大 韓 衛 生 學 會 誌
KOREAN J. SANITATION
Vol. 12, No. 2. 51~57 (1997)

산화제를 이용한 아닐린 폐수처리

김광렬* · 신진환

*충북대학교 환경공학과 · 충주산업대학교 안전공학과

Treatment of Aniline-contaminated Wastewater using Oxidation Reagent

Kwang-Yul Kim* · Jin-Hwan Shin

*Dept. of Environmental Engineering, Chungbuk Nat'l Univ.**
Dept. of Safety Engineering, Chungju Nat'l Univ.

Abstract

This work carried out the removal of aniline by wet oxidation in aqueous solutions like a industrial wastewater using Ozone, UV, and Ozone-UV.

The main features of this experiment are as follows : the aniline was decomposed by OH and HO_2 radicals which produced from the reaction of water with UV and Ozone, when the Ozone and Ozone-UV used the aniline was decomposed completely. The decomposition of aniline was very fast reaction and the reaction times were within 10min. and 20min. in case of for Ozone Ozone-UV respectively.

Assumed simplified reaction mechanism from the aniline oxidation model, and the we are calculated the theoretical reaction rate constants by computer simulation, and then compared with experimental data.

We suggest that this simulation program is applicable to estimate of the aniline decaying concentration and removal efficiency of aniline - contaminated wastewater.

I. 서 론

18C 산업혁명 이후 공업의 발달은 수많은 물질들의 합성과 매우 다양한 공정의 개발로 오늘날과 같은 고도의 산업사회를 이룩하였다.

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

물은 인간이 생존해 나가는데 있어서 필수적으로 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 등장 하였다.[1] 그러므로 산업폐수는 각종제품의 생산등 산업활동의 결과로 생성되므로 오염물질의 종류와 농도가 매우 다양하며 여러 가지 난분해성 유기물과 중금속 등을 함유하고 있어 유해성과 독성 등을 나타낸다.

수질오염중 유해성이 높은 난분해성 유기물들은 주로 방향족 화합물들 이거나 분자량이 매우 큰 거대 분자물

질들로 특히 반도체, 신소재 등 소위 첨단 산업이 급성장함에 따라 이들 물질의 사용량이 급증하고 있어 이들의 배출량 또한 심각한 문제가 아닐 수 없다.[2] 오래전부터 염료의 원료로 사용되어 오고 있는 aniline은 플라스틱 공업, 농약제조 등 그 이용범위가 크게 확대되어 가고 또한 사용량도 급증하고 있어 이미 선진국 등에서는 특정 유해물질로 규정하여 강력히 규제를 하고 있으나[3] 우리나라에서는 이에 대한 기준치조차도 설정되어 있지않으며 이에 대한 관련규제 법규 조차도 미비한 실정이다.

이미 강력한 발암 물질로 알려진 aniline을 함유한 폐수는 기존의 폐수처리 방법으로서는 처리가 불가능 하며, 난분해성유기물 처리기술인 화학적 산화, 생물학적 처리, 습식 산화, 소각 등의 방법에 의해 일부 처리가 되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 aniline 함유폐수를 대상으로 산화제인 오존과 UV 등[4-9]을 이용하여 aniline에 대한 처리 가능성을 검토하기 위하여 문헌상의 반응기구[10-12] 등을 조사하고 이를 바탕으로 aniline에 대한 반응기구를 설정하여 각각에 대한 반응속도 식으로부터 sim-plified reaction mechanism을 제시하고자 하였다. 또한 simplified reaction mechanism에 대한 반응속도 상수들을 컴퓨터로 시뮬레이션 하여 최적화하고 이를 실험결과와 비교함으로써 본 model의 검증과 타당성을 검토하였다.

Ⅱ. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig.1에서 보는 바와 같이 UV 램프가 내장된 반응기와 오존 발생장치, 그리고 GC분석기로 구성되어 있으며 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 반응기 하부로부터 10cm의 높이에 설치하였다.

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

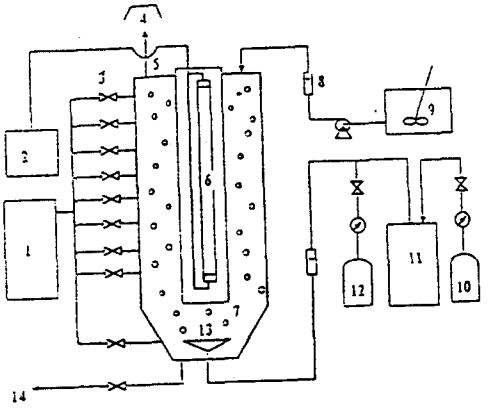

Fig. 1 Schematic diagram of reaction system

1.1 오존 발생기

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

1.2 UV 램프

UV 램프는 5kW (Conrad-Honovia사 제품) 고압수은증기형으로 UV의 주파장은 약 254nm이며 이때 램프로부터 많은 열이 발생되므로 UV 램프와 반응기 사이에 냉각관을 설치하고 물을 순환시켜 냉각하였으며 또한 UV 램프 보호관에는 질소가스를 충진하여 냉각효과를 높이도록 하였다. UV 램프의 초기강도는 125W이므로 약 1min정도 예열시킨 후 200W의 강도로 높였다..

1.3 분석장치

반응기의 시료채취구로부터 채취된 시료용액을 분석하기 위해 Hewlett-Packard사의 Gas Chromatography (Model 5730A)를 사용하였으며 시료의 농도분석을 위해 GC의 Detector로는 Flame Ionization Detector(FID)를 사용하였다. 각 시료의 채취량은 1회 20㎖ 씩으로 하였으며

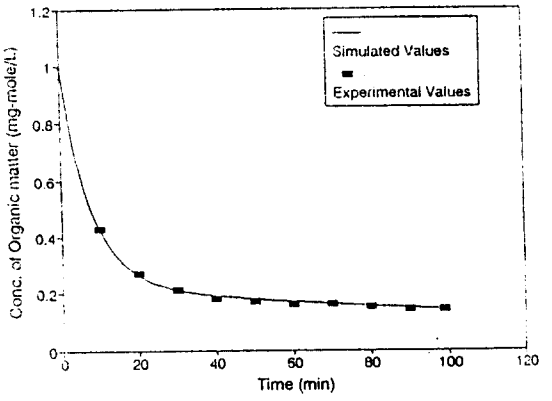

Fig. 2. Residual concentration of aniline for 1 mg-mol/ℓ by UV radiation in the wastewater

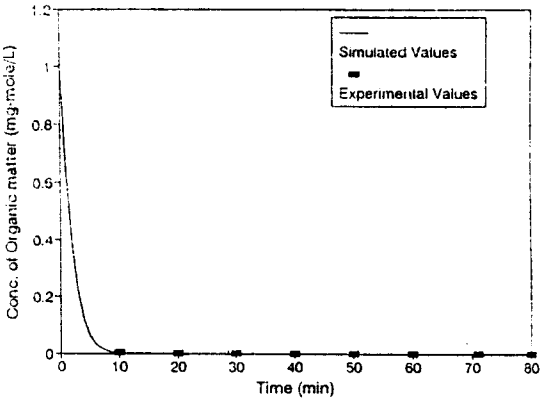

Fig. 4. Residual concentration of aniline for 1 mg-mol/ℓ by the wastewater by O_3 with UV radiation

며 반응기의 상부 시료채취구로부터 순차적으로 매 10 min마다 분석을 하였다. 또한 시료의 분석시 각 채취구에서 채취된 시료로 샘플관을 2회 세척한 후 채취하였고 이와같은 샘플링과 분석은 회분식과 연속식 반응에서 모두 똑같이 행하였다.

2. 실험방법

2.1 시료용액

본 연구에서 aniline폐수는 실험실에서 제조하여 사용하였고 이때 시료용액인 폐수를 제조하기 위해 aniline은 1급시약(99.5 atom %, Aldrich사)을 사용하여 1, 2, 3, mg-mol/ℓ의 농도가 되도록 하였으며, 각각의 농도는 각각 100, 200, 300 ppm에 해당한다. 또한 매 실험마다 약 2ℓ의 시료용액으로 반응기 내부를 세척한 후 폐수를 채우고 산화반응을 하였다.

2.2 분 석

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

2.3 오존-UV 산화 반응

산화제로 오존만을 사용한 경우 반응기에 폐수를 채운

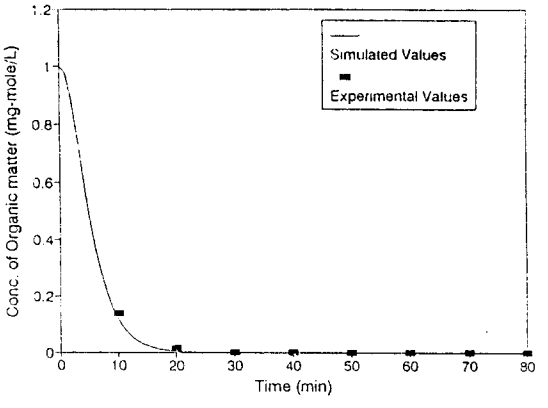

Fig. 3. The variation of aniline concentration for 1 mg-mol/ℓ by decomposition with O_3

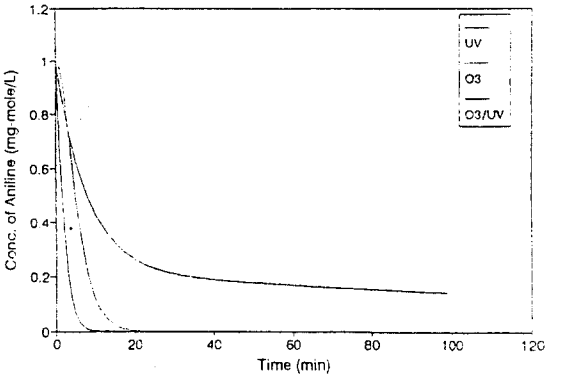

Fig. 5. Removal curves of aniline for 1 mg-mol/ℓ solution by computer simulation

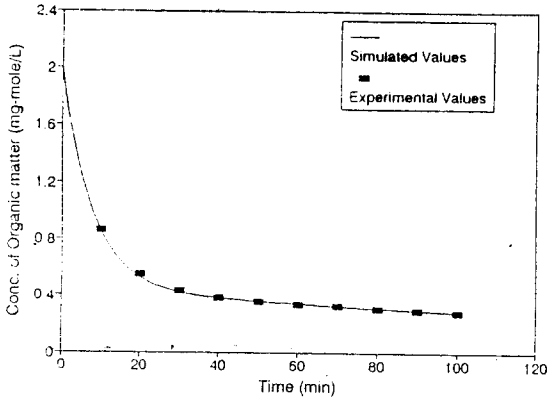

Fig. 6. Residual concentration of aniline for 2 mg-mol/ℓ by UV radiation in the wastewater

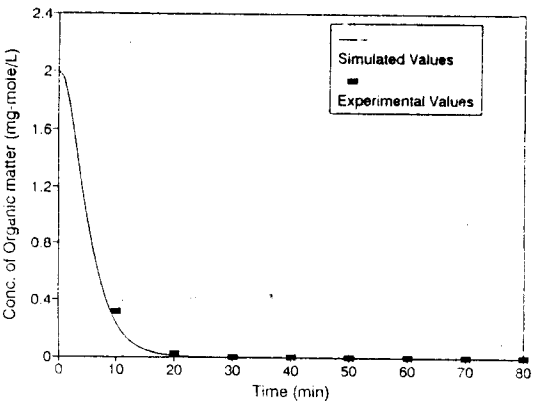

Fig. 7. The variation of aniline concentration for 2 mg-mol/ℓ by decomposition with O_3

직후 연속하여 바로 오존을 오존발생기로부터 주입하였으며 오존의 주입시 압력은 0.6~0.68kg/cm^{2}이었고, 유량은 4.7ℓ/min로 일정하게 유지하였다. 실제 오존을 이용한 산화반응시 순산소로부터 오존 발생기에서 생성되는 오존의 농도는 4~8 wt%이므로 나머지는 모두 산소에 해당되며 본 연구에서는 오존의 주입양을 275mg/min로 조절하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 1mg-mol/ℓ의 Aniline에 대한 산화 분해 반응

Fig. 2, 3, 4는 UV, 오존 그리고 오존-UV에 의한 1 mg-mol/ℓ aniline 함유 폐수의 산화 분해반응 결과로써 각각의 경우 실험값과 본 연구에서 제시한 simplified model로 부터 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 계산된 이론값을 비교 하였다. 산화 분해반응에 있어서 분해반응 속도는 오존-UV > 오존 > UV의 순으로 나타났으며, UV의 경우 aniline의 완전한 분해가 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다. 오존-UV와 오존의 경우에 있어서 완전한 산화가 가능하며 오존-UV의 경우 반응시간은 10 min으로 비교적 빠른 반응을 나타내었다. 이러한 결과는 앞에서 반응속도모델의 이론적 고찰결과와 잘 일치하는 것이며, 또한 본 연구에서 설정한 simplified model로부터 계산된 값들과 실험으로부터 얻어진 값들이 매우 잘 일치하는 것으로 보아 본 simplified reaction model이 aniline의 산화분해반응을 예측하는 반응식으로써 충분히 이용이 가능하며, 또한 본 연구에서 사용된 컴퓨터 시뮬레이션 프로그램은 aniline 함유 산업폐수의 처리와 관련하여 유용하게 사용이 가능할 것으로 예측된다.

Fig. 5는 오존-UV, 오존 그리고 UV에 의한 aniline의 산화분해반응의 컴퓨터 시뮬레이션 결과로 시간에 따른 농도의 변화를 나타낸 것이며, 그림으로부터 각각의 반응속도 상수를 계산하여 aniline의 산화분해 반응속도를 결정할 수 있다.

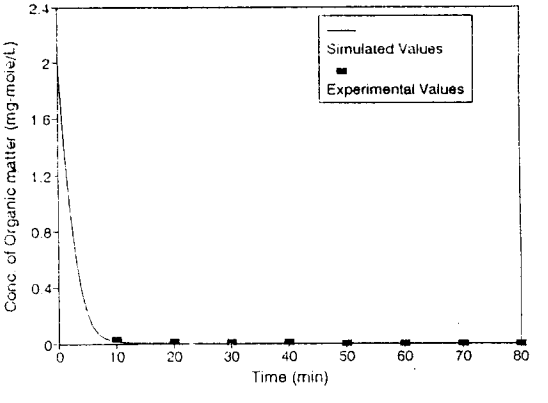

Fig. 8. Residual concentration of aniline for 2 mg-mol/ℓ by the wastewater by O_3 with UV radiation

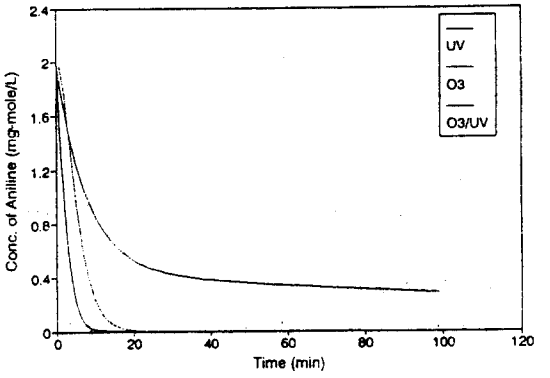

Fig. 9. Removal curves of aniline for 2 mg-mol/ℓ solution by computer simulation

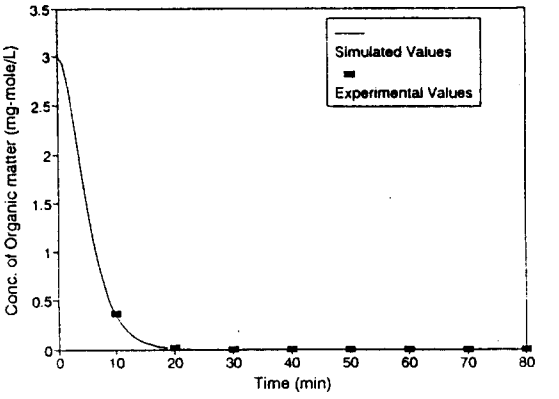

Fig. 11. The variation of aniline concentration for 3 mg-mol/ℓ by decomposition with O_3

2. 2mg-mol/ℓ의 Aniline에 대한 산화 분해 반응

Fig. 6, 7, 8은 aniline의 농도를 2 mg-mol/ℓ로 하였을 때의 경우로 UV, 오존 그리고 오존-UV 모두 aniline의 농도가 1 mg-mol/ℓ인 경우와 똑같은 결과를 나타내고 있으며 농도가 2배로 증가 하였음에도 불구하고 UV를 제외한 반응에서 완전 산화분해에 걸리는 시간은 같았다. UV의 경우 역시 완전한 산화가 일어나지 않았으며 aniline의 잔류농도가 약 두 배정도 증가 하였다.

실험결과와 컴퓨터 시뮬레이션 결과의 비교에서 모두 잘 일치하는 것으로 보아 역시 본연구에서 제안한 simplified reaction mechanism의 타당성과 컴퓨터 프로그램의 유용성을 입증할 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 5와 같은 방법으로 컴퓨터 시뮬레이션 값들을 나타낸 것으로 역시 같은 결과를 보여주고 있다.

3. 3mg-mol/ℓ의 Aniline에 대한 산화 분해 반응

Fig. 10, 11, 12는 aniline의 농도가 3 mg-mol/ℓ인 경우 오존-UV, 오존 그리고 UV에 의한 산화분해반응의 결과로 5.1과 같은 경향을 나타내고 있으며 역시 UV의 경우 aniline의 농도가 증가 함에 따라 잔류농도가 증가함을 알 수 있고 또한 오존-UV의 경우 완전 산화제거 하는데 요하는 시간이 5.2에서 보다 약간 길어짐을 나타내었다.

Fig. 13은 Fig. 5, 9와 같이 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 결과이다.

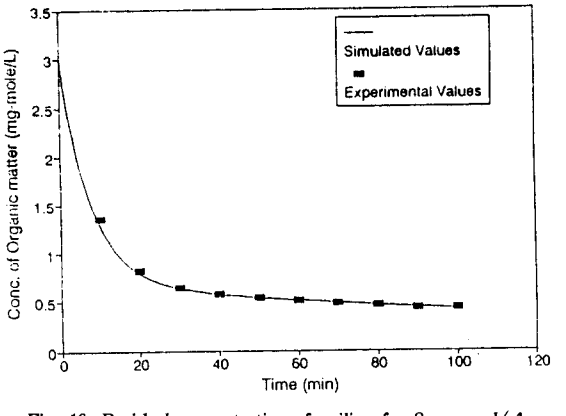

Fig. 10. Residual concentration of aniline for 3 mg-mol/ℓ by UV radiation in the wastewater

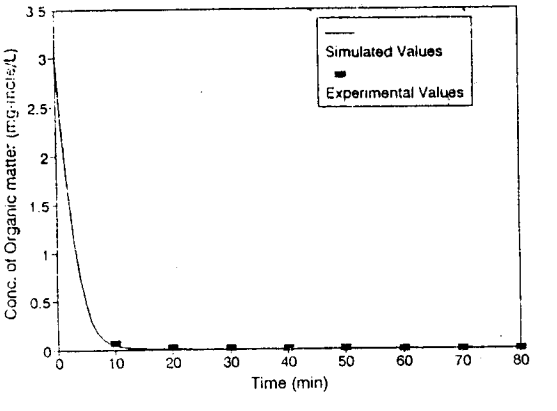

Fig. 12. Residual concentration of aniline for 3 mg-mol/ℓ by the wastewater by O_3 with UV radiation

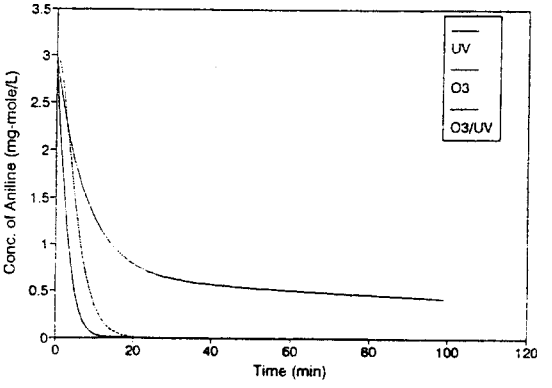

Fig. 13. Removal curves of aniline for 3 mg-mol/ℓ solution by computer simulation

4. Aniline의 산화 분해반응 속도상수

오존-UV, 오존 그리고 UV에 의한 aniline의 산화분해 반응에서 이론적 고찰을 바탕으로 반응속도 모델로부터 유도된 simplified reaction에 대한 결과를 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 최적화하여 각 반응들의 속도상수를 계산한 결과는 Table 1과 같다.

Table. 1 Reaction rate constants for aniline

Symbol	UV	O_3	O_3-UV
$K_{IA}I$	1.009×10^{-2}		
K_2	5.940×10^{-3}		
K_3	2.640×10^{-2}		
K_1			2.901
K_4		1.326	
K_5			2.000×10^{-2}
K_6			2.088
K_{7f}		2.899	
K_{7b}		3.185×10^{-6}	
K_{8f}		1.099	3.481
K_{8b}		2.546	
$K_{IO_2}I$			3.890×10^{-2}
$K_{IO_3}I$			1.404

Ⅳ. 결 론

산화제로서 UV, 오존, 오존-UV를 이용하여 난분해성 유기물인 aniline 함유 폐수의 산화분해처리를 위한 연구 결과 결론은 다음과 같다.

1. Aniline의 분해 반응시 UV, 오존, 오존-UV 순서로 제거율이 높았으며 UV만을 사용한 경우 완전한 분해가 이루어지지 않았고 오존, 오존-UV의 경우는 완전한 분해가 일어났다.
2. Aniline의 농도 100~300 ppm 범위에서 오존과 오존-UV의 경우 각각 20min와 10min로 비교적 빠른 반응시간을 나타내었으며 완전한 분해반응을 보였다.
3. UV, 오존, 오존-UV의 경우 주로 물과 반응으로 생성된 OH 및 HO_2 라디칼에 의해 aniline의 분해가 일어나며, UV는 오존으로부터 이러한 라디칼 생성을 촉진함으로써 가장 빠른 제거율을 나타 내었다.
4. Aniline의 산화반응에 대한 simplified reaction을 가정하고 이로부터 계산한 반응속도 상수들과 실험에서 얻어진 반응속도 상수들의 비교 결과 매우 잘 일치하였으며 따라서 본 연구에서 제시한 simplified reaction model은 aniline의 분해반응을 예측하는데 이용이 가능하다.
5. 본 연구에서 사용된 컴퓨터 시뮬레이션 프로그램은 aniline 함유 산업폐수의 처리시 처리효율과 농도를 예측하는데 유용하게 이용될 수 있을 것으로 생각된다.
6. UV, 오존, 오존-UV와 aniline의 반응에 대한 반응속도 상수들로 부터 smiplified reaction의 타당성을 검증하였다.

참 고 문 헌

1. 환경백서, 환경부, 1995.
2. 김광렬, 남기창, 김희강, 김인배 : 인간과 환경, 동화기술, 1996.
3. Hais, A., & Venosa, A. : Journal of Wate Pollution Control Federation, Nov. pp.2470-2476, 1978.
4. Adler, M.G. & Hill : G.R., J Am Chem Soc, 72, pp.1884-1886, 1950.
5. Peleg, M. : Water Research, 10, pp.361-365, 1976.
6. Staehelin, J. & Hoigne, J. : Environ. Sci. Technol., 16, NO. 10, pp. 676-681, 1982.
7. Staehein, J. & Hoigne, J. : Environ. Sci Technol., 19, NO. 12, pp.1206-1212, 1985.
8. Gurol, m.d. & Singer, p.c. : Environ. Sci Technol., 16, NO. 7, pp. 377-383, 1982.
9. Caprio, V. & Insola : A. Ozone Science & Engineering, pp.167-178, 1985.
10. Hoigne, J. &Bader, H. : Water Research, 17, pp.173-183, 1983.
11. Park, A.Y. : Design of a Photoreactor for the Oxidation on Toxic Pollutants in Water by Ozone and Ultraviolet Radiation, submitted to the Faculty of the Graduate School of the New Jersey Institute of Technology, 1984.
12. Prengle, H. W. Jr. : Environ. Sci. Technol., 17, pp. 743-747, 1983.