

## 다양한 고급산화 공정에 의한 TNT 제조 공정 발생 폐수의 유기물 및 색도 제거연구

전정철, 권태옥, 문일식\*

순천대학교

(ismoon@sunchon.ac.kr\*)

**Degradation and Decolorization from TNT Wastewater by Several Advanced Oxidation Processes**

Jung-Chul Jun, Tae-Ouk Kwon, Il-shik Moon\*

Sunchon University

(ismoon@sunchon.ac.kr\*)

서론

벤젠 고리에 세개의 니트로기( $\text{NO}_2$ )를 가지는 니트로 방향족 화합물인 2,4,6-Trinitrotoluene(TNT)의 제조 공정에서 발생하는 폐수는 짙은 붉은색의 색도성 폐수로서 Red water 또는 Pink water 라고 불리며 주요 유기물로 TNT, Dinitrotoluene(DNT), Nitrobenzene(NB), Hexannitrobiphenyl(HNB)등을 함유하고 있다[1]. 이와 같은 성분들은 미국 EPA(Environmental Protection Agency)에서 C-Class 발암 물질로 규정 되어 있으며, 인체와 접촉시 자극성 결막염, 시력장애, 피부염, 두통을 유발한다. 또한 동물체내에서 오랫동안 잔류하여 신경독성 간독성, 접촉성 피부염을 유발한다고 알려져 있다. 특히 폐수에 포함되어 있는 HNB는 폐수의 색상을 붉은색을 띠게 하며 시각적 심미적으로 악영향을 미친다[2,3,4,5]. 또한 수중에서 높은 COD(32,000ppm)부하의 유발 및 생물학적 분해에 대한 높은 내성으로 인해 대표적인 난분해성 물질로 알려져 있다. 최근 기존의 흡착 및 소각 처리공정을 대신하여 TNT 제조공정에서 발생하는 방향족 화합물 폐수를 처리하기 위해 습지의 식물을 이용한 처리, 광촉매를 이용한 광분해, 감마선 조사에 의한 방사선분해, 개선된 AOP(Advanced Oxidation Process)공정을 이용한 다양한 연구가 진행되고 있다[5,7,8]. 이중 AOP 공정은 강력한 산화력을 수산화 라디칼(Hydroxyl Radical)을 이용하여 폐수 중 포함되어 있는 유기물을  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 분해시킴으로서 후처리 시설이 필요 없는 청정 기술로 높은 관심을 끌고 있다. 따라서 본 연구에서는 개선된 다양한 AOP 공정에 의한 TNT 제조공정 폐수의 높은 COD 및 색도제거 연구를 수행하였으며, 이를 통한 공정 최적화 및 AOP 공정에 의한 TNT 제조공정 발생폐수의 처리가능성을 검토하였다.

실험 및 방법

Fig. 1에 실험에 사용된 AOP system을 나타내었다. 실험에 사용된 UV reactor와 Lamp는 각각 RPR 213 UV Reactor(Southern New England Ultra Violet Co. Ltd., UK)와 254 nm, 35 W의 Mercury vapor UV lamp(Philips, USA) 6개를 사용하였으며,  $\text{O}_3/\text{O}_2$  Mixture gas는 PC-56 Ozone generator(Ozonetech Co. Ltd., Korea)를 사용하였으며 최대 0.26 g/min의 발생용량을 가지고 있다. 실험에 사용된 폐수는 국내 "H"사의 TNT 제조공정에서 발생하는 실 폐수를 사용 하였으며, 초기  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  및 PCU는 각각 32,000 ~ 28,000ppm,  $4 \times 10^5$  PCU(Platinum Cobalt Unit), pH는 12 이다.

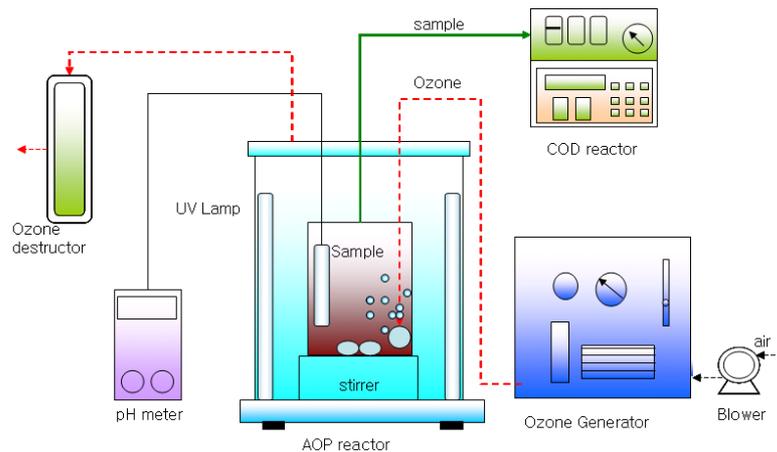


Fig. 1. Schematic diagram of AOP system.

실험에 사용한 시약은 모두 Analytical grade로  $H_2O_2$ 와  $FeSO_4$ 는 각각 35 % (Daejung Chemical & Metals Co. Ltd., Korea), 98 % (Junsei chemical Co. Ltd., Japan)를 구입하여 사용하였다. 실험에 적용된 AOP system은 Ozone, UV/ $H_2O_2$ , Ozone/UV/ $H_2O_2$ , UV/ $Fe^{2+}$ / $H_2O_2$ , Ozone/UV/ $Fe^{2+}$ / $H_2O_2$  system으로 각각의 시스템에 적용된 Ozone과  $H_2O_2$ ,  $FeSO_4$ 의 농도범위는 각각 0.13~0.26 g/min, 100 mM, 1 ~ 3 mM로 주입하였다. 폐수 처리 전과 처리 후의 유기물 농도 및 색도는 CODcr(HACH Dr2500, USA)과 PCU(HANNA Instruments Co. Ltd., Hi-93727 Color meter, USA)로 측정하였다.

### 결과 및 토론

Ozone은 수중에서 단독으로도 Hydroxyl Radical(2.83 V) 다음으로 유기물에 대한 높은 산화력(2.02V)을 가지고 있다. Ozone 단독공정에서의 TNT 제조공정 폐수의 CODcr 및 PCU 제거 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ozone 주입량이 증가할수록 CODcr 및 PCU 제거 효과가 큰 것으로 나타났으며, 최대 Ozone 발생 용량인 0.26 g/min에서 유기물이 50 % 분해되는데 약 90 min이 소요되었으며 색도는 120 min 이내에 약 99 %의 제거율을 보였다. 상대적 유기물 제거율은 120 min 까지는 지속적인 감소율을 보이다 120 min 이후에서 점차 원만한 감소율을 보였다. Fig. 3는 UV/ $H_2O_2$ , UV/ $O_3$ / $H_2O_2$  system에서  $H_2O_2$ 의 주입량에 따른 유기물 및 색도 제거효과를 나타낸 것이다. UV/ $H_2O_2$  system( $H_2O_2$  500 mM)에서 유기물의 제거율은 전체적으로 약 10 % 정도, 색도는 240 min 동안 약 35 %의 매우 낮은 분해율을 보였다. 그러나 UV/ $O_3$  system에서는 50 %의 유기물 분해에 약 70 min이 소요되었으며 240 min 동안에는 약 68 %의 유기물 분해율을 보였다. 또한 색도의 경우는 120 min 이내에 99 %이상의 높은 분해율을 보였다.  $H_2O_2$  주입량이 유기물과 색도의 분해율에 미치는 영향은 유기물의 경우 큰 차이를 보이지는 않았지만, 색도의 경우 초기 색도 분해율이  $H_2O_2$ 를 사용하지 않았을 때 보다 약 2배 이상 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 4에 UV/ $FeSO_4$ / $H_2O_2$  system과 UV/ $O_3$ / $H_2O_2$ / $FeSO_4$  system에서 Ozone 및 사용한  $FeSO_4$ 의 주입량이 유기물과 색도 제거에 미치는 영향을 나타내었다. UV/ $FeSO_4$ / $H_2O_2$  system에서는  $FeSO_4$ 의 주입량이 3에서 6 mM로 증가함에도 불구하고 유기물 및 색도의 분해율에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다.

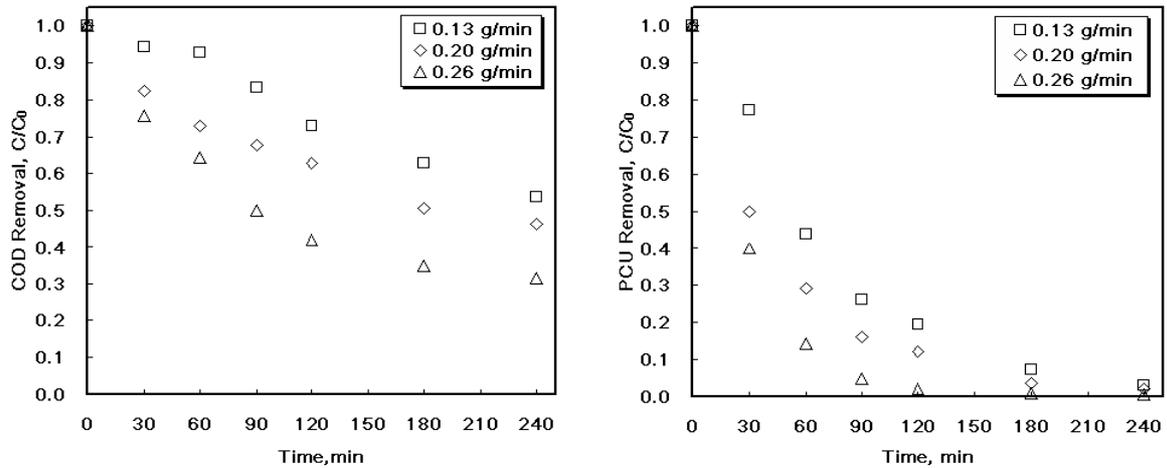


Fig. 2. Effect of O<sub>3</sub> concentration on COD and Color removal in the Ozonation.

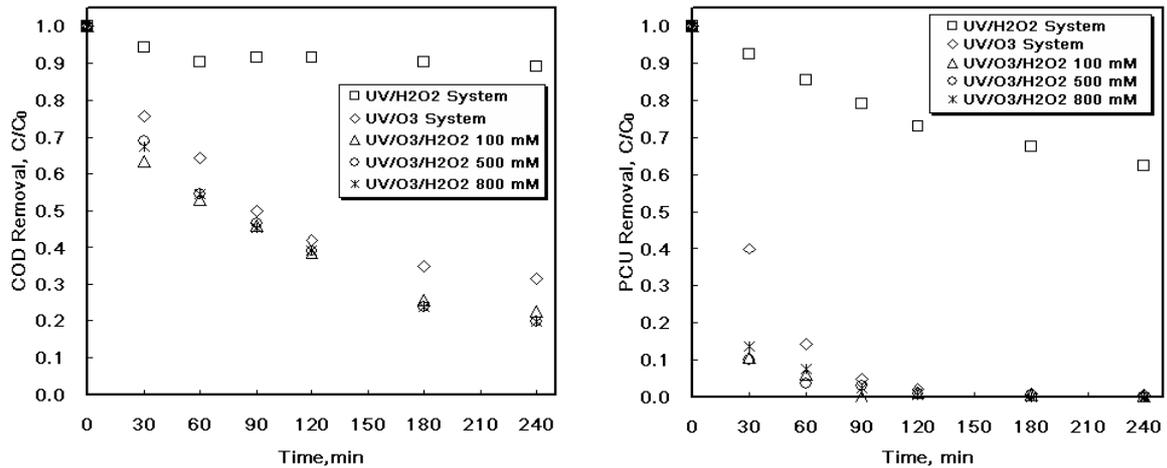


Fig. 3. Organic and color removal effect in the UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage. (O<sub>3</sub> flow rate : 0.26 g/min)

240 min 동안에 유기물의 분해율은 약 35 %, 색도는 약 80 %가 제거되었다. 그러나 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> system에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량이 100 mM 일때 FeSO<sub>4</sub>의 최적 주입량은 2 mM 로 나타났으며, Fig. 3의 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 비교하였을 때 약 10 % 정도 유기물의 분해율이 증가한 것으로 나타났으나, 색도의 제거율은 오히려 감소한 것으로 나타났다. 주어진 조건하에서 COD를 기준으로 한 TNT 제조공정 폐수의 유기물 분해효율은 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> ≥ UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > O<sub>3</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system 순으로 나타났으며, PCU를 기준으로한 색도 제거율은 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> > O<sub>3</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system 순으로 나타났다.

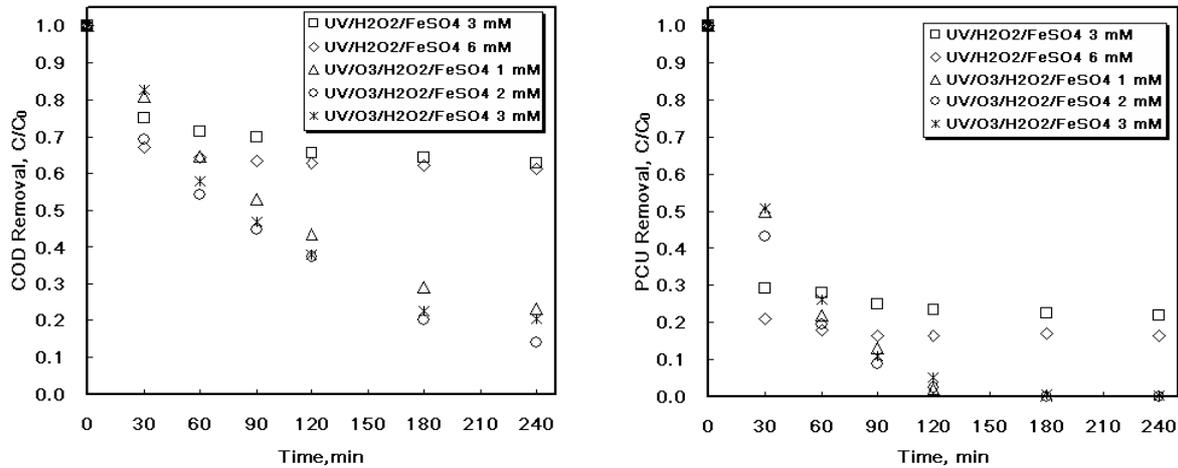


Fig. 4. Organic and color removal effect in the UV/FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> system at different FeSO<sub>4</sub> dosage. (O<sub>3</sub> flow rate : 0.26 g/min, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage : 100 mM)

### 감사

본과제(결과물)은 산업자원부의 출연금으로 수행한 지역협력연구사업의 연구결과입니다.

### 참고문헌

- Hartter, D.R. "The use importance of nitroaromatic chemicals in the chemical industry". Hemisphere Publishing CO., pp. 1-14 New York (1985)
- Oliver J. HAO. Kotu K Phull, Jin M. Chen, Allen P. Davis and Stephen W. Maloney "Wet oxidation of TNT red water and bactreial toxicity of treated waste" Water reserarch, 28, 2 pp283-290 (1994)
- McCormick, N. G., Cornell. J. H., and Kaplan. A. H., " Biodegradation of Hexhydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine" appl. Environ. Microbiol., 42, 5, pp817-823 (1981)
- McLellan, W. Hartley, W.R., and Brower, M., "Health advisory for hexahydro -1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine" Office of Drinking water, Environmental Protection Agency ,PB90 -273533, USA,(1998)
- 이소진, 조일형, 이흥근, 조경덕, "TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화공정을 이용한 폭발성 물질(TNT, RDX, HMX)의 처리에 관한 연구" J. of KSSEE, 24, 6, pp1071-1080 (2002)
- Sisk, W. "Granular Activated Carbon. Approaches for the remediation of federal facility sites contaminated with explosive or radioactive wastes" EPA/625/R-93/013, pp38-39(1993)
- Choi, J. K., Kim, S. K., Kang, H. J., and Zoh, K. D., " A study on the removal of TNT using Marsh and Pond type microcosm wetland system" 대한환경 공학회지, pp198-205 (2005)
- Lee, H. K., Kang, H, Lee, M, J., Kim, Y. R., and Han, B. S., "Exammination of Biological Treatability for Red Water Pretreated by Electron Beam Irradiation" 대한상수도학회 · 한국 물 환경학회, p-15(2004)