나노광촉매가 코팅된 실리카 비드의 재생 연구

도영웅*, 하진욱*
*순천향대학교 화학공학·환경공학과
e-mail:chejwh@sch.ac.kr

Recycling Technique of Nano TiO_2-Coated Silica-bead for Waste Water Treatment

Young-Woong Do*, Jin-Wook Ha*
*Dept. of Chemical & Environmental Eng., College of Eng.,
Soonchunhyang Univ., Asan 336-745, Korea

요 약

본 연구에서는 수용액 내의 오염물질 분해를 위하여 개발한 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 광분해반응 사용에 따른 활성저하 문제를 해결하기 위하여 반응에 사용한 비드의 활성을 향상시킬 수 있는 재생 방법에 관한 실험을 수행하였다.

비드의 재생방법으로 표면 세정법을 선택하였으며, 세정액으로는 물(증류수), 계면활성제, 아세톤 등 세정력이 서로 다른 3종의 용액을 사용하였다. 재생 과정은 서로 다른 3종의 세정액으로 반응에 사용하여 활성이 떨어진 비드를 세정한 후, 소성온도를 100℃, 200℃, 300℃로 달리하여 30분간 처리하였다. 재생 처리과정은 각 1~3회 반복 수행하였으며, 서로 다른 조건에서 재생된 비드의 활성은 수용액 내의 methylene blue 광분해율로 측정하였다.

연구결과, 재생한 비드의 활성은 아세톤으로 세정한 후, 100℃에서 30분간 소성하였을 때 가장 우수한 것으로 나타났으며, 이러한 기초 연구결과를 토대로 현재보다 효율적인 재생 기술에 관한 연구를 수행 중에 있다.

1. 서론

다양한 분야에서 발생하는 환경오염은 더 이상 특정지역만의 문제가 아니라 생존과 직결되는 전 세계의 공통과제가 되었다. 특히 다양한 화학물질의 사용으로 인한 유독한 유기화합물의 배출은 점점 증가 추세에 있으며, 그에 따른 대기·수질상의 유기화합물질 처리방법의 개발과 처리효율을 향상시키려는 연구가 활발히 수행되고 있다.

TiO_2를 이용한 광촉매 처리기술은 1990년대 초부터 주목을 받아왔으며, 이 기술은 대기와 수중의 유기오염물질을 무기화 하는데 뛰어난 효능을 가지고 있다.[1-4] 액상보다 기상오염물질 처리에 우수한 효능을 보이는 이 기술은 최근에는 수중 유기오염물질 처리, 방오, 항균, 자외선 차단, 수소생성 등 다양한 분야로 그 활용 영역을 넓히고 있다.

본 연구에서는 수용액 내의 오염물질 분해를 위하여 개발한 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 광분해반응 사용에 따른 활성저하 문제를 해결하기 위하여 반응에 사용한 비드의 활성을 향상시킬 수 있는 재생 방법(세정액, 소성온도, 재생 횟수)에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용한 시약 중 아세톤은 SK chemical, 계면활성제는 CJ Lion, methylene blue는 덕산이화학 제품을 사용하였고 증류수는 Pure-GD (휴먼과학) 증류장치를 이용하여 제조하였다.

광촉매가 코팅된 실리카 비드는 FB-CVD (fluidized bed chemical vapor deposition) 공정을 사용하여 제조하였다. FB-CVD 공정에서는 TTIP (titanium tetra iso-propoxide, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$

Aldrich Chemical Co.) 전구체를 1~3㎜ 크기의 실리카 비드에 분산 코팅한 후 500℃ 3시간 동안 열처리하여 광촉매 코팅 비드를 제작하였다.[5-8]

제작한 코팅 비드의 광분해 활성도는 농도 20ppm의 methylene blue 수용액의 광분해율로 측정하였다.[9]

2.2. 광분해 반응시스템

광분해 반응시스템은 반응기, 반사체, 광원, KTC사의 순환펌프로 구성하였다.

반응기의 부피는 1024㎖이었으며 직사각형의 아크릴 재질로 제작하였고, 광원이 조사되는 윗면은 광원부로부터 조사되는 광흡수율을 최대로 하기 위하여 석영으로 제작하였다. 광원부에는 Sankyo Denki사 (일본) UV-C 램프와 광반사체를 설치하였다.

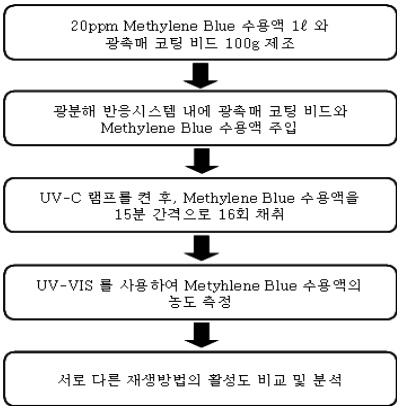
재생 비드의 소성을 위한 500℃까지 승온이 가능한 전기소성로(Hwa Sueng, 국산)와 methylene blue의 농도측정을 위한 UV-VIS spectrophotometer (UV-2450, SHIMADZU, 일본)를 사용하였다.

2.3. 광촉매 실리카 비드의 재생 연구

비드의 재생방법으로 표면 세정법을 선택하였으며, 세정액으로는 증류수, 계면활성제, 아세톤 등 세정력이 서로 다른 3종의 용액을 사용하였다. 재생과정은 서로 다른 3종의 세정액으로 반응에 사용하여 활성이 떨어진 비드를 세정한 후, 소성온도를 100℃, 200℃, 300℃로 달리하여 30분간 처리하였다.

재생 처리과정은 각 1~3회 반복 수행하였으며 서로 다른 조건에서 재생된 비드의 활성은 수용액 내의 methylene blue 광분해율로 측정하였다.

본 연구의 실험방법을 그림 1에 요약하였다.



[그림 1]. 재생 비드의 활성분석 실험

3. 결과 및 고찰

3.1. 세정액(증류수)을 사용하여 재생한 비드의 광분해 효율 I

증류수를 세정액으로 사용하고, 100℃, 200℃, 300℃의 서로 다른 온도의 소성과정을 거쳐 1~3회 재생 처리한 재생 비드의 광분해 활성도를 그림 2에 나타내었다.

실험결과에서 볼 수 있듯이 활성도가 전반적으로 매우 낮았으며, 소성온도나 재생 횟수 변화에 따른 활성도 변화가 거의 나타나지 않았다.

또한 200℃ 소성시 코팅 비드의 손상이 관찰되었고, 300℃ 처리시 재생 연구에 사용하기 어려울 정도로 손상이 심함을 알 수 있었다.

3.2. 세정액(계면활성제)을 사용하여 재생한 비드의 광분해 효율 II

계면활성제로 세정한 경우 증류수로 세정한 비드와 비슷한 광분해 효율을 보였다.

이 경우도 또한 200℃ 이상에서 소성시 재생한 비드의 표면 손상이 관찰되었다. 이러한 비드의 손상은 비드의 성능과 관계되어 있음을 그림 2, 3, 4의 실험결과에서 유추할 수 있었다.

3.3. 세정액(아세톤)을 사용하여 재생한 비드의 광분해 효율 III

아세톤을 세정액으로 사용하고, 100℃, 200℃, 300℃의 서로 다른 온도의 소성과정을 거쳐 1~3회 재생 처리한 재생 비드의 광분해 활성도를 그림 4 나타내었다.

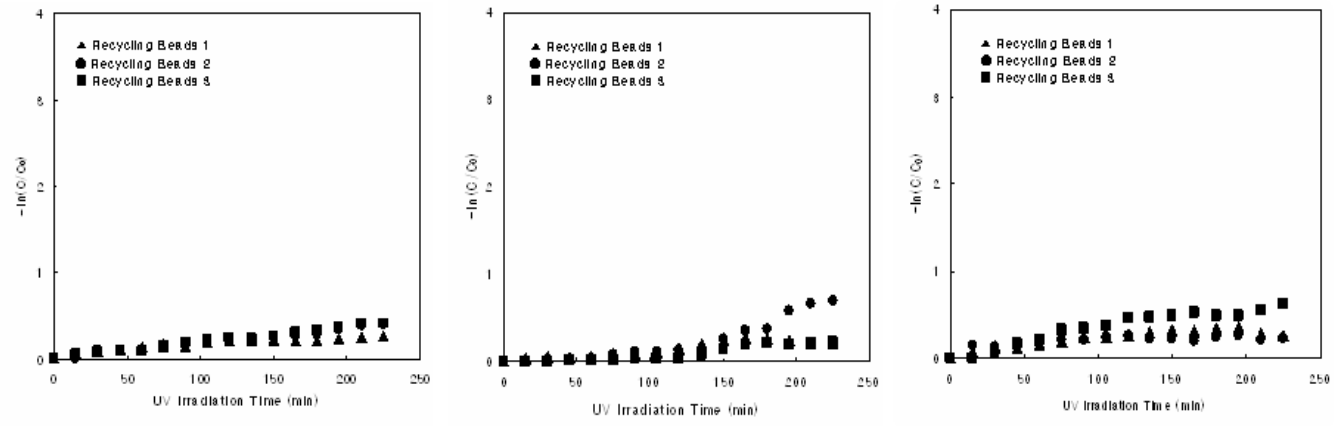
결과에서 볼 수 있듯이 아세톤으로 세정한 경우 다른 세정액을 사용한 경우보다 광분해 활성도가 우수함을 알 수 있었다.

이는 아세톤의 강한 세정력으로 인하여 비드의 표면이 복원되어 촉매 표면반응을 촉진시킨 것으로 해석할 수 있다.

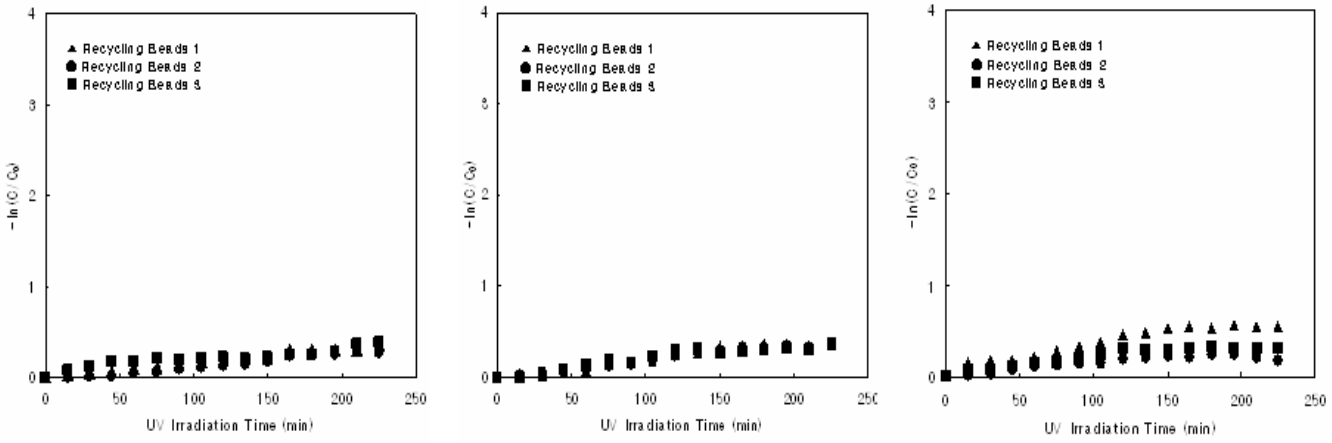
그러나 200℃에서 재생비드의 효율은 100℃에 비하여 아주 낮았으며, 300℃에서는 코팅 비드의 표면 손상으로 인하여 다소 불규칙한 광분해 효율을 보였다.

4. 결론

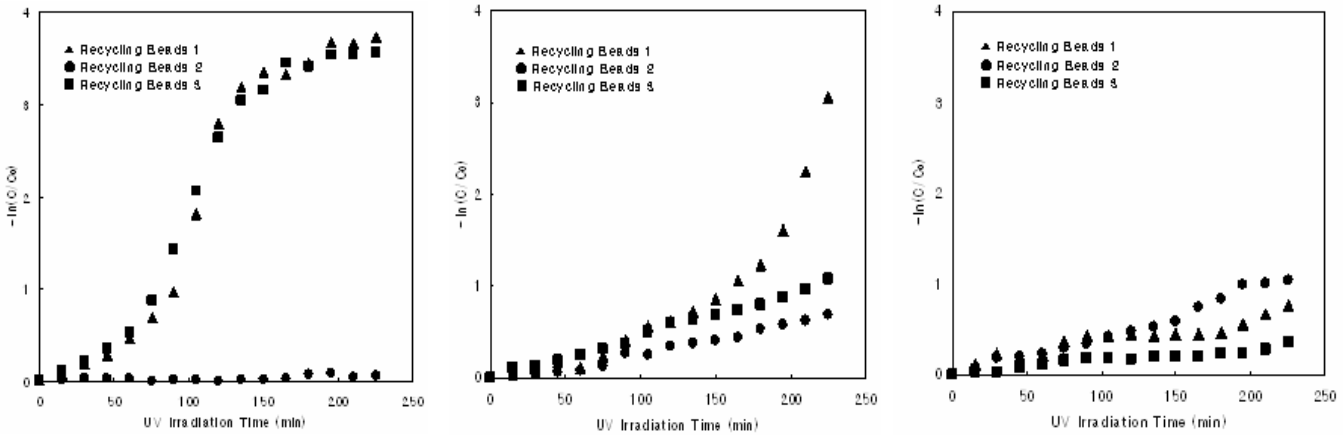
수용액 내 오염물질 분해에 사용한 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 활성저하 문제를 해결하기 위하



[그림 2] 재생처리 횟수에 따른 광분해 효율비교 Ⅰ.
(a) 물 세정 , 100℃ 소성, (b) 물 세정, 200℃ 소성, (c) 물 세정, 300℃ 소성



[그림 3] 재생처리 횟수에 따른 광분해 효율비교 Ⅱ.
(a) 계면활성제 세정, 100℃ 소성, (b) 계면활성제 세정, 200℃ 소성, (c) 계면활성제 세정, 300℃ 소성



[그림 4] 재생처리 횟수에 따른 광분해 효율비교 Ⅲ.
(a) 아세톤 세정, 100℃ 소성, (b) 아세톤 세정, 200℃ 소성, (c) 아세톤 세정, 300℃ 소성

여 수행한 재생연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 반응에 사용한 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 methylene blue 수용액의 광분해율은 아세톤, 물(증류수), 계면활성제 순으로 나타났으며, 이 중 아세톤을 사용하였을 때 다른 세정액에 비하여 높은 광활성을 보였다.
2. 소성온도가 높아질수록 코팅 비드의 표면 손상이 많았으며, methylene blue 수용액의 광활성도도 낮아졌다. 또한 비드의 코팅 표면 손상 및 파손으로 인하여 재생 횟수가 증가할수록 광활성이 좋지 않았다.
3. 재생한 비드의 활성은 아세톤으로 세정한 후, 100℃에서 30분간 소성하였을 때 가장 우수한 것으로 나타났으며, 1~3회 세정한 후에도 재생한 비드의 활성도 차이가 거의 없었다.

참고문헌

[1] K. I. Zamaraev, M. I. Khramov, V. N. Parmon: Catal. Rev. Vol. 35, pp. 617, 1994.

[2] 박성애, 도영웅, 하진욱, "광분해 시스템을 이용한 수용액내 유기물질의 광분해 연구", 한국공업학회 응용화학, Vol. 11, No. 2, pp. 465-468, 2007.

[3] T. Sano, N. Negishi, K. Uchino, J. Tanaka, S. Matsuzaka, K. Takeuchi; J. Photochem. Photobol A: Chem. Vol. 160, pp. 93, 2003.

[4] N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima: Chem. Lett, pp. 841, 1995.

[5] J. H Park, S. Y Lee, D. H Bae, N. Y Lim, and J. W Ha, Materials Science Forum, Vol, 510-511, pp. 126, 2006.

[6] J. W. Kim, D. O. Kim and Y. B. Hahn: Korean J. Chem. Eng. Vol. 15, pp. 217, 1998.

[7] S. C. Jung, N. Imaishi, N.: Korean J. Chem. Eng. Vol. 16, pp. 229, 1999.

[8] S. C. Jung, S. C. Kim, and S. G. S: Korean J. Chem. Eng. Vol. 39, No. 4 pp. 385-389, 2001.

[9] S. Yang, L. Lou, K. Wang, and Y. Chen: Applied Catalysis A: General, Vol. 301, pp. 152, 2006.