

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C02F 1/58

(45) 공고일자 1997년04월28일

(11) 공고번호 특1997-0006496

(24) 등록일자 1997년04월28일

(21) 출원번호 특1994-0005308

(65) 공개번호 특1994-0021433

(22) 출원일자 1994년03월17일

(43) 공개일자 1994년10월17일

(30) 우선권주장 8/033,597 1993년03월19일 미국(US)

(73) 특허권자

에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오프레이티드 월리암 에프. 마쉬

미합중국 펜실베이니아 18195-1501 알렌타운 해밀頓 부울바드 7201

(72) 발명자

키이스 브라이언 아담스

미합중국 펜실베이니아 18036 쿠퍼스버그 페어뷰 스트리트 425

발도메로 캐사스

미합중국 펜실베이니아 18049 엠모스 스탠포드 씨클 2518

스티븐 브루스 피터

미합중국 펜실베이니아 19530 쿠쓰타운 포리스트 뷰 드라이브 241

존 에드워드 사위키

미합중국 펜실베이니아 18031 브레이닉스빌 켕스 로드 14 박스 669 루럴 딜리버리 #2

(74) 대리인

이상섭, 나영환

심사관 : 최자희 (책자공보 제4976호)**(54) 니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 제거하기 위한 직렬식 폐기물 스트림 처리방법****요약**

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 제거하기 위한 직렬식 폐기물 스트림 처리방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수성 폐기물 스트림(stream)으로부터 니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 제거하기 위한 방법에 관한 것이다.

벤젠 또는 톨루엔의 혼합 산 니트로화 반응을 통해 니트로방향족 화합물을 제조하는 방법은 니트로페놀류 부산물의 생성을 수반한다. 니트로방향족 탄화수소 반응생성물로부터 수성 알칼리 세척 단계에 의해 상기 니트로페놀류 부산물을 제거하는 것은 산업상 통상적으로 실행되는 바이다. 또한 니트로페놀류 부산물을 함유한 상기 알칼리 수성 폐기물 스트림은 니트로방향족 탄화수소로 포화된다.

주변 환경으로 배출된 수성 폐기물 스트림중에서 우선적인 오염물질인 니트로페놀류 및 니트로방향족 탄화수소의 농도를 100만분의 1부 이하(저-ppm)로 감소시키는 것을 대부분의 산업화된 국가에서 최근 준수해야 할 법규로 규정하고 있다. 우선적인 오염물질을 구체적으로 열거하면 2-니트로페놀, 4-니트로페놀, 4, 6-디니트로-0-크레졸, 2, 4-디니트로페놀, 2, 6-디니트로톨루엔, 2, 4-디니트로톨루엔 및 니트로벤젠이다.

미합중국 특허 제4,604,214호는 니트로방향족 화합물의 제조시에 발생된 폐수 스트림으로부터 트리니트로크레졸과 피크린산 오염물질을 제거하기 위한 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 혼합 산 기법에 의해 생성된 불순한 디니트조톨루엔을 알칼리 매체와 접촉시켜 수용성 니트로크레졸 및 피크린산을 함유한 알칼리 세척수를 발생시키는 것을 포함한다. 그 세척수를 pH를 3-4로 감소시키기에 충분한 양의 수성 산으로 처리한다. pH 조정후에, 상당한 분량의 트리니트로크레졸을 카르복실산, 질산 및 이산화탄소로 산화시키기 위한 조건하에 수성 매체를 과산화수소 및 철(II) 이온과 접촉시킨다.

미합중국 특허 제4,804,480호는 수성 폐기물중의 폴리니트로페놀류 또는 그 염을, 폴리니트로페놀 1몰당 0.02-0.7몰의 철 염의 존재하에 폴리니트로페놀 1몰당 2몰 이상의 과산화수소를 사용하여 처리하므로써, 분해하는 방법을 개시하고 있다. 이때, 분해반응은 4 이하의 pH 및 65°C 이상의 온도에서 일어난다.

미합중국 특허 제4,925,565호는 니트로화 반응에서 유래한 폐수중에 함유된 니트로페놀류 부산물을, 용매 추출, 용매의 증류 회수와 니트로페놀류 잔류물의 회수 및 니트로페놀류 잔류물의 회화(incineration)를 통해, 재처리하는 방법을 개시하고 있다.

회화 또는 습식 공기 산화 방법은 유기물 함량이 비교적 낮은(약 1중량%) 수성 스트림에 대해서는 경제적으로 가치가 없는 방법이다. 기타 처리 방법은 대부분 화학반응, 예를 들면 가오존분해 또는 펜톤

(Fenton) 시약(과산화수소와 제1 철 이온)과 관련된다. 저수준의 허용가능한, 우선적인 오염물질의 농도를 달성하기 위해서는, 다량의 화학반응 물질을 첨가해야 한다.

예를 들면, 니트로페놀류 집합체를 펜톤 시약으로 산화에 의해 분해시키는 방법은 목표 범위가 10-100 ppm일 경우에는 비용면에서 효과적이다. 그러나, 니트로방향족 탄화수소의 산화 반응은 효율이 저조하다.

펜톤 시약만을 사용하여 존재하는 모든 우선 오염물질인 니트로체에 대한 저-ppm 농도를 달성하려면 많은 양의 과산화수소가 필요하기 때문에, 탄소처리 등의 다른 고립된 처리가 비용면에서 더욱 효과적이다.

따라서, 탄소 흡착법이 가장 명확한 처리 기법이다: 그러나, 고립된 처리기법으로서의 탄소 흡착법은 특정한 결점을 가진다. 이와 같은 결점중 한가지는 니트로방향족 및 니트로페놀류를 둘다 함유한 산업상의 알칼리 폐기물 스트림을 처리하는데 필요한 탄소의 부피이다. 탄소 처리만으로는 탄소층상에 흡착시키고자 하는 니트로체 화학종의 특정 히중량에 도달한 후에, 그 탄소로부터 니트로페놀류가 니트로방향족 탄화수소에 의해 치환된다(크로마토그래피 효과). 즉, 니트로페놀류는 덜 강하게 흡착된다.

통제 대상인 니트로방향족 탄화수소가 탄소층으로부터 니트로페놀류(이들중 단 4종만이 현재 통제되고 있음)를 치환하므로, 알칼리 폐기물 스트림을 탄소층에 통과시키기 전에 알칼리 폐기물 스트림으로부터 니트로방향족 탄화수소를 제거함은 자명한 해결방법이다. 이와 같은 니트로방향족 화합물의 사전제거처리 방법으로는 적당한 미생물에 의한 폐기물 스트림의 생분해 또는 폐기물 스트림의 냉각에 의한 니트로방향족 탄화수소의 침전을 둘 수 있다.

니트로방향족 탄화수소를 제거하기 위해 폐기물 스트림을 전처리하는 것과는 대조적으로, 본 발명은 니트로페놀류를 제거하기 위해 폐기물 스트림을 전처리한다. 따라서, 본 발명은 방향족 탄화수소 니트로화 공정에서 유래한 수성 폐기물 스트림으로부터, 그 폐기물 스트림을 제1 철 이온과 과산화수소로 약 4.5 이하의 pH에서 산화 반응시켜 니트로페놀류를 산화시킨 후에 탄소 흡착시키는 직렬식(tandem) 처리에 의해, 니트로방향족 및 니트로페놀류를 효율적으로 제거하는 방법이다.

이와 같은 수성 폐기물 스트림의 직렬식 처리는 상기 두 기법중 어느 하나만을 사용할 경우에 달성되는 것보다 일층 저렴한 비용으로, 니트로방향족 오염물질의 거의 완전한 제거를 달성한다. 상기 방법은 탄소의 단위 부피당 매우 높은 유기물질 하중량에 효율적으로 니트로방향족을 제거한다. 즉, 탄소의 단위 부피당 더욱 많은 폐수를 처리한다.

탄소층에 통과시키고자 하는 수성 폐기물 스트림의 니트로페놀류 함량이 낮을 경우, 의외로 탄소층상에서 일층 높은 니트로방향족 탄화수소 하중량에 도달한 후에 니트로페놀류가 탄소층으로부터 치환된다. 니트로페놀류의 산화후의 니트로방향족 탄화수소에 대한 탄소 수용량의 증가도는 매우 예외적이다.

예를 들어, 디니트로톨루엔(DNT) 플랜트 공정에서 알칼리 수성 폐기물 스트림의 총 유기 탄소함량은, 상당한 분량의 니트로페놀류를 카르복실산, 질산 및 이산화탄소로 산화시키는 산화공정으로 말미암아 10-15% 만큼 감소될 수 있다. 그러나, 산화된 폐기물 스트림과 니트로페놀류를 함유하지 않는 기타의 DNT 포화된 산성 폐기물 스트림이 합쳐진 경우 니트로방향족 탄화수소에 대한 탄소 용량은 최소한 2배이고 3-5배 정도로 증가될 수도 있다. 따라서, 미처리된 폐기물 스트림은 제1 철 이온과 충분한 과산화수소(펜톤 시약)로 처리하여 상당한 분량의 니트로페놀류를 제거한 후에 탄소 처리함은, 펜톤 시약이 니트로페놀류 농도를 산화된 스트림의 탄소 처리가 매우 효율적으로 되는 정도까지 경제적으로 감소시킬 수 있기 때문에 특히 주목된다.

본 발명의 특정한 실시양태는 혼합 산 기법에 의해 방향족 화합물을 니트로화시키는 공정에서 발생된 알칼리 폐수 스트림으로부터 니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 제거하기 위한 개선된 방법을 제공한다.

상기 방법은 하기 (a) 내지 (d) 단계를 포함한다 :

(a) 니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 함유하는 수성 알칼리 폐기물 스트림의 pH를 약 2-4.5 범위로 조정하는 단계, (b) 상기 산성의 수성 스트림을 상당한 분량의 니트로화합물을 산화시키기 위한 조건 하에 충분한 과산화수소 및 제1철 이온과 접촉시키는 단계, (c) 상기 감소된 니트로페놀류 함량을 가진 곤성의 산화된 수성 폐기물 스트림을 약 pH \geq 4로 조정하는 단계, 및 (d) 수성 폐기물 스트림을 탄소 흡착제와 접촉시키는 단계.

니트로방향족 탄화수소의 통상적인 제조방법에 있어서, 벤젠 또는 툴루엔과 같은 방향족 화합물을 진한 질산과 황산의 혼합물을 사용하여 액상 반응으로 니트로화시킨다. 니트로방향족, 예를 들면 모노니트로벤젠, 모노니트로톨루엔, 디니트로벤젠 및 디니트로톨루엔의 제조시에 부산물로서 니트로페놀류 물질이 생성된다.

이러한 니트로페놀류 물질체는 통상 니트로페놀, 니트로크레졸, 디니트로크레졸 또는 트리니트로크레졸, 및 피크린산이 포함된다. 이 부산물들은 환경상 허용불가능한 수성 폐기물 스트림을 발생시키는 일 없이 불순한 니트로화 반응 생성물로부터 제거되어야 한다. 방향족 생성물로부터 상기 부산물을 제거함은, 니트로페놀류 물질이 차후의 니트로기 환원 반응에서 촉매를 간섭하는 것으로 간구되기 때문에, 필수적인 일이다.

니트로화 공정에서, 반응 생성물은 니트로화 반응기로부터 제거되어 분리기로 급송되고, 분리기에서 유기 상이 수성 상으로부터 분리된다. 이어서 불순한 니트로방향족 조성물을 끓은 알칼리-함유 수용액과 접촉시켜 니트로페놀류를 수용성 염으로 전환시키므로써 유기 상 및 니트로페놀류의 염과 기타 산화성 부산물을 함유하는 수성 알칼리 상을 생성시킨다. 니트로페놀류 물질을 수용성 염으로 전환시키기에 적합한 알칼리 물질로는 탄산나트륨, 수산화암모늄, 수산화나트륨, 중탄산나트륨, 수산화칼륨 및 기타 알칼리 물질을 들 수 있다. 알칼리 물질 수용액의 농도는 일반적으로 약 1-10중량%이다.

불순한 니트로방향족 생성물을 알칼리 수용액과 접촉시키는 단계는 약 25-80°C의 온도 및 약 1-5atm의 압력하에 수행한다. 통상적으로 상기 접촉단계는 약 70°C 및 대기압(1atm)하에 수행하는데, 상기 조건이 니트로페놀류 물질을 수용성 염으로 전환시키는 가장 용이한 방식으로 생각되기 때문이다. 그러나, 온도나

압력은 상기 접촉단계에서 중요하지는 않다.

일단 불순한 니트로방향족 생성물을 수성 알칼리 물질로 처리한 때는, 유기 층과 수성 층이 형성된다. 수성 층은 데칸트법(decanting)에 의해 유기 층으로부터 분리시켜서, 니트로페놀류 물질의 염, 이를테면 니트로페놀, 디니트로페놀, 디니트로크레졸, 트리니트로페놀 및 트리니트로크레졸의 수용성 염을 함유하는 상부 수성층을 남게 한다. 또한 알칼리 수성 상은 니트로벤젠, 2, 4-디니트로톨루엔 및 2, 6-디니트로톨루엔과 같은 모노니트로방향족 및 디니트로방향족 탄화수소로 포화된다. 알칼리 처리의 효율을 극대화시키기 위해, 처리된 유기 상으로부터 분리시킨 후에, 수성 알칼리 매체를 추가량의 불순한 니트로방향족 생성물과 접촉하도록 재순환시켜 수성 상중의 수용성 염의 농도를 증대 또는 증가시키고 미반응된 알칼리 물질의 양을 감소시키는 경우가 많다. 또한 상기 알칼리 수성 상의 재순환 단계는 많은 양의 용해된 니트로페놀류 염의 염석 작용에 기인하여 수성 상중의 포화된 니트로방향족 손실을 감소시킨다는 점에서도 중요성을 갖는다. 일반적으로, 유기 층으로부터의 분리시에 얻어진 수성 알칼리 상은 알칼리 금속 염의 농도가 약 0.1 내지 1.5 중량%, 통상 0.3 내지 1.2중량% 범위에 이를때까지 재순환시킨다.

수성 매체중의 수용성 니트로페놀류 염의 농도가 소정의 농도에 도달한 때, 최소한 일부분의 수성 상을 분리시켜, 산화제와의 접촉을 위해 수성 상의 pH를 약 4.5 이하, 바람직하게는 약 pH 2-4로 저하시키기에 충분한 조건하에 추가로 산에 의해 처리한다. 상기 pH 저하 단계는 질산 또는 황산과 같은 무기 산을 첨가 하므로써 수행할 수 있는데, 이 산들은 니트로화 공정으로부터 기사용된(spent) 산으로서 임수할 수 있기 때문이다. 그러나, 임의의 무기 산이라도 무방할 것이다. 산 첨가 단계는 약 25-80°C의 온도 및 1-5atm의 압력, 통상 25-30°C 및 대기압하에 수행한다. 일부 폐놀류 물질의 산화반응은 5 정도의 고 pH에서도 수행할 수 있지만, 트리니트로크레졸류는 이러한 조건하에 산화하지 않는다.

대부분의 니트로방향족 알칼리 세척수에 있어서, 가용성 니트로페놀류 염은 고농도의 염이므로, pH 저하 단계를 펜톤 시약과의 반응에 앞서 수행할 경우, 다량의 니트로페놀류 물질이 침전할 것이다. 그러므로, 이와 같은 pH 조정단계는 산화 반응기내에서 과산화수소의 첨가와 동시에 수행해야 하며, 이는 특히 본 발명의 방법에서 바람직한 실시양태로서 사료된다.

따라서, 알칼리 세척수는 통상 고 PH(7-10)로 남게 되고 연속적으로 펜톤 시약과 함께 반응기로 공급되며, 반응기 pH는 3으로 유지된다. 경우에 따라서, 산화반응중에 발생된 양의 질산과 유기 산으로 인해 가성물질의 첨가를 필요로 할 수도 있다. 일정한 pH를 유지시켜 최적의 산화반응 속도와 최적의 산화제 사용방법을 제공할 수 있기 때문에, 연속적인 산화반응이 바람직하다. 이는 약 pH 3에서 발생한다.

산화반응을 수행하기 위해, 과산화수소와 제1 철 이온원을 포함하는 펜톤 시약을 폐수에 첨가한다. 고온, 예를 들면 70-90°C에서, 특히 트리니트로크레졸 및 트리니트로페놀이 약 30분 내지 1시간의 반응기간내에 질산, 이산화탄소 및 카르복실산으로 산화된다. 일반적으로, 니트로페놀류의 산화반응을 수행하기에 적당한 온도범위는 40 내지 100°C, 바람직하게는 60 내지 90°C이고, 적당한 압력범위는 0.5 내지 5atm, 바람직하게는 1 내지 2atm이며, 적당한 시간은 0.5 내지 1.5시간의 범위이다.

상기 처리과정은 임의의 통상적인 원천으로부터 임의의 농도로 얻은 과산화수소를, 상당한 분량의 니트로페놀류의 산화반응을 수행하기에 충분한 양으로, 예를 들면 니트로페놀류 1몰당 5몰 미만의 과산화수소를 사용한다. 과산화수소의 사용량에 상한은 없으나, 이 산화제의 비용면에서 효과적인 사용법에 있어서는 니트로페놀류 1몰당 약 25몰의 과산화수소가 상한인 것으로 추정된다. 바람직한 사용량의 한계는 니트로페놀류 1몰당 과산화수소 8-20몰이고, 가장 바람직한 한계는 니트로페놀류 1몰당 과산화수소 10-15몰이다.

반응 혼합물에서 과산화수소를 발생시킬 수 있는 어떠한 화합물질이라도 상기 처리과정에 의해 니트로페놀류를 분해시키는데 사용될 수 있다.

니트로페놀류 물질의 산화반응에 촉매작용을 하는데 사용되는 제1철 이온은 임의의 수용성 제1철 염, 전형적으로는 황산철(II) 또는 황산염(III) 암모늄에 의해 제공된다. 제1철 이온의 소요량은 니트로페놀류 1몰당 약 0.15 내지 1몰이며, 니트로페놀류 1몰당 제1 철 이온 0.25 내지 0.75몰인 것이 바람직하다.

또한 과산화수소와 철 이온을 사용하여 폐기물 스트림으로부터 니트로페놀류 물질을 제거하는 방법에 대해서는 미합중국 특히 제4,604,214호 및 제4,804,480호에 교시되어 있으며, 이들의 기술내용은 본 명세서에 참고 인용하였다.

상기한 바와 같은, 산성의 산화된 수성 폐기물 스트림을, 필요한 경우 pH \geq 4로 조정하고, 탄소층, 바람직하게는 활성탄층에 통과시키거나 그 층과 접촉시켜, 수성 스트림중의 잔류하는 거의 모든 미산화된 니트로페놀류와 모든 니트로방향족 탄화수소를 제거한다. 상기 층을 구성하는 탄소의 양은 폐기물 스트림중의 니트로방향족 1kg 중 탄소 약 1 내지 4kg이다. 상기 폐기물 스트림과 탄소층의 접촉단계는 25 내지 90°C, 바람직하게는 25 내지 50°C 범위의 온도와 1 내지 5atm, 바람직하게는 1 내지 2atm 범위의 압력하에 수행하는 것이 적당하다.

본 발명은 탄소의 니트로방향족 탄화수소 흡착 용량면에서 예외적인 증가를 제공한다. 상기 탄소 용량은 2가지 방식: (1) 탄소상에 흡착된 유기 물질의 양(중량/중량 기준) 및 (2) 정해진 양의 탄소로 처리된 폐수의 부피(부피/중량 기준)로 측정될 수 있다. 활성탄의 재생에 미치는 영향을 고려할때, 통상 유기물의 하중량이 중요한 매개변수이다. 작동상의 견지에서는, 폐수 처리로부터 탄소 성능과 결부시킬때, 주어진 단위량의 탄소에 의해 처리된 부피를 고려한다. 상기 두 측정법은 다음과 같은 방식으로 관련된다:

주어진 농도하에, 일정 부피의 폐수는 고정된 양의 유기 성분을 함유한다, 예를 들어, 5g의 탄소가 1000mg 유기물/l 를 함유하는 1리터의 폐수를 충분하게 처리할 수 있을 경우, 탄소는 5g의 탄소에 대하여 1g의 유기 물질을 흡착한 것이다. 즉, 하중량은 0.2g 유기 물/g 탄소이다. 폐수에서 10%의 유기 물질을 선택적으로 제거하는 전처리 단계 이후에, 동일한 5g의 탄소가 900mg 유기 물/l 를 함유하는 2리터의 폐수를 충분히 처리할 수 있다면, 그 탄소는 5g의 탄소에 대하여 1.8g의 유기 물질을 흡착한 것이다. 즉, 하중량은 0.36g 유기 물/g 탄소로서, 폐수중의 유기 물질의 양이 10% 감소함에 따라 탄소 용량은 80% 증가한 것이다. 증가된 부피의 폐수에 존재하는 증가된 양의 유기 물질을 처리하는 능력은 탄소 흡착제 상의

유기 화합물의 일총 더 높은 하중량을 초래한다.

후술되는 실시예에서 표들은 총 유기 탄소(TOC)가 전부 흡착된다는 간소화된 가정하에 작성한 것이다.

[실시예 1]

375ml의 유리 교반 탱크 반응기에 니트로벤젠 플랜트로부터의 반응 생성물 처리시에 수득한 모노니트로벤젠(MNB) 알칼리 세척수를 장입시켰다. 용기 내용물을 2개의 스테인레스 스틸 추진기로 교반시키고 용기 자켓을 통해 고온수를 통과시키므로써 용기를 65°C로 상승시켰다. 이어서 4개의 공급펌프를 작동시켜 하기 각각의 공급원료 조성물을 기재된 속도로 공급하였다 :

니트로페놀류의 가용성 염을 함유한 MNB 알칼리 세척수-13.0g/분.

황산 제1철 7 수화물 5중량% 수용액-0.24g/분.

수성 과산화수소-10중량%, 0.49g/분(H_2O_2 /니트로페놀류 중량비는 1.17:1과 같음).

수산화나트륨 2% 수용액-0, 25g/분(pH-3.0에 고정된 pH 조절제에 의해 조절된 것).

반응기내에서 정류상태에 도달한 후에, 반응기 유출물을 수집하여 탄소 흡착 연구를 수행하였다. 샘플을 제거하여 기체 크로마토그래피로 니트로벤젠에 대해 분석하고 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)로 니트로페놀에 대해 분석하였다. 그 분석 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

펜톤 시약에 의한 모노니트로벤젠 알칼리 세척수중의 유기 물질 제거			
화합물	농도(ppm)		제거율(%)
	원료 알칼리 세척수	반응기 유출물	
니트로벤젠	288	97	66
2,4-디니트로페놀	2249	339	85
피크린산	976	109	89
총 유기 탄소	1320	1199	9

* 총 유기 탄소(TOC)-모든 유기 물질중의 탄소 양의 측정값.

예컨데, 니트로페놀에서는 질소와 산소원자로 인해 분자네 유기 탄소의 양은 100% 보다 상당히 작다. 이로써 니트로페놀의 ppm이 TOC의 ppm 보다 더 큰 데이터가 얻어진다.

[실시예 2]

실시예 1과 유사한 방식으로, 톨루엔 니트로화 반응 생성물의 처리시에 수득한 모노니트로톨루엔(MNT) 알칼리 세척수를 펜톤 시약으로 전처리했다. 각각의 공급원료의 조성 및 공급속도는 다음과 같다 :

니트로페놀 및 디니트로크레졸의 가용성 염을 함유한 MNT 알칼리 세척수-13.1g/분.

황산 제1철 7수화물 5중량% 수용액-0.18g/분.

수성 과산화수소-10중량%, 0.36g/분(H_2O_2 /니트로페놀+디니트로크레졸의 중량비는 2.40: 1과 같음).

황산 5% 수용액-0.60g/분(pH 2.7에 고정된 pH 조절제에 의해 조절된 것).

[표 2]

펜톤 시약에 의한 모노니트로톨루엔 알칼리 세척수중의 유기 물질 제거			
화합물	농도(ppm)		제거율(%)
	원료 알칼리 세척수	퍼옥사이드 처리된 것	
모노니트로톨루엔	323	23.7	71
디니트로- <i>o</i> -크레졸	82.8	14.4	83
디니트로- <i>p</i> -크레졸	980	166	83
총 유기 탄소	772	791	~0*

* 상이한 출발물질 샘플은 니트로페놀류 오염물질의 상이한 초기 농도를 가짐-실험 절차상의 가공품.

[실시예 3]

MNB 알칼리 세척수를 24g의 과립상 활성탄이 총전된 19.1cm × 1.27cm(7.5 × 0.5)스테인레스 스틸 튜브를 통해 펌프수송하였다. 탄소총 유출물에서 유래한 샘플을 분석용으로서 매 15분마다 인출하였다. 그 분석 결과를 실시예 1의 원료 MNB 알칼리 세척수 및 과산화수소로 처리된 MNB 알칼리 세척수에 대하여 하기 표 3에 나타내었다. 분기점(breakthrough)은 각 오염물질이 0.5ppm을 초과할 때의 농도이다.

[표 3]

화합물	MNB 알칼리 세척수의 활성탄 처리		
	원료	분기점에 도달하기 전에 처리된 부피(ml)	증가율(%)
H ₂ O ₂ 처리된 것			
니트로벤젠	750	1200	60
2-나트로페놀	600	2100	250
4-나트로페놀	1500	1800	20
2,4-디나트로페놀	450	1650	270
피크린산	450	750	70
제거된 유기 물(g)/5g 탄소*	0.59	1.84	210

* 분기점 양을 초과하는 통제 화합물의 최소 처리 부피를 기준으로 함.

2, 4-디나트로페놀에 대해 450ml(미처리된 것) 및 1650ml(처리된 것).

피크린산은 현재 통제 대상이 아님.

실시예 1에서 퍼옥사이드 처리는 유기 물질 함량을 1320mg TOC/리터에서 1199mg TOC/리터로 감소시켜서, 그 감소율은 약 9%이다. 상기 표 3은 5g의 탄소총에 의해 처리될 수 있는 폐수의 부피의 증가율이 270%임을 보여준다(통제되는 화학종에 대한 최소 부피를 기준으로 할 때 1650ml 대비 450ml). 산화 전처리 이후에 감소된 유기 물질 함량을 고려하면, 5g의 탄소총에 의해 처리되는 유기 물질 하중량의 순수 증가율은 230%이었다.

[실시예 4]

실시예 3과 동일한 방식으로, 원료 MNT 알칼리 세척수를 실시예 2의 과산화수소 처리된 MNT 알칼리 세척수와 함께 활성탄으로 처리했다. 본 실시예의 분석 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 분기점은 각각의 오염물질이 0.5ppm을 초과할 때의 농도이다.

[표 4]

화합물	MNT 알칼리 세척수의 활성탄 처리		
	분기점에 도달하기 전에 처리된 부피(ml)	증가율(%)	
H ₂ O ₂ 처리된 것			
모노나트로톨루엔	1350	>3300	>145
4,6-디나트로-o-크레졸	1800	>3300	>85
2,6-디나트로-p-크레졸	1050	2550	140
제거된 유기물(g)/5g 탄소*	0.81	2.02	150

* 분기점 양을 초과하는 통제 화합물의 최소 처리 부피를 기준으로 함.

4, 6-디나트로-o-크레졸에 대해 1800ml(미처리된 것) 및 3300ml(처리된 것).

2, 6-디나트로-p-크레졸은 현재 통제 대상이 아님.

[실시예 5]

315g의 디나트로톨루엔(DNT) 알칼리 세척수, 황산 제1철 암모늄중 5.37×10^{-3} m에 70°C에서 12.2g의 30% 과산화수소(과산화수소: 총 유기 탄소 중량비=8.06: 1)를 교반시키면서 첨가했다. 8g의 2N 수산화나트륨을 연속적으로 첨가하므로써 pH를 3.4-3.5로 유지시켰다.

본 실시예의 분석 결과를 하기 표 5에 나타내었으며, 본 실시예에서 얻은 물질은 하기 실시예 6에 사용하였다.

[표 5]

화합물	농도 (ppm)		제거율(%)
	원료 알칼리 세척수	퍼옥사이드 처리된 알칼리 세척수	
2,4-디니트로톨루엔	425	227	35
2,4-디니트로페놀	1.41	ND	100
4,6-디니트로-0-크레졸	8.01	0.268	97
4-니트로페놀	2.62	0.258	90
2-니트로페놀	3.48	3.69	-6*
총 유기 탄소	1440	1151	20

* 데이터는 다른 니트로페놀 중의 분해에 기인한 화합물의 형성 또는 분석 정확도의 한계를 나타냄.

[실시예 6]

실시예 3과 동일한 방식으로, 원료 DNT 알칼리 세척수 및 사전에 pH 4.0으로 조정된 실시예 5의 과산화수소 처리된 DNT 알칼리 세척수를 활성탄으로 처리했다. 본 실시예의 분석 결과를 하기 표 6에 나타냈다.

[표 6]

화합물	DNT 알칼리 세척수의 활성탄 처리		증가율(%)
	분기점에 도달하기 전에 처리된 부피(ml)	H ₂ O ₂ 처리된 것	
	원료	H ₂ O ₂ 처리된 것	
2,4-DNT	2910	3841	32
2,4-디니트로페놀	3259	>4540	40
4,6-디니트로-0-크레졸	2910	>4540	60
4-니트로페놀	2794	>4540	60
2-니트로페놀	2910	>4540	60
제거된 유기물(g)/5g 탄소*	4.0	>5.20	>31

* 분기점 양을 초과하는 통제 화합물의 최소 처리 부피를 기준으로 함.

4-니트로페놀에 대해 2794ml(미처리된 것) 및 4540ml(처리된 것).

2, 4-디니트로톨루엔은 현재 통제 대상이 아님.

퍼옥사이드 처리는 유기 물질 함량을 1440mg TOC/리터에서 1151mg TOC/리터로 감소시켜, 그 감소율은 약 20%이었다. 그 결과 5g의 탄소총에 의해 처리될 수 있는 폐수 부피의 증가는 60%이었다(통제 대상인 화학종에 대한 최소 부피를 기준으로 할 때 4540ml 대비 2794ml). 산화 전처리 이후에 감량된 유기물 함량을 고려하면, 5g의 탄소총에 의해 처리되는 유기물 하중량을 순수 증가율은 30%이었다.

이상과 같이, 본 발명은 환경상 허용불가능한 수성 스트림을 방출하는 일없이 수성 폐기물을 스트림으로부터 니트로페놀류 및 니트로방향족 물질을 거의 완전하게 제거하는 방법을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

방향족 탄화수소 니트로화 공정에서 유래한 수성 폐기물을 스트림으로부터 니트로방향족 및 니트로페놀류를 제거하는 방법으로서, 상기 폐기물 스트림종의 니트로페놀류를 약 4.5 이하의 pH에서 제1 철 이온 촉매와 과산화수소로 산화시키는 단계 및 산화된 폐기물 스트림을 탄소 흡착제와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화 단계를 2~4.5 범위의 pH에서 수행하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산화된 폐기물을 스트림을 탄소 흡착제와 접촉시키기에 앞서 약 pH≥4로 조정하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 니트로페놀류 1몰당 5몰 이상의 과산화수소를 첨가하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 니트로페놀류 1몰당 약 0.15 내지 1몰의 제1 철 이온을 촉매로서 사용하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄소 흡착제가 활성탄인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폐기물 스트림중의 니트로방향족 1kg당 1~4kg의 탄소 흡착제를 사용하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소가 벤젠인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소가 톨루엔인 방법.

청구항 10

방향족 화합물을 혼합 산 기법에 의해 니트로화시키는 공정에서 발생된 알칼리 폐수 스트림으로부터 니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 제거하는 방법에 있어서, (a) 니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 함유한 수성 알칼리 폐기물 스트림의 pH를 약 2 내지 4.5의 범위로 조정하는 단계(b). 상기 산성의 수성 스트림을 니트로페놀류 화합물중 상당부분을 산화시키기 위한 조건하에 충분한 과산화수소 및 제1 철 이온 촉매와 접촉시키는 단계, (c) 상기 감소된 니트로페놀류 함량을 가진 산성의 산화된 수성 폐기물 스트림을 약 $\text{pH} \geq 4$ 로 조정하는 단계, 및 (d) 수성 폐기물 스트림을 탄소 흡착제와 접촉시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 니트로페놀류 1몰당 8~20몰의 과산화수소를 첨가하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 니트로페놀류 1몰당 약 0.15 내지 1몰의 제1 철 이온을 촉매로서 사용하는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 탄소 흡착제가 활성탄인 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 폐기물 스트림중의 니트로방향족 1kg당 1~4kg의 탄소 흡착제를 사용하는 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소가 벤젠인 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소가 톨루엔인 방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 상기 알칼리 수성 폐기물 스트림의 pH를 조정하는 단계와 니트로페놀류의 산화 단계를 동시에 수행하는 방법.

청구항 18

벤젠 또는 톨루エン을 혼합 산 기법에 의해 니트로화시키는 공정에서 발생된 알칼리 폐수 스트림으로부터 니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 제거하는 방법에 있어서, (a) 니트로방향족 및 니트로페놀류 화합물을 함유하는 수성 알칼리 폐기물 스트림의 pH를 약 2 내지 4.5의 범위로 조정하는 단계, (b) 상기 산성의 수성 스트림을 니트로페놀류 화합물을 산화시키기 위한 조건하에 니트로페놀류 화합물 1몰당 8 내지 20몰의 과산화수소 및 0.15~1몰의 제1 철 이온 촉매와 접촉시키는 단계, (c) 상기 감소된 니트로페놀류 함량을 가진 산성의 산화된 수성 폐기물 스트림을 약 $\text{pH} \geq 4$ 로 조정하는 단계, 및 (d) 수성 폐기물 스트림을 니트로방향족 1kg당 1~4kg의 활성탄과 접촉시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 단계(a)와 (b)를 동시에 수행하는 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 니트로페놀류 화합물 1몰당 10 내지 15몰의 과산화수소를 사용하는 방법.