



KR0000076

KAERI/RR-1869/98

원자력 기반 연구

Basic Research for Nuclear Energy

수중 용존 유기물의 광촉매 분해반응 연구 (I)

A Study on Photo-Catalytic Decomposition Reactions
of Organics Dissolved in Water(I)

한국원자력연구소

31 / 30

원자력 기반 연구

Basic Research for Nuclear Energy

수중 용존 유기물의 광촉매 분해반응 연구 (I)

**A Study on Photo-Catalytic Decomposition Reactions
of Organics Dissolved in Water(I)**

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 1998년도 기관고유사업 “원자력 기반연구” 과제 (단위과제 “수중 용존 유기불순물의 광-촉매 분해반응 연구”)의 연차보고서로 제출합니다.

1999년 1월

과제책임자 : 성 기 응

참 여 자 : 나 정 원

조 영 현

김 광 락

정 흥 호

요 약 문

I. 제 목

수중 용존 유기물의 광-촉매 분해반응 연구(I)

II. 연구의 목적 및 중요성

국내 원전 수화학 계통 구조재질의 건전성은 계통수의 수화학 제어인자인 pH, 용존산소, 용존수소, 불순물 농도, 현탁물질 농도, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻ 이외에도 유기물 농도에 의존한다. 유기물은 고온의 계통수 내에서 분해되고 특정 화합물 형태로 특정부위에 농축되어, inconel-600 intergranular attack, 탄소강 또는 구리합금 등의 부식 및 터빈 디스크나 블레이드의 부식결함을 야기할 수 있다. 이에, 순수생산 단계에서부터 유기물을 제거해야 계통용수 내의 용존 유기물 농도를 최소화할 수 있다. 본 연구에서는, 원수 중 용존 유기물을 보다 효율적으로 제거할 수 있는 광-촉매 공정을 순수생산 공정에 적용하기 위해, 수중 용존 유기물의 일반적 광-촉매 분해특성을 배경으로, 5종의 질소-함유 유기물에 대한 광-촉매 분해반응 특성을 고찰하였다.

III. 연구의 내용 및 범위

TiO₂에 의한 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해반응 실험을 수행하여 수용액 pH와 total organic carbon의 변화를 측정하고, 화학적 구조특성이 광-촉매 분해에 미치는 영향을 해석하였다.

IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

- 유기물 산화로 생성된 carbonic acid 수용액 계에서 열역학적 평형과 pH 및 전도도에 대한 이온성 탄소 화학종의 영향을 계산한 결과, 계통수에 유기물이 극미량 존재하더라도 계통수의 전도도가 상승하고 pH가 감소됨을 확인하였다.

- 수중 용존 유기물 분해를 위한 광-촉매 기술특성 및 용존 유기산과 amine류에 대한 예비실험 결과는 광-촉매 반응이 이러한 형태의 유기물 분해에 효과적임을 보여 주었다.

- Ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 EDTA를 탄소-함유량 40 ppm으로 한 수용액 상에서 각각 TiO₂ 광-촉매에 60 분간 흡착시킨 후 180

분 동안 UV로 광-조사하면서 pH 및 탄소량의 변화를 측정한 바, 이들의 변화경향이 상이하였다. 이들의 화학적 구조 및 분자 내 원자전하와 정전기적 전위분포를 semiempirical 방법으로 계산하고, 그중 각 유기물의 질소원자 전하가 수용액 중 전체 탄소량의 변화속도에 미치는 영향을 해석한 결과, 다음의 관계식을 도출하였다.

$$R \text{ (1st - order rate constant)} = \delta (\epsilon - a)^{1/3} + b$$

단, ϵ : 질소원자 전하, δ : 원자전하의 기여하는 계수, a와 b : 보정상수.

유기물의 광-촉매 분해반응에는 변수들이 많아 매우 복잡하지만, 공학적 활용을 위해 화학 구조적 접근과 해석이 더욱 요구되고 있다. 본 연구의 중간결과는, 향후 원전 계통용수 원수 중 용존 유기물순물뿐만 아니라 발암물질로도 알려진 질소-함유 유기물 외에도 난분해성 유기화합물들의 광-촉매 산화반응에 의한 효율적인 분해를 위해 활용될 수 있을 것이다.

Summary

I. Project Title

A Study on Photo-Catalytic Decomposition Reactions of Organics Dissolved in Water (I)

II. Objective and Importance of the Project

The structure material integrity of the water chemistry systems at nuclear power plants depends on water chemistry control with parameters such as pH, dissolved oxygen, impurities, suspended solids, chloride, fluoride and sulfate, including organics. Organic compounds are usually decomposed and concentrated at the low flow areas in a high temperature system water, resulting in inter-granular attack against inconel-600, corrosion of carbon steel or copper alloys, or damage of turbine disks and blades. Therefore, organic impurities should be removed and minimized by the site pure water production process. In this study, in order for photo-catalytic reaction to be applied for more efficient removal of organics from source water, the photo-catalytic characteristics of five nitrogen-containing organic compounds were investigated, based on their chemical structures.

III. Scope and Contents of Project

In an experiment on TiO_2 photo-catalysis of five nitrogen-containing organic compounds, the changes of pH and total carbon contents were measured, and the dependence of their photo-catalytic characteristics upon their chemical structures were investigated.

IV. Results and Proposal for Applications

- Calculation results of the effect of ionic carbon species in an aqueous solution on thermodynamic equilibrium, pH and conductivity showed a small quantity of organics in a system water could lead conductivity increase and pH reduction.

- A preliminary experiment on the photo-degradation of dissolved organic acids showed the photo-catalytic reaction is quite effective for removal of organic acid compounds.

- Each aqueous solutions of ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea or EDTA was irradiated by UV for 180 minutes after adsorption onto titanium dioxide surface for 60 minutes, resulting in different types of change of pH and carbon contents. Based on the chemical structure, atomic charge and electrostatic potential map of each compound calculated by semiempirical method, relationship between nitrogen atomic charge and the first-order rate constant was expressed as the following :

$$R \text{ (1st - order rate constant)} = \delta (\epsilon - a)^{1/3} + b$$

where, ϵ : atomic charge of nitrogen in a molecular, δ , a and b : corrective coefficients.

Though the photo-catalytic reactions of organics would be complicated, chemical structural approaches is still required, and this result would be developed more to compare with other systems.

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 본 론	3
제 1 절 수중 유기물의 광-촉매 분해반응 특성	3
1. 수중 용존 유기물 분해가 pH에 미치는 영향	3
가. Carbonic acid의 열역학적 평형특성 [1]	3
나. Salicylic acid 수용액 내 carbonic acid의 평형특성 [1]	5
2. 수중 용존 유기물 분해를 위한 광-촉매 반응 특성	15
가. 광-촉매 반응	15
나. 광-촉매 반응기구	16
다. 광-촉매 반응에 의한 용존 유기물의 분해현상	20
3. 수중 용존 유기산의 광-촉매 분해 특성	22
가. 유기산의 광-촉매 분해반응 실험 [1]	22
4. 수중 용존 amine류의 광-촉매 분해 특성	27
가. 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해현상	27
나. Advanced amine류의 광-촉매 분해반응 특성 [1]	29
제 2 절 수중 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해반응 실험	33
1. 수중 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해반응 실험방법	33
2. Ethylamine의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화	33
3. Phenylhydrazine의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화	34
4. Pyridine의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화	34
5. Urea의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화	35
6. EDTA의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화	36
제 3 절 수중 질소-함유 유기물의 화학 구조적 광-촉매 분해 특성 해석	42
1. 수중 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해반응 실험결과 비교	42
2. 질소-함유 유기물의 화학구조와 원자전하 및 정전기적 전위 특성	42
가. 질소-함유 유기물 5종의 TiO ₂ 표면 흡착 및 광-촉매 분해 특성	43
나. 질소-함유 유기물 5종의 질소원자 전하와 광-촉매 반응 속도상수 특성	51
제 3 장 결 론	77
참고문헌	

표 목 차

Table 2.1.1.	Equilibrium properties for carbonic acid system.	6
Table 2.1.2.	Limiting ionic conductance of the ions (Siemens \cdot cm ² \cdot eq ⁻¹). .	6
Table 2.1.3.	Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO ₂ partial pressure at 25 $^{\circ}$ C.	7
Table 2.1.4.	Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO ₂ partial pressure at 25 $^{\circ}$ C (continued).	8
Table 2.1.5.	Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO ₂ partial pressure at 25 $^{\circ}$ C (continued).	9
Table 2.1.6.	Reactions which generate radicals at the illuminated electrolyte-semiconductor interface [23].	21
Table 2.1.7.	Average decomposition products concentrations generated in the model boiler feedwater heater (ppb) [26].	30

그림 목 차

Fig. 1.1.1.	Transport of organics in th high-temperature water system.	2
Fig. 2.1.1.	Schematic diagram of photo-oxidation cell with UV lamp.	7
Fig. 2.1.2.	Specific conductivity of aqueous CO ₂ solution.	11
Fig. 2.1.3.	pH of aqueous CO ₂ solution.	12
Fig. 2.1.4.	Apparent distribution coefficient of aqueous CO ₂ solution.	13
Fig. 2.1.5.	Specific Conductivity of Aqueous CO ₂ Solution by Using salicylic acid.	14
Fig. 2.1.6.	Schematic photoexcitation in the solid followed by de-excitation events [10].	17
Fig. 2.1.7.	Kolbe reaction scheme of carboxylate at the anode of an electrolysis cell.	23
Fig. 2.1.8.	Schematic diagram of reactor assembly.	23
Fig. 2.1.9.	pH variation of the photocatalytic reaction of carboxylic acid. ..	25
Fig. 2.1.10.	TOC variation of the photocatalytic reaction of carboxylic acid	26
Fig. 2.1.11.	pH variation of the photocatalytic reaction of amines and ammonia.	31
Fig. 2.1.12.	TOC variation of the photocatalytic reaction of amines.	32
Fig. 2.2.1.	The change of carbon content and pH in aqueous ethylamine solution during 60 minute adsorption onto TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation.	37
Fig. 2.2.2.	The change of carbon content and pH in aqueous phenyl- hydrazine solution during 60 minute adsorption onto TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation.	38
Fig. 2.2.3.	The change of carbon content and pH in aqueous pyridine solution during 60 minute adsorption onto TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation.	39
Fig. 2.2.4.	The change of carbon content and pH in aqueous urea solution during 60 minute adsorption onto TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation.	40
Fig. 2.2.5.	The change of carbon content and pH in aqueous EDTA solution during 60 minute adsorption onto TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation.	41
Fig. 2.3.1.	The pH changes of aqueous ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea	

	or EDTA solution during 60 minute adsorption onto TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation.	45
Fig. 2.3.2	The total organic carbon content changes of aqueous ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea or EDTA solution during 60 minute adsorption onto TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation. 46	
Fig. 2.3.3	The total organic carbon content changes of aqueous ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea or EDTA solution during 60 minute adsorption onto TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation. 47	
Fig. 2.3.4.	The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of ethylamine.	48
Fig. 2.3.5.	The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of phenylhydrazine.	48
Fig. 2.3.6.	The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of pyridine.	49
Fig. 2.3.7.	The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of urea.	49
Fig. 2.3.8.	The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of EDTA.	50
Fig. 2.3.9.	The total carbon change and its 1st-order rate constant dependent upon nitrogen atomic charge (max.) of N-containing organics	52

제 1 장 서 론

원전 1차측 및 2차측 계통수는 반응도 제어나 계통재질의 건전성 및 부식을 최소화하기 위해 화학관리 절차에 따라서 관리되고 있다. 계통수의 화학제어 지침은 분석방법, 데이터 관리와 감시, 효율적 수화학 관리의 수행 등에 대한 운전사례를 근거로 새롭게 개선되어 적용되고 있다. 다양한 수질관리 항목 중의 하나인 용존 유기물이 재료의 부식에 미치는 영향에 대한 기술자료는, 적절한 관리지침과 분석방법의 미비 및 현상 규명에 대한 운전 데이터나 관련자료의 미흡에 기인하여, 거의 없는 실정이며, 계통 재료의 건전성에 미치는 영향에 대해 체계적으로 평가되지 않았기 때문에, 중요도가 높지 않은 수질관리 항목으로만 간주되고 있다. 비록 고온 계통수 내에서의 용존 유기불순물의 거동은 무기물들에 비해 덜 알려져 있지만, 다음과 같은 사례들에 근거하면서 별도로 고려해야 할 중요한 대상으로 인식되고 있다.

국내 고리, 월성, 영광 및 울진 원전에서는 순수생산설비에 통해 원수를 정제하여 계통수로 사용하고 있다. 순수생산 공정은 대개 급수응집 침전, 다중압력 여과, 활성탄 통과, 양이온 교환, 음이온 교환, 혼상 이온교환, 유기물 제거, 진공탈기 및 탈탄산 등의 단계로 구성되어 있으나, 유기물 제거탑은 월성 원전에만 설치되어 있다. 이들 공정 중에는 다년간 착화합물 시약이나 고분자 분산제 등 유기물-함유 수처리 첨가제가 사용되고 있기 때문에, 유기물이나 그 분해생성물들이 계통수 내에 항상 존재할 수 있다고 인식되어 왔다. 그러나, 최근에는 이들이 고온의 계통수 내에서 분해되어 특정 화합물의 형태로 전환되고 계통부위에 불균일하게 농축되며 (Fig. 1.1), 발전용 터빈의 디스크나 블레이드에 부식결합의 원인을 제공한다는 사실이 밝혀지고 있다.

화력발전소나 원자력발전소에서 유기산과 같은 용존 산화성 유기물들은 계통재질 부식의 원인물질로 알려져 있으며, 응축수 탈염기의 미세 수지파편의 침출 용해, 고온수 pH 제어용 휘발성 유기 첨가제, 유기 용존산소 포획제, 잔류된 유기 세정용매나 다량의 계통운활유, biomass를 함유한 보충수 등으로 유입될 수 있다.

원전 수화학 계통 내에서 용존 유기물들은 방사선이나 고온의 계통수 환경 내에서 방사분해 또는 열분해에 의해 짧은 분자사슬의 산화성 유기물 형태로 분해되고 최종적으로 더 작은 분자인 이산화탄소로 전환된다. 따라서

계통수는 보다 더 산성인 분위기에 도달하고 계통재질의 표면은 산화분해가 일어날 수 있다. 즉, 철이나 구리 등 계통재질의 표면이 고온수 환경에서 중금속축매로 작용하면서 자신이 산화되거나 1차측 냉각재 계통과 같은 방사선장 분위기에서 방사분해를 수반하여 산화분해 속도가 빠르게 진행된다. 이들은 증기-복수와 같은 이중 상(dual-phase) 영역에서 액상 막의 pH를 낮추거나 전도도를 상승시킴으로서 magnetite나 ferrite 등 금속 산화물 성분의 용출을 촉진하여 부식속도를 증가시키게 된다.

용존된 산화성 유기 분해생성물들은 계통수의 전기 전도도를 상승시키는 한편, 최종 분해생성물인 carbonate는 inconel-600 합금 튜브의 inter-granular attack을 가속시키며, 특히 pH 제어제로 ammonia를 사용할 경우에는 복수 내에 용해성이 큰 ammonium carbonate의 형태로 존재하게 되므로 구리합금이나 탄소강 등의 부식을 촉진한다. 산화성 분해생성물의 용출에 의해 생성되는 이온형태인 carbonate와 bicarbonate는 탈염기의 이온제거 부담을 가중시키며, 동시에 이온농도에 비례하는 비전도도가 증가하므로 부식생성물의 이동과 응력부식 균열을 증가시킨다.

원전 계통수 내의 용존 유기불순물들은, 원전 계통수질의 요구조건이 더욱 엄격해지고 있는 추세에 부응하기 위해 계통수용 순수의 생산단계에서부터 필수적으로 제거되어야 하며, 계통수의 pH나 전도도에 직접 영향을 미친다는 관점에서 특히 유의하여야 할 수질관리 항목이다.

본 연구에서는, 원전 계통용수 내의 용존 유기물 농도를 최소화하기 위해 보다 효율적으로 제거할 수 있는 광-축매 공정을 원전 순수생산공정에 적용하기 위해, 비전도도 측정에 의한 유기물-함유 계통수의 간접적 수질평가 방법과 유기물의 일반적인 광-축매 분해특성을 배경으로, ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 ethylenediamine- tetraacetic acid(EDTA)와 같은 질소-함유 유기물들에 대한 수중 광-축매 분해반응 특성을 고찰하였다.

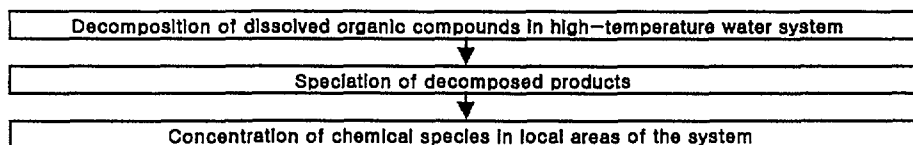


Fig. 1.1.1 Transport of organics in th high-temperature water system.

제 2 장 본 론

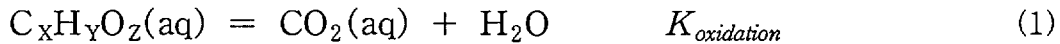
제 1 절 수중 유기물의 광-촉매 분해반응 특성

본 절에서는, 수중 용존 유기물의 분해생성물이 pH에 미치는 영향과 용존 유기물을 제거하기 위한 광-촉매 반응 특성 및 유기산과 amine 류의 광-촉매 분해 특성을 고찰하였다.

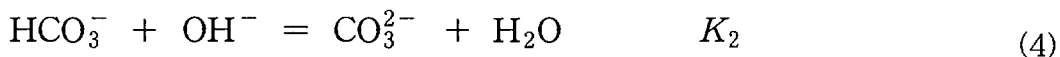
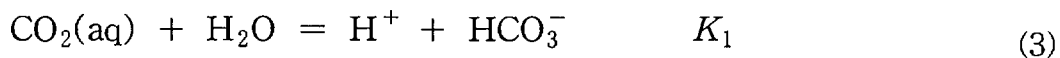
1. 수중 용존 유기물 분해가 pH에 미치는 영향

가. Carbonic acid의 열역학적 평형특성 [1]

유기화합물은 수용액 중에서 복잡한 비화학양론적(nonstiochiometric)으로 존재하며, 원자로 고온의 계통수 분위기에서 다음의 반응식과 같이 최종 분해생성물로 이산화탄소를 생성하고 생성량은 분해전 초기에 존재하는 total dissolved oxidizable carbon 농도에 비례한다.



용존 이산화탄소는 수소이온과 bicarbonate 이온 등으로 분해되며 이에 따라 전도도가 상승한다. 일단 생성된 이산화탄소는 수용액 내에서 carbonic acid로 존재한다. 수용액 내의 carbonic acid는 열역학적으로 액상의 carbonic acid와 기상의 이산화탄소가 기액 간에 평형을 이루며 이는 용해도에 의존한다. 그중 일부는 다음의 식과 같이 bicarbonate 및 carbonate 형태로 해리된다. 즉,



이며, 물의 이온적(Ion Product)은



이다. 이 화학평형 반응은 물의 이온적 관계식 ($K_w = [H^+][OH^-]$)에 연관하여 평형상수의 항을 지닌 비선형 평형관계식으로 나타낼 수 있다. 이온하전 수지(ionic charge balance) 식은 다음과 같다.

$$[H^+] - [HCO_3^-] - [OH^-] - 2[CO_3^{2-}] = 0 \quad (6)$$

총 산화성 유기물의 농도는 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\sum [C] = [CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (7)$$

이온세기(ionic strength)의 영향을 고려한 몰 활동도 계수(molal ionic activity coefficient)를 계산하기 위해 활동도계수(γ)가 이온세기의 함수로 나타나는 다음의 Debye-Hukel 관계식을 사용하였다.

$$\log \gamma_z = (-z^2 A I^{0.5}) / (1 + 1.5 I^{0.5}) \quad (8)$$

여기에서, z 는 이온하전량, A 는 Debye-Hukel 상수, I 는 이온세기를 나타내며 각 이온들과의 관계식은 다음과 같다.

$$I = \frac{1}{2} \{ [H^+] + [HCO_3^-] + [OH^-] + 4[CO_3^{2-}] \} \quad (9)$$

평형상수는 자유에너지(free energy)의 변화와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Delta G^0(T) = -R T \ln K^0(T) \quad (10)$$

용존 화학종의 반응 평형상수를 구하기 위해, 화학반응 및 생성물의 생성 자유에너지 변화 값으로부터 임의온도에서의 자유에너지 변화 값을 얻을 수 있으며, 반응 평형상수는 자유에너지 변화 값과 다음의 관계를 가지고 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G^0(T) &= \Delta G^0(298.15) - \Delta S^0(T - 298.15) \\ &+ \Delta C_p^0 (T - 298.15) - \Delta C_p^0 T \ln(T / 298.15) \end{aligned} \quad (11)$$

이때 사용된 생성 자유에너지 변화 값은 실험 값으로 도출된 가장 신뢰성 있는 데이터를 사용하였다. 고온에서의 carbonic acid 해리에 관련된 자유에너지 변화 값은 엔트로피 변화 값과 이 온도 구간에서의 평균 열용량 변화 값을 포함하는 관계식으로부터 구하였다.

열역학적 용액평형 계산을 위하여 위 식들의 평형관계식과 더불어 물의 해리 평형상수를 고려하여 몰랄 농도의 향으로 charge balance와 total dissolved carbon 농도식 등으로 구성되는 비선형식들을 유도할 수 있으며 이들 연립방정식의 해가 평형농도로 구해진다.

Carbonic acid의 용해도와 bicarbonate 및 carbonate로의 해리에 관련되는 열역학적 평형 물성 값들은 Table 2.1.1에 나타내었는데 이 물성값들은 가장 신뢰성 있는 실험데이터로부터 구한 값들이다. 비교적 묽은 전해질 용액에서 비전도도(K)를 구하기 위하여 다음의 관계식을 이용하였다. 비전도도는 각

성분의 이온전도도(ionic conductance)와 각 농도와의 적을 합하여 구하였다. 즉,

$$K = \frac{d}{1000} \sum m_i \lambda_i \quad (12)$$

이며, m은 용액 1000 g내에 존재하는 이온 당량(ionic equivalent)을 나타낸다.

Table 2.1.2는 식 (12)에서 사용된 개개성분의 온도별 이온의 ionic conductance 값들이다. 용해성 유기물의 분해생성물이 휘발성 무기물 형태인 carbonic acid이기 때문에 식(13)과 같이 겉보기 분배계수를 정의하여 쓸 수 있다.

$$D_{app.} = \frac{(\text{Molarity of CO}_2)_{\text{gas phase}}}{\sum (\text{Molarity of Carbon Species})_{\text{aqueous phase}}} \quad (13)$$

carbonic acid의 분배계수는 액상에서 존재할 수 있는 탄소 화학종들에 대한 기상의 이산화탄소의 몰비로 구할 수 있다. 휘발성 carbonic acid는 계통을 통하여 증기발생기와 같은 이중상 영역에서 물-상과 수증기상으로 분배된다. 이 휘발도에 의한 분배는 온도의 의존성이 크기 때문에 수증기로부터 응축되는 액막(Liquid Film)에서 carbonic acid에 의한 국부적 pH 저감효과를 가져오기도 한다.

나. Salicylic acid 수용액 내 carbonic acid의 평형특성 [1]

Salicylic acid 수용액 내에서 carbonic acid의 평형특성이 수용액 pH에 미치는 영향에 대해 실험한 결과는 다음과 같다 [1].

Salicylic acid (2-hydroxybenzoic acid, M.W. 138.12) 모의용액에서 분해된 유기물의 비전도도를 확인하는 검정실험을 수행하였다. UV 선원이 장착된 유기물 산화반응 장치는 Millipore의 A10 TOC(total organic carbon content) 모니터를 사용하였다. Fig. 2.1.1과 같은 장치에서 185/254 nm의 UV가 titanium dioxide에 조사되고 이것으로 코팅된 석영(quartz)관 입구에서 저-유량의 초순수(ultrapure water)에 저-농도의 모의용액을 주입하여 TOC가 측정된 후 출구에 부착된 전도도 셀로 비전도도가 측정되었다.

열역학적 용액평형 계산식으로부터, dissolved total organic carbon이 완전히 산화 분해되어 carbonic acid로 될 때 존재할 수 있는 평형 탄소 화학종인 기상의 이산화탄소 및 액상의 carbonic acid, bicarbonate, carbonate의 평형농도를 계산하였다 (Table 2.1.3~2.5). 한편, 각 이온세기 값, pH 및 이온성 탄소 화학

Table 2.1.1. Equilibrium properties for carbonic acid system.

Reactions	Equilibrium properties
$\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$	$\Delta G^0_{298} = 2003 \text{ cal mol}^{-1}$, $\Delta S^0_{298} = -23.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, $C_p = 36 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$	$\Delta G^0_{298} = 10,406 \text{ cal mol}^{-1}$, $\Delta S^0_{298} = -372 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, $C_p = 19.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G^0_{298} = 5000 \text{ cal mol}^{-1}$, $\Delta S^0_{298} = -16.16 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, $\Delta C_p = -21.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$

Table 2.1.2. Limiting ionic conductance of the ions (Siemens $\cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$).

Ion	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)					
	0	18	25	100	200	300
H^+	225	315	349.8	634	824	894
OH^-	105	171	198.3	447	701	821
HCO_3^-	24	43.9	51.5	156	306	460

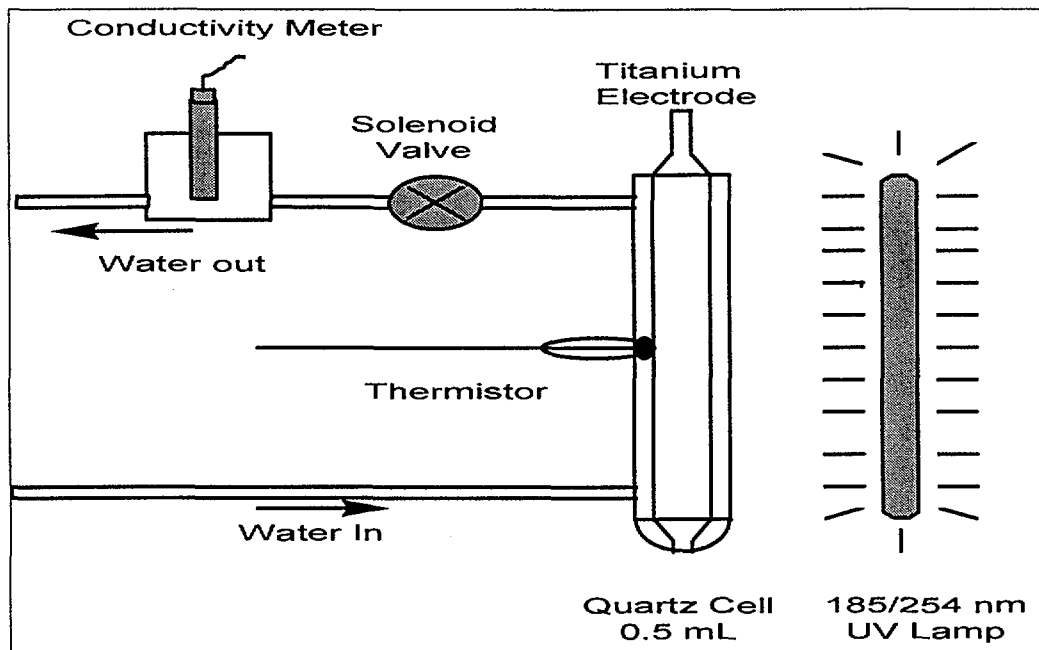


Fig. 2.1.1. Schematic diagram of photo-oxidation cell with UV lamp.

Table 2.1.3. Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO₂ partial pressure at 25 °C.

P _{CO₂} (bar.)	CO ₂ (aq.)	H ⁺	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Ionic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
1.10E-07	3.74E-09	1.06E-07	1.46E-08	9.16E-08	6.18E-12	1.06E-07	6.97	5.61E-02	1.05E-03
1.20E-07	4.08E-09	1.07E-07	1.58E-08	9.10E-08	6.66E-12	1.07E-07	6.97	5.62E-02	1.14E-03
1.30E-07	4.42E-09	1.08E-07	1.70E-08	9.05E-08	7.13E-12	1.08E-07	6.97	5.64E-02	1.23E-03
1.40E-07	4.76E-09	1.08E-07	1.82E-08	8.99E-08	7.58E-12	1.08E-07	6.97	5.66E-02	1.32E-03
1.50E-07	5.10E-09	1.09E-07	1.94E-08	8.94E-08	8.03E-12	1.09E-07	6.96	5.68E-02	1.41E-03
1.70E-07	5.78E-09	1.10E-07	2.17E-08	8.84E-08	8.89E-12	1.10E-07	6.96	5.71E-02	1.58E-03
2.00E-07	6.80E-09	1.12E-07	2.51E-08	8.69E-08	1.01E-11	1.12E-07	6.95	5.77E-02	1.83E-03
2.10E-07	7.14E-09	1.13E-07	2.52E-08	8.64E-08	1.05E-11	1.13E-07	6.95	5.79E-02	1.91E-03
2.20E-07	7.48E-09	1.13E-07	2.73E-08	8.59E-08	1.09E-11	1.13E-07	6.95	5.80E-02	2.00E-03
2.50E-07	8.50E-09	1.15E-07	3.05E-08	8.45E-08	1.20E-11	1.15E-07	6.94	5.86E-02	2.24E-03
3.00E-07	1.02E-08	1.18E-07	3.57E-08	8.24E-08	1.36E-11	1.18E-07	6.93	5.95E-02	2.63E-03
3.50E-07	1.19E-08	1.21E-07	4.07E-08	8.04E-08	1.51E-11	1.21E-07	6.92	6.04E-02	3.00E-03
4.00E-07	1.38E-08	1.24E-07	4.54E-08	7.85E-08	1.65E-11	1.24E-07	6.91	6.12E-02	3.37E-03
5.00E-07	1.70E-08	1.29E-07	5.43E-08	7.51E-08	1.89E-11	1.29E-07	6.89	6.30E-02	4.06E-03
6.00E-07	2.04E-08	1.35E-07	6.26E-08	7.22E-08	2.09E-11	1.35E-07	6.87	6.47E-02	4.72E-03
7.00E-07	2.38E-08	1.40E-07	7.04E-08	6.95E-08	2.27E-11	1.40E-07	6.85	6.64E-02	5.34E-03
8.00E-07	2.72E-08	1.45E-07	7.77E-08	6.71E-08	2.42E-11	1.45E-07	6.84	6.80E-02	5.94E-03
9.00E-07	3.06E-08	1.50E-07	8.46E-08	6.50E-08	2.55E-11	1.50E-07	6.82	6.96E-02	6.51E-03
1.00E-06	3.40E-08	1.54E-07	9.12E-08	6.31E-08	2.66E-11	1.54E-07	6.81	7.12E-02	7.06E-03
1.10E-06	3.74E-08	1.59E-07	9.74E-08	6.13E-08	2.77E-11	1.59E-07	6.8	7.27E-02	7.59E-03
1.20E-06	4.08E-08	1.63E-07	1.03E-07	5.96E-08	2.86E-11	1.63E-07	6.79	7.42E-02	8.11E-03
1.30E-06	4.42E-08	1.67E-07	1.09E-07	5.81E-08	2.94E-11	1.67E-07	6.78	7.57E-02	8.61E-03
1.40E-06	4.76E-08	1.72E-07	1.15E-07	5.67E-08	3.02E-11	1.72E-07	6.77	7.72E-02	9.10E-03
1.50E-06	5.10E-08	1.76E-07	1.20E-07	5.54E-08	3.08E-11	1.76E-07	6.76	7.86E-02	9.57E-03
1.70E-06	5.78E-08	1.83E-07	1.30E-07	5.30E-08	3.20E-11	1.83E-07	6.74	8.14E-02	1.05E-02
2.00E-06	6.80E-08	1.95E-07	1.45E-07	5.00E-08	3.35E-11	1.95E-07	6.71	8.54E-02	1.18E-02
2.10E-06	7.14E-08	1.98E-07	1.49E-07	4.91E-08	3.39E-11	1.98E-07	6.7	8.67E-02	1.22E-02
2.20E-06	7.48E-08	2.02E-07	1.53E-07	4.82E-08	3.43E-11	2.02E-07	6.7	8.80E-02	1.27E-02
2.50E-06	8.50E-08	2.12E-07	1.66E-07	4.59E-08	3.53E-11	2.12E-07	6.67	9.18E-02	1.39E-02
3.00E-06	1.02E-07	2.28E-07	1.85E-07	4.27E-08	3.66E-11	2.28E-07	6.64	9.77E-02	1.58E-02

Table 2.1.4. Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO₂ partial pressure at 25 °C (continued).

P _{CO₂} (bar.)	CO ₂ (aq.)	H ⁺	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Ionic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
3.50E-06	1.19E-07	2.43E-07	2.03E-07	4.01E-08	3.76E-11	2.43E-07	6.61	1.03E-01	1.76E-02
4.00E-06	1.36E-07	2.57E-07	2.19E-07	3.79E-08	3.84E-11	2.57E-07	6.59	1.09E-01	1.93E-02
5.00E-06	1.70E-07	2.83E-07	2.49E-07	3.44E-08	3.96E-11	2.83E-07	6.55	1.19E-01	2.26E-02
6.00E-06	2.04E-07	3.07E-07	2.75E-07	3.17E-08	4.04E-11	3.07E-07	6.51	1.28E-01	2.58E-02
7.00E-06	2.38E-07	3.29E-07	2.99E-07	2.96E-08	4.10E-11	3.29E-07	6.48	1.36E-01	2.87E-02
8.00E-06	2.72E-07	3.50E-07	3.22E-07	2.78E-08	4.15E-11	3.50E-07	6.46	1.44E-01	3.16E-02
9.00E-06	3.06E-07	3.69E-07	3.43E-07	2.54E-08	4.19E-11	3.69E-07	6.43	1.52E-01	3.44E-02
1.00E-05	3.40E-07	3.88E-07	3.63E-07	2.31E-08	4.22E-11	3.88E-07	6.41	1.59E-01	3.71E-02
1.10E-05	3.74E-07	4.06E-07	3.82E-07	2.40E-08	4.24E-11	4.06E-07	6.39	1.66E-01	3.97E-02
1.20E-05	4.08E-07	4.23E-07	4.00E-07	2.30E-08	4.26E-11	4.23E-07	6.37	1.73E-01	4.23E-02
1.30E-05	4.42E-07	4.39E-07	4.17E-07	2.22E-08	4.29E-11	4.39E-07	6.36	1.79E-01	4.49E-02
1.40E-05	4.76E-07	4.55E-07	4.33E-07	2.14E-08	4.30E-11	4.55E-07	6.34	1.86E-01	4.74E-02
1.50E-05	5.10E-07	4.70E-07	4.49E-07	2.07E-08	4.31E-11	4.70E-07	6.33	1.92E-01	4.98E-02
1.70E-05	5.78E-07	4.99E-07	4.79E-07	1.95E-08	4.34E-11	4.99E-07	6.3	2.03E-01	5.47E-02
2.00E-05	6.80E-07	5.40E-07	5.22E-07	1.80E-08	4.36E-11	5.40E-07	6.27	2.19E-01	6.17E-02
2.10E-05	7.14E-07	5.53E-07	5.35E-07	1.76E-08	4.37E-11	5.53E-07	6.26	2.24E-01	6.41E-02
2.20E-05	7.48E-07	5.65E-07	5.48E-07	1.72E-08	4.38E-11	5.65E-07	6.25	2.29E-01	6.63E-02
2.50E-05	8.50E-07	6.01E-07	5.85E-07	1.62E-08	4.39E-11	6.01E-07	6.22	2.44E-01	7.31E-02
3.00E-05	1.02E-06	6.57E-07	6.42E-07	1.48E-08	4.41E-11	6.57E-07	6.18	2.66E-01	8.41E-02
3.50E-05	1.19E-06	7.09E-07	6.95E-07	1.37E-08	4.43E-11	7.09E-07	6.15	2.86E-01	9.48E-02
4.00E-05	1.36E-06	7.57E-07	7.44E-07	1.29E-08	4.44E-11	7.57E-07	6.12	3.06E-01	1.05E-01
5.00E-05	1.70E-06	8.45E-07	8.33E-07	1.15E-08	4.46E-11	8.45E-07	6.07	3.41E-01	1.26E-01
6.00E-05	2.04E-06	9.25E-07	9.14E-07	1.05E-08	4.47E-11	9.25E-07	6.03	3.73E-01	1.46E-01
7.00E-05	2.38E-06	9.98E-07	9.88E-07	9.76E-09	4.47E-11	9.98E-07	6	4.02E-01	1.65E-01
8.00E-05	2.72E-06	1.07E-06	1.06E-06	9.14E-09	4.48E-11	1.07E-06	5.97	4.29E-01	1.84E-01
9.00E-05	3.06E-06	1.13E-06	1.12E-06	8.62E-09	4.49E-11	1.13E-06	5.95	4.55E-01	2.03E-01
1.00E-04	3.40E-06	1.19E-06	1.18E-06	8.18E-09	4.49E-11	1.19E-06	5.92	4.79E-01	2.22E-01
1.10E-04	3.74E-06	1.25E-06	1.24E-06	7.80E-09	4.49E-11	1.25E-06	5.9	5.02E-01	2.40E-01
1.20E-04	4.08E-06	1.30E-06	1.30E-06	7.47E-09	4.50E-11	1.30E-06	5.88	5.24E-01	2.59E-01
1.30E-04	4.42E-06	1.36E-06	1.35E-06	7.18E-09	4.50E-11	1.36E-06	5.87	5.46E-01	2.77E-01
1.40E-04	4.76E-06	1.41E-06	1.40E-06	6.92E-09	4.50E-11	1.41E-06	5.85	5.66E-01	2.95E-01
1.50E-04	5.10E-06	1.46E-06	1.45E-06	6.69E-09	4.50E-11	1.46E-06	5.84	5.86E-01	3.13E-01
1.70E-04	5.78E-06	1.55E-06	1.54E-06	6.28E-09	4.51E-11	1.55E-06	5.81	6.23E-01	3.49E-01
2.00E-04	6.80E-06	1.68E-06	1.68E-06	5.80E-09	4.51E-11	1.68E-06	5.77	6.76E-01	4.02E-01
2.10E-04	7.14E-06	1.72E-06	1.72E-06	5.66E-09	4.51E-11	1.72E-06	5.76	6.92E-01	4.19E-01
2.20E-04	7.48E-06	1.76E-06	1.76E-06	5.53E-09	4.51E-11	1.76E-06	5.75	7.09E-01	4.36E-01
2.50E-04	8.50E-06	1.88E-06	1.87E-06	5.19E-09	4.51E-11	1.88E-06	5.73	7.55E-01	4.88E-01
3.00E-04	1.02E-05	2.06E-06	2.05E-06	4.74E-09	4.52E-11	2.06E-06	5.69	8.27E-01	5.74E-01
3.50E-04	1.19E-05	2.22E-06	2.22E-06	4.39E-09	4.52E-11	2.22E-06	5.65	8.93E-01	6.59E-01
4.00E-04	1.36E-05	2.38E-06	2.37E-06	4.10E-09	4.52E-11	2.38E-06	5.62	9.54E-01	7.43E-01
5.00E-04	1.70E-05	2.66E-06	2.65E-06	3.67E-09	4.53E-11	2.66E-06	5.58	1.07E+00	9.10E-01
6.00E-04	2.04E-05	2.91E-06	2.91E-06	3.35E-09	4.53E-11	2.91E-06	5.54	1.17E+00	1.08E+00
7.00E-04	2.38E-05	3.14E-06	3.14E-06	3.10E-09	4.53E-11	3.14E-06	5.5	1.26E+00	1.24E+00
8.00E-04	2.72E-05	3.36E-06	3.36E-06	2.90E-09	4.53E-11	3.36E-06	5.47	1.35E+00	1.40E+00
9.00E-04	3.06E-05	3.57E-06	3.56E-06	2.74E-09	4.53E-11	3.57E-06	5.45	1.43E+00	1.56E+00
1.00E-03	3.40E-05	3.76E-06	3.76E-06	2.60E-09	4.54E-11	3.76E-06	5.43	1.51E+00	1.73E+00
1.10E-03	3.74E-05	3.94E-06	3.94E-06	2.48E-09	4.54E-11	3.94E-06	5.4	1.58E+00	1.89E+00
1.20E-03	4.08E-05	4.12E-06	4.11E-06	2.37E-09	4.54E-11	4.12E-06	5.39	1.65E+00	2.05E+00
1.30E-03	4.42E-05	4.29E-06	4.28E-06	2.28E-09	4.54E-11	4.29E-06	5.37	1.72E+00	2.21E+00
1.40E-03	4.76E-05	4.45E-06	4.44E-06	2.20E-09	4.54E-11	4.45E-06	5.35	1.78E+00	2.37E+00
1.50E-03	5.10E-05	4.60E-06	4.60E-06	2.12E-09	4.54E-11	4.60E-06	5.34	1.85E+00	2.53E+00
1.70E-03	5.78E-05	4.90E-06	4.90E-06	1.99E-09	4.54E-11	4.90E-06	5.31	1.97E+00	2.84E+00
2.00E-03	6.80E-05	5.32E-06	5.31E-06	1.84E-09	4.54E-11	5.32E-06	5.27	2.13E+00	3.32E+00
2.10E-03	7.14E-05	5.45E-06	5.45E-06	1.79E-09	4.55E-11	5.45E-06	5.26	2.19E+00	3.48E+00

Table 2.15. Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO₂ partial pressure at 25 °C (continued).

P _{CO₂} (bar.)	CO ₂ (aq.)	H ⁺	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Ionic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
2.20E-03	7.48E-05	5.58E-06	5.57E-06	1.75E-09	± 55E-11	5.58E-06	5.25	2.24E+00	3.63E+00
2.50E-03	8.50E-05	5.94E-06	5.94E-06	1.64E-09	± 55E-11	5.94E-06	5.23	2.39E+00	4.10E+00
3.00E-03	1.02E-04	6.51E-06	6.51E-06	1.50E-09	± 55E-11	6.51E-06	5.19	2.61E+00	4.89E+00
3.50E-03	1.19E-04	7.03E-06	7.03E-06	1.39E-09	± 55E-11	7.03E-06	5.15	2.82E+00	5.67E+00
4.00E-03	1.36E-04	7.52E-06	7.52E-06	1.30E-09	± 55E-11	7.52E-06	5.12	3.02E+00	6.44E+00
5.00E-03	1.70E-04	8.41E-06	8.41E-06	1.16E-09	± 55E-11	8.41E-06	5.08	3.38E+00	8.00E+00
6.00E-03	2.04E-04	9.21E-06	9.21E-06	1.06E-09	± 55E-11	9.21E-06	5.04	3.70E+00	9.54E+00
7.00E-03	2.38E-04	9.95E-06	9.95E-06	9.84E-10	± 55E-11	9.95E-06	5	3.99E+00	1.11E+01
8.00E-03	2.72E-04	1.06E-05	1.06E-05	9.20E-10	± 57E-11	1.06E-05	4.97	4.27E+00	1.26E+01
9.00E-03	3.06E-04	1.13E-05	1.13E-05	8.68E-10	± 57E-11	1.13E-05	4.95	4.53E+00	1.42E+01
1.00E-02	3.40E-04	1.19E-05	1.19E-05	8.23E-10	± 57E-11	1.19E-05	4.92	4.78E+00	1.57E+01
1.10E-02	3.74E-04	1.25E-05	1.25E-05	7.85E-10	± 57E-11	1.25E-05	4.9	5.01E+00	1.72E+01
1.20E-02	4.08E-04	1.30E-05	1.30E-05	7.52E-10	± 57E-11	1.30E-05	4.88	5.23E+00	1.88E+01
1.30E-02	4.42E-04	1.36E-05	1.36E-05	7.22E-10	± 58E-11	1.36E-05	4.87	5.45E+00	2.03E+01
1.40E-02	4.76E-04	1.41E-05	1.41E-05	6.96E-10	± 58E-11	1.41E-05	4.85	5.65E+00	2.18E+01
1.50E-02	5.10E-04	1.46E-05	1.46E-05	6.72E-10	± 58E-11	1.46E-05	4.84	5.85E+00	2.33E+01
1.70E-02	5.78E-04	1.55E-05	1.55E-05	6.32E-10	± 58E-11	1.55E-05	4.81	6.23E+00	2.64E+01
2.00E-02	6.80E-04	1.68E-05	1.68E-05	5.83E-10	± 58E-11	1.68E-05	4.77	6.78E+00	3.10E+01
2.10E-02	7.14E-04	1.73E-05	1.73E-05	5.69E-10	± 59E-11	1.73E-05	4.76	6.93E+00	3.25E+01
2.20E-02	7.48E-04	1.77E-05	1.77E-05	5.55E-10	± 59E-11	1.77E-05	4.75	7.09E+00	3.40E+01
2.50E-02	8.50E-04	1.88E-05	1.88E-05	5.21E-10	± 59E-11	1.88E-05	4.72	7.56E+00	3.86E+01
3.00E-02	1.02E-03	2.06E-05	2.06E-05	4.76E-10	± 59E-11	2.06E-05	4.69	8.28E+00	4.62E+01
3.50E-02	1.19E-03	2.23E-05	2.23E-05	4.41E-10	± 59E-11	2.23E-05	4.65	8.95E+00	5.37E+01
4.00E-02	1.36E-03	2.38E-05	2.38E-05	4.12E-10	± 59E-11	2.38E-05	4.62	9.57E+00	6.13E+01
5.00E-02	1.70E-03	2.67E-05	2.67E-05	3.69E-10	± 51E-11	2.67E-05	4.57	1.07E+01	7.65E+01
6.00E-02	2.04E-03	2.92E-05	2.92E-05	3.37E-10	± 51E-11	2.92E-05	4.53	1.17E+01	9.16E+01
7.00E-02	2.38E-03	3.16E-05	3.16E-05	3.12E-10	± 52E-11	3.16E-05	4.5	1.27E+01	1.07E+02
8.00E-02	2.72E-03	3.38E-05	3.38E-05	2.92E-10	± 52E-11	3.38E-05	4.47	1.35E+01	1.22E+02
9.00E-02	3.06E-03	3.58E-05	3.58E-05	2.75E-10	± 52E-11	3.58E-05	4.45	1.44E+01	1.37E+02
1.00E-01	3.40E-03	3.78E-05	3.78E-05	2.61E-10	± 53E-11	3.78E-05	4.42	1.52E+01	1.52E+02
1.10E-01	3.74E-03	3.96E-05	3.96E-05	2.49E-10	± 53E-11	3.96E-05	4.4	1.59E+01	1.67E+02
1.20E-01	4.08E-03	4.14E-05	4.14E-05	2.38E-10	± 53E-11	4.14E-05	4.38	1.66E+01	1.82E+02
1.30E-01	4.42E-03	4.31E-05	4.31E-05	2.29E-10	± 54E-11	4.31E-05	4.37	1.73E+01	1.97E+02
1.40E-01	4.76E-03	4.47E-05	4.47E-05	2.21E-10	± 54E-11	4.47E-05	4.35	1.79E+01	2.12E+02
1.50E-01	5.10E-03	4.63E-05	4.63E-05	2.13E-10	± 54E-11	4.63E-05	4.33	1.86E+01	2.27E+02
1.70E-01	5.78E-03	4.93E-05	4.93E-05	2.00E-10	± 46E-11	4.93E-05	4.31	1.98E+01	2.57E+02
2.00E-01	6.80E-03	5.35E-05	5.35E-05	1.85E-10	± 45E-11	5.35E-05	4.27	2.15E+01	3.03E+02
2.10E-01	7.14E-03	5.48E-05	5.48E-05	1.80E-10	± 46E-11	5.48E-05	4.26	2.20E+01	3.18E+02
2.20E-01	7.48E-03	5.61E-05	5.61E-05	1.76E-10	± 46E-11	5.61E-05	4.25	2.25E+01	3.33E+02
2.50E-01	8.50E-03	5.98E-05	5.98E-05	1.65E-10	± 46E-11	5.98E-05	4.22	2.40E+01	3.78E+02
3.00E-01	1.02E-02	6.55E-05	6.55E-05	1.51E-10	± 57E-11	6.55E-05	4.18	2.63E+01	4.53E+02
3.50E-01	1.19E-02	7.08E-05	7.08E-05	1.40E-10	± 58E-11	7.08E-05	4.15	2.84E+01	5.28E+02
4.00E-01	1.36E-02	7.57E-05	7.57E-05	1.31E-10	± 58E-11	7.57E-05	4.12	3.04E+01	6.03E+02
5.00E-01	1.70E-02	8.47E-05	8.47E-05	1.17E-10	± 59E-11	8.47E-05	4.07	3.40E+01	7.53E+02
6.00E-01	2.04E-02	9.28E-05	9.28E-05	1.07E-10	± 47E-11	9.28E-05	4.03	3.73E+01	9.04E+02
7.00E-01	2.38E-02	1.00E-04	1.00E-04	9.91E-11	± 71E-11	1.00E-04	4	4.03E+01	1.05E+03
8.00E-01	2.72E-02	1.07E-04	1.07E-04	9.28E-11	± 72E-11	1.07E-04	3.97	4.31E+01	1.20E+03
9.00E-01	3.06E-02	1.14E-04	1.14E-04	8.75E-11	± 73E-11	1.14E-04	3.94	4.57E+01	1.35E+03
1.00E+00	3.40E-02	1.20E-04	1.20E-04	8.30E-11	± 73E-11	1.20E-04	3.92	4.82E+01	1.50E+03

종들이 전도도에 기여하는 정도를 계산하였다. 이 경우는 25 °C에서의 계산 값이며 고온에서도 마찬가지로 전도도 값이나 pH 값을 추정할 수가 있다.

Fig. 2.1.2는 온도별로 total dissolved carbon 화학종이 완전히 산화 분해될 때 기여하는 비전도도의 변화를 나타낸 것이다. 비전도도 값은, 순수에 가까울수록 TOC 값이 증가함에 따라 낮은 증가율을 보이다가 지수적으로 증가함을 나타내었고, 고온수일수록 비전도도 값은 증가하였다.

Fig. 2.1.3은 dissolved carbon 화학종이 완전히 산화분해 될 때 온도별 pH의 변화를 보여준다. TOC 값이 증가할수록 그리고 온도가 증가할수록 pH는 두드러지게 감소하였으며, carbonic acid가 bicarbonate 이온과 수소이온으로 해리되는 것은 고온수일수록 관련 평형상수 값이 증가하여 pH의 감소와 전도도의 상승을 가져오기 때문이다.

액상에서 존재하는 모든 탄소 화학종에 대한 기상 이산화탄소의 몰비로 정의되는 겔보기 분배계수에 대한 온도의존성과 TOC 농도에 대해 살펴보았다. Fig. 2.1.4에서와 같이, 낮은 도의 TOC가 분해될 때는 고온일수록 낮은 분배계수를 보이다가 높은 농도의 TOC에서는 온도의존성이 높은 분배계수를 보였다. 이는 전열면적이 넓은 증기발생기와 같은 고온 이중상 영역에서 용존 유기물순물에 의해 산화 생성된 carbonic acid가 기상 쪽으로 농축될 가능성이 높기 때문에 국부적인 전도도 증가 및 pH 감소를 유발하여 전열관 부식손상을 초래하는 원인이 될 수 있다.

Fig. 2.1.5는 25 °C의 경우에 산화 분해된 salicylic acid의 비전도도 값을 계산 값과 비교한 결과로서 비교적 잘 일치함을 보여준다. 이는 유기산 모의용액의 salicylic acid가 185/254 nm의 UV 영역에서 TiO₂ 전극 셀의 촉매활성화에 의해 완전히 산화 분해되었음을 의미하며, 생성된 carbonic acid가 비전도도에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 이 방법은 시료를 고온에서 열 분해하여 생성된 CO₂를 적외선감지기로 분석하는 종래의 TOC 측정법 보다 간편하고 신뢰성있는 방법이다.

결론적으로, 계통수 중에 존재할 수 있는 용존 유기물이 완전히 산화하여 carbonic acid로 될 때 열역학적 평형해석은, 고온의 원자로 계통수에서 극미량의 유기물 오염원이 존재하더라도 바로 수질 전도도의 상승이나 pH의 감소를 가져올 수 있으며, 유기물들의 이동은 그들의 휘발도와 분해속도에 의해 영향을 받을 것임을 제시하고 있다. 또한 자외선을 이용한 광-촉매 반응이 수중의 용존 산화성 유기물의 간접적인 측정에 유용함이 확인되었다.

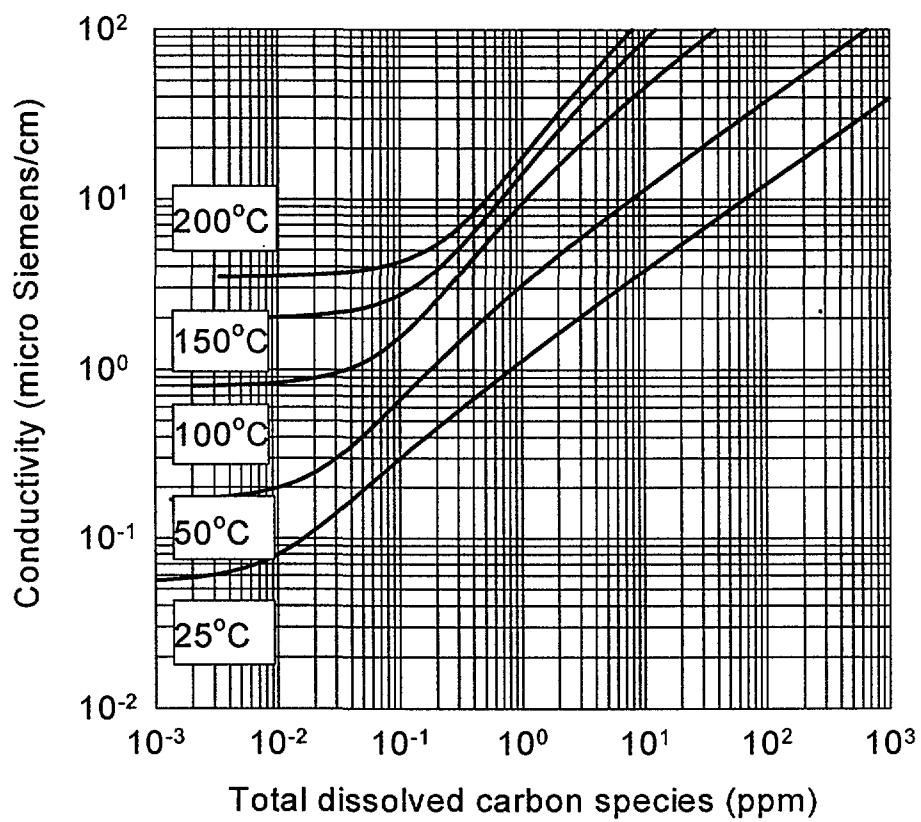


Fig. 2.1.2. Specific conductivity of aqueous CO₂ solution.

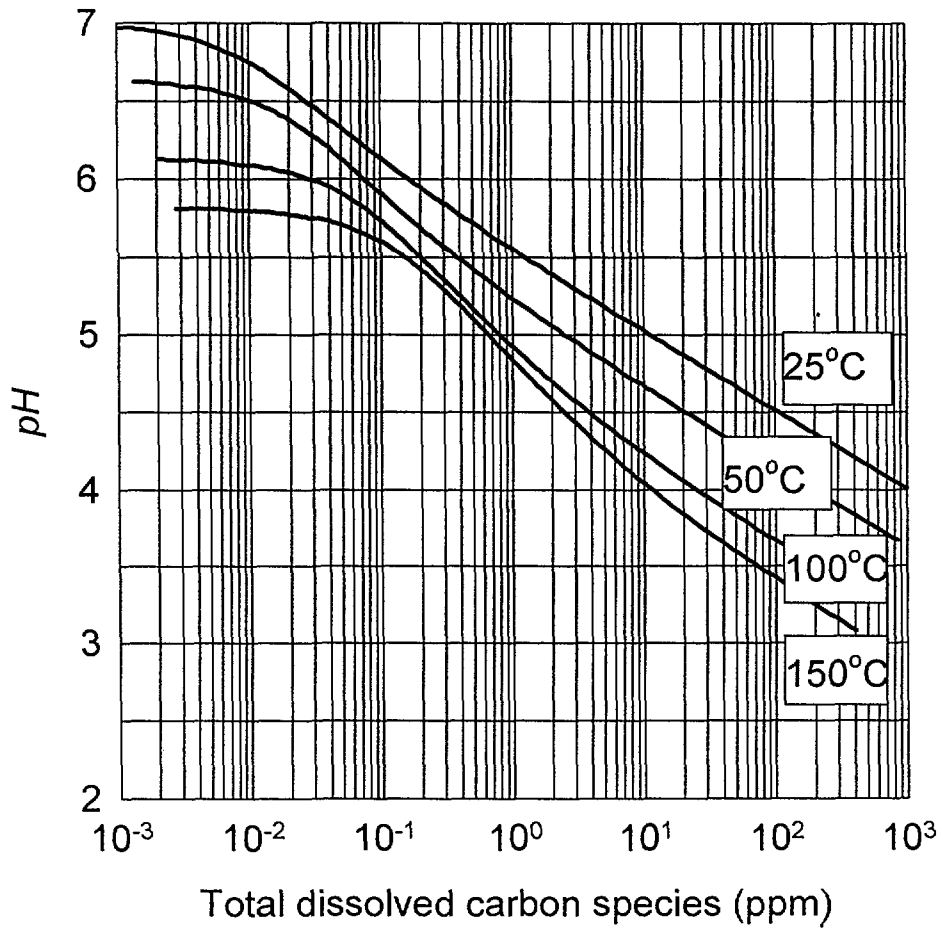


Fig. 2.1.3. pH of aqueous CO₂ solution.

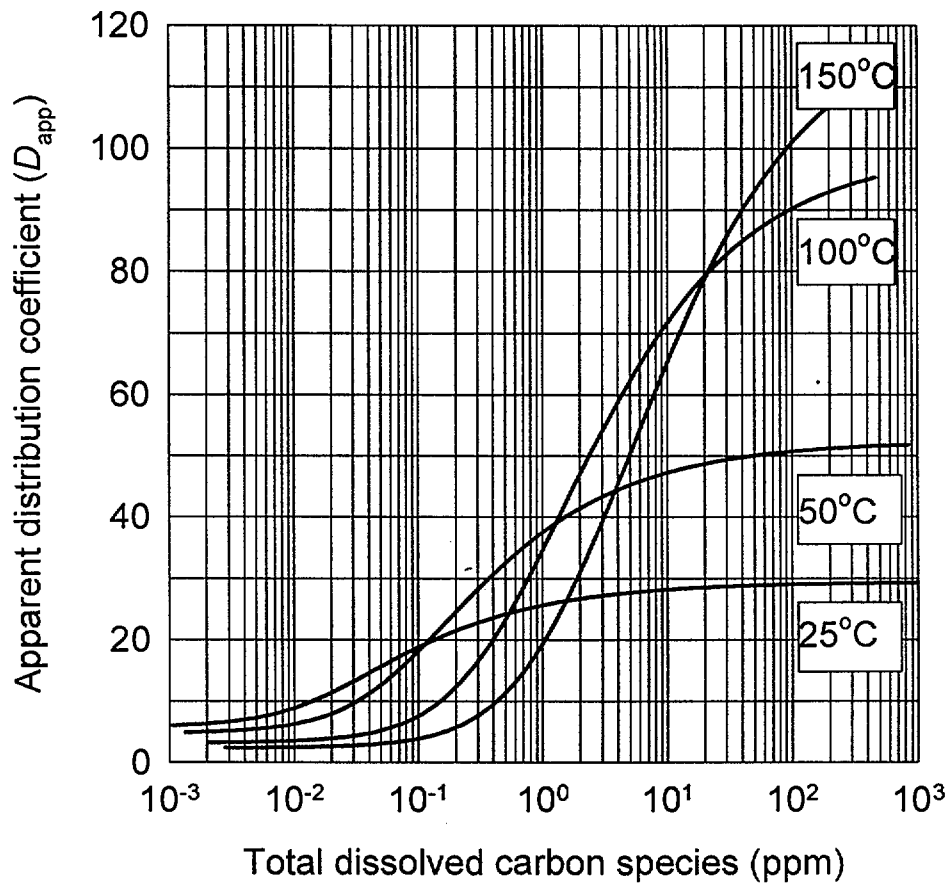


Fig. 2.1.4. Apparent distribution coefficient of aqueous CO₂ solution.

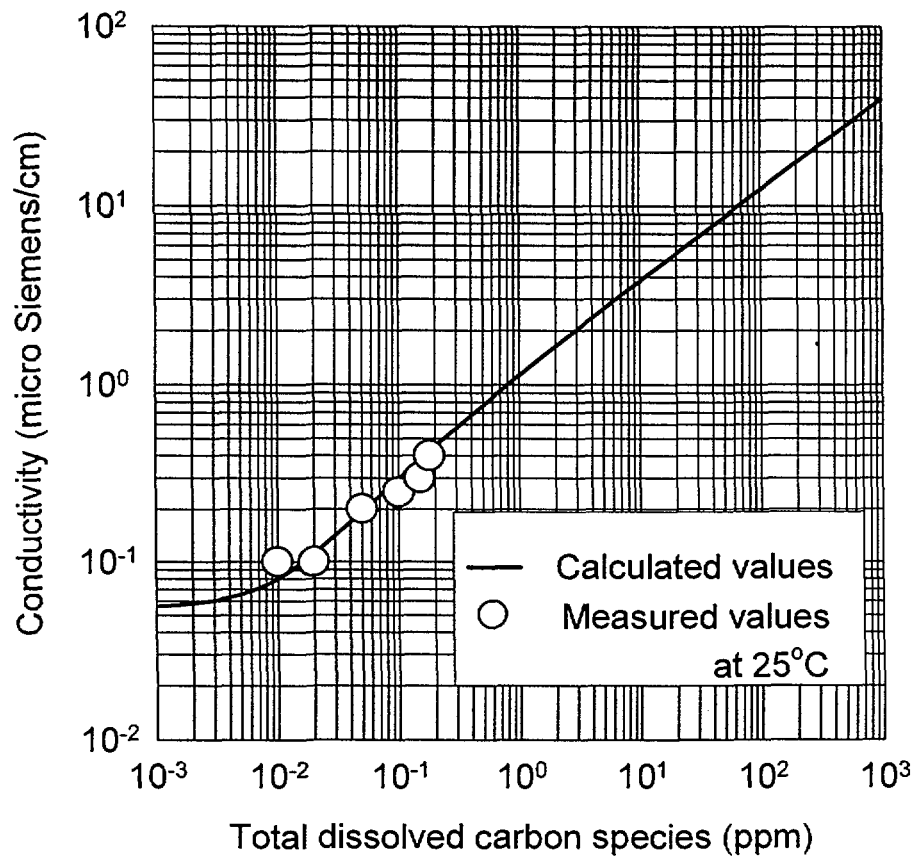


Fig. 2.1.5. Specific Conductivity of Aqueous CO₂ Solution by Using salicylic acid.

2. 수중 용존 유기물 분해를 위한 광-촉매 반응 특성

유해한 유기적 화학물질에 의한 환경오염은 산업의 발달과 더불어 그 양상이 심각해져 가고 있으나, 이를 처리하기 위한 공정들은 대부분 고체 물질에 의한 흡착이나 이온교환과 같은 상 변화 또는 막 분리와 이들 잔류물의 처리로 이루어져 있는 데, 이러한 방법들은 궁극적인 해결방안이 되지 못하고 있다. 따라서 유해한 오염물질들을 보다 안전하게 분해 제거시킬 수 있는 혁신적인 기술개발이 필수적으로 요구되고 있는 데, 이러한 공정은 경제성과 용이한 조작성 및 우수한 분해·제거 성능 등이 요구된다.

만약 유해한 오염물질의 처리를 위한 에너지원으로 태양광을 이용한다면 경제성이 뛰어날 뿐만 아니라, 적절한 반응매체를 사용하여 유기물의 산화와 무기물의 환원을 유도할 수 있다면 이들의 제거를 동시에 수행 할 수 있기 때문에 환경관련 기술연구의 대상이 되고 있다 [2~7].

광-촉매 현상(photo-catalysis)은 광-촉매로 사용되는 n-형 반도체가 빛에 의해 여기되어 자유전자(free electron)와 정공(positive hole)을 생성하고 이들이 산화-환원반응을 일으키는 현상이다. 이를 이용하면 유기물을 산화시켜 분해할 수 있는 동시에 금속이온을 환원시켜 금속으로 재생 또는 분리할 수 있다. 이를 통하여 혼합폐수를 처리할 경우에, 유기물과 금속이온을 동시에 처리할 수 있다. 이 방법에서는 광-촉매로 사용되고 있는 반도체 입자 표면에 용액 중의 금속이온이 환원 침적되거나 보다 무해한 형태로 변환되기 때문에, 이를 물리적 또는 화학적 방법을 통해 회수 처리할 수 있으며, 유기화합물은 산화과정을 통하여 물 및 이산화탄소 등으로 완전하게 분해시킬 수 있다.

가. 광-촉매 반응

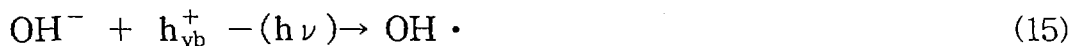
반도체 전극 또는 입자에 빛을 조사하여 일어나는 전기화학적 현상을 이용하는 광-촉매 반응은 1990년대부터 유해한 유기 폐액의 처리에 중요한 역할을 담당하고 있으며 환경관련 기술의 핵심으로 부각되고 있다.

빛으로 조사된 반도체 물질에 의해 촉진되는 화학현상, 즉 광-촉매현상은, 1972년 Fujishima 등이 [8] 빛에 조사된 단일 전극을 이용하여 물을 분해시킴으로서 산소나 수소를 제조할 수 있음을 발표한 이후, 태양에너지 저장용 수소생산 및 환경정화 등을 위한 연구가 체계적으로 시작되었다.

광-촉매를 이용한 환경관련 기술은, 현재까지 사용되고 있는 상전이(phase transfer)에 의한 전형적인 수처리 기술들, 즉 오염물질을 액상에서 고체상으로 전이시키기 위한 활성탄 흡착이나 이온교환 또는 액상에서 기상으로 전이시키기 위한 휘발성 오염물의 공기탈기와는 달리, 화학적 파괴(chemical destruction)를 유발시킬 뿐 아니라 생물학적으로 처리가 어려운 난분해성 유기물질까지 처리할 수 있기 때문에, 물 정화를 위한 수처리 분야에서 현재 많은 연구가 진행중이며 일부 실용화된 공정도 있다 [2].

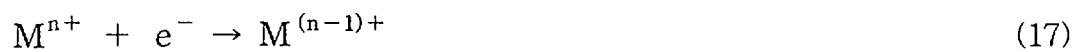
나. 광-촉매 반응기구

광-촉매 현상은 광-촉매인 반도체 물질이 띠틈에너지(Band-Gap Energy)보다 높은 에너지를 갖는 빛으로 조사될 때 계면에 형성되는 전자-정공쌍(electron-Hole Pair)으로부터 시작된다 (식 14). 이 중에 정공은 광-촉매 표면에서 물이나 흡착된 수산기(hydroxyl group, OH⁻)를 산화시켜 수산화 래디칼을 형성하게 된다 (식 15).



수산화 래디칼은 반응성이 아주 높아서 대부분의 유기 오염물을 부분적으로 또는 완전하게 분해하여 무기화(mineralization)할 수 있고 미생물에 대해서도 비-선택적으로 작용을 한다.

정공에 의한 유기물의 반응과 더불어, 금속이온들은 전자에 의해 원소형태의 금속으로 환원되어 제거되거나 (식 16), 산화상태를 비꾸어서 보다 환경에 적합한 형태로 전환시켜 처리할 수 있다 (식 17).



이와 같이 광-촉매 현상을 이용하면 물 또는 공기 중에 나타나는 모든 형태의 오염물, 즉 유기물 형태와 무기물 형태 및 미생물 형태를 동시에 처리할 수 있다 [2]. 이에 대한 개략적인 개념은 Fig. 2.1.6과 같이 나타낼 수 있으며, 일반적인 환경처리 관점에서 보면 산화제(A)로는 금속이온, 환원제(D)로는 유기물 또는 미생물을 의미하게 된다.

광-촉매 공정은 기본적으로 다음의 과정을 통하여 반응을 일어나게 된다.

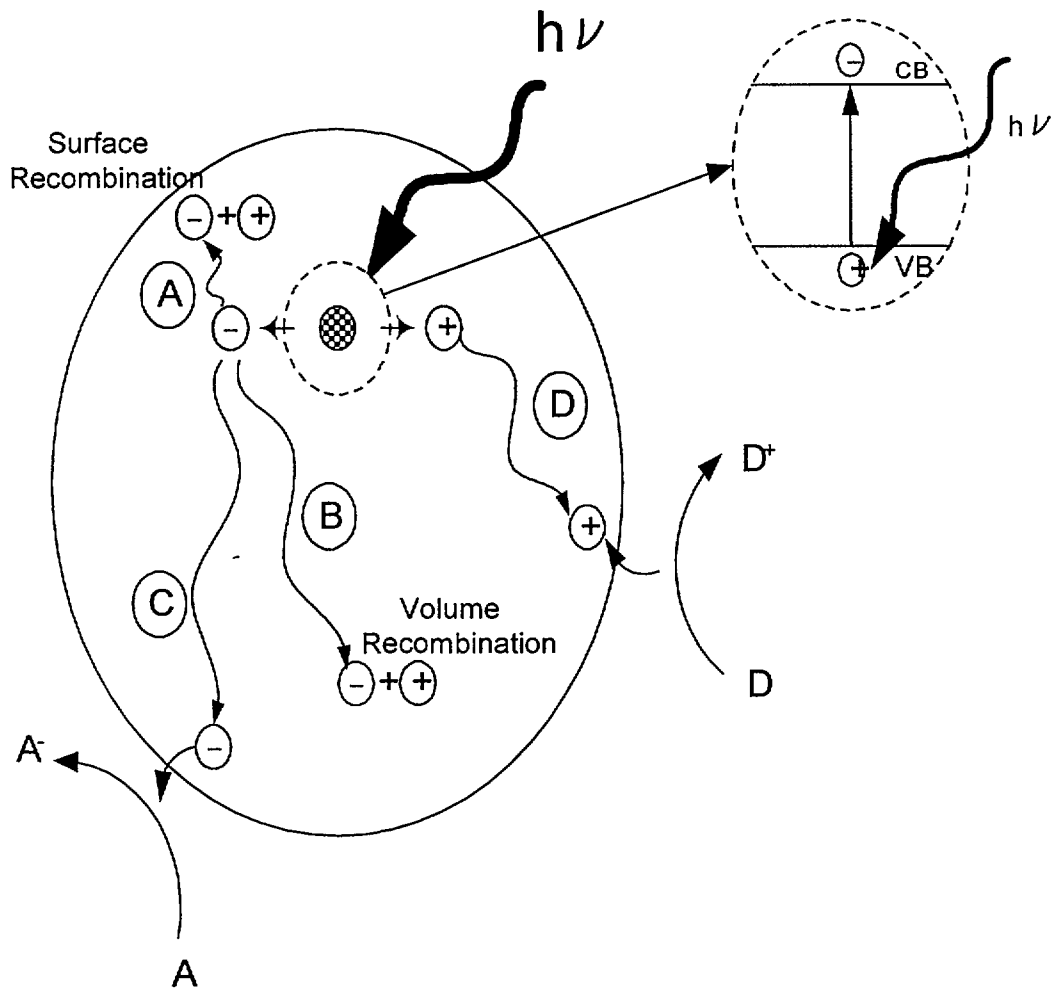


Fig. 2.1.6. Schematic photoexcitation in the solid followed by de-excitation events [10].

- i) 띠틈에너지 이상의 에너지를 가진 빛의 조사에 의한 전자-정공의 형성,
- ii) 전자-정공의 재결합속도보다 빠른 포획속도를 갖는 포획제에 의한 전하의 분리,
- iii) 흡착된 물질과 분리된 정공 및 전자에 의한 산화-환원 반응,
- iv) 생성물의 탈착 및 촉매물질 표면의 재생.

따라서, 광-촉매현상은 일반촉매 현상과 같은 반면, 촉매로 사용되는 반도체 물질이 빛에 의해 여기되어 생성되는 정공-전자 쌍의 전하가 분리되고 그 표면에서 이들이 각각 산화 및 환원되는 것으로서, 산화-환원반응 구조(redox mechanism)라 할 수 있다 [4]. 반도체에 적절한 에너지의 빛을 조사하여 생성되는 전자-정공 쌍 중, 전자들은 전도대(conduction band) 에너지의 환원력을 갖게 되고, 정공들은 원자가대(valence band) 에너지의 산화력을 갖게 된다. 따라서, 전도대와 원자가대의 끝 부분 위치에 따라 수용액 중에서 광-촉매로 사용되는 반도체의 산화-환원 능력이 예측된다. 반도체가 분리된 전자와 정공을 표면에 흡착된 물질에 전달하는 능력은 전자 수용체(electron acceptor)의 상대적 포텐셜 준위가 반도체의 전도대 포텐셜 보다 아래(보다 큰 값)에 존재할 때 열역학적으로 가능하며 전자 공여체(electron donor)의 포텐셜 준위는 반도체의 원자가대 위치보다 위(보다 작은 값)에 존재하여야 된다.

광-촉매반응의 효율에 영향을 주는 주요한 요인으로 생성된 전자와 정공의 재결합(electron-hole recombination)이 있다. 전자-정공의 재결합 속도는 전자와 정공 농도의 곱에 선형적으로 비례하여 증가한다. 산화-환원 반응에 사용될 전자와 정공이 먼저 재결합하면 광-촉매 반응의 효율은 치명적으로 방해될 받게 되며, 광-촉매 표면에서 원하는 반응이 일어날 수 있도록 효과적으로 전하(전자 또는 정공)를 이용하기 위해서는 전자-정공의 재결합이 반드시 억제되어야 한다. 이를 위해, 귀금속을 담지시키는 것과 같이 광-촉매를 개선하여 전하를 물리적으로 분리시키는 방법과 첨가제를 사용하여 광-여기에 의해 생성된 전자나 정공을 잡아주는 방법이 있다 [9~12, 23].

일반적으로 정공 포획(hole trapping)은 분해가 가능한 흡착물질 등 희생제(sacrificial reagent)를 사용하게 된다. 그 예로, 2-propanol이 존재할 때 TiO₂ (Degussa P-25) 표면에 형성된 전자의 수명이 연장되는 데, 이는 표면에 수산화 라디칼의 형태로 존재하는 정공을 포획해 주었기 때문이라고 추정되고 있다. 이와 같이 정공포획을 위한 전자 공여체로 사용될 수 있는 물질로는 EDTA와 같은 잉여전자를 함유한 화합물들이 이 특성을 나타낸다.

전자포획(electron trapping)도 마찬가지로 전자-정공의 재결합을 억제한다. TiO_2 의 경우 전도대는 산소의 환원 포텐셜과 거의 같은 에너지 준위를 갖기 때문에, 여러 가지의 광-촉매 반응에서 촉매 상에 흡착된 산소가 전자 포획제로 작용하게 되며 광-촉매 반응속도에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서, 산소분자는 유기물 분해에 있어서 중요한 역할을 하게 되며 촉매 표면에 대한 산소 흡착능에 따라 촉매물질의 활성이 변하게 된다.

이와 같이, 산소와 같은 화합물에 의한 환원반응에 의해 전도대 전자의 농도가 급격히 감소되면, 전자-정공의 재결합속도가 급격히 떨어지고 전체적인 산화효율은 증가하게 된다. 즉, 정공이 산화반응에 의해 빠른 속도로 채워지면, 환원효율은 증가한다. 즉, 금속의 환원반응은 유기물의 산화를 증대시키고 역도 성립되게 된다.

산소는, 전자-정공의 재결합을 억제할 뿐 아니라, 전자를 포획하여 초과산화물(super-oxide)을 생성한다. 반응성이 아주 큰 O_2^- 는 유기분자나 흡착된 중간생성물들과 작용하거나 양성자 첨가(protonation)에 의해 표면에 부착한 활성 래디칼을 형성시켜서 유기물을 분해하는 데에 매우 유용하므로, 유기물 분해를 위한 광-촉매 반응에는 필수적 역할을 한다 [13, 23]. 반면에, 산소는 금속의 환원에서 광-촉매 표면의 전자에 대해 금속이온들과 경쟁적으로 반응하게 되므로 치명적으로 속도를 감소시키게 된다 [14, 15].

수용액 중의 반도체 입자 표면에서 일어나는 광-촉매 반응속도는 용액의 pH에 의해서 영향을 받는다. TiO_2 의 경우 물 속에서 pH가 약 3.5~6.8 정도 [16, 17]일 때 등전점(isoelectric point)을 가지므로, 그 이하에서는 표면의 전하가 양으로 그 이상에서는 음으로 나타나게 되며 이에 따라 반응물의 흡착거동이 달라진다. 질산은(silver nitrate) 용액에서 현탁된 TiO_2 입자를 이용한 광-촉매 반응에서는 산소와 은의 생성속도가 pH에 의해 크게 영향받는데, 이 pH 의존성은 Ag^+ 흡착이 표면전하의 영향을 받기 때문이다. pH가 감소하면 표면의 O^- 와 수산기(OH^-) 등에 양성자가 첨가되어 Ag^+ 의 표면 흡착을 방해하게 된다 [18]. 이와 유사하게 금속의 광-환원 침적반응에서도 pH가 큰 영향을 미친다.

현재의 광-촉매 공정에 대한 연구는 대부분 개별적인 오염물질 형태에 따른 반응구조 및 이에 따른 분해생성물의 확인, 빛의 효율적인 사용을 위한 촉매의 제조 및 반응기의 개발을 주요 목표로 하고 있다. 광-촉매 분야에서는 콜로이드 입자와 표면적이 큰 입자 및 단결정면 등을 대상으로 하여

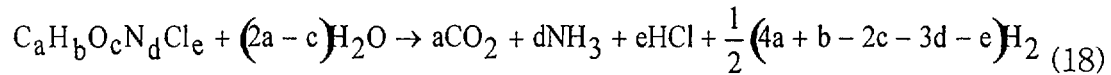
가시광선의 이용과 효율 및 안정성의 향상을 목표로 하고 있다 [2~7]. 광-촉매 반응기 개발분야에서는 사용된 촉매에 의한 광의 효율성 및 공정관리의 용이성을 증진시키려는 것을 목표로 하며, 현재 반응물의 흐름특성에 따른 빛의 흡수 및 분포에 대한 해석 및 광-촉매 고정화 기술 개발 등이 진행 중이다.

광-촉매 기술을 실용화하기 위해서는 기체 또는 액체와 고체의 계면에서 일어나는 현상을 해석하는 것이 필수적이지만, 이 현상은 매우 복잡하기 때문에 반응속도론적 연구를 수행하기에는 너무 많은 변수가 존재한다. 이와 같은 변수들은 광-촉매 표면의 조성, 표면적, 제조 절차, 농도, 용액의 pH, 표면 구조에 대한 pH의 영향, 반응물 농도, 용매의 환경, 산소의 분압, 용액 및 표면에서의 확산 속도 등으로 아주 다양하고 복잡하다. 따라서 전반적인 광-촉매 현상의 특성이나 반응구조들은 현재까지 완전히 밝혀지지 않았으며, 이에 대한 많은 연구들 [11~13]이 진행 중이다.

다. 광-촉매 반응에 의한 용존 유기물의 분해현상

광-촉매 반응의 첫 단계는, 띠틈에너지 보다 큰 에너지를 지닌 자외선이 광-촉매인 n-형 반도체에 흡수되는 단계로서, 원자가대 전자들이 전도대로 전이되어 전자와 정공이 생성되며 이들이 산화 또는 환원반응을 통해 흡착된 화학종들과 반응하게 된다.

Titanium Dioxide(TiO₂) 광-촉매에 의한 유기물 분해실험 결과에 의하면, 주요 유기오염물들이 대부분 완전히 산화되어 HCl, NH₃, CO₂, H₂ 등으로 무기화(Mineralization)되는 것으로 나타났다. 이들의 전체반응은 다음과 같이 표현될 수 있다 [11].



금속산화물 형태를 지닌 반도체 물질의 현탁 수용액 내에서는 표면에 부착된 수산기나 물분자가 정공의 포획제로 작용하게 되고 표면에 수산화 래디칼로 흡착된다. TiO₂를 광-촉매로 사용한 유기물 분해반응의 중간생성물은 대부분 수산기를 갖는다. 이들은 주로 수산화 래디칼의 작용에 의해 또는 산화된 중간생성물의 수화(hydration)에 의해 생성된다. 물과 접촉하는 TiO₂에 빛을 조사하면 수산화 래디칼이 형성된다는 사실은 EPR (electron paramagnetic resonance)에 의한 직접적 검출이나 속도론적 고찰을 통한 간접적 해석을 통해

밝혀졌으며, 수산화 래디칼은 화학적으로 광-촉매 표면에서 포획된 정공과 동일시되고 있다 [19~21].

수중 유기물의 분해를 위한 광-촉매 반응에서 가장 중요한 단계는, 흡착된 물이나 수산화 이온들이 정공에 의해 산화되어 수산화 래디칼(OH·)을 형성하는 단계로서, 이 래디칼은 유기물의 산화반응에서 주요 산화종으로 간주되고 있다 [22].

빛에 조사에 의해 생성된 정공과 전자는 Table 2.1.6과 같은 여러 가지의 반응경로를 통해 수산화 래디칼 또는 반응성이 큰 래디칼을 형성하며 이들이 유기물을 분해하는 데에 주요한 역할을 하게 된다. 이러한 수산화 래디칼의 형성은 주로 촉매상 정공의 포획에 의한 것으로서, 용액 중으로 확산되기 전에 표면에 부착된 물질에 대해 일차적으로 산화작용을 일으키며 용액 중으로 확산되어서 산화제로 작용을 하게 된다. 빛의 조사에 의해 생성되는 전자와 정공의 재결합은 아주 빠르게 일어나며, 전자가 계면에서 이동하기 위해서는 반응물질이 광분해 전에 표면에 미리 흡착되어야 한다. 광-촉매 현상을 이용한 유기물의 산화공정에서 유기물들이 대부분, 직접적으로 또는 표면의 수산기를 매체로 하여, 흡착상태에서 정공 포획제로 작용하므로 흡착종이나 흡착량 등이 광-촉매 효율에 영향을 미치게 된다.

Table 2.1.6. Reactions which generate radicals at the illuminated electrolyte-semiconductor interface [23].

$O_2 + e^-$	$O_2^{\cdot-}$
$O_2^{\cdot-} + H^+$	HO_2^{\cdot}
$HO_2^{\cdot} + H^+$	H_2O_2
$H_2O_2 + e^-$	$OH^{\cdot} + OH^-$
$H_2O_2 + O_2^{\cdot-}$	$OH^{\cdot} + OH^- + O_2$
$H_2O + h^+$	$OH^{\cdot} + H^+$
$OH^- + h^+$	OH^{\cdot}

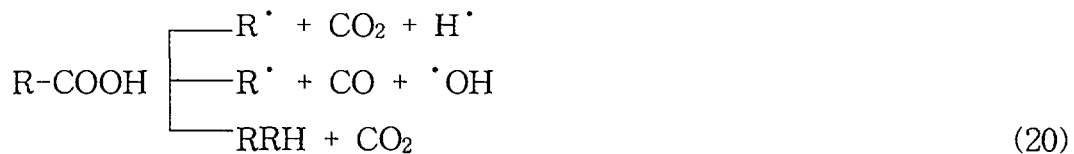
유기물과 빛에 의해 생성된 수산화 래디칼 사이의 반응은 네 가지의 가능한 경로를 지나는 데 [12], 이들은 : (i) 흡착된 두 화학종 간의 반응, (ii) 흡착된 유기물과 유체상 수산화 래디칼 간의 반응, (iii) 흡착된 수산화 래디칼과 유동 유기분자 간의 반응, (iv) 유체상 두 화학종 간의 반응 등이다. 현재까지의 연구결과에 의하면, 유기물의 광-촉매 반응속도식은 일반적으로 다음과 같은 Langmuir-Hinshelwood 모델을 따르는 것으로 나타나 있다 [22].

$$r_1 = - \frac{dC_1}{dt} = \frac{k K C_1}{1 + K C_1} \quad (19)$$

여기에서, r_1 은 초기 반응속도, C_1 은 유기물의 초기농도, k 는 반응속도상수, K 는 부착상수(binding constant)이다.

3. 수중 용존 유기산의 광-촉매 분해 특성

유기산(carboxylic acid, R-COOH)의 광반응은 다음과 같은 일차적인 광화학



반응에 의해 시작한다. 이 광화학 반응은 240 nm 이하의 자외선 조사에 의해 진행된다. 이외에도 전기분해조의 양극에서 산화 분해가 진행되는 Kolbe 반응이 있으며, 이 반응의 개요는 Fig. 2.1.7과 같다. 이 반응들에 의하면, 유기산은 분해되어 CO_2 를 발생시키며 alcohol류, alkene류 및 ester류 등이 생성될 수 있음을 알 수 있다.

유기물이 고온수 내에서 분해되어 생성할 수 있는 유기산으로는 formic acid, acetic acid 및 glycolic acid 등이 있으며, 본 연구진이 이전에 고찰한 이들의 광-촉매 분해 특성은 다음과 같다 [1].

가. 유기산의 광-촉매 분해반응 실험 [1]

광-촉매 반응 실험은 Fig. 2.1.8과 같은 실험장치를 이용하여 순환 회분식(recirculating batch type)으로 수행하였다. 석영으로 만든 이중원통 형태의 광반응기(photo-reactor)는 길이 36 cm, 내경 1.7 cm, 외경 2.3 cm로 내부에 광원을 장착하도록 제작하였다.

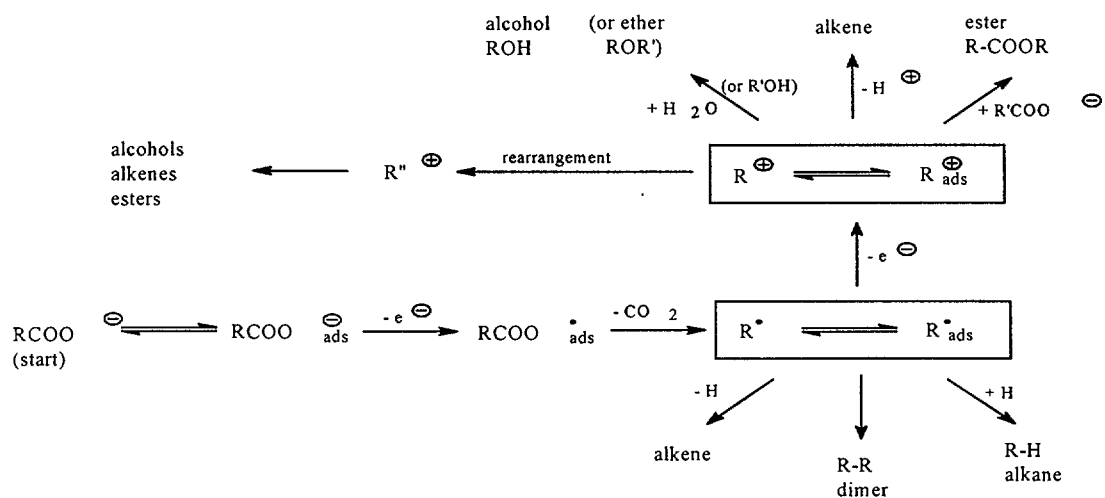


Fig. 2.1.7. Kolbe reaction scheme of carboxylate at the anode of an electrolysis cell.

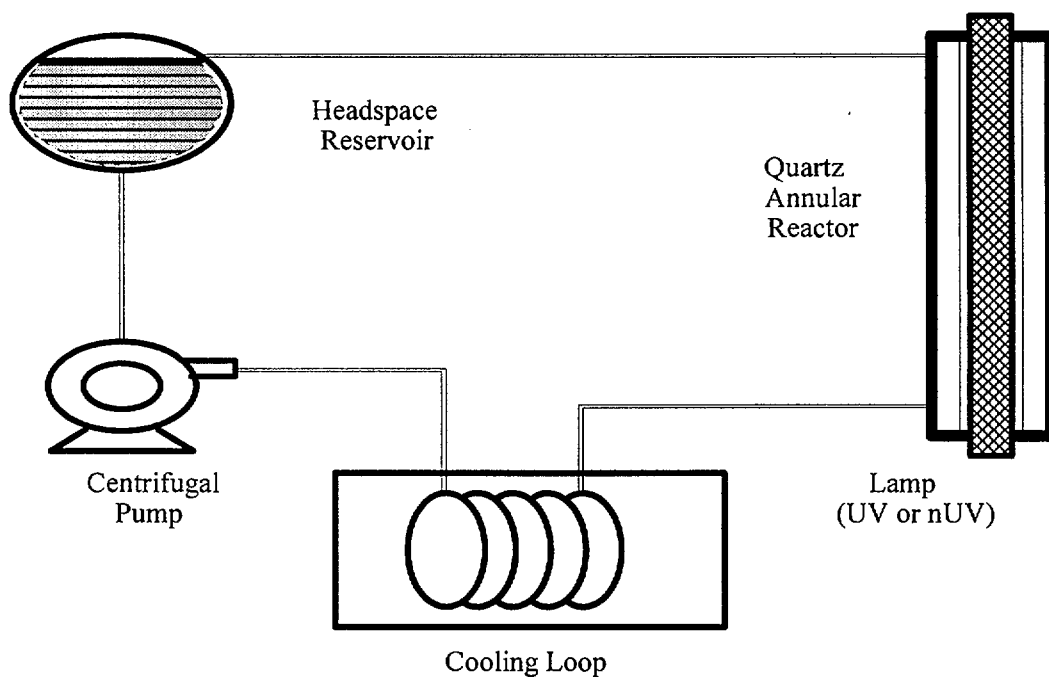


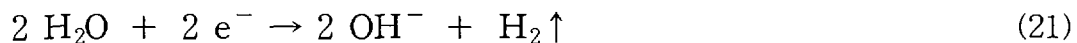
Fig. 2.1.8. Schematic diagram of reactor assembly.

광원은 상용의 "Black-Light" Fluorescent Bulb (n-UV, GE F15TB, 18")를 사용하였으며 광-파장 영역은 320~400 nm이고 최대파장은 350 nm에서 나타난다. 광-촉매로 사용된 titanium dioxide(Degussa P-25)는 anatase 구조(80 %)와 rutile 구조(20 %)를 동시에 지니며, 기본입자의 평균크기는 30 nm, 비표면적은 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, 수중 응결체의 크기는 약 300 nm이다. Titanium dioxide는 전처리 없이 사용되었다. 시료는 모두 Aldrich사 제품의 시약급이었다.

나. 유기산의 광-촉매 분해 특성 [1]

광-촉매 분해실험은 500 ml의 수용액에 광-촉매를 현탁시켜 조사하면서 각 시간마다 시료를 채취하여 원심분리하고 0.22 μm 의 MSI Filter Membrane (teflon)으로 현탁 촉매를 분리한 후, Shimatsu사의 TOC 5000으로 유기탄소의 양을 측정하였다. 모든 실험은 20~25 $^{\circ}\text{C}$ 의 실온에서 수행되었다.

Formic acid, acetic acid 및 glycolic acid에 대한 광-촉매 분해반응을 관찰하기 위하여, 시료의 pH는 반응기에 부착된 pH-Meter로 실시간 측정으로 관찰하였다. 시료의 초기농도는 모두 $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 이었다. 각 유기산의 반응 시간에 따른 pH의 변화는 Fig. 2.1.9와 같이 나타났다. 각 유기산이 함유된 수용액의 pH는 광-촉매 반응 도중에 모두 염기성화 하였다. 이러한 현상은 빛에 의해 생성되는 정공과 전자쌍 (식 1 및 2)의 산화-환원 분위기 하에서, 정공은 표면에 부착된 OH 이온과 결합하며 수산화 래디칼을 형성하여 유기물을 공격하게 되고, 전자는 수용액 중의 산소와 결합된 초과산화물 이온(O_2^-)이 H^+ 이온과 결합하여 과산화수소(H_2O_2)를 형성하거나, 물의 환원으로 수소가 형성되는 다음의 반응이 진행된 것으로 보인다. 이 반응에 의해 용액의 pH는 증가한다.



이러한 pH의 변화는 반응의 진행정도를 의미하는 TOC의 변화 (Fig. 2.1.10)에서도 나타난다. Formic acid의 경우, 약 40 분 조사로 TOC가 영이 되며, 이는 이 시점까지의 급격한 pH 상승과 관련된다. 이후 TOC의 변화속도는 현저히 감소하고 있다. Acetic acid와 glycolic acid의 경우, pH의 상승과 더불어 계속해서 TOC가 감소하였다.

즉, 광-촉매 반응에 의한 formic acid와 acetic acid 및 glycolic acid의 분해에서는, 유기산의 종류와 그 분해생성물의 화학구조에 따라 pH가 바뀌고 있다.

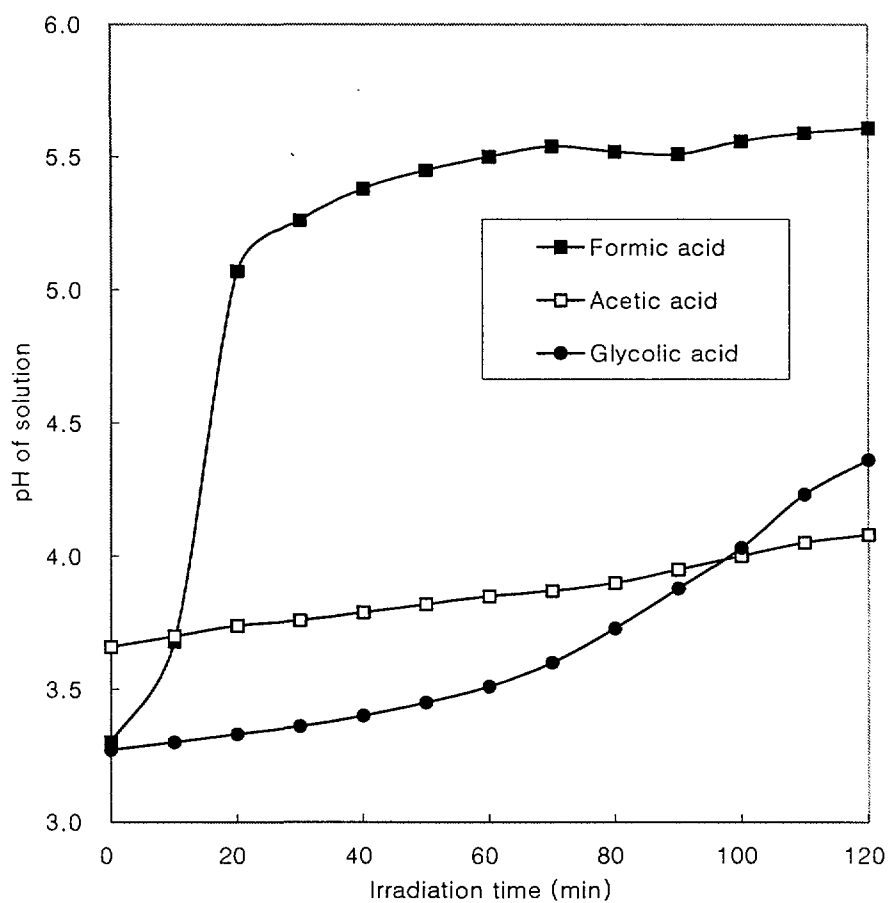


Fig. 2.1.9. pH variation of the photocatalytic reaction of carboxylic acid.

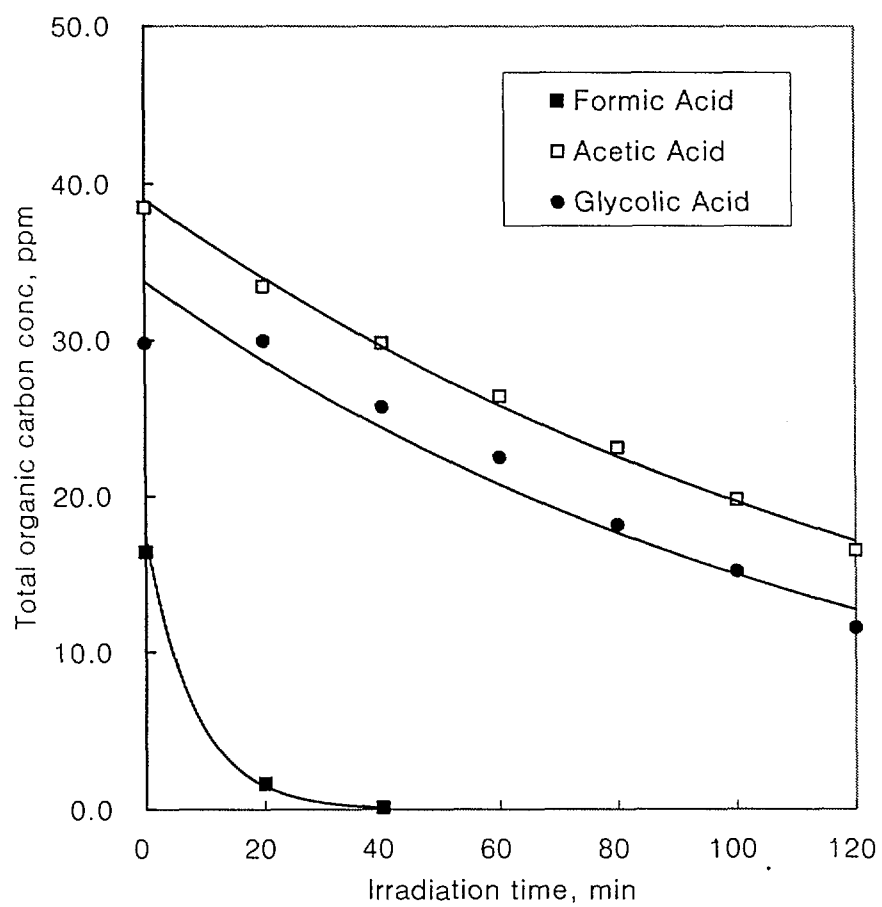


Fig. 2.1.10. TOC variation of the photocatalytic reaction of carboxylic acids.

4. 수중 용존 amine류의 광-촉매 분해 특성

TiO₂ 광-촉매의 산화를 이용한 폐수처리 방법은 환경개선(environmental remediation)을 위한 유망한 고급 산화기술 중의 하나이다. 질소-함유 화합물들은 자연환경에서 많이 발견되며, 살충제나 제초제의 대부분은 하나 또는 두 개의 질소원자를 갖고 있다. 이러한 질소-함유 화합물들의 광-촉매 작용에 의한 무기화 반응구조는 조속하게 규명되어야 할 중요한 과제이다. 염소화합물과 hetero-atom 화합물 등 다양한 유기 오염물질은 TiO₂에 의해 광-무기화(photo-mineralization)가 가능하다.

가. 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해현상

질소-함유 유기 화합물의 광-무기화 과정 중 질소원자의 거동은 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다. NH₂OH와 같은 무기질소, 액상 내의 NO 기체, 알곤 분위기 내의 기상 질소 등이 TiO₂ 광-촉매에 의해 변환되면, N₂, NO₂, NH₃, N₂H₄ 등이 생성되는 데, 이것은 여기된 TiO₂ 표면에 생성된 전자나 정공 등에 의한 산화 또는 환원에 의한 것이다. 기상의 ammonia는 TiO₂ 입자 상에서 광-산화(photo-oxidation)되어 N₂를 생성시키거나 산소압력이 높은 곳에서는 N₂O를 생성한다. Low 등 [24]은 nitrate, nitro, saturated 또는 aromatic-ring 형태의 질소-함유 유기화합물들이 NH₄⁺와 NO₃⁻로 분해되어 최종적으로 광-무기화된 화학종으로 전환됨을 확인하였다. Ammonium 이온들은 N-pentylamine, piperidine, pyridine이 광-산화되어 형성되는 데, 이것은 중간생성물인 immonium cation radical (RCH=NH₂⁺)을 거친다. 그러나, NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온들은 질소-함유 계면활성제가 광-산화되는 경우에는 양은 다르지만 동시에 생성된다. 이러한 사실은 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온의 형성이 최소한 두 경로를 통해 일어나고 있음을 보여준다.

Nohara 등 [25]은 다양한 질소-함유 화합물들을 TiO₂ 현탁 수용액에서 조사시키고 광분해 생성물인 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온의 농도를 측정하여 질소-함유 화합물의 화학구조가 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온의 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 NH₄⁺와 NO₃⁻로 쉽게 광-변화되는 구조들을 밝히고 이 이온들이 형성된 구조를 화학구조와 TiO₂ 표면상 흡착의 관점에서 설명하였다. 이 결과에 의하면, 말단에 1차 amine기를 지닌 화합물은 광-산화에 의한 NH₄⁺와 NO₃⁻의 형성에서 대부분 NH₄⁺ 이온으로 변화되며 methylene기의 수에는 영향받지

않았다. Amide기도 1차 속도식에 따라 NH_4^+ 로 전환되는 데 이때의 속도가 1차 amine기에서보다 더 빠르게 나타났다. 반응경로를 보면, 1차 amine에 인접한 α -탄소는 초기에 산화되어 N-C 결합을 절단시킨 반면, amide 화합물에서는 N-C 결합이 쉽게 절단된다고 설명하였다. ω -amino acid 류에서는 말단기인 $-\text{COOH}$ 와 $-\text{NH}_2$ 모두가 TiO_2 입자 표면상에서 경쟁적으로 광-산화되면서 CO_2 와 NH_4^+ 이온이 동시에 생성되었다. 1차 amine류는 C-N 결합 절단에 이어서 NH_4^+ 이 아주 빠르게 형성된다. 순서는 methylene기의 수와 결합길이에서의 변화를 반영하고 있다. 1차와 2차 amine기들은 광-산화되어 R-NH_2^+ 양이온 래디칼 형태로 표면에 부착된 중간생성물을 거쳐서 N-alkylidene amine들을 생성한다. 이와 동시에, 이 양이온 래디칼은 재빨리 immonium 양이온으로 변화된 후 $\cdot\text{OOH}$ 나 또는 $\cdot\text{OH}$ 래디칼에 의해 1차 amine에 인접한 α -탄소를 산화시켜 alkylated aldehyde와 NH_3 를 생성한다.

고리-질소로부터 NH_4^+ 및 NO_3^- 이온들이 형성되는 거동에서는, 일반적으로 고리 내 질소가 거의 NH_4^+ 이온들로 변환되지만, N-hydroxysuccinimide의 경우에는 주로 NO_3^- 이온이 되고 NH_4^+ 이온은 적게 나타난다. 이 결과에 의하면, NH_4^+ 이온은 주로 질소-함유 고리가 열린 후 형성된 amide기로부터 생성되는 것으로 보인다.

Urea와 formamide가 광-분해될 때, NH_4^+ 의 NO_3^- 형성을 관찰해 보면, urea의 경우는 두 개의 2차 amine기를 가지고 있기는 하지만 많은 양의 NO_3^- 이온을 생성하며, formamide로부터는 거의 비슷한 양의 NH_4^+ 와 NO_3^- 이온이 형성되는데, urea의 광-산화가 formamide보다 1/5 정도 느렸다. 이와 같은 현상은, 2개의 NH_2 기에 의해 OH 래디칼이 TiO_2 표면에 있는 Urea의 amide기를 직접 공격하는 것이 다소 촉진되고 이에 따라 NO_3^- 이온의 수율이 증가한다고 볼 수 있다. Formamide의 경우, OH 래디칼들이 amine과 carboxyl기를 모두 경쟁적으로 공격하게 된다. 결국, TiO_2 표면에 착물을 형성하려는 질소원자에 의해 물질이 흡착되는 것이 NO_3^- 이온들의 형성에 관련 될 수 있다.

NH_4^+ 의 산화에 의한 NO_3^- 의 생성여부를 확인하기 위해 위와 동일한 조건에서 NH_4Cl 를 산화시켜 본 결과는, 단지 4%의 NH_4Cl 만이 15 시간 후에 NO_3^- 이온으로 변환하였음을 보여주었다.

pH의 영향을 확인하기 위해 imidazole이 광-산화되어 NH_4^+ 와 NO_3^- 가

형성되는 양을 조사한 결과에 의하면, HCl과 NaOH로 pH를 조절하였을 때, 먼저 TiO₂ 촉매에서 양성의 표면 기능기는 titanol(≡ Ti-OH)에 의한 것이며, TiO₂ 상의 OH기는 산-염기 평형을 나타내는 것으로 알려졌다. TiO₂ 입자 표면에 전자 공여체가 부착되는 정도는 광-활성을 결정하는 주요인자로서 많이 연구되고 있다. 산성영역 (pH=2)에서 imidazole은 쉽게 광분해되어 NO₃⁻ 보다 약 6.4 배 정도로 많은 양의 NH₄⁺ 이온을 생성한다. 중성영역 (pH=7.8)에서는 imidazole 용액에서 형성된 NO₃⁻ 이온의 농도가 산성영역에서보다 3 배정도 많다. pH=11의 염기성 영역에서 형성된 NO₃⁻ 이온들의 농도는 pH=12에서와 크게 다르지 않는 것이 특이하다. Imidazole의 광-산화과정 중에 형성되는 중간생성물 중의 질소화합물은 산성용액에서는 H⁺에 의해 상당수가 치환되고 이에 따라 NO₃⁻ 이온의 희생하에 NH₄⁺ 이온의 생성이 용이해질 수 있다. pH=11의 염기성 매체에서는 imidazole이 광-산화되어 생성되는 NH₄⁺ 이온의 양이 보다 작게 나타나는 데, 이것은 TiO₂ 표면상에 많이 흡착되었기 때문이다. 이는 TiO₂ 입자가 pH=11에서 NH₄Cl 수용액에 첨가되면 75 %의 NH₄⁺ 이온이 TiO₂ 표면에 흡착됨을 알 수 있다. 따라서, 형성된 NH₄⁺ 이온들 중 많은 양이 NH₃ 기체로 변환됨을 알 수 있다.

이들이 제시한 결과를 종합하면, amino acids, amides, succinimide, imidazole, hydroxylamine 및 urea와 같은 질소-함유 화합물들은 빛으로 조사된 TiO₂ 현탁액에서 광분해되고 일시적으로 NH₄⁺와 NO₃⁻를 형성한다. 이때, 분자 내의 수화된 질소 화합물(hydroxylated nitrogen moiety)은 대부분 NO₃⁻로, 1차 amine과 amide는 대부분의 조건에서 오로지 NH₄⁺로만 변화한다. Imidazole 내의 hetero-cyclic nitrogen기는 일차 amine과 hydroxylamine의 구조를 갖는 중간생성물은 거쳐서 NH₄⁺와 NO₃⁻로 각각 화한다. 질소-함유 화합물들이 TiO₂에 의해 광-산화되는 과정에서 1차 amino기 또는 amide기를 지닌 중간생성물이 형성되면 대부분 NH₄⁺ 이온이 생성되고, hydroxyamino기의 생성을 통해서 NO₃⁻ 이온들이 형성된다. 화합물의 화학구조가 이 형성 이온들의 분율에 영향을 미친다. TiO₂ 표면상의 물질흡착이나 접근 형태도 또한 궁극적인 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온 생성에서 고려되어야 할 주요 인자들이다.

나. Advanced amine류의 광-촉매 분해반응 특성 [1]

앞에서와 동일한 실험방법 및 실험장치에서, 본 연구진이 이미 ammonia, morpholine, AMP(2-amino-2-methylpropane) 및 ETA(2-aminoethanol)를

대상으로 수행한 광-촉매 분해반응 특성은 다음과 같다 [1]. 이들의 초기농도는, 원전 이차계통에 주입되는 당량비를 기준으로 하여, 각각 18.8 ppm, 14.6 ppm, 85.3 ppm, 5.2 ppm으로 설정하였다. Ammonia를 제외한 시료의 초기 pH는 7.0 이상의 염기성 분위기로서, 이들은 광-촉매 분해반응이 진행됨에 따라 산성화된 후, 최종 pH가 6.7~7.5로 다시 염기화 되었다 (Fig. 2.1.11). 이때 TOC의 변화는 Fig. 2.1.12와 같이 모두 1차 반응속도식을 따라 분해되어 CO₂를 형성하는 것으로 보인다. AMP의 경우, 초기 약 40 분까지 pH가 하강한 반면, TOC의 변화에 지연현상이 나타나는 데, 이는 phosphate 또는 환형-고리의 열립 이후에 CO₂가 생성되기 때문으로 보인다. Ammonia의 경우, 흡착된 상태의 pH 9.0에서 계속 산성화되고 약 pH 7.4 정도부터 미세한 산성화를 보였다.

즉, 광-촉매 반응은 계통수의 원수 중에 용존된 amine류 같은 질소-함유 유기물의 분해에 유용하다고 할 수 있다. 한편, advanced amine의 광-촉매 분해과정에서 보여준 pH 및 TOC의 변화는, 이차계통 모델 보일러 급수 가열기 내에 생성된 amine의 평균 열분해 생성물에 대한 결과 (Table 2.1.7(2.1.4) 참조) [26]에서 나타난, 고온 수용액 중에서 낮은 농도로 용존된 산소에 의해 ammonia와 acetic acid 및 formic acid로 분해되는 경향과 어느 정도 유사하다고 볼 수 있으며, 이 실험자료는 advanced amine의 열분해 특성을 해석하는 데에 비교자료로 활용될 수 있을 것이다.

Table 2.1.7. Average decomposition products concentrations generated in the model boiler feedwater heater (ppb) [26].

Amine	Ammonia		Acetate		Formate	
	Low O ₂	High O ₂	Low O ₂	High O ₂	Low O ₂	High O ₂
NH ₃	--	--	20	9	16	16
Morpholine	2	11	8	13	5	19
ETA	3	58	17	20	14	122
DAE	71	54	5	10	4	6
AMP	79	72	4	11	3	34
MPA	4	17	9	7	8	29
QOH	5	34	10	15	10	120

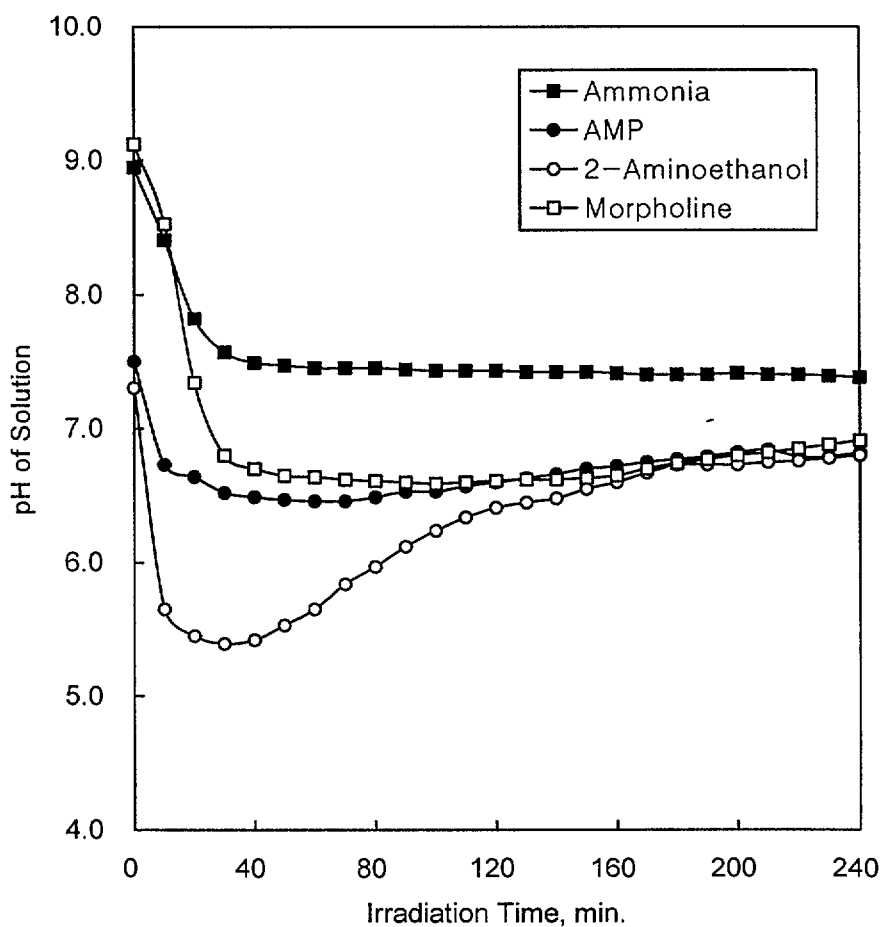


Fig. 2.1.11. pH variation of the photocatalytic reaction of amines and ammonia.

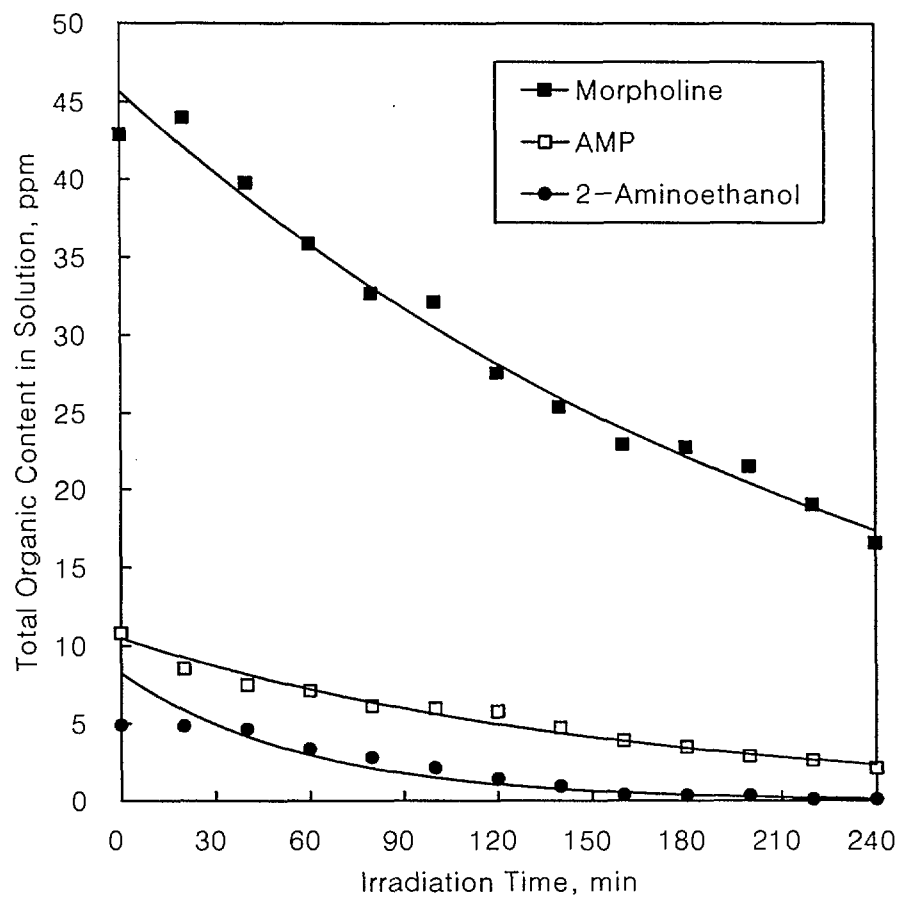


Fig. 2.1.12. TOC variation of the photocatalytic reaction of amines.

제 2 절 수중 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해반응 실험

원전 계통수용 원수에는 유기물이 미량 용존되어 있으며 이를 순수생산 단계에서 제거하지 않으면 계통수의 pH를 비롯한 계통수질의 관리에 영향을 미치기 때문에, 용존 유기물순물들은 가급적 완벽하게 제거되어야 한다. 광-촉매 분해반응은 기존의 유기물 제거방법에 비해 2차 폐기물이 없는 환경 친화성 기술이다. 본 절에서는, 이를 원수 중 용존 유기물순물의 제거에 적용하기 위해, 용존 유기산 및 amine류 유기물에 대한 광-촉매 특성을 배경으로, 구조특성이 다른 질소-함유 유기물들을 선정하여 이들에 대한 광-촉매 분해반응 실험을 수행하고 그 분해특성을 고찰하였다.

1. 수중 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해반응 실험방법

광-촉매 반응 실험은 Fig. 2.1.8과 같은 실험장치를 사용하여 앞의 1절 3항에 서술된 방법과 동일하게 순환 회분식(recirculating batch type)으로 공기 분위기하에서 수행하였다.

다양한 질소-유기 화합물들 중에서 화학적 구조 특성이 상대적으로 특이한 화합물을 선정하여 그 구조특성이 광-촉매 분해특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 가장 단순한 구조를 지닌 ethylamine, 두 개의 질소와 벤젠고리를 함유한 phenylhydrazine, 벤젠의 탄소 하나가 질소로 치환된 pyridine, 두 개의 amine 사이에 carbonyl기를 함유한 urea, 및 네 개의 carboxyl기와 두 개의 amine이 함유된 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)를 대상물질로 선정하고, Aldrich사 일급시약들을 사용하였다.

다섯 종류의 질소-함유 유기물들에 대한 광-촉매 분해 후 TOC의 변화를 중심으로 관찰하기 위해, 탄소 함유량 40 ppm에 해당하는 양을 초기농도로 선정하였다.

모든 과정은 실온에서 수행되었으며, 광-반응 전에 증류수에 TiO_2 광-촉매를 2.0 g/l 주입하고 각 유기물을 수용액에서 60 분동안 혼합하여 촉매 표면상의 유기물 흡착을 유도하였다.

2. Ethylamine의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화

Ethylamine을 TiO_2 표면에 흡착시키고 광-촉매 분해시킨 후의 pH 및

TOC의 변화는 Fig. 2.2.1과 같다.

pH가 약 5.7인 증류수에 ethylamine을 주입하면 pH가 약 11.37로 비교적 강한 알칼리성을 나타내었으며, TC(total carbon content)가 41.05 ppm, IC(inorganic carbon)가 1.54 ppm, TOC(total organic carbon)가 39.15 ppm이었다.

pH는 공기 분위기 하에서 TiO₂를 혼합시키고 60 분 후에 약 11.16으로 다소 감소하고 광-조사 90 분 후에는 pH가 중성 영역까지 선형적으로 감소하고 이 상태가 90 분간 유지되었다.

TOC는 광-조사 직전에 38.62 ppm까지 다소 감소하고 광-조사 60 분 후에는 36.41 ppm까지 서서히 감소하다가 반응 후 180 분에 23.82 ppm까지 선형적으로 약간 빠르게 감소하였다.

반면, TI는 광-조사 60 분 후에 3.75 ppm으로 다소 증가하다가 그 후에는 일정하게 유지되었다.

3. Phenylhydrazine의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화

Phenylhydrazine을 TiO₂ 표면에 흡착시키고 광-촉매 분해시킨 후의 pH 및 TOC의 변화는 Fig. 2.2.2와 같다.

pH가 약 5.7인 증류수에 phenylhydrazine을 주입하면 pH가 약 6.66으로 약한 산성을 나타내었으며, TC가 41.35 ppm, IC가 0.30 ppm, TOC가 41.05 ppm이었다.

pH는 공기 분위기 하에서 TiO₂를 혼합시키고 60 분 후 약 4.46까지 꽤 많이 감소하고 광-조사 180 분 동안에는 거의 일정하게 유지되었다. Ethylamine의 경우 pH가 알칼리성 영역에서 유지된 것과는 달리, 반응 전 기간에 걸쳐 산성으로 유지되었다.

TOC는 광-조사 직전에 25.58 ppm까지 급격하게 감소하고 광-조사 180 분 동안 2.33 ppm까지 선형적으로 거의 유사하게 감소하였다. 이 TOC의 감소 폭은 ethylamine의 경우에 비해 상대적으로 대단히 큰 것이다.

반면, TI는 광-조사 180 분 동안 0.01 ppm까지 거의 변화가 없었다.

4. Pyridine의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화

Pyridine을 TiO₂ 표면에 흡착시키고 광-촉매 분해시킨 후의 pH 및 TOC의

변화는 Fig. 2.2.3과 같다.

pH가 약 5.7인 증류수에 pyridine을 주입하면 pH가 약 6.52로 약한 산성을 나타내었으며, TC가 41.58 ppm, IC가 0.40 ppm, TOC가 41.18 ppm이었다.

pH는 공기 분위기 하에서 TiO₂를 혼합시키고 60 분 후 약 6.21로 약간 감소하고 광-조사 60 분까지 미세하게 감소하다가 그 후 미세하게 증가하였으나 반응 전 기간동안 산성을 유지하였다. 이는 phenylhydrazine의 경우 pH가 4~4.6 범위로 유지된 것과 유사하지만, pH가 5~6.5 범위의 산성으로 유지된 점이 다르다.

TOC는 광-조사 직전에 39.90 ppm까지 미세하게 감소하였으나 광-조사 180 분 동안 6.63 ppm까지 선형적으로 급격하게 감소하였다. 이 TOC의 감소 폭은 ethylamine의 경우에 비해 상대적으로 대단히 큰 것인 반면, phenylhydrazine의 경우와 무척 흡사한 것이다. 또한, phenylhydrazine의 경우에는 촉매 표면상의 흡착도 많고 광-조사에 의한 분해정도도 많은 반면, pyridine의 경우에는 광-조사에 의한 분해정도가 많았으나 촉매 표면 흡착은 별로 많지 않았다.

반면, TI는 광-조사 180 분 동안 1.87 ppm까지 미세하게 증가하였으며, phenylhydrazine의 경우보다는 다소 많은 편이며, ethylamine의 경우보다는 상대적으로 아주 작은 편이다.

5. Urea의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화

Urea를 TiO₂ 표면에 흡착시키고 광-촉매 분해시킨 후의 pH 및 TOC의 변화는 Fig. 2.2.4와 같다.

pH가 약 5.7인 증류수에 urea를 주입하면 pH가 약 5.12로 산성을 나타내었으며, TC가 40.47 ppm, IC가 0.01 ppm, TOC가 40.46 ppm이었다.

pH는 공기 분위기 하에서 TiO₂를 혼합시키고 60 분 후 약 4.37로 약간 감소하고 광-조사 180 분 동안 pH 4.0까지 미세하게 감소하고 반응 전 기간동안 산성을 유지하였다. 이는 phenylhydrazine의 pH 4~4.6 범위 및 pyridine의 pH 5~6.5 범위의 산성영역 유지와 비교하면, 산성영역이라는 점은 유사하나 pH 범위가 4.0~4.4로 유지된 것이 상이하다.

TOC는 60 분 흡착 후까지 별 변화가 없었으며 반응 전 기간 동안 39.0 ppm까지 거의 변화되지 않았다. 이는 urea 분자가 촉매 표면에 흡착되지 않으며, 위의 pH 영역에서는 광-촉매 분해반응이 거의 일어나지 않는다는 것을 의미하며, 앞의 3가지 질소-함유 유기물과는 다른 특이한 현상이다.

TI 역시 광-조사 180 분 동안 초기의 0.01 ppm에서 별로 달라진 것이 없다.

6. EDTA의 광-촉매 반응에 의한 pH 및 TOC 변화

EDTA를 TiO₂ 표면에 흡착시키고 광-촉매 분해시킨 후의 pH 및 TOC의 변화는 Fig. 2.2.5와 같다.

pH가 약 5.7인 증류수에 EDTA를 주입하면 pH가 약 5.61로 산성을 나타내었으며, TC가 40.00 ppm, IC가 0.48 ppm, TOC가 39.52 ppm이었다.

pH는 공기 분위기 하에서 TiO₂를 혼합시키고 60 분 후 약 5.99로 상승하고 광-조사 30 분 후 pH 단위 1.0 정도가 증가하였으며 그후 120 분 동안 중성영역을 지나 pH 7.92까지 미세하지만 선형적으로 증가하였다. 이는 앞의 4가지 질소-함유 유기물들이 반응 전 기간 동안에 산성 아니면 알칼리성만을 유지한 것과는 다른 양상이다.

TOC는 60 분 흡착 후까지 별 변화가 없었으며 광-조사 후 60 분까지는 27.02 ppm까지 급격히 감소하다가 그 후 60 분 동안에는 별 변화가 없었고 그후 30 분 동안은 광-조사 후 60 분보다 약간 더 감소하였고 그후에는 변화가 없었다. 즉, 이 조건에서 EDTA는 촉매 표면에 거의 흡착을 하지 않으며, 또한 TOC는 pH가 산성일 때 감소되며 중성영역에서는 별로 그렇지 못하다가 알칼리성으로 바뀌면서 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다.

TI는 흡착 도중에 별 변화가 없었으나, 광-조사 후 90 분까지 4.73 ppm까지 증가하고 그후는 거의 미세하게 증가하여 5.56 ppm까지 도달하였다.

The changes of carbon content and pH
in aqueous ETHYLAMINE solution
during UV irradiation

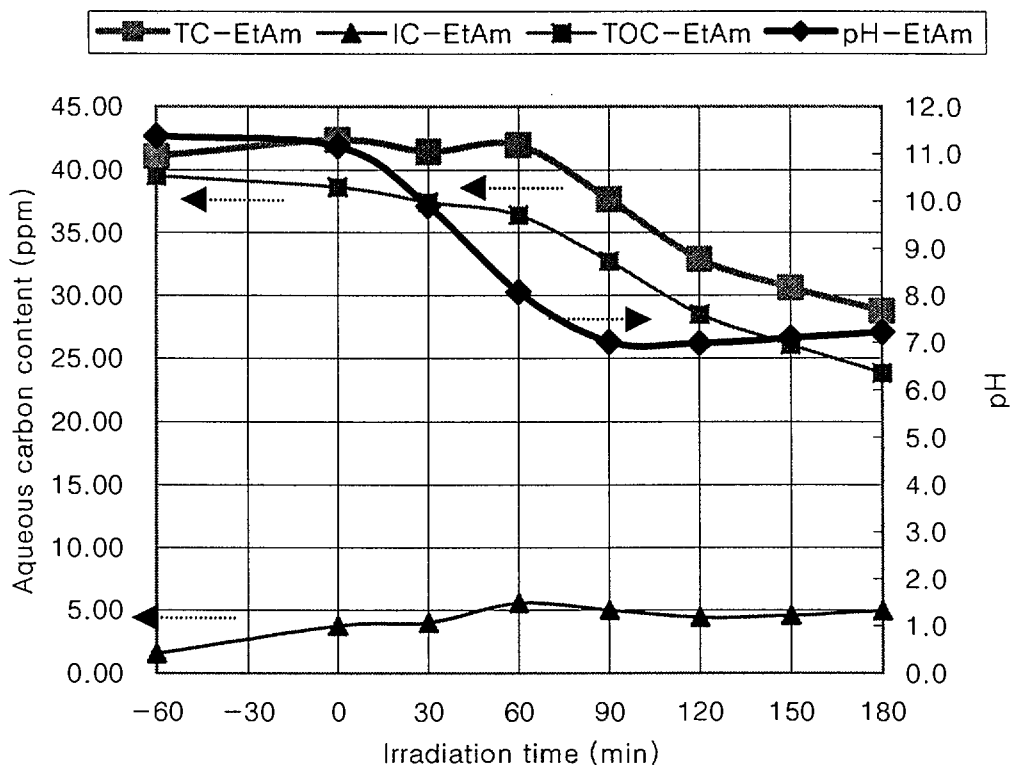


Fig. 2.2.1 The change of carbon content and pH in aqueous ethylamine solution during 60 minute adsorption onto TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation.

The changes of carbon content and pH in aqueous PHENYLHYDRAZINE solution during UV irradiation

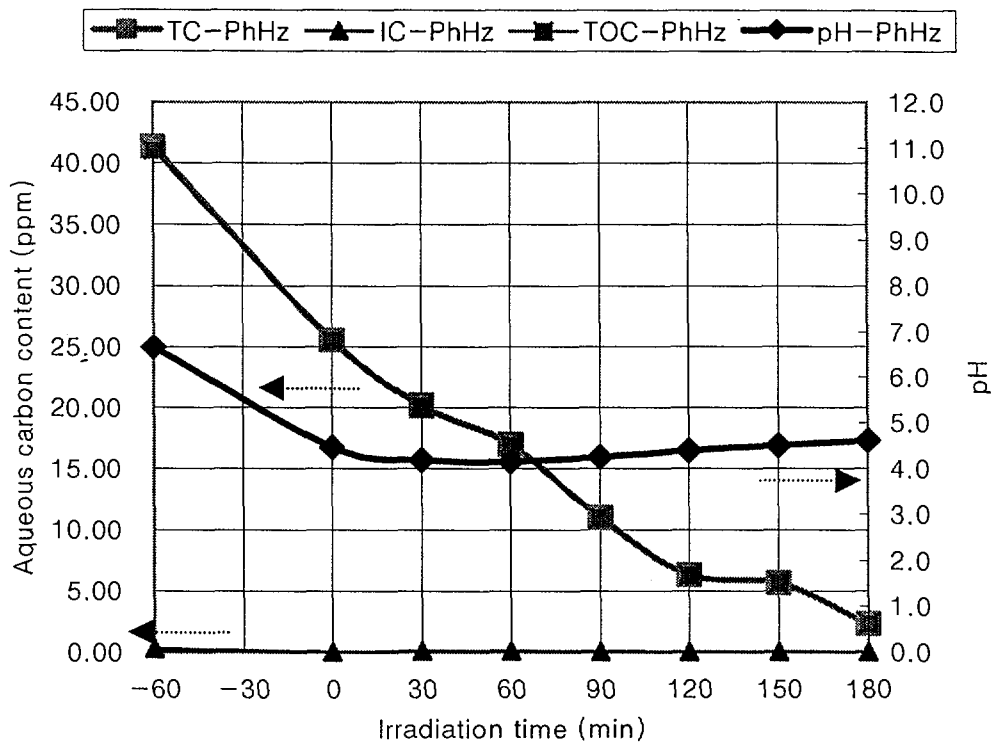


Fig. 2.2.2 The change of carbon content and pH in aqueous phenylhydrazine solution during 60 minute adsorption onto TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation.

The changes of carbon content and pH
in aqueous PYRIDINE solution during UV irradiation

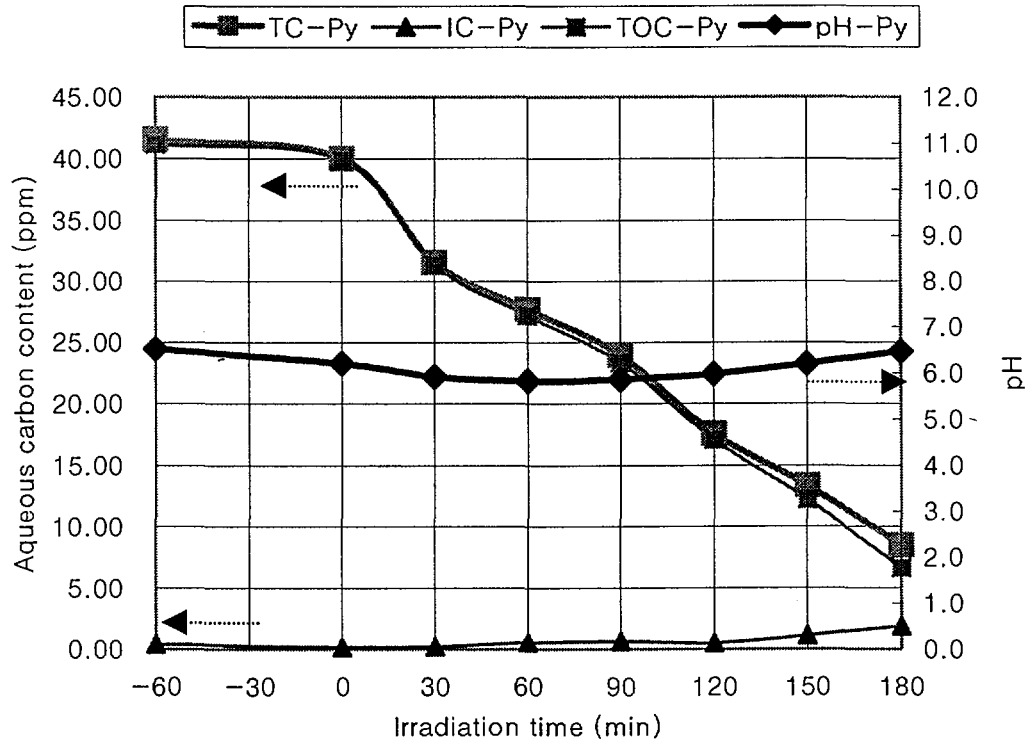


Fig. 2.2.3 The change of carbon content and pH in aqueous pyridine solution during 60 minute adsorption onto TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation.

The changes of carbon content and pH
in aqueous UREA solution
during UV irradiation

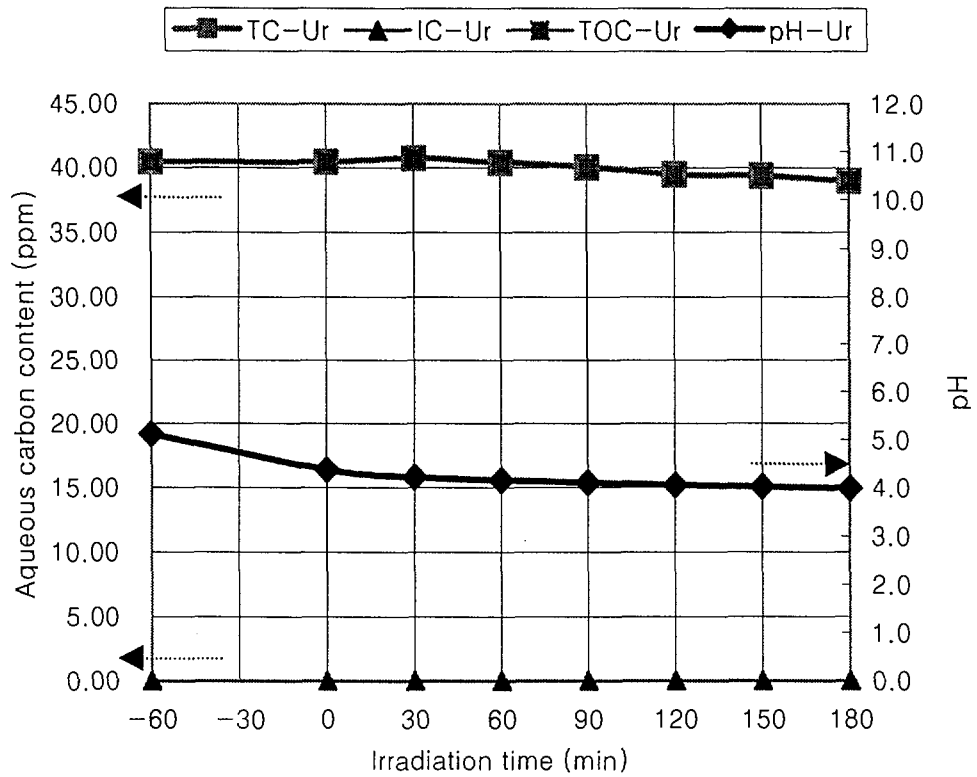


Fig. 2.2.4 The change of carbon content and pH in aqueous urea solution during 60 minute adsorption onto TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation.

The changes of carbon content and pH
in aqueous EDTA solution
during UV irradiation

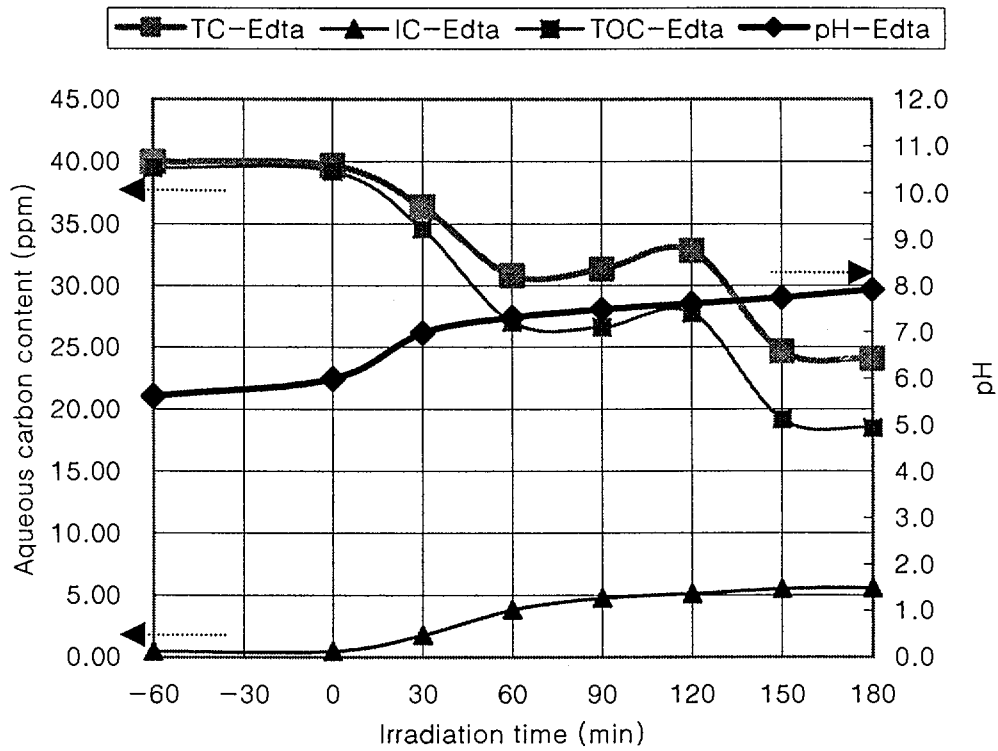


Fig. 2.2.5 The change of carbon content and pH in aqueous EDTA solution during 60 minute adsorption onto TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation.

제 3 절 수중 질소-함유 유기물의 화학 구조적 광-촉매 분해 특성 해석

앞 절에서 질소-함유 유기물 5종에 대한 광-촉매 분해반응 실험의 결과는 유기물의 화학적 형태에 따라서 상이한 특성을 보여주고 있다.

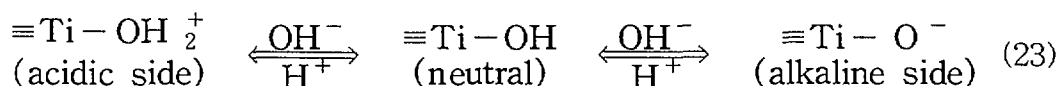
본 절에서는, 질소-함유 유기물의 원자전하를 중심으로 한 화학구조 특성을 배경으로 이들이 광-촉매 분해 특성에 미치는 영향을 해석하였다.

1. 수중 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해반응 실험결과 비교

앞 절에서 5가지의 화학적 구조특성이 상이한 질소-함유 유기물들이, ① 수용액에 용해된 후 TiO₂ 광-촉매 표면에 60 분 동안 흡착된 후, ② 광-조사 되면서 180 분 동안, 수용액 중의 pH와 carbon content 변화들을 관찰하였다. 이들은 상대적으로 차이를 보였으며, 그 결과를 Fig. 2.3.1~2.3.3에 도시하였다.

2. 질소-함유 유기물의 화학구조와 원자전하 및 정전기적 전위 특성

TiO₂ 촉매 내에서는 주된 양성적(amphoteric) 작용기가 “titanol” 부위, 즉 ≡Ti-OH 이다. TiO₂ 표면상의 hydroxyl기는 다음의 산-염기 평형을 이룬다고 알려져 있다.



전자 주개(electron donor)가 TiO₂ 입자의 표면에 흡착하는 양은 광-반응도(photo-reactivity)의 결정에 중요한 역할을 한다 [25]. 즉, 광-촉매 분해 특성은 유기물의 화학구조 특성, 특히 원자전하의 분포에 관련될 것이다.

질소-함유 유기물 5종의 다양한 분자궤도 상의 전하 분포에 대한 모양과 경향은 Extended Huckel 이론과 CNDO(complete neglect of differential overlap) 방법이 적용되는 semiempirical 방법으로 계산할 수 있다. 분자 모델링용 HyperChem 코드를 사용하여 구한 각 질소-함유 유기물의 분자 구조식과 원자전하(atomic charge) 및 정전기적 전위 분포를 Fig. 2.3.4~2.3.8에 도시하였다.

3. 질소-함유 유기물 분자 내 질소원자의 전하와 광-촉매 분해 특성

가. 질소-함유 유기물 5종의 TiO₂ 표면 흡착 및 광-촉매 분해 특성

질소-함유 유기물이 수용액 내에서 TiO₂ 입자와 혼합되어 있는 60 분 동안 유기물 분자가 TiO₂ 광-촉매 표면에 흡착되는 정도를 살펴보면, ethylamine의 경우, Fig. 2.3.1 및 Fig. 2.3.2에서와 같이, 수용액의 pH는 계속 알칼리성 영역에서 미세하게 감소하였으며 TOC도 거의 변하지 않았다. Ethylamine 분자 내에서는, Fig. 2.3.4와 같이, 질소원자가 가장 낮은 음의 원자전하(-0.179)를 띠고 있는 한편, 알칼리성 수용액 내 TiO₂의 입자 표면은 식 23에서와 같이 $\equiv\text{TiO}_2^-$ 가 음 전하를 띠고 있기 때문에, 이들은 음 전하끼리의 척력에 의해 서로 접근하지 못한다. 반면, ethylamine 분자 내의 양전하 부위는 수소원자 부위(0.06)로서, 정전기적 전위 분포가 Fig. 2.3.4와 같이 분자 외곽에 고루 퍼져 있기 때문에, 국부적으로는 인력이 강하게 작용하는 부위가 없다. 따라서 수용액 내의 ethylamine 분자는 TiO₂ 입자 표면에 잘 흡착되지 않으며, 이로 인해 pH나 TOC의 변화는 Fig. 2.3.1 및 Fig. 2.3.2와 같이 미세하였다. 한편, ethylamine 수용액에서 TI(total inorganic carbon)는 흡착기간 중 여타의 화학종들에 비해 가장 많이 증가하였는데 (Fig. 2.3.3), 이는 원래 공기 중의 CO₂가 사용된 2차 증류수 내에 흡수되어 HCO₃⁻의 형태로 존재하여 pH가 약 5.7이었다가 (식 2 및 식 3), ethylamine이 첨가되고 pH가 알칼리성으로 바뀌면서, 식 4와 같이, 알칼리성 수용액 내의 OH⁻ 이온에 의해 CO₃²⁻ 이온으로 전환되는 양이 많아지기 때문일 것이다. 이러한 현상은 산성 수용액에서는 일어나지 않을 것이다.

이와는 반대로, 산성 수용액에서는 TiO₂ 표면이 식 23과 같이 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 양이온 형태를 띠게 된다. TiO₂와의 흡착기간 중 phenylhydrazine과 pyridine 및 urea의 경우에는, Fig. 2.3.1에서와 같이, 수용액의 pH가 산성 영역에 존재하고, 흡착시간에 따른 pH 감소의 폭은 미세하였으나 phenylhydrazine이 그중 컸다.

Phenylhydrazine의 음 전하는, Fig. 2.3.5에서와 같이, 1차 amine의 질소원자 부위(-0.094) 및 2차 amine의 질소원자 부위(-0.082)에서 가장 크고, 양 전하는 1차 amine의 수소원자 부위(0.047)에서 가장 크지만 5종의 유기물 중 가장 작다. 따라서 phenylhydrazine은 산성 수용액 내에서 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 부위에 가장 잘 접근하며 이로 인해 전체 반응기간 중에 pH 및 TOC가 가장 많이 감소하게 된다 (Fig. 2.3.1 및 Fig, 2.3.2).

Pyridine의 경우는, Fig. 2.3.6과 같이, 분자 내의 음 전하가 벤젠 고리 내의 질소원자 부위(-0.144)에서 가장 크고, 양 전하는 질소원자 양쪽의 탄소원자 부위(0.107)에서 가장 크며 phenylhydrazine의 전하보다 약간 작을 정도이다. Pyridine은 산성 영역에서 일부가 양성자에 의해 공액산(conjugated acid)인 pyridinium 이온($C_5H_5-NH^+$)으로 전환될 수 있으며, pyridine과 pyridinium 이온 내의 질소는 sp^2 -혼성으로서 sp^3 -혼성의 질소원자보다 훨씬 염기도가 작다. 따라서, 산성 수용액에서 $TiOH_2^+$ 이온과는 잘 흡착되지 않게 되어 흡착기간 중에는 pH 및 TOC 변화의 폭이 작다 (Fig. 2.3.1 및 Fig. 2.3.2). 그러나 광-조사 후에는 그의 TOC 변화의 폭이 5종의 유기물 중 phenylhydrazine 다음의 두 번째로 크게 감소하였다. 이는 pyridine이 질소원자 전기음성도가 탄소원자보다 더 크기 때문에 친전자성 반응성 보다 친핵성 반응성이 상당히 크기 때문일 것이다.

Urea의 경우는, 전 반응기간 중에 pH가 산성 영역에서 거의 변화가 없었으며 (Fig. 2.3.1), TOC나 TI도 거의 변화가 없었다 (Fig. 2.3.2 및 Fig. 2.3.3). Urea는 Fig. 2.3.7과 같이, 분자 내에서 음 전하를 띤 부위가 carbonyl기의 산소원자 부위(-0.422)와 두 개의 질소원자 부위(-0.256)이고, 양 전하를 띤 부위가 수소원자 부위(0.131~0.113)이다. 그러나 화학구조 상으로는 carbonyl기의 산소에 의해 탄소원자의 전자결핍을 양쪽 질소의 비공유 전자쌍이 보충하기 때문에 안정한 구조가 된다. 따라서 광-촉매 반응 전체기간 중에 별다른 변화를 보이지 않는 것으로 추정된다.

EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)는 위의 질소-함유 유기물들 보다 분자사슬이 길고 분자형태가 상대적으로 복잡하다 (Fig. 2.3.8). EDTA의 수용액 내 TiO_2 표면 흡착과정에서는 pH의 변화가, 여타 질소-함유 유기물 4종과 달리, 산성 영역에서 pH가 약간 증가하였다 (Fig. 2.3.1). EDTA의 음 전하는 주로 네 carboxyl기의 산소원자 부위(> -0.31 : 계산을 위한 최적화상의 문제로 오차가 발생) 및 두 amine기의 질소원자 부위(-0.164)에서, 양 전하는 carboxyl기의 탄소원자 부위(0.113)에서 나타난다. 따라서 $\equiv TiOH_2^+$ 부위에 carboxyl기의 산소원자 부위가 우선적으로 접근하여 흡착되고 수용액에서 carboxyl기에 의한 산 세기가 감소하여 pH가 다소나마 상승한 것으로 해석된다. TOC 및 TI는 흡착과정 중에 미세하게 감소하였으나 (Fig. 2.3.2 및 Fig. 2.3.3) 광-조사 후에는 크게 감소하였다. 이는 carboxyl기의 음 전하를 띤 산소원자가 한 분자 내에 4개 있고 촉매 표면에 먼저 흡착된 부위의

The changes of pH
in aqueous organic solutions
during UV irradiation

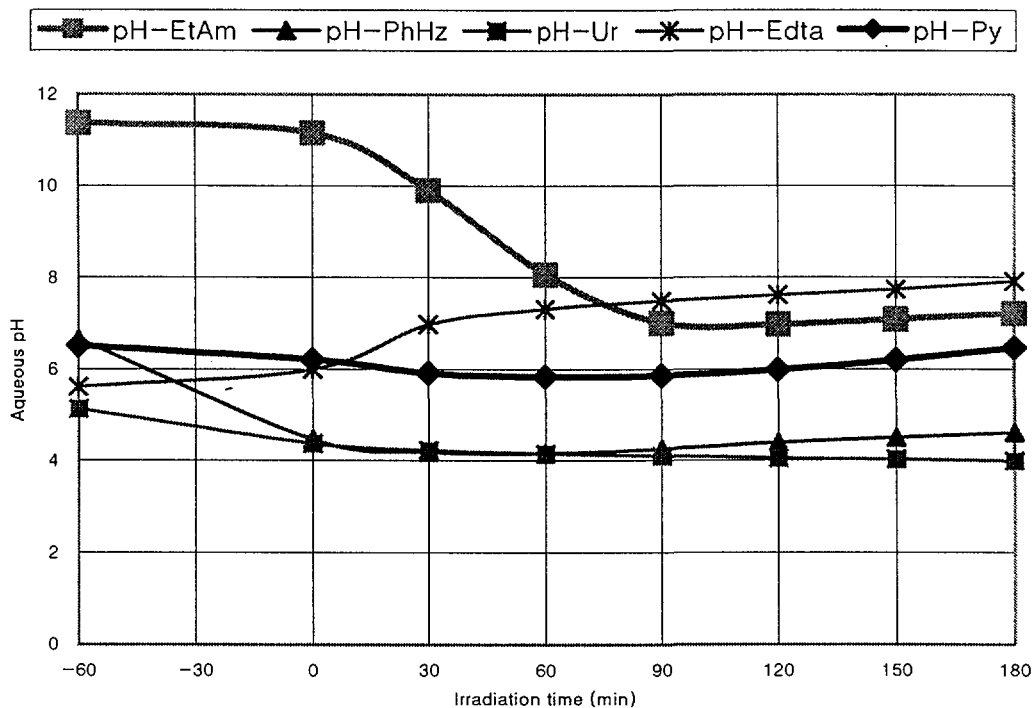


Fig. 2.3.1 The pH changes of aqueous ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea or EDTA solution during 60 minute adsorption onto TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation.

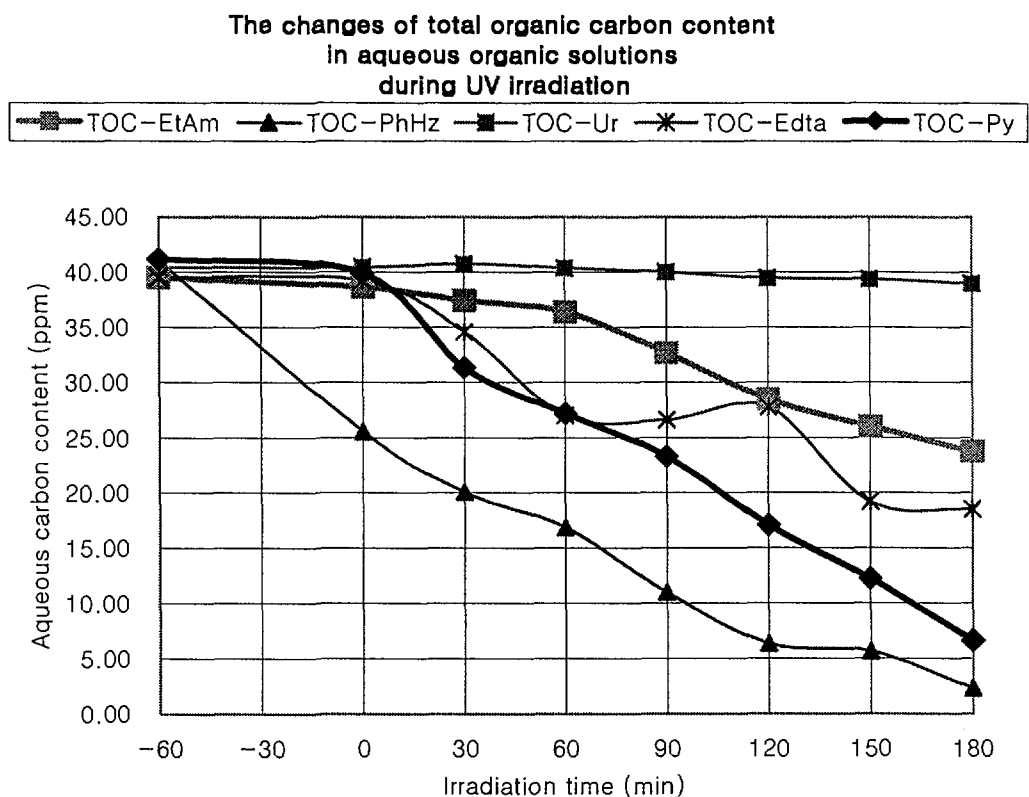


Fig. 2.3.2 The total organic carbon content changes of aqueous ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea or EDTA solution during 60 minute adsorption onto TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation.

The changes of total inorganic carbon content
in aqueous organic solutions
during UV irradiation

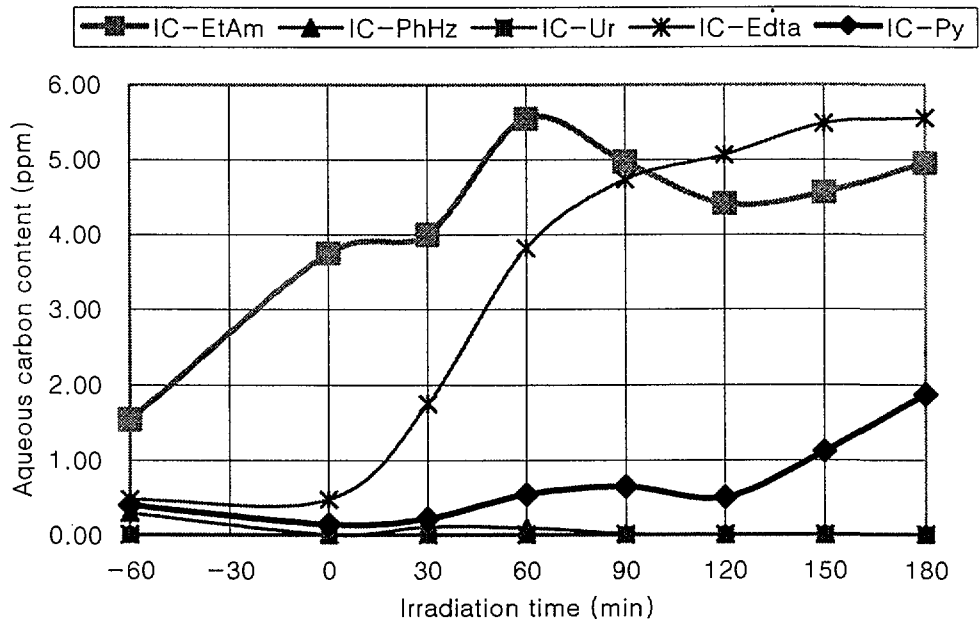


Fig. 2.3.3 The total organic carbon content changes of aqueous ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea or EDTA solution during 60 minute adsorption onto TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation.

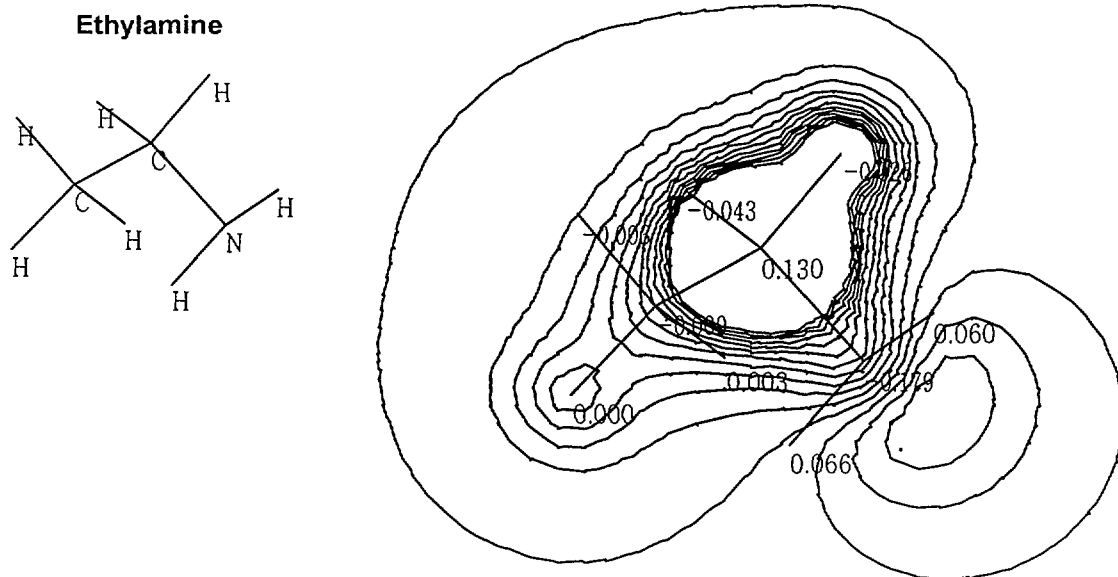


Fig. 2.3.4 The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of ethylamine.

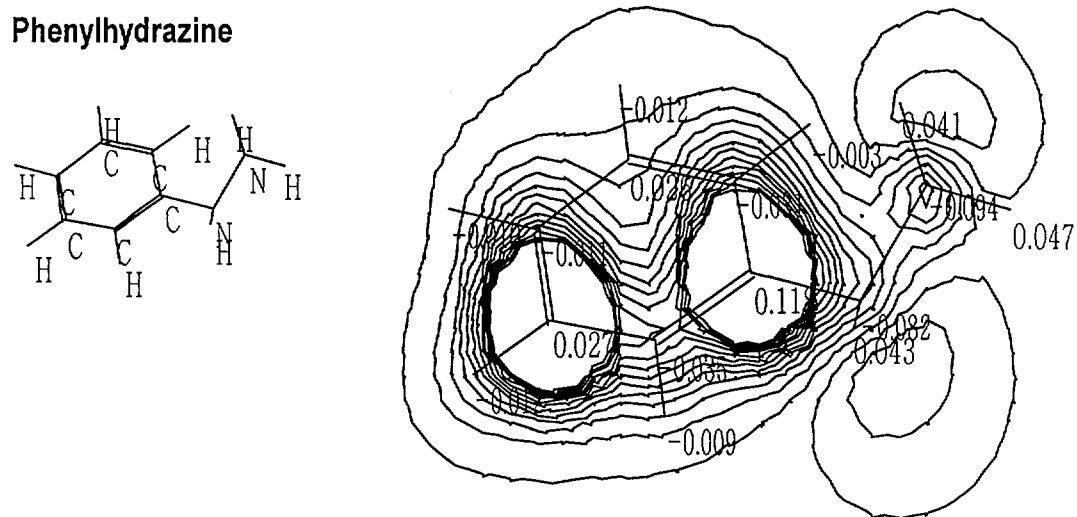


Fig. 2.3.5 The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of phenylhydrazine.

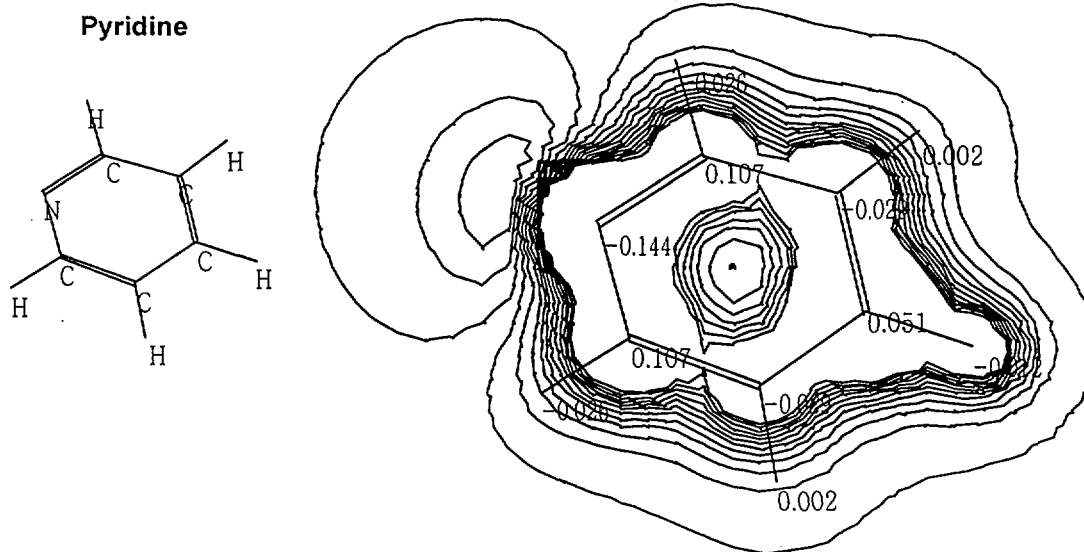


Fig. 2.3.6 The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of pyridine.

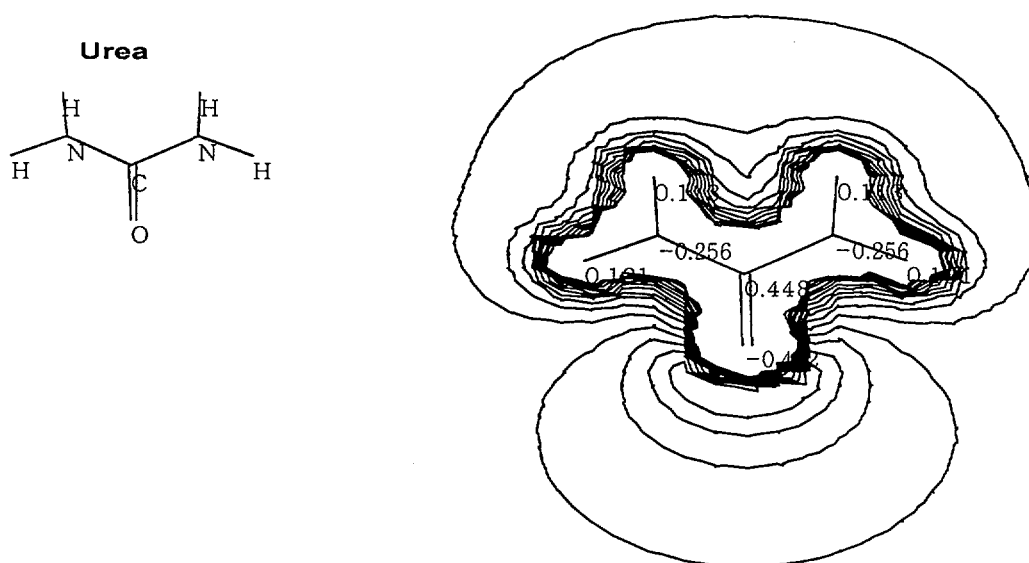


Fig. 2.3.7 The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of urea.

Ethylendiaminetetra
acetic acid (EDTA)

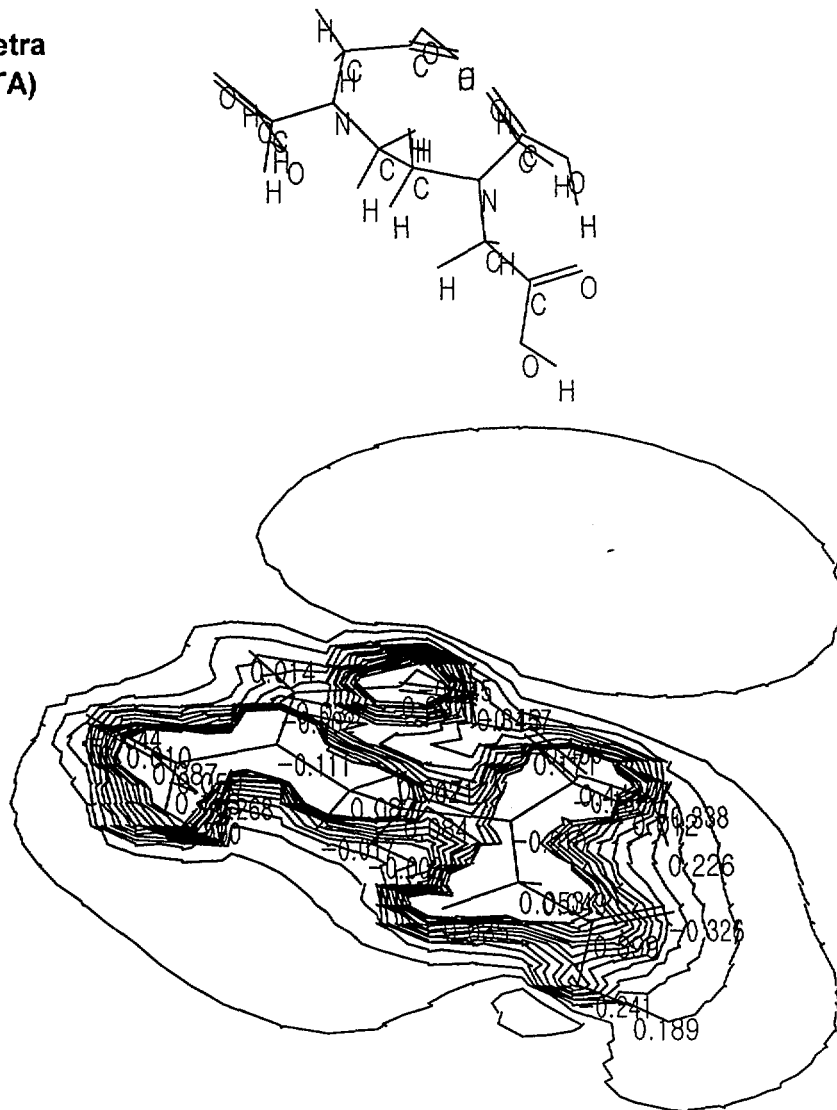


Fig. 2.3.8 The molecular structure and electrostatic potential map (line) with relative atomic charge (number) of EDTA.

광-촉매 반응 후 바로 흡착될 수 있기 때문으로 추정된다.

나. 질소-함유 유기물 5종의 질소원자 전하와 광-촉매 반응 속도상수 특성

Fig. 2.3.9에 질소-함유 유기물 5종의 질소원자가 지닌 상대적 원자전하에 따라 광-촉매 분해반응에 의한 TC(total carbon) 및 분해반응 속도상수의 변화를 도시하였다. 광-촉매 분해반응 속도상수는 1차-반응 속도상수로서 개략적 수치를 ppm/min 단위로 표시하였다. 질소원자 전하가 증가함에 따라 광-조사 동안의 TC는 증가하다가 감소하였으나, 흡착과정과 광-조사과정 전체를 통해 도출한 TC는 계속 증가하였다.

이와 같이 5종의 질소-함유 유기물의 광-촉매 반응을 1차-반응으로 보고 각 분자 내 질소원자 부위의 음 전하를 ϵ 로, 원자전하가 TC에 기여하는 계수를 δ 로 표시하면, 다음의 관계식이 성립한다.

$$R \text{ (1st - order rate constant)} = \delta (\epsilon - a)^{1/3} + b \quad (24)$$

단, a 및 b는 보정상수들이다.

앞으로 δ 와 a 및 b는 다른 질소-함유 유기물들에 대해서도 고찰된 후에 보완되어야 할 것이다.

광-촉매 분해반응은 질소-함유 유기물에 대해서도 매우 복잡하므로 공학적으로 활용하기 위해서는 화학 구조적인 접근으로부터 그 반응기구를 해석하는 일이 더 요구된다.

Total carbon change and its 1st-order rate constant dependent upon nitrogen atomic charge (max.) of N-containing organics

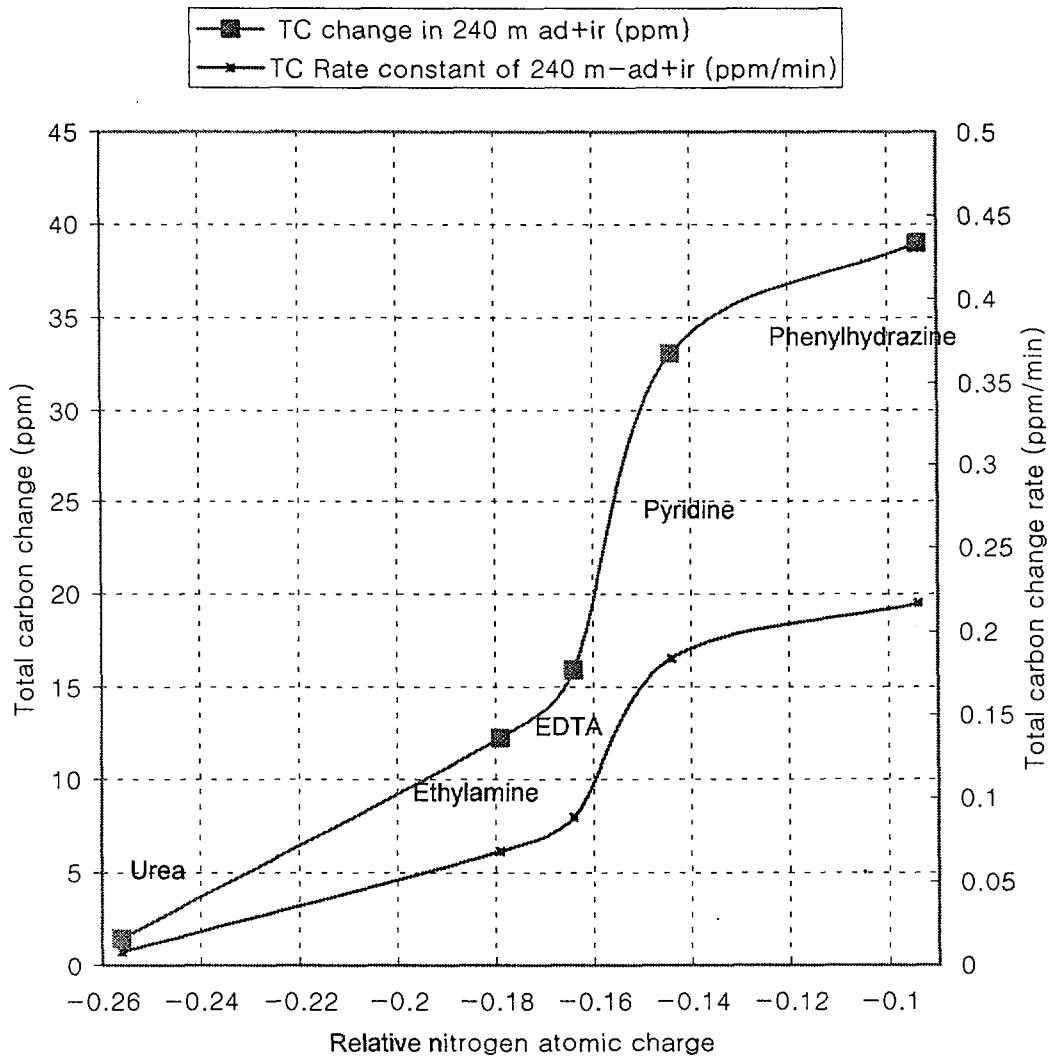


Fig. 2.3.9 The total carbon change and its 1st-order rate constant dependent upon nitrogen atomic charge (max.) of N-containing organics

제 3 장 결 론

국내 원전 수화학계통 구조재질의 건전성은 계통수의 수화학 제어인자인 pH, 용존산소, 용존수소, 불순물 농도, 현탁물질 농도, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻ 이외에도 유기물 농도에 의존한다. 유기물은 고온의 계통수 내에서 분해되고 특정 화합물 형태로 특정부위에 농축되어, inconel-600 intergranular attack, 탄소강 또는 구리합금 등의 부식 및 터빈 디스크나 블레이드의 부식결함을 야기할 수 있다. 이에, 순수생산 단계에서부터 유기물을 제거해야 계통용수 내의 용존 유기물 농도를 최소화할 수 있다. 본 연구에서는, 원수 중 용존 유기물을 보다 효율적으로 제거할 수 있는 광-촉매 공정을 순수생산 공정에 적용하기 위해, 수중 용존 유기물의 일반적 광-촉매 분해특성을 배경으로, 5종의 질소-함유 유기물에 대한 광-촉매 분해반응 특성을 고찰하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- 유기물이 완전 산화되어 carbonic acid로 전환될 경우의 열역학 평형과 pH 및 이온성 탄소 화학종이 전도도에 미치는 영향을 계산한 결과, 고온의 계통수에서 유기물이 극미량 존재하더라도 계통수의 전도도가 상승하고 pH가 감소됨을 확인하였다.

- 수중 용존 유기물 분해를 위한 광-촉매 기술특성 및 용존 유기산과 amine류에 대한 예비실험 결과는 광-촉매 반응이 이러한 유기물 형태들의 분해가 효과적임을 보여 주었다.

- Ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 EDTA를 탄소-함유량 40 ppm으로 한 수용액 상에서 각각 TiO₂ 광-촉매에 60 분간 흡착시킨 후 180 분 동안 UV로 광-조사하면서 pH 및 탄소량의 변화를 측정할 바, 이들의 변화경향이 상이하였다. 이들의 화학적 구조 및 분자 내 원자전하와 정전기적 전위분포를 semiempirical 방법으로 계산하고, 그중 각 유기물의 질소원자 전하가 수용액 중 전체 탄소량의 변화속도에 미치는 영향을 해석한 결과, 다음의 관계식을 도출하였다.

$$R \text{ (1st - order rate constant)} = \delta (\epsilon - a)^{1/3} + b$$

단, ϵ : 질소원자 전하, δ : 원자전하의 기여하는 계수, a와 b : 보정상수.

- 유기물의 광-촉매 분해반응에는 변수들이 많아 매우 복잡하지만, 공학적 활용을 위해 화학 구조적 접근과 해석이 더욱 요구되고 있다..

참 고 문 헌

1. 성기웅, 나정원, 조영현, 김광락 외 4, "Advanced amine을 이용한 수화학기술 개발", KAERI/RR-1806/97 (1987)
2. Ollis, D. F., Al-Ekabi H. Ed., "Trace Metals in the Environment 3 : Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier, The Netherlands (1993)
3. Pelizzetti, E., Schiavello, M. Eds., "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Kluwer, Dordrecht (1991)
4. Serpone, N., Pelizzetti, E. Ed., "Photocatalysis - Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York (1989)
5. Schiavello, M., "Photocatalysis and Environment - Trends and Applications", Kluwer Academic Publishers, pp. 351-360 (1988)
6. Pelizzetti, E., Serpone, N. Eds., "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (1986)
7. Schiavello, M. Ed., "Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors - Fundamentals and Developments", D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (1984)
8. Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, 238 (1972)
9. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., "Photochemical Processes for Water Treatment", Chem. Rev., 93, 671 (1993)
10. Limsekigler, Amy L., Grangquan Lu, Yates, John T. Jr., "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results", Chem. Rev. 95, 735 (1995)
11. Hoffmann, M. R., Martin, S. C., Choi, W., Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev., 95, 69 (1995)
12. Rajeshwar, K., "Photoelectrochemistry and the environment", J. Applied Electrochemistry, 25, 1067 (1995)

13. Fox, M. A., Dulay, M. T., "Heterogeneous Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 93, 341 (1993)
14. Doménech, J., Prieto, A., "Photoelectrochemical Reduction of Cu(II) Ions in Illuminated Aqueous Suspensions of ZnO", *Electrochimica Acta*, 31, 10, 1317~1320(1986)
15. Lawless, D., Res, A., Harris, R., Serpone, N., "Removal of Toxic Metals from Solutions by Photocatalysis Using Irradiated Platinized Titanium Dioxide: Removal of Lead", *Chim. Ind.* (1990)
16. Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R., "Photolysis of Chloroform and Organic Other Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 3, 494 (1991)
17. Stumm, W., Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters", John Wiley & Sons, New York, p 625 (1981)
18. Ohtani, B., Okugawa, Y., Nishimoto, S., Tagiya, T., *J. Phys. Chem.*, 91, 3550 (1987)
19. Wolfrum, E J., Ollis, D. F., Lim, P. K., Fox, M. A., "The UV/H₂O₂ Process : Alternative EPR Determination of Radical Concentrations", *J. Photochem. Photobiol. A*; 78, 259 (1994)
20. Buettner, G. R., "Spin Trapping of Hydroxyl Radicals, in *CRC Handbook of Methods for Oxygen Radical Research*", R. A. Greenwald Eds., CRC Press, Boca Raton, 151 (1985)
21. Harbour, J. R., Hair, M. L., "Superoxide Generation in the Photolysis of Aqueous Cadmium Sulfide Dispersion Detection by Spin Trapping", *J. Phys. Chem.*, 81, 1791 (1977)
22. Turchi, C. S., Ollis, D. F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catal.*, 122, 178 (1990)
23. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M., Itaya, A., "Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂

- Powder", Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2015 (1985)
24. Low, G. K.-C., McEvoy, S. R., Matthews, R. W., "Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms", Environ, Sci, Technol., 25, pp. 460 (1991)
 25. Nohana, K., Hidaka, H., Pelizzethi, E., Serpone, N., "Processes of formation of NH_4^+ and NO_3^- ions during the photocatalyzed oxidation of N-containing compounds at the titania/water interface", J. Photobiology A: Chemistry, Vol. 12, pp. 265~272 (1997)
 26. Burns, G. G., "Advanced Amine Application Guidelines", Revision 1, EPRI, TR-102952-R1, December (1994)

서 지 정 보 사 항						
수행기관보고서 번호	위탁기관보고서 번호	표준보고서 번호	INIS 주제코드			
KAERI/RR-1869/98						
제목 / 부제	원자력 기반연구 / 수중 용존 유기물의 광-촉매 분해반응 연구					
연구책임자 및 부서명	성 기 응 (원자력재료기술개발팀)					
연구자 및 부서명	나 정 원, 조 영 현, 김 광 락					
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소		발행년	1999. 1
페이지	56 p.	도표	있음 (○)	없음 ()	크기	26 cm
참고사항	'97 기관 고유 사업					
비밀여부	공개 (○) 대외비() _급비밀		보고서종류	연구보고서		
연구위탁기관			계약번호			
초록 (15~20줄내외)	<p>질소-함유 유기물의 TiO₂에 의한 광-촉매 분해반응 실험을 수행하여 수용액 pH와 total organic carbon의 변화를 측정하고, 화학적 구조특성이 광-촉매 분해에 미치는 영향을 해석하였다.</p> <ul style="list-style-type: none"> Carbonic acid 수용액 계에서 열역학적 평형과 pH 및 전도도에 대한 이온성 탄소 화학종의 영향을 계산한 결과, 계통수에 유기물이 극미량 존재하더라도 계통수의 pH가 감소되었다. Ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 EDTA 수용액의 60 분 TiO₂ 흡착 및 180 분 UV-조사실험에서 pH 및 탄소량 변화를 측정하고, 질소 원자전하가 전체 탄소량의 변화속도에 미치는 영향을 해석한 결과, 다음의 관계식을 도출하였다. $R \text{ (1st - order rate constant)} = \delta (\epsilon - a)^{1/3} + b$ <p>단, ϵ : 질소원자 전하, δ : 원자전하의 기여하는 계수, a와 b : 보정상수.</p>					
주제명키워드 (10단어내외)	광-촉매 분해 Ethylamine Urea	원자전하 Phenylhydrazine EDTA	탄소량 Pyridine 속도상수			

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No. INIS Subject Code	
KAERI/RR-1869/98					
Title/Subtitle		Basic Research for Nuclear Energy / A Study on Photo-catalytic Decomposition of Organics Dissolved in Water			
Project Manager and Department		K. W. Sung (Nuclear Materials Technology Development)			
Researcher and Department		J. W. Na, Y. H. Cho, K. R. Kim,			
Publication Place	Tae Jon	Publisher	KAERI		Publication Year
					1999. 1
Page	56 p.	Ill. & Tab.	Yes (○)	No ()	Size
					26 cm
Note					
Classified	Open (○) Restricted () _Class Document		Report Type	Research Report	
Sponsoring Org.				Contract No.	
Abstract(15~20 Lines)					
<p>In an experiment on TiO₂ photo-catalysis of five nitrogen-containing organic compounds, the changes of pH and total carbon contents were measured, and the dependence of their photo-catalytic characteristics upon their chemical structures were investigated.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Calculation of the effect of ionic carbon species in an aqueous solution on thermodynamic equilibrium, pH and conductivity showed a small quantity of organics could lead conductivity increase and pH reduction. • Based on the results of photo-catalytic experiment of ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea or EDTA, irradiated for 180 minutes after adsorption onto titanium dioxide for 60 minutes, relationship between nitrogen atomic charge and the first-order rate constant was as the following : $R \text{ (1st - order rate constant)} = \delta (\epsilon - a)^{1/3} + b$ <p>where, ϵ : atomic charge of nitrogen in a molecular, δ, a and b : corrective coefficients.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		Photo-catalytic	Atomic charge	carbon content	
		Ethylamine	Phenylhydrazine	Pyridine	
		Urea	EDTA	Rate constant	