

삼상유동층 반응기에서 TiO_2/SiO_2 광촉매를 이용한 음이온 계면활성제의 광분해 연구

우경찬, 남우석, 이동현, 한귀영*
 성균관대학교 화학공학과
 (gyhan@skku.ac.kr*)

**Study on photodegradation of sodium lauryl sulfate in a three-phase fluidized bed reactor
 using TiO_2/SiO_2 as photocatalyst**

Kyungchan Woo, Woo Seok Nam, Dong Hyun Lee, Gui Young Han*
 Department of Chemical Engineering, SungKyunKwan University
 (gyhan@skku.ac.kr*)

1. 서론

고도의 경제성장으로 생활수준이 향상됨에 따라 가정이나 산업체에서 여러 가지 용도로 합성세제의 사용량이 크게 늘어나고 있다. 이에 대표적인 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate는 그 사용량이 가장 많은 물질이며, 섬유·전자·고분자·생물공정 산업 등으로부터 발생하는 주된 수질오염원이다. 따라서 이에 대한 문제점의 해결방안이 모색되고 있는 실정이며, 따라서 본 실험에서는 더 나은 개선 방안을 마련하고자 이 연구를 진행하였다.

본 연구는 강력한 산화력을 지닌 hydroxyl radical을 생성시켜서, 각종 유해물질을 산화시키는 AOP(Advanced Oxidation Process)를 이용하였으며, 음이온 계면활성제의 측정 방법은 standard methods에 근거한 methylene blue 활성물질(MBAS method)로 분석하였다. 본 연구에 사용한 유동층 반응기는 두 가지로써 삼상 유동층 반응기(FBR)와 내부에 Draft-tube가 있는 유동층 반응기(DTFBR)로 동시에 실험을 하였다. 삼상유동층(FBR)은 다른 혼합장치가 없이도 각 상간의 원활한 접촉을 통한 혼합 효과가 뛰어나고 온도조절 및 물질전달 등이 다른 다상 반응기에 비해 뛰어나다는 장점이 있으며, 내부순환형 삼상 유동층 반응기(DTFBR)는 기계적인 교반이 필요없고, 고체로 인한 막힘이나 장치의 보수가 거의 필요하지 않은 장점이 있다. 각각의 반응기들은 UV light의 광손실을 줄이고 보다 효율적으로 반응시키기 위해 모두 stainless steel로 제작하였다. 한편, 본 연구에서는 TiO_2 광촉매를 다공성 물질인 Silica gel에 담지시켜서, 어느 정도 입자의 무게와 크기를 지니게 함으로써 반응기를 filtering 없이 연속적으로 운전할 수 있게 하였으며, 동시에 광촉매가 기포(또는 거품)와 함께 비말 동반되는 현상을 방지하였다. 또한 support 물질은 광촉매의 비표면적을 증대시키는 역할과 함께, 발생한 전자 정공을 효율적으로 분리시켜 광활성을 지속시킴으로써 광효율 증대시키는 효과가 있다. 따라서 음이온 계면활성제의 처리효율을 상업 광촉매인 Degussa P-25 TiO_2 를 기준으로 하여, TiO_2/SiO_2 광촉매와 다양한 실험 변수에 대하여 비교 실험, 즉, 초기 음이온 계면활성제의 농도에 따라 air의 유속과 촉매양, pH 변화 등을 상호 비교 평가함으로써 조업이 최적이 되는 광촉매 산화 반응 조건을 도출하였으며, 또한 lab scale 반응기를 이용하여 최적의 광촉매 산화 반응 조건 확립 및 scale-up을 위한 설계 변수 조사를 통해 반응기

의 scale-up에 따른 광효율의 확보 및 광촉매 산화 반응 조건의 연계 여부 확인하였다.

2. 실험

광촉매로는 TiO_2 (Degussa P-25)를 이용하여 silica gel(Merck)에 담지시켰다. TiO_2 의 평균 입자 크기는 21 nm이고, BET surface area는 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 담지 되는 양은 초기 TiO_2 를 증류수에 분산시킬 때의 증류수의 pH와 TiO_2 의 분산량으로 조절할 수 있었다. 초음파 분산기를 이용하여 균일한 분산을 시켰으며, 약 2분간 20,000 Hz(Sonosmaster Ulso Hitech)에서 실시하였다. 실험 결과, pH 7에서 TiO_2 가 12%로 담지 된 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 광촉매를 얻었으며, 평균 입자 크기는 130 μm , 밀도는 $2.1433 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이었다.[1]

음이온 계면활성제로는 Sodium lauryl sulfate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$) (ALDRICH Chemical Company, Inc., US)을 사용하였다. 기본적으로 0.6 mmol 의 양으로 실험을 하였으며, 반응이 진행됨에 따라 중간 생성물들의 발생하였고, 그 분해 메카니즘을 FT-IR(Jasco 660plus series, $350\text{--}7800 \text{ cm}^{-1}$), FT-Raman(Burker, $70\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$) 통해 확인하였다. 그리고 Varian 500MHz Fourier transform (FT) proton NMR spectrometer를 이용하여 CDCl_3 solvent로 녹인 음이온 계면활성제 샘플들을 분석하여 실제 음이온 계면활성제의 광분해 과정을 알 수 있었다.

본 연구에서 사용한 삼상 유동층 광분해 반응기(FBR and DTFBR of bench-scale)는 각각 내경이 0.108 m 이고, 높이가 1.00 m인 stainless steel관으로 제작하였으며, draft-tube의 내경을 0.07 m에 높이 0.75m로 제작하여 장치하였다. [2,3] 처리 용량은 회분식으로 7.0 L씩 처리할 수 있도록 하였다. 유동화 매질로 사용한 공기는, 반응기 하부에 air distributor를 90° 간격으로 4개를 원형으로 설치하여, air compressor를 통해 직접 처리수 중으로 공급하였으며, 이를 통해서 처리수에 산소를 계속 공급하고, 광촉매와 대상물질간의 혼합을 촉진시켰다. 또한 내부에 석영관으로 보호되는 직경이 0.0183 m, 높이가 1.55 m인 UV-lamp는 254 nm의 UV-C 파장을 주 파장으로 하는 Germicidal lamp(Sankyo Denki Co., Japan, 65W)로써 반응기 중앙에 각각 1기씩 설치하여 반응기(or in a draft-tube)를 통해 상승하는 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 광촉매에 직접 자외선을 쬐여줄 수 있도록 하여, 광효율을 높였다. [4] Lab.-scale의 반응기로는 내경이 0.1 m이고 높이가 0.45 m인 아크릴로 제작되었으며, 지름 2cm, 높이 30cm의 UV-C low pressure mercury lamp(Sankyo Denki Co., Japan, 15W)를 반응기 내 석영관 안에 장착하여 광 손실이 거의 없이 광촉매에 직접 조사가 가능하도록 하였다. 하부에는 6개의 원통형 air distributor를 설치하였다. 내부 순환형 삼상 유동층 반응기에 쓰이는 draft-tube는 내경이 0.06 m 이고, 높이가 0.29 m로 제작하였다. 각 반응기의 외벽은 aluminum foil을 사용하여 완전히 감싸 UV-light를 차단하였다.

실험은 먼저 음이온 계면활성제를 증류수가 채워진 각 반응기에 주입하고, air flow rate 과 광촉매 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 양을 조절한 후, UV lamp의 점등을 기준으로 반응시간을 설정하였다. Air flow rate, photocatalyst의 양, initial concentration, light source, 그리고 pH 변화 등을 변수로 하여, 시간에 따라 음이온 계면활성제의 광분해를 관찰하였다. 각 조건별 실험 당 매 30분마다 0.2 μm syringe filter를 통해 채취한 음이온 계면활성제 수용액 샘플을 methylene blue법으로 분석한 후, 최종적으로 UV-VIS Spectrophotometer(HITACHI, U-3210)를 이용하여 654 nm을 기준 파장으로 정량하였다. 원하는 pH는 NaOH와 H_2SO_4 를 이용하여 조절하였으며, pH meter(ORION, 420A)를 이용하여 반응기 내부온도와 함께 측정하였다. 모든 실험은 batch operation을 기준으로 표준 상태에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

이번 실험을 통해 삼상유동층 반응기를 이용하여 수중에 존재하는 고농도의 음이온 계면활성제(sodium lauryl sulfate)를 효과적으로 광산화 시킬 수 있었다. Air distributor에 의한 air의 공급은 반응기 내 광촉매의 유동을 원활히 하고, mass transfer를 증가시키며, 산소의 공급으로 산소가 광촉매에서 발생된 산소의 scavenger로서의 역할과 함께 산화제 역할을 동시에 하였다. Lamp power가 커짐에 따라 촉매와 만날 수 있는 광량이 확률이 높아져 광효율을 증대시켰다. 또한 빛을 가리우는 효과가 적은 일정량의 촉매량이 존재함을 알 수 있었다. 한편, 고농도로 갈수록 처리 시간이 증가하였으나 반응 처리 속도는 빨랐다. 또한 농도와 반응 속도간의 관계로부터, 이번 실험의 반응 메카니즘은 Figure 1.에서 보듯이 Langmuir-Hinshelwood adsorption model과 잘 일치함을 알 수 있었다. pH도 중요한 파라미터의 하나로써 광반응이 산 상태에서 더 잘 일어났으며, 본 실험에서는 반응이 진행되면서 수용액이 pH 4 부근으로 접근함을 보였다. 음이온 계면활성제는 광산화반응을 통해 상당량의 중간 생성물을 생성하였으며, 고농도일수록 CO_2 와 SO_4^{2-} 나 HSO_4^- 등이 pH에 영향을 주는 인자들로 작용함을 확인할 수 있었다. 반응기 형태에 의한 효과로써, Draft-tube를 사용하게 되면 적은 유량에서 높은 상승 유속을 얻을 수 있으므로, 광촉매의 담지체로 사용된 support 물질을 쉽게 수중에 부유, 분산 시킬 수 있었으며, 광의 집중 효과를 얻어 광효율을 높일 수 있었다.

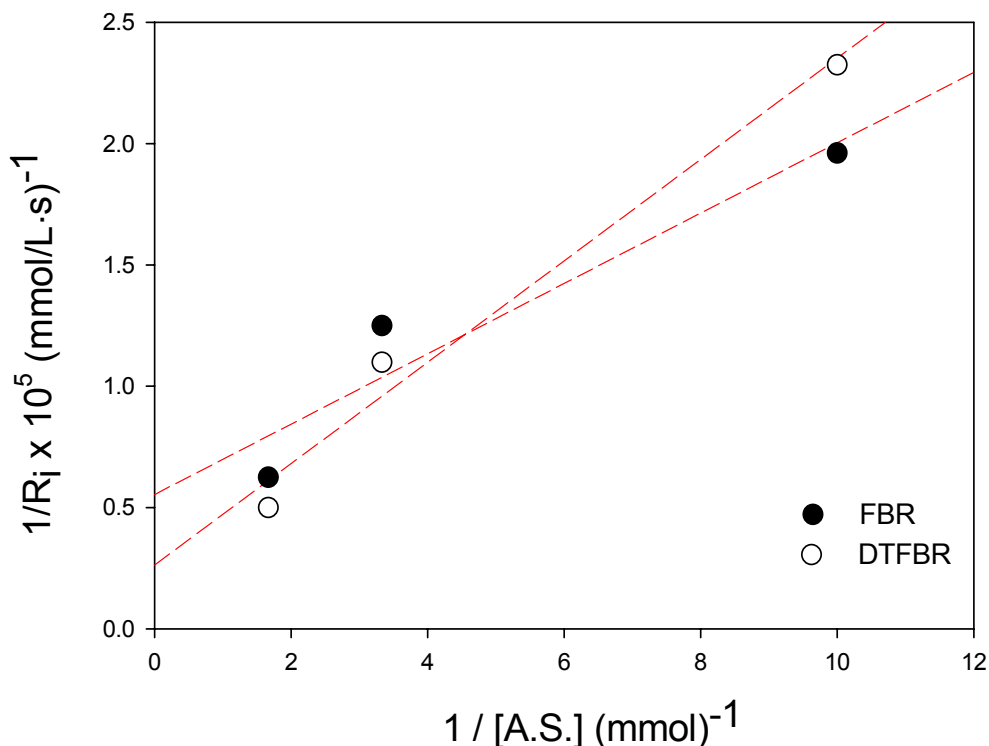


Figure 1. Plot of reciprocal of average reaction rate against reciprocal of initial concentration of anionic surfactant.

(Air flow rate ● 0.86 L/min, ○ 0.5 L/min , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 20.4 g/L , volume 7 L , room temperature)

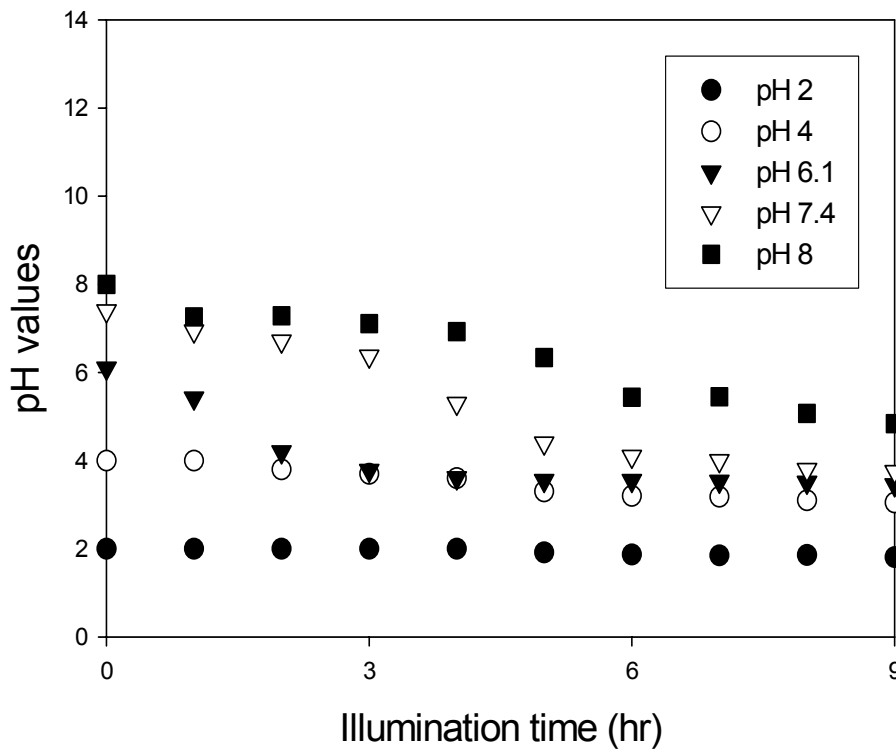


Figure 2. FBR에서 음이온 계면활성제의 광분해 반응이 진행됨에 따라 변하는 pH values (Air flow rate 0.86 L/min , initial concentration 0.6 mmol , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 20.4 g/L , volume 7 L , room temperature)

참고문헌

1. S. Yin, S. Uchida, Y. Fujishiro, M. Aki and T. Sato, *J. of Mater. Chem.*, 9, 1191 (1999)
2. E. Garcia-Calvo, et al, *Chemical Engineering Science*, 54, 2359 (1999)
3. L.C. Chen and T.C. Chou, *J. of Molecular Catalysis*, 85, 201 (1993)
4. X. Gao and I.E. Wachs, *Catalysis Today*, 51, 233 (1999)