

M
139.3
21221

碩士學位論文

TiO₂ 光觸媒를 利用한 Diazinon의
光分解에 관한 研究



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

濟州大學校 大學院

環境工學科

柳 聖 弼

1999년 6월

TiO₂ 光觸媒를 利用한 Diazinon의 光分解에 관한 研究

指導教授 吳 潤 根

柳 聖 弼

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함

1999년 6월



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

柳聖弼의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 이 기 호

委 員 감 상 규

委 員 오 윤 근



濟州大學校 大學院

1999年 6月

The study for photodegradation of diazinon
using TiO_2 photocatalyst

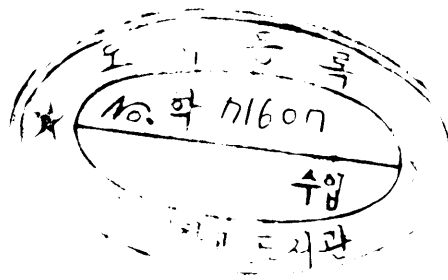
Seong-Pil Ryu

(Supervised by Professor Youn-Keun Oh)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL
ENGINEERING GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999. 6.



목 차

Summary	1
I. 서 론	3
II. 이론적 고찰	
1. 광촉매의 종류 및 특성	6
2. 광촉매에 의한 광분해 이론	10
3. 광분해에 미치는 영향인자	13
3.1. 오염물질 초기농도	13
3.2. 광촉매량	14
3.3. UV 파장	14
3.4. 산화제(H_2O_2)	18
3.5. pH	19
III. 실험재료 및 방법	
1. 실험재료	22
2. 실험장치 및 방법	22
3. 공시험(Blank Test)	27
IV. 결과 및 고찰	
1. Diazinon 초기농도의 영향	28
2. TiO_2 광촉매량의 영향	29
3. UV 파장에 따른 영향	32
4. H_2O_2 의 영향	34
5. 초기 pH의 영향	36
6. 광분해에 따른 Kinetic식의 유도	38
V. 결 론	44
VI. 참 고 문 헌	46

List of Figures

Fig. 1. Energetic level of band gaps of several semiconductor electrode at pH 7	7
Fig. 2. The crystal structure of TiO ₂ group	8
Fig. 3. Simplified mechanism for the photoactivation of a TiO ₂ catalyst	11
Fig. 4. Formation of radicals and reaction mechanism from illumination of TiO ₂ in water	12
Fig. 5. Schematic diagram of the photoreactor with UV/TiO ₂	23
Fig. 6. Flow chart of experimental procedure for the analysis of diazinon in water.	25
Fig. 7. Effect of initial concentration of diazinon on the photocatalytic degradation	29
Fig. 8. Effect of photocatalyst weight on the photocatalytic degradation of diazinon	31
Fig. 9. Effect of UV wavelength on the photocatalytic degradation of diazinon	33
Fig. 10. Effect of oxidant on the photocatalytic degradation of diazinon	35
Fig. 11. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of diazinon ..	37
Fig. 12. Pseudo - first - order plots of diazinon in various initial concentration on the photocatalytic degradation	40
Fig. 13. Pseudo - first - order plots of diazinon in various initial concentration of TiO ₂ on the photocatalytic degradation	41
Fig.14. Pseudo - first - order plots of diazinon in various UV wavelength on the photocatalytic degradation	42
Fig. 15. Pseudo - first - order plots of H ₂ O ₂ on the photocatalytic degradation of diazinon	43
Fig. 16. Pseudo - first - order plots of diazinon in various pH on the photocatalytic degradation	43

List of Tables

Table 1. The comparison of a physical properties on TiO ₂ group	9
Table 2. Specification of experimental conditions	24
Table 3. The operating condition of autosampler, gas chromatograph and mass spectrometer	26
Table 4. Degradation ratio of Diazinon in the dark reaction with the amendment of H ₂ O ₂ and/or TiO ₂	27

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, photocatalytic degradation of diazinon which is extensively used as a pesticide in the agriculture field, has been investigated with UV-illuminated TiO_2 in aqueous suspension as a function of the following different experimental parameters : initial concentration of diazinon, TiO_2 weight, UV wavelength, pH of the solution and H_2O_2 concentration.

The results obtained from this study were summarized as follows:

1. Photodegradation rate increased with decreasing initial concentration of diazinon and with increasing pH of the solution.
2. Photodegradation rate increased with increasing TiO_2 weight, but was nearly the same at TiO_2 weight of 1 g/L, 2 g/L, i.e., for initial diazinon concentration of 5 mg/L, its photodegradation rate was 94% at 180 min in the case of TiO_2 weight of 0.5 g/L, but 100% after 130 min in the case of TiO_2 weight of 1 g/L, 2 g/L.
3. UV wavelength affecting on the degradation rate of diazinon decreased in the order of 254 nm > 312 nm > 365 nm. For TiO_2 weight of 1 g/L and initial diazinon concentration of 5 mg/L, the photodegradation rate of diazinon was 100% after 130 min in the case of 254 nm, but 95% in the case of 312 nm, and 84% in the case of 365 nm, after 180 min.

4. The Addition of H_2O_2 in UV/ TiO_2 system was more effective than that in the absence of H_2O_2 in the photocatalytic degradation reaction.

5. The photodegradation of diazinon followed a first order or a pseudo - first order reaction rate. For initial diazinon concentration of 5 mg/L, the rate constants(k) in UV and TiO_2 (1 g/L)/UV system were 0.006 min^{-1} and 0.0252 min^{-1} at 254 nm, 0.0055 min^{-1} and 0.0104 min^{-1} at 312 nm, and 0.004 min^{-1} and 0.0092 min^{-1} at 365 nm respectively.



I. 서 론

산업이 발달함에 따라 각종 산업체로부터 배출되는 폐수 중에 유해유기화합물 배출이 증가하면서 여러 경로를 통해 환경중에 배출되어 지표수 및 지하수 등의 수자원을 오염시키고 있다. 또한 살충제, 살균제, 제초제 등을 포함한 농약은 각종 농산물의 품질 향상 및 생산량의 증대에 크게 기여하고 있으나 그 사용량이 증가함에 따라 토양중 잔류량도 증가하여 토양오염은 물론 지하수 오염도 야기시키는 것으로 알려져 있다(김 등, 1996).

최근 상수원수로의 농약류 및 독성유기오염물질의 유입으로 인하여 수돗물의 신뢰성이 사회문제로 대두되고 있다. 프랑스 등 유럽 등지에서는 상수원수의 농약류 오염이 매우 심각한 실정으로 EC는 이들의 규제치를 500 ppt 이내로 하고 있으나 실제로 검출되는 양은 규제치를 훨씬 넘는 수 ppb인 경우가 많은 것으로 알려지고 있다(박 등, 1999). 이(1995, 1995) 등에 의하면 국내 5대강 본류 및 골프장 배출수에서 유기인계 농약에 대하여 분석한 결과 diazinon이 높은 수준으로 검출되었다고 하였다. 그리고 국내의 5대강 본류에서 총유기화합물을 분석할 결과 20% 정도가 농약류이며, 특히 diazinon, isoprothiolane, tricyclazole, iprobenfos, fenobucarb, nitrofen 등의 농약들은 계절에 관계없이 잔류를 하고 있어 사용빈도가 높은 것으로 보고되고 있다(박 등, 1999).

현재 수중의 오염물질의 제거방법으로 널리 이용되고 있는 방법들을 보면 물리적 처리, 화학적 처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리 등의 방법이 있다. 그러나 유해유기화합물의 처리에 있어서 물리적 처리와 화학적 처리는 분해성이 낮고, 생물학적 처리인 경우 미생물에 대하여 독성물질로 작용하여 미생물을 죽이거나 발육을 억제하여 궁극적으로 미생물의 생물학적 처리 작용을 억제하므로 적절한 폐수 처리가 불가능해진다. 이러한 문제점으로 인하여 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 증가하게 되었다(김 등, 1999). 이와 같은 관점에서 고급산화법(AOPs)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 고급산화법에는 과산화수소, 오존, UV를 이용한 균일계 반응과 이산화티타늄(TiO_2)과 같은 금속산화물을 광촉매로 사용하는 불균일계 반응으로 구분할 수 있다. 고급산화법 중에서도 TiO_2 광촉매를 이용한 수처리 방법은 최근

들어 크게 주목을 받고 있다(전, 1994; 강 등, 1995).

TiO₂ 광촉매를 이용한 수처리 방법은 수중의 오염물질을 직접 분해하는 공정이며, 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리 조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 또한 난분해성 유기 또는 무기물의 분해가 용이하며 살균공정 등의 타공정에서 생성된 유기물의 분해도 가능하다(Matthews 등, 1986). 이외에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 유해 유기 물질을 수 ppb 수준으로 제거할 수 있고, 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 가지고 있으며, 특히 2차오염물질의 생성이 거의 없는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다(Ollis 등, 1991). 따라서 광촉매를 이용한 수처리 기술은 2차 오염물질의 생성 없이 유해 유기물질을 이산화탄소와 H₂O같은 무기물질로 완전히 분해 할 수 있다. 그러므로 광촉매를 이용한 수질 오염처리 기술은 폐수뿐만 아니라 정수 처리에도 적용이 가능하다. 그리고 궁극적으로 광촉매 반응에 필요한 광원으로서는 태양빛을 이용할 수 있다는 면에 있어서도 광촉매 반응에 의한 오염물질 처리 기술은 크게 관심을 모으고 있다. 이러한 장점들로 인해 광촉매를 이용한 오염물질의 처리는 기존의 수처리 기술을 대체할 수 있는 새로운 방법으로서 그 가능성이 매우 크다고 할 수 있다(Herrmann 등, 1993).

현재까지 발표된 여러 가지 유기물의 광촉매 분해 실험의 결과에 의하면 단일 결합의 유기물보다는 이중결합의 유기물질이 잘 분해되는 것으로 보고 되어지고 있다(이 등, 1998). 또한 반응계에 산화제를 첨가하거나 전이금속을 광촉매에 도핑하였을 경우에 광촉매 반응의 효율이 증가하는 것으로 보고되고 있다(Pelizzetti 등, 1991). 그리고 광촉매를 이용한 각종 유기물의 광분해 반응에서 반응 메카니즘과 반응속도식 등의 기초 연구 이외에도 광촉매 반응을 상용화하기 위해 고정화시킨 광촉매를 이용하여 유기물의 분해반응을 연구한 결과도 많이 발표되고 있다(Ollis 등, 1985. Matthews 등, 1987). 또한 폐수 중의 시안이온이나 중금속을 광촉매로 제거하는 연구도 활발하게 이루어지고 있다(Frank 등, 1977).

본 연구에서는 유기인계농약 중 현재 농경지 등에서 살충제로 가장 많이 사용되고 있는 diazinon을 TiO₂ 광촉매를 이용하여 광분해능에 대해 검토하였고, 반응용액중의 diazinon의 초기농도, TiO₂ 광촉매량, UV 파장, H₂O₂ 산화제의 농

도, pH 변화 등 반응 조건에 따른 광분해능과 각 반응조건에 따른 반응속도상수를 구하였다.



II. 이론적 고찰

1. 광촉매의 종류 및 특성

Fig. 1은 광촉매로서 이용되고 있는 각종 반도체의 pH 7에서 band gap energy level를 나타낸 것으로서 광화학반응에 활용할 수 있는 광촉매는 그림에서 보는 바와 같이 TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , CdS , CdSe , SiC 등 종류가 매우 다양하다(田中 등, 1988).

반도체 물질 중에서도 TiO_2 , ZnO , WO_3 등의 광촉매에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다(설 등, 1995). ZnO 는 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 분해에는 촉매효과가 크고, 그 외의 유기화합물에 대해서도 ZnO 는 TiO_2 의 광분해에 상당하는 효과를 나타내지만 광조사에 의한 촉매 자신의 분해는 유해한 아연이온이 수중에 용해되기 때문에 수처리 공정에서는 사용이 제한될 수 밖에 없다. WO_3 는 안전하고 어느 정도의 촉매효과를 나타내지만 TiO_2 에는 미치지 못하는 듯하다. 그러나 WO_3 는 band gap(2.8 eV)이 작아서 TiO_2 보다 장파장의 광을 흡수할 수 있기 때문에 태양광을 이용하는 광분해는 유리하다고 보고하였다(Okamoto 등, 1985). TiO_2 는 광조사 상태에서 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.

TiO_2 는 가격이 싸며, 물에 녹지 않고 광학적, 생물학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있다(설 등, 1995).

일반적으로 TiO_2 결정에는 anatase, rutile, brookite의 세 가지 종류가 있으며, 그 결정구조는 Fig. 2에 나타내었고, TiO_2 그룹의 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 anatase와 rutile형은 정방정계의 결정구조를 가지고 있으며, brookite는 사방정계의 구조를 가지고 있다. 천연적으로 산출되는 TiO_2 는 다소 철을 함유하고 있기 때문에 착색되어 있지만 분말로는 백색이다(김 등, 1993). TiO_2 는 결정종류에 따라서 촉매효과가 다르며, 일반적으로 입자경이 작고, 표면적이 큰 것이 효과가 크다. 광촉매로 이용되는 TiO_2 은 anatase와 rutile

의 2가지 결정구조인데, 광촉매로서는 효율은 anatase가 rutile보다 약간 큰 band gap energy를 가지므로(각각 3.23 eV, 3.02 eV) 효율은 anatase가 rutile보다 더 좋은 경우가 많다. rutile 표면에서는 빠른 재결합 반응($e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow \text{heat}$)이 일어나므로 인하여 광분해능이 떨어지고, 또한 rutile 표면에 부착된 반응물들의 수와 표면위의 hydroxyl group의 양이 대조적으로 anatase가 rutile보다 더 많기 때문에 anatase가 광촉매효율이 뛰어난 것으로 알려지고 있다(Sakata 등, 1983; Watts 등, 1995; Laurai 등, 1997). 또한 anatase와 rutile형의 광촉매 활성의 차이는 서로 다른 격자구조 때문이라고 보고되고 있다. 즉 anatase는 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)을 가지고 있고, 결정격자구조(crystal lattice structure)이므로 전도대 전자의 환원 특성이 다양하기 때문이라고 보고되고 있다(Gratzel 등, 1985). anatase와 rutile이 양자간의 촉매효율의 차이는 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 광분해에서는 차이가 적고, 페놀의 광분해에서는 anatase가 효율이 훨씬 크다고 보고하였다(久永輝明 등, 1987).

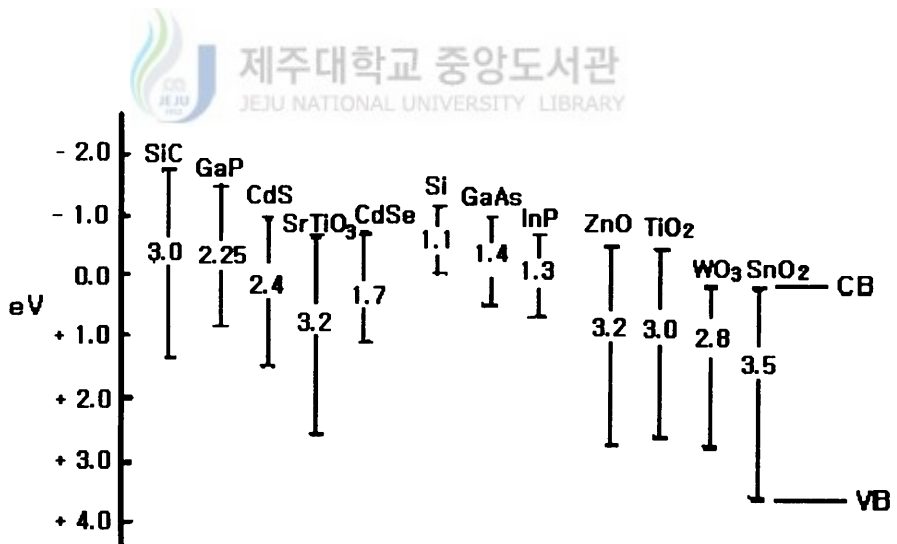
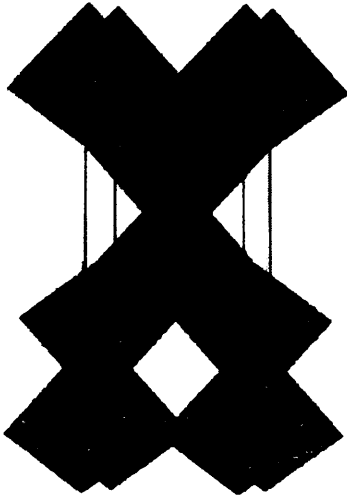
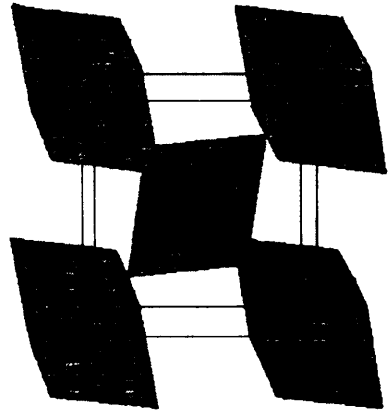


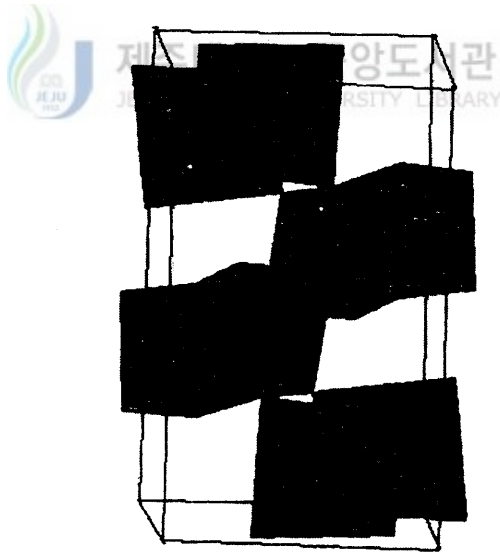
Fig. 1. Energetic level of band gaps of several semiconductor electrode at pH 7 (CB=Conduction band, VB=Valence band).
(田中 등, 1988)



(a) anatase



(b) rutile



(c) brookite

Fig. 2. The crystal structure of TiO_2 group.
(Purifics Environmental Technologis Inc., 1997)

Table 1. The comparison of a physical properties on TiO₂ group
(Purifics Environmental Technologis Inc., 1997)

	Rutile	Anatase	Brookite	
Form. Wt.	79.89	79.89	79.89	
Z	2	4	8	
Crystal System	Tetagonal	Tetragonal	Orthorhombic	
PointGroup	4/mmm	4/mmm	mmm	
SpaceGroup	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca	
	a (Å)	4.5845	3.7842	9.184
UnitCell	b (Å)	4.5845	3.7842	5.447
	c (Å)	2.9533	9.5146	5.145
	Vol(x10 ⁻³⁰ m ³)	62.07	136.25	257.38
	MolarVol(m ³)	18.693	20.156	19.377
	Density(g/cm ³)	4.2743	3.895	4.123

- * Z : 배위수, PiontGroup : 점군, SpaceGroup : 공간군,
 m : 반사대칭면(거울면), P : 단순입방, I : 체심입방,
 a, b, c : 축반사면, d : 다이아몬드반사면, n : 대각선 반사면
 * UnitCell의 a, b, c는 x, y, z 축의 길이

2. 광촉매에 의한 광분해 이론

고급산화법(AOPs: Advanced Oxidation Processes)은 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH radical을 중간물질로 생성시켜 오염물질을 제거하는 방법으로서 AOPs의 종류로는 오존/UV, 오존/H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton산화, Electron beam irradiation, TiO₂/UV 등이 있다. 이 방법들의 공통점은 OH radical을 이용해 유해물질을 산화처리하는 방법인데 OH radical과 유기물간의 반응속도 상수가 10⁹ ~ 10¹⁰ M⁻¹S⁻¹로 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).

고급산화법(AOPs)중 하나인 TiO₂/UV 공정은 비교적 긴 파장의 자외선인 300~400 nm정도의 광에너지를 TiO₂ 광촉매에 조사하면 수증의 OH이온이나 물분자가 TiO₂ 표면에서 OH radical로 변화되어 유기물을 제거하는 방법이다(村林 등, 1994).

광촉매 산화반응에서 OH radical 생성 메카니즘 및 광산화 반응 경로는 확실하게 정립되지 않아서 아직도 학자들 간에는 많은 논쟁이 있으나 보편적으로 제시하고 있는 메카니즘은 Fig. 3, 4와 같다(Turche 등, 1990; Bahuemann 등, 1991).

Fig. 3에 나타낸 것과 같이 TiO₂ 반도체 표면에 빛 에너지의 조사가 이루어지면 TiO₂ 원자가띠에 있는 전자가 전도띠로 전이되고 원자가띠에는 전자가 비어 있는 양공(정공, positive hole)이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠간격(band gap)에 해당하는 약 3.2 eV정도의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400 nm이하이다. 그러므로 400 nm이하의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다(Blake 등, 1991; 橋本 등, 1994; 김 등, 1997).

이렇게 생긴 e⁻_{CB} (전도띠에 전이된 전자), h⁺_{VB} (가전자띠에 남은 양공)는 TiO₂ 표면에서 확산, 이동되게 되는데 이렇게 확산된 h⁺_{VB}은 물 속의 수산화이온과 반응해서 OH radical을 생성하고 또 물분자와 반응해서 OH radical과 H⁺이온을 생성시키며, 또한 직접 유기물과 반응하여 유기물을 산화한다.

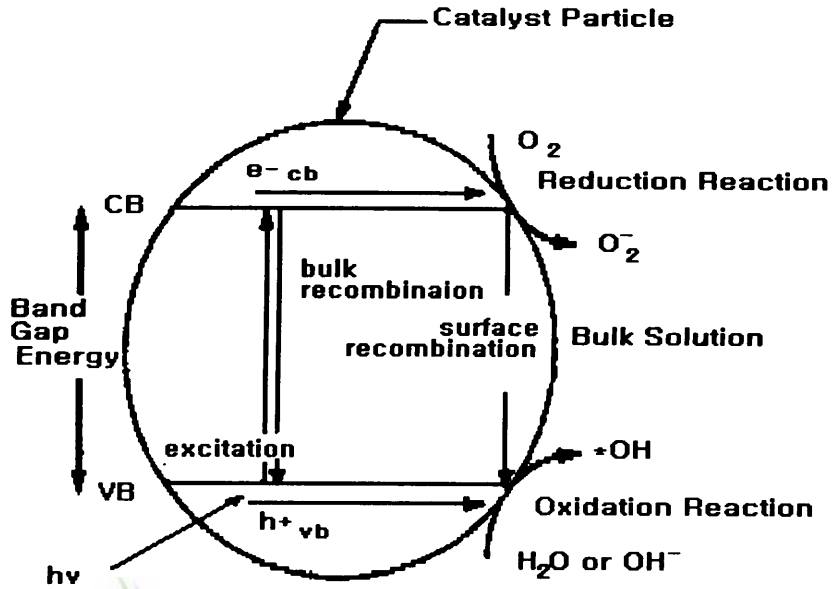
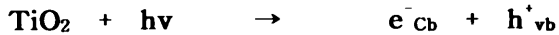


Fig. 3. Simplified mechanism for the photoactivation of a TiO_2 catalyst.

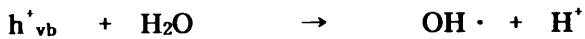
e^-_{CB} 은 수중산소와 반응해서 superoxide radical($\text{O}_2 \cdot^-$)을 만들고 다시 이 superoxide radical($\text{O}_2 \cdot^-$)은 Fig. 4의 2)와 같이 H^+ 와 반응하여 $\text{HO}_2 \cdot$ 를 만들어, 결국 H_2O_2 를 생성하고, 이 H_2O_2 가 몇가지 반응경로를 거쳐 OH radical로 만들어진다. 이렇게 생성된 OH radical이 유기물 산화에 관여하게 되는데 이러한 연속적 과정을 Fig. 4에 나타내었다. 결국 이러한 몇 단계의 과정을 거쳐서 생성된 OH radical이 유기물과 반응해서 유기물을 제거하게 된다(Serpone 등, 1988; Pelizzetti 등, 1989; Haarstrick 등 1996). 또한 일부 학자들은 OH radical 이외에도 TiO_2 표면에 유기물이 흡착되어 가전자 띠에서는 양공(h^+)에 의해 산화가 이루어지고, 전도띠에서는 전자에 의해 환원이 이루어져서 유기물이 분해된다고 보고되어지고 있다(Matthews 등, 1986; Hussain 등, 1990).

1. Absorption of light by TiO₂ Semiconductor



2. e_{cb}⁻, h_{vb}⁺ diffusion

3. Positive hole Reaction



4. Electron Reaction

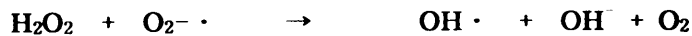
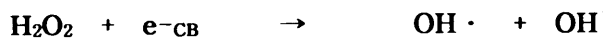
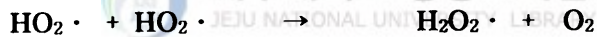
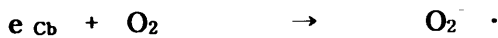


Fig. 4. Formation of radicals and reaction mechanism from illumination of TiO₂ in water.

3. 광분해에 미치는 영향인자

3.1. 오염물질 초기농도

일반적으로 수중의 오염물의 처리에 있어서는 오염물의 초기농도가 중요한 요소로 작용하게 된다(Matthews 등, 1987).

Chen 등(1998)은 4-nitrophenol의 광촉매 분해반응에서 초기의 4-nitrophenol의 농도를 변화시키면서 실험한 결과 농도가 낮을수록 분해율이 증가한다고 보고하였다. 그리고 salicylic(Matthews 등 1987), chlorophenol(D'Oliveira 등 1990), phenol(Okamoto 등 1985), 니트로페놀(이 등, 1998) 등의 유기화합물의 광촉매 분해반응에서도 유사한 결과를 얻었다고 보고하였다. TiO_2 광촉매 분해반응은 1차반응속도식(pseudo-first order kinetics)을 따르고 있다고 보고하였다. 이러한 결과들은 Matthews 등(1987)에 의한 phenol과 chlorophenol의 TiO_2 광촉매 반응, Edomondo 등(1993, 1997)이 Monuron과 Carbaryl의 광분해 반응, Ollis 등(1991)에 의한 CCl_4 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 등의 TiO_2 광촉매 반응, Laura 등(1997)이 quinoline의 광분해 반응에서 역시 1차 반응속도식을 따른다고 보고하였다.

따라서 1차반응속도식은 식(1) 같이 표시될 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs}C \quad (1)$$

(1)식에서 $t=0$ 일때 $C = C_0$ 로 된다면 식(2)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t \quad (2)$$

식(2)는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = C_0 \exp(-k_{obs}t) \quad (3)$$

여기서 C_0 는 오염물질의 초기농도이다. 또한 k_{obs} 는 실험에 의해 측정된 겉보

기 반응속도상수를 나타내며, 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

그리고 일반적으로 광촉매 반응은 Langmuir - Hinshelwood kinetics를 따르는 것으로 알려져 있고, 이 경우 반응속도식은 다음과 같이 표시될 수 있다 (Matthews 등, 1986; Purden 등, 1983; Ollis 등, 1985; Augugliaro 등, 1991).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{(1 + K C_o)} \quad (4)$$

이 때, k_r 은 반응속도상수 그리고 K 는 equilibrium adsorption constant를 나타낸다. 초기농도(C_o)가 낮은 경우 $r = k_r K C$ 로 간단히 나타낼 수 있다. 그리고 $k_r K = k$ 라 놓으면 식(4)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (5)$$

(5)식에서 $t = 0$ 일때 $C = C_o$ 로 된다면 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_o} = -kt \quad (6)$$

그리고 식(1)과 (4)을 비교해보면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_r K}{(1 + K C_o)} \quad (7)$$

식(7)과 같은 관계식으로부터 반응물의 초기 농도 C_o 가 감소할수록 반응속도 상수 k_{obs} 는 증가한다는 것을 알 수 있다.

3.2. 광촉매량

일반적으로 광촉매 반응에서는 촉매량의 증가에 따라 반응속도가 증가하다가 일정량 이상에서는 더 이상의 반응속도 증가를 나타내지 않게 된다. 즉 광촉매가 광에너지를 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).

많은 연구보고에 따르면 TiO_2 광촉매량의 적정 투입량은 1 ~ 2 g/L정도가 적당하다고 보고하고 있지만 그 이유에 대하여서는 명백하게 밝혀지지는 않았다(Turchi 등, 1989). 낮은 광촉매 농도에서의 연구에 따르면 반응기에 조사되는 빛을 광촉매량 농도가 낮은 경우 빛 이용율이 감소하므로 반응속도가 낮아진다고 보고되고 있다. 또한 4-chlorophenol의 광분해에 있어서 TiO_2 첨가량을 0.05 - 1 g/L까지 증가하였을 때 분해속도에는 큰 영향을 미치지 않지만 분해시간 동안에 분해산물의 중간체(aromatic intermediates)의 농도는 현저하게 감소된다고 하였다(Stafford 등, 1995).



3.3. UV 파장

TiO_2 광촉매 표면에 빛 에너지의 조사가 이루어지면 TiO_2 원자가띠에 있는 전자가 전도띠로 전이되고 원자가띠에는 전자가 비어있는 양공(정공, positive hole)이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠허격(band gap)에 해당하는 약 3.2 eV정도의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400 nm이하이다. 400 nm의 광자가 가진 에너지는 30,000°C 이상의 열에너지와 상응한다. 즉 TiO_2 표면에 빛을 쬐이면 표면이 30,000°C 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태라고 볼 수 있는 것이다. 이 같은 고온에서는 모든 물질이 바로 산화되어 버린다. 즉 유기화합물은 이산화탄소와 물로 분해되어 버리는 것이다(Blake 등, 1991; 橋本 등, 1994; 김 등, 1997). UV Flux는 TiO_2 입자에 적절한 광자밀도(photon density)를 주어야 하기 때문에 적절한 파장 선택이 중요하다.

이렇게 생긴 e^-_{CB} (전도띠에 전이된 전자), h^+_{VB} (가전자띠에 남은 양공)은

TiO₂ 표면에서 확산, 이동되게 되는데 이렇게 확산된 h⁺_{VB}은 물 속의 수산화이온과 반응해서 OH radical을 생성하고 또 물분자와 반응해서 OH radical과 H⁺이온을 생성시키며, 또한 직접 유기물과 반응하여 유기물을 산화한다.

OH radical생성의 농도는 Kormann 등(1991)이 제시한 Quantum Yield(양자수율) 관계식으로부터 전개할 수 있다. 여기서 OH radicald 농도가 정상상태일 때 식(8)와 (9)으로 표현할 수 있다.

$$\Phi_r = \frac{-d[\text{organic}]/dt}{I_a} \quad (8)$$

$$\Phi_{OH\cdot} = \frac{d[OH\cdot]/dt}{I_a} \quad (9)$$

여기서 Φ_r 은 유기물에 대한 양자수율(즉, 흡수된 빛에너지(Ia)당 유기물의 제거율), $\Phi_{OH\cdot}$ 은 흡수된 빛에너지(Ia)당 OH radical 생성수율, Ia은 빛에너지를 나타낸다. 두 식에서 TiO₂ 표면에서의 OH radical의 변화는 식(10)와 같이 기술할 수 있다. 식(10)의 양의 항은 OH radical의 생성속도이고 음의 항은 OH radical 소모에 관계되는 항들이며 수중에 유기물에 따른 scavenger가 없다는 가정일 경우이다.

$$\begin{aligned} d[OH]/dt &= (d[OH\cdot]/dt)_{\text{for amtion}} - (d[OH\cdot]/dt)_{\text{consumption}} \\ &= \Phi_{OH\cdot} \cdot I_a - k_{\text{organic}, OH\cdot} [OH\cdot][\text{organic}] - k_{OH\cdot, OH\cdot} [OH\cdot]^2 \end{aligned} \quad (10)$$

여기서 OH radical 농도가 정상상태에 도달하면 d[OH·]/dt = 0이고, 식 (9)의 $\Phi_{OH\cdot} = 1$ 이라고 가정하면 식 (10)는 다음과 같이 식 (11)으로 쓰여 질 수 있다.

$$I_a = k_{\text{organic}, OH\cdot} [OH\cdot][\text{organic}] + k_{OH\cdot, OH\cdot} [OH\cdot]^2 \quad (11)$$

식 (11)을 식 (8)에 대입하면 다음과 같은 식 (12)로 나타 낼 수 있다.

$$\Phi_r = \frac{k_{\text{organic, OH}\cdot} [\text{OH}\cdot][\text{organic}]}{k_{\text{organic, OH}\cdot} [\text{OH}\cdot][\text{organic}] + k_{\text{OH}\cdot, \text{OH}\cdot} [\text{OH}\cdot]^2} \quad (12)$$

여기서 두 가지로 나누어 양자수율(Quantum yield)를 고려 할 수 있는 데 첫 번째 경우는 유기물의 농도가 높거나 빛 에너지가 약한 경우로 이 경우는 식 (12)의 분모에서 첫 번째항 $k_{\text{organic, OH}\cdot} [\text{OH}\cdot][\text{organic}]$ 에 비해 두 번째항 $k_{\text{OH}\cdot, \text{OH}\cdot} [\text{OH}\cdot]^2$ 는 무시할 수 있으므로 Φ_r 은 1에 가깝게 된다. Kormann 등(1991)의 제시외에 더 고찰하여 보면 식(11)에서 $I_a = k_{\text{organic, OH}\cdot} [\text{OH}\cdot][\text{organic}]$ 이 되므로 식 (13)이 유도된다(강 등, 1995).

$$-d[\text{organic}]/dt = I_a \quad (13)$$

식 (13)의 양변을 적분해 보면 $[\text{organic}] = -(I_a)t$ 이므로 시간 t 대 농도 $[C]$ 의 관계에서 I_a 를 구할 수 있다.

식 (12)에서 두 번째의 경우는 유기물의 미량이거나 빛 에너지가 클 경우로 이 경우는 식 (12)에서 분모항의 첫 번째항과 분자항 $k_{\text{organic, OH}\cdot} [\text{OH}\cdot][\text{organic}]$ 은 두 번째항 $k_{\text{OH}\cdot, \text{OH}\cdot} [\text{OH}\cdot]^2$ 에 비해서 무시되어 Φ_r 은 0에 가까울 정도로 된다.

이 번에 $I_a = k_{\text{OH}\cdot, \text{OH}\cdot} [\text{OH}\cdot]^2$ 로 나타 낼 수 있으므로 여기서는 $\text{OH}\cdot$ 농도를 다음과 같이 나타 낼 수 있다.

$$[\text{OH}\cdot] = (I_a / k_{\text{OH}\cdot, \text{OH}\cdot})^{1/2} \quad (14)$$

광분해 속도는 낮은 빛의 세기에서는 빛의 세기에 비례하고 높은 빛의 세기에서는 빛의 세기의 제곱근에 비례한다(Pichat 등 1991; Kormann 등 1991; Cunningham 등 1994; Okamoto 등, 1994). Stafford 등(1995)에 의하면 광분해속도가 제곱근에 비례하는 이유를 촉매입자 내에서의 정공과 전자의 재결합에 의하여 설명할 수 있다고 하였다. 또 다른 보고에 의하면 차수가 0.6 -0.75(Tang 등, 1989; Wei 등, 1992) 또는 보다 큰 범위에 비례한다고 보고하고 있다(Bideau

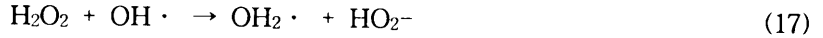
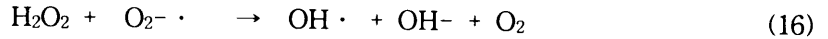
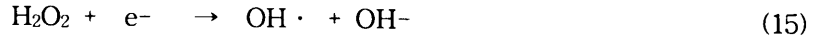
등, 1991; Trillas 등, 1992).

Kormann 등(1991)에 의하면 TiO_2 광촉매를 이용한 광분해에 대한 양자 수율은 0.0012 - 0.56의 범위를 갖는다고 보고하고 있으며, 광분해 속도는 초기 화합물이 분해와 생성되는 광자의 비에 기초를 둔 것으로 chloroform과 같은 단순 화합물인 경우는 $\Phi = 0.56$, 아세트산은 $\Phi = 0.06$ 의 높은 값을 갖고, chlorophenol 화합물의 양자수율은 0.006 - 0.03의 범위를 갖는다고 보고하였다. Okamoto 등(1985)에 의하면 양자수율에 있어서 파장의 영향은 phenol의 분해에 있어서 다음과 같이 보고되고 있다. 400 nm의 파장에서 $\Phi = 0.01$, 370 nm에서 $\Phi = 0.106$, 340 nm에서는 $\Phi = 0.118$ 이라고 보고되고 있다. Matthews 등(1992)에 의하면 TiO_2 광촉매를 이용한 phenol의 광분해에서 보고된 양자수율(Φ)보다 다소 높게 나타났다고 보고하였다. 김 등(1998)에 의하면 염색폐수 용액의 광촉매·광화학반응에서 UV 파장의 영향에 대한 연구에서 184.7 nm보다는 253.7 nm에서가 반응속도가 크게 나타났고 보고하였다. 그 이유는 250~300 nm의 자외선 영역의 광원이 $\text{OH}_2 \cdot$ 를 최대로 흡수하여 많은 OH radical을 생성할 뿐만아니라, 184.7 nm보다 253.7 nm의 광원이 TiO_2 표면에 쉽게 상호작용을 하여 전자(전도띠에 전이된 전자)의 생성이 우세하기 때문이라고 하였다. 그리고 Bunce 등(1989)에 의하면 UV Lamp의 파장에 따른 chlorophenol과 이와 비슷한 화합물을 광분해 하였을 때 254 nm의 파장에서 분해가 가장 잘 일어났다고 보고하였다.

3.4. 산화제(H_2O_2)

일반적으로 유기물의 광분해 반응에서 H_2O_2 를 첨가함으로써 반응속도나 효율이 크게 증가하는 것으로 보고 되고 있다(Ollis 등, 1991; 전, 1995; 이 등, 1998).

첨가된 과산화수소는 광촉매에서 전도띠로 전이된 전자와 반응해 OH radical을 생성하고 식(15), 또한 식(16)과 같이 superoxide radical과 반응해 OH radical을 생성한다. 이렇게 생성된 OH radical이 유기물 산화에 관여하게 된다. 또한 H_2O_2 는 식(17)와 같이 OH radical의 제거제로서 역할을 하기도 하므로 과산화수소의 주입은 주입량에 따라서 역효과를 볼 수가 있다.

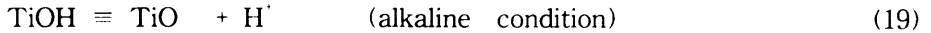
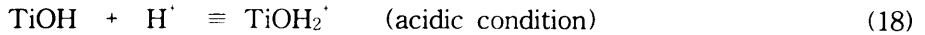


Tanaka 등(1992)의 연구결과에 의하면 TiO_2 를 이용한 trichloroethylene(TCE)의 광분해에서 과산화수소를 첨가할 경우 제거 속도가 6 - 8배 빨라졌다고 하였다. 또한 Chen 등(1998)도 parathion의 광분해에서도 과산화수소를 첨가할 경우 제거속도가 빨라진다고 하였다. 그 이유는 Ollis 등(1991)에 의하면 과산화수소는 전자와의 결합능력 즉, 전자수용체로서의 능력이 뛰어난 광분해속도를 증가시키는 것으로 보고되고 있으며, 또한 Okamoto 등(1985)에 의하면 과산화수소는 전자와의 결합 또는 빛에 의한 분해에 의해 직접적으로 OH radical을 생성시킴으로서 광분해속도를 증가시킨다고 보고하였다. 그러나 Chun 등(1993)은 TiO_2 를 유리관에 코팅한 반응기로 trichloroethylene(TCE)를 분해시킬 때 UV 조사시 과산화수소가 산소를 생성하여 생성된 산소가 TiO_2 표면에 부착됨으로서 TCE의 흡착을 방해하여 제거효율이 감소된다고 상반된 주장을 하였다.

3.5. pH

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

Bahnemann 등(1991)에 의하면 광촉매를 반응에 있어서 pH에 따라 TiO_2 표면의 관능기가 아래 식(18), (19)와 같이 되어 산성영역에서는 TiOH_2^+ 로 염기성영역에서는 TiO 가 주로 존재한다고 보고하였으며, 유기물 해리특성이 음전하를 띠는 경우에는 산성영역에서, 양전하를 띠는 경우는 염기성 영역에서 반응속도가 증가한다고 보고하였다.



D'Oliveira 등(1993)에 의하면 반응액의 초기 pH는 TiO_2 광촉매의 band energy뿐만 아니라 광촉매의 표면 전하를 변화시킨다고 하였고, 4-chlorophenol과 이와 비슷한 유기 화합물의 광분해속도에 있어서 pH 영향에 대하여 연구한 결과 광분해속도와 pH와의 관계는 자연조건이나 약산인 경우는 거의 일정하지만 pH 4 이하에서는 보다 천천히 분해된다고 하였으며, 염기성 조건에서는 분해가 매우 빠르게 일어난다고 보고하였다. 그렇지만 Al-Ekabi 등(1989)에 의하면 nitrophenol과 같은 화합물에 있어서 분해속도에 대한 pH의 영향은 거의 없다고 보고하였다. Kormann 등(1991)에 의하면 분해대상물질이 산성이나 염기성이냐에 따라 pH가 분해속도에 미치는 영향은 크게 다르다고 보고하였으며, TiO_2 광촉매를 이용한 광분해에서 chloroethylammonium은 pH 증가에 따라 분해속도는 증가하고, trichloroacetate은 pH 증가에 따라 분해속도가 감소한다고 보고하였다. 또한 nitrophenol의 para와 ortho 이성질체는 pH 증가에 따라 분해속도가 감소한다고 보고하였다. 그러나 천연 유기화합물은 자연적인 pH 영역에서는 pH에 크게 영향을 받지 않는다고 보고하였다. Hofstadler 등(1994)에 의하면 4-chlorophenol을 TiO_2 고정화 fused-silica glass fibers를 이용한 pH변화에 따른 실험에서 산성에서 염기성으로 진행될수록 분해율이 뛰어나다고 하였으며, 이와 같이 pH 변화에 따라 분해율이 달라지는 이유는 반도체 물질인 TiO_2 가 수용액의 계면에서 산화환원 potential, 흡착, 흡수 등의 성질들이 변하기 때문이라고 설명하였다.

Oliveira 등(1990)은 수용액의 pH를 변화시키면서 3-chlorophenol를 광분해시킨 결과 pH 9에서는 반응속도가 증가하고 pH 3.5에서는 감소되는 것을 확인하였는데, 이는 용액중의 OH 이온의 양에 따라 OH radical의 생성량이 달라지기 때문이라고 보고하였다. Peterson 등(1990)에 의하면 유기물질은 UV램프의 190 - 400 nm의 영역에서 강한 에너지 방출로 인하여 많은 유기분자끼리 전자전이 일어난다. 이러한 전자 전이들은 pH조건에 따라 그 자체의 유기분자들의 서로 다른 형태의 내부재배열(internal rearrangements)에 의하여 분해된다고 보고하였

다.

Bahnemann 등(1991)에 의하면 TiO_2 광촉매를 이용한 chloform의 광분해에 있어서 pH가 높아질수록 정전기적 인력이 커짐에 따라 표면 흡착이 용이하게 되어 반응효율이 증가하는 것이라고 보고 하였다. 田中 등(1994)은 TiO_2 분말을 이용한 trichlorophenol의 광분해에 미치는 pH의 영향에 대한 연구결과 염기성영역에서는 OH 이온에 의해 가전도띠의 양공이 포착되어 전도띠의 전자가 양공과의 재결합을 방해하여 보다 많은 OH radical이 생성되므로 결과적으로 OH radical에 의해 분해가 촉진된다고 하였다. 그리고 산성영역에서는 전도띠에 포착된 O_2 가 O_2 radical을 생성시켜 수중의 H^+ 이온과 반응하여 OH radical을 생성시켜 분해를 촉진한다고 보고하였으며, 결과적으로 trichlorophenol은 pH가 높은 경우 분해 효율이 좋다고 보고하고 있다.



III. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

광분해 대상물질은 Diazinon(D-86199 Augsburg, 98%)를 사용하였고, 광촉매로는 분말상의 TiO_2 (anatase, Degussa P-25)를 사용하였다. 이 분말상 TiO_2 입자의 평균직경은 $3.3 \mu\text{m}$ 이며 BET표면적은 $47 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 기타의 시약은 특급으로 정제없이 사용하였다.

UV램프는 CONSORT사(USA)에서 제작한 단파장 수은 램프로서 15W 254 nm(Model : E29104), 312 nm(Model : E29100), 365 nm(Model : E29105)를 사용하였다.

2 실험장치 및 방법

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

본 실험에 사용한 반응장치는 Fig. 5과 같이 회분식으로 수행하였으며, 반응액 용량은 3,000 mL로 하였고, 광원은 15W의 UV램프를 석영 재질인 유리원형관에 넣은 후 봉인 한 다음 용기 내에 장착하였다. 그리고 반응기를 은박지로 감싸 외부의 빛을 차단하였다. 이때 반응용액의 온도는 $16(\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 였으며, 초기의 반응온도를 유지하기 위하여 냉각수를 흘려주었다. 원수의 pH는 7.8정도였으며, 용존산소(DO)는 7.5 ~ 8.0 mg/L범위였다. 그리고 TiO_2 광촉매 0.5 g/L를 반응기에 넣어 충분히 혼합한 다음 1 L, 2 L, 3 L되는 지점에서 30 ml를 3회 채수하여 초순수를 넣어 500 mL로 한 다음 SS를 측정된 결과 각각 0.495 g/L, 0.495 g/L, 0.497 g/L로 조사되었으며, 거의 완전 혼합된 것을 알 수 있었다. 본 실험의 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

pH는 0.5N HNO_3 , 0.5N NaOH 로 pH 4.1, 7.8, 11.9로 조절하였다. 분석 시료는 반응기에서 일정시간 간격으로 반응기의 중간지점에서 180분까지 30 mL씩을 채취하여 분석하였고, 분해대상물질농도와 광촉매량, 파장, pH, H_2O_2 등 반응조건을 변화하면서 실험을 행하였다.

Diazinon의 잔류농도 분석실험은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 시료 30 mL를 분액여부(250 mL)에 넣어 n-헥산(잔류농약분석용)으로 추출후 회전진공농축기(BUCHI Rotavapor R- 124)를 이용하여 40℃에서 60 rpm으로 농축시킨 다음 autosampler(Varian 8200CX)가 부착된 gas chromatogrph(Varian Star 3400 CX)-Mass spectrometer(Varian SATURN 3)를 이용하여 분석하였으며, 분석 조건은 Table 2와 같다.

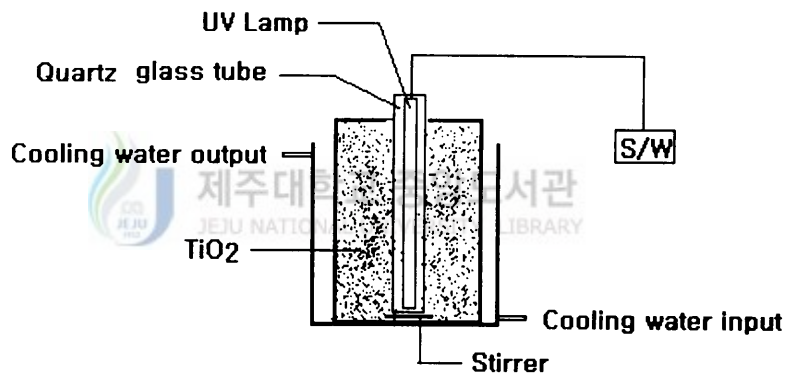


Fig. 5. Schematic diagram of the photoreactor with UV/ TiO_2 .

Table 2. Specification of experimental conditions

Items	conditions
Diazinon concentration	1 mg/L
	5 mg/L
	10 mg/L
TiO ₂ weight	0.5 g/L
	1 g/L
	2 g/L
UV lamp	254 nm
	312 nm
	365 nm
H ₂ O ₂ concentration	100 ppm
	200 ppm
pH	4.1
	7.8
	11.9

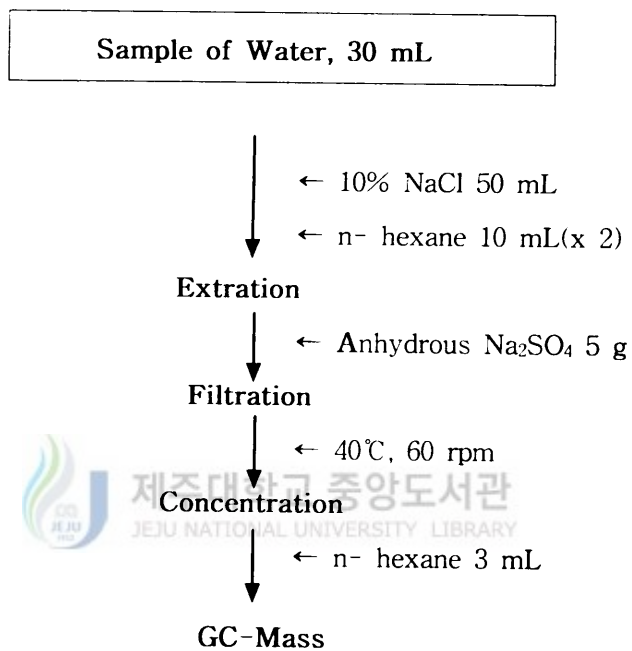


Fig. 6. Flow chart of experimental procedure for the analysis of diazinon in water.

Table 3. The operating condition of autosampler, gas chromatograph and mass spectrometer

GC Autosampler(Vairan 8200Cx)	
Syringe needle	10 $\mu\ell$
Sample vial	2 ml
Sample injection	1 $\mu\ell$
Gas chromatograph	
Column	30 meter DB-5MS 0.25 mmID, 0.25 μm film thickness
Head pressure	10 psi
Carrier gas	He(99.999%)
Transfer Line temperature	240 $^{\circ}\text{C}$
Column program	80 $^{\circ}\text{C}$, hold 3 min ; 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 250 $^{\circ}\text{C}$; 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 300 $^{\circ}\text{C}$, hold 10 min
Injector program	80 $^{\circ}\text{C}$, 55 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 300 $^{\circ}\text{C}$, hold 11 min
Mass spectrometer	
Manifold temperature	240 $^{\circ}\text{C}$
Scan rate	1.0 sec/san
Fil/Mult deley	10 min
Background mass	39 μ until run end
Mass range	45 ~ 540 m/z until run end

3. 공시험 (Blank test)

공시험은 빛을 차단하여 실험하였으며, 그 결과는 Table 4에 나타내었다.

Diazinon의 초기 농도 5 mg/L에서 pH를 4.1, 7.8, 11.9로 조절하여 TiO₂나 H₂O₂를 첨가하지 않고 실험한 결과 12시간 후의 분해율은 각각 2.6%, 2.2%, 2.1%로 조사되었다. 또한 pH 7.8에서 TiO₂ 1 g/L을 넣은 후 12시간 후 분해율은 2.8%로 나타났으며, H₂O₂ 200 mg/L을 첨가시 12시간 후의 분해율은 5.9%로 조사되었다. 그리고 TiO₂ 1 g/L과 H₂O₂ 200 mg/L을 첨가시후 12시간 후의 분해율은 6.2%로 조사되었다.

Table 4에서 알 수 있듯이 각 조건에서 12시간 후의 diazinon의 분해율은 2.1 ~ 6.2%의 낮은 분해율을 보였다.

Table 4. Degradation ratio of diazinon in the dark reaction with the amendment of H₂O₂ and/or TiO₂

(Co: 5 mg/L, TiO₂ : 1 g/L, H₂O₂ : 200 mg/L)

Additive	Degradation ratio of Diazinon(%)		
	6hr	12hr	
no addition	pH 4.1	2.3	2.6
	pH 7.8	1.8	2.2
	pH 11.9	1.7	2.1
TiO ₂ only	pH 7.8	1.9	2.8
H ₂ O ₂ only	pH 7.8	3.7	5.9
TiO ₂ + H ₂ O ₂	pH 7.8	3.8	6.2

IV. 결과 및 고찰

TiO₂ 광촉매 반응에 의한 diazinon의 분해과정에 영향을 미치는 인자 즉, diazinon의 초기농도, 광촉매의 양, UV 파장 및 초기 pH, 산화제(H₂O₂) 등 반응조건에 따른 광분해능과 각 조건에서의 반응속도상수에 대하여 구하였다.

1. Diazinon 초기농도의 영향

일반적으로 수중의 오염물의 처리에 있어서는 오염물의 초기농도가 중요한 요소로 작용하게 된다.

TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 diazinon의 초기농도가 반응에 미치는 영향에 대한 연구결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 (a), (b), (c)는 TiO₂ 촉매량의 각각 0.5 g/L, 1 g/L, 2 g/L에서의 diazinon의 초기 농도에 따른 분해율을 나타낸 것으로 초기 농도가 낮을수록 빨리 분해되는 것을 알 수 있다. 그림 7의 (a)에서 보면 초기농도가 1 mg/L일 때는 반응시간 150분만에 완전 분해되었으며, 5 mg/L와 10 mg/L에서는 반응시간 180분 동안 94%, 91%의 분해율을 보였다. 그림 7의 (b), (c)를 보면 초기농도가 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L 일 때 각각 반응시간 120분, 130분, 140분만에 완전히 분해되었다.

이러한 연구결과는 Chen 등(1998)에 의한 4-nitrophenol, Matthews 등(1987)에 의한 salicylic, D'Oliveira 등(1991)에 의한 chlorophenol, Okamoto 등(1985)에 의한 phenol, 이 등(1998)에 의한 니트로페놀의 광촉매 분해반응에서도 초기 농도가 낮을수록 분해율이 증가한다는 연구결과와 일치하였다.

광촉매 반응에서 초기 농도의 영향에 대한 영향은 식(7)와 같이 나타 낼 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_r K}{(1 + K C_0)} \quad (7)$$

(7)와 같은 관계식으로부터 반응물의 초기 농도 C₀가 감소할수록 반응속도 상수 k_{obs}는 증가한다는 것을 알 수 있다. 반응속도상수는 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

이러한 결과로부터 광촉매 반응을 이용하여 미량의 오염물질을 효과적으로

분해처리 할 수 있을 것으로 사료된다.

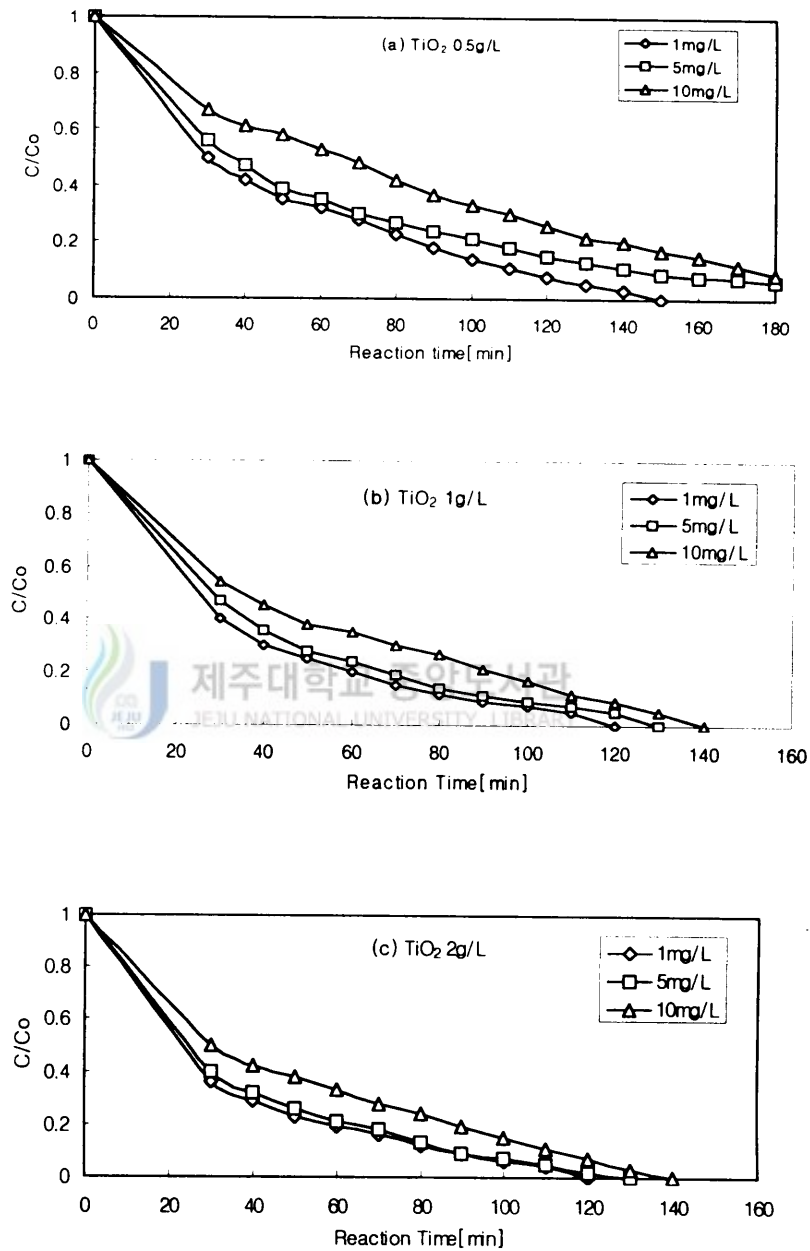


Fig. 7. Effect of initial diazinon concentration on the photocatalytic degradation : UV wavelength: 254 nm, Temp.: 16°C, pH : 7.8.

2. TiO₂ 광촉매량의 영향

TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 광촉매량이 반응에 미치는 영향에 대한 연구결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 (a), (b), (c)는 diazinon의 초기 농도 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L에서의 반응시간에 따른 분해율을 나타낸 것으로서 그림에서 보듯이 광촉매량이 증가할 수록 반응속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. Diazinon의 초기농도가 1 mg/L일 때 광촉매량이 0.5 g/L에서는 반응시간 150분만에 완전히 분해되었으며, 1 g/L, 2 g/L에서는 반응시간 120분만에 완전히 분해되었다. Diazinon의 초기농도가 5 mg/L일 때 광촉매량이 0.5 g/L에서는 반응시간 180분동안 94%의 분해율을 보였으며, 1 g/L, 2 g/L에서는 반응시간 130분만에 완전히 분해되었다. Diazinon의 초기농도가 10 mg/L일 때 광촉매량이 0.5 g/L에서는 반응시간 180분동안 91%의 분해율을 보였으며, 1 g/L, 2 g/L에서는 반응시간 140분만에 완전히 분해되었다. 그림에서 보듯이 광촉매량의 증가에 따라 반응속도는 크게 나타났지만 TiO₂ 촉매량이 1 g/L와 2 g/L에서의 분해속도가 차이는 적게 나타났다.

이러한 결과는 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 촉매량 증가에 의해서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다는 Herrmann 등(1993)의 보고와 일치하였고, 낮은 광촉매 농도에서는 반응기에 조사하는 빛에 대한 이용율이 감소하므로 반응속도가 낮아진다는 Turchi 등(1989)의 보고와 유사하였다.

본 연구에서는 촉매의 양이 증가에 따라 공급되는 광에너지를 보다 많이 흡수 할 수 있고, 또한 반응물의 촉매상에서 반응 할 수 있는 가능성이 커지므로 반응속도가 증가한 것으로 사료된다. 또한 광촉매량 1 g/L, 2 g/L에서 비슷한 광분해효율을 보이는 것은 이미 반응에 필요한 충분한 촉매상의 site가 존재하기 때문으로 사료된다.

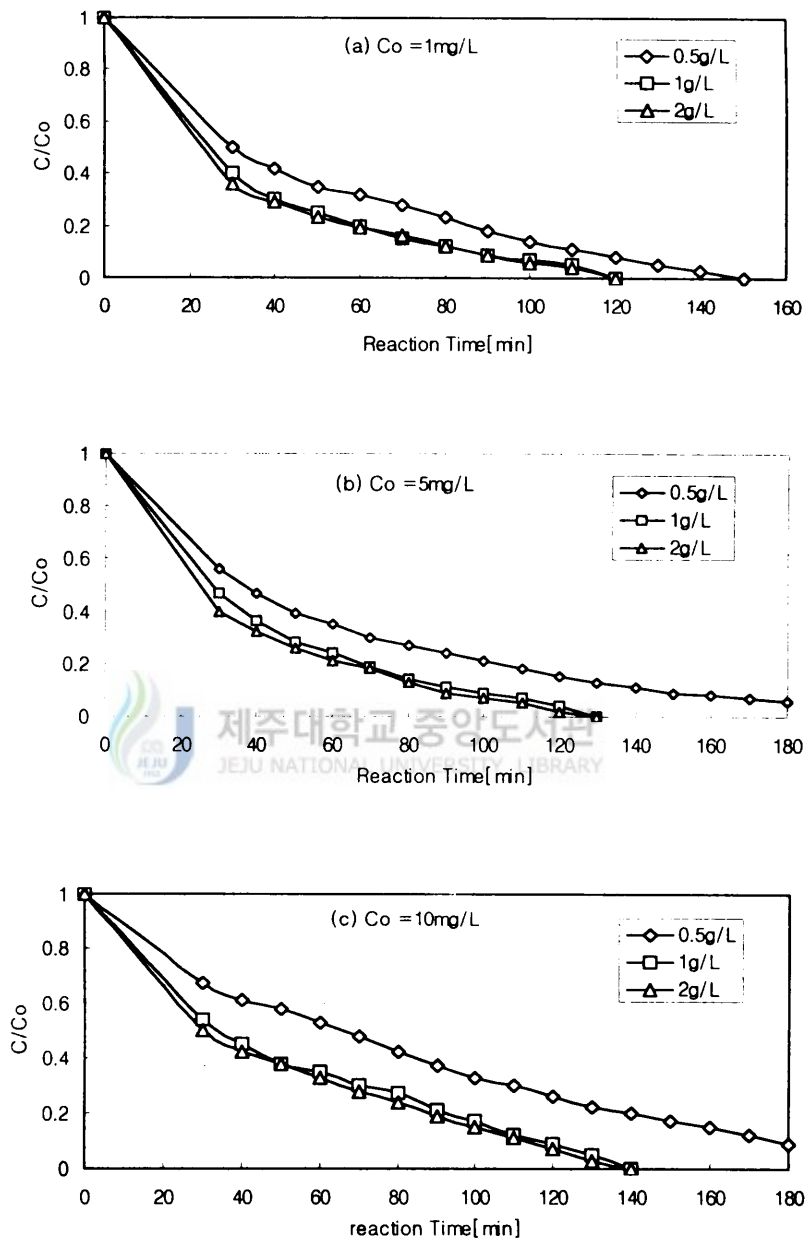


Fig. 8. Effect of TiO_2 photocatalyst weight on the photocatalytic degradation of diazinon: UV wavelength: 254 nm, Temp.: 16°C , pH : 7.8.

3. UV 파장에 따른 영향

UV 파장이 광분해 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 TiO_2 의 양을 1 g/L로 하고 diazinon의 초기농도 1, 5, 10 mg/L에 대해 UV 파장을 254 nm, 312 nm, 365 nm로 변화시키기에 따른 광분해율을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9의 (a), (b), (c)는 TiO_2 와 UV 조사시 Diazinon의 초기 농도 1 mg/L, 5 mg/l, 10 mg/L에서의 각각의 광분해율을 나타낸 것이다. Fig. 9의 (a)에서 보면 초기농도가 1 mg/L일 때 254 nm에서는 반응시간 120분만에, 312 nm에서는 반응시간 160분만에 완전히 분해되었다. 365 nm에서는 반응시간 180분동안 98%의 분해율을 보였다. Fig. 9의 (b)를 보면 초기농도가 5 mg/L일 때 254 nm에서는 반응시간 130분만에 완전히 분해되었으며, 312 nm와 365 nm에서는 반응시간 180분동안 각각 95%, 84%의 분해율을 보였다. Fig. 9의 (c)를 보면 초기농도가 10 mg/L일 때 254 nm에서는 반응시간 140분만에 완전히 분해되었으며, 312 nm와 365 nm에서는 반응시간 180분동안 각각 89%, 81%의 분해율을 보였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 광분해 속도는 254 nm 파장에서 반응속도가 가장 크게 나타났으며, UV 파장별로 보면 254 nm > 312 nm > 365 nm 순으로 반응속도가 감소함을 알 수 있었다. 즉 UV 파장이 짧을수록 반응속도가 큼을 알 수 있다. 이러한 연구결과는 Pichat 등(1991), Kormann 등(1991), Cunningham 등(1994), Okamoto 등(1994), Stafford 등(1995), Bunce 등(1989)의 광촉매 반응에서의 연구결과와 일치하였다.

이러한 결과는 양자수율의 관점에서 설명할 수 있는 데 광에너지가 클수록 TiO_2 표면의 전자와 정공 생성을 활발하게 하여 OH radical과 $\text{O}_2 \cdot$ 의 생성을 촉진하고, 또한 광에너지에 따라 OH radical 생성조건이 결정되므로 광에너지가 큰 짧은 파장일 수록 반응에 유리하다고 사료된다.

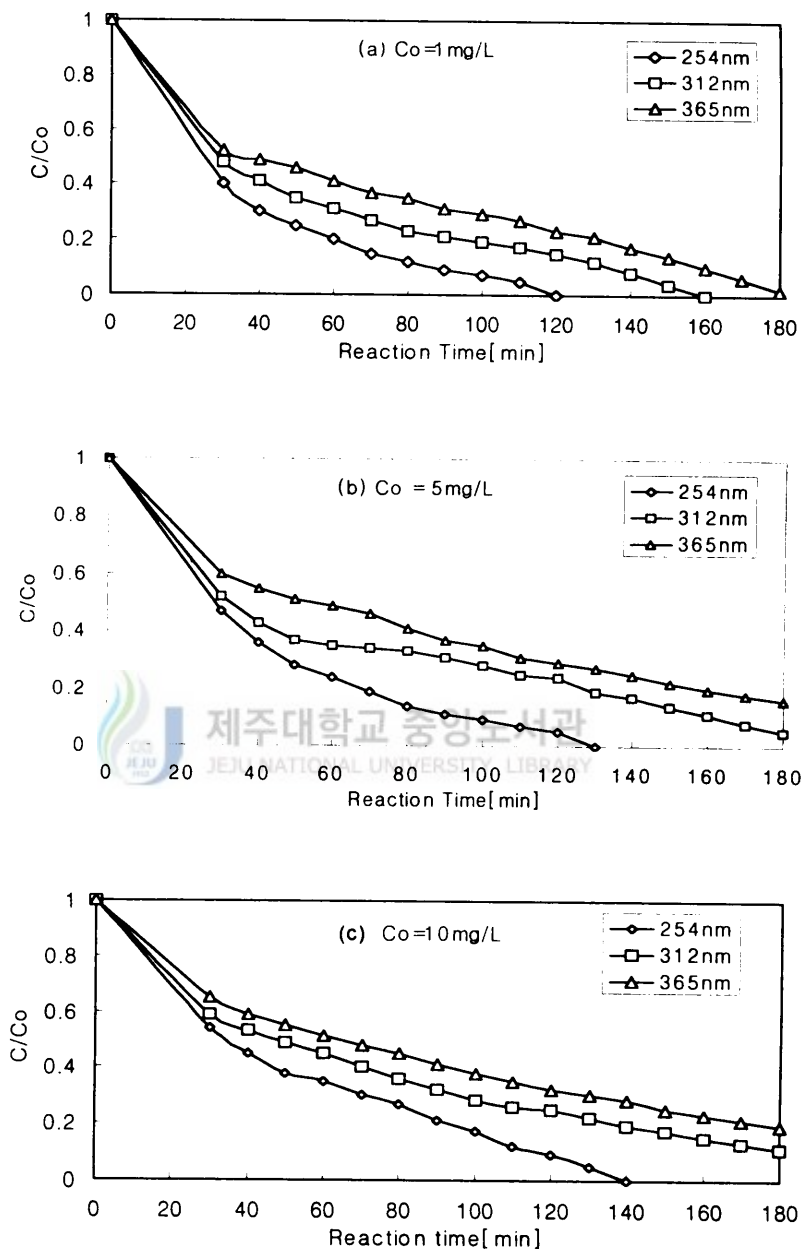


Fig. 9. Effect of UV wavelength on the photocatalytic degradation of diazinon: $TiO_2(P-25)$: 1 g/L , Temp : 16°C , pH : 7.8.

4. H₂O₂의 영향

TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 과산화수소가 반응에 미치는 영향에 대한 연구 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10의 (a), (b)는 과산화수소 첨가량을 100 ppm, 200 ppm 첨가했을 때의 분해율을 나타낸 것이다. Fig. 10의 (a)는 과산화수소를 100 ppm 첨가했을 때의 분해율을 나타낸 것으로 UV공정과 UV/H₂O₂ 공정에서는 반응시간 180분 동안 73%, 80%의 분해율을 보였다. 그리고 TiO₂/UV 공정과 TiO₂/UV/H₂O₂ 공정에서는 각각 반응시간 130분, 110분만에 완전히 분해되었다. Fig. 10의 (b)를 보면 UV/H₂O₂ 공정에서는 반응시간 180분 동안 88%의 분해율을 보였고, TiO₂/UV/H₂O₂ 공정에서는 반응시간 100분만에 완전히 분해되었다. 그림에서 알 수 있듯이 공정별로 보면 과산화수소를 첨가하였을 때가 전반적으로 반응속도가 증가함을 할 수 있었다.

이러한 연구결과는 Ollis 등(1991), 전(1995), 이 등(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. 따라서 광촉매를 이용한 diazinon의 광분해에 있어서 중요한 역할을 하는 OH radical을 생성하는데 과산화수소가 효과적이라 사료되며, 광촉매와 과산화수소를 함께 사용함으로써 보다 빠르게 diazinon을 분해 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

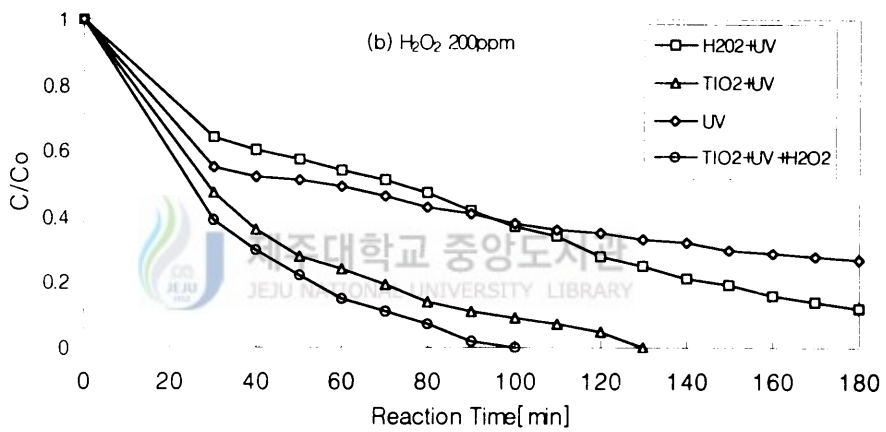
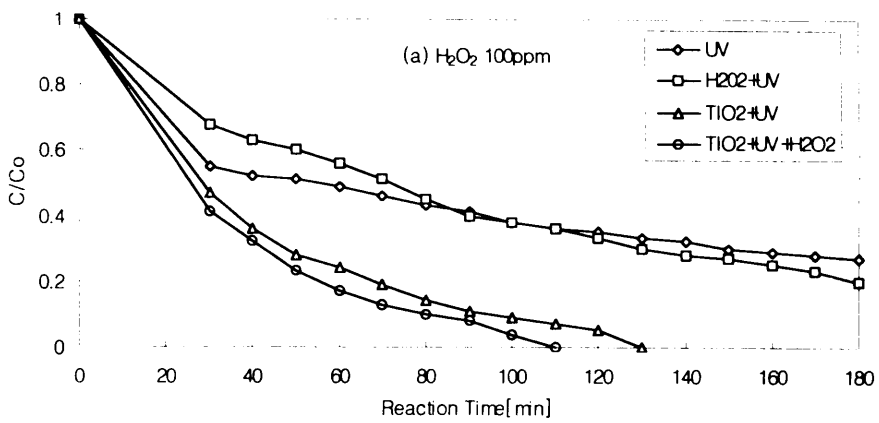


Fig. 10. Effect of H_2O_2 on the photocatalytic degradation of diazinon
: Co: 5mg/L, TiO_2 (P-25): 1g/L, UV wavelength 254 nm, Temp: 16°C,
pH : 7.8.

5. 초기 pH의 영향

TiO₂ 광촉매 반응에서 초기 pH가 광분해 반응에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 알 수 있듯이 반응 초기 pH가 4.1, 7.8, 11.9 일 때 각각 반응시간 150분, 130분, 120분만에 완전히 분해되었다.

Fig. 11에서 보듯이 pH가 증가할수록 즉 산성에서 염기성쪽으로 갈수록 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 연구 결과는 Hofstadler 등(1994)의 4-chlorophenol, Oliveira 등(1990)의 3-chlorophenol, Edmondo 등(1997)의 carbaryl, 양 등(1995)의 유기인계화합물 광분해 반응의 실험결과인 산성조건보다는 염기성조건에서 분해속도가 증가한다는 결과와 일치하였으며, 반응용액의 pH가 높은 영역에서는 OH⁻ 이온의 농도가 높으므로 TiO₂ 입자표면에서의 OH⁻ 이온의 흡착량이 증가하게 되고, 따라서 OH radical의 생성량이 많아져 제거 효율이 증가하게 된 것으로 사료된다. 또한 Bahnemann 등(1991)과 같이 pH가 높아질수록 정전기적 인력에 따라 TiO₂ 표면에 흡착이 용이하게 되어 반응효율이 증가하는 것으로 사료된다.

본 실험에서 반응시간 동안 pH를 측정할 결과 pH 변화는 거의 없었다. 하지만 田中 등(1994)에 의하면 트리클로로페놀의 광분해에서는 초기 pH가 3.6 일 때는 반응시간에 따라 증가하고, pH 6.8, 7.4, 8.6에서는 반응시간에 따라 변화가 없고, pH 10.2에서는 반응시간에 따라 감소하였다고 보고하였다. 또한 한국에너지기술연구소(1996)의 PCE의 광분해에서 초기 pH가 9일 때 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소한다고 하였는데, 이는 촉매표면에 흡착된 물분자가 촉매표면에서 존재하는 정공과 반응하여 H⁺ 및 OH radical을 생성하는데 생성된 OH radical이 유기물질과 반응하여 감소하게 되어 상대적으로 H⁺ 이온이 많아져서 pH가 감소하게 된 것이라 하였다. 그러나 본 연구에서 pH 변화가 없는 것은 그림 4의 정공 반응(Positive hole Reaction)과 전자 반응(Electron Reaction)에 의하여 생성되고, 소비되는 H⁺, OH⁻, H₂O₂, OH radical 반응 메카니즘 때문에 변화가 없는 것이 아닌가 사료된다.

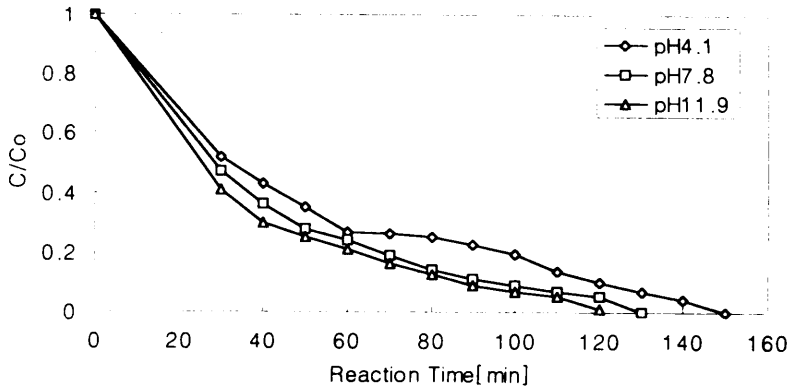


Fig. 11. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of diazinon : Co : 5mg/L, TiO₂(P-25) : 1 g/L, UV wavelength: 254 nm, Temp : 16°C.

6. 광분해에 따른 Kinetic식의 유도

일반적으로 TiO_2 광촉매 분해반응은 1차반응속도식과 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식을 따른다고 보고되고 있다.

1차 반응속도식은 식(2)과 같이 나타낼 수 있고, Langmuir- Hinshelwood 반응속도식은 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = - k_{obs} t \quad (2)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = - kt \quad (6)$$

따라서 식(2)과 식(6)식에 의하여 시간 t 의 함수로 $\ln [C] / [C_0]$ 를 그리면 기울기 $-k_{obs}$ 와 $-k$ 를 가지는 직선의 된다.

Fig. 12 - 16은 각 반응조건에서 Diazinon의 반응속도상수를 구하기 위하여 시간 t 와 $\ln [C] / [C_0]$ 의 함수로 나타낸 것이다.

그림에서 보면 TiO_2 0.5 g/L에서는 diazinon의 초기농도 10 mg/L에서는 1차 반응속도식을 따랐으며, 1 mg/L, 5 mg/L에서는 Langmuir- Hinshelwood 반응속도식을 따랐다. 또한 TiO_2 1 g/L에서는 diazinon의 초기농도 1 mg/L, 5 mg/L에서는 1차 반응속도식을 따랐으며, 10 mg/L에서 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식을 따랐다. 그리고 TiO_2 2 g/L에서는 diazinon의 초기농도 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L에서 Langmuir- Hinshelwood 반응속도식을 따랐다.

Matthews 등(1990), Al-Ekabi 등(1989)에 의하면 분해 물질의 농도가 높을 때, TiO_2 표면의 모든 반응성 촉매의 자리가 분해물질의 입자에 의하여 점유되기 때문에 광분해 효율은 유용한 촉매의 sites에 의하여 제한되므로 인하여 반응속도식은 1차 반응을 따른다고 보고하였다. 또한 분해물질이 농도가 낮을 때는 광분해율은 농도에 비례하며, 이 반응은 TiO_2 와 같은 반도체 표면에서 확산되는 정공에 의하여 제한됨으로서 반응속도식은 유사1차반응을 따른다고 보고하였다. 본 실험결과에 의하면 낮은 기질의 농도에서는 초기광분해 시간에 따라 기질농도가 감소되는 유사1차반응속도식을 따르고, 높은 기질의 농도에서

는 대부분 1차반응속도식을 따랐다. 그러나 분해물질의 고농도인 경우 반응시간의 경과함에 따라 농도가 감소하므로 유사일차 반응의 농도범위에 일치하기 때문에 곡선으로 변환되는 형태를 보였다. 수용성 유기오염물의 광분해에서 분해물질의 고농도인 경우 반응시간의 경과함에 따라 농도가 감소하므로 유사일차 반응의 농도범위에 일치하기 때문에 곡선으로 변환되는 형태를 보인다는 김(1998)의 보고와 유사하였으며, 이는 분해시간의 지남에 따라 광촉매능의 감소와 용존산소가 감소함에 따라 광분해 효율이 감소하기 때문으로 사료된다..

연구결과 분해물질들에 대해 pseud-first order rate의 적용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 각 반응 조건에서의 반응속도상수 k 는 거의 비슷한 값을 보였다. 그러나 UV 파장이 짧을수록 반응속도상수가 커지는 것을 알 수 있었다. 그리고 UV/TiO₂(1 g/L) 공정과 UV 공정에서 diazinon의 초기 농도가 5 mg/L일 때, 파장 254 nm에서 반응속도상수 k 는 각각 0.0252 min⁻¹, 0.006 min⁻¹, 312 nm에서는 0.0104 min⁻¹, 0.0055 min⁻¹로 나타났으며, 365 nm에서의 반응속도상수 k 는 각각 0.0092 min⁻¹, 0.004 min⁻¹로 조사되었다.



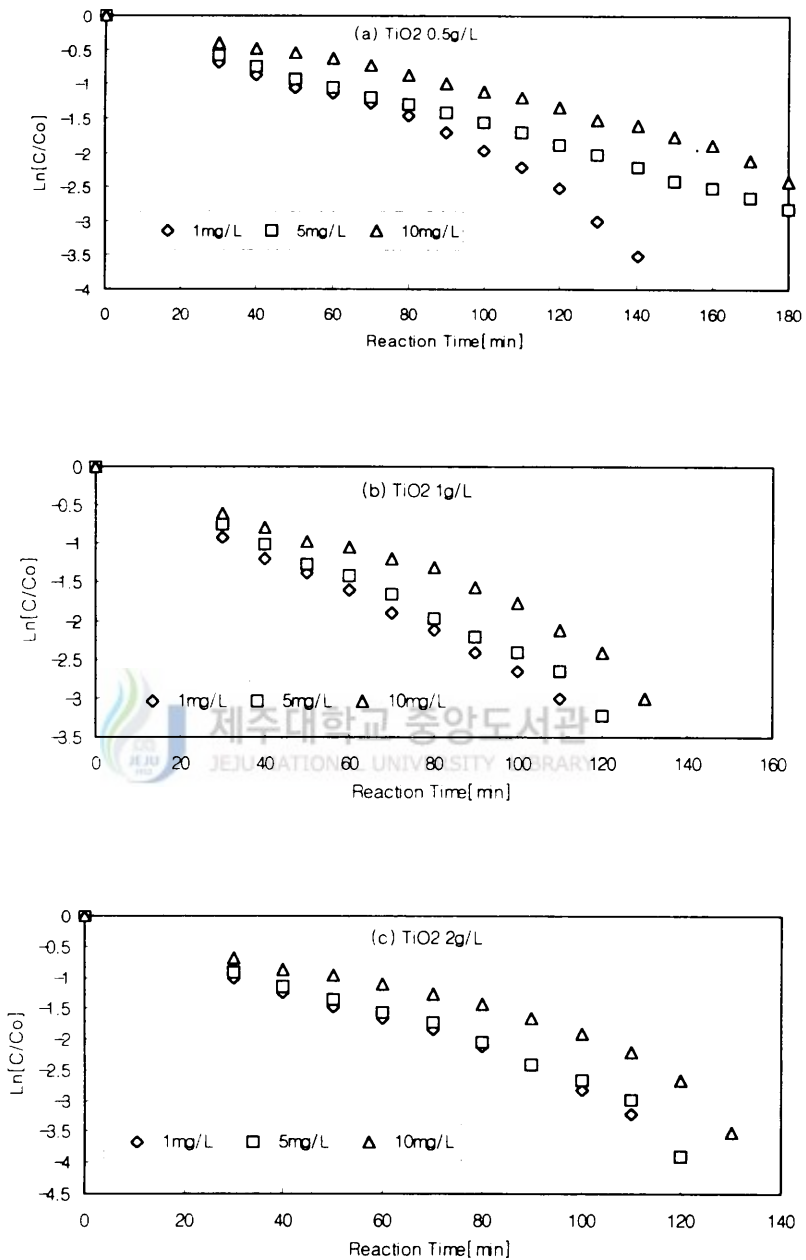


Fig. 12. Pseudo - first - order plots of diazinon in various initial concentration on the photocatalytic degradation :

UV wavelength : 254 nm, Temp.: 16°C, pH : 7.8.

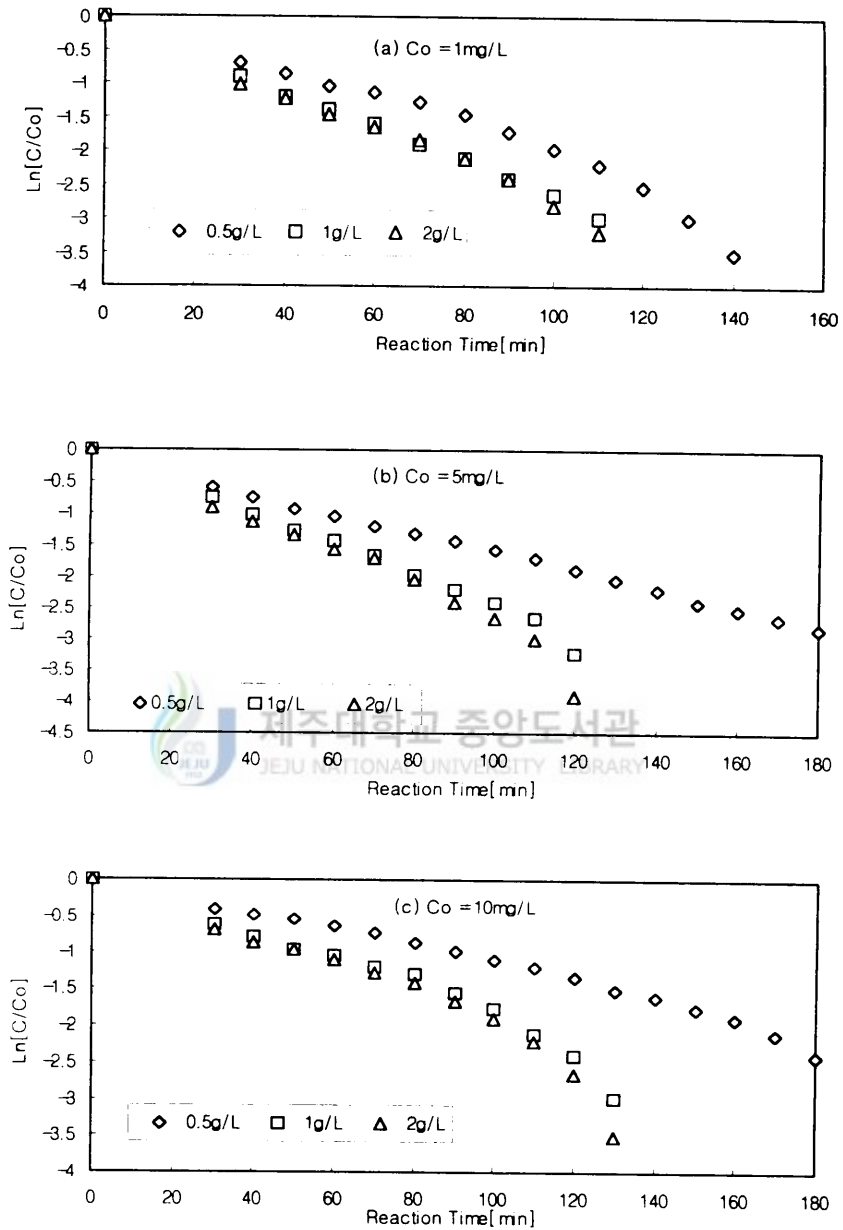


Fig. 13. Pseudo - first - order plots of diazinon in various initial concentration of TiO_2 on the photocatalytic degradation : UV wavelength : 254 nm, Temp : 16°C, pH : 7.8.

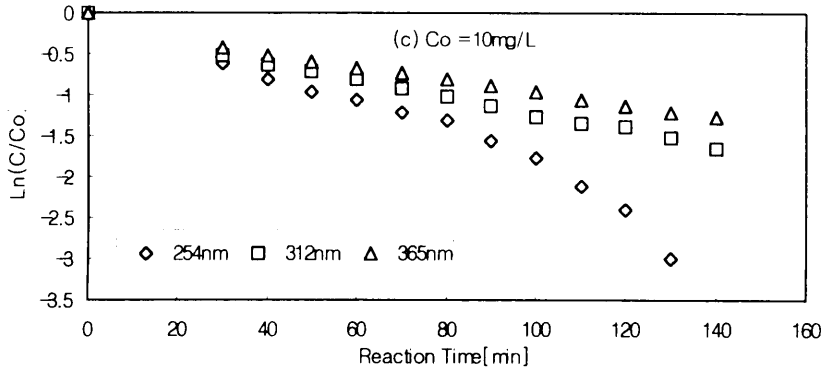
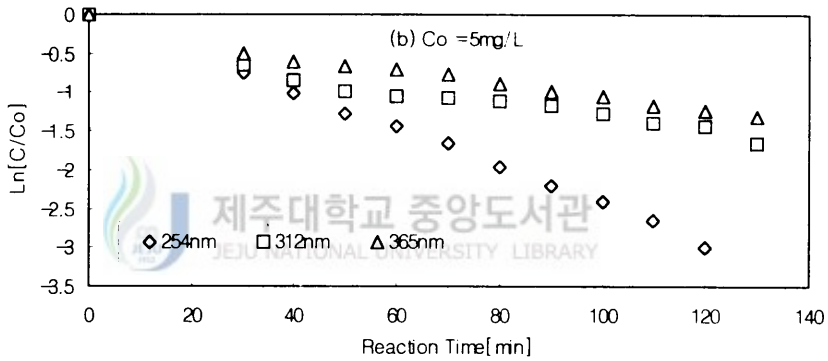
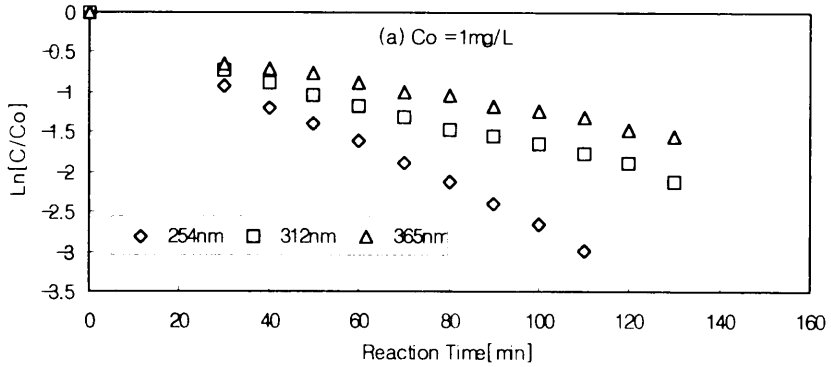


Fig.14. Pseudo - first - order plots of diazinon in various UV wavelength on the photocatalytic degradation :

$\text{TiO}_2(\text{P-25}) : 1\text{g/L}$, Temp : 16°C , pH : 7.8.

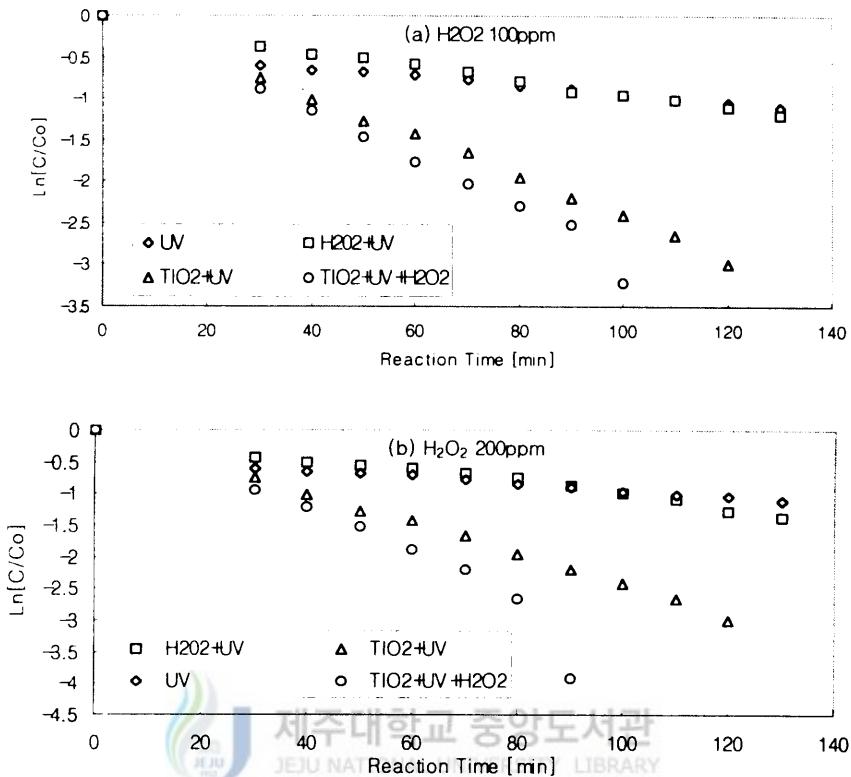


Fig. 15. Pseudo - first - order plots of H_2O_2 on the photocatalytic degradation of diazinon : C_0 : 5mg/L, $TiO_2(P-25)$: 1g/L, UV wavelength : 254 nm, Temp. : 16°C, pH : 7.8.

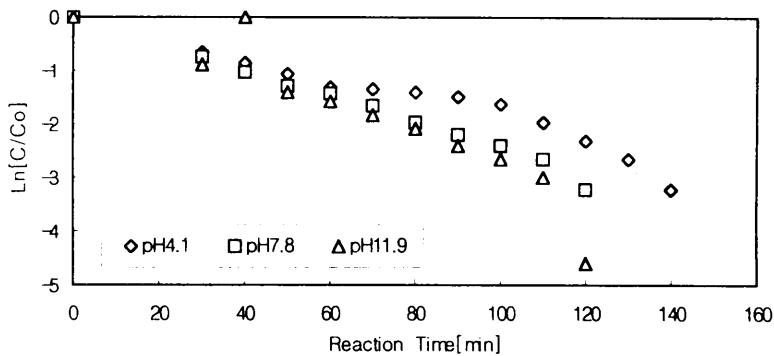


Fig. 16. Pseudo - first - order plots of diazinon in various pH on the photocatalytic degradation : C_0 : 5mg/L, $TiO_2(P-25)$: 1g/L, UV wavelength : 254 nm, Temp.:16°C.

V. 결 론

분말상의 TiO_2 광촉매를 이용하여 diazinon의 광분해 반응에 영향을 미치는 인자 즉, diazinon의 초기농도, 광촉매의 양, UV 파장 및 초기 pH, H_2O_2 등 반응 조건에 따른 광분해능과 각 조건에서의 반응속도상수를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Diazinon의 초기농도가 감소할수록 분해율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, TiO_2 1 g/L에서 초기농도가 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L 일 때 각각 반응시간 120분, 130분, 140분만에 완전히 분해되었다.

2. TiO_2 광촉매량이 증가에 따른 diazinon의 광분해 실험 결과 광촉매량이 증가할수록 분해속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었으나, 촉매량이 1 g/L와 2 g/L에서는 분해속도 차이는 거의 없었다. 즉 diazinon의 초기농도가 5 mg/L 일 때 TiO_2 의 양이 0.5 g/L에서는 반응시간 180분 동안 94%의 분해율을 보였으며, 1 g/L, 2 g/L에서는 반응시간 130분만에 완전히 분해되었다.

3. UV 파장의 변화에 따른 diazinon의 분해속도는 254 nm > 312 nm > 365nm 순으로 나타났으며, TiO_2 1 g/L, diazinon의 농도 5 mg/L일 때 254 nm에서는 반응시간 130분만에 완전히 분해되었으며, 312 nm와 365 nm에서는 반응시간 180분동안 각각 95%, 84%의 분해율을 보였다.

4. 과산화 수소를 첨가하였을 때가 반응속도가 증가하였고, pH가 증가할수록 즉 산성영역에서 염기성영역으로 갈수록 diazinon의 분해 속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다.

5. Diazinon의 광촉매 분해는 1차 반응속도식과 유사1차반응속도식에 의존하였다. 그리고 UV/ TiO_2 (1g/L) 공정과 UV 공정에서 diazinon의 초기 농도가 5mg/L일 때, 파장 254 nm에서 반응속도상수 k는 각각 0.0252 min^{-1} , 0.006

min^{-1} , 312 nm에서는 0.0104 min^{-1} , 0.0055 min^{-1} 로 나타났으며, 365 nm에서의 반응속도상수 k 는 각각 0.0092 min^{-1} , 0.004 min^{-1} 로 조사되었다.



VI. 참고 문헌

- 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해 반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, Vol. 17, No. 3, 283-294
- 김문찬, 이철규, 남기창, 1999. UV-TiO₂계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처리, 대한환경공학회지, Vol. 21, No. 2, 297-304
- 김병희, 고광호, 손태훈, 1993, 성문이화학사전, 교육서관, 976
- 김삼혁, 1998, 광촉매를 이용한 수용성 유기오염물의 광분해, 석사학위논문, pp 22, 27, 50
- 김성준, 문정의, 1997, 전기응집 및 UV/TiO₂/ H₂O₂ 시스템을 이용한 매립지 침출수 처리, 대한환경공학회지, Vol. 19, No. 3, 391-402
- 김종향, 남동춘, 김병관, 1996, TiO₂ 고정화 지지체를 이용한 Chlorothalonil의 광분해, J. of Korean Ind. & Eng. chemistry, Vol. 7, No. 4, 750-756
- 박훈수, 강준원, 1999, 오존산화에 의한 상수원수중 농약류 및 오염물질의 제거, 대한환경공학회지, Vol. 21, No. 5 907-920
- 설용건, 이태규, 1995, 광촉매에 의한 환경정화, 촉매, 11, 58-68
- 신항식, 임재립, 1995, 고급산화법을 이용한 TCE 함유 폐수의 처리(I), 대한환경공학회지, Vol. 17, No. 11, 1079-1088
- 신항식, 임재립, 1995, 고급산화법을 이용한 TCE 함유 폐수의 처리(II), 대한환경공학회지, Vol. 17, No. 12, 1189-1198
- 양종규, 김종향, 김병관, 1995, TiO₂로 지지된 제올라이트를 이용한 유기인계 살충제의 광분해, 대한환경공학회지 Vol.17, No.12, pp.1279~1288
- 윤경준, 김종향, 김병관, 1996, TiO₂고정화 sea sand를 이용한 유기염소계 화합물의 광분해, 대한환경공학회지 Vol.18, No.7, pp.879~888
- 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998, TiO₂ 광촉매를 이용한 니트로페놀의 광분해, 대한환경공학회지 Vol.20, No.11, pp.1~12
- 이서래, 김용화, 이미경, 1995, 수질중의 농약잔류 허용기준 설정을 위한 근거자

- 료, Korean J. Environ. Aggric. Vol. 14, No. 3, 351-373
- 이서래, 한 대성, 이미경, 1996, 골프장의 농약잔류 허용기준 설정을 위한 자료, Korean J. Environ. Aggric. Vol. 15, No. 2, 262-272
- 이승환, 이두행, 양범승, 1990, 신농약, 향문사. pp 262
- 전희동, 1994, 유리에 코팅한 이산화티타늄 상에서 트리클로로 에틸렌의 광분해, 대한환경공학회지, Vol. 16, No. 4, 497-504
- 전희동, 1996, TiO₂ 광촉매를 이용한 고도산화처리기술, 대한환경공학회지, Vol.16, No. 7, 809-818
- 한국에너지기술연구소, 1996, 태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발, 과학기술처, pp 33
- 환경부, 1994, 농약잔류량 시험방법, pp 10 -13
- 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, Vol.36 No.10, 851-857
- 久永 輝明, 源田 賢二, 山中 啓一. 1987, 水處理 技術, 28, 445
- 西田 繼, 大垣眞一郎, 1994, 二酸化チタンを用いた芳香族化合物の光觸媒反應. 用水と廢水, Vol.36 No.10, 858-862
- 日高 久夫, 趙 進才, 野原 香代, 1994, 二酸化チタンを用いた界面活性劑の光分解. 用水と廢水, Vol.36 No.10, 863-870
- 田中 修三, Uttam K. Saha. 1994. 二酸化チタンを用いたトリクロロフェノールの光觸媒分解に及ぼすpHの影響. 用水と廢水, Vol.36 No.10, 883-888
- 田中 啓一, 1988. 半導體の光觸媒作用を活用いた水溶液の有機化學物質の 處理技術. 用水と廢水, Vol.30, No.10, 943-947
- 田中 啓一, 1994. 半導體觸媒を用いた揮發性有機鹽素化合物の 光分解. 用水と廢水, Vol.36, No.10, 871-876
- 村林 眞行, 岡村 和雄, 1994, 固定化光觸媒を用いた有機化學物質の 分解, 用水と廢水, Vol.36, No.10, 877-882
- AL-Ekabi H. and Serpone N., Pelizzetti E., Minero C., Fox M. N., and

- Draper R. B., 1989, Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis, Langmuir 5, 250
- Augugliaro, V., et. al, 1991, Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in aqueous TiO₂ dispersion, Appl., Catalysis, 69, 323-340
- Bahnmann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., 1991, Solar Energy Material, 24, 564 - 583
- Blake, D.M., et. al., 1991, Kinetic and mechanistic overview of TiO₂-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution, Solar Energy Material, Vol. 24, 584-593
- Borgarello, E., Kiwi, J., 1981, Sustained water Cleavage by Visible light, J. Am. Chem. Soc., 103, 6324-6329
- Bunsho Ohtani, Yoshimasa Ogawa, and Sei-ichi Nishimoto, 1997, Photocatalytic Activity of Amorphous, J.Phys.Chem.Vol. 101, No. 19, 3746-3752
- C. Kormann, D. W. Bahnmann, M. V. R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other Organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Tech, Vol. 25, 494-500
- Dingwang Chen and AJAY K. Ray. 1998. Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ Suspension, Wat. Res. Vol. 32, No. 11, 3223 - 3234
- D'Oliveira, J-C., Al-Sayyed, G. and Pichat, P., 1990, Photodegradation of 2-and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions, Environ.Sci.Technol.Vol. 24, No. 7, 990-996
- Edrondo Pramauro, Alessandra Bianco Prevot, Marco Vincenti, and Giovanna Brizzolesi, 1997, Photocatalytic Degradation of Carbaryl in Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspensions", Environ.Sci.Technol.Vol. 31, No. 11, 3126~3131
- Edrondo Pramauro, Marco Vincenti, Vincenzo Augugliaro and Leonardo

- Palmisano, 1993, Photocatalytic Degradation of Monuron in Aqueous TiO_2 Dispersions, *Environ.Sci.Technol.* 27, 1790~1795
- Fox, M. A. and Dulay, M. T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93, 341-357
- Frank, S. N. and Bard, A. J., 1977, Heterogeneous photocatalytic oxidation of Cyanide and sulfite in Aqueous solutions at semiconductor powders, *J. Phys. Chem.*, 94, 8222-8226
- Futoshi Sunada and Adam Heller, 1998, Effects of Water, Salt Water, and Silicone Overcoating of the TiO_2 Photocatalyst on the Rates and products of Photocatalytic Oxidation of Liquid 3-Octanol and 3-octanone, *Environ. Sci. Technol.* 32, 282-286
- G. Al-sayyed, J. C. D'Oliveira, and P. Pichat, 1991, Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, *J. Photochem. Photobiol.* Vol. 85, 218-223
- Glaze, W. H., et al., 1984, Pilot scale evaluation of photolytic ozonation for trihalomethane precursor removal., Report of cooperative Agreement CR-808825, U.S. EPA, Municipal Environ. Res. Lab., Cincinnati, OH.,
- Glaze, W. H., Kenneke, J. F. and Ferry, J. L., 1993, Chlorinated byproducts from the TiO_2 - mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 27, No. 1, 177-184
- Haarstrick, A., Kut, O. M, and Heinzle, E., 1996. TiO_2 -assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor, *Environ. Sci. Technol.* 30, 817-872
- Shuzo Tanaka, Hani Gupta, 1995, Photocatalytic Mineralisation of perchloroethylene using Titanium dioxide, *Wat. Sci. Tech.* Vol. 31, No. 9, 47-54

- Herrmann, J. M., Guillard, C. and Pichat, P., 1993, Heterogeneous Photocatalysis : An Emerging Technology for Water treatment, Catal. Today, 17, 7-20
- Jincai Zhang, Hisao Hidaka, Ezio Pelizzetti, and Nick, Serpone, 1992, Photodegradation of Surfactants. 8. Comparison of Photocatalytic Processes between Anionic Sodium Dodecylbenzenesulfonate and Cationic Benzyl dodecyl dimethyl ammonium Chloride on the TiO_2 Surface, J. Phys. Chem. Vol. 96, No. 5, 2226~2230
- Hofstadler, K., et. al., 1994, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO_2 Immobilized on Fused-Silica Fiber: Photomineralization of 4-Chlorophenol, Environ. Sci. Technol. Vol. 28, No. 4, 670-674
- Hussain Al-Ekabi, Ali Safarzadeh - Amiril. 1990, Advanced technology for destruction of organic pollutants by photocatalysis. Toront, Canada, June, 4-5
- Janet M. Kesselman, Nathan S. Lewis, and Michael R. Hoffmann, 1997, Photoelectrochemical degradation of 4-Chlorocatechol at TiO_2 Electrodes, Environ. Sci. Technol. 31, 2298-2302
- J. Cunningham and P. Sedlak, 1994, Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO_2 -sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives. J. Photochem. Photobiol. Vol. 77, 255-263
- Kawaguchi, H. 1984, Photocatalytic decomposition of phenol in the presence of TiO_2 . Environ. Tech, Letters, 5, 471-474.
- Kawaguchi, H. 1990, Photodegradation of monochlorobenzene in titanium dioxide aqueous suspensions" Chemosphere, 21(12), 1435
- Kawai, T., 1986, Light Energy Conversion with Titania, Ceramics(Japan), 21(4)

- Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R., 1988, Photocatalytic Production of H_2O_2 and Organic peroxides in Aqueous suspensions of TiO_2 , ZnO and Desert sand, *Environ. Sci. Tech*, 22(7) 798
- Laura Cermenati, Pierre Pichat, Chantal Guillard, and Angelo Aibini, 1997, Probing the TiO_2 Photocatalytic Mechanisms in water purification by Quinoline, photo-Fenton Generated OH radical and Superoxide Dismutase, *J. Phys. Chem.* Vol. 101. No. 14, 2650-2658
- Linda K. Weavers, Lnez Hua, Michael R. Hoffmann. 1997. Degradation of triethanolamine and Chemical oxygen demand reduction in Wastewater by photoactivatated periodate. *Wat. Environ. Res.* Vol. 69, No. 6, 1112-1119
- Ling Zang, Chun-Yan Lin and Xin-Min Ren, 1995, Photochemistry of Semiconductor Particles, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(5), 917-923
- Matthews, R.W. 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous of TiO_2 , *wat.Res.* 20, 569-578
- Matthews, R.W. 1987. Solar-Electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO_2 As a stationary phase, *Solar Energy.* Vol. 38, No. 6. 405-413
- Matthews, R.W. 1987. Photooxidation of organic impurities in water using Thin film of TiO_2 , *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, 3328-3333
- Matthews, R.W. 1990. Purification of water with near UV illuminated suspensions of TiO_2 , *Water Research.* 24, 653
- Matthews, R.W. and McEvoy, 1992. Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near -UV illuminated TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol.* Vol. 64, 231-246
- M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, and H. Kazouan, 1991, The photo-oxidation of acetic acid by oxygen in the presence of titanium dioxide and dissolved copper ions, *J. Photochem. Photobiol.* Vol. 61, 269-280

- M. Gratzel and F.P Rotzinger, 1985, the influence of crystal lattices structure on the conductivity band energy of oxides of titanium(IV), Chem. Lett., Vol. 118, 474-477
- Michael R. Prairie, Lindsey R. Evans, Bertha M. Stange, and Sheryl L. Martinez, 1993, An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with metals and Organic chemicals, Environ.Sci.Technol. 27, 1776-1782
- M. Trillas, M. Pujol, and X. Domenech, 1992, Phenol degradation over TiO₂, J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol. 55, 85-90
- N. J. Bunce and J. S. Nakai, 1989, Atmospheric chemistry of chlorinated phenol, JAPCA, Vol. 39, 820-823
- Okamoto, K, I., Yamamoto, Y., Tanaka, H., 1985, Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder, Bull. Chem. Soc. Japan. 58. 2015 - 2033
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., 1991, Destruction of water Contaminants, Environ.Sci.Technol. 25, 1523-1529
- Ollis, D. F., 1985, Contaminants degradation in water , Environ.Sci.Technol. 19, 480-484
- Pelizzetti, E., and Serpone, N. 1989, Photocatalysis-Fundamentals and Applications, John, Wiley & Sons, Ina, New York, 1-7
- Pelizzetti, E., Carlin, V. 1991, Enhancement of the Rate of Photocatalytic Degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2, 7-Dichlodibenzodioxin and Atrazine by Oxidizing Species, New J. Chem., 15 351-359
- Peterson, D., Wastson. and Winterlin, W., 1990, Destruction of pesticides and their formations on water using short wavelength UV light, Bull. Environ. Contain. Toxicol, 44, 744-750
- Pichat, P., D'Oliveira, J-C., Al-Sayyed, G. 1991, Semiconductor - sensitized

- Photodegradation of 4-Chlorophenol in water, *J. Photochem. Photobiol.* Vol. 58, 99-114
- Puma, G. Li., and Yue, P., 1993, Photodegradation of pentachlorophenol, Elsevier Science Publishers, B. V. 689
- Purden, A. L. and Ollis, D. F., 1983, Photoassisted Heterogeneous catalysis, *J. Catal.*, 82, 404-417
- Purifics Environmental Technologies Inc., 1997, Colorado
- P. V. Kamat, M. D. Karkhanavaia, and P. N. Moorhy, 1979, Temperature effects in photoelectrochemical cells, *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, 4228-4230
- Sabate, J. et al., 1991, A kinetic study of photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO_2 membranes supported on glass, *J. Catalysis*, 92, 6710-6713
- Sabate, J. et al., 1992, Comparison of TiO_2 powder suspension and TiO_2 ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of Chromium(VI), *J. of Molecular Catalysis*, 71, 57
- Sakata, T., and Kawai T., 1983, Photosynthesis Photocatalysis with semiconductor power. Academic press. Inc. New York, 331
- Sclafani, A., Palmisano, L., 1990, Photocatalytic degradation of phenol by TiO_2 aqueous Dispersion, *New J. Chem.*, 14, 265-268
- Serpone, N., et al, 1988, Kinetic studies in Heterogeneous photocatalysis. *J. Phys. Chem.*, Vol. 92, 5725 - 5731
- Shiva Kumar and Allen P. Davis. 1997, Heterogeneous photocatalytic oxidation of nitrotoluenes. *Wat. Environ. Res.* Vol. 69, No. 7
- Sohailuddin Ahmed and David F. Ollis, 1984, Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane. *Solar Energy.* Vol. 32, No. 5, 597-601
- Tanaka K, Abe, K., Sheng, C. Y., and Hisanage, T., 1992. Photocatalytic

- wastewater treatment combined with ozone pretreatment.,
Environ.Sci.Technol. 26, 2534
- Teruaki Hisanga, Kenji Harada and Keiichi Tanaka, 1990, Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO_2 , J of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 113-118
- Tsu-feng Chen, Ruey-an Doong and Wen-gang Lei, 1998, Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO_2 dispersion, Wat. Sci. Tech. Vol. 17, No. 8, 187-194
- Turch, C.S. and Ollis, D.F.,1989, Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition, J of Catalysis, vol. 119, 483-496
- Turch, C.S. and Ollis, D.F.,1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxy radical attack", J of Catalysis, 122, 178
- T. Y. Wei and C. C. Wan, 1992, Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO_2 surface, J of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, Vol. 69, 241-249
- U. Stafford, K.A.Gray and P.V. Kamat, 1995, Photocatalytic degradation of 4-chlorophneol, J. Phys. Chem, Vol. 99
- Watts, R.J., et.al., 1995, Sedimentation and reuse of titanium dioxide: Application to suspended-photocatalyst Reactors." J. of Eviron.Eng., 730
- W. Z. Tang and C. P. Huang, 1995, Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions, Wat. Res., Vol. 29, 745-756
- Yin Zhang, John C.Crittenden, David W.Hand, and David L. Perram, 1994, "Fixed-Bed Photocatalysts for Solar Decontamination of water", Environ.Sci.Technol. Vol. 28, No. 3, 435~442

감사의 글

본 논문이 완성될 때까지 어려운 여건 속에서도 항상 부족한 저를 부족한 저를 끊임없이 염려와 사랑으로 지도해 주신 오윤근 교수님의 은혜에 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학위과정동안 많은 도움과 아울러 심사를 위하여 면밀한 검토와 조언을 아끼지 않으신 이기호 교수님, 감상규 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 항상 저를 격려해주시고 조언을 아끼지 않으신 허목 교수님, 허철구 교수님, 이응두 교수님, 조은일 교수님께도 고마움을 느끼며 감사의 말씀을 글로서 대신 할까 합니다.

오랫동안 동고동락을 같이 하며 항상 웃음으로 같이 해준 김정훈, 오희부, 이명훈, 한지용, 김승건, 안이선, 김현희 학형과 김지영, 김성수, 강기봉, 부주영, 김효정, 강필선, 김홍걸, 안명주를 비롯한 환경화학실험실 후배들에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 박용이, 김창영 박사과정 선배를 비롯한 대학원생들에게도 고마움을 전합니다.

바쁜 직장 생활 속에서도 본 실험을 위하여 분석에 애쓰신 송영철선배님에게 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

공부에 전념 할 수 있도록 도와준 강창수, 김원찬, 김의근, 김재수, 이민호, 이승훈을 비롯한 모든 친우들에게 고마움을 전합니다.

무엇보다도 긴 시간 동안 동생을 위해 깊은 사랑으로 뒷바라지 해주신 형님, 형수님, 누나, 매형에게 감사드리고, 내가 어떤 일을 하든 항상 아무말 없이 막내아들을 믿고 학업에 임할 수 있도록 해주신 어머니께 이 논문을 드립니다.