



KR0000142

KAERI/RR-1972/99

원자력 기반 연구
Basic Research for Nuclear Energy

수중 용존 유기물의 광촉매 분해반응 연구(II)

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

한국원자력연구소

원자력 기반 연구
Basic Research for Nuclear Energy

수중 용존 유기물의 광촉매 분해반응 연구(II)

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

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 1999년도 “수중 용존 유기불순물의 광촉매 분해반응 연구” 과제의
연차보고서로 제출합니다.

2000년 1월

과 제 명 : 수중 용존
유기불순물
의 광촉매
분해반응
연구

과제책임자 : 성 기 응

참 여 자 : 나 정 원

조 영 현

정 흥 호

요 약 문

I. 제 목

수중 용존 유기물의 광촉매 분해반응 연구 (II)

II. 연구의 목적 및 중요성

원전 일차측 및 이차측 수화학 계통에서는 원자로 가동기간 중에 계통수의 온도에 따른 pH_T 를 요구범위 이내로 정밀하게 유지함으로써 계통재질의 부식을 최소화하여오고 있다. 원전 계통용수는 원수로부터 응집, 여과, 흡착, 이온교환 및 진공탈기 등의 정제공정을 거쳐 원자력급 수질조건을 만족하도록 생산되고 있다. 그러나, 이 용수 중에는 미량의 유기 불순물들이 잔존하며 수화학 계통 내로 유입된다. 이들은 고온의 계통수 환경에서 formic acid나 acetic acid 또는 propionic acid 등으로 분해되고 계통수의 pH나 전도도 또는 불순물 농도에 영향을 미침으로서 결과적으로 국부적 계통부식의 요인으로 작용한다는 것이 밝혀져 있다. 이들은 원전 계통용수의 생산단계에서 제거되어야 한다.

한편, 광-여기(photo-excitation)에 의해 광-촉매 표면에 형성되는 화학적 환원력 및 산화력을 이용하여 수중에 용존된 다양한 유기물들을 CO_2 나 H_2O 등으로 분해시킬 수 있는 광-촉매 분해반응은 이차 폐기물이나 환경오염 물질의 생성이 없기 때문에 환경친화성 용존 유기불순물 제거기술로 활용될 수 있다.

본 연구에서는, 고급 산화기술 중 다양한 잠재력과 실용성을 보이고 있는 광촉매 반응에 의한 수중 질소-함유 유기화합물의 광촉매 분해특성을 고찰하였다.

한편, 각 질소-함유 유기화합물 중에서 EDTA는 분자구조가 상대적으로 복잡하며 금속이온들을 착화할 수 있는 착화제로 널리 사용되고 있다. 이는 국내 원전에서 2차측 수화학계통 내의 부식생성물들을 세정하기 위한 화학세정제로 사용되며, 계통표면의 세정 후 주성분인 철과 구리 등을 함유한 액체폐기물로 전환된다. 이들은 환경오염 방지를 위해 분해·처리되어야 한다.

본 연구에서는, EDTA 및 금속($Cu(II)$ 및 $Fe(III)$) 착화합물 계에 대한 TiO_2 광촉매 분해반응 실험을 수행하고 그 특성을 해석하여 보다 나은 분해조건들을 도출하였다.

III. 연구의 내용 및 범위

전년도에 구조특성이 상이한 ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)의 TiO_2 광촉매 반응실험을 수행하고 분해특성을 고찰한 바 있다. 금년도에는 질소-함유 유기화합물의 수용액 중 이온화학종 분포 및 중성분자 원자전하를 계산하여 분해특성을 다시 해석하고 광촉매 분해특성의 질소원자 전하 의존성을 재정립하였다. 아울러, EDTA 및 금속(Cu(II) 및 Fe(III)) 착화합물 계에 대한 TiO_2 광촉매 분해반응 실험을 수행하고 수용액 pH와 산소 및 농도 등이 광촉매 분해에 미치는 특성을 해석하여 보다 나은 분해조건을 도출하였다.

IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

Phenylhydrazine, pyridine, EDTA, ethylamine 및 urea의 수중 TiO_2 광촉매 반응 실험조건과 결과 및 분해특성은 다음과 같다.

- 질소-함유 유기화합물의 TiO_2 광촉매 분해특성은 질소원자 전하에 의존하는 것으로 나타났다.

- 광촉매 반응특성을 해석하기 위한 독특한 방법으로 각 질소-함유 유기화합물 분자 내 탄소원자의 함유량을 동일하게 설정하였다.

- Air bubbling 조건 하에서 40 ppm의 탄소량을 지닌 각 유기화합물이 60 분간 2.0 g/l의 TiO_2 반도체 입자와 혼합된 후, 180 분간 UV광(최대파장 365 nm)에 의해 조사되었다.

- 수용액 pH 및 TOC는 반응시간에 따라 변화하였으며, 유기화합물들은 다음과 같이 세 종류로 대별되었다: ① 거의 완전히 분해되는 군: phenylhydrazine, pyridine; ② 부분적으로 분해되는 군: ethylamine, EDTA; ③ 거의 분해되지 않는 군: urea.

- 모든 질소-함유 유기화합물의 광촉매 특성은 주로 pH에 의존하는 TiO_2 촉매표면 전하에 대한 유기화합물의 흡착 경향에 의존하는 것으로 나타났다.

- 상이한 화학구조 특성을 지닌 질소-함유 유기화합물의 수중 TiO_2 계 광촉매 분해반응 특성은 각 분자 내의 질소원자 전하에 대한 의존성으로 해석될 수 있으며, 그 관계식은 Langmuir-Hinshelwood 모델식과 유사한 형태로 정리될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

- 다양한 유기화합물의 광촉매 반응특성 연구에서, 탄소함유량을 동일하게 하여 얻어지는 광촉매 반응결과를 유기화합물 분자 내의 원자전하 의존성 개념으로 해석하는 방법은 흥미로운 접근방법이라 할 수 있다.

한편, 국내원전 증기발생기의 화학세정 폐액 중의 Free-EDTA, Fe(III)-EDTA와 Cu(II)-EDTA착물의 광촉매 반응실험 결과 및 분해특성은 다음과 같다.

- EDTA 분해반응에서 TiO_2 가 EDTA 분해율을 크게 증가시킴을 확인하였다.

- TiO_2 , 촉매의 부하량이 2.0 g/l 일 때 1.79 mM, Free-EDTA, Cu(II)-EDTA 및 Fe(III)-EDTA의 광촉매 분해반응은 금속의 종류 및 첨가여부에 관계없이, 수용액 내의 EDTA 농도, 금속(Cu, Fe) 농도 및 TOC가 최대로 감소하여, 최적의 TiO_2 사용량은 2.0 g/l로 나타났다.

- 1.79 mM Free-EDTA, Fe(III)-EDTA 및 Cu(II)-EDTA 착물계의 흡착거동은 해리된 EDTA 착물이온과 TiO_2 표면의 전하에 따른 정전기적 인력에 의존하였다.

- 광촉매 반응 후 EDTA 농도와 TOC 변화가 광조사 전 한 시간동안의 흡착량이 변화된 경향과 유사하여 EDTA계의 광촉매 산화반응은 광촉매 표면 흡착량에 의존하였다.

- 초기 수용액 pH에 따른 EDTA계 광촉매 산화반응 실험결과로부터 금속의 유무와 종류에 관계없이 산성영역, pH 2.5~3.0에서 EDTA 광분해반응이 가장 잘 일어났다.

- EDTA의 광촉매 산화반응에서 산소 영향을 고찰한 결과 산소가 EDTA의 광촉매 산화반응에 영향을 미치며 산소의 농도가 증가할수록 산화반응효율을 증가시키는 것을 알 수 있었다.

결론적으로, 질소-함유 유기화합물 및 EDTA계 착화합물의 수중 TiO_2 광촉매 분해특성은 pH에 따른 TiO_2 표면전하와 각 분자 내의 질소원자 전하로 해석되고 Langmuir-Hinshelwood 모델식과 유사하게 표현될 수 있음을 확인하였다.

이러한 TiO_2 광촉매 특성해석과 분해조건들은 광촉매 공정을 국내원전 계통 수용 원수 중 용존 유기불순물 제거 또는 화학세정 폐액의 분해·처리를 위한 단위공정으로 적용하는 단계에서 설계개념을 도출하는 데에 활용될 것이다.

SUMMARY

I. Project Title

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

II. Objective and Importance of the Project

In the primary and secondary water chemistry systems at the nuclear power plants, corrosion of system materials has been minimized mainly by maintaining pH within a certain range required during reactor operation. Water used in the system is usually produced by using a purification process consisting of filtration, adsorption, ion-exchange, de-gassing and so on in the domestic nuclear power plants. But, a trace amount of organic impurities are still remained in the water. These could be decomposed into formic acid, acetic acid, propionic acid or glycolic acid under the circumstances of high temperature and radiation exposure in the water chemistry system. They could have influence on pH, conductivity or impurity concentration in the system water, and finally cause the system materials to be corroded. Therefore, the organic impurities should be removed during the source water purification stage.

On one hand, photocatalytic reactions could decompose a variety of aqueous organic compounds finally into CO_2 and H_2O , by using the chemically reductive and oxidative forces generated on the photocatalyst surfaces due to photo-excitation. Thus, these reactions could be applied to an available technology for removal of organic impurities without any secondary waste production or any environmental decontamination.

In this study, characteristics of photocatalytic decomposition of several structurally different nitrogen-containing organic compounds were investigated.

On the other hand, EDTA has a relatively complex structure compared to the other nitrogen-containing organic compounds. While, widely used as a chelating agent for removal of various metals in the industries, it has been

especially used in order to chemically clean the secondary water system at the domestic nuclear power plants. After chemical cleaning EDTA has been converted into a liquid waste mainly containing ions such as copper or iron ions. The metal ion-containing EDTAs should be decomposed previous to disposal to the environment.

In this study, TiO₂ photocatalytic experiments were also carried out with aqueous EDTA, EDTA-Cu(II) and EDTA-Fe(III) systems.

III. Scope and Contents of Project

An experiment was carried out with ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea and EDTA in the previous work. In this year, distribution of aqueous ionic and neutral species including atomic charges of neutral molecules were calculated, and the TiO₂ photocatalytic characteristics and its dependence on nitrogen-atomic charge was estimated based on the previous experimental results of changes of pH and total organic carbon content with reaction time.

Also, experiments of TiO₂ photocatalytic decomposition of EDTA, EDTA-Cu(II) and EDTA-Fe(III) complex systems were carried out, the effects of aqueous pHs, their concentrations and oxygen content on their photocatalytic characteristics were estimated, and better decomposition conditions were obtained.

IV. Results and Proposal for Applications

In this study the characteristics of aqueous TiO₂ photocatalytic decomposition of organic compounds and nitrogen-atomic charge dependence were investigated. Based on the results of this work, the following conclusions can be stated.

- It was shown that the characteristics of TiO₂ photocatalytic decomposition of the nitrogen-containing organic compounds such as phenylhydrazine, pyridine, EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid), ethylamine, urea depended on the nitrogen-atomic charge.
- The carbon contents of the nitrogen-containing organic compounds was fixed to be identical one another.
- Each organic compound containing 40 ppm of carbon content in the

solution with air bubbling was mixed with 2.0 g/l TiO₂ semiconductor particle for 60 minutes, and then irradiated by UV light (major emission at 365 nm) for 180 minutes. Each solution pH and total organic carbon content were changed with reaction time, and the compounds were classified into three groups : ① a group almost completely decomposed (phenylhydrazine, pyridine) ; ② a group partly decomposed (EDTA, ethylamine) ; ③ a group almost not decomposed (urea).

- The photocatalytic decomposition characteristics of all nitrogen-containing compounds were shown to be mainly dependent on the adsorption tendency of the organic substrate on the surface of TiO₂ catalyst, of which the surface charge is pH-dependent.

- The dependence of the photocatalytic characteristics of the compounds on the nitrogen-atomic charge yielded the rate expression akin to the Langmuir-Hinshelwood model.

- The method wherein the carbon concentrations of the samples are identical will be quite available for estimation of the photocatalytic characteristics of carbon containing organic compounds.

On the other hand, this study investigated the availability of TiO₂ photo-catalysis for the aqueous-phase oxidation of Free-EDTA, Cu (II)-EDTA, and Fe(III)- EDTA system. Based on the results of this work, the following conclusions can be stated.

- This study proves the availability of TiO₂ photo-catalysis for the aqueous phase oxidation of Free-EDTA, Cu(II)-EDTA, and Fe(III)-EDTA.

- In all three aqueous EDTA systems, when TiO₂ loading weight was 2.0 g/l, EDTA concentration, TOC, and copper or iron concentration after photo-irradiation showed the maximum decrease, and all the experiments were conducted with this catalyst concentration.

- The tendency of EDTA adsorption onto the catalyst surface was affected by the TiO₂ surface charge.

- The oxidation rate of EDTA by photo-catalysis was shown to depend upon the tendency of EDTA adsorption before photo-irradiation.

- The pH range of maximum EDTA decrease was pH 2.5~3.0, in all three aqueous EDTA systems.

- The oxygen has a profound effect on the rate of photocatalyzed

degradation of EDTA, and this effect about the photocatalyzed degradation of EDTA was smaller than that of the metals.

In conclusion, it was shown that aqueous TiO_2 photocatalytic decomposition of nitrogen-containing compounds and EDTA-metal systems can be estimated with TiO_2 surface charge and nitrogen-atomic charge, and expressed akin to the Langmuir-Hinshelwood model.

Such characteristic results and decomposition conditions could be applied to construction of a process for removal of organic impurities dissolved in a source of system water or for treatment of EDTA-containing liquid waste produced by a chemical cleaning in the domestic NPPs.

CONTENTS

SUMMARY

Chapter 1	Introduction	1
Chapter 2	Experiments and Results	3
Section 1	Characteristics of TiO ₂ photocatalysis of N-containing organics ...	3
1.	Experimental conditions and results	3
2.	Estimation of photocatalytic decomposition characteristics	5
A.	TiO ₂ adsorption and decomposition of ethylamine	7
B.	TiO ₂ adsorption and decomposition of phenylhydrazine	13
C.	TiO ₂ adsorption and decomposition of pyridine	19
D.	TiO ₂ adsorption and decomposition of urea	24
E.	TiO ₂ adsorption and decomposition of EDTA	29
3.	Nitrogen atomic charge dependence of rate constants	35
Section 2	Photocatalytic decomposition of EDTA-metal complexes	39
1.	Experimental methods	39
A.	Experimental apparatus for photocatalytic reaction	39
B.	Materials and reagents	39
C.	Experimental conditions and analyses	41
2.	Results and discussion	42
A.	The EDTA oxidation by TiO ₂ photocatalysis	42
B.	The effect of TiO ₂ charge	42
C.	The effects of Cu(II) and Fe(III) metals on EDTA oxidation	48
D.	The characteristics of adsorption of EDTA systems on TiO ₂	51
E.	The effect of initial pH on pH change with time	65
F.	The effect of initial pH on EDTA photocatalysis	66
G.	The effect of adsorption on EDTA photocatalysis	77
H.	The effect of dissolved oxygen on EDTA photocatalysis	77
Chapter 3	Conclusion	91
References	95

목 차

요 약 문	
제 1 장 서 론	1
제 2 장 본 론	3
제 1 절 질소-함유 유기화합물의 TiO ₂ 광촉매 분해반응 특성 해석	3
1. 질소-함유 유기화합물의 TiO ₂ 광촉매 반응 실험조건 및 결과	3
2. 질소-함유 유기화합물의 광촉매 분해반응 특성 해석	5
가. Ethylamine의 TiO ₂ 흡착 및 광촉매 분해특성	7
나. Phenylhydrazine의 TiO ₂ 흡착 및 광촉매 분해특성	13
다. Pyridine의 TiO ₂ 흡착 및 광촉매 분해특성	19
라. Urea의 TiO ₂ 흡착 및 광촉매 분해특성	24
마. EDTA의 TiO ₂ 흡착 및 광촉매 분해특성	29
3. 촉매 반응속도 상수의 질소원자 전하크기 의존성	35
제 2 절 EDTA-금속착화합물의 TiO ₂ 광촉매 분해특성	39
1. EDTA-금속착화합물의 광촉매 분해반응 실험방법	39
가. 광촉매 반응 실험장치	39
나. 실험 재료 및 시약	39
다. 실험 조건 및 분석	41
2. EDTA-금속착화합물의 광촉매 분해반응 실험결과 및 고찰	42
가. TiO ₂ 에 의한 EDTA 광촉매 산화	42
나. TiO ₂ 부하량이 미치는 영향	42
다. 착화된 Cu(II)와 Fe(III) 금속의 EDTA 산화에 대한 영향	48
라. EDTA계들의 TiO ₂ 촉매표면 흡착특성	51
마. 초기 수용액 pH에 따른 광촉매 반응에 의한 pH의 변화	65
바. 초기 pH가 EDTA계 광촉매 산화반응에 미치는 영향	66
사. 광촉매 반응전 흡착이 광촉매 반응에 미치는 영향	77
아. 산소의 영향	77
제 3 장 결 론	91
참 고 문 헌	95

표 목 차

Table 1-2-1	The values of nitrogen-atomic charges in each compound molecule	6
Table 1-2-2	The values of pK_b and molar ratio between ionized species and neutral species of each compound at 25 °C	7
Table 1-3-1	The values of the TC concentrations decreased during 180 minute irradiation in aqueous TiO_2 photocatalytic decomposition of several nitrogen-containing organic compounds, including the TC decreasing rates, the decreased TC concentrations calculated and the maximum nitrogen atomic charges	36
Table 2-2-1	The Turbidity of 1.79 mM Fe(III)-EDTA Suspension According to TiO_2 Loading Weight	48
Table 2-2-2	pH Change of Solution before and after Adsorption	52
Table 2-2-3	K_0 of TOC and EDTA at Different Experimental Conditions According to Initial pH of the Solution, A : Initial pH, B : First Order Rate Constant k of TOC (min^{-1}), C : Pseudo-First Order Rate Constant k_0 of EDTA.	74

그림 목 차

Fig. 1-1-1	Five nitrogen-containing organic compounds used	4
Fig. 1-2-1	Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous ethylamine during 60 minute adsorption on TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation	8
Fig. 1-2-2	Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in ethylamine solution	9
Fig. 1-2-3	Molecular structure and atomic charge map of ethylamine	10
Fig. 1-2-4	Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous phenylhydrazine during 60 minute adsorption on TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation	14
Fig. 1-2-5	Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in phenylhydrazine solution	15
Fig. 1-2-6	Molecular structure and atomic charge map of phenylhydrazine	16
Fig. 1-2-7	Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous pyridine during 60 minute adsorption on TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation	20
Fig. 1-2-8	Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in pyridine solution	21
Fig. 1-2-9	Molecular structure and atomic charge map of pyridine	22
Fig. 1-2-10	Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous urea during 60 minute adsorption on TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation	25
Fig. 1-2-11	Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with	

	time before and after irradiation in urea solution	26
Fig. 1-2-12	Molecular structure and atomic charge map of urea	27
Fig. 1-2-13	Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) during 60 minute adsorption on TiO ₂ surface followed by 180 minute UV irradiation	30
Fig. 1-2-14	Molecular structure and atomic charge map of EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)	31
Fig. 1-2-15	Major chemical species of EDTA (ethylenediaminetetra acetic acid) in an aqueous solution depending on pH of the solution .	32
Fig. 1-2-16	Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in EDTA solution	33
Fig. 1-3-1	Dependence of the TC concentration decreased and the TC decreasing rate of TiO ₂ photocatalytic decomposition of several aqueous nitrogen-containing organic compounds on each maximum nitrogen atomic charge, including the decreased TC concentration calculated	37
Fig. 2-1-1	Schematic diagram of a photo-catalysis reactor assembly	40
Fig. 2-2-1	The change of normalized TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA as a function of TiO ₂	43
Fig. 2-2-2	The change of normalized EDTA in the solution containing 1.79 mM EDTA as a function of TiO ₂	44
Fig. 2-2-3	The changes of normalized EDTA concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM EDTA according to TiO ₂ loading weight after 3-hour irradiation.	45
Fig. 2-2-4	The changes of normalized EDTA, Copper concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA according to TiO ₂ loading weight after 3-hour irradiation.	46
Fig. 2-2-5	The changes of normalized EDTA, Iron concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA according to TiO ₂ loading weight after 3-hour irradiation.	47
Fig. 2-2-6	The change of EDTA concentration and pH in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO ₂ according to	

	complexated metals during photo-catalytic reaction	49
Fig. 2-2-7	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO ₂ according to complex metals during photo-catalytic reaction.	50
Fig. 2-2-8	The chemical species of dissolved EDTA in a system with [EDTA 2Na] = 1.79 mM. Calculations were done for 20 °C with MINTEC, a computer program	53
Fig. 2-2-9	The chemical species of dissolved copper and EDTA in a system with [Cu ²⁺ (dissolved)]=1.79 mM and [EDTA]=1.79 mM. Calculations were done for 20 °C with MINTEC, a computer program	54
Fig. 2-2-10	The chemical species of dissolved iron and EDTA in a system with [Fe ³⁺ (dissolved)] = 1.79 mM and [EDTA] = 1.79 mM. Calculations were done for 20 °C with MINTEC, a computer program	55
Fig. 2-2-11	The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO ₂ and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour	56
Fig. 2-2-12	The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO ₂ and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM Cu (II)-EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour	57
Fig. 2-2-13	The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO ₂ and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM Fe (III)-EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour	58
Fig. 2-2-14	The change of pH in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO ₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction	59
Fig. 2-2-15	The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Cu (II)-EDTA and 2.0 g/l of TiO ₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction	60
Fig. 2-2-16	The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Fe	

	(III)-EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO ₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction	61
Fig. 2-2-17	Change of total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-only solution	62
Fig. 2-2-18	Change of Cu concentration, total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-Cu(II) solution	63
Fig. 2-2-19	Change of Fe concentration, total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-Fe(III) solution	64
Fig. 2-2-20	The change of TOC in the solution containing EDTA and 2.0 g/ℓ TiO ₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction	67
Fig. 2-2-21	The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO ₂ according to initial pH of the solution during photo-catalytic reaction	68
Fig. 2-2-22	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu (II)-EDTA and 2.0 g/ℓ TiO ₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction	69
Fig. 2-2-23	The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO ₂ according to initial pH of the solution during photo-catalytic reaction	70
Fig. 2-2-24	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Fe (III)-EDTA and 2.0 g/ℓ TiO ₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction	71
Fig. 2-2-25	The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO ₂ according to initial pH of the solution during photo-catalytic reaction	72
Fig. 2-2-26	Change of the pseudo first-order rate constant of EDTA decomposition, k_{EDTA} , versus the initial solution pH	75
Fig. 2-2-27	Comparison of first-order rate constant, k of TOC removal and pseudo-first-order rate constant, k_0 of EDTA decomposition according to initial pH of the solution	76

Fig. 2-2-28	The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l of TiO ₂ according to initial pH of the solution before and after photo-catalytic reaction	78
Fig. 2-2-29	The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l of TiO ₂ according to initial pH of the solution before and after photo-catalytic reaction	79
Fig. 2-2-30	The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l of TiO ₂ according to initial pH of the solution before and after photo-catalytic reaction	80
Fig. 2-2-31	Change of decreasing rate of total organic carbon(TOC) concentration, and EDTA concentration with initial pH during 180 min irradiation in EDTA-only, EDTA-Cu(II) and EDTA-Fe(III) solution	81
Fig. 2-2-32	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction	83
Fig. 2-2-33	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu (II)-EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction	84
Fig. 2-2-34	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Fe (III)-EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction	85
Fig. 2-2-35	The change of EDTA in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction	86
Fig. 2-2-36	The change of EDTA in the solution containing 1.79 mM Cu (II)-EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction	87
Fig. 2-2-37	The changes of EDTA in the solution containing 1.79 mM Fe (III)-EDTA and 2.0 g/l TiO ₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction	88

Fig. 2-2-38 The changes of DO in the solution under air closed condition
during the photo-catalytic reaction 89

제 1 장 서 론

현대의 모든 산업은 다양하게 발달하고 있으며 이에 따라 자연 환경은 심각하게 오염되고 있다. 환경 오염물질 처리를 위한 기존공정은 상 변화(phase change), 흡착(adsorption), 막 분리(membrane separation) 또는 이온교환(ion exchange) 등 주로 물리적 방법에 의존하여 왔으며, 근원적으로 2차폐기물을 생성하는 문제점을 지니고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해, 오염물질을 화학적으로 분해하는 고급의 산화기술(advanced oxidation process)들이 제시되어 왔으며, 다음과 같이 대별된다 : ① 강 산화제(O_3 , H_2O_2 등) 반응에 의한 분해기술 ; ② 자외선(UV) 조사에 의한 분해기술 ; ③ UV-산화제 복합반응계에 의한 분해기술 ; ④ UV-촉매-산화제 복합반응계에 의한 분해기술 등[1].

UV-촉매 복합반응은 광촉매 반응(photocatalysis)이라고 하며, 가시광선 영역의 빛을 반도체 표면에 조사할 때에 생성되는 전자(electron)와 정공(hole)을 이용하여 화학적 산화 또는 환원을 유발하는 반응이다. 광촉매 반응은, CO_2 를 탄소화합물들로 전환하거나, N_2 로부터 NH_3 를 생성하거나, 물을 분해하여 수소와 산소를 생산하는 등의 다양한 제조분야 뿐만 아니라, 유기 및 미생물 오염물질을 산화·분해하거나, NO_x 나 SO_x 를 처리하거나, 무기 금속이온을 선별적으로 환원·분리하여 회수하는 등의 제반 오염물질 처리분야에서도 유망한 대체기술로 각광을 받고 있다. 광촉매 반응은 경제성이 뛰어난 에너지원인 태양광을 활용한다는 특유의 장점을 지닌다. 적합한 반응매체를 이용하여 오염물질을 완전히 분해시킴으로서 2차폐기물이 생성되지 않도록 이 반응을 환경친화성 처리기술로 적용·개발하려는 연구가 활발하게 수행되고 있다[1~8]. 광촉매 반응의 실용화 연구분야는, 반응물질 형태에 따른 반응기구, 분해생성물의 확인방법, 보다 큰 광효율성을 지니는 광촉매의 제조, 광촉매 반응기의 개발 등으로 구분된다.

이와 같은 광촉매 반응의 실용화는, 우선 기체-고체 또는 액체-고체 계면에서의 제반현상 규명을 필수적으로 요구한다. 그러나 이 현상들은 많은 변수에 의존하며, 그 변수들은 광촉매 표면조성 및 표면적, 광촉매 제조절차, 광촉매 농도, 광촉매 표면구조에 대한 pH의 영향, 반응물질 농도, 용매의 화학환경, 산소 분압, 용액과 표면에서의 확산속도 등 아주 다양하고 복잡하다. 따라서, 광촉매 반응에 대한 전반적 특성이나 반응기구 또는 반응속도론 등은 지금까지 완전하게 밝혀지지 않았으며, 아직도 이에 대한 많은 연구들이 폭넓게 진행 중이다[1~21].

한편, 원전 일차측 및 이차측 수화학 계통에서는 원자로 가동기간 중에 계통수의 온도에 따른 pH를 요구범위 이내로 정밀하게 유지함으로써 계통재질의 부식

을 최소화하여오고 있다. 원전 계통용수는 원수로부터 응집, 여과, 흡착, 이온교환 및 진공탈기 등의 정제공정을 거쳐 원자력 급 수질조건을 만족하도록 생산되고 있다. 그러나, 이 용수 중에는 미량의 유기 불순물들이 잔존하며 수화학 계통내로 유입된다. 이들은 고온의 계통수 환경에서 formic acid나 acetic acid 또는 propionic acid 등으로 분해되고 계통수의 pH나 전도도 또는 불순물 농도에 영향을 미침으로서 결과적으로 국부적 계통부식의 요인으로 작용한다는 것이 밝혀져 있다. 이들은 원전 계통용수의 생산단계에서 제거되어야 한다.

대부분 한 개 또는 두 개 이상의 질소원자를 함유한 살충제나 제초제들은 자연환경에 다량 노출되고 있으며, 질소-함유 유기화합물 중 다수가 발암물질로 알려져 있다. 광촉매 반응에 의한 질소-함유 유기화합물 처리기술의 실용화에서도 무기화(mineralization) 반응기구 및 반응속도 특성 등을 규명하는 체계적 기초연구가 요구되고 있다. 그러나, 질소-함유 유기화합물에 대한 광촉매 반응변수들도 또한 다양하고 복잡하기 때문에 아직까지 이에 대한 기초연구 결과를 찾아보기가 쉽지 않다. 다만, 최근 K. Nohara 등이 광촉매 산화에 의한 일부 질소-함유 유기화합물들의 NH_4^+ 및 NO_3^- 생성이 화합물의 표면전하에 의존한다고 정성적으로 설명한 사례를 찾아볼 수 있다[22].

본 연구에서는, 고급 산화기술 중에서도 다양한 잠재력과 실용성을 보이고 있는 불균일계 광촉매 반응에 의한 수중 질소-함유 유기화합물의 광촉매 분해특성을 해석하기 위하여, 전년도에는 화학구조 특성이 상이한 ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)들의 TiO_2 광촉매 분해반응 실험을 수행하고 분해특성들을 고찰하였다[23]. 금년도에는 각 질소-함유 유기화합물의 수용액 중 이온화종 분포 및 중성분자 원자전하를 계산하여 그 분해특성들을 다시 해석하고 각 광촉매 분해특성의 질소원자 전하 의존성을 재정립하였다.

또한, 각 질소-함유 유기화합물 중에서 EDTA는 분자구조가 상대적으로 복잡하며 금속이온들을 착화할 수 있는 착화제로 널리 사용되고 있다[24~28]. 이는 국내원전에서는 2차측 수화학계통 내의 부식생성물들을 세정하기 위한 화학세정제로 사용되며, 계통표면의 세정 후에는 주성분인 철과 구리 등을 함유한 액체폐기물로 전환된다. 최근 들어 EDTA는 환경방출에 대한 규제가 엄격해지고 있기 때문에[29], 이들을 분해하여 처리·처분하여야 할 실정이나, 마땅한 실용적인 공정이 없어 원전현장에 보관되고 있는 입장이다. 본 연구에서는, EDTA 및 금속(Cu(II) 및 Fe(III)) 착화합물 계에 대한 TiO_2 광촉매 분해반응 실험을 수행하고 수용액 pH와 산소 및 농도 등이 광촉매 분해에 미치는 특성을 해석하여 보다 나은 분해조건을 도출하였다[30].

제 2 장 본 론

제 1 절 질소-함유 유기화합물의 TiO_2 광촉매 분해반응 특성 해석

질소-함유 유기화합물의 TiO_2 광촉매 분해반응 실험의 주요결과 및 해석내용은 다음과 같다 : 반응시간에 따른 수용액 pH와 TOC(Total Organic Carbon), TIC(Total Inorganic Carbon), TC(Total Carbon) 등 탄소량 변화의 실험결과 ; pyridine, ethylamine, phenylhydrazine, urea 및 EDTA의 TiO_2 흡착 및 광촉매 분해특성 해석 ; 각 질소-함유 유기화합물의 질소원자 전하에 따른 광촉매 분해특성 해석 ; 기타 질소-함유 유기화합물 분해반응 특성에 대한 질소원자 전하의 의존성.

1. 질소-함유 유기화합물의 TiO_2 광촉매 반응 실험조건 및 결과

TiO_2 광촉매의 표면에 대한 질소-함유 유기화합물의 흡착특성은 반응 초기단계의 광촉매 반응특성을 해석하는 것이 중요하므로, 예비실험 결과를 배경으로 하여 광촉매의 광조사 전 흡착시간을 60분으로 충분하게 하고 광조사시간은 180분으로 하였다. 반응온도는 반응속도 및 흡착평형 모두에 영향을 주지만, 본 실험은 광효율에만 의존하는 광촉매 반응특성에 대한 기초적 데이터를 얻기 위해 온도의 변화에 따른 영향을 배제하고 20 °C의 항온상태에서 수행되었다. TiO_2 광촉매의 주입량은 2.0 g/l로 선정하였다.

질소-함유 유기화합물의 TiO_2 계 광촉매 반응에 대한 Nohara 등의 실험에서는 최종 분해생성물을 NH_4^+ 와 NO_3^- 를 중심으로 고찰한 바 있다[22]. 본 실험에서는, Fig. 1-1-1과 같은 질소-함유 유기화합물 중 화학구조 특성이 상이한 ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)들의 TiO_2 광촉매 분해반응 의한 분해·전환율을 중심으로 비교하기 위해, 광반응기 용량과 광촉매 주입량을 고려하여 질소-함유 유기화합물의 초기 탄소함유량을 40 ppm으로 고정하였다. 광촉매 반응은 빛에 의해 반도체 입자에서 일어나는 반응으로서, TiO_2 계 질소-함유 유기화합물의 광촉매 반응에서는 반응효율을 높이기 위해 전자받개(electron acceptor)가 요구되므로, 본 실험에서는 공기중의 O_2 를 사용하였다.

실험결과는 “수중 용존 유기물의 광촉매 분해반응 연구 (I)”, KAERI/RR-1869-98의 pp. 33~47과 같다.

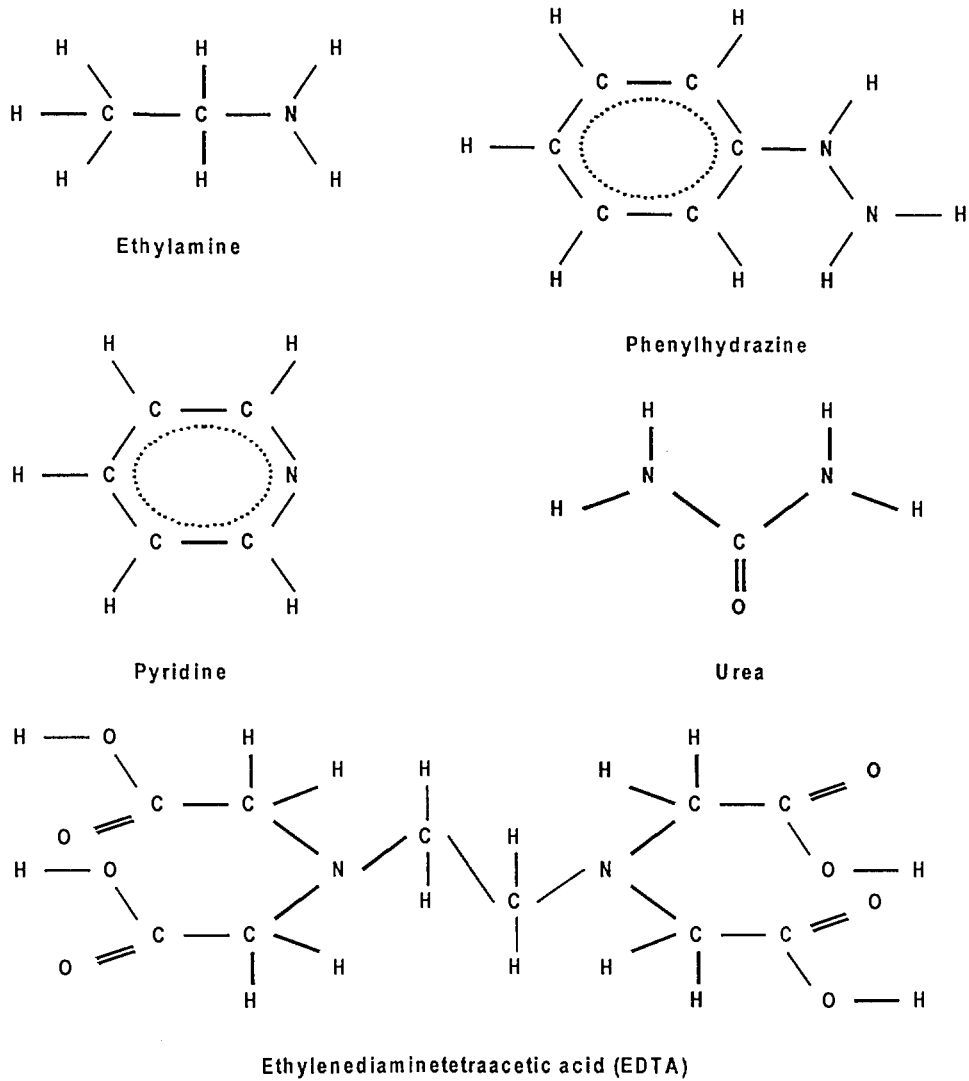


Fig. 1-1-1 Five nitrogen-containing organic compounds used

· 결론적으로, 광촉매 반응과정에서 반응시간에 따른 수용액 pH 변화의 경향은 다음과 같이 세 종류로 대별되었다 :

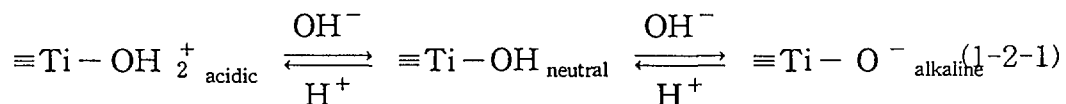
- ① 전체 반응시간 동안 염기성 영역을 유지한 계: ethylamine;
- ② 전체 반응시간 동안 산성영역을 유지한 계: phenylhydrazine, pyridine, urea;
- ③ 반응초기에 산성이었다가 광조사 후 염기성으로 바뀐 계: EDTA.

이와 같은 TiO₂계 광촉매 반응 전체기간에서 질소-함유 유기화합물 분해특성에 따라 질소-함유 유기화합물들을 세 군으로 대별해 볼 수 있다:

- ① TiO₂계 광촉매 반응에 의해 완전히 분해되는 질소-함유 유기화합물 군 (예 : phenylhydrazine, pyridine);
- ② TiO₂계 광촉매 반응에 의해 부분적으로 분해되는 질소-함유 유기화합물 군 (예 : EDTA, ethylamine);
- ③ TiO₂계 광촉매 반응에 의해 분해되지 않는 질소-함유 유기화합물 군 (예 : urea).

2. 질소-함유 유기화합물의 광촉매 분해반응 특성 해석

수용액 중 반도체 입자표면에서 일어나는 광-촉매 반응속도는 용액의 pH에 의해 영향을 받는다. TiO₂ 반도체는 pH가 약 3.5~6.8 정도일 때 등전점 (isoelectric point)을 가진다[16,17]. 등전점 pH는 양과 음으로 하전된 형태의 농도가 같아지는 pH, 즉, 특정한 염농도에서 이동도가 영일 때의 pH이다. 수용액에서는 등전점 pH가 약 6정도로서, 등전점보다 더 산성인 용액에서는 H⁺ 이온과 TiO₂의 표면 TiOH가 결합하여 표면분자가 ≡TiOH₂⁺로 바뀌기 때문에, 음전하를 띤 수용액 중의 화학종은 양의 이동도를 갖는다. 등전점보다 더 염기성인 용액에서는 전리될 수 있는 수소가 TiOH로부터 해리되어 표면분자는 알짜 음전하를 갖는 TiO⁻로 바뀌기 때문에, 음전하를 띤 수용액 중의 화학종은 음의 이동도를 갖는다. 즉, 반응물질의 TiO₂ 표면에 대한 흡착거동은 수용액 pH에 의존하며, 수용액 내 TiO₂ 입자표면에 존재하는 양성(amphoteric) titanol 부위는 반응 (1-2-1)과 같이 산-염기의 평형을 이룬다[10].



TiO₂ 광촉매 반응속도는 TiO₂의 표면전하 이외에도 전자주게(electron donor)의 입자표면 흡착률에 크게 의존한다[10]. 전자주게로 작용하는 질소-함유 유기화합물의 입자표면 흡착률은 수용액 pH에 따라 변화하는 유기화합물 분자의 정전기적 특성에 의존하게 된다.

· 본 연구에서는, 질소-함유 유기화합물의 광촉매 흡착 및 분해반응 중에 나타난 수용액 pH 변화경향과 수용액 탄소량 변화경향이 서로 다른 현상은 다음과 같은 배경에 기인한다고 가정하였다 :

① 수중 TiO_2 입자표면은 등전점 pH에 따라 그 이하에서 $TiOH_2^+$ 로, 등전점 pH에서 $TiOH$ 로, 그 이상에서 영역에서 TiO^- 로 바뀐다 ;

② 따라서 이러한 TiO_2 입자표면에 흡착되는 질소-함유 유기화합물의 흡착특성은 각 질소-함유 유기화합물 분자 내의 정전기적 분포에 의존한다.

따라서, 질소-함유 유기화합물의 수중 TiO_2 계 광촉매 반응특성을 해석하기 위해서는 각 유기화합물 중성분자의 표면전하 특성데이터가 요구된다. 이에 따라, HyperChem^R 전산코드를 사용하여 각 질소-함유 유기화합물 분자내 구성원자들의 전하 값을 구하였다.

HyperChem^R 전산코드는 다양한 화학정보를 제공해 주는 분자 모델링 및 모사용 software이다. HyperChem^R 전산코드에서 Extended Huckel Theory 및 AM1(Austin Model 1) Method를 적용한 Semiempirical 방법을 적용하였다. 각 질소-함유 유기화합물의 분자구조식과 구성원자 전하(atomic charge) 및 정전기적 전위분포를 구하였다. 질소-함유 유기화합물의 광촉매 반응결과는 Table 1-2-1에 정리하였으며, 분자구조식 및 원자전하 등을 다음 항목에서 도시하였다.

Table 1-2-1에서와 같이, 가장 큰 음의 원자전하 값을 지닌 원자는 urea와 EDTA의 경우 산소원자이었으며 나머지의 경우는 모두 질소원자이었다. 반면, 가장 큰 양의 원자전하 값을 보여준 원자는 pyridine과 EDTA의 경우 탄소원자이었으며, 나머지의 경우는 모두 수소원자이었다.

흡착에서 고려할 인자로는 중성분자의 원자전하 이외에도 이온종들이 지닌 전

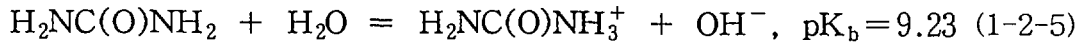
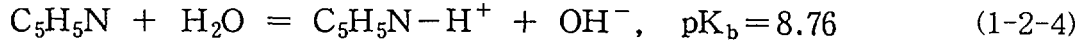
Table 1-2-1 The values of nitrogen-atomic charges in each compound molecule

Compound Charge type	<i>ethylamine</i>	<i>phenyl- hydrazine</i>	<i>pyridine</i>	<i>urea</i>	<i>EDTA</i>
Max. negative charge	-0.305	-0.223	-0.179 ^a	-0.469	-0.351 ^b
Max. N-atom charge	-0.305	-0.223	-0.127	-0.469	-0.268
Max. positive charge	0.130 ^a	0.157	0.155	0.421 ^a	0.305 ^a

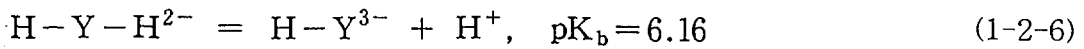
^a Carbon atomic charge, ^b Oxygen atomic charge.

The rest of the negative charges are those of nitrogen atom and the positive charges, except carbon atomic charge, are those of hydrogen.

하가 있다. 수용액 내 각 유기화합물의 이온화는 반응 (1-2-2)~반응 (1-2-6)와 같다.



EDTA의 경우에는 반응기간 중의 pH 범위가 5.27~7.92이었기 때문에, 이 pH 범위에서의 주 화학종은 2가 및 3가의 음이온종으로서 다음과 같은 평형을 이룬다.



이들을 배경으로 하여, 각 유기화합물의 조사 전·후 시간에 따라 변화한 수용액 내의 이온종과 중성분자의 몰수 및 비율을 계산하여, 측정된 pH와 TOC와 함께, 도시하였으며, 초기 pH 값에 대한 각 값들을 정리하면 Table 1-2-2와 같다. 이들은 각 유기화합물 별로 토의하는 항목에서 논의하고자 한다.

가. Ethylamine의 TiO₂ 흡착 및 광촉매 분해특성

Ethylamine을 함유한 TiO₂ 현탁수용액 계의 pH는 광-조사 전·후 240분 동안 염기성을 유지하였는데, 광조사 전에는 별로 변하지 않다가 광조사 후부터 크게 감소하고, 광조사 후 90분부터 별로 변화하지 않았다 (Fig. 1-2-1 참조). 이 경향은 나머지 유기화합물의 경우와 대조적이었다. 이 염기성 분위기에서 TiO₂ 입자표면은 ≡TiO⁻ 형태의 음전하를 띠게 된다[10].

한편, ethylamine은 수용액 내에서 반응 (1-2-2)과 같이 ethylammonium 양이온으로 이온화하여 중성분자와 함께 평형을 이루며 이 평형은 pH의 함수이다.

Table 1-2-2 The values of pK_b and molar ratio between ionized species and neutral species of each compound at 25 °C

Values	Compound				
	<i>ethylamine</i>	<i>Phenyl-hydrazine</i>	<i>Pyridine</i>	<i>Urea</i>	<i>EDTA</i>
pK _b	3.3	8.8	8.7	9.2	7.8
[ionized]/[initial] ratio	0.21	0.04	0.05	0.44	0.13

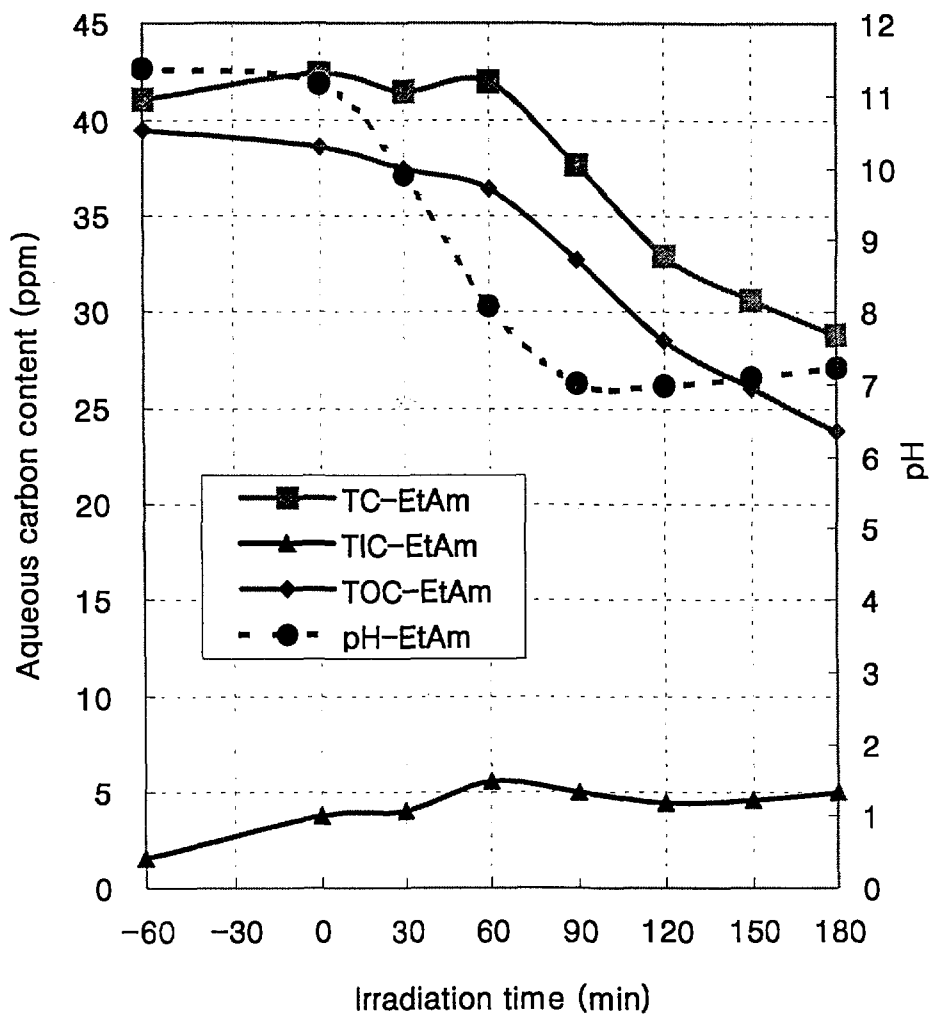


Fig. 1-2-1 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous ethylamine during 60 minute adsorption on TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation

Ethylamine

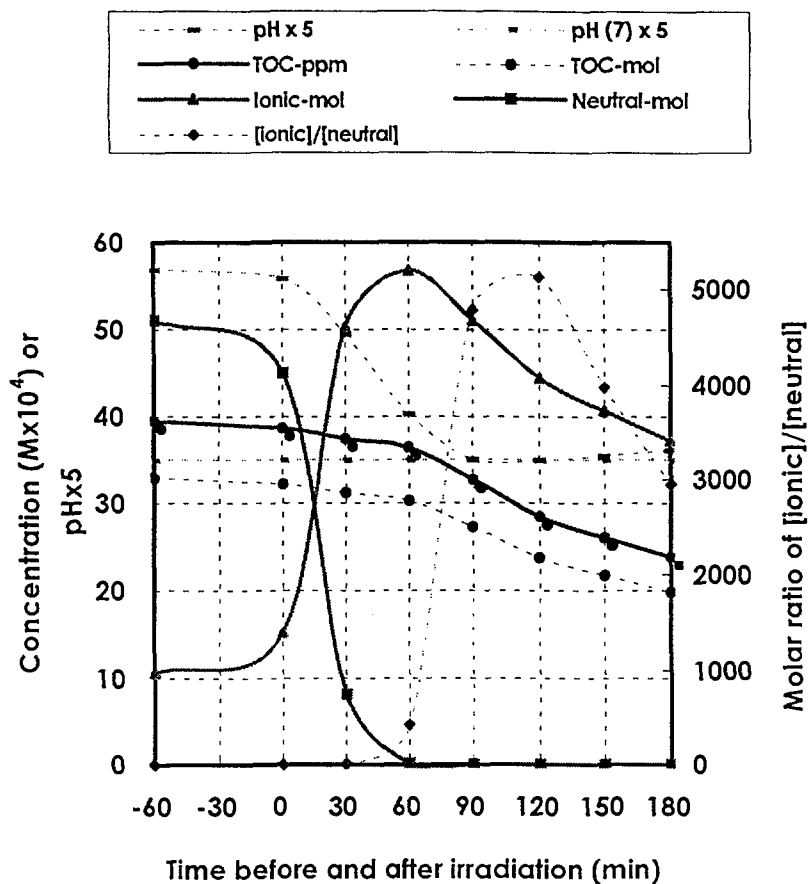


Fig. 1-2-2 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in ethylamine solution

Ethylamine-AM1

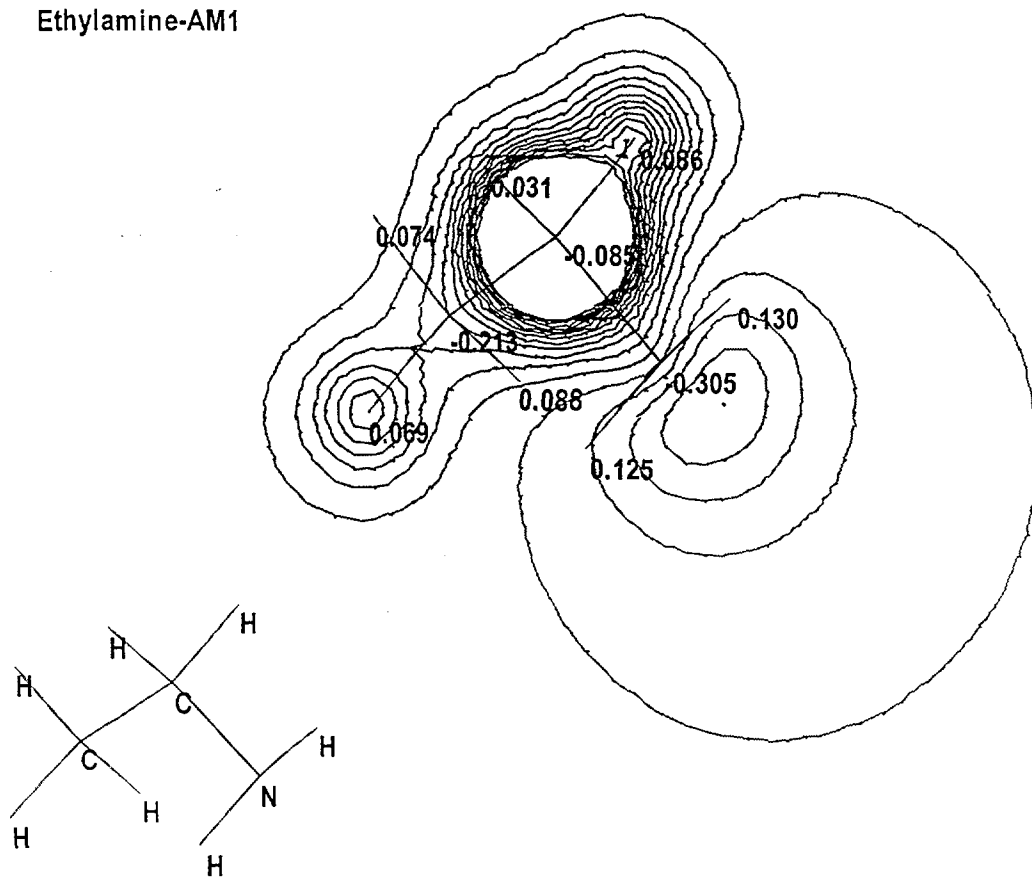


Fig. 1-2-3 Molecular structure and atomic charge map of ethylamine

따라서, $\equiv\text{TiO}^-$ 에 대한 흡착에 우선적으로 고려될 화학종은 ethylammonium 양이온과 ethylamine 중성분자이다.



Ethylamine 수용액 내에서 조사 전·후의 시간에 따라 수용액 pH에 의존하면서 변화되는 ethylammonium 이온종의 몰수와 ethylamine 중성분자의 몰수 및 그들의 비율은 Fig. 1-2-1과 같이 나타난다. Fig. 1-2-1에서 보면, 흡착 초기에는 ethylamine 중성분자의 농도가 대략 80 % 정도로서 상대적으로 크며 시간이 증가함에 따라 감소하는 반면, 광조사 직후에는 이들의 몰수가 동일한 시점을 지나고, 광조사 15분 후부터는 ethylammonium 양이온 농도가 대부분을 차지한다. 즉, ethylamine 중성분자 몰수에 대한 ethylammonium 이온종 몰수의 비율은 반응시간이 증가함에 따라 그리고 광조사 후에 급격하게 증가함을 볼 수 있다.

$\equiv\text{TiO}^-$ 음이온 및 ethylammonium 양이온의 전하는 각각 -1 및 +1인 반면, ethylamine 중성분자 내에서 최대 음전하를 지닌 부위는, Fig. 1-2-3 및 Table 1-2-1에서와 같이, 질소원자로서 원자전하 값이 -0.305이고, 최대 양전하를 띤 부위는 탄소원자로서 원자전하 값이 약 +0.130이며 수소원자의 최대전하는 0.074이다.

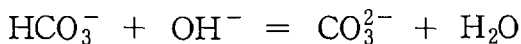
Ethylamine 중성분자 내 질소원자의 음전하는 $\equiv\text{TiO}^-$ 에 대해 척력으로 작용할 것이며, 반면 수소원자의 양전하 및 ethylammonium 양이온은 $\equiv\text{TiO}^-$ 에 대해 인력으로 작용할 것이다. 그러나, 탄소원자의 양전하 값은 ethylammonium 양이온의 양전하 값에 비해 상대적으로 작을 뿐만 아니라, 그 부위의 정전기적 분포가 Fig. 1-2-3에서와 같이 수소원자 전하로 둘러싸여 있고 그 수소원자 전하도 외곽부위에 고루 퍼져있어 전하밀도가 그리 크지 않을 것이므로 TiO_2 표면흡착에 대한 기여도가 크지 않을 것이다.

Ethylamine 수용액 계에서는 광조사 전에, Fig. 1-2-2에서와 같이, 수용액 pH가 11.37에서 11.16으로 미세하게 감소하였고, ethylammonium 양이온 농도의 ethylamine 중성분자 농도에 대한 비율이 20 %에서 34 %로 약간 변화였다. 즉, $\equiv\text{TiO}^-$ 와 ethylammonium 양이온간에 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 17 %~25 % 범위에 머문 반면, $\equiv\text{TiO}^-$ 와 ethylamine 중성분자 내 질소원자 전하간에 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 83 %~75 %에 해당한다. 다시 말하면, ethylamine계의 광조사 전 TiO_2 표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 ethylammonium +1가 양이온에 부분적으로 의존하는 동시에, ethylamine 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하(-0.305)에 대부분 의존한다고 볼 수 있다.

한편, 광조사 후에는, Fig. 1-2-2에서와 같이, 수용액 pH가 11.16에서 7.22로 다소 감소하였고, ethylammonium 양이온 농도의 ethylamine 중성분자 농도에 대한 비율이 34 %에서 300으로 크게 증가하였다. 즉, $\equiv\text{TiO}^-$ 와 ethylammonium 양이온간의 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 25 %에서 급격하게 100 %로 변한 반면, $\equiv\text{TiO}^-$ 와 ethylamine 중성분자 내 질소원자 전하간의 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 75 %에서 0 %로 급격하게 감소하였다. 다시 말하면, ethylamine계의 광조사 후 TiO^- 표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 ethylammonium +1가 양이온에 전반적으로 의존하는 동시에, ethylamine 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하(-0.305)에는 거의 의존하지 않았다고 할 수 있다.

요약하면, ethylamine계의 TiO_2 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해는, 광조사 전에는 주로 ethylamine 중성분자의 질소원자 전하에 의존하여 흡착이 원활하지 못하여 TOC의 변화 폭이 미세하였으며, 광조사 후에는 ethylammonium 양이온 전하에 의존하여 흡착이 증가되어 TOC의 감소 폭이 다소 증가하였다고 할 수 있다. 이는, Fig. 1-2-2에서와 같이, TOC의 감소추세가 ethylammonium 이온농도의 감소추세와 유사하게 나타난 원인이라고 할 수 있다.

반면, Fig. 1-2-1에서와 같이, ethylamine 수용액 계의 수용액 pH는 광조사 직후부터 약 90분간 크게 감소하면서, 광조사 전 및 광조사 후 60분까지 수용액 TIC 농도가, 다른 질소-함유 유기화합물의 경우에 비해 미세하지만 상대적으로 크게 나타났으며, 그 값이 2.21 ppm이었다. 이는, 염기성 영역에서 정반응 (1-2-7)이 진행되면서 공기로부터 유입되어 용존된 CO_2 가 HCO_3^- 나 CO_3^{2-} 로 전환된 양이 증가하고 이에 따라 TIC 농도가 증가한 것으로 추정된다.



한편, 광조사후 약 90분부터는 수용액 pH 및 TIC 농도도 변하지 않은 반면, TOC(및 TC) 농도가 크게 감소하였다. 이는 광조사 직후부터 감소하기 시작한 수용액 pH가 이 시점에서 등전점을 지나면서 TiO_2 의 입자표면이 반응 (1-2-1)에 의해 양전하를 띠게 되고 이 부위에 ethylamine의 음전하 부위가 접근하면서 광촉매 반응이 시작된 것에 기인하였을 것이다.

염기성 pH가 광촉매 흡착에 미치는 영향은, 전체 광촉매 반응기간중 수용액 pH가 산성으로 유지된 phenylhydrazine과 urea 및 pyridine의 경우, H^+ 이온이 결핍된 상태에서 Le Chatelier 원리에 의해 반응 (1-2-7)의 정방향 추진력이 적

게 되기 때문에, 나타나지 않을 것이다. 이와 달리, EDTA의 경우에는 전체 광촉매 반응기간중 수용액 pH가 산성에서 염기성으로 바뀌면서 이 염기성 pH의 영향이 다시 나타날 것으로 예측된다.

결론적으로, Ethylamine 수용액 계의 광촉매 반응특성은 주로 염기성 수용액 화학 환경에서 TiO^- 에 대한 ethylammonium 양이온의 흡착에 주로 의존하는 것으로 해석되었다.

나. Phenylhydrazine의 TiO_2 흡착 및 광촉매 분해특성

Phenylhydrazine 수용액 계에서는, Fig. 1-2-4와 같이, 광조사 전·후 수용액 pH가 ethylamine 다음으로 크게 감소하였다. Phenylhydrazine은 수용액에서 반응 (1-2-3)과 같이 해리되며, 수용액에서 약 염기성을 띤다.



그러나, 본 실험에서 수용액이 공기로 bubbling 되었기 때문에, phenylhydrazine계 초기 수용액 pH는 6.66으로 나타났으며, 이는 초기 수용액 pH가 6.52인 pyridine 경우와 유사하였다. 또한, ethylamine계의 경우와는 달리, 전체 반응기간에 걸쳐 산성영역이 그대로 유지되었다. 이 산성 분위기에서 TiO_2 입자표면은, 초기 수용액 pH 6.66에서 $\equiv\text{TiO}^-$ 형태의 음전하를 띠다가, 바로 pH가 등전점 pH 6 이하로 감소되고 반응시간의 대부분 동안 pH 5이하로 유지되면서 TiOH_2^+ 형태의 양전하를 유지하게 된다.

한편, phenylhydrazine은 수용액 내에서 반응 (1-2-3)과 같이 phenylhydrazinium 양이온으로 이온화하여 중성분자와 함께 평형을 이루며 이 평형은 pH의 함수이다. 따라서, $\equiv\text{TiO}^-$ 나 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 에 대한 흡착에 우선적으로 고려되어야 할 화학종은 phenylhydrazinium 양이온과 phenylhydrazine 중성분자이다.

Phenylhydrazine 수용액 내에서 조사 전·후의 시간에 따라 수용액 pH에 의존하면서 변화되는 phenylhydrazinium 이온종의 몰수와 phenylhydrazine 중성분자의 몰수 및 그들의 비율은 Fig. 1-2-5와 같이 나타난다. Fig. 1-2-5에서 보면, 흡착 초기에는 phenylhydrazine 중성분자의 농도가 대략 97 % 정도로서 상대적으로 크며 시간이 증가함에 따라 감소하는 반면, 광조사 전 30분에 이르기 전에 이미 이들의 몰수가 동일한 시점을 지나고, 광조사 후부터는 phenylhydrazinium 양이온 농도가 대부분을 차지한다. 즉, phenylhydrazine 중성분자 몰수에 대한 phenylhydrazinium 이온종 몰수의 비율은 반응시간이 증가함에 따라 그리고 광조사 직전에 급격하게 증가함을 볼 수 있다.

$\equiv\text{TiO}^-$ 음이온 및 phenylhydrazinium 양이온의 전하는 각각 -1 및 +1인 반면,

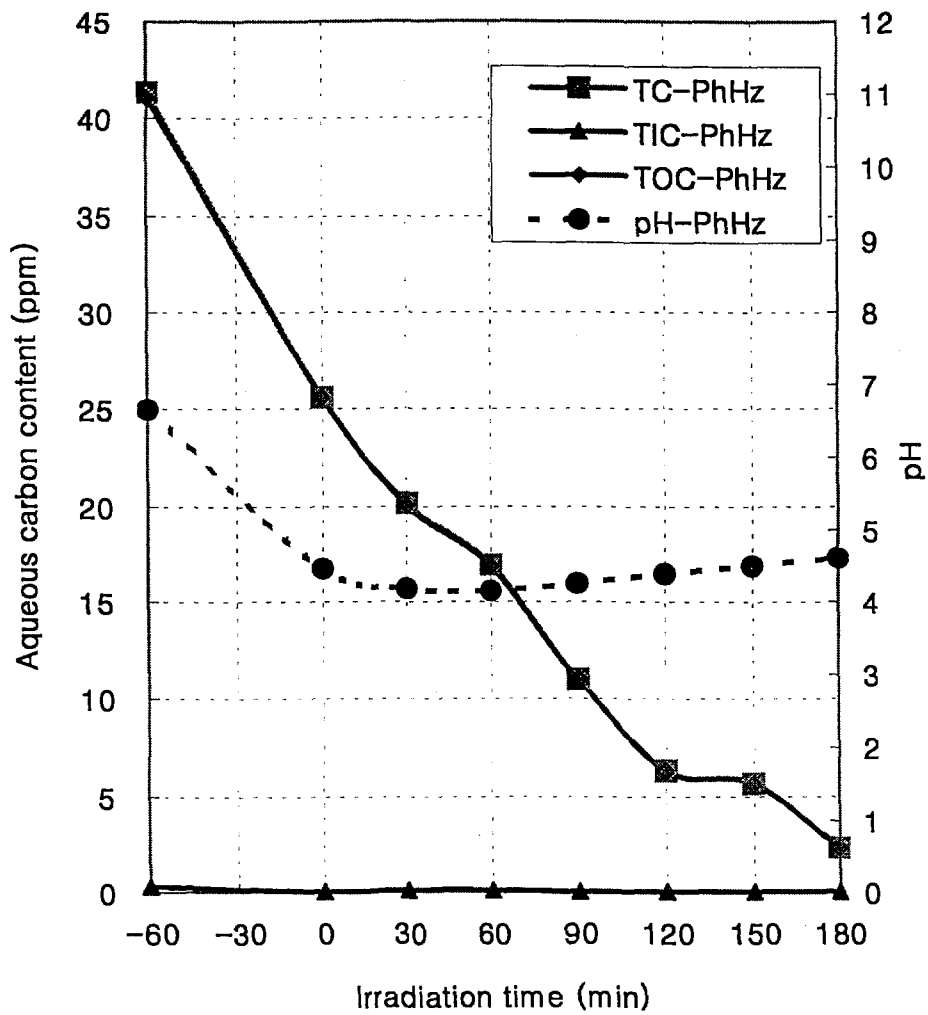


Fig. 1-2-4 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous phenylhydrazine during 60 minute adsorption on TiO₂ surface followed by 180 minute UV irradiation

Phenylhydrazine

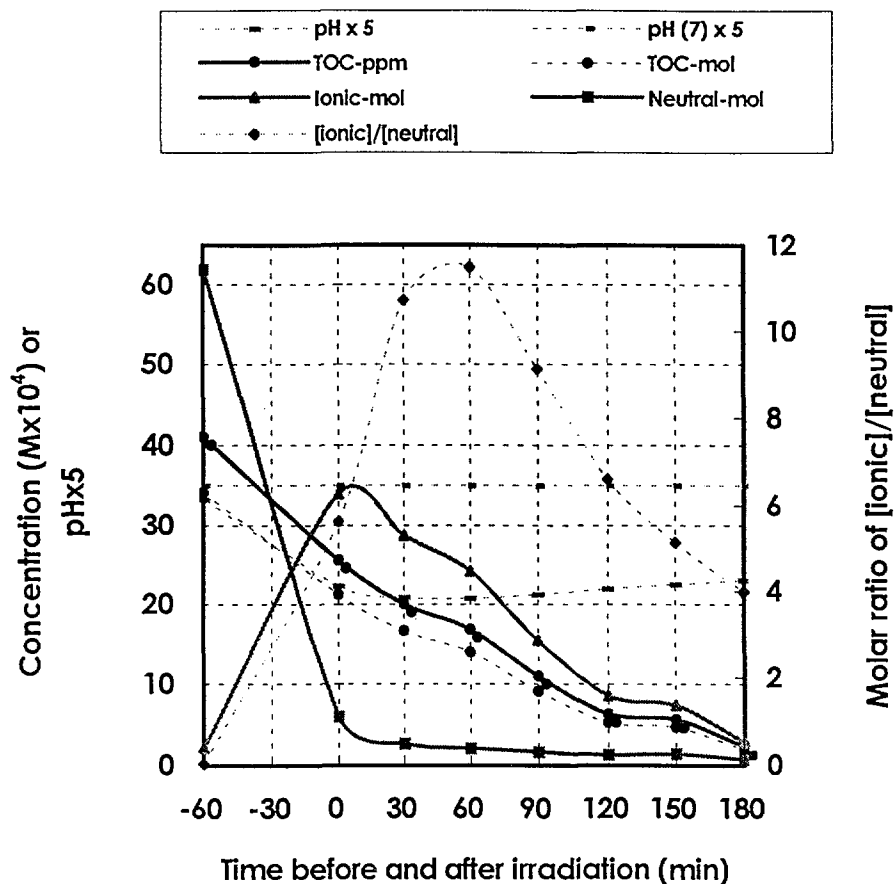


Fig. 1-2-5 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in phenylhydrazine solution

Phenylhydrazine-AM1

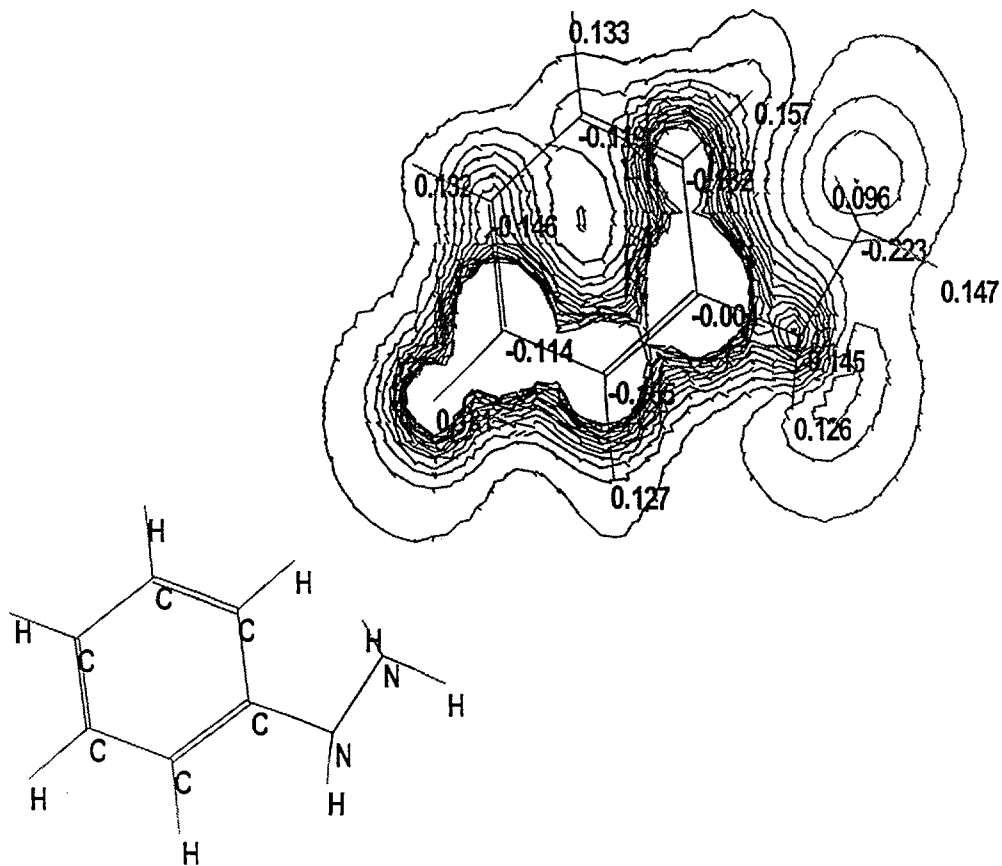


Fig. 1-2-6 Molecular structure and atomic charge map of phenylhydrazine

phenylhydrazine 중성분자 내에서 최대 음전하를 지닌 부위는, Fig. 1-2-6 및 Table 1-2-1에서와 같이, 질소원자로서 원자전하 값이 -0.223 이고 최대 양전하를 띤 부위는 수소원자로서 원자전하 값이 약 $+0.157$ 이다. Phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자의 음전하는 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 에 대해 인력으로 작용할 것이며, 반면 수소원자의 양전하 및 ethylammonium 양이온은 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 에 대해 척력으로 작용할 것이다. 그러나, 수소원자의 양전하 값은, ethylamine의 경우와 같이, phenylhydrazinium 양이온의 양전하 값에 비해 상대적으로 작을 뿐만 아니라, 그 부위의 정전기적 분포가 Fig. 1-2-5에서와 같이 외곽부위에 고루 퍼져있어 전하 밀도가 그리 크지 않을 것이므로 TiO_2 표면흡착에 대한 기여도가 크지 않을 것이다.

Phenylhydrazine 수용액 계에서 광조사 전에는, Fig. 1-2-5에서와 같이, 수용액 pH가 6.66에서 4.46으로 산성을 유지하면서 미세하게 감소하였고, phenylhydrazinium 양이온 농도의 phenylhydrazine 중성분자 농도에 대한 비율이 4 %에서 85 %로 크게 증가하였다.

초기 약 15분간 수용액 pH는, 광조사 전 수용액 pH의 감소가 반응시간에 직선적으로 비례한다고 볼 때, 6.66에서 수용액 중의 TiO_2 등전점 pH인[10] 6까지 유지된다고 할 수 있으며, 이 사이에 주로 존재하는 TiO_2 는 $\equiv\text{TiO}^-$ 형태를 띠게 된다. 이 $\equiv\text{TiO}^-$ 와 phenylhydrazinium 양이온간에 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 3 %에서 약 20 % 이상으로 크게 증가한 반면, phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 전하간에 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 97 %이었던가 시간에 따라 약 80 % 이하로 서서히 감소하였다. 다시 말하면, 초기 15분간의 흡착과정에서는 phenylhydrazine계의 광조사 전 TiO^- 표면흡착이 양전하 세기가 상대적으로 큰 phenylhydrazinium +1가 양이온에 우선적으로 의존하여 일어나며, phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자의 음전하(-0.223)에 의해 부수적으로 증가하였다고 할 수 있다.

한편, 초기 15분 이후 광조사 전까지는 수용액 pH가 수용액 중 TiO_2 의 등전점 pH에서부터 그 이하인 4.46으로 감소하여 TiO_2 는 주로 TiOH_2^+ 형태로 존재한다. 이 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 phenylhydrazinium 양이온간에 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 85 %로 증가한 반면, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 전하간에 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 15 %로 감소하였다. 즉, phenylhydrazine계의 초기 15분 이후 광조사 전까지 TiOH_2^+ 표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 phenylhydrazinium +1가 양이온에 의해 방해받을 정도가 시간에 따라 서서히 증가하는 동시에, phenylhydrazine 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하(-0.223)에 대부분 의존한다고 볼 수 있

다.

요약하면, phenylhydrazine계의 광조사 전 수용액 TOC 농도가 다른 질소-함유 유기화합물들과는 달리, Fig. 1-2-5에서와 같이, 유일하게 큰 폭으로 감소한 이유는 초기 15분간의 TiO^- 에 대한 phenylhydrazinium +1가 양이온의 강한 인력 및 이후 광조사 전까지의 $TiOH_2^+$ 에 대한 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 음전하의 인력에 기인한다고 할 수 있다.

한편, 광조사 후에는, Fig. 1-2-5에서와 같이, 수용액 pH가 4.46에서 4.15로 다소 감소하였고, phenylhydrazinium 양이온 농도의 phenylhydrazine 중성분자 농도에 대한 비율이 약 5 이상에서 11로 크게 증가하였다. 즉, $\equiv TiOH_2^+$ 와 phenylhydrazine 양이온간의 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 85 %에서 92 %로 약간 증가한 반면, $\equiv TiOH_2^+$ 와 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 전하간의 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 15 %에서 8 %로 감소하였다. 다시 말하면, phenylhydrazine계의 광조사 후 $\equiv TiOH_2^+$ 표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 phenylhydrazinium +1가 양이온에 의해 많은 양이 크게 방해 받는 동시에, phenylhydrazine 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하(-0.223)에 의존한다고 할 수 있다.

다시 요약하면, phenylhydrazine계의 TiO_2 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해는, 광조사 전에는 주로 phenylhydrazine 중성분자의 질소원자 전하에 의존하여 다섯 종류의 질소-함유 유기물 중에서 조사 전의 TOC 변화 폭, 즉 흡착률이 가장 컸다고 할 수 있다. 반면, 광조사 후에는 비록 대부분의 $\equiv TiOH_2^+$ 에의 흡착이 phenylhydrazinium 양이온 전하(+1)에 의해 방해 받는다고 할지라도, 일차적으로 $\equiv TiOH_2^+$ 에 흡착된 phenylhydrazine 중성분자가 광촉매 분해에 의해 소모되는 만큼 화학평형에 의해 phenylhydrazinium 이온이 phenylhydrazine 중성분자로 다시 전환되기 때문에, phenylhydrazine 중성분자의 전하(-0.223)에 의존하게 될 것이다. 이는, Fig. 1-2-5에서 TOC의 감소추세가 phenylhydrazinium 이온농도의 감소추세와 유사하게 나타난 원인이라고 할 수 있다.

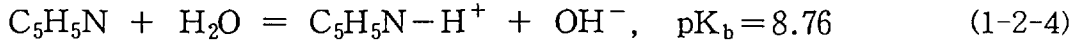
반면, phenylhydrazine계에서의 광조사 전·후 수용액 TIC 농도는, Fig. 1-2-4에서와 같이, 다른 질소-함유 유기화합물의 경우에 비해 거의 변화 폭을 찾아보기 힘들다. 이는 수용액 pH가 모든 반응시간에 걸쳐 산성영역으로 유지되기 때문에, ethylamine계의 경우와는 달리, 반응 (1-2-7)이 역방향으로 진행된 데에 기인한다고 볼 수 있다.

결론적으로, Phenylhydrazine계에서의 TiO_2 계 광촉매 반응에 의한 조사 전·후 전체 TOC 농도(또는 TC 농도)의 감소폭이 다른 질소-함유 유기화합물의 경우에 비해 가장 컸다는 것은 특기할 만하며, 광촉매 분해특성이 주로

phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 전하에 의존한다고 할 수 있다.

다. Pyridine의 TiO₂ 흡착 및 광촉매 분해특성

Pyridine 수용액 계에서는 ethylamine계 및 phenylhydrazine계의 다음으로 낮게 나타났다. Pyridine은 수용액에서 반응 (1-2-4)과 같이 각 해리되며, 수용액에서 약 염기성을 띤다.



그러나, 본 실험에서는 반응용액 계가 공기로 bubbling 되었기 때문에, 초기 수용액 pH가 Fig. 1-2-7과 같이 6.52로 나타났다. 이는 초기 phenylhydrazine 수용액 pH 6.66와 거의 유사한 반면, ethylamine의 경우와는 달리, 전체 반응기간에 걸쳐 pH 6.52~6.21 범위의 산성영역이 유지되었다. 이 산성 분위기에서 TiO₂ 입자표면은 주로 ≡TiO⁻ 형태의 음전하가 다소 많지만 거의 비슷한 양의 ≡TiOH₂⁺ 형태의 양전하를 띠게 된다[10]. 따라서, ≡TiO⁻ 및 ≡TiOH₂⁺에 대한 흡착을 모두 고려하여야 할 것이며, 이들에 대한 흡착기질로 고려될 화학종은 pyridinium 양이온과 pyridine 중성분자이다.

Pyridine계 수용액에서 조사 전·후의 시간에 따라 수용액 pH에 의존하면서 변화되는 pyridinium 이온종의 몰수와 pyridine 중성분자의 몰수 및 그들의 비율은 Fig. 1-2-8과 같이 나타난다. 특이한 점은, 차후에 논의되지만 다섯 종류의 질소-함유 유기화합물 중에서 유일하게 pyridine계의 이온종 몰수의 중성분자 몰수에 대한 비율이 0.3 이하라는 것이다. 즉, pyridine계에서는 전체 반응시간 동안 수용액 내에는 대부분이 pyridine 중성분자로 존재한다고 할 수 있다.

Fig. 1-2-8에서 보면, 흡착 초기에는 pyridine 중성분자의 농도가 대략 95 % 정도로서 pyridinium 양이온 농도에 비해 월등히 크며 시간이 증가함에 따라 다소 감소하지만 90 %까지 유지되고 있다. 반면, 광조사 후에는 pyridine 중성분자의 농도가 90 %에서 80 %로 다소 감소하였지만 수용액 내에서 주종을 이루고 있다.

Pyridine 중성분자 내에서 최대 음전하를 지닌 부위는 Fig. 1-2-9 및 Table 1-2-1에서와 같이 탄소원자로서 -0.179로 나타났으며, 이는 ethylamine계나 phenylhydrazine계에서와는 다른 분자 구조적 특성이다. 질소원자의 전하는 -0.127이며, 수소원자 전하는 +0.157로 나타났다.

Pyridine 중성분자 내 탄소원자의 음전하가 최대 값을 나타내지만, Fig. 1-2-9에서와 같이, 그 외곽에는 수소원자 전하가 둘러싸고 있으므로, ≡TiOH₂⁺에 대한 인력으로 직접 작용하지는 못할 것이다. 따라서, ≡TiOH₂⁺에 인력으로 작용하는 것은 질소원자의 음전하일 것이다. 반면, 수소원자의 양전하 및 pyridinium 양이

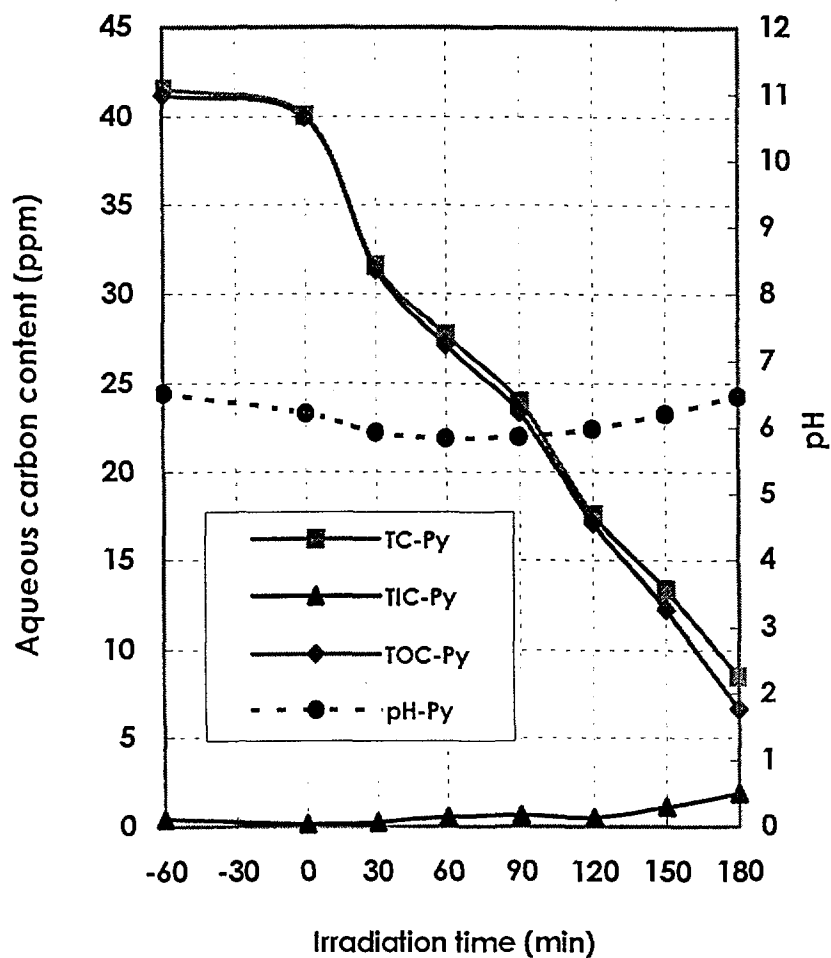


Fig. 1-2-7 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous pyridine during 60 minute adsorption on TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation

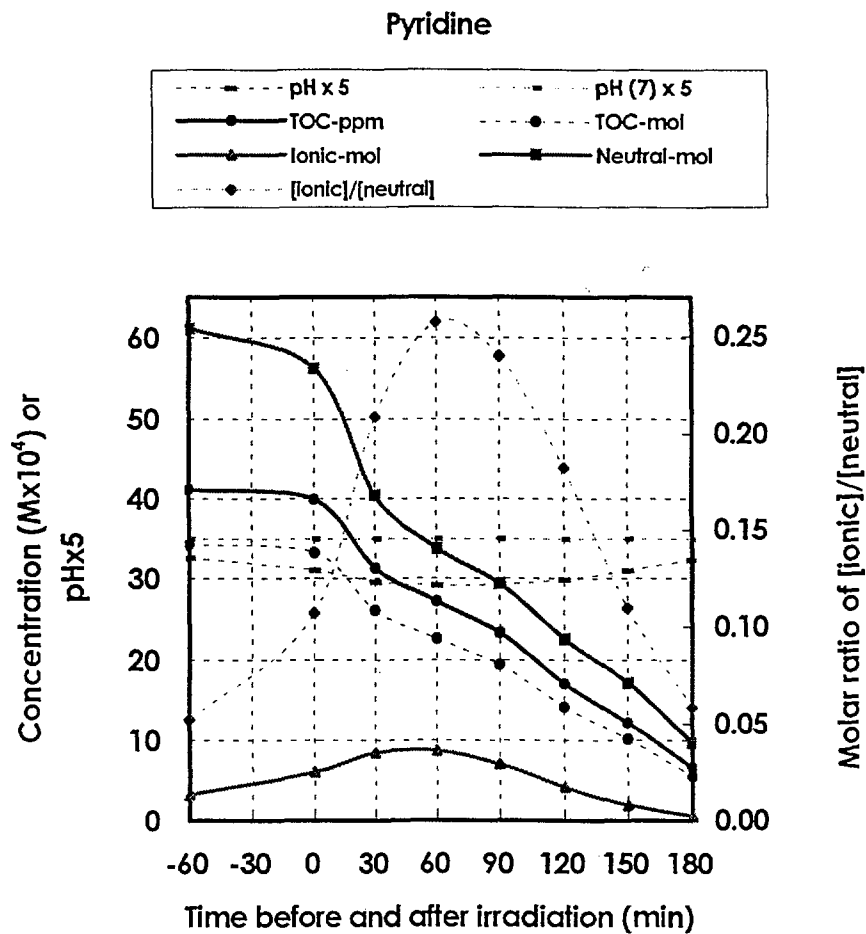


Fig. 1-2-8 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in pyridine solution

Pyridine-AM1

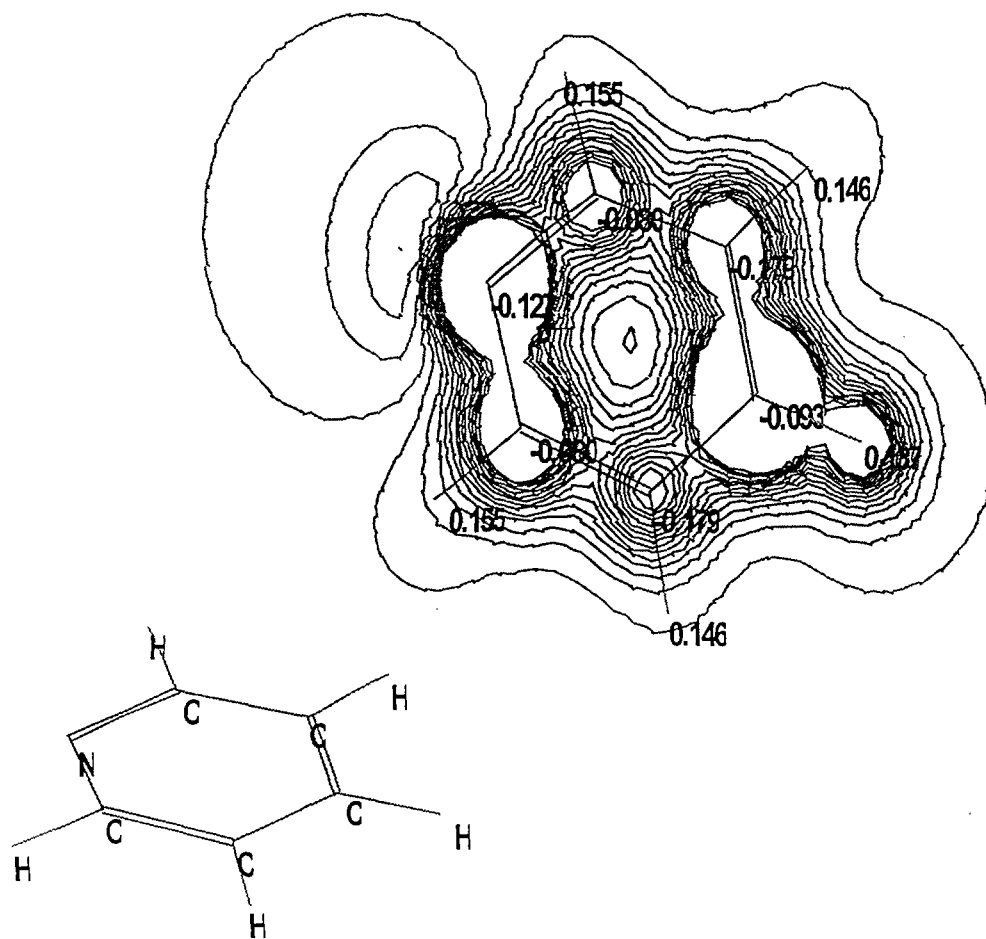


Fig. 1-2-9 Molecular structure and atomic charge map of pyridine

은은 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 에 대해 척력으로 작용할 것이다. 그러나, 수소원자의 양전하 값은, ethylamine계 및 phenylhydrazine계의 경우와 같이, pyridinium +1가 양이온의 양전하 값에 비해 상대적으로 작을 뿐만 아니라, 그 부위의 정전기적 분포가 Fig. 1-2-9에서와 같이 외곽부위에 고루 퍼져있어 전하밀도가 그리 크지 않을 것이므로 TiOH_2^+ 표면흡착에 대한 기여도가 그리 크지 않을 것이다.

Pyridine 수용액 계에서 광조사 전에는, Fig. 1-2-9에서와 같이, 수용액 pH가 6.52에서 6.21로 산성을 유지하면서 미세하게 감소하였고, pyridinium 양이온 농도의 phenylhydrazine 중성분자 농도에 대한 비율이 5 %에서 11 %로 약간 증가하였다. 즉, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 pyridinium 양이온간에 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 5 %에서 10 %로 다소 증가한 반면, 등전점 pH 바로 밑에서 TiOH_2^+ 보다 양은 다소 작지만 어느 정도 존재하는 TiO^- 에 대한 인력을 제공하는 상대적 비율은 그만큼 증가하였을 것이다. 또한 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 pyridine 중성분자 내 질소원자 전하간에 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 95 %에서 90 %로 조금 낮아졌을 뿐이다. 다시 말하면, pyridine계의 광조사 전 TiOH_2^+ 표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 phenylhydrazinium +1가 양이온에 의해 방해받을 정도가 극히 미미한 반면, 대부분이 pyridine 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하(-0.127)에 의존한다고 볼 수 있다.

한편, 광조사 후에는, Fig. 1-2-9에서와 같이, 수용액 pH가 6.21에서 5.83으로 다소 감소하였고, pyridinium 양이온 농도의 pyridine 중성분자 농도에 대한 비율이 0.11에서 0.26으로 약간 증가하였다. 즉, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 pyridinium 양이온간의 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 10 %에서 20 %로 약간 증가한 반면, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 전하간의 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 90 %에서 80 %로 약간 감소하였을 뿐이다. 다시 말하면, pyridine계의 광조사 후 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 pyridinium +1가 양이온의 척력에 의한 방해가 크게 받지 않는 동시에 그만큼 TiO^- 에의 흡착이 부분적으로 일어나지만, 대부분은 pyridine 중성분자 내 질소원자의 음전하(-0.127)에 의존한다고 할 수 있다.

결론적으로, pyridine계의 TiO_2 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해는, 광조사 전·후 모두 phenylhydrazine 중성분자의 질소원자 전하에 주로 의존하며, 이에 따라 다섯 종류의 질소-함유 유기물 중에서 조사 후 TOC의 변화 폭, 즉 흡착률이 가장 컸다고 할 수 있다. 아울러, Fig. 1-2-9에서와 같이, TOC의 감소추세가 pyridinium 이온농도의 감소추세와 아주 유사하게 나타나고 있다.

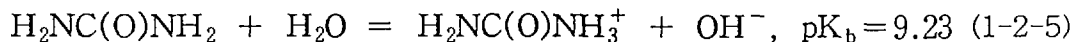
반면, pyridine계에서의 광조사 전·후 수용액 TIC 농도는, Fig. 1-2-7에서와 같이, 거의 변화 폭을 찾아보기 힘들다. 이는 수용액 pH가 모든 반응시간에 걸쳐

산성영역으로 유지되기 때문에, ethylamine계의 경우와는 달리, 반응 (1-2-7)이 역방향으로 진행된 데에 기인한다고 볼 수 있다.

Pyridine계에서의 TiO₂계 광촉매 반응에 의한 조사 후 TOC 농도(또는 TC 농도)의 감소폭이 다른 질소-함유 유기화합물의 경우에 비해 가장 컸다는 것은, phenylhydrazine계에서 조사 전·후 전체 TOC 농도의 감소폭이 가장 크다는 점과 함께, 특기할 만한 점이다.

라. Urea의 TiO₂ 흡착 및 광촉매 분해특성

본 실험에서는, 질소-함유 유기화합물의 광촉매 반응특성을 비교·고찰하기 위해 초기농도를 탄소함유량 40 ppm으로 고정시켜 주입하였기 때문에, urea의 경우는, 분자 내 탄소원자 성분비 (탄소원자 수)/(질소원자 수)가 1/2로서, 다른 질소-함유 유기화합물의 경우(ethylamine 2, phenylhydrazine 3, pyridine 5, EDTA 4)에 비해 가장 작기 때문에, 초기 주입량이 상대적으로 많이 주입되었다. 여하튼, urea 수용액 계에서의 초기 수용액 pH는, Fig. 1-2-10과 같이, 질소-함유 유기화합물 중에서 가장 낮게 나타났다. Urea는 수용액에서 반응 (1-2-5)와 같이 각각 해리된다. 이 경우에도 역시 수용액이 공기로 bubbling 되었기 때문에, 초기 수용액 pH가 5.12이었으며, 전체 반응기간에 걸쳐 반응시간에 따라 미세하지만 pH가 더 낮아지면서 산성으로 유지되었다.



이 산성 분위기에서 TiO₂ 입자표면은 역시 ≡TiOH₂⁺ 형태의 양전하를 띠게 된다[10]. 따라서, ≡TiOH₂⁺에 대한 흡착에 고려될 주 화학종은 carbamylammonium 양이온과 urea(carbamide) 중성분자이다.

Urea계 수용액에서 조사 전·후의 시간에 따라 수용액 pH에 의존하면서 변화되는 carbamylammonium 이온종의 몰수와 urea 중성분자의 몰수 및 그들의 비율은 Fig. 1-2-11과 나타난다. 흡착 초기에는 urea 중성분자의 농도가 대략 69% 정도로서 상대적으로 크다가 바로 감소하여 광조사 전 30분 이내에 이들의 몰수가 동일한 시점을 지난 후 25%까지 감소하며, 광조사 후 carbamylammonium 양이온이 수용액 내에서 대부분을 차지한다. 즉, urea 중성분자 몰수에 대한 carbamylammonium 이온 몰수의 비율은 반응시간이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다. Urea계에서는 전체 반응시간 동안 수용액 내에 대부분 carbamylammonium 양이온으로 존재하는 것을 알 수 있다.

Urea 중성분자 내에서 최대 음전하를 지닌 부위는, Fig. 1-2-12 및 Table 1-2-1에서와 같이, 질소원자의 전하는 -0.469이며, 최대 양전하는 탄소원자 전하로서 +0.421이며, 최대 수소원자 전하는 +0.253으로 나타났다.

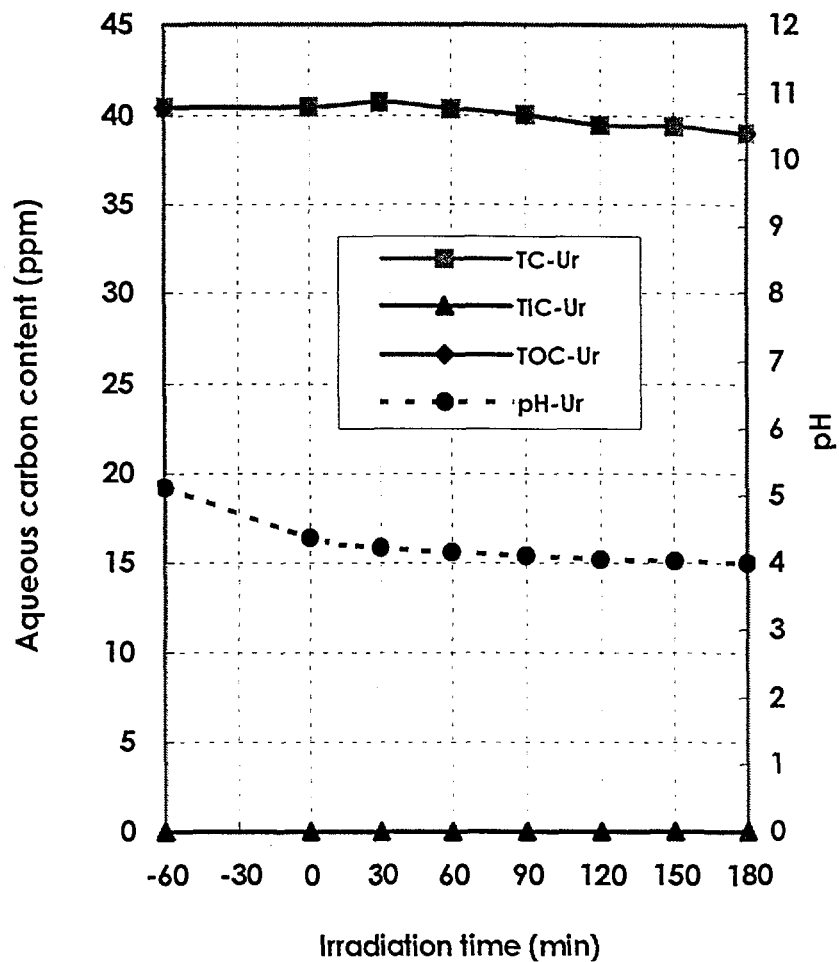


Fig. 1-2-10 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous urea during 60 minute adsorption on TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation

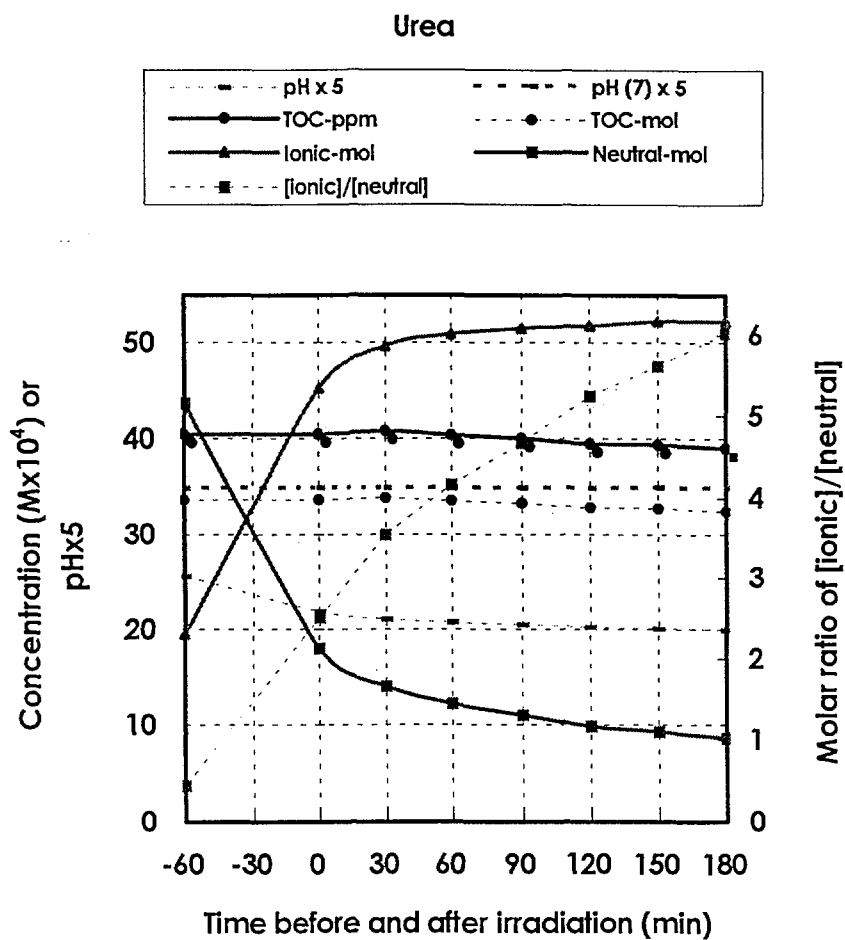


Fig. 1-2-11 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in urea solution

Urea-AM1

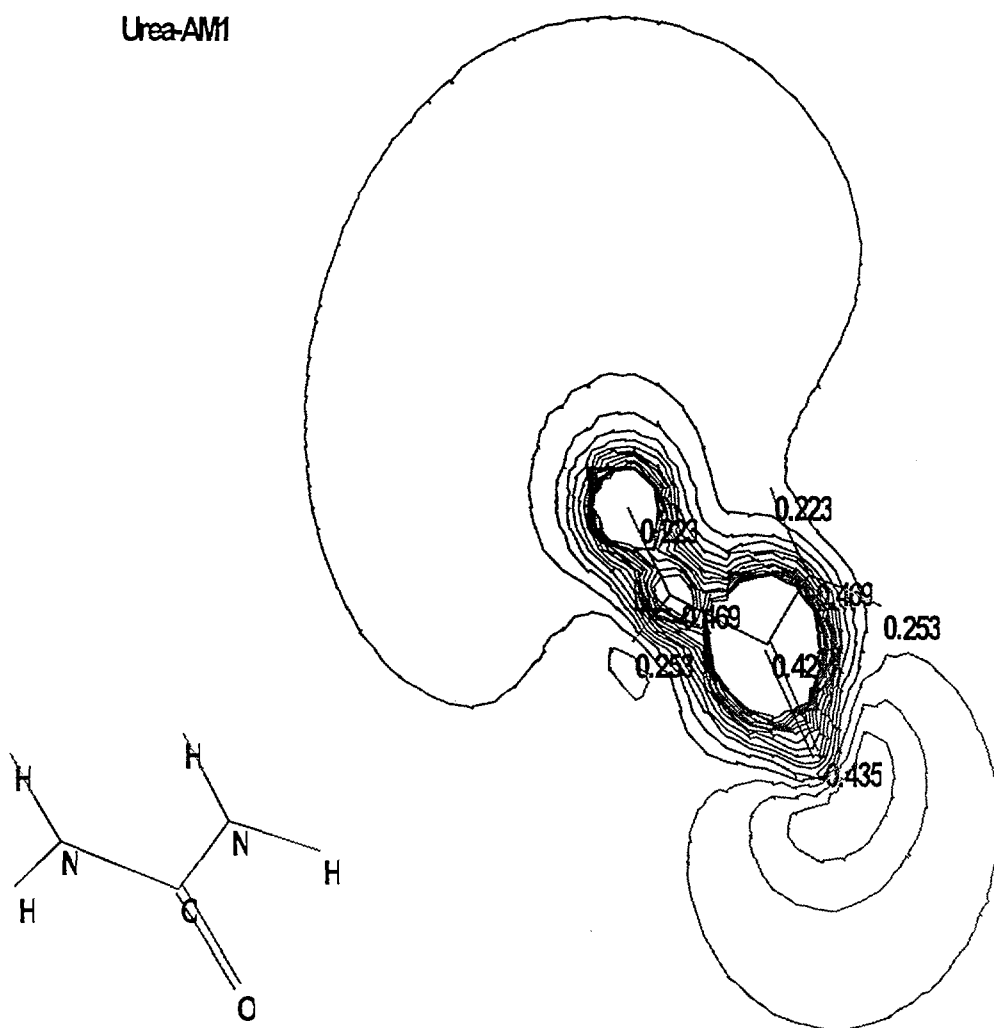


Fig 1-2-12 Molecular structure and atomic charge map of urea

Pyridine 중성분자 내 탄소원자의 양전하가 최대 값을 나타내지만, Fig. 1-2-12에서와 같이, 그 외곽에는 수소원자 전하가 둘러싸고 있으므로, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 에 대한 척력으로 직접 작용하는 것은 수소원자의 양전하일 것이다. 그러나, 수소원자의 양전하 값은, 모든 계에서와 같이, carbamylammonium +1가 양이온의 양전하 값에 비해 상대적으로 작을 뿐만 아니라, 그 부위의 정전기적 분포가 Fig. 1-2-12에서와 같이 외곽부위에 고루 퍼져있어 전하밀도가 그리 크지 않을 것이므로 TiOH_2^+ 표면흡착에 대한 기여도가 그리 크지 않을 것이다. 따라서, 대부분의 반응시간에 걸쳐 TiOH_2^+ 표면흡착에 기여하는 화학종은 carbamylammonium 양이온일 것이며, 이는 TiOH_2^+ 표면에 흡착되지 않을 것이다.

Urea 수용액 계에서 광조사 전에는, Fig. 1-2-11에서와 같이, 수용액 pH가 5.12에서 4.37로 산성을 유지하면서 미세하게 감소하였고, carbamylammonium 양이온 농도의 urea 중성분자 농도에 대한 비율이 약 반 정도에서 30분 이내에 2.5로 현저하게 증가하였다. 즉, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 carbamylammonium 양이온간에 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 31 %에서 71 %로 크게 증가한 반면, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 urea 중성분자 내 질소원자 전하간에 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 69 %에서 29 %로 낮아졌다. 다시 말하면, urea계의 광조사 전 TiOH_2^+ 표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 carbamylammonium +1가 양이온에 의해 크게 방해받을 받는 반면, urea 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하에 의존하는 정도는 미미하다고 볼 수 있다.

한편, 광조사 후에는, Fig. 1-2-11에서와 같이, 수용액 pH가 4.37에서 3.99로 감소하였고, carbamylammonium 양이온 농도의 pyridine 중성분자 농도에 대한 비율이 2.5에서 6으로 크게 증가하였다. 즉, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 carbamylammonium 양이온간의 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 71 %에서 86 %로 더욱 증가한 반면, $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 urea 중성분자 내 질소원자 전하간의 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 29 %에서 14 %로 감소하였다. 다시 말하면, urea계의 광조사 후 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 표면흡착은 대부분 양전하 세기가 큰 carbamylammonium +1가 양이온의 척력에 의해 크게 방해받을 받게 된다고 할 수 있으며, urea 중성분자 내의 질소원자 전하에 의한 흡착은 미미하다고 할 수 있다.

결론적으로, urea계의 TiO_2 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해는, 광조사 전·후 모두 carbamylammonium 양이온의 척력에 주로 부정적인 영향을 받으며, 이에 따라 다섯 종류의 질소-함유 유기물 중에서 조사 전·후 TOC의 변화 폭이 가장 작게 나타났을 것이다. 즉, Fig. 1-2-11에서 TOC의 감소추세가 carbamylammonium 이온농도의 감소추세와 거의 유사한 것은 수용액 내의 대부

분을 차지하는 carbamylammonium 양이온의 흡착에 대한 방해에 기인한다고 볼 수 있다.

한편, urea계에서도 광조사 전·후 수용액 TIC 농도의 변화 폭이, Fig. 1-2-10에서와 같이, 거의 찾아보기 힘들다. 이도 또한 수용액 pH가 모든 반응시간에 걸쳐 가장 낮은 pH의 산성영역으로 유지되기 때문에, ethylamine계의 염기성 영역의 경우와 달리, 반응 (1-2-7)이 역방향으로 진행된 데에 기인한다고 볼 수 있다.

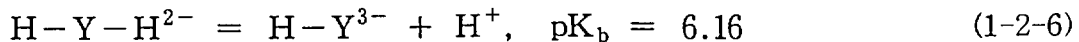
Urea계에서 TiO₂계 광촉매 반응에 의한 조사 후 TOC 농도(또는 TC 농도)의 감소폭이 다른 질소-함유 유기화합물의 경우에 비해 가장 작았다는 것도 또한 특기할 만한 점이다.

마. EDTA의 TiO₂ 흡착 및 광촉매 분해특성

EDTA의 경우 수용액 pH는, 다른 질소-함유 유기화합물의 경우와 달리, 이 경우에도 역시 수용액이 공기로 bubbling 되었기 때문에 초기에 5.27의 산성이었다가 광-조사 후 30분이 경과하면서 염기성으로 바뀌어 종국에는 pH 7.92까지 변화였다 (Fig. 1-2-13). 이에 따라, 광조사 전 TiO₂ 표면은 산성에서 주로 TiOH₂⁺의 양전하를 띠다가 등전점 pH 6 이상에서부터는 TiO⁻ 형태의 음전하를 띠게 되게 된다.

EDTA 분자는, Fig. 1-2-14와 같이, 다른 질소-함유 유기화합물보다 분자사슬이 길고 화학구조도 상대적으로 복잡하다. EDTA 분자 내 최대 음전하와 양전하는, Fig. 1-2-14 및 Table 1-2-1에서와 같이, 네 carboxyl기 내 산소원자에서 각각 -0.351이고 질소원자에서 -0.268이며 탄소원자에서 +0.305이고 수소원자에서 +0.240이다.

한편, EDTA 분자의 화학적 형태는 수용액 내에서 수용액 pH에 따라 주로 다양한 이온종으로 존재한다. 상기와 같은 수용액 pH 범위에서 EDTA의 ≡TiOH₂⁺에 대한 흡착에 고려될 주 화학종을 살펴보기 위해, MINTEC 코드를 사용하여 수용액 pH에 따른 주요 EDTA 화학종의 상대농도를 계산한 결과, Fig. 1-2-15와 같이 나타났다. 본 실험에서 사용된 EDTA는 disodium salt로서, Fig. 1-2-15에서와 같이, 수용액 pH가 5에서 약 6이 될 때까지 주로 반응 (23)에서의 H-Y-H²⁻ 형태로 존재하다가, 수용액 pH 6에서는 절반이 H-Y³⁻ 형태로 전환되어 H-Y-H²⁻와 H-Y³⁻이 동일비율로 공존하게 된다. 그 이상의 pH 영역에서부터 pH 7.92까지는 주로 H-Y³⁻으로 존재한다.



따라서, EDTA 수용액 계 광촉매 반응에서 변화된 수용액 pH 범위 내에서 주

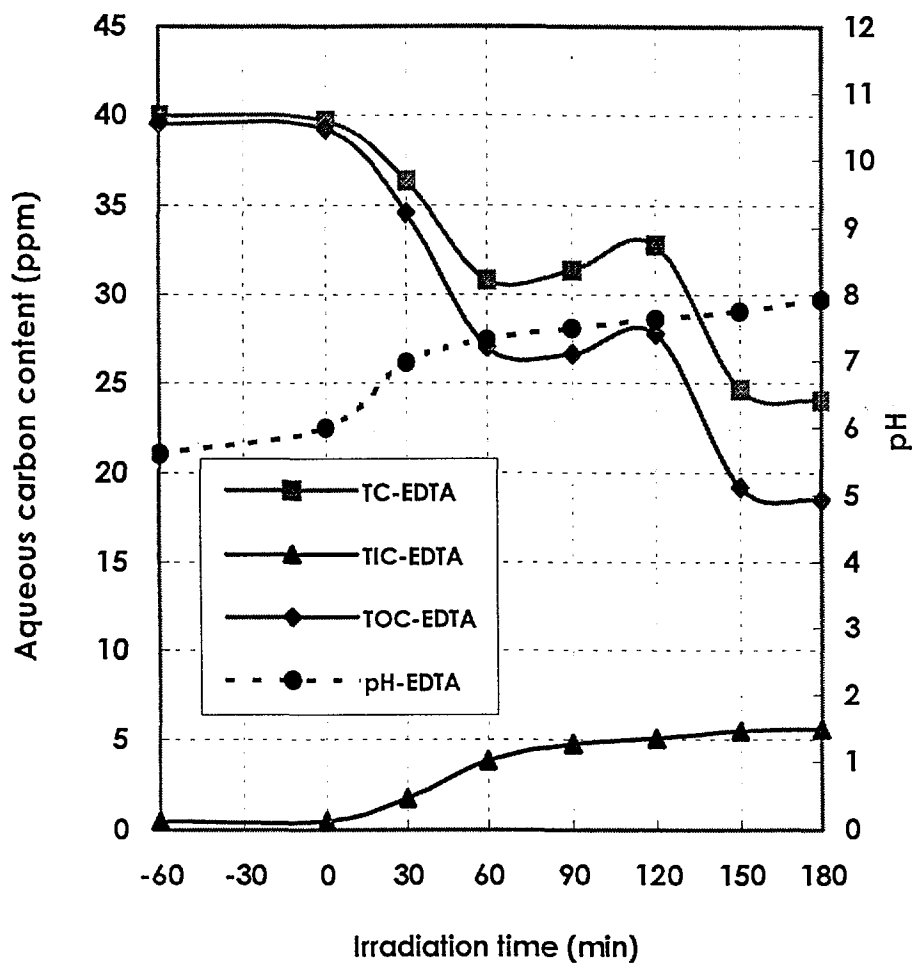


Fig. 1-2-13 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous EDTA (ethylenediaminetetra- acetic acid) during 60 minute adsorption on TiO_2 surface followed by 180 minute UV irradiation

EDTA-AM1

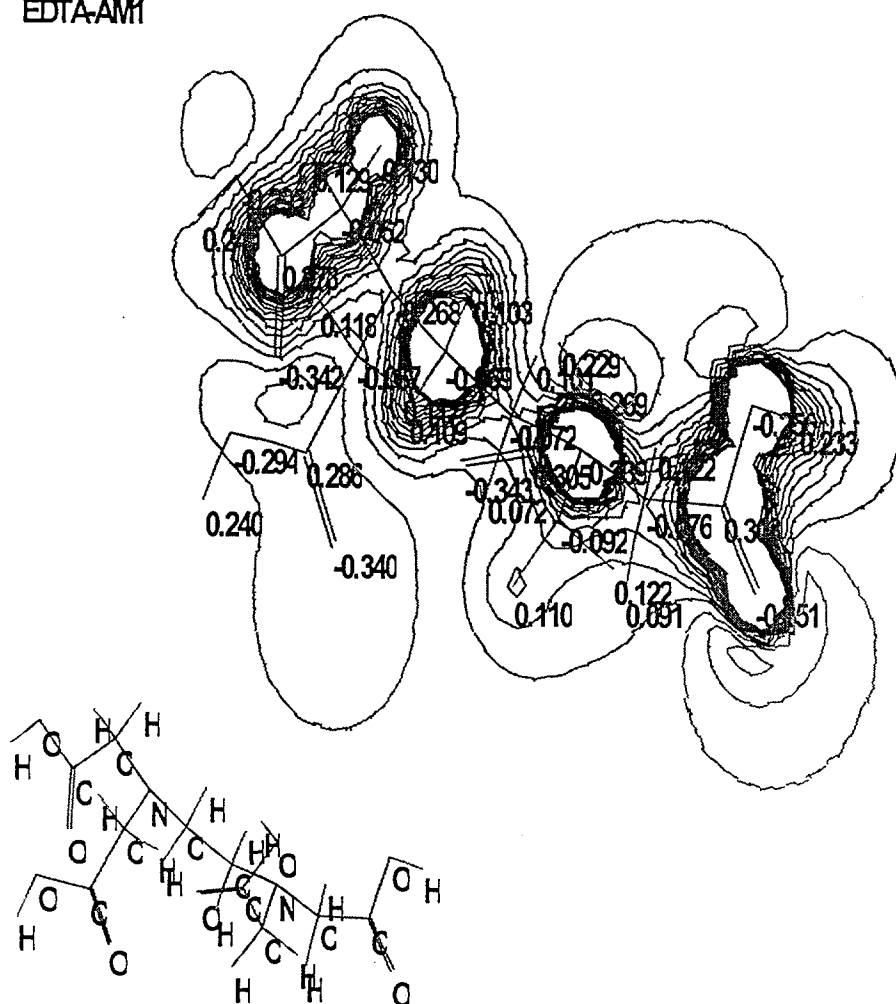


Fig. 1-2-14 Molecular structure and atomic charge map of EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)

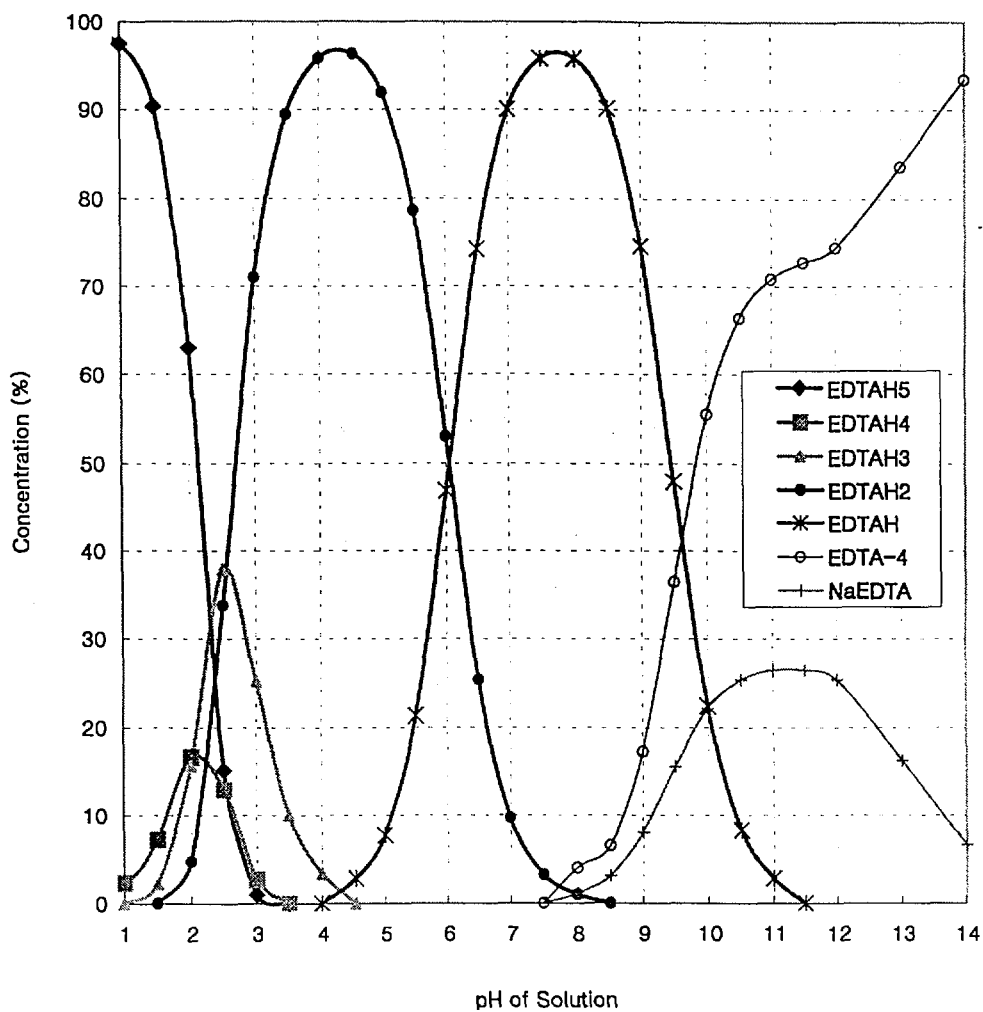


Fig. 1-2-15 Major chemical species of EDTA (ethylenediaminetetra acetic acid) in an aqueous solution depending on pH of the solution

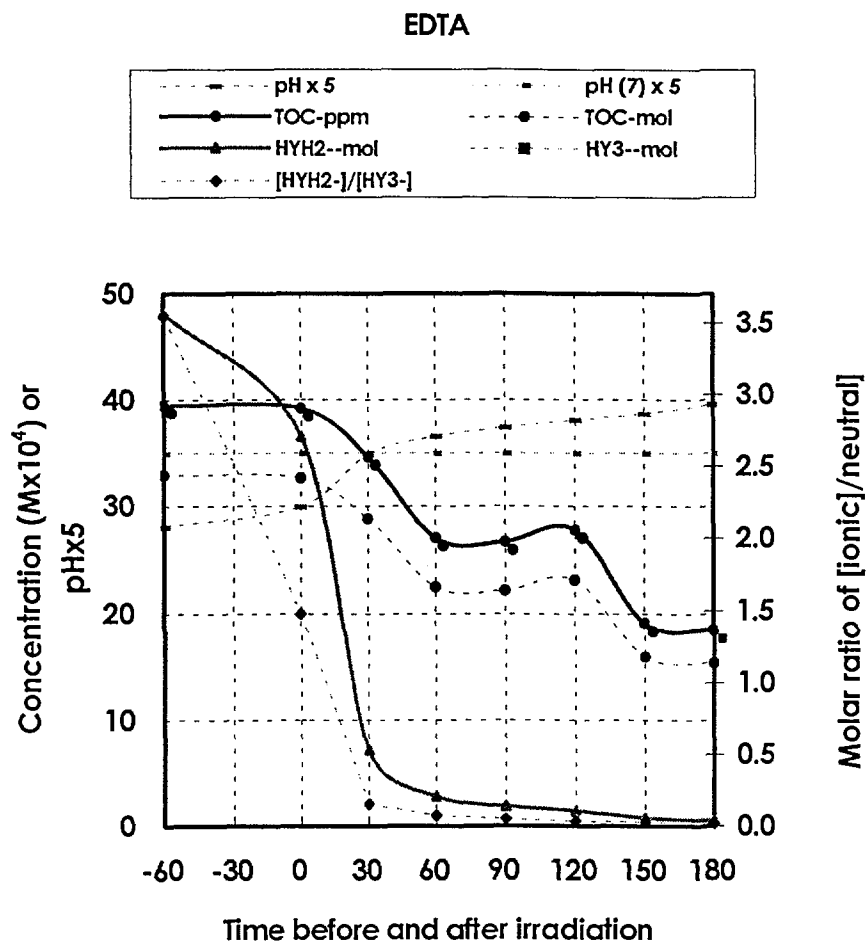


Fig. 1-2-16 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in EDTA solution

로 고려되어야 할 화학종은 중성분자가 아니라 $H-Y-H^{2-}$ 및 $H-Y^{3-}$ 음이온종이다.

EDTA계 수용액에서 조사 전·후의 시간에 따라 수용액 pH에 의존하면서 변화되는 $H-Y-H^{2-}$ 이온종의 몰수와 $H-Y^{3-}$ 이온종의 몰수 및 그들의 비율은 Fig. 1-2-16과 같이 나타나며, 그 값이 3.55로부터 광조사 후 30분 이내에 1에 도달한 후 거의 영으로 감소하고 있다. 즉, 광조사 전의 주 화학종은 $H-Y-H^{2-}$ 이며, 광조사 후의 주 화학종이 $H-Y^{3-}$ 임을 알 수 있다.

EDTA 수용액 계에서 광조사 전에는, Fig. 1-2-16에서와 같이, 수용액 pH가 5.27에서 5.99로 산성을 유지하면서 미세하게 증가하였는데, 이는 공기중 CO_2 의 수용액 용해반응 (1-2-7)에 의해 생성된 H^+ 가 반응 (1-2-6)를 역방향으로 진행시키면서 수용액 pH를 다소나마 증가시킨 데에 기인할 것이다. 아울러, 이 수용액 pH 영역은 수용액 중 TiO_2 의 등전점 pH 6보다 약간 낮을 뿐이므로, 수용액 중 TiO_2 화학종으로는 $TiOH_2^+$ 와 $TiOH$ 및 TiO^- 가 공존한다고 (식 (1-2-1) 참조) 할 수 있다.

EDTA 수용액 계에서 광조사 전 $H-Y-H^{2-}$ 음이온 농도의 $H-Y^{3-}$ 음이온 농도에 대한 비율은 3.5에서 약 1.5로 현저하게 감소하였다. 즉, $H-Y-H^{2-}$ 음이온종의 수용액 내 상대적 존재비율은 78 %에서 60 %로 감소하였고, $H-Y^{3-}$ 음이온종의 수용액 내 상대적 존재비율은 22 %에서 40 %로 증가하였다. 다시 말하면, 광조사 전에 수용액 pH가 서서히 TiO_2 등전점 pH로 변하는 동안, $H-Y-H^{2-}$ 나 $H-Y^{3-}$ 음이온종은 일단 $TiOH_2^+$ 표면에 흡착하다가, $TiOH_2^+$ 의 많은 부분이 중성의 $TiOH$ 나 음전하의 TiO^- 로 바뀌면서 이들에 대한 척력이 작용하여 소량이지만 흡착되었던 $H-Y-H^{2-}$ 나 $H-Y^{3-}$ 음이온종이 탈착되었을 것이다. 광조사 전 수용액 TOC 농도의 변화는, Fig. 1-2-16에서와 같이 거의 변하지 않은 것으로 나타나고 있다. 즉, 이는 EDTA 음이온종들이 광조사 전에 TiO_2 표면에 거의 흡착되지 않았음을 의미한다. 또한, $H-Y-H^{2-}$ 나 $H-Y^{3-}$ 음이온종의 -2 및 -3의 강한 음전하가 $\equiv TiOH_2^+$ 에 흡착하기보다는 상대적으로 전하밀도가 더 큰 수용액의 H^+ 양이온이나 Na^+ 양이온에 더 착화되는 특성도 작용하였을 것으로 추정된다. 물론 $H-Y-H^{2-}$ 나 $H-Y^{3-}$ 의 일부는 $\equiv TiOH_2^+$ 표면에 흡착될 것이며, 그 양은 Table 5에서와 같이 약 0.3 ppm에 불과하였다.

한편, 광조사 후부터 30분까지는, Fig. 1-2-16에서와 같이, 수용액 pH가 5.99에서 6.97로 증가하여 수중 TiO_2 등전점 pH 범위를 크게 벗어나지 않았기 때문에, 이 경우에도 광조사 전의 경우와 같이 $TiOH_2^+$ 와 $TiOH$ 및 TiO^- 가 공존한다는 것을 고려하여야 할 것이다. 이 기간 중 $H-Y-H^{2-}$ 이온농도의 $H-Y^{3-}$ 이온농도에 대한 비율이 1.48에서 0.15로 크게 감소하였다. 즉, $H-Y-H^{2-}$ 의 상대적 존재비율

은 60 %에서 13 %로 더욱 감소한 반면, $H-Y^{3-}$ 의 상대적 존재비율은 40 %에서 87 %로 크게 증가하였다. 따라서, 수용액 내에 공존하는 $TiOH_2^+$ 와 $TiOH$ 및 TiO^- 중 $TiOH_2^+$ 에 대해 $H-Y-H^{2-}$ 보다 음전하가 더 큰 $H-Y^{3-}$ 음이온종의 흡착이 상대적으로 증가하게 되며, Fig. 1-2-16에서와 같이, TOC 농도가 크게 감소하는 것으로 나타났을 것이다.

EDTA 수용액 계에서 광조사 30분 이후부터는, Fig. 1-2-1629에서와 같이, 수용액 pH가 6.97에서 7.92로 증가하여 수중 TiO_2 등전점 pH 범위를 어느 정도 벗어났으나, TiO_2 의 주 화학종인 TiO^- 이외에도 $TiOH_2^+$ 는 소량으로 존재할 것이다. 한편, $H-Y-H^{2-}$ 이온농도의 $H-Y^{3-}$ 이온농도에 대한 비율이 0.15에서 0.02로 크게 감소하였다. 즉, $H-Y-H^{2-}$ 의 상대적 존재비율은 13 %에서 2 %로 더욱 감소한 반면, $H-Y^{3-}$ 의 이 대부분 존재한다. 따라서, $TiOH_2^+$ 에 대한 $H-Y^{3-}$ 음이온종의 흡착이 지속될 것이며, Fig. 1-2-16에서와 같이, TOC 농도가 흡착 후 광촉매 분해에 의해 감소한 것으로 추정된다. 특기할만한 것은, EDTA 수용액 계에서 전 반응기간에 걸쳐 TOC의 감소추세가, Fig. 1-2-16에서 TOC-ppm 변화곡선과 중첩되어 분별이 힘들 정도로, $H-Y^{3-}$ 의 감소추세와 아주 유사하게 나타났다는 점이다.

결론적으로, EDTA계의 TiO_2 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해는, 광조사 후 $H-Y^{3-}$ 음이온의 $TiOH_2^+$ 에 대한 인력에 주로 의존하여, Fig. 1-2-16에서와 같이 TOC의 감소추세가 $H-Y^{3-}$ 이온농도의 감소추세와 유사하게 나타났으며 특기할 만한 점이라 할 수 있다.

한편, EDTA계에서 광조사 후 수용액 TIC 농도의 변화 폭이, Fig. 1-2-13에서와 같이, 다소 증가한 것은 염기성으로 유지되기 시작하였기 때문에, ethylamine 계의 경우와 같이, 반응 (1-2-7)이 역방향으로 진행된 데에 기인한다고 볼 수 있다.

3. 광촉매 반응속도 상수의 질소원자 전하크기 의존성

TiO_2 입자표면의 titanol이, 반응 (1-2-1)과 같이, 수용액 pH에 따라 산성영역에서 $TiOH_2^+$ 로, 중성영역에서 $TiOH$ 로, 염기성 영역에서 TiO^- 로 바뀐다는 점은 [10] 수중 유기화합물의 TiO_2 계 광촉매 반응에서 중요하다. 왜냐하면, 광촉매 반응이 TiO_2 입자표면에 유기화합물이 흡착되면서 시작되며, 그 흡착률은 수용액 pH에 따른 수용액 상 TiO_2 화학종의 전하와 유기화합물의 수용액 상 이온종의 전하 및 중성분자의 원자전하에 영향을 받는다. 일반적으로, 광촉매 반응속도는 식 (1-3-1)과 같은 Langmuir-Hinshelwood 모델과 유사한 형태로 표현된다고 알려져 있다[31].

본 항에서는, 각 질소-함유 유기화합물들의 반응시간에 따른 TiO_2 계 광촉매 분해반응에서 TC의 감소특성이 수용액 상 이온종이나 원자전하와 어떠한 관계를 보여주는가를 해석하기 위하여 다음과 같이 가정하였다 : 광조사 후 180분 동안 변화된 수용액의 TC 농도는 시간에 따라 선형적으로 비례한다. 즉, 반응차수가 1차이다.

광촉매 반응특성에 관련되는 계산 값들은 Table 1-3-1과 같이 정리되었다. 여기에서, k 는 수용액 TC 농도의 초기 값을 최종 값으로 빼어 이를 반응시간 180분으로 나눈 값이며, K 는 각 질소-함유 유기화합물 분자 내의 질소원자가 지닌 최대전하 값이다. 최대의 원자전하 값은 질소-함유 유기화합물에 따라 산소원자에서도 나타나고 질소원자에서도 나타나기 때문에 각 질소-함유 유기화합물이 공통적으로 지니고 있는 질소원자에 대한 최대전하 값으로 하였다. ΔTC_{obs} 는 60분의 흡착시간 후의 TC 농도에서 각 질소-함유 유기화합물이 광조사 후 180분 동안 반응한 후 측정된 TC 농도를 뺀 값이다. 한편, ΔTC_{calc} 는 Langmuir-Hinshelwood 모델식 (1-3-1)의 초기농도 값 C_1 을 각 질소-함유 유기화합물의 60분 흡착 후의 TC 값으로 대체한 값이며, 각 반응계의 최대 질소원자 전하로 대체한 모델식의 결합상수 K 및 속도상수 측정 값 k 를 대입하여 구한 C_1 값을 의미한다.

Table 1-3-1 The values of the TC concentrations decreased during 180 minute irradiation in aqueous TiO_2 photocatalytic decomposition of several nitrogen-containing organic compounds, including the TC decreasing rates, the decreased TC concentrations calculated and the maximum nitrogen atomic charges

Parameter Compound	k (ppm/min)	K (arbitrary)	ΔTC_{obs} (ppm)	ΔTC_{calc} (ppm)
<i>pyridine</i>	0.175	-0.127	31.55	39.27
<i>phenylhydrazine</i>	0.129	-0.223	23.25	28.19
<i>EDTA</i>	0.087	-0.268	15.64	17.27
<i>ethylamine</i>	0.076	-0.305	13.59	14.73
<i>urea</i>	0.008	-0.469	1.47	1.55

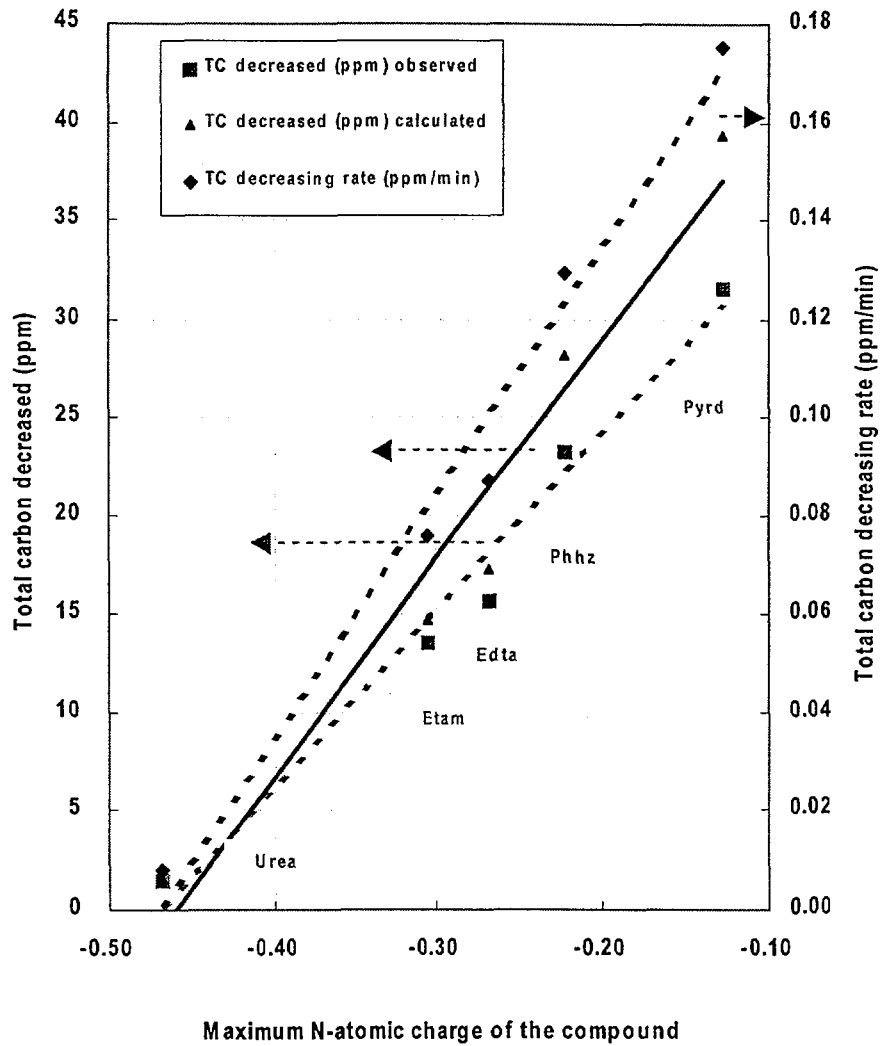


Fig. 1-3-1 Dependence of the TC concentration decreased and the TC decreasing rate of TiO₂ photocatalytic decomposition of several aqueous nitrogen-containing organic compounds on each maximum nitrogen atomic charge, including the decreased TC concentration calculated

$$r_1 = -\frac{dC_1}{dt} = \frac{k KC_1}{1 + KC_1} \quad (1-3-1)$$

각 질소-함유 유기화합물의 질소원자 최대전하 값에 대해 1차 반응속도 상수, k 를 도시하면 Fig. 1-3-1과 같이 나타난다. 여기에서, Fig. 30에서의 TC decreased (ppm) calculated는 Table 1-3-1에서의 ΔTC_{calc} 를 달리 표현한 동일한 값이다.

Fig. 1-3-1에서 보면, 각 질소-함유 유기화합물의 질소원자 최대전하 값 K 에 대한 1차 반응속도 값, k (TC decreasing rate (ppm/min)) 및 측정된 TC 감소량 값 ΔTC_{obs} (TC decreased (ppm) observed)의 관계는 선형으로 비례하는 것으로 나타났다. 아울러, Fig. 1-3-1에서, 질소원자 최대전하 값 K 와 ΔTC_{calc} 과의 대한 관계도 선형적임을 나타냈다. 이는, 서로 다른 화학구조와 질소원자 전하를 지닌 질소-함유 유기화합물들의 수용액 중 TiO_2 광촉매 분해반응 특성이 각 분자 내 질소원자 최대전하에 선형적으로 비례함을 보여주는 한편, 질소-함유 유기화합물의 종류를 달리하고 각 탄소함유량을 40 ppm으로 일정하게 하여 주입하였을 때, Langmuir- Hinshelwood 모델식에서 상수로 사용되는 결합상수 K 를 변수로 바꿔 광촉매 반응특성을 해석할 수 있다는 것을 의미하고 있다.

결론적으로, pyridine, phenylhydrazine, EDTA, ethylamine, urea 같은, 상이한 화학구조 특성을 지닌 질소-함유 유기화합물의 수중 TiO_2 계 광촉매 분해반응 특성이 각 분자 내의 최대 질소원자 전하에 대한 의존성으로 해석될 수 있으며, 그 관계는 Langmuir-Hinshelwood 모델과 유사한 형태로 정리될 수 있다는 것을 알 수 있다.

광촉매 분해반응에 관련되는 변수들은 너무 다양하기 때문에, 이를 몇 가지 인자만으로 단순히 해석한다는 것은 어느 정도 한계가 있지만, 본 실험방법과 결론은 다양한 질소-함유 유기화합물들의 광촉매 반응특성을 화학구조적 측면에서 규명하기 위한 유용한 접근방법 및 해석수단으로 활용될 것으로 기대된다.

제 2 절 EDTA-금속착화합물의 TiO₂ 광촉매 분해특성

본 절에서는, EDTA 및 금속(Cu(II) 및 Fe(III)) 착화합물 계에 대한 TiO₂ 광촉매 분해반응 실험을 수행하고 수용액 pH와 산소 및 농도 등이 광촉매 분해에 미치는 특성을 해석하여 보다 나은 분해조건을 도출한 내용을 정리하였다.

1. EDTA-금속착화합물의 광촉매 분해반응 실험방법

가. 광촉매 반응 실험장치

본 연구의 실험은 Fig. 2-1-1과 같은 순환 회분식 (recirculating batch type) 실험장치에서 수행되었으며, 석영으로 만든 이중 원통형태의 광-반응기 (photo-reactor)는 길이 36 cm, 내경 1.7 cm, 외경 2.3 cm로서 내부에 광원을 장착할 수 있도록 제작하였다. 광원은 상용의 "black-light" fluorescent bulb (nUV, GE F15TB, 18")를 사용하였고, 광-파장 영역은 320~400 nm이며, 최대파장은 350 nm이다. 그리고 광-반응기를 일정한 온도로 유지하기 위해 광-반응기 외부에 이중 항온공간을 만들고 항온기로부터 항온수를 흐르게 제작하였다.

반응수조는 반응중 수용액의 조건(air or N₂ purging)을 조성하고, pH 및 온도, 반응물 흡입과 토출, 그리고 자동 시료추출기로 시료를 추출할 수 있고 순환 할 수 있게 1ℓ 용기에 7구로 제작하였다.

이외에 반응물을 일정속도로 순환시킬 수 있는 원심펌프, 광-반응기를 일정한 온도로 유지하기 위한 항온조, 반응수조내 반응물을 혼합하기 위한 magnetic stirrer, 그리고 일정시간 간격으로 시료를 채취할 수 있는 카스계기상사에서 제작한 자동시료추출기 및 시료 순환펌프등으로 구성되어있는 광-반응 실험 장치를 제작, 사용하였다. 그리고 광반응 중 반응물내 용존산소의 영향실험에서 air-closed 실험의 경우 용존산소의 감소정도를 측정하기 위해 펌프 토출구에 용존산소 측정조를 제작, 장착하여 사용하였다.

나. 실험 재료 및 시약

촉매로 사용된 Degussa P-25 TiO₂는 anatase (80 %)와 rutile (20 %)의 혼합구조로서, 기본입자의 평균크기는 30 nm, 비 표면적은 50±15 m²/g, 수중 응결체의 크기는 약 300 nm로서 전처리 없이 사용하였다.

착물의 제조에 사용된 시약은 Cu(NO₃)₃ · H₂O (Aldrich), Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (Aldrich)와 Na₂EDTA (Aldrich)를, pH 조절제로는 유기물의 광-산화반응에서

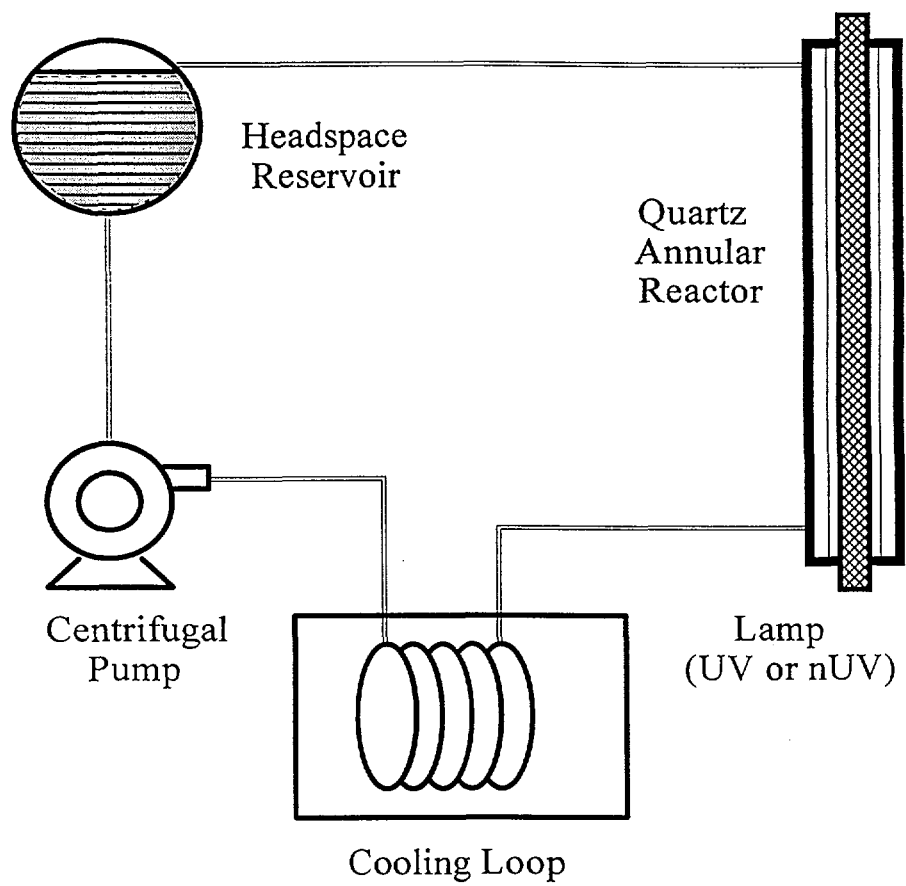


Fig. 2-1-1 Schematic diagram of a photo-catalysis reactor assembly

영향이 매우 적은 것으로 알려진[30, 26, 27, 32, 33] NaOH와 HNO₃ (0.1N, Junsei Chemical)를 사용하였다.

다. 실험 조건 및 분석

모든 실험에서 반응물(Free-EDTA, Cu(II)-EDTA와 Fe(III)-EDTA)의 농도를 1.79 mM로 일정하게 하였으며, 항온기를 사용하여 20 °C로 일정하게 유지하면서 순환펌프를 이용해 반응물을 1400 ml/min의 유속으로 순환시켰고, 광조사 전 시간 동안에 암실에서 촉매와 반응물을 흡착시킨 후 UV를 조사하여 광반응을 시작하였다.

각 관찰항목에 따른 실험조건은 TiO₂ 유무에 따른 EDTA 광촉매 산화 실험에서는 Free-EDTA 계를 대상으로 반응물 수조내에 대기 중의 공기를 purging 시키면서 TiO₂ 투입시는 2.0 g/l의 조건에서, 최적 촉매량 결정 실험에서는 air-purging 분위기에서 TiO₂를 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 및 4.0 g/l의 조건에서 실험하였고, 광촉매 반응에 대한 초기 pH의 영향 실험은 air-purging 분위기, TiO₂ 2.0 g/l의 조건에서 실험하였으며, 산소에 대한 영향을 관찰하기 위하여 TiO₂ 2.0 g/l를 사용하여, 수용액 환경을 3가지로 나누어 실험하였다 : i) air-purging : 대기중의 공기를 purging, ii) air-closed : 반응기를 대기중의 공기와 차단, iii) nitrogen-purging : 공기 대신 질소 purging하는 경우.

수용액의 pH와 DO (용존산소)는 일정시간 간격으로 pH & DO-meter (Orion, Model 1260)를 사용하여 측정하였다. 그리고 촉매량에 따른 탁도는 Fe(III)-EDTA계에서 TiO₂량 변화에 따라 HF Scientific Turbidimeter DRT 100B를 이용하여 측정하였다,

채취된 모든 현탁용액 시료는 0.22 µm의 MSI Filter Membrane (Teflon)을 사용하여 여과하였다. 시료 여과 후에 IR의 원리를 이용해 TC (Total Carbon)과 IC (Inorganic Carbon)를 분석후 TOC (TC에서 IC를 뺀 값)를 결정하여 용액중 TOC를 측정하는 Shimadzu사의 TOC (Total Organic Carbon) 5000A를 사용하여 시료의 총유기탄소량을, 용액중 철과 구리농도는 원자흡광분석법을 이용하여 금속의 농도를 결정하는 Perkin-Elmer 403 AA으로 분석하였고, EDTA 농도는 용리액은 50 mM HNO₃ (0.5 ml/min)를, detector은 UV Detector (330nm)를, reagent는 1 l의 수용액에 1g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O와 1.4% HClO₄를 사용하였고, column은 4x250 mm, AG-7과 AS-7 column이 달린 Dionex Ion Chromatography (AI-450)로 분석하였다.

2. EDTA-금속착화합물의 광촉매 분해반응 실험결과 및 고찰

가. TiO_2 에 의한 EDTA 광촉매 산화

EDTA의 광산화 반응에서 TiO_2 유무에 따른 영향을 평가하기 위하여 광조사 시 TiO_2 유무에 따른 1.79 mM Free-EDTA계에서 실험을 수행하여 TOC와 EDTA의 농도 변화 결과를 Fig. 2-2-1과 2-2-2에 각각 나타내었다. Fig. 2-2-1에 나타낸 광조사 시간에 따른 TOC 변화에서 알수 있듯이, 광조사 1 시간동안에 TiO_2 가 없는 계에서는 약 1 %정도 미만의 TOC가 분해되었으며, TiO_2 가 있는 계에서는 약 20 %정도의 TOC 분해가 나타났다.

그리고 Fig. 2-2-2에 나타낸 EDTA 분해에서도 TOC 분해와 유사하게 광조사 2 시간동안에 TiO_2 가 없는 계에서는 약 11 %정도의 EDTA가 분해되었으며, TiO_2 가 있는 계에서는 광조사 80 분정도에서 100 %의 분해가 일어났다, 이상의 결과로부터 EDTA의 UV, 광분해에서는 TiO_2 의 참여가 EDTA의 광분해에 크게 기여함을 알 수 있었다.

나. TiO_2 부하량이 미치는 영향

본 연구에서는 상용의 Degussa P-25를 사용할 경우 0.5~4.0 g/l의 TiO_2 농도범위에서 1 시간 흡착 및 3 시간 광조사 후에 TiO_2 부하량이 1.79 mM의 Free-EDTA, Cu(II)-EDTA 및 Fe(III)-EDTA의 광촉매 분해에 미치는 영향을 실험하여 그 결과를 Fig. 2-2-3, 2-2-4과 2-2-5에 각각 나타냈다. 금속의 종류 및 첨가여부에 관계없이 2.0 g/l의 TiO_2 를 사용할 경우, 수용액 내의 EDTA 농도, 금속(Cu, Fe) 농도 및 TOC가 최대로 감소하였으며, 2.0 g/l보다 더 적거나 많을 경우에는 감소하였다. 그리고 이때의 탁도의 영향을 관찰하기 위해 Table 2-2-1에 Fe(III)-EDTA계의 TiO_2 첨가량에 따른 탁도를 나타내었다.

탁도는 첨가량이 증가할수록 증가하였고, 2.0 g/l일 때 7250 NTU를 나타냈다. 이는 촉매량이 필요이상으로 많으면 수용액의 탁도가 증가해서 TiO_2 의 UV 흡수율 즉 광-효율이 감소하여 광촉매 반응효율이 감소하게 되고, 촉매량이 필요 이하로 적을 경우에는 탁도는 감소하여 TiO_2 에 대한 광-효율이 증가하지만 반응점이 적어지기 때문에 광촉매 반응효율이 감소하는 것으로 판단되었고, 1.79 mM Free, Cu(II) 및 Fe(III)-EDTA계의 광촉매 반응에서 최적 촉매량을 2.0 g/l로 결정하였다. 이러한 연구결과는 촉매 입자 크기와 광촉매 반응 효율관계에 있어서 촉매 표면적이 클수록 광-반응효율은 증대된다는 연구결과와 연관하여 고찰할 때 동일 촉매량에 따른 동일 탁도에서 반응점이 많을수록 광-반응효율은 증

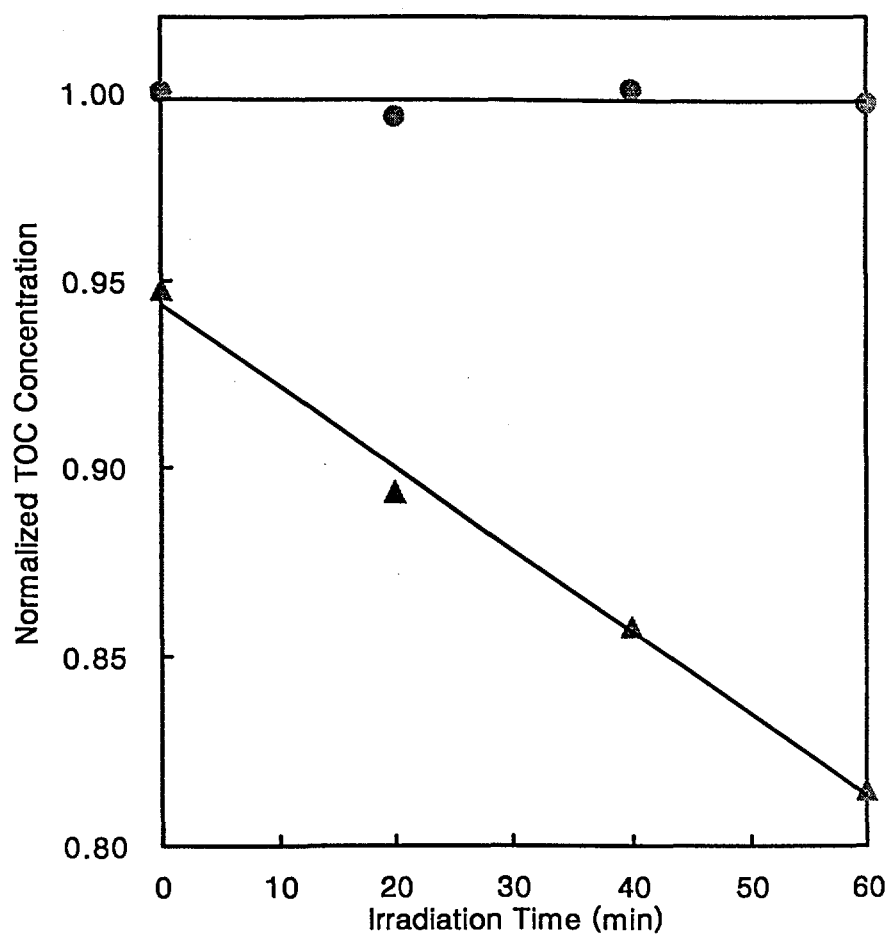


Fig. 2-2-1 The change of normalized TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA as a function of TiO₂ (● : No TiO₂, ▲ : TiO₂)

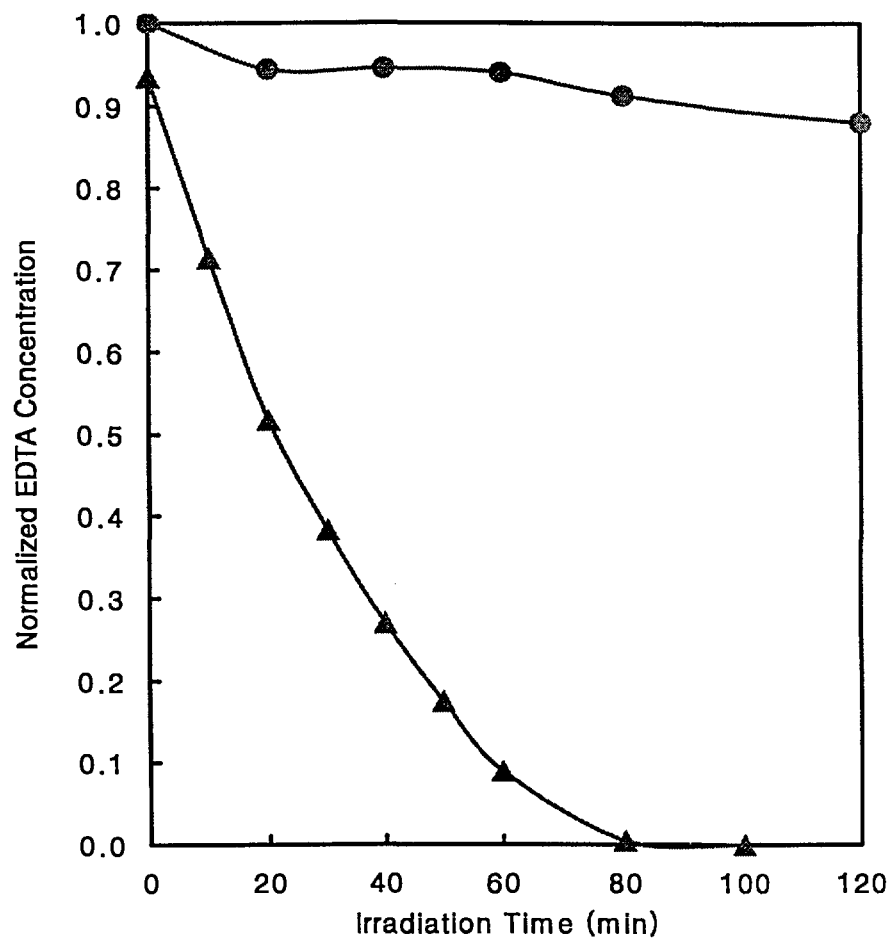


Fig. 2-2-2 The change of normalized EDTA in the solution containing 1.79 mM EDTA as a function of TiO₂ (● : No TiO₂, ▲ : TiO₂)

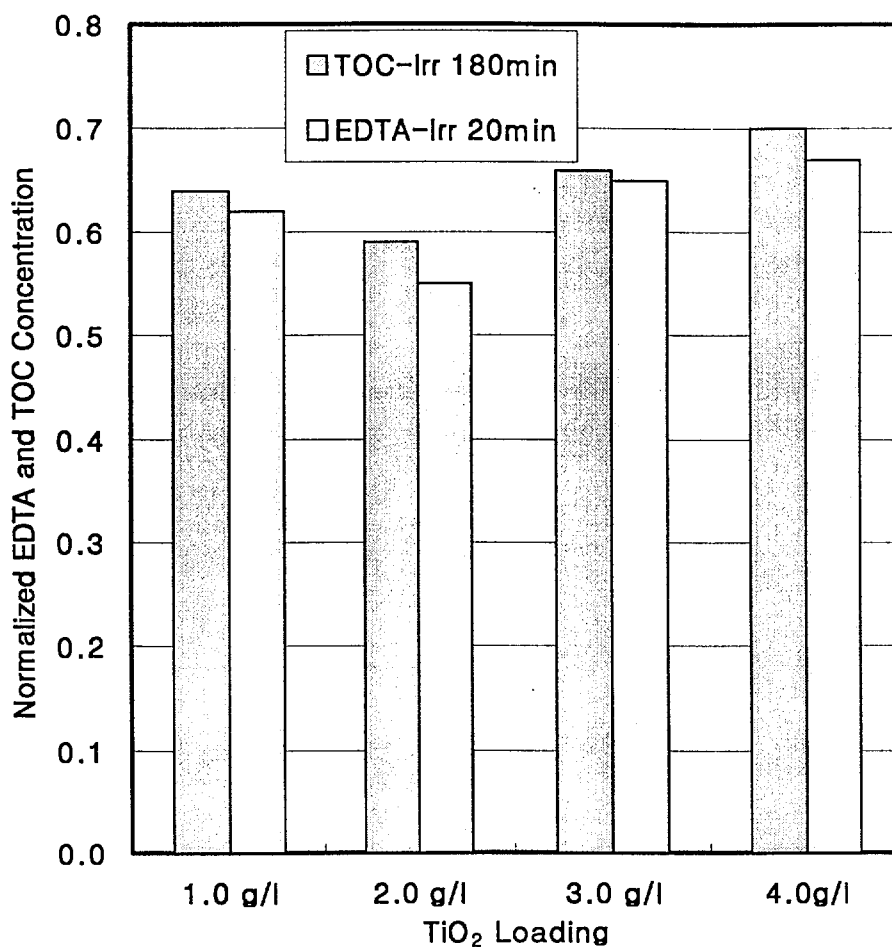


Fig. 2-2-3 The changes of normalized EDTA concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM EDTA according to TiO₂ loading weight after 3-hour irradiation.

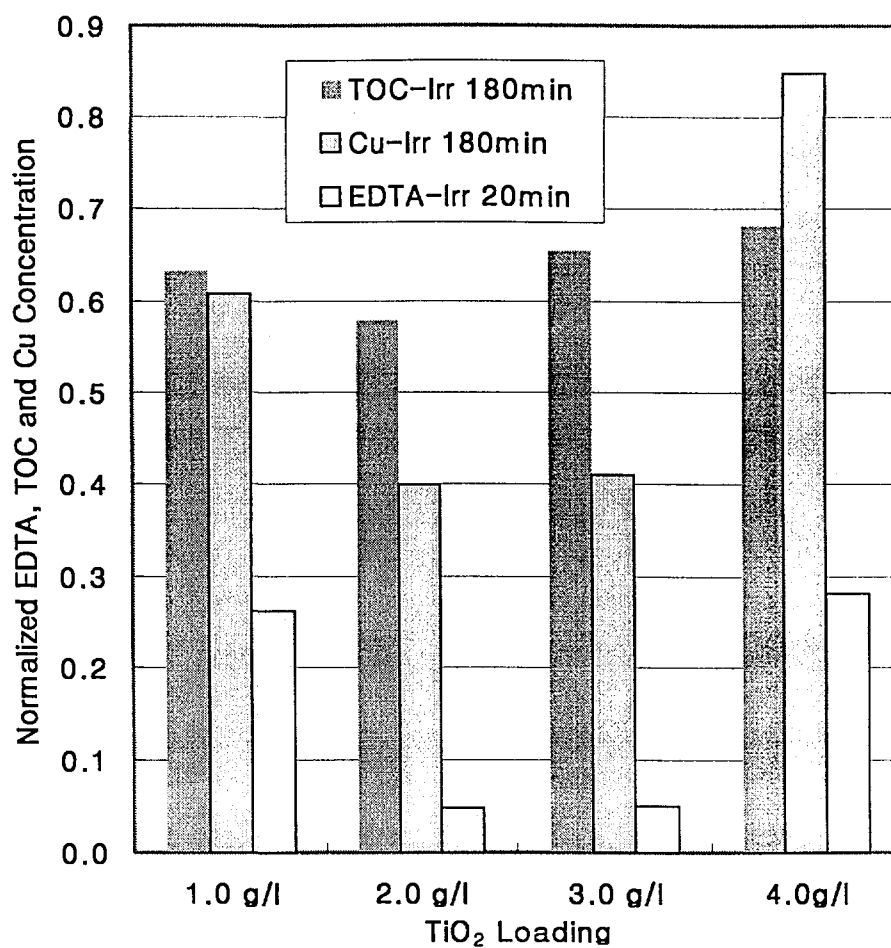


Fig. 2-2-4 The changes of normalized EDTA, Copper concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA according to TiO₂ loading weight after 3-hour irradiation.

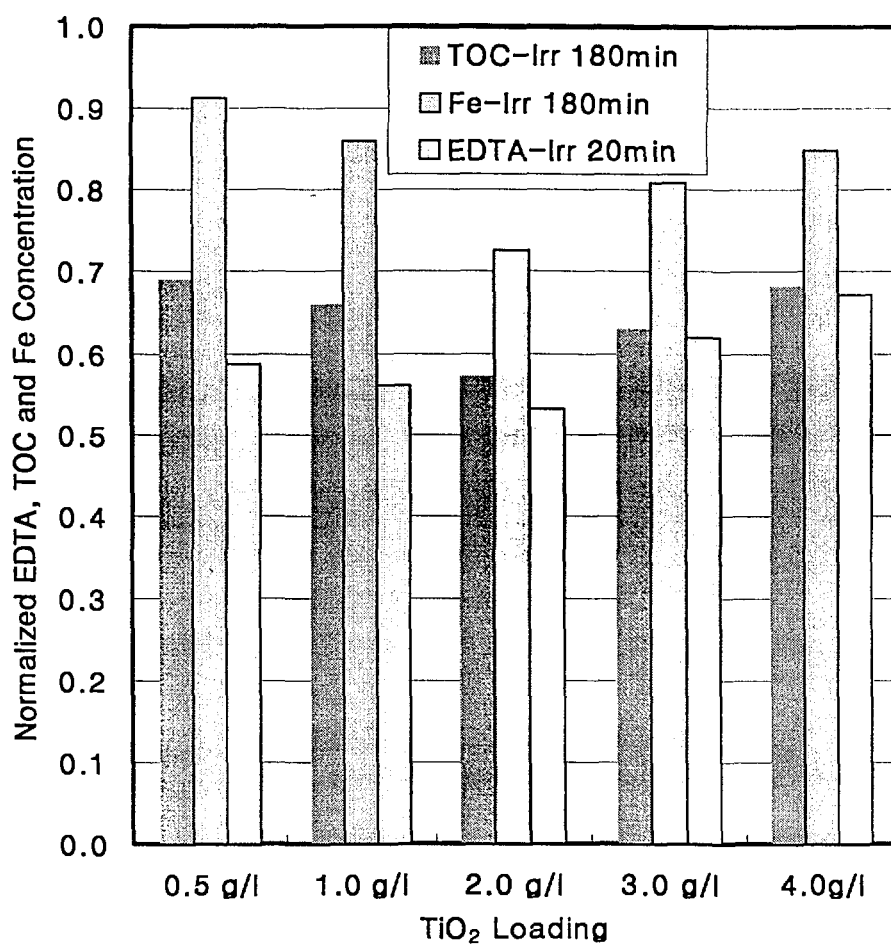


Fig. 2-2-5 The changes of normalized EDTA, Iron concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA according to TiO₂ loading weight after 3-hour irradiation.

Table 2-2-1 The Turbidity of 1.79 mM Fe(III)-EDTA Suspension According to TiO₂ Loading Weight

TiO ₂ loading Weigth g/ℓ	0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Turbidity (NTU)	0.3	2250	4300	7250	12850	14700

대된다는 결론을 얻을 수 있다.

다. 착화된 Cu(II)와 Fe(III) 금속의 EDTA 산화에 대한 영향

일반적으로, 용해된 금속은 유기물의 산화에 영향을 미치며[16, 34], EDTA에 의해 착화된 Cu(II)와 Fe(III)도 EDTA의 산화에 영향을 미칠 것이다. 이를 확인하기 위해, 각 EDTA계에 대한 광촉매 산화속도를 결정하고 Cu(II)와 Fe(III)가 이에 미치는 영향을 평가하였다. Free-EDTA계의 초기 수용액 pH는 Cu(II)-EDTA계에서의 2.89 및 Fe(III)-EDTA 계에서의 2.48과는 달리 pH 5.17로서 유사한 pH 범위를 제공하기 위해 Free-EDTA 수용액에 HNO₃를 첨가하여 pH 2.85로 조절하였으며, 각 실험은 동일한 조건 하에서 수행되었다.

Fig. 2-2-6에는 Cu(II)-EDTA와 Fe(III)-EDTA 및 Free-EDTA계에서의 EDTA 분해속도와 광조사 중 pH 변화를 나타냈다. 광조사 중 수용액 pH는 광조사가 진행되면서 착화된 금속의 종류나 유무에 무관하게 pH = 2.7±0.2로부터 염기화가 되었고, 그 시간에 다른 변화정도는 Cu(II)-EDTA > Free-EDTA > Fe(III)-EDTA 순으로 나타났다. Fe(III)-EDTA계의 pH 및 그 변화의 폭이 Cu(II)-EDTA의 경우보다 상대적으로 낮은 것은 아마도 3 개의 Fe³⁺ 양이온이 음전하의 EDTA 리간드 부위들을 더 강하게 잡아주면서 기존의 H⁺ 이온을 몰아내어 pH가 낮아지는 것으로 판단되었다.

각 반응 계에 대한 EDTA 분해속도의 순서도 pH 변화정도의 순서와 동일하게 나타나 pH 변화가 EDTA 산화반응 진행정도를 의미하는 것을 알 수 있었다. Fe(III)-EDTA계에서 EDTA 분해속도가 Cu(II)-EDTA 보다도 상대적으로 느린 것은 산성영역에서 TiOH₂⁺ 양 전하로 존재하는 TiO₂ 표면에 흡착되는 정도가 적은 것에 기인할 것으로 생각된다.

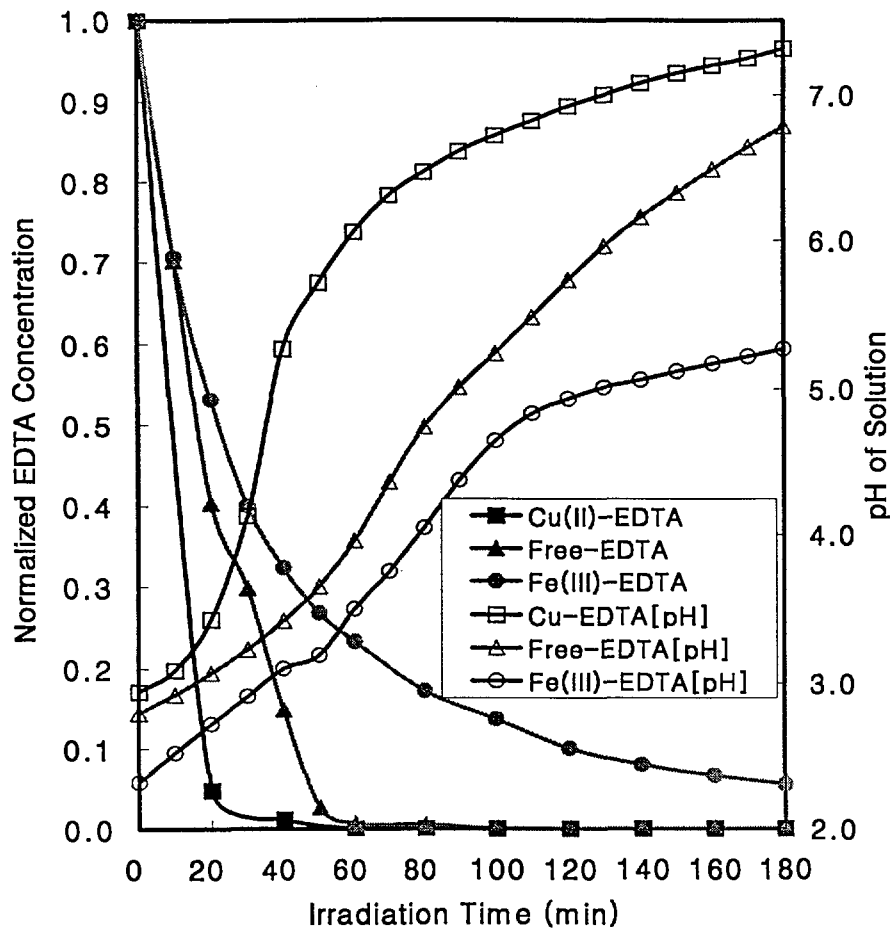


Fig. 2-2-6 The change of EDTA concentration and pH in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO₂ according to complexated metals during photo-catalytic reaction

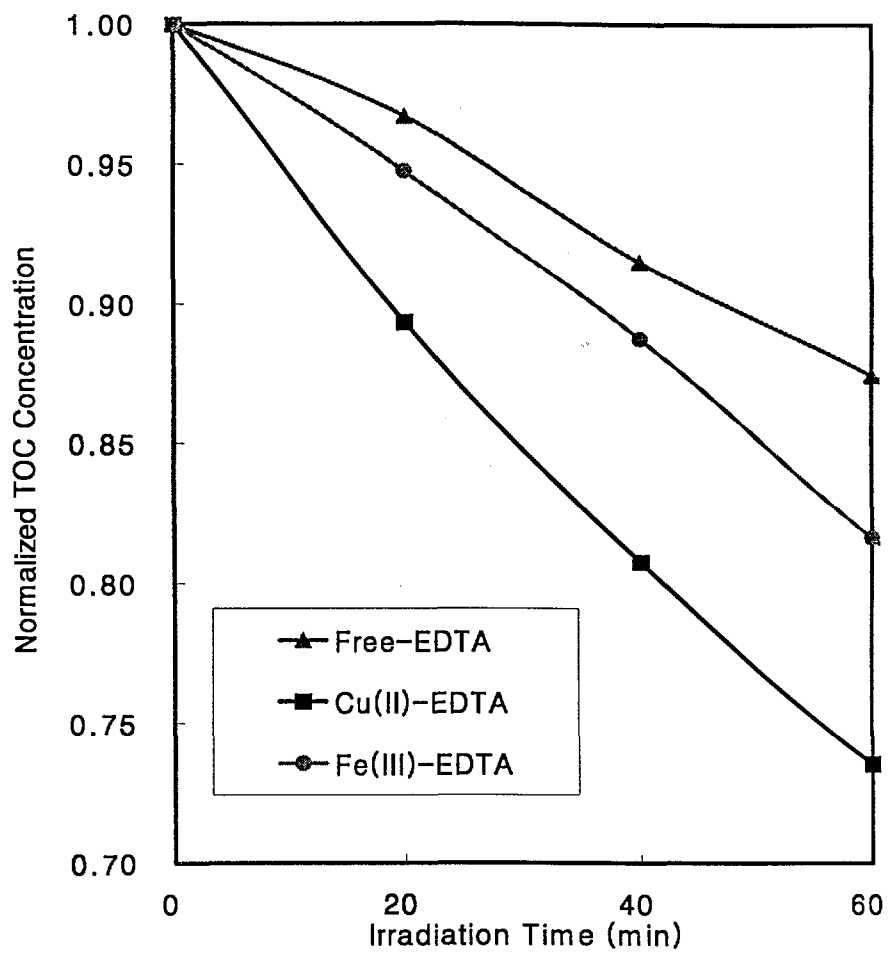


Fig. 2-2-7 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO_2 according to complex metals during photo-catalytic reaction.

Fig. 2-2-7에는 Fig. 2-2-6와 동일한 조건에서의 TOC 제거속도를 나타내었다. 광조사 후 60 분까지의 초기 TOC 제거속도가, EDTA의 분해속도에서와는 달리, 1차-반응속도를 보였으며, $\text{Cu(II)-EDTA} > \text{Fe(III)-EDTA} > \text{Free-EDTA}$ 순으로 나타났다. 이러한 경향은 첨가된 전이금속이 식 (1-3)과 같이 반도체 표면에서 전자를 포획하여, 금속첨가가 없을 경우에 비해 TiO_2 광촉매 산화속도를 증가시킨다는 연구결과[35]와 일치한다. Prairie 등은 여러 가지 금속의 존재 하에서 salicylic acid의 금속 표준환원 전위 차와 분해속도 사이의 상관관계에서 분해속도는 전위 차가 클수록 증가한다고 제시하였는데[34], 이와 유사한 맥락에서 Fe^{3+} 의 전위 차 -0.037 V 보다 더 큰 전위 차 0.34 V 를 지닌 Cu^{2+} 의 경우가 빠른 분해속도를 나타내며 Cu(II)-EDTA 와 Fe(III)-EDTA 계의 EDTA 분해속도는 전위 차가 클수록 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 2-2-6의 EDTA 분해속도와 Fig. 2-2-7의 TOC 제거속도를 비교할 때, Cu(II)-EDTA 의 광촉매 반응의 경우는 EDTA 분해속도나 TOC 제거속도, 즉 그 산화속도가 나머지의 두 경우보다 모두 빠르게 나타났다. 이와는 달리, Fe(III)-EDTA 와 Free-EDTA 의 경우에는, EDTA 분해속도는 후자의 경우가, TOC 제거속도는 전자의 경우가 빠르게 나타났다. 이는 EDTA가 일차적으로 분해되더라도 그 중간생성물들이 아직 유기탄소를 함유하고 있기 때문이며, 비록 Fe(III)-EDTA 계에서 EDTA가 더 느리게 분해되지만 그 중간생성물들이 Fe(III) 의 영향에 의해 상대적으로 빠르게 분해되는 것으로 판단할 수 있었다.

라. EDTA계들의 TiO_2 촉매표면 흡착특성

광촉매의 반응효율에 부정적으로 영향을 미치는 주요인자로는 광여기에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합이 있다. 산화-환원 반응에 사용될 전자와 정공이 재결합하면 광촉매 반응효율에 치명적인 역효과를 초래하기 때문에, 광촉매 표면에서 원하는 반응에 필요한 전하 (전자 또는 정공)를 효과적으로 이용하기 위해서는 전자-정공의 재결합이 반드시 억제되어야 한다. 이를 위해서는, 촉매의 성질을 개선하거나 또는 첨가제를 사용하지 않는 계에 대해 광조사 전에 전자수용체나 전자공여체를 TiO_2 표면에 흡착시켜야 한다.

본 실험에서는 잉여의 전자를 함유한 EDTA가 전자공여체로 되며, 전자수용체는 TiO_2 전도대 에너지준위와 유사한 환원 포텐셜을 지닌 산소를 들 수 있다[36, 37].

광조사 전에 반응물질이 TiO_2 표면에 흡착하는 거동은 TiO_2 표면의 전하에 의해 영향을 받게 되며, 이 표면전하는 수용액 중 TiO_2 의 경우에 pH 3.5~6.8 범위[16, 17]에서 pH_{zpc} (pH at zero point of charge, $\equiv \text{Ti-OH}$)을 갖게 되므로, 그

이하에서는 전하가 양 ($\equiv\text{Ti-OH}_2^+$)으로, 그 이상에서는 음($\equiv\text{Ti-O}^-$)으로 나타나게 된다[22].

본 연구에서 수행되었던 pH조건에서 Free-EDTA, Cu(II)-EDTA 및 Fe(III)-EDTA계의 용액내에 존재하는 화학종은 용액의 pH에 따라 다르며 각 화학종의 분율도 용액의 pH에 따라 결정된다. 20 °C, 1.79 mM EDTA 계에서 MINTEC 프로그램을 이용하여 의해 제시된 EDTA의 화학종 형태를 Fig. 2-2-8, 2-2-9와 2-2-10에 나타내었다.

Free-EDTA, Fe(III)-EDTA 및 Cu(II)-EDTA계의 TiO_2 광촉매 표면에 대한 흡착거동을 살펴보기 위해, 암실 내에서 다양한 pH 조건으로 한 시간동안 흡착 실험을 수행하였으며, 흡착 전·후 pH의 측정결과를 Table 2-2-2에 나타냈다. 광조사 전에 한 시간동안 흡착된 EDTA의 농도와 Table 2-2-2에 나타낸 흡착 전·후의 pH 변화를 Free-EDTA계는 Fig. 2-2-11, Cu(II)-EDTA계는 Fig. 2-2-12, Fe(III)-EDTA계는 Fig. 2-2-13에 각각 나타내었다.

Table 2-2-2와 Fig. 2-2-11, 2-2-12, 2-2-13으로 붙어, 모든 계에서의 흡착 후 pH 값이, 흡착 전 초기 수용액 pH의 기점을 Free-EDTA계에서 6.97, Fe(III)-EDTA계에서 약 6.50 ± 0.2 (4.89~6.82 사이), Cu(II)-EDTA계에서 대략 7.0 ± 0.2 (6.80~9.67 사이)로 할 때, 그 이하에서는 산성을 유지한 채 초기 수용액 pH보다 다소 증가하는 경향을 보였으나, 그 이상에서는 대체로 염기성을 유지한 채 초기 수용액 pH보다 다소 감소하였다. 따라서, 이러한 EDTA계들의 흡착과정에서, 초기 수용액 pH가 일단 산성이나 염기성으로 결정되면, 흡착 후에도 pH 값의 변화가 다소 있더라도 초기의 pH 영역이 유지되므로써, TiO_2 표면이 산성 수용액에서는 양 전하인 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 로, 염기성 수용액에서는 음 전하의 $\equiv\text{TiO}^-$ 로

Table 2-2-2 pH Change of Solution before and after Adsorption

	Initial pH (ΔpH after adsorption for 1hr)						
Free-EDTA	2.85	5.17	6.4	6.97	9.39	10.09	11.15
	(+0.03)	(+0.26)	(+0.05)	(0.00)	(-1.43)	(-0.14)	(-0.13)
Fe(III)-EDTA	2.48	3.04	4.89	6.82	8.6	11.17	11.65
	(+0.06)	(+0.10)	(+0.81)	(-0.11)	(-0.31)	(-0.7)	(-0.54)
Cu(II)-EDTA	2.89	3.50	4.14	6.80	9.67	10.75	11.56
	(+0.05)	(+0.35)	(+0.59)	(+0.14)	(-1.67)	(-1.10)	(-0.26)

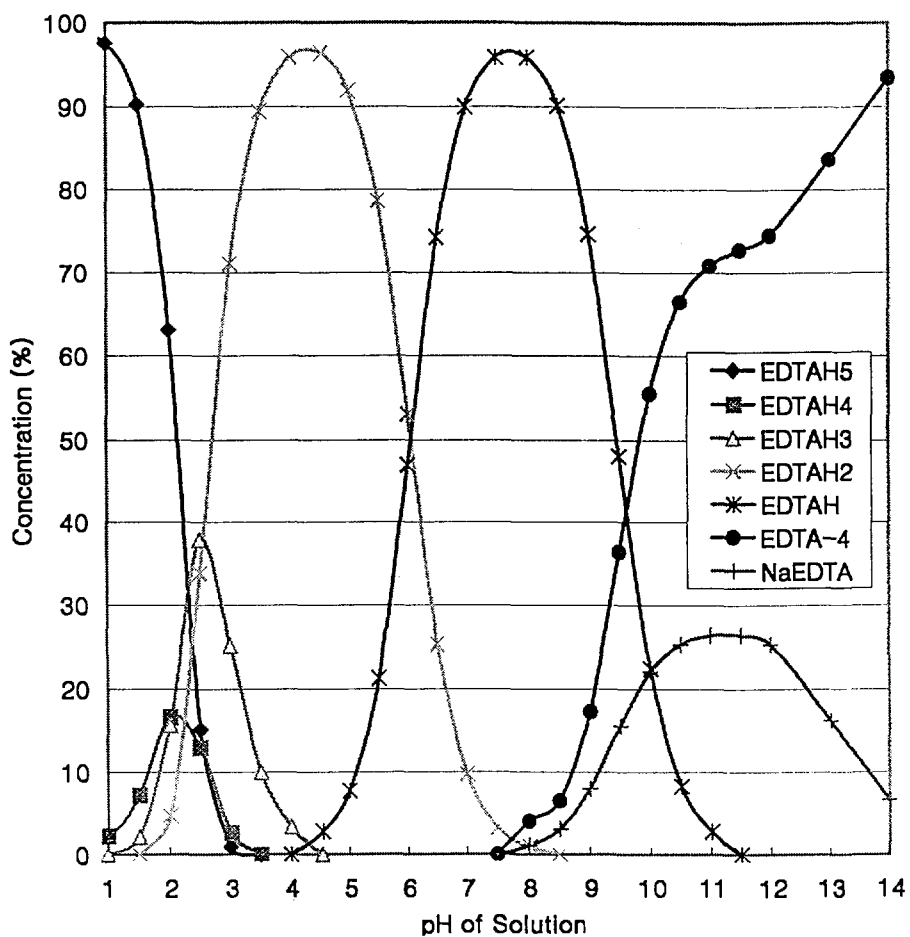


Fig. 2-2-8 The chemical species of dissolved EDTA in a system with $[\text{EDTA } 2\text{Na}] = 1.79 \text{ mM}$. Calculations were done for $20 \text{ }^\circ\text{C}$ with MINTEC, a computer program

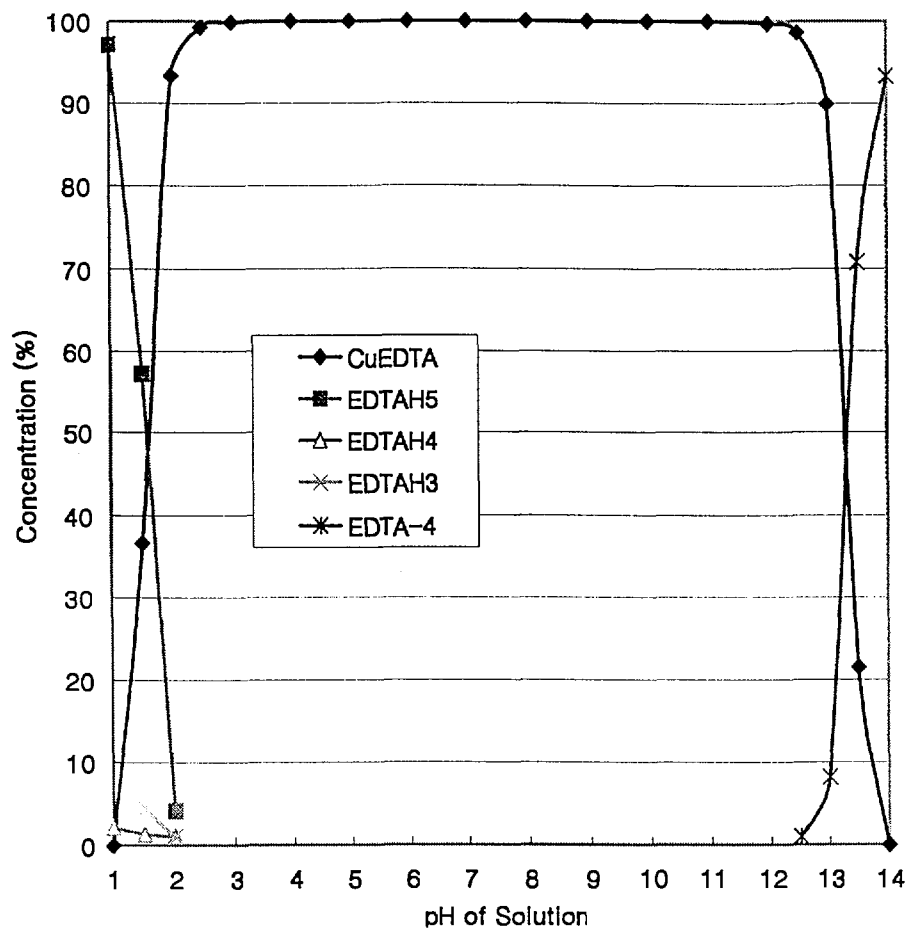


Fig. 2-2-9 The chemical species of dissolved copper and EDTA in a system with $[\text{Cu}^{2+}(\text{dissolved})]=1.79 \text{ mM}$ and $[\text{EDTA}]=1.79 \text{ mM}$. Calculations were done for $20 \text{ }^\circ\text{C}$ with MINTEC, a computer program

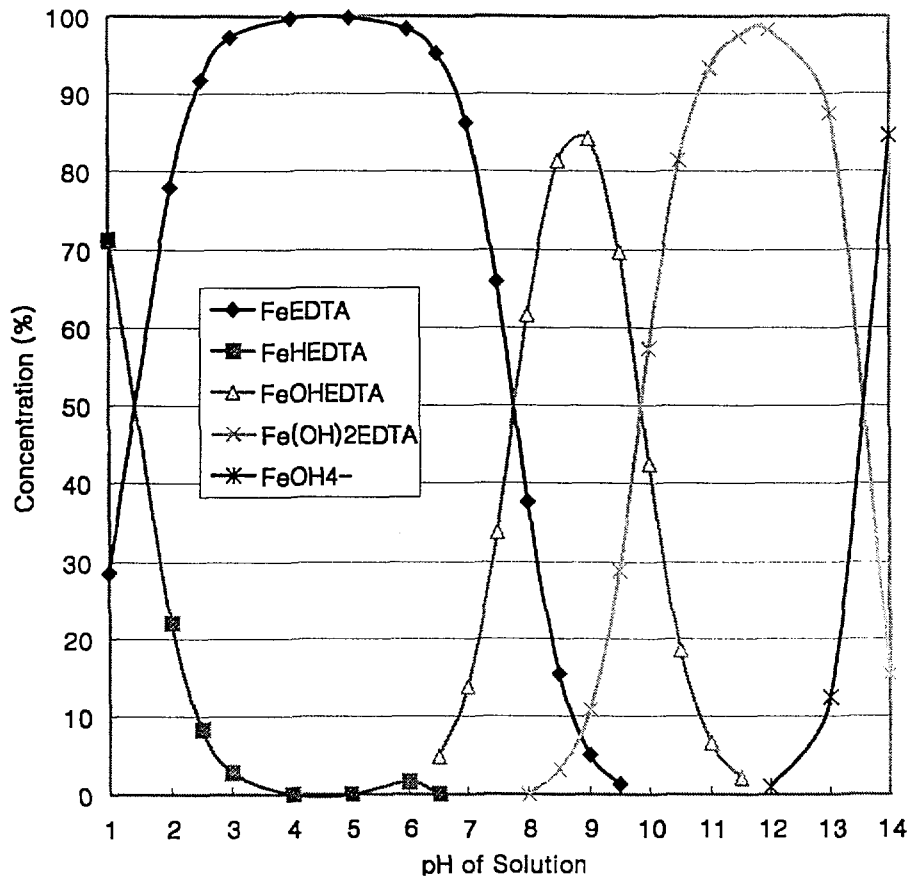


Fig. 2-2-10 The chemical species of dissolved iron and EDTA in a system with $[\text{Fe}^{3+}(\text{dissolved})] = 1.79 \text{ mM}$ and $[\text{EDTA}] = 1.79 \text{ mM}$. Calculations were done for 20°C with MINTEC, a computer program

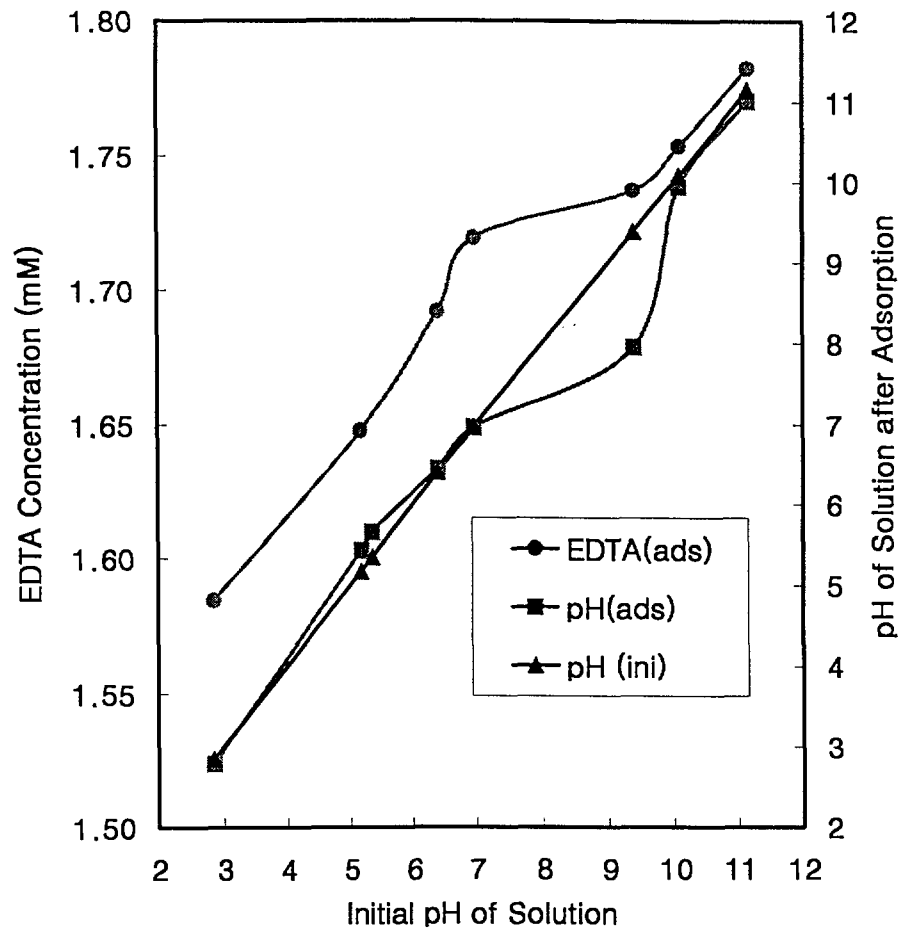


Fig. 2-2-11 The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO_2 and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l TiO_2 , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour

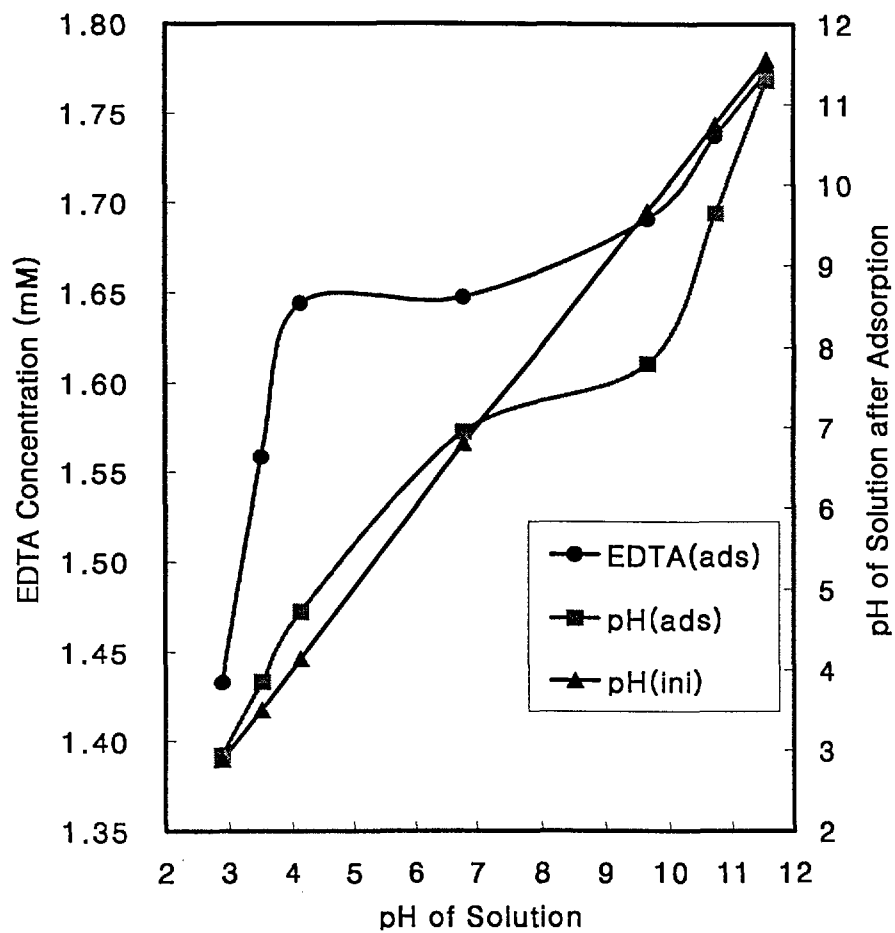


Fig. 2-2-12 The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO_2 and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l TiO_2 , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour

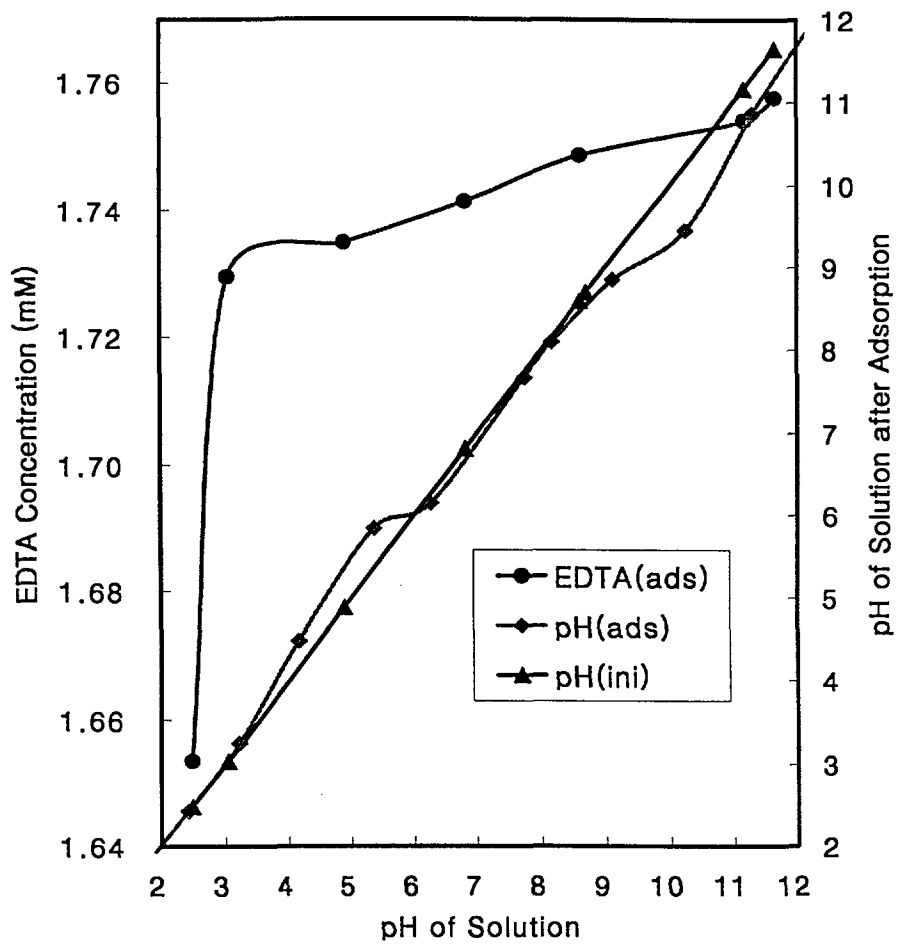


Fig. 2-2-13 The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO_2 and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l TiO_2 , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour

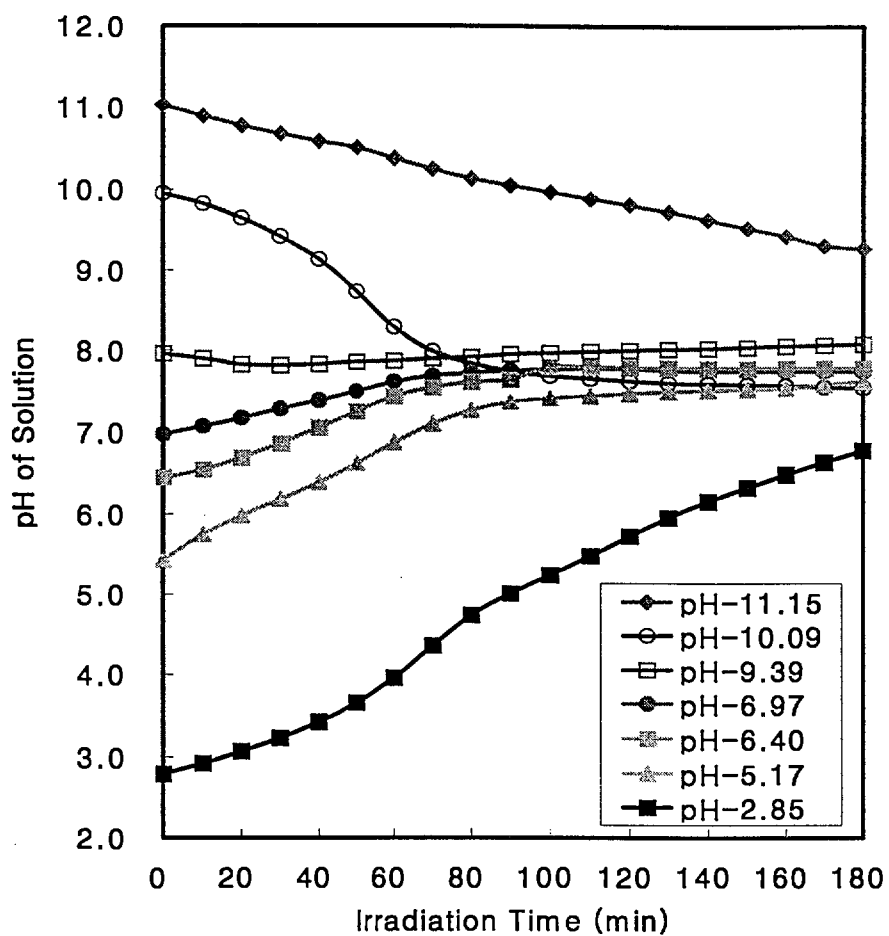


Fig. 2-2-14 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction

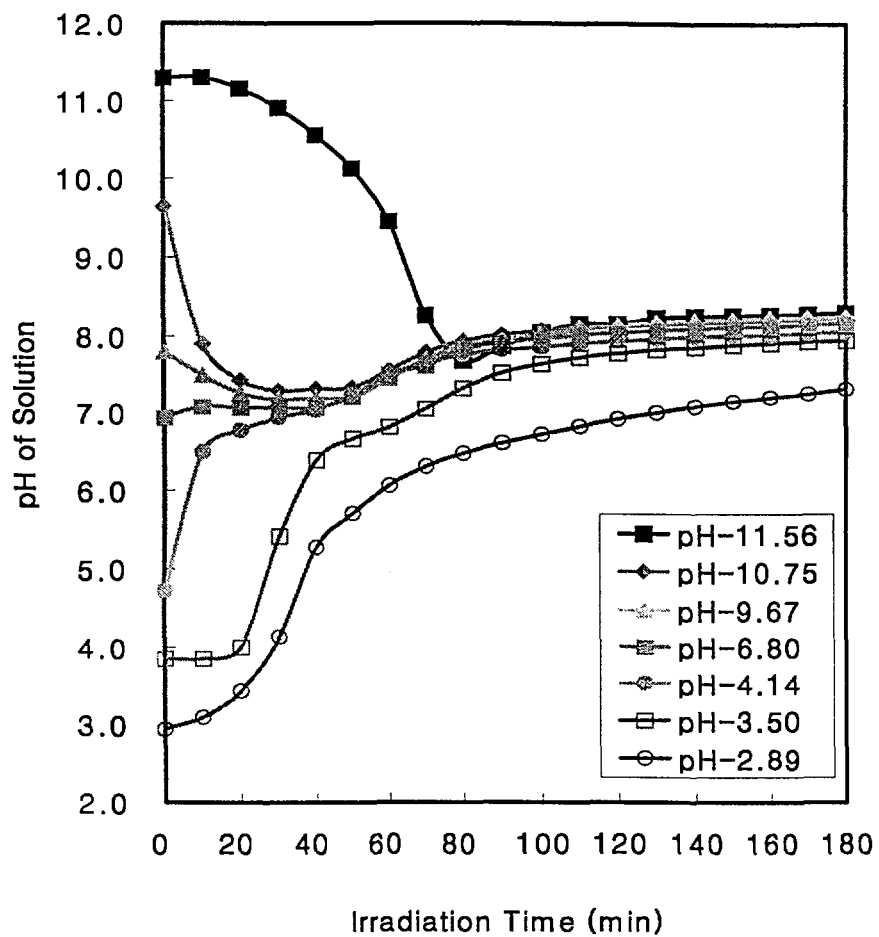


Fig. 2-2-15 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l of TiO₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction

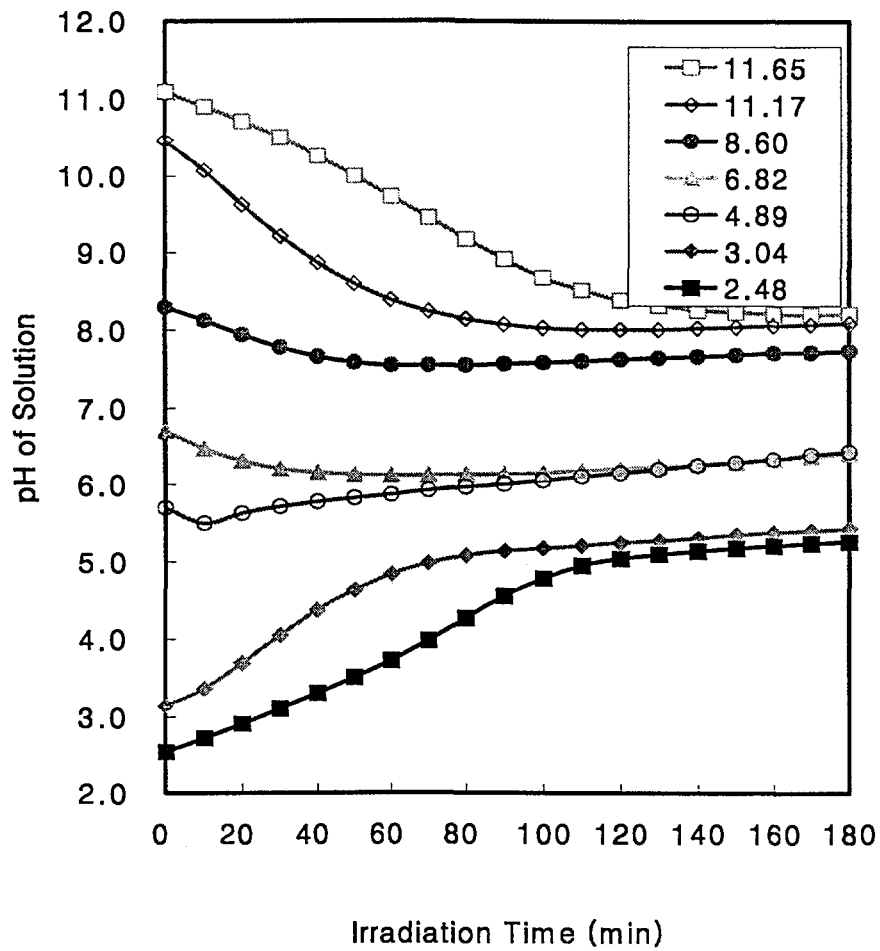


Fig. 2-2-16 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l of TiO₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction

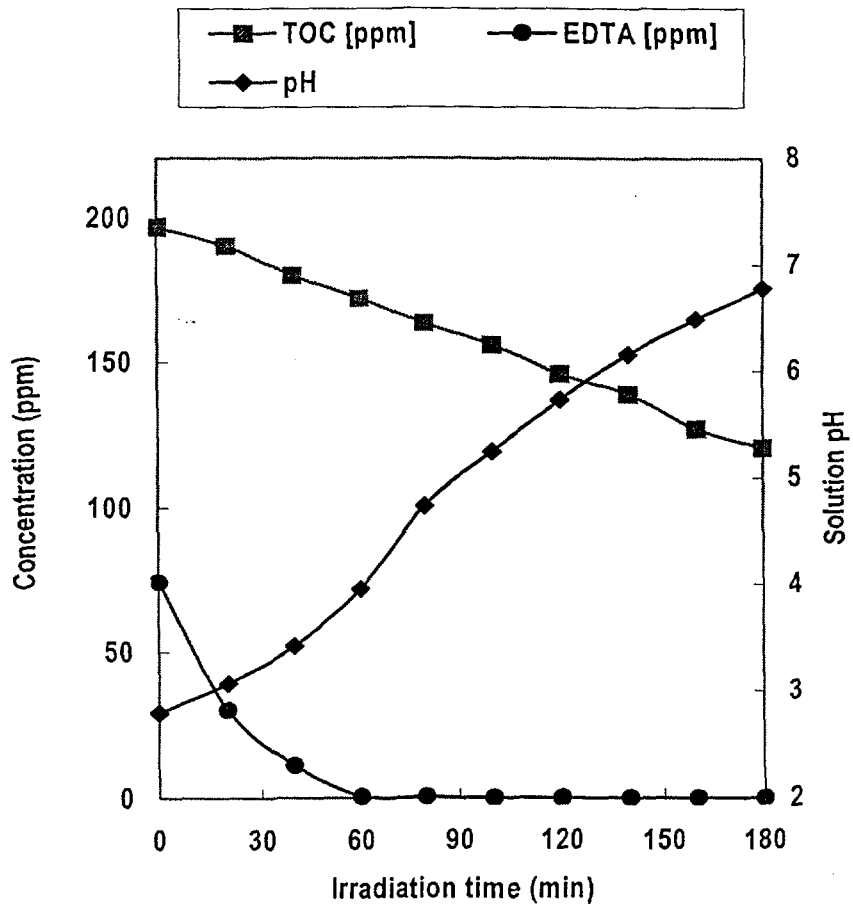


Fig. 2-2-17 Change of total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-only solution

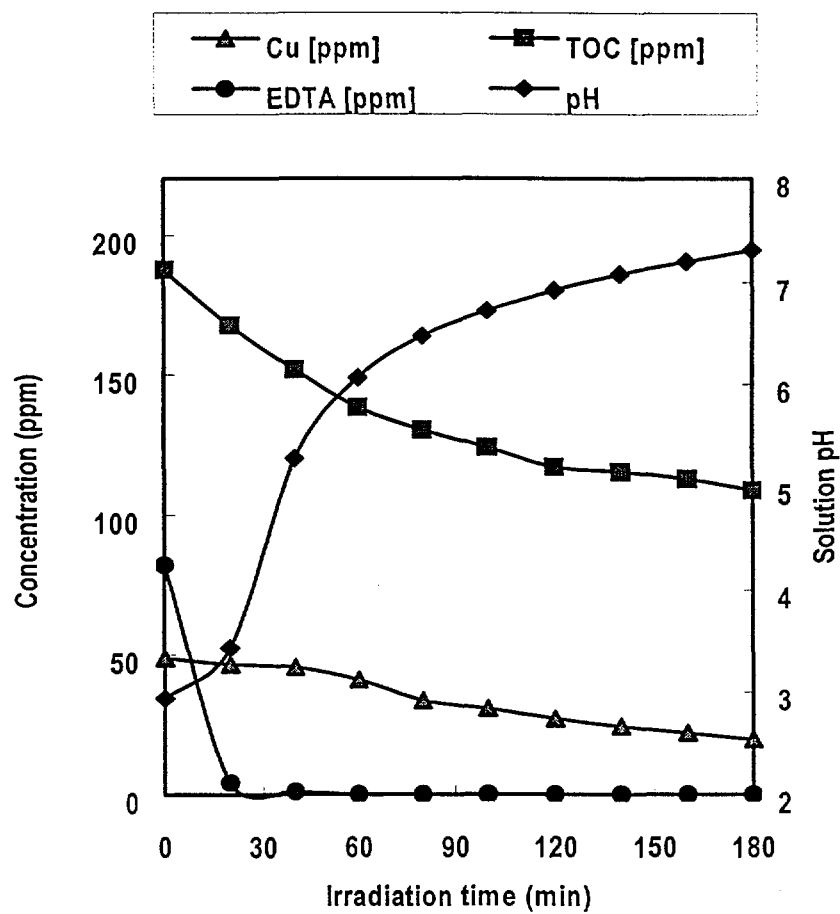


Fig. 2-2-18 Change of Cu concentration, total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-Cu(II) solution

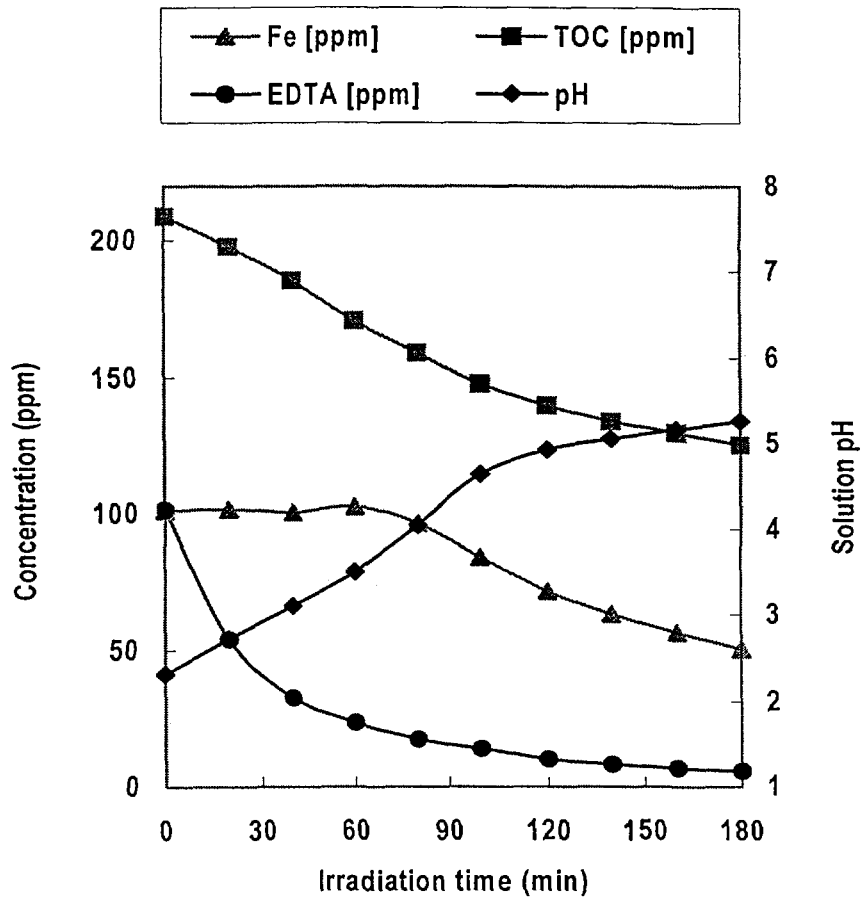


Fig. 2-2-19 Change of Fe concentration, total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-Fe(III) solution

존재함을 알 수 있다.

이러한 현상들을 해석하기 위해, 각 EDTA계들이 수용액 pH의 영역에 따라 어떠한 화학적 형태로 존재하는가를 알아보는 것이 중요하며, 이에 따라 Fig. 2-2-8, 2-2-9, 2-2-10에 MINTEC 프로그램을 이용하여 Free-EDTA, Fe(III)-EDTA와 Cu(II)-EDTA 착물계의 pH에 따른 화학종 분포도를 나타내었다. 그 결과, TiO₂ 표면이 ≡Ti-OH₂⁺ 형태로 존재하는 산성영역에서의 EDTA 흡착량은 수용액 pH에 따른 화학종 분포도에서의 착물이온 전하가 낮을수록, 즉 음전하가 클수록, EDTA의 흡착량이 증가하고, 이와 반대로 ≡TiO⁻ 상태로 존재하는 염기성영역에서는 착물이온 전하가 높을수록, 즉 양 전하가 클수록, EDTA의 흡착량이 증가하였다. 위와 같이, 1.79 mM Free-EDTA, Fe(III)-EDTA 및 Cu(II)-EDTA 착물계의 흡착거동은 해리된 EDTA 착물이온과 TiO₂ 표면의 전하에 따른 정전기적 인력에 의존한다는 것을 알 수 있었다.

마. 초기 수용액 pH에 따른 광촉매 반응에 의한 pH의 변화

초기 수용액 pH의 변화에 따른 광촉매 반응 중 pH의 변화를 Free-EDTA계는 Fig. 2-2-14, Cu(II)-EDTA계는 Fig. 2-2-15, Fe(III)-EDTA계는 Fig. 2-2-16에 각각 나타내었으며, 각 계의 pH, EDTA, TOC 변화를 정리하면 Fig. 2-2-17, 2-2-18, 2-2-19와 같이 나타난다. 초기 수용액이 산성 영역일 경우에는 광조사 시간에 따라 수용액이 염기화가 되었고, 염기성 영역일 경우에는 산성화가 되었으며, 이 염기화와 산성화가 바뀌는 pH는 흡착 전·후 TiO₂의 표면전하가 바뀌는 영역인 Free-EDTA계에서 6.97, Fe(III)-EDTA계에서 약 6.50±0.2 (4.89~6.82 사이), Cu(II)-EDTA계에서 대략 7.0±0.2 (6.80~9.67 사이) 근처와 거의 일치함을 알 수 있다.

수용액 내 유기물 광촉매 산화반응에서의 수용액 pH 변화에 대한 반응기구는 명확하게 밝혀져 있지 않았지만, 이는 광조사 전에 흡착된 H₂O나 OH⁻이온이 광조사로 생성된 h⁺와 반응하여 수산화 라디칼 ([·]OH)이 형성되는 반응 (반응식 2-2-1, 2)[38, 39]이나, 광조사에 의해 생성된 e⁻가 산성 영역에서 H₂O와 반응하여 H₂와 OH⁻을 생성하는 물-환원반응 (반응식 4-3), 또는 h⁺가 염기성 영역에서 H₂O와 반응하여 O₂와 H⁺를 생성하는 물-산화반응 (반응식 4-4)[40]에 기인한다고 판단되었다.





바. 초기 pH가 EDTA계 광촉매 산화반응에 미치는 영향

광촉매반응에서 pH변화에 따른 EDTA의 산화반응에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Free-EDTA의 초기 수용액 pH 2.85~11.15범위에서 광촉매 산화에 의한 TOC의 변화는 Fig. 2-2-20에, EDTA 농도는 Fig. 2-2-21에 나타내었다.

Fig. 2-2-20에 나타낸 TOC 변화에서는 pH 2.85~11.15 범위에서 조사시간에 대해 1차 반응으로 진행되면서 EDTA가 CO₂로 분해하는 것으로 나타났다. 초기 수용액 pH가 2.85일 때 반응 3 시간 경과 후 최대로 약 48 % 정도 감소하였으며, pH가 증가할수록 감소율이 pH 11.15에서의 약 18 %까지 감소하였다.

EDTA 농도변화를 나타낸 Fig. 2-2-21에서는 Fig. 2-2-20의 TOC 변화와 유사하게 초기 수용액 pH 2.85일 때 광조사 60 분 후에 초기 EDTA 농도의 약 100 %가 감소하여 최대의 산화속도를 나타내었고, pH가 증가함에 따라 EDTA의 산화 속도가 느려지는 것을 관찰할 수 있었다.

Cu(II)-EDTA계의 초기 수용액 pH에 따른 EDTA의 광촉매 산화에 의한 TOC 변화는 Fig. 2-2-22 에 나타낸바와 같이 2.89~11.56의 pH 범위에서 조사시간에 대해 1차 반응으로 진행되었다. TOC는 초기 수용액 pH가 2.89일 때 최대로 약 42 % 정도 감소하였으며, 초기 수용액 pH 2.89~3.50 범위에서 약 25 % 정도 감소하는 반면, 초기 수용액의 pH가 클수록 감소율이 줄어들어 pH 11.65에서의 약 12 %까지 감소하였다.

위와 동일한 조건 하에서 변화된 EDTA 농도는 Fig. 2-2-23과 같이 나타났다. 초기 수용액 pH 2.89에서는 광조사 60 분 후에 초기 EDTA 농도의 약 100 %가 감소하였고, Fig. 2-2-22의 TOC 변화와 유사하게 초기 수용액 pH 2.89~3.50 범위에서 뚜렷한 EDTA의 산화속도 감소가 나타났으며, pH 3.50 이후 pH가 증가함에 따라 광조사 시간에 따른 EDTA의 산화 속도는 감소하였다.

Fe(III)-EDTA계의 초기 수용액 pH에 따른 EDTA의 광촉매 산화에 의한 TOC의 변화를 Fig. 2-2-24에 나타내었다. Free와 Cu(II)-EDTA계와 같이 2.5~11.65의 pH 범위에서 조사시간에 대해 1차 반응으로 진행되면서 EDTA가 CO₂로 분해되는 것으로 나타났다. TOC 제거율은 초기 수용액 pH가 2.5일 때 최대로 약 42 % 정도 제거되었으며, 초기 수용액 pH가 2.5에서 3.04로 증가하면 TOC 제거율이 약 22 % 정도 감소하였다. pH 3.04~11.65 범위에서는 초기 수용액의 pH가 증가할수록 TOC 제거율은 약 10 %까지 감소하였다.

위와 동일한 조건 하에서 변화된 EDTA 농도는 Fig. 2-2-25와 같이 나타났다. 초기 수용액 pH 2.5에서는 광조사 180 분 후에 초기 EDTA 농도의 약 96 %가

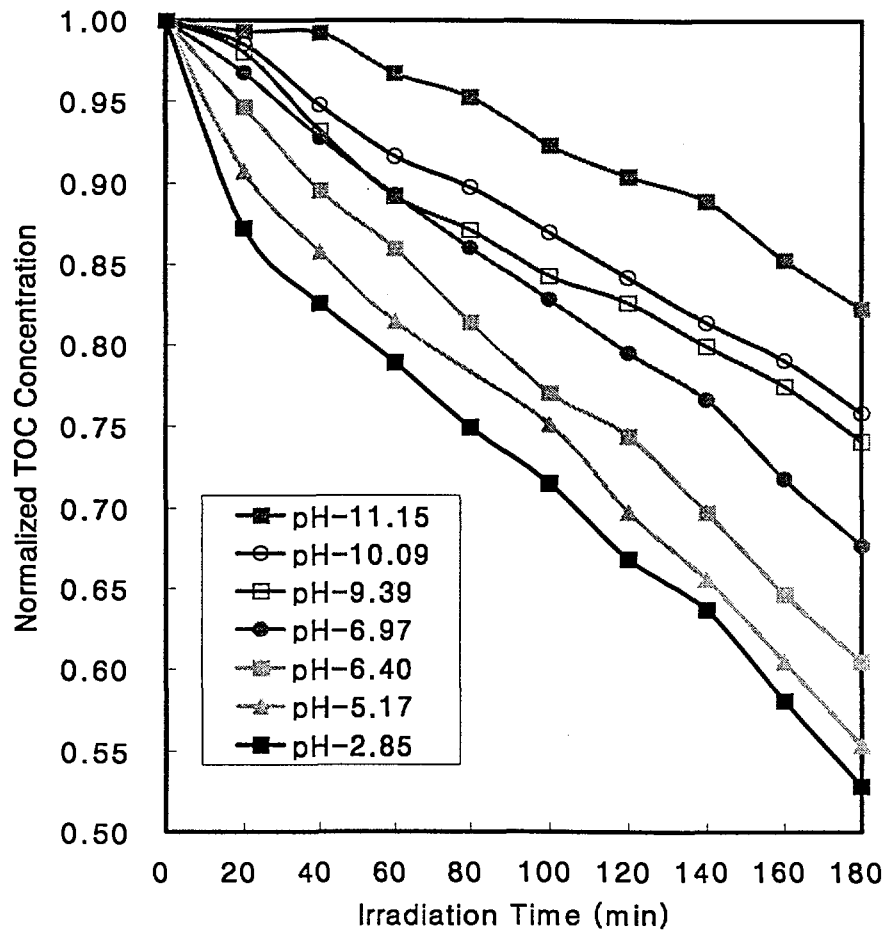


Fig. 2-2-20 The change of TOC in the solution containing EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction

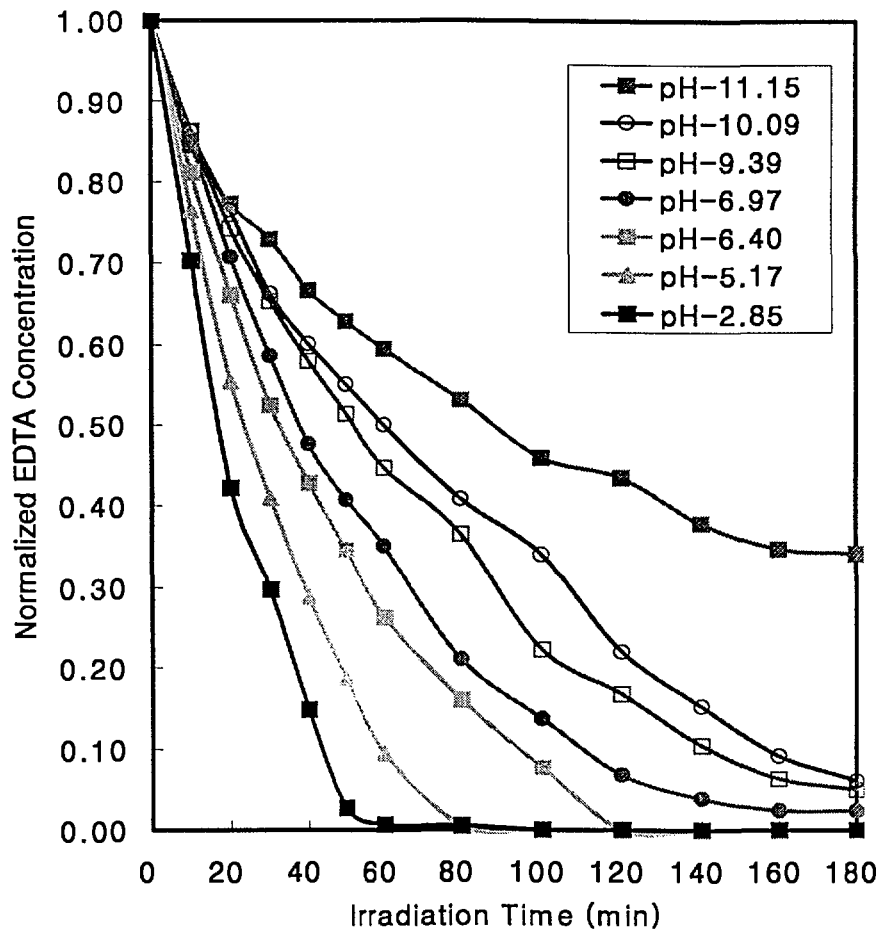


Fig. 2-2-21 The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO₂ according to initial pH of the solution during photo-catalytic reaction

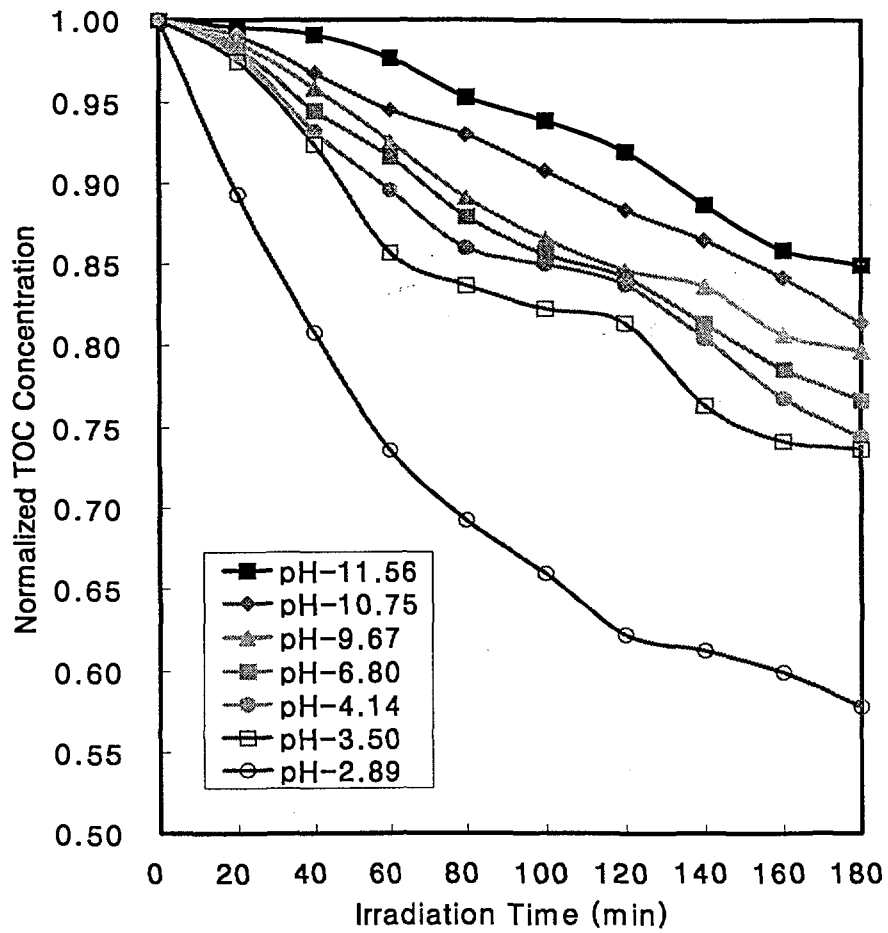


Fig. 2-2-22 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction

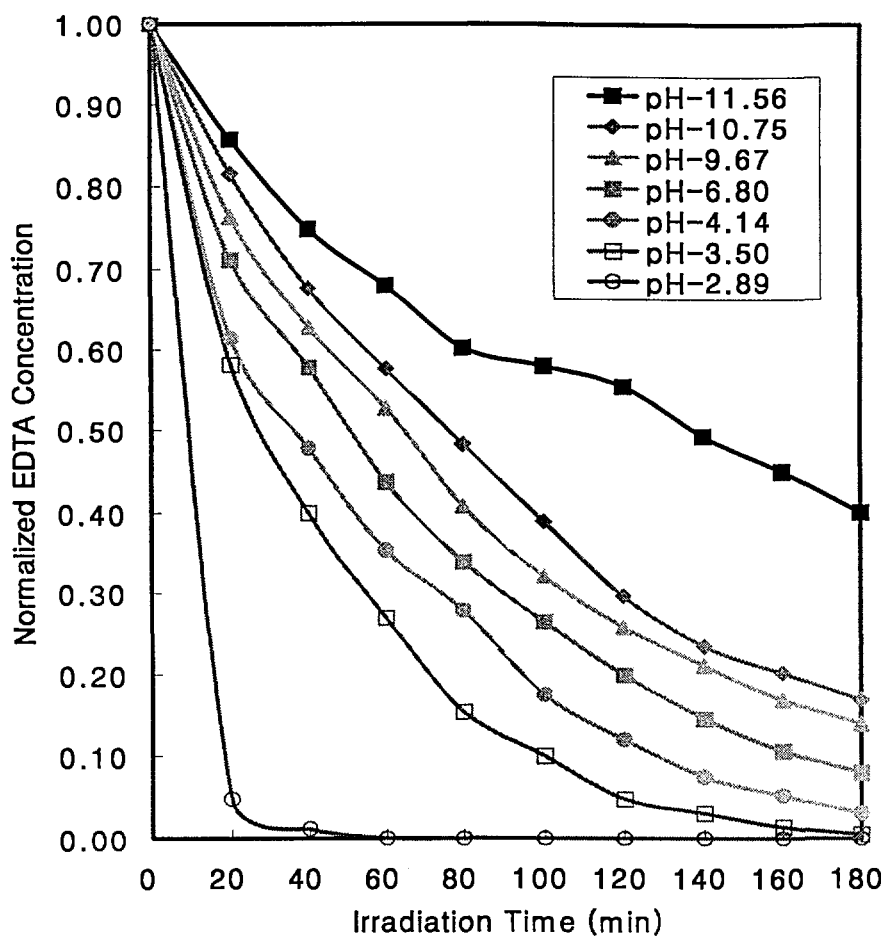


Fig. 2-2-23 The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l of TiO₂ according to initial pH of the solution during photo-catalytic reaction

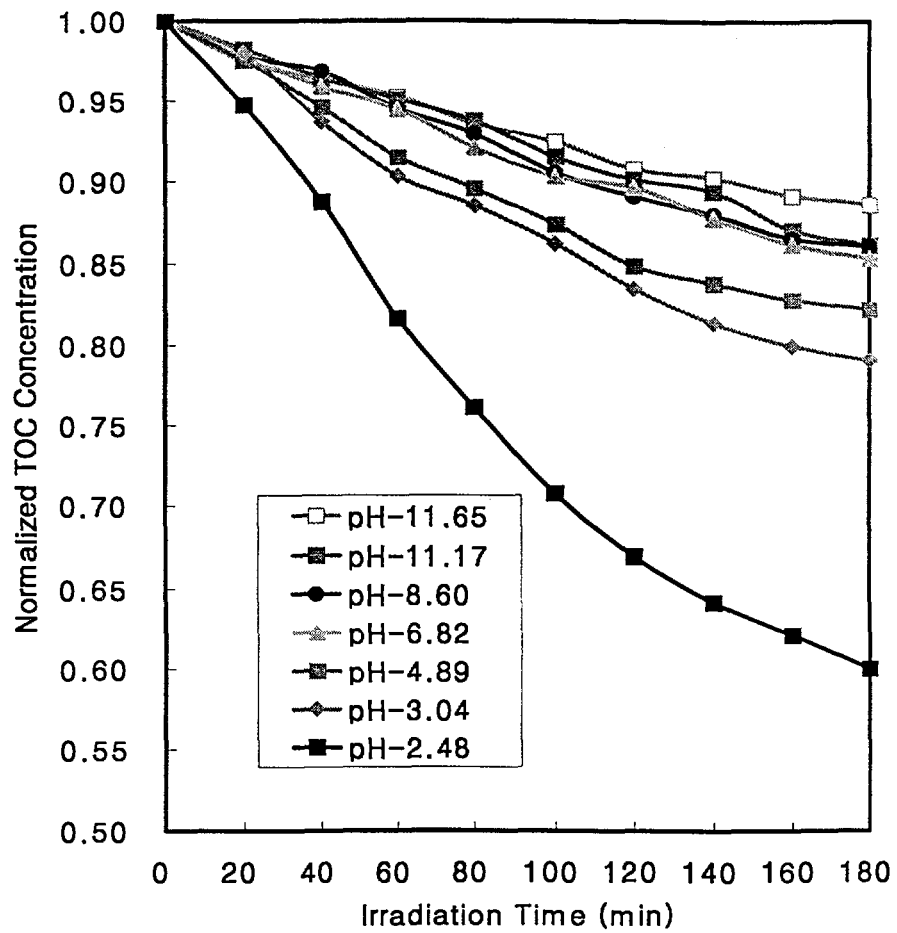


Fig. 2-2-24 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction

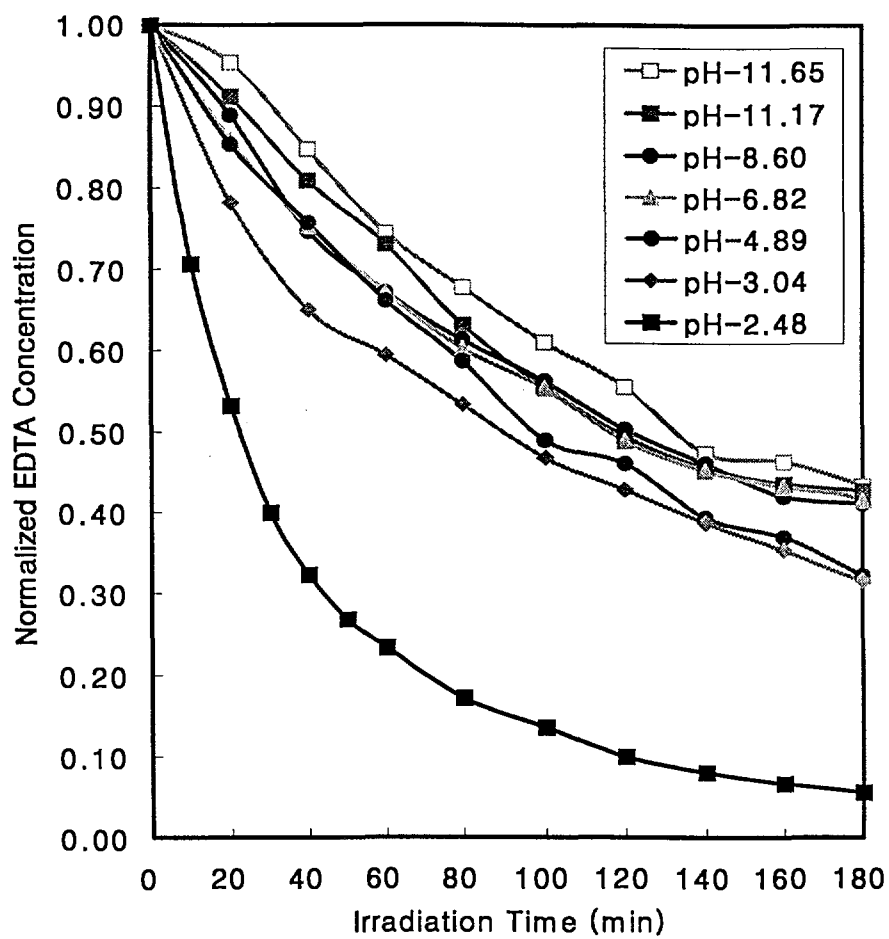


Fig. 2-2-25 The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO₂ according to initial pH of the solution during photo-catalytic reaction

감소하였고, Fig. 2-2-24의 TOC 변화와 유사하게 초기 수용액 pH 2.5~3.04 범위에서 EDTA의 분해율은 약 30 %가 감소하였으며, pH 3.04~11.65 범위에서는 pH가 증가함에 따라 광조사 시간에 따른 EDTA 농도는 덜 감소하였다.

이와같이 광촉매 반응에서 pH변화가 EDTA의 산화반응에 미치는 영향을 고찰한 결과, pH가 증가함에 따라 EDTA의 산화 속도가 느려지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 수용액 pH의 변화에 따라 TiO_2 표면전하의 변화가 수반되면서 산성영역에서는 $\equiv TiOH_2^+$ 로 염기성영역에서는 TiO^- 로 표면상태가 전환되는 특징[22]과 반응물의 수용액 해리 특성에 따른 광촉매 산화반응속도의 변화 특성[41]으로 설명이 가능하다. 즉, EDTA의 광촉매 반응속도가 가장 빠르게 나타났던 산성영역에서는 광촉매 표면이 양전하($TiOH_2^+$)를 띠어 산성영역에서 음전하로 해리되는 EDTA가 염기성 영역보다 상대적으로 흡착량이 커 촉매 표면 반응으로 알려진 광촉매의 반응속도가 크게 나타난 것이다.

이외에 TiO_2 를 이용한 수용액상 유기안료의 광촉매 산화 반응에서 pH에 대한 영향을 고찰한 연구에서는 전도대의 자유전자가 수용액 중의 용존산소와 결합하여 superoxide 라디칼 ($O_2^{\cdot -}$)이 생성되고 이것이 H^+ 와 결합하여 OH^{\cdot} 라디칼을 형성시키므로, H^+ 농도가 클수록, 즉 pH가 낮을수록, OH^{\cdot} 라디칼의 생성이 많아져서 산화속도가 증가된다고 보고[42]가 있는데 이는 촉매와 반응물의 특성을 고찰한 본 연구결과와는 달리 산화종으로 간주되는 라디칼의 생성조건에 중점을 둔 연구결과에 대한 고찰이라 할 수 있다. 특히 이와 상반된 고찰로서 1990년 J. C. D'Oliverira[43]이 2-와 3-Chlorophenol을 대상으로 광촉매 산화에 대해 연구한 결과, 원자가대의 정공과 OH^- 과의 반응에 의해 광촉매 산화반응의 주 산화종으로 간주되는 OH^{\cdot} 라디칼이 생성되기 때문에, OH^- 농도가 클수록, 즉 pH가 높을수록, OH^{\cdot} 라디칼 생성이 많아지고 산화속도가 증가된다고 제시하였는데 이는 본 연구에서 논하였던 pH변화에 따른 TiO_2 표면전하가 염기성영역에서 TiO^- 로 나타나 D'Oliverira가 제시한 OH^- 농도가 클수록 OH^{\cdot} 라디칼 생성이 많아진다는 고찰은 OH^- 가 음전하를 띠고 있는 TiO_2 표면에 정전기적인 반발력에 의해 흡착이 용이하지 않아 pH가 낮은 영역에 비해 OH^{\cdot} 라디칼 생성이 저하될 것으로 판단되어 이러한 고찰은 불분명한 것 같다.

Free-EDTA와 Fe(III)-EDTA 및 Cu(II)-EDTA 착물계의 광촉매 산화반응에서 초기 수용액 pH와 TOC 제거속도와 EDTA 분해속도와의 상관관계를 비교하기 위해, 광촉매 반응 후 20 분까지의 초기 속도상수들을 계산하여 Table 2-2-3에 나타냈었다. 여기에서, TOC 제거속도 상수(k)는 $[TOC]/[TOC]_{initial}$ 로 일반화한 값을 반응시간으로 나눈 1차-반응속도 상수로 간주하였고, EDTA 분해속도 상수 (k_0)는 $\ln[EDTA]/[EDTA]_0$ 값을 반응시간으로 나눈 유사-1차-반응속도 상

Table 2-2-3 K_0 of TOC and EDTA at Different Experimental Conditions
 According to Initial pH of the Solution, A : Initial pH, B :
 First Order Rate Constant k of TOC (min^{-1}), C :
 Pseudo-First Order Rate Constant k_0 of EDTA.

Free- EDTA	A	2.85	5.17	6.40	6.97	9.36	10.09	11.15
	B	0.0027	0.0025	0.0022	0.0017	0.0015	0.0013	0.0008
	C	0.0660	0.0591	0.0248	0.0228	0.0168	0.0146	0.0058
Fe(III)- EDTA	A	2.48	3.04	4.89	6.82	8.6	11.17	11.65
	B	0.0025	0.0012	0.0011	0.0009	0.0008	0.0008	0.0007
	C	0.0182	0.0064	0.0062	0.0055	0.0055	0.0052	0.0045
Cu(II)- EDTA	A	2.89	3.50	4.14	6.8	9.67	10.75	11.56
	B	0.0028	0.0015	0.0014	0.0013	0.0012	0.0010	0.0009
	C	0.1195	0.0242	0.0186	0.0138	0.0111	0.0108	0.0056

수로 취급하였으며, 각 경우를 Fig. 2-2-26에 도시하였다.

그 결과를 보면, EDTA 분해속도 상수 k_0 와 TOC 제거속도 상수 k 는 모든 EDTA계에서 초기 수용액 pH가 3 이하의 비교적 강한 산성 수용액 내에서 가장 빠르며, 초기 수용액 pH가 증가함에 따라 감소하였다. 한편, 초기 수용액 pH의 증가에 따른 각 속도상수 값은 Free-EDTA > Cu(II)-EDTA > Fe(III)-EDTA 순으로 나타났는데, 이들이 비교적 선형적으로 감소하는 경향은 전술한 바와 같이 TiO_2 원자가대 정공과 각 금속이온간의 전위차에 기인하는 것으로 생각된다.

EDTA의 분해속도와 TOC 제거속도 사이의 관계를 고찰하기 위해, TOC의 1차-제거속도 상수 k 와 EDTA 분해속도 상수 k_0 를 Fig. 2-2-27에 도시하였다. 여기에서, 금속과 착화된 두 종류의 EDTA계에서는 TOC의 제거속도와 EDTA 분해속도 간의 관계가 대체적으로 선형적인 반면, 금속이 착화되지 않은 Free-EDTA계에서는 비-선형적으로 나타났는데, 이는 착화된 금속이 EDTA 분해속도에 미치는 영향에 기인할 것이다. 또한 각 EDTA계에서의 변화선 기울기의 크기는 Cu(II)-EDTA > Free-EDTA > Fe(III)-EDTA 순으로 나타났는데,

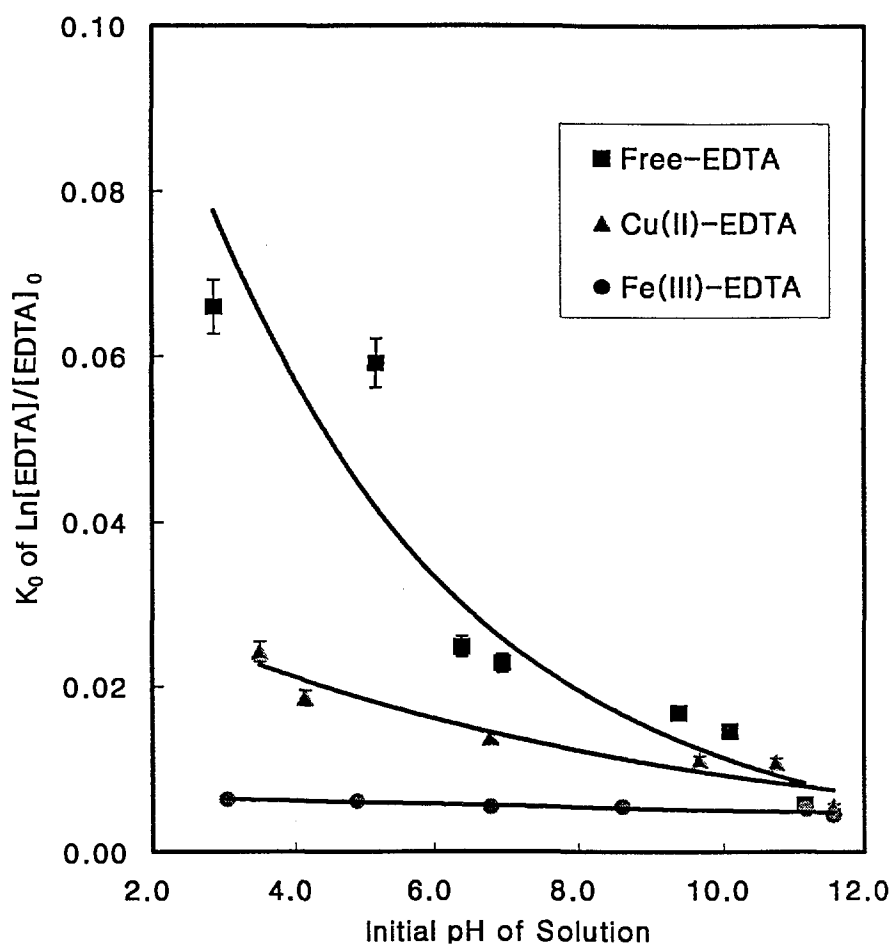


Fig. 2-2-26 Change of the pseudo first-order rate constant of EDTA decomposition, k_{EDTA} , versus the initial solution pH

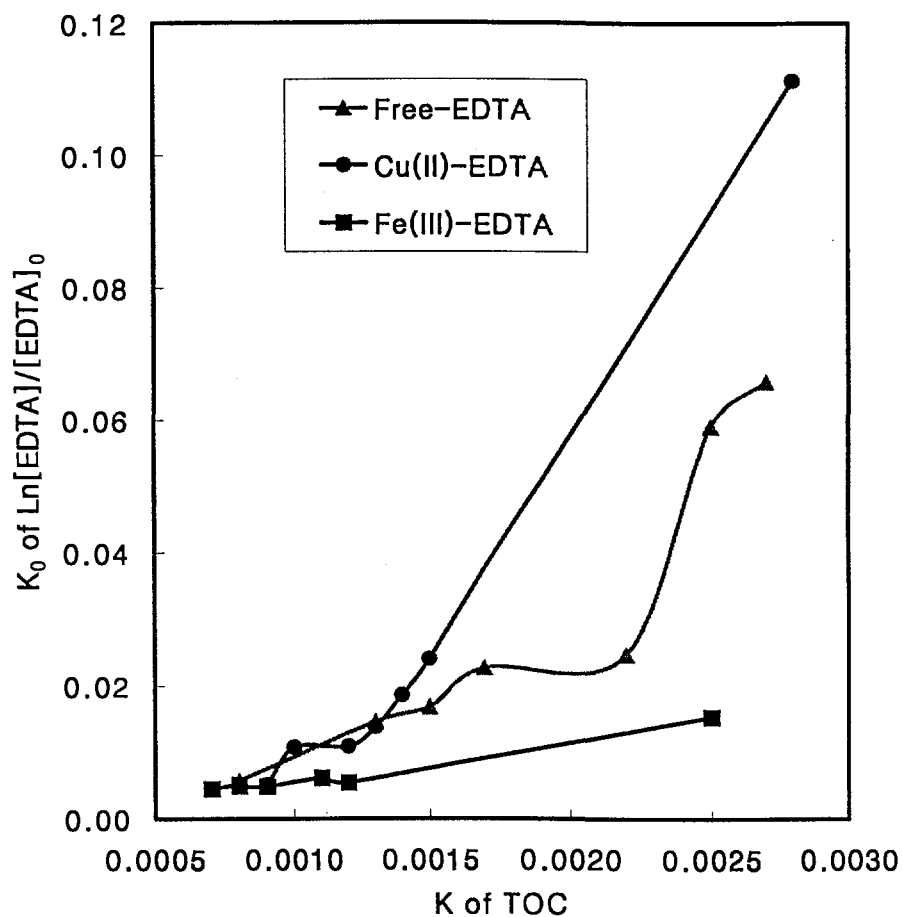


Fig. 2-2-27 Comparison of first-order rate constant, k of TOC removal and pseudo-first-order rate constant, k_0 of EDTA decomposition according to initial pH of the solution

이는 Cu(II)-EDTA계에서는 EDTA의 광촉매 분해 직후 생성된 중간생성물들이 상대적으로 느리게 분해되며, Fe(III)-EDTA계에서는 EDTA 중간 분해생성물들이 비교적 빠르게 분해됨을 알 수 있다.

이러한 분해기구들의 특성을 좀 더 자세히 해석하기 위해서는 각 EDTA계가 입의 수용액 환경에 따라 어떻게 존재하며, 이에 대해 착화된 금속들이 어떻게 영향을 미치는가 하는 점들이 우선 규명되어야 할 것이다.

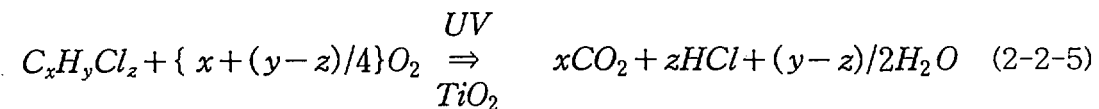
사. 광촉매 반응전 흡착이 광촉매 반응에 미치는 영향

일반적으로 광촉매에 의한 산화반응은 촉매표면에서 일어나고, 광촉매 반응전에 촉매표면에 흡착되어 있으면 매우 효과적이라고 알려져 있다[44]. 이러한 흡착과 광촉매 반응율과의 관계를 고찰하기 위하여 Fig. 2-2-28, 2-2-29, 2-2-30, 2-2-31에 Free, Cu(II), Fe(III)-EDTA계의 초기 수용액 pH에 따른 광조사 전 한 시간동안의 EDTA 흡착량 및 광촉매 반응 20 분 후의 EDTA 농도변화와 180 분 후에 TOC 변화를 각각 나타내었다.

특이할만한 것은, 광촉매 반응 후 EDTA 농도와 TOC 변화가 광조사 전 한 시간동안의 흡착량이 변화된 경향과 유사하다는 점이다. 이는 여러 금속-EDTA계의 광촉매 산화반응이 각계의 촉매 표면흡착에 의존하지 않는다는 것[30]과는 다르며, 반응계에 따라서는 EDTA 분해는 광촉매 표면 흡착량에 의존함을 알 수 있었다.

아. 산소의 영향

유기화합물의 광촉매 산화반응은 광촉매 입자의 표면에 흡착된 물질에 대해 일어나는 것으로서 화학반응식은 식(2-2-5)와 같이 나타낼 수 있다[22]. 이와 같이 TiO₂등의 광촉매를 이용하여 유기물을 산화 분해시키는 반응에서는 산소가 필요하며, 산소를 공급하지 않는 경우에는 반응이 진행되지 않는다는 것이 많은 연구를 통해 확인되었다. 최근 TiO₂를 이용한 4-CP 분해에 대한 연구에서 산소는 포획된 전자를 제거하는 것 외에 광산화하는 동안에 중요한 역할을 한다는 것을 제안하였다[38, 45, 46].



본 연구에서는 EDTA 광촉매 반응에서 산소의 영향을 고찰하기 위해 흡착 및 반응동안에도 대기중의 공기를 purge 함으로서 반응기내의 산소농도를 일정하게 유지하는 경우 (air purging), 흡착과 동시에 반응기를 대기과 차단하는 경우 (air

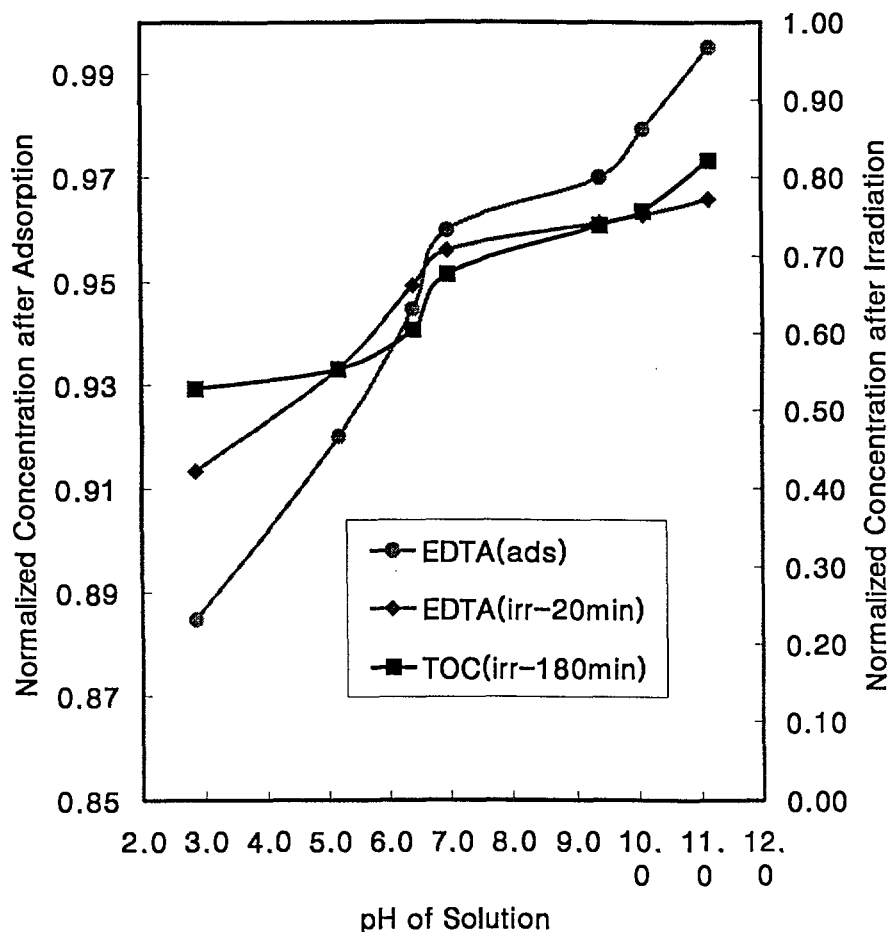


Fig. 2-2-28 The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l of TiO₂ according to initial pH of the solution before and after photo-catalytic reaction

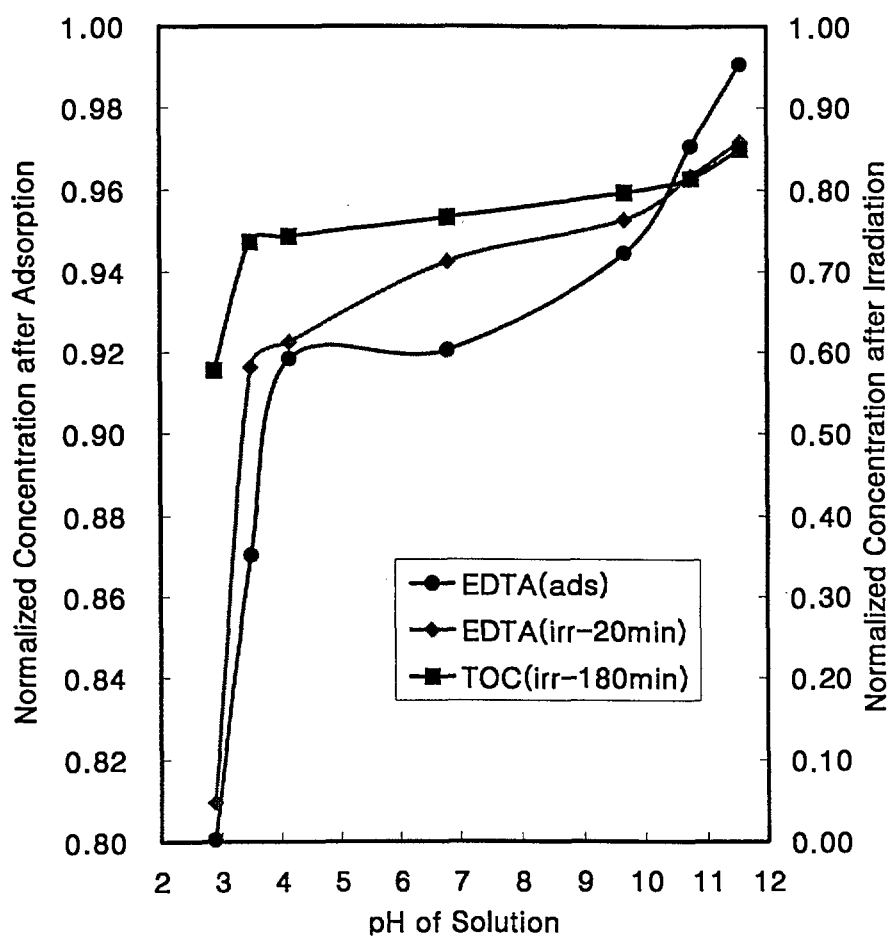


Fig. 2-2-29 The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l of TiO₂ according to initial pH of the solution before and after photo-catalytic reaction

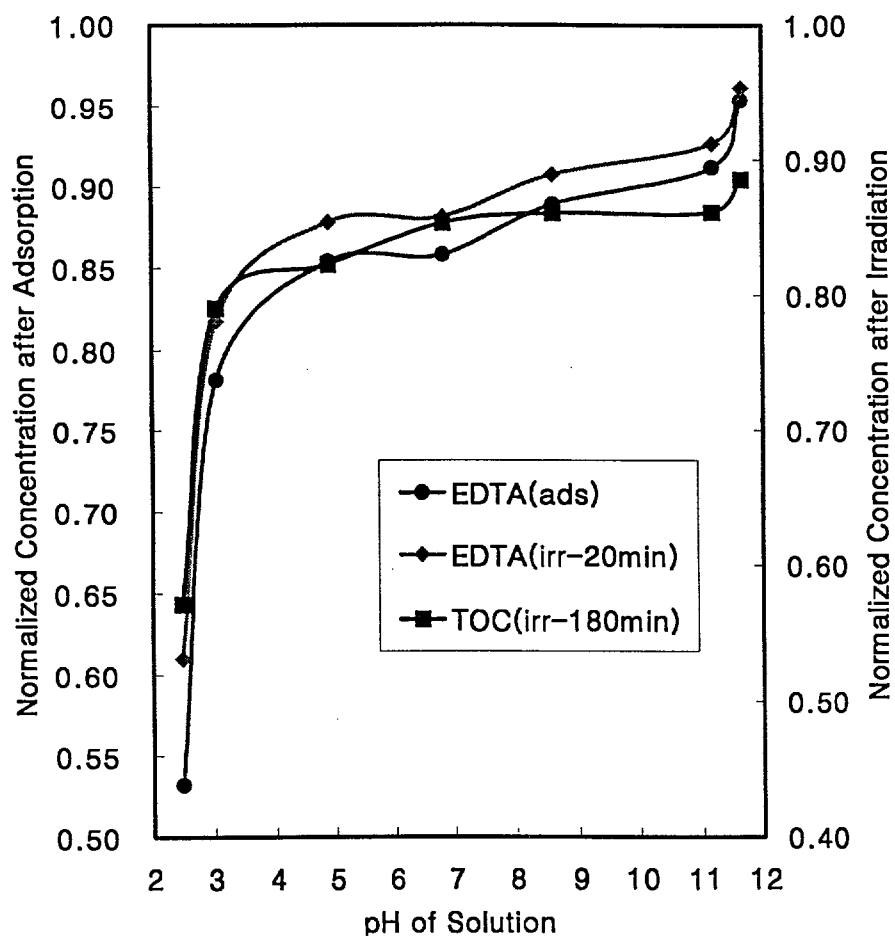


Fig. 2-2-30 The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l of TiO₂ according to initial pH of the solution before and after photo-catalytic reaction

k(EDTA) and k(TOC) vs. initial pH

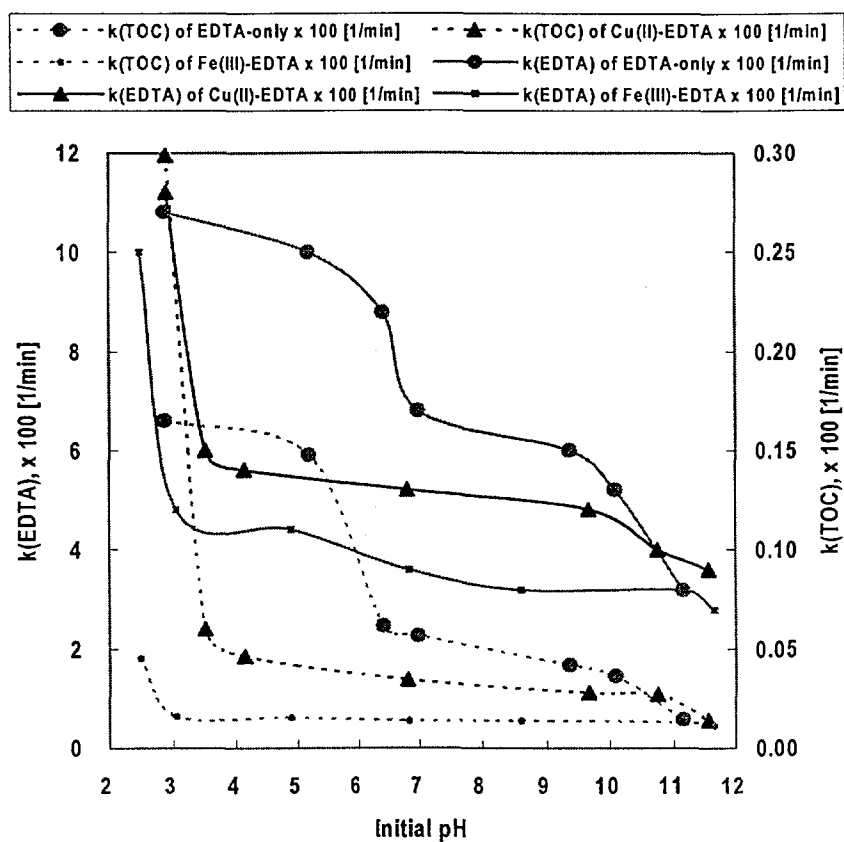


Fig. 2-2-31 Change of decreasing rate of total organic carbon(TOC) concentration, and EDTA concentration with initial pH during 180 min irradiation in EDTA-only, EDTA-Cu(II) and EDTA-Fe(III) solution

closed)와 흡착과 동시에 반응기에 질소를 purge 하는 경우 (N_2 purging)로 구분하여 실험하였다. Fig. 2-2-32, 2-2-33과 2-2-34에는 Free-EDTA, Cu(II)-EDTA와 Fe(III)-EDTA계의 위 조건들에서 광촉매 반응 시간에 따른 TOC 농도변화를 각각 나타내었다. 모든계에서 TOC 제거경향은 air purging > air closed > N_2 purging 순으로 나타났으며, Free-EDTA계의 질소를 purge하는 경우 (N_2 purging) 즉, 산소가 존재하지 않을 때 반응 60 분 경과 후 약 0.5 %의 TOC 제거율을 나타낸 반면에, 초기 반응기에 일정량의 산소가 존재할 때, 즉 반응기를 대기와 차단하는 경우 (air closed)는 산소가 존재하지 않을 경우보다 높은 약 8 %의 제거율을 나타내었고, 대기중의 공기를 purge하는 경우 (air purging)는 반응 60 분 경과 후 약 17 %의 제거율을 나타내었다.

Fig. 2-2-33에 나타낸 Cu(II)-EDTA계의 경우는 Free-EDTA계보다 높은 제거율을 나타냈는데, 질소를 purge하는 경우 (N_2 purging) 반응 60 분 경과 후 약 15 %의 TOC 제거율을 나타내서 Free-EDTA계의 air purging경우와 유사하였다. 반응기를 대기와 차단하는 경우 (air closed)는 약 25 %의 제거율을, 대기중의 공기를 purge하는 경우 (air purging)는 반응 60 분 경과 후 약 35 %의 제거율을 나타내었다.

Fe(III)-EDTA계의 경우는 질소를 purge하는 경우 (N_2 purging) 반응 60 분 경과 후 약 13 %, 반응기를 대기와 차단하는 경우 (air closed)는 약 17 %의 제거율을, 대기중의 공기를 purge하는 경우 (air purging)는 반응 60 분 경과 후 약 25 %의 제거율을 나타내었다.

동일조건에서의 Free-EDTA, Cu(II)-EDTA와 Fe(III)-EDTA계의 광촉매 반응 시간에 따른 EDTA 농도변화를 나타낸 Fig. 2-2-35, 2-2-36과 2-2-37에 각각 나타내었다. Fig. 2-2-35에 나타낸 Free-EDTA계에서의 EDTA 농도변화는 질소를 purge하는 경우 (N_2 purging) 반응 180 분 경과 후는 약 34 %의 EDTA 농도감소를 나타냈으며, 반응기를 대기와 차단하는 경우 (air closed)는 반응 120 분 후 100 %의 농도감소를, 대기중의 공기를 purge하는 경우 (air purging)는 반응 80 분 후 100 %의 농도감소를 나타냈다.

Cu(II)-EDTA계의 EDTA 농도변화에서는 질소를 purge하는 경우 (N_2 purging) 반응 100 분 경과 후는 약 100 %의 EDTA 농도감소를 나타냈으며, 반응기를 대기와 차단하는 경우 (air closed)는 반응 30 분 후 100 %의 농도감소를, 대기중의 공기를 purge하는 경우 (air purging)도 air closed와 유사하게 반응 20 분 후 100 %의 농도감소를 나타냈다.

Fe(III)-EDTA계의 경우는 질소를 purge하는 경우 (N_2 purging) 반응 180 분 경과 후 약 68 %, 반응기를 대기와 차단하는 경우 (air closed)는 약 92 %, 대기

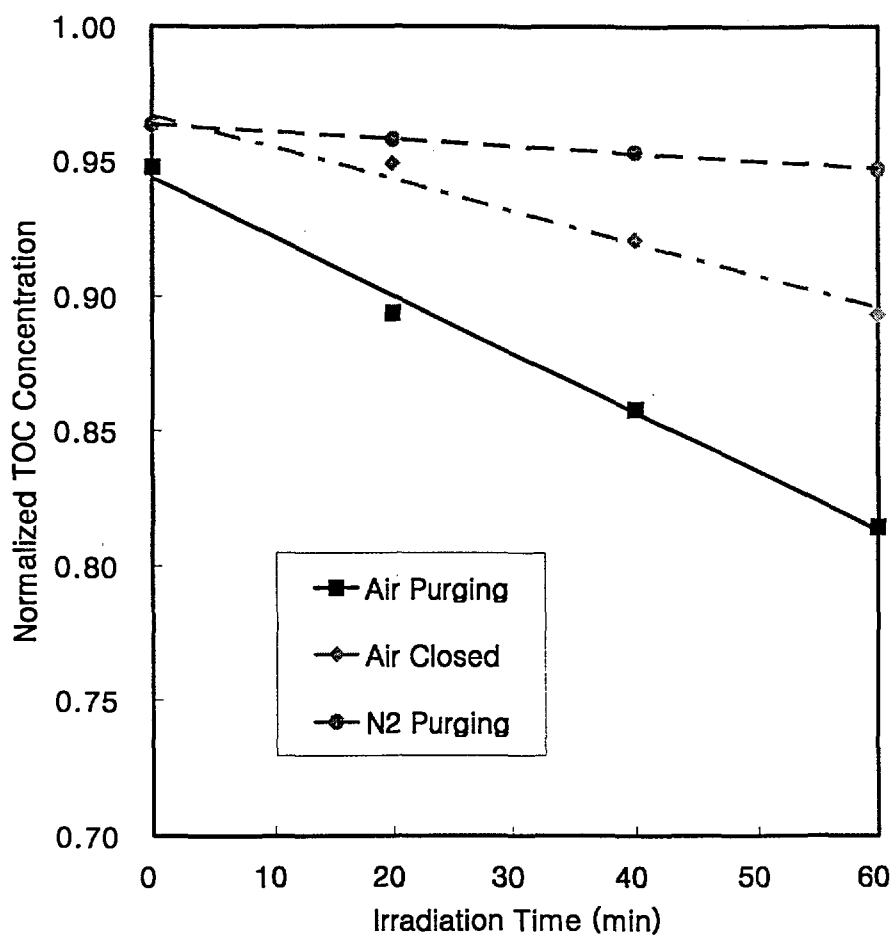


Fig. 2-2-32 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction

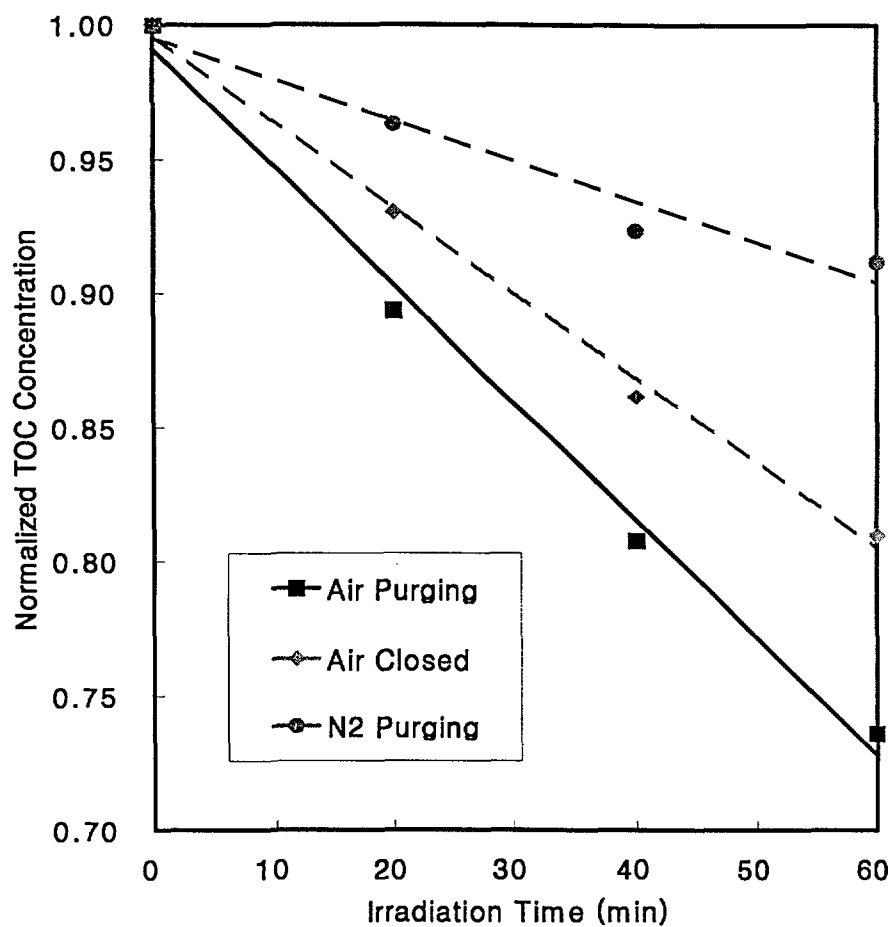


Fig. 2-2-33 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction

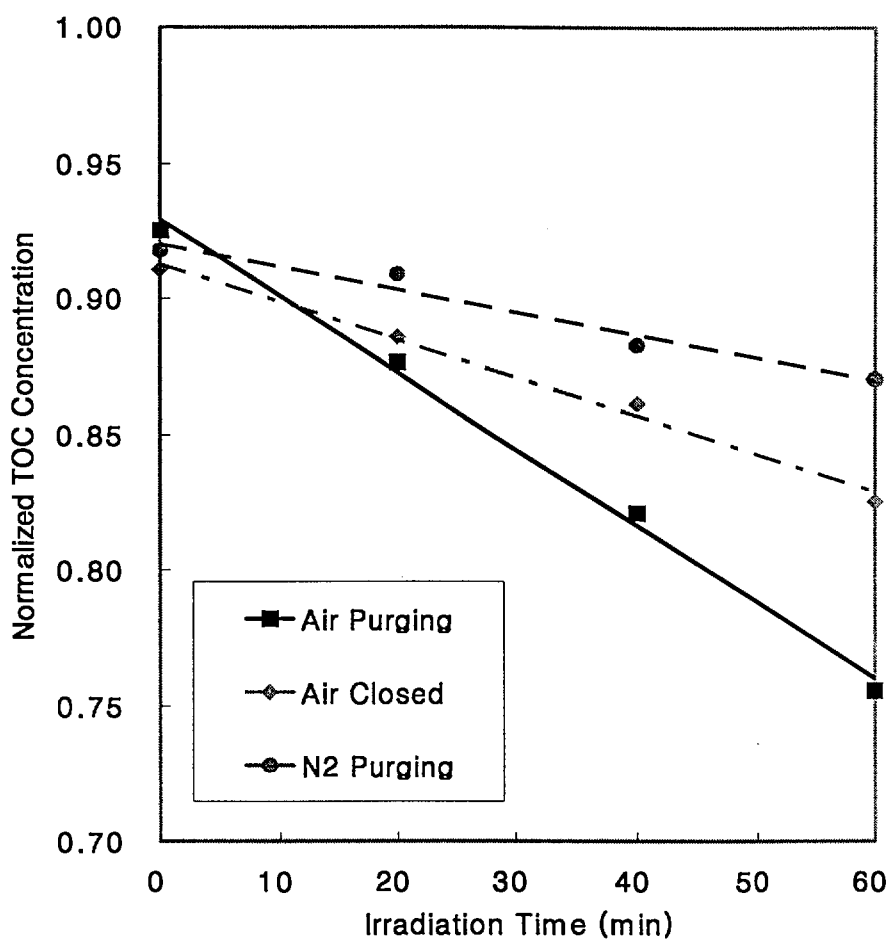


Fig. 2-2-34 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction

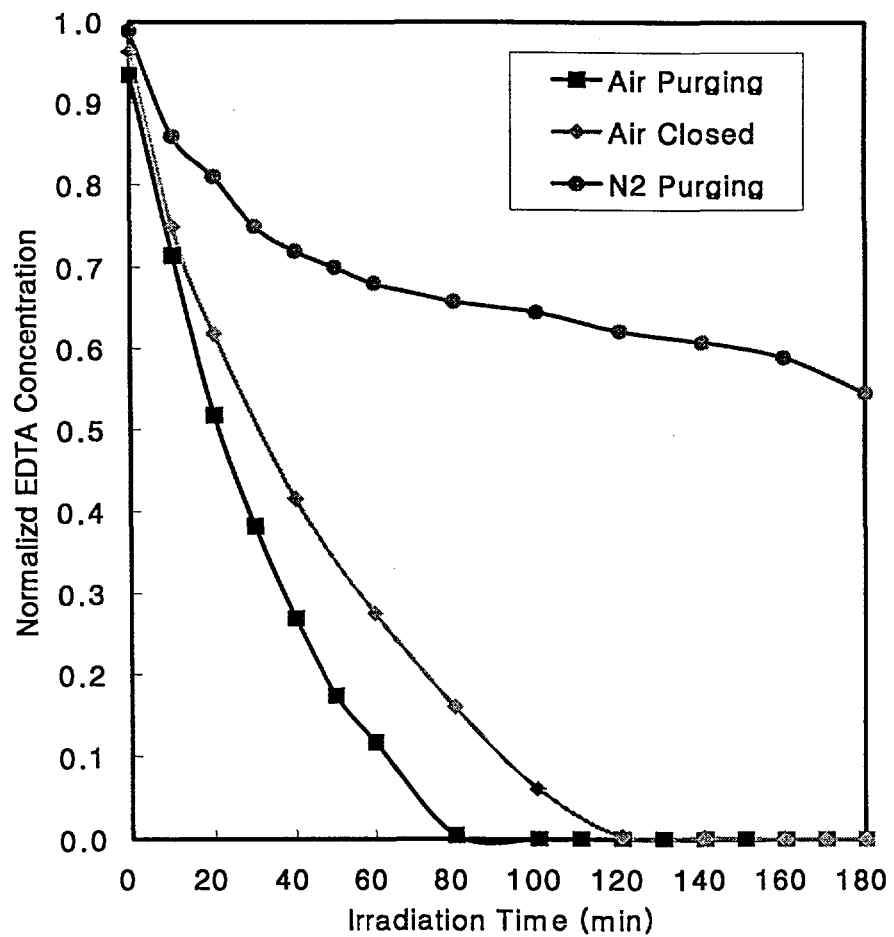


Fig. 2-2-35 The change of EDTA in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction

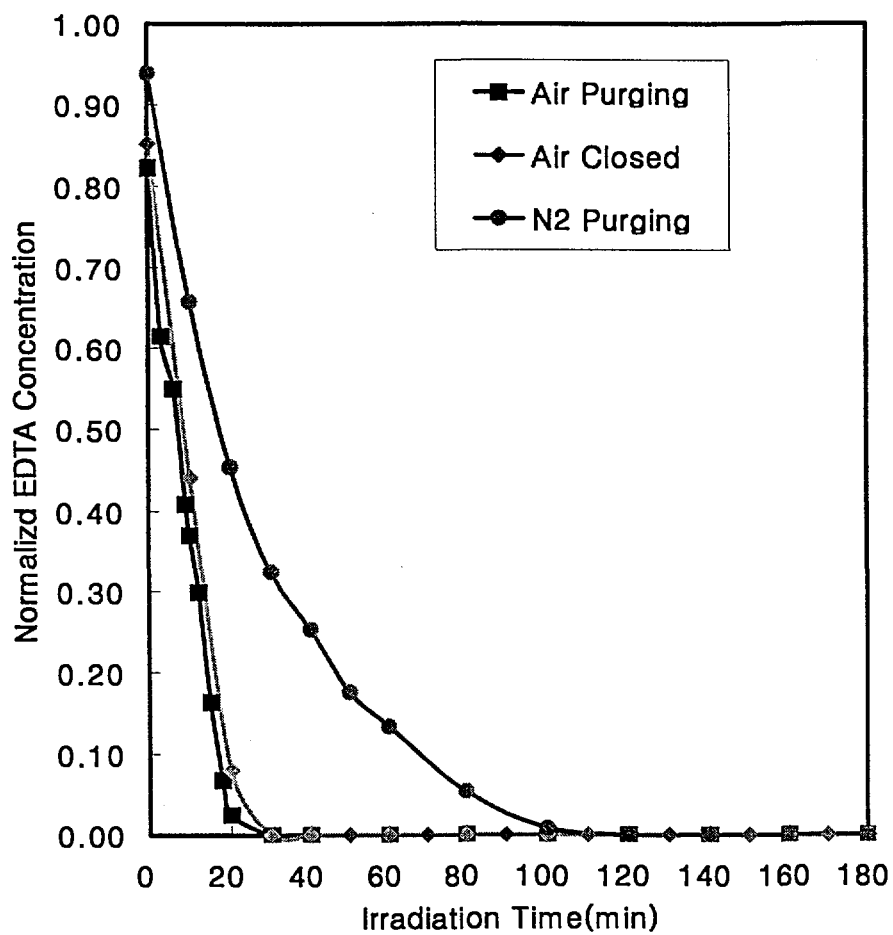


Fig. 2-2-36 The change of EDTA in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction

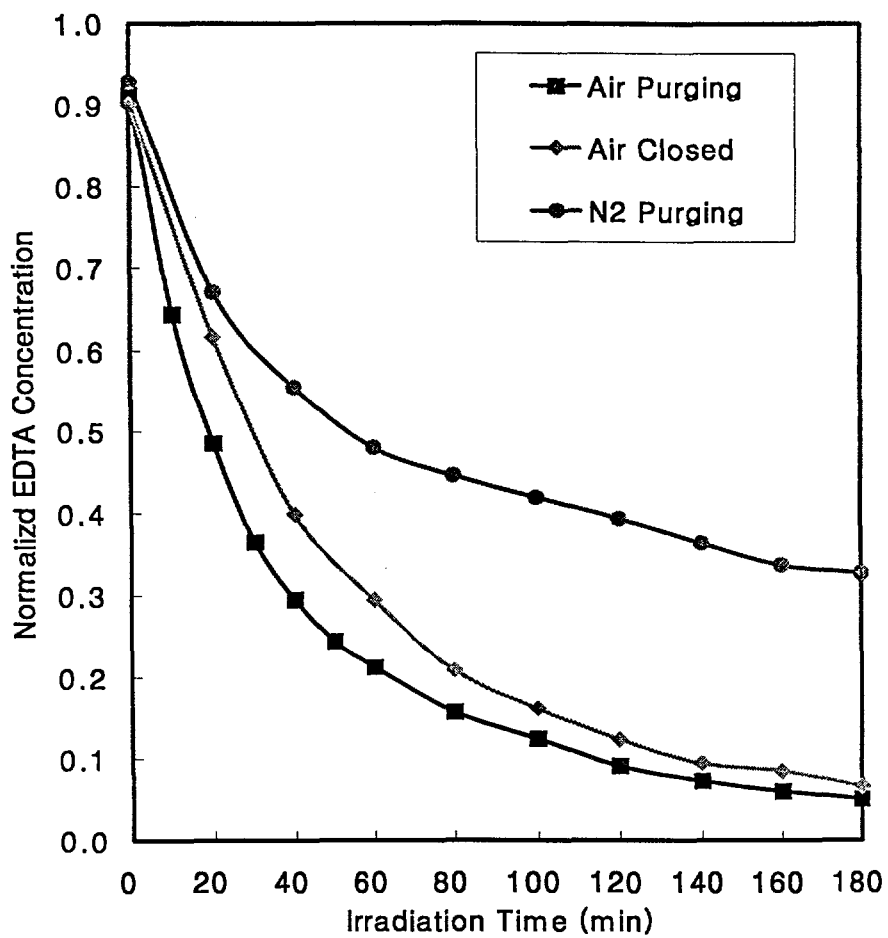


Fig. 2-2-37 The changes of EDTA in the solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l TiO₂ according to purging conditions during the photo-catalytic reaction

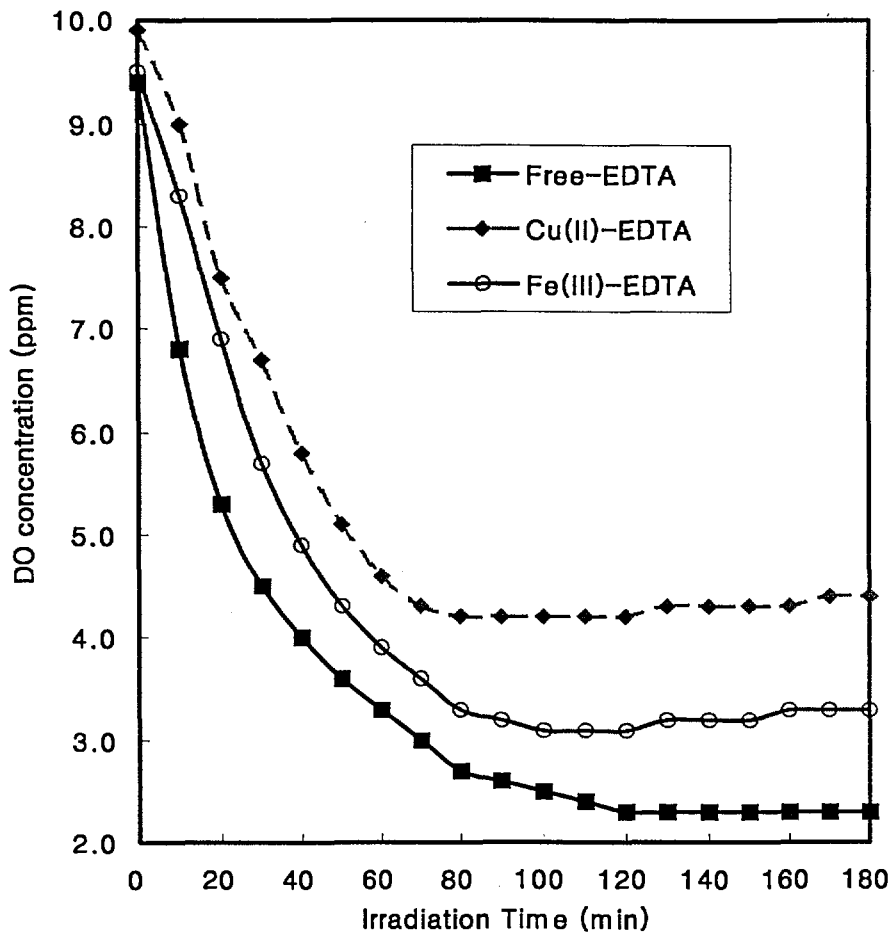


Fig. 2-2-38 The changes of DO in the solution under air closed condition during the photo-catalytic reaction

중의 공기를 purge하는 경우 (air purging)는 약 95 %의 제거율을 나타내었다.

이상의 결과로부터 산소가 EDTA의 광촉매 산화반응에 영향을 미치며 산소의 농도가 증가할수록 산화반응효율을 증가시키는 것을 알 수 있었다. 그리고 air closed 경우 광촉매 반응중 산소의 반응 참여도를 조사하기 위하여 Fig. 2-2-38에 광촉매 반응시간에 따른 반응계의 용존산소 변화를 나타내었다. 용존산소 측정결과 TOC와 EDTA 분해율이 (air closed의 경우에서) 위 3가지 계중에서 가장 큰 값을 나타냈던 Cu(II)-EDTA계에서 용존산소 소모가 가장 적었다. 이는 용존산소가 전자 수용체로서 작용하여 광촉매 산화반응을 촉진한다고 알려진 바와 일치하지 않았으며, 용존산소에 의한 반응촉진보다는 구리 즉, 금속에 의한 반응촉진이 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 Fe(III)-EDTA계의 TOC 제거율에서도 확인할 수 있었다.

제 3 장 결 론

질소-함유 유기화합물 중에서 화학구조 특성이 크게 다른 phenylhydrazine, pyridine, EDTA, ethylamine 및 urea을 선정하여, 수중 TiO_2 광촉매 분해반응에 대한 실험을 수행하고 광촉매 반응특성을 해석하였다.

1. 광촉매 반응특성을 해석하기 위한 독특한 방법으로 각 질소-함유 유기화합물 분자 내 탄소원자의 함유량을 동일하게 설정하였으며 초기 주입농도를 40 ppm으로 고정하였고, 광촉매 반응효율을 증가시키기 위해 공기를 수용액 내로 bubbling 하였다.
2. 광촉매 반응과정에서 반응시간에 따른 수용액 pH 변화의 경향은 다음과 같이 세 종류로 대별되었다 :
 - ① 전체 반응시간 동안 염기성 영역을 유지한 계 : ethylamine;
 - ② 전체 반응시간 동안 산성 영역을 유지한 계 : phenylhydrazine, pyridine, urea;
 - ③ 반응초기에 산성이었다가 광조사 후 염기성으로 바뀐 계 : EDTA.
3. 광촉매 반응 전체과정에서 반응시간에 따른 수용액 탄소량 감소의 결과에 의하면 질소-함유 유기화합물들이 다음과 같이 대별되었다 :
 - ① TiO_2 계 광촉매 반응에 의해 거의 완전히 분해되는 군 : phenylhydrazine, pyridine;
 - ② TiO_2 계 광촉매 반응에 의해 부분적으로 분해되는 군 : ethylamine, EDTA;
 - ③ TiO_2 계 광촉매 반응에 의해 거의 분해되지 않는 군 : urea.
4. 각 질소-함유 유기화합물의 광촉매 흡착 및 분해반응 중에 나타난 수용액 pH 및 탄소량 변화에 대한 특성을 다음과 같이 가정하여 해석하였다 :
 - ① 수중 TiO_2 입자표면은 등전점 pH에 따라 그 이하에서 $TiOH_2^+$ 로, 등전점 pH에서 $TiOH$ 로, 그 이상에서 영역에서 TiO^- 로 바뀐다;
 - ② 따라서 이러한 TiO_2 입자표면에 흡착되는 질소-함유 유기화합물의 흡착특성은 각 질소-함유 유기화합물 분자 내의 정전기적 분포에 의존한다.
5. HyperChem^R 코드를 사용하여 각 질소-함유 유기화합물 분자 내의 원자전하를 구하였고, 상기의 수용액 pH와 수용액 탄소량에 대한 결과들을 계산된 각 분자 내 최대 음전하 값 및 양전하 값과 비교하여 각 질소-함유 유기화합물의 광촉매 흡착 및 분해반응 특성을 다음과 같이 해석하였다 :

- ① Ethylamine 수용액 계의 광촉매 표면흡착 및 분해반응 특성은 주로 염기성 수용액화학 환경에서 TiO_2 에 대한 ethylammonium 양이온의 흡착에 주로 의존하는 것으로 나타났다;
 - ② Phenylhydrazine계의 TiO_2 계 광촉매 표면흡착 및 분해반응에 의한 조사 전·후 전체 TOC 농도(또는 TC 농도)의 감소폭이 다른 질소-함유 유기화합물의 경우에 비해 가장 컸다는 것은 특기할 만하며, 광조사 후 광촉매 분해특성이 $TiOH_2^+$ 에 대한 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 음전하에 주로 의존하는 것으로 나타났다;
 - ③ Pyridine계의 TiO_2 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해반응 특성은, 광조사 전·후 모두 $TiOH_2^+$ 에 대한 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 음전하에 주로 의존하며, 이에 따라 다른 질소-함유 유기물질보다 조사 후 TOC의 변화 폭, 즉 흡착률이 가장 컸다고 할 수 있다. 아울러, 반응 전체시간 동안 TOC의 감소추세가 pyridinium 이온농도의 감소추세와 거의 유사하게 나타났다;
 - ④ Urea계의 TiO_2 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해반응 특성은, 광조사 전·후 모두 $TiOH_2^+$ 에 대한 carbamylammonium 양이온의 척력에 의한 부정적인 영향을 주로 받으며, 이에 따라 다섯 종류의 질소-함유 유기물 중에서 조사 전·후 TOC의 변화 폭이 가장 작게 나타났다;
 - ⑤ EDTA계의 TiO_2 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해반응 특성은, 광조사 후 $H-Y^{3-}$ 음이온의 $TiOH_2^+$ 에 대한 인력에 주로 의존하여, TOC의 감소추세가 $H-Y^{3-}$ 이온농도의 감소추세와 거의 유사하게 나타난 점이 특이하다.
6. 한편, 상이한 화학구조와 질소원자 전하를 지닌 질소-함유 유기화합물들의 각 탄소함유량을 일정하게 주입하였을 때 각 질소-함유 유기화합물의 광촉매 분해특성을 Langmuir-Hinshelwood 모델식에서 상수로 사용되는 결합상수 K 를 변수로 바꿔 광촉매 반응특성을 해석한 결과, 수용액 중 TiO_2 광촉매 분해반응 특성이 각 분자 내 질소원자 최대전하에 선형적으로 비례함을 알 수 있었다.

결론적으로, pyridine, phenylhydrazine, EDTA, ethylamine 및 urea와 같이, 상이한 화학구조 특성을 지닌 질소-함유 유기화합물의 수중 TiO_2 계 광촉매 분해반응 특성은 각 분자 내의 질소원자 전하에 대한 의존성으로 해석될 수 있으며, 그 관계식은 Langmuir-Hinshelwood 모델식과 유사한 형태로 정리될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

다양한 유기화합물의 광촉매 반응특성 연구에서, 탄소함유량을 동일하게 하여

얻어지는 광촉매 반응결과를 유기화합물 분자 내의 원자전하 의존성 개념으로 해석하는 방법은 흥미로운 접근방법이라 할 수 있다.

한편, 최근 고급산화 공정으로 활발히 연구가 진행되고 있는 TiO_2 광촉매 현상을 이용하여 원자력발전소의 증기발생기의 화학세정제 및 다양한 산업 분야에서 유기착화제로 사용되는 EDTA를 처리하기 위해, Free-EDTA, Fe(III)-EDTA와 Cu(II)-EDTA착물의 광촉매 반응에서 TiO_2 촉매량이 미치는 영향, 수용액 내에서 촉매표면에 반응물질이 흡착하기 전 및 후의 pH에 대해 초기 수용액 pH가 미치는 영향, 및 8.96 mM 이하 농도 범위에서 EDTA 농도변화 따른 광촉매 산화반응과 EDTA의 광촉매 산화반응에서 산소 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO_2 광촉매 현상을 이용하여 원자력발전소의 증기발생기의 화학세정제 및 다양한 산업 분야에서 유기착화제로 사용되는 EDTA를 효과적으로 처리할 수 있음을 알 수 있었다.
2. EDTA 분해반응에서 TiO_2 가 EDTA 분해율을 크게 증가시킴을 확인하였다.
3. TiO_2 , 촉매의 부하량이 2.0 g/l 일 때 1.79 mM, Free-EDTA, Cu(II)-EDTA 및 Fe(III)-EDTA의 광촉매 분해반응은 금속의 종류 및 첨가 여부에 관계없이, 수용액 내의 EDTA 농도, 금속(Cu, Fe) 농도 및 TOC가 최대로 감소하여, 최적의 TiO_2 사용량은 2.0 g/l로 나타났다.
4. 1.79 mM Free-EDTA, Fe(III)-EDTA 및 Cu(II)-EDTA 착물계의 흡착거동은 해리된 EDTA 착물이온과 TiO_2 표면의 전하에 따른 정전기적 인력에 의존하였다.
5. 광촉매 반응 후 EDTA 농도와 TOC 변화가 광조사 전 한 시간동안의 흡착량이 변화된 경향과 유사하여 EDTA계의 광촉매 산화반응은 광촉매 표면 흡착량에 의존함을 확인하였다.
6. 초기 용액의 pH에 따른 EDTA계 광촉매 산화반응 실험결과로부터 금속의 유무와 종류에 관계없이 산성영역, pH 2.5~3.0에서 EDTA 광분해반응이 가장 잘 일어남을 확인하였다.
7. EDTA의 광촉매 산화반응에서 산소 영향을 고찰한 결과 산소가 EDTA의 광촉매 산화반응에 영향을 미치며 산소의 농도가 증가할수록 산화반응효율을 증가시키는 것을 알 수 있고, 산소에 의한 반응촉진보다는 구리 즉, 금속에 의한 반응촉진이 더 큰 것을 확인할 수 있었다.

결론적으로, 원전 화학세정 폐액 중의 EDTA-금속(Cu(II) 및 Fe(III)) 착화합물

들은 TiO_2 광촉매 반응에 의해 pH 2.5~3.0 범위의 산성영역에서 산소를 첨가할 경우에 잘 분해됨을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., "Photochemical Processes for Water Treatment", Chem. Rev., 93, 671 (1993)
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. Limsekigler, Amy L., Grangquan Lu, Yates, John T. Jr., "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results", Chem. Rev. 95, 735 (1995)
10. Hoffmann, M. R., Martin, S. C., Choi, W., Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev., 95, 69 (1995)
11. Rajeshwar, K., "Photoelectrochemistry and the environment", J. Applied Electrochemistry, 25, 1067 (1995)

12. 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)
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. K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, "Processes of formation of NH₄⁺ and NO₃⁻ ions during the photocatalyzed oxidation reaction of

- N-containing compounds at the titania/water interface", *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 102 (1997)
23. 성기웅, 나정원, 조영현, 정홍호, "수중 용존 유기물의 광촉매 분해반응 연구 (I)", KAERI/RR-1869-98, pp. 33~47
 24. H. Xue, L. Sigg, and F. G. Kari, "Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in River Water", *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp. 59-68 (1995)
 25. D. Bhattacharyya, Y. Ku, "Sulfide Precipitation of Heavy Metals" : U. S. Government Printing Office: Washington DC, EPA-600/S2-84-023 (1984)
 26. F. G. Kari, Ph. D. Thesis No. 10698, Swiss Federal Institute of Technology, ETH, Zurich (1994)
 27. F. G. Kari and W. Giger, "Modeling the Photochemical Degradation of Ethylenediaminetetraacetate in the River Glatt", *Environ. Sci. Technol.*, 29, 11, pp. 2814-2827 (1995)
 28. F. G. Kari, S. Hilger, and S. Canonica, "Determination of the Reaction Quantum Yield for the Photochemical Degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the Environmental Fate of EDTA in Surface Waters", *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp. 1008 (1995)
 29. J. P. Kim, S. K. Che, et. al., "A Study on the Chemical Cleaning for the Secondary Side of Nuclear Power Plant Steam Generators", KRC-88C-J02, KEPRI (1991)
 30. T. H. Madden, A. K. Datye, and M. Fulton, "Oxidation of Metal-EDTA Complexes by TiO_2 Photocatalysis", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3, pp. 475 (1997)
 31. Turchi, C. S., Ollis, D. F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catal.*, 122, 178 (1990)
 32. M. Abdullah, G. K. C. Low, and R. W. Matthews, "Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon

- over Illuminated Titanium Dioxide” , J. Phys. Chem. 94, pp. 6820 (1990)
33. D. Chen, A. E. Martell, and D. McManus, “Studies on the mechanism of chelate degradation in Iron-based, liquid redox H₂S Removal processes” , Can. J. Chem., 73 pp. 264 (1995)
 34. M. R. Prairie, B. M. Stange, L. R. Evans, and S. L. Martinez, “An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of water Contaminated with Metals and Organic Chemicals” , Environ. Sci. Technol., 27, pp. 1776-1782 (1991)
 35. E. Butler, and A. P. Davis, “Photocatalytic Oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: The Influence of dissolved transition metals” , J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 70, pp. 273 (1993)
 36. T. Uchihara, M. Matsumura, J. Ono, and H. Tsubomura, “Effect of Ethylenediaminetetraacetic Acid on the Photocatalytic Activited and Flat-Band Potentials of Cadmium Sulfide and Cadmium Selenide” , J. Phys. Chem., 94, p 415-418 (1990)
 37. L. Loy, and E. E. Wolf, “Photo Induced Hydrogen Evolution from Water in the Presence of EDTA and a Pt/TiO₂ Supported Catalyst” ,Solar Energy, 34, 6, p 455-461 (1985)
 38. R. W. Matthews, “Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide” , J. Catal. 111, pp. 264 (1988)
 39. R. W. Matthews, “Hydroxylation reaction Induced by Near-ultraviolet Photolysis of Aqueous Titanium dioxide Suspensions” , J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, pp. 457 (1984)
 40. E. Borgarello, R. Harris, and N. Serpone, “Photochemical Deposition and Photorecovery of Gold Using Semiconductro Dispersions. A Practical Application of Photocatalysis” , Nouv. J. Chim., 9, 743 (1985)
 41. D. Bahnemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, “Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions” , Solar Energy Materials, 24, pp. 564-583 (1991)
 42. J. W. Kang, I. S. Park, and K. H. Choei, “Photocatalytic Degradation of

Organic Pollutants over a TiO₂ Semiconductor” , J, Korean Society of Environmental Engineers, 17, pp. 283-294 (1995)

43. J. C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed, and P. Pichat, “Photodegradation of 2-and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions” , Environ. Sci. Technol., 24, pp. 990-996 (1990)
44. R. W. Matthews, “An Adsorption Water Purifier with in Situ Photocatalytic Regeneration” , J. Calal. 113, pp. 549 (1988)
45. H. Gerischer, and A. Heller, “The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles” , J. Phys. Chem. 95, pp. 5261 (1991)
46. U. Stafford, K. A. Gray, P. V. Kamat, and A. Varma, “An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface” , Chem. Phys Lett., 205. pp. 55 (1993)

서 지 정 보 사 항					
수행기관보고서 번호	위탁기관보고서 번호	표준보고서 번호	INIS 주제코드		
KAERI/RR-1972/99					
제목 / 부제	수중 용존 유기불순물의 광촉매 분해반응 연구 (II)				
연구책임자 및 부서명	성 기 응 (원자력 재료기술 개발팀)				
연구자 및 부서명	나 정 원, 조 영 현, 정 흥 호				
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2000. 1
페이지	99 p.	도표	있음 (○) / 없음 ()	크기	26 cm
참고사항	'99 기관 고유 사업 기반 연구				
비밀여부	공개 (○) 대외비()	_급비밀	보고서종류	연구보고서	
연구위탁기관			계약 번호		
초록 (15~20줄내외)	<p>각 40 ppm의 탄소량을 함유한 질소-함유 유기화합물인 ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 EDTA의 수중 TiO₂ 광촉매 반응실험을 수행하고, 각 유기화합물의 수용액 중 이온화학종의 분포 및 중성분자의 원자전하 값을 계산하여 분해특성을 해석하였다. 이들의 광촉매 분해특성이 질소원자 전하에 선형적으로 비례하는 것으로 나타났다.</p> <p>한편, EDTA 및 금속(Cu(II) 및 Fe(III)) 착화합물 계에 대한 TiO₂ 광촉매 분해특성에 미치는 수용액 pH와 산소 및 농도의 영향을 해석하고 보다 나은 분해조건을 도출하였다. 모든 EDTA계는 pH 2.5~3.0에서 및 용존산소량이 많을수록 잘 분해되었다.</p> <p>이러한 질소-함유 유기화합물의 TiO₂ 광촉매 특성과 EDTA-금속 착화합물계의 광촉매 반응에 의한 분해조건들은 광촉매 공정을 국내원전 계통수용 원수 중 용존 유기불순물 제거 또는 화학세정 폐액의 분해·처리를 위한 단위공정으로 적용하는 단계에서 설계개념을 도출하는 데에 활용될 수 있을 것이다.</p>				
주제명키워드 (10단어내외)	Ethylamine Urea Nitrogen atomic charge	Phenylhydrazine EDTA EDTA-Cu(II)	Pyridine TiO ₂ EDTA-Fe(III)		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET						
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code
KAERI/RR-1972/99						
Title/Subtitle		A Study on the Photocatalytic Decomposition Reactions of Organics Dissolved in Water (II)				
Project Manager and Department		K. W. Sung (Nuclear Materials Technology Development)				
Researcher and Department		J. W. Na, Y. H. Cho, H. H. Chung				
Publication Place	Dae Jeon	Publisher	KAERI		Publication Year	2000. 1
Page	99 p.	Ill. & Tab.	Yes (○)	No ()	Size	26 cm
Note	Basic Research for Nuclear Energy					
Classified	Open (○)	Restricted () _Class Document		Report Type	Research Report	
Sponsoring Org.				Contract No.		
Abstract(15~20 Lines)						
<p>Experiments on aqueous TiO₂ photocatalytic reactions of nitrogen-containing organic compounds such as ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea and EDTA were carried out. Based on the values calculated for the distribution of ionic species and atomic charge, the characteristics of their photocatalytic decomposition were estimated. It was shown that the decomposition characteristics was linearly proportional to nitrogen atomic charge value.</p> <p>On the other hand, the effects of aqueous pH, oxygen content and concentration on the TiO₂ photocatalytic characteristics of EDTA, EDTA-Cu(II) and EDTA-Fe(III) were experimentally investigated. All EDTA systems were decomposed better in the pH range of 2.5~3.0 and with more dissolved oxygen.</p> <p>These results could be applied to construction of a process for removal of organic impurities dissolved in a source of system water, or for treatment of EDTA-containing liquid waste produced by a chemical cleaning in the domestic NPPs.</p>						
Subject Keywords (About 10 words)		Ethylamine	Phenylhydrazine	Pyridine		
		Urea	EDTA	TiO ₂		
		Nitrogen atomic charge	EDTA-Cu(II)	EDTA-Fe(III)		