



KR0100938

KAERI/RR-2079/2000

## 원자력 기반 연구

Basic Research for Nuclear Energy

### 수중 용존 유기물의 광-촉매 분해반응 연구

#### - 최종 보고서 -

A Study on the Photocatalytic Decomposition Reactions  
of Organics Dissolved in Water

한국원자력연구소

# 제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 2000년도 “수중 용존 유기불순물의 광-축매 분해반응 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001년 1월

과 제 명 : 수중 용존  
유기불순물  
의 광축매  
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 광-촉매 분해반응 연구 (최종보고서)

## II. 연구의 목적 및 중요성

원전 1차측 및 2차측 수화학 계통에서는 원자로 가동기간 중에 계통수의 온도에 따른 pH<sub>T</sub>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<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O 등으로 분해시킬 수 있는 광-촉매 분해반응은 이차 폐기물이나 환경오염 물질의 생성이 없기 때문에 환경친화성 용존 유기불순물 제거기술로 활용될 수 있다.

본 연구에서는, 원전 계통용수 중에 용존되어 있는 유기불순물들이 일차측 및 이차측 계통수 pH<sub>T</sub>의 정밀제어에 미치는 영향을 최소화함으로써 계통 구조재질의 건전성 향상에 기여하기 위해, 용존 유기불순물들을 효율적으로 제거할 수 있는 광-촉매 분해반응에 대해서 고찰하고, 고급 산화기술 중 다양한 잠재력과 실용성을 보이고 있는 광-촉매 반응에 의한 수중 질소-함유 유기화합물 및 난분해성 방향족 유기화합물들의 광-촉매 분해특성을 고찰하였다.

한편, 각 질소-함유 유기화합물 중에서 EDTA는 분자구조가 상대적으로 복잡하며 금속이온들을 착화할 수 있는 착화제로 널리 사용되고 있다. 이는 국내원전에서 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<sub>2</sub> 광-촉매 분해반응 실험을 수행하고 그 특성을 해석하여 보다 나은 분해조건들을

도출하였다.

### III. 연구의 내용 및 범위

수중 용존 유기물들의 화학적 형태 및 난분해성 유기물들의 일반적인 산화-분해 반응기구를 해석하고,  $TiO_2$  촉매에 의한 질소-함유 유기물들의 광-촉매 분해반응 인자들이 수용액 pH와 total organic carbon 및 분해생성물 형성에 미치는 영향을 고찰하여, 수중 용존 유기물들의 효율적 광-촉매 분해조건을 정립하기 위한 반응특성을 해석하였다. 또한, 분자구조특성이 상이한 ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)의  $TiO_2$  광-촉매 반응실험을 수행하고 분해특성을 고찰한 바 있다. 금년도에는 질소-함유 유기화합물의 수용액 중 이온화화종 분포 및 중성분자 원자전하를 계산하여 분해특성을 다시 해석하고 광-촉매 분해특성의 질소원자 전하 의존성을 재정립하였다. 아울러, EDTA 및 금속(Cu(II) 및 Fe(III)) 착화합물 계에 대한  $TiO_2$  광-촉매 분해반응 실험을 수행하고 수용액 pH와 산소 및 농도 등이 광-촉매 분해에 미치는 특성을 해석하여 보다 나은 분해조건을 도출하였고, 광-촉매 반응기의 화학적 설계개념을 도출하였다.

### IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

원전 이차계통 재질의 건전성 확보를 위해서는 부식을 최소화하여야 하며, 이를 위해서 PWR 이차계통수 pH는  $7.2 \pm 0.2$ 로 유지되어야 하는 반면, 이차계통수의 용존 불순물 중에서 유기화합물들이 pH에 미치는 영향이 차츰 새롭게 대두되고 있다.

용존 유기산이 계통수 pH에 미치는 영향을 해석하고, 이들을 계통수의 원수처리 단계에서 제거할 수 있는 광-촉매 분해반응의 일반적 특성을 고찰하였다.

-계통수의 용존 유기산이 pH에 미치는 영향을 해석하기 위하여, 계통수 중의 용존 유기물이 완전히 산화하여 carbonic acid로 전환될 경우 기상의 이산화탄소 및 액상의 carbonic acid, bicarbonate, carbonate 간의 평형농도, 이온세기 값, pH 및 이온성 탄소 화학종들이 전도도에 기여하는 정도를 열역학적 평형관계로 계산하였다.

-그 결과, 고온의 계통수에서 유기물이 극미량 용존되어 있더라도 계통수의 전도도 상승이나 pH 감소가 수반됨을 확인하였고, 유기물 이동이 그 휘발도와 분해속도에 의해 영향을 받는 것으로 추정되었다.

-이 전도도 계산값은 salicylic acid의 광-촉매 산화로 생성된 carbonic acid에 대한 실험값과 잘 일치하였으며, 이로서 자외선 광-촉매 반응이 수중의 산화성

용존 유기물의 열역학적 평형에 대한 간접적 측정에 유용한 동시에, 시료의 고온 열분해 생성물인 CO<sub>2</sub>를 적외선감지기로 분석하는 TOC 측정보다 간편하고 신뢰성있는 방법임을 확인하였다.

-Amine류에 대한 TiO<sub>2</sub> 광-촉매 분해특성 결과, 광-촉매 반응이 원수 중에 용존 amine류 같은 질소-함유 유기물의 분해공정 및 열분해 특성에 대한 열역학적 해석에도 유용함을 확인하였다.

원수 중 용존 유기화합물을 사전에 제거하기 위한 광촉매 분해특성을 고찰하기 위해, 질소-함유 유기화합물 중 화학구조 특성이 크게 다른 phenylhydrazine, pyridine, EDTA, ethylamine 및 urea을 선정하고, 수중 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해반응에 대한 실험을 수행하여, 광촉매 반응특성을 해석하였다.

-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.

-질소-함유 유기화합물의 광촉매 흡착 및 분해반응 중에 나타난 수용액 pH 및 탄소량 변화에 대한 특성을 다음과 같이 가정하여 해석하였다.

-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 해석하였다 :

-이들 상이한 화학구조 특성을 지닌 질소-함유 유기화합물의 수중 TiO<sub>2</sub>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, TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 결과를 얻었다.

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

-원전 화학세정 폐액 중의 EDTA-금속(Cu(II) 및 Fe(III)) 착화합물들은 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에 의해 pH 2.5~3.0 범위의 산성영역에서 산소를 첨가할 경우에 잘 분해됨을 확인하였다.

원수 중 방향족 유기화합물을 사전에 제거하기 위한 광촉매 분해특성을 고찰하기 위해, 화학구조 특성이 다른 phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone, p-nitrophenol, o-cresol, benzaldehyde, benzoic acid, o-nitrobenzoic acid, benzenesulfonic acid, aniline, o-phenylenediamine 등 12종을 선정하고, 수중 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해반응에 대한 실험을 수행하여, 광촉매 반응특성을 해석하였다.

-광촉매 분해반응 실험조건은 질소-함유 유기화합물에 대한 경우와 동일하였으며, 반응시간 120분 동안 방향족 화합물들은 대략 50%~90% 정도 분해됨으로서, TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응으로 난분해성 방향족 화합물을 잘 분해할 수 있음을 확인하였다.

-Hydroxyl기를 함유한 방향족 화합물 군, nitro기를 함유한 화합물 군, 및 아민이나 carboxylate를 함유한 화합물 군은 그 광-촉매 분해 특성이 분자의 음-원자전하 크기에 광-촉매 분해특성이 거의 역-비례하는 것으로 나타났다.

-CHO, -COOH, -SO<sub>3</sub>H 또는 -NH<sub>2</sub> 등의 치환기 하나를 함유하는 방향족 화합물군의 광촉매 분해 특성이 지수적으로 감소함을 보였다.

-즉, 방향족 유기화합물의 경우는 광촉매 분해반응 특성이, 질소-함유 유기화합물의 경우와 달리, 중성분자의 원자전하 크기에 역-비례하는 특이한 현상이 나타났다.

광촉매 반응기를 설계할 경우에 고려되어야 할 화학적 설계개념을 도출하였다.

- 현탁 광-촉매 반응기와 지지대-고정 광-촉매 반응기의 차이로는, 현탁 반응기가 압력강하가 더 작으며, 현탁 반응기의 경우 사용 후 촉매입자 제거용 막(membrane) 여과장치를 필요로 한다. 그리고 현탁 반응기의 광-촉매 반응효율이 거의 두 배정도 우수하다.

- 촉매 및 첨가제 측면에서는, TiO<sub>2</sub> 반도체가 실용적이며, 표면화학적으로 anatase가 rutile보다 우수하고, 그 형상이 과다하게 미세하면 격자결함에 의한 재결합으로 효율이 저감한다.

- 광촉매 반응기의 화학적 설계개념은 UV 조사에 의한 환상 및 나선형(annular and spiral) 반응기 모델을 선정하여, UV-광원은 TiO<sub>2</sub> (254 nm~350 nm) 경우 보다 효과적인 단과장을 쓰며, 반도체 촉매로는 TiO<sub>2</sub> (anatase) (< 150

mi/g)를, 첨가제로는 O<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하는 것이 바람직하다.

질소-함유 유기화합물 및 방향족 유기화합물의 TiO<sub>2</sub> 광-촉매 분해반응 특성은, 원전 계통수용 원수 중 용존되어 있는 유기물뿐만 아니라, 환경수 중의 암-유발 유기물과 난분해성 유기물을 상온에서 이차폐기물 없이 분해하는데 활용할 수 있으며, EDTA-금속 착화합물의 산화분해 조건은 원전 화학세정 폐액 분해공정에 활용될 수 있을 것이다.

# SUMMARY

## I. Project Title

**A Study on the Photo-Catalytic Decomposition Reactions of Organics Dissolved in Water**

## 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  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 four structurally different nitrogen-containing or twelve aromatic organic compounds including aromatic 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, TiO<sub>2</sub> photocatalytic experiments were also carried out with aqueous EDTA, EDTA-Cu(II) and EDTA-Fe(III) systems.

### III. Scope and Contents of Project

The characteristics of photocatalytic decomposition of ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea and EDTA were investigated experimentally. The distribution of aqueous ionic and neutral species including atomic charges of neutral molecules were calculated, and the TiO<sub>2</sub> 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.

Experiments of TiO<sub>2</sub> 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.

The characteristics of photocatalytic decomposition of phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone, p-nitrophenol, o-cresol, benzaldehyde, benzoic acid, o-nitrobenzoic acid, benzenesulfonic acid, aniline and o-phenylenediamine were studied under the conditions as the above.

### IV. Results and Proposal for Applications

In this study, in order to investigate the effects of dissolved organic acids on pH in an aqueous solution, the thermodynamic equilibrium between carbonic acid, carbonate, bicarbonate and carbon dioxide was calculated.

- With only extremely small quantities of organic acids, the conductivities of the aqueous solution was shown to be decreased, while the pH increased. The calculated values of conductivities well agreed with the measured values obtained from photocatalytic oxidation of salicylic acid.

- This meant that photocatalytic reaction would be available for indirect

measurement of thermodynamic equilibrium of dissolved oxidative organics in an aqueous solution.

- On the other hand, the experimental result of photocatalytic reactions of dissolved nitrogen containing organics such as the amines selected above showed that it would also be an available process for decomposition of dissolved organics.

The characteristics of aqueous  $\text{TiO}_2$  photocatalytic decomposition of organic compounds and nitrogen-atomic charge dependence were investigated.

- It was shown that the characteristics of  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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.

This study also investigated the availability of  $\text{TiO}_2$  photo-catalysis for the aqueous-phase oxidation of Free-EDTA, Cu(II)-EDTA, and Fe(III)-

EDTA system.

- This study proves the availability of  $\text{TiO}_2$  photo-catalysis for the aqueous phase oxidation of Free-EDTA,  $\text{Cu(II)-EDTA}$ , and  $\text{Fe(III)-EDTA}$ .

- In all three aqueous EDTA systems, when  $\text{TiO}_2$  loading weight was  $2.0 \text{ g/l}$ , 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  $\text{TiO}_2$  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.

The characteristics of photocatalytic decomposition of phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone, p-nitrophenol, o-cresol, benzaldehyde, benzoic acid, o-nitrobenzoic acid, benzenesulfonic acid, aniline and o-phenylenediamine were studied under the conditions as the above.

- Approximately 50%~90% of each aromatic compound was decomposed within 120 minutes.

- Those containing hydroxyl group, nitro group, or amine and carboxylate showed that their photocatalytic decompositions were almost inversely proportional to their negative atomic charge.

- While, those containing  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  또는  $-\text{NH}_2$  were exponentially inverse.

- It was a special phenomenon that the dependence of photocatalysis of these aromatic compounds on their negative atomic charges showed different from that of nitrogen-containing ones.

In conclusion, it was shown that aqueous  $\text{TiO}_2$  photocatalytic decomposition of nitrogen-containing or aromatic organic compounds and EDTA-metal systems can be estimated with  $\text{TiO}_2$  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 .....	5
Section 1	Characteristics of photocatalysis of aqueous organics .....	5
1.	The effects of organics photocatalysis on aqueous pH .....	5
2.	The photocatalytic characteristics of organics .....	16
3.	The photocatalytic characteristics of aqueous organic acids .....	22
4.	The photocatalytic characteristics of several aqueous amines .....	26
Section 2	Characteristics of TiO <sub>2</sub> photocatalysis of N-containing organics .....	31
1.	Experimental conditions and results .....	31
2.	Estimation of photocatalytic decomposition characteristics .....	33
3.	Nitrogen atomic charge dependence of rate constants .....	63
Section 3	Photocatalytic decomposition of EDTA-metal complexes .....	67
1.	Experimental methods .....	67
2.	Results and discussion .....	70
3.	The conditions for photocatalysis of EDTA-complexes .....	118
Section 4	Photocatalytic decomposition of aromatic compounds .....	119
1.	Experimental methods .....	119
2.	Calculation of atomic charge .....	120
3.	The photocatalytic characteristics of aromatics .....	121
4.	The dependence of decomposition on atomic charge .....	133
Section 5	Chemistry design concept for photocatalysis reactor .....	137
1.	Technological background .....	137
2.	Theoretical background of photocatalytic reaction .....	138
3.	Chemistry concept .....	158
Chapter 3	Conclusion .....	159
References	.....	165

# 목 차

## 요 약 문

제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 본 론 .....	5
제 1 절 수중 유기물의 광-촉매 분해반응 특성 .....	5
1. 수중 용존 유기물 분해가 pH에 미치는 영향 .....	5
가. Carbonic acid의 열역학 평형특성 [1] .....	5
나. Salicylic acid 수용액 내 carbonic acid의 평형특성 .....	8
2. 수중 용존 유기물 분해를 위한 광-촉매 반응 특성 .....	16
가. 광-촉매 반응 .....	16
나. 광-촉매 반응기구 .....	17
다. 광-촉매 반응에 의한 용존 유기물의 분해현상 .....	20
3. 수중 용존 유기산의 광-촉매 분해 특성 .....	22
가. 유기산의 광-촉매 분해반응 실험 .....	23
나. 유기산의 광-촉매 분해 특성 .....	24
4. 수중 용존 amine류의 광-촉매 분해 특성 .....	26
가. 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해현상 .....	26
나. Advanced amine류의 광-촉매 분해반응 실험 .....	28
제 2 절 질소-함유 유기화합물의 TiO <sub>2</sub> 광촉매 분해반응 특성 실험 .....	31
1. 질소-함유 유기화합물의 TiO <sub>2</sub> 광촉매 반응 실험조건 및 결과 .....	31
2. 질소-함유 유기화합물의 광촉매 분해반응 특성 해석 .....	33
가. Ethylamine의 TiO <sub>2</sub> 흡착 및 광촉매 분해특성 .....	35
나. Phenylhydrazine의 TiO <sub>2</sub> 흡착 및 광촉매 분해특성 .....	41
다. Pyridine의 TiO <sub>2</sub> 흡착 및 광촉매 분해특성 .....	46
라. Urea의 TiO <sub>2</sub> 흡착 및 광촉매 분해특성 .....	52
마. EDTA의 TiO <sub>2</sub> 흡착 및 광촉매 분해특성 .....	57
3. 광촉매 반응속도 상수의 질소원자 전하크기 의존성 .....	63
제 3 절 EDTA-금속착화합물의 TiO <sub>2</sub> 광촉매 분해특성 .....	67
1. EDTA-금속착화합물의 광촉매 분해반응 실험방법 .....	67
가. 광촉매 반응 실험장치 .....	67
나. 실험 재료 및 시약 .....	67
다. 실험 조건 및 분석 .....	69

2. EDTA-금속착화합물의 광촉매 분해반응 실험결과 및 고찰 .....	70
가. $TiO_2$ 에 의한 EDTA 광촉매 산화 .....	70
나. $TiO_2$ 부하량이 미치는 영향 .....	70
다. 착화된 $Cu(II)$ 와 $Fe(III)$ 금속의 EDTA 산화에 대한 영향 .....	76
라. EDTA계들의 $TiO_2$ 촉매표면 흡착특성 .....	79
마. 초기 수용액 pH에 따른 광촉매 반응에 의한 pH의 변화 .....	93
바. 초기 pH가 EDTA계 광촉매 산화반응에 미치는 영향 .....	94
사. 광촉매 반응전 흡착이 광촉매 반응에 미치는 영향 .....	105
아. 산소의 영향 .....	105
3. EDTA-금속착화합물의 광촉매 분해조건 .....	118
제 4 절 방향족 유기화합물의 $TiO_2$ 광촉매 분해특성 .....	119
1. 방향족 유기화합물의 광촉매 분해반응 실험방법 .....	119
2. 방향족 유기화합물의 원자전하 계산 .....	120
3. 방향족 유기화합물 광촉매 분해반응 특성 .....	121
가. Phenol의 광촉매 분해특성 .....	121
나. Catechol의 광촉매 분해특성 .....	122
다. Resorcinol의 광촉매 분해특성 .....	123
라. Hydroquinone의 광촉매 분해특성 .....	124
마. o-Cresol의 광촉매 분해특성 .....	125
바. p-Nitrophenol의 광촉매 분해특성 .....	126
사. o-Nitrobenzoic acid의 광촉매 분해특성 .....	127
아. Aniline의 광촉매 분해특성 .....	128
자. o-Phenylenediamine의 광촉매 분해특성 .....	129
차. Benzaldehyde의 광촉매 분해특성 .....	130
카. Benzoic acid의 광촉매 분해특성 .....	131
타. Benzenesulfonic acid의 광촉매 분해특성 .....	132
4. 방향족 유기화합물 광촉매 분해반응 특성의 원자전하 의존성 .....	133
가. -OH 함유 방향족 유기화합물의 광촉매 분해특성 .....	133
나. -CHO, -COOH, -SO <sub>3</sub> H 또는 -NH <sub>2</sub> 함유 방향족 유기화합물의 광촉매 분해특성 .....	134
다. -NO <sub>2</sub> 함유 방향족 유기화합물의 광촉매 분해특성 .....	135
라. -COOH 또는 -NH <sub>2</sub> 함유 방향족 유기화합물의 광촉매 분해특성 .....	136
제 5 절 광촉매 반응기의 설계개념 특성 .....	137
1. 광촉매 기술 현황 .....	137

2. 광촉매 반응의 이론적 배경 .....	138
가. 불균일계 광촉매 반응 .....	138
나. 반도체 광촉매의 선정 .....	147
다. 광촉매 반응 관련 기타변수들 .....	149
라. 유기 오염물질의 광촉매 산화 .....	150
마. 무기 오염물질의 광촉매 반응 .....	152
바. 기상 및 액상 광촉매 반응 .....	153
사. 공기 및 물의 광촉매 반응에 의한 소독 .....	153
아. 광촉매 반응기 .....	155
자. 광촉매 반응계의 실용성 .....	155
3. 광촉매 반응기 설계개념 도출 .....	158
제 3 장 결 론 .....	159
참고문헌 .....	165



## 표 목 차

Table 2.1.1	Equilibrium properties for carbonic acid system .....	7
Table 2.1.2	Limiting ionic conductance of the ions ( $\text{Siemens} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$ ) .....	7
Table 2.1.3	Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of $\text{CO}_2$ partial pressure at $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	9
Table 2.1.4	Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of $\text{CO}_2$ partial pressure at $25\text{ }^\circ\text{C}$ (continued) ....	10
Table 2.1.5	Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of $\text{CO}_2$ partial pressure at $25\text{ }^\circ\text{C}$ (continued) ....	11
Table 2.1.6	Reactions which generate radicals at the illuminated electrolyte semiconductor interface [23] .....	21
Table 2.1.7	Average decomposition products concentrations generated in the model boiler feedwater heater (ppb) [26] .....	30
Table 2.2.1	The values of nitrogen-atomic charges in each compound molecule .....	34
Table 2.2.2	The values of $\text{pK}_b$ and molar ratio between ionized species and neutral species of each compound at $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	35
Table 2.2.3	The values of the TC concentrations decreased during 180 minute irradiation in aqueous $\text{TiO}_2$ photocatalytic decomposition of several nitrogen-containing organic compounds, including the TC decreasing rates, the decreased TC concentrations calculated and the maximum nitrogen atomic charges .....	64
Table 2.3.1	The turbidity of 1.79 mM Fe(III)-EDTA suspension according to $\text{TiO}_2$ loading weight .....	76
Table 2.3.2	pH change of solution before and after adsorption .....	80
Table 2.3.3	$K_o$ 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 ( $\text{min}^{-1}$ ), C : pseudo-first order rate constant $k_o$ of EDTA .....	102
Table 2.3.4	Photocatalytic decomposition conditions of EDTA-metal complexes .....	118
Table 2.4.1	The values of negative or positive atomic charges of aromatic compound molecules calculated with HyperChem 6 .....	120

Table 2.5.1	Semiconductors that have been employed in photocatalysis studies [11] .....	148
Table 2.5.2	Competing technologies for the treatment of organic-, metal- and microorganism-laden air and water [11] .....	156

## 그림 목 차

Fig. 1.1.1	Transport of organics in th high-temperature water system .....	1
Fig. 2.1.1	Schematic diagram of photo-oxidation cell with UV lamp .....	8
Fig. 2.1.2	Specific conductivity of aqueous CO <sub>2</sub> solution .....	12
Fig. 2.1.3	pH of aqueous CO <sub>2</sub> solution .....	13
Fig. 2.1.4	Apparent distribution coefficient of aqueous CO <sub>2</sub> solution .....	14
Fig. 2.1.5	Specific conductivity of aqueous CO <sub>2</sub> solution by using salicylic acid .....	15
Fig. 2.1.6	Schematic photoexcitation in the solid followed by de-excitation events [10] .....	18
Fig. 2.1.7	Kolbe reaction scheme of carboxylate at the anode of an electrolysis cell .....	22
Fig. 2.1.8	Schematic diagram of reactor assembly .....	23
Fig. 2.1.9	pH variation of the photocatalytic reaction of carboxylic acid .....	24
Fig. 2.1.10	TOC variation of the photocatalytic reaction of carboxylic acids .....	25
Fig. 2.1.11	pH variation of the photocatalytic reaction of amines and ammonia .....	29
Fig. 2.1.12	TOC variation of the photocatalytic reaction of amines .....	30
Fig. 2.2.1	Five nitrogen-containing organic compounds used .....	32
Fig. 2.2.2	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 <sub>2</sub> surface followed by 180 minute UV irradiation .....	36
Fig. 2.2.3	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 .....	38
Fig. 2.2.4	Molecular structure and atomic charge map of ethylamine .....	39
Fig. 2.2.5	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 <sub>2</sub> surface followed by 180 minute UV irradiation .....	42
Fig. 2.2.6	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 .....	43
Fig. 2.2.7	Molecular structure and atomic charge map of phenylhydrazine .....	44
Fig. 2.2.8	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 <sub>2</sub> surface followed by 180 minute UV irradiation .....	48
Fig. 2.2.9	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 .....	49
Fig. 2.2.10	Molecular structure and atomic charge map of pyridine .....	50
Fig. 2.2.11	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 <sub>2</sub> surface followed by 180 minute UV irradiation .....	53
Fig. 2.2.12	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 .....	54
Fig. 2.2.13	Molecular structure and atomic charge map of urea .....	55
Fig. 2.2.14	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 <sub>2</sub> surface followed by 180 minute UV irradiation .....	58
Fig. 2.2.15	Molecular structure and atomic charge map of EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) .....	59
Fig. 2.2.16	Major chemical species of EDTA (ethylenediaminetetra acetic acid) in an aqueous solution depending on pH of the solution ....	60
Fig. 2.2.17	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 .....	61
Fig. 2.2.18	Dependence of the TC concentration decreased and the TC decreasing rate of TiO <sub>2</sub> photocatalytic decomposition of several aqueous nitrogen-containing organic compounds on each maximum nitrogen atomic charge, including the decreased TC	

	concentration calculated .....	65
Fig. 2.3.1	Schematic diagram of a photocatalysis reactor assembly .....	68
Fig. 2.3.2	The change of normalized TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA as a function of TiO <sub>2</sub> (● : No TiO <sub>2</sub> , ▲ : TiO <sub>2</sub> ) ..	71
Fig. 2.3.3	The change of normalized EDTA in the solution containing 1.79 mM EDTA as a function of TiO <sub>2</sub> (● : No TiO <sub>2</sub> , ▲ : TiO <sub>2</sub> ) ..	72
Fig. 2.3.4	The changes of normalized EDTA concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM EDTA according to TiO <sub>2</sub> loading weight after 3-hour irradiation. ....	73
Fig. 2.3.5	The changes of normalized EDTA, Copper concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA according to TiO <sub>2</sub> loading weight after 3-hour irradiation. ....	74
Fig. 2.3.6	The changes of normalized EDTA, Iron concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA according to TiO <sub>2</sub> loading weight after 3-hour irradiation. ....	75
Fig. 2.3.7	The change of EDTA concentration and pH in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO <sub>2</sub> according to complexated metals during photocatalytic reaction .....	77
Fig. 2.3.8	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO <sub>2</sub> according to complex metals during photocatalytic reaction. ....	78
Fig. 2.3.9	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 .....	81
Fig. 2.3.10	The chemical species of dissolved copper and EDTA in a system with [Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> (dissolved)]=1.79 mM and [EDTA]=1.79 mM. Calculations were done for 20 °C with MINTEC, a computer program .....	82
Fig. 2.3.11	The chemical species of dissolved iron and EDTA in a system with [Fe <sup>3+</sup> (dissolved)] = 1.79 mM and [EDTA] = 1.79 mM. Calculations were done for 20 °C with MINTEC, a computer program .....	83
Fig. 2.3.12	The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO <sub>2</sub> and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM EDTA and	

2.0 g/ℓ TiO <sub>2</sub> , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour .....	84
Fig. 2.3.13 The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO <sub>2</sub> and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM Cu (II)-EDTA and 2.0 g/ℓ TiO <sub>2</sub> , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour .....	85
Fig. 2.3.14 The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO <sub>2</sub> and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/ℓ TiO <sub>2</sub> , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour .....	86
Fig. 2.3.15 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction .....	87
Fig. 2.3.16 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Cu (II)-EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction .....	88
Fig. 2.3.17 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Fe (III)-EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction .....	89
Fig. 2.3.18 Change of total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-only solution .....	90
Fig. 2.3.19 Change of Cu concentration, total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-Cu(II) solution .....	91
Fig. 2.3.20 Change of Fe concentration, total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-Fe(III) solution .....	92
Fig. 2.3.21 The change of TOC in the solution containing EDTA and 2.0 g/ℓ TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction .....	95
Fig. 2.3.22 The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during photocatalytic reaction .....	96

Fig. 2.3.23	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu (II)-EDTA and 2.0 g/ℓ TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction .....	97
Fig. 2.3.24	The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during photocatalytic reaction .....	98
Fig. 2.3.25	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Fe (III)-EDTA and 2.0 g/ℓ TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction .....	99
Fig. 2.3.26	The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution during photocatalytic reaction .....	100
Fig. 2.3.27	Change of the pseudo first-order rate constant of EDTA decomposition, k <sub>EDTA</sub> , versus the initial solution pH .....	103
Fig. 2.3.28	Comparison of first-order rate constant, k of TOC removal and pseudo-first-order rate constant, k <sub>o</sub> of EDTA decomposition according to initial pH of the solution .....	104
Fig. 2.3.29	The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/ℓ of TiO <sub>2</sub> according to initial pH of the solution before and after photocatalytic reaction ..	106
Fig. 2.3.30	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 <sub>2</sub> according to initial pH of the solution before and after photocatalytic reaction .....	107
Fig. 2.3.31	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 <sub>2</sub> according to initial pH of the solution before and after photocatalytic reaction .....	108
Fig. 2.3.32	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 .....	109
Fig. 2.3.33	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA	

	and 2.0 g/l TiO <sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction .....	111
Fig. 2.3.34	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu (II)-EDTA and 2.0 g/l TiO <sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction .....	112
Fig. 2.3.35	The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Fe (III)-EDTA and 2.0 g/l TiO <sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction .....	113
Fig. 2.3.36	The change of EDTA in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l TiO <sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction .....	114
Fig. 2.3.37	The change of EDTA in the solution containing 1.79 mM Cu (II)-EDTA and 2.0 g/l TiO <sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction .....	115
Fig. 2.3.38	The changes of EDTA in the solution containing 1.79 mM Fe (III)-EDTA and 2.0 g/l TiO <sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction .....	116
Fig. 2.3.39	The changes of DO in the solution under air closed condition during the photocatalytic reaction .....	117
Fig. 2.4.1	Aromatic organics used in the experiments .....	119
Fig. 2.4.2	Atomic charge densities of phenol molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	121
Fig. 2.4.3	Carbon content and pH changes of phenol with photocatalytic reaction time .....	121
Fig. 2.4.4	Atomic charge densities of catechol molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	122
Fig. 2.4.5	Carbon content and pH changes of catechol with photocatalytic reaction time .....	122
Fig. 2.4.6	Atomic charge densities of resorcinol molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	123
Fig. 2.4.7	Carbon content and pH changes of resorcinol with photocatalytic reaction time .....	123
Fig. 2.4.8	Atomic charge densities of catechol molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	124



Fig. 2.4.9 Carbon content and pH changes of hydroquinone with photocatalytic reaction time .....	124
Fig. 2.4.10 Atomic charge densities of o-cresol molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	125
Fig. 2.4.11 Carbon content and pH changes of o-cresol with photocatalytic reaction time .....	125
Fig. 2.4.12 Atomic charge densities of p-nitrophenol molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	126
Fig. 2.4.13 Carbon content and pH changes of p-nitrophenol with photocatalytic reaction time .....	126
Fig. 2.4.14 Atomic charge densities of o-nitrobenzoic acid molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	127
Fig. 2.4.15 Carbon content and pH changes of o-nitrobenzoic acid with photocatalytic reaction time .....	127
Fig. 2.4.16 Atomic charge densities of aniline molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	128
Fig. 2.4.17 Carbon content and pH changes of aniline with photocatalytic reaction time .....	128
Fig. 2.4.18 Atomic charge densities of o-phenylenediamine molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	129
Fig. 2.4.19 Carbon content and pH changes of o-phenylenediamine with photocatalytic reaction time .....	129
Fig. 2.4.20 Atomic charge densities of benzaldehyde molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	130
Fig. 2.4.21 Carbon content and pH changes of benzaldehyde with photocatalytic reaction time .....	130
Fig. 2.4.22 Atomic charge densities of benzoic acid molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	131
Fig. 2.4.23 Carbon content and pH changes of benzoic acid with photocatalytic reaction time .....	131
Fig. 2.4.24 Atomic charge densities of benzenesulfonic acid molecule calculated by HyperChem chemistry code .....	132
Fig. 2.4.25 Carbon content and pH changes of benzenesulfonic acid with photocatalytic reaction time .....	132

Fig. 2.4.26	Total carbon content change of hydroxyl containing aromatic compounds with atomic negative charge .....	133
Fig. 2.4.27	Total carbon content change of one group substituted aromatic compounds with atomic negative charge .....	134
Fig. 2.4.28	Total carbon content change of nitro group containing aromatic compounds with atomic negative charge .....	135
Fig. 2.4.29	Total carbon content change of carboxylic or amino group containing aromatic compounds with atomic negative charge ....	136
Fig. 2.5.1	A schematic of photo-driven events at a TiO <sub>2</sub> particle in contact with a medium containing an oxidant, Ox <sub>1</sub> (e.g., O <sub>2</sub> ) and a reductant, Red <sub>2</sub> (e.g., an organic substrate) [11] .....	140
Fig. 2.5.2	Short-circuiting of an irradiated TiO <sub>2</sub> 'macroelectrode' particle by the O <sub>2</sub> /OH redox couple [11] .....	141
Fig. 2.5.3	The short-circuiting of a Cu-modified TiO <sub>2</sub> particle under bandgap irradiation. The oxygen that is evolved via the hole reaction is reconverted back to H <sub>2</sub> O at the Cu site which mediates the electron conjugate process [11] .....	143
Fig. 2.5.4	A Wagner diagram of the conjugate processes at an irradiated TiO <sub>2</sub> particle .....	145
Fig. 2.5.5	Wagner diagrams for a targeted photoreduction at TiO <sub>2</sub> for the cases wherein the cathodic process is not (a) and is (b) mass-transport limited .....	146
Fig. 2.5.6	Annular and spiral reactors for PC(photocatalysis) treatment of pollutants [11] .....	154

# 제 1 장 서 론

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

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

화력발전소나 원자력발전소에서 유기산과 같은 용존 산화성 유기물들은 계통재질 부식의 원인물질로 알려져 있으며, 응축수 탈염기의 미세 수지파편의 침출용해, 고온수 pH 제어용 휘발성 유기 첨가제, 유기 용존산소 포획제, 잔류된 유

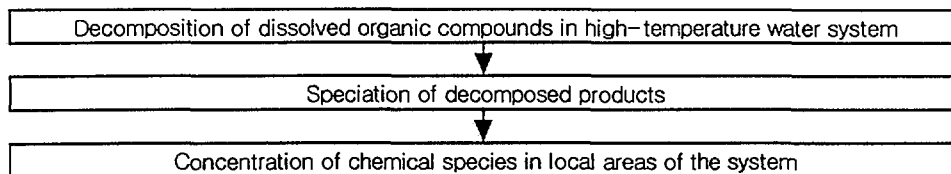


Fig. 1.1.1 Transport of organics in the high-temperature water system.

기 세정용매나 다량의 계통유탄유, biomass를 함유한 보충수 등으로 유입될 수 있다.

원전 수화학 계통 내에서 용존 유기물들은 방사선이나 고온의 계통수 환경 내에서 방사분해 또는 열분해에 의해 짧은 분자사슬의 산화성 유기물 형태로 분해되고 최종적으로 더 작은 분자인 이산화탄소로 전환된다. 따라서 계통수는 보다 더 산성인 분위기에 도달하고 계통재질의 표면은 산화분해가 일어날 수 있다. 즉, 철이나 구리 등 계통재질의 표면이 고온수 환경에서 중금속축매로 작용하면서 자신이 산화되거나 1차축 냉각재 계통과 같은 방사선장 분위기에서 방사분해를 수반하여 산화분해 속도가 빠르게 진행된다. 이들은 증기-복수와 같은 이중상(dual-phase) 영역에서 액상 막의 pH를 낮추거나 전도도를 상승시킴으로서 magnetite나 ferrite 등 금속 산화물 성분의 용출을 촉진하여 부식속도를 증가시키게 된다.

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

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

본 연구에서는, 이들을 보다 효율적으로 제거할 수 있는 광-축매 공정을 원전 순수생산공정에 적용하기 위해, 비전도도 측정에 의한 유기물-함유 계통수의 간접적 수질평가 방법과 유기물의 일반적인 광-축매 분해특성을 배경으로, 질소-함유 유기화합물 및 방향족 유기화합물들에 대한 수중 광-축매 분해반응 특성을 고찰하였다.

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 화학적

으로 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 부식을 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 자

연환경에 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  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{TiO}_2$  광촉매 분해반응 실험을 수행하고 분해특성들을 고찰하였다[23]. 금년도에는 각 질소-함유 유기화합물의 수용액 중 이온화학종 분포 및 중성분자 원자전하를 계산하여 그 분해특성들을 다시 해석하고 각 광촉매 분해특성의 질소원자전하 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  $\text{TiO}_2$  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 수중 유기물의 광-촉매 분해반응 특성

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

#### 1. 수중 용존 유기물 분해가 pH에 미치는 영향

가. Carbonic acid의 열역학 평형특성 [1]

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



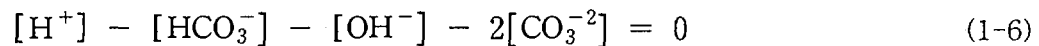
용존 이산화탄소는 수소이온과 bicarbonate 이온 등으로 분해되며 이에 따라 전도도가 상승한다. 일단 생성된 이산화탄소는 수용액 내에서 carbonic acid로 존재한다. 수용액 내의 carbonic acid는 열역학적으로 액상의 carbonic acid와 기상의 이산화탄소가 기액 간에 평형을 이루며 이는 용해도에 의존한다. 그중 일부는 다음의 식과 같이 bicarbonate 및 carbonate 형태로 해리된다. 즉,



이며, 물의 이온적(ion product)은



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



총 산화성 유기물의 농도는 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\sum [C] = [CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1-7)$$

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

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

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

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

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

$$\Delta G^0(T) = -R T \ln K^0(T) \quad (1-10)$$

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

$$\Delta G^0(T) = \Delta G^0(298.15) - \Delta S^0(T - 298.15) + \Delta C_p^0 (T - 298.15) - \Delta C_p^0 T \ln(T / 298.15) \quad (1-11)$$

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

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

Carbonic acid의 용해도와 bicarbonate 및 carbonate로의 해리에 관련되는 열역학적 평형 물성 값들은 Table 2.1.1에 나타내었는데 이 물성값들은 가장 신뢰성 있는 실험데이터로부터 구한 값들이다. 비교적 묽은 전해질 용액에서 비전도도( $K$ )를 구하기 위하여 다음의 관계식을 이용하였다. 비전도도는 각 성분의 이온 전도도(ionic conductance)와 각 농도와의 적을 합하여 구하였다. 즉,

$$K = \frac{d}{1000} \sum m_i \lambda_i \quad (1-12)$$

이며,  $m$ 은 용액 1000 g내에 존재하는 이온 당량(ionic equivalent)을 나타낸다.

Table 2.1.2는 식 (12)에서 사용된 개개성분의 온도별 이온의 ionic conductance 값들이다. 용해성 유기물의 분해생성물이 휘발성 무기물 형태인



Table 2.1.1 Equilibrium properties for carbonic acid system.

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

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

Ion	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )					
	0	18	25	100	200	300
H	225	315	349.8	634	824	894
OH	105	171	198.3	447	701	821
$\text{HCO}_3^-$	24	43.9	51.5	156	306	460

carbonic acid이기 때문에 식(13)과 같이 겉보기 분배계수를 정의하여 쓸 수 있다.

$$D_{\text{app.}} = \frac{(\text{Molarity of CO}_2)_{\text{gas phase}}}{\sum (\text{Molarity of Carbon Species})_{\text{aqueous phase}}} \quad (1-13)$$

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

나. Salicylic acid 수용액 내 carbonic acid의 평형특성

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

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

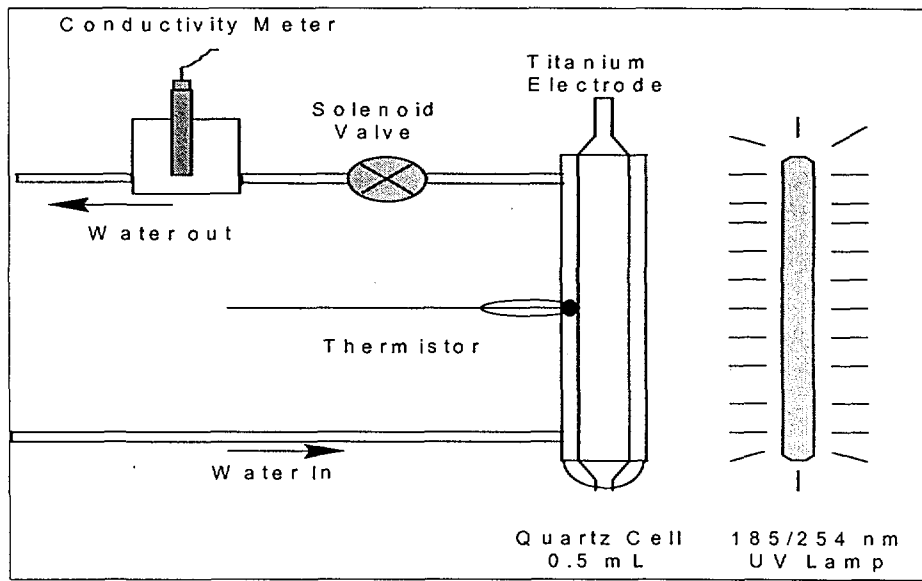


Fig. 2.1.1 Schematic diagram of photo-oxidation cell with UV lamp

열역학적 용액평형 계산식으로부터, dissolved total organic carbon이 완전히 산화 분해되어 carbonic acid로 될 때 존재할 수 있는 평형 탄소 화학종인 기상의 이산화탄소 및 액상의 carbonic acid, bicarbonate, carbonate의 평형농도를 계산하였다 (Table 2.1.3~2.1.5). 한편, 각 이온세기 값, pH 및 이온성 탄소 화학종들이 전도도에 기여하는 정도를 계산하였다. 이 경우는 25 °C에서의 계산 값이며 고온에서도 마찬가지로 전도도 값이나 pH 값을 추정할 수가 있다.

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

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

Table 2.1.3 Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO<sub>2</sub> partial pressure at 25 °C.

P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bar.)	CO <sub>2</sub> (aq.)	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ionic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
1.10E-07	3.74E-09	1.05E-07	1.45E-08	9.16E-08	6.18E-12	1.06E-07	6.97	5.61E-02	1.05E-03
1.20E-07	4.09E-09	1.07E-07	1.58E-08	9.10E-08	6.66E-12	1.07E-07	6.97	5.62E-02	1.14E-03
1.30E-07	4.42E-09	1.08E-07	1.70E-08	9.05E-08	7.13E-12	1.08E-07	6.97	5.64E-02	1.23E-03
1.40E-07	4.76E-09	1.09E-07	1.82E-08	8.99E-08	7.58E-12	1.08E-07	6.97	5.66E-02	1.32E-03
1.50E-07	5.10E-09	1.09E-07	1.94E-08	8.94E-08	8.03E-12	1.09E-07	6.96	5.68E-02	1.41E-03
1.70E-07	5.78E-09	1.12E-07	2.17E-08	8.84E-08	8.89E-12	1.10E-07	6.96	5.71E-02	1.58E-03
2.00E-07	6.80E-09	1.12E-07	2.51E-08	8.69E-08	1.01E-11	1.12E-07	6.95	5.77E-02	1.83E-03
2.10E-07	7.14E-09	1.13E-07	2.62E-08	8.64E-08	1.05E-11	1.13E-07	6.95	5.79E-02	1.91E-03
2.20E-07	7.48E-09	1.13E-07	2.73E-08	8.59E-08	1.09E-11	1.13E-07	6.95	5.80E-02	2.00E-03
2.50E-07	8.50E-09	1.15E-07	3.05E-08	8.45E-08	1.20E-11	1.15E-07	6.94	5.86E-02	2.24E-03
3.00E-07	1.02E-08	1.18E-07	3.57E-08	8.24E-08	1.36E-11	1.18E-07	6.93	5.95E-02	2.63E-03
3.50E-07	1.19E-08	1.21E-07	4.07E-08	8.04E-08	1.51E-11	1.21E-07	6.92	6.04E-02	3.00E-03
4.00E-07	1.36E-08	1.24E-07	4.54E-08	7.85E-08	1.65E-11	1.24E-07	6.91	6.12E-02	3.37E-03
5.00E-07	1.70E-08	1.29E-07	5.43E-08	7.51E-08	1.89E-11	1.29E-07	6.89	6.30E-02	4.06E-03
6.00E-07	2.04E-08	1.35E-07	6.26E-08	7.22E-08	2.09E-11	1.35E-07	6.87	6.47E-02	4.72E-03
7.00E-07	2.38E-08	1.40E-07	7.04E-08	6.95E-08	2.27E-11	1.40E-07	6.85	6.64E-02	5.34E-03
8.00E-07	2.72E-08	1.45E-07	7.77E-08	6.71E-08	2.42E-11	1.45E-07	6.84	6.80E-02	5.94E-03
9.00E-07	3.06E-08	1.50E-07	8.46E-08	6.50E-08	2.55E-11	1.50E-07	6.82	6.96E-02	6.51E-03
1.00E-06	3.40E-08	1.54E-07	9.12E-08	6.31E-08	2.66E-11	1.54E-07	6.81	7.12E-02	7.06E-03
1.10E-06	3.74E-08	1.59E-07	9.74E-08	6.13E-08	2.77E-11	1.59E-07	6.8	7.27E-02	7.59E-03
1.20E-06	4.08E-08	1.63E-07	1.03E-07	5.96E-08	2.86E-11	1.63E-07	6.79	7.42E-02	8.11E-03
1.30E-06	4.42E-08	1.67E-07	1.09E-07	5.81E-08	2.94E-11	1.67E-07	6.78	7.57E-02	8.61E-03
1.40E-06	4.76E-08	1.72E-07	1.15E-07	5.67E-08	3.02E-11	1.72E-07	6.77	7.72E-02	9.10E-03
1.50E-06	5.10E-08	1.76E-07	1.20E-07	5.54E-08	3.08E-11	1.76E-07	6.76	7.86E-02	9.57E-03
1.70E-06	5.78E-08	1.83E-07	1.30E-07	5.30E-08	3.20E-11	1.83E-07	6.74	8.14E-02	1.05E-02
2.00E-06	6.80E-08	1.95E-07	1.45E-07	5.00E-08	3.35E-11	1.95E-07	6.71	8.54E-02	1.18E-02
2.10E-06	7.14E-08	1.98E-07	1.49E-07	4.91E-08	3.39E-11	1.98E-07	6.7	8.67E-02	1.22E-02
2.20E-06	7.48E-08	2.02E-07	1.53E-07	4.82E-08	3.43E-11	2.02E-07	6.7	8.80E-02	1.27E-02
2.50E-06	8.50E-08	2.12E-07	1.66E-07	4.59E-08	3.53E-11	2.12E-07	6.67	9.18E-02	1.39E-02
3.00E-06	1.02E-07	2.28E-07	1.85E-07	4.27E-08	3.66E-11	2.28E-07	6.64	9.77E-02	1.58E-02

Table 2.1.4 Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO<sub>2</sub> partial pressure at 25 °C (continued).

P <sub>CO2</sub> (bar.)	CO <sub>2</sub> (aq.)	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ionic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
3.50E-06	1.19E-07	2.43E-07	2.03E-07	4.01E-08	3.76E-11	2.43E-07	8.61	1.03E-01	1.76E-02
4.00E-06	1.36E-07	2.57E-07	2.19E-07	3.79E-08	3.84E-11	2.57E-07	6.59	1.09E-01	1.93E-02
5.00E-06	1.70E-07	2.83E-07	2.49E-07	3.44E-08	3.96E-11	2.83E-07	6.55	1.19E-01	2.26E-02
6.00E-06	2.04E-07	3.07E-07	2.75E-07	3.17E-08	4.24E-11	3.07E-07	6.51	1.28E-01	2.58E-02
7.00E-06	2.38E-07	3.29E-07	2.99E-07	2.96E-08	4.70E-11	3.29E-07	6.48	1.36E-01	2.87E-02
8.00E-06	2.72E-07	3.50E-07	3.22E-07	2.78E-08	4.75E-11	3.50E-07	6.46	1.44E-01	3.16E-02
9.00E-06	3.06E-07	3.69E-07	3.43E-07	2.64E-08	4.73E-11	3.69E-07	6.43	1.52E-01	3.44E-02
1.00E-05	3.40E-07	3.88E-07	3.63E-07	2.51E-08	4.22E-11	3.88E-07	6.41	1.59E-01	3.71E-02
1.10E-05	3.74E-07	4.06E-07	3.82E-07	2.40E-08	4.24E-11	4.06E-07	6.39	1.66E-01	3.97E-02
1.20E-05	4.08E-07	4.23E-07	4.00E-07	2.30E-08	4.25E-11	4.23E-07	6.37	1.73E-01	4.23E-02
1.30E-05	4.42E-07	4.39E-07	4.17E-07	2.22E-08	4.28E-11	4.39E-07	6.36	1.79E-01	4.49E-02
1.40E-05	4.76E-07	4.55E-07	4.33E-07	2.14E-08	4.30E-11	4.55E-07	6.34	1.86E-01	4.74E-02
1.50E-05	5.10E-07	4.70E-07	4.49E-07	2.07E-08	4.31E-11	4.70E-07	6.33	1.92E-01	4.99E-02
1.70E-05	5.78E-07	4.99E-07	4.79E-07	1.95E-08	4.34E-11	4.99E-07	6.3	2.03E-01	5.47E-02
2.00E-05	6.80E-07	5.40E-07	5.22E-07	1.80E-08	4.36E-11	5.40E-07	6.27	2.19E-01	6.17E-02
2.10E-05	7.14E-07	5.53E-07	5.35E-07	1.76E-08	4.37E-11	5.53E-07	6.26	2.24E-01	6.41E-02
2.20E-05	7.48E-07	5.65E-07	5.46E-07	1.72E-08	4.38E-11	5.65E-07	6.25	2.29E-01	6.63E-02
2.50E-05	8.50E-07	6.01E-07	5.85E-07	1.62E-08	4.39E-11	6.01E-07	6.22	2.44E-01	7.31E-02
3.00E-05	1.02E-06	6.57E-07	6.42E-07	1.48E-08	4.41E-11	6.57E-07	6.18	2.66E-01	8.41E-02
3.50E-05	1.19E-06	7.09E-07	6.95E-07	1.37E-08	4.43E-11	7.09E-07	6.15	2.86E-01	9.48E-02
4.00E-05	1.36E-06	7.57E-07	7.44E-07	1.29E-08	4.44E-11	7.57E-07	6.12	3.06E-01	1.05E-01
5.00E-05	1.70E-06	8.45E-07	8.33E-07	1.15E-08	4.45E-11	8.45E-07	6.07	3.41E-01	1.26E-01
6.00E-05	2.04E-06	9.25E-07	9.14E-07	1.05E-08	4.47E-11	9.25E-07	6.03	3.73E-01	1.46E-01
7.00E-05	2.38E-06	9.98E-07	9.88E-07	9.76E-09	4.47E-11	9.98E-07	6	4.02E-01	1.65E-01
8.00E-05	2.72E-06	1.07E-06	1.06E-06	9.14E-09	4.48E-11	1.07E-06	5.97	4.29E-01	1.84E-01
9.00E-05	3.06E-06	1.13E-06	1.12E-06	8.62E-09	4.49E-11	1.13E-06	5.95	4.55E-01	2.03E-01
1.00E-04	3.40E-06	1.19E-06	1.18E-06	8.19E-09	4.49E-11	1.19E-06	5.92	4.79E-01	2.22E-01
1.10E-04	3.74E-06	1.25E-06	1.24E-06	7.80E-09	4.49E-11	1.25E-06	5.9	5.02E-01	2.40E-01
1.20E-04	4.08E-06	1.30E-06	1.30E-06	7.47E-09	4.50E-11	1.30E-06	5.88	5.24E-01	2.59E-01
1.30E-04	4.42E-06	1.36E-06	1.35E-06	7.18E-09	4.50E-11	1.36E-06	5.87	5.46E-01	2.77E-01
1.40E-04	4.76E-06	1.41E-06	1.40E-06	6.92E-09	4.50E-11	1.41E-06	5.85	5.66E-01	2.95E-01
1.50E-04	5.10E-06	1.46E-06	1.45E-06	6.69E-09	4.50E-11	1.46E-06	5.84	5.86E-01	3.13E-01
1.70E-04	5.78E-06	1.55E-06	1.54E-06	6.28E-09	4.51E-11	1.55E-06	5.81	6.23E-01	3.49E-01
2.00E-04	6.80E-06	1.68E-06	1.68E-06	5.80E-09	4.51E-11	1.68E-06	5.77	6.76E-01	4.02E-01
2.10E-04	7.14E-06	1.72E-06	1.72E-06	5.66E-09	4.51E-11	1.72E-06	5.76	6.92E-01	4.19E-01
2.20E-04	7.48E-06	1.76E-06	1.76E-06	5.53E-09	4.51E-11	1.76E-06	5.75	7.09E-01	4.36E-01
2.50E-04	8.50E-06	1.88E-06	1.87E-06	5.19E-09	4.51E-11	1.88E-06	5.73	7.55E-01	4.88E-01
3.00E-04	1.02E-05	2.06E-06	2.05E-06	4.74E-09	4.52E-11	2.06E-06	5.69	8.27E-01	5.74E-01
3.50E-04	1.19E-05	2.22E-06	2.22E-06	4.39E-09	4.52E-11	2.22E-06	5.65	8.93E-01	6.59E-01
4.00E-04	1.36E-05	2.38E-06	2.37E-06	4.10E-09	4.52E-11	2.38E-06	5.62	9.54E-01	7.43E-01
5.00E-04	1.70E-05	2.66E-06	2.65E-06	3.67E-09	4.53E-11	2.66E-06	5.58	1.07E+00	9.10E-01
6.00E-04	2.04E-05	2.91E-06	2.91E-06	3.35E-09	4.53E-11	2.91E-06	5.54	1.17E+00	1.08E+00
7.00E-04	2.38E-05	3.14E-06	3.14E-06	3.10E-09	4.53E-11	3.14E-06	5.5	1.26E+00	1.24E+00
8.00E-04	2.72E-05	3.36E-06	3.36E-06	2.90E-09	4.53E-11	3.36E-06	5.47	1.35E+00	1.40E+00
9.00E-04	3.06E-05	3.57E-06	3.56E-06	2.74E-09	4.53E-11	3.57E-06	5.45	1.43E+00	1.56E+00
1.0E-03	3.40E-05	3.76E-06	3.76E-06	2.60E-09	4.54E-11	3.76E-06	5.43	1.51E+00	1.73E+00
1.10E-03	3.74E-05	3.94E-06	3.94E-06	2.48E-09	4.54E-11	3.94E-06	5.4	1.58E+00	1.89E+00
1.20E-03	4.08E-05	4.12E-06	4.11E-06	2.37E-09	4.54E-11	4.12E-06	5.39	1.65E+00	2.05E+00
1.30E-03	4.42E-05	4.29E-06	4.28E-06	2.28E-09	4.54E-11	4.29E-06	5.37	1.72E+00	2.21E+00
1.40E-03	4.76E-05	4.45E-06	4.44E-06	2.20E-09	4.54E-11	4.45E-06	5.35	1.78E+00	2.37E+00
1.50E-03	5.10E-05	4.60E-06	4.60E-06	2.12E-09	4.54E-11	4.60E-06	5.34	1.85E+00	2.53E+00
1.70E-03	5.78E-05	4.90E-06	4.90E-06	1.99E-09	4.54E-11	4.90E-06	5.31	1.97E+00	2.84E+00
2.00E-03	6.80E-05	5.32E-06	5.31E-06	1.84E-09	4.54E-11	5.32E-06	5.27	2.13E+00	3.32E+00
2.10E-03	7.14E-05	5.45E-06	5.45E-06	1.79E-09	4.55E-11	5.45E-06	5.26	2.19E+00	3.48E+00

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

Fig. 2.1.5는 25 °C의 경우에 산화 분해된 salicylic acid의 비전도도 값을 계산 값과 비교한 결과로서 비교적 잘 일치함을 보여준다. 이는 유기산 모의용액의

Table 2.15 Equilibrium concentrations (molal) of dissolved carbon species as a function of CO<sub>2</sub> partial pressure at 25 °C (continued)

P <sub>CO2</sub> (bar)	CO <sub>2</sub> (aq.)	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ionic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
2.20E-03	7.48E-05	5.58E-06	5.57E-06	1.75E-09	±55E-11	5.58E-06	5.25	2.24E+00	3.63E+00
2.50E-03	8.50E-05	5.94E-06	5.94E-06	1.64E-09	±55E-11	5.94E-06	5.23	2.38E+00	4.10E+00
3.00E-03	1.02E-04	6.51E-06	6.51E-06	1.50E-09	±55E-11	6.51E-06	5.19	2.61E+00	4.89E+00
3.50E-03	1.19E-04	7.03E-06	7.03E-06	1.39E-09	±55E-11	7.03E-06	5.15	2.82E+00	5.67E+00
4.00E-03	1.36E-04	7.52E-06	7.52E-06	1.30E-09	±55E-11	7.52E-06	5.12	3.02E+00	6.44E+00
5.00E-03	1.70E-04	8.41E-06	8.41E-06	1.16E-09	±55E-11	8.41E-06	5.08	3.38E+00	8.00E+00
6.00E-03	2.04E-04	9.21E-06	9.21E-06	1.06E-09	±55E-11	9.21E-06	5.04	3.70E+00	9.54E+00
7.00E-03	2.38E-04	9.95E-06	9.95E-06	9.84E-10	±55E-11	9.95E-06	5	3.99E+00	1.11E+01
8.00E-03	2.72E-04	1.06E-05	1.06E-05	9.20E-10	±57E-11	1.06E-05	4.97	4.27E+00	1.26E+01
9.00E-03	3.06E-04	1.13E-05	1.13E-05	8.68E-10	±57E-11	1.13E-05	4.95	4.53E+00	1.42E+01
1.00E-02	3.40E-04	1.19E-05	1.19E-05	8.23E-10	±57E-11	1.19E-05	4.92	4.78E+00	1.57E+01
1.10E-02	3.74E-04	1.25E-05	1.25E-05	7.85E-10	±57E-11	1.25E-05	4.9	5.01E+00	1.73E+01
1.20E-02	4.08E-04	1.30E-05	1.30E-05	7.52E-10	±57E-11	1.30E-05	4.88	5.23E+00	1.88E+01
1.30E-02	4.42E-04	1.36E-05	1.36E-05	7.22E-10	±58E-11	1.36E-05	4.87	5.45E+00	2.03E+01
1.40E-02	4.76E-04	1.41E-05	1.41E-05	6.96E-10	±58E-11	1.41E-05	4.85	5.65E+00	2.18E+01
1.50E-02	5.10E-04	1.46E-05	1.46E-05	6.72E-10	±58E-11	1.46E-05	4.84	5.85E+00	2.33E+01
1.70E-02	5.78E-04	1.55E-05	1.55E-05	6.32E-10	±59E-11	1.55E-05	4.81	6.23E+00	2.64E+01
2.00E-02	6.80E-04	1.68E-05	1.68E-05	5.83E-10	±58E-11	1.68E-05	4.77	6.76E+00	3.10E+01
2.10E-02	7.14E-04	1.73E-05	1.73E-05	5.69E-10	±59E-11	1.73E-05	4.76	6.93E+00	3.25E+01
2.20E-02	7.48E-04	1.77E-05	1.77E-05	5.55E-10	±59E-11	1.77E-05	4.75	7.09E+00	3.40E+01
2.50E-02	8.50E-04	1.88E-05	1.88E-05	5.21E-10	±59E-11	1.88E-05	4.72	7.56E+00	3.86E+01
3.00E-02	1.02E-03	2.06E-05	2.06E-05	4.76E-10	±59E-11	2.06E-05	4.69	8.28E+00	4.62E+01
3.50E-02	1.19E-03	2.23E-05	2.23E-05	4.41E-10	±59E-11	2.23E-05	4.65	8.95E+00	5.37E+01
4.00E-02	1.36E-03	2.39E-05	2.39E-05	4.12E-10	±59E-11	2.39E-05	4.62	9.57E+00	6.19E+01
5.00E-02	1.70E-03	2.67E-05	2.67E-05	3.59E-10	±59E-11	2.67E-05	4.57	1.07E+01	7.65E+01
6.00E-02	2.04E-03	2.92E-05	2.92E-05	3.37E-10	±59E-11	2.92E-05	4.53	1.17E+01	9.18E+01
7.00E-02	2.38E-03	3.16E-05	3.16E-05	3.12E-10	±59E-11	3.16E-05	4.5	1.27E+01	1.07E+02
8.00E-02	2.72E-03	3.38E-05	3.38E-05	2.92E-10	±59E-11	3.38E-05	4.47	1.35E+01	1.22E+02
9.00E-02	3.06E-03	3.58E-05	3.58E-05	2.75E-10	±59E-11	3.58E-05	4.45	1.44E+01	1.37E+02
1.00E-01	3.40E-03	3.78E-05	3.78E-05	2.61E-10	±63E-11	3.78E-05	4.42	1.52E+01	1.52E+02
1.10E-01	3.74E-03	3.96E-05	3.96E-05	2.49E-10	±63E-11	3.96E-05	4.4	1.59E+01	1.67E+02
1.20E-01	4.08E-03	4.14E-05	4.14E-05	2.38E-10	±63E-11	4.14E-05	4.38	1.66E+01	1.82E+02
1.30E-01	4.42E-03	4.31E-05	4.31E-05	2.29E-10	±64E-11	4.31E-05	4.37	1.73E+01	1.97E+02
1.40E-01	4.76E-03	4.47E-05	4.47E-05	2.21E-10	±64E-11	4.47E-05	4.35	1.79E+01	2.12E+02
1.50E-01	5.10E-03	4.63E-05	4.63E-05	2.13E-10	±64E-11	4.63E-05	4.33	1.86E+01	2.27E+02
1.70E-01	5.78E-03	4.93E-05	4.93E-05	2.00E-10	±65E-11	4.93E-05	4.31	1.98E+01	2.57E+02
2.00E-01	6.80E-03	5.35E-05	5.35E-05	1.85E-10	±65E-11	5.35E-05	4.27	2.15E+01	3.03E+02
2.10E-01	7.14E-03	5.48E-05	5.48E-05	1.80E-10	±65E-11	5.48E-05	4.26	2.20E+01	3.18E+02
2.20E-01	7.48E-03	5.61E-05	5.61E-05	1.76E-10	±65E-11	5.61E-05	4.25	2.25E+01	3.33E+02
2.50E-01	8.50E-03	5.98E-05	5.98E-05	1.65E-10	±65E-11	5.98E-05	4.22	2.40E+01	3.78E+02
3.00E-01	1.02E-02	6.55E-05	6.55E-05	1.51E-10	±67E-11	6.55E-05	4.18	2.63E+01	4.53E+02
3.50E-01	1.19E-02	7.08E-05	7.08E-05	1.40E-10	±68E-11	7.08E-05	4.15	2.84E+01	5.28E+02
4.00E-01	1.36E-02	7.57E-05	7.57E-05	1.31E-10	±68E-11	7.57E-05	4.12	3.04E+01	6.03E+02
5.00E-01	1.70E-02	8.47E-05	8.47E-05	1.17E-10	±69E-11	8.47E-05	4.07	3.40E+01	7.53E+02
6.00E-01	2.04E-02	9.28E-05	9.28E-05	1.07E-10	±70E-11	9.28E-05	4.03	3.73E+01	9.04E+02
7.00E-01	2.38E-02	1.00E-04	1.00E-04	9.91E-11	±71E-11	1.00E-04	4	4.03E+01	1.05E+03
8.00E-01	2.72E-02	1.07E-04	1.07E-04	9.28E-11	±72E-11	1.07E-04	3.97	4.31E+01	1.20E+03
9.00E-01	3.06E-02	1.14E-04	1.14E-04	8.75E-11	±73E-11	1.14E-04	3.94	4.57E+01	1.35E+03
1.00E+00	3.40E-02	1.20E-04	1.20E-04	8.30E-11	±73E-11	1.20E-04	3.92	4.82E+01	1.50E+03

salicylic acid가 185/254 nm의 UV 영역에서 TiO<sub>2</sub> 전극 셀의 촉매활성화에 의해 완전히 산화 분해되었음을 의미하며, 생성된 carbonic acid가 비전도도에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 이 방법은 시료를 고온에서 열 분해하여 생성된 CO<sub>2</sub>를 적외선감지기로 분석하는 종래의 TOC 측정법 보다 간편하고 신뢰성있는 방법이다.

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

산화성 유기물의 간접적인 측정에 유용함이 확인되었다.

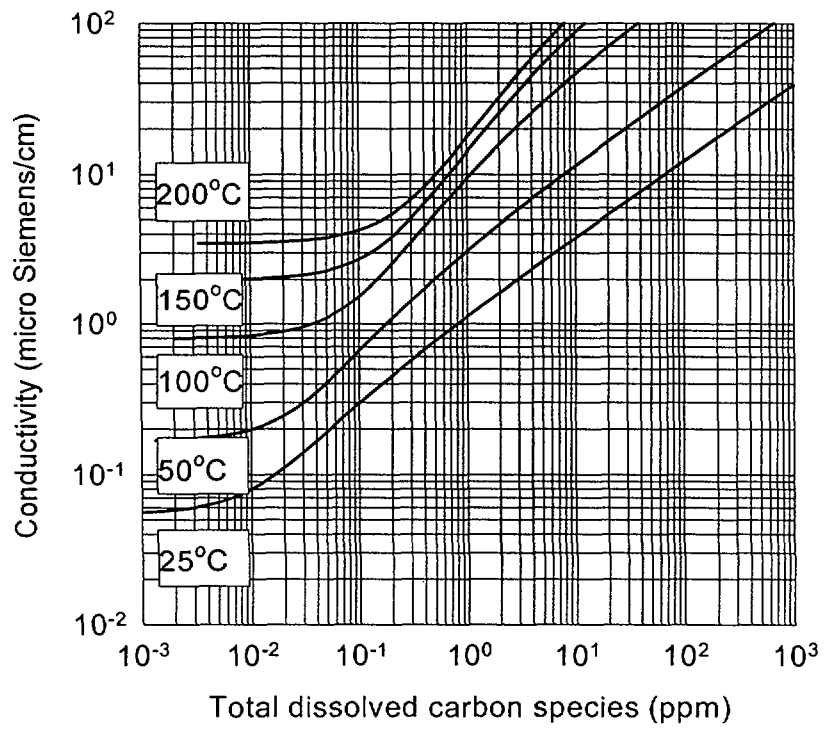


Fig. 2.1.2 Specific conductivity of aqueous CO<sub>2</sub> solution

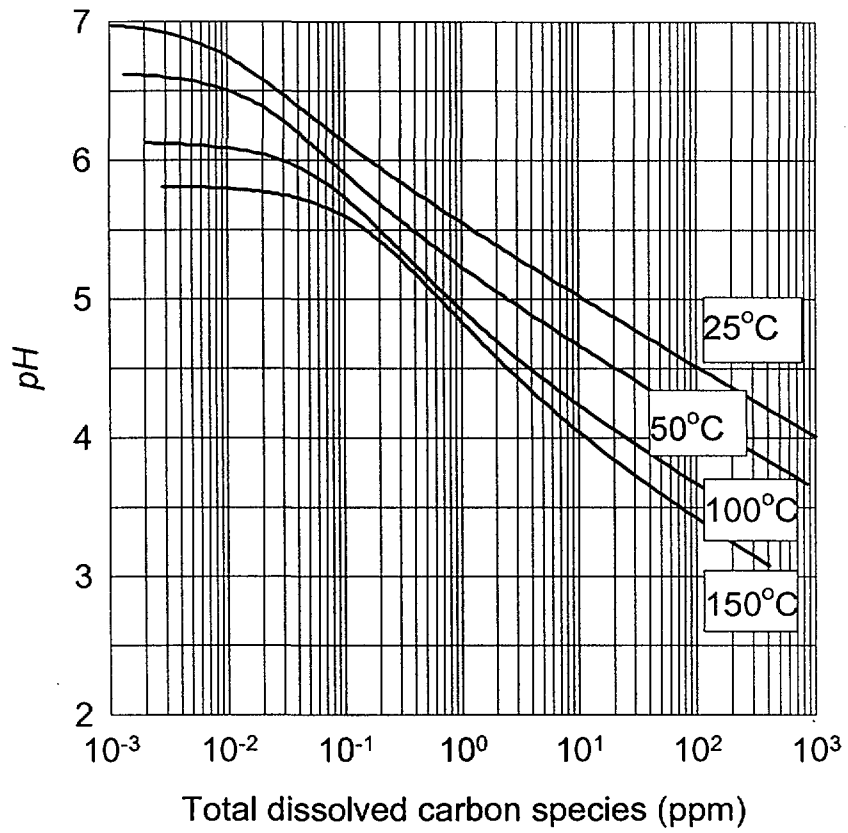


Fig. 2.1.3 pH of aqueous CO<sub>2</sub> solution

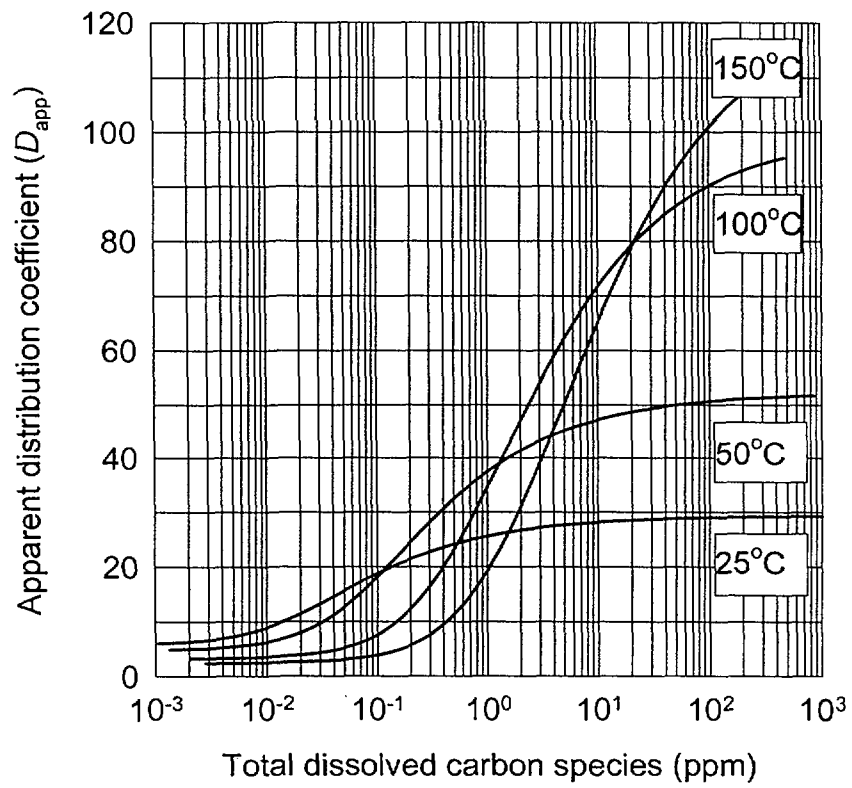


Fig. 2.1.4 Apparent distribution coefficient of aqueous CO<sub>2</sub> solution



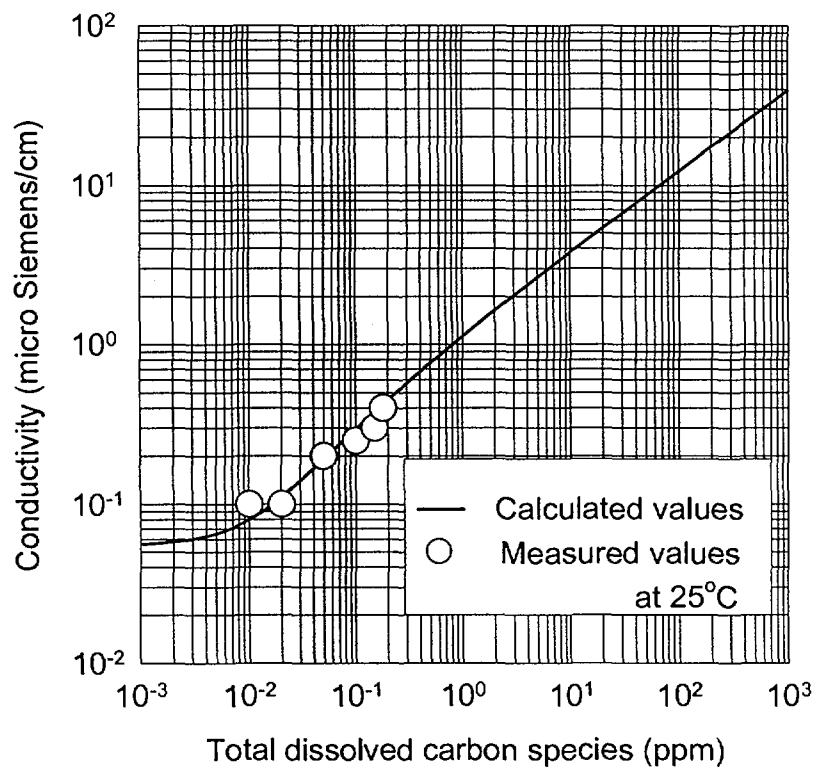


Fig. 2.1.5 Specific conductivity of aqueous CO<sub>2</sub> solution by using salicylic acid

## 2. 수중 용존 유기물 분해를 위한 광-촉매 반응 특성

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

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

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

### 가. 광-촉매 반응

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

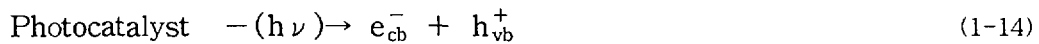
빛으로 조사된 반도체 물질에 의해 촉진되는 화학현상, 즉 광-촉매현상은, 1972년 Fujishima 등이 [8] 빛에 조사된 단일 전극을 이용하여 물을 분해시킴으로서 산소나 수소를 제조할 수 있음을 발표한 이후, 태양에너지 저장용 수소생산 및 환경정화 등을 위한 연구가 체계적으로 시작되었다.

광-촉매를 이용한 환경관련 기술은, 현재까지 사용되고 있는 상전이(phase transfer)에 의한 전형적인 수처리 기술들, 즉 오염물질을 액상에서 고체 상으로 전이시키기 위한 활성탄 흡착이나 이온교환 또는 액상에서 기상으로 전이시키기

위한 휘발성 오염물의 공기탈기와는 달리, 화학적 파괴(chemical destruction)를 유발시킬 뿐 아니라 생물학적으로 처리가 어려운 난분해성 유기물들까지 처리할 수 있기 때문에, 물 정화를 위한 수처리 분야에서 현재 많은 연구가 진행중이며 일부 실용화된 공정도 있다 [2].

#### 나. 광-촉매 반응기구

광-촉매 현상은 광-촉매인 반도체 물질이 띠틈에너지(band-gap energy) 보다 높은 에너지를 갖는 빛으로 조사될 때 계면에 형성되는 전자-정공쌍(electron-hole pair)으로부터 시작된다 (식 1-14). 이 중에 정공은 광-촉매 표면에서 물이나 흡착된 수산기(hydroxyl group, OH<sup>-</sup>)를 산화시켜 수산화 래디칼을 형성하게 된다 (식 1-15).



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

정공에 의한 유기물의 반응과 더불어, 금속이온들은 전자에 의해 원소형태의 금속으로 환원되어 제거되거나 (식 1-16), 산화상태를 바꾸어서 보다 환경에 적합한 형태로 전환시켜 처리할 수 있다 (식 1-17).



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

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

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

따라서, 광-촉매현상은 일반촉매 현상과 같은 반면, 촉매로 사용되는 반도체

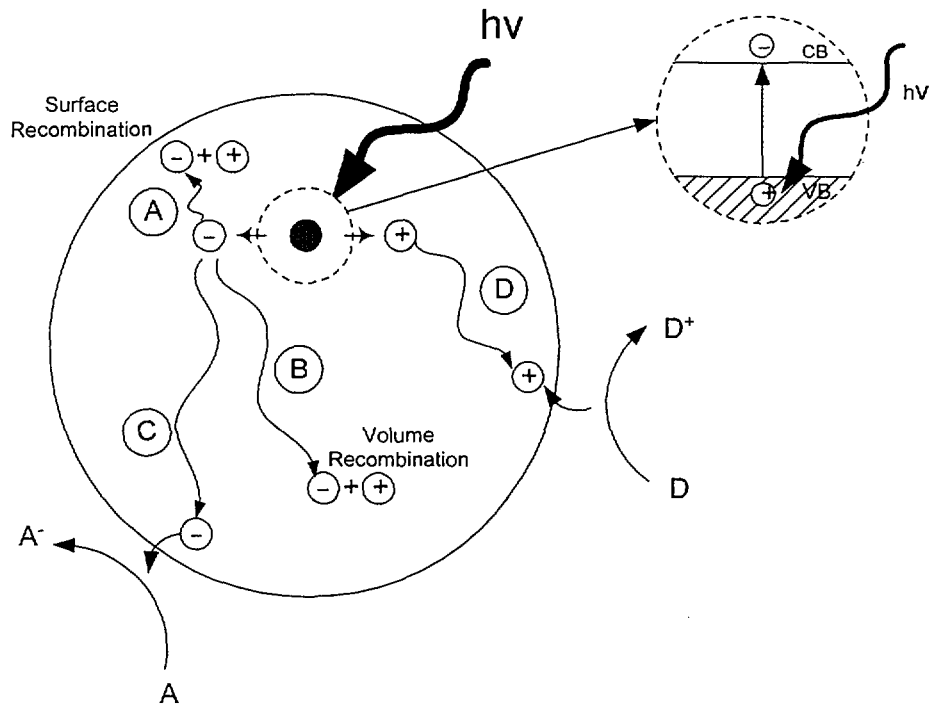


Fig. 2.1.6 Schematic photoexcitation in the solid followed by de-excitation events [10]

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

광-촉매반응의 효율에 영향을 주는 주요한 요인으로 생성된 전자와 정공의 재결합(electron-hole recombination)이 있다. 전자-정공의 재결합 속도는 전자와 정공 농도의 곱에 선형적으로 비례하여 증가한다. 산화-환원 반응에 사용될

전자와 정공이 먼저 재결합하면 광-촉매 반응의 효율은 치명적으로 방해를 받게 되며, 광-촉매 표면에서 원하는 반응이 일어날 수 있도록 효과적으로 전하(전자 또는 정공)를 이용하기 위해서는 전자-정공의 재결합이 반드시 억제되어야 한다. 이를 위해, 귀금속을 담지시키는 것과 같이 광-촉매를 개선하여 전하를 물리적으로 분리시키는 방법과 첨가제를 사용하여 광-여기에 의해 생성된 전자나 정공을 잡아주는 방법이 있다 [9~12, 23].

일반적으로 정공 포획(hole trapping)은 분해가 가능한 흡착물질 등 희생제(sacrificial reagent)를 사용하게 된다. 그 예로, 2-propanol이 존재할 때  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) 표면에 형성된 전자의 수명이 연장되는 데, 이는 표면에 수산화 래디칼의 형태로 존재하는 정공을 포획해 주었기 때문이라고 추정되고 있다. 이와 같이 정공포획을 위한 전자 공여체로 사용될 수 있는 물질로는 EDTA와 같은 잉여전자를 함유한 화합물들이 이 특성을 나타낸다.

전자포획(electron trapping)도 마찬가지로 전자-정공의 재결합을 억제한다.  $\text{TiO}_2$ 의 경우 전도대는 산소의 환원 포텐셜과 거의 같은 에너지 준위를 갖기 때문에, 여러 가지의 광-촉매 반응에서 촉매 상에 흡착된 산소가 전자 포획제로 작용하게 되며 광-촉매 반응속도에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서, 산소분자는 유기물 분해에 있어서 중요한 역할을 하게 되며 촉매 표면에 대한 산소 흡착능에 따라 촉매물질의 활성이 변하게 된다.

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

산소는, 전자-정공의 재결합을 억제할 뿐 아니라, 전자를 포획하여 초과산화물(super-oxide)을 생성한다. 반응성이 아주 큰  $\text{O}_2$ 는 유기분자나 흡착된 중간생성물들과 작용하거나 양성자 첨가(protonation)에 의해 표면에 부착한 활성 래디칼을 형성시켜서 유기물을 분해하는 데에 매우 유용하므로, 유기물 분해를 위한 광-촉매 반응에는 필수적 역할을 한다 [13, 23]. 반면에, 산소는 금속의 환원에서 광-촉매 표면의 전자에 대해 금속이온들과 경쟁적으로 반응하게 되므로 치명적으로 속도를 감소시키게 된다 [14, 15].

수용액 중의 반도체 입자 표면에서 일어나는 광-촉매 반응속도는 용액의 pH에 의해서 영향을 받는다.  $\text{TiO}_2$ 의 경우 물 속에서 pH가 약 3.5~6.8 정도 [16, 17]일 때 등전점(isoelectric point)을 가지므로, 그 이하에서는 표면의 전하가 양으로 그 이상에서는 음으로 나타나게 되며 이에 따라 반응물의 흡착거동이 달라진다.

질산은(silver nitrate) 용액에서 현탁된 TiO<sub>2</sub> 입자를 이용한 광-촉매 반응에서는 산소와 은의 생성속도가 pH에 의해 크게 영향받는 데, 이 pH 의존성은 Ag<sup>-</sup> 흡착이 표면전하의 영향을 받기 때문이다. pH가 감소하면 표면의 O<sup>-</sup>와 수산기(OH<sup>-</sup>) 등에 양성자가 첨가되어 Ag<sup>+</sup>의 표면 흡착을 방해하게 된다 [18]. 이와 유사하게 금속의 광-환원 침적반응에서도 pH가 큰 영향을 미친다.

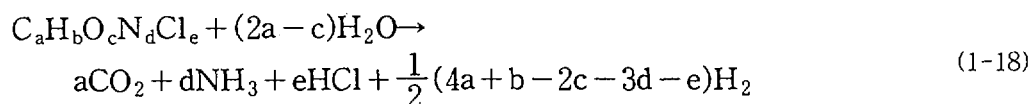
현재의 광-촉매 공정에 대한 연구는 대부분 개별적인 오염물질 형태에 따른 반응구조 및 이에 따른 분해생성물의 확인, 빛의 효율적인 사용을 위한 촉매의 제조 및 반응기의 개발을 주요 목표로 하고 있다. 광-촉매 분야에서는 콜로이드 입자와 표면적이 큰 입자 및 단결정면 등을 대상으로 하여 가시광선의 이용과 효율 및 안정성의 향상을 목표로 하고 있다 [2~7]. 광-촉매 반응기 개발분야에서는 사용된 촉매에 의한 광의 효율성 및 공정관리의 용이성을 증진시키려는 것을 목표로 하며, 현재 반응물의 흐름특성에 따른 빛의 흡수 및 분포에 대한 해석 및 광-촉매 고정화 기술 개발 등이 진행중이다.

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

#### 다. 광-촉매 반응에 의한 용존 유기물의 분해현상

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

Titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>) 광-촉매에 의한 유기물 분해실험 결과에 의하면, 주요 유기오염물들이 대부분 완전히 산화되어 HCl, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 등으로 무기화(mineralization)되는 것으로 나타났다. 이들의 전체반응은 다음과 같이 표현될 수 있다 [11].



금속산화물 형태를 지닌 반도체 물질의 현탁 수용액 내에서는 표면에 부착된

수산기나 물분자가 정공의 포획제로 작용하게 되고 표면에 수산화 래디칼로 흡착된다. TiO<sub>2</sub>를 광-촉매로 사용한 유기물 분해반응의 중간생성물은 대부분 수산기를 갖는다. 이들은 주로 수산화 래디칼의 작용에 의해 또는 산화된 중간생성물의 수화(hydration)에 의해 생성된다. 물과 접촉하는 TiO<sub>2</sub>에 빛을 조사하면 수산화 래디칼이 형성된다는 사실은 EPR (electron paramagnetic resonance)에 의한 직접적 검출이나 속도론적 고찰을 통한 간접적 해석을 통해 밝혀졌으며, 수산화 래디칼은 화학적으로 광-촉매 표면에서 포획된 정공과 동일시되고 있다 [19~21].

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

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

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

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

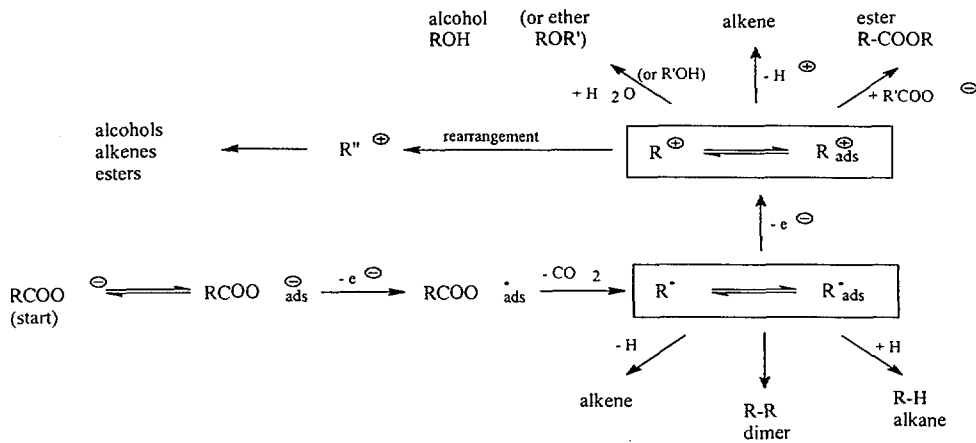


Fig. 2.1.7 Kolbe reaction scheme of carboxylate at the anode of an electrolysis cell

광-촉매 효율에 영향을 미치게 된다.

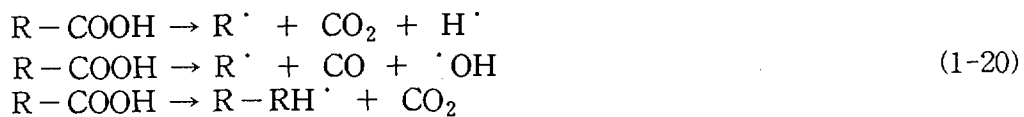
유기물과 빛에 의해 생성된 수산화 래디칼 사이의 반응은 네 가지의 가능한 경로를 지나는 데 [12], 이들은 (i) 흡착된 두 화학종 간의 반응, (ii) 흡착된 유기물과 유체상 수산화 래디칼 간의 반응, (iii) 흡착된 수산화 래디칼과 유동 유기분자 간의 반응, (iv) 유체상 두 화학종 간의 반응 등이다. 현재까지의 연구결과에 의하면, 유기물의 광-촉매 반응속도식은 일반적으로 다음과 같은 Langmuir-Hinshelwood 모델을 따르는 것으로 나타나 있다 [22].

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

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

### 3. 수중 용존 유기산의 광-촉매 분해 특성

유기산(carboxylic acid, R-COOH)의 광반응은 다음과 같은 일차적인 광화학 반응에 의해 시작한다.





이 광화학 반응은 240 nm 이하의 자외선 조사에 의해 진행된다. 이외에도 전기 분해조의 양극에서 산화 분해가 진행되는 Kolbe 반응이 있으며, 이 반응의 개요는 Fig. 2.1.7과 같다. 이 반응들에 의하면, 유기산은 분해되어 CO<sub>2</sub>를 발생시키며 alcohol류, alkene류 및 ester류 등이 생성 될 수 있음을 알 수 있다.

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

#### 가. 유기산의 광-촉매 분해반응 실험 [1]

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

광원은 상용의 "Black-Light" Fluorescent Bulb (n-UV, GE F15TB, 18")를 사용하였으며 광-파장 영역은 320~400 nm이고 최대파장은 350 nm에서 나타난다. 광-촉매로 사용된 titanium dioxide(Degussa P-25)는 anatase 구조(80 %)와 rutile 구조(20 %)를 동시에 지니며, 기본입자의 평균크기는 30 nm, 비표면적은 50±15 m<sup>2</sup>/g, 수중 응결체의 크기는 약 300 nm이다. Titanium dioxide는 전처리

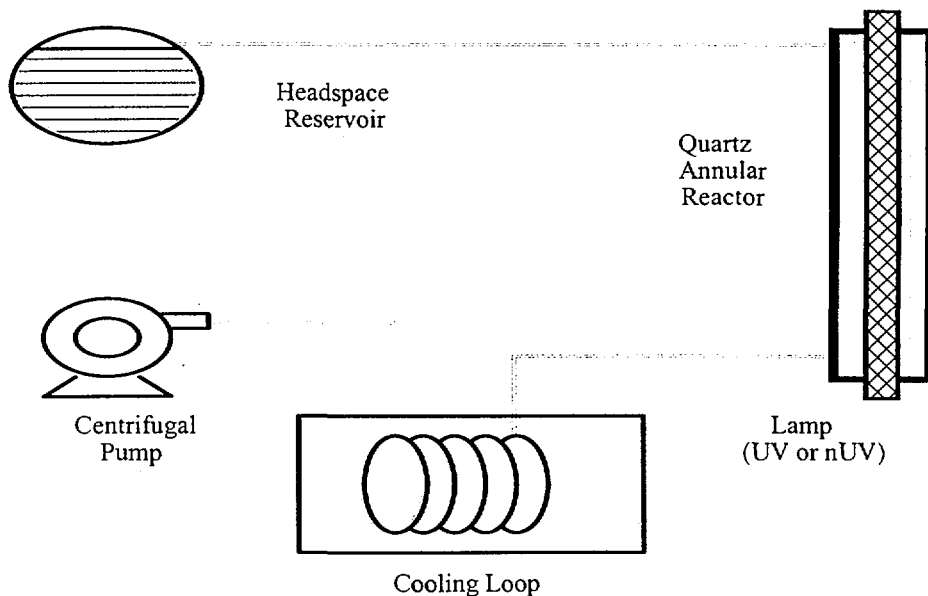


Fig. 2.1.8 Schematic diagram of reactor assembly

없이 사용되었다. 시료는 모두 Aldrich사 제품의 시약급이었다.

#### 나. 유기산의 광-촉매 분해 특성 [1]

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

Formic acid, acetic acid 및 glycolic acid에 대한 광-촉매 분해반응을 고찰하기 위하여, 시료의 pH는 반응기에 부착된 pH-Meter로 실시간 측정으로 관찰하였다. 시료의 초기농도는 모두  $1.67 \times 10^{-3}$  mol이었다. 각 유기산의 반응시간에 따른 pH의 변화는 Fig. 2.1.9와 같이 나타났다. 각 유기산이 함유된 수용액의

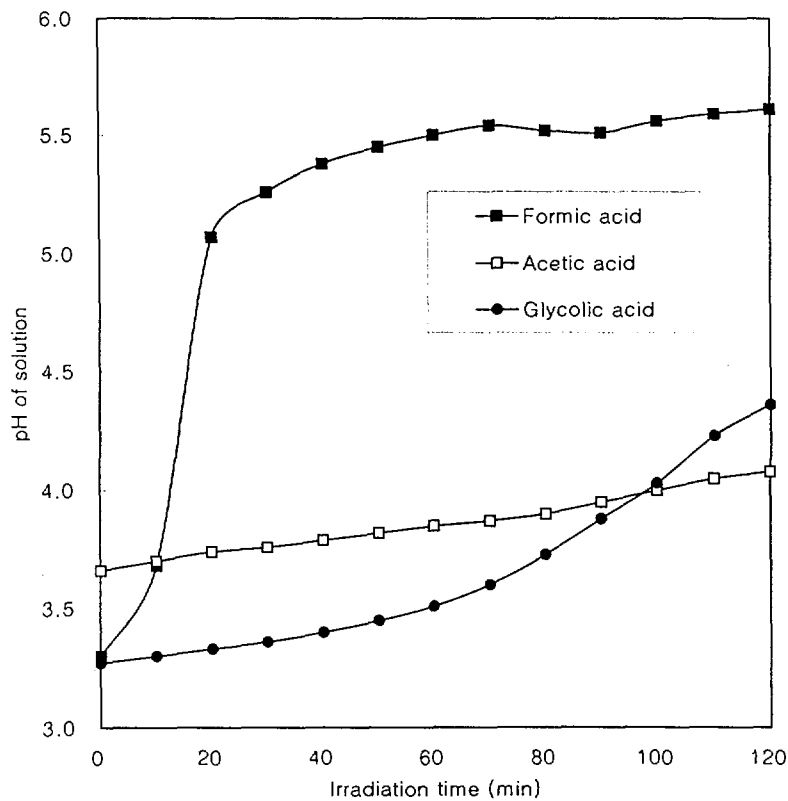


Fig. 2.1.9 pH variation of the photocatalytic reaction of carboxylic acid

pH는 광-촉매 반응 도중에 모두 염기성화 하였다. 이러한 현상은 빛에 의해 생성되는 정공과 전자쌍 (식 1-21 및 1-22)의 산화-환원 분위기 하에서, 정공은 표면에 부착된 OH 이온과 결합하며 수산화 래디칼을 형성하여 유기물을 공격하게 되고, 전자는 수용액 중의 산소와 결합된 초과산화물 이온(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)이 H<sup>+</sup> 이온과 결합하여 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 형성하거나, 물의 환원으로 수소가 형성되는 다음의 반응이 진행된 것으로 보인다. 이 반응에 의해 용액의 pH는 증가한다.



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

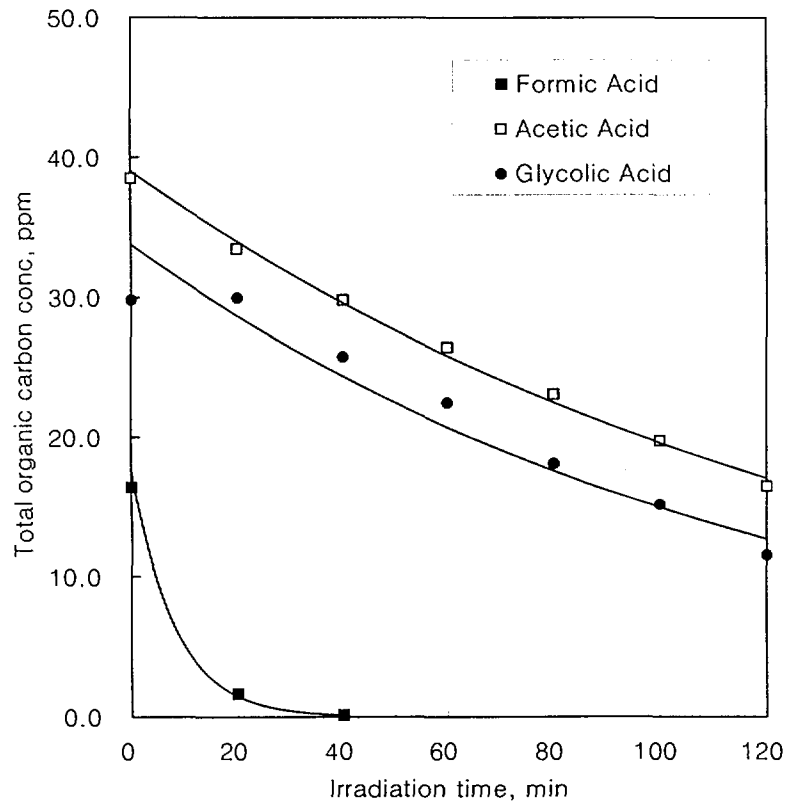


Fig. 2.1.10 TOC variation of the photocatalytic reaction of carboxylic acids

소하고 있다. Acetic acid와 glycolic acid의 경우, pH의 상승과 더불어 계속해서 TOC가 감소하였다.

즉, 광-촉매 반응에 의한 formic acid와 acetic acid 및 glycolic acid의 분해는, 유기산의 종류 및 그 분해생성물의 화학구조에 따라 pH가 바뀌고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 수중 용존 amine류의 광-촉매 분해 특성

TiO<sub>2</sub> 광-촉매의 산화를 이용한 폐수처리 방법은 환경개선(environmental remediation)을 위한 유망한 고급 산화기술 중의 하나이다. 질소-함유 화합물들은 자연환경에서 많이 발견되며, 살충제나 제초제의 대부분은 하나 또는 두 개의 질소원자를 갖고 있다. 이러한 질소-함유 화합물들의 광-촉매 작용에 의한 무기화 반응구조는 조속하게 규명되어야 할 중요한 과제이다. 염소 화합물과 hetero-atom 화합물 등 다양한 유기 오염물질은 TiO<sub>2</sub>에 의해 광-무기화(photo-mineralization)가 가능하다.

##### 가. 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해현상

질소-함유 유기 화합물의 광-무기화 과정 중 질소원자의 거동은 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다. NH<sub>2</sub>OH와 같은 무기질소, 액상 내의 NO 기체, 알곤 분위기 내의 기상 질소 등이 TiO<sub>2</sub> 광-촉매에 의해 변환되면, N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 등이 생성되는 데, 이것은 여기된 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성된 전자나 정공 등에 의한 산화 또는 환원에 의한 것이다. 기상의 ammonia는 TiO<sub>2</sub> 입자 상에서 광-산화(photo-oxidation)되어 N<sub>2</sub>를 생성시키거나 산소압력이 높은 곳에서는 N<sub>2</sub>O를 생성한다. Low 등 [24]은 nitrate, nitro, saturated 또는 aromatic-ring 형태의 질소-함유 유기화합물들이 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 분해되어 최종적으로 광-무기화된 화학종으로 전환됨을 확인하였다. Ammonium 이온들은 N-pentylamine, piperidine, pyridine이 광-산화되어 형성되는 데, 이것은 중간생성물인 immonium cation radical (RCH=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)을 거친다. 그러나, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온들은 질소-함유 계면활성제가 광-산화되는 경우에는 양은 다르지만 동시에 생성된다. 이러한 사실은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 형성이 최소한 두 경로를 통해 일어나고 있음을 보여준다.

Nohara 등 [25]은 다양한 질소-함유 화합물들을 TiO<sub>2</sub> 현탁 수용액에서 조사시키고 광분해 생성물인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 농도를 측정하여 질소-함유 화합물의 화학구조가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 쉽게 광-변화되는 구조들을 밝히고 이 이온들이 형성된

구조를 화학구조와 TiO<sub>2</sub> 표면상 흡착의 관점에서 설명하였다. 이 결과에 의하면, 말단에 1차 amine기를 지닌 화합물은 광-산화에 의한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 형성에서 대부분 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온으로 변화되며 methylene기의 수에는 영향을 받지 않았다. Amide기도 1차 속도식에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>로 전환되는 데 이때의 속도가 1차 amine기에서보다 더 빠르게 나타났다. 반응경로를 보면, 1차 amine에 인접한 α-탄소는 초기에 산화되어 N-C 결합을 절단시킨 반면, amide 화합물에서는 N-C 결합이 쉽게 절단된다고 설명하였다. ω-amino acid류에서는 말단기인 -COOH와 -NH<sub>2</sub> 모두가 TiO<sub>2</sub> 입자 표면상에서 경쟁적으로 광-산화되면서 CO<sub>2</sub>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온이 동시에 생성되었다. 1차 amine류는 C-N 결합 절단에 이어서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 아주 빠르게 형성된다. 그 순서는 methylene기의 수와 결합길이에서의 변화를 반영하고 있다. 1차와 2차 amine기들은 광-산화되어 R-NH<sub>2</sub><sup>+</sup> 양이온 래디칼 형태로 표면에 부착된 중간생성물을 거쳐서 N-alkylidene amine들을 생성한다. 이와 동시에, 이 양이온 래디칼은 재빨리 immonium 양이온으로 변화된 후 •OOH나 또는 •OH 래디칼에 의해 1차 amine에 인접한 α-탄소를 산화시켜 alkylated aldehyde와 NH<sub>3</sub>를 생성한다.

고리-질소로부터 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온들이 형성되는 거동에서는, 일반적으로 고리 내 질소가 거의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온들로 변환되지만, N-hydroxysuccinimide의 경우에는 주로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 되고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온은 적게 나타난다. 이 결과에 의하면, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온은 주로 질소-함유 고리가 열린 후 형성된 amide기로부터 생성되는 것으로 보인다.

Urea와 formamide가 광-분해될 때, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 형성을 관찰해 보면, urea의 경우는 두 개의 2차 amine기를 가지고 있기는 하지만 많은 양의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 생성하며, formamide로부터는 거의 비슷한 양의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 형성되는데, urea의 광-산화가 formamide보다 1/5 정도 느렸다. 이와 같은 현상은, 2개의 NH<sub>2</sub>기에 의해 OH 래디칼이 TiO<sub>2</sub> 표면에 있는 Urea의 amide기를 직접 공격하는 것이 다소 촉진되고 이에 따라 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 수율이 증가한다고 볼 수 있다. Formamide의 경우, OH 래디칼들이 amine과 carboxyl기를 모두 경쟁적으로 공격하게 된다. 결국, TiO<sub>2</sub> 표면상에 착물을 형성하려는 질소원자에 의해 물질이 흡착되는 것이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온들의 형성에 관련 될 수 있다.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 산화에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 생성여부를 확인하기 위해 위와 동일한 조건에서 NH<sub>4</sub>Cl를 산화시켜 본 결과는, 단지 4 %의 NH<sub>4</sub>Cl 만이 15 시간 후에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온으로 변환하였음을 보여주었다.

pH의 영향을 확인하기 위해 imidazole이 광-산화되어 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 형성되는 양을 조사한 결과에 의하면, HCl과 NaOH로 pH를 조절하였을 때, 먼저

TiO<sub>2</sub> 촉매에서 양성의 표면 기능기는 titanol(≡ Ti-OH)에 의한 것이며, TiO<sub>2</sub> 상의 OH기는 산-염기 평형을 나타내는 것으로 알려졌다. TiO<sub>2</sub> 입자 표면에 전자 공여체가 부착되는 정도는 광-활성을 결정하는 주요인자로서 많이 연구되고 있다. 산성영역 (pH=2)에서 imidazole은 쉽게 광분해되어 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 보다 약 6.4 배 정도로 많은 양의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온을 생성한다. 중성영역 (pH=7.8)에서는 imidazole 용액에서 형성된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 농도가 산성영역에서보다 3 배정도 많다. pH=11의 염기성 영역에서 형성된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온들의 농도는 pH=12에서와 크게 다르지 않는 것이 특이하다. Imidazole의 광-산화과정 중에 형성되는 중간생성물 중의 질소화합물은 산성용액에서는 H<sup>+</sup>에 의해 상당수가 치환되고 이에 따라 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 회생 하에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 생성이 용이해질 수 있다. pH=11의 염기성 매체에서는 imidazole이 광-산화되어 생성되는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 양이 보다 작게 나타나는 데, 이것은 TiO<sub>2</sub> 표면에 많이 흡착되었기 때문이다. 이는 TiO<sub>2</sub> 입자가 pH=11에서 NH<sub>4</sub>Cl 수용액에 첨가되면 75 %의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온이 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착됨을 알 수 있다. 따라서, 형성된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온들 중 많은 양이 NH<sub>3</sub> 기체로 변환됨을 알 수 있다.

이들이 제시한 결과를 종합하면, amino acids, amides, succinimide, imidazole, hydroxylamine 및 urea와 같은 질소-함유 화합물들은 빛으로 조사된 TiO<sub>2</sub> 현탁액에서 광분해되고 일시적으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 형성한다. 이때, 분자 내의 수화된 질소 화합물(hydroxylated nitrogen moiety)은 대부분 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로, 1차 amine과 amide는 대부분의 조건에서 오로지 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>로만 변화한다. Imidazole 내의 hetero-cyclic nitrogen기는 일차 amine과 hydroxylamine의 구조를 갖는 중간생성물은 거쳐서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 각각 화한다. 질소-함유 화합물들이 TiO<sub>2</sub>에 의해 광-산화되는 과정에서 1차 amino기 또는 amide기를 지닌 중간생성물이 형성되면 대부분 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온이 생성되고, hydroxyamino기의 생성을 통해서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온들이 형성된다. 화합물의 화학구조가 이 형성 이온들의 분율에 영향을 미친다. TiO<sub>2</sub> 표면상의 물질흡착이나 접근 형태도 또한 궁극적인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 생성에서 고려되어야 할 주요 인자들이다.

#### 나. Advanced amine류의 광-촉매 분해반응 실험 [1]

앞에서와 동일한 실험방법 및 실험장치에서, ammonia, morpholine, AMP(2-amino-2-methylpropane) 및 ETA(2-aminoethanol)를 대상으로 수행한 광-촉매 분해반응 특성은 다음과 같다 [1].

이들의 초기농도는, 원전 이차계통에 주입되는 당량비를 기준으로 하여, 각각 18.8 ppm, 14.6 ppm, 85.3 ppm, 5.2 ppm으로 설정하였다. Ammonia를 제외한

시료의 초기 pH는 7.0 이상의 염기성 분위기로서, 이들은 광-촉매 분해반응이 진행됨에 따라 산성화된 후, 최종 pH가 6.7~7.5로 다시 염기화 되었다 (Fig. 2.1.11). TOC의 변화는 Fig. 2.1.12와 같이 모두 1차 반응속도식을 따라 분해되어 CO<sub>2</sub>를 형성하는 것으로 보인다. AMP의 경우, 초기 약 40 분까지 pH가 하강한 반면, TOC의 변화에 지연현상이 나타나는 데, 이는 phosphate나 환형-고리가 열린 후 CO<sub>2</sub>가 생성되기 때문일 것이다. Ammonia의 경우, 흡착된 상태의 pH 9.0에서 계속 산성화되고 약 pH 7.4 정도부터 미세한 산성화를 보였다.

즉, 광-촉매 반응은 계통수의 원수 중에 용존된 amine류 같은 질소-함유 유기물의 분해에 유용하다고 할 수 있다. 한편, advanced amine의 광-촉매 분해과정에서 보여준 pH 및 TOC의 변화는, 이차계통 모델 보일러 급수 가열기 내에 생성된 amine의 평균 열분해 생성물에 대한 결과 (Table 2.1.7 참조)

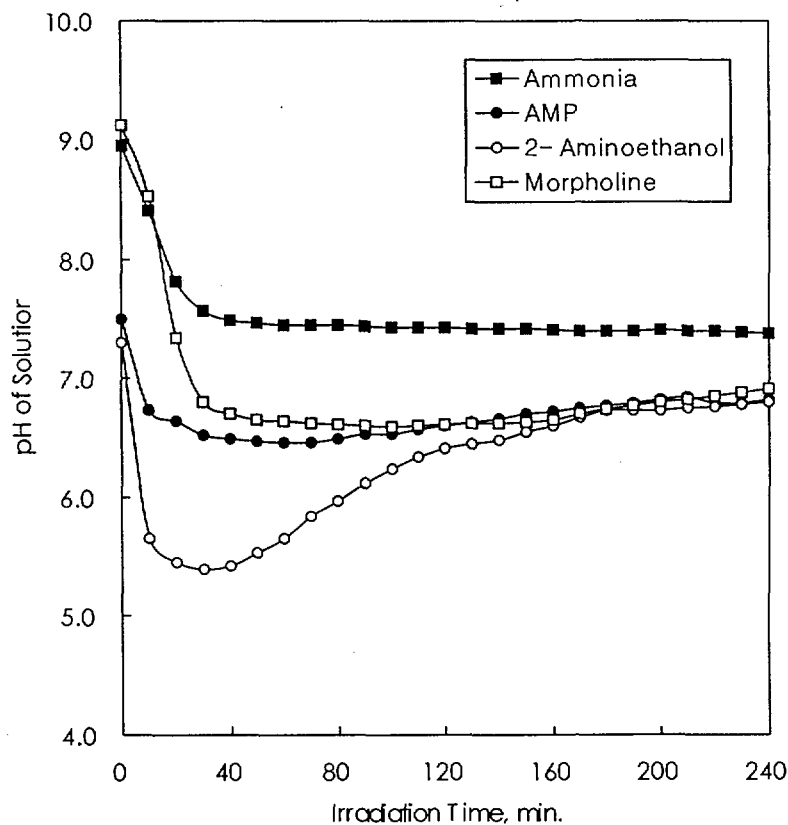


Fig. 2.1.11 pH variation of the photocatalytic reaction of amines and ammonia

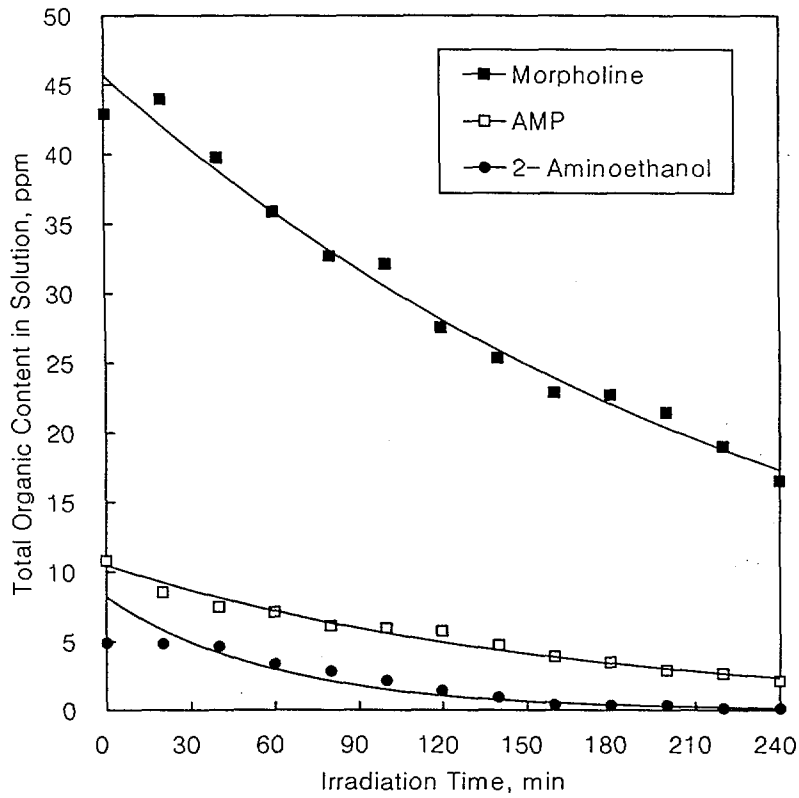


Fig.2.1.12 TOC variation of the photocatalytic reaction of amines

[26]에서 나타난, 고온 수용액 중에서 낮은 농도로 용존된 산소에 의해 ammonia와 acetic acid 및 formic acid로 분해되는 경향과 어느 정도 유사하며, 이 실험자료는 advanced amine의 분해특성 해석에 비교자료로 활용될 것이다.

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

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



## 제 2 절 질소-함유 유기화합물의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해반응 특성 실험

질소-함유 유기화합물의 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 흡착 및 광촉매 분해특성 해석 ; 각 질소-함유 유기화합물의 질소원자 전하에 따른 광촉매 분해특성 해석 ; 기타 질소-함유 유기화합물 분해반응 특성에 대한 질소원자 전하의 존성.

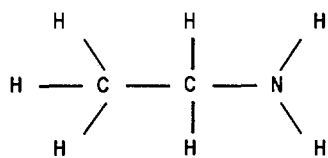
### 1. 질소-함유 유기화합물의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응 실험조건 및 결과

TiO<sub>2</sub> 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 광조사 시간은 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<sub>2</sub> 광촉매의 주입량은 2.0 g/l로 선정하였다.

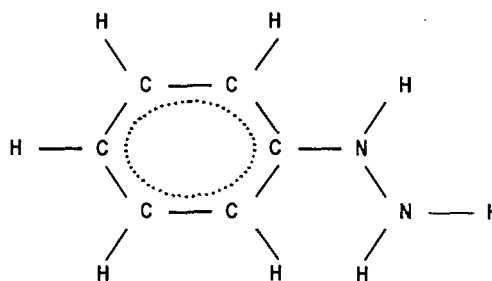
질소-함유 유기화합물의 TiO<sub>2</sub>계 광촉매 반응에 대한 Nohara 등의 실험에서는 최종 분해생성물을 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 중심으로 고찰한 바 있다[22]. 본 실험에서는, Fig. 2.2.1과 같은 질소-함유 유기화합물 중 화학구조 특성이 상이한 ethylamine, phenylhydrazine, pyridine, urea 및 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)들의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해반응 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<sub>2</sub>계 질소-함유 유기화합물의 광촉매 반응에서는 반응효율을 높이기 위해 전자받개(electron acceptor)가 요구되므로, 본 실험에서는 공기중의 O<sub>2</sub>를 사용하였다.

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

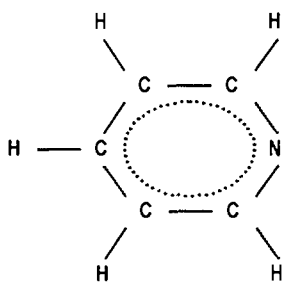
결론적으로, 광촉매 반응과정에서 반응시간에 따른 수용액 pH 변화의 경향은 다음과 같이 세 종류로 대별되었다 :



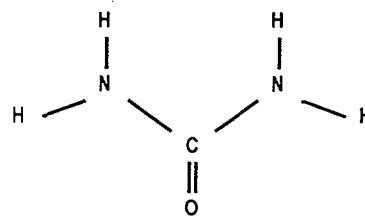
Ethylamine



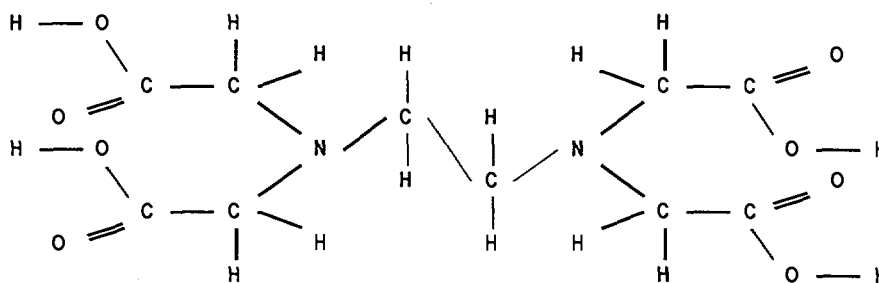
Phenylhydrazine



Pyridine



Urea



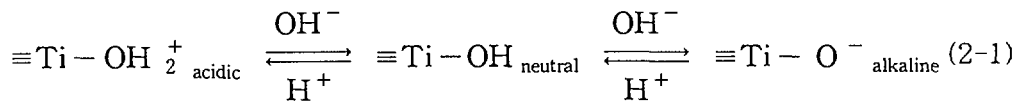
Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

Fig. 2.2.1 Five nitrogen-containing organic compounds used

- 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 TiO<sub>2</sub>계 광촉매 반응 전체기간에서 질소-함유 유기화합물 분해특성에 따라 질소-함유 유기화합물들을 세 군으로 대별해 볼 수 있다:
- ① TiO<sub>2</sub>계 광촉매 반응에 의해 완전히 분해되는 질소-함유 유기화합물 군 (예 : phenylhydrazine, pyridine);
  - ② TiO<sub>2</sub>계 광촉매 반응에 의해 부분적으로 분해되는 질소-함유 유기화합물 군 (예 : EDTA, ethylamine);
  - ③ TiO<sub>2</sub>계 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. TiO<sub>2</sub> 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. 수중에서는 등전점 pH가 약 6정도로서, 등전점보다 더 산성인 용액에서는 H<sup>+</sup> 이온과 TiO<sub>2</sub>의 표면 TiOH가 결합하여 표면분자가 ≡TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>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 TiO<sub>2</sub> 표면에 대한 흡착거동은 수용액 pH에 의존하며, 수용액 내 TiO<sub>2</sub> 입자표면에 존재하는 양성(amphoteric) titanol 부위는 반응 (2-1) 과 같이 산-염기의 평형을 이룬다[10].



TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응속도는 TiO<sub>2</sub>의 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  $\text{TiO}_2$  입자표면은 등전점 pH에 따라 그 이하에서  $\text{TiOH}_2^+$ 로, 등전점 pH에서  $\text{TiOH}$ 로, 그 이상에서 영역에서  $\text{TiO}^-$ 로 바뀐다 ;

② 따라서 이러한  $\text{TiO}_2$  입자표면에 흡착되는 질소-함유 유기화합물의 흡착특성은 각 질소-함유 유기화합물 분자 내의 정전기적 분포에 의존한다.

따라서, 질소-함유 유기화합물의 수중  $\text{TiO}_2$ 계 광촉매 반응특성을 해석하기 위해서는 각 유기화합물 중성분자의 표면전하 특성데이터가 요구된다. 이에 따라, HyperChem<sup>R</sup> 전산코드를 사용하여 각 질소-함유 유기화합물 분자내 구성원자들의 전하 값을 구하였다.

HyperChem<sup>R</sup> 전산코드는 다양한 화학정보를 제공해 주는 분자 모델링 및 모사용 software이다. HyperChem<sup>R</sup> 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 2.2.1에 정리하였으며, 분자구조식 및 원자전하 등을 다음 항목에서 도시하였다.

Table 2.2.1에서와 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 전하가 있다. 수용액 내 각 유기화합물의 이온화는 반응 (2-2)~반응 (2-6)와 같다.

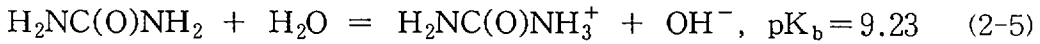
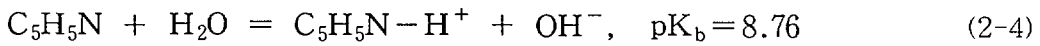


Table 2.2.1 The values of nitrogen-atomic charges in each compound molecule

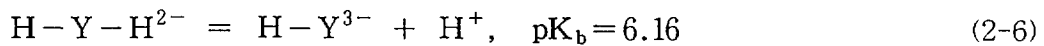
Compound Charge type	<i>ethylamine</i>	<i>phenyl- hydrazine</i>	<i>pyridine</i>	<i>urea</i>	<i>EDTA</i>
Max. negative charge	-0.305	-0.223	-0.179 <sup>a</sup>	-0.469	-0.351 <sup>b</sup>
Max. N-atom charge	-0.305	-0.223	-0.127	-0.469	-0.268
Max. positive charge	0.130 <sup>a</sup>	0.157	0.155	0.421 <sup>a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

<sup>a</sup>Carbon atomic charge, <sup>b</sup>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.



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 2.2.2와 같다. 이들은 각 유기화합물 별로 토의하는 항목에서 논의하고자 한다.

#### 가. Ethylamine의 TiO<sub>2</sub> 흡착 및 광촉매 분해특성

Ethylamine을 함유한 TiO<sub>2</sub> 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. 2.2.2 참조). 이 경향은 나머지 유기화합물의 경우와 대조적이었다. 이 염기성 분위기에서 TiO<sub>2</sub> 입자표면은 ≡TiO<sup>-</sup> 형태의 음전하를 띠게 된다[10].

한편, ethylamine은 수용액 내에서 반응 (2.2.2)과 같이 ethylammonium 양이온으로 이온화하여 중성분자와 함께 평형을 이루며 이 평형은 pH의 함수이다. 따라서, ≡TiO<sup>-</sup>에 대한 흡착에 우선적으로 고려될 화학종은 ethylammonium 양이온과 ethylamine 중성분자이다.

Table 2.2.2 The values of pK<sub>b</sub> 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 <sub>b</sub>	3.3	8.8	8.7	9.2	7.8
[ionized]/[initial] ratio	0.21	0.04	0.05	0.44	0.13

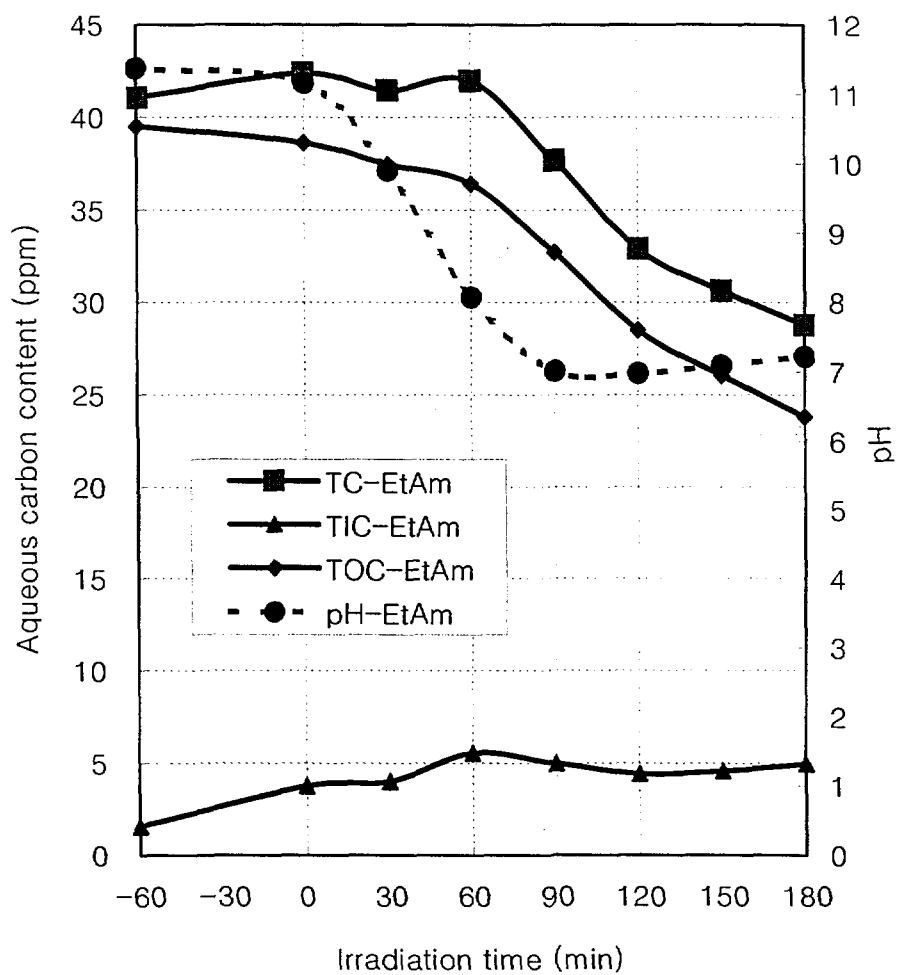


Fig. 2.2.2 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous ethylamine during 60 minute adsorption on  $\text{TiO}_2$  surface followed by 180 minute UV irradiation



Ethylamine 수용액 내에서 조사 전·후의 시간에 따라 수용액 pH에 의존하면서 변화되는 ethylammonium 이온종의 몰수와 ethylamine 중성분자의 몰수 및 그들의 비율은 Fig. 2.2.3과 같이 나타난다. Fig. 2.2.3에서 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. 2.2.4 및 Table 2.2.1에서와 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. 2.2.4에서와 같이 수소원자 전하로 둘러싸여 있고 그 수소원자 전하도 외곽 부위에 고루 퍼져있어 전하밀도가 그리 크지 않을 것이므로  $\text{TiO}_2$  표면흡착에 대한 기여도가 크지 않을 것이다.

Ethylamine 수용액 계에서는 광조사 전에, Fig. 2.2.3에서와 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  $\text{TiO}_2$  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. 2.2.3에서와 같이, 수용액 pH가 11.16에서 7.22로 다소 감소하였고, ethylammonium 양이온 농도의 ethylamine 중성분자 농도에 대

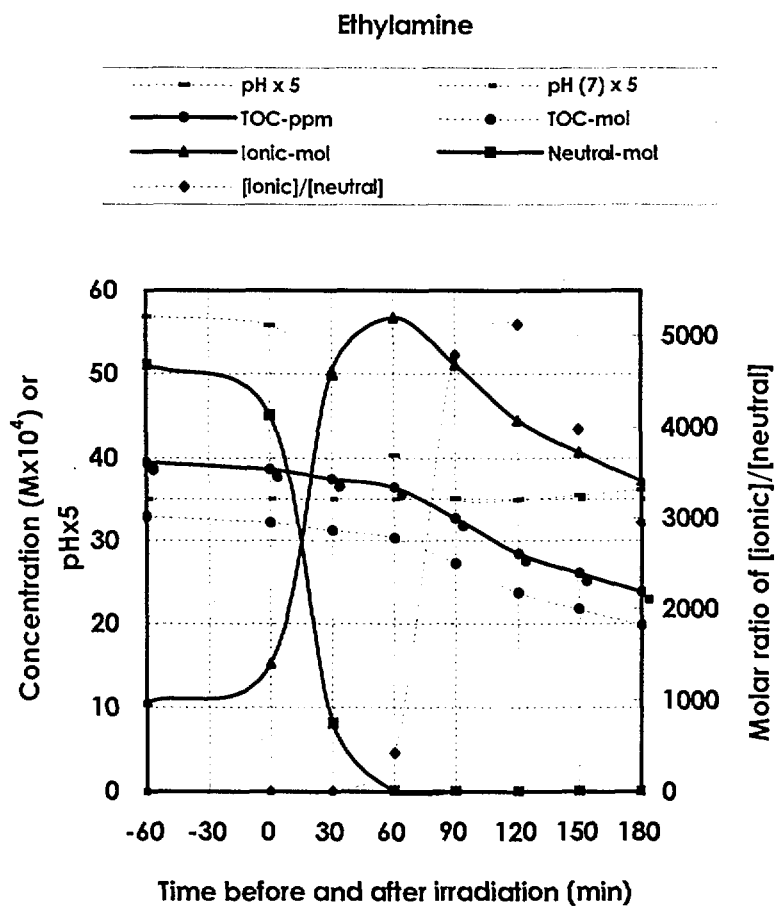


Fig. 2.2.3 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in ethylamine solution



Ethylamine-AM1

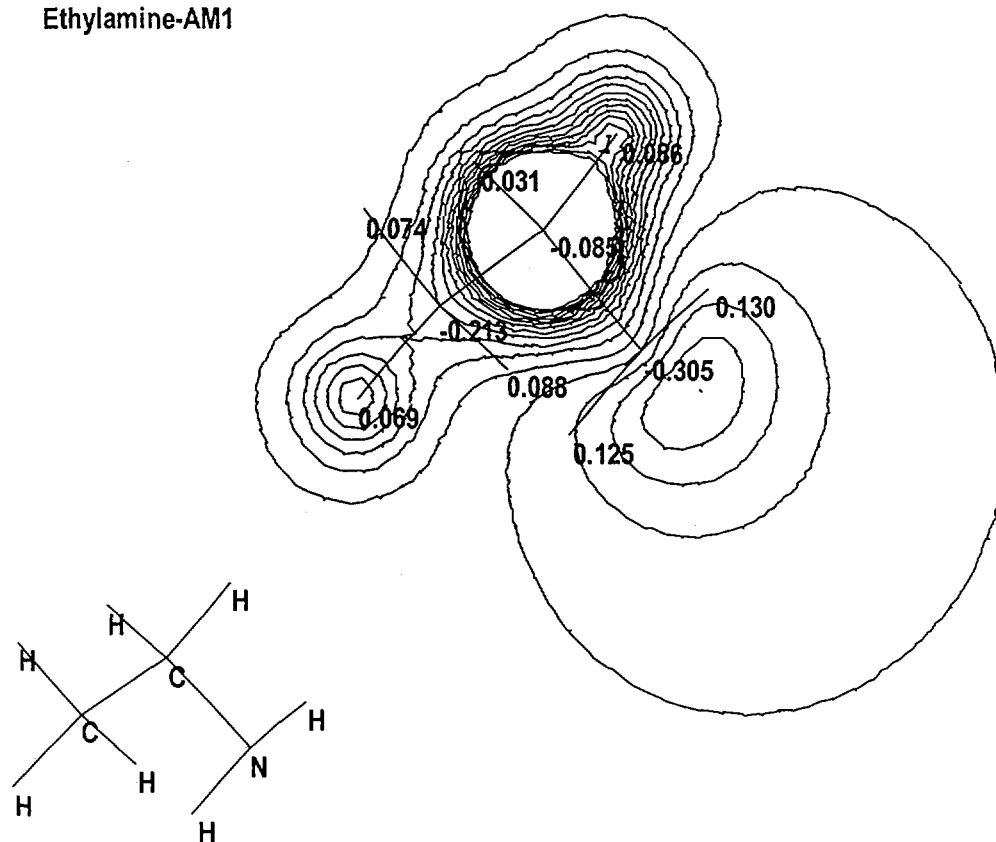
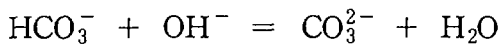
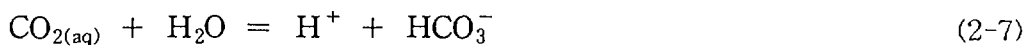


Fig. 2.2.4 Molecular structure and atomic charge map of ethylamine

한 비율이 34 %에서 300으로 크게 증가하였다. 즉,  $\equiv\text{TiO}^-$ 와 ethylammonium 양 이온간의 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  $\text{TiO}^-$  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  $\text{TiO}_2$  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. 2.2.3에서와 같이, TOC의 감소추세가 ethylammonium 이온농도의 감소추세와 유사하게 나타난 원인이라고 할 수 있다.

반면, Fig. 2.2.2에서와 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, 혐기성 영역에서 정반응 (2-7)이 진행되면서 공기로부터 유입되어 용존된  $\text{CO}_2$ 가  $\text{HCO}_3^-$ 나  $\text{CO}_3^{2-}$ 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  $\text{TiO}_2$ 의 입자표면이 반응 (2-1)에 의해 양전하를 띠게 되고 이 부위에 ethylamine의 음전하 부위가 접근하면서 광촉매 반응이 시작된 것에 기인하였을 것이다.

혐기성 pH가 광촉매 흡착에 미치는 영향은, 전체 광촉매 반응기간중 수용액 pH가 산성으로 유지된 phenylhydrazine과 urea 및 pyridine의 경우,  $\text{H}^+$  이온이 결핍된 상태에서 Le Chatelier 원리에 의해 반응 (2-7)의 정방향 추진력이 적게 되기 때문에, 나타나지 않을 것이다. 이와 달리, EDTA의 경우에는 전체 광촉매 반응기간중 수용액 pH가 산성에서 혐기성으로 바뀌면서 이 혐기성 pH의 영향이

다시 나타날 것으로 예측된다.

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

#### 나. Phenylhydrazine의 $\text{TiO}_2$ 흡착 및 광촉매 분해특성

Phenylhydrazine 수용액 계에서는, Fig. 2.2.5와 같이, 광조사 전·후 수용액 pH가 ethylamine 다음으로 크게 감소하였다. Phenylhydrazine은 수용액에서 반응 (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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiOH}_2^+$  형태의 양전하를 유지하게 된다.

한편, phenylhydrazine은 수용액 내에서 반응 (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. 2.2.6과 같이 나타난다. Fig. 2.2.6에서 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, phenylhydrazine 중성분자 내에서 최대 음전하를 지닌 부위는, Fig. 2.2.7 및 Table 2.2.1에서와 같이, 질소원자로서 원자전하 값이 -0.223이고 최대 양전하를 띤 부위는 수소원자로서 원자전하 값이 약 +0.157이다. Phenylhydrazine 중성분

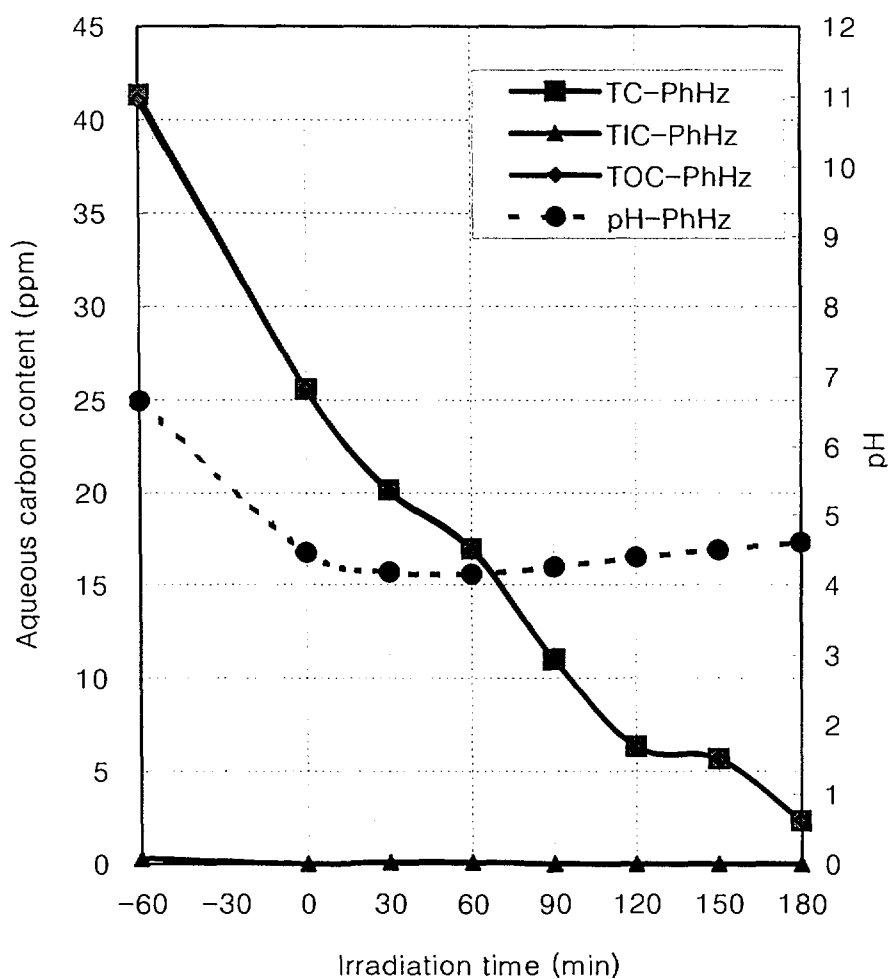


Fig. 2.2.5 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous phenylhydrazine during 60 minute adsorption on  $\text{TiO}_2$  surface followed by 180 minute UV irradiation

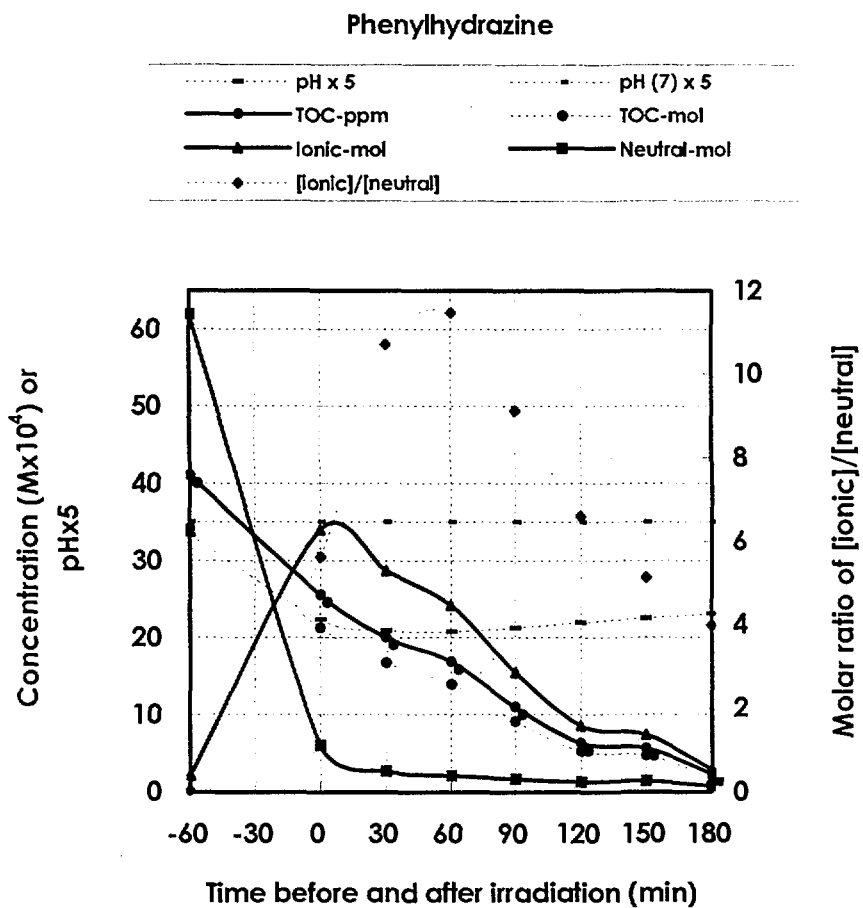


Fig. 2.2.6 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in phenylhydrazine solution

# Phenylhydrazine-AM1

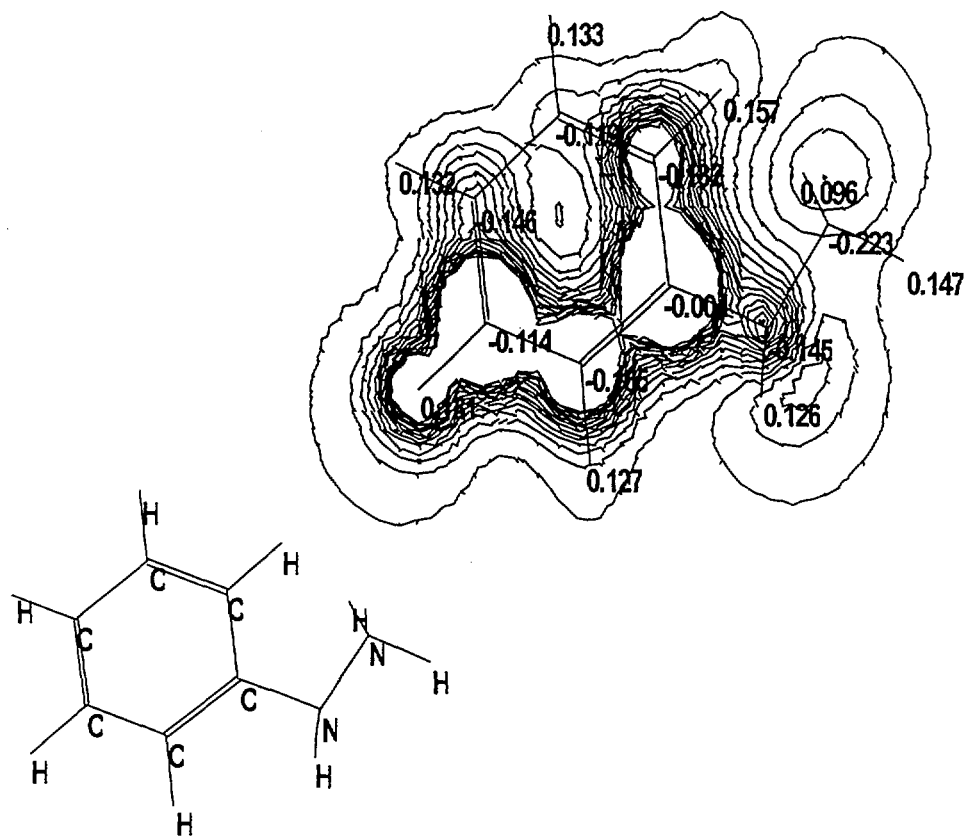


Fig. 2.2.7 Molecular structure and atomic charge map of phenylhydrazine

자 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. 2.2.7에서와 같이 외곽부위에 고루 퍼져있어 전하밀도가 그리 크지 않을 것이므로  $\text{TiO}_2$  표면흡착에 대한 기여도가 크지 않을 것이다.

Phenylhydrazine 수용액 계에서 광조사 전에는, Fig. 2.2.6에서와 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  $\text{TiO}_2$  등전점 pH인 [10] 6까지 유지된다고 할 수 있으며, 이 사이에 주로 존재하는  $\text{TiO}_2$ 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  $\text{TiO}^-$  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  $\text{TiO}_2$ 의 등전점 pH에서부터 그 이하인 4.46으로 감소하여  $\text{TiO}_2$ 는 주로  $\text{TiOH}_2^+$  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  $\text{TiOH}_2^+$  표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 phenylhydrazinium +1가 양이온에 의해 방해 받는 정도가 시간에 따라 서서히 증가하는 동시에, phenylhydrazine 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하(-0.223)에 대부분 의존한다고 볼 수 있다.

요약하면, phenylhydrazine계의 광조사 전 수용액 TOC 농도가 다른 질소-함유 유기화합물들과는 달리, Fig. 2.2.6에서와 같이, 유일하게 큰 폭으로 감소한 이

유는 초기 15분간의  $\text{TiO}^-$ 에 대한 phenylhydrazinium +1가 양이온의 강한 인력 및 이후 광조사 전까지의  $\text{TiOH}_2^+$ 에 대한 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 음전하의 인력에 기인한다고 할 수 있다.

한편, 광조사 후에는, Fig. 2.2.6에서와 같이, 수용액 pH가 4.46에서 4.15로 다소 감소하였고, phenylhydrazinium 양이온 농도의 phenylhydrazine 중성분자 농도에 대한 비율이 약 5 이상에서 11로 크게 증가하였다. 즉,  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 phenylhydrazine 양이온간의 정전기적 척력을 제공하는 상대적 비율은 85 %에서 92 %로 약간 증가한 반면,  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 와 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 전하간의 정전기적 인력을 제공하는 상대적 비율은 15 %에서 8 %로 감소하였다. 다시 말하면, phenylhydrazine계의 광조사 후  $\equiv\text{TiOH}_2^+$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 에의 흡착이 phenylhydrazinium 양이온 전하(+1)에 의해 방해 받는다고 할지라도, 일차적으로  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 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. 2.2.6에서 TOC의 감소추세가 phenylhydrazinium 이온농도의 감소추세와 유사하게 나타난 원인이라고 할 수 있다.

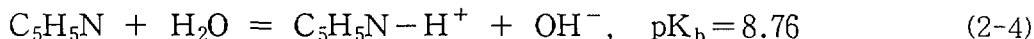
반면, phenylhydrazine계에서의 광조사 전·후 수용액 TIC 농도는, Fig. 2.2.5에서와 같이, 다른 질소-함유 유기화합물의 경우에 비해 거의 변화 폭을 찾아보기 힘들다. 이는 수용액 pH가 모든 반응시간에 걸쳐 산성영역으로 유지되기 때문에, ethylamine계의 경우와는 달리, 반응 (2-7)이 역방향으로 진행된 데에 기인한다고 볼 수 있다.

결론적으로, Phenylhydrazine계에서의  $\text{TiO}_2$ 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  $\text{TiO}_2$  흡착 및 광촉매 분해특성



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



그러나, 본 실험에서는 반응용액 계가 공기로 bubbling 되었기 때문에, 초기 수용액 pH가 Fig. 2.2.8과 같이 6.52로 나타났다. 이는 초기 phenylhydrazine 수용액 pH 6.66와 거의 유사한 반면, ethylamine의 경우와는 달리, 전체 반응시간에 걸쳐 pH 6.52~6.21 범위의 산성영역이 유지되었다. 이 산성 분위기에서  $\text{TiO}_2$  입자표면은 주로  $\equiv\text{TiO}^-$  형태의 음전하가 다소 많지만 거의 비슷한 양의  $\equiv\text{TiOH}_2^+$  형태의 양전하를 띠게 된다[10]. 따라서,  $\equiv\text{TiO}^-$  및  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 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. 2.2.9와 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. 2.2.9에서 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. 2.2.10 및 Table 2.2.1에서와 같이 탄소원자로서  $-0.179$ 로 나타났으며, 이는 ethylamine계나 phenylhydrazine계에서와는 다른 분자 구조적 특성이다. 질소원자의 전하는  $-0.127$ 이며, 수소원자 전하는  $+0.157$ 로 나타났다.

Pyridine 중성분자 내 탄소원자의 음전하가 최대 값을 나타내지만, Fig. 2.2.10에서와 같이, 그 외곽에는 수소원자 전하가 둘러싸고 있으므로,  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 에 대한 인력으로 직접 작용하지는 못할 것이다. 따라서,  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 에 인력으로 작용하는 것은 질소원자의 음전하일 것이다. 반면, 수소원자의 양전하 및 pyridinium 양이온은  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 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

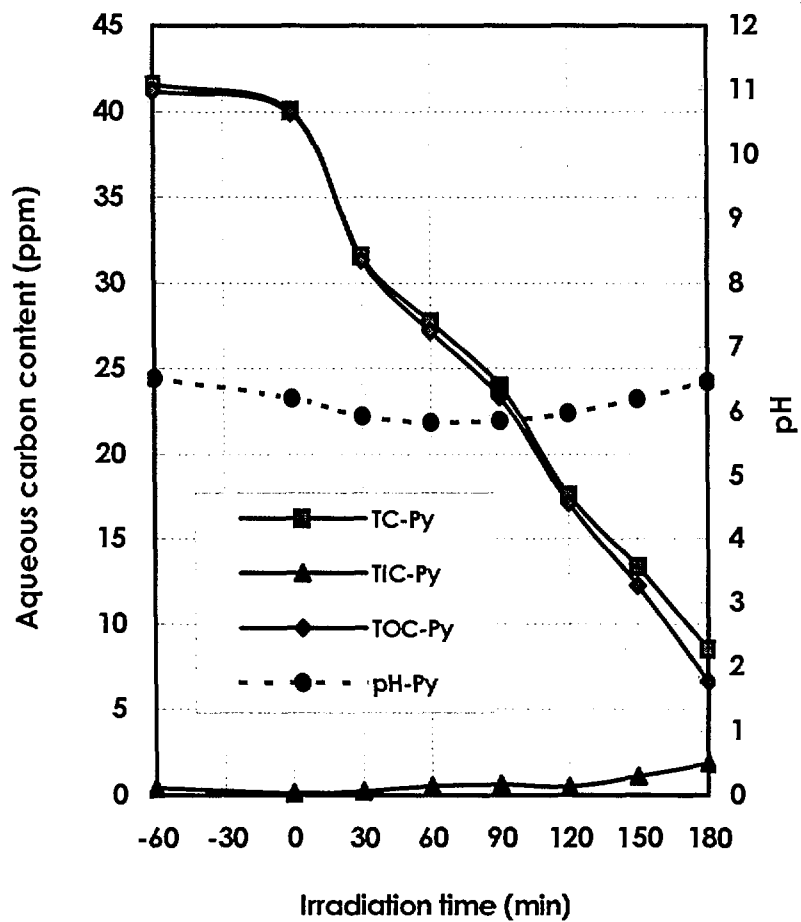


Fig. 2.2.8 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous pyridine during 60 minute adsorption on  $\text{TiO}_2$  surface followed by 180 minute UV irradiation

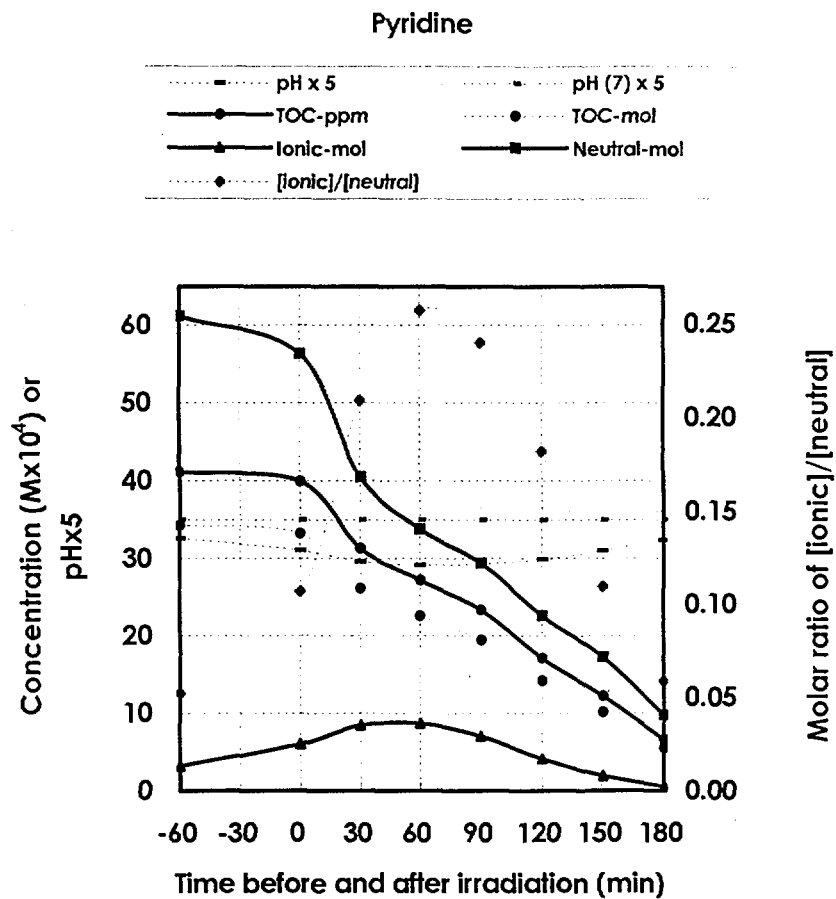


Fig. 2.2.9 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in pyridine solution

Pyridine-AM1

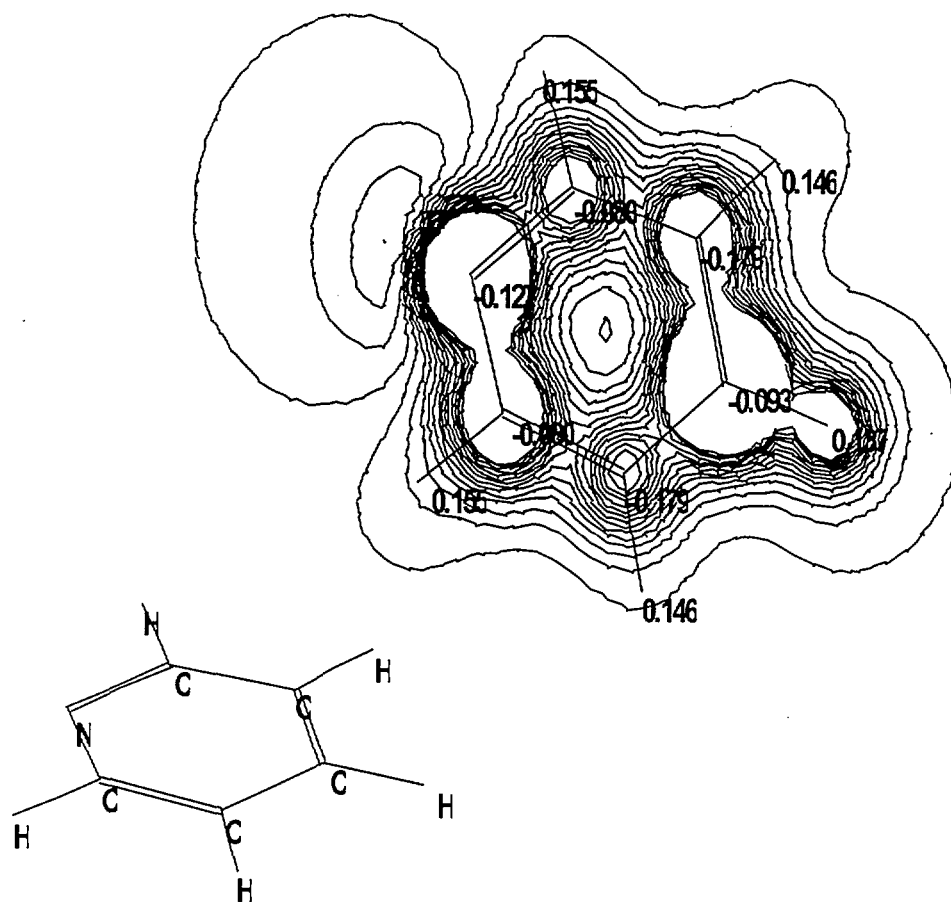


Fig. 2.2.10 Molecular structure and atomic charge map of pyridine

Fig. 2.2.10에서와 같이 외곽부위에 고루 퍼져있어 전하밀도가 그리 크지 않을 것이므로  $\text{TiOH}_2^+$  표면흡착에 대한 기여도가 그리 크지 않을 것이다.

Pyridine 수용액 계에서 광조사 전에는, Fig. 2.2.10에서와 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  $\text{TiOH}_2^-$ 보다 양은 다소 작지만 어느 정도 존재하는  $\text{TiO}^-$ 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  $\text{TiOH}_2^+$  표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 phenylhydrazinium +1가 양이온에 의해 방해받는 정도가 극히 미미한 반면, 대부분이 pyridine 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하(-0.127)에 의존한다고 볼 수 있다.

한편, 광조사 후에는, Fig. 2.2.10에서와 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 방해를 크게 받지 않는 동시에 그만큼  $\text{TiO}^-$ 에의 흡착이 부분적으로 일어나지만, 대부분은 pyridine 중성분자 내 질소원자의 음전하(-0.127)에 의존한다고 할 수 있다.

결론적으로, pyridine계의  $\text{TiO}_2$  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. 2.2.10에서와 같이, TOC의 감소추세가 pyridinium 이온농도의 감소추세와 아주 유사하게 나타나고 있다.

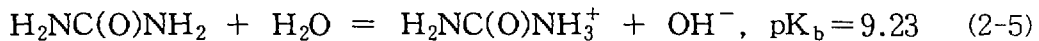
반면, pyridine계에서의 광조사 전·후 수용액 TIC 농도는, Fig. 2.2.8에서와 같이, 거의 변화 폭을 찾아보기 힘들다. 이는 수용액 pH가 모든 반응시간에 걸쳐 산성영역으로 유지되기 때문에, ethylamine계의 경우와는 달리, 반응 (2-7)이 역방향으로 진행된 데에 기인한다고 볼 수 있다.

Pyridine계에서의  $\text{TiO}_2$ 계 광촉매 반응에 의한 조사 후 TOC 농도(또는 TC 농

도)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 TiO<sub>2</sub> 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. 2.2.11과 같이, 질소-함유 유기화합물 중에서 가장 낮게 나타났다. Urea는 수용액에서 반응 (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 TiO<sub>2</sub> 입자표면은 역시 ≡TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> 형태의 양전하를 띠게 된다[10]. 따라서, ≡TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>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. 2.2.12와 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. 2.2.13 및 Table 2.2.1에서와 같이, 질소원자의 전하는 -0.469이며, 최대 양전하는 탄소원자 전하로서 +0.421이며, 최대 수소원자 전하는 +0.253으로 나타났다.

Pyridine 중성분자 내 탄소원자의 양전하가 최대 값을 나타내지만, Fig. 2.2.13에서와 같이, 그 외곽에는 수소원자 전하가 둘러싸고 있으므로, ≡TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>에 대한 척력으로 직접 작용하는 것은 수소원자의 양전하일 것이다. 그러나, 수소원자의

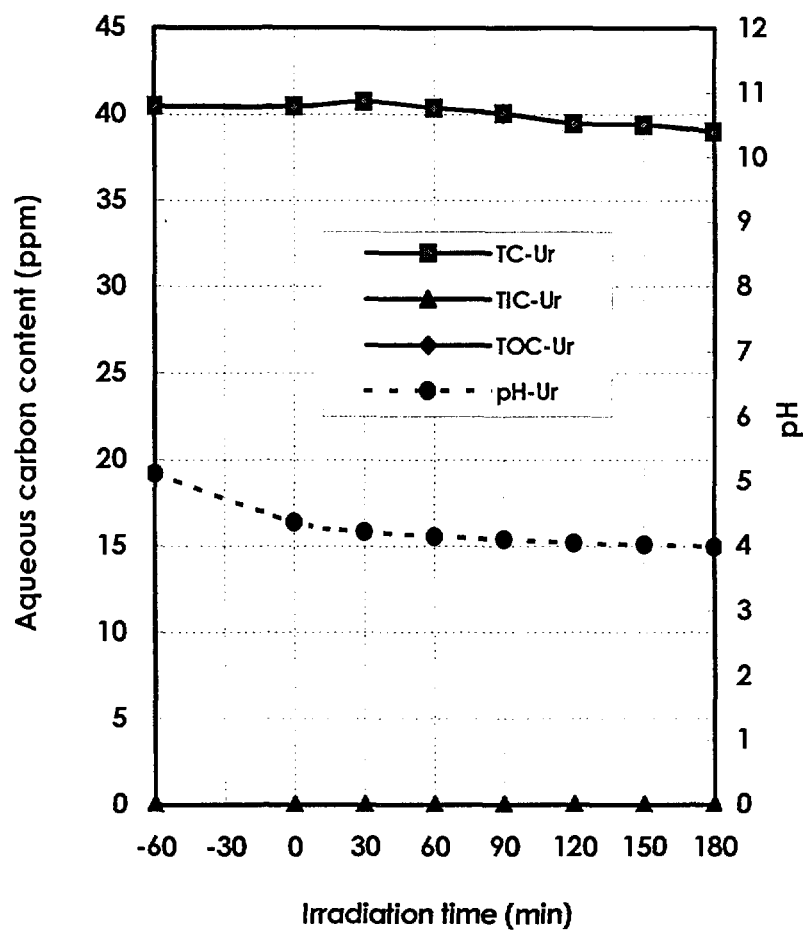


Fig. 2.2.11 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous urea during 60 minute adsorption on  $\text{TiO}_2$  surface followed by 180 minute UV irradiation

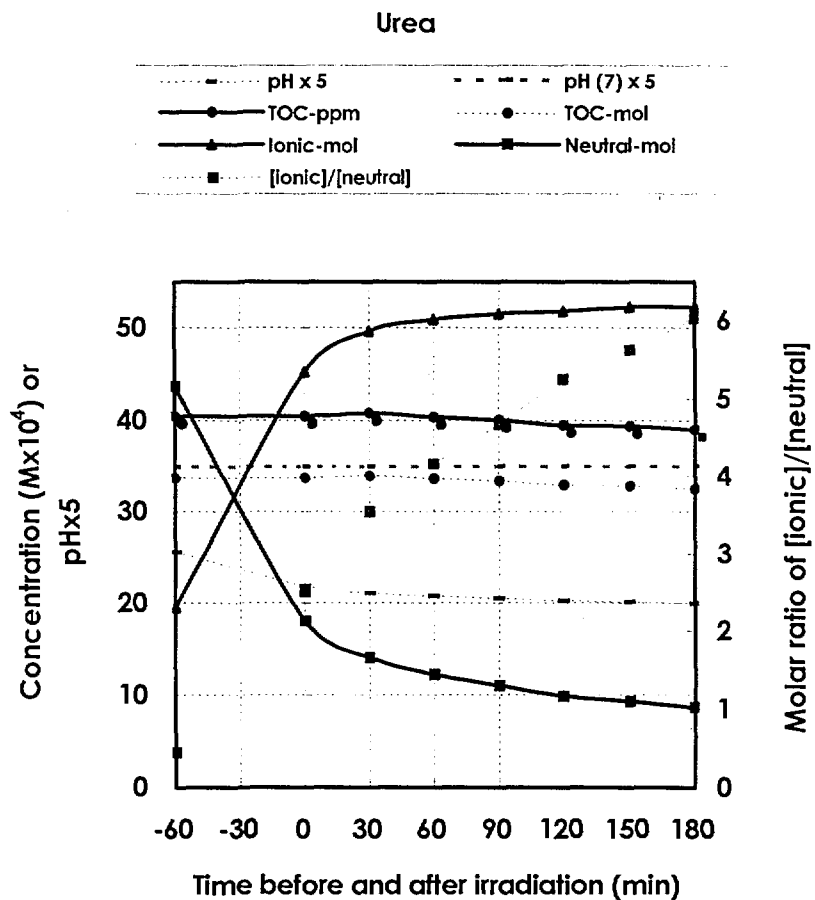


Fig. 2.2.12 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in urea solution



Urea-AM1

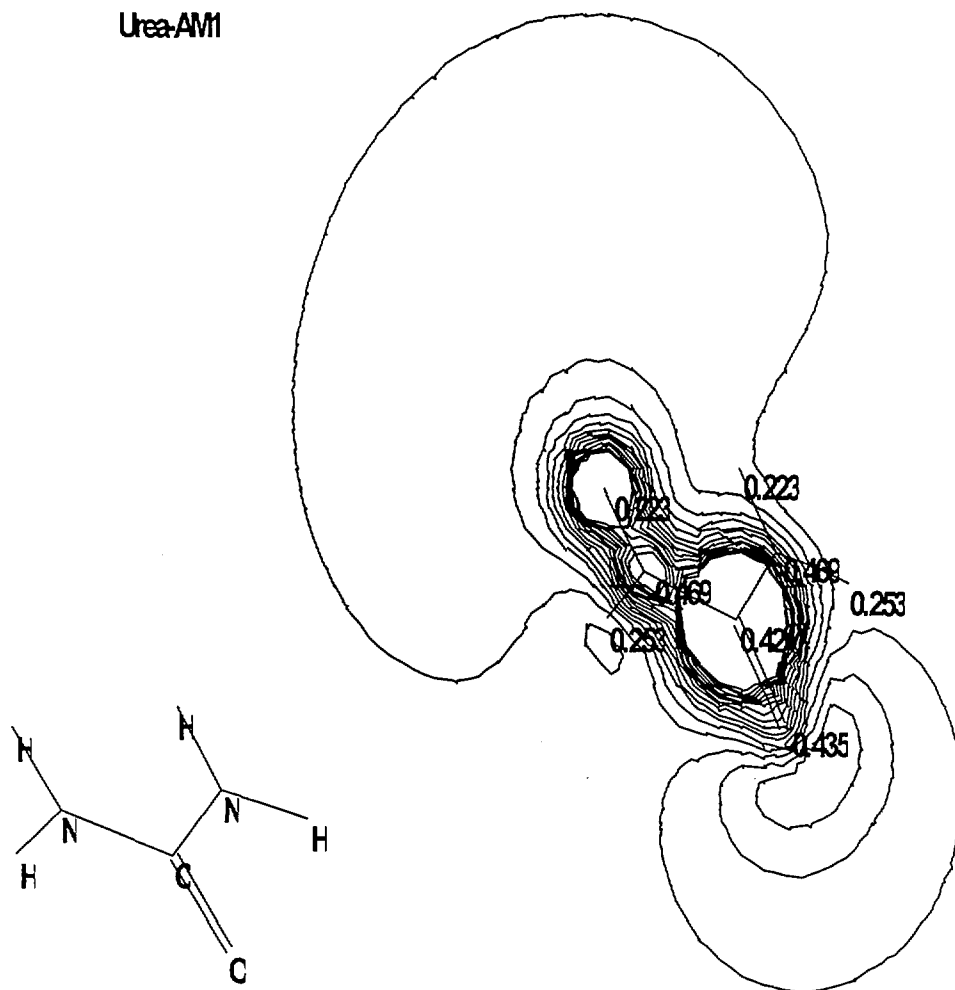


Fig 2.2.13 Molecular structure and atomic charge map of urea

양전하 값은, 모든 계에서와 같이, carbamylammonium +1가 양이온의 양전하 값에 비해 상대적으로 작을 뿐만 아니라, 그 부위의 정전기적 분포가 Fig. 2.2.13에서와 같이 외곽부위에 고루 퍼져있어 전하밀도가 그리 크지 않을 것이므로  $\text{TiOH}_2^+$  표면흡착에 대한 기여도가 그리 크지 않을 것이다. 따라서, 대부분의 반응시간에 걸쳐  $\text{TiOH}_2^+$  표면흡착에 기여하는 화학종은 carbamylammonium 양이온일 것이며, 이는  $\text{TiOH}_2^+$  표면에 흡착되지 않을 것이다.

Urea 수용액 계에서 광조사 전에는, Fig. 2.2.12에서와 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  $\text{TiOH}_2^+$  표면흡착은 양전하 세기가 상대적으로 큰 carbamylammonium +1가 양이온에 의해 크게 방해 받는 반면, urea 중성분자 내의 전하크기가 상대적으로 작은 질소원자의 음전하에 의존하는 정도는 미미하다고 볼 수 있다.

한편, 광조사 후에는, Fig. 2.2.12에서와 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 방해 받게 된다고 할 수 있으며, urea 중성분자 내의 질소원자 전하에 의한 흡착은 미미하다고 할 수 있다.

결론적으로, urea계의  $\text{TiO}_2$  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. 2.2.12에서 TOC의 감소추세가 carbamylammonium 이온농도의 감소추세와 거의 유사한 것은 수용액 내의 대부분을 차지하는 carbamylammonium 양이온의 흡착에 대한 방해에 기인한다고 볼 수 있다.

한편, urea계에서도 광조사 전·후 수용액 TIC 농도의 변화 폭이, Fig. 2.2.11에서와 같이, 거의 찾아보기 힘들다. 이도 또한 수용액 pH가 모든 반응시간에 걸

쳐 가장 낮은 pH의 산성영역으로 유지되기 때문에, ethylamine계의 염기성 영역의 경우와 달리, 반응 (2-7)이 역방향으로 진행된 데에 기인한다고 볼 수 있다.

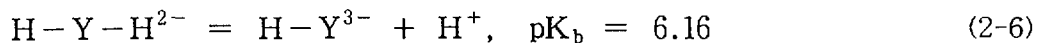
Urea계에서 TiO<sub>2</sub>계 광촉매 반응에 의한 조사 후 TOC 농도(또는 TC 농도)의 감소폭이 다른 질소-함유 유기화합물의 경우에 비해 가장 작았다는 것도 또한 특기할 만한 점이다.

#### 마. EDTA의 TiO<sub>2</sub> 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. 2.2.14). 이에 따라, 광조사 전 TiO<sub>2</sub> 표면은 산성에서 주로 TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>의 양전하를 띠다가 등전점 pH 6 이상에서부터는 TiO<sup>-</sup> 형태의 음전하를 띠게 되게 된다.

EDTA 분자는, Fig. 2.2.15와 같이, 다른 질소-함유 유기화합물보다 분자사슬이 길고 화학구조도 상대적으로 복잡하다. EDTA 분자 내 최대 음전하와 양전하는, Fig. 2.2.15 및 Table 2.2.1에서와 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 ≡TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>에 대한 흡착에 고려될 주 화학종을 살펴보기 위해, MINTEC 코드를 사용하여 수용액 pH에 따른 주요 EDTA 화학종의 상대농도를 계산한 결과, Fig. 2.2.16과 같이 나타났다. 본 실험에서 사용된 EDTA는 disodium salt로서, Fig. 2.2.16에서와 같이, 수용액 pH가 5에서 약 6이 될 때까지 주로 반응 (23)에서의 H-Y-H<sup>2</sup> 형태로 존재하다가, 수용액 pH 6에서는 절반이 H-Y<sup>3</sup> 형태로 전환되어 H-Y-H<sup>2</sup>와 H-Y<sup>3</sup>이 동일비율로 공존하게 된다. 그 이상의 pH 영역에서부터 pH 7.92까지는 주로 H-Y<sup>3</sup>으로 존재한다.



따라서, EDTA 수용액 계 광촉매 반응에서 변화된 수용액 pH 범위 내에서 주로 고려되어야 할 화학종은 중성분자가 아니라 H-Y-H<sup>2</sup> 및 H-Y<sup>3</sup> 음이온종이다.

EDTA계 수용액에서 조사 전·후의 시간에 따라 수용액 pH에 의존하면서 변화되는 H-Y-H<sup>2</sup> 이온종의 몰수와 H-Y<sup>3</sup> 이온종의 몰수 및 그들의 비율은 Fig. 2.2.17과 같이 나타나며, 그 값이 3.55로부터 광조사 후 30분 이내에 1에 도달한

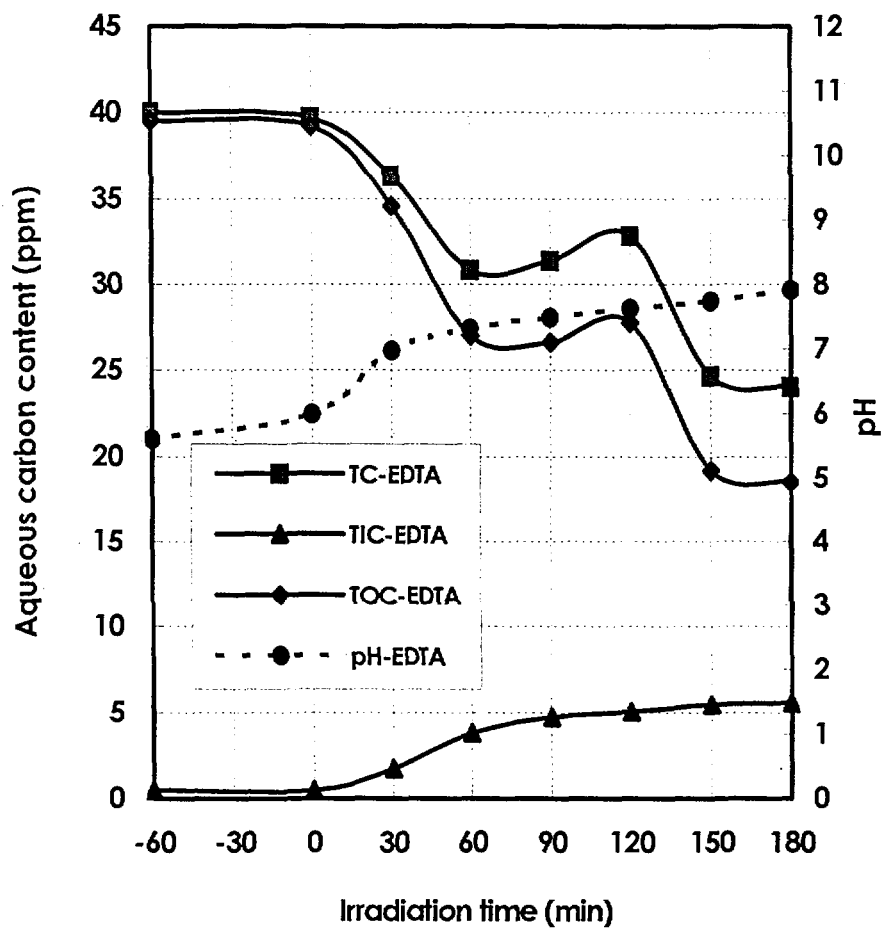


Fig. 2.2.14 Changes of TC(total carbon), TIC(total inorganic carbon), TOC(total organic carbon) and pH in an aqueous EDTA (ethylenediaminetetra- acetic acid) during 60 minute adsorption on  $\text{TiO}_2$  surface followed by 180 minute UV irradiation



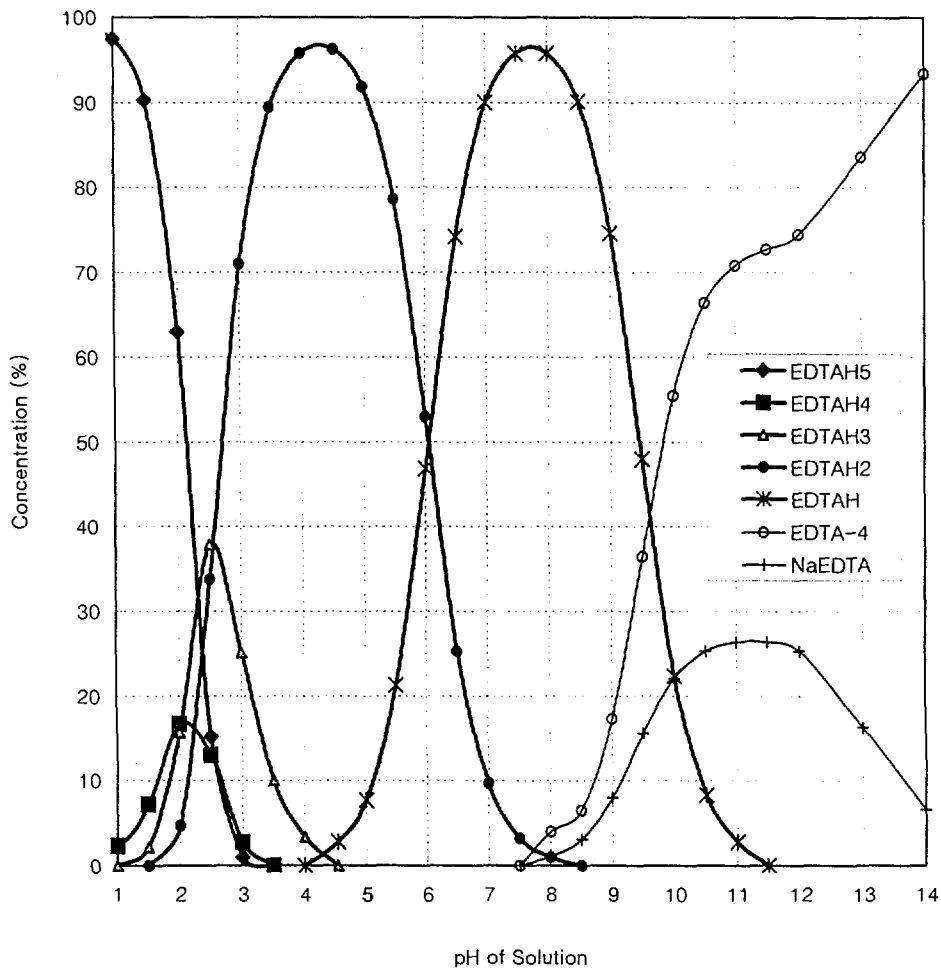


Fig. 2.2.16 Major chemical species of EDTA (ethylenediaminetetra acetic acid) in an aqueous solution depending on pH of the solution

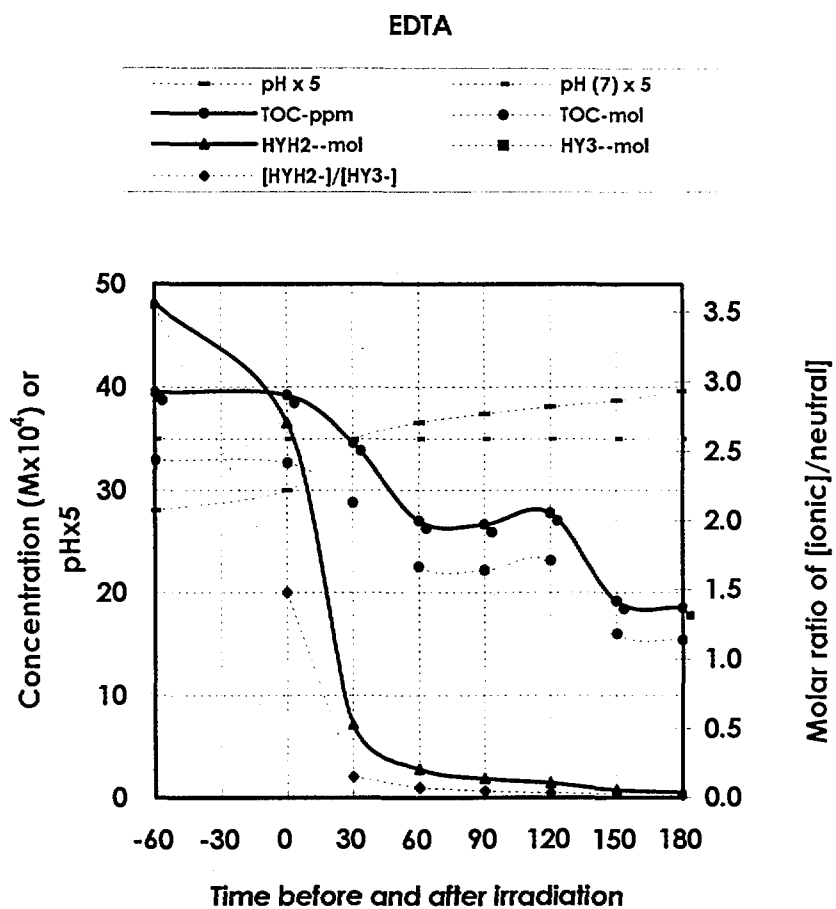


Fig. 2.2.17 Change of total carbon concentration, molar concentrations of ionic and neutral molecules, their ratio and aqueous pH with time before and after irradiation in EDTA solution

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. 2.2.17에서와 같이, 수용액 pH가 5.27에서 5.99로 산성을 유지하면서 미세하게 증가하였는데, 이는 공기중  $CO_2$ 의 수용액 용해반응 (2-7)에 의해 생성된  $H^+$ 가 반응 (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 (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. 2.2.17에서와 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. 2.2.17에서와 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 존재비율은 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. 2.2.17에서와 같이, TOC 농도가 크게 감소하는 것으로 나타났을 것이다.



EDTA 수용액 계에서 광조사 30분 이후부터는, Fig. 2.2.17에서와 같이, 수용액 pH가 6.97에서 7.92로 증가하여 수중  $\text{TiO}_2$  등전점 pH 범위를 어느 정도 벗어났으나,  $\text{TiO}_2$ 의 주 화학종인  $\text{TiO}^-$  이외에도  $\text{TiOH}_2^+$ 는 소량으로 존재할 것이다. 한편,  $\text{H-Y-H}^{2-}$  이온농도의  $\text{H-Y}^{3-}$  이온농도에 대한 비율이 0.15에서 0.02로 크게 감소하였다. 즉,  $\text{H-Y-H}^{2-}$ 의 상대적 존재비율은 13 %에서 2 %로 더욱 감소한 반면,  $\text{H-Y}^{3-}$ 의 이 대부분 존재한다. 따라서,  $\text{TiOH}_2^+$ 에 대한  $\text{H-Y}^{3-}$  음이온종의 흡착이 지속될 것이며, Fig. 2.2.17에서와 같이, TOC 농도가 흡착 후 광촉매 분해에 의해 감소한 것으로 추정된다. 특기할만한 것은, EDTA 수용액 계에서 전 반응기간에 걸쳐 TOC의 감소추세가, Fig. 2.2.17에서 TOC-ppm 변화곡선과 중첩되어 분별이 힘들 정도로,  $\text{H-Y}^{3-}$ 의 감소추세와 아주 유사하게 나타났다는 점이다.

결론적으로, EDTA계의  $\text{TiO}_2$  광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해는, 광조사 후  $\text{H-Y}^{3-}$  음이온의  $\text{TiOH}_2^+$ 에 대한 인력에 주로 의존하여, Fig. 2.2.17에서와 같이 TOC의 감소추세가  $\text{H-Y}^{3-}$  이온농도의 감소추세와 유사하게 나타났으며 특기할 만한 점이라 할 수 있다.

한편, EDTA계에서 광조사 후 수용액 TIC 농도의 변화 폭이, Fig. 2.2.14에서와 같이, 다소 증가한 것은 염기성으로 유지되기 시작하였기 때문에, ethylamine 계의 경우와 같이, 반응 (2-7)이 역방향으로 진행된 데에 기인한다고 볼 수 있다.

### 3. 광촉매 반응속도 상수의 질소원자 전하크기 의존성

$\text{TiO}_2$  입자표면의 titanol이, 반응 (2-1)과 같이, 수용액 pH에 따라 산성영역에서  $\text{TiOH}_2^+$ 로, 중성영역에서  $\text{TiOH}$ 로, 염기성 영역에서  $\text{TiO}^-$ 로 바뀐다는 점은[10] 수중 유기화합물의  $\text{TiO}_2$ 계 광촉매 반응에서 중요하다. 왜냐하면, 광촉매 반응이  $\text{TiO}_2$  입자표면에 유기화합물이 흡착되면서 시작되며, 그 흡착률은 수용액 pH에 따른 수용액 상  $\text{TiO}_2$  화학종의 전하와 유기화합물의 수용액 상 이온종의 전하 및 중성분자의 원자전하에 영향을 받는다. 일반적으로, 광촉매 반응속도는 식 (2-1)과 같은 Langmuir-Hinshelwood 모델과 유사한 형태로 표현된다고 알려져 있다[31].

본 항에서는, 각 질소-함유 유기화합물들의 반응시간에 따른  $\text{TiO}_2$ 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 2.2.3과 같이 정리되었다. 여기

에서,  $k$ 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.  $\Delta TC_{obs}$ 는 60분의 흡착시간 후의 TC 농도에서 각 질소-함유 유기화합물이 광조사 후 180분 동안 반응한 후 측정된 TC 농도를 뺀 값이다. 한편,  $\Delta TC_{calc}$ 는 Langmuir-Hinshelwood 모델식 (2-1)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.

$$r_1 = -\frac{dC_1}{dt} = \frac{k KC_1}{1 + KC_1} \quad (2-1)$$

각 질소-함유 유기화합물의 질소원자 최대전하 값에 대해 1차 반응속도 상수,  $k$ 를 도출하면 Fig. 2.2.18과 같이 나타난다. 여기에서, Fig. 2.2.18에서의 TC decreased (ppm) calculated는 Table 2.2.3에서의  $\Delta TC_{calc}$ 를 달리 표현한 동일한 값이다.

Table 2.2.3 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)	$\Delta TC_{obs}$ (ppm)	$\Delta TC_{calc}$ (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

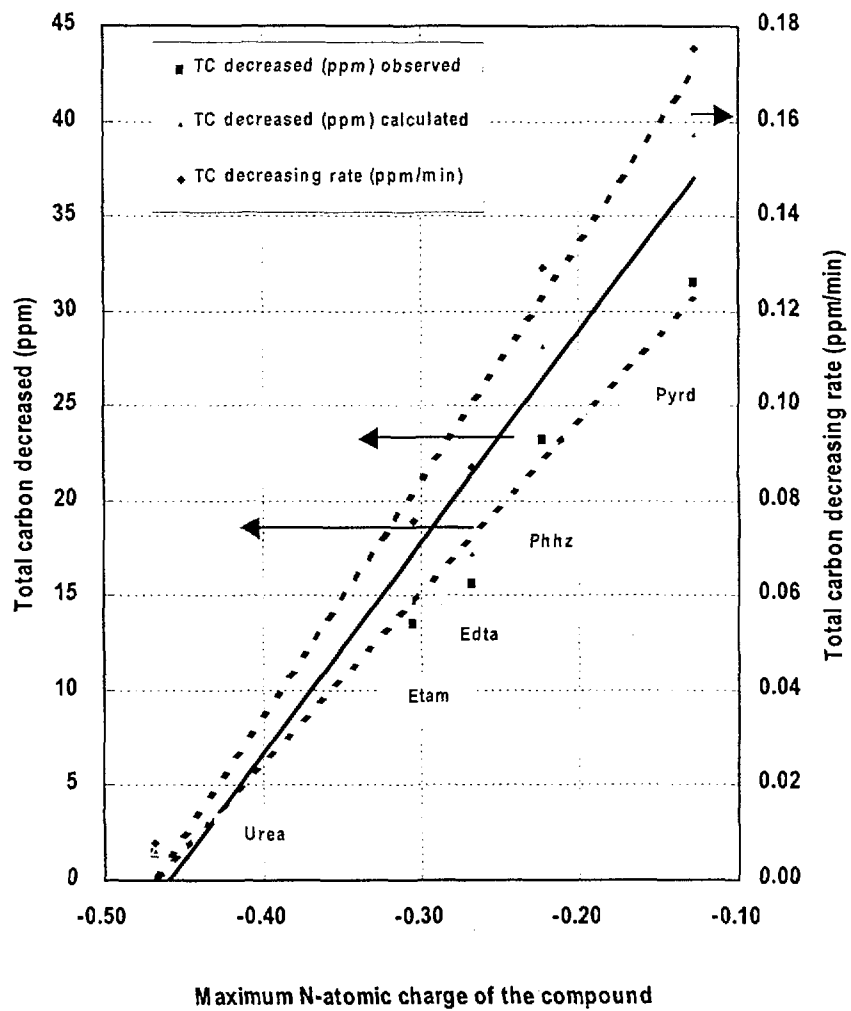


Fig. 2.2.18 Dependence of the TC concentration decreased and the TC decreasing rate of TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of several aqueous nitrogen-containing organic compounds on each maximum nitrogen atomic charge, including the decreased TC concentration calculated

Fig. 2.2.18에서 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  $\Delta TC_{obs}$  (TC decreased (ppm) observed)의 관계는 선형으로 비례하는 것으로 나타났다. 아울러, Fig. 2.2.18에서, 질소원자 최대전하 값  $K$ 와  $\Delta TC_{calc}$ 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 3 절 EDTA-금속착화합물의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해특성

본 절에서는, EDTA 및 금속(Cu(II) 및 Fe(III)) 착화합물 계에 대한 TiO<sub>2</sub> 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. 2.3.1과 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 N<sub>2</sub> purging)을 조성하고, pH 및 온도, 반응물 흡입과 토출, 그리고 자동 시료추출기로 시료를 추출할 수 있고 순환 할 수 있게 1 l 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 TiO<sub>2</sub>는 anatase (80 %)와 rutile (20 %)의 혼합구조로서, 기본입자의 평균크기는 30 nm, 비 표면적은 50±15 m<sup>2</sup>/g, 수중 응결체의 크기는 약 300 nm로서 전처리 없이 사용하였다.

착물의 제조에 사용된 시약은 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (Aldrich), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Aldrich)와 Na<sub>2</sub>EDTA (Aldrich)를, pH 조절제로는 유기물의 광-산화반응에서

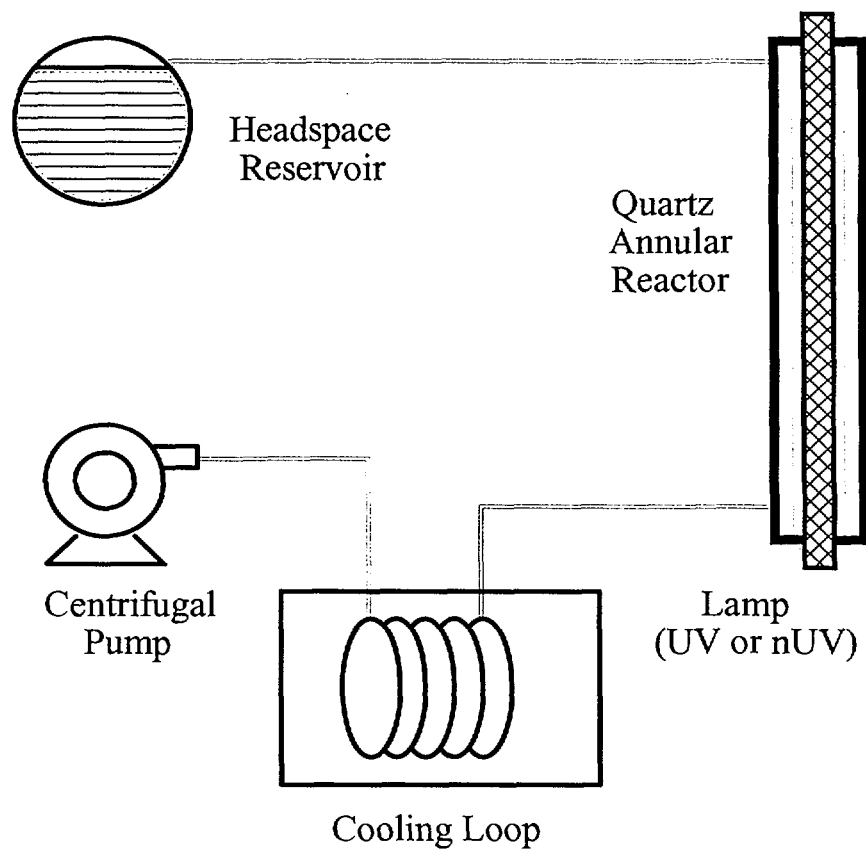


Fig. 2.3.1 Schematic diagram of a photocatalysis reactor assembly

영향이 매우 적은 것으로 알려진[30, 26, 27, 32, 33] NaOH와 HNO<sub>3</sub> (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 일정히 하였으며, 항온기를 사용하여 20 °C로 일정히 유지하면서 순환펌프를 이용해 반응물을 1400 ml/min의 유속으로 순환시켰고, 광조사 전 환시간 동안에 암실에서 촉매와 반응물을 흡착시킨 후 UV를 조사하여 광반응을 시작하였다.

각 관찰항목에 따른 실험조건은 TiO<sub>2</sub> 유무에 따른 EDTA 광촉매 산화 실험에서는 Free-EDTA 계를 대상으로 반응물 수조내에 대기 중의 공기를 purging 시키면서 TiO<sub>2</sub> 투입시는 2.0 g/l의 조건에서, 최적 촉매량 결정 실험에서는 air-purging 분위기에서 TiO<sub>2</sub>를 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, TiO<sub>2</sub> 2.0 g/l의 조건에서 실험하였으며, 산소에 대한 영향을 관찰하기 위하여 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>량 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 Shimatsu사의 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 HNO<sub>3</sub> (0.5 ml/min)를, detector은 UV Detector (330nm)를, reagent는 1 l의 수용액에 .1g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O와 1.4% HClO<sub>4</sub>를 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. 2.3.2와 2.3.3에 각각 나타내었다. Fig. 2.3.2에 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. 2.3.3에 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. 2.3.4, 2.3.5와 2.3.6에 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 많은 경우에는 감소하였다. 그리고 이때의 탁도의 영향을 관찰하기 위해 Table 2.3.1에 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



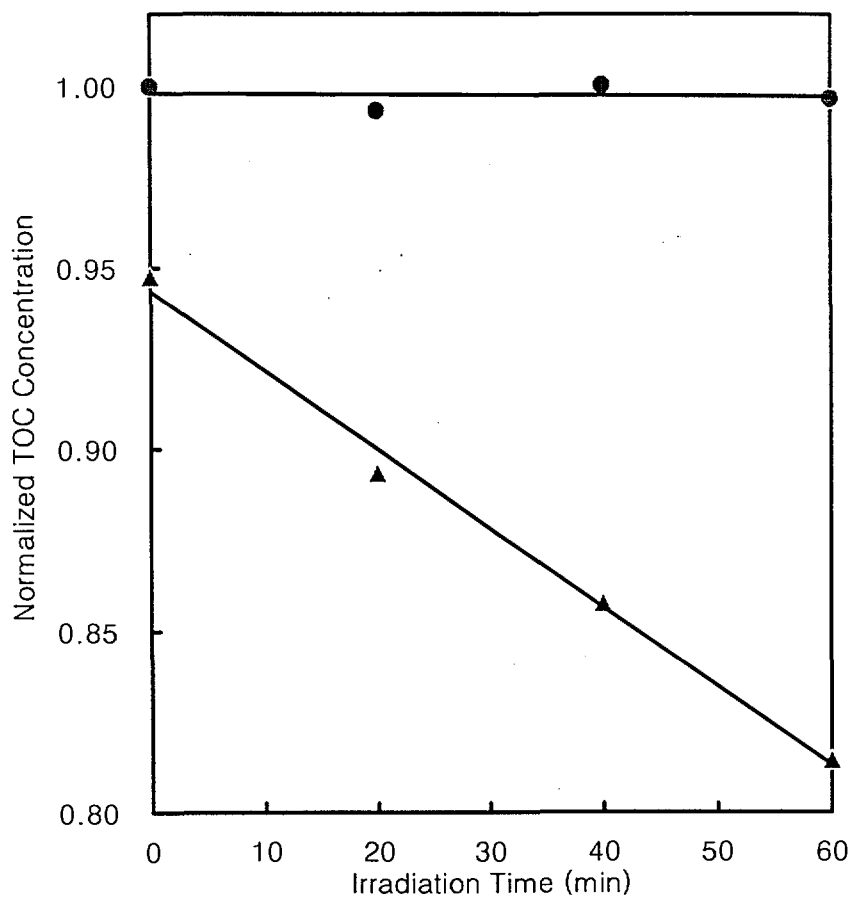


Fig. 2.3.2 The change of normalized TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA as a function of TiO<sub>2</sub> (● : No TiO<sub>2</sub>, ▲ : TiO<sub>2</sub>)

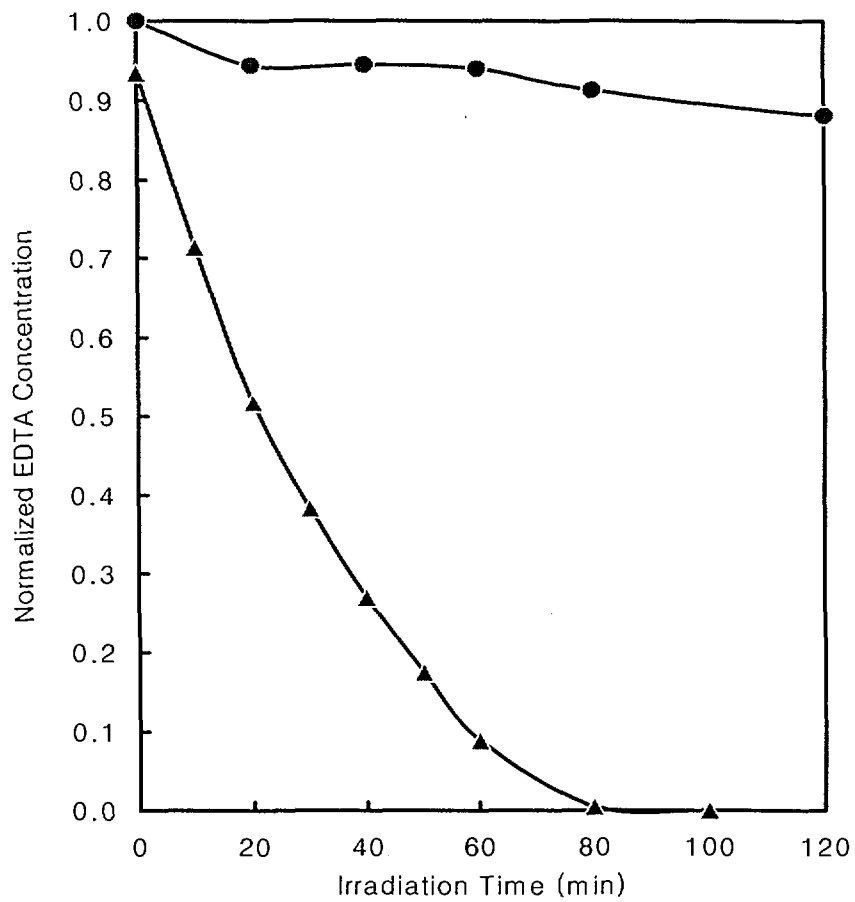


Fig. 2.3.3 The change of normalized EDTA in the solution containing 1.79 mM EDTA as a function of TiO<sub>2</sub> (● : No TiO<sub>2</sub>, ▲ : TiO<sub>2</sub>)

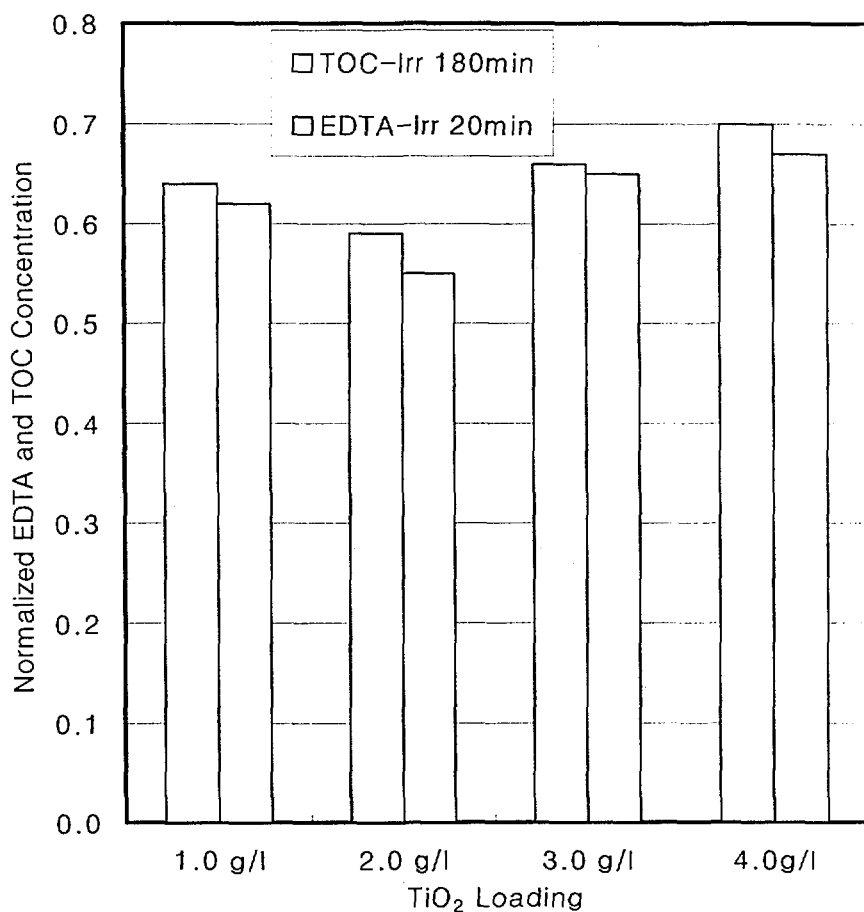


Fig. 2.3.4 The changes of normalized EDTA concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM EDTA according to TiO<sub>2</sub> loading weight after 3-hour irradiation.

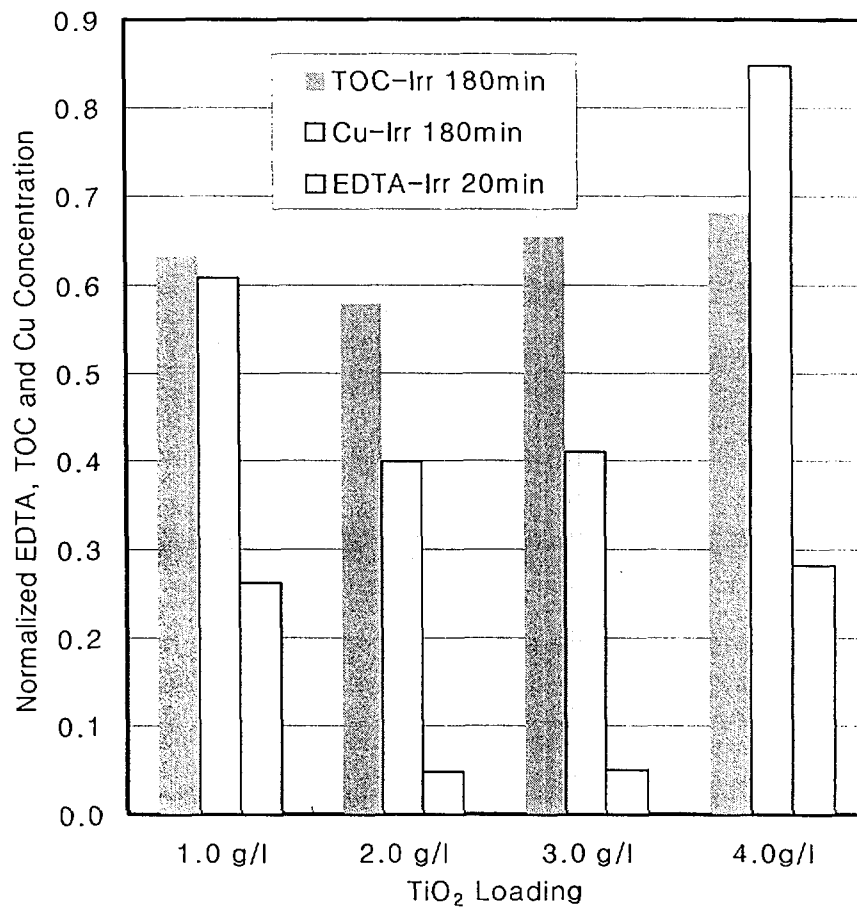


Fig. 2.3.5 The changes of normalized EDTA, Copper concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA according to TiO<sub>2</sub> loading weight after 3-hour irradiation.

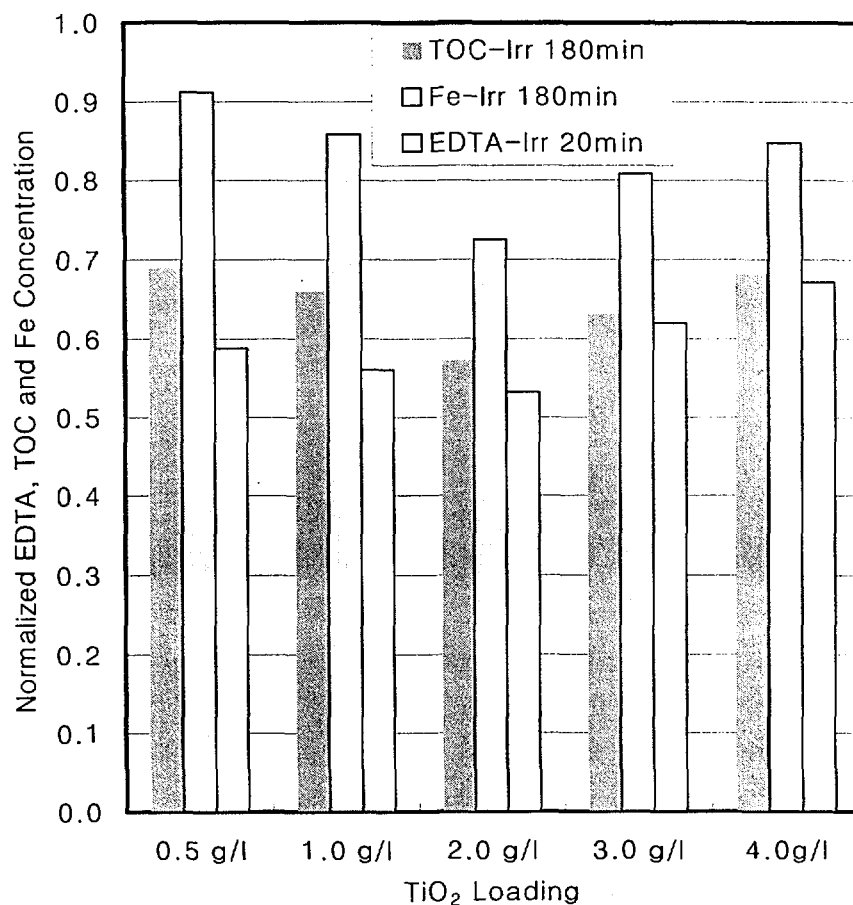


Fig. 2.3.6 The changes of normalized EDTA, Iron concentration and TOC in an aqueous solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA according to TiO<sub>2</sub> loading weight after 3-hour irradiation.

Table 2.3.1 The turbidity of 1.79 mM Fe(III)-EDTA suspension according to TiO<sub>2</sub> loading weight

TiO <sub>2</sub> loading Weight 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 HNO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH 2.85로 조절하였으며, 각 실험은 동일한 조건 하에서 수행되었다.

Fig. 2.3.7에는 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 Fe<sup>3+</sup> 양이온이 음전하의 EDTA 리간드 부위들을 더 강하게 잡아주면서 기존의 H<sup>+</sup> 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 TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> 양 전하로 존재하는 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착되는 정도가 적은 것에 기인할 것으로 생각된다.

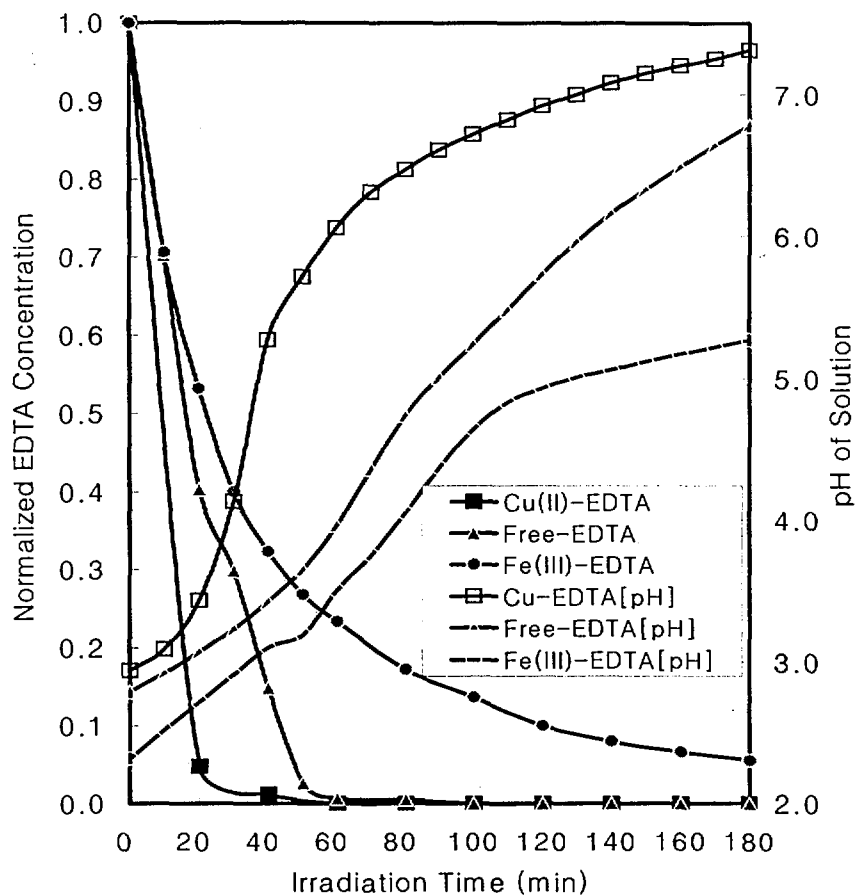


Fig. 2.3.7 The change of EDTA concentration and pH in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of  $\text{TiO}_2$  according to complexated metals during photocatalytic reaction

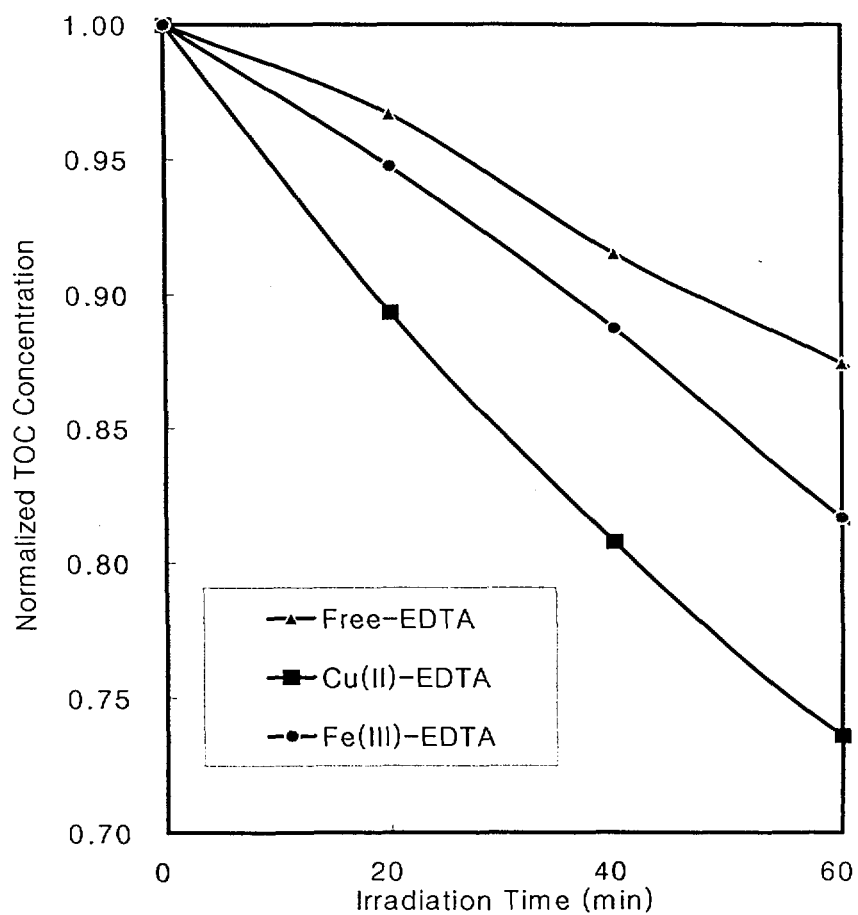


Fig. 2.3.8 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of  $\text{TiO}_2$  according to complex metals during photocatalytic reaction.



Fig. 2.3.8에는 Fig. 2.3.7과 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Fe}^{3+}$ 의 전위 차  $-0.037 \text{ V}$  보다 더 큰 전위 차  $0.34 \text{ V}$ 를 지닌  $\text{Cu}^{2+}$ 의 경우가 빠른 분해속도를 나타내며  $\text{Cu(II)-EDTA}$ 와  $\text{Fe(III)-EDTA}$ 계의 EDTA 분해속도는 전위 차가 클수록 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 2.3.7의 EDTA 분해속도와 Fig. 2.3.8의 TOC 제거속도를 비교할 때,  $\text{Cu(II)-EDTA}$ 의 광촉매 반응의 경우는 EDTA 분해속도나 TOC 제거속도, 즉 그 산화속도가 나머지의 두 경우보다 모두 빠르게 나타났다. 이와는 달리,  $\text{Fe(III)-EDTA}$ 와  $\text{Free-EDTA}$ 의 경우에는, EDTA 분해속도는 후자의 경우가, TOC 제거속도는 전자의 경우가 빠르게 나타났다. 이는 EDTA가 일차적으로 분해되더라도 그 중간생성물들이 아직 유기탄소를 함유하고 있기 때문이며, 비록  $\text{Fe(III)-EDTA}$ 계에서 EDTA가 더 느리게 분해되지만 그 중간생성물들이  $\text{Fe(III)}$ 의 영향에 의해 상대적으로 빠르게 분해되는 것으로 판단할 수 있었다.

#### 라. EDTA계들의 $\text{TiO}_2$ 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  $\text{TiO}_2$  표면에 흡착시켜야 한다.

본 실험에서는 잉여의 전자를 함유한 EDTA가 전자공여체로 되며, 전자수용체는  $\text{TiO}_2$  전도대 에너지준위와 유사한 환원 포텐셜을 지닌 산소를 들 수 있다[36, 37].

광조사 전에 반응물질이  $\text{TiO}_2$  표면에 흡착하는 거동은  $\text{TiO}_2$  표면의 전하에 의해 영향을 받게 되며, 이 표면전하는 수용액 중  $\text{TiO}_2$ 의 경우에 pH 3.5~6.8 범위[16, 17]에서  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (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. 2.3.9, 2.3.10과 2.3.11에 나타내었다.

Free-EDTA, Fe(III)-EDTA 및 Cu(II)-EDTA계의  $\text{TiO}_2$  광촉매 표면에 대한 흡착거동을 살펴보기 위해, 암실 내에서 다양한 pH 조건으로 한 시간동안 흡착 실험을 수행하였으며, 흡착 전·후 pH의 측정결과를 Table 2.3.2에 나타냈다. 광조사 전에 한 시간동안 흡착된 EDTA의 농도와 Table 2.3.2에 나타낸 흡착 전·후의 pH 변화를 Free-EDTA계는 Fig. 2.3.12, Cu(II)-EDTA계는 Fig. 2.3.13, Fe(III)-EDTA계는 Fig. 2.3.14에 각각 나타내었다.

Table 2.3.2와 Fig. 2.3.12, 2.3.13, 2.3.14으로 붙어, 모든 계에서의 흡착 후 pH 값이, 흡착 전 초기 수용액 pH의 기점을 Free-EDTA계에서 6.97, Fe(III)-EDTA계에서 약  $6.50 \pm 0.2$  (4.89~6.82 사이), Cu(II)-EDTA계에서 대략  $7.0 \pm 0.2$  (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 유지되므로서,  $\text{TiO}_2$  표면이 산성 수용액에서는 양 전하인  $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 로, 염기성 수용액에서는 음 전하의  $\equiv\text{TiO}^-$ 로 존재함

Table 2.3.2 pH change of solution before and after adsorption

	Initial pH ( $\Delta$ pH 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)

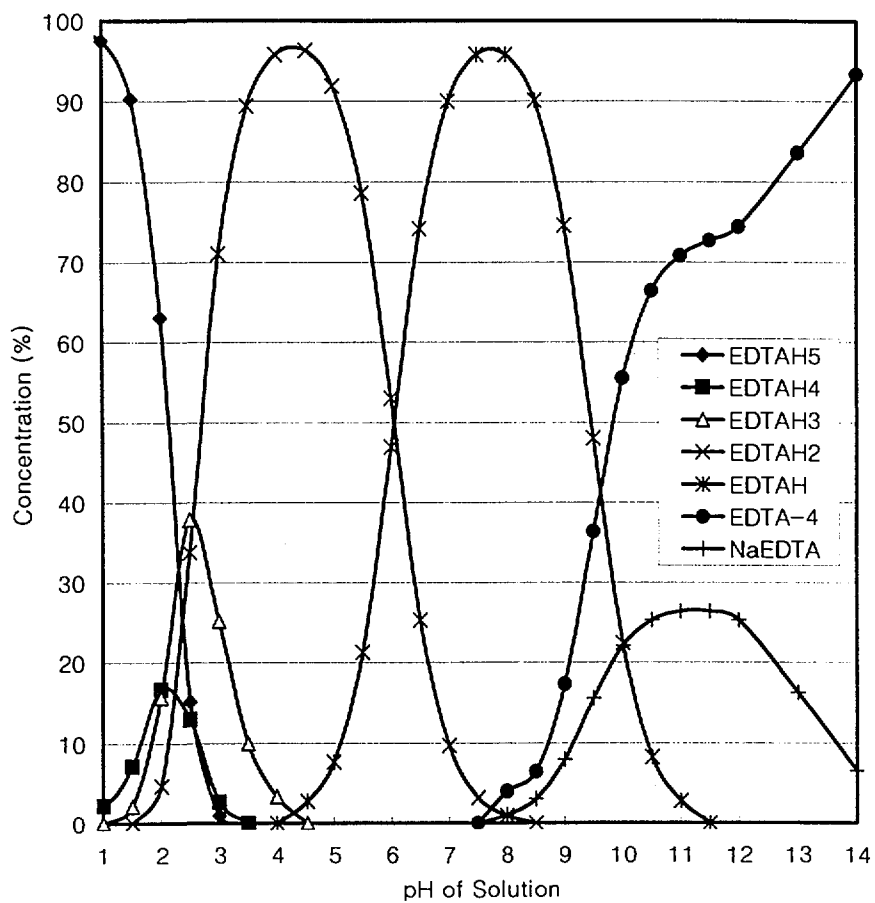


Fig. 2.3.9 The chemical species of dissolved EDTA in a system with  $[\text{EDTA } 2\text{Na}] = 1.79 \text{ mM}$ . Calculations were done for  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  with MINTEC, a computer program

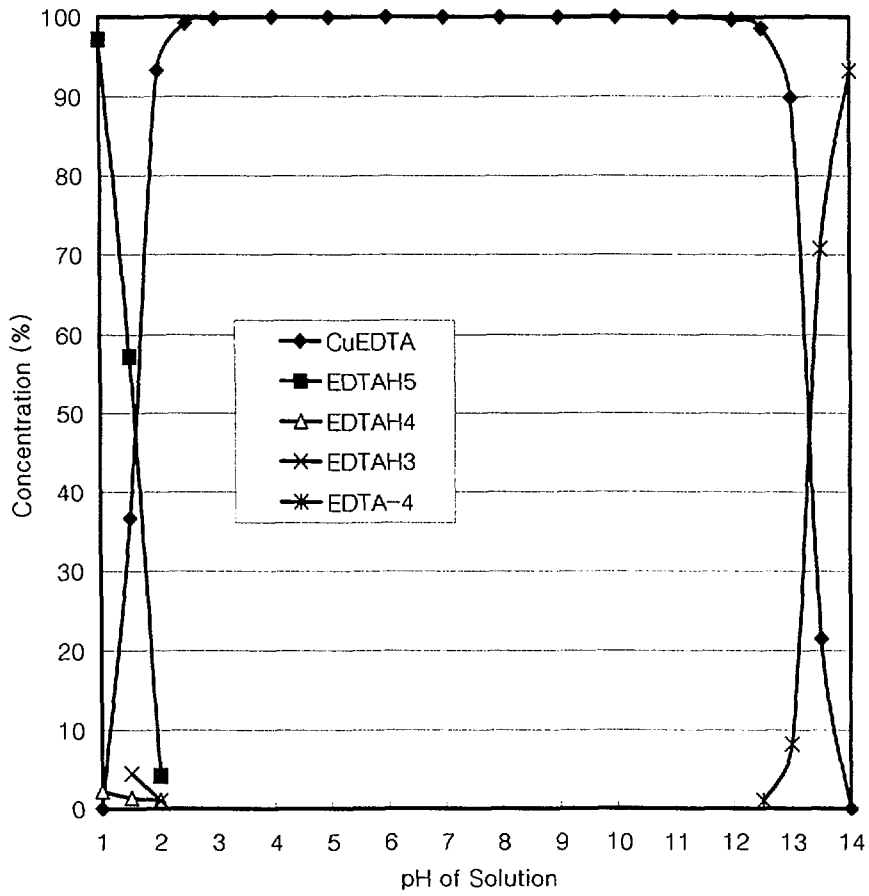


Fig. 2.3.10 The chemical species of dissolved copper and EDTA in a system with  $[\text{Cu}^{2+}(\text{dissolved})]=1.79 \text{ mM}$  and  $[\text{EDTA}]=1.79 \text{ mM}$ . Calculations were done for  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  with MINTEC, a computer program

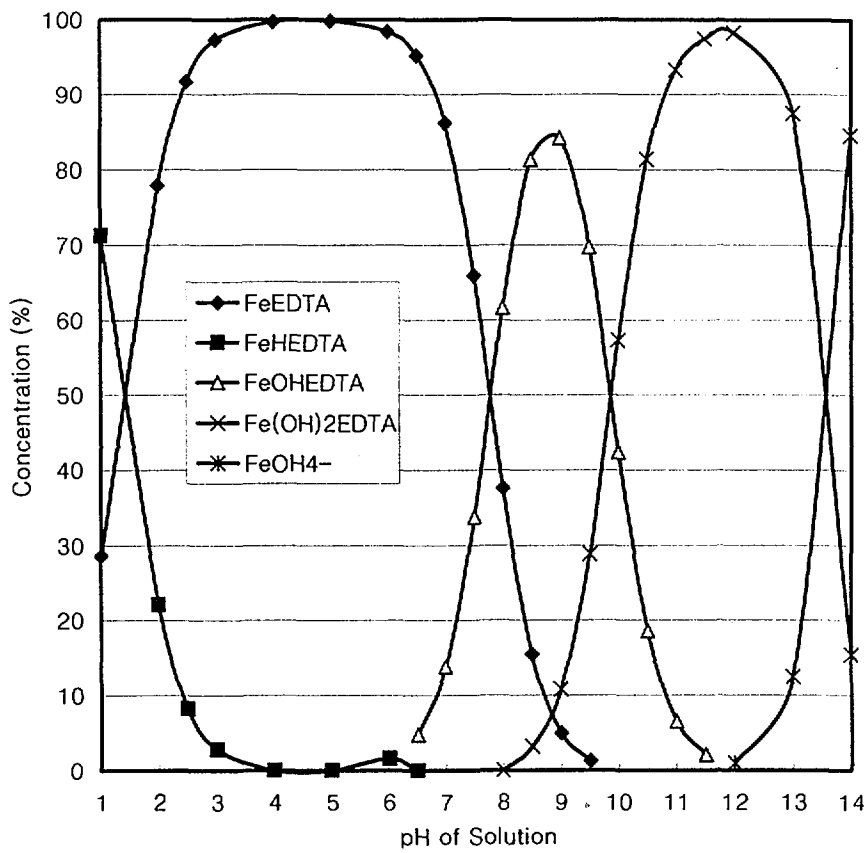


Fig. 2.3.11 The chemical species of dissolved iron and EDTA in a system with  $[\text{Fe}^{3+}(\text{dissolved})] = 1.79 \text{ mM}$  and  $[\text{EDTA}] = 1.79 \text{ mM}$ . Calculations were done for  $20^\circ\text{C}$  with MINTEC, a computer program

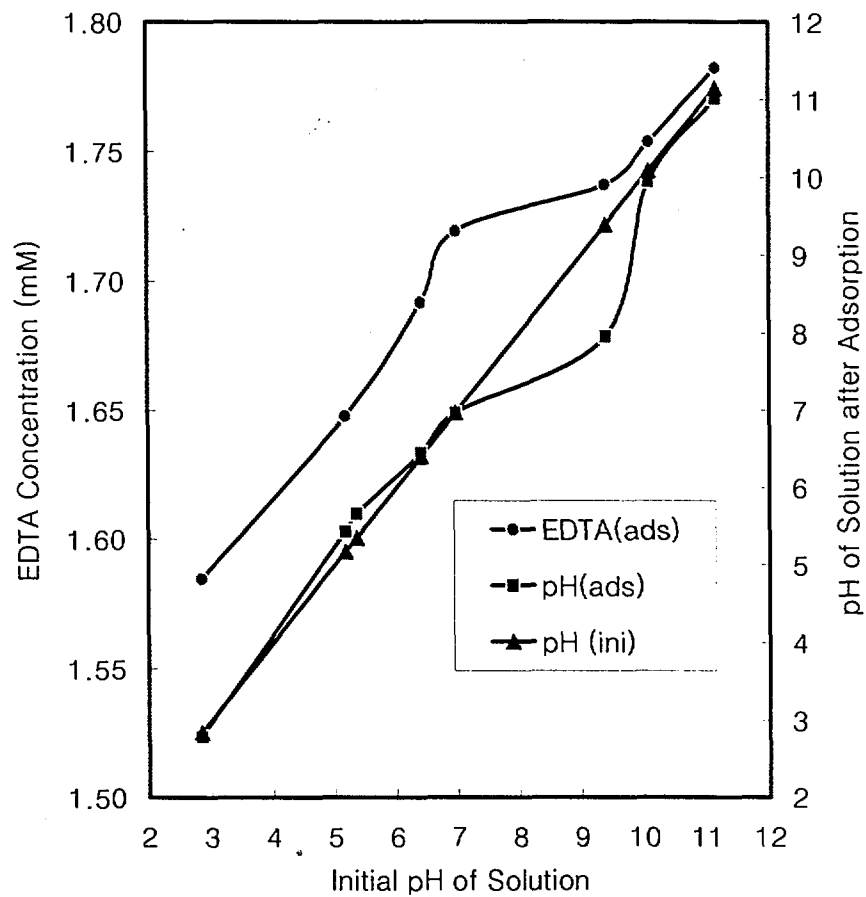


Fig. 2.3.12 The tendency of EDTA adsorption onto the surface of  $\text{TiO}_2$  and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l  $\text{TiO}_2$ , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour

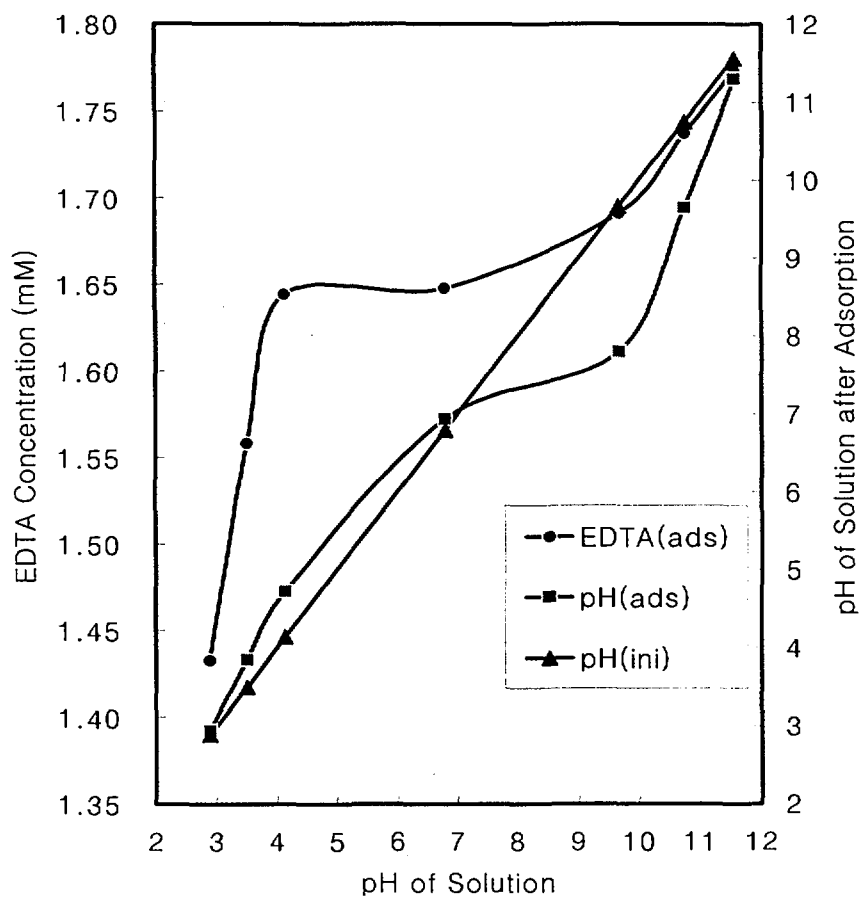


Fig. 2.3.13 The tendency of EDTA adsorption onto the surface of  $\text{TiO}_2$  and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM  $\text{Cu}(\text{II})$ -EDTA and 2.0 g/l  $\text{TiO}_2$ , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour

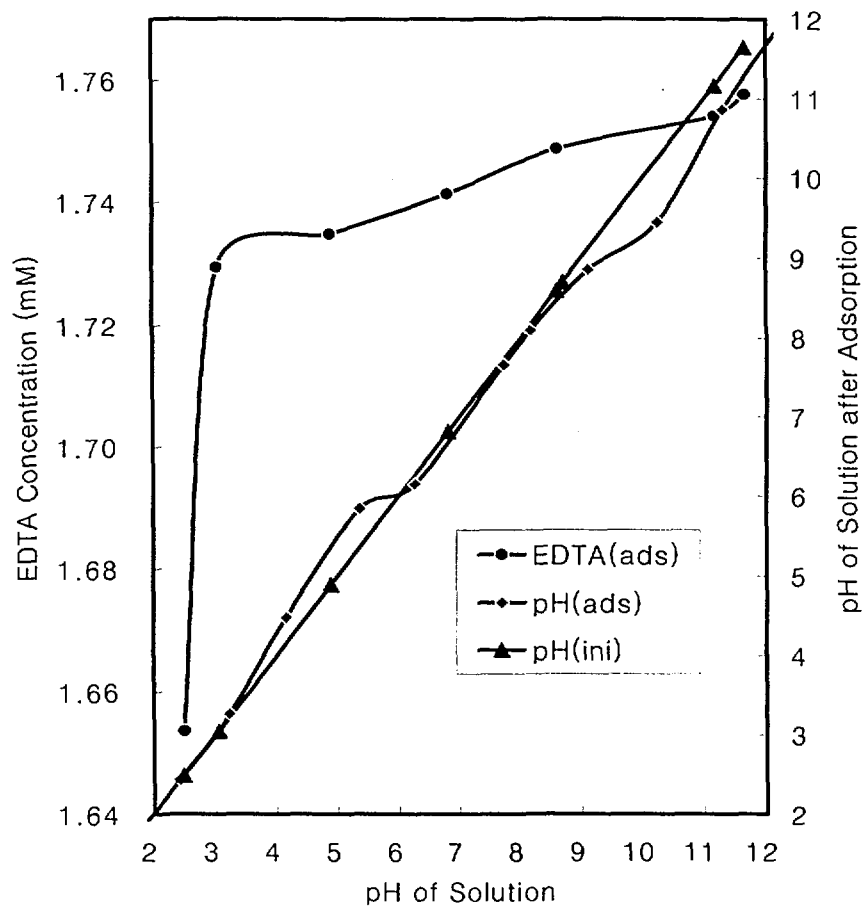


Fig. 2.3.14 The tendency of EDTA adsorption onto the surface of  $\text{TiO}_2$  and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l  $\text{TiO}_2$ , dependent upon initial pH of the solution for 1 hour



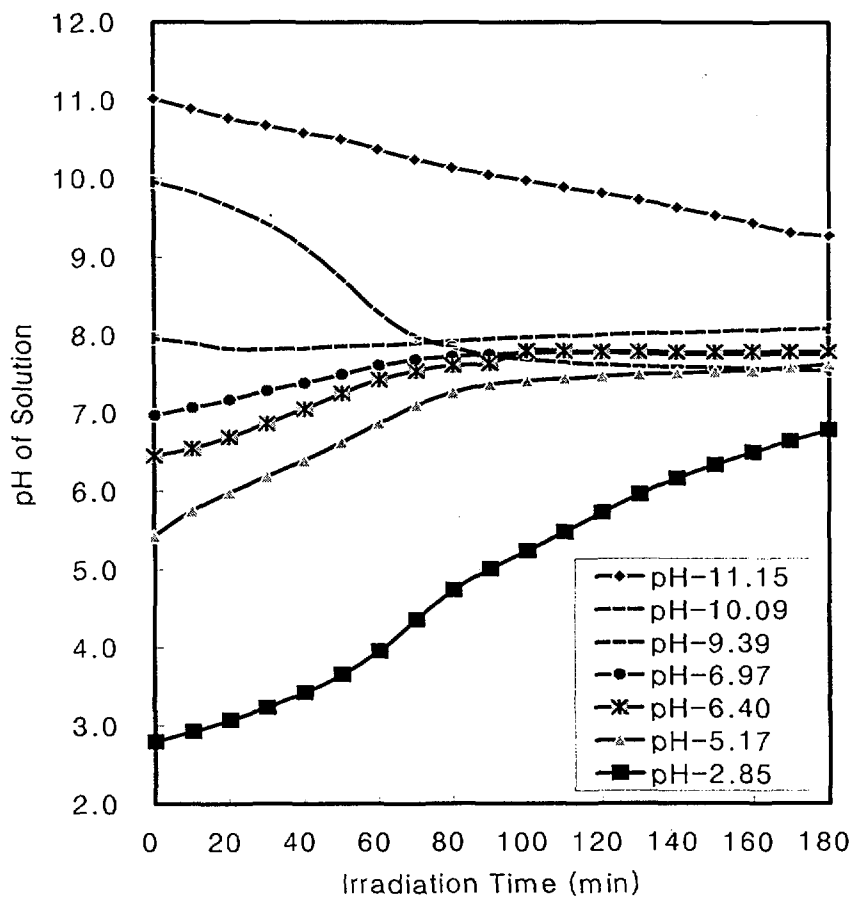


Fig. 2.3.15 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction

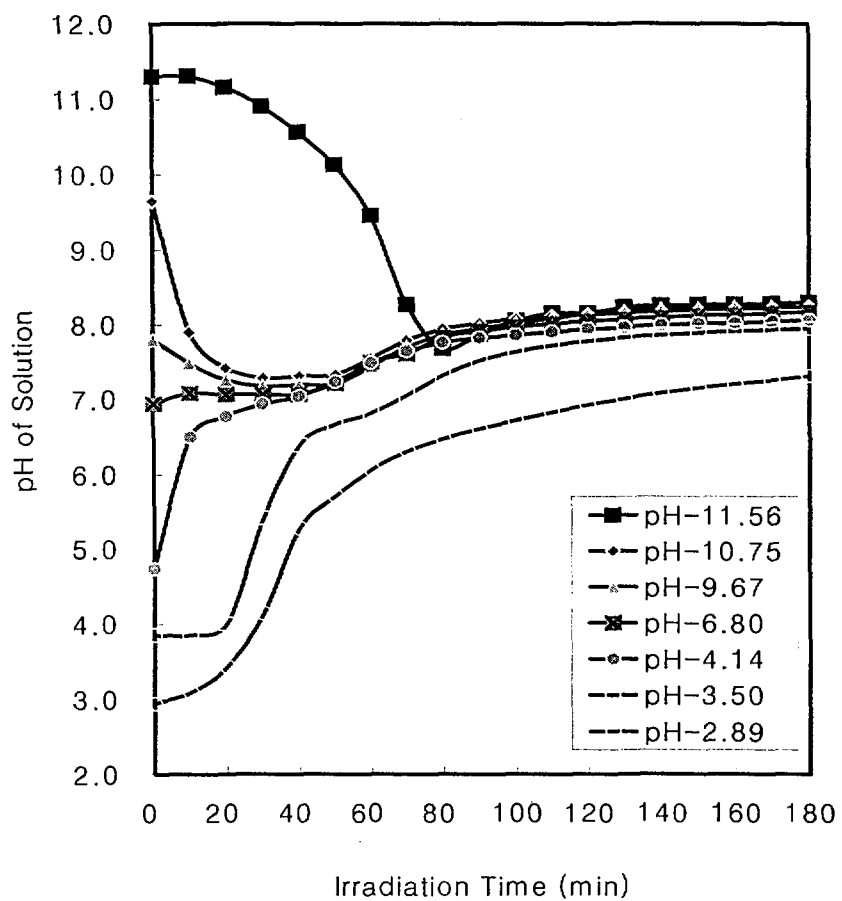


Fig. 2.3.16 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction

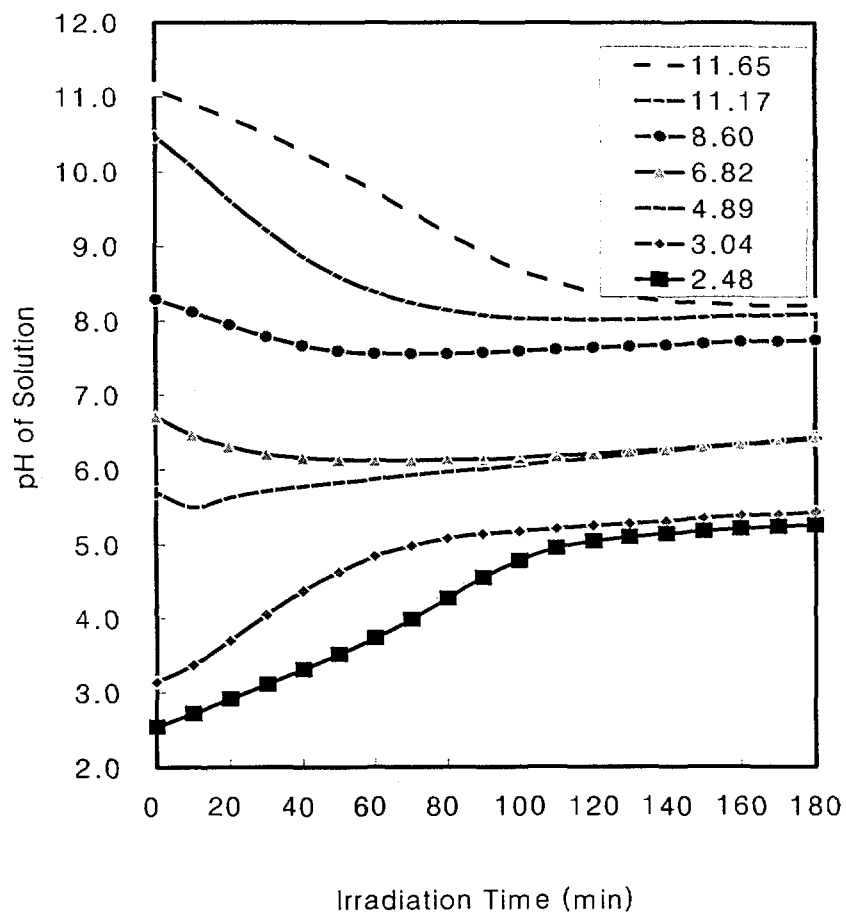


Fig. 2.3.17 The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction

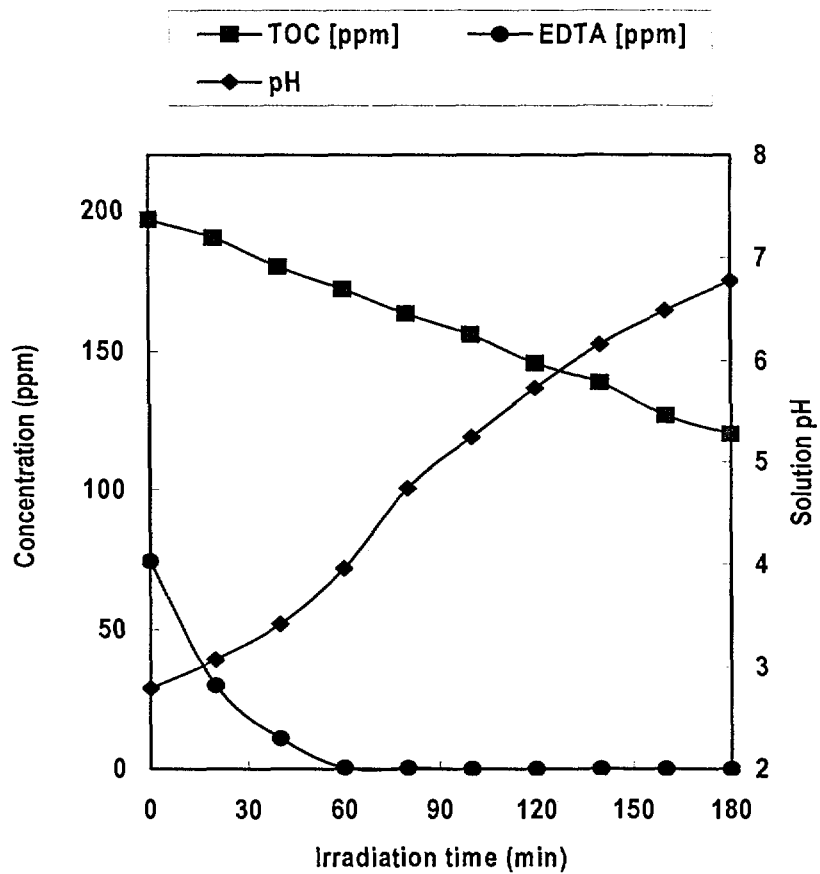


Fig. 2.3.18 Change of total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-only solution

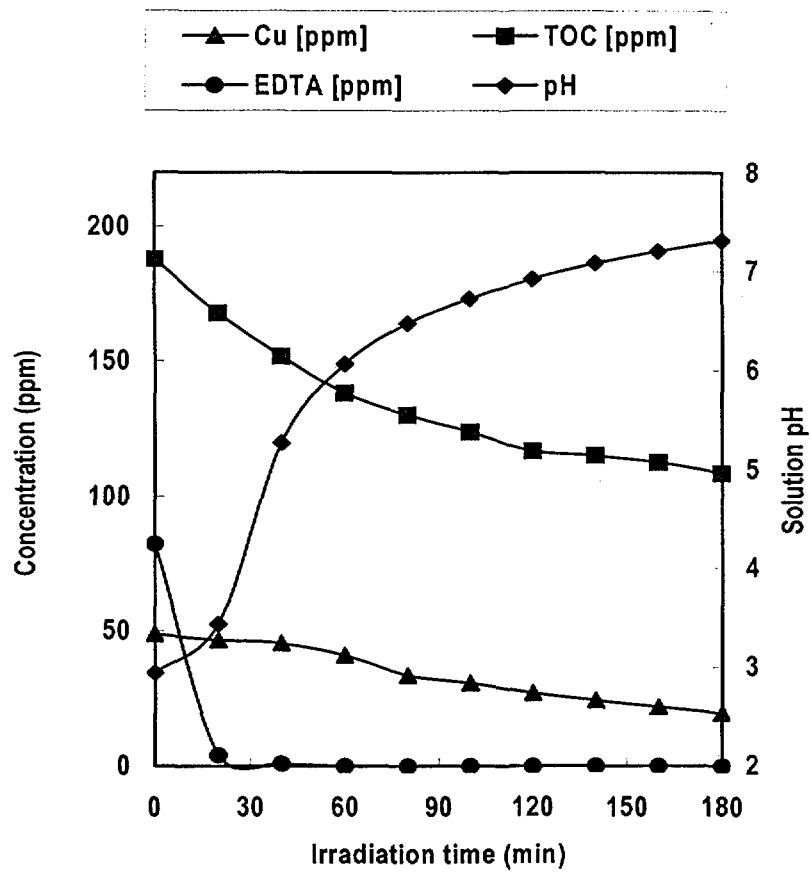


Fig. 2.3.19 Change of Cu concentration, total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-Cu(II) solution

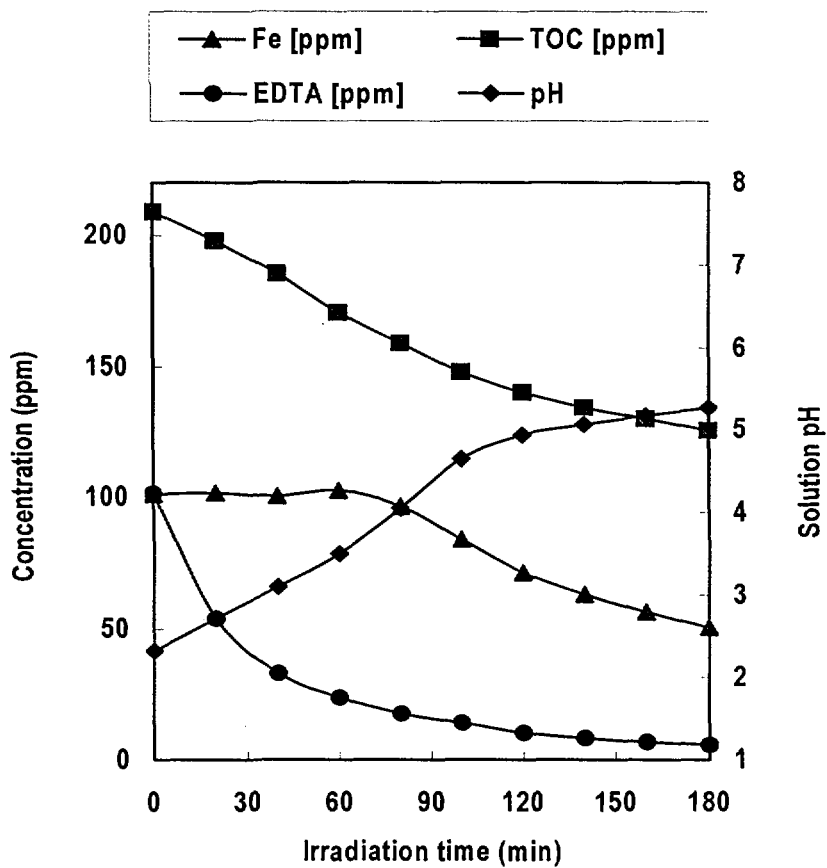


Fig. 2.3.20 Change of Fe concentration, total organic carbon(TOC) concentration, EDTA concentration and solution pH during 180 min irradiation in EDTA-Fe(III) solution

을 알 수 있다.

이러한 현상들을 해석하기 위해, 각 EDTA계들이 수용액 pH의 영역에 따라 어떠한 화학적 형태로 존재하는가를 알아보는 것이 중요하며, 이에 따라 Fig. 2.3.9, 2.3.10, 2.3.11에 MINTEC 프로그램을 이용하여 Free-EDTA, Fe(III)-EDTA와 Cu(II)-EDTA 착물계의 pH에 따른 화학종 분포도를 나타내었다. 그 결과, TiO<sub>2</sub> 표면이 ≡Ti-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> 형태로 존재하는 산성영역에서의 EDTA 흡착량은 수용액 pH에 따른 화학종 분포도에서의 착물이온 전하가 낮을수록, 즉 음전하가 클수록, EDTA의 흡착량이 증가하고, 이와 반대로 ≡TiO<sup>-</sup> 상태로 존재하는 염기성영역에서는 착물이온 전하가 높을수록, 즉 양전하가 클수록, EDTA의 흡착량이 증가하였다. 위와 같이, 1.79 mM Free-EDTA, Fe(III)-EDTA 및 Cu(II)-EDTA 착물계의 흡착거동은 해리된 EDTA 착물이온과 TiO<sub>2</sub> 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. 2.3.15, Cu(II)-EDTA계는 Fig. 2.3.16, Fe(III)-EDTA계는 Fig. 2.3.17에 각각 나타내었으며, 각 계의 pH, EDTA, TOC 변화를 정리하면 Fig. 2.3.18, 2.3.19, 2.3.20과 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 TiO<sub>2</sub>의 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 H<sub>2</sub>O나 OH<sup>-</sup> 이온이 광조사로 생성된 h<sup>+</sup>와 반응하여 수산화 라디칼 (<sup>·</sup>OH)이 형성되는 반응 (반응식 2-2-1, 2)[38, 39]이나, 광조사에 의해 생성된 e<sup>-</sup>가 산성 영역에서 H<sub>2</sub>O와 반응하여 H<sub>2</sub>와 OH<sup>-</sup>을 생성하는 물-환원반응 (반응식 4-3), 또는 h<sup>+</sup>가 염기성 영역에서 H<sub>2</sub>O와 반응하여 O<sub>2</sub>와 H<sup>+</sup>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. 2.3.21에, EDTA 농도는 Fig. 2.3.22에 나타내었다.

Fig. 2.3.21에 나타낸 TOC 변화에서는 pH 2.85~11.15 범위에서 조사시간에 대해 1차 반응으로 진행되면서 EDTA가 CO<sub>2</sub>로 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. 2.3.22에서는 Fig. 2.3.21의 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 산화속도가 느려지는 것을 관찰할 수 있었다.

Cu(II)-EDTA계의 초기 수용액 pH에 따른 EDTA의 광촉매 산화에 의한 TOC 변화는 Fig. 2.3.23 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. 2.3.24와 같이 나타났다. 초기 수용액 pH 2.89에서는 광조사 60 분 후에 초기 EDTA 농도의 약 100 %가 감소하였고, Fig. 2.3.23의 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. 2.3.25에 나타내었다. Free와 Cu(II)-EDTA계와 같이 2.5~11.65의 pH 범위에서 조사시간에 대해 1차 반응으로 진행되면서 EDTA가 CO<sub>2</sub>로 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. 2.3.26과 같이 나타났다. 초기 수용액 pH 2.5에서는 광조사 180 분 후에 초기 EDTA 농도의 약 96 %가



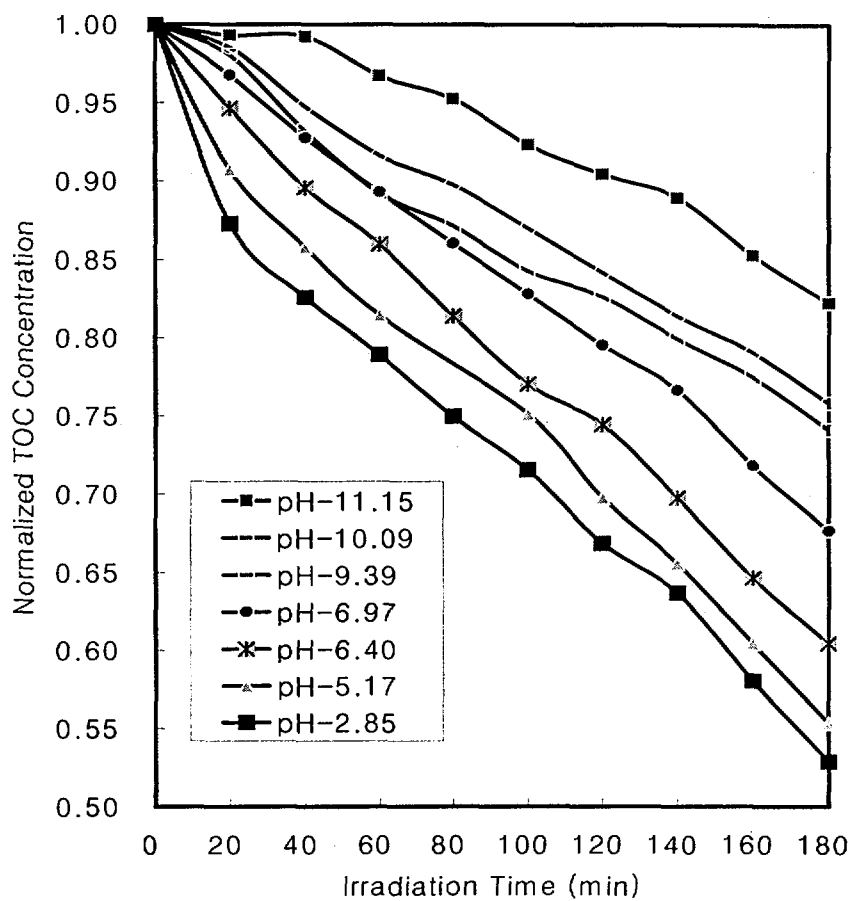


Fig. 2.3.21 The change of TOC in the solution containing EDTA and 2.0 g/l TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction

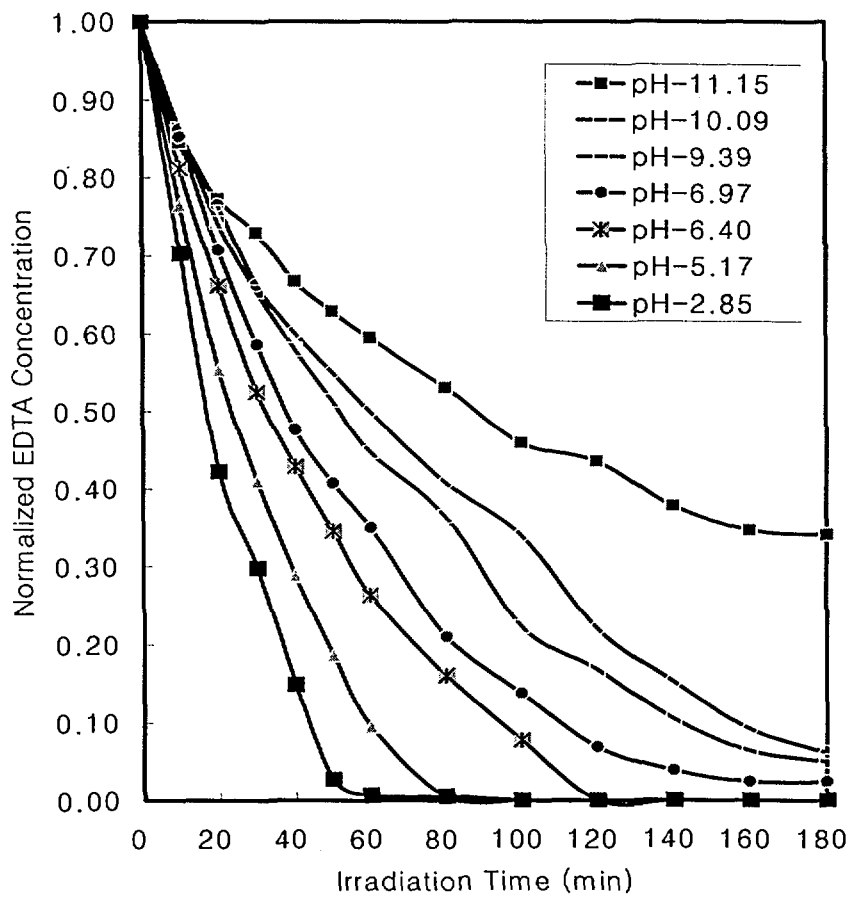


Fig. 2.3.22 The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of EDTA and 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during photocatalytic reaction

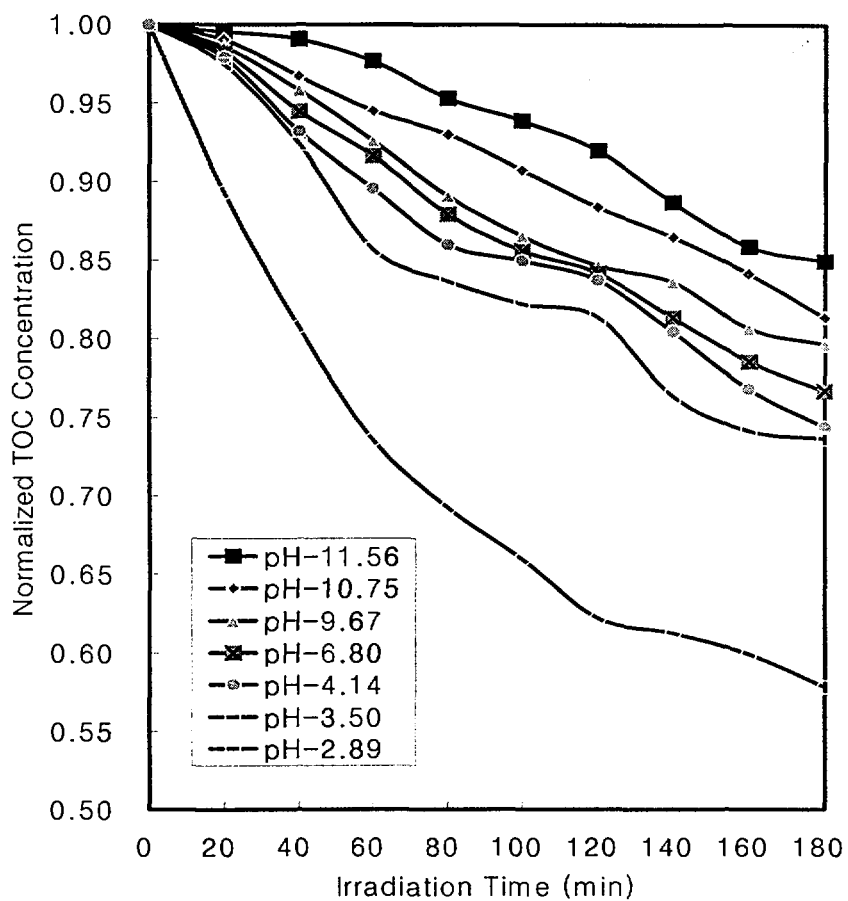


Fig. 2.3.23 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction

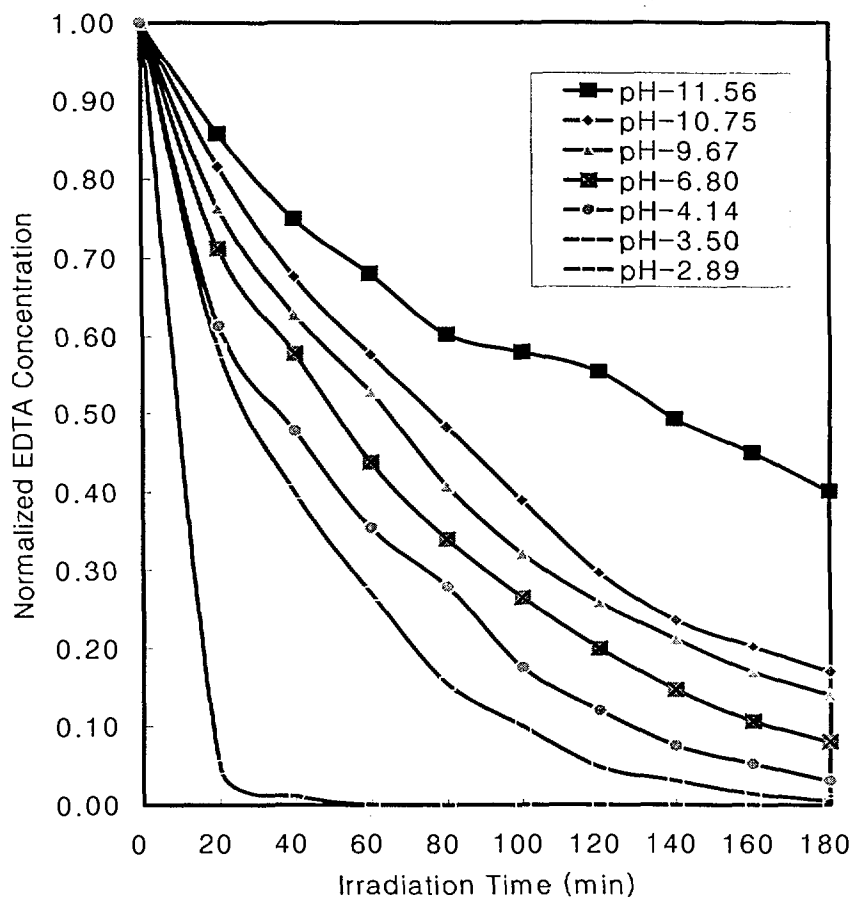


Fig. 2.3.24 The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during photocatalytic reaction

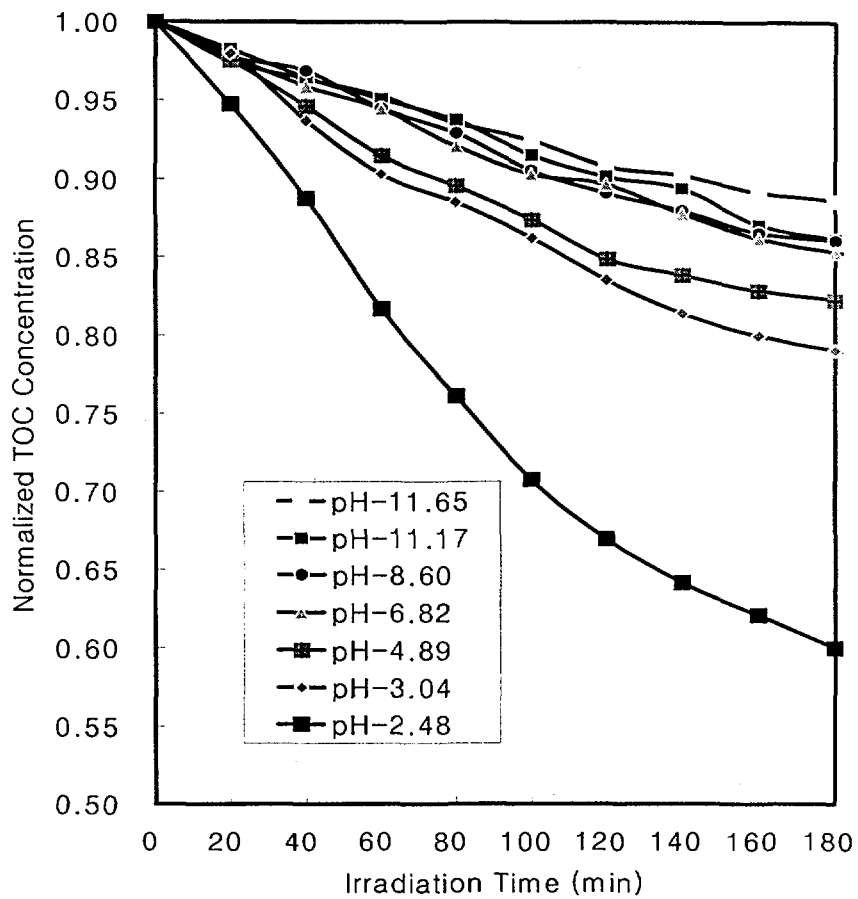


Fig. 2.3.25 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during the photocatalytic reaction

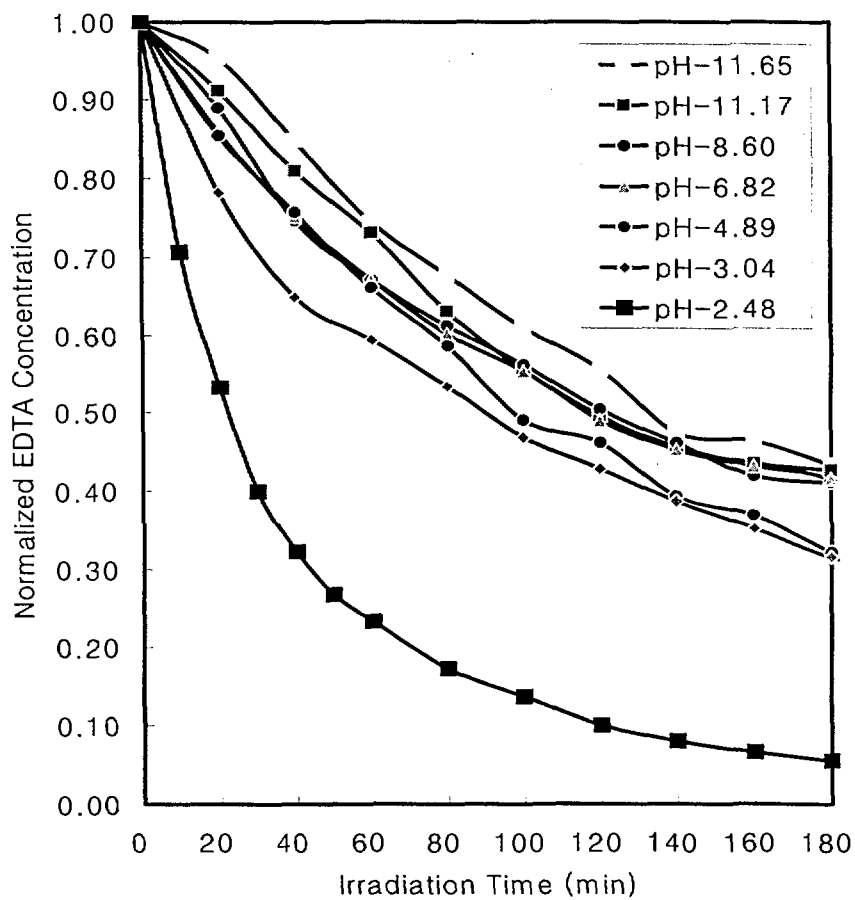


Fig. 2.3.26 The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution during photocatalytic reaction

감소하였고, Fig. 2.3.25의 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<sub>2</sub> 표면전하의 변화가 수반되면서 산성영역에서는 ≡TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>로 염기성영역에서는 TiO<sup>-</sup>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<sub>2</sub><sup>+</sup>)를 띠어 산성영역에서 음전하로 해리되는 EDTA가 염기성 영역보다 상대적으로 흡착량이 커 촉매 표면 반응으로 알려진 광촉매의 반응속도가 크게 나타난 것이다.

이외에 TiO<sub>2</sub>를 이용한 수용액상 유기안료의 광촉매 산화 반응에서 pH에 대한 영향을 고찰한 연구에서는 전도대의 자유전자가 수용액 중의 용존산소와 결합하여 superoxide 라디칼 (O<sub>2</sub><sup>-</sup>)이 생성되고 이것이 H<sup>+</sup>와 결합하여 OH<sup>•</sup> 라디칼을 형성시키므로, H<sup>+</sup> 농도가 클수록, 즉 pH가 낮을수록, OH<sup>•</sup> 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<sup>-</sup>과의 반응에 의해 광촉매 산화반응의 주 산화종으로 간주되는 OH<sup>•</sup> 라디칼이 생성되기 때문에, OH<sup>-</sup> 농도가 클수록, 즉 pH가 높을수록, OH<sup>•</sup> 라디칼 생성이 많아지고 산화속도가 증가된다고 제시하였는데 이는 본 연구에서 논하였던 pH변화에 따른 TiO<sub>2</sub> 표면전하가 염기성영역에서 TiO<sup>-</sup>로 나타나 D'Oliverira가 제시한 OH<sup>-</sup> 농도가 클수록 OH<sup>•</sup> 라디칼 생성이 많아진다는 고찰은 OH<sup>-</sup>가 음전하를 띠고 있는 TiO<sub>2</sub> 표면에 정전기적인 반발력에 의해 흡착이 용이하지 않아 pH가 낮은 영역에 비해 OH<sup>•</sup> 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 분해속도와 상간관계를 비교하기 위해, 광촉매 반응 후 20 분까지의 초기 속도상수들을 계산하여 Table 2.3.4에 나타냈었다. 여기에서, TOC 제거속도 상수(k)는 [TOC]/[TOC]<sub>initial</sub>로 일반화한 값을 반응시간으로 나눈 1차-반응속도 상수로 간주하였고, EDTA 분해속도 상수(k<sub>o</sub>)는 Ln[EDTA]/[EDTA]<sub>o</sub> 값을 반응시간으로 나눈 유사-1차-반응속도 상수로

Table 2.3.3  $K_0$  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 ( $\text{min}^{-1}$ ), 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

취급하였으며, 각 경우를 Fig. 2.3.27에 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  $\text{TiO}_2$  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. 2.3.28에 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,



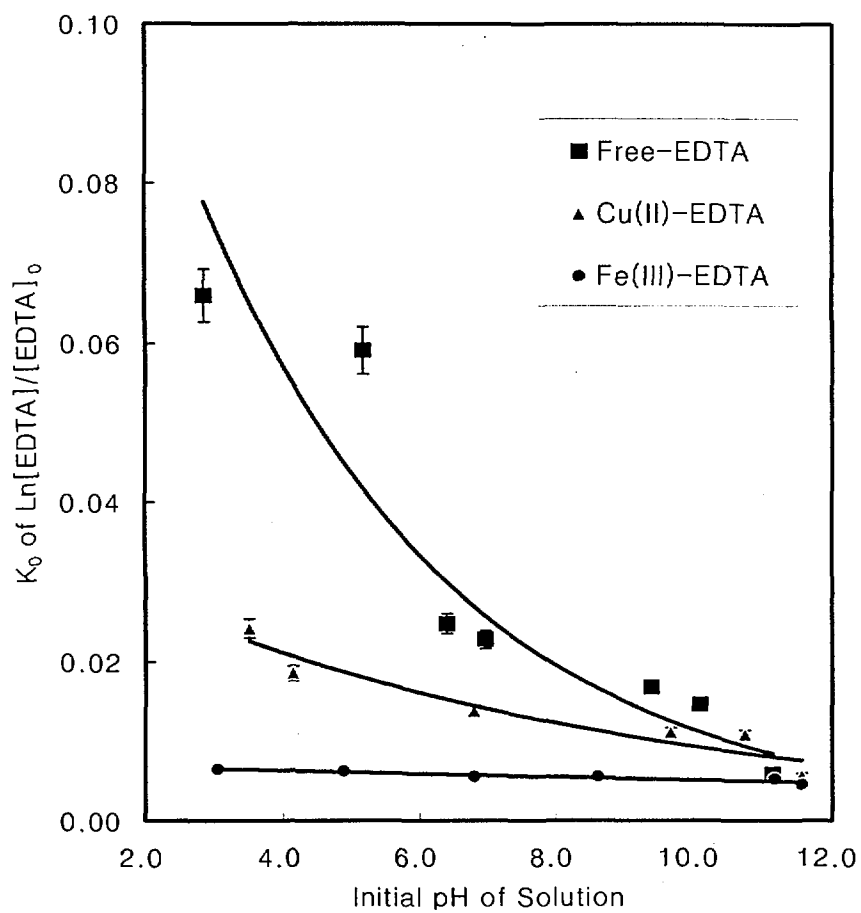


Fig. 2.3.27 Change of the pseudo first-order rate constant of EDTA decomposition,  $k_{\text{EDTA}}$ , versus the initial solution pH

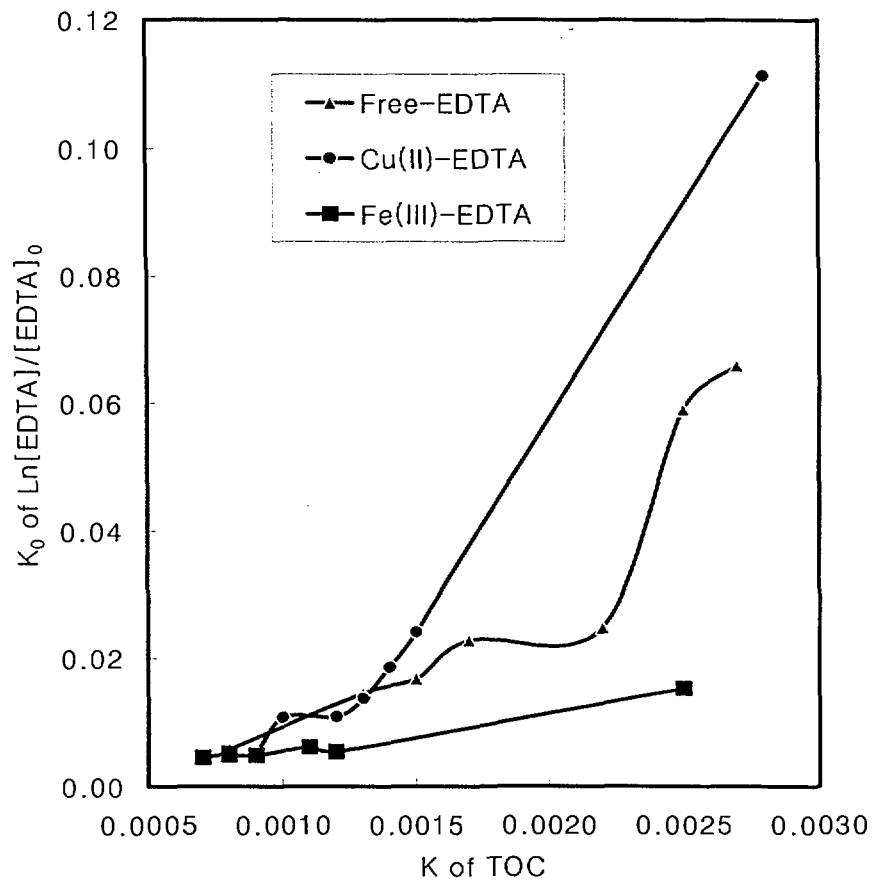


Fig. 2.3.28 Comparison of first-order rate constant,  $k$  of TOC removal and pseudo-first-order rate constant,  $k_0$  of EDTA decomposition according to initial pH of the solution

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 임의의 수용액 환경에 따라 어떻게 존재하며, 이에 대해 착화된 금속들이 어떻게 영향을 미치는가 하는 점들이 우선 규명되어야 할 것이다.

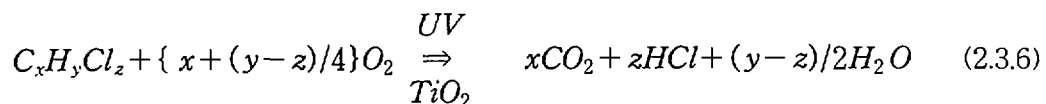
#### ·사. 광촉매 반응전 흡착이 광촉매 반응에 미치는 영향

일반적으로 광촉매에 의한 산화반응은 촉매표면에서 일어나고, 광촉매 반응전에 촉매표면에 흡착되어 있으면 매우 효과적이라고 알려져 있다[44]. 이러한 흡착과 광촉매 반응율과의 관계를 고찰하기 위하여 Fig. 2.3.29, 2.3.30, 2.3.31, 2.3.32에 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 TiO<sub>2</sub>등의 광촉매를 이용하여 유기물을 산화 분해시키는 반응에서는 산소가 필요하며, 산소를 공급하지 않는 경우에는 반응이 진행되지 않는다는 것이 많은 연구를 통해 확인되었다. 최근 TiO<sub>2</sub>를 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 대기와 차단하는 경우 (air

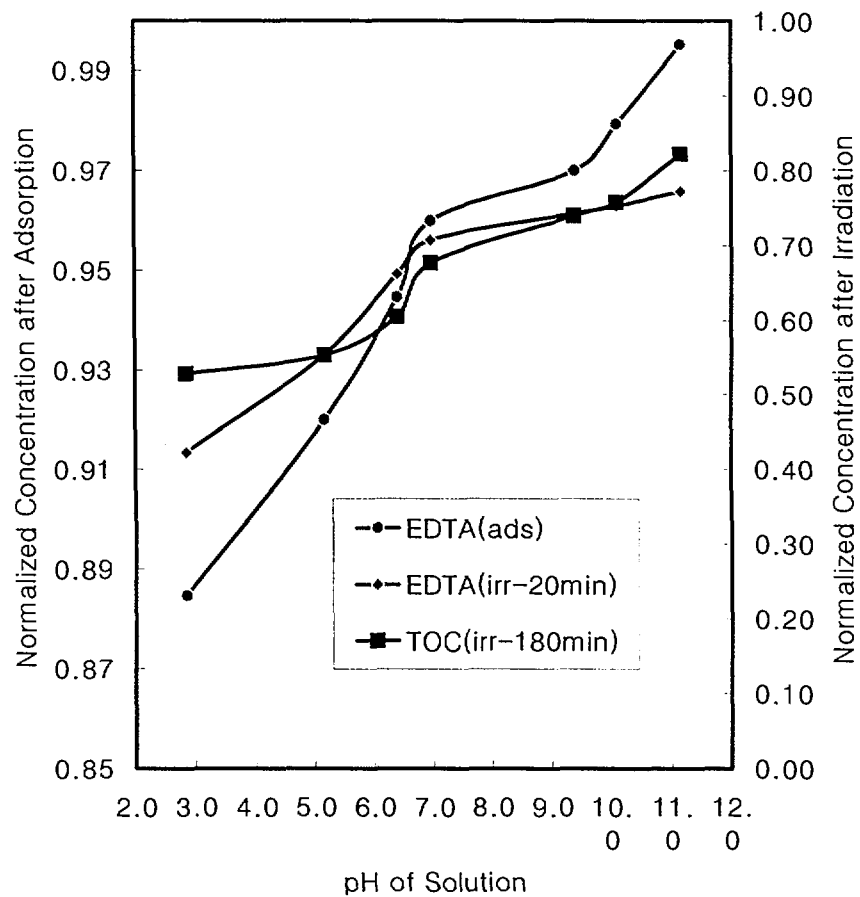


Fig. 2.3.29 The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l of  $\text{TiO}_2$  according to initial pH of the solution before and after photocatalytic reaction

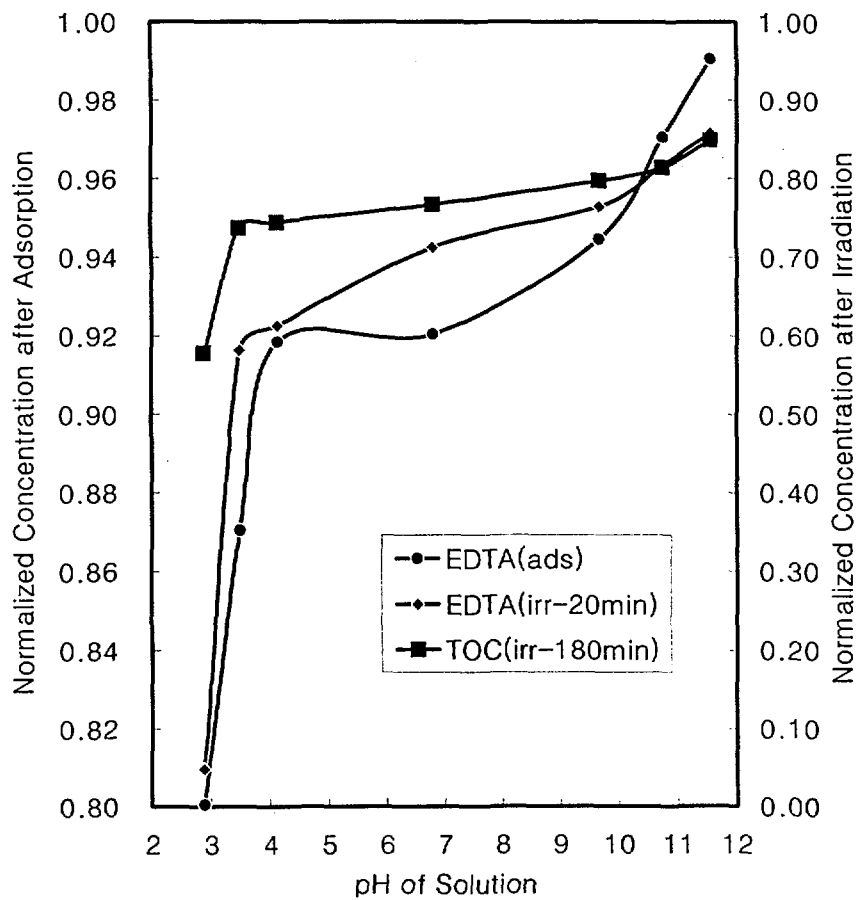


Fig. 2.3.30 The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution before and after photocatalytic reaction

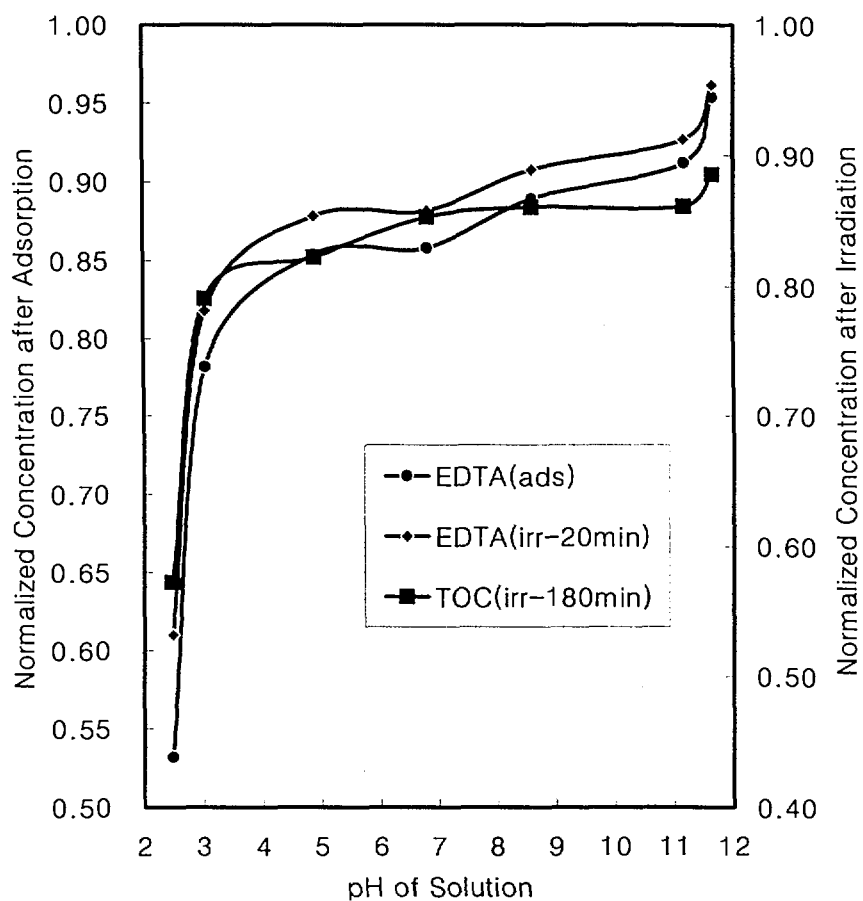


Fig. 2.3.31 The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM of Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> according to initial pH of the solution before and after photocatalytic reaction

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

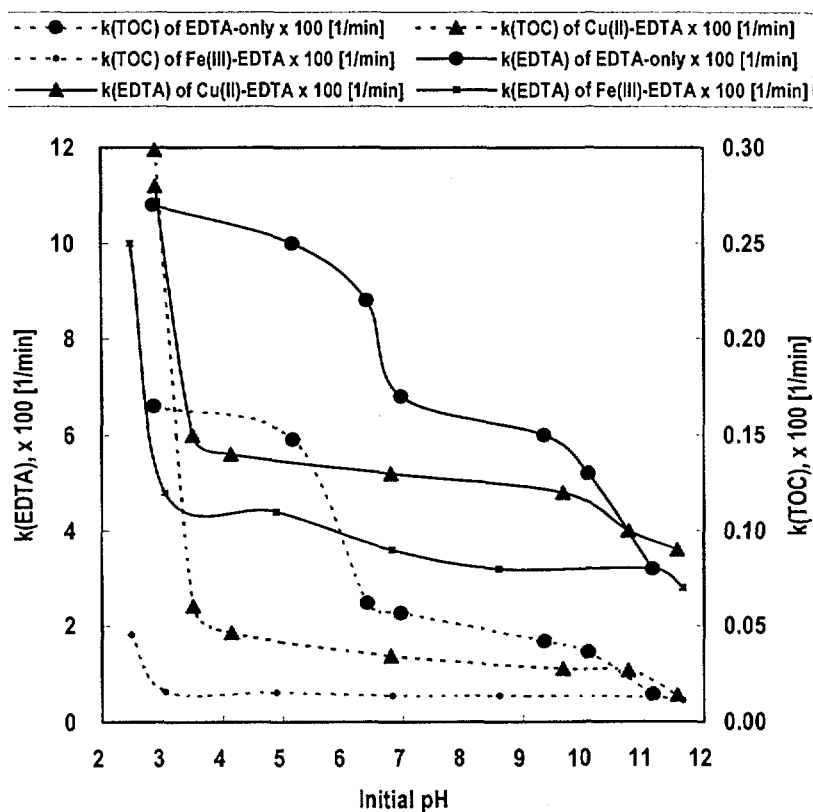


Fig. 2.3.32 Change of decreasing rate of total organic carbon(TOC) concentration, and EDTA concentration with initial pH during 180 min irradiation in EDTA-only, EDTA-Cu(II) and EDTA-Fe(III) solution

closed)와 흡착과 동시에 반응기에 질소를 purge 하는 경우 (N<sub>2</sub> purging)로 구분하여 실험하였다. Fig. 2.3.33, 2.3.34와 2.3.35에는 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<sub>2</sub> purging 순으로 나타났으며, Free-EDTA계의 질소를 purge하는 경우 (N<sub>2</sub> 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. 2.3.34에 나타낸 Cu(II)-EDTA계의 경우는 Free-EDTA계보다 높은 제거율을 나타냈는데, 질소를 purge하는 경우 (N<sub>2</sub> purging) 반응 60 분 경과 후 약 15 %의 TOC 제거율을 나타내서 Free-EDTA계의 air purging 경우와 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<sub>2</sub> 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. 2.3.36, 2.3.37과 2.3.38에 각각 나타내었다. Fig. 2.3.36에 나타낸 Free-EDTA계에서의 EDTA 농도변화는 질소를 purge하는 경우 (N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> purging) 반응 180 분 경과 후 약 68 %, 반응기를 대기와 차단하는 경우 (air closed)는 약 92 %, 대기



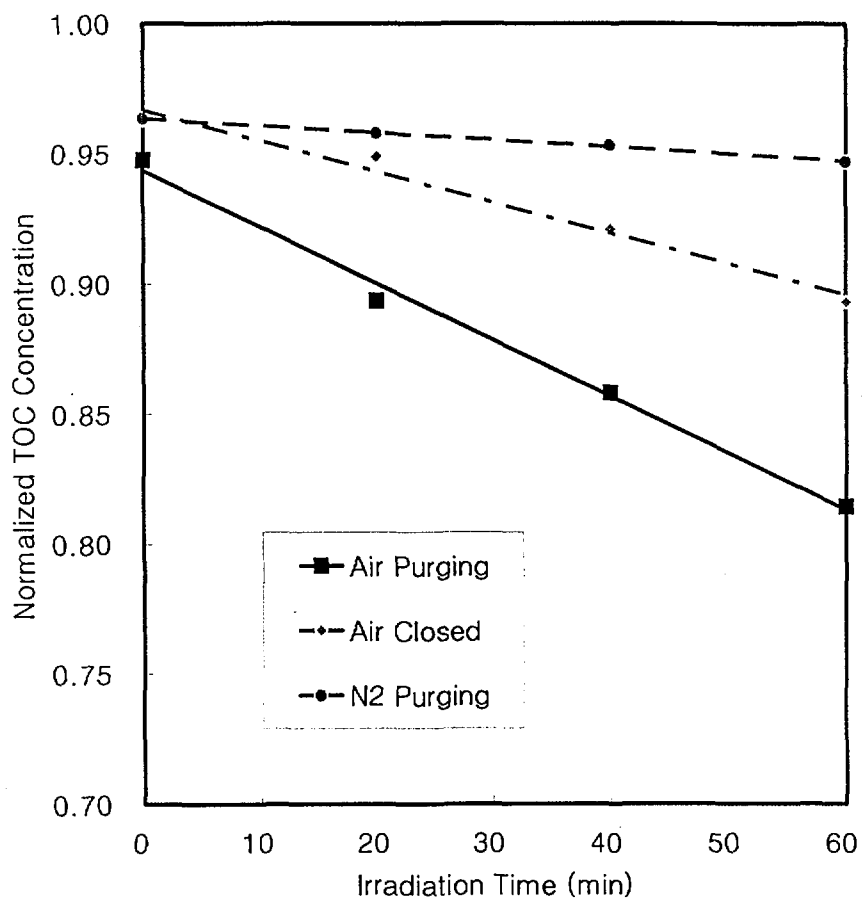


Fig. 2.3.33 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l  $\text{TiO}_2$  according to purging conditions during the photocatalytic reaction

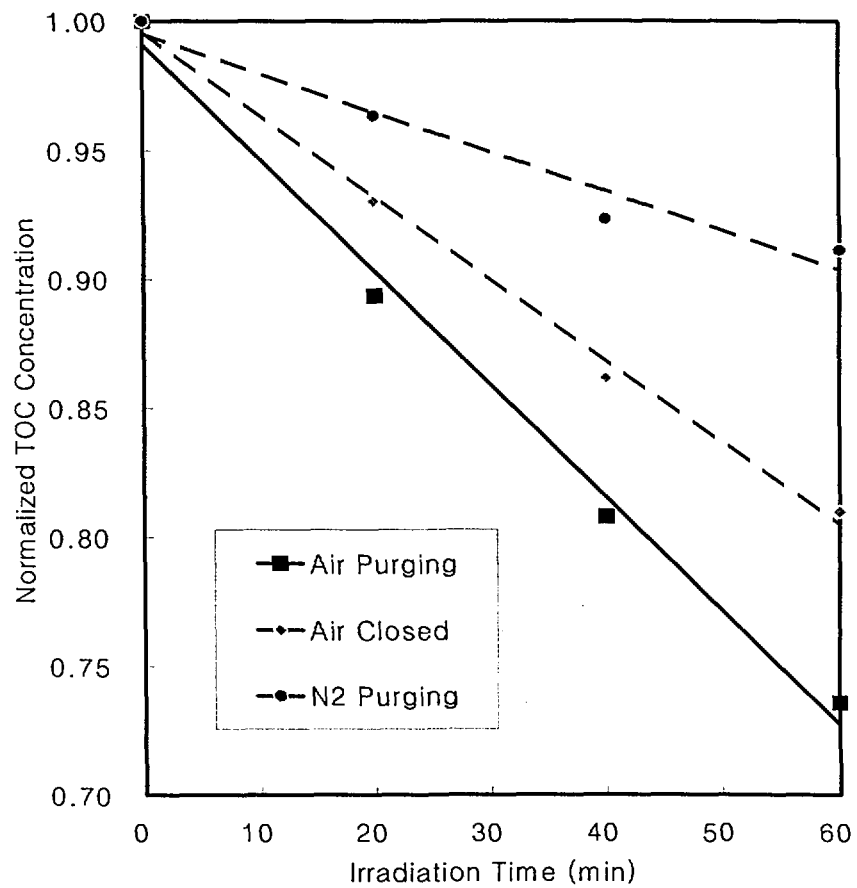


Fig. 2.3.34 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l TiO<sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction

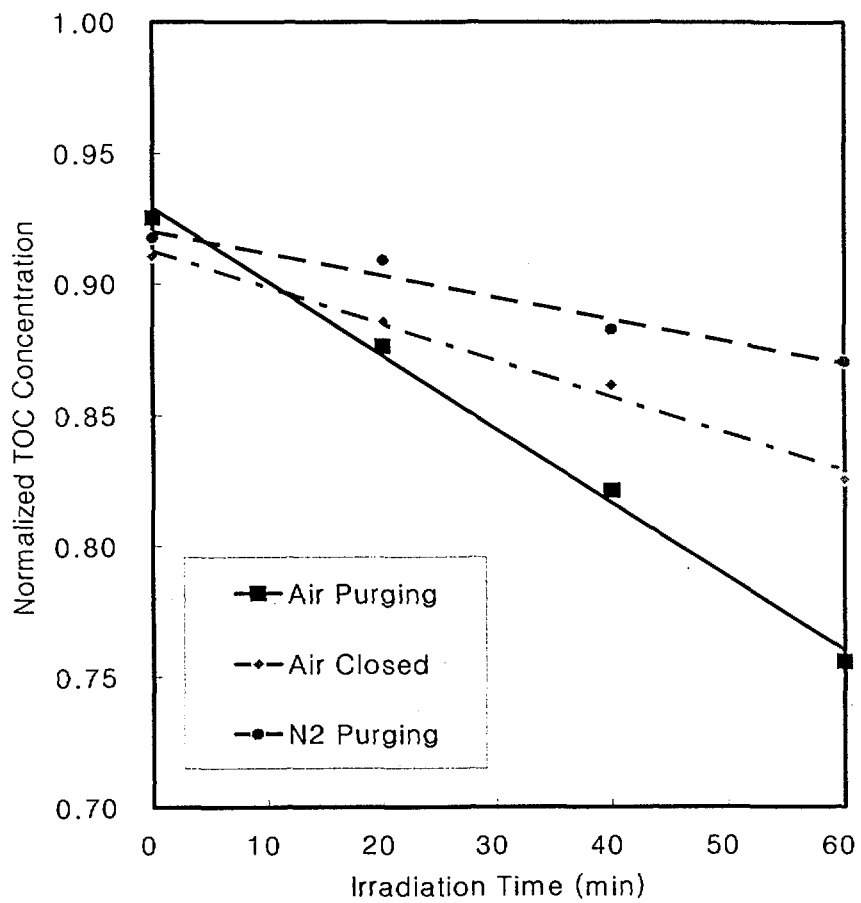


Fig. 2.3.35 The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l TiO<sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction

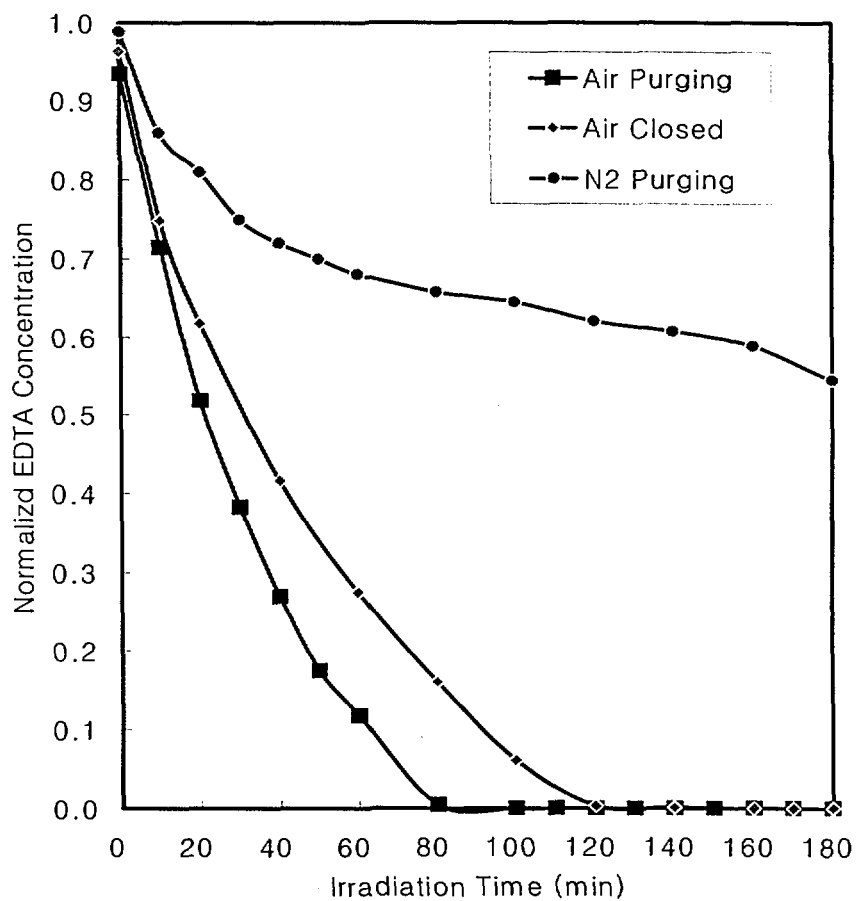


Fig. 2.3.36 The change of EDTA in the solution containing 1.79 mM EDTA and 2.0 g/l  $\text{TiO}_2$  according to purging conditions during the photocatalytic reaction

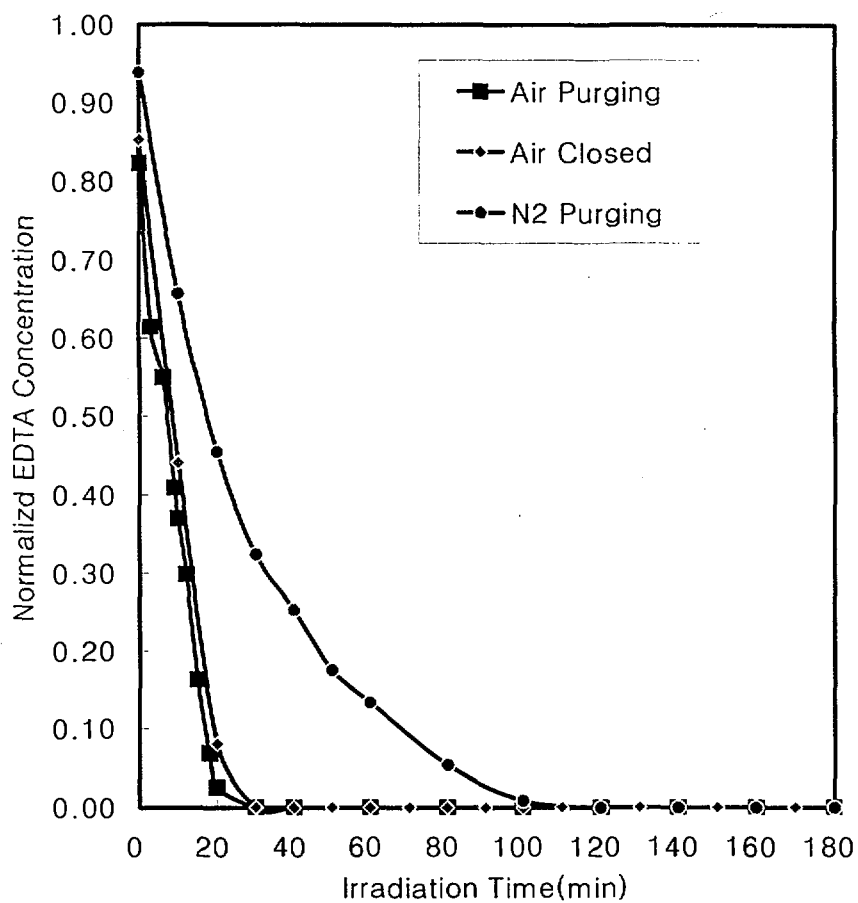


Fig. 2.3.37 The change of EDTA in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/l TiO<sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction

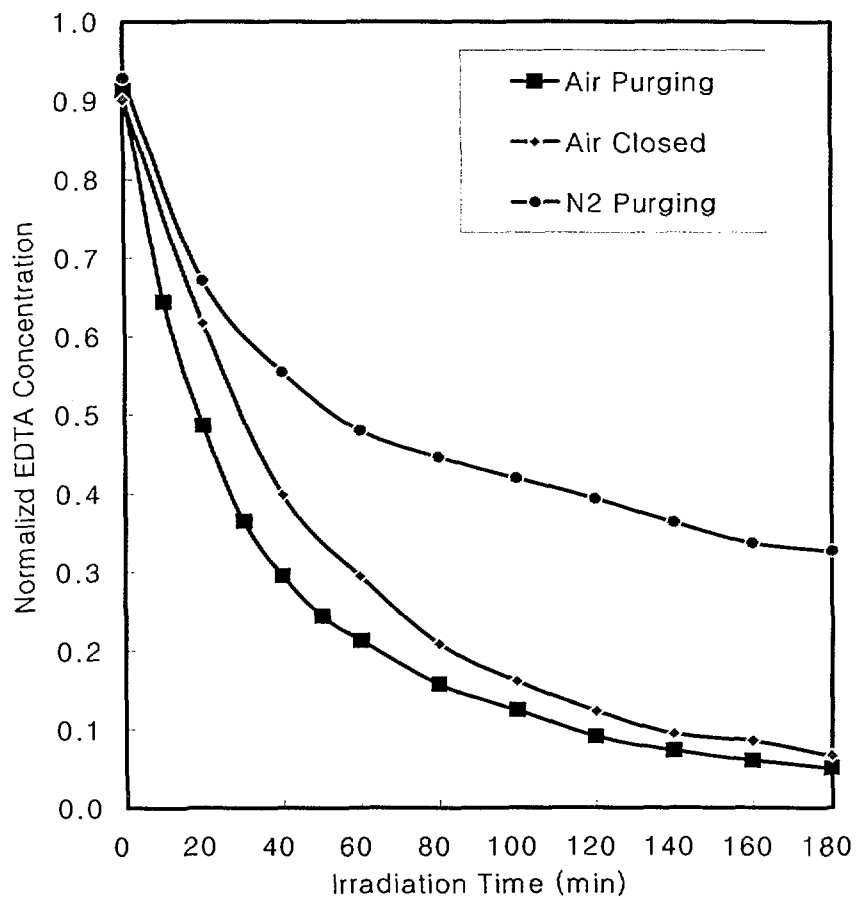


Fig. 2.3.38 The changes of EDTA in the solution containing 1.79 mM Fe(III)-EDTA and 2.0 g/l TiO<sub>2</sub> according to purging conditions during the photocatalytic reaction

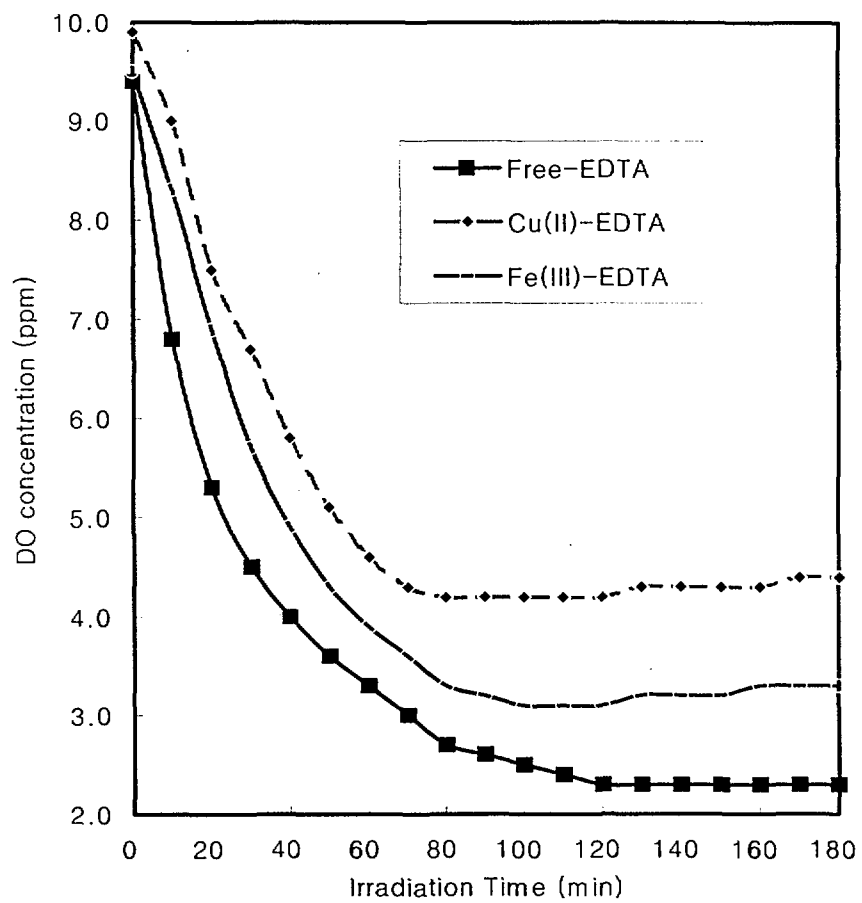


Fig. 2.3.39 The changes of DO in the solution under air closed condition during the photocatalytic reaction

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. 2.3.39에 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.

### 3. EDTA-금속착화합물의 광촉매 분해조건

Free-EDTA와 EDTA-Cu(II) 및 EDTA-Fe(III) 금속-착화합물계의 최대 분해조건을 정리하면, Table 2.3.5와 같이 제시된다.

Table 2.3.4 Photocatalytic decomposition conditions of EDTA-metal complexes

반응계	TiO <sub>2</sub> 광-촉매 최대 분해조건			
	초기 pH	초기 EDTA 농도	산소 영향	TiO <sub>2</sub> 적정농도
EDTA-only	< 2.8	> 5.0 mM	O <sub>2</sub> 공급을 위한 air-purging 필요	2.0 g/ l
EDTA-Cu(II)		> 1.7 mM		
EDTA-Fe(III)	< 2.5	비례관계		



## 제 4 절 방향족 유기화합물의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해특성

본 절에서는, 분자구조 특성이 상이한 방향족 유기화합물 12종에 대한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해반응 실험을 수행하고 그들의 광촉매 분해특성을 고찰하였다.

### 1. 방향족 유기화합물의 광촉매 분해반응 실험방법

사용된 유기화합물들은 phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone, p-nitrophenol, o-cresol, benzaldehyde, benzoic acid, o-nitrobenzoic acid, benzenesulfonic acid, aniline, o-phenylenediamine의 12종이었으며, 그 화학구조식은 Table 2.4.1과 같다. 실험방법은 상기와 동일하였고, TiO<sub>2</sub> 흡착시간을 30분으로 하였다.

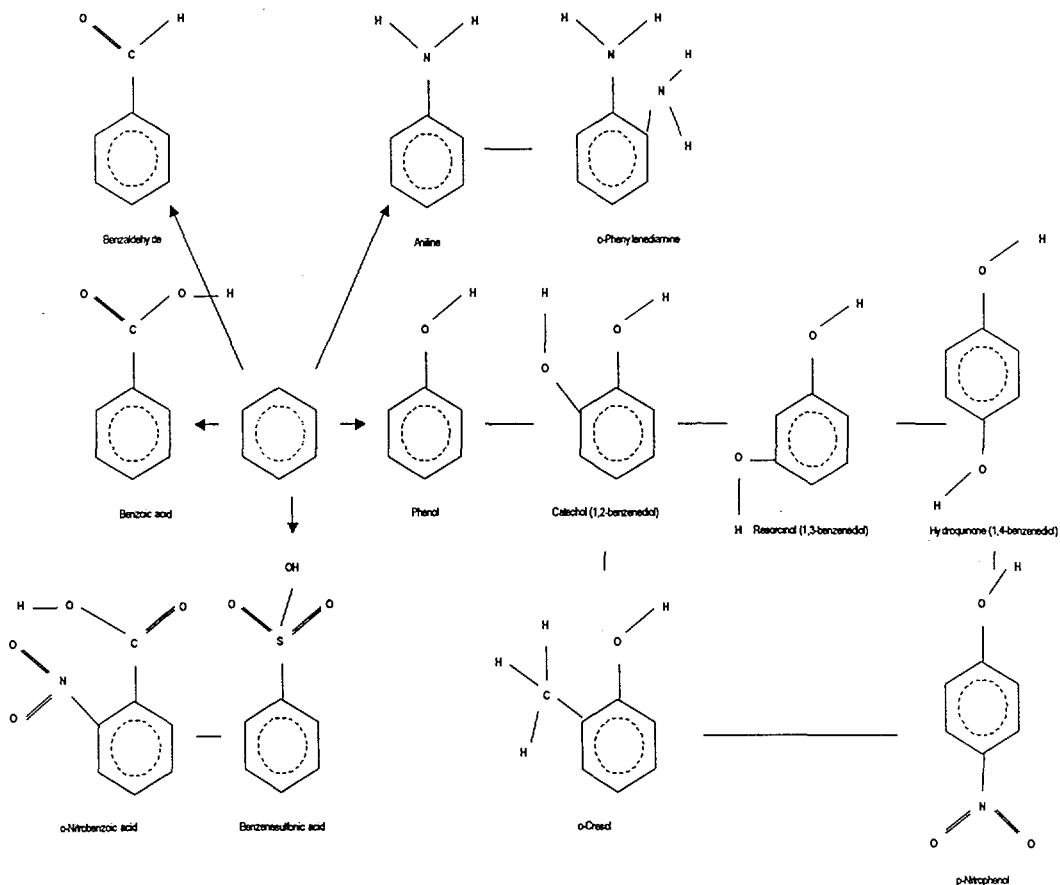


Fig. 2.4.1 Aromatic organics used in the experiments

## 2. 방향족 유기화합물의 원자전하 계산

HyperChem<sup>R</sup> 코드에서 Extended Huckel Theory 및 AM1(Austin Model 1) Method를 적용한 Semiempirical 방법을 선정하여 12종의 유기화합물에 대한 원자전하를 계산하였으며, 그 결과는 Table 2.4.1과 같이 나타났다.

Table 2.4.1에서, Nega(max)는 분자 내 최대 음의 전하 값, Nega(max) x atom number는 최대 음의 전하를 띠는 원자의 전하 값에 그 원자의 개수를 곱한 값, Nega(2nd)는 두 번째로 큰 음의 전하 값, Nega(2nd) x atom number는 Nega(2nd)를 지니는 원자의 전하 값에 그 원자의 개수를 곱한 값, Posi(max)는 분자의 최대 양의 전하 값, Posi(max) x atom number는 최대 양의 전하를 띠는 원자의 전하 값에 그 원자의 개수를 곱한 값을 나타낸다.

Table 2.4.1 The values of negative or positive atomic charges of aromatic compound molecules calculated with HyperChem 6

No	Aromatic compound	Nega (max)	Nega (max) x atom number	Nega (2nd)	Nega (2nd) x atom number	Posi (max)	Posi (max) x atom number
1	Phenol	-0.263	-0.263	-	-	0.207	0.207
2	Catechol (1,2-benzenediol)	-0.261	-0.521	-	-	0.232	0.464
3	Resorcinol (1,3-benzenediol)	-0.250	-0.500	-	-	0.221	0.442
4	Hydroquinone (1,4-benzenediol)	-0.252	-0.504	-	-	0.216	0.432
5	o-Cresol	-0.254	-0.254	-0.180	-0.180	0.219	0.219
6	p-Nitrophenol	-0.345	-0.690	-0.232	-0.232	0.552	0.552
7	o-Nitrobenzoic acid	-0.318	-0.318	-0.246	-0.491	0.413	0.413
8	Aniline	-0.405	-0.405	-0.225	-0.449	0.216	0.431
9	o-Phenylenediamine	-0.313	-0.626	-	-	0.174	0.174
10	Benzaldehyde	-0.289	-0.289	-	-	0.223	0.223
11	Benzoic acid	-0.277	-0.277	-0.265	-0.265	0.222	0.222
12	Benzenesulfonic acid	-0.932	-1.864	-0.757	-0.757	2.837	2.837

### 3. 방향족 유기화합물 광촉매 분해반응 특성

#### 가. Phenol의 광촉매 분해특성

Phenol 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대 -0.263이고 양의 전하는 0.207

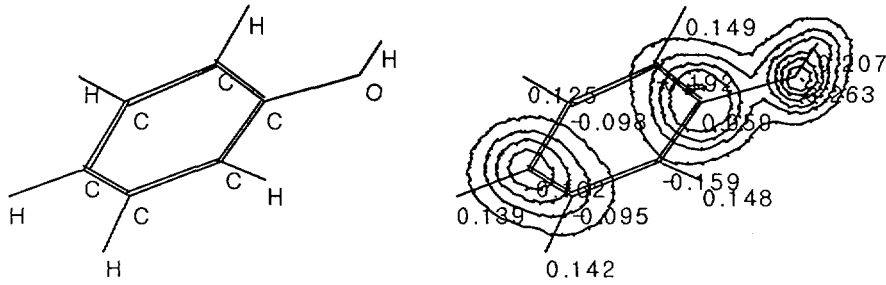


Fig. 2.4.2 Atomic charge densities of phenol molecule calculated by HyperChem chemistry code

이었다 (Fig. 2.4.2 참조). 반응 120분 후에 약 반 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.3 참조).

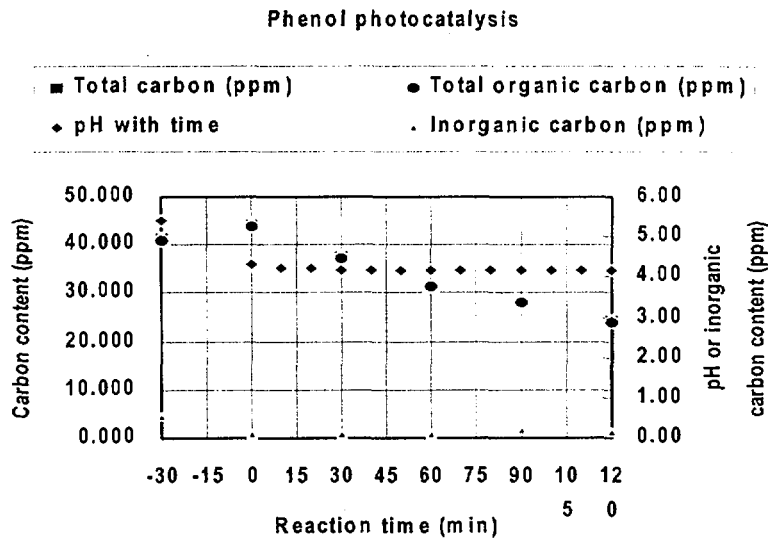


Fig. 2.4.3 Carbon content and pH changes of phenol with photocatalytic reaction time

나. Catechol의 광촉매 분해특성

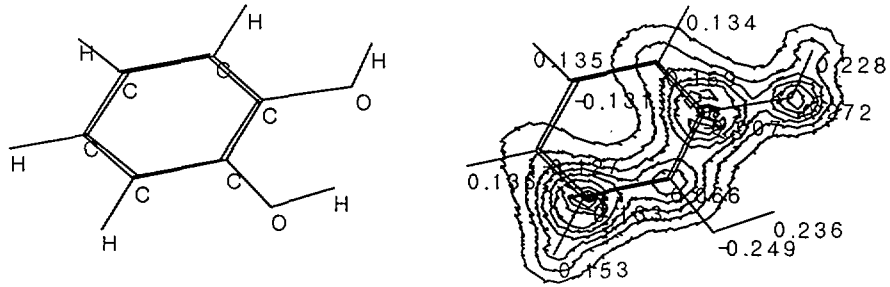


Fig. 2.4.4 Atomic charge densities of catechol molecule calculated by HyperChem chemistry code

Catechol 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대  $-0.261$ 이고 양의 전하는  $0.232$ 이었다 (Fig. 2.4.4 참조). 반응 120분 후에 약 60% 정도가 분해되는 것으로 나타났다(Fig. 2.4.5 참조).

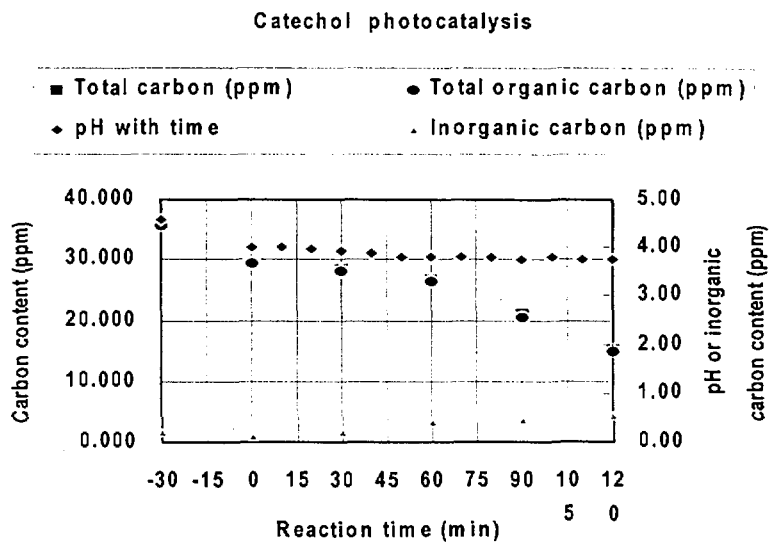


Fig. 2.4.5 Carbon content and pH changes of catechol with photocatalytic reaction time

다. Resorcinol의 광촉매 분해특성

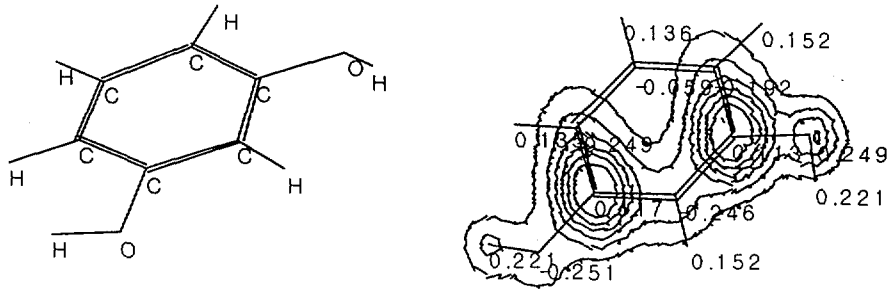


Fig. 2.4.6 Atomic charge densities of resorcinol molecule calculated by HyperChem chemistry code

Resorcinol 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대  $-0.250$ 이고 양의 전하는  $0.221$ 이었다 (Fig. 2.4.6 참조). 반응 120분 후에 약 75% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.7 참조).

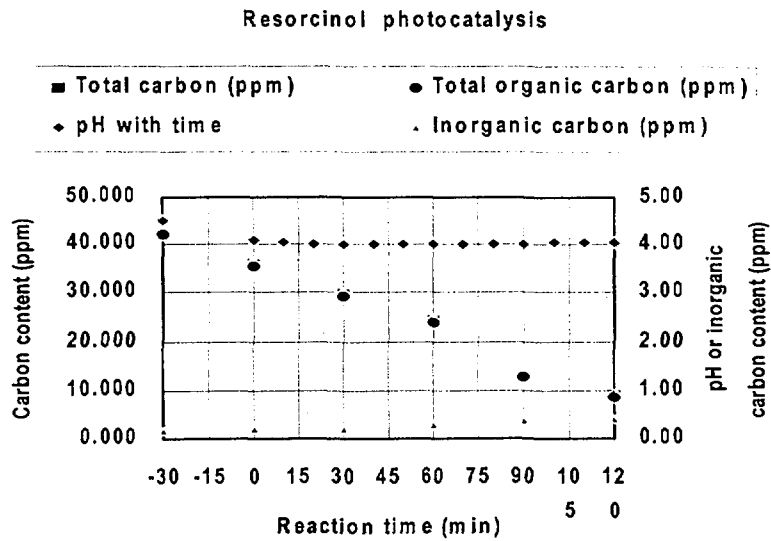


Fig. 2.4.7 Carbon content and pH changes of resorcinol with photocatalytic reaction time

라. Hydroquinone의 광촉매 분해특성

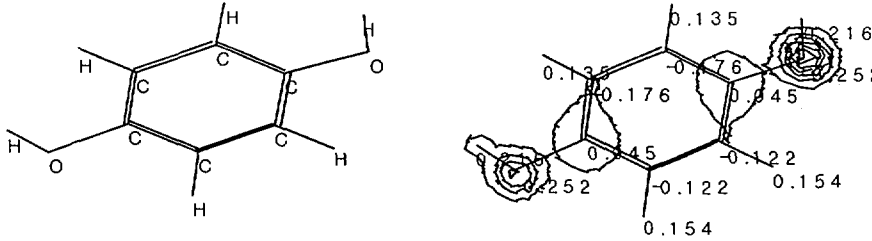


Fig. 2.48 Atomic charge densities of catechol molecule calculated by HyperChem chemistry code

Hydroquinone 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대 -0.252이고 양의 전하는 0.216이었다 (Fig. 2.48 참조). 반응 120분 후에 약 70% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.49 참조).

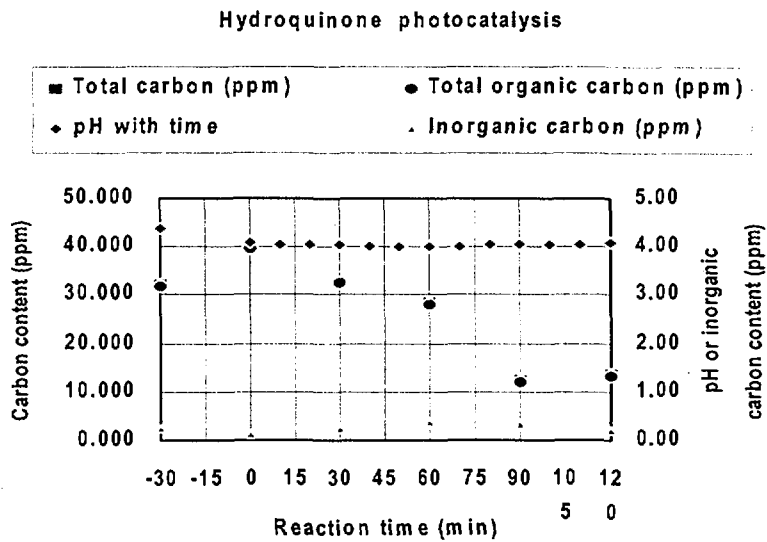


Fig. 2.49 Carbon content and pH changes of hydroquinone with photocatalytic reaction time

마. o-Cresol의 광촉매 분해특성

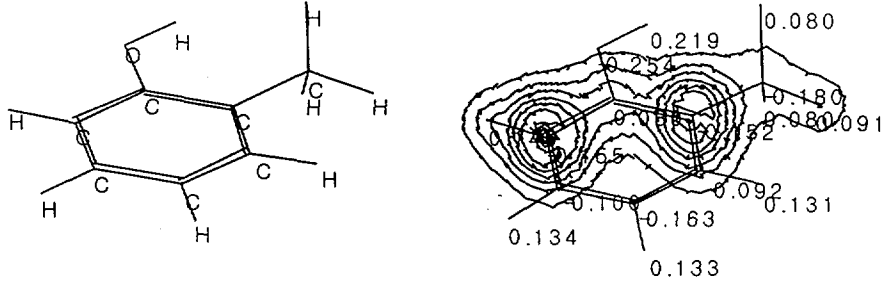


Fig. 2.4.10 Atomic charge densities of o-cresol molecule calculated by HyperChem chemistry code

o-Cresol 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대 -0.254이고 양의 전하는 0.219이었다 (Fig. 2.4.10 참조). 반응 120분 후에 약 80% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.11 참조).

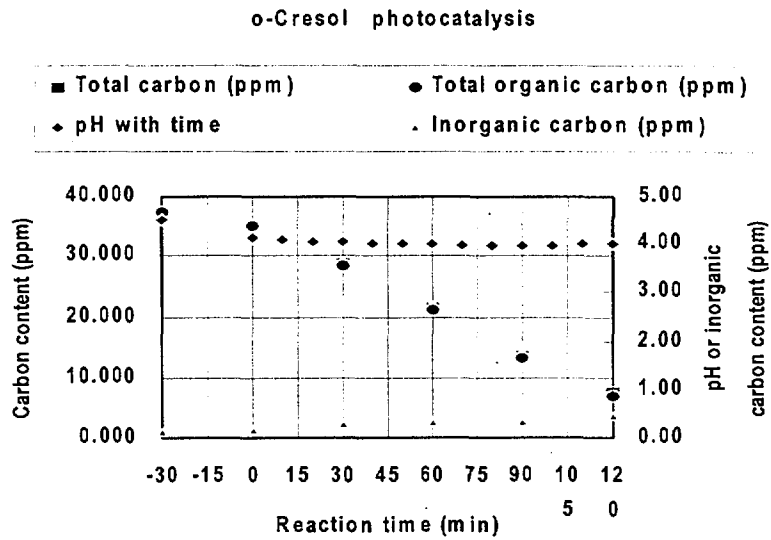


Fig. 2.4.11 Carbon content and pH changes of o-cresol with photocatalytic reaction time

바. p-Nitrophenol의 광촉매 분해특성

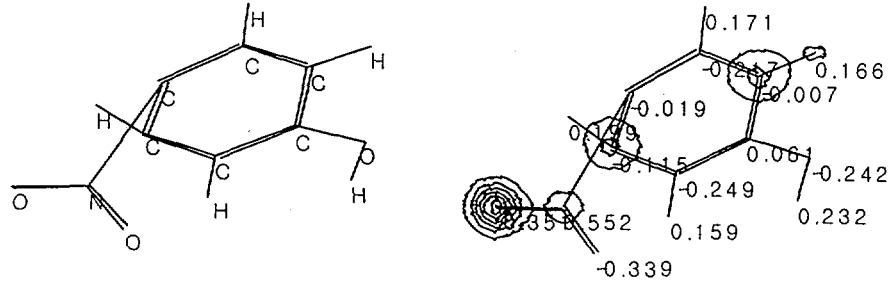


Fig. 2.4.12 Atomic charge densities of p-nitrophenol molecule calculated by HyperChem chemistry code

p-Nitrophenol 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대 -0.345이고 양의 전하는 0.552이었다 (Fig. 2.4.12 참조). 반응 120분 후에 약 45% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.13 참조).

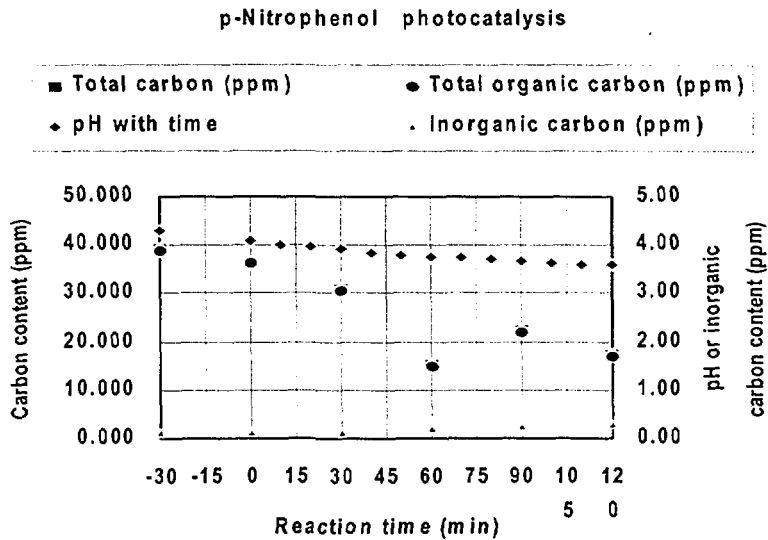


Fig. 2.4.13 Carbon content and pH changes of p-nitrophenol with photocatalytic reaction time



사. o-Nitrobenzoic acid의 광촉매 분해특성

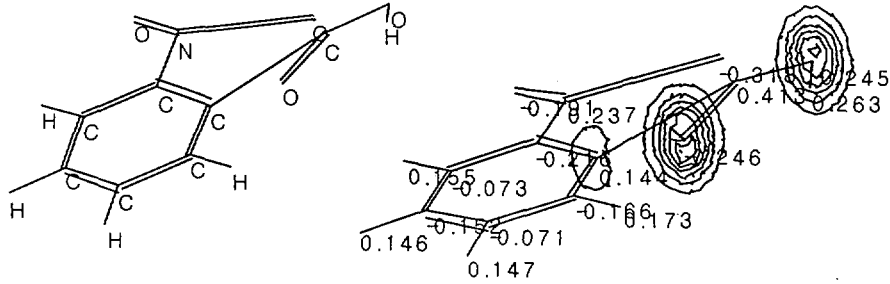


Fig. 2.4.14 Atomic charge densities of o-nitrobenzoic acid molecule calculated by HyperChem chemistry code

o-Nitrobenzoic acid 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대  $-0.318$ 이고 양의 전하는  $0.413$ 이었다 (Fig. 2.4.14 참조). 반응 120분 후에 약 68% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.15 참조).

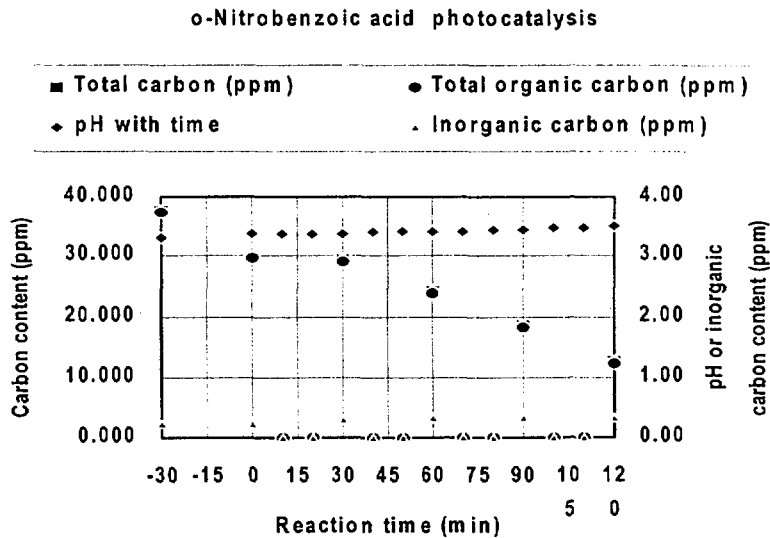


Fig. 2.4.15 Carbon content and pH changes of o-nitrobenzoic acid with photocatalytic reaction time

아. Aniline의 광촉매 분해특성

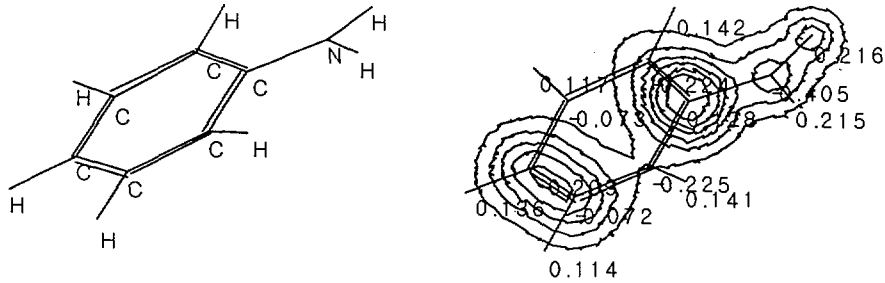


Fig. 2.4.16 Atomic charge densities of aniline molecule calculated by HyperChem chemistry code

Aniline 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대  $-0.405$ 이고 양의 전하는  $0.216$  이었다 (Fig. 2.4.16 참조). 반응 120분 후에 약 60% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.17 참조).

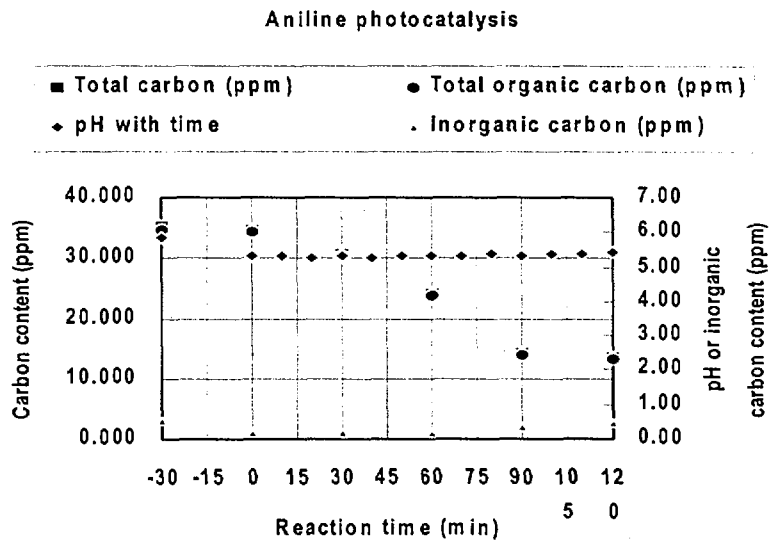


Fig. 2.4.17 Carbon content and pH changes of aniline with photocatalytic reaction time

자. o-Phenylenediamine의 광촉매 분해특성

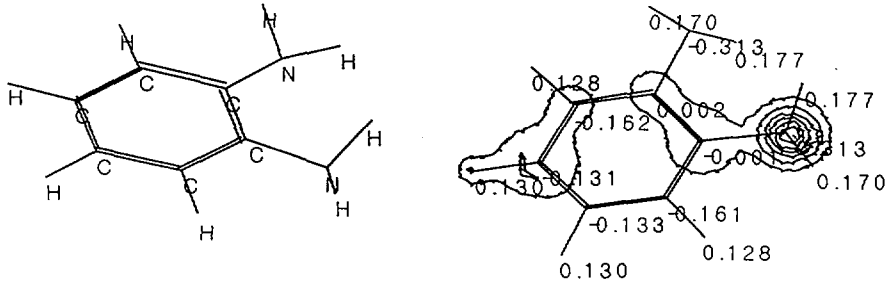


Fig. 2.4.18 Atomic charge densities of o-phenylenediamine molecule calculated by HyperChem chemistry code

o-Phenylenediamine 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대 -0.313이고 양의 전하는 0.174이었다 (Fig. 2.4.18 참조). 반응 120분 후에 약 65% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.19 참조).

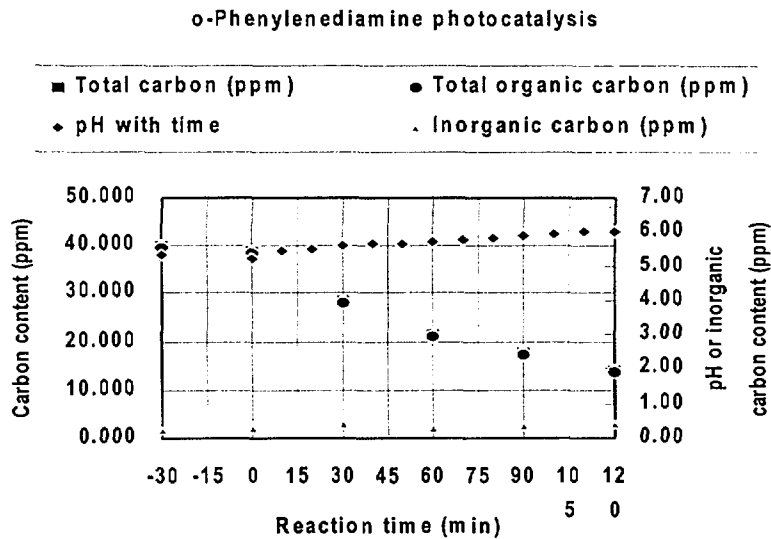


Fig. 2.4.19 Carbon content and pH changes of o-phenylenediamine with photocatalytic reaction time

차. Benzaldehyde의 광촉매 분해특성

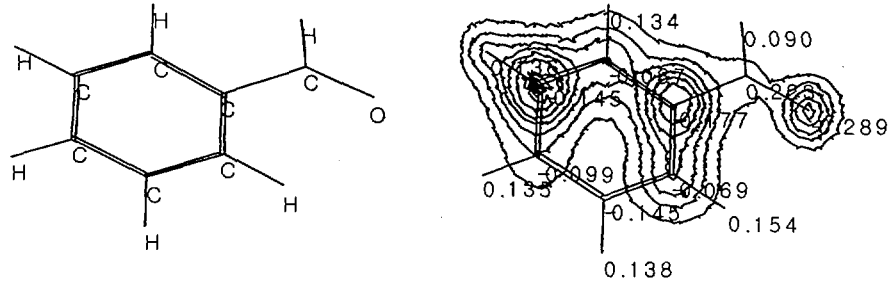


Fig. 2.4.20 Atomic charge densities of benzaldehyde molecule calculated by HyperChem chemistry code

Benzaldehyde 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대  $-0.298$ 이고 양의 전하는  $0.223$ 이었다 (Fig. 2.4.20). 반응 120분 후에 약 90% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.21).

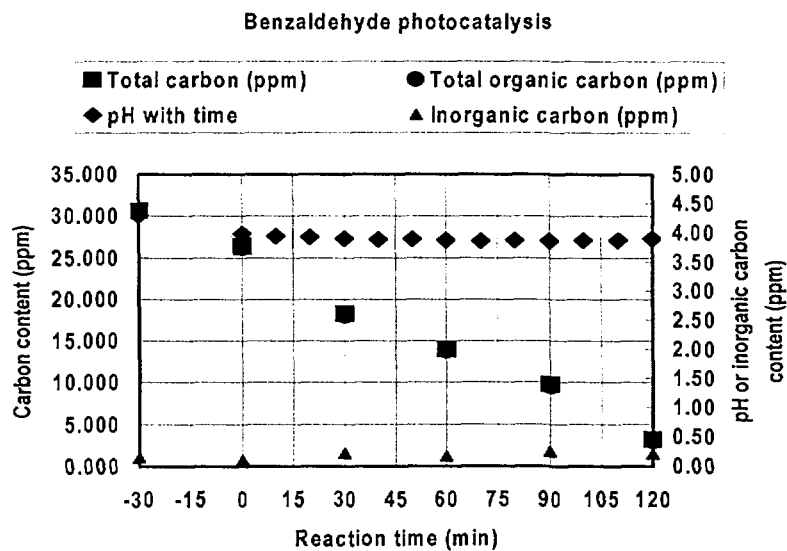


Fig. 2.4.21 Carbon content and pH changes of benzaldehyde with photocatalytic reaction time

카. Benzoic acid의 광촉매 분해특성

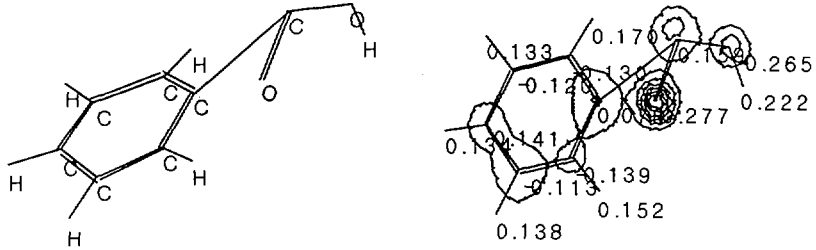


Fig. 2.4.22 Atomic charge densities of benzoic acid molecule calculated by HyperChem chemistry code

Benzoic acid 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대  $-0.277$ 이고 양의 전하는  $0.222$ 이었다 (Fig. 2.4.22). 반응 120분 후에 약 85% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.23).

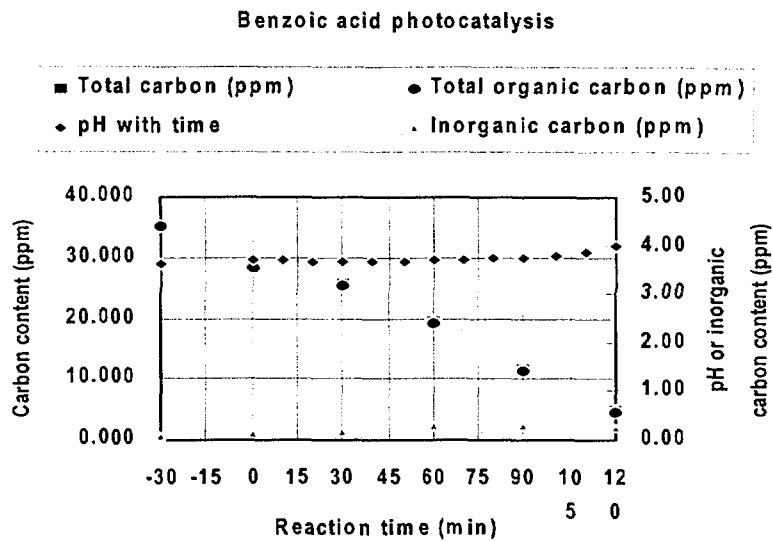


Fig. 2.4.23 Carbon content and pH changes of benzoic acid with photocatalytic reaction time

타. Benzenesulfonic acid의 광촉매 분해특성

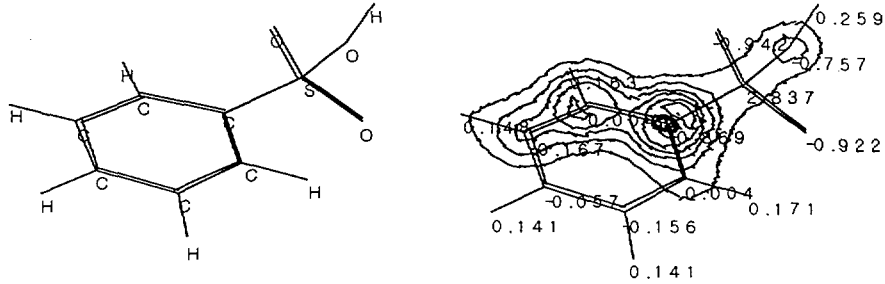


Fig. 2.4.24 Atomic charge densities of benzenesulfonic acid molecule calculated by HyperChem chemistry code

Benzenesulfonic acid 분자의 원자전하는 음의 전하가 최대  $-0.932$ 이고 양의 전하는  $2.837$ 이었다 (Fig. 2.4.24). 반응 120분 후에 약 59% 정도가 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.25).

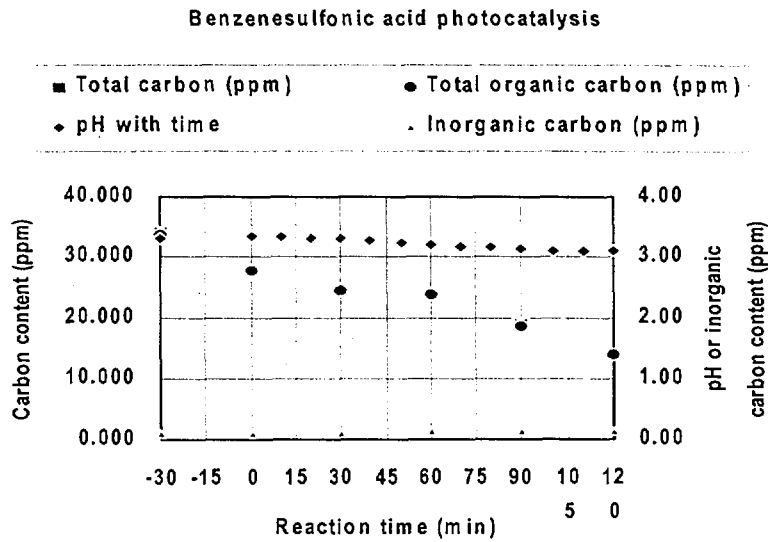


Fig. 2.4.25 Carbon content and pH changes of benzenesulfonic acid with photocatalytic reaction time

#### 4. 방향족 유기화합물 광촉매 분해반응 특성의 원자전하 의존성

가. -OH 함유 방향족 유기화합물의 광촉매 분해특성

Hydroxyl기를 함유한 phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone 방향족 화합물의 광-촉매 분해 특성은 분자의 음-원자전하 크기에 광-촉매 분해특성이 역-비례하는 것으로 나타났다. 전술한 바와 같이 중성 유기분자의 원자전하가 음의 방향으로 클수록 더 잘 분해되는 것으로 나타났다 (Fig. 2.4.26 참조).

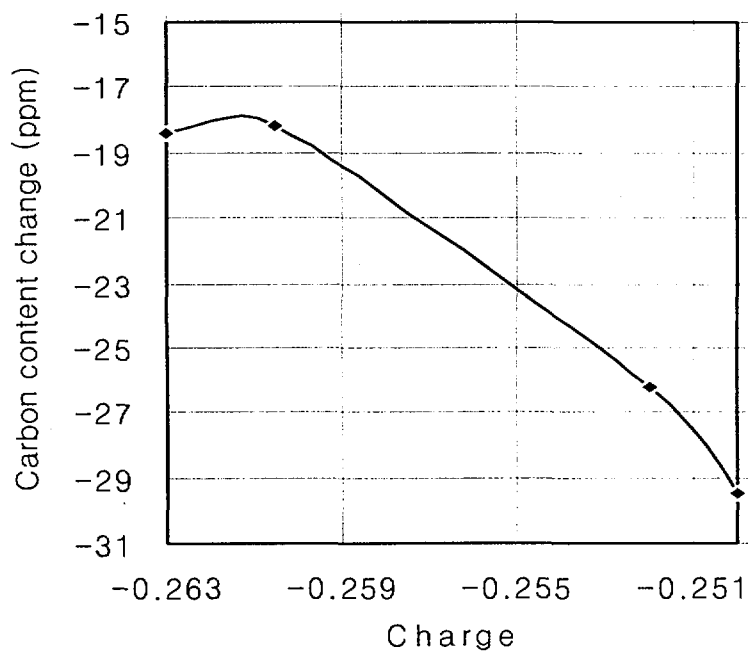


Fig. 2.4.26 Total carbon content change of hydroxyl containing aromatic compounds with atomic negative charge

나. -CHO, -COOH, -SO<sub>3</sub>H 또는 -NH<sub>2</sub> 함유 방향족 유기화합물의 광축매 분해특성

-CHO, -COOH, -SO<sub>3</sub>H 또는 -NH<sub>2</sub> 등의 치환기 하나를 함유하는 benzaldehyde, benzoic acid, benzenesulfonic acid, aniline 방향족 화합물의 광-축매 분해 특성을 음의 최대 원자전하에 따라 비교하면 Fig. 2.4.27과 같다. 분자의 음-원자전하 크기에 광-축매 분해특성이 역-비례하는 경향을 보이고 있다.

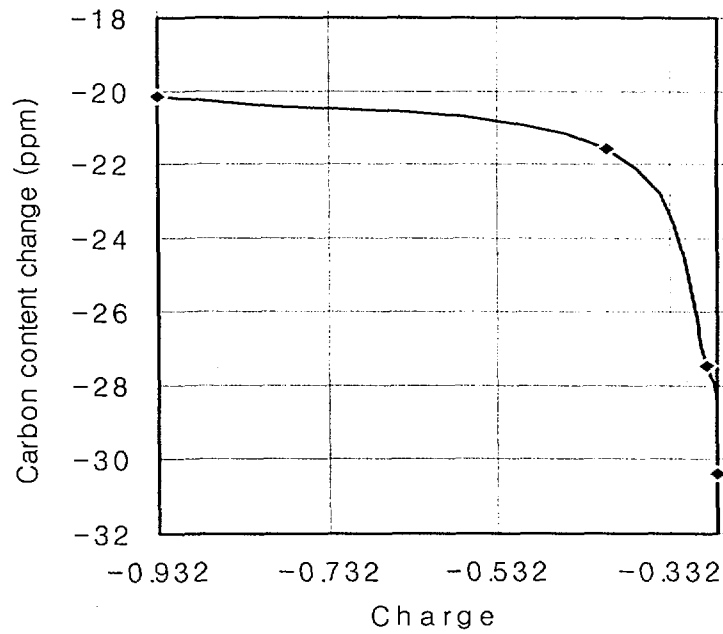


Fig. 2.4.27 Total carbon content change of one group substituted aromatic compounds with atomic negative charge



다.  $-\text{NO}_2$  함유 방향족 유기화합물의 광축대 분해특성

Nitro기를 함유하는 p-nitrophenol, o-cresol, o-nitrobenzoic acid 방향족 화합물의 광-축대 분해 특성을 phenol과 같이 비교하면 Fig. 2.4.28과 같이 나타난다. 분자의 음-원자전하 크기에 따라 광-축대 분해특성이 선형적으로 역-비례함을 보여준다.

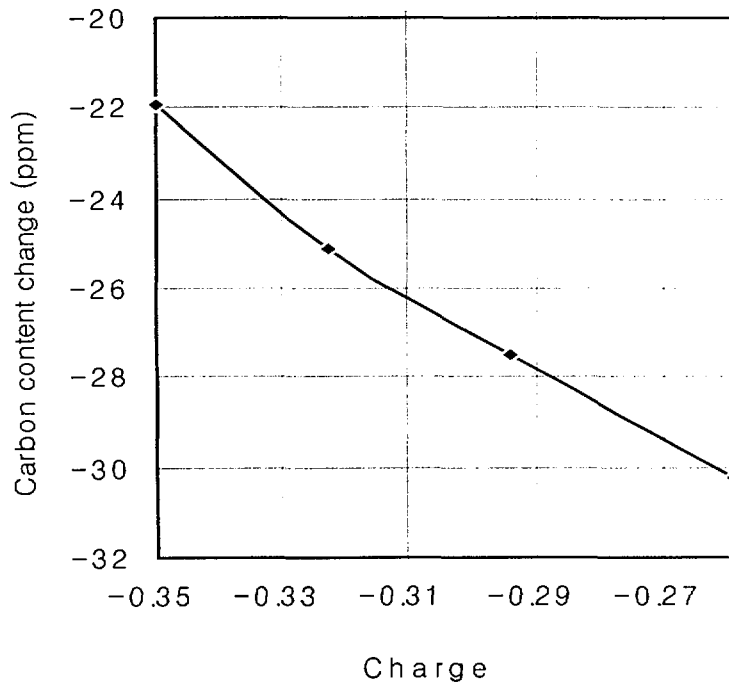


Fig. 2.4.28 Total carbon content change of nitro group containing aromatic compounds with atomic negative charge

라.  $-\text{COOH}$  또는  $-\text{NH}_2$  함유 방향족 유기화합물의 광축매 분해특성

하나 또는 둘이 치환된 aniline, o-phenylenediamine, benzoic acid, o-nitro-benzoic acid 방향족의 광-축매 분해반응 특성은 원자전하 크기에 따라 Fig. 2.4.29와 같이 나타난다. 음-원자전하 크기에 광-축매 분해특성이 거의 선형적으로 역-비례하고 있다.

즉, 방향족 유기화합물의 경우는 광축매 분해반응 특성이, 앞에서 실험된 질소-함유 유기화합물의 경우와 달리, 중성분자의 원자전하 크기에 역-비례하는 특이한 현상이 나타났다. 이는 공명구조로 안정된 벤젠 고리와 치환된 작용기 간의 다양한 전기화학적 작용에 연유되는 것으로 해석된다.

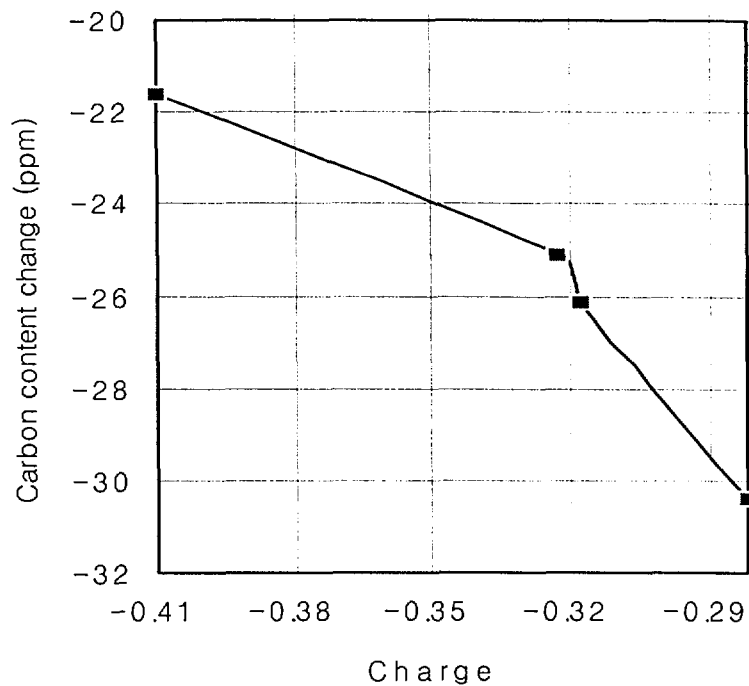


Fig. 2.4.29 Total carbon content change of carboxylic or amino group containing aromatic compounds with atomic negative charge

## 제 5 절 광촉매 반응기의 설계개념 특성

본 절에서는, 광촉매 반응원리와 기술적 특성을 조사하여, 광촉매 반응기를 설계할 경우에 고려되어야 할 화학적 설계개념을 도출하였다.

### 1. 광촉매 기술 현황

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(AOP, advanced oxidation process)들이 제시되어 왔다.

AOP 중에서 가장 각광을 받고 있는 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<sub>2</sub>를 탄소화합물들로 전환하거나, N<sub>2</sub>로부터 NH<sub>3</sub>를 생성하거나, 물을 분해하여 수소와 산소를 생산하는 등의 다양한 제조분야 뿐만 아니라, 유기 및 미생물 오염물질을 산화·분해하거나, NO<sub>x</sub>나 SO<sub>x</sub>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 광 효율성을 지니는 광촉매의 제조, 광촉매 반응기의 개발 등으로 구분되며 주목표는 다음과 같다 : ① 광촉매 반응 연구분야 : 반응물질의 유체특성에 따른 광 흡수와 분포 해석 ; ② 광촉매 반응생성물 분석 연구분야 : 액체 크로마토그래피와 전관측정 크로마토그래피 및 O<sub>2</sub> 감지 ; ③ 광촉매 제조 연구분야 : 콜로이드 입자, 표면적이 큰 입자, 단결정면 입자의 가시광선 이용효율 및 촉매 안정성의 증대 ; ④ 광촉매 반응기 개발분야 : 촉매에 의한 광 효율성과 공정관리 효율성 증진 및 광촉매 고정화기술 개발 등.

이와 같은 광촉매 반응의 실용화는, 우선 기체-고체 또는 액체-고체 계면에서의 제반현상 규명을 필수적으로 요구한다. 그러나 이 현상들은 많은 변수에 의존

하며, 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 [1~20].

한편, 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.

## 2. 광촉매 반응의 이론적 배경

광촉매 반응(photocatalysis)은 성분이 대개 무기화합물 반도체 전극이나 입자에 빛이 조사될 때 일어나는 전기화학적(photoelectrochemical) 반응에 속한다. 빛은 이 반응에서 열역학적으로 내리막인(thermodynamically down-hill) 과정을 가속한다. 광촉매 반응에 대한 연구는 1970년대 이후 1980년대 초반까지 광전기화학장치를 사용하는 광-기전력 전환(photovoltaic conversion) 및 에너지 저장(energy storage)의 가능성을 모색하는데 집중되었다. 1980년대 후반에는 재료합성과 처리공정 및 전자산업 분야 특성화에 대한 연구가 활발하였으며, 동시에 광전기 화학적 방법의 실용화가 추진되어 왔다.

광촉매 반응은 유독성 폐기물 처리분야에 실용적 역할을 제공할 수 있기 때문에, 1990년대 이후부터 환경관련 기술로서 우수한 성능을 보일 것으로 기대되고 있다. 일례로서,  $TiO_2$ 계 광촉매 반응이 이미 상업적 관심대상이 되고 있다.

### 가. 불균일계 광촉매 반응

불균일계 광촉매 반응의 원리와 양자수율(quantum yield) 및 열역학적 특성, 광촉매 반응 모델링과 반도체 광촉매의 선정 및 광촉매의 구성, 유기 오염물질의 광촉매 산화와 무기 오염물질의 광촉매 반응에 의한 처리, 기상에서의 광촉매 반응과 공기 중 오염물질의 처리, 공기와 물의 광촉매 반응에 의한 살균 등을 요약하면 다음과 같다.

#### (1) 불균일계 광촉매 반응의 원리

광촉매 입자와 전해질 계면에서 반도체(SC, semiconductor)가 띠-띠

(bandgap) 에너지의 빛을 흡수하면 반응 (5-1)과 같이 전자-정공(electron-hole)



쌍을 생성한다.  $E_g$ 는 반도체의 띠-틈 에너지(bandgap energy)이며, 빛으로 생성된 전자운반체(photogenerated electronic carriers)에 붙은 아래첨자는 각각 반도체의 전도대(conduction band) 및 원자가대(valence band) 내의 위치를 나타낸다. 이들은 반도체 슬러리(slurry)/현탁물(suspension) 및 고정화된 반도체에서 상간(interphasial) 위치를 고려하여 구별한다. 특히, 후자가 전도성 지지대(conductive support)에 붙으면, 반도체와 전해질의 계면을 가로지르는 편향전위(bias potential)가 형성되어 정전기적으로 전자-정공의 분리가 더 잘 이루어질 수 있다. 반도체 현탁물을 함유하는 전자의 경우, 반응에 불리한 전자-정공 재결합이 억제되는 정도는 반도체 입자를 가로지르는 운반체(carrier) 이동의 역학 및 운반체에 의해 방해되는 표면반응의 효율에 의해 결정된다.

오염물질 제거관점에서는, 빛으로 전자와 정공이 생성되는 반응들은 분리해서 생각하는 것이 좋다. 빛으로 생성된 정공은 반응 (5-2)와 같이 물이나 광촉매 표



면에 흡수된 OH를 OH $\cdot$  래디칼로 산화시킨다. 이 반응성이 매우 높은 래디칼들은 다양한 무기화(mineralization)나 부분적 유기 오염물질 열화에 성공적으로 사용되고 있다. OH $\cdot$  래디칼은 미생물을 선택성이 없이 공격하며, 세포를 생물학적으로 비 활성화시킨다. 반응 (5-2)에 의해 빛으로 생성된 정공은 유기기질(organic substrate)을 직접 공격할 수 있다. 이 경로는 특히 기상(gas-phase) 광촉매 반응에서 중요하다.

무기 오염물질도 또한 반응 (5-3)과 같이 금속형태로 환원되고 공정유체로부터



제거될 수 있다. 또는 Cr(VI)  $\rightarrow$  Cr(III) 광촉매 분해 반응계와 같이 다른 산화상태의 환경친화성 원소로 전환될 수 있다. pH를 조절하면 불용성 산화물과 같은 오염물질을 광촉매 상에 고정시킴으로서 분리단계에서 재생할 수 있다. 실제로, 광촉매 반응은 모든 유기나 무기 또는 생물학적 오염물질들로 오염된 물이나 공기유체를 동시에 처리할 수 있는 성능을 지니고 있다. 이 성능은 냄새나 색깔을 주는 유기화합물과, Pb(II)이나 As(III) 등과 같은 무기화합물, 및 박테리아나 원생동물 또는 바이러스 같은 미생물을 함유한 원료수를 처리하는 음료수 산업에

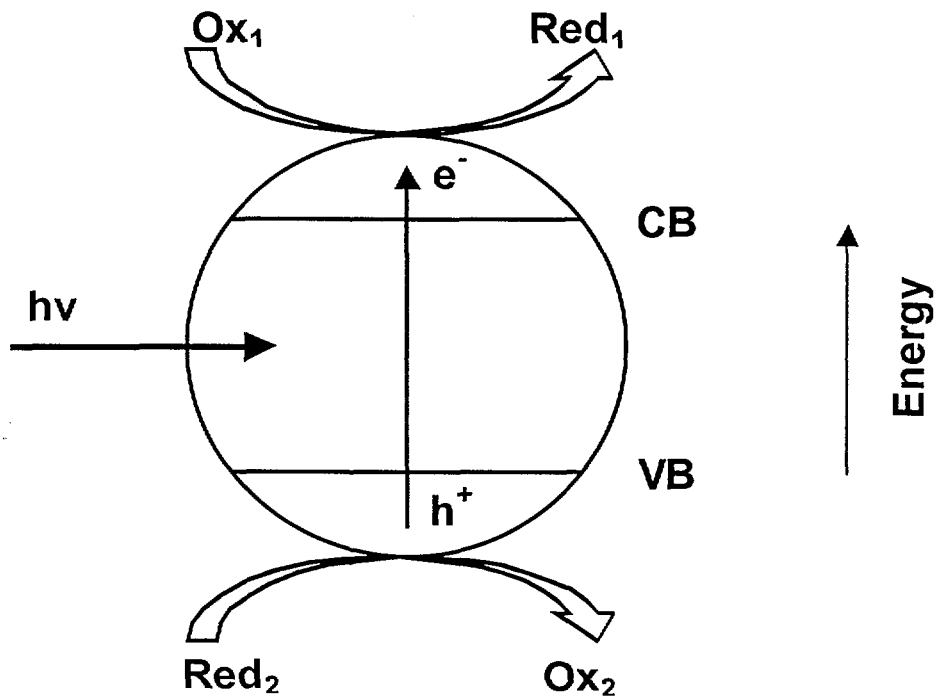
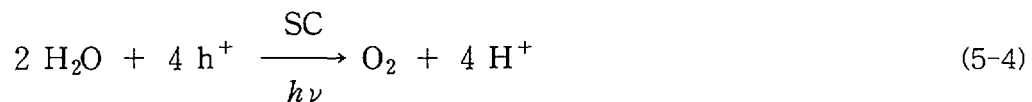


Fig. 2.5.1 A schematic of photo-driven events at a  $\text{TiO}_2$  particle in contact with a medium containing an oxidant,  $\text{Ox}_1$  (e.g.,  $\text{O}_2$ ) and a reductant,  $\text{Red}_2$  (e.g., an organic substrate) [11]

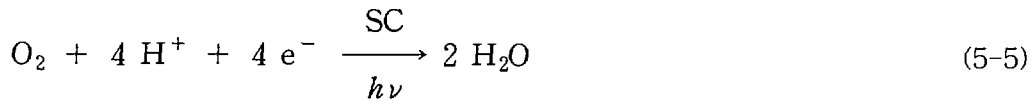
서 특히 뛰어나다.

Fig. 2.5.1은 단일 반도체 입자에서 빛에 의해 일어나는 반응경로이다. 환경측면에서는, ' $\text{Ox}_1$ '이  $\text{Pb}^+$ 와 같은 금속이며, ' $\text{Red}_2$ '는 유기기질이나 미생물일 수 있다.

$e^-$ - $h^+$  쌍의 단순한 재결합은 때때로 반도체 띠-틈(bandgap) 내에 위치하여 중재역할을 하는 표면상태(surface state)를 형성하며, 결과적으로 계 내의 총체적 화학변화는 없다. 광촉매 반응과정을 분석하는 데에는 공액반응(conjugate reaction)의 개념이 쓸 만 하다. 이에 의하면 반응 (5-2)는 달리 반응 (5-4)와 같



이 나타낼 수 있다. 여기에서,  $\text{O}_2$ 는 반응 (5-5)와 같이 역반응이 일어나게 하는 전자받개(electron acceptor)로 작용한다. 만약 반응 (5-4) 및 반응 (5-5)에서 운반체 플럭스(fluxes)가 정확하게 균형을 이룬다면, 정공과 전자는 효과적으로 재



결합하게 된다. 이 경우 총괄화학의 변화는 없으며, O<sub>2</sub>는 Fig. 2.5.2에서와 같이 e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> 재결합을 중재하는 '화학적 표면상태(chemical surface state)'에서 역할을 한다. 반도체 표면에 운반체 재결합 중재물질로 표면 수산기를 함유할 경우에는 더 복잡하지만, 결과는 동일하다.

만약 반응 (5-4) 및 반응 (5-5) 중 하나가 중간단계에서 방해를 받는다면, 반도체 표면에서 총괄화학의 변화가 일어난다. 즉, 반도체 표면에 있는 e<sup>-</sup> 및 h<sup>+</sup>는, Fig. 2.5.1과 같이, 접촉매질 내에서 다른 산화·환원(redox) 쌍과 반응하여야만 한다.

오염물질의 열화의 경우 반응 (5-4) 및 반응 (5-5)는 공액반응 쌍의 한쪽이나 쌍의 다른 한쪽 또는 분자, 이온, 미생물 등으로 구성된 파트너로 구성된다.

일례로 유기기질의 광촉매 열화에서 반응 (5-6)과 반응 (5-5')는 공액 쌍을 형성하며 총괄반응은 반응 (5-7)과 같게 된다.

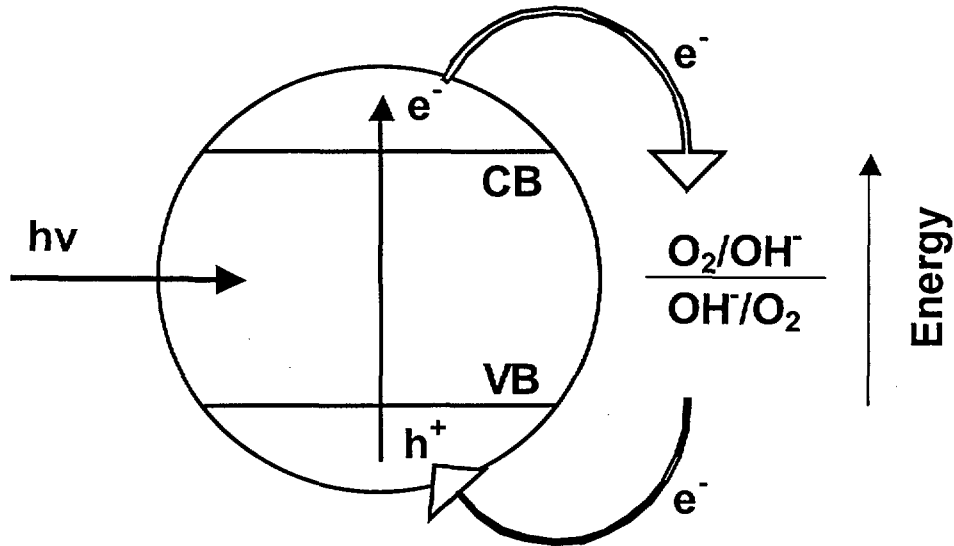
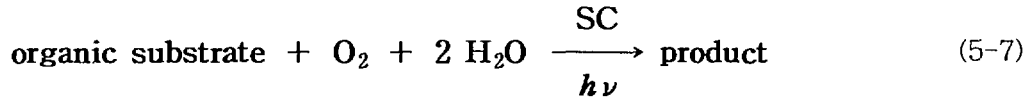
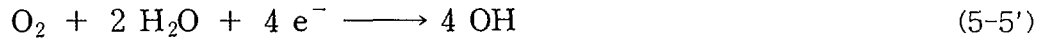
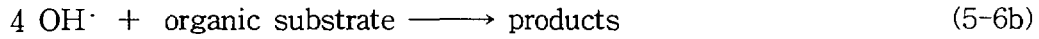
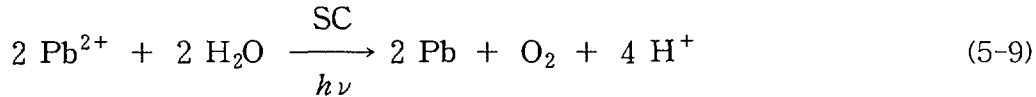
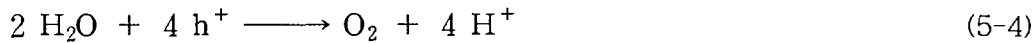


Fig. 2.5.2 Short-circuiting of an irradiated TiO<sub>2</sub> 'macroelectrode' particle by the O<sub>2</sub>/OH redox couple [11]



두 번째 예는 반도체 표면에서 유독성 금속이온(예:  $\text{Pb}^{2+}$ )이 광환원되는 것이다. 반응 (5-4)와 반응 (5-8)은 공액 쌍을 형성하며 총괄반응은 반응 (5-9)와 같다.



## (2) 양자수율

양자수율(quantum yield)의 개념은 광화학에서 중요한 가치가 있다. 양자수율은 일반적으로 흡수된 양자 당 일어난 사건의 수로 정의된다. 불균일계 양자수율의 정의는 광촉매 입자의 산란광 생성으로 인한 불확정성 때문에 쉽지 않다. 왜냐하면, 많은 경우의 촉매입자 크기가 입사광 파장과 비슷하기 때문이다. 이 경우에는 겉보기 양자수율(apparent quantum yield)이 인용되며, 이는 모든 입사광이 반도체 입자에 흡수된다는 가정을 전제로 한다.

## (3) 광촉매 반응의 열역학적 측면

반응 (5-7)은 광촉매 분해반응인데, Gibbs 자유에너지 변화가 음의 값( $\Delta G^\circ < 0$ )이기 때문이다. 이 반응은 빛에 의해 자발적으로 추진되며, 방사선 에너지는 단순히 이 과정의 활성화 장벽을 넘겨주는 역할을 한다. 한편, 반응 (5-9)는 +48 kJ의 양의 값을 지니는 광합성이다. 빛은 이 반응을 열역학적으로 오르막인(thermodynamically up-hill) 쪽으로 밀어준다. 매우 큰 양의 값을 지닌 전위에서 금속이온이 환원되는 경우는 예외인데, 즉 그것이  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  산화·환원 쌍에 비해 상대적으로 더 큰 양의 값을 지닌 표준환원 전위를 가진 경우이다.

광합성계에서는 우선적으로 '복귀반응(back reaction)'이 중요하다. 일례를 들면,  $\text{TiO}_2$  상에 구리가 침적하는 경우이다. 음의  $\Delta G$  값을 갖는  $\text{Cu}$  및  $\text{O}_2$  간 복귀반응은 반응 (5-4)를 반대방향이 되게 한다. 즉, Fig. 2.5.2와 유사한 경우가 일



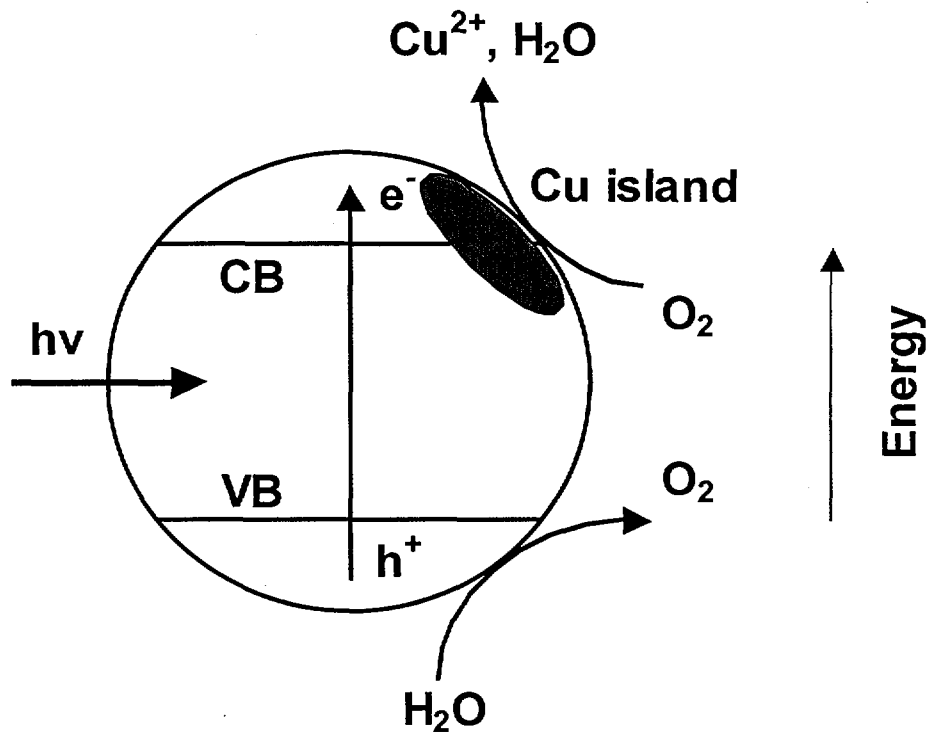
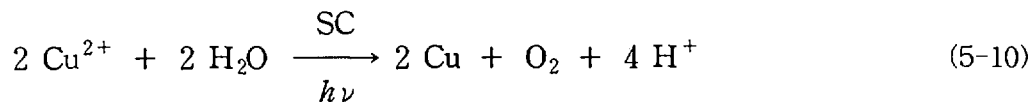


Fig. 2.5.3 The short-circuiting of a Cu-modified TiO<sub>2</sub> particle under bandgap irradiation. The oxygen that is evolved via the hole reaction is reconverted back to H<sub>2</sub>O at the Cu site which mediates the electron conjugate process [11]

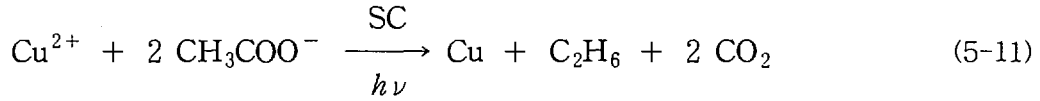
어난다. 이 경우에 Fig. 2.5.3과 같이 Cu<sup>2+</sup>/0 산화·환원 쌍이 매개물질 (mediator)이나 전자 중계물질(electron relay)로 작용하는 경우는 예외이다. 달리 말하면, Cu<sup>2+</sup>이온은 반도체 미세전극(microelectrode)을 피해 지나간다. 열역학적으로 내리막인(down-hill)( $\Delta G < 0$ ) 복귀반응은 느린 반응속도를 나타낸다.

두 번째로 중요한 점은 광촉매 분해인가 광합성인가를 규정하는 데에 공액반응 파트너를 지닌 반응이 결정적 역할을 한다는 것이다. 예를 들면, 반응 (5-10)



은 광합성 반응( $\Delta G^\circ = 164 \text{ kJ/mol}$ )이다. 한편, 매질에 acetic acid와 같은 정공 포획제(hole scavenger)를 첨가하면, 결과적으로 반응 (5-11)과 같은 광촉매 반응

( $\Delta G^\circ = -136 \text{ kJ/mol}$ )이 일어난다.



#### (4) 광촉매 반응 모델링

광촉매 반응성 입자에서 일어나는 공액반응의 모델에 대한 근원적 아이디어는 정상상태(steady state)의 미세전극(microelectrode) 상에서 산화와 환원 반응성분의 순수비율(net rates)이 동일하여야 한다는 데에 있다. 즉, Fig. 2.5.4 및 Fig. 2.5.5에서와 같이, 음극전류 및 양극전류 branch의 크기가 동일하여야 한다.  $\text{TiO}_2$ 와 같은 n-형 반도체에서는, 양극전류 branch가 소수 운반체 즉 정공의 플럭스(flux)를 반영하며, 음극전류 branch는 다수 운반체 즉 전자들의 흐름에서 비롯된다.

오염물질 광양극 열화(photoanodic degradation)가 반응 (5-7)과 같다면, Fig. 2.5.4에서 이 산화반응(곡선 1)은 느린(곡선 2) 그리고 빠른(곡선 3) 음극 공액반응과 짝을 이루게 된다. 전자의 경우, 입자는 정상상태(steady state)에서 '혼합전위(mixed potential)'(점 A)를 이룬다. 후자의 경우, 이 전위는 양의 값을 지니는 더 높은 반응 과전위(overpotential, 점 B) 쪽으로 이동한다. 이로서, 공액반응 파트너(반응 (5-5))의 비율은 유기 오염물질 광열화를 더 빠르게 하기 위해 최적화되어야 한다.

Fig. 2.5.5(a)와 같은 광환원 반응계(곡선 3)에서, 빠른 공액 광산화 반응(곡선 1 대신에 곡선 2)은 반응 과전위(overpotential)를 바람직한 음의 방향으로 끌어간다. 따라서 반응 (5-9)와 같은 유독성 금속이온 제거에서는, 정화를 가속하기 위해 효율적인 정공 포획제(hole scavenger)를 첨가하게 된다. 여하튼, 유독성 금속이 통상과 같이 단지 ppm 수준의 낮은 농도로 존재하면, 음극 branch에서는 질량이동이 제한될(mass-transport limited) 것이며 Fig. 2.5.5(b)의 고원(plateau) 상승단계의 곡선 3으로 나타날 것이다. 이 경우 정공 플럭스(hole flux)는 음극전류를 입자표면에 최대로 유지하는데 충분한 여유를 지니게 된다. 경제성 측면에서, Fig. 2.5.5(a)의 경우는 큰 농도(millimolar)의 금속이온이 폐기물 액체에 존재할 때 금속으로 회수(metal recovery)하거나 또는 '광전해 추출(photoelectro winning)'하는 데에 적합할 수 있다. 이 방법으로 은(silver)을 회수하는 것이 일례이다.

반도체 입자 상의 금속촉매 군(metal catalyst islands)이 좋은 효과를 제공하는 현상을 설명하기 위해, 또한 유기물 열화경로(organic degradation pathway)에 대한 산소환원 반응속도의 영향을 해석하기 위해, 운반체 플럭스(carrier

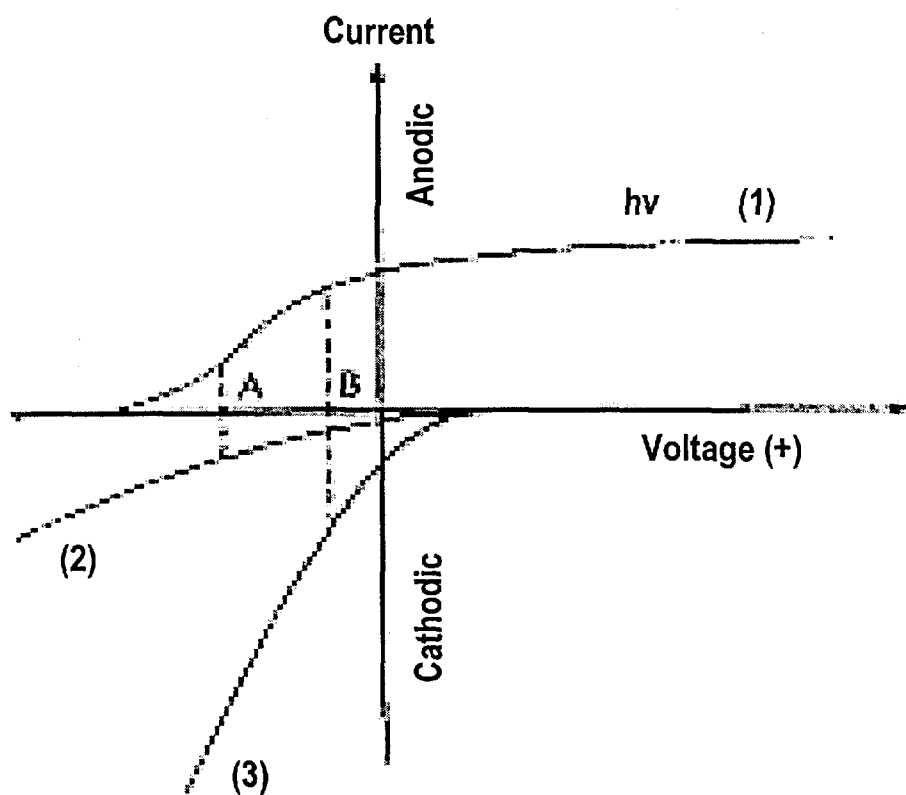


Fig. 2.5.4 A Wagner diagram of the conjugate processes at an irradiated  $\text{TiO}_2$  particle. The hole process is shown as curve 1; two different cases are shown for the conjugate electron process involving one with sluggish (curve 2) and facile (curve 3) kinetics. The (dashed) 'tie-lines' correspond to particle potentials (A and B) at which the anodic and cathodic branches are balanced [11]

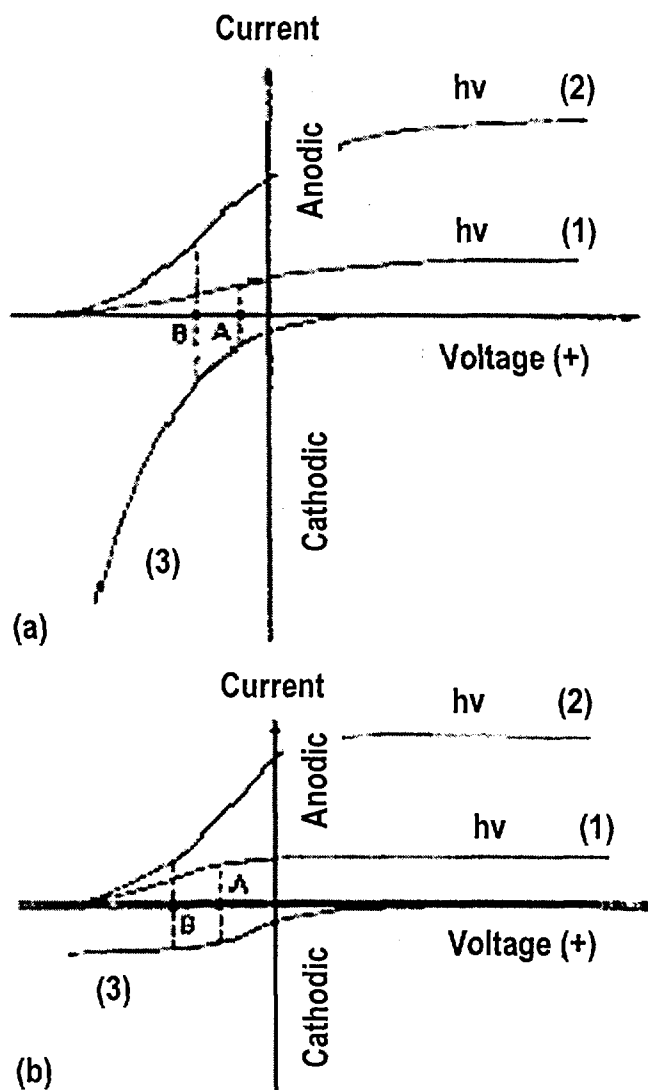


Fig. 2.5.5 Wagner diagrams for a targeted photoreduction at  $\text{TiO}_2$  for the cases wherein the cathodic process is not (a) and is (b) mass-transport limited. The medium is assumed to be agitated in the latter case. Curves 1 and 2 correspond to a slow and fast anodic process respectively for the same photon flux incident on the  $\text{TiO}_2$  particle surface. The tie-lines have the same significance as in Fig. 2.5.4 [11]

fluxes) 균형 모델링이 사용되고 있다. 이 방법은 광자 플럭스(photon flux) 효과 및 경쟁반응 경로를 해석하기 위해서도 사용되었다.

#### 나. 반도체 광촉매의 선정

적합한 반도체 광촉매를 선정하려면, 표면의 띠-끝(band-edges) 위치와 관련된 인자들이 가장 중요하다. 즉, 전도대와 원자가대 띠-끝(conduction and valence band-edges)은 반응 (5-4)와 반응 (5-5) 같이 빛에 의해 추진될 수 있는 에너지(전위)에 놓여야 한다. 즉, 원자가대(valence band)는 표준 수소전극에 대해 적어도 +2.85 V인 전위에 놓여야 한다. 그래야만 빛으로 생성된 정공이 물을 OH<sup>-</sup>로 산화시킬 수 있는 충분한 에너지를 갖게 된다. 유사하게, O<sub>2</sub>가 반응 (5-5)와 같이 전자받개로 사용되면, 전도대(conduction band)는 음의 값을 갖는 산소의 표준환원 전위에 놓여야 한다.

표면 에너지 이외에도, 광부식(photocorrosion)에 대한 반도체 입자의 안정도가 결정적 인자로 되며, 실용적 측면에서 가격도 또한 문제가 된다.

TiO<sub>2</sub>는 가장 많이 사용되어온 광촉매이다. Degussa P-25와 같이 anatase와 rutile가 혼합된 상품도 있지만, 각각을 개량한 것들도 사용되고 있다. Anatase의 띠-틈 에너지(energy bandgap, 3.23 eV, 384 nm)와 rutile의 띠-틈 에너지(3.02 eV, 411 nm)는 계면에서 빛에 의해 높은 에너지의 정공을 생성하는데 유리하도록 원자가대 위치(valence band position)와 결합한다. 여하튼, 광촉매 반응에서 anatase가 rutile보다 더 우수하다. 왜냐하면, anatase의 전도대(conduction band) 위치가 전자를 포함하는 공액반응을 추진하는데 더 유리하다. 이외에도, rutile은 광촉매 반응활성이 더 부족한데, 이는 e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> 재결합 속도가 더 높고 O<sub>2</sub>의 광흡착 용량이 더 낮기 때문이다. 또한, 광촉매 반응 중에 anatase 표면에 아주 안정된 peroxy기들이 생성될 수 있으나 rutile 표면에는 그렇지 못하기 때문이다. 4-chlorophenol과 같은 유기화합물 열화가 이 표면 화학종들을 함유하는 간접경로를 통해 진행된다는 것을 예로 들 수 있다. 침전법에 의한 titania의 제조에서 600 °C보다 높은 온도에서 가열냉각될(annealed) 때 광촉매 반응활성이 감소하는 것은 산화물 표면에 히드록시화(hydroxylation)가 이루어지는 유사한 반응기구에 기인하는 것으로 나타난다. 다른 반도체로는 Si, TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 있으나, 아직까지는 TiO<sub>2</sub> 보다 나은 것은 나타나지 않고 있다.

Table 2.5.1은 수백 nm 크기의 덩어리(massive form)나 콜로이드형 입자의 반도체의 띠-틈(bandgap) 에너지이다. 입자크기를 작게 하면 띠-틈(bandgap) 에너지를 바꿔줄 수 있다. 일례로, 3.95 eV의 띠-틈(bandgap) 에너지를 지니는 2 nm

의  $\text{TiO}_2$  미세 결정체들(NafionR 등)이 제조되고 있다.

Table 2.5.1의 반도체를 사용한 광촉매 반응은 대다수가 오히려 높은 띠틈(bandgap) 에너지를 지닌다. 띠틈(bandgap) 에너지가 큰 반도체들은 일반적으로 광부식에 대해 더 안정하다. 많은 오염물질들 특히 유기 화학종의 산화에서는, 반도체/전해질 계면에서 원자가대 위치가  $\text{TiO}_2$ 나 CdS의 예들처럼 오히려 양의 값이어야 한다는 결과가 되어, 높은 전위가 요구된다. 이 경우 빛으로 생성된 정공은 직접적으로 또는 중간생성물인 수산기의 생성을 통해 유기화합물 산화를 위한 에너지를 충분하게 지니게 될 것이다. 그럼에도 불구하고, Table 2.5.1의 Si, CdS 및 ZnO 등과 같은 반도체들은 수용액 매질에서 오래도록 안정하지 못하다. 광산화 반응율도 또한 n-Si와 같이 좋지 못하다. 그래서 태양광 스펙트럼과 잘 연계되는 이 물질특성과 관계된 개량기술의 긍정적 특성들이 이러한 단점에 의해 상쇄된다.

단결정체 물질들은 오염물질인 기질에 대한 반응 단면적이 한정되어 있기 때문에 경제성이나 기술성 향상측면에서 우선적으로 제외된다. 반도체 박막은 태양 광기전(photovoltaic) 장치에 사용하기에는 좋으나, 광촉매 반응에 의한 폐기물 처리에 적용하기 위해서는 표면형태의 개선이 요구된다. 따라서 반도체 슬러리(slurry)나 현탁물(suspension)을 함유한 광촉매 반응기를 쓸 수밖에 없다. 이들의 표면 분산도는 크며 이에 따라 활성표면이 기질과 충돌하는 기회가 더 많다는 장점이 있다. 그러나, 광촉매 사용 후에는 회수하여야 하는 실용적인 문제를

Table 2.5.1 Semiconductors that have been employed in photocatalysis studies [11]

Material	Band-gap energy / eV
Si	1.1
$\text{TiO}_2$ (rutile)	3.0
$\text{TiO}_2$ (anatase)	3.2
ZnO	3.2
$\text{WO}_3$	2.7
CdS	2.4
ZnS	3.7
$\text{SrTiO}_3$	3.4
$\text{SnO}_2$	3.5
$\text{WSe}_2$	1.2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2

남기고 있다. 고체 지지대에 미세기공 입자형태로 고정화된 광촉매는 반도체 현탁물(suspension)의 특성을 추가하는 효과를 보여준다. 유리알, VycorR glass, 직물(woven fabric), silica gel 및 모래 상의 TiO<sub>2</sub> 고정화가 다양하게 시도되었다. 광촉매 고정화의 결정적 장점은, 광촉매를 사용한 후에 취급이 용이하다는 점 이외에, 광촉매 막에 편향전위(bias potential)를 적용하여 빛으로 생성된 운반체를 분리함으로써 양자수율(quantum yield)을 증진시킬 수 있다는 점이다.

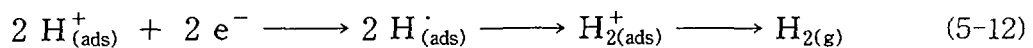
일반적으로, 고정화된 광촉매 반응기는 결과적으로 슬러리(slurry) 반응기에 비해 광촉매 반응활성을 더 낮게 해준다. 이점은 주요한 인자로서 기질의 질량이동에 관련된다. 현탁물(suspension)을 사용할 경우는 광촉매 재생(예: 산성 세척)이 더 용이하며, 박막 광촉매는 촉매독(poisoning) 및 영구 비-활성화(deactivation)에 더 예민하다는 사례가 있다.

#### 다. 광촉매 반응 관련 기타변수들

대부분의 반도체 연구가 TiO<sub>2</sub>로 수행되었지만, 광촉매 반응효율에 중요한 역할을 하는 인자들로써 dopant 이온, 결정체 개량, 표면적, 표면형태학 등이 있다. 표면화학적 연구결과의 일례로 anatase의 성능이 rutile보다 더 우수하다는 결과가 있다.

다양한 표면적을 지닌 다공성이 없는 anatase를 생산하기 위한 연소반응기(flame reactor)에서 표면적이 ~150 m<sup>2</sup>/g까지 증가함에 따라 3-chlorophenol의 열화율이 증가하였고, 더 미세한 입자의 경우에는 열화율이 감소하였다. 이 경향은 격자결함에 기인한(defect-induced) e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> 재결합의 결과이었다. Dopant 이온은 TiO<sub>2</sub>계에서도 e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> 재결합에 영향을 준다고 알려졌다.

광음극 표면에 존재하는 귀금속 군(noble metal islands)은 물의 광환원 같은 반응을 가속한다고 알려져 있다. Pt는 물론, TiO<sub>2</sub> 상에서 Pd, Au, Ag 같은 금속들이 2,2-dichloropropionate, 1,4-dichlorobenzene, 2-propanol 및 salicylic acid 같은 유기화합물의 광열화를 가속하는 것으로 보인다. 이 촉매 중심부위는 아마도 반응 (5-1)에서 빛으로 생성된 e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> 쌍을 반응 (5-12)와 같이 물리적으로 격



리된 반응부위로 옮겨주게 될 것이다. 전자(electron)가 O<sub>2</sub>와 같은 산화제로 이동하는 속도는 촉매존재 하에서 증진되며, 공액반응 (5-5)의 반응속도는 유기화합물의 광촉매 열화에서 중요한 역할을 한다.

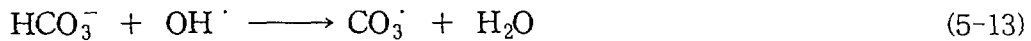
광전지 적용측면에서, TiO<sub>2</sub>와 같이 넓은 띠틈(bandgap) 에너지를 지닌 반도체의 가시광선 감응에 대해 연구들이 집중되었으며, zinc tetraphenylporphyrin과 같은 감광제(sensitizer)에 의해 개량된 TiO<sub>2</sub>가 PCBs의 광열화에 사용된 예가 있

다.

#### 라. 유기 오염물질의 광촉매 산화

##### (1) 전해질 조성과 pH 및 첨가제의 영향

초기 연구단계에서는 HCl과 HBr 같은 광반응 생성물에 의한 광촉매 반응활성의 억제 및  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  같은 음이온의 유기기질 광촉매 반응활성에 대한 영향이 체계적으로 연구되었으며,  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{ClO}_4^-$  같은 음이온은 아무런 영향도 주지 않는 것으로 알려졌다. 한편, 이외의 이온화화종에 의한 억제효과는 비 흡착성(specific adsorption), 또는 정공과의 반응에 의한 래디칼 음이온 생성이 수반되는 음이온의 경쟁적  $\text{TiO}_2$  표면흡착 반응기구에 기인하였다.  $\text{HCO}_3^-$ (반응 (5-13))과 같은 수산기 포획 화학종은 좋지 않은 영향을 준



다고 알려졌다. 전해질 pH는 반응 (5-4) 및 반응 (5-5)의 표준전위를 25 °C에서  $-59 \text{ mV}(\text{pH})^{-1}$ 의 속도로 변화시킨다.

$\text{TiO}_2$ /용액 (및 다른 산화물 반도체/용액) 계면의 표면 에너지도 이와 유사한 형태로 영향을 받는다. 이는 반도체 표면에서 표면전하가 전해질 pH의 함수로 변하는 결과이다. 전해질 pH는  $\text{TiO}_2$ 와 같은 반도체 표면에서 유기기질 흡착 및 그 반응도에 영향을 주며, 광촉매 반응속도 및 수율에 미치는 영향은 다양하다. Nitrobenzene, benzamide, 3-chlorophenol 및 1,2-dimethoxybenzene에 대한 광촉매 반응속도의 pH 의존성은 약 1.3~6.3 범위에서 약한 것으로 보였다. BTEX에 대한 현장시험에서도 비슷한 경향이 나타났다. 한편, 광촉매 반응속도의 광자 플럭스(photon flux) 의존성은 pH 2.6과 7 및 11에서 선형적이고 pH 5에서 1/2 승 법칙으로 바뀌었다. 이는 후자의 pH에서,  $\text{TiO}_2$ 의 영 전하점(the point of zero charge, pzc)에 대응되는 것으로 추정되는, 영 양성자 조건(zero proton condition)에 기인하는 것이다.

이 대조되는 결과에 의하면, 비 흡착(specific adsorption) 같은 불균일계 반응 과정은 광촉매의 표면특성 및 흡착기질 분자의 화학구조에 결정적으로 의존한다.

$\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Ag}(\text{I})$  같은 양이온은 유기기질의 산화속도를 증대시키는 것으로 나타난다. 가능한 반응기구는 이 전자받개에 의해 빛으로 생성된 화학종들이 포획됨으로서  $e^- - h^+$  재결합 양이 감소하는 것이다. 공액반응 속도의 증대도 장점이 된다.

##### (2) 광과장의 영향

$\text{H}_2\text{O}_2$ 나  $\text{O}_3$  같은 통상적 산화제를 사용하는 광화학 반응기들은 단-과장



UV-B나 UV-C 광을 사용하는 한편, TiO<sub>2</sub>계 광촉매 반응에서는 대개 장-파장 UV-A 광을 사용한다. 고압~중고압 mercury arc lamps(주로 365 nm), 넓은 띠(broad-band) 태양광 모의실험장치, 'black light' fluorescent(형광성) tubes, germicidal(살균력이 있는) lamps 및 옥외 태양광(outdoor sunlight)이 적용되어 왔다. Phenol과 salicylic acid를 사용한 경우 TiO<sub>2</sub>의 254 nm와 350 nm 여기를 비교하면, 짧은 파장이 더 효과적인 것으로 밝혀졌다(80). 속도증대가 단-파장 UV 광 사용에 따른 부정적 측면을 상쇄하기에 충분한지 아닌지는 아직 미해결의 장이다.

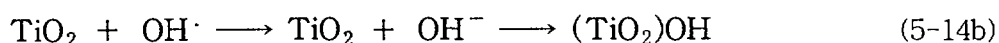
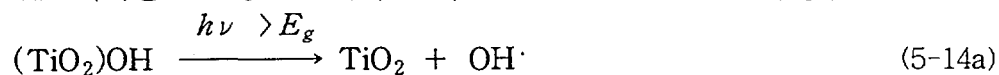
### (3) 온도의 영향

강한 태양광 조사(illumination)는 IR 필터를 사용하지 않는 한 반응물질 용액을 가열하는 원인이 된다. 따라서, 광촉매 열화속도의 온도 의존성은 기초적으로 또 실제적으로 중요하다. 지금까지 보고된 경향은 대조적이다. 모델기질로 salicylic acid와 phenol을 사용할 때 온도증가에 따른 광촉매 반응속도 증가가 나타났고 Arrhenius의 법칙을 따랐다. 반면, chloroform에 대해서는 온도증가에 따라 광촉매 반응속도가 감소한다고 보고되었다. 이 불일치를 규명하는 연구가 요구된다. 특히, 온도는 반응속도 및 흡착평형 모두에 영향을 미치며, 광촉매 반응 성능에 대한 전체효과는 이 현상들의 상대 중요도에 의존할 것이다.

### (4) 반응속도 및 반응기구

OH<sup>·</sup> 래디칼이 광촉매 반응에서 많은 유기화합물을 파괴하는 원인물질이라는 점은 의심의 여지가 없다. 실제로, 아주 다양한 기질에 대해 측정된 광촉매 반응속도가 보여주는 상당한 유사성이 OH<sup>·</sup> 래디칼의 선택성 부재 또는 OH<sup>·</sup> 래디칼 생성이 포함된 율속단계 중 어느 하나에 기인하는가 하는 것이 논쟁의 대상이다. 반도체/전해질 계면에서 OH<sup>·</sup> 래디칼이 생성된다는 증거가 ESR, 광전도도, 일 함수(work function) 등의 시험으로부터 제시되고 있다. OH<sup>·</sup> 래디칼을 함유하는 후속반응을 거쳐 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 생성된다는 것이 실험적으로 입증되었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 주로 UV에 의해 열화되는 경향은 실험적인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 검출을 어렵게 한다.

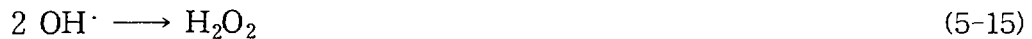
광전기화학적 슬러리 셀(slurry cell) 데이터의 분석에 의하면, OH<sup>·</sup> 래디칼은 유체 상(fluid phase)으로 이탈될 수 있다. 슬러리 셀(slurry cell) 데이터에 의하면, OH<sup>·</sup> 래디칼은 반응 (5-14)와 같이 반도체 표면에서 복귀반응(back reaction)



을 일으킨다. 반응 (5-14a)에서 산화성 중간생성물 [(TiO<sub>2</sub>)OH<sup>·</sup>]의 반감기는 1.6 ms로 추정된다. 이 부착된 래디칼이 흡착상태나 자유확산 상태의 유기기질과의

이분자반응(bimolecular reaction)에 소모될 것인가 또는 표면 생성부위로부터 확산되어 사라질 것인가 하는 것은 분명히 이분자반응 속도상수의 크기에 의존할 것이다.

광촉매 반응속도의 입사광 광자 플럭스(photon flux) 의존성의 형태는 반응기구를 보다 잘 해석하게 해준다. 선형 의존성은 특히 광자 플럭스(photon flux)가 낮은 부위에서 나타난다. 광세기가 더 높으면 제곱근 의존성으로 향하며, 광자 입사율(rates of photon incidence)이 아주 높으면 결국 광자 플럭스(photon flux)에 무관하게 된다. 이러한 점은 광촉매 반응기 설계에서 태양광 응집기(concentrator) 기술을 적용하는 데에서 분기점이 된다. 양자수율은 선형의존 영역 내에서는 일정하며, 중간영역에서는  $I_{0.5}$  ( $I_0$ 는 흡수된 광자 플럭스)로 변하고, 고원(plateau)영역에서는  $I_0^1$ 로 떨어진다. 이 경계간 전이는, 선형 의존성이  $O_2$ 보다 더 나은 전자받개(electron acceptor)에 의해  $I_0$ 가 크게 확대되기는 하지만, 궁극적으로 촉매재질에 의존하게 된다. 제곱근 의존성의 특징은 다음과 같다 : 운반체 재결합( $e^- + H^+ \rightarrow 열$ )은 광세기가 더 높을 경우에 지배적이라고 생각된다 ; 한편, 반응 (5-15)와 같은 반응속도 모델에서는  $OH^\cdot$ 의 이분자적 재결합이 제곱



근 의존성을 보인다.

광촉매 반응기구에 대한 연구는 photoacoustic spectroscopy 및 time-resolved microwave conductivity 같은 새로운 측정 probe의 출현으로 한층 더 진전될 것이다. 중요한 것 중의 하나는  $TiO_2$  표면의 유기화합물 흡착모형에 대한 체계적 연구이다.

#### 마. 무기 오염물질의 광촉매 반응

무기 오염물질의 광촉매 반응처리 사례는 유기화합물에 비해 다양하지 않은 것으로 나타난다. 금속이온 처리의 경우, 금속회수와 촉매개선은 아주 상이한 목표이지만 기본적 개념은 동일하다. 금속회수의 적용은 cyanide 오염물질이 함유되는 금속 도금조 제조·처리과정에서처럼 환경보호 측면의 타당성을 지닌다. 전술한 바와 같이, 광촉매 반응은 반도체 입자/전해질 계면에서 공액 전자와 정공에 의해 추진되는 광반응을 이용함으로써 폐기물을 적절하게 처리하는 방법을 제공한다.

Cr과 Mn 및 Ag의 경우처럼, 반도체 표면의 기질 (광)흡착은 널리 쓰이는 추세이다. 이 화학종 소멸에 대한 반응속도도 또한 Langmuir-Hinshelwood 모델로 해석되고 있다. 무기 오염물질 독성이 Cr과 As처럼 화학적 산화상태에 의존한다는 것은 매우 중요하며, 경우에 따라서는 금속이온을 원소상태로까지 환원하는

것이 필요하지 않다. 오염물질 고정화를 위해 용해도 차이가 이용된다. 일례로,  $\text{TiO}_2$ 에서의  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$  환원 후  $\text{Cr(III)}$ 의 수산화물로의 침전이 있다.

#### 바. 기상 및 액상 광촉매 반응

VOC(volatile organic compounds) 같은 공기 중 오염물질은 광촉매 반응기에서 기상으로 직접 처리하거나 유체 상(fluid phase)으로 분배시킬 수 있다. 초기연구의 결과는 광촉매 반응속도가 수용액상보다 기상에서 훨씬 더 빠르다고 제시하였다. 일반적으로 기질이동(substrate transport)은 용액상보다 기상에서 훨씬 더 효율적이다. 또한 기상 광촉매 반응기에서 발생하는 문제를 산화제 단절(oxidant starvation)로 적게 할 수도 있다. 한편, 무기화(mineralization)가 완전하게 이루어지지 못하는 경우 Fig. 2.5.6의 광반응기에 부식성 기체의 세정기를 파이프 말단에 연결하면 해결된다.

$\text{O}_3$ 과  $\text{CO}_2$  같은 공기중 오염물질은 대개 액상으로 분배된 후에 처리되어 왔다.  $\text{CO}_2$ 의 전환과 고정은 환경 및 에너지 분야의 중요한 기술로서  $\text{CO}_2$ 의 지구상 축적에 의한 '온실효과(green house effect)'와 연계되며,  $\text{CO}_2$ 의 환원은 풍부한 에너지 연료(energy-rich fuels)를 창출하고 있다.

기본적  $\text{CO}_2$  전환방법으로 CO, formic acid, formaldehyde, methanol, methane 등으로 직접 환원하는 것과 유기화합물이나 생물학적 분자 내에 고정시키는 것이다. 특기할 것은,  $\text{CO}_2$ 의 광환원이, 유기화합물의 광산화 반응과 대조적으로, 물 분해처럼 에너지적으로 오르막인(up-hill) 과정(즉,  $\Delta G > 0$ )이라는 점이다.

광전기화학적 수단으로  $\text{CO}_2$ 나  $\text{N}_2$  같은 분자를 고정화 하려는 노력이 있었지만,  $\text{NO}_x$  및  $\text{SO}_x$  같은 공기중 오염 화학종을 광환원시키려는 시도는 잘 알려지지 않았다. 여하튼, 초기단계 연구에서는  $\text{HClO}_4$  내의 조사된  $\text{TiO}_2$ 에서 NO를 고정화(주 생성물이  $\text{N}_2$ 로 확인)한 보고가 있었다.

#### 사. 공기 및 물의 광촉매 반응에 의한 소독(disinfection)

기상 광촉매 반응은,  $\text{TiO}_2$  같은 광활성 물질로 내벽과 마루바닥 tiles을 도장하여, 자연의 태양광이나 또는 실온의 조명(예: fluorescent, 형광)을 활용할 수 있는 가능성을 제시하고 있다. 이는 특히 병원 부설장치에 쓸 만 하다. 1985년에 보고된  $\text{TiO}_2$  광촉매의 살균성능 연구에서, 몇 미생물을 금속 할로젠화물 lamp 조사 하에서 백금으로 입힌  $\text{TiO}_2$  입자와 같이 60~120분간 숙성시켰을 때 미생물이 살균되었음이 알려졌다. 그 후, 막-고정(membrane-immobilized) 반도체 분말과 유체계를 사용해서 이 개념의 실용성을 증진시키려는 시도가 있었다. 최근 빛을 반도체 입자/물 계면에 더 효율적으로 운송하기 위해 광섬유 다발이 사용

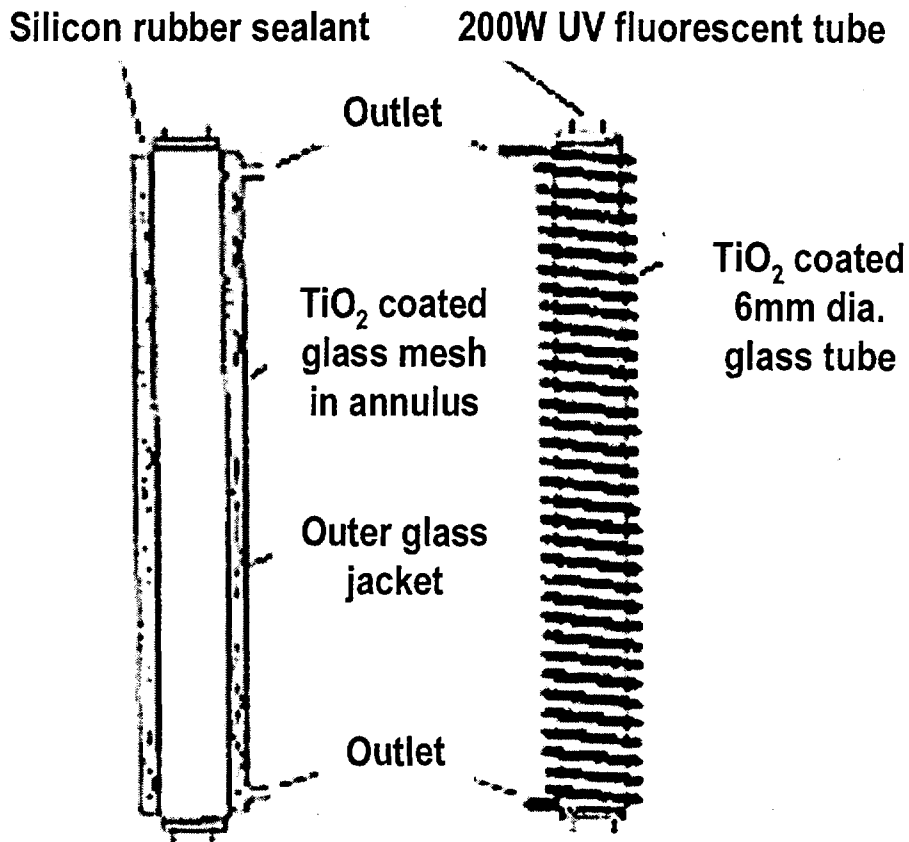


Fig. 2.5.6 Annular and spiral reactors for PC(photocatalysis) treatment of pollutants [11]

되고 있다. 이 광촉매 반응에 의한 살균소독 개념 및 광촉매 부하(loading)와 입사광 세기 등 변수의 영향과 반응속도가 연구되고 있다. Texas의 8월 한낮 태양 아래에서 수행된 옥외시험들은 이 개념이 지닌 효력을 입증하였다.

광촉매 반응에 의한 물 소독방법은 휴대용수 처리를 위해 특히 시골과 벽지(예: 캠핑, 군사용)에 적용할 만하다. 광촉매 반응은 ozone화나 직접적 UV-조사와는 달리 고전압이 요구되지 않으며 자연에 다량 존재하는 태양광 및 광촉매 물질을 사용할 수 있다. 또한 맛과 냄새의 원인물질인 유기화합물을 제거하기 위

해 그리고 염소화(chlorination) 단계 이전에 물의 전-유기탄소량(total organic content, TOC)을 줄이기 위해 활용될 수 있는 흥미로운 방법이다. 한편, TiO<sub>2</sub>의 조사로 생성된 OH· 라디칼이 미생물에 해로운 영향을 준다고 보고되었다.

#### 아. 광촉매 반응기

광촉매 반응기의 주요문제는, ① 현탁된(suspended) 광촉매 아니면 지지대에 고정된 광촉매, ② 태양광 또는 UV광, ③ 태양광 에너지를 쓴다면, 응집된 태양광 또는 응집되지 않은 태양광 중에서 어느 것을 사용하는가 하는 것이다.

고정화된 광촉매 반응기와 비교되는 슬러리(slurry) 광촉매 반응기의 장점은 전술한 바와 같다. 반응기 설계관점에서 보면, 슬러리(slurry) 반응기는 압력강하가 낮다는 장점이 있다. 사용후 촉매입자의 제거를 위해 상업적으로 막(membrane) 여과장치를 사용하는 것이 고안되었다. 오염물질로 TCE를 사용한 슬러리(slurry)와 지지대에 고정된 TiO<sub>2</sub> 광촉매계를 비교한 결과, 슬러리(slurry)계에서의 현탁된(suspended) 광촉매 반응효율이 거의 두 배나 더 나은 것으로 알려졌다. 이러한 점은 여러 실험실 연구에서 예외가 없는데, 즉 슬러리(slurry)계가 고정화된 광촉매 반응기계보다 더 효율적임을 의미한다.

UV 반응과 경쟁할 수 있는 태양광 촉매반응의 이점은 처리비용이다. 전력비용이 수력발전의 경우와 비슷하지 않은 한, 비싼 전기로 생산되는 UV의 비용은 태양광의 경우에 비해 항상 상대적 결점이 되는 한편, 직접적 UV 반응도 특별히 산화제와 연계되면 상대적으로 유리하다. UV 방사선에 의한 광촉매 반응에 쓰이는 환상 및 나선형(annular and spiral) 반응기의 전형적 설계는 Fig. 2.5.6과 같다.

전형적 문제는 촉매독이나 불결화(fouling), 질량이동 및 압력강하 같은 다른 형태의 기상 촉매반응에서와 크게 다르지 않다. 한편, 촉매조사(catalyst illumination)가 필요하다는 점은 반응기의 복잡성을 더해준다.

#### 자. 광촉매 반응계의 실용성

##### (1) 현장시험 및 상업화 추진

TCE 및 BTEX를 오염물질로 한 현장시험에서 이들이 성공적으로 파괴되었지만, 물 속의 대상물질이 아닌 성분들로부터 방해가 있었음이 보고되었다. 한 현장에서는 광촉매 반응에 부가하여 추가의 수처리가 필요하였고, 두 경우에서 bicarbonate 이온의 방해(inhibition)를 상쇄하기 위해 pH 제어가 필요하였다.

Phenol 수지공장의 폐수폐기물 처리용으로 제작된 포물선형 물통 여섯 개가

직렬로 구성된 반응기에서 암실제어 작업(dark control run)시간에 따라 TOC가 현저하게 감소하였는데, 이는 유출수로부터 휘발성분이 증발하는 데에 원인이 있다고 하였다. 이러한 점은 기체주입을 사용하는 개방 반응기 계통(open reactor systems)에서 다루어져야 할 문제이다.

광촉매 반응처리 개념의 상업화는 그 특허수의 증가추세로 보아 잘 추진되고 있음을 알 수 있다.

### (2) 경쟁기술 및 경제성

유기화합물과 금속 및 미생물 처리분야에서 광촉매 반응의 경쟁대상 기술은 Table 2.5.2와 같다. 광촉매 반응의 다양한 장점 중 하나는 유독성 유기화합물의 무기화(mineralization)가 완벽하게 이루어질 수 있다는 것이다. 이와 달리, 공기 스트리핑(air stripping)은 이차 오염물질을 생성하기 때문에 대부분 공기방출이 불가능하다. 탄소흡착 기술은 오염물질을 단순히 한 상에서 다른 상으로 옮길 뿐이며 사용된 탄소는 처분되어야 한다. 한편, 금속순환(metal recycling)은 Cr(VI)→Cr(III)계의 광촉매 반응에 이미 도입되어 있다.

비용측면에서 GAC 기술과 비교하면, phenolic 폐기수의 광촉매 반응처리는 경우에 따라 경쟁성이 있다. 제시된 방법 중에는 전기적 UV-lamp를 사용하는 광촉매 반응방법과 태양광(one-sun)을 사용하는 광촉매 반응기 계통이 있는데, 경제성의 핵심은 전력비용이다. 따라서 광촉매 효율 증대가 주요요인이다. 둘째, 응집되지 않은(non-concentrated) 태양광 방법에서, 광촉매 수명과 비용이 결정인자로 될 것이다. 광촉매 반응처리에서는, 전기적 UV lamp와 태양광 단위장치의 비용을 비교하는 것이 관심거리이다.

### (3) 광촉매 반응기술의 문제점과 전망

1980년대 초기부터 이 분야가 발전되어 왔지만, 아직도 문제가 많이 남아 있다. 첫째, TiO<sub>2</sub>계 광촉매 반응기에 대한 양자수율(quantum yield)이 아직도 낮

Table 2.5.2 Competing technologies for the treatment of organic-, metal- and microorganism-laden air and water [11]

Organics	Metals	Microorganisms
Thermal incineration	Precipitation, coagulation	High-energy $\gamma$ -irradiation
Air stripping	Membrane separation	Filtration
Carbon adsorption	Distillation	Carbon adsorption
Microbial treatment	Chemical treatment	Direct UV irradiation
		Ozonation
		Chlorination

다. 이와 달리, 기상 광촉매 반응계는 1에 근접하는 아주 높은 양자수율을 보여 주고 있다. 공액반응 속도와 산화제 공급 및 광촉매 내 운반체 재결합 억제 등이 당면과제이다. 둘째,  $TiO_2$ 의 흡수 프로파일이 태양광 스펙트럼과 약하게(poor) 중첩됨으로서 태양광 촉매반응은 손해를 본다. 단지 유용한 에너지의 약 5 %만이 사용된다. 셋째, 슬러리(slurry) 반응기에 비교할 경우 고정화된  $TiO_2$ 의 성능이 좋지 않은 점도 문제로 남아있다. 광촉매 막을 사용하는 반응기가 촉매독과 비활성화에 더 좋지 않은 경향이 있다. 이 불리한 상태에 대한 표면화학이 잘 이해되는 동시에 촉매 불결화(fouling)를 피하는 단계가 취해져야 한다. 고정화된 광촉매의 질량이동 한계를 극복하기 위해서는 반응기 설계를 독창적으로 고안하는 것이 요구된다. 난류(turbulent) 유체흐름에 관련되는 방법도 시험되어야 할 것이다.

한편, 광전기화학적 감지기는 전기화학 감지기에 비하면 상대적인 초기 개발단계에 있다. 분석물질의 광여기에 바탕을 둔 측정방법은, 대개 반도체 전극(electrode)의 광여기를 포함하는 광전기화학적 기술과 구별되지만, '광전기화학적(photoelectrochemical)'이라고 불리어왔다. LC 측정기술을 적용하기 위해  $TiO_2$ 를 사용한 연구들이 있다. 한 연구에서, 양극처리한(산화막을 생기게 한, anodized) titanium 기질이 aniline 및 benzyl alcohol의 측정한계 범위(1.6~210  $\mu g$ )에서 사용되었다. 다른 연구에서는, 전-관 측정 크로마토그래피(whole column detection chromatography)를 사용함으로써 광처리가 가능한 공간적 분석 측정(light-addressable spatially resolved detection)이 가능하게 되어 연구를 촉진할 수 있었다. 특기할 만한 것은,  $TiO_2$ 계  $O_2$  감지기(sensor)들이 화학양론적 값으로 엔진의 공기/연료 비율이 제어되는 운송수단에 상업적으로 사용된 것이다. 여하튼, 이 감지기들은 암실(dark)(즉, non-illuminated) 모드에서 작동한다. 이외에도, 광전기화학적 계통에서의 관심거리로는 지지대 전극표면 상에 고정화된 생물학적 감지단위장치이다. 이러한 광전기화학적 사례들의 제한된 수와는 대조적으로, 암실모드용 생물-전기화학적 감지기(bioelectrochemical sensors)는 임상적(clinical, 예: glucose 감지) 적용을 위해 집중적으로 개발되고 있다(11).

상기의 결점에도 불구하고, 광촉매 반응처리 방법은 1990년대와 그 다음 10년간 경쟁대상 기술들에 맞서 대응해 나아갈 잠재력이 충분히 있다. 특히, 이 방법은 현재 사용중인 많은 수처리 기술들과 비교할 때 아무런 하자가 없다. 광촉매 반응방법은 또한 잠재적으로 운전비용을 낮게 하며 까다로운 화합물들을 취급할 수 있는 고유의 성능을 지니고 있다. 광촉매 반응의 적용을 위해서는 전기화학과 전기화학 공학, 재료과학, 광화학, 공기/물 오염과학 및 공학, 미생물학 및 독물학(toxicology) 같은 학문분야에서 폭넓은 연구가 요구되고 있다.

### 3. 광촉매 반응기 설계개념 도출

광촉매 반응기를 설계할 경우에 고려되어야 할 화학적 설계개념을 도출하였다.

반응기 설계시 주요 고려인자는 태양광 또는 UV광 중 어느 것을 쓸 수 있는가, 현탁(suspended) 광-촉매 또는 지지대-고정 광-촉매 중 어느 것을 현실적으로 사용할 수 있는가, 반도체 촉매 및 전자-정공 재결합 방지용 첨가제는 무엇을 써야 하는가, 기타 촉매 독, fouling, 질량이동, 압력강하 등 일반 촉매반응 계 문제점을 어떻게 해결해야 하는가 등이다.

UV 촉매반응과 태양광 촉매반응을 비교하면, UV 생산비용은 상대적으로 불리하나, 태양광-활성 촉매의 실용성이 전무하며, UV 반응이 산화제와 연계되면 유리하다.

현탁 광-촉매 반응기와 지지대-고정 광-촉매 반응기의 차이로는, 현탁 반응기가 압력강하가 더 작으며, 현탁 반응기의 경우 사용 후 촉매입자 제거용 막(membrane) 여과장치를 필요로 한다. 그리고 현탁 반응기의 광-촉매 반응효율이 거의 두 배정도 우수하다.

촉매 및 첨가제 측면에서는,  $\text{TiO}_2$  반도체가 실용적이며, 표면화학적으로 anatase가 rutile보다 우수하고, 그 형상이 과다하게 미세하면 격자결함에 의한 재결합으로 효율이 저감한다.

결론적으로, 현시점에서 유용한 광촉매 반응기 설계개념은 UV 조사에 의한 환상 및 나선형(annular and spiral) 반응기 모델을 선정하여, UV-광원은  $\text{TiO}_2$  (254 nm~350 nm) 경우 보다 효과적인 단파장을 쓰며, 반도체 촉매로는  $\text{TiO}_2$  (anatase) (< 150  $\text{m}^2/\text{g}$ )를, 첨가제로는  $\text{O}_2$  또는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 그 외에도 기타의 공학적 설계변수들이 고려되어야 한다.



## 제 3 장 결 론

원전 이차계통 재질의 건전성 확보를 위해서는 부식을 최소화하여야 하며, 이를 위해서 PWR 이차계통수 pH<sub>t</sub>는 7.2±로 유지되어야 하는 반면, 이차계통수의 용존 불순물 중에서 유기화합물들이 pH에 미치는 영향이 차츰 새롭게 대두되고 있다.

본 연구에서는, 용존 유기산이 계통수 pH에 미치는 영향을 해석하고, 이들을 계통수의 원수처리 단계에서 제거할 수 있는 광-촉매 분해반응의 일반적 특성을 고찰하였다.

- 이차계통수의 용존 유기산이 pH에 미치는 영향을 해석하기 위하여, 계통수 중의 용존 유기물이 완전히 산화하여 carbonic acid로 전환될 경우 기상의 이산화탄소 및 액상의 carbonic acid, bicarbonate, carbonate 간의 평형농도, 이온세기 값, pH 및 이온성 탄소 화학종들이 전도도에 기여하는 정도를 열역학적 평형관계로 계산하였다.

- 그 결과, 고온의 계통수에서 유기물이 극미량 용존되어 있더라도 계통수의 전도도 상승이나 pH 감소가 수반됨을 확인하였고, 유기물 이동이 그 휘발도와 분해속도에 의해 영향을 받는 것으로 추정되었다.

- 이 전도도 계산값은 salicylic acid의 광-촉매 산화로 생성된 carbonic acid에 대한 실험값과 잘 일치하였으며, 이로서 자외선 광-촉매 반응이 수중의 산화성 용존 유기물의 열역학적 평형에 대한 간접적 측정에 유용한 동시에, 시료의 고온 열분해 생성물인 CO<sub>2</sub>를 적외선감지기로 분석하는 TOC 측정보다 간편하고 신뢰성있는 방법임을 확인하였다.

- 이차계통수의 용존 질소-함유 유기물이 pH에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, ammonia, morpholine, AMP 및 ETA를 대상으로 수행한 광-촉매 분해반응 실험결과는, ammonia를 제외한 amine의 pH가 7.0 이상에서 산성화된 후 다시 6.7~7.5로 염기화되고, TOC의 변화가 모두 1차 반응속도로 분해되어 CO<sub>2</sub>를 형성한 것으로 보였다.

- 이러한 amine들의 광-촉매 분해특성 결과, 광-촉매 반응이 원수 중에 용존 amine류 같은 질소-함유 유기물의 분해공정 및 열분해 특성에 대한 열역학적 해석에도 유용함을 확인하였다.

결론적으로, 원전 계통수용 원수 중 용존 유기물이 계통수 pH에 영향을 미칠 수 있으며 그들을 제거하는 데에 광-촉매 분해가 유용하다는 것을 확인하였다.

원수 중 용존 유기화합물을 사전에 제거하기 위한 광촉매 분해특성을 고찰하기 위해, 질소-함유 유기화합물 중 화학구조 특성이 크게 다른 phenylhydrazine, pyridine, EDTA, ethylamine 및 urea을 선정하고, 수중  $TiO_2$  광촉매 분해반응에 대한 실험을 수행하여, 광촉매 반응특성을 해석하였다.

- 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.

- 광촉매 반응과정에서 반응시간에 따른 수용액 pH 변화의 경향은 다음과 같이 세 종류로 대별되었다 :

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

- 광촉매 반응 전체과정에서 반응시간에 따른 수용액 탄소량 감소의 결과에 의하면 질소-함유 유기화합물들이 다음과 같이 대별되었다 :

- ① 거의 완전히 분해되는 군 : phenylhydrazine, pyridine;
- ② 부분적으로 분해되는 군 : ethylamine, EDTA;
- ③ 거의 분해되지 않는 군 : urea.

- 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 흡착 특성은 각 질소-함유 유기화합물 분자 내의 정전기적 분포에 의존한다.

- HyperChem 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  $TiO^-$ 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<sub>2</sub><sup>+</sup>에 대한 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 음전하에 주로 의존하는 것으로 나타났다;

③ Pyridine계의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해반응 특성은, 광조사 전·후 모두 TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>에 대한 phenylhydrazine 중성분자 내 질소원자 음전하에 주로 의존하며, 이에 따라 다른 질소-함유 유기물들보다 조사 후 TOC의 변화 폭, 즉 흡착률이 가장 컸다고 할 수 있다. 아울러, 반응 전체시간 동안 TOC의 감소 추세가 pyridinium 이온농도의 감소추세와 거의 유사하게 나타났다;

④ Urea계의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해반응 특성은, 광조사 전·후 모두 TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>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<sub>2</sub> 광촉매 표면흡착 및 광촉매 분해반응 특성은, 광조사 후 H-Y<sub>3</sub><sup>-</sup> 음이온의 TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>에 대한 인력에 주로 의존하여, TOC의 감소추세가 H-Y<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온농도의 감소추세와 거의 유사하게 나타난 점이 특이하다.

- 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 K를 변수로 바꿔 광촉매 반응특성을 해석한 결과, 수용액 중 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 결

과를 얻었다.

-  $\text{TiO}_2$  광촉매 현상을 이용하여 원자력발전소의 증기발생기의 화학세정제 및 다양한 산업 분야에서 유기착화제로 사용되는 EDTA를 효과적으로 처리할 수 있음을 알 수 있었다.

- EDTA 분해반응에서  $\text{TiO}_2$ 가 EDTA 분해율을 크게 증가시킴을 확인하였다.

-  $\text{TiO}_2$  촉매의 부하량이 2.0 g/l 일 때 1.79 mM, Free-EDTA,  $\text{Cu(II)}$ -EDTA 및  $\text{Fe(III)}$ -EDTA의 광촉매 분해반응은 금속의 종류 및 첨가여부에 관계없이, 수용액 내의 EDTA 농도, 금속( $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ) 농도 및 TOC가 최대로 감소하여, 최적의  $\text{TiO}_2$  사용량은 2.0 g/l 로 나타났다.

- 1.79 mM Free-EDTA,  $\text{Fe(III)}$ -EDTA 및  $\text{Cu(II)}$ -EDTA 착물계의 흡착거동은 해리된 EDTA 착물이온과  $\text{TiO}_2$  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 의존함을 확인하였다.

- 초기 용액의 pH에 따른 EDTA계 광촉매 산화반응 실험결과로부터 금속의 유무와 종류에 관계없이 산성영역, pH 2.5~3.0에서 EDTA 광분해 반응이 가장 잘 일어남을 확인하였다.

- 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( $\text{Cu(II)}$  및  $\text{Fe(III)}$ ) 착화합물들은  $\text{TiO}_2$  광촉매 반응에 의해 pH 2.5~3.0 범위의 산성영역에서 산소를 첨가할 경우에 잘 분해됨을 확인하였다.

원수 중 방향족 유기화합물을 사전에 제거하기 위한 광촉매 분해특성을 고찰하기 위해, 화학구조 특성이 다른 phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone, p-nitrophenol, o-cresol, benzaldehyde, benzoic acid, o-nitrobenzoic acid, benzenesulfonic acid, aniline, o-phenylenediamine 등 12종을 선정하고, 수중  $\text{TiO}_2$  광촉매 분해반응에 대한 실험을 수행하여, 광촉매 반응특성을 해석하였다.

- 광촉매 분해반응 실험조건은 질소-함유 유기화합물에 대한 경우와 동일하게 분자 내 탄소원자의 함유량을 동일하게 설정하여 초기 주입농도를 40 ppm으로 고정하였고, 공기를 수용액 내로 bubbling 하였다.

- 반응시간 120분 동안 방향족 화합물들은 대략 50%~90% 정도 분해됨으로써, TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응으로 난분해성 방향족 화합물을 잘 분해할 수 있음을 확인하였다.

- 방향족 유기화합물에 대한 광촉매 분해반응 특성이 각 중성분자의 원자전하 값에 의존하는 특성은 다음과 같이 나타났다.

① Hydroxyl기를 함유한 phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone 방향족 화합물의 광-촉매 분해 특성은 분자의 음-원자전하 크기에 광-촉매 분해특성이 역-비례하는 것으로 나타났다.

② -CHO, -COOH, -SO<sub>3</sub>H 또는 -NH<sub>2</sub> 등의 치환기 하나를 함유하는 benzaldehyde, benzoic acid, benzenesulfonic acid, aniline 방향족 화합물의 광-촉매 분해 특성은 음-원자전하 크기에 역-비례하는 경향을 보였다.

③ Nitro기를 함유하는 p-nitrophenol, o-cresol, o-nitrobenzoic acid 방향족 화합물의 광-촉매 분해 특성은 음-원자전하 크기에 따라 광-촉매 분해특성이 선형적으로 역-비례하는 것으로 나타났다.

④ 하나 또는 둘이 치환된 aniline, o-phenylenediamine, benzoic acid, o-nitrobenzoic acid 방향족의 광-촉매 분해반응 특성을 비교하면, 음-원자전하 크기에 광-촉매 분해특성이 거의 선형적으로 역-비례함을 볼 수 있었다.

즉, 방향족 유기화합물의 경우는 광촉매 분해반응 특성이, 질소-함유 유기화합물의 경우와 달리, 중성분자의 원자전하 크기에 역-비례하는 특이한 현상이 나타났다. 이는 공명구조로 안정된 벤젠 고리와 치환된 작용기 간의 다양한 전기화학적 작용에 연유되는 것으로 해석된다.

광촉매 반응기를 설계할 경우에 고려되어야 할 화학적 설계개념을 도출하였다.

- 반응기 설계시 주요 고려인자는 태양광 또는 UV광 중 어느 것을 쓸 수 있는가, 현탁(suspended) 광-촉매 또는 지지대-고정 광-촉매 중 어느 것을 현실적으로 사용할 수 있는가, 반도체 촉매 및 전자-정공 재결합 방지용 첨가제는 무엇을 써야 하는가, 기타 촉매 독, fouling, 질량이동, 압력강하 등 일반 촉매반응 계 문제점을 어떻게 해결해야 하는가 등이다.

- UV 촉매반응과 태양광 촉매반응을 비교하면, UV 생산비용은 상대적으로 불리하나, 태양광-활성 촉매의 실용성이 전무하며, UV 반응이 산화제와 연계되면 유리하다.

- 현탁 광-촉매 반응기와 지지대-고정 광-촉매 반응기의 차이로는, 현탁 반응기가 압력강하가 더 작으며, 현탁 반응기의 경우 사용 후 촉매입자 제거용 막(membrane) 여과장치를 필요로 한다. 그리고 현탁 반응기의 광-촉매 반응효율이

거의 두 배정도 우수하다.

- 촉매 및 첨가제 측면에서는,  $\text{TiO}_2$  반도체가 실용적이며, 표면화학적으로 anatase가 rutile보다 우수하고, 그 형상이 과다하게 미세하면 격자결함에 의한 재결합으로 효율이 저감한다.

결론적으로, 현시점에서 유용한 광촉매 반응기 설계개념은 UV 조사에 의한 환상 및 나선형(annular and spiral) 반응기 모델을 선정하여, UV-광원은  $\text{TiO}_2$  (254 nm~350 nm) 경우 보다 효과적인 단파장을 쓰며, 반도체 촉매로는  $\text{TiO}_2$  (anatase) (< 150  $\text{m}^2/\text{g}$ )를, 첨가제로는  $\text{O}_2$  또는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 그 외에도 기타의 공학적 설계변수들이 고려되어야 한다.

질소-함유 유기화합물 및 방향족 유기화합물의  $\text{TiO}_2$  광-촉매 분해반응 특성은, 원전 계통수용 원수 중 용존되어 있는 유기물뿐만 아니라, 환경수 중의 암-유발 유기물과 난분해성 유기물을 상온에서 이차폐기물 없이 분해할 수 있음을 확인하여 주었으며, EDTA-금속 착화합물의 산화분해 조건은 원전 화학세정 폐액 분해공정에 활용될 수 있을 것이다.

본 연구는 과학기술부 기관고유사업 중 원자력기반연구사업으로 수행되었다.

## 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S 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 TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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-2079/00			
제목 / 부제	수중 용존 유기불순물의 광촉매 분해반응 연구		
연구책임자 및 부서명	성 기 용 (원자력 재료기술 개발팀)		
연구자 및 부서명	나 정 원, 조 영 현, 정 흥 호		
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소
페이지	168 p.	도표	있음 (○)    없음 ( )
참고사항	'00 기관고유사업 원자력기반연구		
비밀여부	공개 ( )    대외비(○)    _급비밀	보고서종류	연구보고서
연구위탁기관		계약번호	
초록 (15~20줄내외)	<p>각 40 ppm의 탄소량을 함유한 화학구조가 상이한 질소-함유 유기화합물 5종 및 방향족 유기화합물 12종에 대한 수중 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응실험을 수행하고, 각 유기화합물의 수용액 중 이온화화종의 분포 또는 중성분자의 원자전하 값을 계산하여 분해특성을 해석하였다. 질소-함유 유기물들의 광촉매 분해특성은 질소원자 음 전하 값에 선형적으로 비례하였고, 방향족 화합물들은 역비례하는 것으로 나타났다.</p> <p>EDTA-Cu(II) 및 -Fe(III) 착화합물 계에 대한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해특성을 실험하고 pH와 산소 및 농도가 미치는 영향을 고찰하여 보다 나은 분해조건을 도출하였다. pH 2.5~3.0에서 및 용존산소량이 많을수록 잘 분해되었다.</p> <p>이러한 유기화합물 및 EDTA-금속 착화합물계의 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응특성들은 원전 계통수용 원수 중 용존 유기불순물 제거 및 화학세정 폐액의 분해·처리를 위한 단위공정으로 광촉매 반응이 유용함을 보여주었다.</p>		
주제명키워드 (10단어내외)	N-containing compounds    photocatalysis    TiO <sub>2</sub> aromatic compounds        EDTA-Cu(II)        EDTA-Fe(III) atomic charge		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET						
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code
KAERI/RR-2079/2000						
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	168 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 TiO<sub>2</sub> photocatalytic reaction characteristics of 4 nitrogen-containing and 12 aromatic organic compounds 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 dependence of decomposition of the N-containing compounds were linearly proportional to their nitrogen atomic charge values, while that of the aromatic compounds were inversely proportional.</p> <p>The effects of aqueous pH, oxygen content and concentration on the TiO<sub>2</sub> photocatalytic characteristics of 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 a unit process for removal of organic impurities dissolved in a source water of the system water, and for treatment of EDTA-containing liquid waste produced by chemical cleaning process in the domestic NPPs.</p>						
Subject Keywords (About 10 words)		N-containing compounds    photocatalysis    TiO <sub>2</sub> aromatic compounds    EDTA-Cu(II)    EDTA-Fe(III) atomic charge				