

## 폐수/폐기물-P6 광촉매를 이용한 AN 중합공정폐수의 처리

나영수\*, 김성국, 이태경, 이송우, 송승구  
부산대학교 공과대학 화학공학과

### 1. 서 론

석유화학공정에서 배출되는 대부분의 폐수들은 현재 가장 널리 사용되고 있는 생물학적 처리 공정의 미생물에 악영향을 주거나, 분해되지 않고 유출되어 하수 내에 잔존함으로써 지속적으로 생태계를 오염시킬 수 있는 심각한 문제를 내포하고 있다. 이러한 난분해성 폐수 처리에 있어 물리, 화학적으로 여러 가지 방법이 사용되고 있으나, 과도한 약품 사용에 따른 2차 오염 발생, 물리적 처리 장치에 의한 운전비용 증가 등의 부가적인 문제가 뒤따르고 있다[Ollis, D.F. 등 (1991)]. 이러한 단점을 극복하기 위한 청정 환경기술로서 광촉매 산화가 많은 연구자에 의해 연구되어 지고 있다[Hermann, J. M., 등 (1997)].

### 2. 본 론

실험에 사용된 회분식 반응기는 두께 5 mm, 외경이 70 mm(내경 60 mm), 길이 1000 mm인 원통형 아크릴 반응기로서 하부에서 1 L/min으로 공기를 유입시키면서 자기 교반기로 완전혼합하였으며, 반응기의 반응 부피는 2 L였다. UV 램프는 입력전력 40W의 G36T6L과 TUV36T5를, 또한 입력전력 104W의 GHO1055T5를 사용하였으며, 램프는 UV 광의 효율적인 조사를 위하여 반응기의 중앙에 위치시켰다. 본 실험에서 사용된 공장폐수는 울산의 T 산업의 acrylonitrile 중합공정에서 발생하는 실제 공장 폐수를 사용하였으며 공정에서 발생하는 원폐수의 분석에 의해 중합공정에 사용되는 원료와 부원료로 사용되는 acrylonitrile ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$  : AN)과 methyl acrylate ( $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$  : M-35)는 중합과 다양한 회수공정에 의해 폐수 발생 전에 제거되어지지만, 최종 공정의 배출수에 AN은 약 25 mg/L~35 mg/L, M-35는 3 mg/L ~ 10 mg/L가 남아있으며, 공정의 세척수를 포함한 총 배출 농도는 CODcr으로 약 800 mg/L ~ 1,000 mg/L였다. 광촉매로 사용된  $\text{TiO}_2$ 는 Junsei Chemical Co., Ltd. 의 특급 시약을 사용하였으며,  $\text{TiO}_2$ 에 의한 T 산업 폐수의 분해능을 알아보기 위하여 원폐수를 광촉매와 UV를 조사하면서 반응을 진행시킨 후 시료를 취하였다. 시료 속의  $\text{TiO}_2$  분말을 제거하기 위해 2,500 rpm(1,200G)에서 15분간 원심 분리한 후 시료의 상등액을 취하여 Auto analyzer (Bran+luebbe, Germany)를 사용하여 CODcr, 암모니아, 염소, 아질산성 질소, 질산성 질소, 인 등의 농도를 측정하였고, TOC analyzer(Tekmar Dohrmann, USA)를 사용하여 TOC를 측정하였다. 반응조건은  $\text{TiO}_2$ 의 양, UV 램프의 종류, pH 등을 변화시키면서 다양한 조건에서 반응을 수행하여 T 산업 폐수를 분해하였다. 그리고 각각의 경우에 따른 반응속도를 구하였다.

### 3. 결 론

T 산업의 폐수를  $\text{TiO}_2$  광촉매 작용으로 처리하기 전에 폐수의  $\text{TiO}_2$  흡착에 의한 영향을 고찰한 결과 반응시간 3시간 동안  $\text{TiO}_2$ 를 투여하지 않은 시료와  $\text{TiO}_2$ 를 투여하여 폐수를 흡착시킨 시료에서 폐수의 농도 차이가 거의 발생하지 않는 것으로 보아  $\text{TiO}_2$ 의 흡착에 의한 폐수처리는 거의 발생되지 않는 것을 알 수 있었다. 램프의 파장에 따른 분해 실험에서 185 nm와 254 nm의 파장을 동시에 내는 G36T6L 램프를 사용한 경우에 반응속도상수가  $0.0661 \text{ hr}^{-1}$ 으로서 254 nm 만을 방출하는 TUV 36T5 램프의 반응속도 상수  $0.0490 \text{ hr}^{-1}$ 보다 약 1.3 배정도 큰 것을 알 수 있었다. 본 실험의 T 산업 폐수에 평균 65 mg/L 포함된 다량의  $\text{Cl}^-$  이온은 광산화 반응의 억제제(inhibitor)로 작용하는 것으로 사료되었다. 폐수의 분해시 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소의 변화를 반응시간에 따라 측정한 결과 암모니아성 질소가 초기 40 mg/L에서 운전시간 24 시간 후에는 60 mg/L까지 증가함을 알 수 있었다. 아질산성 질소의 농도는 운전기간 동안 매우 낮게 일정한 값을 나타내는 반면, 질산성 질소의 농도는 15 mg/L 까지 증가하였다. 음용수에 포함된 아질산염은 발암물질로서 인체에 매우 위험하다고 알려져 있어 현재 아질산염의 전환이 연구되고 있다. 본 연구의 결과에서 아질산염의 처리수의 농도는 매우 낮고 질산염의 농도가 연속적으로 증가하는 것으로 보아 질소 화합물만을 고려해 볼 때 처리수의 안정성이 매우 높음을 알 수 있었다.  $\text{PO}_4^{3-}$ 의 농도 변화는 거의 없었으며 1 mg/L 이하의 낮은 농도로 존재하기 때문에 본 반응에는 큰 영향을 미치지 못하였을 것으로 사료되며 무기탄소 양도 매우 소량으로 거의 변화가 없었다. 초기 pH를 3, 5, 7, 8.5, 10으로 각각 달리하면서 반응시간에 따른 pH의 변화를 고찰한 결과, 모두 운전시간이 경과하면서 pH 2.4 ~ 2.6으로 수렴하였고 반응속도의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 초기 CODcr에 대한 BOD<sub>5</sub>의 분율이 10 % 정도에서 반응시간 12시간 경과시 50% 이상 증가 되는 것으로 보아 생물학적 처리공정과의 연계가 가능함을 알 수 있었다.

### 4. 요 약

$\text{TiO}_2$ 의 흡착에 의한 폐수처리는 거의 없으며, 본 실험의 T 산업 폐수에 평균 65 mg/L 포함된 다량의  $\text{Cl}^-$  이온은 광산화 반응의 억제제(inhibitor)로서 작용하는 것으로 사료되었다. 암모니아성 질소가 초기 40 mg/L에서 운전시간 24 시간 후에는 60 mg/L까지 증가함을 알 수 있었으며, 질산성 질소의 농도는 15 mg/L 까지 증가하였다.  $\text{PO}_4^{3-}$ 의 농도 변화는 거의 없었으며 1 mg/L 이하의 낮은 농도로 존재하였으며, 무기탄소 양은 매우 소량으로 거의 변화가 없었다. 운전기간 동안 pH 2.4 ~ 2.6으로 수렴하였고 반응속도의 변화는 거의 없었으며, CODcr에 대한 BOD<sub>5</sub>의 분율은 반응이 진행될수록 증가하는 것으로 보아 난분해성의 폐수가 광촉매 반응 후 생물학적 처리가 가능한 폐수로 변화되었음을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., "Destruction of water Contaminants", *Environ. Sci. Technol.* 25, 1523-1529, (1991).
- Hermann, J. M., Guillquad, C. and Pichat, P., "Heterogeneous Photocatalysis : An Emerging Technology for Water treatment", *Catal. Today*, 17, 7-20, (1997).