

Ti-구형활성탄의 유동상 광촉매 특성 평가

이준재 · 서정권* · 홍지숙 · 박진원* · 이정민

한국화학연구원 화학공정연구센터

305-600 대전시 유성구 장동 100

*연세대학교 화학공학과

120-749 서울시 서대문구 신천동 134

(2006년 6월 27일 접수, 2006년 7월 18일 채택)

Characteristics of Ti-SPAC as Fluidizing Phase Photocatalyst

Joon-Jae Lee, Jeong-Kwon Suh[†], Ji-Sook Hong, Jin-Won Park* and Jung-Min Lee

Center for Chemical Process & Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 27 June 2006; accepted 18 July 2006)

요 약

티타늄 담지 구형활성탄(spherical activated carbon, SPAC)을 제조하여 유동상 광촉매 반응에 적용하고 그 특성을 평가하였다. 티타늄을 담지하기 위하여 염화티타늄용액으로 이온교환 처리된 이온교환수지를 열처리 과정을 통하여 구형활성탄으로 변환시켜 주었다. 열처리 과정 중 감량되는 성분 및 무게 변화는 TGA/MS 분석을 통하여 알아보았으며, Ti를 함유한 구형활성탄의 물리화학적 성질은 SEM, XRD, EPMA, ESR, EDS, BET와 같은 분석을 통하여 그 특성을 알아보았다. 그 결과 Ti-구형활성탄의 입자 크기는 350 μm ~400 μm , 비표면적은 617 m^2/g 이었으며, 담지 된 티타늄은 TiO_2 anatase 형태와 rutile 형태가 주를 이루고 있음을 알 수 있었다. 구형활성탄에 담지 된 TiO_2 는 약 6 wt%로 균일한 분산도로 구형활성탄 표면에 담지 된 것을 EPMA 분석을 통해 알 수 있었다. 더욱이 ESR 분석을 통하여 간접적인 광촉매 활성을 확인할 수 있었으며, 따라서 이러한 결과들을 바탕으로 유동상 광반응조를 이용한 HA(humic acid) 광분해 반응에 적용하였다. 그 결과, 제거 효율이 약 70% 정도로 높게 나타났을 뿐만 아니라 반응 중에도 Ti-구형활성탄의 강도가 계속 유지되어 유동상 반응에서의 광분해 촉매로서 활용가능성을 보여주었다.

Abstract – In this study, spherical activated carbon(SPAC) contained TiO_2 was made by ion-exchanged treatment and heat treatment for applying fluidizing bed system. The ion-exchange resin was treated by TiCl_3 aqueous solution. The treated resin and raw resin were heat-treated under nitrogen condition to convert into Ti-SPAC. During the heat-treatment, burn-off weight amounts and the element were measured by means of TGA and TGA/MS, individually. The physicochemical properties of Ti-SPAC was characterized by means of XRD, SEM, EDS, BET, EPMA, ESR, intensity and titanium content. The Ti-SPAC had spherical shape with diameter size about 350 μm ~400 μm and 617 m^2/g specific surface area. Structure of TiO_2 in Ti-SPAC was anatase and rutile form. Also, TiO_2 on SPAC were found that the TiO_2 were uniformly distributed through EPMA analysis. Moreover, the Ti-SPAC showed indirect photocatalyst activity estimation through ESR analysis, characteristics of photocatalyst potentially. Over all results, Ti-SPAC was used in fluidizing bed UV/photocatalyst system to remove HA(Humic Acid). That results were HA removal efficiency was about 70% and Ti-SPAC intensity was preserved during reaction. Ti-SPAC showed practical possibility as photocatalyst in fluidizing bed system.

Key words: Spherical Activated Carbon, Ion-exchange Resin, Titanium, Photocatalyst, Fluidizing Bed

1. 서 론

광촉매 등은 차광용 안료, 촉매지지체, 반도체 분야 등 여러 분야에서 그 활용성이 뛰어나다는 것은 이미 널리 알려진 사실이다. 최

근 환경 분야에서의 활용이 눈에 띄게 대두되고 있는데, 대기분야 뿐만 아니라 수처리 분야까지 그 응용범위가 확대되고 있다. 특히, 오폐수 및 먹는 물 내 유기물과 난분해성 물질의 처리에 대한 중요성이 증대됨에 따라 고도산화처리공정(advanced oxidation process, AOPs)에 관한 여러 새로운 처리기술들이 연구되고 있다. 그 중 광촉매를 이용한 수처리 공정은 반응생성물 및 슬러지 발생이 없으며,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jksuh@kRICT.re.kr

기타 산화제를 첨가하지 않고 단순히 광촉매의 존재하에 자외선을 조사시킴으로써 오염 물질을 완전히 분해시킬 수 있고 다른 처리 공정에 비해 분해효율이 우수하다는 장점이 부각되고 있다[1~2]. 이러한 광촉매/UV 반응은 크게 광촉매 분말 형태를 사용한 분산형태(slurry type) 반응과 광촉매를 지지체에 고정시켜 사용하는 고정 형태(fixed bed type), 또는 담체에 고정시켜 광촉매가 담지된 담체를 유동시키는 유동형태(fluidized bed type) 반응으로 나누어 질 수 있다. 분산형태 반응의 경우 미세 입자의 큰 표면적에 의해 광화학적 활성이 좋은 반면, 분산된 입자에 의한 빛의 흡수와 산란현상이 일어날 수 있을 뿐만 아니라 광반응 후 미세한 광촉매 입자를 분리하기 위한 복잡 난해한 후속 공정이 필수적이다[3~4]. 따라서 촉매 분산 형태 광분해 반응은 효율 면에서 유리하나 앞에서 언급된 문제점들로 인하여 공정을 상용화하는데 한계를 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 광촉매를 담체에 고정화시키는 여러 가지 방법들이 제시되고 있다.

가장 널리 이용되고 있는 담체에는 허니컴, 실리카 볼, 유리, 고분자 섬유 등과 같은 것이 있으며, 촉매를 고정화하는 방법으로는 기계적 코팅, CVD(chemical vapor deposition), 함침(impregnation), 침착, 플라즈마 코팅, 화학적 코팅, 졸-겔 코팅법 등이 존재한다. 그러나 종래의 담체들은 단순한 고정화 지지체로서의 역할 이외에는 특별한 기능이 없으며, 더욱이 실리카 볼이나 유리 등은 담체 자체 비중이 커서 담체를 광반응조 내에 분산시키기 어렵기 때문에 담체가 유동되지 않는 고정층(fixed bed) 형태 광반응조로 응용되고 있어 분산형태 또는 유동형태에 비해 처리효율이 낮다는 단점을 가지고 있다. 다공성 담체를 사용하여 이러한 문제가 해결되는 경우에도 한편으로는, 광촉매 고정화 방법으로 유기무기 바인더(binder)를 이용한 기계적 코팅 또는 화학적 코팅방법은 다공성 담체의 기공을 바인더가 막아 다공성 담체의 기공을 감소시키거나 광촉매가 바인더로 피복되어 광활성이 저해되는 현상이 나타날 수 있다. 또한, 광반응 중 라디칼 반응에 의하여 바인더가 분해 되고 이에 반응 중 광촉매 용출 또는 손실이 생길 수 있는 문제점 등을 안고 있다. 이러한 방법은 촉매 분말을 바인더를 이용하여 직접 성형화(granulation)하는 방법에도 해당된다. 게다가 이와 같은 방법들은 고정화 담체에 균일하게 광촉매를 분산시키기 어렵고, 제조된 담체의 표면을 고르게 하거나 담체 형태를 구형으로 제조하기가 어렵기 때문에 분해 효율 향상을 저해하는 요인으로 남게 된다. 그 이외에 바인더를 사용하지 않는 함침법, 침착법 등과 같은 광촉매 고정화 방법은 광촉매 담지량을 조절하기 어려우며, 많은 양의 광촉매를 담지 시키기도 어렵다. 최근에 많이 사용되고 있는 플라즈마 코팅과 CVD 방법의 경우, 광촉매를 담체의 표면에 균일하게 분산시킬 수 있으며, 고른 표면을 갖게 할 수 있고 광촉매의 담지량 역시 조절하기 쉬우나 운전 조건이 매우 까다롭고 고가의 장비 및 설치비가 소요된다는 단점을 갖고 있다.

본 연구에서는 광촉매를 담체에 균일하게 분산시켜 고정화시키고 담지량 조절 및 광촉매 고정화 공정 조건을 용이하게 하기 위하여 다음과 같은 방법을 이용하였다. 우선 범용적인 이온교환 수지를 모체로 하여 광촉매를 이온교환법에 의해 이온교환수지내로 담지하였다. 또한, 이온교환수지를 열처리 과정을 거쳐 활성탄으로 제조함으로써 유동상 적용이 용이한 다공성 구형(球形) 담체로 제조함은 물론이고, 활성탄이 가지고 있는 유기물 제거 특성을 이용하여 광분해 효율을 극대화하고자 하였다. 이온교환과 열처리 과정을 거쳐 제

조된 Ti-구형활성탄의 물리화학적 및 촉매 특성 분석은 다음과 같이 진행되었다. 우선 이온교환 후 열처리 과정을 거치는 동안에 있을 Ti-구형활성탄내의 성분 및 무게 변화를 TGA/MS 분석을 실시하였고 입자크기 및 형태, 티타늄 존재형태, 비표면적, 분석상태 및 광반응정도를 SEM, XRD, EDS, BET, EPMA, ESR 분석을 통하여 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로, HA(humic acid)를 대상으로 하여 광분해 반응을 실시하여 실제 공정 적용여부 및 분해 효율을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 티타늄 고정화

티타늄을 담체에 고정시키기 위한 방법으로 본 실험에서는 이온교환법을 이용하였다. 담체로는 이온교환수지(SK1BH, KIAION)를 사용하였는데, polystyrene과 DVB(divinylbenzene) 혼합체에 sulfonate(SO_3^-) 작용기를 갖고 있는 이온교환수지이다. 특징으로는, 유효 반경 0.4~0.7 mm, 이온교환 용량 2 eqm/L를 가지고 있을 뿐만 아니라 운전(operation) pH 범위가 0~12로 이온교환에 용이한 조건을 갖추고 있다. 0.3 wt% TiCl_3 용액(Ti 무게 기준)에 이온교환수지를 5:1의 비율로 혼합한 후, 40 °C에서 1시간 동안 이온교환반응이 이루어지도록 하였다. 이온교환 된 티타늄의 양은 이온교환 반응 전후의 용액을 원자흡수분광법(atomic adsorption spectroscopy) 분석을 통하여 측정하여 담체에 고정화된 양을 계산하였다.

2-2. Ti-구형활성탄 제조

이온교환수지를 활성탄으로 변환시킴으로써 유동상 적용이 용이한 다공성 구형 담체로 제조함은 물론이고, 활성탄이 가지고 있는 유기물 제거 특성을 이용하여 광분해 효율을 극대화하고자 열처리를 실시하였다. 열처리 과정은 탄화/활성화 과정으로 나누어 진행되었다. 티타늄 이온이 담지된 이온교환수지를 질소 분위기에서 700 °C까지 1 °C/min 속도로 승온하여 탄화과정을 거친 후, 연속하여 질소 분위기에서 수증기를 주입시켜 주며 1 °C/min 속도로 900 °C까지 승온 후 30분 동안 온도를 유지하면서 활성화시켰다.

2-3. Ti-구형활성탄 특성 평가

탄화/활성화 과정 중의 무게 감량은 TA Instrument DMA Thermo-gravimetric Analyzer(TGA)를 사용하여, 30 °C~902 °C 범위에서 질소 분위기하에서 측정하였다. 무게 감량시 발생하는 성분 등을 알아보기 위하여 아르곤 분위기에서 무게감량 분석과 같은 온도 조건에서 VG Instruments Thermostat TGA/Mass를 통하여 무게감량시 발생하는 성분 분석을 하였다.

탄화/활성화 과정이 완료된 Ti-구형활성탄의 입도 및 형상은 KL30SFEG model의 scanning electron microscope(SEM)을 이용하여 확인하였다. Ti-구형활성탄에 담지된 티타늄 화합물의 형태를 D/MAXIIIIB X-Ray Diffractometer(XRD)를 이용하여, $\text{CuK}\alpha$, 2.0 kW, 20~80 2θ 조건에서 실시하였다.

또한, 공간적으로 원소의 분포와 함량을 관찰하고자 EPMA(electron probe microanalysis)를 사용하였는데, JXA-8100 model의 Electron Probe Micro Analyzer를 사용하여 담지된 titanium의 분산도를 측정하였다.

질소 흡·탈착 등온곡선은 시료를 250 °C에서 6시간 동안 탈기시

킨 후 micromeritics ASAP 2400 analyzer를 사용하여 측정하였다. 비 표면적은 Barratt-Emmett-Teller(BET) method, pore volume과 pore volume distribution은 Barrett-Joyner-Halanda(BJH) method, adsorption branches of the isotherm으로부터 계산하였다.

Ti-구형활성탄의 광화학적 활성도는 JES-FA100 Electron spin resonance(ESR) 분석하였다. 분석 조건은 current 20A에서 자외선을 280 nm~480 nm 범위에서 조사 하였을 때와 조사하지 않았을 때를 비교하였으며, 이들 결과로부터 Ti-구형활성탄의 광화학적 활성도를 간접적으로 확인하였다.

최종적으로 Ti-구형활성탄에 함유된 티타늄의 양은 시료를 대기 조건에서 900 °C, 2시간 동안 완전산화 시킨 후 무게 변화를 측정하여 담지되어 있는 티타늄 함량을 계산하였다.

2-4. 수처리 광분해반응 test

위에서 제조된 Ti-구형활성탄의 광화학적 활성 및 유동상 적용 타당성 여부를 살펴보기 위하여 회분식 유동상 광분해 반응을 실시하였다. 광분해 반응은 Fig. 1과 같이, 스테인리스(stainless) 재질을 이용하여 유효 용적 3.1 L 회분식 반응조에서 이루어졌다. 원통형 반응조의 내경은 UV 투과도를 고려하여 10 cm로 고정하고 높이는 45 cm로 하였다. UV 광원은 LIGHTTECH사에서 제조한 G18T5C 모델의 low pressure mercury lamp, UV-C($\lambda_{\max}=254$ nm) lamp로 반응조 중앙부에 장착하였다. 반응조의 상부는 pH와 용존산소(dissolved oxygen, DO) 측정이 가능하도록 하였으며, 하단부에는 분석 시료의 채취를 위한 시료채취부(sampling port) 및 광촉매의 활성과 광촉매 유동을 위해 폭기(aeration) 장치를 설치하였다.

Ti-구형활성탄 시료의 광반응조 투여량을 8 g/L로 고정하였으며, 광분해 반응 중 티타늄 용출 여부를 측정하기 위하여 ICP(induced coupling plasma)분석을 통하여 티타늄 성분 용출 여부를 확인하였다. 또한, 광분해 효율 및 Ti-구형활성탄의 유동을 위하여 반응기 하단으로부터 공기를 주입하였다. 한편으로는, 광분해 효율을 비교하

기 위하여 UV 단독 및 구형활성탄 단독으로 하는 분해 반응 조건을 상기 조건과 동일하게 하여 진행하였다.

분해 대상 물질로는 기존 상수처리 소독 공정에서 DBPs(disinfection by-products)의 원인 물질이며 음용수 수질에 결정적인 역할을 하고, 토양 속의 살충제 같은 화합물의 생물학적 활용도에 영향을 주는 HA로 결정하였다[5~7]. HA 표준용액 제조는 Aldrich사의 1급 시약을 사용하여 충분히 용해시킨 후, 0.45 μ m 멤브레인(membrane)으로 여과하여 재(ash) 성분들을 제거한 후 사용하였다. 반응조에 투입되는 HA 초기농도는 10 ppm으로 고정하였는데, 이는 국내 상수원수의 BOD₅와 COD 및 미국 지표수의 평균 TOC 농도인 4.4 ppm을 기준으로 하여 설정한 수치이다. HA의 광반응조 내에서의 광분해 반응 전후의 농도 변화는 유기성 탄소(TOC(total organic carbon), shimazu-5000A)와 COD_{cr}법을 활용하여 분석하였다[8~9].

3. 결 과

3-1. Ti-광활성 구형활성탄의 제조 및 물리화학적 특성 평가

3-1-1. 이온교환 및 열처리 과정의 결과

본 실험에서 사용된 구형활성탄의 출발물질은 이온교환 수지로 하여, 티타늄 담지는 0.3 wt% 염화티타늄 용액을 사용하여 1회 이온교환 처리를 하였다. 이온교환반응 전후의 염화티타늄용액의 티타늄 함량을 원자흡수분광법으로 분석함으로써, 담지된 티타늄의 양을 계산한 결과로 건조 이온교환 수지 무게를 기준으로 3 wt% 티타늄이 담지되어 있는 것을 확인하였다.

티타늄이 담지된 이온교환 수지를 사용하여 질소 분위기에서 탄화시켜 구형활성탄으로 변화하는 과정의 무게감량 변화와 무게감량의 주성분을 알아보기 위하여 열분석을 실시한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이, 티타늄 용액으로 이온교환 처리된 이온교환 수지 내에 잔존 수분의 영향으로 30 °C~150 °C 범위에서 약 10.66 wt%의 수분의 증발에 의한 무게 감량이 나타났으며, 280 °C~4,250 °C 사이에서 23.87 wt%의 급격한 무게 감량을 보이고 있었다. 그 후 다시 900 °C까지 17.68 wt%의 무게 감량이 나타나 상온서부터 900 °C까지 감량된 무게 총량은 52.21 wt%로 나타났다. 이러한 열처리 과정 중에 발생하는 무게발생의 주성분을 Fig. 3에서 보여 지듯이, TGA/MS 분석을 통해 확인하였다. Fig. 3의 결과,

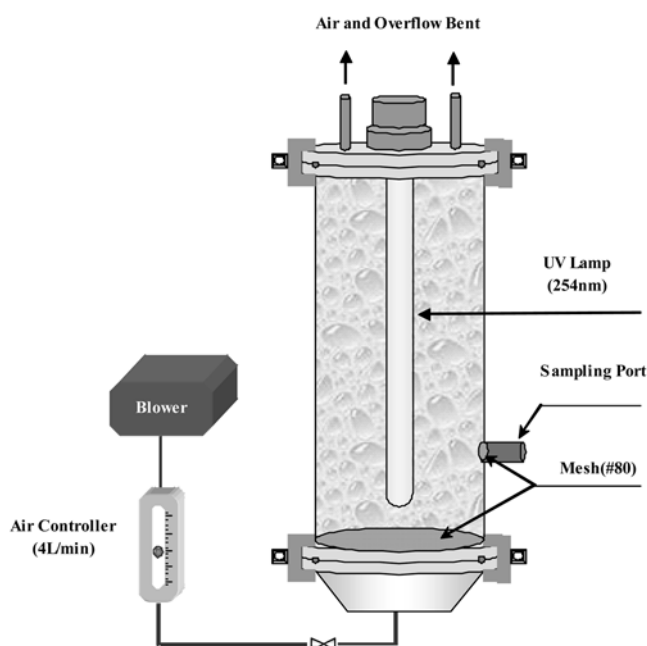


Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic batch-type reactor.

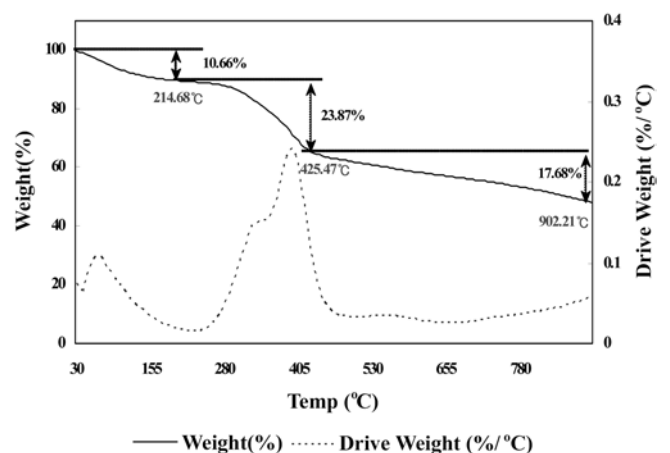


Fig. 2. TGA and derived weight curves of Ti-SPAC.

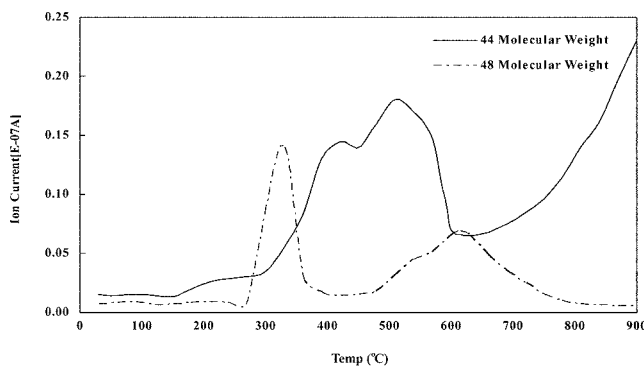
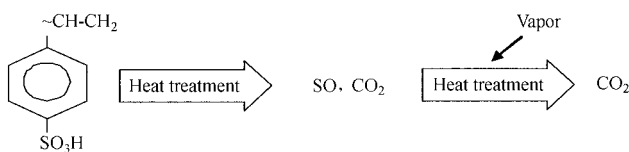


Fig. 3. Ion current changes as gas molecular weight during heat treatment.

분자량 44와 48를 가지는 기체가 발생됨을 알 수 있다. 이는 아래에 제시되는 반응식과 같이 이온교환수지의 열처리 과정 중 분해되어 발생되는 CO_2 와 SO 기체에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 구체적으로 출발물질로 사용된 이온교환수지의 구조에서 볼 수 있듯이, 이온교환수지는 C, H, S, O의 성분으로 이루어진 유기체이므로 열분해 과정 중에 SO_x 와 CO_x 형태의 기체가 발생되는 것이라 할 수 있다. 초기 $280^\circ\text{C}\sim 380^\circ\text{C}$ 범위에서 발생하는 기체는 이온교환수지의 sulfonate(SO_3^-) 작용기에 의한 SO 기체가 주를 이루고 있으며, 다시 $530^\circ\text{C}\sim 720^\circ\text{C}$ 사이에서 SO 기체가 발생이 된다. 이와는 반대로 CO_2 의 경우, SO 기체가 발생된 후의 온도인 320°C 와 720°C 서부터 그 발생량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 이온교환수지를 출발물질로 사용할 경우 무게감량의 원인은 이온교환수지 작용기인 sulfonate와 탄소성분에 의한 것임을 알 수 있었으며, 열처리 과정 중에 sulfonate 작용기가 먼저 SO 기체 형태로 열분해 과정을 갖는다는 것을 확인하였다.



3-1-2. Ti-구형활성탄의 물리화학적 특성 평가

Fig. 4는 티타늄을 담지하지 않은 이온교환수지(a)와 티타늄을 담지한 이온교환수지(b)를 탄화/활성화 열처리 과정을 거친 후 SEM image를 통하여 그 모양과 크기 변화를 관찰하였다. 그 결과 Fig. 4와 같이 두 경우 모두 탄화/활성화 처리 후에도 구형형태를 계속 유지하는 것으로 알 수 있었으며, 크기는 약 $350\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 로 나타났다. 또한, 각 개체 당 강도를 측정된 결과 9kg/unit 으로 나타나 강도 면에서도 우수한 것으로 나타났다. 이러한 형상과 크기는 유동상 반응기에 적용하기에 매우 적합한 결과라 할 수 있다.

XRD 분석을 통하여 구형 활성탄에 담지된 티타늄의 형태를 파악한 결과, Fig. 5에 나타난 바와 같이 담지된 티타늄은 TiO_2 로 나타났으며 그 형태는 주로 anatase와 약간의 rutile 형태가 혼재되어 있는 것으로 파악되었다. TiO_2 는 800°C 이상에서 anatase 형태의 TiO_2 가 rutile로 상변화하는 특성을 갖고 있다. 이에 본 연구에서의 티타늄은 아래 반응 형태로 이온 교환되어 담지된 후 열처리 과정

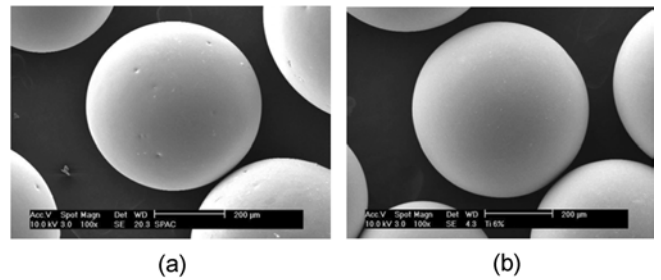


Fig. 4. SEM image : (a) SPAC, (b) Ti-SPAC.

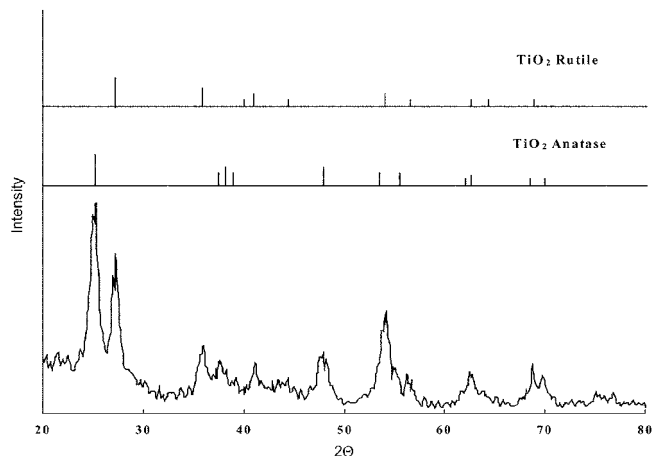
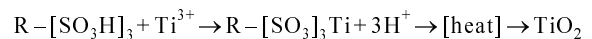


Fig. 5. XRD pattern of Ti-SPAC.

을 거치면서 anatase 형태의 TiO_2 로 변화하고 활성화 과정을 거치면서 일부의 anatase형 TiO_2 가 rutile 형태로 변환되는 것으로 나타났다. 일반적으로 rutile 형태보다는 anatase 형태의 티타늄이 광활성이 높게 나타나지만, rutile 형태가 20% 정도 혼재되어 있는 P-25 TiO_2 가 가장 광활성이 좋은 것으로 알려져 있다[10]. 따라서 본 연구에서 열처리 과정을 거치면서 형성된 anatase와 rutile 혼재 상태의 TiO_2 는 우수한 광활성 특성을 나타낼 것으로 판단되었다.



Ti-구형활성탄에 담지된 티타늄 함량을 알아보기 위해 930°C , 공기 분위기에서 4시간 동안 구형활성탄을 완전 산화시킨 후 남아 있는 물질을 모두 TiO_2 라 가정하고 무게 차이를 측정하여 담지된 티타늄량을 알아보았다. 그 결과, TiO_2 의 함량은 10.5 wt%였으며, 이를 티타늄으로 환산하면 구형활성탄에 함유된 티타늄의 양은 6.3 wt%로 나타났다. 이러한 수치는 열처리 과정이전의 초기 이온교환수지에 담지된 티타늄의 양이 3 wt% 이었고, 탄화/활성화 과정 중 발생한 무게 감량이 52 wt%이었음을 감안할 때 탄화/활성화 과정 중을 거친 Ti-구형활성탄에 존재하는 티타늄의 양과 일치하고 있었다.

Ti-구형활성탄의 질소 흡·탈착 등온곡선을 얻은 결과, Fig. 6와 같이 hysteresis loops가 없는 type 형태의 곡선을 보이고 있었으며, 낮은 상대 기압조건($P/P_0=0\sim 0.15$)에서 well-define capillary condition을

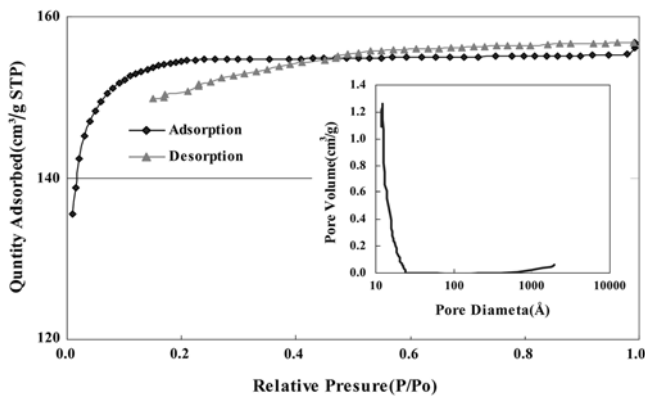


Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore-size distribution(insert) of Ti-SPAC.

나타냈다. Fig. 6안에 나타난 그래프는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방정식을 이용한 기공크기분포를 나타낸 것으로 Ti-구형활성탄의 기공은 대부분이 약 15 Å 정도의 크기를 갖는 미세기공이 주를 이루고 있었다. Ti-구형활성탄의 비표면적은 617.8 m²/g으로 비교적 큰 비표면적을 갖고 있었으며, 상대기압 $P/P_0=0.9928$ 에서의 기공 부피는 0.243 cm³/g으로 나타났다. 활성탄 기공 내로 오염물을 농축시키는 흡착제거 메커니즘은 담지된 TiO₂에 의한 오염물 분해 속도를 증가시킨다는 연구가 이미 보고된바 있다[12~13]. 따라서 본 연구에서 담체로 사용된 구형활성탄은 담체 자체의 역할뿐만 아니라, 우수한 기공특성 및 비표면적으로 인하여 흡착에 의한 유기물 제거 효과도 충분히 기대할 수 있을 것이라 사료된다.

EPMA는 공간적으로 원소의 분포와 함량을 관찰하고자 할 때 사용하는 분석방법으로 많이 사용되고 있는 방법 중 하나로 본 연구에서는 구형활성탄에 담지된 티타늄의 분포를 알아보기 위하여 EPMA 분석법을 활용하였다. 그 결과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 티타늄은 구형활성탄에 균일하게 분포한 것을 알 수 있었으며 각각의 개체를 비교하였을 경우에도 거의 동일한 농도의 티타늄이 담지된 것을 알 수 있어, 구형활성탄에 티타늄을 담지시키는 한 방법으로 이온교환 수지를 출발물질로 하여 이온교환 및 열처리를 통한

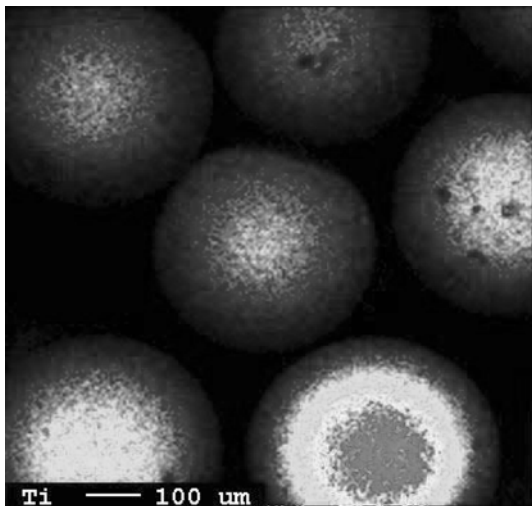


Fig. 7. EPMA image of Ti-SPAC.

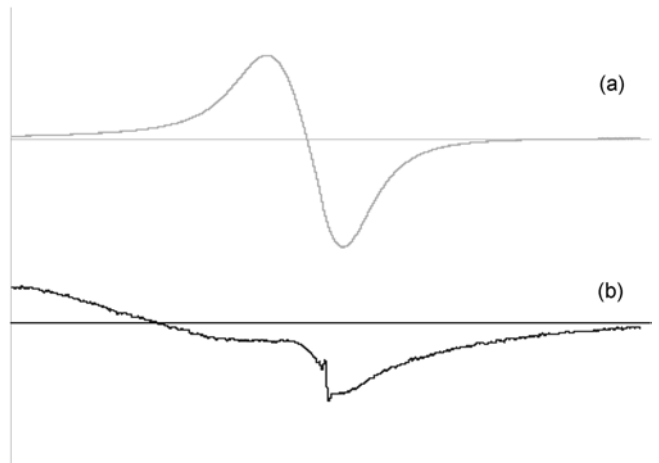


Fig. 8. ESR spectra for Ti-SPAC (a) irradiated UV, (b) un-irradiated UV.

Ti-구형활성탄의 제조가 용이하다는 것을 알 수 있었다. 기존 담체에 촉매를 담지하는 방법으로는 담지량과 담지 분포 및 그 정도를 일정하게 유지하기가 어려웠으나, 본 연구를 통하여 이러한 문제점들을 보다 쉽게 해결할 방안을 모색할 수 있는 고무한 결과라고 할 수 있을 것이다.

UV의 조사 하에 Ti-구형활성탄 광활성을 간접적으로 측정하기 위하여, OH와 HO₂와 같은 상자성 물질의 측정이 용이한 ESR 분석을 실시하였다[11]. UV의 조사 범위는 280~440 nm, Current 20A, Amplitude는 200KHz로 하여 ESR 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 UV 조사 하에서의 ESR 분석이며, Fig. 8(b)는 UV를 조사하지 않은 상태에서의 ESR 분석을 도식화한 것이다. ESR 분석을 바탕으로, ESR 분석 흡광도의 크기(intensity)는 상자성 물질의 농도와 비례하게 된다[14]. 본 연구 결과에서도 UV 조사 하에서의 크기가 UV를 조사하지 않았을 경우보다 높게 나타나 Ti-구형활성탄은 UV에 대한 활성이 높을 것이라 유추할 수 있었다.

3.2. Ti-광활성 구형활성탄의 광분해 test

위에서 살펴본 바와 같이, 유동상에 적용하기에 유용한 입도와 형상 및 강도를 가지고 있을 뿐만 아니라 여러 가지 특성 분석을 통하여서도 간접적으로 우수한 광분해 특성을 보여줄 것으로 Ti-구형활성탄이 기대되었다. 따라서 이러한 결과를 가지고 분해 대상물질을 HA로 선정하여 유동상 광분해 반응을 실시하였다. Fig. 9에서 보여 보는 바와 같이 Ti-구형활성탄을 이용하여 유동상 회분식 UV/광촉매 반응조를 이용하여 HA 제거 효율을 살펴보았다. 우선, Ti-구형활성탄 자체의 HA 제거 효율을 알아보기 위하여 UV 조사 없이 반응조를 운전한 결과 HA 제거는 이루어지지 않았다. 이러한 결과는 UV 조사가 없었기 때문에 티타늄의 광활성에 의한 분해 효과도 기대할 수 없을 뿐만 아니라, 본 연구에 사용된 Ti-구형활성탄이 15 Å 크기 정도의 기공 크기 즉, 미세기공이 주가 됨으로 고분자 물질인 HA를 흡착 메커니즘을 이용하여 제거하는 것은 이루어지지 않았기 때문으로 해석할 수 있다. 또한, Ti-구형활성탄은 존재하지 않고, UV만 단독으로 조사한 광분해 반응의 효율은 반응시간 5시간에서 약 17%의 HA 제거효율을 보이고 있었으나 반응시간이

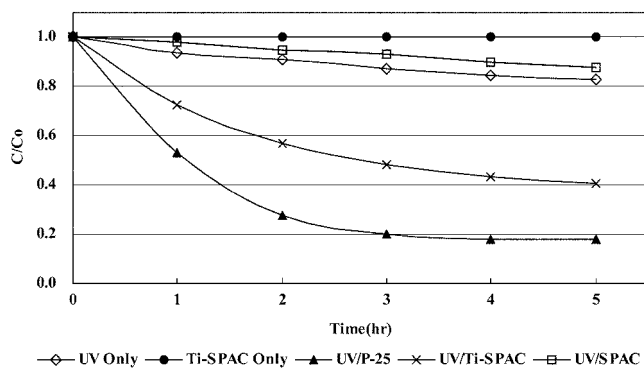


Fig. 9. Degradation of HA by UV only, UV/SPAC, Ti-SPAC only, UV/Ti-SPAC and UV/P25.

2시간 이내에서는 HA 제거 효율이 10% 내외로 미미하게 나타나 단독으로 UV를 조사하는 조건에서는 HA 제거는 어려울 것으로 판단되었다. 더욱이 UV 조사와 티타늄을 함유하지 않은 구형활성탄을 같이 사용하였을 반응조건에서는 구형활성탄에 의한 빛의 산란 및 흡수 현상으로 인하여 UV 조사 단독으로 HA를 처리하였을 때 보다도 낮은 HA 제거효율을 보이고 있었다. UV/Ti-구형활성탄을 이용한 HA제거효율을 살펴보면 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 5시간 반응 후 약 60%의 HA 제거효율을 보이고 있어 UV 단독으로 HA를 처리한 효율보다 약 3.5배 높게 나타나고 있었다. 그러나 일반적인 광분해 반응에 사용되고 있는 나노 크기의 TiO_2 -P25와 비교하였을 때에는 P25의 HA 제거 효율에 약 73%에 달하는 처리 효율을 보이고 있었다. 나노 크기의 P25 TiO_2 를 이용한 광분해 반응은 효율은 상당히 높게 나타나고 있으나, 실제 공정상의 여러 가지 문제점 등이 야기되고 있음을 앞에서도 설명하였다. 따라서 P25에 비하여 73% 정도의 제거 효율을 가지고 있지만 본 연구결과에서 얻은 Ti-구형활성탄의 60% 제거 효율은 실제 상용 공정에 적용하여 얻을 수 있는 효율이므로 매우 의미가 있다고 볼 수 있었다.

또한, 광분해 반응 중 용출되는 티타늄 존재 여부를 확인하기 위해 ICP 분석을 실시한 결과에서는 광반응 중 처리수 중으로 용출 또는 소실되는 티타늄 성분이 없는 것으로 확인되어 본 연구에서 사용한 Ti-구형활성탄이 광촉매로서의 광화학적 활성이 있을 뿐만 아니라 사용연한 및 처리수 안정성 문제를 해결하는데도 유리한 결과를 보여주었다.

4. 결 론

이온교환수지인 SK1BH를 구형활성탄의 출발물질로 하여 Ti-구형활성탄으로 변환시켜 주기 위하여, TiCl_3 용액으로 이온교환반응을 이용하여 이온교환수지에 티타늄을 담지하였다. 이후 탄화/활성화 열처리 과정을 거쳐 Ti-구형활성탄을 제조하였다. 탄화/활성화 열처리 과정 중 감량되는 무게는 52.3 wt%였으며, 탄화/활성화 열처리 과정 중 이온교환수지의 sulfonate(SO_3^-) 작용기는 SO 기체 형태로 탄소성분은 CO_2 기체로 전환되어 산화되는 것으로 확인되었다. 열처리 과정을 거친 Ti-구형활성탄의 형상은 구형을 유지하였으며 입자 크기는 $350\text{ }\mu\text{m}$ – $400\text{ }\mu\text{m}$, 비표면적은 $617\text{ m}^2/\text{g}$, 각 unit 당 강도는 9 kg/unit 으로 나타났으므로 본 연구에서 얻어진 Ti-구형활

성탄은 유동상 반응에 적합한 물리적 특성을 가지고 있는 것으로 확인되었다. Ti-구형활성탄에 담지된 TiO_2 는 10.5 wt%였으며 그 형태는 anatase형 TiO_2 와 rutile형 TiO_2 가 혼재되어 있는 것으로 XRD patterns 분석에 의해 판명되었다. EPMA image로 그 분산 형태를 알아본 결과에서도 거의 모든 개체에 고른 분산을 보이고 있어 본 연구에서 사용된 이온교환법에 의한 티타늄의 담지는 매우 간편하면서 유용한 방법임을 알 수 있었다. ESR 스펙트리를 통한 상자성 측정에서 UV 조사 조건에서 본 연구에서 제조된 Ti-구형활성탄이 광활성을 나타내어 광촉매로서의 활용이 가능하다고 판단되었다. 더욱이 담체로 사용한 구형활성탄의 비교적 큰 비표면적은 흡착제로서 역할도 병행할 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 특성 분석 결과들로부터 간접적으로 Ti-구형활성탄은 우수한 광촉매로서의 역할을 기대할 수 있었다. 실제로 유동상 회분식 광반응조를 이용하여 HA의 분해반응을 실시한 경우, 광촉매로 효율이 우수한 Degussa의 TiO_2 -P25와 비교하였을 때에도 P25의 HA 제거 효율에 약 73%에 달하는 처리 효율을 보이고 있었으며 반응 중 손실되는 TiO_2 도 없는 고무적인 결과를 얻었다.

이상의 결과들로부터 본 연구에서 이용한 이온교환수지에 티타늄을 담지하는 방법 및 이로부터 얻어지는 Ti-구형활성탄의 특성은 향후 광분해 반응을 위한 시스템 적용에 유용한 결과로 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

- Hermann, J.-M., "Heterogeneous Photocatalysis: An Emerging Discipline Involving Multiphase System," *Catalysis Today*, **24**, 157-163(1995).
- Niyaz, M. M., Molhtar, A., Nargess, Y. L. and Nooshin, S. T., "Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in an Immobilized TiO_2 Photocatalytic Reactor," *J. Colloid and Interface Science*, **295**, 159-164(2006).
- Lee, S. W. and Lee, K., "Mass Transfer Effect on the Photocatalytic Activity of UV- TiO_2 Packed-bed System," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(3), 492-498(2004).
- Turchi, C. S. and Ollis, D. F., "Photocatalytic Reactor Design: An Example of Mass-transfer Limitation with Immobilized Catalyst," *J. Phys. Chem.*, **92**(23), 6852-6853(1988).
- Louise, E. B. and Mary, D., "The Evaluation of Colour in Natural Waters," *Water. Res.*, **27**(7), 1209-1218(1993).
- McCarthy, J. F., "Bioavailability and Toxicity of Metals and Hydrophobic Organic Contaminants. In Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants," American Chemical Society, Washington, DC 263-279(1989).
- Singer, P. C., "Humic Substance as Precursors for Potentially Harmful Disinfection by-products," *Water Sci. Technol.*, **40**(9), 25-30(1999).
- Ministry of Environmental(Korea), data base of water quality.
- Wang, G. S., Liao, C. H. and Wu, F. J., "Photodegradation of Humic Acid in the Presence of Hydrogen Peroxide," *Chemosphere*, **42**, 379-387(2001).
- Wu, C., Yue, Y., Deong, X., Hua, W. and Gao, Z., "Investigation on the Synergetic Between Anatase and Rutile Nanoparticle in Gas-phase Photocatalytic Oxidations," *Catalysis Today*, **93**, 863-869(2004).

11. Kim, T. H., Lee, M. N., Lee, S. H., Park, Y. C., Jung, C. K. and Boo, J. H., "Development of Surface Coating Technology of TiO_2 Powder and Improvement of Photocatalytic Activity by Surface Modification," *Thin Solid Films*, **475**, 171-177(2005).
12. Yoneyama, H. and Torimoto, T., "Titanium Dioxide/adsorbent Hybrid Photocatalysts for Photodestruction of Organic Substances of Dilute Concentrations," *Catalysis Today*, **58**, 133-140(2000).
13. Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S. and Yoneyama, H., "Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide," *Environ. Sci. Tech.*, **30**, 1275-1281(1996).
14. Banwell, C. N. and McCash, E. M., Fundamentals of molecular spectroscopy. McGRAW-HILL BOOK COMPANY., 254-257(1994).