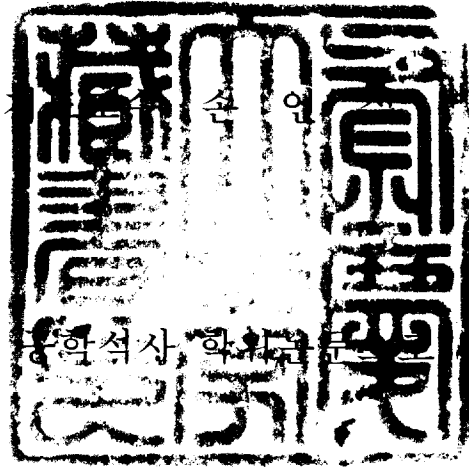


공학석사 학위논문

UV/TiO₂/H₂O₂와 초음파를 이용한
시스템에서 Aniline 및 TOC의
산화능 향상에 관한 연구



이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2005년 8월

부경대학교 산업대학원

건설공학과

박 기 태

이 논문을 박기태의 공학석사 학위논문으로 인준함

2005년 6월 17일

주 심 농공학박사 이 영 대



위 원 공학박사 이 종 섭



위 원 공학박사 손 인 식



목 차

List of Table	vi
List of Figure	vii
ABSTRACT	viii
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 고찰	4
2.1 아닐린	4
2.2 광촉매	6
2.2.1 광촉매 반응 원리	6
2.2.2 TiO ₂ powder의 특성	13
2.3 전자수용체	17
2.3.1 과산화수소	17
2.3.2 과황산칼륨	17
2.4 초음파 조사	18
2.5 자외선 조사	21
제 3 장 실험재료 및 방법	25
3.1 실험재료 및 장치	25
3.2 분석방법	28
제 4 장 결과 및 고찰	30
4.1 광원의 종류에 따른 총유기탄소 및 아닐린의 제거효율 비교	30
4.2 TiO ₂ 첨가농도에 따른 총유기탄소 및 아닐린의 제거효율 비교	32

4.3 광원의 강도에 따른 총유기탄소 제거효율 비교	34
4.4 전자수용체(산화제) 종류에 따른 총유기탄소 제거효율 비교	36
4.4.1 과황산칼륨($K_2S_2O_8$) 첨가량에 따른 총유기탄소 제거효율 비교	36
4.4.2 과산화수소(H_2O_2) 첨가량에 따른 총유기탄소 제거효율 비교	38
4.5 초음파 조사에 의한 총유기탄소 제거효율 비교	39
4.6 총유기탄소 제거속도상수 결정	42
 제 5 장 결론	 47
 참고문헌	 48

List of Table

Table 1.1 Chemical identity and chemical/physical properties of Aniline	5
Table 2.1 Bandgap energy of several semiconductor photocatalysts	8
Table 2.2 Chemical and physical Properties of TiO ₂ Powder	14
Table 3.1 Chemical and Physical Properties of TiO ₂ P-25	26
Table 3.2 Analytical Conditions of the GC/MSD	29
Table 4.1 Kinetic Constant, k and t _{1/2} Values for Various	43

List of Figure

Fig. 2.1 Energy diagram for typical semiconductors	7
Fig. 2.2 Photocatalytic reaction mechanism.	9
Fig. 2.3 Formation of radicals and reaction mechanism of TiO_2	12
Fig. 2.4 Characteristics of structure of TiO_2	15
Fig. 2.5 Range of electromagnetic waves	22
Fig. 3.1 Schematic diagram of the UV/ TiO_2 / H_2O_2 and Ultrasonic apparatus	27
Fig. 4.1 Photodegradation curves of TOC and Aniline for light source	31
Fig. 4.2 Photodegradation of TOC and Aniline for amount of TiO_2 addition	33
Fig. 4.3 Photodegradation for G-lamp light intensity	35
Fig. 4.4 Photodagraddtion of TOC with amount of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ addition	37
Fig. 4.6 Photodagraddtion of TOC for photo reaction process	41
Fig. 4.5 Kinetic constant, k versus various experimental condition	46

The Study on Removal of Aniline and TOC using UV/TiO₂/H₂O₂ and Ultrasonic process

Park, Ki-Tae

*Department of Construction Engineering, Graduate School of Industry,
Pukyong National University*

ABSTRACT

Photocatalytic removal of Aniline and Total Organic Carbon(TOC) with TiO₂ has been investigated in various systems. It has been found that 6400 mg/L of TiO₂ decreases Aniline and TOC the most efficiently by the illumination of Ultraviolet light, as a source of which a Germicidal lamp is more effective than a Black light lamp. In addition, the 10 W/L Germicidal lamp has increased the removal efficiency of them by 30% compared with the 5 W/L lamp.

The addition of H₂O₂ or K₂S₂O₈ at the concentration of 5.88 mM have increased further the efficiency of removing TOC, while the former has eliminated 1.3 times as effectively as the latter has done. The removal efficiency of TOC has increased strikingly in an UV/TiO₂/Ultrasonic system to be 2.6 times better than in an UV/TiO₂ system. Furthermore, the addition of H₂O₂ to the system(i.e. an UV/TiO₂/H₂O₂/Ultrasonic system) has increased it 1.5

times more effectively compared with in the UV/TiO₂/Ultrasonic system.

The reaction rate constant, k , and half life of the TOC removal in the UV/TiO₂/H₂O₂/Ultrasonic system have been calculated to be $2.96 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and 23.4 min, respectively.

Key words : TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂/Ultrasonic process, reaction rate constant, half-life

제 1 장 서 론

우리나라는 1962년부터 국가주도로 산업의 근대화, 공업화가 급격하게 이루어져 왔다. 경제발전 위주의 성장정책은 소득의 향상에 기여하였으나, 그 부작용으로 각종 환경오염물질이 자연계를 오염시켜 오늘날 안전한 식수의 확보가 최우선 과제가 되고 있다. 이런 문제를 해결하기 위해 그 동안 전세계적으로 하·폐수처리 및 하·폐수로 오염된 상수원을 보다 안전하고 깨끗한 정수로 생산하기 위한 처리기법들이 많이 개발되었으나, 아직 획기적인 시스템의 개발은 없는 실정이다.

현재 우리나라의 많은 정수장에서는 오존과 활성탄 공정으로 이루어진 고도정수처리 시스템을 도입, 운전 또는 시설 확충 계획을 세우고 있다. 그러나 고도정수처리 시설은 막대한 초기 투자비를 요하며, 시설 후 약 6개월이 경과하면 입상활성탄(granular activated carbon : GAC)이 파과에 도달하여 흡착기능을 상실한다. 이러한 파과를 지연하고 입상활성탄의 교환주기를 늘이기 위해 도입된 개념이 생물활성탄(biological activated carbon : BAC) 처리이다. 이 생물활성탄의 주기능인 생분해능 또한 용존 유기탄소(Dissolved Organic Carbon : DOC) 기준 20~40% 이상의 효율을 기대하기 힘든 상황이다. 또한 수중의 유기물 함량이 높은 경우 정수처리과정의 염소처리와 오존처리시 THMs와 같은 많은 소독부산물이 생성되며, 완전히 처리되지 않고 수중에 잔존하는 유기물질들은 상수관로에서의 미생물 재성장과 같은 2차적인 오염을 유발하고 있다. 따라서 최근에는 이러한 유기물의 완전제거에 대한 관심이 높아지면서 고도산화 처리기술(advanced oxidation process : AOP)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

고도산화공법(advanced oxidation process : AOP)은 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH 라디칼을 생성시켜 이러한 난분해성 물질뿐만 아니라 독성이 강한 유해화학 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 공법

으로 알려져 있으며, 여기에는 UV/TiO₂, UV/O₃, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, 펜톤산화, 전자빔 조사법 등이 있다. UV/TiO₂ 공정에서는 400 nm 이하의 광에너지를 TiO₂에 조사하여 TiO₂ 표면에 OH 라디칼을 생성시켜 유기물을 제거하는 방법으로 비교적 적은 에너지를 이용하여 유기물을 제거할 수 있는 이점이 있으며, 정수 및 하수처리시 발생하는 슬러지 재처리나 경제성을 고려할 때 매우 각광받는 공법이며, 2차 오염을 제어할 수 있는 기술로 활발히 연구가 진행중이다.

본 연구에서는 상수처리시 이취미를 유발하고 난소종양, 방광암, 메트헤모글로빈증을 일으키는 비교적 난분해성 물질로 최근 플라스틱공업, 섬유공업, 석유화학공업 및 전자산업 등에 폭넓게 이용되는 물질이며, 특히 플라스틱공업에 있어 최근 가장 주목받고 있는 산업용우레탄(TPU : Thermo Plastic Polyurethane Elastomer)을 합성하기 위한 이소시아네이트(Isocyanate)의 중간물질로 가장 많이 사용되고 있다.

미국환경관리청(USEPA)의 OPPT(Office of Pollution Prevention and Toxic) 보고서에 따르면 1992년 미국 내에서 생산된 총 아닐린의 생산량 964백만 파운드(437천톤)중 68%가 이소시아네이트 생산에 사용되었으며, 그 외 고무산업, 농약, 염료 및 안료공업에 주로 이용되고 있다.

또한, 미국 및 전세계적으로 아닐린의 소비량이 매년 3~4%정도 증가하고 있으며, 이것은 MDI(Methyl Diphenyl Diisocyanate)의 소비량이 증가하고 있기 때문으로 이러한 MDI는 접착제 및 플라스틱의 내구성과 접착력을 향상시켜 주기 때문에 건설과 교통재료의 소비량에 따라 그 사용량이 크게 좌우된다. 1992년 이후 MDI의 사용량은 매년 4~5%정도 증가하고 있으며 이 물질이 발암성이 매우 강하여 이들 물질의 제거 및 처리가 시급한 실정이다. 아닐린 자체로는 난소종양 및 방광암을 유발하며, 장기간 노출될 경우 두통, 무기력증, 보행실조, 어지러움증 및 마약과 같은 도취감을 유발할 수 있으며, 메트헤모글로빈(헤모글로빈산화물) 및 헤모글로빈 감소에 의해 산소결핍증을 유발할 수 있다.

아닐린은 수중에서 생분해 및 광분해, 침전물 및 휴믹산에 흡착된다. 그러나 아닐린의 반감기가 2.3일로 비교적 긴 편이며, 겨울철 수온저하로 미생물의 활성이 저하되거나 충분한 일조량이 부족할 경우에는 자연적으로 소멸하는 데는 어렵지만, 수중의 휴믹산이나 다양한 조류종이 존재할 경우에 광분해 속도가 증가하여 분해속도가 빨라진다. 낙동강 수계에서도 봄·여름철 남조류가 과다번식 할 경우 아닐린이 검출된 사례가 있다.

본 연구에서는 상수처리시 이취미를 유발하고 난소종양, 방광암, 메트헤모글로빈증을 일으키는 비교적 난분해성 물질로 최근 플라스틱공업, 섬유공업, 석유화학공업 및 전자산업 등에 폭넓게 이용되는 물질이며, 공업적으로 그 사용량이 증가하고 있는 아닐린을 TiO_2 분말광촉매를 사용하여 산화시켰을 때 분말첨가농도에 따른 제거율과 광원의 종류, 첨가되는 전자수용체의 종류 및 초음파 조사에 따른 제거효율을 비교하였고, 유기물 제거특성을 관찰하여 아닐린과 같은 유기물의 광분해 제거시 유기물 완전제거에 관한 연구를 목적으로 하였다.

제 2 장 이론적 고찰

2.1 아닐린

아닐린은 Phenyl amine, Benzene amine, Amino benzene 등으로 불리기도 하며, 무색 또는 담황색의 액체로 공기중에서는 적갈색으로 변하며 특유의 취기가 있다. 유독(有毒), 휘발성으로 알콜, 벤젠, 에테르 등에 가용되며 산과 반응하여 염을 생성하며, 알칼리금속·토금속과 반응하여 수소를 발생시키고 아닐리드를 생성한다.

고무화학제품 및 염료와 pigments의 제조, 섬유산업, 종이와 펄프산업, 가죽산업, 잉크와 플라스틱 산업 등에 사용되며, 지용성으로 피부를 통해 흡수, 피부염, 방광암, 천식, 황달, 메트헤모글로빈혈증 등을 유발한다고 알려져 있으며, 쥐의 경우 LD₅₀은 250 mg/kg으로 알려져 있다.

Table 2.1 Chemical identity and chemical/physical properties of Aniline

Characteristics/Property	Data	Reference
Molecular formula	C ₆ H ₇ N	-
Molecular weight [g/mol]	93.12	U. S. EPA 1985[28]
Melting point(m.p) [°C]	-6.15	U. S. EPA 1985
Boiling point(b.p) [°C]	184.4	U. S. EPA 1985
Water solubility at 20°C [g/L]	34	U. S. EPA 1985
K _{OC} at pH=6.5	3870	U. S. EPA 1985
Log K _{OW}	0.90	U. S. EPA 1985
Vapor pressure at 20°C [mmHg]	0.3	U. S. EPA 1985
Odor threshold [mg/m ³]	0.34	Verschueren 1983[29]

2.2 광촉매

2.2.1 광촉매 반응 원리

금속산화물 반도체의 표면에 빛에너지를 조사하게 되면 금속산화물 반도체의 원자가띠(Valence Band)에 있는 전자가 전도띠(Conduction Band)로 전이되고 원자가띠에는 전자가 비어있는 양공(Positive Hole)을 남기게 된다. 이때 전자가 전이되는데 필요한 광에너지는 Fig. 2.1 및 Table 2.2에 나타난 것처럼 bandgap에 해당하는 에너지가 필요하고, 금속산화물 반도체 중 TiO_2 의 경우는 390 nm 이하의 파장이 이에 해당되며, TiO_2 의 경우 390 nm 이하의 자외선을 조사하면 광화학 반응이 진행된다. 주요 반응 메카니즘을 Fig. 2.2에 나타내었다.

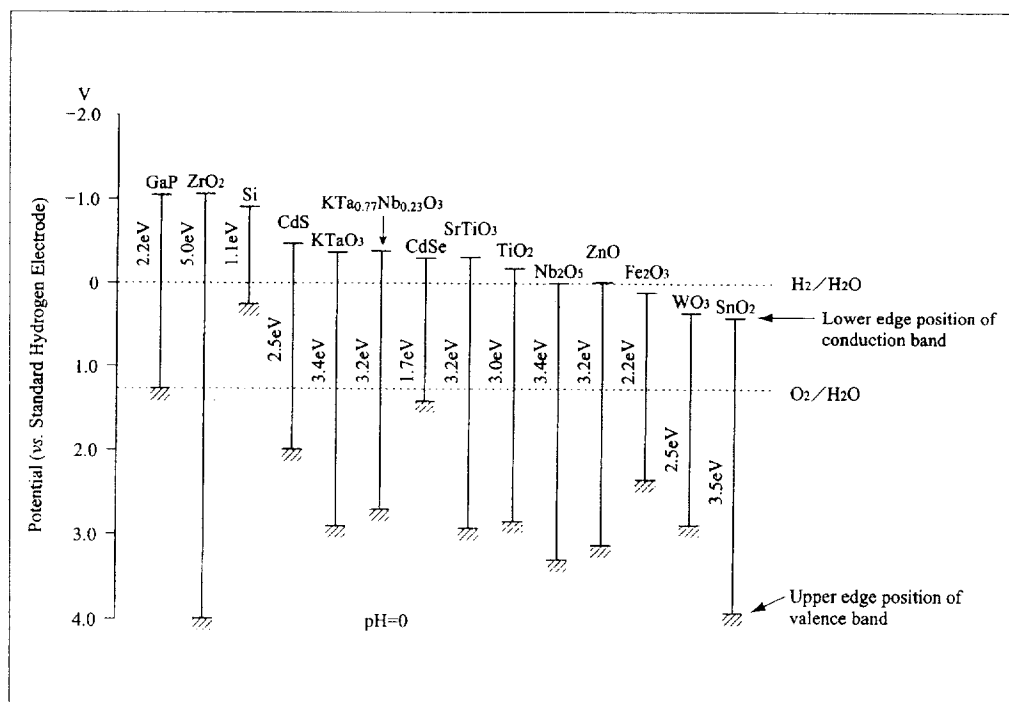


Fig. 2.1 Energy diagram for typical semiconductors

Table 2.2 Bandgap energy of several semiconductor photocatalysts.

Semiconductor	Bandgap Energy	
	eV	Wavelength (nm)
SnO ₂	3.8	326
ZnO	3.2	388
TiO ₂	3.2	388
SiC	3.0	413
WO ₃	2.8	443
CdS	2.5	496
GaAs	1.4	886

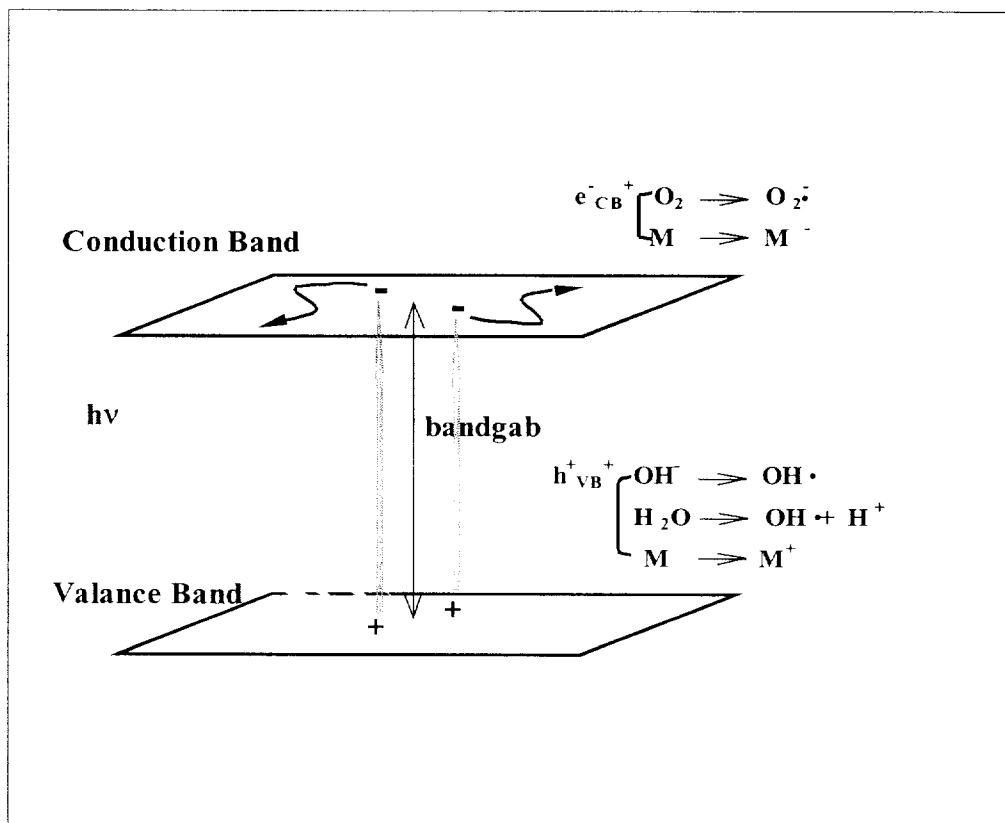


Fig. 2.2 Photocatalytic reaction mechanism.

이 전자·양공을 표면에 노출시켜 오염물질과 반응시키면 산화·환원반응이 일어나게 되며 이것을 광촉매 반응이라고 한다. 이렇게 생긴 양공은 물 속의 수산화이온이나 물분자와 반응해서 OH 라디칼과 H⁺이온을 생성시키기도 하며 직접 유기물과 반응하여 산화반응을 일으키기도 한다. 한편, 전자는 수중의 산소와 반응해서 superoxide radical(O₂⁻)을 만들고 다시 물분자와 반응해서 두 개의 OH 라디칼과 수산화이온 그리고 산소 한 분자를 만들거나 H⁺와 반응하여 HO₂를 만들어 결국은 H₂O₂를 생성시키며, 이 H₂O₂가 몇 가지 반응경로를 거쳐 OH 라디칼을 만들게 된다.

400nm의 광자가 가지고 있는 에너지는 30,000℃ 이상의 열에너지에 해당되어 이와 같은 고온에서는 모든 유기물들이 바로 산화되어 CO₂와 H₂O로 분해된다.

광촉매 반응에서 초기 활성은 일정한 정도까지는 촉매량에 비례하고 그 이상의 촉매량에서는 더 이상 증가하지 않는다. 그 한계량은 모든 촉매입자가 빛에 완전히 노출된다는 가정 하에 고정층인 경우 1.3 mgTiO₂/cm², 유동층인 경우 2.5 mgTiO₂/cm²인 것으로 나타났다. 촉매량이 지나치게 많은 경우촉매입자 자체가 다른 입자들을 빛으로부터 차단하여 활성 감소를 초래하게 되므로 적당한 촉매량을 도출해야 한다.

또한, 광촉매로 사용되는 반도체의 bandgab 에너지 이상의 에너지가 조사되는 경우 어느 정도까지는 파장에 반비례하는 활성을 보이나, 그 이상에서는 활성은 파장에 무관하게 된다. 중요한 것은 반응물 자체가 빛을 흡수하여 광화학적 반응을 일으켜서는 안 된다는 것이다. 따라서 적절한 파장의 빛이 조사되어야 한다.

광촉매 반응은 광에 의한 활성화 반응이기 때문에 원칙적으로 승온을 필요로 하지 않는다. 광촉매 반응은 일반적으로 상온에서 수행될 수 있으며, 0℃ 이하의 낮은 온도에서는 율속단계로 반응생성물의 탈착이 발생하는 경우가 있다. 최적의 반응온도는 상온을 포함한 20~80℃ 범위로 볼 수 있으며, 이 때문에 대부분의 광촉매 반응기는 어떤 형태이든지 냉각기를

필요로 한다.

모든 광촉매 반응에서 반응속도는 어느 정도까지는 광량에 비례하고, 약 250 W/m^2 이상이 되면 광량의 제곱근에 비례하게 된다. 광량이 지나치게 많으면, 전자-정공 재결합 반응속도가 광촉매 반응속도 보다 커지기 때문에 반응속도가 광량에 비례하는 영역의 적당한 광량을 설정해야 한다.

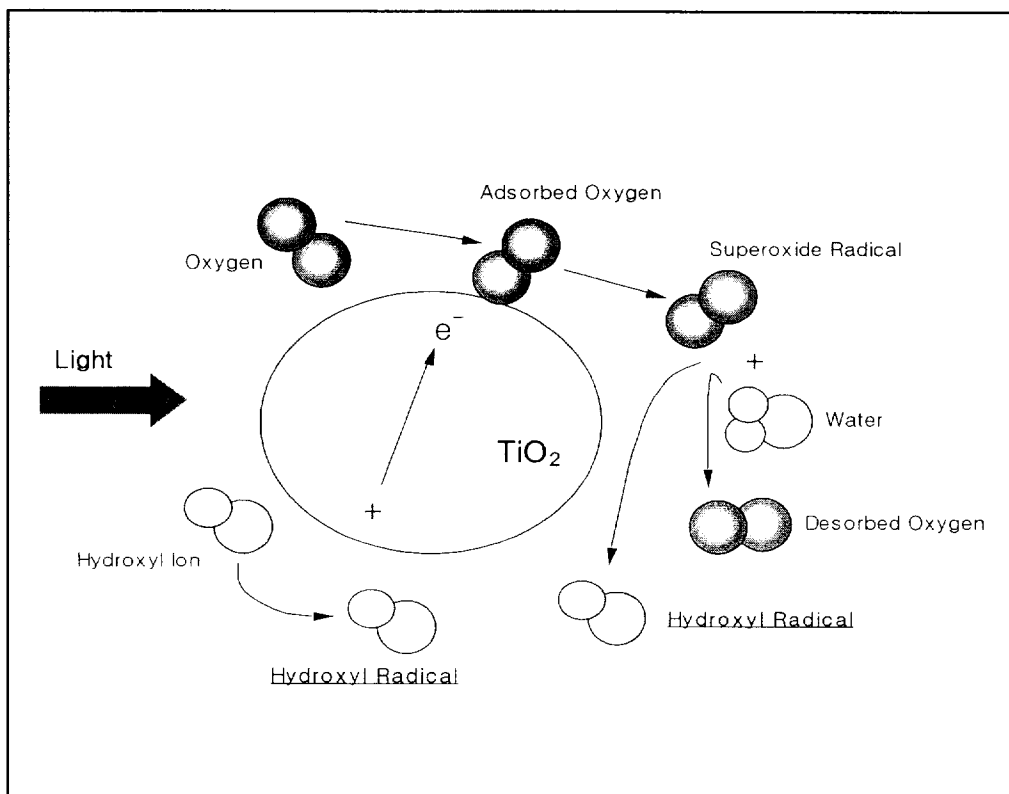


Fig. 2.3 Formation of radicals and reaction mechanism of TiO_2 .

2.2.2 TiO₂ powder의 특성

TiO₂에는 Fig. 2.3에서 보는바와 같이 고온(약 600°C 이상)에서 안정한 rutile형의 침상형을 가진 것과 그 온도보다 저온에서 안정한 육각형의 anatase형이 있는데, 결정형은 같은 정방정계이지만, rutile형의 결정구조는 2개의 TiO₂의 원자가 포함되어 있고, anatase형은 직선상의 TiO₂를 4개 가지고 있음을 알 수 있다. TiO₂는 반도체적 특성으로 인하여 근자외광을 조사하면 반도체의 전도도를 나타낸다. 열적으로는 rutile형이 안정하며, anatase형을 900°C 이상에서 가열하면 rutile형으로 변화한다. 밀도는 anatase형이 3.9 g/cm³, rutile형이 4.2 g/cm³이며, 이 두 결정형은 이와 같이 결정구조 뿐만 아니라 물리·화학적으로 다른 특성을 가지고 있다.

광촉매로서 높은 활성을 나타내는 것은 anatase형이다. 이는 rutile 표면에서 빠른 재결합 반응이 일어나고 표면에 달라붙는 반응물들의 수와 표면 위의 hydroxyl group의 양이 대조적으로 anatase형 보다 rutile에서 더 적기 때문에 anatase형이 광촉매로서 효율이 뛰어난 것으로 알려지고 있다. 광촉매로서 일반적으로 널리 사용되어지는 anatase형의 TiO₂ 분말의 특성을 Table 2.3에 나타내었다.

Table 2.3 Chemical and physical Properties of TiO₂ Powder

Item (Component)	Standard value
Bandgab energy	3.2 eV
Degree of purity(TiO ₂)	99% minimum
Particle size	0.3±0.05μ
Matter soluble in water	0.7% maximum
Specific gravity	3.9
Residue (325mesh)	0.015% maximum
Fe ₂ O ₃	0.008% maximum

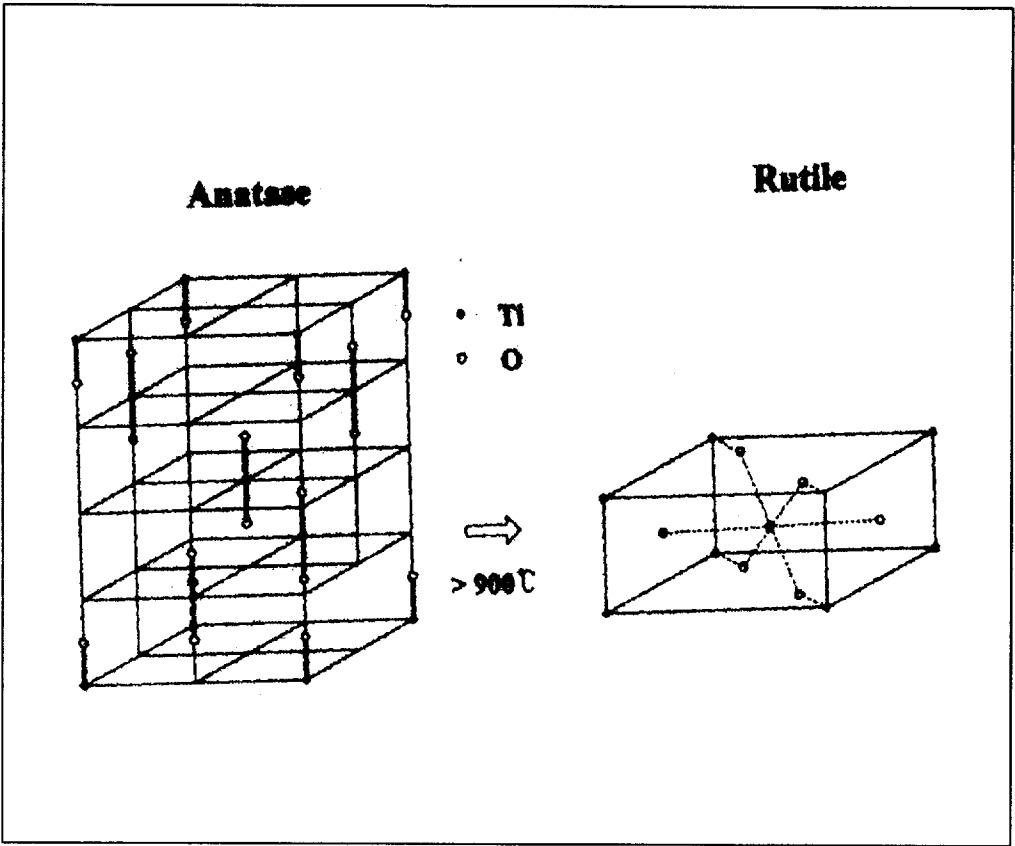
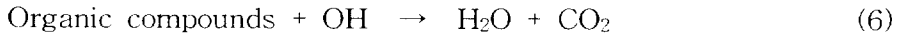
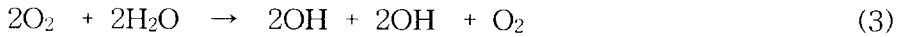


Fig. 2.4 Characteristics of structure of TiO_2 .

TiO₂ 등의 광촉매 반응기구는 복잡한 라디칼 반응을 수반하므로 아직 까지도 반응경로가 분명히 밝혀지지 않고 있으나, 현재까지 일반적으로 받아들여지고 있는 반응기구는 다음과 같다.



이렇게 광촉매로 유기물질을 산화시키는 반응의 유기물질 분해속도식은 다음과 같이 표시된다.

$$R = \frac{k \cdot \Phi \cdot K_O \cdot K_A \cdot C_A \cdot C_O}{(1 + K_O \cdot C_O + \text{OH}^\cdot \cdot K_A \cdot C_A)^2} \quad (7)$$

여기서, R : 단위 표면적당 반응 속도비, (mol/cm²min)

k : 속도상수, (mol/einstein)

Φ : 자외선 조사 플럭스 강도, (einstein/cm²min)

K_O, K_A : 산소 및 유기물질 흡착 평형 상수

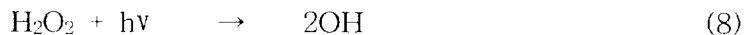
C_A : 수용액중의 유기물질 농도

C_O : 수용액중의 산소농도이다.

2.3 전자수용체

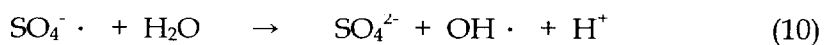
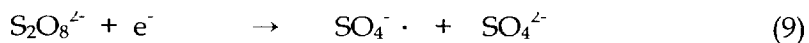
2.3.1 과산화수소

과산화수소는 화학적 산화에 이용되는 산화제로서 물에 쉽게 용해되기 때문에 직접 무기 또는 유기오염물 처리에 널리 이용된다. 그러나, 과산화수소에 의한 산화는 이상적인 과산화수소의 농도에서 아주 낮은 속도로 반응하기 때문에 UV에 의한 과산화수소의 광분해로부터 강산화제인 OH 라디칼을 발생시키는 광화학적 유도산화가 많이 연구되어 실제 폐수처리에 적용되고 있다. 과산화수소는 200에서 280 nm의 파장을 지닌 UV를 흡수하여 다음 반응식과 같이 직접 2몰의 OH 라디칼로 광분해된다.



2.3.2 과황산칼륨

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 이온은 전자를 받아들여 SO_4^{2-} 이온과 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 라디칼 이온으로 해리된다. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 이온은 비가역적 전자수용체로 작용하여 광생성된 양공의 지속시간을 증가시켜 OH 라디칼의 생성량이 증가하게 된다. 또한, 그 자체가 강한 산화제로 작용하여 유기물의 산화능을 향상시키는 역할을 한다.



2.4 초음파 조사

초음파는 인간이 들을 수 있는 가청주파수(16 KHz) 이상의 주파수이며 기체는 5 MHz, 액·고체는 500 MHz의 최대 주파수 영역을 가진다.

초음파를 수용액 매질에 조사하게 되면 매개체의 분자들은 음파가 액체와 기체를 통과할 때 파장의 진행방향으로 진동에너지가 전달되어 압력변화가 초래된다. 음파에 의해 생성되는 음압의 변화로 인해 cavitation이 되는데, 이와 같이 액상에서 기포가 생성되어 붕괴되는 과정을 열분해반응(pyrolysis)이라 하며, 열분해 과정에서 생성되는 OH 라디칼이 관여하는 화학반응으로 초음파 반응과정을 대별할 수 있다. 따라서 이러한 초음파 조사에 의한 cavitation으로 인한 기포 내에 고온, 고압조건이 형성되어 초음파화학 반응이 수반되게 된다. 기포의 액/기 접촉 외각에는 20 kHz의 초음파 주파수를 조사하였을 경우 약 800 K 정도의 온도에 도달하는데 이 때 여기에서 일어나는 화학반응 속도상수는 온도증가에 따라 훨씬 상승되는 호조건에서 반응이 진행된다.

$$I = P_a^2 / 2\rho c \quad (11)$$

여기서, I : energy per unit area per unit time

P_a : acoustic pressure amplitude

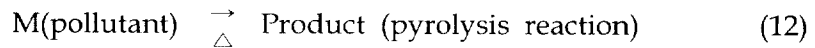
ρ : density of the medium

c : velocity of the sound in the medium($c = f\lambda$)

이와 같이 수용액 속에 초음파(3.5 kW/m² 이상)를 조사하였을 경우 그 속의 화학물질들이 분해되는 것은 초음파 조사에 의한 공동화 효과(cavitation effect)에 의한 열분해 때문인 것으로 확인되고 있으며, 산화 또는 환원반응에 기여하는 것은 공동화로 인해 생성되는 라디칼들이 밝

혀졌다.

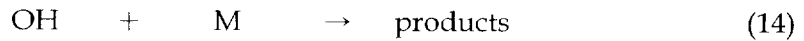
초음파 조사에서는 cavitation으로 인한 기포 내에 고온, 고압조건이 형성되어 초음파 화학반응이 수반되게 되는데, 초음파 화학반응에서는 크게 두 가지로 구별된다. 첫째, 기포 붕괴시 초래되는 고온에 의한 열분해 반응과



둘째, 열분해 과정에서 생성되는 OH 라디칼이 관여하는 화학반응으로 대별할 수 있다. OH 라디칼은 물분자가 cavitational 기포붕괴시 발생하는 고온조건에서 수소라디칼과 OH 라디칼로 존재한다.

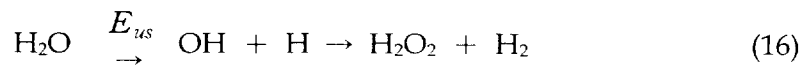


생성된 OH 라디칼은 유기물과 반응하며, 또한, 라디칼 끼리 재결합하기도 한다.



위에서 생성된 두 라디칼들은 공동화 기포가 충분히 성장하여 깨어질 때 수천 기압에 달하는 충격파와 함께 주변의 물 속으로 들어가 산화와 환원반응에 의해 다양한 2차 반응을 일으키며 OH를 소모하는 다른 물질이 없을 경우에는 2차 반응에서 생성된 중간물질들로부터 주로 H_2O_2 와 H_2 가 생성된다. 따라서 이 경우의 초음파 분해반응은 초음파 에너지를 E_{us} 로

나타낼 때 다음과 같이 요약할 수 있다. 그러나 순수한 물이 아니고 다른 물질들이 용해되어 있는 경우에는 그 물질들이 제2의 반응물질로 작용하기 때문에 용해되어 있는 물질에 따라 2차 반응의 형태가 달라진다.



2.5 자외선 조사

자외선은 전자파 전체 중에서 약 400 nm 이하의 복사선을 자외선이라 하며, 이 자외선 중 일반적으로 사용되는 파장은 185~380 nm로 300 nm 이상의 근자외선은 지상에 도달하는 태양광선 속에 포함되어 있으며, 자외선은 파장에 따라 Millikan 선(10~50 nm), Lyman 선(50~120 nm), Schumann 선(120~185 nm), 단파장인 190~290 nm의 자외선 및 근적외선(290~400 nm)로 분류할 수 있으며, 특히 220~280 nm의 자외선을 UV-C, 280~315 nm의 자외선을 UV-B 및 315~400 nm의 자외선을 UV-A라고 분류하고 있다. 이중 수처리에서 살균, 소독 및 유기물질 등의 제거 목적으로 널리 사용되고 있는 것은 UV-A, B, C이다.

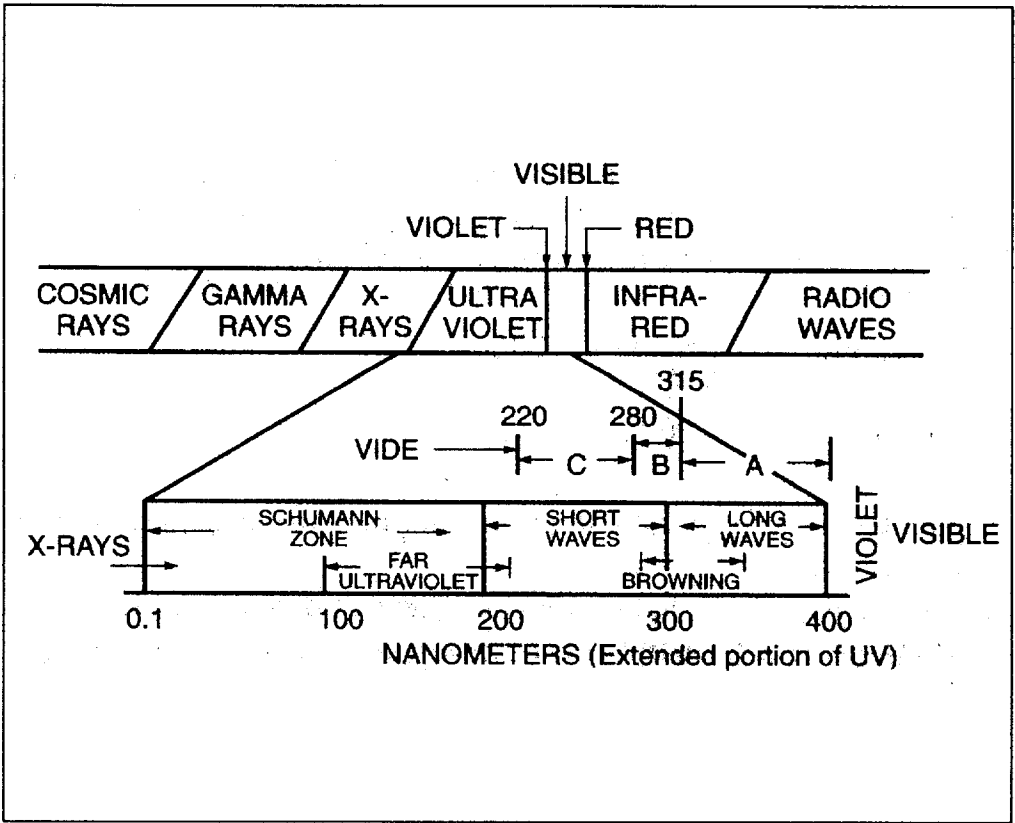


Fig. 2.5 Range of electromagnetic waves

UV 파장에 따른 특성 및 제거원리는 다음과 같다.

유기물이 광입자와 충돌하여 제거되는 광산화 공정(photooxidation)은 다음의 2가지 경로로 제거되는 것으로 알려져 있다.

첫째, 용질 M이 광에너지를 흡수하여 들뜬 상태로 전환되며, 용존산소와 반응하여 라디칼 이온 등의 생성경로를 거쳐 제거된다.



또한, 용질 M이 photolysis로 분해되어 라디칼을 생성한 다음 라디칼이 산소와 결합반응하는 경로이다.



광산화 반응에서 유기물이 직접 광분해되는 속도는 유기물이 조사된 UV 파장에 대해 에너지를 흡수하는 흡수성(molar absorptivity)과 분해수율(quantum yield)에 의존한다. 광산화에 사용될 수 있는 파장범위는 220~280 nm의 자외선을 UV-C, 280~315 nm의 자외선을 UV-B 및 315~400 nm의 자외선을 UV-A이며, 파장이 짧을수록 높은 에너지를 방출한다.

유기물이 UV조사에 의하여 광분해(direct photolysis)되는 속도는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$-d[M]/dt = \Phi_M I_{a,M} \quad (21)$$

여기서, Φ_M 은 유기물 M에 대한 흡수된 UV 에너지 대비 분해된 수율을 나타내며 quantum yield라 정의한다. $I_{a,M}$ 은 반응 시스템 내에서 유기물질 M이 실제 흡수한 빛의 양을 나타내며 Lambert-Beer 법칙에 의해 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$I_{a,M} = f_M I_o [1 - \exp(-2.3 A_t)] \quad (22)$$

여기서, 광산화 반응을 수처리에 적용할 경우 처리 대상물질 M외에 빛 에너지를 흡수할 수 있는 경쟁물질이 존재하며, f_M 은 여러 화학종이 존재하는 상태에서 빛이 흡수된 총량(A_t) 대비 유기물, M이 흡수한 빛에너지의 흡수분율을 나타낸다.

$$f_M = \epsilon_M b[M] / (\epsilon_M b[M] + \sum_i \epsilon_i b[S]_i) \quad (23)$$

b 는 light path, I_o 는 수용액에 조사하는 빛의 세기(light intensity)를 나타낸다.

따라서, 유기물 M이 광분해되는 속도를 나타낼 수 있는 kinetic 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-d[M]/dt = \Phi_M f_M I_o [1 - \exp(-2.3 A_t)] \quad (24)$$

제 3 장 실험재료 및 방법

3.1 실험재료 및 장치

광촉매 반응기는 직경 50 cm, 용량 4 L의 원형으로 된 pyrex 유리재질의 회분식 반응기를 사용하였으며, 반응기 형태는 Fig. 3.1과 같다. 광촉매로 쓰인 TiO_2 분말은 독일 Degussa社에서 제조한 P-25를 사용하였으며, TiO_2 분말의 물성치를 Table 3.1에 나타내었다. 실험에 사용된 자외선 광원은 주파장이 254 nm인 자외선살균램프(Sankyo Denki Co. Ltd. Japan, Germicidal Lamp : 254 nm)와 주파장이 368 nm인 블랙라이트램프(Sankyo Denki Co. Ltd. Japan, Black Light Lamp : 368 nm)를 사용하였고, 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 자외선이 균일하게 조사되도록 하기 위하여 램프를 거울로 된 반사판에 고정하여 실험에 사용하였다.

전자수용체로서 과산화수소(H_2O_2 , Junsei Chemical Co., Ltd)와 과황산칼륨($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Hayashy Pure Chemical Ind., Ltd)을 사용하며, 농도를 각각 1.47, 2.94, 5.88 mM로 변화시키면서 실험하였다. 과산화수소 및 과황산칼륨은 회분식으로 반응 초기에 주입하였다.

초음파 조사장치는 주파수 28 kHz, 출력 400 W의 Fisher Scientific社의 Sonic Dismembrator 550을 사용하여 초음파 조사에 따른 TOC 제거효율도 함께 조사하였으며, 초음파 발생 중 생성되는 열을 제어하기 위해 반응기 외부에 water-jacket을 설치하고, 일정한 온도($25 \pm 1^\circ\text{C}$)를 유지하였다.

Table 3.1 Chemical and Physical Properties of TiO₂ P-25

Item (Component)	Titanium Dioxide P-25
Behavior in the presence of water	hydrophillic
BET surface area [m ² /g]	50±15
Average primary particle size [nm]	30
Density [g/mL]	approx. 3.7
Content of TiO ₂ [%]	> 99.5
Sieve residue (by Mocker, 45µm)	< 0.05

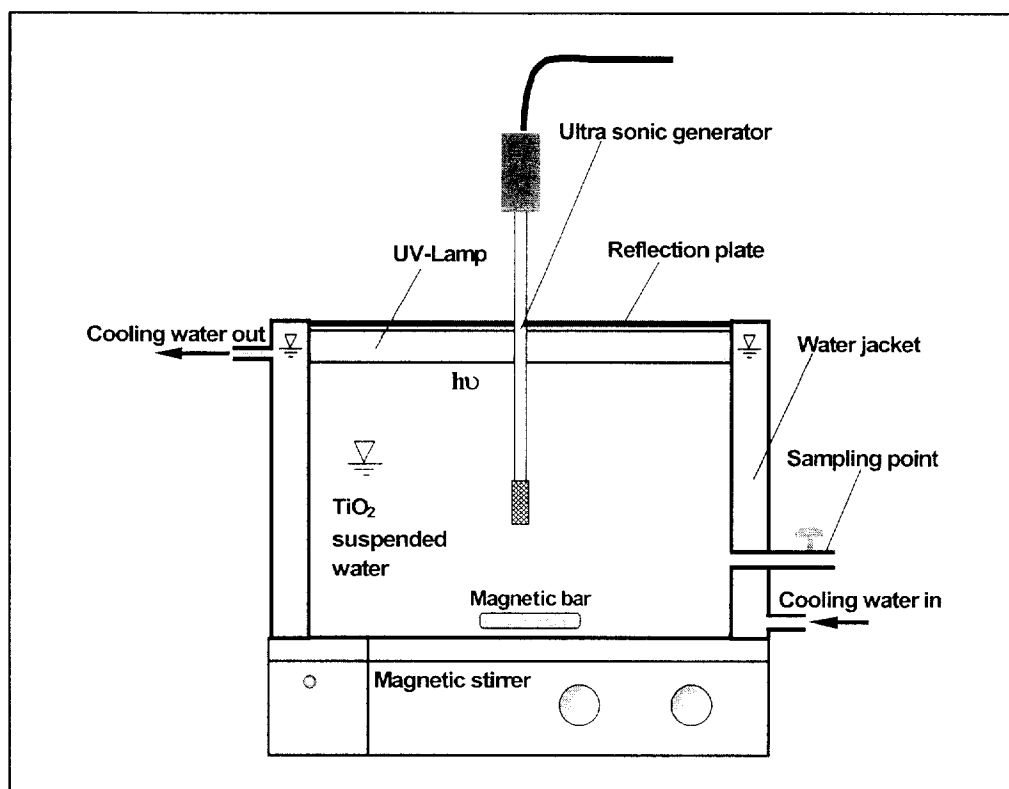


Fig. 3.1 Schematic diagram of the UV/ TiO_2 / H_2O_2 and Ultrasonic apparatus.

3.2 분석방법

아닐린(Junsei Chemical Co., Japan)을 4L의 용량의 회분식 반응기에서 Milli-Q(Millipore社) 순수제조장치를 통과한 증류수를 사용하여 100 mg/L의 농도로 희석, 조제한 후, pH를 7.0으로 조절하여, 30초간 자석교반기로 교반한 후, 광촉매인 TiO_2 분말을 현탁시켜 교반속도 120 rpm으로 실험하였다. 또한, 광촉매 반응에서는 수중의 용존산소(dissolved oxygen : DO) 농도가 광촉매 반응효율에 미치는 영향이 매우 크므로 실험에 사용된 증류수의 초기 DO의 농도는 25℃의 항온수조에서 증류수를 20분간 폭기하여 7.8 ± 0.2 mg/L 정도로 조절한 후 실험에 사용하였다.

반응이 끝난 후, 분석항목 측정시에는 분말광촉매를 원심분리기로 분리시킨 다음 그 상등액을 취하여 측정항목을 분석하였다.

또한, 분말 TiO_2 투여량, 광원의 종류 및 광원의 강도에 따른 산화능 변화, 과산화수소, 과황산칼륨 등의 전자수용체 첨가에 따른 산화효율 변화, 초음파 조사에 의한 효율변화와 상기 반응을 조합한 반응에서의 반응시간 별로 효율을 비교하여, TOC의 농도변화와 아닐린의 농도변화를 함께 관찰하였다.

TOC는 Shimadzu TOC-5000을 사용하여 측정하였으며 시료를 총 5회 측정하여 최대값과 최소값을 뺀 후 나머지 3회 측정값을 평균하여 사용하였다.

아닐린의 측정은 시료수 50 mL를 유기용제인 MTBE(*tert*-Butyl methyl ether, Aldrich社, U.S.A.)를 사용하여 분액여두에 MTBE 10 mL를 주입하여 추출하였으며, Zymmark社의 TurboVap을 사용하여 질소가스로 1 mL까지 농축한 후 GC/MSD(Agilent社)로 분석하였으며, 총 3회 분석하여 그 평균치를 결과값으로 사용하였으며, 또한, TiO_2 에 흡착된 아닐린 양을 조사하기 위해 원심분리기에서 분리된 TiO_2 분말을 pore 크기가 1 μm 인 GF/C 여지(Whatman社, England)로 여과한 후 MTBE로 여러 번 세척

하여 여과한 후 그 여액을 1 mL로 농축하여 GC/MSD로 분석하였으며, 실험에 사용한 GC/MSD의 분석조건을 Table 3.2에 제시하였다.

Table 3.2 Analytical Conditions of the GC/MSD

- GC : Agilent 6890 series
- MSD : Agilent 5973, EI mode
- Column : Ultra-1 50 m×ID 0.20 mm×0.11 μ m
- Oven Temp. : Initial Temp. 40 °C, Hold 10min,
1st rate 6 °C to 120 °C, 2nd rate 5 °C to 250 °C

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 광원의 종류에 따른 총유기탄소 및 아닐린의 제거효율 비교

광원의 종류에 따른 TOC와 아닐린 제거효율을 Fig. 4.1에 나타내었다. 주파장 254 nm의 살균램프(5 W/L)와 주파장 368 nm인 블랙라이트램프(5 W/L)를 광원으로 사용하고 램프만 조사한 경우와 TiO_2 분말농도 400 mg/L로 조제하여 램프를 조사한 경우 광반응 시간에 따른 TOC 및 아닐린의 제거효율을 조사하였다.

UV 광원만 사용한 경우, TOC 및 아닐린의 제거율은 살균램프(G-lamp)가 24%, 79%로 블랙라이트램프(B-Lamp) 19%, 64% 보다 다소 우수한 것으로 나타났으며, TiO_2 분말 400 mg/L로 현탁시킨 경우에도 살균램프가 블랙라이트램프보다 제거효율이 우수함을 알 수 있었다.

이는 자외선이 가지는 주파장의 차이로 판단되며, 254 nm의 파장을 가진 살균램프가 본 반응의 형태에서 TiO_2 의 광촉매 활성을 유도하기에는 더욱 적합한 것으로 사료되었다. 또한 아닐린의 최대흡수파장이 232, 282 nm로 살균램프의 파장 영역과 거의 일치하여 이 파장에서 최대의 반응성을 보이는 것으로 판단된다.

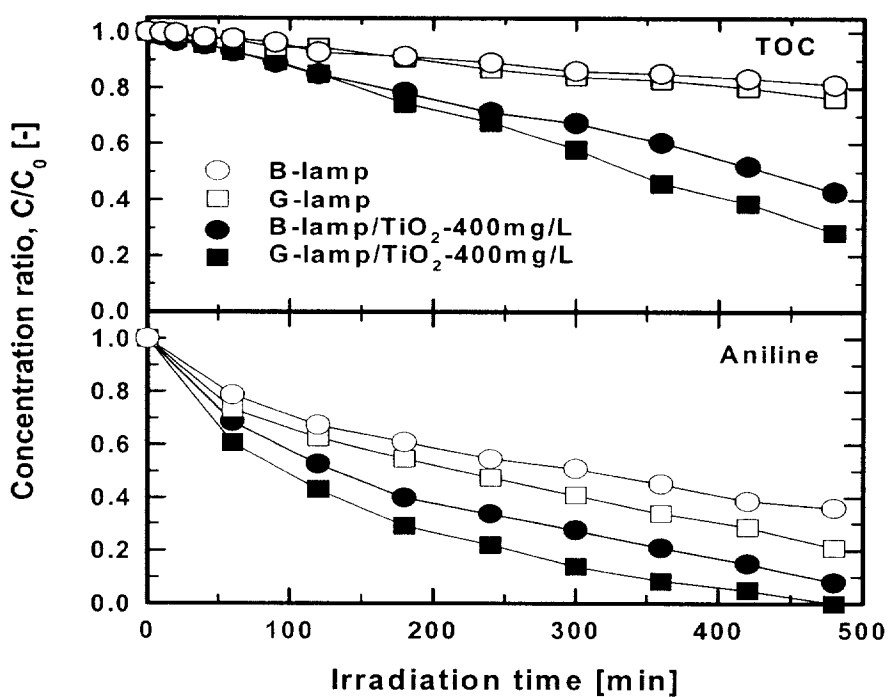


Fig. 4.1 Photodegradation curves of TOC and Aniline for light source.

4.2 TiO₂ 첨가농도에 따른 총유기탄소 및 아닐린의 제거효율 비교

분말 TiO₂ 첨가농도에 따른 TOC 및 아닐린의 제거효율을 Fig. 4.2에 나타내었다. 분말 TiO₂의 첨가량이 많아질수록 잔류 TOC 및 아닐린 농도가 자외선 조사시간에 비례하여 줄어드는 것을 알 수 있으며, 분말 첨가농도 6400 mg/L와 10000 mg/L에서는 거의 동일한 아닐린과 TOC 제거율을 나타내었다. 이러한 현상에 대하여 기존의 연구결과에서는 분말 TiO₂의 첨가량이 많아질수록 아닐린과의 접촉면적의 증가와 수중으로 조사되는 광에너지를 완전히 흡수하기 때문에 산화력이 증가되지만 TiO₂의 농도가 어느 한계 이상에서는 백탁현상과 같은 불투명성이 증가하여 오히려 수중으로 투과되는 광에너지를 차단하여 광촉매 표면에서의 광촉매 반응을 방해하기 때문으로 해석하였다. 따라서, 본 연구에서도 최적 TiO₂ 분말농도를 6400 mg/L임을 실험적으로 알 수 있었으며, 이후 이 농도를 적용하여 실험을 진행하였다.

또한, TiO₂를 전혀 사용하지 않고 살균램프만 조사한 경우의 아닐린 제거효율이 TOC의 제거효율보다 약 6배 정도 빨랐으며, TiO₂ 분말의 농도가 6400 mg/L일 때도 약 2.6배 제거효율이 높음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 아닐린의 제거효율보다 TOC의 제거효율을 이용하여 광촉매 반응의 효율을 비교해 보았다.

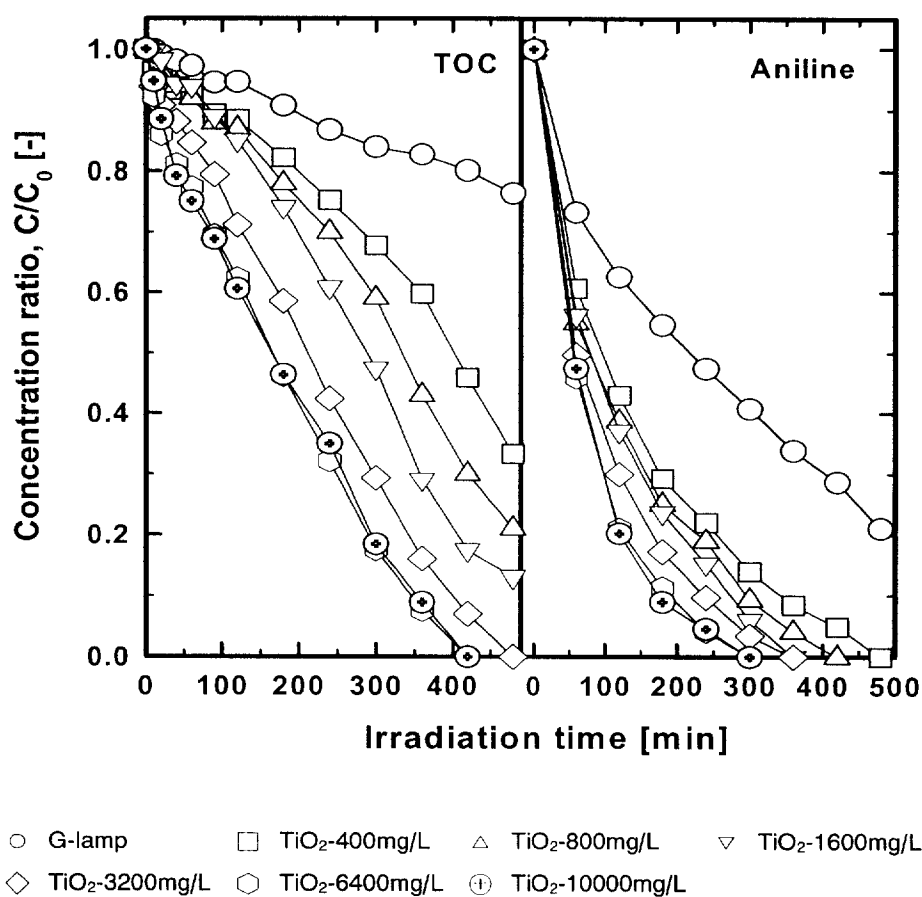


Fig. 4.2 Photodegradation of TOC and Aniline for amount of TiO₂ addition.

4.3 광원의 강도에 따른 총유기탄소 제거효율 비교

분말 TiO_2 의 농도를 6400 mg/L로 하여 살균램프의 광강도(light intensity)를 0, 5, 7.5, 10 W/L로 증가시키면서 광강도에 따른 TOC 제거 효율을 Fig. 4.3에 나타내었다.

광원이 없는 경우(0 W/L)의 분말 TiO_2 광촉매에 의한 순수한 흡착 제거량은 반응시간 480분 동안 13% 정도 흡착되어 제거되었음을 알 수 있었으며, Neppolian 등의 연구결과에서도 본 연구와 비슷한 제거율을 나타냄을 보고한 바 있다.

5 W/L의 광강도에서는 반응 420분만에 완전히 제거되는 것으로 나타났으며, 7.5 W/L의 광강도에서는 360분, 10 W/L의 광강도에서는 300분만에 완전히 제거되었으며, 10 W/L의 광강도에서의 제거율이 5 W/L의 광강도에서 보다 약 30% 정도 제거율이 증가함을 알 수 있었다. 모든 광촉매 반응에서 반응속도는 어느 정도까지는 광량에 비례하고, 약 250W/m^2 이상이 되면 광량의 제공근에 비례하게 되며, 광량이 지나치게 많으면, 전자-정공 재결합 반응속도가 광촉매 반응속도보다 커지기 때문에 광촉매 산화 반응 효율이 저하한다고 알려져 있다.

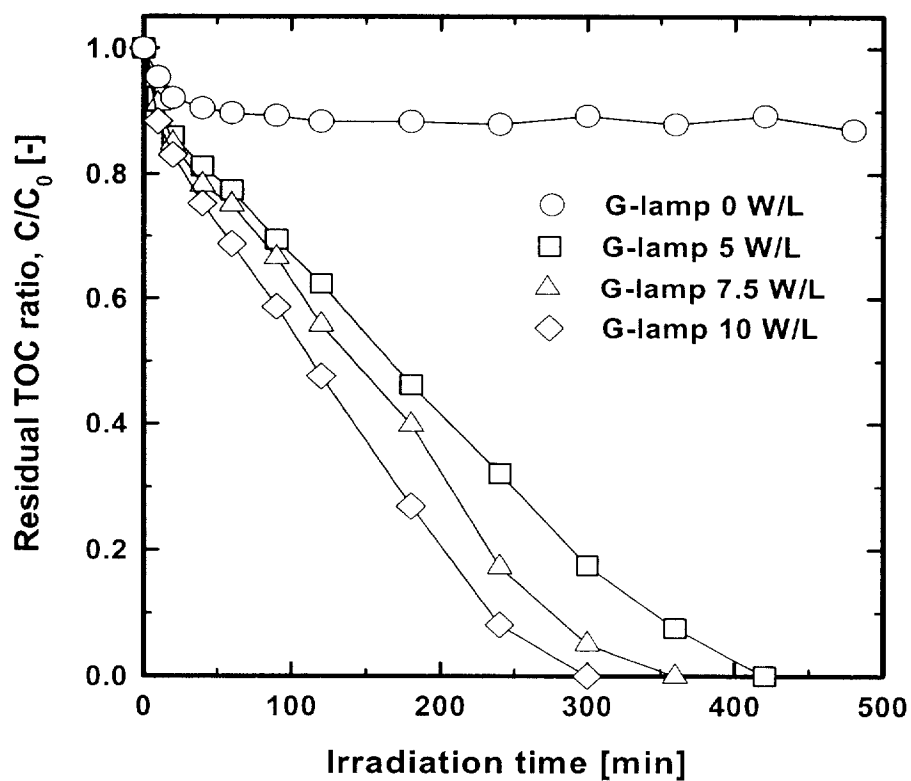


Fig. 4.3 Photodegradation for G-lamp light intensity.

4.4 전자수용체(산화제) 종류에 따른 총유기탄소 제거효율 비교

일반적으로 TiO_2 광촉매를 이용한 유기물의 광분해 반응에서는 광생성된 전자와 양공의 재결합 방지 및 보다 많은 양의 OH 라디칼 생성으로 높은 유기물질 분해율을 얻기 위해 전자수용체를 첨가함으로써 반응속도나 효율이 크게 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서도 전자수용체로서 과황산칼륨($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)과 과산화수소(H_2O_2)를 첨가하여 첨가량에 따른 광분해 반응의 활성을 조사하였다.

4.4.1 과황산칼륨($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 첨가량에 따른 총유기탄소 제거효율 비교

분말 TiO_2 의 농도를 6400 mg/L, 살균램프 강도를 10 W/L로 하여 과황산칼륨 첨가량에 따른 TOC 제거효율을 Fig. 4.4에 나타내었다.

과황산칼륨의 첨가량이 1.47 mM에서 5.88 mM로 증가할수록 TOC 제거능은 반응시간 동안 93, 96, 98%로 증가함을 알 수 있었으며, 과황산칼륨을 첨가하지 않은 경우 보다 5.88 mM의 농도로 첨가하였을 경우가 약 1.8배의 제거효율이 상승된 것으로 나타났다. 이는 과황산칼륨이 가지는 자체 산화력과 과황산칼륨이 해리되면서 생성시키는 OH 라디칼이 UV/ TiO_2 반응에서 생성되는 OH 라디칼량에 부가되어 부가적인 반응이 수반되어 반응 효율을 증대시키는 것으로 사료된다.

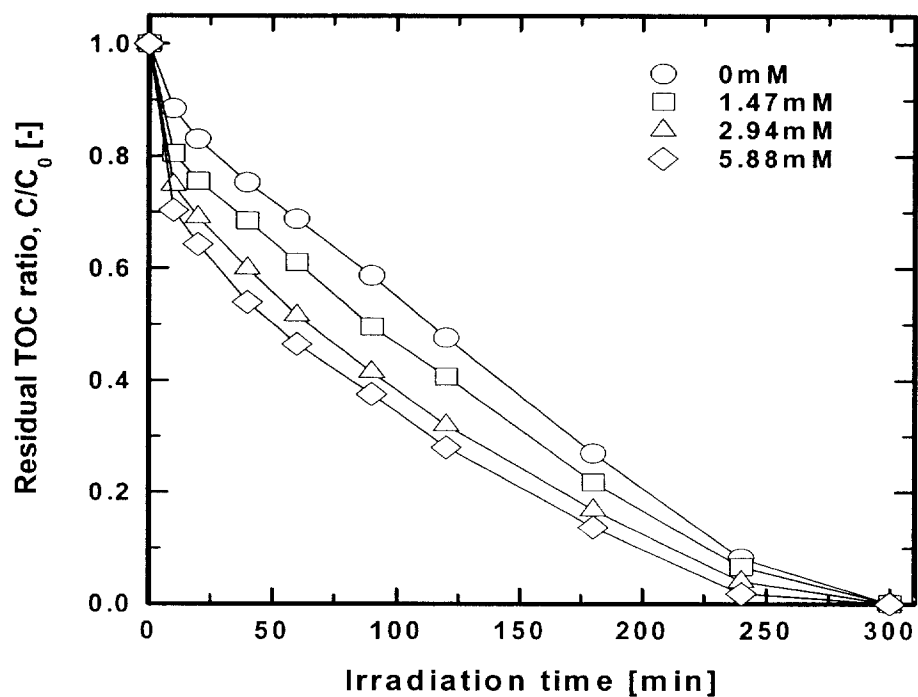


Fig. 4.4 Photodegradation of TOC with amount of $K_2S_2O_8$ addition.

4.4.2 과산화수소(H_2O_2) 첨가량에 따른 총유기탄소 제거효율 비교

분말 TiO_2 의 농도를 6400 mg/L, 살균램프 10 W/L로 하여 과산화수소 첨가량에 따른 TOC 제거효율을 Fig. 4.5에 나타내었다.

과산화수소는 분해되는 물질에 따라 적정 첨가량이 있는 것으로 알려져 있으므로 1.47~5.88 mM의 농도로 첨가하여 최적 과산화수소 첨가농도를 조사하였다. 반응 240분 동안 0에서 5.88 mM로 첨가량이 많아질수록 92, 96, 98, 100%로 제거효율이 비례해서 증가하는 것을 알 수 있었으며, 반응 속도도 과산화수소가 5.88 mM일 때가 1.3~2.3배 정도 빠른 것을 알 수 있었다. 또한 과황산칼륨 5.88 mM 보다도 과산화수소 5.88 mM일 때가 약 1.3배 정도 반응속도가 빠름을 알 수 있었다. 이는 과황산칼륨이 1몰의 OH 라디칼을 생성시켜 라디칼 반응에 참여하지만 과산화수소는 2몰의 라디칼을 생성시키며, 또한 과산화수소는 전자-양공쌍의 재결합을 방지하여, 광생성된 양공의 지속시간을 증가시킬 뿐만 아니라 동시에 OH 라디칼을 생성시켜 광촉매 반응효율을 증가시키는 것으로 사료된다.

그러나 물질에 따라서는 과량의 과산화수소가 주입될 경우 OH 라디칼을 제거하는 scavenger로 작용하여 제거효율을 감소시키기도 한다.

4.5 초음파 조사에 의한 총유기탄소 제거효율 비교

초음파 조사에 의한 TOC 제거효율을 Fig. 4.6에 나타내었다. TiO_2 6400 mg/L를 첨가하여 광촉매 반응(UV/ TiO_2)만을 수행한 경우보다 초음파를 함께 조사한 경우(UV/ TiO_2 / Ultrasonic)가 TOC 제거효율이 우수함을 알 수 있었다. 이는 TiO_2 자체의 광촉매 반응효율보다 초음파를 결합시켜 광촉매 반응을 시킬 경우 OH 라디칼의 생성량이 증가하고 초음파의 직접 반응이 부가되어 2.6배 만큼의 효율을 증가시키는 것으로 사료된다. 이는 모 등의 연구에서도 28 kHz, 400 W에서의 과산화수소가 0.02 mM 정도 생성됨을 보고한 바 있다. 따라서 과산화수소 5.88 mM을 첨가한 경우 전체 과산화수소의 양의 증가로 과산화수소에서 전환되는 OH 라디칼의 생성량이 증가하여 UV/ TiO_2 /Ultrasonic보다 약 1.5배 제거효율이 상승함을 알 수 있었다.

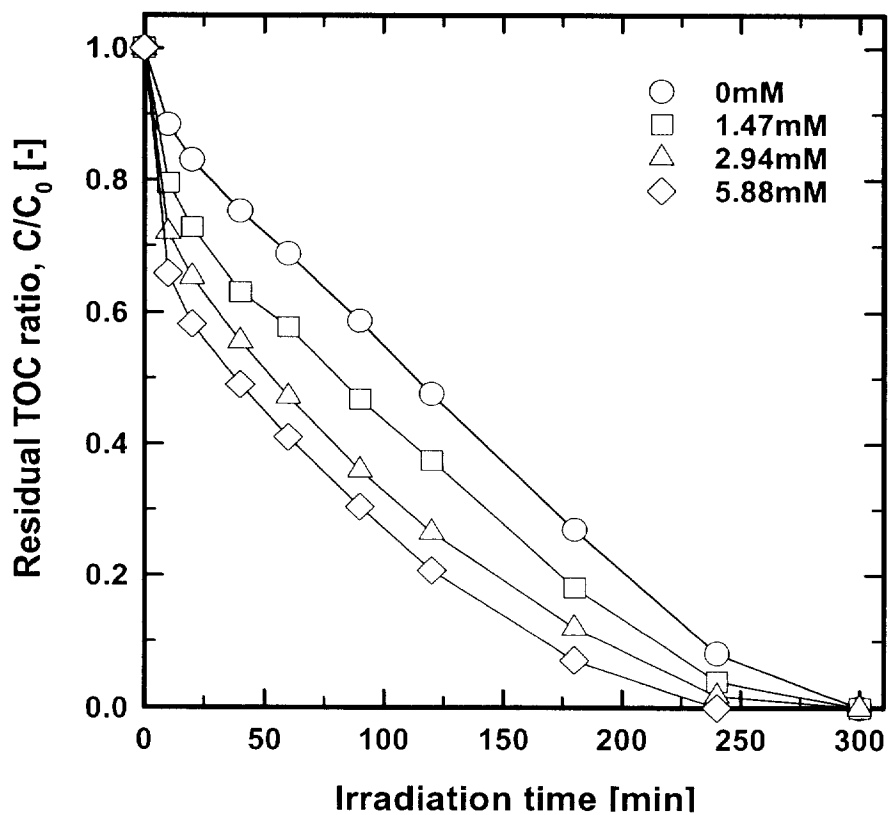


Fig. 4.5 Photodegradation of TOC with amount of H_2O_2 addition.

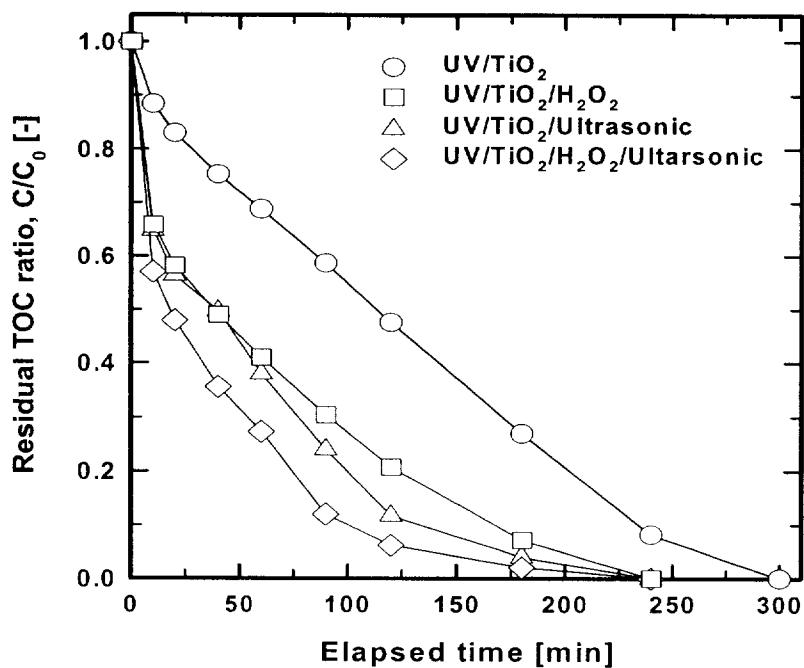


Fig. 4.6 Photodegradation of TOC for photo reaction process.

4.6 총유기탄소 제거속도상수 결정

Glaze, 윤 등의 연구보고에서도 속도모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs time이 직선식으로 나타날 경우 Pseudo-first order rate로 표현 가능하다고 보고한 바 있다.

따라서, 본 연구의 실험결과에서 구한 제거효율을 이용 각 반응에서의 반응 속도상수를 식(24)로 구하였으며, 50% 제거시점인 반감기 $t_{1/2}$ 을 식(25)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \quad (25)$$

$$t_{1/2} = 0.693 / k \quad (26)$$

여기서, 절편값은 C (반응시간 후 농도)와 C_0 (초기농도)가 같을 때($C=C_0$)의 값이므로 1이며, k 는 속도상수, t 는 반응시간이다.

식(24)를 이용하여 여러 조건에서의 속도상수 k 를 회귀분석하여 구한 결과를 Table 4.1에 제시하였다.

Table 4.1 Kinetic Constant, k and $t_{1/2}$ Values for Various Experimental Conditions

(a) Various Concentration of TiO_2 (Light Intensity 5 W/L)

Concentration of TiO_2 [mg/L]	k [10^{-2} min^{-1}]	$t_{1/2}$ [min]
0	0.05	1386.0
400	0.16	433.1
800	0.21	330.0
1600	0.27	256.7
3200	0.40	173.3
6400	0.50	138.6
10000	0.50	138.6

(b) Various Light Intensity (TiO_2 6400 mg/L)

Light intensity [W/L]	k [10^{-2} min^{-1}]	$t_{1/2}$ [min]
5.0	0.50	138.6
7.5	0.60	115.5
10.0	0.73	94.9

(c) Various Concentration of $K_2S_2O_8$ and H_2O_2

(TiO_2 6400 mg/L, Light Intensity 10 W/L)

$K_2S_2O_8$	k	$t_{1/2}$
[mg/L]	$[10^{-2} \text{ min}^{-1}]$	[min]
0	0.73	94.9
1.47	0.87	79.7
2.94	1.12	61.9
5.88	1.32	52.5

H_2O_2	k	$t_{1/2}$
[mg/L]	$[10^{-2} \text{ min}^{-1}]$	[min]
0	0.73	94.9
1.47	0.97	71.4
2.94	1.33	52.1
5.88	1.68	41.3

(d) Ultrasonic(28 kHz, 400 W)

Reaction condition	k	$t_{1/2}$
	$[10^{-2} \text{ min}^{-1}]$	[min]
UV/ TiO_2	0.73	94.9
UV/ TiO_2/H_2O_2	1.68	41.3
UV/ TiO_2 /Ultrasonic	1.92	36.1
UV/ TiO_2/H_2O_2 /Ultrasonic	2.96	23.4

각 반응에서 구한 속도상수 k 와 광반응 실험 조건별 속도상수 변화를 Fig. 4.5에 나타내었다. UV/TiO₂/H₂O₂/Ultrasonic를 동시에 사용한 경우가 가장 빠른 속도상수를 나타내었으며, UV/TiO₂를 사용한 경우가 가장 느린 반응속도를 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 전체적으로 아닐린 및 총유기탄소(TOC)의 완전제거 및 빠른 제거시간을 얻기 위해서는 UV/TiO₂ 공정에 초음파 조사 및 전자수용체(H₂O₂)를 함께 투여함으로써 보다 빠르게 완전제거를 달성함을 알 수 있었다.

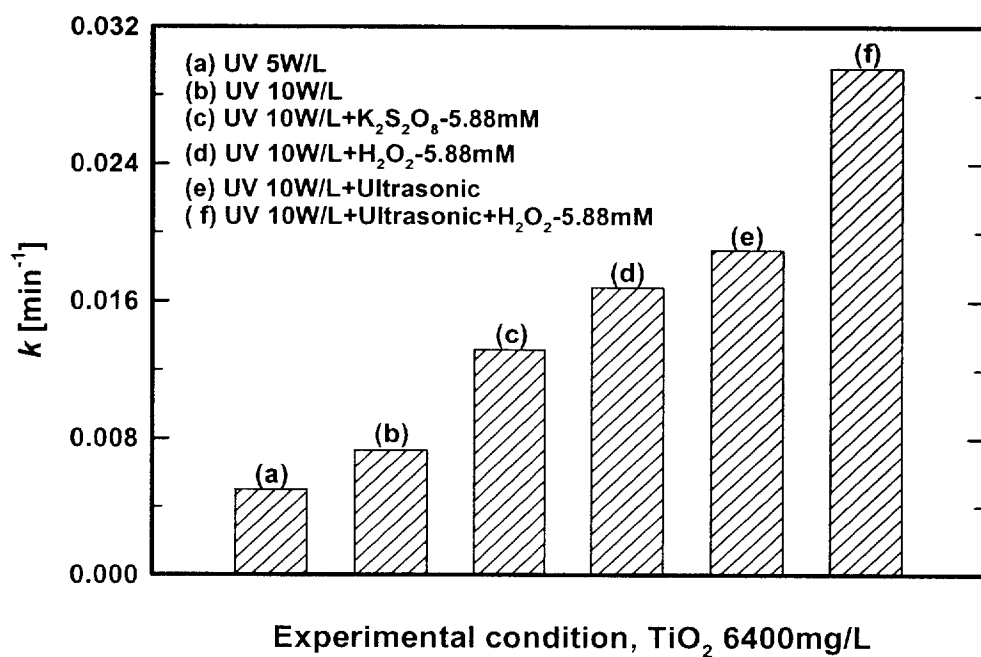


Fig. 4.5 Kinetic constant, k versus various experimental condition

제 5 장 결론

아닐린 및 총유기탄소(TOC)를 TiO_2 분말광촉매를 사용하여 산화시켰을 때 분말첨가농도에 따른 제거율과 광원의 종류, 산화제의 종류 및 초음파 조사에 따른 유기물 제거효율을 구하기 위해 광촉매반응 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광원의 종류에 따른 아닐린 및 TOC의 제거 실험 결과 살균램프가 블랙라이트램프보다 효율이 우수하였고, 살균램프 10W/L일 때가 5W/L일 때보다 약 30%정도 제거 효율이 향상됨을 알 수 있었다.
2. TiO_2 분말첨가농도에 따른 아닐린 및 TOC의 제거효율은 TiO_2 첨가농도가 6400mg/L가 최적 첨가량임을 알 수 있었다.
3. 전자수용체의 종류에 따른 실험 결과 과황산칼륨($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)보다 과산화수소(H_2O_2)가 1.47~5.88mM의 농도에서 1.1~1.3배 정도 제거효율이 우수하였다.
4. UV/ TiO_2 /Ultrasonic 공정에 의한 TOC 제거효율은 UV/ TiO_2 광촉매 공정으로만 처리한 경우보다 약 2.6배만큼 제거효율이 증가하였으며, UV/ TiO_2 / H_2O_2 (5.88mM)/Ultrasonic 공정은 UV/ TiO_2 / Ultrasonic 공정보다 약 1.5배 제거효율이 증가하였다.
5. 아닐린과 TOC의 완전제거 및 빠른 제거시간을 얻기 위해서는 UV/ TiO_2 / H_2O_2 /Ultrasonic을 결합시킨 공정이 가장 효율적이었다.

참고문헌

김우항, 대한환경공학회지, **21**(8), 1487(1999).

K. Urano et al, *Wat. Res.*, **12**, 1792, (1983).

이지영, “상수도관내에서 미생물 재성장 및 Trihalomethane 변화”, 부산대학교 공학박사학위논문, (1997).

손희종, 김영웅, 유명호, “오존과 광촉매를 이용한 Geosmin 제거 및 부산물 생성에 관한 연구”, 한국물환경학회지, 제 16권 제 4호, (2000).

손희종, 김영웅, 유명호, “회전 광촉매반응기를 이용한 조류부산물 제거특성에 관한 연구”, 한국물환경학회지, 제 17권 제 1호, (2001).

손희종, 조규갑, 김성윤, 류동춘, “회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용한 비스페놀-A 제거”, 한국화학공학회지, 제 39권 제 4호, (2001).

윤성훈, 정윤철, “물리·화학·생물학적 방법을 이용한 폐수처리공정”, 화학세계, Vol. 41, No. 12, pp. 38~44, (2001).

하진욱, “광촉매 TiO_2 를 이용한 고효율 공정기술”, 공업화학 전망, Vol. 4, No. 4, pp. 38~43, (2001).

정경수, 이호인, 대한화학회지, **16**(7), 809, (1994).

Hug, S. J., Laubscher, H. U. and James, B. R., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 160, (1997).

Jung, O. J., "Synergistic effect on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol using TiO₂ thin films doped with some transition metals in water", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 22, No. 11, (2001).

Spiller, W., Wohrle, D., Schulz-Ekloff, G., Ford, W. T., Schneider, G. and Stark, J., "Photo-oxidation of sodium sulfide by sulfonated phthalocyanines in oxygen-saturated aqueous solutions containing detergents or latexes", *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 95, pp. 161~173, (1996).

Feitz, A., Waite, D., Jones, G. J., Boyden, B. H. and Orr, P. T., "Photocatalytic degradation of the blue green algal toxin microcystin-LR in natural organic-aqueous matrix", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 243~249, (1999).

Ku, Y. and Hsieh, C. B., "Photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenol in aqueous TiO₂ suspensions", *Wat. Res.*, Vol. 26, No. 11, pp. 1451~1456, (1992).

U. S. EPA, Integrated Risk Information System(IRIS) Online, Coversheet for aniline, Office of Health and Environmental Assessment, U. S. EPA, Cincinnati, OH, Retrieved 10/94, (1994).

Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd Eds., Vol. 2A, John Wiley & Sons, New York, p.2413~2446, (1981).

Mannsville, Mannsville Chemical Production Corporation, Aniline, Chemical Product Synopsis, (1992).

OPPT, Chemical Fact Sheets, Aniline Fact Sheet, EPA 749-F-95-002a, U.S. EPA, (1994).

Man, Mannsville Chemical Production Corporation, Aniline, Chemical Product Synopsis, (1993).

Sax, N. I. and Lewis, Sr., Hewley's Condensed Chemical Dictionary, XI Eds., New York, Van Nostrand Reinhold Company, (1987).

Windholz, M., The Merck Index, X Eds., Rahway, N. J., Merck and Company, Inc., (1983).

U. S. EPA, Integrated Risk Information System(IRIS) Online, Coversheet for aniline, Office of Health and Environmental Assessment, U. S. EPA, Cincinnati, OH, Retrieved 10/94, (1994).

Beard, R. R. and Noe, J. T., *Aromatic Nitro and Amino Compounds*, Clayton GD, Clayton FE, (1981).

Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd Eds., Vol. 2A, John Wiley & Sons, New York, pp. .2413~2446, (1981).

Howard, P. H., *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*, Vol. 1, Large Production and Priority Pollutants, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI., pp. 44~52, (1989).

김형균, “화공약품사전”, 세화출판, pp. 431, (1989).

방극진, “환경오염 · 유해화학물질 편람”, 성안당, pp. 695, (1995).

U. S. EPA, Health and Environmental Effects Profile for Aniline, Office of Soil Waste and Emergency Response Washington, D.C., Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH., ECAO-CIN-P136, (1985).

Verschueren, K., *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, 2nd Eds., NewYork, Van Nostrand Reinhold Company, pp. 201~203, (1983).

Hussain, A. E., Ali, S. A., Joan, S. and Wendy, S., Advanced Technology for Destruction of Organic Pollutants by Photocatalysis, in Proceedings of a Symposium on Advanced Oxidation Processes, Toronto, Canada, June, 4~5, (1990).

Craig, S. T. and David, F. O., *J. Catal.*, **122**, 178, (1990).

Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., *TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications*, BKC Inc., Tokyo, (1999).

Calvin, D. J. and Allen, J. B., "Spin Trapping and Electron Spin Resonance of Radical Intermediates in the Photodecomposition of Water at TiO₂ Particulate System", *J. Phy. Chem.*, Vol. 83, No. 24, pp. 3146~3152, (1979).

Hoffman, A., Yee, H., Mills, G. and Hoffmann, M. R., *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, pp. 5540, (1992).

Mills, G. and Hoffmann, M. R., *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 1681, (1993).

장희동, 김성길, "이산화티타늄 광촉매의 특성과 응용", *공업화학 전망*, Vol. 3, No. 6, (2000).

Somorjai, G. A., *Chemistry in two dimensions: surface*, Cornell University Press, USA, pp. 551, (1981).

Sakata, T., and Kawai, T., Photosynthesis and Photocatalysis with Semiconductor Powder, *In Energy Resource through Photochemistry and Catalysis.*, M. Gratzel(Ed), Academic Press, Inc., New York, N. Y., pp. 331, (1983).

Serpone, N. and Pelizzetti, E., *Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons. Inc., New York. pp. 1~7, (1989).

Miller, R. C., *Water & Sewage Works*, 74, (1976).

Fischer, R., H. Reissig und K. Fischwasser, *Wasserwirtschaft*,
82(6), 324, (1992).

Mason, T. J., *Sonochemistry : the use of ultrasound in chemistry*,
Royal society of chemistry, pp. 1~8, (1990).

Kotronarou, A, Mills, G., and Hoffmann, M. R., *Environ. Sci. Technol.*,
26, (1992).

Serpone, N., Terzian, R., Hidaka, H., and Pelizzetti, E., *J. Phys. Chem.*
98, 2634, (1994).

Kotronarou, A., Mills, G., Hoffmann, M. R., "Ultrasonic irradiation of
p-nitrophenol in aqueous solution", *J. Phys. Chem.*, Vol. 95, pp.
3639~3638, (1991).

Sluslick, K. S., *Ultrasound, its chemical, physical, biological effects*,
VCH Inc. (1988).

Kotronnarou, A., *Ultrasonic irradiation of chemical compounds in
aqueous solution*, UMI, 300N, Zeeb Rd., Ann Arbor, MI48106,
pp. 23~26, (1992).

모세영, 장흥기, 이경재, 장건익, 손종렬, "초음파를 조사한 유기화합물 수
용액 속에서의 과산화수소 생성량 측정", *대한환경공학회지*, Vol.
22, No. 1, pp. 61~71, (2000).

Masschelein, W. J., *Ultraviolet light in water and wastewater sanitation*, Lewis publishers, New York, (2002).

김종향, “자외선에너지를 이용하여 물속에 함유된 유기염소계 화합물의 분해 및 제거”, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, Vol. 10, No. 1, (1999).

Gollnick, K., “Type II photooxygenation reactions in solution”, *Adv. Photochem.* Vol. 6, pp. 1~122, (1968).

Huang, M., Tso, E., and Datye, A. K., *Environ. Sci. Technol.*, **30**(10), 3084(1996).

Augugliaro, V., Loddo, V., Maeci, G., and Palmisano, L., *J. Catal.*, **166**, 272, (1997).

Neppolian, B., Sakthivel, S., Palanichamy, M., Arabindoo, B., and Murugesan, V., *Proceeding of 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference*, **2**, 1305, (1999).

Ollis, D. F., Pelizzetti, E., and Serpone, N., *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1523, (1991).

Fox, M. A. and Dulay, M. T., *Chem. Rev.*, **93**, 341, (1993).

Tanaka, K., Hisanaga, T., and Harada, K., *New J. Chem.*, **13**, 5, (1989).

Sundstron, D. W., Klei, H. E., Nalette, T. A., Reidy, D. J. and Weir, B. A., *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **3**(1), 101, (1986).

Glaze, W. H. and Kang, J. W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**(11), 1573, (1989).

윤정효, *대한환경공학회지*, **20**(4), 711, (1998).

감사의 글

지내고 나니 꿈만 같습니다.

4학기에 끝내야 할 과정이지만 두 배나 더 지나서 마치게 된 것조차 제겐 너무나 감사 할 따름입니다.

몇 번이고 그만둘까 하는 생각이 들긴 했지만 참아내게 하신 어머니의 기도가 먼저 생각납니다.

‘도전해보자’라는 결심으로 시작한 했지만 학문의 길은 너무 힘들었습니다. 두 마리 아니 서너 마리의 토끼를 한꺼번에 잡으려 뛰어든 비유가 되겠군요. 지금 생각해 보니 좀 더 열심히 하지 못했던 게 후회가 되지만 또 한편으로 성취감에 감회가 깊습니다.

그 동안 함께 했던 학우들과의 시간이 그립고 서로 힘이 되어 주셔서 감사드립니다.

그동안 부족한 저의 논문을 지도 편달해 주신 손인식 지도교수님을 비롯하여 김종수 교수님, 장희석 교수님, 이동욱 교수님, 이종섭 교수님, 이종출 교수님, 이영대 교수님, 김명식 교수님, 김수용 교수님, 정진호 교수님, 이환우 교수님, 정두희 교수님, 국승규 교수님, 이상호 교수님께 감사드립니다.

그리고 바쁜신 시간속에서도 논문지도를 위해 수고해주신 김상구 박사님과 밤늦은 시간까지 지도를 아끼지 않으신 정인주 박사님께도 감사드립니다. 상하수도 연구실의 김연경, 김재춘, 허재영 및 학부생들에게도 감사드립니다.

무엇보다도 저를 믿어주시고 기도해 주신 아버지, 어머니께 감사드리며 어려운 회사를 위하여 물질적, 정신적으로 많은 도움을 준 큰 누님 박귀자와 여동생 박영숙에게도 고마움을 표하고, 또한 현장에서 논문을 마칠 수 있도록 도와준 송주황 총무와 우리 선일공영 식구들에게도 고마움을 전합니다.

아빠와 함께 어려운 생활을 참아준 아들 은준이와 딸 혜원, 혜인에게도
고마움을 전합니다.

끝으로 이 논문이 있기까지 도움을 주신 모든 분들께 진심으로 감사드
립니다.

2005년 6월 17일

박 기 태 드림