

碩士學位論文

TiO₂ 광촉매를 이용한 페놀 제거에
관한 연구



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科 淸淨工程工學專攻

朴 昌 植

2004

碩士學位論文

TiO₂ 광촉매를 이용한 페놀 제거에 관한 연구

指導教授 김 민 찬



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

朴 昌 植

2004

TiO₂ 광촉매를 이용한 폐놀 제거에 관한 연구

指導教授 金 珉 潔

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2004年 月 日

濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科 淸淨工程工學 專攻

朴 昌 植

朴昌植의 工學碩士學位 論文을 認准함.

2004年 月 日

委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

목 차

I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 광촉매의 종류 및 특성	4
2. 광촉매에 의한 광분해 이론	9
3. 광분해에 미치는 영향인자	12
III. 실험재료 및 방법	22
1. 실험재료	22
2. 실험장치 및 방법	22
IV. 결과 및 고찰	24
1. TiO_2 광촉매량의 영향	24
2. UV 파장에 따른 영향	27
3. 반응온도의 영향	29
4. 초기 pH의 영향	29
V. 결 론	33
VI. 참고문헌	34

List of Pictures

Fig. 1. Energetic level of band gaps of several semiconductor electrode at pH 7.	6
Fig. 2. The structures of TiO ₂ groups.	7
Fig. 3. Simplified mechanism for the photo-activation of a TiO ₂ catalyst. ...	11
Fig. 4. Schematic of a lab scale photo-catalysis system.	23
Fig. 5. Concentration change of phenol on TiO ₂ dosage(C ₀ = 1.0 mM, T = 25°C, UV wavelength = 253.7 nm).	25
Fig. 6. Removal ratio of phenol on TiO ₂ dosage(C ₀ = 1.0 mM, T = 25 °C, UV wavelength = 253.7 nm).	26
Fig. 7. Removal ratio of phenol on UV wavelength(C ₀ = 1.0 mM, T = 25°C, TiO ₂ dosage = 0.333 g/L).	28
Fig. 8. Removal ratio of phenol on temperature(C ₀ = 1.0 mM, UV wavelength = 253.7 nm, TiO ₂ dosage = 0.333 g/L).	30
Fig. 9. Removal ratio of phenol on initial pH change(C ₀ = 1.0 mM, UV wavelength = 253.7 nm, TiO ₂ dosage = 0.333 g/L).	31
Fig. 10. pH change of solution of reactor on intial pH.(C ₀ = 1.0 mM, UV wavelength = 253.7 nm, TiO ₂ dosage = 0.333 g/L).	32

Summary

The experimental study on photocatalytic phenol removal was conducted by using TiO_2 as a photocatalyst and ultra-violet(UV) ray as a light source. The effect of experimental conditions such as the amount of photocatalyst, the wavelength of UV ray and the operation temperature and pH of reaction system on the removal efficiency of phenol was analysed experimentally. Until the concentration of photocatalyst reached 0.025g/L, the removal efficiency of phenol increased with the concentration of photocatalyst and beyond this concentration the reaction rate was independent of catalyst concentration. And, the removal of phenol was enhanced as the energy intensity was increased, that is the wavelength became shorter. It seemed that the photocatalytic decomposition of phenol prefers the basic condition and is insensitive to the operation temperature.

I. 서 론

산업발달은 인류의 문명과 생활환경을 고차원적이고 윤택하게 바꾸어 놓았지만 그로 인해 자연환경 및 생태계는 반대로 악화되기 시작하였다. 이는 물질의 순환에 의해 다시 인간에게 여러 가지의 질병과 사망을 초래하였기에 현재는 자연환경의 악화를 방지하기 위하여 범국가적으로 환경오염을 관리하여 지구환경을 보호토록 하고 있다. 이에 우리나라에서도 환경관련법을 더욱 강화시켜 자연환경보호를 위해 세계화의 길을 걷고 있다.

특히, 산업이 발달함에 따라 각종 산업체로부터 배출되는 폐수 중에 유해유기화합물질 배출이 증가하면서 여러 경로를 통해 환경 중에 배출되어 지표수 및 지하수 등의 수자원을 오염시키고 있다. 이러한 호소 및 하천 생태계의 유지는 인간의 생활과 직접적인 관련을 맺고 있어 생태계의 보호는 매우 중요하다. 하천과 호수 주변의 공장에서는 생물에게 치명적이고 난분해성인 고농도의 폐수를 방류시킴으로서 수계의 먹이사슬이 제 역할을 하지 못하게 하고 있다. 따라서 보다 경제적이고 효율적인 폐수처리 시스템을 개발함으로써 이의 문제점을 어느 정도 해결할 수 있을 것으로 보인다. 원유정제, 코우크스제조, 페인트도로 공정, 석유화학, 의약품 및 화학용제, 염료제조, 농약, 고분자수지, 반도체 산업 등의 산업폐수로부터 유출되어 하천수나 상수원수를 오염시키는 대표적인 난분해성 물질로 페놀을 꼽을 수 있다.

페놀은 약간의 담홍색을 띤 백색의 결정질이다. 페놀이 하천에 유입될 경우, 극히 낮은 농도(0.005 mg/L)에서도 특유의 불쾌한 냄새를 발생하며, 특히 상수원수의 정수시 사용되는 염소와 결합하여 독성과 악취가 더욱 강력한 클로로 페놀을 형성하므로 음용시 인체에 나쁜 영향을 주게 되는데, 1~2g이면 중독작용이 일어나고 10~15g이면 사망에 이르기 때문에 매우 유독한 위험물질로 지정되어 있다.

그러므로, 페놀은 우리나라 먹는물 수질기준에서 냄새를 고려하여 0.005 mg/L 이하로 규제하고 있고, 세계보건기구(WHO)의 가이드라인은 0.001~0.3 mg/L로 설정하고 있으며, 미국환경보호청(EPA)에서는 페놀을 주요 오염물질로 지정하여 지표수의

정화기준을 0.001 mg/L 이하로 정하고 있다. 한편 환경정책기본법 시행규칙에서 규정하고 있는 폐놀류의 배출허용기준은 청정지역이 1 mg/L, 그 외 지역이 3 mg/L 이하로 되어 있으며, 1991년 발생한 낙동강 폐놀오염 사건 이후 규제치가 크게 강화되었다.

현재 수중의 폐놀의 제거에 널리 이용되고 있는 방법들을 보면 물리적 처리, 화학적 처리, 생물학적 처리 등의 방법이 있다. 최근 들어 화학적 처리법 중 이산화티타늄(TiO_2)와 같은 금속산화물을 광촉매로 이용한 처리방법이 주목받고 있다. 이러한 광촉매 반응에 사용될 수 있는 반도체 물질은 광학적으로 활성이 있으면서 광부식이 없어야 하고, 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 한다. 또한 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 하며, 실용화를 위해 가격 또한 저렴해야 한다는 몇 가지 요구조건을 갖는다.

그 중 TiO_2 는 내구성, 내마모성이 우수하며, 무독성물질이다. 또한 폐기를 하여도 2차 오염의 문제가 없고, 지각을 구성하는 원소 중 아홉 번째로 많은 원소가 Ti이므로 가격이 싸다는 장점이 있다. 따라서 광촉매를 이용한 수처리 기술은 2차 오염물질의 생성 없이 유해 유기물질을 이산화탄소와 H_2O 과 같은 무기물질로 완전히 분해할 수 있다. 그러므로 광촉매를 이용한 수질 오염처리 기술은 폐수뿐만 아니라 정수 처리에도 적용이 가능하다. 그리고 궁극적으로 광촉매 반응에 필요한 광원으로서 태양빛을 이용할 수 있다는 면에 있어서도 광촉매 반응에 의한 오염물질 처리 기술은 크게 관심을 보이고 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 보고되어지고 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 메커니즘과 반응속도식 등의 기초 연구 이외에도 광촉매 반응을 상용화하기 위해 고정화시킨 광촉매를 이용하여 유기

물의 분해반응을 연구한 결과도 많이 보고되었다(Ollis 등, 1985, Mattews 등, 1987). 또한 폐수 중의 시안이온이나 중금속을 광촉매로 제거하는 연구도 활발하게 진행되고 있다(Frank 등, 1997).

본 연구에서는 TiO_2 광촉매와 자외선(UV)를 이용하여 페놀의 광분해 및 제거능력에 대하여 검토하였고, 반응용액 중의 TiO_2 광촉매 농도, UV 파장, 반응온도 및 초기 pH 등의 반응조건에 따른 페놀의 제거율을 고찰하였다.



II. 이론적 고찰

1. 광촉매의 종류 및 특성

광촉매로서 이용되고 있는 각종 반도체들의 pH 7에서 band gap energy level을 Fig. 1에 나타내었으며, 광화학반응에 활용할 수 있는 광촉매는 그림에서 보는 바와 같이 TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , 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 효과가 크고, 그 외의 유기화합물에 대해서도 ZnO 는 TiO_2 의 광분해에 상당하는 효과를 나타내지만, 광조사에 의한 촉매 자신의 분해는 유해한 이연이온이 수중에 용해되기 때문에 수처리 공정에서는 사용이 제한될 수 밖에 없다. WO_3 는 안전하고 어느 정도의 촉매효과를 나타내지만 TiO_2 에는 미치지 못한다. 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 상태하에서 다양한 용매내에서 안정하고 상업적으로 이용가능하고 산화환원반응이 여러 가지 양상을 유발할 수 있는 강력한 힘을 가지고 있으므로, Bunsh 등(1997)은 광촉매 물질로서 가장 효과적인 물질이라고 하였다. 또한 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, 결정구조를 Fig. 2에 나타내었고, 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 결정 종류에 따라 촉매효과가 다르며, 일반적으로 입자경이 작고, 표면적이 큰 것이 효과가 크다. 광촉매

로 이용되는 TiO_2 결정구조는 anatase와 rutile의 두 종류이고, 광촉매로서의 효율은 anatase(3.23 eV)가 rutile(3.02 eV)보다 약간 큰 band gap energy를 가지므로 효율은 anatase가 rutile보다 더 좋은 경우가 많다. Rutile 표면에서는 빠른 재결합 반응 ($e_{cb} + h^+_{vb} \rightarrow \text{heat}$)이 일어남으로 인하여 광분해능이 떨어지고, 또한 rutile 표면에 부착된 반응물들의 수와 표면위의 hydroxyl group의 양이 대조적으로 anatase가 rutile보다 더 많기 때문에 anatase가 광촉매 효율이 뛰어난 것으로 알려지고 있다(Sakata 등, 1993; Watts 등, 1995; Laurai 등, 1997). 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 특성의 다양하기 때문이라고 보고되고 있다(Gratzel 등, 1985). Anatase와 rutile이 양자간의 촉매효율의 차이는 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 광분해에서는 차이가 적고, 페놀의 광분해에서는 anatase가 효율이 훨씬 크다고 보고하였다.



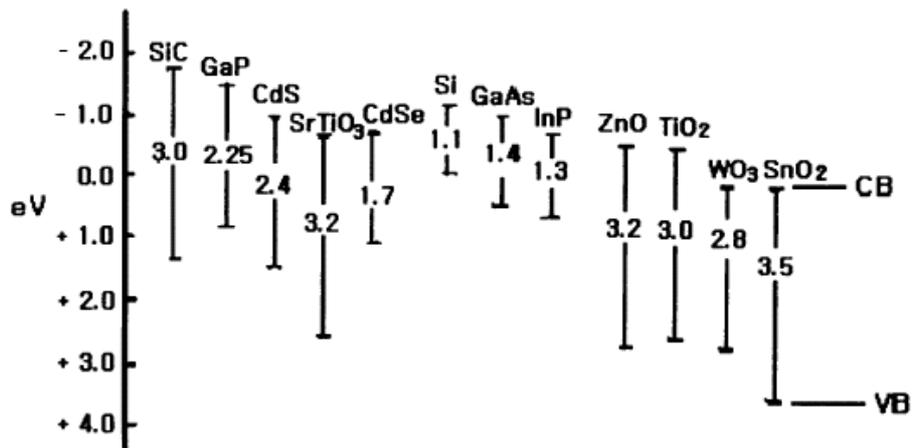


Fig. 1. Energetic level of band gaps of several semiconductor electrode at pH 7 (CB : Conductor Band, VB : Valence Band).

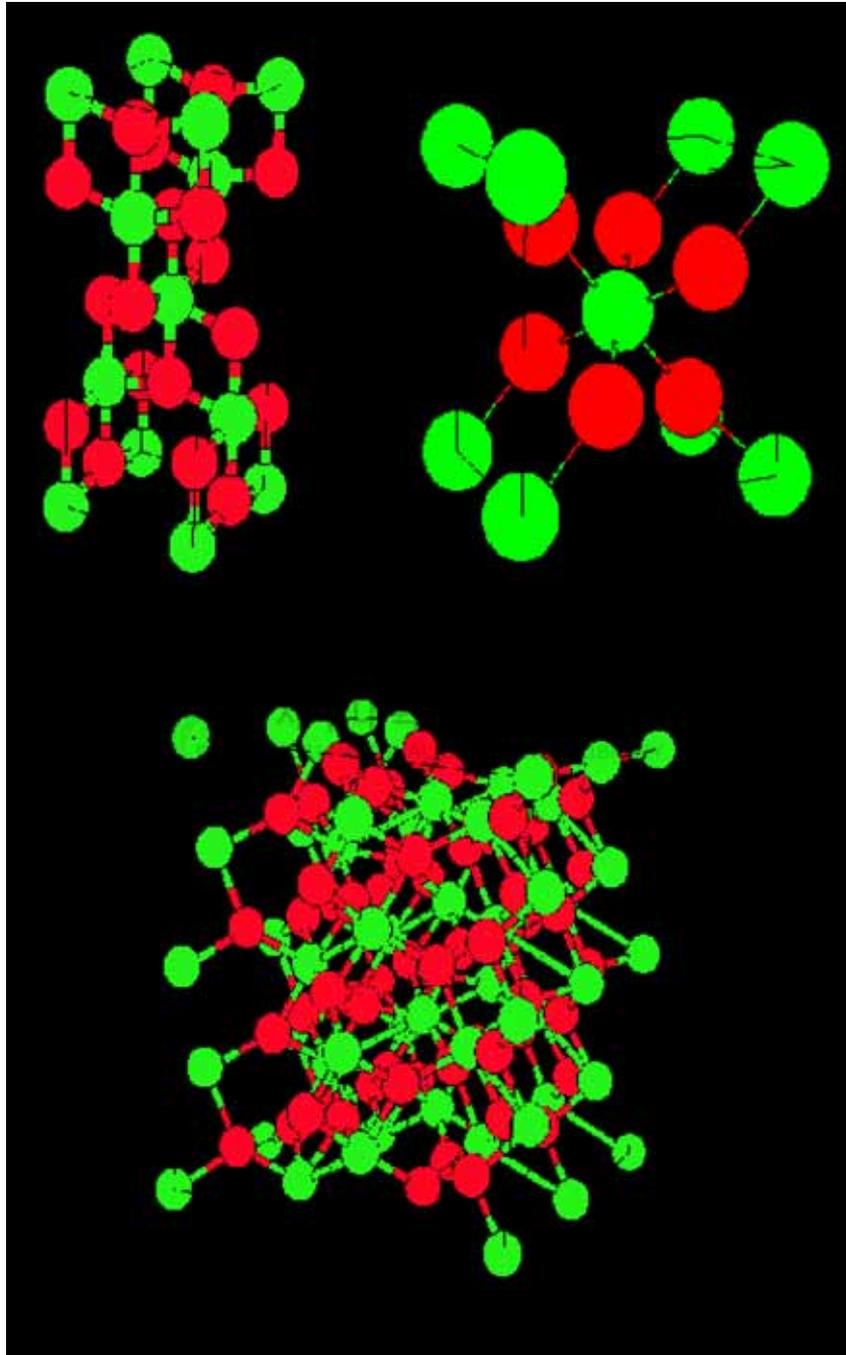


Fig. 2. The structures of TiO₂ groups.

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

	Rutile	Anatase	Brookite
Form. Wt.	79.89	79.89	79.89
Z	2	4	8
Crystal System	Tetagonal	Tetagonal	Orthorhombic
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)	4.5845	3.7842	5.447
Unit Cell c(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Vol($\times 10^{30}$ m ³)	62.07	136.25	257.38
Molar Vol (m ³)	18.693	20.156	19.377
Density(g/cm ³)	4.2743	3.895	4.123

* Z : coordination number

* a, b, c of Unit Cell : length of x, y, z axis

2. 광촉매에 의한 광분해 이론

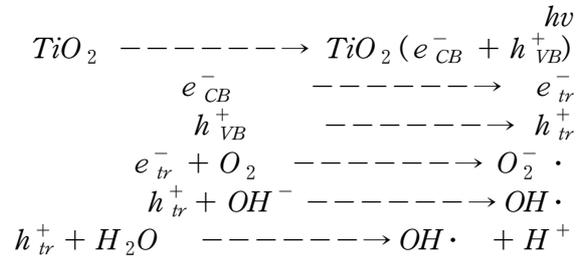
고급산화법(AOPs: Advanced Oxidation Processes)은 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH radical을 중간물질로 생성하여 오염물질을 제거하는 방법으로서, AOPs의 종류로는 오존/UV, 오존/H₂O₂, H₂O₂/UV, fenton산화, electron beam irradiation, TiO₂/UV 등이 있다. 이 방법들의 공통점은 OH radical을 이용해 유해물질을 산화처리하는 방법인데, OH radical과 유기물간의 반응속도 상수가 10⁹ ~ 10¹⁰ M⁻¹S⁻¹로 매우 빠르고, OH radical은 거의 모든 유기물과 골고루 반응한다는 뛰어난 장점을 가지고 있다. 따라서 AOPs 공정에서는 가능한 많은 양의 OH radical을 생성하는 것이 중요하다(신 등, 1995; 전, 1996).

고급산화법의 하나인 TiO₂/UV 공정은 비교적 긴 파장의 자외선인 300 ~ 400 nm 정도의 광에너지를 TiO₂ 광촉매에 조사하면 수종의 OH이온이나 물분자가 TiO₂ 표면에서 OH radical로 변환되어 유기물을 제거하는 방법이다. 광촉매 산화반응에서 OH radical 생성 메커니즘 및 광산화 반응 경로는 확실하게 정립되어있지 않아서 아직도 학자들 간에는 많은 논쟁이 있으나 보편적으로 제시하고 있는 메커니즘은 Fig. 3과 같다(Turche 등, 1990; Bahuemann 등, 1991).

Fig. 3에 나타난 것과 같이 TiO₂ 광촉매 표면에 빛에너지의 조사가 이루어지면 TiO₂ 원자가 띠에 있는 전자가 전도띠로 전이되고 원자가 띠에는 전자가 비어있는 양공(정공, positive hole, h⁺)이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠간격(band gap)에 해당하는 약 3.2 eV정도의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400 nm 이하이고, 이 파장의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다(Blake 등, 1994; 橋木 등, 1994; 김 등, 1997).

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

광촉매 표면에 자외선을 조사하면 다음과 같은 반응이 일어난다.



위의 반응에서 생성된 정공과 OH radical이 산화제로 작용하여 광촉매 표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화시키는데, 유기물과 OH radical의 반응은 자유라디칼 반응과 유사한 일련의 반응을 거쳐 CO₂와 H₂O 등의 무해한 물질로 분해시키게 된다(전 등, 2000). 일부 학자들은 OH radical 이외에도 TiO₂ 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).



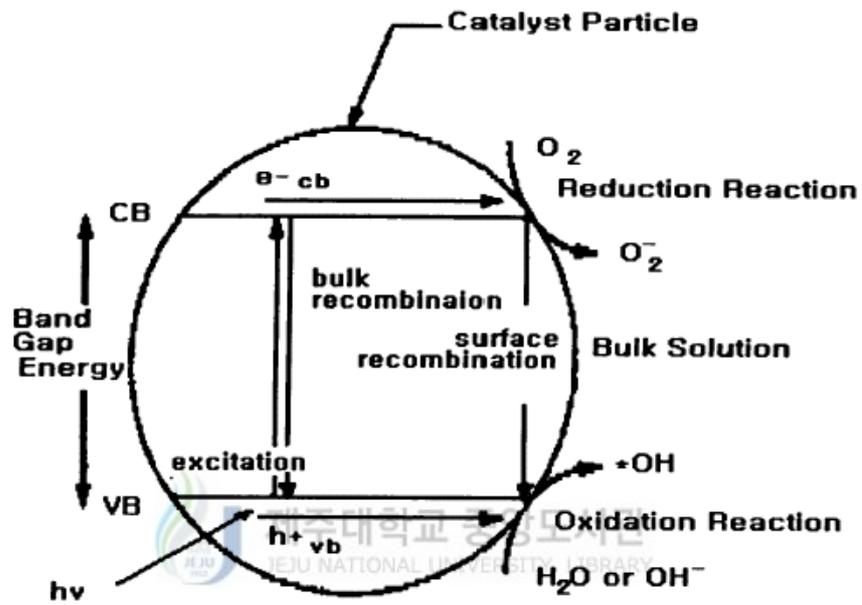


Fig. 3. Simplified mechanism for the photo-activation of a TiO_2 catalyst.

3. 광분해에 미치는 영향인자

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, 1997), 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 1차 반응속도식(pseudo-first order kinetics)을 따른다고 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 1차 반응속도식은 식 (1)과 같이 표시될 수 있다.

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

식 (1)에서 $t=0$ 일 때, $C=C_0$ 로 된다면 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

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

식 (2)는 다시 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

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

여기서, C_0 는 오염물질의 초기 농도이다. 또한 k_{obs} 는 실험에 의해 측정된 겉보기 반응 속도상수를 나타내며, 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

일반적으로 광촉매 반응은 Langmuir-Hinshelwood kinetics를 따르는 것으로 알려져 있고, 이 경우 반응속도식은 다음과 같이 표시될 수 있다(Matthews 등, 1996; Purden 등, 1993; Ollis 등, 1985; Augugliaro 등, 1991).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{(1 + KC_0)} \quad (4)$$

이 때, k_r 은 반응속도상수 그리고 K 는 평형흡착상수(equilibrium adsorption constant)를 나타낸다. 초기 농도(C_0)가 낮은 경우, $r = k_r KC$ 로 간단히 나타낼 수 있다. 그리고 $k_r K = k$ 라 놓으면 식 (4)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

식 (5)에서 $t=0$ 일 때, $C = C_0$ 로 된다면, 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

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

그리고, 식 (1)과 식 (4)를 비교해 보면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_r K}{(1 + KC_0)} \quad (7)$$

식 (7)과 같은 관계식으로부터 반응물의 초기 농도 C_0 가 감소할수록 반응속도상수 k_{obs} 는 증가한다는 것을 알 수 있다.

2) 광촉매 농도

일반적으로 광촉매 반응에서는 촉매농도의 증가에 따라 반응속도가 증가하다가 일정량 이상에서는 더 이상의 반응속도 증가를 나타내지 않게 된다. 즉, 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매농도의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 일정한 양 이상의 촉매농도 증가에 의해서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다 (Herrmann 등, 1993).

많은 연구보고에 따르면, TiO_2 광촉매농도의 적정 투입량은 1~2 g/L 정도가 적당하다고 보고하고 있지만, 그 이유에 대하여서는 명백하게 밝혀지지 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) UV 파장

TiO₂ 광촉매 표면에 빛에너지의 조사가 이루어지면 TiO₂ 원자가띠에 있는 전자가 전도띠로 전이되고 원자가띠에는 전자가 비어있는 양공(정공, positive hole)이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠틈격(band gap)에 해당하는 약 3.2 eV 정도의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400 nm이하이다. 400 nm의 광자가 가진 에너지는 30,000 °C 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태라고 볼 수 있는 것이다. 이와 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 TiO₂ 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 확산하고, 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 radical 생성의 농도는 Kormann 등(1991)이 제시한 Quantum Yield(양자수율) 관계식으로부터 전개할 수 있다. 여기서 OH radical 농도가 정상상태일 때 식 (8)과 (9)로 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(흡수된 빛에너지(I_a)당 유기물의 제거율), $\Phi_{OH\cdot}$ 는 흡수된 빛에너지(I_a)당 OH radical 생성수율, I_a 은 빛에너지를 나타낸다. 두 식에서 TiO₂ 표면에서의 OH radical의 변화는 식 (10)과 같이 기술할 수 있다. 식 (10)의 양의 항은 OH radical의 생성속도이고, 음의 항은 OH radical 소모에 관계

되는 항들이며, 수중에 유기물에 따른 scavenger가 없다는 가정일 경우다.

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

여기서, OH radical 농도가 정상상태에 도달하면 $d[OH\cdot]/dt = 0$ 이고, 식 (9)의 $\Phi_{OH\cdot} = 1$ 이라고 가정하면 식 (10)은 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 식 (12)와 같이 나타낼 수 있다.

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

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

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

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 빛에너지가 클 경우는 식 (12)에서 분모항의 첫 번째항과 분자항 $k_{\text{organic}, \text{OH}\cdot}[\text{OH}\cdot][\text{organic}]$ 은 두 번째항 $k_{\text{OH}\cdot, \text{OH}\cdot}[\text{OH}\cdot]^2$ 에 비해서 무시되어 Φ_r 은 0에 가까워진다. 그러므로, $I_a = k_{\text{OH}\cdot, \text{OH}\cdot}[\text{OH}\cdot]^2$ 로 나타낼 수 있으므로 여기서는 $\text{OH}\cdot$ 농도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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 양자수율은 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 나타났다고 보고

하였다. 그 이유는 250~300 nm의 자외선 영역의 광원이 $\text{OH}_2\cdot$ 를 최대로 흡수하여 많은 OH radical를 생성할 뿐만 아니라, 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.

4) 산화제(H_2O_2)

일반적으로 유기물의 광분해 반응에서 H_2O_2 를 첨가함으로써 반응속도나 효율이 크게 증가하는 것으로 보고되고 있다(Ollis 등, 1991; 전, 1995; 이 등, 1998). 첨가된 과산화수소는 광촉매에서 전도띠로 전이된 전자와 반응해 OH radical을 생성하고 식 (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)과 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 하였

다. 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 뛰어나 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.



5) pH

일반적으로 광촉매 반응에 있어서 그 반응물질에 따라 pH의 영향이 각각 다르게 나타나는 것으로 알려지고 있다(Fox 등, 1993). Bahnemann 등 (1991)에 의하면 광촉매를 반응에 있어서 pH에 따라 TiO₂ 표면의 관용기가 식 (18), (19)와 같이 되어 산성영역에서는 TiOH₂⁺로, 염기성영역에서는 TiO가 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 TiO₂ 광촉매의 band energy 뿐만 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, TiO₂ 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 pH 변화에 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 성질 등이 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 용액 중의 OH 이온의 양에 따라 OH radical의 생성량이 달라지기 때문이라고 보고하였다. Peterson 등(1990)에 의하면 유기물질은 UV lamp의 190~400 nm의 영역에서 강한 에너지 방출로 인하여 많은 유기분자끼리 전자전이가 일어나는 데 이러한 전자전이들은 pH 조건에 따라 그 자체의 유기분자들의 서로 다른 형태의 내부재배열(internal rearrangements)에 의하여 분해된다고 보고하였다.

Bahnemann 등(1991)에 의하면 TiO_2 광촉매를 이용한 chloroform의 광분해에 있어서 pH가 높아질수록 정전기적 인력이 커짐에 따라 표면 흡착이 용이하게 되어 반응효율이 증가하는 것이라고 보고하였다. 田中 등(1994)은 TiO_2 분말을 이용한 trichlorophenol의 광분해에 미치는 pH의 영향에 대한 연구결과 염기성 영역에서는 OH이온에 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

Phenol(98.5%, Junsei Chemical Inc.)를 사용하였고, 광촉매로는 분말상의 TiO_2 (anatase, Degussa P-25)를 사용하였다. 이 분말상 TiO_2 입자의 평균 직경은 $3.3 \mu\text{m}$ 이며, BET 표면적은 $47 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 기타의 시약은 특급으로 정제없이 사용하였다. UV 램프는 15W 254nm, 306nm, 360nm를 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 반응장치는 Fig. 5와 같이 회분식으로 수행하였으며, 아크릴 재질의 반응기를 제작하였으며, 반응용액의 실제 부피는 3,000 mL로 하였다. 광원은 15W의 UV 램프를 석영 재질인 원통관에 넣은 후 봉인 한 다음 용기 내에 장착하였다. 반응온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기를 항온수조에 넣어 항온하였다. 반응기의 용존산소(DO)농도를 충분하도록 반응기 밑부분에서 산기관을 통하여 공기를 공급하였다. pH는 0.1 N HNO_3 , 0.01 N HNO_3 , 0.1 N NaOH 및 0.01 N NaOH 로 초기 pH를 조절하였다. TiO_2 광촉매량, 파장, 초기 pH, 온도 등의 반응조건을 변화하면서 실험을 행하였다.

분석 시료는 반응기에서 일정시간 간격으로 채취하여 $0.22 \mu\text{m}$ 실린지필터로 여과하여 분석시료로 사용하였다. 자외선분광광도계(HP 8452A, Hewlett Paclard, U.S.A.)를 사용하여 분석시료를 268 nm의 파장에의 흡광도를 이용하여 페놀의 농도를 측정하였다.

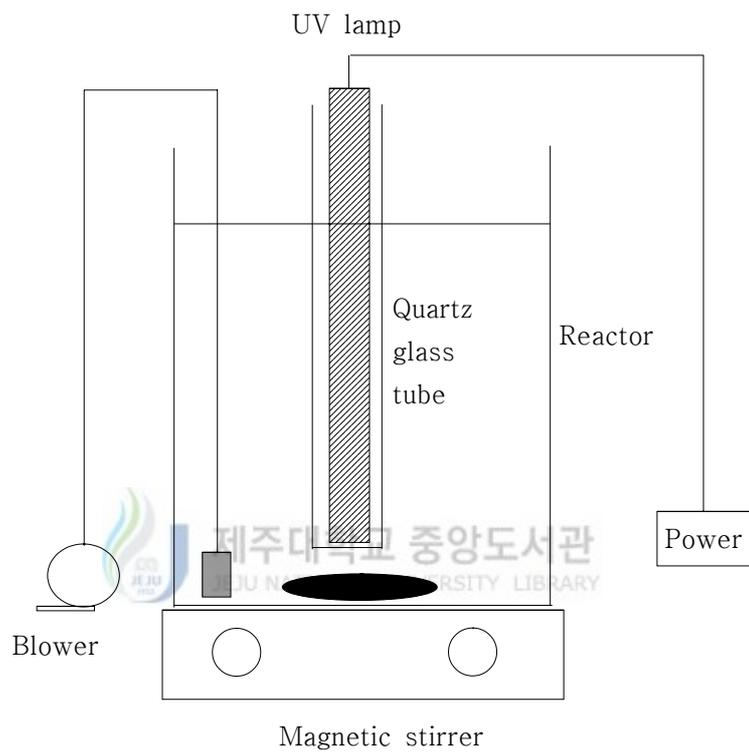


Fig. 5. Schematic of a lab scale photo-catalysis system.

IV. 결과 및 고찰

TiO₂ 광촉매에 의한 페놀의 분해과정에서 광촉매의 농도, 반응온도, UV 파장 및 초기 pH 등 반응조건에 따른 영향을 조사하였다.

1. TiO₂ 광촉매 농도의 영향

광촉매 농도의 영향을 보기위하여 UV 램프의 파장을 253.7 nm로 고정하여 반응온도를 25 °C로, 페놀의 농도를 1.0 mM으로 하여 TiO₂ 광촉매량을 0.083, 0.167, 0.250, 0.333 및 0.667 g/L의 농도로 하여 반응시간에 따른 페놀의 농도변화 및 제거율($1-C/C_0$; 여기서 C는 농도, C₀는 초기농도)을 고찰하여 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5는 TiO₂ 광촉매 반응에서 광촉매량에 따른 페놀의 농도 변화를 나타내었으며, Fig. 6는 TiO₂ 광촉매량에 따른 페놀의 제거율을 나타내었다. Fig. 5에서 광촉매량이 증가할수록 반응시간에 따른 페놀의 농도가 감소함을 알 수 있다. Fig. 6에서 페놀의 제거율은 광촉매량이 증가할수록 증가하지만 촉매량이 0.250 g/L, 0.333 g/L 및 0.667 g/L의 제거율을 보면 거의 비슷함을 알 수 있다. 이는 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 촉매양 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.

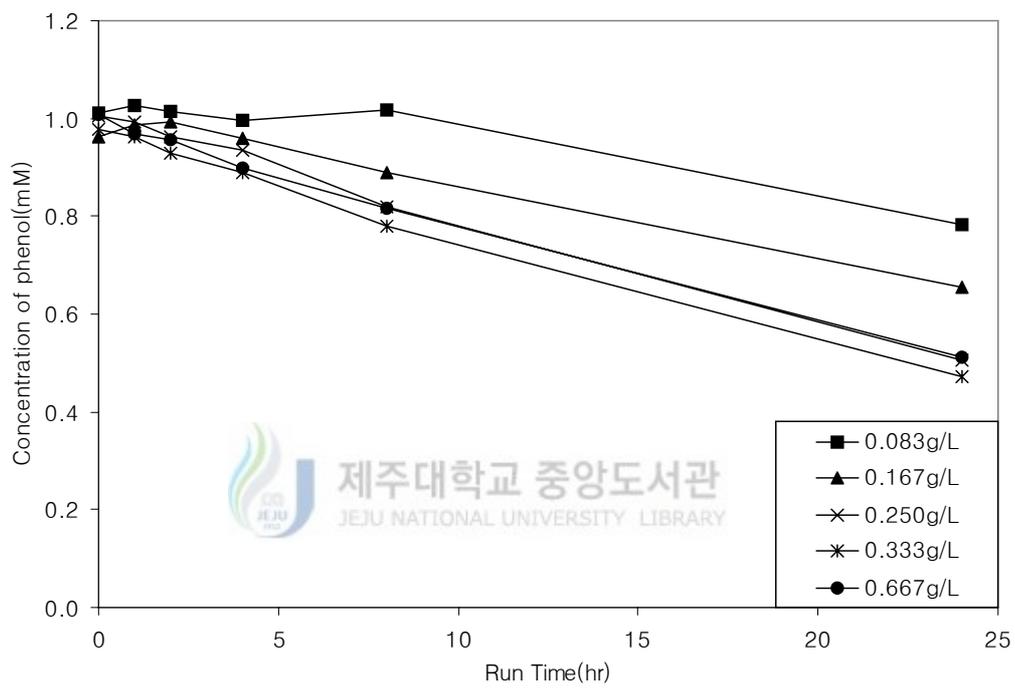


Fig. 5. Concentration change of phenol on TiO₂ dosage ($C_0 = 1.0$ mM, $T = 25^\circ\text{C}$, UV wavelength = 253.7 nm).

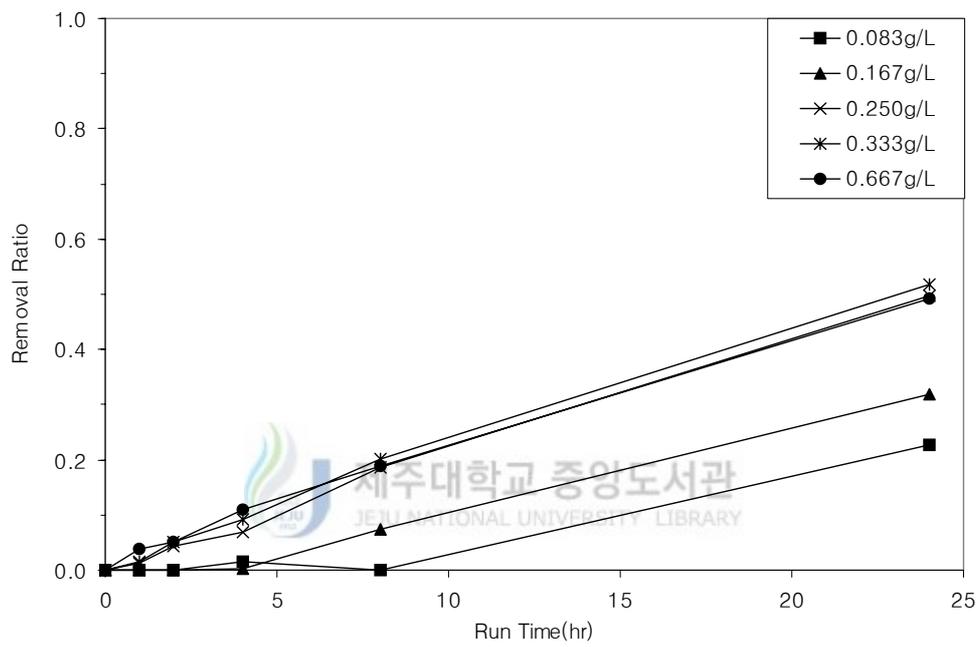


Fig. 6. Removal ratio of phenol on TiO₂ dosage ($C_0 = 1.0$ mM, $T = 25^\circ\text{C}$, UV wavelength = 253.7 nm).

2. UV 파장에 따른 영향

UV 파장이 광분해 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 TiO_2 의 양을 0.333 g/L로 하고 페놀의 초기농도 1.0 mM에 대해 UV 파장을 253.7 nm, 306 nm 및 360 nm로 변화시킴에 따라 광분해율을 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. 이 때의 광분해의 반응온도는 25 °C로 일정하게 유지하였다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 UV 파장이 360 nm에서의 제거율이 낮으며, 306 nm과 253.7 nm에서는 거의 비슷한 제거율이 나타났으며, 이러한 연구 결과는 Bunce 등(1989), Pichat 등(1991), Kormann 등(1991), Cunningham 등(1994), Okamoto 등(1994), Stafford 등(1995), 김 등(1998)의 광촉매 반응에서의 연구결과와 일치하였다.

이러한 결과는 양자수율의 관점에서 볼 때, 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 파장일수록 반응에 유리하다고 사료된다.

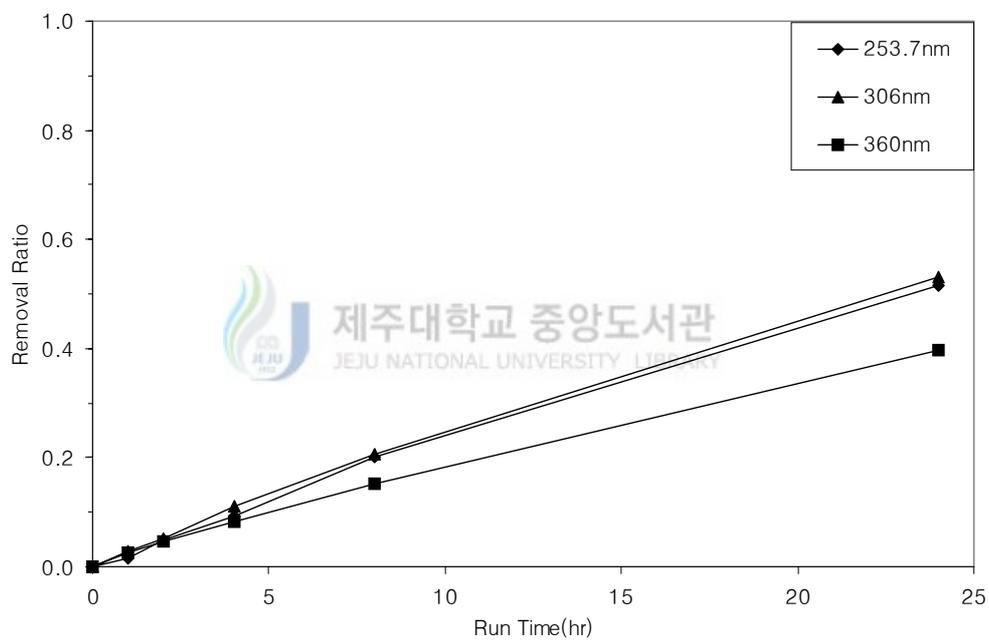


Fig. 7. Removal ratio of phenol on UV wavelength($C_0 = 1.0$ mM, $T = 25$ °C, TiO_2 dosage = 0.333 g/L).

3. 반응온도의 영향

페놀의 농도를 1.0 mM, 광촉매량 0.333 g/L 및 UV 램프의 파장을 253.7 nm에서 반응온도를 25, 30 및 40 °C로 하였을 때, TiO₂ 광촉매 반응에서 반응시간에 따른 페놀의 제거에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었으며, 반응온도에 따른 페놀의 제거율이 거의 변화가 없었다.

4. 초기 pH의 영향

TiO₂ 광촉매 반응에서 초기 pH가 광분해 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 TiO₂ 광촉매량은 0.333 g/L, 반응온도는 25°C, UV 파장은 253.7 nm로 하여 초기 pH를 4, 7, 9로 변화시켜서 실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 반응초기 pH가 4, 7, 9일 때 각각 반응시간 24시간이 경과한 후의 페놀의 제거율은 각각 59%, 49% 및 26%로 초기 pH가 감소할수록, 즉, 염기성에서 산성으로 갈수록 페놀의 제거율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 10은 초기 pH를 4, 7 및 9로 하였을 때, 반응시간에 따른 반응기 내의 pH를 나타낸 것으로 운전시간이 지남에 따라 pH는 감소하였다. 이는 Fig. 3에 표현한 것처럼 촉매 표면에 흡착된 물분자가 촉매 표면에 존재하는 정공과 반응하여 H⁺ 및 OH radical을 생성하며, 생성된 OH radical이 유기물질과 반응하여 감소하게 되어 상대적으로 H⁺ 이온이 많아져서 pH가 감소하게 되는 것으로 사료된다.

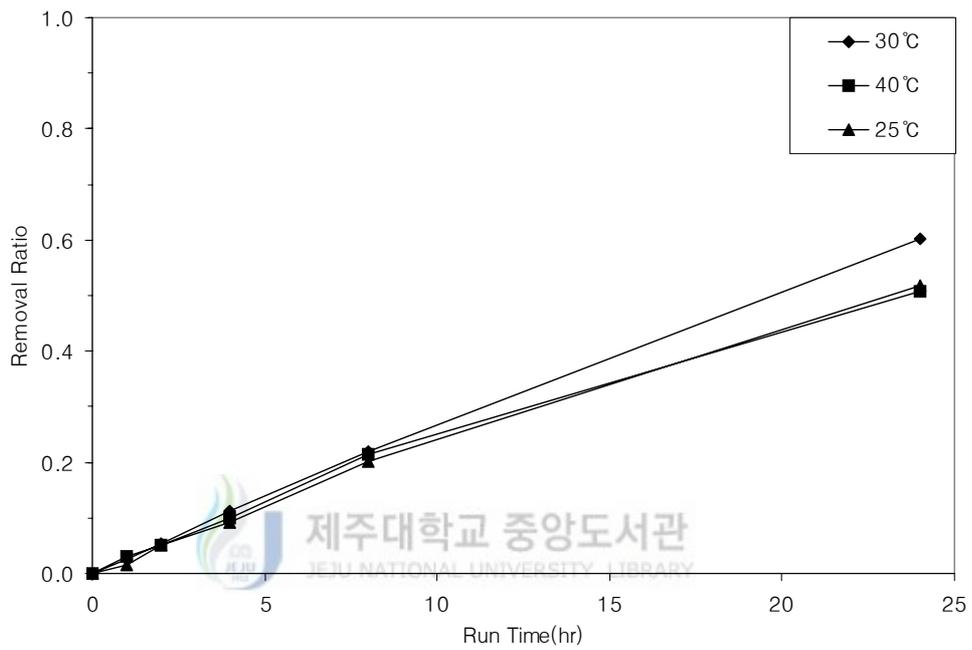


Fig. 8. Removal ratio of phenol on temperature ($C_0 = 1.0$ mM, UV wavelength = 253.7 nm, TiO_2 dosage = 0.333 g/L).

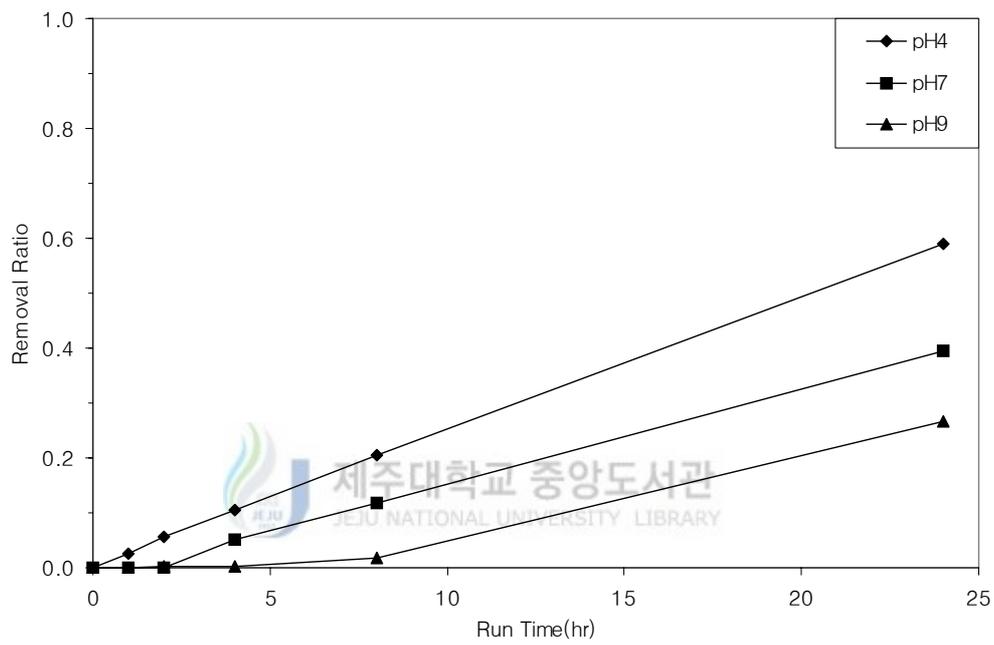


Fig. 9. Removal ratio of phenol on initial pH change($C_0 = 1.0$ mM, UV wavelength = 253.7 nm, TiO_2 dosage = 0.333 g/L).

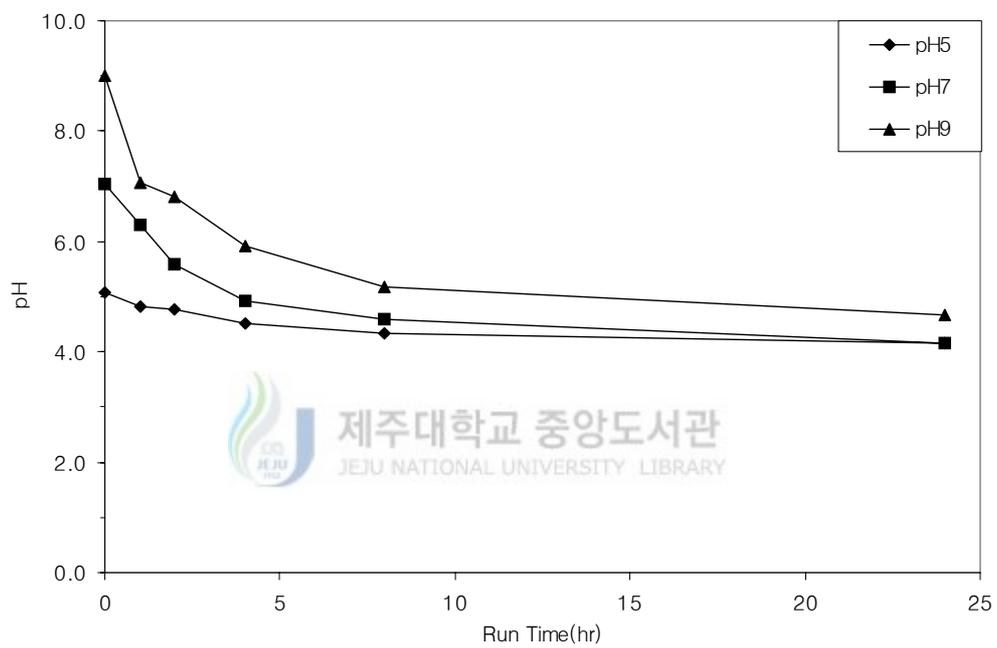


Fig. 10. pH change of solution of reactor on intial pH. ($C_0 = 1.0$ mM, UV wavelength = 253.7 nm, TiO_2 dosage = 0.333 g/L).

V. 결 론

UV와 분말상의 TiO_2 광촉매를 사용하여 페놀의 광분해 반응에 영향을 미치는 광촉매의 양, UV 파장, 온도 및 초기 pH 등의 반응조건에 따른 광분해 반응을 하여 페놀의 제거율에 대한 결과는 다음과 같다.

1. TiO_2 광촉매량이 증가에 따른 페놀의 제거율은 증가하였으나, 0.250 g/L, 0.333 g/L 및 0.667 g/L에서는 제거율은 유사한 결과를 보였으며, 반응시간이 24 hr이 지난 후의 페놀의 제거율은 약 50%였다.
2. 광촉매의 양을 일정하게 하여 UV 파장의 변화에 따른 페놀의 제거율을 살펴본 결과 파장의 짧을수록 페놀의 제거율의 증가하는 경향을 보였으나, UV 파장이 306 nm와 253.7 nm에서는 유사한 페놀 제거율을 보였다.
3. 반응온도와 페놀의 제거율의 관계를 살펴보기 위하여 반응온도를 변화시켜서 광분해의 정도를 살펴보았으나, 반응온도에 따른 페놀의 제거율은 유사한 결과를 얻었다.
4. 초기 pH에 따른 페놀의 제거율을 보면, 초기 pH가 염기성에서 산성으로 갈수록 페놀의 제거율은 증가하였다. 또한 반응시간에 따른 pH의 변화는 초기 pH에 따라 다소 차이는 있지만 감소하는 경향을 보였다.

VI. 참고 문헌

- 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해 반응에 의한 유기 물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3) 283-294.
- 김병희, 고광호, 손태훈, 1993, 성문이화학사전, 교육서관, p.976.
- 김삼혁, 1998, 광촉매를 이용한 수용성 유기오염물의 광분해, 석사학위논문, pp. 22~50.
- 김성준, 문정의, 1997, 전기응집 및 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 매립지침출수 처리, 대한환경공학회지, 19(3) 391~402.
- 설용건, 이태규, 1995, 광촉매에 의한 환경정화, 촉매, pp.56~58.
- 신항식, 임재림, 1995, 고급산화법을 이용한 TCE 함유 폐수의 처리(I), 대한환경공학회지, 17(11) 1079~1088.
- 신항식, 임재림, 1995, 고급산화법을 이용한 TCE 함유 폐수의 처리(II), 대한환경공학회지, 17(12) 1189~1198.
- 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998, TiO₂ 광촉매를 이용한 니트로페놀의 광분해, 대한환경공학회지, 20(11) 1~12.
- 전희동, 1996, TiO₂광촉매를 이용한 고도산화처리기술, 대한환경공학회지, 16(7) 809~818.
- 橋本 和仁, 藤嶋 昭, 1994, 光觸媒反應による 水の 淨化, 用水と廢水, 36(10) 851~857.
- 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, 36(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, 36(10) 943~947.
- Al-Ekabi H. and N. Serpone, E. Pelizzetti, Minero C., Fox M. N., and Draper R. B., 1989, Kinetic studies in hetetogeneous photocatalysis, Langmuir 5, p.250.

- Augugliaro, V., et. al, 1991, Photocatalytic Degradation, of Nitrophenols in aqueous TiO₂ dispersion, *Appl. Catalysis*, 69 : 323~340.
- Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., 1991, Solar Energy Material, 24 : 564~593.
- Kormann C., D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other Organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environ. Sci. Tech*, 25 : 494~500.
- Dingwang Chen and Ajay K, Ray. 1998, photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ Suspension, *Wat. Res.*, 32(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. Tech.*, 24(7) 990~996.
- Fox, M. A. and Dulay, M. T. 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93 : 341~357.
- Frank, S. N. and Bard, A. J. 1997 Heterogeneous photocatalytic oxidation of Cyanide and sulfite in Aqueous solutions at semiconductor powdrers, *J. Phys. Chem.*, 94 : 8222~8226.
- Al-sayyed G., J. C. D'Oliveria, and P. Pichat, 1991, Semiconductor -sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, *J. Photochem. Photobiol.*, 85 : 218~323.
- Herrmann J. M., Guillqard C. and Pichat, P., 1993, Heterogeneous Photocatalysis : An Emerging Technology for Water treatment, *Catal. Today*, 17 : 7~20.
- Hofstadler K. et. al., 1994, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Fiber Photomineralization of 4-chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.*, 28(4) 670~674.

- Cunningham J. and P. Sedlak, 1994, Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, Photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *J. Photochem. Photobiol.*, 77 : 255~263.
- Laura Cermenati, Pierre Pichat, Chantal Guillard and Angelo Albini, 1997, Probing the TiO₂ Photocatalytic Mechanisms in water purification by Quinoline, Photo-Fenton Generated OH radical and Superoxide Dismutase, *J. Phys. Chem.*, 101(14) 2650~2658.
- Matthews, R. W., 1986, Photo-Oxidation of organic material in aqueous of TiO₂, *Wat. Res.*, 20 : 569~578.
- Matthews, R. W., 1987, Solar-Electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ As a stationary phase, *Solar Energy*, 38(6) 405~413.
- Matthews, R. W., 1987, Photooxidation of organic impurities in water using Thin film of TiO₂, *J. Phys. Chem.*, 91: 3328~3333.
- Matthews, R. W. and McEvoy, 1992, Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated TiO₂, *J. Photochem. Photobiol.*, 64 : 231~246.
- Gratzel M. and F. P. Rotzinger, 1985, The influence of crystal lattics structure on the conductivity band energy of oxide of titanium(IV), *Chem. Lett.*, 118 : 474~477.
- Bunce N. J. and J. S. Nakai, 1989, Atmospheric chemistry of chlororinated phenol, *JAPCA*, 39 : 820~823.
- 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.

- Peteson D., Wastson and W. Winterlin, 1990, Destruction of pesticides and their formation on water using short wavelength UV light, *Bull. Environ. Contain. Toxicol.*, 44 : 744~750.
- Pichat P. D'Oliveria J-C. Al-Sayyed G. 1991, Semiconductor -sensitized Photodegradation of 4-chlorophenol in water, *J. Photochem. Photobiol.*, 58 : 99~114.
- Tsu-feng Chen, Ruey-an Doong and Wen-gang Lei, 1998, Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO₂ dispersion, *Wat. Sci. Tech.*, 17(8) 187~194.
- Turch C. S. and Ollis D. F., 1989, Mixed reactant Photocatalysis; intermediates and mutual rate inhibition, *J. of Catalysis*, 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*, 112 : 178~185.
- Wei T. Y. and C. C. Wan, 1992, Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface, *J. of photochemistry and photobiology A-Chemistry*, 69 : 241~249.
- Stafford U., K. A. Gray and P. V. Kamat, 1995, Photovatalytic degradation of 4-chlorophenol, *J. Phys. Chem.*, 99 :
- Watts R. J. et. al., 1995, Sedimentation and rule of titanium dioxide; Application to suspended-photocatalysts Reactor, *J. of Environ. Eng.*, 730