

Cu 함유 pillared clay를 이용한 염색폐수의 저온 촉매습식산화

오상신, 김성철, 이동근
경상대학교 화학공학과, 환경 및 지역발전연구소

Catalytic Wet Oxidation of Dyehouse Effluents using
Cu containing Pillared Clay Catalysts at Low Temperature

Sang-Sin Oh, Sung-Chul Kim and Dong-Keun Lee
Dept. of Chem. Eng., Environment and Regional Development Institute,
Gyeongsang National University

서론

CWPO(Catalytic Wet Peroxide Oxidation) 공정은 난분해성물질 및 독성유기물질을 처리하기 위한 화학적 산화법으로 촉매 및 산화제를 사용함으로써 보다 온화한 조건(1~5기압, $T \leq 100^\circ\text{C}$)에서도 효과적으로 유기물을 분해할 수 있는 기술로 알려져 있다[1].

CWPO 공정에서 다양한 균일계 구리 촉매는 과산화수소의 분해를 가속화시켜 $\text{OH}\cdot$ 의 생성을 촉진시킬 수 있고, 이들 촉매는 유기물을 CO_2 와 H_2O 로 최종적으로 분해하는데 아주 효과적이라는 것을 보였다[2]. 하지만, 균일계 촉매는 처리수를 방류하기에 앞서 촉매 회수를 위한 부가공정을 요구하게 되므로 대부분의 연구가 담지체에 활성성분을 고정시킨 불균일계 촉매를 이용하고 있다. 하지만, 불균일계 촉매의 가장 큰 문제점인 촉매 활성성분의 침출(leaching)과 비활성화(deactivation)로 인해 내구성이 떨어지는 현상을 해결하기 위한 안정적이고 내구성 있는 촉매의 제조가 연구의 관심이 되고 있다.

Pillared clay는 pillar type에 따라 균일한 micropore의 분포를 가진 새로운 개념의 물질로 최근 아주 다양한 분야에서 적용되고 있는 열적으로 안정한 물질로 알려져 있는데, pillar에 따라 세공을 조절할 수 있는 분자체와 같은 물질이다. pillaring 메커니즘은 층상화합물에 존재하는 양이온이나 물이 차지하는 공간에 삽입 가능하도록 swelling 시킨 후, polyoxycation이라는 강한 양이온 중합체 형태를 가진 물질을 제조하여 층간에 이온 교환 형태 과정을 거쳐 이루어진다. 이후 층간 삽입된 화합물이 소성과정을 통해 산화물 형태로 자리잡게 된다[3]. 이처럼 층상구조를 갖는 clay 물질의 층간에 기둥(pillar)를 세움으로써 basal-spacing 값을 크게 할 수 있고, 층과 층 사이에 생긴 미세공간을 높은 온도에서 유지시키며, 세공 부피와 비표면적을 향상시킬 수 있는 장점이 있어 이들의 촉매로서의 이용가능성이 커지고 있다.[4]

따라서, 본 연구에서는 Cu 함유 pillared clay 촉매를 제조하여 이들의 특성을 검토하고, 염색 폐수로서 반응성 염료인 reactive black 5의 분해를 통해서 실제 염색폐수의 처리를 위한 저온 촉매습식산화 공정에의 적용가능성을 검토하고자 하였다.

실험 및 방법

1. Al-Cu-pillared clay 촉매의 제조

Al-Cu pillaring 용액은 0.1M- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 혼합액을 0.2M-NaOH에 상온에서 천천히 적가하면서 제조하였고, 이 때 OH/Al의 몰 비는 2로 유지하였다. 또

한 Cu/(Cu+Al)의 비는 0, 5, 10, 20%로 각각 조절하였고, 이 때 pH는 3.8 이하가 되도록 유지하였다. 제조된 pillaring 용액은 실온에서 24시간 숙성하였다.

제조된 pillaring 용액은 현탁상태의 bentonite(1wt/wt%)에 40℃를 유지하며 천천히 주입하고, 제조된 Al-Cu-PILC sample은 24시간 숙성시킨 후, 여과 및 세척(4000ml) 공정을 수차례 반복하였고, 110℃에서 3시간 건조하고, 400℃에서 3시간 동안 소성하는 공정을 거쳐 완성하였다.

2. 실험 및 분석

본 연구에 사용된 반응기는 회분식 반응기로 상부에는 agitator를 설치하여 촉매와 산화제 및 반응물의 원활한 교반이 이루어지도록 하였으며, 고온에서의 반응물 증발을 막기 위해 condenser를 설치하였다. 반응물은 반응성 염료를 1000ppm 수용액으로 제조하여 반응기 내에 300ml를 주입하고, 반응온도까지 승온시킨 후 촉매를 투입하였다. 모든 실험은 1기압, 80℃에서 수행하였다. sample의 분석은 TOC(Shimadzu 5000A)를 이용하여 TOC 분석을 하였고, 제조한 촉매는 XRD(Simens D-5000)를 통하여 구조변화를 관찰하였고, 비표면적의 측정은 300℃에서 4시간 이상 탈기한 시료를 0.5-1.0g 취하고, 흡착기체는 질소를 이용하여 BET 법에 의하여 표면적을 구하였으며, 반응 도중 Cu 이온의 leaching을 알아보기 위해서 ICP(Thermo jarrel Ash)를 이용하였다.

결과 및 고찰

1. Cu 함유 pillared clay 촉매의 특성분석

그림 1은 Bentonite와 Al-PILC 및 Al-Cu-PILC 촉매의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 것처럼 (a)의 원료 bentonite는 2θ가 7.5°(11.77Å)정도에서 주된 peak가 나타난다. 하지만 Al과 Cu를 pillaring 한 후의 peak를 살펴보면 Cu의 mole%와 상관없이 2θ가 약 4.9°(18.01Å)에서 나타나는 것을 확인할 수 있고 이러한 결과를 표 1에 정리하였다. 특히 BET 표면적을 확인한 결과 증간삽입 후에 표면적이 4배 이상 크게 향상된 결

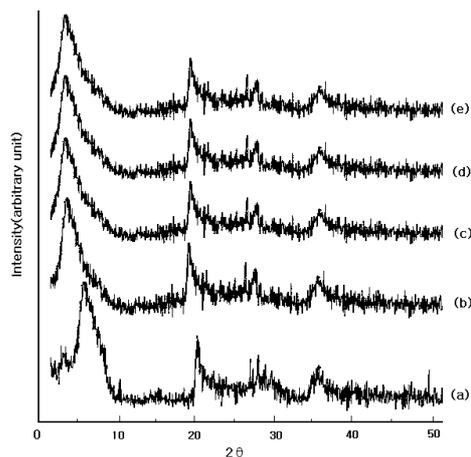


Figure 1. XRD patterns of pillared clay (bentonite(a), Al-PILC(b), Al(95)-Cu(5)-PILC(c), Al(90)-Cu(10)-PILC(d), Al(80)-Cu(20)-PILC(e)).

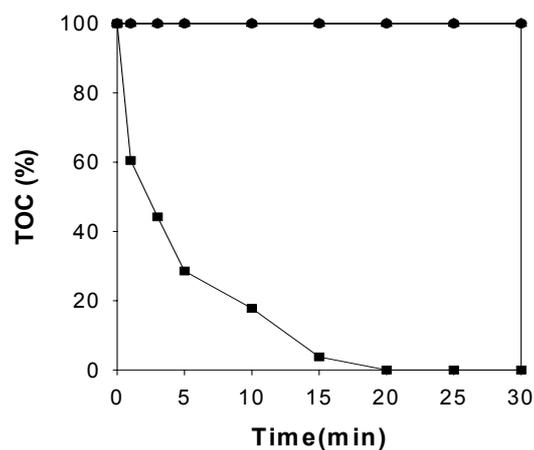


Figure 2. Changes in TOC of the Reactive black 5 (●: uncatalyzed oxidation(without catalyst and H₂O₂), ▲: catalytic wet oxidation(with 10g Al(90)-Cu(10)-PILCs in the absence of H₂O₂), ■: catalytic wet peroxide oxidation(with 10g Al(90)-Cu(10)-PILC and H₂O₂)).

Table 1. Summarized physical properties of Al-Cu PILCs.

Clay	$d_{001}(\text{\AA})$	surface area(m^2/g)	Cu(%)
Bentonite	11.77	33.2	-
Al-PILC	17.02	142.3	-
Al(95)-Cu(5) PILC	18.1	164.5	0.80
Al(90)-Cu(10) PILC	18.0	149.4	1.12
Al(85)-Cu(15) PILC	18.0	146.8	1.71
Al(80)-Cu(20) PILC	18.0	142.9	2.50

과를 보였다. 이러한 결과는 clay의 basal spacing($d(001)$), 즉 층간 간격이 넓어진 것을 의미하고 pillar로서 metal oxide cluster(Al_2O_3)가 clay 층 사이에 잘 삽입되었음을 보여준다.

2. Cu 함유 pillared clay 촉매를 이용한 Reactive black 5의 분해

제조된 Cu 함유 pillared clay 촉매를 이용하여 회분식 반응기에서 초기농도 1,000ppm의 reactive black 5의 분해효율을 알아보았다. 그림 2는 초기 농도 1000ppm을 가진 염색폐수의 분해실험의 결과를 나타낸 것으로 촉매와 과산화수소를 사용하지 않은 경우와 촉매만 사용한 경우는 전혀 분해가 되지 않으며, 10g의 Al(90)-Cu(10)-PILCs 촉매와 0.5N, 20mL의 과산화수소를 사용한 경우 반응시간 20분만에 TOC가 완전히 분해되는 결과를 얻을 수 있었다.

그림 3은 염색폐수의 Cu함량에 따른 reactive black 5의 TOC 분해효율을 나타낸 것으로, Al-PILC의 경우와 비교해 Al-Cu-PILCs의 경우 반응속도가 현저히 증가함을 알 수 있는데, Al-PILC의 경우 반응시간 30분 동안 14%의 TOC 제거율을 보인 반면, Al-Cu-PILCs의 경우 30분 안에 TOC가 완전 분해되었다. 이러한 결과는 Cu 촉매의 존재 하에서 반응물 중 hydroxyl radical의 생성이 촉진되고, 따라서 분해효율이 급격하게 증가하는 결과를 보이는 것으로 판단된다. Cu의 함량에 따른 분해효율은 예상한 것과 같이 Cu의 함량이 높을수록 분해효율이 좋은 것으로 나타났다.

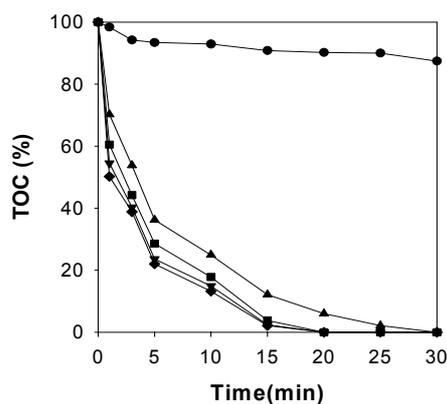


Figure 3. Effects of Cu contents on the removal of TOC of reactive black 5 (●: Al-PILC, ▲: Al(95)-Cu(5)-PILC, ■: Al(90)-Cu(10)-PILC, ▼: Al(85)-Cu(15)-PILC, ◆: Al(80)-Cu(20)-PILC).

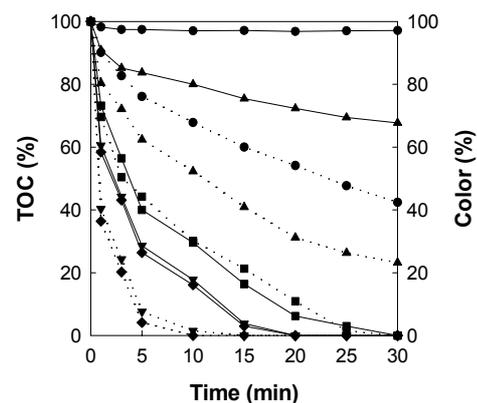


Figure 4. Effects of H_2O_2 concentration on the removal of TOC(—) and color(---) of reactive black 5(5mL(●), 10mL(▲), 15mL(■), 20mL(▼), 25mL(◆)).

그림 4는 초기 과산화수소의 농도에 따른 염색폐수의 Cu함량에 따른 TOC 및 색도 분해효율을 관찰한 것으로 이 때 사용된 촉매는 10g의 Al(90)-Cu(10)-PILCs 촉매였다. 5mL의 과산화수소를 투여했을 경우 TOC 변화율은 거의 없지만, 색도는 약 60%까지 분해되었는데, 이러한 결과는 실제로 과산화수소의 투입과 함께 유기탄소가 완전히 분해되어 사라지는 것이 아니라 용액 내에서 저분자화합물질로 잔존하게 되고, 이것은 초기 물질보다 낮은 색도를 가지기 때문인 것으로 판단된다. 과산화수소 투입량이 20mL를 넘게 되면 반응시간 20분 안에 거의 모든 TOC 및 색도의 제거가 이루어졌다.

반응시간 동안 불균일 촉매의 비활성화 현상과 관련된 촉매의 안정성을 알아보기 위해 Cu 성분의 leaching 현상을 ICP로 관찰한 결과 Al-Cu-PILCs의 경우 초기 loading 양과 비교하여 모두 5%미만으로 검출되었으나, 실제 같은 반응조건에서 가장 많이 사용되는 Cu 함유 불균일계 촉매인 Cu/Al₂O₃ 촉매의 경우 약 30%까지 leaching이 되었고, 이것은 Al-Cu-PILCs가 매우 뛰어난 안정성(stability)를 가지고 있는 것으로 판단할 수 있는 결과이다.

결론

Cu 함유 pillared clay 촉매 및 과산화수소를 사용한 CWPO 공정에서 reactive black 5는 반응시간 20분 이내에 완전 분해할 수 있었으며, Cu의 존재는 반응물의 분해에 있어 hydroxyl radical의 생성을 촉진시킴으로써 유기물의 분해효율을 매우 빠르게 진행시킬 수 있음을 알 수 있었다. Cu의 함량과 과산화수소의 투여량이 증가할수록 반응물의 분해속도는 빨라졌으며, TOC 및 색도 분해에서 나타나는 경향을 살펴볼 때 reactive black 5는 바로 완전분해되지 않고, 낮은 색도를 가지는 저분자 화합물로 먼저 분해된 후 최종적으로 이산화탄소와 물로 분해되는 것을 알 수 있었다. 불균일계 촉매에서 Cu 이온의 leaching 양은 초기 Al-Cu-PILCs에 loading된 양과 비교하여 5% 미만인 것으로 다른 불균일계 촉매(Cu/Al₂O₃)보다 뛰어난 안정성을 가지고 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. Zimmermann, E. J., U.S. Patent, 2665249 (1950).
2. Lee, D.-K., Kim, D.-S. and Kim, S.-C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **133**, 297 (2001).
3. Marcel Dekker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30**, 457 (1998).
4. M. L. Occelli and R. M. Tidwa, *Clays and Clay Minerals.*, **31**, 22 (1983).