

碩士學位論文

TiO₂/UV 공정을 이용한 수중 MTBE의
분해 특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

金 性 洙

2003 年 12 月

TiO₂/UV 공정을 이용한 수중 MTBE의 분해 특성

指導教授 吳 潤 根

金 性 洙

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



金性洙의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 甘 相 奎 印

委 員 李 容 斗 印

委 員 吳 潤 根 印

濟州大學校 大學院

2003 年 12 月

Characteristic Of Degradation Of MTBE Using TiO₂/UV Process In Water

Seong-Su Kim

(Supervised by professor Youn-Keun Oh)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Engineering

2003 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Sang Kyu. Kam, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Yong-Doo. Lee, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Youn-Keun. Oh, Prof. of Environmental engineering

December, 2003

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
1. MTBE의 특성	4
1) 물리화학적 특성	4
2) 유독성	5
2. 광촉매에 의한 광분해이론	7
3. 광촉매 산화환원 반응에 의한 MTBE의 분해경로	14
4. 광분해에 미치는 영향인자	15
1) 분해 대상물질의 초기농도	15
2) 광촉매량	17
3) UV 파장	17
4) 용존산소	18
5) pH	19
6) 과산화수소(H_2O_2)	20
7) 광량	21
8) 온도	22
III. 재료 및 방법	24
1. 실험재료	24
1) 실험재료	24
2) TiO_2 의 코팅처리	24
2. 실험장치 및 방법	26
1) 실험장치	26
2) 실험방법	27
IV. 결과 및 고찰	29

1. 초기농도의 변화에 따른 분해효율	29
1) UV	29
2) TiO ₂ /UV	30
3) TiO ₂ /UV 공정에서 DO의 변화	31
2. 주입 공기유량의 변화에 따른 분해효율	32
3. H ₂ O ₂ 주입량에 따른 분해효율	35
4. 초기 pH 변화에 따른 분해효율	37
1) 초기 pH 변화에 따른 분해효율	37
2) pH의 변화	38
V. 결론	40
VI. 참고문헌	42



List of Figures

Fig. 1. Structural formula of MTBE	4
Fig. 2. Band banding at semiconductor interface	9
Fig. 3. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solutions at pH=7	11
Fig. 4. Simplified mechanism for the photoactivation of a TiO ₂ catalyst	12
Fig. 5. Proposed reaction scheme for the photocatalytic destruction of MTBE	15
Fig. 6. Influence of the main physicochemical parameters on the photocatalytic reaction rate	23
Fig. 7. SEM pictures	25
Fig. 8. Schematic diagram of the photoreactor with TiO ₂ /UV	27
Fig. 9. Photolysis of MTBE with initial concentration under UV only	30
Fig. 10. Effect of initial concentration of MTBE on the photocatalytic degradation	31
Fig. 11. Variation of DO on the photocatalytic degradation of MTBE	32
Fig. 12. Effect of air flow rate in solution on the photocatalytic degradation of MTBE	34
Fig. 13. Comparison of photocatalytic degradation of MTBE with air flow rate in solution at 120 min	34
Fig. 14. Effect of H ₂ O ₂ on the photocatalytic degradation of MTBE	36

Fig. 15. Comparison of photocatalytic degradation of MTBE with
H₂O₂ addition at 120 min 36

Fig. 16. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of MTBE
..... 38

Fig. 17. Variation of initial pH on the photocatalytic degradation of MTBE
..... 39



List of Tables

Table 1. Physico · Chemical characteristics of MTBE	5
Table 2. Effect of toxicity of MTBE by-products	7
Table 3. Comparison of photocatalysis with the conventional heterogeneous catalysis	8
Table 4. Experimental conditions	28
Table 5. GC conditions for MTBE analysis	28



Summary

Among the various alternatives to enhance the octane rating of gasoline, MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether) has become increasingly the compound of choice. Due to its high solubility in water there are some environmental concerns related to the remediation of waters contaminated with gasoline containing MTBE. Although MTBE is difficult to treat economically with conventional techniques, it has been found to be readily degraded photocatalytically.

The present work is focused on the heterogeneous photocatalytic degradation of MTBE. In batch TiO_2 coated ceramic beads and under the experimental conditions used in these experiments MTBE degradation proceeded with different experimental parameters : initial concentration of MTBE, air flow rate in solution, H_2O_2 addition and pH of the solution.

The results obtained from this study were summarized as follows:

1. In the effects of initial concentration of MTBE on the photodegradation of MTBE, removal efficiency increased with decreasing initial concentration. In the case of initial MTBE concentration of 20 mg/L, 100% after 180min and for initial MTBE concentration of 50 mg/L, 100 mg/L, their removal efficiencies were 91%, 82%, respectively.
2. Removal efficiency increased with increasing air flow rate in solution. In the case of air flow rate of 2 L/min and 4 L/min, for initial MTBE concentration of 50 mg/L, 100% after 140 min, 180 min, respectively.
3. The addition of H_2O_2 in TiO_2/UV system was more effective than that in the absence of H_2O_2 in the photocatalytic degradation reaction. In the effect of pH on

the photodegradation of MTBE, removal of MTBE was more effective than acidic condition than alkaline condition.



I. 서론

현대사회에서 화학물질은 다양함과 편리함으로 인해 일상생활에 필수적인 요소로 작용하고 있다. 그러나 일부 화학물질은 이러한 편리함에도 불구하고 인간의 건강이나 환경에 대한 부작용이 커서 사용이 제한되기도 한다.

MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)는 가솔린 연료 중에 옥탄가향상제로 첨가되어 불완전연소를 억제하므로 대기오염 저감물질로 간주되고 있다. 미국에서는 자국내 대기 중 일산화탄소 농도를 대기환경기준치 이하로 유지하기 위해, 1990년 대기정화법(Clean Air Act)을 개정하여 대기 중 일산화탄소 허용농도를 초과하는 39개 지역에 MTBE를 첨가한 개량가솔린의 사용을 의무화하고 있다. 그 후 개량가솔린이 적용된 지역에서 급성 건강장애가 보고되어 가솔린에 함유된 MTBE의 독성학적 위해성이 의심되어 국제적으로 많은 관심이 집중되고 있는 유해화학물질이다(Ronald 등, 1994).

MTBE는 국내 휘발유에 7~8%(부피비)정도 첨가되며, 고급 휘발유에는 10% 이상이 첨가되는 옥탄가 향상제로서 가솔린의 완전연소를 유도함으로써 대기오염물질인 일산화탄소의 방출량을 감소시키는 장점을 가짐 반면에 물리적·화학적·생물적으로 분해가 어려우므로 MTBE가 토양에 오염된 경우 지하수원을 크게 위협할 가능성이 있는 것으로 알려져 있다(Mormile 등, 1992), (Sufillta and Mormile, 1993), (Yeh and Norvak, 1994), (Yeh and Norvak, 1995), (Sauillace 등, 1996). 가솔린이 지하저장소에서 토양으로 유출되면 MTBE는 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)와는 달리 토양 흡착이 적고, 용해도가 4.8 g/100 g water로 크기 때문에 대수층까지 내려가 지하수를 오염시킨다(양 등, 2002). 그러므로 최근에는 휘발유의 옥탄가 향상 및 산소함량 증가용 첨가제로 많이 이용되는 MTBE에 의한 지하수 오염 문제가 대두되고 있는데 국내외를 막론하고 MTBE를 포함한 휘발유의 사용이 많은 곳에서는 대기, 물, 토양 및 지하수가 MTBE에 의하여 광범위하게 오염된 것으로 추정하고 있다(김 등, 1999). MTBE의 물리·화학적 특성 분석에 의하면 수중에서는 광분해, 가수분해, 저니 혹은 부유물질 등에의 흡착이 거의 일어나지 않고 휘발에 의해 빠른 속

도로 방출된다. 특히 MTBE의 오염에 의해 문제가 야기되고 있는 지하수에서의 존재는 높은 용해도로 인해 인체에 미칠 영향이 커질 수 있는 것으로 조사되고 있다 (Mormile 등, 1992), (Sufflta and Mormile, 1993), (Yeh and Norvak, 1994), (Sauillace 등, 1996).

MTBE는 DDT, 혹은 PCBs와 같은 심각한 독성은 미치지 않으나, 발암성에 관한 논란의 대상으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 유류저장시설에서 누출된 MTBE에 의한 환경오염이 점차 가중되고 있다. US. EPA가 MTBE로 오염된 지하수를 조사한 결과 평균 27~42 ppm의 농도분포를 보였으며, 국내의 경우에는 최근 가솔린 오염 지역의 실태조사 결과, 토양에서는 1.24 ppm~6.65 ppm, 지하수인 경우 3.34 ppm~11.74 ppm이 검출된 것으로 보고되었다(박 등, 2002).

현재 우리나라는 유류로 오염된 지하수에 대한 인식이 미비하여 이 문제의 심각성을 인식하지 못하고 있으나, 미국 등은 오염된 토양과 지하수를 처리 할 때 생물학적으로 난분해성이고 air stripping시 BTEX보다 처리가 잘 안 되는 MTBE 때문에 상당한 어려움을 겪어오고 있으므로 MTBE 처리에 대한 관심이 높아지고 있다(Yeh and Norvak, 1995).

현재까지 물에 대한 높은 용해도 및 낮은 Henry 상수값(0.022 at 25°C, ≥ 0.05 휘발성으로 간주)에 의하여 MTBE처리 방법은 대부분이 air stripping 후에 기상에서 처리하고 있다. 이렇게 기상으로 배출된 MTBE는 활성탄 흡착, 열적산화, 생물분해, 자외선, 오존, 자외선/오존 등을 이용하여 처리되고 있으나, 입상활성탄을 이용한 방법에서 사용된 활성탄은 높은 온도에서 steam이나 질소가스를 이용하여 재생하여 사용하기 때문에 비경제적인 처리방법으로 간주되며, 미생물활용 처리기술은 처리속도가 매우 느리다는 등의 단점이 있다(Keller 등, 2000).

TiO₂/UV 공정은 광촉매를 이용하여 기존의 산화제보다 더 강력한 OH 라디칼을 생성시켜 수중에 잔류하고 있는 유기물을 산화시키고 이산화탄소나 물로 무해화하는 공정으로, 유기화합물을 2차적 부산물 없이 빠른 시일 내에 완전 분해 시킬 수가 있고, 광촉매를 재사용할 수 있을 뿐만 아니라 광촉매를 활성화시켜주기 위하여 태양광을 자외선 에너지원으로 대체할 수 있는 등의 장점이 있어서 광촉매를 활용하여 광범위한 유기화학물질을 분해하려는 연구가 계속되어 오고 있다(Serpone and Pelizzetti, 1989), (Ollis and Al-Ekabi, 1993), (Hoffmann 등, 1995). Barreto 등(1995)

은 TiO_2 slurry상에서 MTBE의 광분해 경로를 보고하였고 주 등(2001)은 MTBE를 광촉매를 이용하여 기상에서 분해하였다. 그러나 현재까지 수중에서 코팅된 촉매를 이용한 광촉매 반응에 의한 MTBE의 분해에 관한 연구는 거의 없으며 앞으로 이에 대한 연구가 요구되고 있다.

그러므로 본 연구는 생물학적으로 난분해성이며 지하수원을 오염시킬 가능성이 큰 MTBE를 TiO_2/UV 처리공정을 이용하여 분해 시킬 경우 반응영향인자에 따른 분해 효율을 비교·검토하는데 목적이 있다.



II. 이론적 배경

1. MTBE의 특성

1) 물리화학적 특성

옥탄가 향상제로 가솔린에 첨가되어 사용되는 MTBE는 Methyl Tertiary Butyl Ether의 약자로 화학적 구조는 Fig. 1에서 보여지는 것처럼 에테르(-O-)의 한쪽에 메틸과 다른 쪽에 t-부틸이 결합되어 있는 구조를 이루고 있는 무채색으로 악취를 유발하며 상온 상압에서 안정한 액체이다.

MTBE의 일반적인 물리화학적인 특성은 Table 1에 나타내었다.

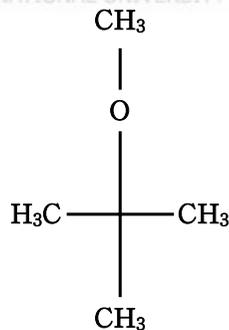


Fig. 1. Structural formula of MTBE

Table 1. Physico · Chemical characteristics of MTBE

Item	Value
Solubility at 20°C	4.8
Boiling point	55°C
Melting point	-109°C
Vapor pressure at 25°C	245 mmHg
Specific gravity	0.7405
Mol. wt. (g)	88.15
Color	Colorlessness
Heating value (J/Kg)	3.52×10^7
Log K_{oc}^a	1.0 - 1.1
Log K_{ow}^a	1.2

K_{oc}^a is the organic carbon based partition coefficient

K_{ow}^a is the octanol water partition coefficient

2) 유독성

MTBE가 체내에 들어오는 경로는 섭취나 피부접촉, 호흡을 통해서인데 노출에 따라 대사산물, 연소 또는 산화작용에 의한 부산물 등 다양한 화학물질로 전환된다. 호흡을 통해 체내에 들어온 MTBE는 대사작용을 거쳐 소변이나 호흡을 통해 체외로 배출되는데, 사람은 주로 호흡으로, 동물은 주로 소변으로 배출되는 양이 많은 것으로 알려져 있으며, MTBE의 유독성에 관한 연구결과에 따르면 미국 Alaska지역에서 대기 중 CO농도를 감소시키기 위해 휘발유 조성 중 MTBE를 15% 이상 증가시켰던 기간동안 가솔린 노출 작업자의 혈중 MTBE 농도를 이 기간이 끝난 직후와 비교한 결과, 각각 1.8 µg/L, 0.24 µg/L로 나타났으며, 두통, 눈 자극, 메스꺼움 등의 건강장해가 있는 것으로 조사되었다(Ronald 등, 1994).

음용수에서의 MTBE에 대한 연구로, Hartley 등(1999)에 의하면 미국의 일반적인 음용수의 MTBE 농도는 10 µg/L 이하로 조사되었으며, 발암 가능성 때문에 음용수로서의 최대 허용 기준을 100 µg/L로 제시하였고, 관측 자료에 의해 천층 지하수(shallow groundwater)를 오염시키는 MTBE는 그 오염원이 산재되어 있다고 보고하였다. US. EPA에서는 음용수 규정에 아직 MTBE를 포함시키지 않았지만 1997년 처음으로 맛과 냄새를 기준으로 해서 20~40 µg/L의 음용수 권고량을 발표했다.

MTBE에 대해 가장 논란이 되고 있는 것은 발암성인데 사람에 대한 MTBE의 발암성 자료는 아직 없지만 쥐에 MTBE를 장기간 경구 또는 흡입으로 노출시 암이 유발됨이 확인되었다. 쥐에 MTBE를 경구투여시 암컷에서 림프암이 발생되었으며, 수컷의 고환에서 LCTs(Leydig interstitial Cell Tumors)가 발생되었다(Belpoggi 등, 1995), (Belpoggi 등, 1998). 또한 흡입실험에서 수컷 쥐에서만 신장에 암(악성 및 양성)이 발생되었다. 또 다른 실험에서는 실험동물에서 MTBE를 흡입시켰을 때 8,000ppm의 고농도에서 간암이 발견되었다(Bird 등, 1997). 이와 같은 실험동물에서의 발암성자료를 근거로 미국 EPA는 MTBE의 발암가능성을 B2(인체발암가능성이 높은 물질, 동물에서는 발암에 대한 충분한 증거가 있으나, 인간에게는 부적절한 증거 또는 증거가 없음을 나타냄)로 분류하고 있다.

한편, 미국정부 산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)에서는 MTBE의 노출기준(Threshold Limit Values, TLVs)을 시간가중평균치(Time Weighted Average, TWA) 40 ppm, A3(동물실험상에서 발암성이 확인된 물질)으로 설정하였고, WHO에 의해 운영되고 있는 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)의 분류체계에서는 MTBE를 Group 3(인체발암물질로서 분류할 수 없는 물질; Not classifiable as a human carcinogen)으로 분류하고 있다. MTBE의 대사물질은 포름알데히드는 IARC에 의해 2A(인체발암가능성이 높은 물질, Probable carcinogen to human)로 분류되고 있으나, TBA는 발암가능성이 확인되지 않고 있다. 그 외 MTBE의 주요 대사산물의 독성영향을 Table 2에 나타내었다.

현재 미국에서는 MTBE에 관한 유해성 평가가 진행중이며 대기오염을 감소시켜 주는 효과가 있고, 다른 옥탄가 향상제인 벤젠보다 독성이 낮으므로 MTBE의 사용을 권장해야 한다는 주장과, 일부 연구조사에서 MTBE의 건강장해가 확실하였고, 발암

물질임이 규명되었으므로 이의 사용을 금지해야 한다는 주장이 대립되고 있다.

Table 2. Effect of toxicity of MTBE by-products

Chemical substance	Toxicity	Threshold value
Tert-butyl formate	No data available	-
Formaldehyde	e, m, s, sp	0.06 mg/m ³
Methyl acetate	e, m, sp, s	10,000 mg/m ³
Acetone	e, r, m, s	476.67 mg/m ³
2-methoxy-2-methyl propanol	No data available	-
Methanol	em, s, r	22,875 mg/m ³
Isobutene	No data available	-
Tert-butanol	e, s, m, sp	-

e=eye irritant, m=mucous membrane, s=skin, r=respiratory, sp=severe pulmonary

2. 광촉매에 의한 광분해이론

광촉매반응은 촉매에 의하여 광화학반응이 가속화되는 일련의 촉매반응을 의미하는 것으로, 광촉매반응에서 반응물은 빛에너지를 흡수하지 않고 광촉매가 빛에너지를 흡수하여 이 에너지를 이용하여 일으키는 반응이다. 광촉매반응과 일반 열화학반응의 차이점을 요약하면 Table 3과 같다. 일반적인 촉매반응에 비해 광촉매반응은 보다 낮은 온도에서도 반응의 진행이 가능하다.

Table 3. Comparison of photocatalysis with the conventional heterogeneous catalysis(Serpone and Pelizzetti, 1989)

Factor	Conventional heterogeneous catalysis	Photocatalysis
Catalyst type	Metal or metal oxide	Semiconductor
Input energy	kT	$h\nu$
Free energy charge	$\Delta G < 0$	Even $\Delta G > 0$ is possible
Main factor	Enhancement of reaction rate or change of reaction path through interaction with catalyst surface	Generation of electrons and holes by excitation of photocatalyst and their electron-transfer reactions

일반적으로 광촉매반응은 반도체표면에서 진행된다. Fig. 2와 같이 반도체에 띠틈간격(band gap)이상의 빛에너지를 흡수한 반도체 내에서는 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로의 전자전이가 일어나게 되고, 이때 생성된 가전자대의 정공 또는 전도대의 전자가 흡착물질이나 표면으로 이동하여 반응에 참여할 수 있게 된다. 그리고 이 경우 전자의 이동으로 인해 전기장이 형성되고, 이에 따라 반도체 내의 표면부분에서는 전자대(electron band)의 띠틈굽음(band bending)이 일어나는 공간전하층이 형성된다. 이와 같은 과정으로 진이된 촉매표면에서는 광화학반응이 쉽게 일어나므로, 광촉매반응은 일반적인 촉매반응에 비해 보다 낮은 온도에서 일어난다 (Serpone and Pelizzetti, 1989), (Bahnemann 등, 1991).

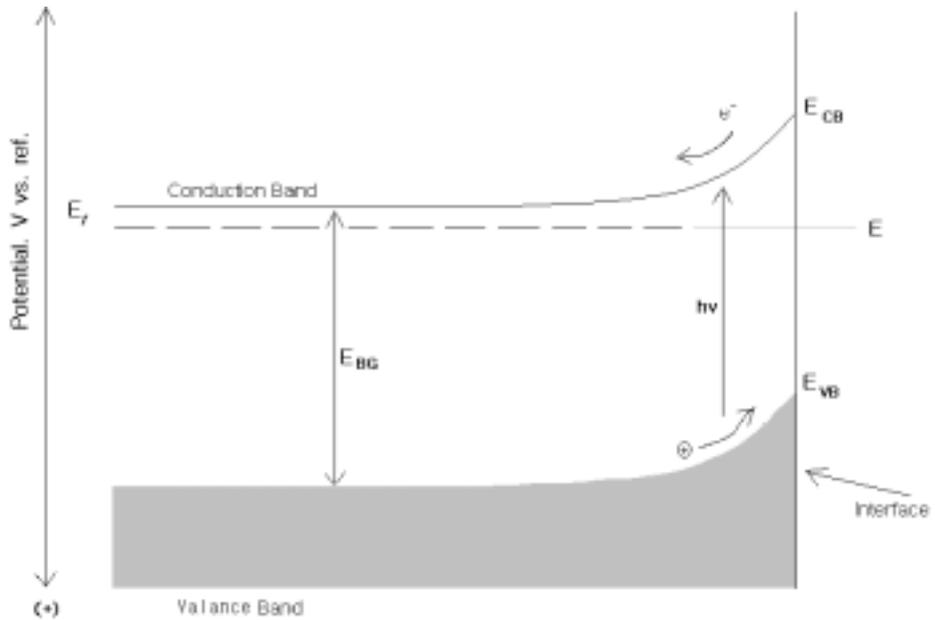


Fig. 2. Band banding at semiconductor interface

광촉매 반응에 사용될 수 있는 반도체들은 다음과 같은 조건을 만족해야 한다(정과이, 1997).

- 1) 광학적 활성(photoactivity)이 있어야 한다.
- 2) 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 흡수하여야 한다.
- 3) 반응에 적당한 띠편차를 가져야 한다.
- 4) 생물학적·화학적으로 비활성이어야 한다.
- 5) 광학적으로 안정하여야(photostable) 한다.
- 6) 가격이 저렴해야 한다.

TiO₂는 이러한 조건을 대체로 만족하고 있기 때문에 광촉매로 가장 많이 연구되고 있다. TiO₂의 특징은 여기전자가 갖는 환원력보다도 정공(positive hole)이 갖고 있는 매우 강력한 산화력에 있다. 정공의 위치에너지를 전위로 표시하면 수소기준전위로 약 +3 V이다. 물의 산화전위가 약 1.2 V인 점을 감안하면 매우 높은 산화력을 갖고

있음을 알 수 있다. 또한 400 nm의 광자(photon)가 가지고 있는 에너지는 30,000°C 이상의 열에너지와 상응한다. 즉 TiO₂에 빛을 쬐이면 표면이 30,000°C 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태라 볼 수 있다. 이 같은 고온에서 모든 물질은 바로 산화되어 버린다. 유기화합물의 경우 이산화탄소와 물로 분해되는데 광촉매 반응은 이런 반응을 상온에서 달성하는 것과 같다. 따라서, TiO₂를 이용한 광촉매 반응은 TiO₂가 광여기되었을 때, 강력한 산화력을 갖는 OH 라디칼이 되거나 혹은 물과 산소로 된다고 생각되어지고 있다(Serpone and Pelizzetti, 1989), (Sclafani and Palmisano, 1990).

TiO₂는 결정구조에 따라 anatase와 rutile 및 brookite 형태로 구분되며, 일반적으로 광촉매로 이용되는 결정구조는 anatase와 rutile 형태이다. anatase는 결정단위가 꼭지점끼리 연결되어 있는 결정모양(점접촉)이고, rutile은 결정단위와 결정단위가 측면모서리끼리 연결되어 있는 결정모양(면접촉)이다. rutile이 anatase에 비해 상대적으로 결정구조가 안정되어 있어서 경도 및 비중이 높다. 또한 결정구조의 차이에 의해 광학적 특성도 차이가 나며, 빛의 굴절 정도가 달라 육안으로도 색의 차이를 느낄 수 있다. anatase가 rutile에 비해 가격이 싸고, hydroxyl 라디칼의 생성이 상대적으로 많아 광촉매 반응성이 뛰어난 것으로 알려져 있다(Sakata 등, 1983), (Watts 등, 1995), (Laura 등, 1997). anatase의 띠틈간격은 3.23 eV로 3.02 eV인 rutile보다 약간 더 높지만, rutile 표면에서는 빠르게 전자와 정공의 재결합이 일어나고, 또한 표면에 부착된 반응물과 hydroxyl group의 양이 anatase가 rutile보다 많기 때문에 anatase가 광촉매 효율이 뛰어난 것으로 알려지고 있다(Somorjai, 1981).

Fig. 3에 산화·환원반응에 광촉매로 쓰일 수 있는 주요 반도체 물질의 띠틈간격을 표시하였는데 전위에 따라 다음의 물분해반응의 예와 같이 3가지 형태로 나눌 수 있다(최, 1997), (이, 1998).

1) OR형 : 물로부터 산소와 수소를 생성하기에 충분한 산화·환원력을 가진다. SrTiO₂, ZnS, CdS, TiO₂ 등이 여기에 속한다.

2) R형 : 물을 환원시켜 수소를 생성하기에 충분한 환원력을 가지지만, 산화력은 산소를 생성하기에는 약하다. GaAs, CdSe, Si 등이 여기에 속한다.

3) O형 : 물을 산화시켜 산소를 생성하기에 충분한 산화력을 가지지만, 환원력은 수소를 생성하기에 약하다. WO₃, Fe₂O₃, MoS₂, BiO₃ 등이 여기에 속한다.

TiO₂ 등의 반응 메커니즘은 복잡한 라디칼반응을 수반하므로 아직까지도 반응경로가 분명히 밝혀지고 있지는 않으나 TiO₂ 표면의 OH 라디칼 형성은 다음과 같이 설명되고 있다. 광촉매로 사용되는 대표적인 물질인 TiO₂의 띠간격은 약 3 eV로써 파장으로는 약 400 nm이 되며, 이에 따라 UV램프에 의해서 400nm 이하 영역의 자외선이 TiO₂에 에너지를 공급하면, TiO₂ 전도대로 방출된 전자와 정공으로 나뉘어지며, 생성된 e⁻_{CB}(Conduction band에 전이된 전자), h⁺_{VB}(Balance band에 남은 positive hole)은 TiO₂ 표면에서 확산, 이동하게 된다. 이렇게 확산된 h⁺_{VB}은 촉매 주위의 수산화 이온(hydroxyl ion)과 반응하여 OH 라디칼을 생성하고 또 촉매 표면에 흡착된 물분자와 반응해서 OH 라디칼과 H⁺ 이온을 생성시키기도 하며 직접 유기물과 반응하여 유기물을 산화하기도 한다. e⁻_{CB}은 수중의 산소와 반응하여 O₂⁻·을 생성하고 물분자와 반응해서 OH 라디칼을 생성하거나 H⁺와 반응하여 여러 가지 반응경로를 거쳐 OH 라디칼이 만들어진다. 이렇게 생성된 OH 라디칼은 유기물과 반응해서 유기물을 제거하게 된다(강 등, 1995). Fig. 4는 이러한 반응 메카니즘을 도식적으로 나타낸 것이다.

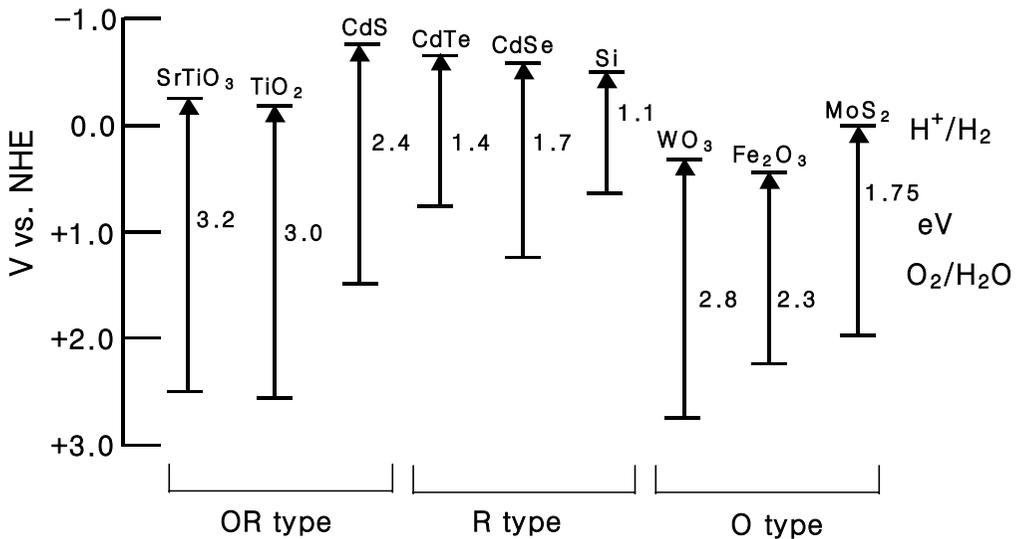


Fig. 3. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solutions at pH=7

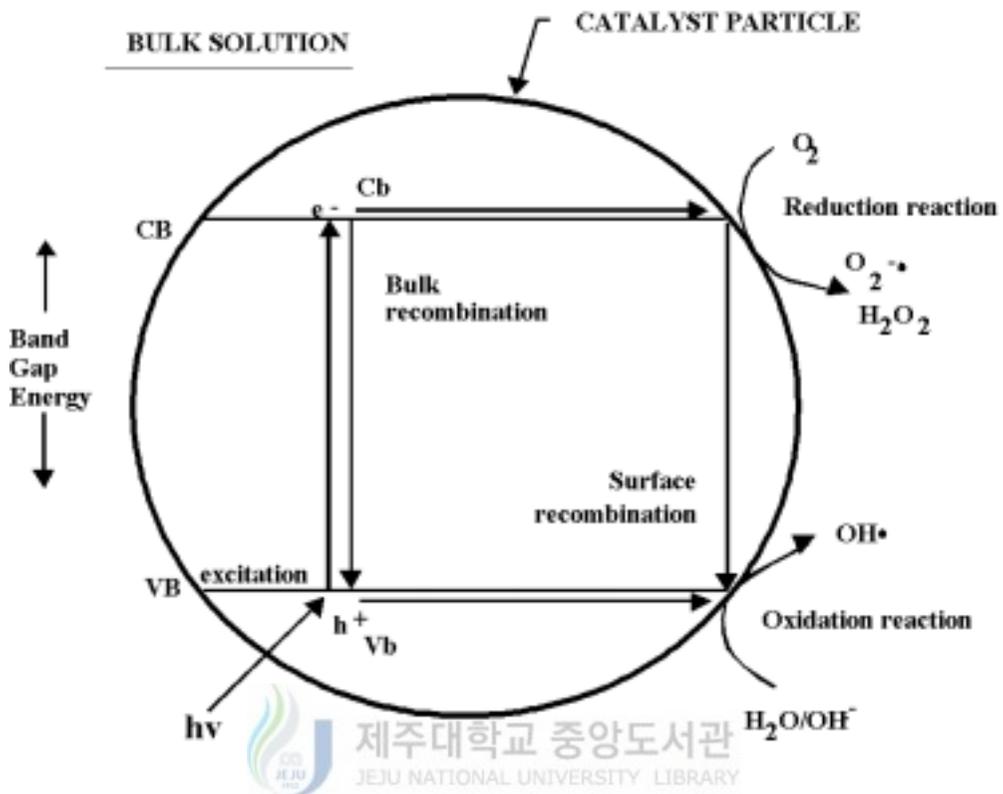


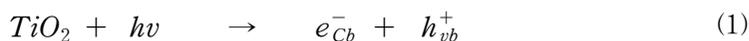
Fig. 4. Simplified mechanism for the photoactivation of a TiO₂ catalyst

광촉매 산화반응에서 주된 산화제로 작용하는 것은 OH 라디칼이며, OH 라디칼에 의한 유기물의 산화반응은 다음과 같은 네 가지 경로에 의해 일어난다(Turchi and Ollis, 1990).

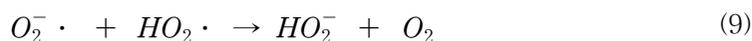
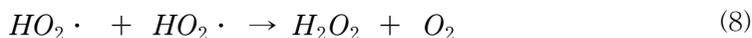
- 1) 표면 흡착된 유기물과 흡착된 OH 라디칼간의 반응.
- 2) 수용액 상으로 확산된 OH 라디칼과 흡착된 유기물간의 반응.
- 3) 표면 흡착된 OH 라디칼과 수용액으로부터 표면의 충돌하는 유기물간의 반응.
- 4) 유기물과 OH 라디칼이 모두 수용액 상으로 확산되어 반응.

이 밖에도 OH 라디칼은 수용액에 H₂O₂가 존재할 경우 자외선 에너지에 의한 H₂O₂의 해리 및 H₂O₂와 광생성된 분자종의 반응에 의해 생성될 수 있으며, 결국 유기물

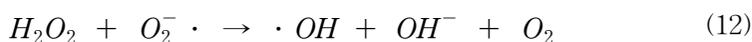
과 OH 라디칼의 반응은 자유라디칼 반응과 유사한 일련의 반응을 걸쳐 CO₂로의 완전산화에 이르게 된다(정, 1996), (Ibusuki 등, 2000).



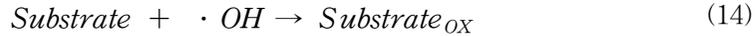
TiO₂ 반응메커니즘에서 산소의 환원에 의해 생성된 O₂는 과산화이온을 거쳐 보다 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼이 되거나 혹은 물과 산소로 전환된다. 물 속의 용존산소는 다음과 같이 전도대의 전자를 trap하여 O₂ 라디칼을 형성하여 이로부터 H₂O₂를 형성한다.



위의 반응식에서 생성된 H₂O₂는 다음과 같이 OH 라디칼을 형성한다.



생성된 OH 라디칼과 정공은 다음과 같은 경로를 거쳐 유기물과 반응한다.



3. 광촉매 산화환원 반응에 의한 MTBE의 분해경로

MTBE의 산화분해산물은 이전 보고들에 의하면 TBA와 acetone으로 알려져 있으며, acetone은 TBA가 분해되어 발생한다. Barreto 등(1995)은 불균일 TiO₂ 액상시스템에서 중간생성물로 TBF, TBA, acetone, iso-butene, tert-butyl hydroperoxide, α -hydroperoxy MTBE, acetic acide, 그리고 formic acide를 확인하여 반응 메커니즘을 제안하였으며, 강준원과 Hoffmann(1998)은 오존 존재 하에서 MTBE의 초음파분해에 대한 kinetic과 TBF, acetone, MA, TBA에 대한 부산물을 정량화하여 메커니즘을 제안하였다. Barreto 등(1995)에 의해 제안된 TiO₂ 슬러리상에서 MTBE의 광촉매 분해에 대한 메커니즘을 Fig. 5에 나타내었다. 그리고, 기상 MTBE의 광분해에서도 이와 유사한 결과를 얻었다고 보고하였다(주 등, 2001).

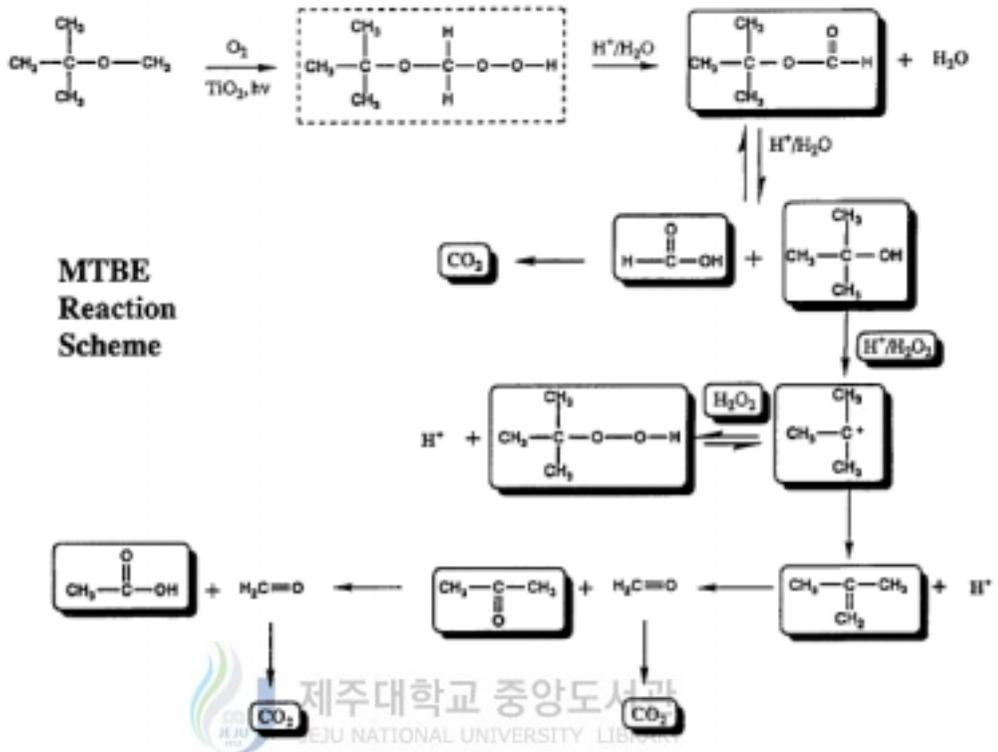


Fig. 5. Proposed reaction scheme for the photocatalytic destruction of MTBE

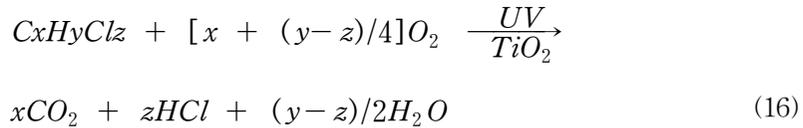
4. 광분해에 미치는 영향인자

1) 분해 대상물질의 초기농도

유기화합물의 광촉매 산화반응은 고체 촉매 입자의 표면에 흡착된 물질에 대해 일어나며, 일반적으로 수종의 오염물질의 처리에 있어서는 오염물질의 초기농도가 중요한 요소로 작용하고, 초기농도가 증가할수록 UV 광원에 대하여 활성을 띠는 촉매 반응점의 수는 일정하기 때문에 단위활성점 당 유기물 농도의 증가를 유발하여 반응속도가 감소한다(Choi, 1997).

일반적으로 광촉매반응의 반응속도식은 식(17)과 같이 산소와 유기물의 촉매표면

흡착 site의 coverage에 비례하는 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 따르는 것으로 보고 되고 있으며, 이 경우 반응속도식은 식(18)과 같이 나타낼 수 있다(Matthews 등, 1986), (Pelizzetti, 1989), (정과 이, 1997), (박, 1998).



$$r = k_r \theta_{O_2} \cdot \theta_{[C]} \quad (17)$$

여기에서 θ_{O_2} : 산소에 의한 흡착 site coverage,

$\theta_{[C]}$: 유기물에 의한 흡착 site coverage,

k_r : 반응속도상수

$\theta_{[C]} = \frac{K C}{1 + K C}$ 이므로 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{(1 + K C)} \quad (18)$$

여기서, K는 평형흡착 상수(equilibrium adsorption constant)를 나타낸다. 만일 초기농도인 Co가 낮은 경우에는 $r = k_r K C$ 라고 간단히 나타낼 수 있다. 여기에서 $k_r K = k$ 라 놓으면 식(18)은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k C \quad (19)$$

식(19)와 같은 관계식으로부터 반응물의 초기 농도인 Co가 감소할수록 반응속도는 증가함을 알 수 있다(Fig. 6(C)).

2) 광촉매량

일반적으로 광촉매 반응에서의 초기활성은 일정한 정도까지는 촉매량에 비례하고, 그 이상의 촉매량에서는 더 이상 증가하지 않는다고 알려져 있다(Herrmann 등, 1993). 광촉매 반응에서 적당량 이상의 촉매량 증가는 산란에 의한 UV 조사거리 감소와 TiO₂ 입자 응집에 의한 활성점 감소를 초래한다고 알려져 있다(Choi, 1997), (Yukse and Ayse, 1996), (Ollis 등, 1991). 그러나 촉매량이 작아지면 광에너지를 흡수하여 반응에 이용될 수 있는 활성점의 수가 감소되므로 광촉매 반응에서 기준 광원에 대한 최적 촉매량이 존재한다(Fig. 6(A)).

광분해 반응은 광촉매의 활성점에 유기물이 흡착되면서 반응이 진행되기 때문에 시료의 농도가 매우 낮을 때, 촉매상 유기물질의 흡착능(adsorbability)이 매우 중요한 인자로 작용할 수 있다. 따라서 광촉매를 활성탄, Al₂O₃, SiO₂ 등과 같은 다공성물질에 함침시키는 연구들도 진행되고 있다.

3) UV 파장



광촉매를 이용하여 유기물을 제거할 때 UV 파장은 광에너지의 이용효율의 관점과 관련이 있다. TiO₂ 광촉매 표면에 광에너지가 조사되면 가전자대에 있는 전자가 전도대로 전이되어 정공이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠틈격에 해당하는 약 3.2 eV 이상의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400 nm이하이다.

광에너지(E)는 식(20)으로 표현된다.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (20)$$

여기에서, h : 플랑크 상수(3.9883×10^{-13} mol/kJ · s)

c : 광속(2.9979×10^8 m/s)

λ : 파장(nm)

식 (20)로부터 광에너지는 파장이 짧을수록 강한 것을 알 수 있다.

TiO₂에 400 nm이하의 빛이 조사되면 어느 정도까지는 파장에 반비례하는 활성을 보이나, 그 이상에서의 활성은 파장에 무관하게 된다(Fig. 6(B)). 여기서 중요한 것은 반응물자체가 빛을 흡수하여 광화학적 반응을 일으켜서는 안되며, 너무 짧은 파장에서는 TiO₂의 분광반사율이 높아 UV를 그만큼 덜 흡수하여 TiO₂ 표면의 전자와 정공의 생성이 줄어들기 때문에 적절한 파장의 빛이 조사되어야 한다(山西 健之 등, 1996), (김, 1997).

4) 용존산소

TiO₂에 band gap energy에 해당하는 파장의 빛을 조사시키면 전자-정공쌍이 생기게 된다. 그런데 여기된 정공은 전자보다 입자표면에서 훨씬 빨리 반응을 하여 TiO₂에 UV를 조사시킨 상태에서 전자가 과잉으로 남아있게 된다. 이렇게 과잉으로 남겨진 전자를 제거시키는데 가장 이용하기 쉽고 경제적인 것이 산소분자이다(박, 1998). 광화학반응에서 산소분자의 효과는 산소가 전자에 대해 매우 빠른 반응속도 ($k_e=1.9 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)를 가지고 있어서 산소농도가 증가할수록 아래의 반응식 (21)과 같이 가전자대로부터 광여기되어 생성된 전도대의 전자를 scavenge하여 전자-정공쌍의 재결합을 억제하여 공유대의 정공에 의한 산화반응을 가속화시킨다고 알려져 있다.



흡착산소 분자의 환원반응에 의해 생성된 superoxide 라디칼은 효과적인 산화제로 광분해반응에서 시너지효과를 나타내며 흡착된 유기물뿐만 아니라 촉매 표면에 흡착된 라디칼과 라디칼 이온들까지도 환원시키게 된다.

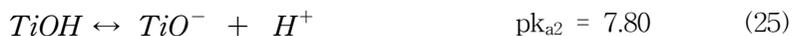
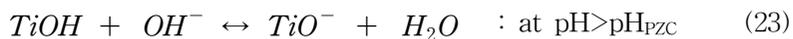
TiO₂ 광촉매 반응에 영향을 미치는 O₂로의 전자이동에 대해 전자와 산소분자의 반응이 일어날 수 있는 가능성은 입자 표면에서 trap되어 있는 전자와 표면에 흡착된 O₂와의 반응과 입자 내부에서 자유롭게 이동하는 전자와 표면에 도달하는 O₂와의 반응으로 제시되었다(Gerischer and Heller, 1991), (Gerischer and Heller, 1992).

용존산소가 광촉매 반응에 미치는 영향에 대해 박 등(2001)은 기상 MTBE의 광분해실험에서 산소 및 공기분위기에서의 반응속도상수는 질소의 경우 반응속도상수의 두 배였으며, 산소 및 공기분위기에서는 거의 차이가 없었다고 보고하였다.

5) pH

광촉매 반응에 있어서는 그 반응물질에 따라 pH의 영향이 각각 다르게 나타나는 것으로 알려져 있으며, 광촉매 분해에서 사용되는 TiO₂ 광촉매는 수용액의 pH에 따라 촉매의 표면이 많은 영향을 받는다. 폐수 중에는 여러 종류의 무기 음이온과 양이온이 존재할 수 있으며, 이들이 광촉매의 표면에 결합하거나 또는 그 주위에 존재하는 경우, 광분해반응에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 용액의 pH에 따라 촉매의 표면전하가 변화할 수 있다.

PZC(Point of Zero Charge)는 용액 내 용질의 표면전하 합이 0을 나타내는 pH를 의미하며, anatase TiO₂ 분말이 수화된 TiOH의 PZC는 일반적으로 자연수에서 약 6.4 정도로 알려져 있다. 따라서, 용액 내 pH는 가수화된 TiO₂표면을 변화시키게 되며, 수소이온의 결합 유무에 따라 수화된 TiO₂는 다음과 같이 변화된다.



따라서, $pH_{PZC} = 0.5 \times (4.75 + 7.80) \approx 6.4$

pH_{PZC} 이하의 pH에서는 주로 가수화된 TiO₂가 TiOH⁺로 존재하게 되고, pH_{PZC}를 전후하여 하전 중화의 TiOH가 나타나게 되며, pH가 그 이상이 되면 탈수소이온반응(deprotonation)에 의해 TiO⁻가 주로 존재하게 된다. 즉, pH_{PZC}를 기준으로 용액의 pH가 낮은 산성 영역이 되면 촉매 표면에 H⁺ 이온이 흡착되어 양전하로, 반대의 경

우인 염기성 영역에서는 OH^- 이온이 표면에 흡착되어 음극의 성질을 띠게 되어 이온성 반응물의 흡착에도 영향을 미칠 수 있다.

이처럼 용액의 pH는 수용액 내에 분산되어 있는 TiO_2 광촉매의 표면에서 일어나는 반응의 방향뿐만 아니라 흡착 및 탈착 성질을 변하게 만들어 유기물의 산화반응에 필요한 OH 라디칼의 생성 속도에 영향을 주게 되므로 결론적으로 전체 반응속도에 영향을 미치게 된다(김 등, 2001). 그리고 반응물이 용액 중에서 이온화가 가능한 경우 광분해 반응속도에 대한 pH의 영향이 크게 나타나는 것으로 알려져 있다. 광촉매 반응을 이용하여 유기물질을 분해하는데 있어서 용액의 pH 영향에 대한 연구들이 진행되어 왔으나 아직까지 그 결과에 대하여 서로 상반된 결과들이 보고 되고 있다(Matthews, 1986), (D'Oliveira 등, 1990), (Davis and Huang, 1989).

6) 과산화수소(H_2O_2)

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(손 등, 2000).

Ollis와 Pelizzetti(1991)는 H_2O_2 첨가에 따른 광촉매 산화율의 증가에 대한 여러 해석들을 다음과 같이 요약했다.

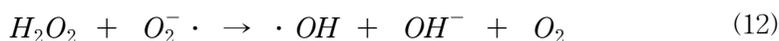
첫째, H_2O_2 는 산소분자에 비해 더 효율적인 전자수용체이므로 촉매 표면에 있는 전자를 분해함으로써 전자와 정공의 재결합속도를 낮춰 정공 이용효율을 촉진시키기 때문에 광촉매 산화율을 증가시킬 수 있다. 즉, 정공은 수산화이온(OH^-)과 결합하여 광촉매 반응을 촉진시키는 OH 라디칼($\cdot\text{OH}$)을 생성한다.

둘째, OH 라디칼은 광분해에 의해 H_2O_2 로부터 직접적으로 생길 수 있다. OH 라디칼은 광촉매 산화의 진행에 필요하기 때문에 결국 이 반응은 광촉매 산화율을 증가시킬 수 있다.

셋째, H_2O_2 는 광분해될 수 있다. 그것은 물로 환원되거나 O_2 로 산화될 수 있다. H_2O_2 첨가는 O_2 가 electron scavenger로 작용될 수 있기 때문에 O_2 를 공급함으로써

써 광촉매 효율을 증가시킨다. 또한 산소와 전자의 반응은 광촉매 효율을 저해하는 전자-정공 재결합을 최소화시킨다.

H₂O₂는 TiO₂에서 전도대로 전이된 전자와 반응하여 OH 라디칼을 생성하고(식 11) superoxide 라디칼과 반응하여 OH 라디칼을 생성하지만(식 12) H₂O₂는 OH 라디칼을 소모할 수 있는 scavenger 역할도 하기 때문에(식 26) H₂O₂ 투입량에 따라서 역효과를 나타낼 수도 있으므로 H₂O₂ 투입량에 대한 최적조건을 결정할 필요가 있다(강 등, 1995).



일반적으로 TiO₂ 광촉매를 이용한 오염물질의 분해 반응에서는 광생성된 전자와 정공의 재결합 방지 및 보다 많은 양의 OH 라디칼 생성으로 높은 오염물질 분해율을 얻기 위해 H₂O₂와 같은 별도의 전자수용체를 첨가하게 되면 반응속도나 제거효율이 크게 증가되는 것으로 보고하고 있다(손 등, 2000). Tanaka 등(1992)의 연구결과에 의하면 TiO₂를 현탁시킨 반응기를 이용하여 TCE를 광촉매 분해시킬 때 과산화수소를 첨가한 경우 제거속도가 6~8배 빨라지는 것을 확인하였다. 반면에 Chun과 Park(1992)은 TiO₂를 coating한 반응기에서 TCE를 분해시킬 때 과산화수소를 첨가하여 본 결과 오히려 반응속도가 감소함을 알 수 있었다. 이는 과산화수소에 UV가 조사될 때 생성된 산소가 TiO₂ 표면에 부착됨으로써 TCE의 흡착을 방해하여 제거효율이 감소된다고 상이한 결과를 보고하였다(Tanaka 등, 1989), (Chun and Park, 1992)

7) 광량

모든 광촉매반응에서 반응속도는 어느 정도까지는 광량에 직선적으로 비례하고, 약

250 W/m² 이상이 되면 광량의 제곱근에 비례하게 된다(Fig. 6(E)). 이것은 광량이 지나치게 많으면, 전자-정공 재결합반응속도가 광촉매반응속도보다 커지기 때문이다. 즉, 자외선 에너지에 의해 반응물의 흡착에너지가 과도하게 공급될 경우 단분자층 이상의 흡착이 일어나 전자수용체의 흡착을 차단하는 site blocking이 발생할 수 있다. 이러한 경우재결합은 급격하게 증가하여 활성 라디칼의 생성을 억제하게 되고 반응 속도도 감소하게 된다. 따라서, 반응속도가 광량에 비례하는 영역의 적당한 광량을 설정해야 한다.

8) 온도

광촉매반응은 빛에 의한 활성화과정이기 때문에 원칙적으로 승온을 필요로 하지 않는다. 광촉매반응은 일반적으로 상온에서 수행될 수 있으며, 0℃이하의 낮은 온도에서는 율속단계가 반응생성물의 탈착이 되는 경우가 있다. Pt/TiO₂ 광촉매상에서의 알코올의 탈수소화반응에 의한 수소생성반응의 경우, 저온에서는 금속상에서 생성된 수소의 탈착이 율속단계가 된다는 보고가 있다. 반면에 70℃이상의 고온에서는 대부분의 광촉매반응의 활성화는 감소한다. 이것은 고온에서는 반응물의 흡착이 율속단계가 된다는 것을 의미한다(Fig. 6(D)).

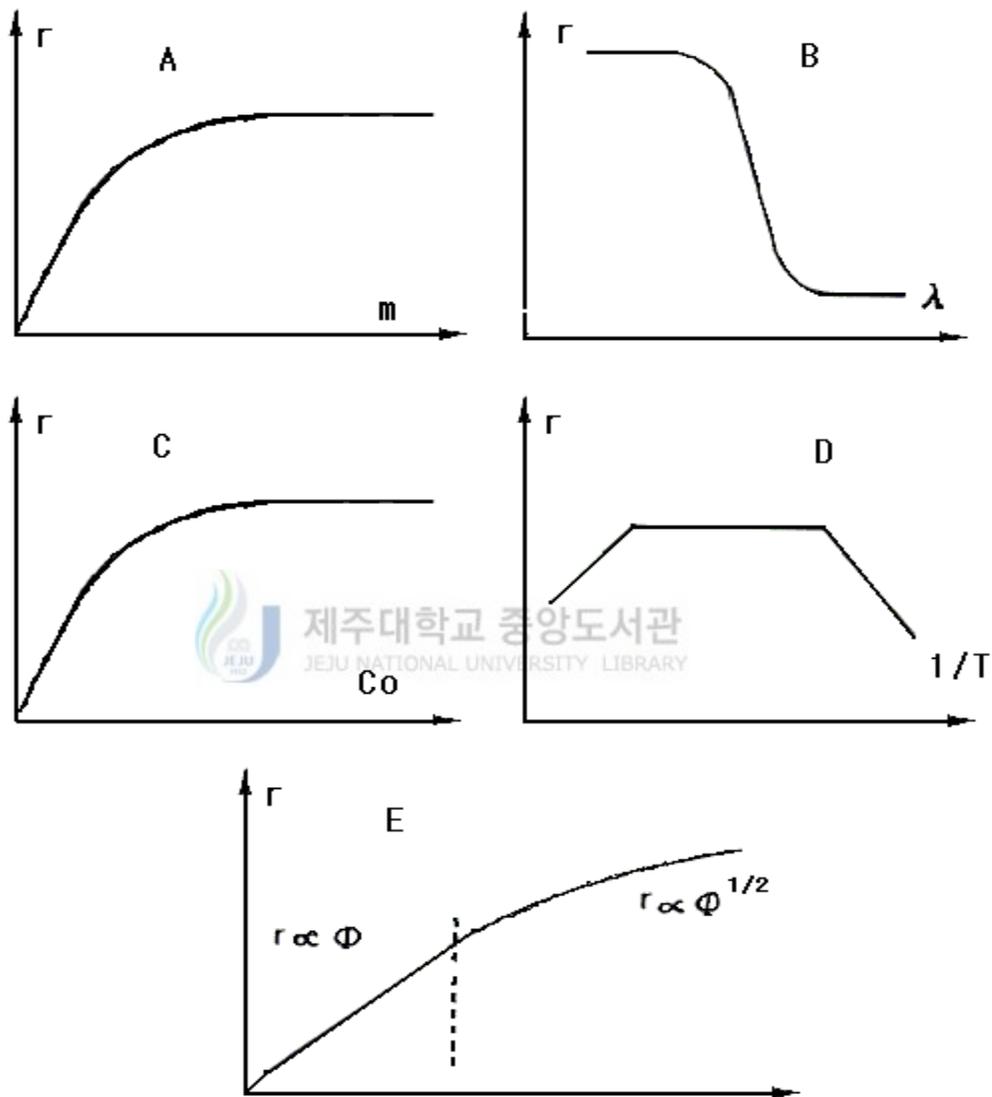


Fig. 6. Influence of the main physicochemical parameters on the photocatalytic reaction rate : (A) mass of catalyst (B) wavelength (C) initial concentration of reactant (D) temperature (E) radiant flux (Herrmann, 1999)

III. 재료 및 방법

1. 실험재료

1) 실험재료

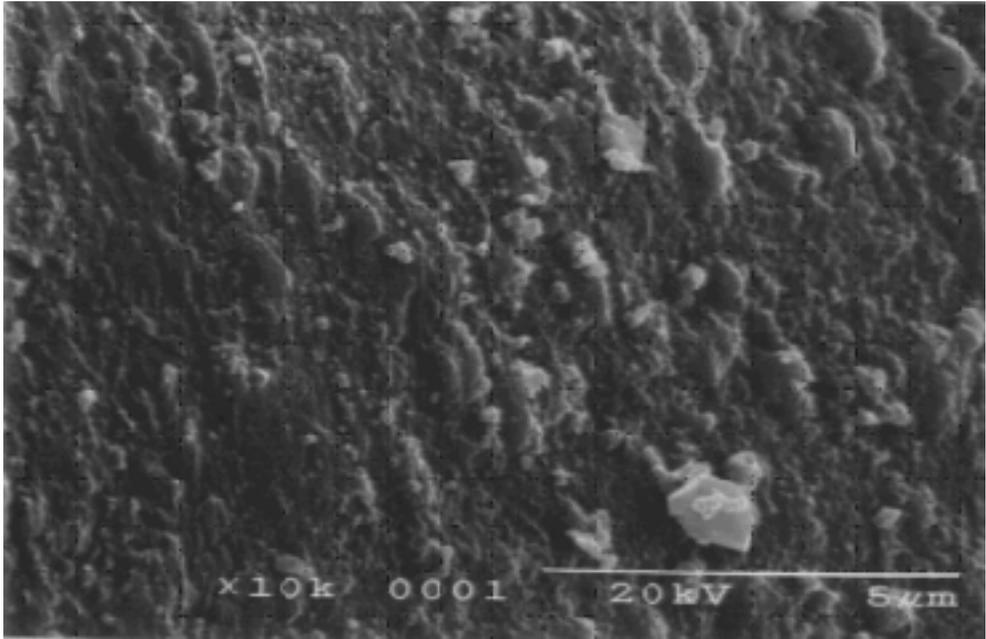
광분해 대상물질로는 MTBE(Sigma-Aldrich, 99.8%)를 이용하였으며, MTBE 추출제로는 Toluene(Sigma-Aldrich, 99.8%)을 이용하였다. 기타의 시약은 특급으로 정제없이 사용하였다.

광촉매로는 TiO_2 (anatase)를 사용하였고, 지지체로는 ceramic bead(직경 3~4 mm)를 10% 염산으로 산처리한 다음, 증류수로 세척 후 100°C에서 1시간 건조 후 사용하였다. UV램프는 40 W(Intensity : $13800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 파장범위 185 nm~577 nm, 주파장 254 nm, 램프길이 0.842 m, Woongjin UV)를 사용하였다.

2) TiO_2 의 코팅처리

비커에 TiO_2 (anatase) 50 g과 Na_2SiO_3 10 g(Junsei, Japan)을 증류수 500 mL에 혼합하여 졸 용액을 만들고, 이것을 ceramic bead에 5-6회 도포하여 ceramic bead에 코팅된 TiO_2 촉매를 만들었다. 이 TiO_2 촉매를 실온에서 24시간 건조한 후 ceramic bead에서의 TiO_2 부착력과 코팅효율을 높이기 위하여 300°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 그리고 코팅된 촉매의 상태를 주사 전자 현미경(SEM : Scanning Electron Microscope, S-2460N Hitachi)으로 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 (a)는 고정화 지지체인 ceramic bead가 코팅되기 전의 형태이고, (b)는 코팅 후 ceramic bead에 TiO_2 가 코팅된 형태를 나타낸 것이다. 코팅 후 ceramic bead에 고정된 TiO_2 량은 약 1 wt%를 보였다.

(a)



(b)

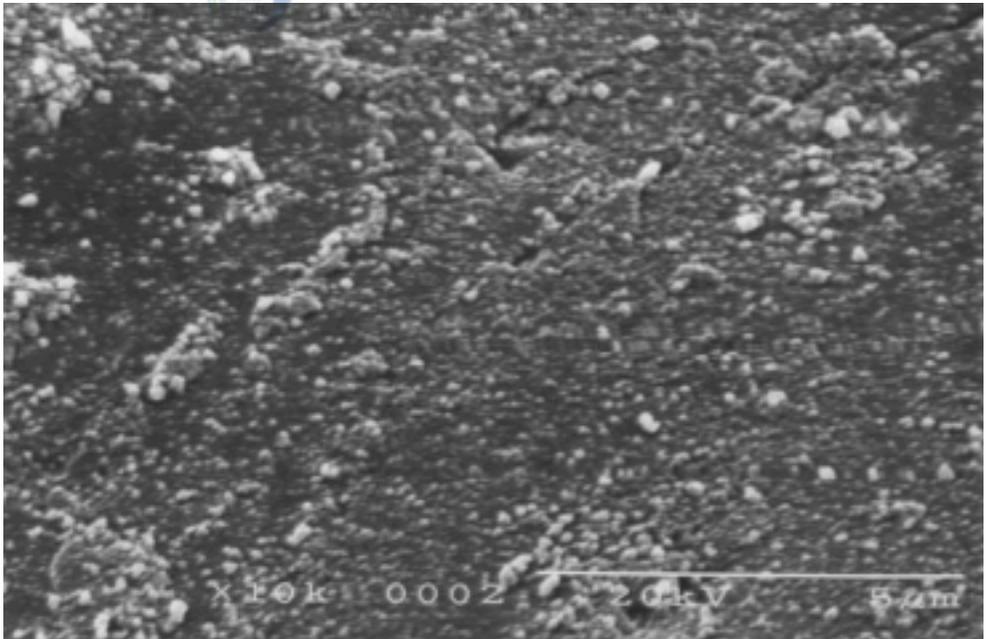


Fig. 7. SEM pictures of (a) ceramic bead (b) TiO₂ coated on ceramic bead

2. 실험장치 및 방법

1) 실험장치

본 실험에 사용된 순환식 batch type 반응장치를 Fig. 8에 나타내었다. 반응장치는 10 L 용량의 원수탱크와 길이 80 cm, 직경 10 cm의 밀폐된 pyrex glass 반응용기를 사용하였으며, 광원은 40W의 UV램프를 사용하였는데 오염을 방지하고 UV 파장을 적절히 투과시키고자 석영재질의 원형관(길이 100 cm, 직경 2.5 cm)에 넣은 후 봉인한 다음 용기 내에 장착하였다. 또한 일정하게 전압을 유지시키기 위해서 정압기(AVR, model DCR-100)를 이용하였으며, 광원이 외부로 방출되는 것을 방지하고 반응기 전 영역에 UV가 균일하게 조사되도록 하기 위해 반응기의 외부를 감싸 빛을 차단하였다.

광분해 실험은 TiO₂ 코팅 bead와 UV 조사 하에서 펌프를 이용하여 1 L/min의 유량으로 시료를 반응기에 공급하였으며, 시료의 채취는 원수탱크에서 일정 시간 간격으로 20 mL를 채수하여 조사시간에 따른 분해정도를 분석하였다.

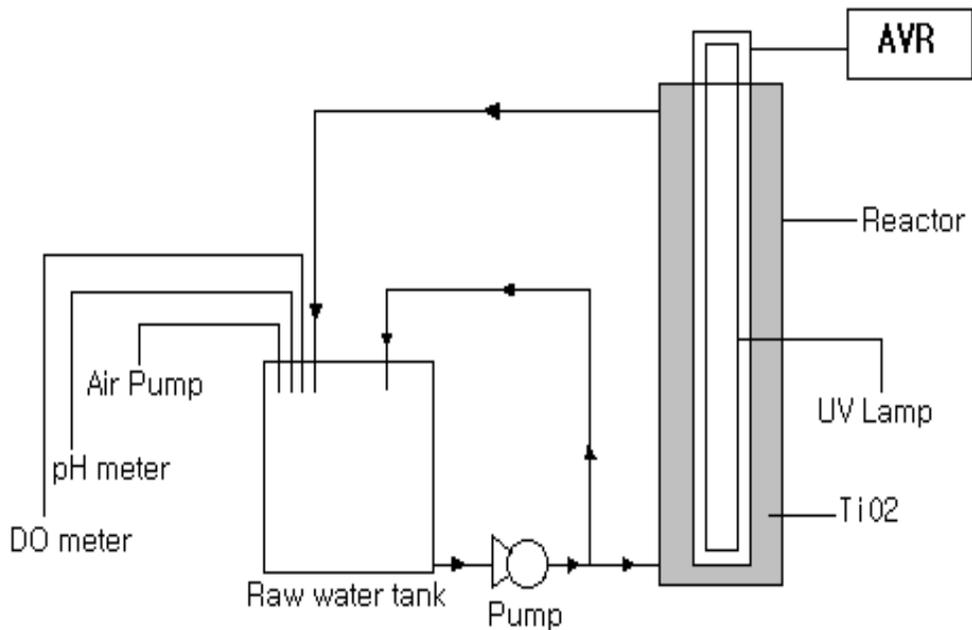


Fig. 8. Schematic diagram of the photoreactor with TiO₂/UV

2) 실험방법

시료는 초순수를 이용하여 제조하여, 5 L의 시료를 실험에 이용하였고 UV광의 총 조사시간은 180분까지 수행하고 분석 시료는 일정시간 간격으로 매회 20 mL씩 채취해 MTBE의 초기농도와 주입 공기유량, pH, H₂O₂ 주입 등의 조건변화를 주면서 분해효율의 변화를 확인하였으며, 실험조건은 Table 4에 나타내었다. pH는 0.1N NaOH와 0.1N H₂SO₄로 조절하였으며, 시료의 추출은 톨루엔 10 mL에 시료 10 mL를 주입하여 실행하였다. pH는 pH meter(model Orion 290A)를 이용해 측정하고, DO는 DO meter(CONSORT C534), 그리고 MTBE의 농도는 GC/FID를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 Table 5에 나타내었다.

Table 4. Experimental conditions

Items	Conditions
Main condition	
MTBE concentration	50 mg/L
UV Lamp wave	254 nm
Initial pH	6
Comparative condition	
MTBE concentration	20 mg/L, 100 mg/L
Air flow rate	2 L/min, 4 L/min
H ₂ O ₂ concentration	50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L
Initial pH	4, 9

Table 5. GC conditions for MTBE analysis

Column	Capillary RTX-1 (30 m × 0.32 mm)
Carrier gas	N ₂
Injection mode	Splite
Splite ratio	20 : 1
Injector Temp.	250°C
Detector Temp.	250°C
Oven Temp.	40°C-10°C/min-110°C
Column flow rate	1 mL/min
GC model	Agilent 6850
Detector	FID

IV. 결과 및 고찰

본 연구에서는 가솔린 옥탄가 향상을 위해 첨가되는 물질인 MTBE를 TiO_2/UV 반응을 이용하여 광분해할 때 분해효율에 영향을 미치는 인자들 중 MTBE의 초기농도, 주입 공기유량, 초기 pH, H_2O_2 주입 등의 조건변화에 따른 분해효율을 검토하였다.

1. 초기농도의 변화에 따른 분해효율

1) UV

분해대상물질인 MTBE를 TiO_2 광촉매 없이 UV만을 조사(Irradiation)하였을 때 초기농도 20 mg/L, 50 mg/L 그리고 100 mg/L에서의 조사시간에 따른 분해효율을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 보여지는 바와 같이 180분간 광조사시 광분해율은 MTBE의 초기농도 20 mg/L, 50 mg/L 그리고 100 mg/L에 대해 각각 62%, 51%, 42%로 나타났으며, 비교적 낮은 분해율을 나타내 보다 강력한 산화 공정이 필요한 것으로 판단되었다. 따라서 TiO_2/UV 공정에서 OH 라디칼의 강력한 산화반응에 의한 MTBE의 분해효율을 살펴보았다.

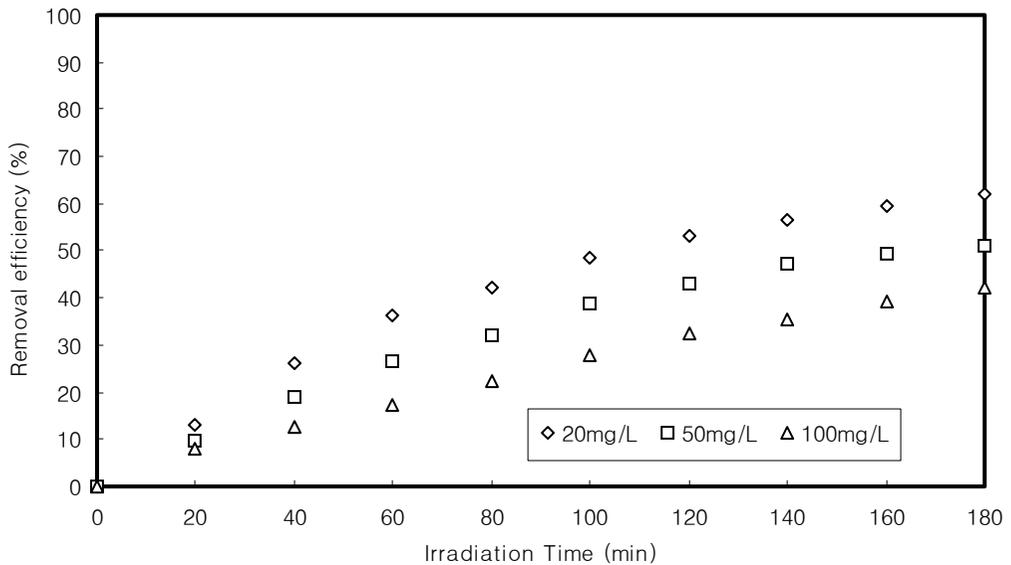


Fig. 9. Photolysis of MTBE with initial concentration under UV only

(UV Intensity : $13800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH : 6.0 ± 0.2 , DO : 6.0 ± 0.5)

2) TiO_2/UV

TiO_2/UV 광분해에 있어서 MTBE의 초기 농도에 따른 MTBE의 분해효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 MTBE의 초기농도를 20 mg/L, 50 mg/L 및 100 mg/L로 변화시켜 조사시간에 따른 MTBE의 광분해효율을 측정하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

실험결과에서 초기농도가 감소됨에 따라 MTBE의 분해효율이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 10에서 보면 MTBE의 초기농도가 20 mg/L일 때는 조사시간 180만에 완전히 분해되었으며, 50 mg/L 및 100 mg/L일 때 조사시간 180분 동안 각각 91% 그리고 82%의 분해효율을 보였다.

이러한 연구결과는 salicylic acid, chlorophenol, phenol 그리고 nitrophenol의 광촉매 분해반응에서도 초기농도가 낮을수록 분해율이 증가한다는 연구결과와 일치하였다(Mattews, 1987), (D'Oliveira 등, 1990), (Okamoto 등, 1985). 이것은 수용액상의

유기물 자체의 UV흡수와 산란효과는 TiO_2 입자들에 비하여 무시할 수 있으므로, 기준 UN광원에 대하여 활성을 띠는 촉매 반응점의 수는 유기물의 농도에 상관없이 일정하기 때문이다. 따라서 초기농도 증가분은 광촉매의 단위활성점 당 유기물 농도의 증가를 가져오므로 광분해 효율이 감소되는 결과를 나타낼 수 있다(Choi, 1997).

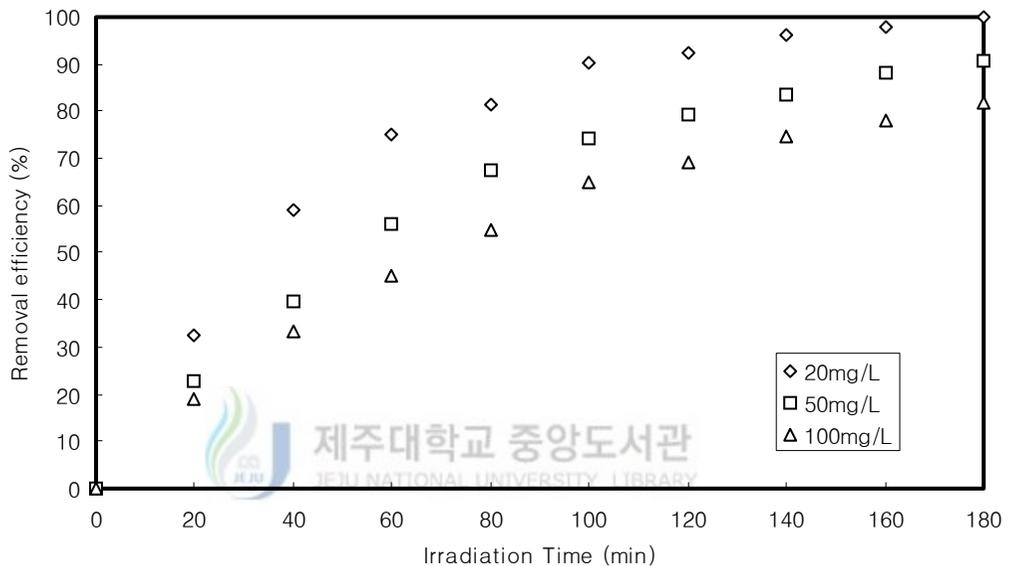


Fig. 10. Effect of initial concentration of MTBE on the photocatalytic degradation (UV Intensity : $13800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH : 6.0 ± 0.2 , DO : 6.0 ± 0.5)

3) TiO_2/UV 공정에서 DO의 변화

TiO_2/UV 공정을 이용하여 MTBE를 분해할 때 조사시간에 따른 용존산소의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 보여지는 바와 같이 산소의 외부 공급이 없는 조건에서는 용존산소량이 반응초기에 급격하게 감소하다 반응이 진행됨에 따라 일정하게 나타났으며, 이는 이 등(2001)의 연구결과와도 유사하였다. 용존산소가 감소하는 것은 용존산소는 촉매표면에 흡착되어 TiO_2 의 광합성에 의해서 생성된 전자에 의한 trap 뿐만 아니라 시료에서의 유기물 분해에 의해서 생성되는 중간체와의 라디칼반응

에 의해서도 소모되기 때문에 용존산소 농도가 감소하는 것으로 사료된다.

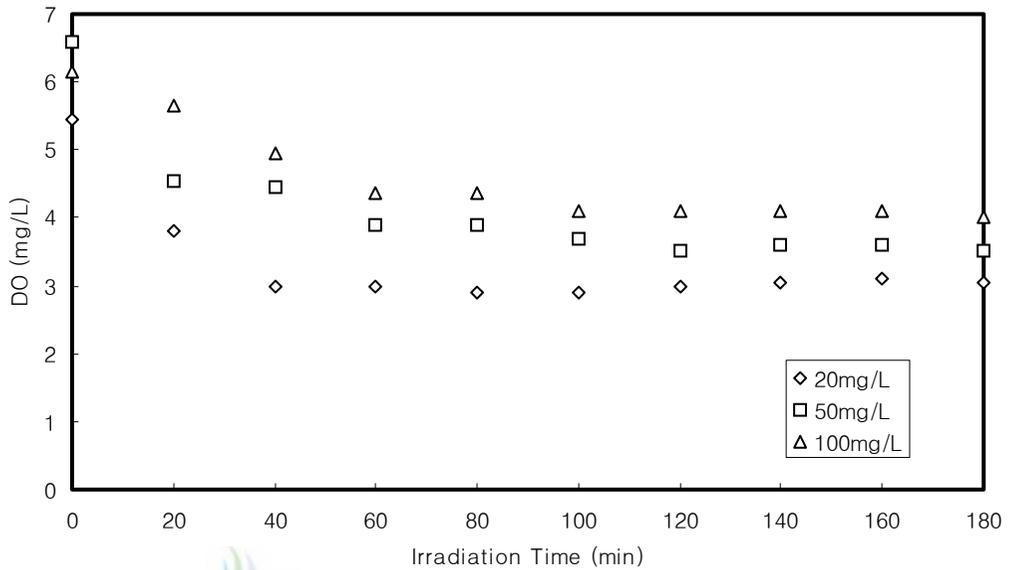


Fig. 11. Variation of DO on the photocatalytic degradation of MTBE

(Co : 50 mg/L, UV Intensity : 13800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH : 6.0 \pm 0.2)

2. 주입 공기유량의 변화에 따른 분해효율

TiO₂/UV 광분해 반응에서 공기 주입유량에 따른 분해효율을 파악하기 위하여 MTBE 초기농도가 20 mg/L, 50 mg/L 및 100 mg/L일 때 공기 주입유량을 0 L/min, 2 L/min, 4 L/min으로 변화시켜 조사시간에 따른 분해효율에 미치는 영향에 대한 연구결과를 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 12는 MTBE의 초기농도가 50 mg/L에서 공기 주입유량에 따른 분해효율을 나타낸 것으로 공기를 주입하지 않은 경우에는 조사시간 180분 후에 91%의 분해효율을 보였으며 2 L/min, 4 L/min으로 주입한 경우에는 각각 조사시간 180분, 140분만에 완전히 분해되어 공기의 주입유량이 증가할수록 MTBE의 분해율이 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 13은 공기를 시료에 주

입할 경우, 조사시간 120분 경과 후에 MTBE 초기농도 20 mg/L, 50 mg/L 및 100 mg/L에 대한 분해효율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 120분 경과 후에 MTBE 초기농도 20 mg/L에서는 공기를 주입하지 않았을 때는 93%가 분해되었으며, 주입 공기유량이 2 L/min, 4 L/min일 때는 완전히 분해되었다. 초기농도가 50 mg/L인 경우 공기를 주입하지 않았을 때와 주입 공기유량이 2 L/min, 4 L/min일 때는 각각 79%, 93%, 98%가 분해되었고 초기농도 100 mg/L에서는 각각 69%, 89%, 93%의 분해효율을 보였다. 실험이 진행되는 동안 DO는 6.5 mg/L~5.1 mg/L를 나타내어 큰 변화를 보이지 않았는데 이러한 결과는 공기의 주입으로 인한 용존산소의 증가 때문으로 사료된다. 본 실험결과로부터 공기를 주입하지 않았을 경우에 비해서 공기를 주입하였을 때가 분해효율이 높아지는 것을 알 수 있었다.

이러한 연구결과는 개미산, 절삭유, TCE의 광촉매 분해반응에서 용존산소 농도가 증가할수록 분해율이 증가한다는 연구결과와 일치하였다(김 1998), (전, 1994), (이 등, 2001). 이것은 전자를 받아 환원될 수 있는 전자 수용체(electron acceptor)인 산소는 전자와의 반응속도가 매우 빠르므로($k_e=1.9 \times 10^{10} \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$) 공기의 주입으로 인해 산소의 농도가 증가됨에 따라 TiO_2 표면에 생성된 전자를 쉽게 scavenge함으로써 전자와 정공의 재결합을 억제하여 전체의 반응효율이 증가되는 것으로 사료된다(Lide, 1988). 또한 산소와 전자의 결합에 의해 superoxide ion(O_2^-)이 생성되며 이것은 다시 몇 단계의 반응을 거쳐 OH 라디칼을 형성하는 것으로 알려져 있으므로 이 또한 반응의 효율을 증가시키는데 기여하는 것으로 사료된다(Pelizzetti 등, 1991), (Pelizzetti and Minero, 1993).

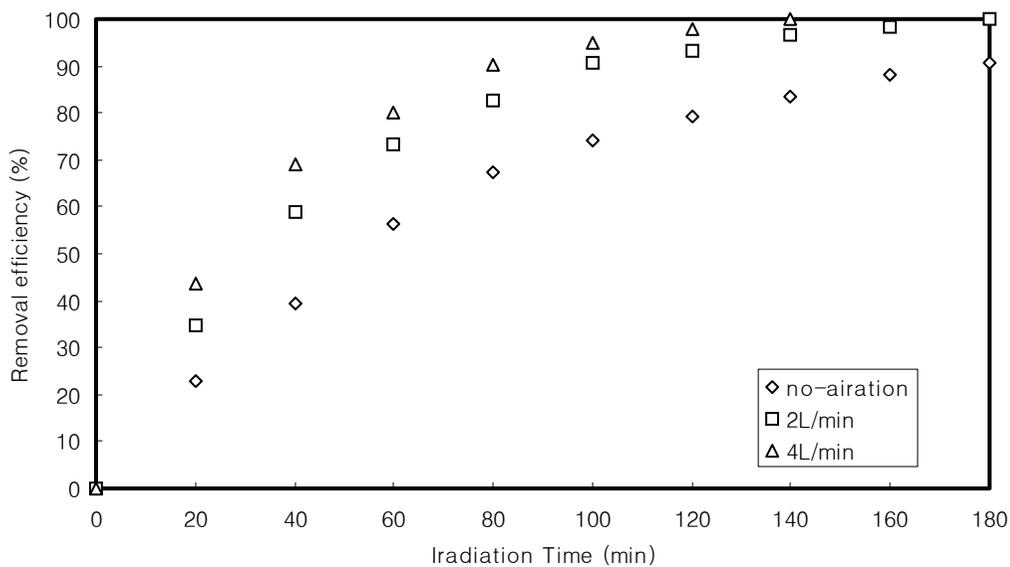


Fig. 12. Effect of air flow rate in solution on the photocatalytic degradation of MTBE (Co : 50mg/L, UV Intensity : 13800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH : 6.0 \pm 0.2)

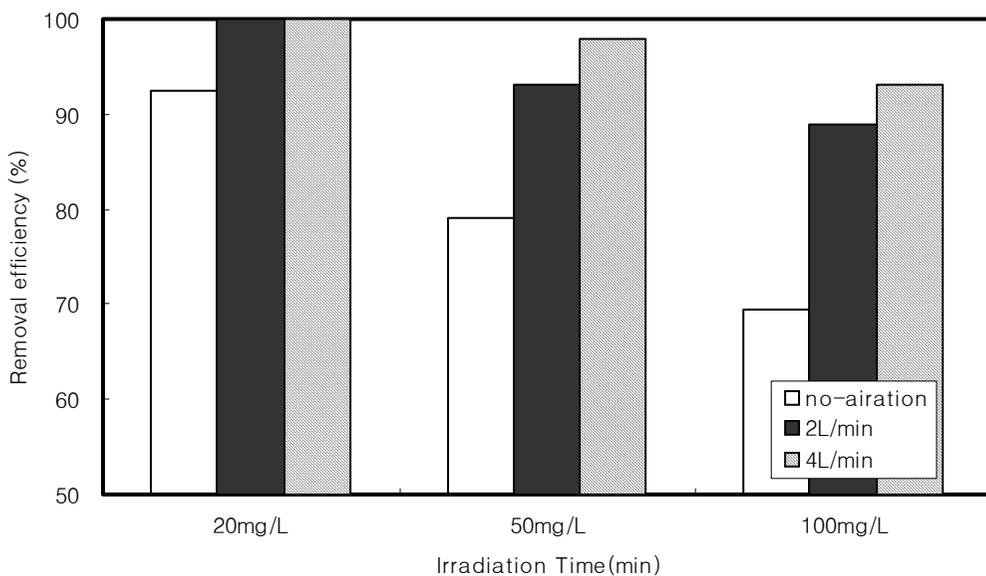


Fig. 13. Comparison of photocatalytic degradation of MTBE with air flow rate in solution at 120 min (UV Intensity : 13800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH : 6.0 \pm 0.2)

3. H₂O₂ 주입량에 따른 분해효율

TiO₂/UV 광분해 반응에 있어서 H₂O₂의 주입량에 따른 광분해효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 1M-H₂O₂의 주입량을 50 mL, 100 mL, 200 mL 및 300 mL로 하였을 때의 연구결과를 Fig. 14와 Fig. 15에 나타내었다.

Fig. 14는 MTBE의 초기농도가 50 mg/L일 때 1M-H₂O₂ 주입량을 50 mL, 100 mL, 200 mL 및 300 mL로 변화시켰을 때의 분해효율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 MTBE 초기농도 50 mg/L에 대해 과산화수소를 주입하지 않았을 때, 1M-H₂O₂ 주입량이 50 mL, 100 mL일 때 각각 조사시간 180분 경과 후에 91%, 94%, 97%가 분해되었으며, H₂O₂ 주입량이 200 mL, 300 mL일 때는 각각 조사시간 180분, 160분만에 완전히 분해되었다. Fig. 15는 조사시간 120분 경과 후에 MTBE 초기농도가 20 mg/L, 50 mg/L 및 100 mg/L에 대한 분해효율을 나타낸 것으로, 초기농도가 20mg/L일 때 H₂O₂를 주입하지 않은 경우와 주입량이 50 mL인 경우에 각각 93%와 98%가 분해되었으며, 주입량이 100 mL, 200 mL, 300 mL인 경우는 완전히 분해되었다. 초기농도가 50 mg/L일 때는 H₂O₂를 주입하지 않은 경우, 주입량이 50 mL, 100 mL, 200 mL 및 300 mL인 경우에 대해 각각 79%, 87%, 92%, 95% 및 96%의 분해효율을 보였으며, MTBE의 초기농도가 100 mg/L일 때는 H₂O₂를 주입하지 않은 경우, 주입량이 50 mL, 100 mL, 200 mL 및 300 mL인 경우에 대해 각각 69%, 77%, 85%, 88% 및 92%가 분해되었다. 본 실험의 연구결과를 보면, 과산화수소를 첨가하였을 때가 분해효율이 높아짐을 알 수 있었다.

이러한 연구결과는 Oills와 Pelizzetti(1991)와 Tanaka 등(1992)의 유기물의 광분해 반응에서 과산화수소를 첨가하면 반응속도나 효율이 향상된다는 연구결과와도 일치하였다. 과산화수소를 첨가한 경우 분해효율이 높게 나타난 것은 과산화수소를 첨가하면 TiO₂에서 전도대로 전이된 전자와 반응하거나 superoxide 라디칼과 반응하여 OH 라디칼을 생성하여 MTBE의 분해에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

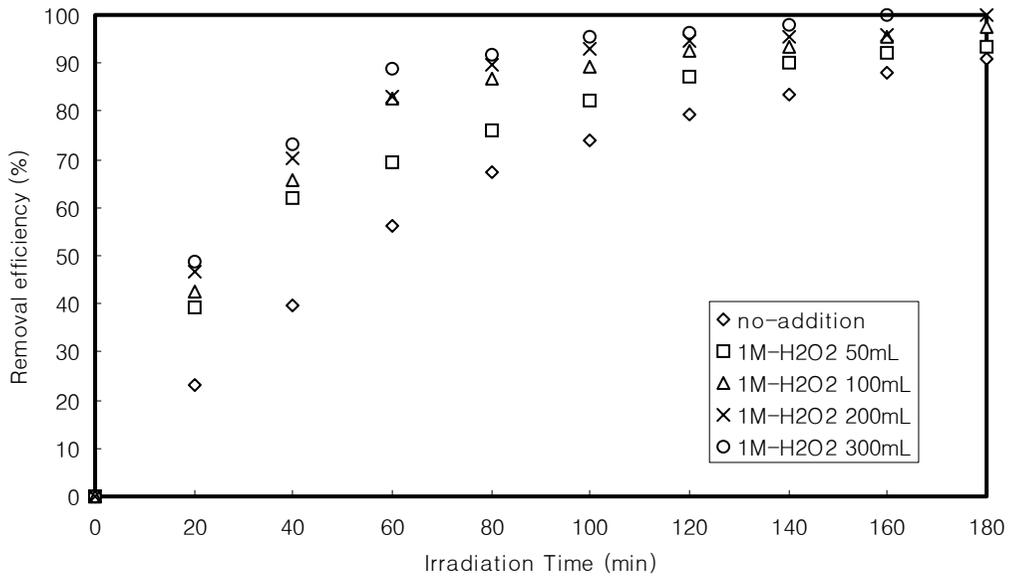


Fig. 14. Effect of H₂O₂ on the photocatalytic degradation of MTBE

(Co : 50mg/L, UV Intensity : 13800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH : 6.0 \pm 0.2, DO : 6.0 \pm 0.5)

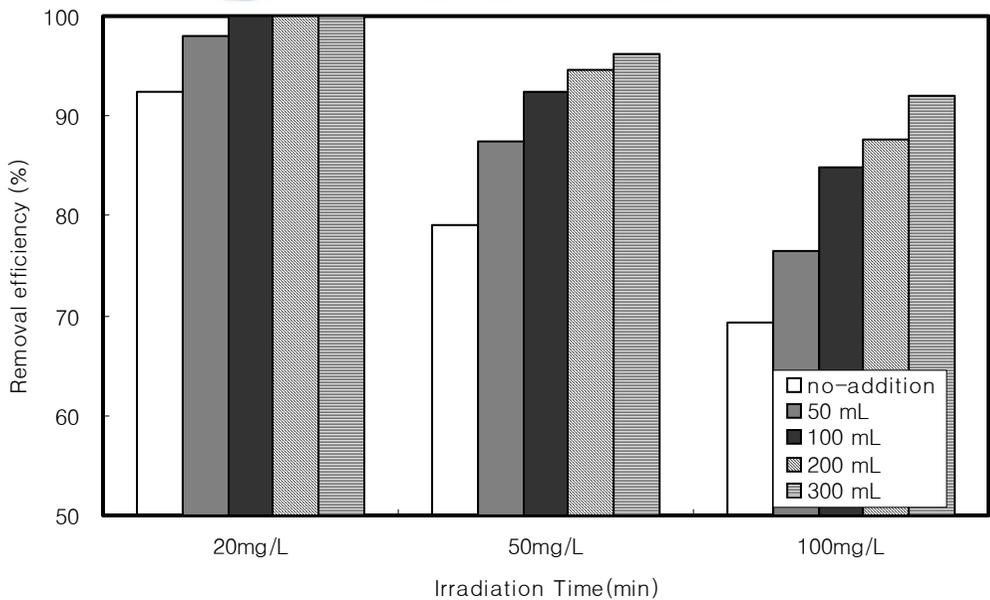


Fig. 15. Comparison of photocatalytic degradation of MTBE with H₂O₂ addition at

120 min(UV Intensity : 13800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH : 6.0 \pm 0.2, DO : 6.0 \pm 0.5)

4. 초기 pH 변화에 따른 분해효율

1) 초기 pH 변화에 따른 분해효율

TiO₂/UV 광촉매 반응에서 초기 pH에 따른 MTBE의 분해효율을 조사하여 Fig. 16에 나타내었다. 이 때 반응액의 pH는 0.1N-H₂SO₄와 0.1N-NaOH로 조절하였으며, 조사시간에 따른 분해효율을 조사하였다.

Fig. 16은 초기 pH변화에 따라 MTBE 분해효율을 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이 조사시간 180분 동안 초기 pH가 4, 6, 9일 때 각각 92%, 91%, 85%의 분해효율을 보여 염기성 영역인 pH 9에서 가장 낮았으며 산성 영역인 pH 4에서는 pH 6과 비슷한 경향을 보여 pH 변화에 따른 분해효율은 산성영역에서 다소 높게 나타났다.

산성영역에서 분해효율이 높아지는 이유는 전도대의 전자가 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide 라디칼(O₂·⁻)이 H⁺와 결합하여 OH 라디칼을 형성시키는 반응과정에서 H⁺농도가 높을수록 OH 라디칼 생성량이 많아져서 분해효율이 높아진 것으로 사료되며, 이는 김 등(1999)의 연구결과와도 일치하였다. 또한 Bahnemann 등(1991)은 pH 변화에 따라서 TiO₂ 표면변화가 산성에서는 TiO₂⁺로 이루어지므로 유기물의 해리특성이 음전하를 띠는 경우는 산성 pH 영역에서 반응속도가 증가한다고 보고하였는데 MTBE가 광분해시 음전하를 띠는 해리특성을 가지고 있기 때문에 산성 pH 영역에서 분해효율이 증가한 것으로 사료된다.

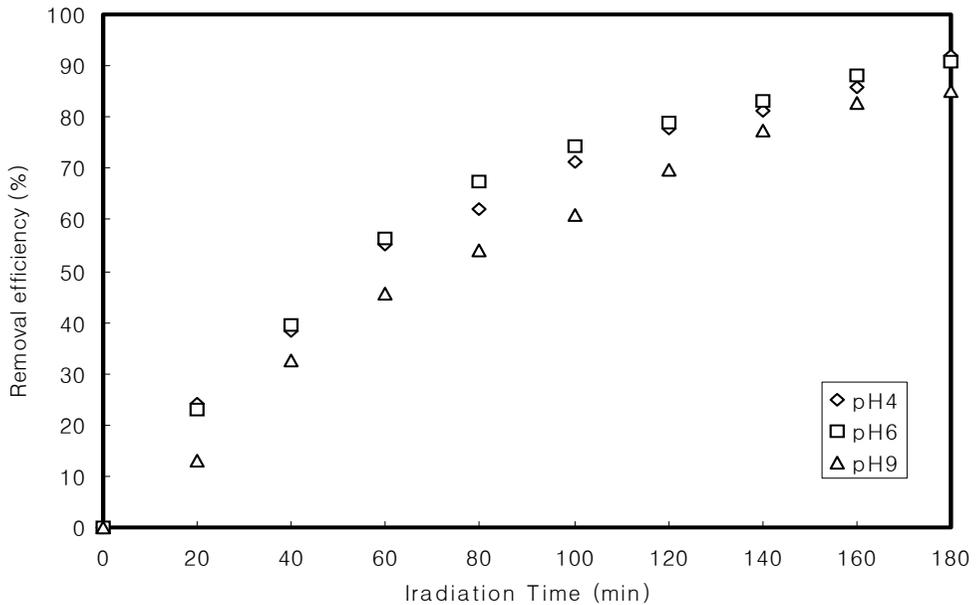


Fig. 16. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of MTBE
 (Co : 50 mg/L, UV Intensity : 13800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, DO : 6.0 \pm 0.5)

2) pH의 변화

TiO₂/UV 공정을 이용하여 MTBE를 분해할 때 조사시간에 따른 pH의 변화를 Fig. 17에 나타내었다. Fig. 17에서 보여지는 바와 같이 광촉매 반응에 따라 pH가 5.4~6.4 부근으로 수렴하였다. 이 결과는 田中 등(1994)에 의해 수행된 트리클로로페놀의 광분해에서 초기 pH가 낮을 경우 조사시간에 따라 pH가 증가하고, pH가 높은 경우에는 pH가 감소하다가 pH 6.3 부근으로 수렴하는 경향을 보인 연구결과와 유사하였는데 이러한 결과는 광촉매의 흡탈착과 pH의 변화는 상호관련성이 있기 때문이라고 보고하였다.

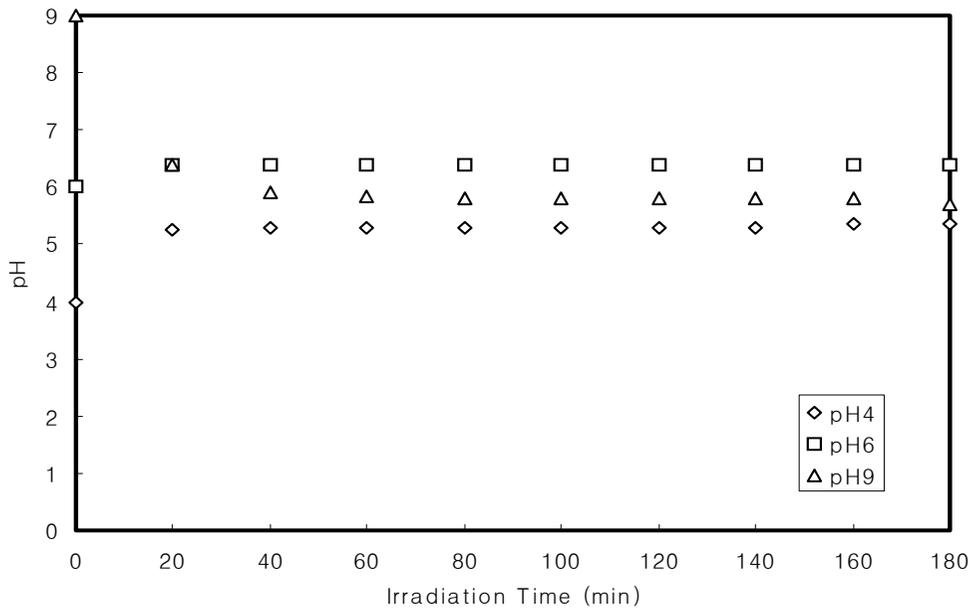


Fig. 17. Variation of initial pH on the photocatalytic degradation of MTBE
 (Co : 50 mg/L, UV Intensity : 13800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, DO : 6.0 \pm 0.5)

V. 결론

가솔린 옥탄가 향상제인 MTBE를 TiO_2/UV 공정을 이용하여 광분해할 때 반응효율에 미치는 영향인자인 MTBE의 초기농도, 원수에 주입되는 공기유량, H_2O_2 주입, 초기 pH에 따른 분해효율을 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. UV만을 조사하였을 때는 MTBE 초기농도 20 mg/L, 50mg/L 및 100mg/L에 대해 조사시간 180분 경과 후 각각 62%, 51%, 42%가 분해되어 비교적 낮은 분해효율을 보였다. TiO_2/UV 공정에서 MTBE의 초기농도가 감소할수록 분해효율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 동일한 조건에서 MTBE의 초기농도가 20 mg/L일 때는 조사시간 180분만에 완전히 분해되었으며, 50 mg/L, 100 mg/L 일 때는 조사시간 180분 동안 각각 91%, 82%의 분해효율을 보였다.

2. TiO_2/UV 공정에서 주입 공기유량에 따른 MTBE의 광분해 실험 결과 주입 공기유량이 증가할수록 분해효율이 높아지는 것을 볼 수 있었다. 즉, MTBE의 초기농도가 50 mg/L일 때, 주입 공기유량이 2 L/min, 4 L/min인 경우 MTBE는 각각 180분, 140분만에 완전히 분해되었다.

3. 과산화수소를 첨가하지 않은 경우보다 첨가하였을 때가 분해효율이 높게 나타났다. MTBE 초기농도가 50 mg/L인 경우 과산화수소를 첨가하지 않았을 때, 1M- H_2O_2 주입량이 50 mL 및 100 mL일 때 각각 조사시간 180분 경과 후에 91%, 94%, 97%가 분해되었으며, 200 mL, 300mL를 주입했을 때는 각각 조사시간 180분, 160분만에 완전히 분해되었다.

4. 초기 pH 변화에 따른 MTBE의 분해효율은 염기성영역에 비해 산성영역에서 다소 분해효율이 높았으며, 조사시간에 따라 일정 pH로 수렴하는 경향을 보였다.

5. DO의 변화는 산소의 외부 공급이 없는 조건에서 용존산소량이 반응초기에 급격히 감소하다 광촉매 반응에 따라 일정하게 나타났다.



VI. 참고문헌

- 강준원 외 2인, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 분해에 관한 연구, 대한환경공학회지 제17권 제3호, pp.283~294.
- 강준원 외 2인, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지 제17권 제3호, pp.283~294.
- 김동현, 1998, 순환식 반응기에서 분말 TiO_2 광촉매반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향인자, 한국물환경학회지. 제14권 제3호, pp.289~296.
- 김문찬 외 2인, 1999, UV- TiO_2 계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처리, 대한환경공학회지, Vol. 21, No. 2, pp.297~304.
- 김주희, 1997, 광촉매 산화·환원반응을 이용한 유기오염물질과 중금속의 동시제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문.
- 김태민 외 2인, 2001, 광촉매 현탁식 UV/ TiO_2 / H_2O_2 시스템을 이용한 페놀의 분해, 대한환경공학회. 제23권 제3호, pp.393~406.
- 김태현, 김성환, 라현주, 장순웅, 이시진, 1999, 유류분해균에 의한 BTEX 및 MTBE 동시분해 특성연구, 대한환경공학회 추계학술연구발표회, pp.351~352.
- 주현규 외 5인, 2001, 광촉매 반응에 의한 기상 MTBE의 분해, 한국태양에너지학회 논문집, Vol. 21, No. 2, pp.55~67.
- 박용환, 1998, 침전법으로 제조된 분말형 TiO_2 광촉매에 의한 phenol의 분해 연구, 아주대학교 석사학위 논문.
- 山西 健之, 1996, 紫外線と酸化劑を用いた各種水處理の高度處理, 用水と廢水, pp.376~383.
- 손희중 외 4인, 2000, UV/ TiO_2 / H_2O_2 와 초음파를 이용한 시스템에서 Aniline 및 TOC의 산화능 향상에 관한 연구, J. Korean Ind. Eng. Chem. Vol. 11. No.7., pp.737~742.
- 양지원, 백기태, 2002, Solubilization isotherms of MTBE in various surfactant solutions for application of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), 한국지하수

- 토양환경학회 추계학술발표회, pp.103~106.
- 이창훈, 1998, TiO₂시스템을 이용한 수용성 절삭유의 분해특성에 관한 연구, 고려대학교 석사학위논문.
- 이창훈 외 2인, 2001, UV/TiO₂시스템을 이용한 수용성 절삭유의 분해특성에 관한 연구, HWAHAK KONGHAK, Vol. 39, No. 2, pp.245~250.
- 田中 修三, Uttam K. Saha., 1994, 二酸化チタソを用トリクロロフェノールの光觸媒分解に及ぼすpHの影響, 用水と廢水, Vol. 36, No. 10, pp.37~42.
- 전희동, 1994, 유리에 코팅한 이산화티타늄 상에서 트리클로로에틸렌의 광분해, 대한환경공학회지, Vol. 16, No. 4, pp.497~504.
- 정경수, 이호인, 1997, 광촉매반응과 그 응용, 대한화학회지, Vol. 41, No. 12, pp.682~709.
- 최종인, 1997, TiO₂를 현탁시킨 반응기에서 포름산의 광화학적 분해와 신경망을 이용한 전산모사, 연세대학교 석사학위 논문.
- 환경정책평가연구원, 2002, 연료첨가제 MTBE의 위해성 및 관리 필요성에 관한 연구, pp.21~31.
- Bahnmann 외 2인, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Tech. Vol. 25, pp.494~500.
- Barreto, R. D., Gray, K. A. and Anders, K., 1995, Photocatalytic degradation of methyl-*tert*-butyl ether in TiO₂ slurries: A proposed reaction scheme, War. Res. Vol. 29, No. 5, pp.1243~1248.
- Belpoggi F, Soffritti M, Maltoni C., 1995, Methyl tertiary-butyl ether (MtBE)-a gasoline additive-causes testicular and lymphohaematopoietic cancers in rats, Toxicol. Ind. health Vol. 11, pp.119~149
- Belpoggi F, Soffritti M, Maltoni C. 1998, Pathological characterization of testicular tumours and lymphomas leukemias, and of their precursors observed in Sprague-Dawley rats exposed to methyl-tertiary-butyl-ether(MTBE), Eur. J. Oncol. Vol. 3, No. 3, pp.201~206
- Bird MG, Burleigh-Flayer HD, Chun Js, Douglas JF, Kneiss JJ, Andrews LS, 1997, Oncogenicity studies of inhaled methyl tertiary-butyl ether(MTBE) in CD-1 mice

- and F-344 rats, *J. Appl. Toxicol.* Vol. 17(S1), S45~S55
- Choi, J. -I., 1997, Computer simulation of photochemical degradation of formic acid in the reactor of TiO₂ suspension, Yonsei Univ., MS Thesis.
- Chun, H. D. and Park, J. K., Photocatalytic oxidation of chlorinated organic compounds over TiO₂ membrane coated on glass tube, *Haz. Waste & Haz. Mater.*, 1992
- Davis, A. P. and Huang, C. P., 1989, Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 21, pp.455~464.
- D'Oliveira, J. C. 외 2인, 1990, Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.24, pp.990~996.
- Gerischer, H. and Heller, A., 1991, The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particle, *J. Phys. Chem.*, Vol. 95, pp.5261~5267.
- Gerischer, H. and Heller, A., 1992, Photocatalytic oxidation of organic molecules TiO₂ particle by sunlight in aerated water, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, pp.113~118.
- Hartley, W. R., Englande, Jr., A. J. and Harrington, D. J., 1999, Health risk assessment of groundwater contaminated with methyl tertiary butyl ether (MTBE), *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 39, pp.305~310.
- Herrmann, J. M. 외 2인, 1993, Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment, *Catal. Today*, Vol. 17, pp.7~20.
- Herrmann, J. M., 1995, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catal. Today*, Vol. 24, pp.157~164.
- Hoffmann, M. R. 외 3인, 1995, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, Vol. 95, pp.69~96.
- Ibusuki 외 2인, 2000, 광촉매의 세계, 대영사.
- Idriss 외 2인, 1997, Photoreactions of ethanol and MTBE on metal oxide particles in the troposphere, *Catal. Today*, Vol. 33, pp.215~225.
- Kormann 외 3인, 1991, Photolysis of Chloroform and other organic molecules in

- aqueous TiO₂ suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, No.3, pp.494~500.
- Lide, D.R.Jr., 1988, *J. of Physical and Chemical Reference data*, Vol. 17, No.2., p.553.
- Mormile, M. R., Liu, S. and Sufillta, J. M., 1992, Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: Extrapolation of information to Multiple sites and redox conditions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 9, pp.1727~1732.
- Matthews, R. W., 1986, Photo-Oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium Dioxide, *Wat. Res.*, Vol. 20, pp.569~578.
- Matthews, R. W., 1987, Photooxidation of impurities in water using thin film of titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, Vol.91, pp.3328~3333.
- Mormile, M. R., Liu, S., Sulfillta, Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: Extrapolation of information to Multiple sites and redox conditions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 9, pp. 1727~1732.
- Oills, D. F. and Al-Ekabi, H. (Eds.), 1993, *Photocatalyzed purification of water and air*, Elsevier, Amsterdam.
- Oills, D.F., 1985, Contaminant degradation in water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, NO.6, pp.628~631.
- Okamoto 외 3인, 1985, Heterogeneous photocatalytic decomposition of Phenol over TiO₂ powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.58, pp.2015~2022.
- Ollis and Pelizzetti, 1991, Destruction of water contaminant, *Environ. Sci. Technol.* 25, pp.1523~1529.
- Pelizzetti 외 2인, 1989, Fundamentals and applications, in *Photocatalysis*, p.603.
- Pelizzetti 외 3인, 1991, Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2,7-Dichlorobenzodioxin and Atrazine by oxidizing species, *New J. Chem.*, Vol. 15, pp.351~359.
- Pelizzetti. E. and Minero. C., 1993, Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles, *Electrochemical Acta.*, pp.47~55.
- Prairie, M. R., et. al., 1993, An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metal and organic chemicals, *Environ.*

- Sci. Technol., Vol. 27, No. 9, pp.1776~1782.
- Ronaldo LM, Hefflin BJ, Ashley DL, Middaugh JP, Etzel RN, Methyl Tertiary Butyl Ether in Human Blood after Exposure to Oxygenated Fuel in Fairbanks, Alaska, Archives of Environmental Health, Vol. 49, No. 5001, 1994, pp.402~409.
- Sauillace, P. J., Zogorski, J. S., Wilber, W. G. and Price, C. V., 1996, Preliminary Assessment of Occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United states, Environ. Sci. Technol, Vol 30, No 5, pp.1721~1730.
- Sclafani and Palmisano, 1990, Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ aqueous dispersion, New J. Chem. 14, pp.265~268.
- Serpone, N. and Pelizzetti, E., 1989, Photocatalysis (Fundamental and Applications), John Willey Sons, New york.
- Somorjai, G. A., 1981, Chemistry in two dimensions : surface, Cornell University press: Ithaca, U.S.A.
- Stern, B. R., 1997, Risk characterization of methyl tertiary butyl ether in tap water, Risk Analysis, Vol. 17, No. 6, pp.727~743.
- Sufillta J. M. and Mormile, M. R., 1993, Anaerobic biodegradation of Known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface, Environ. Sci. Technol, Vol 27, No 5, pp.976~978.
- Tanaka 외 2인, 1989, Photocatalytic degradation of organohalide compounds in semiconductor suspension with added hydrogen peroxide, New J. Chem., Vol. 13, pp.5~7.
- Tanaka 외 3인, 1992, Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment, ES&T, Vol. 26, pp.2534~2536.
- Turchi, C. S. and Ollis, D. F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanism involving hydroxyl radical attack, J. Catal., Vol. 122, pp.178~192.
- Yeh, C. K. and Norvak, J. T., 1994, Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates in soils, Water Environmental Research, Vol. 66, No. 5, pp.774~752.

Yeh, C. K. and Norvak, J. T., 1995, The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl and ethyl tert-butyl ether in soils, Water Environmental Research, Vol. 67, No. 5, pp.828~834.

Yuksel, I. and Ayse, N. O., 1996, Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide : an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration, Vol. 96, pp.175~180.



감사의 글

의욕으로 가득 차 시작해서 즐거움과 아쉬움이 공전했던 대학원 생활을 이제 작은 결실을 남기고 접어야 할 시기가 되었습니다. 지난 2년간의 대학원 생활을 떠올려보며 많은 분들께 감사의 마음을 드립니다.

먼저 본 논문이 완성되기까지 부족함이 많았던 체계 격려와 조언을 아끼지 않으셨던 오윤근 교수님께 먼저 감사드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 학위과정 동안 많은 도움과 논문을 세심하게 심사해주시고, 조언을 아끼지 않으셨던 감상규 교수님과 이용두 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 또한 항상 저를 격려해 주시고 힘이 되어주신 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 감사의 마음을 전합니다.

대학원 생활을 하면서 그리고 논문을 완성하기까지 항상 옆에서 격려해주고 많은 도움을 준 류성필 선생님, 문상희 선생님, 고병철 선생님, 김병현 선생님께도 감사드립니다. 그리고 석사과정 동안 많은 조언과 신경을 써 주었던 기봉, 창산이에게도 감사드리며, 대학원 생활을 하면서 동고동락했던 동기들인 대준, 태권, 기석, 경호, 경자, 정화, 수미 뿐만 아니라 후배들인 현석, 우석, 유성, 유경, 성호에게도 감사드립니다. 그리고 우리 환경화학 실험실 후배들, 혜선, 민정에게도 이 글을 빌어 고마움을 전합니다.

언제나 저의 삶에 힘이 되어준 오랜 친구들인 봉석, 장원, 재현, 윤홍, 태건, 영학이와 일성에게도 감사드리며 우리 우정이 오래도록 지속되기를 바랍니다.

그리고 항상 곁에서 행복함과 기쁨을 준 희숙이와 사랑의 마음으로 저를 격려해주신 부모님에게 저의 결실을 바치고자 합니다. 또한 저의 소중한 동생인 성찬이에게도 감사의 마음을 전합니다. 끝으로 모든 분들이 항상 행복하시기를 기원합니다.

2003년의 끝자락에서 감사의 마음을 담아.....