2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

감마선에 의한 PCE 분해에서 갯벌의 촉매작용

Catalytic Activity of Clay from Tidal Flat Sediments in the Decomposition of PCE by Gamma-rays

정흥호, 정진호, 윤정효, 유대현, 이면주

한국원자력연구소 방사선 응용연구팀
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

감마선에 의한 PCE 분해에 갯벌을 촉매로서 이용하여 우수한 촉매작용을 확인하였다. 촉매로 이용한 갯벌을 공기분위기에서 500 °C이상 열처리할 경우 TiO_2보다 우수한 PCE 분해활성을 나타냄을 알 수 있었다. 갯벌의 열처리에 의한 특성변화를 XRD와 EPR로 평가하였으며, 이로부터 갯벌의 촉매작용은 자연방사에 의해 형성되는 결함점 강도가 감소할수록 PCE 분해활성이 증가함을 알 수 있었다.

Abstract

In the decomposition of PCE by gamma-rays, clay from tidal flat sediments showed an effective catalytic activity. The thermally treated clay above 500℃ in air enhanced the PCE removal efficiency better than that of a well known catalyst, Degussa P-25 TiO_2. The change of characteristics on the clay by the thermal treatment was identified by XRD and EPR spectroscopy. The intensity of the signal that arises from natural radiation defect was decreased with increasing thermal treatment temperature, and inversely dependent on the PCE removal efficiency.

1. 서론

최근의 산업발달은 유해한 중금속과 독성 유기물질을 함유한 산업폐수의 증가를 초래하고 있다. 특히 반도체 및 신소재 등의 분야에서 절연제, 세척제 및 용제로 널리 이용되고 있는 TCE (Trichloroethylene)과 PCE (Tetrachloroethylene)등과 같은 독성, 난분해성 유기 염소계 화합물들이 심각한 환경오염문제를 일으키고 있다. 이에 이를 효과적으로 처리하기 위해 많은 노력이 필요하며 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

유기오염물의 처리법으로 aeration, ozonation, 활성탄소에 의한 흡착과 UV, 감마선 및 전자빔과 같은 고급산화공정 등 다양한 방법이 이용되고 있고 [1-3], 이중 감마선이나 전자빔을 이용한 환경처리가 효과적인 방법으로 알려져 있다. 그러나 유기염소계 화합물들에 오염된 물을 감마선만 이용하여 처리할 경우 경제적이고 효율적인 효과를 기대하기는 어렵다. 그러므로 water radiolysis의 효율을 증진시킬 수 있는 촉매를 개발하고 촉매의 활성을 증진시키기 위한 연구가 실제적으로 필요한 실정이다.

이에 본 연구에서는 감마선에 의한 PCE 분해에 갯벌을 촉매로서 이용하였으며, 갯벌의 PCE분해 특성을 XRD와 EPR로 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 갯벌은 전남 여수 해안에서 채취하여 증류수로 수 차례 세정 후 110°C에서 건조하여 사용하였다. 갯벌의 열처리는 건조 후 공기분위기에서 300 900℃ 범위, 2시간동안 실시하였으며, 이때의 특성변화를 XRD와 EPR를 이용하여 평가하였다. 그리고 PCE (Aldrich)를 상용의 시약급으로 구입하여 모든 실험의 농도를 10 ppm으로 고정하여 실행하였고, TiO_2는 Degussa P-25를 구입하여 사용하였다.

실험에서 사용한 감마선은 방사성 물질인 ^{60}Co으로 방사능은 약 270 Ci 이다 (Paranomic, UK). 반응은 30mL 시료를 실온 (약 20℃)과, 100 Gy에서 수행하였으며, 촉매는 1 g/L로 첨가되었다. 그리고 조사전후의 PCE농도는 Younglin M600D gas chromatography (ECD, column : 30-m DB-624(J&W))를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에는 감마선만 이용한 경우, TiO_2를 촉매로 이용한 경우 및 700°C 열처리된 갯벌을 촉매로 이용한 경우의 PCE 제거률 변화를 나타냈다. 감마선만을 이용한 경우는 76%의 PCE 제거률을, TiO_2를 촉매로 이용한 경우는 83%을 갯벌을 촉매로 이용한 경우(YO-700)는 96% PCE 제거률 나타내 갯벌을 촉매로 이용할 경우 기존의 감마선을 이용한 수처리에서 많이 사용되고 있는 TiO_2 [4]보다 우수한 PCE분해 활성을 나타냄을 알 수 있었다.

Figure 2에는 갯벌을 감마선을 이용한 수처리에서 촉매로 이용할 경우 갯벌의 열처리 온도 따른 PCE 제거률 변화를 나타냈다.300_0C 이하의 열처리에서는 80%이하의 낮은 PCE 제거률을 나타냄을 알 수 있고 열처리 온도가 300에서 500℃로 증가함에 따라 제거률이 95%이상으로 급격히 증가함을 알 수 있었고, 700℃ 열처리한 경우가 가장 우수한 PCE 제거률인 96.2%을 나타냈다.

이와 같은 열처리에 따른 PCE 분해특성을 평가하기위해 XRD분석을 실시하여 Figure 3에 나타냈다. XRD분석결과 갯벌을 주로 illite, quartz와 albite의 구성광물로 이루어져있음을 알 수 있었고, 열처리 온도에 따라 PCE 분해활성에 영향을 미칠만한 뚜렸한 결정상의 변화는 관찰할 수 없었다.

이와 더불어 열처리에 따른 갯벌의 특성변화를 EPR로 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 그 결과 세 개의 뚜렸한 signal 을 관찰할 수 있었다, 즉 갯벌구조 속에 위치하여있는 Fe^{3+}에 의해 발생되는 g=4에 있는 signal I, 표면의 Fe이온이나 Fe 수산화물로 인해 형성되는 g=2에 있는 signal II 그리고 자연방사선에 의해 형성되는 결함점인 g=2에 있는 signal III.

Signal I의 intensity는 열처리온도가 증가함에 따라 증가하였고, signal III의 intensity는 300°C까지 열처리온도가 증가함에 따라 감소하다가 500°C이후에는 관찰할 수 없었다. 이상의 결과로부터 signal I과 III의 intensity 변화가 PCE 분해활성과 관계가 있음을 알 수 있었다. 즉 signal I의 경우는 intensity가 증가할수록 PCE 제거률이 증가하였고, signal III의 경우 급격한 PCE 제거률 상승을 나타낸 300°C와 500°C 사이에서 signal 자체가 소멸되어 갯벌의 촉매작용은 자연방사에 의해 형성되는 결함점 signal intensity가 감소할수록 감마선에 의한 PCE 분해활성이 증가함을 알 수

있었다. 이러한 결과는 자연방사선에 의해 형성되는 결함 점인 g=2에 있는 signal III가 PCE 분해효율에 강력히 영향을 미칠 수 있는 OH 라디칼의 생성과 연관이 있다는 기존의 연구 결과들과 일치하였다 [5, 7-11].

4. 결론

감마선에 의한 PCE 분해에 갯벌을 촉매로 하여 실험한 결론은 다음과 같다.

1. 촉매로 이용한 갯벌을 공기분위기에서 500 ^{o}C이상 열처리할 경우 TiO_2보다 우수한 PCE 분해활성을 나타냄을 알 수 있었다.
2. 갯벌의 촉매작용은 자연방사에 의해 형성되는 결함점 강도가 감소할수록 PCE 분해활성이 증가함을 알 수 있었다.

Acknowledgement

The Nuclear R & D program of MOST funded this study.

5. 참고문헌

[1] V. Múèka, R. Silber, M. Pospíšil, M. Èamra and B. Bartoníèek, Radiat. Phys. Chem. 59 (2000) 399.

[2] S. Hager, R. Bauer and G. Kudielka, Chemosphere 41 (2000) 1219.

[3] P. Lubicki, J.D. Cross and S. Jayaram, IEEE transitions on Dielectrics and Electrical Insulation 5 (1998) 219.

[4] J. Jung, J.H. Yoon, H.H. Chung and M.J. Lee, Radiat. Phys. Chem. (submitted).

[5] Y. Bensimon, B. Deroide and J.V. Zanchetta, J. Phys. Chem. Sol. 60 (1999) 813.

[6] Y. Bensimon, B. Deroide, F. Dijoux and M. Martineau, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1623.

[7] B.R. Angel and W.E.J. Vincent, Clays & Clay Minerals 26 (1978) 263.

[8] J. Jung and M.J. Lee, Water Res. (submitted).

[9] P. Gehringer, E. Proksch, W. Szinovatz and H. Eschweiler, Appl. Radiat. Isot. 39 (1988) 1227.

[10] E. Proksch, P. Gehringer, W. Szinovatz and H. Eschweiler, Appl. Radiat. Isot. 38 (1987) 911.

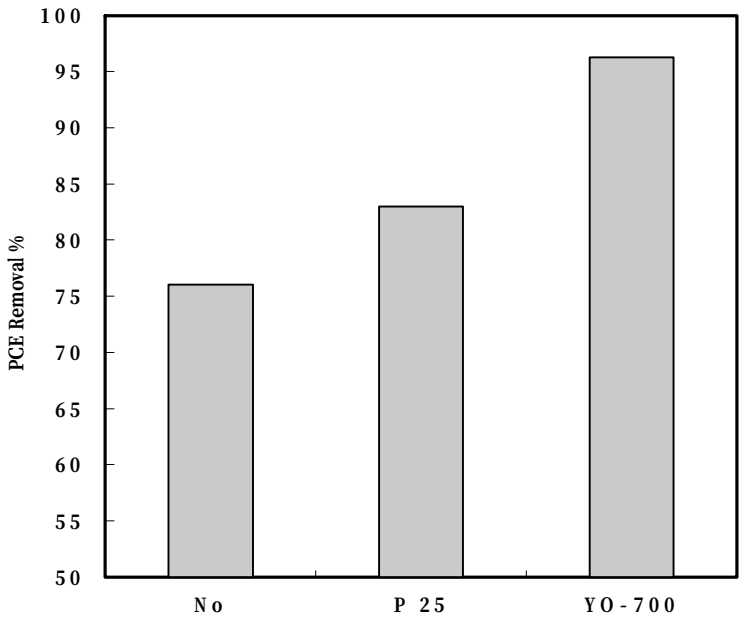

Figure 1. PCE decomposition with and without catalysts (No: gamma irradiation alone, P-25: Degussa TiO_2 and YO-700: thermally treated clay at 700℃).

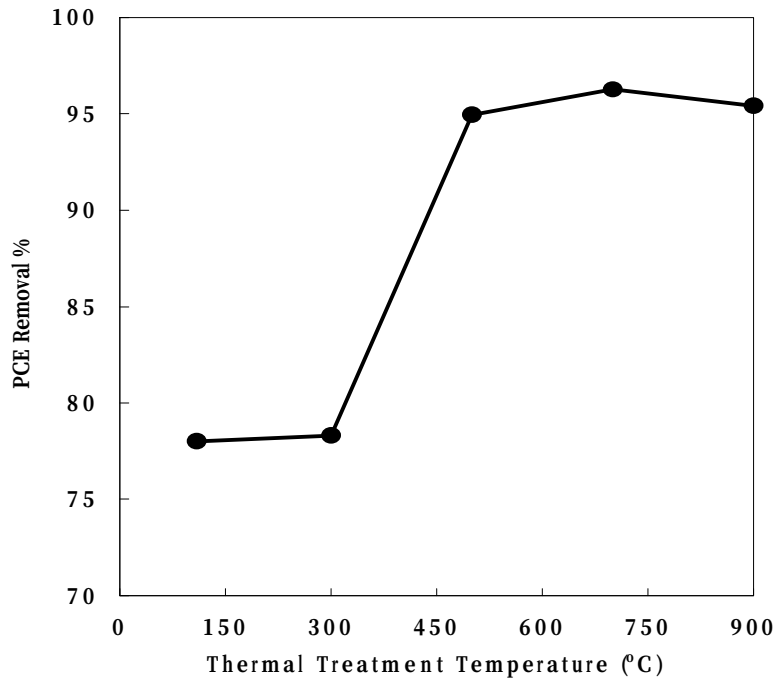

Figure 2. PCE decomposition as a function of thermal treatment temperatures of clay.

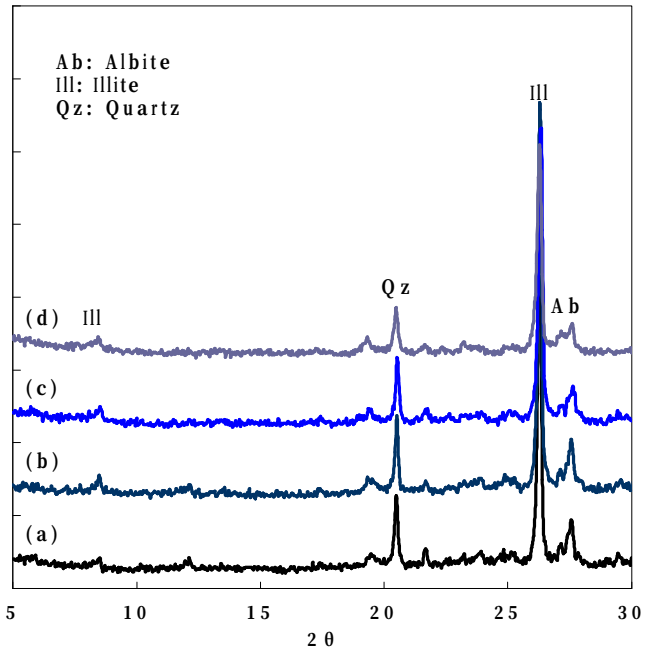

Figure 3. XRD Pattern of clay thermally treated at a) 110, b) 300, c) 500 and d) 700℃.

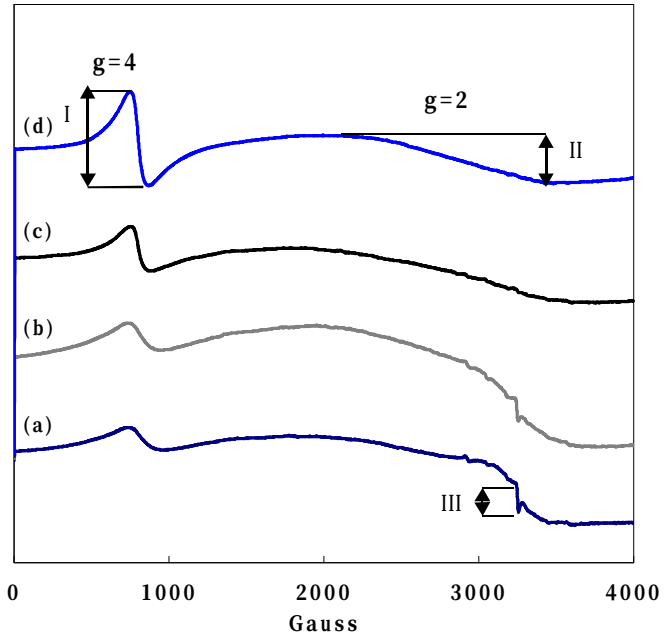

Figure 4. EPR spectra of clay thermally treated at a) 110, b) 300, c) 500 and d) 700℃.