

산화제를 이용한 니트로벤젠 함유 폐수 처리

신진환 · 손종렬*

충주대학교 토목공학과 · 고려대학교 보건대학 환경위생과*

Treatment of nitrobenzene-cotaminated Wastewater using Oxidation Reaction

Jin-Hwan Sin* · Jong-Ryeul Sohn**

Dep. of Civil Engineering, Chungju Nat'l Univ.

Dep. of Environment Sanitation, College of Health Sciences, Korea Univ., Seoul, Korea

Abstract

This study explored for treatment processes by investigating the treatment efficiency and reaction mechanism through oxidation reaction using UV and O₃ as oxidant in compensate the wastewater containing nitrobenzene that is non-biodegradable organic. Also by modeling these reactions, we try to step explanation of optimum reaction rate and reaction mechanism as the development of the computer program predictable the reaction rate by modeling the reaction. By using this model, after kinetic constant for each reaction from an experimental data is made an optimization and for hardly contribute to reaction rate in reaction kinetic equation is made an ignorance and suppose the simplified reaction mechanism, examined the propriety of computer simulation model and simplified reaction mechanism by comparing and inspecting the reaction kinetic constant and masstransfer coefficient.

An investigation results for destructional treatment of nitrobenzene in the wastewater as non-biddegradable organic using UV, O₃ O₂ H₂O₂·UV as oxidant.

I. 서 론

산업사회는 물, 에너지, 자원 등을 대규모로 소비하게 됨에 따라 수질, 대기, 토양 등 우리의 자연환경을 지속적으로 오염시켜 왔으며, 이제 환경 오염은 지구의 수용능력을 초과하여 우리의 생존 자체를 위협하는 심각한 실정에 이르고 있다.

물은 인간이 생존해 나가는데 있어서 매우 중요하나 최근에 이르러 고도 경제성장을 추구하는 산업활동과 다양한 합성물질의 사용에 따라 인위적

오염요인이 증가하고 또한 난분해성 물질들의 축적량이 급증하게 되어 수질오염이 국가적으로나 국제적으로 커다란 현안문제로 등장하고 있다.

또한 산업폐수는 각종제품의 생산 등 산업활동의 결과로 생성되므로 오염물질의 종류와 농도가 매우 다양하며 여러 가지 난분해성 유기물과 중금속 등을 함유하고 있어 유해성과 독성 등을 나타낸다.

우리나라의 경우 환경오염 방지시설에 투자되는 비용은 산업시설 총 투자비의 평균 1% 정도로 매

우 낮으며, 또한 폐수처리에 대한 기술개발과 기술 축적이 아직도 부족한 상태로 이로 인한 수질오염 발생이 매우 높은 실정이다.

일반적으로 특정 유해 유기화합물로 규정된 유기화합물은 생물체에 대한 독성으로 인하여 어느 한계농도 이상에서는 생물학적 처리가 거의 불가능하다. 따라서 특정 유해 유기 화합물질을 포함하는 폐수의 경우 생물학적 처리를 하기 전에 어느 한계농도 이하로 처리를 할 필요가 있다.

이것은 경우에 따라 법적 규제치 이하가 될 수도 있고 혹은, 생물학적 처리가 가능한 한계농도가 될 수도 있다.

수질오염 물질 중 유해성이 높은 난분해성 유기 화합물들은 대부분이 생물학적으로 분해되기 어려운 난분해성 물질들이며, 이와 같은 화합물들은 PVA와 같이 거대분자 구조를 갖는 수용해성 고분자나 벤젠고리에 염소기, 질산기, 혹은 아민기 등이 치환되어 만들어진 독성이 높은 물질이다.

이중 염소계 벤젠 화합물들을 사용하는 반도체, 신소재 등의 첨단 산업이 급성장하여 최근 환경오염문제를 더욱더 가중시키고 있다. 현재 국내에서 사용되고 있는 염소계 유기용제만 하더라도 그 종류가 다양하며 사용량도 매년 크게 증가하고 있어 상업적으로 판매되고 있는 종류만도 1500여종에 이르는 것으로 알려져 있다.¹⁾

따라서 유해 유기 화합물과 같은 난분해성 물질의 처리기술 개발은 무엇보다도 중요한 과제이며 한 번 오염된 수질이 원 상태로 회복되기 위해서 막대한 경비와 노력이 소요될 뿐만 아니라 완전한 원상회복이 어렵다.

현재까지 알려진 이와 같은 난분해성 유기 화합물질의 처리기술로 화학적 산화법, 생물학적 처리법, 습식 공기산화법, 소각법 등이 있으나 폐수의 성질과 농도에 따라 큰 차이가 있을 뿐 아니라 몇몇 방식을 제외하고는 완전한 처리법이 되지 못하고 있다.

이들 방법중 화학적 산화법은 과거부터 상수, 하수, 산업폐수 등의 처리를 위하여 폭넓게 사용해오던 방법으로써 화학적 산화제를 사용하여 오염 물질을 무해한 물질로 변화시키거나 유해성을 감소시키는 것으로 이때 주로 사용되는 산화제로는

ozone, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite, potassium permanganate, chlorine dioxide 등이 있다.

한편, 염소계 벤젠 화합물 외에 크게 문제시되는 발암물질인 nitrobenzene은 plastic 산업, 농약 제조시 중요한 원료로 사용되고 있으며, 이러한 원료를 사용함으로써 발생하는 폐수에는 nitrobenzene이 다량 함유되어 있어 그 분해처리는 산업계의 큰 관심사로 부상되고 있다. 또한 nitrobenzene은 강력한 발암물질로 세계 각국에서 특정 유해 유기 화합물로 규정하여(예, 미국 EPA) 대단히 강력하게 규제하고 있으며, 이들을 함유한 폐수의 연구나 기술의 개발도 매우 저조한 실정이다.²⁻³⁾

본 연구에서는 nitrobenzene을 함유하는 폐수를 대상으로 산화제인 UV와 O_3 ⁴⁻⁷⁾ 등을 이용하여 nitrobenzene에 대한 처리 가능성을 검토하기 위하여 문헌상의 반응기구 등을 조사하고 이를 바탕으로 nitrobenzene에 대한 반응기구⁸⁻¹¹⁾를 설정하여 각각에 대한 반응속도 식으로부터 simplified reaction mechanism을 제시하고자 하였다. 또한 simplified reaction mechanism에 대한 반응속도 상수들을 컴퓨터로 시뮬레이션하여 최적화하고 이를 실험결과와 비교함으로써 본 model의 검증과 타당성을 검토하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 Figure 1.에서 보는 바와 같이 UV 램프가 내장된 반응기와 오존 발생장치, 그리고 GC분석기로 구성되어 있다.

1.1 반응기

반응기는 용량 30L를 갖는 크기로 내경 19cm짜리 아크릴 칼럼을 사용하여 제작하였으며 원통 부분의 높이는 130cm, 그리고 반응기 하부 원추부분의 높이는 30cm로 하였다. 시료채취구는 반응기의 원통부분과 원추부분의 경계로부터 15cm의 등간격으로 8개를 설치하였고, 원추부분의 중간 높이에 1개를 설치하여 총 9개로 하였다. 또한, 오존 주입용 확산기는 직경 13cm의 다공판 확산기를 반응

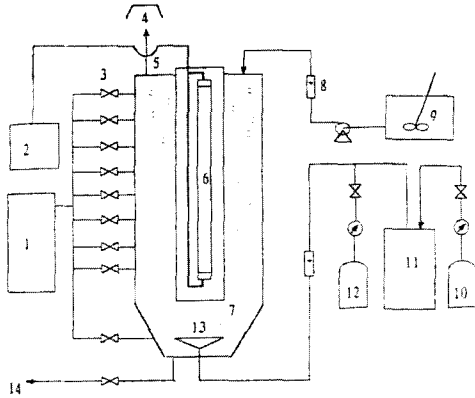


Figure 1. Schematic diagram of reaction system

- | | |
|------------------|---------------------|
| 1. G. C Analyzer | 8. Flowmeter |
| 2. Power Supply | 9. Feed Solution |
| 3. Sampling Port | 10. Oxygen Bomb |
| 4. Hood | 11. Ozone Generator |
| 5. Vent | 12. Nitrogen Bomb |
| 6. UV Lamp | 13. Gas Distributor |
| 7. Reactor | 14. Effluent |

기 하부로부터 10cm의 높이에 설치하였다.

반응기로 주입된 오존 등의 가스는 기포 형태로 확산되어 반응물에 대한 교반작용을 하며 반응기 상부로 배출되어 후드를 통해 실외로 배기시켰다.

1.2 오존 발생기

오존 주입을 위해 사용한 오존 발생기는 미국 Welsbach사의 OzoneGenerator(Model-816)이었으며 코로나 방전에 의해 공기나 순산소로부터 오존을 생성한다. 이때 산소로부터 오존의 생성량은 산소의 유량이 300L/hr일 때 약 18g/hr이상으로 오존농도는 4~8wt.% 정도가 된다.

1.3 UV 램프

UV 램프는 5kW(Conrad-Honovia사 제품) 고압 수은 증기형으로 UV의 주파장은 약 254nm이며 이때 램프로부터 많은 열이 발생 되므로 UV 램프와 반응기 사이에 냉각관을 설치하고 물을 순환시켜 냉각하였으며 또한 UV 램프 보호관에는 질소가스를 충전하여 냉각효과를 높이도록 하였다. UV 램프의 초기강도는 125W/in이므로 약 1min 정도 예열 시킨 후 200W/in의 강도로 높였다.

1.4 분석장치

반응기의 시료 채취구로부터 채취된 시료 용액을 분석하기 위해 Hewlett-Packard(Model 5730A)사의 Gas Chromatography(GC)를 사용하였으며 시료의 농도 분석을 위해 GC의 Detector로는 Flame Ionization Detector(FID)를 사용하였다. 각 시료의 채취량은 1회 20mL씩으로 하였으며 반응기의 상부 시료채취구로부터 순차적으로 매 10min마다 분석을 하였다. 또한 시료의 분석시 각 채취구에서 채취된 시료로 샘플관을 2회 세척한 후 시료를 채취하였고 이와 같은 샘플링과 분석은 회분식과 연속식 반응에서 모두 똑같이 행하였다.

2. 실험방법

2.1 시료용액

시료용액을 제조하기 위해 nitrobenzene은 1급시약(99.5%, Aldrich사)을 사용하여 1, 5mg-mol/L의 농도가 되도록 하였으며 이때의 농도는 각각 100, 500ppm에 해당한다. 또한 매 실험마다 약 2L의 시료용액으로 반응기 내부를 세척하였다.

2.2 분석

분석에 사용된 FID-GC에서 packed column의 온도는 70℃로 2min간 유지시킨 다음 32℃/min의 승온율로 130℃가 되도록 하였으며 시료의 분석과정에서 주기적으로 calibration을 하여 분석오차를 최소화하도록 하였고 carrier gas로는 질소를 사용하였다. 또한, FID-GC에 주입되는 1회 injection당 시료의 양은 0.5μl로 고정시켰다.

III. 결과 및 고찰

1. 1mg-mol/L의 nitrobenzene에 대한 산화 분해 반응

Figure 2, 3, 4는 UV, O₃-O₂ 그리고 H₂O₂-UV에 의한 1mg-mol/L nitrobenzene 함유 시료의 산화 분해 반응 실험결과들을 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 계산된 값들과 비교한 것이다.

산화 분해 반응이 있어서 분해 반응 속도는 UV,

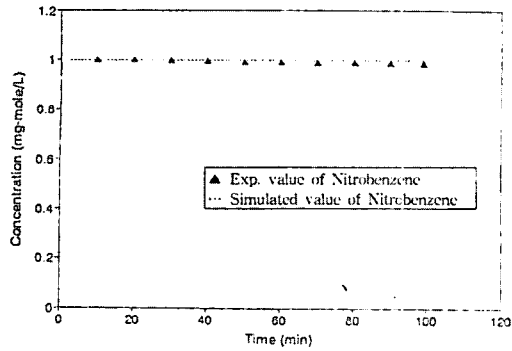


Figure 2. Concentration variation of nitrobenzene according to time by UV

O_3-O_2 그리고 H_2O_2-UV 순으로 나타났으며 UV의 경우 nitrobenzene은 거의 분해가 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다.

O_3-O_2 의 경우 nitrobenzene은 UV와는 달리 급격한 분해가 이루어지면서 약 55min 정도에서 완전한 분해가 일어남을 보이고 있다.

H_2O_2-UV 의 경우 nitrobenzene은 50min 정도에서 완전한 분해가 일어남을 알 수 있으며, 본 연구에서 제시한 simplified reaction model부터 계산된 값들과 실험으로부터 얻어진 값들이 매우 잘 일치하는 것으로 보아 본 simplified reaction model이 nitrobenzene의 산화분해반응을 예측하는 반응식으로서 충분히 이용이 가능하며, 또한 본 연구에서 사용된 컴퓨터 시뮬레이션 프로그램은 nitrobenzene 함유 산업폐수의 처리와 관련하여 사용이 가능할 것으로 예측된다.

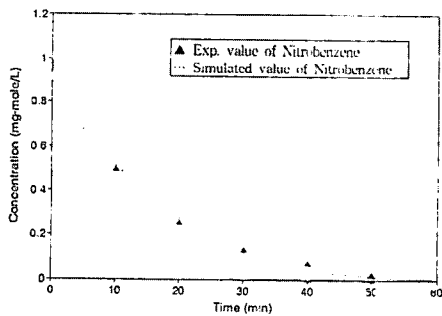


Figure 3. Concentration variation of nitrobenzene according to time by O_3-O_2

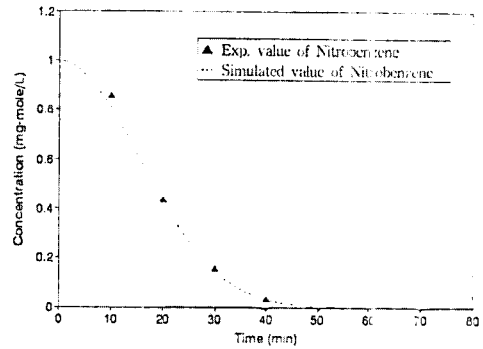


Figure 4. Concentration variation of nitrobenzene according to time by H_2O_2-UV

Figure 5는 UV, O_3-O_2 그리고 H_2O_2-UV 에 의한 nitrobenzene의 산화분해반응의 컴퓨터 시뮬레이션의 결과로 시간에 따른 농도의 변화를 나타낸 것이며, 각각의 반응속도상수를 계산하여 nitrobenzene의 산화분해 반응속도상수를 결정할 수 있다.

2. 5mg-mol/L의 nitrobenzene에 대한 산화 분해 반응

5mg-mol/L의 농도를 갖는 nitrobenzene 폐수에 대한 처리 결과는 Figure 6, 7, 8과 같으며 UV의 경우는 앞서서의 고찰과 마찬가지로 nitrobenzene의 농도가 증가함에 따라 미분해 잔류농도가 역시 증가하였고 O_3-O_2 와 H_2O_2-UV 의 경우는 반응시간이 25min까지 농도가 급격히 감소하였으나 이후 완전 분해까지 걸리는 시간은 다소 길어짐을 알 수 있다.

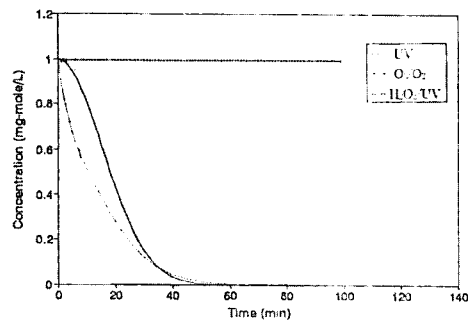


Figure 5. theoretical destruction Currvves of nitrobenzene simulated from computer program

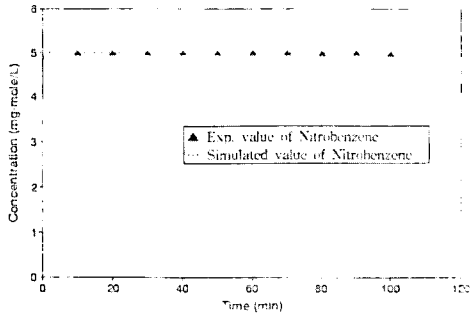


Figure 6. Concentration variation of nitrobenzene according to time by UV

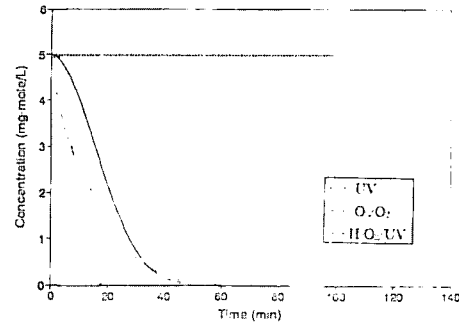


Figure 9. theoretical destruction Curvves of nitrobenzene simulated from computer program

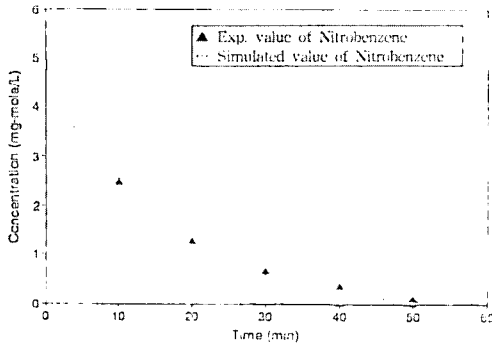


Figure 7. Concentration variation of nitrobenzene according to time by O₃-O₂

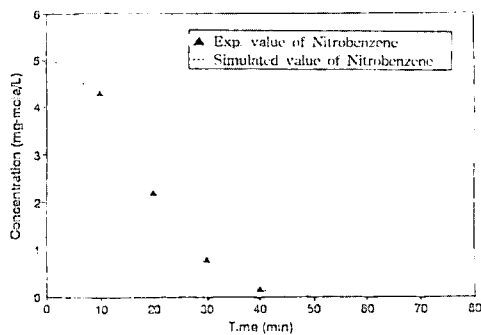


Figure 8. Concentration variation of nitrobenzene according to time by H₂ O₂-UV

또한, Figure 9는 UV, O₃-O₂ 그리고 H₂O₂-UV에 의한 nitrobenzen의 산화분해반응의 컴퓨터 시

뮬레이션 결과로 시간에 따른 농도의 변화를 나타낸 것이다.

3. Nitrobenzene의 산화 분해반응 속도상수

UV, O₃-O₂ 그리고 H₂O₂-UV에 의한 nitrobenzene의 산화분해반응에서 이론적 고찰을 바탕으로 반응 속도 식으로부터 유도된 simplified reaction model에 대하여 컴퓨터 시뮬레이션으로 최적화하여 각 반응들의 속도상수를 계산한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Reaction rate constants and mass transfer coefficients of nitrobenzene

Parameter	UV	O ₃ -O ₂	H ₂ O ₂ -UV
K _{1A1}	9.500 × 10 ⁻⁴		
K ₂	1.910 × 10 ⁻³		
K ₃	3.492 × 10 ⁻¹		
K ₁		2.507 × 10 ⁻¹	3.090 × 10 ⁻²
K ₄		1.439 × 10 ⁻¹	1.670 × 10 ⁻²
K ₅			1.160 × 10 ⁻³
K _{7F}		9.270 × 10 ⁻¹	
K _{7b}		3.280 × 10 ⁻⁶	
K _{8f}			1.005 × 10 ⁻¹
K _{8b}			1.570 × 10 ⁻²
K _{11E02I}			7.070 × 10 ⁻²
K _{10f}			1.977 × 10 ⁻¹
K _{10b}			6.830 × 10 ⁻²
K ₁₁			5.440 × 10 ⁻³
K _{L03a}		6.363 × 10 ⁻¹	
C _{O3·}		6.810 × 10 ⁻²	
K _{L02a}		1.620	
C _{O2·}		5.400 × 10 ⁻¹	

IV. 결 론

산화제로서 UV, O₃-O₂ 그리고 H₂O₂-UV를 이용하여 난분해성 유기물인 nitrobenzene 함유 폐수의 산화 분해 처리를 위한 연구결과 결론은 다음과 같다.

1. Nitrobenzene의 분해 반응시 UV, O₃-O₂, H₂O₂-UV 순서로 제거율이 높았으며 UV만을 사용한 경우 완전한 분해가 이루어지지 않았고 O₃-O₂, H₂O₂-UV의 경우는 완전한 분해가 일어났다.
2. Nitrobenzene의 농도가 100, 500ppm에서 UV의 경우 거의 분해가 이루어지지 않고, O₃-O₂, H₂O₂-UV의 경우 각각 55min과 50min의 시간이 경과함에 따라 완전한 분해반응을 보였다.
3. Nitrobenzene의 산화반응에 대한 simplified reaction을 가정하고 이로부터 계산한 반응속도 상수들과 실험에서 얻어진 반응속도 상수들의 비교 결과 매우 잘 일치하였으며 본 연구에서 제시한 simplified reaction model은 nitrobenzene의 분해반응을 예측하는데 이용이 가능 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 환경부 ; 환경백서, 환경부, 2000.
2. 김광렬 외 3인 : 인간과 환경, 동화기술, 1996.
3. Gurol, m.d. & Singer, p.c. : Environ. Sci. Technol., 16, 7, 377-383, 1982.
4. Hais, A., & venosa, A., : Journal of Water Pollution Control Federation, Nov. 2470-2476, 1978.
5. Hoigne, J. & Bader, H. : Water Research, 17, 173-183, 1983.
6. Keith, l.h. : ALChE Symposium Series Water 77, 209, 249-258, 1981.
7. Peleg, M. : Water Research, 10, 361-365, 1976.
8. Prengle, H. W. Jr. : Environ. Sci. Technol., 17, 743-747, 1983.
9. Smith, J.M. : Chemical Engineering Education, Winter 18-36, 1971.
10. Staehelin, J. & Hoigne, J. : Environ. Sci. Technol, 16, 10, 676-681, 1982.
11. Staehelin, J. & Hoigne, J. : Environ. Sci. Technol, 19, 12, 1206-1212, 1985.