

아조염료 Reactive Black 5 폐수의 촉매습식산화

서일순[†] · 유신석 · 고미소 · 정사무엘 · 정철구 · 홍정아 · 윤왕래*

건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2009년 11월 5일 접수, 2009년 11월 28일 채택)

Catalytic Wet Oxidation of Azo Dye Reactive Black 5

Il-Soon Suh[†], Shin-Suk Yoo, Mi-So Ko, Samuel Jeong, Cheol-Goo Jung, Jeong-Ah Hong and Wang-Lai Yoon*

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea
*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 5 November 2009; accepted 28 November 2009)

요 약

불균일 촉매 CuO를 이용한 반응성 아조계 염료 Reactive Black 5(RB5) 폐수의 촉매습식산화에서 반응온도 (190~230 °C) 및 촉매농도(0.00~0.20 g/l)가 폐수의 색도 및 총 유기탄소 TOC 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 폐수의 색도는 분광광도계를 사용하여 측정하였고, 습식산화속도는 TOC를 이용하여 산출하였다. 열분해 조건(230 °C, 120 min)에서 폐수의 색도는 약 90%까지 제거되었지만 TOC는 제거되지 않았다. RB5 폐수 촉매 습식산화에서의 폐수의 색도 및 TOC 제거속도는 반응온도 및 촉매농도를 증가시키기에 따라 증가하였다. 촉매의 영향은 0.01 g CuO/l에서 이미 상당히 크게 나타났으며 0.05 g CuO/l 이상에서의 촉매농도 증가에 따른 효과는 작았다. 폐수 색도의 초기변화는 색도에 대한 1차 반응속도론으로 나타낼 수 있었으며, TOC 변화는 폐수 TOC를 쉽게 산화되는 TOC와 난분해성 TOC로 구분한 global 모델로 묘사할 수 있었다. 반응온도의 폐수 색도 및 TOC 제거속도에 미치는 영향은 Arrhenius 상관관계식으로 묘사할 수 있었다. RB5 폐수의 열분해, 습식산화 및 0.20 g CuO/l의 촉매농도를 사용한 촉매습식산화 조건에서의 색도 제거반응의 활성화에너지는 각각 108.4, 78.3 및 74.1 kJ/mol의 값을 나타내었다. RB5 폐수 촉매습식산화에서의 TOC 제거반응에서 산화 최종산물로의 전환에 대한 난분해성 중간산물로의 전환 비는 페놀 습식산화에 비하여 상대적으로 높았다.

Abstract – The catalytic wet oxidations of the wastewater containing azo dye Reactive Black 5(RB5) with heterogeneous catalyst of CuO have been carried out to investigate the effects of temperature(190~230 °C) and catalyst concentration(0.00~0.20 g/l) on the removals of colour and total organic carbon TOC. The wastewater colour was measured with spectrophotometer, and the oxidation rate was estimated with TOC. About 90% of colour was removed during 120 min in thermal degradation of the RB5 wastewater at 230 °C, while TOC was not removed at all. As increasing reaction temperature and catalyst concentration, the removal rates of colour and TOC increased in the catalytic wet oxidations of RB5 wastewater. The effects of catalyst were already considerable even at 0.01 g CuO/l, while the removal rates of colour and TOC increased negligibly with increasing the catalyst concentration above 0.05 g CuO/l. The initial destruction rates of the wastewater colour have shown the first-order kinetics with respect to the wastewater colour. TOC changes during catalytic wet oxidations have been well described with the global model, in which the easily degradable TOC was distinguished from non-degradable TOC of the wastewater. The impacts of reaction temperature on the destruction rate of the wastewater colour and TOC could be described with Arrhenius relationship. Activation energies of the colour removal reaction in thermal degradation, wet oxidation, and catalytic wet oxidation(0.20 g CuO/l) of the RB5 wastewater were 108.4, 78.3 and 74.1 kJ/mol, respectively. The selectivity of wastewater TOC into the non-degradable intermediates relative to the end products in the catalytic wet oxidations of RB5 wastewater was higher compared to that in phenol wet oxidations.

Key words: Reactive Black 5, Catalytic Wet Oxidation, CuO, Colour, Total Organic Carbon

[†]To whom correspondence should be addressed.

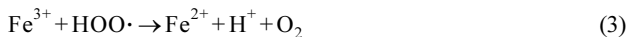
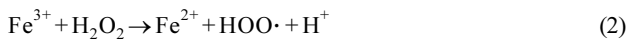
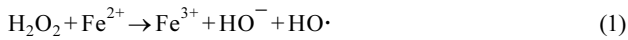
E-mail: issuh@konkuk.ac.kr

*이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

염료·염색 공장에서 배출되는 폐수는 공정의 다양성으로 인해 많은 종류의 난분해성 오염물질을 포함하고 있다. 염료는 용도에 따라서 셀룰로오스계 섬유용과 합성 섬유용으로 구분할 수 있으며 종류로 1,000종, 총생산량은 연간 700,000톤 이상으로 이로 인한 착색폐수는 약 100만톤 이상 배출되는 것으로 추정하고 있다. 염색공업에서 배출되는 폐수는 고온 염기성이고, 폴리비닐알코올, 염료, 보조화학물질, 계면활성제, 디소디움테트라레이트, 에틸렌글리콜 및 휘발성 유기용제 등이 다량 함유되어 있다. 현재 사용되고 있는, 색이 오래 지속될 수 있도록 만들어진 염료는 기존의 생물학적 처리방법의 온화한 산화조건에서는 쉽게 산화되지 않는다. 최근에는 색도를 제거하기 위한 활성탄, 이온교환수지, 실리카겔 등의 흡착제나 염소, 과산화수소, 오존 및 표백제 등의 산화제에 의한 처리방법과 고분자막에 의한 처리기술도 사용되고 있다[1].

고도산화공정은 산화제로 주로 사용되는 염소, 이산화염소, 과망간산칼륨 등과는 달리 거의 모든 유기물과 반응하는 강력한 산화력을 가지는 HO· 라디칼을 발생시켜 유기화합물을 CO₂나 H₂O 등의 무해한 무기화합물로 산화시키는 기술이다. 이러한 기술로는 오존이나 과산화수소에 자외선(UV)을 조사하는 방법[2], 과산화수소와 철염(II)을 사용하는 Fenton 산화법[3];



그리고 광활성이 있는 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화법이 있다[4,5]. 여러 반도체형 광촉매들 가운데 TiO₂는 가격이 저렴하고, 적절한 밴드갭 에너지를 가지며, 광반응에 의한 부식 및 화학적 부식에 안정하다는 장점이 있어 여러 독성 유기화합물의 처리에 많이 이용되는 광촉매이다. 광촉매 TiO₂ 산화반응은 TiO₂ 입자가 밴드갭 에너지보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(400nm 이하)를 흡수하여 전자를 가전자대로부터 전도대로 전이시키어 정공(h⁺)과 전자(e⁻)를 생성시킴으로써 시작된다. 정공이 촉매 표면에 흡착되어 있는 수산기 이온이나 H₂O와의 산화반응에 의해 강력한 산화력을 지닌 HO· 라디칼을 생성시켜 유기화합물을 산화시키거나 정공이 직접 유기화합물과 반응하여 CO₂와 H₂O 등과 같이 무해한 산물로 분해시켜 유기화합물을 제거시킨다.

습식산화공정은 유기물과 산화 가능한 무기물질을 액체 상태에서 170~360 °C와 5~200 기압의 반응조건 하에서 기체상의 공기 혹은 산소를 이용하여 산화시키는 기술로, 유기물 함량이 일반적인 생물학적 공정으로 처리하기에는 고농도이고 소각하기에는 저 농도인 유기 혹은 무기 폐수의 처리에 효과적으로 사용될 수 있다[6,7]. 산소는 습식산화 반응조건 하에서 높은 용해도를 보여 강한 산화제로 작용하며, 고압 반응조건은 물을 액체 상태로 존재하게 하여 좋은 열 전달 매체로 작용하게 한다. 또한 공정자체가 간단하며, 유입폐수의 특성이 변화하더라도 쉽게 적용 가능하며, 산화 가능한 모든 물질을 처리할 수 있다는 장점을 지닌다. 산화생성물은 주성분은 무해한 이산화탄소와 물이고, 질소성분은 암모니아, 질산염, 혹은 질소분자로, 할로겐과 황 성분은 비활성 무기할로겐화합물 및 황산염으로 각각

전환된다.

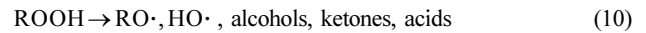
습식산화반응은 일반적으로 자유라디칼 연쇄반응으로 진행된다 [8,9]. 습식산화의 연쇄반응은 산소분자에 의한 유기화합물로부터의 수소탈취반응으로 개시된다:



개시단계에서 형성된 유기화합물 자유라디칼 R·은 연쇄반응의 전과단계에 다음과 같이 참여한다:



전과단계에서 형성된 유기 히드로과산화물 ROOH은 불안정하여 쉽게 저분자량 중간생성물인 알코올, 케톤 또는 유기산으로 분해된다:



이러한 분해반응은 습식산화 반응으로 쉽게 분해되지 않는 저분자 유기산인 개미산 또는 초산이 형성될 때까지 빠르게 진행된다. 반응성이 좋은 자유라디칼들은 습식산화 중간생성물들에 의해 소모되거나 반응기벽에 충돌함으로써 소멸된다. 습식산화의 고온고압 반응조건을 완화시키기 위하여, 물에 녹는 금속염을 이용한 균일촉매나 귀금속 또는 산화금속을 이용한 불균일촉매가 습식산화반응에 사용된다[10,11]. 구리이온 등의 균일촉매가 불균일촉매보다 일반적으로 효과적이거나, 균일촉매의 사용은 최종유출수로부터 독성 금속이온을 제거하기 위한 침전 또는 막분리 등의 추가공정을 요구한다. 불균일 촉매 사용은 습식산화의 강산성 및 고온의 반응조건으로 인하여 촉매활성성분이 쉽게 침출되기 때문에 안정성의 문제를 유발한다.

Lucas와 Peres[3]는 셀룰로오스계 섬유 염색에 사용되는 반응성 아조계 염료인 Reactive Black 5(RB5) 폐수를 Fenton 및 UV/Fenton 공정으로 1 시간 처리하여 21.6% 및 46.4%의 TOC 제거율을 각각 보고하였다. Kuvuran 등[4]은 RB5 폐수처리에 UV/TiO₂, 습식산화(WO), Fe²⁺의 존재 하에서 전기화학적으로 O₂를 환원시켜 HO· 라디칼을 생성시키는 electro-Fenton(EF) 및 UV/EF 등의 고도산화공정을 적용하였다. 폐수의 TOC 제거율 면에서 250 °C 반응온도를 사용한 습식산화공정이 가장 효과적이었고, WO > UV/TiO₂ > UV/EF > EF 순서의 제거효율을 보였다고 보고하였다. 이들이 습식산화에서 사용한 250 °C 반응온도는 39.2 기압의 수증기압을 나타내는 비교적 혹독한 반응조건이다.

본 연구에서는 아조계 반응성 염료 RB5 폐수처리에서 습식산화 반응조건을 완화시키기 위하여 불균일 촉매 CuO를 사용하였다. 촉매습식산화에서 반응온도와 촉매 농도가 RB5 폐수의 색도 및 TOC 제거속도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 대상반응물

Sigma-Aldrich사에서 구입한 염료 함유량이 55%인 Reactive

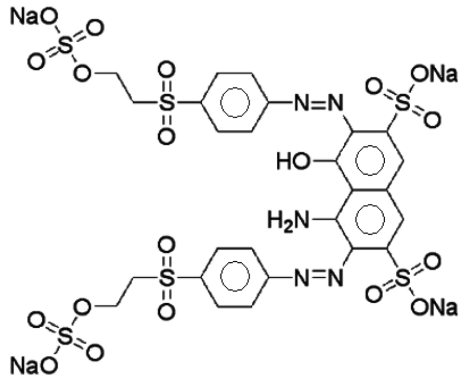


Fig. 1. Structure of Reactive Black 5(RB5).

Black 5(RB5)를 반응물로 직경 5 μm 이하의 CuO 입자를 불균일 촉매로 각각 사용하였다. RB5(C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆, M.W.; 991.82)는 아조계 반응성 염료로써 두 개의 아조결합(-N=N-)이 있고 반응성 그룹으로 NaO₃SO(CH₂)₂SO₂ 비닐술폰닐그룹을 2개씩 포함하고 있다 (Fig. 1).

2-2. 반응기 및 반응기 운전

반응기로 자석으로 구동되는 6 날 디스크 터빈 교반기와 냉각코일 및 전기히터를 장착한 316 스테인리스스틸 1,000 ml 고온고압 반응기(Reaction Engineering R-201)를 사용하였다(Fig. 2).

증류수 480 g과 불균일 촉매 CuO를 반응기 내에 주입한 후 반응기를 밀폐하여 주어진 교반기 회전속도 800 rpm을 유지하면서 설정 반응온도(±0.5 °C)까지 가열하였다. 반응기 밀폐 전에 질소 가스를 분사시켜서 용존산소를 제거시킨 후 반응기를 가열시켰다. 반응온도에 도달한 후 1.00 g의 염료 RB5를 포함한 수용액 15 ml를 고압산소와 함께 주입하였다. 농축 반응물 주입 후 반응온도는 최대 1.5 °C 감소한 후 1분 이내에 설정 반응온도에 다시 도달하였다. 반응기 내 산소분압(전체압력·반응온도에서의 수증기압)은 산소실린더에 부착

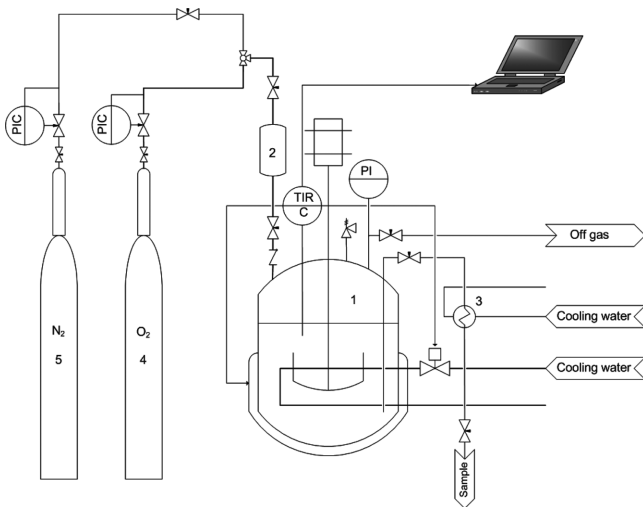


Fig. 2. Schematic diagram of experimental equipments.

- 1. Magnetically driven high-pressure reactor
- 2. Reactant reservoir
- 3. Double-tube heat exchanger for cooling samples
- 4. Oxygen cylinder
- 5. Nitrogen cylinder

한 고압조절기로 반응기 내 전체압력을 조절하여 20기압을 유지하였다. 열분해 실험 시 고압산소대신 고압질소를 사용하여 반응물을 반응기 내로 주입하였다. 반응물 주입시점을 반응 시작점으로 하여 120분의 총 반응시간을 사용하였으며, 반응시간이 경과함에 따라 주기적으로 시료를 채취하였다. 시료를 냉각수로 냉각시킨 후 채취하여 시료증발을 방지하였다. 열분해 및 습식산화 실험에서는 190, 210, 230 및 250 °C의 반응온도를 사용하였다. 촉매 습식산화의 반응온도 영향은 0.20 g CuO/l의 촉매농도에서 190, 200, 210 및 230 °C의 반응온도를 사용하여 관찰하였으며, 촉매농도의 영향은 190 °C의 반응온도에서 0.01, 0.02, 0.05 및 0.20 g/l의 CuO 촉매 농도를 사용하여 조사하였다.

2-3. 분석방법

시료의 색도는 분광광도계(HACH DR/2000)를 이용하여 회석된 시료의 455nm 파장에서의 흡광도로 측정하였다. 총 유기탄소 TOC는 Shimadzu TOC-VCNS로 측정하였다; 시료 중에 존재하는 탄소 화합물을 백금 촉매를 사용하여 680 °C에서 완전 연소시켜서 발생하는 이산화탄소 농도를 NDIR 검출기로 측정하여 시료 중 총탄소량 TC를 산출하였다. 시료 중 무기탄소량 IC는 염산수용액으로 시료를 산성화시켜서 발생하는 이산화탄소 농도를 측정하여 산출하여서, 다음과 같이 TOC 산출에 이용하였다; TOC=TC-IC. 시료의 pH는 pH 메타(Orion Model 370)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 산화제를 사용하지 않은 질소 분위기 하의 열분해에서의 염료 RB5 폐수의 색도 및 TOC 변화를 산화제로 고압 산소가스를 사용한 습식산화에서의 염료폐수의 색도 및 TOC 변화와 각각 비교하였다. 반응온도는 각각 230 °C를 사용하였다. 열분해조건에서 폐수의 TOC는 제거되지 않아 거의 일정한 값을 보였으나 색도는 약 90% 제거되었다. 열분해 시 폐수 중의 염료는 분해되어 색도는 감소하였으나 산화되지 않아 TOC는 제거되지 않은 것으로 생각된다. 습식산화 조건에서는 열분해 조건에서의 폐수 색도변화와 비교하여 빠른 색도 제거속도를 나타냈으며 120분의 반응 종료 후에 폐수 색도는 거의 완전히 제거되었다. 습식산화 중 폐수의 TOC는 반응이 진행됨에 따라 감소하여 총 반응시간 120분 후에 60%의 TOC 제거율을 보였다. 습식산화 중 폐수의 pH는 반응시간 50분 동안의 반응초

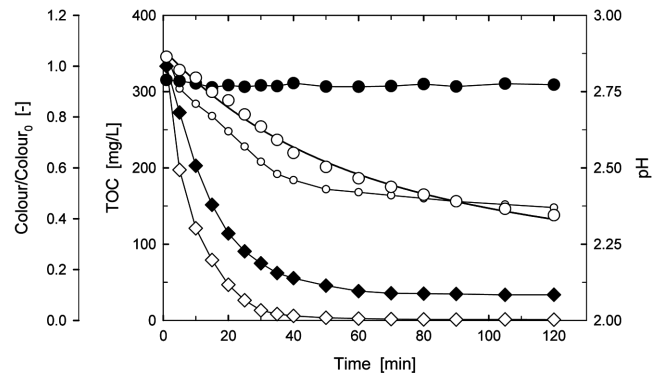


Fig. 3. Comparison between the thermal degradation(close symbols) and the wet oxidation(open symbols) of dye RB5 at 230 °C (O; TOC, ◇; colour, ○; pH).

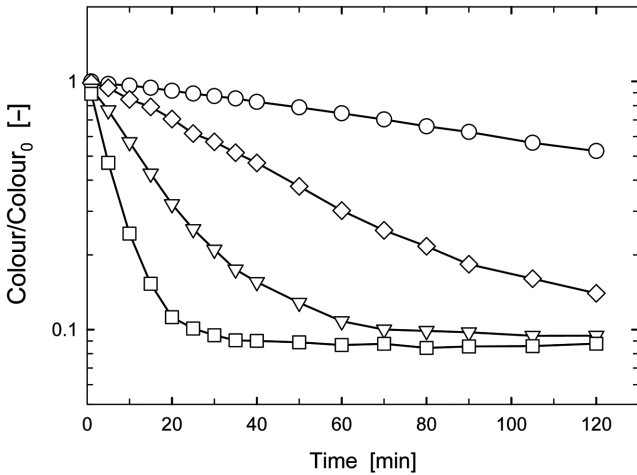


Fig. 4. Effect of temperature on the colour changes in the thermal degradation of RB5 at (○) 190 °C, (◇) 210 °C, (▽) 230 °C, and (□) 250 °C.

기에 약 2.40까지 감소한 후 거의 일정한 값을 보였다.

3-1. 색도 변화

Fig. 4는 RB5 염료 폐수의 열분해반응에서 반응온도(190에서 250 °C까지)가 폐수의 색도변화에 미치는 영향을 나타낸다. 열분해 반응이 진행됨에 따라 염료의 발색단인 두 개의 아조결합(-N=N-)이 분해되어 염료폐수는 탈색되었고, 탈색속도는 반응온도가 증가함에 따라 염료의 분해속도가 증가하여 빨라졌다. 190 °C와 210 °C 반응 온도에서의 색도변화는 다음과 같은 폐수 색도 Colour에 관한 1차 반응속도론으로 묘사할 수 있었다:

$$\frac{d\text{Colour}}{dt} = -k_{\text{colour}} \cdot \text{Colour} \quad (11)$$

$$\ln \frac{\text{Colour}}{\text{Colour}_0} = -k_{\text{colour}} \cdot t \quad (12)$$

반응온도 230 °C와 250 °C에서의 열분해에서는 반응 초기에 190 °C와 210 °C에서의 열분해에서와 같이 1차 반응속도론에 따라 탈색된 후 거의 일정한 색도를 나타내었다. 식 (12)를 이용한 선형회귀분석 방법으로 반응초기 1차 속도상수 k_{colour} 값을 산출하였다. RB5 염료의 열분해에 의한 색도 제거반응에서의 초기 1차 속도상수는 반응온도가 증가함에 따라 증가하였다.

Fig. 5는 촉매를 사용하지 않은 RB5 염료 폐수의 습식산화에서 색도변화를 나타낸 사진이다. 습식산화에서 반응이 진행됨에 따라 염료가 분해되어 염료폐수는 붉은 색을 띤 후 무색으로 탈색되었고 반응온도가 증가함에 따라 탈색속도는 빨라졌다. 반응온도 190 °C에서는 반응시간 120분 후에도 시료는 아직 붉은 색을 나타낸 반면에 반응온도 230 °C와 250 °C에서는 반응시간 120분 경과한 후 염료는 완전히 분해되어 시료는 무색을 나타내었다. Fig. 6은 촉매를 사용하지 않은 RB5 염료 폐수 습식산화에서 반응온도 증가(190에서 250 °C까지)에 따른 분광계를 이용한 455 nm에서의 흡광도 변화로 측정된 색도변화를 나타낸다. 습식산화의 초기 색도변화는 1차 반응속도론에 의해 잘 묘사되었으며 식 (12)를 이용하여 초기 1차 속도상수를 산출하였다. 습식산화에서의 초기 1차 속도상수는 열분해에서의 값과 비교하여 큰 값을 나타내었다.

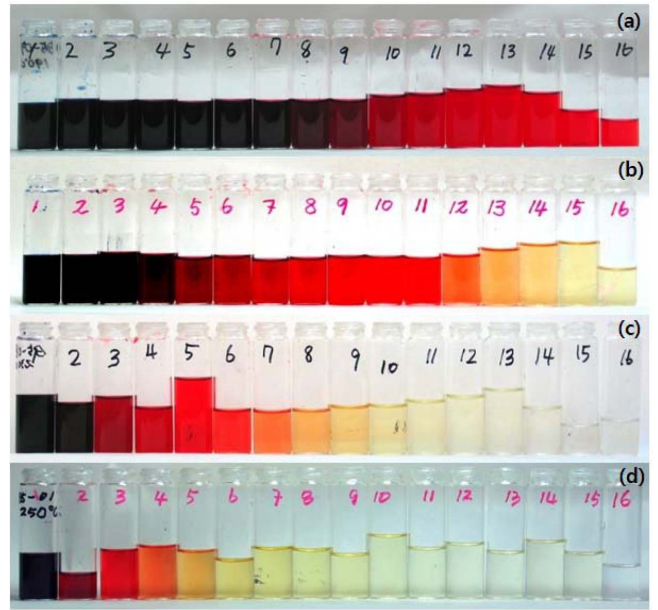


Fig. 5. Changes in colour during the wet oxidation of RB5 at (a)190 °C, (b)210 °C, (c)230 °C, and (d)250 °C; Sample numbers 1-16 represent samples collected at 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 105, and 120 min, respectively.

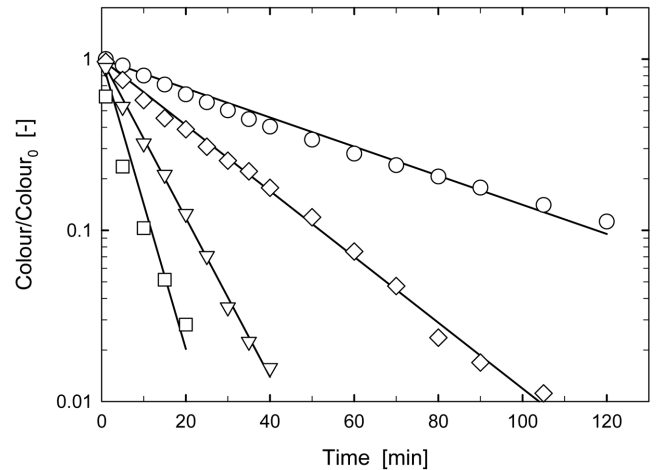


Fig. 6. Effect of temperature on the initial colour changes in the wet oxidation of RB5 at (○)190 °C, (◇)210 °C, (▽)230 °C, and (□)250 °C; Lines represent the predictions based on the first-order kinetics for the colour removal.

Fig. 7은 반응온도 190 °C에서 불균일 촉매 CuO를 이용한 촉매습식산화에서 촉매농도 증가(0.00에서 0.20 g/l까지)가 색도변화에 미치는 영향을 나타낸 사진이다. 촉매농도가 증가함에 따라 탈색속도가 증가하였다. 촉매농도 0.01 g CuO/l를 사용한 촉매습식산화(Fig. 7b)에서의 탈색속도는 촉매를 사용하지 않은 습식산화(Fig. 7a)와 비교할 때 이미 상당히 증가하였다. 반면에 촉매농도 0.05 g CuO/l(Fig. 7d)와 0.20 g CuO/l(Fig. 7e)를 사용한 촉매습식산화를 비교할 때 촉매농도 증가에 따른 탈색속도 증가는 적었다. Fig. 8은 RB5 염료 폐수 촉매습식산화에서 촉매농도가 분광계를 이용하여 455 nm에서 측정된 폐수의 흡광도 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 촉매농도 증가에 따른 탈색속도 증가를 정량적으로 보여준다. 폐수 색도변화에 관한 1차 반응속도론을 가정하여 촉매습식산화에서의 초기 반응속도



Fig. 7. Changes in colour during the catalytic wet oxidations of RB5 with the CuO concentrations of (a) 0.00 g/l, (b) 0.01 g/l, (c) 0.02 g/l, (d) 0.05 g/l, and (e) 0.20 g/l at 190 °C; Sample numbers 1-16 represent samples collected at 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 105, and 120 min, respectively.

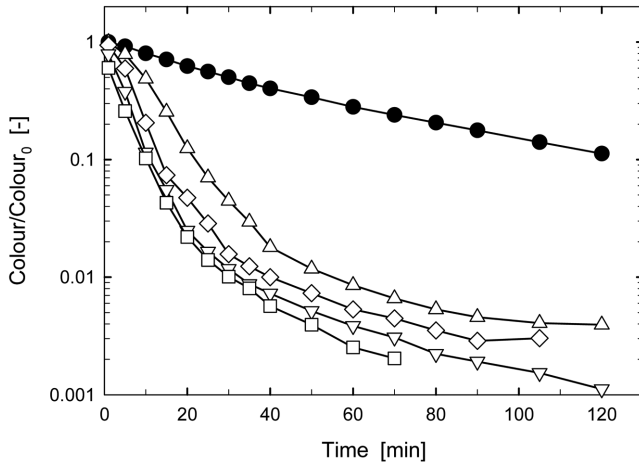


Fig. 8. Effect of the CuO catalyst concentration on the colour changes in the catalytic wet oxidation of RB5 with (●)0.00 g/l, (△)0.01 g/l, (◇)0.02 g/l, (▽)0.05 g/l, and (□)0.20 g/l at 190 °C.

상수 값을 산출하였다. Fig. 9는 촉매농도가 초기 색도변화 1차 속도 상수 k_{colour} 에 미치는 영향을 나타낸다. 촉매농도가 증가함에 따라 초기 1차 속도상수는 증가하였다. 촉매농도 증가에 따른 속도상수의 증가는 촉매농도 0.05 g CuO/l 이전까지는 컸으나 이후로는 상당히 적었다.

Fig. 10은 0.20 g CuO/l 촉매농도와 20 기압의 산소분압을 사용한 RB5 염료 폐수 촉매습식산화에서 반응온도(190에서 230 °C까지)가

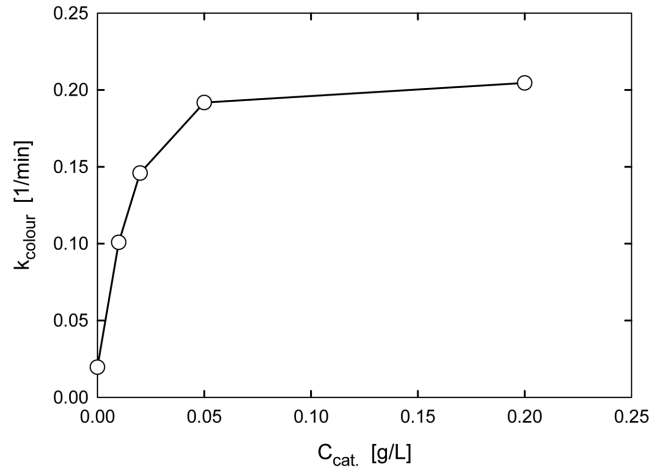


Fig. 9. Effect of the CuO catalyst concentration $C_{cat.}$ on the initial pseudo first-order rate constant k_{colour} in the catalytic wet oxidation of RB5 at 190 °C.

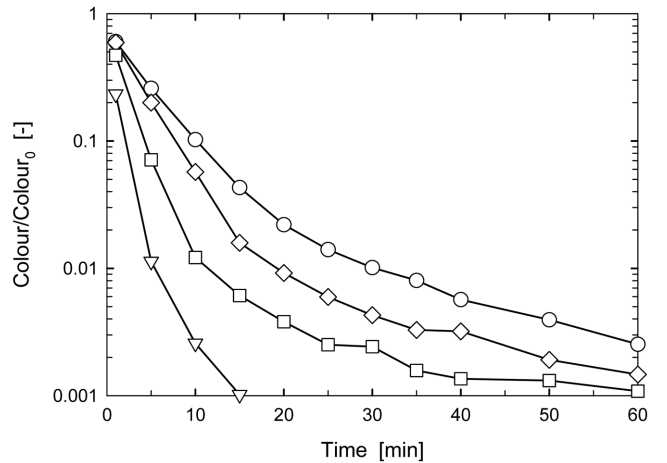


Fig. 10. Effect of temperature on the colour changes in the catalytic wet oxidation of RB5 with 0.20 g CuO/l at (○)190 °C, (◇)200 °C, (□)210 °C, and (▽)230 °C.

폐수의 색도(455 nm에서 측정된 흡광도) 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 1차 반응속도론으로 산출되는 속도상수는 반응이 진행됨에 따라 감소하였다. 같은 반응온도 및 산소분압을 사용한 RB5 폐수의 열분해, 습식산화 및 촉매습식산화에서의 색도변화 반응속도상수를 비교하였을 때, 촉매습식산화>습식산화>열분해 순서로 높은 초기 속도상수를 보였다. RB5 폐수의 열분해, 습식산화 및 촉매습식산화(0.20 g CuO/l)에서의 색도변화에 미치는 온도의 영향은 Fig. 11에 나타난 바와 같이 색도변화의 초기 1차 속도상수 k_{colour} 와 반응온도 T사이의 Arrhenius 상관관계식으로 각각 잘 묘사되었다:

$$k_{colour,TD} = 9.359 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{108.4}{RT}\right) \quad (13)$$

$$k_{colour,WO} = 1.354 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{78.3}{RT}\right) \quad (14)$$

$$k_{colour,CWO} = 4.540 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{74.1}{RT}\right) \quad (15)$$

식 (14)와 (15)의 지수 앞자리 인자의 값들은 20 기압의 산소분압 조건 하에서 산출된 값들이다. 회분식 습식산화에서의 기상 산소분

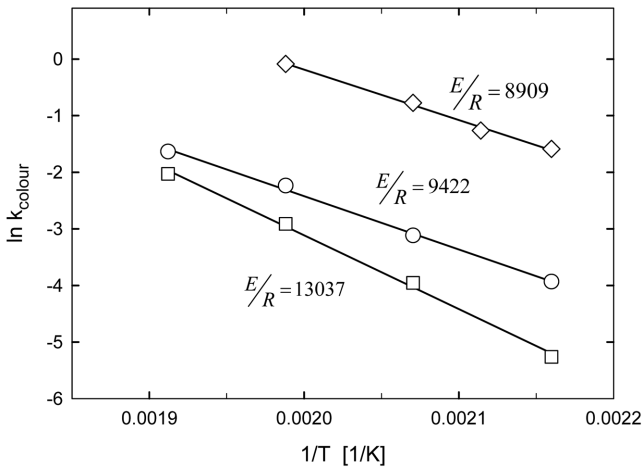


Fig. 11. Arrhenius plot for the initial pseudo first-order kinetics of colour removal in the thermal degradation(□), the wet oxidation(○), and the catalytic wet oxidation with 0.20 g CuO/l(◇) of RB5.

압은 반응이 진행됨에 따라 산소분자는 소모되고 이산화탄소는 생성되어 변할 수 있다. 염료 RB5 1 mole이 이산화탄소, 물, 질산 및 황산이온 등으로 완전히 산화되는데 38 mole의 산소분자가 소모되고 26 mole의 이산화탄소가 생성되는 것으로 계산된다. 본 연구의 실험조건(염료 함유량이 55%인 RB5 초기 투입량: 1 g, 반응물 초기부피: 495 ml, 반응기 전체부피: 1,000 ml, 반응온도; 250 °C)에서 반응물 완전산화에 필요한 산소요구량은 시료채취 등을 고려한 20 기압의 산소분압으로 공급되는 산소공급량의 3%에 해당하는 것으로 계산된다. 따라서 습식산화가 진행됨에 따라 발생할 수 있는 기상 조성 및 산소분압의 변화는 무시하였다.

3-2. TOC 변화

Fig. 12는 촉매를 사용하지 않은 RB5 염료 폐수 습식산화에서 반응온도가 TOC 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 반응온도가 증가함에 따라 TOC 제거속도는 증가하는 경향을 보였다. 반응온도를 190 °C에서 250 °C로 증가시키기에 따라 반응시간 120분 동안의 TOC 제거

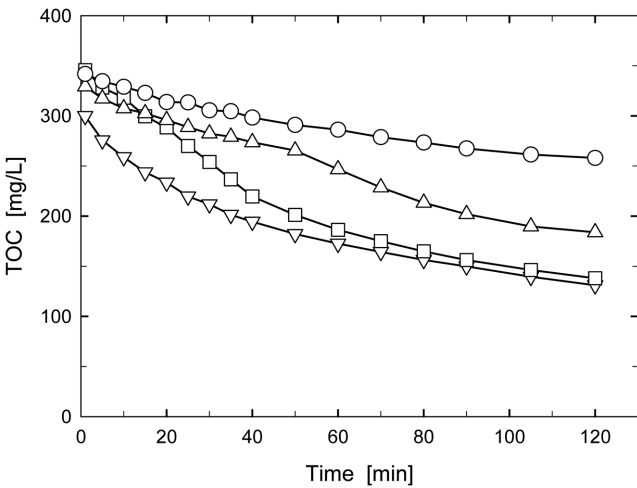


Fig. 12. Effect of temperature on the TOC changes during the wet oxidations of RB5 at (○)190 °C, (△)210 °C, (□)230 °C, and (▽)250 °C.

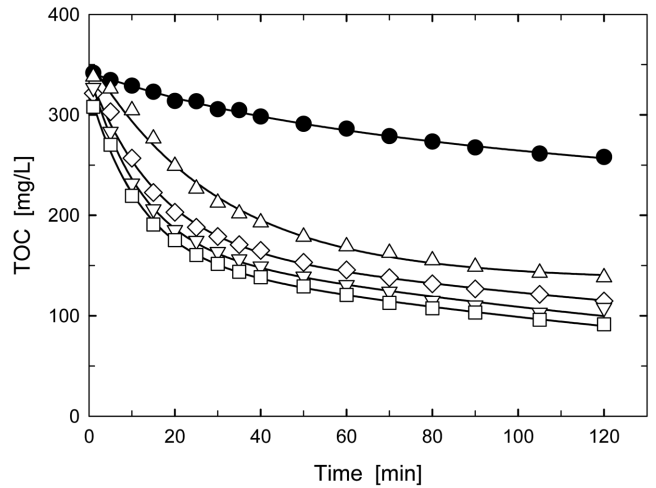
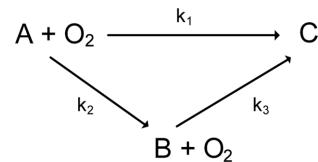


Fig. 13. Effect of the CuO catalyst concentration on the TOC changes during the catalytic wet oxidations of RB5 at 190 °C with the catalyst concentrations of (●)0.00 g/l, (△)0.01 g/l, (▽)0.02 g/l, (□)0.05 g/l, and (◇)0.20 g/l; Lines represent the predictions by the global model.

율은 24%에서 61%로 증가하였다. 반면에 Fig. 3에 나타낸바와 같이 열분해에서는 TOC가 거의 제거되지 않았다. 유기화합물 습식산화 반응 중에 일반적으로 초산과 같은 난분해성 생성물이 생성되어 폐수의 TOC는 완전히 제거되지 않는다[9-12]. 따라서 난분해성 생성물 제거를 위하여 생물학적 처리방법이 추가적으로 사용된다[13,14]. RB5 염료 폐수 습식산화의 생성물은 생물학적 처리에 관여하는 군들에 독성을 나타내지 않는 것으로 보고되었다[4].

Fig. 13은 촉매습식산화에서 촉매농도가 반응온도 190 °C에서의 TOC 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 촉매농도를 0.00 g/l에서 0.20 g/l까지 증가시켰을 때 반응시간 120분 경과한 후 나타나는 최종 TOC 제거율은 25%에서 73%까지 증가하였다. 촉매를 사용하지 않은 습식산화(0.00 g/l)와 비교하였을 때 가장 낮은 촉매농도(0.01 g/l)를 사용한 촉매습식산화에서 이미 상당히 높은 60%의 TOC 최종제거율을 보였다. 또한 촉매습식산화에서는 초기에 높은 TOC 제거속도를 보인 후 반응이 계속 진행됨에 따라 TOC는 완만하게 감소하였다.

습식산화에 관여하는 유기화합물들을 반응물 및 비교적 쉽게 분해되는 중간생성물들을 그룹 A로, 초산과 같이 분해되기 어려운 중간생성물들을 그룹 B로, 이산화탄소와 물과 같은 습식산화 최종생성물을 그룹 C로 구분하여 다음과 같은 global 모델을 사용하여 습식산화 반응결과를 묘사할 수 있다[15]:



그룹 A 및 B의 분해반응속도는 A 및 B에 대하여 각각 일차라고 가정하여 회분식 산화공정에 관한 다음과 같은 물질수지 식을 얻을 수 있다:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] \tag{16}$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3[A] - k_2[A] \tag{17}$$

반응속도상수 k_1 , k_2 와 k_3 에 영향을 미치는 산소분압과 반응온도가 반응 중 일정하다고 가정하면 식 (16)과 (17)을 다음과 같이 각각 적분할 수 있다:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (18)$$

$$[B] = [B]_0 e^{-k_3 t} + [A]_0 \frac{k_2}{k_1+k_2-k_3} \{e^{-k_3 t} - e^{-(k_1+k_2)t}\} \quad (19)$$

여기서 그룹 A와 B의 농도는 총 유기탄소 TOC로 나타낼 수 있다. 산화반응 진행에 따른 TOC 변화는 $[A+B]$ 로 나타낼 수 있으며 그룹 B의 초기농도가 0이라면 식 (18)과 (19)에서 식 (20)을 얻을 수 있다.

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \frac{k_2}{k_1+k_2-k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_1-k_3}{k_1+k_2-k_3} e^{-(k_1+k_2)t} \quad (20)$$

식 (20)을 사용하여 Fig. 13에 나타난 TOC 변화를 비선형회귀 분석하면, 각 촉매농도에서의 반응속도상수 k_1 , k_2 및 k_3 값을 얻을 수 있었다. 그룹 B에서 C로의 반응 속도상수 k_3 값은 k_1 및 k_2 값에 비하여 작은 값을 보였다. 그룹 A 화합물의 난분해성 중간생성물 B와 최종 산화생성물 C 사이의 선택도는 반응경로 2와 반응경로 1에서의 반응속도 상수 비 k_2/k_1 로 산출된다. RB5 염료폐수 촉매습식산화에서의 선택도는 촉매농도에 거의 영향을 받지 않았으며 약 0.9의 값을 나타내었다. 촉매를 사용하지 않은 190 °C에서의 습식산화에서는 촉매습식산화와 비교할 때 4.02의 상당히 높은 값을 보였으나 비교적 높은 반응온도인 230 °C에서의 습식산화에서는 0.77의 선택도를 보였다. 균일촉매 $CuSO_4$ 를 사용한 폐놀 촉매습식산화는 200 °C에서 약 0.1의 낮은 선택도를 보였다[12]. Fig. 13에 보인 바와 같이 비선형회귀분석방법으로 얻은 반응속도상수 값들을 사용한 global 모델 식 (20)은 실험결과를 잘 묘사하였다. Fig. 14는 촉매습식산화에서 촉매농도가 global 모델의 반응속도상수들에 미치는 영향을 나타낸다. 촉매농도가 0.05 g CuO/l까지 증가함에 따라 반응속도상수는 증가하였으나 촉매농도 0.20 g CuO/l에서는 0.05 g CuO/l에서와 거의 같은 값을 보였다.

Fig. 15는 0.20 g CuO/l의 촉매농도를 사용한 촉매습식산화에서 반응온도가 TOC 변화에 미치는 영향을 나타낸다. 촉매습식산화에서 TOC는 초기에 급격히 감소한 후 반응이 진행됨에 따라 완만히 감소하는 경향을 보였다. 반응온도를 190 °C에서 230 °C로 증가시킬

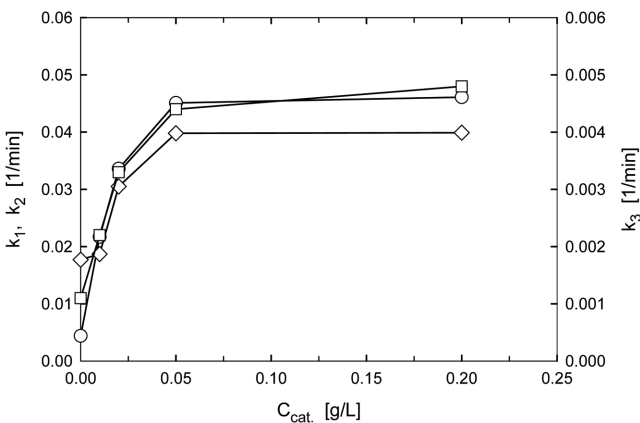


Fig. 14. Effect of the catalyst CuO concentration C_{cat} . on the reaction rate constants k_1 (○), k_2 (◇), and k_3 (□) of the global model for the catalytic wet oxidations of RB5 at 190 °C.

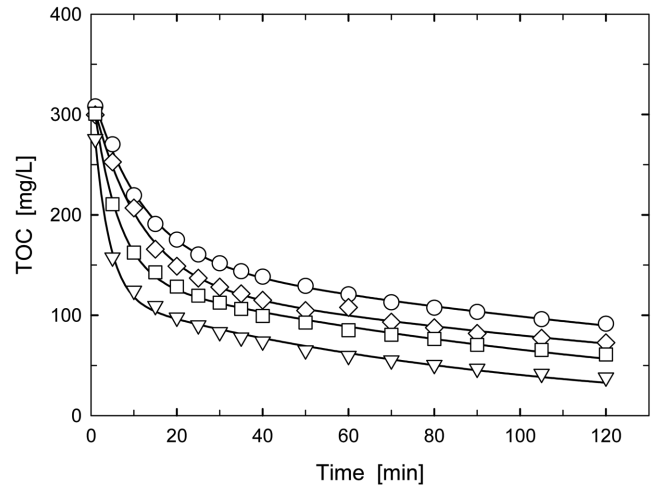


Fig. 15. Effect of temperature on the TOC changes during the catalytic wet oxidations of RB5 with 0.20 g CuO/l at (○)190 °C, (◇)200 °C, (□)210 °C, and (▽)230 °C; Lines represent the predictions by the global model.

에 따라 반응시간 120분 동안의 TOC 제거율은 73%에서 89%로 증가하였다. 식 (20)을 사용하여 Fig. 15에 나타난 TOC 변화를 비선형회귀 분석하여 각 반응온도에서의 반응속도상수 k_1 , k_2 및 k_3 값을 얻을 수 있었다. 비교적 쉽게 산화되는 그룹 A 화합물의 난분해성 중간생성물 B와 최종 산화생성물 C 사이의 선택도는 반응온도를 190 °C에서 230 °C로 증가시킬 때 0.87에서 0.53으로 감소하였다. 반응온도가 증가함에 따라 난분해성 중간생성물 B로의 반응선택도는 감소하였다. Fig. 15에 보인 바와 같이 비선형회귀분석방법으로 얻은 반응속도상수 값들을 사용한 global 모델 식 (20)은 실험결과를 잘 묘사하였다.

촉매습식산화에서 반응온도가 TOC 제거반응의 속도상수에 미치는 영향은 Arrhenius 상관관계식으로 묘사할 수 있다. Global 모델에서의 반응경로1, 2 및 3의 반응 활성화 에너지는 Fig. 16나타낸 바와 같이 각 반응온도에서의 반응속도상수 값들과 선형회귀분석 방법을 이용하여 다음과 같이 각각 71.7, 50.1 및 40.8 kJ/mol로 산출되었다:

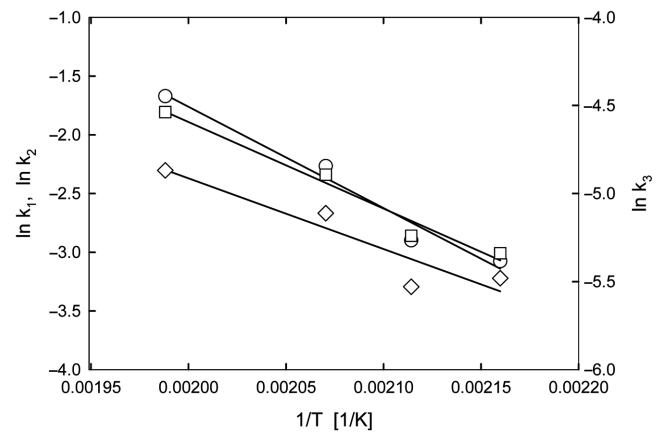


Fig. 16. Arrhenius plot for the reaction rate constants k_1 (○), k_2 (◇), and k_3 (□) of the global model for the catalytic wet oxidations of RB5 with 0.20 g CuO/l.

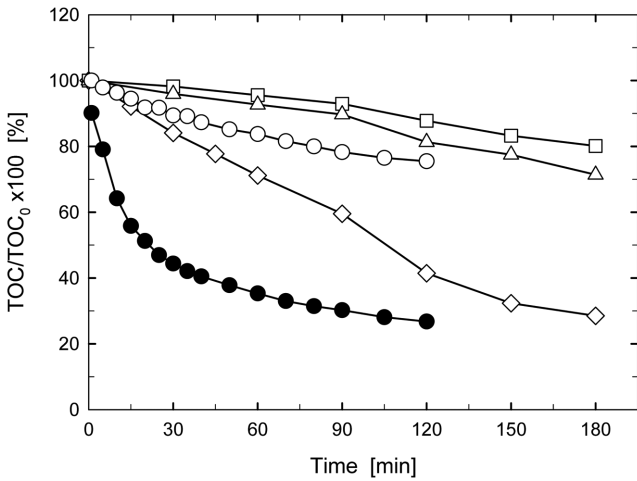


Fig. 17. Comparison of TOC removals in the wet oxidation (○) at 190 °C and the catalytic wet oxidation (●) with 0.20 g CuO/l at 190 °C with those in the other advanced oxidation processes [4]; UV/TiO₂ (◇), EF (□), and UV/EF (△).

$$k_1 = 5.322 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{71.7}{RT}\right) \quad (21)$$

$$k_2 = 1.590 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{50.1}{RT}\right) \quad (22)$$

$$k_3 = 1.863 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{40.8}{RT}\right) \quad (23)$$

폐놀 습식산화는 COD 제거반응에 대하여 66.1 kJ/mol의 E₁과 120.2 kJ/mol의 E₂ 값을 각각 나타내었다[12]. 앞서 색도변화에서 언급한 바와 같이 본 연구의 실험조건 하에서는 습식산화 중 기상조성 및 산소분압의 변화는 무시할 수 있다. 따라서 식 (21)-(23)의 지수 앞 자리 인자의 값들은 20 기압의 산소분압 조건을 사용한 습식산화에 적용할 수 있다.

본 연구에서 수행한 RB5 염료폐수 습식산화 및 촉매습식산화에서의 TOC 변화와 문헌[4]에 발표된 electro-Fenton(EF), UV/EF 및 UV/TiO₂ 등의 고도산화처리에서의 TOC 변화를 Fig. 17에서 비교하였다. 반응온도 190 °C에서의 습식산화(WO)는 EF와 UV/EF 처리공정에서보다 빠른 TOC 제거속도를 보였으나 광촉매산화공정(UV/TiO₂)에서보다는 느린 TOC 제거속도를 나타내었다. 반면에, 반응온도 190 °C와 촉매농도 0.20 g CuO/l를 사용한 촉매습식산화(CWO)는 광촉매산화에서보다 빠른 TOC 제거속도를 나타내었다. Lucas와 Peres[3]는 Fenton 및 UV/Fenton 공정으로 RB5 염료폐수를 1 시간 처리하여 21.6% 및 46.4%의 TOC 제거율을 각각 보고하였다. 이상의 RB5 염료폐수의 처리결과를 정리하면, EF < UV/EF < WO(190 °C) < Fenton < UV/TiO₂ < UV/Fenton < CWO(190 °C, 0.20 g CuO/L) 순서의 TOC 제거율을 보였다. 따라서 반응온도 190 °C와 촉매농도 0.20 g CuO/l를 사용한 촉매습식산화가 RB5 염료 폐수의 TOC 제거에서 가장 효율적인 방법이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 아조계 반응성 염료인 Reactive Black 5 폐수의 불균일 촉매 CuO를 이용한 촉매습식산화에서 반응온도(190~230 °C)와 촉매농도(0.00~0.20 g/l)가 폐수의 색도 및 TOC 제거에 미치는 영향

을 조사하였다. 열분해 조건에서 염료폐수의 색도는 약 90%까지 제거되었지만 TOC는 거의 제거되지 않았다. 습식산화에서의 폐수 색도 및 TOC 제거속도는 반응온도 및 촉매농도를 증가시킴에 따라 증가하였다. 촉매의 영향은 0.01 g CuO/l에서 이미 상당히 크게 나타났고 0.05 g CuO/l 이상에서의 촉매농도 증가에 따른 효과는 작았다. 폐수 색도의 초기변화는 폐수색도에 대한 1차 반응속도론으로 나타낼 수 있었으며, TOC 변화는 폐수 TOC를 쉽게 산화되는 TOC와 난분해성 TOC로 구분한 global 모델로 묘사할 수 있었다. 반응온도의 색도 및 TOC 제거속도에 미치는 영향은 Arrhenius 상관관계식으로 묘사할 수 있었다. 열분해, 습식산화 및 0.20 g CuO/l의 촉매농도를 사용한 촉매습식산화 조건에서의 색도제거반응의 활성화에너지는 108.4, 78.3 및 74.1 kJ/mol의 값을 각각 나타내었다. 촉매농도 0.20 g CuO/l와 20 기압의 초기 산소분압을 사용한 촉매습식산화에서의 TOC 변화는 다음과 같은 global 모델의 속도상수로 나타낼 수 있다:

$$k_1 = 5.322 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{71.7}{RT}\right)$$

$$k_2 = 1.590 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{50.1}{RT}\right)$$

$$k_3 = 1.863 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{40.8}{RT}\right)$$

RB5 촉매습식산화에서의 TOC 제거반응에서 산화 최종산물로의 전환에 대한 난분해성 중간산물로의 전환 비는 폐놀 습식산화에서와 비교하면 상대적으로 큰 값을 나타내었다. RB5 염료폐수처리를 위한 고도산화공정들을 TOC 제거속도 면에서 비교하면, electro-Fenton(EF) < UV/EF < WO(190 °C) < Fenton < UV/TiO₂ < UV/Fenton < CWO(190 °C, 0.20 g CuO/L) 순서의 TOC 제거속도를 나타냈으며, 촉매습식산화가 TOC 제거에서 가장 효율적인 방법이었다.

감 사

본 연구는 2008년도 건국대학교 학술진흥연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

사용기호

- A : initial and relatively unstable intermediate organic compounds formed during wet oxidation
- [A] : concentration of species A[mol/l]
- B : refractory intermediates formed during wet oxidation
- [B] : concentration of species B[mol/l]
- C : oxidation end products formed during wet oxidation
- [C] : concentration of species C[mol/l]
- C_{cat.} : catalyst concentration[g/l]
- Colour : colour measured by light absorbance at 455 nm
- E : activation energy[kJ/mol]
- k : reaction rate constants of the global model[min^{-1}]
- k_{colour} : reaction rate constant of the pseudo first-order kinetics for the initial colour removal[min^{-1}]
- R : gas constant(0.008314 kJ/mol·K)
- t : time[min]

T : temperature[K]

하첨자

0 : initial

1, 2, 3 : reaction pathways indicated in the global model of TOC

CWO : catalytic wet oxidation

TD : thermal degradation

WO : wet oxidation

참고문헌

1. Hao, O. J., Kim, H. and Chiang, P.-C., "Decolorization of Wastewater;" *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.*, **30**, 449-505(2000).
2. Kang, T. H., Oh, B. S., Park, S. J., Kang, M. G., Kim, J. S. and Kang, J.-W., "A Study on the Dye Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process;" *J. Korean Society on Water Quality*, **21**, 267-273(2005).
3. Lucas, M. S. and Peres, J. A., "Decolorization of the Azo Dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation;" *Dyes and Pigments*, **71**, 236-244(2006).
4. Kusvuran, E., Irmak, S., Yavuz, H. I., Samil, A. and Erbatur, O., "Comparison of the Treatment Methods Efficiency for Decolorization and Mineralization of Reactive Black 5 Azo Dye;" *J. Hazard. Mater.*, **B119**, 109-116(2005).
5. Sahel, K., Perol, N., Chermette, H., Bordes, C., Derriche, Z. and Guillard, C., "Photocatalytic Decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B-Isotherm of Adsorption, Kinetic of Decolorization and Mineralization;" *Appl. Catal. B: Environ.*, **77**, 100-109(2007).
6. Suh, I.-S. and Yoon, W.-L., "Treatment of Non-Biodegradable Toxic and Hazardous Organics of Industrial Wastewater by High Performance Wet Air Oxidation;" *Chem. Ind. Technol.*, **14**, 566-576(1996).
7. Mishra, V. S., Mahajani, V. V. and Joshi, J. B., "Wet Air Oxidation;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2-48(1995).
8. Rivas, F. J., Kolaczowski, S. T., Beltran, F. J. and McLurgh, D. B., "Development of a Model for the Wet Air Oxidation of Phenol based on a Free Radical Mechanism;" *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2575-2586(1998).
9. Ryu, S. H., Yoon, W.-L. and Suh, I.-S., "Wet Co-Oxidation of Quinoline and Phenol;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 486-492(2009).
10. Luck, F., "Wet Air Oxidation: Past, Present and Future;" *Catal. Today*, **53**, 81-91(1999).
11. Imamura, S., "Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1743-1753(1999).
12. Suh, I.-S., Ryu, S. H. and Yoon, W.-L., "Wet Oxidation of Phenol with Homogeneous Catalysts;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 292-302(2009).
13. Choi, H.-J., Lee, S.-H., Yu, Y.-H., Yoon, W.-L. and Suh, I.-S., "Integrated Wet Oxidation and Aerobic Biological Treatment of the Wastewater Containing High Concentration of Phenol;" *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 244-248(2007).
14. Kwon, S.-S., Moon, H.-M., Lee, Y.-H., Yu, Y.-H., Yoon, W.-L. and Suh, I.-S., "Integrated Wet Oxidation and Aerobic Biological Treatment of the Quinoline Wastewater;" *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 245-250(2008).
15. Li, L., Chen, P. and Gloyna, E. F., "Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds;" *AIChE J.*, **37**, 1687-1697(1991).