

고급산화 공정에 의한 TNT 제조공정 폐수의 유기물 및 색도제거 연구

진정철, 권태옥, T. Ramesh, 문일식*
 순천대학교 공과대학 화학공학과
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

COD and Color removal by Advanced Oxidation Process for TNT Wastewater Treatment

Jung-Chul Jun, Tae-Ouk Kwon, T. Ramesh, Il-shik Moon*
 Department of Chemical Engineering, Sunchon National University
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

서론

군수품 및 폭발용으로 사용되는 2,4,6 Trinitrotoluene(TNT)는 전세계적으로 연간 약 900m³ 정도가 생산되고 있으며[1], 이때 발생하는 폐수는 일명 Red water 라고 불리는 짙은 붉은 색으로 TNT 및 그 이성질체, Dinitrotoluene(DNT), Nitrobenzene(NB), Hexannitrobibenzene(HNB)등을 함유하고 있다. 이중 HNB는 TNT가 축합 반응시 생성되는 물질로 TNT 폐수의 색상을 붉은색으로 띄게 한다[2]. TNT는 미국 EPA에서 승인한 C-Class 발암물질이며, DNT는 인체와 접촉시 자극성 결막염, 시력장애, 피부염, 두통등을 일으킨다. 또한 NB는 생물체내에서 오랫동안 잔류하여 신경독성 간독성, 접촉성 피부염등을 일으킨다[3-4]. 이와 같은 난분해성 유해물질은 생태계에 그대로 배출될 경우 수중에서는 높은 COD(35000ppm)부하를 유발하며, 생물학적 분해에 대한 높은 내성으로 인해 토양 및 지하수의 오염을 유발하며 곰팡이, 박테리아, 세균의 성장을 억제하고 돌연변이를 일으키는 문제점을 앓고 있다[5].

현재 TNT 제조공정에서 발생하는 공정폐수를 처리하는 방법으로 미국에서는 입상 활성탄(GAC)을 이용한 흡착제거 방법이 이용되고 있고, 우리나라의 경우는 소각에 의한 방법이 주로 이용되고 있다. 그러나 활성탄을 이용한 흡착은 흡착제로 사용되는 활성탄의 소모가 심하고, 사용한 흡착제를 재생하거나 최종 처분해야 하는 경우 높은비용이 발생하기 때문에 비경제적이다. 소각에 의한 처리는 대기중으로 NO_x, SO_x와 같은 2차 오염물질의 발생과 더불어, 발생하는 유해가스를 처리하기 위한 후속설비가 필요하다[6].

최근 TNT 공정폐수를 처리하기위해 광촉매를 이용한 광분해공정, 감마선 조사에 의한 방사선 분해공정, 초임계유체를 이용한 SCWO공정 등의 연구가 진행되고 있다[7-8]. 이에 본 연구에서는 TNT 제조공정폐수의 COD 및 색도를 동시에 제거하기 위해 다양한 AOP 공정을 이용한 분해연구를 수행하였다.

Experimental

실험에 사용된 AOP 장치를 Fig. 1.에 나타내었다. 실험에 사용된 UV reactor와 UV-lamp는 Southern New England Ultra Violet Co. Ltd.(USA) 사의 Model : RPR 213 Reactor를 사용하였으며, UV lamp는 254 nm, 35 W의 Mercury vapor UV lamp 6개를 사용하였다. Ozone generator 는 Ozonotech Co., LTD.(korea)사의 OG-30제품을 사용하였다. 실험에 사용된 TNT 공정폐수는 국내 H사에서 발생하는 실패수를 사용하였으며, 초기 COD_{Cr} 및 색도(PCU)는 각각 35,000 ppm, 1*10⁶ PCU로 나타났다. TNT 폐수의 분해실험은 폐수 원액을 증류수를 이용하여 100배로 희석하여 사용하였다. 사용한 시약은 모두 Analytical grade로 산화제 및 페톤반응에 이용되는 H₂O₂와 FeSO₄는 각각 35%, Daejung Chemical & Metals Co. Ltd.(Korea)와 98%, Junsei chemical Co.Ltd. (Japan) 제품을 사용하였다.

본 연구에서 검토된 AOP공정은 Ozone, UV/Ozone, UV/Ozone/H₂O₂, UV/Ozone/H₂O₂/FeSO₄ 공정이었으며, 실험 조건은 Ozone의 경우 0.013~0.20 g/min, H₂O₂와 FeSO₄ 농도는 각각 5~25

mM, 0.010~0.250 g/L 범위로 변화시켜 가며 실험을 수행하였다.

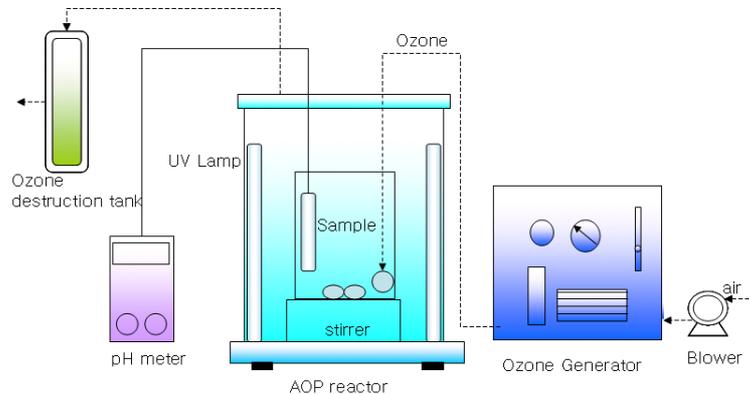


Fig. 1. Schematic diagram of AOP equipment.

시료의 유기물 농도와 색도는 COD_{cr} 와 PCU를 측정하였으며, COD_{cr} 는 HACH(USA)사의 Dr 2500을 이용하여 UV 비색법으로 측정하였고, 색도는 HANNA Instruments(USA)사의 Hi-93727 Color meter를 이용하여 Colorimetric Platinum Cobalt 방법에 의한 PCU 를 측정하였다.

분석 시 샘플의 전처리는 COD_{cr} 의 경우 샘플에 남아 있는 오존을 제거하기 위해 50°C에서 15분간 가열 하였으며, H_2O_2 가 투입된 샘플의 경우 H_2O_2 가 COD_{cr} 값에 영향을 미치므로 70°C에서 5분간 가열함과 동시에 MnO_2 를 과량으로 주입하여 H_2O_2 를 제거하고 0.2 μ m 실린지 필터 (Adventec, Japan)를 이용하여 MnO_2 를 제거한 후 COD_{cr} 을 측정하였다.

결과 및 토론

Ozone은 수중에서 단독으로도 유기물에 대한 강력한 산화력(2.02V)를 가지므로 오존단독 공정에 의한 TNT 폐수의 유기물 및 색도 제거실험을 수행하였으며, 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 주입한 오존의 양이 증가할수록 유기물 및 색도제거 효과는 상승하나 최적 유기물 및 색도제거율은 Ozone의 양이 0.053 g/min으로 나타났다.

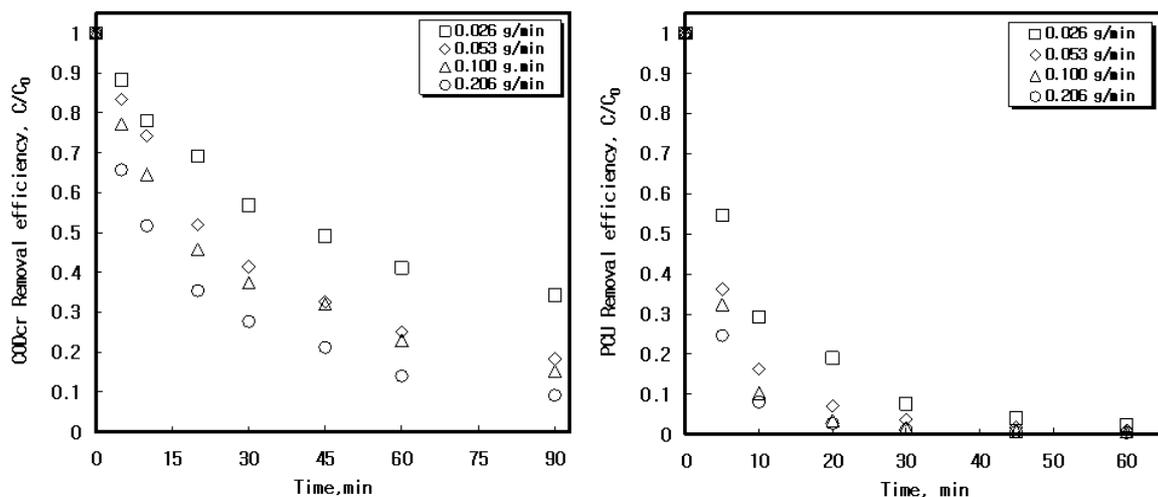


Fig. 2. Effect of ozone concentration on the organic and color removal efficiency.

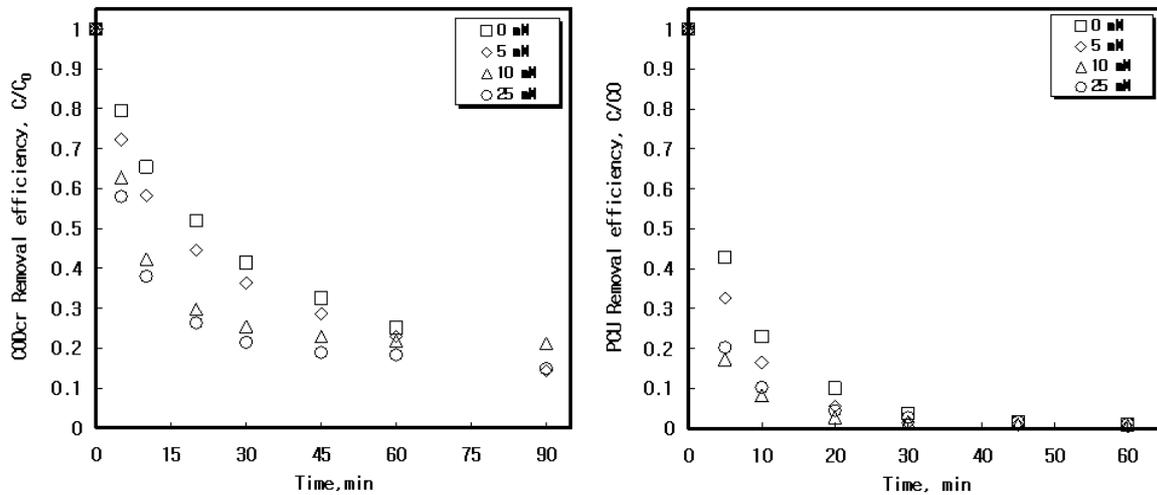


Fig. 3. Effect of H₂O₂ concentration on the organic and color removal efficiency at UV/O₃/H₂O₂ system.

Fig. 3에 UV/O₃/H₂O₂ 공정에서 사용한 H₂O₂의 농도에 따른 유기물과 색도제거 효율을 나타내었다. H₂O₂의 농도를 5 ~ 25 mM로 증가시켰을 때 최적 주입농도는 10 mM로 나타났으며, 90 min 동안에 유기물은 90%, 색도제거는 약 30 min 만에 99%의 분해효율을 얻을 수 있었다. Ozone 단독공정에 비해 UV/O₃/H₂O₂ 공정이 초기 30 min 이전의 유기물 분해와 색도제거율이 높은 것으로 나타났다.

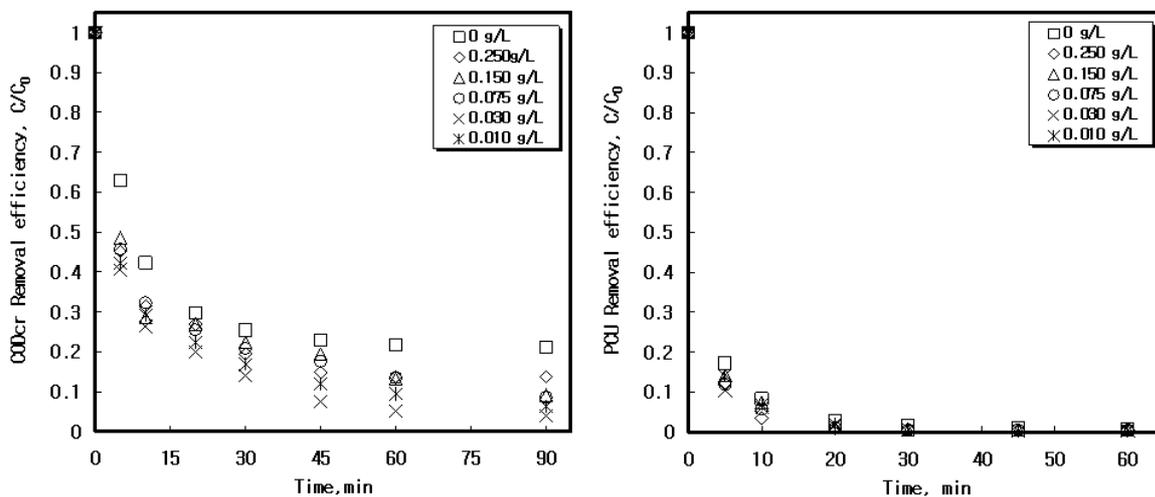


Fig. 4. Effect of FeSO₄ dosage on the removal of organic and color at UV/O₃/H₂O₂/FeSO₄ system.

Fig. 4는 UV/O₃/H₂O₂/FeSO₄ 공정에서 H₂O₂의 농도를 10 mM로 고정 하고, FeSO₄ 주입량을 0.01 ~ 0.25 g/L로 증가시켜가며 유기물과 색도 분해율을 측정된 결과이다. 최적 FeSO₄ 주입량은 0.03 g/L로 나타났으며 90 min 동안 유기물의 분해율은 약 95% 이상, 색도제거는 UV/O₃/H₂O₂ 공정의 30 min에 비해 약 10 min 이상 단축된 20 min으로 나타났다. 본 연구에

서 고려한 Ozone, UV/O₃/H₂O₂, UV/O₃/H₂O₂/FeSO₄ 공정 중 유기물과 색도의 제거율은 UV/O₃/H₂O₂/FeSO₄ 공정으로 나타났으며, TNT 공정 폐수의 유기물 및 색도의 동시제거를 위해서는 기존 AOP 단독 공정을 사용하는 것보다 Ozone, UV/H₂O₂, H₂O₂/Fe, Ozone/Fe 공정과 같이 2가지 이상의 단일 공정을 새롭게 조합하여 적용하였을 때 유기물 및 색도의 분해율이 향상됨을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 출연금으로 수행한 지역협력연구사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. Hartter, D.R. "The use importance of nitroaromatic chemicals in the chemical industry". *Hemisphere Publishing CO.*, pp. 1-14 New York (1985)
2. 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 pp2 83-290 (1994)
3. 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)
4. 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)
5. 이소진, 조일형, 이홍근, 조경덕, "TiO₂ 광촉매 산화공정을 이용한 폭발성 물질(TNT, RDX, HMX)의 처리에 관한 연구" *J. of KSSEE*, 24, 6, pp1071-1080 (2002)
6. 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)
7. 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)
8. 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 물환경 학회*, p-15(2004)