

## Cu(II)-EDTA 광촉매 산화반응에서의 구리회수, TiO<sub>2</sub> 재사용 및 처리수 독성평가

양재규 · 최봉종 · 이승목<sup>†</sup>

관동대학교 토목 · 환경학부

(2005년 7월 1일 접수, 2005년 8월 11일 채택)

### Recovery of Copper, Reuse of TiO<sub>2</sub>, and Assessment of Acute Toxicity in the Photocatalytic Oxidation of Cu(II)-EDTA

Jae-Kyu Yang · Bong-Jong Choi · Seung-Mok Lee<sup>†</sup>

School of Civil and Environmental Engineering, Kwandong University

**ABSTRACT :** The purpose of this study was to determine feasibility of application of regenerated or recycled TiO<sub>2</sub> on the successive treatment of Cu(II)-EDTA. The recovery of copper, the reuse of TiO<sub>2</sub> and the assessment of acute toxicity was studied in the total eight successive photocatalytic reactions. Aqueous solution of 10<sup>-4</sup> M Cu(II)-EDTA was treated using an illuminated TiO<sub>2</sub> at pH 6 in a circulating reactor. Two different procedures were applied in the reuse of TiO<sub>2</sub>: i) recycle of TiO<sub>2</sub> without acid wash ii) regeneration of TiO<sub>2</sub> with acid wash to remove adsorbed copper in a previous experiment. The averaged decomplexation rate constant(*k*<sub>obs</sub>) of Cu(II)-EDTA in recycle of TiO<sub>2</sub> without acid wash was approximately 45% less than that in regeneration of TiO<sub>2</sub> with acid wash. Removal of Cu(II) was near complete after 180 minutes in the total eight successive photocatalytic reactions using the regenerated TiO<sub>2</sub> after acid wash. In contrast, removal of Cu(II) was minimum at total fifth successive photocatalytic oxidation using the recycled TiO<sub>2</sub> without acid wash. The recovered TiO<sub>2</sub> was approximately 86% in average in each procedure. The recovered Cu(II) was 67.9% in average. The acute relative toxicity of the treated water rapidly declined at an initial reaction time up to 60 minutes but little declination was observed after 60 minutes due to little degradation of DOC. Relative toxicity of treated water using the recycled TiO<sub>2</sub> without acid wash was some what well correlated with the concentration of dissolved Cu(II). From this work, it is suggested that Cu(II)-EDTA can be effectively treated using an integrated cyclic photocatalytic oxidation with recovery of TiO<sub>2</sub> and Cu(II).

**Key Words :** Cu(II)-EDTA, Photocatalytic Oxidation (PCO), TiO<sub>2</sub>, Reuse, Recovery

**요약 :** 본 연구의 목적은 TiO<sub>2</sub>를 이용한 Cu(II)-EDTA 광촉매 반응 후의 TiO<sub>2</sub>를 재사용 혹은 재생함으로써 연속적인 광산화 반응에 적용할 수 있는 타당성을 조사하기 위해 총 8회에 걸친 연속 광산화반응에서의 구리 및 TiO<sub>2</sub>의 회수율과 처리수내의 상대급성독성을 평가하였다. 순환형의 회분식 광산화반응장치를 사용하고 pH 6 조건에서 인공자외선 조사에 의한 10<sup>-4</sup> M Cu(II)-EDTA의 광촉매 산화반응을 실시하였으며 두가지의 TiO<sub>2</sub> 재이용방법을 사용하였다: i) 산세척하지 않고 TiO<sub>2</sub> 재이용, ii) 산세척 후의 TiO<sub>2</sub> 재이용. 산세척하지 않고 TiO<sub>2</sub> 재이용시, Cu(II)-EDTA의 분해속도상수(*k*<sub>obs</sub>) 평균은 산세척 후의 TiO<sub>2</sub> 재이용시의 *k*<sub>obs</sub> 평균값 보다 약 45% 적게 나타났다. 산세척 후 TiO<sub>2</sub>를 재이용한 경우, 총 8회 재이용 실험 모두에서 180분 이후에는 거의 완전한 Cu(II)의 제거가 일어났지만 산세척하지 않고 TiO<sub>2</sub>를 재이용하였을 때에는 총 5회 재이용시에 Cu(II)가 최소로 제거되었다. 두 재이용 방법 모두 총 8회에 걸친 TiO<sub>2</sub>의 평균 회수율은 약 86%로 나타났으며 산세척시의 구리회수율은 67.9%가 되었다. 산세척 후의 TiO<sub>2</sub> 재이용시 반응시간 60분 까지의 초기 반응시간 때에는 처리수내의 상대독성이 급격히 감소하였지만 60분 이후에는 독성의 저감이 크게 감소하였다. 산세척 없이 TiO<sub>2</sub>를 재이용하였을 때에는 상대독성의 경향은 용존 구리이온과 관계있는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 TiO<sub>2</sub> 및 구리를 회수하는 연속 순환공정을 적용함으로써 Cu(II)-EDTA의 효율적인 제거 가능성을 제안할 수 있었다.

**주제어 :** Cu(II)-EDTA, 광촉매산화 반응, TiO<sub>2</sub>, 재이용, 회수

### 1. 서론

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.<sup>1)</sup> 구리는 주로 동선 또는 여러 가지 다른 많은 금속과의 합금형태로 전기 도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등에서 광범위하게 사용되고 있다.<sup>2)</sup> 이러한 구리를 사용하는 산업체에서 발생하는 폐수의 경우에는 보통 EDTA와 같은 유기 킬레이트 작용제들이 구리 이온들과 같이 존재하게 되어 구리 이온들의 거동 및 처리에 영향을 주게 된다. 그런데 이러한 중금속 이온을 함유한 EDTA 폐수가 적절한 방법으로 처리되지

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: leesm@kwandong.ac.kr

Tel: 033-670-3355

Fax: 033-670-3369

못하거나 누출될 경우, 중성 pH의 토양층에 일반적으로 잘 흡착되는 중금속 이온들과는 달리, 여러 metal-EDTA 오염 물질들은 오염지 토양속의 금속산화물이나 금속수산화물과 같은 흡착매체에 의해 제거되지 못하고 하천수 및 지하수 흐름에 따라 이동되어 지하수, 하천 및 토양층에 중금속 오염을 유발시키는 것으로 보고되었다.<sup>3)</sup>

Cu(II)-EDTA 착물들은 광범위한 pH 범위에서 안정하게 존재하기 때문에 중금속 제거에 일반적으로 널리 사용되는 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<sub>2</sub> 광촉매법을 적용하는 연구가 현재까지 활발히 진행 중이다.<sup>4-9)</sup>

그렇지만 이러한 현재까지의 연구들은 대부분 TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화반응 중의 Cu(II)-EDTA의 분해속도 및 부산물 분석을 통한 반응메커니즘 연구에 중점을 두었으며 TiO<sub>2</sub> 광촉매법을 이용한 Cu(II)-EDTA 및 다른 metal-EDTA의 실질적인 처리를 위한 처리공정 도출에는 극히 제한적인 연구를 수행하여 왔다.

따라서 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Cu(II)-EDTA 함유 합성폐수의 광촉매 반응 후 TiO<sub>2</sub> 촉매를 연속적으로 재사용하기 위한 목적으로 2가지 재이용 방법을 적용하였다: i) 산 처리 과정 없이 TiO<sub>2</sub> 촉매 8회 재이용, ii) 산 처리 과정을 통해 추출된 구리 회수 및 TiO<sub>2</sub> 촉매의 8회 재이용. 각각의 재이용 방법별 8회 반복실험을 통해 얻어진 처리수로부터 TiO<sub>2</sub> 촉매의 회수율과 촉매활성을 비교 및 평가하고 또한 독성실험을 통해서 처리수의 독성저감을 조사하여 TiO<sub>2</sub>와 자외선을 이용한 광촉매 공정시스템의 효율을 평가하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 시약

실험에 사용된 모든 용액은 역삼투 및 이온교환수지 장치(Hydro-service, Model LPRO-20)를 거친 증류수(18 MΩ-cm)를 사용하여 제조하였다. 실험에 사용된 광촉매는 Degussa에서 구입한 분말 형태의 P-25 TiO<sub>2</sub>(20% rutile 및 80% anatase)를 사용하였다. 또한 Cu(II)-EDTA에서 구리는 Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O(Aldrich Co.)로 조제하였고 EDTA(disodium salt)는 J. T. Baker사에서 구입하여 사용하였다. 반응용액의 pH는 HClO<sub>4</sub>, NaOH를 사용하여 조절하여 Orion사의 pH meter (720A)를 사용하여 측정하였다. 이온세기는 NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O(Fisher scientific)를 사용하였다. 이들 시약 모두 1급 또는 특급 시약을 사용하였다.

### 2.2. 실험분석

광촉매 실험에서 반응시간에 따라 채취한 시료는 즉시 Gelman사의 0.2 μm 여과지를 사용하여 TiO<sub>2</sub> 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 용존 총 2가 구리농도인 Cu(II)는 원자흡광광도계(Varian SpectrAA-300), DOC(dissolved organic

carbon)는 총유기탄소 분석기(Shimadzu, Model 5000), Cu(II)-EDTA는 이온크로마토그래피(Metrohm-IC 762)를 사용하여 분석하였다.

### 2.3. 실험장치

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

TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Cu(II)-EDTA 함유 합성폐수의 광촉매 반응 후 TiO<sub>2</sub> 촉매를 연속적으로 재사용하기 위한 2가지 재이용 방법에 대한 처리공정은 Fig. 2에 나타나 있다.

#### 1) 산세척 없이 TiO<sub>2</sub> 재이용

TiO<sub>2</sub>의 연속적인 사용으로 촉매의 활성화(activation) 정도를 평가하기 위해 초기 fresh TiO<sub>2</sub>를 사용하여 10<sup>-4</sup> M Cu(II)-EDTA에 대한 광촉매 산화반응을 수행한 후 회수한 TiO<sub>2</sub>에 새로운 10<sup>-4</sup> M Cu(II)-EDTA 용액을 사용하여 광촉매 산화반응을 진행시키는 것을 7회 반복하였다. 첫 번째 fresh TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매반응 실험을 위해, 자외선을 차단 후 NaClO<sub>4</sub>를 사용하여 3×10<sup>-3</sup> M의 이온강도를 유지한 초기농도

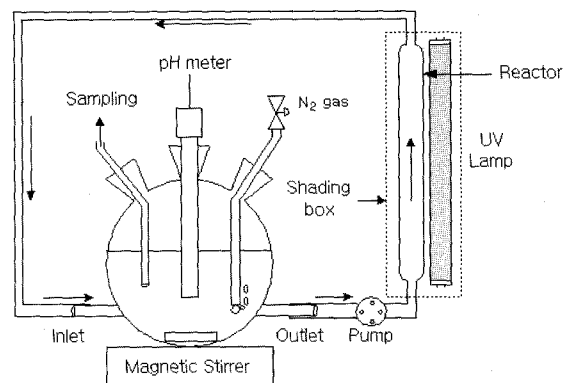


Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic reactor system.

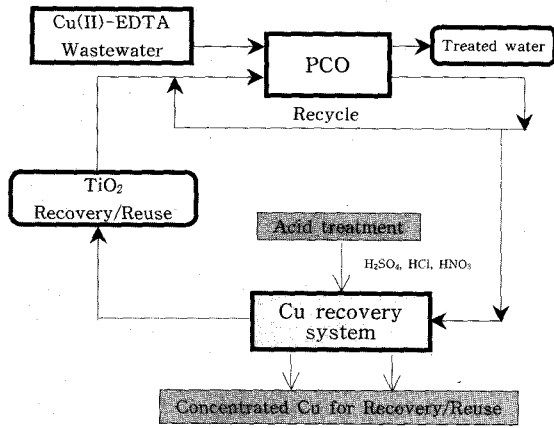


Fig. 2. Envisioned cyclic process for the treatment of Cu(II)-EDTA.

$1 \times 10^{-4}$  M의 Cu(II)-EDTA 용액 670 mL에 fresh  $TiO_2$ 를 2 g/L가 되도록 투입하였다. 반응조에서 pH는  $HClO_4$ , NaOH를 사용하여 조절하여 초기 pH가 6이 되도록 조절한 다음 순환 유속 75 mL/min으로 고정 한 후 10분 동안 전체 반응시스템내의 Cu(II)-EDTA를 함유한  $TiO_2$  슬러리의 혼합이 균일하게 이루어지게 한 후 UV와 펌프를 켜면서 광촉매반응을 실시하였다. 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 즉시 분석하면서 180분 내지 240분 동안 광촉매산화실험을 수행하였다. 시료채취에 의한  $TiO_2$  손실을 최소화 하기 위해 시료는 5~15 mL의 필요한 양만을 채취하였다. 반응종결 후 UV 램프를 끄고 150 mL의 증류수로 반응시스템을 세척한 후 혼합물(세척용 증류수+기존 용액)을 냉장고에서 하루 동안 침전 후 Whatman #2 여과지를 이용하여 진공필터시켰다. 그리고 하루 동안 건조시켜 필터에 남아있는  $TiO_2$  및 건조시킨 침전된  $TiO_2$ 를 회수하였다. 이 때  $TiO_2$  회수과정에서 발생하는 촉매의 손실량과 잔류량을 측정하였다.  $TiO_2$ 의 회수율을 높이기 위해 분취한 시료의 여과과정에서 발생한  $TiO_2$ 를 함유한 여과지를 100°C로 유지된 건조기에 넣고 잔류수분을 증발시킨다. 이후 여과지 표면에 남아있는  $TiO_2$ 는 굵어 회수하여 무게를 측정 한 후 전체  $TiO_2$  회수량에 반영하였다.  $TiO_2$ 는 다시 100 mL의 증류수가 담겨진 비이커에 넣고  $TiO_2$  입자를 분말화하기 위해 비이커를 초음파 세척기에 1시간 정도 담가 두었다. 반복 실험시 손실된  $TiO_2$ 의 양을 고려하여 2 g/L의 농도를 맞추기 위해 fresh  $TiO_2$ 를 일부 첨가하였다.

2) 산세척후  $TiO_2$  재이용

초기 광촉매반응이 종결된 슬러리로부터  $TiO_2$ 를 회수하고  $TiO_2$ 에 흡착된 구리를 산세척으로 제거 및 회수하고 재생된  $TiO_2$ 와 새로운  $10^{-4}$  M Cu(II)-EDTA 용액을 사용하여 연속적인 광촉매산화반응을 진행시켰다. 초기 fresh  $TiO_2$ 를 1회 사용한 촉매를 다음 재생된  $TiO_2$ 와 새로운  $10^{-4}$  M Cu(II)-EDTA 용액을 사용한 연속실험을 7회 반복하고 또한 연속적인 실험 때마다  $TiO_2$  표면에 흡착된 구리를 탈착 및 회수하기 위하여 회수실험을 수행하였다. 구리 회수를

위해  $TiO_2$ 를 1 N의 황산에 30분 정도 담가 놓은 후 시료를 Whatman #2 여과지로 여과하고 30 mL의 증류수로 세척하였다. 전체 용액의 부피를 일정하게 한 후 원자흡광광도계를 사용하여 구리의 농도를 산출하였다. 또한 구리 회수율을 높이기 위해 분취한 시료의 여과과정에서 발생한  $TiO_2$ 를 함유한 여과지를 100°C로 유지된 건조기에 넣고서 잔류수분을 증발시킨다. 이후 여과지 표면에 남아있는  $TiO_2$ 는 굵어 회수하여 무게를 측정 한 후 산세척을 실시하고 세척된 용액내의 구리의 양을 측정 한 후 전체구리 회수량에 반영하였다. 이 때 구리의 회수과정에서 발생하는 구리의 손실량과 잔류량을 측정하였다.

3) Cu(II)-EDTA 처리수의 독성 및 안정성 평가

반복적으로 실시한  $TiO_2$  광촉매 및 구리 회수실험시의 Cu(II)-EDTA 처리수에 대한 독성평가를 수행하였다. 이 실험을 위해 사용한 Vibrio fischeri는 SDI(Newark, USA)로 부터 구입하였으며 제조한 용액은 활성화 시켜 3시간 이내에 사용하였다. 실험방법은 Microtox modified 81.9% test를 이용하며 Microbics corp.의 방법에 따라 수행하였다. 제조한 용액에 의해 활성화된 박테리아를 15°C에서 5분과 15분 동안 희석수를 이용하여 희석된 처리수에 노출시켰으며 Microtox Model 500 toxicity analyzer로 최종 관찰점으로서의 발광량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Cu(II)-EDTA 광촉매산화반응의 최적시간은 구리와 착물을 이룬 착화합물이 존재하지 않을 때까지 실시하여야 하는데 이러한 조건선정은 다음 식 (1)과 같은 광산화반응 중의 구리의 물질수지 식으로부터 구할 수 있다.

$$Cu(II)_{aq} = Cu(II)-EDTA_{aq} + Cu^{2+}_{aq} + \sum Cu-Y_{aq} \quad (1)$$

이때  $Cu(II)_{aq}$ 는 용존 총 2가 구리의 농도로서 반응하지 않고 용액 중에 잔류중인 Cu(II)-EDTA를 포함하여 완전히 유리된  $Cu^{2+}_{aq}$ , 그리고 Cu(II)-EDTA가  $Cu^{2+}_{aq}$ 로 완전히 유리되기 전의 구리착화합물 중간생성물의 합을 나타낸다.

Yang 및 Davis<sup>5)</sup>와 이<sup>9)</sup>는 본 실험과 동일한 조건에서 실시한 Cu(II)-EDTA 광촉매산화반응에서 용존 Cu(II)-EDTA는 분해에 의해 약 120 min 이후부터는 검출되지 않았으며 식 (1)로 부터 구한  $\sum Cu-Y_{aq}$  및 용존 총 Cu(II) 역시 180 min 이후에는 완전히 제거되는 것으로 보고하였다.

광촉매반응에 의한 Cu(II)-EDTA의 분해 반응속도는 식 (2)의 1차반응속도식으로 나타내었으며 용존 Cu(II) 및 용존 유기탄소(DOC)의 제거속도도 역시 1차반응속도식으로 나타내었다.

$$-\frac{d[Cu(II)-EDTA]_{aq}}{dt} = k'_{obs} [Cu(II)-EDTA]_{aq} \quad (2)$$

3.1. 산세척 없이 TiO<sub>2</sub> 재사용

본 연구에서는 사용 후 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 특별한 전처리(산세척)없이 연속적으로 재사용함에 따른 활성평가를 위해 먼저 초기 fresh TiO<sub>2</sub> 및 Cu(II)-EDTA를 사용하여 광산화 반응을 실시한 후 회수된 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 새로 제조한 Cu(II)-EDTA 용액을 넣고 광촉매산화반응을 연속적으로 7회 반복하도록 하였는데 그때 나타난 결과는 Fig. 3(a)~(c) 및 Table 1과 같다. 모든 반복실험에서 pH 6에서의 TiO<sub>2</sub>에 대한 Cu(II)-EDTA의 흡착율은 초기 fresh TiO<sub>2</sub>을 이용한 1회 실험과 유사하게 8±0.5%로 나타났다. 이러한 Cu(II)-EDTA의 낮은 흡착율은 TiO<sub>2</sub>에 대한 Cu(II)-EDTA의 흡착이 Yang 및 Davis<sup>10)</sup>가 제안한 식 (3)과 같은 배위자형으로 이루어진 것에 기인한다.

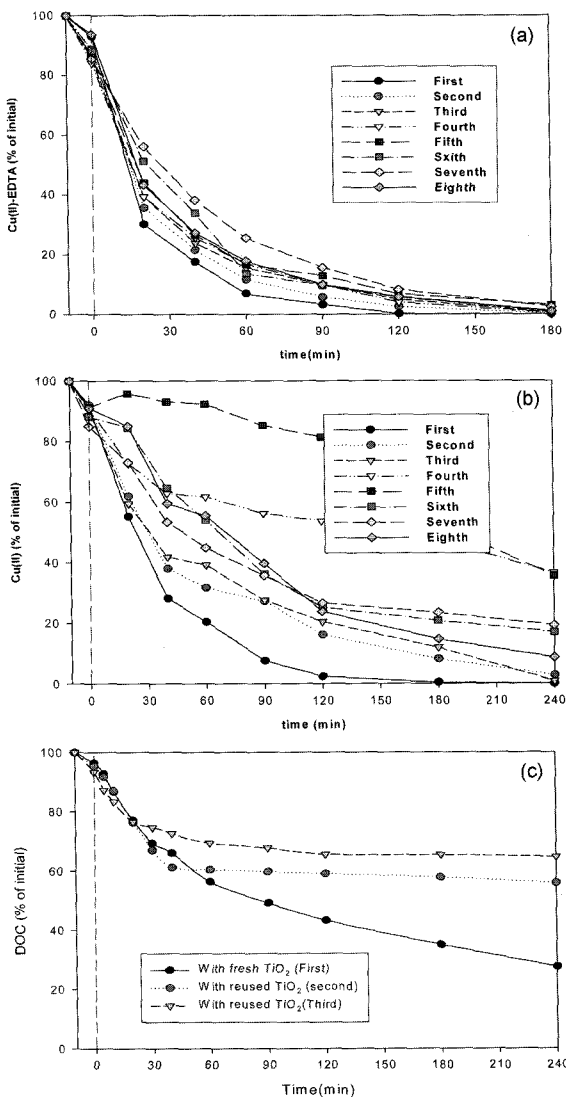
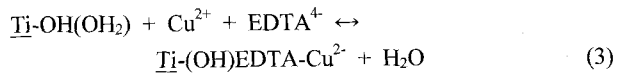


Fig. 3. Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with reuse of TiO<sub>2</sub> (no acid treatment) - 8 trials [10<sup>-4</sup> M Cu(II)-EDTA, 2 g/L TiO<sub>2</sub>, pH 6, I=3×10<sup>-3</sup> M NaClO<sub>4</sub>]. Species are represented as percent of initial added at the beginning of each trial (a) Cu(II)-EDTA, (b) Cu(II), (c) DOC.

Table 1. The observed rate constant(k'<sub>obs</sub>) on the PCO of Cu(II)-EDTA with reused TiO<sub>2</sub>(no acid treatment)-8 trials(successive runs)

Run	Components	k' <sub>obs</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Recovery(%)
First	Cu(II)-EDTA	(4.1±0.5)×10 <sup>-2</sup>	0.98	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	87.4
Second	Cu(II)-EDTA	3.0×10 <sup>-2</sup>	0.98	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	86.3
Third	Cu(II)-EDTA	2.4×10 <sup>-2</sup>	0.96	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	89.2
Fourth	Cu(II)-EDTA	2.3×10 <sup>-2</sup>	0.97	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	83.6
Fifth	Cu(II)-EDTA	2.1×10 <sup>-2</sup>	0.95	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	88.3
Sixth	Cu(II)-EDTA	2.6×10 <sup>-2</sup>	0.96	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	84.7
Seventh	Cu(II)-EDTA	1.9×10 <sup>-2</sup>	0.99	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	85.7
Eighth	Cu(II)-EDTA	2.4×10 <sup>-2</sup>	0.98	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	83.8
Average (2 <sup>nd</sup> to 8 <sup>th</sup> )	Cu(II)-EDTA	(2.4±0.4)×10 <sup>-2</sup>	-	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	86.1±2.1



전반적으로 Cu(II)-EDTA의 제거속도는 재사용 횟수가 늘어날수록 점차 둔화되었지만 모든 실험에서 반응시간 180분 경과 후에는 Cu(II)-EDTA가 거의 완전히 분해되는 것으로 나타났다. Table 1에 나타난 것처럼 fresh TiO<sub>2</sub>를 이용한 1회 실험을 제외한 2~8회까지의 반응속도상수는 유사한 결과를 보여주었으며 관측된 Cu(II)-EDTA 분해속도상수(k'<sub>obs</sub>)는 평균 (2.4±0.4)×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>로서 fresh TiO<sub>2</sub>를 사용하였을 때의 k'<sub>obs</sub>인 (4.1±0.5)×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> 보다 약 40% 가량 감소하였다.

자유2가 구리인 Cu<sup>2+</sup>는 Yang 및 Davis<sup>10)</sup>가 보고한 것처럼 식 (4)와 같은 표면착화합물 생성을 통해 TiO<sub>2</sub>에 대한 양이온 형의 흡착경향을 보이기 때문에 pH 6 조건에서 Cu(II)-EDTA의 분해에 의해 유리되는 Cu<sup>2+</sup>는 TiO<sub>2</sub> 표면으로 흡착이 일어나게 되며 광산화반응 후의 TiO<sub>2</sub>를 산세척하지 않고 연속 사용할 경우 Cu<sup>2+</sup>가 TiO<sub>2</sub> 표면에 누적 흡착되게 된다.



TiO<sub>2</sub> 광촉매반응에서 산화제인 OH 라디칼은 TiO<sub>2</sub> 표면 및 용액상에서 발생할 수 있게 되는데 TiO<sub>2</sub> 표면의 OH기 (hydroxyl group)는 광촉매반응의 산화제인 OH 라디칼을 생성시킬 수 있는 반응점의 하나로 작용한다. 만약 OH 라디칼을 생성시킬 수 있는 발생원이 TiO<sub>2</sub> 표면의 OH기만인

경우에는 재사용 횟수가 늘어날수록 Cu(II)-EDTA의 분해에 의해 유리되는 Cu<sup>2+</sup>가 식 (4)의 형태로 TiO<sub>2</sub> 표면으로 흡착되어 점차 포화상태에 이르게 되면 OH 라디칼을 생성시킬 수 있는 반응점의 소모에 의해 Cu(II)-EDTA의 분해 속도 및 분해율이 급격히 감소하여야 하지만 Fig. 3(a)에 나타난 총 8회 연속실험에서 제거속도는 다소 둔화되었지만 모든 연속실험조건에서 180분 이후에 나타난 Cu(II)-EDTA의 거의 완전한 분해는 OH 라디칼이 TiO<sub>2</sub> 표면의 OH기 이외의 다른 발생원에 의해서 발생하였음을 제시한다.

Fig. 3(b)에 나타난 Cu(II)의 제거율은 연속 5회 광산화실험까지는 점차 감소하였지만 이후의 반복실험에서는 제거율이 증가되는 양상을 보였다. 5회 광산화실험시 까지 나타난 Cu(II) 제거율의 둔화현상은 앞에서 언급한 것처럼 Cu(II)-EDTA의 분해에 의해 유리되는 Cu<sup>2+</sup>가 TiO<sub>2</sub> 표면의 반응점을 점차 점유하여 포화시키기 때문에 나타난 현상으로 여겨지며 5회 이후의 연속 광산화실험에서 나타난 Cu(II) 제거율의 증가는 Cu(II)가 더 이상 TiO<sub>2</sub> 표면으로 흡착되지 않고 용액상에 침전되거나 혹은 TiO<sub>2</sub> 표면에 기존 흡착된 Cu(II)위에 nucleation 형태로 제거되어 나타난 현상으로 여겨진다. Yang 및 Lee<sup>11)</sup>는 TiO<sub>2</sub>에 대한 10<sup>-3</sup> M Cu(II)의 제거실험에서 Cu(II)가 pH 5 이상에서 Cu(OH)<sub>2</sub> 형태로 침전되는 것을 보고하였다.

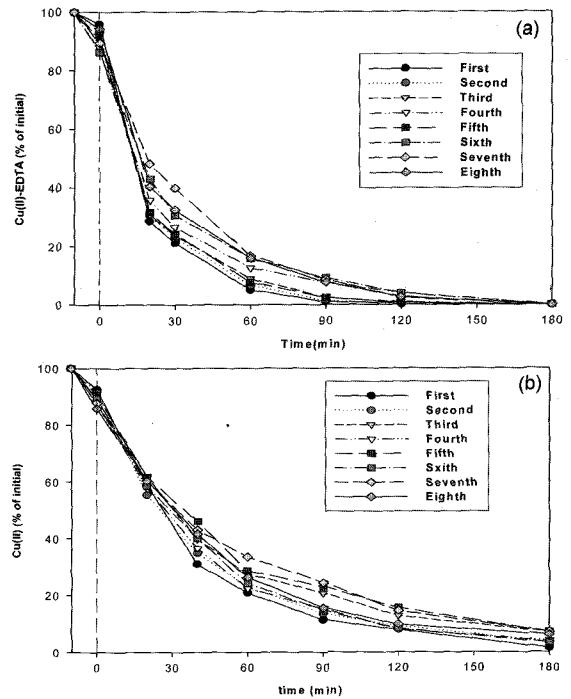
Fig 3(c)는 연속 총 8회 중 3회까지의 실험에서 나타난 DOC의 제거율을 보여주고 있다. 초기 fresh TiO<sub>2</sub>을 이용한 1회 실험에서 DOC는 지속적으로 분해되었지만 제거속도는 Cu(II)-EDTA 및 Cu(II)에 비해 느렸으며 반응시간 240분경과 후에도 완전한 무기물화가 이루어지지 않았다. 이후의 TiO<sub>2</sub> 재사용에 의한 반복실험에서 DOC의 제거율은 재사용횟수가 늘어남에 따라 점차 둔화되어 나타났다. 이러한 현상은 사용 후의 TiO<sub>2</sub>를 산세척 없이 연속적으로 사용할 때 TiO<sub>2</sub>에 잔류 흡착된 유기물의 분해가 추가적으로 이루어짐에 따른 DOC 제거율의 감소로 판단된다.

Table 1에 나타난 바와 같이 평균 TiO<sub>2</sub> 회수율은 86.1±2.1%를 얻을 수 있었다. 상기 자료를 통해 나타난 결과로는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 특별한 전처리(산세척)없이 연속적으로 재사용할 경우에는 Cu(II)-EDTA의 분해에 의해 유리되는 Cu<sup>2+</sup>가 지속적으로 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면으로 흡착이 되지만 Cu(II)-EDTA의 분해에 대한 TiO<sub>2</sub>의 활성의 감소는 크지 않아서 연속적으로 실험을 수행할 수 있는 것으로 판단된다.

**3.2. 산세척후 TiO<sub>2</sub> 재이용**

Fresh TiO<sub>2</sub>를 1회 사용 후 산처리 과정을 통해 TiO<sub>2</sub>로부터 구리를 회수하고 다시 TiO<sub>2</sub>를 재사용한 광촉매반응의 결과는 Fig. 4(a), (b) 및 Table 2와 3과 같이 나타났다. Fig. 4(a)에 나타난 Cu(II)-EDTA의 제거경향은 TiO<sub>2</sub>를 산처리하지 않고 재사용한 경우에서와 유사하게 연속 2~8회까지 재사용횟수가 늘어날수록 Cu(II)-EDTA의 제거속도는 점차 둔화되었지만 둔화 정도는 상대적으로 적었으며 모든 연속 실험에서 반응시간 180분 이내에 Cu(II)-EDTA의 완전한 분해가 일어남을 알 수 있었다.

Table 2에 나타난 바와 같이 2~8회까지의 Cu(II)-EDTA 분해에 관한 반응속도상수 평균 k'<sub>obs</sub>은 (3.5±0.9)×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>



**Fig. 4.** Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with reuse of TiO<sub>2</sub> (acid treatment) - 8 trials [10<sup>-4</sup> M Cu(II)-EDTA, 2 g/L TiO<sub>2</sub>, pH 6, I=3×10<sup>-3</sup> M NaClO<sub>4</sub>]. Species are represented as percent of initial added at the beginning of each trial (a) Cu(II)-EDTA, (b) Cu(II).

**Table 2.** The observed rate constant(k'<sub>obs</sub>) on the PCO of Cu(II)-EDTA with reused TiO<sub>2</sub> (acid treatment)-8 trials (successive runs)

Run	Components	k' <sub>obs</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Recovery(%)
First	Cu(II)-EDTA	(4.1±0.5)×10 <sup>-2</sup>	0.97	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	89.3
Second	Cu(II)-EDTA	5.1×10 <sup>-2</sup>	0.98	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	84.5
Third	Cu(II)-EDTA	3.9×10 <sup>-2</sup>	0.99	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	88.1
Fourth	Cu(II)-EDTA	3.9×10 <sup>-2</sup>	0.99	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	86.3
Fifth	Cu(II)-EDTA	3.8×10 <sup>-2</sup>	0.99	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	85.9
Sixth	Cu(II)-EDTA	2.4×10 <sup>-2</sup>	0.98	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	85.5
Seventh	Cu(II)-EDTA	2.9×10 <sup>-2</sup>	0.98	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	84.4
Eighth	Cu(II)-EDTA	2.8×10 <sup>-2</sup>	0.99	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	84.1
Average (2 <sup>nd</sup> to 8 <sup>th</sup> )	Cu(II)-EDTA	(3.5±0.9)×10 <sup>-2</sup>	-	-
	Recovered mass of TiO <sub>2</sub>	-	-	86.0±1.9

**Table 3.** The recovery (%) of Cu from the PCO of Cu(II)-EDTA with reused TiO<sub>2</sub> (acid treatment)-8 trials (successive runs)

Run	Components	Cu (mg/L)	Recovery (%)
First	Recovered Cu	4.61	73.2
	Lost Cu(sampling)	0.06	1.0
	Lost Cu(filtration+transfer)	1.73	27.5
Second	Recovered Cu	4.16	66.0
	Lost Cu(sampling)	0.08	1.3
	Lost Cu(filtration+transfer)	2.16	34.3
Third	Recovered Cu	4.29	68.1
	Lost Cu(sampling)	0.06	1.0
	Lost Cu(filtration+transfer)	2.05	32.5
Fourth	Recovered Cu	4.03	64.0
	Lost Cu(sampling)	0.08	1.3
	Lost Cu(filtration+transfer)	2.29	36.3
Fifth	Recovered Cu	4.29	68.1
	Lost Cu(sampling)	0.06	1.0
	Lost Cu(filtration+transfer)	2.05	32.5
Sixth	Recovered Cu	4.35	69.0
	Lost Cu(sampling)	0.07	1.1
	Lost Cu(filtration+transfer)	1.98	31.4
Seventh	Recovered Cu	4.10	65.1
	Lost Cu(sampling)	0.07	1.1
	Lost Cu(filtration+transfer)	2.23	35.4
Eighth	Recovered Cu	4.40	69.8
	Lost Cu(sampling)	0.07	1.1
	Lost Cu(filtration+transfer)	2.07	32.9
Average (2 <sup>nd</sup> to 8 <sup>th</sup> )	Recovered Cu	4.3±0.2	67.9±2.9
	Lost Cu(sampling)	0.07±0.01	1.1±0.1
	Lost Cu(filtration+transfer)	2.07±0.17	32.9±2.7

로서 fresh TiO<sub>2</sub>를 사용하였을 때보다는 약 15% 정도만 감소하는 좋은 결과가 나타났다. 그리고 TiO<sub>2</sub>를 산처리 하지 않고 재사용하였을 때의 평균  $k_{obs}$  값 ( $2.4 \pm 0.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) 보다는 약 45% 가량 큰 값을 나타내었다.

Fig. 4(b)에 나타난 Cu(II)의 제거율은 연속 8회 광산화실험까지는 다소 감소하였지만 산세척 없이 TiO<sub>2</sub>를 재사용할 때 Fig. 3(b)에서 나타난 것과 같은 급격한 제거율의 감소현상은 보이지 않았다. 이러한 경향은 예상한 바와 같이 각 광산화 반응 후 산세척과정을 거쳐서 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 Cu<sup>2+</sup>를 제거하게 되면, TiO<sub>2</sub> 표면의 흡착점이 재생되어 후속 광산화반응에서 Cu(II)-EDTA의 분해에 의해 유리되는 Cu<sup>2+</sup>를 효과적으로 제거하기 때문인 것으로 여겨진다. 이러한 실험결과를 토대로 할 때, 초기 광촉매 반응 후 TiO<sub>2</sub>를 산처리 하고 연속적으로 광촉매반응을 진행하는 것이 산세척 하지 Cu<sup>2+</sup>가 누적된 상태에서 광촉매반응을 진행하는 것 보다 반응속도 및 Cu(II) 처리능 면에서 모두 유리함을 알 수 있었다.

Table 2와 3에 연속실험에서의 TiO<sub>2</sub> 및 구리의 회수율을

각각 나타내었는데 연속 회수에 큰 차이 없이 비교적 일정한 결과를 나타내었다. 8회에 걸친 연속실험의 평균 TiO<sub>2</sub> 회수율은 산처리하지 않은 실험에서와 유사한  $86.0 \pm 1.9\%$ 였다. TiO<sub>2</sub>에 의한 Cu(II)-EDTA 광산화반응 후의 시료채취 및 구리를 회수하기 위한 산세척 과정에서의 구리의 물질수지는 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Cu_{total} = Cu_{rec} + Cu_{samp} + Cu_{trans} \quad (5)$$

$Cu_{total}$  = Cu(II)-EDTA로 초기 투입된 구리의 총량(mass)

$Cu_{rec}$  = 실험 종결 후 산처리 과정에 의해 회수된 구리의 총량(mass)

$Cu_{samp}$  = 시료채취 과정동안 손실된 구리의 총량(mass)

$Cu_{trans}$  = 여과(filtration) 및 이송(transfer) 과정에서 손실된 구리의 총량(mass)

산처리 과정 후 TiO<sub>2</sub> 표면에 남아있는 구리는 없는 것으로 가정하였을 때 연속광산화 실험단계에서 계산된 구리의 분포 값은 Table 3과 같다. 산처리 후 회수된 총 구리의 평균회수율 및 회수량은 각각  $67.9 \pm 2.9\%$  및  $4.3 \pm 0.2 \text{ mg/L}$ 로 나타났다. 시료채취 과정에서 손실된 평균 구리량은  $0.07 \text{ mg/L}$ 로서 전체 구리주입량의 1.1%에 해당하였으며 여과 및 이송과정에서 손실된 구리의 평균 총량은  $2.07 \text{ mg/L}$ 로서 전체 구리주입량의 32.9%로 나타났다. 여기서 시료채취 과정에서 손실된 구리량을 제외한다면 여과, 이송 및 회수된 양은 99%로서 여과와 이송과정의 손실을 최대한 줄일 수 있는 공정을 개발한다면 거의 100%의 구리 회수가 가능할 것으로 판단된다. 따라서 본 결과로부터 산처리는 분말 광촉매 TiO<sub>2</sub> 표면으로부터 구리를 탈착시켜 회수하는데 매우 유용한 방법으로 판단된다.

### 3.3. 처리수의 독성평가

수체에 존재하는 Cu(II)-EDTA를 광촉매반응에 의해 처리할 때 제거기작을 규명하는 많은 연구가 이루어져 왔지만, 독성저감 양상에 대한 연구는 거의 없었다. 광촉매반응을 이용하여 Cu(II)-EDTA 처리시 유리되는 Cu<sup>2+</sup>와 함께 EDTA의 분해에 의한 다양한 형태의 부산물이 생성될 수 있으며, 이들은 주요 대상물질보다 높은 독성도 가질 수 있다. 따라서 반응시간에 따라 처리수에 존재하는 부산물의 정성 및 정량 분석을 통한 반응메커니즘 연구와 더불어 급성독성의 저감양상을 조사하여 환경에 악영향을 미칠 수 있는 양상을 예측하는 것은 물론 광촉매 처리효능의 평가에도 이용할 수 있다. 본 실험에서는 *Vibrio fischeri*를 이용한 Microtox™ modified 81.9% test를 수행하여 Cu(II)-EDTA 처리에 따른 급성독성의 저감양상을 조사하였다. 광촉매반응에 의한 Cu(II)-EDTA 제거와 상대독성(relative toxicity) 저감을 비교한 결과는 다음 Fig. 5(a) 및 (b)와 같다. 상대독성(relative toxicity)은 식 (6)으로 표현되는데 초기 독성수준에 대한 독성 저감정도를 나타낸다.<sup>12)</sup>

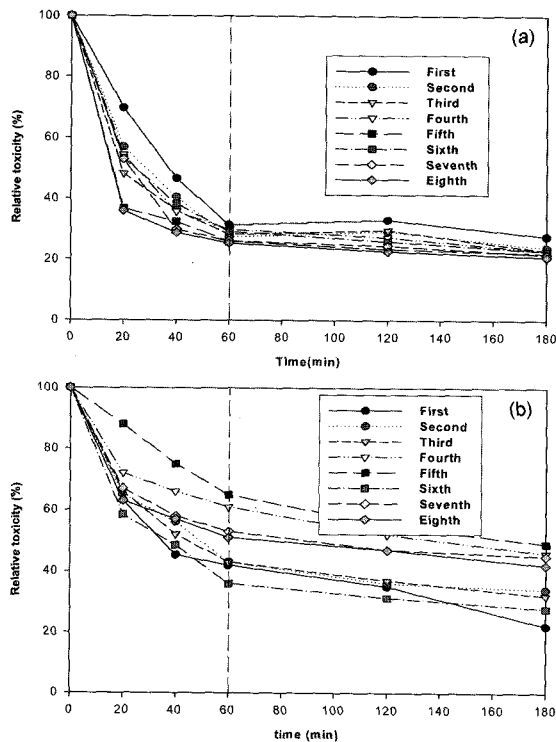


Fig. 5. Relative reduction (%) for acute toxicity of Cu(II)-EDTA on the photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA (a) acid treatment (b) no acid treatment.

$$\text{Relative toxicity} = \frac{\text{initial} - EC_{50}}{\text{observed} - EC_{50}} \times 100(\%) \quad (6)$$

Fig. 5(a)는 산 처리를 통해 연속적으로 TiO<sub>2</sub>를 재사용하고 구리를 회수한 실험에서의 상대독성 변화의 경향을 나타내고 있는데 반응시간 60분까지 급성독성이 약 60~70% 저감되면서 더 이상 큰 변화는 없었다. Fig. 5(b)의 경우 산 처리과정 없이 연속적으로 TiO<sub>2</sub>만 재사용한 실험에서 나타난 상대독성의 경향으로서 연속회수에 따라서 불규칙한 상대독성 저감경향을 보여주고 있다. 전체적으로 비교할 때 상대독성 저감율은 산 처리과정을 통한 연속 광산화 실험을 할 때가 산처리 과정 없이 TiO<sub>2</sub>만 재사용한 실험에서 보다 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Fig. 3(b) 및 Fig. 4(b)의 Cu(II) 제거경향과 유사하게 나타남을 알 수 있었다. 즉 산 처리과정을 통한 연속 광산화 실험시에는 TiO<sub>2</sub> 표면으로부터 구리가 안정적으로 제거되지만 산처리 과정 없이 TiO<sub>2</sub>만 재사용할 경우에는 연속실험 5회까지는 Cu(II)-EDTA의 분해로부터 유리되는 Cu<sup>2+</sup>가 TiO<sub>2</sub> 표면에 누적 흡착된 구리에 의해 흡착되는 분율이 떨어져서 상대적으로 용액상에 잔류하는 Cu<sup>2+</sup>의 농도가 증가하고 독성증가에 기여함으로써 상대독성 저감율이 크지 않게 나타난 것으로 판단된다. 연속 5회 이후의 상대독성이 다시 감소한 것은 앞에서 토의된 것처럼 Cu(II)-EDTA의 분해로부터 유리되는 Cu<sup>2+</sup>가 포화가 된 TiO<sub>2</sub> 표면으로 더 이상 흡착되지 않고 용액상에 침전되거나 혹은 TiO<sub>2</sub> 표면에 기존 흡착된 Cu(II)위에 nucleation 형태로 제거되어 나타난 것과 관

계가 있는 것으로 여겨진다. 독성반응시간 60분 이후에 상대독성 감소가 큰 변화를 보이지 않는 것은 DOC가 반응시간 내에 완전히 제거되지 못한 것과 상관관계가 있는 것으로 여겨진다. 따라서 광촉매반응의 최종 처리수에서 Cu(II) 및 EDTA(DOC)의 잔류농도는 상당부분 잔류독성으로 작용할 것으로 판단되는데 보다 정확한 처리 효율평가를 위해서는 생태계에 미치는 다양한 생물체를 대상으로 적용해야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구는 Cu(II)-EDTA 폐수를 이용하여 광촉매 TiO<sub>2</sub>의 재이용(reuse), 회수(recovery) 및 회수방법 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiO<sub>2</sub> 광촉매를 산세척한 후 후속반응에 사용하였을 때 얻어진 Cu(II)-EDTA의 제거속도상수(k'<sub>obs</sub>) 평균값은 산세척하지 않고 실시하였을 때 얻어진 k'<sub>obs</sub> 평균값 보다 크게 나타나서 흡착된 Cu<sup>2+</sup>가 후속 Cu(II)-EDTA 반응속도에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

2) TiO<sub>2</sub> 광촉매를 산세척 없이 연속적으로 재사용할 경우, Cu(II)의 제거율은 연속 5회 광산화실험까지는 점차 감소하였지만 이후에는 오히려 제거율이 증가되는 양상을 보였다. 이것은 연속반응 횟수 초기에는 Cu(II)-EDTA의 분해에 의해 유리되는 Cu<sup>2+</sup>가 TiO<sub>2</sub> 표면의 반응점을 점차 포화시켜 후속반응에서 유리되는 Cu<sup>2+</sup>의 흡착능을 감소시키지만 5회 이후에는 유리되는 Cu(II) 이온이 용액상에 침전되거나 혹은 TiO<sub>2</sub> 표면에 기존 흡착된 Cu(II)위에 nucleation 형태로 제거되어 나타난 현상과 관계있는 것으로 여겨진다.

3) TiO<sub>2</sub> 광촉매를 산세척 하여 연속적으로 재사용할 경우 8회에 걸친 연속실험의 TiO<sub>2</sub>의 평균 회수율은 산처리하지 않은 실험에서와 유사한 86.0±1.9%였으며 구리의 평균회수율 및 회수량은 각각 67.9±2.9% 및 4.3±0.2 mg/L이었다.

4) 산세척 후의 TiO<sub>2</sub> 재이용시 반응시간 60분까지의 초기 반응시간 대에는 처리수내의 상대독성이 급격히 감소하였지만 60분 이후에는 독성저감이 크게 둔화되었다. 상대독성 저감율은 산 처리과정을 통한 연속 광산화 실험을 할 때가 산처리 과정 없이 TiO<sub>2</sub>만 재사용한 실험에서 보다 크게 나타났다.

5) 상대독성의 경향은 용존 구리이온과 상관관계가 있었으며 광촉매반응에 의한 처리수내에 용존 Cu(II) 및 DOC의 잔류농도는 상당히 잔류독성으로 작용하여 독성 감소율을 둔화시키는 것을 알 수 있었다.

#### 사 사

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

## 참고문헌

- Means, J. L., Crerar, D. A., and Duguid, J. O., "Migration of radioactive wastes radionuclide mobilization by complexing agents," *Science*, **200**, 1477~1481(1978).
- 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**, 350~356(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).
- Madden, T., Datye, A. K., Fulton, M., Prairie, M. R., Majumdar, S. A., and Stange, B. M., "Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3475~3481(1997).
- Yang, J. K. and Davis, A. P., "Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with illuminated TiO<sub>2</sub>: Kinetics," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(17), 3789~3795(2000).
- 신인수, 최봉중, 이승목, 양재규, "TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 구리함유 폐수처리 연구," *대한환경공학회지*, **25**(10), 1225~1232(2003).
- 신인수, 이승목, 양재규, 신원태, "태양광/TiO<sub>2</sub> 광산화를 이용한 Cu(II)-EDTA의 제거," *대한환경공학회지*, **27**(2), 163~169(2005).
- 신인수, 최봉중, 이승목, 양재규, "광산화 공정을 이용한 Cu-EDTA 처리-인공자외선램프와 태양광의 처리경향 비교," *한국물환경학회지*, **21**, 66~72(2005).
- 이승목, "TiO<sub>2</sub>/UV-A 시스템을 이용한 Cu(2)-EDTA 광산화 촉매 산화반응에서 TiO<sub>2</sub> 재사용 및 회수," *한국물환경학회지*, **21**, 84~91(2005).
- Yang, J. K. and Davis, A. P., "Competitive adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO<sub>2</sub>," *J. Colloid and Interface Science*, **216**(1), 77~85(1999).
- Yang, J. K. and Lee, S. M., "EDTA effect on the removal of Cu(II) onto TiO<sub>2</sub>," *J. Colloid and Interface Science*, **282**(1), 5~10(2005).
- 김탁수, 김정근, 최경호, 조경덕, "TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Methyl parathion 농약의 분해기전과 독성저감에 관한 연구," *춘계학술연구발표회 논문집*, *대한환경공학회*, pp. 1577~1584(2005).