

삼상유동층 광반응기에서 TiO_2 광촉매가 담지된 Silica gel에 의한 음이온 계면활성제 광분해에 관한 연구

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

Study of Photodegradation of Anionic Surfactants in the Three phase Fluidized Bed reactor using the Loading TiO_2 on the Silica Gel

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

1. 서론

고도의 경제성장으로 생활수준이 향상됨에 따라 생활 편의수단으로 자동세탁기가 가정에서 널리 보급되어 있을 뿐아니라 산업체에서 여러 가지 용도로 합성세제의 사용량이 크게 늘어나고 있으며, 초기의 합성세제는 경성세제인 ABS(Alkylbenzene Sulfonate)로서 생분해가 잘 되지 않기 때문에 1980년 1월부터 생분해가 잘되는 연성세제인 LAS(Linear Alkylbenzene Sulfonate)등으로 대체 생산하게 되었고, 이 중에서 가장 세척력이 우수하며 다량으로 사용되고 있는 것이 음이온 계면활성제이다. 계면활성제를 포함한 합성세제는 거품발생으로 물 표면에 막을 형성하여 산소공급을 차단시켜 하천의 부패, 악취발생등의 수질 오염의 원인이 되는 물질이므로 이러한 문제점을 해결하고자 본 연구를 진행하였다.

본 연구는 AOP(Advanced Oxidation Process)의 한 방법인 광촉매 산화법을 삼상 유동층에 응용하였으며, 이 물질의 측정방법은 Standard Methods에 근거한 Methylene blue 활성물질(MBAS)로 분석하였다. 반응기는 두 가지로써 삼상 유동층 반응기와 내부에 Draft-tube가 있는 유동층 반응기로 동시에 실험을 하였으며, UV light의 광손실을 줄이고 보다 효율적으로 반응시키기 위해 반응기를 모두 SUS로 제작하였다. 한편, 광촉매 현탁 방식은 폐수 처리수를 다시 한번 filtering 하여야 하는 불편함이 있었다. 따라서 본 연구에서는 TiO_2 광촉매를 다공성 물질인 Silica gel에 담지 시켜서, 어느 정도 입자의 무게와 크기를 지니게 함으로써 반응기를 filtering 없이 연속적으로 운전할 수 있게 하였다. 반면 광촉매의 비표면적 감소에 따른 광반응의 최적 조건 도출이 요구되어진다. 따라서 음이온 계면활성제의 처리효율을 상업 광촉매인 Degussa P-25 TiO_2 를 기준으로 하여, TiO_2 /silica gel 광촉매와 다양한 실험 변수에 대하여 비교 실험, 즉, 초기 음이온 계면활성제의 농도에 따라 air의 유속과 TiO_2/SiO_2 양등을 상호 비교 평가함으로써 조업이 최적 이 되는 조건을 도출하였다.

2. 실험

광촉매로는 TiO_2 (Degussa P-25)를 이용하여 Merck 사의 silica gel에 담지 시켰다. 담지되는 양은 초기 TiO_2 를 증류수에 분산시킬 때의 증류수의 pH와 TiO_2 의 분산량으로 조절할 수 있었다. 또한, 분산 정도에 따른 담지 조건을 비교하기 위하여, 일반 교반기를 이용한 분산과, 초음파 분산기를 이용하여 균일한 분산을 시켜서 담지 조건을 확인하였으며, 초음파 분산기는 약 2분간 20,000 Hz(Sonostmaster Ulso Hitech)에서 실시하였다. 따라서 이렇게 얻어진 광촉매를 이용하여, 각 조건별 실험당 매 30분마다 채취한 샘플을 Methylene blue법으로 분석하였고, 최종적으로 UV-VIS Spectrophotometer(HITACHI, U-3210)를 이용하여 654 nm을 기준 파장으로 정량하였다.

본 연구에서 사용한 삼상 유동층 광분해 반응기(Fig.1)는 내경이 0.108 m 이고, 높이가 1.00 m인 SUS관으로 제작하였으며, draft-tube의 내경을 0.070m에 높이 0.75m로 제작하여 장치하였다. [1,2] 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 공급하여 줄 수 있게 하였다. 또한 반응기 중앙에 UV-lamp를 1기 설치하여 draft-tube를 통해 상승하는 반응물과 광촉매에 직접 자외선을 쬐여줄 수 있도록 하여, 광효율을 높였다. [3] UV-lamp는 254 nm의 UV-C 파장을 주 파장으로 하는 Germicidal lamp(Sankyo Denki Co., Japan, BLB FL, 40W)를 사용하였다. 음이온 계면활성제로는 Sodium lauryl sulfate (ALDRICH Chemical Company, Inc., US)을 사용하였다.

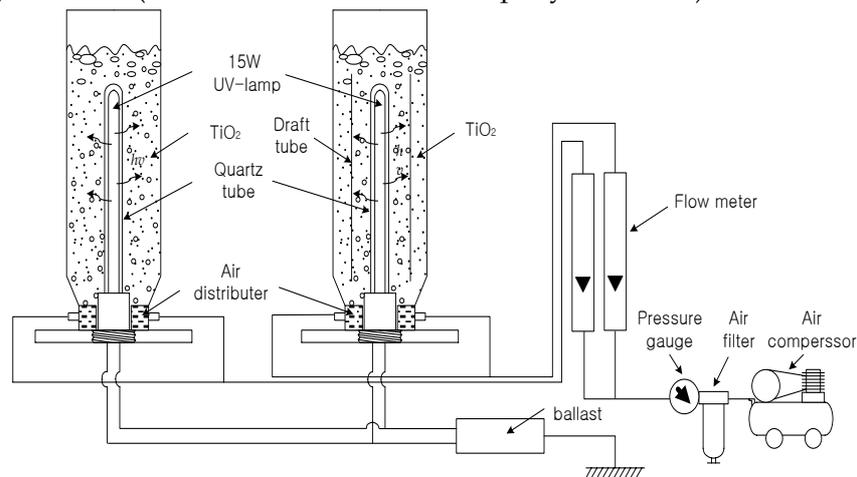
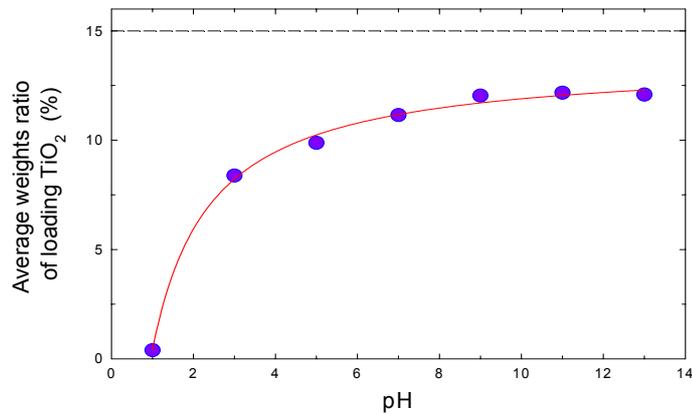
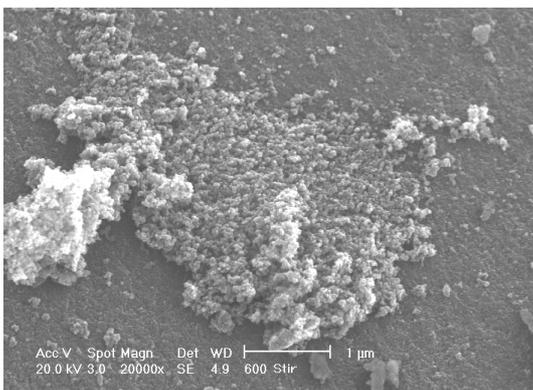
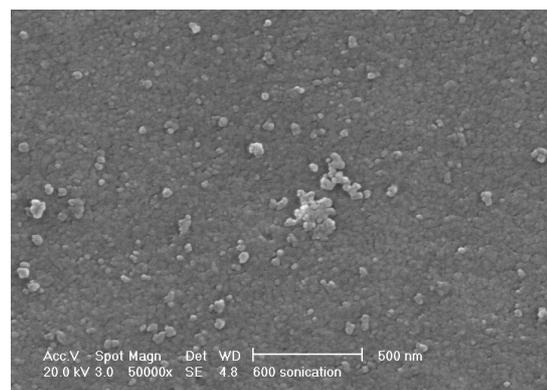


Fig. 1 Schema of the Photodegradation system

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 TiO_2 slurry의 pH에 따른 담지량을 비교하였다. 평균적으로 pH 7이상에서 담지량은 거의 변화가 없었다. 일반적으로 SiO_2 에 대한 TiO_2 의 담지량이 최대 약 15 wt%로 알려져 있으나, 본 실험에서는 담지량이 최대 약 12 wt%로 측정되었으며, 산성이 강해질수록 SiO_2 에 대한 TiO_2 의 담지량이 줄어들었고, 전체적으로는 pH 7보다 높아지게 되면, 담지량이 약 12 wt%로 안정됨을 확인하였다. 동일 pH에 대하여, TiO_2 slurry와 Silica gel의 비에 대한 실험에서도 slurry의 농도가 높아짐에 따라 담지량이 증가하다 안정되었으며, 역시 무게비는 12% 정도가 최대였다. 담지량이 20~25 wt%로 측정된 입자들

Fig. 2 pH에 따른 TiO₂의 담지량에 대한 영향Fig. 3 Stirring에 의한 TiO₂ 담지 결과Fig. 4 Sonication에 의한 TiO₂ 담지 결과

의 SEM사진 판독결과 TiO₂가 서로 뭉쳐서 Silica gel에 흡착된 결과로 나타났다. 주로, 교반기를 이용하는 경우에 이러한 결과가 나타났다. 이에 대한 사진을 Fig. 3과 4에 나타내었다. 따라서, 먼저 TiO₂ powder를 이용하였고, 그 다음 제조한 TiO₂/Silica gel slurry 광촉매를 이용하여, 음이온 계면활성제의 광분해 실험을 실시하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 TiO₂/SiO₂의 실험이 TiO₂ powder를 이용한 실험방법에 비하여 광 효율이 조금 떨어지는 현상을 볼 수 있다. 그러나 그리 큰 차이는 아니며 약 6시간 후에는 모든 부분에서 음이온 계면활성제가 거의 분해되었다. 또한 실험이 연속분리가 반응기에서 직접 이루어지므로 다른 분리장치를 이용하는 것처럼 압력강하가 걸리는 문제의 해결과 촉매의 회수가 용이하다는 장점이 있다.

유량 2.0 L/min에서 유체의 상승속도는 유로 단면적이 줄어든 draft-tube에서 일반 삼상유동층보다 빨라져서 쉽게 무거운 입자들을 유동시켰다. 따라서, 같은 유량에서 draft-tube를 이용한 삼상유동층에서는 lamp 주위에 광촉매의 농도가 점점 증가하는 효과를 나타내었으나, 일반 삼상유동층에서는 높이에 따른 농도 구배가 상당히 크게 나타났다. 따라서 처리율에서 draft-tube 삼상유동층이 월등히 높은 성능을 나타냄을 확인하였다.

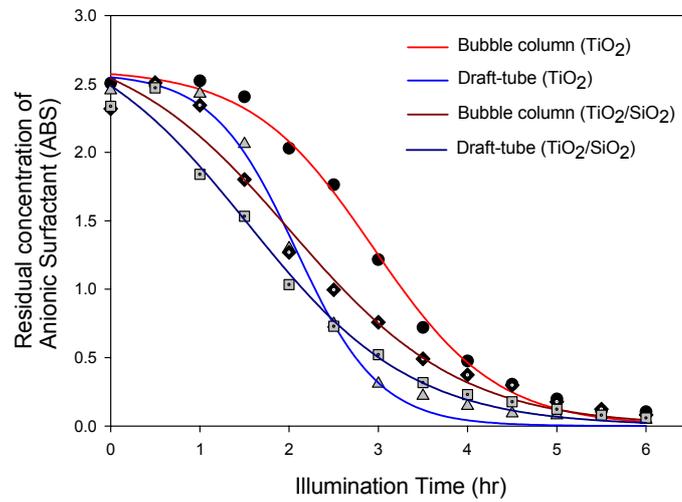


Fig. 5 Powder형 TiO₂ 와 Slurry형 TiO₂/SiO₂ 에 따른 음이온 계면활성제의 분해능 비교

참고문헌

1. E. Garcia-Calvo, et al, *Chemical Engineering Science*, 54, 2359 (1999)
2. L.C. Chen and T.C. Chou, *J. of Molecular Catalysis*, 85, 201 (1993)
3. X. Gao and I.E. Wachs, *Catalysis Today*, 51, 233 (1999)