

碩士學位論文

TiO₂/UV 공정을 이용한 폐유·폐윤활유
재생공정에서 발생하는 폐수의 광분해에 관한
연구



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金 恩 永

2003 年 12 月

TiO₂/UV 공정을 이용한 폐유·폐윤활유
재생공정에서 발생하는 폐수의 광분해에 관한
연구

指導教授 吳 潤 根

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



2003 年 12 月
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

金 恩 永

金恩永의 工學碩士學位 論文을 認准함

2003 年 12 月

委員長 이 용 두 印

委 員 감 상 규 印

委 員 오 윤 근 印

목 차

Summary

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	3
1. 고급산화처리	3
2. 광촉매의 종류 및 특성	4
3. 광분해 이론	7
4. 광분해에 미치는 영향인자	10
4.1 용존산소의 농도	10
4.2 광촉매량	11
4.3 UV 파장	11
4.4 산화제(H ₂ O ₂)	12
4.5 pH	13
III. 실험재료 및 방법	14
1. 실험재료	14
2. 실험장치 및 방법	15
IV. 결과 및 고찰	17
1. 촉매 특성에 따른 분해특성	17
2. 광촉매량에 따른 분해특성	19
3. 산화제(H ₂ O ₂)의 첨가량에 따른 분해특성	22
4. NH ₄ ⁺ -N의 제거에 따른 NO ₂ ⁻ -N, NO ₃ ⁻ -N의 농도 변화	24
5. 각 반응조건에서 광분해 속도 비교	26
V. 결론	29
VI. 참고문헌	31



List of Figures

<Fig. 1> Photocatalytic reaction mechanism on TiO_2	8
<Fig. 2> Schemation diagramme of the batch-reactor with TiO_2/UV 15	
<Fig. 3> Effect of photocatalyst species on the photocatalytic degradation	19
<Fig. 4> Effect of photocatalyst weight on the photocatalytic degradation	21
<Fig. 5> Effect of oxidant on the photocatalytic degradation	23
<Fig. 6> Variation of NO_3^- -N, NO_2^- -N concentration as Removal of NH_4^+ -N on the photocatalyst degradation	25
<Fig. 7> Pseud-first-order plot of COD in various photocatalyst weight on the photocatalytic degradation	27

List of Tables

<Table 1> Compare with oxidation power of each oxidant	3
<Table 2> A characteristic of wastewater	14
<Table 3> Physical Properties of Various TiO ₂ Catalysts	14
<Table 4> Experimental condition	16
<Table 5> Photodegradation rate constants and determination coefficients(r^2) calculated by first order kinetics in different conditions	28



A Study on the Photodegradation of wastewater for oily waste water/waste lubricating oil reusing process using TiO_2 /UV process

Eun - Young Kim

*Department of Construction and Environmental Engineering Graduate
School of Industry Cheju National University*

Supervised by professor Youn-Keun Oh

Summary

Considerable interest has been shown in recent years towards utilizing TiO_2 particles as a photocatalyst in the degradation of harmful organic contaminants.

In this study, photodegradation of wastewater for oily waste water/waste lubricating oil reusing process has been investigated with UV-illuminated TiO_2 in aqueous suspension as a function of the following different experimental parameters : photocatalyst species, TiO_2 weight, H_2O_2 dosage.

1. Photodegradation rate with photocatalyst species decreased in the order of $A > C > B$.
2. Photodegradation rate increased with increasing TiO_2 weight, but was very good at TiO_2 weight of 3 g/L. For $\text{TiO}_2(3 \text{ g/L})/\text{UV lamp}(40\text{W})$ of COD, NH_4^+ removal were 55%, 56% after 12 hour respectively.

3. The addition of H_2O_2 in TiO_2/UV system was more effective than that in the absence of H_2O_2 in the photodegradation reaction. For $\text{TiO}_2(3\text{g/L})/\text{UV}$ lamp(40W) and H_2O_2 (1M-30ml/L) of COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal were 71%, 67% after 12 hour respectively.
4. The $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration decreased with progressing reaction time. But $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration increased with progressing reaction time.
5. Photodegradation followed a Langmuir-Hinshelwood reaction. The rate constant for TiO_2 1g/L, 2g/L, 3g/L and 4g/L weight were 0.0453min^{-1} , 0.0584min^{-1} , 0.0648min^{-1} and 0.0463min^{-1} respectively. The rate constant for H_2O_2 1M-10ml/L, 1M-20ml/L and 1M-30ml/L dosage were 0.0691min^{-1} , 0.0747min^{-1} and 0.0853min^{-1} respectively.

I. 서론

산업구조가 고도화되고 사용하는 화학물질의 종류와 그 배출량이 증가하고 있으며(강 등,1995), 각종 산업체로부터 배출되는 폐수 중에 유해유기화합물질 배출이 증가하고 있어 하천 및 지하수 등이 상수원을 오염시키고 있다. 우리나라에서 발생하는 지정폐기물은 총 2,757천톤/년이 발생되었으며, 매해 증가하고 있다.

폐유량은 543천톤/년(2000년, 환경부)로 지정폐기물 중 19.7%를 차지하고 있으며, 그 중 재활용 277천톤, 소각 251천톤, 매립 1천톤, 기타 10천톤을 차지하고 있다. 제주도인 경우 폐유 발생량은 1,860톤/년으로 그 중 재활용 1,699톤, 소각 85톤, 기타 방법으로 처리되고 있다.

현재 폐유·폐윤·활유 재생 공정에서 발생하는 폐수는 지정폐기물에 해당되며, 대부분 소각, 매립 및 중화, 안정화 방법 등을 이용하여 처리하고 있다. 그러나 소각, 매립 등에 의한 처리는 대기 오염 및 수질 오염 등 다양한 2차오염을 발생시키고 있다.

한번 오염된 수질이 원상태로 회복되기 위해서는 막대한 경비와 노력이 소요될 뿐만 아니라 원상회복이 어렵기 때문에 경제성이 뛰어난 폐수처리기술의 개발이 필요하다 하겠다. 특히 난분해성 유해독성 물질의 경우 'Biological Magnification'에 의해 결국 인간의 생명까지도 위협하게 되기 때문에 난분해성 물질의 처리기술 개발은 무엇보다도 중요한 과제이다(신 등, 1995). 현재까지 일반적으로 사용하고 있는 수처리기술을 대별해보면 미생물을 이용한 생물학적 처리기술과 여과, 응집, 침전 또는 흡착 등의 물리화학적 처리기술로 나눌 수 있다(김 1997; 전 1994). 그러나 이러한 기술들은 많은 양의 슬러지가 생성되거나 고가의 설비투자 또는 다량의 약품사용 등으로 인하여 설비비나 운전비가 고가이다. 또한 생물학적 처리의 경우 난분해성 물질은 제거하기가 매우 어렵다. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위해 새로운 수처리기술의 개발이 필요하며, 이

와 같은 맥락에서 최근 고도산화처리기술에 대한 많은 연구가 수행되고 있다.

TiO₂ 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오염물질을 직접 분해처리하는 공정이며, 또한 온도, pH, 오염물질의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 또한 난분해성 유기 또는 무기물의 분해가 용이하며 살균공정 등의 타 공정에서 생성된 유기물의 분해도 가능하다(Matthews 등, 1986). 이외에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 유해 유기물질을 수 ppb수준으로 제거할 수 있고, 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다(Ollis 등, 1991). 따라서 광촉매에 의한 수처리 기술을 이용하면 2차 오염물질의 생성없이 유해 유기물질을 이산화탄소와 같은 무기물질로 완전히 분해할 수 있다. 그러므로 광촉매에 의한 수질 오염처리 기술은 폐수뿐만 아니라 식수의 처리에도 적용이 가능하다(Herrmann 등, 1993).

광촉매반응을 이용한 폐수처리 연구에서는 주로 유기물 처리에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있는데 그것은 폐수의 유기물을 산화-제거함으로써, 화학적산소요구량(COD : chemical oxygen demand)을 낮추기 위함이다. 광촉매반응은 다른 기존의 폐수처리와는 다르게 COD 저감을 위해 폐수에 산화제를 첨가하지 않을뿐더러, 기존의 방법으로는 처리가 용이하지 못한 난분해성의 유기물도 산화-제거할 수 있다는 점이 장점이다(Ollis 등, 1991; 김, 1998).

따라서 본 연구에서는 폐유·폐윤활유 재생공정에서 발생하는 폐수를 고급산화법(AOPs)의 일종인 광촉매(TiO₂)와 UV공정을 이용하여 광분해 실험을 수행하였으며, 광촉매의 종류, 광촉매량 및 과산화수소(H₂O₂) 투입량에 따른 광분해 특성을 비교 검토하였다.

II. 이론적 고찰

1. 고급산화처리

최근 활발한 연구가 진행되고 있는 고급산화처리(AOP ; Advanced Oxidation Process)는 상온·상압하에서 OH 라디칼을 중간물질로 생성하여 유해물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술을 지칭하는 공법이다(C. P. Huang, 1970; Halmann, 1995; 伊藤 三郎, 1998; 細見 正明, 1999).

Table 1. Comparison with oxidation power of each oxidant

Oxidant	Oxidation Potential (Volts)	Relative Oxidation Power (*)
Fluorine	3.03	2.23
Hydroxyl Radical	2.80	2.06
Atomic Oxygen	2.42	1.78
Ozone	2.07	1.77
Hydrogen Peroxide	1.77	1.30
Perhydroxyl Radical	1.70	1.25
Permanganate(COD _{Mn})	1.68	1.24
Chlorine Dioxide	1.57	1.15
Chlorine	1.36	1.0
Oxygen	1.20	0.88

* Comparative oxidation power compared with Chlorine oxidation

AOP 법의 종류로는 O_3/UV , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV , Fenton 산화, Electron beam irradiation, TiO_2/UV 방법 등이 있다(전, 1996). 이 중에서 TiO_2/UV 방법에 사용되는 반도체성 물질인 TiO_2 는 광에너지를 흡수하여 광활성을 나타내는 광촉매성 물질이다(Ollis and Turche, 1989). 이 방법들의 공통점은 OH radical을 이용해 유해물질을 산화처리하는 방법인데 OH radical과 유기물간의 반응속도 상수가 $10^9 \sim 10^{10} M^{-1}S^{-1}$ 로 매우 빠르고, OH radical은 거의 모든 유기물과 골고루 반응한다는 뛰어난 장점을 가지고 있다. 따라서 AOPs 공정에서는 가능한 많은 양의 OH radical을 생성시키는게 중요하다(신 등, 1995; 전, 1996).

2. 광촉매의 종류 및 특성

반도체분말을 촉매화하여 물 속의 유해물질을 완전분해시키는 새로운 방법의 수처리기술이 주목을 받고 있다. 촉매로서 이용할 수 있는 반도체 물질은 여러 가지가 있으나 실제로 광촉매반응에 사용할 수 있는 반도체물질은

첫째로, 광학적 활성(photoactive)이 있어야 하며,

둘째로, 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 하며,

세 번째, 생물학적·화학적으로 비활성이어야 하며,

넷째로, 광학적으로 안정(photostable)하여야 한다.

마지막으로 가격이 싸야 한다는 기본적인 조건을 만족하면 이용할 수 있는 것으로 알려지고 있다(김 등, 1996; 설 등, 1995).

이러한 반도체 성질을 지니고 있는 금속 산화물 중에서 전자가 부분적으로 채워져 있는 d-orbital을 가진 전이금속 산화물이 광촉매로 사용될 수 있다. 그 이유는 전이금속 이온이 소유하고 있는 전자가 반응물의 리간드 장(ligand field)에 의해서 형성되는 에너지 준위(energy level)로 이동하기 쉽기 때문이다. 전이금

속 이온은 여러 종류의 화합물과 반응하여 배위 복합체(coordination complex)를 형성하기도 한다. 이와 같은 복합체 물질들의 결합점(binding site)들은 광에너지를 흡수하여 리간드 분자들의 결합 파괴를 일으킬 수 있는 위치(site)를 제공한다(김, 2001).

반도체성 물질들은 일반적인 금속류 물질과는 달리 에너지적으로 서로 겹치지 않는 두 가지 종류의 에너지 띠(energy band)를 지니는 것이 특징이다(김, 2001).

반도체 분말을 물 속에 분산시켜 빛을 조사하면 valance band에서 conduction band로 전자의 천이가 일어나고 valance band 에는 hole이 형성된다. 이 전자와 hole은 분말의 표면으로 이동하여 산화-환원 반응을 일으키거나 재결합(recombination)하여 열을 발생시킨다.

conduction band의 전자는 산소와 같은 산화제를 환원시키고 valance band의 hole은 환원제를 산화시킨다. hole이 물을 산화시킴으로써 valance band에 hydroxyl-radical($\cdot\text{OH}$)을 만들고 이때 형성된 $\cdot\text{OH}$ 는 반응성이 강하여 유기물을 산화시킨다.

이러한 분해 반응은 TCE의 경우 완전 분해시킴으로서 최종적으로 무해한 CO_2 와 HCl을 생성시킨다. 이와 같이 광의 조사를 의하여 형성된 charge-separated pair의 수명은 conduction band로 이동한 전자는 흡착된 acceptor(자신은 환원)에 전달된 시간, 그리고 valance band에 형성된 hole이 역시 표면에 흡착된 donor(자신은 산화)에 전달된 시간이 충분하도록 길어야 한다.

최적의 광촉매를 선택하기 위해서는 고려대상의 반도체들의 band gap energy나 charge separation behavior 등을 파악하고 있어야 한다.

반도체 물질 중에서 1960년대 ZnO 분말이 유기화합물 반응에서 광촉매로 연구되어 왔다(김 등, 1996). ZnO는 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 분해에는 촉매효과가 크고, 그 외의 유기화합물에 대해서도 ZnO는 TiO_2 의 광분해에 상당하는 효과를 나타내지만 광조사에 의한 촉매 자신의 분해는 유해한 아연이온

이 수중에 용해되기 때문에 수처리 공정에서는 사용이 제한될 수 밖에 없다. WO₃는 안전하고 어느 정도의 촉매효과를 나타내지만 TiO₂에는 미치지 못하는 듯하다. 그러나 WO₃는 band gap(2.8 eV)이 작아서 TiO₂보다 장파장의 광을 흡수할 수 있기 때문에 태양광을 이용하는 광분해는 유리하다고 보고하였다. CdS나 GaP는 태양빛의 많은 부분을 흡수할 수 있으나, 반복되는 실험에 안정성을 잃는 것(eg. CdS + 2h⁺ → Cd²⁺ + S)으로 알려져 있다(주 등, 1998). TiO₂는 광조사 상태하에서 다양한 용매내에서 안정하고 상업적으로 이용가능하고 산화환원반응이 여러 가지 양상을 유발할 수 있는 강력한 힘을 가지고 있으므로 Bunsho 등(1997)은 광촉매 물질로서 가장 효과적인 물질이라고 하였다(류, 1999). TiO₂는 400nm 이하 파장의 빛을 흡수하여 electrons/holes 쌍을 생성하여 광활성을 가지므로 지구에 도달하는 태양에너지의 5% 정도를 이용할 수 있다. TiO₂는 가격이 싸며 거의 모든 조건에서 녹지 않고 광학적으로 안정하고 생물학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있기 때문에 이것을 이용한 유해유기화합물의 완전분해를 위한 광촉매로 널리 사용되고 있다(김 등, 1996).

TiO₂의 결정구조는 anatase, rutile 및 brookite의 세 가지 종류가 있으며(이 등, 1998), TiO₂의 세가지 결정구조 중 anatase 와 rutile 구조를 가지는 것이 주로 광촉매반응에 사용되며, 이전에 보고된 광촉매의 실험결과에 의하면 일반적으로 anatase 구조를 가지는 것이 더욱 우수한 광촉매로서의 활성을 보이는 것으로 보고되고 있다. 이는 anatase에 비해 rutile 구조에 있어서 산소 흡착능력이 작으며 또한 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합속도가 빠르기 때문인 것으로 추정되지만 아직까지 그 이유에 대한 정확한 정설이 없는 실정이다(이 등, 1998). anatase와 rutile이 양자간의 촉매효율의 차이는 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 광분해에서는 차이가 적고 페놀의 광분해에서는 anatase가 효율이 훨씬 크다고 보고하였다(久永 등, 1987). 천연적으로 산출되는 TiO₂는 다소 철을 함유하고 있기 때문에 착색되어 있지만 분말로는 백색이다(김 등, 1993).

3. 광분해 이론

TiO₂ 등 광촉매와 UV에 의한 광산화 반응의 mechanism은 복잡한 radical반응을 수반하므로 아직까지도 반응경로가 분명히 밝혀지지 않고 있으나 현재까지 일반적으로 받아들여지고 있는 반응 mechanism은 Fig. 1과 같다(전, 1994).

광촉매 반응의 기본원리는 반도체 세라믹의 일종으로 빛이 조사되면 그 표면에 강한 산화력을 발생시키는 물질을 말한다. TiO₂으로 표면에 자외선이 조사되면 표면에서 전자가 발생하고 전자가 발생한 자리에 정공이 생긴다. 이 정공과 전자는 각각 일정한 산화력과 환원력을 가지며 물을 산화시켜 OH radical을 생성시킨다. 이 radical은 소독에 사용되는 과산화수소나 염소, 오존 보다 강한 산화력을 가지므로 직접 유기물과 반응하여 산화하기도 한다. 전이된 전자 e⁻CB는 수중의 산소와 반응해서 Superoxide radical(O₂⁻)을 만들고 다시 Superoxide radical은 물분자와 반응해서 두 개의 OH radical과 수산화이온 그리고 산소 한 분자를 만들거나 H⁺와 반응하여 radical을 만들게 되는데 이 반응 과정에서 400nm의 자외선 발생시에 만들어지는 광자가 가지고 있는 에너지는 30,000℃이상의 열에너지에 해당되어 이와 같은 고온에서는 유기물이 바로 산화되어 CO₂와 H₂O로 분해된다

이와 같은 과정을 요약하면 다음과 같은 과정을 통하여 이루어진다

가) 광에 의한 촉매의 활성화

나) 반응물이 주 반응 흐름에서 벗어나 촉매 표면으로 확산

다) 생성된 정공이 촉매 내부에서 표면으로 확산(내부확산)

라) 정공과 반응물이 반응(환원형⇒산화형)

마) 생성물이 촉매 표면에서 주 반응흐름으로 확산(외부확산)

정공과 전자의 생성량 및 속도는 광원 위치, 광반응기의 종류, 광조사량, 반도체의 종류, 촉매의 농도 및 입자의 크기가 관계가 있다. 그리고, 반응물과 정공 및 전자와의 반응은 촉매의 종류, 활성점의 종류와 수, 그리고 온도와 pH 영향을 받는다. 이러한 광촉매 반응 과정 중 현재까지 어느 부분이 율속단계인지는 명확하게 알려져 있지는 않지만, 상호간에 영향을 미칠것으로 보인다(노, 2002).

TiO₂와 같은 반도체 금속산화물은 Fig. 1에서 나타낸 것처럼 고유한 band gap energy(E_g)보다 큰 energy를 받게되면 valence band의 전자(e⁻)가 여기되어 conduction band로 전이되고 valence band는 양공(h⁺)이 생성되어 이들이 TiO₂ 입자표면에 있는 물이나 OH⁻이온등이 양공과 반응하여 ·OH radical을 생성하게 되고 이들이 TiO₂ 입자표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화하여 CO₂와 HCl 등의 무해한 화합물로 분해시키게 된다(전, 1994).

한편 Serpone등은 ·OH radical은 Fig. 1에서 나타낸 경로 이외에 아래와 같은 경로로도 생기게 되며 이때 O₂ 및 H₂O₂도 일부 생성되는 것으로 보고한 바 있다(Mattews등, 1992).

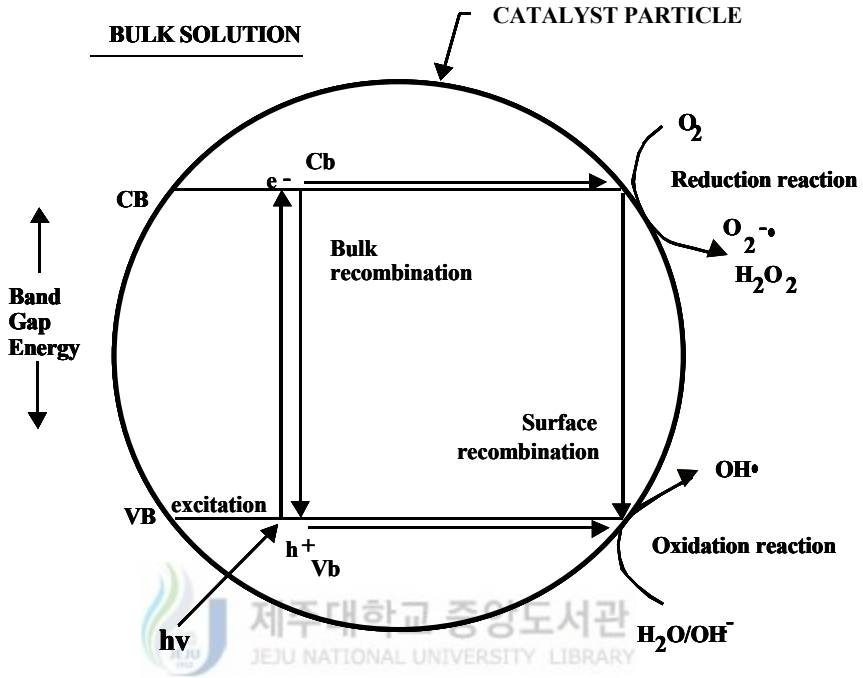
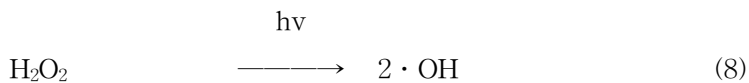
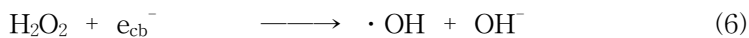
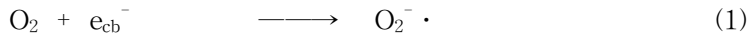


Fig. 1. Photocatalytic reaction mechanism on TiO₂.



여기에서 앞서 밝힌 바와 같이 광촉매 산화반응에서 주된 산화제로 작용하는 것은 OH radical이며, 이는 다음과 같은 사실에 의해 입증된 바 있다.

가) ESR(electro spin resonance) 분석에 의해 광조사된 TiO₂ 표면에서 OH

radical 발견

나) 수중의 TiO_2 는 급격히 수화되며, cyaus의 수산화기는 산화되어 OH radical을 생성

다) 광촉매 산화반응에 의해 수산화된 부산물이 생성되며, 이는 OH radical을 수반하는 다른 반응에서의 부산물과 유사함

라) 수분이 없고 포기되는 유기용매 반응액 내에서는 수산화된 부산물이 발생하지 않음

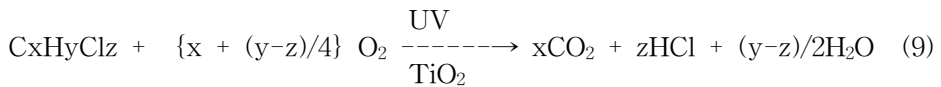
TiO_2 상에서 OH radical은 표면에 화학 흡착된 수산화기 및 물분자가 광생성된 정공에 전자를 채우고 산화됨으로써 생성된다. 정공과 수산화기가 1:1로 반응한다고 가정하면 다음과 같은 3 가지의 반응을 예상할 수 있다. 첫째, 표면에 포획된 정공은 높은 양전하를 가지므로 반응성은 매우 크다. 따라서 OH^- 와 같이 쉽게 산화되는 흡착종으로부터 하나의 전자를 받아들여 흡착제를 산화시키게 된다. 둘째, 생성된 OH radical은 상대적으로 약한 C-H 결합으로부터 수소를 받아들여 물을 생성한다. 셋째, 표면격자 상의 OH radical은 다중결합과 반응하여 첨가 또는 치환반응을 일으킨다(정, 1996).

4. 광분해에 미치는 영향 인자

4.1 용존산소의 농도

TiO_2 등의 광촉매를 이용하여 유기물을 산화분해시키는 반응에서는 반응식(9)에서 나타내는 바와 같이 산소가 필요하며, 산소를 공급하지 않는 경우에는 반응이 진행되지 않는다는 것이 많은 연구를 통해 확인되었다. 지금까지의 대부분의 연구들은 반응기내의 산소농도를 포화농도로 일정하게 유지함으로써 산소의 농도가 반응에 미치는 영향을 정량적으로 조사하지는 않았다(전, 1998). 그러나 Sabata(1983) 등은 산소의 농도를 변화시켜 3-chlorosalicylic acid를 광분해시킴으로써 반응속도식을 기존의 간단한 Landnuir model로부터 식(10)과 같이 산소의 농도가 고려된 것으로 보완 제시하였다. 또한 Chen 등은 밀폐식 회분 반응에서

TCE를 광산화 분해시키는 연구를 통하여 반응식(9)에 따라 이론적으로 필요한 산소농도의 약 40% 이상만 존재하면 대부분의 TCE가 분해됨을 보고하였다. 또 산소는 전자와의 반응 속도가 매우 빠르므로 ($k_e=1.9 \times 10^{10} \text{L/mol} \cdot \text{s}$) 산소의 농도 증가할수록 아래의 반응식(11)과 같이 전자를 쉽게 scavenge함으로써 전자와 양공의 재결합을 억제하여 전체의 반응효율이 증가하는 것으로 알려지고 있다.



$$r = \frac{kK_1 [O_2] K_2 [S]}{(1 + K_1 [O_2])(1 + K_2 [S])} \quad (10)$$



4.2 광촉매량

일반적으로 광촉매 반응에서는 촉매량이 증가에 따라서 반응속도도 증가하다가 일정 수준의 촉매량 이상에서는 더 이상의 반응속도 증가를 나타내지 않게 된다. 즉 광촉매가 광 에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 촉매량 증가에 의해서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다(Herrmann 등, 1993; 이 등, 1998).

이는 반응의 참여가 빛의 촉매입자에의 충돌에서부터 시작되어 빛의 세기 및 반응물의 농도와 기타 반응활성인자들이 반응속도에 정으로 작용하는 반면, 촉매 농도의 증가는 결국 빛의 산란과 흡수에 의해 그 효과가 저감되기 때문이다(Ollis 등, 1991).

4.3 UV파장

UV Flux 또는 자외선 강도는 TiO₂ 입자에 적절한 광자밀도(Photon Density)를 주어야 하기 때문에 중요하다.

TiO₂의 band gap은 약 3eV로서 파장으로는 약 400nm이다. 즉 400nm 이하의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다. TiO₂의 특징은 여기전자가 갖는 환원력보다도 정공이 갖고 있는 매우 강력한 산화력에 있다. 정공의 위치에너지를 전위로 표시하면 수소기준전위로 약 +3V이며, 물의 산화전위가 약 1.2V인 점을 감안하면 매우 높은 산화력을 갖고 있음을 알 수 있다(김 등, 1997).

400nm의 광자가 갖고 있는 에너지는 30,000℃ 이상의 열에너지에 상응한다. 즉 TiO₂에 빛을 쬐이면 표면이 30,000℃ 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태가 되며, 이와 같은 고온에서 모든 물질은 바로 산화되므로 대부분의 유기화합물은 CO₂와 H₂O로 분해된다(Blake 등, 1991; 橋本 등, 1994; 김 등, 1997). UV Flux는 TiO₂ 입자에 적절한 광자밀도(photon density)를 주어야 하기 때문에 적절한 파장 선택이 중요하다(류,1999).

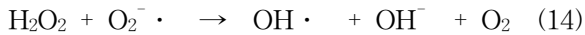
광촉매로 사용되는 반도체는 띠간격 에너지 이상의 빛이 조사되는 경우 어느 정도까지는 파장에 반비례하는 활성을 보이나, 그 이상에서의 활성은 파장에 무관하게 된다. 중요한 것은 반응물 자체가 빛을 흡수하여 광화학적 반응을 일으켜서는 안 된다는 것이다. 따라서 적절한 파장의 빛이 조사되어야 한다(김, 2001).

4.4 산화제(H₂O₂)

일반적으로 유기물의 광분해 반응에서 H₂O₂를 첨가함으로써 반응속도나 효율이 크게 증가하는 것으로 보고되고 있다(Ollis 등, 1991; 전, 1995; 이 등, 1998).

첨가된 과산화수소는 광촉매에서 전도띠로 전이된 전자와 반응해 OH radical을 생성하고 식(13), 또는 식(14)과 같이 superoxide radical과 반응해 OH radical을 생성한다. 이렇게 생성된 OH radical이 유기물 산화에 관여하게 된다. 또한

H₂O₂는 식(15)와 같이 OH radical의 제거체로서 역할을 하기도 하므로 과산화수소의 주입은 주입량에 따라서 역효과를 볼 수가 있다(류, 1999).



Ollis와 Pelizzetti (1991)는 H₂O₂ 첨가에 따른 광촉매 산화율의 증가에 대한 여러 해석들을 다음과 같이 요약했다.

첫째, H₂O₂는 더 나은 전자수용체이다. 그러므로 정공 이용 효율을 촉진시키기 때문에 광촉매 산화율을 증가시킬 수 있다.

둘째, OH 라디칼은 광분해에 의해 H₂O₂로부터 직접적으로 생길 수 있다. OH 라디칼은 광촉매 산화의 진행에 필요하기 때문에 결국 이 반응은 광촉매 산화율을 증가시킬 수 있다.

셋째, H₂O₂는 광분해될 수 있다. 그것은 물로 환원되거나 O₂로 산화될 수 있다. H₂O₂ 첨가는 O₂가 electron scavenger로 작용될 수 있기 때문에 O₂를 공급함으로써 광촉매율을 증가시킨다. 또한 산소와 전자의 반응은 광촉매 효율을 저해하는 전자와-정공 재결합을 최소화시킨다(김 등, 2001).

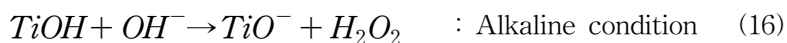
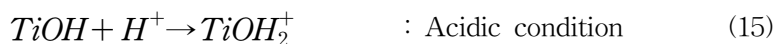
4.5 pH

일반적으로 광촉매 반응에 있어서 그 반응 물질에 따라 pH의 영향이 각각 다르게 나타나는 것으로 알려지고 있다(Fox 등, 1993; 이 등, 1998).

광의 세기가 6×10^{-5} Einstein L⁻¹s⁻¹ 이상에서는 pH의 영향이 거의 없었으나 그 이하에서는 광의 세기가 약해질수록 pH의 영향이 크게 나타나는 것으로 보고 하였으며 pH가 높아질수록 양자효율이 높아져 반응속도가 증가한다고 하였다(강 등, 1995).

일반적으로 TiO₂는 수용액의 pH가 5.6~6.6 사이에 있을 때 전기적인 극성을 띠지 않는 ZPC(Zero point charge)가 관찰되며(김, 2001), pH 변화에 따라서 TiO₂ 표면 변화가 산성에서는 TiOH₂⁺로 염기성에서는 TiO⁻로 이루어지므로 유

기물의 해리특성이 음전하를 띠는 경우는 염기성 pH에서 반응속도가 증가한다고 보고하였다(Matthews, 1987).



이처럼 용액의 pH는 수용액 내에 분산되어 있는 TiO₂ 광촉매의 표면에서 일어나는 반응의 방향뿐만 아니라 흡착 및 탈착 성질을 변화게 만들어 유기물의 산화반응에 필요한 OH 라디칼의 생성 속도에 영향을 주게 되므로 결론적으로 전체 반응속도에 영향을 미치게 된다(김 등, 2001).



Ⅲ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

광분해 대상물질로는 (주)대우환경산업의 폐유·폐윤활유 재생공정에서 발생하는 폐수로 하였으며, 폐수의 특성을 Table 2에 나타내었다. 광촉매로는 물리적 특성이 서로 다른 분말상의 anatase형의 TiO_2 3종류(A, B, C)를 사용하였다. UV램프는 고압 수은 램프로써 파장 범위가 185 - 577 nm 이고 주파장이 254nm로 25W($8500\mu w/cm^2$), 40W($13800\mu w/cm^2$)를 사용하였다. 기타 시약은 특급시약으로 정제없이 사용하였다.



Table 2. A characteristic of wastewater

Items	pH	COD_{Mn} (mg/ℓ)	NH_4^+-N (mg/ℓ)	$NO_2^- - N$ (mg/ℓ)	$NO_3^- - N$ (mg/ℓ)
Concentration	7.7±0.5	1,000~1,100	103.3~106.6	3.1~3.5	0.05~0.1

Table 3. Physical properties of various TiO_2 catalysts

Catalysts	A	B	C
Particle Size(μm)	3.3	3.4	3.5
Surface Area(m^2/g)	47	7	7.7
Band Gap(eV)	2.93	3.13	3
Density(g/cm^3)	1.2	3.9	3.8
Structure	Anatase	Anatase	Anatase

2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 광촉매 반응기는 Fig. 2에 나타난 것처럼 외부(원통 아크릴 Φ 30cm, H 50cm), 내부(파이렉스 재질, H 45cm, Φ 17cm인 반응용량 3,000 mL)로 구성된 회분식 반응기로 25W, 40W의 UV램프, 석영 재질인 원형 봉인관, 안전기, 전원공급장치, 펌프, 교반기도 한세트에 되어 있다. 반응용액의 온도는 $24(\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 였으며, 초기의 반응온도를 유지하기 위하여 냉각수를 흘려주었다. 원수의 pH는 7.7정도였으며, 용존산소의 농도가 반응에 미치는 영향을 배제시키기 위하여 반응 전에 충분히 폭기 시킨 후 용존산소(DO)는 8.0 ~ 9.0 mg/L범위가 되도록 하였다.

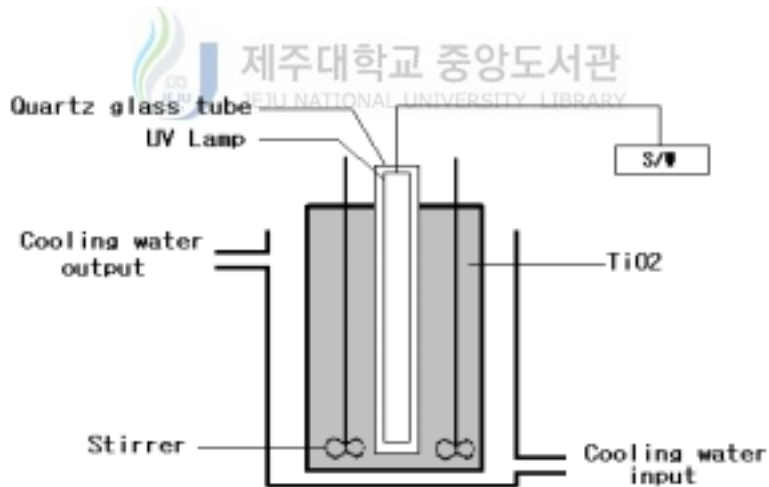


Fig. 2. Schematic diagram of the batch-reactor with TiO_2/UV .

용액에 첨가된 TiO_2 와 과산화수소를 균일하게 혼합하기 위해서 교반기 (400RPM)로 교반하여 충분히 혼합 후 상층, 중층, 저층부에서 30ml씩 채수후 색

도를 측정된 결과 240, 250, 250도로 거의 균일하게 혼합됨을 알 수 있었다. 분석 시료는 반응기에서 일정시간 간격으로 반응기의 중간지점에서 12시간까지 30 mL씩을 채취하여 분석하였다.

용액의 용존산소는 용존산소 측정기(multi-parameter analyser : CONSORT C534)로 측정하였다. 또한 용액의 pH는 pH 측정기(Orion, model 290A)로 측정하였다. 색도는 색도측정기(WA-PTA)로 측정하였다. COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 수질오염공정시험방법에 준하여 분석하였고, 각 분석 조건을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Experimental conditions used in this study

Items	conditions
TiO ₂ stucture	Anatase
TiO ₂ concentraion	1g/L, 2g/L, 3g/L, 4g/L
UV Lamp	25W, 40W
UV Lamp wave	185 - 557nm
H ₂ O ₂ concentraion	1M- 10ml/L, 1M- 20ml/L, 1M- 30ml/L
Stirrer	400RPM
T _R	24±2°C

IV. 결과 및 고찰

본 연구에서는 고급산화처리(AOPs)의 일종인 TiO_2/UV 공정의 회분식 광촉매 반응기를 이용하여 폐유·폐윤활유 재생 공정에서 발생하는 폐수 중의 유기화합 물질을 광분해시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 촉매 특성에 따른 분해특성

본 연구에 이용한 광촉매 TiO_2 의 촉매 특성을 Table 3에 나타내었으며 촉매 특성이 서로 다른 TiO_2 광촉매의 광분해 효율에 대한 연구결과를 Fig. 3에 나타내었다. 광촉매로는 광촉매 반응에서 가장 활성이 좋은 것으로 알려진 분말상의 anatase형(이 등, 1998)의 TiO_2 3종류(A, B, C)를 사용하였으며, Fig. 3의 (a), (b)에서 보는 바와 같이 $A > C > B$ 순으로 광분해 효율을 나타내었다. Fig. 3의 (a)는 COD 제거율을 나타낸 것으로서 그림에서 보듯이 12시간동안의 반응에서 C, B, 각각의 제거율이 41%, 37%로 거의 비슷하나 A의 제거율은 48%로 다른 종류의 광촉매에 비해 COD의 제거가 더 잘 되고 있음을 알 수 있으며, NH_4^+-N 의 경우도 Fig. 3의 (b)에서 보는 바와 같이 A 55%, B 45%, C 44%의 순으로 나타났다.

박 등(2003)은 광촉매의 경우 표면에서 전자와 정공이 생성되고, 이로 인해 발생된 라디칼에 의해 표면에 흡착된 물질을 산화-환원시키게 되므로 촉매의 결정구조나, 비표면적, 평균 입자 크기, 밀도등 촉매의 표면 특성이 광산화 반응에 있어 중요한 영향 인자로 작용하며, 비표면적이 클 경우가 비표면적이 적을

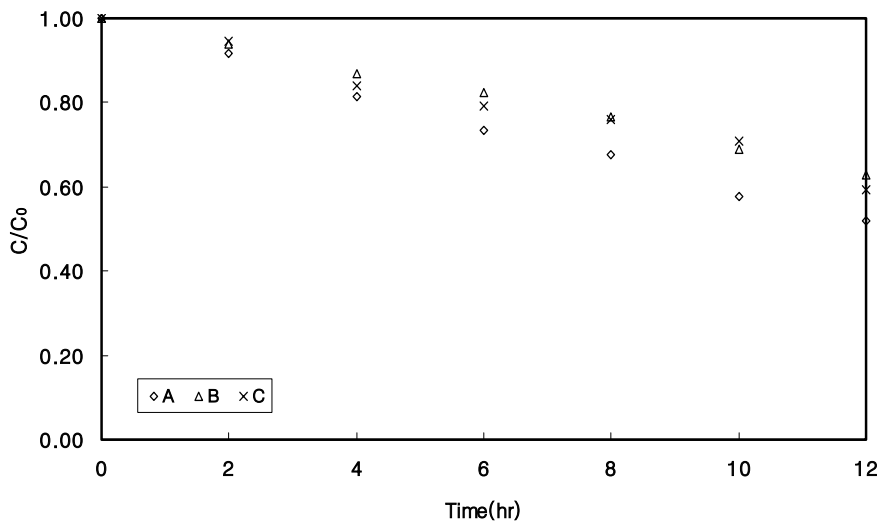
경우에 비해, 표면에서의 광활성 site수가 생성될 수 있는 확률이 높기 때문에 광촉매 반응에는 유리하다고 보고하고 있다.

본 연구에서도 분말형으로 처리시 A의 경우 비표면적이 크고, 밀도가 낮기 때문에 다른 것에 비하여 높은 제거율을 보이는 것으로 사료된다.

광촉매반응에서 반응성에 큰 영향을 줄 수 있는 또 다른 인자로서 생각할 수 있는 것은 촉매가 광원으로 부터 나오는 에너지를 얼마나 흡수할 수 있는가 이다. 이것은 촉매의 흡광용량(light-absorption capacity)에 따라 달라지며, 또한 띠허격(band gap)에 의해서도 좌우되게 된다. 즉, 띠허격이 클수록 그보다 작은 에너지를 가지는 빛을 흡수할 수 없기 때문에 에너지 흡수율이 떨어지게 된다(이 등, 1998)는 보고와도 일치한다.



(a) COD



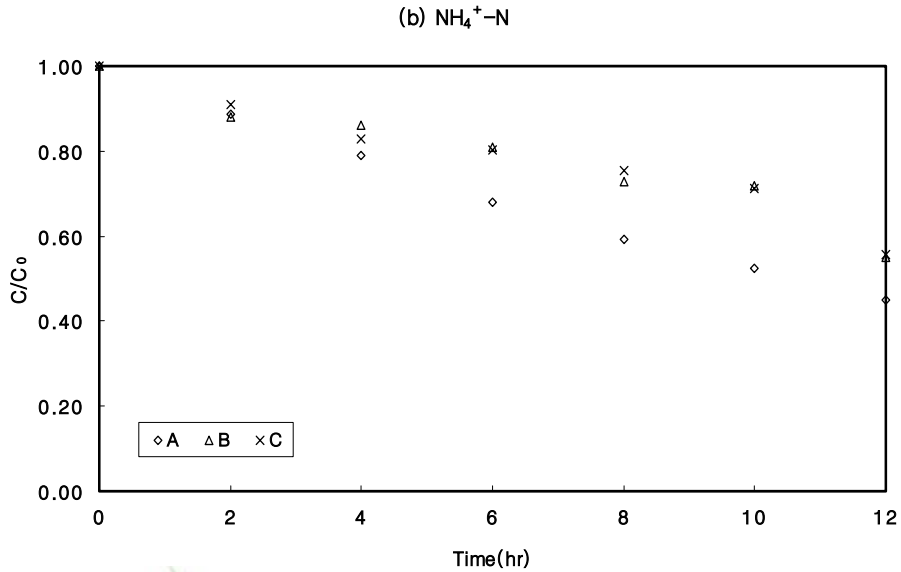


Fig. 3. Effect of photocatalyst species on the photocatalytic degradation
: UV Lamp 25W, $T_R=24^\circ\text{C}$, pH 7.7, photocatalyst concentration : 2g/L.

2. 광촉매량에 따른 분해 특성

1.의 결과를 토대로 TiO_2 광촉매(A) 반응에 있어서 광촉매량이 반응에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 TiO_2 의 초기 농도를 1, 2, 3, 그리고 4g/L로 달리 주입하여 반응시간에 따른 COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거효율을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a), (b)에서 보는 바와 같이 광촉매량을 1g/L, 2g/L, 3g/L, 4g/L로 변화시켰을 때 광분해 반응시간 12시간동안 COD인 경우 41%, 50%, 55%, 41%, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 인 경우 35%, 52%, 56%, 43%의 제거효율을 각각 보였다. 대체적으로 광촉매량

의 증가에 따라 COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거효율이 증가하였으나 TiO_2 촉매량이 3g/L 이상일 때는 오히려 광분해 효율이 감소하는 경향이 나타났다. 본 실험의 결과 광촉매 농도의 증가에 따라 반응속도는 증가하지만 그 이상의 촉매 농도 증가에 의해서는 더 이상 제거효율이 증가 효과를 볼 수 없게 된다는 Herrmann등(1993), 김(2001)등의 결과와 일치하였다. 이는 용액에 TiO_2 가 일정 농도 이상 존재하는 경우에는 자외선이 도달한 첫 번째 용액층에 있는 TiO_2 에 모두 흡수되기 때문에 다음의 용액층에는 자외선이 도달할 수 없어, 결과적으로 광촉매 반응에 이용될 수 있는 TiO_2 의 유효면적이 감소하게 된다고 김(1998)등은 보고하고 있으며, Turchi등(1989)에 의하면 낮은 광촉매 농도에서는 반응기에 조사하는 빛에 대한 이용율이 감소하므로 반응속도가 낮아진다고 보고되고 있다.

본 연구에서 촉매량의 증가에 따라 반응속도가 증가하는 것은 촉매의 양이 증가에 따라 공급되는 광에너지를 보다 많이 흡수 할 수 있고, 또한 반응물의 촉매상에서 반응 할 수 있는 가능성이 커지기 때문으로 사료된다. 그러나 일정수준 이상의 촉매양에 있어서는 이미 반응에 필요한 촉매상의 site가 충분히 존재하며, 또한 지나치게 많은 촉매가 오히려 용액내의 빛의 투과를 방해할 수 있기 때문에 3g/L 이상에서는 촉매 증가에 따른 효과가 나타나지 않을 것으로 생각된다.

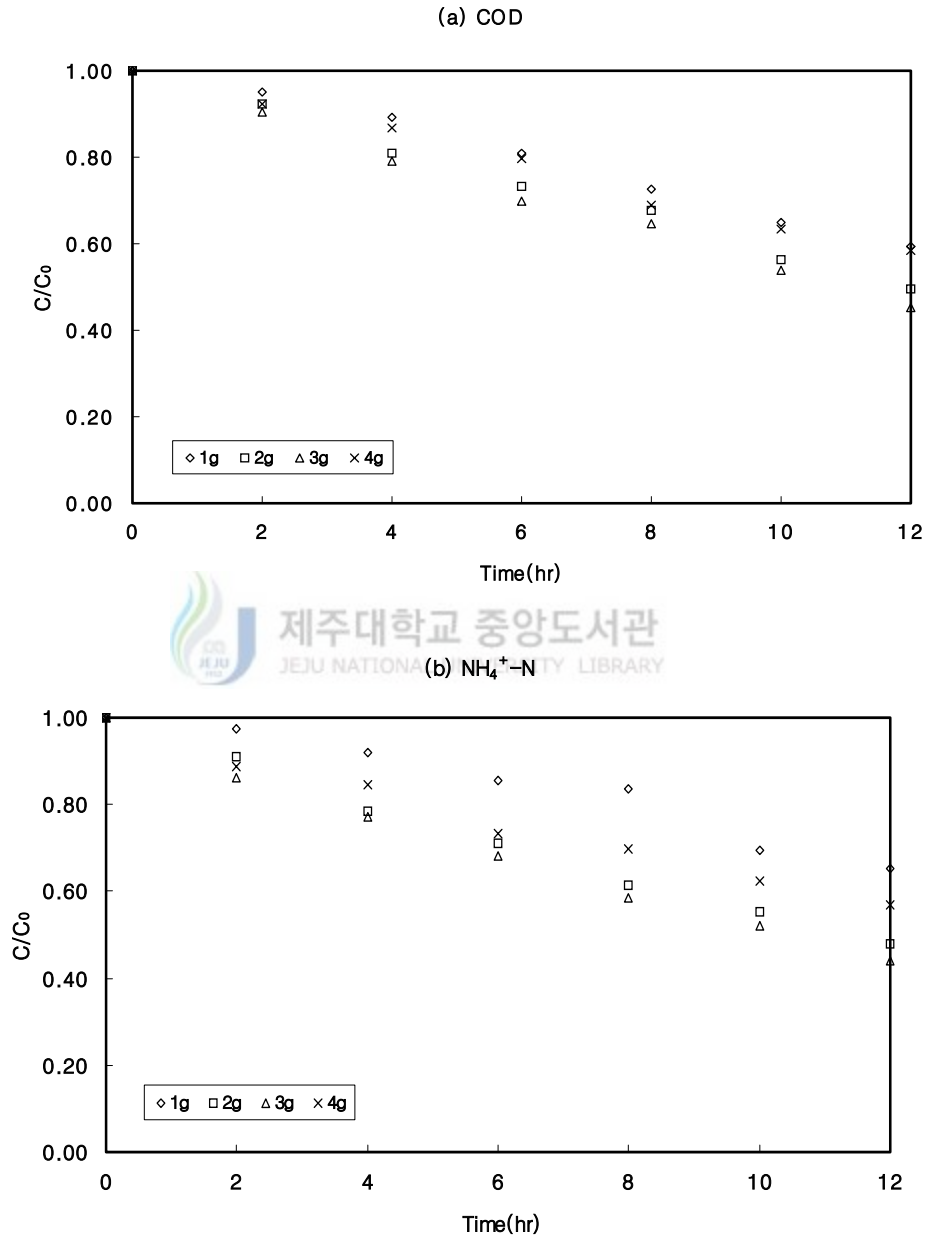


Fig. 4. Effect of photocatalyst weight on the photocatalytic degradation
 : UV Lamp 40W, T_R=24°C, pH 7.7 .

3. 산화제(H₂O₂)의 첨가량에 따른 분해특성

TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 과산화수소가 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 광촉매 A를 3g/L 첨가하고 과산화수소 첨가량을 1M-10ml/L, 20ml/L, 30ml/L로 각각 달리하여 시험을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

일반적으로 TiO₂ 광촉매를 이용한 오염물질의 분해 반응에서는 광생성된 전자와 정공의 재결합 방지 및 보다 많은 양의 OH 라디칼 생성으로 높은 오염물질 분해율을 얻기 위해 H₂O₂와 같은 별도의 전자수용체를 첨가하게 되면 반응속도나 제거효율이 크게 증가되는 것으로 보고하고 있다(손 등, 2000). 그러나 물질에 따라서는 과량의 과산화수소가 주입될 경우 OH 라디칼을 제거하는 scavenger로 작용하여 제거효율을 감소시키는 작용을 한다는 보고도 있었다(강 등, 1995; 손 등, 2000).

본 실험의 연구 결과 COD 제거율인 경우 TiO₂/UV공정 즉 과산화수소 무첨가 시 반응 12시간동안에 55%였으며, 과산화수소 1M-10ml/L, 20ml/L, 30ml/L 첨가 시 반응 12시간 동안에 각각 57%, 60%, 71%로 과산화수소를 첨가하였을 때가 전반적으로 반응속도가 증가함을 할 수 있었다. NH₄⁺-N 제거율 역시 과산화수소 1M-30ml/L를 첨가했을 때 67%로 과산화수소 1M-10ml/L, 20ml/L 첨가시 58%, 62%에 비해 반응속도가 증가하였다.

이러한 연구결과는 Ollis등(1991), 전(1995), 이등(1998)의 유기물의 광분해 반응에서 H₂O₂를 첨가함으로써 반응속도나 효율이 증가한다는 연구결과와 일치하였다. 과산화수소의 첨가에 따라 반응속도나 분해효율이 증가하는 것은 과산화수소는 전자와의 결합능력 즉, 전자수용체로서의 능력이 뛰어난 전자와 정공과의 재결합을 더욱 효과적으로 방지하여 더 많은 OH radical을 생성하기 때문으로 사료된다(류, 1999). 따라서 광촉매를 이용한 유기물의 분해에 있어서 광촉매와 과산화수소를 함께 사용함으로써 보다 빠르게 폐수를 분해 제거할 수 있을 것으로

사료된다.

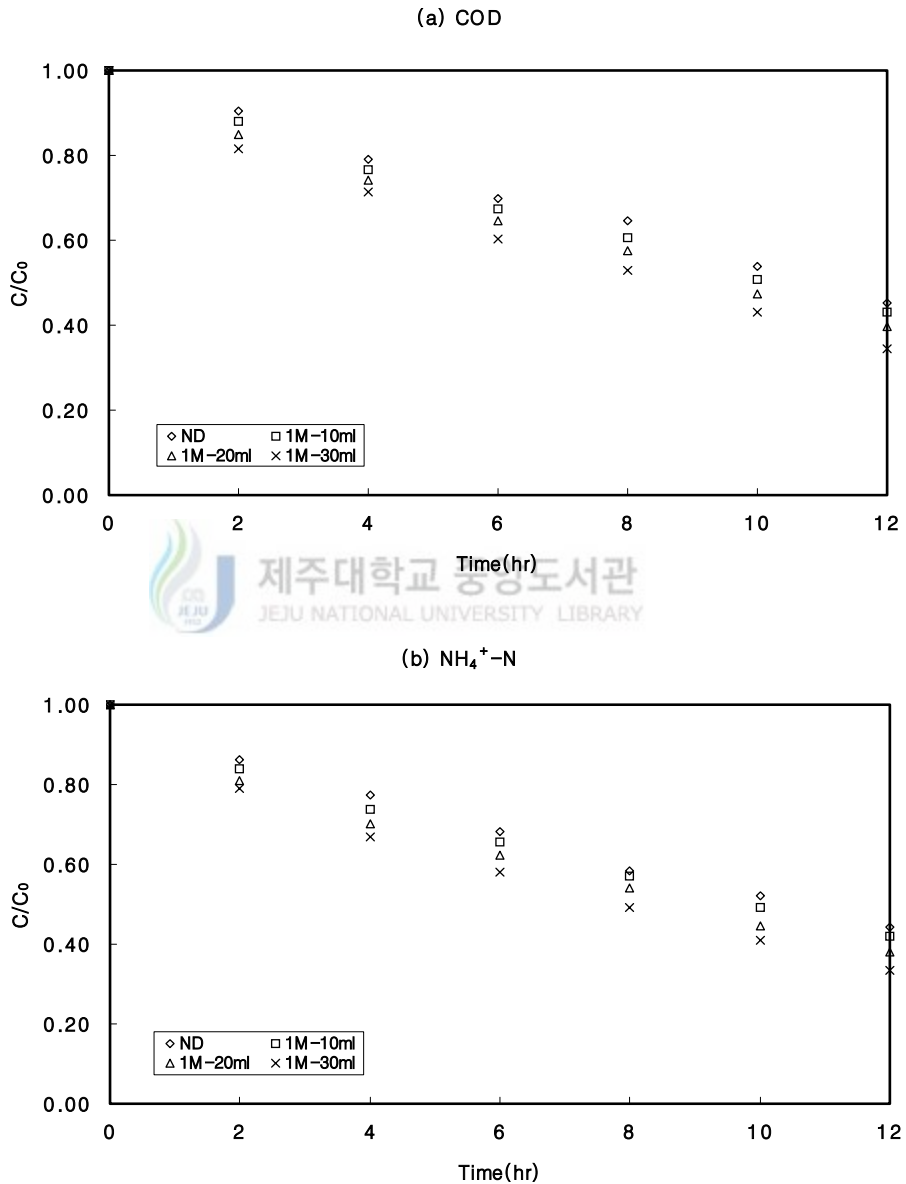


Fig. 5. Effect of oxidant on the photocatalytic degradation :
UV Lamp 40W, $T_R=24^\circ\text{C}$, pH 7.7 . photocatalyst concentration : 3g/L.

4. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거에 따른 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도 변화

일반적으로 광화학 반응에서 최종생성물은 무기물 형태로 존재한다고 알려져 있다. Ding Wang(1998)등은 질소화합물의 광분해에서 최종생성물의 질소산화물은 대부분 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 로 존재하며 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 가 미량 검출된다고 보고하였다.

Fig. 6은 반응시간의 경과에 따라 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도변화를 나타낸 것이다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 용존산소의 존재하에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거에 따라 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 형태로 전환되는 것을 알 수 있으며 시간의 지남에 따라 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도가 점점 증가하였다.

Fig. 6 (a)는 TiO_2 3g/L 반응 12시간 후 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 변화를 나타낸 것으로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도는 104.8mg/L에서 46.3mg/L, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 3.1mg/L에서 7.0mg/L로, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 0.1mg/L에서 39.4mg/L로 변화하였다.

(b)는 TiO_2 3g/L, H_2O_2 1M-30ml/L를 넣은 후 반응 12시간 후 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 변화를 나타낸 것으로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도는 105.6mg/L에서 35.3mg/L, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 는 3.5mg/L에서 10.4mg/L로, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 0.1mg/L에서 42.5mg/L로 변화하였다.

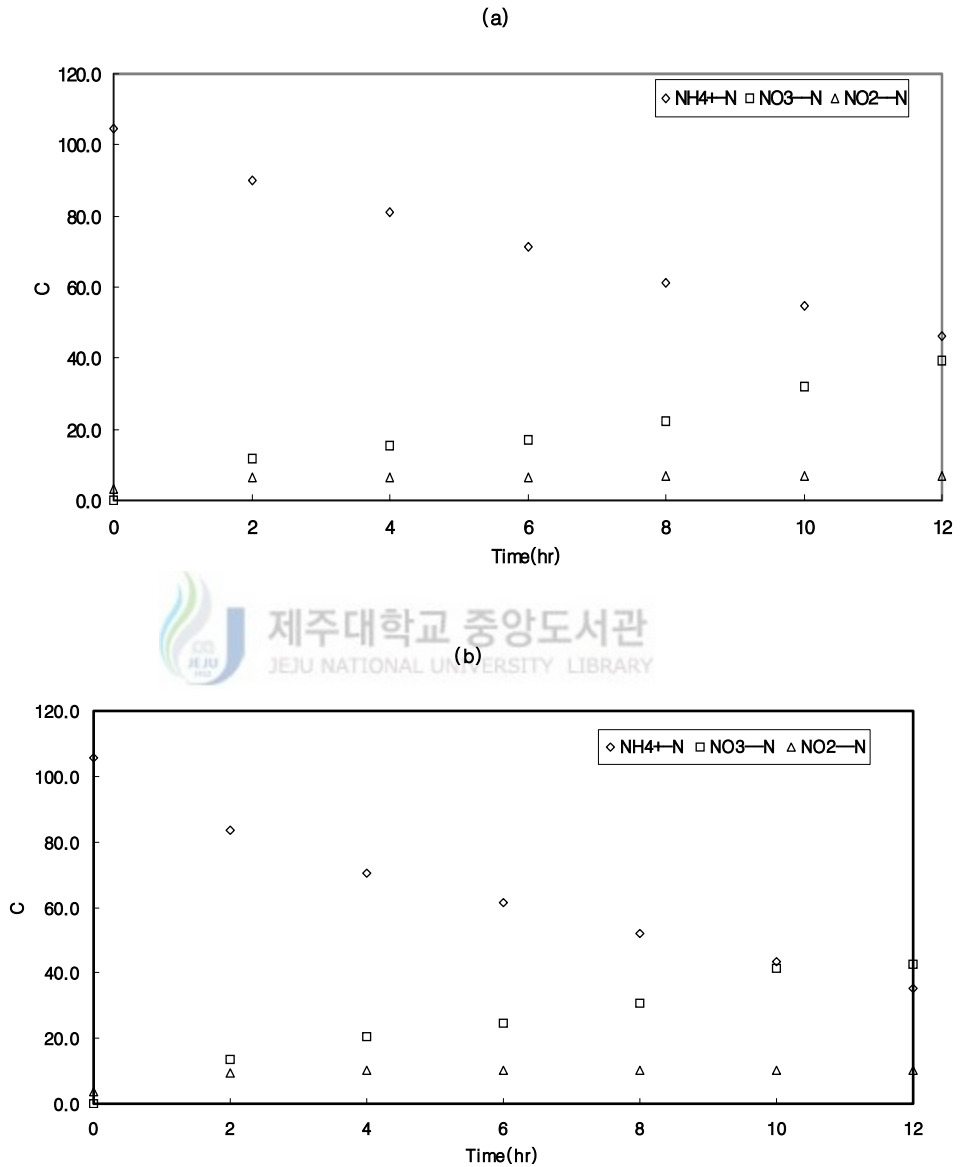


Fig. 6. Variation of NO_3^- -N, NO_2^- -N concentration as Removal of NH_4^+ -N on the photocatalyst degradation : $T_R = 24^\circ\text{C}$, pH 7.7, photocatalyst concentration : 3g/L (a) UV Lamp : 40W, (b) UV Lamp : 40W. H_2O_2 1-M 30ml/L,

5. 각 반응조건에서 광분해 속도 비교

일반적으로 TiO_2 광촉매 분해반응은 1차반응속도식과 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식을 따른다고 보고되고 있다(Matthews 등, 1986; Pelizzetti, 1989; 정과 이, 1997; 박, 1998).

1차 반응속도식은 식(17)과 같이 나타낼 수 있고, Langmuir-Hinshelwood 반응속도식은 식(18)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t \quad (17)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (18)$$

따라서 식(17)과 식(18)식에 의하여 시간 t 의 함수로 $\ln [C] / [C_0]$ 를 그리면 기울기 $-k_{obs}$ 와 $-k$ 를 가지는 직선의 된다.

Fig. 7은 각 반응조건에서의 반응속도상수를 구하기 위하여 시간 t 와 $\ln [C] / [C_0]$ 의 함수로 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 Langmuir-Hinshelwood의 반응 속도식을 따름을 알 수 있다.

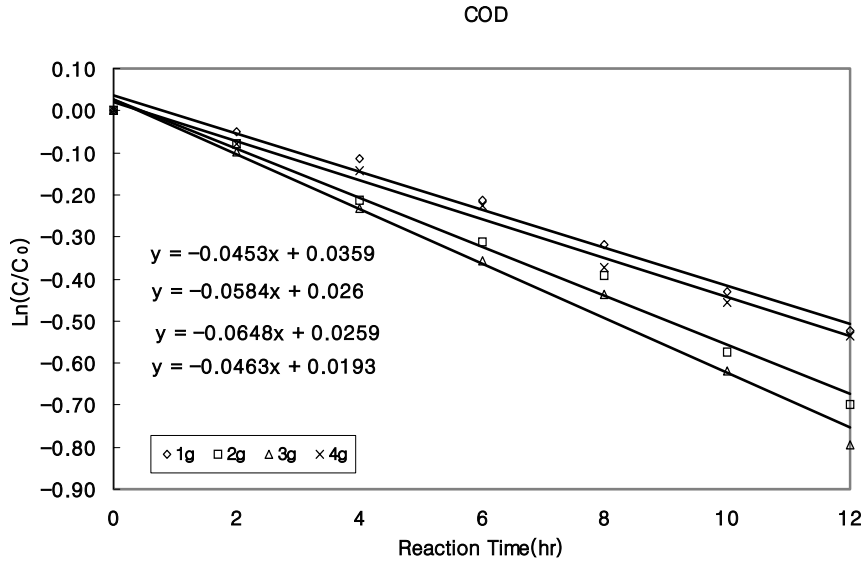


Fig. 7. Pseudofirst-order plot of COD in various photocatalyst concentration on the photocatalytic degradation : UV Lamp 40W, $T_R=24^{\circ}\text{C}$, pH 7.7

TiO_2/UV 와 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 의 각 반응조건에서 광분해 속도상수와 r^2 값을 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보는 바와 같이 TiO_2/UV 광분해 반응에서 TiO_2 광촉매량에 따른 COD 제거 반응속도상수 k 는 광촉매량 1g/L, 2g/L, 3g/L 및 4g/L에서 각각 0.0453min^{-1} , 0.0584min^{-1} , 0.0648min^{-1} , 0.0463min^{-1} 으로 조사되었다. 그리고 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 광분해 반응에서 과산화수소투여량에 따른 COD 제거 반응속도상수 k 는 1M-10ml/L, 1M-20ml/L 및 1M-30ml/L에서 각각 0.0691min^{-1} , 0.0747min^{-1} , 0.0853min^{-1} 을 나타내었다.

Table 5. Photodegradation rate constants and determination coefficients(r^2)
calculated by first order kinetics in differdnt conditions(pH 7.7, $T_R = 24^\circ\text{C}$)

Conditions	COD		$\text{NH}_4^+ - \text{N}$		
	$k(\text{min}^{-1})$	r^2	$k(\text{min}^{-1})$	r^2	
TiO_2/UV	(1g/L)	0.0453	0.99	0.0366	0.94
	(2g/L)	0.0584	0.99	0.0614	1.00
	(3g/L)	0.0648	0.99	0.0667	1.00
	(4g/L)	0.0463	0.99	0.0463	0.99
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	1M-10ml/L	0.0691	1.00	0.0702	1.00
	1M-20ml/L	0.0747	1.00	0.0778	1.00
	1M-30ml/L	0.0853	0.99	0.0875	1.00

V. 결 론

폐유·폐윤활유 재생공정에서 발생하는 폐수를 고급산화법(AOPs)의 일종인 광촉매(TiO_2)와 UV공정을 이용하여 회분식 반응에서 반응 인자 즉, 광촉매의 종류, 광촉매량 및 과산화수소(H_2O_2) 투입량 등 반응조건에 따른 분해능과 각 반응 조건에서 반응속도상수를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광촉매로는 광촉매 반응에서 가장 활성이 좋은 것으로 알려진 분말상의 anatase형 TiO_2 3종류(A, B, C)를 사용한 결과 $A > C > B$ 순으로 광분해 효율을 나타내었으며, 반응시간 12시간동안 A촉매인 경우 COD 제거율은 48%, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 인 경우 55%의 제거 효율을 보였다.

2. 광촉매량이 반응에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 광촉매량을 1g/L, 2g/L, 3g/L, 그리고 4g/L로 하여 실험을 한 결과 광촉매량이 증가할수록 분해효율이 증가하는 것을 볼 수 있었으나, 촉매량이 3g/L이상일 때는 오히려 광분해 효율이 감소하는 경향이 나타났다. 광촉매량이 3g/L에서 반응시간 12시간동안 COD와 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 의 제거율은 각각 55%, 56%의 효율을 나타내었다.

3. 광분해 반응에서 과산화수소 첨가에 따라 광분해 효율이 증가하였으며, 과산화수소 1M-30ml/L 첨가시 반응 12시간 동안 COD는 71%, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 인 경우 67%의 제거 효율을 나타내었다. 따라서 광촉매를 이용한 유기물의 분해에 있어서 광촉매와 과산화수소를 함께 사용함으로써 보다 빠르게 폐수를 분해 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 광분해 실험에서 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도는 반응시간이 경과함에 따라 점점 감소하였으며, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도는 점차적으로 증가하는 경향을 보였다.

5. 연구결과 Langmuir-Hinshelwood의 반응 속도식을 따름을 알 수 있었으며, TiO_2/UV 광분해 반응에서 TiO_2 광촉매량에 따른 반응속도상수 k 는 1g/L, 2g/L, 3g/L 및 4g/L에서 각각 0.0453min^{-1} , 0.0584min^{-1} , 0.0648min^{-1} , 0.0463min^{-1} 으로 조사되었다. 그리고 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 광분해 반응에서 과산화수소투여량에 따른 반응속도상수 k 는 1M-10ml/L, 1M-20ml/L 및 1M-30ml/L에서 각각 0.0691min^{-1} , 0.0747min^{-1} , 0.0853min^{-1} 을 나타내었다.



VI. 참고문헌

- 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지 제17권 제3호, pp.283~294.
- 김동현, 1998, 순환식 반응기에서 분말 TiO_2 광촉매반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향인자, 한국물환경학회지. 제14권 제3호, pp.289~296.
- 김문찬, 이철규, 남기창, 1999, UV- TiO_2 계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처리, 대한환경공학회지, 21(2), 297-304
- 김병희, 고평호, 손태훈, 1993, 성문이화학사전, 교육서관, 976
- 김삼혁, 1998, 광촉매를 이용한 수용성 유기오염물의 광분해, 석사학위논문, pp 22, 27, 50
- 김성준, 문정의, 1997, 전기응집 및 UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 시스템을 이용한 매립지 침출수 처리, 대한환경광학회지, 19(3), 391-402
- 김중향, 윤경준, 김병관, 1996, TiO_2 고정화 sea sand를 이용한 유기염소계 화합물의 광분해, 대한환경과학회지, 18(7), pp 879~888
- 김태민 외 2인, 2001, 광촉매 현탁식 UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 시스템을 이용한 페놀의 분해, 대한환경공학회지. 제23권 제3호, pp.393~406.
- 김효정, 2001, TiO_2 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구, 제주대학교 석사학위 논문.
- 노재일, 2002, 광촉매산화를 이용한 수질개선에 관한 연구, 상수도연구·검사기관협의회 연구 발표회. pp 149~174
- 류성필, 1999, TiO_2 광촉매를 이용한 Diazinon의 광분해에 관한 연구, 제주대학교 석사학위 논문.
- 박상원, 김정배, 2003, TiO_2 를 이용한 암모니아성 질소 제거에 관한 광촉매 산화

- 반응, 한국환경과학회지, 12(10), pp 1071~1077
- 박용환, 1998, 침전법으로 제조된 분말형 TiO_2 광촉매에 의한 phenol의 분해 연구, 아주대학교 석사학위 논문
- 설용건, 이태규, 1995, 광촉매에 의한 환경정화 촉매, 11, pp 58~68
- 신항식, 임재림, 1995, 고급산화법을 이용한 TCE 함유 폐수의 처리(I), 대한환경공학회지, 17(11), pp 1079~1088
- 신항식, 임재림, 1995, 고급산화법을 이용한 TCE 함유 폐수의 처리(II), 대한환경공학회지, 17(12), 1189~1198
- 손희중 외 4인, 2000, UV/ TiO_2 / H_2O_2 와 초음파를 이용한 시스템에서 Aniline 및 TOC의 산화능 향상에 관한 연구, J. Korean Ind. Eng. Chem. 11(7), pp 737~742.
- 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998, TiO_2 광촉매를 이용한 니트로페놀의 광분해, 대한환경공학회지, 20(11), pp 1~12
- 山西 健之, 1996, 紫外線と酸化劑を用いた各種水處理の高度處理, 用水と廢水, pp 376~383.
- 細見 正明, 1999, ダイオキシン類の光分解および化學的分解, 用水と廢水, pp.706~710.수질오염공정시험방법해설, 1997, 신광출판사.
- 伊藤 三郎, 1998, AOP法による浸出水中ダイオキシン類の分解除去, 用水と廢水, pp.590~594.
- 전승렬, 1996, 자외선 조사와 TiO_2 반도체 촉매를 이용한 난분해성 오염물질의 산화반응 처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문.
- 전은주, 1998, UV/ TiO_2 공정의 최적화와 영향인자 해석, 강원대학교 석사석사학위논문.
- 전희동, 1994, 유리에 코팅한 이산화티타늄 상에서 트리클로로 에틸렌의 광분해, 대한환경공학회지, 16(4), pp 497-504
- 전희동, 1996, TiO_2 광촉매를 이용한 고도산화처리기술, 대한환경공학회지, 16(7)

pp 809~818.

橋本 和仁, 藤嶋 昭, 1994, 光觸媒反應による 水の 淨化, 用水と廢水, 36(10),
pp 851-857

久永 輝明, 源田 賢二, 山中 啓一.1987, 水處理 技術, 28, p 445

정경수 외 1인, 1997, 광촉매반응과 그 응용, J, of the Korean Chemical Society.
41(12), pp 682~710.

정연균, 1996, 광촉매 TiO₂를 이용한 페놀의 산화처리에 관한 연구, 연세대학교
박사학위논문.

주현규 외 2인, 1999, 광촉매의 이론과 적용, 한국환경과학회지, 21(6), pp 1231~
1240

Bunsho ohtani 외 3인, 1995, Photocatalytic activity of artificial titanium(IV)
oxide-TiO₂(B)-and titanates suspended in aqueous solution of aliphatic
alcohols, Journal of Photoscience, pp 7~11.

Blake, D.M., et. al., 1991, Kinetic and mechanistic aveview of
TiO₂-photocatalyzed oxidation reaction in aqueous solution, solar energy
Material, 24, pp 584-593

C. P. Huang, 1970, Recent Advances in Advanced Oxidation Processes,
Department of Civil & Environmental Engineering University of Delaware
Newark.

Dingwang Chen and AJAY K. Ray. 1998. Photodegradation Kinetics of
4-Nitrophenol in TiO₂ Suspension, Wat. Res. 32(11), pp 3223~3234

D'Oliveira, J-C., Al-Sayyed, G. and Pichat, P., 1990, Photodegradation
2-and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspension, Environ.Sci.Technol.
24(7), pp 990-996

Fox, M. A. and Dulay, M. T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, Chem.
Rev., 93, pp 342-357

- Herrmann, J. M., Guillqad, C. and Pichat, P., 1993, Heterogeneous photocatalysis : An Emerging Technology for Water treatment, Catal. Today, 17, pp 7-20
- Matthews, R. W., 1986, Photo-Oxidation of orfanic material in aqueous suspensions of titanium Dioxide, Wat. Res., 20, pp 569~578.
- Matthews, R. W., 1987, Solar-Electric water purification using photocatalytic axidation with TiO_2 As a stationary phase, Solar Energy. 38(6). pp 405-413
- Matthews, R. W., 1990, Purification of water with near UV illuminated susdensions of TiO_2 , Water Research. 24, p 653
- Matthews, R. W. and McEvoy, 1992. Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near UV illuminated TiO_2 . J. Phtochem. Photobiol. 64, pp 231-346
- Ollis and Turche, 1989, Intermediates and mutual rate inhibition, J. of Catalysis, 119, pp 483~496.
- Ollis and Pelizzetti, 1991, Destruction of water contaminant, Environ. Sci. Technol. 25, pp 1523~1529.



감사의 글

막상 논문을 인쇄소에 맡기려니 좀 더 잘 할걸하는 후회와 아쉬움, 그리고 제 논문이 완성될 때까지 도움을 주신 많은 분들이 생각이 납니다.

우선 본 논문이 완성될 수 있도록 항상 옆에서 돌봐주시고 제게 격려와 조언을 아끼지 않으셨던 오운근 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 제 논문을 위하여 면밀한 검토와 조언을 아끼지 않으신 감상규 교수님, 이용두 교수님께도 감사드리고, 또한 저의 학위과정동안 많은 도움과 아울러 항상 저를 격려해주시고 조언을 아끼지 않으신 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 바쁜 와중에도 논문이 완성될 수 있도록 항상 힘이 되어준 성필오빠!! 정말 고마워요...내년에 오빠 박사논문도 잘 되길 바라게요...그리고 함께 논문 쓰느라 고생한 성수, 경자 고생했다..그리고 경자야! 힘내렴..... 대경아! 고맙다. 내년엔 예쁜아기 낳아라.

동기중에 제일 모범이 되고 제일 먼저 졸업하신 강동호 주사님, 그리고 근 3년을 함께 공부하며 늘 옆에서 힘이 되어주었던 동기생(정근식, 오명철, 김상현)들과 6기 (오순미, 고수용, 현윤석, 지창규, 오승태)님들과도 이제 자주 같이 할 수 없다니 아쉬움이 밀려오네요

특히 직장에서 학업에 충실히 임할 수 있도록 배려해주신 제주시상하수도사업소장님, 이승택 과장님, 김재준 계장님과 우리 실험실 동료 여러분께 감사 드립니다.

어머니, 아버지, 그리고 엄마, 아빠 그 동안 민재·민수 돌보시느라 고생이 많았죠? 고맙습니다. 부모님이 안 계셨으면 감히 생각도 못 할 자리였습니다.

그리고 한마디 불평 없이 늘 사랑으로 힘이 되어준 제 남편(김용진)과 나의 사랑하는 두 아들 민재, 민수 당신들이 있어 지금의 제가 가능했습니다. 감사합니다. 끝으로 사랑하는 나의 가족 모두에게 감사드립니다.