

## Slurry batch형 광화학 반응기를 이용한 폐수 내의 Trichloroethylene의 분해

이 태 규, 김 동 형, 조 서 현, 오 정 무  
한국에너지기술연구소, 태양에너지 응용연구팀

## Solar Detoxification of Trichloroethylene in Waste Water with Slurry Batchtype Photoreactor

Tai K. Lee, Dong H. Kim, Sug H. Cho, Chungmoo Auh  
*Applied solar energy research team, Korea Institute of Energy Research*

### 요 약

본 실험에서는 산업폐수, 가정폐수, 지하수 등에 오염되는 유독성 유기물 처리를 위한 태양반응시스템의 개발을 목적으로 batch형 광분해 반응시스템을 구성하여 수처리 분해 실험을 실시하였다. 실험실 규모의 batch형 반응기를 구성하여 수질 개선용 광화학 반응 활용의 기술적 타당성을 확보하고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

- (1)  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2$  rutile 그리고  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 대상으로 광촉매 선정에 위한 실험결과, 본 실험조건에서는 band gap energy가 약 3.2 eV인  $\text{TiO}_2$  anatase가 유해 유기물 TCE의 가장 높은 분해율을 나타내었다.  $\text{TiO}_2$  anatase의 결정구조는 XRD 관찰에 의하여 확인할 수 있었으며, BET- $\text{N}_2$  측정결과 단위무게당 표면적은 약 7.748  $\text{m}^2/\text{g}$  이었다.
- (2)  $\text{TiO}_2$  anatase의 투입량이 많을수록 TCE분해율도 증가하였다. 그러나 투입량이 0.1 wt %이상이 될 경우 분해율의 증진은 아주 미미하여서 0.1 wt%의  $\text{TiO}_2$  anatase 양을 slurry batch 형 시스템 실험에 최선으로 채택하였다.
- (3)  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 양이 TCE 분해율에 미치는 영향을 조사한 결과 적정량은 약 0.06 volume%임을 알 수 있었다. 이는 적정량의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 OH radical의 형성을 촉진시키지만 과량의 존재시에는 오히려 OH radical과 반응하여 이를 소모하는 역효과를 나타내기 때문이다.
- (4) 광반응기의 head space를 변화시키면서 산소양의 TCE 분해율에 미치는 영향을 관찰한 결과 TCE 분해반응식의 이론적 stoichiometry로나 실험적으로나 산소양이 아주 중요한 변수임을 알 수 있었다.

## Abstract

In this experiment, photochemical reaction has been applied to destroy TCE in water phase. The main target of this work is to investigate the technical feasibility of large scale of solar detoxification reactor for water treatment. The results have revealed that solar detoxification utilizing photon energy from the sun is the most attractive process to decompose organic toxins in water phase at room temperature. The detailed results from this work are as follows;

- (1) The highest conversion ratio of TCE was obtained by using  $\text{TiO}_2$  anatase as a photocatalyst among  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2$  rutile and  $\text{V}_2\text{O}_5$  under the same experimental condition. The anatase crystal structure was confirmed with XRD analysis, and its surface area was  $7.748 \text{ m}^2/\text{g}$  from the BET- $\text{N}_2$  measurement.
- (2) 0.1 wt% of  $\text{TiO}_2$  anatase has been adopted as optimal quantity for batch slurry reactor at this experimental conditions.
- (3) The effect of hydrogen peroxide on the conversion of TCE was investigated. Its optimal quantity was 0.06 vol. % under this experimental conditions.
- (4) The effect of oxygen on the conversion of TCE also was studied by controlling the head space in photoreactor. Results indicated that sufficient amount of oxygen should be supplied to accomplish the highest conversion rate of TCE in water phase.

## 1. 서 론

최근 산업의 발달에 비례하여 각종 산업체에서 배출되는 산업폐수에 유해 폐기물이 증가하고 있으며, 종류도 다양해 지고 있다. 특히 PCB (Polychlorinated Biphenyl), PCP (Polychlorophenyl), TCE (Trichloroethylene), 2,3,7,8-TCDD (Trichloro-dibenzo-dioxin), phenol 등과 같은 특정 유해 폐기물류의 chlorinated aliphatic compounds (CAC) 들은 반도체 산업, 전자산업, 정밀화학공업, 농·의약산업 그리고 dry cleaning 공장 등으로 부터 다량 배출되는데 발암성 물질들이므로 알려졌다.

이러한 유독성 폐기물의 분해방법으로 대개 생물학적처리 또는 소각공정이 많이 채택되고 있다. 소각공정의 경우 막대한 양의 화석연료가 소모됨은 물론 배출되고 있는 폐기물의 양을 처리할수 있는 기존의 소각장치의 숫적 절대부족

으로 세계 여러나라에 심각한 위기감을 제공하고 있다. 특히 수용액 상에 용해되어 있는 TCE, phenol, benzene, PCB 그리고 dioxin 등과 같은 유독성 유기물질을 분해할 경우 지금까지는 activated carbon을 사용한 흡착 및 소각, air stripping과 같은 단순한 phase transfer적인 방법(액체에서 고체 또는 기체), 그리고 생물학적 처리방법이 많이 활용되고 있다. 그러나 이 방법들은 오염물질이 흡착된 activated carbon의 탈착 또는 연소 등의 2차공정이 요구되고, air stripping의 경우는 오염물질을 단순히 기체상태로 배출시킨다는 이동공정이기때문에 문제가 있다. 한편, 생물학적 처리방법은 기술적 타당성이 명백히 밝혀져 있지만, 폐수 또는 지하수에 함유되어 있는 유해성분 또는 반응 이차 생성물 등이 미생물의 생명에 치명적일 경우에는 사용할 수 없다는 단점이 있다. 따라서 미국(1-7), 독일(8), 이스라엘, 일본 등지의 국가에서는 처리효율이 높고 경제적 타당성이 우수한 새로운 처리 시스템 개발의 필요성을 제시하면서 연구개발을

서두르고 있다.

이러한 연구영역의 일환으로 오랜동안 연구되어 온 광화학반응 개념을 이용하여 태양광의 자외선-가시광선(UV-NUV-Visible) 파장영역의 photon 에너지를 적용하는 solar thermal/photolytic reactor system(STPRS)개발 연구가 실시되기 시작하였다. 이와같은 photochemical reaction을 활용한 폐수 또는 오염된 지하수 처리방법은 반도체성 광촉매와 함께 photon energy(태양광 에너지)만을 활용하여 20-25°C 정도의 상온에서도 유독성 유기물의 완전 분해가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

본 실험에서는 광화학반응을 이용한 에너지 절약형 유독성 폐기물 분해용 태양반응기의 개발을 목표로 하였다. 즉 어떠한 종류의 유독성 유기폐기물이건 이를 분해 처리하여 무해한 물질로 변환시키는 광에너지만을 이용하는 수처리용 태양반응기의 개발이다. 따라서 태양반응기에서의 반응유도 driving force로 오직 태양광이나 태양열과 태양광의 복합으로 태양에너지만을 사용할 수 있기 때문에 이차적인 환경문제가 전혀 대두되지 않는 새로운 영역의 기술임을 강조할 수 있다.

## 2. 광촉매 이론

폐수 또는 오염된 지하수 등에 용해되어 있는 대부분의 유해성 유기물질들은 스스로 태양광을 흡수하지 못하고 다른 물질의 도움으로 광에너지에 의한 반응을 진행할 수 있다. 따라서 태양광을 이용하여 수용액 상의 유독성 유기 폐기물을 분해시키려면 태양광을 흡수하여 transition state를 거쳐 광에너지에 의한 화학반응을 일으키는데 도움을 주는 보조물질이 필요하다. 즉, 이 반응을 초기 유발시키는 필수적인 보조 역할을 하는 물질이 광촉매이다. 이와같은 광촉매의 역할은 반응의 활성화 에너지를 낮추어서 분해반응이 더 빨리 진행되게 도와주는 것이다.

Metal oxide 반도체 성질의 촉매들은 각각의 band gap energy 이상에 해당하는 파장의 광에

너지를 흡수하게 되면 자신이 지니고 있는 전자들로 채워져 있는 valence band로 부터 전자가 비어있는 conduction band로 전자가 이동하여 valence band와 conduction band 간에 electron(e<sup>-</sup>)-hole(h<sup>+</sup>) charge-separated pair를 형성하면서 excited된다. 이렇게 excited된 촉매는 자신의 표면에 흡착되어 있는 수용액 중의 hydroxylion과 산화반응하여 강력한 산화제인 OH radical을 생산한다. 이렇게 생성된 OH radical은 수용액 상에 용해되어 있는 TCE와 같은 유기성 물질의 분해반응을 유도하게 된다. 이렇게 분해반응은 TCE의 경우 완전분해 시킴으로서 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 HCl을 생성시키게 된다. 이와같이 광의 조사에 의하여 conduction band로 이동한 전자는 흡착된 acceptor에 전달될 시간, 그리고 valence band에 형성된 hole이 역시 표면에 흡착된 donor에 전달될 시간이 충분하도록 형성된 charge-separated pair의 수명은 길어야 한다.

이러한 photochemical 반응에 활용할 수 있는 광촉매는 종류가 매우 다양하여, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdSe, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 들 수 있으며, 이중 TiO<sub>2</sub> 표면에서 진행되는 태양광에 의한 반응기구를 fig.1의 개략도로 간략하게 표시할 수 있다.

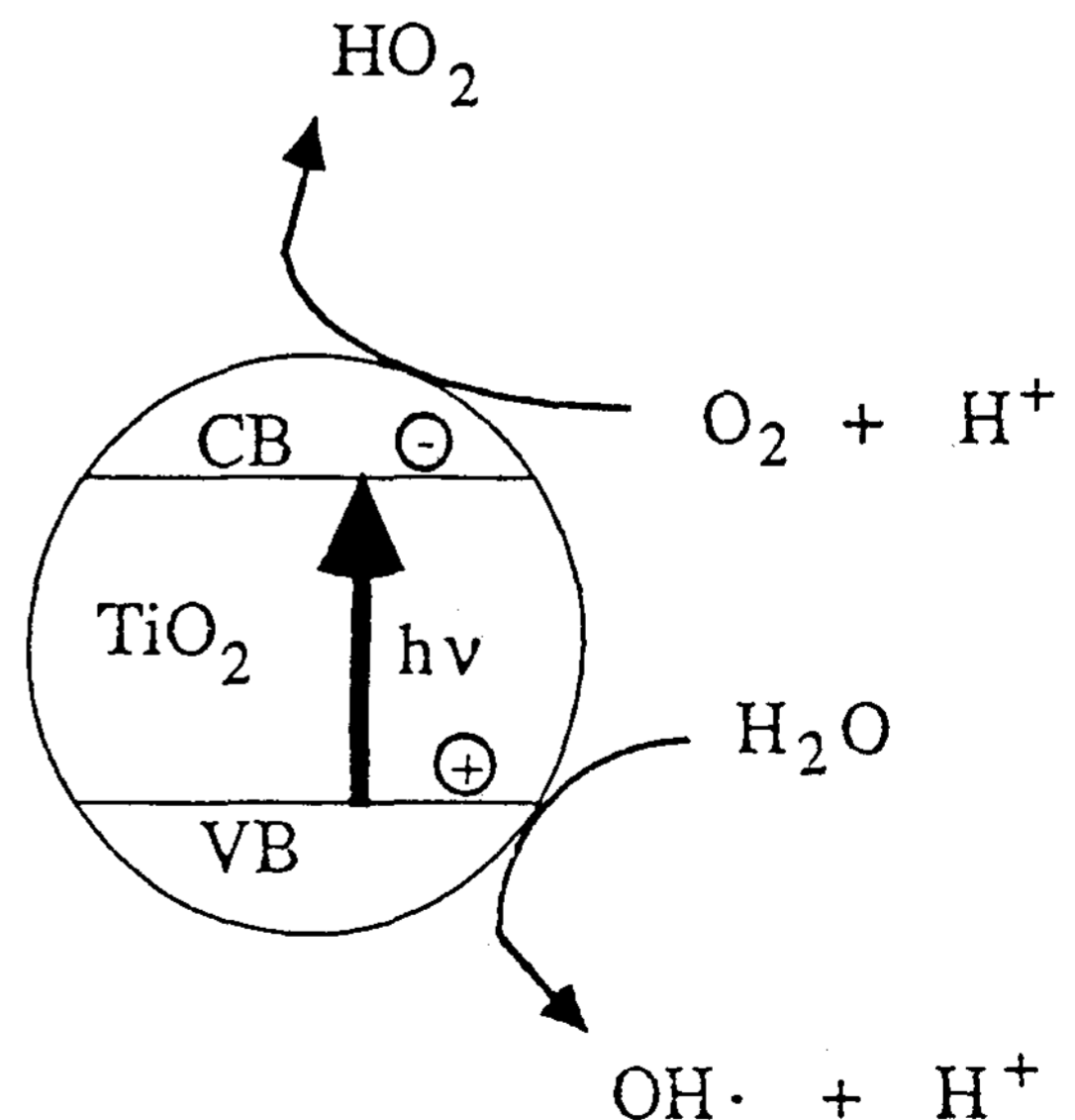
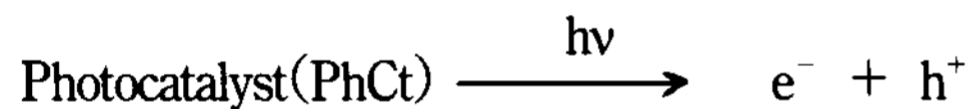


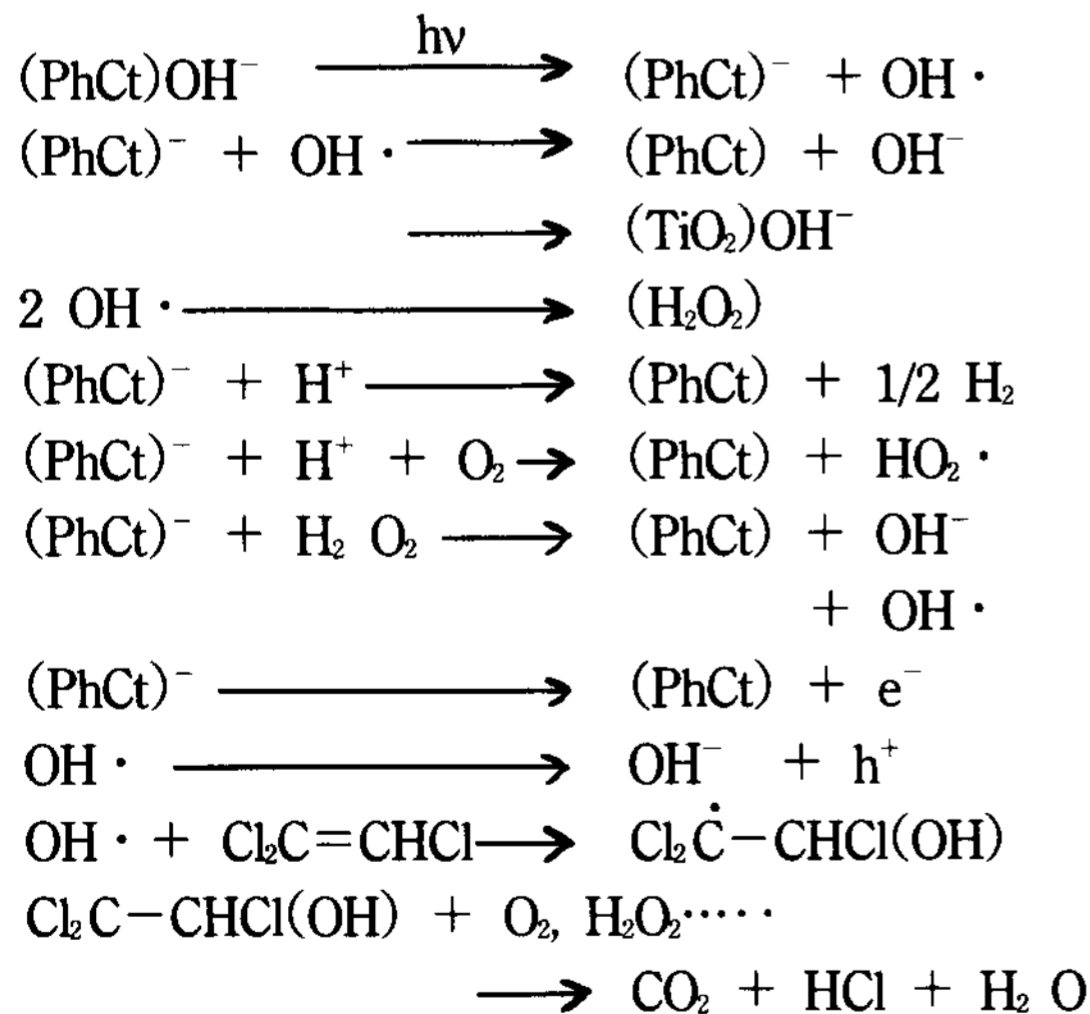
Fig. 1. Generation of radicals at surface of irradiated TiO<sub>2</sub> particles in aqueous solution.

Fig. 1에서 보는바와 같이 오염된 물이 TiO<sub>2</sub> 촉매위를 흘러가고, 그 위에 파장이 380 nm 이하의 빛이 조사, 흡수되면 valence band의 hole로 변환된다. 동시에 conduction band 전자들은 산소와의 반응 또는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 소모되고, hydroxyl radical은 물속에 용해되어 있는 유기물과 반응하게 된다.

이와같은 일련의 광화학반응은 촉매입자의 표면 또는 입자 표면 근처의 용액에서 진행되는데 그 mechanism은 극도로 복잡하여 아직 명백하게 밝혀진 결론이 없는 상태이다. 광촉매/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/유기물(TCE)시스템에서 일어나는 연쇄적 반응을 다음과 같이 설명할 수 있다. 광분해반응에 선택된 일반적인 광촉매가 표면에 조사되는 광에너지를 흡수하여 excited되는 과정을 반응식으로 간단하게 나타내면,



이 된다. 이를 다시 구체적으로 일련의 TCE 분해반응과정을 반응식별로 표시하면,



과 같다. 여기서 (PhCt)는 분해반응에 사용된 어떠한 광촉매를 표시하며 TiO<sub>2</sub>가 될수 있다. 위의 반응식 중에서 (PhCt)OH<sup>-</sup>는 (PhCt)광촉매와 함께 그 표면에 흡착된 hydroxylated surface groups를 나타내고, (PhCt)<sup>-</sup>는 (PhCt) 광촉매의

부유입자들에 trap된 photogenerated electron들을 표시한다. 그리고 화학 분자식 Cl<sub>2</sub>C=CHCl는 용액 내의 분해시킬 오염물 TCE를 나타낸다. 앞의 일련의 반응과정을 거쳐 OH radical의 공격에 의하여 TCE는 CO<sub>2</sub>와 HCl로 완전 분해 처리된다.

### 3. 실험

#### 3.1 실험장치 및 재료

본 광분해실험에 사용한 촉매들은 비교적 band gap energy가 낮고(약 3.0-3.5 eV 근처), 태양광의 uv-visible 영역의 파장을 활용할수 있는 TiO<sub>2</sub> (Yakuri pure chemical, Japan) anatase, TiO<sub>2</sub> rutile 그리고 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Junsei chemical, Japan)를 일차적으로 선정하여 반응시스템 별로 TCE 분해율을 비교하여 가능한 최선의 광촉매를 찾고자 하였다.

실험에 사용한 광촉매들의 구성입자들의 결정 구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 사용한 장비로는 Rigaku Rotaflex기종이었으며, Cu Kα 30 kV/30 mA의 조건하에서 diffraction angle을 측정하였다.

TiO<sub>2</sub> 분말은 fig. 2에서 보는바와 같이 XRD(X ray Diffraction)로 관찰한 결과 anatase 결정구조를 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 한편 TiO<sub>2</sub> rutile은 본 실험에서 사용한 TiO<sub>2</sub> anatase 분말을 electric muffle furnace의 1,000 °C에서 3일간 열적 산화시켜 제조하였으며, XRD 측정으로부터 얻은 fig. 3에서 보는바와 같이 확실한 rutile 결정구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

특히 TiO<sub>2</sub>의 anatase와 rutile 두가지 경우는 BET-N<sub>2</sub>에 의한 표면적을 측정하여 분해능력과 표면적간의 상관관계를 조사하고자 하였다. 본 실험에서 사용한 TiO<sub>2</sub> anatase의 결정구조는 앞에서 밝힌대로 XRD 관찰에 의하여 확인하였으며, BET-N<sub>2</sub> 측정으로부터 표면적은 약 7.748 m<sup>2</sup>/g임을 알 수 있었으며, TiO<sub>2</sub> rutile의 표면적은 약 0.486 m<sup>2</sup>/g이었다.

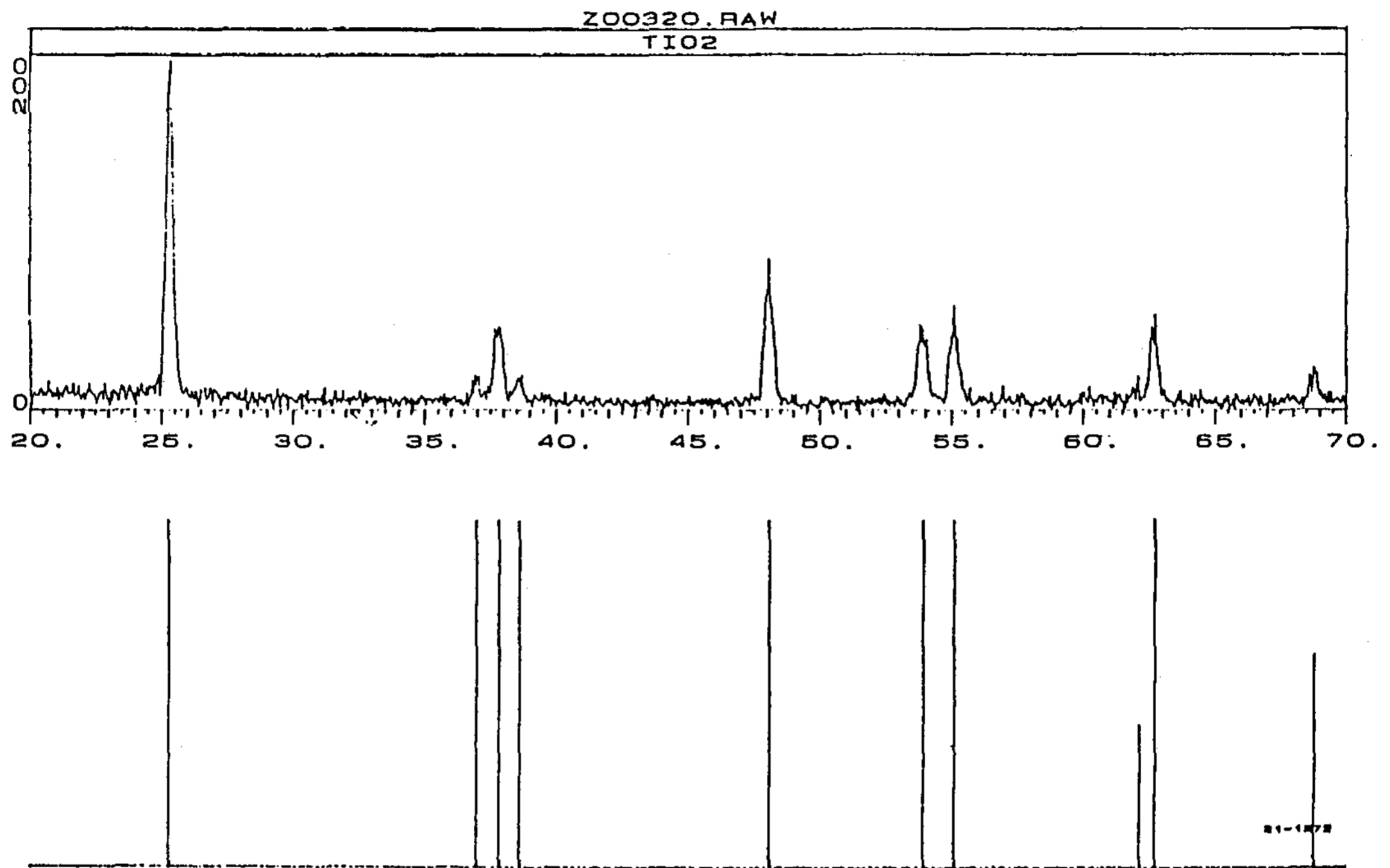


Fig. 2. 2 XRD pattern of TiO<sub>2</sub> anatase.

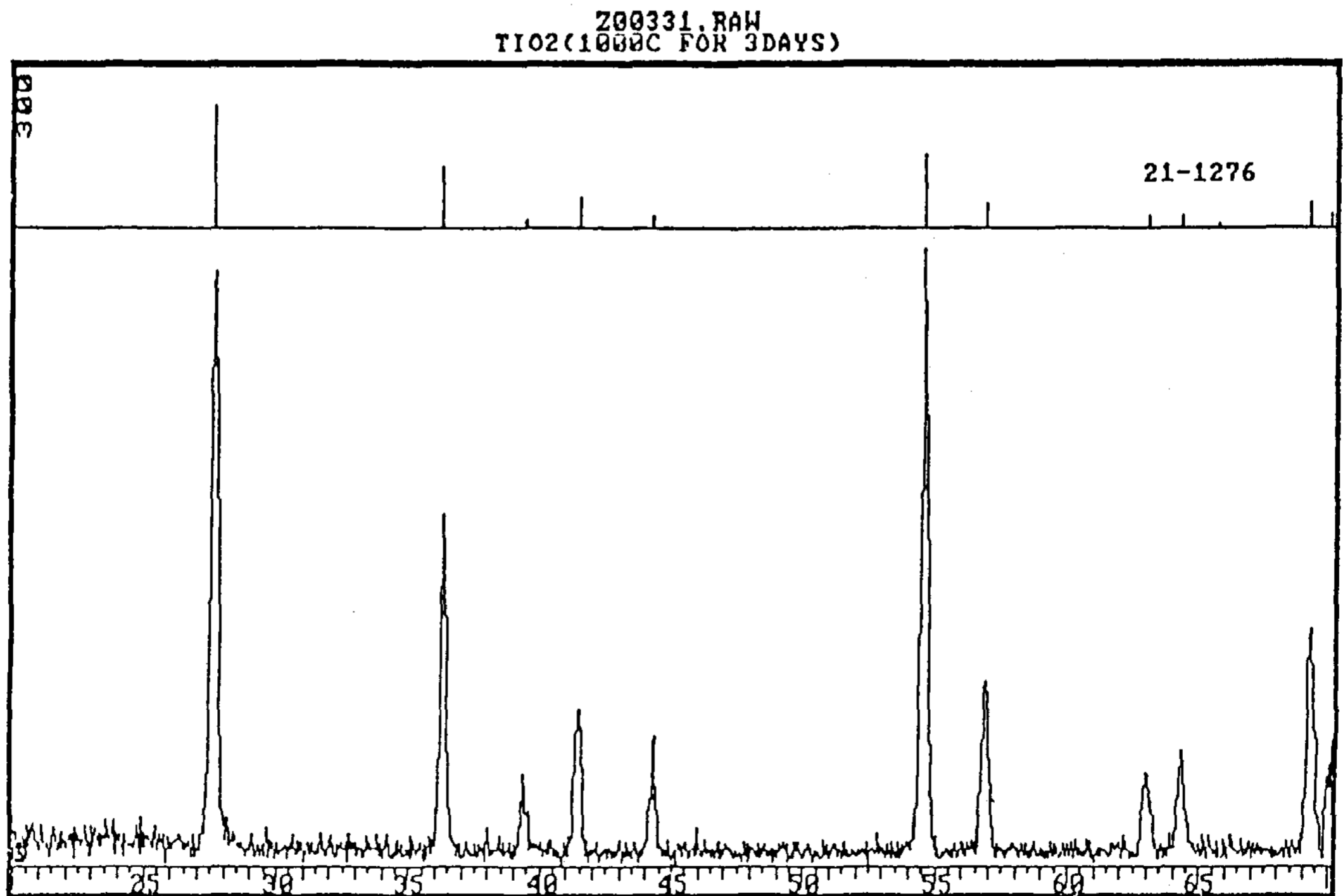


Fig. 3. XRD pattern of TiO<sub>2</sub> rutile

광분해실험의 대상 유기물질로는 TCE(Trichloroethylene, Sigma chemical, USA)를 선정하여 각각의 다른 실험조건 하에서 사용하였으며, 본 실험을 수행하는데 있어 반응기를 구성하여 반응기의 설계에 가장 기본이 되는 사항이 분해 대상물질의 반응 mechanism이므로 우선 batch형의 반응기를 구성하여 반응에 영향을 미치는 parameter를 설정하여 기본실험을 실시하였다. 따라서 촉매별 분해능력의 비교, 산소량의 TCE 분해능력에 미치는 영향, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 TCE 분해능력에 미치는 영향을 관찰하였다.

광원으로는 약 400 W급의 xenon lamp를 사용하였으며, 반응기 몸체는 pyrex glass로 제작하였으며, 부피는 약 90ml 이었다. 광원으로부터 반응기의 상부로 광을 조사시키기 위하여 반응기 상부 뚜껑은 지름이 약 6.5 cm인 quartz로 제작하였다.

본 실험을 위하여 사용한 실험장치의 구성은 fig. 4에서 보는 바와 같으며, 반응기 하부와 상부에 번호 9로 표시된 valve들은 완전 closed batch 실험시 산소의 공급을 중단시키거나 산소를 공급시 열고 닫도록 설치하였다. 그리고 광화학

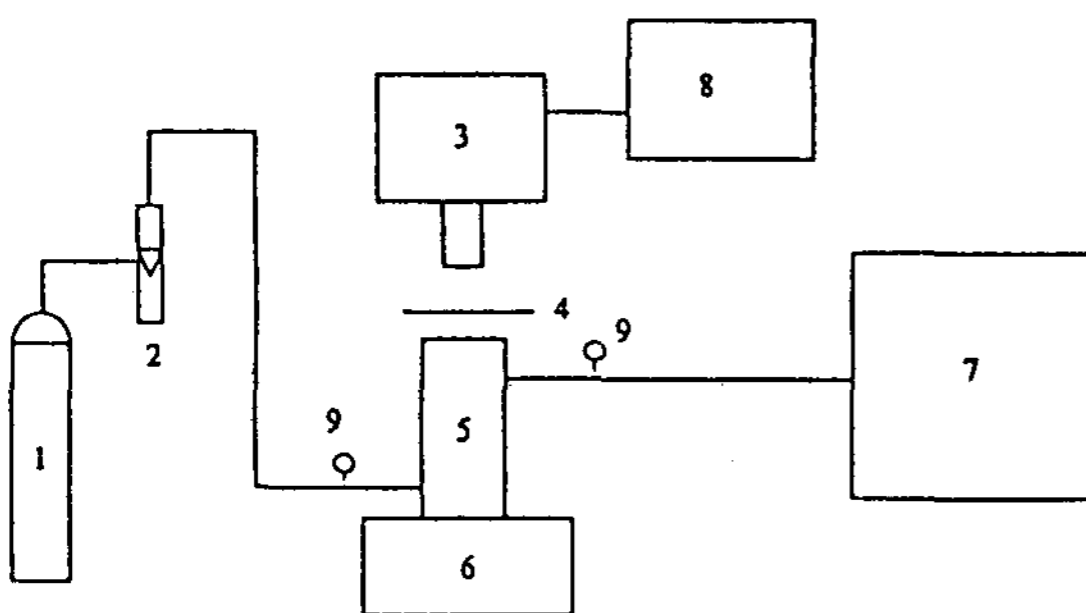
반응기 내부에 공급할 feed 용액은 TCE 원액 150 µl를 micropipet(Rainin, USA)을 사용하여 채취한 후에 Waters 회사의 Milli-Q/RO시스템으로 제조한 고순도 deionized water(>3MΩ)100ml에 완전 혼합 용해시켜 조성하였다. 실험에 사용한 TCE 원액의 비중이 약 1.473으로 ppm농도로 계산하면 약 220 ppm으로 된다. 본 batch형 광반응기를 사용하여 TCE 광분해반응을 실시하는 동안 magnetic stirrer를 사용하여 지속적으로 용액을 교반시켜 주었다.

### 3.2 실험분석

먼저 반응 후 feed 용액 내의 TCE의 잔여농도를 측정하기 위하여 Hewlett-Packard 회사 Gas Chromatograph(HP 5890 II GC)를 사용하여 해당 chromatogram을 3396 series II integrator를 통하여 분석 하였다. 본 실험에서 구성한 GC system의 detector로는 FID(Flame Ion Detector)를 사용하였으며, TCE 적정 분석조건 설정은 많은 반복측정을 통하여 획득할 수 있었다.

TCE 분리를 위한 GC column으로는 지름이 0.2 mm, 길이가 25 m 그리고 0.33 µm film 두께인 비극성 fused silica capillary column(HP-1;Cross linked Methyl Silicone Gum)을 선정하여 oven 내부에 장착하여 밤동안 GC oven에 설치하여 conditioning 시켜서 사용하였다.

GC-FID를 사용하여 시료의 TCE초기 농도 또는 반응 후 용액 내의 TCE 잔여농도의 측정을 위하여 n-Pentane을 internal standard로 사용하였다. 이러한 분석방법을 실시하기 위하여 우선 시료 3 ml를 채취하여 3 ml의 n-pentane과 함께 10 ml vial에 투입한 후 water bath에서 30 °C의 일정한 온도로 한시간동안 shaking하면서 방치시켜서 water-TCE phase와 n-pentane-TCE phase가 충분히 평형상태에 도달하게 하였다. 이렇게 vial 내에서 두 phase들이 두 층으로 완전하게 분리되어 평형상태에 도달한 후 GC 용 syringe를 사용하여 n-pentane-TCE phase만을 2 µl를 vial로부터 채취하여 GC-FID 측정용 injector port에



- |                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| 1 산소보통             | 5 태양광 반응기                   |
| 2 산소 유량계           | 6 Magnetic stirrer          |
| 3 인공태양(xenon lamp) | 7 HP 5890 Gas chromatograph |
| 4 Quartz 반응기 cover | 8 Xenon lamp power supply   |
|                    | 9 Valves                    |

Fig. 4. Schematic diagram of solar ditoxefication experimental device.



주입하였다. 측정 chromatogram으로부터 관찰한 결과, 본 GC분석 조건 하에서는 용매 n-pentane의 peak는 2분 이내에 나타났으며 TCE의 retention time은 5.6 - 5.7분임을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.1 광촉매 선정

TiO<sub>2</sub> anatase, TiO<sub>2</sub> rutile 그리고 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매들이 광분해 반응에 참여하여 얻은 비교실험결과는 모두 동일조건 하에서 수행하였으며, fig. 5에서 보는바와 같이 본 실험조건 하에서 TiO<sub>2</sub> anatase가 가장 유리한 광촉매인 것으로 드러났다 이 batch type 광반응실험을 위하여 TCE초기 농도

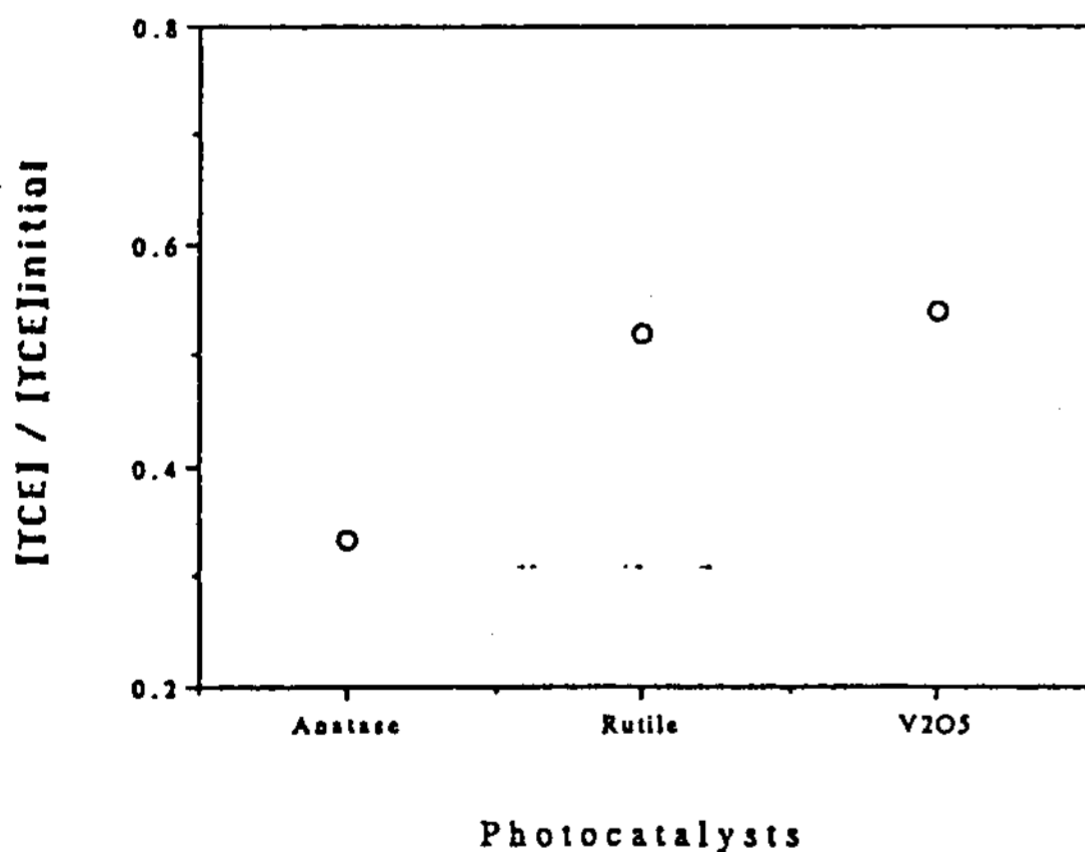


Fig. 5. The comparison of TCE conversion rates after photochemical reaction among three different photocatalysts used in the experiments.

가 150 ml인 feed 용액 40 ml를 사용하였으며, illumination time(광조사시간)은 1시간, 용액에 첨가한 photocatalyst의 양은 0.4 g으로 고정하여 각각의 TCE분해 능력을 비교하였다.

TiO<sub>2</sub> anatase의 band gap energy는 3.2 eV(350 nm-380 nm)인 반면에 TiO<sub>2</sub> rutile의 band gap energy는 3.0 eV정도이기 때문에 태양광의 활용도

차원에서는 TiO<sub>2</sub> rutile이 다소 유리하지만, 이미 밝혀진 바대로 TiO<sub>2</sub> rutile의 경우 electron-hole pair의 recombination속도가 빠르기 때문에 OH radical의 형성이 작아서 광분해 반응의 촉매로는 TiO<sub>2</sub> anatase보다 불리한 것으로 판단된다. 또한 앞에서 기술한 바와 같이 BET-N<sub>2</sub>측정으로부터 TiO<sub>2</sub> anatase의 표면적은 약 7.748 m<sup>2</sup>/g인 반면에, TiO<sub>2</sub> rutile의 표면적은 약 0.486 m<sup>2</sup>/g으로 TiO<sub>2</sub> anatase의 표면적이 약 20 배 정도 넓다는 사실도 무시하지 못할 요인이라고 생각된다. 광 촉매의 표면적 차이는 서로 다른 제조 공정에서 비롯된 것으로 TiO<sub>2</sub> rutile은 구매한 TiO<sub>2</sub> anatase를 열처리하여 얻은 것으로 열처리 과정에서 particle 간에 agglomeration으로 인하여 표면적이 작은 것은 당연한 결과이며, 따라서 particle size가 커서 photocatalyst로서의 일차적 흡착효과를 기대하기 힘들다. 그리고 같은 TiO<sub>2</sub> anatase라도 제조사의 공정에 따라 particle size나 surface area가 서로 다를수 있기 때문에 수용액 내에서의 activity에도 차이가 있다.

한편 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 반응기에 투입시 feed 용액이 orange 색을 갖게 되어 수용액 중에 용해되는 것으로 판단되기 때문에 실질적으로 scale up 하게 되면 사용한 photocatalyst의 회수 내지는 재사용에 문제점이 있는 것으로 사료된다. 따라서 본 실험에서는 우선 TiO<sub>2</sub> anatase를 최적의 광촉매로 선정하여 전처리없이 실험에 사용하였다.

##### 4.2. 촉매량과 분해율의 상관관계 ; 적정 촉매량 결정

TiO<sub>2</sub> anatase를 광촉매로 선택한후 closed batch 로 구성한 90 ml크기의 태양반응기내에 투입한 용액에 대한 weight%별로 다음과 같이 0.05, 0.1, 0.2, 0.4%에 해당하는 양의 TiO<sub>2</sub> anatase slurry를 초기농도 150µl/l의 80ml TCE 용액에 mixing하여 400 W의 xenon lamp를 60분동안 각각 조사하여 반응시킨 후 시간별 TCE분해율을 관찰한 후 적정 촉매량을 결정하고자 하였다. 이 실험 결과를 fig. 6으로 나타냈는데 이 figure로부터 TiO<sub>2</sub> anatase

촉매량이 증가할 수록 TCE의 분해율은 증가하고 있지만, 그 증가정도가 미미하여 0.1 wt%의 TiO<sub>2</sub> anatase를 추후 실험에 계속 활용하기로 결정하였다. 이것은 수용액 중 0.1 wt%의 TiO<sub>2</sub> anatase 양 만으로도 batch를 불투명하게하여 xenon lamp의 광을 충분히 흡수하고 있으며, 이보다 많은 양의 TiO<sub>2</sub> anatase는 단지 photon의 불필요한 scattering을 일으키고 있다고 유추할 수 있다.

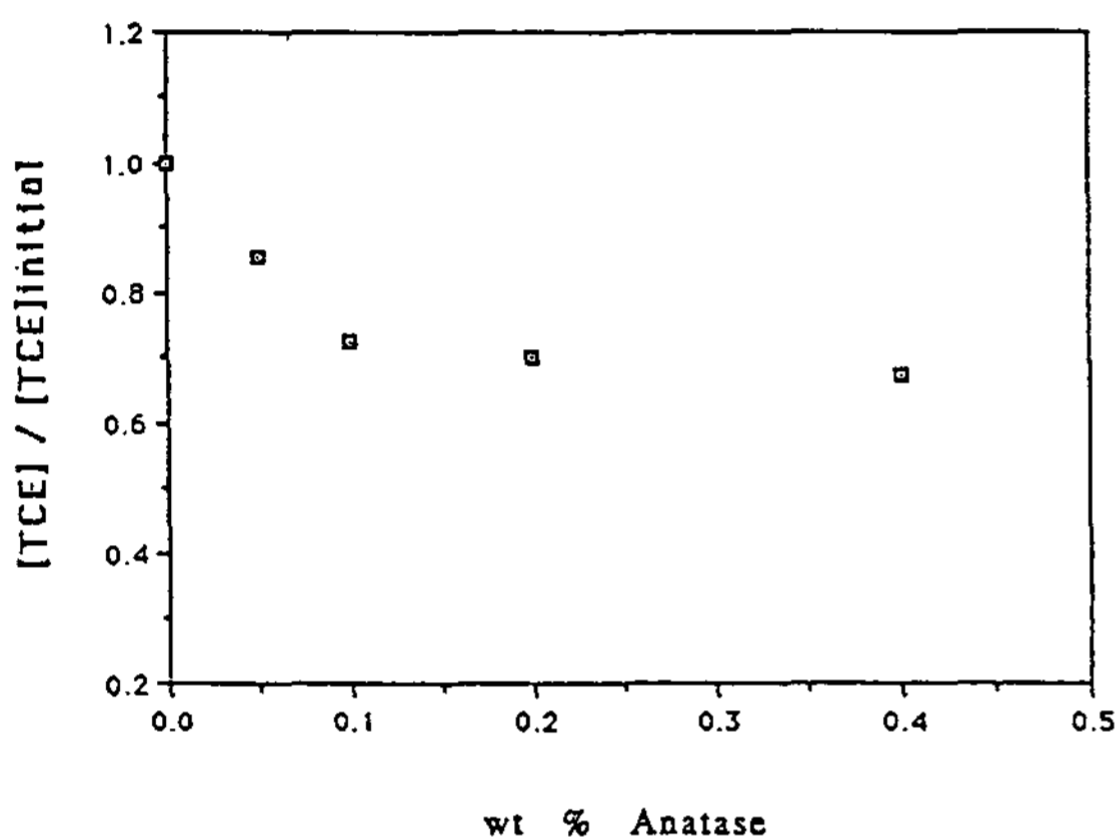
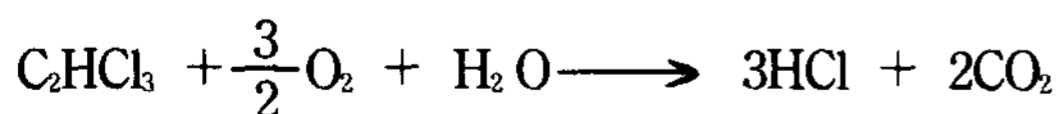


Fig. 6. The comparison of TCE conversion rates after photochemical reaction with initial concentration of 150 m./l. as function of weight percent of TiO<sub>2</sub> anatase.

한편, fig. 6에서 보는바와 같이 1시간동안 광을 조사한 후에도 어떠한 TiO<sub>2</sub> anatase 촉매량에서나 공통적으로 전체 TCE 분해율이 크게 증가되지 않는 주요원인은 closed batch 형태로 구성된 광반응기 내에 다음 반응식의 분해반응의 stoichiometric적으로 충분한 1.5 mole이상의 산소양이 공급되어 있지 않았기 때문인 것으로 판단할 수 있다.



즉, TCE가 완전 분해되어 HCl과 CO<sub>2</sub>를 형성하려면 본 실험에 사용된 반응기내에 존재하는 산소양보다 더 많은 양의 산소가 요구된다는 것을 알 수 있다.

#### 4.3 적정 촉매량(0.1 wt.%)에서의 광조사 시간별 TCE 분해율 관찰

본 실험에서는 일차적으로 90 ml크기의 closed batch형 반응기를 사용하여, feed의 초기농도가 150 μl/l인 TCE용액에 0.1 wt%의 TiO<sub>2</sub> anatase를 mixing하여 분해를 실시하였다. 여기서 반응기의 head space volume을 변화시키면서 시간별 TCE 분해율을 측정하여 비교하고자 하였다. Fig. 7부터 9까지는 각각 반응기 내에 동일농도 150 μl/l인 TCE 용액, 동일 0.1 wt%의 TiO<sub>2</sub> anatase를 활용한 40 ml, 30 ml, 20 ml 용액에 대한 시간별 분해율을 나타낸 것이다. 이 figure들로부터 공통적으로 관찰할 수 있는 경향은 초반 약 10분경까지는 TCE 분해율이 급격히 증가하다가 이후부터는 서서히 감소하거나 거의 정체하고 있음을 알 수 있다. 반응기 내의 head space volume이 클수록 초기의 분해속도가 빠른 것을 역시 관찰할

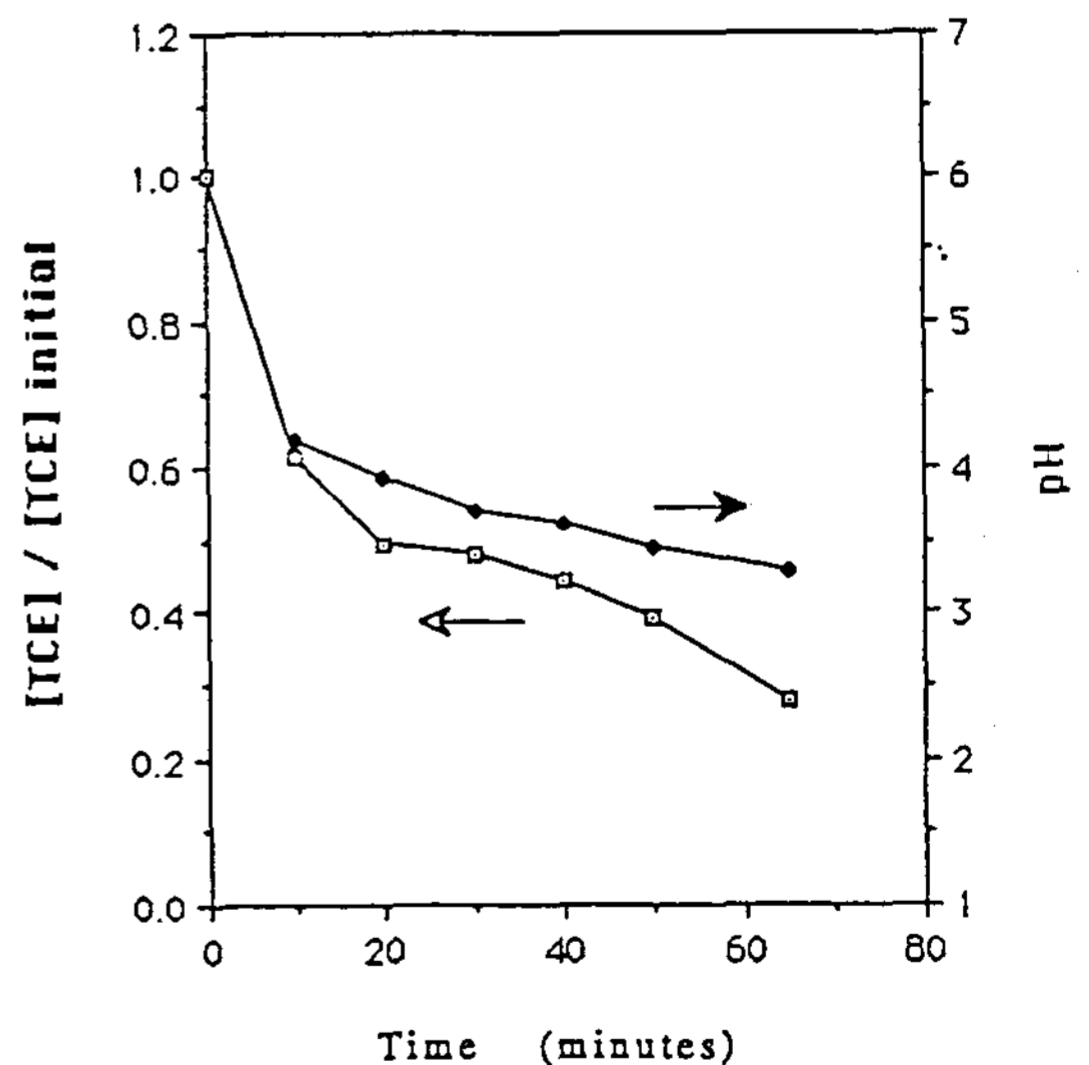


Fig. 7. The comparison of TCE conversion rates after photochemical reaction with initial concentration of 150 m./l. and pH changes as a function of illumination time of the total of 40 ml slurry containing 0.1 weight percent TiO<sub>2</sub> anatase.



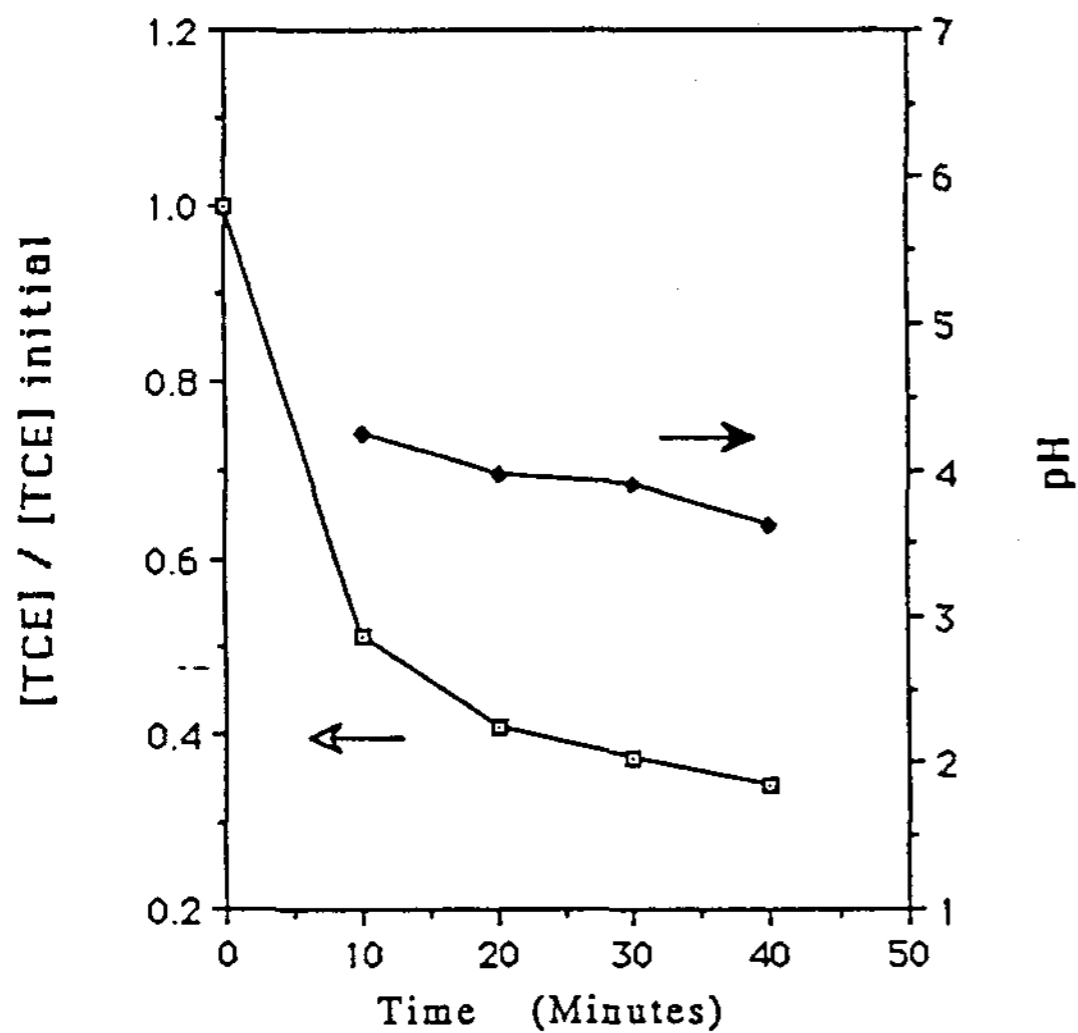


Fig. 8. The comparison of TCE conversion rates after photochemical reaction with initial concentration of 150 m./l. and pH changes as a function of illumination time of the total of 30 ml slurry containing 0.1 weight percent TiO<sub>2</sub> anatase.

수 있다. 이와같은 경향의 주요 원인의 하나로 반응에 참여하는 산소의 양의 분해에 크게 영향을 주는 것으로 추측할 수 있다. 한편 반응 후의 용액의 pH를 Bantex pH Digital me-ter로 측정하였는데 세 경우 모두 반응이 진행할수록 pH가 감소하고 있는데 이는 반응이 이루어짐에 따라서 용액 내에 HCl의 증가로 인한 것으로 사료된다. 그리고 용액의 pH에 따라 photocatalyst의 band gap energy level도 변하기 때문에 수용액의 pH를 조절하면서 분해 반응에 미치는 영향을 관찰할 필요가 있으며, 앞으로 이 실험을 수행할 예정이다. 이와같이 반응시간을 다소 연장시켜도 TCE분해율의 변화가 미미함을 산소량 부족으로 보고 반응기의 크기를 변화시킨 후의 TCE 분해정도와 산소를 계속적으로 공급하며 TCE분해율을 측정하여 산소량이 분해에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다.

#### 4.4 광 분해반응에 참여하는 산소의 TCE 분해 반응에 미치는 영향

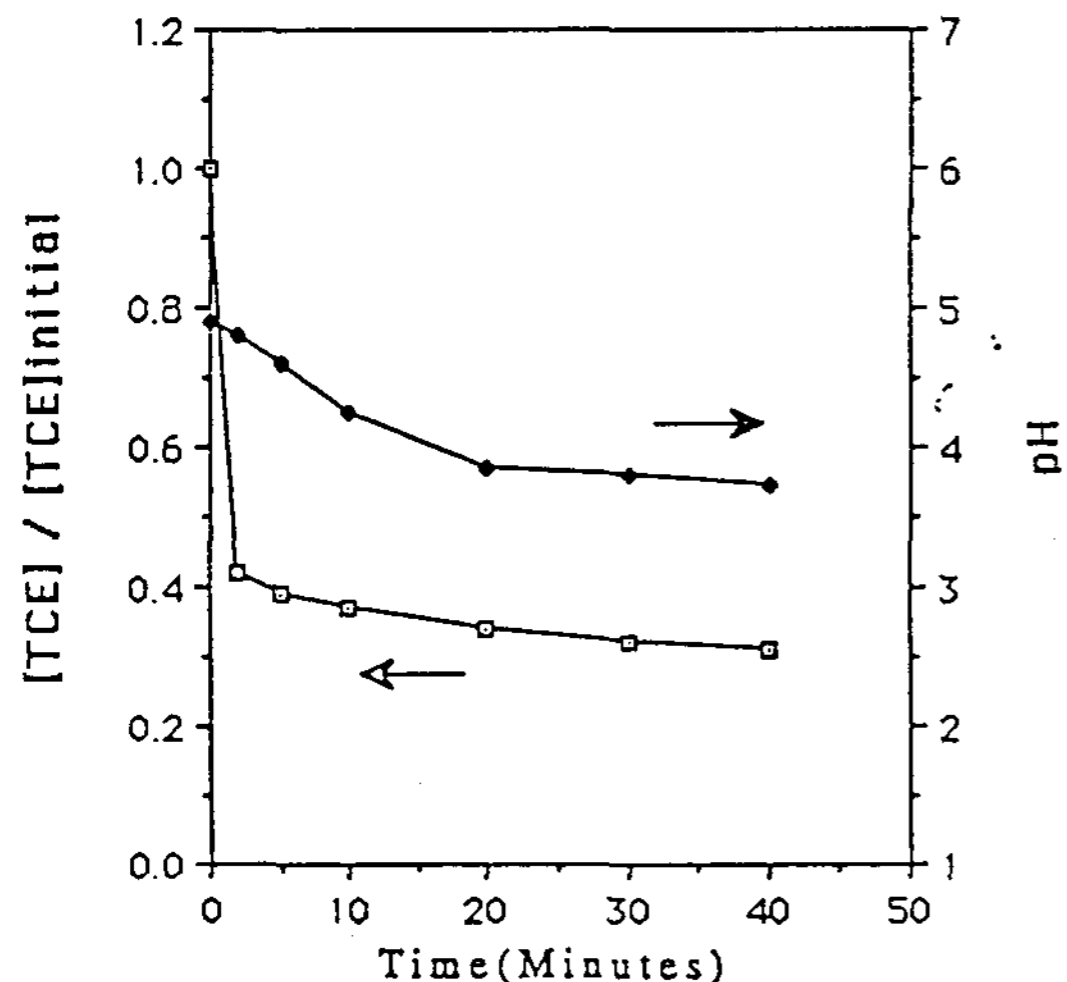


Fig. 9. The comparison of TCE conversion rates after photochemical reaction with initial concentration of 150 m./l. and pH changes as a function of illumination time of the total of 20 ml slurry containing 0.1 weight percent TiO<sub>2</sub> anatase.

광화학반응에 의한 TCE의 CO<sub>2</sub>, HCl로의 분해는 stoichiometry적으로 충분한 산소를 필수적으로 요하므로 산소양에 의한 TCE 분해율의 변화를 관찰하였다. 앞에서 실험결과를 기술한 바와 같이 처음 90 ml크기를 closed system태양 반응기에서 feed 용액을 40, 30, 20 ml로 하였을 경우 반응기의 head space와 용액내에 포함되어 있는 산소의 양이 TCE의 완전분해에는 부족함을 알 수 있었다. 따라서 일차적으로 반응기 내의 산소량을 늘려주기 위하여 우선 반응기의 크기를 500 ml로 하고 feed 양을 30 ml, 광조사 시간을 30분으로 하여 TCE 분해율을 측정하고 결과 앞의 90 ml크기의 반응기를 사용한 동일조건과 비교하여 분해율이 약 74%로 63%에 비교하여 크게 향상되었음을 알 수 있었다. 한편, 이차적으로는 약 30 ml/min의 속도로 continuous하게 산소를 공급하도록 구성된 반응기를 사용하여 공급된 산소량의 TCE 분해능력에 미치는 영향을

조사하여 fig. 10에 나타내었다. 이 fig. 10의 실험결과로부터 stoichiometry 적으로 공기 중의 산소를 필수적으로 요하는 산소량을 공급하면서 광반응을 유도하면 TCE의 완전분해에 도달하는 시간을 두배이상 크게 단축할 수 있음을 알 수 있었다.

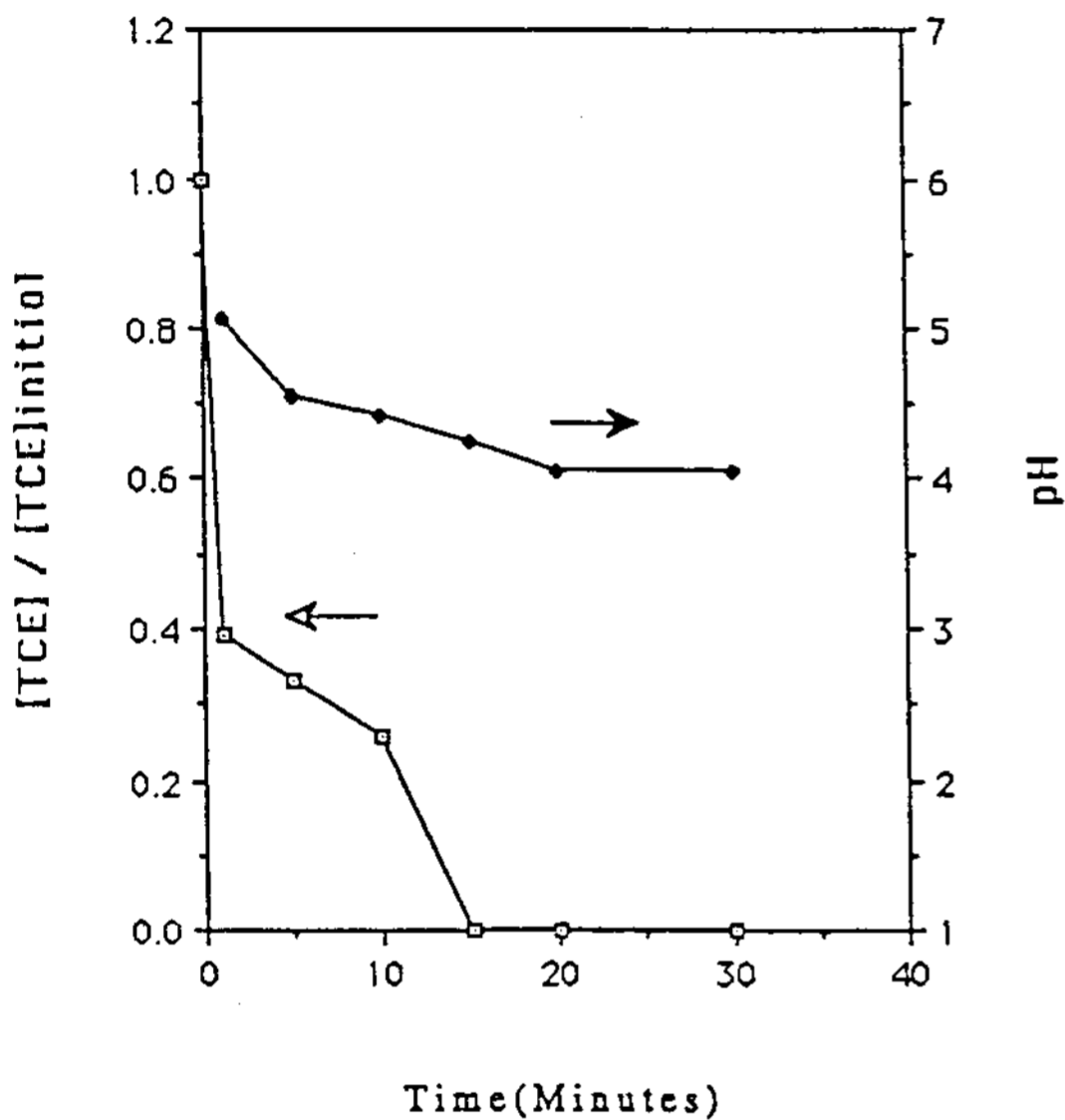


Fig. 10. The effect of oxygen flow rate(30 ml/min) Schematic diagram of solar detoxification on TCE conversion rates with the initial concentration of 150 m./l. of the total of 30 ml slurry containing 0.1 weight percent TiO<sub>2</sub> anatase.

#### 4.5 첨가물 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 TCE가 용해되어 있는 수용액 상에서 TiO<sub>2</sub> anatase surface에서 photon energy에 의하여 excited된 electron과 반응하여 OH radical의 형성을 도와주고, bulk solution에서는 산소의 source로 활동한다고 알려져 있으므로 이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 feed 용액에 첨가시 TCE가 분해되는 능력에 미치는 영향을 관찰하였다. 태양반응기 내에 초기농도 150 µg/l의 TCE 용액 80 ml와 0.08 g의 TiO<sub>2</sub> anatase slurry를 혼합하여 교반시키면서 1 시간 동안 xenon lamp 광을 조사하는 일정한 실험

조건하에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양을 각각 0.02, 0.05, 0.1, 0.5, 1.3 ml를 첨가시킨후 TCE의 분해율을 관찰 비교하였다. Fig. 11의 결과에서 보듯이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양의 단순증가에 따라서 TCE의 분해율이 단순 증가하지 않고, 오히려 과다량이 투입되면 inhibition의 역효과를 보이고 있으므로 적정량이 있음을 관찰할 수 있었다. 이와같은 현상은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 수용액 내에서 광 에너지를 흡수하여 hydroxyl radical을 형성시키는 source로 작용할 뿐 아니라 이미 형성된 OH radical과 반응하여 물과 HO<sub>2</sub> radical을 형성하는 hydroxyl radical의 sink로도 작용하기 때문인 것으로 해석된다. 본 실험조건 하에서 최적의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양은 태양반응기에 투입된 feed양의 약 0.06 volume%인 것으로 나타났다. 그러나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 실제 scale up된 solar detoxification시스템의 구성시 실제 대상 폐기물의 성분 에 따라 첨가 유무를 결정해야할 것으로 판단 된다.

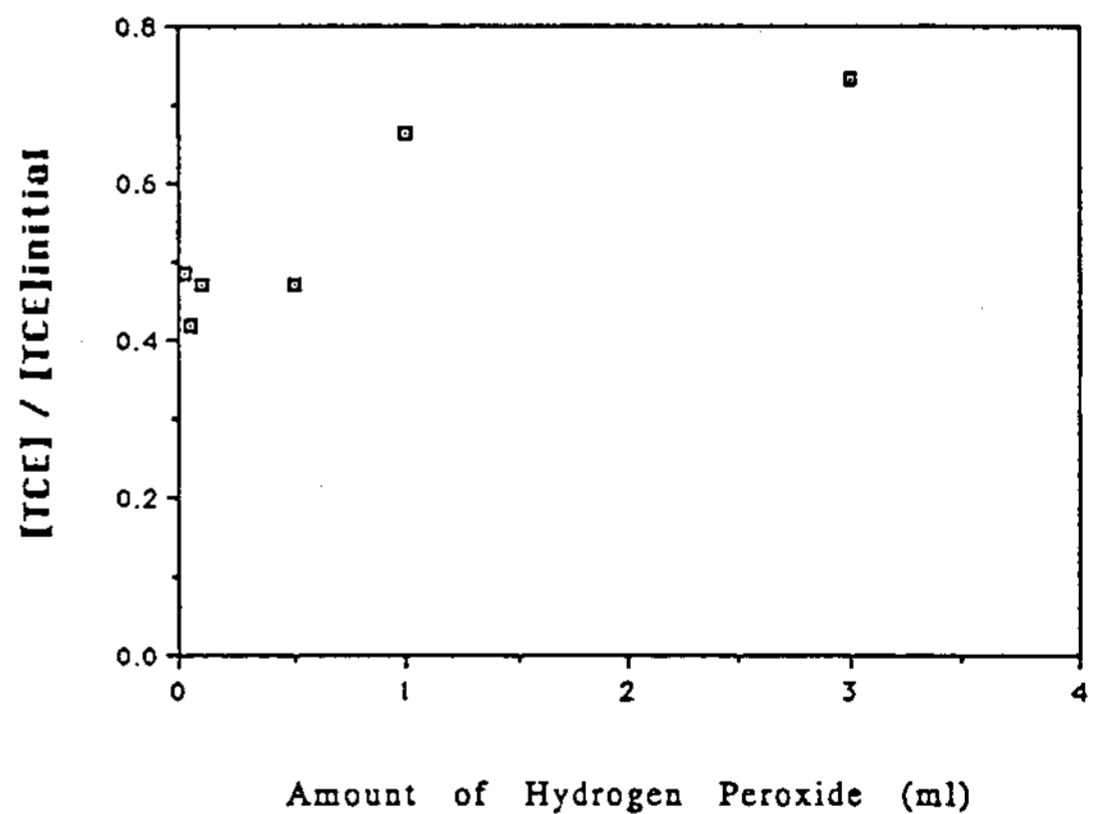


Fig. 11. The effect of hydrogen peroxide on TCE conversion rates with the initial concentration of 150 m./l. of the total of 30 ml slurry containing 0.1 weight percent TiO<sub>2</sub> anatase.

#### 5. 결 론

수처리용 유독성 유기물 분해 태양반응기의 개발을 위한 기술적 타당성이 확보되었으며,

(1)  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2$  rutile 그리고  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 대상으로 최선의 광촉매 선정을 위한 실험결과, 본 실험조건에서는 band gap energy가 약 3.2 eV인  $\text{TiO}_2$  anatase가 유해 유기물 TCE의 가장 높은 분해율을 나타내었다.  $\text{TiO}_2$  anatase의 결정구조는 XRD 관찰에 의하여 확인할 수 있었으며, BET- $\text{N}_2$  측 정결과 단위무게당 표면적은 약 7.748  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

(2)  $\text{TiO}_2$  anatase의 투입량이 많을수록 TCE분해율도 증가하였다. 그러나 투입량이 0.1 wt% 이상 이 될 경우 분해율의 증진은 아주 미미하여서 일단 0.1 wt%의  $\text{TiO}_2$  anatase 양을 batch 형 시스템 실험에 최선으로 채택하였다.

(3)  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 양이 TCE 분해율에 미치는 영향을 조사한 결과 적정량은 약 0.06 volume%임을 알 수 있었다. 이는 적정량의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 radical의 형성을 촉진시키지만 과량의 존재시에는 오히려 OH radical과 반응하여 이를 소모하는 역효과를 나타내기 때문이다.

(4) 광반응기의 head space를 변화시키면서 산소양의 TCE 분해율에 미치는 영향을 관찰한 결과 TCE 분해반응식의 이론적 stoichiometry로나 실험적으로나 산소양이 아주 중요한 변수임을 알 수 있었다.

향후 TCE는 물론 유독유기물질의 광분해 mechanism 파악, continuous sytem 설계, 광촉매의 modification과 성형에 관한 연구를 수행할 것이다.

\*감사 - 본 연구결과는 과기처 지원하에 수행된 연구의 일부로 관계자 여러분께 감사드립니다.

## 6. References

1. G. C. Glatzmaier, M.S. Mehos and R. G. Nix, Reactor design for solar chemistry, Proceedings of the 1989 Annual ASES Conference, Denver, Colorado, June, 1989.
2. G. C. Glatzmaier, M. S. Mehos and R. G. Nix, Solar destruction of hazardous chemicals, 1990 ASME International Solar Energy Conference, 1990.
3. K. A. Magrini and J. D. Webb, Photocatalytic Decomposition of Aqueous Organic Compounds as a Function of Solar Irradiation Intensity, 1990 ASME International Solar Energy Conference, 1990.
4. W. E. Wentworth, C. F. Batten and G. Wei, Energy, 12, 319(1987).
5. W. E. Wentworth, C. F. Batten and W. Gong, Solar Energy, 44, 1, 37(1990).
6. R. Winston, P. Gleckman and J. O'Gallagher, Attainment of ultra-high solar flux and potential applications, Proceedings of the 1989 Annual ASES Conference, Denver, Colorado, June, 1989. Energy, 12, 319(1987).
7. R. Wenston, P. Gleckman and J. O'Gallagher, Attainment of ultra-high solar flux and potential applications, Proceedings of the 1989 Annual ASES Conference, Denver, Colorado, June, 1989.
8. D. Bahnemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, Solar Energy Mat., 24, 564(1991). ; D. Bahne mann, D. Bockelmann, R. Goslich, and M. Hilgendorff, submitted to Environmental Aspects of Surface and Aquatic Photochemistry, ACS Symposium Series(1992). ; D. Bahnemann, private communication(1992).

## **A Study on the Computer-Aided Solar Rights Analysis**

**Kwang-Woo Kim**

*Dept. of Architecture, Seoul National Univ.*

The study aims to make it possible to analyze the solar rights of a building quantitatively at building design stage. The solar rights analysis method utilizing Waldram diagram and solar rights table is suggested, and computerized for an accurate, quick and quantitative analysis.

To make the suggested analysis method can be applied at any location, Waldram diagram generating process for a given latitude was computerized. The solar rights analysis for a selected sample building block was processed in accordance with the development of analysis method.

The results of the study are :

- 1) An algorithm to present the solar rights of a building on Waldram diagram was developed and computerized.
- 2) An algorithm to generate the solar rights table was developed and computerized.
- 3) An algorithm to generate the solar rights table to analyze the difference of two alternatives was developed and computerized.

## **Solar Detoxification of Trichloroethylene in Waste Water with Slurry Batchtype Photoreactor**

**Tai K. Lee, Dong H. Kim, Sug H. Cho, Chungmoo Auh**

*Applied solar energy research team, Korea Institute of Energy Research*

In this experiment, photochemical reaction has been applied to destroy TCE in water phase. The main target of this work is to investigate the technical feasibility of large scale of solar detoxification reactor for water treatment. The results have revealed that solar detoxification utilizing photon energy from the sun is the most attractive process to decompose organic toxins in water phase at room temperature. The detailed results from this work are as follows;

- (1) The highest conversion ratio of TCE was obtained by using  $\text{TiO}_2$  anatase as a photocatalyst among  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2$  rutile and  $\text{V}_2\text{O}_5$  under the same experimental condition. The anatase crystal structure was confirmed with XRD analysis, and its surface area was  $7.748 \text{ m}^2/\text{g}$  from the BET- $\text{N}_2$  measurement.
- (2) 0.1 wt% of  $\text{TiO}_2$  anatase has been adopted as optimal quantity for batch slurry reactor at this experimental conditions.
- (3) The effect of hydrogen peroxide on the conversion of TCE was investigated. Its optimal quantity was

0.06 vol. % under this experimental conditions.

(4) The effect of oxygen on the conversion of TCE also was studied by controlling the head space in photoreactor. Results indicated that sufficient amount of oxygen should be supplied to accomplish the highest conversion rate of TCE in water phase.

## **A Fundamental Study on the Daylighting Characters of Atrium Building -**

**Kim Hwuy Suh. Choi In Chang. Seo Juong Ho**

*\*Sa-Eck Mechanical Consultant*

*\*\*Dan Kook University*

*\*\*\*Dan Kook University*

This study is presents model testing to evaluate daylighting performance in Atrium Building. There are several methods for the prediction of Daylighting level in a Atrium Building. But they are not sufficient to estimate interior daylight level of each different heights on leaner Atrium Building.

In this study provide with making the model to estimate the environmental effect for the daylight on leaner Atrium, measuring the model in 80 variable sky condition, building direction, interior length-width ratio through the variation of floor-height and space ratio.

## **Performance of a Latent Heat Storage System Using Two-Phase Closed Thermosyphon( I )** —the Case of Constant Heat Input—

**Tae-II Kim\* · Ki-Hyun Kim\*\***

*\*Graduate School, Ajou Univ.(Currently Korea Power Engineering Co.)*

*\*\*Dept. of Mechanical Engineering, Ajou Univ.*

The performance of a latent heat storage system using a thermosyphon as the heat transfer device between the heat source and the phase change material was investigated experimentally. In order to increase the effective conductivity of the phase change material, layers of copper wire mesh were immersed in the paraffin wax(Sunoco P-116) in such a way that they also may be considered as fins of the thermosyphon.

The important results are as follows : (1) The void space of the wire mesh allowed the convection to occur, thus enhanced the performance of the system : (2) The increase of the number of layer of wire mesh increased the conduction heat transfer. However, it also had adverse effect of subduing convective motion of liquid wax : and (3) Overall heat transfer coefficient and thermosyphon conductance increased with the increase of the number of layer of wire mesh, whereas the heat transfer coefficient between the thermosyphon and the wax decreased.