

## 고온 고압 유체를 이용한 고농도 시안페액의 환경친화 기술에 관한 연구

황상용 · 이규성\*

동남보건대학 환경위생과 · 한국생산성본부 인증원 수석전문위원\*

### A Study on the Environment Familiar Technology of High Dense Cyanogen Wastewater by Using High Temperature and High Pressure Materiality

Sang-Yong Hwang · Gyu-Seong Lee\*

*Dept. of Environmental Sanitation, Dong Nam Health College*

*The Chicl Commisisoner Accreditation Korea Productivity Headquarter\**

#### Abstract

Under high temperature and high pressure, cyanogen disinter gration distruction mecha-nism brought followings results through continuous plug flow reactor system.

1. The temperature was a important reacting factor in cyanogen disintegration. Over 612.8 °K high disintegration rate or 99.99% was shown even under 2000 mg/ℓ cyanogen density.
2. The conditions of cyanogen disintegration was gained through experimenting the super-critical condition of water in basic. To gain 99.99% disintegration rate under 1000 mg/ℓ early cyanogen density, the pressure showed 52.8 seconds at 523 °K and 84.2 atm and gained 0.56 mg/ℓ operating density.
3. Here is the reaction velocity formula of cyanogen disintegration by hydrolysis:

This formula indicates the high possibility of cyanogen disintegration within a short time. And it also implys the potential possibility on treating NBDICOD and the technology in developing the environment cleaning progress as small size automatic controlling equipment.

#### I. 서 론

우리 나라는 지난 30년간 압축경제성장으로 말미암아 국민소득이 상승해 물질적인 풍요를 누리게 되었으나 급속적인 인구증가로 산업화, 도시화, 국토개발로 환경오염이 크게 증가되었다.<sup>1)</sup>

이제 곧 21세기를 맞는 우리 모두가 국가의 번영과 미래세대를 위해 환경적으로 건전하고 지속

가능한 개발로 삶의 질을 향상시킬 때만 세계화와 일류화의 비전이 있을 것이다. 그래서 지구 환경 오염은 오염되기 전에 미리 예방하고 기술개발과 환경보전은 친화적이어야 하며 지구촌 식구들 모두가 자발적 및 점진적으로 환경개선실천을 지금부터 청정기술을 적용해야한다.<sup>2)</sup>

초임계 유체상태(SCF: fluid at supercritical state)는 용매로 사용된 순수한 물질들은 고유한

특성을 갖고 유체인 기체나 액체가 공존하는 열역학적인 상태로 임계점, 즉 임계온도, 임계압력과 임계밀도를 갖는데 이 임계점보다 높은 열역학적으로 기상이나 액상이 아닌 유체상태를 말한다.<sup>3)</sup>

초임계 유체상태가 된 물질은 확산계수, 열전도도, 용해도, 수소결합세기, 부분몰부피 등이 밀도에 의존하게되어 최근 대기, 수질, 폐기물의 환경분야, 공정개발 등 여러분야에 다양하게 각광을 받고 있는 환경친화적인 처리기술이다.<sup>4)</sup>

## II. 실험장치

실험장치는 승온 승압하에서 시안수용액의 가수분해를 수행하기 위하여 stainless steel 316을 사용한 plug flow continuous reactor system을 사용하였다. 그 주요구조는 Fig. 1.과 같다. 본 실험장치의 구성은 시료주입부, 반응부, 냉각부의 기

액분리부로 되었다. 시료는 고압정량 pump (LC 1500, ICI: mini pump, duplex, Milton Roy)로 예열부분을 지나 반응기부분에 일정속도로 유입할 수 있도록 하였다. 반응부의 재질은 stainless steel 316이며 외경(3.175 mm) × 내경(1.44 mm)인 관으로서 총길이 490.7 cm가 사용되었으며, 내부용적은 8.04 cm<sup>3</sup>이고 최대허용압력은 612.2 atm이다. 반응부의 입구와 출구에는 K-type thermocouple (KQIN-111G-12, Omega Eng.)을 삽입해 반응기 내부의 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 예열부와 반응기 전체는 온도를 일정하게 유지하기 위해 fluidized sand bath (SBL-2, Techne)를 사용하였고, sand bath는 자동온도조절기(TC-8D controller /c, Techne)로 반응기 내의 온도를 조절했다. Pump discharge line에는 장치의 파열 등 안전한 관리를 위하여 rupture disc를 설치하였다.

Back pressure regulator(Model 10 VRMN, Au-

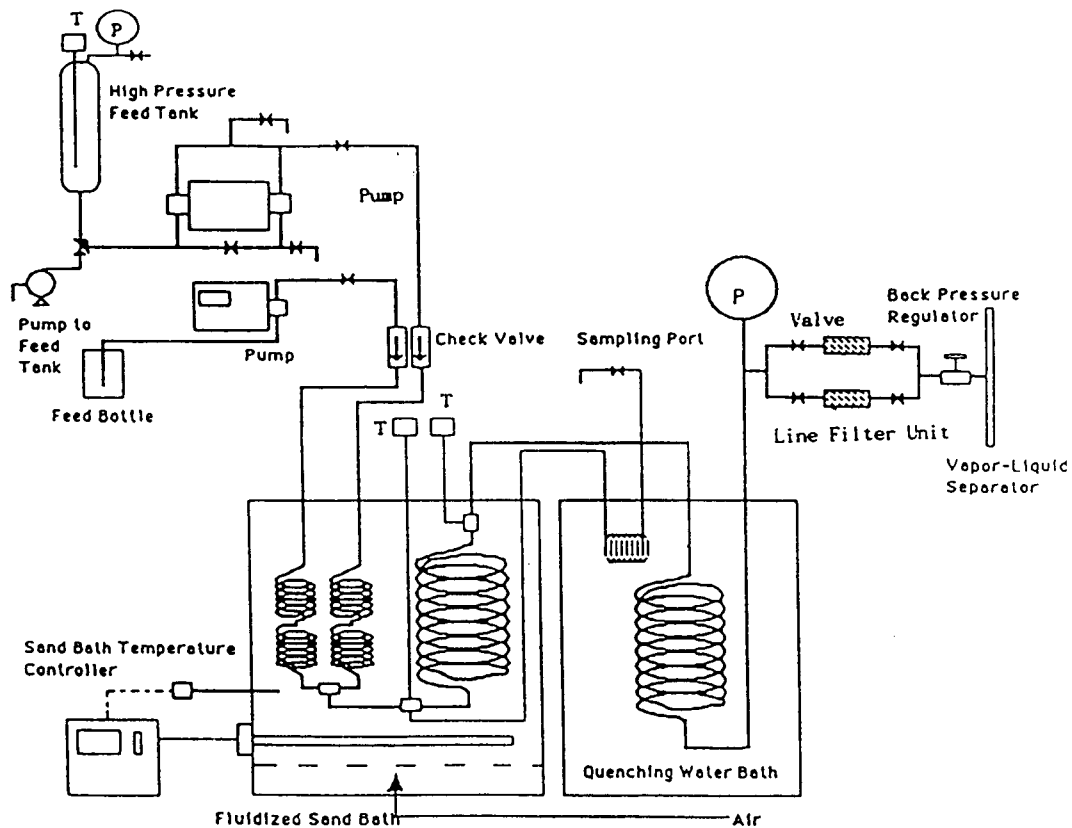


Fig. 1. Continuous flow reactor system

toclave Engineers)를 설치하여 장치내부 압력을 조절하며 일정하게 유지하였다. 냉각부에서 냉각수를 순환시켜 기액분리를 위한 separator의 온도를 상온으로 유지시켰다. 반응물 중에 포함될 수 있는 불순물을 제거하기 위해 line에 7 $\mu$ m filter (SS-2TF-7, Nupro)를 설치하였으며, 상압의 separator에서 반응물을 vapor와 liquid로 분리시킨다.

Continuous reactor의 조작순서는 air compressor로 공기의 유량을 조절하고 heater를 켜서 fluidized sand bath의 온도를 반응온도로 유지시킨다. 반응부의 온도가 원하는 조건으로 될 때까지는 증류수를 reactor system에 사용하였으며, 실험조건이 정상태라고 판단되면 미리 조제된 시료인 시안용액을 정량주입 pump로 반응기에 보내어 반응시킨 다음 냉각시킨다. 냉각된 용액은 line filter를 거쳐 back pressure regulator를 통해 separator에서 vapor와 liquid로 분리시킨 후 vial에 시료를 담아 냉암소에 보관하고 각 항목별로 분석하였다. 본 실험범위는 반응물의 시안농도 40, 100, 200, 500, 1000 및 2000 mg/l 와 pH 11에서 14, 온도 358°K에서 723°K, 압력 68기압에서 450기압, 반응시간은 0.5분에서 3분으로 하였다.

### III. 본 론

상온 상압상태에서 공정매체인 유체(기체 및 액체)는 일반적으로 기체일 경우 확산 특성이 높은 반면 밀도와 점도가 낮고, 액체일 경우 밀도와 점도는 높은 반면 확산특성은 낮다. 그러나 초임계 유체상태는 항상 높은 밀도와 확산을 갖고 점도가 낮아 공정매체로 이상적이어서 다양한 분리기술이 용이 가능하다.<sup>5)</sup>

물의 임계 상태는 Fig. 2.에서 처럼 647.3°K, 217.6 atm, 22.1 MPa인데 탄산가스는 31.1°K, 7.38 MPa로 낮다. 물은 임계상태보다 높은 온도와 압력이 되면 초임계 영역이 되어 기체도 액체도 아닌 유동체가 되어 밀도와 확산이 균일해져 다른 유기용매들과의 높은 혼화성이 있어 우수한 반응성의 매개체가 된다. 그래서 대기, 수질, 폐기물처리하는 이러한 산화반응기에 의해 초임계수산화처리(SCWO: supercritical water oxidation) 등으로 광범위하게 이용되게 된다.<sup>6)</sup>

특히 Frank는 물은 밀도를 Fig. 3.에서처럼 상온상압에서 1g/cm<sup>3</sup>, 몰부피는 22.4 l/mole이나 임계상태에서 0.32g/cm<sup>3</sup>, 몰부피는 56cm<sup>3</sup>/mole이다.<sup>7)</sup> 특

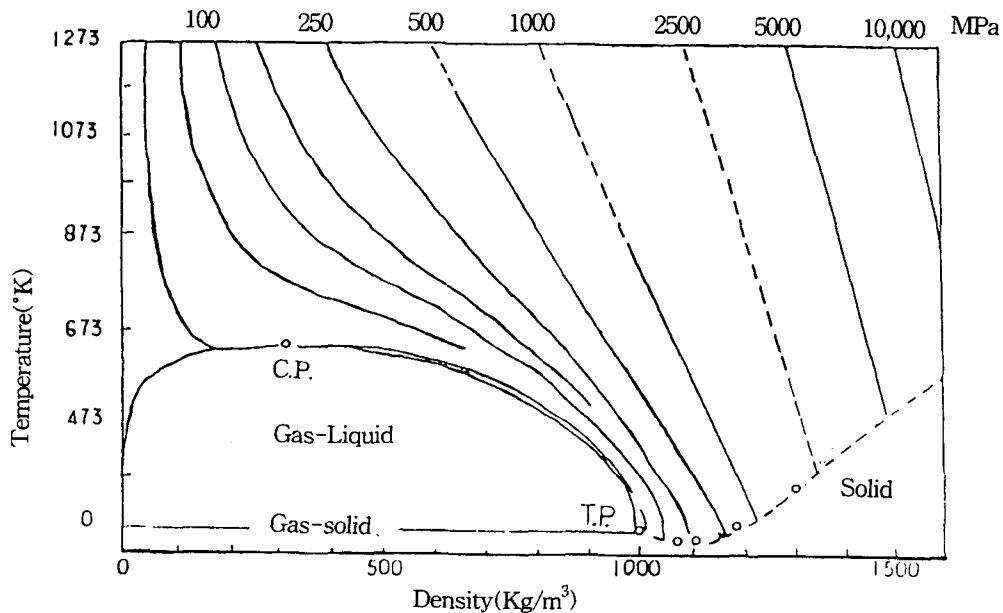


Fig. 2. Temperature & density diagram

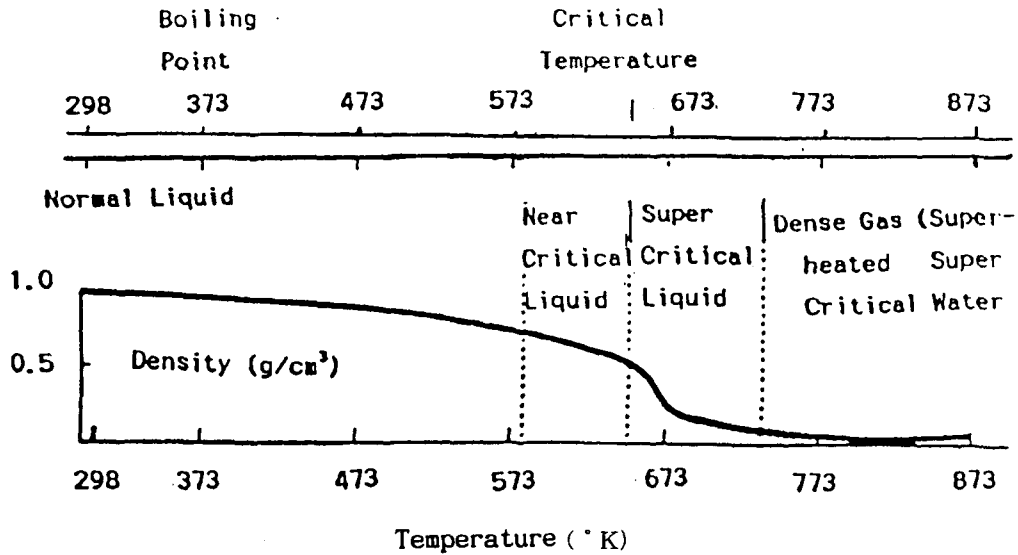


Fig. 3. Density of water at 250 atm.(Thomason and Modell, 1984)

히 Johnston은 물의 유전상수(dielectric constant) 값은 밀도가 증가되거나 온도가 감소됨에 따라 증가하나 임계점에서는 6 정도로 밀도와 온도변화가 있어도 약간 변화될 뿐 거의 일정하다.<sup>8)</sup>

물은 초임계상태에서 비극성 성질을 갖고 있어 알칸족이나 알켄족 비극성유기화합물도 용해시킨다. 그래서 초임계상태의 물에 용질분자는 빠르게 확산해 우수한 반응성용매의 역할을 하므로 환경오염물질이 순간적으로 산화반응하는 거동을 해 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub> 등으로 99.99% 이상 분해됨을 알 수 있다.

#### IV. 결과 및 고찰

일반적으로 화학반응속도에 가장 민감한 영향을 주는 변수는 반응온도이다. 따라서 본 연구에서는 반응온도를 358 °K에서 773 °K 사이로 변화시키면서 시안의 전환율을 관찰하였다. Fig. 4.는 반응온도 398 °K, 423 °K, 448 °K 및 473 °K에서 시안농도 1000 mg/ℓ의 수용액을 반응시간에 따른 C<sub>out</sub>/C<sub>in</sub>의 값을 나타낸 것이다.

Fig. 4.에서 보는 바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 전환율이 증가함을 알 수 있고 반응온도 473 °K에서는 반응시간 2분 이상이면 약 99.9% 이

상의 전환율이 이루어진다는 것을 알 수 있다. 그리고 반응온도 358 °K에서 726 °K 유량속도(flow rate) 1.82 g/min에서 17.66 g/min 압력 77 atm에서 340 atm 범위에서 시안농도 40 mg/ℓ와 1000 mg/ℓ에 대한 실험결과를 나타낸 것이다. Fig. 2.에서 알 수 있듯이 반응온도가 물의 임계온도 이상이면 가수분해반응의 속도는 아주 빨라져 673 °K에서는 약 30초 정도의 반응시간으로도 99.9% 이상의 시안 전환율이 이루어짐을 알 수 있다. 반응온도의 영향을 반응속도 상수에 정량적으로 반영시키는 방법은 여러 가지가 있으나 간단하면서도 가장 보편적으로 사용되는 Arrhenius Type의 반응속도상수  $[K=K_0 \exp(-E_a/RT)]$ 를 사용하여 활성화 에너지 E<sub>a</sub>를 구하는 것이다.<sup>2)</sup>

또한 반응온도의 영향을 나타내기 위하여 Arrhenius type의 반응속도상수를 사용하였다. 반응속도상수를 구하기 위해서는 먼저 반응속도식의 형태가 결정되어야 한다. 473 °K 이하인 경우 반응속도가 반응물의 농도나 반응압력, pH 등에 영향을 받지 않는다.<sup>6)</sup> 따라서 반응속도식이나 시안농도의 1차에 비례하는 간단한 형태로 설명될 수 있다.

Fig. 5.는 반응온도 398 °K, 423 °K, 448 °K 및 473 °K에 대하여 반응시간(retention time)에 따른 In C<sub>out</sub>/C<sub>in</sub>의 관계를 나타낸 것이다. Fig 5.에서

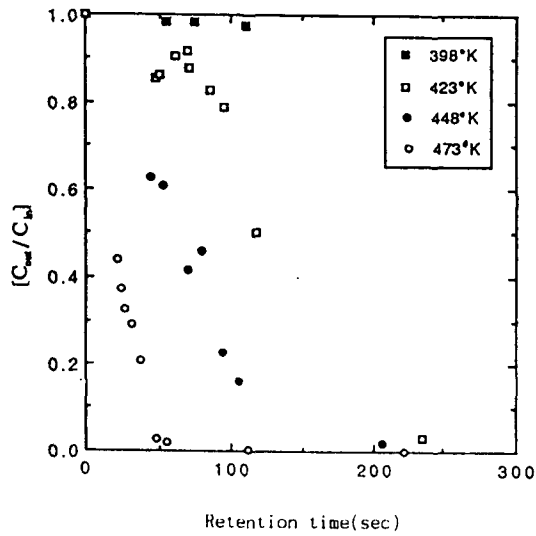


Fig. 4. Cyanide destruction vs. retention time at 398 °K-473 °K

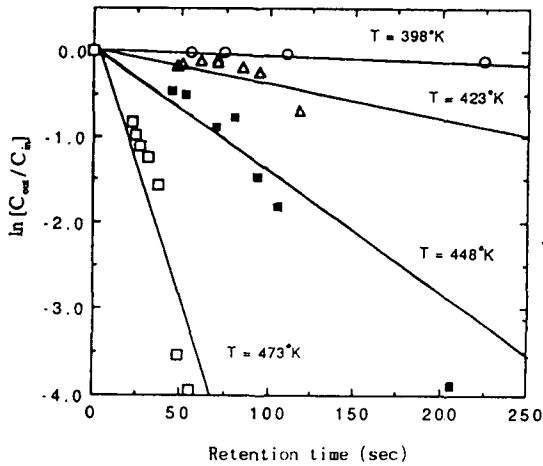


Fig. 5. First-order kinetics for cyanide hydrolysis at 68 atm-102 atm

보는 바와 같이 각 반응온도에서 반응시간과  $\ln C_{out}/C_{in}$ 의 관계는 대체적으로 직선적인 경향을 보이는 것으로 판단된다. 따라서 반응속도는 시안농도에 대해 일차식으로 표시할 수 있음을 알 수 있고 이를 토대로 하여 각 실험조건에서의 반응속도 상수  $K$ 를 구하였는데 그 값을 Table 1.에 나타내었다. 이와 같이 얻어진 반응속도상수  $K$ 를 Arrhenius plot하여 얻어진 활성화에너지값과 pre-exponential factor는 각각 61,500 J/mole과  $1.423 \times$

Table 1. Reaction rate constant of the cyanide destruction

T(°K)	P(atm)	RT(sec)	$C_{out}/C_{in}$	K Exp
370.4	120.48	53.7	0.885	0.00227581
364.6	117.62	85.8	0.89	0.0013577
360.3	114.56	177.7	0.92	0.00046927
358.5	98.78	258.3	0.841	0.00067047
421.7	95.24	50.9	0.863	0.00289491
418.8	81.29	61.4	0.904	0.00164379
422.3	78.89	117.4	0.502	0.00587243
421.6	85.03	234.8	0.0392	0.01454038
478.1	81.90	48.2	0.0288	0.07355309
480.6	93.27	55.6	0.0194	0.07039451
474.8	88.50	111.4	0.00233	0.05441499
478.1	83.54	221.7	0.00076	0.03239618
522.8	87.82	43.9	0.00143	0.14925635
523.0	84.15	52.8	0.00056	0.14182379
522.6	84.97	104.1	0.00145	0.06277352
523.2	85.59	205.4	0.000066	0.04686621
422.1	123.40	47.8	0.855	0.00327791
420.5	76.94	70.2	0.919	0.00120307
388.3	127.62	223.9	0.902	0.00046065
395.4	79.59	110.1	0.977	0.00021125
397.3	91.50	74.7	0.983	0.00022945
399.0	82.99	54.9	0.986	0.00025676
449.1	69.05	205.9	0.0206	0.0188569
447.7	110.34	104.5	0.1614	0.01744896
446.4	98.98	70.0	0.416	0.01253549
446.9	106.12	52.8	0.608	0.00941578
447.3	119.73	44.7	0.627	0.0104413
470.7	115.56	37.4	0.208	0.04195809
473.8	190.05	31.2	0.2895	0.03971488
474.2	105.44	26.9	0.327	0.04151567
472.7	98.64	23.8	0.374	0.04132799
473.8	91.84	21.9	0.438	0.03775934

Kexp : Reaction rate constant

$10^5 \text{sec}^{-1}$ 이었다. 이 값을 구하는데 있어서 사용된 분석방법의 resolution한계를 감안하여, 시안의 전환율이 99.9% 이상이 되는 경우의 실험자료는 사

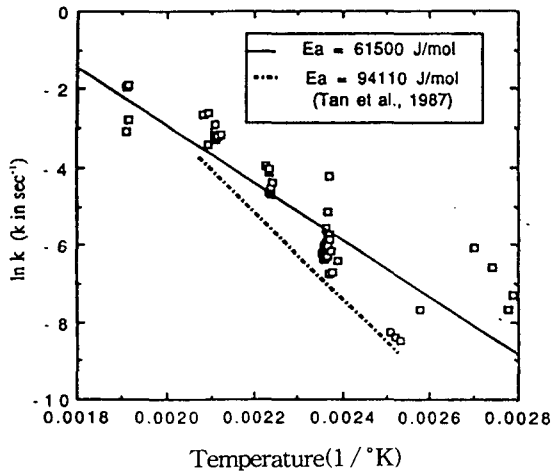


Fig. 6. Arrhenius plot of the cyanid hydrolysis

용하지 않았다.

Fig. 6.은 이 반응 속도상수와 1/T의 관계를 나타낸 것이다.

이상의 결과를 시안가수분해반응 속도식으로 정리하면 아래식과 같다.

$$r = -d[CN^-]/dt = -1.423 \times 10^5 \exp(-61,500/RT)[CN^-]$$

여기서 R은 기체상수로서 그 값은 8,314 J/mole이며 [CN<sup>-</sup>]는 시안이온의 몰농도(mole/l)이다. 또한 Fig. 6.에서는 Tan에 의해 발표한 상압에서의 기상 반응 결과와 비교하였다. Tan의 결과치는 점선으로 나타냈으며 활성화에너지는 본 실험으로 얻어진 액상일 경우 61,500 J/mole이었는데 비해 Tan의 기상일 경우에는 94,110 J/mole로서 훨씬 높게 나타났다.<sup>6)</sup>

이것으로 보아 본 연구의 액상 반응이 기상반응보다 시안을 쉽게 가수분해 시킬 수 있음을 알 수 있다. 522 °K 이상의 아임계수에서 시안의 분해율이 99.9% 이상으로 모두 검출한계 미만의 값을 가진 것으로 관찰 되었기 때문에 정확한 반응 속도 상수 K를 계산 할수 없었으므로 위의 활성화에너지 Ea 값이 아임계수 조건의 가수분해 반응에 그대로 적용 될 수 있을지는 불확실하다.

$$\text{앞에서 얻어진 반응속도식 } r = -d[CN^-]/dt = -1.423 \times 10^5 \exp(-61,500/RT)$$

[CN<sup>-</sup>]이 실제 실험결과와 잘일치 하는지를 확인 하기 위하여 실험이 행하여진 각 반응조건에서

Table 2. Predicted retention time required for 99.99% of the cyanide destruction.

Reaction Temp.(° K)	Retention Time(min)
373	448.9
398	129.0
423	42.9
448	16.2
473	6.7

Table 3. Efficiency of the cyanide destruction in subcritical & supercritical water.

Temp. (° K)	Pressur (atm)	Time (sec)	C <sub>in</sub> (mg/L)	C <sub>out</sub> (mg/L)	Destr. eff.
421.6	85.0	235.0	1000.0	32.90	0.967
474.8	88.5	111.0	1000.0	2.33	0.998
523.0	84.2	52.8	1000.0	0.56	0.999
612.8	303.4	39.8	40.0	BDL	>0.999
674.1	324.5	26.9	40.0	BDL	>0.999
721.2	317.07	9.0	40.0	BDL	>0.999

BDL : Below Detection Limit

실제의 전환율과 반응속도 식을 이용하여 계산된 전환율을 비교한 결과를 Fig. 7.에 나타내었다.

Fig. 7.에서 보는 바와 같이 낮은 전환율 쪽에서는 계산치가 실험치보다 낮게 예측되었고 전환율이 0.5이상인 부분에서는 대체로 계산치가 실험치 보다 높게 예측되는 것으로 나타났으며 최대오차는 실험치의 약 33%에 이르러 반응속도식으로 예측된 전환율은 약간의 오차가 있음을 예상된다. 이와같이 실험치와 계산치가 차이를 보인 원인은 첫째 고압반응실험시 유량조절이 어려우며 이로 인하여 반응시간을 정확히 산출하기 어렵고, 둘째 시료의 예열기간에 진행되는 시안의 전환율을 전체의 전환율에서 분리시키지 않은데서 오는 실험오차 등을 들 수 있다. 참고로 초기 시안농도 1000 mg/l를 각 반응온도에서 99.99%의 시안분해에 필요한 반응시간을 본 실험에서 얻은 반응속도식을 이용하여 계산한 결과를 Table 2.에 요약하였으며 Table 3.에는 아초임계수에서의 시안분해 결과를 나타내었다. 앞에서 얻은 반응속도식을 이용하여 반응시간에 따라 시안 전환율과 반응온도의 관계를 Fig. 8.에 나타내었다. Fig. 8.에서 알

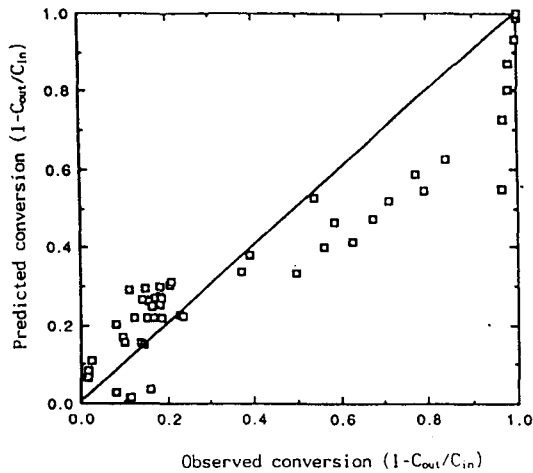


Fig. 7. Cyanide conversion predicted by the first-order rate equation at 373K-523K

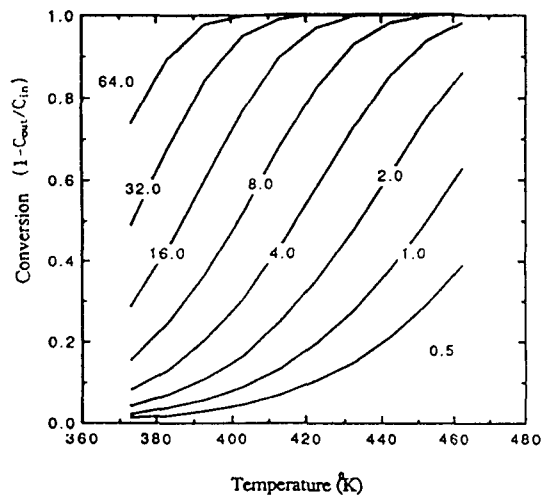


Fig. 8. Effect of temperature on the cyanide conversion with retention times from 0.5 min to 64 min (Numbers indicate retention time in minute.)

수 있듯이 전환율이 대략 0.2에서 0.9 사이가 되는 범위 내에서 동일한 전환율을 얻기 위해 반응온도를 약 15°K씩 올리면 반응시간을 약 1/2로 줄일 수 있다는 것을 알 수 있다.

### V. 결 론

승온과 승압하에서 continuous plug flow reac-

tor system에 의한 시안 분해거동을 통해 얻어진 중요한 사항은 아래와 같다.

1. 시안 분해의 중요한 반응성 인자는 온도이며 612.8°K 이상되면 시안농도 2000 mg/l 인 조건에서도 99.99% 이상으로 높은 분해율을 나타냈다.

2. 시안 분해 조건은 물의 초임계상태를 기초실험하던 중 얻어졌는데 압력은 초기 시안농도 1000 mg/l 를 99.99% 정도의 분해율을 얻는데 523°K, 84.2 atm에서 52.8초로서 처리농도가 0.56 mg/l 을 얻어졌다.

3. 가수분해에 의한 시안분해 반응 속도식은

$$r = -d[CN^-]/dt = -1.423 \times 10^5 \exp(-61,500/RT)[CN^-]$$

상기식으로 보아 단시간내에 높은 시안분해 가능함을 알게 되어 앞으로 난분해성 유기물(NBDI COD)처리의 잠재적인 가능성과 소규모 자동제어 설비로서 환경청정 공정개발의 기술임을 보여 주었다.

### 참 고 문 헌

1. 환경부 : 환경백서 116, 1998.
2. 이규성 : 아임계수내에서 시안분해에 관한연구. 숭실대학교 박사논문 14-23, 1993.
3. 이규성 : 승온, 승압하에서 시안페액분해거동에 관한연구. 환경공학회 123, 1994.
4. 배성열외 : 초임계유체를 이용한 대기, 수질 및 고형폐기물의 환경권 처리기술, 첨단 환경기술. 9, 1998. 11
5. Robert W. J. Brett and C Fred Gurnham : Wet Air Oxidation of Glucose with Hydrogen Peroxide and Metal Salts J. Appl Chemical and Bio-technol. 210~239, 1973.
6. Lee D. S. : Supercritical Water Oxidation of Acetamide and Acetic Acid, The University of Texas at Austin. 31-40, 1990.
7. E. U Frank : Concentrated Electrolyte Solution at High Temperatures and Pressure, J. Sol. Chemical. 339, 1973.
8. K. John Ston : Solubilities of HC solid in Supercritical Fluids, Ind. Eng. Chemical Fundam. 191, 1982.