

TiO₂가 코팅된 Polyethylene 입자를 이용한 페놀과 톨루엔의 광분해

Photo-degradation of Phenol and Toluene by Using the TiO₂-coated Polyethylene Particles

김 동 주* 최 상 근** 조 준 형*** 김 교 선****
Kim, Dong-Joo Choi, Sang-Keun Cho, Jun-Hyung Kim, Kyo-Seon

Abstract

The photodegradation of phenol and toluene with the TiO₂-coated polyethylene (PE) particles were investigated in the slurry type photocatalytic reactor, changing the TiO₂ particle sizes, initial phenol and toluene concentrations, and the oxygen flow rate. The nano-sized TiO₂ photocatalyst particles were prepared by the diffusion flame reactor and they were coated onto PE particles by using the hybridization system for the efficient recollection of TiO₂-coated particles after photodegradation experiments. The degradation efficiencies of phenol and toluene with the TiO₂-coated PE particles were more than 90% after photodegradation of 80 minutes for most cases. The efficiencies of photodegradation with the TiO₂-coated PE particles were found to be lower than those by the pure TiO₂ particles by 50%, because of the decrease in specific surface area of TiO₂ particles in PE particles.

키워드 : TiO₂ 미립자, 화염반응기, 광촉매, TiO₂가 코팅된 PE 입자

Keywords : TiO₂ particles, flame reactor, photocatalyst, TiO₂-coated PE particles

1. 서론

오늘날 산업의 발달에 따라 환경문제는 갈수록 심각해지고 있다. 특히 수질오염원이 다양해지고 계속 새로운 오염물질이 생성됨에 따라 기존의 수처리 방법만으로는 수질개선에 한계에 부딪히고 있다. 기존의 수처리방법에는 화학적 처리, 생물학적 처리, 오존 산화법 및 자외선과 오존을 함께 사용하는 방법 등이 있다. 화학적 처리방법의 경우, 오염물질을 제거하기 위해 폐수에 다른 화학물

질을 첨가하므로 폐수 중에 용존 성분이나 슬러지의 양이 증가하게 되어 2차 수처리가 필수적이다. 난분해성 유기물의 소각시에는 심각한 유전병을 유발시키는 dioxins 등의 2차 오염물질이 생성되기도 한다. 한편 대부분의 수처리에 이용되고 있는 생화학적 처리는 계면활성제나 페놀과 같은 내성 유기물의 처리에는 부적합하고 산화반응 속도가 온도에 민감하여 처리조건이 까다롭고 처리가 완결될 때까지 많은 시간이 걸린다는 단점을 가지고 있다. 이 외에도 기존의 수처리 기술은 2차 오염물질 생성이라는 공통의 문제점을 안고 있다[1].

최근에는 광촉매를 사용하여 수처리하는 방법에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[2]. 이 방법의 경우, 폐수로부터 물질을 직접 제거하고 온도의 영향을 거의 받지 않는 등 처리조건에 제약이 거의 없는 장점이 있다. 또한 상온 및 상압에서 처

* 강원대학교 화학공학과 박사후 과정, 공학박사

** 태창물산 화학사업부 부설연구소, 공학석사

*** 강원대학교 제지공학과 교수, 공학박사

**** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

리가 가능하다는 것과, 유해 유기물을 수 ppb수준으로 제거할 수 있고 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 장점이 있으며 그중에서도 2차 오염물질의 생성이 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다[3,4].

광촉매를 이용한 수처리 기술은 반도체 물질의 특성을 이용한 것으로서 TiO_2 가 광촉매로 많이 사용되고 있다. 그림 1에 TiO_2 입자의 광화학 반응을 나타냈다. TiO_2 에 빛을 쬐었을 때 valence band(V.B.)에 있는 전자가 여기되어 conduction band(C.B.)로 이동하고 이때 V.B.에는 정공이 생성된다. V.B.의 정공과 C.B.의 전자에 의해 반응성이 강한 OH라디칼이나 O_2^- 이 생성되고 이들이 촉매표면에서 유기물들과 산화반응하여 유기물들 분해한다. TiO_2 광촉매의 광효율을 증가시키기 위해 여러 가지 전이금속을 doping하거나 표면에 Pt, Fe를 증착시키는 연구도 활발히 진행되고 있다[5-9].

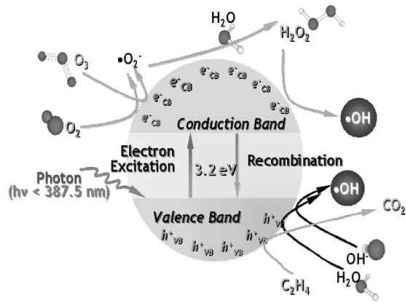


그림 1 TiO_2 입자에서의 광화학 반응

본 연구에서는 기상법 중 확산형 화염 반응기에서 제조된 TiO_2 입자를 광촉매로 사용하여 페놀 및 톨루엔의 광분해 효율을 공정 변수 변화에 따라 체계적으로 분석하였다. TiO_2 입자의 회수를 위해 hybridizer를 사용하여 polyethylene (PE) 표면에 TiO_2 입자를 코팅한 후 광분해 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2-1. 확산화염 반응기를 이용한 나노 TiO_2 광촉매 제조

나노 TiO_2 광촉매를 제조하기 위해 확산화염 반응기를 사용하였다. 확산화염 반응기는 5개의 동심원 구조로 이루어진다. 확산화염 반응기의 중앙으로 $TiCl_4$, 두 번째와 세 번째에는 O_2 와 연료가

스(도시가스)를 각각 공급하며 화염의 안전성을 위해 네 번째 동심원으로 N_2 가스를 공급한다. TiO_2 미립자 제조를 위한 전구체($TiCl_4$)는 기체 상태로 불꽃 화염 속에 투입하며 화염을 지나는 동안 화학반응에 의해 TiO_2 미립자들이 생성된다.

나노 TiO_2 광촉매 제조를 위한 실험장치의 개략도는 그림 2와 같으며 실험장치를 세분하면 확산화염 반응기, 반응물 공급장치, 미분체 포집장치, 기타장치로 구분할 수 있다. 액상의 전구체를 일정한 농도로 공급하기 위해 bubbler를 이용하였다. 운반 기체(N_2), O_2 , 연료가스(도시가스)는 silica gel이 충전된 튜브로 통과시켜 수분을 제거한 후 사용하고, 액상 전구체는 운반 기체(N_2)내에 포화되어 기체상태로 반응기내 화염 속으로 공급되도록 하였다. 운반 기체(N_2) 및 반응에 필요한 산소는 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 반응기로 정량공급하였다. 액상 전구체의 공급량은 bubbler 온도에 대한 전구체의 포화 증기압의 변화를 이용하여 조절하였다. 운반기체에 포화된 전구체는 반응기까지 공급되는 동안 공급 tube에서 다시 액상으로 응축되는 것을 방지하기 위해 공급라인을 최대한 짧게 구성하며, 반응기 입구까지의 공급 tube의 온도가 bubbler 온도보다 높게 유지되도록 열선을 사용하여 일정온도로 유지하였다.

각각의 실험 시작단계에서 발생할 수 있는 문제점을 최소화하기 위해 반응기를 가동한 후 불꽃

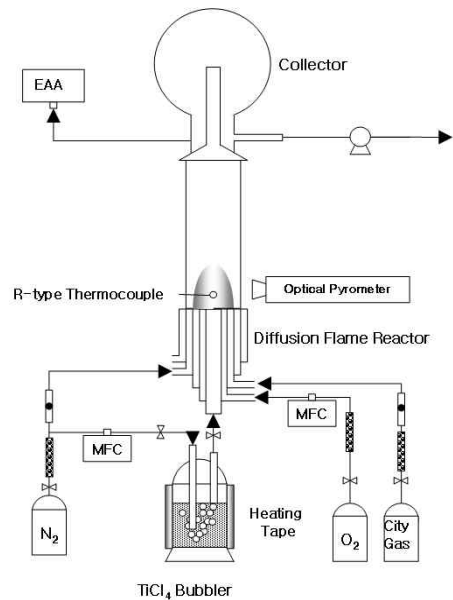


그림 2 TiO_2 미립자 제조를 위한 실험장치의 개략도

이 안정한 상태에 도달한 다음 나노 TiO₂ 미립자를 제조하였다. 제조된 TiO₂ 미립자들은 실험장치 상부에 설치된 입자 포집장치에 포집된다[10]. 본 연구에서 확산화염 반응기를 사용하여 평균 입자 크기가 151.8 nm인 TiO₂를 제조하였으며 제조된 TiO₂ 광촉매를 사용하여 페놀과 톨루엔의 광분해 실험하였다.

2-2. TiO₂ 광촉매를 이용한 페놀 및 톨루엔의 광분해

본 연구에서 페놀과 톨루엔의 광분해 실험을 위한 반응기의 개략도는 그림 3과 같다. 광촉매 반응기는 slurry type으로서 외관과 내관으로 구성되어 있으며 UV lamp, 자기 교반기, 산소 bubbler를 포함하고 있다. 광분해 실험을 위한 반응기의 체적은 1000ml이다. 광촉매에 자외선이 최대한 조사될 수 있도록 하기 위해 반응기 내관에 UV lamp를 설치하였다. 광원은 15W UV lamp (wavelength =365nm, intensity=1100μW/cm²)를 사용하였고 안정기를 설치하여 균일한 전력이 공급되도록 하였다.

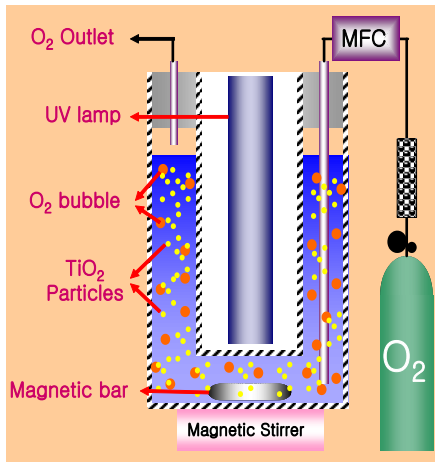


그림 3 광분해 실험을 위한 실험장치의 개략도.

매 실험마다 교반기를 사용하여 TiO₂ 광촉매가 반응액에 잘 분산되도록 하였다. TiO₂ 광촉매의 광분해 효율을 분석하기 위한 공정 변수로서 초기 페놀 및 톨루엔 농도, TiO₂가 코팅된 PE (TiO₂/PE) 입자량 등을 고려하였다. 광분해 반응 후 페놀 및 톨루엔의 농도는 UV/Vis(HP 89513A) 분광분석을 사용하여 측정하였다.

2-3. hybridization system을 이용한 TiO₂가 코팅된 polyethylene (PE) 입자 제조

PE 입자에 TiO₂ 광촉매를 코팅하기 위해 사용한 hybridizer의 원리를 그림 4에 나타냈다. hybridizer에서 rotor가 고속으로 회전하면 rotor와 cylinder 사이에서는 압축력, 충격력, 원심력 등의 물리적인 힘이 작용하고 이 힘들에 의해 PE 표면에 TiO₂ 입자가 코팅된다. 본 연구에서는 모입자 (PE)와 자입자(TiO₂)의 비를 100:3.4 비율로 하고 hybridizer의 rotor 회전속도를 5000 rpm, 코팅 시간을 5분으로 하였다.

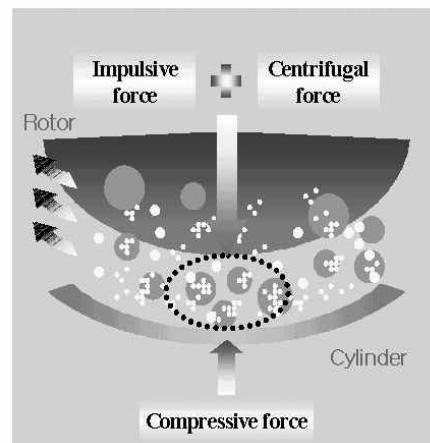
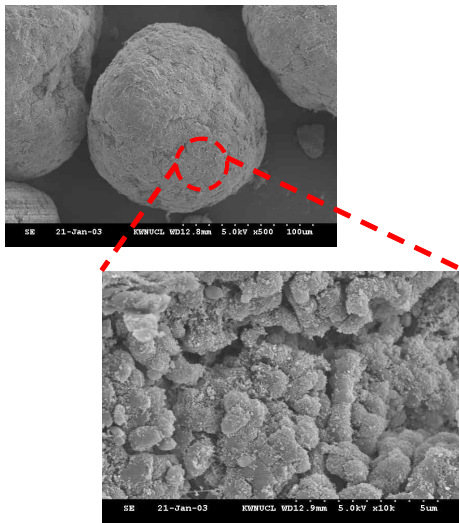


그림 4 hybridization system의 원리.

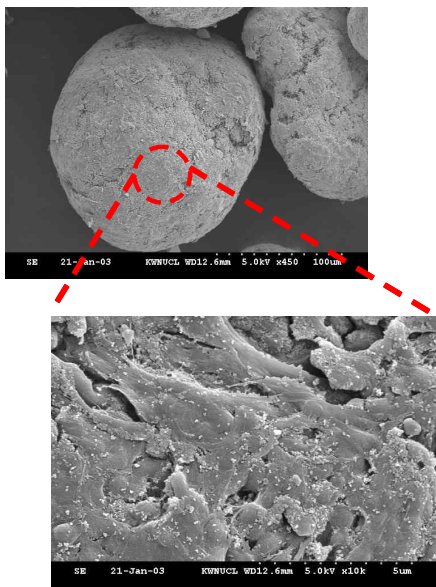
3. 결과 및 토의

페놀과 톨루엔의 광분해 실험을 위해 초기 페놀과 톨루엔의 농도를 100에서 500 ppm까지 변화시켰고 TiO₂/PE 입자의 양은 0.1에서 0.5g까지 변화시켰다. O₂ 공급량은 50 ml/min로 하였다.

동일 TiO₂/PE 입자를 여러 번의 광분해 실험에 사용하였을 때 매 광분해 실험 후 TiO₂/PE 입자의 광분해 효율을 측정하였다. 매 광분해 실험 후 채를 사용하여 TiO₂/PE 입자를 회수한 후 건조하여 다음 광분해 실험에 사용하였다. 그림 5는 3회의 광분해 실험 전(a) 과 후(b), TiO₂/PE 입자의 표면을 SEM으로 이미지화한 것이다. 광분해 실험을 반복할수록 PE 표면에 남아 있는 TiO₂ 입자의 양은 감소한 것을 보여주고 있다. 이는 PE 입자와 TiO₂ 입자간의 접착력이 약하여 광분해 반응 후 입자에 가해지는 물리적인 외력에 의해 TiO₂ 입자가 PE 표면에서 쉽게 떨어져 나갔기 때문이다. 그림 6에는 매 광분해 실험 후 페놀에 대한



(a) 광분해 실험하기 전



(b) 3회 광분해 실험한 후

그림 5 TiO₂가 코팅된 PE 입자의 표면의 SEM 이미지.

광분해 효율을 순수한 TiO₂ 광촉매를 사용했을 때의 광분해 효율과 비교하여 나타냈다. TiO₂ 입자만을 사용하였을 때, 초기 페놀의 90%가 60분 내에 분해되었으며 TiO₂/PE 입자를 사용한 경우, 90%의 페놀이 광분해되기 위해 약 80 분의 시간이 소요됐다. 광분해 실험에 사용된 TiO₂ 입자의

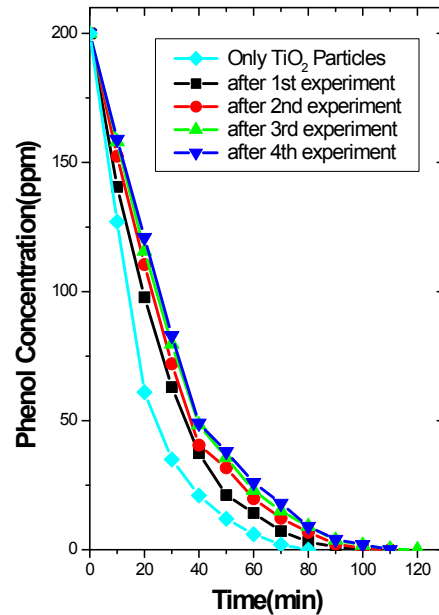


그림 6 TiO₂/PE 입자의 반복사용 회수에 따라 반응시간에 따른 페놀의 농도 변화.

양은 같으나 TiO₂ 입자가 PE 표면에 코팅됨에 따라 광분해 반응이 일어나기 위한 광촉매의 전체 표면적은 감소하게 된다. 따라서 TiO₂/PE 입자를 사용했을 때의 광분해 효율이 TiO₂ 입자만 사용했을 때보다 낮게 나타나고 있다. 또한 TiO₂/PE 입자를 사용한 광분해 실험의 반복회수가 증가함에 따라 PE 표면에서의 전체 TiO₂의 양은 감소하여 전체 TiO₂ 광촉매의 표면적은 감소하므로 페놀의 광분해 효율이 감소하고 있다. 3차, 4차의 반복 실험 결과, 광분해 효율 차이는 3% 이하로 나타났다. 그림 6로부터 본 연구에서 제조한 TiO₂/PE 입자를 광분해 실험에 여러 번 반복 사용할 수 있으며 모입자와 자입자간의 접착력을 높일 수 있다면 본 연구에서 제안한 방법이 효율적인 광촉매 제조에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

초기 페놀과 톨루엔 농도를 100, 200, 300, 500 ppm으로 변화시켰을 때, TiO₂/PE 입자의 광분해 효율을 각각 그림 7과 8에 나타냈다. 초기 페놀과 톨루엔의 농도가 증가함에 따라 페놀과 톨루엔을 광분해시키기 위해 더 많은 시간이 요구됨을 보여주고 있다. 그림 7과 8에서는 TiO₂ 광촉매가 톨루엔보다는 페놀의 광분해에 더 효율적임을 나타내고 있다. 그림 9와 10은 초기 페놀과 톨루엔 농도를 200 ppm으로 하였을 때, TiO₂/PE 입자량에 따른 페놀과 톨루엔의 광분해 효율을 각각

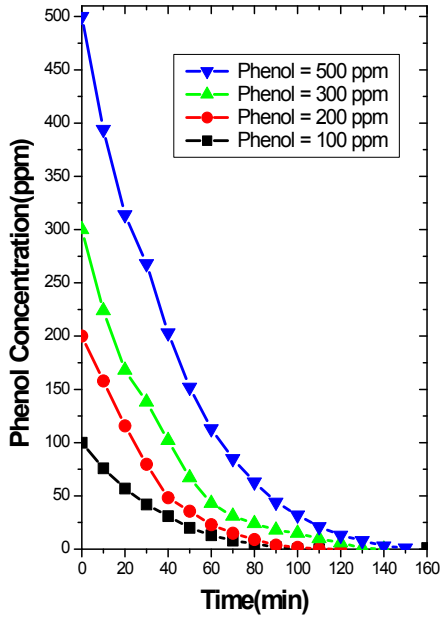


그림 7 초기 페놀 농도에 따라 반응시간에 따른 페놀의 농도 변화.

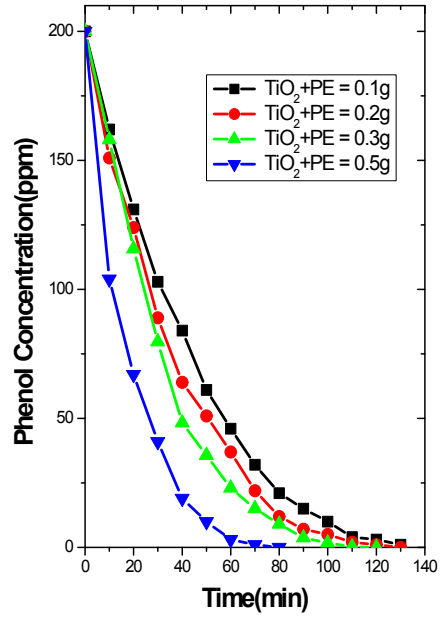


그림 9 TiO₂/PE 입자량에 따라 반응시간에 따른 페놀의 농도 변화.

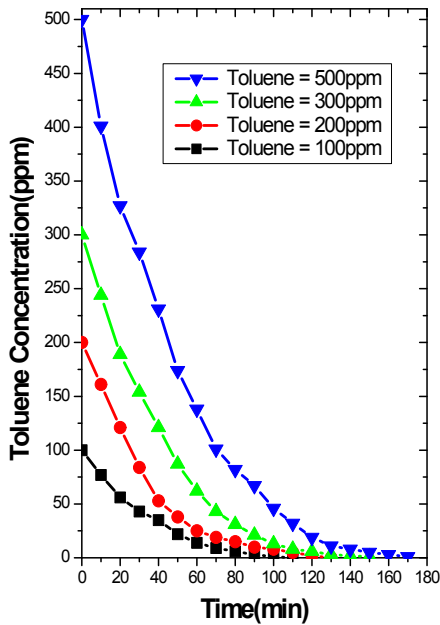


그림 8 초기 톨루엔 농도에 따라 반응시간에 따른 톨루엔의 농도 변화.

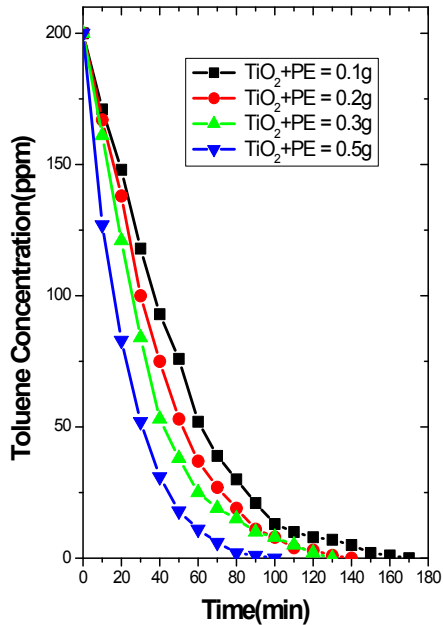


그림 10 TiO₂/PE 입자량에 따라 반응시간에 따른 톨루엔의 농도 변화.

나타낸다. 광분해에 사용된 TiO₂/PE 입자량이 증가함에 따라 전체 광촉매의 표면적은 증가하게 되므로 페놀과 톨루엔의 광분해되는 속도는 증가하고 있다. 그림 8과 9로부터 유해물질의 효율적인 광분해를 위해 적절한 TiO₂/PE 입자량이 제안되어야 함을 보이고 있다.

5. 결론

본 연구에서는 확산 불꽃 반응기에서 제조된 초미세 TiO₂ 입자를 광촉매로 사용하여 페놀과 톨루엔의 광분해 효율을 공정 변수 변화에 따라 분석하였다. 나노 TiO₂ 광촉매의 회수를 쉽게 하기 위해 hybridization system을 사용하여 TiO₂ 광촉매를 PE 표면에 코팅하였다. 광분해 실험의 공정 변수로서 페놀과 톨루엔의 농도, TiO₂/PE 입자량을 고려하였다.

본 연구에서의 결론을 요약하면 다음과 같다.

- (1) TiO₂ 광촉매만을 사용한 페놀과 톨루엔의 광분해 효율이 TiO₂/PE 입자를 사용했을 때보다 더 높게 나타났다.
- (2) 페놀과 톨루엔의 농도가 증가함에 따라 광분해되기 위한 시간은 증가하였다.
- (3) TiO₂ 광촉매가 톨루엔보다는 페놀의 광분해에 더 효과적이었다.
- (4) TiO₂/PE 입자를 광분해 실험에 반복 사용한 결과 3차 반복이후에 일정한 경향의 분해효율을 얻었다.
- (5) TiO₂/PE 입자량이 증가함에 따라 전체 광촉매의 표면적이 증가하여 페놀과 톨루엔의 광분해 속도는 증가하였다.

감사의 글

“본 연구는 과학기술부 목적기초연구(R05-2004-000-12269-0) 지원으로 수행되었음.”

참 고 문 헌

- [1] Herrmann, J.-M., “Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants”, *Catalysis Today*, Vol.53, pp.115-129, 1999.
- [2] Jung, H. R., Kim, J. S., Joo, H. K., Auh, C. M., and Lee, T. K., “Photocatalytic Degradation of PerChlororhylene by TiO₂ Coated on Optical Fiber Reactor in the Gas Phase”, *HWAHAK KONGHAK*, Vol.39, No.3, pp.352-356, 2001.

- [3] Pratsinis S.E., “Vapor Synthesis of Ceramic Powders”, *Ceramic Transactions*, 12, Ceramic Powder Science III, pp.227-238, The American Ceramic Society Inc., 1990.
- [4] Aghish K. and Panagiotis D. C., “Modeling and Control of a Titania Aerosol Reactor”, *Aerosol Science and Technology*, Vol.32, pp.369-391, 2000.
- [5] Yoon, W. S., Shul, Y. G., Joo, H. K., Jeon, M. S., and Lee, T. K., “Study on the Preparation of Nano-Sized Fe/Ti Photocatalyst and the Feasibility of Visible Light Utilization”, *HWAHAK KONGHAK*, Vol.38, No.4, pp.451-455, 2000.
- [6] Matteazzi, P., Basset, D., Miani, F., Caer, G. L., “Mechanosynthesis of Nanophase Materials”, *Nanostructured Materials*, Vol.2, pp.217-229, 1993.
- [7] Bakers, G. J. and Correia, L. A., “Attrition-Milling of Alumina to Submicron Sizes”, *Ceramic Transactions*, 12, Ceramic Powder Science III, pp.191-199, The American Ceramic Society Inc., 1990.
- [8] Anpo, M., Shima, T., Kodama, S. and KuboKawa, Y., “Photocatalytic Hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on Small-Particle TiO₂: Size Quantization Effects and Reaction Intermediates”, *J. Phys. Chem.*, Vol.91, No.16, pp.4305-4310, 1987.
- [9] Sclafani, A., Palmisano, L., and Davi, E., “Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate”, *J. Photobiol. A: Chem.*, Vol.56, p.113, 1991.
- [10] Choi, S.-K. and Kim, K.-S. “Preparation of nano-size TiO₂ particles and photo-degradation of phenol by photocatalysts”, *HWAHAK KONGHAK*, Vol.40, No.4, pp.516-522, 2002.