Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 21, No. 1, pp.84-91 (2005)

TiO_2/UV-A 시스템을 이용한 Cu(II)-EDTA의 광촉매 산화반응에서 TiO_2 재사용 및 회수

이승목†

관동대학교 토목 · 환경학부

TiO_2 Reuse and Recovery from the Photocatalytic Oxidation of Cu(II)-EDTA using TiO_2/UV-A System

Seung-Mok Lee†

Division of Civil and Environmental Engineering, Kwandong University

(Received 29 November 2004, Accepted 10 Decemver 2004)

Abstract : TiO_2-catalyst suspensions work efficiently in Photocatalytic oxidation (PCO) for wastewater treatment. Nevertheless, once photocatalysis is completed, separation of the catalyst from solution becomes the main problem. The PCO of Cu(II)-EDTA was studied to determine the reusability of the titanium dioxide catalyst. Aqueous solutions of 10^{-4} M Cu(II)-EDTA were treated using illuminated TiO_2 particles at pH 6 in a circulating reactor. TiO_2 was reused in PCO system for treatment of Cu(II)-EDTA comparing two procedures: reuse of water and TiO_2 and reuse of the entire suspension after PCO of Cu(II)-EDTA. The results are as follows; (i) Photocatalytic efficiency worsens with successive runs when catalyst and water are reused without separation and filtration, whereas, when TiO_2 is separated from water, the reused TiO_2 is not deactivated. (ii) The TiO_2 mean recovery (%) with reused TiO_2 was 86.4%(1.73g/L). Although the mean initial degradation rate of Cu(II)-EDTA and Cu(II) was lower than that using fresh TiO_2, there was no significant change in the rate during the course of the three-trial experiment. It is suggested that Cu(II)-EDTA could be effectively treated using an recycling procedure of PCO and catalyst recovery. (iii) However, without TiO_2 separation, the loss of efficiency of the PCO in the use of water and TiO_2 due to Cu(II), DOC remained from previous degradation and Cu(II)-EDTA added to the same suspension was observed after 2 trials, and resulted in the inhibition of the Cu(II)-EDTA, Cu(II) and DOC destruction.

keywords : Cu(II)-EDTA, Photocatalytic oxidation (PCO), TiO_2, Reuse, Recovery

1. 서 론

수서생태계에 함유된 중금속은 먹이연쇄를 따라 최종적으로 인간에게 전달된다. 육상보다 수서생태계는 먹이 연쇄 단계가 많고 복잡하여 중금속은 먹이연쇄의 높은 단계에서 고농도로 축적되게 된다. 그중 구리는 주로 동선 또는 여러 가지 다른 많은 금속과의 합금형태로 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등에서 광범위하게 사용되고 있다 (Foster et al., 1993). 구리를 사용하는 산업체에서 발생하는 폐수의 경우에는 보통 여러 유기 킬레이트 작용제들이 구리 이온들과 같이 존재하게 되어 구리 이온들의 거동 및 처리에 영향을 주게 된다.

EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)는 6배위 킬레이트 작용제로 거의 모든 금속이온과의 강한 결합력을 갖기 때문에 핵, 금속도금, 약제, 식품업, 사진 등의 여러 산업에서 사용되고 있으며, 중금속으로 오염된 장비 및 반응기 세척, 토양 복원 등을 위해서도 많이 사용되고 있다(Means et al., 1978). 그런데 이러한 중금속 이온을 함유한 EDTA 폐수가 적절한 방법으로 처리되지 못하거나 누출될 경우, 중성 pH의 토양층에 일반적으로 잘 흡착되는 중금속 이온들과는 달리, 여러 metal-EDTA 오염물질들은 오염지 토양속의 금속산화물이나 금속수산화물과 같은 흡착매체에 의해 제거되지 못하고 하천수 및 지하수 흐름에 따라 이동되어 지하수, 하천 및 토양층에 중금속오염을 유발시키는 것으로 보고되었다(Riley et al., 1992).

구리 및 EDTA가 함유된 폐수중의 Cu(II)-EDTA 착물들은 광범위한 pH 범위에서 안정하게 존재하기 때문에 중금속 제거에 일반적으로 널리 사용되는 hydroxide, sulfide 등을 이용한 침전법의 적용이 용이하지 않고 또한 생분해능이 적어서 최종처리를 하기 전에 반드시 이들 착물들을 분해시키는 특별한 처리법이 요구되고 있다. 이러한 metal-EDTA 오염물질을 처리할 수 있는 고도처리법의 하나로 TiO_2 광촉매법을 사용한 metal-EDTA 처리연구가 활발히 진행중이다(Madden et al., 1997; Davis et al., 1999). 여러 반도체형 광촉매들 가운데 TiO_2는 가격이 저렴하고, 적절한 bandgap 에너지를 가지며, 그리고 광반응 도중 광부식

† To whom correspondence should be addressed.
leesm@kwandong.ac.kr

및 화학적 부식에 안정하다는 장점으로 이를 이용한 여러 독성 유기화합물의 처리에 많은 연구가 진행되어 왔었다. 광촉매 산화반응은 TiO_2 입자의 band gap energy (= 3.2 eV)보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(390 nm 이하)를 TiO_2 촉매 입자가 흡수하여 valence band와 conduction band에 각각 정공(h^+)과 전자(e^-)를 생성시킴으로서 시작된다. 정공은 촉매 표면에 흡착되어 있는 수산기 이온(hydroxyl ion)이나 H_2O와의 산화반응에 의해 강력한 산화력을 지닌 OH 라디칼을 생성시켜 유기화합물을 산화시키거나 혹은 정공이 직접 유기화합물과 반응하여 CO_2와 H_2O 등과 같이 무해한 분해산물을 생성시켜 유기화합물을 제거하게 된다(Sun et al., 1996; Turchi et al., 1990).

Valence band의 정공과 conduction band의 전자의 경우 normal hydrogen electrode에 비해 각각 +1.0~3.5 eV의 산화포텐셜 및 +0.5~1.5 eV의 환원포텐셜을 가지는 것으로 알려져 있다(Hoffmann et al., 1995). Mattews(1986)는 자연광 및 수은 램프를 사용하여 21가지의 다양한 유기물들의 광분해에 관한 연구에서 이들 유기물들은 모두 CO_2로 무기물화 되는 것을 보고하였으며, Prairie 등(1993)은 TiO_2의 conduction band 보다 양의 환원포텐셜을 지닌 많은 금속들(-0.3~0.5 eV vs. NHE)은 혐기성 조건에서도 전자수용체로 작용하여 광산화반응을 계속 진행시킨다는 것을 보고하였다.

구리 제거메커니즘을 살펴보면 금속 폐수 처리동안 광촉매에 자외선을 조사함으로써 안정적인 중금속 환원공정을 통해서 회수가 가능한 PCO(Photochemical oxidation) 시스템에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이 과정에서 우선 1단계는 다음 식 (1)~(5)에 의해 광환원된다(Foster et al., 1993; Davis et al., 1999; Praire et al., 1993).

$$2(TiO_2 + hV \rightarrow e^- + h^+) \quad (1)$$

$$2Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Cu^+ \quad (2)$$

$$HCO_2^- + 2h^+ \rightarrow CO_2 + H^+ \quad (3)$$

net photo-reduction

$$2Cu^+ + HCO_2^- + 2hv \rightarrow 2Cu^+/TiO_2 \text{ (purple)} + CO_2 + H^+ \quad (4)$$

net dark oxidation

$$4H^+ + 4Cu^{2+}/TiO_2 + O_2 \rightarrow 4Cu^{2+} + 4TiO_2 \text{ (white) } H_2O_2 \quad (5)$$

1.35<pH<4.52 범위에서 자외선을 조사하게 되면, TiO_2는 pink 혹은 purple색으로 변한다. 공기 산화 단계 후 TiO_2는 white색으로 변하고, Cu(II)는 위 반응 식 (1)~(5)에서 묘사된 것처럼 반응에 참여한다. 만약에 5.08<pH<6.60에서 자외선을 조사하게 되면 TiO_2는 어두운 purple이 된다. Foster 등(1993)은 공기 산화 단계 후 TiO_2는 밝은 초록색으로 변하고 Cu(II)는 pH에 좌우된다고 보고하였다.

분말형태의 촉매는 유기오염물질을 분해하는데 있어 담체에 고정하여 적용한 촉매보다 효율적이다. 하지만 반응 후 침전시켜 분리하거나 촉매를 물과 분리시켜야 한다는 단점을 갖고 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위해서는 촉매를 효과적으로 재사용하는 방법의 연구가 필요하다. 유기오염물질을 분해하고 TiO_2 촉매를 재사용하거나 다른 공법과 연계하여 촉매를 회수 및 재사용하는 연구가 진행되고 있다(Arana et al., 2001, 2002; Fernandez-Ibane et al., 2003). 하지만 Cu(II)-EDTA와 같이 중금속을 포함한 유기물질의 제거에 관한 TiO_2의 회수 및 재사용에 관한 연구는 아직 미진한 상태이다.

본 연구에서는 TiO_2 촉매를 이용한 구리폐수의 광촉매 반응(PCO) 후 TiO_2 촉매를 재사용하기 위한 2가지 형태의 방법을 적용하는 것으로 1) 처리된 물과 TiO_2의 재사용 2) 처리수를 제거하고 침전된 TiO_2의 재사용 실험에 대해 비교 · 평가하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시약

실험에 사용된 모든 용액은 역삼투 및 이온교환수지 장치(Hydro-service, Model LPRO-20)를 거친 증류수(18Ω-cm)를 사용하여 제조하였다. 실험에 사용된 광촉매는 Degussa에서 구입한 분말 형태의 P-25 TiO_2(20% rutile 및 80% anatase)를 사용하였다. 또한 Cu(II)-EDTA에서 구리는 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(Aldrich Co.)로 조제하였고 EDTA(disodium salt)는 J. T. Baker사에서 구입하여 사용하였다. 반응용액의 pH는 $HClO_4$, NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH는 Orion사의 pH meter(720A)를 사용하여 측정하였다. 이온세기는 $NaClO_4 \cdot H_2O$(Fisher scientific)를 사용하였다. 이들 시약은 모두 1급 또는 특급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험분석

광촉매 실험에서 반응시간에 따라 샘플링 한 시료는 즉시 Gelman사의 0.2 ㎛ 여과지를 사용하여 TiO_2 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 Cu(II)는 원자흡광광도(Varian, AA280FS), DOC(dissolved organic carbon)는 총유기탄소분석기(Shimadzu, Model 5000), Cu(II)-EDTA는 이온크로마토그래피(Dionex, DX-120)를 사용하여 분석하였다.

2.3. 실험장치

본 실험에 사용되는 실험장치는 Fig. 1과 같이 순환형태의 회분식 반응기로 설치하였다. 용액저장조(둥근 바닥 flask, 700 mL)와 자외선이 조사되는 반응기(UV 조사에 평행한 위치로 지름 19 mm 길이 460 mm)는 pyrex재질로 되어있다. 반응 동안 외부로부터 다른 빛이 투과하지 않도록 자외선램프와 반응기는 합판으로 제작한 차광 box 내부에 고정시켰으며 용액 저장조는 알루미늄 foil로 감싸 외부의 빛을 차단하였다. 또한 용액저장조의 반응용액은 정량펌프(Master Flex, Model 7522-00)를 사용하여 균등한 유량이

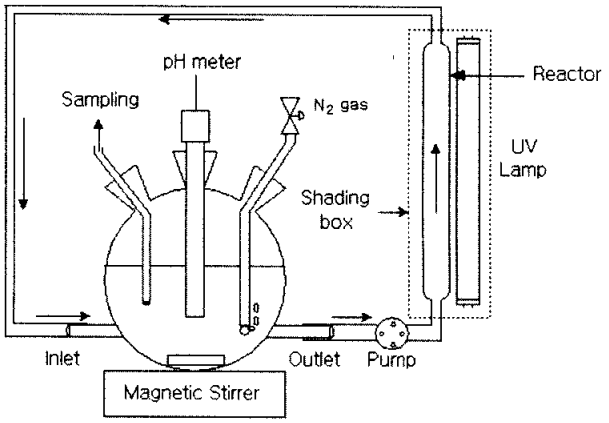

Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic reactor system.

연속적으로 반응기에 유입되도록 하며 반응용액이 순환되는 관은 외부의 빛이 차단될 수 있는 검은 호스를 사용하였다. 용액저장조의 상부는 pH 측정, 시료 채취가 가능하도록 제작하였으며, 하부는 반응 동안 magnetic bar를 사용하여 연속적으로 교반함으로써 반응용액의 균질상태를 유지하도록 하였다. 실험에 사용된 UV는 중심파장이 365 nm인 두 개의 UV 발광등(길이 460 mm, 15 watts, Model XX-15A)을 가진 spectronics lamp로 반응기와의 거리는 17 mm가 되도록 고정시켰다.

2.4. 실험방법

2.4.1. 최적반응시간 결정

순환식 반응기에서 최적 반응시간을 결정하기 위해 우선 자외선을 차단 후 3×10^{-3} M의 이온강도를 유지하도록 $NaClO_4 \cdot H_2O$를 사용하여 고정시켰다. 준비된 전체 시료용량(670 mL)에 Cu(II)-EDTA의 초기농도(C_0) 1×10^{-4} M이 되도록 하여 TiO_2 2 g/L를 주입하였다. 반응조에서 pH는 $HClO_4$, NaOH를 사용하여 pH 6이 되도록 조절한 다음 순환 유속 75 mL/min으로 고정한 후 저장조에 시료와 TiO_2를 주입하고 10분 동안 TiO_2에 흡착시킨 후 UV와 펌프를 켜고 원하는 시간에 시료를 채취하여 즉시 분석하면서 240분 동안 실험을 수행하였다. 또한 TiO_2 회수에서 샘플링에 의한 영향을 최소화하기 위하여 5-15 mL의 필요한 양만을 채취하였다. 최적반응시간 결정 후 단계별 실험의 연구내용과 범위는 Table 1과 같다.

2.4.2. Fresh TiO_2를 이용한 광촉매반응

최적의 반응시간 결정 후 상기 실험과 동일하게 fresh TiO_2를 이용하여 실험을 수행하였다. PCO 실험 후 UV light를 끄고 150 mL의 증류수로 반응시스템을 세척한 혼합물(세척용 증류수+기존 용액)을 냉장고에서 하루 동안 침전시킨 후 Whatman #2를 이용하여 진공필터링 하였다. 그리고 하루 동안 건조시켜 필터에 남아 있는 TiO_2 및 침전 건조시킨 TiO_2를 회수하였다. 이 때 회수한 TiO_2의 전량 무게를 측정하여 초기 TiO_2의 손실량 및 잔량을 비교하였다. TiO_2의 재사용 실험과 비교하기 위하여 fresh TiO_2를 이용하여 3회 반복실험을 수행하였다.

2.4.3. TiO_2 및 물의 재사용(Reuse)

이 실험은 TiO_2의 재사용뿐만 아니라 처리된 물을 재활용하기 위한 실험으로 수행하였다. 우선 PCO 실험 후 침전된 TiO_2와 처리된 상등액을 그대로 다음 실험에 사용하였으며 3회 연속 실험을 수행하였다.

2.4.4. TiO_2의 재사용(Reuse)

TiO_2의 연속적인 사용으로 촉매의 활성(activation) 정도를 평가하기 위하여 동일한 TiO_2를 사용하여 3회 연속실험을 수행하였다. 이 때 TiO_2 회수과정에서 발생되는 촉매의 손실량과 잔류량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적반응시간 결정

경제적 측면을 고려하여 Cu(II)-EDTA 제거에 요구되는 시간은 상당한 중요한 인자이며 그 결과는 Fig. 2와 같다. pH 6 조건으로 시료 Cu(II)-EDTA에 자외선을 조사하게 되면 일반적으로 식 (1)~(5)와 같이 광산화(oxidation) 및 광환원(reduction) 반응으로 제거된다. 이 반응을 좀더 mass-balance 식으로 표시하면 다음 식 (6)~(7)처럼 $Cu(II)_{aq}$는 Cu(II)-EDTA를 포함하여 Cu^{2+}_{aq}, 그리고 알려지지 않은

Table 1. Content and method of study

Method	Number of experiments
Optimum condition of reaction time	1 trial
↓	
PCO with fresh TiO_2	3 trials
Effect of PCO on the reuse of water and TiO_2	3 trials(successive runs)
Effect of PCO on the reuse of TiO_2	3 trials(successive runs)
↓	
Comparison of the removal (%), reaction rate, and recovery (%) of Cu(II)-EDTA, Cu(II) and DOC	Assessment

$Cu\text{-}Oraganic_{aq}$ 형태의 부산물을 형성하게 된다. 여기서 $\sum Cu\text{-}Y_{aq}$는 Cu(II)-EDTA의 산화로부터 생성된 알려지지 않은 copper-ligand 물질이다(Yang and Davis, 1999). 용존 상태에서 존재하는 음이온 형태의 Cu(II)-EDTA가 분해되면서 Cu(II)가 Cu(I)로 환원되고 EDTA는 DOC형태로 산화분해 되거나 부산물을 생성하면서 Cu(II)-EDTA는 완전히 제거된다. Fig. 2에서 가장 먼저 Cu(II)-EDTA가 약 120 min에서 거의 제거되고 Cu(II)도 180 min에서 거의 분해되었지만 DOC는 반응시간 240 min부터 제거가 둔화되어 최종적으로 약 75% 제거되는 것을 볼 수 있었다.

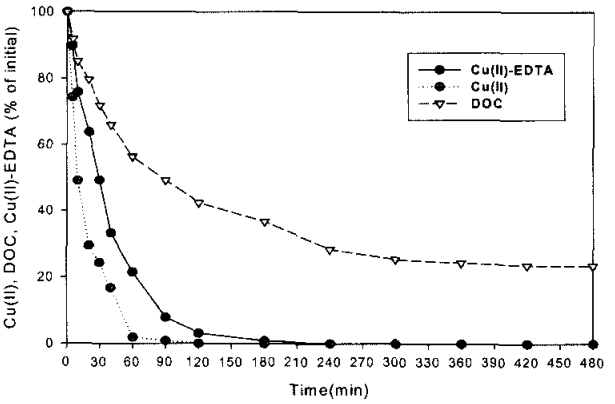

Fig. 2. Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA in order to determine the optimum condition of reaction time [10^{-4} M Cu(II)-EDTA, 2 g/L TiO_2, pH 6, I = 3×10^{-3} M $NaClO_4$, Adsorption(%) of the initial Cu(II)-EDTA *concentration at the -10 min = 6.4%*].

$$Cu(II)_{aq} = Cu(II)\text{-}EDTA_{aq} + Cu^{+2}{}_{aq} + \sum Cu\text{-}Y_{aq} \quad (6)$$

$$DOC = Cu(II)\text{-}EDTA_{aq} + \sum Cu\text{-}Y_{aq} + \text{organic products} \quad (7)$$

구리는 식 (8)과 같이 TiO_2 표면의 OH그룹(hydroxyl group)이 Cu(II)와 표면에 Complex 형태로 존재한 후 TiO_2 표면에 존재하는 산소를 공유하면서 고리(bond)를 만들고 양자를 방출한다.

$$\underline{Ti}\text{-}OH(OH_2) + Cu^{+2} \leftrightarrow \underline{Ti}\text{-}(OH_2)O\text{-}Cu^{+} + H^{+} \quad (8)$$

또한 EDTA가 존재할 경우 TiO_2에 흡착되는 과정은 단순히 수산기(OH)를 함유한 Ti-OH 형태의 TiO_2에 흡착되는데 다음 식 (9)와 같다.

$$\underline{Ti}\text{-}OH(OH_2) + EDTA^{-4} \leftrightarrow \underline{Ti}\text{-}(OH_2)EDTAH_2^{-2} + H_2O \quad (9)$$

착화합물인 Cu(II)-EDTA는 음이온 형태로 다음 식 (10)과 같은 형태로 존재한다. 이 때 반응초기 Cu(II)-EDTA는 pH 6에서 TiO_2에 약 6.4% 정도 흡착되어 초기 0 min에서 농도가 100%에 못 미치는 것을 확인하였는데 Yang 및 Davis(1999)가 보고한 내용과 일치하였다.

$$\underline{Ti}\text{-}OH(OH_2) + Cu^{+2} + EDTA^{-4} \leftrightarrow \underline{Ti}\text{-}(OH_2)EDTA\text{-}Cu^{-2} + H_2O \quad (10)$$

초기 10분 동안 음이온 형태의 Cu(II)-EDTA가 흡착된 후 UV를 조사하게 되면 Cu(II)-EDTA가 분해되면서 자유 2가의 Cu^{2+}가 유리되어 Cu(II)가 증가하지만 TiO_2에 의해 흡착 제거되기 때문에 Fig. 2와 같이 용액상의 $Cu(II)_{aq}$ 농도가 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. Fresh TiO_2를 이용한 광촉매반응

본 실험은 Fresh TiO_2를 이용하여 3회에 걸쳐 실험했을 때 TiO_2의 안정성(stability)을 비교하기 위해 수행하였으며 그 결과는 Fig. 3(a)~(c)와 같다. 우선 Fig. 3(a)에서 모든 3회 실험의 Cu(II)-EDTA가 120 min에서 완전히 제거되는

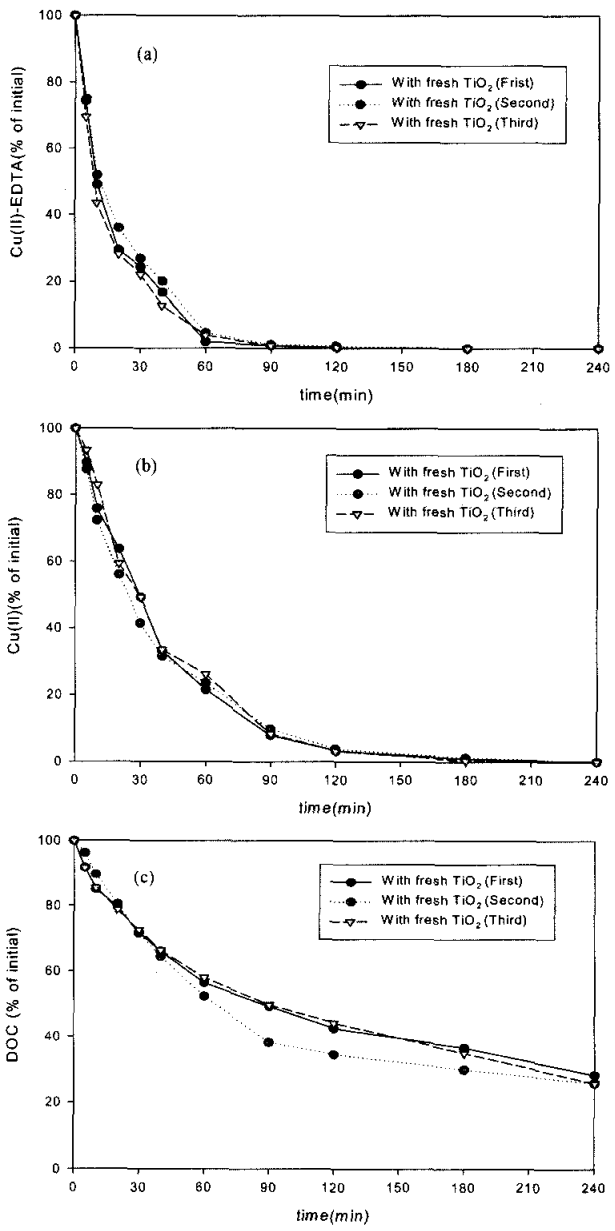

Fig. 3. Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with fresh TiO_2 - Three runs [10^{-4} M Cu(II)-EDTA, 2 g/L TiO_2, pH 6, I = 3×10^{-3} M $NaClO_4$, Adsorption(%) of the initial Cu(II)-EDTA concentration at the -10 min = 6 ± 1.2%] (a) Cu(II)-EDTA, (b) Cu(II), (c) DOC.

Table 2. Observed kinetics constant(k'_{obs}) on the PCO of Cu(II)-EDTA with fresh TiO_2

Run	Components	k'_{obs}(1/min)	R^2	Recovery(%)
1st	Cu(II)-EDTA	0.054	0.98	-
	Cu(II)	0.027	0.99	-
	DOC	0.006	0.94	-
	Sum of the mass of TiO_2	-	-	91
2nd	Cu(II)-EDTA	0.044	0.98	-
	Cu(II)	0.025	0.99	-
	DOC	0.006	0.90	-
	Sum of the mass of TiO_2	-	-	92
3rd	Cu(II)-EDTA	0.052	0.99	-
	Cu(II)	0.031	0.99	-
	DOC	0.005	0.97	-
	Sum of the mass of TiO_2	-	-	90

것을 확인할 수 있었고, Fig. 3(b)에서는 Cu(II)가 180 min에서 거의 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 DOC의 경우는 Fig. 3(c)처럼 240 min에 걸쳐 72%의 제거율을 나타냈다. 또한 광산화반응에 의해 제거되는 Cu(II)-EDTA, Cu(II), 및 DOC의 반응속도를 식 (11)을 이용하여 비교하였고 그 결과는 Table 2와 같다. 각 성분(Cu(II), Cu(II)-EDTA, DOC)에 대한 반응속도는 대부분 1차반응속도식(first order kinetics)을 따라 3회 실험 모두 유사한 값을 나타냈으며 Cu(II)-EDTA>Cu(II)>DOC와 같은 반응속도의 차이를 보였다.

$$-\frac{d[Cu(II)-EDTA]_{aq}}{dt} = k'_{obs}[Cu(II)-EDTA]_{aq} \quad (11)$$

TiO_2의 총회수량을 확인하기 위해서 PCO 실험 후 UV light를 끄고 150 mL의 증류수로 반응시스템을 세척한 후 혼합물(세척용 증류수+기존 용액)을 냉장고에서 하루 동안 침전시키고 Whatman #2를 이용하여 진공필터 시켰다. 그리고 필터에 남아있는 TiO_2 및 침전 건조된 TiO_2를 회수하여 TiO_2의 손실량과 잔류량을 측정하여 비교하였다.

Table 2와 같이 전체적으로 약 90% 이상의 회수율을 나타났는데 1회 실험에서 1.82 g/L(91%), 2회에서 1.84 g/L (92%), 3회에서 1.80 g/L(90%)이 회수되었다. 초기 2 g/L에서 TiO_2의 손실은 크게 3가지로 설명할 수 있는데 i)샘플링 과정에서 발생되는 손실과 ii)필터링 과정에서 발생되는 손실 그리고 iii)건조 후 이송 및 측정시 발생되는 손실 등이 원인이라 할 수 있다.

3.3. TiO_2 및 물의 재사용(Reuse)

오늘날 주된 산업 폐수처리의 목표중의 하나는 오염물질을 최소화하는 동시에 처리된 물을 재순환(recycling)하여 효율을 극대화시키고 기술적 혹은 관리적 기법을 개발하는 것이다. 본 실험에서 PCO 반응 후 TiO_2 및 물의 재사용 가능성을 확인하기 위해 수행한 결과는 Fig. 4(a)~(c)와 같다. 본 실험은 초기 fresh TiO_2를 1회 사용 후 회수된 촉매를 이용하여 2회 연속실험을 수행하였다. Fig. 4(a) 및

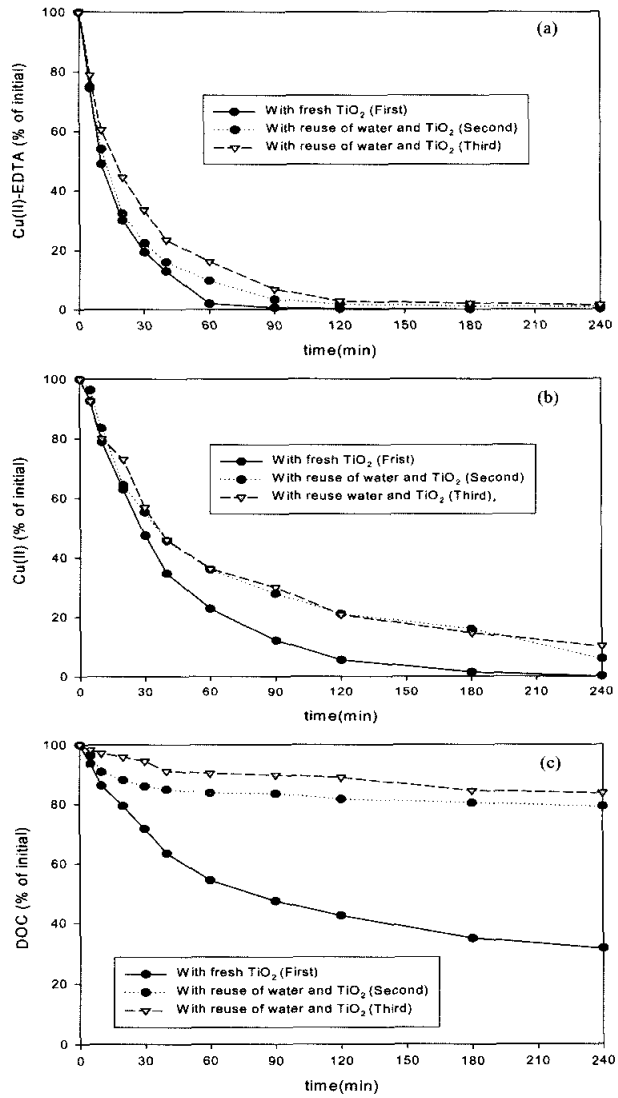

Fig. 4. Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with reuse of water and TiO_2 - Three trials [10^{-4} M Cu(II)-EDTA, 2 g/L TiO_2, pH 6, I = 3×10^{-3} M $NaClO_4$, Adsorption(%) of the initial Cu(II)-EDTA concentration at the -10 min = 8.2%], Species are represented as percent of initial added at the beginning of each trial (a) Cu(II)-EDTA, (b) Cu(II), (c) DOC.

Table 3에서 Cu(II)-EDTA의 분해율 및 반응속도상수(k'_{obs})는 fresh TiO_2를 사용한 실험결과와 큰 차이 없이 평균 96±2%이상 제거되었지만 반응속도상수(k'_{obs})는 0.039/min으로 약 30% 속도가 저감하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Fig. 4(b)에서 Cu(II)의 제거율은 2회 그리고 3회 연속실험의 결과 초기(fresh TiO_2)보다 상당히 감소하는 경향을 보였다. Table 3에서 Cu(II)는 초기보다 반응속도상수가 약 2배 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 초기 fresh TiO_2 사용 후 미 제거된 구리가 존재하거나 TiO_2 표면에 흡착되면서 축적되어 TiO_2의 재사용 2, 3회에서 활성이 저하된 것으로 판단된다.

Table 3. *Observed kinetics constant(k'_{obs}) on the PCO of* Cu(II)-EDTA with reuse of water and TiO_2 -3 trials(successive runs)

Run	Components	k'_{obs}(1/min)	R^2	Recovery(%)
1st	Cu(II)-EDTA	0.055	0.98	-
2nd		0.034	0.97	-
3rd		0.029	0.99	-
1st	Cu(II)	0.024	0.99	-
2nd		0.011	0.95	-
3rd		0.010	0.95	-
1st	DOC	0.0048	0.92	-
2nd		0.0008	0.65	-
3rd		0.0005	0.74	-
	Sum of the mass of TiO_2	-	-	86.5

마지막으로 Cu(II)-EDTA가 분해되는 동시에 EDTA가 분해되는 경향은 다음 Fig. 4(c)와 같다. 여기서 DOC의 경우는 다른 Cu(II)-EDTA 및 Cu(II)에 비교하여 두드러지게 TiO_2의 활성이 급격하게 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이런 결과는 초기 fresh TiO_2 실험 후 미 제거된 DOC가 상당히 존재하고 다음 단계 2회 실험에서 EDTA 농도가 추가됨에 따라 3회 실험에서 역시 DOC 분해에 상당한 억제(inhibition)를 준 것으로 판단된다. 3회 실험 종결 후 초기 fresh TiO_2로부터 마지막 실험에서 회수된 TiO_2의 총량은 86.5%(1.73 g/L)로 Fresh TiO_2를 이용한 광촉매반응과 비교 시 평균 약 4.5% 낮게 나타났다.

3.4. TiO_2의 재사용(Reuse)

본 연구는 촉매 재사용에 대한 활성평가를 위해 처리되지 않는 fresh TiO_2를 이용한 실험 및 물과 TiO_2를 재사용한 상기 실험과 비교하기 위한 것으로 결과는 Fig. 5(a)~(c) 및 Table 4와 같다. 3회에 걸친 연속실험에서 재사용할 때마다 구리는 TiO_2에 흡착될 것이다. 우선 본 실험은 1회 실험 후 TiO_2 표면으로부터 흡착된 구리를 회수하지 않고 2회 연속실험을 수행하였다. 실험 종결 후 매회 촉매의 총

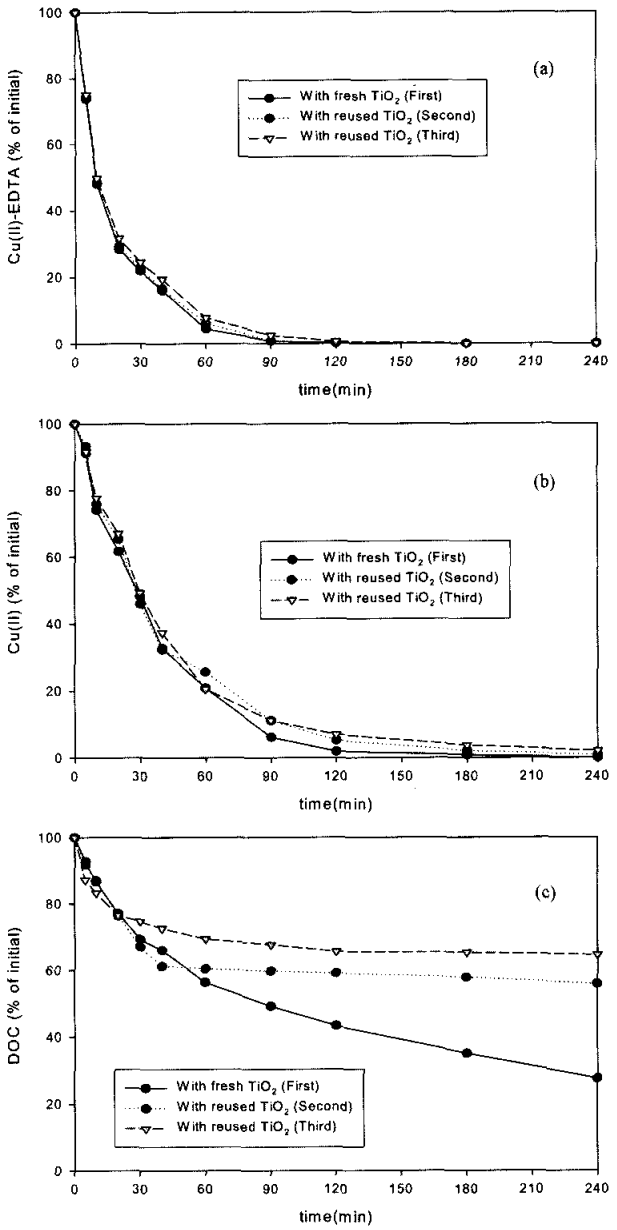

Fig. 5. Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with reuse of water and TiO_2 - Three trials [10^{-4} M Cu(II)-EDTA, 2 g/L TiO_2, pH 6, I = 3×10^{-3} M $NaClO_4$, Adsorption(%) of the initial Cu(II)-EDTA concentration at the -10 min = 8.2±2%], Species are represented as percent of initial added at the beginning of each trial (a) Cu(II)-EDTA, (b) Cu(II), (c) DOC.

량(손실량+잔류량)을 측정한 결과를 fresh TiO_2를 이용한 실험과 비교했을 경우 TiO_2 회수(recovery)는 2회, 3회 실험후 85.3%, 82.1%로 각각 6.7%, 9.9% 낮게 나타났다. 이는 1회 사용한 촉매를 2회 반복에 걸친 실험과정에서 샘플링 및 측정에 의한 TiO_2 손실로 판단된다. 그러나 Fig. 5(a)~(c)에서 DOC를 제외한 Cu(II)-EDTA 및 Cu(II)의 제거율은 4~10% 차이로 fresh TiO_2를 이용한 실험과 큰 차이가 없어 촉매 재사용이 가능한 결과를 보였다. Table 4에서 역시 DOC를 제외한 Cu(II)-EDTA 및 Cu(II)의 반응속도상수(k'_{obs})도 큰 변화 없이 일정하게 유지되었다. DOC의 경

Table 4. Observed kinetics constant(k'_{obs}) on the PCO of Cu(II)-EDTA with reused TiO_2 -3 trials(successive runs)

Run	Components	k'_{obs}(1/min)	R^2	Recovery(%)
1st	Cu(II)-EDTA	0.053	0.98	-
	Cu(II)	0.029	0.97	-
	DOC	0.005	0.95	-
	Sum of the mass of TiO_2	-	-	92.0
2nd	Cu(II)-EDTA	0.052	0.98	-
	Cu(II)	0.021	0.98	-
	DOC	0.003	0.53	-
	Sum of the mass of TiO_2	-	-	85.3
3rd	Cu(II)-EDTA	0.048	0.97	-
	Cu(II)	0.022	0.96	-
	DOC	0.004	0.74	-
	Sum of the mass of TiO_2	-	-	82.1

우는 반응시간 240 min내에 분해되지 못한 유기물이 존재하고 다음 실험에 DOC 농도가 축적되었기 때문에 제거율이 둔화된 것으로 판단된다.

TiO_2의 재사용에 있어 DOC를 제외한 Cu(II)-EDTA 및 Cu(II) 제거율, 촉매 회수율 및 반응속도가 초기 fresh TiO_2 실험과 큰 차이 없이 효율적으로 제어가 가능한 것은 Cu(II)-EDTA가 모두 TiO_2 표면에 흡착되거나 용액상태에 존재하는 광촉매 분해반응에 참여하기 때문으로 판단된다. 이는 TiO_2 표면의 흡착가능 site 농도(Ns)가 2 g/L에서 5.5×10^{-4} M이기 때문에 초기 Cu(II)-EDTA 농도 1×10^{-4} M 대비 충분한 TiO_2 표면흡착 공간을 제공하는 것으로 설명될 수 있다. 물과 TiO_2를 재사용한 실험에서는 상당히 부정적인 결과를 도출하였지만 TiO_2만 재사용한 실험의 경우에서는 일정한 효능을 나타내 향후 구리함유 폐수처리에서 TiO_2의 재사용 가능성을 한층 높여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu(II)-EDTA 함유폐수를 이용하여 광촉매 TiO_2의 재사용(reuse), 회수(recovery) 및 회수방법 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응시간을 결정하기 위한 실험에서 초기 Cu(II)-EDTA는 120 min, Cu(II)는 180 min 이내에 거의 완전히 제거되었지만 DOC는 240 min 후 제거율이 둔화되었으며, 모든 조건을 고려할 때 본 실험의 조건에서의 최적반응시간은 240 min임을 알 수 있었다.
2. TiO_2를 이용한 광촉매반응에서 Cu(II)-EDTA, Cu(II) 및 DOC의 제거율과 반응속도상수(k'_{obs})의 값은 3회에 걸친 반복실험에서 촉매의 활성이 일정하게 유지되었고 그 때 Cu(II)-EDTA>Cu(II)>DOC로 반응속도의 차이를 확인할 수 있었다.
3. TiO_2를 이용한 후 침전된 TiO_2와 처리 상등수를 연속실험에 재사용한 결과 Cu(II)-EDTA, Cu(II) 및 DOC의 제거율 및 반응속도상수(k'_{obs})가 모두 둔화되는 것을 확인할 수 있었고, 이는 실험 후 남아있는 Cu(II), DOC 등이 다음 실험에 영향을 준 것으로 판단된다.
4. 실험 후 회수된 TiO_2를 2회 연속실험에 재사용한 경우 DOC를 제외한 Cu(II)-EDTA 및 Cu(II) 제거율과 반응속도상수(k'_{obs}) 모두 초기 실험과 비교했을 때 큰 차이 없이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었으며, TiO_2 회수율은 2회, 3회 실험 후 85.3%, 82.1%로 1회 실험의 92.0%와 비교하여 각각 6.7%, 9.9% 낮게 나타났지만 촉매효율에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R-01-2002-000-00305-0)지원으로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

Arana, J., Tello Rendon, E., Dona Rodriguez, J. M., Herrera Melian, J. A., Gonzalez Diaz, O., and Perez Pena, J., High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis: Catalyst recovery and reuse, *Applied Catalysis B*, **30**(1-2), pp. 1-12 (2001).

Arana, J., Herrera Melian, J. A., Dona Rodriguez, J. M., Gonzalez Diaz, O., Viera, A., Perez Pena, J., Marrero Sosa, P. M., and Espino Jimenez, V., TiO_2-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater, *Catlysis Today*, **76**(2), pp. 279-289 (2002).

Davis, A. P. and Green, D. L., Photocatalytic oxidation of Cadmium-EDTA with titanium dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(4), pp. 609-617 (1999).

Fernandez-Ibanez, P., Blanco, J., Malato, S., and de las Nieves, F. J., Application of the colloidal stability of TiO_2 particles for recovery and reuse in solar photocatalysi, *Wat. Res.*, **37**(13), pp. 3180-3188 (2003).

Foster, N. S., Noble, R. D., and Koval, C. A., Reversible photoreductive deposition and oxidative dissolution of copper ions in titanium dioxide aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(2), pp. 350-356 (1993).

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**(1), pp 69-96 (1995).

Matthews, R. W., Photo-Oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Water Res.*, **20**(5), pp. 569-578 (1986).

Madden, T., Datye, A. K., Fulton, M., Prairie, M. R., Majumdar, S. A., and Stange, B. M., Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO_2 photocatalysis, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(12), pp. 3475-3481 (1997).

Means, J. L., Crerar, D. A., and Duguid, J. O., Migration of

radioactive wastes radionuclide mobilization by complexing agents, *Science*, **200**(4349), pp. 1477-1481 (1978).

Prairie, M. R., Evans, L. R., Stange, B. M., and Martinez, S. L., An investigation of TiO_2 photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(9), pp. 1776-1782 (1993).

Riley, R. G., Zachara, J. M., and Wobber, F. J., Chemical contaminants on DOE lands and selection of contaminant mixtures for subsurface science research, *U.S. Department of Energy*, **DOE/ER-0547T**, April (1992).

Sun, Y. and Pignatello, I. J., Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the TiO_2 photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(6), pp. 1975-1981 (1996).

Turchi. C. S. and Ollis, D. F., Photocatalytic degradation of organic water contaminants mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.*, **122**(1), pp. 178-192 (1990).

Yang, J. K. and Davis, A. P., Competitive adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO_2, *J. Colloid and Interface Science*, **216**(1), pp. 77-85 (1999).

Yang, J. K. and Davis, A. P., Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with illuminated TiO_2: Kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(17), pp. 3789-3795 (2000).