

CFB-CVD법으로 제조된 TiO₂ 광촉매 비드를 이용한 포름알데히드의 분해

김경환 · 김유봉 · 이승용* · 박재현* · 임진영** · 정상철†

순천대학교 토목환경공학부 · *에너지기술연구원 청정시스템연구센터 · ** (주)세인트텍

(2008년 2월 15일 접수, 2008년 6월 19일 채택)

Decomposition of Formaldehyde Using TiO₂ Photocatalyst Beads by Circulating Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition

Kyoung-Hwan Kim · Yu-Bong Kim · Seung-Young Lee* ·
Jae-Hyeon Park* · Jin-Young Lim** · Sang-Chul Jung †

Department of Environmental Engineering, Suncheon National University

*Clean Energy System Research Center, Korea Institute of Energy Research · **SANETECH Co., Ltd

ABSTRACT : TiO₂ photocatalyst films deposited beads were prepared by circulating fluidized bed chemical vapor deposition(CFB-CVD) using TTIP(Titanium Tetra Iso-Propoxyde). Photocatalytic activities of Photocatalyst beads were evaluated by decomposition rate of formaldehyde in aqueous solution using a photo-reactor. From the result of photocatalytic degradation of formaldehyde, decomposition rate were shown gradually increased according to the increase of UV intensity, circulating fluid velocity and addition amount of H₂O₂. However the decomposition rate of formaldehyde were decreased according to the increase of initial concentration and pH value.

Key Words : TiO₂, Photocatalyst, Fluidized Bed, Chemical Vapor Deposition, Formaldehyde

요약 : TTIP를 원료로 하여 순환유동층화학기상증착법으로 TiO₂ 광촉매 막이 코팅된 비드를 제조하였고, 광반응기에서 포름알데히드 수용액의 분해실험을 통하여 광촉매 비드의 활성을 평가 하였다. 포름알데히드의 광촉매 분해실험에서 자외선 강도, 순환 유속 그리고 과산화수소의 첨가량이 증가함에 따라 분해속도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 초기농도와 pH의 증가는 분해 속도를 낮추는 결과를 가져왔다.

주제어 : 이산화티타늄, 광촉매, 유동층, 화학기상증착법, 포름알데히드

1. 서론

광촉매를 이용한 고도 산화처리 기술은 2차 오염원의 배출 없이 빠른 시간 내에 유기물을 분해할 수 있으며, 광촉매를 반영구적으로 사용할 수 있는 등의 장점 때문에 미래의 처리기술로 기대를 모으고 있다. 한편 이제까지 TiO₂ 광촉매를 수질오염물질의 처리에 적용하는 것은 대기오염 물질처리에 비하여 관심이 적었다. 그 이유는 대기 중의 조건과는 달리 수중에서는 오염물 농도가 높고, 반응에 이용되는 산소(용존산소)의 양이 적으며, 또한 상대적으로 빛의 공급이 어려워 분해속도가 낮기 때문이었다. 그러나 TiO₂ 광촉매의 산화력은 기존의 수처리에 사용되는 염소나 오존보다 강하여 보다 효과적인 새로운 처리방법을 적용하면 각종 유기화합물을 완전산화 분해할 수 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁻³⁾

현재까지 TiO₂ 광촉매는 화염반응기(flame reactor)를 사

용하는 기상 제조나 졸-겔법과 같은 액상법으로 대부분이 분말 상태로 제조 및 사용되었다. 하지만 분말광촉매를 이용하는 대기오염물질 처리는 바람 등 외부의 영향을 많이 받고, 수질오염물질 처리는 광촉매를 분리, 수거하기가 어렵다. 이런 여러 가지 불편함 때문에 이들 광촉매를 박막으로 결정화하여 지지체에 고정화(fixation) 시키는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 광촉매를 고정화시키는 데에는 분말혼합법, 졸-겔법, 물리기상증착(physical vapor deposition; PVD)법, 화학기상증착(chemical vapor deposition; CVD)법 등이 있으며, 이 중 화학기상증착법이 불순물이 없고, 막이 균일하며, 결정의 결함이 적고, 조성을 효과적으로 조절할 수 있어 관심을 모으고 있다. 그러나 반도체 공정에서 많이 이용되는 CVD법은 판(plate)과 같은 일차원적인 고정체에는 박막을 형성할 수 있으나 화학공정 등 산업현장에서 널리 쓰이는 3차원적인 입자에는 균일하게 막을 형성할 수 없다는 단점이 있다.⁴⁻⁸⁾

순환유동층 화학기상증착(circulating fluidized bed CVD) 방법은 이러한 문제점을 해결할 수 있는 기술로 수 마이크론에서 수 mm 크기의 분말이나 입자의 표면에 금속이나

† Corresponding author

E-mail: jsc@sunchon.ac.kr

Tel: 061-750-3814

Fax: 061-750-3508

세라믹을 나노스케일(1~100 nm)로 균일하게 코팅할 수 있으며, 기질을 유동, 순환시켜 3차원 코팅이 가능하게 하였다. 또한, TiO₂의 표면적 및 성능과 코팅 내구도가 우수하고 원료의 사용량이 적은 장점이 있으나, 유동이 가능한 기질에만 코팅이 가능하다는 단점도 가지고 있다.^{9~12)}

본 연구에서는 순환유동층 화학기상증착법(CFB-CVD)으로 제조된 TiO₂ 광촉매 비드의 활성을 평가하기 위해 포름알데히드 수용액을 처리 유기오염물질로 사용하였으며 자외선 광량, pH, 초기농도, 순환유량, 과산화수소의 첨가량 등 관련인자가 광촉매 산화분해반응에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. CFB-CVD에 의한 TiO₂막 코팅 광촉매 비드의 제조

본 실험에 사용된 유동층 화학기상증착 장치 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 조작부와 장치부로 나누어지며 장치부의 유동층반응기(riser)는 스테인리스 스틸(내영용 SUS310)을 사용하여 반응 온도에 견딜 수 있도록 하였고, 상부에는 상승관 내부의 압력과 온도를 측정할 수 있는 진공계이지와 열전대를 설치하였고, 하부에는 가스 주입구와 전구체 주입구 그리고 하부압력과 온도를 측정할 수 있는 진공계이지와 열전대가 설치되어 내부 상태를 체크할 수 있도록 하였다.

반응기 외부에 설치된 히터는 유동층 반응장치내부의 온도를 상온에서 1,000℃까지 제어할 수 있으며, 사이클론은 많은 양의 시료가 상승관에서 넘어와도 충분히 포집할 수 있도록 설계되었고, 호퍼는 시료의 밀도와 양을 고려하여 설계되었다.

전구체를 기화시키는 발포기는 용량 1 L의 크기로 정하

여 내부의 압력과 온도를 측정할 수 있게 진공계이지와 열전대를 설치하였고, 외부에 설치된 히터를 이용하여 온도를 상온에서 100℃까지 조절할 수 있게 하였다. 그리고 필터는 사이클론에서 포집하지 못한 시료를 최종적으로 포집하여 진공펌프를 보호할 목적으로 사이클론 후단부에 배치하였다.

진공펌프는 유동층 장치내부의 압력을 진공으로 유지할 수 있는 용량의 진공펌프로 설치되었다. 그리고 가스 배관의 중요 부분에 on/off 밸브를 설치하여 유동층 반응기 내부로 들어가는 가스를 제어할 수 있게 하였으며, 유동층 반응기 상부와 하부에 설치된 진공계이지의 변동범위는 0~1,000 Torr이고 발포기에는 변동범위 0~100 Torr의 진공계이지를 설치하였다.

조작부는 유동층 내부진공과 발포기의 압력을 측정하는 진공지시계, 온도계, 각 부분의 전기스위치, MFC(mass flow controller), 배관가스 on/off 밸브 스위치로 구성되었다.

CFB-CVD 공정은, 광촉매의 전구체로 금속알콕사이드인 TTIP(titanium tetraisopropoxide(Ti(OC₃H₇)₄,Aldrich)를 발포기(bubbler)에 충전하고 반응기의 내부조건은 저압, 고온상태로 유지하면서 유동화 가스(Ar)를 사용하여 모재인 glass bead(직경 1 mm)를 유동화 시킨다. 아르곤 가스로 발포기에 충전된 전구체를 포기하고 반응기에 공급시키며, 유동층 반응기에 공급된 전구체와 산화제 O₂가 만나서 유동층 반응기 내부의 온도와 압력 조건에 의해 비드 표면에 TiO₂ 막이 코팅된다. 본 연구에서 사용된 광촉매 비드는 산소농도 50%, 반응압력 5 torr, 반응온도 773K의 CVD공정조건에서 아나타제 결정구조의 TiO₂ 막(두께 1 μm)이 코팅된 광촉매 비드를 사용하였다. 한편 본 연구에서 사용된 광촉매 비드에서 TiO₂ 막의 물리화학적 특성들은 선행연구에서 여러 기기분석을 통하여 검토되었다.^{9~12)}

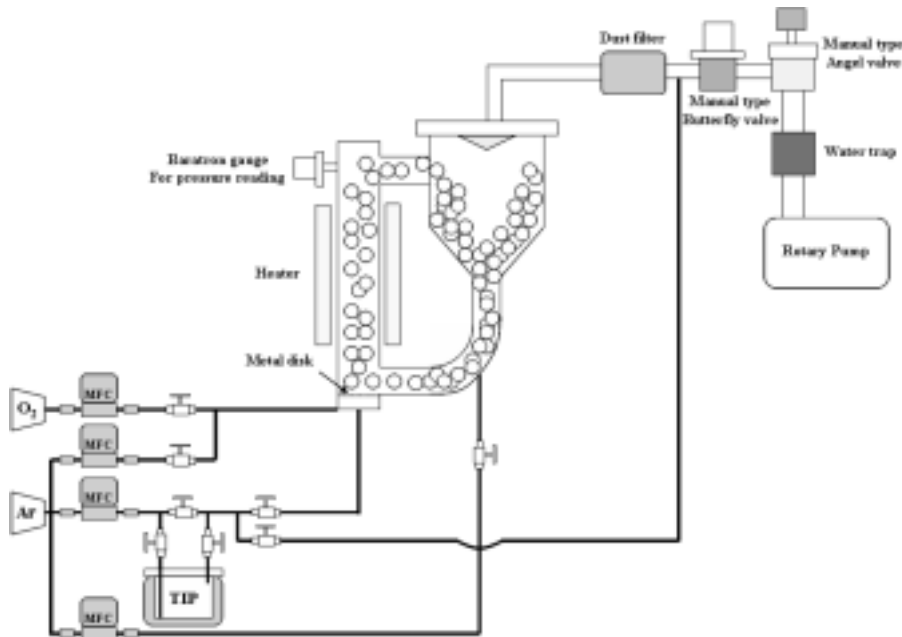


Fig. 1. Schematic diagram of the CFB-CVD experimental apparatus.

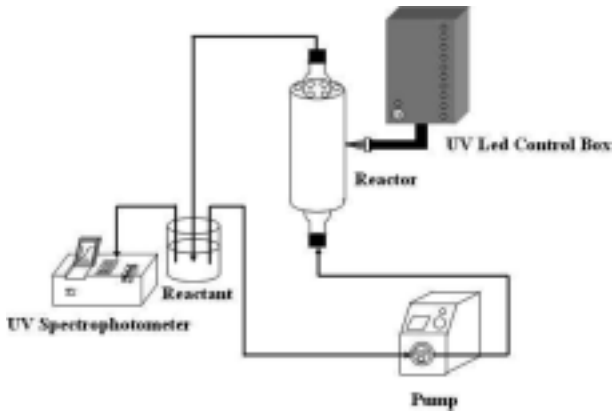


Fig. 2. Schematic drawing of the fluidized bed UV-LED/TiO₂ photocatalytic degradation experimental apparatus.

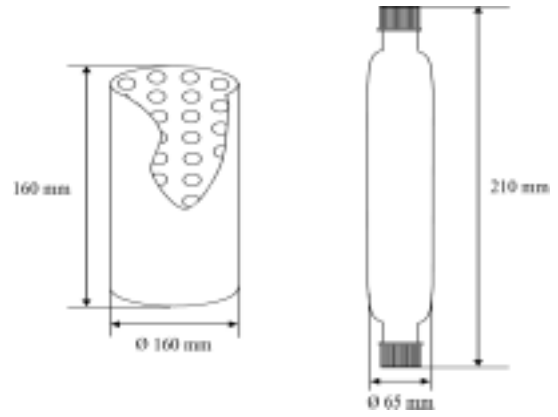


Fig. 3. UV-LED illuminant and quartz reactor.

2.2. 광촉매 비드의 광활성 평가 실험

유기물 분해반응 시료는 포르말린(Daejung Chemical Co., GR 37%)에 증류수에 희석하여 포르말데히드 수용액으로 제조하였으며, 광촉매 분해반응 후에 Formaldehyde-Test(Wako Pure Chemical industries)를 사용하여 분광광도계(UV-1601, Shimadzu)로 파장 550 nm에서 흡광도를 측정하여 분해반응 속도를 구하였다.

Fig. 2에 광촉매 비드의 광활성을 평가 위해 제작된 UV/TiO₂ 분해반응장치를 나타내었다. 원통형 플라스틱관 내부에 최대파장이 380 nm인 UV-LED(Nichia Co., NSHU590A, 100 mW) 84개를 설치하고 전원조절장치를 이용하여 자외선 광량을 조절할 수 있는 자외선 광원장치를 제조하여 실험에 사용하였다. 석영반응기 내부에 CFB-CVD장치에서 제조한 TiO₂ 광촉매 비드를 충전하고 포르말데히드 수용액을 정량펌프로 순환 공급시키면서 광촉매 비드를 유동시켜 광분해반응실험을 실시하였다. Fig. 3에 UV-LED광원과 석영반응기의 제원을 나타내었다.

CFB-CVD법에 의해 제조되는 광촉매는 모재의 유동이 가능한 크기가 작은 비드들로 제한된다. 따라서 이러한 광촉매 비드를 효과적으로 환경오염물질 처리에 이용하기 위해서는 분해반응 역시 유동상태에서 수행하는 것이 유

리하다. 본 연구에서는 광촉매 bead가 유동되는 조건에서 포르말데히드 수용액을 처리하였으며, Fig. 4에 각각의 순환유량에서 광촉매 bead가 유동되는 현상을 사진으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자외선 광량이 분해반응에 미치는 영향

자외선 광원부에는 총 84개의 UV-LED가 내장되었으며, 전원조절장치에 의해 on/off되어 석영반응기에 조사되는 자외선의 광량을 조절할 수 있도록 설계되어 있다. Fig. 5에 포르말데히드 수용액의 초기농도 4 mg/L, 순환유량 600/min, pH 7의 조건에서 자외선의 광량을 8,400 mW, 6,700 mW, 5,000 mW 그리고 3,300 mW로 변화 시키며 TiO₂ 광촉매 비드가 유동되는 석영반응기에서의 포르말데히드의 분해실험결과를 나타내었다. 한편 자외선의 광량 8,400 mW에서 반응기에 광촉매 비드를 충전 하지 않은 실험조건에서는 포르말데히드의 분해가 일어나지 않았다.

Fig. 5의 결과에서 반응시간 경과에 따른 흡광도 변화 값을 포르말데히드 농도의 변화로 환산하고, 반응차수가 pseudo-first order라 가정하고 회귀분석 한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 각 분해반응에서의 반응 속도상수를 식 (1)

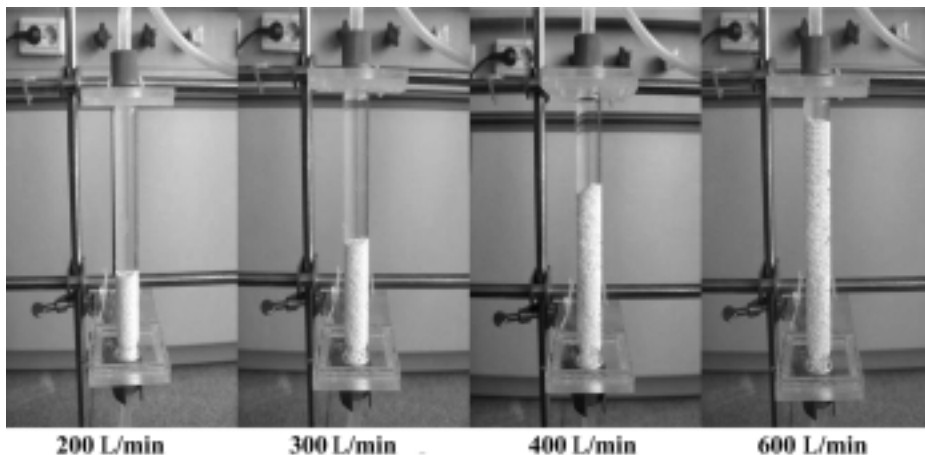


Fig. 4. Expansion of TiO₂ photocatalyst films coated beads by change of flowing rate.

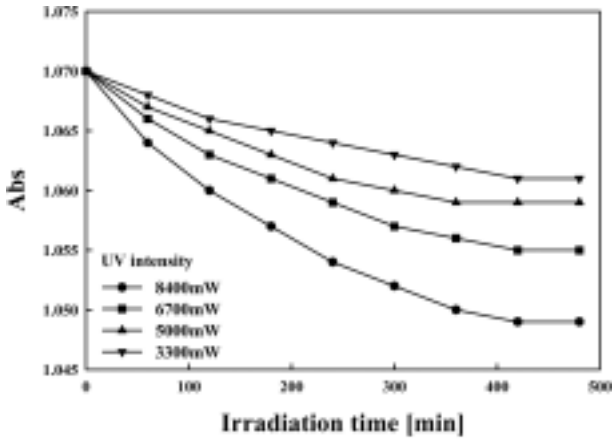


Fig. 5. Degradation rate of the formaldehyde at various UV intensity.

로 구하였다.

$$C = C_0 \exp(-k \cdot t) \quad (1)$$

여기서 절편 값은 C(반응시간 후 농도)와 C₀(초기농도)가 같을 때(C=C₀)의 값이므로 1이며, k는 속도상수이다.

자외선 광량이 증가할수록 포름알데히드의 분해가 잘 일어난 것을 알 수 있다. 광촉매 산화분해반응은 자외선으로 광촉매가 여기 되어 생성되는 정공에 의해 광촉매표면에 생성되는 강산화종들에 의하여 일어난다. 따라서 자외선 강도가 높을수록 광촉매의 여기가 활성화 되어 분해반응속도가 높게 된다.

3.2. 초기농도가 분해반응에 미치는 영향

포름알데히드 수용액 300 mL를 pH 7, 자외선광량 8,400 mW, 순환유량 600 mL/min의 조건에서 포름알데히드의 초기농도를 1, 2, 4, 8 mg/L로 변화시키면서 광산화분해실험을 하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 포름알데히드의 초기농도가 높을수록 분해반응이 잘 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

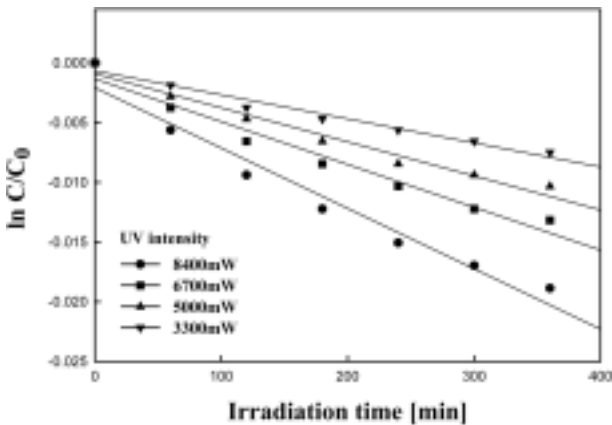


Fig. 6. Decomposition rates according to the intensity on photocatalytic degradation of formaldehyde.

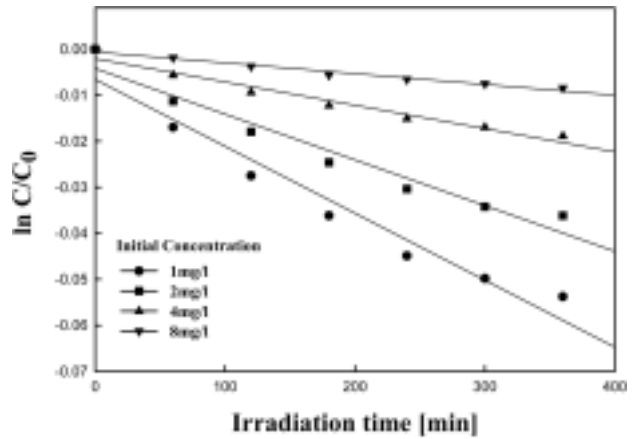


Fig. 7. Photocatalytic degradation of formaldehyde at various initial concentration.

3.3. 광촉매 비드의 유동화가 분해반응에 미치는 영향

정량펌프를 이용하여 200 L/min, 300 L/min, 400 L/min 그리고 600 L/min으로 포름알데히드수용액의 순환유량을 변화시켜 광촉매 비드를 유동 시키면서, 자외선광량 8,400 mW, 초기농도 4 mg/L, pH 7 조건에서의 분해실험결과를 Fig. 8에 나타내었다. 실험결과에서 유량이 클수록 포름알데히드의 분해속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 4에 나타난 것과 같이 유량이 증가함에 따라 반응기 내에서 광촉매 비드의 유동면적이 커지며, 광촉매 비드 주위에서 와류가 형성되어 반응물과 촉매의 접촉회수가 증가하여 광산화반응면적이 증가하기 때문으로 생각된다.

3.4. pH가 분해반응에 미치는 영향

분해실험조건을 자외선광량 8,400 mW, 초기농도 4 mg/L, 순환유량 600 mL/min으로 하고, 포름알데히드수용액의 pH가 광촉매 산화분해반응에 미치는 영향을 검토하여 Fig. 9에 나타내었다. 분해실험에서는 포름알데히드 수용액의 pH가 산성일수록 분해속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 pH가 감소할수록 OH⁻의 양은 감소되고 H⁺가 증가됨에 따라 HO₂·의 생성량이 증가하고, 계속해서 식 (2)와

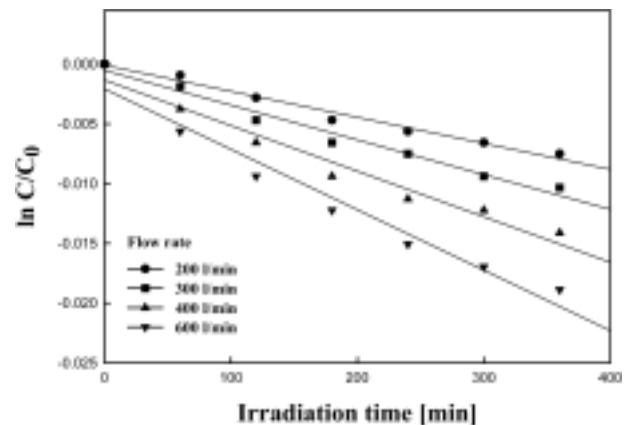
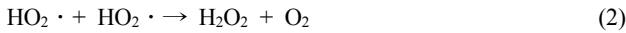


Fig. 8. Decomposition rates according to the circulating fluid velocity on photocatalytic degradation of formaldehyde.

(3)의 반응에 의해 OH라디칼의 생성량이 증가함으로 포름알데히드의 분해속도가 증가하는 것으로 판단할 수 있다.



Hoffman도 TiO₂와 같은 광촉매 반응의 경우 산성의 pH 조건에서 전자 수용체와 전자주기와의 상호작용이 활발하여 광촉매반응의 활성이 촉진된다고 하였다.¹³⁾

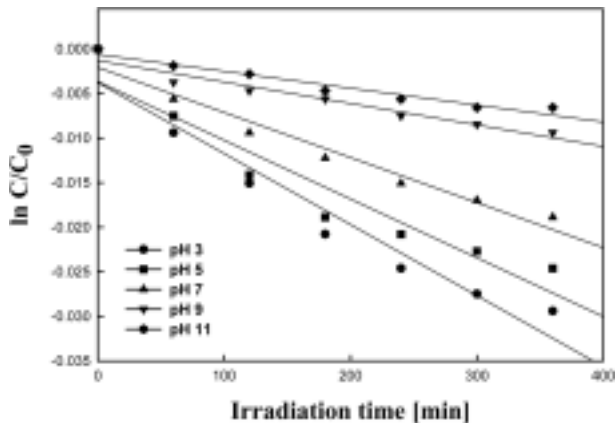


Fig. 9. Photocatalytic degradation of formaldehyde at various pH.

3.5. 과산화수소 첨가가 분해반응에 미치는 영향

수질오염물질을 광촉매를 이용하여 처리할 경우 대기 중과는 달리 수용액 내에서는 산소가 부족하여 분해속도가 매우 낮다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 산화보조제로 과산화수소 또는 오존 등을 첨가한다. 본 연구에서는 포름알데히드의 처리 시에 적정 과산화수소 주입량을 결정하기 위하여, 수용액의 pH 7, 자외선광량 8,400 mW, 순환유량 600 mL/min의 조건에서 10 mg/L 농도의 포름알데히드 수용액 1 L에 과산화수소를 30, 60, 80, 120, 150 mg/L로 주입시켜 8시간 분해반응실험을 하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 과산화수소의 주입량이 증가할수록 분해반응속도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 과산화수소는 아래의 식 (4)와 (5)에 의해 이산화티타늄에서 Conduction Band로 전이된 전자와 반응해 OH radical을 생성하고, 또한 Superoxide Radical과 반응해 OH radical을 생성한다. 이러한 현상으로 과산화수소가 반응을 촉진하고, 직접적으로 OH라디칼을 생성함으로써 광촉매 산화반응의 활성을 증대 시킨다.

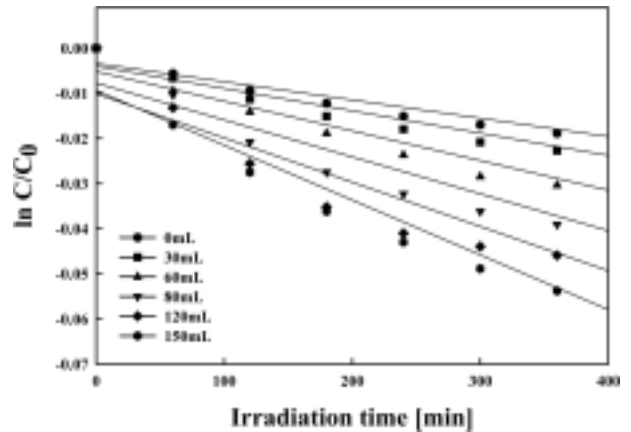
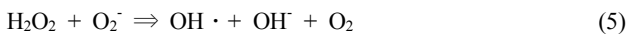


Fig. 10. Decomposition rates according to the H₂O₂ concentration on photocatalytic degradation of formaldehyde.

Table 1에 CFB-CVD법으로 제조한 TiO₂ 광촉매 비드를 이용하여 포름알데히드 수용액의 광산화 분해실험에 도출된 각각의 분해반응속도상수를 나타내었다. 실험결과에서 자외선 광량, 순환유량 그리고 과산화수소의 첨가량이 증가함에 따라 분해속도가 증가하고, 초기농도와 pH의 증가에 의해 분해속도를 낮아지는 것을 알 수 있다. 한편 선행 연구에서 검토된 광촉매 비드의 내구성은, 장시간(30시간) 사용에 의해 기재의 종류 및 코팅 조건에 따라 성능이 20~50%까지 저하되는 결과를 보여주었다.¹²⁾ 이러한 결과로부터 광촉매 비드를 유동층 반응기를 이용하여 수처리에 적용할 경우에는 성능과 내구성을 함께 고려하여야 하는 것을 알았다.

Table 1. The overall rate constant at different experimental conditions¹⁾

Parameters	Conditions	Rate constants k [min ⁻¹]
UV intensity [mW]	8400	0.0030
	5000	0.0017
	3300	0.0012
Initial concentration [mg/L]	1	0.0087
	4	0.0030
	8	0.0014
Circulating fluid velocity [L/min]	200	0.0013
	400	0.0023
	600	0.0030
pH	3	0.0048
	7	0.0030
	11	0.0011
Addition amount of H ₂ O ₂ [mL]	30	0.0037
	80	0.0064
	150	0.0086

¹⁾ UV intensity 8,400 mW, Initial concentration 4 mg/L, Circulating fluid velocity 600 L/min, pH 7.

4. 결론

CFB-CVD법으로 제조한 TiO₂ 광촉매 비드를 이용하여 포름알데히드수용액의 광산화 분해실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1) 자외선의 광량이 증가할수록 포름알데히드의 분해효율이 증가 하였으며, 이로부터 자외선으로 여기 되어 생성되는 정공에 의한 광산화종들의 양이 조사되는 자외선 광량에 비례하는 것을 알 수 있었다.

2) 반응수용액의 초기농도를 달리하는 실험에서 포름알데히드의 초기농도가 높을수록 분해반응속도가 감소되는 경향을 나타내었다. 이로부터 일반적인 광촉매반응과 같이 광촉매 비드를 이용한 유동층 광산화분해반응시스템도 역시 저 농도의 수처리시스템에 유리하다는 것을 알 수 있었다.

3) 순환유량의 증가에 의한 유동층의 확대는 반응표면적의 증가를 가져와 분해속도를 높이는 결과를 나타내었다. 따라서 소형의 광촉매 비드를 환경오염물질처리에 적용하는 경우에는 유동층 반응기가 효과적임을 알았다.

4) 포름알데히드 수용액의 pH가 알카리성이 강할수록 분해속도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 과산화수소의 주입량이 증가할수록 분해반응속도가 증가하였다.

사 사

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업과 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Fox, M. A. and Dulay, M. T., "Heterogeneous photocatalysis," *Chem. Rev.*, **93**, 341~357(1993).
2. Linsebigler, A. L., Lu, G., and Yates, J. T. Jr., "Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanisms, and selected results," *Chem. Rev.*, **95**, 735~758(1995).
3. Palmisano, L., Augugliaro, V., Camprostrini, R., and Schiavello, M., "A Proposal for the Quantitative Assessment of Heterogeneous Photocatalytic Processes," *J. Catal.*, **143**, 149~154(1993).
4. 정상철, 라덕관, 안호근, "화학기상증착에 의한 TiO₂ 광촉매 막의 합성," *대한환경공학회지*, **23**(8), 1389~1394(2001).
5. 정상철, 김상채, 서성규, "화학기상증착법으로 제조한 TiO₂ 막의 광촉매 활성," *화학공학*, **39**(4), 385~389(2001).
6. Jung, S. C. and Imaishi, N., "Preparation, crystal structure, and photocatalytic activity of TiO₂ films by chemical vapor deposition," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 867~872(2001).
7. Jung, S. C., Kim, S. J., Imaishi, N., and Cho, Y. I., "Effect of TiO₂ thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities," *Appl. Catalysis*, **55**, 253~257(2004).
8. Jung, S. C., Kim, B. H., Kim, S. J., Imaishi, N., and Cho, Y. I., "Characterization of TiO₂ photocatalyst films deposited by CVD method and its photocatalytic activity," *Chem. Vap. Deposition*, **11**(3), 137~141(2005).
9. 임남윤, 이승용, 박재현, 곽지니, 박해웅, "유동층 화학기상증착(FB-CVD)으로 제조한 광촉매 박막증착 비드의 조업변수에 따른 반응성," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(3), 300~306(2006).
10. Lee, S. Y., Park, J. H., and Joo, H. K., "Visible light-sensitized photocatalyst immobilized on beads by CVD in a fluidizing bed," *Solar Energy Material & Solar Cells*, **90**, 1905~1914(2006).
11. Park, J. H., Bae, D. H., Lee, S. Y., Kwak, J. N., Park H. W., and Lim, J. Y., "Large-scale production of titania nano-coated silica-gel beads by fluidized bed chemical vapor deposition," *Korea J. Chem. Eng.*, **24**(2), 347~349(2007).
12. 김경환, 김유봉, 이승용, 박재현, 임진영, 정상철, "FBCVD법으로 제조한 TiO₂ 광촉매의 활성," *한국환경기술학회지*, **9**(1), 1~8(2008).
13. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**, 69~96(1995).