

확산화염 반응기를 이용한 TiO_2 광촉매 제조 및 페놀 및 톨루엔 광분해 응용

Preparation of TiO_2 Photocatalysts by Diffusion Flame Reactor and Its Application on Photo-degradation of Phenol and Toluene

최 상 근* 김 교 선**

Choi, Sang-Keun Kim, Kyo-Seon

Abstract

We prepared the nano-sized TiO_2 particles by the diffusion flame reactor and investigated the effects of several process variables on the generation and transport properties of TiO_2 particle. As the length from the tip of diffusion flame reactor increases, the size of TiO_2 particle increases by the coagulation between particles. The structure of TiO_2 particles prepared is almost found to be anatase. It was found that the TiO_2 particle size depends more largely on the change of reactor temperature than on the change of inlet $TiCl_4$ concentration. By the photo-degradation experiment of phenol and toluene with the prepared TiO_2 particles, we found that the photo-degradation efficiencies of phenol and toluene change, depending on the process variables such as size of TiO_2 photocatalysts, concentration of phenol or toluene. Degradation efficiencies of phenol and toluene was above 90 % in our experiments in 60 minutes.

키워드 : 나노 사이즈 TiO_2 입자, 확산화염반응기, 광분해장치, 페놀 및 톨루엔 광분해

Keywords : nano-sized TiO_2 particles, diffusion flame reactor, photocatalytic reactor, photo-degradation of phenol and toluene

1. 서론

산업의 발달에 따라 환경문제는 갈수록 심각해지고 있다. 특히 수질오염원이 다양해지고 계속 새로운 오염물질이 생성됨으로 인하여 기존의 수처리 방법만으로는 한계에 부딪히고 있다. 기존의 처리법으로는 화학적 처리, 생물학적 처리, 오존 산화법 및 자외선과 오존을 함께 사용하는 법 등이 있다. 기존의 화학적 처리의 경우 오염물질을 제거하기 위하여 폐수에 다른 물질을 첨가하여야 하는 약점으로 인하여 폐수 중에 용존성분이나 슬러지의 양이 증가하게 된다. 따라서 2차 처리가 필수적

이다. 또한 난분해성 유기물의 소각시에는 심각한 유전병을 유발시키는 dioxins 등의 2차 오염물질을 생성하기도 한다. 한편 대부분의 수처리에 이용되고 있는 생화학적 처리는 계면활성제나 phenol과 같은 내성 유기물의 처리에는 부적합하고 산화반응 속도가 온도에 민감하므로 처리조건이 까다롭고 처리가 완결될 때까지 많은 시간이 걸린다는 단점이 있다. 이 외에도 기존의 수처리 기술은 2차 오염물질 생성이라는 공통의 문제점을 안고 있다.

새로운 방법으로 최근 많이 연구되고 있는 광촉매에 의한 수처리는 폐수로부터 물질을 직접 제거하고 온도의 영향을 거의 받지 않는 등 처리조건에 제약이 거의 없다. 또한 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과, 유해 유기물을 수 ppb수준으로 제거할 수 있고 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것등 많은 장점이 있는데, 그중에서도 2차

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

오염물질의 생성이 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다.[1,2]

광촉매를 이용한 수처리 기술은 반도체의 특성을 이용한 것이다. 적당한 band gap을 갖는 TiO_2 에 빛을 쬐었을 때 conduction band에는 electron이 생성되고 valence band에는 hole이 생성된다. 이렇게 생성된 hole은 OH^- 이온과 반응하고 이것이 촉매표면에서 유기물을 산화시켜 분해한다. 이러한 광촉매는 거의 모든 형태의 다양한 물질을 분해할 수 있어 다방면으로 연구되어지고 있다. TiO_2 에 여러 가지 전이금속을 doping하여 효율을 높이거나 표면에 Pt를 deposition 시키는 연구 등 실용적인 연구 외에 다양한 광촉매 이용방법 등도 연구되어지고 있다.[3~5]

현재까지의 연구 결과에 따르면 구조적인 면에서는 anatase 상이 rutile 상보다 분해효율이 좋다고 보고 되었으나, anatase 상과 rutile 상이 섞인 경우는 아직까지 확립된 결과가 없다. 한편 TiO_2 광촉매 분해반응은 1차의 Langmuir-Hinshelwood 반응이며, hole이 OH^- 에 붙는 과정이 반응속도단계라고 제안되어 있다. 보통의 촉매 반응은 표면적과 비례하는 것이 일반적인 경향인데 반하여 광촉매의 경우는 표면적과 무관한 것으로 보고되어왔다.[2~5] 하지만 근래에 분말제조 기술의 발달로 인하여 극히 미세한 분말제조가 가능하게 되었고, 입자가 작아질수록 효율이 좋아진다는 보고가 나오자 표면적 또는 입자크기와 분해효율 간의 관계가 불투명하게 되었다. 이에 이번 실험에서는 확산 화염반응기를 사용하여 표면적과 크기를 조절한 분말을 만든 후 광촉매 분해반응을 통하여 효율에 어떠한 영향을 끼치는지 알아보았다. 분해물질로는 난분해 물질인 phenol과 toluene을 선택하였다.

2. TiO_2 광촉매 제조실험방법

본 연구에서는 나노 사이즈 TiO_2 광촉매를 제조하기 위하여 확산 화염 반응기를 사용하였으며, TiO_2 광촉매 제조를 위한 전체적인 실험장치의 개략도를 Fig.1에 나타냈다. 확산 화염 반응기는 5개의 동심원으로 구성되어 있으며[3,4], 연소반응을 일으키기 위해 도시가스(프로판 59.25%, 질소 30.45%, 산소 8.09%, 부탄 1.47%, 열량 15000 kcal/m^3)를 연료로 사용하였다[6]. 본 연구에서 사용한 모든 기체(도시가스, 산소, 질소)는 silica-gel에 통과시켜 수분을 제거한 후 유량계를 사용하여 반응기에 정량 공급되도록 하였다. 액상의 $TiCl_4$ 를 반응기로 공급하기 위해 N_2 기체를 $TiCl_4$ Bubbler에 통과시켜 일정량의 $TiCl_4$ 가 N_2 기체에 포화된 후 확산 화염 반응기의 첫 번째 동심원에 공급되도록 하였다.

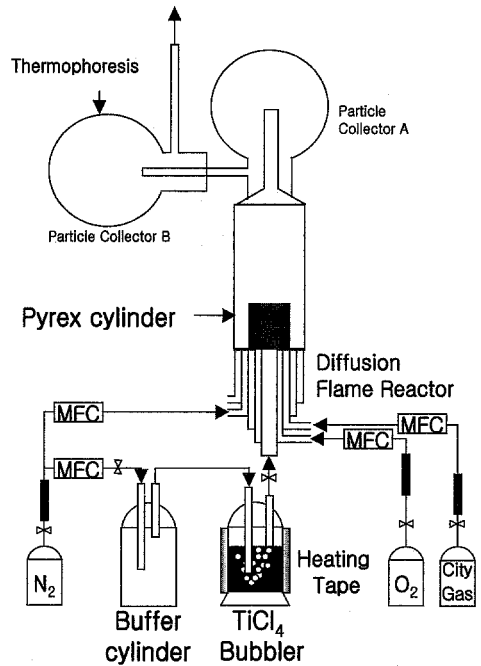


Fig.1. Schematic of experimental apparatus to prepare nano-sized TiO_2 particles.

Table 1. Average particle sizes for various experimental conditions.

Fuel/ O_2 ratio	$TiCl_4$ concentration (mol%)	Sheath gas(N_2) (ml/min)	Total flow rate (ml/min)
0.25	0.2	301	1700
	0.3	416	1700
	0.6	231	1200
	0.6	381	1700
	0.6	506	2200
0.3	0.9	345	1700
	0.6	406	1700

불꽃 모양과 유체의 흐름을 plug 흐름으로 안정화시키기 위해 네 번째 동심원 입구를 통해 sheath 기체(N₂)를 주입하였다. 확산 화염 반응기의 화염온도는 R-type 열전대를 이용하여 측정하였다[6,7].

또한 입자들의 제조를 위한 공정변수로는 Table 1에 나타냈으며 화염상부로부터 약 50 cm 떨어진 부근에 둥근 플라스크를 설치하여 열영동 현상에 의해 TiO₂ 입자를 포집하였다. Pyrex cylinder관의 길이(z)에 따른 입자들의 사이즈 변화를 측정하기 위해 Pyrex cylinder에 증착된 입자들을 5cm 간격으로 총 9개의 구간에서 나누어 포집하였다. 포집된 입자들의 크기와 특성을 SEM(JSM 5410)과 XRD(Bruker, D5005), LPAS(laser particle analyzer system)를 사용하여 측정하였다.

또한 본 연구에서 페놀과 톨루엔을 광분해하기 위하여 사용한 반응기는 Fig.2와 같이 반응기 UV lamp, 자기 교반기, 산소 bubbler로 구성되어있는 slurry type의 반응기이다. 반응기의 외관과 내관은 파이프렉스로 만들어져 있으며, 반응기 내관에 UV lamp가 길이 파묻히게 하여 자외선이 촉매 표면에 최대한 절할 수 있도록 하였다.

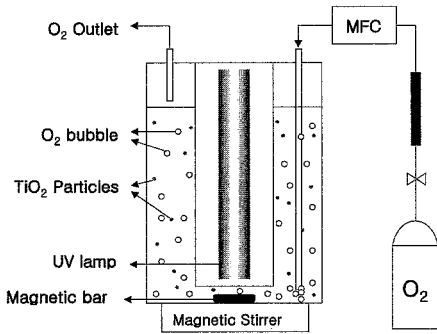


Fig.2. Schematic of experimental apparatus for photo-degradation

UV 광원은 15 W UV lamp(wavelength=365 nm, intensity=1100 μW/cm²)이고 안정기를 설치하여 균일한 전력을 공급하도록 하였다. 안정기를 사용하였을 때의 UV 저압은 115 V이었으며 UV lamp의 안정화를 위하여 전원공급 3분 후에 실험하였으며, 광촉매 반응에서 반응에 영향을 미치는 인자로는 페놀·톨루엔 농도, O₂ bubbling 양, TiO₂ 입자크기 등의 영향을 고려하였다.

본 연구에서 페놀과 톨루엔을 광분해하기 위해 사용한 반응기의 체적은 1000 ml이며 각각의 실험에서 반응액을 1000 ml로 제조하여 실험하였다. 각각의 실험마다 광분해 실험 전 TiO₂ 광촉매를 교반기에서 10분 이상 교반 후 반응액에 잘 분산시켜 실험하였으며, 예비 실험결과 UV lamp에 의한 반응액의 온도상승은 약 3°C 정도로 작았으므로 본 실험에서는 온도상승의 영향은 고려하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 페놀과 톨루엔의 광분해 공정변수로서 초미립 TiO₂ 광촉매의 크기, phenol과 toluene의 농도, 산소 공급량에 따른 phenol과 toluene의 광분해 효율을 측정하였다. 초미립 TiO₂ 광촉매의 크기, phenol과 toluene의 농도, 산소 공급량과 같은 공정변수를 변화시켜 실험하였으며, 반응 후 용액의 성분 분석을 위하여 UV/Vis(HP 89513A) 분광분석을 하였다.

3. 실험결과

3.1. 확산화염 반응기의 온도분포

본 연구에서 사용한 inverted diffusion flame의 표준조건에서의 분포는 Fig.3과 같다. Fig.3은 연료/산소의 공급비율이 0.25일 경우의 화염내 온도 분포이다.

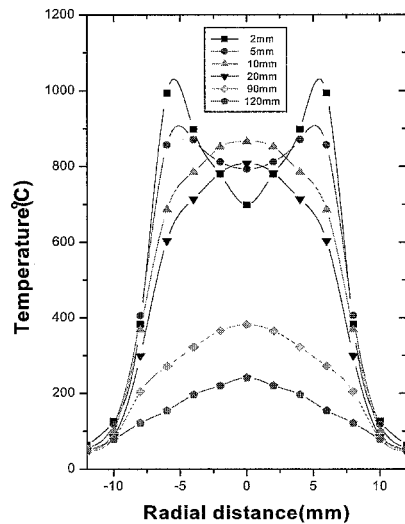


Fig.3. Temperature profiles inside the diffusion flame reactor for various axial distance for the burner tip (fuel/O₂=0.25, Total flow rate=1700 ml/min).

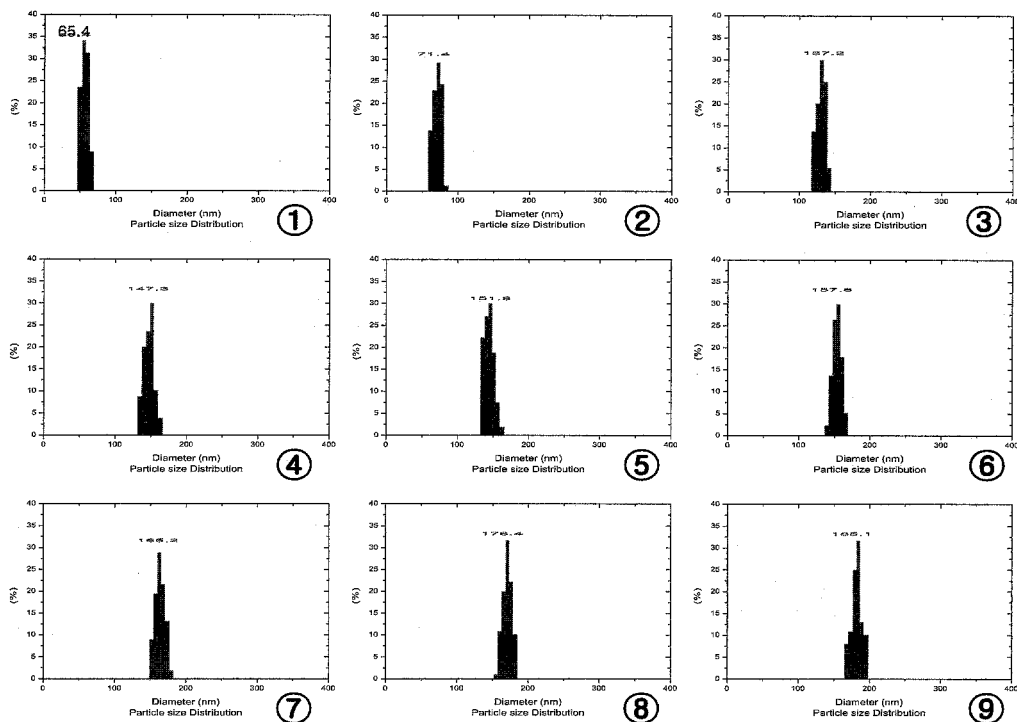


Fig.4. Particle size distribution(Fuel/O₂=0.25, TiCl₄=0.6 ml%, Total flow rate=1700 ml/min)

확산화염 반응기의 탑 부분에서 약 2 mm 지점 이 온도가 가장 높게 나타났으며, 5 mm 지점까지 온도 profile이 double peak로 나타나고 있다. 이 결과 2 mm와 5 mm 사이에 reaction zone이 존재함을 알 수 있다. 열전달의 확산 및 열손실에 의해서 확산 화염의 탑으로부터 멀어질수록 온도가 낮아짐을 알 수 있다.

3.2. 포집 위치에 따른 입자 특성

Table 1에서와 같이 각각의 공정조건에 따라 제조된 TiO₂ 입자 중 표준조건에서의 TiO₂ 입자의 크기변화를 laser light scattering법을 이용하는 particle analyzer를 사용하여 TiO₂ 입자의 크기변화를 측정하였다. 연료/산소 공급비가 0.2에서 0.3으로 증가함에 따라, 초기 TiCl₄ 공급농도가 0.3 mol%에서 0.9 mol%로 증가함에 따라 TiO₂ 입자의 평균 입자 사이즈는 증가를 하였으며, 전체기체 유량 또한 증가할수록 입자의 평균 사이즈는 증가하였다.

Fig.4는 연료/산소의 공급비 = 0.25, 초기 TiCl₄

공급농도=0.6 mol%, 전체기체 유량이 1700 ml/min 일 때 포집위치에 따른 TiO₂ 미립자의 PSA 결과이다. TiO₂ 입자의 사이즈는 화염으로부터 멀어질수록 생성된 TiO₂ 입자들간의 입자충돌기회가 많아져 입자 사이즈가 증가하고 있으며, 위치에 따라 65.4 nm에서 185.1 nm 까지 입자들이 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig.5는 다른 공정변수는 일정할 때, 연료/산소 유량비의 변화에 따른 XRD pattern이다. Fig.5에서 나타나는 것처럼 연료/산소 유량비가 증가할수록 고온의 화염 부분이 증대되어 TiO₂ 입자가 제조될 때 TiO₂의 rutile에 대한 mass fraction은 증가하였다.

Fig.6은 전체기체 유량에 따른 TiO₂ 입자의 Rutile에 대한 mass fraction을 분석한 XRD pattern이다. 전체기체 유량이 1200, 1700, 2200 (ml/min)으로 커질수록 rutile이 생성되는 reaction zone이 증대되어 TiO₂의 rutile에 대한 mass fraction은 증가하였다.

초기 TiCl₄의 농도에 따른 XRD pattern을 Fig.7에 나타냈으며, 초기 TiCl₄ 농도가 0.3, 0.6, 0.9 mol%

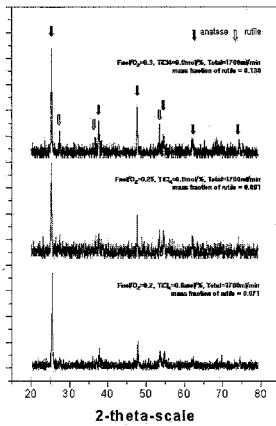


Fig.5. Effect of fuel/O₂ ratio on XRD patterns.

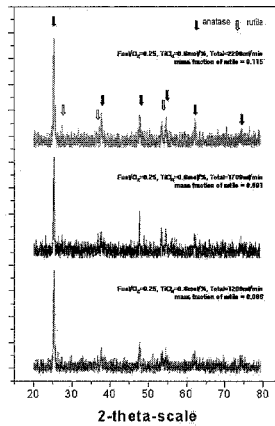


Fig.6. Effect of total flow rate on XRD patterns.

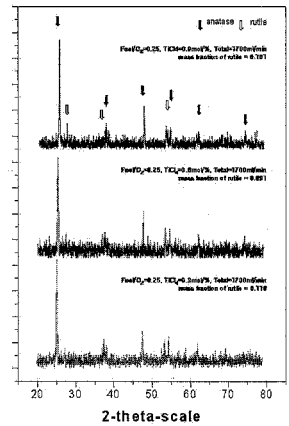


Fig.7. Effect of inlet TiCl₄ concentration on XRD patterns.

로 커질수록 일정한 변화의 특성이 없이 rutile의 함량이 변화되는 것을 알 수 있다. 따라서 초기 TiCl₄ 농도는 TiO₂의 rutile에 대한 mass fraction에 영향을 미치지 않는 것으로 볼 수 있다.

농도의 증가함에 따라 활성이 선형적으로 증가함을 알 수 있으며, 분해에 따른 반응시간이 증가함을 볼 수 있다.

3.3. 제조된 TiO₂ 입자를 이용한 페놀 및 톨루엔에 대한 광분해

(1) 페놀의 광분해에 있어서 TiO₂ 입자 크기에 따른 영향

TiO₂ 입자 크기와 반응활성의 관계를 살펴보기 위하여 같은 초기 농도의 페놀 반응액을 대상으로 비교해 볼 때, 입자 크기가 작아질수록 비표면적이 증가함에 따라서 반응활성이 증가함을 알 수 있다. 보통 입자크기가 작아질수록 광촉매의 반응성이 좋아진다는 ‘미립자 효과’가 널리 알려져 있는데, 이것은 입자 크기가 매우 작아졌을 때 입자 안에 있는 electron과 hole이 표면으로 이동하는 거리가 가까워져서 반응활성이 증가하는 것이다.[3,5~7]

Fig.8에 나타난 바와 같이 본 연구에서 화산화염 반응기에 의해 제조된 TiO₂입자의 크기가 157.8 nm에서 137.2 nm으로 감소함에 따라서 비표면적의 증가로 페놀의 농도가 더욱 빨리 감소하고 있음을 알 수 있으며, 미립자 효과로 반응성이 좋아졌음을 알 수 있다.

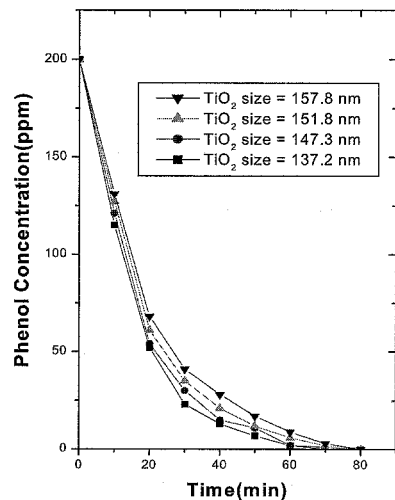


Fig.8. Effects of TiO₂ particle size on the phenol degradation(O₂=50 ml/min, TiO₂= 0.01 g/l).

(2) 초기 페놀 농도에 의한 영향

초기 페놀 농도를 100, 200, 300, 500 ppm으로 변화시키며 실험한 결과를 Fig.9에 나타내었다. 페

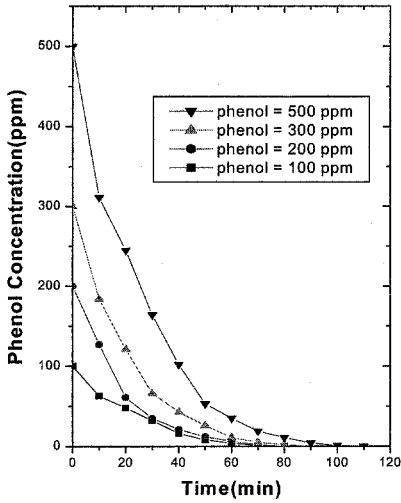


Fig.9. Effects of phenol concentration on the phenol degradation($O_2=50$ ml/min, $TiO_2=0.01$ g/l, TiO_2 size=151.8 nm).

(3) O_2 bubbling에 의한 영향

산소는 광촉매의 전기적 중성을 유지하기 위하여 전자 acceptor의 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 산소의 bubbling 양을 0, 50 ml/min으로 변화시키면서 페놀의 광분해 실험을 하였다. 광촉매 산화 반응에 있어 요구되는 O_2 bubbling의 역할을 실험적으로 규명하기 위하여 페놀의 농도를 200 ppm으로 하여 O_2 bubbling에 따른 반응의 영향을 고찰하였다.

Fig.10에 나타낸 것처럼 O_2 bubbling이 없을 경우 약 90분 경과 후에 페놀이 거의 분해되었고 O_2 bubbling이 있을 경우 약 80분 경과 후에 페놀이 거의 분해되었다. O_2 bubbling이 있을 경우 약 10%정도 효율이 높음을 볼 수 있었다.

반응에 있어서 산소의 기능은 TiO_2 에 UV를 조사하면 여기(excite)되고 이때 valence band에 있는 hole의 electron이 conduction band 쪽으로 이동한다. 그러나 hole과 electron의 재결합(recombination)이 일어나는데, 이때 산소가 electron 포획(electron trapping)의 기능을 하여 재결합 속도를 늦추어 주고, 또한 superoxide radical($\cdot O_2^-$), hydroperoxy radical($\cdot HO_2$)을 형성하여 반응에 참여하기 때문이다.[3,5,7]

(4) 톨루엔의 광분해에 있어서 TiO_2 입자 크기에 따른 영향

TiO_2 입자 크기와 반응활성의 관계를 살펴보기

위하여 같은 초기 농도의 톨루엔 반응액을 대상으로 비교해 볼 때, 입자 크기가 작아질수록 비표면적이 증가함에 따라서 반응활성이 증가함을 알 수 있다.

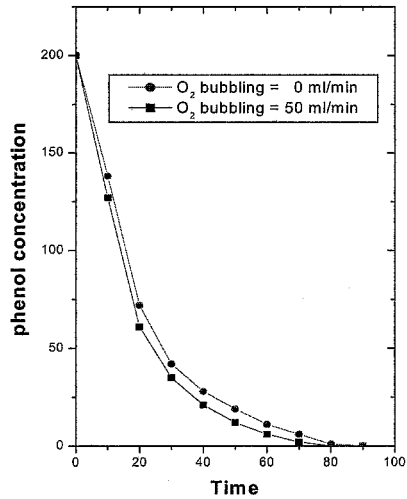


Fig.10. Effects of O_2 bubbling on the phenol degradation($TiO_2=0.01$ g/l, TiO_2 size=151.8 nm).

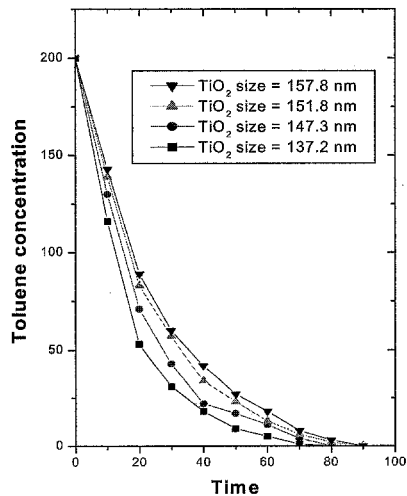


Fig.11. Effects of TiO_2 particle size on the toluene degradation($O_2=50$ ml/min, $TiO_2=0.01$ g/l).

Fig.11에 나타난 바와 같이 본 연구에서 확산화염 반응기에 의해 제조된 TiO₂입자의 크기가 157.8 nm에서 137.2 nm으로 감소함에 따라서 비표면적의 증가로 톨루엔의 농도가 더욱 빨리 감소하고 있음을 알 수 있으며, 페놀의 경우와 마찬가지로 미립자 효과로 반응성이 좋아졌음을 알 수 있다.[3,5~7]

(5) 초기 톨루엔 농도에 의한 영향

초기 톨루엔 농도를 100, 200, 300, 500 ppm으로 변화시키며 실험한 결과를 Fig.12에 나타내었다. 페놀의 경우와 마찬가지로 톨루엔의 농도가 증가함에 따라 활성이 선형적으로 증가함을 알 수 있으며, 분해에 따른 반응시간이 증가함을 볼 수 있다.

(6) 동일 조건에서의 페놀과 톨루엔의 광분해 특성 분석

동일한 입자 크기를 가진 TiO₂ 입자가 페놀과 톨루엔의 광분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 동일한 초기농도를 가진 페놀과 톨루엔의 반응액을 대상으로 실험한 결과 본 실험실에서 제조된 TiO₂ 입자의 경우 톨루엔 보다는 페놀에 대한 분해율이 더 탁월한 것을 볼 수 있었다.

Fig.13에 나타난 바와 같이 페놀의 경우 약 80분 정도에 분해가 이루어졌고 톨루엔의 경우는 약 90분 정도에 분해가 이루어졌다.

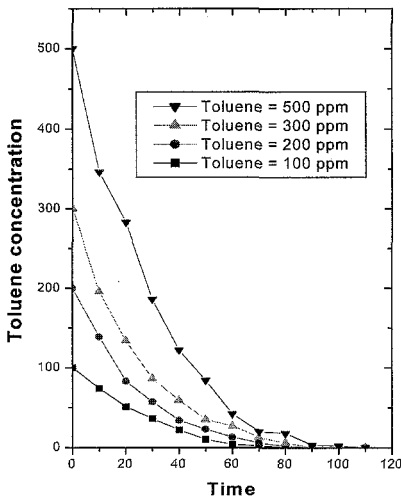


Fig.12. Effects of toluene concentration on the toluene degradation(O₂=50 ml/min, TiO₂=0.01 g/l, TiO₂ size=151.8 nm).

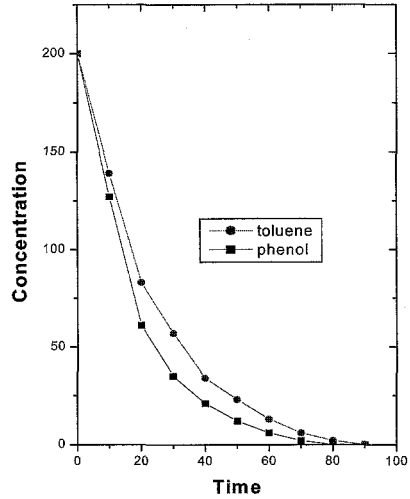


Fig.13. Effects of identical TiO₂ particle size on the phenol and toluene degradation(O₂= 50 ml/min,TiO₂=0.01 g/l, TiO₂ size=151.8 nm).

4. 결론

본 연구에서는 확산 불꽃 반응기를 이용한 기상 반응에서의 초미세 TiO₂ 입자의 제조공정 및 입자 특성을 고찰하였다. 또한 본 연구에서는 slurry type 광분해 반응기를 제작하여 공정변수에 따라 제조된 TiO₂ 광촉매를 이용하여 페놀과 톨루엔의 광분해 실험을 하였다.

TiCl₄ 산화반응에 의한 TiO₂ 입자의 생성, TiO₂의 응축에 의한 입자 성장 등의 현상을 고려하여 반응물의 입자의 크기를 반응기 위치에 따라 연구해 보았다. 공정 변수로써 연료/산소 유량비, 초기 TiCl₄ 공급농도, 전체 기체유량 등을 변화시키며 생성되는 TiO₂ 입자의 특성(크기, 농도, 크기분포)에 대해 알아보았다. 실험을 통해 제조된 각각의 TiO₂ 입자특성을 PSA, XRD 분석을 통해 입자특성 중 중요한 요인으로 작용하는 생성 입자의 형태, 크기, 조성 등을 고찰하였으며, 광분해 실험의 공정 변수로써 초미립 TiO₂ 광촉매의 크기, phenol과 toluene의 농도, 산소 공급량에 따른 phenol의 광분해 효율, 동일한 입자크기에 따른 phenol과 toluene의 광분해 영향을 측정하였다.

- (1) 반응기의 화염으로부터 멀어질수록 입자크기가 증가한다.

- (2) 연료/산소의 유량비 및 전체기체 유량이 증가할수록, $TiCl_4$ 초기 농도가 높을수록 TiO_2 입자 크기는 증가한다.
- (3) Rutile은 전체기체유량 및 연료/산소비가 증가할수록 함량비는 증가한다.
- (4) 동일한 조건에서 TiO_2 입자를 제조할 경우, 반응기의 화염으로부터 멀어질수록 rutile의 함량비는 거의 변화하지 않았다.
- (5) TiO_2 광촉매를 이용한 페놀과 톨루엔의 광분해 실험결과 공정 변수에 따라서 차이는 있었으나 60분 반응시 90 %이상의 분해율을 나타내었다.
- (6) TiO_2 광촉매의 입자 크기가 작아질수록 비표면적은 증가하므로 페놀과 톨루엔의 광분해 속도가 증가하였다.
- (7) 페놀과 톨루엔의 농도가 증가함에 따라 분해시간이 증가하고 활성이 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.
- (8) 동일 조건의 광분해 결과 페놀이 톨루엔보다 분해가 빠르게 나타났다.

- [6] Chae, B-S and Kim, K.-S. , "The Effects of Process Variables in Preparing Ultrafine TiO_2 Particles by a Diffusion Flame Reactor", *HWAHAK KONGHAK*, Vol.37, No.6, pp.821~827, 1999
- [7] Choi, S.-K. and Kim, K.-S. "Preparation of nano-size TiO_2 particles and photo - degradation of phenol by photocatalysts", *HWAHAK KONGHAK*, Vol.40, No.4, pp.516~522, 2002.

참 고 문 헌

- [1] Pratsinis S.E., "Vapor Synthesis of Ceramic Powders", *Ceramic Transactions, Vol.12, Ceramic Powder Science*, pp227-238, 1990.
- [2] Aghish K., Panagiotis D. C, "Modeling and Control of a Titania Aerosol Reactor", *Aerosol Science and Technology*, 32, pp369~391, 2000.
- [3] Matteazzi, P, D.Basset, F. Miani, G.L.Caer, "Mechanosynthesis of Nanophase Materials" *Nanostructured Materials*, 2, pp217~229, 1993.
- [4] Bakers, G.J. and L.A.Correia, "Attrition-Milling of Alumina to Submicron Sizes", *Ceramic Transactions, Vol. 12, Ceramic Powder Science III*, pp191~199, The American Ceramic Society, Inc., 1990.
- [5] Anpo, M., T.Shima, S.Kodama and Y.KuboKawa, "Photocatalytic Hydrogenation of CH_3CCH with H_2O on Small-Particle TiO_2 : Size Quantization Effects and Reaction Intermediates", *J. of Physical Chemistry*, 91, 16, pp4305~4310, 1987.