

TiO₂/UV공정을 이용한 수중 MTBE의 광분해 특성

류 성 필 · 김 성 수 · 오 윤 근

제주대학교 환경공학과

(2003년 12월 23일 접수; 2004년 3월 23일 채택)

Characteristic of Photodegradation of MTBE Using TiO₂/UV Process

Seong-Pil Ryu, Seong-Su Kim and Youn-Keun Oh

Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

(Manuscript received 23 December, 2003; accepted 23 March, 2004)

The objective of this study is to delineate removal efficiency of the MTBE in solution by TiO₂ photocatalytic degradation as a function of the following different experimental conditions : Initial concentration of MTBE, air flow rate in solution, H₂O₂ dosage and pH of the solution.

Photodegradation rate was increased with decreasing initial concentration of MTBE. The removal efficiency was 82% after 180 min in the case of MTBE concentration of 100 mg/L but 100% after 180 min in the case of 20 mg/L. Removal efficiency was increased with increasing pH, H₂O₂ dosage and air flow rate in solution.

Key Words : Methyl Tertiary Butyl Ether(MTBE), TiO₂/UV Process, pH, H₂O₂, Air flow rate

1. 서 론

MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)는 휘발유 첨가제로 대기질 개선에 많은 기여를 하였으나, 최근에는 그 위해성이 의심되어 국제적으로 많은 관심이 집중되고 있는 유해화학물질이다.

MTBE는 국내 휘발유에 7~8%(부피비)정도 첨가되며, 고급 휘발유에는 10%이상이 첨가되는 옥탄과 향상제로서 휘발유의 완전연소를 유도함으로서 일산화탄소의 방출량을 감소시킨다^{1,2)}. 그러나 대기 오염물질을 감소시키는 장점을 가진 반면에 물리적·화학적·생물적으로 분해가 어려우므로 MTBE가 토양에 오염된 경우 지하수원을 크게 위협할 가능성 이 있는 것으로 알려져 있다^{2~5)}. 휘발유가 지하저장소에서 토양으로 유출되면 MTBE는 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)와는 달리 토양 흡착이 적고, 용해도가 4.8g/100g water로 크기 때문에 대수층까지 내려가 지하수를 오염시킨다⁶⁾. 그러므로 최근에는 휘발유의 옥탄과 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 있다⁷⁾.

MTBE는 DDT, 혹은 PCBs와 같은 심각한 독성을 미치지 않으나, 발암성에 관한 논란의 대상으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 미국의 경우를 살펴보면 MTBE는 단일 화합물로는 미국 내에서 2번째로 많이 생산, 소비되는 물질로 이 과정에서 누출된 MTBE에 의한 환경오염이 점차 가중되고 있다. US. EPA가 MTBE로 오염된 지하수를 조사한 결과 평균 27~42ppm의 농도분포를 보였으며, 국내의 경우에는 최근 휘발유 오염 지역의 실태조사 결과, 토양에서는 1.24ppm~6.65ppm, 지하수인 경우 3.34ppm~11.74ppm이 검출된 것으로 보고 되었다⁸⁾.

아직 우리나라는 유류로 오염된 지하수에 대한 인식이 미비하여 이 문제의 심각성을 인식하지 못하고 있으나, 미국 등은 오염된 토양과 지하수를 처리 할 때 생물학적으로 난분해성이고 air stripping 시 BTEX보다 처리가 잘 안되는 MTBE 때문에 상당한 어려움을 겪어오고 있으므로 MTBE처리에 대한 관심이 높아지고 있다.

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 시일내에 완전분해시킬 수가 있고, 광촉매를 재사용할 수 있을 뿐만 아니라 광촉매를 활성화시켜 주기 위하여 태양광을 자외선 에너지원으로 대체할 수 있는 등의 장점이 있어서 광촉매를 활용하여 광범위한 유기화학물질을 분해하려는 연구가 계속되어 오고 있다⁹⁾. 하지만 현재까지 수중에서 광촉매 반응에 의한 MTBE의 분해에 관한 연구는 거의 없으며 앞으로 이에 대한 연구가 필요하다.

그러므로 본 연구는 생물학적으로 난분해성이며 저하수원을 오염시킬 가능성이 큰 MTBE를 TiO₂/UV 공정을 이용하여 광촉매 분해시킬 경우 반응영향인자에 따른 분해 효율을 고찰·검토하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

2.1.1. 실험재료

분해 대상물질인 MTBE는 Sigma-Aldrich사 99.8%를 이용하였으며, MTBE 추출제로 이용된 toluene은 Sigma-Aldrich사 99.8%를 사용하였다. 기타의 시약은 특급으로 정제없이 사용하였다.

광촉매로는 TiO₂(anatase)를 사용하였고, 지지체로는 ceramic bead(직경 3~4mm)를 10% 염산으로 산처리한 다음, 증류수로 세척 후 100°C에서 1시간 건조 후 사용하였다. UV램프는 40W(파장범위 185nm~577nm, 주파장 254nm, 길이 0.842m, Woongjin UV)를 사용하였다.

2.1.2. TiO₂의 코팅처리

비커에 TiO₂(anatase) 50g과 Na₂SiO₃ 10g(Junsei,

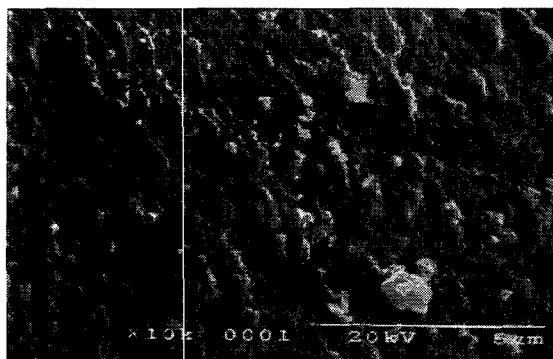
Japan)을 증류수 500mL에 혼합하여 줄 용액을 만들고, 이것을 ceramic bead에 5~6회 도포하여 ceramic bead에 코팅된 TiO₂ 촉매를 만들었다. 이 TiO₂ 촉매를 실온에서 24시간 건조한 후 ceramic bead에서의 TiO₂ 부착력과 코팅효율을 높이기 위하여 300°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 그리고 코팅된 촉매의 상태를 주사 전자 현미경(SEM : Scanning Electron Microscope, S-2460N Hitachi)으로 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 (a)는 고정화 지지체인 ceramic bead가 코팅되기 전의 형태이고, (b)는 코팅 후 ceramic bead에 TiO₂가 코팅된 형태를 나타낸 것이다. 코팅 후 ceramic bead에 고정된 TiO₂량은 100g당 1g으로 1wt%를 보였다.

2.2. 실험장치 및 방법

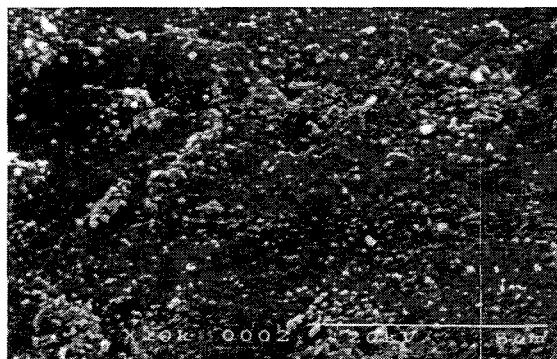
2.2.1. 실험장치

본 실험에 사용된 광촉매 반응장치를 Fig. 2에 나타내었다. 광촉매 반응장치는 10L 용량의 원수탱크와 길이 80cm, 직경 10cm의 밀폐된 pyrex glass 반응용기를 사용하였으며, 광원은 40W의 UV램프를 사용하였는데 오염을 방지하고 UV 파장을 적절히 투과시키고자 석영재질의 원형판(L 100cm, ID. 2.5cm)에 넣은 후 봉인 한 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 ceramic bead를 광반응기에 5kg를 채워 넣고, UV 조사 하에서 펌프를 이용하여 1L/min의 일정한 유량으로 시료를 반응기에 공급하였으며, 시료의 채취는 원수탱크에서 일정 시간 간격으로 20mL를 채수하여 조사시간에 따른 분



(a)



(b)

Fig. 1. SEM pictures of (a) ceramic bead (b) TiO₂ coated on ceramic bead.

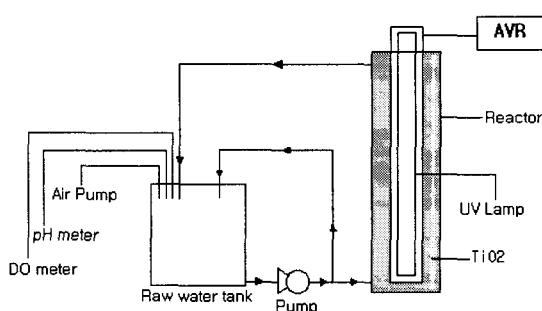


Fig. 2. Schematic diagram of the photoreactor with UV/TiO₂.

해정도를 분석하였다.

2.2.2. 실험방법

시료는 초순수를 이용하여 제조하였으며, 원수탱크에 시료 5L를 넣어 순환식 batch type 반응기에서 실험을 실시하였다. UV 총 조사시간은 180분까지 수행하고 분석 시료는 일정시간 간격으로 매회 20mL씩 채취해 MTBE의 초기농도와 주입 공기유량, pH, H₂O₂ 등의 조건변화를 주면서 분해효율의 변화를 확인하였으며, 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

pH는 0.1N NaOH와 0.1N H₂SO₄로 조절하였으며, 시료의 추출은 톨루엔 10mL에 시료 10mL를 주입하여 실행하였다. pH는 pH meter(model Orion 290A)를 이용해 측정하고, DO는 DO meter(CONSORT C534), 그리고 MTBE의 농도분석은 FID 검출기를 장착한 Agilent 6850 GC를 이용하여 분석하였으며, GC/FID 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions

Items	Conditions
MTBE conc.	20mg/L, 50mg/L 100mg/L
UV Lamp wave	254nm
Initial pH	4, 6, 9
Sample circular rate	1L/min
Air flow rate	2L/min, 4L/min
H ₂ O ₂ dosage	50mg/L, 100mg/L, 200mg/L, 300mg/L

Table 2. GC conditions

Items	Conditions
Column	RTX-1(30m×0.32mm)
Injector Temp	250°C
Detector Temp	250°C
Column flow rate	1mL/min
Split ratio	20:1
Oven Temp.	40°C~10°C/min~110°C

3. 결과 및 고찰

3.1. MTBE 초기농도의 변화에 따른 분해효율

MTBE의 초기농도를 20mg/L, 50mg/L 및 100mg/L로 변화시켜 조사시간에 따른 MTBE의 광분해효율을 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

실험결과에서 초기농도가 감소됨에 따라 MTBE의 분해효율이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 3에서 보면 MTBE의 초기농도가 20mg/L일 때는 조사시간 180분에 완전히 분해되었으며, 50mg/L 및 100mg/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^{10~12)}. 이것은 수용액상의 유기물 자체의 UV흡수와 산란효과는 TiO₂ 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. 이러한 결과로부터 광촉매 반응을 이용하여 낮은 농도의 오염물질도 보다 효율적으로 분해처리할 수 있을 것으로 사료된다.

3.2. 공기 주입유량의 변화에 따른 분해효율의 변화

TiO₂/UV 광분해 반응에서 공기 주입유량에 따른 분해효율을 파악하기 위하여 MTBE 초기농도가 20mg/L, 50mg/L 및 100mg/L일 때 공기 주입유량을 0L/min, 2L/min, 4L/min으로 변화시켜 조사시간에 따른 분해효율에 미치는 영향에 대한 연구결과를

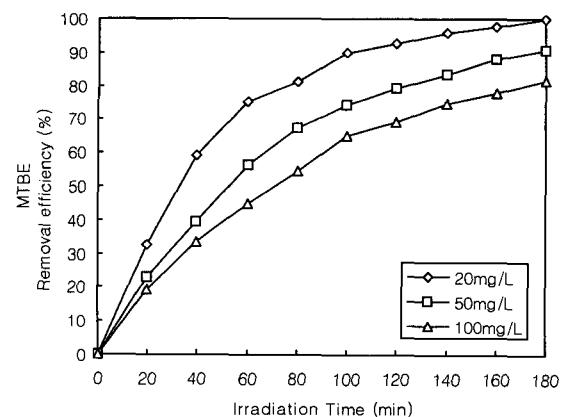


Fig. 3. Effect of initial concentration of MTBE on the photocatalytic degradation.
(UV lamp 40 W[13800 μW/cm²], pH : 6.0±0.2, DO : 6.0±0.5)

Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a), (b), (c)는 MTBE의 초기농도가 각각 20mg/L, 50mg/L, 100mg/L에서 공기 주입유량에 따른 분해효율을 나타낸 것으로 공기의 주입유량이 증가할수록 MTBE의 분해율이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 4의 (a)에서 보면 초

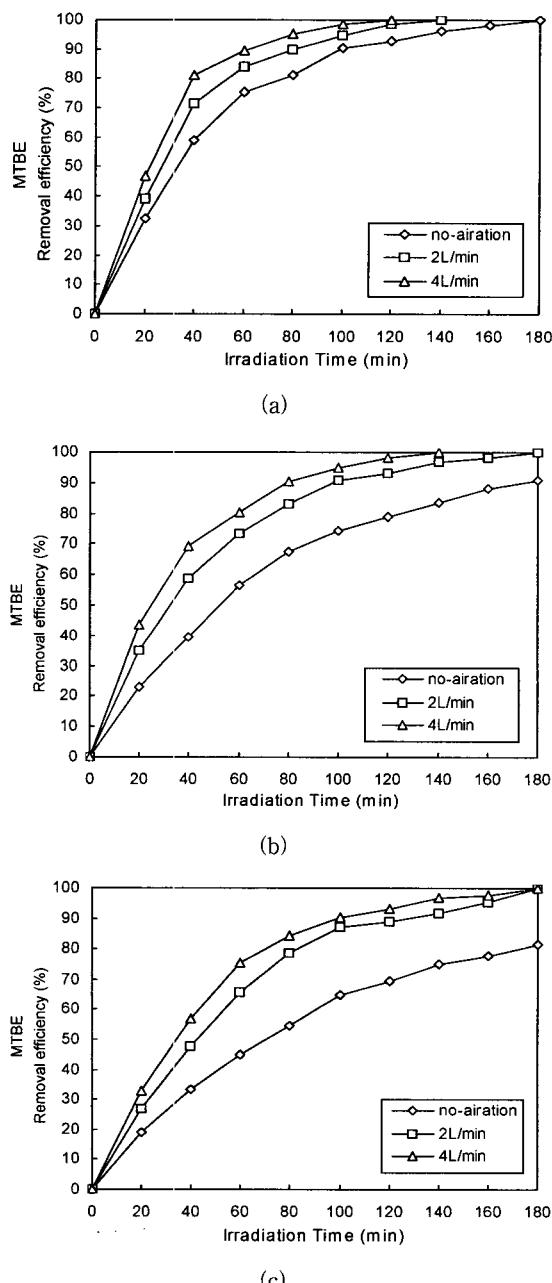


Fig. 4. Effect of air flow rate in solution on the photocatalytic degradation of MTBE.
(a) 20mg/L, (b) 50mg/L, (c) 100mg/L (UV lamp 40 W[13800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$], pH : 6.0 \pm 0.2)

기농도가 20mg/L일 때, 공기를 주입하지 않았을 경우에는 조사시간 180분만에 완전 분해되었으며, 공기 주입유량이 2L/min, 4L/min인 경우에는 각각 140분, 120분만에 완전히 분해되었다. Fig. 4의 (b)를 보면 MTBE 초기농도가 50mg/L일 때, 공기를 주입하지 않은 경우에는 조사시간 180분 후에 91%의 분해효율을 보였으며, 2L/min, 4L/min으로 주입한 경우에는 각각 조사시간 180분, 140분만에 완전히 분해되었다. Fig. 4(c)에서 MTBE 초기농도를 100mg/L로 할 경우에 공기를 주입하지 않았을 때는 조사시간 180분 동안 82%의 분해효율을 보였으며, 2L/min와 4L/min으로 공기를 주입하였을 때는 조사시간 180분 후에 완전히 분해되었다.

이러한 연구결과는 개미산, 절삭유, TCE의 광촉매 분해반응에서 용존산소 농도가 증가할수록 분해율이 증가한다는 연구결과와 일치하였다^{13~15)}. 이것은 전자를 받아 환원될 수 있는 전자수용체(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 TiO₂표면에 생성된 전자를 쉽게 scavenge함으로써 전자와 정공의 재결합을 억제하여 전체의 반응효율이 증가¹⁶⁾ 되는 것으로 사료된다. 또한 산소와 전자의 결합에 의해 superoxide ion(O₂⁻)이 생성되며 이것은 다시 몇 단계의 반응을 거쳐 OH 라디칼을 형성하는 것으로 알려져 있으므로 이 또한 반응의 효율을 증가^{17~18)}시키는데 기여하는 것으로 사료된다.

3.3. H₂O₂ 투입량에 따른 분해효율의 변화

TiO₂/UV 광분해 반응에 있어서 H₂O₂의 투입량에 따른 광분해효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 1M-H₂O₂의 투입량을 50mL, 100mL, 200mL 및 300mL로 하였을 때의 연구결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5의 (a), (b), (c)는 MTBE의 초기농도가 20mg/L, 50mg/L 그리고 100mg/L일 때 1M-H₂O₂ 투입량을 50mL, 100mL, 200mL 및 300mL로 변화시켰을 때의 분해효율을 나타낸 것이다. Fig. 5의 (a)를 보면 MTBE 초기농도가 20mg/L일 경우에 과산화수소를 투입하지 않았을 때는 조사시간 180분 경과 후에 100%가 분해되었으며 1M-H₂O₂ 투입량이 50mL일 때는 조사시간 140분만에 완전히 분해되었고 1M-H₂O₂ 투입량이 100mL, 200mL 그리고 300mL일 때는 조사시간 80분만에 완전히 분해되었다. Fig. 5의 (b)는 MTBE 초기농도 50mg/L에 대한 연구결과를 나타낸 것으로 과산화수소를 투입하지 않았을 때, 1M-H₂O₂ 투입량이 50mL, 100mL일 때 각각 조사시간 180분 경과 후에 91%, 94%, 97%가 분해되었으며, H₂O₂ 투입량이 200mL, 300mL일 때

TiO₂/UV공정을 이용한 수중 MTBE의 광분해 특성

는 각각 조사시간 180분, 160분만에 완전히 분해되었다. Fig. 5의 (c)는 MTBE 초기농도가 100mg/L일 경우 과산화수소 투입량을 변화시킨 경우의 연구결과를 나타낸 것으로 과산화수소를 투입하지 않았을 때, H₂O₂ 투입량이 50mL, 100mL 및 200mL일 때 각

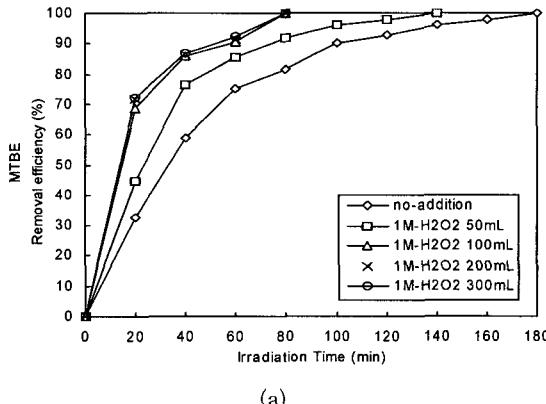
각 조사시간 180분 경과 후에 82%, 87%, 95% 그리고 98%의 분해효율을 보였다. 그리고 H₂O₂ 투입량이 300mL일 때는 조사시간 180분만에 완전히 분해되었다. 본 실험의 연구결과를 보면, 과산화수소를 첨가하였을 때가 전반적으로 분해속도가 증가함을 알 수 있었다.

이러한 연구결과는 Oils 등¹⁹⁾과 Tanaka 등²⁰⁾의 유기물의 광분해 반응에서 과산화수소를 첨가하면 반응속도나 효율이 향상된다는 연구결과와도 일치하였다. 과산화수소를 첨가한 경우 분해속도가 향상된 것은 과산화수소를 첨가하면 TiO₂에서 전도대(conduction band)로 전이된 전자와 반응하거나 superoxide 라디칼과 반응하여 OH 라디칼을 생성하여 MTBE의 분해에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

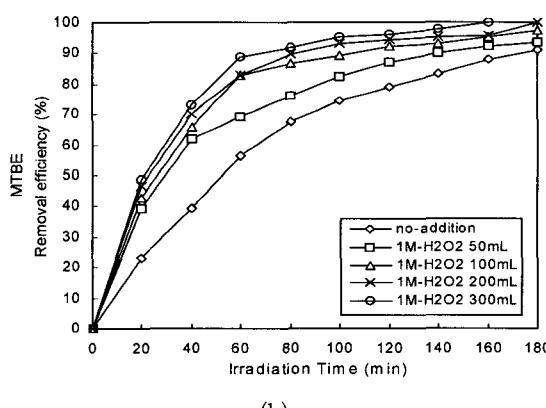
3.4. 초기 pH 변화에 따른 분해효율의 변화

TiO₂/UV 광촉매 반응에서 초기 pH에 따른 MTBE의 분해효율을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6은 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.

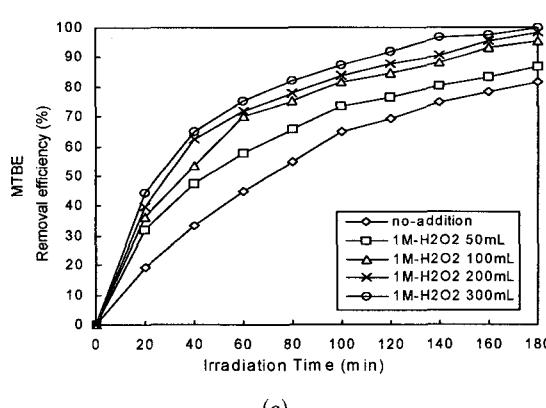
산성영역에서 분해속도가 빨라지는 이유는 전도대(conduction band)의 전자가 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide radical(O₂^{•-})이 H⁺와 결합하여 OH radical을 형성시키는 반응과정에서 H⁺농도가 높을수록 OH radical 생성량이 많아져서 분해속도가 상승한 것으로 사료되며, 이는 김 등²¹⁾의 연구결



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Effect of H₂O₂ on the photocatalytic degradation of MTBE.
(a) 20mg/L, (b) 50mg/L, (c) 100mg/L
(UV lamp 40 W[13800 μW/cm²], pH : 6.0±0.2,
DO : 6.0±0.5)

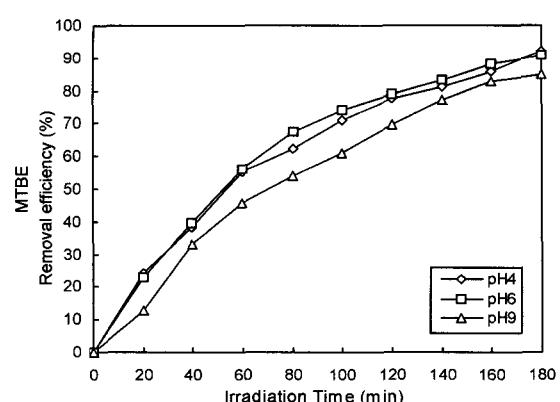


Fig. 6. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of MTBE.
(Co : 50mg/L, UV lamp 40W[13800 μW/cm²],
DO : 6.0±0.5)

과와도 일치하였다. 또한 Bahnemann 등²²⁾은 pH 변화에 따라서 TiO_2 표면변화가 산성에서는 TiO_2^+ 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.

4. 결 론

휘발유 옥탄가 향상제인 MTBE를 TiO_2/UV 반응을 이용하여 광분해할 때 반응효율의 영향인자인 MTBE의 초기농도, 주입되는 공기 유량, 초기 pH 그리고 H_2O_2 첨가 등에 따른 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MTBE의 초기농도가 감소할수록 분해효율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 동일한 조건에서 MTBE의 초기농도가 20mg/L일 때는 조사시간 180분만에 완전히 분해되었으며, 50mg/L, 100mg/L 일 때는 조사시간 180분 동안 각각 91%, 82%의 분해효율을 보였다.
- 2) 공기 주입유량에 따른 MTBE의 광분해 실험 결과 공기 주입유량이 증가할수록 분해속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었다. 즉, MTBE의 초기농도가 20mg/L일 때, 주입 공기유량이 2L/min, 4L/min 인 경우 MTBE가 완전히 분해되는데는 각각 140 분, 120분이 소요되었고, MTBE의 초기농도가 50mg/L일 때, 주입 공기유량이 2L/min, 4L/min 인 경우 MTBE는 각각 180분, 140분만에 완전히 분해되었다. MTBE 초기농도를 100mg/L로 한 경우에 2L/min, 4L/min의 공기를 주입했을 때는 조사시간 180분만에 완전히 분해되었다.
- 3) 과산화수소를 첨가하지 않은 경우보다 첨가하였을 때가 분해효율이 높게 나타났다. 초기 pH 변화에 따른 MTBE의 분해효율은 염기성 영역에 비해 산성 영역에서 다소 분해효율이 높았다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 제주대학교 BK21 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Yeh, C. K. and J. T. Norvak, 1995, The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl and ethyl tert-butyl ether in soils, Water Environmental Research, 67(5), 828-834.
- 2) Sauillace, P. J., J. S. Zogorski, W. G. Wilber and C. V. Price, 1996, Preliminary Assessment of Occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United states, Environ. Sci. Technol., 30(5), 1721-1730.
- 3) Yeh, C. K. and J. T. Norvak, 1994, Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates in soils, Water Environmental Research, 66(5), 774-752.
- 4) Sufillta, J. M. and M. R. Mormile, 1993, Anaerobic biodegradation of Known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface, Environ. Sci. Technol., 27(5), 976-978.
- 5) Mormile, M. R., S. Liu and J. M. Sufillta, 1992, Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: Extrapolation of information to Multiple sites and redox conditions, Environ. Sci. Technol., 28(9), 1727-1732.
- 6) 양지원, 백기태, 2002, Solubilization isotherms of MTBE in various surfactant solutions for application of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF), 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, 103-106pp.
- 7) 김태현, 김성환, 라현주, 장순웅, 이시진, 1999, 유류분해균에 의한 BTEX 및 MTBE 동시분해 특성 연구, 대한환경공학회 추계학술연구발표회, 351-35pp.
- 8) 환경정책평가연구원, 2002, 연료첨가제 MTBE의 위해성 및 관리 필요성에 관한 연구, 17-38pp.
- 9) Hoffmann, M. R., S. T. Martin, W. Y. Choi and D. W. Bahnemann, 1995, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chem. Rev., 95, 69-96.
- 10) Matthews, R. W., 1987, Photooxidation of impurities in water using thin film of titanium dioxide, J. Phys. Chem., 91, 3328-3333.
- 11) D'Oliviera, J. C., G. Al-Sayyed and P. Pichat, 1990, Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO_2 aqueous suspensions, Environ. Sci. Thechnol., 24, 990-996.
- 12) Okamoto, K., Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya, 1985, Heterogeneous photocatalytic decomposition of Phenol over TiO_2 powder, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2015-2022.
- 13) 김동현, 1998, 순환식 반응기에서 분말 TiO_2 광촉매반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향 인자, 한국물환경학회지, 14(3), 289-296.
- 14) 전희동, 1994, 유리에 코팅한 이산화티타늄 상에

- 서 트리클로로에틸렌의 광분해, 대한환경공학회지, 16(4), 497-504.
- 15) 이창훈, 박찬진, 김성현, 2001, UV/TiO₂시스템을 이용한 수용성 절삭유의 분해특성에 관한 연구, HWAHAK KONGHAK, 39(2), 245-250.
- 16) Lide, D. R. Jr., 1988, Electrochemistry handbook, J. of Physical and Chemical Reference data, 17(2), 553.
- 17) Pelizzetti, E., V. Carlin, C. Minero and M. Gratzel, 1991, Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2,7-Dichlorobenzodioxin and Atrazine by oxidizing species, New J. Chem., 15, 351-359.
- 18) Pelizzetti, E. and C. Minero, 1993, Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles, Electrochemical Acta., 47-55.
- 19) Ollis, D. E. and E. Pelizzetti, 1991, Destruction of water contaminant, Environ. Sci. Technol., 25, 1523-1529.
- 20) Tanaka, K., K. Abe, C. Y. Sheng and Hisanaga, 1992, Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment, ES&T, 26, 2534-2536.
- 21) 김문찬, 이철규, 남기창, 1999, UV-TiO₂계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처리, 대한환경공학회지, 21(2), 297-304.
- 22) Bahnemann, D. W., C. Kormann and M. R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Tech., 25, 494-500.