

제 1 차 년 도
연 차 보 고 서

KIER-946202

태양광 반응을 이용한 폐기물 처리시스템 개발

Development of The Waste Material Treatment System
Utilizing Solar Light

연 구 기 관

한국에너지기술연구소

과 학 기 술 처

이 레터치는

여백입니다

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발” 과제의 제 1차년도 연차보고서로 제출합니다.

1995. 4.

주 관 연 구 기 관 명	:	한국에너지기술연구소
총 괄 연 구 책 임 자	:	이 태 규
세 부 과 제 연 구 책 임 자	:	이 태 규
		김 동 형
		이 진 석
참 여 연 구 원		오 정 무
		조 덕 기
		전 명 석
		이 순 명
		전 일 수
		김 경 남
		박 순 철
		홍 종 준
		문 광 용
		김 미 선
		이 준 표
		설 용 건
		(연세대학교 화공과)
		김 윤 철
		(연세대학교 화공과)

Table of Contents

I. Development of solar reactor for detoxifying waste water(I)	1
Summary	3
Section 1. Introduction	11
Section 2. Theory	14
2.1. Photocatalyst	14
2.2. Photoreactor	23
Section 3. Mathematical Modelling and Numerical Analysis	41
3.1. Mass transfer Effect	42
3.2. Reaction Rate Model	42
3.3. Reaction with Diffusion	45
3.4. Numerical Analysis and Results	48
Section 4. Photocatalytic Decomposition	66
4.1. Wastewater from Textile Industry	66
4.2. Wastewater from Dry Cleanning Factory	77
4.3. DCA	104
Section 5. Construction of Parabolic Trough Solar Detoxification System with the Capacity of 1 ton/day	110
Section 6. Conclusions and Recommendations	114

References	117
II. Development of photocatalyst for the solar reactor to improve the quality of water, air and soil by the detoxification of hazardous wastes(I)	121
Summary	123
Section 1. Introduction	133
Section 2. Theoretical Background	136
2.1. Solar Detoxification	136
2.2. Heterogeneous Photocatalysis	138
2.3. Effect of Inorganic Ions	140
2.4. Influence of Aqueous Phase pH	144
2.5. Added Oxidants	145
2.6. Photocatalyst Form	147
2.7. Sol-gel Process	149
2.8. Added Metal Effects	153
Section 3. Experimental Procedure	156
3.1. Preparation of photocatalysts	156
3.1.1. Mixed oxide preparation by the sol-gel process	156
3.1.2. Mixed oxide preparation by the powder mixing	161

3.1.3. Metal doped TiO ₂ photocatalyst	161
3.2. Evaluation of photocatalysts	163
3.2.1. Quantum yield measurements	163
3.2.2. Light intensity measurements	165
3.3. Bleaching Experiment for the Synthetic Dye Solution	166
Section 4. Results and Discussion	167
4.1. Evaluation of Nb ₂ O ₅ added TiO ₂ by the sol-gel process	167
4.2. Evaluation of Nb ₂ O ₅ added TiO ₂ by the powder mixing	178
4.3. Application of catalysts to the bleaching experiment	179
4.4. Evaluation of metal doped TiO ₂	186
Section 5. Conclusion and Recommendations	196
References	198

III. Carbon dioxide fixation and biofuel production by photosynthetic microalgae(I)	203
Summary	205
Section 1. Introduction	213
3.1.1. Global warming and Carbon dioxide	213

3.1.2. Current aspects for the carbon dioxide emission in Korea	214
Section 2. Current status for the study of carbon dioxide fixation by microalgae	217
3.2.1. Introduction	217
3.2.2. Characteristics of the carbon dioxide fixation and alternative fuel production process by microalgae	218
3.2.3. Comparison of the performance of the various microalgal cultivation systems	221
3.2.4. Research activities in developed countries	224
Section 3. Carbon dioxide fixation by microalgae	228
3.3.1. Introduction	228
3.3.2. Identification of microalgae feasible for the carbon dioxide fixation	228
3.3.3. Experiments of carbon dioxide fixation by microalgae	230
Section 4. Conclusions	245
References	246

목 차

제 1 장 유독성 폐기물 분해용 수처리 태양반응기 개발	1
요약문	3
Summary	7
제 1 절 서 론	11
제 2 절 광화학 반응기 이론	14
2.1. 광촉매	14
2.2. 광화학 반응기	23
제 3 절 광화학 반응기 수치해석	41
3.1. 입자간 물질전달 모델	42
3.2. 반응속도식 모델	42
3.3. 화학반응을 동반한 입자들 사이의 확산	45
3.4. 계산방법 및 결과	48
제 4 절 광분해실험	66
4.1. 염색폐수 실험	66

4.2. 세탁폐수 실험	77
4.3. DCA 분해실험	104
제 5 절 1톤급 처리용량의 parabolic trough type 태양반응기의 설치	110
제 6 절 결론 및 Recommendations	114
참고문헌	117
제 2 장 유독성 물질 분해를 통한 수질 및 대기/토양 개선을 위한 태양 반응기용 광촉매 개발	121
요약문	123
Summary	128
제 1 절 서론	133
제 2 절 이론적 배경	136
2.1. 광에너지에 의한 유독성 물질 분해	136

2.2. 광촉매의 광화학 반응 참여 이론	138
2.3. 수용액내의 불순물의 영향	140
2.4. 수용액 pH의 영향	144
2.5. 광화학 반응에 미치는 첨가제의 영향	145
2.6. 광촉매의 형태 및 조건	147
2.7. Sol-gel process	149
2.8. 광촉매에 담지된 금속의 영향	153
제 3 절 실험절차	156
3.1. 광촉매 제조 공정	156
3.1.1. Sol-gel 방법에 의한 mixed oxide 광촉매 제조	156
3.1.2. Powder mixing에 의한 mixed oxide 광촉매 제조	161
3.1.3. Metal doped TiO ₂ 광촉매 제조	161
3.2. 광촉매 효율 평가	163
3.2.1. 광분해 반응 평가	163
3.2.2. 광원의 intensity 측정	165
3.3. 염색 폐수의 색소 제거 실험	166
제 4 절 결과 및 토론	167
4.1. Sol-gel방법에 의한 Nb ₂ O ₅ doped TiO ₂ 광촉매 성능	167
4.2. Powder mixing에 의한 Nb ₂ O ₅ doped TiO ₂ 광촉매 성능	178
4.3. 염색 폐수의 탈색처리에의 적용	179

4.4. Metal doped TiO ₂ 광촉매 성능 평가	186
제 5 절 결과 및 향후 연구 방향	196
참고문헌	198
제 3 장 광합성 및 미세조류를 사용한 이산화탄소의 고정화와 대체연료 생산연구	203
요약문	205
Summary	209
제 1 절 서론	213
3.1.1. 지구 온난화와 CO ₂	213
3.1.2. 우리나라의 CO ₂ 배출현황	214
제 2 절 미세조류를 이용한 CO ₂ 고정화 연구 현황	217
3.2.1. 미세조류를 이용한 CO ₂ 고정화 공정의 개요	217
3.2.2. 미세조류에 의한 CO ₂ 고정화 및 대체연료 생산공정의 특성	218
3.2.3. 미세조류 배양시스템의 특성 비교	221

3.2.4. 외국의 연구 동향	224
제 3 절 미세조류에 의한 CO ₂ 고정화	228
3.3.1. 서론	228
3.3.2. 미세조류의 선택	228
3.3.3. 미세조류의 CO ₂ 고정화 실험	230
제 4 절 결론	245
참고문헌	246

이 위치는

이책입니다

그림 목 차

제 1 장 유독성 폐기물 분해용 수처리 태양반응기 개발

[Fig 2.1] Properties of $h\nu$ -irradiated TiO_2	16
[Fig 2.2] Photoexcitation on n type semiconductor (CB=Conduction band; VB=Valance band; verical line represents surface)	19
[Fig 2.3] Bandgap positions of semiconductors.	20
[Fig 2.4] Photocatalytic reaction scheme.	22
[Fig 2.5] Four commonly used reactor geometries.	26
[Fig 2.6] Schematic illustration of a reactor model.	28
[Fig 2.7] Flow of mass and energy in reactor.	29
[Fig 2.8] Continuous-reaction model for porous catalysts: (a)sketch of a catalyst pore, (b)concentration of reactants in the vicinity of a pore with three different resistances.	34
[Fig 2.9] Representation of a cylindrical catalyst pore.	38
[Fig 2.10] Setting up the material balance for the elementary slice of catalyst pore.	39
[Fig 3.1] Schematic diagram of photocatalyst system.	43
[Fig 3.2] Schematic diagram of photocatalytic reaction on the fixed surface.	46
[Fig 3.3] A flowchart of the calculation scheme.	49
[Fig 3.4] Effectiveness factor VS film thickness.	51
[Fig 3.5] Effectiveness factor VS Thiele modulus.	52

[Fig 3.6] Effectiveness factor VS Thiele modulus for a pseudo first order reaction rate expression.	53
[Fig 3.7] Concentration distribution in the fixed catalyst.	54
[Fig 3.8] Effectiveness factor VS Thiele modulus.	55
[Fig 4.1] The parabolic trough tubular photoreactor.	68
[Fig 4.2] The effect of flow rate on bleaching rate of methyl orange (0.012g/ ℓ MO, pH=3, Osram UV lamp, continous O ₂ sparging).	70
[Fig 4.3] The effect of flow rate on bleaching rate of methyl orange (0.012g/ ℓ MO, pH=9.2, Osram UV lamp, continous O ₂ sparging).	71
[Fig 4.4] The effect of pH on bleaching rate of methyl orange with suspension of Hombikat TiO ₂ (0.012g/ ℓ MO, 1g/ ℓ Hombikat, 20W UV lamp, flow rate=490cc/min, continous O ₂ sparging).	72
[Fig 4.5] The annular photoreactor.	73
[Fig 4.6] Absorbance as a function of illumination time (0.012g/ ℓ MO, 1g/ ℓ Hombikat, pH=3, halogen lamp, flow rate=490cc/min, continous O ₂ sparging).	75
[Fig 4.7] Absorbance as a function of illumination time (0.012g/ ℓ MO, 1g/ ℓ Pt-doped Hombikat, pH=3, halogen lamp, flow rate=490cc/min, continous O ₂ sparging).	76
[Fig 4.8] The effect of pH on photocatalytic decomposition of PCE.	85
[Fig 4.9] The effect of initial pH on photocatalytic decomposition of PCE.	86

[Fig 4.10] The effect of initial pH on photocatalytic decomposition of TCE.	87
[Fig 4.11] The effect of on photocatalytic decomposition of PCE.	88
[Fig 4.12] The photocatalytic decomposition of PCE under oxygen-deficient condition.	90
[Fig 4.13] The photocatalytic decomposition of PCE.	93
[Fig 4.14] The effect of light source on photocatalytic decomposition of PCE.	94
[Fig 4.15] The effect of light source on photocatalytic decomposition of TCE.	95
[Fig 4.16] The effect of light source on photocatalytic decomposition of DCA.	96
[Fig 4.17] The effect of initial source on photocatalytic decomposition of PCE.	98
[Fig 4.18] The effect of initial source on photocatalytic decomposition of TCE.	99
[Fig 4.19] The effect of initial source on photocatalytic decomposition of DCA.	100
[Fig 4.20] Comparison of decomposition of PCE for different type of reactor.	102
[Fig 4.21] Comparison of decomposition of TCE for different type of reactor.	103
[Fig 4.22] Schematic diagram of flat plate photoreactor system.	106

[Fig 4.23] Photocatalytic decomposition of DCA with a flat plate photoreactor (1g/ℓ 1wt% Pt-doped Hombikat TiO ₂ , flow rate=344ml/min, UV lamp, continuous O ₂ sparging).	107
[Fig 4.24] Photocatalytic decomposition of DCA with a flat plate photoreactor (1g/ℓ 1wt% Pt-doped Hombikat TiO ₂ , flow rate=450ml/min, UV lamp, continuous O ₂ sparging).	108
[Fig 4.25] Photocatalytic decomposition of DCA with a flat plate photoreactor (1g/ℓ 1wt% Pt-doped Hombikat TiO ₂ , flow rate=780ml/min, UV lamp, continuous O ₂ sparging).	109
[Fig 5.1] Schematic diagram of semi-pilot plant scale of a parabolic trough photoreactor system for 1 ton/day treatment of wastewater	111

제 2 장 유독성 물질 분해를 통한 수질 및 대기/토양 개선을 위한 태양반응기용 광촉매 개발

[Fig 2.1] Schematic representation of the cross section of the surface layer of a metal oxide	141
[Fig 2.2] Overview of sol-gel processes	150
[Fig 2.3] Two aspects of metal supported photocatalyst on the photocatalytic reaction.	155
[Fig 3.1] Schematic diagram for the sol-gel processes	158
[Fig 3.2] DTA and TGA curves for the pure TiO ₂ xerogel powders	159
[Fig 3.3] XRD patterns for pure TiO ₂ xerogel powders	160

[Fig 3.4] DTA and TGA curves for the 0.2wt%Nb ₂ O ₅ added TiO ₂ xerogel powders	162
[Fig 3.5] Schematic experimental set up for the 'pH-stat' system	165
[Fig 4.1] [H ⁺] in 1mM DCA solution as a function of the illumination time when Nb ₂ O ₅ was added in TiO ₂ by the sol-gel process.	169
[Fig 4.2] Quantum yield as a function of the concentration of photocatalysts	171
[Fig 4.3] The effect of pH of the solution on the decomposition rate of DCA.	173
[Fig 4.4] Quantum yield vs. pH of the solution when 0.2wt%Nb ₂ O ₅ was added in TiO ₂ by the sol-gel process.	174
[Fig 4.5] Quantum yield as a function of added amount of Nb ₂ O ₅ in TiO ₂ at different heat treated temperatures.	175
[Fig 4.6] SEM photographs of (a) pure sol-gel TiO ₂ powder and (b) 0.2 wt%Nb ₂ O ₅ added TiO ₂ powder	177
[Fig 4.7] [H ⁺] in 1mM DCA solution as a function of the illumination time when Nb ₂ O ₅ was added in P-25 TiO ₂	180
[Fig 4.8] Quantum yield as a function of added amount of Nb ₂ O ₅ in P-25 TiO ₂ at different heat treated temperatures.	181
[Fig 4.9] The heat treated temperature effect on the quantum yield when P-25 TiO ₂ with 0.5wt%Nb ₂ O ₅ powder were involved.	182
[Fig 4.10] The bleaching effect as a function of illumination time when TiO ₂ photocatalyst with 0.2wt%Nb ₂ O ₅ by the sol gel process were involved at different pHs	184

[Fig 4.11] The comparison of difficultly prepared photocatalysts for the bleaching effect as a function of the illumination time	185
[Fig 4.12] Quantum yield of DCA decomposition by TiO ₂ photocatalysts as a function of irradiation time.	187
[Fig 4.13] XRD and FT-IR patterns of various TiO ₂ (a) Degussa P-25 (b) Hombikat UV-100 (c) 1wt%Pt/Hombikat, 6hr UV reduction	188
[Fig 4.14] Quantum yield of DCA decomposition by the reduced metal doped TiO ₂ (1wt%Pt/Hombikat) along with undoped TiO ₂	189
[Fig 4.15] The photoreduction time effect on quantum yield of 1wt%Pt/Hombikat	191
[Fig 4.16] Quantum yield or decomposition rate of DCA as a function of Pt loading	192
[Fig 4.17] The decomposition rate of DCA as a function of MoO ₃ loading	194
[Fig 4.18] The decomposition rate of DCA as a function of WO ₃ loading	195

제 3 장 광합성 및 미세조류를 사용한 이산화탄소의 고정화와 대체연료 생산 연구

[Fig 3.1] General scheme of the carbon dioxide fixation by microalgae.	217
---	-----

[Fig 3.2] The flow diagram for the development of the carbon dioxide fixation system by microalgae.	219
[Fig 3.3] The bioreactors for the microalgal culture.	223
[Fig 3.4] The carbon dioxide fixation facilities of the pilot scale raceway pond in NREL.	227
[Fig 3.5a] Schematic diagram of carbon dioxide fixation process by microalgae.	232
[Fig 3.5b] The experimental apparatus for carbon dioxide fixation by microalgal culture.	232
[Fig 3.6] Morphology of <i>Chlorella</i> sp. HA-1 (x100).	234
[Fig 3.7] Morphology of <i>Chlorococcum littorale</i> (x100).	234
[Fig 3.8] Effect of light intensities on the growth rate of <i>Chlorella</i> sp., HA-1. The cultures were bubbled with air containing 10% CO ₂ and maintained at 26°C.	236
[Fig 3.9] Effect of CO ₂ concentrations on the growth rate of <i>Chlorella</i> sp., HA-1. The light intensities was 6Klux and the culturing temperature was 26°C.	237
[Fig 3.10] Effect of nitrogen concentrations in culture medium on the growth rate of <i>Chlorella</i> sp., HA-1., The experiment was carried out at 26°C and a light intensity of 6Klux.	238
[Fig 3.11] Effect of CO ₂ concentrations on the growth rate of <i>C. littorale</i> . The experiment was carried out at 26°C and a light intensity of 6Klux.	239
[Fig 3.12] Effect of light intensities on the growth rate of <i>C. littorale</i> . The CO ₂ concentration and the temperature were 10% and 26°C respectively.	240

[Fig 3.13] Effect of high CO ₂ concentrations on the growth rate of <i>C. littorale</i> . The experiment was carried out at 30°C and a light intensity of 6Klux.	241
[Fig 3.14] Effect of high CO ₂ concentrations on the growth rate of <i>Chlorella sp.</i> , HA-1. The experiment was carried out at 22°C and a light intensity of 6Klux.	243
[Fig 3.15] Effect of high CO ₂ concentrations on the growth rate of <i>C. littorale</i> . The experiment was carried out at 22°C and a light intensity of 6Klux.	244

표 목 차

제 1 장 유독성 폐기물 분해용 수처리 태양반응기 개발

<Table 4.1> G.C Condition for PCE and TCE Analysis	81
<Table 4.2> Photodegradation Rates for DCA, PCE and TCE	82
<Table 4.3> Photodegradation Rates for PCE and TCE	101

제 2 장 유독성 물질 분해를 통한 수질 및 대기/토양 개선을 위한 태양반응기 용 광촉매 개발

<Table 2.1> pH values at the zero point of charge for various metal oxide powders	142
<Table 2.2> Proposed advantages and disadvantages to sol-gel processing	150
<Table 3.1> Starting materials for sol-gel preparation	156

제 3 장 광합성 및 미세조류를 사용한 이산화탄소의 고정화와 대체연료 생산 연구

<Table 3.1> General Characteristics of global warming gases.	213
<Table 3.2> Future Prospects for domestic carbon dioxide emission.	215
<Table 3.3> The amount of carbon dioxide emitted based on the fuel used.	216
<Table 3.4> Domestic carbon dioxide emissions from fuel use.	216
<Table 3.5> The rate of carbon dioxide fixation by various biomass.	218

<Table 3.6> Comparison of the characteristics of different types of largescale microalgal culture system.	224
<Table 3.7> Comparison of the productivities of the microalgal culture system.	226
<Table 3.8> The microalgal strains used in this work.	229
<Table 3.9> The media compositions for microalgal culture.	231

**제 1 장 유독성폐기물 분해용 수처리
태양반응기 개발**

이 페이지는

여백입니다

요 약 문

태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발

I. 제 목

유독성 폐기물분해용 수처리용 태양반응기 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구사업의 전체적인 최종목표는 세계적으로 공통적으로 대두되고 있는 환경 문제의 해결을 위하여 광화학반응을 이용한 에너지 절약형 유독성 폐기물 분해용 수처리용 태양반응기의 개발이다. 태양반응기에서의 반응유도 driving force로 오직 태양광이나 태양열, 또는 복합으로 태양에너지만을 사용하고, 반도체 성질의 광촉매를 사용하기 때문에 대기, 토양, 물 등에 오염된 유독성 유기물질의 분해처리 후 이차적인 환경오염의 문제가 전혀 대두되지 않는 새로운 영역의 기술임을 강조할 수 있다. 이러한 태양 반응기의 구성은 유독성 폐기물의 처리대상 phase, 즉 수처리(liquid phase)이나 대기(또는 토양)처리(gas phase)이냐에 따라서 반응기의 형태, 온도 및 압력 등과 같은 시스템의 운전조건이 달라진다.

본 연구사업은 phase I 단계로 수처리용 태양반응기 개발에 초점을 두고 수행하고 있다. 폐수나 지하수 등에 오염되어 수용액 상에 용해되어 있는 TCE, phenol, benzene, PCE, PCB 그리고 dioxin 등과 같은 유독성 유기물질을 분해할 경우 지금까지는 activated carbon을 사용한 흡착 또는 air stripping과 같은 단순한 phase tra-

-nsfer적인 방법 (액체에서 고체 또는 기체)이 많이 채택되어 왔다. 그러나 이와같은 activated carbon 처리방법은 수용액 내의 오염물질들을 처리한 후에 이 물질들이 흡착된 activated carbon의 탈착 또는 연소 등의 2차공정이 요구되고, air stripping의 경우는 오염물질을 단순히 기체상태로 배출시킨다는 phase 이동공정이기 때문에 수처리는 달성되지만 공기오염의 문제가 있다. 그러나 photochemical reaction을 활용한 처리방법은 단지 광촉매와 함께 photon energy (태양광 에너지)만을 활용하여 20~25℃ 정도의 상온에서도 완전 분해가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

태양 에너지를 이용하여 환경오염물질인 유독성 폐기물을 분해하고자 하는 시도는 미래 지구의 에너지 문제와 환경오염문제 해결의 일익을 담당하게 될 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

○ 연구개발 내용 및 범위

- (1) 광촉매의 반응참여 이론적 고찰
- (2) 광화학 반응기 설계의 이론적 고찰 및 방정식 유도
- (3) Thin film 광화학 반응기의 mathematical modelling and numerical analysis
computer programm 작성 및 실행
- (4) 염색폐수의 광화학 분해실험
인공폐수 - methyl orange, naval blue
실폐수 - 염색공장의 원수, 1차처리폐수
- (5) 세탁공장 폐수의 광화학 분해실험

TCE, PCE, TCE + PCE 이성분계

(6) 피혁공장폐수의 광화학 분해실험

피혁공장 실패수

(7) 평판형 광화학 반응기를 이용한 DCA의 분해

(8) 1 톤급 parabolic trough 형 태양광화학 반응기의 설치

(9) 결론 및 Recommendations

IV. 연구결과 및 활용

(1) 광촉매가 반응에 참여하는 이론적 고찰 및 제반 영향은 물론 actinometry 측정기술을 완전 확보하였으며, quantum yield 측정을 이용하여 광촉매의 효율을 평가할 수 있는 기술을 확보하였다.

(2) 본 분야의 mathematical modelling 유도를 통하여 광촉매의 geometry와 반응속도의 함수로 effectiveness factor를 규명하였다. 임의의 TiO_2 박막두께에 대하여 Thiele Modulus와 Effectiveness factor 간의 상관관계를 관찰하여 분해반응 속도와 촉매박막의 두께, 그리고 geometry 등 간의 영향관계를 조사하였다.

(3) Annular type, Spiral wire type, Parabolic trough type 그리고 one sun 평판형 반응기를 제작 구성하여 광화학 반응에 의한 폐수처리 실험을 실시하여 태양광의 이용은 물론 lamp에 의한 폐수처리의 타당성을 확보하였다.

(4) 실 염색폐수를 처리한 결과 기존의 처리공정에서 처리하기 어려운 탈색이나 COD 저하 등을 달성하였다. 기존의 폐수처리 효율이나 가격절감에 일익을 담당할 것으로 판단된다.

(5) 실 피혁 공장폐수를 처리한 결과 염색폐수 처리와 마찬가지로 기존의 처리공정에서 처리하기 어려운 탈색이나 COD 저하 등을 달성하였다. 기존의 폐수처리

효율이나 가격절감에 일익을 담당할 것으로 판단된다.

(6) 세탁공장폐수의 실험결과 TCE나 PCE 또는 이성분 혼합물의 경우 모두 완벽하게 분해처리할 수 있었다. 폐수량에 따라 시스템의 설계가 달라지지만 소형의 경우 가장 실용화에 근접한 영역으로 판단된다.

(7) 평판형 유리 반응기를 제작하여 폐수처리용 광화학 반응기로서의 기술적 타당성을 DCA 분해로서 조사하였다. 집광이 필요없는 one sun 광화학 반응기로서 설치가격을 크게 줄일 수 있는 경제성 있는 폐수처리 시스템이 될 것이다.

(8) 폐수처리용 태양반응기의 조속한 실용화를 추진하기 위한 단계로 옥외에 설치한 일일 처리용량 500 리터급 scale을 확대하고 보완하여 1 톤급 시스템을 설치하였다. 비록 자동화 제어나 최적화된 반응 시스템이 설치되지는 않았지만 대형 처리시스템의 최적 설계는 물론 최적 운전변수의 확정에 기본 자료를 제공할 것이다.

이들 실험결과는 바로 실 폐수처리 연구에 적용되고 실용화를 추진할 것이다. 단지 병행되어야 할 촉매연구는 새로운 촉매의 지속적 연구와 광촉매의 immobilization으로 slurry 광촉매의 분리 공정을 간소화 시켜야 할 것이다.

Summary

Development of the waste material treatment system utilizing solar light

I. Title

Development of solar reactor for detoxifying waste water

II. Purpose and Importance

The final goal of this research is to develop the energy saving solar detoxification reactor to solve the worldwide environmental problems by utilizing photochemical reactions. The driving force for the photochemical reactions is the either the photon energy or combination of photon energy and solar thermal energy with semiconducting photocatalysts in the process. This new technology can be emphasized the fact that it does not produce any secondary pollutants after treatment, so it does not require the secondary treatment system as well. The design factors of the solar reactor, such as configuration, operating temperature and pressure in the reactor, are totally dependent on the phase of the wastes, i.e., liquid or gas phase.

This project, as a phase I, has been concentrated on the design and development of solar photoreactor for detoxifying wastewater from any industries. The adsorption treatment by the granular activated carbon and the phase transfer method (from liquid phase to solid or gas phase) such as air stripping have been applied to

decontaminate waste water or ground water containing TCE, phenol, benzene, PCE, PCB and dioxin. However, the activated carbon method requires the secondary process such as the desorption process to reuse carbon, or incineration to destroy the activated carbon and pollutants after treatment. The air stripping method might cause air pollution problem since it is a simple phase transfer process from the contaminated liquid phase to gas phase. However, the photocatalytic destruction of hazardous organics has an advantage that the complete detoxification is possible by utilizing photocatalysts and photon energy at the temperature range of 20 - 30 °C.

This trial for the detoxification of hazardous wastes by using solar energy will contribute to solve the problems of world energy crisis and contaminated globe.

III. Contents and scope

The main significant design factors of commercial photochemical reactor such as photocatalytic reaction mechanism, choice of suitable supported photocatalysts, detoxification time and capability have been investigated during the third period of this project.

(1). Introduction of role of photocatalyst in photocatalysis of toxins in water phase.

(2). Theoretical analysis on the design method of photoreactor and derivation of governing equations.

(3). Establishment of mathematical modelling for thin film photoreactor and simulation of numerical analysis based on the developed computer program.

(4). Photocatalytic treatment for bleaching and reducing COD in wastewater

from textile industry.

- Artificial wastewater : methyl orange, naval blue
- Real wastewater from one industry : Untreated waster water, First treated wasterwater

(5). Photocatalytic treatment for mineralization of wastewater from dry cleaning factory.

- Single component : TCE, PCE
- Binary component : TCE + PCE

(6). Photocatalytic treatment for bleaching and reducing COD in wastewater from fur industry.

- Real wastewater from the fur industry

(7). Photocatalytic decomposition of DCA with one sun flat plate photoreactor

(8). Construction of 1 ton of outdoor parabolic trough solar detoxification system

(9). Conclusion and Recommendations

IV. Results and applications

(1) Theoretical analysis on the role of photocatalyst in photocatalytic reaction has been studied briefly. Actinometry technique has been accomplished to measure the light intensity and quantum yield of any type of photocatalyst with the autotitration method.

(2) The effectiveness factor was studied as a function of geometry of photocatalysts and reaction kinetics by deriving a mathematical modelling. The relationship between decomposition rate and thickness and geometry of thin film has

the thickness of the thin film.

(3) The annular type reactor, spiral wire type reactor and parabolic trough type reactor and one sun flat plate photoreactor have been constructed. Photocatalytic decomposition has been performed with UV lamp and their technical feasibility has been confirmed to be commercialized in the near future.

(4) Decolorization and reduction of COD in real wastewater from textile industry have been achieved by photocatalytic treatment with annular reactor in the presence of Hombikat TiO₂ and UV lamp irradiation.

(5) Decolorization and reduction of COD in real wastewater from the fur industry have been achieved by photocatalytic treatment with annular reactor in the presence of 1 wt % Pt-doped Hombikat TiO₂ and UV lamp irradiation.

(6) TCE, PCE and binary component of TCE and PCE which is contained in wastewater from many dry cleaning factories have been completely mineralized by photocatalytic reaction in annular reactor. This photoreactor for dry cleaning factory is very close to the stage of commercialization.

(7) 1 ton of outdoor solar detoxification system has been constructed by remodelling and renovating the existing 500 liter treatment system. This new system will be utilized for detoxifying real wastewater such as the effluent from textile industry or the fur industry, etc.

Consequently, it has been verified that photocatalytic treatment of wastewater is promising and feasible for the real application. However, immobilization of photocatalyst still needs to be studied to eliminate the necessity of separation of photocatalyst from the treated effluent.

제 1 절 서 론

산업폐수, 지하수 등에 오염되어 수용액에 용해되어 있는 대부분의 유독성 유기 물질들은 스스로 태양광을 흡수하지 못하여 분해되지 않기 때문에 다른 물질의 도움을 필요로 한다. 따라서 태양광을 이용하여 수용액 상의 유독성 유기 폐기물이나 중금속 또는 염료 등을 분해시키려면 태양광을 흡수하여 transition state를 거쳐서 광에너지에 의한 화학적 반응을 일으키는데 도움을 주는 보조물이 필요하다. 이 때의 반응을 photochemistry 라고 규정하고, 이 반응을 initiation 시키는 필수적인 보조역할을 하는 물질을 광촉매라고 한다. 이와같은 광촉매의 역할은 일반 촉매와 마찬가지로 반응의 activation energy 를 낮추어서 분해반응이 더 빨리 진행되게 도와주는 것이다. 이러한 광촉매제들은 대개 n type 반도체적 특성을 지니고 있는 것이 많이 사용된다.

만약 일반적으로 어떠한 물질이 태양광을 흡수하지 못하고 통과시킨다면, 광에 의한 화학반응은 발생할 수 없다. 왜냐하면 광반응이 일어나기 위해서는 물질의 분자들이 태양광을 흡수하여 최소한 activation energy 이상의 광 에너지 $h\nu$ 가 필요하기 때문이다. 이러한 광에너지의 흡수는 물질의 구성분자에 의한 single photon을 trap 하는 과정에 해당하는데, 분자에 의하여 흡수된 광자(photon)가 초기 photochemical 반응을 야기시킨다. 여기에서 한 광자가 흡수되었을 때 반드시 하나만의 다른형태의 분자가 생성된다는 것이 아니라 한 광자만의 흡수로 인하여 여러 분자를 생성시킬 수도 있다는 의미이다.

이미 많은 실험을 통하여 밝혀진 바와같이 광촉매 반응에 가장 많이 사용되는 촉매의 하나는 titanium dioxide (TiO_2)이다. 그 이유는 TiO_2 는 이미 photoelectrochemistry의 water splitting 공정(수소제조)에서 photoanode의 기본재료

로도 많이 사용되었기 때문에 비교적 band gap energy도 타당하고, 안정성도 우수한 것으로 알려져 왔기 때문이다. 이러한 TiO_2 는 통상 anatase, rutile, brookite와 같은 세 가지의 결정구조로서 각각 존재하는데 모두 자연계에서 발견된다.

본 연구사업의 전체적인 최종목표는 국내 기술만으로 환경문제의 해결을 위하여 광화학반응(photochemical reactions)을 이용한 에너지 절약형 유독성 폐기물 분해용 태양반응기 또는 광화학 반응기의 개발이다. 이러한 태양 반응기의 구성은 유독성 폐기물의 처리대상 phase, 즉 수처리(liquid phase)이나 대기(또는 토양)처리(gas phase)이냐에 따라서 반응기의 형태, 온도 및 압력 등과 같은 운전조건이 달라진다.

따라서 본 연구에서는 그동안 확보된 수처리용 태양반응기의 개발을 위한 광분해의 기술적 타당성을 근거로, 실용화용 태양반응기 설계에 필수적으로 요구되는 분해반응 mechanism 및 광촉매 선정, 분해시간과 분해능력간의 상관관계 등을 조사하기 위한 실험을 계속 수행하였다.

이러한 결과를 기반으로 미국과 대등한 위치에서 국내에서도 폐수처리를 위한 광화학반응기의 실용화 시기를 1997년이나 1998 년을 목표로 하였다. 이를 위하여 수처리 시스템의 대형화 및 실용화 촉진의 일환으로 일처리 용량 약 500 리터 규모의 trough 형 태양반응기를 설계 설치하여 시범 운전을 하였으며 기초적인 경제성 분석도 수행한 바 있다. 본 연구에서는 광 반응기를 parabolic trough에 국한시키지 않고, 폐수량에 따른 annular type, spiral wire type 그리고 평판형 반응기의 활용성을 조사하였다.

제 2 절에서는 광촉매에 대한 간략한 이론적 배경과 실제 본 실험에 활용하고자 하는 광화학 반응기의 이론적 배경을 상세히 설명하고, 광화학 반응기 설계시 고려하여야 할 film resistance, diffusion resistance 그리고 mass transfer effect 등을 소개하였다. 제 3 절에서는 제 2 절에서 소개하고 유도한 반응식을 근거로 film photoreactor를 대상으로 촉매 기공에서의 반응식의 mathematical modelling 유도과

numerical analysis를 통하여 광촉매의 geometry와 반응속도의 함수로 effectiveness factor를 규명하였다. 이를 위하여 computer program을 활용하여 임의의 TiO_2 박막 두께에 대하여 Thiele Modulus와 Effectiveness factor 간의 상관관계를 관찰하여 분해반응 속도와 촉매박막의 두께, 그리고 geometry 등 간의 영향관계를 조사하였다. 제 4 절에서는 다양한 광화학 반응기를 사용하여 세탁공장의 폐수와 피혁공장, 염색공장의 폐수처리를 통한 광반응기의 성능을 평가하고 실용화의 기반을 구축하였다. Methyl orange, naval blue 등과 같은 염색폐수 처리 실험을 실시하고, TCE와 PCE 분해를 통하여 세탁공장 폐수처리의 타당성을 확보하였다. 제 5 절에서는 한국에너지기술연구소 옥외 실험장에 설치하였던 500 리터급의 시스템을 확대 보완하여 1 톤급 semipilot plant 규모의 태양광 분해시스템의 개요 및 장비들을 소개하였다. 제 6 절에서는 최종적으로 본 연구에 대한 결론과 추후에 추진하여야 할 연구를 위한 제반 recommendation 들을 수록하였다.

제 2 절 광화학반응기 이론

2.1. 광 촉 매

각종 산업체, 드라이클리닝 공장, 심지어는 각 가정에서 배출되는 폐수에는 많은 종류의 유기물질들이 함유되어 있다. 이들 유기물질 들은 지상 표면수에는 물론 지하수에서도 미량 검출되고 있으나 음용수로 활용하기 위해서는 반드시 제거되어야 한다. 수용액 상에 용해되어 있는 TCE, phenol, benzene, PCB 그리고 dioxin 등과 같은 유독성 유기물질을 분해할 경우 지금까지는 활성탄을 사용한 흡착, 미생물 처리 또는 air stripping과 같은 단순한 phase transfer적인 방법이 많이 채택되어왔다.

1976년 이래 광촉매를 이용한 분해반응이 오염된 물의 처리를 위한 대체방법으로 연구되어 왔으며, 최근에는 국내외에서 태양에너지와 불균일계 광촉매를 동시에 활용하여 수용액 내의 유독물질을 분해 처리하는 연구가 중점적으로 실시되고 있다. 여러 학자들에 의하여 광분해 반응에 대한 전반적인 반응기구 분석은 제시되었으나 아직도 상세한 소반응들의 반응기구는 밝혀져 있지 않다.

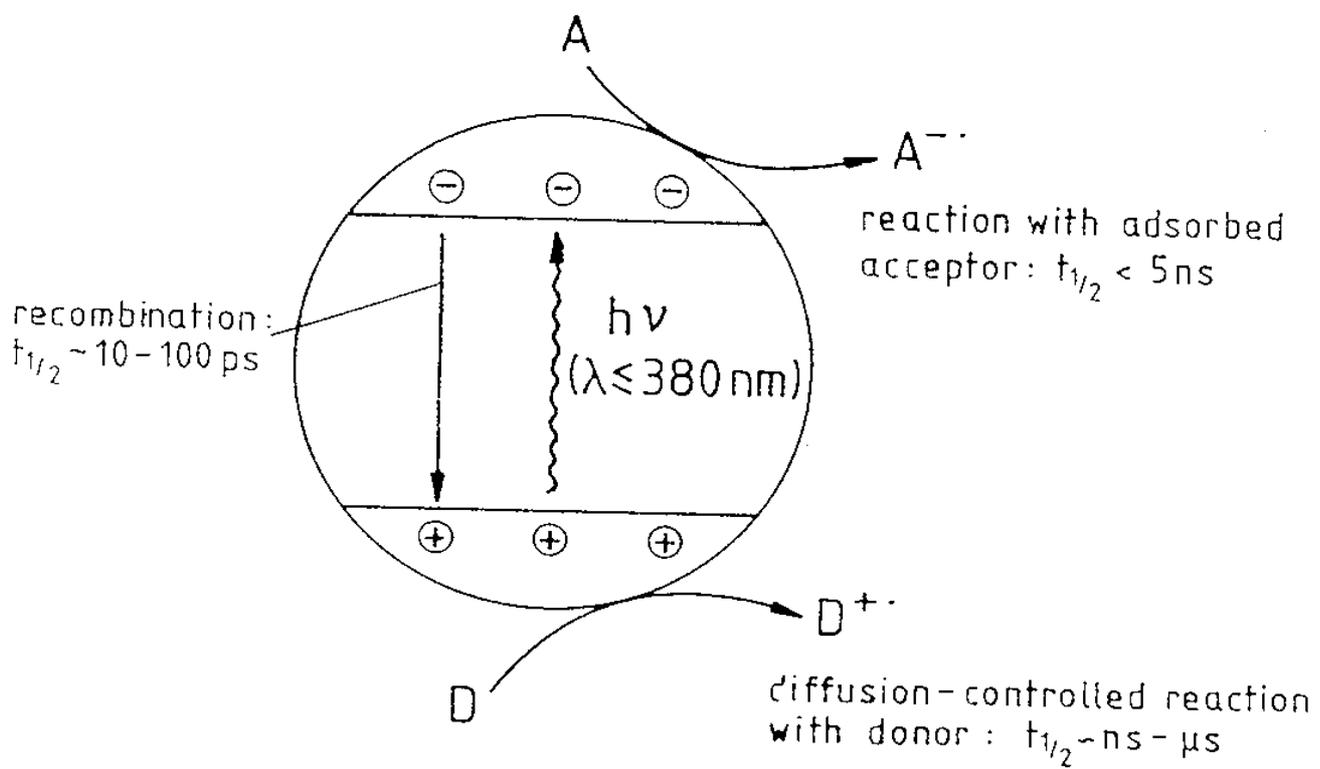
그러나 photochemical reaction을 활용한 처리방법은 단지 광촉매와 함께 photon energy (태양광 에너지)만을 활용하여 20 - 25 ℃ 정도의 상온에서도 완전 분해가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

TiO₂ 반도체 분말과 photon energy의 광화학반응을 이용한 폐수처리는 태양에너지 활용의 가능으로 최근 국내외에서 관심을 가지고 연구되고 있다. 폐수 내에 dispersion되어 있는 TiO₂ 광촉매의 광화학 반응은 주변용액 내에 용해되어 있는 유독 유기물과 TiO₂ 의 band gap energy (= 3.2 eV)에 해당하는 광에너지의 흡수(< 400 nm)에 의하여 생성되는 electron과 hole과의 반응에 의하여 발생한다. 그러나 이렇게 형성된 electron과 hole은 반응을 유발할 물질과 만날 여유가 없으면 Fig. 2.1에

서 보는 바와같이 빠른 속도로 재결합하여 광반응을 유도할 수 없다. 따라서 광화학반응에 의한 폐수처리의 첫번째 필수 요구반응은 TiO_2 의 bandgap energy를 증가하는 파장의 광흡수로 인한 electron-hole pair의 생성반응이다. 폐수 내의 유기물은 광촉매의 표면에서 직접 hole에 의해서나 hole에 의한 물의 산화반응에 의해 생성된 hydroxyl radical에 의하여 산화 처리된다. 이러한 광촉매의 성능은 band gap energy의 visible 파장범위로의 이동, 즉 bandgap energy를 낮추거나 electron-hole pair recombination 을 감소시키는 것이다.

본 실험에서는 후자에 목표를 두어 새로이 선정된 Hombikat 촉매를 평가하고, Pt-doped Hombikat 촉매를 새로이 제조하여 platinization 효과를 조사하였다.

수용액 상의 유기물질들은 스스로 광에너지를 흡수하여 분해될 수 없으므로 반응을 유발시켜 주는 반도체 성질의 광촉매를 필요로 한다. 이와같이 광촉매의 폐수내의 유독 유기물 분해반응에 참여하는 이론적 배경은 상세하게 소개된 바있으며 광촉매 선정 실험을 통하여 activity가 가장 우수하고, 안정성이 우수한 광촉매의 하나로 anatase결정구조의 TiO_2 분말이 실험적으로 선정되었다. 이들 TiO_2 의 bandgap 에너지는 약 3.2 eV로서 태양에너지를 활용할 경우에는 지구표면에 도달하는 태양광의 약 5 % 수준인 400 nm이하의 파장만을 흡수하여 광분해 반응의 필수요소인 electron (e^-) / hole (h^+) pair를 동일한 수로 생성하게 된다. 반도체 광촉매의 valence band에서 생성되는 hole은 산화반응에 기여하는데 이에 대한 분석은 어느정도 상세하게 이루어져 왔다. 그러나 conduction band에서 생성되는 e^- 의 환원반응에 대한 역할에 대해서는 연구가 아주 미진하다. 일반적으로 산소가 산화제 역할을 함을 가정한다. 그러나 TiO_2 가 광촉매로 활용되는 경우에는 산소가 환원될 경우 오직 H_2O_2 만이 감지된다. 이 H_2O_2 가 다시 환원될 경우 OH 라디칼들을 생성하고 유기물의 광분해 속도는 두드러지게 증가한다. 그러나 이와같은 아주 미세한 입자의 반도체 시스템에서 산화, 환원 공정을 분리해서 연구한다는 것은 거의 불가



[Fig 2.1] Properties of $h\nu$ -irradiated TiO_2

불가능하다. 그리고 실제로 OH 라디칼이 물의 산화에 의하여 생성되는지 또는 산소의 환원반응에 의하여 생성되는지 결정하는 것도 아직은 불가능하다. 이는 다시 말하여 유기물질의 초기분해에 electron 이 더 중요한 역할을 하는지, hole이 더 중요한 역할을 하는지 판단이 불가능하다는 것이다. 그러나 유독물질 분해를 위한 광촉매의 활용에 중요한 것은 이들 hole과 electron pair 의 재결합 속도를 늦추는 것으로, bandgap energy를 낮추어 장파장의 광에너지도 활용토록 하는 것과 함께 이 분야의 핵심영역의 하나이다.

반도체 성질의 물질들이 광반응에 참여하는 이론적 해석은 매우 다양하고 복잡하기 때문에 아직도 반응 parameter 별로 확실한 mechanism 분석 및 확립을 위한 연구가 진행되고 있다. 이는 확실한 반응 mechanism의 확립으로부터 반응물의 변환율을 극대화시킬 수 있는 laminar flow reactor, plug flow reactor, packed reactor 또는 CSTR과 같은 최적의 continuous 형태의 태양반응기 설계가 이루어질 수 있기 때문이다.

이와같이 여러종류의 반도체 성질을 지니고 있는 metal oxide 중에서 광촉매로서의 사용목적을 위해서는 전자가 부분적으로 채워져 있는 d - orbital 로 구성되어 있는 천이 금속산화물이 보다 유용하다. 그 이유는 천이 금속이온이 소유하고 있는 전자가 반응물의 ligand field에 의해서 형성되는 에너지 level 로 이동하기 쉽기 때문이다. 천이 금속이온은 여러 종류의 화합물과 반응하여 coordination complex를 형성하기도 한다. 이와같은 complex 물질들의 binding site들은 태양광을 흡수하여 ligand 분자들의 결합 bond의 파괴를 야기시킬 수 있는 site를 제공한다.

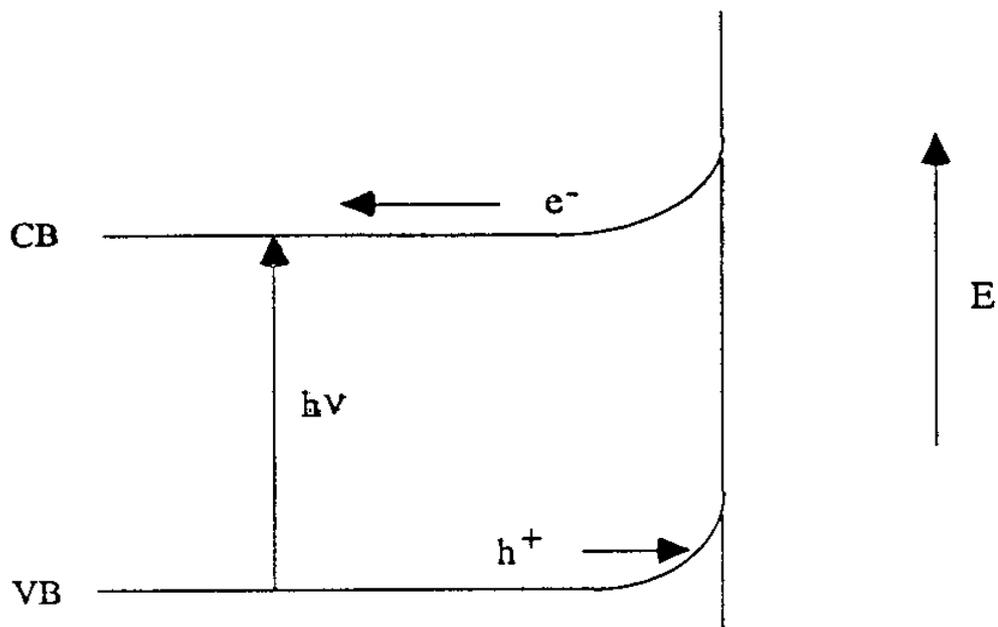
일반적인 metal류 물질과는 전혀 달리 반도체 물질들은 에너지적으로 서로 overlapping 되지 않는 두 가지 종류의 energy band를 지니고 있는 것으로 특징지어진다. Metal oxide류 반도체 성질의 촉매들은 그 표면에 각각 자신이 지니고 있는 bandgap energy 이상에 해당하는 파장의 광에너지를 흡수하게 되면 자신이 지니고

있는 전자들로 채워져 있는 valence band로부터 전자가 비어있는 conduction band로 이동하여 valence band와 conduction band 사이에 electron (e^-) - hole (h^+) charge-separated pair를 형성하여 space charge region을 이루면서 excited된다. 이렇게 excited 된 촉매는 자신의 표면에 흡착되어 있는 수용액 중의 hydroxyl ion과 산화반응하여 강력한 산화제인 OH radical 을 생산한다. 이러한 OH radical은 수용액 상에 용해되어 있는 TCE와 같은 유기성 물질의 분해반응을 유도하게 된다. 이러한 분해반응은 TCE의 경우 완전분해 시킴으로서 최종적으로 무해한 CO_2 와 HCl을 생성시킨다. 이와같이 광의 조사에 의하여 형성된 charge-separated pair 의 수명은 conduction band로 이동한 전자는 흡착된 acceptor(자신은 환원)에 전달될 시간, 그리고 valence band 에 형성된 hole이 역시 표면에 흡착된 donor(자신은 산화)에 전달될 시간이 충분하도록 길어야 한다.

이와같은 이유로 인하여 태양광이나 이와 유사한 파장을 조사(illumination)할 수 있는 광원을 광 분해반응의 driving force 원으로 사용할 경우, 최적의 광촉매를 선택하기 위하여는 고려대상의 반도체들의 bandgap energy 그리고 charge separation behavior 등을 파악하고 있어야 한다.

앞에서 기술한 반도체 성질의 촉매 중에서 n type 반도체 촉매의 photon energy 흡수에 의한 band edge effect와 반도체의 종류별로 band gap energy를 각각 Fig. 2.1 과 Fig. 2.2 에 나타내었다. 반도체 물질이 수용액 내의 산화 환원쌍(redox couple)과 접촉하게 되면 반도체가 지니고 있는 bulk Fermi level과 redox couple의 potential이 평형이 되도록 전자가 경계면을 통하여 이동한다. 이렇게하여 평형이 이루어지면 표면에서의 band edge는 고정되어 있는 반면에 bulk Fermi level은 새로운 평형의 수준으로 이동하게 된다. 따라서 Fig. 2.1에서 보는바와 같이 band들이 반도체 안쪽으로 휘게 된다.

낮은 에너지 수준의 광에너지까지도 광분해반응에 적용하여 대상물질의 분해효율

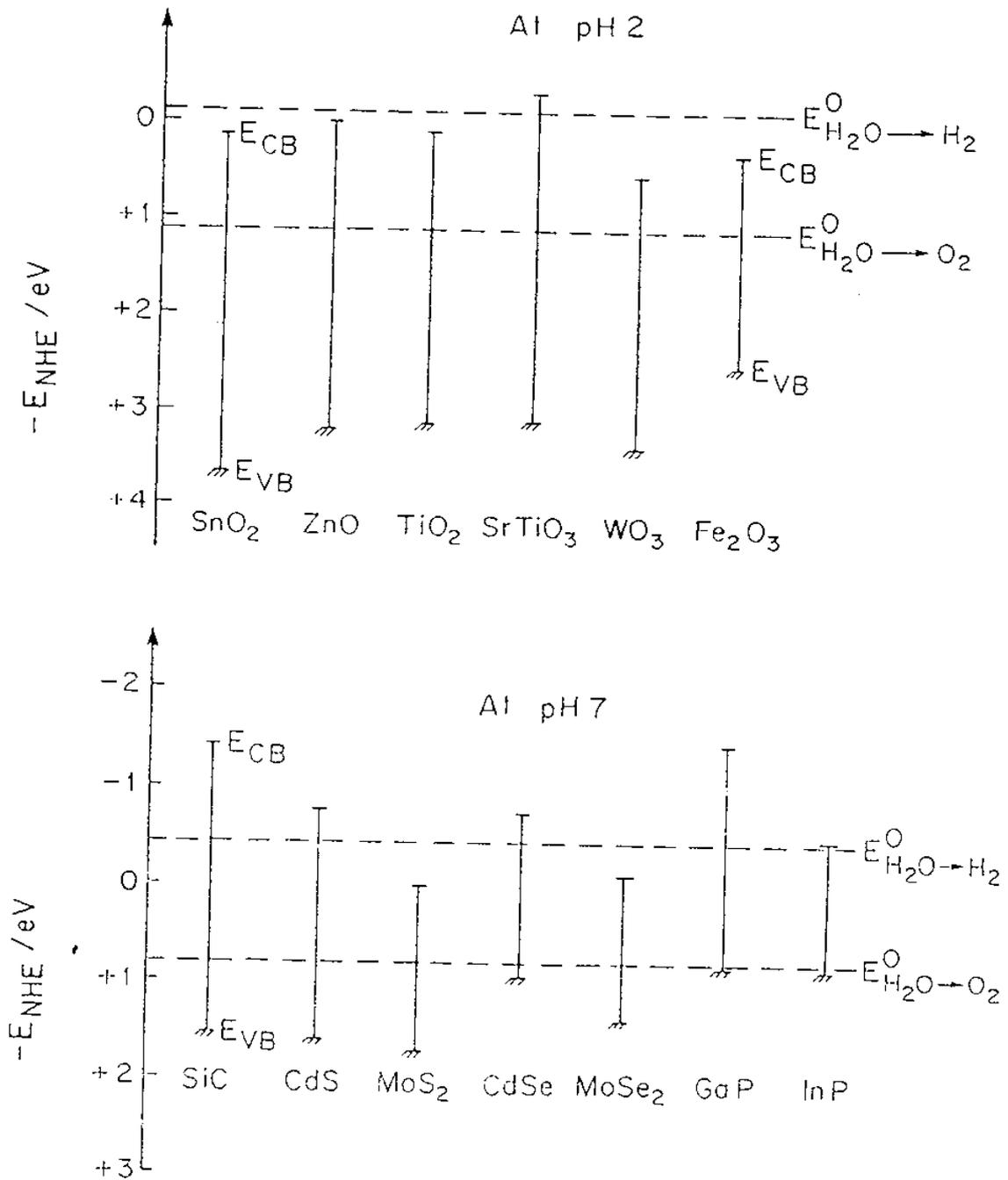


[Fig 2.2] Photoexcitation on n type semiconductor (CB=Conduction band;

VB=Valance band; verical line represents surface)

BANDGAP POSITIONS OF SEMICONDUCTORS

(FROM H. GERISCHER, "TOPICS IN APPL. PHYSICS" VOL. 31,
p. 115-172, 1979)

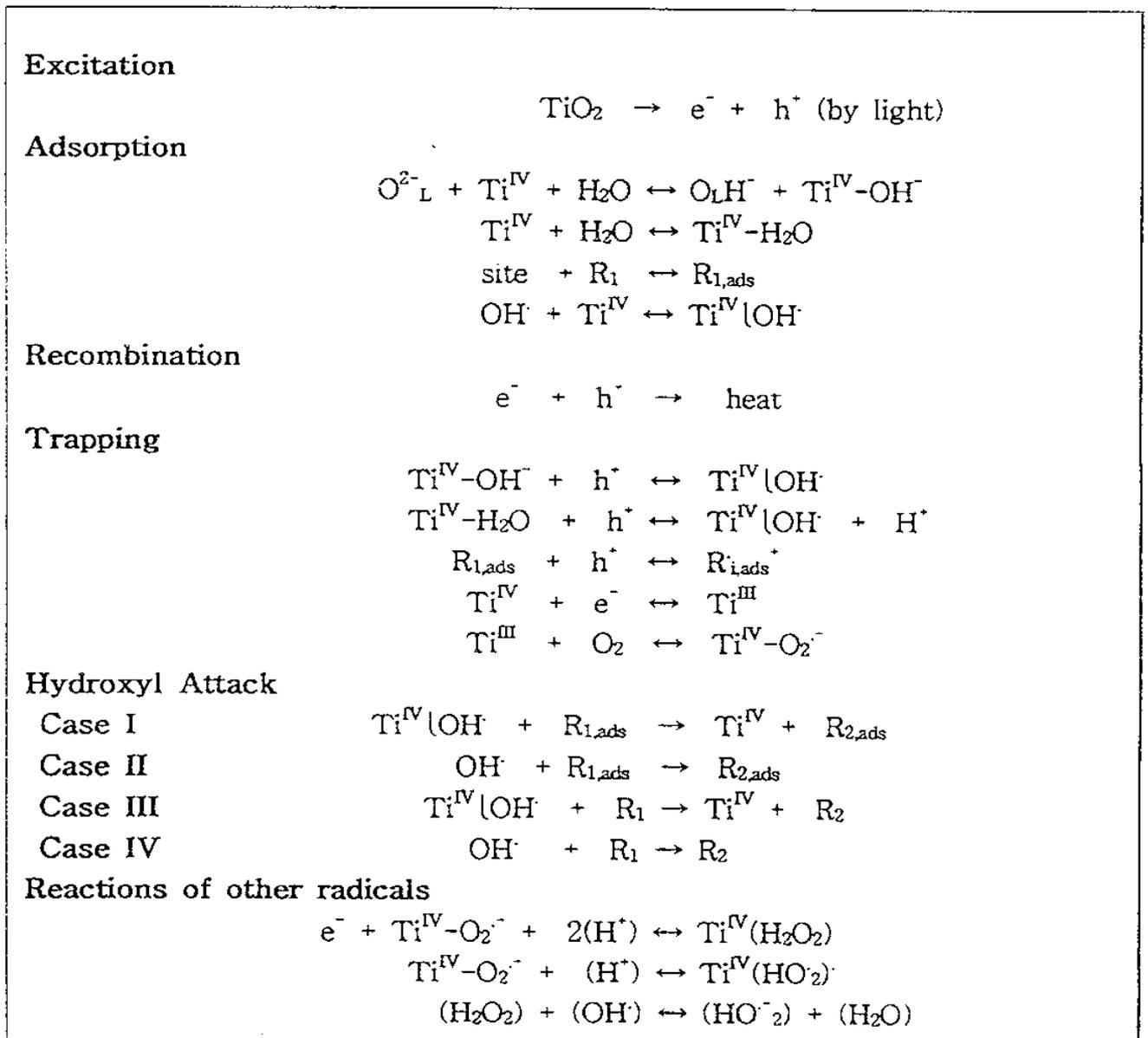


[Fig 2.3] Bandgap positions of semiconductors.

을 증대시키기 위하여는 태양광의 넓은 파장범위, 즉 visible 파장 범위의 광에너지 까지 최대한도로 활용하여야 하므로 반도체 성질의 광촉매의 bandgap energy 를 낮추어 주거나 본래 자신의 bandgap energy 가 낮은 것을 선택하여 사용하는 것이 더 바람직하다. 그러나 비록 자신의 band gap energy 가 낮더라도 electron-hole pair 의 recombination 속도가 빠르면 이들의 반응 참여속도가 줄어들어 오히려 분해능력이 낮아질 수 있다. 그리고 유독성 물질이 용해되어 있는 폐수의 pH 등의 영향을 받아 역시 촉매의 활성도가 오히려 점진적으로 낮아질 수도 있다는 것을 항상 고려하여야 한다. 이러한 photochemical 반응에 활용할 수 있는 광촉매는 Fig. 2.2 에서 보는바와 같이 종류가 매우 다양하여, TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , $CdSe$, Cr_2O_3 등을 들 수 있다.

본 절에서는 광분해반응에 사용이 가능한 여러종류의 광촉매들 중에서 TiO_2 의 광촉매적 특성에 대하여 중점적으로 다루기로 한다. TiO_2 는 폐수 또는 지하수 등에 오염되기 쉬운 다양한 유독성 유기물질들을 비유독성으로 완전히 산화, 분해시킬 능력이 있고, 안정성도 비교적 우수하기 때문에 광촉매는 물론 electrochemistry 의 n type 광전극으로 많이 채택된다. 특히 광촉매가 분해반응에 기여하기 위해서는 기상 또는 수용액 중의 반응물이 고체상 촉매에 흡착이 잘 이루어 져야 한다. 이와같은 조건을 bandgap energy 가 3.0 - 3.2 eV로서 비교적 크지 않고 안정된 TiO_2 가 역시 충족시킨다는 장점을 지니고 있다. Anatase, rutile 그리고 brookite 등의 세 가지의 다른 결정구조를 지니고 있는 TiO_2 powder 중에서 anatase type TiO_2 또는 rutile type TiO_2 powder 자체를 촉매로 사용하여 slurry type의 태양반응기를 구성할 수 있다. 이와 더불어 태양반응기의 형태에 따라서 TiO_2 를 전처리하여 modification 시키거나 glass beads, fiber 등에 titanium 산화물을 형성시키거나 유리판에 직접 film을 형성하여 활용할 수 있다. 일반적으로 모든 촉매의 경우와 마

찬가지로 입자의 크기가 작을수록 촉매역할의 효율은 증가한다. 이처럼 TiO₂ 표면에서 태양광에 의한 광분해반응이 진행되는 elementary reaction 과정을 다음과 같이 설명할 수 있을 것으로 판단된다. 우선 선택한 광촉매가 자신의 bandgap energy 보다 높은 photon energy를 흡수하게 되면 앞서도 기술한 바와같이 electron 과 hole 을 생성하여 분해반응을 진행시키는 강력한 산화제인 OH radical 생산의 initiation 을 유발하게 된다. 이 생성과정을 TiO₂ 광촉매를 예로 삼아 Fig. 2.3 과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.



Note. Species in parentheses may be adsorbed or in the aqueous phase.

[Fig 2.4] Photocatalytic reaction scheme.

2.2. 광화학반응기

균일계 광화학 반응기에 관한 연구는 많은 연구가 진행되어 모델링 및 규모 확대 등에 관한 이론적 배경이 확보되어 왔지만, 비균일계 광화학 반응기에 관한 연구가 시작된 것은 오래지 않다. 따라서 본 절에서는 일차적으로 광화학 반응기의 기본 분류와 설계방법에 대하여 기술하고자 하였다.

2.2.1. 광화학 반응기의 형태

광화학반응기의 형태의 분류는 여러 종류의 경우에 따라서 이루어 질 수 있다. 사실 이들 광화학 반응기는 이미 오랜동안 연구되어 온 반응공학에서의 반응기 분류 및 반응기 설계와 다를 것이 없다. 이 들 광화학 반응기의 분류를 살펴보면 다음과 같다.

(1) 작동형태에 따른 분류

회분식

준회분식 - 순환식

연속식

으로 분류할 수 있다.

반응속도가 느릴 경우에는 회분식 반응기가 적절하고, 반응속도가 빠를 경우에는 일반적으로 연속식을 사용한다. 반응속도는 반응기구, 촉매, 온도, 압력과 원액의 초기상태의 함수이기 때문에 반응기의 형태를 선정하는데 상당한 유연성이 있다. 또한 반응속도에 따른 반응기의 구성을 순환식, 연속충전식, 연속반응기식으로 하여 원하는 전환율을 얻을 수 있도록 할 수 있다. 이러한 경우 최종선택은 항상 경제성 평가에 의하여 결정된다.

(2) 상에 의한 분류

단상식 - 기상, 액상

다상식 - 기체와 액체

기체와 고체

액체와 고체

기체, 액체와 고체

으로 분류가 가능하다.

반응물 중에 기체가 포함된다면 기체의 부피가 상당히 클 수 있기 때문에 반응기의 형태를 연속식으로 구성하는 것이 타당하다. 반면에 반응물이 단지 고체나 액체 또는 고체와 액체의 이상으로 이루어진다면 반응기는 회분식 형태나 적절한 크기의 연속식으로 구성될 수 있다. 만일 반응계가 촉매반응이고, 촉매의 활성도가 쉽게 퇴화한다면 회분식 반응기의 구성이 타당하다. 단지 촉매의 재활이 용이하면 연속식으로도 구성이 가능할 수 있다.

(3) 열교환에 의한 분류

반응열의 고려는 반응기의 구성에 매우 중요한 역할을 할 수 있다. 열을 공급하거나 열을 제거하여야 하는 필요성은 반응기의 온도를 일정하게 유지하여야 하기 때문이다. 회분식의 경우는 쉽게 열의 공급 및 제거가 용이하고, 연속식의 경우는 특별한 부수설비가 요구될 수 있다.

(4) 유동 및 혼합특성에 의한 분류

완전 혼합 (completely mixed)

부분적 역혼합 (some back mixing)

피스톤 또는 플러그 흐름 (plug flow)

비이상형 유동특성 (nonideal flow characteristics)

으로 분류할 수 있다.

반응과정에서의 반응속도 지배인자는 반응기의 유동 및 혼합특성에 의하여 설정될 수 있다. 촉매가 요구되는 반응에서 반응물과 촉매 간의 접촉은 아주 중요하다. 따라서 이러한 반응기를 설계함에 있어서 적정의 체류시간과 접촉시간을 고려하는 것은 매우 중요하다. 역혼합에 의한 반응속도의 감소 역시 간과되서는 안되는 부분이다. 상간(interphase)의, 그리고 계면간(intraface)의 확산과정(diffusion process)은 전 공정의 반응속도를 결정하는데 반드시 포함시켜 평가하여야 한다. 그리고 각 형태의 반응기를 분석함에 있어서 유동변수와 반응변수들간의 상관관계를 조사하여야 한다.

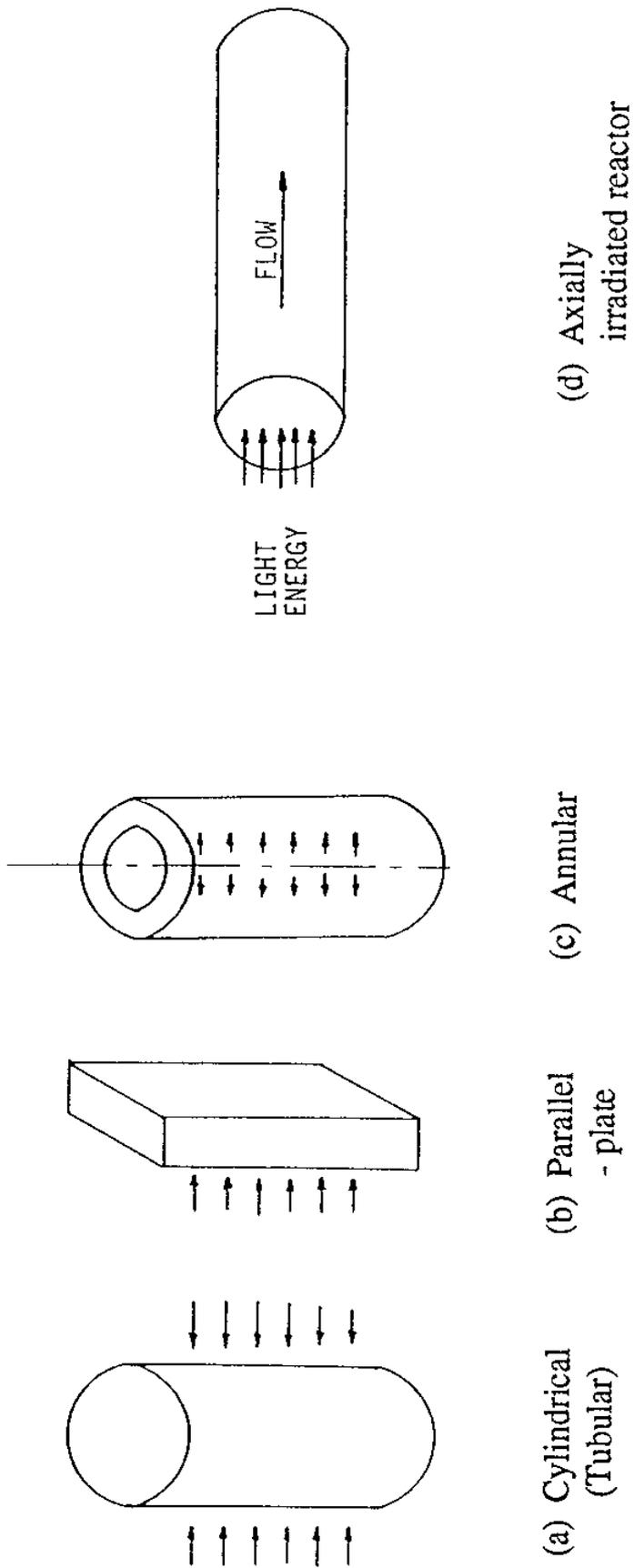
모든 형태의 반응기 공통적으로 반응물, 생성물 또는 열전달 매체 등에 의한 온도, 압력 그리고 부식문제를 고려하여 반응기의 재질이 선정되어야 하며 안정성과 경제성을 고려하여 최종 결정하여야 한다.

광화학반응이 유발되는 광반응기는 기존의 촉매반응기 또는 열반응기와는 달리 반응에너지가 공급되기 때문에 설계가 까다롭다.

광반응기의 성능은 광원의 영향을 받기 때문에 파장을 고려한 설치가 요구된다. 태양광화학 반응기의 구성시에는 태양광의 스펙트럼을 고려하여 반응기가 설계되어야 하고 적절한 광촉매의 선정이 요구된다.

일반적으로 광화학반응기는 광원의 조사위치에 따라서 Fig 2.5에서 관찰할 수 있듯이 네가지 형태로 크게 분류할 수 있다. Fig 2.5의 (a), (b), (c)의 경우에는 광의 조사가 반응기 표면에 수직으로 이루어지고 있지만 (d) 반응기의 경우는 반응물이 흐르는 반응기의 축방향으로 나란하게 빛을 조사하는 시스템을 보여주고 있다. 이들 반응기들 중에서 선택하는 반응기는 반응기 내에서 빛의 optical path를 결정하는 것이 요구된다.

광반응기의 재질은 빛이 투과되어야 하는 당위성으로 선택의 폭이 제한된다. 통상 광화학반응기는 optical glass, pyrex glass, vycor glass 또는 quartz 로 구성되는데



[Fig 2.5] Four commonly used reactor geometries.

quartz가 가장 빛의 투과율이 우수하지만 가격이 고가이다. 파장이 300 nm 이하의 단파장을 활용할 경우에는 quartz 만이 유일한 재질이다. 광투과율은 또한 반응기의 두께의 영향을 받아서 표면이 두꺼울수록 투과손실이 증가한다.

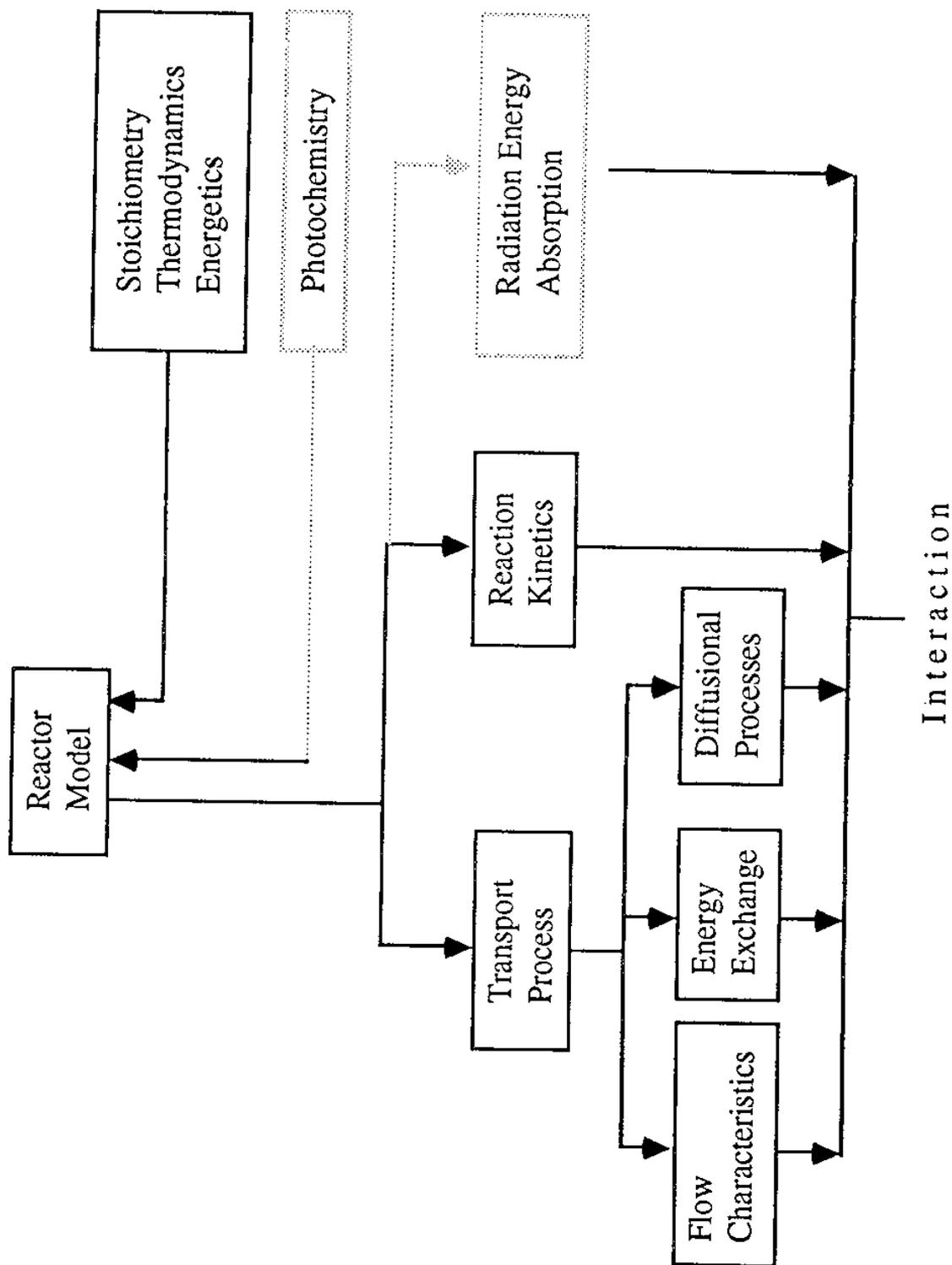
2.2.2. 광반응기의 모델링 개요

광화학반응기를 모델링하기 위하여는 물리학적 공정과 화학적 공정의 분석이 요구된다. 반응양론, 반응의 열역학 및 열성은 모두 알고 있음을 근거로 하여 다음과 같은 설계변수의 상관관계를 필요로 하게 된다.

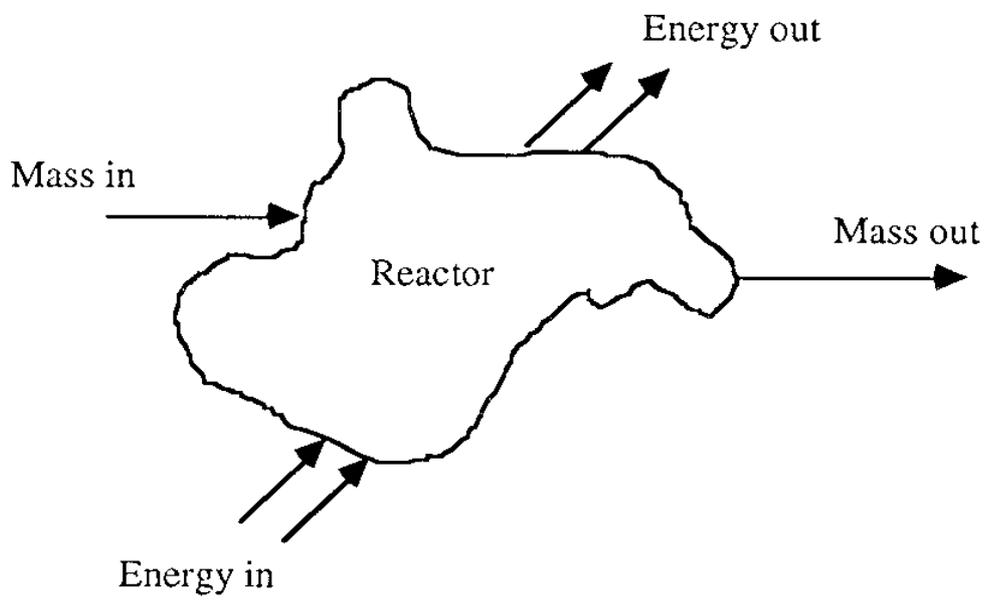
- 반응에 참여하는 반응물의 농도
- 반응 전환율
- 생성물 선택도
- 반응기의 크기와 촉매량
- 열전달 속도

Fig. 2.6에 반응기 모델을 구성하는 흐름도를 제시하였다. 광반응기의 설계에서 추가로 요구되는 정보가 Fig. 2.6의 점선으로 둘러싸인 분야이다. 광화학반응은 알고 있어야 하고, 모델은 반드시 광에너지 분석이 포함되어야 한다. 이와함께 이동공정, 광에너지 흡수 그리고 반응기구 간의 상관관계가 분석되어야 한다,

Fig. 2.7과 같이 나타낼 수 있는 반응시스템에 대한 지배방정식들을 기술하면 다음과 같이 유도할 수 있다.



[Fig 2.6] Schematic illustration of a reactor model.



[Fig 2.7] Flow of mass and energy in reactor.

1. j 성분에 대한 질량 보존식

$$\begin{aligned}
 \text{Rate of accumulation} &= \text{Rate of mass of } j & - & \text{Rate of mass of } j \text{ out} \\
 \text{of the } j\text{th species} & \text{ into the reactor} & & \text{of reactor} \\
 & + \text{Rate of generation of} & & \\
 & j \text{ due to reaction} & & (2.1)
 \end{aligned}$$

2. 운동량 보존식

$$\begin{aligned}
 \text{Rate of accumulation} &= \text{Rate of change of} & - & \text{Rate of change of} \\
 \text{of momentum} & \text{ momentum at reactor} & & \text{momentum at reactor} \\
 & \text{ inlet} & & \text{ outlet} \\
 & + \text{Rate of change of} & & \\
 & \text{ momentum due to} & & (2.2) \\
 & \text{ external forces} & &
 \end{aligned}$$

3. 에너지 보존식

$$\begin{aligned}
 \text{Rate of accumulation} &= \text{Rate of energy at} & - & \text{Rate of energy at} \\
 \text{of energy} & \text{ reactor inlet} & & \text{ reactor outlet} \\
 & + \text{Rate of generation of} & & \\
 & \text{ energy due to} & & (2.3) \\
 & \text{ reaction} & &
 \end{aligned}$$

4. 어느 한 파장에서의 복사에너지 보존식

$$\begin{aligned}
 \text{Spatial distribution of} &+ \text{Volumetric rate of} & = & 0 \\
 \text{the intensity of} & \text{ absorption of radiant} & & \\
 \text{radiant energy} & \text{ energy} & & (2.4)
 \end{aligned}$$

이들 식들은 미분방정식들이므로 이들의 해를 구하기 위하여 선택한 반응기의 형태나 특성에 따른 경계조건들을 결정하여야 한다.

식 (2.1)의 우변 마지막 항은 반응식을 나타내고 있으며, 식(2.4)의 파장 관계식의 영향을 받는다. 따라서 식 (2.1)의 해는 반응기 내부의 농도분포를 나타내게 된다. 속도와 온도구배장은 각각 식(2.2) 와 식 (2.3)으로 부터 얻을 수 있다.

식(2.2)는 식(2.1)과 식 (2.3)에 영향을 미치고, 네 식들은 서로 조합 활용되어야 한다. 따라서 이들 식들의 해는 대개 analytical하게 얻기가 수월하지 않아 일반적으로 numerical analysis로 부터 구하게 된다. 또는 이론적으로 타당한 가정을 도입하여 앞의 식들을 보다 간단하게 재유도할 수 있다.

이상상태를 가정하면 앞의 식들의 accumulation 항을 무시할 수 있으며, 회분식 반응기에 대한 분석을 실시하면 input과 output 항을 삭제할 수 있다. 또한 반응기 내의 흐름을 plug flow 나 완전혼합을 가정하면 운동량 보존식을 사용하지 않아도 된다.

여기서 광에너지 관계식인 식(2.4)의 해는 광화학 반응기의 모델링에 중요한 인자이다. 이 관계식은 다음과 같은 여섯가지 변수의 영향을 받기 때문에 충분히 고려하여야 한다.

- (1) 반응기의 형태
- (2) 광학 두께
- (3) 반응기에 대한 광원의 위치
- (4) 광의 파장
- (5) 혼합성질
- (6) 균일계 또는 불균일계의 매체의 영향

2.2.3. 촉매반응

일반적으로 많은 화학반응은 반응물이나 생성물의 영향이 아닌 물질에 의하여 반응속도가 변화할 수 있다. 이러한 물질을 촉매라고 하고, 반응속도를 감소시키면 negative catalyst라 하고 반대로 반응속도를 높혀주면 positive catalyst라고 한다. 이러한 촉매는 보통 고체나 액체이다. 따라서 본 실험에서 활용되는 광촉매도 당연히 고체의 산화반응을 촉진시키는 촉매에 포함된다. 본 연구에서 사용되는 고체의 광촉매는 시간이나 사용여부에 상관없이 그 효율이 유지되는 경우에 속한다.

광촉매 역시 일반적인 고체 촉매와 마찬가지로 기공(pore)을 지니고 있다.

고체촉매와 액체와의 반응에서 반응식을 표현하기 위하여 여러과정을 고려하여야 한다. 하나의 다공성 광촉매에 대하여 여러인자들을 고려하면,

(1) liquid film resistance

반응물은 bulk 용액으로 부터 촉매의 겉표면으로의 확산에 의하여 발생한다.

(2) pore diffusion resistance

광촉매의 내부는 겉표면보다 표면적이 크기 때문에 대부분의 반응은 광촉매 자체 내에서 발생한다. 따라서 반응물은 기공을 통하여 촉매 내부로 이동한다.

(3) surface phenomenon resistance

광촉매 표면에서 반응에 의하여 생긴 생성물은 액상으로 배출된다.

(4) pore diffusion resistance for products

생성물이 촉매 내부로부터 기공으로 배출된다.

(5) liquid film resistance for products

촉매 기공입구로 부터 bulk 액상으로 생성물이 이동한다.

여기서 한가지 더 고려할 사항이 열전달에 의한 저항이지만 현재 본 연구에서는 등온과정을 가정하고, 일정온도를 유지한 실험을 수행하였기 때문에 무시하기로 하

였다.

Fig 2.8 에서 보는바와 같이 촉매의 하나의 기공에서 존재하는 세 가지 resistance 가 존재하고 있음을 알 수 있으며, 이들 저항들은 연속적으로나 또는 나란하게 발생하지 않기 때문에 간단하게 조합될 수 없다.

(1) film resistance controls

Liquid film resistance가 다른 종류의 resistance보다 큰 경우에는 반응속도는 반응물의 촉매표면으로의 움직임, 즉 물질전달 계수 k_L 에 의하여 지배된다. 촉매 입자 외부의 단위 면적, S_{ex} 에 대한 속도식을 표시하면 다음과 같다.

$$-\frac{1}{S_{ex}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_L(C_{AL} - C_{Ae}) \quad (2.5)$$

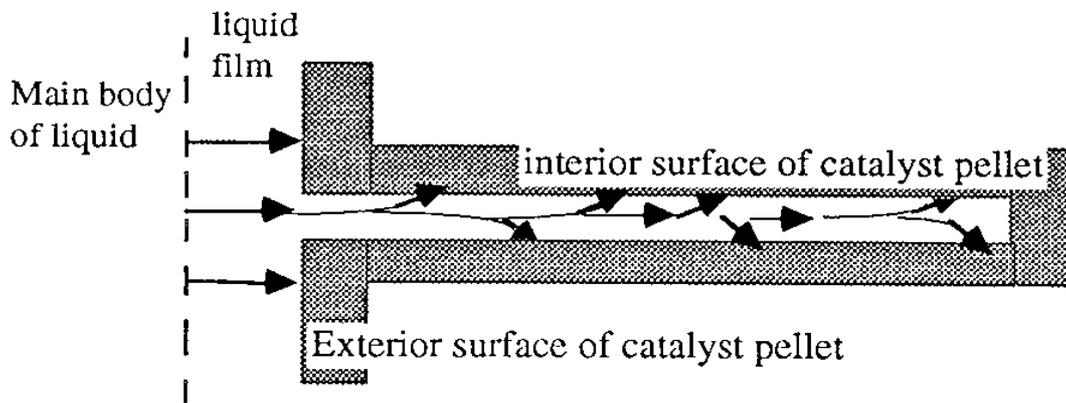
여기서 C_{AL} 은 액상에서 반응물 A의 농도이고, C_{Ae} 는 표면에서의 평형농도를 나타낸다.

(2) Surface Phenomenon Controls

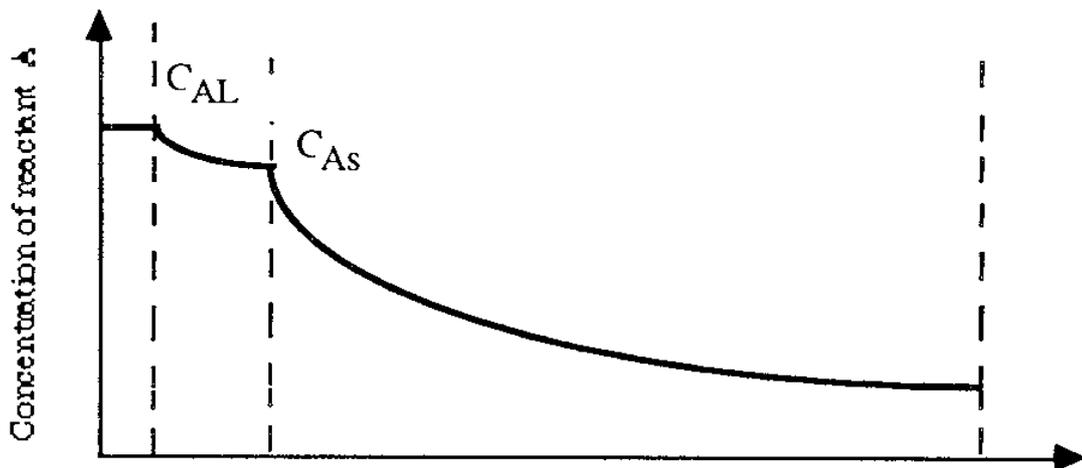
본 연구영역과 같은 환경분야는 물론 일반 산업분야에서 촉매반응은 매우 중요하다. 따라서 촉매표면에서의 반응식을 유도하는 노력이 많이 진행되어 왔다. 가장 현실에 접근된 반응식 유도는 다음의 3 단계를 고려하여 실시할 수 있다.

1 단계 : 분자가 표면에 흡착되고, 반응발생 가능구역에 붙는다.

2 단계 : 인접해 있는 구역에 붙어있는 또 다른 분자와 반응하거나 (dual-site mechanism) 주용액으로 부터 접근하는 다른 분자와 반응한다(single-site



(a)



(b)

[Fig 2.8] Continuous-reaction model for porous catalysts: (a) sketch of a catalyst pore, (b) concentration of reactants in the vicinity of a pore with three different resistances.

mechanism).

3 단계 : 생성물이 표면으로부터 탈착되고, 반응 site는 자유로와 진다.

여기서 앞의 각 세 단계에서 공히 모든 종류의 분자들, 자유 반응물, 자유 생성물, 촉매 반응지역에 붙어있는 반응물, 중간생성물 그리고 생성물들은 모두 평형상태에 있음을 가정한다.

이러한 가정하에서 속도식을 표현하면,

$$\text{rate of reaction} = \frac{(\text{kinetic term})(\text{driving force or displacement from equilibrium})}{(\text{resistance term})} \quad (2.6)$$

이와같은 일반 표현에 따라 반응식을 유도할 수 있다. 예를들어



의 반응을 대상으로 하여,

(1) 반응물 A의 흡착이 반응식을 control할 경우

$$-r_A'' = \frac{k(P_A - P_R P_S / K P_B)}{1 + K_A P_R P_S / K P_B + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S} \quad (2.8)$$

(2) 서로 인접하여 있는 분자 A와 B의 반응이 반응식을 control할 경우

$$-r_A'' = \frac{k(P_A P_B - P_R P_S / K)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)^2} \quad (2.9)$$

(3) 생성물 R의 탈착이 반응식을 control할 경우

$$-r_A'' = \frac{k(P_A P_B / P_S - P_R / K)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K K_R P_A P_B / P_S + K_S P_S} \quad (2.10)$$

으로 각각 유도될 수 있다.

(3) Pore diffusion Resistance Important

앞에서는 film resistance control의 경우 반응식 유도를 다루었다. 여기서는 촉매의 기공에서 확산저항이 중요한 경우 반응식의 유도를 다루기로 한다.

단일의 실린더형 기공과 일차반응의 경우를 고려하면, 예로 반응물 A가 기공으로 확산되어 들어가서 일차반응을 유발하는 반응식과 반응속도식을 다음과 같이 표현할 수 있다.



$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_S C_A \quad (2.12)$$

Fig. 2.9 에서 보는 바와같이 이 반응은 촉매기공의 표면에서 발생하고, 생성물은 기공 밖으로 빠져나온다. Fig.2.9의 elementary section을 다시 Fig 2.10으로 확대하여 반응물 A의 material balance를 유도하면 다음과 유도할 수 있다. 정상상태를 가정하면,

$$\text{output} - \text{input} + \text{dissapearance by reaction} = 0$$

으로 표현되고, 이를 다시 식으로 나타내면,

$$-\pi r^2 D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{out} + \pi r^2 D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{in} + k_S C_A (2\pi r \Delta x) = 0 \quad (2.13)$$

으로 된다. 이를 다시 재배열하면,

$$\frac{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{out} - \left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{in}}{\Delta x} - \frac{2k_s}{Dr} C_A = 0 \quad (2.14)$$

이 되고 Δx 가 영으로 접근하면 최종적으로 다음의 식으로 유도된다.

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k_s}{Dr} C_A = 0 \quad (2.15)$$

일차반응식을 촉매 기공의 표면적으로 표현하여야 하므로 반응상수의 단위를 다음의 관계식들을 이용하여 나타내면,

$$\begin{aligned} (k, 1/hr)(volume, m^3) &= (k_m/(hr)(kg))(mass\ of\ catalysis, kg) \\ &= (k_s m/hr)(surface\ of\ catalyst, m^2) \end{aligned} \quad (2.16)$$

또는

$$kV = k_m W = k_s S \quad (2.17)$$

으로 표현된다.

다시 실린더형의 촉매기공에 대하여 관계를 다시 정리하면,

$$k = k_s (surface/volume) = k_s (2\pi rL/\pi r^2L) = 2k_s/r \quad (2.18)$$

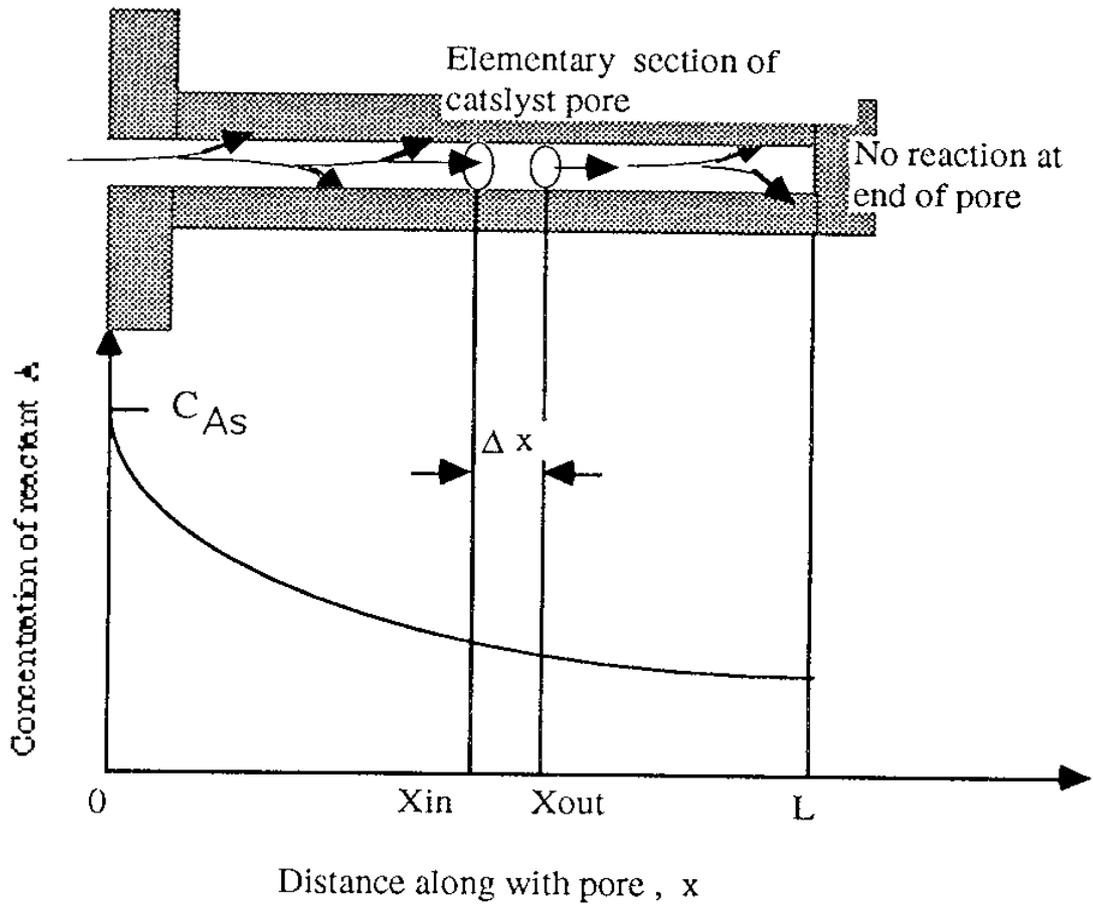
이 된다. 다시 이 관계식을 이용하여 식 (2.15)를 유도하면,

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{D} C_A = 0 \quad (2.19)$$

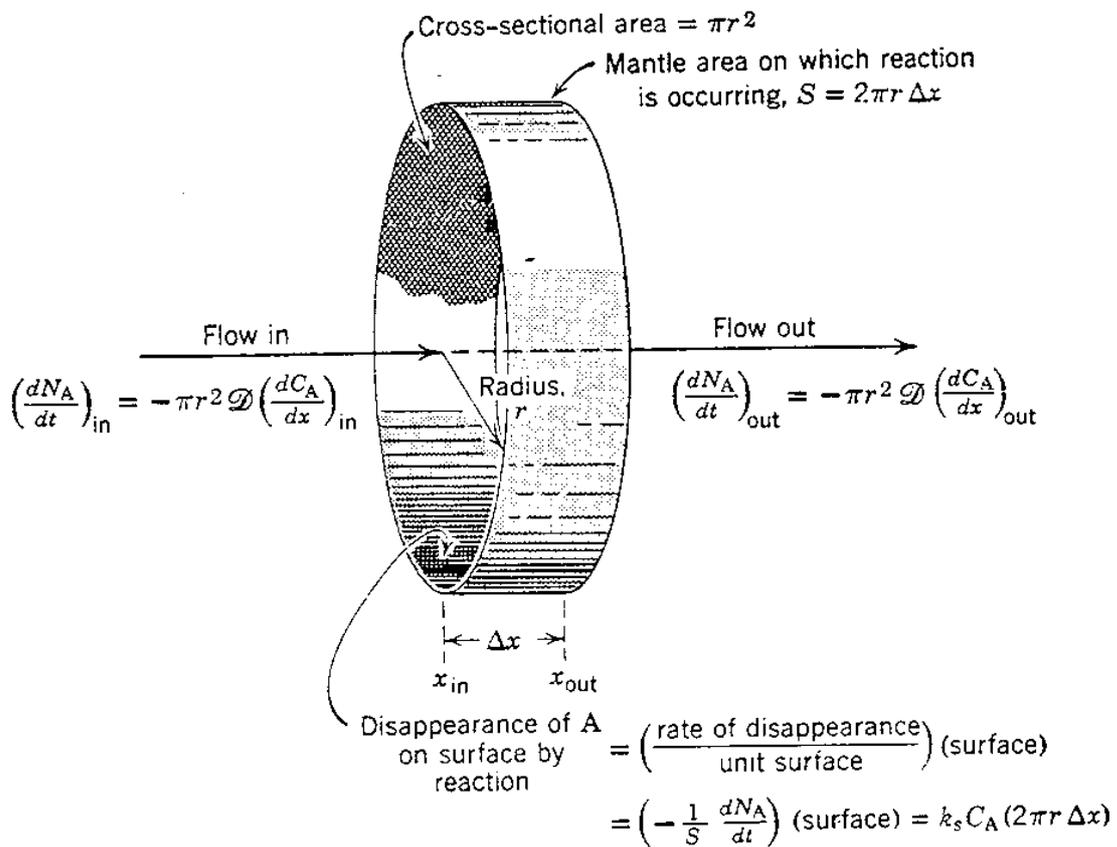
이 된다. 이 방정식의 해를 구하기 위한 경계조건을 유도하면 다음과 같다.

$$C_A = C_{AS}, \quad at\ x = 0 \quad (2.20)$$

$$\frac{dC_A}{dx} = 0, \quad at\ x = L \quad (2.21)$$



[Fig 2.9] Representation of a cylindrical catalyst pore.



[Fig 2.10] Setting up the material balance for the elementary slice of catalyst pore.

최종적으로 해를 구하면 반응물의 농도구배는 다음식으로 구할 수 있다.

$$\frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \quad (2.22)$$

여기서 $m = \sqrt{\frac{2k_s}{Dr}}$ 을 나타내고, 무차원 변수인 mL 은 Thiele Modulus라고 한다.

기공내 확산에 의한 저항으로 인한 반응속도의 감소정도를 나타내는 변수를 ϵ , effectiveness factor라고 하며, 관계식을 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Effectiveness factor, } \epsilon &= \frac{(\text{actual reaction rate within pore})}{(\text{rate if not slowed by pore diffusion})} \\ &= \frac{\overline{r_A, \text{ with diffusion}}}{\overline{r_A, \text{ without diffusion}}} \end{aligned} \quad (2.23)$$

특히 일차 반응에서는 반응속도가 농도에 비례하기 때문에 $\epsilon = \overline{C_A}/C_{AS}$ 가 된다. 이와같은 관계식과 식 (2.22)를 이용하여 기공 내에서의 평균 반응속도를 유도하면,

$$\epsilon_{\text{first order}} = \frac{\overline{C_A}}{C_{AS}} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (2.24)$$

으로 된다.

여기서 mL 값이 작거나 mL 값이 0 보다 작으면 effectiveness factor는 1에 접근한다. 즉, 반응물의 농도는 기공 내에서 감소하지 않는다는 의미로 기공 내의 확산의 반응에 대한 저항을 거의 무시할 수 있다는 것이다. 이 mL 값이 작다는 것은 $mL = L\sqrt{\frac{k}{D}}$ 의 식으로 부터 기공의 길이가 짧거나 반응이 느리거나 확산의 속도가 매우 빠르다는 의미이다.

mL 값이 크거나 mL 값이 5 보다 크다면 effectiveness factor는 $1/mL$ 로서 반응물

의 농도는 기공 내로 이동하면서 급격하게 0 으로 떨어지는 현상을 나타내므로 확산이 반응의 속도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이러한 조건을 strong pore resistance 조건이라고 한다.

이와같은 저항을 근거로 반응식을 관찰하는 것은 광촉매의 경우와 동일하다. 단지 광화학 반응이 진행되는 경우 광조사의 강도와 광의 침투가능 길이 등이 첨부되어야 한다.

이들을 고려한 thin film 광화학 반응기에서의 Thiele Modulus와 effectiveness factor를 관찰하고 이들의 상관관계를 numerical analysis로 실시하였다.

제 3 절 광화학반응기의 수치해석

광촉매 반응 시스템으로부터 얻어지는 데이터의 수학적 해석은 반응 속도에서 물질 전달속도 제한(limitation)여부를 해석하는데 중요한 고려사항이다. 이 제한은 두가지의 가능한 형태가 있을수 있다. 반응 속도는 반응물이 촉매의 bulk로부터 바깥측 표면으로 물질전달속도에 의해 제한될수 있고, 촉매의 공극(pore)구조내에서 발생하는 확산과정에 의해서도 제한 될수 있다. 광촉매의 외피로의 물질전달 문제는 두 연구 그룹에 의해서 이미 언급 된바 있다. 이 효과에 대한 반응속도의 크기는 반응유체의 유속의 변화에 대해 분해 속도가 민감하게 변하지 않는다는 사실을 문헌에서 보여주고 있다. 이 사실은 용액으로부터 촉매 외피로의 물질전달 과정은 전체 반응속도에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 따라서 이번 해석에서는 더이상 이상 외피에서의 물질전달 과정을 고려하지 않겠다.

전통적인 불균일 촉매에서 입자간의 물질전달 문제는 다수의 연구자에 의해서 취급되어 왔다. 이 보고서의 해석은 미국의 Thiele[23], 소련의 Zeldovitch, 독일의 Damköhler에 의해 전개된 이론을 기본으로 한다. 이 장에서 주로 언급할 내용은 주로

촉매의 효율 인수(effectiveness factor)로서 표현하겠다. 촉매의 효율 인수는 실제로 관찰되는 반응속도와 확산저항 및 열전달 제한이 없는 상태에서 관찰된 속도와의 비로 정의 할수 있다.

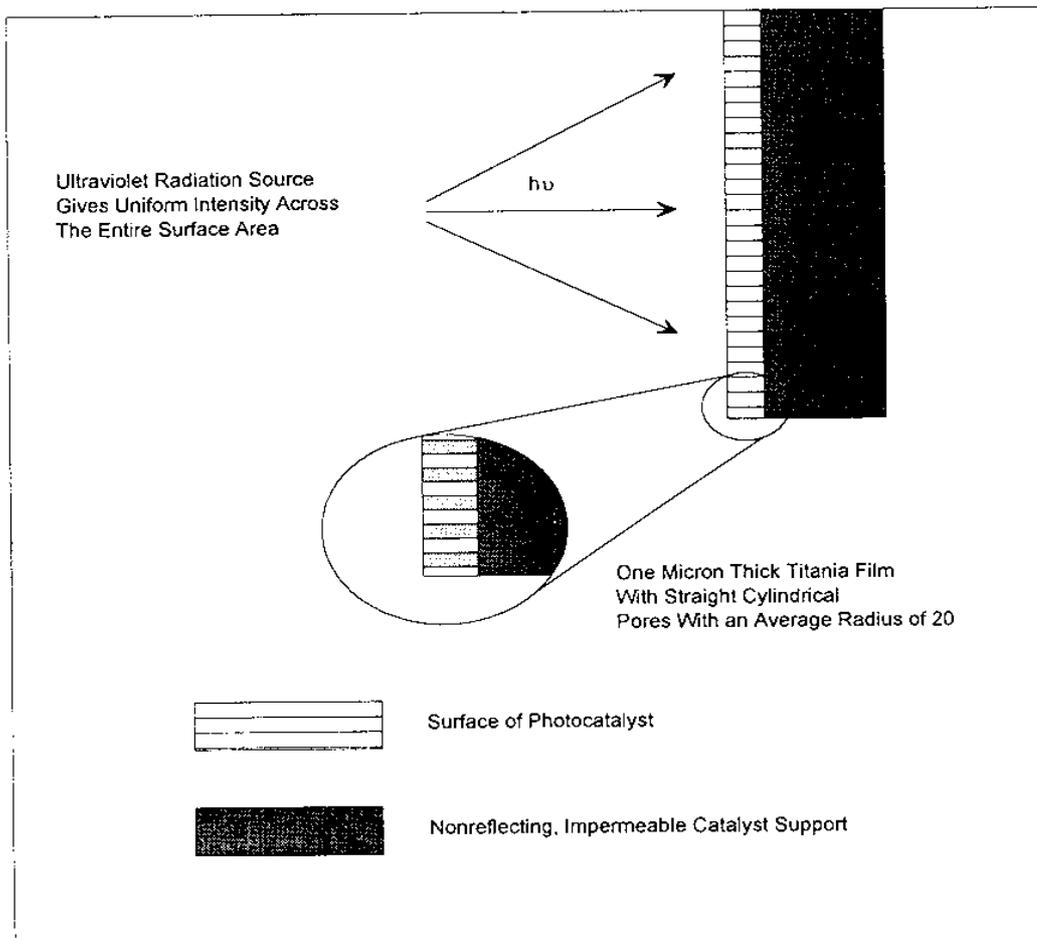
3.1. 입자간 물질전달 모델

모델 설정을 위하여 다음과 같이 문제 정의를 한다.

- 비침투성이고, 비 반사성인 고정물체위의 입혀진 다공성 광촉매 박막에 대해 고려한다.
- [그림 3.1]은 시스템의 기하학적 개념도로서 광촉매의 표면은 평평하며 전체면에 균일한 세기의 자외선 광원에 의해 용액의 방향에서 균일하게 조사된다고 가정한다.
- 공극(pore)은 끝은 원통형 모양을 갖고 있다고 간주한다.
- 촉매의 내부에서의 현저한 온도 구배는 나타나지 않는다.
- 촉매층의 특성은 실험실에서 제조하고 특성치를 조사한 것과 이 박막의 촉매와 같다고 가정한다.

3.2. 반응속도식 모델

여러 연구자에 의해 광촉매 산화 반응은 Langmuir-Hinshelwood/ Hougen-Watson(LHHW) 반응 속도식에 따른다고 보고되고 있다. 그러나 반응 메카니즘을 포함한 의문점들은 아직 해결되지 못한 상태이다. Turchi and Ollis는 비슷한 속도 표현식들로 몇가지 가능한 메카니즘을 제한했다. 본 보고서에서는 dual site mechanism에 대해서 LHHW속도식과 형태가 유사한 반경험(semi-empirical) 속도식을 택하여 고찰해보고자 한다. 이 모델은 우리가 얻은 실험 데이터와 통계적으로 잘



[Fig 3.1] Schematic diagram of photocatalyst system.

맞고 있다. 다음의 식은 분해 대상이 되는 유기물질의 농도에 대한 속도의 관계식을 표현한 것이다.

$$R = \frac{k\phi K_O K_A C_A C_O}{(1 + K_O C_O + K_A C_A)^2} \quad (3.1)$$

여기에서 C_A 는 유기용매의 농도이며, K_O 와 K_A 는 각각 산소와 유기용매에 대한 흡착 평형상수, R 은 단위 촉매 표면적당 반응 속도로 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ min}$)의 단위로 표현된다. ϕ 는 도입되는 복사광의 세기($\text{einsteins}/\text{cm}^2 \text{ min}$)이고, k 는 반응속도상수($\text{mol}/\text{einstein}$)이다.

ϕ 는 광자의 flux로 다음과 같은 관계식에 의해 촉매 필름내의 위치에 따라 변한다

$$\phi = \phi_0 \text{EXP}(-\mu x) \quad (3.2)$$

여기에서 ϕ_0 는 복사광에 노출된 광촉매 필름의 경계면에서 광자(photon)의 균일한 flux이다. x 는 광자가 촉매코팅으로 침투되는 깊이이고, μ 는 촉매필름의 복사광 흡수계수이다. 따라서 복사광이 촉매 필름의 침투할때 두께에 따라 복사광의 흡수계수 지수형태로 감소된다.

3.3. 화학반응을 동반한 입자들 사이의 확산

정상상태에서 공극의 길이방향에 대한 미분 요소에서의 물질수지식은 다음과 같이 2차 미분 방정식으로 표현된다.

$$D \frac{d^2 C_A}{dx^2} = \left(\frac{2}{r} \right) R \quad (3.3)$$

$$D \frac{d^2 C_O}{dx^2} = \left(\frac{2}{r} \right) S_c R$$

여기에서 r 은 평균공극반경, R 은 촉매 표면 단위면적당 반응속도로 식(3.1)과 같다. D 는 유기용매 및 산소의 확산계수이다. S_c 는 유기용매와 산소의 화학양론상수 (stoichiometric constant)로 유기용매 1몰(mol)이 완전히 반응하는데 필요한 산소의 몰수이다. 식(3.3)의 2차 미분방정식은 다음의 경계조건을 만족시킨다.

$$C_A = C_{A0} \text{ at } x=0 \quad (3.4)$$

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \text{ at } x=\bar{L}$$

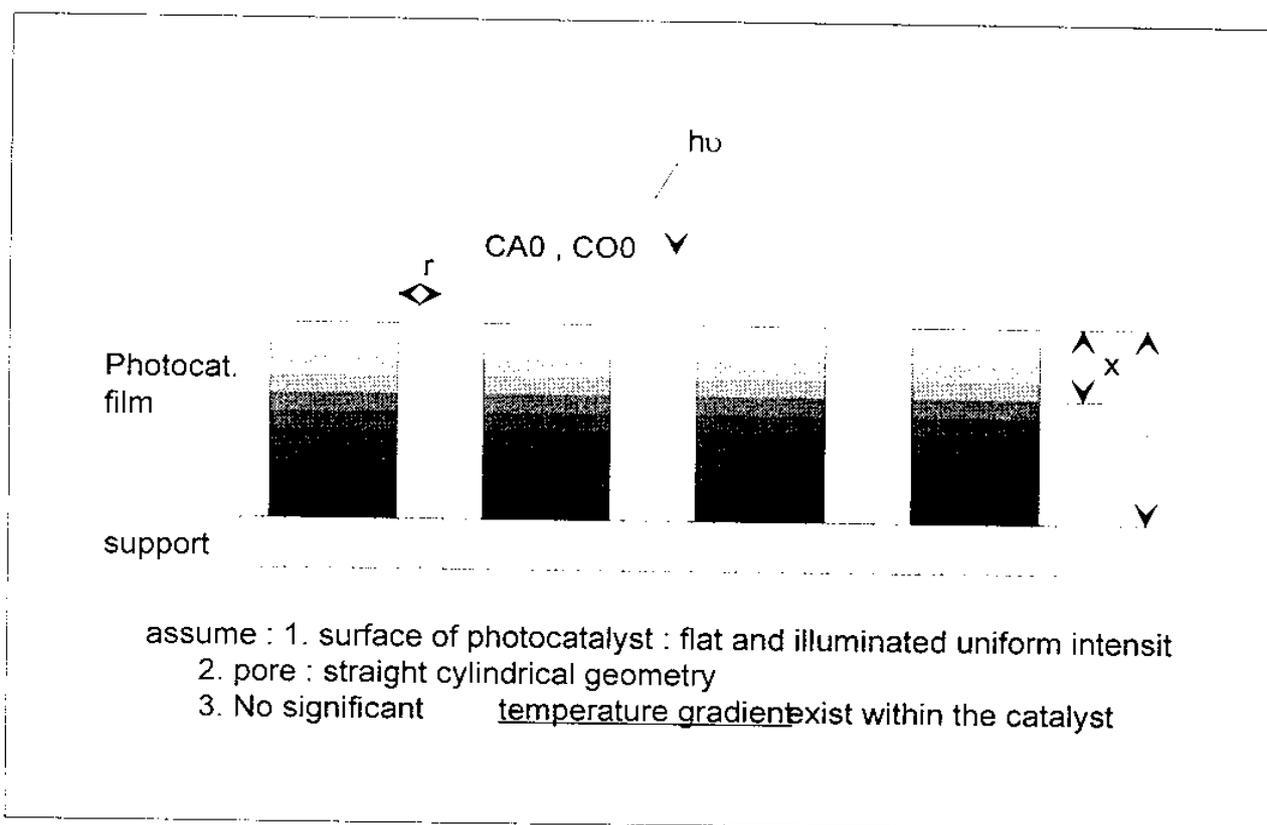
여기에서 L 는 공극의 평균길이 이다. 산소에 대해서는 다음과 같다.

$$C_O = C_{O0} \text{ at } x=0 \quad (3.5)$$

$$\frac{dC_O}{dx} = 0 \text{ at } x=\bar{L}$$

식(3.3)식을 무차원의 형태로 다시 쓰면 계산하기 편리하고 직관적인 물리 화학적 성질 파악이 편리하다. 이 경우 일반화된 Thiele modulus를 도입하여 적용하면 계산이나 실험에 의해 관찰된 정량적 분석이 편리하다. 일반적으로 thiele modulus는 반응 속도 대 확산속도의 비로 확산저항 제한이나 여러 시스템 해석에 자주 사용되는 인자이다.

$$A \equiv \frac{\overline{L}^2}{DC_{A0}r} (R_0) \quad (3.6)$$



[그림 3.2] Schematic diagram of photocatalytic reaction on the fixed surface

여기에서 R_0 는 촉매의 표면 ($x=0$)에서 계산된 반응속도이다. 그러므로 식(3.3)을 무차원식 형태로 정리 하면 다음과 같다.

$$\frac{d^2 C}{dX^2} = \Lambda \dot{R} \quad (3.7)$$

$$\frac{d^2 C_0}{dX^2} = \Lambda Sc \dot{R}$$

여기에서 $C=C_A/C_{A0}$, $X=x/L$ 그리고 $\dot{R} = R/R_0$ 이고 경계조건들은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C = 1 \text{ at } X=0 \quad (3.8)$$

$$\frac{dC}{dX} = 0 \text{ at } X=1$$

입자들내에서 물질전달의 정량적 해석 문제들을 여러 사람들에 의해 언급 되었으며 이들은 정량적 해석을 위해 effectiveness factor를 사용하였다. 일반적으로 effectiveness factor 다음과 같이 정의 된다.

$$\eta = \frac{\text{actual rate for the entire catalyst}}{\text{rate evaluated at exterior surface conditions}} \quad (3.9)$$

이 연구에서 적용한 기하학적 형태에 대해서는 다음과 같은 형태로 표현 된다.

$$\eta = \frac{\int_{X=0}^{X=\bar{L}} 2\pi \bar{r} \bar{R} dx}{2\pi \bar{r} \bar{L} R_0} \quad (3.10)$$

이 식에 반응속도식을 대입하여 정리하면

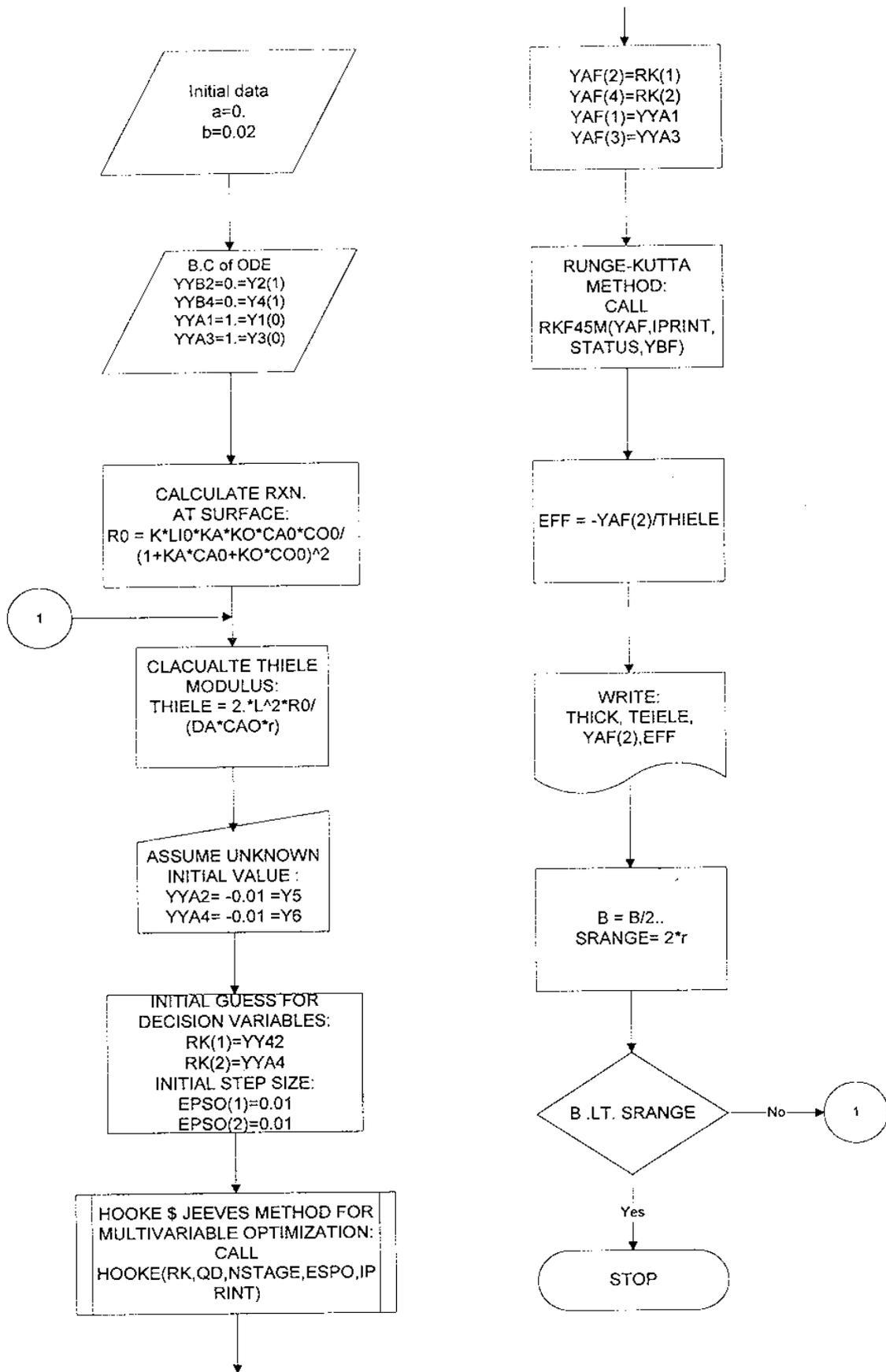
$$\eta = - \frac{[\frac{dC}{dX}]_0}{A} \quad (3.11)$$

3.4. 계산방법 및 결과

식(3.7)과 식(3.8)은 second order ordinary differential equation으로 이것을 풀기 위해 Hookes & Jeeves의 multivariable optimization method에 의해 계산하였다. 이 계산 방법의 알고리즘과 main 프로그램의 흐름도는 [그림 3.3]과 같다.

이 흐름도에서 사용되는 Subroutine들인 Hookes & Jeeves와 rkf45m의 흐름도는 부록1과 부록2에 수록하였다.

이 흐름도에 의해 식(3.7)을 실제 실험에서 적용 가능한 범위에 대해 적용한다. 위의 계산 방법에 의해 다음의 파라미터에 대해 시뮬레이션을 실행한 결과이다. 그림 3.4는 bulk solution의 농도를 C_{A0} , C_{O0} 라 할때 용해된 산소의 농도 C_{O0} 를 일정하게 유지 시키고, 즉 일반적으로 과포화상태로 녹여 실험한다, solute의 농도를 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001mol/CC로 변화 시켰다. 촉매의 필름 두께에 대해 effectiveness factor의 변화를 살펴본 것이다. 여기에서 필름의 두께는 [그림 3.5]와 같이 thiele modulus의 변수로 다시 표현해서 그럴수도 있다. [그림 3.5]와 같이 필름 두께에 따른 η 는 일반적인 촉매의 표면에서 나타나는 반응의 형태와 거의 같다. 그리고 용매의 농도변화에 따라 η 는 민감하게 반응하지 않는다. 이와 같은 경우는 “촉매의 빛흡수계수(μ) * 필름의 두께(x)”로 정의된 광학적 필름의 두께가 매우 얇을 경우 필름 두께의 증가에 의해 빛의 감소가 심각하게 나타나지 않기 때문에 일반적인 촉매에서 나타나는 현상과 같이 thiele modulus가 작아지면 η 는 1에 가까워지게 된다. 그러나 광학적 필름의 두께가 두꺼워질 경우 필름에서 빛의 감쇠현상이 커지게 되므로 [그림 3.6]과 같이



[그림 3.3] A flowchart of the calculation scheme

η 가 limit에 걸리게 된다. 이것은 반응속도 상수의 radiation 의존항들이 일반적인 촉매의 거동과 광촉매의 거동이 다르기 때문에 나타난 현상이다.

η 를 광촉매에서 낮은 thiele modulus에 대해 radiation에 의한 의존항으로 다시 표현하면 다음의 식과 같이 표현할수 있다.

$$\eta = \frac{\int_{x=0}^{x=L} \psi \exp(-\mu x) dx}{\psi_0 \bar{L}} \quad (3.12)$$

여기에서 ψ, ψ_0 는 각각 R, R_0 의 radiation 의존항을 표현한 것이다.

Thiele modulus의 크기가 작을 경우 ψ, ψ_0 가 같아 지므로 η 는 다음과 같이 표현 될수 있다.

$$\eta = \frac{\int_{x=0}^{x=L} \exp(-\mu x) dx}{\bar{L}} \quad (3.13)$$

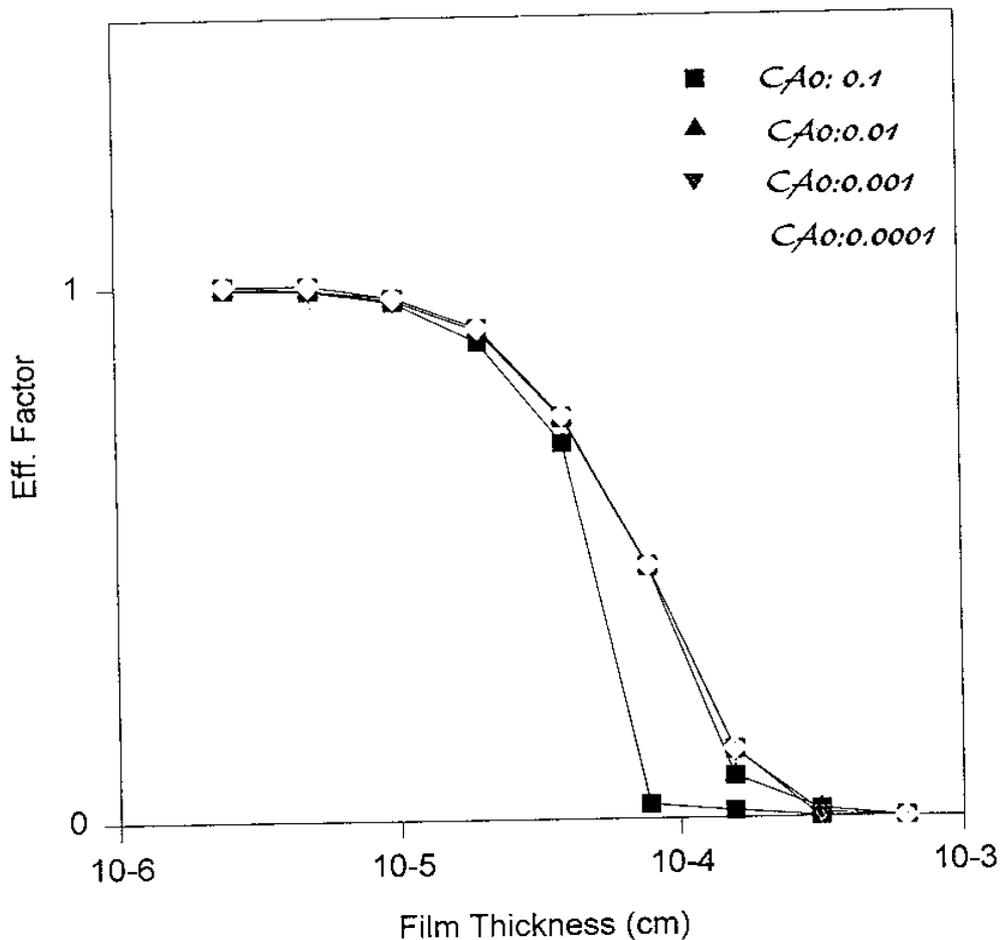
따라서 modulus가 작을 때 η 의 제한치(limit)는 [그림 3.6]과 같이 광학적 필름의 두께(μx)에 따라 식(3.13)에 의해 표현되는 제한치를 갖게 될 것이다.

[그림 3.7]은 용매의 농도를 일정하게 하고 산소의 농도를 변화 시켰을 경우 필름의 두께에 대한 effectiveness factor를 plot한 것으로 같은 두께의 필름일 경우 용존 산소의 농도가 높을수록 η 가 작아짐을 볼수 있는데 이유는 η 의 정의에서 분자와 같이 분모의 항인 촉매 외부 표면 조건에서 반응속도가 용존산소의 부족에 의해 작아지므로 이와 같은 현상이 나타나게 된다.

[그림 3.8]은 각각의 필름 두께에 대해 필름의 무차원 두께에 대한 무차원 농도의 분포를 그린 것으로 무차원 두께 0이 필름의 외부 표면이다. 그림에서 분자와 같이

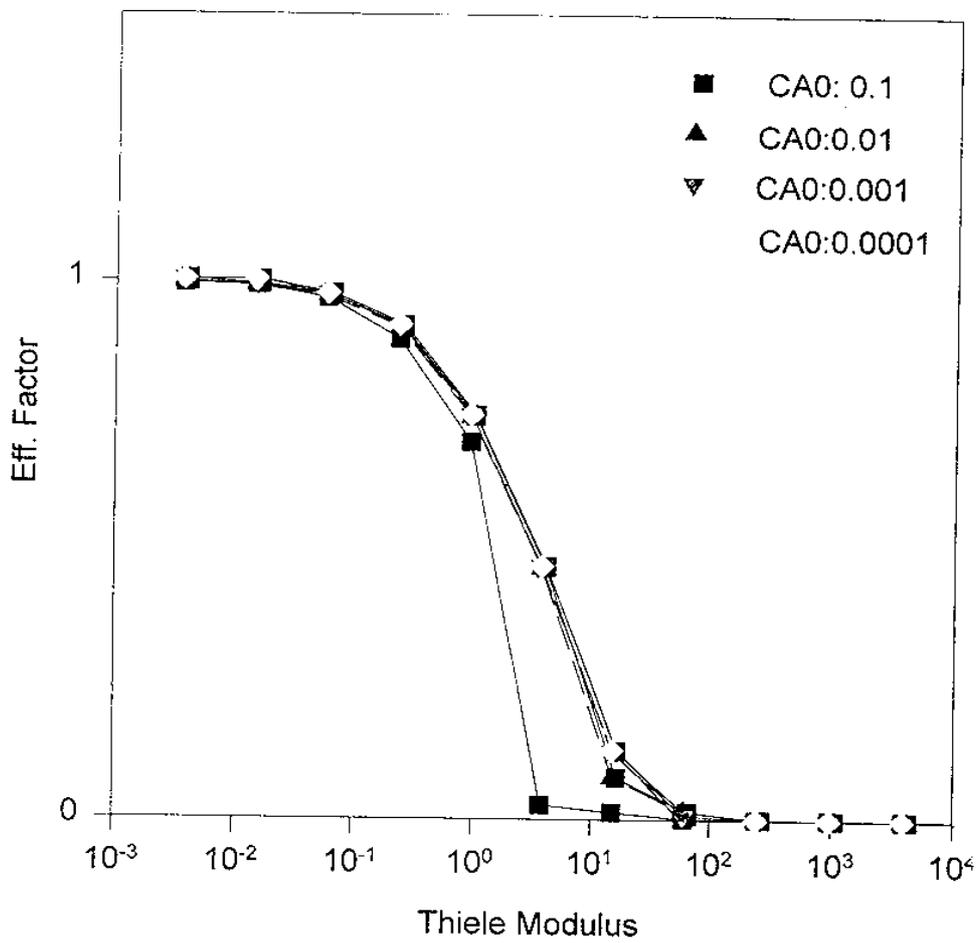
두께가 두꺼워지면 농도의 분포는 외부 표면으로부터 지수의 형태로 감소되고 있는데 이것은 확산에 의해 용매의 이동이 일어나며 이동된 용매와 산소가 촉매의 표면에서 반응에 의해 제거되는 속도가 서로 균형을 이루고 있음을 알수 있고, 두께가 얇아지면 확산에 의한 물질전달이 촉매의 내부까지 매우 활발히 이루어지므로 외부와 내부의 농도분포가 거의 구배가 없이 일직선으로 나타남을 볼수 있다. 그러나 광학적 필름의 두께의 파라미터인 흡수계수 μ 가 커지게 되면 같은 두께의 경우도 흡수계수에 따라 농도 구배 변하게 된다.

variation of CA0, CO0=0.1



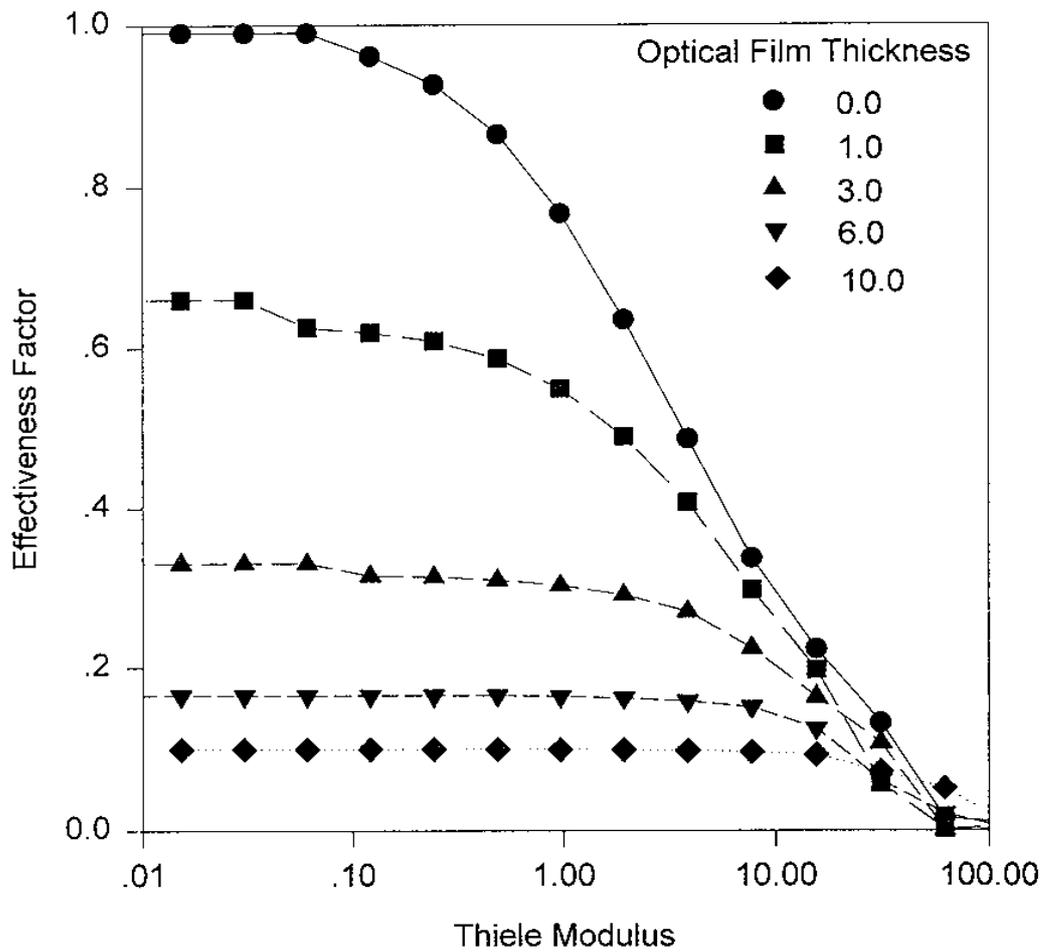
[그림 3.4] Effectiveness Factor vs. Film Thickness

variation of CA0, CO0=0.1



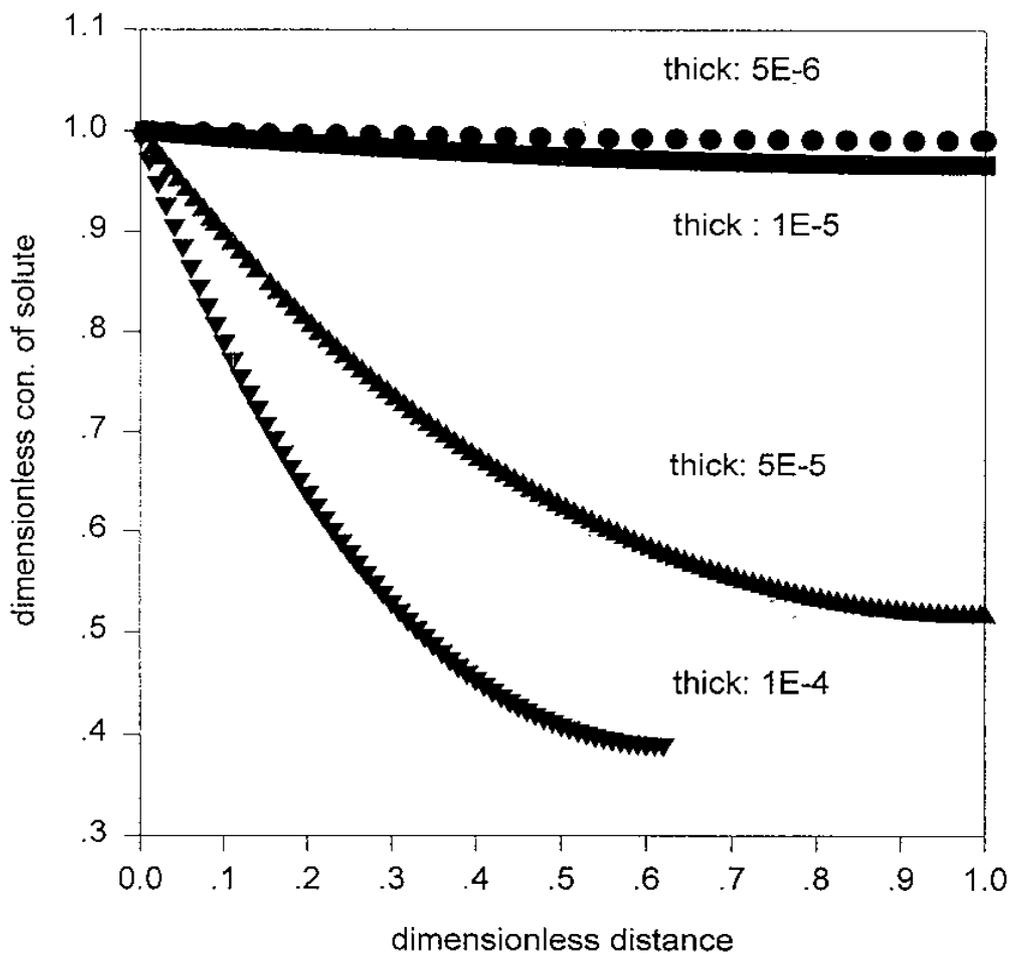
[Fig 3.5] Effectiveness factor VS Thiele modulus.

Effectiveness Factor vs. Thiele Modulus



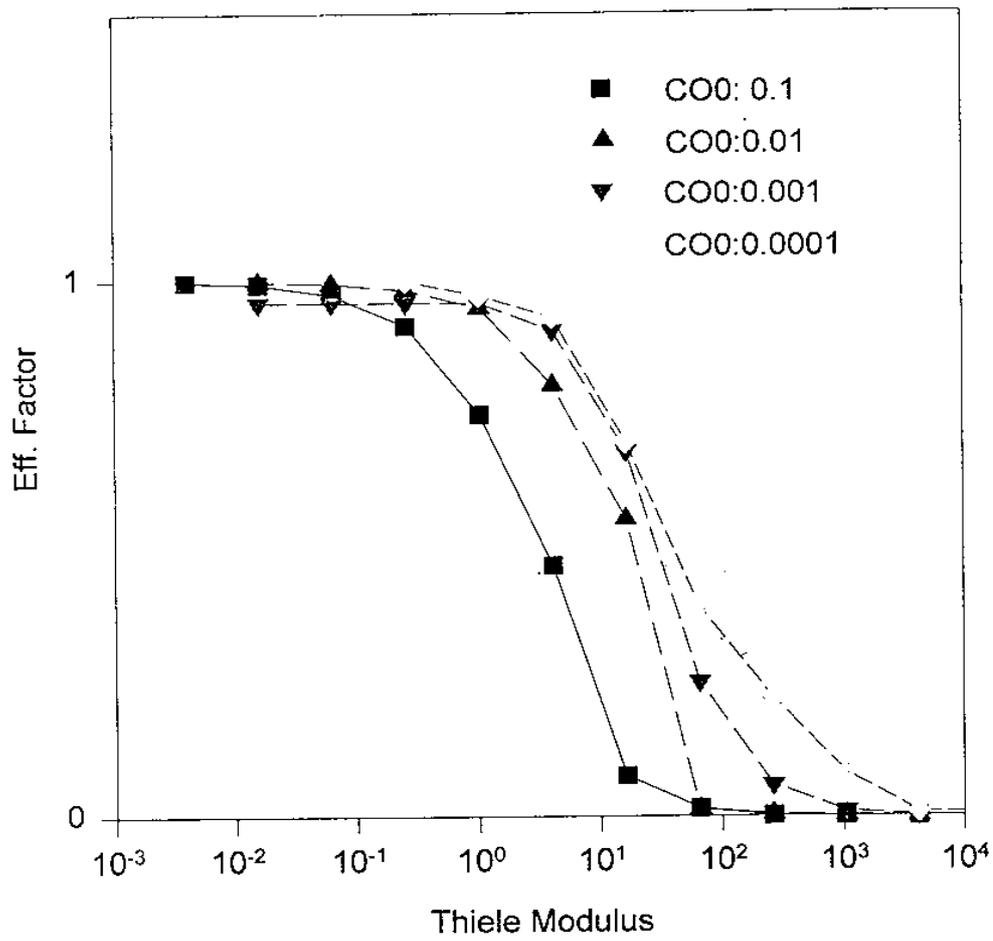
[Fig 3.6] Effectiveness factor VS Thiele modulus for a pseudo first order reaction rate expression.

concentration ditribution



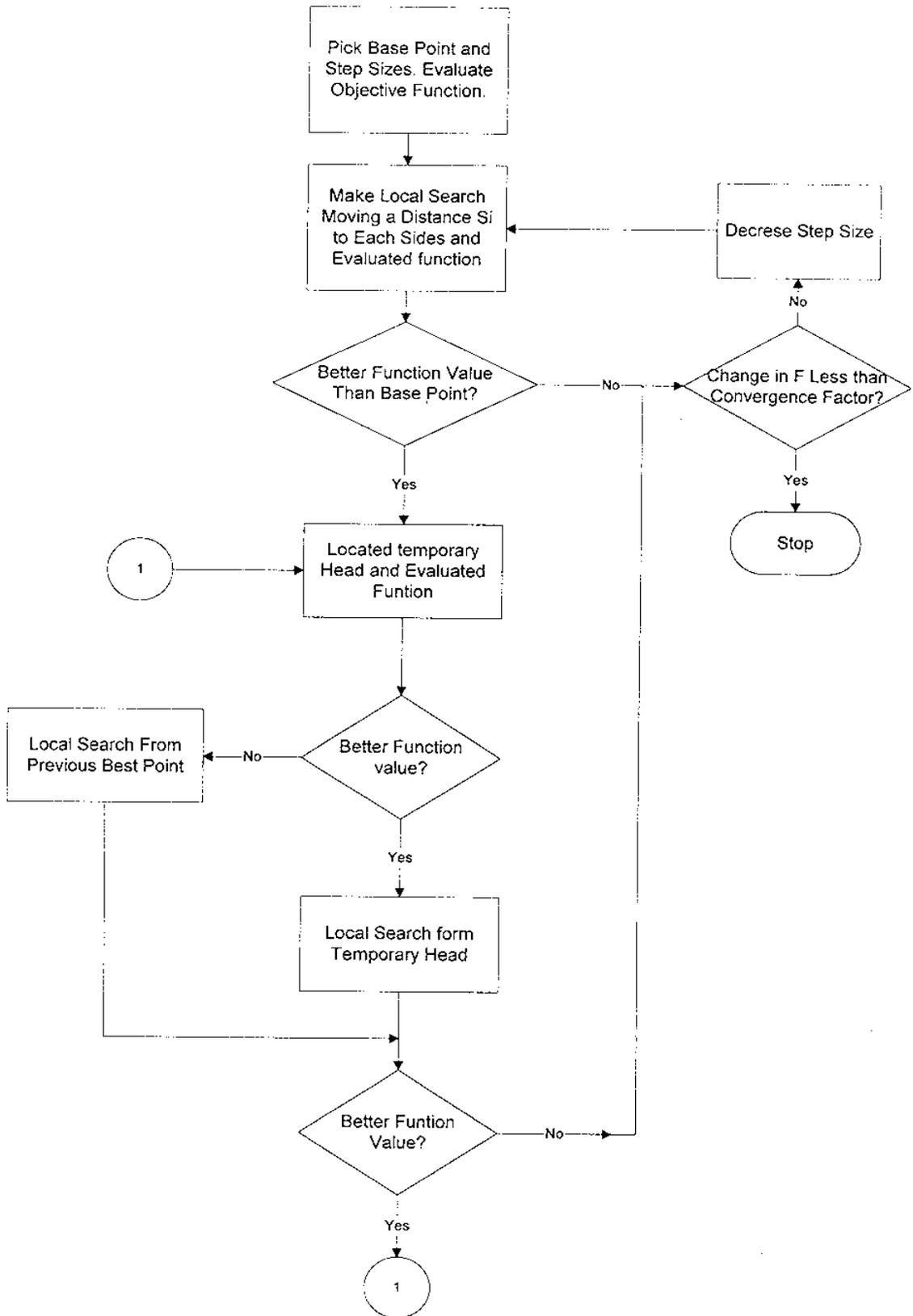
[Fig 3.7] Concentration distribution in the fixed catalyst.

variation of CO₀, CA₀=0.1



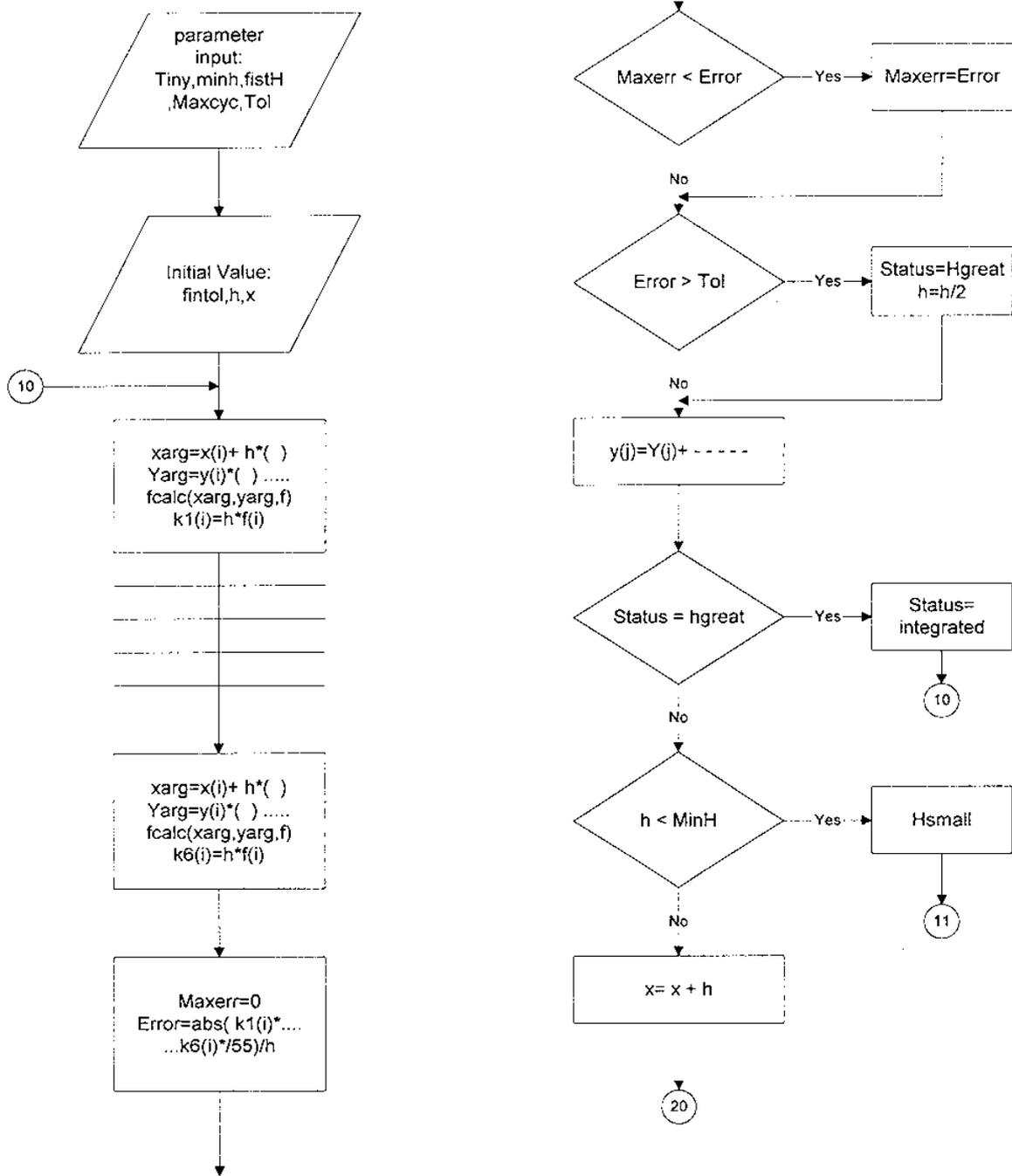
[Fig 3.8] Effectiveness factor VS Thiele modulus.

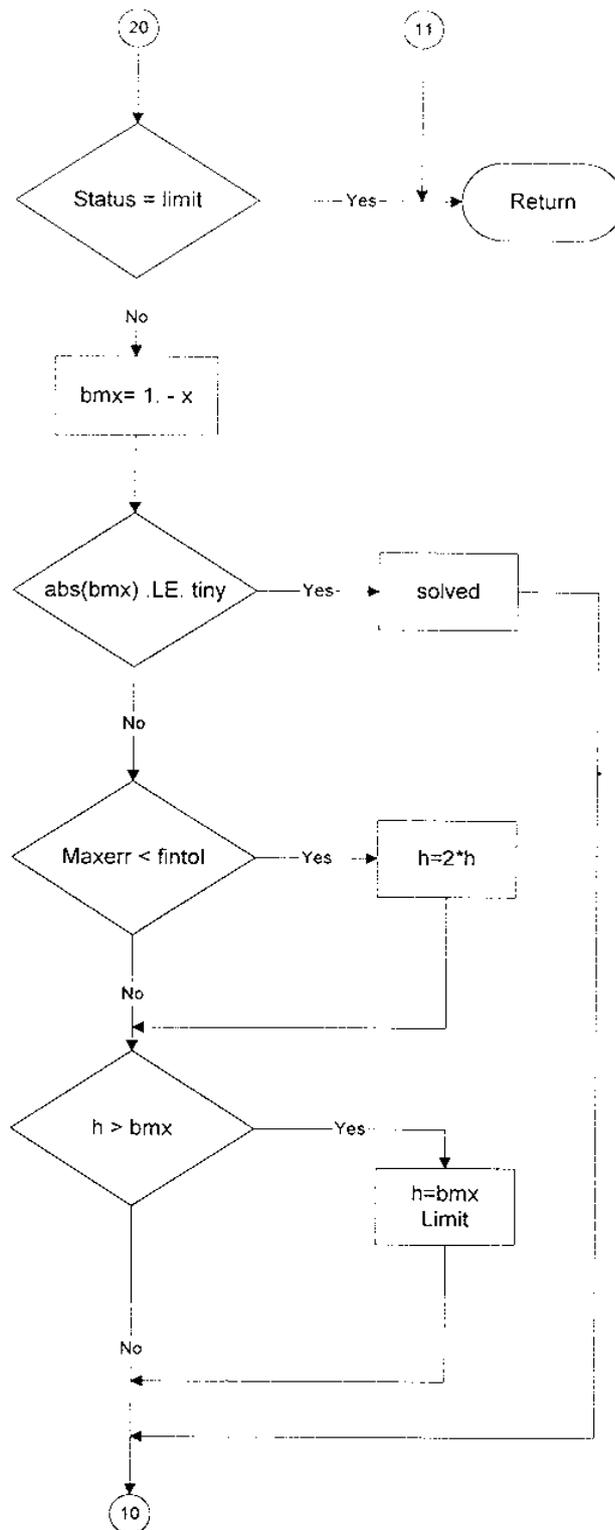
<부록1> Hooke & Jeeve Algorithm



<부록2> Subroutine rkf45m

Subroutine rkf45m





```

C PROGRAM FOR THE SOLUTION OF ODES
C DESCRIBING THE DIFFUSION AND REACTION PROBLEMS
C IN THE CATALYST PELLETT
C USING RKF45 WITH SHOOTING BY HOOKES-JEEVES ALGORITHM
c for multivariable optimization
C PROGRAMER SUH, IL-SOON
C DATE 1994. AUGUST 8
C.....

```

```

SUBROUTINE FCALC(X,Y, F)
common A,B,YYB2,YYB4,YYA1,YYA3,M,R0
real X,R,DA,K,LI,KO,KA,DO,SC,LI0,MU
real y(4),f(4)

```

```

C.....
C Y1=CA F1=DY1/DX=Y2
C Y2=DCA/DX F2=DY2/DX=Y5
C Y3=CO F3=DY3/DX=Y4
C Y4=DCO/DX F4=DY4/DX=Y6
C Y5=DDCA/DX/DX
C Y6=DDCO/DX/DX
C.....
C R = Pore Radius(cm) : 2.0e-7
C DA = Effective Diffusion coefficient of solute A(cm^2/min): 4.5E-4
C DO = Effective Diffusion coefficient of oxygen(cm^2/min): 6.0E-4
C KA = adsorption equil. constant for solute : 0.5
C KO = adsorption equil. constant for oxygen : 0.7
C K = reaction rate constant(mol/einstein) : 1.
C SC = stoichiometry coeff. : 1.
C Th = catalyst thickness(cm): 1.e-4
C Li0 = uniform flux of photon to boundary (einstein/cm^2 min): 0.01
C MU = absorption coefficient(1/cm) : 0.5
C X = penetration depth (cm)
C.....
R=2.0e-7
DA=4.5E-7
DO=6.0E-7
K=1.
KO=0.7
KA=0.5
SC=1.
CA0=0.01
CO0=0.1
C
LI0=0.001
MU=100
C
LI=LI0*EXP(-MU*X*B)

THIELE=R0*2.*B**2/(R*DA*CA0)
C.....
F(1)=Y(2)
F(2)=THIELE*LI/LI0*(1+KO*CO0+KA*CA0)**2
F(2)=F(2)*Y(1)*Y(3)/((1.+KO*CO0*Y(3)+KA*CA0*Y(1))**2)
F(3)=Y(4)
F(4)=DA*CA0/(DO*CO0)*SC*F(2)
C.....
RETURN
END

```

```

C*****
C  MAIN PROGRAM
C*****
common A,B,YYB2,YYB4,YYA1,YYA3,M,R0
integer status,IPRINT,NSTAGE
real a,b,QD,
*   YYA1,YYA2,YYA3,YYA4,YYB2,YYB4,
&   R,DA,DO,K,KO,KA,SC,LI0
real EPS0(4),RK(4),YAF(4),YBF(4)
external HOOKE,OBJECT,rkf45m,FCALC
C*****
C  IPRINT PRINT CONTROL
C  IPRINT=0   RESULTS IN NO INTERMEDIATE OUTPUT
C  IPRINT=1   RESULTS IN OUTPUT ON EACH ITERATION
C*****
C
C
c
open (UNIT=7, file=' ')
C
M=4
IPRINT=0
C
R=2.0e-7
DA=4.5E-7
DO=6.0E-7
K=1.
KO=0.7
KA=0.5
SC=1.
C
LI0=0.001
C
CA0= 0.01
CO0= 0.1
C
C
C  TERMINAL POINTS OF THE INTERVAL
A=0.
B=0.02
C
C  BOUNDARY VALUES FOR SECOND-ORDER ODE
C
C  YYA1=CA,0 , YYA3=C0,0
C
YYB2=0.
YYB4=0.
C
YYA1=1.0
YYA3=1.0
C
R0=K*LI0*KA*KO*CA0*CO0/(1.+KA*CA0+KO*CO0)**2
C
1000 CONTINUE
C
tlanda=2.*B**2/(R*DA*CA0)
THIELE=R0*tlanda
C
C  ASSUMPTION OF UNKNOWN INITIAL VALUES

YYA2=-0.1
YYA4=-0.1
C
C
C  HOOKES AND JEEVES METHOD FOR MULTIVARIABLE OPTIMIZATION
C
C
C  NSTAGE=2
C  RK(1)=YYA2
C  RK(2)=YYA4
C
EPS0(1)=0.01

```

```

EPS0(2)=0.01
C
C QD=0.0
C
C CALL HOOKE(RK,QD,NSTAGE,EPS0,IPRINT)
C
C YAF(2)=RK(1)
C YAF(4)=RK(2)
C
C YAF(1)=YYA1
C YAF(3)=YYA3
C
C IPRINT=0
C
C CALL RKF45M (YAF,IPRINT,STATUS,YBF)
C
C EFF=-YAF(2)/(THIELE)
C
C WRITE(6,*) STATUS
C WRITE(6,110) B,Thiele, YAF(2),YAF(4), EFF
C write(7,110) b,Thiele, YAF(2),YAF(4), eff
C WRITE(6,111) (YAF(J), J=1,M)
C WRITE(6,112) (YBF(J), J=1,M)
110 FORMAT(1X,5(E12.6,2X))
C111 FORMAT(1X,'YAF(I) =', 4E12.6)
C112 FORMAT(1X,'YBF(I) =', 4E12.6)
D if(b.gt.1.and..lt.30.) then
D if((b.le.15.and.b.gt.14.)OR.(B.LE.5.AND.B.GT.4.)) then
D b=b-0.1
D ELSE
D b=b-1.
D ENDIF
D goto 1000
D else
D b=b/2.
D SRANGE=2*R
D if(b.ge.SRANGE) goto 1000
D endif
D close(unit=7)
D STOP
D END
C.....
C
C SUBROUTINE HOOKE (RK,QD,
1 NSTAGE,EPS,IPRINT)
C.....
C THE PROCEDURE IS BASED ON THE DIRECT SEARCH METHOD PROPOSED BY
C HOOKE AND JEEVES (J. L. KUESTER AND J. H. MIZE, "OPTIMIZATION
C TECHNIQUES WITH FORTRAN," p. 309, MCGRAW-HILL, NEW YORK, 1973),
C IN ORDER TO FIND THE MINIMUM OF A MULTIVARIABLE, UNCONSTRAINED,
C NONLINEAR FUNCTION:
C MINIMIZE F(X1, X2, ..., XN)
C
C NO DERIVATIVES ARE REQUIRED. THE PROCEDURE ASSUMES A UNIMODAL
C FUNCTION; THEREFORE, IF MORE THAN ONE MINIMUM EXISTS
C OR THE SHAPE OF THE SURFACE IS UNKNOWN, SEVERAL SETS OF
C STARTING VALUES ARE RECOMMENDED. THE ALGORITHM PROCEEDS
C AS FOLLOWS:
C 1) A BASE POINT IS PICKED AND THE OBJECTIVE FUNCTION EVALUATED.
C 2) LOCAL SEARCHS ARE MADE IN EACH DIRECTION BY STEPPING Xi A
C DISTANCE Si TO EACH SIDE AND EVALUATING THE OBJECTIVE
C FUNCTION TO SEE IF A LOWER FUNCTION VALUE IS OBTAINED.
C 3) IF THERE IS NO FUNCTION DECREASE, THE STEP SIZE IS REDUCED
C AND SEARCHES ARE MADE FROM THE PREVIOUS BEST POINT.
C 4) IF THE VALUE OF THE OBJECTIVE FUNCTION HAS DECREASED,
C A TEMPORARY HEAD, Xi,0(K+1), IS LOCATED USING THE TWO
C PREVIOUS BASE POINTS Xi(K+1) AND Xi(K):
C Xi,0(K+1)=Xi(K+1)+ALPHA*(Xi(K+1)-Xi(K))
C WHERE
C i IS THE VARIABLE INDEX = 1, 2, 3, ..., N
C 0 DENOTES THE TEMPORARY HEAD
C K IS STAGE INDEX (A STAGE IS THE END OF N SEARCHES)

```

C ALPHA IS AN ACCELERATION FACTOR, >-1.
 C 5) IF THE TEMPORARY HEAD RESULTS IN A LOWER FUNCTION VALUE,
 C A NEW LOCAL SEARCH IS PERFORMED ABOUT THE TEMPORARY HEAD.
 C A NEW HEAD IS LOCATED AND THE VALUE OF F CHECKED. THIS
 C EXPANSION CONTINUES AS LONG AS F DECREASES.
 C 6) IF THE TEMPORARY HEAD DOES NOT RESULT IN A LOWER FUNCTION
 C VALUE, A SEARCH IS MADE FROM THE PREVIOUS BEST POINT.
 C 7) THE PROCEDURE TERMINATES WHEN THE CONVERGENCE CRITERION IS
 C SATISFIED.

C*****
 COMMON A,B,YYB2,YYB4,YYA1,YYA3,M,R0
 INTEGER MAXK,NKAT
 real EPSY, ALPHA, BETA
 PARAMETER(MAXK=2000,NKAT=200,
 1 EPSY=1.0E-10,ALPHA=1.0,BETA=0.5)
 real RK(4),EPS(4),Q(4),QQ(4),W(4)

C*****

C DESCRIPTION OF PARAMETERS
 C
 C NSTAGE NUMBER OF DECISION VARIABLES TO BE USED
 C RK VECTOR OF INITIAL GUESSES FOR DECISION VARIABLES
 C EPS VECTOR OF INITIAL STEP SIZE
 C TO BE USED FOR EACH OF VARIABLES
 C MAXK MAXIMUM NUMBER OF TIMES THE OBJECT FUNCTION IS CALLED
 C NKAT MAXIMUM NUMBER OF TIMES THE INITIAL STEP SIZE IS
 C TO BE REDUCED.
 C EPSY ERROR IN OBJECTIVE FUNCTION TO BE REACHED
 C BEFORE PROGRAM TERMINATES
 C ALPHA FACTOR FOR EXTENDING THE SIZE OF THE INITIAL STEPS,
 C GREATER THAN OR EQUAL TO 1.0
 C BETA FACTOR FOR REDUCING THE INITIAL STEP SIZE,
 C $0.0 < BETA < 1$.
 C QD OPTIMUM VALUE OF THE FUNCTION RESULTING FROM THE SEARCH
 C AKE VECTOR OF INDEPENDENT VARIABLES IN SUBROUTINE OBJECT
 C SUMN OBJECTIVE FUNCTION TO BE MINIMIZED

C*****

KFLAG=0
 DO 601 I=1,NSTAGE
 Q(I)=RK(I)
 W(I)=0.0
 601 CONTINUE
 KAT=0.0
 KK1=0
 70 KCOUNT=0
 WBEST=W(NSTAGE)
 C
 C CALL OBJECT(SUM,RK,NSTAGE,IPRINT)
 C
 C KK1=KK1+1
 C B0=SUM
 C IF(KK1.EQ.1) QD=SUM
 C IF(KK1.EQ.1) GO TO 201
 C IF(B0.GT.QD) KFLAG=1
 C IF(B0.LT.QD) QD=B0

C ESTABLISHING THE SEARCH PATTERN
 C

201 DO 55 I=1,NSTAGE
 QQ(I)=RK(I)
 TSRK=RK(I)
 RK(I)=RK(I)+EPS(I)
 C
 C CALL OBJECT(SUM,RK,NSTAGE,IPRINT)
 C
 C KK1=KK1+1
 C W(I)=SUM
 C IF(W(I).LT.QD) GO TO 58
 C RK(I)=RK(I)-2.0*EPS(I)
 C
 C CALL OBJECT(SUM,RK,NSTAGE,IPRINT)
 C

```

W(I)=SUM
IF(W(I).LT.QD) GO TO 58
RK(I)=TSRK
IF(I.EQ.1) GO TO 513
W(I)=W(I-1)
GO TO 613
513 W(I)=B0
613 CONTINUE
KCOUNT=KCOUNT+1
GO TO 55
58 QD=W(I)
QQ(I)=RK(I)
55 CONTINUE
IF (IPRINT) 60,65,60
60 WRITE(6,100)KK1
C
C RECORD RESPONSES AND LOCATION
C
WRITE(6,102)
WRITE(6,207) (RK(I), I=1,NSTAGE), QD
C
C TEST TO DETERMINE TERMINATION OF PROGRAM
C
65 IF(KK1.GT.MAXK) GO TO 94
IF(KAT.GE.NKAT) GO TO 94
IF(ABS(W(NSTAGE)-WBEST).LE.EPSY) GO TO 94
C
C IF ALL AXES FAIL REDUCE STEP SIZE
C
IF(KCOUNT.GE.NSTAGE) GO TO 28
DO 26 I=1,NSTAGE
RK(I)=RK(I)+ALPHA*(RK(I)-Q(I))
26 CONTINUE
DO 25 I=1,NSTAGE
Q(I)=qq(i)
25 CONTINUE
GO TO 70
C
C REDUCE STEP SIZE
C
28 KAT=KAT+1
IF(KFLAG.EQ.1) GO TO 202
GO TO 204
202 KFLAG=0
DO 203 I=1,NSTAGE
RK(I)=Q(I)
203 CONTINUE
204 DO 80 I=1,NSTAGE
EPS(I)=EPS(I)*BETA
80 CONTINUE
IF(IPRINT) 85,70,85
85 WRITE(6,101)KAT
GO TO 70
94 IF(IPRINT.EQ.0) GO TO 99
WRITE(6,460) (EPS(I), I=1,NSTAGE)
WRITE(6,461) (RK(I),I=1,NSTAGE)
WRITE(6,462) QD
DO 104 I=1,NSTAGE
104 WRITE(6,103)I,RK(I)
WRITE(6,100) KK1
100 FORMAT(//,2X,33H NUMBER OF FUNCTION EVALUATIONS =,I8)
101 FORMAT(/,2X,18HSTEP SIZE REDUCED ,I2,6H TIMES)
102 FORMAT(1X,26HEND FO EACH PATTERN SEARCH/)
103 FORMAT(//,2X,8HFINAL X(,I2,4H) = ,E16.8)
207 FORMAT(1X, 18HVARIABLE AND SUMN,3X,9E12.4//)
465 FORMAT(10X,3HSUM,3X,E14.5)
460 FORMAT(1X,18H THE FINAL EPS ARE, 4F20.8/)
461 FORMAT(1X, 18H THE FINAL RK ARE , 5F20.8/)
462 FORMAT(1X,24H THE MINIMUM RESPONSE IS, F20.8/)
99 RETURN
END

```

```

c
SUBROUTINE OBJECT(SUMN,AKE,NSTAGE,IPRINT)
C
COMMON A,B,YYB2,YYB4,YA1,YA3,M,R0
c COMMON R,DA,DO,K,KO,KA,SC,LI0
INTEGER STATUS
c real R,DA,DO,K,KO,KA,SC,LI0
real AKE(NSTAGE),YA(4),YB(4)
C
YA(1)=YA1
YA(2)=AKE(1)
YA(3)=YA3
YA(4)=AKE(2)
C
CALL RKF45M (YA,IPRINT,STATUS,YB)
C
SUMN=(YB(2)-YYB2)**2+(YB(4)-YYB4)**2
IF (IPRINT.EQ.0) GO TO 300
WRITE(6,333) SUMN
333 FORMAT(' SUMN IN OBJECT = ',E12.5)
C
300 RETURN
END

```

```

c
c.....
SUBROUTINE RKF45M (y0,IPRINT,status, Y)
c
COMMON A,B,YYB2,YYB4,YA1,YA3,M,R0
integer hsmall,intgrt,limit,maxcyc,solved,status,step,
* hgreat,j,i,m,IPRINT
real a,b,bmx,error,fintol,firsth,h,minh,tiny,tol,x,
* XARG,MAXERR
parameter (tiny=1e-10,FIRSTH=5E-3,MINH=1E-7,
& MAXCYC=1000, TOL=1E-4)
parameter (intgrt=-1,solved=0,limit=1,hsmall=2,hgreat=3)
real y0(4),yarg(4),k1(4),k2(4),k3(4),k4(4),
* k5(4),k6(4),f(4),y(4)
external fcalc
intrinsic abs
c
fintol=tol/32.
h=firsth
x=a
do 15, j=1,m
y(j)=y0(j)
15 continue
status=intgrt
c
do 10,step=1,maxcyc
xarg=x
do 30, j=1,m
yarg(j)=y(j)
30 continue
call fcalc(xarg,yarg, f)
do 40, l=1,m
k1(l)=h*f(l)
40 continue
xarg=x+h/4.
do 50, j=1,m
yarg(j)=y(j)+k1(j)/4.
50 continue
call fcalc(xarg,yarg, f)
do 60, l=1,m
k2(l)=h*f(l)
60 continue
xarg=x+3.*h/8.
do 70, j=1,m
yarg(j)=y(j)+3.*k1(j)/32.+9.*k2(j)/32.
70 continue
call fcalc(xarg,yarg, f)
do 80, l=1,m

```

```

80 continue
   xarg=x+12.*h/13.
   do 90, j=1,m
     yarg(j)=y(j)+1932.*k1(j)/2197.-7200.*k2(j)/2197.
     *   +7296.*k3(j)/2197.
90 continue
   call fcalc(xarg,yarg, f)
   do 100, l=1,m
     k4(l)=h*f(l)
100 continue
   xarg=x+h
   do 110, j=1,m
     yarg(j)=y(j)+439.*k1(j)/216.-8.*k2(j)
     *   +3860.*k3(j)/513.-845.*k4(j)/4104.
110 continue
   call fcalc(xarg,yarg, f)
   do 120, l=1,m
     k5(l)=h*f(l)
120 continue
   xarg=x+h/2.
   do 130, j=1,m
     yarg(j)=y(j)-8.*k1(j)/27.+2.*k2(j)-3544.*k3(j)/2565.
     *   +1859.*k4(j)/4104.-11.*k5(j)/40.
130 continue
   call fcalc(xarg,yarg, f)
   do 140, l=1,m
     k6(l)=h*f(l)
140 continue
   MAXERR=0.0
   do 20, j=1,m
     error=abs(k1(j)/360.-128.*k3(j)/4275.
     *   -2197.*k4(j)/75240.+k5(j)/50.+2.*k6(j)/55.)/h
   IF(MAXERR.LT.ERROR) MAXERR=ERROR
   if(error.gt.tol) then
     status=hgreat
     h=h/2.
   else
     *   y(j)=y(j)+25.*k1(j)/216.+1408.*k3(j)/2565.
     *   +2197.*k4(j)/4104.-k5(j)/5.
c
   endif
   if(status.eq.hgreat) THEN
     STATUS=INTGRT
     go to 10
   ENDIF
   if(H.LT.MINH) THEN
     STATUS=HSMALL
     go to 11
   ENDIF
20 continue
   x=x+h
   IF(IPRINT.EQ.1) WRITE(7,222) X, (Y(J), J=1,M)
222 FORMAT(1X,E12.5,2X,4E12.5)
   IF(STATUS.EQ.LIMIT) GO TO 11
   bmx=(1.-x)
   if(abs(bmx).le.tiny) then
     status=solved
   else
     if(MAXERR.le.fintol) h=2.*h
     if(h.gt.bmx) THEN
       h=bmx
     STATUS=LIMIT
   ENDIF
   endif
10 continue
11 return
END

```

제 4 절 광분해 실험

4.1. 염색폐수의 처리

염색공장으로 부터 배출되는 폐수의 처리는 염색공장, 염색공정, 염색섬유의 종류, 약품 등의 사용이 다양하여 다른 산업폐수와 비교하여 가공공정별로 배출되는 폐수의 종류가 다양하고, 폐수의 성질이 일관성이 없다. 그리고 다양한 화학약품이 사용되고 있으며, 탈색이 용이하지 않은 염료들이 많다. 일반적으로 지금까지 염색 폐수의 처리공정은 일차 화학처리 그리고 이차 생물학적 처리 등으로 구성되어 있는데 탈색이나 COD를 낮추는데 어려움이 있음은 잘 알려져 있다.

본 실험에서는 일차적으로 인공 염색 폐수를 조성하여 탈색의 여부를 관찰하고, 초기 COD와 광화학 반응 후 처리수의 COD를 측정하여 광화학 반응의 염색공장의 폐수처리 타당성을 조사하였다. 이러한 기본 실험을 실시 후 실제 염색공장 및 피혁공장의 폐수를 처리하여 탈색효과와 COD의 감소를 조사하였다.

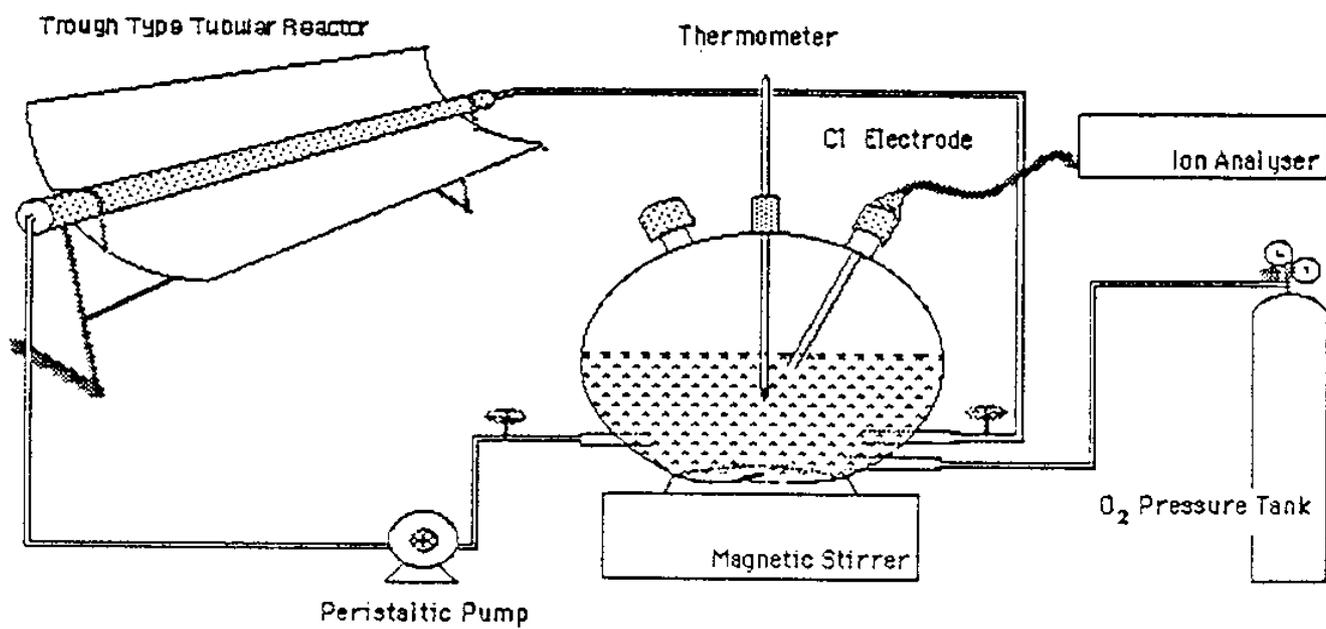
우선 광촉매로는 Hombikat TiO_2 와 광환원 반응으로 제조한 1 wt % Pt-doped Hombikat을 사용하였다. 반응 염료로는 우선 Azo dye의 하나인 methyl orange를 증류수에 0.012 g/l의 농도로 조성하여 사용하였다. Methyl orange는 섬유공장에서 많이 사용되고 있는 Azo dye의 하나로 섬유공장의 폐수에 많이 함유되어 있다. 그러나 이들 dye들은 상당히 안정된 성분들로 기존의 생물학적 처리로는 탈색이 이루어지지 않는 경우가 많다.

4.1.1 유량의 영향

Methyl orange의 화학구조식은 $\text{NaO}_3\text{S}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{N}=\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 으로 나타나며, 색의 변화는 pH의 영향을 크게 받기 때문에 본 실험에서도 pH의 광분해 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

우선 반응기로는 Fig. 4.1에서 보는 바와 같이 parabolic trough tubular reactor를 사용하였다. 광환원 반응을 적용하여 제조한 1 wt % Pt-doped Hombikat 광촉매를 tubular 반응기의 내부 벽에 6 차례 코팅 한 후 상온에서 완전 건조 시킨 후에 methyl orange 용액 tubular 반응기 내부에 통과 시키면서 실험을 실시하였다. 광원으로는 halogen lamp와 Osram UV lamp를 사용하였다. 시간별로 methyl orange-용액의 광화학 반응정도를 관찰하기 위하여 recirculation reservoir에서 시료를 채취하여 Perkin-Elmer 회사의 Lambda 2 UV-VIS spectrometer를 사용하여 흡수율의 변화를 측정하였다.

일차적으로 대상폐수의 초기 pH가 3 과 9.2 일때 유량이 광분해 반응에 미치는 영향을 관찰하였으며 그 결과를 각각 Fig. 4.2와 Fig. 4.3에 나타내었다. 두 figure들로부터 공통적으로 관찰할 수 있듯이 10 분동안의 dark run 후에는 흡수율의 변화가 없는 무반응 상태임을 알 수 있다. PH = 3에서는 용액의 초기 오렌지색은 적색으로 변화하고, 광반응의 진행정도는 UV-VIS spectrometer의 파장 509 nm에서 흡수율을 측정하여 조사하였으며, pH = 9.2 에서의 용액의 색은 오렌지 색으로 UV-VIS spectrometer의 파장 465 nm에서의 흡수율을 측정하여 반응정도를 관찰하였다. 두 figure들에서 관찰할 수 있듯이 광조사 시간에 따른 흡수율의 변화는 공히 $dA/dt = 0.002$ 로 흡수율의 감소속도가 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험장치와 실험조건 하에서는 반응기 내에 유입되는 유량이 methyl orange의 광분해 반응정도에 별 다른 영향을 끼치지 않는 것으로 판단할 수 있다.



[Fig 4.1] The parabolic trough tubular photoreactor.

4.1.2 pH의 영향

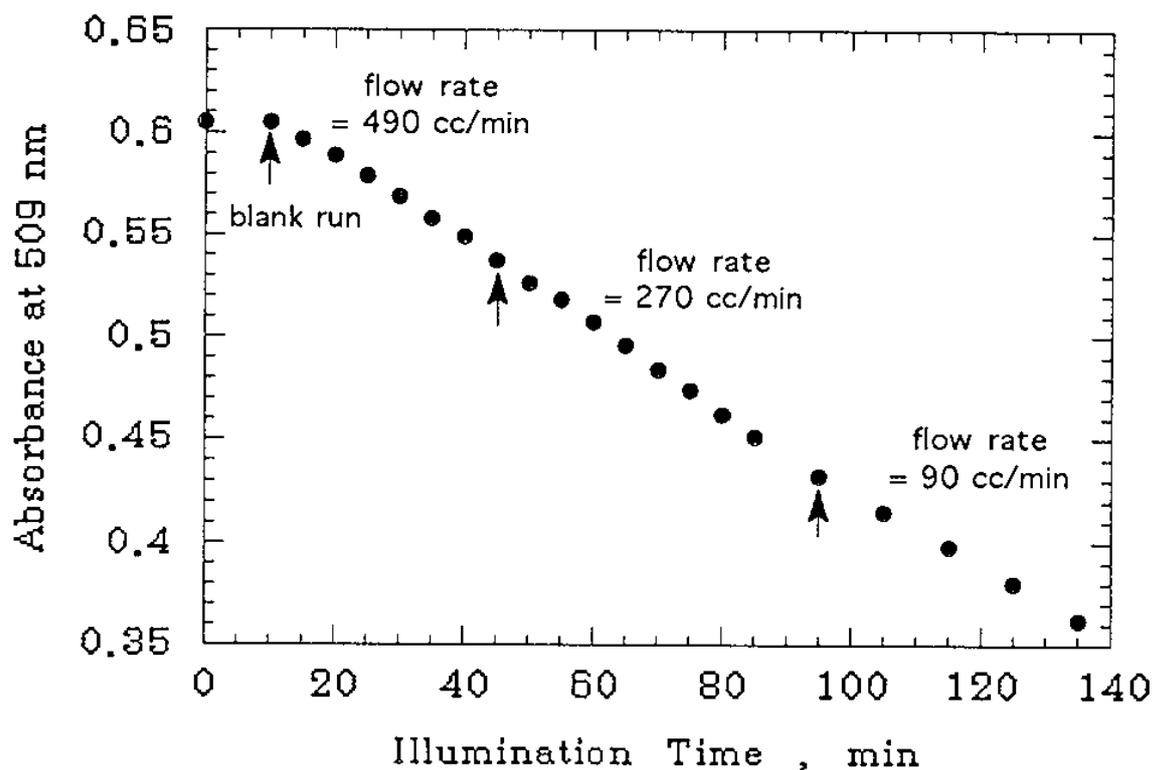
Fig. 4.4는 폐수용액의 초기 pH가 탈색에 미치는 영향을 관찰하여 그 결과를 나타낸 것이다. 재순환 반응시스템의 사용시 유량이 탈색정도에 큰 영향을 미치지 않는 것을 관찰할 수 있었기 때문에 본 실험에서는 유량을 490 cc/min으로 설정하였다. Fig. 4. 5에서 보는 바와 같이 반응기는 quartz로 만든 annular type 반응기를 사용하였으며, 광촉매로는 1 g / l의 Hombikat TiO₂를 slurry 형태로 조성하여 20 W UV lamp로 광에너지를 공급하였다.

Fig. 4. 5에서 보는 바와 같이 염색폐수의 초기 pH가 3 일 경우 탈색반응이 가장 빠른속도로 진행되어 약 30 분동안 광을 조사한 후면 거의 순수 물만의 색도로 탈색이 이루어 짐을 알 수 있다. 또한 이 figure로 부터 폐수의 초기 pH가 커질수록 탈색속도가 감소되다가 pH가 9 정도에 다달으면 탈색속도가 다시 증가하고, 강염기 영역인 pH=11에 이르르면 탈색속도는 다시 감소함을 알 수 있다. 따라서 실 폐수의 초기 pH가 3 근처이면 탈색효과는 상당히 커서 pH를 조절하기 위한 첨가제가 필요하지 않음을 알 수 있다. 이들의 결과를 다시 pH별로 요약하면 다음과 같다.

pH = 3.0 :	A _o = 0.83	A(40 분) = 0.006	A/A _o = 0.007
pH = 5.6 :	A _o = 0.542	A(70 분) = 0.049	A/A _o = 0.09
pH = 7.5 :	A _o = 0.567	A(70 분) = 0.087	A/A _o = 0.153
pH = 9.1 :	A _o = 0.921	A(50 분) = 0.182	A/A _o = 0.198
pH = 11 :	A _o = 0.979	A(50 분) = 0.432	A/A _o = 0.441

이렇게 요약한 비교로 부터 pH = 3에서 methyl orange의 색은 거의 완전하게 탈색되었음을 관찰할 수 있다. 염색폐수의 탈색에는 본 광반응기를 완벽하게 적용할 수 있음을 확보할 수 있었다.

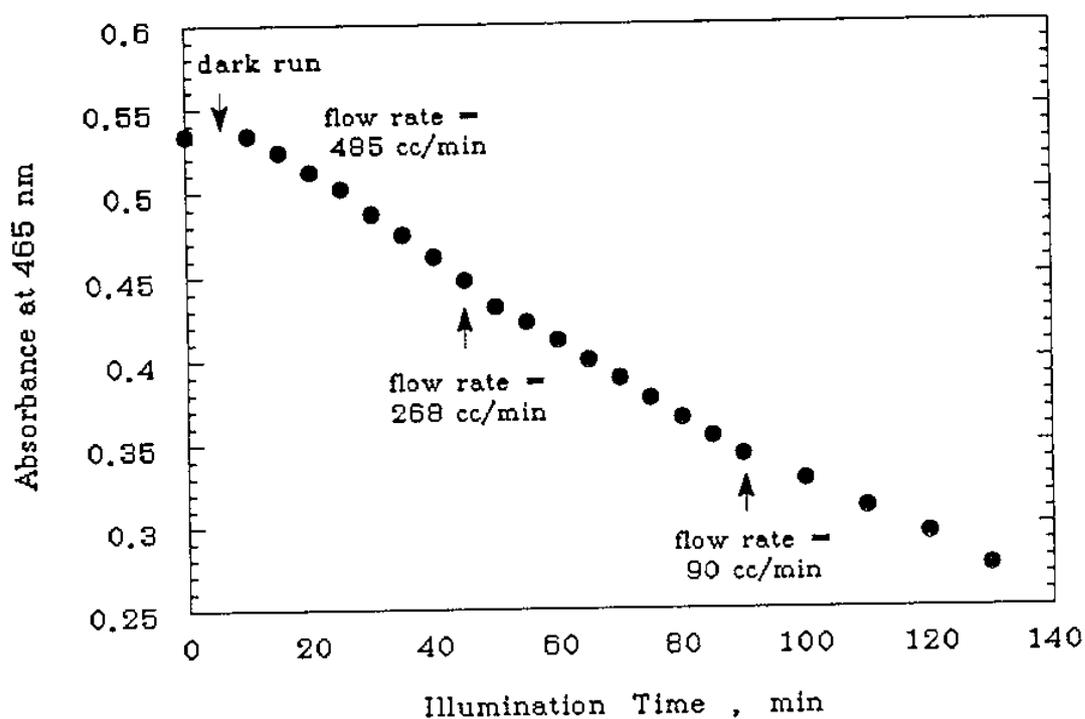
Photocatalytic Bleaching of MO with Osram UV Lamp



MO = 0.012 g/l, pH = 3, flow rates as above
Cont. O₂, Cold water

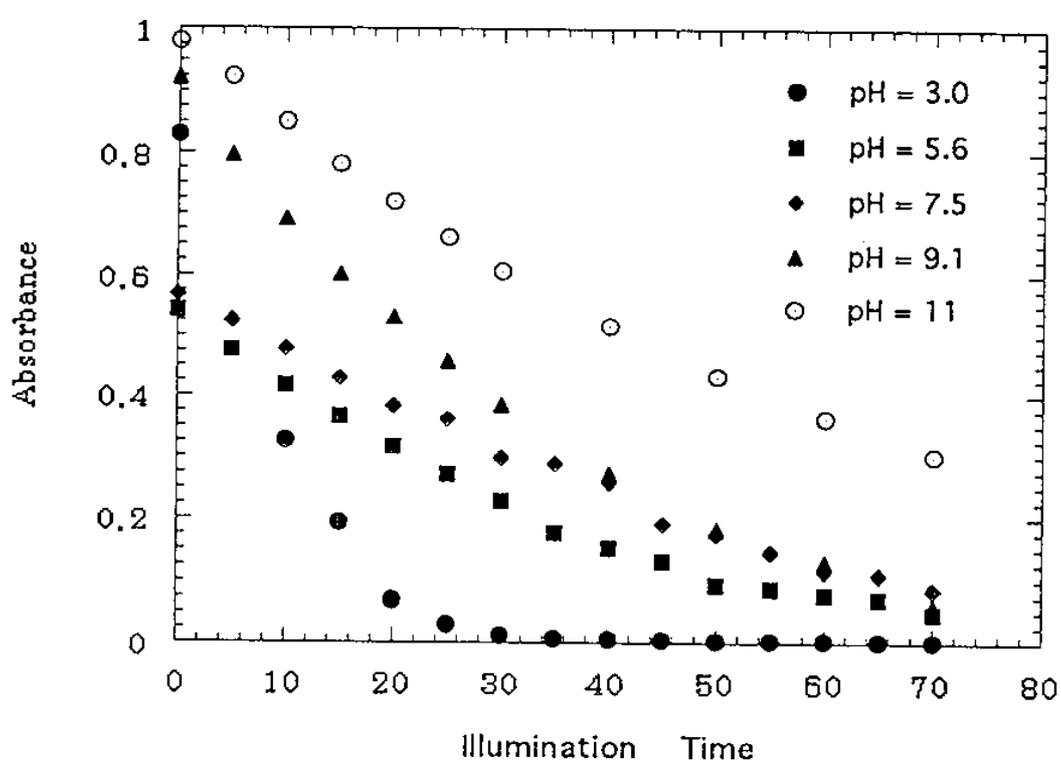
[Fig 4.2] The effect of flow rate on bleaching rate of methyl orange
(0.012g/ l MO, pH=3, Osram UV lamp, continuous O₂ sparging).

MO = 0.012 g/l, pH = 9.2, Cont O₂, Cold water HX
Osram UV lamp

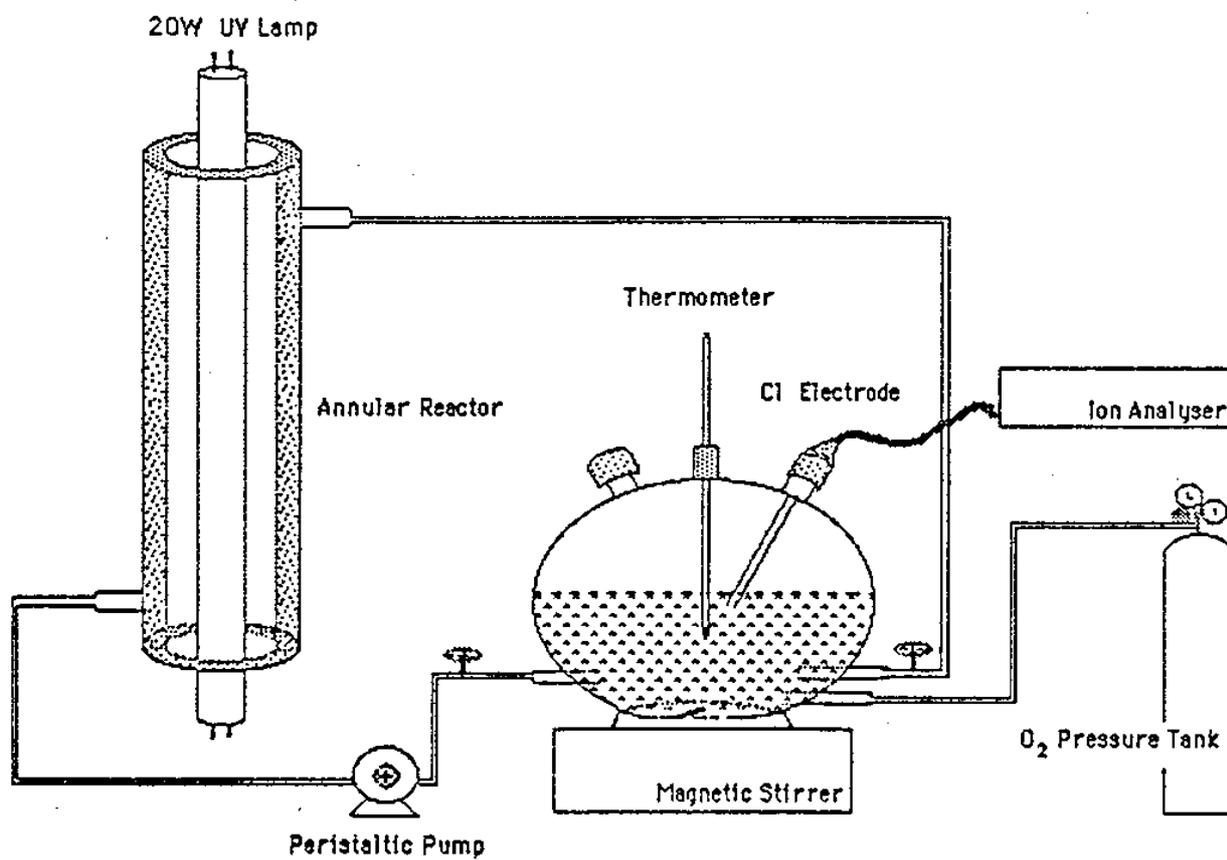


[Fig 4.3] The effect of flow rate on bleaching rate of methyl orange
(0.012g/ l MC pH=9.2, Osram UV lamp, continuous O₂ sparging).

MO = 0.012 g/l Hombikat = 1 g/l V = 1 l
 Flow rate = 490 cc / min
 Annular Reactor w/ 20 W UV lamp



[Fig 4.4] The effect of pH on bleaching rate of methyl orange with suspension of Hombikat TiO_2 (0.012g/ l MO, 1g/ l Hombikat, 20W UV lamp, flow rate=490cc/min, continuous O_2 sparging).



[Fig 4.5] The annular photoreactor.

4.1.3 광원의 효과

Fig. 4. 6은 앞에서 실시한 parabolic trough tubular 반응기를 사용한 실험과 동일한 조건에서 pH가 3이고 광원은 halogen lamp를 사용하여 얻은 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4. 2의 결과와 비교하면 흡수율이 변화하는 경향은 동일하지만 탈색성은 Osram lamp를 사용한 것보다는 뒤떨어지고 있다. 이 결과들의 비교로 부터 Hombikat TiO₂는 광촉매로서의 활성도가 UV 파장에서 더 우수함을 알 수 있다.

4.1.4 Platinized TiO₂ 효과

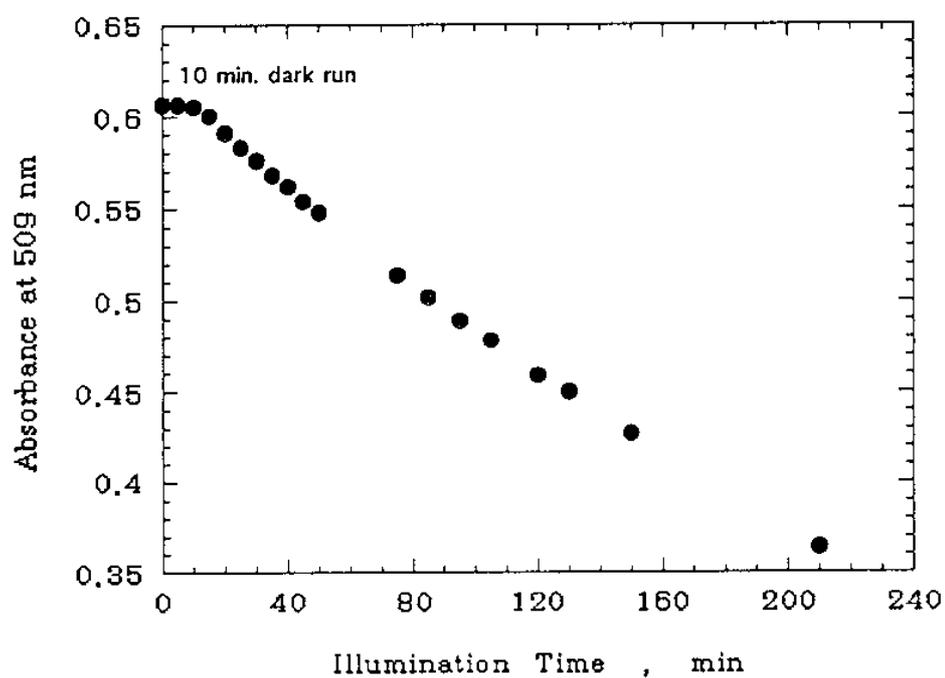
Fig. 4. 7은 Fig. 4. 5의 실험장치를 사용하여 Pt-doped Hombikat TiO₂ slurry 의 methyl orange 탈색정도를 측정하여 나타낸 것이다. Fig. 4. 4의 초기 pH = 3 과 동일 실험조건 의 결과와 비교하여 Hombikat TiO₂ 의 결과보다 더 빠른 속도로 탈색이 이루어지고 있음을 관찰할 수 있다. 결과적으로 일반적인 metal oxide 광촉매에 대한 platinum island 의 효과가 methyl orange의 탈색에도 나타나고 있음을 확증할 수 있다. 참고적으로 초기 용액과 광화학 반응 후의 용액의 COD를 측정하였는데 초기 COD는 약 1,000 ppm이었고 반응 후의 처리수의 COD는 약 65 ppm 이었다.

4.1.5 실패수실험

이들 결과로 부터 광촉매 화학반응은 근래에 폐수처리에 문제가 되고 있는 염색공장의 폐수에 활용이 가능함을 알 수 있었으며, 실 피혁공장 폐수와 염색공장 폐수의 광촉매 화학반응 처리실험을 실시하였다.

경상북도 김천에 위치한 피혁공장의 기존 폐수처리공정으로 부터 일차처리된 폐

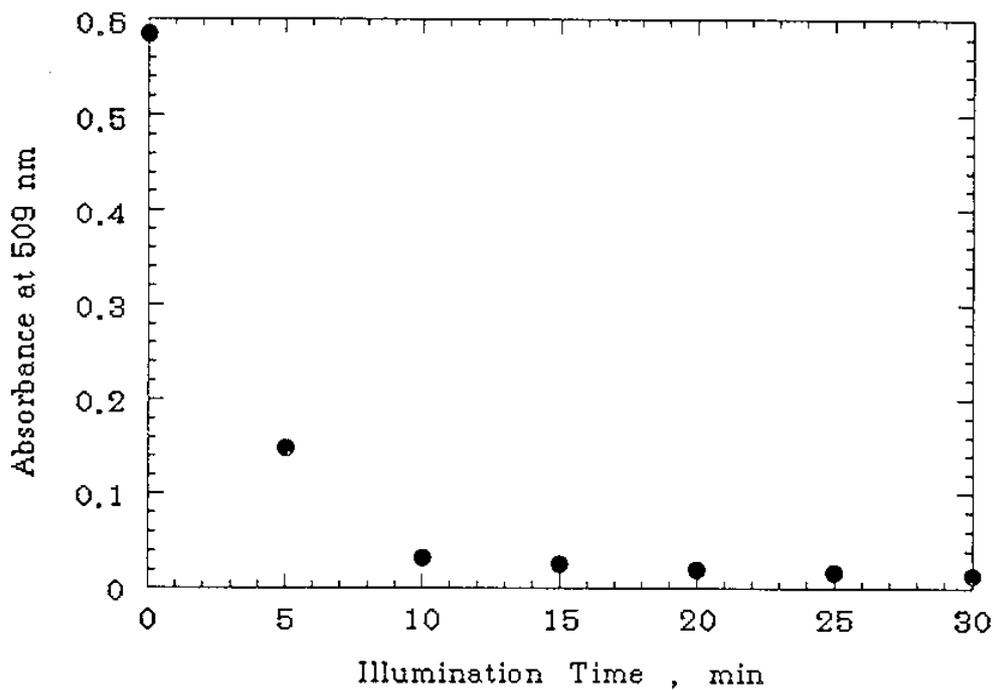
Photocatalytic bleaching of Methyl Orange



Methyl Orange, 0.012 g/l (= 36.6 $\mu\text{mol/l}$) pH = 3 ,
Cont. oxygen , flow rate , 460 cc/min , tube/halogen

[Fig 4.6] Absorbance as a function of illumination time

(0.012g/ l MO, 1g/ l Hombikat, pH=3, halogen lamp,
flow rate=490cc/min, continuous O₂ sparging).



Absorbance as a function of illumination time (MO = 0.012 g/l, wt % pt-doped Hombikat 1 g/l, $v = 490$ cc / min, O₂ continuous, pH = 3)

[Fig 4.7] Absorbance as a function of illumination time

(0.012g/ l MO, 1g/ l Pt-doped Hombikat, pH=3, halogen lamp, flow rate=490cc/min, continuous O₂ sparging).

수를 대상으로 하였다. 초기의 폐수의 색은 옅은 갈색을 띠고 있었으며, COD는 약 2500 ppm이었다. 이 폐수를 분해하기 위한 광화학반응기는 annular 형의 반응기를 사용하였으며, 광촉매로는 1 wt % Pt-doped Hombikat TiO_2 를 1 % slurry로 사용하였다. 산소는 지속적으로 공급되었다. 약 3 시간의 광화학 반응 후 폐수의 색은 완전하게 사라졌으며 COD도 약 170 ppm으로 낮아졌다. 따라서 COD를 폐수배출 기준인 100 ppm이하로 낮추면 기존의 폐수처리 공정에서 2 차 또는 3 차처리가 불필요할 수 있다. 이러한 실험은 최적의 실험조건에서 이루어진 것이 아니기 때문에 지속적인 실험을 통하여 본 반응기의 실용화를 달성할 수 있을 것으로 판단된다.

또한 염색공장의 실 폐수분해 실험을 실시하였다. 원폐수를 대상으로 하였으며, 염료는 Naval Blue로 그 농도가 2 %되는 짙은 청색을 띠고 있었으며, COD는 약 300 ppm이었다. 용액의 색도가 너무 높아서 5 배정도 희석하여 annular 형 반응기에서 0.3 wt %의

Hombikat TiO_2 를 사용하였다. 약 2 시간의 광조사 후 색은 완전하게 제거되었으며, COD는 약 97 ppm으로 낮게 처리되었음을 알 수 있었다.

비록 현 단계에서는 실 염색폐수를 단일 광화학 반응 공정 하나 만으로 처리할 수 있다는 것이 명백하게 드러나지는 않았지만 난분해성 물질의 분해에 활용이 가능함을 알 수 있었다. 최적의 반응시스템이 적용된다면 향후 폐수처리에 획기적으로 실용화될 수 있는 타당성을 확보하였다.

4.2. 세탁폐수의 처리

일반적으로 세탁공장의 dry cleaning 화학약품으로는 TCE(trichloroethylene) 또는 PCE(perchloroethylene)이라는 chlorinated 유기 화합물이 많이 사용된 후 폐수로

배출되고 있다.

따라서 본 실험에서는 TCE와 PCE 분해의 광화학 실험을 상세하게 수행하였으며, TCE와 PCE의 이성분의 경우에도 실험을 실시하였다.

4.2.1 개 요

산업구조가 고도화됨에 따라 산업현장으로부터 배출되는 유기물질의 종류도 다양해져서 하천 수질이 점점 악화되어가고 있으며 오염물질의 배출량도 증가하게 되어 지하수등 수질오염문제가 아주 심각하게 대두되고 있다. 특히 상수원 및 지하수 등에서 검출되고 있는 염소계 유기화합물은 일반적으로 난 분해성 유독물질로 알려져 있으며 인체와 접촉할 때 피부질환 또는 피부암을 일으키며 또한, 심하게는 각종 암을 유발하게 하는 원인물질로 사려되고 있어 사회적으로도 큰 관심사가 되고 있다. 수질환경보존을 위하여 TCE나 PCE는 오래전부터 선진국등에서 문제시하여 유해물질 항목에 추가하여 규제를 강화해 가고 있으며 국내에서도 최근 배출 허용기준을 정해 규제하고 있다.

본 연구는 광촉매 화학반응을 통하여 염소계 유기화합물인 TCE와 PCE를 CO_2 와 HCl등의 무해한 물질로 분해하고자 하였으며 광촉매로는 TiO_2 와 Hombikat를 사용하였다. 광촉매에 따른 TCE와 PCE의 분해속도 연구와 여러가지 반응조건이 반응속도 및 반응효율에 미치는 영향등을 고찰하였으며 또한 촉매를 사용하지 않았을때 빛의 파장에 따른 에너지 세기가 광산화 분해반응에 어떻게 영향을 미치는 가를 연구 분석하였다.

4.2.2. 실험방법

본 실험에서는 실험실 규모의 annular형 광반응기와 spiral형 광반응기를 각각 사용하여 반응기의 형태에 따른 유기화합물의 분해속도를 비교하므로서 반응기의 성능을 검토하였고, 여러변수들이 광분해 반응속도에 어떠한 영향을 미치는가를 관찰 하였다. annular 반응기의 재질은 quartz을 사용하였고, pyrex 회분식 순환저장조와 순환 pump에 연결되어 전체적으로 하나의 광분해반응 system을 이루었으며 전체적인 실험시스템의 구성은 [Fig 4.5]와 동일하게 설치하였다. 각 line들의 연결은 반응물이나 생성물의 흡착을 최소화 하기 위하여 teflon tubing를 사용하였다. annular 반응기 system의 전체부피는 1260cm^3 였으며 200cm^3 의 반응기 부피와 1030cm^3 의 순환저장조 부피, 30cm^3 의 teflon tubing 부피를 포함하였다. spiral 반응기의 부피는 약 55cm^3 이었으며 재질은 pyrex를 사용하였으며 기타 부분은 annular형 system에서와 같았다.

Photon 에너지를 공급할 광원으로는 두가지 종류의 자외선 형광 lamp가 사용되었으며 검은형광 lamp 인 360 nm와 색이 없는 짧은 파장의 253.7 nm가 사용되었다. 형광 lamp의 강도는 실제 태양광에 비해 비교적 높지 않은 20 w을 사용하였다. 광촉매로는 두종류의 TiO_2 즉 P-25 (Degussa, Rutile+Anatase), Hombikat (GmbH, Anatase)이 사용되었다.

PCE 및 TCE 포화수용액은 하루동안의 교반을 거쳐 만들었으며 dissolved oxygen water는 400mL deionized water에 산소를 주입하면서 1 시간 교반하여 준비하였고, TiO_2 촉매와 포화수용액 (500 mL)를 첨가하고 교반하여 원하는 농도를 만들었다. DCA 수용액은 하루동안 교반을 거쳐 원하는 농도를 만들었으며 900 cc의 수용액을 순환저장조에 넣고 30분간 산소를 주입하면서 약 30분간 교반하여 준비 하였으며 그밖의 순서는 PCE 나 TCE 실험 방법에서와 같았다. suspendid 촉

매 slurry는 pump에 의해 반응기로 이동되었으며 약 30 분동안 순환되었다. 회분식 순환반응기 system에 대한 기상공간은 360 mL였으며 산소가 기상공간에 계속 남아있도록 하여 산화반응에 필요한 산소공급원으로 사용하였다.

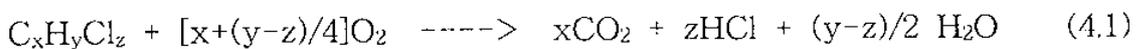
PCE나 TCE 농도의 실험 분석방법은 기상과 액상에서 각각 sample를 채취하여 HP-5 capillary column (50 m x 0.2 mm x 0.33 μ m film thickness), ECD detector, split injection (1:100)를 갖춘 가스크로마토 그래피 (HP Model 5890)을 사용하여 분석되었다. 1cc sample은 1cc hexane과 함께 2cc 크기의 병에 넣은후 2분 동안 잘 흔든후 뚜껑을 잘 막고 원심분리기를 사용하여 촉매 particle를 침전시켰다. hexane층에 녹아 있는 유기화합물은 가스크로마토 그래피 (GC)에 injection되어 분석되었다. 본 실험에서 사용한 GC의 운전조건은 [Table 4.1]에 상세히 나타냈다. 반응기 내의 pH 변화와 반응 생성물로 예상되는 HCl을 관찰하기 위하여 pH meter와 chloride ion electrode를 ACE O-ring septum을 사용하여 sealing한 후 반응순환조에 잠기게하여 반응이 진행되는 동안 변화하는 pH와 chloride ion 농도를 계속적으로 관측 기록하였다. 광화학반응에 의한 염소계 유기화합물의 mass balance는 화학양론에 의거하여 계산되었으며 9%의 실험오차를 갖고 대체로 잘 일치 하였다.

<Table 4.1> G.C Condition for PCE and TEC Analysis

Column: Capillary HP-5 (50m × 0.2 mm × 0.33 μ m film thickness)
Injection Mode: Split (1:100)
Injection Temperature: 200 °C
Detector Temperature: 280 °C
Column Temperature: 120 °C for 2 min
120 °C ---> 200 °C (10 °C/min)
200 °C for 2 min
Carrier Gas: N ₂ (99.999%)
Flow rate: 0.8 ml/min
Make-up Gas: N ₂ (99.999%)
Flow rate: 59 ml/min
Detector: Electron Capture Detector
Sample Injection Volume: 1 μ l

4.2.3. 결과 및 토론

염소계 유기화합물인 Trichloroethylene(TCE), tetrachloroethylene (PCE) 그리고 dichloroacetic acid (DCA)의 광산화분해 반응은 TiO₂ 광촉매와 UV illumination 하에서 분해되었으며 PCE와 TCE는 광촉매 없이도 에너지가 높은UV illumination 에서 분해반응이 일어났다. Ollis 등은 염소계 유기화합물에 대한 광분해반응을 보고 하였으며, 반응이 일어날 때 생성되는 주 생성물은 CO₂와 HCl로 보고하였다. 일반적인 화학 반응식은 다음과 같다.



염소계 유기화합물의 광분해 반응속도는 normalized 반응농도에 대한 반응시간을 linear regression을 통하여 얻어졌으며 <Table 4.2>에 나타냈다. 광분해반응은 모든 조건에서 대체로 1차 반응식을 만족하였다.

<Table 4.2> Photodegradation Rates for DCA, PCE and TCE

Compounds	Catalyst	Surface Area (m ² /g)	Initial conc. mMole	Apparent first-order rate constant (min ⁻¹)
DCA	P-25	50	0.55	0.056
DCA	Homb	250	0.55	0.041
DCA	P-25	50	1.0	0.030
DCA	Homb	250	1.0	0.027
PCE	P-25	50	0.26	0.047
PCE	Homb	250	0.29	0.017
TCE	P-25	50	0.35	0.046
TCE	Homb	250	0.33	0.010

(1) 촉매의 영향

[Table 4.2]로부터 관찰할 수 있듯이 Degussa TiO₂ powder를 사용할 경우, PCE 와 TCE의 광분해반응은 매우 빨리 진행되어 분해율이 아주 높은데 반해 Hombikat을 사용할 경우에는 PCE와 TCE 광분해 반응의 분해율이 매우 낮았다. P-25 촉매의 활성 표면적은 Hombikat 촉매의 활성표면적 보다 비교적 낮았지만 PCE나 TCE와 같은 물질의 분해반응은 P-25 촉매가 Hombikat 촉매 보다 활성도가 높다는 것을 보여주고 있다. 하지만 DCA에 대한 광분해반응은 PCE 및 TCE

경우와는 다르게 Degussa P-25 촉매가 Hombikat 촉매 보다 거의 같거나 약간 우수하게 나타났다. DCA와 같은 유기화합물은 불에 잘 해리되어 이온상태로 존재하게 되고 강한 산성을 나타내는 물질로 잘 알려지고 있으며, PCE나 TCE에 비해 물질의 구조 및 특성에 있어서 크게 차이가 날 것으로 사료된다. DCA분해에 있어서는 Hombikat 촉매도 비교적 좋은 촉매가 될 수 있음을 보여주고 있다.

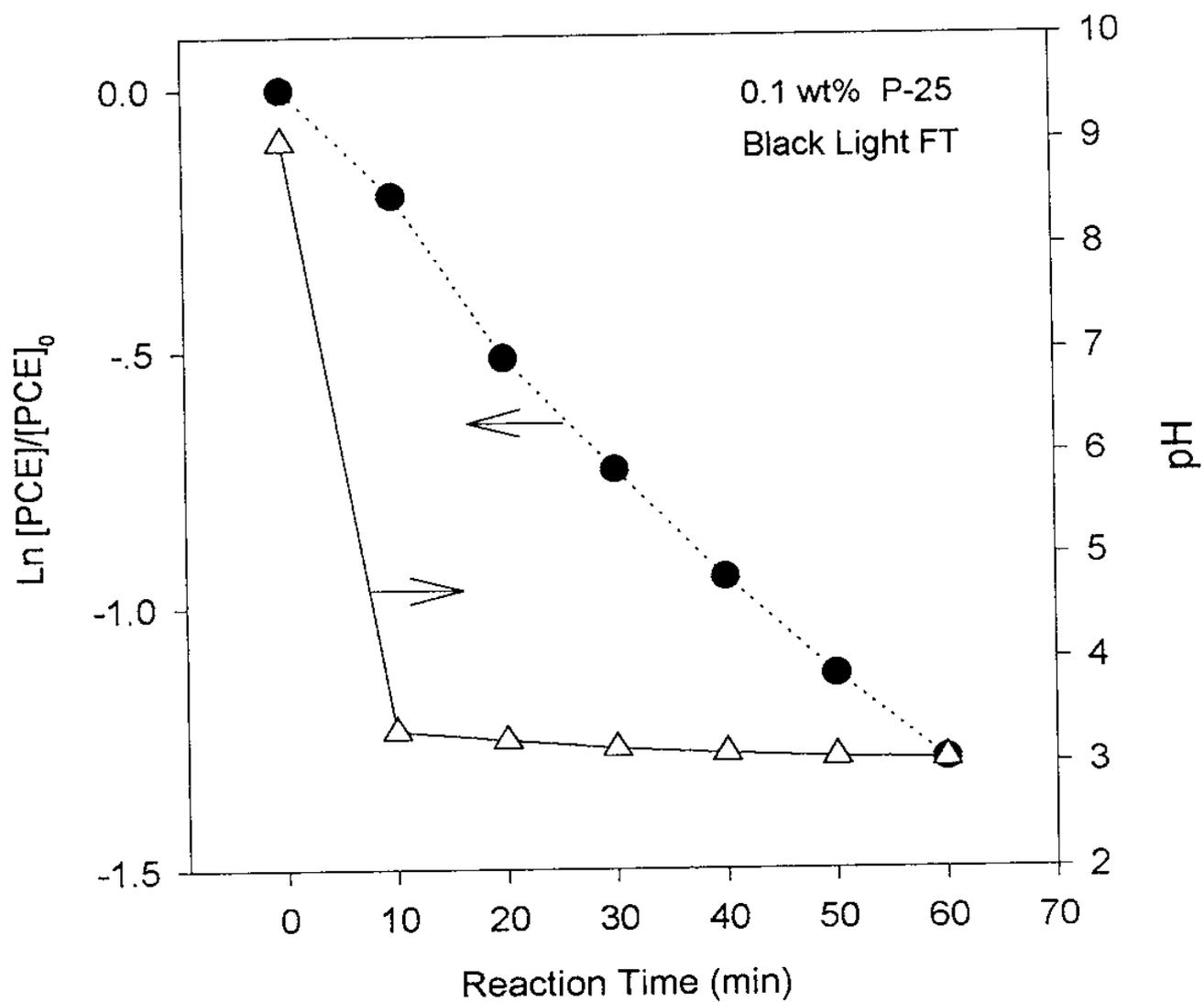
본 실험결과는 일반적으로 알려진 염소계 유기화합물 광분해반응에서 Hombikat 촉매의 활성도가 P-25 광촉매 보다 더 높다는 결과와 상반되는 것이다. 하지만 이결과는 단순히 촉매 0.1 wt% (1g/L)에서의 결과를 비교한 것으로서 다른 조건에서의 결과와 좀더 수반되어야 할 것이며, 이러한 현상을 이해하고 규명하는데는 촉매의 particle size에 따른 광에너지와의 관계 등 앞으로 계속적인 연구가 뒤따라야 할 것이며, 광분해반응 속도에 가장 중요한 요인이 무엇인가를 찾는것이 또한 연구과제가 될 것이다.

(2) pH의 영향 관찰

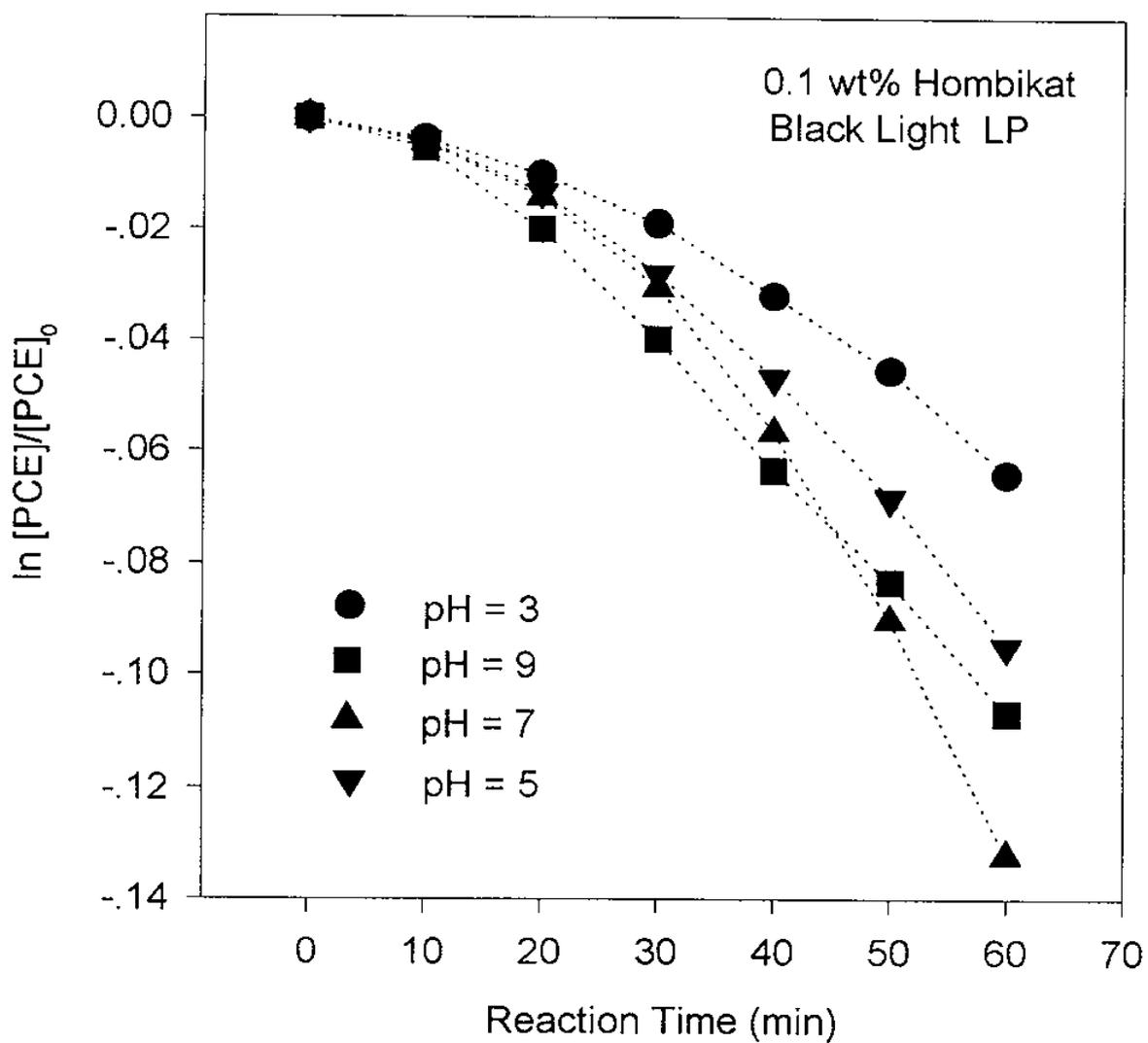
PCE 및 TCE 광분해 반응은 용액의 pH 상태에 따라 반응분해속도가 영향을 받게 되며, 반응이 진행되는 동안 pH 값은 급속히 감소하는 것으로 관찰되었다. [Fig 4.8]는 초기 pH 9에서 반응시간에 대한 PCE의 분해속도를 나타내고 있으며 반응시작 후 10 min 이내에 pH는 9에서 3.2로 떨어졌다. 이는 반응진행 동안에 많은 양의 수소 이온이 생성되고 있는 것으로 사료된다. 또한, OH 라디칼 mechanism을 적용하면 촉매 표면에 흡착된 물분자가 촉매표면에 존재하는 hole과 반응하여 H⁺ 및 OH 라디칼을 생성하며, OH 라디칼은 곧 유기화합물과 반응하여 감소하게 되며 상대적으로 H⁺ 이온이 많아져서 pH를 감소하게 하거나 또한 H₂ 분자들로 전환될 수 있으리라 추측된다.

pH 영향을 자세히 관찰하기 위하여 초기 반응물의 농도에 NaOH 용액을 첨가하여 원하는 pH에 조정하였으며 그 때를 초기 pH로 하여 실험을 수행하였다. [Fig 4.9]는 여러 가지 초기 pH 상태에서 반응시간에 대한 PCE 분해반응의 결과를 나타내고 있으며 반응시작 10분 이내에 초기 pH 값들이 모두 3 근처로 낮아졌다. 분해반응속도 또한 초기 pH 상태에 따라 달랐지만, 빠른 시간내에 pH 값이 3 근처로 떨어졌기 때문에 정확한 pH 영향을 관찰하는데 어려움이 있었다. [Fig 4.10]도 또한 여러가지 초기 pH 상태에서 반응시간에 따른 TCE 분해반응을 나타내고 있으며 초기 pH=9에서 분해반응이 가장 잘 일어났으며 초기 pH=3에서 가장 느리게 진행되었다.

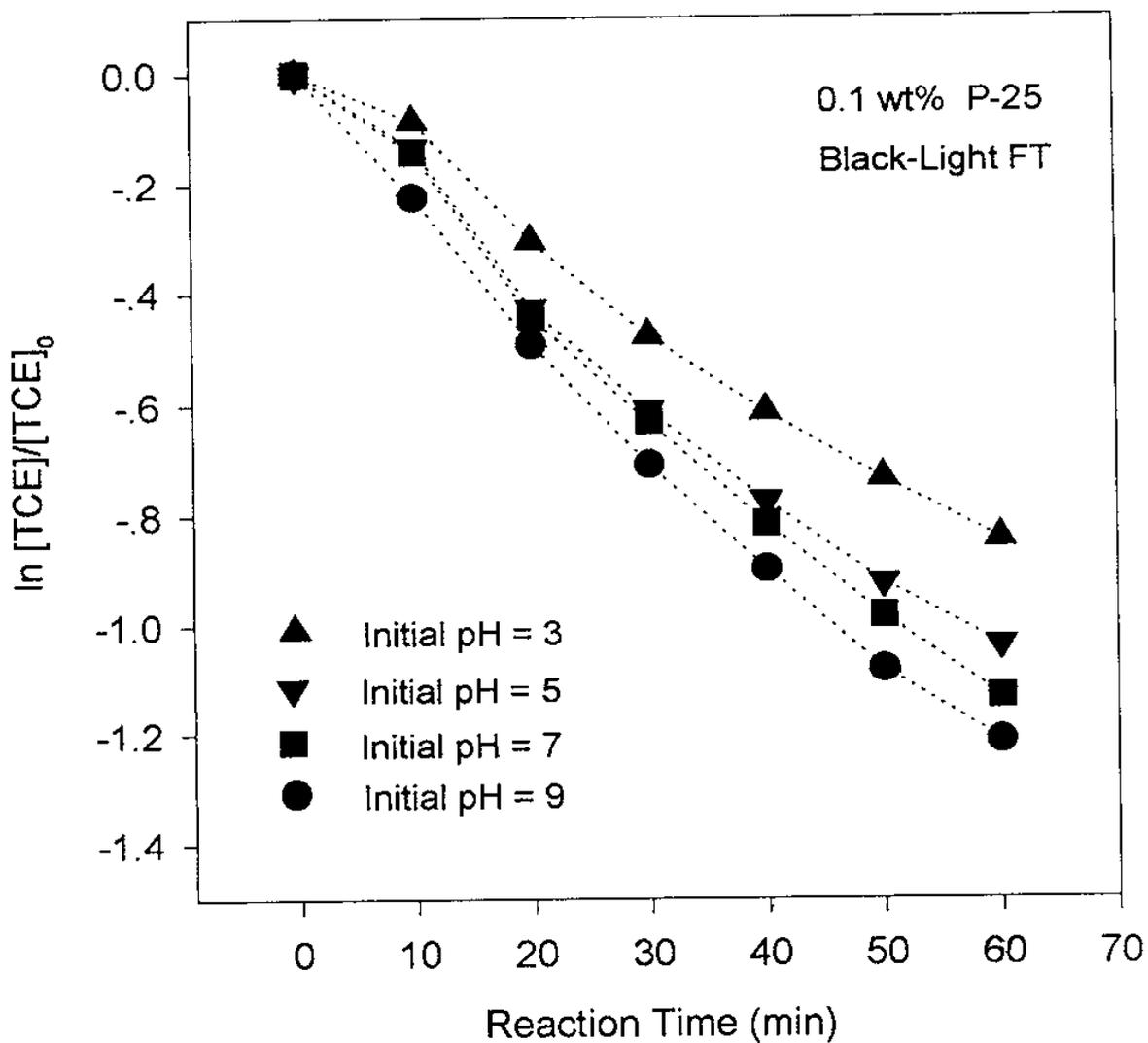
[Fig 4.11]는 여러가지 pH상태에서 $\ln [TCE]/[TCE]_0$ 에 대한 반응시간을 나타냈으며 각 반응에서의 pH는 0.1 N 농도의 NaOH을 계속적으로 첨가하여 초기 pH를 유지시키면서 반응을 진행시켰다. TCE 분해반응은 pH 5에서 가장 빨랐으며 pH 3에서 가장 느리게 나타났다. pH 5에서부터 9까지의 범위에서는 pH가 증가하므로서 TCE 분해반응속도가 감소함을 보여주고 있다. 이는 OH 라디칼의 생성속도와 유기화합물 수용액상에서 촉매 particle의 상태가 중요한 인자가 되고 있음을 나타내고 있다. TiO_2 분산도는 pH에 영향을 많이 받았으며, 분산된 촉매 particle은 pH 5와 7 사이에서 서로 응집되는 현상을 보였다. 하지만, pH 5이하나 9 이상에서는 다시 particle들이 잘 분산되었다. 이러한 현상은 제타전위에 따른 촉매 표면의 전하 상태에 기인하는 것으로 보고되고 있으며 이는 곧 촉매의 활성도에 영향을 주는 것으로 설명될 수 있다. 또한, 적정액으로 쓰이는 NaOH용액도 염소계 유기화합물의 분해반응 속도에 크게 영향을 주고 있음을 추측할 수 있었다. 이것은 NaOH가 물에 해리되면서 많은 양의 OH이온을 만들고 OH이온들은 촉매표면에 분산되어 있거나 흡착 상태로 존재하여 OH라디칼 생성에 영향을 미치는 것으로 추측할 수 있다. 여러가지 pH영향 관찰 실험으로부터 최적의 TCE 분해반응은 pH



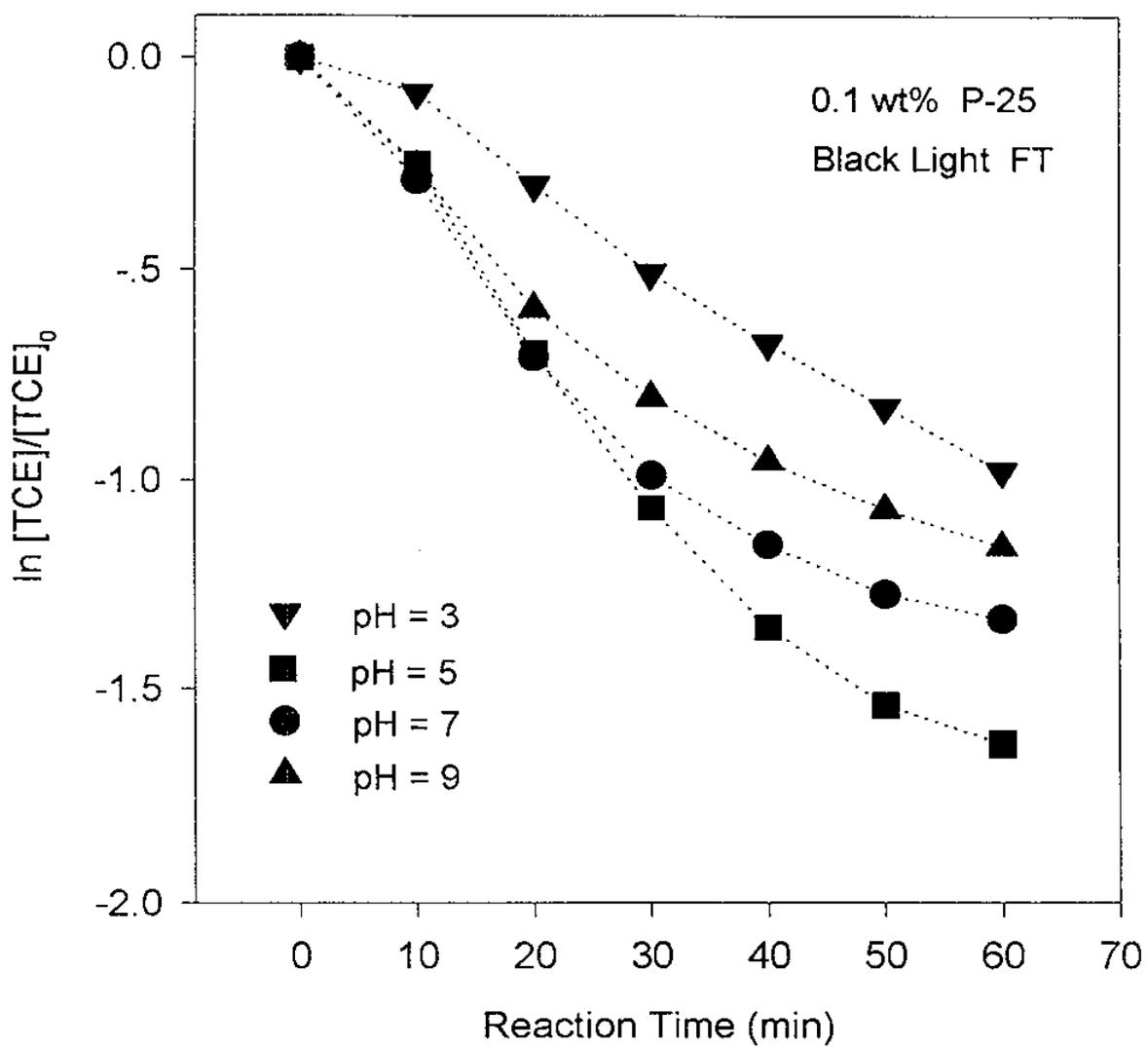
[Fig 4.8] The effect of pH on photocatalytic decomposition of PCE.



[Fig 4.9] The effect of initial pH on photocatalytic decomposition of PCE.



[Fig 4.10] The effect of initial pH on photocatalytic decomposition of TCE.

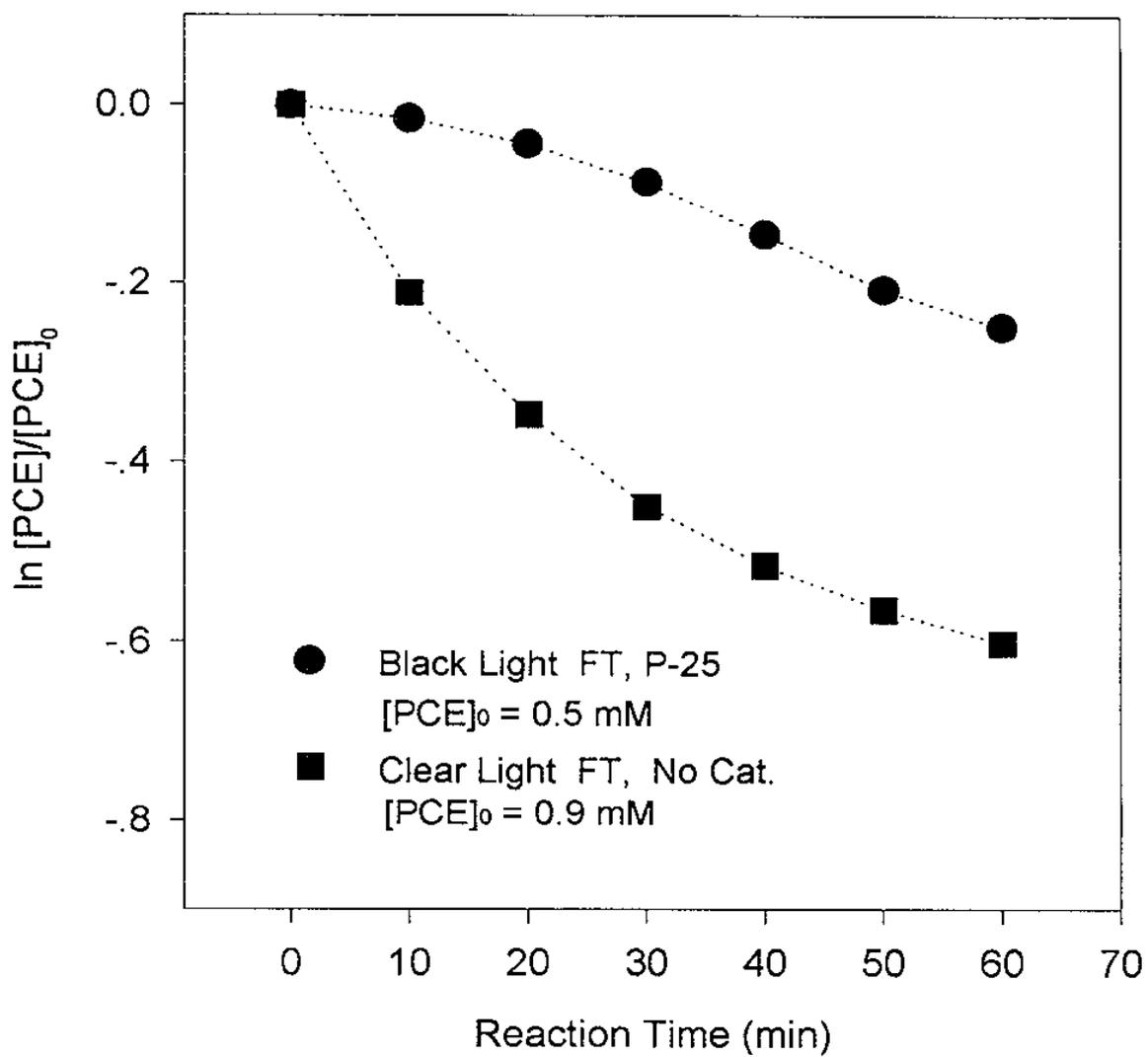


[Fig 4.11] The effect of on photocatalytic decomposition of PCE.

4와 7 사이에 존재하고 있음을 알 수 있다. 하지만 이것은 pH 영향만을 고려한 것으로 촉매가 다르거나 유기화합물의 농도, 빛의 세기에 따라 최적의 pH 조건은 달라지리라 생각되며, 그밖의 parameter 영향과 함께 고려하여 분해반응을 이해하는 것이 바람직하리라 사료된다.

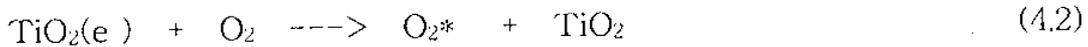
(3) 산소 부족상태에서의 광반응 관찰

광분해 반응시 산소의 역할은 매우 중요한 부분으로 알려지고 있다. 촉매에 광에너지를 조사 (Irradiation)했을때 촉매 표면 (conduction band)에 생성되어 존재하는 electron를 표면에 흡착되어 있는 산소가 이를 받아들여 산소라디칼 이온인 O_2^{*-} 이나 HO_2^* 등을 생성시켜 직접 반응에 참여 하고 전자를 소비하게 하는 것으로 알려지고 있다. 이는 촉매표면에 생성된 전자가 valance band에 존재하는 hole과의 재결합반응을 방지하는 역할을 하는 것으로도 알려져 있다. 본 실험에서는 산소 부족조건을 만들어 산소의 역할을 관찰 하고자 하였으며, 광촉매 분해반응과 직접적인 광분해 반응을 수행하여 비교 검토 하였다. 실험실 증류수에 질소를 3시간 동안 불어 넣어 물속에 남아 있는 산소를 제거하였다. 다시 TiO_2 촉매를 첨가한후 질소 공급하에서 30분 동안 교반하였다. PCE 0.149g을 순환저장조에 넣어 0.9 mmole을 만들었으며 밀폐한 후 30분 동안 순환하였다. 수소원자가 포함되어 있지 않는 PCE가 선택되었으며 PCE 촉매 분해반응에는 검은색 형광 Lamp (360 nm)를 사용하여 수행하였으며, 직접적인 광반응은 광촉매 분해반응의 조건들과 실험조건을 거의 같게 하였으며 촉매를 사용하지 않고 무색의 형광 lamp을 사용하는 것이 달랐다. [Fig 4.12]는 산소부족상태하에서 TiO_2 촉매를 사용했을때와 촉매를 사용하지 않았을 때의 결과를 나타내고 있다. 산소 공급 없이도 PCE가 분해되었으나 반응속도는 매우 느리게 진행되었다. 이는 식(4.2)에 나타나는 바와 같이 광분해 반

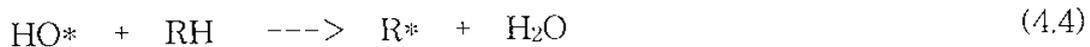


[Fig 4.12] The photocatalytic decomposition of PCE under oxygen-deficient condition.

응에 있어서 산소는 매우 중요한 역할을 하고 있음을 살펴볼 수 있다.



짧은파장 (253.7 nm)을 갖는 광원은 그 자체만으로 소량의 OH라디칼을 만들어 반응에 직접 참여하여 유기화합물을 분해하는 것으로 사료되었다. (식(4.2) 와 식 (4.3)).



또한 짧은 파장의 광원은 112 kcal/mole의 에너지를 갖고 있기 때문에 C-Cl bond가 갖고 있는 에너지 79 kcal/mole보다 충분히 크며 이는 Cl이 C-Cl결합으로부터 이탈하여 분해반응이 일어날 수 있음을 추측할 수 있다.

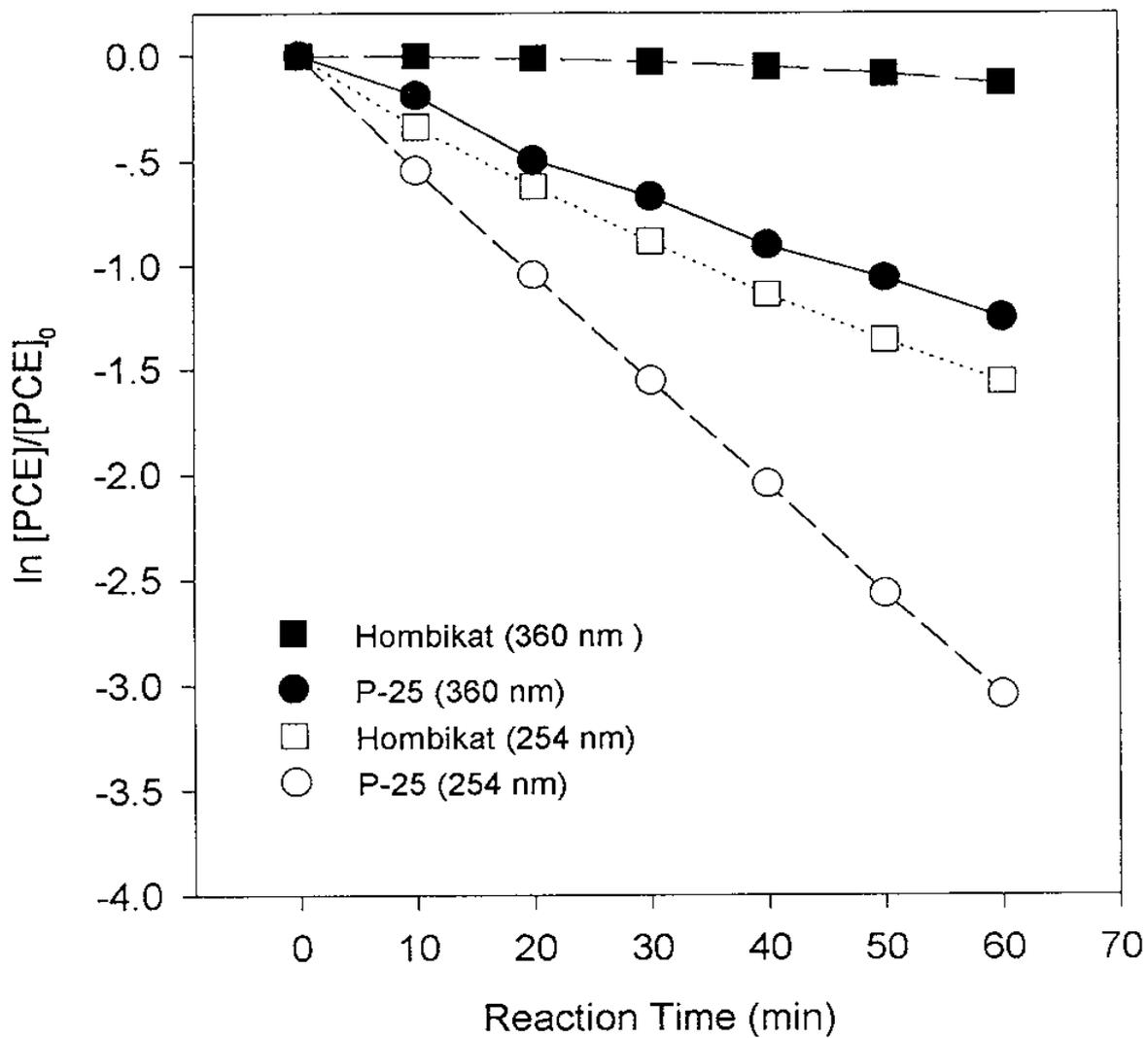


DCA 분해반응도 PCE에서와 같은 방법으로 파장이 짧은 (253.7 nm), 즉 에너지가 큰 광원에서 촉매를 사용하지 않고 실험을 행하였지만 반응은 일어나지 않았다. 이는 PCE와 DCA에서의 C-Cl의 bond energy가 서로 다를 수 있다는 것을 보여주고 있으며, 비록 파장이 짧은 광원의 에너지로는 DCA를 분해하게 하는데 충분하지 않거나 분자구조 및 또다른 원인등에 의해 직접적인 광산화분해가 일어나지 않고 있음을 알 수 있다.

(4) 광원에 의한 영향

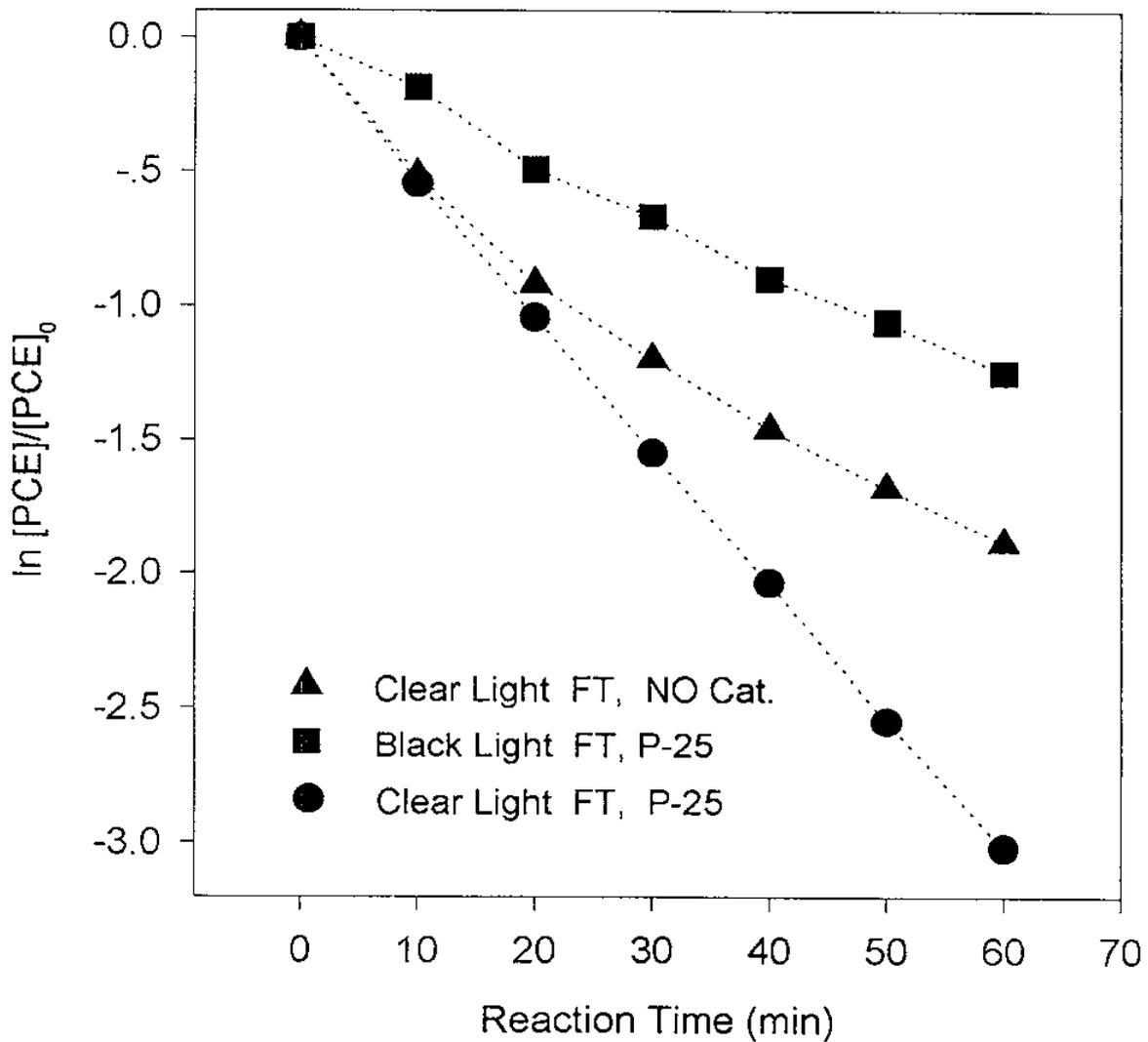
직접적인 광반응 (direct photolysis)을 조사하기 위하여 PCE 및 TCE가 사용되었으며 광원은 무색형광 lamp (253.7 nm)와 검은색 형광 lamp (360 nm)이 사용되었다. PCE 및 TCE가 360 nm의 파장에서는 반응이 일어나지 않았으나, 253.7 nm의 파장에서는 광촉매 없이도 PCE 및 TCE가 60 min 동안에 초기농도의 약 80% 정도가 분해되고 있음을 관찰할 수 있었다. [Fig 4.13]은 파장이 다른 두 광원에서 두 종류의 광촉매를 사용하여 PCE의 산화분해정도의 변화를 관찰한 것이다. 앞서도 설명한 바와 같이 파장이 작은, 즉 에너지가 큰 광원에서 분해반응이 빠르게 일어나고 있음을 보여주고 있으며 Hombikat (Anatase) 촉매 보다는 P-25 (Anatase+Rutile) 광촉매를 사용할 때가 보다 활발하게 진행되었음을 알 수 있다.

[Fig 4.14]은 세가지 다른 조건에서 반응시간에 따른 PCE의 분해 결과를 비교하였다. P-25 촉매 및 검은색 형광 lamp (360 nm)을 사용시 가장 낮은 분해율을 나타내고 있으며 예측한 바와 같이 무색 형광 lamp (253.7 nm)에서 P-25 촉매를 사용할 때 가장 높은 분해율을 보였다. 하지만 촉매를 사용하지 않는 무색 형광 lamp만의 조건에서 PCE 분해속도가 검은색 형광 lamp에서 P-25 촉매를 사용할 때 보다 더 좋았다. [Fig 4.15]도 또한 [Fig 4.14]과 같이 세가지 다른 조건에서 반응시간에 따른 TCE 분해 결과를 비교하였다. 촉매를 사용하지 않고 무색 형광 lamp하에서 TCE의 분해율이 가장 낮았으며 무색 형광 lamp와 촉매를 같이 사용한 경우가 가장 좋았다. DCA는 촉매 없이 무색 형광 lamp만으로는 반응이 일어나지 않았으며 다른 두 조건에 대한 분해반응의 경향 및 결과는 [Fig 4.16]에서 보듯이 PCE와 TCE의 결과와 유사했다.

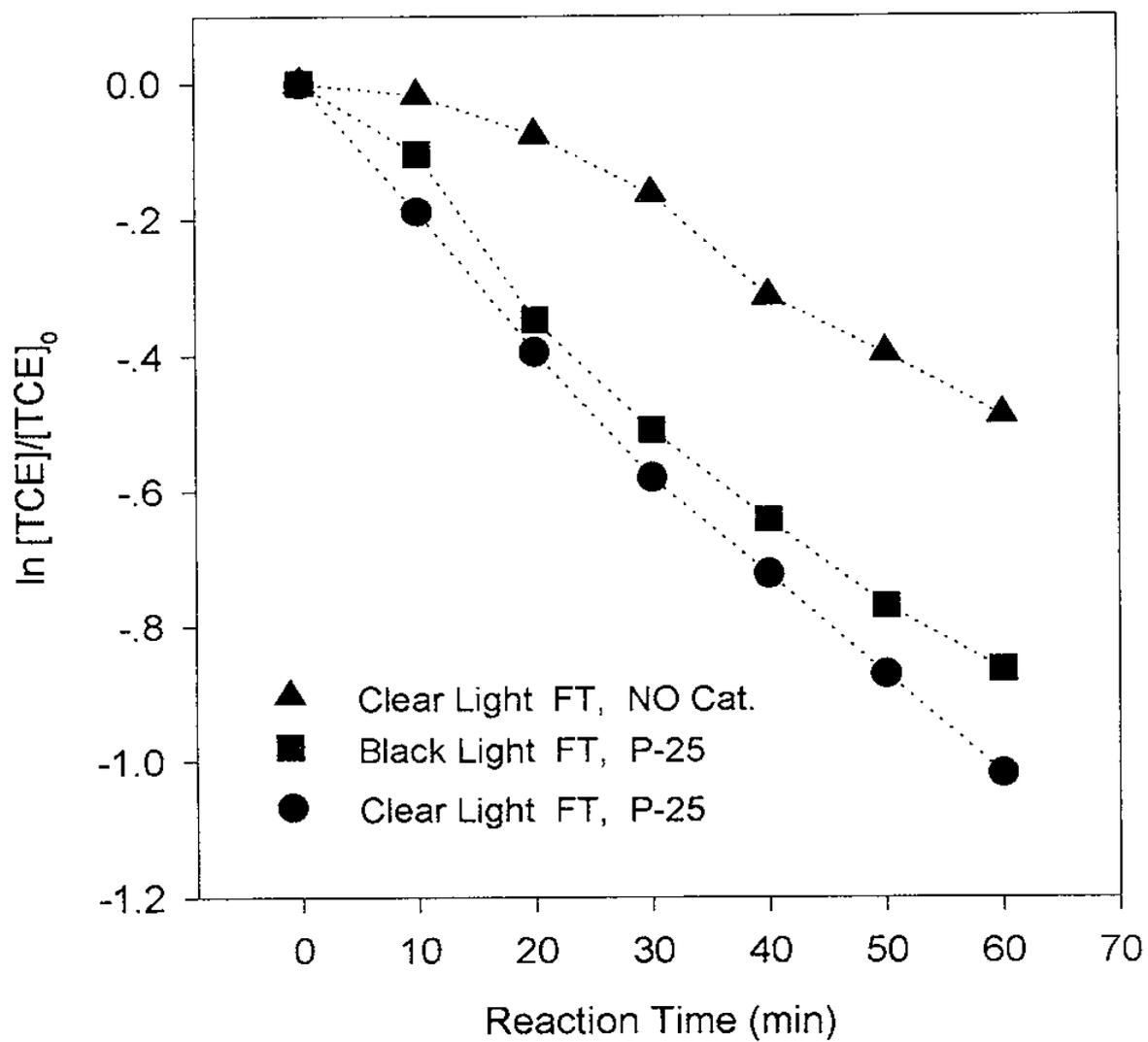


[Fig 4.13] The photocatalytic decomposition of PCE.

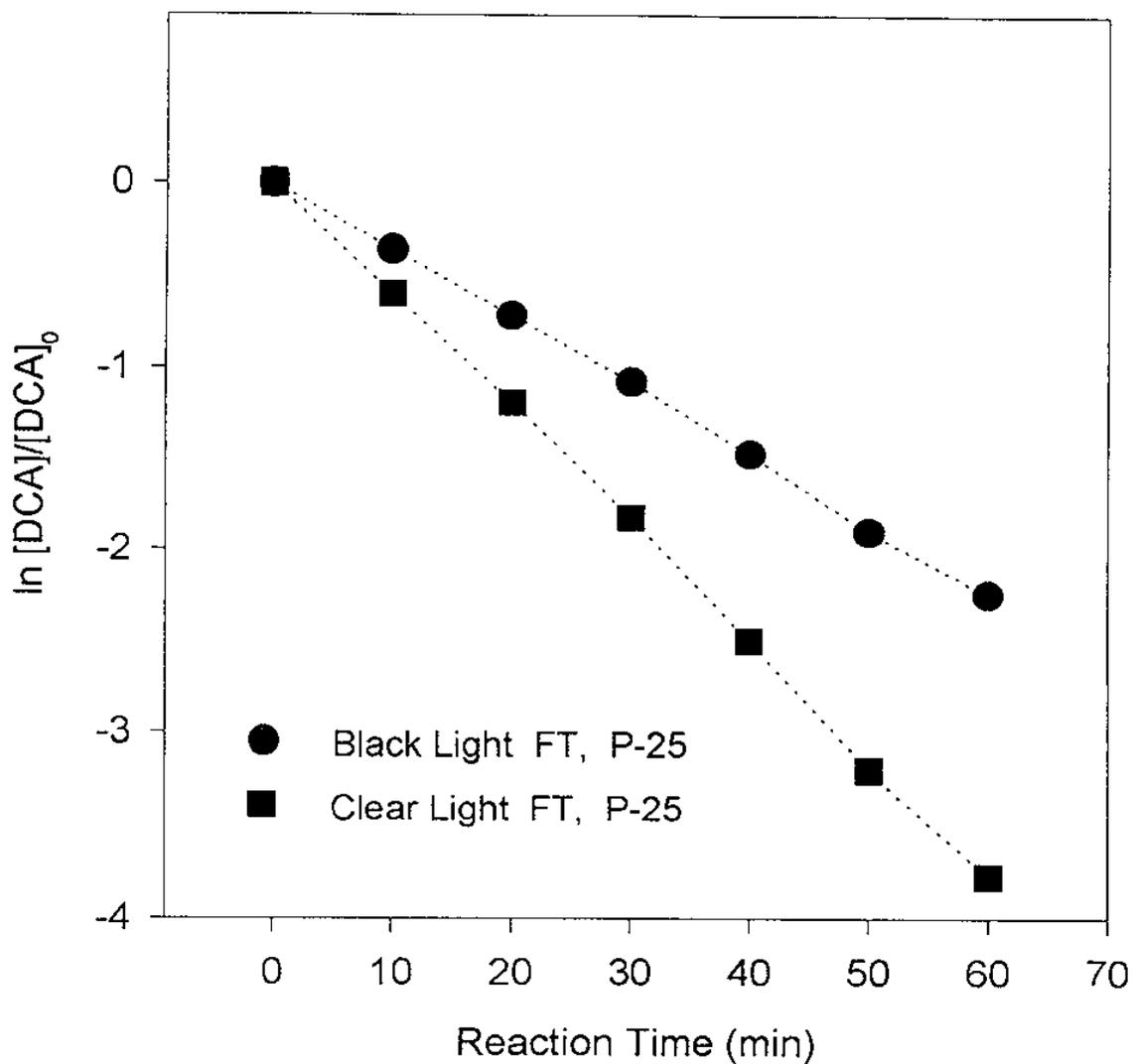
Detox. of PCE (by Chloride)



[Fig 4.14] The effect of light source on photocatalytic decomposition of PCE.



[Fig 4.15] The effect of light source on photocatalytic decomposition of TCE.



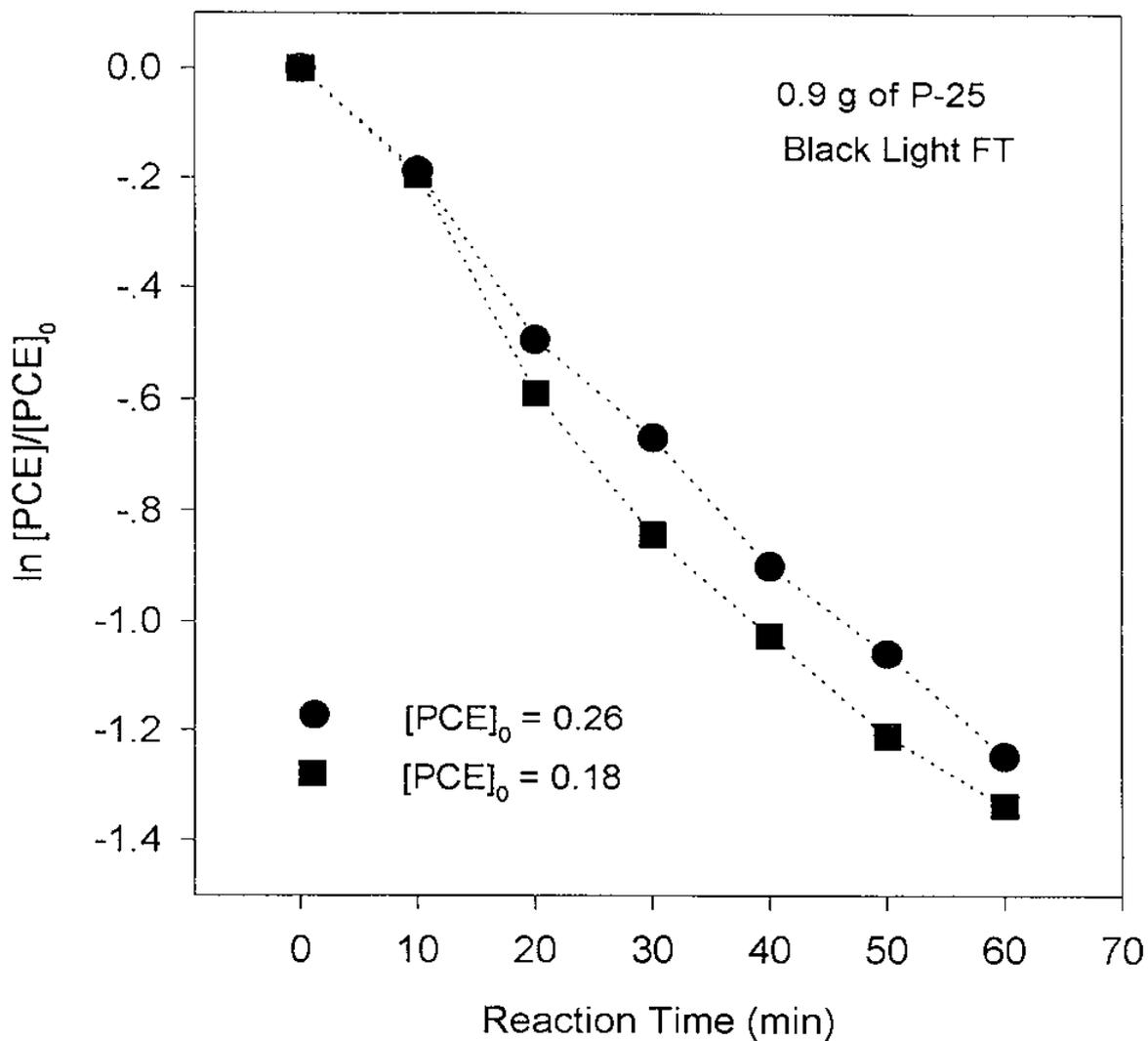
[Fig 4.16] The effect of light source on photocatalytic decomposition of DCA.

(5) 초기농도의 영향 관찰

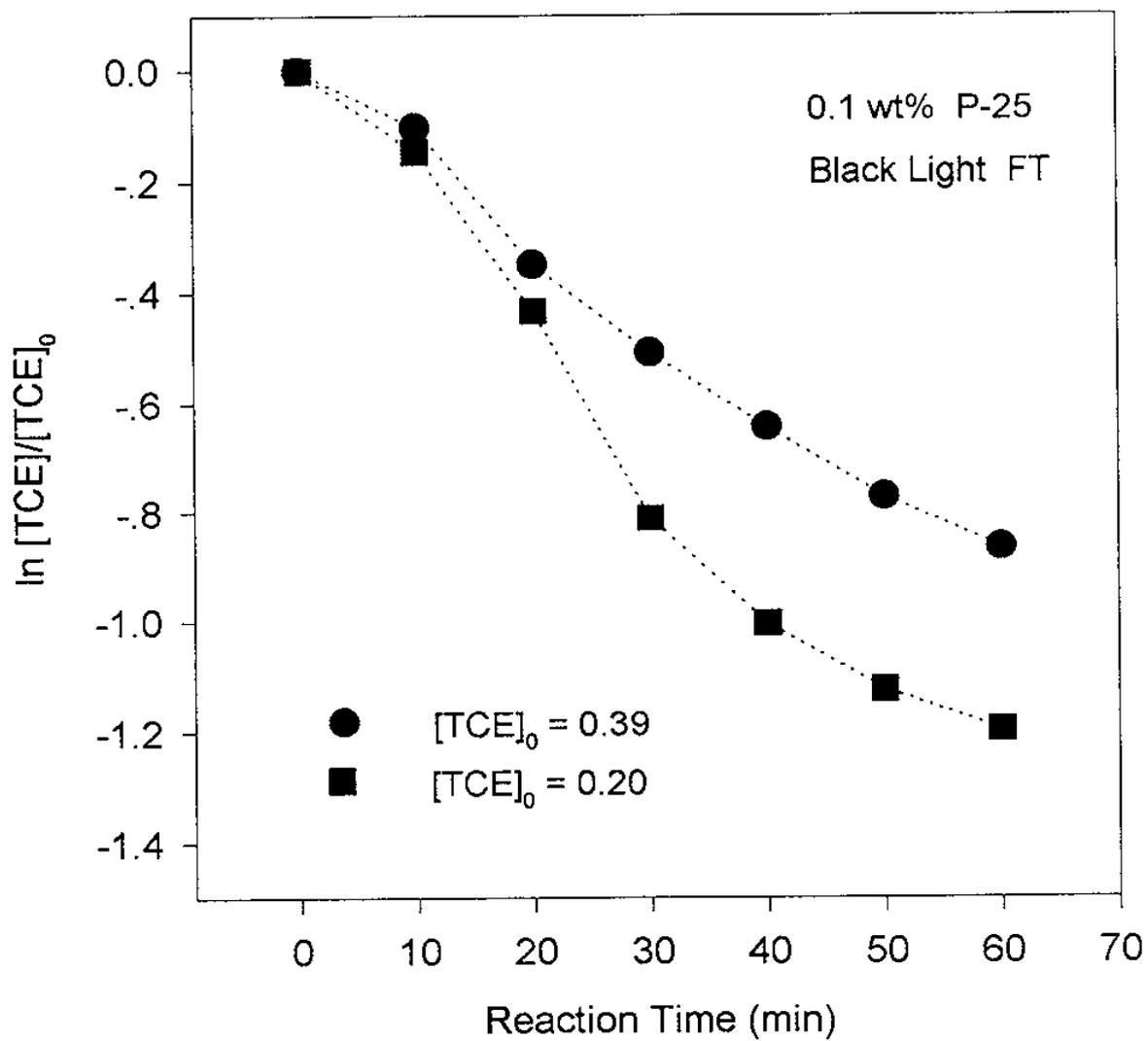
반응물의 초기농도는 각 물질의 물에대한 용해도 및 휘발성을 고려하여 선정하였다. 본 실험에 사용된 염소계 유기화합물 (PCE, TCE 및 DCA)의 분해반응은 초기농도에 무관하게 대체로 1차 반응식에 잘 일치 하였다. [Fig 4.17]부터 [Fig 4.19]까지는 각각의 PCE 및 TCE, DCA에 대한 광반응 실험을 초기 농도를 다르게 하였을때의 결과를 비교 검토한 것이다. 분해 반응속도는 초기농도에 영향을 받고 있음을 관찰 할 수 있으며 반응물의 초기농도가 증가하므로써 분해반응속도는 감소하고 있음을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 각 반응물에 대한 결과가 모두 유사하게 나타났다. 이는 반응이 주로 촉매표면에서 매우 빨리 일어난다고 가정하면 순환되는 촉매 particle이 반응기를 통과할 때만 반응이 일어나서 반응물의 순환속도 및 물질전달 속도, OH 라디칼 농도에도 영향을 받고 있음을 추측할 수 있다.

(6) 이성분 혼합물의 광반응

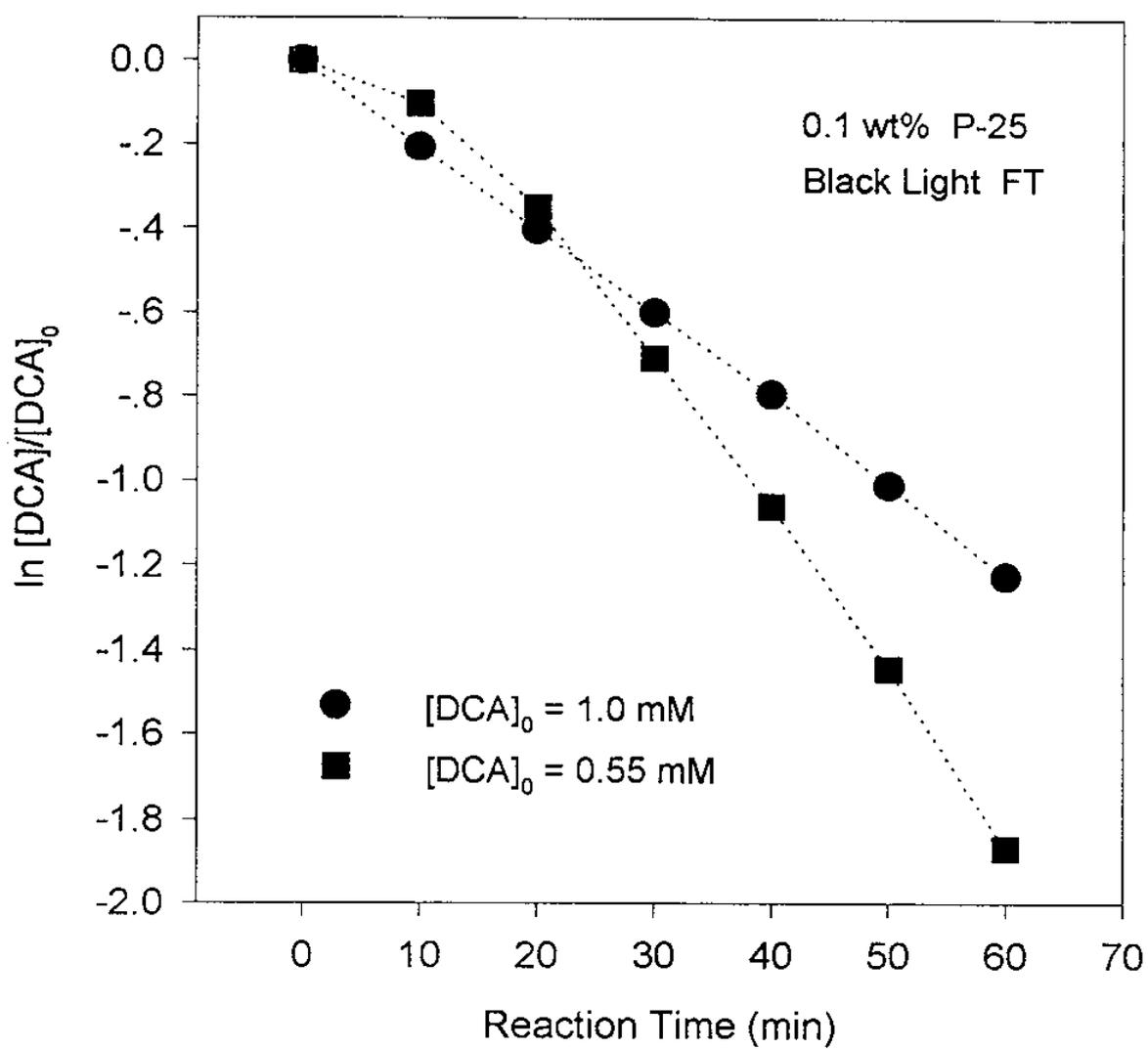
PCE 및 TCE 각각의 단일성분 용액에 대한 실험과 PCE와 TCE을 혼합한 이성분계 용액을 사용해서 실시한 광분해 실험결과를 비교하여 <Table 4.3>에 나타냈다. PCE 및 TCE의 광분해반응은 단일성분 용액에서 그 분해반응속도가 이성분계에서 보다 빨리 진행되었다. 이성분계에 있어서 각 성분은 서로의 반응을 간섭 또는 방해작용을 하면서 일어나고 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 각 성분이 OH 라디칼과의 경쟁반응을 통하여 반응이 일러나는 mechanism에 의하여 설명할 수 있으며 일반적으로 TCE가 PCE보다 OH 라디칼과의 반응성이 더 뛰어난다고 알려져 있다. 이는 본 실험결과와도 잘 일치 되고 있음을 보여주고 있다.



[Fig 4.17] The effect of initial source on photocatalytic decomposition of PCE.



[Fig 4.18] The effect of initial source on photocatalytic decomposition of TCE.



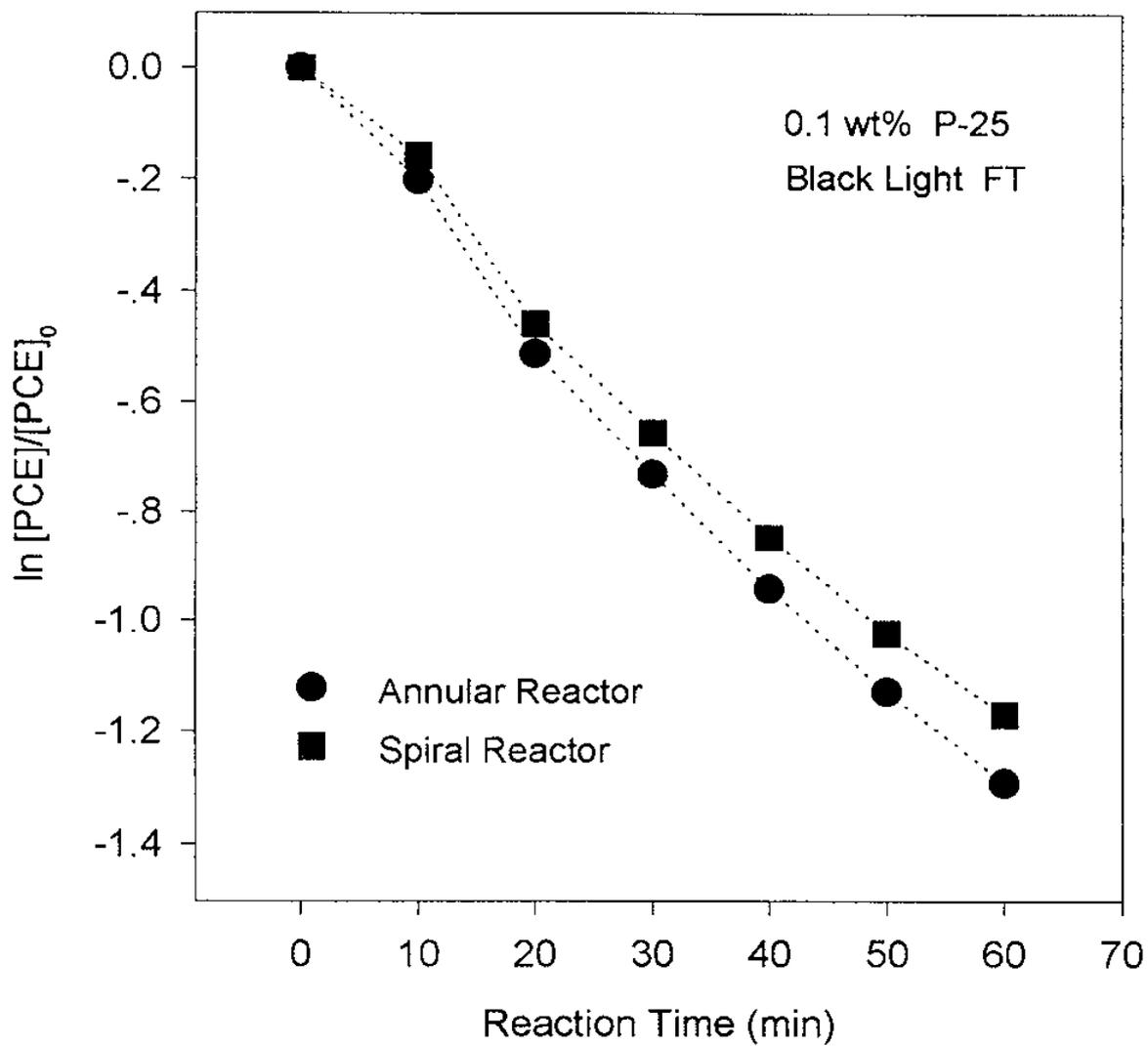
[Fig 4.19] The effect of initial source on photocatalytic decomposition of DCA.

<Table 4.3> Photodegradation Rates for PCE and TCE

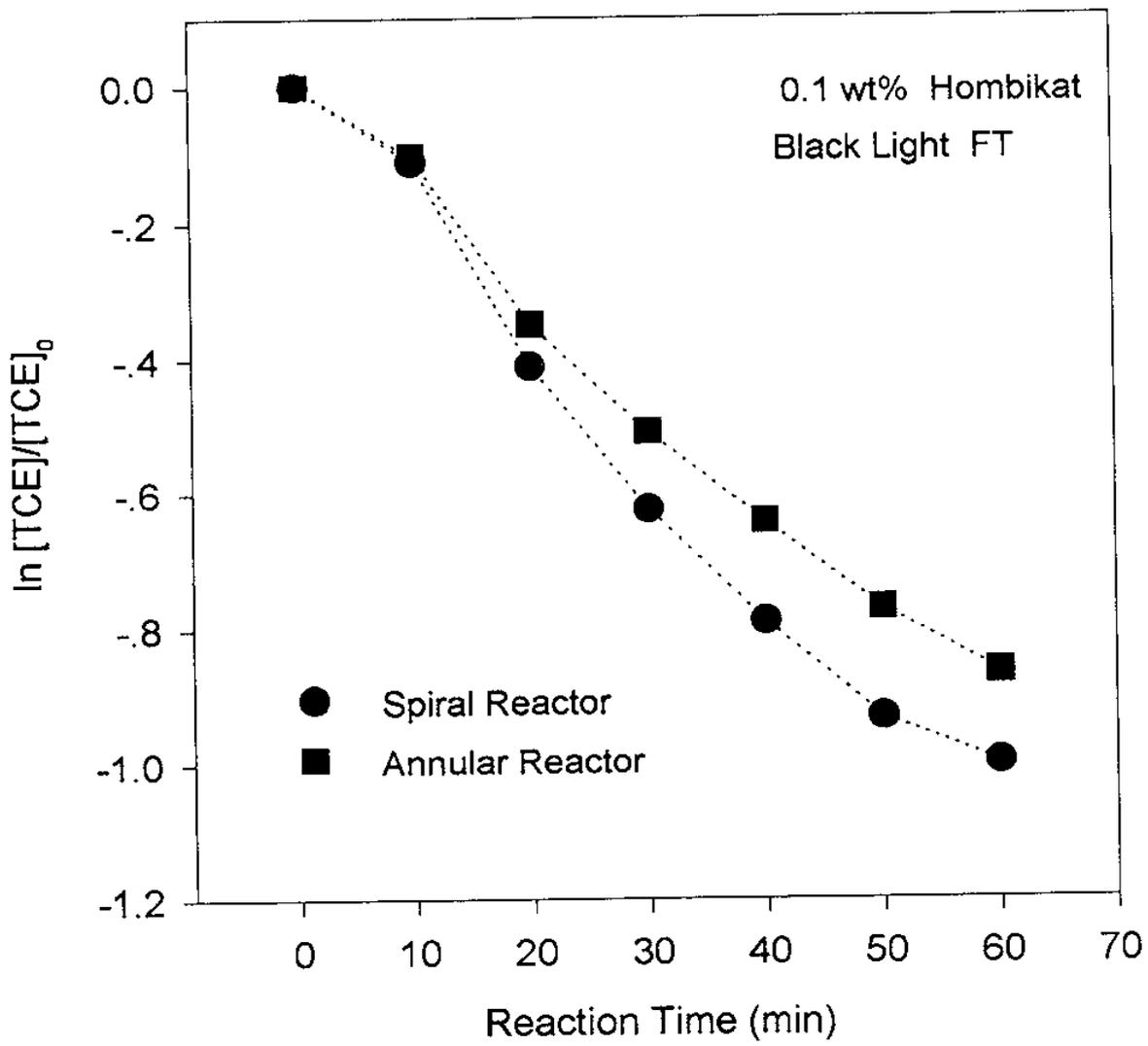
Compounds	Catalyst	Surface Area	Initial conc. mMole	Apparent first-order rate constant (min ⁻¹)
PCE	P-25	50 m ² /g	0.19	0.084
TCE	P-25	50	0.21	0.074
PCE & TCE	P-25	50	[PCE] ₀ =0.145 [TCE] ₀ =0.224	k _{pce} =0.044 k _{tce} =0.051
PCE & TCE	P-25	50	[PCE] ₀ =0.188 [TCE] ₀ =0.148	k _{pce} =0.045 k _{tce} =0.050

(7) 반응기 형태의 영향

광촉매반응에 있어서 반응기 형태 또한 중요한 부분이다. 광촉매가 광반응기에 잘 분산되게 디자인 하고 또한 빛을 효율적으로 조사받아 광촉매 표면에서의 반응이 잘 일어날수록 하는 것이 중요하다. 반응기 성능 및 효율에 대한 비교는 여러가지 parameter가 관련이 되겠지만 본 실험에서는 단순히 annular 형태의 반응기와 spiral 형태의 반응기를 사용하여 실험결과를 비교 검토해 보았다. Spiral 반응기는 비록 반응기의 용량은 작았지만 빛이 효율적으로 조사되어 광분해 반응이 annular형 반응기와 거의 유사한 정도의 효율에서 진행되고 있음이 관찰 되었다. [Fig 4.20]는 PCE 분해에 있어서 annular 형태의 반응기가 spiral 반응기에 비해 약간 우수한 것으로 나타나고 있다. [Fig 4.21] 또한 TCE에 대해 분해반응 실험결과를 비교하고 있으며 PCE 결과와 아주 유사하였다.



[Fig 4.20] Comparison of decomposition of PCE for different type of reactor.



[Fig 4.21] Comparison of decomposition of TCE for different type of reactor.

4.2.4. 결 론

염소계 유기화합물의 광반응이 UV 조사하에서 TiO_2 촉매와 함께 분해되었다. pH, 촉매, 광원, 초기농도, 혼합상태 등이 광분해반응의 중요한 parameter로 작용하고 있음을 관찰할 수 있었으며, 좀 더 광분해반응의 전환율을 높이기 위해서는 각 parameter들의 영향뿐 아니라 각 인자 간의 상호간섭, 광촉매의 선택과 pH 등 복합적인 최적 조건들이 존재함을 알 수 있었다. 또한 광분해 반응에 있어서 각 parameter이 반응에 얼마나 어떻게 영향을 미쳤는가를 비교 검토하였다. 파장에 따른 photon 에너지는 광분해반응에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었으며 파장이 짧은 즉 photon 에너지가 큰 UV는 그 자체 만으로도 PCE 및 TCE 를 분해할 수 있음을 관찰할 수 있었다.

4.3. DCA의 분해

광촉매 제조실험에서 언급한 바와같이 DCA는 휘발성이 없고, 유기산의 하나로 물에 잘 용해되어 광촉매의 효율을 관찰하는데 사용된 화학물질이다. DCA는 TCE의 광분해 과정에서 생성되는 by-product로서 매우 유해한 성분이다.

본 DCA 분해실험에서는 평판형 반응기를 사용하였으며, Hombikat TiO_2 slurry, 광환원법에 의하여 제조한 1 wt % Pt-doped Hombikat TiO_2 slurry를 흘려 보내면서 광분해능력을 관찰 비교하였다.

Fig 4.2.2는 본 실험의 반응 시스템을 도식화한 것이다. 광원으로는 20 W 급 UV lamp 10개를 사용하여 평판형 반응기에 빛을 조사하였다. 평판형 반응기는 50 cm x 60 cm 크기의 유리판 두장을 사용하였으며, 두 판간의 간격은 약 1.3 cm으로 반응기를 제작하였다. 평판형 반응기의 기울기는 약 45° 가 되도록 비스듬하게 설치하여 광을 조사하면서 실험을 수행하였다.

DCA의 반응여부, 즉 분해된 정도를 관찰하기 위하여 recirculation reservoir에 Cl 이온 전극을 장착하고, Orion 회사의 ion analyzer에 연결하여 일정한 시간별로 DCA의 분해반응에 의하여 생성되는 Cl이온의 농도를 측정하였다. 광축매는 1 g/l 의 농도를 사용하였으며, reservoir의 port를 통하여 용액에 산소를 계속적으로 공급 하였다. Watson Marlow 회사의 peristaltic pump를 사용하여 DCA 용액을 반응기에 공급하기 위하여 평판형 반응기 상단부에 plastic 튜브로 만든 distributor를 설치하였다. Distributer를 통하여 공급되는 용액은 평판 유리판에서 자유낙하로 흘러 내려 가게 하였다. DCA의 농도는 1 mM을 사용하였으며, 완전분해가 이루어 지면 최종 Cl 이온의 농도는 약 71 ppm이 처리수에 용존하게 된다.

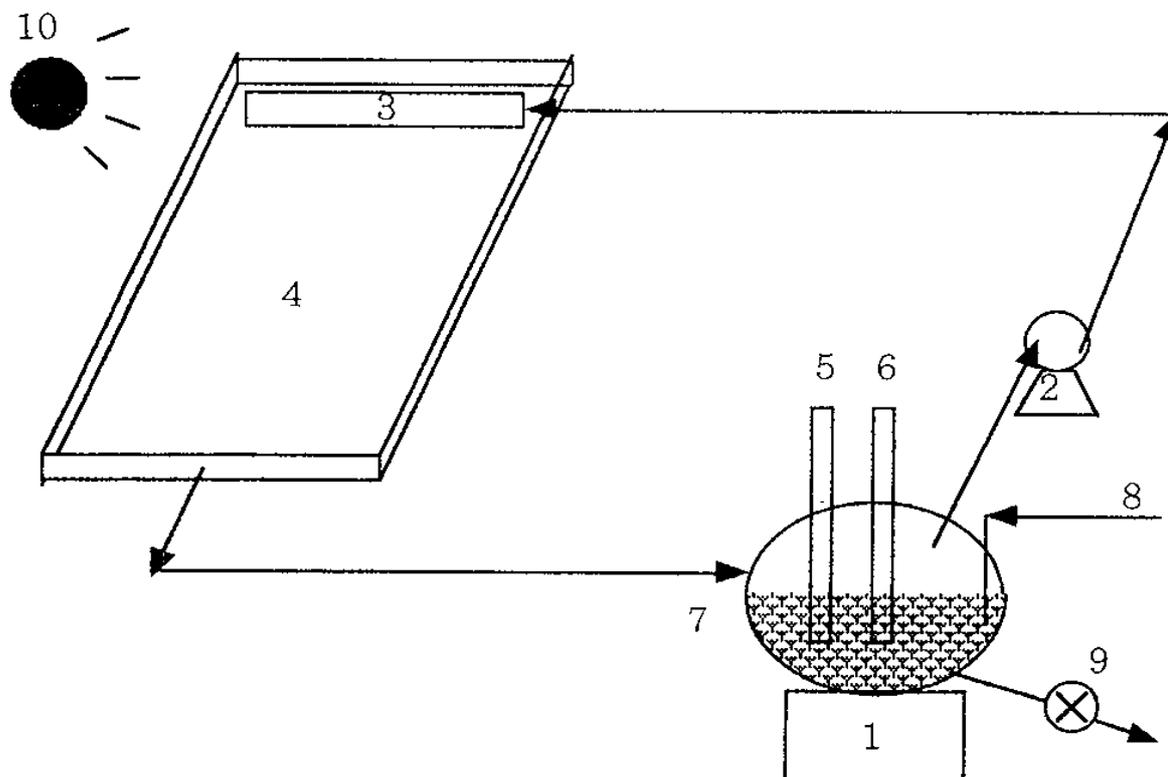
평판형 광화학 반응기에 공급되는 유량의 영향을 관찰하기 위하여 344 ml/min 450 ml/min 그리고 780 ml/min 의 세 가지 유량을 적용하였다.

Fig 4.23는 유량이 344 ml/min 일 경우 광 조사시간별 Cl ion의 농도를 측정하여 나타낸 그래프이다. 약 140 분동안의 광을 조사시킨후 Cl ion의 농도가 약 45 ppm이 생성되어 DCA의 분해율이 약 63 %에 다달았음을 알 수 있다.

Fig 4.24는 DCA용액의 유량이 450 ml/min 일 경우 광 조사시간별 Cl ion의 농도를 측정하여 나타낸 그래프이다. 약 120 분의 광 조사시간후 Cl ion의 농도가 약 31 ppm이 생성되어 DCA의 분해율이 약 44 %인 것을 알 수 있다.

한편, Fig 4.25는 DCA용액의 유량이 780 ml/min 일 경우 광 조사시간별 Cl ion의 농도를 측정하여 나타낸 그래프이다. 약 120 분의 광 조사시간후 Cl ion의 농도가 약 45 ppm이 생성되어 DCA의 분해율이 약 63 %인 것을 알 수 있다.

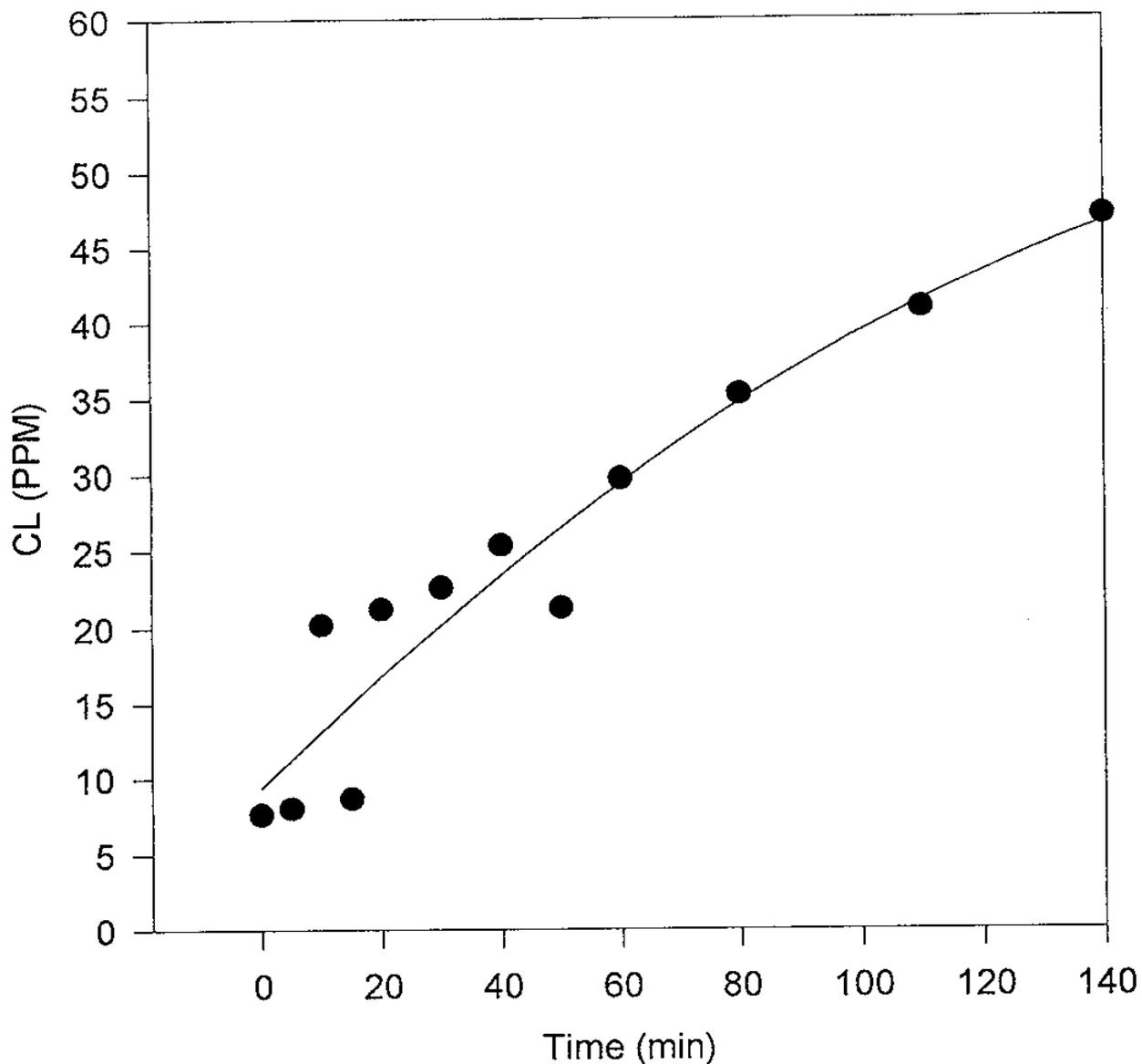
이들 결과로부터 집광 시스템이 필요없고, 설계 및 제작이 비교적 간단한 one sun 평판형 광화학 반응기의 기술적 타당성을 확보할 수 있었다. 다소의 광화학 시스템 개선 및 유량적용과 최적화 연구가 더 수행되면 경제성 있는 폐수처리 시스템에 가장 근접되어 있다고 할 수 있다.



- | | |
|-------------------------|-------------------|
| 1. Magnetic stirrer | 6. pH electrode |
| 2. Peristaltic pump | 7. Reservoir |
| 3. Solution distributor | 8. Oxygen |
| 4. Flat plate reactor | 9. Sampling valve |
| 5. Chloride electrode | 10. UV lamps |

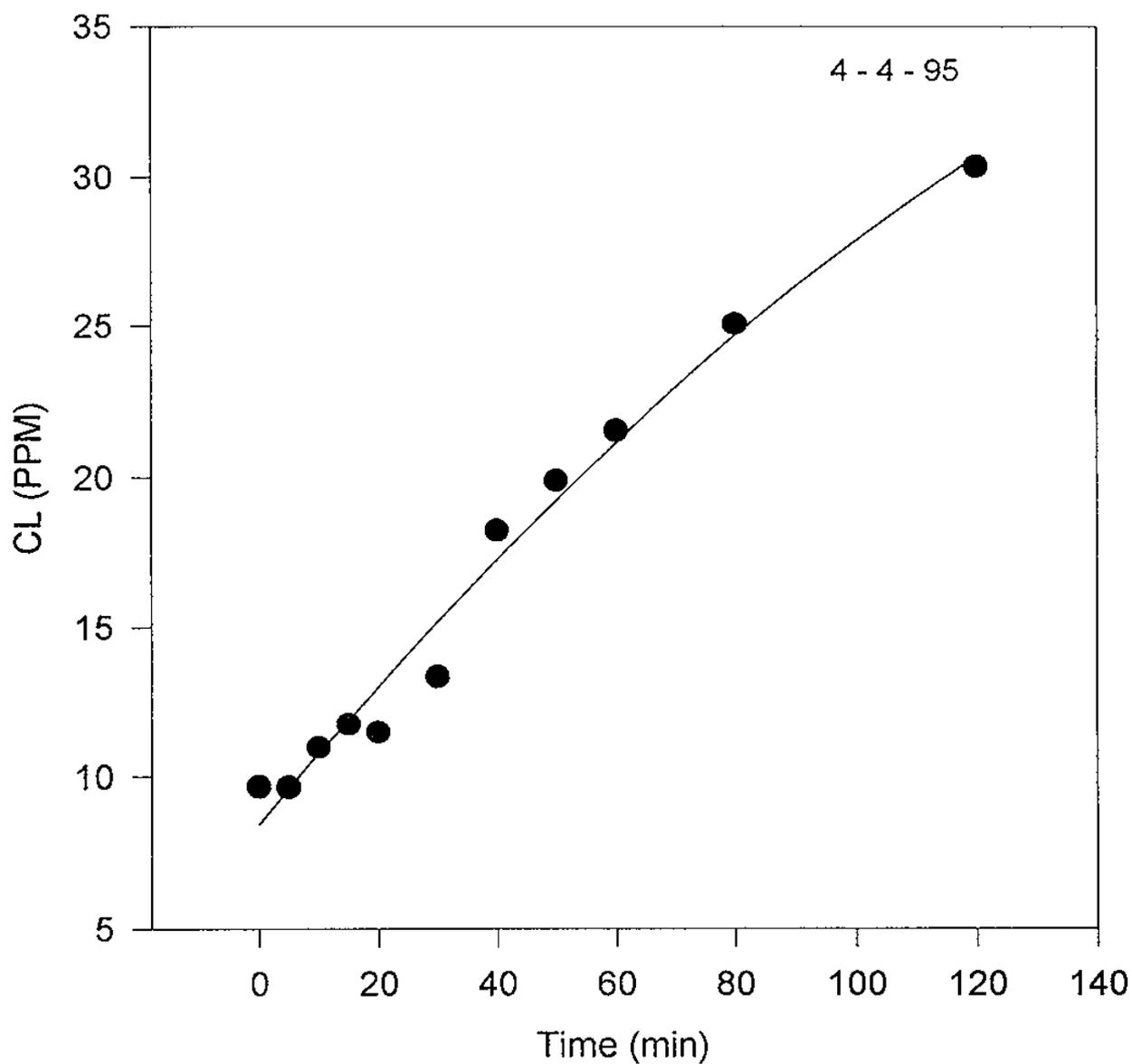
[Fig 4.22] Schematic diagram of flat plate photoreactor system.

Flat plate Reactor (DCA) : Flow rate 344ml/min



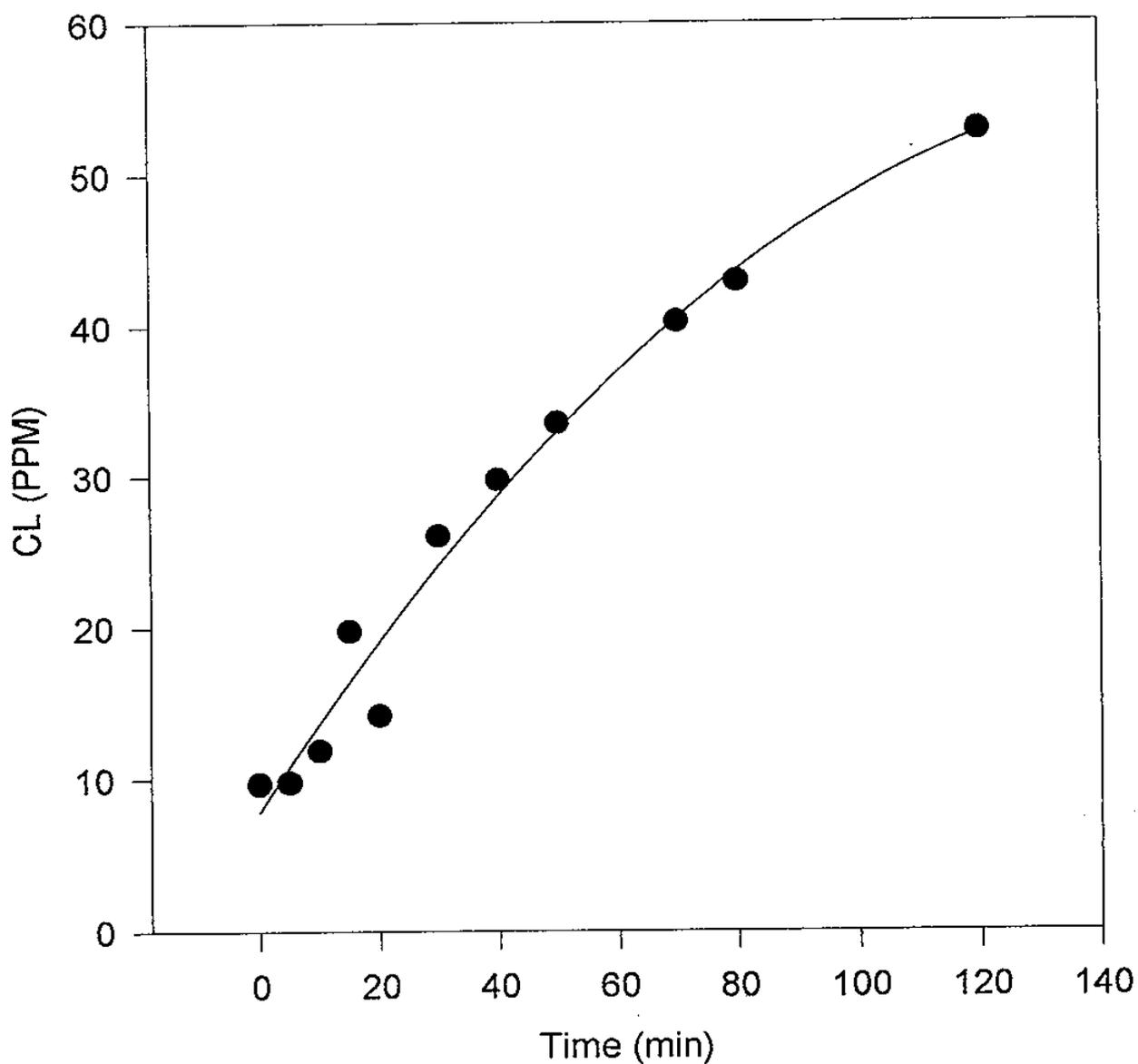
[Fig 4.23] Photocatalytic decomposition of DCA with a flat plate photoreactor (1g/ℓ 1wt% Pt-doped Hombikat TiO₂, flow rate=344ml/min, UV lamp, continuous O₂ sparging).

Flat plate Reactor (DCA) , 450 mL/min, Pt/Hombikat



[Fig 4.24] Photocatalytic decomposition of DCA with a flat plate photoreactor (1g/l 1wt% Pt-doped Hombikat TiO₂, flow rate=450ml/min, UV lamp, continous O₂ sparging).

Flat plate Reactor (DCA)



[Fig 4.25] Photocatalytic decomposition of DCA with a flat plate photoreactor (1g/ℓ 1wt% Pt-doped Hombikat TiO₂, flow rate=780ml/min, UV lamp, continuous O₂ sparging).

제 5 절 1톤급 처리용량의 parabolic trough type 태양반응기의 설치

본 절에서는 폐수처리용 태양반응기의 조속한 실용화를 추진하기 위한 단계로 옥외에 설치한 일일 처리용량 500 리터급 scale을 확대하고 보완하여 1 톤급 시스템을 설치하였다. 비록 자동화 제어나 최적화된 반응 시스템이 설치되지는 않았지만 대형 처리시스템의 최적 설계는 물론 최적 운전변수의 확정에 기본 자료를 제공할 것이다.

본 한국에너지기술연구소의 옥외 태양동산에 설치하였던 일일 처리용량 500 리터급 규모의 유독성 유기물 분해 처리시스템을 보완하여 1 톤급으로 확대하였다. 본 시스템 및 주변장치의 개요도를 Fig. 5.1에 나타내었다. 이 시스템을 이루고 있는 주 장비와 주변장치들을 소개하면 다음과 같이 요약할 수 있다.

시스템 구성 :

(1) 8 set의 parabolic reflectors

- reflecting material : 99.9 % 순도

0.5 mm 두께의 aluminium foil

- 반사율 : 약 84 %

- dimension : 길이 - 2.5 m

aperture area - 1.68 m²

- 50 - 60 sun 집광가능

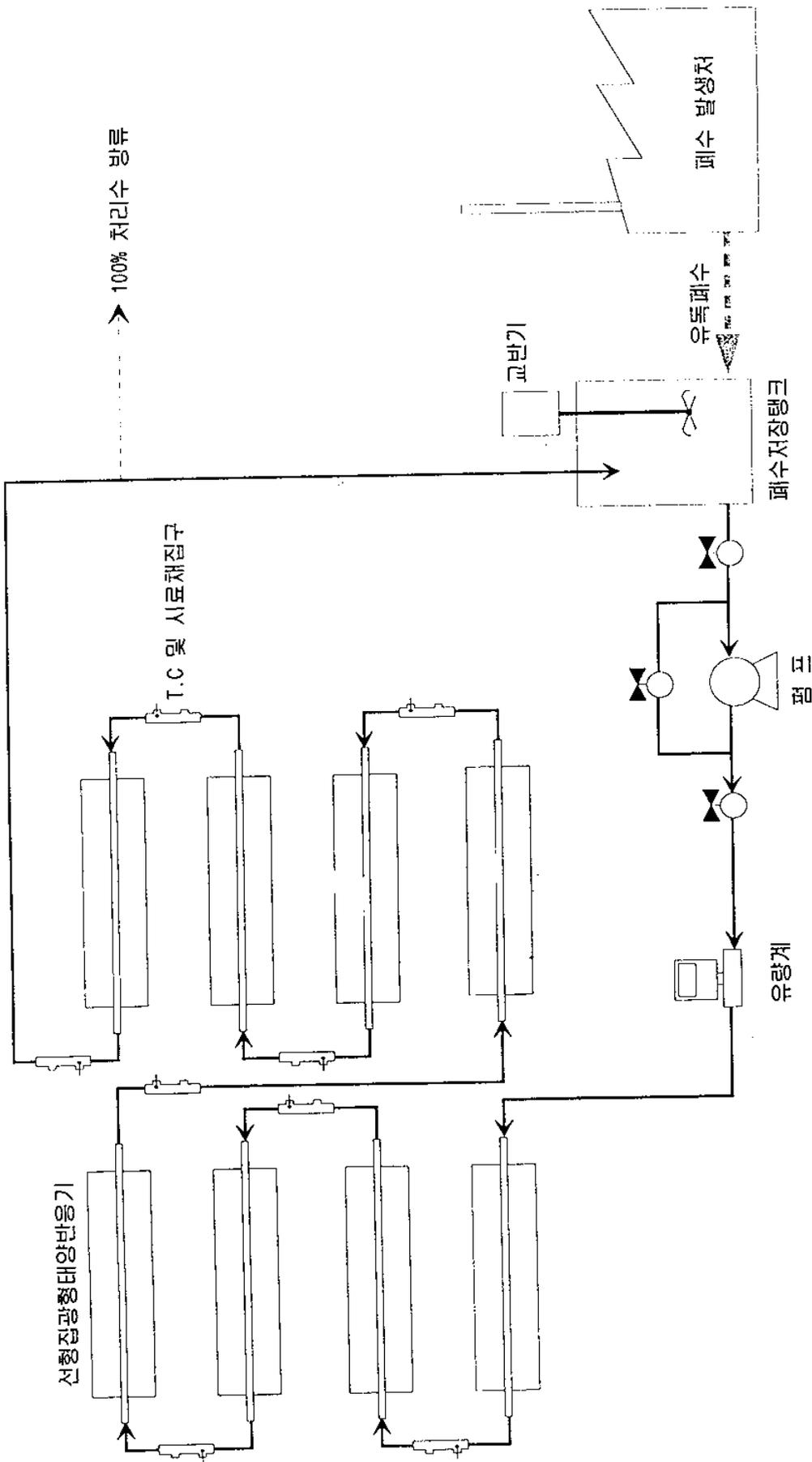
(2) 8 set의 pyrex tubular reactors

- 길이 : 약 2.5 m

- 내경 : 약 25 mm

- reactor 간의 배관 : tygon tube

유독성 폐기물 분해용 태양반응 시스템



[Fig 5.1] Schematic diagram of semi-pilot plant scale of a parabolic trough photoreactor system for 1 ton/day treatment of wastewater

- reactor 간의 배관 : tygon tube
- reactor와 tank 간의 배관 : tygon tube

(3) Sensors

- 16 개 장소에 T-type thermocouples 설치
- 4 개 장소에 pressure gauges 설치
- 전자식 유량계
- 수평면 일사계
- UV radiometer
- 향후 추가 장비 - pH electrode 와 controller
pH meter
파장별 측정 일사계

(4) 주변장비

- computer와 Fluke data acquisition system
- 1/2 hp impeller 식 stirrer
- 2 개의 500 리터급 fiber tanks
- 3 개의 250 리터급 polyethylene tanks
- 내산성, 내부식성 1/2 hp pump
- compressor
- 10 개 위치에 sampling valve 부착

이러한 규모의 반응시스템을 구성하기 위하여 일차적으로 태양광 반응기에 조사되는 태양광의 강도를 다소 높혀주기 위하여 집광이 가능한 parabolic 형태로 반사경을 부착시켜 설치하였다.

Fig. 5.1에서 보는 바와같이 parabolic 반사경의 가운데에 축방향으로 위치한 투명

한 pyrex의 유리관이 tubular형태의 광반응기로서 내경이 25 mm 이고, 길이는 약 2.5 m 이다.

본 시스템의 parabolic형 반사경을 구성하고 있는 반사체는 99.9 % 순도의 0.5 mm 두께의 알루미늄 foil로서 제작하였으며, 표면에 조사되는 태양광 전파장 범위에 대한 반사율이 약 84 %에 이른다. 그리고 parabolic 반사경의 길이는 tubular 반응기의 길이와 마찬가지로 약 2.5 m이며, 한 반사경의 aperture area는 1.68 m²로서 전체 구성 시스템이 총 8개의 trough 형 반응시스템이 연결되어 있기 때문에 전체 시스템의 aperture area는 약 13.5 m²에 이른다. 8 개의 반응시스템은 모두 직렬로 연결되어 있다. 이 반사경과 tubular형 반응기들은 비록 현단계에서는 수동식이지만 인위적으로 태양을 추적하여 집광시킬 수 있도록 제작하였다.

한편, 세 개의 250 리터 급 polyethylene 탱크와 2 개의 500 리터급 fiber tank들은 각각 tygon 배관으로 연결되어 있다. 이들 중에서 하나의 fiber tank 탱크에는 분해 실험에 사용하기 위한 적정농도의 폐수를 인위적으로 제조하거나 실 폐수를 저장할 경우를 위하여 TiO₂ powder와 용액의 균일한 혼합을 위하여 1/2 hp의 impeller형 mixer를장착하였다. 또한 이렇게 제조되는 feed 용액에 반응진행에 요구되는 충분한 산소를 공급하기 위하여 역시 1 hp 급의 compressor를 oil filter와 함께 용액 조성탱크에 연결하였다. 폐수제조용 polyethylene탱크로부터 태양반응기로 처리 대상액을 원하는 유량으로 공급하기 위하여 정량주입용 맥동펌프(천세산업, FX-24D)를 사용하였다.

본 실험에서는 실제로 옥외에서 태양광을 활용한 분해실험 이기 때문에 반응시스템의 site에 미국 Eppley 회사의 수평면 일사계(Model Eppley Pyranometer)와 UV radiometer(Model Eppley UV)를 설치하였다. 이 들 측정기들은 Fluke Data Acquisition system에 연결하여 각각 수평면 일사량과 실제 분해반응에 활용될 수 있는 태양광 중의 UV양을 시간별로 측정하도록 하였다.

본 1 톤급 규모의 반응시스템을 활용하여 실패수의 광화학 분해반응실험을 수행할 예정으로 장비의 보완을 계속하고 있다. 우선적으로 염색공단의 폐수처리를 일차적으로 실시하여 실용화를 서두를 예정이다. 이 집광형 태양 반응기와 함께 집광이 요구되지 않는 대형 또는 소규모를 시리즈로 연결하는 평판형 반응시스템을 구성하여 차기년도의 사업에서 성능을 비교하고 경제성 확보에 초점을 둘 것이다.

제 6 절 결론 및 Recommendations

한국에너지기술연구소의 태양에너지응용연구팀에서는 그동안의 광촉매 제조 및 평가 관련기술, 광화학반응 실험을 통한 반응기구 분석, 광화학 반응기 구성 등의 기술을 차근차근 축적하여 왔으며, 국내에서는 가장 독보적인 위치에 서 있다. 본 연구에서는 주로 실 폐수적용 실험을 통하여 폐수처리용 태양광 또는 광화학 반응기의 조속한 실용화를 염두에 두고 실험을 실시하였다.

본 절에서는 본 연구에서 실시한 반응기 실험 및 분석을 통하여 결론을 제시하였으며, 향후 태양반응 시스템의 대형화를 위한 중간형 광화학 반응시스템들을 제작하였다. 배출되는 폐수량에 따라서 반응기의 크기 및 시스템 구성방안이 달라지겠지만 이 들 중간형 반응기들은 소량의 폐수배출업소에는 큰 개량이 필요없이 바로 사용할 수 있다.

(1) 광촉매가 반응에 참여하는 이론적 고찰 및 제반 영향은 물론 actinometry 측정기술을 완전 확보하였으며, quantum yield측정을 이용하여 광촉매의 효율을 평가할 수 있는 기술을 확보하였다. 이외에도 광촉매의 효율을 향상시킬 수 있는 광촉매 개선 기술 등이 확보되었다.

(2) Thin film 광촉매 화학반응기에서의 반응식에 대한 mathematical modelling 유도를 통하여 광촉매의 geometry와 반응속도의 함수로 effectiveness factor를 규명하였다. 여러경우의 TiO_2 박막두께에 대하여 Thiele Modulus와 Effectiveness factor 간의 상관관계를 관찰하여 분해반응 속도와 촉매박막의 두께, 그리고 geometry 등 간의 영향관계를 조사하는데 활용하고자 computer program을 coding하였다. 이들의 상관관계를 상세하게 관찰하여 광반응기 설계시 반응속도의 limit 영향을 주는 인자를 고려하도록 하였다.

(3) Annular 형 반응기, spiral wire 형 반응기, parabolic trough 반응기 그리고 평판형 반응기를 이용한 인공 및 실 염색폐수의 탈색 및 COD 평가를 통하여 광화학 반응기 사용의 타당성을 확보하였다. 기존의 처리기술로는 상당히 까다로운 탈색 및 COD 제거는 실용화의 기반을 확보할 수 있도록 하였다.

(4) 이와함께 피혁공장의 실 폐수분해 실험도 실시한 결과 염색폐수의 경우와 같이 탈색, COD 제거에 두드러진 성과를 획득하였다.

(5) 세탁공장 폐수처리의 경우 TCE 또는 PCE의 분해처리가 100 % 가까이 달성하여 실용화에 가장 접근하여 있는 것으로 사료된다. 배출 폐수량에 따라 다양하게 광화학 처리 시스템을 설계, 제작할 수 있다.

(6) Parabolic trough 반응기는 집광 시스템을 필요로 하기 때문에 설치비가 다소 비싼 단점이 있다. 이러한 문제점 해결의 하나로 one sun 평판형 광화학 반응기를 설치하여 DCA 분해실험을 실시한 결과 70 %에 이르는 분해율을 획득할 수 있었다. 이 결과로 부터 좀더 상세한 실험이 수반되면 경제적인 폐수처리 시스템으로 실용화가 가능함을 확보할 수 있었다.

(7) 한국에너지기술연구소 옥외 실험장에 설치한 semipilot plant 규모의 태양광 분해시스템은 아직은 본격적인 실 폐수처리 실험에 착수하지는 못하였지만 향후 규

모를 확대하거나 실 폐수별 운전조건 들을 정확하게 제시하여 줄 것이다.

이와같은 연구결과들은 옥외 태양반응기의 점진적 확대 방안에 활용하고, 지속적인 다성분계 분해실험을 실시하여 보다 세밀한 분해 mechanism을 규명하고 또한 보다 정확한 economy analysis를 진일보시켜 경제성 분석에 활용하도록 하기 위하여 다음과 같은 사항들을 제시할 수 있다.

(1) 가장 핵심과제는 quntum yield가 우수하고, activity가 분말형 촉매에 근접한 고정화된 촉매층의 제조방법을 확보하는 것이다.

(2) 집광형이 아닌 one sun 태양반응기를 설계, 설치하여 실제 태양광 분해실험을 실시한다.

(3) 중규모 이상의 시스템에서의 최적 운전조건을 조사하도록 한다.

(4) 태양광 반응기의 조속한 실용화를 위한 중요한 과정의 하나가 시스템에 대한 cost analysis를 통한 경제성 분석이며, 이를 통하여 시스템의 경제적 타당성 확보를 위한 촉매관련 연구와 실험 및 장치 보완 방안들이 강구될 수 있다. 따라서 정밀한 경제성 분석을 실시도록 한다.

(6) 최종적으로 실험용 폐수가 아닌 실제 공장 폐수를 분해시켜 향후 기업화에 활용토록 한다.

참 고 문 헌

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 (1987) 319 .
5. W. E. Wentworth, C. F. Batten and W. Gong, Solar Energy, 44, 1 (1990) 37 .
6. D. Bahnemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, Solar Energy Mat., 24 (1991) 564 .
7. D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, and M. Hilgendorff, submitted to Environmental Aspects of Surface and Aquatic Photochemistry, ACS Symposium Series (1992).
8. D. Bahnemann, private communication (1993).
9. D. Bahnemann, J. Monig and R. Chapman, J. Phys. Chem., 91 (1987) 3782 .
10. D. Bahnemann, C-H. Fischer, E. Janata and A. Henglein, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 83 (1987) 2559 .
11. F. A. Cotton and G. Wilkinson, Basic Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 383-385 (1976).

12. D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 746.
13. G. Munuera, V. Rives-Arnau, and A. Saucedo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I* 75 (1979) 736 .
14. H. Kawaguchi and T. Uejima, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9 (1983) 107 .
15. W. H. Glaze, J. F. Kenneke and J. L. Ferry, *Eviron. Sci. Technol.*, Vol 27, No. 1 (1993) 177.
16. A. L. Pruden and D. F. Ollis, *J. Catal.*, Vol. 82 (1983) 404 .
17. M. Lindner, D. W. Bahnemann, B. Hirthe and W. D. Griebler, 1995 ASME/JSME/JSES International Solar Energy Conference, 1995.
18. C. S. Turchi and D. Ollis, *J. Catalysis*, 119 (1989) 493 .
19. J. Domenech and J. Peral, *Solar Energy*, 41 (1988) 55 .
20. B. Faust, M. Hoffmann, and D. Bahnemann, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 6371.
21. C. S. Turchi and D. Ollis, *Chemical Engineering Science*, in press, (1990).
22. J. J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill Inc. (1976).
23. Matthews, R. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, Vol. 80 (1984) 457.
24. Ahmed, S. and Ollis, D. F., *Solar Energy*, Vol. 32, No. 5 (1984) 597.
25. Matthews, R. W., *Solar Energy*, Vol. 38, No. 6 (1987) 405.
26. Al-Ekabi, H., Serpone, N., Pelizzetti, E., Minero, C., Fox, M. A. and Draper, R. B., *Langmuir* 5 (1989) 250.
27. Turchi, C. S. and Ollis, D. F., *Journal of Cat.*, 119 (1989) 483.
28. A. Sohailuddin and D. F. Ollis, *Solar Energy*, Vol. 32, No. 5 (1984) 597.
29. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, *Chem. Rev.*, Vol. 93, No. 2 (1993) 671.

30. O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., NY , 1972.

이 페이지는

어백입니다

제 2 장 유독성 물질 분해를 통한 수질 및 대기/ 토양 개선을 위한 태양 반응기용 광촉매 개발

이 페이지는

여백입니다

요 약 문

I. 제 목

유독성 물질 분해를 통한 수질 및 대기/토양 개선을 위한 태양 반응기용 광촉매 개발(I)

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

지구 환경 보존 문제로 새로운 유독성 물질의 처리 기술이 요구되며 에너지의 고갈을 고려하여 비에너지 소모성 분해 기술의 확보가 시급한 실정이다. 따라서 본 연구의 최종 목표는 광화학 반응을 이용한 유독성 물질의 처리에 필수적인 수질 및 대기/토양 개선을 위한 광촉매의 개발이다. 이러한 광촉매의 개발을 위하여 기존의 TiO_2 powder를 modify하여 광화학 반응에 의한 분해 효율을 높이는 시도를 하였다.

반도체적 성질을 갖는 광 촉매를 이용한 광화학반응은 그 공정이 기존의 다른 공정에 비하여 비교적 값이 싸고, 폐수나 염소 처리된 상수원에 존재하는 난분해성 유기물과 유독성 중금속의 산화/환원 반응에 활용할 수 있는 장점을 지니고 있어 관심을 끌고 있다. 광화학 반응을 이용한 유독성 물질의 처리는 그외에도 처리 후의 생성물이 전혀 해롭지 않은 관계로 2차 처리가 필요없으며, 현재 사용하고 있는 UV에 의한 수처리 과정에 응용할 수 있으며 조작이 간편하다는 잇점이 있다.

수용액 내에 존재하는 유독성 물질의 특성을 파악하면 광촉매의 변형은 광분해 효율을 향상시키는 데 크게 기여할 것이라고 여겨진다. 효율 개선에 따른 cost의 절감도 기대할 수 있으므로 수처리용 광화학 반응기의 효율 개선을 위한 광촉매의

modification은 상업화를 앞당기기 위한 시도라고 할 수 있다. 이러한 광촉매 효율 개선으로는 우선 surface area를 크게해 줄 수 있는 다양한 광촉매 제조 방법, electron과 친화력이 강한 platinum과 같은 noble metal의 첨가, 그리고 산화 혹은 환원 반응을 선택적으로 유발시키기 위한 다른 metal oxide의 첨가등을 들 수 있다.

태양에너지를 driving force로 사용하여 유독성 폐기물을 분해하고자 하는 노력은 전 세계적인 관심사인 에너지 문제와 환경 오염 문제를 해결하는 데 일익을 담당하게 될 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 광촉매 효율 증대를 위한 광촉매의 다양화를 위한 시도를 행하였다. 이를 위하여 졸겔법에 의한 광촉매의 표면적 증가, 단순 혼합에 의한 경제적인 광촉매 제조, niobium oxide의 졸겔법, 단순 혼합으로의 첨가에 따른 광분해 효율 측정을 하였으며, 유독성 물질의 분해 반응을 염두에 둔, 소위 preferred reaction 유발을 위한 광촉매의 개발을 위하여 MoO_3 , WO_3 의 담지 및 noble metal의 담지를 시도하였다.

한편, 다양화된 광촉매를 평가할 수 있는 기준으로서 광촉매 분해 효율 (quantum yield) 개념으로 각종 광촉매를 비교 평가하고, 이에 따른 이론적 배경도 설명하였다. 실제로 유독성 물질 분해에 영향을 주는 요소들을 고려하여 광화학 반응의 분야별 이론뿐 아니라 수용액의 pH 변화에 따른 광분해 효율, 투입된 광촉매의 농도, 광촉매 제조 공정의 parameter별로 그 효율을 측정하였다. 특히, 염색 공단의 인공 폐수 처리에 실험실 제조의 광촉매를 활용하여 그 우수성을 입증하였다.

본 연구에서의 개발 내용을 살펴보면,

(1) 실험에 사용된 xenon lamp의 intensity 측정 : Aberchrome 540 용액을 이용한

actinometry 실시로 광의 intensity 측정

(2) 광분해 효율 평가법 확보 : Metrohm instrument를 이용한 'in-situ' autotitration system 구성

(3) Sol-gel process에 의한 niobium oxide doped TiO_2 광촉매 제조 및 평가

(4) Powder mixing에 의한 niobium oxide doped TiO_2 광촉매 제조 및 평가

(5) pH 변화에 따른 DCA 분해 효율 측정

(6) 인공 염색 공단 폐수의 색소 제거 실험

(7) Degussa P-25, sol-gel TiO_2 , Hombikat TiO_2 의 quantum yield 측정

(8) Hombikat TiO_2 광촉매의 특성 조사

(9) Platinized TiO_2 광촉매 제조 및 quantum yield 측정

(10) 환원에 의한 platinized TiO_2 광촉매 평가

IV. 연구 결과 및 활용

본 연구를 통하여 얻은 결론을 다음과 같이 열거하였다.

(1) 광촉매의 광효율 평가를 위하여 일정한 광의 intensity를 측정한 후 일정 pH에서 DCA분해 정도를 기준으로 quantum yield 개념을 도입, 비교 평가가 가능해졌다.

(2) 졸겔법을 이용하여 제조한 순수한 TiO_2 광촉매는 최고 광분해 효율이 약 13%로 상업용에 비해 약 2배 가량 효율이 우수한 것으로 나타났다.

(3) 졸겔법을 이용하여 첨가한 Nb_2O_5 는 그 양이 증가할수록 quantum yield가 감소하는 경향을 보여 주었다. 이는 첨가된 Nb_2O_5 가 TiO_2 와의 상호 작용으로 excess electron을 생성시켜 분해 대상 물질과의 산화 반응을 억제하는 것으로 해석된다.

(4) 유독성 물질을 함유한 폐기물의 pH에 따른 광분해 효율 변화의 결과를 고려

하면 수용액의 pH 변화는 광촉매 표면의 전하와 밀접한 관계를 보이므로 광화학 반응은 주로 광촉매 표면에서 일어날 것으로 추정된다. 이는 실질적으로 염료 공장의 인공 폐수를 분해 처리하는 실험을 통하여 다시 한번 입증되었다.

(5) 광분해를 통한 폐기물의 처리에 소요되는 광촉매의 농도는 적정량에서 최대 효율을 보이는 것으로 나타났다.

(6) 단순 powder mixing에 의한 광촉매는 졸겔법으로 제조한 광촉매보다 효율은 뒤 떨어지지만 경제적 우위를 차지하며 전처리없이 사용되는 광촉매보다 효율이 우수하며 niobium oxide powder도 졸겔법으로 첨가되었을 때와 같은 영향을 갖는 것으로 사료된다.

(7) 실험실에서 다양한 방법으로 제조된 광촉매들의 실용화 가능성을 평가하고자 행한 염색 공단의 인공 폐수 처리 실험 결과 단순 혼합에 의한 광촉매의 효율이 다소 높았으나 두가지 광촉매 모두 짧은 처리 시간에 완전 탈색 효과를 나타냈다.

(8) 산화 반응으로 처리할 수 있는 유독성 폐기물의 분해를 위하여 금속을 담지한 광촉매를 제조하였다. 산화 반응에 의해서 분해되는 DCA를 처리하였을 경우 2 wt%의 Pt을 담지하였을 때 약 72%의 최고 분해율을 나타내었다. 이는 담지된 Pt이 광화학 반응으로 excited된 광촉매에서 생성된 electron-hole의 recombination rate를 감소시키기 때문으로 풀이된다.

(9) 광환원법으로 처리한 광촉매 중 1wt%의 Pt를 담지한 광촉매는 약 6 시간 정도 환원 처리하였을 때 최적의 광촉매 활성을 보였다. 하지만, WO₃ 나 MoO₃를 담지시켰을 경우 전처리 조건에 관계없이 담지량이 증가할수록 광촉매 활성도는 감소하는 것을 확인하였다.

제 1차년도에 행한 실험 결과로 광화학 반응을 이용하여 염색 공단의 폐수를 탈색하는 공정에 활용할 수 있다는 것과 실험실 제조의 광촉매가 탈색 공정에 우수한 효율을 보인다는 것을 알 수 있었다. 이는 현재 많은 염색 공장이 갖고 있는 가장

난이한 색소 제거를 해결할 수 있는 점을 감안하면 실용화를 위한 연구가 병행되어야 한다는 것을 시사한다. 또한 산화 반응에 의한 유독물 처리에 효율이 우수한 광촉매는 금속을 담지하여 최고의 광분해 효율을 얻을 수 있었다. 따라서 제 2차년도에는 광화학 반응 system의 실용화를 앞당기기 위해 효율이 우수한 광촉매의 고정화와 함께 유독성 물질의 성질에 따라 분해 처리에 적합한 여러가지의 광촉매를 제조할 예정이다.

Summary

I. Title

Development of photocatalysts for the solar reactor to improve the water, air and soil by the detoxification of hazardous wastes (I)

II. Purpose and Importance

The new method to treat hazardous wastes is required for the conservation of energy and contamination problems in the globe. The final goal of the present research is to develop the photocatalysts, which is essential to treat water, air and soil by the solar reactor. The solar detoxification has been discussed as an alternative method to clean up the toxic inorganic compound. Trials have been conducted to improve the efficiency of the photocatalysts by modifying conventional TiO₂ powder.

The semiconducting photocatalysts with an appropriate wavelength of sunlight could obtain complete mineralization of hazardous materials present in water. It is known as a cheap process as compared to the conventional waste water treatments and can be applied to redox process for the non-decomposable and heavy metal treatment. It does not produce any secondary pollutants during the process and can be utilized in the conventional UV treatment system and is easy to operate.

The efficiency of the photocatalysts could be dependent upon the characteristic of the pollutant present in water. The modification of the photocatalysts can provide

an improvement in the efficiency as well as a cost down of the process. To enhance the efficiency of the photocatalysts can be obtained by enlarging its surface area, introducing the noble metal such as platinum, or adding metal oxides.

This trial for the detoxification of the hazardous wastes by using solar energy as a driving force will contribute to solve the energy crisis and contaminated global problems.

III. Contents and scope

The various trials to improve the efficiency of photocatalysts have been involved in the present study. These are the increased surface area by the sol-gel process, economic simple powder mixing and the introduction of Nb_2O_5 by the above methods. MoO_3 , WO_3 and platinized TiO_2 powders were developed to decompose dichloroacetic acid (DCA), which requires an oxidation reaction.

The concept of the quantum yield was established to evaluate different photocatalysts. The theory related to the quantum yield was also introduced. The various factors to affect the decomposition of toxic materials was examined. The decomposition rates were measured as a function of pH of the solution, concentrations of the photocatalysts, and processing parameters. Especially, photocatalysts utilized in the bleaching of dye molecule were excellent.

The contents of this research are as follows:

- (1) Measurement of the intensity of xenon lamp : by the actinometry method with aberchrome 540 solution
- (2) Establishment of the quantum yield measurement : 'in-situ' autotatration

system with the Metrohm instruments

(3) Production of Nb_2O_5 added TiO_2 by sol-gel process and evaluation of its efficiency

(4) Production of Nb_2O_5 added TiO_2 by powder mixing and evaluation of its efficiency

(5) Measurement of the decomposition rate of DCA as a function of pH of the solution

(6) Bleaching experiment of the synthetic dye

(7) Quantum yield measurement for Degussa P-25, sol-gel TiO_2 and Hombikat TiO_2

(8) Investigation for the characteristics of Hombikat TiO_2

(9) Synthesize platinized TiO_2 and its quantum yield evaluation

(10) Evaluation of platinized photocatalysts by the reduction process

IV. Results and applications

The results from this research are listed as follows.

(1) It is possible to compare the efficiencies of different photocatalysts by the measurement of quantum yield at fixed light intensity and at constant pH of the solution with 1mM DCA.

(2) The pure sol-gel TiO_2 powder shows higher efficiency than commercially available TiO_2 by approximately two times.

(3) The added Nb_2O_5 in TiO_2 by sol-gel process has an effect to decrease its quantum yield because of the production of the excess electrons.

(4) It is revealed that the surface charge of the catalysts has a close relationship with the pH of the solution. The photochemical reaction could occur at the surface of the catalysts. This fact was identified by the bleaching experiment for the artificial dye solution.

(5) The maximum photonic efficiency can be achieved at the total catalyst concentration of 5g/l for Hombikat and 1g/l for the P-25.

(6) The introduction of Nb_2O_5 into TiO_2 by powder mixing has same effect with a rather low efficiency when compared to the case by the sol gel process, but has a economic merit.

(7) Both sol gel and powder mixing TiO_2 powders with Nb_2O_5 have outstanding effect to bleach the synthetic dye solution.

(8) The noble metal doped TiO_2 powder was utilized to the oxidation of DCA and 2wt% Pt/Hombikat has the highest decomposition rate of about 72%. The added platinum can delay the recombination of the electron-hole pair and therefore a high quantum efficiency can be obtained.

(9) The optimum photonic efficiency can be achieved by the reduction for 6 hours in the case of 1wt% Pt added in TiO_2 powders. However, the introduction of MoO_3 and MO_3 have a deleterious effect on the photocatalytic activity.

The decolorization for the artificial dye molecules by utilizing lab-made photocatalysts were successful. This photocatalytic procedure may be a valuable solution to bleach the waste water from the dye factory. It can solve most of the problems of the manufacturing factories as far as the dye process is involved. The excellent photocatalyst for the oxidation reaction was obtained by adding noble

metal in TiO₂ powder.

The immobilization of the various catalysts for high photocatalytic activity along with preferred reaction(oxidation/reduction) photocatalysts will be developed for the early commercialization of the solar detoxification system.

제 1 절 서론

산업 발달과 함께 급속한 속도로 오염되고 있는 환경 문제는 날로 심각성이 두드러져 green house effect, acid rain 등의 출현과 더불어 작년 세계 곳곳의 기후 이변의 속출을 야기시키기도 하였다. 그 원인은 지구상에서 빠른 산업화 및 과학화로 화석 연료의 과다 사용과 그 매연으로 인한 지구 환경의 불균형을 초래하였기 때문이라고 여기고 있으며, 지구 온난화가 그 좋은 예로 들 수 있다. 또한 환경 문제는 방사능 폐기물의 오염, 유독성 유기 물질의 수질 오염, 대기 및 토양 오염에까지도 간과할 수 없는 지경에 이르고있다. 따라서 이에 대한 인류의 대책 마련이 준비되어 온 것도 사실이다. 한편, 석유를 비롯한 기존의 에너지 자원이 고갈될 것이라는 사실로 인하여 대체 에너지 이용 기술의 개발은 이미 세계적 관심사로 대두되었다. 이 중 태양 에너지는 무한한 자원량과 함께 무공해라는 잇점이 있어서 태양 에너지 활용 기술의 개발은 곧 자원량의 확보와 환경 문제의 저감을 의미한다.

국내에서는 최근 산업화의 급성장으로 많은 유독 유기물, 무기 이온 등이 공장 폐수나 폐가스로 방출되고 있는 실정이며 지난 수년간 이들 독성 물질들을 제거하기 위한 많은 공정이 개발되어 왔다. 기존의 유독성 폐기물의 처리 방법으로는 활성탄을 이용, 유독성 폐기물을 흡착시킨 후 처리하거나 미생물 이용 및 화학적 처리가 대부분이다. 이와같은 처리 방법은 2차 처리를 요구하거나 많은 에너지를 필요로 한다. 따라서 지구 환경 보존 문제로 새로운 유독성 물질의 처리 기술이 요구되며 에너지의 고갈을 고려하여 비에너지 소모성 분해 기술의 확보가 시급한 실정이다.

태양 에너지와 같은 무공해 에너지원을 driving force로 활용하여 유독성 폐기물을 상온에서 완전 분해하여 전혀 무해한 물질로 분해시키는 시스템의 개발이 본 연구

의 목표라고 할 수 있다. 그러나, 산업 폐수, 지하수 등을 오염시키는 대부분의 유독성 물질들은 태양광을 흡수하지 못하여 분해되지 않으므로 이들을 분해하려면 필요한 파장대의 태양광을 흡수하여 광 에너지에 의한 화학적 반응을 유도할 수 있는 보조물이 필요하다. 이 반응의 초기유발을 도와 주는 물질을 광촉매라고 한다. 광촉매는 자신이 지니고 있는 band gap이상의 광에너지를 흡수하면 electron과 electron hole의 전하 쌍을 생성하게 된다. 이렇게 생성된 전하 쌍은 다시 recombination으로 인하여 광촉매 내부에서 열로써 소모되지 않으면 광 촉매 표면으로 확산되어 수용액에 녹아 있는 유독성 물질과 만나 광화학 반응에 참여하게 된다. 즉 적당한 파장의 photon energy가 광촉매에 흡수되어 이들 광촉매가 여기(excited)되어 기체 상태나 액상에 용해되어 있는 분해 대상 물질과 반응하여 무해한 생성물을 만든다. 분해 반응 후 2차 부산물의 생성도 억제될 수 있는 장점외에 상온에서 반응이 유발되어 에너지 소모가 격감된다는 잇점이 있다. 예를 들면 수 ppm으로도 인체에 해를 미치는 TCE(trichloroethylene), PCE(tetrachloroethylen)등은 광화학 반응에 의하여 상온에서 CO₂와 HCl로 완전 분해된다.

반도체적 성질을 갖는 광 촉매를 이용한 광화학반응은 그 공정이 다른 공정에 비하여 비교적 값이 싸고, 폐수나 염소 처리된 상수원에 존재하는 난분해성 유기물과 유독성 중금속의 산화/환원 반응에 활용할 수 있는 장점을 지니고 있어 관심을 끌고 있다. 광화학 반응을 이용한 유독성 물질의 처리는 그외에도 처리 후의 생성물이 전혀 해롭지 않으며, 현재 사용하고 있는 UV에 의한 수처리 과정에 응용할 수 있으며 조작이 간편하다는 잇점이 있다.

1970년대 물의 광분해로 시작된 광화학 반응은 최근 유기 화합물의 산화 반응, 수소나 암모니아의 제조, 유기산이나 시안화물의 폐기물 처리 및 염소계 탄화 수소의 분해등에서 활발히 연구되고 있다. 많은 유기물들이 tinanium dioxide의 존재하에서 분해된 예는 많은 문헌에 보고되고 있다.

현재 가장 많이 사용되고 있는 광촉매는 anatase phase의 TiO_2 로 3.2 eV의 band gap energy를 가지고 있어서 이에 해당하는 파장 즉 380nm 이하의 photon energy를 흡수하면 excited된다. 즉 전자들로 채워져 있는 valence band로 부터 전자가 비어 있는 conduction band로 electron이 이동하면서 valence band에는 electron hole을 남기고 conduction band에는 electron이 생성되어 electron-hole pair를 생성한다. 이렇게 excited된 촉매는 수용액과 반응할 경우 electron hole은 강력한 산화제인 OH radical을 생성하여 유기 물질을 분해하는 산화 반응에 참여하고 electron은 환원 반응에 활용된다. 위에서 서술한 바와 같이 이론적 배경을 고려하면 수용액 내에 존재하는 유독성 물질의 특성을 파악하면 광촉매의 변형은 광분해 효율을 향상시키는 데 크게 기여할 것이라고 여겨진다. 효율 개선에 따른 cost의 절감도 기대할 수 있으므로 수처리용 광화학 반응기의 효율 개선을 위한 광촉매의 modification은 상업화를 앞당기기 위한 시도라고 할 수 있다. 이러한 광촉매 효율 개선으로는 우선 surface area를 크게해 줄 수 있는 다양한 광촉매 제조 방법, electron과 친화력이 강한 platinum과 같은 noble metal의 첨가, 그리고 산화 혹은 환원 반응을 선택적으로 유발시키기 위한 다른 metal oxide의 첨가등을 들 수 있다.

위의 광촉매 다양화를 위한 시도를 평가할 수 있는 광촉매 분해 효율 (quantum yield) 개념으로 각종 광촉매를 평가하고, 이에 따른 이론적 정립도 요구되고 있다. 따라서 본 연구의 보고서에서는 제 2 절에 광화학 반응의 분야별 이론에 관하여 서술하고, 광촉매 성능 평가에 관한 실험 장치와 다양한 광촉매 제조 공정을 제 3 절에 소개하였다. 광화학 반응의 이론과 실험적으로 얻은 결과를 토대로 해석한 결과 및 이에 따른 토론을 제 4 절에 실었으며 결론 및 향후 광촉매를 이용한 광화학 분야에서 진행되어야 할 방향을 제 5 절에 수록하였다.

제 2 절 이론적 배경

광에너지를 이용한 유독성 폐기물의 분해는 태양 에너지를 driving force로 활용, 광화학 반응을 유발시켜 무해한 물질로 전환하는 것이다. 이는 만일, 수용액에 용해되어 있는 유독성 물질이 태양광을 스스로 흡수하지 못하면 광화학 반응은 발생하지 못한다. 따라서 태양광을 이용하여 수용액 중의 유독성 물질을 분해하려면 태양광을 흡수하여 천이 상태(transition state)를 거쳐 광에너지에 의한 화학 반응을 유발시키는 광촉매가 필요하게 된다. 광촉매의 역할은 반응의 activation energy를 낮추어서 분해 반응을 촉진하는 것이다. 이러한 광촉매들은 대개 반도체적 성질을 지닌 물질들로 알려져 있다.

광에너지에 의한 광분해 반응은 여러 가지의 형태가 있으며, 광촉매 또한 분해하려는 유독성 물질의 특성에 따라 달라질 수 있다. 여러 형태의 광에너지에 의한 분해 반응을 비교하고 광촉매를 활용한 광 분해 반응에 대한 이론적 고찰을 위하여 아래와 같이 요소별로 설명하였다.

2.1 광 에너지에 의한 유독성 물질 분해

환경 오염을 정화시키는 기존의 chlorine이나 ozone법과 같이 유기 물질을 산화제 첨가로 화학 반응을 유도하여 오염된 공기나 폐수를 처리하는 방법을 주로 이용하였다. 이러한 화학적 처리 방법은 공정 상 많은 양의 산화제 투입과 불완전한 유독성 물질 제거로 인하여 새로운 방법이 요구된다. 새로운 처리 방법으로는 높은 에너지를 이용하여 광범위한 유기성 유독 물질의 산화 및 환원 반응을 유발시키는 소위 “Advanced oxidation processes”라는 것이 소개되었다. 유독성 물질 분해 반응을 유발시키기 위한 높은 에너지 원으로는 고밀도 전자 비임 방사 (high energy

electron beam irradiation) 나 자외선 영역의 광 에너지를 활용할 수 있다.

광 에너지는 여러 형태로 응용될 수 있는데 그 중 유독성 물질의 직접 분해 (direct photolysis), 오존이나 과산화수소와 연계한 분해 즉 UV + ozone나 UV + H₂O₂ 그리고 2성분으로 구성된 광분해(heterogeneous photocatalysis)를 들 수 있다 (1-3). 유기 물질의 직접 분해는 유독성 물질이 광 에너지를 직접 흡수하여야만 분해가 이루어 질 수 있다. 이것은 일반적으로 유기 물질이 낮은 농도로 수용액에 용해되어 있는 것을 고려하면 유독성 물질이 자외선 영역의 태양광을 직접 흡수한다 해도 실질적으로 높은 효율을 기대하기는 어렵다. 한편, 반응성이 높은 hydroxyl radical에 의해 산화 반응을 유발시키는, 오존이나 과산화수소가 첨가될 경우에는 반드시 자외선 영역의 태양광 에너지가 필요한 것은 아니다. 하지만 오존이나 과산화수소를 함유한 용액에 광화학 반응이 일어나면 대부분의 유기 화합물과 반응하여 산화 반응을 유발하는 OH radical이 형성된다. 이러한 경우에도 sensitizer에 의한 광 에너지의 흡수가 반응을 유발시키므로 용매나 첨가물에 의한 광 에너지의 흡수가 반응의 효율을 결정하게 된다. 또한 반응 유발을 위한 첨가물이 과다하게 투입되는 경우도 배제할 수 없다. 2성분으로 구성된 광분해의 경우 투입된 고체 상태의 광촉매가 넓은 범위의 자외선 파장을 흡수하여 수용액에 용해되어 있는 산소나 물로부터 산화제를 생성하여 유독성 물질과 반응하게 된다(4-6). 이러한 광촉매는 주로 금속산화물로 용액 내에 분산되어 있으면서 인공 태양이나 자연태양의 광에너지를 흡수한다. 광 에너지를 흡수한 광촉매는 excited 되어 산화 반응을 유발하는 electron hole과 환원 반응을 촉진하는 electron을 생성한다. 광에너지에 의해 촉매에서 생성된 electron-hole pair는 광촉매의 표면에서 유독성 물질과 반응이 일어날 수 있다. 예를 들면 생성된 hole은 표면에 흡착된 유독성 물질로부터 혹은 물 분자로부터 전자 천이(electron transfer)에 의해 빈자리가 채워질 수 있다. 이때 흡착된 물분자와의 반응으로 OH radical이 형성되는 경우는 UV + ozone이나 UV + peroxide에 의

한 광분해 반응의 경우와 같다. 한편, 광에너지에 의해 생성된 electron은 촉매 표면에 흡착된 산소와의 결합으로 superoxide radical anion, hydroperoxide radical, hydrogen peroxide 또는 hydroxyl radical을 형성하게 된다. 이와 같이 형성된 radical과의 화학 반응은 용해되어 있는 유독성 물질과의 산화 반응을 유도할 수 있다.

2.2 광촉매의 광화학 반응 참여 이론

현재 가장 많이 사용되고 있는 광촉매로는 장파장 영역의 자외선을 흡수할 수 있는 ZnO나 TiO₂가 있으며 이들은 또한 화학적으로 안정되어 있다. 더욱 넓은 영역의 태양광을 흡수하고 반도체적 성질을 소유하고 있는 CdS 나 GaP와 같은 powder는 반복 사용할 경우 화학적으로 퇴화되어 광촉매로서 적합하지 못한 것으로 알려져 있다. 이들 촉매에 대한 연구 결과로는 촉매 표면에서의 전자 천이에 의해 생성된 중간 생성물이 화학 반응을 유발시킨다고 보고하고 있다(7,8). 더우기 대부분의 유기 화합물들은 광촉매의 광에너지에 의한 단순 여기(excitation)만으로도 산화된다고 보고하고 있다(9). 수처리의 경우 photoelectrochemical cell에서의 photocurrent 연구 결과 주요 화학 반응은 electron-hole pair의 형성으로 인하여 반응물과 계면에서의 전자 천이에 의해서 이루어진다고 하였다(10). 자세한 반응 메카니즘은 중간 생성물의 역할이 불분명하여 아직 확실하게 밝혀지지 않고 있다. 광에너지에 의한 각종 유기성 폐기물의 분해 반응은 수처리이던 대기 처리이던 광에너지에 의한 electron hole의 수명을 연장함으로써 분해 효율은 증가할 수 있다. 이런 분해 효율은 광촉매 표면의 전하 상태와 수용액의 산성도에 따라 크게 좌우되며 이에 따라 광촉매의 제조 과정과 반응 조건에도 영향을 받게 된다.

반도체적 성질을 지닌 광촉매가 포함된 광화학 반응에서는 electron 과 electron hole pair를 형성하는 과정이 중요한 원리이나, 이 electron-hole pair가 산화 반응에

참여하는 과정은 불분명하다. 한 연구 결과에 따르면 광 에너지에 의해 생성된 electron은 약 30 psec만에 colloidal TiO₂ 표면에 포착되며 hole은 250 nsec보다 짧은 시간에 포착된다(11). 이와 같이 electron-hole의 recombination을 저지하는 것은 electron이나 hole중 하나가 반응물에 의해 포착(trapping)되면 이루어 질 수 있다. 예를 들어 방향족 탄화 수소의 경우 일련의 singly oxidized organic ion이 광촉매 표면에 형성된 electron hole과의 반응 참여 정도가 전체 반응을 주도하게 된다. 이 때의 반응이란 단순히 촉매 표면상에서 electron hole과 유기 이온과의 반응뿐 아니라 이 반응으로 형성된 중간 생성물의 화학적 반응성도 고려하여야 한다. 반면에 위와 같은 반응은 산소의 공급없이는 진행되지 않는다. 이 뜻은 electron trapping이 반응 속도를 결정한다는 것을 암시한다. 화학적으로 electron acceptor를 첨가하여 trap으로 이용할 수도 있지만 그런 경우에도 광화학 산화 반응은 산소의 공급때보다 반응 속도가 느리다(12). 따라서 수처리의 경우, 광촉매 표면에 흡착된 산소 분자의 반응 참여도 반응 속도에 영향을 미친다고 볼 수 있다.

광에너지에 의해 촉매로부터 생성된 electron-hole pair의 재결합(recombination)이 어떤 과정에서, 혹은 어떤 화학종 (species)에 의해 저지되던 간에 유독성 폐기물 분해 반응을 위한 산화 반응은 결과적으로 hydroxyl radical이나 표면에 -OH group을 형성하는 hole trapping 에 의해 좌우된다. 유기 화합물이 궁극적 생성물인 이산화탄소로 변하기 위해서는 이와 같은 산화제와의 반응을 시작으로 중간 생성물인 C-O bond를 형성하게 된다. 다시 설명하면, 이 중간 생성물은 hydroxyl radical이 유기 화합물의 결합을 공격하거나 화학적으로 산화되어 생겨나는 중간 유기 화합물의 수화 반응으로도 C-O bond가 생성될 수도 있다. 이와 같은 유기 화합물의 산화 경로는 환경 처리에 적용할 때는 아주 중요한 인자가 된다. 왜냐하면 유독성 폐기물이 처리에 의해 없어지는 것을 추적하는 것은 비합리적이기 때문이다. 만약, 유기 화합물이 완전 분해하지 않고 중간 생성물을 형성할 경우 이 중간 생성물이 초기 유기

화합물과 비교하여 유사하거나 더 유독할 경우도 있다는 것을 고려해야 한다. 또한, 반응이 일어나는 자리(site)에 관한 연구에 의하면(13,14), hydroxyl radical이 광촉매 표면에 흡착되어 반응에 참여하는 경우와 농약 등을 광화학 반응에 의하여 처리할 때처럼 균일한 용액 내에서 반응이 일어나는 경우(15)에 대한 명확한 연구가 요구되고 있다.

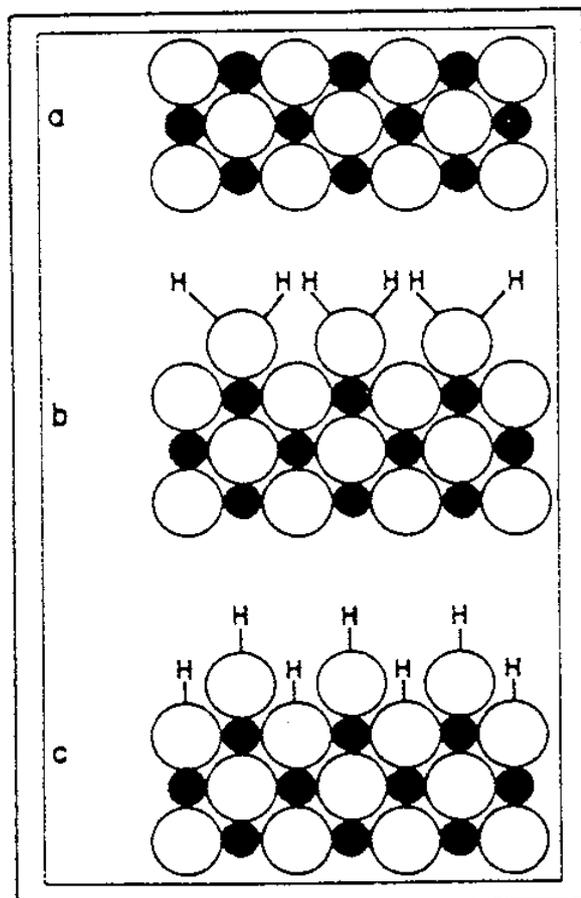
2.3 수용액내의 불순물의 영향

지하수에 존재하는 음이온은 HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 그리고 Ca^+ , Na^+ , Mg^{2+} 과 같은 양이온들이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 이온들은 산업 용수에도 존재한다. 이런 이온들이 광화학 반응에 미치는 영향도 고려해야 한다. 광화학 반응이 광촉매 표면에서 주로 일어난다고 가정하에서, 만약 이 이온들이 광촉매 표면에 흡착되거나 표면에 가까운 위치에 있다면 광화학 반응에 적지 않은 영향을 미칠 것이다. 이러한 경우에는 광촉매의 표면 전하 상태를 예측할 수 있는 ZPC (zero point of charge)를 고려해야 한다. 광 촉매의 표면 전하는 촉매 표면에서 이온의 탈착, 용액 내에서 특정 이온과의 반응, 혹은 촉매 부근에 위치한 특성이온의 선택적인 흡착에 의해서 결정된다. 물과 접촉하고 있는 금속 산화물 표면 상태를 도시화하면 Fig. 2.1과 같다(16).

보다 상세하게 광 촉매로 주로 사용되는 금속 산화물의 표면 구조를 살펴보면, 표면에 흡착된 물분자가 OH group의 분리에 의해 금속 산화물의 표면은 hydroxyl group (M-OH)으로 대체된다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.



위에서 M은 금속을 나타내며 대부분의 금속 수산화물의 양성적인 성질 때문에



[Fig 2.1] Schematic representation of the cross section of the surface layer of a metal oxide

위의 두 식의 평형을 고려해야 한다. K를 각 반응의 평형 상수라고 하면, 금속 산화물의 pH_{ZPC} 는 위의 식에서 나타난 바와 같이 수소 이온을 수용액에 배출하는 농도와 흡착하는 농도가 같을 때의 pH를 일컫는다. 즉,

$$pH_{ZPC} = 1/2 (pK_1 + pK_2) \quad \text{----- (2.3)}$$

일반적으로 많이 쓰이는 금속 산화물의 pH_{ZPC} 값을 아래 Table 2.1에 수록하였다. 이와 같은 양면적인 성질때문에 pH_{ZPC} 이하의 pH에서는 금속 산화물 표면은 음전하를 띄며 pH_{ZPC} 이상의 pH에서는 양전하를 띄게 된다.

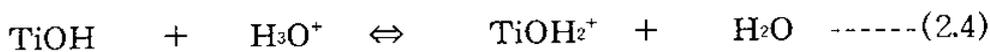
<Table 2.1> pH values at the zero point of change for various metal oxide powders

Material	pH_{ZPC}
SiO ₂	2.0
TiO ₂	3.5 - 6.7
α-Fe ₂ O ₃	6.5 - .5
ZnO	9.0 ± 0.3
α-Al ₂ O ₃	9.1
CuO	9.5
MgO	12.5

위의 Table에서 보듯이 금속 산화물의 종류에 따라서 pH_{ZPC} 가 크게 변하는 것을 알 수 있다. 이는 같은 금속 산화물이라도 제조 방법에 따라 pH_{ZPC} 가 다를 수 있다. 예를 들면 TiO₂의 경우 Degussa P-25의 pH_{ZPC} 는 6.3으로 측정되었고 Hombikat

UV-100의 경우 pH_{zpc} 는 4.8로 나타났다(17). 이는 광촉매로 쓰이는 TiO_2 의 제조 공정이 다르면 그 성질도 서로 다르다는 것을 입증한다. 광촉매 효율은 광촉매 표면의 전하 상태와 유독성 폐기물의 성질에 따라서 크게 달라질 수 있다.

현재까지 양이온의 첨가에 따른 광촉매의 효율에 관한 연구는 미진하나, chloride, sulfate, nitrate와 같은 음이온의 첨가는 천연수에 함유되어 있는 농도보다 높은 농도에서도 pH 8의 3-chlorophenol의 초기 분해를 방해하지 않는 것으로 보고되고 있다(18). 마찬가지로 pH 13.6에서 Degussa P-25 TiO_2 광촉매를 이용하여 phenol을 분해할 때 1M NaCl을 첨가해도 약간의 분해 감소만을 보였다. 이는 pH_{zpc} 보다 높은 pH에서 Degussa P-25 TiO_2 광촉매는 음전하를 띄게 되어 광촉매 표면에 음이온의 농도가 저하되었기 때문이다. pH_{zpc} 보다 낮은 pH에서 3-chlorophenol의 분해반응에 대한 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 의 영향을 관찰한 결과 분해율이 낮아진다고 보고하였다(18). 하지만 이 anion 들보다 낮은 농도의 phosphate 첨가가 분해 효율에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다(19). TiO_2 광촉매가 pH_{zpc} 보다 낮은 pH에서 양전하를 띄며 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.



이렇게 양전하를 띄는 광촉매 표면에 음이온이 흡착되어 유기 화합물과의 반응을 방해하는 것으로 사료된다. 한편 3-chlorophenol분해 반응에 미치는 phosphate ion의 영향이 chloride ion의 영향보다 큰 것은 phosphate ion이 주어진 광촉매 표면에의 흡착이 보다 더 잘 이루어지기 때문이라고 볼 수 있다. 이와 같이 광촉매 표면 상태에 대한 여러 종류의 음이온의 영향을 관찰하고자 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)가 행하여졌다(20). 여러 종류의 sodium salt를 함유한 pH가 약 6-7인 용액에 광촉매를 함침한 후 desiccator에서 건조하여 여분의 음이온을 검사하

였다. 그 결과 광촉매 표면의 OH group을 대체한 것으로 추정되는 phosphate ion이 가장 잘 흡착되어 있는 것으로 나타났다. 그외에 Cl 이나 S 및 N도 XPS에 잡히지 않았다. 위의 실험 방법은 준비 과정에서 TiO₂ 광촉매의 pH_{ZPC} 와 유사한 pH에서 행하여졌기 때문에 여러 종류의 음이온 영향을 뚜렷하게 밝혔다고 말하기 힘들다. 방사능 물질 (radioactive tracer)을 이용하여 TiO₂ 광촉매의 pH_{ZPC} 보다 낮은 pH 에서 흡착 실험을 한 결과 TiO₂ 광촉매 표면에서의 흡착 선호도는 H₂PO₄⁻ > HSO₄⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻ 로 나타났다. 이 결과는 광화학 반응을 이용하여 각각의 음이온을 함유한 유기 화합물질 제거 실험 결과와 일치할 이룬다. 다른 음이온들과는 달리 phosphate ion은 중성이나 염기성 용액에서도 흡착이 잘 일어나 순수 증류수로 세척한 후에도 탈착이 잘 안 일어나는 것으로 나타났다.

2.4 수용액 pH의 영향

유기성 물질 중에 pK가 1-13 이외의 값을 가지면 강한 산성의 pH 값에서는 분해 반응에 지장이 있지만 강한 염기성 용액에서는 오히려 이롭다(21). 강한 산성이나 염기성 용액에서도 TiO₂ 광촉매를 이용한 유독성 폐기물 분해 반응은 UV-H₂O₂, UV-O₃처리에 비해 커다란 영향을 받지 않는다는 이점이 있다. 광분해 효율을 높이기 위한 일환으로 원하는 pH 값으로 변화시키기 위한 첨가제는 폐수 처리에 지장을 주지 않는 것이라야 한다. 염기성 용액을 만들기 위해서는 sodium ion 이 활성이 없기 때문에 NaOH용액을 주로 사용한다. 이와 반대로 산성 용액을 제조하기 위하여는 HCl 이나 H₂SO₄를 첨가한다. 이 경우에는 위에서 언급한 바와 같이 Cl⁻, SO₄²⁻ 이온들이 TiO₂ 광촉매와 상호 작용을 하므로 그 영향을 고려해야 한다. 산성 용액에서 HClO₄ 나 HNO₃의 영향은 크게 나타나 phenol이나 2-propanol 을 pH 2에서 5.5의 범위에서 HClO₄를 산성제로 첨가했을 때 분해율은 pH 2에서 3.4의 범위에서

는 계속 증가하다가 그 이상의 pH에서는 일정하게 나타났으며 ethanol의 경우 분해율은 pH 2에서 2.8까지는 증가하고 pH 3.6까지 일정한 값을 유지하다가 감소하는 것으로 보고되었다(22). 위의 경우 모두 분해율 변화의 폭은 작다. 음이온이 유기 화합물 분해에 미치는 영향은 pH 4이하의 영역에서 3-chlorophenol 분해의 경우 HNO₃ 첨가로 인한 초기 분해율의 감소에서도 두드러지게 나타난다. 위의 경우들을 고려하면 비단 pH조절을 위한 첨가제가 광촉매 표면뿐 아니라 수용액의 pH가 유독성 폐기물 자체에도 영향을 준다고 생각할 수 있다.

매우 높은 pH 범위에서는 비록 음전하를 띤 유독성 물질이 같은 음전하를 띤 광촉매에 흡착되는 것이 방해가 되지만 반응은 순조롭다고 할 수 있다. 이 pH 범위에서 OH⁻ ion이 TiO₂ 표면에서 에너지 준위를 결정하게 된다(23).



높은 농도의 OH radical 은 광에너지에 의해 생성된 hole에 의해 흡착된 OH⁻ ion 을 중화시키기 때문이라고 생각되어왔다.

2.5 광화학 반응에 미치는 첨가제의 영향

광분해 반응에서 산소의 공급은 필수적이며 흡착된 산소 분자는 conduction band의 electron을 포착 (trapping)함으로써 electron-hole recombination을 지연하거나 다른 물질을 산화시키는 데 소모된다. 산화제를 첨가하는 데는 다음과 같은 세가지 목적이 있다.

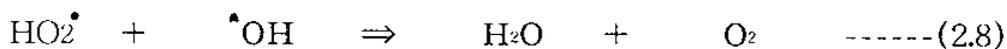
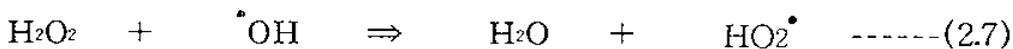
- (1) conduction band의 electron 포착
- (2) 보다 활성적인 화학종의 생성

(3) 중간 생성물의 산화 반응 촉진.

위의 목적에 가장 잘 부합되는 물질로는 광화학 반응에 의한 중간 생성물 (intermediate)로도 발견되는 H_2O_2 가 있다. 이 과산화수소는 다음과 같이 conduction band에 있는 electron과의 반응을 통해 OH radical을 형성한다.

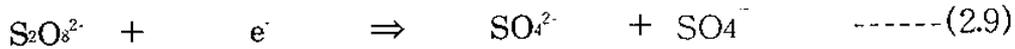


위의 반응은 최근 TiO_2 를 광촉매로 이용하여 밝혀졌다(24). 과산화수소가 직접 광 에너지를 흡수하지 않거나 수용액에 Fe^{2+} , Cu^{2+} 와 같은 이온이 존재하지 않으면 H_2O_2 가 분해 반응에 미치는 영향은 단순하지 않다(25). 실질적으로 유독성 유기물질의 초기 분해율은 과산화 수소의 농도에 따라 달라지며 최적의 농도가 존재하는 것으로 알려져 있다. 또한 산화 반응에 의한 분해 반응은 촉진하지만 유독성 물질의 성질에 따라 분해율이 감소하기도 한다. 한편, 첨가된 과산화수소는 다음과 같이 OH group을 소모하는 반응에 참여한다는 것을 고려해야한다.



고체의 TiO_2 광촉매를 이용한 대부분의 chlorinated 화합물의 산화 반응은 첨가된 과산화수소 농도가 $10^{-3} - 10^{-2}$ M에서 최대의 분해율을 보였다. 그외의 농도 범위에서는 미미한 영향만을 나타내었다. 하지만 같은 분해 대상 물질의 분해를 위하여 ZnO를 광촉매로 사용한 경우에 첨가된 과산화수소는 오히려 분해 반응을 억제하는 영향을 보인 것으로 나타났다(26). 예를 들면 phenol, organophosphorous derivatives 나 dioxin의 경우는 H_2O_2 의 첨가로 인하여 분해율이 증가하고, chloroacetic acid의 경

우에는 분해율이 감소한다. 그외에 peroxydisulfate는 광 화학 반응 초기에 생성된 전자를 포착하는 역할을 한다.



위의 식에서 나타난 바와 같이 peroxydisulfate 와 전자와의 반응으로 생성된 sulfate radical 음이온은 매우 강력한 산화제로 알려져 있으며 다음과 같이 적어도 3가지의 경로로 유기 화합물과의 반응에 참여한다.

- (1) 포화 탄소로부터의 수소 원자의 추출
- (2) 불포화 탄소나 방향족 탄소로의 추출한 수소 결합
- (3) carboxylate 음이온이나 특정 중성 분자로부터의 전자 제거.

그 결과 TiO₂광촉매를 이용한 2-chlorophenol 분해가 peroxydisulfate 용액에서 이루어질 때 분해율과 함께 CO₂ 발생이 두드러지게 증가된다(27).

2.6 광촉매의 형태 및 조건

같은 분해 유기화학 물질의 분해 효율을 비교해 본 결과 TiO₂가 가장 효율이 뛰어난 것으로 나타났다. 다른 광촉매들 중에는 ZnO만이 비슷한 활성도를 가지고 있다(27). 하지만 ZnO는 산이나 염기성 용액에 용해되기 때문에 실질적으로 활용하기는 어렵다. 같은 TiO₂라도 anatase phase가 rutile phase보다 광분해 효율이 우수하다. 이는 rutile phase TiO₂에서의 electron과 hole의 재결합 속도가 anatase phase보다 더 빠르고 입자 표면에 흡착된 반응물의 양이 상대적으로 적기 때문이다(28). 즉 rutile phase의 TiO₂ 표면에 흡착된 hydroxyl group이 상대적으로 적다는 뜻이다. 위에 인용한 광분해 효율은 상대적으로 비교하였을 경우이지 결코 절대적인 광분해

효율(quantum yield)을 나타내는 것이 아니다. 따라서 서로 다른 실험실 data로 절대적인 광분해 효율을 비교하는 것은 거의 불가능하다.

광분해 효율이 우수한 촉매로서 TiO_2 는 3.2eV의 band gap energy를 가지고 있다. 따라서 태양광 파장 중에 오직 400nm이하의 빛을 흡수하여야만 electron-hole pair를 형성할 수 있다. 이것은 태양광이 지구에 도달하는 전체 파장 중 약 5%에 해당된다. 이를 극복하기 위해서는 anatase TiO_2 와 비슷한 효율을 지니고 보다 넓은 영역의 태양광 파장을 활용할 수 있는 광촉매의 개발이 요구된다. 이는 인공 태양을 이용한 광반응기 개발에도 크게 이바지할 수 있다.

하지만 현재까지의 연구 결과로 비추어 anatase TiO_2 를 대체할 광촉매의 개발에는 한계가 있다. 반도체성 성질을 갖는 적합한 광촉매 물질은

- (1) 유해 물질을 함유하지 않고,
- (2) 높은 활성도와 유독성 물질을 함유한 수용액에서 안정하여야 하고,
- (3) 광 에너지에 의한 부식성이 없어야 한다.

일반적으로 대부분의 금속 산화물은 위의 조건을 만족시키지만 band gap energy가 높거나 반도체가 아닌 절연체로 알려져 있다. 예외적으로 hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 경우 band gap energy는 불과 2.2 eV를 나타내어 560nm이하의 태양광으로도 여기되어 electron-hole pair를 생성할 수 있다. 하지만 hematite의 경우 오직 황화 물질의 산화 반응에만 광분해 반응을 유도하는 것으로 조사되었다(29). 황화 물질을 제외한 다른 물질의 분해는 ZnO 나 anatase TiO_2 와 비교하여 거의 광분해 반응이 일어나지 않았다. 태양광의 보다 넓은 영역을 흡수할 수 있는 광촉매의 개발이 연구되어왔다(30-32). 자외선 뿐만아니라 가시광선을 흡수하여 활용할 수 있는 광촉매의 대부분은 anatase TiO_2 에 천이 금속을 첨가하여 이루어졌다.

2.7 Sol-gel process

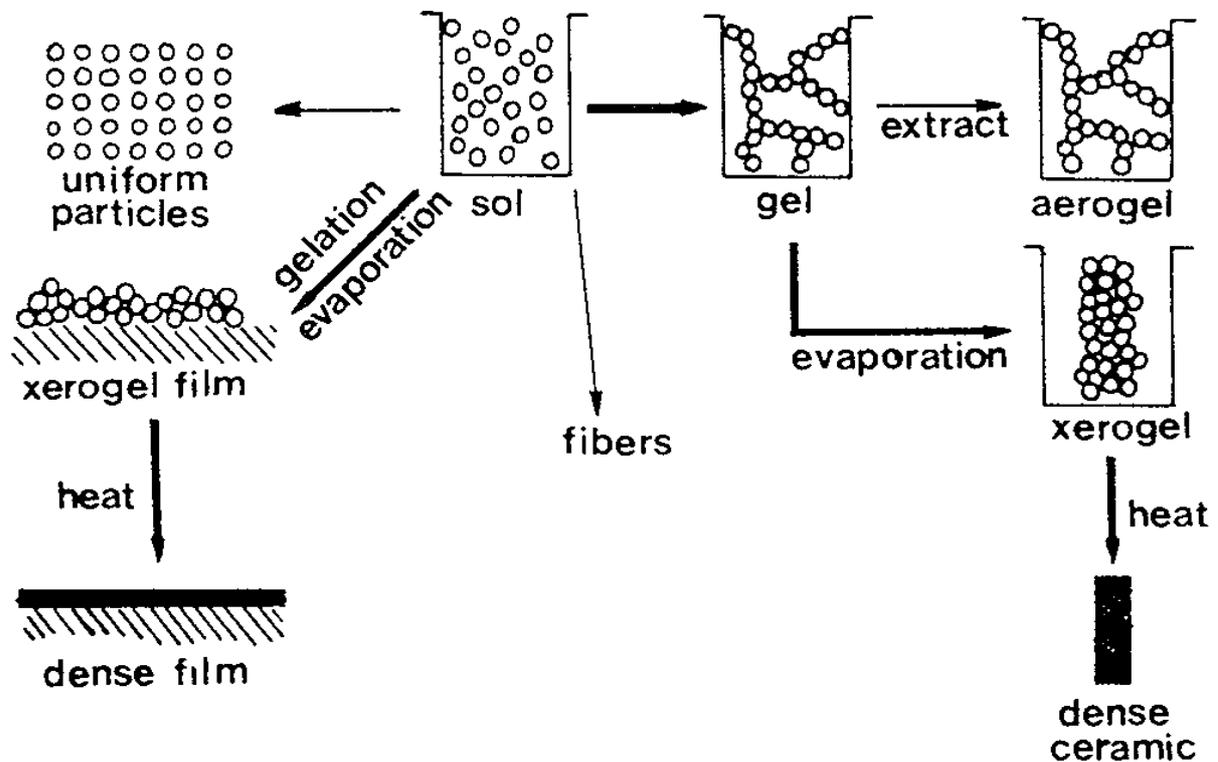
졸-겔법은 1930년대 상평형 관계를 연구하고자 단일 성분의 powder를 제조한 것을 시작으로 Geffcken과 Berger 그리고 Schroeder가 여러가지의 산화물로 박막을 제조하면서 학문적 관심을 가지게 되었으며 그 후 발전을 거듭해 산업 응용을 위한 신소재 제조 공정으로 각광을 받고 있다(33-35). 이 공정의 이해를 돕기위해 2단계로 분류하여 설명하면, Gel의 형성을 위해 colloid(약 1- 1000nm)입자들이 sol속으로 분산되는 단계와 연속적인 고리 형성을 갖는 gel을 만들기 위해 alkoxide와 같은 유기 금속 화합물의 중합체(polymerization)를 형성하는 단계이다(36,37). 졸겔 공정에서 졸 속에 부유하는 콜로이드 입자나 분자들이 액체와 섞이게 되면 연결 고리인 겔을 형성하며 서로 결합한다. 이 겔은 drying, calcination 및 grinding 을 거치면 미세한 powder를 얻을 수 있다. Table 2.2에 sol gel process의 장, 단점을 열거하였다. 이 sol-gel process는 제조 조건에 따라 최종 생성물의 물성이 크게 달라진다. 이러한 영향을 주는 주요 인자는 전구체(precursor)인 alkoxide의 선택, sol의 초기 pH, 첨가되는 촉매의 종류 및 첨가량, 알콕사이드:H₂O의 비율, aging 및 drying condition이 있는 것으로 알려져 있다(38).

졸 겔법의 기본 원리를 이해하기 위하여는 화학 (가수 분해와 축합 반응), 물리학(fractal geometry와 percolation theory) 그리고 세라믹스(sintering과 structural relaxation)를 탐구해야 한다. Fig 2.2는 졸겔 공정의 영역에서 일어날 수 있는 일련의 과정을 도식화한 것이다. 졸겔 공정에서는 콜로이드 생성을 위한 전구체로서 금속 알콕사이드를 사용하는데 이는 금속 혹은 금속 합금원자에 무기 리간드(inorganic ligand)가 결합되어 있는 금속-유기 화합물의 일종이다. 이러한 금속 알콕사이드는 아래 식에 나타난 바와 같이 가수 분해 반응(hydrolysis reaction)이 일어난다.



<Table 2.2> Proposed advantages and disadvantages to sol-gel processing

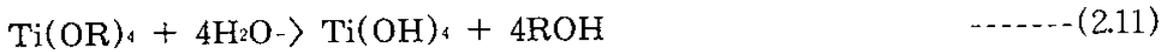
Advantages	Disadvantages
<ol style="list-style-type: none"> 1. Better homogeneity. 2. Better purity. 3. Low temperature preparation: Savings in energy. Minimize evaporation losses. Minimize air pollution. No reaction with container. Bypass phase separation. 4. New non-crystalline solids 5. New crystalline phases from new non-crystalline solids. 6. Better glass products from the special properties of gels. 7. Special products, e.g., films and fibres. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. High cost of raw materials. 2. Large shrinkage during processing. 3. Residual microporosity, hydroxyl and carbon. 4. Health hazards of organic solutions. 5. Long processing times. 6. Difficulty in producing large pieces.



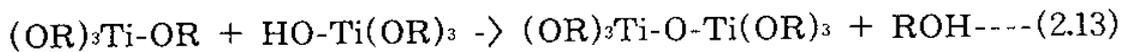
[Fig 2.2] Overview of sol-gel processes

여기에서 R은 양자(proton) 혹은 다른 리간드 (만일 R이 alkyl이라면 OR은 alkoxy group이 된다)를 나타내며 (-) 표시는 화학 결합을 의미한다.

충분한 물의 첨가와 사용되어진 촉매의 양에 따라서, 가수 분해가 충분히 이루어지면 아래의 반응이 진행되거나,



혹은 부분적인 가수 분해로 인하여 -OR기가 -OH기로 부분 치환된 생성물이 얻어지게 된다. 부분적으로 가수 분해된 분자는 축합 반응 (condensation reaction)을 통해 다음과 같이 서로 연결이 되면서 물 또는 알코올을 생성시킨다.



이러한 형태의 반응은 고분자화반응 (polymerization)을 통해 Ti를 많이 함유하면서 분자들을 만들어간다. 만약 하나의 분자가 용액 전체에 퍼지는 거대한 크기를 가지게 되면 이 물질을 겔(gel)이라고 하며, 마지막으로 반응이 이루어지는 시간 또는 반응 정도를 gel point라고 한다. 따라서 gel은 연속적인 액상을 포함하는 연속적인 고체 골격으로 이루어진 물질로서 고체 골격의 연속성은 gel에 탄성을 주게 된다. Gel point에서는 결합이 멈추지 않으며, 먼저 망목 구조가 이루어지고 이 구조의 부분 부분들은 축합 반응을 더 일으키는 방향으로 움직이게 된다. 더 나아가 겔의 망목 구조에 있는 줄과 크기가 작은 고분자나 입자들은 서로 망목 구조를 형성하는데, 겔화 이후 이러한 구조와 성질이 변하는 과정을 aging이라고 한다. 또한 gel 에서는 결합의 형성과 입자들간의 인력으로 구조를 축소시켜 기공으로부터 액체를 축

출함으로써 자발적인 수축이 일어나며, drying중에도 액체가 증발되면서 같은 현상이 일어난다. 정상적인 조건하에서 증발에 의한 건조는 겔의 망목 구조가 약 10 % 정도의 부피를 축소시키는 모세관 압력을 유발시킨다. 이를 xerogel이라 부르며 높은 기공도와 표면적을 가지고 있어 그 자체로도 기질 촉매와 filter로도 이용되고 있다.

한편, 단지 열을 가하여 solvent를 제거하는 재래적 방법과는 대조적으로 근래에는 supercritical drying 법이 연구되고 있다. 이는 계면에 존재하는 모세관 압력을 완전히 제거해 줌으로써 아주 높은 기공도와 표면적, 그리고 낮은 밀도를 갖게하여 촉매로의 활성도를 높여 주는 것이다(39). 또는 같은 방법을 이용하여 ethanol보다 임계 온도가 낮은 drying agent(CO_2)를 첨가하면 25% 이상 표면적을 증가시킬 수도 있다(40).

생성물의 기공 구조(표면적, 기공부피, 등)도 첨가되는 촉매의 종류 및 첨가량에 따라 달라질 수 있다. 낮은 pH조건에서는 수화 반응이 축합 반응보다 빨리 일어나고 이에 따라 gel은 치밀하지 않은 가치를 갖는 반면, pH가 증가하면서 축합 반응 속도도 증가되어 콜로이드 aggregates를 갖는 치밀한 가치를 형성한다. 산성 촉매(HF , HCl , H_2SO_4 , HNO_3)를 첨가한 gel은 주로 micropore를 갖는 반면, 염기성 촉매(NaOH)를 가한 gel은 mesopore를 가진다(38). 또한 첨가되는 산의 물에 대한 몰비도 생성물의 구조에 영향을 주는 인자로 작용한다. 일반적인 조건에서 금속 알콕사이드의 수화 반응과 축합 반응으로 particulate ($> 1\text{nm}$)가 석출된다. 이러한 석출물의 형성과 자연 응집 (self-condensation)은 수화 반응 동안에 상호 반응의 분자량을 조절함으로써 억제시킬 수 있다. 이를 이루기 위한 방법이 물의 양 또는 첨가되는 산성 촉매의 양이라고 할 수 있다. Titanium alkoxide를 precursor로 한 졸겔법에서 산촉매(HNO_3 , HCl)를 알콕사이드와 섞기 전에 물과 알코올의 혼합액에 첨가하면 혼합액은 전혀 혼탁하지 않지만, 알콕사이드와 섞은 후에 산을 첨가하면 혼탁한 용

액이 투명한 용액으로 변하는 것이 관찰되었다. 결국 첨가되는 산의 양은 0.01-0.3mol의 범위가 적당한 것으로 나타났으며, 과도한 산의 첨가는 전전한 겔의 형성에 영향을 미친다. 또 첨가되는 물의 양은 알콕사이드 : 물의 몰비가 증가할수록 용액내에서 탈알코올 반응이 우선적으로 일어나면서 수축(shrinkage)이 가속되는데, 이는 hydroxyl결합들이 더욱 많이 생성되면서 근접해 있는 alkoxy 결합들과의 반응으로 M-O-M이 형성되기 때문이다(41).

일반적으로 gel time은 교반되는 막대 자석이 더 이상의 회전이 불가능할 때의 sol에서 겔화하는 기점의 시작이며 점도(viscosity)가 갑자기 증가하는 시간을 일컫는다. 이 점이 3차원 구조(3 dimensional network)인 겔이 형성되는 기점이며 gel time이 '0'이라는 것은 gel대신 석출물의 형성을 의미하며 어떠한 산의 첨가도 없을 때를 말한다. 이런 경우에는 빠른 축합 반응으로 인해 입자가 조대화되고 표면적과 기공 부피도 작아진다고 보고되었다(42).

2.8 광촉매에 담지된 금속의 역할

일반적으로 불균일계 광촉매 반응은 반도체 표면상에서 진행된다. 반도체 광촉매가 band gap 이상의 빛에너지에 노출되면 반도체 내에서는 valance band로 부터 conduction band로의 전자전이가 일어나게 되고, 이때 생성된 valance band의 hole 또는 conduction band의 electron이 흡착물질로 이동하여 반응에 참여할 수 있게 된다.

많은 불균일계 광촉매 반응에서 순수한 반도체를 촉매로 사용하는 경우보다 Pt, Pd, Cu 등의 금속을 담지시킨 반도체 촉매가 더 높은 효율을 나타내는 경우가 많은데 반도체(TiO_2)에 금속 또는 금속산화물을 첨가하면 conduction band에서 생성된 electrons를 반도체(TiO_2)표면에 흡착된 분자산소로의 전이를 증진시켜 광촉매 활성을 증가시킨다는 보고도 있다(43).

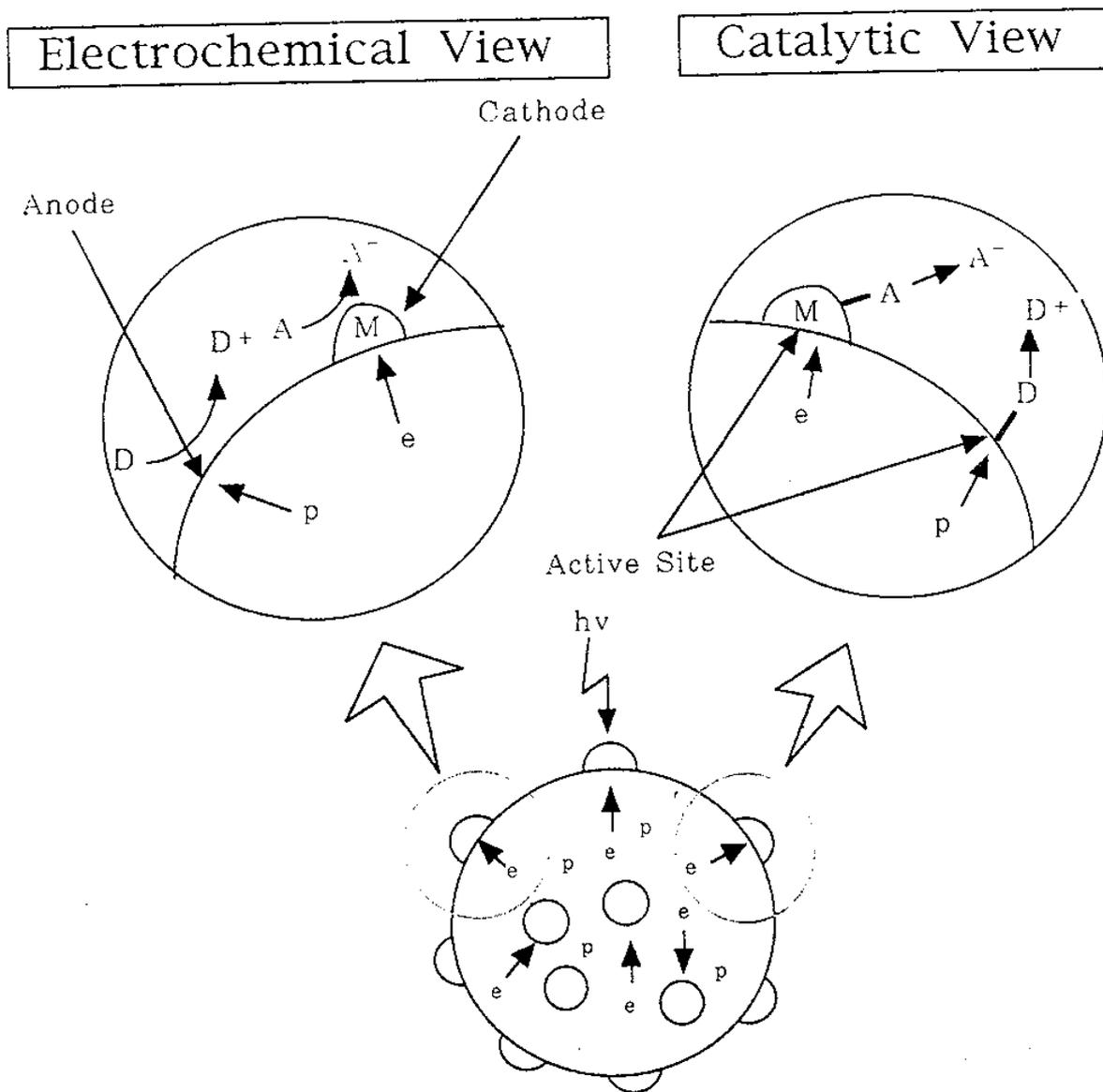
금속을 담지시키는 것은 두가지 목적을 가지고 있는데, 첫번째 목표는 반응의 어떤 단계를 활성화 시키기 위하여 금속을 촉매 활성점으로 사용하는 것이고, 두번째 목적은 반도체에서 빛의 광조사에 의해 생성된 electron과 hole의 재결합 속도를 느리게 해주는 것이다.

Metal-ion dopants는 electron(or hole)의 trap으로써 작용하거나 electron/hole의 재결합 속도를 변화시킴에 의해서 TiO_2 의 광촉매적 성질을 변화시킨다. 금속이온에 대해 변화된 재결합 속도는 electron과 hole의 interfacial charge transfer에 영향을 준다(44). 이때 금속이온은 TiO_2 의 광반응에 있어서 전자(또는 정공)의 trap로 작용하여 전자-정공 결합 속도를 바꾸는 것으로 해석된다.

금속담지 반도체의 작용은 Fig 2.3에서 보이듯이 전기화학적 관점과 촉매 화학적관점에서 고려할 수 있다. 전기화학적 관점은 반도체가 빛에 쬐여 생성된 electron과 hole이 각각 환원 site(담지금속위)나 산화 site(반도체 표면)로 이동하여 각 site에서 산화 및 환원반응을 일으킨다는 것이고, 촉매화학적 관점은 반응 site를 전극이 아닌 활성점으로 설명하고 이 site에서 산화 및 환원반응이 진행된다. 담지금속 촉매에 있어서 높은 활성점을 지닌 금속의 고분산이 중요하며 TiO_2 의 경우 그 자신이 광응답 반도체 촉매인 동시에 활성금속의 촉매담체로 사용된다. 이때 반도체의 역할은 광생성 전하를 분리시켜 표면반응의 주된 역할을 하고 금속은 전극촉매의 특성, 흡착특성, 반응활성특성 등을 가진 다기능 활성점으로서의 가능성을 가지게 된다.

TiO_2 에 금속을 담지시키는 것이 일반적으로 광촉매 활성을 증가시키는 것에 비하여 금속산화물을 첨가하면 광촉매 활성이 떨어진다고 보고되어 있고 TiO_2 에 chromium oxide, iron oxide, niobium oxide를 첨가하면 광산화반응의 효율이 떨어진다고 보고되고 있다(45). 그러나 이들 금속산화물 대신

MoO₃나 WO₃를 첨가하면 금속산화물들이 광조사에 의하여 생성된 전자들을 외부로 이동시키는 것을 촉진시킨다. 이로 인하여 conduction band에 축적된 전자들은 WO₃로 전이되어 WO₃를 W(V)로 만들고 TiO₂의 표면에 흡착된 산소와 반응한다. 본 연구에서는 광촉매 효율을 증가시키기 위하여 금속 또는 금속산화물을 담지시켰고, 담지법과 담지금속에 따른 광반응 효과를 관찰하였다.



[Fig 2.3] Two aspects of metal supported photocatalyst on the photocatalytic reaction.

제 3 절 실험절차

3.1 광촉매 제조 공정

3.1.1 Sol-gel 방법에 의한 mixed oxide 광촉매 제조

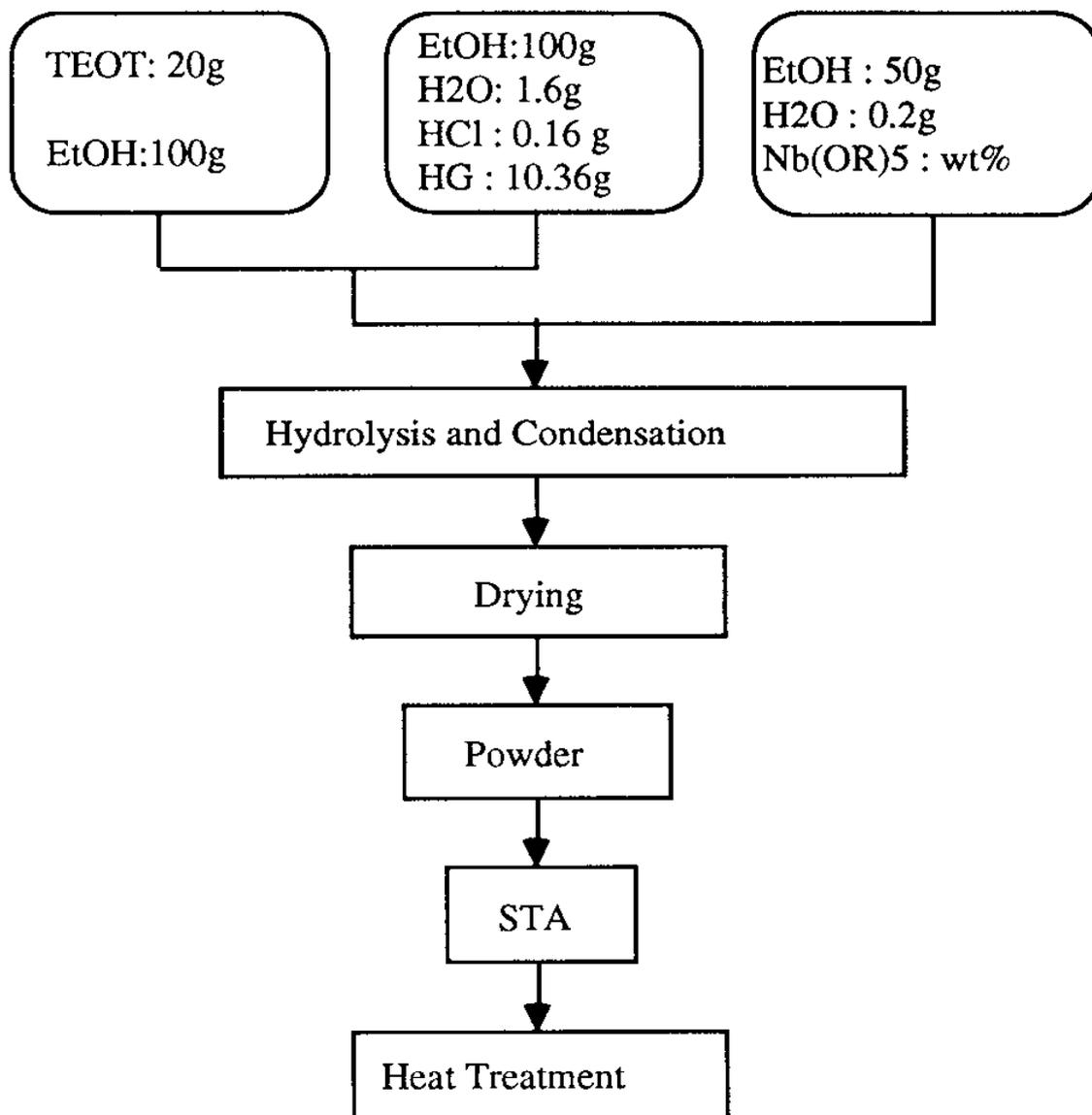
제 2 절에서 언급한 바와 같이 광촉매는 분해 대상 물질과 광화학 반응을 유발하기 위한 site가 많을수록 유리하다. 광촉매의 효율을 높이기 위한 일환으로 광 촉매의 surface area 를 넓이기 위하여 sol-gel process 를 이용하였다. 우선 TiO_2 sol을 제조하기 위한 starting material로 tetra-ethyl-ortho-titanate (TEOT)를 ethyl alcohol에 용해하여 사용하였다. 또한 촉매제로 HCl, 물은 $18.2 M\Omega cm$ 이상의 증류수를 사용하였으며 sol solution의 안정화 및 균일화를 위하여 hexylene glycol(HG)을 첨가하였다. 순수 TiO_2 sol에 Nb_2O_5 를 첨가한 경우에는 niobium ethoxide 를 사용하였다. 사용 물질들의 자세한 내용은 Table 3.1에 수록하였다.

<Table 3.1> Starting materials for sol-gel preparation

starting materials	chemical formula	grade	source
Titanium ethoxide Tetraethyl Orthotitanate (Ethyl Titanate)	$Ti(OC_2H_5)_4$	99% pure M.W 228.12	Fluka
Ethyl alcohol	C_2H_5OH	99.9% pure M.W 46.07	Junsei
Hydrochloric acid	HCl	Extra pure M.W 36.46	Junsei
Niobium(V) ethoxide	$Nb(OC_2H_5)_5$	99.95% pure M.W-318.21	Aldrich Chem.Co.Inc.
Hexylene Glycol (2-Methylpentane-2,4-diol) (HIG)	$C_6H_{14}O_2$	99% pure M.W=118.18	Tokyo

출발 물질들의 mole 비율을 TEOT : H₂O : HCl : EtOH : HG = 1 : 1 : 0.05 : 50 : 1 로하여 Fig. 3.1에 도시한 바와같이 TiO₂ sol을 제조하였다. 전체 용액 제조에 소모되는 ethanol 양을 1/2 로하여 TEOT 20g 과 혼합한 후 약 90분간 교반하여 균일한 용액을 만든 다음 촉매제인 HCl을 0.16g, HG 10g, 물 1.6g 을 나머지 ethanol 1/2에 해당되는 100g에 용해시킨 용액을 약 90분간 교반한 후, 두 용액을 뷰렛을 이용하여 서서히 약 20분간에 걸쳐 교반하면서 혼합시켰다. 순수한 TiO₂ sol powder 는 다시 약 90분간교반하여 균일한 용액을 만든 다음 hydrolysis 및 condensation 이 일어난 후 oven에서 80℃로 drying하여 powder 형태의 sample을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻은 powder는 열처리 온도에 따른 거동의 변화를 살피기 위하여 Thermal Sciences의 PL-STA 1500으로 온도에 따른 무게 변화 및 differential thermal analysis 를 행하였다. Fig. 3.2에 나타난 바와같이 oven에서 dry시킨 xerogel을 대기 중에서 10℃/min. 으로 800℃까지 승온시키는 열 분석을 하였다. 그 결과 230℃ 근처에서 약한 흡열 peak와 270℃ 부근에서 발열 peak가 발견되었다. 이들은 각각 xerogel 내 에 위치하였던 H₂O의 탈수현상과 유기 물질의 연소 반응에 기인된 것으로 생각할 수 있다. 온도에 따른 무게 변화를 나타내는 TG curve가 이 온도 범위에서 심한 weight loss 를 보이는 것이 이를 뒷받침 해 주고 있다. 한편, 500℃ 부근에서 강한 발열 peak 는 TiO₂의 결정 상태가 anatase에서 rutile로 변화하는 것으로 유추된다. 이는 X-ray 회절 분석에 의해 판명될 수 있다. 열 처리 온도에 따른 XRD 분석 결과를 Fig. 3.3에 나타내었다.

그림내의 하단부에 위치한 두 peak line 들은 각각 rutile 과 anatase phase 의 standard peak를 나타낸다. 이들 standard peak들과 550℃ 와 450℃에서 2시간 동안 열처리 한 xerogel powder의 peak들을 비교하면 TiO₂ rutile의 결정으로 변한 것을 쉽게 알 수 있다. 한편, 450℃에서 1시간 열처리 한 sample은 rutile과 anatase가 mix 된 것으로 생각할 수 있다. 그러나 400℃에서 1시간 열처리 한 것은 TiO₂ 가

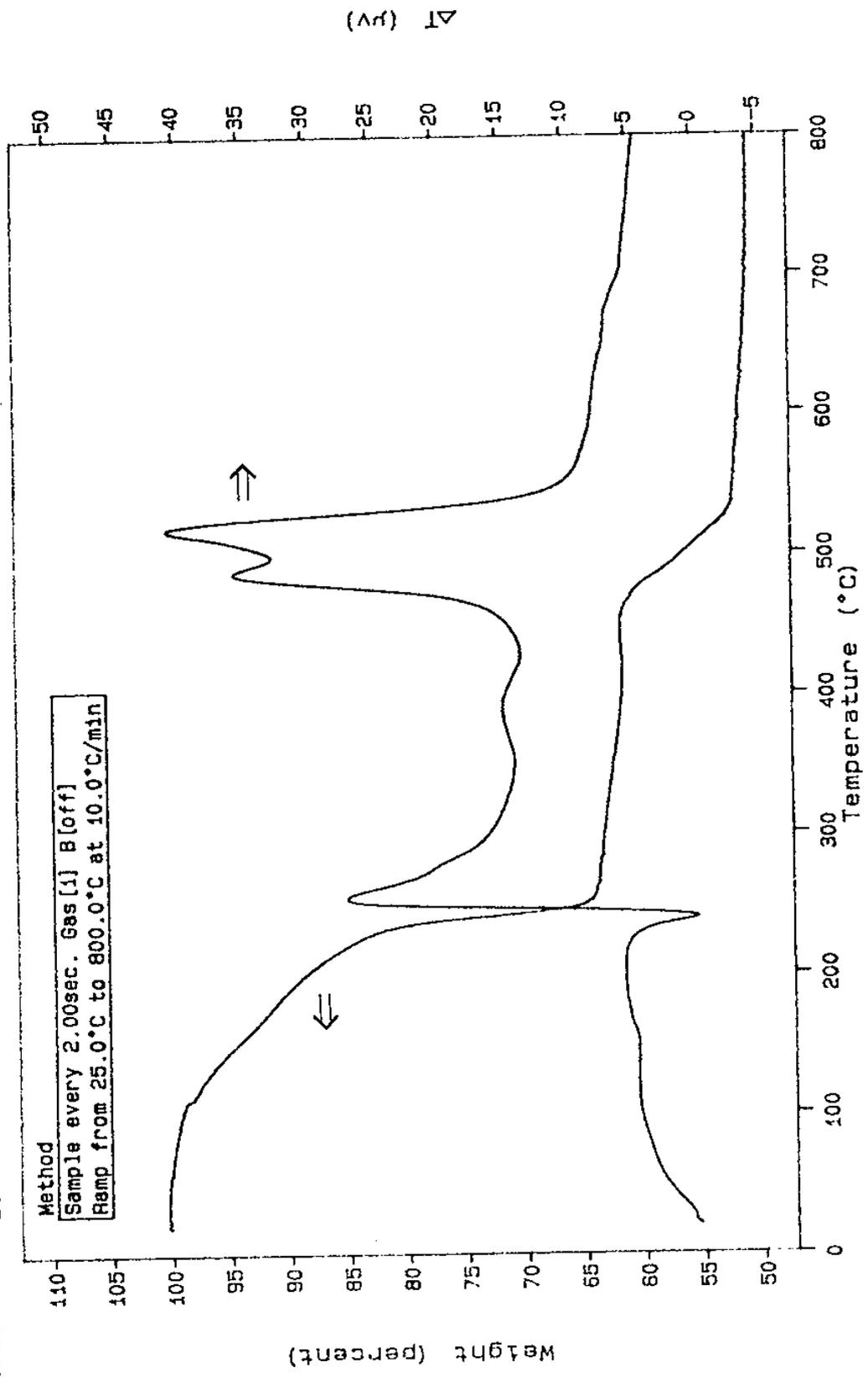


[Fig 3.1] Schematic diagram for the sol-gel processes

STA 1500

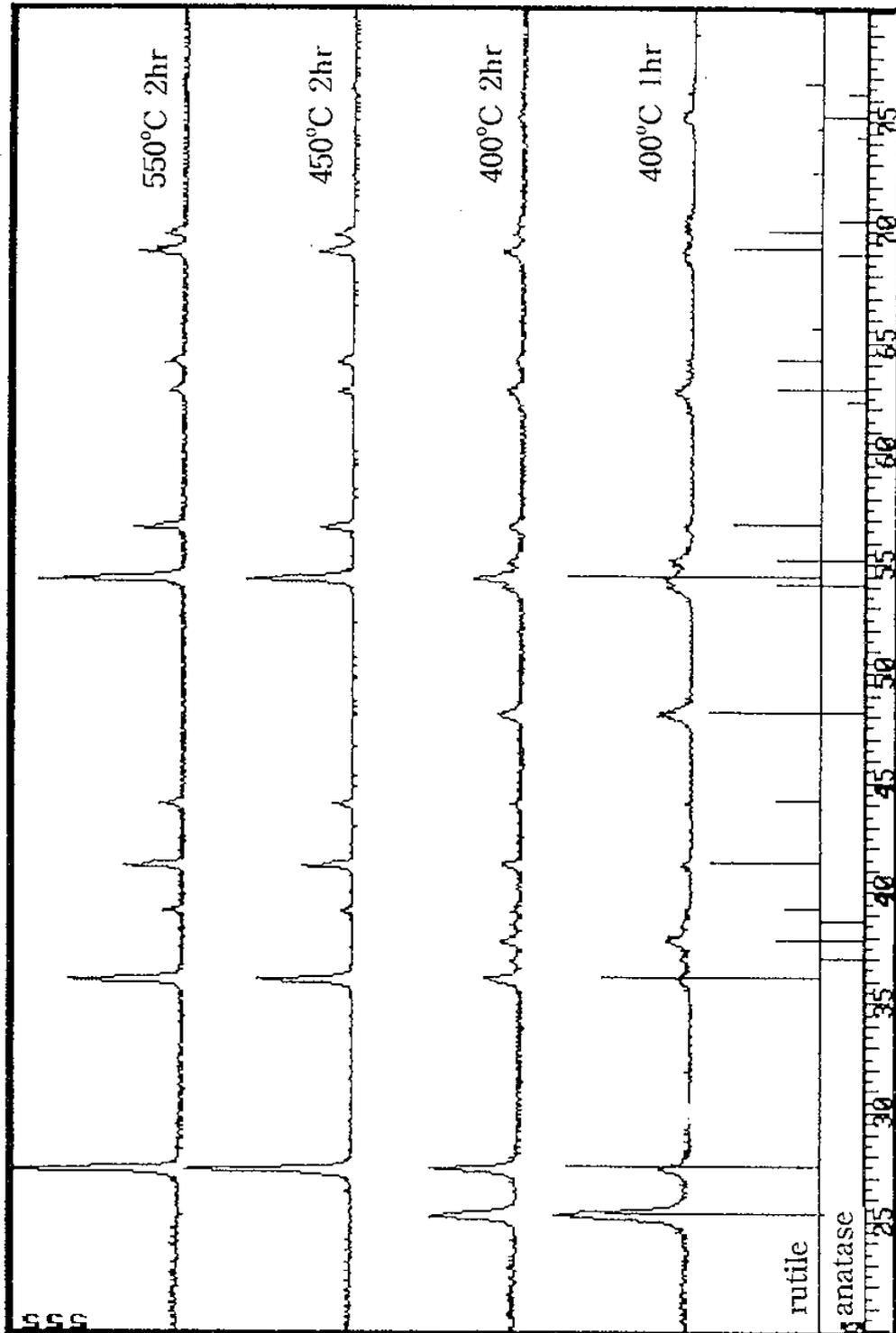
Solar Energy Lab.

SMPL ID : TiO2 xerogel
RUN ID : sol'2
COMMENT : sol-gel
OPERATOR: Kim
DATE RUN: Feb/08/1994
TIME RUN: 14:58:00
SIZE : 7.350 mg
MODULE : STA 1500



[Fig 3.2] DTA and TGA curves for the pure TiO₂ xerogel powders

Z01982_RAW
T102 700C



[Fig 3.3] XRD patterns for pure TiO₂ xerogel powders

anatase phase로 존재하는 것을 알 수 있다. Sol-gel process로 Nb_2O_5 를 첨가하기 위하여는 Fig. 3.1에 나타낸 바와같이 niobium ethoxide를 원하는 양만큼 ethanol에 용해하여 약 90분간 교반한 후 TEOT와 HG를 함유한 서로 다른 용액을 섞은 새로운 용액에 첨가하여 균일한 용액을 만든다. 이 중 0.2 weight % Nb_2O_5 를 함유한 TiO_2 의 열적 변화를 관찰하기 위하여 Thermal Sciences의 PL-STA 1500으로 온도에 따른 무게 변화 및 differential thermal analysis를 행한 결과를 Fig. 3.4에 나타내었다. 이들 Fig. 3.2와 Fig. 3.4를 비교하면 sol-gel process를 이용하여 제조된 TiO_2 광촉매의 열적 거동은 Nb_2O_5 의 첨가에 큰 영향을 받지 않는 것으로 사료된다.

3.1.2 powder mixing에 의한 mixed oxide 광촉매제조

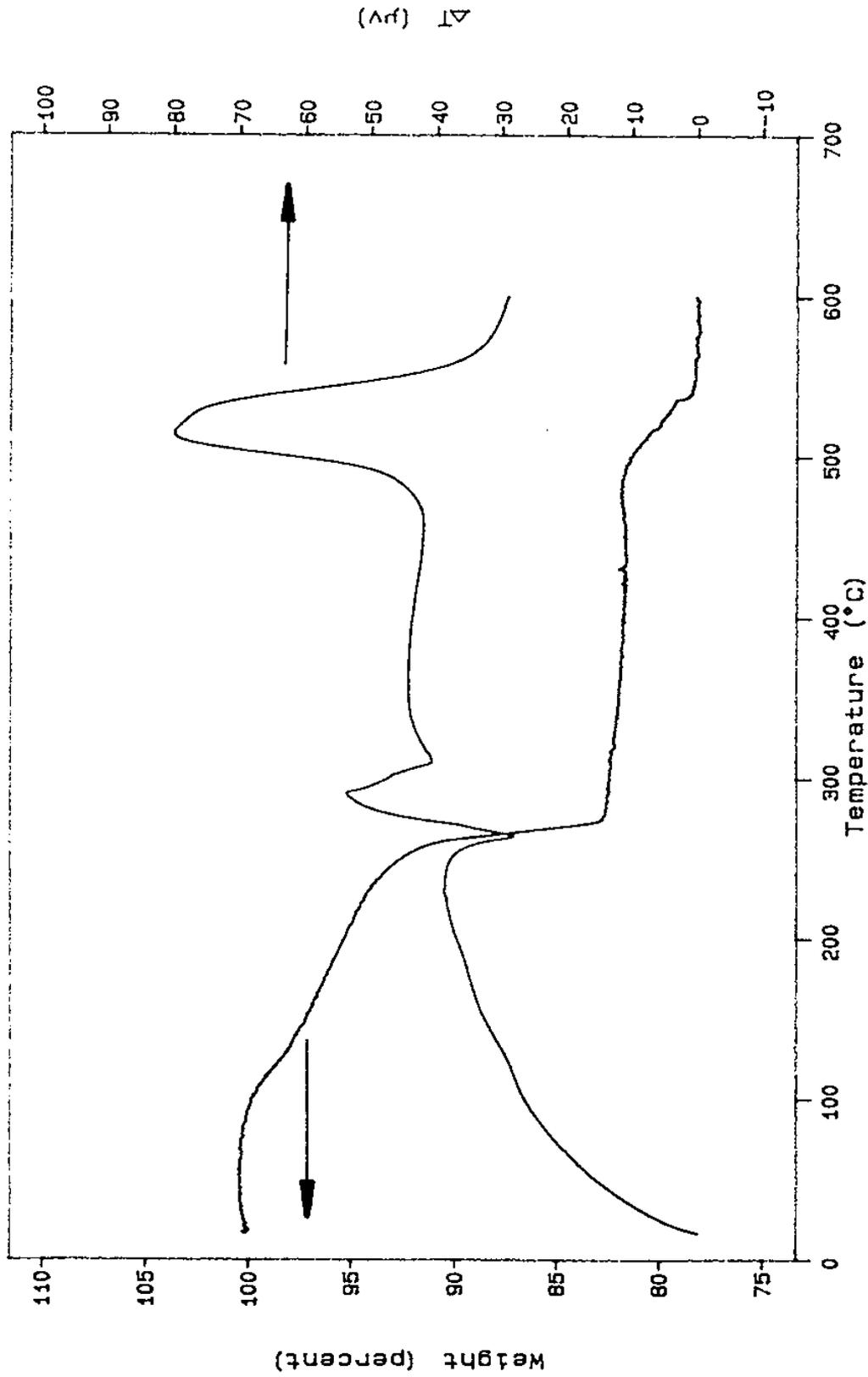
단순 혼합 방법을 이용하여 Aldrich Chemical Company, Inc.에서 구입한 순도 99.99%의 Nb_2O_5 를 전처리 없이 Degussa p-25 에 원하는 양만큼 첨가하여 deionized water에 혼합한 후 알루미나 ball을 이용한 ball milling으로 24시간 약 150rpm의 속도로 mix 하였다. 이는 비교적 높은 cost가 요구되는 sol-gel process로 제조된 광촉매와의 성능 비교를 통해 단순 혼합 방법을 적용하여 광촉매 제조 가격을 낮추기 위한 일환으로 행하여졌다.

3.1.3 Metal doped TiO_2 광촉매 제조

본 실험에서 금속을 담지하기 위한 광촉매로는 Degussa P-25와 Hombikat UV 100(supported by ISFH)를 활용하였다. 광분해 효율을 증가시키기 위하여 Pt, MoO_3 , WO_3 등을 담지시켰다. 담지 금속의 source materials는 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Showa Chemical Co., Japan), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Yakuri Pure Chemical Co., Japan) 및 $\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{W}_{12}$ aq. (Fluka, USA)를 사용하였다. 각각의 금속들을 함침법으로 담지시킨 후 광환원과 수소 환원법을 이용하여 환원 시켰다. 광환원을 위한 광원으로는 100W

STA 1500

SAMPL ID : TiO2+0.2Nb (SG) DATE RUN: Dec/28/1994
RUN ID : #1 TIME RUN: 14:23:00
COMMENT : 13.32actual SIZE : 13.340 mg
OPERATOR: kim2 MODULE : STA 1500



VERSION: V5.10 [Fig 3.4] DTA and TGA curves for the 0.2wt%Nb₂O₅ added TiO₂

xerogel powders

high pressure mercury lamp (SHL-100UVQ, Toshiba, Japan)을 이용하였다. 각각의 금속을 단독으로 담지하거나 또는 Pt + MoO₃ 혹은 Pt + WO₃ 와 같이 동시에 서로 다른 두가지의 금속을 담지하기도 하였다.

금속을 담지시킨 후 광환원법에 의한 환원은 다음과 같이 행하여졌다. 우선, H₂PtCl₆ · nH₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 및 H₂₆N₆O₄₁W₁₂ aq. 를 증류수나 암모니아수에 용해시킨 후 80ml 반응기에 충전한 다음 TiO₂와 methyl alcohol 3.2g 과 증류수 80ml를 채운 후 sealing을 한다. 그런 다음 교반을 시작하면서 mercury lamp를 조사하여 환원 반응을 행 한 후 적당한 시간 후에 membrane filter(0.2mm, Gelman Science)로 걸러준다.

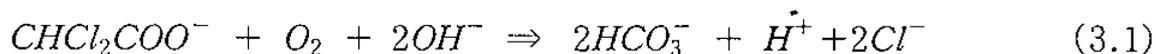
금속 담지 후의 수소 환원법에 의한 환원 처리는 H₂PtCl₆ · nH₂O를 methyl alcohol에 용해한 후 TiO₂와 함께 충전하여 균일한 분포를 위하여 교반시킨다. 균일하게 혼합된 용액을 건조 시킨 후 반응기에 넣고 수소 유량 30cc/min으로 흘려 주면서 환원 반응이 원활하게 이루어질 수 있도록 400℃에서 2시간동안 처리한 후 질소 분위기하에서 온도를 낮추어 주었다.

3.2 광촉매 효율 평가

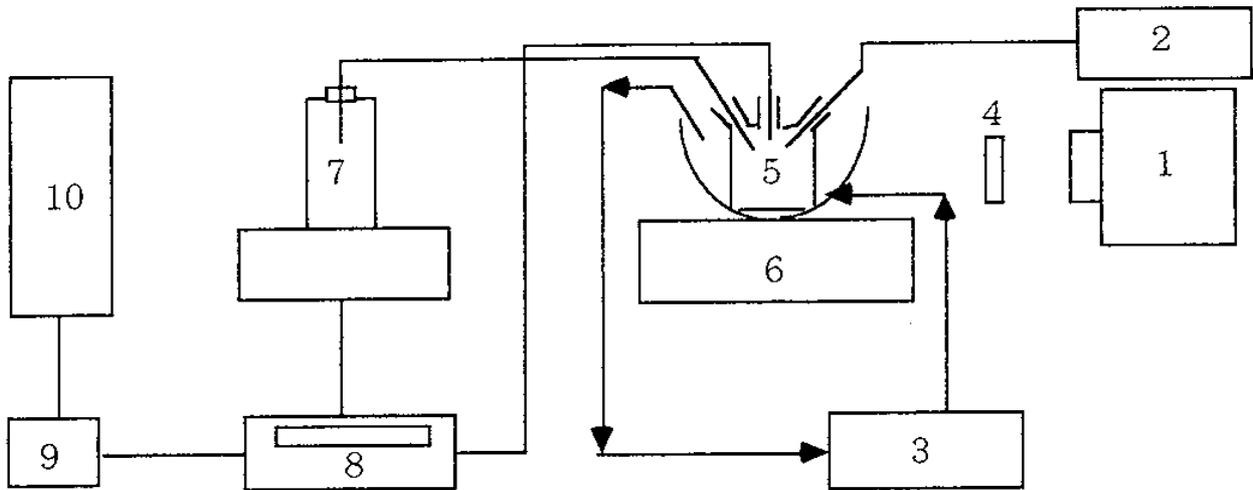
3.2.1 광분해 반응 평가

분해 대상 물질로는 1 m Mol의 dichloroacetic acid (DCA)를 선정하였다. 이는 비교적 강한 산성으로 알려져 있으며 수용액 내에서 용해하여 anion형태로 존재한다. 화학적으로 만약 1 Mol의 DCA가 태양광에 의한 산화 반응이 일어나면 아래의 (3.1)식에 나타낸 바와 같이 1 Mol의 proton을 생산하게된다. 달리 표현하면 반응에 의해 생성된 proton의 농도를 측정하면 DCA의 분해 정도를 알 수 있다. 따라서, 본 실험에서는 "in-situ"로 pH를 측정하여 광 화학 반응에 의해 형성된 H⁺의 농도를

정확하게 알 수 있도록 하였다.



위의 반응을 염두에 둔 광 분해 효율을 측정하기 위한 실험 장치를 Fig. 3.5에 도시하였다. 우선, 태양광 파장과 유사한 xenon lamp를 조사하면서 50ml의 quartz로 제작된 반응기에 제작된 광촉매를 5g/l와 1m Mol DCA 50 ml를 충전한 후 광화학 반응에 의한 분해 속도를 측정하였다. 위의 반응식에 나타났듯이 DCA가 광화학 반응에 의해서 분해되려면 산소의 공급이 필수여서 반응 전에 충분한 산소 공급을 위하여 30 ml/min 으로 약 10분간 purge한 후 1kw xenon lamp로 조사하기 시작하고 반응이 진행되는 동안 계속 산소를 일정하게 주입하였다. 또한 원하는 파장 이하의 태양광으로 인하여 direct photolysis가 일어나는 것을 방지하기 위하여 xenon lamp 앞에 filter를 위치시켰다. 반응이 진행되는 동안 반응기 내의 수용액 온도 변화로 인한 DCA의 분해 속도에 영향을 주지 않기 위하여 냉각수로 일정한 온도를 유지하였다. 수용액 전체의 균일한 농도 유지를 위하여 자석 교반기를 이용하였으며 Metrohm model 713 pH meter로 수용액의 pH를 반응이 진행되는 동안 항상 잴 수 있도록 하였다. 이 pH meter의 측정으로 pH가 정해진 값에 어긋나면 Metrohm model 614 Impulsomat이 감지하여 Metrohm 665 Dosimat의 용기에 저장되어 있는 0.1 N NaOH solution을 반응기 내로 정확한 양만큼 투입시켜준다. 따라서 광화학 반응이 진행되는 동안 반응기 내의 수용액은 항상 일정한 pH값을 유지하게 된다. 광화학 반응이 진행되는 동안 전체 시스템은 IBM computer로 control 하며 데이터를 얻을 수 있도록 하였다.



- | | |
|---------------------------|------------------|
| 1. Xenon Lamp | 6. Stirrer |
| 2. O ₂ Gas | 7. NaOH Solution |
| 3. Temperature controller | 8. pH meter |
| 4. Filter | 9. Auto Titrator |
| 5. Reactor | 10. Computer |

[Fig 3.5] Schematic experimental set up for the 'pH-stat' system

3.2.2 광원의 intensity 측정

태양광 파장 중 310에서 370 nm까지의 광원의 intensity 측정을 위하여 actinometry 를 행하였다. Aberchrome 540을 이용하여 광화학 반응 효율 측정에 사용되었던 xenon arc lamp의 intensity 를 측정하였다. 우선 toluen 용액에 5 mM 의 aberchrome solution을 제조한 후 용액의 ground state 를 얻기 위해 WG 320과 GG 455filter를 설치한 다음, Fig 3.5에서 설명한 광반응기에 50ml 투입하여 빛을 조사한다. 약 10분간의 교반으로 용액의 색이 연한 노란색으로 변하면 빛을 차단하고 용

액의 일부를 cuvette에 옮겨 담아 일정 파장에서의 흡수율을 측정한다. Perkin-Elmer Lambda II UV/VIS spectrometer를 이용하여 494 nm에서의 흡수율을 측정하였다. 흡수율 측정을 한 용액을 다시 광 반응기에 첨가한 후 WG 320과 UG 5 filter를 설치한 다음 10초간 빛을 조사한다. 이런 과정을 시간에 따라 반복하여 흡수율이 0.7 이상에 도달할 때까지 측정한 다음 흡수율 대 시간으로 graph를 그렸을 때 기울기를 구한다. 이 때 광원의 intensity(I)는 $I = \text{기울기} / 8200 \times 0.2$ (mole photon/l sec)로 나타낼 수 있다. 위의 과정을 걸쳐 구한 xenon arc lamp의 intensity는 1.5-1.9 $\mu\text{E}/\text{sec}$ 로 나타났다. 여기서 E는 Einstein을 뜻한다.

3.3 염색 폐수의 색소 제거 실험

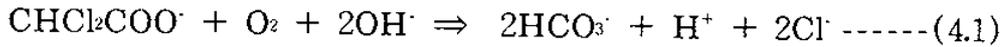
염색 공단의 폐수 처리 중 가장 곤란을 겪고 있는 색소 제거 실험을 위하여 Junsei Chemical Co., Ltd.에서 구입한 Methyl orange ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$)를 이용하였다. 섬유업계에서 주로 사용하는 azo 화합물은 염색 공단 폐수의 주성분이며 안정된 성분이어서 종래의 생물학적이거나 화학적 처리가 어려운 것으로 알려져있다. 이 azo compound의 하나인 methyl orange를 0.012 g/l 의 농도로 1g/l의 여러 종류의 광촉매와 함께 annular reactor를 이용하여 색소 제거 실험을 행하였다. 이들 azo 화합물은 색도나 구조가 수용액의 pH에 의존하므로 본 연구에서는 pH의 변화에 따른 색소 제거 실험도 병행하였다. 인공 폐수의 제조에 사용된 증류수는 Millipore 회사의 Milli-Q/RO system으로 18.2 M Ωcm 이상의 초순수 deionized water를 이용하였다. 시간에 따른 색도의 변화는 Perkin-Elmer Lambda II UV/VIS spectrometer를 이용하여 일정 파장에서의 흡수율로 평가하였다.

제 4 절 결과 및 토론

유독성 폐기물의 특성에 따라 광분해 반응의 경로 및 요구되는 광촉매도 달라지게 된다. 본 연구에서는 광촉매의 효율을 높이기 위한 일환으로 sol-gel process를 이용하여 보다 넓은 표면적을 갖는 TiO_2 powder를 제조하였다. 비교적 작은 입자를 만들 수 있는 sol-gel 용법은 초기 물질이 고가인 단점이 있으나 이에 상응하는 비표면적으로 인하여 광분해 효율이 높다면 충분한 가치가 있을 것으로 사료된다. 실험실에서 제조한 TiO_2 powder와 기존 상품으로서의 TiO_2 powder의 효율을 비교하고 더 나아가 Nb_2O_5 를 첨가하여 그 영향을 관찰하였다. 제조 원가는 높지만 넓은 비표면적을 얻을 수 있는 sol-gel process와 단순 powder mixing에 의한 Nb_2O_5 의 첨가를 비교하였다. 또한 실험실적 광분해 효율뿐 아니라 염색 공단의 인공 폐수 분해에의 활용을 시험하였다.

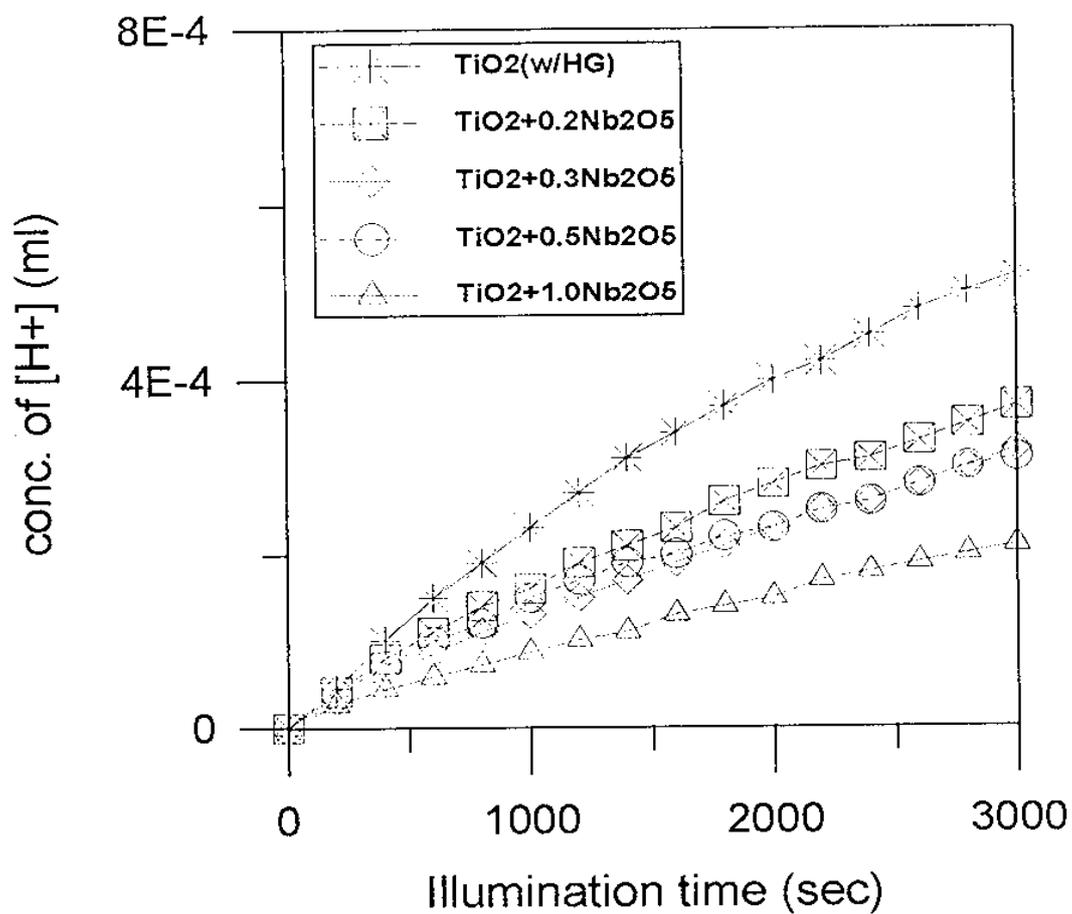
4.1 Sol-gel 방법에 의한 Nb_2O_5 doped TiO_2 광 촉매 성능

비표면적을 높이기 위하여 sol-gel방법으로 제조한 순수한 TiO_2 powder의 광분해 효율과 Nb_2O_5 를 각각의 weight percent 별로 첨가한 TiO_2 powder의 광분해 효율을 비교하기 위하여 1mM dichloroacetic acid(DCA)를 분해 대상 물질로 선정하였다. 이 DCA는 비교적 강한 산성으로 알려져 있으며 pH에 관계없이 수용액 내에서 용해하여 anion형태로 존재하며 광화학 반응에 의하여 산화되면 하나의 proton을 방출한다. 따라서 본 연구에서는 1mM의 DCA에서 방출되어 수용액에 존재하는 H^+ 이온을 pH meter로 감지하여 분해 정도를 측정하였다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.



위의 식이 시사하는 바와 같이 화학 반응이 일어나기 위하여는 산소의 공급이 요구되며 광에너지에 의해 여기된 광촉매 및 광에너지가 필수적이다. 실험에 사용된 광촉매는 band gap energy 이상의 광에너지에 의해 여기되어 electron 과 hole의 pair를 생성하여 각각 그 표면으로 확산된다. DCA 분자는 광촉매 표면에 흡착되어 광화학 반응에 참여하게 된다고 사료된다. 이때 광촉매 표면에 존재하는 hole은 강력한 산화제로 DCA 분해 반응을 유도하고 electron은 산소 분자와 반응하여 물 분자로 환원시킨다.

광이 조사되는 동안 DCA의 분해 정도, 즉 H⁺의 농도를 측정한 결과가 Fig 4.1에 도시되었다. 광화학 반응에 참여한 광촉매는 sol-gel법으로 제조한 순수한 TiO₂ powder와 같은 용법으로 제조한, 첨가량이 서로 다른 Nb₂O₅ doped TiO₂ powder를 5g/l로 반응기에 넣고 xenon lamp로 광분해를 유도하였다. 이 때 반응 용액의 pH는 3으로 일정하게 유지하였다. 첨가된 광촉매의 양에 관한 영향은 이 장의 뒷부분에 설명을 할 것이다. Fig. 4.1에 나타난 바와 같이 광 조사 시간이 증가 할수록 수 용액의 H⁺의 농도는 광촉매의 종류에 관계없이 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 주어진 실험 조건에서는 광 조사 시간이 길수록 DCA의 분해는 계속 진행된다는 것을 뜻한다. 한편 동일한 광 조사 시간에 DCA로부터 생성되는 proton의 농도를 비교하면 첨가된 Nb₂O₅의 양이 0.2, 0.3, 0.5, 1 weight percent로 증가 할수록 농도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이 광촉매들은 모두 동일 조건의 sol-gel process로 제조한 후 400℃에서 한시간동안 열처리 한 것들이다. Fig 4.1에서 광조사 시간에 따른 DCA로부터의 H⁺의 생성 속도 즉, 기울기는 DCA의 분해속도를 의미한다. 실질적으로 초기의 proton 생성 속도는 매우 급격하여 일정 광조사 시간이 경과된 후의



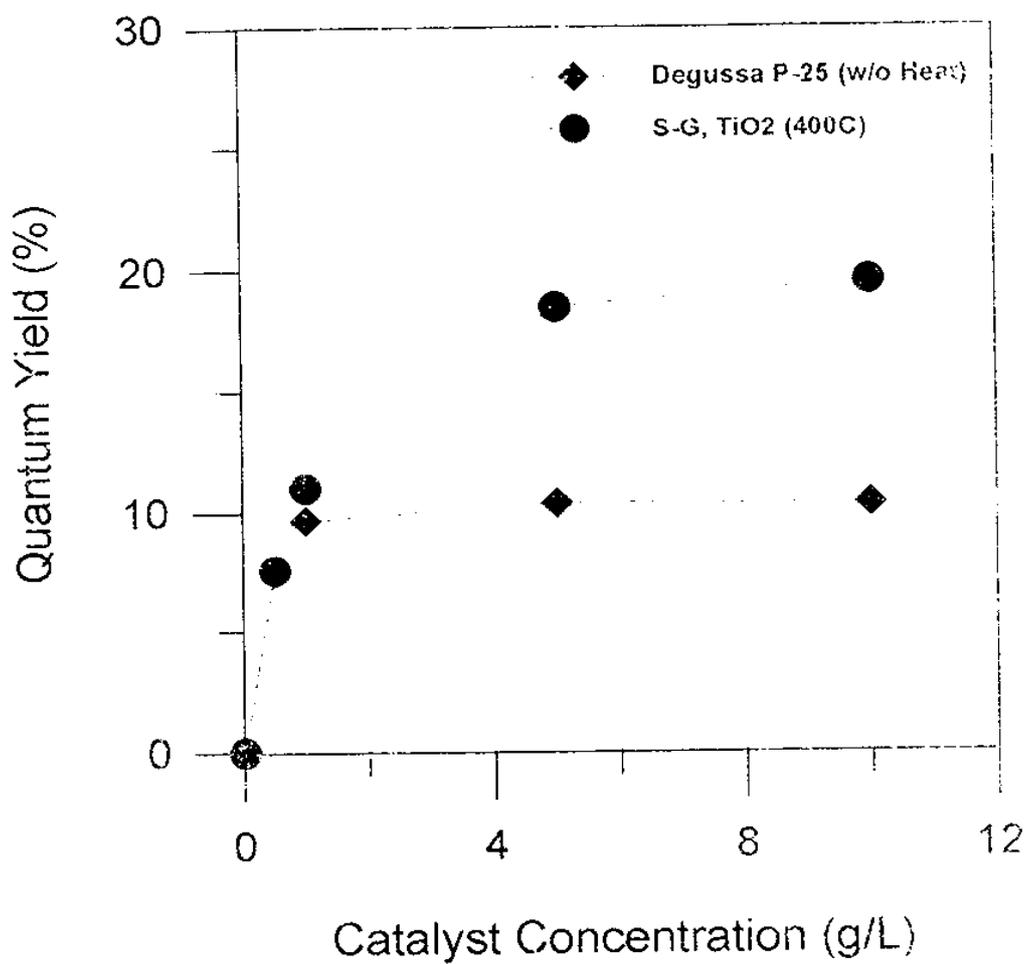
[Fig 4.1] $[H^+]$ in 1mM DCA solution as a function of the illumination time when Nb_2O_5 was added in TiO_2 by the sol-gel process.

값을 이용하여 기울기를 산출하였다. 이렇게 얻은 기울기는 actinometry로 측정된 xenon lamp의 intensity 와의 관계식으로 광분해 효율(quantum yield)을 구할 수 있다.

$$\text{Quantum Yield} = \frac{\frac{d[H^+]}{dt}}{\text{Intensity}} \quad (4.2)$$

이러한 관계식을 이용하여 첨가된 광촉매의 양에 따른 quantum yield를 구하여 Fig 4.2에 도시하였다. DCA를 광분해하는 데 사용한 광촉매는 sol-gel 법에 의해 제조하여 400℃에서 한시간 동안 열처리 한 순수한 TiO₂ powder와 상업용 Degussa P-25로서 pH 3에서 1mM DCA용액에 첨가된 농도별로 quantum yield를 구한 결과이다. 그림에서 보듯이 상업용 Degussa P-25의 DCA 광분해 효율보다 졸겔법에 의해 제조된 광촉매가 우수한 광분해 효율을 보이고 있다. 이는 상업용 P-25는 anatase와 rutile의 혼합으로 구성되어 있으나 sol gel TiO₂ powder는 순수 anatase로 구성되어 있기 때문이라고 사료된다. 지금까지의 연구 결과에 의하면 anatase phase가 rutile phase 보다 광에너지에 의해 생성된 electron-hole pair의 recombination rate가 늦는 것으로 알려져 있다(27). 한편, 전처리없이 사용한 Degussa P-25는 약 1g/l의 농도로 최대 분해 효율 약 10%를 나타내는 반면, 실험실에서 제조한 sol gel TiO₂ powder는 5g/l의 농도까지 분해율이 약 18%로 증가하다가 그 이상의 농도에서는 거의 일정한 분해율을 보인다. 이와 같은 현상은 광촉매의 농도가 증가하여도 광의 분산 효과(light scattering effect)로 인하여 더 이상의 광분해반응을 기대하기 어렵다는 사실을 시사하고 있다. 따라서 본 연구에서는 광분해 효율을 비교하기 위한 실험은 Fig 4.2의 결과를 토대로 광촉매의 농도를 5g/l로 동일시 하였다.

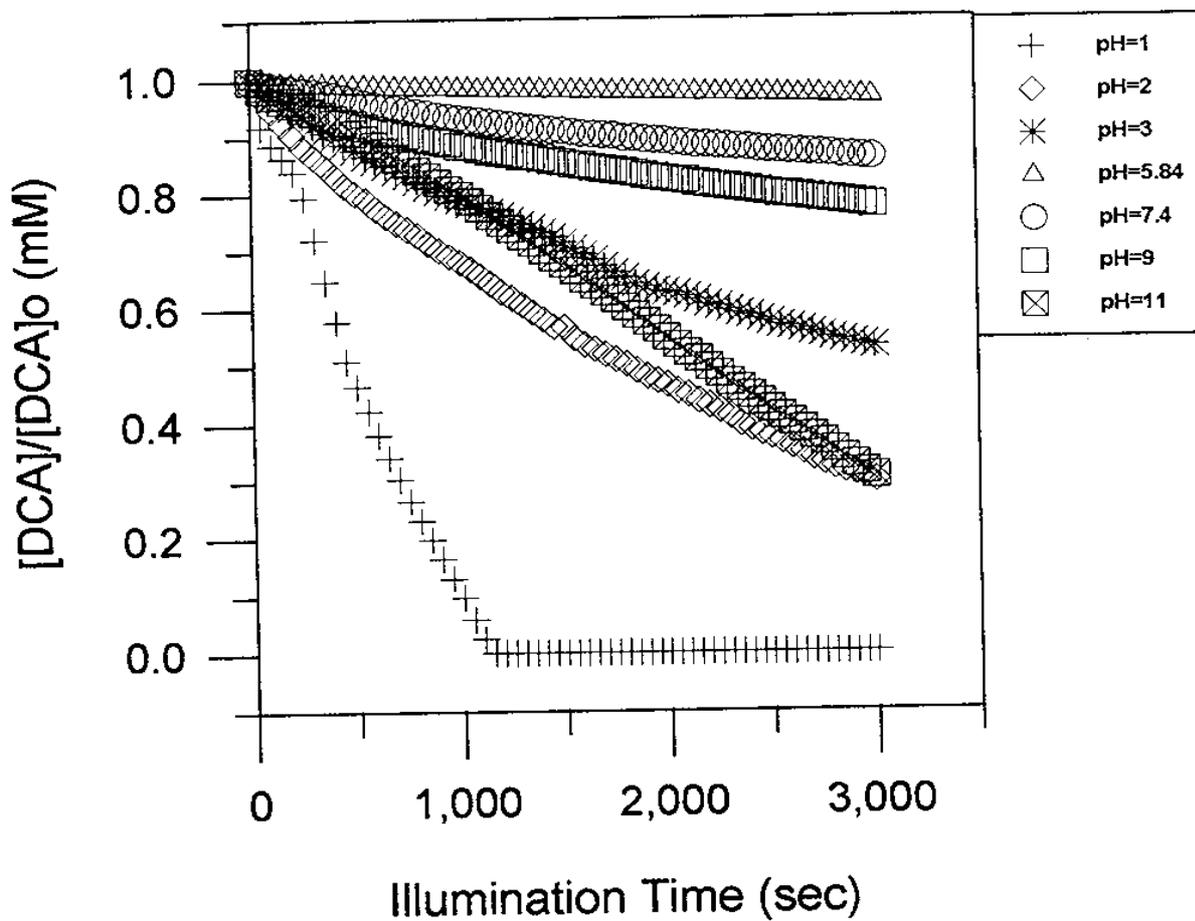
또한 반응 용액의 pH 영향을 관찰하기 위해 광조사 시간에 따른 DCA의 분해 정



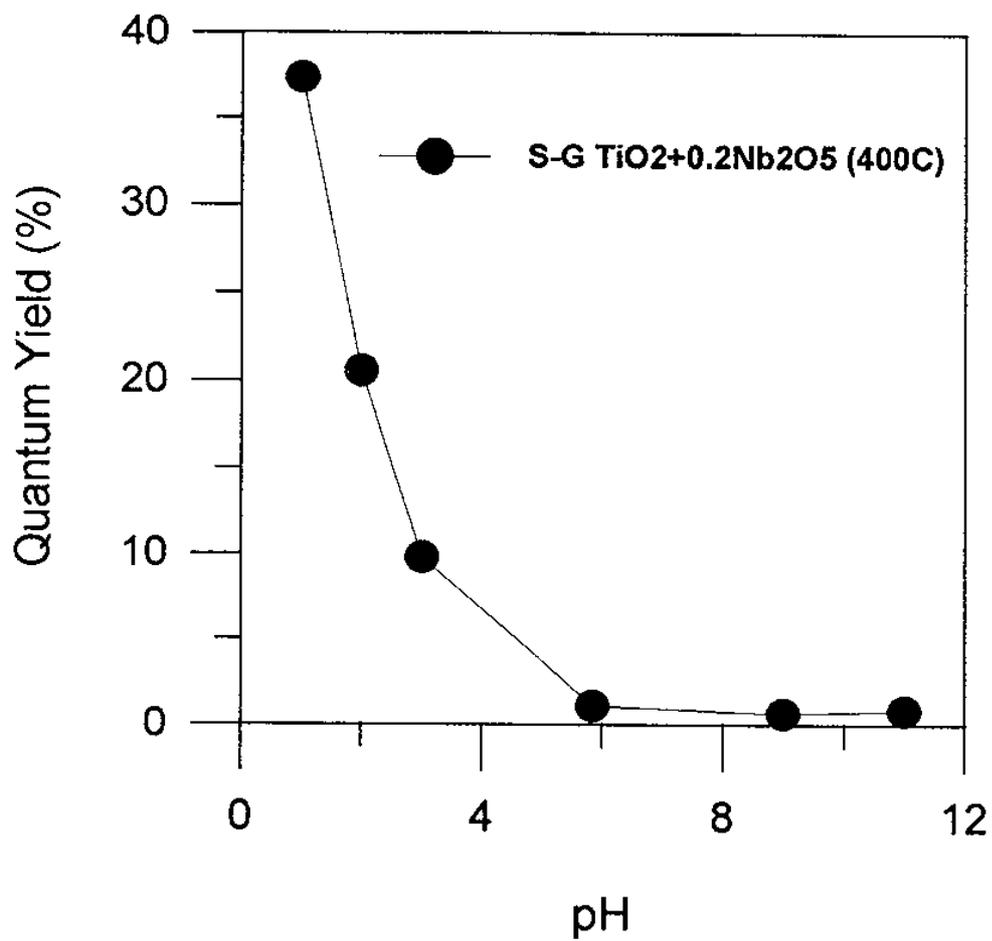
[Fig 4.2] Quantum yield as a function of the concentration of photocatalysts

도를 측정하여 Fig. 4.3에 나타내었다. Niobium oxide 0.2wt%를 함유한 TiO_2 를 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 한시간 열처리한 광촉매를 반응기에 투입한 후 광을 조사하면서 DCA 잔류 농도를 초기 값으로 나눈 값을 y축으로 표시하였다. 총 광 조사 시간 3000초 동안에 Fig 3.5에 도시한 'pH-stat'을 이용하여 반응이 진행되는 동안에도 일정한 pH를 유지하도록 하였다. 초기에 수용액의 pH를 산성으로 조절하기 위해서는 질산용액이 사용되었으며, 염기성 용액의 제조에는 NaOH 용액이 사용되었다. 아주 강한 산성에서, 즉 pH=1에서는 DCA 분해가 약 1200초 정도에 거의 완료된 것으로 보인다. 한편, pH가 증가할수록 잔류 DCA의 농도는 증가된다. 즉, DCA의 분해 반응이 잘 이루어지지 않게 된다. 이와 같이 수용액의 pH 영향은 DCA의 분해 정도를 quantum yield로 표현한 Fig. 4.4에서 확연하게 볼 수 있다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 수용액의 pH가 약 6까지는 quantum yield가 점차 감소하다가 그 이상의 염기성 용액에서는 DCA의 분해가 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 사용된 광촉매의 zero point of charge(zpc)에 의해 설명될 수 있다. 실험실에서 졸겔법으로 제조된 광촉매의 pH_{zpc}는 약 4.5로 측정되었다. 따라서 실험에 사용된 광촉매의 pH_{zpc} 이하 pH에서는 표면이 양전하를 띠게 되어 수용액에 용해되어 음이온으로 존재하는 DCA와 쉽게 결합하여 반응을 유발할 확률이 높아진다. 한편, pH_{zpc} 이하 pH에서는 광촉매 표면이 음전하를 띠게 되어 수용액의 DCA와 반발되어 반응이 일어나기 힘들다는 것을 유추할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수용액의 pH가 pH_{zpc} 이하로 유지되도록 하는 반면 극한 산성 용액에서는 분해 반응의 속도가 너무 급히 진행되어 광촉매의 효율을 상호 비교하기에 부적합하여 수용액의 pH를 3으로 일정하게 유지하면서 광효율을 측정하였다.

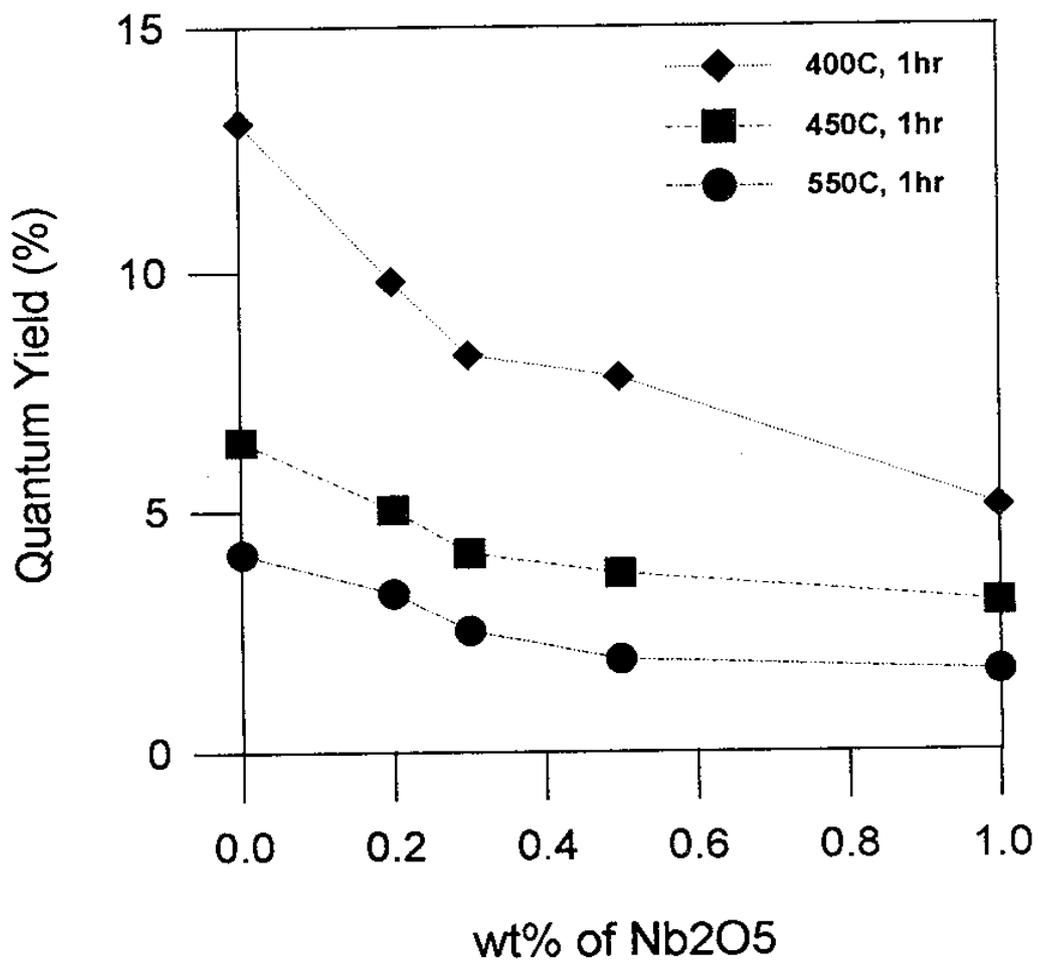
첨가된 Nb_2O_5 의 농도의 변화에 따른 DCA 광분해 효율은 Fig 4.1의 H^+ 이온의 생성 속도와 식(4.2)를 이용하여 산출하였으며 이를 Fig. 4.5에 나타내었다. 한편, 졸겔법으로 만들어진 powder는 무정형(amorphous)상태이지만 열을 가하면 결정화되



[Fig 4.3] The effect of pH of the solution on the decomposition rate of DCA.

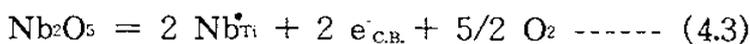


[Fig 4.4] Quantum yield vs. pH of the solution when 0.2wt%Nb₂O₅ was added in TiO₂ by the sol-gel process.

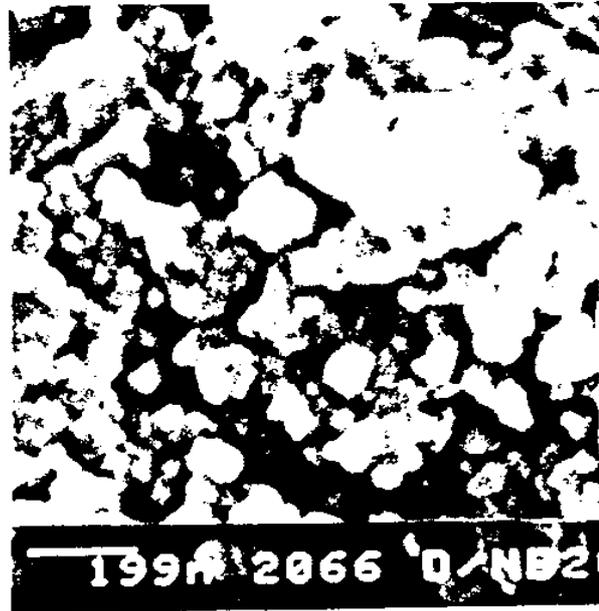


[Fig 4.5] Quantum yield as a function of added amount of Nb₂O₅ in TiO₂ at different heat treated temperatures.

기 때문에 열처리 온도를 조사하기 위해 STA를 행한 결과를 Fig.3.2에 나타낸 바 있다. 이를 근거로 niobium oxide가 첨가된 sol-gel TiO₂ powder를 400℃, 450℃ 및 550℃에서 한시간 동안 열처리한 후 광분해 효율을 측정하는 것이다. 전체적으로 열처리 온도가 높을수록 quantum yield는 감소하는 것을 알 수 있다. 순수한 TiO₂ powder의 경우, 400℃에서 한시간 열처리한 것은 거의 모두 anatase phase로 존재하지만, 450℃에서 열처리 한 것은 anatase와 rutile phase가 혼합되어 있는 것을 XRD 결과로 알 수 있었다. 또한 550℃에서 한시간 동안 열처리 한 powder는 rutile phase로 존재하는 것도 관찰되었다. 위와 같은 사실로 400℃에서 열처리 한 TiO₂가 anatase phase 형태로 존재하여 보다 높은 온도에서 열처리 한 경우보다 광분해 효율이 다소 높은 것으로 사료된다. 또한 Fig 4.3에서 첨가된 niobium oxide의 양이 많아질수록 quantum yield는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 niobium oxide의 첨가로 인하여 surface area나 입자 모양 및 크기가 달라지는 데에서 기인할 수도 있다. 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope)으로 0.2wt% Nb₂O₅를 첨가한 powder와 순수한 TiO₂ powder의 입자 모양과 크기를 비교한 결과를 Fig. 4.6에 나타내었다. 입자의 모양은 구형으로 동일하였으며 크기 또한 차이가 나지 않은 것으로 나타났다. 따라서 Ti(IV)가 Nb(V)로 치환되었을 경우를 고려해보면, 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.



여기에서 Nb_{Ti}[•]는 Ti와 치환되어 실질적으로 양이온 성격을 띠는 Nb를 뜻하며, e_{c.b.}는 conduction band에 위치한 electron을 의미한다. 즉, 첨가된 Nb₂O₅는 여분(excess)의 electron과 산소 분자를 배출한다. 이 치환 반응으로 생성된 여분의 electron은 식 (4.4)와 같이 광촉매 표면에 흡착되어 있는 산소 분자와 반응을 하게



(a)



(b)

[Fig 4.6] SEM photographs of (a) pure sol-gel TiO_2 powder and (b) 0.2 wt% Nb_2O_5 added TiO_2 powder

나 식 (4.5)에 표현한 바대로 hole과 반응하여 열을 방출할 것으로 사료된다.



치환 반응으로 생성된 여분의 전자는 산소 분자와의 환원 반응이나 hole과 재결합하는데 소모되기 때문에 두 경우 모두 광분해 효율을 감소하는 것으로 사료된다. 즉, 첨가된 niobium oxide의 양이 증가 할수록 분해 대상 물질인 DCA의 산화 반응을 촉진하지 못한다. 실질적으로 Kiwi의 연구에 의하면 niobium이 titanium자리에 치환되면서 Nb⁴⁺의 형태로 존재한다고 보고하고 있다(46). 하지만 그런 자리는 전자를 내어주는(donor) 불순물과 같은 역할을 하므로 식 (4.4)에 표현되어 있는 것과 같이 conduction band에 electron을 방출하게 된다. 이러한 이유로 Nb₂O₅의 첨가는 산화 반응을 유발하여야 하는 유독성 물질의 분해보다는 환원 반응이 요구되는 물질의 분해에 효율이 클 것으로 사료된다. 하지만 상업용 TiO₂ powder보다는 광분해 효율이 우수한 것으로 나타났다. 이차년도에는 같은 방법으로 제조된 광촉매를 modify하여 환원반응으로 분해되는 유독 물질이나 중금속을 처리할 예정이다.

4.2 Powder mixing에 의한 Nb₂O₅ doped TiO₂ 광촉매 성능

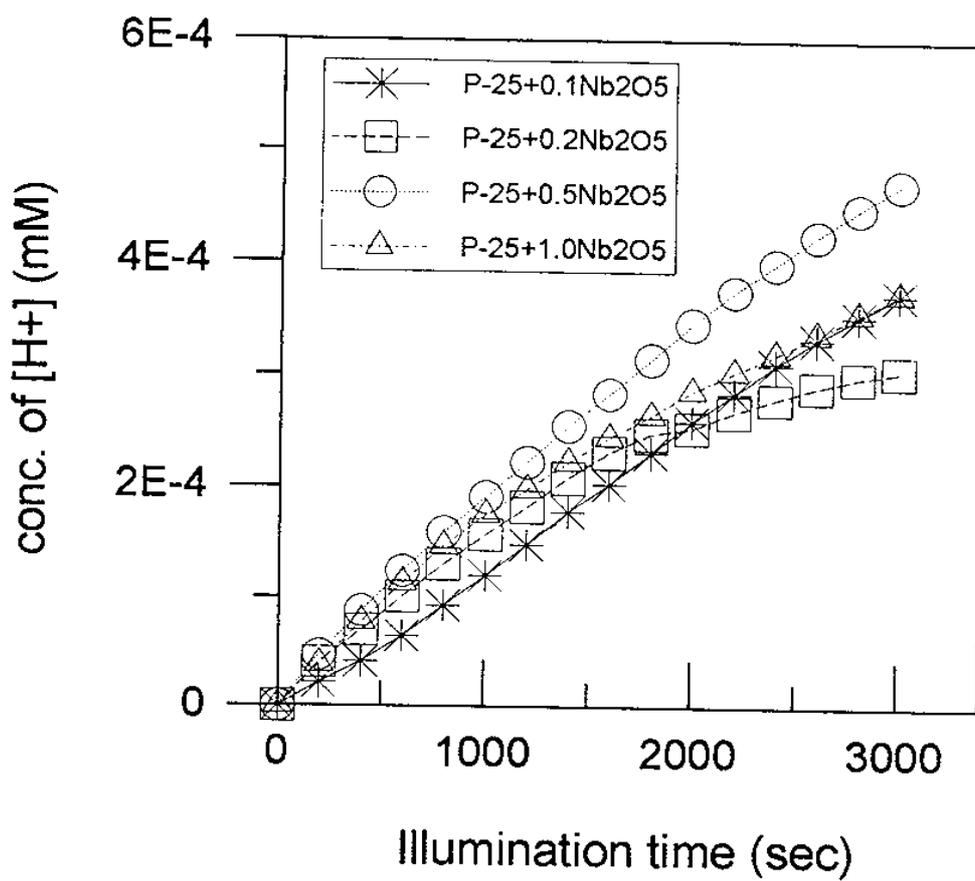
졸겔법에 의해 제조된 광촉매는 미세한 입자와 넓은 표면적으로 그 효율을 높일 수 있지만 precursor로 사용되는 금속 알콕사이드의 값이 비싸서 경제성 문제를 무시할 수 없다. 광촉매의 효율을 높이기 위한 시도로 Nb₂O₅를 powder 형태로 첨가하여 경제성을 높이고 특정 유해물의 분해에 사용할 목적으로 상업용 Degussa P-25

powder와 단순 혼합하여 그 효율을 비교하였다. Fig. 3.5의 실험 장치를 이용하여 niobium oxide를 첨가하여 ball milling으로 혼합한 광촉매를 5g/l로 반응기에 충전한 후 1mM DCA의 분해율을 측정하였다. 수용액의 pH를 3으로 일정하게 유지하면서 Nb₂O₅를 함유한 TiO₂ 광촉매를 450℃에서 한시간 열처리 한 후 5g/l로 반응기에 충전하였다. 그런 다음 DCA의 분해로 생성되는 수소 이온의 농도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4.7에 예시하였다.

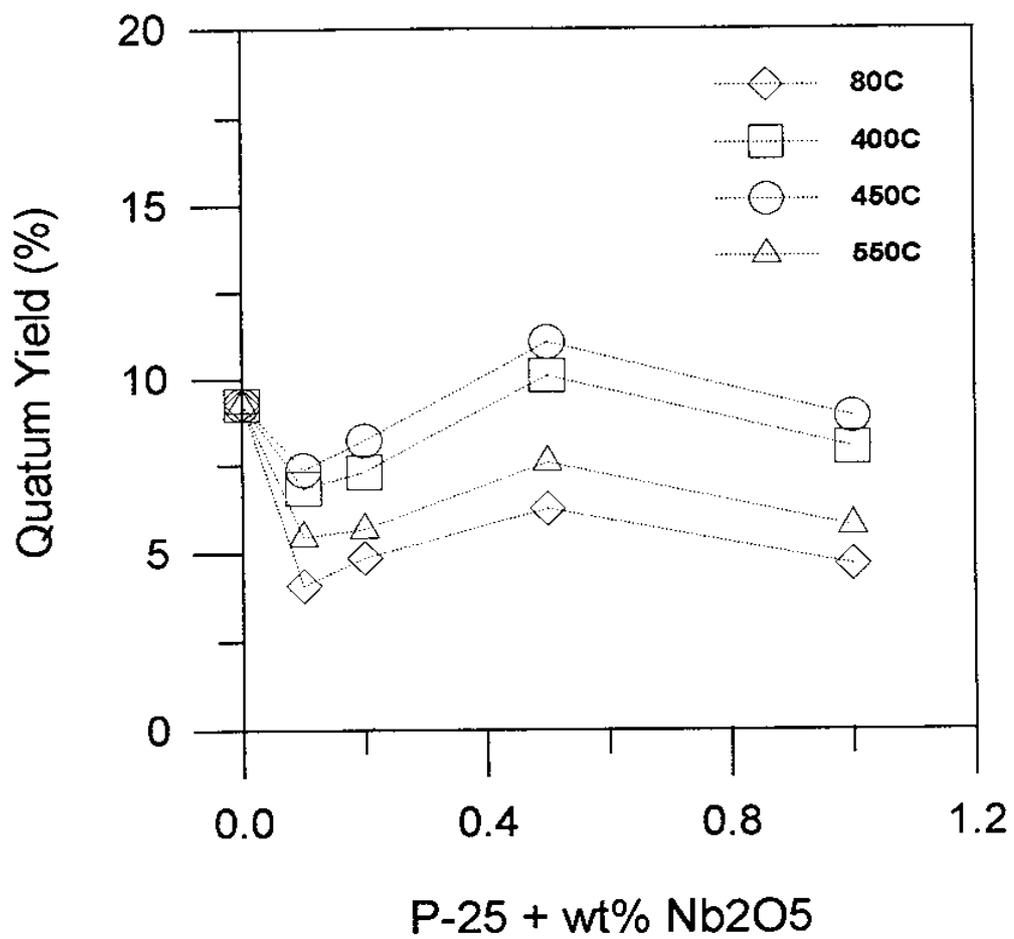
이 그림으로부터 첨가된 광촉매에 의한 DCA의 분해 속도를 산출하여 실험에 사용된 xenon lamp의 intensity와의 관계로 quantum yield를 구할 수 있다. 그 결과를 Fig. 4.8에 나타내었다. 열처리 온도에 따라, 첨가된 Nb₂O₅의 양에 따라 quantum yield가 변화하는 것을 알 수 있다. 줄겔법을 이용하여 Nb₂O₅의 양을 변화시켰을 때의 광분해 효율 변화와는 다른 경향을 보여주고 있다. 열처리 온도와는 무관하게 첨가된 Nb₂O₅의 양이 0.5wt% 까지 증가할 때까지는 quantum yield가 서서히 증가하여 최고의 분해율을 보이다가 첨가량이 1wt%로 증가하면 분해율은 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig.4.9에서 볼 수 있듯이, 열처리 온도에 따른 광분해 효율을 살펴보면, 열처리 온도 450℃에서 한시간 처리 한 광촉매가 Nb₂O₅ 첨가량에 관계없이 최고의 quantum yield를 나타낸 것을 알 수 있다. 이는 450℃보다 낮은 열처리 온도에서는 solvent로 사용한 alcohol이나 첨가제가 100% 증발하지 않았음을 의미하며 이보다 높은 온도에서는 agglomeration으로 인하여 입자의 크기가 증대하였을 확률이 높다고 사료된다.

4.3 염색 폐수의 탈색 처리에의 적용

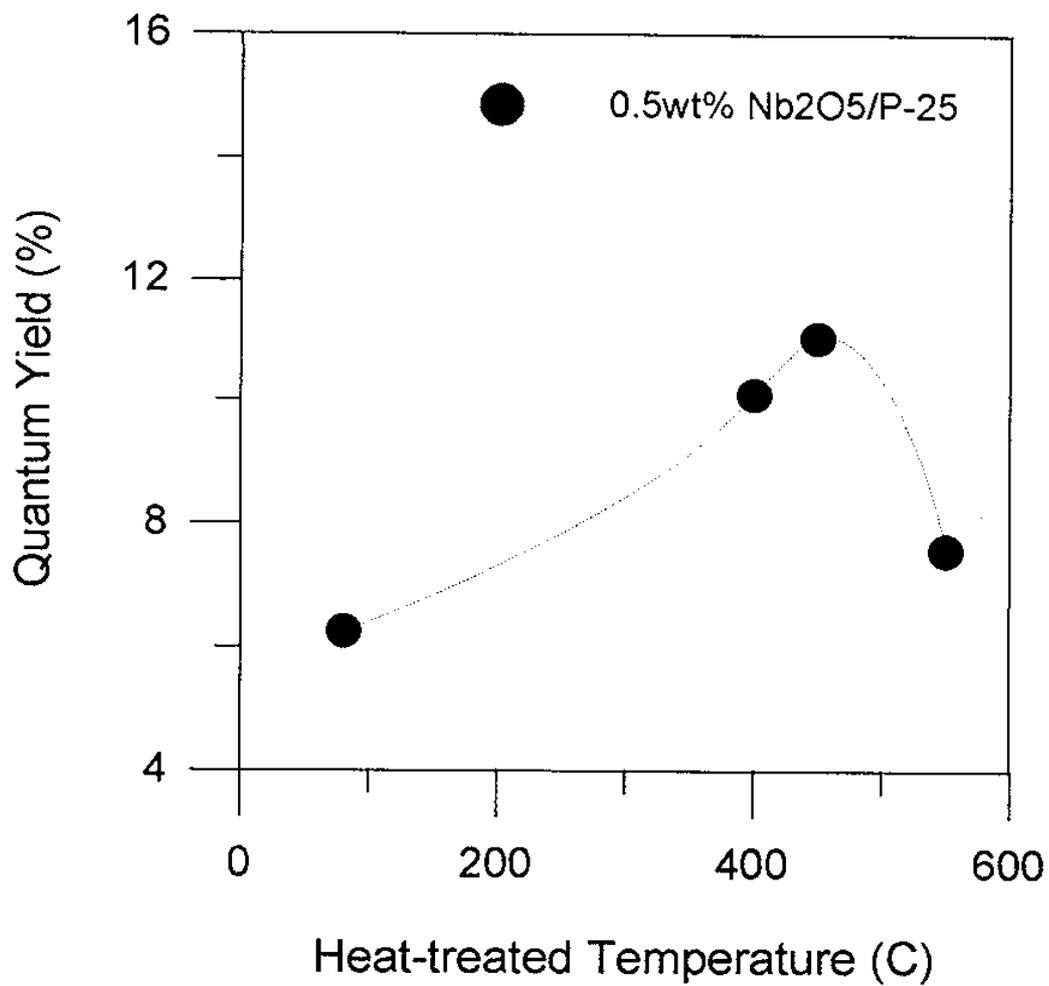
위의 두가지 다른 방법에 의해 제조된 광촉매들을 이용하여 일차적으로 인공 염



[Fig 4.7] $[H^+]$ in 1mM DCA solution as a function of the illumination time when Nb_2O_5 was added in P-25 TiO_2



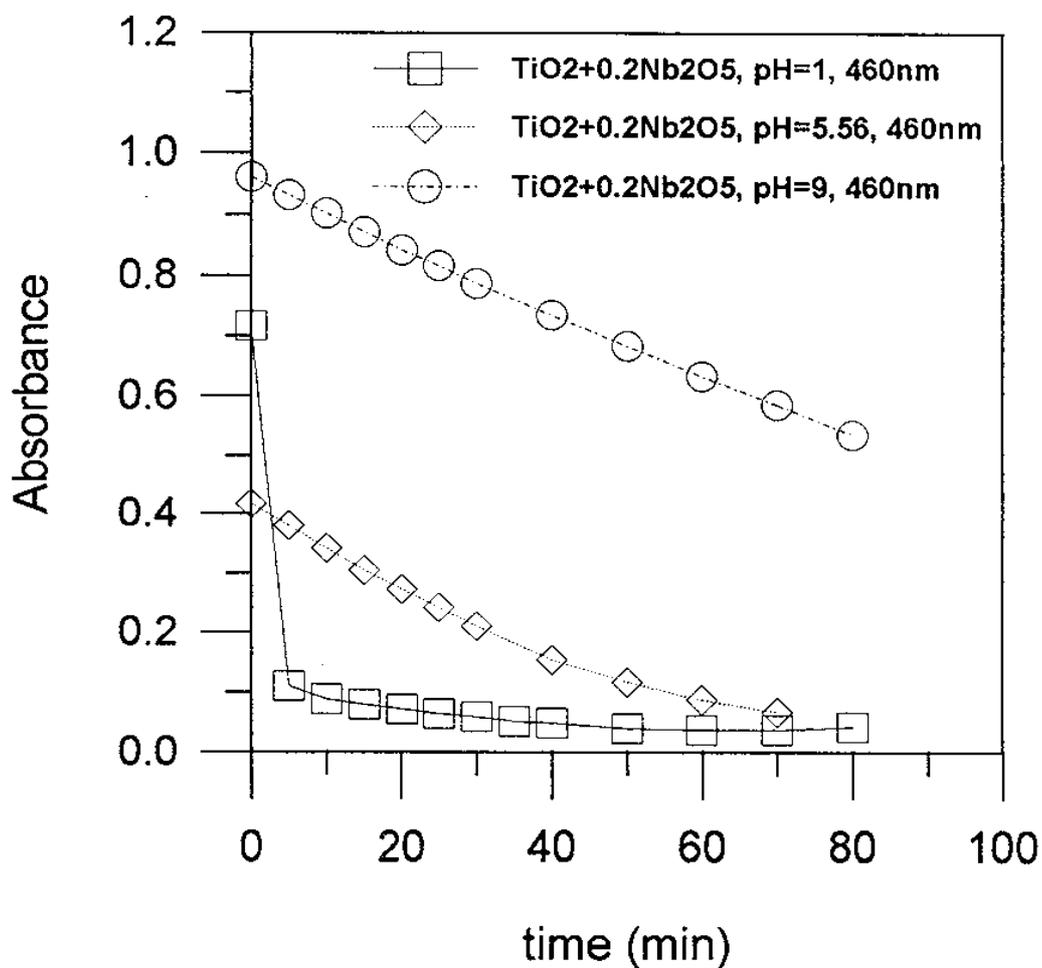
[Fig 4.8] Quantum yield as a function of added amount of Nb₂O₅ in P-25 TiO₂ at different heat treated temperatures.



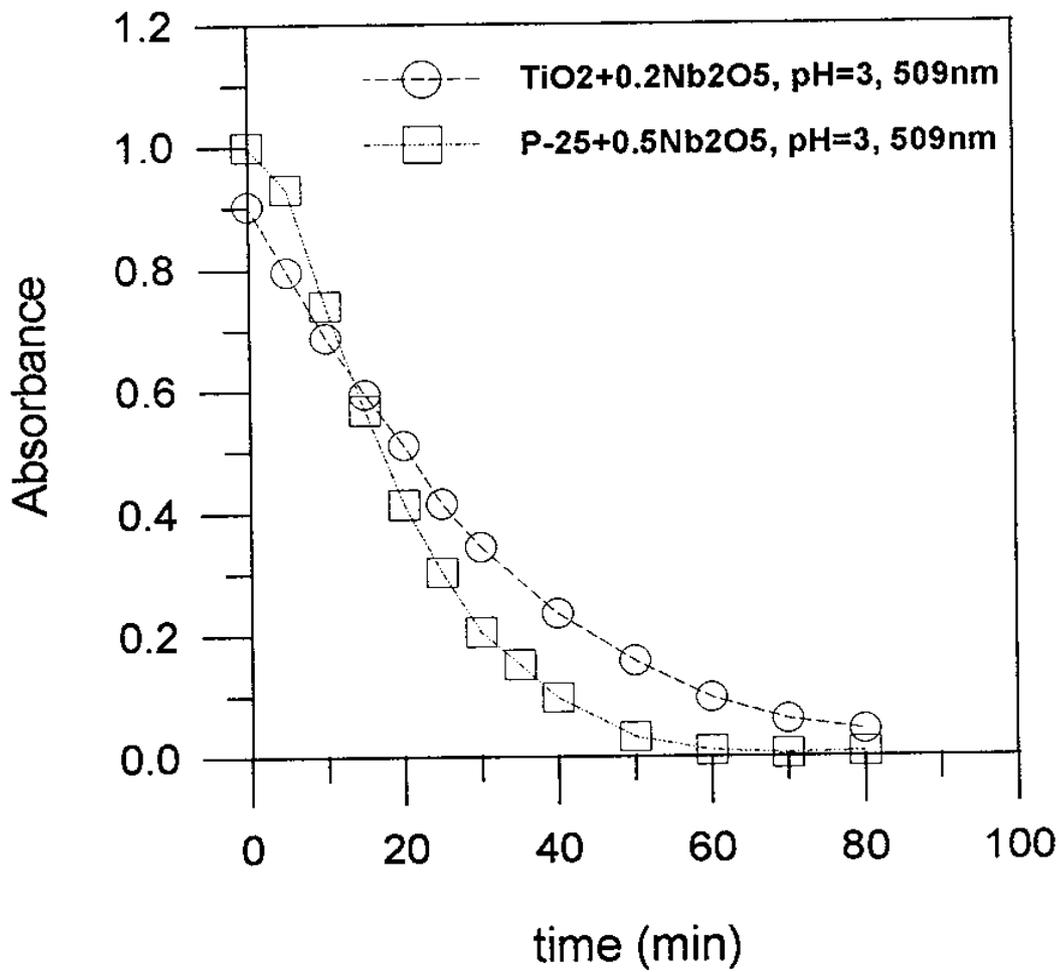
[Fig 4.9] The heat treated temperature effect on the quantum yield when P-25 TiO₂ with 0.5wt%Nb₂O₅ powder were involved.

색 폐수를 분해하는데 활용하였다. 인공 염색 폐수로는 methyl orange($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)를 0.012g/l의 농도로 하여 제조하였다. 전체 부피 200cc의 annular reactor를 이용하여 1g/l의 광촉매를 충전하여 순환시키면서 분해를 실시하였다. 광원으로는 20watt UV lamp를 사용하였으며 광조사 시간에 따른 일정 파장에서의 흡수율로 탈색 정도를 측정하였다. 졸겔법으로 0.2wt%의 Nb_2O_5 을 첨가한 광촉매를 400℃에서 열처리 한 다음, 서로 다른 pH에서 광분해를 시행한 결과를 보면 Fig. 4.10에 나타난 바와 같이 460nm에서의 색도는 광조사 시간 약 80분만에 pH에 관계없이 제거되지만 pH가 낮을수록 색소 제거 효율은 큰 것을 알 수 있다. 이는 광촉매의 pH_{ZPC}보다 낮은 pH에서 색소를 내는 methyl orange가 광촉매 표면에 흡착되어 반응이 일어날 수 있는 site가 많아서 광촉매의 pH_{ZPC}보다 높은 pH에서보다 탈색이 잘 이루어진다고 할 수 있다. 한편, 광촉매의 pH_{ZPC}보다 높은 pH에서는 460nm에서의 색도는 다르지만 그 기울기를 비교하면 거의 같은 반응 속도를 나타낸다.

졸겔법으로 0.2wt%의 Nb_2O_5 을 함유한 광촉매와 단순 powder mixing에 의해 같은 함량의 Nb_2O_5 을 함유한 광촉매를 동일한 pH에서 탈색 실험을 행하였다. 그 결과 Fig. 4.11에 도시한 것처럼 Degussa P-25 TiO_2 에 0.5 wt% Nb_2O_5 를 첨가하여 단순 혼합한 광촉매의 경우 약 60분의 광조사시간에 완전 탈색되었으며, 졸겔법으로 0.2wt%의 Nb_2O_5 을 함유한 광촉매의 경우 약 80분의 광반응으로 완전 탈색되었다. 상업용 TiO_2 에 Nb_2O_5 를 첨가한 광촉매가 졸겔법으로 제조한 광촉매보다 우수한 탈색 반응을 보이는 것으로 나타났다. 이는 각각의 광촉매에 대한 광분해 효율을 측정된 결과와 비교하면, 즉, Fig. 4.5와 Fig. 4.8에 나타난 값을 비교하면, quantum yield의 측정치를 색소 제거 반응에도 적용할 수 있다는 것을 시사해 주고 있다.



[Fig 4.10] The bleaching effect as a function of illumination time when TiO₂ photocatalyst with 0.2wt%Nb₂O₅ by the sol gel process were involved at different pHs



[Fig 4.11] The comparison of difficultly prepared photocatalysts for the bleaching effect as a function of the illumination time

4.4 Metal doped TiO₂ 광촉매 성능 평가

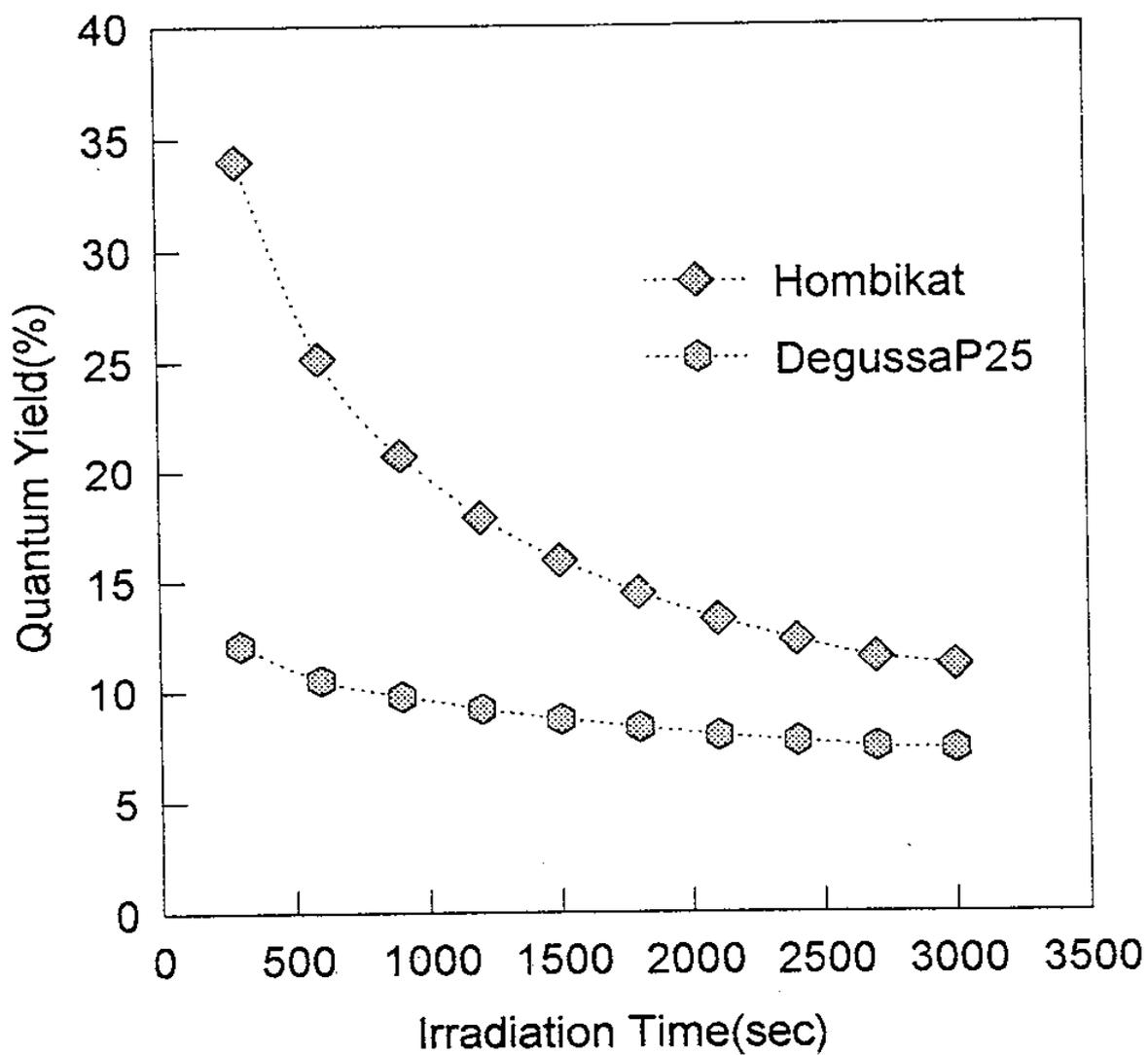
금속을 담지한 광촉매와 그렇지 않은 광촉매의 성능을 비교 평가하기 위하여 순수한 Degussa P-25와 Hombikat을 사용하여 광조사 시간에 따른 광분해 효율을 Fig. 4.12에 나타내었다.

Hombikat은 초기의 효율이 34%에서 급격하게 감소하여 2,500sec이후에는 약 11%의 효율을 나타내고 있는 반면 Degussa P25는 12%에서 7%로 시간에 따른 효율의 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 상대적으로 큰 quantum yield를 가지고 있는 Hombikat이 Degussa P25에 비하여 약 2배의 분해율(3,000sec에서 Hombikat:78%, Degussa P25:44% 분해)을 나타내고 있다.

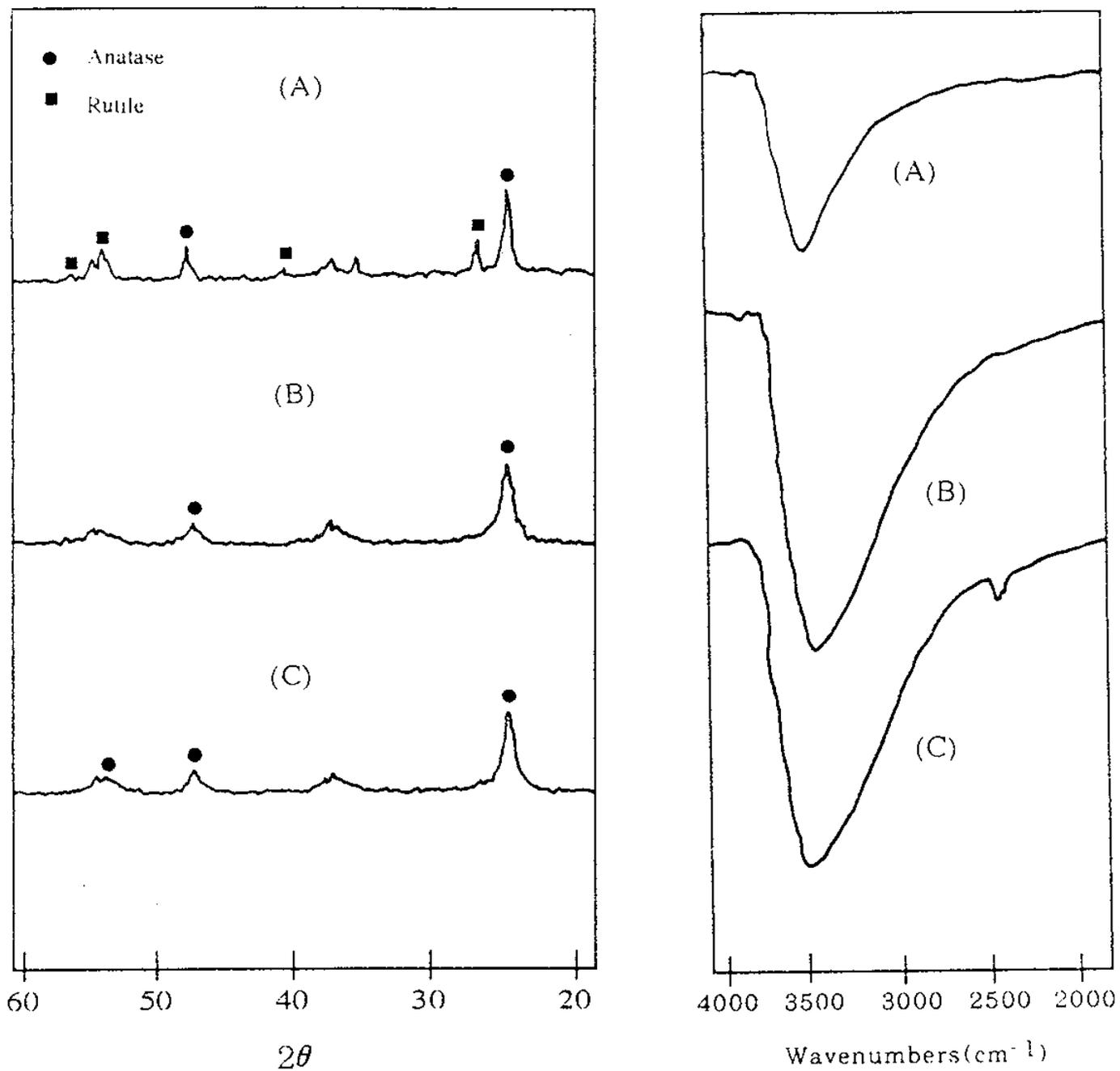
일반적으로 광분해 반응에서는 촉매표면에 반응을 일으키는데 필수적인 hydroxyl group이 많이 존재하고(43), 촉매의 표면적이 상대적으로 넓은 anatase상으로 존재할 때 반응이 잘 일어난다. TiO₂표면의 광흡착 및 conduction band로부터 화학흡착된 분자산소로 전자의 전달을 증진시키는 표면의 hydroxyl group의 중요성은 여러문헌에 나와있다(47-49). Fig 4.13의 FT-IR과 XRD분석을 보면 Hombikat이 Degussa P25에 비하여 상대적으로 표면에 hydroxyl group를 많이 포함하고 있어서 반응이 잘 진행되는 것으로 생각된다. 각각의 표면적은 Hombikat이 약 250m²/g이고 Degussa P25가 약 50m²/g으로 알려져 있다.

본 실험에서는 광분해반응 효율을 높여주기 위하여 Pt, W, Mo 등의 금속을 담지시켰다. 일반적으로 Pt의 경우는 담체의 표면위에서 산화되지 않은 순수한 금속 상태로 존재하여야 분해효율이 존재하여야 분해효율이 좋아지므로 환원을 행하였다.

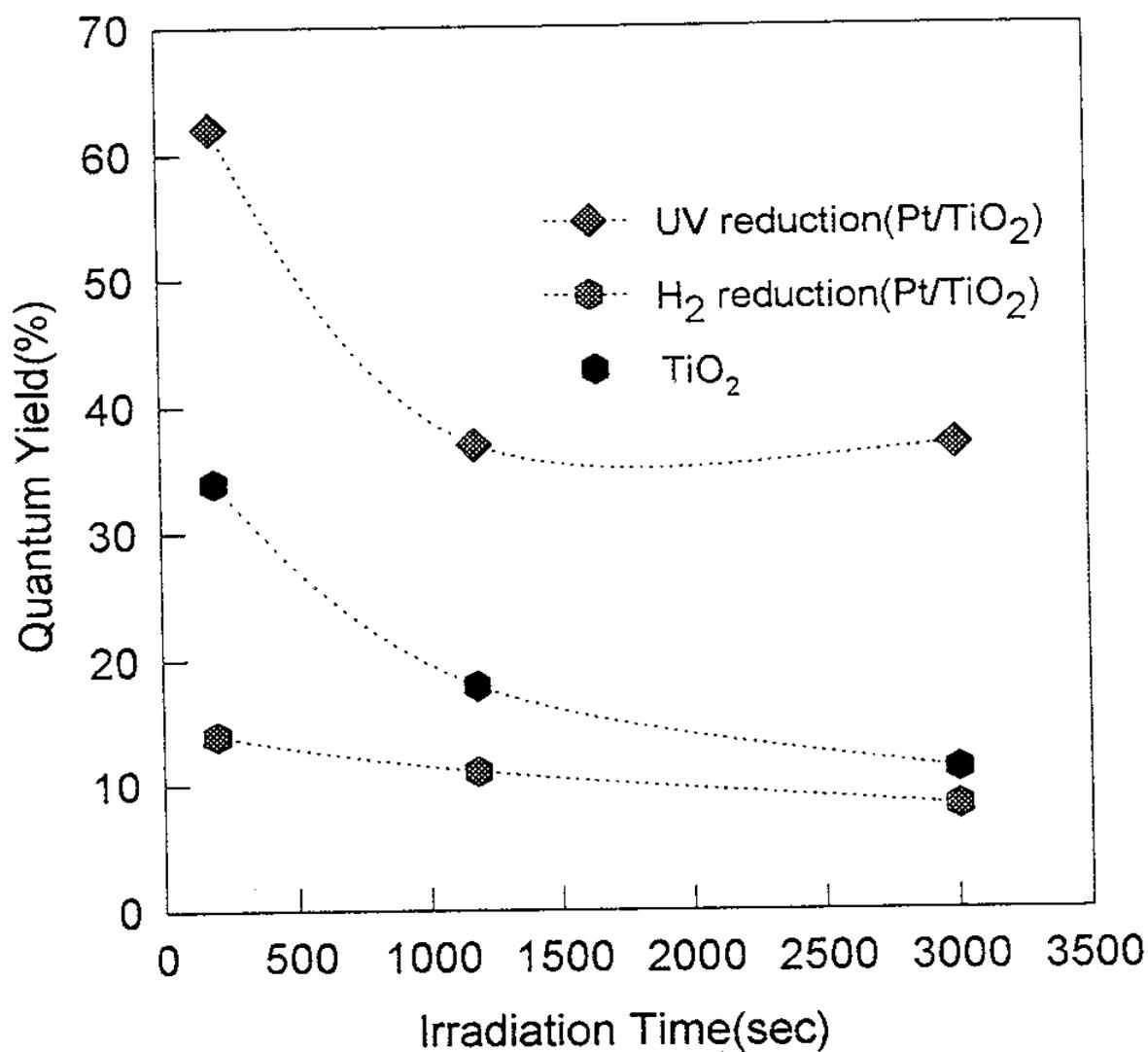
TiO₂표면에 담지된 Pt를 금속상태로 만들어 주기 위하여 광환원법과 수소환원법을 행하여 그 결과를 비교 하였다. Fig 4.14에는 TiO₂표면에 Pt를 1wt% 담지시켜 광환원법과 수소환원법에 따른 Quantum Yield를 나타내었는데 1,180sec이후에



[Fig 4.12] Quantum yield of DCA decomposition by TiO_2 photocatalysts as a function of irradiation time.



[Fig 4.13] XRD and FT-IR patterns of various TiO₂ (a) Degussa P-25
 (b) Hombikat UV-100 (c) 1wt%Pt/Hombikat, 6hr UV reduction

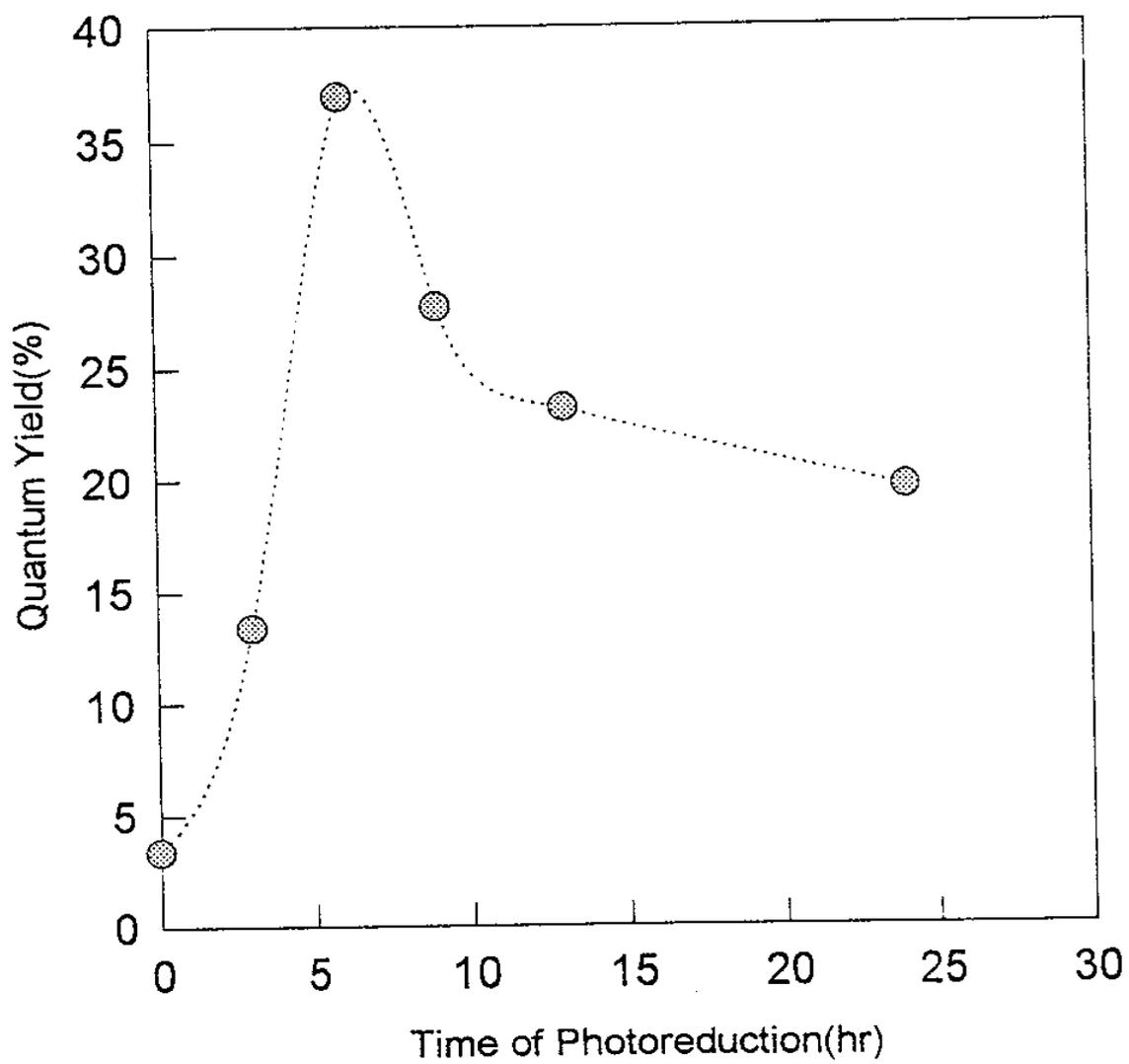


[Fig 4.14] Quantum yield of DCA decomposition by the reduced metal doped TiO₂ (1wt%Pt/Hombikat) along with undoped TiO₂

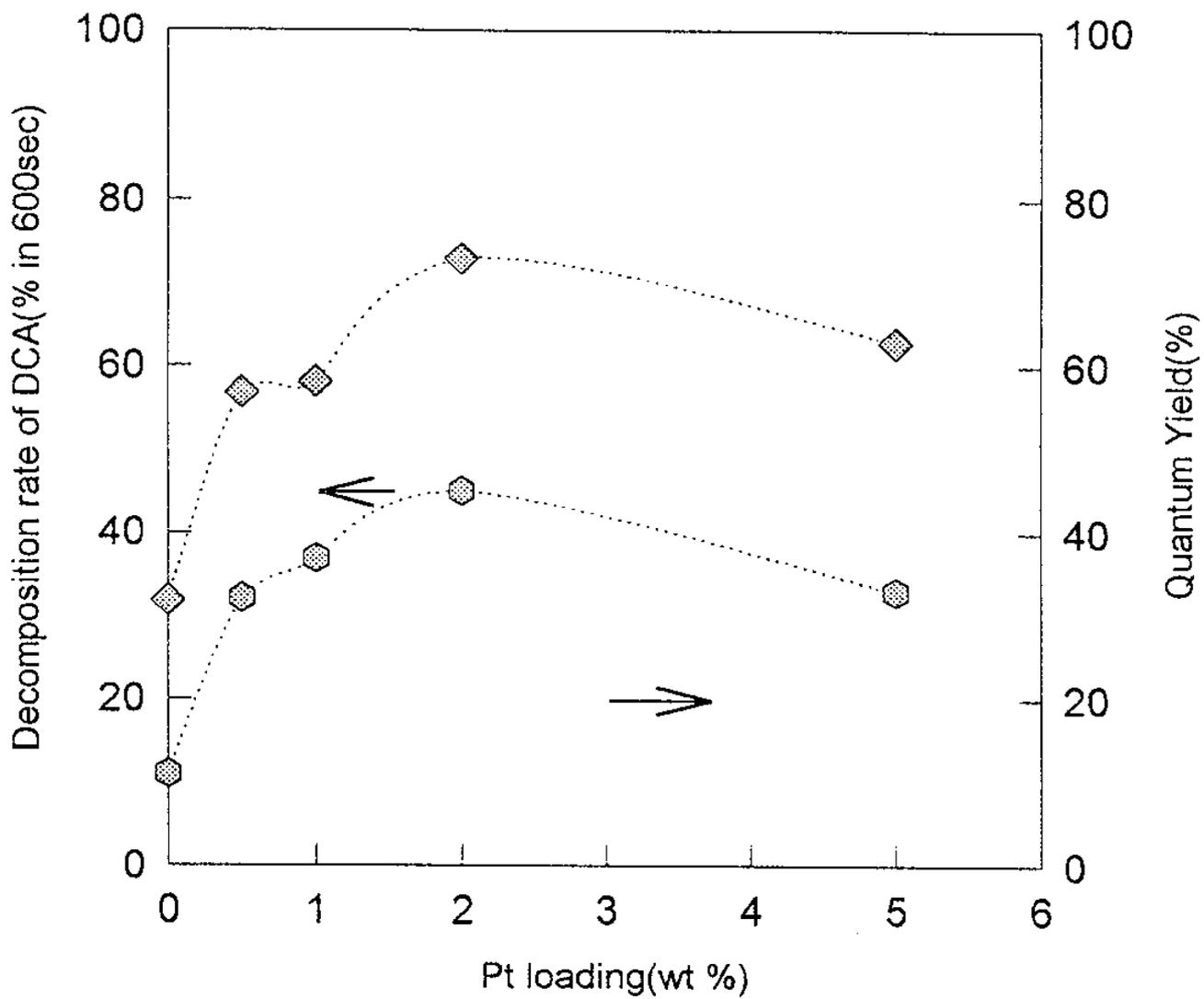
서 광환원법의 경우 기울기의 변화가 없는 것은 분해가 100% 이루어졌기 때문이다. 수소환원법은 3,000sec에서도 50% 정도밖에 분해되지 않았다. 따라서 quantum yield도 전자의 경우는 초기에는 62.1%이고 1,000sec부근에서는 36%정도였고, 수소 환원은 초기에 14%에서 3,000sec에서 8%의 낮은 quantum yield를 보여주고 있다. 이와 같이 초기의 반응속도가 빠른 이유는 담지된 Pt의 영향이라기 보다는 담체로 사용된 Hombikat이 무담지하에서도 빠른 초기속도를 나타냈기 때문에 담체의 영향으로 생각된다. Fig 4.13의 FT-IR분석에서 보이듯이 Pt를 담지한 촉매를 광환원한 후에도 hydroxyl group의 양의 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

Fig 4.15는 Pt를 1wt%를 담지시킨 TiO_2 를 0hr부터 24hr까지 시간별로 광환원시킨 경우의 실험결과이다. 담지만 사키고 어떠한 환원처리도 하지 않는 경우는 Pt가 금속산화물 상태로 존재한다고 볼 수 있는데, 이는 약 3.4%의 낮은 quantum yield로 무담지의 Hombikat보다 낮은 분해반응효율을 나타내고 있다. 6시간 환원을 시켰을 때는 37%, 9시간에서는 27.7%의 quantum yield로 6시간까지의 환원시간에서는 반응효율이 급격하게 높아졌으나 6시간이상 환원을 시킨 촉매는 quantum yield가 계속 낮아졌다. 이러한 현상은 본 실험의 Pt가 담지된 촉매의 환원조건에서 Pt의 환원이 진행되는데, 약 6시간 정도 환원을 시켜주었을 때가 광촉매 반응을 일으키기에 가장 적당히 환원된 금속상태로 표면에 존재하기 때문인 것 같다.

Fig 4.16은 TiO_2 에 Pt를 담지시켜 1시간 광환원시킨 후의 quantum yield와 600sec에서의 분해율을 나타내고 있다. 약 2wt% 정도를 담지시켰을 경우 quantum yield는 45%였고 600sec에서의 분해율은 72%였다. 약 940sec에서 100% 분해가 이루어 졌다. 이 그림에서 가장 높은 quantum yield를 나타내고 있는 담지량은 TiO_2 의 표면위에 단분자 층을 형성하고 있는 것으로 생각된다. 단분자층을 형성하는 담지량 이상 담지시키면 TiO_2 표면이 Pt로 덮여 TiO_2 표면의 활성점이 분



[Fig 4.15] The photoreduction time effect on quantum yield of 1wt%Pt/Hombikat



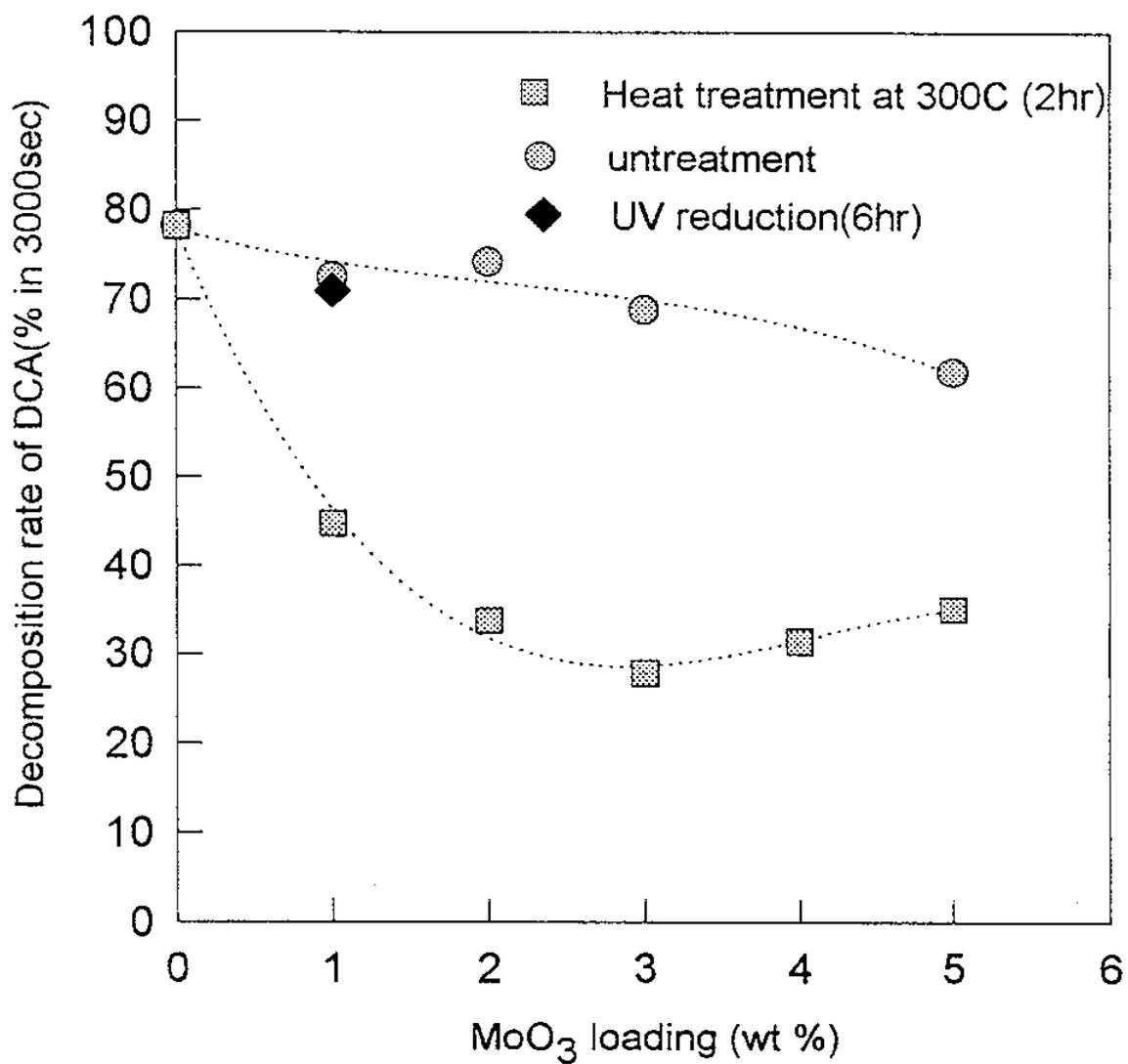
[Fig 4.16] Quantum yield or decomposition rate of DCA as a function of Pt loading

해물질과 접촉하지 못해 반응효율이 떨어지는 것 같다.

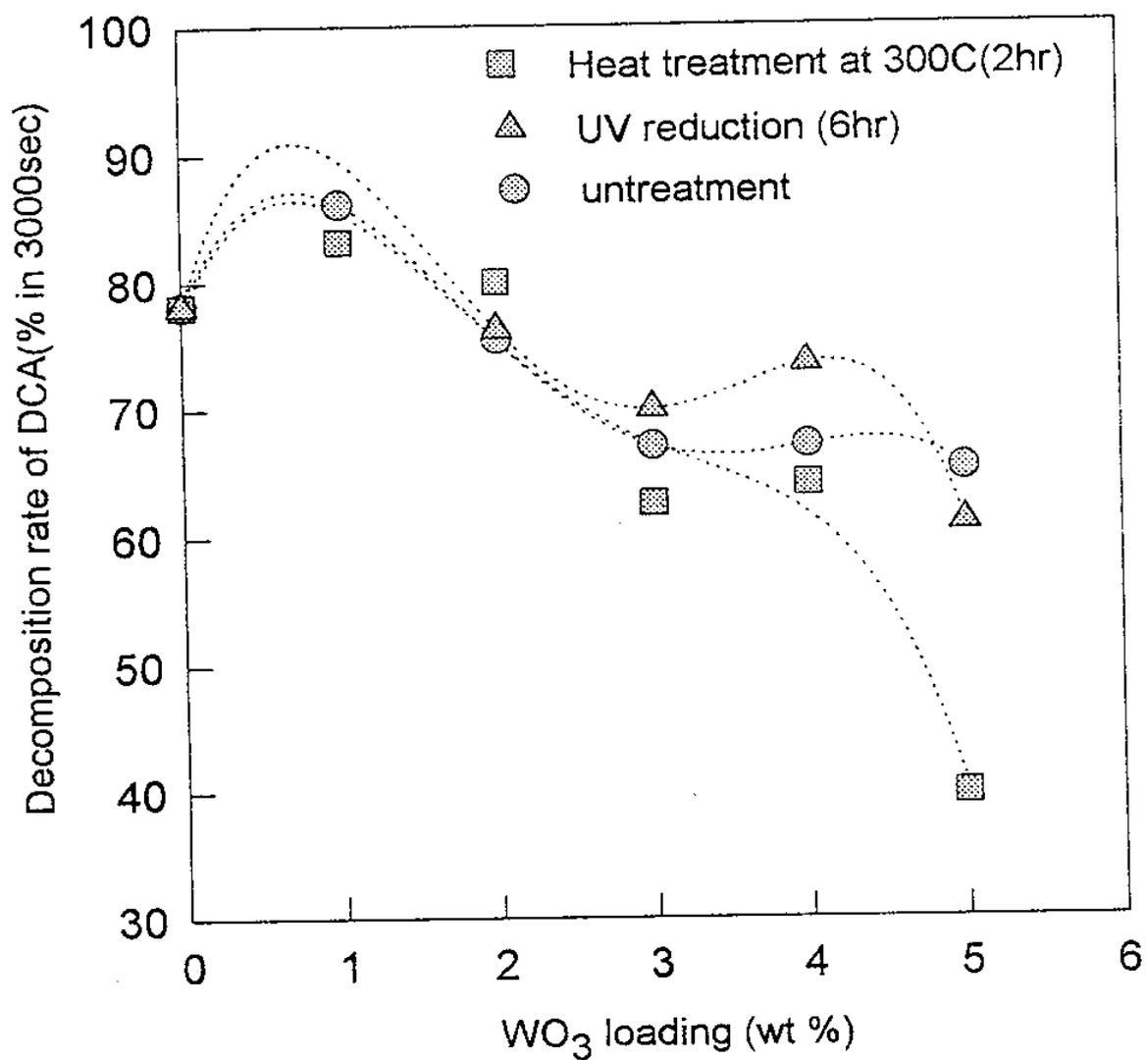
Fig 4.17과 Fig 4.18에는 MoO_3 와 WO_3 를 담지시켜 어떠한 처리도 하지않은 경우와 이들을 6시간 정도 광환원시킨 경우, 300°C 로 2시간동안 열처리한 경우의 분해율을 나타내고 있다. 광환원을 시키면 TiO_2 표면의 금속산화물들이 금속상태로 변해가고 열처리를 행하면 보다 더 산화된 상태로 변해간다고 알려져 있다.

그림에서 보이듯이 텅스텐이나 몰리브덴 모두 어떠한 처리도 하지않고 담지만 시킨 경우에 분해율이 상대적으로 가장 높았다. 이로 보아 환원시켰을 경우가 더 효율이 좋은 Pt담지의 경우와는 다르게 몰리브덴이나 텅스텐을 담지시켰을 경우에는 금속산화물상태로 존재하는 것이 광촉매 효율을 좋게 하는 것으로 생각된다. 그런데 열처리를 하였을 때 분해율이 떨어지는 것은 담체인 Hombikat이 열처리 후에 표면적이 줄어들고 sintering이 일어났기 때문이다.

이 그림에서 600sec에서 WO_3 의 경우는 1wt%일 때 약 33.8%의 분해율을 보였고 MoO_3 는 4wt%에서 33.76%의 분해율을 보이고 있다.



[Fig 4.17] The decomposition rate of DCA as a function of MoO₃ loading



[Fig 4.18] The decomposition rate of DCA as a function of WO_3 loading

제 5 절 결론 및 향후 연구 방향

본 절에서는 제 1차년도에 실시한 실험 및 평가 분석을 통해서 결론을 요약하고 향후 연구 개발의 방향을 제시하고자 한다. 우선 본 연구를 통하여 얻은 결론을 다음과 같이 열거하였다.

(1) 광촉매의 광효율 평가를 위하여 일정한 광의 intensity를 측정된 후 일정 pH에서 DCA분해 정도를 기준으로 quantum yield 개념을 도입, 비교 평가가 가능해졌다.

(2) 졸겔법을 이용하여 제조한 순수한 TiO_2 광촉매는 최고 광분해 효율이 약 13%로 상업용에 비해 약 2배 가량 효율이 우수한 것으로 나타났다.

(3) 졸겔법을 이용하여 첨가한 Nb_2O_5 는 그 양이 증가할수록 quantum yield가 감소하는 경향을 보여 주었다. 이는 첨가된 Nb_2O_5 가 TiO_2 와의 상호 작용으로 excess electron을 생성시켜 분해 대상 물질과의 산화 반응을 억제하는 것으로 해석된다.

(4) 유독성 물질을 함유한 폐기물의 pH에 따른 광분해 효율 변화의 결과를 고려하면 수용액의 pH 변화는 광촉매 표면의 전하와 밀접한 관계를 보이므로 광화학 반응은 주로 광촉매 표면에서 일어날 것으로 추정된다. 이는 실질적으로 염료 공장의 인공 폐수를 분해 처리하는 실험을 통하여 다시 한번 입증되었다.

(5) 광분해를 통한 폐기물의 처리에 소요되는 광촉매의 농도는 적정량에서 최대 효율을 보이는 것으로 나타났다.

(6) 단순 powder mixing에 의한 광촉매는 졸겔법으로 제조한 광촉매보다 효율은 뒤 떨어지지만 경제적 우위를 차지하며 전처리없이 사용되는 광촉매보다 효율이 우수하며 niobium oxide powder도 졸겔법으로 첨가되었을 때와 같은 영향을 갖는 것으로 사료된다.

(7) 실험실에서 다양한 방법으로 제조된 광촉매들의 실용화 가능성을 평가하고자 행한 염색 공단의 인공 폐수 처리 실험 결과 단순 혼합에 의한 광촉매의 효율이 다소 높았으나 두가지 광촉매 모두 짧은 처리 시간에 완전 탈색 효과를 나타냈다.

(8) 산화 반응으로 처리할 수 있는 유독성 폐기물의 분해를 위하여 금속을 담지한 광촉매를 제조하였다. 산화 반응에 의해서 분해되는 DCA를 처리하였을 경우 2 wt%의 Pt을 담지하였을 때 약 72%의 최고 분해율을 나타내었다. 이는 담지된 Pt이 광화학 반응으로 excited된 광촉매에서 생성된 electron-hole의 recombination rate를 감소시키기 때문으로 풀이된다.

(9) 광환원법으로 처리한 광촉매 중 1wt%의 Pt를 담지한 광촉매는 약 6 시간 정도 환원 처리하였을 때 최적의 광촉매 활성을 보였다. 하지만, WO_3 나 MoO_3 를 담지시켰을 경우 전처리 조건에 관계없이 담지량이 증가할수록 광촉매 활성도는 감소하는 것을 확인하였다.

본 연구의 최종적인 목표는 수질 및 대기/토양 처리를 위한 광촉매의 개발이다. 이러한 광촉매의 개발을 위하여 기존의 TiO_2 powder를 modify하여 광화학 반응에 의한 분해 효율을 높이는 시도를 하였다. 제 1차년도에 행한 실험 결과로 광화학 반응을 이용하여 염색 공단의 폐수를 탈색하는 공정에 활용할 수 있다는 것과 실험실 제조의 광촉매가 탈색 공정에 우수한 효율을 보인다는 것을 알 수 있다. 이는 현재 많은 염색 공장이 갖고 있는 가장 난이한 색소 제거를 해결할 수 있는 점을 감안하면 실용화를 위한 연구가 병행되어야 한다는 것을 시사한다. 또한 산화 반응에 의한 유독물 처리에 효율이 우수한 광촉매는 금속을 담지하여 최고의 광분해 효율을 얻을 수 있었다. 따라서 제 2차년도에는 광화학 반응 system의 실용화를 앞당기기 위해 효율이 우수한 광촉매의 고정화와 함께 유독성 물질의 성질에 따라 분해 처리에 적합한 여러가지의 광촉매를 제조할 예정이다.

참 고 문 헌

1. Turich, C. S. and Ollis, D. F., Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitation with an immobilized catalyst, *J. Phys. Chem.*, 92, 6852, 1988.
2. Cooper, W. 42J., Nickelsen, M. G., Waite, T. D., and Kurucz, C. N., High energy electron beam irradiation: an advanced oxidation process for the treatment of aqueous based organic hazardous wastes, *J. Environ. Sci. Health*, A27, 219, 1991.
3. Pelizzetti, E. and Serpone, N., Eds., *Homogeneous and Hetrogeneous Photocatalysis*, D. Reidel, Dordrecht, 1986.
4. Schiavello, M., Ed., *Photocatalysis and Environment*, D. Reidel, Dordrecht, 1988.
5. Serpone, N. and Pelizzetti, E., Eds., *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Wily, New York, 1989.
6. Schiavello, M., Ed., *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors*, D. Reidel, Dordrecht, 1985.
7. Bard, A. J., Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO_2 particulate system, *J. Phys. Chem.*, 83, 3146, 1979.
8. Fox, M. A. and Chen, C. C., Mechanistic features of a semiconductor photocatalyzed olefin-to-carbonyl oxidative cleavage, *J. Am. Chem Soc.*, 103, 6757, 1981.
9. Fox, M. A., Slective formation of organic compounds by photoelectrosynthesis, *Top. Curr. Chem.*, 142, 72, 1988.
10. Fox, M. A., Organic photoelectrochemistry, *Top. Org. Electrochem.*, 4, 177, 1985.

11. Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N., and Sharma, D. K., Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8054, 1985.
12. Muzyka, J. and Fox, M. A., Oxidative photocatalysis in the absence of oxygen: methyl viologen as an electron trap in the TiO_2 -mediated photocatalysis of the Diels-Alder dimerization of 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 57, 27, 1991.
13. Jaeger, C. D. and Bard, A. J., Spin-trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO_2 particulate systems, *J. Phys. Chem.*, 83, 3146, 1979, and references cited therein.
14. Scalfani, A., Palmisano, L., and Schiavello, M., influence of the preparation methods of TiO_2 on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion, *J. Phys. Chem.*, 94, 829, 1990.
15. Pouyet, B., personal communication, 1992.
16. Stumm, W. and Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.
17. Kim D. H., Lee T. K., Auh P. C., the preparation of platinumized TiO_2 photocatalyst for the application of solar detoxification of organics in water phase, 7th international symposium on solar thermal concentrating technologies, Moscow, 1994.
18. D'Oliveira, J.-C., Maillard, C., Guillard, C., Al-Sayyed, G., and Pichat, P., Decontamination of aromatics-containing water by heterogeneous photocatalysis, in Proceedings of the International Conference on Innovation, Industrial Progress and Environment, M.C.I., Paris, 1991, p. 421.

19. D'Oliveira, J.-C., Guillard, C., Maillard, C., and Pichat, P., Photocatalytic destruction of hazardous chlorine- or nitrogen containing aromatics in water, *J. Environ. Sci. Health A: Toxic Hazardous Substance Control*, **A28**, 941, 1993.
20. Augustynski, J., Aspects of photo-electrochemical and surface behaviour of TiO_2 , *Struct. Bonding*, **69**, Berlin, 1988, chap. 1.
21. Terzian, R., Serpone, N., Minero, C., and Pelizzetti, E., Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous media with irradiated titania, *J. Catal.*, **128**, 352, 1991.
22. Peyton, G. R. and Glaze, W. H., Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 761, 1988.
23. Heimenz, P. C., Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1986.
24. Jenny, B. and Pichat, P., Determination of the actual photocatalytic rate of H_2O_2 decomposition over suspended TiO_2 , *Langmuir*, **7**, 947, 1991.
25. Wei, T. Y., Wang, Y. Y., and Wan, C. C., Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and TiO_2 powders, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **55**, 115, 1990.
26. Tanaka, K., Hisanaga, T. and Harada, K., Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **48**, 155, 1989.
27. Barbeni, M., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Borgarello, E., and Serpone, N., Photodegradation of pentachlorophenol catalyzed by semiconductor particles, *Chemosphere*, **14**, 195, 1985.

28. Sclafani, A., Palmisano, L., and Davi, E., Photocatalytic degradation of phenol by TiO_2 aqueous dispersions: rutile and anatase activity, *New J. Chem.*, 14, 265, 1990.
29. Faust, B. C., Hoffmann, M. R., and Bahnemann, D. W., photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *J. Phys. Chem.*, 93, 6371, 1989.
30. Ghosh, A. K. and Maruska, H. P., Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1516, 1977.
31. Goodenough, J. B., Photo responses of pure and doped rutile, *Adv. Chem. Ser.*, 186, 113, 1980.
32. Wong, W. K. and Malati, M. A., Doped TiO_2 for solar energy applications , *Sol. Energy*, 36, 163, 1986.
33. W. Geffcken and E. Berger, Dtsch. Reichspatent 736411(1939) Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Jena, GDR.
34. Schroeder H. , *Phys. Thin film*, 87, 1969.
35. H. Dislich and E. Hussmann, *Thin Solid Films* 77 , 129, 1981.
36. Akasy, Shih, and Sarikaya, "Colloidal Processing of Ceramics with Ultrafine Particles", in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Edited by Mackensie and Ulrich, p. 393, Wiley & sons, NY, 1988.
37. Mehrota, : "Chemistry of Alkoxide Precursors", *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 16, 1990.
38. Brinker, C. J.: Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*: Academic: New York, 1990.
39. Kistler, S. S. *Nature*, 127, 741, 1931.
40. Maurer, S. M.: Ko, E. I. *J. Catal.*, 135, 125, 1992.

41. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 21, 1087, 1986.
42. Ward, D. A. and Ko, E. I. *Chem. Mater.*, 5, 956, 1993.
43. Papp J., Soled S., Dwight K. and Wold A., *Chem. Mater.*, 6, 496, 1994.
44. Choi W., Termin A. and Hoffmann M., *Angew. Chem. Int.*, 33, 1091, 1994.
45. Lee W., Do Y. R., Dwight K. and Wold A., *Mat. Res. Bull.*, 28, 1127, 1993.
46. Kiwi J., in "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", Ed. Pelizetti E. and Serpone N., Reidel Publishing Co., p275, 1986.
47. Munuera G., Rivers-Arnau V. and Seucedo A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 75, 736, 1979.
48. Munuera G., Gonzalez-Elipse A., Soria J. and Sanz J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 76, 1535, 1980.
49. Boonstra A. and Mutsaers C., *J. Phys. Chem.*, 79, 1964, 1975.

제 3 장 광합성 및 미세조류를 사용한 이산화 탄소의 고정화와 대체연료 생산 연구

이 페이지는

여백입니다

요 약 문

I. 제 목

광합성 및 미세조류를 사용한 이산화탄소의 고정화 및 대체연료 생산

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

지구온난화 현상에 의한 인류의 생존이 위협받음에 따라 온난화 현상의 주범으로 지목되고 있는 CO₂를 제거하는 공정 개발에 대한 연구가 활발하다. 미세조류를 이용하는 생물학적 CO₂ 고정화 방법은 물리화학적 방법에 비해 에너지 소모량이 적고 산업체에서 배출되는 가스로 부터 직접 CO₂를 고정화할수 있다는 장점이 있다. 또한 CO₂ 고정화 과정에서 생산되는 미세조류는 여러 유용물질을 함유하고 있어 부산물 활용의 잇점도 있다.

본 연구에서는 산업체로 부터 배출되는 폐가스로 부터 CO₂를 제거하여 지구 온난화 현상의 해결에 부분적으로 기여하고 생성된 미세조류로 부터 디젤유를 생산하여 화석연료의 고갈에 따른 에너지 위기를 해결할 수 있는 대체연료를 생산하고자 한다.

III. 연구의 내용 및 범위

1. 미세조류의 선택

CO₂ 고정화 공정에 적합한 미세조류 종을 선택하기 위해 문헌 조사를 통해 미세조류 종의 성장 속도, CO₂ 내성, 온도에 대한 안정성, lipid 함량등을 비교 검토하여 8종의 미세조류를 선택하였다.

2. 미세조류의 CO₂ 고정화에 대한 여러 인자의 영향 규명

- (1) CO₂ 농도가 미세조류의 CO₂ 고정화 속도에 미치는 영향 연구
- (2) 빛의 세기에 따른 미세조류의 CO₂ 고정화 속도 측정
- (3) 온도에 따른 미세조류의 CO₂ 고정화 속도 측정 연구

IV. 연구 결과 및 활용

1. 미세조류의 선정

- (1) 문헌 조사를 통해 CO₂ 고정화에 적합할 것으로 판단된 미세조류 8종을 텍사스 대학(Austin, Texas), 일본 국립환경연구원, 일본해양연구소 등에서 구입 또는 기증받았다.
- (2) Lipid 함량이 가장 높은 *Botryococcus brauni*와 *Dunaliella tertiolecta*는 성장 속도가 낮고 CO₂ 고정화 효율이 낮아 새로운 배지의 개발이 필요한 것으로 나타났다.

- (3) 일본 국립환경연구원에서 구입한 담수성 미세조류인 *Chlorella* sp., HA-1은 CO₂ 내성이 뛰어나고 높은 CO₂ 고정화 속도를 가져 내륙에 위치한 산업체 배출가스로 부터 CO₂를 고정화하는데 적합할 것으로 보인다.
- (4) 일본 해양 연구소에서 기증받은 *Chlorococcum littorale*은 염수성으로서 가장 높은 CO₂ 내성을 가졌다. CO₂ 고정화 속도도 높아 해안에 위치한 산업체의 배가스로 부터 CO₂를 고정화하는데 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 미세조류의 CO₂ 고정화 속도에 미치는 운전 변수의 영향 연구

(1) CO₂ 농도가 미세조류의 성장에 미치는 영향 연구

Chlorella sp., HA-1과 *Chlorococcum littorale*은 공급 가스중 CO₂ 농도가 10%까지 CO₂ 농도 증가에 따라 균체의 성장 속도도 비례증가하였다. CO₂ 농도가 10% 이상인 고농도 CO₂를 공급하는 경우 *Chlorella* sp., HA-1은 20, 30%로 CO₂농도가 증가함에 따라 성장 속도는 감소한 반면 *Chlorococcum littorale*은 CO₂농도가 20% 까지 증가하여도 균체의 성장 속도는 최대 값을 유지하였다.

(2) 빛의 세기에 따른 미세조류의 성장 속도

Chlorella sp., HA-1과 *Chlorococcum littorale*의 성장 속도는 미세조류의 배양장치에 조사되는 빛의 세기에 따라 크게 달라졌다. 두 미세조류중 모두 빛의 세기가 3 Klux에서 6 Klux로 증가함에 따라 성장 속도는 비례증가하였다. 그러나 빛의 세기가 6 Klux에서 8 Klux로 증가하는데 따른 성장 속도의 상승 효과는 없었다.

(3) 배양온도가 *Chlorella* sp., HA-1과 *Chlorococcum littorale*의 성장속도에 미치는 영향

Chlorella sp., HA-1과 *Chlorococcum littorale*은 26-30℃에서 최대 성장속도를 나타냈다. 온도가 낮아짐에 따라 *Chlorococcum littorale*은 성장속도와 CO₂ 내성이 낮아졌다.

SUMMARY

1. Title

Carbon dioxide fixation and biofuel production by photosynthetic microalgae (I)

II. Objectives and significances

1. Development of an carbon dioxide recovery process to solve the global warming problem.
2. Development of an biological carbon dioxide fixation process for the production of biofuel.
3. Alternative energy production from carbon dioxide contained in flue gas.

III. Contents and scopes

1. Identification of the microalgae which are feasible for the fixation of carbon dioxide from flue gas.

2. Determination of the effects of major operating parameters on the performance of carbon dioxide fixation by microalgae.

- Effects of carbon dioxide concentrations
- Effects of light intensities
- Effects of temperature

IV. Results and recommendations

1. Identification of microalgae feasible for carbon dioxide fixation.

- Among the various microalgal strains, *Chlorella* sp., HA-1 and *Chlorococcum littorale* showed the highest growth rates at high CO₂ concentrations.
- *Botryococcus braunii* and *Dunaliella tertiolecta*, which have high lipid contents, have 2.5 times longer doubling times than *Chlorella* sp., HA-1.
- While the growth rate of *Chlorella* sp., HA-1 increases with the increasing of carbon dioxide concentration up to 10%, *Chlorococcum littorale* shows the highest growth rate up to 20% of carbon dioxide.

- As the light intensity increases, the growth rates of *Chlorella* sp., HA-1 and *Chlorococcum littorale* proportionally increase. But the enhancement effects by the increase of light intensities are not observed when the light intensity is higher than 6 Klux.
- *Chlorella* sp., HA-1 and *Chlorococcum littorale* have optimum temperature ranges of 26-30°C. If the cultivating temperature is lower, then the growth rates of the microalgal strains are decreased.

제 1 절 서 론

3.1.1. 지구온난화와 CO₂.

산업혁명이래 공업화와 함께 점차적으로 화석연료의 사용 량이 증가함에 따라 많은 양의 CO₂, NO_x, SO_x 등의 가스가 대기로 배출되고 그 결과 심각한 환경오염 이 문제되고 있다. 특히 CO₂에 의한 지구온난화 문제는 대기 온도상승과 이상 기후 문제를 일으키고 있다.,

온실효과를 나타내는 온난화 가스로는 이산화탄소, 메탄, Chlorofluorocarbons(CFCs), 아산화질소(N₂O), 오존(O₃)등이 있다. 이들 온난화가스의 지구 온난화에 대한 기여도등 특성을 <Table 3-1>에 나타냈다(1).

<Table 3-1> General characteristics of global warming gases [1].

구 분	이산화탄소	메 탄	아산화질소	염화불화탄소
온실효과기여도	55%	15%	5%	17%
대기잔류기간	50-2000년	10년	150년	65-130년
90년 수준의 농도 유지조건	60-80%감축	15-20%감축	70-80% 감축	
1990년 농도(증가율)	359ppmv (26%)	1.72ppmv (115%)	310ppbv (8%)	280pptv (CFC 11)
연평균 농도 증가	1.8ppmv (0.5%)	0.015ppmv (0.9%)	0.8ppbv (0.25%)	4%
분자당 온난화 강도	1	21	206	12400-15800

3.1.2. 우리나라의 CO₂ 배출현황

1988년도 우리나라의 이산화탄소 배출량은 약 2.1×10^8 톤이며 1987년도 통계로 전 세계의 총 배출량에서 차지하는 비율은 0.8%에 이르고 있다. 1960년의 0.1%에 비하면 무려 8배가 증가한 것으로 이러한 증가율은 앞으로도 계속될 것으로 판단된다. <Table 3-2>는 국내 이산화탄소 배출 장기 전망으로 2000년에는 4.04×10^8 톤, 2030년에는 현재 수준의 3배인 6.3×10^8 톤에 이를 것으로 예측된다.

향후 이산화탄소 배출 증가 추세를 보면 1990년대에는 연 평균 배출 증가율이 5.5%로 급격하게 증가할 것으로 예측되며 2000년에서 2010년까지는 2.6%로 둔화되고 2010년 이후엔 2.0% 미만으로 비교적 안정될 전망이다. 1인당 이산화탄소 배출량은 앞에서 언급한바와 같이 계속 증가하여 2000년에는 8.66톤, 2010년에는 10.53톤, 그리고 2030년에는 14.13톤으로 증가할 것으로 예상된다.

우리나라의 에너지원별 이산화탄소의 배출량은 <Table 3-3>에 나타났다. 석유 사용에 의한 이산화탄소 배출량은 1990년의 1.24×10^8 톤에서 2010년에는 2.93×10^8 톤으로, 2030년에는 현재의 3배수준인 3.67×10^8 톤에 이를 것으로 전망되고 있다. 석탄연소로 부터 배출되는 이산화탄소는 1988년에 1.1×10^8 톤으로 총 배출량의 51.3%를 차지하였으나 무연탄 수용의 급속한 감소로 1990년에는 1.02×10^8 톤으로 감소하였다. 무연탄 수용의 지속적인 감소로 무연탄에 의한 이산화탄소의 배출은 2030년에 3.27×10^6 톤으로 급격히 감소하나 발전용 수요의 유연탄 소비가 늘어나 결과적으로 석탄에 의한 이산화탄소의 배출은 2000년에는 1.5×10^8 톤으로, 2030년에는 2.61×10^8 톤으로 계속 증가할 전망이다. 따라서 유

연탄에 의한 이산화탄소 배출비율도 1990년의 26%에서 2030년에는 36% 수준으로 크게 증가할 전망이다.

<Table 3-2> Future prospects for domestic carbon dioxide emission[2].

	이산화탄소 배출량 (천톤)	1인당 배출량 (톤)	연 평균증가율 (%)
1988	211,238	5.03	5.5
1990	237,530	5.54	
2000	404,778	8.66	2.6
2010	520,754	10.53	1.6
2030	708,765	14.13	

국내의 에너지 소비 부문중 최대의 이산화탄소 배출부문은 산업부문으로 1990년에는 총 이산화탄소 배출량의 36.2%인 8.44×10^7 톤을 배출하였으며 2010년에는 현재의 두배 수준인 1.69×10^8 톤으로 증가할 것으로 예상된다. 수송 부문의 경우 1990년에 4.33×10^7 톤으로 총 배출량의 18.4%이나 앞으로 차량 수가 급격히 증가함에 따라 이산화탄소 배출도 비례 증가하여 2010년에는 1.25×10^8 톤으로 총 배출량의 24.2%를 차지할 것으로 보인다.

<Table 3-3> The amount of carbon dioxide emitted based on the fuel used
(단위: 천톤)(2).

	석유	천연가스	석탄	무연탄	유연탄	대체연료
1988	93,166	5,626	108,294	53,545	54,749	4,077
1990	124,596	5,773	103,633	41,511	62,122	3,527
2000	227,631	21,734	151,207	22,842	128,365	4,562
2010	296,345	28,171	189,012	11,597	175,763	8,874
2030	375,785	43,052	260,702	3,270	257,432	29,220

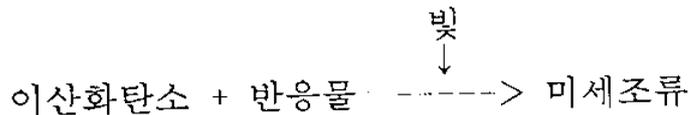
<Table 3-4> Domestic carbon dioxide emissions from fuel use (단위: 천톤).

	산업부문	수송부문	발전부문	에너지 전환부문	가정상업 부문	지역난방
1988	72,115	31,591	33,599	33,599	67,994	0
1990	85,959	43,577	35,849	35,849	64,757	73
2000	131,841	96,422	97,387	97,387	66,438	2,128
2010	169,264	125,954	137,526	137,526	70,805	3,809
2030	239,515	151,527	213,521	213,521	78,600	7,560
년평균 증가율(%)	2.9	3.9	5.4	5.5	0.5	14.7

제 2 절 미세조류를 이용한 CO₂ 고정화 연구 현황

3.2.1. 미세조류를 이용한 CO₂ 고정화 공정의 개요

식물성 플랑크톤인 미세조류는 [Figure 3-1]에 나타낸바와 같이 식물과 마찬가지로 이산화탄소와 빛을 에너지원으로 성장한다. 그러므로 공기중의 이산화탄소는 미세조류로 고정화되며 그 결과 이산화탄소 농도는 감소하게 된다.



[Fig. 3-1] General scheme of the carbon dioxide fixation by microalgae.

그러나 아래 <Table 3-5>에 나타낸바와 같이 미세조류에 의한 이산화탄소 고정화속도는 고등식물에 의한 고정화속도에 비해 월등히 높다. 즉 예로서 미세조류에 의한 이산화탄소 고정화속도는 소나무에 의한 이산화탄소 고정화속도의 약 15배 높아 그 결과 미세조류를 이용하면 동일한 양의 이산화탄소를 제거하는데 필요한 부지는 1/15로 줄게된다. 그러므로 우리나라와 같이 유휴지가 적은 나라에서는 식물을 심는것에 의한 이산화탄소 제거보다는 미세조류를 이용한 공정이 적합할 것으로 보인다. 이외에도 미세조류는 다양한 유용물질 (예: 아미노산, 비타민, 카로티노이드, 불포화지방산등)을 생산하는 것으로 알려져 있으며 일부는 이미 상용화되었다.

<Table 3-5> The rate of carbon dioxide fixation by various biomass[3].

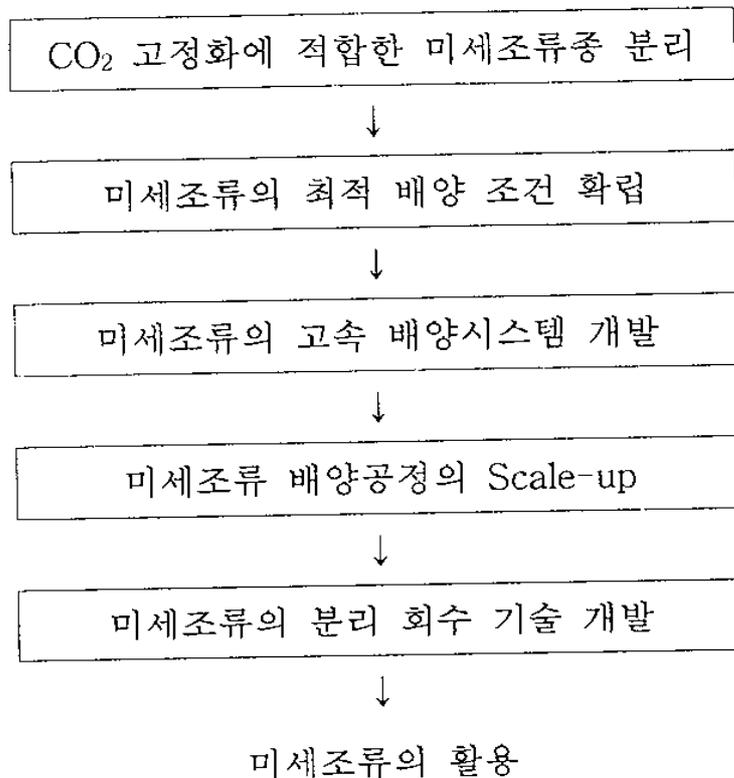
바이오매스	이산화탄소 고정화 속도
소나무	1
대형 조류	2.3
열대 우림	3.5
사탕 수수	5.3
미세 조류	15.0

[Figure 3-1]에서 보는 바와 같이 미세조류를 이용해 이산화탄소를 고정화 하기 위해서는 미세조류가 성장할수 있는 환경의 유지가 필수적이다. 이에는 적절한 세기의 빛과 이산화탄소의 공급 그리고 온도의 유지가 필요하다.

3.2.2. 미세조류에 의한 이산화탄소 고정화 및 대체연료 생산공정의 특성

앞 절에서도 기술하였듯이 미세조류가 이산화탄소를 고속으로 고정화하는 공정을 개발하기 위해서는 [Figure 3-2]에 나타낸 바와 같이 첫째 이산화탄소의 고정화에 적합한 미세조류 종의 선택 또는 개발이 중요하다. 미세조류의 활성에 영향을 주는 주요 환경인자로는 다음과 같은 것이 있다.

- 1) 온도
- 2) pH
- 3) CO₂ 농도
- 4) SO_x, NO_x 함량



[Figure 3-2] The flow diagram for the development of a carbon dioxide fixation system by microalgae.

대부분의 미세조류는 20-30°C, pH 6-8에서 이산화탄소 고정화속도가 높다. 또한 미세조류의 생육활동에 적합한 이산화탄소 농도는 3-6%로 비교적 낮다. 연소가스 중에 불순물로 포함되는 SO_x, NO_x는 미세조류에 대해 독성을 갖는다. 연소가스중 이산화탄소의 평균 농도는 10-20%이고 SO_x, NO_x등이 포함되어 있으므로 먼저 고농도 이산화탄소와 불순 성분인 SO_x, NO_x에 대해 내성을 갖는 미세조류 종의 개발이 필요하다. 또한 미세조류를 대량 배양하기 위해서

는 옥외배양이 되므로 온도 변화에 대해 저항성이 높은 미세조류 종이 적합하다. 이외에도 본 연구에서와 같이 미세조류를 이용하여 대체연료를 생산하고자 한다면 미세조류가 높은 lipid 함량을 갖는 것이 필요하다.

미세조류의 lipid 생산성을 높이기 위해서는 두가지 방법이 있다.

첫째는 성장속도가 빠른 미세조류(예 : *Chlorella*)를 질소성분이 결핍된 배지에서 배양하는 것이다. *Chlorella pyrenoidosa*는 배지중 질소성분이 결핍될 경우 균체의 80% 까지 lipid 함량이 증가하는 것으로 보고되었다(4). 다른 연구팀들도 *Chlorella* 배양시 배양조건에 따라 균체내 lipid 함량이 24%에서 75% 까지 변화함을 발견하였다(5-7). *Chlorella*의 lipid 함량은 빛의 세기에 비례 증가하였고 배지중 질소 농도에 반비례하는 것으로 나타났다. 그러나 배지중 질소성분의 농도를 감소시키면 균체의 성장속도가 저하되어 미세조류에 의한 lipid 생산성은 오히려 감소할수 있다(8).

이런 문제점을 우회하는 방안으로 lipid 함량이 높은 미세조류 종을 배양하는 실험이 수행되었다(9,10). 이러한 미세조류 종으로는 *Botryococcus braunii*와 *Dunaliella tertiolecta*가 있다. 특히 *Botryococcus braunii*는 다른 미세조류들이 질소원 결핍조건에서 lipid 함량이 증가하는데 비해 질소성분이 증가할때 lipid 함량이 증가하는 특성을 가졌다(11). 이와같은 사실은 질소가 미세조류의 성장에 필수성분이라는 점을 고려할때 특히 유리할 것으로 판단된다. *Botryococcus braunii*는 평균 lipid 함량이 30%로 높지만 doubling 시간이 2.5일로 *Chlorella*의 1일에 비해 약 2.5배 길다는 문제점도 있다.

3.2.3. 미세조류 배양시스템의 특성 비교

우수한 미세조류 종이 확보되면 미세조류가 고속 성장할수 있도록 환경을 유지하는 것이 중요하다. 이와같은 환경의 유지여부는 배양 시스템의 형태에 따라 크게 달라진다. 효율적인 미세조류 배양시스템을 개발하기 위해 고려해야 할 주요 인자는 다음과 같다.

- a. 미세조류에 대한 빛의 활용성
- b. 교반 유무
- c. 이산화탄소 활용효율
- d. 온도조절 용이성
- e. 초기 투자비와 운전비용

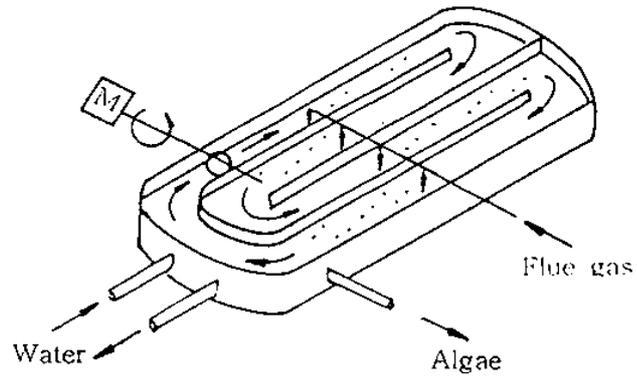
현재 상업용 목적으로 사용되고 있는 미세조류 배양조는 3가지이다.

오스트레일리아의 Western Biotechnology Inc.와 Betatene사에서는 교반 장치가 없는 pond 형태의 미세조류 배양조를 운전하고 있다. 크기는 수 만 m^2 에 이르고 *Dunaliella salina*와 *Spirulina*의 배양에 사용하고 있다. 두번째 장치는 교반기능이 있는 원형 pond 형태의 배양조로서 대만에서 *Chlorella*의 배양에 사용하고 있으며 크기는 $500m^2$ 이다. 마지막으로 paddle wheel로 교반하는 raceway pond 배양조는 태국, 대만, 이스라엘, 미국등에서 *Chlorella*, *D. salina*, *Spirulina*등의 배양에 사용하고 있으며 크기는 약 $1000m^2$ 에 이른다. 각 배양시스템은 고유의 장단점을 가지므로 객관적인 비교는 어려우며 지역적 특성에 맞는 시스템을 사용하여야 한다. 앞에 기술한 개방형 시스템은 대단히

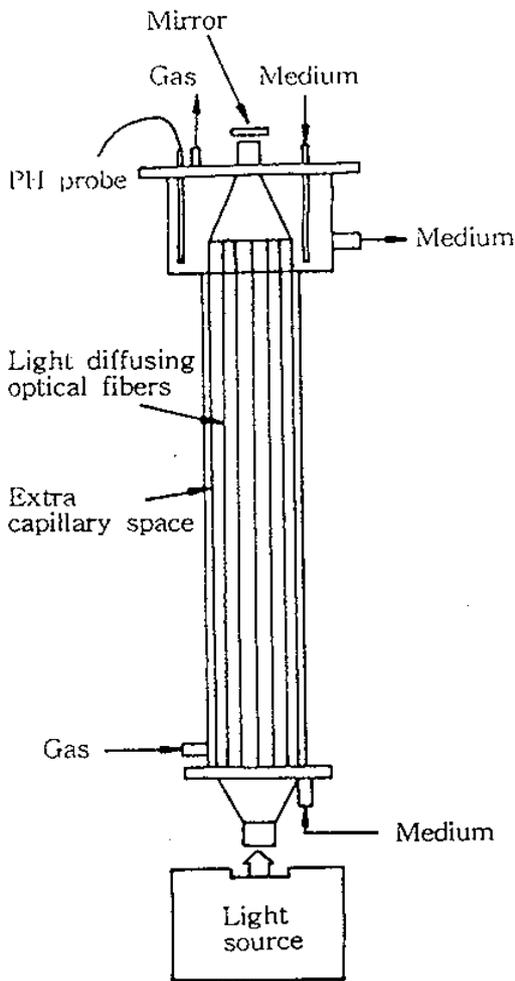
제한된 조건 즉 배지의 높은 염도, pH, 영양분 농도등에서만 적용할 수 있다. 또한 개방형 배양시스템은 미세조류와 생성물 수율을 최적화하기 위한 배양조건의 조절이 어렵다. 그리고 최종 미세조류의 농도가 1g/l이하로 비교적 낮아 후처리 비용이 높아지는 단점이 있다.

이러한 개방형 미세조류 배양 시스템의 문제점을 극복하기 위해 밀폐형 배양시스템의 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 밀폐형 배양 시스템의 대표적인 것으로는 인공 빛을 조사하는 반응기(예: Optical fiber reactor)와 관형 반응기(Tubular reactor)가 있다([Figure 3-3] 참고). 인공 빛을 조사하는 반응기는 광 활용 효율과 미세조류 성장 속도가 높고 균체농도를 높일수 있다는 장점이 있으나 투자비와 운전비용이 너무 높아 상업적인 목적으로의 응용은 의약품과 같은 고가 물질의 생산으로 제한되어 있다. 보다 저가의 제품(예: 건강 식품, 동물사료, 대체 연료등)의 생산공정에 대해서는 경제적인 배양시스템의 활용이 필요하다. 이러한 목적의 반응기로는 관형 반응기가 유망하다. 관형 반응기 시스템은 유리, polyacrylamide, PVC등의 재질로 만들어진 반응기 본체와 CO₂ 공급과 온도 조절등의 목적으로 사용하는 펌프등으로 구성되어 장치가 간단하고 투자비, 운전비 모두 낮다. 관의 직경은 2.5-15cm까지 다양하고 현재 프랑스, 영국, 이스라엘, 오스트레일리아 등에서 14,000L 규모까지 성공적으로 운전하고 있는 것으로 알려져 있다(12-14).

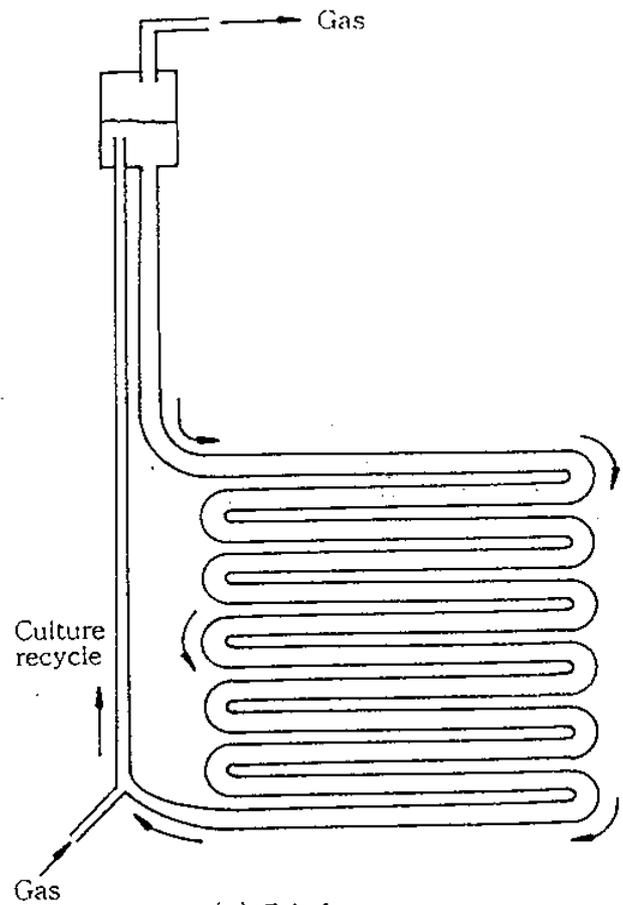
<Table 3-6>에 앞에 서술한 미세조류 배양시스템의 특징을 요약하였다. 관형 반응기가 다른 배양시스템에 비해 일반적으로 우수함을 보여준다.



(a) Raceway pond



(b) Optical fiber reactor



(c) Tubular reactor

[Figure 3-3] The bioreactors for the microalgal culture.

<Table 3-6> Comparison of the characteristics of different types of large-scale microalgal culture system [15].

반응기 형태	교반효율	광 활용 효율	온도효율	가스 조절기능	전단력 전달	대형화 용이성
교반없는 pond 형태		불량	없음	대단히 불량	낮음	대단히 어려움
교반 원형	아주 우수	아주 우수	없음	우수		대단히 어려움
Paddle-Wheel Race-way pond	보통	보통	없음	불량	낮음	대단히 어려움
교반 반응기 pond	우수	보통	아주 우수		높음	어려움
Air-lift 반응기	우수	보통	아주 우수	우수	낮음	어려움
관형 반응기	우수	아주 우수	아주 우수	우수	낮음	용이함

3.2.4. 외국의 연구 동향

현재 미세조류를 이용하여 이산화탄소를 고정화하는 공정을 가장 활발하게 연구하는 나라는 일본과 미국이다. 일본은 정부 주도하에 산학연 협동체제를

구축하고 역할을 분담하여 연구를 수행중이다. 대학등의 학계와 연구소에서는 고농도 이산화탄소 주입시 성장가능한 미세조류를 개발하기 위한 연구를 수행하고 있으며 동경대학의 Karube 교수팀은 최고 50% 이산화탄소 공급시 성장가능한 미세조류를 개발하였다(16). 일본 해양연구소(Marine Biotechnology Institute)와 전력중앙연구소등에서는 고농도 이산화탄소에 대해 내성을 갖는 염수성 미세조류와 담수성 미세조류를 분리하였다(17,18). 또한 이산화탄소 고정화속도를 높이기 위한 연구의 일환으로 동경농대의 Matsunaga 교수팀은 광섬유에 의한 미세조류 배양조를 개발하여 기존 raceway 배양조에 비해 4배 높은 생산성을 얻었다(19). 동경전력 주식회사에서는 raceway, tubular, optical fiber 배양조를 시험운전하여 장단점을 비교하였다. 생산성은 optical fiber 배양조에서 $80\text{g/day}\cdot\text{m}^2$ 로 가장 높았으나([표 3-7] 참고) 대규모 배양공정에서는 높은 초기 투자비와 운전비등의 문젯점 때문에 관형 배양조(tubular reactor)를 scale-up 하였다. 현재 200L 규모의 관형 배양조를 시험운전하고 있다.

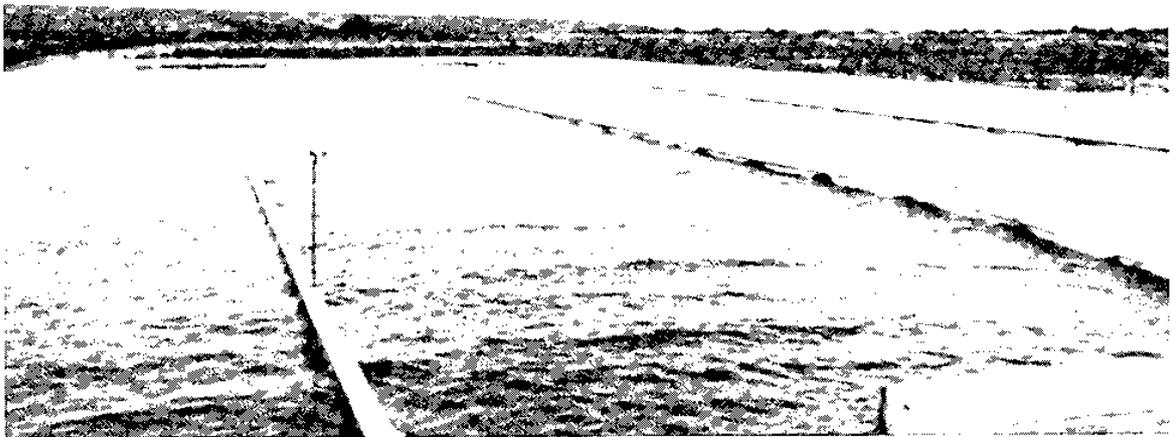
일본 동북전력 연구팀은 미쯔비시중공업과 공동으로 360L 규모의 옥외용 raceway 배양조를 설치하여 발전소에서 배출되는 가스로 부터 이산화탄소를 고정화하는 연구를 수행하였다(20-22). 미세조류를 150일 이상 연속 배양하여 이산화탄소를 고정화할수 있었으며 생성 미세조류로 부터 lipid를 추출하여 디젤유로 전환하여 대체연료로 활용하는 방안을 검토중이다(23).

미국에서는 국립 신재생에너지연구소(National Renewable Energy Laboratory, NREL)를 중심으로 하와이 대학등에서 발전소 배출 가스로 부터 이산화탄소를 고정화하는 공정에 대해 기초연구중이다. NREL에서는 lipid함량이 높은 미세조류를 활용하여 이산화탄소를 고정화하므로서 생성 미세조류로 부터

<Table 3-7> Comparison of the productivities of the microalgal culture system.

배양조 형태	생산성 (g/day m ²)
Raceway	20
Tubular	40
Optical fiber	80

대체 연료를 생산하는 공정에 대해 연구중이다. 미국의 경우 유희 부지가 충분하여 raceway 형태의 배양조를 집중 연구하고 있다. NREL의 연구결과에 따르면 아리조나와 뉴멕시코주에 있는 화력발전소로 부터 배출되는 이산화탄소를 전부 고정화하는데 필요한 부지는 두 주의 0.25%이고 그로 부터 생산되는 디젤유는 미국 수요량의 14%에 해당한다(24). 미세조류의 lipid 함량을 높이기 위해 미세조류를 유전공학 기법을 사용하여 개선하려는 연구를 수행하고 있다(24). 또한 뉴멕시코주에 1,000m²의 pilot 규모 옥외 raceway 배양조를 설치하여 이산화탄소와 기타 무기물질의 첨가에 따른 미세조류의 이산화탄소 고정화속도를 조사하는 연구를 수행하였다([Figure 3-4] 참고). 또한 화력발전소에서 배출되는 이산화탄소의 고정화시 특히 문제가 될 것으로 예상되는 SO_x, NO_x의 미세조류 활성에 대한 영향 연구도 수행중이다.



[Figure 3 4] The carbon dioxide fixation facilities of the pilot scale raceway pond in NRIEL.(Area : $1,000\text{m}^2$, depth : 15cm)

제 3 절 미세조류에 의한 이산화탄소 고정화

3.3.1. 서론

앞에 기술하였듯이 미세조류에 의한 효율적인 이산화탄소 고정화공정을 개발하기 위해서는 우수한 미세조류 종의 개발이 필요하다. 이같은 목적을 달성하기 위해서는 미세조류 종을 자체 분리하거나 외국기관에 소장되어 있는 많은 미세조류중에서 적합한 종을 선택하는 것이 중요하다. 자체 분리는 많은 시간이 필요하므로 먼저 문헌 조사를 통해 본 연구 목적에 비교적 적합할 것으로 판단되는 미세조류를 외국 기관에서 입수하여 타당성 실험을 수행하고 그와 병행하여 우수 미세조류 개발 연구를 수행하는 것이 현실적이다.

3.3.2. 미세조류의 선택

문헌조사와 미국의 NREL, 일본의 전력중앙연구소(CRIEPI)의 전문 연구자들과의 직접 접촉을 통해 본 연구에 비교적 적합하다고 판단된 미세조류를 일본과 미국의 미세조류 전문 수집기관인 NIES(Natioanl Institute for Environmental Studies)와 텍사스대학(Austin)에서 구입하였다. 입수한 미세조류의 종은 아래 <Table 3-8>에 나타냈다.

*Botryococcus braunii*는 자연계에서 자랄 경우 15-75%의 높은 hydrocarbon 함량을 가지고 실험실 배양에서는 44%의 함량이 보고되고 있어

서(11) 이산화탄소 고정 및 액체연료 생산 균주로 주목할만 하지만, 늦은 성장 속도와 영양 요구성 및 성장 조건에 대한 보고가 충분하지 않아서 본 실험에서는 이 균주의 성장 조건에 대한 기초 조사 및 실험후에 대체연료 생산 균주로 이용할 예정이다. 이외에도 높은 lipid 함량을 갖는 미세조류로는 *Dunaliella tertiolecta* 등이 있다(25). 대체연료 생산 목적으로는 *B. braunii*가 *D. tertiolecta*보다 우수한 것으로 나타났다(26).

<Table 3-8> The microalgal strains used in this work.

미세조류 종	구입 기관
<i>Chlorella vulgaris</i> (NIES-227) <i>Chlorella pyrenoidosa</i> (NIES-226) <i>Euglena gracilis</i> (NIES-47) <i>Chlorella</i> sp. HA-1	NIES (Japan)
<i>Chlorococcum littorale</i>	MBI (Japan)
<i>Botryococcus braunii</i> <i>Dunaliella tertiolecta</i> <i>Phaeodactylum tricornutum</i>	University of Texas, Austin (USA)

*Phaeodactylum tricornutum*은 긴 사슬의 불포화 지방산, 특히 γ -linoleic acid(GLA) 및 eicosapentanoic acid(EPA)의 함유율이 높은 미세조류로 연구되고 있다.

*Chlorella*계 미세조류와 해양성 미세조류인 *Chlorococcum littorale*은 비교적 성장속도가 빠르고, *Chlorella pyrenoidosa*의 경우 제한된 질소원에서 배양시 80% 지방 함량(균체량 기준)을 갖는 것으로 보고되었다(27). 본 실험에서는 우선 이산화탄소 고정화에 적합한 미세조류 균주로 일본 NIES에서 구입한 *Chlorella sp.* HA-1과 MBI에서 기증받은 *Chlorococcum littorale*의 이산화탄소 고정화효과를 관찰하였다.

3.3.3. 미세조류의 CO₂ 고정화 실험

3.3.3.1. 실험장치 제작

앞에 열거한 미세조류 종에 대해 이산화탄소에 대한 내성 실험을 수행하여 10%의 이산화탄소에서 상대적으로 높은 성장속도를 보인 *Chlorella sp.* HA-1과 *Chlorococcum littorale*에 대해 온도, 조도와 공급공기중 이산화탄소 농도에 따른 미세조류의 성장속도를 측정하였다. 본 실험을 효율적으로 수행하기 위해 [Figure 3-5a.]에 나타낸 미세조류 배양장치를 설계 제작하였다. 배양장치는 아크릴로 제작하였으며 1,000ml 삼각 플라스크 3개를 동시에 설치할수 있어 3가지 다른 조건의 미세조류 배양이 가능하도록 하였다. 배양장치의 양면에 각 3조의 10W 형광등을 설치하여 조도는 최대 8 Klux까지 가능하고 배양온도는 water circulator를 부착하여 실험조건에 따라 조절할수 있도록 하였다. 공급

공기중의 이산화탄소 농도는 이산화탄소 통으로 부터 나오는 이산화탄소 유량을 유량계를 통해 조절하였다. 배양조 바닥에는 Magnetic stirrer를 설치하여 플라스크내 배지가 교반되도록 하였다.

3.3.3.2. 균주 배지 및 배양방법

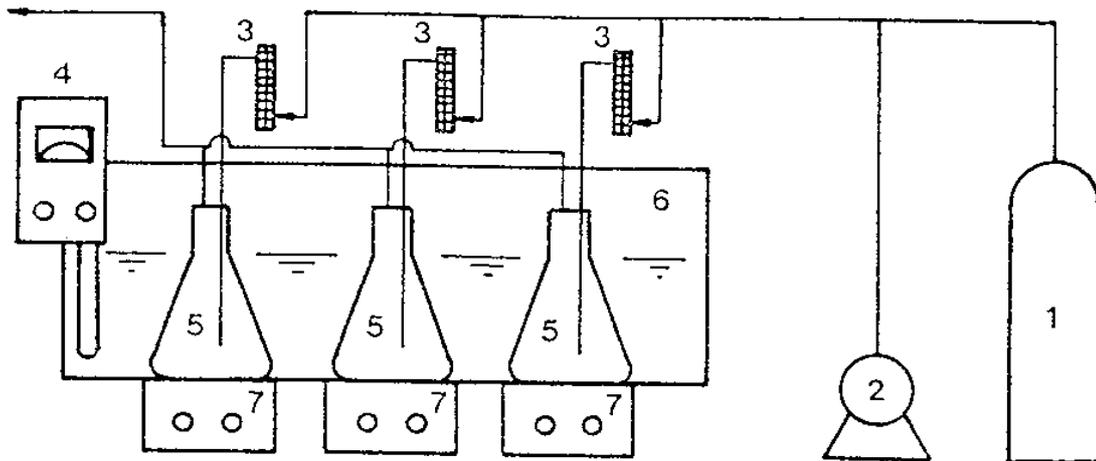
미세조류 배양배지는 균주 공급기관에서 추천하는 배지 조성을 사용하였다. 본 연구에서 주로 사용한 미세조류인 *Chlorella sp.* HA-1과 *C. littorale*의 배양에 사용한 배지 조성은 <Table 3-9>에 나타냈다.

<Table 3-9> The media compositions for microalgal culture.

Chlorella sp. HA-1용 배지, mg/l (1)		Chlorococcum littorale용 배지, g/l (2)	
KNO ₃	250		
MgSO ₄ 7HO	75		
K ₂ HPO ₄	75		
KH ₂ PO ₄	175	KNO ₃	1.25
NaCl	25	KH ₂ PO ₄	1.25
CaCl ₂ 2H ₂ O	10	MgSO ₄ 7H ₂ O	1.25
FeSO ₄ 7H ₂ O	2	NaCl	15.
H ₃ BO ₃	2.86	Fe solution*	1 ml
MnSO ₄ 7H ₂ O	2.5	A ₅ solution**	1 ml
ZnSO ₄ 7H ₂ O	0.222		
CuSO ₄ 5H ₂ O	0.079		
Na ₂ MoO ₄	0.021		

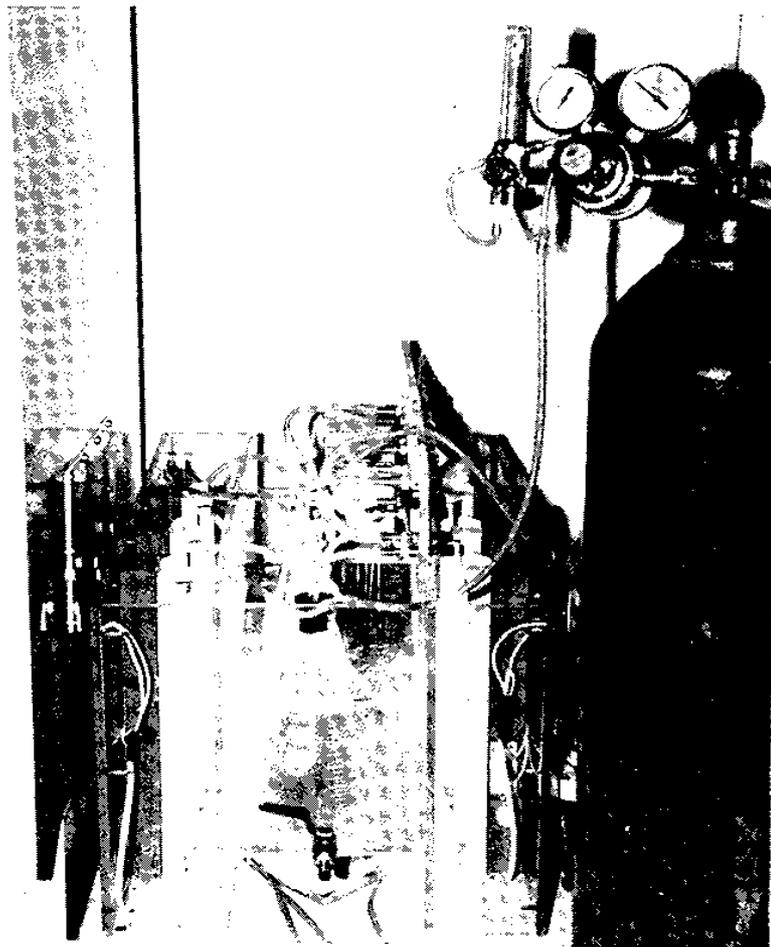
* : Fe solution 조성 : H₂SO₄ 1 ml, FeSO₄ 7HO 2g, water 1L

** : A₅ solution 조성 : HBO₃ 2.86g, MnCl₂4H₂O 2.2g, ZnSO₄5H₂O 79mg, Na₂MoO₄ 21mg, H₂SO₄ 1 drop, water 1L



1. CO₂ cylinder 2. Air pump 3. Flow meter 4. Water circulator
 5. 1ℓ flask 6. Water bath 7. Stirrer

[Figure 3 5a] Schematic diagram of carbon dioxide fixation process by microalgae.

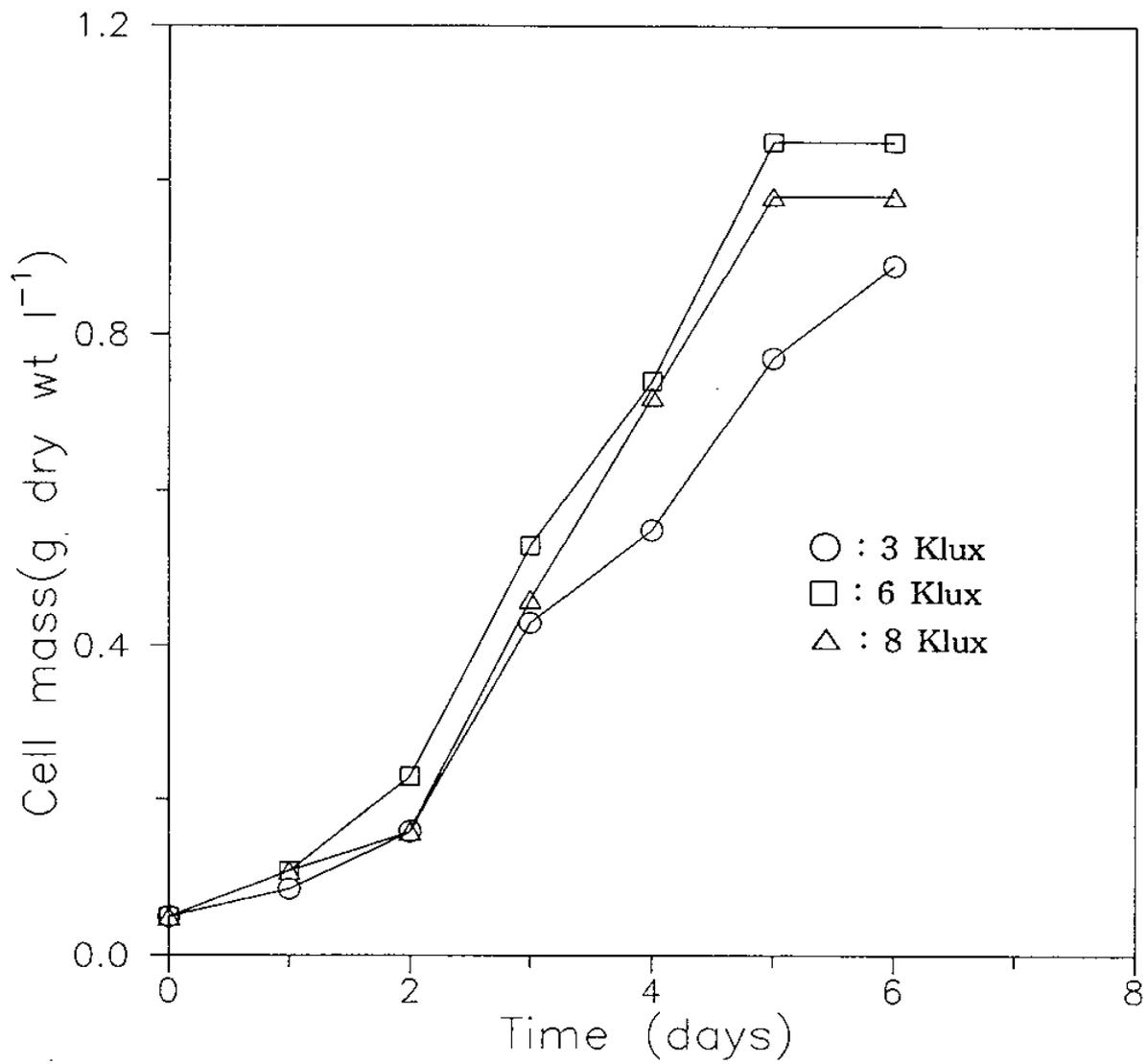


[Figure 3-5b] The experimental apparatus for carbon dioxide fixation by microalgae culture.

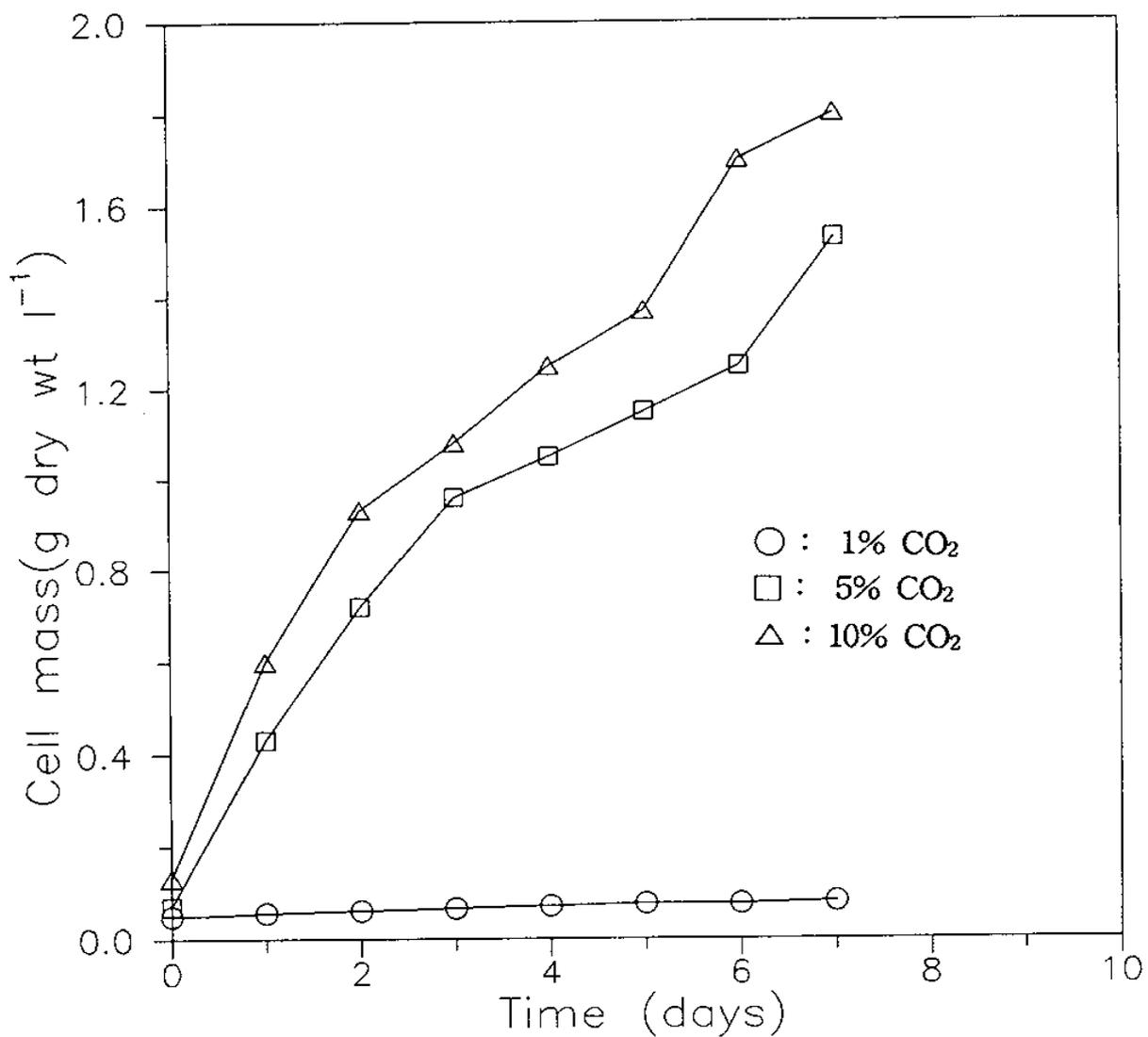
[Figure 3-8]에는 배지에 조사되는 빛의 세기에 따른 *Chlorella sp.* HA-1의 성장속도를 측정한 결과를 나타냈다. *Chlorella sp.* HA-1은 10% CO₂ 공급시 배양 플라스크에 조사되는 빛의 세기가 6 Klux일때 가장 높은 성장속도를 나타냈다. 3 Klux의 빛이 조사된 경우 HA-1의 성장속도는 현저하게 낮았다. 8 Klux의 빛이 조사된 경우 6 Klux의 빛이 조사된 경우와 거의 비슷한 값을 가져 6 Klux 이상에서는 빛의 세기 증가에 의한 미세조류 성장 속도 증가는 관찰할 수 없었다.

[Figure 3-9]에는 빛의 세기를 6 Klux로 일정하게 유지하였을때 공급가스 중의 CO₂ 농도에 따른 *Chlorella* HA-1의 성장 속도를 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 1%의 CO₂가 공급된 경우 HA-1의 성장은 거의 일어나지 않아 탄소 결핍현상을 나타냈다. 공급가스중의 CO₂ 농도가 10%까지 증가함에 따라 HA-1의 성장 속도도 비례증가하여 10% CO₂ 가스 공급시 최대 성장 속도 0.23g/l-day를 나타냈다.

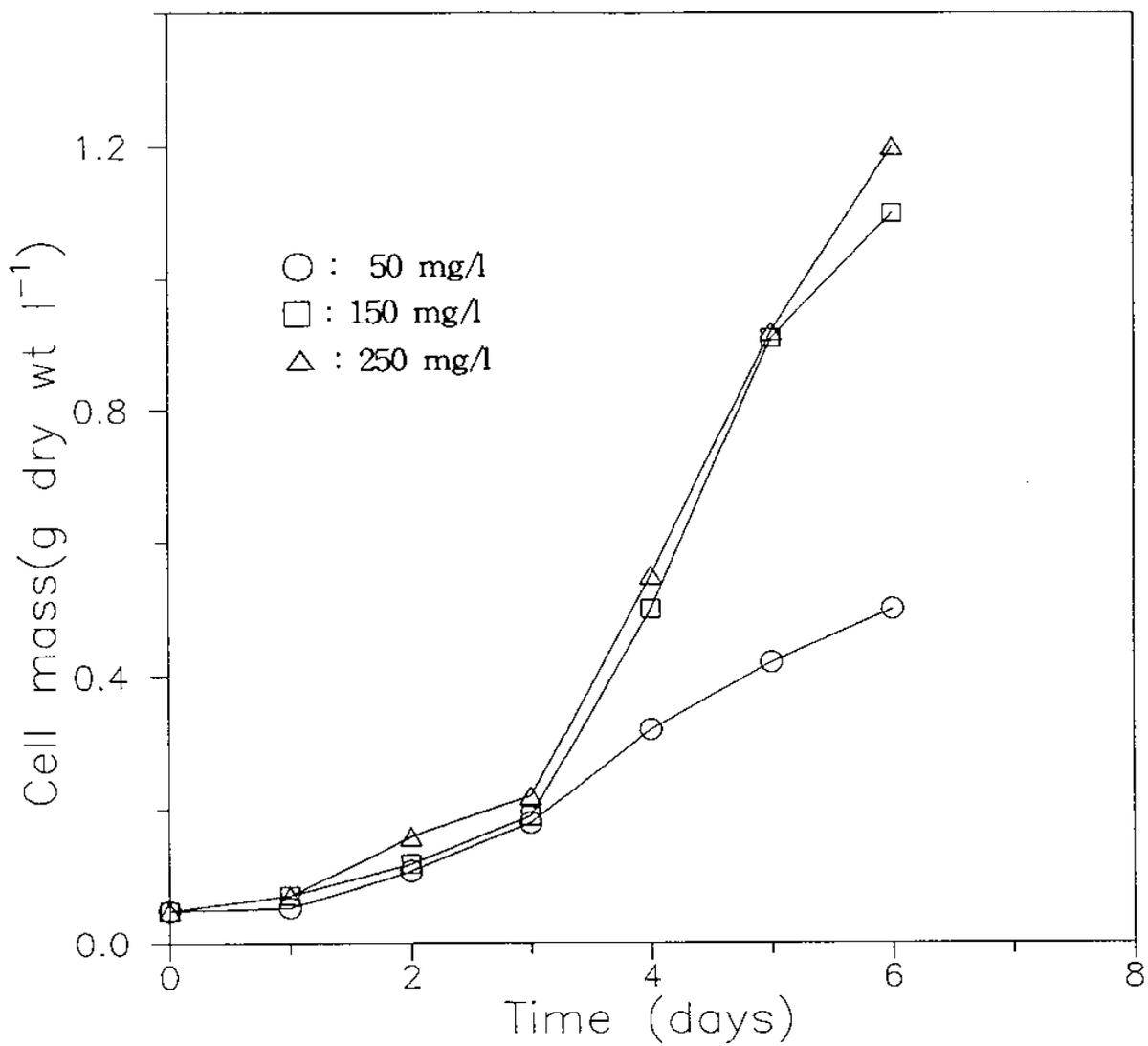
미세조류의 배양배지중 질소 농도를 낮추면 미세조류 균체내 lipid 함량이 높아지는 것으로 알려져 있다. 그러나 질소는 미세조류의 성장에 필수 성분으로 질소 농도가 일정 값이하로 내려가면 미세조류의 성장은 저해받게 된다. 그러므로 *Chlorella sp.*, HA-1에 대해 배지중 질소원인 KNO₃ 농도를 변화시키며 미세조류의 성장 속도를 측정한 실험 결과를 [Figure 3.10]에 나타냈다.



[Figure 3-8] Effect of light intensities on the growth rate of *Chlorella* sp. HA-1. The cultures were bubbled with air containing 10% CO₂ and maintained at 26°C.

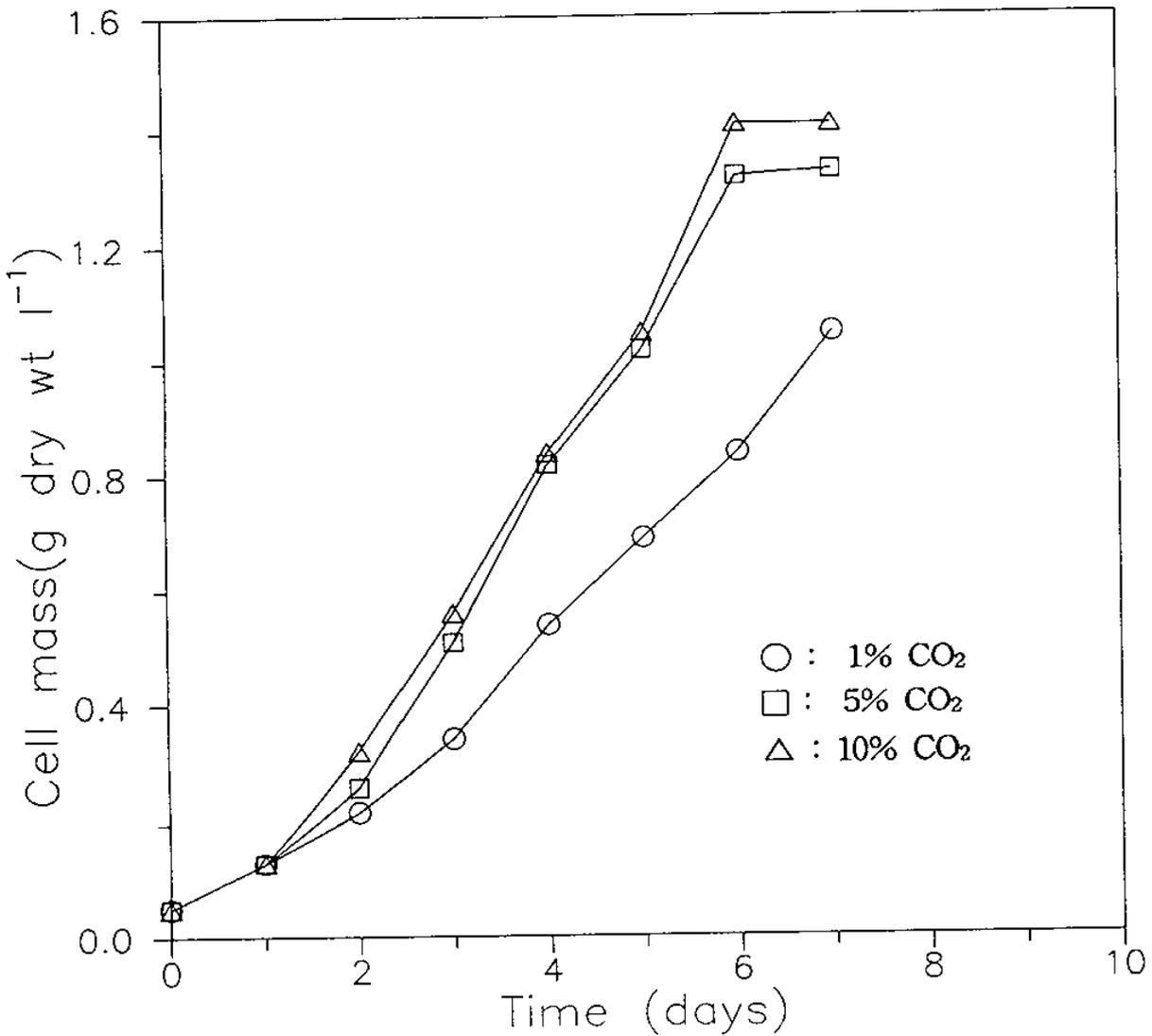


[Figure 3-9] Effect of CO₂ concentrations on the growth rate of *Chlorella* sp. HA-1. The light intensity was 6 Klux and the culturing temperature was 26°C.



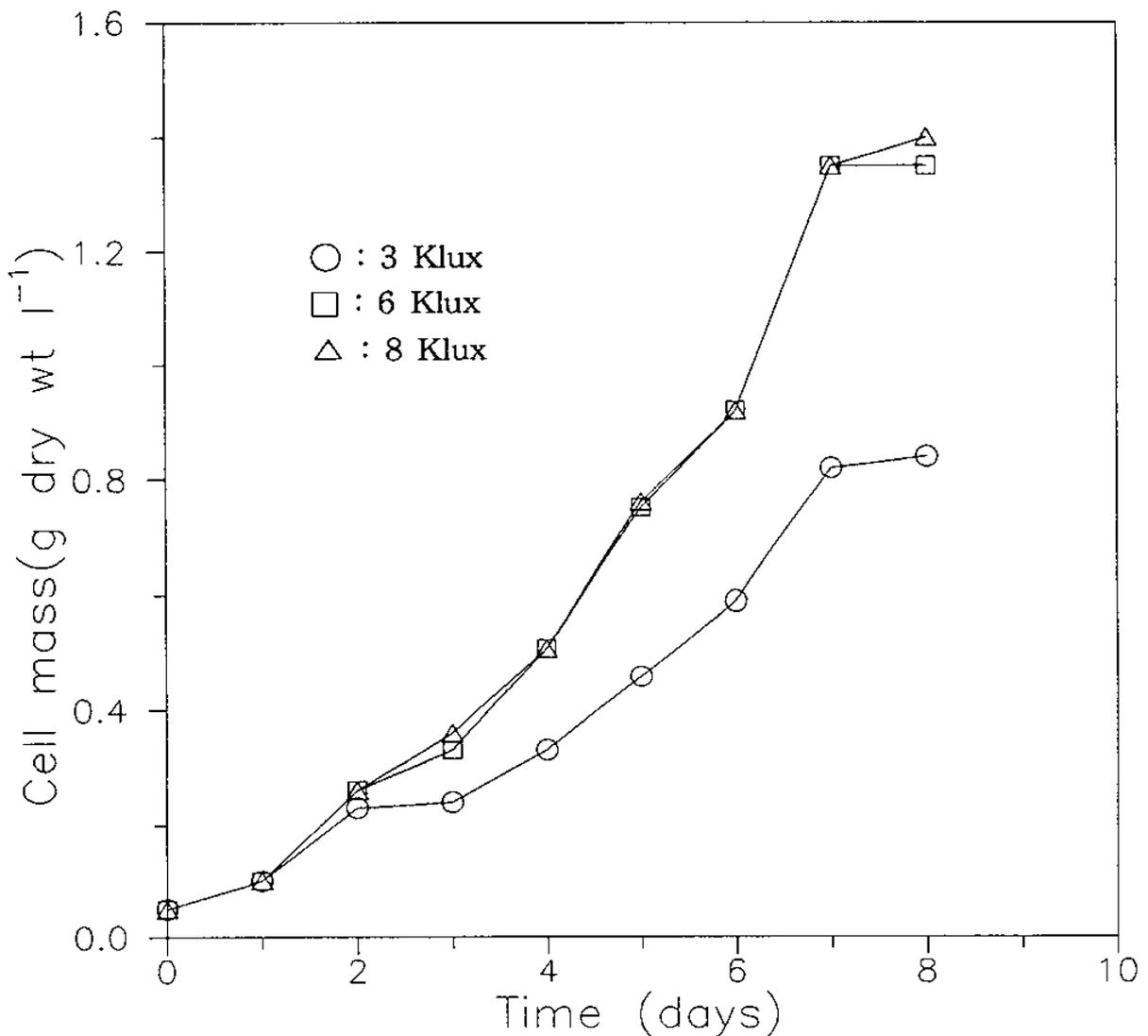
[Figure 3-10] Effect of nitrogen concentrations in culture medium on the growth rate of *Chlorella* sp. HA-1. The experiment was carried out at 26°C and a light intensity of 6 Klux.

고농도 CO₂에 대해 내성을 갖는 염수성 미세조류인 *C. littorale*에 대해 공급 가스중 CO₂ 농도에 따른 미세조류의 성장속도를 측정된 결과를 [Figure 3.11]에 나타냈다. *C. littorale*은 공급가스중의 CO₂ 농도가 10%까지 증가함에 따라 비례증가하였다. *Chlorella* sp., HA-1의 경우와 마찬가지로 공급 가스중 CO₂ 농도가 1%인 경우 탄소원 결핍에 의한 성장 저해 현상이 뚜렷하였다.



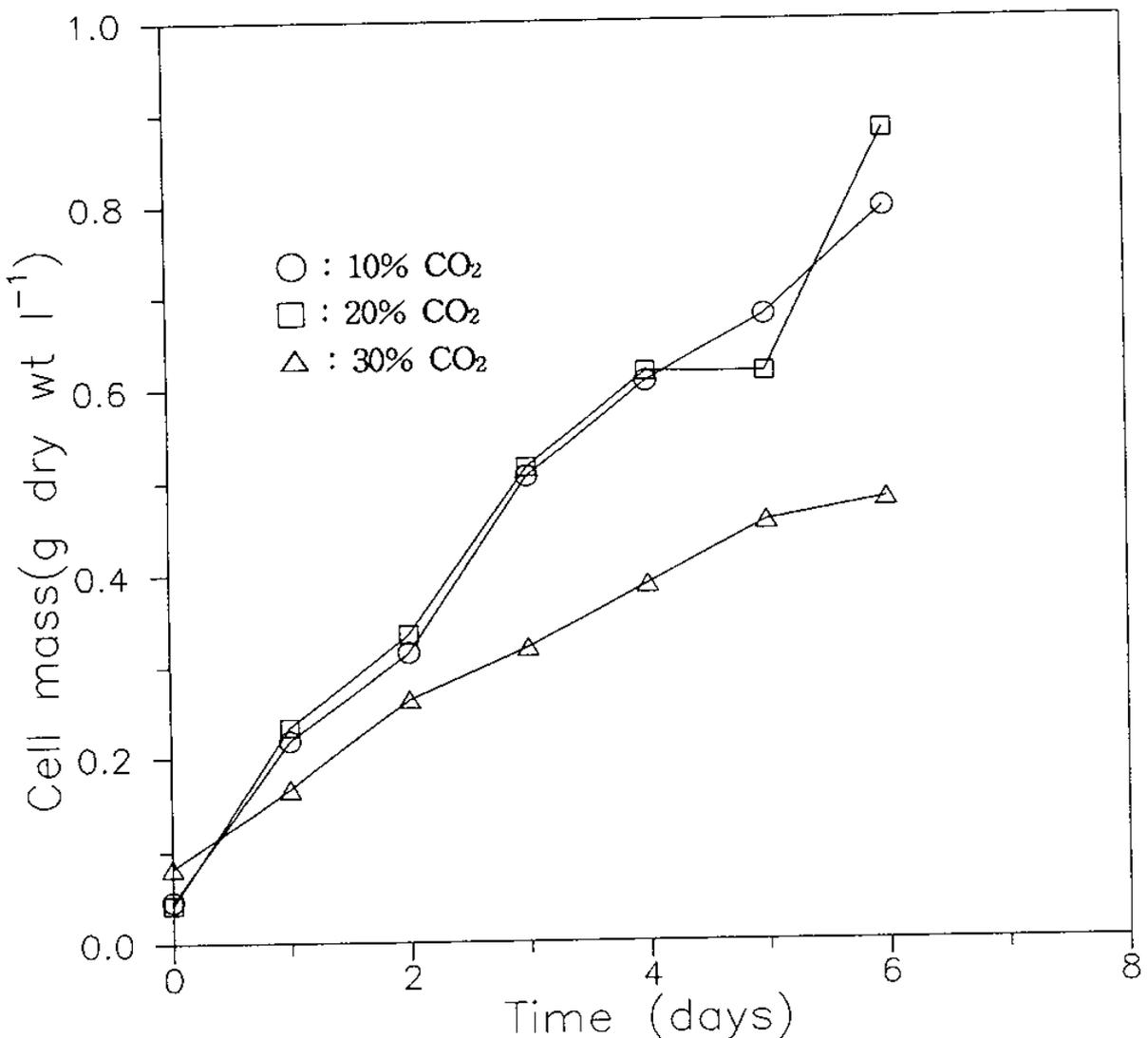
[Figure 3-11] Effect of CO₂ concentrations on the growth rate of *Chlorococcum littorale*. The experiment was carried out at 26°C and a light intensity of 6 Klux.

공급가스중 CO₂ 농도와 온도를 10%와 26°C로 일정하게 유지하고 배양 플라스크에 조사되는 빛의 세기를 3, 6, 8 Klux로 변화시키며 빛의 세기에 따른 *C. littorale*의 성장속도를 측정하였다. [Figure 3-12]에 나타낸바와 같이 빛의 세기가 6, 8 Klux일때 미세조류의 성장속도는 거의 차이가 없었으나 3 Klux의 빛이 조사된 경우에는 성장이 저해됨을 보여준다.



[Figure 3-12] The effect of light intensities on the growth rate of *C. littorale*. The CO₂ concentration and the temperature were 10% and 26°C respectively.

산업체에서 실제 배출되는 가스중의 CO₂ 농도는 10-20%의 고농도이다. 따라서 보다 높은 농도의 CO₂ 가스를 공급하는 경우 *C. littorale*의 성장 속도를 조사하기 위해 10, 20, 30%의 CO₂를 공급하며 실험한 결과를 [Figure 3-13]에 나타냈다. *C. littorale*은 10, 20%의 CO₂ 가스 공급시 성장 속도는 차이가 없었으나 30%의 CO₂ 가스 공급시 낮은 성장 속도를 나타내 성장이 저해 받음을 보여준다.

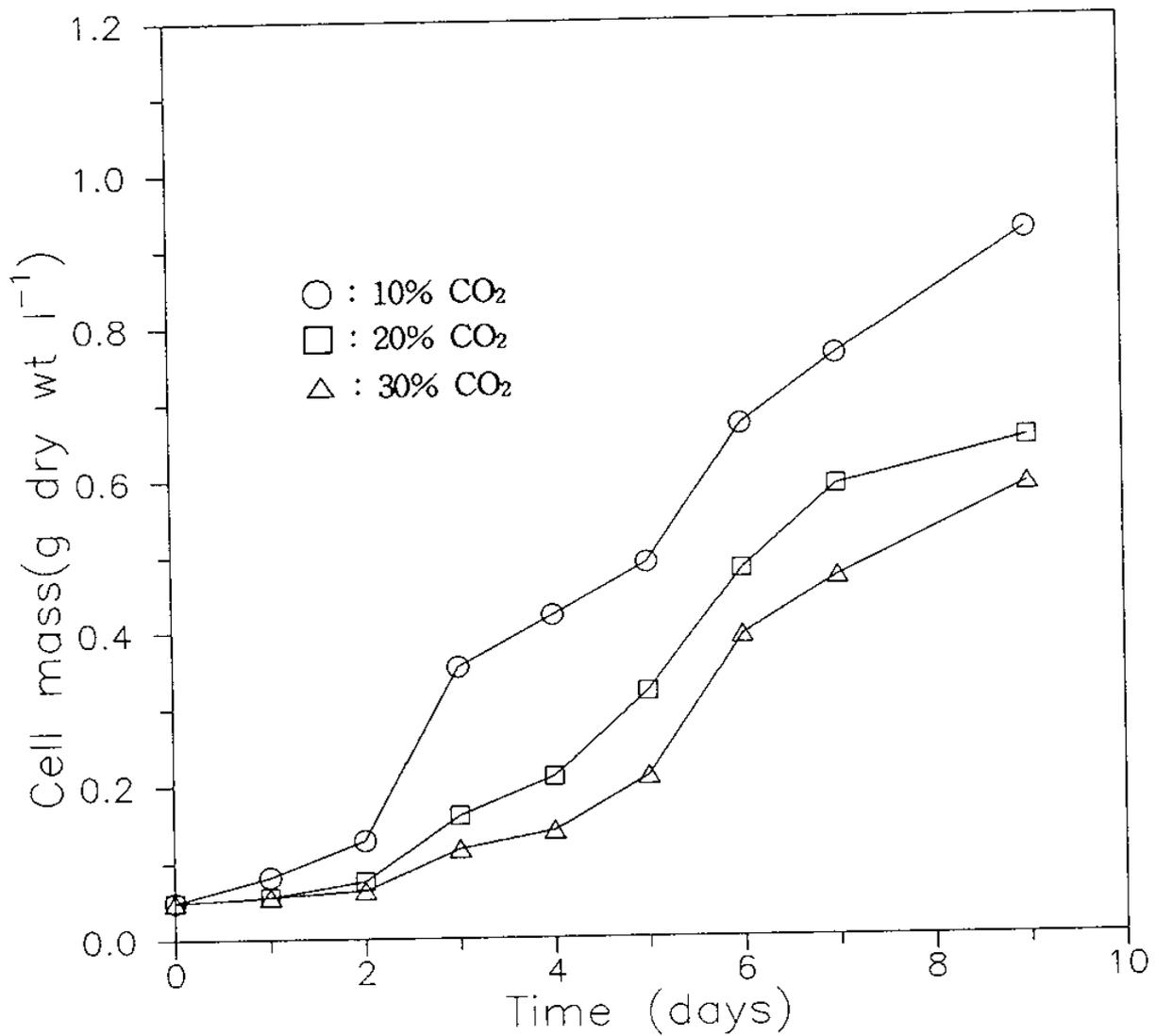


[Figure 3-13] Effect of high CO₂ concentrations on the growth rate of *C. littorale*. The experiment was carried out at 30°C and a light intensity of 6 Klux.

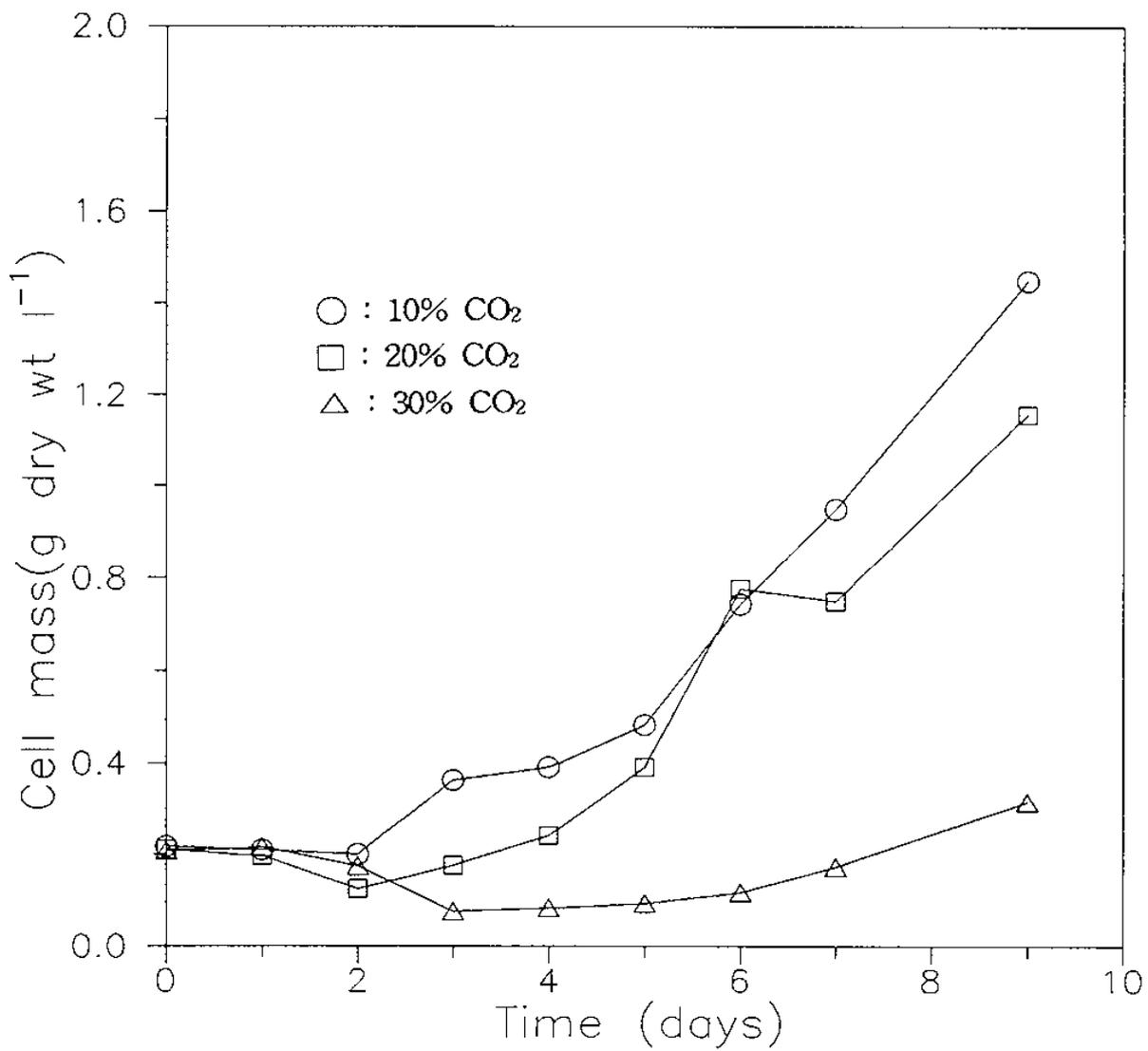
*C. littorale*이 *Chlorella* sp., HA-1에 비해 CO₂에 대한 내성이 높은 것으로 나타났다.

산업체에서 배출되는 CO₂를 고정화하기 위한 미세조류 배양 시스템은 대규모로서 옥외에 설치하게 될 것으로 예상된다. 따라서 배양조의 온도는 옥외 기온에 따라 좌우될 것이므로 효율적인 대규모 CO₂ 고정화 시스템을 개발하기 위해서는 배양 미세조류의 온도 변화에 대한 높은 안정성이 필수적이다. *Chlorella* sp., HA-1을 22°C에서 10, 20, 30%의 CO₂ 가스를 공급하며 성장속도를 조사한 결과를 [Figure 3-14]에 나타냈다. *Chlorella* HA-1은 CO₂ 농도가 10%를 넘으면 성장 속도가 급격히 떨어져 기온이 낮아지는 겨울에는 산업체 배출 가스를 고정화하는데 문제가 될 수 있음을 보여준다.

*C. littorale*에 대해 앞에 기술한 *Chlorella* sp., HA-1의 배양([Figure 3-14])과 동일한 조건에서 실험한 결과를 [Figure 3-15]에 나타냈다. *C. littorale*은 공급가스중 CO₂ 농도가 10%일때 가장 높은 성장 속도를 나타냈으며 CO₂농도가 20, 30%로 증가함에 따라 성장속도는 감소하였다. 이와 같은 결과는 30°C의 배양에서 10, 20% CO₂ 가스 공급시 *C. littorale*의 성장속도가 차이가 없었던 것과 상반되는 결과이다. 따라서 *C. littorale*은 배양 온도가 낮아지면 CO₂에 대한 내성도 낮아지는 것으로 나타났다.



[Figure 3-14] Effect of high CO₂ concentrations on the growth rate of *Chlorella* sp., HA-1. The experiment was carried out at 22°C and a light intensity of 6 Klux.



[Figure 3-15] Effect of high CO₂ concentrations on the growth rate of *C. littorale*. The experiment was carried out at 22°C and a light intensity of 6 Klux.

제 4 절 결 론

미세조류를 이용한 이산화탄소 고정화 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구팀에서 CO₂ 고정화 공정에 적용 가능성이 높을 것으로 판단해 입수한 미세조류 8종중 10% CO₂ 가스 공급시 CO₂ 고정화 활성이 최대를 유지한 미세조류는 담수성인 *Chlorella* 변이주 HA-1과 염수성 미세조류 *Chlorococcum littorale* 뿐이었다. *Chlorella* 변이주 HA-1은 CO₂ 농도가 20% 일 경우 성장 속도가 감소하여 산업체 배출가스중의 CO₂를 직접 고정화하는데 어려움이 있을 것으로 예상된다. 따라서 CO₂ 내성 향상을 위한 균주 개량 연구가 필요한 것으로 생각된다. *C. littorale*은 30°C 배양시 20% CO₂공급시에도 성장이 저해 받지 않아 산업체 배출가스의 직접 CO₂ 고정화에도 사용 가능할 것으로 나타났다.
2. *C. littroale*과 *Chlorella* 변이주 HA-1은 빛의 세기에 따라 성장속도가 변화하였다. 빛의 세기가 3 Klux인 경우 성장속도는 최대 성장 속도의 60%에 불과하였으나 6 Klux이상의 빛이 조사되는 경우 미세조류의 성장 속도는 차이가 없어 빛의 세기는 6 KLux가 충분한 것으로 나타났다.
3. *C. littorale*과 *Chlorella* 변이주 HA-1은 26-30°C에서 최대 성장 속도를 보였으며 온도를 22°C로 낮출 경우 성장속도와 CO₂에 대한 내성이 모두 낮아져 *Chlorococcum littorale*의 경우 10%의 CO₂ 공급시 최대 성장 속도를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. 오진규, 세계의 에너지 이용 효율화와 지구환경, 에너지경제연구원 (1991)
2. 류지철, "국내의 에너지 정책과 지구 온난화 대응방안", 지구 온난화 현상과 대응방안 세미나, 한국동력자원연구소 (1991)
3. R&D Report of Global Environment Department, Tokyo Electric Power Company, Jul., 1994
4. Spoehr, H.A. and H.W.Milner, *Plant Physiol.*, 24, 120 (1949)
5. Aach,H.G., *Arch.Mikrobia.*, 17, 213 (1952)
6. Fogg,G.E. and D.M.Callger, *J.Explt.Bot.*, 6, 256 (1955)
7. Milner,H.W., "The Chemical Composition of Algae", in "Algal Culture: From Laboratory to Pilot Plant", J.S.Burley Ed., Carnegie Inst., Washington D.C. (1953)
8. Laws,E.D., Personal Communication (1995)
9. Kishimoto,M., Okakura,T., Nagashima,H., Minowa,T., Yokoyama,S., and Yamaberi,K., *J.Ferm. and Bioeng.* , 78(6), 479 (1994)
10. Brown,A.C., and Knights, B.A., *Phytochem.*, 8, 543-547 (1969)
11. Wolfe,F.R., *Appl.Biochem.Biotechnol.*, 8, 249 (1983)
12. Borowitzka,L.J. and Borowitzka,M.A., "Industrial production: methods and economics", in "Algal and Cyanobacterial Biotechnology", Cresswell, R.C., Rees,T.A.V., and Shah,N. Ed., Longman Scientific Inc (1989)

13. Richmond,A., Boussiba,S., Vonshak,A., and Kopel,R., *J.Appl.Phycol*, 5, 327 (1993)
14. Chrismadha,T. and Borowitzka,M.A., *J.Appl.Phycol.*, 6, 67 (1994)
15. Borowitzka,M.A., *Biotechnology*, 4(4), 212 (1994)
16. N.Hanagata, T.Takeuchi, Y.Fukuju, D.J.Barnes, and I.Karube, *Phytochem.*, 31(10) 3345-3348 (1992)
17. Kodama,M., Ikemoto,H., and Miyachi,S., *J.Mar.Biotechnol.*, 1, 21-25 (1993)
18. Watanabe,Y., Ohmura,N. and Saiki,H., *Energy Convers. Mgmt.*, 33(5-8), 545-552 (1992)
19. Matsunaga,T., Takeyama,H., Sudo, H., Oyama,N., Ariura,S., Takano, H., Hirano, M., Burgess,J.G., Sode, K. and Nakamura,N., *Appl.Biochem. Biotechnol.*, 28/29, 157-167 (1991)
20. Negoro,M., Shioji,N., Miyamoto,K. and Miura,Y., *Appl.Biochem. Biotechnol.*, 28/29, 877-886 (1992)
21. Negoro,M., Shioji,N., Ikuta,Y., Makita,T. and Uchiumi,M., *Appl.Biochem. Biotechnol.*, 34/35, 681-692 (1992)
22. Negoro,M., Hamasaki,A., Ikuta,Y., Makita,T., Hirayama,K., and Suzuki,S., *Appl.Biochem.Biotechnol.*, 39/40, 643-653 (1993)
23. Hamasaki,A., Shioji,N., Ikuta,Y., Hukuda,Y., Makita,T., Hirayama,K., Matuzaki,H., Tukamoto,T., and Sasaki,S., *Appl.Biochem.Biotechnol.*, 45/46, 799-809 (1994)

24. NREL Research Brief, 1994
25. Amotz,A.B., "Glycerol Production in the Alga Dunaliella", in "Biochemical and Photosynthetic Aspects of Energy Production", p191, Academic Press Inc (1980)
26. Yokoyama, S., Personal communication
27. Cysewski, G.R., Molton,P.M., and Anderson,D.B., Altern.Energy Sources, 3, 333 (1983)