

## 지방족 탄화수소의 할로겐 유도체 수용액의 광촉매-광분해

전 진 · 정확진 · 김해진 · 김삼혁\*  
동신대학교 환경공학과 · \*조선대학교 환경학과  
(1996년 10월 12일 접수)

## Photodegradation of Halogen Derivatives of Aliphatic Hydrocarbon in Aqueous Photocatalytic Suspensions

Jin Jun, Hak-jin Jung, Hae-jin Kim, and Sam-hyeok Kim\*  
*Dept. of Environmental Engineering, Dongshin University, Naju city, Chunnam 520-714, Korea*  
\* *Dept. of Environmental Science, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*  
(Manuscript received 12 October 1996)

The rates of photodegradation, reactivities, and mechanisms of photooxidation for the aqueous solution containing with halogen derivatives of aliphatic hydrocarbons have been discussed with respect to the kinds of photocatalysts, concentration of photocatalytic suspensions, strength of radiant power, time of illumination, changes of pH of substrate solution, wavelength of radiation, and pressure of oxygen gas saturated in the solution.

These aqueous solutions suspended with  $0.5 \text{ gL}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  powder have been photodecomposed in the range of 100 and 93.8% per 1 hour if it is illuminated with wavelength ( $\lambda \geq 300\text{nm}$ ) produced from Xe-lamp(450W).

The photocatalytic abilities have been increased in the order of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{CdS} < \text{CeO}_2 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$ , and rates of photodegradation for the solution have maximum values in the condition of pH 6 ~ 8 and 3 psi- $\text{O}_2 \text{ gL}^{-1}$ . These rates for the photooxidation per 1 hour were dependent on the size of molecular weight and chemical bonding for organic halogen compounds and the rates of photodegradation were increased in the order of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} < \text{CH}_2\text{Br}_2 < \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} < \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 < \text{trans-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 < \text{cis-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ . The  $t_{1/2}$  and  $t_{99\%}$  for these solutions were 5~21 and 40~90 minutes, respectively, and these values were coincided with initial reaction kinetics( $r_0$ ).

It was found that reaction of photodegradation has the pseudo first-order kinetics controlled by the amount of  $h^+_{\text{VB}}$  diffused from a surface of photocatalysts.

Key words : Photocatalyst, photooxidation, photodegradation, halogen derivatives, aliphatic hydrocarbons, pseudo first-order reaction, photoreaction-mechanisms

## 1. 서론

빛은 우리 인간에 있어 없어서는 안될 정도로 우리와 더불어 살아가는 아주 이로운 것이며 동시에 해로운 것이다. 빛에너지에 대한 정량적인 관계식이 Max Planck와 Einstein에 의해 발표된 이래 우주의 생성 등을 기체분자들의 광화학반응으로 설명할 수 있었고, 인간에게 식생활을 제공해 주는 대 일차적인 식물의 광합성 메카니즘이 규명되었다. 이러한 광화학반응은 실험실에서 이루어지고 있는 일반적인 화학반응 보다 더 조작성이 간편하고, 적당한 실험조건하에서 쉽게 원하는 물질을 분해할 수 있으며, 또 태양에너지만을 이용해 분해시킬 수 있기 때문에 다른 에너지원을 절약할 수 있다는 장점이 있어 구미 선진국에서는 광화학반응이나 방사선을 이용한 물질의 화학적 변화에 큰 관심을 갖게 되었다(P. L. Yue, 1992. ; K. V. Topuduriti 외, 1990 ; R. A. Largon 외, 1992. ; E. L. Mchany, 1992). 유기 폐수 중에서 처리하기 어려운 불순물을 오존-자외선처리 방법을 이용한 물리-화학적 고도 산화법에 의하여 처리할 수 있음이 오래 전에 보고되었다(J. Kochany 외, 1992. ; S. Guttonneau 외, 1990. ; D. F. Ollis 외, 1991). 이는 다른 고전적 방법과 비교하여 그 가치가 있음이 선진국의 실질적 폐수처리 과정에서 증명되었다(W. H. Glaza 외, 1988. ; A. Wekhof, 1991. ; D. F. Ollis 외, 1990). 이 방법을 이용하여 전형적으로 유기화합물 및 독성유기물질을 연속적으로 처리할 수 있다. 그리고 오존 반응기와 자외-복사선광원을 결합시킨 기술은 다른 고전적 폐수처리방법과 비교할 경우 매우 그 처리 효과가 크다(P. E. Menssa 외, 1988). 자외선광선은 오존만을 사용하였을 경우보다  $10^2 \sim 10^4$ 배의 반응효율을 증대시킬 수 있을 뿐만 아니라,  $\text{CO}_2$ 나  $\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 무해한 물질로서 전환효율이 매우 높다(D'Oliveria 외, 1990). 고도 정수처리 방법으로 활성탄, 이온교환, 역삼투 및 막 분리법 등이 알려지고 있으나 재료의 구입비와 이온교환수지 및 한외 분리막의 제조에 따른 경제적 부담이 문제점으로 지적될 뿐만 아니라 수질 중에 존재하는 humic산 등의 유기물이 존재할 경우 그 여과효율이 감소된다는 사실이 보고되었다(M. R. Torress 외, 1993).

특히 염소처리시 발암성 유기화합물의 존재 가능성을 우려하지 않을 수 없다. 그리고 오존만의 살균처리에서도 과도한 오존의 투여에 따른 산화제의 잔류량에 의하여 반응성 탄화수소류가 존재하면 2차 오염물질을 포함한 다양한 생성물이 얻어지는 경우가 있다. 이러한 독성오염물의 완벽한 처리 및 오존처리에 따른 환경문제를 줄이기 위하여 전자복사선에 의한 광산화 반응을 동시에 수반하는 새로운 음용수 및 폐수처리 기술이 연구되기 시작하였다.

결과적으로 이 방법을 이용함으로써 유기 및 무기 화학종까지의 다양한 화학종에 대한 산화처리가 가능하였다. 이 공정은 알코올류, 유기산( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 미량의 아미노산(glycine,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 지방산(palmitic acid), 질소화합물, 폴리히드록시 알코올류, 시안산착물(구리, 니켈, 철 등), 사진현상폐수, 염색폐수 및 의약품폐기물 처리에 대하여 실질적으로 효과가 있음이 밝혀졌다(D. F. Ollis 외, 1990). 유기물질을 가시광선 영역에서 분해시킬 경우 광촉매가 요구된다. 따라서 n-형반도체 현탁입자( $\text{TiO}_2$ 나  $\text{CdS}$ )의 광촉매를 이용하여 자외선과 가시광선 에너지로 용폐수를 광분해하고 있으며, 이들 용폐수 중의 화합물은 cyanide나 sulphite ion 등의 오염물질을 포함하고 있는 무기성 물질까지도  $\text{TiO}_2$ 의 현탁입자 존재 하에 광산화 반응시킨 결과들도 있다(W. S. Rader, 1993). 이 반도체 광촉매들은 들뜬 광전자( $e^-$ )들이나, 비어있는 구멍(hole= $h^+$ )을 생성할 수 있어야 한다. 이들은 산화물 표면으로 이동할 수 있고, 한쪽이 단려있는 촉매 사이클인 반쪽반응에 참여할 수 있다. 따라서 수용액상에서 조사된 표면으로부터 생성된 hydroxyl radical은 유기성 오염물질을 계속해서 공격함으로써 파괴시킨다.

이 방법은 폐수, 음용수 및 지하수의 처리에 널리 응용할 수 있으며, 이 방법에 의하여 유기화합물을 산화시킬 수 있다. 따라서, 이 방법을 이용하여 물속에 포함된 할로메탄(haloalkanes)들을 파괴시킬 수 있다. Al-Ekabi(1988)는  $\text{TiO}_2$ 를 유리판에 고정시킨 다음 자외선 등으로 조사하는 실험을 하였으며, 최근에는 유리판에  $\text{TiO}_2$ 의 얇은 필름을 부착시킨 반응용기를 이용하여 물속에 들어있는 유기염소계 화합물 및 폐놀유도체, 살리실산, 나프타

렌 및 플루오리세인의 유기불순물을 자외선 등으로 광산화시켰다. 이 실험에서, 연속실험이 가능하도록 시료용액의 순환이 가능하도록 하였으며,  $TiO_2$ 의 분산량에 따른 유기성 불순물의 분해효과, 일정 유속, 일정  $TiO_2$ 양 및 일정 시료부피 중에서 초기 시료농도에 대한 분해효과, 유속과 온도변화에 따른 분해물질을 조사하여 그들의 분해속도상수를 구하였다. Menassa 외(1988)는 polyvinylpyridine(PVP)과 zinc tetraphenyl-porphyrin(ZnTPP)에  $TiO_2$ 를 결합시킨 물질을 합성하여 hexane의 혼합상에서 PCB'S의 광분해반응의 광촉매로 사용하였다. 이 연구의 결과  $TiO_2$ 만을 광촉매로 사용하였을 경우보다 훨씬 광분해 효율이 증가하였다. 반응물질은 광촉매의 표면에 흡착되어 반응을 촉진시키며,  $TiO_2$ 의 표면에 생성된 구멍을 차지하는 ZnTPP가 담체역할을 하고 있다. 그리고 태양광(가시광선 영역) 조사시간 등의 실험조건을 달리하면서 안정한 육시아노철(II) 및 철(III)착물중의 CN의 분해과정을 연구하였다. 이 결과에서  $TiO_2$  존재 하에 시안화합물을 가시광선으로 분해시키면 최종 생성물인  $NO_3^-$ 이온으로 산화시킬 수 있음을 보여 주고 있다. 최근에 Davis 외(1994)는 염색 염료로 오염된 폐수를  $TiO_2$  광촉매 분말하에서 가시광선을 조사하여 탈색시킨 결과를 보고하였다.

그러나 여러 종류의 광촉매에 의한 환경오염 물질의 광분해연구들은 전 세계적으로 초보단계에 머물러 있으며, 특히 국내의 연구 결과들을 발견할 수 없는 실정이다. 따라서 우리는 광촉매를 이용하여 음용수 중의 지방족 탄화수소들을 광산화 처리함으로써 유기화합물로 오염된 음용수의 정수처리기술을 확보하고자 한다. 그 처리효율은 반응속도분석에 의해서 평가하고 유기화합물의 분해율은 가시광선 조사시간의 함수로써 TOC의 감소효율을 측정하였다. 그리고 여러 촉매의 종류와 농도변화, 빛의 조사시간, 기질의 pH변화, 파장의 변화 및 폭기양 등의 실험변수에 따라 지방족 탄화수소의 할로겐유도체의 수용액에 대한 광산화 반응속도, 제거율과 분해생성물 종류 및 반응 메카니즘 등을 검토하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2. 1 시약

TCE(trichloroethylene), 1,2-dichloromethane, 1-chloropentane, dibromomethane, 1-bromopentane, trans-DCE(dichloroethylene), cis-DCE, CdS 및  $Fe_2O_3$ 는 순도 99%이상의 Aldrich제품을,  $CeO_2$ 와  $Y_2O_3$ 는 Sigma GR급을  $TiO_2$ 는 Degussa P<sub>25</sub>를 더 이상 정제 하지 않고 사용하였으며, 시약 조제를 위하여 3차 증류수를 사용하였다.

### 2. 2 기기

시료와 분해생성물의 정량분석( $CO_2$ , Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 및 총 유기탄소)을 위하여 Shimadzu, TCD가 부착된 Gas chromatograph, GC-14B와 TOC(Total Organic Carbon Analyzer)-5000A를 그리고 430 conductivity detector가 부착된 Waters 501 HPLC를 각각 사용하였다. 그리고 광산화 과정에서 분해과정을 확인하기 위하여 Hewlett packard 8452A diode array UV spectrophotometer를 사용하였다.

### 2. 3 광분해 장치

모든 실험에서 사용하는 석영 광반응용기(5L immersion well round flask)를 Hanovia로부터 구입하여 운반기체(argon)와 산소(산화기체)의 주입 cork와 시료 용액의 분취구 및 일정시간 광분해 후의 생성물 용액이 배출할 수 있는 cork를 설계 제작하였다. 그리고 광촉매의 주입속도를 조절할 수 있도록 peristaltic pump를 부착하였다. 이 immersion well flask 입구에 Hanovia 제품의 Xenon lamp(200W와 450W)와 300nm 이상의 cut off filter를 장치하였으며, 이 광원에서 발생된 열에너지는 수냉식법으로 냉각시킴으로써 순수한 광에너지를 얻을 수 있도록 하였다. 광반응기에 들어가는 radiant flux는 LPS 251R power supply로 조절하였으며, radiant flux가 발생하는 출구와 광반응기 사이에 테프론 장치를 하여 cut off filter를 갈아 끼우도록 설계하였다.

253nm와 185nm의 자외선광원은 Rayonet reaction chamber를 이용하여 얻었고 이 실험을 위하여 Hanovia reaction vessel에 산소와

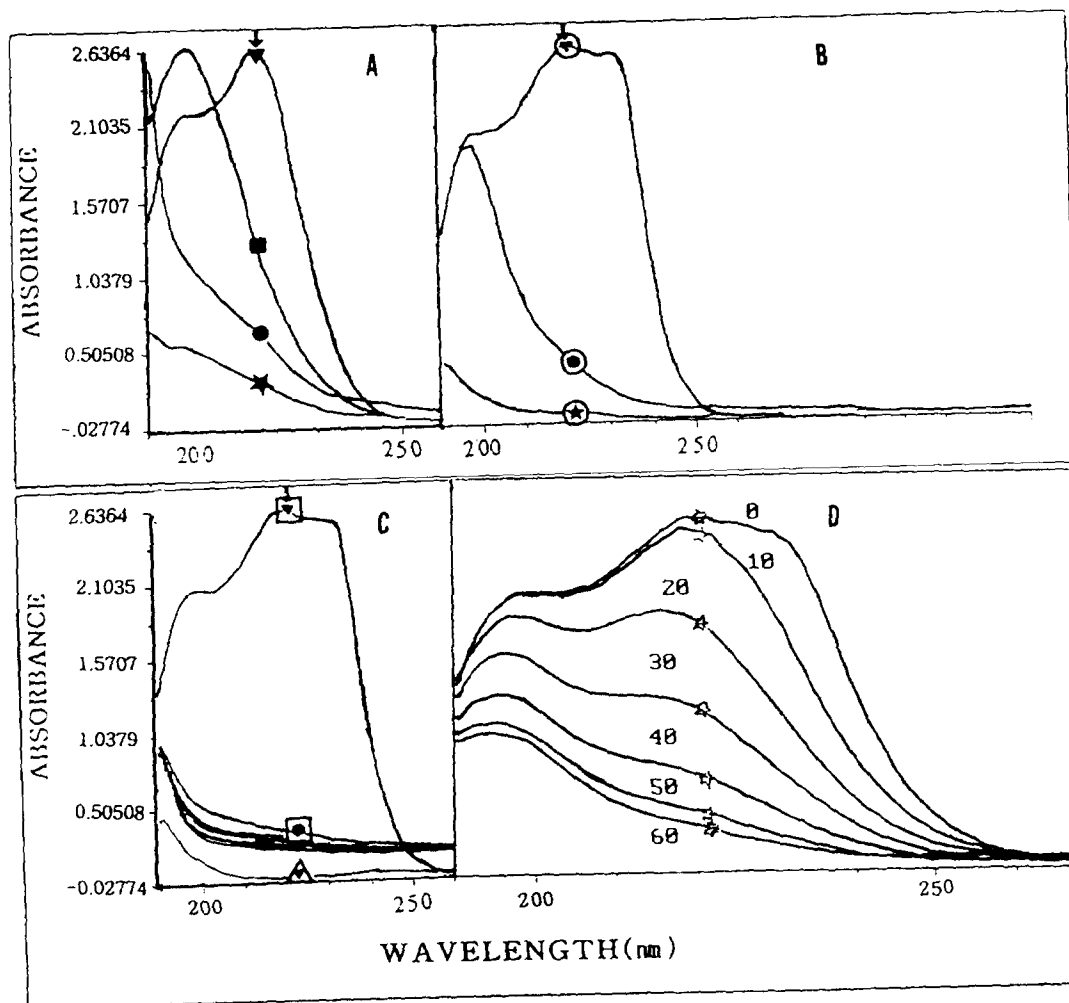


Fig. 1. Ultraviolet spectra of trichloroethylene-aqueous solution under various experimental conditions.

- A. illumination at wavelength ( $\geq 300\text{nm}$ ) using the 450W-light source
- B. illumination at wavelength ( $\geq 300\text{nm}$ ) using the 200W-light source
- C. illumination at wavelength of the 253.7nm using the 450W-light source
- D. ultraviolet spectra for the photocatalytic degradation of the dibromomethane-aqueous solution as a function of time(minute)illuminated by wavelength ( $\geq 300\text{nm}$ ) using the 450W-light source

- ▼ before illumination
- illumination without photocatalysts( $\text{TiO}_2$ )
- illumination for 5 minutes with  $\text{TiO}_2$  ( $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- ★ for 10 minutes with  $\text{TiO}_2$  ( $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- ⊙ before illumination without  $\text{TiO}_2$
- ⊕ illumination for 10 minutes without  $\text{TiO}_2$  ( $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- ⊗ for 10 minutes with  $\text{TiO}_2$  ( $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- ⊠ before illumination with  $\text{TiO}_2$  ( $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), under condition of the normal atmosphere
- ⊡ after illumination for 10, 20, 30, 40, 50, and 60 minutes, respectively
- △ after illumination for 10 minutes at  $\text{O}_2$ -purge

argon기체 주입구와 광분해 생성물 기체의 출구장치를 설계하였고, 광원의 세기를 조절하도록 하였다. 그리고 발생하는 열에너지는 공냉식으로 냉각시켰으며 촉매의 균일한 분산을 위하여 폭기와 함께 자석교반기로 교반하였다.

#### 2. 4 실험 방법

지방족 탄화수소의 할로젠 유도체를 증류수에 포화시킨 용액을 각각의 실험용액으로 하였다. 그리고 광촉매 반응에서 광자(photon)를 완전히 흡수할때까지 광촉매의 양을 증가시키면 비례해서 증가하는 오염물질의 소멸초기속도( $r_0$ )를 측정함으로써 반응용액 부피의 증가량에 따라 분산시킬 광촉매의 양( $gL^{-1}$ )을 결정하였다.

현탁액의 조건을 유지하기 위하여 power supply로 광을 조사시키기 전에 일정시간 동안 어두운 곳에서 자석교반이나 환류 교반시켰다. 이 조작이 끝난 후 여러 실험조건(실험용액의 초기농도, pH, radiant flux, 광촉매의

형태와 양, 광실험용기의 종류 및 산소의 유속에 대한 실험용액의 광분해반응을 수행한 다음 분해시간에 따른 광분해율, 반응속도, 중간체 및 그들의 광산화 반응 메카니즘등을 규명하였다.

#### 2. 5 분석 방법

광화학 반응기에 장치된 관으로부터 얻어진 광화학 반응생성물 기체( $CO_2$ )를 흡수관에 통과시킨다음 Porapak Q column(길이 6m, 지름 6.3cm)에 의해서 분리시켜 TCD로 검출하였다. 그리고 Cl<sup>-</sup>과 Br<sup>-</sup>이온은 HPLC를 이용하여 분석하였다. 광분해 실험 중에 광화학 반응용기로부터 일정 시간별로 시료용액을 각각 분취하여 냉암소에 보관하면서 처리한 후 TOC와 흡광도의 변화과정을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1 광량에 따른 시료 용액의 광분해

지방족 탄화수소 유도체 화합물의 포화 수용액을 조제한 다음 TOC 와 Gas chro-

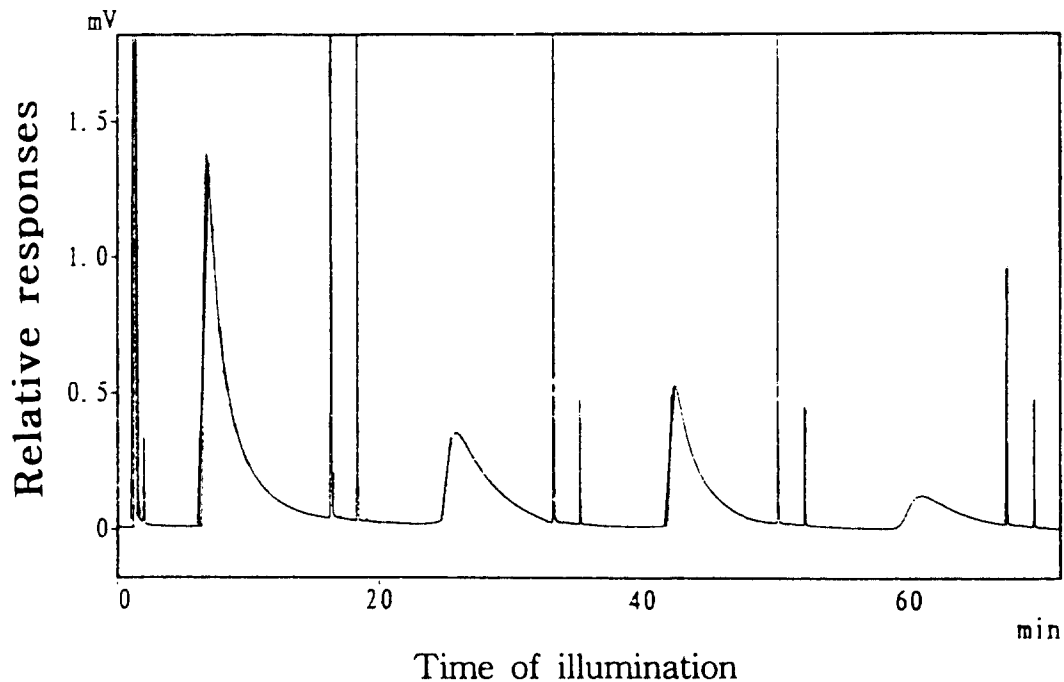


Fig. 2. Gas chromatogram for the photocatalytic degradation of as a function of time illuminated by wavelength( $\geq 300nm$ )using the 450W-light source.

matogram의 결과에 따라 초기 농도를 결정하였다. Xe-lamp의 450W와, 200W의 300nm 이상과 이하 파장 및 Hg-lamp의 253nm 단색광의 복사선 파장을 이용하여 호기성 조건 하에서 광촉매로 분산된 각 포화수용액을 광분해 시킨 결과에 대한 자외-가시선흡수 스펙트럼은 Fig.1과 같다.

Fig.1의 결과에 의하면, 지방족 탄화수소의 할로젠 유도체 수용액은 산소의 주입과 촉매의 사용조건에 의하여 Xe-lamp 450W의 300nm파장에 상당한 빛의 조사 결과, 60분 이내에 거의 완벽하게 제거됨을 알 수 있었다. (Fig.1-A) 그리고 200W 광원에 의한 300nm 이하 조사에서 Fig.1-B와 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig.1-C에서는 산소의 주입이 없는 상태에서도 우수한 광분해가 일어나지만 산소의 주입이 있을 경우 보다 느린 광산화반응이 일어남을 알 수 있다. dibromomethane 수용액의 경우는 TCE(trichloroethylene) 불포화 염화탄화수소 보다 광산화반응 속도가 느림이 관찰 되었다. 또한, 호기성 조건하에서  $TiO_2(0.5g/L^{-1})$  광촉매로 분산시킨 지방족 탄화수소 할로젠 수용액의 광산화반응이 보다 쉽게 일어남을 알 수 있었다. 그리고 산소의 존재 하에서, Degussa P<sub>25</sub>형  $TiO_2$  분말은 광촉매의 기능을 가지며, 지방족 탄화수소의 할로젠 수용액에 대한 산화포텐셜을 증가시킨다. 이 사실은 4-chlorophenol(4CP)의 광산화 반응에서도 이미 밝혀진 바 있다.(Massimo B 외 1984) 따라서 Massimo의 4CP 광분해 실험

결과를 비교하여 TCE의 광분해 메커니즘을 다음과 같이 제안할 수 있다.

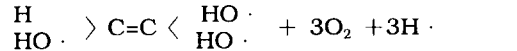
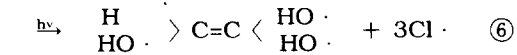
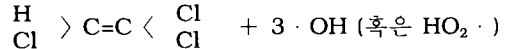
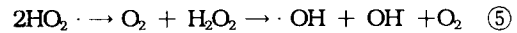
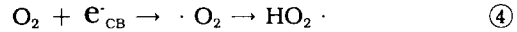
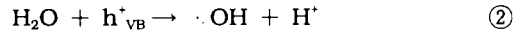


Fig.1-A, 1-D 및 Table 5의 결과에서, 유기 브롬화합물의  $\cdot OH$ (혹은  $HO_2 \cdot$ )과의 반응성(식⑥)과 비교하여 보면 브롬화합물의 반응성이 훨씬 감소한다. 이 결과는 유기화합물에 대한 무거운 원소의 치환효과는 광산화력을 감소시킴을 보여 주고 있다.  $TiO_2$  분산수용액 중의 TCE에 대한  $CO_2$ 의 chromatogram을 광분해 시간의 함수로 나타낸 결과는 Fig.2와 같다.

Fig. 2의 결과 20분 이내에 TCE는 광분해반응에 의하여  $CO_2$ 로 거의 분해되며, 여기에서도 60분 이후에 TCE는  $CO_2$ 로 완전히 분해 제거됨을 알 수 있다. 60분 이후에 시료를 분취하여 분석한 GC, TOC, 및 UV의 분석결과는 거의 일치하며, TCE의 흔적은 거의 나타나지 않았다. 그리고 chromatogram의 실험값과 식⑧

Table 1. Removal percentage for photodegradation of trichloroethylene in aqueous suspensions of various kinds of photocatalyst(450W, Xe-lamp  $\geq 300nm$ )

Catalyst (0.5g/L)	Time of illumination (min)	Conc. (ppm)	Removal (%)
CeO <sub>2</sub>	0	21.55	86.7
	50	2.860	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	21.56	88.54
	50	2.470	
CdS	0	21.67	83.39
	50	3.600	
TiO <sub>2</sub>	0	21.56	97.03
	50	0.640	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	4.820	76.14
	50	1.150	

Table 2. Removal percentage for photodegradation of TCE containing with aqueous  $\text{TiO}_2(0.5\text{gL}^{-1})$  suspensions in condition of various pressure of oxygen gas injected in the solution(450W, Xe-lamp  $\geq 300\text{nm}$ )

Pressure of $\text{O}_2$ (PSI)	Time of illumination (min)	Conc. (ppm)	Removal (%)
atmospheric	0	21.58	61.89
	40	8.225	
4	0	21.58	90.30
	40	0.560	
8	0	21.66	96.11
	40	0.842	
12	0	21.67	99.42
	40	0.125	
16	0	21.75	99.94
	40	0.013	
20	0	21.69	99.93
	40	0.016	

에 의한 이론값은 잘 일치한다. 따라서 반응식 ⑧은 성립됨을 알 수 있다.

이상의 실험 결과들에 의하면, 광촉매가 분산된 실험용액들의 광분해를 위한 광원의 세기는 450W( $\geq 300\text{nm}$ )임이 밝혀졌다. 따라서 우리들은 이후의 모든 실험에 대하여 450W( $\geq 300\text{nm}$ )의 광원을 이용하였다.

3-2. 광촉매, 산소의 주입량 및 pH변화에 따른 TCE 수용액의 광분해

여러 종류의 광촉매( $0.5\text{gL}^{-1}$ )로 분산시킨 수용액 중에서 TCE를 광분해시킨 결과는 Table 1과 같다.

50분 이내의 광분해율에 영향을 주는 산화촉매능의 크기는  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{CdS} < \text{CeO}_3 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$ 의 순서로 증가하였다. 이 결과는 각 촉매에 대한 band gap energy( $E_{bg}$ )크기의 순서와 반비례한다. C. Kormann 외(1991)에 의하여 chloroform 및 유기분자에 대하여 제안된 결과에서도  $\text{TiO}_2$ 는 광촉매의 광들뜸 반응에

Table 3. Removal percentage for photocatalytic( $\text{TiO}_2(0.5\text{gL}^{-1})$ ) degradation of TCE aqueous solution in condition of change of pH(450W, Xe-lamp  $\geq 300\text{nm}$ )

pH	Time of illumination(min)	Conc.(ppm)	Removal(%)
2	0	20.95	93.22
	50	1.420	
4	0	20.46	94.43
	50	1.140	
6	0	20.26	100.0
	50	0.000	
8	0	20.52	100.0
	50	0.000	
10	0	20.37	100.0
	50	0.000	
12	0	20.36	77.85
	50	4.510	

Table 4. Effect of photocatalyst for photodegradation of aqueous organic pollutants(450W, Xe-lamp  $\geq 300\text{nm}$ )

pollutant	Time of illumination (min)	Amount of photocatalyst, TiO <sub>2</sub> (g/L)					
		0.00		0.50		1.00	1.50
		TOC. (mg/l)	Removal (%)	TOC (mg/l)	Removal (%)	Removal (%)	Removal (%)
trans-DCE	0	107.9	0	84.8	0	0	0
	10	104.7	2.965	18.5	78.16	79.20	79.25
	20	97.36	9.768	5.67	93.32	94.21	95.51
	30	64.80	39.94	2.63	96.90	96.90	97.83
	40	51.80	52.00	1.83	97.84	98.22	98.63
	50	44.64	58.63	1.73	97.89	98.74	98.81
	60	42.26	60.83	1.64	98.07	98.32	98.50
cis-DCE	0	33.97	0	33.7	0	0	0
	10	29.46	13.28	9.13	72.94	73.12	76.48
	20	25.98	23.52	3.02	91.04	91.68	93.56
	30	22.54	33.35	2.51	92.57	95.42	98.42
	40	18.68	45.01	0.00	100	100	100.0
	50	15.12	55.49				
	60	14.08	58.55				
1,2-dichloro-ethane	0	110.8	0	104.4	0	0	0
	10	106.8	3.610	54.1	48.15	49.02	52.43
	20	95.72	13.61	31.1	70.18	70.64	74.02
	30	90.75	18.10	17.3	83.40	84.31	87.51
	40	57.56	48.05	10.0	90.43	92.35	93.05
	50	53.19	51.99	5.87	94.38	95.12	96.36
	60	51.70	53.34	3.84	96.32	97.35	97.84
1-chloropentane	0	57.56	0	54.6	0	0	0
	10	49.15	14.61	40.1	26.56	30.16	35.47
	20	40.60	29.46	24.4	55.31	60.21	67.03
	30	25.96	54.90	13.4	75.46	82.36	86.41
	40	23.30	59.52	7.05	87.09	92.94	97.02
	50	22.88	60.25	3.53	93.54	93.78	98.07
	60	21.69	62.32	3.41	93.82	94.01	98.21
1-bromopentane	0	22.28	0	52.2	0	0	0
	10	21.48	3.591	40.5	22.41	27.68	30.02
	20	20.00	10.23	31.6	42.75	46.41	50.21
	30	15.05	32.45	10.4	80.08	85.05	86.72
	40	14.55	34.69	5.95	88.60	90.04	96.02
	50	13.25	40.53	3.82	92.73	94.86	97.21
	60	12.95	41.88	2.84	94.65	95.01	97.92
dibromomethane	0	73.52	0	77.8	0	0	0
	10	63.81	13.21	44.7	42.49	47.63	52.36
	20	58.74	21.10	27.1	65.16	66.51	68.27
	30	40.98	44.26	17.1	78.00	80.21	89.82
	40	35.38	51.88	9.94	87.20	89.20	90.78
	50	33.38	54.60	5.70	92.66	93.16	93.21
	60	27.98	61.94	3.83	95.07	95.52	94.05



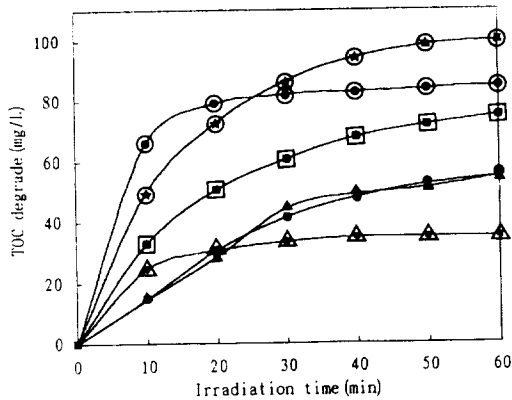


Fig. 3. Photooxidation of aqueous organic halogen solution with trans-Dce 85mg TOC L<sup>-1</sup>(○), cis-DCE 35mg TOC L<sup>-1</sup>(△), 100mg 1,2-dichloroethane TOC L<sup>-1</sup>(◻), dibromomethane 75mg TOC L<sup>-1</sup>(◊), 1-chloropentane 55mg TOC L<sup>-1</sup>(●) and 1-bromopentane 55mg TOC L<sup>-1</sup>(▲).

의하여 전자구멍쌍(electron hole pairs, e<sup>-</sup><sub>CB</sub>와 h<sup>+</sup><sub>VB</sub>)이 다른 촉매들보다 쉽게 형성되기 때문에(E. Pelizzetti 외, 1993, Cunningham. J. 외, 1988, Auguliano.V 외,1991, 및 Minero, C. 1991) TCE의 분해속도를 증가시킬 것으로 생각된다.

TiO<sub>2</sub>를 분산시킨 TCE 수용액에 산소양을 달리하여 포화시키면서, 40분 동안 광화학반응시킨 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 의하면 산소의 주입량의 증가에 따라 분해율은 증가하나 12psi이상에서는 최대분해율로 거의 일정한 값을 나타낸다. 따라서 산소의 폭기량을 3psiL<sup>-1</sup>로 조절하면 21ppm의 TCE가 완벽하게 제거됨을 알 수 있다(t<sub>1/2</sub> = 5.0min, t<sub>99.9%</sub> = 35.0min).

Table 2의 결과에 의하면, 산소가 부족한 상태에서는 O<sub>2</sub><sup>-</sup>이온이 TiO<sub>2</sub>의 광들뜸 반응으로부터 생성된 conduction band electron(e<sup>-</sup><sub>CB</sub>)을 받아들이지 못하기 때문에 (C. Korman 외, 1991) ·OH 혹은 ·OH<sub>2</sub>를 생성시키는 데 큰 도움을 주지 못한다. 따라서 이 반응성기들의 생성율이 감소함으로 수용액(TCE)의 분해속도는 보다 느리게 된다. 따라

서 이후의 모든 실험에서는 산소의 주입량을 3psiL<sup>-1</sup>로 조절하였다.

실험용액(TCE)의 pH를 2~12로 조절한 후 TiO<sub>2</sub>를 분산시킨 각 용액에 대하여, 앞에서 논의한 최적 실험조건으로 광분해시킨 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서는 pH 6~10의 넓은 영역 범위에서 TCE는 완벽하게 제거되었다. 이 결과에 의하면, 센 염기 영역에서는 과량의 OH<sup>-</sup>이온의 존재로 인하여 e<sup>-</sup><sub>CB</sub> + O<sub>2</sub> → HO<sub>2</sub>·의 반응을 방해할 것으로 생각된다. 그러나 중성실험 용액에서는 OH와 H<sup>+</sup>이온의 전하균형이 이루어짐으로 인하여,

$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow \cdot OH \text{ 와 } e^-_{CB} + O_2 \xrightarrow{H^+} HO_2\cdot$$

에 의한 반응성기의 증가는 TCE의 분해반응속도를 증가시킬 것으로 생각된다. 따라서 우리의 pH 의존성에 대한 실험결과는 CdS 광촉매 중에서, 2,4-dichlorophenol의 수용액에 대한 UV조사 실험으로부터 구한 반응속도상수의 pH 의존성 결과(Research notes, 1992)와 잘 일치한다.

### 3.3 분산 촉매량의 효과

여러 종류의 유기 할로젠 화합물의 수용액에 촉매의 양을 달리하면서, 분산시킨 다음 광분해시킨 결과를 Table 4에 나타내었다.

모든 실험용액에 대하여 촉매(0.5g/L<sup>-1</sup>)의 존재하에서 1시간 동안 전자복사선(Xe-lamp 450W, ≥320nm)을 조사하면, 광분해율이 100~94%으로 TiO<sub>2</sub>가 없는 경우보다 그 분해율은 증가하였다. 촉매의 양이 증가함에 따라 오염물의 광분해율은 약간 증가하였으나, 조사시간이 증가함에 따라 촉매의 활성은 감소하였다. TiO<sub>2</sub>와 같은 반도체의 분말에 광에너지를 조사하였을 경우, 전자(electron)와 구멍(hole)들이 분리된다. 분리된 전자들은 흡착된 산소들을 O<sub>2</sub><sup>-</sup>으로 감소시킬수 있으나, hole은 흡착된 물이나 혹은 수산화 이온들로부터 ·OH의 radical를 생성시킬 수 있다.

따라서 이 ·OH 반응성기들은 반도체 표면에서 다양한 유기화합물의 기질들을 산화시킬 수 있다(Matthews, R. W. 외, 1988 ; Pelizzetti, E. 외 1991). 그러나 TiO<sub>2</sub> 없이 전자복사선을 조사시킬 경우에도 산소의 존재하에서,

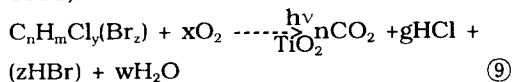
Table 5. Initial rates of photocatalytic degradation( $r_0$ ), illumination-times required to decompose to 50%( $t_{1/2}$ ) or 99%( $t_{99\%}$ ) and removal percentage of aqueous organic pollutants as a function of illuminate-times in condition of the aerobic processes ( $\text{TiO}_2 : 0.5\text{gL}^{-1}$ , Xe-lamp :  $450\text{W} \geq 300\text{nm}$ )

Pollutant	Time of illumination (min)	TOC (mg/L)	Removal (%)	$r_0$ (mmol h <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$t_{99\%}$ (min)
cis-DCE	0	50.00	0	0.774	5	40
	10	14.01	72.9			
	20	04.50	91.0			
	30	01.68	96.6			
	40	0.000	100.0			
trans-DCE	0	50.00	0	0.506	5	50
	10	11.00	78.7			
	20	3.350	93.3			
	30	1.551	96.9			
	40	1.102	97.8			
	50	1.055	97.7			
	60	0.954	98.1			
1,2-Dichloroethane	0	50.00	0	0.49	10	55
	10	24.27	48.4			
	20	14.92	70.2			
	30	8.253	83.5			
	40	4.808	90.4			
	50	2.811	94.4			
	60	1.610	96.8			
1-Choropentane	0	50.00	0	0.46	18	78
	10	37.20	25.6			
	20	22.75	54.5			
	30	11.90	76.2			
	40	3.70	92.6			
	50	3.20	93.6			
	60	0.85	93.8			
Dibromomethane	0	50.00	0	0.28	15	90
	10	22.50	42.5			
	20	18.80	65.2			
	30	11.00	78.0			
	40	6.40	87.2			
	50	3.65	92.7			
	60	2.45	95.1			
1-Bromopentane	0	50.00	0	0.30	21	95
	10	9.90	80.2			
	20	4.80	90.4			
	30	3.50	93.3			
	40	2.80	94.4			
	50	3.65	92.7			
	60	2.75	94.5			

광에너지만으로 오염물의 산화반응이 일어나지만, 촉매를 사용할 경우 그 산화력은 보다 증대하였다. 이러한 현상은 분자량이 큰 포화 지방족 화합물이나 분자량이 작은 방향족 화합물 같은 화학적으로 안정한 유기화합물에서는 촉매의 효과가 보다 크게 적용됨을 알 수 있다(Massino, B 외, 1984 ; Research notes, 1992). 같은 실험조건에서, trans-DCE, cis-DCE, 및 TCE와 같은 불포화 지방족 탄화수소의 할로젠 유도체에서의 광분해속도는 TCE < trans-DCE < cis-DCE의 순서로 증가했으며 이 값들은 포화 지방족의 할로젠 화합물의 광분해율보다 증가하였다. 이 결과는 분자량이 낮거나 보다 화학 결합에너지가 작은 분자구조를 갖는 물질일수록 보다 낮은 광에너지에 의하여 쉽게 광산화될 수 있음을 나타내 주고 있다.

### 3. 4 전자복사선 조사시간에 따른 광분해

할로젠 지방족 탄화수소 화합물들과 같은 유기화합물은 반응식⑨와 같은 총괄 화학양론에 따라 완전하게 광분해된다 (Ollis, D. F. 외, 1989; Turchi, C. S. 외, 1989; D'Olivera, D. F. 외, 1990.; Tseng, J. M. 외, 1991).



광분해에 대한 시간 의존성은 기질의 감소(Hisamaga, T. 외, 1990)나 혹은 생성물의 감소(Grätzer, J. K. 외, 1990)를 측정함으로써 알 수 있다.

시료용액의 광분해율에 대한 광분해시간의 의존성에 대한 결과를 Fig.4에 나타내었다.

이 자료로부터, 광분해의 과정과 효율은 적당한 반응속도의 분석을 기초로 하여 평가될 수 있다. Langmuir-Hinshelwood 반응속도식(Al. Ekabi, H. 외, 1998; Hisano, C. Y. 외, 1983.; Pruden, A. L. 외 1983; Al. Ekabi, H. 외, 1989)은 넓은 농도 범위에 응용할 수 있는 일반적인 모델을 마련하여 주고 있다. 이 모델에 따르면, 기질의 농도가 높을 때,  $TiO_2$  표면의 모든 반응성 촉매의 자리가 기질의 입자에 의하여 점유된다(Matthews, 외; 1990). 따라서 광산화의 효율은 유용한 촉매의 자리의 수에 의해서 제한됨을 알 수 있다. 그러나

낮은 농도의 기질에서는 그 분해율이 농도에 비례함을 알 수 있다(Fi.3). 그 반응은  $TiO_2$ 와 같은 반도체 표면으로 확산하는  $h^+_{vb}$  의해서 제한된다는 사실은 유사일차반응임을 의미한다. 이 결과들은 Fig.3에 의한 실험적 사실로 확인되었다. 낮은 기질의 농도에서 초기광분해 시간에 따라 기질 농도의 감소는 유사 일차 반응 속도에 따른다는 사실이 밝혀졌다. (Matthews, R. W. 1990) 그러나 높은 기질의 농도에서는 0차 반응속도식이 관찰되었다. (Al-Ekabi, H. 외; 1989)

Fig.3의 관찰에 의하면 묽은 폐수용액 중의 유기성분들은 60분 이내에 거의 완벽하게 광산화되었다. 그리고 90분 이후 광산화 생성물을 분석한 결과 모든 실험 용액들의 유기성분들은 100% 광산화되었다. 실험용액들의 유기물들에 대한 광촉매 분해반응의 초기 반응속도( $r_0$ ) 반감기 및 99.9% 분해시간을 정리한 결과는 Table 5와 같다.  $r_0$ 값의 크기는  $t_{99\%}$ 와 거의 일치하며 이 값은 광산화반응의 크기( $C_5H_{11}Br < CH_2Br_2 < C_5H_{11}Cl < C_2H_4Cl_2 < trans-C_2H_2Cl_2 < cis-C_2H_2Cl_2$ )와 잘 일치한다. 그리고  $t_{1/2}$ 은 수용액 중의 모든 유기분자들에 대하여 5~21분 이내이며, 그들의 순서도  $r_0$ 값의 크기에 의존한다. 이들의 반응속도는 초기에는 상당히 빨리 진행된 후 광조사시간 40분 이후에는 반응속도가 느리게 진행된다. 이 결과는 반응시간이 지남에 따라 촉매능의 감소현상과 밀폐된 계에서 용존 산소 부분압력의 감소에 기인한 것으로 보인다.

### 4. 결 론

광촉매의 종류, 광촉매의 농도, 광량의 세기, 빛의 조사시간, 기질의 pH, 조사광의 파장 및 폭기의 양의 변화에 따른 지방족 탄화수소의 할로젠 유도체에 대한 광분해율, 반응성 및 광산화반응의 메카니즘을 검토하였다.

본 실험용액에  $TiO_2$ 를  $0.5gL^{-1}$ 로 분산시킨 다음 450W Xe-lamp의 300nm 이상의 파장으로 조사시켰을 경우 60분 이내에 100~94%의 광분해율을 나타내었다. 그리고 광촉매능은  $Fe_2O_3 < CdS < CeO_2 < Y_2O_3 < TiO_2$  순으로 증가하였다.

기질의 pH 6~8 및 산소의 주입량 3  $psiL^{-1}$ 에서 실험 용액의 분해율은 최대값을 가지며,

같은 실험 조건에서 단위 시간당 광산화율은 분자량의 크기와 화학결합의 세기에 의존한다. 그리고 그 분해율은  $C_5H_{11}Br < CH_2Br_2 < C_5H_{11}Cl < C_2H_4Cl_2 < trans-C_2H_2Cl_2 < cis-C_2H_2Cl_2$  의 순으로 증가하였다. 실험용액의  $t_{1/2}$  과  $t_{99\%}$  는 초기반응속도( $r_0$ )와 잘 일치하며  $t_{1/2}$  은 5~21 분이고  $t_{99\%}$  는 40~95 분이었다. 모든 실험용액의 광분해 반응은 촉매의 표면에서 확산하는  $h^+_{VB}$  의 양에 의존하는 유사 일차 반응임을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 1994년도 동신대학교의 학술연구비에 의하여 수행되었다.

#### 참고 문헌

- Al-Ekabi, H. and Serpone, N., 1988; Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis, 1, Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over  $TiO_2$  Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731.
- Al-Ekabi, H., Serpone, N., Pelizzetti, E., Mínero, C., Fox, M. A., and Draper, R. B., 1989; Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis, 2,  $TiO_2$ -Mediated Degradation of 4-Chlorophenol Alone and in a Three Component Mixture of 4-Chlorophenol, 2, 4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media, *Langmuir*, 5, 250-255.
- A. Wekhof, 1991; Treatment of contaminated water, air and soil with UV flashlamp, *Environmental Progress*, 10, 4, 241~247.
- Cunningham, J. and Srijaranal, S., 1988; Isotope-effect Evidence for Hydroxyl Radical Involvement in Alcohol Photooxidation Sensitized by  $TiO_2$  in Aqueous Suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 43, 329-335.
- D. F. Ollis and C. Turchi, 1990; Heterogeneous photocatalysis for water purification, *Environmental Progress*, 9, 4, 229~233.
- D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, 1991; Destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 9, 1522~1528.
- D'Oliveira, J.-C., Al-Sayed, G., and Pichat, P., 1990; Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in  $TiO_2$  Aqueous Suspensions, *Environ. Sci. Technol.*; 24, 990~996.
- E. L. Mchany, 1992; Degradation of nitrobenzene and nitrophenols by means of advanced oxidation processes in a homogeneous phase, *Chemosphere*, 24, 9, 1369~1380.
- Grätzer, C. K., Jirousek, M., and Gratzel, M., 1990; Decomposition of Organophosphorus Compounds on Photoactivated  $TiO_2$  Surfaces, *Journal of Molecular Catalysis*, 60, 375~387.
- H. Al-Ekabi and N. Serpone, 1988; Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aqueous solutions over  $TiO_2$  supported on a glass matrix, *J. Phys. Chem.*, 92, 5726~5731.
- Hisanaga, T., Harada, K., and Tanaka, K., 1990; Photocatalytic Degradation of Organochlorine Compounds in Suspended  $TiO_2$ . *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 54, 113-118.
- Hsinano, C. Y., Lee, C. L., and Ollis, D. F., 1983; Heterogeneous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  and  $CCl_4$  with Illuminated  $TiO_2$ , *Journal of Catalysis*, 82, 418-423.
- J. Kochany and J. R. Bolton, 1992; Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2, 262~265.
- Kormann, C., Bahnemann, D. W., and

- Hoffmann, M. R., 1991; Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 25, 494-500.
- K. V. Topudurti, N. M. Lewis, and S. R. Hirsh, 1990; The applicability of UV/oxidation technologies to treat contaminated groundwater, *Environmental Progress*, 12, 1, 54~60.
- Massimo Barbeni, Edmonodo Parmauro, and Ezio Pelizzetti, 1984; Photodegradation of 4-chlorophenol catalyzed by TiO<sub>2</sub> particles, *Nouveau Journal De Chimie*, 8, 547-520.
- Matthews, R. W., 1990; Purification of Water with Near-V.V. Illuminated Suspensions of Dioxide, *Water Research*, 24, 653-660.
- Matthews, R. W., 1988.; Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide. *Journal of Catalysis*, III, 264~272.
- Minero, C., Alierti, C., Pelizzetti, E., Terzian, R., and Serpone, M., 1991.; Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis, 6, AM1 Simulated Sunlight Photodegradation over Titania in Aqueous Media: A First Case of Fluorinated Aromatics and Identification of Intermediates. *Langmuir*, 7, 928-936.
- M. R. Torres, E. Soriano, J. D. Abajo, and J. G. dela Compa, 1993; Comparative study of the behaviour of experimental polyamide UF membranes, *J.Mem. Sci.*, 81, 31~42.
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., and Serpone, N., 1989; Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification. In: Serpone, N. and Pelizzetti, E.(eds.): *Photocatalysis Fundamentals and Application*. Wiley, New York, 603~607, and references cited therein.
- Pelizzetti, E., Carlin, V., Minero, C., and Gratzel, M., 1991.; Enhancement of the Rate of Photocatalytic Degradation on TiO<sub>2</sub> of 2-Chlorophenol, 2,7-Dichlorodibenzodioxin and Atrazine by Inorganic Oxidizing Species, *New Journal of Chemistry*, 15, 351~359.
- P. E. Menssa, M. K. S. Mak, and C. H. Longford, 1988; A study of the photodecomposition of different polychlorinated biphenyls by surface modified titanium(IV) oxide particles, *Environ. Tech. Letters*, 9, 825~832.
- P. L. Yue, 1992; Degradation of organic pollutants by advanced oxidation, *Trans., IChemE*, part B, 145~148.
- Pruden, A. L. and Ollis, D. F., 1983; Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water, *Journal of Catalysis*, 82, 404-417.
- R. A. Largon, P. L. Stackouse, and T. O. Crowley, 1992; A potentially useful photosensitizing agent for the treatment of contamination water, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 9, 1792~1798.
- R. J. Divis, J. L. Gainer, G. O'Neal, and I-Wen Wu, 1994; Photocatalytic decolorization of wastewater dyes, *Water Environ. Res.*, 66, 1, 50~53.
- Reserch notes, 1992; Photodecomposition of 2,4-dichlorophenol in aqueous catalyzed by cadmium sulfide particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1823~1826.
- S. Guittoneau, J. de Laat and M. Dore, 1990; Kinetic study of the photodecomposition rate of aqueous ozone by UV irradiation at 253.7nm, *Environ. Tech.*, 11, 477~490.
- Tseng, J. M. and Huang, C. P., 1991; Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation. *Water Science and Technology*, 23, 377-387.
- Turchi, C. S. and Ollis, D. F., 1989; Mix-

ed Reactant Photocatalysis: Intermediates and Mutual Rate Inhibition, *Journal of Catalysis*, 119, 483~496.

W. H. Glaza and J. W. Kang, 1988.; Ad-

vanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE, laboratory studies, pilot-scale evaluation, *Research and Technology*, 56~63, 64~72.