

碩士學位論文

제주 Scoria에 코팅된  $WO_3/TiO_2$   
광촉매를 이용한 Humic Acid의 광분해  
특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

玄京子

2005 年 2 月

제주 Scoria에 코팅된  $WO_3/TiO_2$   
광촉매를 이용한 Humic Acid의 광분해  
특성

指導教授 吳 潤 根

玄 京 子

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2004 年 12 月

玄京子の 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

2004 年 12 月

# Characteristic of Degradation of Humic Acid using Jeju Scoria Coated with $WO_3/TiO_2$ Photocatalyst

Kyung-Ja Hyun

(Supervised by professor Youn-Keun Oh)

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

2004 . 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. 2004

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	3
1. Humic aid의 특성	3
2. Humic aid의 처리 기술	4
3. 스킨리아(Scoria)	6
4. 광촉매 이론	7
1) 광촉매 종류	7
2) 광촉매 반응	9
5. 광분해 반응의 영향인자	11
1) 오염물질 초기농도	11
2) 광촉매 농도	13
3) UV 파장	13
4) pH	15
5) 공존물질	15
III. 실험재료 및 방법	16
1. 실험재료	16
2. 실험장치 및 방법	20
IV. 결과 및 고찰	23
1. 광촉매량에 따른 humic acid의 분해효율	23
2. 광촉매 코팅비율에 따른 humic acid의 분해효율	26
3. $\text{Ca}^{2+}$ 와 $\text{HCO}_3^-$ 존재시 humic acid의 광촉매 분해에 미치는 영향	28
1) $\text{Ca}^{2+}$ 존재시 humic acid 광분해 영향	28
2) $\text{HCO}_3^-$ 존재시 humic acid 광분해 영향	30

3) $\text{Ca}^{2+}$ 와 $\text{HCO}_3^-$ 의 공존시 상호영향 비교 .....	32
4. 초기 pH에 따른 humic acid의 광분해 특성 .....	33
5. Humic acid 광촉매 분해시 광분해 속도 .....	36
V. 결론 .....	41
VI. 참고문헌 .....	43



## List of Table and Figures

Table 1. The comparison of physical properties on TiO <sub>2</sub> group .....	8
Table 2. Experimental conditions .....	22
Table 3. Photodegradation efficiency of HA with catalyst .....	27
Table 4. Photodegradation efficiency of HA with addition of cation .....	29
Table 5. Photodegradation rate constants and determination coefficients( $r^2$ ) calculated by first order kinetics in different condition .....	38
Table 6. Photodegradation rate constants and determination coefficients( $r^2$ ) calculated by first order kinetics in different Ca <sup>2+</sup> concentration .....	39
Table 7. Photodegradation rate constants and determination coefficients( $r^2$ ) calculated by first order kinetics in different HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> concentration .....	39
Table 8. Photodegradation rate constants and determination coefficients( $r^2$ ) calculated by first order kinetics in different pH .....	40
Fig. 1. Light-induced electron transfers from humic acid on TiO <sub>2</sub> .....	6
Fig. 2. Sequential photoinduced electron transfers to and from TiO <sub>2</sub> CB and the accompanying transformation .....	6
Fig. 3. Photocatalyst Mechanism of supported metal/metal oxide .....	11
Fig. 4. UV Spectrum .....	14
Fig. 5. Method of scoria coated catalyst .....	17
Fig. 6. SEM pictures of catalyst(TiO <sub>2</sub> ) .....	18
Fig. 7. SEM pictures of catalyst(WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =3/7) .....	18
Fig. 8. SEM pictures of catalyst(WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =5/5) .....	19
Fig. 9. SEM pictures of catalyst(WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =7/3) .....	19

Fig. 10. FTIR of catalyst .....	20
Fig. 11. Apparatus of photoreactor system .....	21
Fig. 12. Photodegradation efficiency of HA with TiO <sub>2</sub> dosage .....	24
Fig. 13. Photodegradation efficiency of HA with WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =3/7 dosage .....	24
Fig. 14. Photodegradation efficiency of HA with WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =5/5 dosage .....	25
Fig. 15. Photodegradation efficiency of HA with WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =7/3 dosage .....	25
Fig. 16. Photodegradation efficiency of HA with catalyst .....	27
Fig. 17. Photodegradation efficiency of HA with WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =7/3 dosage in different Ca <sup>2+</sup> concentration .....	29
Fig. 18. Variation of pH in different Ca <sup>2+</sup> concentration .....	30
Fig. 19. Photodegradation efficiency of HA with WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =7/3 dosage in different HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> concentration .....	31
Fig. 20. Variation of pH in different HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> concentration .....	32
Fig. 21. Photodegradation efficiency of HA with WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =7/3 dosage in the presence of Ca <sup>2+</sup> and HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	33
Fig. 22. Photodegradation efficiency of HA in different pH .....	34
Fig. 23. Variation of pH in different pH .....	36
Fig. 24. First order kinetic plot of the photodegradation of HA with catalyst .....	37

## Summary

Cause humic acid to present in treated water at the drinking water treatment processes operate as precursor as to form THMs during chlorination. This study aimed at improving the  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of HA.

In this study, the Degradation of Humic Acid using Jeju Scoria Coated with  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  in the presence of UV irradiation was investigated as a function of different experimental condition : photocatalyst dosage,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  addition and pH of the solution.

The results obtained from this study were summarized as follows :

1. Photodegradation efficiency increased with increasing photocatalyst dosage, the optimum catalyst dosage is 2.5 g/L and Photodegradation efficiency is maximized to  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ .

This indicates that  $\text{WO}_3$  retains a much higher Lewis surface acidity than  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{WO}_3$  has a higher affinity for chemical species having unpaired electrons. And  $\text{WO}_3$  is trapping of electrons photoexcited in the conduction band of  $\text{TiO}_2$ . Therefore,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  can adsorb a greater amount of  $\text{OH}^-$  or  $\text{H}_2\text{O}$ , which are prerequisite for the generation of OH radicals.

2. The addition of cation( $\text{Ca}^{2+}$ ) in water increased the photodegradation efficiency. This indicates that the increase of cation strength in water could provide a favorable condition for adsorption of HA on the photocatalyst surface and therefore enhance the photodegradation efficiency.

The addition of  $\text{HCO}_3^-$  ion in water decreased a photodegradation efficiency. This indicates that the role of  $\text{HCO}_3^-$  was scavenging the hydroxyl radicals.



3. Photodegradation efficiency increased with decreasing pH. At  $\text{pH} < \text{pzc}$ , the electrostatic repulsion between the HA and the surface of  $\text{TiO}_2$  decreased. During the photodegradation of HA, pH is convergent in pH 6~8.

4. The photodegradation of humic acid fitted a first-order kinetic model and in this study their rate constants  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=5/5$  and  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$  were  $0.0038 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0056 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0035 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0033 \text{ min}^{-1}$  in photocatalyst dosage 2.5 g/L, respectively. Therefore, it can be known that photodegradation efficiency decreased in the following sequences:  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7 > \text{WO}_3/\text{TiO}_2=5/5 \geq \text{TiO}_2 > \text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$ .



# I. 서론

자연수는 수많은 종류의 유기·무기물을 다양한 농도로 함유하고 있다. 자연수에 존재하는 유기물의 주요 구성 성분은 다양한 유기산의 복합체인 부식질이다(안 등, 2000; Paciolla 등, 1999). 부식질은 수질계의 용존유기탄소(DOC)의 가장 많은 부분을 차지하는 거대분자로서, 다양한 토질이나 수중환경에 따라 여러 형태로 추출되는 불균일한 생물고분자 물질(biopolymers)이다. 또한 humic acid는 노란색에서 검은색을 띠고 있어 물의 색도를 유발하며 생물학적 난분해성 물질로 정수처리 공정중 염소 살균처리시 THMs과 같은 발암성의 유기 염소계 화합물을 생성하는 등 많은 문제점을 유발하는 것으로 알려져 있다(이 등, 2000).

최근까지 humic acid를 처리하기 위한 시도가 많이 진행되고 있다. Humic acid를 처리하는 방법에는 응집법, 냉동농축법, 냉동건조법, 액체추출법, 음이온 교환법, 흡착, 막분리공정 등의 방법이 있다(송, 1999). 이러한 처리 방법들은 많은 문제점을 가지고 있어 대체할 처리방법을 계속 보고 되고 있는 것 중 하나가 고도산화 공정(AOP)이다.

국내에서도 UV 및 오존시스템을 이용해 humic acid를 처리하는 고도산화공정이 다수 보고 되고 있다(김 등, 2000; 이 등, 2000; 김 등, 2001). 그러나 오존을 이용한 고급산화처리시 오존처리의 안전성과 관련하여 불안정한 중간물 인간의 건강 보호라는 관점에서 고려되어야 하는 문제를 가지고 있다. 따라서 안전하고 처리효율이 높고 경제적 타당성이 좋은 UV를 이용한 광촉매 연구가 활발히 이루어지고 있다. 김(2001)에 의한 광산화공정에 의한 부식질 분해, 남(2000)의  $TiO_2$  광촉매를 이용한 humic acid 제거, 이(2000)에 의한  $TiO_2/UV$ ,  $TiO_2/UV/O_3$ 에 의한 humic acid분해 등이 있다.

또한 이런 광촉매 효과를 극대화 하기 위해 금속/금속산화물을 이용하는데 광촉매 효율을 향상시키 위한 이러한 연구로 Sakata와 Kawai 등(1981)에 의한 (Pt, Pd, Rh)/ $TiO_2$ , Young 등(2000)에 의한  $WO_3/TiO_2$ 가 있었으며 대부분에 있어서 광촉매 효율은 성공적으로 향상되었다고 보고하였으며, 광촉매 표면의 담지물들에 의한 광촉매

활성 향상을 시키고자 하는 목적의 본격적인 연구는 Wold 등(1993) 등에 의해서 시도되었는데 수용액상에서 DCB의 분해 상태를  $\text{TiO}_2$ , (Au, Ag, Pd)/ $\text{TiO}_2$ 와 ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ )/ $\text{TiO}_2$ 를 이용하여 측정하였고 그중  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 의 효율이 대단히 크게 증가되었음을 알아내었다(Y-M 등, 1991; Wan 등, 1992; Wan 등 1993).

일반적으로 광촉매를 이용한 정수공정은 현탁법과 코팅법으로 나눌 수 있다. 수처리에서 현탁법은 광촉매 입자의 효율적인 분산에 의한 접촉표면적의 증가에 의하여 코팅법 보다 유기물의 분해 효율이 우수 할 것으로 기대된다. 그러나 현탁법은 광분해 반응이 완료된 후 처리수로부터 광촉매를 회수하는데 상당한 어려움이 있다. 그래서 최근에는 코팅매체에  $\text{TiO}_2$ 를 고정시켜 이용하는 방법이 많이 연구되고 있는데 석 등(2000)은 유리관을 지지체로 이용하여 humic acid 광분해하였고, 이(2000)는 규조토를 지지체로 이용하여  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ 에 의한 humic acid분해에 대한 연구여 보고하였다.

제주도 전지역 특히 오름 주변지역에 널리 산재해 있는 scoria는 화산폭발 할때 분출된 것으로 다공질이며 가볍고, 쉽게 파괴되지 않을 정도의 강도를 지니고 있다(윤, 1991). 현재 scoria의 흡착능을 이용한 중금속흡착 제거 연구가 이루어져 있다(현, 1999; 이와 서, 1996; 조, 1999)

따라서 본 연구에서는 광촉매 효율을 증대시키기 위해  $\text{WO}_3$ 를 이용하여 흡착능이 뛰어난 제주산 스코리아에  $\text{TiO}_2 \cdot \text{WO}_3/\text{TiO}_2$  광촉매를 코팅하여 humic acid를 분해시킬 경우  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 의 첨가비 및 반응영향인자인 초기 pH,  $\text{Ca}^{2+}$  첨가 농도 및  $\text{HCO}_3^-$  첨가 농도에 따른 분해효율을 비교·검토하는데 있다.

## II. 이론적 고찰

### 1. Humic acid의 특성

자연수 중에 존재하는 부식질(humic substances)은 산출지 특성(sitespecific)을 갖고 분자의 크기는 200~300,000 Dalton에 이르는 넓은 분포를 나타낸다(Paciolla 등, 1999).

부식질은 자연 발생적 유기물로서 자연수에서 매우 다양한 역할을 담당한다. 양적인 면에서도 부식질은 전체 유기탄소의 25%를 차지하고 있으며, 해수 및 담수내 총 유기탄소량(TOC)의 50%를 점유하고 있다(김, 2001). 그러나 산업·도시 유출수의 배출은 휴믹 유사물질과 휴믹 전구물질을 지표수 내로 유입시키고 결국 수중 부식질의 구성을 변화시킬 수 있다(Santos 등, 1998).

부식질은 유사한 성질을 가진 많은 자연 유기화합물의 불균일 혼합물로서 복잡한 구조와 특징을 나타내면서도 고유의 물리·화학적 성질을 가지고 있다(이, 2002). 부식질의 작용기는 카르복실(carboxyl), 페놀(phenol), 아민(amine), 카테콜(catechol), 퀴논(quinone)등 매우 다양한 구조를 가지고 있다(신 등, 1996).

부식질의 구조와 작용기 및 생태계에서의 역할에 대한 관심이 증가하면서 많은 연구가 이루어지고 있다(안 등, 2000; Paciolla 등, 1999).

상수원수에 존재하는 수중 부식질은 극성 유기물로서 식물성분 등이 토양 중에서 분해, 축합되어 생성된 것과 수생식물로부터 파생된 것이 있다(김, 2001; 이 등, 2000). 부식질의 상호작용과 주요반응 중에서도 금속 및 농약, 염화페놀 등 합성 유기화합물과의 착물 형성은 수질계에서의 오염물 이동과정에 매우 중요한 역할을 하며, 양성자 첨가반응과 미생물학적 전이 및 분해를 통한 침전이나 흡착은 용존 유기탄소(DOC)의 감소를 일으킨다. 또한 부분적으로 빛을 조사하거나 다른 산화방법에 의해 생성되는 humic acid의 산화반응 부산물은 일부분만을 규명할 수 있을 뿐이며 그 중엔 독성학적으로 의구심을 갖는 물질들의 전구체로 작용하는 등 수처리 기술 분야에

서도 매우 중요한 의미를 갖는다(김 등, 2001; 김 등, 2000; 이, 2002).

부식질의 물리·화학적으로 규명하기 어려운 일이나 몇 가지 공통적인 성질을 찾아내어 부식질의 특성을 기술할 수 있다. 부식질은 산·알카리에 대한 용해성의 정도에 따라 세가지로 분류된다. humin은 모든 pH영역에서 용해되지 않는 영역이고 humic acid는 염기성 또는 중성에서 용해되나 산성영역에서는 침전되는 부분이며, fulvic acid는 모든 pH영역에서 가용성이다(이, 2002; 이 등, 2000).

## 2. Humic acid의 처리 기술

Humic acid는 노란색에서 검은색을 띠고 있어 물의 색도를 유발하며, 생물학적 난분해성 물질로 수처리시 많은 문제점을 유발하는 것으로 알려져 있다. 특히, 정수장에서 상수 원수 처리과정 중의 염소 살균 처리시 부산물로서 트리할로메탄(THMs)과 같은 발암성의 유기 염소계 화합물을 생성하기도 한다(Paciolla 등, 1999). 또한 중금속과 착물을 형성하여 수처리 공정에서 수중에 존재하는 중금속을 침전시킬 수 없게 된다. 매립지 침출수와 같은 경우에는 특히 humic acid에 의한 색도로 인한 심미감과 공중 위생에 미치는 잠재적 유해성 때문에 오래 전부터 관심이 되어 왔다(이 등, 2000; 김 등, 2000).

최근까지 humic acid을 처리하기 위한 시도가 많이 진행되고 있다. 분자량크기 분포가 500daltons 이하인 저분자 부식질은 정밀여과막의 급격한 압력증가를 유발하는 것으로 알려져 있으며(Devitt 등, 1998), 생물막공법의 경우에는 500daltons 이하의 저분자성분이 우수한 활성을 나타내는 것으로 보고 되고 있다(Gary 등, 1998). 또한 활성탄의 성능은 상당부분 수중에 존재하는 자연유기물질의 분자량 크기에 커다란 영향을 받는다. 생물활성탄공법은 활성탄에 부착된 미생물에 의한 생분해도가 높은 영역인 500daltons 이하의 저분자량에서부터 활성탄에 흡착이 용이한 중간크기 분자량인 10,000daltons 정도의 물질제거까지 그 범위가 넓은 것으로 알려져 있다(Lechevallier 등, 1984; Mallevalle 등, 1993). 응집처리에 있어서도 500daltons 이하보다는 1,000 daltons 이상의 부식질 분자의 경우가 4배 이상의 응집효율을 보인다는

연구도 있다(Hine 등, 1983; Yoon 등, 1998). 명반을 이용한 응집처리시 AI계의 2차 오염물질이 생성되는 문제점을 가지고 있다. 또한 냉동농축법, 냉동건조법, 액체추출법, 음이온 교환법, 흡착 등의 방법은 농축계수가 낮고, 운전비가 고비용이라는 단점이 있다(송, 1999).

상수원에서 humic acid을 제거하는 연구는 주로 고도산화공정을 도입하여 분해하는 연구가 많이 보고되고 있다(Brian 등, 1997). 고급산화공정을 도입하여 humic acid를 제거할 경우 생기는 부산물로는 지방족 유기산이 주로 생긴다고 한다.

오존을 이용한 고급산화처리시 오존처리의 안전성과 관련하여 carbonyl compound의 거동이 주목되고 있으며, formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal, methyglyoxal 등이 검출되고 있어 이러한 부산물에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다(정 등, 2004).

이러한 문제에 대한 대책으로 광촉매를 이용한 처리 연구가 진행되고 있다. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 humic acid을 광분해할 경우 페놀을 비롯한 salicylic acid(살리실산)와 vanillic acid(바닐린산)가 생긴다. 이들 중간생성물들은 OH라디칼에 의해 치환 또는 첨가반응을 거쳐 dihydroxybenzoic acid와 dihydroxybenzene이 된다. OH radical은 방향족 화합물을 다양한 종류의 지방족 유기산을 만들고, 이산(diacid)을 최종적으로 만든 후에 무기화 되어 간다(Christoph 등, 1995; 김, 2001).

UV/TiO<sub>2</sub>를 이용하여 humic acid을 광분해 반응을 다음과 같이 표현할 수 있으며(Youngmin 등, 2002; 남 등, 2001), Fig. 1, 2은 TiO<sub>2</sub>에 의한 humic acid의 전자기동 경로를 나타낸 것이다.



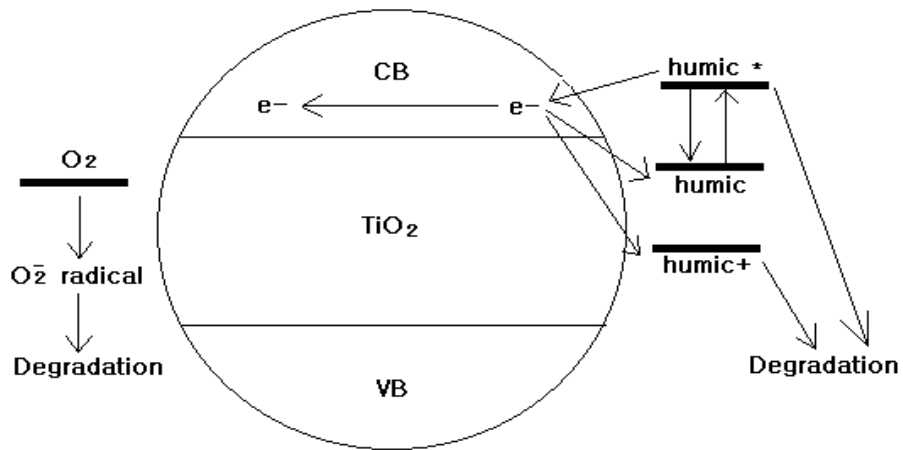


Fig. 1. Light-induced electron transfers from humic acid on TiO<sub>2</sub>.

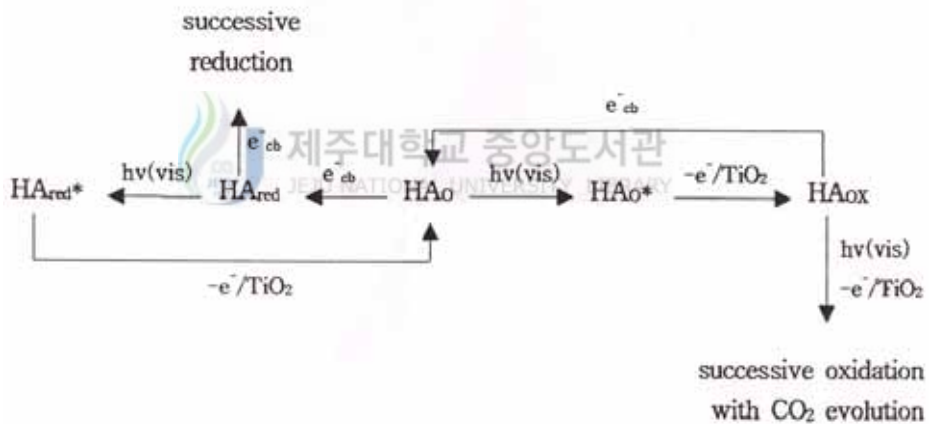


Fig. 2. Sequential photoinduced electron transfers to and from TiO<sub>2</sub> CB and the accompanying transformation of HA.

### 3. 스큐리아(Scoria)

제주도 화산쇄의 일종인 스큐리아는 화산이 폭발하였을 때 분출된 여러 물질 가운데서 다공질의 화산쇄, 화산사, 기타 화산회 등이 융합하여 이루어진 화산성토로 알

려져 있으며, 특히 제주도 오름 전역에 걸쳐 산출되고 있다(윤, 1991; 현, 1999).

스코리아는 지역에 따라 조금씩 차이가 있으나 입자가 수 cm 정도의 조립질이 주를 이루며, 기공이 많고 가벼우며 색깔은 적갈색, 황갈색, 흑색 및 암회색을 띤다. 주성분은  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 함량이 75%에 달하며(이와 서, 1996; 조, 1999; 윤, 1991; 현, 1999), 유기불순물의 함량이 비교적 적게 나타나는 안정된 화학조성을 갖는다. 주요광물은 사장석(Plagioclase), 휘석(Pyroxene), 자철석(Hematite), 감람석(Olivine) 및 비결정질의 유리질 등으로 알려져 있으며(조, 1999; 윤, 1991; 현, 1999), 제주스코리아는 투휘석(diopside)으로서  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 의 조성을 갖는다.

스코리아의 물리적 특성을 보면, 내화도는  $1120\sim 1210^\circ\text{C}$  이고, 흡수율은  $17.7\sim 32.5\%$ 로 높은 흡수율을 보인다. 마모율은 조직의 치밀, 강약, 균질, 기공의 과다 등 여러가지 요인에 기인하는 것으로  $47.25\sim 67.22\%$ 로 일반 자갈이나 모래보다 높다. 단위 용적당 중량은  $0.65\sim 0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 의 범위로, 스코리아의 기공내의 수분함유량에 기인하는 절대 건조 비중은  $1.31\sim 1.90$ 의 범위를 보이며, 표면 건조비중은  $1.85\sim 2.45$ 보다 작다(윤, 1991; 현, 1999).

현재 scoria의 흡착능을 이용한 연구가 진행되고 있는데, 조(1999)의 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 현(1999)의 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속 제거에 관한 연구, 류 등(2003)의 광촉매를 이용한 humic acid의 광분해에 대한 연구 등이 있다.

#### 4. 광촉매 이론

##### 1) 광촉매 종류

###### (1) $\text{TiO}_2$ 의 물리·화학적 특성

광촉매 중에서  $\text{TiO}_2$ 에 의한 광촉매적 반응이 상업적으로 큰 관심을 모으고 있는데 이는  $\text{TiO}_2$ 가 가격이 싸며, 물에 녹지 않고 광학적, 생물학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있고(설 등, 1995), 또 강력한 산화력을 지니고 있으며 Quantum



Efficiency 가 높기 때문이다.

일반적으로 TiO<sub>2</sub> 결정에는 anatase, rutile, brookite의 세가지 종류가 있으며(김 등, 1993), 결정종류에 따라 촉매효과가 다르며, 일반적으로 입자경이 작고, 표면적이 큰 것이 효과가 크다. TiO<sub>2</sub> 그룹의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The comparison of a physical properties on TiO<sub>2</sub> group  
(Purifics Environmental Technologis Inc., 1997)

	Rutile	Anatase	Brookie
Form. Wt.	79.89	79.89	79.89
Z	2	4	8
Crystal	Tetagonal	Tetragonal	Orthorhombic
PointGroup	4/mmm	4/mmm	mmm
SpaceGroup	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
UnitCell			
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)	4.5845	3.7842	5.447
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Vol(x10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> )	62.07	136.25	257.38
MolarVol(m <sup>3</sup> )	18.693	20.156	19.337
Density(g/cm <sup>3</sup> )	4.2743	3.895	4.123

\* Z : 배위수, PiontGroup : 점군, SpaceGroup : 공간군  
 m : 반사대칭면(거울면), P : 단순입방, I : 체심입방  
 a, b, c : 축반사면, d : 다이아몬드반사면, n : 대각선 반사면  
 \* UnitCell의 a, b, c는 x, y, z 축의 길이

## (2) WO<sub>3</sub> 의 물리·화학적 특성

산화텅스텐(VI) WO<sub>3</sub>는 금속 텅스텐을 산소속에서 충분히 가열하거나, 텅스텐산염 수용액에 산을 가하여 얻어지는 침전을 가열하여 만들어지는 레몬황색 결정 가루이다. 가열하면 등색, 녹으면 초록색이 된다.

사방결정계이며 비틀린 산화레늄구조(AB<sub>3</sub>형)를 가지며 텅스텐을 중심으로 하여 산소원자 6개를 꼭지점으로 하는 정8면체형으로서 결합길이 W-O는 1.86~1.91 Å이며, 녹는점이 1473℃, 끓는점이 약 1750℃이다.

공기 속에서 안정하나, 수소와 반응하여 W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 등을 거쳐 다시 WO<sub>3</sub>, W로 된다. 물에 조금 녹아서 황색, 염소와는 반응하여 산화염화물로 되나, 브롬·요오드와는 반응하지 않는다. 산에 녹지 않고, 알칼리 수용액, 암모니아수에 녹으며, 사기의 착색(노랑)에 쓰인다(김 등, 1993).

## 2) 광촉매 반응

반도체가 가지고 있는 밴드갭(band gap) 이상의 에너지에 해당하는 파장의 빛으로 반도체를 여기시키면, 반도체 내부에 전자와 홀이 생성된다. 이 전자와 홀을 표면으로 이동하여 흡착물질과 반응시키면 산화환원반응이 일어나게 되며, 이것을 광촉매 반응이라 일컫는다(Bahnemann 등, 1991).

일반적으로 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에서 TiO<sub>2</sub> 밴드갭은 약 3eV로써 파장으로는 약 400nm이 되며, 이에 따라 400nm 이하 영역의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다.

산화티타늄의 특징은 여기 전자가 갖는 환원력보다도 홀이 갖고 있는 매우 강력한 산화력에 있다. 홀의 위치에너지를 전위로 표시하면 수소기준전위로 약 +3V이다. 물의 산화전위가 약 1.2V인 점을 감안하면 매우 높은 산화력을 갖고 있음을 알 수 있다. 또한 400nm의 광자(photon)가 가지고 있는 에너지는 30,000℃ 이상의 열에너지와 상응한다. 즉 산화티타늄에 빛을 쬐이면 표면이 30,000℃ 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태라 볼 수 있다. 이 같은 고온에서 모든 물질은 바로 산화되어 버린다. 유기화합물의 경우 이산화탄소와 물로 분해된다. 광촉매 반응은 이런 반응을 상온에서 달성하는 것과 같다. 따라서, 산화티타늄을 이용한 광촉매 반응은 산화티타늄이 광여기 되었을 때, 강력한 산화력을 갖는 OH 라디칼이 되거나 혹은 물과 산소로 된

다고 생각되어지고 있다(Sclafani 등, 1990).

일반적으로 TiO<sub>2</sub> 표면에서의 반응 메카니즘을 짧게 요약하면(권, 1999)

첫째, Band Gap에 해당하는 빛에 의하여 TiO<sub>2</sub> 표면의 전자가 여기되어 전자-홀 쌍이 생성된다.

둘째, 생성된 전자-홀들이 표면에 존재하는 Trap을 이용하여 Space-Charge Separation을 형성한다.

셋째, Conduction Band의 전자나 Valence Band에 존재하는 홀이 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 Elecrolyte와 Oxidtion/Reduction(Redox, 산화/환원) 반응을 일으켜 최종 생성물을 형성시킨다.

넷째, 최종 생성물을 TiO<sub>2</sub>로부터 이탈되며 표면은 초기상태로 되돌아간다.

빛에 의하여 유도되어 생성된 전자와 홀은 Lifetime이 매우 짧아서 재결합되기 용이하다. 따라서 Lifetime 동안에만 전자는 환원반응에, 홀은 산화반응에 쓰일 수 있다(권, 1999).

광촉매로 이용되는 TiO<sub>2</sub>는 루틸(rutile)과 아나타제(anatse)의 2가지 결정구조를 가지고 있다. 아나타제가 루틸형 보다 약간 더 큰 bandgab 에너지를 가지나(각각 3.23eV, 3.02eV) 광촉매 효율은 아나타제가 루틸형보다 더 좋다. 루틸 표면에서는 빠르게 전자와 홀이 재결합 반응( $h^+_{vb} + e^-_{cb} \rightarrow \text{heat}$ )을 하게된다. 그렇기 때문에 OH radical을 생성해야 될 전자와 홀이 아나타제의 구조보다 적어지게 되고 광분해 효율은 낮아지게 된다(김, 2001).

불균일 촉매의 활성은 표면적에 비례하는 것이 보통이지만 광촉매 활성은 비표면적에 큰 영향을 받지 않는 것으로 보고 되고 있다. 또 다른 한편 두 가지의 구조가 섞여 있는 TiO<sub>2</sub>가 높은 활성을 보여준다는 연구 결과도 발표되고 있다(최, 1995; 김, 2001).

광촉매 반응에서 WO<sub>3</sub>는 안전하고 어느 정도의 촉매효과를 나타내지만 특정물질에 대해서만 광촉매로서 효율이 좋고 그외에는 효율이 TiO<sub>2</sub> 만큼 좋지 않아 사용할 수 있는 영역이 매우 제한되어 있다. 그러나 WO<sub>3</sub>는 band gap(2.8 eV)이 작아서 TiO<sub>2</sub>보다 장파장의 광을 흡수할 수 있기 때문에 태양광을 이용하는 광분해는 유리하다고 보고하였다(Okamoto 등, 1985).

오염물 분해 능력을 극대화 하려면 Photocatalyst의 분해 효율이 크게 증대된 물질

을 사용하던지 아니면 가장 보편적인 물질을 사용하여 최대 효과를 볼 수 있는 촉매를 개발하면 된다. 전자의 방법 중의 한 가지는 오염물을 제거하는 반응이 Valence Band에 존재하는 홀에 의한 산화 반응이므로 이 반응을 가능하면 지속적으로 이용하면 된다. 그러므로 전자와 홀의 재결합을 저지하여 홀들을 오랜 시간 자유롭게 이용하는 방법을 모색하면 된다. 그 중 한 가지 방법이 금속과 금속 산화물 같은 것을 Photocatalyst 표면 위에 담지시키는 것이다. Fig. 3에서처럼(권, 1999) Conduction Band의 전자가 홀과 재결합되기 전에 금속 또는 금속 산화물의 에너지 Level로 떨어져 전자가 순간적이지만 Trap되어져 어느 정도의 시간적 지연이 이루어지므로 그 순간 Valence Band의 홀은 반응에 직접 참여하는 것이 가능하다.

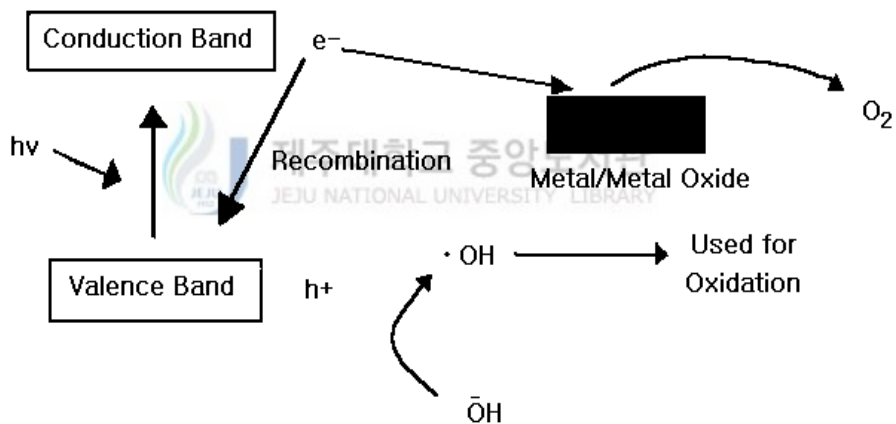


Fig. 3. Photocatalyst Mechanism of supported metal/metal oxide.

## 5. 광분해 반응의 영향인자

### 1) 오염물질 초기농도

많은 organic compounds의 oxidation potential이  $TiO_2$ 의 가전자대 위에 있으므로

홀에 의한 유기물의 직접 산화가 가능하다. 그러나 대부분의 실험결과 유기물을 분해하기 위해서는 OH radical이 필요함이 밝혀졌다. TiO<sub>2</sub>의 광촉매 반응에서 중요한 단계는 보통 OH radical이 형성되는 단계로 알려져 있다. 물에 분산된 TiO<sub>2</sub>에는 H<sub>2</sub>O가 흡착되어 그대로 있거나 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>로 분리된다. 흡착된 H<sub>2</sub>O나 OH<sup>-</sup>가 홀과 반응하여 OH radical을 형성한다. OH radical이 흡착상태로 반응하는지 표면을 떠나서 free radical로서 반응하는지 잘 알려져 있지는 않지만 두 경우 모두 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 따르는 것으로 보고 되고 있으며, 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(정 등, 1997).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{(1 + K C_0)} \quad (6)$$

[k<sub>r</sub> : 반응속도 상수, K : 평형흡착 상수, C<sub>0</sub> : 초기농도]

만일 초기농도인 C<sub>0</sub>가 낮은 경우에는 r = k<sub>r</sub>KC 로 나타낼 수 있다. 여기에서 k<sub>r</sub>K=k 라 놓으면 식(6)은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (7)$$

식(7)에서 t=0 일 때 C=C<sub>0</sub>로 된다면 식(8)과 같고 이들 식들로부터 반응속도(r)은 식(9)로 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (8)$$

$$r = \frac{k_r K C}{(1 + K C_0)} \quad (9)$$

위 식에서 반응물의 초기 농도인 C<sub>0</sub>가 감소할수록 반응속도는 증가함을 알 수 있다. C<sub>0</sub> ≤ 20 mg/L일 때 1차 반응식에 따른다.

## 2) 광촉매 농도

광촉매 농도와 반응속도와의 관계는 촉매의 농도가 증가하면 속도도 증가하는 추세를 보이거나, 일정농도에 도달하면 반응속도의 증가에 한계를 나타내는 것이 일반적인 현상이다. 이는 반응의 참여가 빛의 촉매입자에의 충돌에서부터 시작되어 빛의 세기 및 반응물의 농도와 기타 반응활성인자들이 반응속도에 정으로 작용하는 반면, 촉매농도의 증가는 결국 빛의 산란과 흡수에 의해 그 효과가 저감되기 때문이다(Ollis 등, 1991)

니트로페놀의 광분해에 있어서  $\text{TiO}_2$  첨가량이 2 g/L 이상에서는 반응속도의 변화가 거의 없다고 보고 되었다(이 등 1998).

그리고 Li 등(2002)의 humic acid의 광분해에 있어서  $\text{TiO}_2$  첨가량을 1~4g/L까지 증가시켰을 때 humic acid의 분해효율이 증가한다고 보고하고 있으며, 김(2001)의 광산화 과정에서 humic acid의 연구에 의하면  $\text{TiO}_2$  첨가량을 0~200ppm까지 증가시켰을 때 50ppm 이상의 농도에서는 일정한 경향을 나타냈다고 보고하고 있다.



## 3) UV 파장

자외선의 광에너지는 극히 높지만 인공적인 광원으로서 얻어지는 자외선량은 대상 물질인 오염물질농도에 비해 상대적으로 적고, 단독으로 이용하려면 에너지 효과가 떨어진다.

광에너지(E)는 식(10)로 표현된다.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

여기에서, h : 플랑크 상수( $3.9883 \times 10^{-13} \text{mol/kJ}\cdot\text{s}$ )

c : 광속( $2.9979 \times 10^8 \text{m/s}$ )

$\lambda$ : 파장(nm)

식 (10)로부터 광에너지는 파장이 짧을수록 강한 것을 알 수 있다.

자외선의 파장 영역에 대해서는 국제조명위원회(CIE) 및 국제전기표준회의(IEC)에 의해 규정되어 있으며, 이에 따르면 자외선의 파장 범위는 100~400nm이다(山西 健之 등, 1996).

Fig. 4는 자외선을 포함한 스펙트럼을 도시한 것이다. 보는 바와 같이 자외선은 파장이 280 nm 이하인 경우 UVC, 315 nm 이상이면 UVA라하고 그 중간부분을 UVB라 한다(현, 1996), (김, 1997). 대표적인 수은램프에서 방출되는 자외선은 365 nm, 253 nm, 184.9 nm이고, 각각 파장의 에너지는 3.4 eV(327.7 mol/kJ), 4.9 eV(471.5 mol/kJ), 6.7 eV(647 mol/kJ)이다(山西 健之 등, 1996).

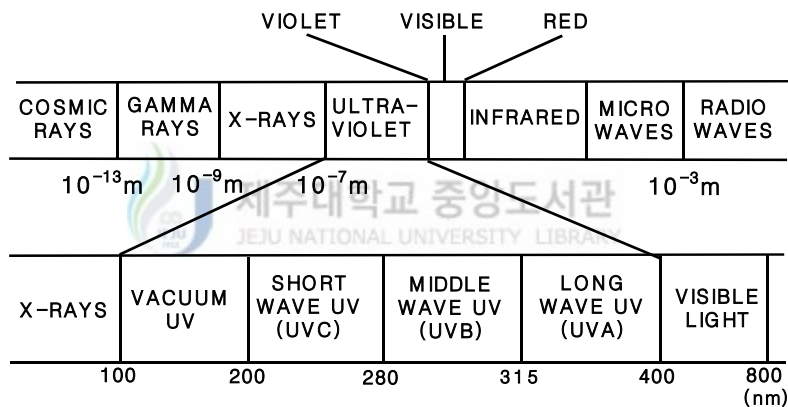
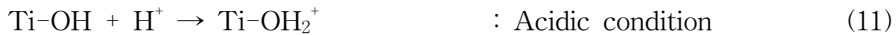


Fig. 4 UV Spectrum.

광촉매로 사용되는 반도체는 띠틈 에너지 이상의 빛이 조사되는 경우 어느 정도까지는 파장에 반비례하는 활성을 보이나, 그 이상에서의 활성은 파장에 무관하게 된다. 중요한 것은 반응물 자체가 빛을 흡수하여 광화학적 반응을 일으켜서는 안 된다는 것이다. 따라서 적절한 파장의 빛이 조사되어야 한다(山西 健之 등, 1996; 김, 1997).

#### 4) pH

광촉매의 광분해에서 사용되는  $\text{TiO}_2$  광촉매는 수용액의 pH에 따라 촉매의 표면이 많은 영향을 받는다. 일반적으로  $\text{TiO}_2$ 는 수용액의 pH가 5.6~6.6 사이에 있을 때 전기적인 극성을 띠지 않는 PZC(point of zero charge : 영전하점 또는 등전점)가 관찰된다. 산성에서는  $\text{TiO}_2$  표면이 양전하가 되고 염기성에서는 음전하가 된다. 따라서 이를 기준으로 용액의 pH가 낮은 산성영역이 되면 촉매 표면에  $\text{H}^+$  이온이 흡착되고 ( $\text{TiO}_2\text{-H}^+$ ) 염기성 영역이 되면  $\text{OH}^-$  이온이 표면에 흡착되어 ( $\text{TiO}_2\text{-OH}^-$ ) 음극의 성질을 띠게 된다(Dionasiou 등, 2000).



이처럼 용액의 pH는 수용액 내에 분산되어 있는  $\text{TiO}_2$  광촉매의 표면에서 일어나는 반응의 방향뿐만 아니라 흡착 및 탈착 성질을 변하게 만들어 유기물의 산화반응에 필요한 OH radical의 생성 속도에 영향을 주게 되므로 결론적으로 전체 반응속도에 영향을 미치게 된다(김 등, 2001).

#### 5) 공존물질

일반적으로 수중에는 분해·제거하고자 하는 유기물 이외에도 중금속, 무기이온 물질 또는 다른 유기물들이 공존하고 있으며 따라서 이들이 목적하는 유기물의 분해반응에 미치는 영향에 대한 연구도 수행되고 있다.

Bekbolet 등(1998)의 자연수중의 색도물질의 광분해 연구에서  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 의 이온이 반응을 감소시킨다고 보고하였으며, Zhu Hua 등(1995)의 Monocrotophos의 광분해 연구에서  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ 이온이 반응 속도를 감소시키고  $\text{Cu}^{2+}$ 이온은 광촉매 산화를 촉진한다고 보고하고 있다. Chen(1999) 등의 클로로페놀의 광촉매 산화 연구에서  $\text{Mg}^{2+}$ 이온이 광촉매 산화를 증가시킨다고 보고하고 있다.



### III. 실험 재료 및 방법

#### 1. 실험 재료

본 연구의 분해대상물질인 humic acid는 INC사(DJC-ICN-198763)로부터 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 원수는 humic acid 1 g을 0.1N-NaOH 20 mL에 녹인 후 초순수를 가하여 1000 mg/L의 표준용액을 만들어 이를 20 mg/L로 희석하여 0.1N 황산 또는 0.1N 수산화나트륨을 이용하여 pH를  $7\pm 0.2$ 로 조정하여 사용하였다.

Scoria는 적당히 분쇄하여 체분석을 행하여 425~600  $\mu\text{m}$ 인 것을 지지체로 이용하였으며, 졸 용액을 만들 때 사용된 광촉매는 분말상의  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{WO}_3$ 을 이용하였는데 이용된  $\text{TiO}_2$ (anatase, Degussa P-25)는 입자의 평균직경은 3.3  $\mu\text{m}$ 이며 BET 표면적은 4.7  $\text{m}^2/\text{g}$ 이며,  $\text{WO}_3$ (Fluka)는 순도 99.9%이고 W-O 결합길이가 약 1.88 Å이고 연두색을 띤다.

Scoria에 광촉매를 코팅은 Fig. 5와 같이 비커에  $\text{TiO}_2$  및  $\text{WO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (Junsei, Japan)을 혼합하여 졸 용액을 만들고, 이것을 scoria에 5~6회 도포하여 scoria에 코팅된  $\text{TiO}_2$  및  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  광촉매를 만들었다. 그리고 광촉매는  $\text{TiO}_2$  100%,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  광촉매는 중량비로 3/7(30%/70%), 5/5(50%/50%), 7/3(70%/30%)로 코팅하여 실험하였다. 코팅된 광촉매를 산세척한 후 건조시켜 이것을 실험에 이용하였으며,  $\text{TiO}_2$ 의 코팅률은 약  $6\pm 0.2\text{w/w}\%$ 이고,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 의 코팅률은 약  $18\pm 2\text{w/w}\%$ 였다.

Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9은 스코리아에 광촉매를 코팅한 것을 주사전자현미경(SEM)으로 조사하여 나타낸 것이다. Fig. 6은  $\text{TiO}_2$ , Fig. 7은  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ , Fig. 8은  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=5/5$ , Fig. 9은  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$ 을 나타낸 것이다. SEM 사진에 의해 스코리아 표면에 광촉매가 코팅되어 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 10은 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR)을 측정하여 나타낸 것이다. 각 촉매에 대해 피크가  $1100\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타났으며 흡수는 각 촉매에 따라 다르게 나타났는데 이것은  $\text{WO}_3$ 가  $\text{TiO}_2$  표면에 담지된 정도가 다르기 때문으로 사료되어진다.

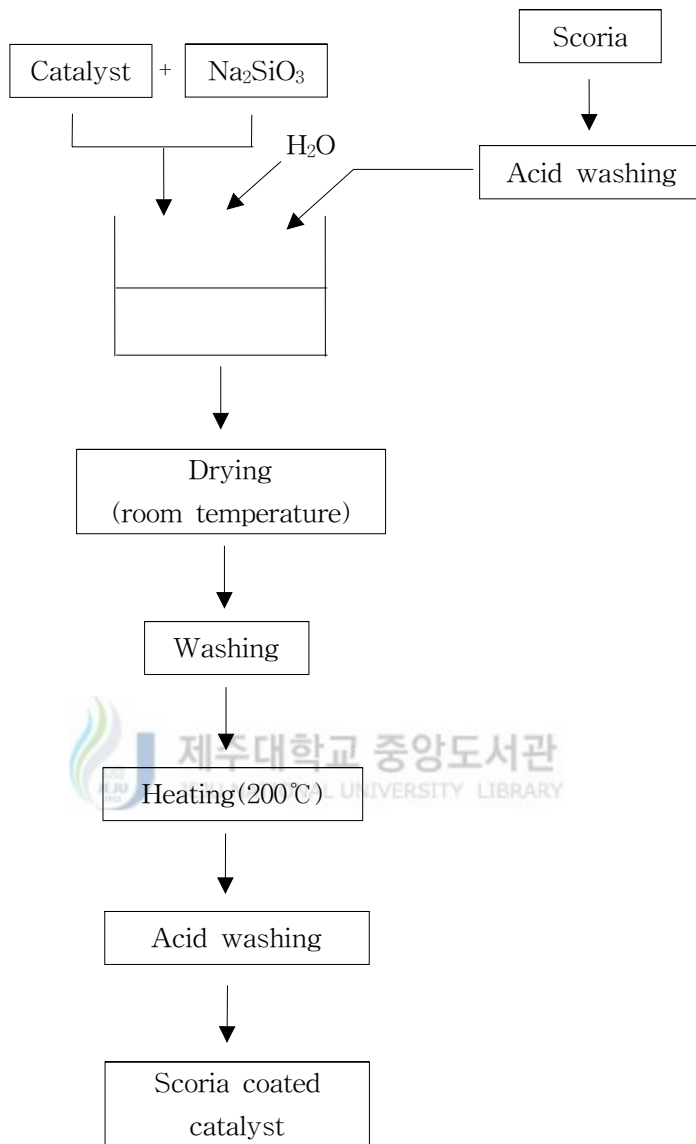


Fig. 5. Method of scoria coated catalyst.

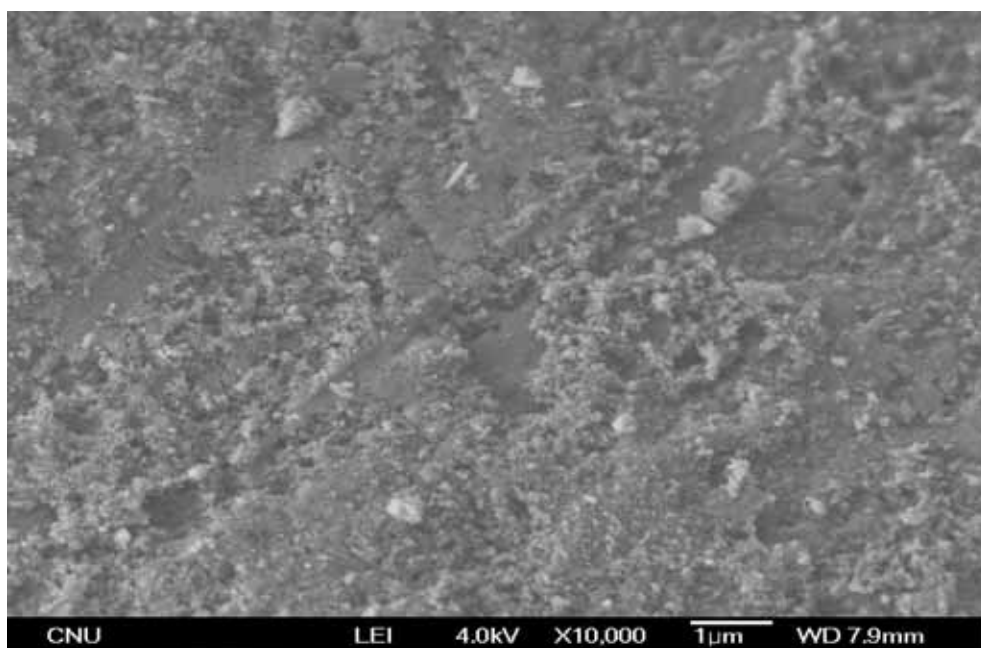


Fig. 6. SEM pictures of catalyst( $\text{TiO}_2$ ).

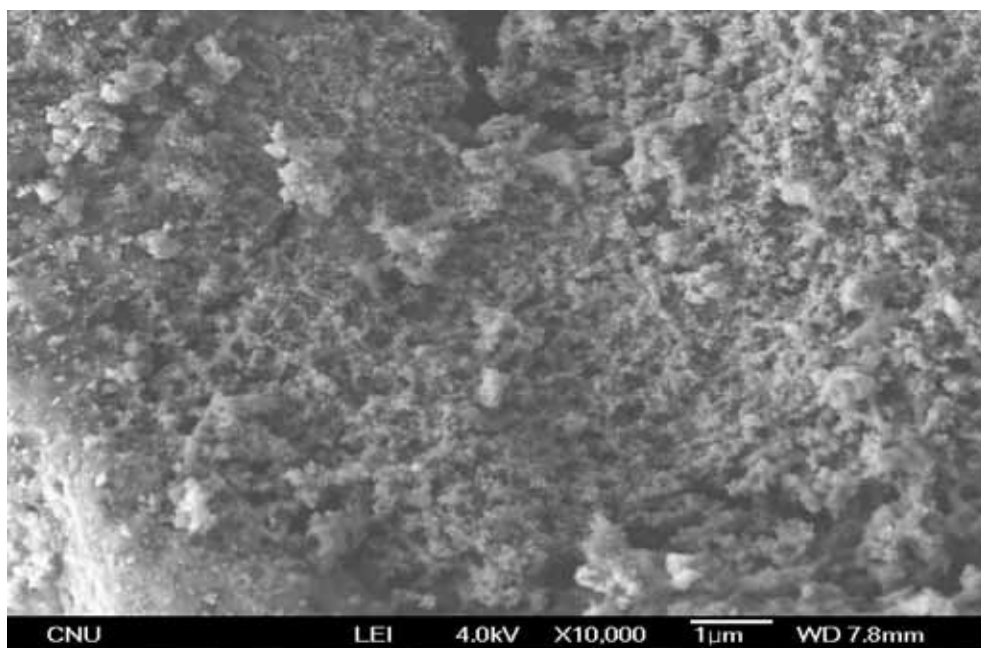


Fig. 7. SEM pictures of catalyst( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ ).

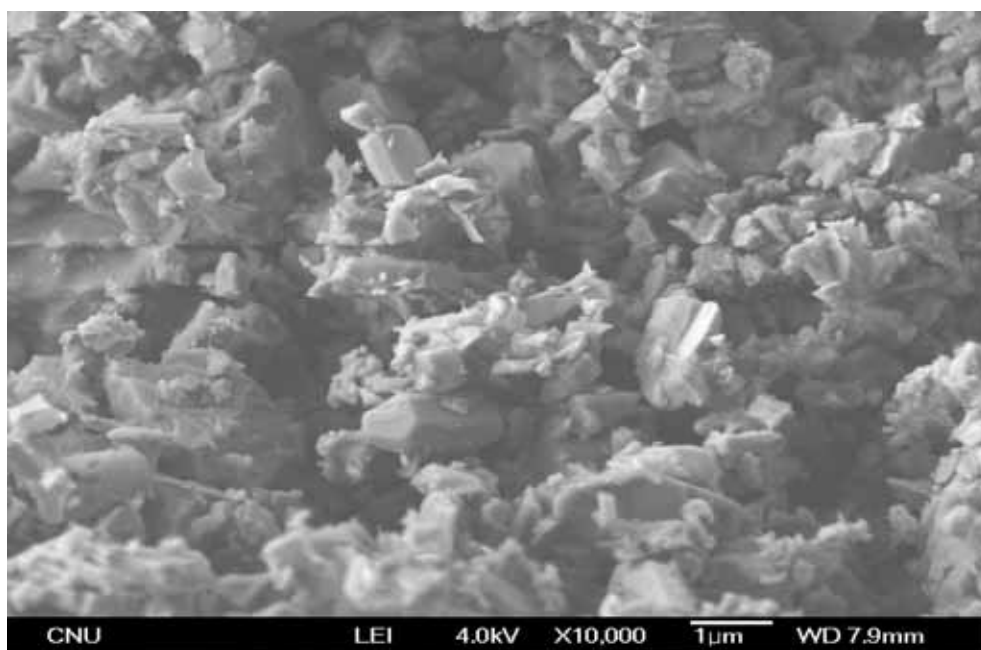


Fig. 8. SEM pictures of catalyst(WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=5/5).

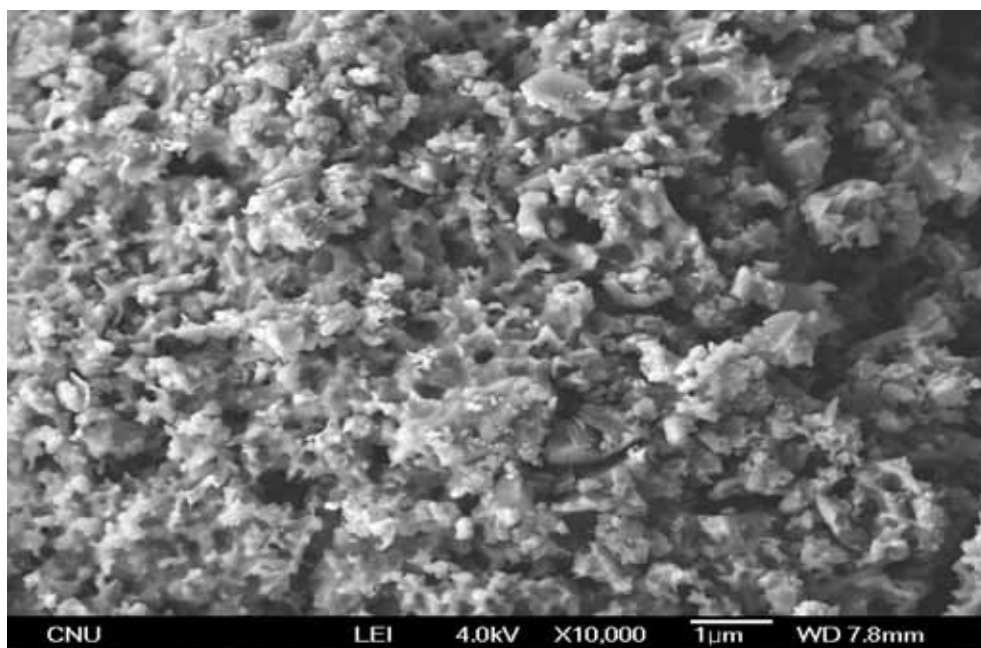


Fig. 9. SEM pictures of catalyst(WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3).

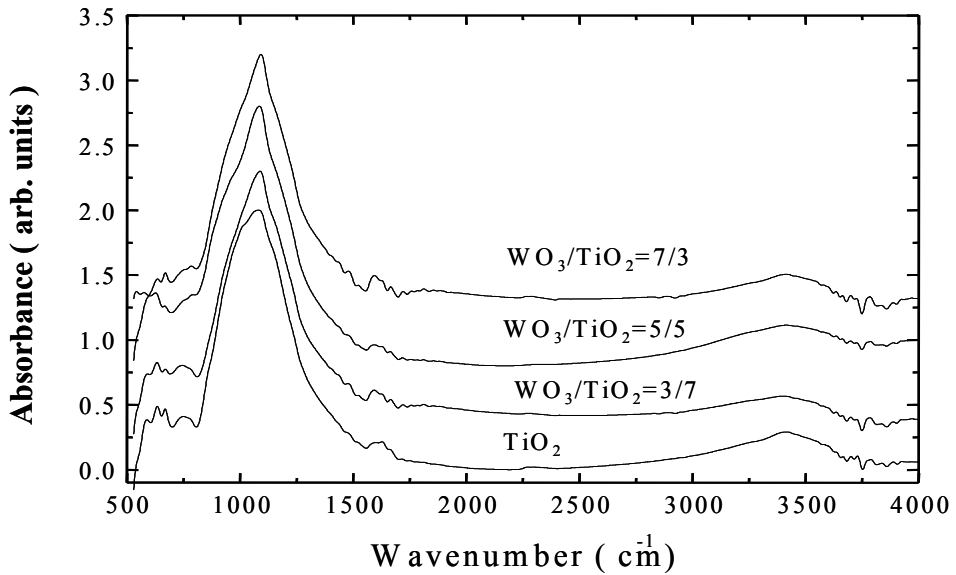
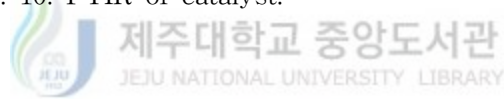


Fig. 10. FTIR of catalyst.



## 2. 실험장치 및 방법

### 1) 실험장치

본 연구에 사용된 반응장치를 Fig. 11에 나타냈다. 용량 3 L의 원형 회분식 반응기이며 반응액 용량은 1 L로 하였다. 광원이 외부로 방출 또는 유입되는 것을 방지하기 위하여 반응기에 은박지로 둘러싸고 반응기 외부에 water-jacket를 설치해 일정한 온도(22±2°C)를 유지시켰다. UV lamp의 주파장은 254 nm이고 세기는 40 W(13800 μW/cm²)를 사용하였으며, UV lamp의 오염을 차단하면서 동시에 원하는 자외선 파장을 적절히 투과시키고자 석영관에 lamp를 넣어 반응기 중앙부에 장착하였다. 촉매가 잘 혼합되도록 lamp 양쪽에서 paddle을 해주었다. 또한 전원의 전압을 일정하게 유지시키기 위해 정압기(AVR, model DCR-1000)를 이용하였다.

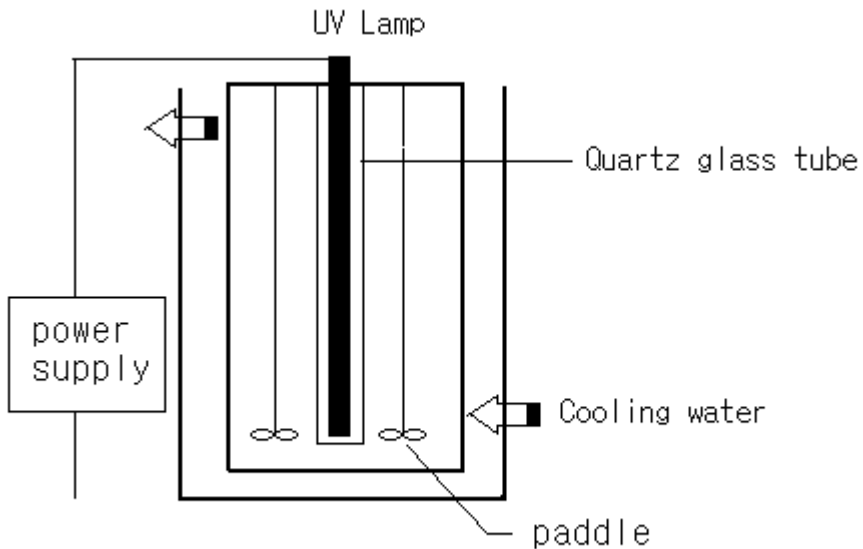


Fig. 11. Apparatus of photoreactor system.

## 2) 실험방법



반응기에 분석시료 humic acid 20 ppm 1 L를 넣고 pH를  $7 \pm 0.2$ 로 조절한다. 그런 후에 반응영향인자( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , pH)을 조절한 후 광촉매를 넣어 UV를 조사시켜 실험하였다. UV조사시간은 180분으로 하였으며, 분석시료는 30분 간격으로 12 mL씩 채취하여  $0.45 \mu\text{m}$  syringe filter로 여과 후 분광광도계 (UV/Vis Spectrophotometer)로 254 nm 파장에서 측정하였다. 구체적인 실험조건은 Table 2와 같다.

pH 조절은 0.1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 0.1N- $\text{NaOH}$ 로 하였으며, pH 측정은 pH meter(model 710A)로 측정하였다.

Table 2. Experimental condition

Items	Conditions	
HA concentration	20 ppm	
Photocatalyst	TiO <sub>2</sub>	
	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> = 3/7
		WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> = 5/5
		WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> = 7/3
Concentration	2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15 g/L	
pH	4±0.2, 7±0.2, 10±0.2	
UV intensity	40 W	
Ca <sup>2+</sup> concentration	0, 20, 40, 60, 80 mg/L	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> concentration	0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM	



## IV. 결과 및 고찰

### 1. 광촉매량에 따른 humic acid 분해효율

광촉매 반응에 있어서 광촉매 농도가 반응에 미치는 영향의 결과를 Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15에 나타냈다. Fig. 12은  $\text{TiO}_2$ , Fig. 13은  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ , Fig. 14는  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=5/5$ , Fig. 15는  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$ 을 나타낸 것이다.

UV 조사시간 180분 동안 그림에서 보듯이 촉매종류에 따라 차이가 있지만 광촉매량이 증가할수록 분해효율이 증가하였고 광촉매 농도가 10 g/L이상에서 일정한 경향을 나타내었지만, 경제적인 측면에서는 광촉매 농도가 2.5 g/L인 것이 효율적이다.

이러한 연구결과는 강 등(1995)의 이산화티타늄 광촉매분해에서 광촉매농도 0, 50, 100, 200, 300 ppm에서 200 ppm이상에서 일정한 경향을 나타내었으며, 김(2001)의 연구에서 광촉매농도 0, 20, 50, 200, 500, 2000 ppm에서 50 ppm이상에서 일정한 경향을 관찰한 것과 일치한다.

광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량이 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 광촉매량 증가에 의해서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다(이 등, 1998). 즉 광촉매의 첨가량이 많아질수록 오염물질과의 접촉 면적이 어느 농도 이상이 되면 빛의 투과를 방해하여 광촉매 표면에서의 광촉매 반응을 방해하고 전자/홀, 활성site의 생성을 감소시켜 더 이상 효율이 높아지지 않는다.



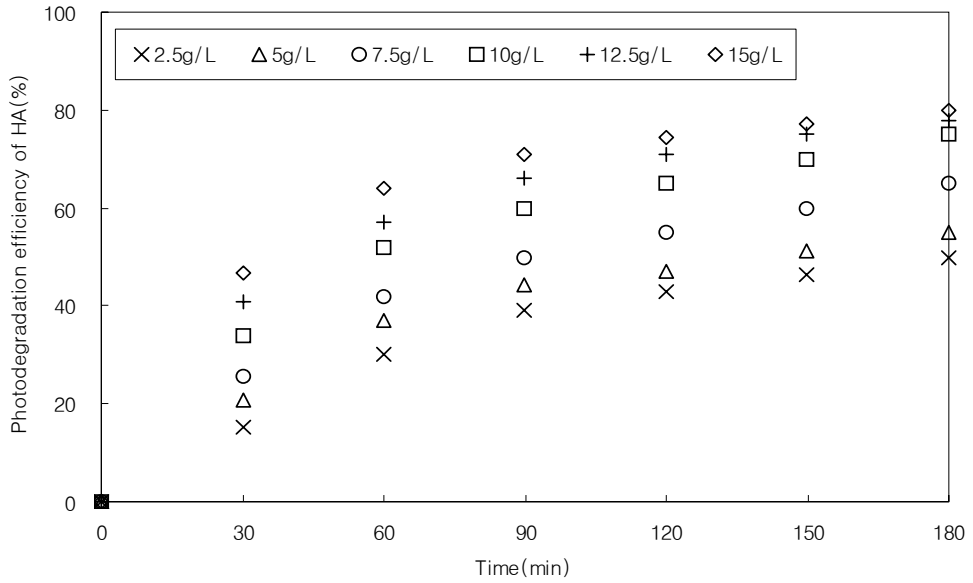


Fig. 12. Photodegradation efficiency of HA with TiO<sub>2</sub> dosage.

(Co=20 mg/L, pH 7±0.2)

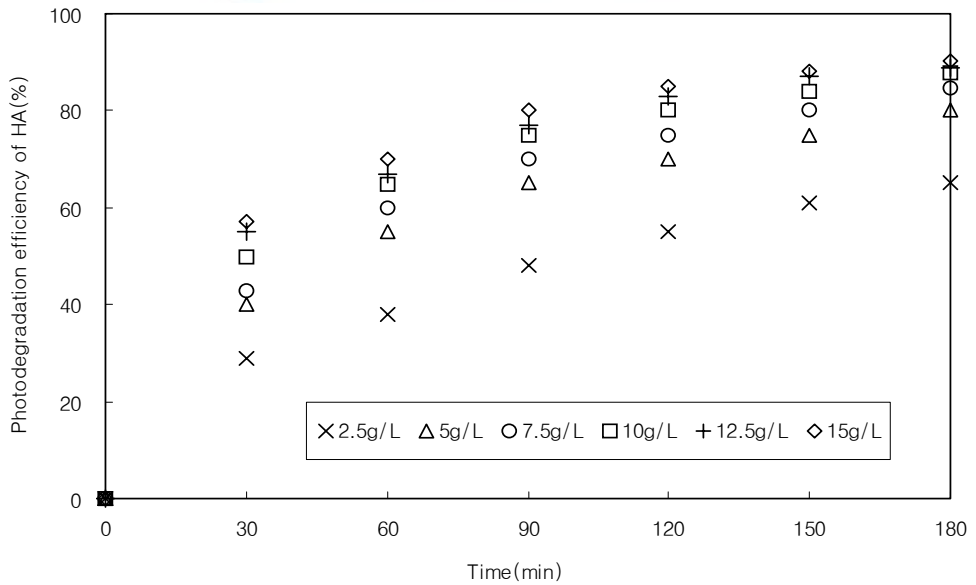
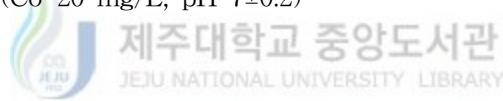


Fig. 13. Photodegradation efficiency of HA with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=3/7 dosage.

(Co=20 mg/L, pH 7±0.2)

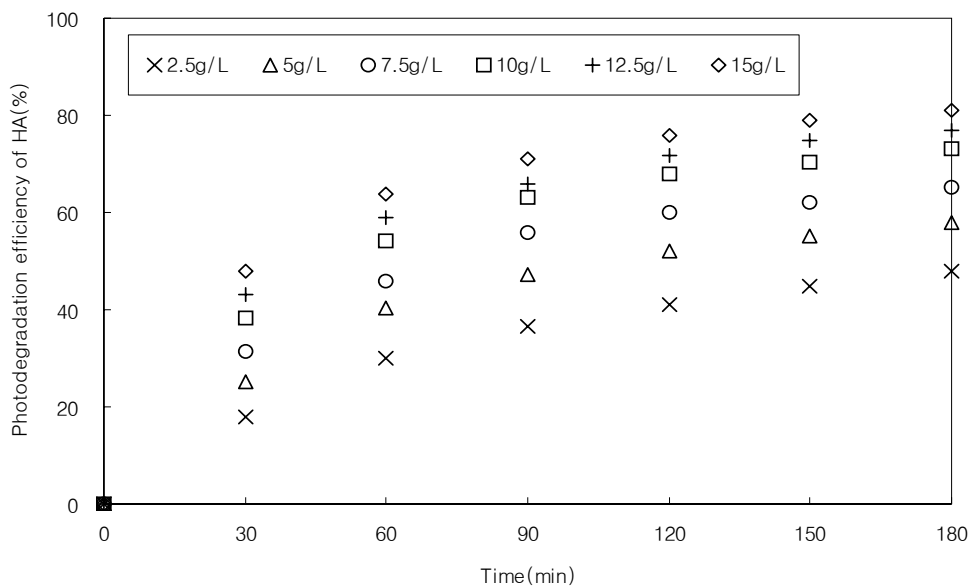


Fig. 14. Photodegradation efficiency of HA with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=5/5 dosage.

(Co=20 mg/L, pH 7±0.2)

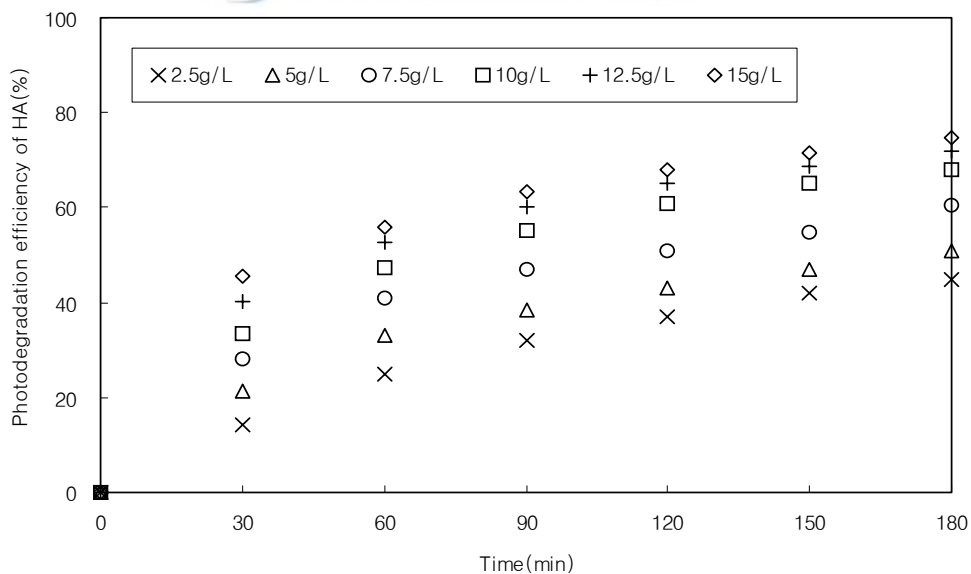
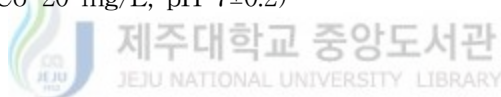


Fig. 15. Photodegradation efficiency of HA with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3 dosage.

(Co=20 mg/L, pH 7±0.2)

## 2. 광촉매 코팅 비율에 따른 humic acid 분해효율

촉매종류에 따른 humic acid의 분해특성을 촉매량에 따른 분해특성에서 경제적인 측면에서 효율이 좋았던 광촉매 농도 2.5 g/L을 가지고 나머지 촉매와 비교하여 Fig. 16과 Table 3에 나타냈다. Fig. 16과 Table 3에서 보듯이 반응시간이 180분일때 humic acid의 분해효율은  $\text{TiO}_2$ 는 50%,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ 은 65.3%,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=5/5$ 는 48.1%,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$ 은 44.9%을 나타내어  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2(3/7)$ 이 가장 우수하게 나타났다. 이러한 연구결과는 Kwon(2000)의 산화 반응에서  $\text{WO}_3$ 를 담지시킨  $\text{TiO}_2$ 의 광촉매 작용에 대한 연구에서  $\text{WO}_3$ 가  $\text{TiO}_2$ 에 대한 상대적 농도 3%mol 일때 활성이 최대가 된다고 하였는데 이는 광촉매 활성도가 촉박막(monolayer) 두께에서 최대가 된다고 추론하고 있으며 그 이상의 두께에서는 활성도가 급격히 감소한다고 하였다.

$\text{WO}_3$ 를 담지시키므로써 광분해 활성이 높아지는 것은 유기물이 광촉매에 의하여 산화되어 분해되는 반응에 있어서  $\text{TiO}_2$  광촉매의 촉매 효율은 표면에 담지되는 물질에 의하여 민감한 영향을 받는다.  $\text{WO}_3$ 가  $\text{TiO}_2$  표면에 담지되면, 빛에 의하여  $\text{TiO}_2$  표면이 여기될 때 Conduction Band에서 생성되는 전자를 외부계로 쉽게 전달할 수 있을 것이다.  $\text{TiO}_2$ 의 Conduction Band에서 생성되어 있는 전자는 물속에 녹아 있는  $\text{O}_2$ 로 쉽게 전달될 수 있다(권 1999). 담지된  $\text{WO}_3$ 가  $\text{TiO}_2$  표면의 전자를  $\text{O}_2$ 에 전달하여 주는 역할을 할 것으로 생각되어진다.

따라서 재결합 과정이 억제되고, Valence Band에 존재하는 홀이 산화 반응에 참여하는 기회가 증대되어 효율이 증대되어 지는 것으로 생각되어진다.

즉, 광촉매 산화 반응 과정에서  $\text{WO}_3$ 에 의해 전자의 Trap을 계속적으로 기대할 수 있기에 더 많은 홀들이 산화반응에 참여하여 반응에 큰 영향을 줄 수 있으므로  $\text{TiO}_2$  보다는  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 가 더 큰 활성을 보일 것이라고 예상할 수 있다(Wold 등, 1993).

또한 촉매활성은 흡착 성질과 관련이 있다.  $\text{WO}_3$ 는  $\text{TiO}_2$  자체보다도 산도가 약 15배 높아(Young 등 2000) 전자와 유기분자에 높은 친화력을 가진다(Lee 등, 1993), (Do 등, 1994). 그러므로  $\text{TiO}_2$  표면에 담지되면  $\text{TiO}_2$ 보다 더 산성을 띠는 것이다. 산도의 변화로 인해 potential 에너지의 level이 변화가 가능하여 그에 따른 흡착종들의 흡착속도, 양 등이 변하게 되어 효율이 증대된 것으로 생각되어진다. 이후 모든 실험

은 촉매  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$  2.5 g/L로 실험하였다.

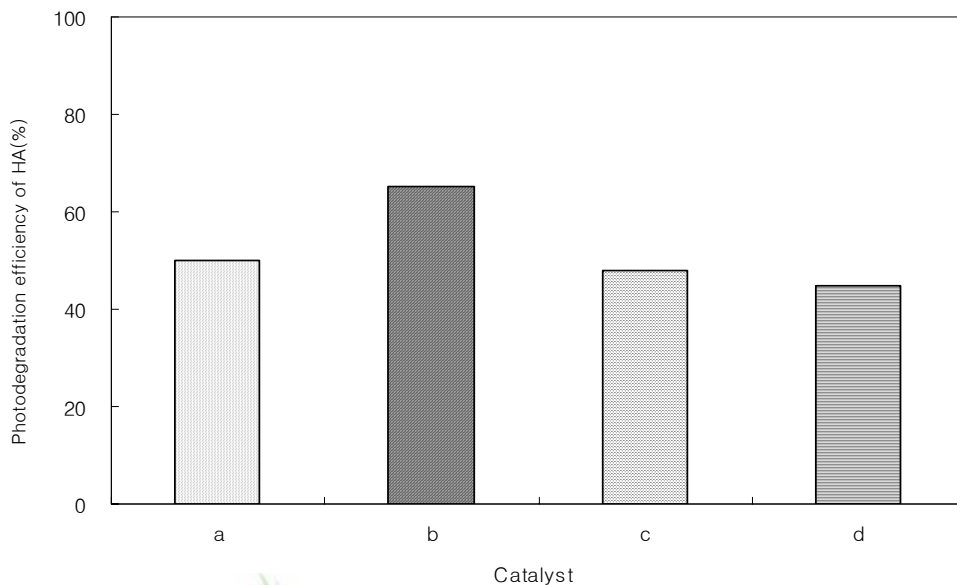


Fig. 16. Photodegradation efficiency of HA with catalyst.

(a :  $\text{TiO}_2$ , b :  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ , c :  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=5/5$ , d :  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$ )

(catalyst dosage=2.5 g/L,  $\text{Co}=20$  mg/L, pH  $7\pm 0.2$ , Reaction time : 180min)

Table 3. Photodegradation efficiency of HA with catalyst.(%)

(catalyst dosage=2.5 g/L,  $\text{Co}=20$  mg/L, pH  $7\pm 0.2$ )

Reaction Time (hr)	$\text{TiO}_2$	$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$		
		3/7	5/5	7/3
0	0	0	0	0
60	30.1	37.9	30.1	25.0
120	42.9	55.0	41.0	37.0
180	50	65.3	48.1	44.9
Relative photodegradation activity(180min)	1	1.3	0.962	0.898

### 3. $\text{Ca}^{2+}$ 와 $\text{HCO}_3^-$ 존재시 humic acid의 광촉매 분해에 미치는 영향

#### 1) $\text{Ca}^{2+}$ 존재시 humic acid의 광분해 영향

$\text{Ca}^{2+}$ 가 수중에 존재할 때 humic acid의 분해에 미치는 영향을 관찰한 결과를 Fig. 17, Table 4에 나타내었다.  $\text{Ca}^{2+}$  이온 첨가시 농도가 증가할수록 humic acid의 분해 효율이 증가하였다.  $\text{Ca}^{2+}$  농도가 80 mg/L일 때 반응시간 150분만에 대부분 분해되었다. Humic acid의 분해에서  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 첨가하지 않은 경우보다  $\text{Ca}^{2+}$ 을 첨가하였을 때 분해효율이 증대됨을 보여주고 있다. Table 4은  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=5/5$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$  촉매농도 2.5 g/L에서  $\text{Ca}^{2+}$  이온 첨가에 따른 분해효율을 나타낸 것으로  $\text{Ca}^{2+}$ 를 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우보다 분해효율이 높게 나타났다. 이러한 연구결과는 김 등(2000)의 벤토나이트에 대한 humic acid 흡착에 대한 연구에서 이온강도 0 M, 0.01 M, 0.1 M 농도에서 이온강도가 높을수록 분해가 잘 이루어진다는 연구결과, Li(2002) 등의 humic acid의 광분해시 이온강도의 영향에 대한 연구, Chen(1999) 등의 클로로페놀의 광분해시 마그네슘이온의 영향에 대한 연구와 일치하였다.

유기물의 표면 흡착은 정전기적인 인력, 흡착과 리간드 교환, 양이온다리, 표면에 수화된 양이온 존재시 물 결합, humic acid 분자의 전하를 띄지 않는 부분의 소수성 결합 등의 메커니즘으로 설명이 가능하다(김 등 2000). 이온강도에 따른 humic acid의 형태 변화는 이온 강도가 증가할수록 분자내의 전하 반발력이 감소하여 분해효율이 증대되는 것으로 생각된다. 또한 photo generated electron 과 hole의 증가, electron/hole 재결합을 억제하여 반응효율을 향상시켰을 것이라 사료된다.

Fig. 18는 광촉매  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2(3/7)$ 의 농도가 2.5 g/L일때  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 첨가하였을 때 humic acid의 광분해시 pH 변화를 나타냈다. Fig. 22에서 보면  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 첨가하면 원수의 pH보다 다소 낮아졌다가 분해가 진행되면서 pH가 6.3~6.9사이에 수렴함을 보이고 있다.  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 첨가함으로써 초기에 pH가 낮아지면서 산성상태에 가까워져 광촉매 의한 humic acid의 분해 반응에 영향을 미쳤을 것이라 생각되어진다.

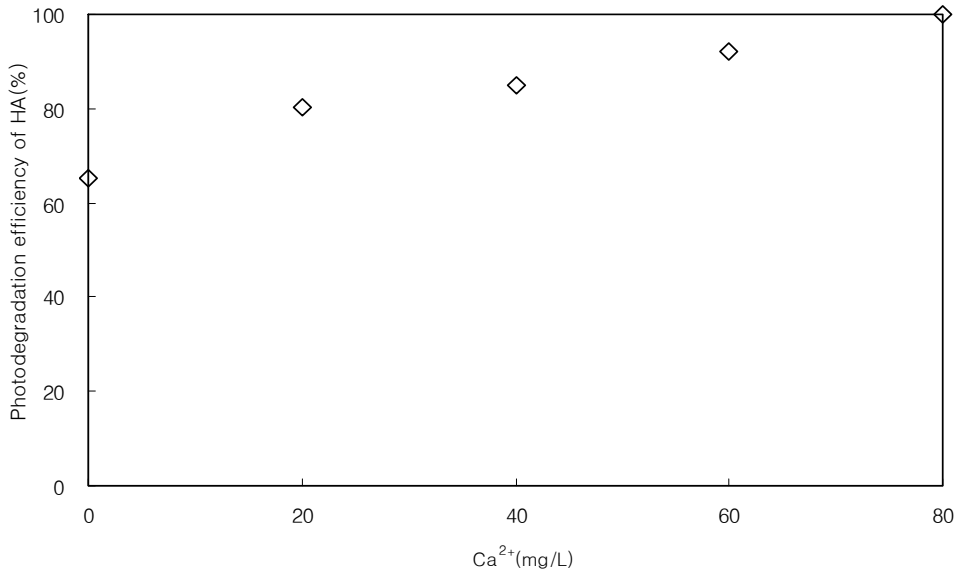


Fig. 17. Photodegradation efficiency of HA with  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$  dosage in different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration. (Catalyst dosage=2.5 g/L,  $\text{Co}=20$  mg/L, pH  $7\pm 0.2$ , Reaction time : 180min)

Table 4. Photodegradation efficiency of HA with addition of cation.(%)  
(catalyst dosage=2.5 g/L,  $\text{Co}=20$  mg/L, pH  $7\pm 0.2$ )

Items		$\text{TiO}_2$	$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$			
			3/7	5/5	7/3	
Reaction Time (min)	0	0	0	0	0	
	60	no-addition	30.1	37.86	30.1	25.0
		$\text{Ca}^{2+}$ 80mg/L	55.48	74.69	54.16	52.48
	120	no-addition	42.92	55.0	41.0	37.01
		$\text{Ca}^{2+}$ 80mg/L	75.81	95.0	75.8	70.37
	180	no-addition	49.95	65.3	48.1	44.94
$\text{Ca}^{2+}$ 80mg/L		85.04	100	85.0	80.24	

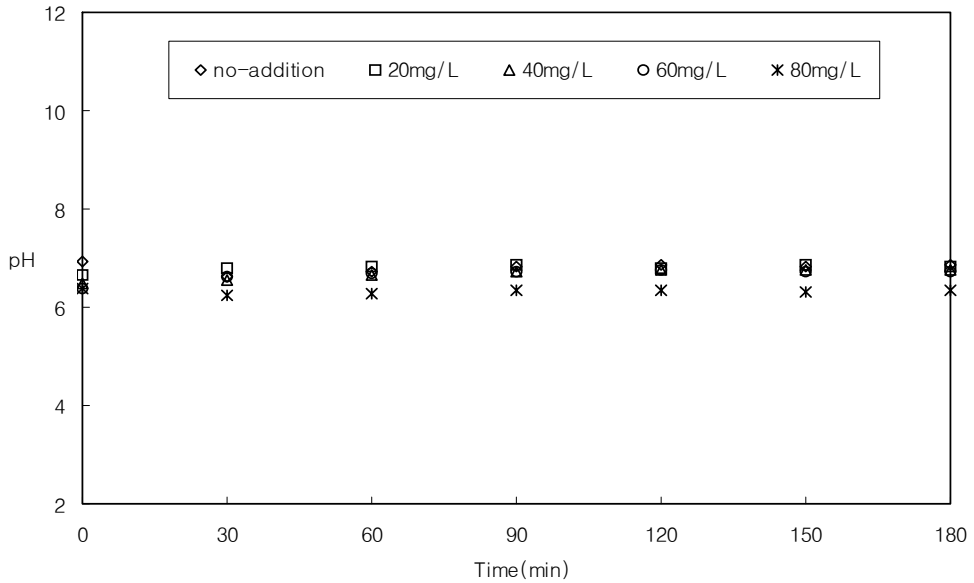
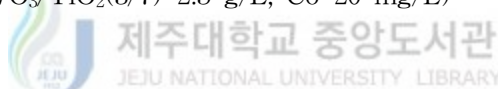


Fig. 18. Variation of pH in different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration.

( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2(3/7)=2.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{Co}=20 \text{ mg/L}$ )



## 2) $\text{HCO}_3^-$ 존재시 humic acid 광분해 영향

$\text{HCO}_3^-$ 가 수중에 존재할 때 humic acid의 분해에 미치는 영향을 관찰한 결과를 Fig. 19 알카리도는 수처리시 반응경로를 결정하는데 중요한 영향을 미치는 요인 중 하나이다.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  이온의 농도를 측정되는 알카리도는 OH radical scavenger로 알려져 있다.

Fig. 19에서 보듯이  $\text{HCO}_3^-$  이온 저농도일 때 보다 고농도일 때 분해효율이 낮아짐을 보여주고 있다. 이러한 연구결과는 김 등(2001)의 humic acid의 오존처리시 유기물 분해특성 및 부생성물의 변화 관찰연구에서  $\text{HCO}_3^-$  0 mg/L일 때 보다 100 mg/L일 때 TOC 분해율의 10%이상 감소함을 보였으며, Miray(1996)등의 humic acid이 광촉매 분해에 대한 연구에서  $\text{HCO}_3^-$  농도가 0 M, 0.1 M, 1 M로 증가할수록 반응율이 감소함을 나타낸 것과 일치하였다.

이것은 아래의 식과 같이  $\text{HCO}_3^-$  이온이 OH radical scavenger로 작용하기 때문으로 사료되어진다. 그리고  $\text{HCO}_3^-$  이온농도가 높을수록 분해효율이 낮아지는 경향을

보이고 있다.

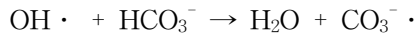
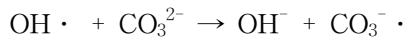


Fig. 20은 촉매  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2(3/7)$ 의 농도가 2.5g/L일때  $\text{HCO}_3^-$  이온을 첨가하였을때 pH 변화를 나타낸 것이다. Fig. 20에서 보듯이  $\text{HCO}_3^-$  이온을 첨가하면 원수의 pH보다 높아졌다가 분해가 진행되면서 pH가 감소하면서 pH 6.8~8.5사이에 수렴하려는 경향을 나타내고 있다.

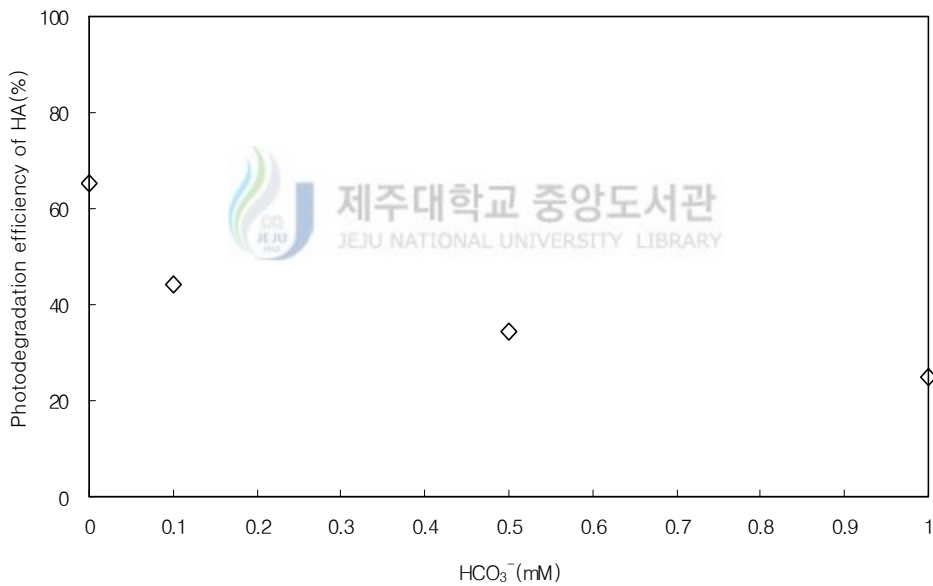


Fig. 19. Photodegradation efficiency of HA with  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$  dosage in different  $\text{HCO}_3^-$  concentration. (Catalyst dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH  $7 \pm 0.2$ , Reaction time : 180min)



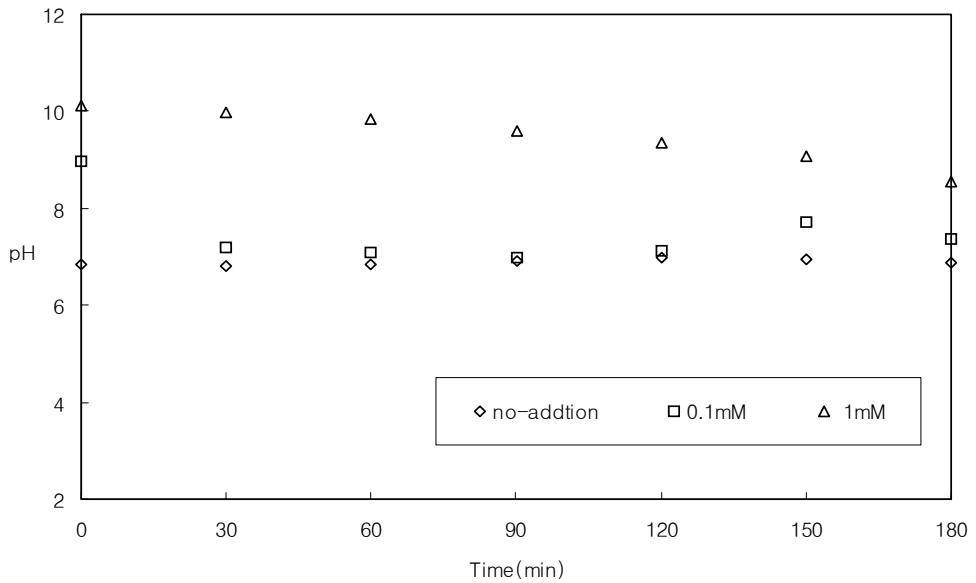
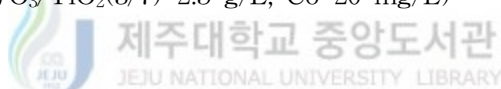


Fig. 20. Variation of pH in different  $\text{HCO}_3^-$  concentration.

( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2(3/7)=2.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{Co}=20 \text{ mg/L}$ )



### 3) $\text{Ca}^{2+}$ 와 $\text{HCO}_3^-$ 의 공존시 상호영향 비교

Fig. 21에서 보듯이  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{HCO}_3^-$ 이온이 공존시 분해효율은  $\text{Ca}^{2+}$ 이온이 단독존재시 보다 효율이 감소하였지만  $\text{HCO}_3^-$ 이온이 단독 존재시 보다 효율이 증대하는 것을 보여주고 있다.

$\text{HCO}_3^-$ 이온이 단독존재시보다  $\text{Ca}^{2+}$ 이온과 공존시 humic acid의 분해효율이 증가하는 것은  $\text{Ca}^{2+}$ 이온이  $\text{HCO}_3^-$ 이온의 OH radical scavenger의 작용을 억제하여 분해효율이 증가하는 것으로 생각되어 지고,  $\text{Ca}^{2+}$ 이온이 단독존재시보다  $\text{HCO}_3^-$ 이온이 공존시 분해효율이 감소하는 것은  $\text{HCO}_3^-$ 이온이  $\text{Ca}^{2+}$ 이온의 역할을 방해하여 분해효율을 감소시키는 것으로 생각되어진다.

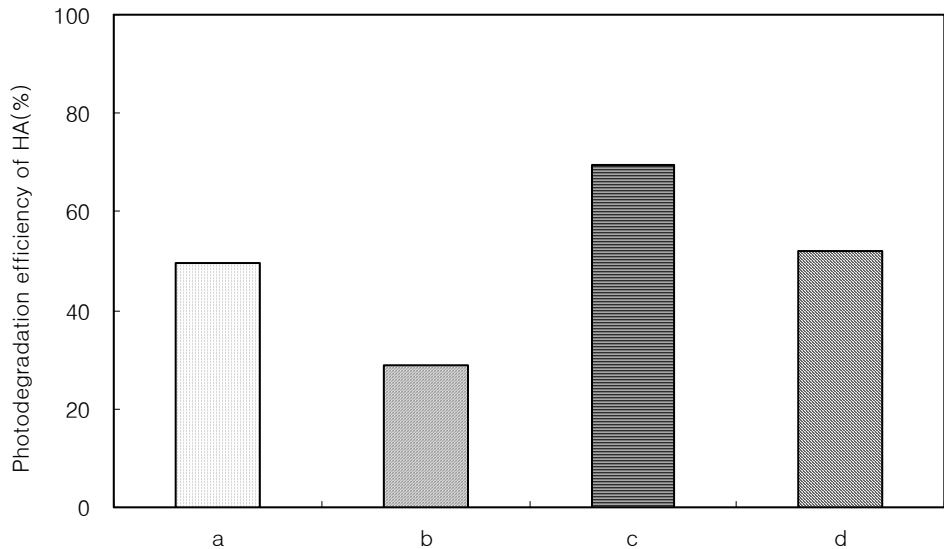


Fig. 21. Photodegradation efficiency of HA with  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$  dosage in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$ . (Catalyst dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH  $7\pm 0.2$ , Reaction time :180min)  
 (a :  $\text{Ca}^{2+}$ 20 mg/L +  $\text{HCO}_3^-$  0.1 mM, b :  $\text{Ca}^{2+}$ 20 mg/L +  $\text{HCO}_3^-$  1 mM, c :  $\text{Ca}^{2+}$ 80 mg/L +  $\text{HCO}_3^-$  0.1 mM, d :  $\text{Ca}^{2+}$ 80 mg/L +  $\text{HCO}_3^-$  1 mM)

#### 4. 초기 pH에 따른 humic acid의 광분해특성

초기 pH에 따른 분해효율을 관찰한 결과를 Fig. 22에 나타내었다. Fig. 22에서 보듯이 초기 pH가 산성영역인 pH 4에서가 염기성 영역인 pH 10에서보다 분해효율이 높았다. 이러한 연구결과는 김 등(1999)의 UV-TiO<sub>2</sub>계 촉매를 사용한 유해화학폐수처리에 관한 연구에서 pH 4로 유지시켰을 때 COD<sub>Mn</sub> 감소가 제일 양호하였다고 나타났으며 Li 등(2002)의 humic acid 광분해시 이온강도 영향에 대한 연구, 김 등(2000)의 휴믹산 흡착시 이온강도와 pH의 영향에 대한 연구, 남 등(2001)의 humic acid와 중금속 동시분해에 대한 연구와 일치하였다.

Humic acid는 pH 변화에 따라 전하를 띄게 되는데 humic acid에 포함되어 있는 carboxyl group의 pH 4.5이상에서 이온화된 형태가 주로 존재하게 되고 pH 3~4에서도 약한 음전하를 띄게 되며 높은 pH에서도 humic acid 내에 존재하는 더 많은 카르복실기가 해리되어 음전하가 강해지게 된다(김 등, 2000).

TiO<sub>2</sub>는 PZC가 5.6~6.6인데 PZC 이하에서는 표면이 TiO<sub>2</sub>-H<sup>+</sup>가 되어 TiO<sub>2</sub>와 humic acid 분자 사이의 정전기적 인력이 증가하여 흡착이 잘 이루어지고 PZC 이상에서는 TiO<sub>2</sub> 표면이 TiO<sub>2</sub>-OH가 되어 TiO<sub>2</sub>와 humic acid 분자 사이에 반발력으로 인해 흡착이 잘 이루어지지 않는 것으로 사료된다.

pH가 낮을수록 분해속도가 빨라지는 이유는 Conduction band의 전자가 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide radical(O<sub>2</sub><sup>-</sup>·)이 H<sup>+</sup>와 결합하여 OH radical를 형성시키는 반응 과정에서 H<sup>+</sup>농도가 높을수록 결과적으로 OH radical 생성량이 많아져서 분해속도가 상승한 것으로 사료된다(강 등, 1995)

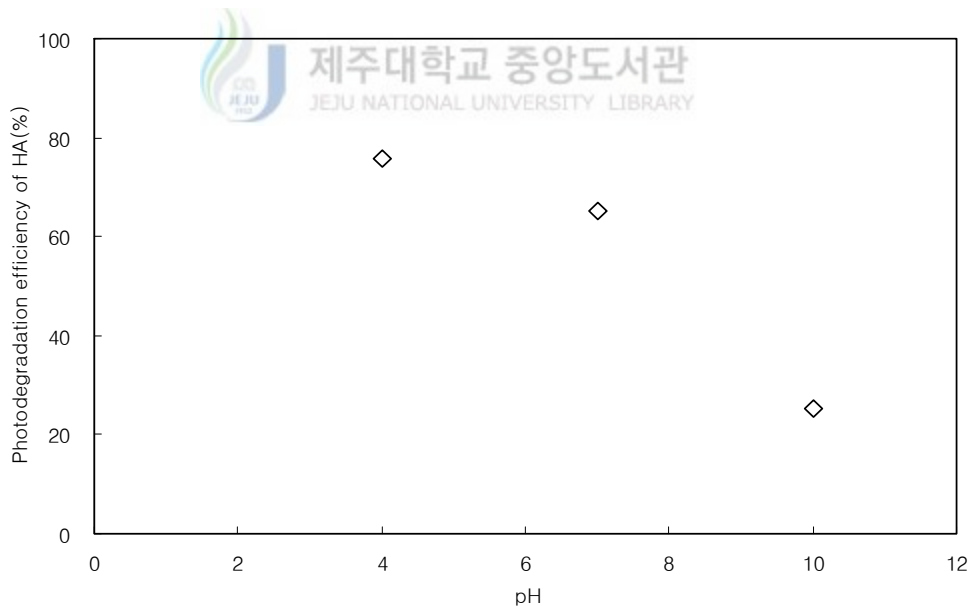


Fig. 22. Photodegradation efficiency of HA in different pH. (WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3 dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH 7±0.2, Reaction time : 180min)

Fig. 23은 초기 pH(4, 7, 10)을 고정시킨 후 180분 동안 광촉매 농도  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2(3/7)$  2.5 g/L에서 humic acid을 분해할 때 pH의 변화를 나타낸 것이다.

Fig 23에서 보듯이 시간이 경과함에 따라 pH 4에서는 pH가 증가하는 경향을 나타내었고 pH 10에서는 감소하는 경향을 나타냈으며, pH 7은 거의 변화없이 일정하게 유지하는 경향을 보이고 있어 humic acid가 분해가 진행되는 동안 pH가 5.4~7.4에 수렴하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 조사시간 30분까지는 pH가 급격히 변화하였다가 그 이후로는 아주 작은 변화를 보이면서 중성을 유지하려는 경향을 나타내고 있다.

이것은 田中 등(1994)의 트리클로로테놀의 광분해에 미치는 pH의 영향 연구에서 초기 pH가 산성영역인 pH 3.6일때는 반응시간에 따라 증가하였으며, 염기성 영역인 pH 10.2 에서는 반응시간에 따라 감소하였다고 보고와 한국에너지 기술연구소(1996)의 태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발의 연구에서 PCE의 광분해에서 초기 pH가 9일때 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소한다는 연구결과와 일치한다.

초기 pH 4에서 분해가 진행되면서 pH가 증가하는 이유는 Conduction band의 전자가 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide radical( $\text{O}_2^- \cdot$ )이  $\text{H}^+$ 와 결합하여 OH radical을 형성시키는 반응 과정에서  $\text{H}^+$ 이온이 감소하게 되므로 pH가 증가하는 것으로 사료되어진다.

또한 초기 pH 10에서 분해가 진행되면서 pH가 감소하는 것은 촉매 표면에 흡착된 물분자가 촉매 표면에서 존재하는 정공과 반응하여  $\text{H}^+$  및 OH radical을 생성하는데 생성된 OH radical이 유기물질과 반응하여 감소하게 되어 상대적으로  $\text{H}^+$ 이온이 많아져서 pH가 감소하게 된 것이라 사료되어진다.

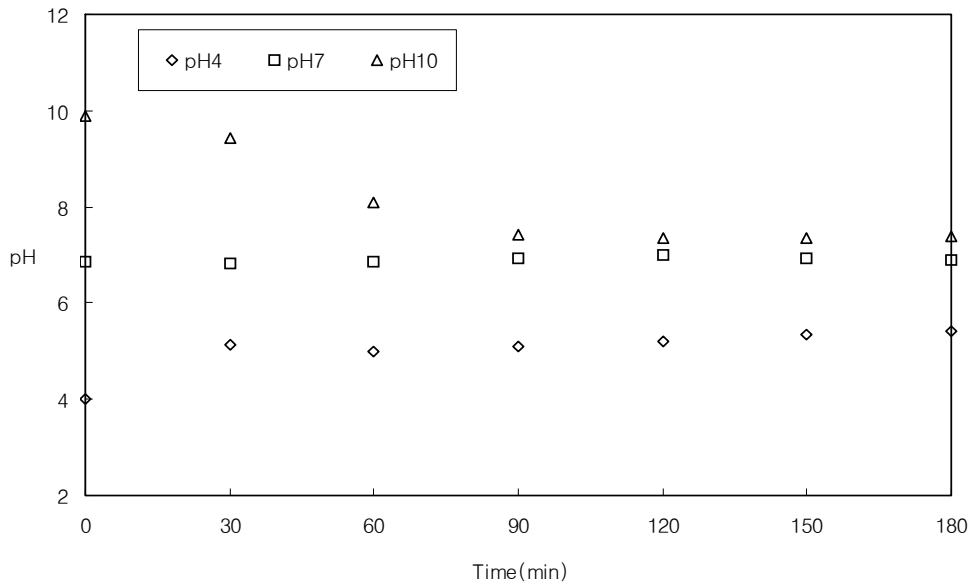
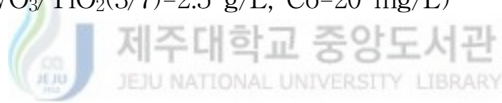


Fig. 23. Variation of pH with in different pH.

( $WO_3/TiO_2(3/7)=2.5$  g/L,  $Co=20$  mg/L)



## 5. Humic acid의 광촉매 분해시 광분해 속도

일반적으로  $TiO_2$  광촉매 분해반응은 1차 반응속도식과 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식을 따른다고 보고되고 있으며, 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (8)$$

Fig. 24는 광촉매  $TiO_2$ ,  $WO_3/TiO_2=3/7$ ,  $WO_3/TiO_2=5/5$ ,  $WO_3/TiO_2=7/3$ 에 대하여 각 광촉매량 2.5 g/L에 대한 반응속도를 나타낸 것이다. Fig. 24에 나타난 바와 같이 humic acid의 광분해는 1차 반응속도식을 따르고 있다.

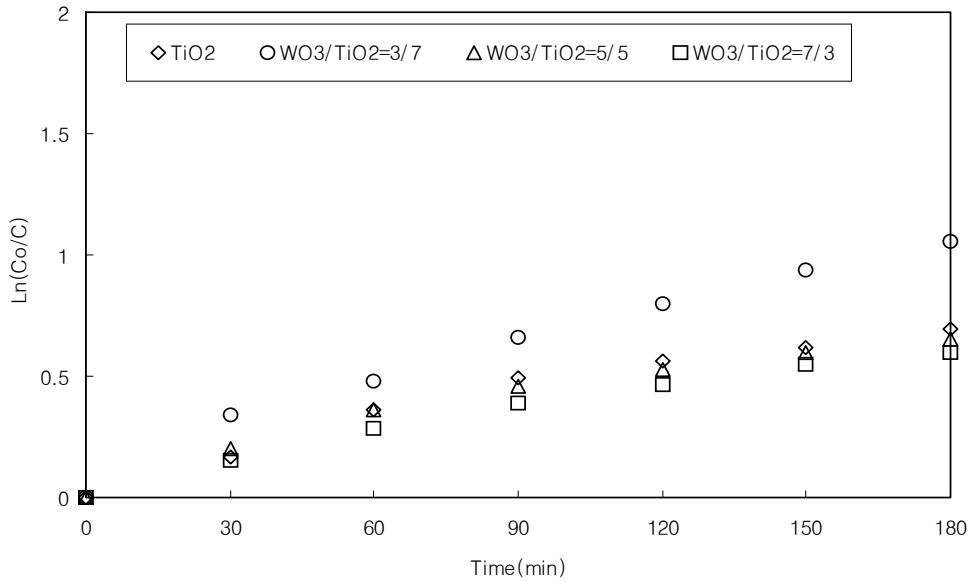
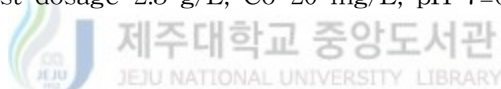


Fig. 24. First order kinetic plot of the Photodegradation of HA with catalyst.

(catalyst dosage=2.5 g/L, Co=20 mg/L, pH 7±0.2)



광촉매 TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=3/7, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=5/5, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3의 농도에 따른 humic acid를 광분해 할 때 광분해 속도상수를 Table 5에 나타냈다.

Table 5에서 보듯이 광촉매 농도가 증가할수록 광분해 속도상수가 증가함을 보였으며 경제적 효율 농도인 2.5 g/L에서 TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=3/7, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=5/5, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3의 광분해 속도상수는 각각 0.0038 min<sup>-1</sup>, 0.0056 min<sup>-1</sup>, 0.0035 min<sup>-1</sup>, 0.0033 min<sup>-1</sup>으로 나타나 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=3/7이 광분해 속도가 가장 빨랐다.

전체적으로 광분해 속도 상수는 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=3/7 > WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=5/5 ≥ TiO<sub>2</sub> > WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>=7/3 순으로 감소함을 알 수 있었다.

Table 5. Photodegradation rate constants and determination coefficients( $r^2$ ) calculated by first order kinetics in different conditions( $C_0=20$  mg/L, pH  $7\pm 0.2$ )

conditions	TiO <sub>2</sub>		WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>					
			3/7		5/5		7/3	
	k(min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k(min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k(min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	k(min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
2.5 g/L	0.0038	0.9454	0.0056	0.9717	0.0035	0.9433	0.0033	0.9709
5 g/L	0.0042	0.9233	0.0083	0.959	0.0046	0.9132	0.0037	0.9356
7.5 g/L	0.0055	0.9577	0.0098	0.9654	0.0055	0.9	0.0046	0.9257
10 g/L	0.0072	0.9523	0.0109	0.9557	0.0068	0.902	0.006	0.9303
12.5 g/L	0.0079	0.9288	0.0116	0.9499	0.0077	0.9044	0.0064	0.9071
15 g/L	0.0081	0.8814	0.0121	0.9385	0.0086	0.8979	0.0069	0.8938

Table 6와 Table 7은 humic acid 광분해 할 때 Ca<sup>2+</sup>이온과 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온 첨가시 광분해 속도 상수를 나타낸 것이다.

Table 6에서, Ca<sup>2+</sup> 이온 첨가 농도가 증가할수록 광분해 속도상수가 증가함을 보였는데 Ca<sup>2+</sup>이온 농도가 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L 일 때 광분해 속도상수는 각각 0.0087 min<sup>-1</sup>, 0.0102 min<sup>-1</sup>, 0.0136 min<sup>-1</sup>, 0.0376 min<sup>-1</sup> 으로 Ca<sup>2+</sup>이온을 첨가하지 않을 때에 비해 Ca<sup>2+</sup> 이온 첨가한 농도가 최고 농도인 80 mg/L의 광분해 속도가 6.7배 빨랐다.

Table 7에서, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 증가할수록 광분해 속도상수가 감소함을 알 수 있었는데 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM 일 때 광분해 속도상수는 각각 0.0034 min<sup>-1</sup>, 0.0024 min<sup>-1</sup>, 0.0015 min<sup>-1</sup> 이었으며, 0.1 mM > 0.5 mM > 1 mM 순으로 감소하였다. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가하지 않았을 때에 비해 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 첨가한 농도가 최고 농도인 1 mM의 광분해 속도가 3.7배 느렸다.

Table 6. Photodegradation rate constants and determination coefficients( $r^2$ ) calculated by first order kinetics in different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration. ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=2.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{Co}=20 \text{ mg/L}$ )

$\text{Ca}^{2+}$ concentration	$k(\text{min}^{-1})$	$r^2$
no-addition	0.0056	0.9717
20 mg/L	0.0087	0.9785
40 mg/L	0.0102	0.9794
60 mg/L	0.0136	0.9856
80 mg/L	0.0376	0.931

Table 7. Photodegradation rate constants and determination coefficients( $r^2$ ) calculated by first order kinetics in different  $\text{HCO}_3^-$  concentration. ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=2.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{Co}=20 \text{ mg/L}$ )

$\text{HCO}_3^-$ concentration	$k(\text{min}^{-1})$	$r^2$
no-addition	0.0056	0.9717
0.1 mM	0.0034	0.9879
0.5 mM	0.0024	0.9844
1 mM	0.0015	0.9813

초기 pH를 변화시켜 humic acid을 광분해 할때 광분해 속도상수를 Table 8에 나타냈다.

Table 8에 나타난 것과 같이 초기 pH 4, 7, 10의 광분해 속도 상수는 각각  $0.0075 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0056 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0016 \text{ min}^{-1}$  으로 나타나 광분해 속도는  $\text{pH } 4 > \text{pH } 7 > \text{pH } 10$  순으로 감소함을 알 수 있었고 pH 7에서 광분해 속도에 비해 pH 4의 광분해 속도는 1.34배 정도 빨랐고 pH 10의 광분해 속도는 pH 7에서 광분해 속도에 비해 3.5배 느렸다.



Table 8. Photodegradation rate constants and determination coefficients( $r^2$ ) calculated by first order kinetics in different pH.( $WO_3/TiO_2=2.5$  g/L,  $C_0=20$  mg/L)

condition	$k(\text{min}^{-1})$	$r^2$
pH 4	0.0075	0.9628
pH 7	0.0056	0.9717
pH 10	0.0016	0.977

## V. 결 론

광촉매 효율을 높이기 위해  $WO_3$ 를 첨가하여 제주에 산재해 있는 스크리아를 지지체로 하여  $TiO_2$  및  $WO_3/TiO_2$  광촉매를 이용하여 humic acid를 분해시킬 경우 반응 영향인자에 따른 분해효율을 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광촉매량에 따른 humic acid의 분해에서 광촉매  $TiO_2$ ,  $WO_3/TiO_2=3/7$ ,  $WO_3/TiO_2=5/5$ ,  $WO_3/TiO_2=7/3$ 는 10 g/L이상에 일정한 경향을 보였으나 경제적인 측면에서는 2.5 g/L가 가장 효율이 좋았다. 촉매량 2.5 g/L에서 각 촉매의 분해효율을 비교해본 결과  $WO_3/TiO_2=3/7$ 의 가장 좋았다. 이것은 표면에  $WO_3$ 를 담지시킨  $TiO_2$ 가 순수한  $TiO_2$ 보다 효율이 좋다는 것은  $WO_3$ 에 의해,  $TiO_2$ 의 전자 이동과 홀의 반응 참여 기회를 크게 하기 때문이다.

2. Humic acid의 분해시  $Ca^{2+}$ 를 첨가하였을 때가 첨가하지 않았을 때 보다 효율의 증대한 것은 이온강도가 증가하여 반발력을 감소하여 분해효율이 증대된 것이다.  $HCO_3^-$ 를 첨가시 분해효율이 감소하는 것은  $HCO_3^-$ 이온이 OH radical scavenger로 작용했기 때문이다. 또한  $Ca^{2+}$ 이  $HCO_3^-$ 이온과 공존시 분해효율이 감소하였고,  $HCO_3^-$ 이온이  $Ca^{2+}$ 와 공존시 분해효율이 증가하였다.

3. 초기 pH가 pH 4일 때가 pH 10일 때보다 분해효율이 높았다. 이것은 pH가  $TiO_2$ 의 PZC이하에서  $TiO_2$ 와 humic acid 분자 사이의 정전기적 인력이 증가하여 효율이 증대되는 것이다. 또 Conduction Band의 전자와 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide radical( $O_2^{\cdot-}$ )이  $H^+$ 와 결합하여 OH radical를 형성시키므로 효율이 증대되는 것이다.

4. Humic acid의 분해시 pH의 변화를 살펴보면 촉매 종류에 따른 humic acid의 분해시 pH는 거의 6.3~7사이를 유지하였으며,  $Ca^{2+}$  이온을 첨가하였을 때의 pH는 원수의 pH보다 다소 낮아졌다가 분해가 계속 진행되면서 pH 6.3~6.9을 수렴하는 경향을

나타내었으며,  $\text{HCO}_3^-$  이온을 첨가하였을 때는 원수보다 pH가 9~10까지 높아졌다가 분해가 계속 진행되면서 pH가 낮아지면서 pH 6.8~8.5에 수렴하는 경향을 보였다. 또한 초기 pH 변화에 따른 pH 변화 또한 분해가 진행되면서 pH 5.4~7.4에 수렴하려는 경향을 보였다. 따라서 humic acid가 분해가 진행되는 동안 pH는 중성을 유지하려는 경향을 나타내었다.

5. Humic acid 광분해시 광분해 속도는 광촉매 농도가 증가할수록 광분해 속도상수가 증가함을 보였으며 경제적 효율 농도인 2.5 g/L에서  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=5/5$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=7/3$ 의 광분해 속도상수는 각각  $0.0038 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0056 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0035 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.0033 \text{ min}^{-1}$ 으로 나타나  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2=3/7$ 이 광분해 속도가 가장 빨랐다



## VI. 참고 문헌

- 강준원 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 분해에 관한 연구, 대한환경공학회지 17(3), 283~294
- 권영태, 1999, 용액상과 기체상에서의  $TiO_2$  종들의 여러 현상과 광촉매 활성에 대한 기준제안, 인하대학교 석사학위논문
- 김계월, 이동석, 2001, PEROXONE(Ozone/Hydrogen Peroxide)공정에서의 부식산 분해 및 포름알데히드의 생성, 한국분석과학회 14(1), 80~87
- 김문찬, 이철규, 남기창, 1999, UV- $TiO_2$ 계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처리, 대한환경공학회 21(2), 297~304
- 김병희, 고광호, 손태훈, 1993, 성문이화학사전, 교육서관, 573~574
- 김수연, 1998, 수중 humic acid의 효율적 응집처리 방안과 잔류알루미늄 감소 방안에 관한 연구, 서울대학교 학위논문
- 김원석, 현재혁, 김수정, 김계남, 2000, 벤토나이트에 대한 휴믹산 흡착시 이온강도와 pH 영향, J. Korean solid wastes engineering society 14(4), 415~421
- 김종부, 2001, 광산화공정에서 부식질 분해에 관한 연구, 강원대학교 학위논문
- 김종부, 이동석, 2000, 화학적 산화법에 의한 부식산의 분해 처리기술에 관한 연구 (I), 한국분석과학회 13(2) 234~240
- 김주희, 1997, 광촉매 산화·환원반응을 이용한 유기오염물질과 중금속의 동시분해에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문
- 남은정, 조일형, 최종욱, 이민환, 이홍근, 2001,  $TiO_2$  광촉매를 이용한 humic acid와 중금속 동시 제거, 한국물환경학회 17(2), 179~190
- 류성필, 현경자, 오윤근, 2004, 광촉매를 이용한 humic acid 광분해시 공존물질이 광분해에 미치는 영향, 한국환경과학회 13(3), 279~288
- 박용환, 1996, 졸-겔법으로 제조한 광촉매  $TiO_2$  및  $TiO_2-SiO_2$  DCA 분해에 관한 연구, 연세대학교 학위논문
- 석상일, 안복엽, 서태수, 이동석, 2000,  $TiO_2$  졸-겔 코팅막에 의한 Humic acid의 광분

- 해(II), 대한환경공학회지 22(4), 765~773
- 설용건, 이태규, 1995, 광촉매에 의한 환경정화, 촉매, 11, 58~68
- 송근호, 1999, 부식산 분리에 대한 한외여과공정의 최적화와 영향인자 해석, 강원대학교 석사학위논문
- 신현상, 1996, 옥천계 토양에서 추출한 휴믹 물질의 구조 특성조사와 Eu(III) 및 Cm(III) 이온과의 착물 반응에 관한 연구, 한국과학기술원 학위논문
- 안복엽, 이동석, 신현상, 2000, 소양호에서 추출한 수중 부식질(AHS)의 오존처리에 대한 연구, 대한환경공학회지 22(3), 453~461
- 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군, 880
- 이대근, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998, TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의한 니트로페놀의 분해, 대한환경공학회지 20(11), 1599~1610
- 이동석, 2002, 수질계의 humic acid와 fulvic acid의 분리 및 특성, 한국분석과학회 15(1), 36~42
- 이동석, 정영립, 2000, 화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구(II), 한국분석과학회 13(2), 241~249
- 이민규, 서근학, 1996, 제주송이를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 한국환경과학회지, 5(2), 195~210
- 이석현, 2000, TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub> 고급산화법에 의한 humic acid의 분해, 대한토목학회, 189~195
- 전희동, 1994, TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 고도산화처리기술, 대한환경공학회 16, 809~818
- 정경수, 이호인, 1997, 광촉매반응과 그 응용, J. Korean Chemical Society, 41(12), 682~710
- 정연균, 1996, 광촉매 TiO<sub>2</sub>를 이용한 페놀의 산화처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문
- 정팔진, 이은주, 김민정, 조선영, 2004, 이산화탄소와 활성탄을 이용한 휴믹산 처리에 관한 연구, Journal of Korean Society on Water Quality, 20(1), 72~77
- 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 제주대학교 석사학위논문
- 최동진, 박중현, 박희경, 1998, Humic acid를 포함한 상수의 오존처리에 따른 Aldehyde류의 생성에 관한 연구, 대한환경공학회지 20(3), 385~396

- 최용환, 1995, 광촉매  $\text{TiO}_2$ 에 의한 삼염화에틸렌의 분해 연구, 서울대학교 석사학위논문
- 한국에너지기술연구소, 1996, 태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발, 과학기술처, pp 33
- 현경학, 1996, 광촉매 산화반응을 이용한 계면활성제 제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문
- 현성수, 1999, 제주 스크리아로부터 합성된 제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속 제거에 관한 연구, 제주대학교 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.
- 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触媒分解に及ぼすpH影響, 用水と廢水, 36(10), 883~888
- Bahnmann, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions, Environ. Sci. Tech. 25, 494~500
- Brian, R. E., Fiona, L. P. and Anthony, B. J., 1997, Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water, Wat. Res. 31, 1223~1226
- Bunsho Ohtani, Yoshimasa Ogawa, and Sei-ichi Nishimoto, 1997, Photocatalytic Activity of Amorphous, J. Phys. Chem. 101(19), 3746~3752
- Chen, J. N., U. C., Lu, M. C., 1999, Photocatalytic oxidation of chlorophenols in the presence of manganese ions, Wat. Sci. Technol. 39(10-11), 225~230
- Chen, P. H., Jeng, C. H., 1998, kinetics of photocatalytic oxidation of trace organic compounds over titanium dioxide, Environ. Int. 24(8), 871~879
- Christoph, K. S. and Fritz, H. F., 1995, Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen, Wat. Res. 22, 2346~2352
- Devitt, E. C., Ducellier, F., Cote, P. and Wiesner, M. R., 1998, Effect of natural organic matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membranes, Wat. Res. 32, 2563~2568
- Didier Robert, jarek Wiszniowski, Joanna Surmacz-Gorska, Korneliusz Miksch, Jean-Victor weber, 2002, Photocatalytic decomposition of humic acids on  $\text{TiO}_2$

- part I, J. photochemistry & photobiology A: chemistry 152, 267~273
- Dionasiou, D. D., Suidan, M. T., Bekou, E., Baudin, I., Laine, J. M., 2000, Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Appl. Catal. B* 26(3), 153~171
- Do, Y. R., Lee, W., Dwight, K., and Wold, A., 1994, The Effect of  $WO_3$  on the Photocatalytic Activity of  $TiO_2$ , *J. Solid State Chem.*, 108, 198
- Gary, C., and Joann, S., 1998, Effect of molecular size and charge on biofilm sorption of organic matter, *Wat. Res.*, 32, 1580~1592
- Hine, R. T. and Butsill, D. B., 1983, Gel permeation chromatography of humic acid Problems associated with sephadex gel, *Wat. Res.*, 18, 1461~1465
- Lechevallier, M. W., T. S., Cramper, A. K., 1984, *Appl. Env. Micro.*, 48, 918~923
- Lee, W., Do, Y. R., Dwight, K., and Wold, A., 1993, Enhancement of photocatalytic activity of titanium (IV) oxide with molybdenum (VI) oxide, *Mater. Res. Bull.*, 28, 1127
- Mallevalle, J., Mandfa, V., Baudin, I., Anselme, C. and Manem, J., 1993, Proc. World Congress III on Engineering and Environment, October, Beijing, China, 915~931
- Miray Bekbolet, Z. Boyacioglu, B. Ozkaraova, 1998, The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters, *Wat. Sci. Tech.* 38(6), 155~162
- Miray Bekbolet, Golhan Ozkosemen, 1996, A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model umic acid, *Wat. Sci. Tech.* 33(6), 189~194
- Okamoto, K. I., Yamamoto, Y., Tanaka, H., 1985, Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over  $TiO_2$  powder, *Bull. Chem. Soc. Japan.* 58, 2015~2033
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1991, Destruction of water contaminant, *Environ. Sci. Technol.* 25, 1523~1529.
- Paciolla, M. D., Davies, G. and Jansen, S. A., 1999, Generation of hydroxyl radicals

- from metal-loaded humic acids, Environ. Sci. Technol. 33, 1814~1818
- Santos, E. B. H. and Duarte, A. C., 1998, The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter, Wat. Res., 32(2), 597~6089
- Sclafani, A., Palmisano, L. and Kavi, E., 1990, Photocatalytic degradation of phenol by TiO<sub>2</sub> aqueous dispersion : rutile and anatase activity, New J. Chem. 14, 265~268
- T. Sakata, T. Kawai, 1981, Heterogeneous photocatalytic of hydrogen and methane from ethanol and water, Chem. Phys. Let., 80(2), 341~344
- Wan In Lee, T-M. Gao, K. Dwight, A. Wold, 1993, Effect of Silver on the photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, J. Solid. State Chem., 106, 288~294
- Wan In Lee, Y-M. Gao, K. Dwight, A. Wold, 1992, Preparation and characterization of Titanium(IV) oxide photocatalysts, Mat. Res. Bull, 27, 685~692
- Y-M. Gao, Wan In Lee, R. Trehan R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, 1999, Improvement of photocatalytic activity of titanium(IV) oxide by dispersion of Au on TiO<sub>2</sub>, Mat. Res. Bull., 26(12), 1247~1254
- Yoon, J., Cho, S., Cho, U., and Kim, S., 1998, Wat. Sci. Tech., 38, 209~214
- Young Tae Kwon, Kang Yong song, Wan In Lee, Guang Jin Choi, and Young Rag Do, 2000, Photocatalytic Behavior of WO<sub>3</sub>-Loaded TiO<sub>2</sub> in an Oxidation Reaction, Journal of Catalysis, 191, 192~199
- Youngmin Cho, Wonyong Choi, 2002, Visible light- induced reactions of humic acids on TiO<sub>2</sub>, J. Photochem. Photobio A: Chem. 148, 129~135
- X. Z. Li, C. M. Fan, Y. P. Sun, 2002, Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO<sub>2</sub> suspensions by increasing cation strength, Chem. 48, 453~460
- Zhu Hua, Zhang Manping, Xia Zongfeng, Gary K-C. Low, 1995, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos, 2681~2688



## 감사의 글

남보다 길게 생활한 대학원 생활이 이제 결실을 맺게 되었습니다. 대학원 생활동안 도움을 주신 많은 분들께 감사드립니다.

우선 본 논문이 완성되기까지 부족한 저를 격려와 조언을 아끼지 않으셨던 오윤근 교수님께 제일 먼저 감사드립니다. 그리고 바쁘신 와중에도 제 논문을 세심히 검토해주신 감상규 교수님, 이용두 교수님 감사드립니다.

그리고 대학원 생활동안 많은 가르침과 깊은 관심을 가져주신 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님 감사드립니다.

바쁜 와중에서 논문이 완성될 수 있도록 옆에서 도와준 성필오빠 고마워요!! 힘들때마다 전화하면 언제나 힘이 되어준 효정언니~!, 멀리 있지만 격려해준 성수오빠, 지용오빠 고마워요.

또 대학원 생활동안 조언을 아끼지 않았던 대경오빠, 기봉오빠, 진영오빠, 희경언니, 경호오빠, 이준호 과장님께 고마움을 전합니다. 대학원생활을 같이 하며 힘이 되어준 정화, 기석오빠, 이번 같이 결실을 맺는 유경, 현석오빠, 우석오빠, 후배들인 석민오빠, 미란, 경연에게도 고마움을 전합니다. 그리고 실험하는 동안 시끄러운데 참아준 환경 화학 실험실 후배 지웅, 영민, 상욱에게도 이 글을 빌어 고마움을 전합니다.

그리고 논문 쓰는 동안 짜증낼 때마다 묵묵히 받아주신 부모님, 동생 경미에게도 감사드립니다.

논문 쓴다고 바쁜 저를 챙겨주신 사무실 식구분들에게도 고마움을 전합니다. 바쁜 저를 연락 안한다고 구박하면서도 옆에서 힘이 되어준 친구들에게 감사하며 우정이 영원하길 바랍니다.

끝으로 나의 곁에서 함께해준 창조오빠 고마워요♥~!!

2004년이 가고 2005년을 맞이 하면서.....