

광산화 공정을 이용한 Cu-EDTA 처리 - 인공 자외선램프와 태양광의 처리경향 비교 -

신인수 · 최봉종 · 이승목* · 양재규*

관동대학교 토목 · 환경학부

*LG 환경연구원

Treatment of Cu-EDTA by using Photocatalytic Oxidation Process - Comparison between UV Lamp and Solar Light -

In-Soo Shin · Bong-Jong Choi · Seung-Mok Lee* · Jae-Kyu Yang*

Division of Civil and Environmental Engineering, Kwandong University

*LG Environmental Strategy Institute

(Received 11 October 2004, Accepted 15 November 2004)

Abstract : Effect of the pH, molar ratio of Cu(II)/EDTA, concentration of Cu(II)-EDTA and ionic strength on the photocatalytic oxidation(PCO) of Cu(II)-EDTA in solar light was studied in this work. Experimental results in this work were compared with previous results obtained with UV-lamp. In the kinetics, Cu(II)-EDTA decomposition was favorable below neutral pH. The removal of Cu(II) and DOC was favorable as TiO₂ dosage increased. The initial rate for the decomplexation of Cu(II)-EDTA linearly increased as the concentration of Cu(II)-EDTA increased. The removal of Cu(II) and DOC was not much affected by variation of ionic strength with NaClO₄ as a background ion while much reduction was observed in the presence of background ions having higher formal charges. The removal trend of Cu(II) and DOC with variation of ionic strength and concentration of Cu(II)-EDTA in solar light was similar with that in UV light. Variation of the molar ratio of Cu(II)/EDTA showed a negligible effect on the removal of both Cu(II) and DOC. However, removal of both Cu(II) and DOC was two-times greater than that previous results obtained with UV light.

keywords : Cu(II)-EDTA, Solar light intensity, UV, Ionic strength, Photocatalysis

1. 서론

오늘날 구리는 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등에서 널리 사용되고 있다(Foster et al., 1993). 이러한 구리 함유 폐기물이 지표수, 지하수 그리고 토양 등에 오염된 후 먹이사슬에 의한 연쇄축적 및 직접적으로 인체내에 흡수될 경우 아주 강한 지속성 때문에 비록 소량일지라도 독성을 나타낼 수 있다. 이러한 구리를 사용하는 산업체에서 발생하는 폐수의 경우 보통 여러 유기 킬레이트 작용제들이 구리 이온과 같이 존재하게 되어 구리 이온의 거동 및 처리에 영향을 주게 된다.

그러나 구리 등 중금속이온을 함유한 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) 폐수가 적절한 방법으로 처리되지 못하거나 누출될 경우, 중성 pH의 토양층에 일반적으로 잘 흡착되는 중금속 이온들과는 달리, 여러 금속-EDTA 폐기물들은 오염지 토양속의 metal-oxide나 metal-hydroxide와 같은 흡착매체에 의해 제거되지 못하고 하천수 및 지하수 흐름에 따라 이동되기 때문에 지하수, 하천 그리고 광범위

한 토양층에 중금속오염을 유발시킬 수 있음이 보고 되었다(Riley et al., 1992). 따라서 이러한 금속-EDTA 착물들을 함유한 폐수의 경우 적절한 처리방법을 사용하여 처리시켜야 하지만, 금속이온들을 처리하는 일반적인 침전법은 금속-EDTA 착물들의 강한 안정성 때문에 이를 효과적으로 처리하는데 제한적이어서 특별한 처리법이 요구되고 있다.

금속-EDTA 오염물질을 처리할 수 있는 가능성이 큰 고도처리법의 하나로서 TiO₂ 광촉매법을 사용한 금속-EDTA 처리연구가 여러 환경조건변화에 따른 속도론적 관점에서 보고된 바 있다(Davis et al., 1999; Yang et al., 2000). 현재까지 TiO₂ 광촉매법을 이용한 금속-EDTA 함유 폐수처리에 관한 대부분의 연구는 인공의 자외선램프를 사용하였다. 인공 자외선램프 사용시 전력소비 문제와 자외선램프의 한정적인 수명으로 인하여 주기적으로 교체하여야 하는 단점 때문에 광촉매 공정 중 자외선램프 대신 무한한 청정에너지인 태양에너지를 이용한 연구가 필요한 실정이다(윤, 1988). 이러한 무한한 청정에너지인 태양에너지를 이용한 기술로는 현재 온수이용 시스템과 물의 광전기분해 시스템은 상당한 발전을 이룩하고 있으나(오, 1980), 폐수처리에 적용하기 위한 실질적인 활용성과 경제성에 부합될 수 있

* To whom correspondence should be addressed.

leesm@kwandong.ac.kr

을 통한 성과는 아직 이루어지고 있지 않은 실정이다. 현재 태양에너지 활용한 응용기술은 크게 열화학적 공정과 광화학적 공정으로 나눈다. 우리나라는 80년대 초부터 기술개발 및 보급에 나서 열화학적 공정인 열에너지 및 열전기 전환기술은 실용단계에 있으며 광화학 공정인 광전기 전환기술은 연구 단계에 있다. 광화학 전환기술인 태양 광촉매 기술은 미국을 비롯한 선진 유럽에서 실용화 및 연구를 진행하여 태양광 집진-반사판 재료의 성능 평가와 자외선 범위에서 높은 투과율을 갖는 광모듈 재료 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Noguelra et al., 1996; Boston, 1995; Chang et al., 1994). 국내의 경우 인공자외선을 이용한 폐수처리기술은 활발히 진행되고 있는 반면에 태양광을 이용한 폐수처리 시스템 개발은 거의 없는 실정이다(Cho et al., 2003).

따라서 본 연구에서는 경제적이면서 효과적인 처리방안으로서 Cu(II)-EDTA 함유 폐수의 광촉매 반응에 대한 무한 청정에너지인 태양에너지의 이용 가능성을 평가하였다. 태양에너지의 자외선 세기, TiO₂ 광촉매농도 등 영향인자에 대한 최적처리조건을 도출하였고, 기존의 인공 UV lamp를 이용한 결과와 비교하였다.

2. 실험

2.1. 실험 장치

본 연구에서 이용한 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 용액 저장조, 순환펌프, 반응관, 집광-반사판 등으로 이루어졌다. 용액 저장조는 open 상태를 유지하고 교반기를 설치하여 반응용액의 균질상태를 유지하도록 했다. 용액저장조의 반응용액은 정량펌프를 이용하여 반응기에 유입되도록 하며 유출부에서 나오는 반응용액은 3-way 밸브를 이용하여 시료채취와 용액저장조로 이동이 가능하도록 하였다.

반응관은 서로 평행하게 인접 배열된 다수의 반사판과, 각 반사판의 쏠점축에 설치하였다. 반응관 하나의 용량은 약 80 mL(ID = 11.5 mm, L = 760 mm)이며, 두께 약 1 mm인 석영 재료의 반응관 10개를 반사판 상단에 설치하였다. 석영관은 0.99 ≤ Transmissivity ≤ 0.998의 높은 자외선

투과율 때문에 투과물질로 사용했다. 집광-반사판은 사용용도와 처리용량에 따라 이동하기 편리하도록 처리용량 20 L 평판형의 경우 면적 0.59 m² (L = 0.896 m, H = 0.659 m)의 소형으로 제작하였으며, 필요에 따라 1-4개의 반사판을 직렬로 연결하여 소규모 현장용으로 2.4 m² 이상 반응면적에 80 L/day의 용량을 batch 식으로 처리할 수 있도록 하였다. 알루미늄은 자외선 영역에서 0.829 ≤ Reflectivity ≤ 0.890의 높은 자외선 반사율 때문에 반사물질로 사용하였다.

반응기의 지면에 대한 설치각은 실험지역의 위도를 고려하여 약 38°의 경사각을 주어 태양의 남중고도각과 90°를 이루도록 하였다. 모든 태양광 실험은 오전 10시부터 오후 6시까지 수행하였다.

2.2. 실험재료 및 분석방법

실험에 사용된 모든 용액은 역삼투 및 이온교환수지 장치(Hydro-service, 모델 LPRO-20)를 거친 증류수(18 MΩ-cm)를 사용하여 제조하였다. 광촉매제로는 Degussa의 P-25 TiO₂를 사용하였으며, Cu(II)용액은 CuSO₄ · 5H₂O를 사용하여 조제하였고, EDTA는 J. T Baker사에서 구입하여 사용하였다. 반응용액의 pH는 HClO₄ 및 NaOH를 사용하여 조절하였으며, Orion사의 pH meter(720A)를 사용하여 측정하였다. 이온세기 화학종으로 NaClO₄, Na₂SO₄ 그리고 Na₃PO₄를 사용하였다.

광촉매실험 후 TiO₂ slurry를 Gelman사의 0.2 μm 여과지를 사용하여 TiO₂ 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 Cu(II)는 원자흡광광도계(Varian SpectrAA-300), DOC(dissolved organic carbon)는 총유기탄소 분석기(Shimadzu, 모델 5000), Cu(II)-EDTA는 이온크로마토그래피(Metrohm- IC 762)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. pH 변화

Cu(II)-EDTA의 농도를 1.0 × 10⁻⁴ M과 이온세기(NaClO₄) 1.0 × 10⁻³ M, TiO₂ 광촉매량을 2 g/L로 고정시키고 pH를 4, 7, 10으로 조정된 후 태양광을 이용하여 실험을 수행하였

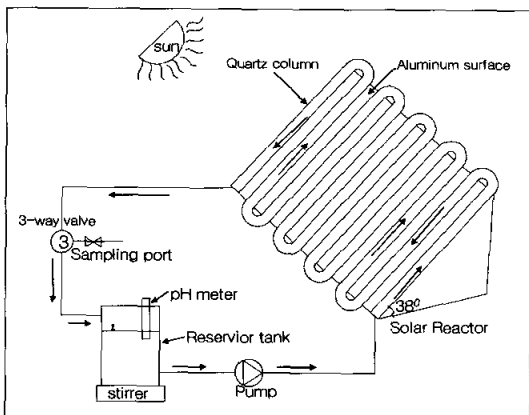
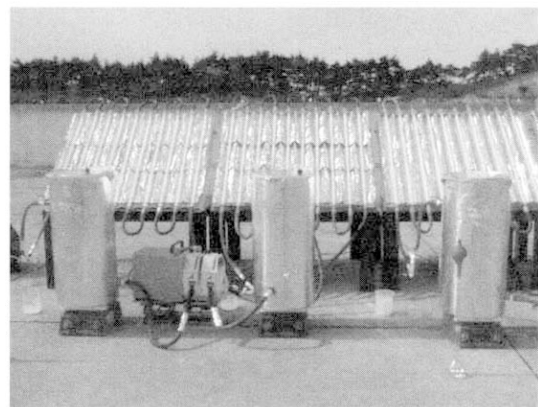
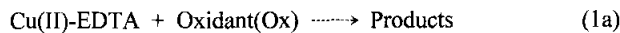


Fig. 1. Schematic diagram of photochemical reactor with solar light for outdoors experiment.



으며 Cu(II) 및 Dissolved Organic Carbon(DOC)의 제거 결과를 Fig. 2(a) 및 2(b)에 각각 나타내었다. Cu(II)-EDTA의 분해와 관련한 반응속도론적인 비교는 인공 UV lamp를 이용한 실험에서와 같이 아래의 (1a) 및 (1b)와 같이 단순한 비가역적인 반응이 일어나는 것으로 가정하고, 각 pH 조건의 반응 전 및 반응 후 20분 경과시 초기반응시간대의 용존 Cu(II)-EDTA의 잔류농도로부터 구한 초기반응속도 ($r_{aq} = -dC/dt$) 값을 Table 1에 비교하여 나타내었다.



$$-\frac{d[\text{Cu(II)-EDTA}]_{aq}}{dt} = r_{aq} = k' [\text{Cu(II)-EDTA}]_{aq}^n [\text{OX}] = k_{aq} [\text{Cu(II)-EDTA}]_{aq}^n \quad (1b)$$

r_{aq} 는 용존 Cu(II)-EDTA의 분해속도를, k' 및 k 는 반응속도상수, Ox는 산화제, 그리고 n 은 반응차수를 나타낸다.

수용액상의 Cu(II)-EDTA 착물의 분해는 인공 UV lamp를 이용한 실험에서와 유사하게 초기반응시간대에 빠르게 이루어지고 이후에는 완만하게 나타났다. 광촉매반응 초기에는 산화제인 OH 라디칼이 유일한 유기물인 EDTA만을 분해시키는데 작용을 하지만 이후 반응시간이 경과함에 따라 EDTA의 분해중간산물인 여러 킬레이트성 및 비킬레이트성 유기화합물이 생성되면 이들 중간생성물의 분해에도 관여하게 되고 또한 반응 후에 유리되는 Cu^{2+} 가 TiO_2 의 흡착점을 점유함에 따른 OH 라디칼 생성을 위한 반응점이 감소하는 복합적인 요인에 의해 Cu(II)-EDTA 착물의 분해가 시간경과에 따라 느리게 나타나는 것으로 여겨진다.

자외선램프를 이용한 실험실 규모의 광산화 실험(신 등, 2003)에서는 본 태양광을 이용한 실험과 동일한 Cu(II)-EDTA 농도, TiO_2 주입량 및 이온세기 조건에서 수용액상의 Cu(II)-EDTA의 초기 분율은 TiO_2 에 대한 음이온형 흡착경향 때문에 pH 4 조건에서는 50%, pH 7 이상에서는 거의 모든 Cu(II)-EDTA의 분율이 용액상에 존재하는 것으로 나타났다. 하지만 태양광을 이용한 Pilot 규모의 광촉매 반응시, pH 4 조건에서 수용액상의 초기 Cu(II)-EDTA의 분율은 85% 이상으로서 UV lamp를 이용한 실험실규모의 실험에서와는 다른 초기 평형농도를 나타내었는데 이에 대한 명확한 이유는 규명이 불가능하였다. pH 7에서는 95%, pH 10에서는 거의 모든 Cu(II)-EDTA의 분율이 용액상에 존재하는 것으로 나타나서 김 등(2003)의 초기실험 조건과 일치하는 경향을 보였다.

Cu(II)-EDTA의 분해속도는 pH에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. pH 10에 비해 pH 7에서는 초기반응속도 값

Table 1. pH effect on the decomplexation rate of Cu(II)-EDTA

	pH 4	pH 7	pH 10
초기반응속도(r_{aq}) (mol/L/min) $\times 10^6$	1.52	1.02	0.16

이 약 7배 정도 증가하였지만 같은 농도의 proton 농도변화 즉 pH 7에서 pH 4로 변화할 때는 앞에서와 같은 반응속도 값의 큰 차이가 나타나지 않았다. pH 7 이상에서 나타나는 Cu(II)-EDTA 분해효율의 급격한 감소는 용존 CO_2 가 HCO_3^- ($\text{pK}_a = 6.3$) 및 CO_3^{2-} ($\text{pK}_a = 10.3$)로 전환됨에 따른 OH 라디칼의 scavenger로 작용하는 효과가 크게 기여한 것으로 예상된다(Robero et al., 1999). pH 변화에 따른 TiO_2 표면에 대한 Cu(II)-EDTA와의 흡착정도도 일반적으로 광촉매효율에 미치는 다른 영향으로 알려져 있지만, TiO_2 표면에 대한 Cu(II)-EDTA의 흡착이 음이온형으로 이루어져서 pH7 이상에서는 거의 모든 Cu(II)-EDTA가 용액상에 존재하게 되고 이로서 흡착능 변화에 따른 초기반응속도 차이는 상대적으로 작게 기여하는 것으로 여겨진다. 이러한 실험결과를 바탕으로 할 때 Cu(II)-EDTA의 광분해 반응은 중성 pH 이하에서 이루어지는 것이 속도론적으로 유리함을 알 수 있었다.

Fig. 2(a)는 3가지 pH 조건에서 시간변화에 따른 용존 Cu(II)의 제거효율 결과로서 Cu(II)-EDTA 및 DOC에서와는 달리 pH 7에서 가장 높은 제거율을 pH 10에서 가장 낮은 제거율을 나타내었다. 이것은 pH 변화에 의존적인 Cu(II)-EDTA의 분해반응속도와 Cu(II)의 흡착경향이 복합적으로 기여하여 나타난 현상으로 여겨진다. 첫째, 앞에서 나타난 것처럼 Cu(II)-EDTA의 분해는 pH에 의존적이어서 pH가 증가할수록 EDTA의 분해에 의한 Cu(II)와 EDTA간의 결합이 깨어지는 것이 유리하지 않다. 따라서 동일한 반응시간대에서 비교할 때 낮은 pH 영역에서보다 용존 Cu(II)-EDTA가 상대적으로 많이 존재하게 된다. 둘째, Cu(II)-EDTA의 분해에 의해 점차적으로 자유 2가 구리(Cu^{2+})가 유리되어지는데 이러한 자유 2가 구리(Cu^{2+})는 TiO_2 에 전형적인 양이온형 흡착형태를 보이고 pH가 낮은 조건에서 Yang 등(2000)이 보고한 것처럼 pH 4에서 20% 정도의 낮은 흡착분율을 보이며, 이와는 달리 pH 7, 10에서는 Cu^{2+} 는 모두 TiO_2 에 흡착되기 때문에 Cu(II)-EDTA가 분해되어 Cu^{2+} 가 유리되어지는 만큼 지속적으로 TiO_2 에 흡착되어 Cu(II)의 제거율 증가에 기여하는 것으로 사료된다. 즉 pH 4에서는 Cu(II)-EDTA의 분해속도는 빠르지만 이때 유리되는 Cu^{2+} 의 일부만이 TiO_2 표면으로 제거되는 반면, pH 10에서는 반응에 의해 유리되는 용존 Cu^{2+} 는 모두 TiO_2 표면에 흡착제거나 혹은 침전되지만 아주 느린 Cu(II)-EDTA의 분해속도에 의해 유리되는 Cu^{2+} 의 분율이 너무 적어서 Cu(II)의 제거율에 기여하는 정도가 제일 적게 나타난 것이다. 반면 pH 7에서는 Cu(II)-EDTA의 분해속도도 비교적 빠른편이고 이때 유리되는 용존 Cu^{2+} 는 모두 TiO_2 표면에 흡착되거나 혹은 침전되어서 전체적으로 볼 때 Cu(II)의 제거율이 높게 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 2(b)는 3가지 pH 조건에서 시간변화에 따른 DOC의 제거율을 나타내었다. 광반응도중 DOC는 OH 라디칼에 의해 산화되어 CO_2 및 H_2O 등으로 무기물화가 지속적으로 진행되고 이에 따라 DOC의 분율이 계속 감소하게 된다. EDTA의 분해에 의해 CO_2 가 생성되는 것은 이미 다른 문

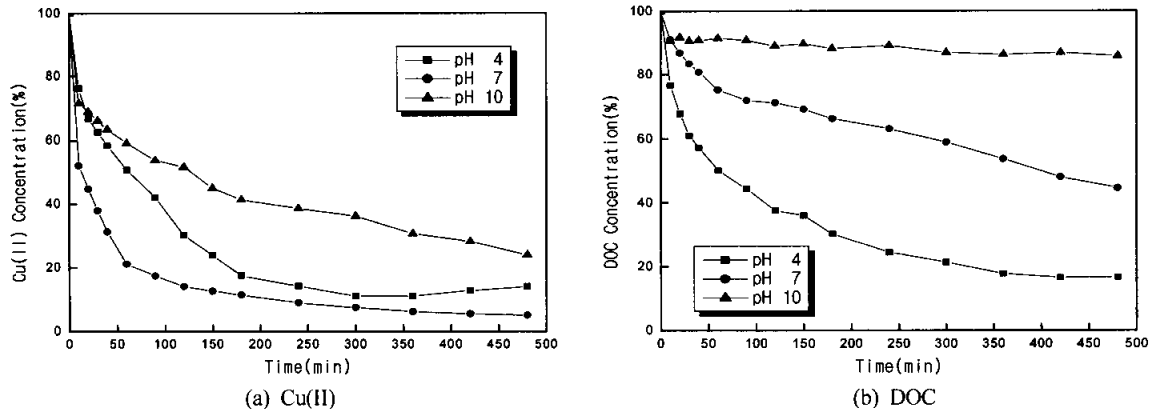


Fig. 2. Effect of various pH on the PCO of Cu(II)-EDTA.

현상에서 보고된 바 있다 (Davis et al., 1999; Yang et al., 2000). Cu(II)-EDTA 분해에서와 마찬가지로 DOC 제거효율 역시 pH가 감소함에 따라 분해효율이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 원인은 역시 용존 CO₂가 HCO₃⁻ 및 CO₃²⁻로 전환됨에 따른 산화제 생성의 억제에 따른 영향으로 여겨진다.

3.2. TiO₂ 농도변화

Cu(II)-EDTA의 농도를 1.0×10⁻⁴ M과 이온세기(NaClO₄) 1.0×10⁻³ M, pH 4로 고정시키고 TiO₂ 광촉매량을 0.5 g/L, 1.0 g/L, 2.0 g/L, 4.0 g/L로 변화시킨 후 태양광을 이용하여 실험을 수행한 결과 Fig. 3(a)와 같이 Cu(II)의 경우 TiO₂ 광촉매량을 증가시킬수록 흡착할 수 있는 흡착점의 증가로 인해 모든 반응시간대에서 제거효율이 증가하는 것으로 나타났으며, Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 TiO₂ 광촉매량이 증가함에 따라서 DOC의 분해효율이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Cu(II) 분해에서와 마찬가지로 TiO₂ 함량이 늘어남에 DOC를 흡착할 수 있는 흡착점의 증가는 물론 OH 라디칼 산화제의 생성량이 증가에 의한 동시효과에 기인한 것으로 여겨진다.

인공 UV Lamp를 사용한 경우(신 등, 2003)와 태양광을 이용한 본 실험의 결과는 서로 유사한 경향을 나타내었으

나, 태양광을 이용하여 실험을 수행하였을 때가 광촉매 효율면에서 더 높은 것으로 조사되었다. 이러한 차이는 인공 UV lamp를 이용한 광촉매실험과 태양광실험에서의 반응시스템설계 및 반응조건의 차이에서 기인한 것으로 사료된다. 광촉매 반응의 효율은 일정조건에서 TiO₂의 band gap 에너지 이상의 광원을 공급받는 양에 의해 결정되는 것으로 잘 알려져 있는데, 태양광 중에는 광촉매반응에 효과적으로 사용될 수 있는 자외선의 비율은 인공 UV lamp에 비해 10% 이하이다. 태양광을 이용한 본 연구에서는 광촉매 효율을 높이기 위해 단일 반응기를 사용한 인공 UV lamp 실험에서와는 달리 석영관 반응기 10개를 동시에 사용하여 단위 시간당 자외선의 유입량을 높일 수 있도록 설계하였다. 그리고 태양광 실험시에는 광촉매실험이 진행되는 동안 공기 혹은 산소를 계속 주입하지 않아서, 반응시간이 경과함에 따라 용존 산소가 TiO₂의 conduction band의 자유전자와 반응하여 무산소 조건으로 바뀌게 되면 Cu(II)-EDTA의 분해에 의해 유리되는 자유 2가 구리인 Cu²⁺가 용존산소 대신 자유전자와 반응하여 Cu⁺ 및 Cu⁰로 환원되기 때문에 원자흡수분광기로 측정된 구리이온의 총 농도가 급격히 줄어드는 나타난 현상으로 여겨진다. Cu²⁺가 Cu⁺ 및 Cu⁰로 환원되는 현상은 Yang 등(2000)의 인위적인 무산소 조건의 실험결과에서처럼 초기 흰색을 유지하던 TiO₂가 반응이

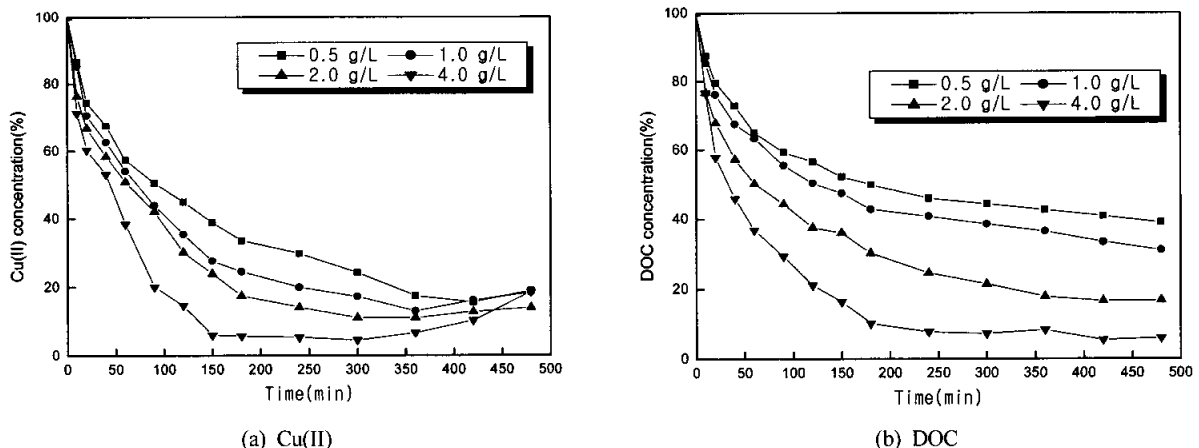


Fig. 3. Dependence of PCO of Cu(II)-EDTA on the TiO₂ dosage.

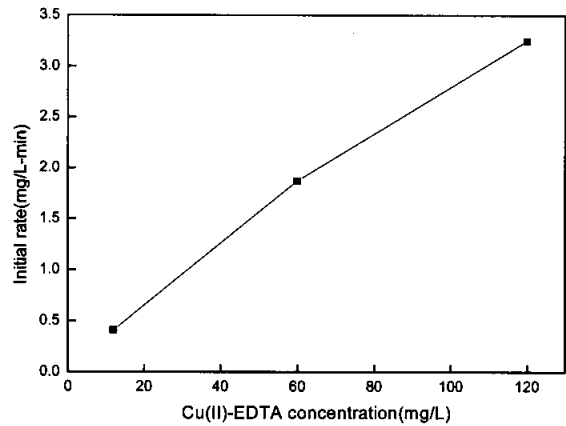
진행되는 동안 회색으로 착색된 것으로서 판단할 수 있었다.

3.3. Cu(II)-EDTA 초기농도변화

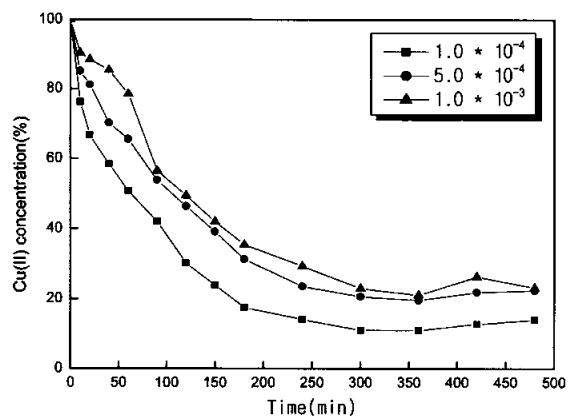
Cu(II)-EDTA 농도를 1.0×10^{-3} M, 5.0×10^{-4} M, 1.0×10^{-4} M로 변화시키고 이온세기(NaClO_4)를 1.0×10^{-3} M, pH를 4로 고정시키고 TiO_2 2 g/L를 주입한 후 태양광을 이용하여 실험을 수행하였다.

Fig. 4(a)에는 pH 4조건에서 Cu(II)-EDTA의 농도변화에 따른 Cu(II)-EDTA 광분해의 초기반응속도를 나타내었다. Cu(II)-EDTA의 농도를 12 mg/L(1.0×10^{-4} M)에서 120 mg/L(1.0×10^{-3} M)로 10배 증가시켰을 경우 초기반응속도는 Cu(II)-EDTA의 농도에 비례하여 선형적으로 증가하는 것으로 나타나 인공 UV Lamp를 사용한 것과 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Yang 및 Davis(2000)가 발표한 pH 6 조건에서 Cu(II)-EDTA의 농도가 12 mg/L 이하일 때는 초기반응속도가 선형적으로 증가하였지만 120 mg/L의 고농도에서는 증가속도가 둔화되어지는 hyperbolic 형의 농도의존형 반응속도 경향을 보인 것과는 다소 차이가 있다. 이는 pH 6에서는 대부분의 Cu(II)-EDTA는 수용액상에 존재하므로 Cu(II)-EDTA의 분해반응속도는 전적으로 용존 Cu(II)-EDTA 분해결과로 결정되어진다. 하지만, 본 연구의 실험조건인 pH 4에서는 수용액상 뿐 아니라 상당량의 Cu(II)-EDTA가 TiO_2 에 흡착되어 있으며, 광촉매반응 동안 Cu(II)-EDTA의 분해가 일어나면 분해되지 않고 남은 수용액상의 Cu(II)-EDTA 일부가 TiO_2 표면으로 흡착이 진행되어 전체적으로는 Cu(II)-EDTA 분해만에 의한 것보다 더 큰 제거효과가 얻어졌다. 즉, 총 Cu(II)-EDTA의 분해는 수용액상 및 TiO_2 에 흡착된 Cu(II)-EDTA의 분해의 합으로 나타나는데 본 연구에서는 반응시간 경과에 따른 수용액상에 용존된 Cu(II)-EDTA의 농도를 측정하여 Cu(II)-EDTA의 분해속도를 구하였다. pH 6에서는 모든 농도조건에서 Cu(II)-EDTA의 $K_{\text{ads}}^{\text{Cu(II)-EDTA}}$ 값이 무시할 수 있을 정도로 아주 작기 때문에 반응시간 경과에 따라 측정된 Cu(II)-EDTA는 모두 수용액상에 존재하는 농도를 나타내어 반응시간 경과에 따른 흡착분율 변화를 무시할 수 있다. 그러나 pH 4에서는 농도감소에 따른 $K_{\text{ads}}^{\text{Cu(II)-EDTA}}$ 값은 비선형적으로 크게 증가하므로, 고농도조건에서 광촉매반응이 진행될수록 분해되지 않고 남은 Cu(II)-EDTA의 농도가 점차 줄어들게 되어 Cu(II)-EDTA의 흡착분율이 증가하게 된다. 따라서 반응이 진행됨에 따른 초기 $K_{\text{ads}}^{\text{Cu(II)-EDTA}}$ 값보다 증가된 이러한 흡착분율의 증가는 수용액상에서 순수하게 광분해된 Cu(II)-EDTA 농도보다 더 크게 제거된 값을 나타내게 됨으로서 pH 6에서와는 달리 Fig. 4(a)에서처럼 1.0×10^{-3} M(120 mg/L)까지 초기반응속도가 줄어들지 않고 선형적으로 나타난 것으로 판단된다.

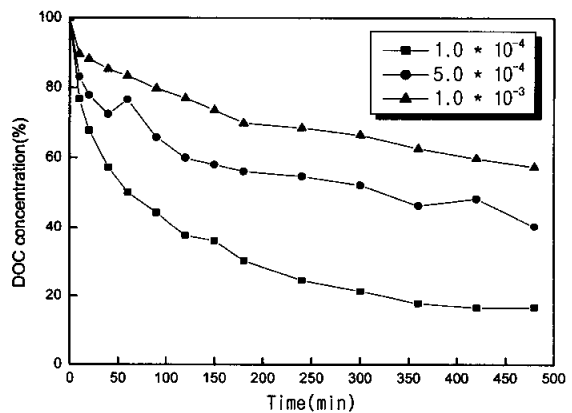
Fig. 4(b)는 농도변화에 따른 Cu(II)의 제거효율을 나타낸 것으로 12 mg/L(1.0×10^{-4} M)에서는 반응시간 300분 이후 90%, 60 mg/L(5.0×10^{-4} M), 120 mg/L(1.0×10^{-3} M)에서는 80% 정도의 높은 제거율을 나타낸 반면, Fig. 4(c)에 나타난



(a) Initial rate of Cu(II)-EDTA



(b) Cu(II)



(c) DOC

Fig. 4. Dependence of PCO of Cu(II)-EDTA on the initial Cu(II)-EDTA concentration.

DOC는 60 mg/L(5.0×10^{-4} M), 120 mg/L(1.0×10^{-3} M) 각각 50%, 30%의 낮은 제거율을 나타내어 농도가 증가함에 따라 DOC의 제거효율은 감소하는 것으로 나타났다.

3.4. 몰비변화

Cu(II)/EDTA 몰비($5.0 \times 10^{-5}/1.0 \times 10^{-4}$, $1.0 \times 10^{-4}/1.0 \times 10^{-4}$ 그리고 $1.0 \times 10^{-4}/5.0 \times 10^{-5}$) 조건의 Cu(II)-EDTA 흡착질 농도에 서 TiO_2 2 g/L, pH 4, 그리고 이온세기는 NaClO_4 를 사용하

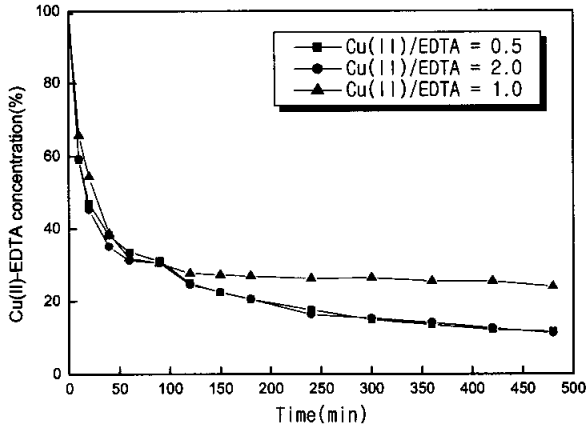


Fig. 5. Effect of molar ratio of Cu(II)/EDTA on the PCO of Cu(II)-EDTA.

여 1.0×10^{-3} M로 고정하여 실험을 수행하였다.

Fig. 5의 결과에서 Cu(II)>EDTA, Cu(II)<EDTA의 초기반응 속도는 각각 0.244 mg/L-min, 0.246 mg/L-min로 거의 같은 것으로 나타나 Cu(II)/EDTA의 몰비 변화에 따른 Cu(II)-EDTA의 광산화반응에는 별다른 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 또한 Cu(II)와 EDTA가 동일 몰비로 존재할 경우에는 0.412 mg/L-min으로서 Cu(II)>EDTA와 Cu(II)<EDTA일 경우보다 초기반응 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Cu(II)>EDTA와 Cu(II)<EDTA일 경우에는 착물을 이룬 Cu(III)-EDTA의 농도는 5.0×10^{-5} M이지만 Cu(II)=EDTA의 경우에는 1.0×10^{-4} M로서 앞의 Cu(II)-EDTA 농도 증가에 따른 초기반응속도 증가와 일치하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 동일한 조건에서 UV Lamp를 이용하여 얻어진 초기반응 속도(Cu(II)>EDTA; 0.16 mg/L-min, Cu(II)<EDTA; 0.15 mg/L-min, Cu(II) = EDTA; 0.24 mg/L-min)와 유사한 경향을 나타내었으나, 효율면에서는 태양광을 이용한 실험의 결과가 인공 UV Lamp를 사용한 것(신 등, 2003)보다 약 2배정도 높게 나타났다.

3.5. 이온세기 변화

Cu(II)-EDTA 농도를 1.0×10^{-4} M, pH를 4 그리고 TiO₂

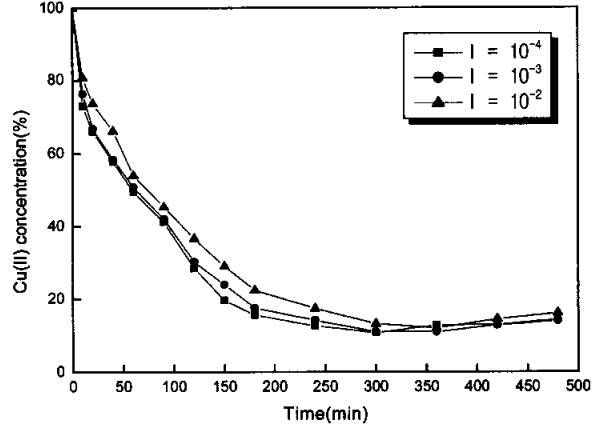


Fig. 6. Effect of ionic strength on the PCO of Cu(II)-EDTA.

2 g/L로 고정시킨 후 NaClO₄를 사용하여 이온세기를 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ M까지 변화시켜 실험을 수행하였다.

Fig. 6의 결과에서 Cu(II)는 광산화 반응이 일어나는 동안 지속적으로 제거효율이 증가하다 반응시간 400분 이후에 점차적으로 분해효율이 감소하는 것으로 나타났으며, DOC 또한 반응이 일어나는 동안 지속적으로 분해효율이 증가하는 것으로 나타났다. NaClO₄의 이온세기 화학종 농도가 100배 정도 차이가 남에도 DOC와 Cu(II)의 제거 효율에는 큰 차이가 없는 것으로 보아 인공 UV Lamp를 사용한 것(신 등, 2003)과 같이 ClO₄는 광반응에 대한 영향이 없는 것으로 조사되었다.

3.6. 이온세기 물질 변화

동일한 농도조건에서 이온세기 물질변화에 따른 광산화 반응의 특성을 파악하기 위하여 이온세기물질을 NaClO₄, Na₂SO₄, Na₃PO₄로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 7에 나타난 결과에서 이온세기 물질변화에 따른 초기반응속도 변화를 살펴보면 NaClO₄는 0.271 mg/L-min, Na₂SO₄는 0.194 mg/L-min 그리고 Na₃PO₄는 0.062 mg/L-min으로 음이온의 물질의 가수가 증가할수록 초기반응 속도 역시 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 인공 UV Lamp를 사용하였을 경우와 동일하게, NaClO₄ 물질보다 Na₂SO₄ 및

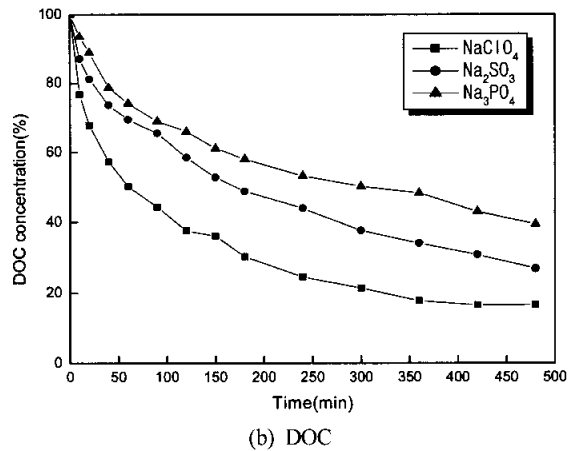
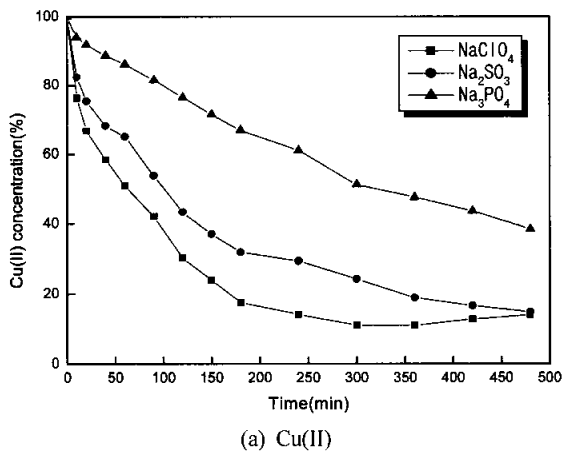


Fig. 7. Effect of inorganic anions on the PCO of Cu(II)-EDTA.

Na_3PO_4 물질이 낮은 초기반응속도를 나타낸 것은 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 이온이 TiO_2 표면의 흡착점을 점유함으로써 TiO_2 표면에 생성되는 양공(h^+) 혹은 OH 라디칼과 같은 산화제의 생성을 억제한 결과라고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 집광판사판의 효율 및 광촉매의 농도, pH, Cu(II)-EDTA의 당량비 및 농도 등을 변화시켜 Cu(II)-EDTA의 분해효율에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu(II)-EDTA의 분해속도는 pH 10에 비해 pH 7에서 초기반응속도 값이 약 7배 정도 증가하였지만 같은 농도의 proton 농도변화 즉, pH 7에서 pH 4로 변화했을 경우 반응속도 값의 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서, Cu(II)-EDTA의 광분해반응은 중성 pH 이하에서 속도론적으로 유리함을 알 수 있었다.
2. TiO_2 광촉매량이 증가함에 따라서 Cu(II) 및 DOC의 분해효율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 TiO_2 함량이 증가함에 따라 흡착할 수 있는 흡착점의 증가는 물론 OH 라디칼과 같은 산화제의 생성량이 증가하였기 때문으로 사료된다.
3. Cu(II)-EDTA의 농도를 12 mg/L(1.0×10^{-4} M)에서 120 mg/L(1.0×10^{-3} M)로 10배 증가시켰을 경우 초기반응속도는 Cu(II)-EDTA의 농도에 비례하여 선형적으로 증가하는 것으로 나타나 인공 UV Lamp를 사용한 것과 일치하는 것으로 나타났다.
4. Cu(II)-EDTA 농도변화에 따른 Cu(II)의 제거효율은 12 mg/L(1.0×10^{-4} M), 60 mg/L(5.0×10^{-4} M), 120 mg/L(1.0×10^{-3} M)에서 90~80%의 높은 제거효율을 나타낸 반면, DOC의 제거효율은 60 mg/L(5.0×10^{-4} M), 120 mg/L(1.0×10^{-3} M)일 때 각각 50%, 30%의 낮은 제거효율을 나타내어, 제거효율에는 다소 차이가 있지만 농도가 증가함에 따라 Cu(II), DOC의 제거효율은 감소하는 것으로 나타났다.
5. Cu(II)>EDTA, Cu(II)<EDTA의 초기반응 속도는 각각 0.244 mg/L-min, 0.246 mg/L-min로 거의 같은 것으로 나타나 Cu(II)/EDTA의 몰비 변화에 따른 Cu(II)-EDTA의 광산화반응에는 별다른 영향을 주지 않는 것으로 판단되며, 태양광을 이용한 실험 결과 인공 UV Lamp를 사용한 것보다 약 2배의 높은 분해효율을 나타내었다.
6. NaClO_4 의 이온세기 화학종 농도가 100배 차이에도 DOC와 Cu(II)의 제거 효율에는 큰 차이가 없는 것으로 보아 인공 UV Lamp를 사용한 경우와 같이 ClO_4^- 는 광반응에 대한 영향이 없는 것으로 나타났다.
7. 이온세기 물질변화에 따른 초기반응속도 변화는 인공 UV Lamp를 사용하였을 경우와 동일하게 음이온 물질

의 가수가 증가할수록 초기반응속도 역시 감소하는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R-01-2002-000-00305-0)지원의 일부로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김근한, 신인수, 최봉종, 이승목, 양재규, TiO_2 에 의한 Cu(II)-EDTA 흡착에서 음이온물질 및 pH 영향, *대한환경공학회지*, **25**(5), pp. 644-649 (2003).
- 신인수, 최봉종, 이승목, 양재규, TiO_2 광촉매반응을 이용한 구리함유 폐수처리 연구, *대한환경공학회지*, **25**(10), pp. 1225-1232 (2003).
- 오정무, 태양에너지 이용에 관한 현황 및 전망, *화학공학*, **18**(14), pp. 301-307 (1980).
- 윤경식, 광전기화학과 태양에너지의 변화, *화학공업과 기술*, **6**(3), pp. 43-52 (1988).
- Boston, J. R., The Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy: An Historical Perspective, *Solar Eng. Mat. Solar Cells*, **38**, pp. 543-554 (1995).
- Chang, W. and Lin, W. Y., Bactericidal Activity of TiO_2 Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar-Assisted Water Disinfection System, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(5), pp. 934-938 (1994).
- Cho, I. H., Kim, H. Y. and Zoh, K. D., Detoxification of Trichloroethylene(TCE) using Solar Light/ TiO_2 in a UV Concentrating Radiation System, *J. Water Environment and Technology*, **1**(1), pp. 37-42 (2003).
- Davis, A. P. and Green, D. L., Photocatalytic Oxidation of Cadmium-EDTA with Titanium Dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(4), pp. 609-617 (1999).
- 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).
- Noguelra, R. F. and Jardin, W. F., Decontamination using Solar Light, *Solar Energy*, **56**(5), pp. 471-477 (1996).
- 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 (1992).
- Robero, A.V., Caprio, A., and Insola, R., Advanced Oxidation Processes(AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, **53**, pp. 51-59 (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).