

## 촉매 습식산화에 의한 반응성 염료 분해(2)

최장승\* · 우성훈 · 박승조

동아대학교 환경공학과

\*한국염색기술연구소

(2000년 6월 13일 접수, 2000년 10월 4일 채택)

## Decomposition of Reactive Dyes by Catalytic Wet Air Oxidation Process(2)

Jang-Seung Choi\* · Sung-Hoon Woo · Seung-Cho Park

*Department of Environmental Engineering, Dong-A University*

*\*Korea Dyeing Technology Center*

### ABSTRACT

For the application of wet air oxidation(WAO) process reactive dyes, remazol blacks has been selected as the subject for this study. The rate of decomposition relating to the reaction temperature and catalyst has been summarized during the catalytic wet air oxidation reaction. When 1.5 gram per liter of platinum is added titanium-dioxide and the partial pressure is adjusted to 6 atmosphere at the reaction temperature exceeding 200°C, more than 95% of the remazol blacks dyes were decomposed. When the reaction temperature was raised to 200°C, 220°C and 250°C, respectively, for 240 minutes after adding the catalyst, the remaining rate of ultraviolet absorbance had dropped significantly to 18%, 12%, and 4%. At the reaction temperature of 250°C, color removal efficiency was approximately 95% or more after 120 minutes from the beginning of the reaction.

---

Key Words : Wet Air Oxidation(WAO), Reactive Dyes, Catalytic Oxidation Reaction

## 요약문

산업 현장에서 많이 사용되고 있는 반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub>를 연구 대상으로 선택하여 촉매습식 산화공법으로 처리하였다. 이때 반응성 염료성분의 분해효율, 촉매 첨가량 및 반응온도와 상호 관련하여 검토한 결과를 정리하였다. 이산화탄탄 담체에 백금을 5.0 wt% 담지한 촉매 1.5 g/L, 6기압, 200℃ 이상에서 remazol black<sub>5</sub>는 약 95% 이상 분해되었다. 반응온도 250℃에서 240분 촉매산화물을 하였을 때 UV 흡광 잔존율은 4%이고 반응온도가 250℃, 120분 경과 후 색도 제거율은 약 95% 이상이었다.

주제어 : 습식산화, 반응성 염료, 촉매산화반응

## 1. 서론

1995년 기준으로 염색관련 국내 기업체는 약 1,300개소로 전국 약 26,700개소의 폐수 배출업소의 약 5%에 불과하나 폐수 방류량은 474,000 m<sup>3</sup>/d로 전국에서 배출되는 폐수량 7,259,000m<sup>3</sup>/d의 약 6.5%에 해당한다. 공공 수역으로 방류되는 염색관련 공장폐수의 발생량은 BOD부하량 기준으로 환산해 보면 27,731kg/d로 전 산업체의 28.5%를 점유하고 있는 셈이 된다.<sup>1)</sup> 반응성 염료는 염색공정과 조작이 간편하고 색상이 선명하며 탁월한 견로도를 가지고 있기 때문에 사용량이 매년 증가하고 있다. 그러나 염색관련 산업체에서 배출되는 폐수중에는 염료, 계면활성제 및 난분해성 물질이 함유되어 있다. 이들 물질은 폐수처리에 많은 어려움이 있는 난분해성 물질로 수질오염을 가중시키고 있어 불원 수자원의 고갈과 생태계에 악영향을 초래할 것으로 예상되고 있다. 이러한 염색관련 산업폐수는 오존 산화법, 펜톤 산화법, 활성탄 흡착법, 전기분해법, 생물 처리법 등 많은 연구가 있었으나 아직까지 안정성이 뛰어난 폐수 처리기술이 개발되지 못하고 있는 실정이다. 최근에는 페놀 함유폐수와 반응성 염료인 remazol blue<sub>19</sub> 함유폐수를 Zimpro공법의 결점을 개량한 촉매습식산화법으로 안정된 처리를 할 수 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>2~4)</sup> 따라서 본 연구에서는 셀룰로즈계 염색에 사용되는 반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub>를 연구 대상으로 선택하여 촉매 종별 첨가량, 반응시간에 따른 분해율, 분해생성물 및 반응온도 등과 서로 관련하여 검토한 내용을 기술하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

실험에 사용한 장치는 고압 반응조, 자석식 교반기, 가열기 및 압력 조절기로 구성하였고 산소는 고압 탱크를 이용하여 과잉의 산소를 공급하였다. 실험장치의 개략도는 박 등<sup>5)</sup>이 고안한 고압 반응조로 높이가 185mm, 직경 205mm인 SUS 316 스테인레스관을 사용하였고 반응조 최대 용량은 6.0L로 하였다. 실험에 사용한 반응조는 가압이나 고온 반응을 하여야 하므로 최소 15기압, 1,200℃에 견딜 수 있도록 제작하였고 가스 및 시료액의 누출을 방지하기 위하여 테프론 가스켓을 사용하였다. 반응조 온도는 cromel-alumel 열전대(Omega K-Type 25~700℃)를 이용하여 측정하였고 반응조 내부압력은 유출압력 조절기를 이용하여 조절하였다.

### 2.2. 방법 및 분석

#### 2.2.1. 실험방법

반응조에 1L의 시료를 주입하고 실험조건에 따라 촉매를 분산 주입한 후 반응조를 밀봉하였다. 촉매 습식산화 반응조내 압력을 조절하기 위하여 과잉의 산소를 반응조내로 주입시킨 후 온도를 상승시켰으며 6기압을 유지시키기 위하여 back pressure regulator를 설치하였다. 그리고 반응조 내부에는 촉매습식 산화반응을 원활히 진행시키기 위하여 자석 교반기를 이용하여 교반하였으며 교반속도는 10

~30rpm을 유지할 수 있게 하였고 축매 첨가량 및 축매 담지를 변화에 따라 온도를 변화시켜 실험하였다. 총 반응시간은 240분으로 하였고 15분 간격으로 일정량의 시료를 시료 채취구에서 채취하였으며 채취물질의 증발을 막기 위해 10℃의 냉각수조를 이용하여 냉각시킨 후 TOC, UV 흡광도, 황산염 및 질산염 농도를 분석하였다.

### 2.2.2. 시료 및 분석

시료로 사용된 물질은 reactive black<sub>5</sub> 이었으나 이 물질의 상품명은 remazol black<sub>5</sub>이다. 그러므로 이하의 문장에서는 reactive black<sub>5</sub>를 remazol black<sub>5</sub>로 명명하여 표기하였다. Remazol black<sub>5</sub>의 잔존량 분석은 TOC 농도로 측정하였다. 시료로 사용한 remazol black<sub>5</sub> 시료의 농도는 1,000mg/L인 것을 사용하였으며 반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub>의 UV 흡광도는 690nm의 파장에서 측정하였다. 반응조에 유출입되는 물질의 분석은 우리 나라 환경오염 공정 시험법 및 Standard Methods를 참고하였다. 그리고 remazol black<sub>5</sub>의 화학구조식은 Fig. 1에 도시하였다. 실험에 사용한 이산화티탄은 아나세타형을 사용하였으며 sol-gel 방법에 의해 직접 제조하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 축매 첨가량

반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub> 용액에 축매 첨가량 변화가 반응성 염료 분해효율에 미치는 영향을 검토하였다. 반응조 내부 온도는 200℃로 하고 반응조 내부 압력은 6기압으로 고정하였으며 Pt/TiO<sub>2</sub> (wt.ratio: 1/20) 축매를 사용하여 실험하였다. 축매 첨가량은 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 5.0g/L까지 단계적으로 증가시키며 반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub>의 분해 정도와 반응시간 그리고 잔존하는 remazol black<sub>5</sub>의 농도를 조사하여 Fig. 2에 도시하였다.

Fig. 2를 보면 Pt/TiO<sub>2</sub>(wt.ratio: 1/20) 축매를 0.2g/L 첨가하여 반응시작 약 3시간 경과후 TOC 농도 기준으로 약 43%의 remazol black<sub>5</sub> 성분이

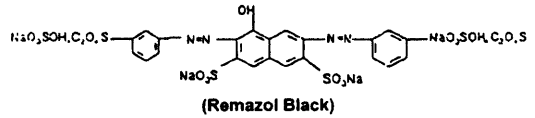


Fig. 1. The chemical structure of remazol black<sub>5</sub>.

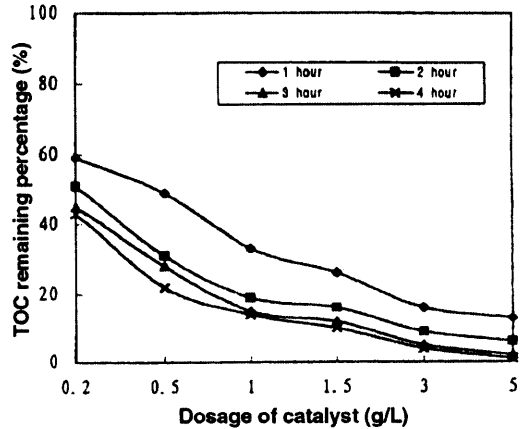


Fig. 2. Relationship between TOC remaining percentage of remazol black<sub>5</sub> and adding of Pt/TiO<sub>2</sub> (wt. ratio: 1/20) catalyst at 200℃ and 6atm.

잔존하여 분해효율은 약 57%가 되었다. Pt/TiO<sub>2</sub> (wt.ratio: 1/20) 축매를 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 5.0 g/L 첨가하여 반응시작 약 4시간 후의 remazol black<sub>5</sub>의 분해 정도를 잔존 TOC 농도 기준으로 보면 22, 14, 10, 4, 1%이었다. 이것을 remazol black<sub>5</sub> 성분의 분해 제거효율로 보면 78, 86, 90, 96, 99%이었다. 축매 첨가량이 증가할수록 remazol black<sub>5</sub>의 분해효율은 증가하였으나 이에 반해 축매를 첨가하지 않았을 경우에는 반응시간에 관계없이 반응성 염료성분이 약 90% 이상 잔존하였다.

축매를 첨가하지 않았을 경우에는 200℃ 정도의 온도에서는 remazol black<sub>5</sub>과 같은 반응성 염료는 자신의 화학구조 자체가 변화하거나 불안정하여지지 않게 되므로 산화반응이 일어나지 않는 것으로 생각된다. 한편 축매를 첨가하였을 경우 축매 첨가량이 1.5g/L 이상인 경우에는 반응성 염료 성분이 용이하게 분해됨을 알 수 있었는데 이것은 열에너지와 축매간의 상승작용에 의한 것으로 생각된다. 따라서 축매를 이용한 습식산화에서는 축매 첨가량, 용존산소 및 유기물 농도 등이 산화효율을 지배하고 있는 것으로 생각된다.

### 3.2. 백금 담지율별 촉매 첨가량

이산화티탄 담체에 여러 농도로 백금을 담지하여 제조된 백금촉매를 촉매습식 산화장치에 백금 담지율별로 첨가하였다. 실험 조건으로 이산화티탄 담체에 백금을 중량 기준으로 1.0, 2.0, 3.0, 5.0%의 담지한 촉매 1.0g/L 첨가하였을 경우 반응 시간과 시료 분해 정도를 TOC 농도로 나타내었다. 반응조 내부의 압력은 6기압으로 조절하였으며 반응온도는 200℃로 하였다. 이 실험에서 얻은 결과를 Fig. 3에 정리하였다.

5.0% 백금 담지 촉매를 첨가하여 1시간 반응한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 이 그림을 보면 remazol black<sub>5</sub>의 TOC 잔존량은 51%이었으며 반응시간이 경과할수록 remazol black<sub>5</sub>의 분해율은 증가하였다. 이와 같은 결과는 백금 담지율이 높은 촉매는 처리대상 물질인 remazol black<sub>5</sub>과 접촉할 경우 화학반응이 효과적으로 일어나 remazol black<sub>5</sub>의 고유한 분자구조를 파괴하는데 결정적인 역할을 하고 있는 것으로 추정할 수 있다.

### 3.3. 반응온도

반응성 염료 remazol black<sub>5</sub>를 함유한 용액에 Pt/TiO<sub>2</sub>(wt.ratio: 1/20) 촉매 1.0g/L를 첨가하여 remazol black<sub>5</sub>의 반응온도별 산화분해 정도를 알아보았다. Remazol black<sub>5</sub>의 TOC를 촉매습식산화 반응조의 반응온도와 시간에 따른 분해 잔존율로 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 4에 나타난 결과를 검토하여 보면 Pt/TiO<sub>2</sub> (wt.ratio: 1/20) 촉매를 1.0g/L를 첨가하여 120, 150, 170, 200, 220, 250℃의 반응온도에서 약 4시간 동안 반응시킨 결과 TOC 잔존율은 반응온도 변화에 따라 각각 69, 46, 40, 25, 19, 9%로 감소하였다. 이러한 결과는 페놀 및 remazol blue<sub>19</sub>의 촉매 습식산화시 거의 유사한 분해 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다. 250℃의 온도에서 약 210분 반응하였을 경우 TOC 잔존율은 약 10%로 점진적으로 감소되었다. Remazol black<sub>5</sub>의 촉매 습식산화시 온도 변화에 따른 TOC 잔존율 변화는 촉매를 첨가한 경우는 전술한 바와 같으나 촉매를 첨가하지

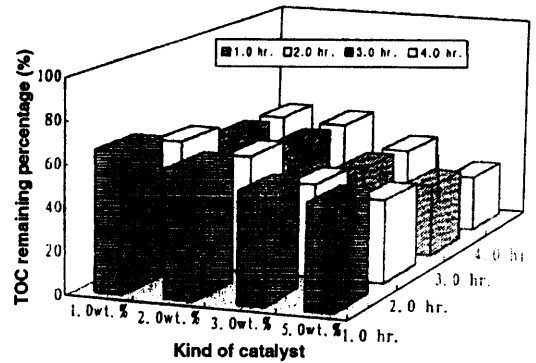


Fig. 3. Relationship between TOC remaining percentage and kind of catalyst at various reaction time in remazol black<sub>5</sub> solution.

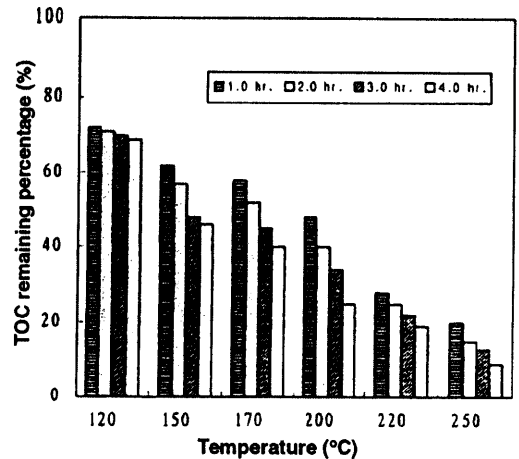


Fig. 4. TOC remaining percentage vs. reaction temperature with Pt/TiO<sub>2</sub>(wt. ratio: 1/20) catalyst at various reaction temperature in remazol black<sub>5</sub> solution.

않은 경우에는 반응온도가 120, 150, 170, 200℃로 증가함에도 불구하고 TOC 잔존율은 90% 이상 이었고 250℃인 경우에는 잔존율은 약 80%로 불량한 결과를 보이고 있다.

### 3.4. 반응성 염료 산화 분해

#### 3.4.1. 촉매습식산화 분해효율

반응조 내부압력을 6기압에서 120, 150, 170, 200, 220℃, 250℃로 온도를 조절하여 Pt/TiO<sub>2</sub>

(wt. ratio: 1/20) 촉매를 반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub>에 1.0g/L 첨가하여 시료성분의 산화분해효율, 반응시간 및 UV 흡광 잔존율 간의 관계를 상호 관련시켜 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5를 검토하여 보면 촉매습식산화 반응온도가 120℃일 경우 반응 시작 60분 후 UV 흡광 잔존율은 약 75%이므로 색도 제거효과는 약 28% 정도로 불량한 결과를 보이고 있다. 그러나 촉매 습식산화 반응조의 반응온도가 150, 170, 200, 220, 250℃로 증가함에 따라 반응시작 60분 후 UV 흡광 잔존율은 각각 62, 58, 47, 28, 20%로 급격히 감소하였다. 특히 반응온도 250℃에서 240분간 반응시킬 경우 UV 흡광 잔존율은 10% 이하로 감소되므로 색도는 약 90% 이상 제거됨을 알 수 있었다. 한편 촉매 습식산화 반응조의 조건을 같게 하여 촉매를 첨가하지 않은 상태에서 온도변화, 반응시간 및 UV 흡광 잔존율 등을 서로 관련시켜 얻은 결과를 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6을 보면 촉매습식산화 반응조의 반응온도가 220℃ 이상에서 60분 이상 반응시키면 UV 흡광 잔존율은 약 80% 이상으로 촉매를 첨가하지 않았을 경우에는 시료의 분해효율이 아주 불량하였다. 이상의 실험 결과를 고찰하여 보면 촉매 첨가 산화반응에서 반응조 내부의 반응온도가 증가하면 UV 흡광 잔존율은 감소하는 경향을 보였다. 이것은 remazol black<sub>5</sub>의 염료 분자를 구성하고 있는 각종 관능기가 분해되거나 탈리되어 전체적으로 분자 구조가 불안정하게 되기 때문에 일어나는 것으로 추측할 수 있고 본 실험에 사용한 시료인 remazol black<sub>5</sub>라는 유기물질에 촉매를 첨가하지 않고 반응온도 250℃에서 4시간 반응하였을 경우 UV흡광 잔존율은 75%가 되었다. 그러므로 이 물질은 높은 열에너지를 받으면 약간 고유한 분자구조가 약화되는 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

### 3.4.2. 촉매습식산화 반응생성물

반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub>를 250℃로 조절한 반응조에 시료 1.0 L당 Pt/TiO<sub>2</sub>(wt.ratio: 1/20) 촉매를 각각 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 g을 첨가하여 촉매 산화 실험에서 얻은 자료를 정리하여 반응시간과 산화 생성물인 황산 이온농도를 서로 관

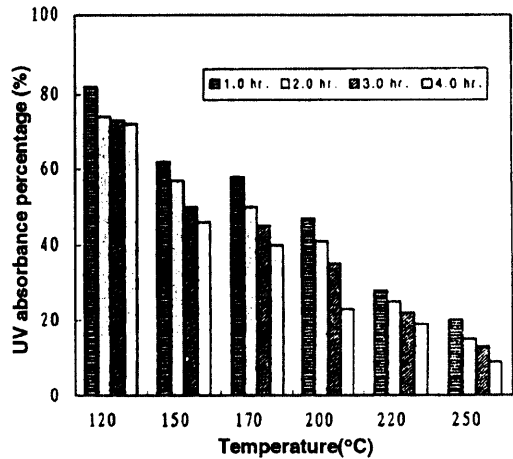


Fig. 5. Relationship between UV absorbance with Pt/TiO<sub>2</sub>(wt. ratio: 1/20) catalyst at various reaction temperature in remazol black<sub>5</sub> solution.

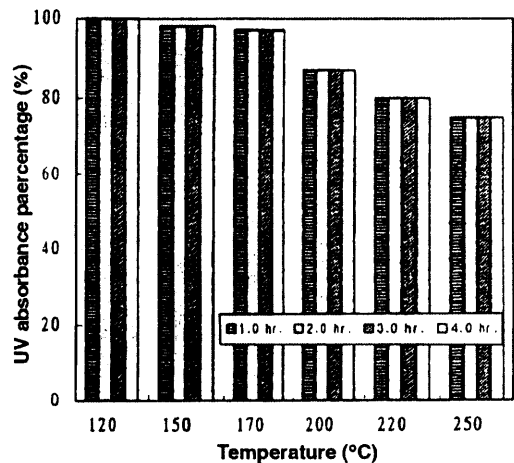


Fig. 6. Relationship between UV absorbance without catalyst at various reaction temperature in remazol black<sub>5</sub> solution.

련시켜 Fig. 7에 도시하였다.

Fig. 7을 보면 촉매습식산화 반응에서 반응온도를 250℃로 조절하고 Pt/TiO<sub>2</sub>(wt. ratio: 1/20) 촉매를 1.0g/L 첨가하였을 경우 반응시작 120분 후에 황산이온이 약 46.0 mg/L이 검출되었다. 한편 Pt/TiO<sub>2</sub>(wt.ratio: 1/20)촉매를 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 g/L씩 첨가하였을 경우 황산이온 농도는 53.0, 53.5, 54.5, 52.5 mg/L이었다.

또한 같은 조건에서 촉매습식산화 생성물인 질산 이온 농도와 관련시켜 Fig. 8에 도시하였다. 반응시

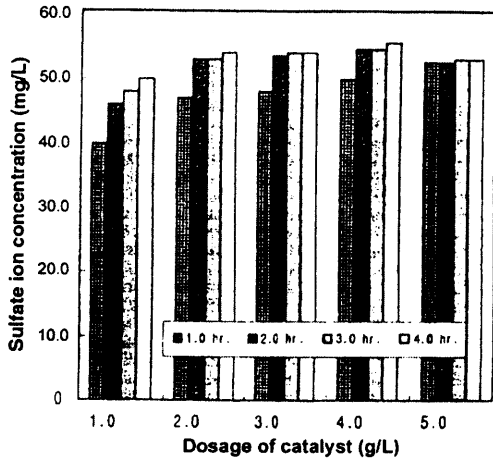


Fig. 7. Sulfate ion produced by catalytic wet air oxidation process in remazol black<sub>5</sub> solution.

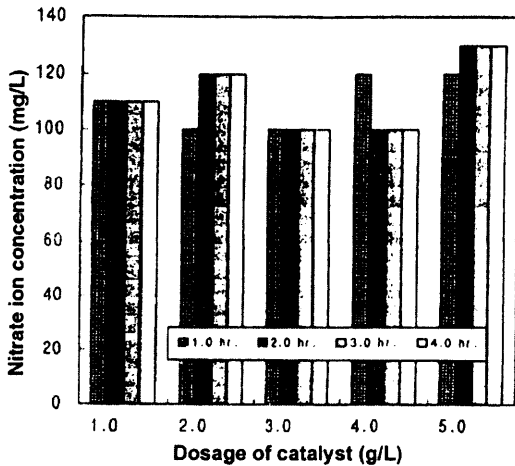


Fig. 8. Nitrate ion produced by catalytic wet air oxidation process in remazol black<sub>5</sub> solution.

작 240분 후 반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub>의 산화 생성물인 질산이온의 농도는 약 110, 120, 100, 100, 130 mg/L이었다.

이상과 같은 결과를 종합적으로 요약하면 황산기 및 아민기를 6개와 2개씩 함유하고 있는 remazol black<sub>5</sub>는 촉매 첨가 산화반응에서 반응온도 및 촉매 첨가량의 증가에 따라 염료 구성 성분중 황산기와 질산기가 분해되어 황산이온과 질산이온 농도 증가 원인이 되는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7)</sup> 또한 황산이온 농도 증가에 비하여 질산이온의 증가가 적은 것은

아마도 질소 성분이 산화반응 과정에서 질소가스로 전환되어 대기로 비산하기 때문인 것으로 추측되며 황산이온이 질산이온보다 더 많은 함량을 갖고 있기 때문인 것으로 추측된다.

#### 4. 결 론

산업 현장에서 많이 사용되고 있는 반응성 염료인 remazol black<sub>5</sub>를 연구 대상으로 선택하여 촉매습식 산화공법으로 처리하였다. 이때 반응온도 및 촉매 첨가량과 반응성 염료성분의 분해효율과의 관계를 상호 관련하여 검토한 결과를 정리하였다. 이산화탄 담체에 백금을 5.0wt% 담지한 촉매 1.5 g/L, 6기압, 200℃ 이상에서 remazol black<sub>5</sub>는 약 95% 이상 분해되었다. 반응온도를 250℃로 하여 240분 촉매산화물을 하였을 때 UV 흡광 잔존율은 4%이고 반응온도가 250℃, 120분 경과후 색도 제거율은 약 95% 이상이었다.

#### 참 고 문 헌

1. 환경처, 환경백서(1995).
2. McKay, G., "The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using the activated carbon adsorption model to determine breakthrough curves", *J. of Chem. Engng.*, **28**(1), 95(1984).
3. Sheng, H. Lin, and Chi, F. Peng, "Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method," *Wat. Res.*, **28**(2), 277~282(1994).
4. 山田祥文, "纖維工場排水含有下水の長時間SRT 活性汚泥法による處理實驗," *日本下水道協會誌*, **28**(332), 83~91(1991).
5. 최장승, 박정호, 임찬섭, 박승조, "촉매습식산화에 의한 반응성 염료 분해(1)," *대한환경공학회지*, **21**(3), 537~545(1998).
6. J. J. Song, N. Takeda, and M. Hiroaka, "Anaerobic treatment of sewage sludge

treated by catalytic wet oxidation process in upflow anaerobic sludge blanket reactors." *Wat. Sci. Tech.*, **26**(3), 867~875(1992).

7. Freese, R. A., Rolinski, E. J., "Wet air

oxidation studies of coal gasification wastewaters." *J. of Hazardous Material*, **8**, 367~375(1984).