

TiO₂를 이용한 암모니아성 질소 제거에 관한 광촉매 산화반응

박 상 원 · 김 정 배

계명대학교 환경학부

(2003년 5월 23일 접수; 2003년 10월 25일 채택)

Photocatalytic oxidation reaction in removal of NH₄-N by using TiO₂

Sang-Won Park and Jeung-Bea Kim

Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 23 May, 2003 : accepted 25 October, 2003)

The aim of this study is, firstly, to find out what kinds of inorganic species are produced in the photocatalytic oxidation of ammonium-nitrogen containing water and, secondly, to seek the influence of anion for the photocatalytic oxidation of ammonium contained compounds. The photoenergy above 3 eV($\lambda < 415$ nm) was effectively absorbed by TiO₂ and TiO₂/polymer was used to be oxidized NH₄-N in wastewater to NO₃-N. Existing the anion as Cl⁻, the rate of photocatalytic oxidation decreased regardless of other condition. This result showed that the chloride ions reduced the rate of oxidation by scavenging oxidizing radical species as OH⁻ and OCl⁻. Some of the added ion might have blocked the active sites of the catalyst surface, thus deactivated the catalyst.

Key words : Photocatalytic oxidation, TiO₂, Photoenergy

1. 서 론

촉매로 사용되는 TiO₂와 같은 금속산화물에 빛을 조사하면 금속 표면에서 물의 광분해 반응이 일어나며, 이 원리는 태양열 전지분야에서 광범위하게 연구되어지고 있다. 최근 TiO₂는 인체 무독성 및 수계 안정성으로 환경 분야에서 많은 연구가 수행되어지고 있다. TiO₂는 여기된 전자가 갖는 환원력보다는 정공에 의한 산화력이 매우 지배적으로 반응을 일으키는 매우 강력한 산화제이다. 이 때의 정공이 가지는 위치 에너지를 전위로 표시하면 표준수소전극을 기준 전위로 약 3 eV이다. 물의 산화전위가 약 1.2 eV인 점을 감안한다면 매우 높은 산화력을 가지고 있음을 알 수 있다. Renz¹⁾는 1921년에 TiO₂ 및 자외선에 의해 많은 유기물을 산화시킬 수 있음을 발견한 이후로, Premet²⁾에 의해 1971년에 TiO₂ 표면에 흡착된 물질의 특성 및 반응에 따른 광촉매 표면의 성상 변화가 연구되었다. 1980년대에

들어 Ollis 등³⁾은 1985년에 수처리에 있어서 광촉매 반응의 적용 가능성을 검토하였다.

광촉매 TiO₂ 입자가 존재할 때 대상 물질에 따른 처리에 관해서도 많은 연구가 진행되었는데 할로겐 화합물인 dibromoethane⁴⁾, trichloroethylene⁵⁾, chloroacetic acids⁶⁾, chlorobenzenes⁷⁾, chlorophenol, PCBs, chloromethane 등⁸⁾의 연구가 이루어져 왔다. Tanaka와 Hisanaga⁹⁾는 지지체로서 세라믹 페이퍼, 석영필터, 유리필터 등을 이용하여 유기 할로겐화합물의 광촉매 효과를 비교하였으며, Aguado 등¹⁰⁾은 세라믹막을 지지체로 하여 포름산의 광촉매 분해를 연구하는 등 촉매를 지지체에 고정화 시키는 연구가 행해지고 있다.

최근 오염물질의 관리 및 방류기준이 점점 엄격하게 됨에 따라 기존 산업폐수의 처리 공정만으로 새로운 방류수 기준을 만족할 수 없다. 특히 질소 성분은 부영양화의 원인이 되는 물질로서 처리에 어려움을 가지고 있다. 일반적으로 질소는 암모니아성 질소(NH₄-N), 질산성질소(NO₃-N), 아질산성질소(NO₂-N) 등의 무기물형태나 혹은 요소(urea), 단백질 등 유기물 형태로 존재한다. 이러한 질소 화합물의 처리 방법에는 파괴점 염소 주입법, 암모니아 탈기법, 이온교

Corresponding Author : Jeung-Bea Kim, Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Phone : +82-53-580-5244
E-mail : jbkim@kmu.ac.kr

환방법 등의 물리화학적 방법과 미생물에 의한 질산화와 탈질화 형태로 전환되는 SBR(Sequencing Batch Reactor) 방법, Bardenpho 방법 등의 생물학적 처리방법이 있다¹¹⁾. 이러한 방법 중에서 물리화학적 방법에는 오염물질을 제거하기 위해 산화제 등 다른 물질을 첨가하여 폐수 중 용존 성분이나 슬러지의 양이 증가하게 되며 고가의 처리비용이 든다는 단점이 있다. 또한 생물학적 처리 방법은 반응속도가 온도에 민감해 처리 조건이 까다롭고 반응이 완결될 때 까지 장시간이 소요된다는 단점이 있다.

앞선 연구들^{4,5,7)}에서 TiO₂를 이용한 기존의 광산화 반응은 수용액상의 유기성/무기성 오염물질을 처리할 경우 산화반응에 의한 처리 효율의 우수성을 입증되었으나, TiO₂ 분말을 수중에 혼탁시키기 때문에 처리 후 사용된 TiO₂를 재처리해야 하는 문제점이 있다. 따라서 본 연구는 UV에 의해 여기된 정공(positive hole)의 산화반응을 통해 수용액상에 존재하는 암모니아성 질소를 제거하고자 하는 것으로 TiO₂ 분말을 고분자성 물질에 용해하여 담체에 고정화시킨 광촉매 산화반응에 적용함으로서 후처리가 필요 없는, 기존의 광촉매 산화 반응 문제를 해결고자 하였다. 또한 수계 내에 존재하는 음이온 종(Cl⁻, OCl⁻)들이 광촉매 표면에서 작용하는 영향을 분석하여 보다 효과적인 처리 방법을 규명하고, 반응조의 운영 조건과 촉매 성질의 변화에 따른 광분해 반응의 영향을 규명하여 실제 수처리에 사용이 가능한 운전 인자를 도출하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료 및 장치

본 연구에서 시약은 Aldrich 제, Sigma 제 및 Merk 제의 특급시약을 사용하였으며, 중류수는 1차 중류한 것을 Mili-Q Reagent Water System 중류장치를 통해 시킨 것을 사용하였다. 광촉매로는 TiO₂ p-25(Degussa)와 Aldrich TiO₂를 사용하였고, 이들의 성질은 Table 1에 나타내었다. 제타전위(Zeta potential)의 변화는 Zeta Master(Marvern Instrument, England)로 측정하였고, 용액의 pH 측정은

Table 1. Properties of photocatalyst TiO₂

	Degussa	Aldrich
Surface Area(m ² /g)	47	7.4
Particle Size(μm)	3.3	3.4
Band Gap(eV)	2.93	3.13
Density(g/cm ³)	1.2	3.9
Structure*	A + R	A

* A: Anatase, R: Rutile

pH meter(Orion 720)를 사용하였다. 또한 암모니아성 질소는 암모니아 전극(Orion, 95-12)을 통해 분석하였으며, 아질산성 질소와 질산성 질소는 IC(Ion Chromatography, Mic-2001, Insung Hitec.)를 통해 정량 분석하였다.

광촉매 산화반응에서 촉매의 종류와 성질뿐만 아니라 광원 또한 반응에 있어서 중요한 영향 인자이므로 본 실험에서는 광량 측정은 비교적 넓은 파장 영역에 걸쳐서 감도가 좋고 편한 방법인 potassium ferrioxalate를 이용한 Chemical Actinometer 법에 의해서 측정을 하였다¹²⁾. 본 연구에 적용된 광원과 반응기와의 거리는 5cm를 기본 장치로 하였으며, 비교 인자로서 10, 15, 20 cm에서의 광량을 측정하였다.

본 연구에 사용된 광촉매 산화 반응조는 Fig. 1과 같다. 반응조는 직경 185 mm, 높이 100 mm의 원형 플라스틱 반응조를 사용하였다. 일반적으로 TiO₂ 등의 광촉매를 사용하는 반응조의 경우 광원이 단파장인 빛을 필요로 하기 때문에 반응기의 재질 역시 단파장이 잘 투과하는 석영이나 파이렉스 재질의 반응조를 사용하여 빛이 잘 투과되도록 하였다. 그러나 비교적 고가인 석영이나 파이렉스 재질의 반응조를 사용할 경우, 소규모 처리가 아니라 대용량의 폐수를 처리할 경우에 있어 경제성 여부가 문제가 될 수 있으므로 본 연구에서는 플라스틱 반응조를 사용하여 보다 경제적인 처리에 근접하고자 하였다. 광원으로는 형광등형의 40 W인 UV(SANKYO DENKI, Japan, λ_{max}=257 nm)를 사용하였으며, 광원인 UV는 중심파장이 257 nm이며 280~315 nm의 파장대를 가지며, 촉매에 조사되는 빛의 투과 방향을 한 방향에서만 조사 되도록 하였다. 거리에 따른 광량의 차에 의해 나타나는 양자수득률을 분석하고자, 광원으로부터 반응조의 거리는 반응기를 옮겨두는 판을 상하로 이동시켜 조절하였다.

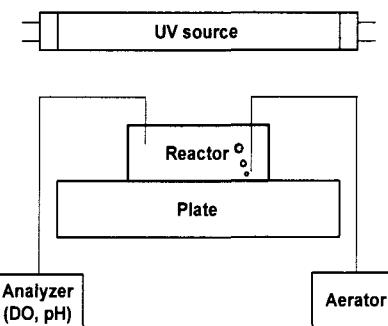


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reactor.

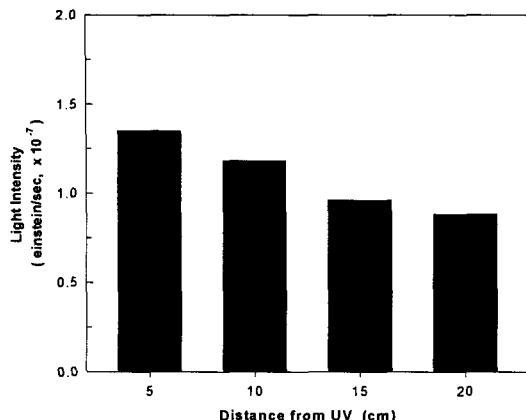


Fig. 2. Determination of photon-flux by chemical actinometry.

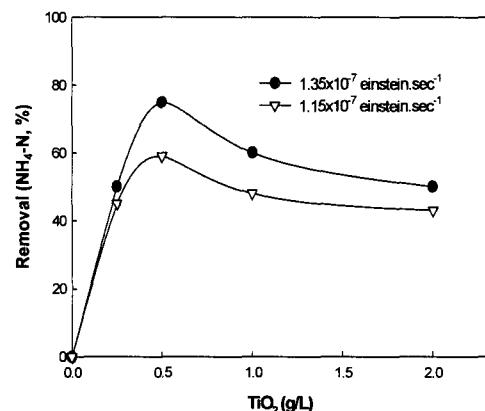


Fig. 3. Removal of NH₄-N as a function of photon-flux (NH₄-N : 450 ppm, Degussa P-25 TiO₂, pH : 5.0, 4 hr aeration).

2.2. 실험 방법(회분식 제거 실험)

광촉매의 형태에 따른 효율을 비교하기 위해 분말형(Degussa P-25 TiO₂와 Aldrich TiO₂ 2가지 형태)과 담체에 TiO₂를 고정화시킨 3종류 형태에 의한 실험을 하였다. 분말형의 경우 Degussa P-25 TiO₂와 Aldrich TiO₂를 시료 용액에 0.2~2 g/L을 주입하였다. 담체에의 고정화는 TiO₂(Degussa P-25) 분말 3 g을 아세톤 70 ml와 고분자성 물질인 초산 비닐 5g이 용해된 용액에 혼합시켜 교반기로 5 시간 동안 혼합한 용액을 담체인 유리 막대에 침지코팅(dip-coating) 시켰다. 코팅시킨 후 상온에서 12 시간 이상 건조시키고 코팅된 담체를 탈이온수로 세척하여 1 시간 정도 건조시켰으며, 이렇게 제조된 촉매를 반응조에 설치하였다. 모든 반응은 자연광을 차단하기 위해서 암실조건에서 실험하였다.

본 연구에서는 물 속에서 유해성 무기 질소인 암모니아성 질소의 제거에 관한 것으로, 질소의 분석은 물 속에 존재하는 총 질소의 양을 분석하기 위해 T-N을 분석하였다. 이 값에서 유기성 질소를 뺀 것을 모든 무기성 질소 형태로 존재하는 질소 화합물의 총 합이라고 가정하였다.

3.5 W 시판용 폭기기를 이용하여 반응이 진행되는 동안 시료 내에 공기를 공급하였다. 용존산소의 농도는 DO Meter(Orion 97-08)로 반응이 진행되는 동안 연속적으로 측정하였으며, 시료의 초기 pH는 H₂SO₄와 NaOH로 조절하였다.

그리고 산소 공급을 충분히 하여 전자와 정공의 재결합을 방지하기 위해서¹³⁾ 폭기기로 공기를 주입시키면서 용존산소(DO)의 농도를 5 ppm 이상이 되도록 반응이 진행되는 동안 계속적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광량의 영향

Fig. 2는 광원으로부터 용액까지의 거리를 5, 10, 15, 20 cm로 하여 측정한 광세기를 나타낸 것이다. 나타난 결과에서와 같이 광원에서의 거리가 가까울수록 광량이 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 광원으로부터 5cm 거리 인 경우 광량값이 1.35×10^7 einstein · sec⁻¹으로 계산 되었다.

광량에 따른 암모니아성 질소의 처리는 Fig. 2에서의 결과를 바탕으로 광원으로부터 반응기의 거리를 5cm, 10cm로 하여 실험하였다. 시료의 초기 pH는 5.0으로 하였으며, 초기 암모니아성 질소는 450 ppm으로 조절하였다. Fig. 3에 촉매의 양에 따른 암모니아성 질소의 제거율에 관한 결과를 나타내었다. 광원으로부터의 거리가 가까운 5 cm일 경우에 암모니아의 제거율이 10 cm일 경우보다 높게 나타났다. 또한 광촉매의 경우 TiO₂의 양이 0.5 g/L이고 광원과의 거리가 5 cm일 경우에 약 80%의 제거율을 나타내었으며, 0.5 g/L 이상일 경우에는 가려막기효과(shielding effect)에 의해 광촉매가 가지는 광활성 site를 다른 광촉매가 광활성된 site를 가리게 되어 오히려 광촉매 효율이 감소됨을 알 수 있었다¹⁴⁾.

3.2. pH의 영향

Fig. 4의 실험 조건으로 처리한 결과 분말형의 경우 pH 전 영역에 걸쳐 암모니아성 질소의 제거율이 80~82% 정도로 큰 차이가 없었으며, 담체에 고정화시킨 코팅형 촉매로 처리 시켰을 경우, pH가 산성일 경우에는 NH₄-N 제거율이 45% 정도로 낮았으며, pH가 중성 일 경우에는 59% 정도로 분말형에 비해 낮게 나타났다.

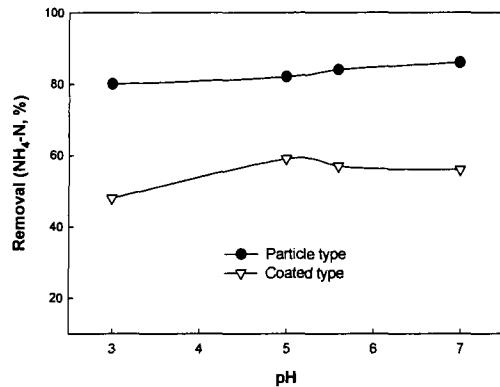


Fig. 4. Removal of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ as a function of pH
(Degussa P-25 TiO_2 : 0.5g/L, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$: 450 ppm, 4 hr aeration, photon-flux : 1.35×10^{-7} einstein · sec⁻¹).

이는 고정화 공정에 결합물질로 사용된 초산 비닐이 직접적으로 반응에 참여하는 TiO_2 분말에 일부 결합하여 광반응을 저해시킨 것으로 사료된다. 그러나 분말형 촉매를 사용할 경우 처리 후, 촉매를 회수하여 재이용하기 위한 부가적인 공정이 필요하므로, 고정화된 촉매 사용시 분말형에 비해 처리 효율은 다소 낮지만, 분말 처리 후의 문제점을 감안한다면 오히려 효과적인 처리방법이 될 것이다.

3.3. 촉매 형태의 영향

본 연구에 이용한 광촉매 TiO_2 의 촉매 특성을 Table 1에 나타내었으며 Fig. 5는 전자현미경(SEM)으로 10만 배의 배율에서 측정한 Aldrich TiO_2 와 Degussa P-25 TiO_2 를 비교하여 나타낸 것이다. 그럼에서 볼 수 있는 바와 같이 Degussa P-25 TiO_2 가 Aldrich TiO_2 보다 입도의 분포상황이 적은 입자이며 비표면적이 크다는 것을 알 수 있다.

상용되는 광촉매인 Aldrich TiO_2 와 Degussa P-25를 이용한 T-N 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. 실험 결과에서 보면 Aldrich TiO_2 보다 Degussa P-25의 경우가 T-N 제거 효율이 높게 나타났다. 일반적으로 광촉매의 경우 표면에서 전자와 정공이 생성되고, 이로 인해 발생된 라디칼에 의해 표면에 흡착된 물질을 산화-환원시키게 된다. 그러므로 촉매의 결정구조나, 비표면적, 평균 입자 크기, 밀도 등 촉매의 표면 특성이 광산화 반응에 있어 중요한 영향 인자로 작용한다. 비표면적이 클 경우가 비표면적이 적을 경우에 비해, 표면에서의 광활성 site 수가 생성될 수 있는 확률이 높기 때문에 광촉매 반응에는 유리하다.¹⁵⁾ 촉매를 입상 형태로 처리할 경우에 밀도가 적은 것이 수처리 시에 부유 미립자로 혼탁되어 있기 때문에 밀도가 클 경우에 비해 유리한

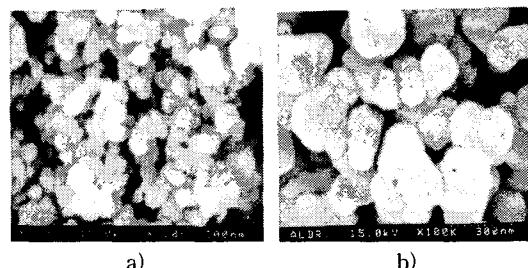


Fig. 5. Determination of TiO_2 particle with SEM
a) Degussa P-25 and b) Aldrich TiO_2 .

조건을 가진다. 따라서 본 연구에서도 분말형으로 처리시 P-25의 경우 비표면적이 크고, 밀도가 낮을 뿐 아니라 Anatase 형과 Rutile 형이 7:3의 결정구조를 지니기 때문에 Aldrich사의 TiO_2 에 비해 T-N 제거율이 높은 것으로 사료된다.

3.4. 광촉매 표면의 영향인자

Kiwi와 Morrison은¹⁶⁾ 광촉매의 특성상 촉매 표면에서 발생하는 전자와 정공에 반응하는 여러 가지 화학종들의 영향으로 산화-환원반응이 민감하게 작용한다고 하였다. 본 연구에서는 음이온 화학종인 Cl^- 와 OCl^- 이온을 첨가했을 때 반응에 미치는 영향을 살펴보았다.

3.4.1. Cl^- 의 영향

Abdullah 등¹⁷⁾은 광촉매 TiO_2 의 활성이 NaCl 의 농도 증가에 따라 감소한다고 하였다. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- 이온 등은 TiO_2 촉매의 광활성을 감소시키는 종으로 전자(electron)와 정공(positive-hole)이 일정한 potential 이상의 에너지를 받아서 생성되는 TiO_2 촉매의 광활성된 site를 차폐시킨다고 하였다. 그래서 가려진 site수의 증가로 인하여 촉매의 활성 site 수가 감소되어 광촉매의 활성이 낮아진다고 하였으며, 둘째 Cl^- 이온은 산화 라디칼인 OH^- , HO_2^- 등의 생성을 방해하여 라디칼에 의한 산화율을 감소시켜서 광촉매 효율이 감소한다고 하였다. 실제 이러한 이론에 대한 실험적인 근거는 Kazuhiko와 Titaو의¹⁸⁾ 연구에 의해서 일부 설명이 되고 있다.

이러한 주장은 본 연구에 의해서도 일부 증명이 되었다. Fig. 7에는 10^{-2} M Cl^- 가 존재할 경우 pH 산성영역에서 촉매의 표면전위가 감소함을 보여주고 있다. 표면전위가 감소하는 것은 일반적으로 압축강도가 높아져 촉매 표면에 Cl^- 가 많이 접촉하게 되는 경향을 가지게 된다. 그런데 광촉매 표면에서 발생된 전자와 정공이 OH^- 라디칼을 생성하므로 압축강도가 높아진 Cl^- 가 OH^- 라디칼과 반응을 하게 될 것이다. Kamel과 Tahr는¹⁹⁾ 물 속의 Cl^- 가 광촉

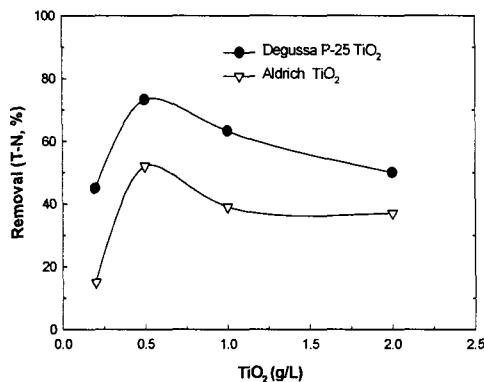


Fig. 6. Removal of T-N as a function of photocatalyst(pH : 5.0, NH₄-H : 450 ppm, 4 hr aeration, photon-flux : 1.35×10⁻⁷ einstein · sec⁻¹).

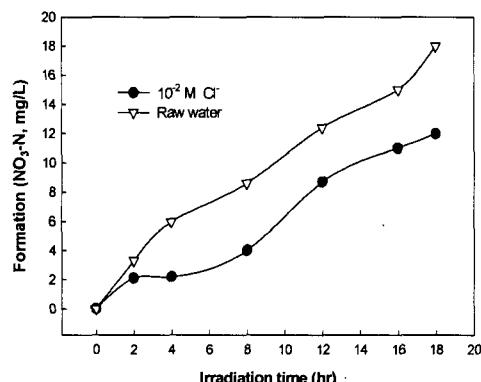
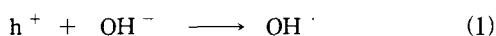


Fig. 8. Effect of Cl⁻ on nitrate formation (pH 4.5, NH₃-N : 450 ppm, Degussa P-25 TiO₂ : 0.5 g/L, photon-flux : 1.35×10⁻⁷ einstein · sec⁻¹).

매 표면에서 생성된 OH⁻ 라디칼과 반응을 하게 되어 식 (1)에 의해서 생성된 OH⁻ 라디칼과 Cl⁻가 반응하여 OH⁻ 라디칼의 수를 감소시킴으로서 광촉매 산화 반응을 방해하는 부반응을 하게 된다고 제안하였다.



이것은 압축강도에 의해 광촉매 표면에 보다 많은 Cl⁻ 종들이 존재하게 되고, 식 (2)에서와 같은 OH⁻ 라디칼과 반응하여 광촉매 산화반응의 효율을 감소시키게 된다. 본 연구에서도 Fig. 8에 나타난 결과에서와 같이 Cl⁻ 이 존재할 경우 광촉매 산화 반응에 방해 작용을 하여, Cl⁻ 이온이 OH⁻ 라디칼과 반응하여 촉매 표면에서 발생하는 정공의 수를 감소시킴으로 인해 NO₃의 생성률이 감소하였다.

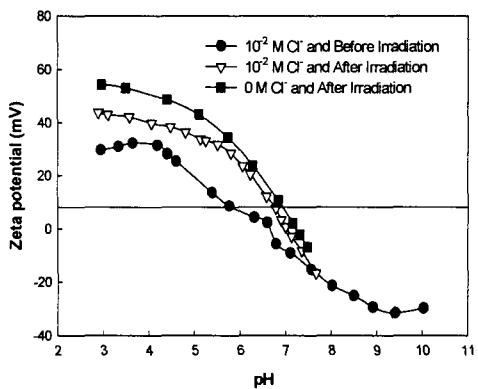


Fig. 7. Surface potential of TiO₂ by Cl⁻ (Degussa P-25 TiO₂ : 0.5g/L).

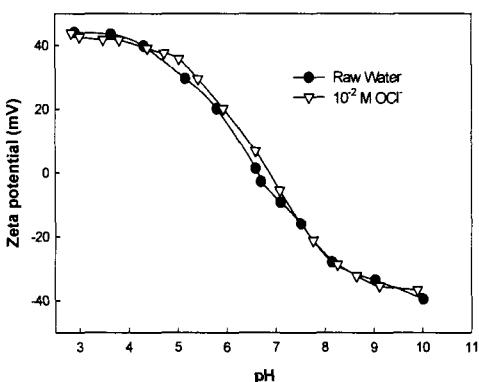


Fig. 9. Surface potential of TiO₂ by OCl⁻ (NH₄-N : 450 ppm, Degussa P-25 TiO₂ : 0.5g/L).

3.4.2. OCl⁻의 영향

OCl⁻ 이온이 암모니아성 질소의 제거에 미치는 영향에 대해 알아보기로 표면 전위를 측정하고, 암모늄 이온이 질산이온에 의해 질산이온이 생성되는 반응성을 측정하였다. Fig. 9는 광촉매가 존재하는 암모늄 용액에서 OCl⁻ 종이 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우의 pH에 따른 표면 전위의 변화를 측정한 것이다. Fig. 9에서와 같이 OCl⁻는 촉매의 표면 전위에는 큰 영향을 미치지 않았다.

그러나 OCl⁻ 종이 존재하는 경우에 TiO₂ 광촉매 산화 반응에 의한 질산이온의 생성은 OCl⁻가 존재하지 않은 원수에서 보다 많은 양의 질산이온이 생성되었다(Fig. 10). 이러한 결과는 전자수용체인 OCl⁻ 이온이 광촉매 산화 반응에서 발생하는 전자와 결합하여 산화력을 가지는 OCl⁻ 라디칼로 작용하는 것으로 예측할 수 있다.

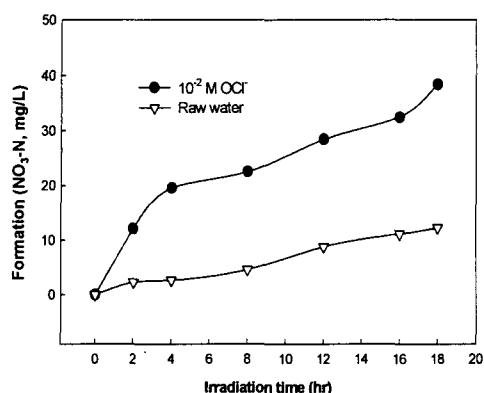


Fig. 10. Effect of OCl^- on nitrate formation(pH : 4.5, $\text{NH}_4\text{-N}$: 450 ppm, Degussa P-25 TiO_2 : 0.5g/L).

이러한 예측에 관한 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. UV를 조사하지 않는 상태에서 동일한 pH의 시료에 대해 같은 양의 OCl^- 이 존재하는 상황에서 처리한 결과 질산이온은 원수에서와 같이 전혀 발생하지 않았다. 그러나 UV를 조사시킨 상태에서 OCl^- 이 존재할 경우에 TiO_2 가 포함된 용액에서 보다 많은 양의 질산이온이 생성되었다. 이것은 앞에서 설명한 OCl^- 이 가지는 산화력에 의한 질산이온의 생성은 무시된다고 사료된다. 또한 OCl^- / UV / TiO_2 처리에서보다 OCl^- / UV 처리의 경우에 질산이온이 높게 생성된 것은 OCl^- / UV 처리의 경우에 광촉매 산화반응에 있어서 TiO_2 가 존재하여 가려막기 효과로 작용하였기 때문이라 사료된다. Table 2에서 보면 OCl^- 종 자체로는 산화력을 가지지 않지만 UV가 조사되는 상황에서는 강력한 산화력을 가져서 질산이온이 많이 생성되는데, 이는 UV로부터 물이 광분해되어 발생하는 전자를 받아서 OCl^- 이 라디칼을 생성하거나, 혹은 OCl^- 이 광촉매 표면에서 발생하는 전자를 수용하여 OCl^- 라디칼이 생성되었으리라 사료된다.

따라서 OCl^- 종이 자체적으로 가지는 산화력에 의한 질산이온의 생성보다는 오히려 광에 의해 발생하는 전자에 의한 OCl^- 의 보조 산화제로서의 가

Table 2. Effect of OCl^- on nitrate formation*

	OCl^-	OCl^- / UV	OCl^- / UV / TiO_2
NO ₃ -N ppm	0	45.3	32.7

* pH : 4.5, Degussa P-25 TiO_2 : 0.5g/L, $\text{NH}_4\text{-N}$: 450 ppm, 12 hr aeration, photon-flux : $1.35 \times 10^{-7} \text{ ein} \cdot \text{sec}^{-1}$, 10^{-2}M OCl^-

능성이 높다고 예측된다.

4. 결 론

TiO_2 에 의한 암모니아성 질소 제거에 관한 광촉매 산화반응에 관한 연구로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 광촉매 산화 반응에 필요한 최적의 광량은 광원으로부터의 거리가 가까울수록 효율적이었으며, 5 cm 거리일 때의 광량은 $1.35 \times 10^{-7} \text{ ein} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이었다.
- 2) 시료에 Cl^- 이 존재할 경우 암모니아성 질소의 광촉매 제거 반응에 대해 방해 작용을 하였으며, 이것은 Cl^- 종이 광촉매 표면에서 발생하는 라디칼과 반응하여 정공의 수를 감소시키고, 촉매 표면에서의 Cl^- 의 압축 효과로 광활성 site를 차폐시키기 때문이라 판단된다.
- 3) OCl^- 종이 존재하는 경우에 TiO_2 광촉매 산화 반응에 의한 질산이온의 생성은 OCl^- 가 존재하지 않은 원수에서 보다 많은 양의 질산이온이 생성되었다. 이러한 결과는 전자수용체인 OCl^- 이온이 광촉매 산화 반응에서 발생하는 전자와 결합하여 산화력을 가지는 OCl^- 라디칼로 작용하는 것으로 예측되었다.
- 4) 또한 OCl^- / UV / TiO_2 처리에서보다 OCl^- / UV 처리의 경우에 질산이온이 높게 생성된 것은 광촉매 산화반응에 있어서 TiO_2 가 존재하여 가려막기 효과로 작용하였기 때문이라 사료된다.
- 5) 광촉매 TiO_2 를 고분자성 물질에 혼합하여 담체에 코팅 처리한 경우에, 분말형에 비해 제거가 다소 감소하였으나, 후처리 공정을 고려해 볼 때 담체에 코팅 처리 시에도 적당한 시스템이라고 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) Renz, C., 1921, Lichreaktions der oxyde des titans cers und der erdsauen, Helv. Chem. Acta., 4, 961.
- 2) Primet, M., M. V. Mathieu and P. Pichat, 1971, Infrared study of the surface of titanium dioxide. II. Acidic and basic properties, J. Phys. Chem., 75, 1221-1226.
- 3) Ollis, D. F., 1985, Contaminant degradation in water, Environ. Sci. Technol., 19, 480-484.
- 4) Nguyen, T. and D. F. Ollis., 1984, Complete heterogeneous photocatalyzed transformation of 1,1- and 1,2-dibromoethane to CO_2

- and HBr, J. Phys. Chem., 88(16), 3386-3387.
- 5) Pruden, A. L. and D. F. Ollis, 1983, Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloroethane, chloroform, and carbon tetrachloride with illuminated TiO₂ photocatalyst, J. Catal., 82, 418-423.
- 6) Ollis, D. F. and T. Nguyen, 1984, Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes, J. Catal., 88, 89-96.
- 7) Matthews, R. W., 1986, Photocatalytic oxidation of chlorobenzene in aqueous suspensions of titanium dioxide, J. Catal., 97, 565-568.
- 8) Hsiao, C. Y. and D. F. Ollis, 1983, Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane, chloroform, and carbon tetrachloride with illuminated TiO₂ photocatalyst, J. Catal., 82, 418-423.
- 9) Tanaka, K. and T. Hisanaga, 1992, Photocatalytic degradation of organochlorine compounds over TiO₂ supported in several matrices, Denki Kagaku, 60(2), 107-111.
- 10) Aguado, M. A., M. A. Anderson and C. G. Hill, 1994, Influence of light intensity and membrane properties on the photocatalytic degradation of formic acid over TiO₂ ceramic membranes, J. Mole. Catal., 89(2), 165-178.
- 11) 이병윤, 1999, 광촉매 TiO₂를 이용한 암모니아 제거에 관한 연구, 계명대학교 대학원 석사학위 논문, 5-9pp.
- 12) Jack, G. C. and N. P. James, 1967, Liquid-phase chemical actinometry using potassium ferrioxalate, Photochemistry, 7(4), 780-786.
- 13) Madden, T. H., A. K. Datye, M. Fulton, M. R. Prairie, S. A. Majumdar and B. M. Stange, 1997, Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO₂ photocatalysis, Environ. Sci. Technol., 31(12), 3475-3481.
- 14) 전성숙, 1998, Wastewater treatment bearing cyanide by the photocatalytic oxidation process, 계명대학교 대학원 석사학위논문, 16-19pp.
- 15) Sakata, T. and T. Kawai, 1983, Photosynthesis and photocatalysis with semiconductor powder. In energy resource through photochemistry and catalysis: M. Gratzel(Ed), Academic Press, 331-332pp.
- 16) Kiwi, J. and C. Morrison, 1984, Heterogeneous photocatalysis. Dynamics of charge transfer in lithium-doped anatase-based catalyst powders with enhanced water photolysis under ultraviolet irradiation, J. Phys. Chem., 88(25), 6146-6152.
- 17) Abdullah, M., G. K. Low and R. W. Matthews, 1990, Effect of common inorganic anion on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated, J. Phys. Chem., 94, 6820-6825.
- 18) Kazuhiko, T. and F. Kitao, 1996, Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural waters using titanium dioxide and platinumized titanium dioxide mediated photocatalytic degradation, Wat. Res., 30(2), 327-328.
- 19) Kamel, D. and S. Tahir, 1998, Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution, Pestic. Sci., 54, 273-275.