

태양광/TiO₂ 광산화를 이용한 Cu(II)-EDTA의 제거

신인수 · 이승목[†] · 양재규* · 신원태**

관동대학교 토목·환경학부 · *LG 환경연구원 · **해양수산부

(2004년 10월 12일 접수, 2005년 2월 4일 채택)

Treatment of Cu(II)-EDTA using Solar/TiO₂ Photocatalysis

In-Soo Shin · Seung-Mok Lee[†] · Jae-Kyu Yang* · Won-Tae Shin**

Division of Civil & Environmental Engineering, Kwandong University · *LG Environmental Strategy Institute

**Ministry of Maritime Affairs & Fisheries

ABSTRACT : Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA has been studied using solar/TiO₂ photocatalysis as an energy source. Photocatalysis efficiency on the treatment of Cu(II)-EDTA was investigated using different types of solar collectors as well as by variation of the angles of solar collector, solar light intensities, flow rates, and areas of solar collector. Effect of H₂O₂ and types of TiO₂ catalyst on the treatment of Cu(II)-EDTA was also investigated. Removal of Cu(II) and DOC was favorable with a hemispherical collector than with a flat collector. Removal of Cu(II) and DOC increased with increasing angles of solar collector up to 38°. Slurry type TiO₂ showed four-times higher removal efficiency than immobilized type TiO₂. Removal of both Cu(II) and DOC at a clear sky of solar light intensity ranging from 0.372 to 2.265 mW/cm² was greater than removal at a cloudy day of solar light intensity ranging from 0.038 to 1.129 mW/cm². From the result of this research that the removal efficiency of Cu(II) and DOC increased as the solar light intensity increased, it can be inferred that quantum yield in the destruction of Cu(II)-EDTA may directly related with the solar light intensity. Removal of Cu(II) increased as increasing the area of solar collector and was similar at lower flow rates while removal of Cu(II) was interfered at higher flow rates. When immobilized TiO₂ was used, removal efficiency of Cu(II) increased in the presence of H₂O₂ while negligible effect was found in the use of TiO₂ slurry.

Key Words : TiO₂, Photocatalyst, Solar Energy, Cu(II)-EDTA

요약 : 본 연구에서는 인공 UV lamp의 대체에너지로 무한한 청정에너지인 태양광을 광원으로 이용하여 Cu(II)-EDTA 제거를 위한 광촉매 산화반응을 실시하였다. Cu(II)-EDTA의 광촉매 산화반응의 효율에 관한 연구를 위해 집광반사판의 형태, 집광반사판의 입사각, 광세기, 유량, 반응면적, H₂O₂의 효율, 그리고 광촉매 형태의 변화에 따라 실시하였다. Cu(II)와 DOC 제거율은 평판형의 집광반사판보다 반구형의 집광반사판 사용시 높게 나타났으며, 반사판의 각도를 38°까지 증가시킬수록 제거속도 및 제거율이 각각 증가하였다. TiO₂ 분말시스템은 TiO₂ 코팅 시스템보다 Cu(II)와 DOC 제거율에 있어서 약 4배 이상의 큰 제거효율을 나타내어서 제거효율에 있어서는 우수한 것으로 조사되었다. Cu(II)와 DOC 모두 자외선 세기가 높은 맑은 날(0.372~2.265 mW/cm²)에 제거효율이 가장 좋은 것으로 나타났는데, Cu(II)의 경우 흐린날(0.038~1.129 mW/cm²)에 비하여 약 3배, DOC의 경우 약 2배의 높은 제거효율이 나타나서 광세기가 양자수율에 직접적으로 영향을 미침을 알 수 있었다. Cu(II)가 제거되는 경향은 반응기의 면적이 클수록 증가하였으며, 유량변동에는 비슷한 경향을 보였지만 일정유량 이상에서는 방해요인이 되는 것으로 나타났다. 코팅된 TiO₂를 광촉매로 사용하였을 때 H₂O₂ 농도증가에 따라 Cu(II)의 제거효율은 크게 증가하였지만 분말형 TiO₂ 사용시에는 이에 비해 H₂O₂ 주입효과가 크게 나타나지 않았다.

주제어 : TiO₂, 광촉매, 태양에너지, Cu(II)-EDTA

1. 서론

광산활동, 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등에서 널리 발생하는 구리함유 폐기물이 지표수, 지하수 그리고 토양 등에 오염되면 먹이사슬 경로에 의한 연쇄축적이나 직접적으로 인체내로 흡수되는 과정에 의해 인체독성을 발휘할 수 있다. EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid)와 같

은 유기킬레이트와 자연계에 존재하는 휴믹산과 같은 유기물질이 구리이온과 함께 존재하게 되면 구리 이온과의 착물형성에 의해 수계에서의 구리의 거동은 구리이온만으로 존재할 때와는 다른 양상을 띠게 되며 처리결과에도 상당한 영향을 미치게 된다.¹⁾ 따라서 Cu(II)-EDTA와 같은 킬레이트 유기화합물을 함유한 폐수의 경우 Cu(II)-EDTA 착물들의 강한 안정성 때문에 금속이온들을 처리하는 일반적인 침전법으로는 처리하는데 제한적이어서 특별한 처리법이 요구되고 있다.

Cu(II)-EDTA를 함유한 폐수를 효과적으로 처리하기 위해

[†] Corresponding author

E-mail: leesm@kwandong.ac.kr

Tel: 033-670-3355

Fax: 033-670-3369

서는 먼저 구리와 EDTA간의 강한 결합을 깨뜨릴 수 있는 방법을 적용하여야 하는데, 그중 하나가 TiO₂를 이용한 광촉매 산화법으로 국내외적으로는 속도론적 연구와 반응생성물 분석에 의한 반응메카니즘 조사연구가 최근 활발히 진행되어왔다.²⁻⁵⁾ TiO₂에 대한 Cu(II)-EDTA 착물의 흡착경향은 pH가 작을수록 증가하는 음이온형으로 알려져 있으며 이러한 흡착경향은 반응속도와 관계된다.^{2,3)} 산성 영역에서의 총 Cu(II)-EDTA의 분해는 흡착된 Cu(II)-EDTA 및 용존 Cu(II)-EDTA의 분해가 모두 중요하게 기여함으로써 이루어지는 반면 중성영역 이상에서는 용존 Cu(II)-EDTA의 분해가 반응속도에 주로 기여하는 것으로 보고되었다.^{3,4)} 반응조건에 따라 EDTA의 카르복실기 혹은 아민기가 TiO₂ 표면으로부터 생성된 양공(positive hole) 혹은 OH 라디칼 산화제에 의해 각각 초기산화단계의 반응에 참여함으로써 중간 생성물 및 최종산물이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있으며 구리와 착물을 이룬 중간생성물로 예상 및 확인된 것은 Cu(II)-ED3A 및 Cu(II)-IDA이며 그 외에 옥살산, 아세트산, 글리옥살산, 포름알데히드, CO₂, 암모니아 등이 중간 및 최종 생성물로 보고되었다.^{3,4)}

지금까지의 광촉매반응에서는 에너지원으로 대부분 인공 UV lamp를 사용하였는데 인공 UV lamp를 사용하게 되면 전력소비와 UV lamp의 주기적인 교체 등에 의한 경제적인 부담이 있어서, UV lamp 대신 청정에너지인 태양에너지를 이용하는 것이 절실히 요구되고 있다.⁶⁾ 태양에너지를 이용한 기술로 현재 온수이용 시스템과 물의 광전기분해 시스템 등이 있는데, 실질적인 활용성과 경제성에 부합될 수 있을 만한 성과는 아직 이루어지고 있지 않은 초기연구단계에 있다.⁷⁻⁹⁾ 현재 태양에너지를 활용한 응용기술은 크게 열화학적 공정과 광화학적 공정으로 나뉜다. 우리나라는 80년대 초부터 기술개발 및 보급에 나서 현재 열화학 공정인 열에너지 및 열전기 전환기술은 실용단계에 있지만 광화학 공정인 광전기 전환기술은 연구 단계에 있다. 광화학 전환기술인 태양 광촉매 기술은 미국을 비롯한 선진 유럽에서 실용화 및 연구를 진행하여 태양광 집진-반사판 재질의 성능 평가와 자외선 범위에서 높은 투과율을 갖는 광모듈 재질 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾

따라서 본 연구에서는 구리와 EDTA를 함유한 폐수를 처리하는 방안으로써 1) 광촉매 반응을 위한 태양에너지의 이용 가능성을 살펴보았으며, 2) 이를 위해 집광반사판의 형태 등 여러 가지 설계인자의 변화에 따라 광촉매 산화반응을 실시하여 태양광을 이용한 광촉매 반응의 효율성 및 실용성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 이용한 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 용액 저장조, 순환펌프, 반응관, 집광-반사판 등으로 이루어졌다. 용액 저장조는 open 상태를 유지하고 교반기를 설치

하여 반응용액이 균질상태를 유지하도록 하였다. 용액저장조의 반응용액은 정량펌프를 이용하여 반응기에 유입되도록 하였으며 유출부에서 나오는 반응용액은 3-way 밸브를 이용하여 시료채취와 용액저장조로 이동이 가능하도록 하였다.

반응기는 서로 평행하게 인접 배열된 다수의 반사판과, 각 반사판의 촛점축에 설치되며 태양광이 투과될 수 있도록 석영관과 같은 투명한 반응관으로 구성된다. 반응기는 다수의 반사판들이 서로 인접 배열된 형태로 연결됨으로써 하나의 모듈을 이루게 되는 바, 폐수의 처리 용량에 따라 모듈의 크기가 결정되고, 필요에 따라 다수의 모듈을 결합함으로써 폐수처리 능력을 더욱 증대시킬 수도 있다. 이때, 한 모듈내 반응관들의 연결과, 각 모듈간 반응관들의 연결은 직렬연결, 병렬연결 또는 직·병렬 혼합연결 등 모듈의 처리 능력과 처리 대상 폐수량에 따라 적절히 조합될 수 있다.

따라서 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 회분식으로 처리할 수 있도록 하였다. 반사판은 반구형 및 평판 형태의 비교실험 외에는 모두 반구형을 이용하였으며, 자외선 영역에서 높은 자외선 반사력 때문에 반사물질로는 알루미늄을 사용하였다. 반응관 하나의 용량은 약 80 mL(ID=11.5 mm, L=760 mm)이며, 두께 약 1 mm인 석영 재질의 반응관 10개를 알루미늄 반사판 상단에 설치하였다. 석영관은 높은 자외선 투과력 때문에 투과물질로 사용하였다. 알루미늄의 반사율은 0.829 ≤ R ≤ 0.890, 석영관의 투과율은 0.99 ≤ T ≤ 0.998 등으로 보고되었다.¹³⁾

인공자외선을 이용한 기존의 광촉매 반응에서^{3,5)} Cu(II)-EDTA 분해의 최대 반응속도는 pH 4 부근에서 이루어졌기 때문에 모든 태양광 실험은 pH 4, Cu(II)-EDTA 농도 1.0 × 10⁻⁴ M, TiO₂ 농도 2 g/L로 고정시켰고, 이온세기는 NaClO₄를 사용하여 1.0 × 10⁻³ M로 고정시켰으며, 오전 10시부터 오후 6시까지 수행하였다.

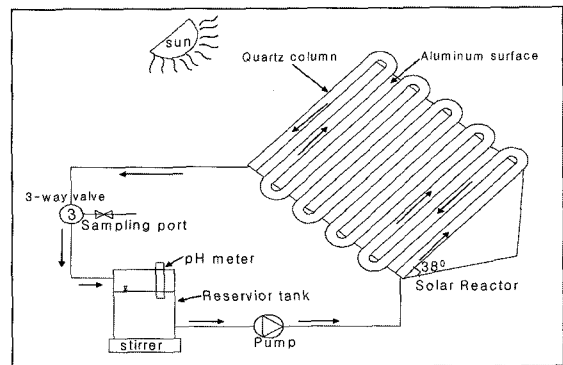


Fig. 1. Schematic diagram of photochemical reactor with solar light for outdoor experiments.

2.2. 실험재료 및 분석방법

실험에 사용된 모든 시약은 분석 급을 사용하였으며, 모든 용액은 역삼투 및 이온교환수지 장치(Hydro-service, Model LPRO-20)를 거친 증류수(18 MΩ-cm)를 사용하여 제조하였다. 광촉매제로 분말은 Degussa사의 P-25 TiO₂를, 코팅은 Junsei사의 Ti[OCH(CH₃)₂]₄을 사용하였으며, Cu (II) 용액은 Shinyo사의 CuSO₄ · 5H₂O를 사용하여 조제하였고, EDTA는 J.T. Baker사에서 구입하여 사용하였다.

반응용액의 pH는 HClO₄, NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH는 Orion사의 pH meter(720A)를 사용하여 측정하였다. 태양광의 강도는 Cole Palmer사의 Radiometer(VLX-3W)를 이용하여 UV-A(365 nm)를 측정하였다. 광촉매실험 후 TiO₂ slurry는 Gelman사의 0.2 μm 여과지를 사용하여 TiO₂ 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 Cu(II)는 원자흡광광도계(Varian SpectraAA-300), DOC는 총유기탄소분석기(Shimadzu, 5000), Cu(II)-EDTA는 이온크로마토그래피(Metrohm-IC 762)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 집광-반사판 효능 평가

반사판은 폭에 비하여 길이가 상대적으로 긴 판을 폭 방향 단면 형상이 곡면을 갖도록 형성된 것으로서, 반사판의 오목한 내면인 반사면에 입사되는 태양광은 반사면으로부터 반사된 후 반사면의 초점부에 집중된다. 반구형의 경우 반응관의 중심축이 초점축과 일치되도록 하면, 반사판에 입사된 태양광은 반응관에 집중되고, 집중된 태양광의 자외선이 반응관의 내부를 통하여 순환하는 폐수 중의 TiO₂에 조사되어 TiO₂에 의한 광화학반응을 효율적으로 유도하게 된다.

또한 장치의 효율을 높이기 위해서는 반사판에 의한 집광 효율에 의하여 달성되는 바, 반응기의 지면에 대한 설치각은 태양의 남중고도각과 90°를 이루도록 반응기가 설치되는 곳의 위도와 동일하게 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 집광-반사판의 집광효율을 극대화하기 위해 반구형으로 제작하여 평판형 집광-반사판과의 효율을 비교하였으며, 실험지역의 위도를 고려하여 약 38°의 경사각을 주어 고정하였다. 집광판 형태 및 집광판 경사각의 변화에 따른 Cu(II)-EDTA의 분해효율을 알아보기 위하여 반응기의 형태 및 경사각을 변화시켰다.

3.1.1. 반구형 및 평판형 집광-반사판의 효율 비교

반사판의 형태를 반구형 및 평판형 집광-반사판에 따른 분해효율을 알아보기 위하여 실험을 수행한 결과 Fig. 2와 같이 나타났다. 우선, 반구형 및 평판형의 집광-반사 원리를 보면 다음과 같다. 빛이 집광-반사판에 도달하면 1) 거울같이 표면에 빛이 접촉할 때 생기는 specular 반사가 일어나고, 2) 그 다음 일어나는 현상은 빛을 발산하는 효과가 있는 Diffuse 반사, 3) 마지막으로 가장 많은 영향을 주는 살포형태의 spread 반사가 일어난다고 보고하고 있다.¹⁴⁾ Cu(II)

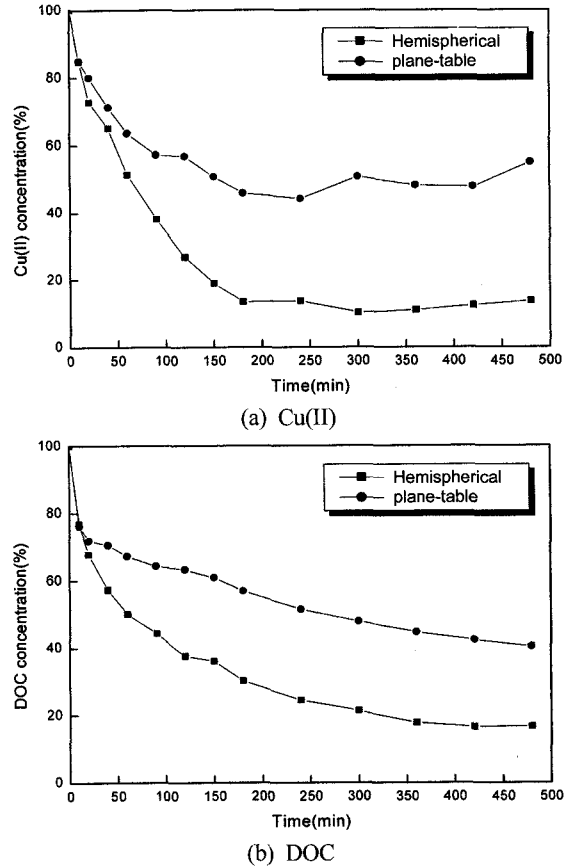
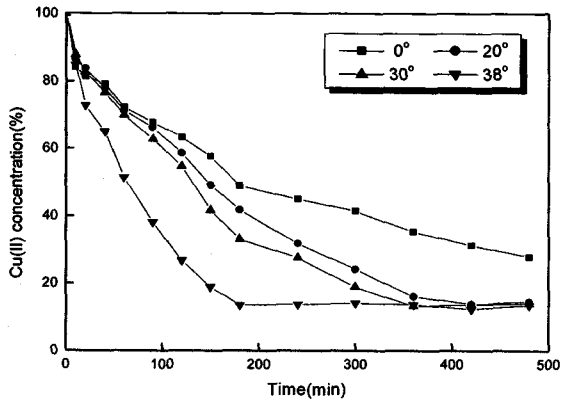


Fig. 2. Effect of types of solar collector on the photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA.

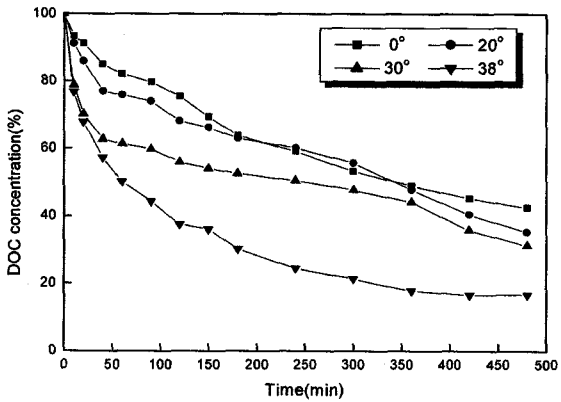
와 DOC 모두 평판보다 반구형의 반사판의 제거효율이 높은 것으로 조사되었다. 이는 평판의 반사판 면적(0.59 m²)보다 반구형의 반사판 면적(0.88 m²)이 모둘당 약 0.3 m² 더 넓으며, 반구형은 태양광의 자외선을 모아 석영관의 컬럼에 조사하기가 평판보다 유리하여 평판의 반사판보다 반구형의 반사판의 경우 제거효율이 높은 것으로 나타났다.

3.1.2. 집광-반사판의 경사각

반사판은 태양광 조사량을 극대화시키기 위한 경사도 조절장치가 있어야 하며, 본 연구에서는 반구형 반사판의 경사각에 따른 효율을 비교하기 위해 경사각도를 0°, 20°, 30° 그리고 38°로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 3에서 처럼 각도변화에 따른 Cu(II) 제거에 관한 초기반응속도는 반사판의 각도가 높아질수록 증가하는 형태를 나타내었으며, 반사판의 각도가 높아질수록 제거효율 역시 증가하는 것으로 조사되었다. 이는 실험지역의 위도가 38°이어서 반응기의 각도가 38°에 가까울수록 반응기와 태양광의 이루는 각이 90°를 이루게 되어 태양광의 반응기에 도달하는 자외선의 양이 증가하여 반사판의 각도가 38°에 가까울수록 분해효율이 증가하게 된다. 또한 광반응기와 지면과의 각도가 0°에 가까울수록 중력에 의해서 TiO₂ 입자가 혼합되지 않고 가라앉을 수 있기 때문에 균일한 광반응이 일어나지 않아 감소하게 된다. Fig. 4는 각도변화에 따른 자외



(a) Cu(II)



(b) DOC

Fig. 3. Effect of various angles of hemispherical type solar collector on the photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA.

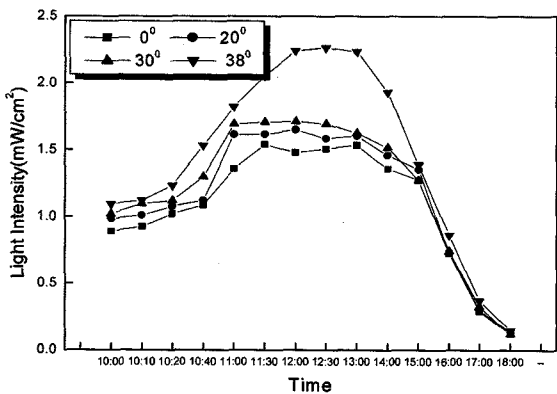
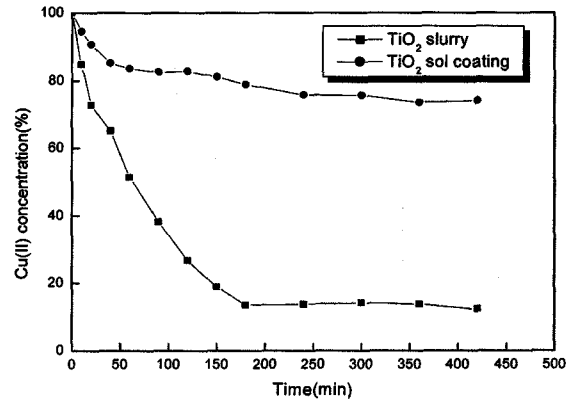


Fig. 4. Effect of various angles of solar collector on the solar light intensity.

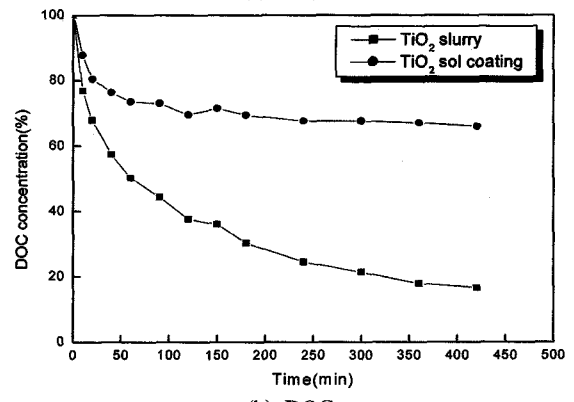
선의 세기를 나타낸 것으로서, 30° 이하 각에서의 자외선세기 변화는 적은 것으로 조사되었다.

3.2. 태양광/TiO₂ 분말, 태양광/TiO₂ 코팅 비교 평가

활용목적에 따라 태양광/TiO₂ 분말, 태양광/TiO₂ 코팅 시스템을 적용하기 위하여 TiO₂ 고정시스템에서는 1.4 wt%의 TiO₂ 코팅 박막 400 g을 충전하여 0.2% wt/wt TiO₂의 슬러리 시스템과 비교 실험한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. 태양광/



(a) Cu(II)



(b) DOC

Fig. 5. Comparison between slurry and immobilized system for photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA.

TiO₂ 코팅 시스템에서는 Cu(II)와 DOC 모두 약 20%의 제거 효율을 나타내었으며, 태양광/TiO₂ 분말 시스템에서는 태양광/TiO₂ 코팅 시스템보다 약 4배 정도 제거효율이 높아 약 80%가 제거되는 것으로 조사되었다. TiO₂ 분말 시스템은 TiO₂ 코팅 시스템보다 흡착할 수 있는 비표면적이 커서 광촉매반응이 더 활발히 일어나 제거효율이 높은 것으로 나타났다.

3.3. 광세기 변화

태양광 강도에 따른 Cu(II)-EDTA의 분해특성을 알아보기 위하여 기상상태가 맑은 날과 조금 흐린날, 그리고 흐린날에 실험을 수행하였다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 맑은 기상상태를 보인 날의 자외선 세기는 0.372~2.265 mW/cm²이었고, 조금 흐린날의 자외선 세기는 0.144~1.809 mW/cm²이었으며, 흐린날의 자외선 세기는 0.038~1.129 mW/cm²을 나타내어, 흐린날을 제외하고는 제거효율이 80% 이상으로 나타나 최고 자외선세기를 기준으로 1.8 mW/cm² 이상에서는 실패수 처리공정예의 적용이 가능하리라 판단된다.

Fig. 7과 같이 Cu(II)와 DOC 모두 자외선 세기가 높은 맑은 날에 제거효율이 가장 좋은 것으로 나타났다. Cu(II)의 경우 맑은 날은 흐린날에 비하여 약 3배의 높은 제거효율을 나타내었으며, DOC의 경우 2배의 높은 제거효율을 나타내어, 자외선의 세기가 증가할수록 Cu(II)와 DOC의 제

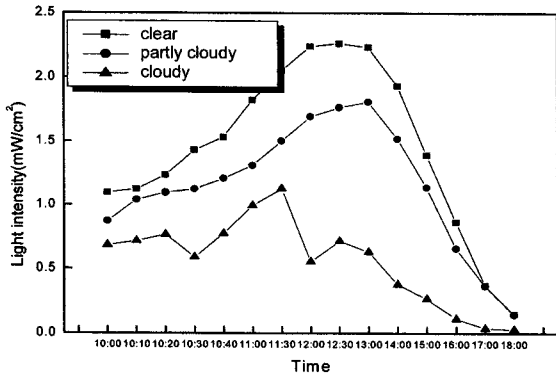
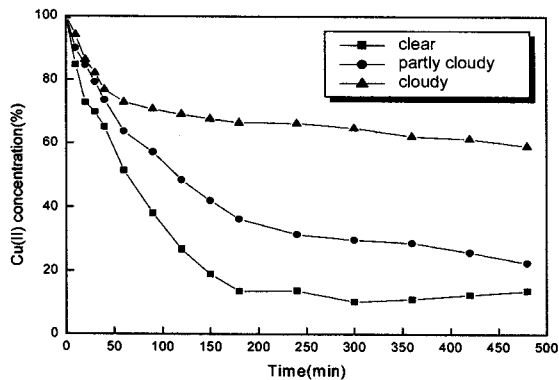
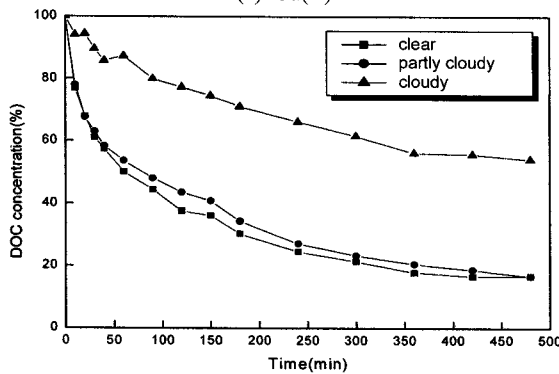


Fig. 6. Effect of various weather conditions on the solar light intensity.



(a) Cu(II)



(b) DOC

Fig. 7. Effect of various solar light intensity on the photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA.

거효율이 증가하는 것으로 조사되었다. 자외선의 세기가 증가할수록 광산화반응의 양자수율(Quantum Yield) 증가에 직접 기여하고 Cu(II)-EDTA의 빠른 분해에 따른 Cu(II)와 DOC의 제거효율이 증가되는 것으로 여겨진다.

3.4. 반응면적 및 유량 변화

반구형 집광-반사판 2개(1.76 m²)를 직렬로 연결하여 반응면적에 따른 분해효율을 반응기 1개(0.88 m²)의 경우와 비교한 결과, Fig. 8과 같이 반응면적이 1.76 m²일 때 0.88 m²보다 다소 높은 제거효율을 나타내었지만 면적변화에 비해 제거효율의 증가는 크게 나타나지 않았다. 유량을 1 L/min, 2 L/min, 4L/min으로 변화시켜 실험을 수행한 결과는 Fig. 9와

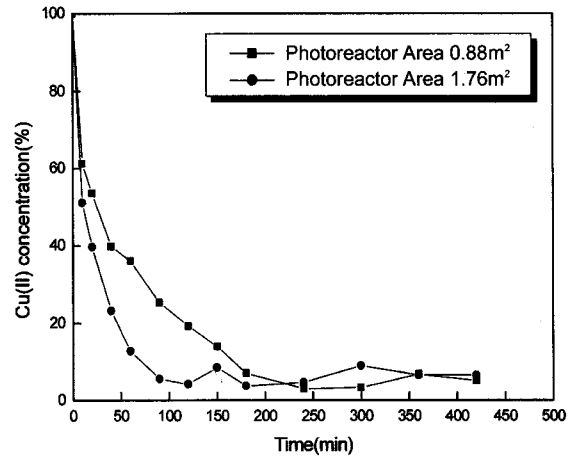


Fig. 8. Effect of various photoreactor area on the photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA.

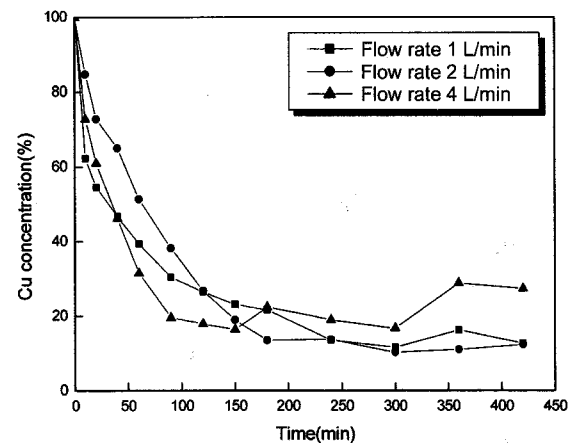


Fig. 9. Effect of various flow rate on the photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA.

같았다. 반응초기에는 4 L/min의 경우에서 제거효율이 좋았으나 150분 이후부터는 Cu(II)의 탈착이 일어나 반응시간 200분 이후에서는 유량이 2 L/min이었을 때 가장 안정적인 제거효율을 보였다. 유량은 슬러리 형태의 공정인 경우 침전방지를 위해 최소한의 난류의 형태를 유지해야 하는데, 일정 유량 이상에서는 오히려 방해요인으로 나타났으며, 본 실험 결과 1~2 L/min의 유량이 최적 조건임을 알 수 있었다.

3.5. H₂O₂ 농도변화

H₂O₂ 농도를 0 mg/L, 100 mg/L, 1,000 mg/L로 변화시켜 실험을 수행한 결과 Fig. 10과 같이 나타났다. TiO₂ slurry를 이용하여 실험을 수행한 결과 H₂O₂를 100 mg/L와 1,000 mg/L 주입한 결과는 유사한 경향을 나타내었다. H₂O₂를 주입하지 않았을 때보다 제거효율이 증가하는 것으로 나타났으나, 반응시간 200분 이후에는 Cu(II)가 TiO₂에서 탈착이 일어나 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 코팅된 TiO₂를 사용한 결과에서는 H₂O₂ 농도가 증가함에 따라 지속적으로 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 한편 TiO₂ slurry 반응시스템과는 달리 반응시간 200분 이후

에도 탈착은 일어나지 않는 것으로 조사되었다. TiO_2 광촉매반응에 H_2O_2 를 사용할 경우, 자외선 조사에 의한 H_2O_2 분해과정과 H_2O_2 자체가 TiO_2 conduction band의 자유전자와 반응하여 OH 라디칼 및 OH^- 이온을 생성시키는 과정에서 추가적인 산화제가 발생하여 반응속도를 향상시키는 것으로 여겨진다. H_2O_2 첨가시의 반응속도 시너지 효과가 두 시스템에서 차이가 나는 것은 다음과 같은 여러 요인들에 기인한다고 할 수 있다. 코팅된 TiO_2 의 경우는 slurry형의 TiO_2 에 비해 표면의 반응점이 코팅물질에 의해 점유되어 상대적으로 적어서 OH 라디칼 및 양공(positive hole)과 같은 산화제가 보다 적게 생성되게 된다. H_2O_2 주입농도를 점차 증가시키면 추가적인 산화제 생성효과도 있지만 TiO_2 로부터 생성되는 OH 라디칼을 scavenging 하는 효과가 증가하게 된다. 따라서 TiO_2 표면으로부터 OH 라디칼 생성이 상대적으로 적은 코팅된 TiO_2 사용시 H_2O_2 를 첨가하였을 때 추가적인 산화제 증가효과는 보다 크게 나타나고 OH 라디칼 scavenging 효과는 상대적으로 적은 복합요인 때문인 것으로 여겨진다. 이로써 H_2O_2 를 주입하지 않고 코팅된 TiO_2 를 이용하는 경우 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 slurry 반응시스템에 비해 제거효율이 낮지만, 과산화수소와 같은 산화제를 첨가할 경우 Fig. 10(b)의 경우처럼 만족할 만한 처리효율을 얻을 수 있으리라 예상된다.

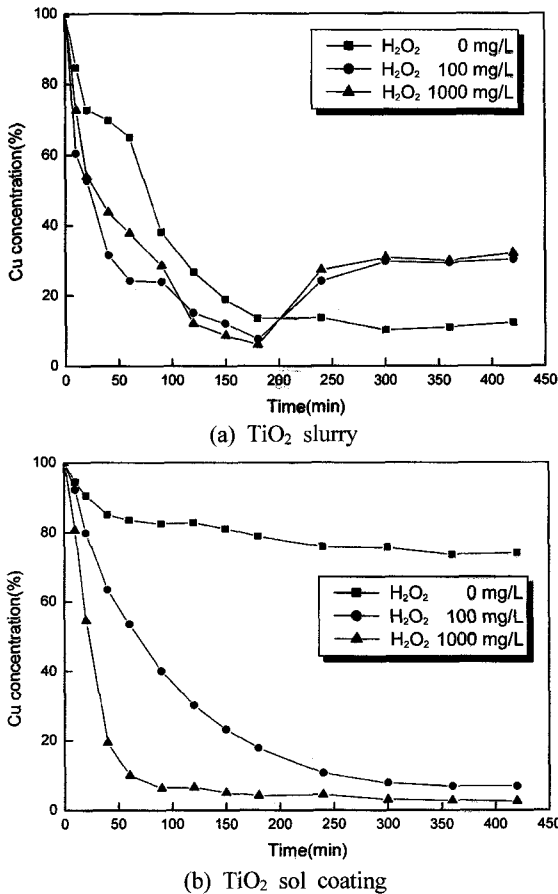


Fig. 10. Effect of various H_2O_2 concentration on the photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA.

4. 결론

본 연구에서는 태양광/ TiO_2 시스템을 이용한 Cu(II)-EDTA의 제거에 영향을 미치는 설계인자를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반구형의 집광반사판을 사용하였을 때 평판의 집광-반사판보다 Cu(II)-EDTA의 광촉매반응에 더 효율적임을 알 수 있었으며, 실험지역의 위도가 38° 이어서 반응기의 각도가 38° 에 가까울수록 Cu(II)와 DOC의 제거속도 및 제거율이 증가하는 것으로 나타났다.
- 2) TiO_2 slurry 시스템을 이용하였을 때 TiO_2 코팅 시스템에 비해 약 4배 이상의 높은 Cu(II) 및 DOC 제거율을 보여 분말형의 TiO_2 를 사용하는 것이 광촉매반응의 효율면에서는 더 유리함을 알 수 있었다.
- 3) Cu(II)와 DOC 모두 자외선 세기가 높은 맑은 날($0.372 \sim 2.265 \text{ mW/cm}^2$)에 제거효율이 가장 좋은 것으로 나타났는데, Cu(II)의 경우 맑은 날은 흐린 날($0.038 \sim 1.129 \text{ mW/cm}^2$)에 비하여 약 3배, DOC의 경우 약 2배의 제거효율을 나타내어, 태양광의 자외선 세기가 광산화반응의 양자수율과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.
- 4) 반응기의 수를 달리한 태양광 실험결과, 반응면적이 커질수록 Cu(II)의 제거율이 증가함을 알 수 있었지만 유량 변동에는 비슷한 경향을 보였다. 유량이 4 L/min 이상의 높은 조건에서는 오히려 광촉매반응에 방해요인이 되는 것으로 나타나, 본 연구의 실험조건에서는 1-2 L/min이 최적 조건인 것으로 나타났다.
- 5) 코팅된 TiO_2 를 광촉매로 사용하였을 때 H_2O_2 농도에 따른 Cu(II)의 제거효율은 크게 증가하였지만, 이에 비해 분말형 TiO_2 사용시에는 H_2O_2 주입농도 증가에 따른 Cu(II)의 제거효율은 크게 나타나지 않았다.
- 6) 본 실험결과 Cu(II)-EDTA 함유 폐수를 처리하기 위한 최적 태양광 실험조건은 입사광의 에너지가 $0.372 \sim 2.265 \text{ mW/cm}^2$ 인 맑은 날에 반구형 집광-반사판을 사용하고 경사각을 38° 로 유지한 조건에서 분말형의 TiO_2 를 사용하고, 반응기 2개와 유량을 1~2 L/min로 유지한 상태였음을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 과학기술부 목적기초연구(과제번호: R01-2002-000-00305-0)지원의 일부로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Thomas, H. M., Abhaya, K. D., and Melissa, F., "Oxidation of metal-EDTA complex by TiO_2 photocatalysis," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(12), 3457~3481(1997).

2. Davis, A. P. and Green, D. L., "Photocatalytic oxidation of Cadmium-EDTA with titanium dioxide," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(4), 609~617(1999).
3. Yang, J. K. and Davis, A. P., "Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with illuminated TiO₂: Kinetics," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(17), 3789~3795(2000).
4. Yang, J. K. and Davis, A. P., "Photocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA with illuminated TiO₂: Mechanisms," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(17), 3796~3801(2000).
5. 신인수, 최봉종, 이승목, 양재규, "TiO₂ 광촉매반응을 이용한 구리함유 폐수처리 연구," *대한환경공학회지*, **25**(10), 1225~1232(2003).
6. 오정무, "태양에너지 이용에 관한 현황 및 전망," *화학공학*, **18**(14), 301~307(1980).
7. Cho, I. H., Moon, I. Y., Chung, M. H., Lee, H. K., and Zoh, K. D. "Disinfection effects on E. coli using TiO₂/UV and solar light system," *Water Sci. Technol.: Water Supply*, **2**(1), 181~190(2002a).
8. Cho, I. H., Kim, H. Y., Zoh, K. D., and Lee, H. K. "A study on the removal of toxic metal-EDTA complex using solar light/TiO₂ system," *Water Sci. Technol.: Water Supply*, **2**(1), 299~304(2002b).
9. Cho, I. H., Kim, H. Y., and Zoh, K. D. "Detoxification of trichloroethylene(TCE) using solar light/TiO₂ in a UV concentrating radiation system," *J. Water Environ. Technol.*, **1**(1), 37~42(2003).
10. Ahmed, S. and Ollis, D. F., "Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane," *Solar Energy*, **32**(5), 597~601(1984).
11. Boston, J. R., "The photochemical conversion and storage of solar energy: an historical perspective," *Solar Eng. Mat. Solar Cells*, **38**, 543~554(1995).
12. Chang, W. and Lin, W. Y. "Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media: Toward a solar-assisted water disinfection system," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(5), 934~938(1994).
13. Jean, M. H., Jean, D., Pierre, P., Sixto, M., and Blanco, J., "TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants: Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D) and of benzofuran," *Appl. Catal., B: Environmental*, **17**, 15~23(1988).
14. Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, D., and Goslich, R., "Photocatalysis in water environments using artificial and solar light," *Catal. Today*, **58**, 199~230(2000).