TiO₂/HAP 여재를 통한 Sulfamethoxazole의 동역학적 흡착과 광촉매반응에 대한 연구

Kinetic Study of Adsorption and Photocatalysis on Sulfamethoxazole Degradation by TiO₂/HAP Media

천석영* · 장순웅**

Chun, Suk Young · Chang, Soon Woong

Abstract

In this study, it was found that adsorption and photocatalysis methodology of antibiotics such as Sulfamethoxazole with various catalyst(Titanium dioxide; TiO₂, Hydroxyapatite; HAP). And compared the result of determined kinetics such as pseudo first order, second order and intra particle diffusion model. TiO₂/HAP adsorbent were found to follow the pseudo second order reaction. And in the result of applied intraparticle diffusion model, the constant of reaction rate were TiO₂=0.0641 min⁻¹, HAP = 0.2866 min⁻¹ and TiO₂/HAP=0.3708 min⁻¹, respectively. According the result of intraparticle diffusion model and photocatalysis experiments showed the TiO₂/HAP was more effective system.

Key words : Sulfamethoxazole, adsorption, Photocatalysis, intraparticle diffusion model

요 지

본 연구에서는 다양한 촉매(Titanium dioxide; TiO₂, Hydroxyapatite; HAP)를 통해 항생제의 하나인 Sulfamethoxazole의 흡착과 광촉매 산화반응에 대해 연구하였다. 그리고 도출된 유사 1차, 2차 반응과 입자내 확산 모델(intraparticle diffusion model)의 동역학적 결과를 비교하였다. TiO₂/HAP는 유사 2차 반응을 따르는 것으로 나타났으며 입자내 확산 모델의 적용 결과, 반응속도 상수는 각각 TiO₂ = 0.0641 min⁻¹, HAP = 0.2866 min⁻¹와 TiO₂/HAP = 0.3708 min⁻¹으로 나타났다. 입자내 확산 모델과 광촉매 산화 반응의 결과에 따르면 TiO₂/HAP 공정이 효율적인 것으로 관찰되었다.

핵심용어 : 항생제, 흡착, 광촉매반응, 입자내 확산 모델

1. 서 론

인간 또는 가축을 대상으로 지속적으로 소비되어 온 의약품 및 항생제는 생물 영향 등으로 환경 중의 노출이 우려되는 물질이다(Ternes 등, 2006). 항생제는 다양한 형태로 환경 중에 노출됨에 따라 지하수, 지표수, 상수원 및 하폐수처리장의 방류수 등에서 검출되고 있다(Nasuhoglu 등, 2011). 미량 일지라도 인체 및 생태계에 영향을 유발할 수 있고 미생물에 대한 저항성 또한 커서 난분해성 물질로 분류된다(Kümmerer, 2009). 또한 유럽에서도 일반적인 생물학적 처리공정을 통한 처리가 어려워 환경 중으로 방류가 지속적으로 관찰되고 있기 때문에 처리에 관련한 적극적인 연구가 요구되어지는 실정이다(Heberer, 2002a; Heberer, 2002b; Halling-Sørensen 등, 1998).

최근 항생제의 능동적인 처리 방안에 대한 연구들이 진행되고 있으며 고도산화법(AOP)의 경우 UV/H₂O₂, UV/TiO₂, Fenton 산화 등 다양한 연구가 보고되고 있다(Huber 등, 2003; Dodd 등, 2004; Calza 등, 2004). 광촉매로서 많이 활용되고 있는 Titanium dioxide(TiO₂)는 입자가 밴드갭 에너지 보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(400nm 이하)를 흡수하여 전자를 가전자대로부터 전도대로 전이시켜 정공(h⁺)과 전자(e⁻)를 생성시킴으로서 정공에서 발생하는 OH 이온과 H₂O와의 산화반응에 의해 OH라디칼이 생성되는 것으로 알려져 있다(Aguedach 등, 2008; 안상우 등, 2006). 하지만 광촉매공정의 경우에는 광원에 따라 처리효율이 좌우되는 단점을 갖고 있어 새로운 촉매의 제조를 통한 제거능의 향상방안이 요구되고 있다(Wang 등, 2010).

이에 본 연구에서는 TiO₂와 Hydroxyapatite (HAP)의 복

*정회원 · 경기대학교 환경에너지시스템공학과 박사과정(E-mail : greatcsy21@nate.com)

**정회원 · 경기대학교 환경에너지시스템공학과 교수

합 촉매를 연구하고자 한다. TiO₂는 광촉매 반응에 의한 제거에는 탁월하지만 광원이 없는 경우에는 처리효율이 급격히 떨어지는 단점을 지니고 있다. HAP는 인산염 광물 중에서도 가장 흔한 광물군에 속하며 유기오염물질 및 중금속의 흡착 매질로써 연구되고 있어(안상우 등, 2009; 안상우 등, 2010; Corami 등, 2007; Elouear 등, 2008; Bahdod 등, 2009), TiO₂의 흡착능을 향상시키기 위한 방법으로 접합이 가능한 물질이다.

본 연구에서는 TiO₂의 광촉매활성과 HAP의 흡착능의 시너지 효과를 이용하여 항생제의 하나인 Sulfamethoxazole(SMX)의 광분해제거에 대해 연구하였다. 이 과정에서 촉매의 적용성을 비교하기 위해 흡착에 따른 SMX의 제거와 광촉매반응에 의한 제거를 동역학적으로 분석하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 실험재료 및 반응기

SMX(C₁₀H₁₁N₃O₃S, molecular mass : 253.28 g/mol)는 Sigma aldrich(USA)사의 시약을 사용하였다. 반응기는 타원형 반응부(H: 280 mm, D: 100 mm)에 UV lamp는 필립스 TL 6W/05(UV-A, H:22.5cm) 2EA로 설치하였으며 가운데 석영관(H: 300 mm, D: 10 mm)을 이용하여 광분해가 이뤄지게 하였다. 순환유량은 펌프를 이용하여 1.0 L/hr으로 실시하였으며 시료 채취는 Sampling Zone을 이용하였다. 실험 중 온도는 25±1°C로 유지하였다(표 1).

표 1. 실험조건

Parameter	Value
Reactor total volume	1.5 L
Sample volume	1.0 L
UV lamps, UV-A(320< λ <400nm)	6W (2ea)
Reaction time	240 min
Mean Temperature	25°C

표 2. BET 분석 결과

구 분	비표면적(m ² /g)	평균공극크기(nm)	총 공극부피(cm ³ /g)
TiO ₂	57.725	37.544	0.518
HAP	53.681	34.712	0.466
TiO ₂ +HAP	29.202	40.094	0.293

그림 1. TiO₂/HAP를 300에서 소성한 SEM 사진 (①: 10,000x 확대 ②: 20,000x 확대)

그림 2. TiO₂/HAP촉매의 XRD 결과 (①: TiO₂, ②: 소성 전, ③: 300°C 소성 시)

여재는 TiO₂(Degusa, P-25)와 HAP(Sigma- Aldrich) 1 mM에 2-propanol 10 mL를 증류수 200 mL에 주입한 후, 질산(HNO₃)을 이용하여 pH를 1.5로 고정하였다. Sol-gel 형태의 TiO₂/HAP 광촉매를 rotary evaporator(EYELA)를 이용하여 농축 및 분말 형태로 제조하였으며, 제조된 TiO₂/HAP 광촉매는 300°C에서 2시간 소성을 실시하였다. 제조된 TiO₂/HAP 여재의 SEM 사진과 XRD, BET 분석결과는 그림 2, 3과 표 2에 나타내었다. XRD 분석 결과 소성된 촉매상에 TiO₂와 HAP가 존재하는 것으로 관찰되었다.

2.2 흡착반응의 속도론적 해석

TiO₂와 HAP의 조성을 변화시킨 흡착제에 대한 항생제 물질의 흡착을 속도론적으로 해석하기 위하여 일반적으로 흡착 반응에서 사용되는 유사 1차 반응속도식(pseudo first-order kinetic equation)과 유사 2차 반응속도식(pseudo second-order kinetic equation)을 적용하여 흡착특성을 해석하였다(Lagergren, 1898; Ho and McKay, 2000).

유사 1차 반응속도는 식 (1)과 같으며, 식(1)을 적분하고 자연대수를 취하면 식 (2) 및 식 (3)과 같다.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (1)$$

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_t = k_1 t \quad (3)$$

여기서 Q_e 는 평행상태에서 흡착제에 흡착된 항생제의 양이다. Q_t 는 시간 t 에서 흡착매질에 흡착된 항생제의 양이며, k_1 은 1차 속도상수(min⁻¹)이다. 식 (2)를 이용하여 k_1 과 Q_e 는 t 와 $\ln(Q_e - Q_t)$ 의 직선 회귀식의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있으나 본 연구에서는 Sigmaplot(ver. 11, SPSS Inc, USA)의 최대 증가량을 산출하는 경험적 모델인 Chapman-Richards 모델(Richard, 1959)인 식(4)를 이용하여 k_1 과 Q_e 를 도출하였다. 식 (4)에서 a 는 최대 증가량이며 b 는 변화율이다.

$$y = a(1 - e^{-bx}) \quad (4)$$

또한 유사 2차 반응속도 식은 식 (5)와 같이 표현되며 식 (5)를 적분하면 식 (6) 과 같다. 식 (6)을 재정리 하면 식 (7)과 같으며 여기서 k_2 는 2차속도상수이다. t 와 Q_t 의 관계를 직선 회귀식으로 나타낼 수 있으며 직선의 기울기는 $1/Q_e$, 절편은 $1/k_2Q_e^2$ 이다. 직선의 기울기와 절편으로부터 유사 2차 속도상수 k_2 를 구하였다.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (5)$$

$$Q_t = \frac{t}{1/(k_2Q_e^2) + t/Q_e} \quad (6)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \quad (7)$$

흡착제와 항생제의 흡착의 관계를 살펴보기 위하여 intraparticle diffusion model을 적용하였다. 흡착제에 의한 용액으로부터 용질의 흡착과 관련하여 세 가지 연속적 물질 전달단계가 있는 것으로 알려져 있으며 이중에 흡착속도를 조절하는 주요단계로 알려진 입자내 확산 단계를 평가하기 위해 Allen 등(1989)이 제시한, intraparticle diffusion model을 사용하였다(식 8). 여기서 k_{ip} 는 입자내 확산의 속도상수이며 C 는 절편이다. 식 (8)에 따르면 흡착메커니즘이 입자내 확산을 따를 때 t 의 제곱근(SQRT : $T^{1/2}$)에 대한 Q_t 는 선형 관계가 된다.

$$Q_t = k_{ip}t^{0.5} + C \quad (8)$$

2.3 광촉매반응의 속도론적 해석

광촉매 반응에 일반적으로 적용되는 선형모델은 크게 흡착 반응과 광촉매 산화반응으로 나누어진다(박성준 등, 2009). 물질수지에 따른 식은 식 (9)와 같고 광촉매 산화반응의 속도상수는 식 (10)을 고려하여 산출하였다.

$$\frac{d[SMX]}{dt} = -k_{overall}[SMX] \quad (9)$$

$$k_{overall} = k_{photocatalysis} + k_{adsorption} \quad (10)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂/HAP 소재별 흡착반응 유사 1차 2차반응속도 도출

Kinetic 평가를 위해 광촉매로 사용된 TiO₂/ HAP 광촉매의 총량을 1 g, 1.5 g, 2 g으로 적용하였으며, SMX stock solution을 통하여 만든 10 ppm의 시료를 1.0 L로 하여 광촉매 산화반응을 실험하였다. 흡착 실험은 UV-A로 4시간동안 조사하여 시간별(0.5, 1, 2, 3, 4 hr) 시료를 채취하여 SMX의 저감을 측정하였으며 흡착실험의 경우 광원이 없는 상태에서 광분해 실험과 동일한 조건으로 진행하였다. 단일 흡착제의 종류 및 혼합 구성에 따른 SMX의 흡착반응의 반응속도를 추정하기 위하여 SMX 10 mg/L 용액 1L와 각 조건의 흡착제를 반응기에 첨가하였다. 첨가된 흡착제의 조성은

표 3. 흡착제의 구성 비율과 양

Term	Adsorbent	Composition ratio	Total amount
Single adsorbent	TiO ₂	-	1 g
	HAP	-	1 g
Mixed adsorbent	TiO ₂ +HAP	1 : 1	1 g

그림 3. 다양한 흡착매체의 SMX제거

그림 4. 동역학적 흡착 결과 a) 유사 1차 반응, b) 유사 2차 반응

표 3과 같다.

그림 3에 나타난 바와 같이 흡착매체로써 TiO₂, HAP의 단일흡착제를 사용하였을 때 TiO₂의 경우 SMX의 흡착은 약 30분부터 평형상태에 도달한 것으로 나타났고 HAP는 60분부터 흡착평형이 관찰되었다. 혼합 촉매를 사용하였을 때 (TiO₂+HAP)의 경우 HAP와 유사하게 약 1시간부터 평형상태에 도달하였다. 흡착제의 구성에 따른 SMX의 흡착반응을 동역학적으로 해석하기 위해서 유사 1차반응식과 유사 2차반

표 4. 실험에 의한 SMX 흡착시 1차, 2차 반응의 동역학적 매개변수

Adsorbent	Q_e^* (mg/g)	First-order kinetics parameters			Second-order kinetics parameters		
		Q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
TiO ₂	0.363	0.359	0.1277	0.999	0.365	1.5426	0.999
HAP	2.340	2.361	0.0386	0.997	2.481	0.0345	0.997
TiO ₂ /HAP	3.078	3.142	0.0315	0.979	3.367	0.0168	0.989

Q_e^* = experimental value, Q_e = calculation value

응식을 적용하여 흡착특성을 조사하였다.

흡착제 조성변화에 따른 SMX 흡착실험의 데이터를 유사 1차속도식을 적용하여 k_1 과 Q_e 를 산출한 결과, TiO₂/HAP 혼합 흡착제에서 3.142 mg/g로 가장 높은 Q_e 값을 나타냈으며 TiO₂ 단독으로 사용되었을 때의 0.359 mg/g보다 8.75배 증가하는 것으로 나타났다(Fig 5, Table 4). 안상우 등(2010)에 따르면 흡착제로서 사용되는 활성탄에 HAP를 첨가할 경우 첨가량이 증가할수록 반응속도가 증가하는 것으로 보고하였다. 본 연구에서도 이와 유사한 결과로 TiO₂의 흡착능이 HAP의 첨가에 따라 향상된 것으로 관찰되었다.

TiO₂ 단독으로 사용한 경우는 TiO₂/HAP의 흡착평형 도달 시간보다 매우 짧게 나타났으며 이로 인해 k_1 값의 차이가 나타나 실제 도시된 Fig. 5(a)와 상이한 결과가 관찰되었다. 유사 1차 반응속도는 소재별 흡착에 대한 반응속도 관계를 설명하는데 적절하지 않은 것으로 판단되며 흡착량을 기준으로 평가할 경우 TiO₂/HAP가 TiO₂나 HAP와 비교하여 흡착효율이 높은 것으로 사료된다.

유사 2차 반응속도식을 실험데이터에 적용하여 k_2 와 Q_e 를 산출하였다(그림 4, 표 4). 이를 유사 1차 반응속도식과 비교하였으며 유사 2차 반응속도의 상관관계수가 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 즉 TiO₂/HAP을 이용한 SMX의 흡착반응은 유사 2차 반응식에 더 잘 따르는 것으로 판단할 수 있었다. 이는 HAP를 통한 흡착제의 동역학적 연구 결과가 유사 2차 반응을 따르는 것으로 보고된 Lin 등(2009)의 연구와 유사한 결과이다.

비교식 (7)을 적용하여 산출된 k_2 와 Q_i 는 반비례관계로 나타나 k_2 의 값이 작을수록 흡착량이 증가한다. Table 4에 나타난 바와 같이 유사 2차반응식의 예측($Q_e=3.367$ mg/g)과 유사하게 TiO₂/HAP는 가장 높은 흡착량($Q_e^*=3.078$ mg/g)이 관찰되었다. 이 결과를 통해 TiO₂/HAP는 기존의 광촉매로 사용되는 TiO₂와 흡착제로 사용되는 HAP와 비교하여 흡착능의 향상이 있는 것으로 나타났다. 그러나 반응식을 통해 도출된 흡착량과 실제 실험값의 경우 HAP는 $\pm 5\%$ 의 차이를 보였지만 TiO₂/HAP는 $\pm 8.6\%$ 의 차이가 나타나 보다 정확한 흡착 기작의 설명을 위해서 입자내 확산 모델을 적용하였다.

3.2. Intraparticle diffusion model 도출

흡착의 주요기작으로 알려진 세 가지 단계는 막분산(film diffusion), 입자내 또는 공극확산(intraparticle or pore diffusion), 마지막으로 내부위치로 수착(sorption into interior site)이다(Alvin 등, 2010; 안상우 등, 2010).

그림 5. Intraparticle 확산 그래프

표 5. SMX 흡착에 대한 실험적인 Intraparticle 확산 매개변수

Type of Adsorption	Adsorption	SQRT	Intraparticle diffusion parameters	
			k_{ip}	R^2
Intraparticle	TiO ₂	before 5.477	0.0641	0.999
	HAP	before 7.746	0.2866	0.999
	TiO ₂ +HAP	before 7.746	0.3708	0.974
Sorption into interior site	TiO ₂	after 5.477	0.0012	0.995
	HAP	after 7.746	0.0146	0.998
	TiO ₂ +HAP	after 7.746	0.0117	0.980

TiO₂ 단일 흡착제의 경우 SQRT는 5.477 min(반응시간 30min)까지, HAP와 TiO₂/HAP의 경우는 SQRT 10.965 min(반응시간 120 min)으로 나타났다. Table 2의 BET 분석결과와 비교하여 평가하면 소재별 총 공극부피는 TiO₂는 0.518cm³/g, HAP는 0.466 cm³/g, TiO₂/HAP는 0.293 cm³/g으로 나타났다. HAP와 TiO₂/HAP는 총 공극부피가 TiO₂에 비교하여 적지만 입자내 확산이 약 90 min 동안 더 진행되었다. 이는 TiO₂의 경우 입자내 확산에 따른 흡착에 의해 공극의 포화가 빠르게 나타나는데 반해 HAP와 TiO₂/HAP는 더 긴 반응시간 동안 입자내 분산이 이뤄지는 것으로 사료된다.

표 5에 따르면 입자내 확산의 반응속도에 해당하는 k_{ip} 가 내부위치로 수착되는 반응속도 상수보다 매우 크게 나타났다. 이는 입자내 확산에 의해 SMX의 흡착이 주도되는 것으로 판단되며 반응시간 120 min 이후에는 흡착제 표면에서의 실질적인 흡착과 입자내 분산이 복합적으로 이루어지는 것으로 판단할 수 있었다(그림 5, 표 5).

3.3 TiO₂/HAP 소재별 광촉매 산화반응 연구

광촉매 반응에 따른 SMX의 광분해 제거특성을 관찰하기 위하여 촉매의 조성을 변화시켜 실험을 실시하였다. 광촉매 산화는 1차 반응을 따르지 않아 2차 반응에 따른 속도상수를 도출하였다. SMX의 초기농도를 10 mg/L로 고정하고 TiO₂/HAP와 TiO₂, HAP의 양을 2.0 g/L로 적용시켰을 때, TiO₂/HAP 촉매의 경우가 가장 높은 무기화율을 나타내며 광촉매의 양이 증가함에 따라 무기화율이 증가하는 것으로 나타났다(그림 6).

단일 TiO₂와의 비교 결과로는 TiO₂/HAP 2 g 조건의 $k_{overall}$ 값은 0.021 min⁻¹로 TiO₂의 0.012 min⁻¹에 비해 약 1.75 배 정도 빠른 반응속도로 관찰되었다. 또한 흡착측면에서도 $k_{adsorption}$ 은 0.006 min⁻¹로 TiO₂의 0.001 min⁻¹, HAP의 0.004 min⁻¹보다 높게 나타났다. 이는 TiO₂와 HAP의 복합 촉매를 적용할 경우 시너지 효과에 의한 효율의 향상이 있는 것으로 보고된 Wang 등(2010)의 연구결과와 유사하게 판단된다.

본 연구에서는 TiO₂와 HAP의 $k_{adsorption}$ 보다 TiO₂/HAP의 값이 0.006 min⁻¹으로 크게 나타난 것은 TiO₂와 HAP의 조성을 통한 촉매의 흡착능이 향상으로 판단된다. 이는 흡착제에 흡착된 SMX가 광분해되어 흡착이 가능한 공극이 재생성되며 광분해를 위한 접촉의 기회도 증가하는 등의 시너지 효과가 발생한 것으로 판단된다.

표 6에 흡착을 통해 도출된 k 값과 광촉매반응을 통한 반응속도를 도출하였다. UV-A만을 조사한 조건에서는 SMX의 농도가 저감되지 않아 $k_{photolysis}$ 는 고려하지 않았다. 단일 TiO₂ 촉매를 적용한 경우는 흡착을 통한 SMX의 제거가 8.3%, 광촉매 반응을 통한 제거가 91.7%로 나타나 광촉매 산화에 의한 제거가 주요 기작으로 나타났다. TiO₂/HAP의 흡착과 광촉매 산화에 따른 반응 속도는 $k_{adsorption} = 0.006 \text{ min}^{-1}$, $k_{photocatalysis} = 0.015 \text{ min}^{-1}$ 로 나타났다. 기작에 따른 SMX의 총괄적인 제거는 흡착에 의한 부분은 28.6%, 광촉매 산화로

그림 6. 광촉매로 인한 SMX 제거의 동역학적 2차반응

표 5. 기작별 동역학적 분석 결과

Adsorbent	$k_{adsorption}$	$k_{photocatalysis}$	$k_{overall}$
TiO ₂ (2 g)	0.001	0.011	0.012
HAP(2 g)	0.004	-	0.004
TiO ₂ +HAP(2 g)	0.006	0.015	0.021

인한 제거는 71.4%로 관찰되었다. 이는 흡착에 의한 제거가 광촉매 산화반응의 40%에 해당하는 것으로 HAP의 첨가에 따른 흡착능의 향상이 중요한 공정 인자로서 적용될 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 항생제의 하나인 SMX의 제거에 TiO₂/HAP 복합촉매의 흡착과 광촉매 산화반응의 동역학적 연구 결과를 도출하였다. 그 결과, 기존의 광촉매로 사용된 TiO₂와 흡착제로 사용되는 HAP와 비교하여 흡착능과 광촉매 기능이 향상되는 것으로 나타났다.

흡착제로서의 측면에 대한 분석은 유사 1차, 2차 반응과 intraparticle diffusion model의 적용을 실시하였다. TiO₂/HAP는 유사 2차 반응을 따르는 것으로 나타났으며, 흡착량은 TiO₂ 0.363 mg/g과 HAP 2.340 mg/g보다 큰 3.078 mg/g으로 나타나 흡착능의 향상이 관찰되었다.

입자내 확산 단계는 BET 결과와 비교 분석한 결과, TiO₂의 경우 입자내 확산에 따른 흡착에 의해 공극의 포화가 빠르게 나타나지만 HAP와 TiO₂/HAP는 더 긴 반응시간 동안 입자내 분산이 이뤄지는 것으로 나타났다. 주요 흡착 기작은 내부수착 단계의 k_{ip} 값이 0.0117 min⁻¹인데 입자내 분산 단계는 0.3708 min⁻¹로 나타나 입자내 확산에 의해 흡착이 주도되는 것으로 판단할 수 있었다.

광촉매 산화반응에서도 단일 TiO₂보다 복합촉매로 사용된 TiO₂/HAP의 반응속도가 빠르게 나타났으며 촉매의 양이 증가할수록 효율이 높아지는 것으로 관찰되었다. 이는 Wang 등(2010)의 연구결과를 고려하여 TiO₂와 HAP의 시너지 효과를 통한 공정 효율의 향상으로 판단된다. 또한 기작에 따른 각 반응 속도는 $k_{adsorption} = 0.006 \text{ min}^{-1}$, $k_{photocatalysis} = 0.015 \text{ min}^{-1}$ 로 나타났다.

따라서 TiO₂/HAP는 기존의 광촉매 산화공정의 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되며, 향후 본 연구에서 고려하지 못한 소성 조건에 따른 비교연구가 필요할 것으로 사료된다. 본 연구에서 적용된 동역학적 접근방법은 공정의 기작을 설명하는데 신뢰성을 부여할 수 있을 것으로 판단되며 다양한 공정을 파악하는 기초자료로서 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0010577호).

참고문헌

- 박성준, 배우근, Rittmann B.E. (2009) 나노-TiO₂ 입자로 코팅된 다공성 담체의 광촉매 반응에 관한 동역학, **대한환경공학학회지** 제31권, 제10호, pp. 927-932.
- 안상우, 유지영, 최재영, 박재우 (2009) 반응표면분석법을 이용한 Hydroxyapatite 첨가 활성탄에서의 Cd 흡착특성에 관한 연구,

- 수질보전 한국물환경학회지, 제25권, 제6호, pp. 943-950.
- 안상우, 최재영, 박재우 (2010) Hydroxyapatite 첨가 활성탄을 이용한 Cd의 동역학적 흡착과 흡착평형에 관한 연구, **한국지반환경공학회논문집**, 제11권, 제1호, pp. 45-51.
- 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영한, 조경덕 (2007) 화학적 응집공정에서 요인배치 중심합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구, **수질보전 한국물환경학회지**, 제23권, 제1호, pp. 111-121.
- Aguedach. B. (2008) Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 150, Issue 2, pp. 250-256.
- Alessia Corami, Silvano Mignardi, Vincenzo Ferrini (2007) Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, Issue 1-2, pp. 164-170.
- Allen S.J., McKay G. and Khader, K.Y.H. (1989) Intra-particle Diffusion of Basic Dye during Adsorption onto Sphagnum Peat, *Environmental Pollution*, Vol. 56, No. 1, pp. 39-50.
- Alvin, W.M.I., Barford P.J. and McKay, G. (2010) A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 157, No.2-3, pp. 434-442.
- Bahdod A., Asri S.E., Saoiabi A., Coradin T. and Laghzizil A. (2009) Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties, *Water Research*, Vol. 43, No. 2 pp. 313-318.
- Calza P., Claudio M., Claudio B. and Ezio P., (2004) Photocatalytic transformations of aminopyrimidines on TiO₂ in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 52, Issue 4, 8, pp. 267-274.
- Dodd, M.C. and Huang C.H., (2004) Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms, and pathways, *Environmental science and technology*, Vol. 38, No. 21, pp. 5607-5615.
- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F. and Montiel, A. (2008) Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Activated Phosphate Rock, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, Issue 1-3, pp. 412-420.
- Halling-Sørensen, B., Nielsen, S.N., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lützhøft, H.C.H. and Jørgensen, S.E., (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review, *Chemosphere*, Vol 36, Issue 2, pp. 357-393.
- Heberer, T. (2002a) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, Vol. 131, Issue 1-2, pp. 5-17.
- Heberer, T. (2002b) Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water, *Journal of Hydrology*, Vol. 266, Issue 3-4, 15, pp. 175-189.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, Vol 34, Issue 3, pp. 735-742.
- Huber, M., Blumthaler, M. and Schreder, J., (2003) Solar UV measurements with Robertson-Berger type instruments: influence of the detector's internal humidity status, *Agricultural and Forest Meteorology*, Vol 120, Issue 1-4, pp. 39-43.
- Kümmerer, D.K., Alexy, R. and Kämpel, T. (2004) Assessment degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test, *Chemosphere*, Vol. 57, Issue 6, pp. 505-512.
- Lagergren, S. (1898) Zur Theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, Vol. 24, No. 4, pp. 1-39.
- Lin, K., Pan, J., Chen, Y., Cheng, R. and Xu, X. (2009) Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, Issue 1, pp. 231-240.
- Nasuhoglu, D., Yargeau, V. and Berk, D. (2011) Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ($\lambda_{max} = 254$ nm), *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, Issue 1, pp. 67-75.
- Richard, F.J. (1959) A Flexible Growth Function for Empirical use, *Journal of Experimental Botany*, Vol. 10, No. 2, pp. 290-300.
- Ternes, T.A., Adriano, J., Sebastian, Z., Anke, G., Burkhard, H., Dirk, L., Christa, S.M., Thomsen, A. and Hansruedi, S. (2006) Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme, *Water Research*, Vol. 40, Issue 8, pp. 1686-1696.
- Wang, J., Li, C., Luan, X., Li, J., Wang, B., Zhang, L., Xu, R. and Zhang, X. (2010) Investigation on solar photocatalytic activity of TiO₂ loaded composite: TiO₂/Skeleton, TiO₂/Dens and TiO₂/HAP, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 320, Issue 1-2, pp. 62-67.

© 논문접수일 : 11년 07월 12일
 © 심사의뢰일 : 11년 07월 13일
 © 심사완료일 : 11년 07월 28일