

TiO₂ 광촉매를 이용한 Cu(II)-EDTA의 산화에서 용존산소와 Cu(II)와 EDTA 초기 당량의 영향

정 흥 호 · 성 기 웅 · 조 영 현 · 이 영 석 · 최 상 원*
한국원자력연구소, *순천대학교 화학공학과, **여수대학교 화학공학과
(2001년 9월 17일 접수; 2002년 1월 4일 채택)

The effect of dissolved oxygen and initial complexation of Cu(II) and EDTA on photooxidation of Cu(II)-EDTA by TiO₂

Hung-Ho Chung, Ki-Woung Sung, Young-Hyun Cho, Young-Seak Lee*, and Sang-Won Choi**

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

*Department Chemical Engineering, College of Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

**Department Chemical Engineering, College of Engineering, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea

(Manuscript received 17 September 2001; accepted 4 January, 2002)

The effects of initial concentration of dissolved oxygen content, Cu(II) and EDTA in an aqueous Cu(II)-EDTA solution on TiO₂ photo-oxidation of EDTA were investigated using TiO₂ (Degussa P-25) and UV irradiation at 20°C. In the presence of dissolved oxygen and/or Cu(II) the photo-oxidation rates of EDTA were enhanced. The rates linearly increased in the range of initial Cu(II) concentration below 1.79 mM, while above this concentration those were kept constant. The trend of the EDTA photo-oxidation rates appeared to be akin to the Langmuir-Hinshelwood equation form and the k values calculated were 0.05 mM/min for the free-EDTA system, and 0.17 mM/min for the Cu(II)-EDTA system. These meant the aqueous EDTA decomposition was enhanced due to weakening of the intra-molecular bond strength of EDTA by complexation with Cu(II) added.

It was concluded the decomposition of aqueous EDTA by TiO₂ photo-oxidation was maximum in the presence of dissolved oxygen supplied by air purging and of Cu(II) with its concentration for 1:1 Cu(II)-EDTA complexation ratio.

Key words : EDTA, TiO₂, Photo-Oxidation, Dissolved Oxygen, Cu(II), Water Treatment Technology.

1. 서 론

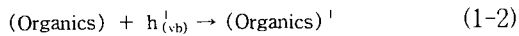
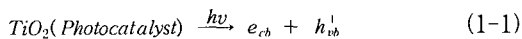
심각해지는 환경오염과 더불어 오염물질들을 처리하기 위한 많은 처리공정들이 개발되어오고 있다. 대부분의 공정들은 해로운 오염물질들을 고체상 흡착이나 이온교환에 의한 상 분리 또는 막 분리 등에 의해 처리한 후에 이차적으로 잔류물질들을 처리하는 이중의 과정으로 이루어져 있다. 유기오염물이나 무기오염물 처리공정도 대개 독립적으로 수행되고

있다. 유기 및 무기물질이 혼재되어 있는 복합오염 물질들을 동시에 처리할 수 있는 경제적이고 조작성이 용이한 신기술의 개발이 요구된다. 그 중의 한 분야로서 광-촉매 분해반응이 제시되고 있으며, 이에 대한 기초연구와 실용화를 위한 기술개발이 진행중이다.^{1~6)}

광-촉매 분해반응(photo-catalysis)은 태양광이나 자외선과 같은 광에너지를 이용하여 무기물질이나 유기물질의 산화-환원반응을 유도하는 원리에서 출발한다. TiO₂와 같은 n-형 반도체에 띠틈(band gap) 에너지(E_g=3.2 eV [TiO₂]) 이상의 에너지를 갖는 빛(예 : UV, 390 nm 이하)을 조사하면, TiO₂ 분자 내

Corresponding Author : Hung-Ho Chung, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea,
Phone : +82-42-868-2292
E-mail : chunghh1004@hanmail.net

부에 갇혀있던 결합전자가 전도대(conduction band)의 에너지 준위로 여기되면서 자유전자(free electron)로 되는 동시에, 그 빈자리에 원자가대(valence band)의 정공(electron hole)이 형성되는 반응(식 1-1)이 일어난다. 유기화합물들은 주로 정공에 의한 산화반응(식 1-2)에 의해 분해될 수 있으며, 자유전자에 의한 환원반응(식 1-3)은 금속이온들의 회수나 분리를 가능하도록 해준다. 따라서, 광-촉매 반응은 원리적으로 유기물과 금속이온이 공존하는 혼합폐수를 일시에 처리할 수 있다.¹⁻⁶⁾



광촉매로 사용될 수 있는 물질은 매우 다양하며, 현재까지는 TiO₂가 자외선 영역의 광 에너지를 이용하는 분야에서 가장 실용적이라고 알려져 있다.

이를 사용한 실험결과들은 대부분 유기오염물질들이 HCl, NH₃, CO₂, H₂ 등으로 산화되어 무기화(mineralization)하는 것을 보여주고 있다.⁷⁾

유기착화제(organic chelating agent)는 용해성 금속을 함유한 폐수를 분리·처리하는 공업세정제로 사용된다. 특히, 수용액 내에 균일하게 퍼져있는 금속들을 쉽게 침적시키기 위한 electrolysis plating,⁸⁾ 보일러나 원자로 열전달 계면상의 금속산화물 스케일 제거를 위한 세정공정⁹⁾, 오염된 토양으로부터 독성 금속을 제거하기 위한 분리공정 등에 사용되고 있다¹⁰⁾. 널리 사용되는 유기착화제 중에는 EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid)가 있으며, 이는 지표면에 분포된 난분해성 물질들 중에서 가장 많이 축적되고 있는 물질이다.¹¹⁾ 폭넓은 pH 영역에서 다양한 금속이온들과 1:1 비율의 금속-EDTA 착물을 형성하여 매우 안정하게 존재한다. 이 안정성은 폐수로부터 착화된 금속을 제거할 경우에 방해요인으로 작용하면서 금속처리 기능을 감소시킨다¹²⁾. EDTA를 사용하는 처리공정에서는 Fe(III)-EDTA 착물형태가 다량 방출되고 있다.^{13,14)} EDTA는 그 자체가 독성을 나타내지 않으며 수중 조류의 양분이 되는 질소를 공급하는 작용을 한다. 그러나 EDTA로 처리된 중금속 함유 폐기물질들은 지중에 처분된 후에 퇴적물로부터 유해 중금속을 누출시키기 때문에 문제가 되고 있다. 따라서 스위스 등 선진국에서는 가급적 EDTA를 첨가제로 사용하는 것을 억제하고 있다.¹⁵⁾

원자력발전소에서는 계통의 성능과 건전성을 유지하기 위해 계통내부에 축적되는 슬러지(sludge) 및 부착침전물을 제거하고 있다. 세정방법은 물리적(Blow-

down or sludge lancing) 방법과 화학세정(chemical cleaning) 방법 등이 있는데, 전자만으로는 슬러지를 완전하게 제거하기가 불가능하므로 효율적으로 세정하게 된다. 화학세정 시에는 금속이온(철, 구리와 니켈 등)과 착화제(chelating agent)가 함유된 세정 폐액(cleaning liquid waste)들이 다량으로 발생하게 되며¹⁶⁾, 폐액의 지중처분 시에 유해중금속이나 방사성 핵종들의 누출·확산 가능성을 증대시키므로, 미국 등 선진국은 착화제-함유 폐수를 A급 폐기물(NRC 10 CFR 61.55)로 구분하여 분리 처분토록 규정하고 있다.

세정폐액 처리기술로는 소각, 증발농축, 이온교환 및 막분리 기술 등의 방법이 연구¹⁷⁾되고 있으나, 아직까지 유기물질 처리상의 기술성이나 경제성 측면 등 다양한 문제들 때문에 실용적인 처리기술이 확립되어 있지 않다. 세정폐액량이 지속적으로 증가되고 세정 폐액들이 수거·보관되고 있기 때문에, 새로운 처리 기술의 개발이 시급한 실정이다.

유해중금속들이 금속-EDTA 형태로 함유된 폐수들로부터 이들을 쉽게 회수하거나 제거하기 위해서는, 금속이온을 리간드인 EDTA로부터 이탈시켜야 하며 이를 위해 우선 EDTA를 분해시키는 과정이 선행되어야 한다. EDTA의 효율적 분해를 위한 한 방법으로서 광-촉매 반응에 의한 금속-EDTA 착물의 산화·분해반응에 대한 연구가 요구되고 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는, 원자력발전소의 화학세정 폐액 성분 중에서 상당부분을 차지하는 Cu(II)-EDTA계 착물을 TiO₂ 광촉매 산화반응에 의해 보다 더 효율적으로 분해시킬 수 있는 조건을 찾기 위해, 주요 반응인자인 용존산소와 Cu(II) 및 EDTA의 초기농도가 EDTA 광촉매 분해에 미치는 영향을 고찰하고 최적 분해조건을 도출하였다.

2. 실험

본 실험은 선행연구¹⁸⁻²⁰⁾에서 사용된 순환 회분식(recirculating batch type) 실험장치 내에서 수행되었다. 선행연구 결과¹⁸⁾에 제시된 바와 같이, Cu(NO₃)₂·H₂O (Aldrich)와 Na₂EDTA (Aldrich) 시약으로 Cu(II)-EDTA 착물 수용액을 제조하고, 이 용액 1000 ml에 TiO₂ (Degussa P-25) 2 g/l 를 첨가하였다.

20℃로 유지되는 항온조 내의 수용액에 질소 또는 공기를 계속 주입하거나 주입 후에 차단하면서 TiO₂를 현탁시키고, 이 수용액을 유량 1.4 l/min으로 순환시키면서 한시간 동안 광촉매가 착물표면에 흡착되도록 한 후에 자외선을 조사시켰다.

수용액 pH와 용존산소 농도는 일정한 시간간격으로 pH-meter 및 DO-meter (Orion, Model 1260)를

TiO₂ 광촉매를 이용한 Cu(II)-EDTA의 산화에서 용존산소와 Cu(II)와 EDTA 초기 당량의 영향

사용하여 측정하였다. 채취된 현탁용액 시료를 0.22 μm의 MSI Filter Membrane(Teflon)으로 여과하였다. 여과된 시료의 유기탄소량은 Shimatsu사의 TOC (Total Organic Carbon) 5000A를 사용하여, EDTA의 농도는 AS7 column이 달린 Dionex Ion Chromatography (AI-450)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용존산소의 영향

TiO₂와 같은 광촉매를 이용하여 유기물을 산화 분해시키는 반응에서는 산소가 필요하며, 산소를 공급하지 않는 경우에는 반응이 잘 진행되지 않는다는 것이 많은 연구를 통해 확인되었다.²¹⁻²³⁾ 본 연구에서는, Cu(II)-EDTA계 광촉매 반응에 용존산소량이 미치는 영향을 고찰하기 위해, 흡착 및 반응시간 동안에 공기를 purge하여 반응기내의 용존산소 농도를 일정하게 유지하는 조건(air purging)과, 반응기를 대기로부터 차단시키는 조건(air closed), 및 반응기에 질소를 purge 하는 조건(N₂ purging)으로 구분하여 실험하였다. 반응시간에 따른 TOC 및 EDTA 농도의 변화는 Fig. 1, 2와 같다.

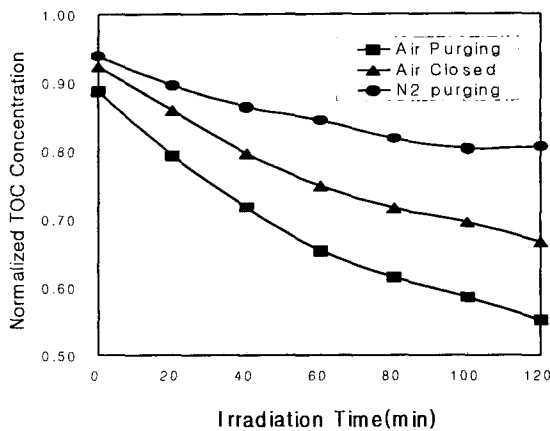


Fig. 1. The change of normalized TOC concentration in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA as a function of oxygen.

Fig. 1에서와 같이, TOC가 감소하는 경향이 air purging > air closed > N₂ purging 순으로, 120분 반응 후의 TOC 감소율이 N₂ purging 시에 약 20 %, air closed 시에 약 33 %, air purging 시에 약 45 %로 나타났다.

Fig. 2에서와 같이, 수용액 중의 EDTA 농도가 거의 전부 감소하는 데에는, N₂ purging 조건에서

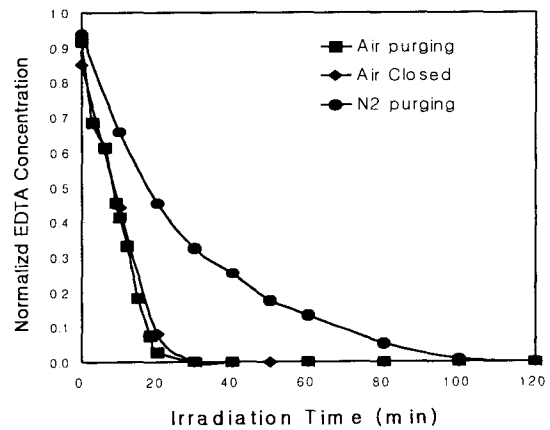


Fig. 2. The change of normalized EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA as a function of oxygen.

약 100분, air closed 조건에서 약 30분, air purging 조건에서 약 30분이 소요되었다. Air purging 조건에서는 air closed 조건보다 EDTA 분해경향이 약간 빠르게 나타났다.

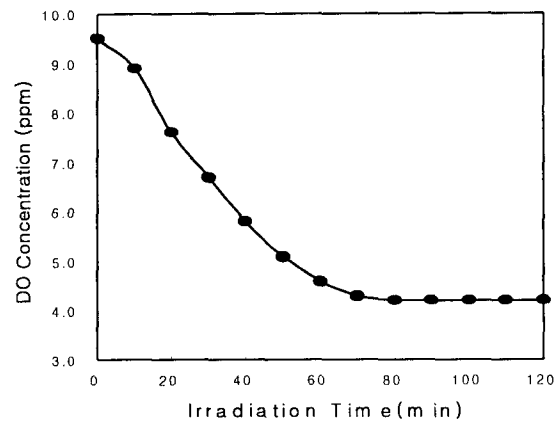


Fig. 3. The changes of dissolved oxygen in the solution under air closed condition during the photo-catalytic reaction.

Fig. 3에 용존산소의 농도가 EDTA 분해율이 서로 유사한 air purging과 air closed 조건 하에서 반응시간에 따라 변화하는 추세를 나타내었다. 용존산소의 농도는 약 60분 반응 후에 4.0 ppm까지 급격하게 감소하였으며 그 후부터는 거의 일정하게 유지되었다.

이 결과들로부터, 용존산소가 EDTA의 광촉매 산화반응에서 크게 소모되며, 그 소모량이 증가할수록 수용액 중의 TOC나 EDTA 농도가 감소하는 것을

알 수 있다. 이는, 이미 알려진 바와 같이, 용존산소가 전자수용체로 작용하여 광촉매 산화반응을 촉진시킨다는 것을 의미한다.^{4),7) 9)}

용존산소가 존재하지 않은 N₂ purging 조건 하에서 120분 반응 후의 TOC 감소율이 약 20 %이며 100분 후의 EDTA 감소율이 거의 100 %인 것을 보면, Cu(II)도 용존산소처럼 전자수용체로 작용하여 EDTA 산화를 촉진시킨다는 것을 알 수 있다.

3.2. Cu(II) 농도의 영향

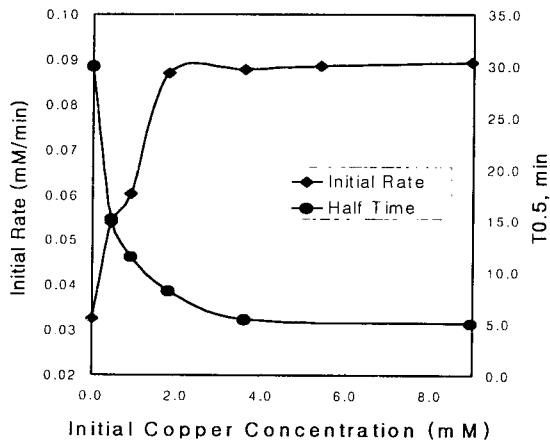


Fig. 4. Initial rate of EDTA removal and half-times according to initial copper [Cu(II)] concentration during the photo-catalytic reaction.

Cu(II)-EDTA계에서 Cu(II) 초기농도가 EDTA의 광촉매 분해에 미치는 영향을 해석하고자 하여, 초기 분해속도와 그 반감기를 구하고 이를 Fig. 4에 나타내었다. EDTA의 초기 분해속도는, Cu(II) 초기 농도가 Cu(II)-EDTA 1:1 착물을 형성하는 1.79 mM 이하인 경우에 Cu(II) 농도에 거의 직선적으로 증가하다가, 그 이상의 농도범위부터 일정하게 나타나고 있다.

EDTA의 초기분해 반감기도 Cu(II) 농도의 증가에 따라 급격하게 감소하다가, Cu(II) 농도 1.79~3.5 mM 범위 이상에서는 Cu(II) 농도가 반감기에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. Cu(II)-EDTA계에서는 Cu(II)가 리간드인 EDTA에 착화됨으로서 EDTA 분자-내 결합장도가 EDTA 단일계의 경우보다 더 약하게 된다. 이는, Cu(II)-EDTA계 광촉매 분해에서 Cu(II) 초기농도가 Cu(II)-EDTA 1:1 착물 형성을 위한 당량인 1.79 mM 이상으로 존재할 경우에는 과잉의 Cu(II)가 착물형성에 참여하지 못하기 때문에, EDTA 분해에 별다른 영향을 미치지

못하게 된다는 것을 의미한다.

따라서, 수중 Free-EDTA의 분해에서는 EDTA와 착화될 수 있는 당량의 Cu(II) 이온을 첨가하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

3.3. EDTA 농도의 영향

일반적으로 광촉매 반응에서도 반응물의 초기농도가 전체반응에 영향을 미친다는 것이 알려져 있다.²⁷⁾ Cu(II)-EDTA계에서 Cu(II) 농도를 1.79 mM로 일정하게 유지하고 EDTA 초기농도 범위를 0.89 mM~8.91 mM에서 변화시키면서 EDTA 초기 분해속도를 측정된 결과는 Figure 5와 같이 나타났으며, 이를 선행실험 결과인 Free-EDTA¹⁸⁾의 경우와 비교하였다.

Table 1. Values of k_2 , K_1 , K'' and r^2 (correlation coefficient) for fit of experimental data to eq. (4) on the base of Fig. 5

	k_2	K_1	K''	r^2
Free-EDTA	0.050	0.775	0.03875	0.996
Cu(II)-EDTA	0.171	0.352	0.06019	0.964

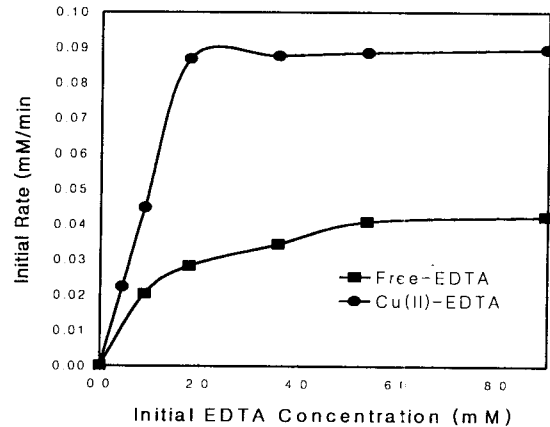


Fig. 5. Comparison of initial EDTA removal rate for Free-EDTA and Cu(II)-EDTA as function of the initial EDTA concentration.

Fig. 5를 보면, Cu(II)-EDTA계의 EDTA 초기 분해속도가 Free-EDTA의 경우보다 높게 나타난 것을 알 수 있다. 1.79 mM 이하의 EDTA 초기농도 범위에서는, Cu(II)-EDTA계 및 Free-EDTA계 모든 경우의 EDTA 초기 분해속도가 EDTA 초기농도에 거의 직선적으로 비례하는 것으로 나타났다. 따라서 EDTA의 초기 분해반응 속도식을 1차 반응

TiO₂ 광촉매를 이용한 Cu(II)-EDTA의 산화에서 용존산소와 Cu(II)와 EDTA 초기 당량의 영향

속도식으로 해석할 수 있을 것이다.

반면, 1.79 mM 이상의 EDTA 초기농도 범위에서 Cu(II)-EDTA계 및 Free-EDTA계의 EDTA 초기 분해속도는 거의 변하지 않았다. 이는 Cu(II):EDTA 비가 1:1인 착물형성에 참여하고 남은 나머지의 EDTA는 착화에 의한 EDTA 분자-내 결합약화가 일어나지 않기 때문에, EDTA 초기 분해속도에 기여하지 못한다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

따라서, Free-EDTA계 또는 Cu(II)-EDTA 착물계 수용액 중의 EDTA를 TiO₂ 광촉매 반응으로 분해 시키고자 할 경우, Cu(II) 및 EDTA의 초기농도를 Cu(II)-EDTA 1:1 착물을 형성하도록 조절한다면 EDTA 분해효율을 최대로 얻을 수 있다고 볼 수 있다.

3.4. 광촉매 산화

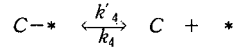
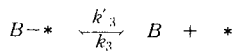
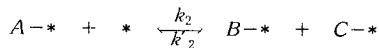
일반적으로 수중 유기물 분해반응에서 반응물질의 초기농도는 중요한 인자로 작용하며, 초기농도가 낮을 경우에 그 분해반응은 1차 반응속도식으로 표현되고 식 (2)와 같은 Langmuir-Hinshelwood 모델로 나타낼 수 있는 것으로 보고되어 있다.²⁸⁾

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{kK C_A}{1 + K C_A} \quad (2)$$

여기에서, r은 초기 반응속도, C는 유기물의 초기 농도, k는 반응속도상수, K는 부착상수(binding constant) 또는 유기물과 OH·의 반응속도상수를 나타낸다.

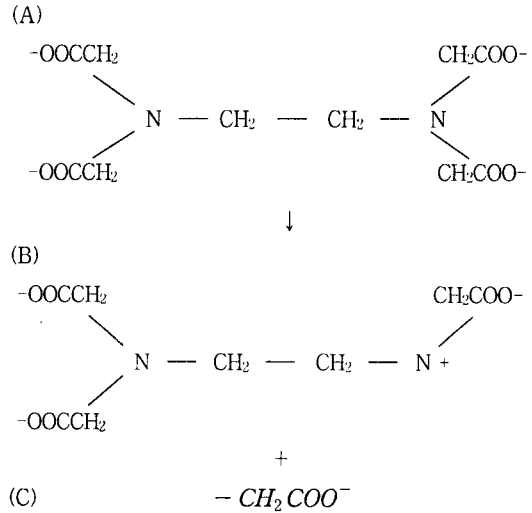
이 반응속도식에서는 반응속도를 반응물 농도의 함수로 나타내지만, 실제 반응속도는 물질전달속도, 흡착속도, 탈착속도, 표면반응속도 및 활성점에서의 반응중간체 특성 등이 모두 고려되어야 하므로 매우 복잡하다. 촉매반응의 반응기구를 구축하기 위해서는 여러 단계의 반응 중에 어느 단계의 반응이 실제로 속도결정단계인지를 파악하고, 반응중간체를 확인하는 것이 중요하다.

이들을 근거로 하여 Cu(II)-EDTA계의 EDTA 분해반응기구를 식 (3)과 같이 가정하면, A가 B와 C로 분해되는 비가역 반응이 된다. 즉,



로 표현된다. TiO₂ 광촉매 반응에서의 EDTA 산화반응에 대해 T. H. Madden[12]이 제안한 반응기구를 근거로 하면, A, B, C를 Scheme 1과 같이 나타낼 수 있다. *는 비어 있는 활성점, A-*, B-*, C-*는 각각 A, B, C 성분의 중간체로서 흡착되어 있는 상태를 나타낸다. 또한 k_i 및 k'_i는 각 단계에서의 흡착 및 탈착과정에 대한 반응속도상수이다.

Scheme 1 : Mechanism for the oxidation of EDTA as proposed.¹⁰⁾

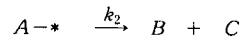
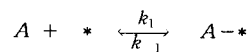


위의 반응식들로부터 흡착단계가 속도결정단계라고 가정하고 Langmuir-Hinshelwood 모델에 따라 속도식을 유도하면 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$-r_A = \frac{k_1 C_A}{1 + \frac{K_3 K_4}{K_2} C_B C_C + K_3 C_B + K_4 C_C} \quad (4)$$

여기에서, K_i는 $\frac{k_i}{k'_i}$ 로서 각 단계의 흡착과 탈착 과정 평형상수이다.

그러나, Langmuir-Hinshelwood 모델을 근거로 하여 구한 식 (4)는 어떠한 가정을 주어도 식 (2)를 얻을 수 없다. 만약 표면반응이 속도결정단계이고 K₃과 K₄가 매우 작다고 가정하고 아래와 같이 두 단계 반응기구를 설정하여 속도식을 구하면 식 (5)와 같이 표현된다.



$$-r_A = \frac{k_2 K_1 C_A}{1 + K_1 C_A} \quad (5)$$

이로부터 구한 속도식은 실험결과로부터 얻은 식 (2)와 같은 형태를 지닌다.

즉, 만약 C_A 의 농도가 낮은 경우라면,

$$-r_A = k_2 K_1 C_A = K'' C_A$$

와 같이 1차 속도식으로 표현되고, 만약 C_A 의 농도가 높은 경우라면,

$$-r_A = k_2$$

와 같이 0차 속도식으로 표현되어 Fig. 5와 같이 나타난다.

이에 따라, Fig. 5의 결과 및 Langmuir-Hinshelwood 모델식을 근거로 하여, Free-EDTA 및 Cu(II)-EDTA계의 초기 EDTA 농도변화에 따른 κ , K 및 상관관계계수 r^2 를 구하여 비교해 본 결과, Table 1과 같이 나타났다.

반응속도상수 κ 는 0.050(Free-EDTA계) 및 0.171(Cu(II)-EDTA계)로, 부착상수 K는 0.775(Free-EDTA계) 및 0.352(Cu(II)-EDTA계)로 구해졌으며, Cu(II)의 존재가 EDTA 분해반응속도를 증가시키는 것을 알 수 있다. 상관관계계수(correlation coefficient) r^2 는 0.996(Free-EDTA계) 및 0.964(Cu(II)-EDTA계)로서 식과 잘 일치함을 보여주었다.

다시 말하면, Free-EDTA계 및 Cu(II)-EDTA계의 TiO_2 광촉매 산화반응에 의한 EDTA 분해속도는 Langmuir-Hinshelwood 속도식 형태로 정리할 수 있음을 알 수 있다. 즉, Cu(II)-EDTA계의 TiO_2 광촉매 반응기구는 Cu(II)와 EDTA 간의 상호 표면 흡착 단계가 속도결정단계인 것으로 추정된다. 그러나, 반응속도식의 형태가 일치한다고 해서 가정된 반응기구가 맞는 것이 아니기 때문에, 차후 반응중 간체를 확인하는 연구가 보완되어야 할 것이다.

4. 결 론

Cu(II)-EDTA계의 TiO_2 광촉매 산화반응에서 용존산소와 Cu(II) 및 EDTA의 초기농도가 EDTA 분해에 미치는 영향을 고찰하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 수용액의 용존산소량이 클수록 수용액 중 TOC 및 EDTA 농도가 더 빠르게 감소하였다.
2. 용존산소가 없는 경우, Cu(II)의 존재가 수용액 중 EDTA 농도를 크게 감소시켰다.

3. 수용액 중 Cu(II) 초기농도가 1.7% mM 이하로 낮은 범위에서는 초기의 EDTA 분해반응속도가 그 농도에 거의 선형으로 비례하였고, 그 이상의 범위에서는 일정하게 유지되었다.
4. 이를 Langmuir-Hinshelwood 방정식 형태로 해석할 때, 반응속도상수 값 κ 가 Free-EDTA계에서 0.05로 Cu(II)-EDTA계에서 0.17로 나타났다. 이는, EDTA 수용액에 Cu(II)를 첨가하면, EDTA 분자-내 결합력이 착화에 의해 약화됨으로서 EDTA의 광촉매 분해가 촉진된다는 것을 의미한다.
5. TiO_2 광촉매 반응에 의한 수용액 중 EDTA 분해 효율은 Cu(II)와 EDTA의 초기농도를 1:1 착물 형성 농도로 조절하고 air purging에 의해 용존 산소를 공급하면 최대로 되는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Pleskov, Y. V. and Yu. Ya. Gurevich, 1983, Semiconductor Photoelectrochemistry, P. N. Bartlett Ed., Consultants Bureau, New York, 63-114.
- 2) Pelizzetti, E. and M. Schiavello, Ed., 1991, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer, Dordrecht, 1-26.
- 3) Roundhill, D. M., 1994, Photochemistry and Photo-physics of Metal Complexes, J. P. Fackler, Ed., Plenum Press, New York, 1-24.
- 4) Schiavello, M., 1988, Photocatalysis and Environment-Trends and Applications, Kluwer, Dordrecht, 351-360.
- 5) M, Anpo, Ed., 1996, Surface Photochemistry, Wiley, Chichester, 1-17.
- 6) M. Schiavello, Ed., 1984, Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors Fundamentals and Developments, Reidel, Dordrecht, 39-106.
- 7) Hoffmann, M. R., S. C. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, 1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev., 95, 69-96.
- 8) Cherry, K. F., 1982, Plating wastewater Treatment, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1-72
- 9) Ayres, J. A., 1970, Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment, Ronald Press, New York, 6-33.
- 10) Madden, T. H., A. K. Datye, and M. Fulton, 1997, Oxidation of Metal-EDTA Complexes

- by TiO₂ Photocatalysis, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3475-3481.
- 11) Xue, H. L. Sigg, and F. G. Kari, 1995, Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in River Water, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 59-68.
 - 12) Bhattacharyya, D., Y. Ku, 1984, Sulfide Precipitation of Heavy Metals: U. S. Government Printing Office: Washington DC, EPA-600/S2-84-023.
 - 13) Kari, F. G., Ph. D. Thesis No. 10698, 1994, Swiss Federal Institute of Technology, ETH, Zurich.
 - 14) Kari, F. G., and W. Giger, 1995, Modeling the Photochemical Degradation of Ethylenediaminetetraacetate in the River Glatt, *Environ. Sci. Technol.*, 29(11), 2814-2827.
 - 15) Kari, F. G., S. Hilger, and S. Canonica, 1995, 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, 1008-1017.
 - 16) Kim, J. P., S. K. Che, et. al., 1991, A Study on the Chemical Cleaning for the Secondary Side of Nuclear Power Plant Steam Generators, KRC-88C-J02, KEPRI.
 - 17) Ollis, D. F., and H. Al-Ekabi Ed., 1993, Trace Metals in the Environment 3 : Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, The Netherlands.
 - 18) Chung, H. H., E. H. Park, J. S. Rho, K. W. Sung, and Y. H. Cho, 1999, Oxidation of Cu(II) -EDTA by TiO₂ Photo-Catalysis(I), *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 10, 154-159.
 - 19) Chung, H. H. and J. S. Rho, 1999, Photo-oxidation of Fe(III)-EDTA by TiO₂(I), -The effect of TiO₂ loading and initial pH of solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, 5, 81-87.
 - 20) Chung, H. H. and J. S. Rho, 1999, Photo-oxidation of EDTA on TiO₂, *J. Ind. Eng. Chem.*, 5, 261-267.
 - 21) Fox, M. A. and M. T. Dulay, 1993, Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93, 341-357.
 - 22) Prairie, M. R., B. M. Stange, L. R. Evans, and S. L. Martinez, 1991, An Investigation of TiO₂ Photocatalysis for the Treatment of water Contaminated with Metals and Organic Chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1776-1782.
 - 23) Iseda, K., 1991, Oxygen Effect on Photocatalytic Reaction of Ethanol over some Titanium Dioxide Photocatalysts, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1160.
 - 24) Uchihara, T., M. Matsumura, J. Ono, and H. Tsubomura, 1990, Effect of Ethylenediaminetetraacetic Acid on the Photocatalytic Activity and Flat-Band Potentials of Cadmium Sulfide and Cadmium Selenide, *J. Phys. Chem.*, 94, 415-418.
 - 25) Loy, L. and E. E. Wolf, 1985, Photo Induced Hydrogen Evolution from Water in the Presence of EDTA and a Pt/TiO₂ Supported Catalyst, *Solar Energy*, 34(6), 455-461.
 - 26) Matthews, R. W. and S. R. McEvoy, 1992, A Comparison of 254 nm and 350 nm Excitation of TiO₂ in Simple Photocatalytic Reactors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 66, 355.
 - 27) Limsebigler, A. L., G. Lu, and J. T. Yates, Jr., 1995, Photocatalytic on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Result, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
 - 28) Turchi, C. S. and D. F. Ollis, 1990, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, *J. Catal.*, 122, 178-192.