

TiOSO₄ 및 Ti(SO₄)₂ 용액으로부터 촉매 담체용 TiO₂ 합성에 관한 연구

유연태 · 최영운 · 김병규 · 남철우 · 안병국*

한국자원연구소 활용연구부

*전북대학교 신소재공학부

A Study on the Synthesis of TiO₂ for Catalyst Carrier from TiOSO₄ and Ti(SO₄)₂ Solutions

Yeon-Tae Yu, Young-Yoon Choi, Byoung-Gyu Kim, Chul-Woo Nam and Byung-Guk Ahn*

Division of Minerals and Materials Processing, Korea Institute of Geology & Materials,

30 Kajung-Dong, Yusong-Ku, Taejon City, Korea, 305-350

*Faculty of New Materials Engineering, Chonbuk National University, Chonju, 561-756

(1999년 6월 17일 받음, 1999년 9월 10일 최종수정본 받음)

초 록 고정원으로부터 배출되는 질소산화물의 저감 기술 중에서 선택적 촉매 환원법(SCR법)은 가장 경제적이고 효율적인 방법으로 알려져 있다. 이 SCR 촉매의 탈질능을 향상시키기 위하여, TiOSO₄ 및 Ti(SO₄)₂ 용액으로부터 비표면적이 넓은 TiO₂ 담체의 합성을 시도하였다. 본 보고에서는 출발원료, 중화반응의 조건 및 하소 온도 등이 합성 TiO₂의 비표면적 및 결정구조에 미치는 영향과 이들의 상관관계에 대하여 조사하였다. TiOSO₄ 용액으로부터 합성한 TiO₂의 최대 비표면적은 382 m²/g이었고, Ti(SO₄)₂ 용액으로부터 합성한 TiO₂의 최대 비표면적은 335 m²/g이었으며, 이들 TiO₂는 비정질 형태의 결정구조를 보였다. 하소처리에 의해 비정질 TiO₂는 결정화되었고, 결정 중에 함유되어 있는 불순물은 TiO₂의 결정화를 억제하였다.

Abstract SCR(Selective Catalytic Reduction) method has been broadly applied for the removal of nitrogen oxides in the flue gas from stationary sources because of the high efficiency and the economic effect. To improve a denitrification efficiency of the SCR catalyst, we tried to prepare a TiO₂ carrier with very large specific surface area from TiOSO₄ and Ti(SO₄)₂ solutions. In this work, the effects of starting materials, conditions of neutralization and temperature of calcination on the specific surface area and the crystal structure of synthesized TiO₂ have been investigated. The maximum value of specific surface area of TiO₂ synthesized from TiOSO₄ solution was 382 m²/g, and that of TiO₂ synthesized from Ti(SO₄)₂ solution was 335 m²/g, and the synthesized TiO₂ was amorphous. The synthesized TiO₂ was crystallized by calcining, and the impurities in TiO₂ crystal constricted the crystallization of TiO₂.

1. 서 론

화석연료를 사용하고 있는 고정원으로부터 발생하는 질소산화물(NO_x)은 질소와 산소의 결합상태에 따라 약 7종류(NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅)의 화합물이 있는데, 대부분은 NO와 NO₂로 구성되어 있다. 발전소와 같은 고정원에서 발생하는 배기가스의 경우, NO/NO_x의 값이 90-95% 정도로 거의 NO의 형태로 발생되고 있다. 이 질소산화물의 제거방법으로는 건식법과 습식법이 있으나, 경제성과 2차 환경오염의 발생에 대한 우려 때문에, 건식법에 의한 질소산화물 제거법이 상용화되어 있다. 건식법에 의한 탈질기술은 일반적으로 선택적 비촉매 환원법(Selective Non-Catalytic Reduction), 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction), 비선택적 촉매 환원법(Non-Selective Catalytic Reduction) 등이 알려져 있다.^{1,2)}

선택적 비촉매 환원법은 암모니아 접촉환원법의 일종이지만 촉매를 사용한 배연 세정을 하지 않고, 연소로 내의 적정한 온도영역(700~1100℃)에 NH₃, urea, cyanuric acid, ammonium sulfate 등의 환원제를 투입하여 NO_x를

제거하는 방법이다. 이 방법은 반응탑을 필요로 하지 않고 배가스의 고온부를 반응장소로 선택하여, 별도의 승온이 필요 없으므로 다른 탈질법과 비교하여 매우 경제적인 장점을 갖고 있는 반면에, 발전설비의 부하변동에 따른 환원제의 투입량 제어가 매우 어려워 2차 오염을 발생할 우려가 있는 것으로 알려져 있다. 선택적 촉매환원법은 현재 가장 널리 사용되고 있는 탈질 방법으로, NO_x 가스에 직접 암모니아(NH₃)를 접촉시켜 N₂와 H₂O로 분해하는 방법이다. 이 반응은 일반적으로 300~500℃ 온도 하에서 진행되며, Al₂O₃, SiO₂ 또는 TiO₂ 담체에 V₂O₅ 등이 활성성분으로 담지되어 있는 촉매를 사용하고 있다. 이 방법의 장점은 NO_x를 무해한 N₂와 H₂O로 분해하여 2차적인 공해를 발생시키지 않는 기술이며, 운전 및 보수가 용이하다는 점이다. 그러나, 배기가스 중의 미연탄소분, 중금속물질, SO₃ 등이 촉매의 활성을 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 비선택적 촉매 환원법은 수소, 일산화탄소, 또는 저농도의 탄화수소를 환원제로 하여 산소가 희박한 상태에서 NO_x를 저감하는 방법으로, 배가스의 산소농도를 낮추기 위해 Pt, Pd 또는 CuO와 같은 촉매를 병행하여 사용한다. 그러나, 이 방법에 대한 효율성 및 사용결과에 대해서는 아직 많이 알려져 있

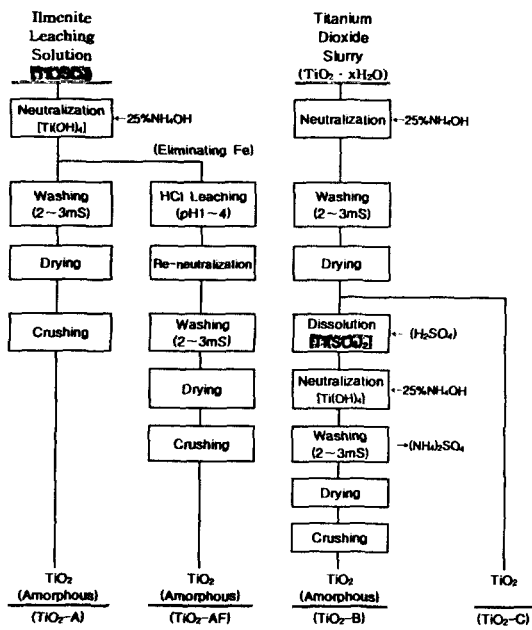


Fig. 1. Preparation process of TiO_2 carrier for SCR catalyst.

지 않은 실정이다.^{2,3)}

지금까지 알려져 있는 발전소의 배가스 탈질기술은 선택적 촉매 환원법(이하 SCR 법으로 기술함)이 가장 경제적이고 효율적인 것으로 알려져 있는데, SCR 법에 사용되는 촉매의 담체로는 주로 anatase형 TiO_2 가 사용되고, 활성물질로는 V_2O_5 , WO_3 또는 V_2O_5/WO_3 등 금속산화물과 Pd, Pt, Rh, Ru 등 귀금속이 사용되고 있다.⁴⁻¹⁰⁾ 이 SCR 촉매의 탈질능은 담체인 TiO_2 중에 담지되어 있는 활성물질의 양에 의해 크게 좌우된다. 현재 국내에서는 안료용 TiO_2 가 생산되고 있어 경제적인 측면에서는 이것을 SCR 촉매의 담체로 사용이 가능하겠지만, 비표면적이 작고 밀도가 높아 탈질 효율이 높은 촉매의 제조가 어렵다.

따라서, 본 연구에서는 활성물질의 담지량이 많은 SCR 촉매의 제조를 위하여, 먼저 비표면적이 큰 TiO_2 담체의 합성을 시도하였다. 본 보고에서는 출발원료의 종류, 불순물, 중화반응의 조건 및 하소 온도 등이 합성 TiO_2 의 비표면적과 결정구조에 미치는 영향을 조사하였고, 이들의 상관관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 원료

SCR 촉매용 TiO_2 담체를 제조하기 위하여, 한국티타늄

(주)의 anatase형 TiO_2 제조 공정에서 발생하는 황산티타닐($TiOSO_4$) 용액과 가수분해 공정에서 생성되는 합수(含水) 이산화티타늄($TiO_2 \cdot xH_2O$) 슬러리를 출발물질로 하였고, Fig. 1에 나타난 바와 같이 황산티타늄 [$Ti(SO_4)_2$] 용액은 합수 이산화티타늄($TiO_2 \cdot xH_2O$) 슬러리로 부터 제조하였다.

황산티타닐 용액의 조성은 Table 1에 나타내었다. 황산티타닐 용액은 ilmenite ($FeTiO_3$)의 황산 침출용액으로부터 황산철 [$FeSO_4$, $Fe(SO_4)_3$]의 일부를 정출 제거한 것으로, Ti의 함유량은 14.2wt.% 이었고, 철을 비롯한 다량의 불순물이 존재한다. 이 황산티타닐 용액을 가수분해하여 세정하면 상당히 정제된 anatase형 이산화티타늄($TiO_2 \cdot xH_2O$) 슬러리가 얻어지게 된다. 본 연구에서는 합수 이산화티타늄($TiO_2 \cdot xH_2O$) 슬러리를 이산화티타늄 슬러리로 표기하였고, Table 2에는 이산화티타늄 슬러리를 105°C에서 건조한 후 불순물들에 대한 조성분석을 행한 결과를 나타내었다. 이산화티타늄 슬러리 중에는 유황성분이 약 2.8% 존재하였고, 건조된 TiO_2 의 결정구조는 X선 회절실험 결과, anatase형인 것으로 확인되었다.

2.2 담체 제조

가. $TiOSO_4$ 용액으로부터 TiO_2 담체 제조

Fig. 1에 나타난 것처럼, 황산티타닐($TiOSO_4$) 용액을 25% NH_4OH 로 중화하여 무정형 이산화티타늄을 제조하였다. 먼저, 황산티타닐 용액 200ml를 취하고 약 400rpm의 속도로 교반하면서 25% NH_4OH 용액으로 중화하였다. 초기 황산티타닐 용액의 pH는 0.01 정도였고, 중화반응에 의해서 $Ti(OH)_4$ (ortho-titanic acid)가 생성된다.¹¹⁾ 중화반응열에 의해 반응용액의 온도가 상승하게 되는데, NH_4OH 용액의 투입속도를 조절하여 반응용액의 온도가 50°C를 넘지 않도록 하였다. 중화반응 중 pH가 4에 도달하면 반응용액의 점도가 급격히 상승하는 현상을 보였다. 소정의 pH까지 중화반응을 완료한 반응용액은 전기전도도가 2mS가 될 때까지 경사법(decantation)으로 세정한 후 여과 건조(105°C)하였다. 본 연구에서는 이렇게 합성된 이산화티타늄을 편의상 TiO_2 -A로 표기하였다.

한편, Table 1에서 알 수 있듯이 $TiOSO_4$ 용액 중에는 다량의 불순물이 존재한다. 특히 Fe 성분은 $Ti(OH)_4$ (ortho-titanic acid)의 생성과정에서 함께 침전하게 되어, 위의 방법으로 얻어진 TiO_2 -A 중에는 다량의 Fe 성분이 잔류하게 된다. 이 Fe이 성분을 제거하기 위하여, $TiOSO_4$ 용액으로부터 중화반응을 pH8에서 완료한 반응용

Table 1. Contents of $TiOSO_4$ solution.

Element (%)	Ti	S	Fe	Al	Mn	Mg	Na	Ca	P	Si	K
	14.2	19.6	7.9	0.39	0.54	0.059	0.02	0.022	0.018	0.005	0.01

Table 2. Impurity contents of $TiO_2 \cdot xH_2O$ slurry.

Element (ppm)	S	Fe	Al	Mn	Mg	Na	Ca	P	Si	Sn	Pb
	2.8(%)	20	58	<10	8	160	47	320	126	22	44

액에 30% HCl로 pH를 낮추어, $Ti(OH)_4$ 용액 중의 불순물을 침출시켰다. 이때 $Ti(OH)_4$ 용액의 pH를 6에서 1까지 변화시키면서 실험을 행하였다. 염산 침출 용액은 진공 여과하여 불순물을 제거하였고, 여과 잔사인 $Ti(OH)_4$ 는 소정량의 증류수에 넣어 다시 25% NH_4OH 로 pH8까지 재중화처리 하였다. 재중화반응이 종료된 용액은 위의 실험방법과 동일한 방법으로 처리하였다. 여기서 얻어진 이산화티타늄은 TiO_2 -AF로 표기하였다.

나. $Ti(SO_4)_2$ 용액으로부터 TiO_2 담체 제조

합수 이산화티타늄 슬러리 중에는 약 2.8%의 S 성분이 존재하므로 25% 암모니아수를 사용하여 pH8까지 중화한 후 105°C에서 건조하였다. 건조된 TiO_2 (anatase형) 150g을 취하고, 황산 414ml와 증류수 100ml로 용해하여 $Ti(SO_4)_2$ 용액을 제조하였다. 용해시 교반속도는 400rpm으로 하였고 가열온도는 170~180°C로 하였다. 용해의 종료는 황산 티타늄 [$Ti(SO_4)_2$]이 형성되어 용액이 고화되는 시점으로 하였다. 얻어진 $Ti(SO_4)_2$ 는 냉각 후 분쇄하여 증류수 300ml에 재용해하였고, 위와 같은 방법으로 중화($Ti(OH)_4$ 생성), 세정, 여과 및 건조를 행하였다. 여기에서 얻어진 이산화티타늄은 TiO_2 -B로 표기한다. 또한, Fig. 1에 나타내었듯이 수산화티타늄 슬러리 중의 S 성분을 제거하기 위해 25% NH_4OH 로 단순 중화처리한 후 세정 및 건조하여 얻어지는 TiO_2 (anatase형)에 대해서도 그 특성을 검토하였고, 이것은 TiO_2 -C로 표기하였다.

2.3 특성평가

본 실험에서 사용한 $TiOSO_4$ 용액 및 합수 이산화티타늄 슬러리의 Ti성분 및 불순물에 대한 정량분석은 ICP 분석법(LABTEST UV-25)을 이용하였고, 불순물 중 유황(S) 성분은 습식분석법으로 정량하였다. 중화반응이 종료된 용액의 세정 후 전기전도도 측정은 사용범위가 0.1 μ S~200mS인 전기전도도 측정기(HANNA Ins., HI8733)를 이용하였다. 비표면적은 BET 분석 장치(Model ASAP-2400, Micromeritics Co.)로 측정하였으며, 시료의 전처리를 위해 105°C 항온 건조로에서 24시간 건조시킨 후 200°C에서 탈가스 처리를 행하였다. 그리고, 합성된 TiO_2 시료는 200°C에서 850°C까지 하소처리를 행하였고, 각 하소온도에서 시료를 3시간 열처리한 후 비표면적 및 결정구조 변화를 관찰하였다. 이때 결정구조의 분석은 $CuK\alpha$ 를 선원으로 사용한 분말 X선 회절 분석 장치(Model RTP300RC, RIGAKU Co.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $TiOSO_4$ 용액으로부터 TiO_2 담체 제조

Fig. 2는 $TiOSO_4$ 용액으로부터 중화반응 pH에 따라 얻어지는 TiO_2 -A의 비표면적 측정 결과를 나타내고 있다. pH의 증가에 따라 비표면적이 증가하는 경향을 보였고, pH8에서 최대값을 나타내었다. pH8 이상에서는 오히려 비표면적이 감소하는 경향을 보였다. pH8에서의 비표면적은 약 380 m^2/g 으로, 시판되고 있는 안료용 이산화티타늄(anatase형, 비표면적-약 15 m^2/g)과 비교하여 25배정도

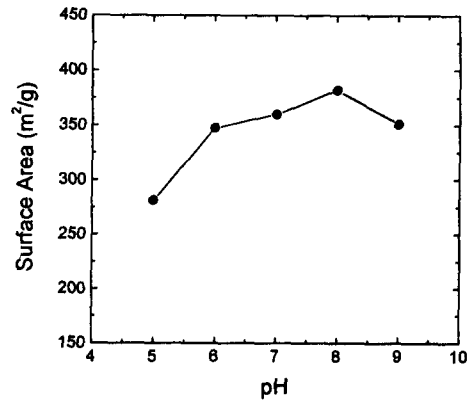


Fig. 2. Surface area change of TiO_2 -A synthesized at various pH.

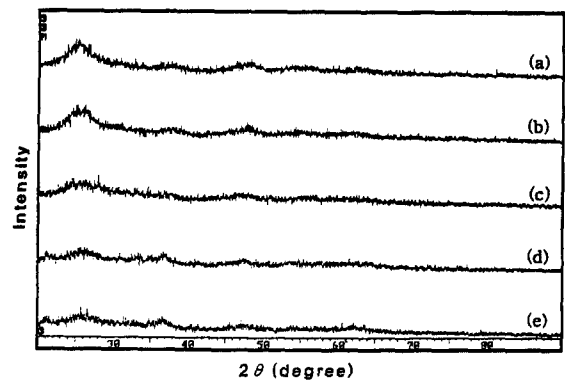


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO_2 -A synthesized at various pH. (a) pH5.0 (b) pH6.0 (c) pH7.0 (d) pH8.0 (e) pH9.0

큰 값을 나타내었다. Fig. 3은 각 중화 pH에서 얻어지는 TiO_2 -A의 X선 회절분석 결과를 보이고 있다. pH가 낮은 곳에서는 어느 정도 anatase형 TiO_2 의 결정구조를 보이지만, pH가 증가하여 8이상이 되면 TiO_2 -A의 비정질화는 더욱 진행되어 X선 회절피크가 거의 보이지 않게 된다. 중화반응에 의하여 생성된 수산화물을 건조하여 결정수를 제거하게 되면, 매우 밀도가 낮은 상태의 미세한 결정이 형성하게 되는데,¹²⁾ pH가 높아질수록 생성되는 수산화물 중의 함유량이 증가하여 건조 후 TiO_2 는 완전히 비정질(무정형) 형태의 X선 회절 패턴을 나타내는 것으로 생각된다. 그리고, 이렇게 비정질 형태의 TiO_2 분말은 밀도가 매우 낮아서 높은 비표면적을 갖게 된다.

위의 실험에서 얻은 TiO_2 -A에는, Table 1에서 보여 주었듯이 여러 가지 불순물이 함유되어 있는 $TiOSO_4$ 용액을 사용했기 때문에, 이러한 불순물이 상당량 농축된다는 사실을 쉽게 예상할 수 있다. 따라서, 이들 불순물에 대하여 정량분석을 행하였고, 이들 불순물이 비표면적과 결정구조에 미치는 영향을 조사하였다. Table 3은 위의 실험에서 pH8로 중화하여 얻은 TiO_2 -A에 대하여, 30% HCl 용액으로 pH를 낮추어 가면서 $Ti(OH)_4$ 용액 중의 불순물 제거 거동을 조사한 결과이다. Table 3에서 알 수 있듯이, 불순물 중에서 가장 많이 함유되어 있는 것은 Fe 성분으로 약 16.5

Table 3. Chemical compositions of TiO_2 -AF after HCl leaching.

Sample \ Element	Ti	Fe	S	Al	Mn	Mg
pH8	42.87	16.52	1.29	0.79	0.97	0.066
pH6	50.90	7.89	1.40	0.99	0.40	0.046
pH4	55.98	1.54	2.52	0.98	0.016	0.019
pH2	56.27	1.76	3.29	0.15	0.012	0.015
pH1	56.52	0.81	4.35	0.08	0.006	0.014

Table 4. Surface area change of TiO_2 -AF after HCl leaching.

	pH8	pH6	pH4	pH2	pH1
Surface Area(m^2/g)	393.5	367.5	317.7	213.9	1.64

Table 5. Surface area change of TiO_2 -AF re-neutralized with 25% NH_4OH solution to pH 8.

	pH6	pH5	pH4	pH2	pH1
Surface Area(m^2/g)	383.1	374.7	370.6	324.7	285.6
Recovery Rate of Surface Area (%)	97.4	95.2	94.2	82.5	72.4
S (wt.%)	0.043	0.061	0.045	0.037	0.047

wt.%가 함유되어 있다. 이외에도 S, Al, Mn, Mg 등의 성분이 불순물로 존재하였다. 각 pH에서 불순물의 함유량 변화를 보면, Fe 성분은 pH4 정도에서 약 1.5wt.%로 현저히 감소하였고, S 성분은 다른 금속성분의 감소로 오히려 조금씩 증가하는 경향을 나타내었으며, Al 성분은 pH2에서 상당히 감소하였고, Mn 및 Mg 성분도 pH4에서 각각 초기값의 97%와 71% 제거되었다. 각 pH에서 침출한 시료는 수세·건조하여 비표면적을 조사하였다 (Table 4). 초기 (pH8) 382.3 m^2/g 의 비표면적을 보였던 것이 pH가 낮아짐에 따라 비표면적은 감소하였고, pH2에서는 급격히 감소하여 213 m^2/g 을 나타내었다.

다음으로, 염산 침출법에 의해 불순물을 제거한 시료를 다시 25% NH_4OH 로 pH8까지 재중화 처리하여 비표면적이 어느 정도까지 복원될 수 있는지 조사하였다. Table 5는 pH8로 재중화 처리한 후, 수세·건조한 시료의 비표면적을 측정된 결과이다. 이 결과에서 보여주듯이, 재중화 처리에 의한 비표면적의 복원율은 침출 pH6~pH4의 범위에서는 94% 이상이었으나, 침출 pH2~pH1의 범위에서는 70~80% 정도를 나타내었다. 이 실험 결과로부터 합성 TiO_2 중에 일부 불순물이 존재하는 쪽이 TiO_2 의 결정화를 억제하여 비표면적을 크게 하는 효과가 있는 것으로 판단된다. 또한, 불순물 중 가장 함량이 많아 문제가 되는 Fe 성분을 고려할 때, pH4에서 침출한다면 합성 TiO_2 의 비표면적에 크게 영향을 미치지 않고 효과적으로 불순물을 제거할 수 있을 것으로 생각된다. 한편, 중화 용액 중에 1wt.% 이상 존재하던 S 성분은 수세 과정에서 0.05wt.% 이하로 감소하였다.

일반적으로, 발전소 배기가스로부터 NO_x 제거를 목적으로 하는 TiO_2 촉매는 고온 (300~500 $^{\circ}C$)에서 사용된다. 따라서 본 연구에서는 제조한 TiO_2 에 대하여 온도상승에 의한 TiO_2 담체의 물리적 특성 변화를 조사하였다. 하소온도

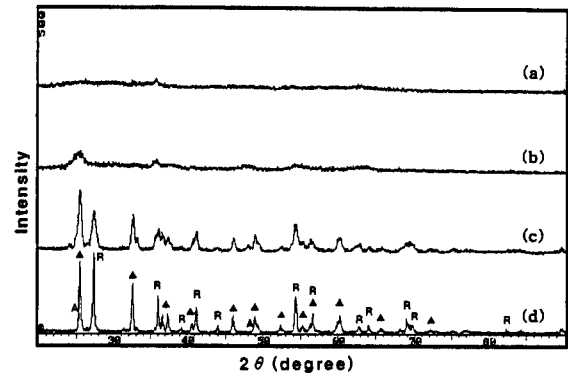


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiO_2 -A calcined at various temperatures. (a) 300 $^{\circ}C$ (b) 500 $^{\circ}C$ (c) 700 $^{\circ}C$ (d) 850 $^{\circ}C$ R: Rutile A: Anatase \blacktriangle : Fe_2TiO_5

는 200 $^{\circ}C$ 에서 850 $^{\circ}C$ 까지 변화시켰고, 하소시간은 3시간으로 하였다. 시료로는 비표면적이 가장 큰 pH8에서 얻어진 TiO_2 -A와 염산으로 pH를 4까지 낮추어 Fe 성분 일부를 제거한 TiO_2 -AF를 사용하였다. Fig. 4는 TiO_2 -A를 850 $^{\circ}C$ 까지 하소한 후 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절분석을 행한 결과이다. 하소온도가 300 $^{\circ}C$ 까지는 비정질로 하소에 의한 결정화는 거의 보이지 않았다. 결정화의 시작온도는 500 $^{\circ}C$ 부근으로 판단되는데, 여전히 결정성이 아주 낮은 결정구조를 갖고 있다. 하소온도 500 $^{\circ}C$ 에서 나타나는 피크는 Fe_2TiO_5 상으로, 이것은 TiO_2 -A 중에 불순물로 존재하던 Fe와 일부의 TiO_2 가 반응하여 고용체를 형성하는 것으로 생각된다. Fe_2TiO_5 의 합성반응이 완료된 700 $^{\circ}C$ 에서는 rutile형 TiO_2 와 소량의 anatase형 TiO_2 가 형성되면서 결정성은 현저히 증가하였다. 이 하소온도에서는 rutile형 TiO_2 의 제일 피크강도가 Fe_2TiO_5 의 제일 피크강도보다 작은 것으로 보아 낮은 온도에서 먼저 형성된

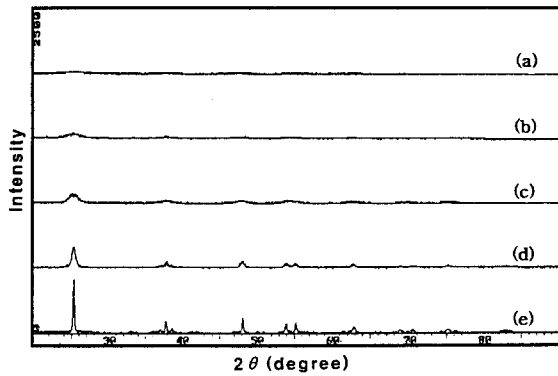


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiO₂-AF calcined at various temperatures. (a)200°C (b)300°C (c)500°C (d)700°C (e)850°C

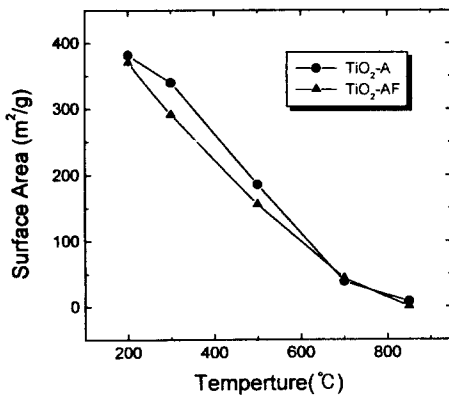


Fig. 6. Surface area change of TiO₂-A and TiO₂-AF calcined at various temperatures.

Fe₂TiO₅의 결정 양이 더 많은 것으로 생각된다. 하소온도 850°C에서는 좀더 결정성이 향상되었고, anatase형 TiO₂가 rutile형 TiO₂로의 전환량이 많아져 rutile형 TiO₂ 결정의 제일 피크강도가 Fe₂TiO₅의 제일 피크강도보다 크게 나타났다. Fig. 5는 TiO₂-AF를 850°C까지 하소한 후 결정구조의 변화를 조사한 결과이다. TiO₂-AF의 경우에는 300°C에서부터 anatase형 TiO₂ 결정의 회절피크를 보이기 시작하지만, 하소온도가 500°C까지는 결정도가 매우 낮은 결정구조를 나타내었다. TiO₂-AF의 경우에도 결정성은 하소온도가 700°C에 이르면서 현저히 증가하는 경향을 나타내었지만, rutile형 TiO₂의 회절피크는 850°C까지 전혀 나타나지 않았다. Y. Iida들¹³⁾과 H. B. Weiser들¹⁴⁾은 TiO₂ 결정 중에 함유하고 있는 음이온이나 양이온의 종류에 의하여 anatase에서 rutile로의 전이온도가 변화할 수 있다고 지적한 바 있다. TiO₂-A의 경우에 700°C 이하의 낮은 온도에서 rutile이 출현한 것은 결정 중에 존재하는 불순물들의 영향으로, 이 불순물들이 anatase에서 rutile로의 전환을 촉진하였다고 생각된다.

Fig. 6은 TiO₂-A와 TiO₂-AF에 대하여 하소온도에 따른 비표면적의 변화를 조사한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, TiO₂-A의 경우 초기 비표면적이 382.3m²/g이었으나, 하소온도가 300°C에 도달하면 340m²/g으로 감소하게

되고, 하소온도 500°C에서는 초기 비표면적의 약 1/2인 186m²/g까지 감소하게 된다. 결정구조의 조사에서 결정도가 급격히 상승하는 하소온도 700°C에 이르면 비표면적은 현저히 감소하여 38m²/g 정도의 비표면적을 나타내었다. 하소온도 850°C에서는 더욱 감소하여 TiO₂-A의 비표면적은 8.2m²/g을 보였다. TiO₂-AF의 경우에 있어서는, 하소온도 300°C에서 TiO₂-A와 비교하여 다소 비표면적의 감소율이 커서 290m²/g를 나타내었지만, 500°C에서는 약 156m²/g를 보여 TiO₂-A와의 차이가 30m²/g 정도로 감소하였다. 하소온도가 고온인 700°C 이상에서는 TiO₂-A와 거의 같은 비표면적을 나타내었다. 하소온도의 증가에 따라 비표면적이 감소하는 것은 위의 X선 회절분석의 피크 퍼짐성(broadness)으로부터 알 수 있듯이 하소온도의 증가에 따른 결정입 크기의 조대화에 기인하는 것으로 생각된다.

3.2 Ti(SO₄)₂ 용액으로부터 TiO₂ 담체 제조

Fig. 7은 함수 이산화티늄 슬러리를 건조한 후 황산에 용해하여 Ti(SO₄)₂를 제조하고, 이 용액으로부터 중화반응 pH에 따라 얻어지는 TiO₂-B의 비표면적 측정 결과를 나타내고 있다. TiO₂-B의 경우에도 TiO₂-A와 마찬가지로 pH8에서 최대 비표면적 값(335m²/g)을 보였으나, TiO₂-A(382.3m²/g) 보다는 약 50m²/g 작은 값을 나타내었다. Fig. 8은 각 중화 pH에서 얻어지는 TiO₂-B의 X선 회절분

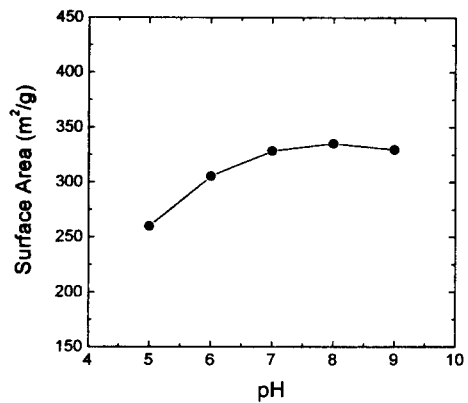


Fig. 7. Surface area change of TiO₂-B synthesized at various pH.

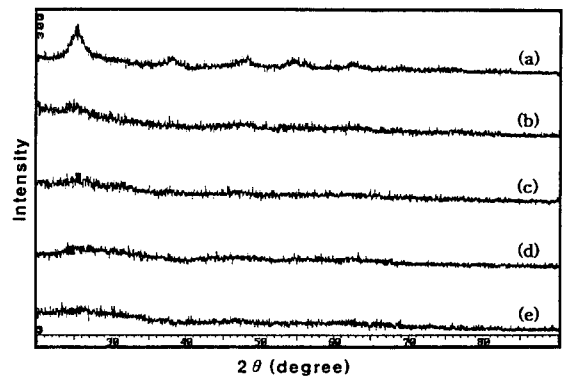


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of TiO₂-B synthesized at various pH. (a) pH5.0 (b) pH6.0 (c) pH7.0 (d) pH8.0 (e) pH9.0

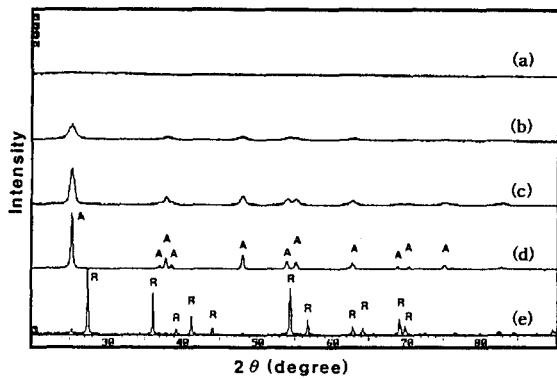


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of $\text{TiO}_2\text{-B}$ calcined at various temperatures. (a) 200°C (b) 300°C (c) 500°C (d) 700°C (e) 850°C
R : Rutile A : Anatase

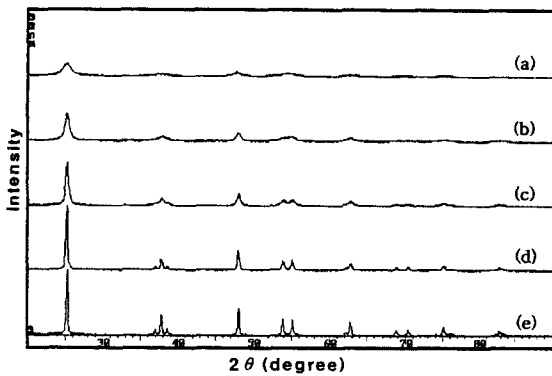


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of $\text{TiO}_2\text{-C}$ calcined at various temperatures. (a) 200°C (b) 300°C (c) 500°C (d) 700°C (e) 850°C

석 결과이다. pH가 낮은 곳에서는 어느 정도 anatase형 TiO_2 의 결정구조를 보이고 있지만, pH가 증가하여 8 이상이 되면 $\text{TiO}_2\text{-A}$ 에서와 같이 더욱 무정형화가 진행되어 X선의 회절피크가 거의 보이지 않게 된다.

Fig. 9는 pH8에서 얻어진 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 에 대하여, 200°C에서 850°C까지 하소한 후 결정구조의 변화를 조사한 결과이다. $\text{TiO}_2\text{-B}$ 의 경우에는 하소온도 300°C에서부터 어느 정도의 결정성을 나타내기 시작하였고, 500°C에서는 결정성이 상당히 향상되어 뚜렷이 anatase형 TiO_2 의 결정구조를 보였다. 하소온도가 700°C에 이르면 완전한 anatase형 TiO_2 의 결정구조를 나타내었으며, 850°C에서는 rutile형 TiO_2 의 결정구조로 전환되었다.

Fig. 10은 이산화티탄 슬러리 중의 S 성분만을 제거할 목적으로 중화처리하여 수세·건조한 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 에 대하여, 200°C에서 850°C까지 하소한 후 결정구조의 변화를 조사한 결과이다. 하소전 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 의 비표면적은 $230.6\text{m}^2/\text{g}$ 을 나타내어 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 와는 $105\text{m}^2/\text{g}$ 정도 적었다. 결정구조 분석을 위한 X선 회절 실험결과에서도 하소전 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 는 결정성이 낮기는 하였지만 어느 정도 anatase형 결정구조를 가지고 있었다. Fig. 10에서 알 수 있듯이, 하소온도가 300°C인데도 불구하고 좋은 결정성을 보이고 있으며, 500

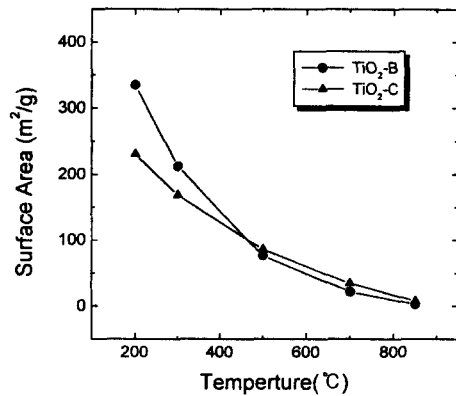


Fig. 11. Surface area change of $\text{TiO}_2\text{-B}$ and $\text{TiO}_2\text{-C}$ calcined at various temperature.

°C 이상의 하소온도에서는 완전한 anatase형 TiO_2 의 결정구조를 보였다. 그렇지만, 고온에서 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 와 같이 rutile형으로의 전환은 보이지 않았다.

Fig. 11은 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 와 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 에 대하여 하소온도에 따른 비표면적의 변화를 조사한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, $\text{TiO}_2\text{-B}$ 의 경우 초기 비표면적이 $335\text{m}^2/\text{g}$ 이었으나, 하소온도가 300°C에 도달하면 $212\text{m}^2/\text{g}$ 으로 감소하게 되고, 결정성이 급격히 상승하는 하소온도 500°C에서는 초기 비표면적의 1/4인 $85\text{m}^2/\text{g}$ 까지 감소하였다. 하소온도가 700°C에 도달하면 더욱 감소하여 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 의 비표면적은 $34\text{m}^2/\text{g}$ 를 보이고, 850°C에서는 $8\text{m}^2/\text{g}$ 을 나타내었다. $\text{TiO}_2\text{-C}$ 의 경우에 있어서는, 하소전 비표면적은 $230\text{m}^2/\text{g}$ 으로 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 와 비교하여 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상 차이를 보였으며, 하소온도 300°C에서는 $168\text{m}^2/\text{g}$ 으로 감소하였다. 500°C 이상의 하소온도에서 비표면적의 변화는 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 와 거의 같은 거동을 나타내었다.

이상의 실험에서 얻은 여러 가지 합성 TiO_2 의 하소 후 비표면적을 비교하여 보면, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 용액으로부터 제조한 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 보다 TiOSO_4 용액으로부터 $\text{TiO}_2\text{-A}$ 및 AF의 비표면적이 500°C 이하의 하소온도에서는 더 큰 것으로 나타났다. 동일 하소온도에서 가장 비표면적이 넓은 것은 불순물의 함량이 가장 많은 $\text{TiO}_2\text{-A}$ 이다. X선 회절분석 결과에서 피크의 퍼짐성(broadness)을 살펴보면 $\text{TiO}_2\text{-A}$ 의 회절선이 동일 하소온도에서 가장 넓다는 사실을 알 수 있다. 이것은 하소과정에서 형성되는 미세 결정입의 크기가 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 와 비교하여 크게 작다는 것을 의미한다. S. Mintova¹⁵⁾은 TiSiO_4 의 합성 연구에서 K, Li, Ca는 결정화를 억제하는 효과를 Na는 결정화를 촉진하는 효과를 가지고 있다고 하였고, K. Suzuki¹⁶⁾은 Fe-Zr 합금에 B를 첨가하여 잔류 비정질 상의 결정화 온도를 올릴 수 있다고 보고한 바 있다. 따라서, 본 실험에서 하소온도 500°C까지 $\text{TiO}_2\text{-A}$ 와 AF의 비표면적이 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 와 C에 비교하여 높은 값을 나타내는 것은, $\text{TiO}_2\text{-A}$ 와 AF 중에 함유되어 있는 불순물이 하소과정에서 TiO_2 의 결정화를 억제하여 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 보다도 결정입 크기가 작기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

1) $TiOSO_4$ 및 $Ti(SO_4)_2$ 용액으로부터 중화반응에 의해 얻어지는 TiO_2 -A와 B의 최대 비표면적은 각각 $382m^2/g$ 과 $335m^2/g$ 이었고, 이때 중화된 용액의 pH는 8이었다. TiO_2 -C의 비표면적은 $230m^2/g$ 을 나타내었다.

2) TiO_2 -A의 불순물 중 가장 많이 함유되어 있는 Fe 성분 (16.5wt.%)은 염산 침출로 1wt.% 이하까지 제거할 수 있었다. pH4에서 침출하게 되면 Fe성분은 약 1.5wt.%까지 제거되었고, 재중화 처리 (pH8)에 의한 비표면적의 복원율은 94% 정도로, $370.6m^2/g$ 을 나타내었다.

3) 하소처리에 의하여 합성 TiO_2 의 비표면적은 급격히 감소하여, 하소온도 $500^\circ C$ 에서 TiO_2 -A는 $186m^2/g$, TiO_2 -AF는 $156m^2/g$, TiO_2 -B는 $85.9m^2/g$, TiO_2 -C는 $76.1m^2/g$ 을 보였다. 하소온도의 상승에 의한 비표면적의 감소는 TiO_2 의 결정입 크기의 증가에 기인한 것이고, TiO_2 -A와 AF의 비표면적이 TiO_2 -B와 C에 비교하여 높은 값을 나타내는 것은 TiO_2 -A와 AF 중에 함유되어 있는 불순물이 TiO_2 의 결정화를 억제하였기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 안홍식, 고명숙, 김부한, Power engineering., 7(4), 125 (1996).
2. 남인식, 화학공업과 기술, 6(2), 31 (1988).
3. F. Janssen and R. Meijer, Catalysis today., 16, 157 (1993).
4. M. Inomata, A. Miyamoto and Y. Murakami, J. Catal., 62, 140 (1980).
5. In-Sik Nam, J. W. Eldridge and J. R. Kittrell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25(2), 186 (1986).
6. In-Sik Nam, J. W. Eldridge and J. R. Kittrell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25(2), 192 (1986).
7. T. Shlkada, K. Fujimoto, T. Kunugi and H. Tominaga, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20(1), 91 (1981).
8. R. L. Klimsch and K. C. Talyor, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14(1), 26 (1975).
9. W. B. Williamson and J. H. Lunsford, J. Phys. Chem., 80(24), 2664 (1976).
10. T. Iizuka and J. H. Lunsford, J. Mole. Catal., 8, 391 (1980).
11. S. Matsuda and A. Kato, Appli. Catal., 8, 149 (1983).
12. A. I. Mamchik, S. V. Kalinin and A. A. Vertegel, Chem Mater. 10, 3548 (1998).
13. Y. Iida and S. Ozaki, J. Am. Ceram. Soc., 44, 120 (1961).
14. H. B. Weiser, W. O. Milligan and E. L. Cook, J. Phys. Chem., 45, 1227 (1941).
15. S. Mintova, V. Valtchev, S. Angelova and L. Konstantinov, Zeolites, 18, 269 (1997).
16. K. Suzuki and A. Makino, Materials Science and Eng., A179/A180, 501 (1994).