

오존을 산화제로 사용한 다양한 고급산화 공정에 의한 TNT Red Water의 처리

전정철 · 권태욱 · 문일식[†]

순천대학교 공과대학 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
(2007년 1월 3일 접수, 2007년 2월 9일 채택)

Treatment of TNT Red Water by the Ozone-based Advanced Oxidation Processes

Jun Chul Jun, Tae Ouk Kwon and Il Shik Moon[†]

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
(Received 3 January 2007; accepted 9 February 2007)

요 약

오존을 중심으로 한 다양한 조합의 고급산화 공정(advanced oxidation process: AOP)을 이용하여 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) 제조 공정에서 발생되는 난분해성 폐수인 red water(RW)의 유기물 및 색도 제거 연구를 수행하였다. 적용된 고급산화 공정은 O_3 , UV/O_3 , $UV/O_3/H_2O_2$, $UV/O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ 공정이었으며, 유기물 및 색도 제거 효과는 $O_3 < UV/O_3 < UV/O_3/H_2O_2 < UV/O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ 공정의 순서로 나타났다. $UV/O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ 공정에서 최적 분해조건은 오존 유량 0.053 g/min, H_2O_2 주입농도 10 mM, $FeSO_4$ 주입농도 0.1 mM로 나타났으며, 90 min 동안 유기물 및 색도 제거율은 각각 96, 100%로 나타났다. *tert*-butyl alcohol(*t*-buOH)을 이용한 수산화 라디칼(hydroxyl radical: $\cdot OH$)의 scavenging 실험을 통해 오존에 UV, H_2O_2 , $FeSO_4$ 를 산화제로 조합함으로써 수산화 라디칼의 발생량을 더욱 증가시키고 유기물 제거율을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

Abstract – Several combinations of ozone based advanced oxidation processes were tested for the treatment of red water (RW) containing recalcitrant chemical pollutants produced from 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) manufacturing process. O_3 , UV/O_3 , $UV/O_3/H_2O_2$, $UV/O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ processes were tested for the treatment of RW. The order of organic and color removal efficiency was found to be: $O_3 \leq UV/O_3 < UV/O_3/H_2O_2 < UV/O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$. The optimum conditions for the removal of organic and color in the $UV/O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ process were 0.053 g/min of ozone flow rate, 10 mM of H_2O_2 concentration and 0.1 mM of $FeSO_4$ concentration. Organic and color removal efficiencies were 96 and 100 % respectively in the $UV/O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ process. *tert*-butyl alcohol (*t*-buOH) was used as the hydroxyl radical scavenger. Enhancement of hydroxyl radical production was achieved by the combination of ozone with several oxidants such as UV, H_2O_2 , Fe^{2+} .

Key words: 2,4,6-trinitrotoluene, Red Water, AOP, Ozone, Hydroxyl Radical

1. 서 론

폭발물 제조 및 군사용으로 주로 사용되고 있는 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)은 전 세계적으로 연간 900 m³가 생산되고 있다[1]. TNT를 제조하는 공정에서는 iso-TNT를 cellulite 수용액으로 세척하는 과정과 TNT를 축 중합하는 과정에서 hexanitrobenzene(HNB)을 함유한 유색 폐수가 다량 발생되는데, 폐수의 색이 붉은 색을 띠고 있어 주로 red water(RW)라 불린다[2, 3].

이와 같이 TNT의 제조과정 중에서 발생하는 RW는 폐수의 발생 특성상 난분해성 유해 물질로 널리 알려져 있는 nitro aromatic 화

합물의 일종인 iso-TNT, iso-dinitrotoluene(DNT), HNB, nitrobenzene (NB) 등을 주로 함유하고 있어 자연계로 배출될 경우 심각한 환경 문제를 유발하게 된다[4, 5]. RW를 구성하고 있는 주요 성분인 TNT의 경우 EPA(USA)에 의해 C-class 발암물질로 지정되어 있고, DNT 성분은 인체와 접촉 시 피부염 등을 유발하며, NB 성분은 micro pollutant의 일종으로 동물체 내에서 오랫동안 잔류하며 신경독성, 간독성, 접촉성 피부염을 유발하는 것으로 알려져 있다[6, 9]. 이와 함께 TNT 제조과정 폐수의 붉은 색상을 유발하는 HNB 성분은 아직 구체적인 환경오염 사례는 보고되지 않았으나 시각적, 심미적으로 악영향을 미치고 있다. 따라서 이들 성분들이 자연계로 그대로 배출될 경우 수중에서는 높은 COD 부하를 유발하며, 생물학적 분해의 강한 내성으로 인해 심각하고 지속적인 토양과 지하수의 오염

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

을 유발하게 된다[1, 7-8].

현재 전 세계적으로 TNT 제조 공정에서 발생하는 RW를 처리하는 대표적인 방법으로는 미국에서 주로 이용되고 있는 입상 활성탄 (granular activated carbon : GAC)을 이용한 흡착제거 방법과, 우리나라에서 사용되고 있는 고온 소각공정이 있다. 활성탄을 이용한 흡착 제거방법은 흡착에 사용된 폐 활성탄을 재생하거나 처리하는데 많은 비용이 들어 비경제적이며[8], 국내에서 사용되고 있는 소각 공정은 다량의 NO_x 및 SO_x 의 발생으로 인한 2차 환경오염 물질의 발생 위험과 이를 처리하기 위한 복잡한 2차 처리 설비 등의 문제점을 안고 있다.

따라서 TNT 제조공정에서 발생하는 RW와 같은 난분해성 오염물을 효과적으로 처리하기 위해 최근 개량된 박테리아 및 식물을 이용하는 다양한 생물학적 처리, 알칼리 환원법에 의한 화학적 처리, 방사선 조사에 의한 처리, 초임계 유체를 이용한 처리, 높은 산화력의 수산화 라디칼을 이용한 고급산화공정을 이용한 처리 등 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다[9-13].

이중 고급산화 공정(advanced oxidation process : AOP)은 일반적으로 수처리 공정에 이용되는 산화제(Cl_2 , ClO_2 , OCl_2)보다 강력한 산화전위(2.83 V)를 갖는 수산화 라디칼(hydroxyl radical : $\cdot\text{OH}$)을 이용하여 난분해성 유기물을 H_2O 와 CO_2 로 완전 산화 분해시키는 기술이다. 식 (1)~(4)에 일반적인 수산화 라디칼에 의한 유기물의 분해 반응 메커니즘을 나타내었다[17].



최근 기존의 UV와 TiO_2 광촉매를 이용한 광촉매 산화(photo-catalytic oxidation), H_2O_2 와 Fe(II, III) 를 이용한 펜톤 산화(fenton oxidation), 강력한 산화력의 오존을 이용한 오존 산화 공정(ozonation) 등의 고급산화 공정에서 유기물 분해효율을 효과적으로 향상시키기 위해 UV와 O_3 을 결합한 UV assisted ozonation(UV/O_3), O_3 와 Fe, Mn 등의 금속촉매를 결합한 catalytic ozonation($\text{O}_3/\text{Fe, Mn, Al etc.}$), UV와 펜톤 공정을 결합한 photo-fenton($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II, III)}$), O_3 와 photo-fenton을 결합한 ozone assisted photo-fenton($\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II, III)}$) 공정 등 다양한 산화제 및 기존 고급산화 공정간의 최적 조합을 통해 난분해성 유기물의 처리 효율을 향상시키기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다[13-20].

이에 본 연구에서는 높은 산화력의 오존을 중심으로 한 다양한 고급산화 공정을 이용하여 TNT 제조 공정에서 발생하는 RW의 유기물 및 색도 제거 연구를 수행하였으며, 각 공정에서 오존에 의한 직접산화와 수산화 라디칼에 의한 간접산화의 영향 및 최적 처리조건을 산출 하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

실험에 사용된 RW 폐수는 국내 “H”사의 TNT 제조공정에서 발생하는 실제 폐수를 분류수로 100배 희석하여 이용하였으며, 희석

Table 1. Characteristics of wastewater produced from TNT manufacturing process

COD _{cr}	350 ppm
Color	8,000 PCU
pH	6
Composition	
Water	98.8%
Organics	1.2%
2,4,5-TNT-3-SO ₃ Na	0.495%
2,3,4-TNT-3-SO ₃ Na	0.209%
2,3,6-TNT-3-SO ₃ Na	0.044%
2,4,6-TNT-3-SO ₃ Na	trace
Hexanitrobenzene	0.353%
2,4-DNT	0.022%
α-TNT	trace
etc.	0.076%

된 폐수의 유기물 농도는 COD_{cr} 기준 350 ppm, 색도는 8,000 PCU (platinum cobalt unit), pH는 6이다. Table 1에 실험에 사용된 RW 폐수의 주요 성상을 나타내었다.

본 연구에 사용된 시약은 모두 analytical grade로서 H_2O_2 (35%)는 daejung chemical & metals co. ltd.(Korea), FeSO_4 (98%)는 junsei chemical co. ltd.(Japan)에서, pH 조절제로는 HNO_3 (65%)와 NaOH(98%)를 daejung chemical & metals co. ltd.(Korea), 수산화 라디칼의 scavenger로 이용된 tert-butyl alcohol(99%)은 junsei chemical co. ltd.(Japan)에서 각각 구입하여 사용하였다.

2-2. 실험 장치 및 방법

고급산화 공정 실험에 사용된 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 반응기는 pyrex 재질의 직경 55 mm, 높이 450 mm의 원통형(cylinder) 광 반응기를 사용하였으며, 실험에 사용된 용액의 부피는 1 L로 하였다. 광 반응에 사용된 UV 장치는 RPR 213 UV 반응기(southern new england ultra violet co. ltd., USA)를 사용하였으며, UV 램프는 $1.65 \times 10^{16} \text{ sec/cm}^3$, 254 nm, 35 W의 저압 수은(mercury vapor) UV 램프(philips, USA) 6개를 사용하였다.

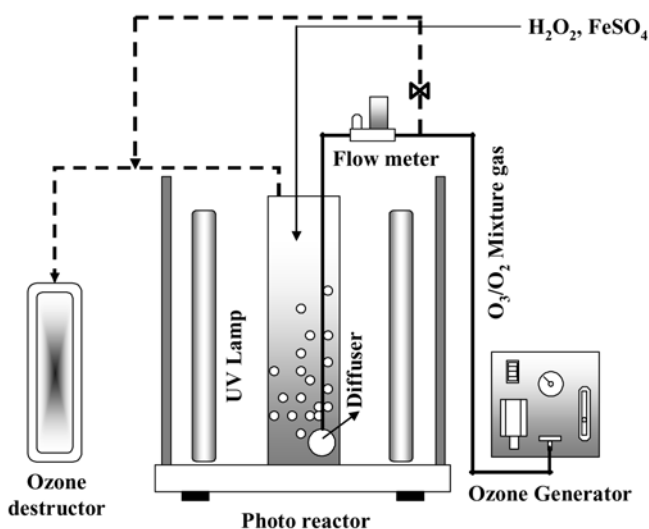


Fig. 1. Schematic diagram of AOP experimental apparatus.

오존 발생기는 최대 0.266 g/min의 발생용량을 가지고 있는 산소 발생기가 부착된 PC-56 오존 발생기(ozonotech co. ltd., Korea)를 사용하여 실험에 필요한 오존량을 발생시켜 공급하였으며, 오존 용해도를 높이기 위해 세라믹 재질의 분산기(diffuser)를 장착하였다. 반응 후 잔여 오존은 오존 분해 장치 10 LDP(ozonotech co. ltd., Korea)를 이용하여 완벽히 처리 후 공기 중으로 배출 하였다.

2-3. 분석 방법

본 실험에서 고급산화공정에 의한 RW의 처리 효율을 판단하는 주요 인자로 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand: COD) 및 색도(color) 변화를 이용하였다. 유기물의 농도 측정을 위한 COD 분석은 DR 2500(Hach Company, USA)을 이용한 크롬법으로 측정 하였다.

COD 측정 시 샘플에 잔류하고 있는 H_2O_2 는 MnO_2 를 이용하여 제거하였으며, 잔류 오존은 50 °C에서 중탕 가열하여 제거하였다. 모든 샘플은 분석 전에 0.2 μm 실린지 필터(advantec, Japan)를 이용하여 다시 한 번 여과하였다.

COD와 함께 또 다른 주요 인자인 색도 변화는 비색법을 이용하여 hazen unit 또는 platinum cobalt unit(PCU) 이라고 불리는 PCU를 측정하였다. PCU 색도의 측정은 Hi-93727 색도계(HANNA instruments co. ltd., Italy)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. O_3 공정

오존은 오존분자가 가지는 높은 산화력(2.07 V)뿐만 아니라, 오존의 자가분해에 의해 발생하는 수산화 라디칼(2.83 V)을 동시에 유기물 분해에 이용할 수 있는 장점이 있다. 이에 오존 단독공정에 의한 RW의 유기물 및 색도제거 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 초기 pH 6, 반응 온도는 실온에서 오존의 주입 유량을 0.026~0.206 g/min으로 달리하며 주입된 오존 유량에 따른 RW

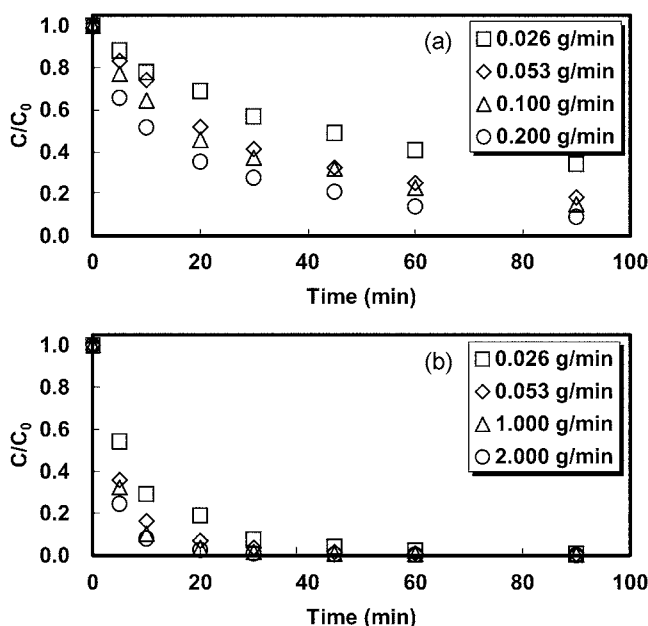


Fig. 2. Effect of ozone flow rates on the degradation of COD (a) and color (b) in the O_3 process (initial pH: 6, room temp.).

의 유기물 및 색도 제거 실험을 수행하였다.

Fig. 2(a)에 보인바와 같이 RW의 유기물 제거율은 오존 주입유량에 비례하여 증가하였으며, 오존의 주입 유량이 0.053 g/min까지 증가할 때는 유기물 제거율도 급격히 증가하는 것으로 나타났으나, 0.053 g/min 이상에서는 주입되는 오존 유량에 대한 유기물 제거율이 서서히 둔화되는 것으로 나타났다. 오존 단독공정에서의 최적 오존 주입 유량은 0.053 g/min이었으며, 90 min 동안 RW의 유기물 제거율은 80%였다. 또한, Fig. 2(b)에 나타난 오존 주입유량에 따른 RW의 색도제거 실험결과에서도 최적 오존 주입 유량은 0.053 g/min이었으며, 45 min 이내에 99%의 색도가 제거되는 것으로 나타났다. 전체 반응 시간인 90 min 동안에 RW의 유기물 제거율은 60~90% 수준인데 비해 색도 제거율은 45 min 이내에 95~99%의 높은 제거율을 보임으로써 오존에 의한 분해 반응에서는 유기물의 제거율에 비해 색도 제거 효율이 상대적으로 매우 높은 것으로 나타났다.

3-2. UV/O_3 공정

Fig. 3에 오존 공정에서 UV 조사가 RW의 유기물 및 색도 제거에 미치는 영향을 나타내었다. 주입된 오존 유량은 오존 단독공정에서의 최적 주입량인 0.053 g/min으로 하였으며, 초기 pH 6, 반응 온도는 실온에서 실험을 수행하였다. Fig. 3(a)에 보인바와 같이 UV/O_3 공정에서 RW의 유기물 제거율은 오존 단독 공정에 비해 약 5~8% 정도 낮은 것으로 나타났으나, Fig. 3(b)의 색도제거 효과는 오존 단독 공정과 유사하게 나타났다. 이는 RW의 높은 색도에 의해 UV가 용액내로 깊이 침투하지 못하여 수산화 라디칼을 효과적으로 생성시키지 못하였기 때문으로 판단된다[25].

3-3. $UV/O_3/H_2O_2$ 공정

Beltron-Heredia 등[14-19]은 오존 공정에 UV 또는 H_2O_2 를 산화제로 조합함으로써 수산화 라디칼의 발생량을 증가시켜 유기물 및 색도제거 효율을 향상시킬 수 있음을 보였다. 이에 오존 공정에 UV

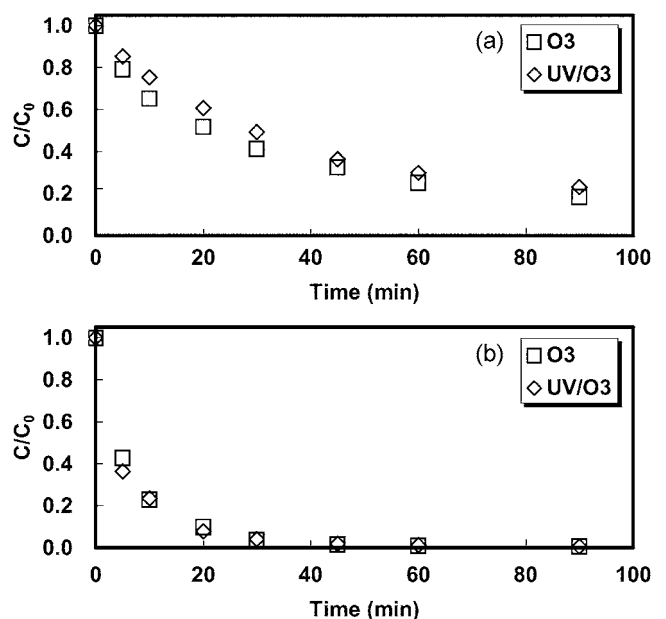


Fig. 3. Effect of UV irradiation on the degradation of COD (a) and color (b) in the O_3 process (O_3 flow rate: 0.053 g/min, initial pH: 6, room temp.).

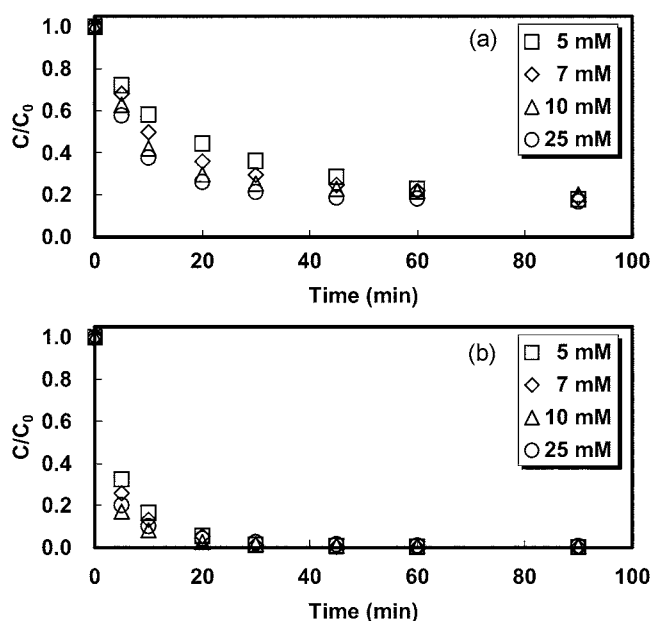


Fig. 4. Effect of H_2O_2 concentration on the degradation of COD (a) and color (b) in the $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ process (O_3 flow rate: 0.053 g/min, initial pH: 6, room temp.).

와 H_2O_2 를 산화제로 결합한 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정에 의한 RW의 유기물 및 색도 제거 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험은 초기 pH 6에서 UV 조사와 함께 0.053 g/min의 일정한 오존 유량 하에서 H_2O_2 의 주입 농도를 달리하며 수행하였다. Fig. 4(a)에 H_2O_2 주입농도에 따른 RW의 유기물 제거 실험 결과를 나타내었으며 H_2O_2 의 주입 농도가 증가할수록 유기물 제거율도 증가하였으나, H_2O_2 의 주입농도가 10 mM 이상에서는 유기물 제거율이 더 이상 크게 증가하지 않음을 알 수 있었다. $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정에서 최적 H_2O_2 주입량은 10 mM로 나타났으며 90 min 동안 80%의 유기물 제거율을 보였다. $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정에서 90 min 동안의 유기물 제거율은 오존 단독공정에 비해 큰 차이를 보이지 않았으나, 오존 단독공정에서는 초기 30 min 동안 60%의 유기물 제거율을 보인 반면, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정에서는 75%의 유기물 제거율을 보여 오존 단독 공정에 비해 반응 초기의 유기물 제거율이 증가한 것으로 나타났다. $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정에서 반응시간 30 min 이후에서는 유기물의 제거율이 더 이상 증가하지 않고 일정하게 안정화 되는 것으로 나타났다. Fig. 4(b)에 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정에 의한 RW의 색도 제거 실험 결과를 나타내었다. H_2O_2 의 주입량이 10 mM 일 때 색도 제거율도 가장 높았으며, 30 min 이내에 99% 이상의 색도가 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 H_2O_2 의 주입 농도가 10 mM 이상에서는 유기물 제거율과 동일하게 색도 제거율도 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났으며, 이는 과량으로 주입된 H_2O_2 가 수산화 라디칼과 반응하여 수산화 라디칼보다 반응성이 떨어지는 과산화 라디칼(hydroperoxyl radical : O_2H)을 형성하기 때문인 것으로 보인다[22, 23].

3-4. $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 공정

Beltran-Heredia 등[14, 19, 24]은 오존 공정과 photo-fenton($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)공정을 결합한 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 공정에 의해 오존 및

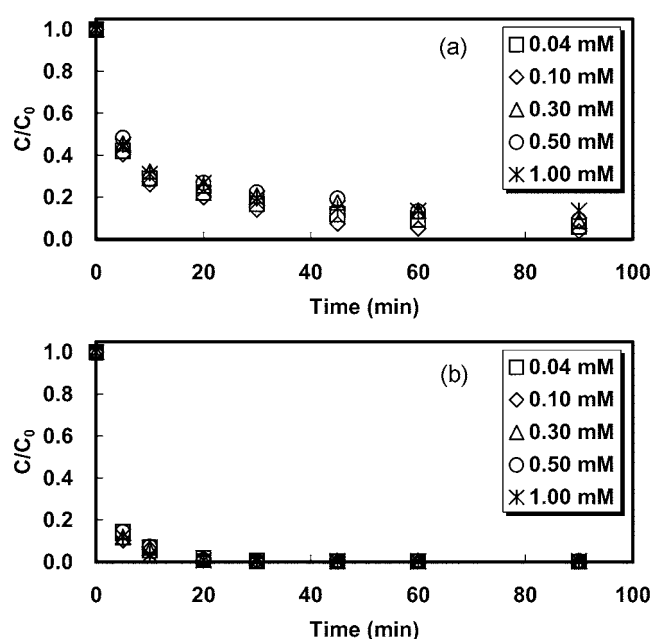


Fig. 5. Effect of FeSO_4 concentration on the degradation of COD (a) and color (b) in the $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ process (O_3 flow rate: 0.053 g/min, H_2O_2 conc.: 10 mM, initial pH: 3.5, room temp.).

photo-fenton 단독 공정에 비해 적은 산화제의 사용으로도 효과적으로 유기물 제거율을 향상시킬 수 있음을 보였다. Fig. 5에 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 공정에 의한 RW의 유기물 및 색도 제거 실험결과를 나타내었다. Fig. 5(a)는 오존 주입 유량을 0.053 g/min, H_2O_2 의 주입 농도는 10 mM로 고정한 후 FeSO_4 의 주입농도를 0.04~1.0 mM로 증가시켜가며 FeSO_4 의 주입농도가 RW의 유기물 분해에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 주입된 오존 유량과 H_2O_2 농도는 앞선 O_3 , $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정 실험 결과에서 얻어진 최적 주입량을 선택하였다. 최적 FeSO_4 농도는 0.1 mM이었으며, 그때의 유기물 제거율은 96%였다. FeSO_4 의 주입 농도가 0.1 mM 이상에서는 오히려 유기물 제거율이 감소하는 것으로 나타났는데 이는 Behnjady와 Montaser[23, 25]의 연구결과에서와 같이 과량으로 주입된 FeSO_4 가 오히려 수산화 라디칼의 scavenger로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한 초기 30 min 동안의 유기물 제거율도 O_3 , $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정에서의 60, 75% 보다 높은 87%로 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 공정이 더 높은 것으로 나타났다. Fig. 5(b)는 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 공정에서 RW의 색도 제거 실험결과를 나타낸 것으로, 최적 FeSO_4 주입 농도는 0.1 mM이었으며, 색도 제거율 역시 O_3 , $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정보다 높게 나타났다. 또한 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 공정에서는 반응 초기 20 min 이내에 99%의 높은 색도 제거율을 얻을 수 있었다. Fig. 6에 본 연구에서 검토된 O_3 , UV/O_3 , $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 공정에서의 유기물 제거효과를 비교하였다. 각 공정의 최적 분해 조건은 다음과 같다. 모든 실험은 초기 pH는 6, 온도는 실온에서 진행되었으며, O_3 공정에서의 최적 주입 유량은 0.053 g/min, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 공정에서의 최적 오존 주입 유량 및 H_2O_2 농도는 각각 0.053 g/min, 10 mM, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 공정에서의 최적 오존 주입유량 및 H_2O_2 , Fe^{2+} 농도는 각각 0.053 g/min, 10 mM, 0.1 mM 이었다. 각 고급산화 공정의 최적 분해 조건에서의 전체 유기물 제거율은 O_3 (80%), UV/O_3 (77%), $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (80%), $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (96%)로 오존 공정에 산화제로

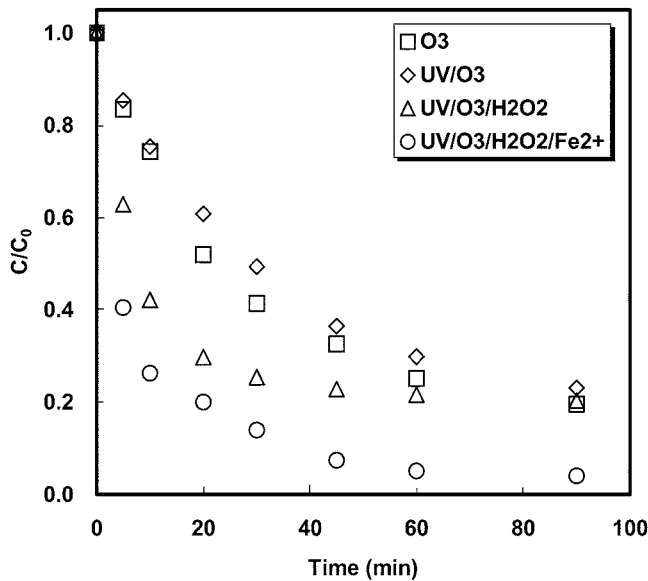


Fig. 6. Comparison of organic removal efficiency in the different AOP processes (O_3 flow rate: 0.053 g/min, H_2O_2 conc.: 10 mM, $FeSO_4$ conc.: 0.1 mM, room temp.).

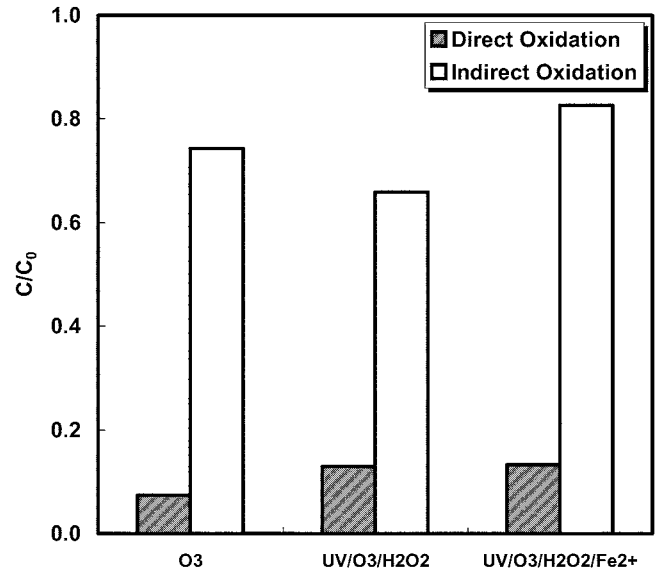


Fig. 7. Direct and indirect oxidation ratio on the organic degradation in the different AOP processes (t -buOH: 20 mM, O_3 flow rate: 0.053 g/min, H_2O_2 conc.: 10 mM, $FeSO_4$ conc.: 0.1 mM, room temp.).

Table 2. Organic (a) and color (b) removal efficiency of RW in the different advanced oxidation processes

System	COD _{cr} values (ppm)			COD removal (%)
	0 min	30 min	90 min	
O ₃		145	69	80
UV/O ₃	350	173	80	77
UV/O ₃ /H ₂ O ₂		89	70	80
UV/O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		49	14	96

System	Color values (PCU)			Color removal (%)
	0 min	20 min	90 min	
O ₃		574	50	99
UV/O ₃	8,000	640	50	99
UV/O ₃ /H ₂ O ₂		220	45	99
UV/O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		120	0	100

UV와 H_2O_2 , $FeSO_4$ 를 조합함으로써 초기 유기물 분해속도와 전체 유기물 제거율을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. Table 2에 각각의 고급산화공정에서 반응시간 30 min, 90 min에서의 유기물 및 색도 제거율을 나타내었다.

3-5. 고급산화 공정을 이용한 RW의 유기물 분해에서 직접산화와 간접산화의 영향

오존을 이용한 고급산화 공정에서 유기물의 분해는 오존 분자에 의한 직접산화와 오존분자의 해리에 의해 발생하는 수산화 라디칼에 의한 간접산화가 동시에 작용하게 된다[24, 26, 27]. 이에 RW의 유기물 및 색도 제거 연구에서 적용된 O_3 , UV/ O_3 /H₂O₂, UV/ O_3 /H₂O₂/Fe²⁺ 공정에서의 직접산화와 간접산화의 영향을 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 오존을 이용한 고급산화 공정에서는 낮은 pH에서는 오존 분자에 의한 직접산화가, 높은

pH에서는 오존 분자의 해리에 의해 발생하는 수산화 라디칼에 의한 간접산화가 우세한 것으로 알려져 있다[26, 27]. 본 실험에서는 수산화 라디칼의 scavenger로 *tert*-butyl alcohol(*t*-buOH)[26-28]을 사용하였으며, *tert*-butyl alcohol의 주입 농도에 따른 수산화 라디칼 scavenging 예비 실험을 거쳐 20 mM의 최적 주입 농도를 선정 하였다. 각각의 고급산화공정에서 최적의 유기물 제거율을 보인 실험 조건에서 수산화 라디칼의 scavenging 실험을 수행하였다. Fig. 7에 보인 바와 같이 오존을 이용한 다양한 고급산화 공정에서 유기물의 분해는 주로 수산화 라디칼에 의한 간접산화에 의해 이루어졌음을 알 수 있었다. 또한 오존 단독 공정에서 UV/ O_3 /H₂O₂, 그리고 UV/ O_3 /H₂O₂/Fe²⁺ 공정으로 갈수록 오존 분자에 의한 직접산화보다 수산화 라디칼에 의한 간접산화의 영향이 큰 것으로 나타났으며, 이와 같은 결과에 의해 오존에 UV, H_2O_2 , Fe²⁺를 조합함으로써 수산화 라디칼의 발생을 효과적으로 증가시켰음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 오존을 중심으로 한 O_3 , UV/ O_3 , UV/ O_3 /H₂O₂, UV/ O_3 /H₂O₂/Fe²⁺ 공정에서 TNT 제조공정 중 발생하는 RW의 유기물 및 색도 제거 실험을 수행하였으며, 각각의 공정에서 최적 분해조건을 도출하였다. RW의 유기물 및 색도 제거 효율은 UV/ O_3 /H₂O₂/Fe²⁺ > UV/ O_3 /H₂O₂ > O_3 ≥ UV/ O_3 공정 순으로 나타났으며, 오존에 UV와 최소한의 H_2O_2 (10 mM), Fe²⁺(0.1 mM)를 추가 산화제로 조합함으로써 수산화 라디칼의 발생량을 효과적으로 증가시킬 수 있었다. 또한 이를 통해 전체 반응시간 동안 오존 단독공정에서 얻은 80%의 유기물 분해율을 UV/ O_3 /H₂O₂/Fe²⁺ 공정에서는 96%로 증가시킬 수 있었으며, 동일한 80%의 유기물 분해율을 얻는데 필요한 처리시간은 오존 단독공정에서의 90 min에서 UV/ O_3 /H₂O₂/Fe²⁺ 공정에서는 20 min 이내로 효과적으로 단축시킬 수 있음을 알 수 있었다.

RW의 유기물 및 색도 제거 효율이 가장 높은 UV/O₃/H₂O₂/Fe²⁺ 공정에서의 최적 분해조건은 오존 주입 유량 0.053 g/min, H₂O₂ 주입 농도 10 mM, FeSO₄ 주입 농도 0.1 mM이었으며, 그때의 유기물 및 색도 제거율은 각각 96, 99% 이었다. 이와 같은 실험 결과로 오존을 중심으로 한 다양한 산화제의 조합을 통해 TNT 제조공정에서 발생하는 RW를 효과적으로 처리할 수 있는 가능성을 확인 할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 출연금으로 수행한 “지역협력연구사업(RIC)”과 2003년부터 2006년까지 수행된 산업자원부와 한국산업기술재단의 “지역혁신인력양성사업”의 일부로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Shin, G. B. and Kim, Y. K., “Photocatalytic Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene(TNT) in a TiO₂ Thin Film Reactor,” *J. KSWW*, **16**(2), 145-152(2002).
- Oliver, J. H., Kotu, K. P. and Jin, M. C., “Wet Oxidation of TNT Red Water and Bacterial Toxicity of Treated Waste,” *Water Res.*, **28**(2), 283-290(1994).
- Oliver, J. H., Kotu, K. P., Jin, M. C., Allen, P. D. and Stephen, W. M., “Factors Affecting Wet air Oxidation of TNT Red Water: Rate Studies,” *J. Hazard. Mater.* **34**(1), 51-68(1993).
- Ek, H., Nilsson, E. and Dave, G., “TNT Leakage Through Sediment to Water and Toxicity to Nitocra spinipes,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, In press (2006).
- Nyanhongo, G. S., Erlacher, A., Schroeder, M. and Gubitz, G. A., “Enzymatic Immobilization of 2,4,6-trinitrotoluene(TNT) Biodegradation Products onto Model Humic Substances,” *Enzyme Microb. Technol.*, **39**(6), 1197-1204(2006).
- Markris, K. C., Shakya, K. M., Datta, R., Sarkar, D. and Pachanoor, D., “High Uptake of 2,4,6-trinitrotoluene by Vetiver Grass-potential for Phytoremediation,” *Environ. Pollut.*, In press(2006).
- Lee, B. J. and Lee, M. J., “Decomposition of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by Gamma Ray Irradiation,” *J. KSEE*, **27**(1), 1-10(2005).
- Kang, K. H., Lim, D. M. and Shin, H. S., “Removal of TNT Reduction Products Via Oxidative-coupling Reaction using Manganese Oxide,” *J. KSEE*, **27**(5), 476-485(2005).
- Lee, S. J., Cho, I. H., Lee, H. K. and Zoh, K. D., “A study on the Treatment of High Explosives(TNT, RDX, HMX) using TiO₂ Photocatalyst,” *J. KSEE*, **24**(6), 1071-1080(2002).
- Choi, J. K., Kim, S. K., Kang, H. J. and Zoh, K. D., “A Study on the Removal of TNT(2,4,6-trinitrotoluene) using Marsh and Pond Type Microcosm Wetland Systems,” *J. KSEE*, **27**(2), 198-205(2005).
- Thiruvengkatachari, R., 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,” *Kor. J. Chem. Eng.*, **22**(6), 938-944(2005).
- Perez, I. V., Rogak, S. and Branion, R., “Supercritical Water Oxidation of Phenol and 2,4-dinitrophenol,” *J. Supercrit. Fluids*, **30**(1), 71-87(2004).
- Lucas, M. S. and Peres, J. A., “Decolorization of the Azo Dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation,” *Dyes Pigm.*, **71**(3), 236-244(2006).
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, 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).
- 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).
- 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.*, **138**(2), 363-369(2006).
- 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).
- Esplugas, 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).
- Thiruvengkatachari, R., Kwon, T. O., Jun, J. C., Balaji, S., Mathewaran, M. and Moon, I. S., “Application of Several Advanced Oxidation Processes for the Destruction of Terephthalic Acid (TPA),” *J. Hazard. Mater.*, In press(2006).
- Beltran, F. J., Rivas, F. J. and Montero-de-Espinosa, R., “Iron Type Catalysts for the Ozonation of Oxalic Acid in Water,” *Water Res.*, **39**(15), 3553-3564(2005).
- Shu, H. Y. and Chang, M. C., “Decolorization Effects of Six Dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ Processes,” *Dyes Pigm.*, **65**(1), 25-31(2005).
- Park, J. S., Choi, H. C. and Cho, J. W., “Kinetic Decomposition of Ozone and Para-chlorobenzoic Acid (pCBA) During Catalytic Ozonation,” *Water Res.*, **38**(9), 2285-2292(2004).
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N. and Fathi, H., “Kinetics of Decolorization of an Azo Dye in UV Alone and UV/H₂O₂ Processes,” *J. Hazard. Mater.*, **136**(3), 816-821(2006).
- Monteagudo, J. M., Carmona, M. and Duran, A., “Photo-Fenton-assisted Ozonation of *p*-Coumaric Acid in Aqueous Solution,” *Chemosphere*, **60**(8), 1103-1110(2005).
- Montaser, Y. G., Georg, H., Roland, M. and Roland, H., “Photochemical Oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton Process: A Comparative Study,” *Waste Management*, **21**(1), 41-47(2001).
- Chiang, Y. P., Liang, Y. Y., Chang, C. N. and Chao, A. C., “Differentiating Ozone Direct and Indirect Reactions on Decomposition of Humic Substances,” *Chemosphere*, **65**(11), 2395-2400(2006).
- Wu, J., Rudy, K. and Spark, J., “Oxidation of Aqueous Phenol by Ozone and Peroxidase,” *Adv. Environ. Res.*, **4**(4), 339-346(2000).
- Valdes, H. and Zaror, C. A., “Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Ozonation of Benzothiazole Promoted by Activated Carbon: Kinetic Approach,” *Chemosphere*, **65**(7), 1131-1136(2006).