

공학석사 학위논문

회전드럼형 광촉매 산화장치를 이용한 수중의 비스페놀-A 제거

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2005년 8월

부경대학교 산업대학원

토목공학과

남 상 수

이 논문을 남상수의 공학석사 학위논문으로 인준함

2005년 6월 17일

주 심 공학박사 김 명 식



위 원 공학박사 이 환 우



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	3
2.1 광촉매	3
2.1.1 광촉매 반응 원리	3
2.2.2. TiO_2 powder의 특성	10
2.2. 자외선 조사	14
제 3 장 실험재료 및 방법	18
3.1 실험재료 및 장치	18
3.2 TiO_2 박막 제조	19
3.3. 실험 장치	21
3.4. 분석방법	23
제 4 장 결과 및 고찰	25
4.1. TiO_2 박막 제조 특성	25
4.2 코팅횟수에 따른 비스페놀-A 제거능 비교	28
4.3 광원의 종류에 따른 비스페놀-A 제거능 비교	30
4.4 광원의 세기에 따른 비스페놀-A 제거능 비교	32
4.5 공기와 질소 주입에 따른 비스페놀-A 제거능 비교	34
4.6 PODrum의 회전속도 변화에 따른 비스페놀-A 제거능 비교	36

4.7 유기물 제거능 제거	38
4.8 PODrum에 의한 비스페놀-A의 분해속도 결정	40
 제 5 장 결론	 45
 참고문헌	 47

List of Table

Table 2.1 Bandgap energy of several semiconductor photocatalysts.	5
Table 2.2 Chemical and physical Properties of TiO ₂ Powder	11
Table 3.1 Analytical Conditions of Bisphenol-A by the GC/MSD	24
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	4
Fig. 2.2 Photocatalytic reaction mechanism	6
Fig. 2.3 Formation of radicals and reaction mechanism of TiO_2	9
Fig. 2.4 Characteristics of structure of TiO_2	12
Fig. 2.5 Range of electromagnetic waves	15
Fig. 3.1 The immobilization procedure of TiO_2 thin film on a substrate by a sol-gel process	20
Fig. 3.2 Schematic diagram of a RPODrum reactor apparatus	22
Fig. 4.1 Photograph of TiO_2 immobilized on stainless steel	26
Fig. 4.2 Film thickness of TiO_2 immobilized on a stainless steel by SEM	27
Fig. 4.3 Effect of TiO_2 -coating time on the photodegradation curves of bisphenol-A	29
Fig. 4.4 Effect of the light source on the photodegradation curves of bisphenol-A	31
Fig. 4.5 Effect of UV light-intensity on the photodegradation curves of bisphenol-A	33
Fig. 4.6 Effect of aeration on the photodegradation of bisphenol-A	35
Fig. 4.7 Comparison of bisphenol-A removal efficiency with respect to rotating speed	37
Fig. 4.8 Photodegradation of TOC and UV-254 in a RPODrum reactor(240 rpm) with elapsed time	39
Fig. 4.9 Pseudo-first order removal of bisphenol-A with various conditions	42

Photocatalytic degradation of Bisphenol-A using a rotating photocatalytic-oxidation drum Reactor

Nam, Sang-Su

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

ABSTRACT

Photocatalytic removal of bisphenol-A with a rotating photocatalytic oxidation drum (RPODrum) reactor has been investigated in various conditions. It has been found that TiO_2 thin film thickness of 455 nm is more effective than 285 nm in the photocatalytic activity. A germicidal lamp as a light source was more effective than a blacklight lamp. In addition, the germicidal lamp with the light intensity of 6 W/L has increased the removal efficiency by 13% compared to that with 4 W/L lamp. The blowing of air and N_2 gas at the flow of 0.5 L/min has not further increased the removal efficiency of bisphenol-A. To reduce the retention time of solution, higher rotation speed of RPO drum was needed and the most efficient rotating-speed was 240 rpm. The reaction rate constant k , and the half-life $t_{1/2}$ in the bisphenol-A removal with the most efficiently RPO drum reactor system have been

calculated to be 0.139 min^{-1} and 4.99 min, respectively.

Key Words: UV/TiO₂, Rotating Photocatalytic-Oxidation
Drum(RPODrum) Reactor, Bisphenol-A, Kinetic Constant, Half-time.

제 1 장 서 론

최근 환경호르몬(endocrine disruptor) 문제가 사회적으로 크게 부각되면서 오염실태 및 제거기술에 대한 연구가 부분적으로 진행되고 있다. 환경호르몬 물질은 내분비계 장애물질로 동물실험에서 생물의 생식, 번생행동에 기여하는 호르몬과 같은 작용을 하거나 반대로 방해하는 작용을 한다고 밝혀지고 있다. 따라서, 생체 내에 유입될 경우 생체 내 호르몬의 합성, 방출, 수송, 수용체와의 결합, 수용체 결합 후의 신호전달 등의 다양한 과정에 관여하여 각종 형태의 교란을 일으킴으로써 생태계 및 인간에게도 그 영향을 미치며, 차세대에서는 성장억제와 생식이상 등을 초래하기도 한다.

지금까지 확인된 내분비계 장애물질은 약 70여 종으로 공업약품 및 환경오염물질, 플라스틱 원료 및 첨가제, 농약 및 살충제와 중금속 등 4가지로 분류된다. 이 중에서 사용량으로 볼 때, 페놀, 비스페놀-A, dibutylphthalate 등의 플라스틱의 원료 및 첨가제에 가장 널리 사용되는 내분비계 장애물질이 사회적 문제로 크게 대두되고 있다. 이중 비스페놀-A는 흰색의 고형물로 호흡과 피부를 통해서 영향을 받으며, 피부접촉은 치명적이어서 피부 알레르기 등을 유발하며, 1997년에 들어와서 극소량으로 에스트로젠과 같은 성호르몬의 이상 및 정자수 감소 등을 유발하는 환경호르몬으로 밝혀졌고, 세포유전학적인 관점에서 염색체변이를 유발하며, 미량으로 여성호르몬처럼 작용, 유방암 세포를 증식시키는 것으로 알려져 있다. 가소제, 안정제, 화염저지물로 사용되며 음료수 캔 이음새 부분의 내부코팅제나 내부의 부식방지제, 커튼의 방염처리제, 식기용기 제조에 쓰이는 폴리카보네이트 수지와 에폭시 수지 등에 포함되어 있다. 또한, 병뚜껑, 상수관과 같은 금속제품의 내부코팅제로 사용되며, 통조림용 강통, 치과치료시의 아말감에서 유출된다.

국립환경연구원은 한강과 국내의 대규모 하천 및 그 지천에서 비스페놀-A가 검출되었다고 밝혔으며, 미국 EPA에 의해서 수행된 비스페놀-A

의 독성에 관한 연구조사 결과에서 어류 및 무척추동물에 대한 비스페놀-A의 LC₅₀ 및 EC₅₀ 은 1.1~10 mg/L로 보고하였다.

환경호르몬 물질은 그 대부분이 이미 규제물질로 설정되어 있어 생산 및 소비가 중지되어 있거나 그 사용량이 매우 적지만 비스페놀-A의 경우, 세계 연간 총수요량은 1995년 160억 파운드, 1996년 165억 파운드, 2000년에는 210억 파운드로 매년 증가하고 있으며, 우리 나라의 경우도 1998년에 음료수 캔의 내부코팅제, 커튼의 방염처리제 등으로 61,287톤이 사용되었으며, 총사용량은 84,083톤으로 1인당 1.88kg을 사용한 것으로 보고되고 있다. 이처럼 환경과 인체에 대한 유해성이 문제로 대두되면서 선진국에서는 비스페놀-A에 대한 연구 및 제거에도 많은 관심을 기울이고 있으며 정수공정에서의 제거효율 및 새로운 공법의 적용가능성을 모색하고 있지만, 우리 나라에서는 이에 대한 연구가 미진한 실정이다.

최근 수처리 부분에서 고도산화처리공법(Advanced Oxidation Process : AOP)의 일종으로 알려진 UV/TiO₂를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다. 주요 반응 메카니즘은 TiO₂ 표면에 빛에너지를 조사하게 되면 TiO₂ 원자가띠(valence band)에 있는 전자가 전도띠(conduction band)로 전이되게 되고 원자가띠에는 전자가 비어있는 정공(positive hole)을 남기게 된다. 이때 전자가 전이되는데 필요한 광에너지는 bandgap에 해당하는 약 3.2 eV 정도의 에너지가 필요하고, 390 nm이하의 파장이 이에 해당되며, 390 nm 이하의 자외선을 조사하면 광화학 반응이 진행된다. 이런 광촉매의 적용은 분말 산화티탄을 많이 사용하였으나, 요즘은 유리, 도기와 같은 세라믹 기판이나 스테레스 스틸, 알루미늄과 같은 금속기판에 얇은 박막을 코팅하는 기술에 대한 연구가 진행 중에 있다.

따라서 본 연구는 금속중에서도 비교적 부식성이 없는 스테인레스 스틸에 TiO₂를 코팅한 회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용하여 비스페놀-A의 제거가능성을 살펴보고, 효과적인 제거를 위한 설계인자를 도출하는데 그 목적이 있다.

제 2 장 이론적 고찰

2.1 광촉매

2.1.1 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 2.1에 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.

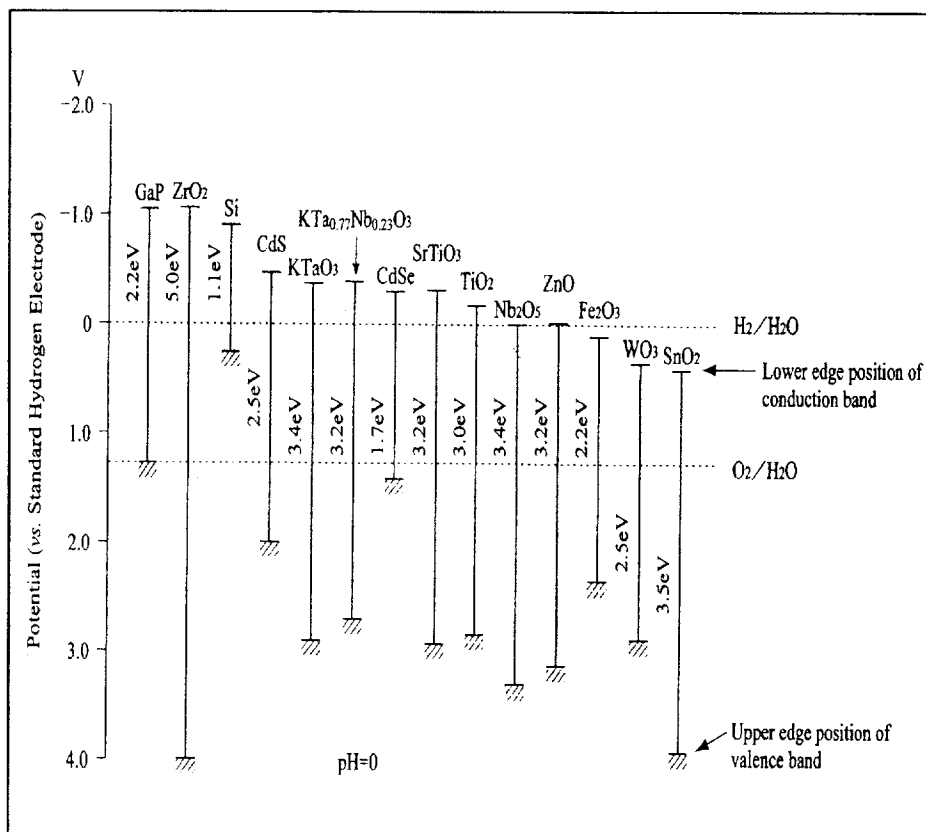


Fig. 2.1 Energy diagram for typical semiconductors

Table 2.1 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

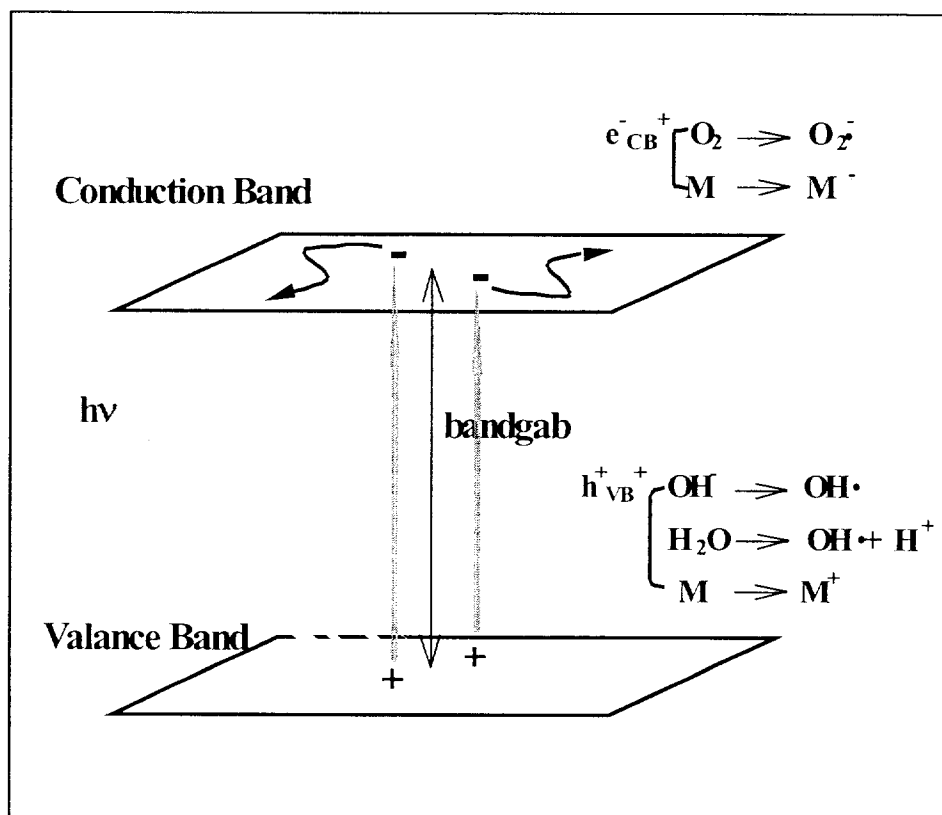


Fig. 2.2 Photocatalytic reaction mechanism

이 전자·양공을 표면에 노출시켜 오염물질과 반응시키면 산화·환원 반응이 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(O_2^-)을 만들고 다시 물분자와 반응해서 두 개의 OH 라디칼과 수산화이온 그리고 산소 한 분자를 만들거나 H^+ 와 반응하여 $HO_2 \cdot$ 를 만들어 결국은 H_2O_2 를 생성시키며, 이 H_2O_2 가 몇 가지 반응경로를 거쳐 OH 라디칼을 만들게 된다.

400 nm의 광자가 가지고 있는 에너지는 30,000℃ 이상의 열에너지에 해당되어 이와 같은 고온에서는 모든 유기물들이 바로 산화되어 CO_2 와 H_2O 로 분해된다.

광촉매 반응에서 초기 활성은 일정한 정도까지는 촉매량에 비례하고 그 이상의 촉매량에서는 더 이상 증가하지 않는다. 그 한계량은 모든 촉매 입자가 빛에 완전히 노출된다는 가정 하에 고정층인 경우 $1.3 \text{ mgTiO}_2/\text{cm}^2$, 유동층인 경우 $2.5 \text{ mgTiO}_2/\text{cm}^2$ 인 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.

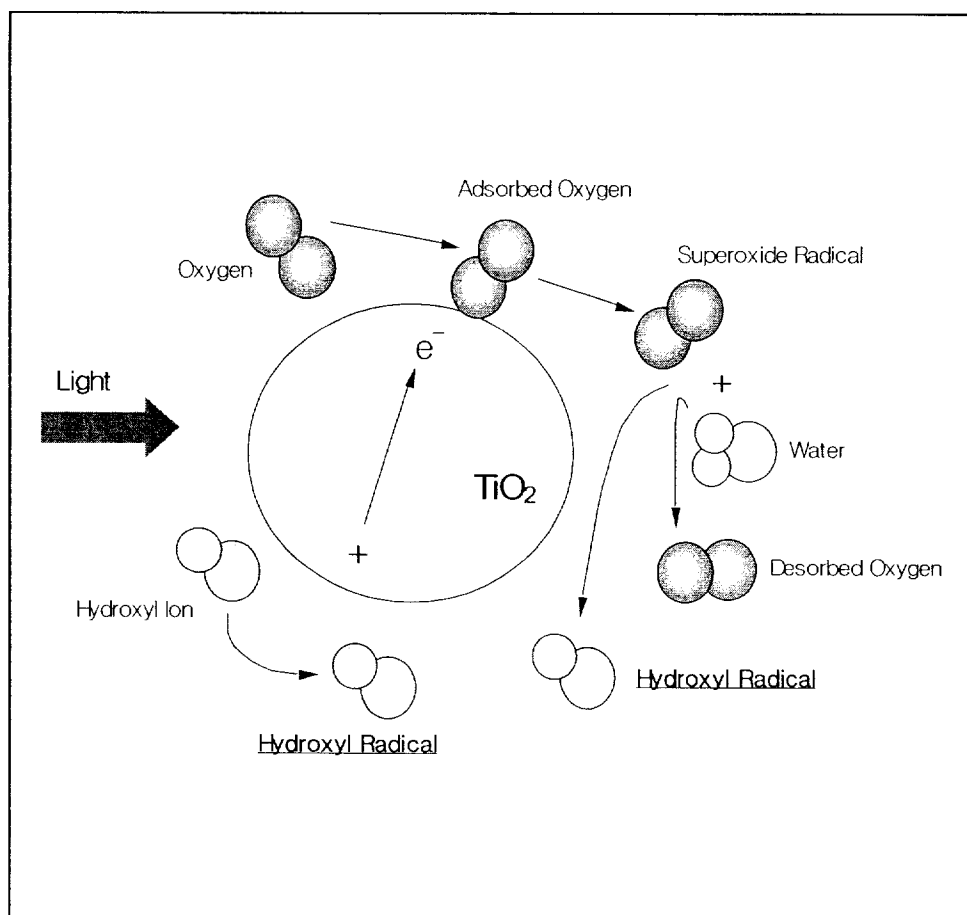


Fig. 2.3 Formation of radicals and reaction mechanism of TiO_2

2.2.2 TiO₂ powder의 특성

TiO₂에는 Fig. 2.4에서 보는바와 같이 고온(약 600℃ 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℃ 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 2.2에 나타내었다.

Table 2.2 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

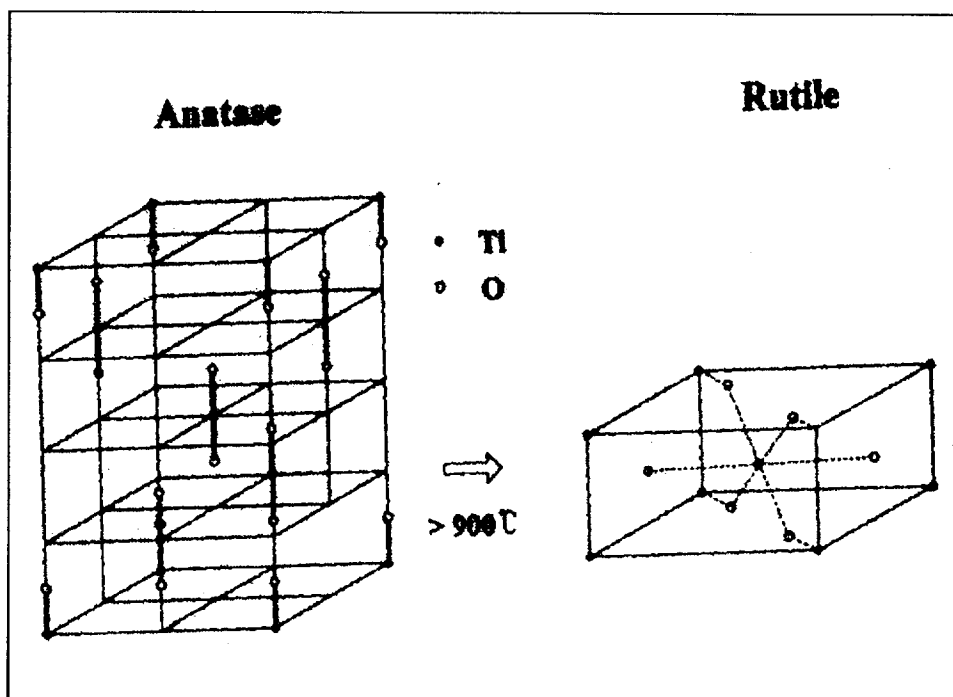
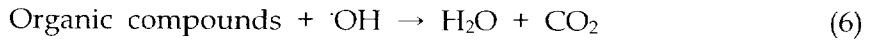
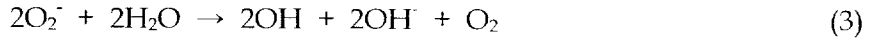


Fig. 2.4 Characteristics of structure of TiO_2

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.

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

여기서, R : 단위 표면적당 반응 속도비, (mol/cm².min)

k : 속도상수, (mol/einstein)

Φ : 자외선 조사 플럭스 강도, (einstein/cm².min)

K_O, K_A : 산소 및 유기물질 흡착 평형 상수

C_A : 수용액중의 유기물질 농도

C_O : 수용액중의 산소농도이다.

2.2 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.

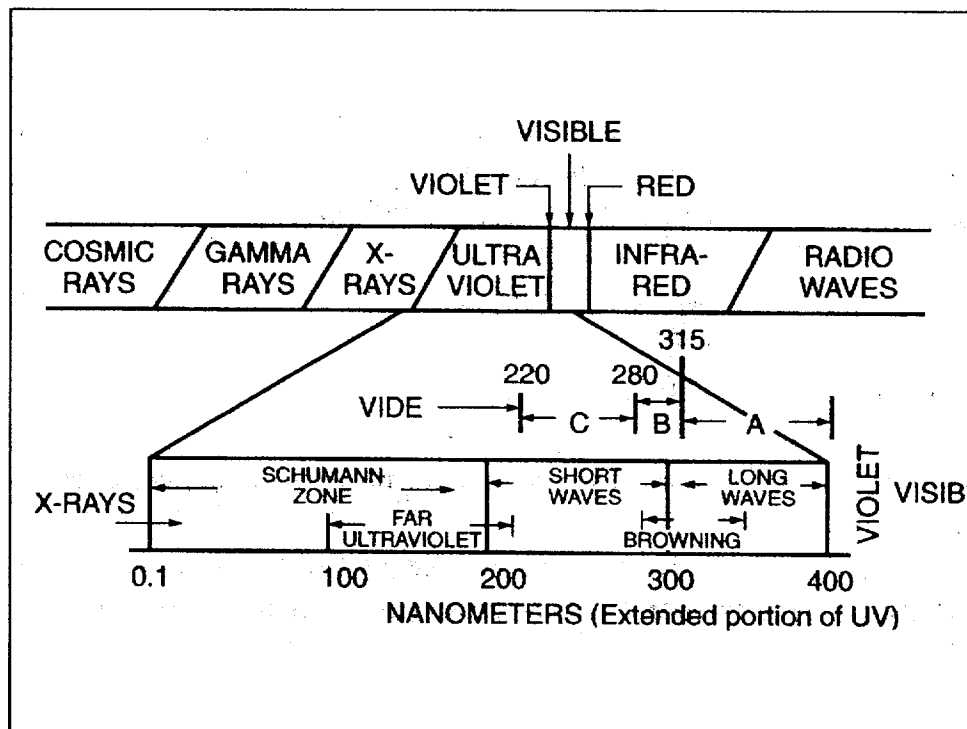


Fig. 2.5 Range of electromagnetic waves

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.

$$-d[M]/dt = \Phi_M I_{a,M} \quad (12)$$

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.

$$I_{a,M} = f_M I_o [1 - \exp(-2.3 A_t)] \quad (13)$$

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.

$$f_M = \epsilon_M b [M] / (\epsilon_M b [M] + \sum_i \epsilon_i b [S]_i) \quad (14)$$

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.

$$-d[M]/dt = \Phi_M f_M I_o [1 - \exp(-2.3 A_t)] \quad (15)$$

제 3 장 실험재료 및 방법

3.1 실험재료 및 장치

비스페놀-A(Sigma-Aldrich Chemical Co., U.S.A.)는 특급시약으로 1 mg/L의 농도로 희석·조제하여 실험에 사용하였으며, 추출시 사용된 dichloromethane(DCM)은 pesticide grade(Merck, Germany)를 사용하였으며, 비스페놀-A의 분석시 유도체시약으로 사용된 bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(Aldrich Chemical Co., U.S.A.)는 derivatization grade 제품을 사용하였으며, TiO_2 의 코팅에는 98% titanium(IV) isopropoxide(TTIP, Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였다.

드럼은 SUS-304 스테인레스 스틸 재질로 직경 15 cm, 길이 28 cm의 크기이고, UV 램프는 10 W-germicidal lamp (254 nm : Sankyo Denki, Japan)와 10 W-blacklight lamp (360 nm : Phillips, Netherland)를 사용하였으며, 가시광 램프로는 10 W-vita-lite lamp(Duro-Test, U.S.A.)를 사용하여 광원의 종류에 따른 효율평가 실험을 하였다. 증류수는 순수제조장치인 Milli-Q,(Millipore, France)를 통과한 3차 증류수를 사용하였으며, 광촉매 산화반응에 있어서 수중의 용존산소 농도와 pH는 반응속도에 영향을 미치는 중요한 인자이므로 증류수를 25℃의 항온 수조에서 20분간 폭기하여 초기 용존산소 농도를 8.0 ± 0.2 mg/L 정도로 일정하게 조절하였으며, pH의 경우도 7.0으로 조절한 후 실험에 사용하였다.

3.2 TiO₂ 박막 제조

스테인레스 스틸 재질인 드럼을 고정화 전에 탈지 및 세척하여 건조기에 서 깨끗이 말린 후, 고정화 시약인 TTIP : EtOH : HCl의 비를 10 : 100 : 1로 조제, 35℃, 300 rpm의 조건에서 3시간 동안 mixing하여 코팅작업을 하였으며, 소성시 100℃에서부터 10~20℃/min의 조건으로 승온시켜 500℃에서 4시간 열처리하여 고정화시킨 후 실험에 사용하였다. TiO₂의 스테인레스 스틸 표면 고정화는 Fig. 3.1과 같은 과정으로 5회, 10회 코팅하였으며, TiO₂ 박막의 고정화된 상태를 확인하기 위하여 video microscope system(camscope, sometech, Korea)을 사용하여 300배의 배율로 코팅횟수에 따른 스테인레스 스틸 표면의 변화를 확인하였으며, TiO₂ 박막두께는 코팅된 시편의 단층을 SEM 촬영하여 확인하였다.

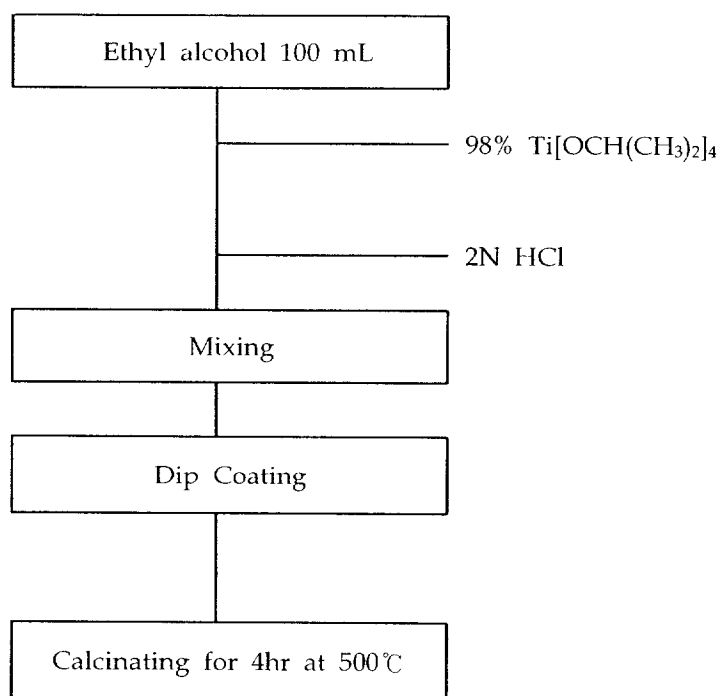


Fig. 3.1 The immobilization procedure of TiO_2 thin film on a substrate by a sol-gel process

3.3 실험 장치

본 실험에 사용된 회전 드럼형 광촉매 산화장치는 Fig. 3.2에 나타난 바와 같이, 조용량 5L의 batch type의 반응기로, 상부에 자외선살균 램프와 블랙라이트 램프를 설치하여 전자·정공 생성을 위한 광 에너지공급원으로 사용하였으며, TiO_2 가 코팅된 드럼을 축에 연결, 축의 회전수를 조절하여 실험하였다. 회전 드럼형 광촉매 산화장치는 광이 도달하는 부분을 최대한으로 이용하기 위하여 모터를 사용하여 드럼의 40%가 물에 잠기도록 하여 회전시키며, 회전에 의한 전단응력의 발생으로 인해 물이 드럼표면으로 끌어당겨지며, 따라서 계속적으로 드럼표면에 수막이 형성된다. 이런 수막을 형성한 회전드럼 표면에 자외선이 조사되어, 오염물질을 산화·분해하는 역할을 수행한다. 또한, 이런 드럼의 회전은 수중에서의 오염물질의 신속한 확산효과 및 수중으로의 산소 공급효과를 가져와 전자·정공의 생성수율을 높여 광분해 효율을 상승시켜 수중의 오염물질의 산화·분해를 촉진시키는 역할을 한다.

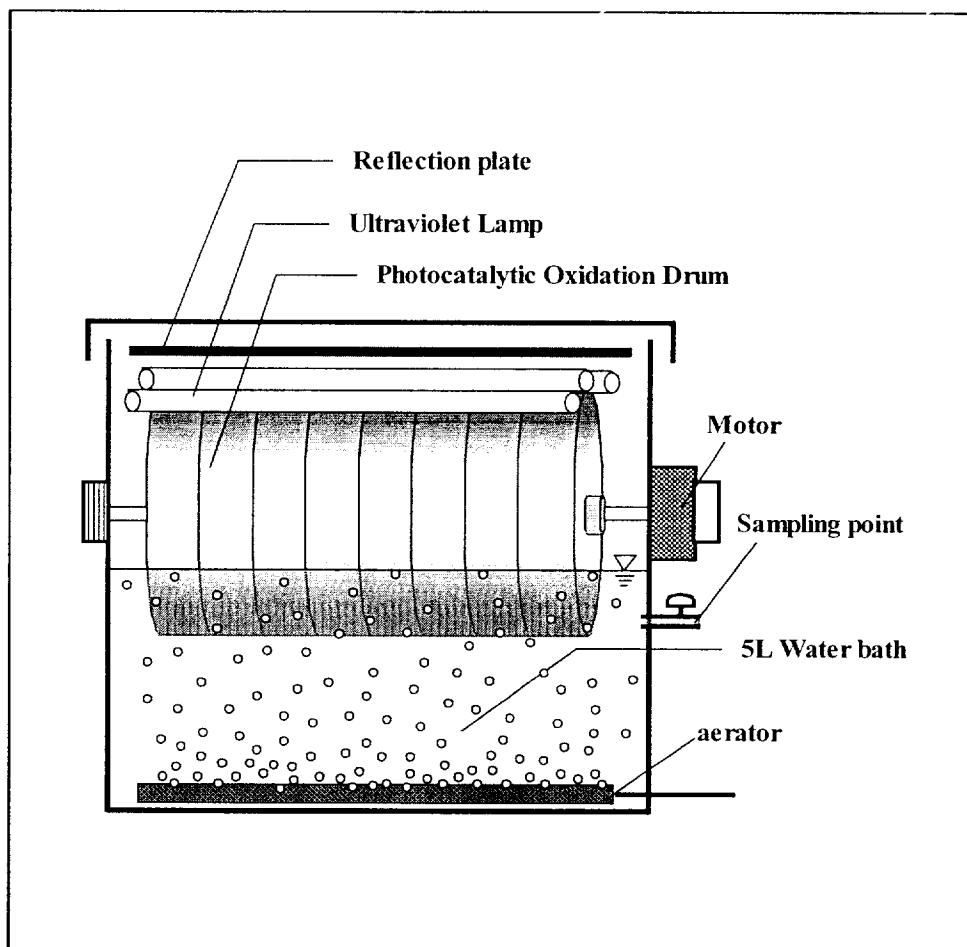


Fig. 3.2 Schematic diagram of a RPODrum reactor apparatus

3.4 분석방법

비스페놀-A 분석은 1L의 시료를 pH 2로 조정 한 후 NaCl을 첨가하고, DCM 100mL를 첨가·추출하여 무수황산나트륨으로 추출용매 속의 수분을 제거하고 질소농축기(TurboVapII, Zymmark, U.S.A.)로 0.5 mL까지 농축하여 200 μ L의 N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoro acetamide를 가하여 유도체화시킨 후 실온에서 10분 간 방치한 뒤, 0.2 mL가 될 때까지 질소가스(99.999%)로 건조시키고 DCM을 사용하여 1 mL로 보정한 후 분석하였다. 시료의 추출, 보관 및 분석시 비스페놀-A가 용출될 수 있는 플라스틱 용기는 사용하지 않고 550℃에서 24시간 유기물을 산화하고 pesticide grade DCM으로 세척한 유리용기만을 사용하였으며, teflon 재질의 liner를 사용하였다. 또한, 실험에 사용되는 증류수 및 용매를 시료준비와 동일한 방법으로 추출·농축하여 실험실 오염 및 분석상의 오차를 검사하였으며, GC/MSD(Hewlett-Packard, U.S.A.)의 scan mode로 검출시간대를 확인하여 sim mode로 정량하였다. 본 연구에 사용된 GC/MSD의 분석조건을 Table 3.1에 나타내었다. 총유기탄소량(TOC)은 TOC analyzer(Sievers 800, Sievers, U.S.A.)로 측정하였으며, UV-254의 경우 UV-Vis Spectrophotometer(CARY 100 conc, Varian, Australia)로 측정하였다.

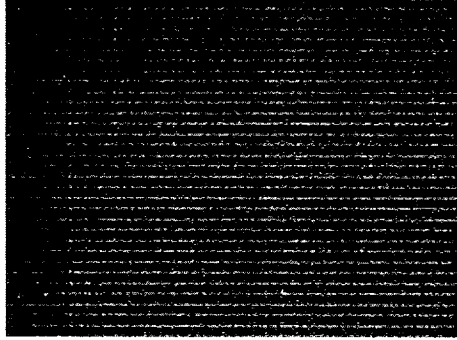
Table 3.1 Analytical Conditions of Bisphenol-A by the GC/MSD

- Gas Chromatograph : HP 6890 Series Plus
- Mass Selective Detector : HP 5973 Series,
Electron Ionization mode
- Column : HP-5MS (30 m×ID 0.25 mm×0.25 μ m)
- Injection Temp. : 250°C, Detector Temp. : 280°C
- Oven Temp. : Initial Temp. 80°C, Hold 3min,
Increase rate of 20°C/min, from 80°C
to 300°C

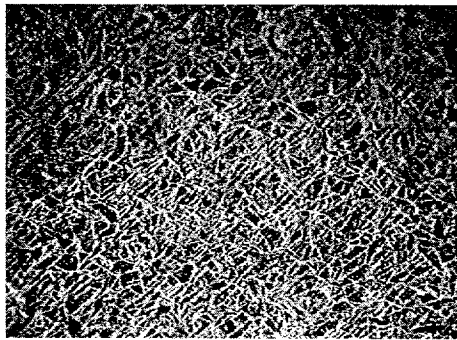
제 4 장 결과 및 고찰

4.1 TiO_2 박막 제조 특성

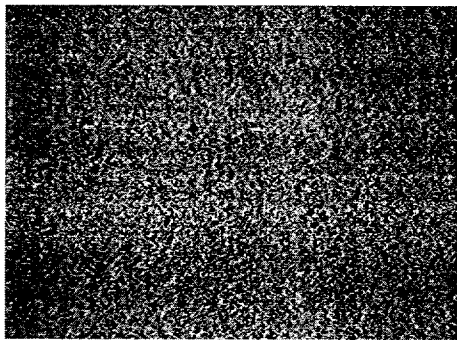
TiO_2 를 코팅하기 전·후의 현미경 사진을 Fig. 4.1에 나타내었다. (a)는 코팅하기 전의 스테인레스 스틸 표면을 나타낸 것이며, 5회 코팅 후의 사진(b)에서는 TiO_2 가 코팅되어 실모양으로 엉켜있는 것을 볼 수 있다. 10회 코팅 후의 사진인 (c)는 TiO_2 가 코팅되어 형성된 실모양의 물질들이 코팅 횟수의 증가에 따라 겹겹이 쌓여 넓은 면을 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 野浪와 竹内 등의 연구에서도 TiO_2 박막 형성시 티타늄 알콕사이드는 수분이 존재할 때 가수분해하여 수산화티탄 미립자가 되고 이어서 서로 결합하여 극간이 많은 망목상 구조를 형성한다고 보고하였다. 또한, 코팅 횟수에 따른 TiO_2 박막의 두께변화를 Fig. 4.2에 나타내었다. 5회 코팅한 스테인레스 스틸 표면의 TiO_2 박막 두께는 285 nm, 10회의 코팅에 의해서는 445 nm로 나타났다.



(a)

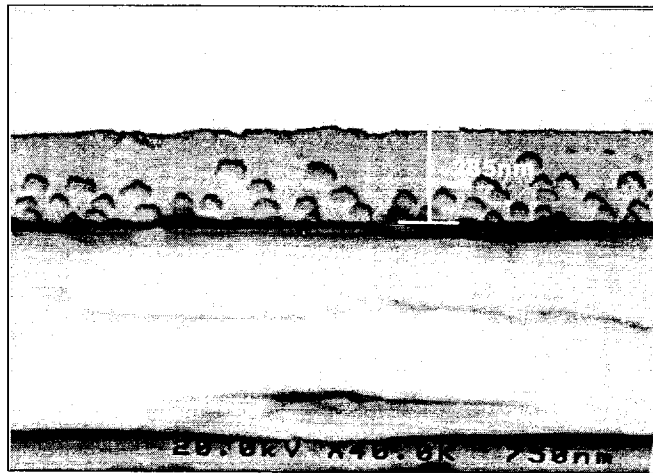


(b)



(c)

Fig. 4.1 Photograph of TiO_2 immobilized on stainless steel



(a)



(b)

Fig. 4.2 Film thickness of TiO_2 immobilized on a stainless steel by SEM

4.2 코팅횟수에 따른 비스페놀-A 제거능 비교

2 W/L의 블랙라이트 램프를 광원으로, 드럼 회전속도는 30 rpm으로 하여 코팅횟수에 따른 비스페놀-A 제거경향을 Fig. 4.3에 나타내었다. TiO_2 가 코팅되어 있지 않은 드럼에서는 반응시간 90분 동안 365 nm의 자외선에 의해 14% 정도의 제거율을 보였다. UV광선이 매체에 조사되면 일차적으로 매체에 의해 흡수되어 그 분자나 원자를 자극시키며, 이 자극에 필요한 에너지는 파장 200~800 nm의 적외선 및 자외선 영역에서 약 1.5~6.1 eV로, 이는 여러 종류의 분자결합을 깨뜨리는데 필요한 에너지보다 크다. 이 UV에 의해 자극을 받은 분자는 깨어지거나 깨어지기 쉬운 형태로 바뀌게 된다. 따라서 UV광만으로도 비스페놀-A에 대한 어느 정도의 산화능이 있는 것으로 나타났다. 또한, 5회 코팅하여 박막의 두께가 285 nm인 드럼에서는 반응시간 90분 동안 22% 정도의 제거율을 보였다. 반면, 10회 코팅에 의해 박막의 두께가 445 nm인 드럼의 경우 반응시간 90분 동안 52%의 높은 제거율을 보였다. 이런 제거율의 차이는 TiO_2 박막 두께의 차이에서 기인된 것으로 사료되며, 井上陽一¹⁾과 Negishi 등은 박막의 두께가 400 nm 이상에서 광촉매 반응 효율이 높은 것으로 보고하고 있으며, Candal은 코팅된 티타니아 전극으로 포름산의 분해시 침적 티타니아의 층이 쌓일수록 티타늄의 활동도가 증가한다고 밝혔다. 따라서 이후의 실험에서는 TiO_2 박막두께가 445 nm인 드럼을 실험에 사용하였다.

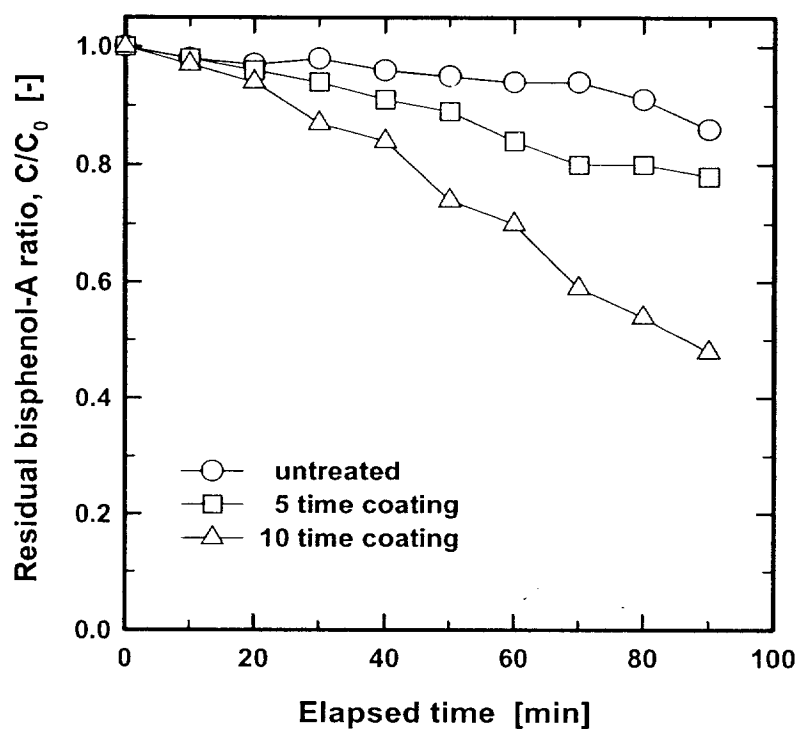


Fig. 4.3 Effect of TiO_2 -coating time on the photodegradation curves of bisphenol-A

4.3 광원의 종류에 따른 비스페놀-A 제거능 비교

광원의 종류에 따른 비스페놀-A의 제거 경향을 Fig. 4.4에 나타내었다. 광원은 자외선살균 램프(germicidal, 2 W/L), 블랙라이트 램프(blacklight, 2 W/L) 및 가시광 램프(vita-lite, 2 W/L)를 이용하였으며, 드럼의 회전속도는 30 rpm으로 하였다.

가시광 램프를 광원으로 사용한 실험에서는 90분 동안 약 10% 정도의 느린 제거효율을 보인 반면 자외선을 광원으로 사용한 경우 블랙라이트 램프 52%, 자외선살균 램프 73%로 가시광 램프를 사용하였을 때 보다 자외선을 주파장으로 하는 램프의 효율이 높은 것으로 나타났다. 가시광 램프의 경우 대부분의 파장이 가시광 영역으로 TiO_2 에 대해 활성이 높은 자외선 영역의 파장이 불충분하여 활발한 광활성을 유도하기에는 부족하였기 때문으로 판단되며, 앞으로는 자외선 영역이 아닌 가시광 영역에서의 TiO_2 의 광활성 효율을 높이는 연구가 더 진행되어야 할 것으로 사료된다.

주파장이 서로 다른 자외선램프의 경우는 자외선살균 램프 (254 nm)가 블랙라이트 램프 (360 nm) 보다 광반응 효율이 높은 것으로 나타났다. 분말 TiO_2 를 사용하여 수중의 아닐린에 대한 제거능을 평가한 손 등의 연구에서도 블랙라이트 램프 보다 자외선살균 램프의 광반응 효율이 높은 것으로 보고하고 있다.

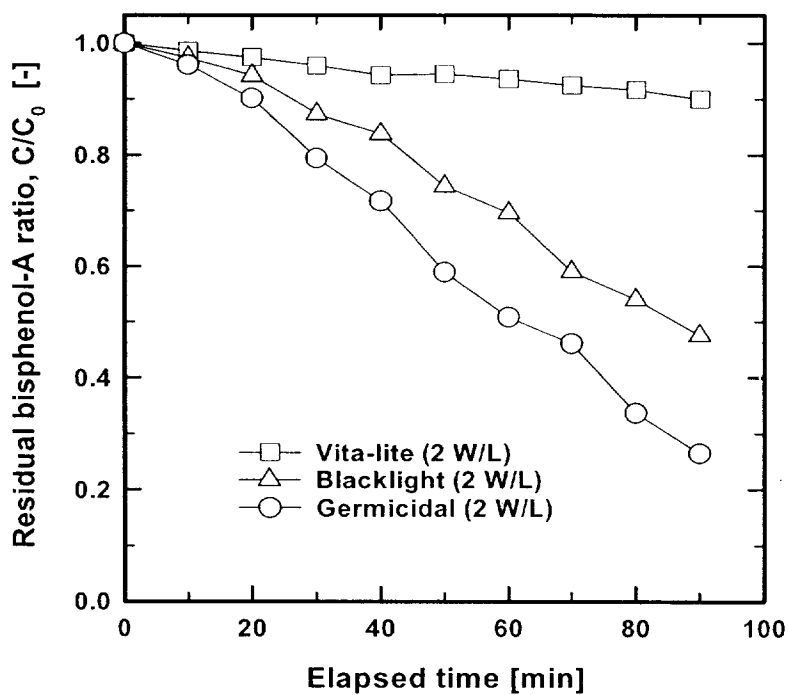


Fig. 4.4 Effect of the light source on the photodegradation curves of bisphenol-A

4.4 광원의 세기에 따른 비스페놀-A 제거능 비교

광원의 세기에 따른 비스페놀 A의 제거 경향을 Fig. 4.5에 나타내었다. 블랙라이트 램프 보다 효율이 높은 자외선살균 램프를 광원으로 사용하여 0~6 W/L 범위의 광세기 변화에 따른 비스페놀 A의 제거능을 조사하였으며, 드럼의 회전속도는 30 rpm으로 고정하여 실험하였다.

자외선 광원을 사용하지 않고, 외부 광원을 차단하여 드럼의 회전에만 의존한 반응(0 W/L)에서는 거의 제거가 이루어지지 않았으며, 살균램프의 광세기가 2, 4, 6 W/L로 높아질수록 제거율도 반응시간 90분 동안 73, 86, 97%로 비례하여 증가하였다. 이는 드럼에 고정화된 TiO_2 의 단위표면적당 도달하는 광량이 증가하여 반응효율도 높아졌다고 판단된다. 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 산화반응 효율이 저하한다고 알려져 있다.

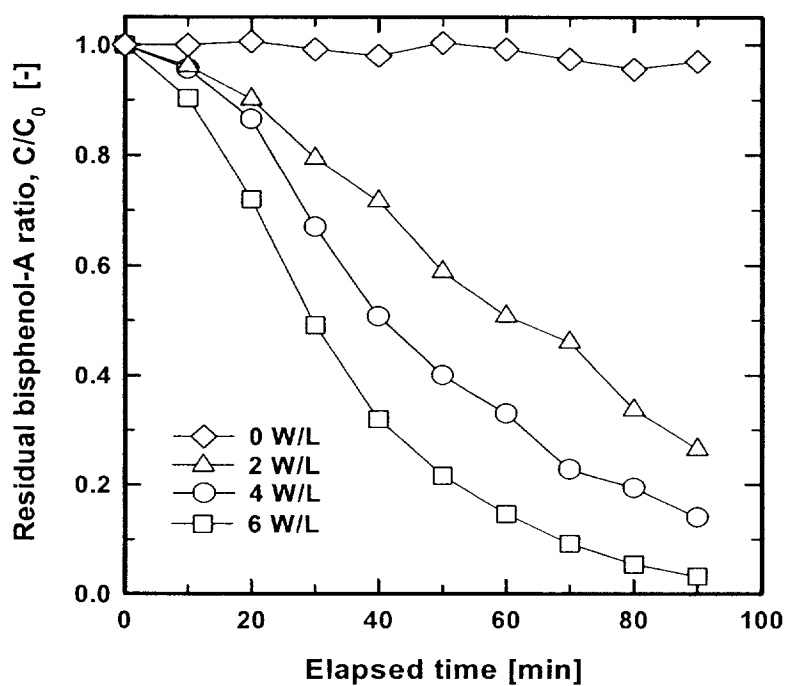


Fig. 4.5 Effect of UV light-intensity on the photodegradation curves of bisphenol-A

4.5 공기와 질소 주입에 따른 비스페놀-A 제거능 비교

회전 드럼형 광촉매 산화장치에서 공기와 질소를 0.5 L/min으로 주입하였을 때 광촉매 반응에 의한 비스페놀-A의 제거경향을 Fig. 4.6에 나타내었다. 광원의 세기는 6 W/L, 회전속도는 30 rpm으로 하여 실험하였다.

본 실험결과에서는 공기와 질소의 주입에 의한 비스페놀-A 제거율의 상승은 없는 것으로 나타났으며, OH 라디칼의 형성을 촉진하기 위하여 공기, 산소, 과산화수소 등의 산화제(oxidant)를 추가적으로 투입하게 되면 제거율이 상승한다고 보고하였고, Wei와 Wan의 연구에서도 수중의 용존산소 농도가 높을수록 광산화 효율이 증가한다고 밝혔다. 본 실험에서는 드럼의 회전에 의해 공기중의 산소가 수중으로 용해되어 드럼의 촉매표면까지 확산되어 광촉매 반응을 위한 공기나 질소의 주입 유무에 관계없이 수중의 용존산소는 반응시간 90분 동안 8.0 ± 0.2 정도로 변화가 없는 것으로 나타나 드럼의 회전에 의해 용존산소가 충분히 공급됨을 알 수 있었다. 회전 드럼형 광촉매 산화장치를 사용할 경우 부수적인 산기장치가 필요 없어 실제 공정에 적용하기에는 매우 유리하다고 사료되어진다.

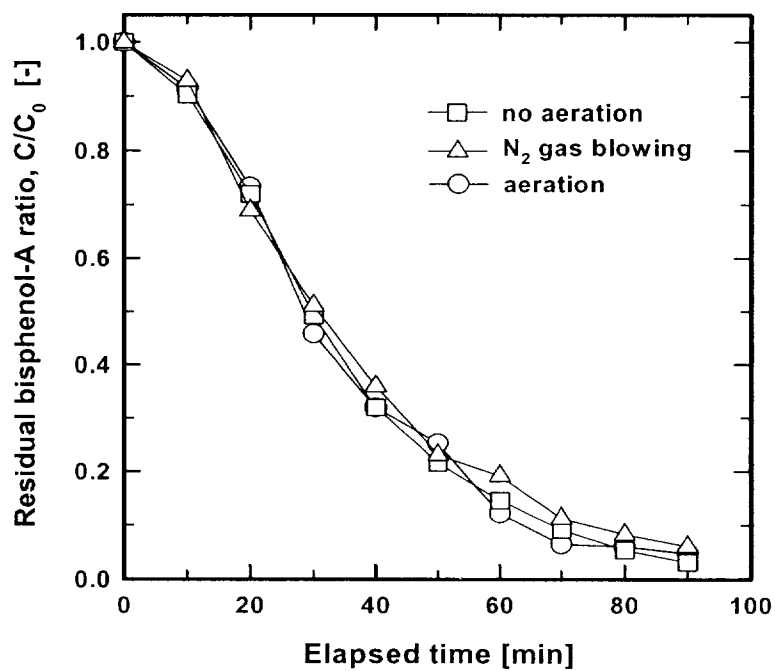


Fig. 4.6 Effect of aeration on the photodegradation of bisphenol-A

4.6 PODrum의 회전속도 변화에 따른 비스페놀-A 제거능 비교

광촉매 반응기에 의한 광원의 세기(6 W/L)와 PODrum의 회전속도에 따른 비스페놀-A의 제거경향을 Fig. 4.7에 나타내었다. 즉, 회전속도에 따른 제거율은 반응시간 90분 동안 30, 60 rpm으로 회전할 경우 97%, 120 rpm의 경우는 99%의 제거율을 보였으며, 240, 360 rpm의 경우는 비스페놀-A 제거는 반응 40분만에 완전 제거되었다. 또한, 회전속도가 240rpm 이상에서는 회전속도의 증가에도 불구하고 제거효율의 상승은 나타나지 않았다. 이는 Zhang 등의 연구에서도 목표물질의 농도, 산화공정동안 직접적으로 자외선을 조사받는 물의 체적, 회전드럼의 지름과 길이, 드럼의 회전속도 등의 변수에서 회전속도의 경우 특정 회전속도 이상에서는 광촉매 산화효율의 증가가 없었다고 보고하였다.

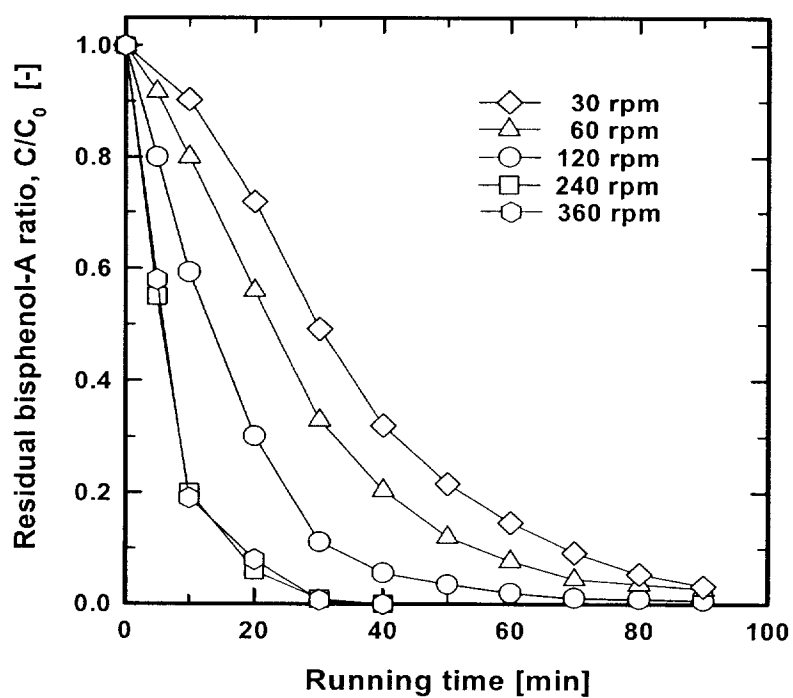


Fig. 4.7 Comparison of bisphenol-A removal efficiency with respect to rotating speed

4.7 유기물 제거능 비교

회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용하여 비스페놀-A 1 mg/L 산화제 거시 유기물농도 (TOC, UV-254) 변화에 대한 결과를 Fig. 4.8에 나타내었으며, 드럼의 회전속도는 240 rpm, 6 W/L의 자외선살균 램프를 사용하여 실험하였다.

생성 부산물이나 유기물 함량의 증감변화를 직접적으로 확인할 수 있는 TOC와 수중의 탄소 2중 결합을 가진 불포화 탄화수소를 나타내는 UV-254의 경우 광촉매 산화반응 초기부터 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 염소나 오존과 같은 산화제는 목표물질의 산화시 이들의 산화력에 의해 목표물질의 구조를 변형시켜 다른 형태의 소독부산물을 형성하여 수중의 TOC와 같은 유기물 농도의 변화에서는 반응 초기에는 유기물 농도가 큰 변화가 없거나 조금 줄어드는 경향을 나타낸다. 그러나, TiO_2 를 이용한 광촉매 산화반응에서는 다른 부산물의 생성 없이 목표물질을 산화·제거시키는 것을 알 수 있으며, 김 등의 연구에서도 geosmin을 오존과 TiO_2 광촉매를 이용한 산화시 오존의 산화반응에 의해서는 반응시간 300분 동안 6종의 부산물을 확인하였고, 5종이 완전 제거되지 못한 반면, TiO_2 를 이용한 광촉매 산화반응에 의해서는 생성부산물은 반응초기부터 확인할 수 없었으며 240분 후에는 geosmin도 완전 제거되었다고 보고하였다.

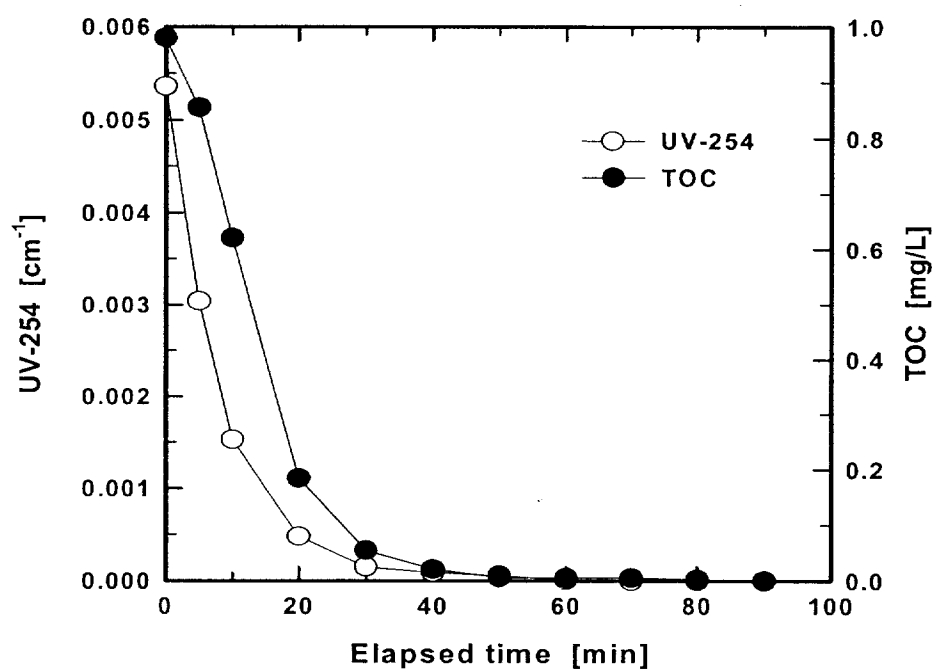


Fig. 4.8 Photodegradation of TOC and UV-254 in a RPODrum reactor(240 rpm) with elapsed time

4.8 PODrum에 의한 비스페놀-A의 분해속도 결정

Glaze와 윤 등의 연구보고에 의하면 속도모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time 이 직선식으로 나타날 경우 pseudo-first order rate로 표현 가능하다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구의 실험결과에서 구한 제거효율을 이용하여 각 반응에서의 반응 속도상수를 식 (16)으로 구하였으며, 50% 제거시점인 반감기 $t_{1/2}$ 을 식 (17)로 구하였다.

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t) \quad (16)$$

$$t_{1/2} = 0.693 / k \quad (17)$$

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 (16)을 이용하여 여러 실험조건에서 나온 결과를 회귀분석하여 속도상수 k 를 구하였고, 식 (17)을 이용하여 비스페놀-A의 반감기 $t_{1/2}$ 을 구한 결과를 Table 4.1에 제시하였다.

TiO₂ 코팅 횟수의 증가에 따른 반응속도 상수는 5회, 10회로 증가할수록 2.25, 5.6배 정도 증가하였으며, 광원의 종류에 따른 제거속도는 가시광인 가시광 램프가 0.0012 min⁻¹으로 가장 느렸고, 블랙라이트 램프와 자외선살균 램프의 경우 0.0067, 0.0111 min⁻¹으로 가시광 램프 보다 제거속도가 5.6, 9.3배 정도 빠른 것으로 조사되었다. 또한, 자외선살균 램프의 광강도 및 드럼의 회전속도 증가에 따른 반응속도 상수의 변화는 광강도 2 W/L에서 4, 6 W/L로 증가할수록 약 1.6, 2.4배, 회전속도가 30 rpm에서 60, 120, 240 rpm으로 증가할수록 1.3, 2.2, 5.2배 정도 증가하였다. 따라서 전체적으로 가장 효율적인 산화반응을 유도할 수 있는 조건은 자외선살균 램프를 사용하여 광강도 6W/L, 드럼의 회전속도 240 rpm의 조건이며, 이

때 1 mg/L의 비스페놀-A를 제거시 비스페놀-A, UV-254 및 TOC를 50% 제거하는데 걸리는 시간($t_{1/2}$)은 5분, 5.8분, 10.7분 정도로 나타났다.

본 연구에 이용된 회전 드럼형 광촉매 산화장치는 수처리 적용에 있어서 정수의 고도산화 공정이나 하·폐수의 생물학적 처리공정의 후처리 공정으로 타당할 것으로 사료된다.

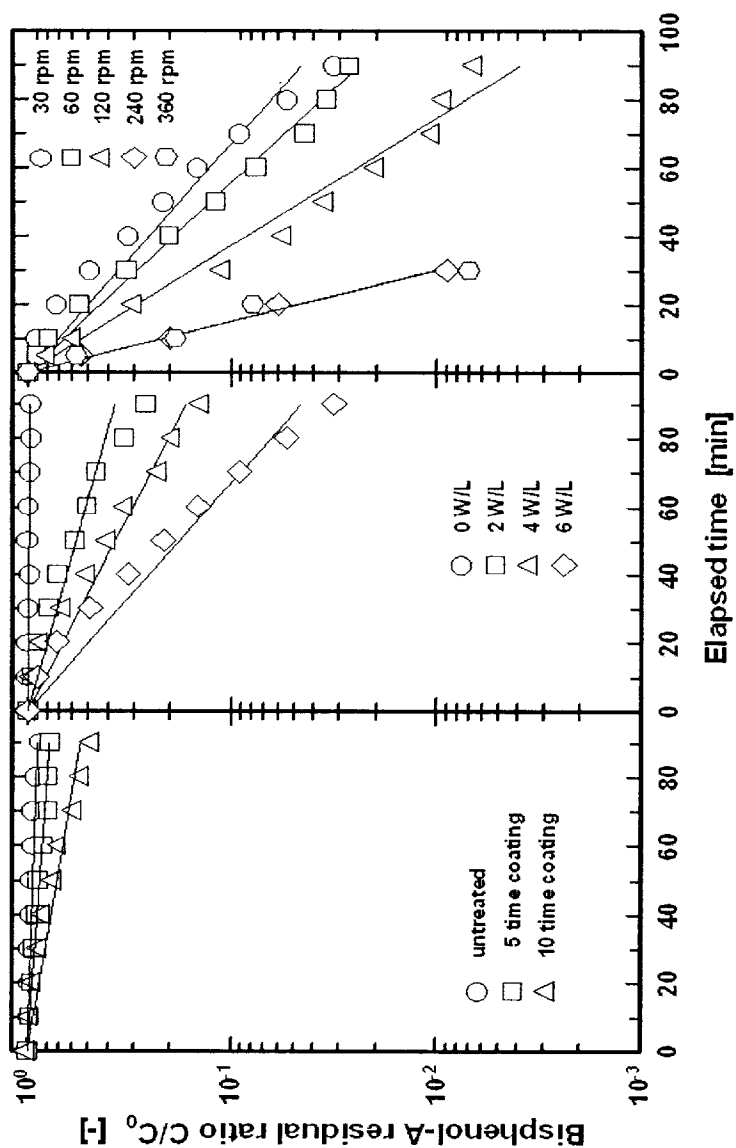


Fig. 4.9 Pseudo-first order removal of bisphenol-A with various conditions

Table 4.1 Kinetic constant, k and $t_{1/2}$ values for various experimental conditions

(a) Various number of TiO₂ coating times (2 W/L, blacklight lamp, 30 rpm)

Number of TiO ₂ coating times [times]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
0	0.0012	577.50
5	0.0027	256.67
10	0.0067	103.43

(b) Various Light Source (2 W/L, 30 rpm)

Light Source [-]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
Vita-lite lamp	0.0012	577.50
Blacklight lamp	0.0067	103.43
Germicidal lamp	0.0111	62.43

(c) Various light intensity (germicidal lamp, 30 rpm)

Light intensity [W/L]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
0	0.0003	2310
2	0.0111	62.43
4	0.0174	39.83
6	0.0268	25.86

(d) Various rotating speed (germicidal lamp, 6 W/L)

Rotating speed [rpm]	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
30	0.0268	25.86
60	0.0354	19.58
120	0.0599	11.57
240	0.139	4.99
360	0.137	5.06

(e) Various target component (germicidal lamp, 6 W/L, 240rpm)

Target component	k [min ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
Bisphenol-A	0.139	4.99
UV-254	0.1198	5.78
TOC	0.0646	10.73

제 5 장 결 론

회전 드럼형 광촉매 산화장치를 이용하여 내분비 장애물질인 bisphenol-A 제거실험을 다양한 조건에서 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TiO_2 코팅횟수에 따른 박막의 특성변화에서는 5회 코팅 후에는 TiO_2 가 망목상 구조를 형성하였으며, 10회 코팅 후에는 망목상 구조가 코팅횟수의 증가에 따라 겹겹이 쌓여 넓은 면을 형성하였다. 코팅횟수에 따른 박막의 두께는 5회 코팅시 285 nm, 10회 코팅시 445 nm이었다.
2. TiO_2 코팅횟수에 따른 비스페놀-A 제거에서는 코팅처리를 하지 않은 경우, 블랙라이트 램프에 의해 14% 정도의 제거율을 보였으며, 코팅횟수가 5회, 10회로 증가할수록 22%, 52%로 제거효율도 상승하였다.
3. 광원의 종류 및 광원의 세기에 따른 비스페놀-A의 제거 경향에서는 가시광 램프 보다 블랙라이트 램프와 자외선살균 램프의 제거속도가 5.6, 9.3배 정도 빠른 것으로 나타나 자외선살균 램프의 효율이 가장 높은 것으로 나타났으며, 자외선살균 램프의 광세기가 4, 6 W/L로 증가할수록 제거율도 86, 97%로 비례하여 상승하였다.
4. 공기와 질소의 주입에 의한 비스페놀-A의 제거율에서는 주입을 하지 않은 경우와 차이가 없었으며, 이것은 드럼의 회전에 의해 공기중의 산소가 물에 용해되어 충분히 공급되는 것으로 나타났다.

5. 드럼의 회전속도가 30, 60 rpm으로 90분 동안 반응시 97%의 제거율을 보였으며, 120 rpm은 99%, 240 rpm으로 회전시의 비스페놀-A는 40분만에 완전 제거되었으며, TOC, UV-254의 경우도 거의 60분만에 완전 제거되었다.
6. 비스페놀-A의 완전제거 및 빠른 제거를 위한 최적조건은 TiO_2 코팅횟수 10회, 광원 종류는 자외선살균램프, 광원의 세기가 강하고, 드럼의 회전속도는 240rpm일 때가 가장 효율적이었다.

참고문헌

김성수, 이연의, 오영미, 왕창근, “오존산화 및 활성탄 흡착에 의한 비스페놀 A 제거”, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집, pp. 167~168. (2000)

최근주, 김상구, 류동춘, 나영신, “정수공정별 환경호르몬물질 제어 특성 평가”, 대한 상하수도학회 · 한국 물환경학회 공동추계학술발표회 논문집, pp. 55~58, (2000)

Colborn, T., Cumannoski, D., and Myers, J.P., *Our Stolen Future*, (1996)

환경부, 국립환경연구원, “99 내분비계 장애물질 조사 · 연구사업 결과보고서” (2000)

U.S. EPA, “Special report on environmental endocrine disruption : An effects assessment and analysis”, Risk Assessment Forum, U. S. EPA, Washington D. C., 116 (1997)

Alexander, H. C., Dill, D. C., Smith, L. A., Guiney, P. D., and Dorn P. B., “Bisphenol A : Acute aquatic toxicity”, Environ. Toxicol. Chem., 7, 19~26, (1988)

Industry News, ChemExpo, Chemical Profile, Bisphenol A, (1996)

攢池一料, 素富功, 西川飲弘, “內分泌攪亂作用か疑われるいくつかの化學物

質の 促進酸化處理”, Proceeding of 8th. Annual Conference on Ozone Science and Technology, in Japan, Kagoshima, (1999)

김영웅, 손희중, 유명호, 김성운, 김철, “오존과 광촉매를 이용한 geosmin 제거 및 부산물 생성에 관한 연구”, 한국물환경학회지, 제 16권, 제 4호, 445~457, (2000)

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)

윤재경, 강준원, 이태규, 전명석, 주현규, “광촉매(TiO_2/UV)를 이용한 기체 상태 TCE의 분해”, 대한환경공학회지, **21**(5), 1003~1011, (1999)

주현규, 전명석, 이태규, “광촉매의 이론과 적용”, 대한환경공학회지, **21**(6), 1231~1240, (1999)

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, 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)

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)

전희동, “TiO₂ 광촉매를 이용한 고도산화 처리기술”, *대한환경공학회지*, 16(7), 809~818, (1994)

Xu, N., Fan, Y., Dong, J., Shi, J., "Effect of Particle size of TiO₂ on Photocatalytic degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions", *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, No. 2, pp. 373~379, (1999)

野浪 亭, "アハ・タイトを被覆しに二酸化モタン光觸媒“, *ECO Technology*, Vol.5, No.3, pp. 5~13, (2000)

竹内浩士, 村澤重夫, 指宿堯嗣, “光觸媒の世界”, *工業調査會*, pp. 54 (1998)

Schulz, J. P., *Analysenverfahren mit UV-photobiologische UV-Wirkungen, medizinische und kosmetische UV-Behandlung, UV-Entkeimung von Wasser, Luft etc.*, Technische Akademie

Esslingen Weiterbildungszentrum, Lehrgang Nr. 13656/43.127,
UV-Strahlung-Erzeugung, Messung und Anwendungen, 11-12.
Mar. (1991)

Inoue, Y., Ikeda, Y., and Yoshimura, Y., Effect of Oxygen Ion
Implanted TiO_2 film on Photocatalysis, 表面技術, Vol. 50, No. 1,
pp. 90~94, (1999)

Negishi, N., Takeuchi, K. and Ibusuki, T., Surface structure of the
 TiO_2 thin film photocatalyst, *J. of Materials Science*, Vol. 33,
pp. 5789~5794, (1998)

Candal, R. J., Zeltner, W. A., and Anderson, M. A.,
"Titanium-supported Titania Photoelectrodes made by Sol-gel
process", *J. of Env. Eng.*, (1999)

조영민, 최원용, "TiO₂와 가시광을 이용한 휴믹산 분해 제거 연구", 대한환
경공학회 2000 추계학술연구발표회 논문집, pp. 269~270, (2000)

손희종, 유명호, 조규갑, 김성운, 이성식, "UV/TiO₂/H₂O₂와 초음파를 이용
한 시스템에서 Aniline 및 TOC의 산화능 향상에 관한 연구", 한국
공업화학회지, 제 11권, 제 7호, pp. 737~742, (2000)

Aguado, M.A., Anderson, M.A., and Hill, C.G., *J. Mol. Catal.* 89, 165
(1994)

Butters, B. E. and Powell, A. L., "Method and system for photocatalytic decontamination", U.S. Patent 5,462,674, (1995)

Wey, T. Y. and Wan, C. C., "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1293. (1991)

Zhang, L., Kanki, T., and Sano, N., "Wasterwater Treatment by a Photocatalyst Coated Drum Reactor", 동아대학교 & 히메지공대 공동세미나집, (1999)

김은호, 김영웅, 손희중, 장성호, "휴믹물질의 오존산화에 관한 기초연구", 대한위생학회지, 제 14권, 제 3호, pp. 1~12, (1999)

김영웅, 손희중, 유명호, 이춘식, 김성윤, "*Microcystis* sp.의 오존접촉특성 및 부산물 생성에 관한 연구", 한국물환경학회지, 제 16권 제 4호, pp. 479~490, (2000)

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

윤정호, 대한환경공학회지, 20(4), 711 (1998)

감사의 글

논문이 끝날 때까지 2년반 동안 대학원 학위과정을 통하여 아낌없는 지도와 정성어린 배려로 이끌어주신 지도교수 손인식 교수님께 진심으로 감사드립니다.

바쁘신 와중에도 미비한 논문을 검토하여 주시고 세심한 배려와 격려를 해주신 김상구 박사님, 정인주 박사님께도 감사를 드리며, 제자들을 내실 있는 지성인으로 변모시키고자 항상 연구하시고 모든 지식을 열정적으로 가르쳐 주시는 이종출 교수님, 이영대 교수님, 이동욱교수님, 정진호 교수님, 장희석 교수님, 김명식 교수님, 이환우 교수님, 정두희 교수님, 김상용 교수님, 김종수 교수님, 이상호 교수님, 국승규 교수님, 이종섭 교수님께 감사를 드립니다. 또한 인생의 선배로서 모범을 보여주신 물사랑회의 김무탁 선배님, 최명섭 선배님, 하승렬 선배님, 차귀현 선배님, 정태문 선배님, 손정기 선배님, 김화주 선배님, 박진승 선배님이하 여러 선배님들, 그리고 동기들 후배님께 감사드립니다. 논문 발표를 위해 같이 고생한 박기태 선배님, 광영업 소장님, 이준범님 수고 많으셨습니다. 현장의 바쁜 일에도 열심히 하라며 배려를 해주신 이홍식 소장님, 강태문 소장님, 정홍갑 단장님, 백진기 단장님, 이종욱 이사님, 김형택 소장님께도 감사의 말을 드리고 도원을 이끌어 가시느라 불철주야 고생하시는 유장욱 사장님, 조성호 상무님, 임창병 이사님, 조재연 부장님, 그리고 현장에서 고생하시는 이홍우 소장님, 양민 소장님이하 모든 직원 여러분께도 감사드립니다. 홀로계신 아버지께 효도를 아끼지 않는 둘째형님 내외분, 부모님처럼 잘해주시는 울산 작은아버님 내외분, 언제나 친동생처럼 대해주시는 동서형님들과 누님처럼 따뜻하게 대해 주시는 처형, 친오빠, 친동생처럼 따르는 처제, 동서와 아들처럼 대해주시는 장모님께도 고맙다는 말을 전합니다. 또한 저를 아시는 모든 분들께 감사드립니다

끝으로, 온갖 어려운 여건 속에서도 남편과 자식을 위해 열심히 살아온

소중한 나의 아내 황순여와, 사랑스런 이쁜딸 남현지, 남예지, 그리고 자식
사랑만 실천하시다 효도 한번 제대로 받지 못하시고 하늘 위에서 아직도
자식들의 걱정만 하실 어머님 영전에 이 논문을 바칩니다.

2005년 6월 17일

남 상 수 드림