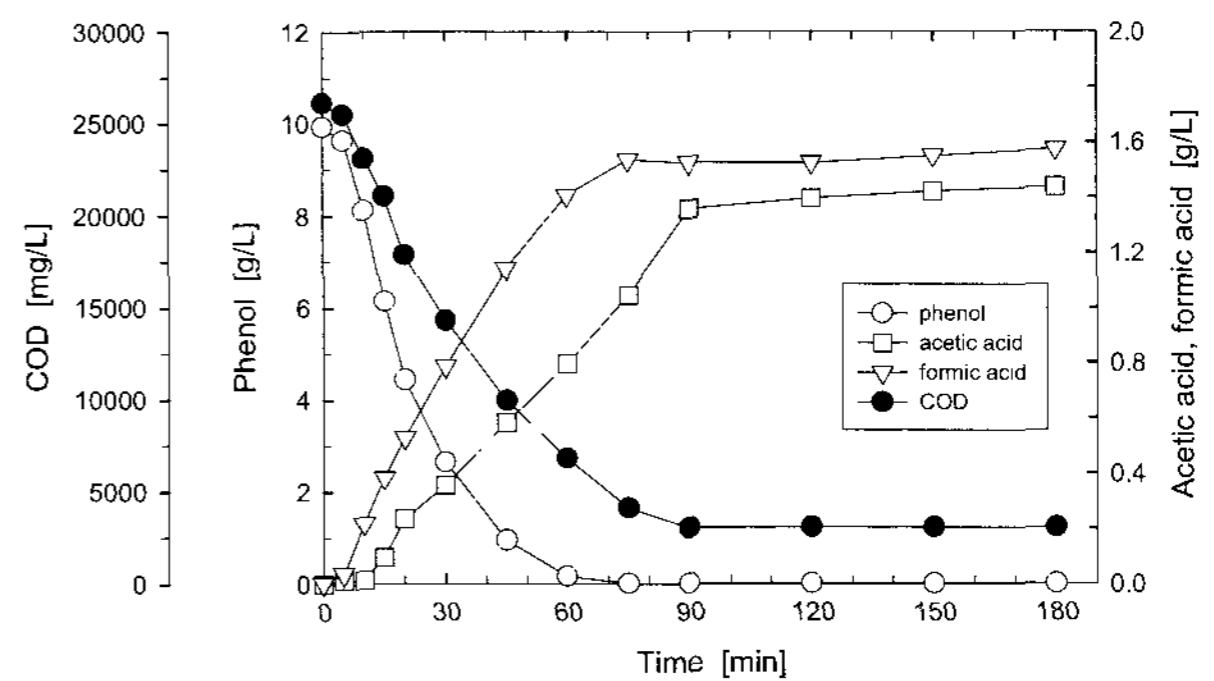


Figure 1a. Phenol acetic acid, formic acid, and COD concentrations during the wet oxidation of phenol at 200℃.

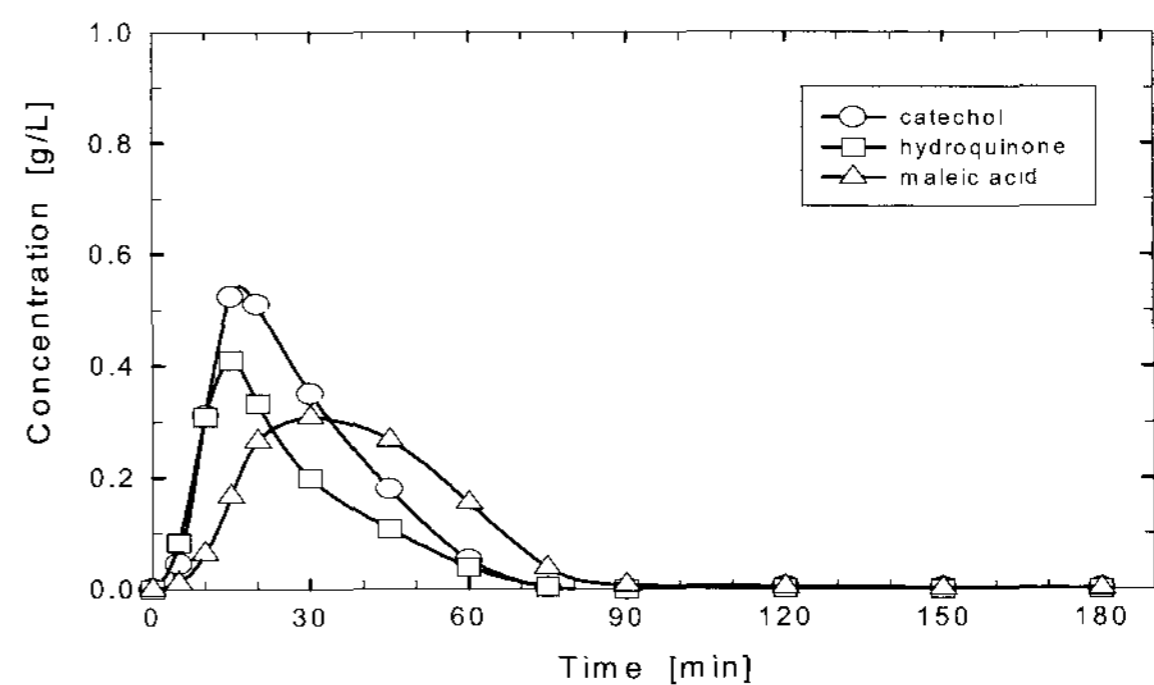


Figure 1b. Intermediates formed during the wet oxidation of phenol at 200℃.

반응온도 도달 후 최초시료는 무색을 나타내었고, 산소 주입 후에는 반응시간이 경과함에 따라 시료는 갈색, 암갈색, 다시 갈색, 무색으로 변화하였다. 산소 없이 상온에서 반응온도 200℃까지 가열하는 동안 페놀의 열분해는 일어나지 않아서, 가열전과 반응온도에 도달한 후 최초시료의 페놀농도는 거의 같은 값을 보였다. 10.6 g/ℓ의 고농도 페놀이 완전히 소멸되는데 약 90분이 소요되었으며, COD는 반응초기에 26.10 g/ℓ에서 반응시간 90분이 소요된 후 약 3.05 g/ℓ까지 감소한 후 거의 일정한 값을 나타내었다. 페놀이 산화 분해되면서 초산 및 개미산 등의 저분자량 유기산이 생성되었다. 저분자량 유기산은 습식산화반응 중 일반적으로 잘 산화 분해되지 않는 성분으로(5, 6), 초산농도는 반응초기 페놀 및 COD 농도가 감소하는 동안에 증가한 후 반응시간 90분 이후에는 거의 일정한 값을 유지

하였다. 초산 (1.438 g/l)과 개미산 (1.575 g/l)은 200°C 습식산화에서 거의 분해되지 않는 난분해성 생성물로 최종생성물 COD의 68%에 해당하였다.

Fig. 1b는 200°C 습식산화반응에서의 중간생성물 카테콜, 히드로퀴논 및 말레산 등의 농도 변화를 나타낸다. 페놀 습식산화반응은 복잡한 병렬반응과 연계반응으로 구성된 반응경로로 진행된다(5). 이들 중간생성물은 연계반응의 특성인 최대농도를 보였고, 카테콜과 히드로퀴논의 최대농도가 먼저 관찰되었으며 저분자량 유기산 중 하나인 말레산의 최대농도는 나중에 관찰되었다. 이들 중간생성물 외에도 40 개 이상의 피크가 HPLC 크로마토그램에 나타났다. 특히 페놀의 초임계 및 촉매 습식산화에서는 페놀보다 더 유해한 다중고리화합물이 생성된다고 보고되었다(10).

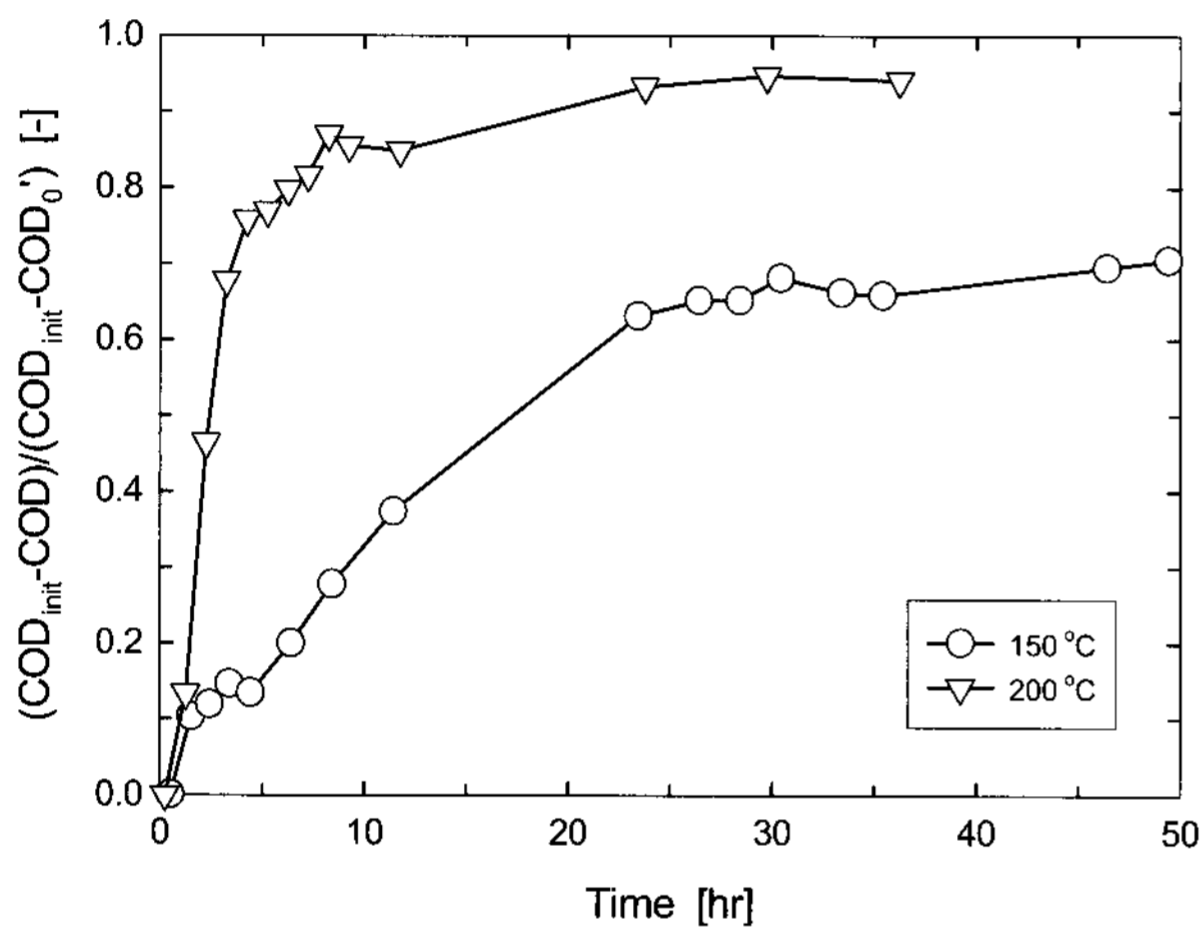


Figure 2. Effect of the temperature used for the wet oxidation at the initial pH of 5.0 on the COD removal during the aerobic biological treatment.

호기성 생물학적 처리

페놀 습식산화 반응온도가 후처리 호기성 생물학적 공정에서 COD 제거에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 호기성 생물학적 처리공정에서의 COD 제거율은 습식산화 생성물을 미생물 배양액에 첨가하기 전의 생물학적 산소 요구량 COD₀를 첨가 후 발생하는 부피변화로 보정한 생물학적 산소요구량 COD₀'과 첨가한 후의 배양액 최초 생물학적 산소요구량 COD_{init}를 이용하여 정의하였다. 습식산화에서 반응온도는 가장 중요한 반응조건 중 하나이다. 높은 반응온도 200°C에서의 습식산화 생성물의 호기성 생물학적 처리공정이 높은 COD 제거속도와 최종 제거율을 나타내었다. 반응온도 150°C와 pH 5.0의 초기조건에서 300분 습식산화한 후의 생성물을 호기성 생물학적 처리에 사용하였으며, 습식산화 생성물의 조성 (g/l)은 다음과 같이 측정되었다; 페놀 (0.303), 카테콜 (0.130), 히드로퀴논 (0.081), 말레산 (0.284), 개미산 (1.702), 초산 (0.426), COD (11.148). 반응시간 300분 후의 생성물임에도 불구하고, 200°C에서 180분 습식산화한 후의 최종생성물에서는 거의 관찰되지 않는 페놀, 카테콜, 히드로퀴논 및 말레산 등이 아직 덜 산화되었으며, 개미산에 비해 초산은 낮은 최종농

도를 보였다.

Fig. 3은 초산, 숙신산, 말레산, 개미산 혼합물 합성폐수의 호기성 생물학적 처리를 나타낸다. 숙신산과 초산이 먼저 산화된 후 개미산과 말레산은 순차적으로 나중에 산화되었다. 용존산소 농도는 숙신산과 초산이 소멸될 때까지 포화농도의 20%까지 감소한 후 급격히 90%까지 증가하였다. 미생물 증식에 숙신산 또는 초산이 필수 영양소인 것으로 추정된다. COD는 숙신산과 초산이 소멸될 때까지 급격히 감소된 후 COD 감소율이 현저히 감소하였다. Fig. 2에 나타낸 150°C에서의 습식산화 생성물의 호기성 생물학적 처리에서의 낮은 초기 COD 제거속도는 페놀 및 카테콜, 히드로퀴논과 말레산 같은 중간생성물과 낮은 초산농도에 기인한다고 생각할 수 있다.

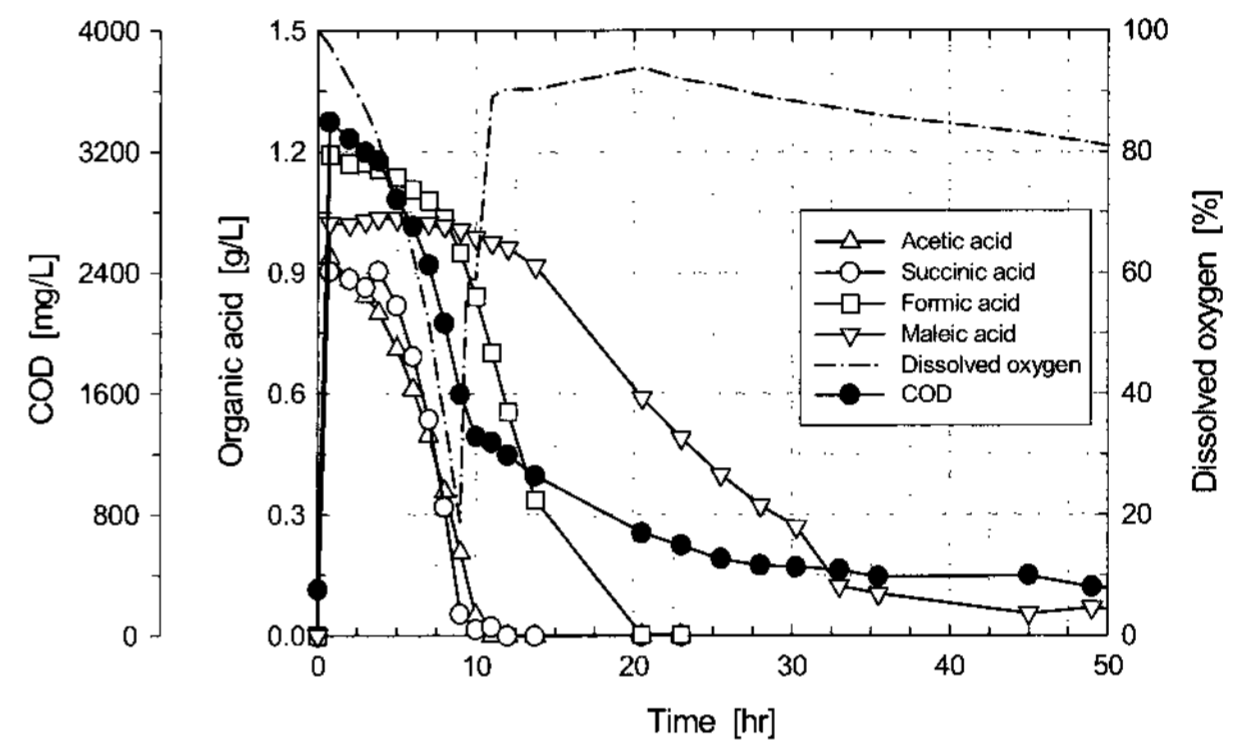


Figure 3. Aerobic biological treatment of the synthetic wastewater prepared with acetic acid, formic acid, male acid, and succinic acid.

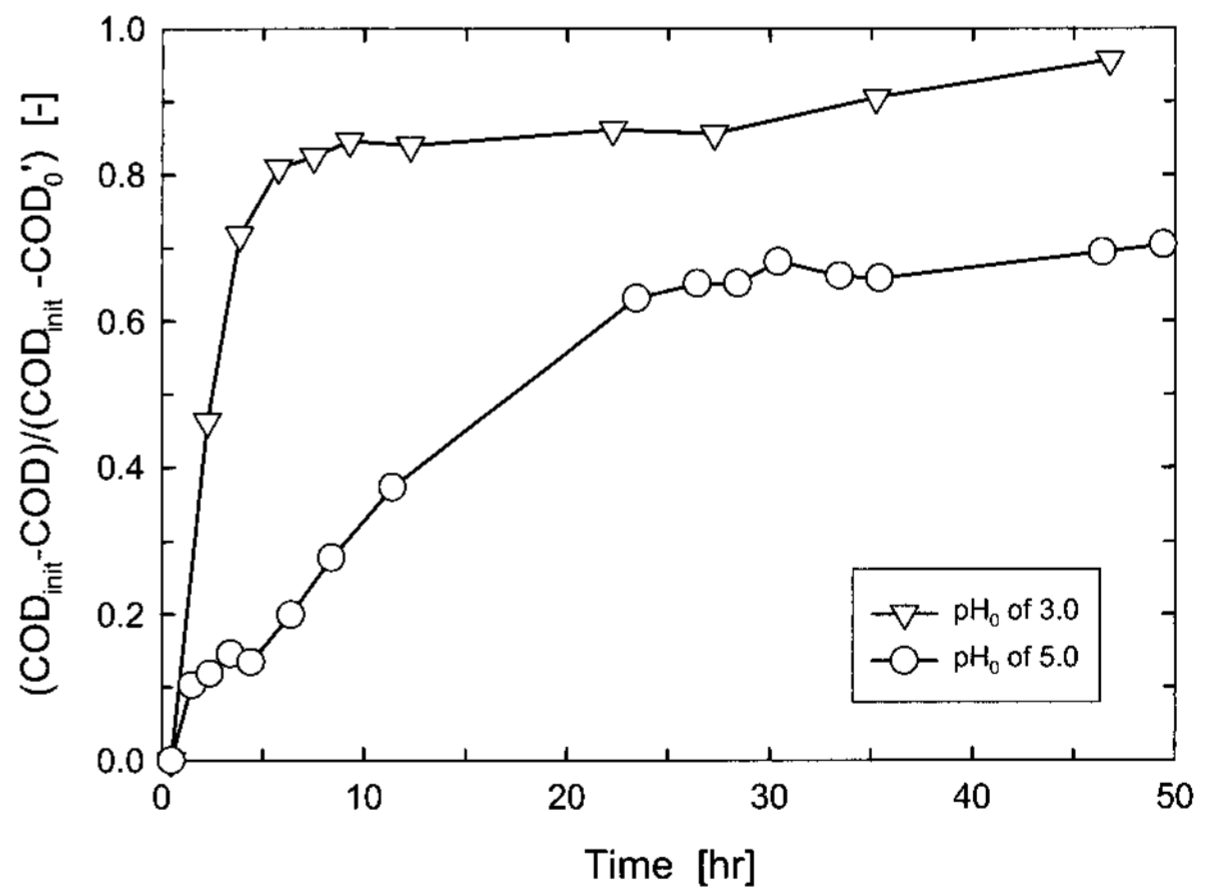


Figure 4. Effect of the initial pH used for the wet oxidation at 150°C on the COD removal during the aerobic biological treatment.

반응온도 150°C를 사용한 페놀 습식산화에서의 초기 pH가 후처리 호기성 생물학적 공정에서의 COD 제거에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 초기 pH 3.0의 조건을 사용한 습식산화반응 360분 진행 후의 생성물 (페놀 0.510 g/l; 카테콜 0.210; 히드로퀴논 0.098; 말레산 0.374; 개미산 2.010; 초산 2.500; COD 9.824)이 생물학적 산화반응에서

높은 COD 제거속도와 최종 제거율을 보였다. Fig. 2에서도 비교한 pH 5.0의 초기조건을 사용한 습식산화반응 생성물에 비하여 상당히 높은 초산농도를 보였다. 습식산화 생성물 중 초산이 COD에서 차지하는 비율은 pH 5.0 초기조건인 경우 4.1%인데 반하여 pH 3.0 초기조건인 습식산화의 경우 27.1%의 높은 값을 나타내었다. 따라서 pH 3.0 초기조건인 습식산화 생성물의 후처리 호기성 생물학적 공정에서의 높은 COD 제거속도는 생물학적 분해가 잘 되는 초산의 높은 농도에 기인한다고 생각된다.

Table 1. Composition of the effluents out of the wet oxidation of phenol wastewater at 200 °C after the reaction time of 180 min

Initial pH	1	3	5	9	12
Phenol (g/l)	-	0.011	0.006	0.013	-
Catechol (g/l)	-	0.001	0.001	-	-
Hydroquinone (g/l)	-	-	-	0.002	0.016
Maleic acid (g/l)	-	0.005	0.001	0.013	0.072
Formic acid (g/l)	1.008	1.000	1.575	0.669	2.321
Acetic acid (g/l)	1.273	1.061	1.438	1.159	2.847
COD (g/l)	2.527	2.264	3.068	2.370	6.918
COD of unknown components (%)	32	33	32	36	43

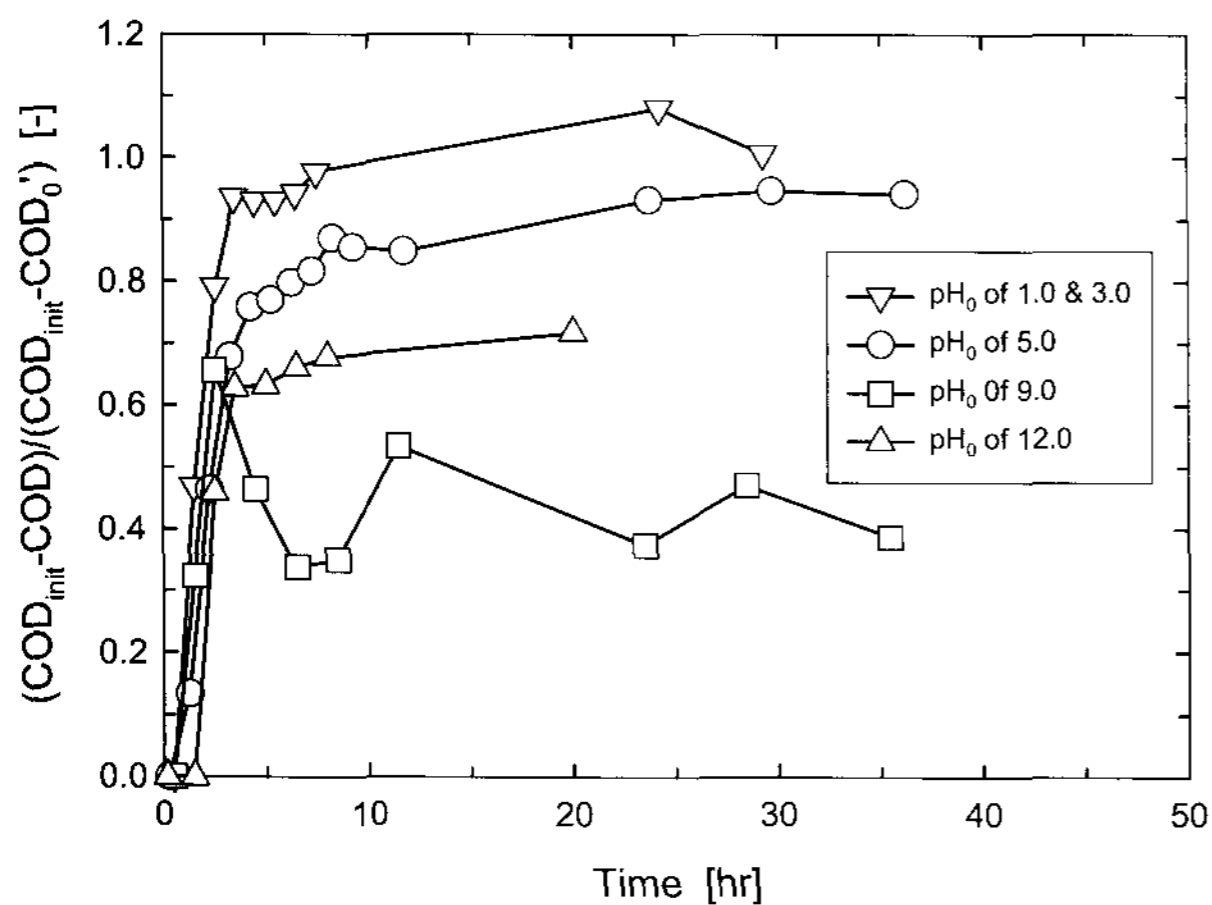


Figure 5. Effect of the initial pH used for the wet oxidation at 200°C on the COD removal during the aerobic biological treatment.

반응온도 200°C와 반응시간 180분을 사용한 페놀 습식산화반응에서 초기 pH가 생물학적 산화에서의 COD 제거에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 150°C 습식산화에서와는 달리 초기 COD 제거속도는 초기 pH에 거의 영향을 받지 않았으나, 최종 제거율은 산성 초기조건을 사용한 습식산화에서 높은 값을 나타내었다. 생물학적 산화 실험에 사용한 200°C에서의 습식산화 생성물의 조성을 Table 1에 나타내었다. 초기 pH 12의 조건을 사용한 습식산화반응의 생성물이 6.918 g/l의 높은 COD 값을 보였으나, 생물학적 산화에서 쉽게 산화되는 초산의 농도는 2.847 g/l로 높았다.

Fig. 6은 반응온도 150°C와 pH 3.0 초기조건에서의 1 g/l 균일촉매 CuSO₄를 사용한 촉매습식산화반응 180분 진행 후 생성물의 호기성 생물학적 처리에서의 COD 제거

특성을 나타낸다. 습식산화반응에 사용한 촉매는 생성물의 생물학적 COD 초기 제거속도에는 거의 영향을 끼치지 않았으나 최종 제거율은 저하되게 하였다. 촉매 습식산화반응 생성물의 조성 (g/l)은 다음과 같이 측정되었다; 페놀 0.001, 카테콜 0.007, 히드로퀴논 0.005, 말레산 0.005, 숙신산 0.343, 옥살아세트산 0.339, 개미산 1.320, 초산 0.750, COD 3.392. 촉매를 사용하지 않은 습식산화에서는 반응시간 360분이 경과한 후에도 페놀 (0.510 g/l)이 아직 완전히 전환되지 않았고 COD 농도도 9.824 g/l의 높은 값을 보였으나, 촉매 습식산화반응에서 150°C의 낮은 반응온도를 사용하였음에도 불구하고 초기농도 9.95 g/l의 페놀이 반응시간 60분 이내에 거의 완전히, 0.001 g/l, 전환되었다. COD 농도 또한 반응초기에 급격히 감소하다가 45분 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었다. 촉매 습식산화반응의 생성물 중 초산이 COD에서 차지하는 비율은 23.6%로 촉매를 사용하지 않은 같은 반응조건인 습식산화반응에서의 27.1%의 초산분율과 비슷한 값을 나타내어 거의 같은 COD 초기 제거속도를 보였다고 생각된다. 그러나, 균일촉매 CuSO₄는 전처리 습식산화반응의 반응속도를 증가시키나, 후처리 호기성 생물학적 공정에서 산화되지 않는 생성물을 더 많이 생성되게 하여 낮은 최종 제거율을 보였다. 따라서 전처리 습식산화공정의 반응조건을 결정할 때 후처리 호기성 생물학적 처리공정에 미치는 영향을 동시에 고려해야 한다고 생각된다.

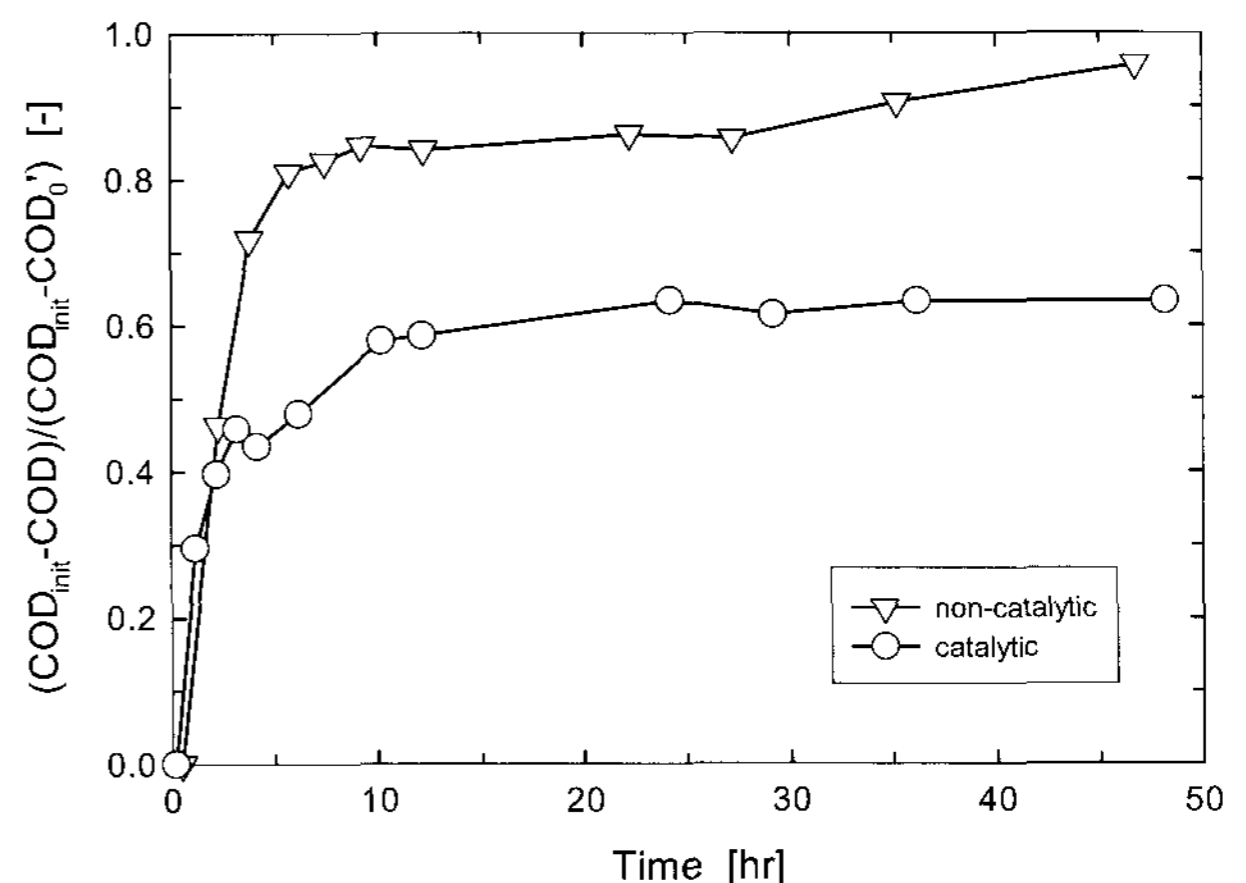


Figure 6. Effect of the catalyst CuSO₄ · 1 g/L, used for the wet oxidation at 150°C and the initial pH of 3.0 on the COD removal during the aerobic biological treatment.

요 약

고농도 페놀폐수 전처리 습식산화공정의 반응온도, 초기 pH 및 균일촉매 (CuSO₄) 등이 후처리 호기성 생물학적 공정에 미치는 영향을 조사하였다. 습식산화에서의 높은 반응온도와 산성 초기조건이 후처리 생물학적 산화공정에서 높은 산화속도와 최종 COD 제거율을 유발하였다. 습식산화에서 균일촉매를 사용하면 전처리 습식산화반응은 낮은

반응온도에서도 높은 COD 제거속도를 보였으나, 후처리 생물학적 산화공정에서는 낮은 최종 COD 제거율을 나타내었다.

감 사

본 연구는 2003년도 건국대학교 학술진흥연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Suh, I.-S. and W.-L. Yoon (1996), Treatment of Non-Biodegradable Toxic and Hazardous Organics in Industrial Wastewater by High Performance Wet Air Oxidation Process, *Chem. Ind. Technol.* **14**, 566-576.
2. Mishra, V. S., V. V. Mahajani, and J. B. Joshi (1995), Wet Air Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 2-48.
3. Levec, J. and A. Pintar (1995), Catalytic Oxidation of Aqueous Solutions of Organics. An Effective Method for Removal of Toxic Pollutants from Waste Waters, *Catalysis Today* **24**, 51-58.
4. Imamura, S. (1999), Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1743-1753.
5. Howard R. D. and I. J. Harris (1984), Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **23**, 387-392.
6. Shende, R. V. and V. V. Mahajani (1997), Kinetics of Wet Oxidation of Formic Acid and Acetic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 4809-4814.
7. Savage, P. E. and M. A. Smith (1995), Kinetics of Acetic Acid Oxidation in Supercritical Water, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 216-221.
8. Otal, E., D. Mantzavinos, M. V. Delgado, R. Hellenbrand, J. Lebrato, I. S. Metcalfe, and A. G. Livingston (1997), Integrated Wet Air Oxidation and Biological Treatment of Polyethylene Glycol-Containing Wastewaters, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **70**, 147-156.
9. Scott, J. P. and D. F. Ollis (1995), Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: Review and Recommendations, *Environ. Progress* **14**(2), 88-103.
10. Gopalan, S. and P. E. Savage (1995), Reaction Network Model for Phenol Oxidation in Supercritical Water, *AIChE J.* **41**, 1864-1873.