복합 파라볼라형(CPC) 모듈을 이용한 태양광/촉매/오존 공정에서 초기 pH 변화에 따른 디클로로아세트니트릴 제거 속도에 관한 연구

Effect of initial pH Removal of Dichloroacetonitrile in Photocatalytic Ozonation by Using Compound Parabolic Concentrator Modules

신동훈* · 나승민** · 채금화*** · 김지형****

Shin, Donghoon · Na, Seungmin · Cai, Jinhua · Khim, Jeehyeong

Abstract

In this study, we investigated to reaction rate of dichloroacetonitrile(DCAN) in each pH(3, 6.5, 10) using heterogeneous photocatalytic ozonation in order to determine optimal pH in photocatalytic ozonation (solar/TiO₂/O₃) process. The results, showed that DCAN was removed at pH of 3, 6.5, and 10 within 4h, and that the corresponding removal rates were 43.8, 91.1, 98.2%, respectively, in the solar/TiO₂/O₃ process. The highest reaction rate was observed at pH 10. These results could be attributed to the self-decomposition of DCAN and the change in the mechanism of the ozone process. Besides, pH 6.5 also achieved a high degradation rate(91.1%) which is due to DCAN adsorbed onto the catalyst surface and reacted with radicals($\cdot$ OH) generated by the reaction between ozone and electron(e^-) released from the conduction band of catalyst. The lowest degradation rate was observed at pH 3 due to absence of adsorption and no change in ozone reaction mechanisms.

Key words : pH, Dichloroacetonitrile, CPC reactor, Solar, Photocatalytic ozonation

요 지

이 연구에서는 디클로로아세트니트릴을 제거하는데 태양광/촉매/오존 공정에서 적정 pH 조건을 찾기 위해 각각 pH 3, 6.5, 10 조건에서 제거속도를 알아보았다. 태양광/촉매/오존 공정에서 각각의 pH 조건(3, 6.5, 10)에서 4시간 동안의 DCAN 제거율을 알아본 결과 각각 43.8, 91.1, 98.2%로 pH 10 조건에서 가장 높은 제거속도를 보였다. 그 원인은 디클로로아세트니트릴의 자체 분해와 오존의 분해 메커니즘의 변화 때문이었다. pH 6.5 조건에서도 91.1%로 높은 제거율을 보이는데 그 원인은 디클로로아세트니트릴의 촉매 흡착량 증가로 촉매표면에서의 전도대의 전자와 오존의 반응으로 인해 흡착된 디클로로아세트니트릴이 분해되기 때문이다. pH 3 조건에서는 디클로로아세트니트릴의 촉매 흡착이나 오존의 반응 메커니즘 변화로 인한 제거속도 향상 효과가 없기 때문에 제거속도가 가장 저조한 현상을 보였다.

핵심용어 : pH, 디클로로아세트니트릴, 복합파라볼라형 반응기, 태양광, 광촉매 오존 공정

1. 서 론

고도산화처리기술 중 하나인 태양광/촉매 공정(Solar/TiO₂)은 촉매에 밴드갭 에너지($E_g = 3.2\text{eV}$)보다 큰 광에너지($h\nu > E_g$)를 조사할 경우 가전자대와 전도대에 각각 전공(h^+)과 전자(e^-)를 생성시킨다. 이 전공과 전자는 식(1-7)에서 제시한 바와 같이 오염물과 직접 반응(직접 광분해)하거나 강력한 산화제인 하이드록실 라디칼($\cdot$ OH)을 형성하여 오염물을 산화시킨다(Sanchez 등, 1998).

더불어 태양광/촉매 공정에서 광원을 태양광을 이용하여 UV-A를 조사하기위해 사용되는 에너지를 줄였고 태양광을 가

*정회원 · 고려대학교 건축사회환경공학부 석사과정(E-mail : sinu1229@korea.ac.kr)

**고려대학교 건축사회환경공학부 박사 후 과정

***고려대학교 건축사회환경공학부 석사과정

****정회원 · 고려대학교 건축사회환경공학부 교수(교신저자)

장 효과적으로 집광할 수 있다고 알려진 복합 파라볼라형(CPC) 반응기를 사용하였다(Bahnemann 등, 2004). 태양광/촉매/오존(solar/TiO₂/O₃) 공정은 전도대의 전자(e⁻)와 오존이 반응하여 추가 라디칼 반응을 유도하고 그로 인하여 촉매의 반응시간이 증가하는 등 촉매와 오존의 추가 반응으로 유기물 산화에 대해 각각의 단독공정보다 유리하다. 그림 1은 태양광/촉매/오존 공정에서 주된 반응기작을 나타낸 것이다.

디클로로아세트니트릴(DCAN)은 수계의 자연 용존 유기물(Natural Organic Matter, NOM)과 염소가 결합하여 생성되는 할로아세트니트릴(Haloacetonitrile, HAN) 계열 부산물로서 섭취할 경우 몸 속에서 티오시안산염을 형성하여 태아 기형과 피부암을 일으킬 수 있다(Reckhow 등, 2001; Mohamadin, 2001). DCAN은 먹는 물에 포함된 아주 흔한 화합물이지만 검출량은 트리할로메탄(Trihalomethane, THM)과 할로아세트산(Haloacetic acid, HAA)보다 낮아서 2003년도 까지 국내의 규제항목에 포함되어 있지 않았다. 하지만 현재 규제농도(0.09 mg/L)에 비해 DCAN 발생 농도(현재 평균 약 0.06 mg/L)가 증가하고 있어 처리가 필요하다.

DCAN은 하이드록실 라디칼(·OH)에 잘 분해되는 물질임에도 불구하고 연구된 결과는 부족한 실정이다. 일부 제시된 DCAN 처리 공정 별 반응특성을 문헌자료들을 통하여 알아보면 Naiyun 등(2011); Chu 등(2012)가 DCAN의 분해속도를 관찰하였지만 중요한 pH의 영향에 대한 언급은 없다.

pH는 태양광/촉매/오존 공정에서 제거속도에 중요한 영향을 미치는 인자로 알려져 있다(Wang 등, 2000). 태양광/촉매 공정에서 pH는 촉매인 이산화티탄의 전하를 결정짓는 영향인자이다. pH가 이산화티탄의 영전점(Zero Point Charge)보다 작을 경우 이산화티탄은 양전하를 띠고 높을 경우에는 음전하를 띤다. 또한 수중 유기물의 전하도 pH에 따라 결정된다. 오존 공정 역시 pH에 따라 직접반응과 간접반응으로 나뉘는 등, pH 별 주된 메커니즘이 다르기 때문에 pH에 대한 영향을 받는다고 할 수 있다. 따라서 디클로로아세트니트릴을 제거하는데 적정 pH는 태양광/촉매/오존 공정의 운전조건을 결정하는데 아주 중요한 인자이다. 따라서 본 연구에서는 각 pH 조건(3, 6.5, 10)에 따른 DCAN의 분해속도를 알아보고 한다.

그림 1. 태양광/촉매/오존 공정의 주반응 메커니즘

2. 재료 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에 사용한 CPCs system의 구성을 그림 2에 나타내었다. 반응기는 알루미늄 챔버, 태양광/촉매 반응기, 저장조, 펌프, 광원 5부분으로 구분되어진다. 알루미늄 챔버는 밖으로부터 빛의 유입을 막고, 챔버 내부에 설치된 램프의 빛을 반사시켜 빛의 집중도를 높였다. 태양광/촉매 반응기는 3개의 석영관(직경 3 cm, 길이 40 cm)을 4개의 CPCs 모듈(modules) 안에 위치시키고 스테인리스관으로 서로 연결하였다. 저장조(오존 반응조)의 부피는 9.5 L, 직경은 105 mm의 스테인리스로 제조하였다. 태양광/촉매 반응기와 오존 반응기는 스테인리스 관으로 서로 연결하여 원심펌프(유량 14 L/min)를 사용하여 순환시켰다.

오존 발생기(Trigen, Ltd, UK)는 TRIGEN 사의 제품을 사용하였으며 오존은 오존 측정기(In USA, Inc., 미국)를 사용하여 측정하였다. 이 때 오존 주입량은 0.16 g/Lhr이다. 인공태양광원으로는 동성전기에서 제조한 100~400 W 메탈 할라이드 방전램프(metal halide lamp)를 사용하여 총 강도가 33.2~33.8 W/m² 에너지가 나오도록 유지하여 사용하였다. 자외선의 UV-A 강도는 태양광 측정기(Apogee Instrument, Inc.)를 이용하여 측정하였다. 램프의 UV-A 강도는 33.8 W/m²이었다. 실제 태양광과 인공 태양광(메탈할라이드 방전램프)의 파장 별 강도 차이는 그림 3에 나타내었다.

그림 2. 반응기 모식도

그림 3. 인공태양광과 실제 태양광의 비교

2.1 실험재료 및 분석방법

본 연구에 사용된 오염물질로 사용된 디클로로아세토니트릴(grade 99.5%)은 ALDRICH 제품을 이용하였고 사용된 이산화티탄(TiO_2)은 아나타제형:루팅형 비가 8:2로 구성된 P-25(powder, Degussa Chemical Co.)를 0.4 g/L 농도로 사용하였다. 오염물질로 사용된 디클로로아세토니트릴의 물리화학적 특성은 아래 표 1과 같다.

디클로로아세토니트릴은 5 L를 전량으로 하여 1 mg/L로 오염시켜 처리하였으며 디클로로아세토니트릴의 측정은 30분 간격으로 10 ml 씩 채취해 0.45 μm 필터를 사용하여 부유한 촉매를 제거한 다음 2 ml 메틸테르-부틸에테르(Methyl Tert-butyl Ether)를 첨가한 다음 약 4시간 교반한 후 유기용매층을 채취하여 GC-MS (agilent 6890)로 측정하였다. 컬럼은 DB5-MS 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm , 승온조건은 초기온도 35°C, 초기시간 5분, 70°C까지 승온속도 1°C/10 min 대기시간 8분, 110°C까지 1°C/10 min 대기시간 8분이다. pH는 염산(HCl, 0.5 mol/L, SAMCHUN)과 수산화나트륨(0.1 mol/L, NaOH, SAMCHUN)을 이용하여 조절하였으며 pH 측정기(Thermo orion, Inc.)를 이용하여 측정하였다. 수중의 과산화수소는 흡광도법에 의해 UV 스펙트로메터(UV spectrometer)를 사용하여 352-355 nm에서 측정하였다(Hua 등, 1995).

3. 결과 및 고찰

3.1 태양광/촉매/오존 공정에서 pH 변화에 따른 DCAN의 분해율

본 연구에서는 태양광/촉매/오존 공정에서 DCAN 분해에 pH가 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH (3, 6.5, 10)의 변화에 따른 DCAN 제거율(240 분)을 그림 4에 나타내었다.

그 결과, 혼합 공정에서 pH 조건별 DCAN 제거율은 pH 10, 6.5, 3 순으로 98.2%(4 hr), 91.1%(4 hr), 37.7%(4 hr)로 나타났다. 그 이유는 pH가 증가함에 따라 1) 오존에 의한 라디칼 생성 반응과 2) DCAN의 자체 분해속도(Self-decomposition rate)가 높아진 것으로 판단된다. 이는 태양광/촉매/오존 공정에서 Surfosalicylic acid를 분해 할 때, pH 9 조건에서 가장 높은 분해속도를 보인 Tong 등(2010)의 연구결과와 유사하며 이러한 결과를 확인하기 위하여 각 단독공정(오존, 촉매 흡착, 태양광/흡착)에서 pH 변화에 따른 DCAN 분해율과 pH 변화에 따른 DCAN 자체 분해율(Self-decomposition rate)을 아래와 같이 확인 하였다.

3.2 pH에 따른 DCAN의 자체 분해율

pH 변화에 따른 DCAN의 자체 분해율을 알아 보기 위해 수용액의 pH 조건(3, 6.5, 10)을 변화시켜 DCAN의 자체 분해율을 그림 5에 나타내었다.

그림 4. 태양광/촉매/오존 공정에서의 초기 pH 변화에 따른 DCAN 제거율

그림 5. 초기 pH 변화에 따른 DCAN의 자체 분해율

수용액의 pH 조절에 따른 4시간 동안의 DCAN의 자체 분해율은 pH 10(81.4%)에서 가장 높은 속도를 보였고 pH 3(10.1%), 6.5(0%) 순이었다. pH 6.5 조건일 때는 DCAN의 자체 분해현상이 나타나지 않았다.

이는 DCAN이 수산화이온(OH^-)과 반응하여 디클로로아세트아미드(dichloroacetamide)로 분해되었기 때문이다. 이는 Reckhow 등(2001)의 결과와 유사하다. Reckhow 등(2001)의 연구에서도 pH가 증가함에 따라 DCAN과 수산화 이온이 반응하여 pH가 증가함에 따라 DCAN의 분해속도는 pH가 7.5 이상일 때 10배, pH 9 이상일 때 100배로 자체 분해 속도가 비례적으로 높아지는 현상을 보였다. 7.5 이하의 pH 조건에서는 자체분해 속도상수가 0.001 h^{-1} 로 동일하였다. 본 연구에서는 pH 3 조건일 때 DCAN 농도는 4시간에 약 10.1% 감소하였다. 이 현상은 pH 조절을 염산(HCl)으로 했을 때만 나타나며 반면에 황산(H_2SO_4)으로 조절했을 때는 DCAN 자체 분해현상이 나타나지 않았다. 이 결과는 DCAN이 염소

표 1. 디클로로아세토니트릴의 물리화학적 특성

Pollutant	Molecular fomular	Molecular weight	Henry's law constant ($\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$)	Vapor pressure (Pa at 20°C)
Dichloroacetonitrile	$\text{C}_2\text{HCl}_2\text{N}$	109.94	3.79×10^{-6}	80

이온과 반응하기 때문에 예상할 수 있지만 그 현상에 대해 정확한 메커니즘이 알려진 바가 없는 상황이다. 또한 디클로로아세트나이트릴이 자체 분해되어 생성되는 디클로로아세트마이드는 역시 독성이 있는 화합물이며 그것은 그 물질이 염소(Cl)기와 질소(N)기를 여전히 가지고 있는 물질이기 때문이다. 따라서 디클로로아세트나이트릴 자체 분해 메커니즘은 수용액 상의 단순한 변형(transform)이며 본 연구에서 연구한 태양광/촉매/오존의 메커니즘은 물질을 이산화탄소로 수용액 상에서 기상으로 물질 이동(mass transfer)시켜 인체에 무해하게 무기화(mineralization)시키는 것이므로 디클로로아세트나이트릴의 자체 분해보다 태양광/촉매/오존 공정의 메커니즘으로 처리하는 것이 더 효과적인 방법이라고 판단된다.

3.3 오존 공정에서 pH 변화에 따른 DCAN의 분해율

오존 단독 공정에서 pH 변화(3, 6.5, 10)가 DCAN의 분해율에 미치는 영향을 관찰한 결과를 그림 6와 같이 나타내었다.

그 결과, 오존 공정에서 pH 변화에 따른 DCAN 제거율은 pH 10에서 87.1%로 pH 10 조건일 때가 가장 높았으며 6.5, 3 순으로 태양광/촉매/오존 공정과 유사하였다.

이는 식(7-10)에서 제시한 바와 같이 pH가 높을수록 오존의 간접반응으로 인한 라디칼 생성이 증가하기 때문이다. 간접반응으로 생성된 추가적인 하이드록실 라디칼($\text{OH}^\cdot$, $E_0 = 2.80 \text{ V}$)이 오존 ($E_0 = 2.07 \text{ V}$)에 비해 산화력이 더 강하기 때문에 pH 10인 조건에서 DCAN의 분해율이 더 높게 나타난 것으로 판단된다(Ershov와 Morozov, 2008; Tomiyasu 등, 1985; Rodriguez 등, 2008).

즉, 태양광/촉매/오존 공정 역시 오존 공정과 마찬가지로 pH 10 조건에서 라디칼 생성량이 높아 DCAN의 분해율이 가장 높은 것으로 판단된다. 이러한 pH 조건에 따른 오염물

그림 6. 오존 공정에서의 초기 pH 변화에 따른 DCAN 제거율

(a)

(b)

그림 7. (a)오존 공정에서 초기 pH 변화에 따른 과산화수소 농도
(b)오존 공정에서 초기 pH 변화에 따른 오존 유출 가스 농도

질 분해 특성을 더 자세히 알아보기 위하여 증류수에서 오존 공정의 pH 별 과산화 수소 생성량과 오존 가스 농도 유출, 유입량을 120분 기준으로 측정하여 그림 7에 나타내었다.

그 결과 각 pH 조건에서의 과산화수소 생성량($0.17 \mu\text{M}$) 및 유출오존가스 농도(38 mg/L)는 pH 3 조건에서 가장 높았고, pH 6.5, 10 순이었다. 이는 pH 10 조건에서 과산화수소가 가수분해(hydrolysis)되어 생성된 라디칼 종들이 오존과 반응하여 추가적인 하이드록실 라디칼을 생성하기 때문임을 간접적으로 알 수 있다. 이는 위에서 제시한 식(7-10)과 아래 식(11-13)에도 확인해 볼 수 있다.

3.4 태양광/촉매 공정에서 pH 변화에 따른 DCAN의 제거속도

태양광/촉매 공정에서 pH 변화(3, 6.5, 10)에 따른 DCAN 분해율을 관찰하여 그림 8과 같이 나타내었다.

그 결과, pH 별 DCAN 분해율은 pH 6.5의 조건에서

그림 8. 태양광/촉매 공정에서의 초기 pH 변화에 따른 DCAN 제거율

표 2. pH 변화에 따른 이산화티탄의 표면 전하

In acidic condition	< pH 6.2-6.6 <	In basic condition
$\text{TiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiOH}_2^+$	TiOH	$\text{TiOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}^- + \text{H}_2\text{O}$

19.5%로 가장 높았고, 그 다음 pH 3과 10 조건에서는 6-7%를 보였다. 이는 표 2과 같이 수용액의 pH가 변함에 따라 수화된 이산화티탄의 표면의 전하가 변했기 때문으로 예상된다.

다른 문헌자료에 의하면, 이산화티타늄은 pH 6.2-6.6 사이에 영전점을 갖는다고 보고되어 있다(Doong 등, 2001; Wang 등, 1999). 이산화티탄의 표면이 전하를 띠면 척력에 의해 서로 흡착할 수 있는 흡착점이 적어지게 된다. DCAN은 모든 pH 조건에서 전하를 띄지 않는다. 따라서 pH가 6.5 조건의 경우, 이 조건에서 이산화티탄은 전하를 띄지 않기 때문에 DCAN의 흡착점이 증가하여 흡착효율이 증가하고 DCAN의 분해속도가 더욱 빨라지게 된다. 이는 페놀(phenol)과 이부프로펜(ibuprofen)을 pH 2.45-13 사이 조건에서 각각 조사한 Chiou 등(2008), 채 등(2012)의 결과와 일치하는 것으로 pH 7.36과 6.5 조건에서 가장 높은 오염물질 제거율을 보여주었다. 이러한 반응특성을 더 살펴 보기위해 그림 9에 다음과 같은 촉매와 DCAN의 흡착 결과를 나타내었다.

그림 9. 초기 pH 변화에 따른 이산화티탄의 DCAN 흡착율

그 결과, pH 6.5 조건에서만 약 8.7% 가량 흡착되는 것으로 나타났다. 이는 이산화티타늄의 영전점에서 DCAN과의 흡착 현상이 증가했기 때문으로 판단된다. 표 3는 태양광/촉매 공정에서의 pH 조건을 조사한 다른 문헌자료를 제시한다.

다른 문헌자료를 살펴볼 때 이산화티탄의 영전점에서의 최적 제거효율을 보이는 현상과 상이하게 pH 3 또는 11의 조건에서 최적을 보임을 확인하였다. 이는 pH 조건에 따라 오염물의 표면 전하도 변화하기 때문으로 판단된다. 본 연구에서는 pH 6.5 조건에서 흡착되는 현상을 보였지만 Wang 등(2000)의 연구에서는 오염물질이 pH 3 조건에서 약 38% 흡착되는 현상을 보였고 pH 3 조건에서 최적을 보였다. 따라서 최적의 pH는 오염물의 전하와 촉매 표면 전하의 상관관계에 따라 변화함을 의미한다. 그러므로 태양광/촉매 공정에서는 오염물의 흡착이 가장 중요한 영향이라고 판단된다. pH 6.5 조건의 태양광/촉매/오존 공정에서도 비슷한 경향을 보였다. 각각의 태양광/촉매 공정과 오존 공정은 4시간에 약 19.5%와 35.6% 제거 되었지만 태양광/촉매/오존 혼합공정에서는 91.1% 가량 제거되었다. 이는 식(14-16)에서 제시한 바와 같이 이산화티탄의 표면에서 오존과의 반응하여 생성된 라디칼이 흡착된 DCAN과 반응하기 때문이다(Kopf 등, 2000).

표 3. 자외선/촉매 공정의 다른 문헌 자료들

Compound	Catalyst	Zero point charge	pH range	Optimal pH	Reference
ibuprofen (pKa = 4.9)	TiO ₂ (degussa P-25)	6.2-6.6	3-10	6.5	Cai et al. (2012)
phenol (pKa = 9.9)	TiO ₂ (degussa P-25)	6.2-6.6	2.4-13	7.45	Chiou et al. (2008)
IMP (pKa = 1.8, 6.8)	TiO ₂ (degussa P-25)	6.2-6.6	2-10	6.3	Lee et al. (2003)
o-MBA (pKa = 3.9)	TiO ₂ (degussa P-25)	6.2-6.6	3-11	3, 3.9	Wang et al. (2000)
o-MBA (pKa = 3.9)	TiO ₂ (jassen chimica)	1-3	3-11	3	
2-CIA (pKa = 2.66)	TiO ₂ (degussa P-25)	6.2-6.6	2-11	11	Chu et al. (2007)

표 4. 각 공정에서 초기 pH에 따른 DCAN 제거율

	pH 3	Removal ratio	pH 6.5	Removal ratio	pH 10	Removal ratio
Decomposition (%)	8.17	61.9	0	0	39.96	42.7
Solar/TiO ₂ (%)	10.51		3.79		41.52	
O ₃ (%)	11.61		4.96		76.95	
Solar/TiO ₂ /O ₃ (%) ①	13.20		59.47		93.54	
Solar/TiO ₂ - Dec.(%)	2.34		3.79		1.56	
O ₃ - Dec.(%)	3.44		4.96		36.99	
Solar/TiO ₂ /O ₃ - Dec.(%) ②	5.03	38.1	59.47	100	53.58	57.3

이는 Inel과 Okte (1996)가 제시한 태양광/촉매 반응은 촉매 표면에서 일어난다는 연구결과와 유사하다. 따라서 태양광/촉매/오존 공정의 pH 6.5 조건에서 단독 공정에 비해 향상된 제거속도를 나타내는 원인은 DCAN이 이산화티탄에 흡착된 다음 이산화티탄 표면에서 오존과 반응하여 라디칼 반응이 일어나기 때문으로 판단된다.

3.5 pH 변화에 따른 DCAN의 제거율 비교

각 공정에서 pH 별 반응특성을 더 자세히 살펴 보기위해 그림 10에 DCAN의 자체 분해율을 제외한 pH 별 분해율을 알아 보았다.

그 결과 태양광/촉매/오존 공정의 제거율이 pH 3, 6.5, 10 조건에서 각각 5, 59.5, 53.6 %로 pH 6.5일 때 가장 높은 반응속도를 나타내었다. 이는 pH 10 조건에서 오존의 간접반응 메커니즘으로 인한 라디칼 생성량 증가보다 pH 6.5 조건의 DCAN의 촉매 흡착으로 인한 촉매 표면에서의 추가적인 라디칼 반응의 제거속도가 더 높기 때문이다.

더불어 각 pH 조건에 따른 DCAN 제거율(1시간), DCAN 자체 분해율과 태양광/촉매/오존 공정의 제거율의 비율을 표 4에 나타내었다.

그림 10. 태양광/촉매, 오존, 태양광/촉매/오존 공정에서의 초기 pH 변화에 따른 제거율 비교(1시간)

표 4에 각 공정별 pH 변화에 따른 DCAN의 제거율(①)을 살펴보면 pH 10, 6.5, 3의 순이다. 이는 알칼리 pH 조건 (pH 10)에서는 DCAN이 81%(4 hr) 가량 자체 분해되었기 때문이다(pH 3, 6.5 조건에서 10% 이하). 이것으로 인하여 태양광/촉매/오존 공정의 pH 10 조건에서 가장 높은 분해속도를 나타내는 원인은 DCAN의 자체 분해와 오존의 수산화이온에 의한 라디칼 반응 현상이 DCAN의 제거속도를 증가시키기 때문인 것으로 판단된다.

하지만 DCAN 자체 분해율을 제외한 DCAN의 제거율(②)은 pH 6.5가 pH 10보다 높은 pH 6.5, 10, 3의 순이다. 이는 pH 10일 때, 자체 분해율의 비율이 높기 때문이고 pH 6.5일 때 자체 분해율이 없는 반면 DCAN 흡착으로 인한 촉매와 오존의 추가적인 라디칼 반응이 일어났기 때문에 pH 6.5 조건에서 태양광/촉매/오존 공정의 분해율이 높다. 한편, pH 3 조건에서 DCAN 제거율이 가장 낮은 원인은 DCAN의 자체 분해율, 촉매 흡착률이 저조하고 오존의 간접 반응 등이 일어나지 않기 때문이다. pH 6.5 조건에서 태양광/촉매/오존 공정으로 디클로로아세트나이트릴을 처리할 경우, pH 6.5는 자연수의 pH와 유사하기 때문에 운전조건에 pH 조절을 위한 추가적인 화학약품 주입을 고려하지 않아도 될 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 태양광/촉매/오존공정을 이용하여 DCAN을 처리시, pH 변화에 따른 DCAN의 제거속도 변화를 다음과 같이 알아보았다.

- 1) 태양광/촉매/오존 공정에서 pH 변화(3, 6.5, 10)에 따른 DCAN 제거속도를 알아본 결과 pH 10, 6.5, 3 순으로 pH가 높을수록 높게 나타났고 그 원인은 DCAN의 자체 분해와 오존의 라디칼 반응 때문으로 판단된다.
- 2) pH 6.5 조건에서 pH 3보다 높은 분해속도가 나타난 이유는 이산화티탄의 영전점으로 인해 전하를 띄지 않을 때 DCAN과의 흡착으로 인한 촉매 표면의 라디칼 반응 때문으로 판단된다.
- 3) pH 10 조건(98.2%)에서 pH 6.5 조건(91.1%)보다 제거율이 높게 나타났다. 하지만 DCAN의 자체 분해율을 제외하였을 때 pH 6.5와 pH 10 조건에서 pH 6.5 조건의 분해율(59.47%)이 pH 10 조건(53.58%)보다 더

높다. 따라서 태양광/촉매/오존 공정에서 DCAN을 처리할 때 pH 조절을 위해 화학약품 주입을 고려한다면 적정 pH 조건은 제거속도가 더 높고 추가적인 화학약품 주입이 없는 pH 6.5로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부 “교육과학기술부”의 재원으로 한국연구재단의 중견연구자지원 및 기초 연구사업 지원을 받아 수행된 연구입니다(KRF//2009-0092799)(KRF//2010-0025765).

참고문헌

채금화, 나승민, 안윤경, 이세반, 김지형 (2012) 광촉매 공정에 따른 이부프로펜의 분해 특성, **한국환경과학회지**, 제21권, 제4호, pp. 411-419.

Bahnmann, D. (2004) Photocatalytic water treatment: solar energy applications, solar energy, Vol. 77, No. 5, pp. 445-459.

Chiou, C., Wu, C. and Juang, R. (2008) Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process, *Chem. Eng. J.*, Vol. 139, No. 2, pp. 322-329.

Chu, W., Choy, W. and So, T. (2007) The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline, *J. Haz. Mat.*, Vol. 141, pp. 86-91.

Chu, W., Gao, N., Yin, D., Deng, Y. and Templeton, M. (2012) Ozone-biological activated carbon integrated treatment for removal of precursor of halogenous disinfectant by-product, *Chemosphere*, Vol. 86, No. 11, pp. 1087-1091.

Doong, R., Chen, C., Maithreepala, R. and Chang, S. (2001) The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions, *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 12, pp. 2973-2880.

Ershov, B. and Morozov, P. (2008) Decomposition of Ozone in Water at pH 4-8, *Russian J. App. Chem.*, Vol. 81, No. 11, pp. 1895-1898.

Gao, N., Zhao, L. and Chu, W. (2011) Performance of photodegraded nitrogenous disinfection by-products chlorinated acetonitriles by UV irradiation, *Sci. Technol.* Vol. 39, No. 12, pp. 111-114.

Hua, I., Hochemer, R. and Hoffmann, M. (1995) Sonochemical degradation of p-nitrophenol in a parallel-plate Near-field acoustical processor, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 29, No. 11, pp. 2790-2796.

Inel, Y. and Okte, A. (1996) Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration, *J. Photochem. Photobiology A: Chem.*, Vol. 55, No. 1-4, pp. 175-180.

Kopf, P., Gilbert, E. and Eberle, S. (2000) TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 136, No. 3, pp. 163-168.

Lee, H., Hur, T., Kim, S., Kim, J. and Lee, H. (2003) Effects of pH and surface modification of TiO₂ with SiO_x on the photocatalytic degradation of a pyrimidine derivative, *Catalysis Today*, Vol. 84, No. 3-4, pp. 173-180.

Mohamadin (2001) Possible role of hydroxyl radicals in the oxidation of dichloroacetonitrile by Fenton-like reaction, *J. Inorganic Biochem.*, Vol. 84, No. 1-2, pp. 97-105

Reckhow, A., Platt, L., MacNeill, L. and McClellan, N. (2001) Formation and degradation of dichloroacetonitrile in drinking waters, *J. Wat. Supp.: Res. Technol.*, Vol. 50, No. 1, pp. 1-13.

Rodriguez, A., Rosal, R., Perdigon-Melon, J., Mezcuca, M., Aguera, A., Hernando1, M., Leton, P. and Fernandez-Alba, A. (2008) Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment, *Hdb Env Chem*, Vol. 5s, pp. 127-175.

Sanchez, L., Peral, J. and Domenech, X. (1998) Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation, *App. Catalysis B: Environ.*, Vol. 19, No. 1, pp. 59-65.

Shao-ping Tong, S., Xie, D., Wei, H., Liu, W. (2010) Degradation of Sulfosalicylic Acid by O₃/UV O₃/TiO₂/UV and O₃/V-O/TiO₂ : A Comparative Study, *Ozone: Sci and Eng.*, Vol. 27, No. 3, pp. 233-238.

Tomiyasu, H., Fukutomi, H. and Gordon, G. (1985) Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution, *American Chem. Soc.*, Vol. 24, No. 19, pp. 2962-2966.

Wang, K., Hsieh, Y., Chou, M. and Chang, C. (1999) Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *App. Catalysis B: Environ.*, Vol. 21, pp. 1-8.

Wang, K., Hsieh, Y., Wu, C. and Chang, C. (2000) The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension, *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 389-394.

© 논문접수일 : 2012년 07월 17일
 © 심사의뢰일 : 2012년 07월 23일
 © 심사완료일 : 2012년 08월 14일