

碩士學位論文

TiO₂ 광촉매를 이용한 LAS의
제거에 관한 연구



濟州大學校 大學院

環境工學科

金孝貞

2001 年 12 月

TiO₂ 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구

指導教授 吳 潤 根

金 孝 貞

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



金孝貞의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李 容 斗 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 吳 潤 根 印

濟州大學校 大學院

2001年 12月

A Study on the Removal of LAS
using TiO_2 Photocatalyst

Hyo-Joung Kim
(Supervised by professor Youn-Keun Oh)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Engineering

2001 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Yong Doo. Lee, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun Il. Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Youn Keun. Oh, Prof. of Environmental engineering

December. 2001

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
1. LAS의 구조 및 특성	3
2. 광촉매 산화환원 반응에 의한 LAS의 분해	6
2.1 광촉매 표면에서의 반응	6
2.2 광촉매 산화환원 반응에 의한 LAS의 분해	11
3. 광촉매의 종류	12
4. 광촉매 반응기의 유형	14
4.1 고정상 반응기	14
4.2 현탁식 반응기	14
5. 광분해에 미치는 영향 인자	15
5.1 오염물질 초기농도	15
5.2 광촉매 농도	16
5.3 UV 파장	17
5.4 H ₂ O ₂ 농도	18
5.5 pH	19
III. 재료 및 방법	21
1. 실험재료	21
2. 실험장치 및 방법	21
IV. 결과 및 고찰	24
1. LAS 초기농도의 변화에 따른 제거효율의 변화	24
2. TiO ₂ 광촉매 농도의 변화에 따른 제거효율의 변화	25
3. UV 파장 변화에 따른 제거효율의 변화	26

4. H ₂ O ₂ 농도 변화에 따른 제거효율의 변화	28
5. 초기 pH 변화에 따른 제거효율의 변화	29
V. 결론	31
VI. 참고문헌	32



List of Figures

Fig. 1. Structure of Dodecylbenzene(Alkylbenzene)	4
Fig. 2. Photocatalytic reaction mechanism on TiO_2	10
Fig. 3. A possible mechanism of DBS photodegradation catalyzed by TiO_2 semiconductor	12
Fig. 4. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solutions at $\text{pH}=0$	13
Fig. 5. Schematic diagram of photocatalyst system	15
Fig. 6. UV Spectrum	18
Fig. 7. Schematic diagram of UV/ TiO_2 system	22
Fig. 8. Effect of initial LAS concentration on the photocatalytic degradation	25
Fig. 9. Effect of TiO_2 photocatalyst concentration on the photocatalytic degradation of LAS	26
Fig. 10. Effect of UV wavelength on the photocatalytic degradation of LAS	27
Fig. 11. Effect of H_2O_2 on the photocatalytic degradation of LAS	29
Fig. 12. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of LAS	30

List of Tables

Table 1. Material balance of detergent on run off	5
Table 2. Type of semiconductor electrode	13
Table 3. Experimental conditions	23



Summary

The LAS(linear alkylbenzene sulfonates) can not be completely removed from wastewaters by the existing biological and physicochemical process. Advanced oxidation process using OH radicals have been recently developed in order to effectively remove harmful organic compounds. The objective of this study is to delineate removal efficiency the LAS in solution by TiO₂ photocatalytic oxidation as a function of the following different experimental parameters : initial concentration of LAS, TiO₂ concentration, UV wavelength, pH of the solution and H₂O₂ concentration.

The results obtained from this study were summarized as follows:

1. Removal efficiency increased with decreasing initial concentration of LAS and with decreasing pH of the solution.
2. Removal efficiency increased with increasing TiO₂ concentration, but was nearly the same at TiO₂ concentration of 2 g/L and 3 g/L, i.e., for initial LAS concentration of 50 mg/L, its removal efficiency was 85% at 150 min in the case of TiO₂ concentration of 0.5 g/L, but 100% after 150 min in the case of TiO₂ concentration of 1 g/L, 100% after 110 min in the case of TiO₂ concentration of 2 g/L and 3 g/L.
3. UV wavelength affection on the removal efficiency of LAS decreased in the order of 254 nm>312 nm>365 nm. But the removal efficiency of LAS was nearly the same at UV wavelength of 254 nm and 312 nm. The Addition of H₂O₂ in UV/TiO₂ system was effective than in the absence of H₂O₂, in the removal efficiency.

I. 서론

19세기 이후, 세정력과 경제성이 우수한 합성세제의 개발은 인류생활의 편의와 보건위생적인 측면에서 볼 때 기여하는 바가 크지만 동시에 합성세제와 관련된 환경상의 영향과 보건안정상의 문제도 무시할 수 없는 사안으로 되어 있다(김, 1996).

이렇듯 합성세제 문제가 대두되면서 우리나라도 1980년대 이후부터 가정용 세제를 생물분해가 어려운 ABS(Alkylbenzene sulfonate)의 사용을 금지하고, 세정력이 우수하면서도 생물분해 속도가 ABS 보다 빠른 LAS(Linear alkylbenzene sulfonate)로 전환하였다(김, 1993), (현, 1996). 그러나 LAS 역시 사용량의 증가와 용도의 다양화로 인해 하천유량이 적은 수역, 하수처리장에서의 발포문제가 종래의 ABS 못지 않게 문제점이 발생하고 있으며, 또한 LAS의 생분해 속도가 ABS에 비해 빠르다고는 하나 생분해에 소요되는 기간이 사실상 일주일 이상이 걸리기 때문에 수질오염 문제는 여전히 발생되고 있다. 더구나 우리나라 하천의 특성이 하상계수가 크고, 하천의 길이가 짧기 때문에 LAS의 분해속도와 발포문제로 인한 오염도가 가중되고 있는 형편이다(김, 1993), (김, 1996), (현, 1996).

현재까지의 합성세제에 의한 수질오염 문제를 해결하기 위해 사용되고 있는 수처리 기술로는 여과, 침전 및 흡착 등의 물리화학적 처리기술과 생물학적 처리 기술이 있다. 그러나 물리화학적 처리기술은 고가의 설비투자 또는 다량의 약품사용으로 인하여 설비비나 운전비가 비싸다(김, 1997). 또한 생물학적 처리는 고농도로 배출된 세제 폐수를 처리함에 있어서 다량의 희석수가 필요하며, 생물학적 처리에 부적합한 난분해성 물질들을 포함한 폐수의 유입시 그 적용에 한계를 지니고 있다(최, 1997), (신, 1997). 이러한 문제를 안고 있는 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 대두되었는데, 여러 연구들 중에서도 특히 고급산화처리기술(AOP ; Advanced Oxidation Process)이 많은 주목을 받고 있다. 고급산화처리기술이란 상온·상압하에서 OH 라디칼을 중간물질로 생성하여 유해물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술을 말한다.(이, 1998). 고급산화처리기술 중에서 대표적인 방법으로는 크게 $H_2O_2/UV/O_3$ 에 의한 균일계 반응과 TiO_2 , WO_3 , CdS ,

ZnO 처럼 금속산화물을 광촉매로 사용하는 불균일계 반응으로 구분할 수 있다 (Ibusuki 등, 2000). 이 중에서 특히 TiO₂ 광촉매 산화환원시스템은 수질과 대기 내에 함유된 유기화합물의 효율적인 제거방법으로서 최근 주목을 받고 있는데, 이 방법은 따로 첨가물질이 필요하지 않고 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 다른 수처리 방법에 비해 제약을 덜 받으며, 난분해성 유기 또는 무기물 및 기타 공정에서 생성된 유기물의 분해도 가능할 뿐만 아니라 2차 오염물질의 생성 없이 최종산물로서 CO₂와 H₂O같은 무기물질로 완전한 분해가 가능하다(Matthews 등, 1986), (최, 1997).

이러한 광촉매를 이용하여 계면활성제의 분해 특성에 대해 연구한 사례를 보면, Pelizzetti 등(1993)이 TiO₂ 분말 현탁액 상에서 태양광을 조사하고 공기를 폭기하여 Nonylphenol polyethoxylates(NPE-n)등의 계면활성제들을 분해하면서 계면활성제의 분해메커니즘에 접근하였고, 日高 久未 등(1994)은 N-dodecylbenzene sulfonate등의 음이온 계면활성제외에 Alkylpoly(oxyethylene)의 유도체로서 비이온성 계면활성제 이외에 양이온성 계면활성제로서 BDDAC(Benzyl dodecyldimethylammonium chloride)를 TiO₂ 광촉매 산화환원시스템을 이용하여 광원으로서 태양광을 조사해 분해하는 실험을 하였다. 이러한 계면활성제의 분해메커니즘에 관한 연구 이외에 국내에서는 코팅된 TiO₂졸을 이용해 SLS(Sodium lauryl sulfonate)의 분해 특성을 연구한 사례가 있었다(현, 1996). 또한 최와 양(2001)은 시판되는 부역용 합성세제 수용액을 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ 광촉매를 사용하여 광분해 실험을 수행하였다. 이렇듯 기존의 연구들을 검토해보면 대부분이 분해메커니즘을 규명하기 위해 계면활성제의 농도를 미량으로 두거나, 가정하수처리를 염두에 두고 저농도 범위의 계면활성제 처리에 중점을 둔 연구가 많았다. 그러나 최근의 계면활성제 문제는 가정하수뿐만 아니라 공장이나 세차장 폐수 및 기타 산업현장에서 고농도로 배출되고 있는 계면활성제의 처리에 대한 연구가 요구되는 바이다(이, 1995), (신, 1997).

따라서 본 연구에서는 최근에 가정 하수, 공장 폐수 등지에서 다량으로 배출되어 심미적이나 기술적으로 문제가 되고 있는 LAS의 효율적 제거를 위한 방법으로서 분말형의 TiO₂ 광촉매를 이용해 LAS의 초기농도, TiO₂ 광촉매 농도, UV 파장 등의 반응조건의 변화에 따른 제거효율을 검토해 이를 토대로 계면활성제 함유 폐수의 처리를 위한 공정의 설계나 운영의 기초 자료로서 활용하고자 한다.

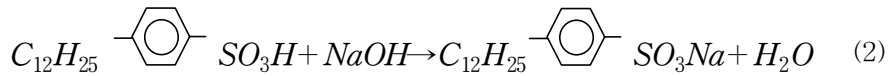
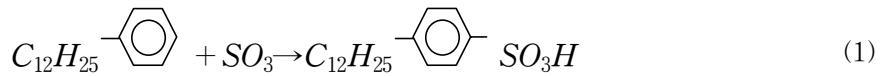
II. 이론적 배경

1. LAS의 구조 및 특성

세제의 주기능인 세정 작용이란 물체 표면에 붙어 있는 오물을 화학적, 물리적 충격을 이용하여 청결하게 하는 작용으로 물이 필수적이다. 세정을 위해서는 세제, 물 그리고 기계적인 힘이라는 3가지 요소가 있어야 한다. 세제는 물과 물체 표면 사이의 경계면에 작용하여 오물이 표면에서 떨어지게 하는 계면활성작용(Surface activity)을 한다. 세제는 주성분인 계면활성제(Surface active agent, surfactant)와 활성력을 높이는 보조제(Builder)로 구성되어 있다. 즉, 합성세제는 계면활성제를 주 원료로 하여 각종 성능 향상제를 배합하여 여러 가지 용도에 적합하도록 만들어진 것으로 물에 용해되어 중성을 나타내며 해수나 경수에서도 충분한 세정효과를 발휘한다. 계면활성제의 특성을 살펴보면, 계면활성제는 기-액, 액-액, 액-고, 기-고의 계면에 흡착하고 그 계면에너지를 저하시켜서 계면의 성질을 변화시키는 물질이다 (남, 1994), (김 등, 1998).

이러한 계면활성제의 주요 부분을 음이온 계면활성제가 차지하고 있는데, 현재 개발 시판되고 있는 것으로는 지방산의 비누염(Salt of fatty acid), ABS, LAS, AS(Alkyl sulfate), AES(Alkyl ester sulfate), AOS(α -Olefin sulfonate), SAS(Secondary alkane sulfonate) 등으로 7종류가 있다(김 등, 1998). 2차대전 후 세제 제조에 널리 사용된 초기의 음이온 계면활성제는 주로 ABS형 세제로서 여기에 알킬벤젠의 대표적인 형태는 도데실벤젠(Dodecylbenzene, $C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_5$) 형태이다.

도데실벤젠기에 무수황산을 작용시키면 (1)도데실벤젠술포산(Dodecylbenzene sulfonic acid)이 되고, 이 술포산을 알칼리로 중화하면 목적하는 계면활성제인 (2)도데실벤젠술포산나트륨(Dodecylbenzene sulfonate)을 얻을 수 있다.



그러나 이 ABS형 세제는 미생물에 의해 잘 분해되지 않는데, 이유는 알킬벤젠의 알킬기, 즉 도데실기가 직쇄상(直鎖狀)이 아니고 측쇄상(側鎖狀)이기 때문이다(Fig. 1). 그래서 벤젠에 결합된 알킬기로 직쇄상 알킬기를 사용하면 생분해성의 향상을 기대할 수 있는데, 이와 같이 직쇄상 알킬기를 가진 알킬벤젠으로부터 만들어진 계면활성제를 LAS라고 부른다(김 등, 1998).

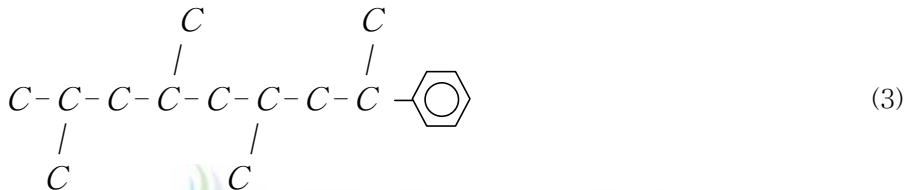


Fig. 1. Structure of Dodecylbenzene(Alkylbenzene). : (3) branched, (4) linear

LAS는 ABS에 비해 양호한 용해성과 세정력, 기포특성, 그리고 경제성으로 오늘날 분말, 액체 세제용으로 가장 중요한 계면활성제가 되었다(신, 1997), (김 등, 1998).

그러나 상수처리공정의 응집과정에서 계면활성제의 농도가 높으면 유화·분산작용으로 수중 플러(Floc)의 형성을 방해시키며, 침전과정에서는 0.5 mg/L 이상으로 농도가 증가하면 할수록 탁도의 제거율이 감소되고, 여과과정에서는 filter clogging 등의 원인으로 수두손실을 증가시키며 여과지 폐쇄시간을 단축시켜 자주 역세척을 해주어야 한다. 또한 킬레이트 특성에 의해 수처리 기계의 부식을 초래함으로써 처리효율의 저하, 운전 및 유지관리상의 처리비용을 증가시킨다. 뿐만 아니라 생물학적으로 계면활성성분을 처리하고자할 때도, 단시간 내에 소량만 배출되는 계면활성제는 배수

로를 수십 미터 유하하면 많은 양이 수중에서 제거되나, 장시간 또는 다량으로 배출될 때 환경용량을 초과하게 됨으로써 분해되지 않은 부분이 하천, 호소 및 해역으로 유출하여 수생물에 악영향을 미친다. 하천에서는 배수로와 마찬가지로 부유입자와 저서생물 및 부착미생물과 수중의 미생물에 의하여 흡착, 흡수되어 분해되지만, 일부는 미생물 이외의 수생생물에도 축적된다(신과 정, 1997), (성과 이, 2000).

성과 이(2000)의 보고에서 세제가 각각 100% 사용된 후 배출되었을 때의 오수저류조 및 오수관거를 거치는 과정에서 침착되고 유출되는 양을 Table. 1에 나타내었다.

Table 1. Material balance of detergent effluent

[unit, g]

Item	Domestic (use of one time)	Sewage disposal tank		Sewage pipe	
		content	effluent	content	effluent
Detergent	Weight 40	1.20	38.8	1.55	37.25
Compact Detergent	Weight 25	0.75	24.25	0.97	23.28

표에서 보는바와 같이 세제는 침착되는 양이 거의 없이 대부분 유출되는 것을 볼 수 있다.

이(1995)는 계면활성제가 수환경에 미치는 영향을 검토하기 위해 국내에서 많이 사용되고 있는 의류용 세제, 샴푸류, 과일세정용 세제, 주방용 세제, 공업용 세제를 대상으로 성분조사를 하였고, 샴푸류나 과일세정용 세제, 주방용 세제의 계면활성 성분의 함량은 의류용 세제나 공업용 세제에 비해 상대적으로 낮았다. 그러나 의류용 세제와 공업용 세제인 경우에는 세제조성 성분중 계면활성성분이 차지하는 비율이 20~40%정도로 나타났다.

특히 우리나라에서 사용되는 계면활성성분의 약 80% 이상이 음이온 계면활성제로서 이중에서 가장 많이 사용되는 계면활성제는 LAS이다(이 등, 1995). 구 등(2000)의 연구에서 계면활성제의 BDOC(Biodegradable dissolved organic carbon)와 NBDOC(Non biodegradable dissolved organic carbon) 성분의 함량을 조사한 결과를 보면, LAS 성분의 NBDOC 성분은 약 70% 이상으로 다른 음이온 계면활성제에 비

해 생물학적 난분해성 물질을 많이 포함하고 있다고 보고하였다.

음이온계면활성제의 먹는물 기준과 환경기준은 0.5 mg/L이하이며, 폐수배출허용기준은 청정지역의 경우 3 mg/L 이하, 그 이외의 지역은 5 mg/L 이하로 규제하고 있다(김, 1997. 성과 이, 2000). 기존의 계면활성제 처리에 대한 연구를 살펴보면 응집 침전법에 의해 처리할 경우 황산알루미늄 800 mg/L를 주입하고, pH 4.3~4.6에서 처리하는 조건이라면 90% 이상 제거되고 있는 것으로 알려지고 있지만 폐수배출허용기준 3~5 mg/L를 만족하지는 못하며, 펜톤 산화법인 경우 처리를 위한 pH 조정이 까다롭고, pH 조절을 위한 약품 소모가 많을 뿐만 아니라 슬러지가 많이 발생하는 등의 운전상의 문제를 유발하는 등의 단점을 안고 있다(신과 정, 1997). 상대적으로 높은 처리율을 가지는 기존의 생물학적처리시설도 미처리되고 있는 여분의 농도를 완벽히 처리하려면 활성탄 흡착시설 등 후처리 시설이 필요하다(신과 정, 1997), (성과 이, 2000).

2. 광촉매 산화환원 반응에 의한 LAS의 분해

2.1 광촉매 표면에서의 반응

최근 활발한 연구가 진행되고 있는 고급산화처리기술(AOP ; Advanced Oxidation Process)은 상온·상압하에서 OH 라디칼을 중간물질로 생성하여 유해물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술을 지칭하는 공법이다(C. P. Huang, 1970), (Halmann, 1995), (伊藤 三郎, 1998), (細見 正明, 1999).

AOP 법의 종류로는 O_3/UV , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV , Fenton 산화, Electron beam irradiation, UV/TiO_2 방법 등이 있다(진 등, 1996). 이 중에서 UV/TiO_2 방법에 사용되는 반도체성 물질인 TiO_2 는 광에너지를 흡수하여 광활성을 나타내는 광촉매성 물질이다(Ollis and Turche, 1989).

반도체성 물질들은 일반적인 금속류 물질과는 달리 에너지적으로 서로 겹치지 않는 두 가지 종류의 에너지 띠(energy band)를 지니는 것이 특징이다. 이러한 반도체

성질을 지니고 있는 금속 산화물 중에서 전자가 부분적으로 채워져 있는 d-orbital을 가진 전이금속 산화물이 광촉매로 사용될 수 있다. 그 이유는 전이금속 이온이 소유하고 있는 전자가 반응물의 리간드 장(ligand field)에 의해서 형성되는 에너지 준위(energy level)로 이동하기 쉽기 때문이다. 전이금속 이온은 여러 종류의 화합물과 반응하여 배위 복합체(coordination complex)를 형성하기도 한다. 이와 같은 복합체 물질들의 결합점(binding site)들은 광에너지를 흡수하여 리간드 분자들의 결합 파괴를 일으킬 수 있는 위치(site)를 제공한다.

반도체가 가지고 있는 밴드갭(band gap) 이상의 에너지에 해당하는 파장의 빛으로 반도체를 여기시키면, 반도체 내부에 전자와 정공이 생성된다. 이 전자와 정공을 표면에 취출하여 흡착물질과 반응시키면 산화환원반응이 일어나게 되며, 이것을 광촉매 반응이라 일컫는다(Serpone and Pelizzetti, 1989), (Bahnmann 등, 1991). 산화티타늄의 밴드갭은 약 3eV로써 파장으로는 약 400nm이 되며, 이에 따라 400nm 이하 영역의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다.

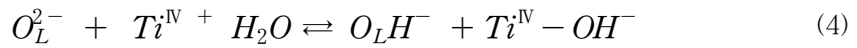
산화티타늄의 특징은 여기 전자가 갖는 환원력보다도 정공이 갖고 있는 매우 강력한 산화력에 있다. 정공의 위치에너지를 전위로 표시하면 수소기준전위로 약 +3V이다. 물의 산화전위가 약 1.2V인 점을 감안하면 매우 높은 산화력을 갖고 있음을 알 수 있다. 또한 400nm의 광자(photon)가 가지고 있는 에너지는 30,000°C 이상의 열에너지와 상응한다. 즉 산화티타늄에 빛을 쬐이면 표면이 30,000°C 이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태라 볼 수 있다. 이 같은 고온에서 모든 물질은 바로 산화되어 버린다. 유기화합물의 경우 이산화탄소와 물로 분해된다. 광촉매 반응은 이런 반응을 상온에서 달성하는 것과 같다. 따라서, 산화티타늄을 이용한 광촉매 반응은 산화티타늄이 광여기되었을 때, 강력한 산화력을 갖는 OH 라디칼이 되거나 혹은 물과 산소로 된다고 생각되어지고 있다(Serpone and Pelizzetti, 1989), (Sclafani and Palmisano, 1990).

기존의 연구결과를 토대로 보편적으로 제시되고 있는 광촉매 표면에서의 반응은 크게 광자의 흡수에 의한 전자-정공 쌍의 생성 반응(여기, excitation), 전자 수용체와 전자 공여체 및 유기물의 흡착반응, 흡착된 분자에 의한 전자와 정공의 trapping, 전자-정공 쌍의 재결합 및 광생성된 OH 라디칼에 의한 유기물의 산화반응으로 구분할 수 있으며, 이러한 반응과정은 아래와 같다(정, 1996), (Ibusuki 등, 2000).

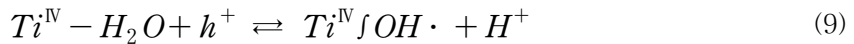
1) 여기(Excitation)



2) 흡착(Adsorption)



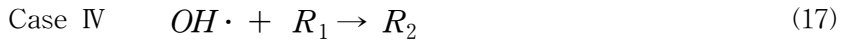
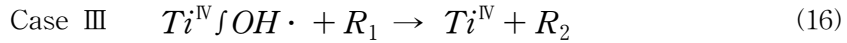
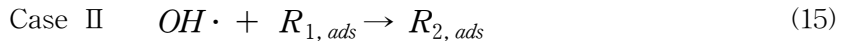
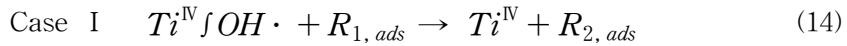
3) Trapping



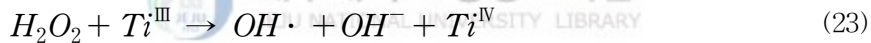
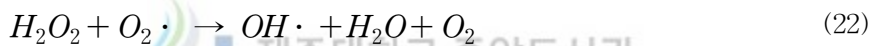
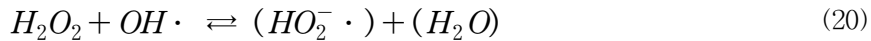
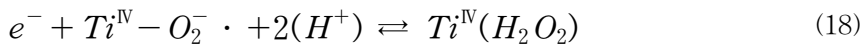
4) 재결합(Recombination)



5) Hydroxyl attack



6) Reaction of other radicals



여기에서 앞서 밝힌 바와 같이 광촉매 산화반응에서 주된 산화제로 작용하는 것은 OH 라디칼이며, 이는 다음과 같은 사실에 의해 입증된 바 있다.

- 1) ESR(electron spin resonance) 분석에 의해 광조사된 TiO_2 표면에서 OH 라디칼 발견(Ceresa 등, 1989), (Shima 등, 1985).
- 2) 수중의 TiO_2 는 급격히 수화되며, 표면의 수산화기는 산화되어 OH 라디칼을 생성(Munuera 등, 1979).
- 3) 광촉매 산화반응에 의해 수산화된 부산물이 생성되며, 이는 OH 라디칼을 수반하는 다른 반응에서의 부산물과 유사함(Ollis 등, 1984), (Pelizzetti 등, 1987).
- 4) 수분이 없고 포기되는 유기용매 반응액 내에서는 수산화된 부산물이 발생하지 않음(Pelizzetti 등, 1984), (Fugihira 등, 1981).

TiO₂ 상에서 OH 라디칼은 표면에 화학 흡착된 수산화기 및 물분자가 광생성된 정공에 전자를 채우고 산화됨으로써 생성된다. 정공과 수산화기가 1:1로 반응한다고 가정하면 다음과 같은 3 가지의 반응을 예상할 수 있다. 첫째, 표면에 포획된 정공은 높은 양전하를 가지므로 반응성은 매우 크다. 따라서 OH⁻와 같이 쉽게 산화되는 흡착종으로부터 하나의 전자를 받아들여 흡착제를 산화시키게 된다. 둘째, 생성된 OH 라디칼은 상대적으로 약한 C-H 결합으로부터 수소를 받아들여 물을 생성한다. 셋째, 표면격자 상의 OH 라디칼은 다중결합과 반응하여 첨가 또는 치환반응을 일으킨다(정, 1996).

OH⁻와 H₂O가 산화되기 위해서는 식 (8) 및 식 (9) 반응의 산화전위가 반도체의 가전자대보다 높은 곳에 위치해야 한다. 반도체의 band 전위는 pH의 함수이며 식(8)과 식(9)의 산화전위는 전 pH 영역에 걸쳐 eV 보다 위에 놓여 있다. Fig. 2에 OH 라디칼을 포함하는 광촉매 표면에서의 일련의 반응 체계를 도시하였다.

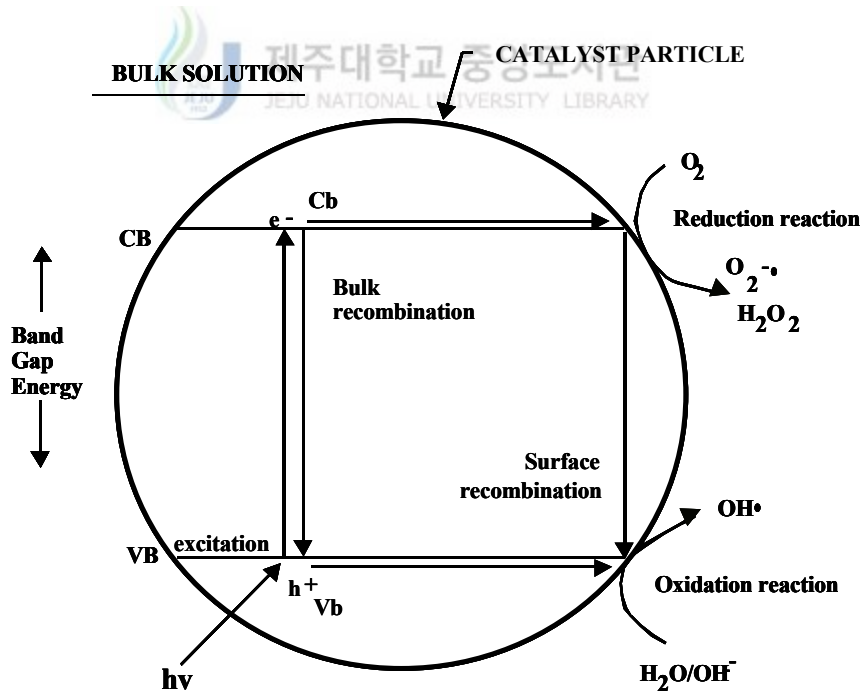


Fig. 2. Photocatalytic reaction mechanism on TiO₂.

OH 라디칼에 의한 유기물의 산화반응은 다음과 같은 네 가지 경로에 의해 일어난다.

- 1) 표면 흡착된 유기물과 흡착된 OH 라디칼간의 반응. 식 (14)
- 2) 수용액 상으로 확산된 OH 라디칼과 흡착된 유기물간의 반응. 식 (15)
- 3) 표면 흡착된 OH 라디칼과 수용액으로부터 표면의 충돌하는 유기물간의 반응. 식 (16)
- 4) 유기물과 OH 라디칼이 모두 수용액 상으로 확산되어 반응. 식 (17)

이 밖에도 OH 라디칼은 수용액에 H_2O_2 가 존재할 경우 자외선 에너지에 의한 H_2O_2 의 해리(식 (21)) 및 H_2O_2 와 광생성된 분자종의 반응(식 (22), 식 (23))에 의해 생성될 수 있으며, 결국 유기물과 OH 라디칼의 반응은 자유라디칼 반응과 유사한 일련의 반응을 걸쳐 CO_2 로의 완전산화에 이르게 된다(정, 1996), (Ibusuki 등, 2000).

2.2 광촉매 산화환원 반응에 의한 LAS의 분해

광촉매 산화환원반응 시스템을 이용하여 계면활성제를 분해할 때의 분해메카니즘을 연구한 결과에서, Halmann(1995)에 의하면 음이온성 계면활성제인 Dodecyl benzene sulfonate의 반응은 크게 2단계로 일어난다고 보고하였다. 첫 단계로서 방향족 고리의 분해가 이뤄지고 난 뒤에 지방족 사슬의 분해가 일어나는 두 번째 단계가 진행된다. 또한, 그는 방향족 고리의 산화 메카니즘이 hydroxyl radical 들의 활동에 의한 산화뿐만 아니라 semiconductor 표면에 흡착된 계면활성제 분자체와 표면내 정공들의 직접적인 활동에 의해서도 야기된다고 보고하였다.

日高 久未 등(1994)은 계면활성제의 광촉매 산화환원반응에 의한 분해 단계를 크게 3단계로 분류하였다. 제 1단계에서는 소수기 또는 친수기 부분의 부분적인 절단이 일어나며, 제 2단계로서 벤젠고리의 개환이 일어난 뒤에 마지막 단계로서 최종적으로 탄화수소 부분은 CO_2 로, hetero 분자는 NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 등의 이온으로 무기화된다. 광분해 속도의 관점에서 보면 1) TiO_2 입자표면으로의 계면활성제 흡착, 2) 자외선 조사에 의한 TiO_2 중의 정공과 전하로의 전하분리 및 OH, OOH 라디칼의 생

성과 이들 활성산소종의 계면활성제로의 공격, 3) 벤젠고리의 개환과 과산화물의 생성 및 알데히드 및 카르복실산을 지나 최종적으로 CO₂로 무기화 되는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 TiO₂ 광촉매를 이용한 Dodecylbenzene sulfonate의 분해시 보편적으로 제시되고 있는 분해 메카니즘을 나타내었다(Hidaka, 1992).

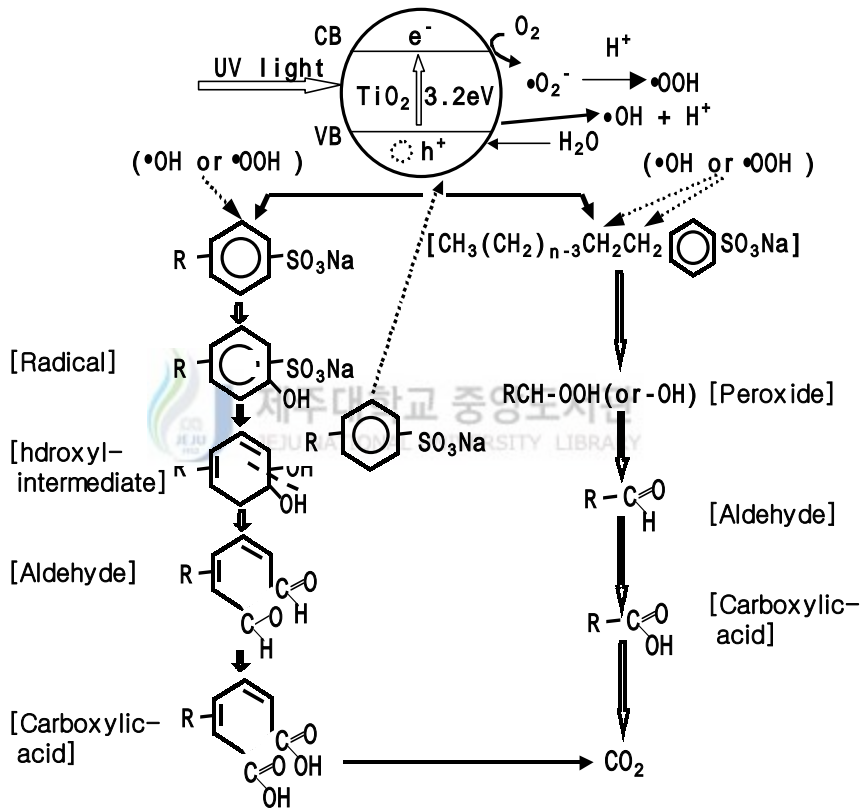


Fig. 3. A possible mechanism of DBS photodegradation catalyzed by TiO₂ semiconductor.

3. 광촉매의 종류

반도체 전위는 Fig. 4의 물 분해 반응의 예에서와 같이 4가지 형태로 나누어질 수 있다(최, 1997), (이, 1998).

Table 2. Type of semiconductor electrode

Type	Character
OR type	Both oxidation and reduction power are strong. (SrTiO ₃ , TiO ₂ , CdS, etc.)
R type	Only reduction power is strong.(CdSe, Si, etc.)
O type	Only oxidation power is strong. (WO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MoS ₂ , Bi ₂ O ₃ , etc.)
X type	Both oxidation and reduction power are weak.

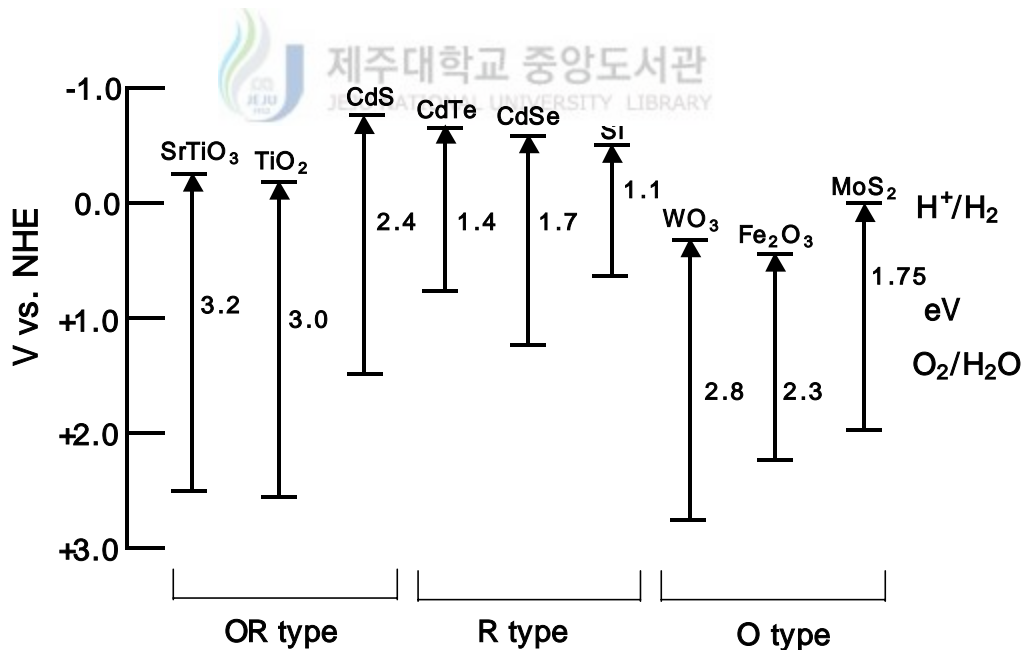


Fig. 4. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solutions at pH=0.

4. 광촉매 반응기의 유형

광촉매 반응기를 이용해 여러 가지 난분해성 오염물질들의 분해 및 제거에 관한 연구결과는 1970년대 후반부터 계속 발표되어 왔으나 그러한 연구 결과를 실제로 산업체의 폐수처리공정에 응용할 수 있는 방법에 대한 구체적인 논의는 최근에 시작되었다. 이러한 응용 시스템은 크게 촉매를 고정화시킨 고정상 반응기와 촉매를 반응물과 함께 슬러리 상태로 만들어 반응시키는 현탁식 반응기의 두 종류로 나눌 수 있으며 이들 공정의 문제점과 장점 등은 아래와 같다(최, 1997).

4.1 고정상 반응기

TiO₂를 고정상 담체에 부착시켜서 반응시키는 것으로 현탁식 반응기에 비해 효율은 떨어지지만 촉매 회수의 문제점을 해결할 수 있다. 이 방법은 1980년대 후반부터 미국과 호주를 중심으로 이에 대한 연구가 활발히 진행되었다.

처음에는 TiO₂ 분말을 물에 현탁 분산시켜 유리등에 코팅하는 방법이 주로 연구되었으나, TiO₂ 분말의 약한 부착력으로 인한 탈착과 반응기 크기 등에 문제가 있어 실용화되지 못하였다. 그 후 Anderson(1991)에 의하여 TiO₂ sol의 제조법과 이를 유리에 코팅하는 방법이 개발되어 기술의 실용화가 진척되었다. 현재 유리에 코팅시킨 TiO₂ 광촉매에 의한 유기물의 광분해 반응속도를 향상시키기 위한 연구가 이루어지고 있으며, 유리 이외에 유리섬유나 강철 등 여러 가지 담체에 코팅한 반응기에 대한 연구도 이뤄지고 있다.

4.2 현탁식 반응기

1970년 이후 수용액에 분산된 TiO₂ 입자가 유기화합물의 광산화반응을 위한 촉매로 작용한다는 사실이 입증되었다. 현재까지 대부분의 연구결과는 TiO₂ 분말을 분산 상태로 만든 수용액에 UV를 조사하여 반응을 시키는 분산 시스템이 주류를 이루었으며 여러 가지 유기화합물이 분해되었음이 보고되었다. 그러나 반응 후 수용액에

잔존하는 TiO_2 를 분리, 회수하여 이를 재사용 하는데 있어서의 어려움 및 광촉매의 손실로 인하여 실용화가 어려웠다. 그러나 고정상 반응기에서 발생하는 TiO_2 입자의 탈착 손실과 촉매의 피독 및 촉매 이용률의 저하로 인한 효율의 감소를 해결할 수 있다는 점에서 연구가 계속 되어오고 있다.

Fig. 5를 보면 고정상 반응기(a)는 촉매입자(A) 및 오염물(B)이 고정되어 있으나 현탁식 반응기(b)는 촉매입자(A) 및 오염물(B)가 회전운동을 하여 높은 촉매 이용률을 가지게 됨을 알 수 있으며 이로 인하여 효율이 향상된다.

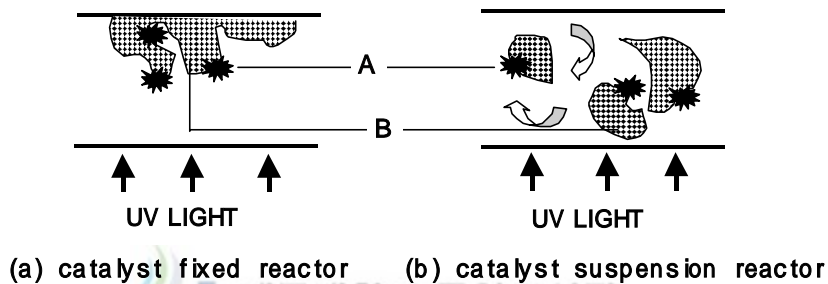


Fig. 5. Schematic diagram of photocatalyst system.

5. 광분해에 미치는 영향인자

5.1 오염물질 초기농도

많은 organic compounds의 oxidation potential이 TiO_2 의 가전자대 위에 있으므로 정공에 의한 유기물의 직접 산화가 가능하다. 그러나 대부분의 실험결과 유기물을 분해하기 위해서는 OH 라디칼이 필요함이 밝혀졌다. TiO_2 의 광촉매 반응에서 중요한 단계는 보통 OH 라디칼이 형성되는 단계로 알려져 있다. 물에 분산된 TiO_2 에는 H_2O 가 흡착되어 그대로 있거나 H^+ 와 OH^- 로 분리된다. 흡착된 H_2O 나 OH^- 가 정공과 반응하여 OH 라디칼을 형성한다. OH 라디칼이 흡착상태로 반응하는지 표면을 떠나

서 free radical로서 반응하는지 잘 알려져 있지는 않지만 두 경우 모두 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 따르는 것으로 보고되고 있으며, 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Matthews 등, 1986), (Pelizzetti, 1989), (정과 이, 1997), (박, 1998).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{(1 + KCo)} \quad (1)$$

[k_r : 반응속도 상수, K : 평형흡착 상수, Co : 초기농도]

만일 초기농도인 Co 가 낮은 경우에는 $r = k_r KC$ 로 나타낼 수 있다. 여기에서 $k_r K = k$ 라 놓으면 식(1)은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (2)$$

식(2)에서 $t=0$ 일 때 $C=Co$ 로 된다면 식(3)과 같고 이들 식들로부터 반응속도(r)은 식(4)로 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{Co} = -kt \quad (3)$$

$$r = \frac{k_r KC}{(1 + KCo)} \quad (4)$$

위 식에서 반응물의 초기 농도인 Co 가 감소할수록 반응속도는 증가함을 알 수 있다.

5.2 광촉매 농도

광촉매 농도와 반응속도와의 관계는 촉매의 농도가 증가하면 속도도 증가하는 추세를 보이나, 일정농도에 도달하면 반응속도의 증가에 한계를 나타내는 것이 일반적인 현상이다. 이는 반응의 참여가 빛의 촉매입자에의 충돌에서부터 시작되어 빛의 세기 및 반응물의 농도와 기타 반응활성인자들이 반응속도에 정으로 작용하는 반면, 촉매농도의 증가는 결국 빛의 산란과 흡수에 의해 그 효과가 저감되기 때문이다 (Ollis 등, 1991).

5.3 UV 파장

자외선의 광에너지는 극히 높지만 인공적인 광원으로서 얻어지는 자외선량은 대상물질인 오염물질농도에 비해 상대적으로 적고, 단독으로 이용하려면 에너지 효과가 떨어진다.

광에너지(E)는 식(5)로 표현된다.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

여기에서, h : 플랑크 상수(3.9883×10^{-13} mol/kJ · s)

c : 광속(2.9979×10^8 m/s)

λ : 파장(nm)

식 (5)로부터 광에너지는 파장이 짧을수록 강한 것을 알 수 있다.

자외선의 파장 영역에 대해서는 국제조명위원회(CIE) 및 국제전기표준회의(IEC)에 의해 규정되어 있으며, 이에 따르면 자외선의 파장 범위는 100~400nm이다(山西 健之 등, 1996).

Fig. 6은 자외선을 포함한 스펙트럼을 도시한 것이다. 보는바와 같이 자외선은 파장이 280 nm 이하인 경우 UVC, 315 nm 이상이면 UVA라하고 그 중간부분을 UVB라 한다(현, 1996), (김, 1997). 대표적인 수은램프에서 방출되는 자외선은 365 nm, 253 nm, 184.9 nm이고, 각각 파장의 에너지는 3.4 eV(327.7 mol/kJ), 4.9 eV(471.5 mol/kJ), 6.7 eV(647 mol/kJ)이다(山西 健之 등, 1996).

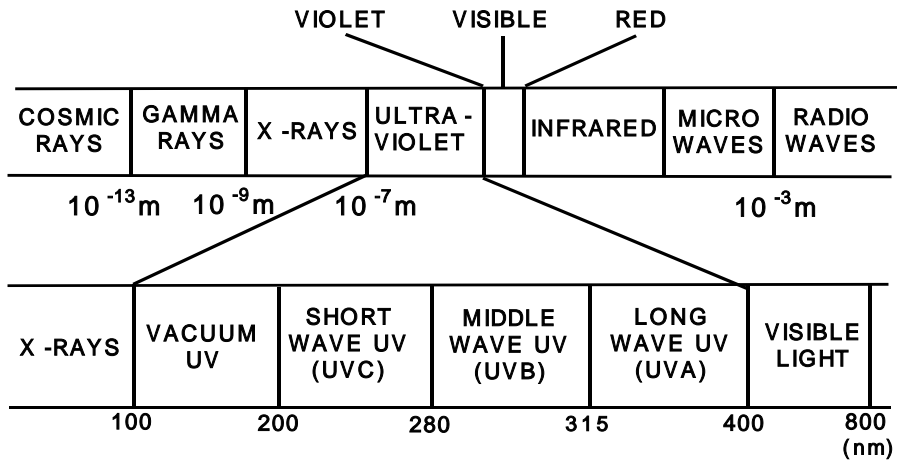


Fig. 6. UV Spectrum.

광촉매로 사용되는 반도체는 띠틈격 에너지 이상의 빛이 조사되는 경우 어느 정도까지는 파장에 반비례하는 활성을 보이거나, 그 이상에서의 활성은 파장에 무관하게 된다. 중요한 것은 반응물 자체가 빛을 흡수하여 광화학적 반응을 일으켜서는 안 된다는 것이다. 따라서 적절한 파장의 빛이 조사되어야 한다(山西 健之 등, 1996), (김, 1997).

5.4 H₂O₂ 농도

과산화수소는 화학적 산화에 이용되는 산화제로서 물에 쉽게 용해되기 때문에 직접 무기 또는 유기오염물 처리에 널리 이용된다. 그러나, 과산화수소에 의한 산화는 이상적인 과산화수소의 농도에서 아주 낮은 속도로 반응하기 때문에 UV에 의한 과산화수소의 광분해로부터 강산화제인 OH 라디칼을 발생시키는 광화학적 유도산화가 많이 연구되어 실제 폐수처리에 적용되고 있다(손 등, 2000).

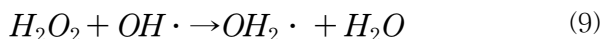
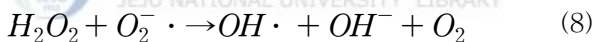
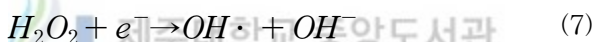
Ollis와 Pelizzetti (1991)는 H₂O₂ 첨가에 따른 광촉매 산화율의 증가에 대한 여러 해석들을 다음과 같이 요약했다.

첫째, H₂O₂는 더 나은 전자수용체이다. 그러므로 정공이용 효율을 촉진시키기 때문에 광촉매 산화율을 증가시킬 수 있다.

둘째, OH 라디칼은 광분해에 의해 H₂O₂로부터 직접적으로 생길 수 있다. OH 라디칼은 광촉매 산화의 진행에 필요하기 때문에 결국 이 반응은 광촉매 산화율을 증가시킬 수 있다.

셋째, H₂O₂는 광분해될 수 있다. 그것은 물로 환원되거나 O₂로 산화될 수 있다. H₂O₂ 첨가는 O₂가 electron scavenger로 작용될 수 있기 때문에 O₂를 공급함으로써 광촉매율을 증가시킨다. 또한 산소와 전자의 반응은 광촉매 효율을 저해하는 전자와-정공 재결합을 최소화시킨다.

수중에서 과산화수소는 350nm 이하의 UV 에너지에 의해 분해되어 OH 라디칼을 생성하거나, TiO₂ 표면에서 conduction band로 전이된 전자와 반응하여 OH 라디칼을 생성하기도 하고, 이미 생성되어 있는 superoxide 라디칼과 반응하여 OH 라디칼을 생성하기도 한다.

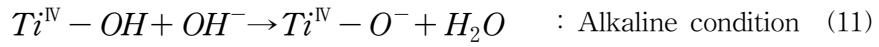


따라서 광촉매 산화환원반응에서 산화제로서 과산화수소를 이용하는 경우 보다 높은 반응 효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 일정량 이상의 과산화수소는 오히려 OH 라디칼에 대한 scavenger로 작용하게 되므로 적절한 과산화수소의 투입농도를 결정하는 것이 중요하다(김 등, 2001).

5.5 pH

광촉매의 광분해에서 사용되는 TiO₂ 광촉매는 수용액의 pH에 따라 촉매의 표면이 많은 영향을 받는다. 일반적으로 TiO₂는 수용액의 pH가 5.6~6.6 사이에 있을 때 전기적인 극성을 띠지 않는 ZPC(Zero point charge)가 관찰된다. 따라서, 이를 기준으

로 용액의 pH가 낮은 산성 영역이 되면 촉매 표면에 H^+ 이온이 흡착되어 염기성 영역이 되면 OH^- 이온이 표면에 흡착되어 음극의 성질을 띠게 된다.



이처럼 용액의 pH는 수용액 내에 분산되어 있는 TiO_2 광촉매의 표면에서 일어나는 반응의 방향뿐만 아니라 흡착 및 탈착 성질을 변하게 만들어 유기물의 산화반응에 필요한 OH 라디칼의 생성 속도에 영향을 주게 되므로 결론적으로 전체 반응속도에 영향을 미치게 된다(김 등, 2001).



III. 재료 및 방법

1. 실험재료

제거 대상 물질은 LAS(Sigma社, Linear $C_{18}H_{29}SO_3Na$)를 사용하였고, 광촉매인 TiO_2 분말은 anatase형(Degussa P-25)으로서 이 입자의 평균직경은 $3.3\mu m$, BET 표면적은 $47m^2$ 이다. 기타의 시약은 특급으로 정제 없이 사용하였다.

UV 램프는 수은 램프(CONSORT社)로서 15W 254nm(Model : E29104), 312nm(Model : E29100), 365nm(Model : E29105)를 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

1) 실험장치

본 연구에 사용한 광촉매 반응장치를 Fig. 7에 나타내었다. 광촉매 반응기는 용량 3L의 원형 Pyrex 재질의 회분식 반응기이며, 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 자외선이 균일하게 조사되도록 반응기 외벽을 거울로 둘러싸고, 자외선 램프에 의한 과열을 방지하고자 반응기 외부에 Water-jacket을 설치해 일정한 온도($24\pm 2^\circ C$)를 유지하였다.

실험은 회분식으로 수행하며 반응액 용량은 3ℓ로 하고, UV Lamp의 오염을 차단하면서 동시에 원하는 자외선 파장을 적절히 투과시키고자 석영관 및 Pyrex관에 Lamp를 넣어 반응기 중앙부에 장착하였다. 또한 전압을 일정하게 유지시키기 위해 정압기(AVR, model DCR-1000)를 이용하였다. 원수의 pH는 7.2정도이며 DO 포화율은 56~62%였다. 그리고 광촉매의 혼합이 균일한지를 알아보기 위해 TiO_2 2 g/L

를 반응기에서 충분히 혼합한 후 상층, 중층, 저층부에서 100ml씩 3회 채수후 초순수를 넣어 총량은 1L로 한 다음 부유물질(SS) 농도를 측정한 결과 각각 1.93, 1.94, 1.99 g/L로서 거의 균일하게 혼합됨을 알 수 있었다.

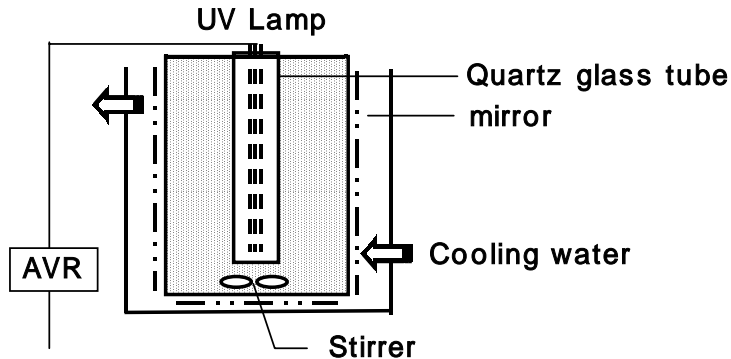


Fig. 7. Schematic diagram of UV/TiO₂ system.

2) 실험방법



시료의 원수는 초순수를 이용하며 3L 용량의 회분식 반응기에서 실험을 실시하였다. pH는 0.1N NaOH와 0.1N H₂SO₄로 조절하였으며, 총 반응시간은 150분까지로서 분석 시료는 일정시간 간격으로 반응기의 상층부(6cm)에서 매회 40mL씩 채취해 LAS의 초기농도와 광촉매 농도, 파장, pH, H₂O₂등의 조건변화를 주면서 제거효율의 변화를 확인하였다. pH는 pH meter(model Orion 290A)를 이용해 측정하고, DO는 DO meter(CONSORT C534)로, 그리고 음이온 계면활성성분의 분석은 수질오염공정시험방법의 메틸렌블루법을 이용하여 650 nm 파장영역에서 분광광도계(UV/Vis Spectrophotometer)로 분석하였다.

본 실험의 조건은 Table. 3에 나타내었다.

Table 3. Experimental conditions

Items	conditions
Main condition	
LAS concentration	50 mg/L
TiO ₂ concentration	2 g/L
UV Lamp wave	254 nm
Initial pH	7
Comparative condition	
LAS concentration	100 mg/L, 150 mg/L
TiO ₂ concentration	0.5 g/L, 1 g/L, 3 g/L
UV Lamp wave	312 nm, 365 nm
H ₂ O ₂ concentration	100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L
Initial pH	4, 10

IV. 결과 및 고찰

본 연구에서는 음이온계 계면활성성분을 나타내는 대표적인 물질 중 하나인 LAS를 TiO₂ 광촉매 반응을 이용해 제거할 때 제거효율에 영향을 줄 수 있는 요인들로서 LAS의 초기 농도, 광촉매 농도, UV 파장, 초기 pH, H₂O₂ 등의 단독 공정과 상기 조건들을 조합한 공정에서의 제거효율을 검토하였다.

1. LAS 초기농도의 변화에 따른 제거효율의 변화

TiO₂ 광촉매 반응을 이용해 LAS를 제거할 때, LAS 초기 농도의 변화가 LAS의 제거효율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 TiO₂의 농도 및 UV 파장, pH를 각각 2 g/L와 254 nm, 그리고 pH 7로 고정한 뒤, LAS의 초기 농도를 50, 100, 그리고 150 mg/L로 달리 주입하여 반응시간에 따른 LAS의 제거효율을 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 보듯이 LAS의 초기농도가 낮을수록 동일한 조건에서 반응 시간동안 광촉매 산화환원반응에 의한 LAS의 제거효율이 우수하였다. LAS의 초기 농도가 증가함에 따라 제거효율이 감소하는 것은 반응 물질인 LAS의 농도가 높을수록 반응에 필요한 OH 라디칼이 상대적으로 부족해지며, 이와 동시에 LAS의 분해 반응에 의한 중간 생성물이 촉매 표면에 흡착되어 LAS의 흡착을 방해하기 때문으로 사료되며(김 등, 2001), 이로부터 광촉매 산화환원반응에 의한 LAS의 제거 속도가 LAS의 초기 농도에 의해 영향을 받고 있다는 사실을 확인할 수 있었다(류, 1998).

동일한 조건에서 50 mg/L의 LAS가 완전 제거되는 반응시간의 종료점은 110분이었으며, 초기농도가 100과 150 mg/L인 경우에는 반응시간 150분 동안 각각 82%, 74%의 제거효율을 보여 LAS를 모두 분해하기 위해서는 추가의 반응 시간이 필요함을 알 수 있었다.

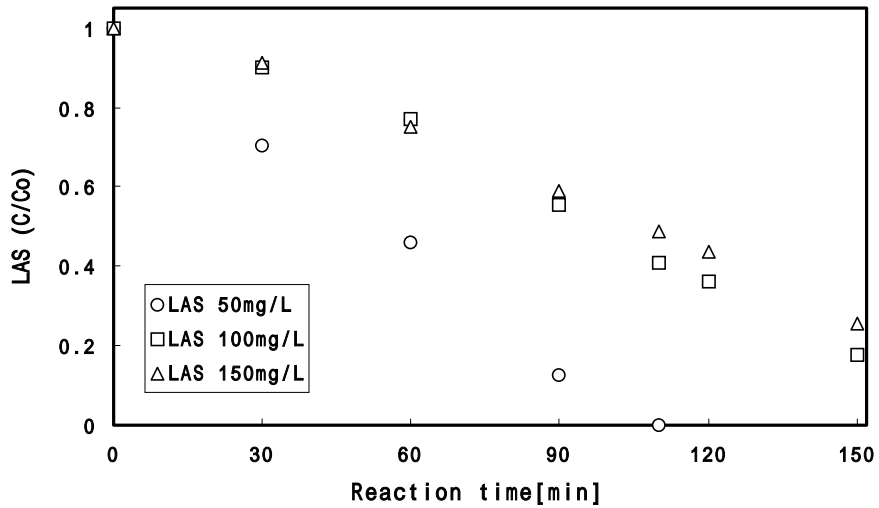


Fig. 8. Effect of initial LAS concentration on the photocatalytic degradation.
 (UV wavelength: 254nm, pH 7, TiO₂ concentration: 2 g/L)

2. TiO₂ 광촉매 농도의 변화에 따른 제거효율의 변화

TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 광촉매 농도가 반응에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 LAS의 농도 및 UV 파장, pH를 각각 50 mg/L와 254 nm, 그리고 pH 7로 고정하여 TiO₂의 초기 농도를 0.5, 1, 2, 그리고 3 g/L로 달리 주입하여 반응시간에 따른 LAS의 제거효율을 Fig. 9에 나타내었다. 각각의 경우에 LAS의 제거효율을 살펴보면, 광촉매 농도가 2, 3 g/L일 때 반응시간 110분만에 완전히 제거되었으며, 1 g/L일 때는 반응시간 150분만에 완전히 제거되었다. 그리고 광촉매 농도가 0.5 g/L일 경우, 반응시간 30분까지는 1 g/L과 비슷한 제거 효율을 나타냈으나 시간이 경과함에 따라 제거효율이 감소하는 경향을 보였으며, 반응시간 150분동안 LAS의 제거효율은 85%를 나타냈다. 결국 광촉매 농도가 0.5, 1 g/L에 비해 2, 3 g/L일 때가 제거효율이 우수함을 알 수 있었다. 그러나 2 g/L와 3 g/L일 때의 제거효율은 차이가 거의 없어, 결국 광촉매 농도의 증가에 따라 반응속도는 증가하지만 그 이상의 촉매 농도 증가에 의해서는 더 이상 제거효율이 증가하지 않았음을 확인 가능하였다. 즉, 분말

TiO₂의 첨가량이 많아질수록 오염물질과의 접촉면적이 증가하게 되고 수중으로 조사되는 광에너지를 완전히 흡수하기 때문에 산화력은 증가되지만, TiO₂의 농도가 어느 한계 이상에서는 백탁현상을 유발해 수중으로 투과되는 광에너지를 차단하는 결과를 초래하므로 결국 광촉매 표면에서의 광촉매 반응을 방해하게되어 더 이상 효율이 증가하지 않는다고 보고한 강 등(1995), 손 등(2000)의 보고와도 일치한 결과였다.

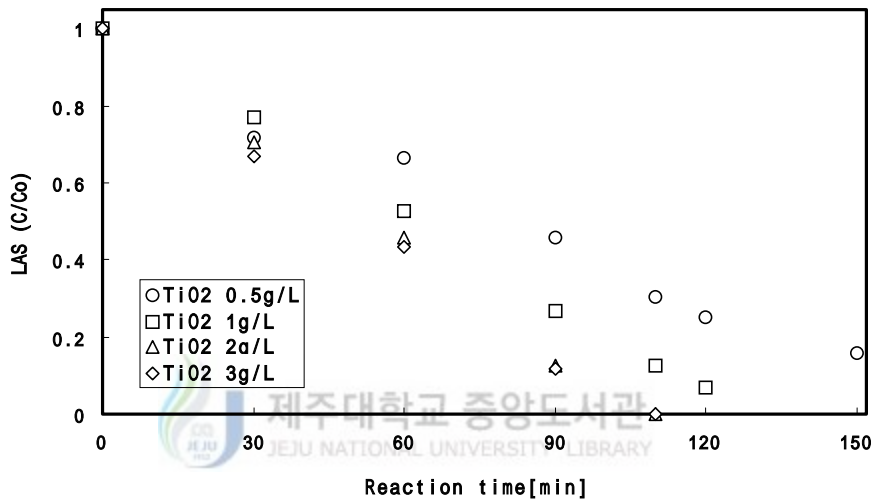


Fig. 9. Effect of TiO₂ photocatalyst concentration on the photocatalytic degradation of LAS.

(Co : 50 mg/L, UV wavelength: 254nm, pH 7)

3. UV 파장 변화에 따른 제거효율의 변화

각종 화학반응에 있어서 UV의 영향은 매우 크다고 볼 수 있다. 그 이유는 반응에 필요한 활성화 에너지를 UV의 조사에 의해서 쉽게 얻을 수 있기 때문이다. 특히 반응에 관여하는 전자를 기저상태에서 여기상태로 끌어올리는 데에 UV의 조사는 열과 함께 중요한 역할을 한다(Ibusuki 등, 2000).

UV 파장이 광촉매 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 LAS 초기 농도는 50

mg/L, pH는 7로 고정시켜 단독의 UV 시스템과, TiO₂ 광촉매를 2 g/L로 주입하여 UV/TiO₂ 시스템으로 연계한 공정에서의 반응시간에 따른 LAS의 제거효율을 살펴본 있는데, UV 파장 변화가 LAS의 제거효율에 미치는 영향을 보기 위해 선택한 UV 파장은 각각 254 nm, 312 nm, 365 nm였다(Fig. 10).

그림에서도 알 수 있듯이 LAS의 제거에 UV 조사는 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었으며, 파장이 짧을수록 제거효율이 우수함을 알 수 있었다. 특히 365 nm에 비해 254 nm와 312 nm에서의 LAS 제거효율은 유사한 결과를 나타냈는데, 이로써 254 nm 대신에 312 nm 파장을 이용해 반응기 제조에 이용함으로써 비용절감을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

실험결과에서 단독의 UV 시스템에서의 반응시간 150분 동안의 LAS 제거효율은 파장이 254 nm, 312 nm, 365 nm에서 각각 27%, 23%와 10%를 나타냈다. 또한 UV/TiO₂의 연계공정에서의 LAS 제거효율을 살펴보면, 파장이 365 nm일 때는 반응시간 150분 동안 77%의 제거효율을 보였으며 254 nm와 312 nm에서 LAS가 완전히 제거되기까지 각각 반응종료시간이 110분과 120분이 소요되었다.

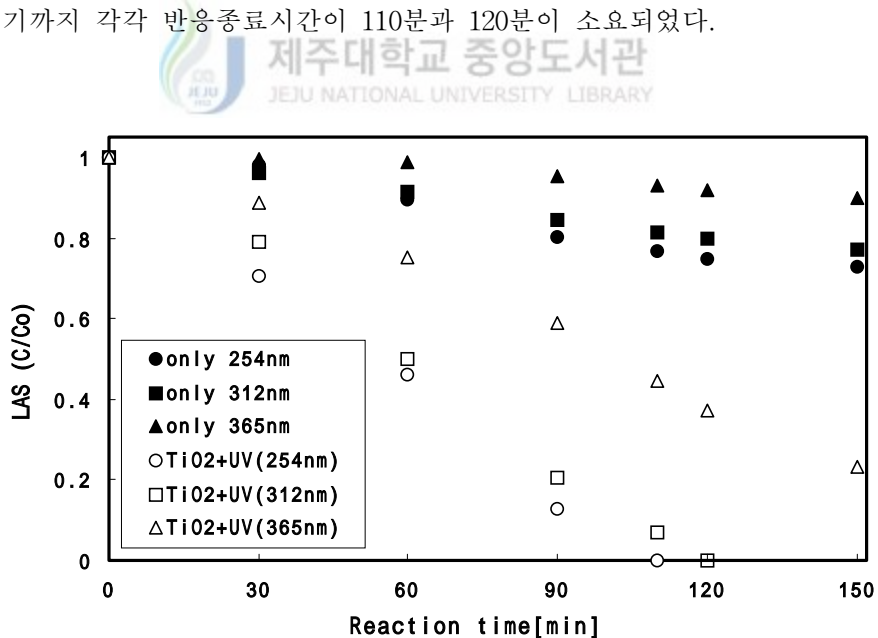


Fig. 10. Effect of UV wavelength on the photocatalytic degradation of LAS.

(Co : 50 mg/L, pH 7, TiO₂ concentration : 2 g/L)

4. H₂O₂ 농도 변화에 따른 제거효율의 변화

H₂O₂의 첨가가 광촉매 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 LAS의 초기농도와 TiO₂ 광촉매 농도, 그리고 파장과 pH를 각각 50 mg/L, 2g/L, 254nm 및 pH 7로 하여 실험을 수행하였으며, 이에 대한 연구 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

일반적으로 TiO₂ 광촉매를 이용한 오염물질의 분해 반응에서는 광생성된 전자와 정공의 재결합 방지 및 보다 많은 양의 OH 라디칼 생성으로 높은 오염물질 분해율을 얻기 위해 H₂O₂와 같은 별도의 전자수용체를 첨가하게 되면 반응속도나 제거효율이 크게 증가되는 것으로 보고하고 있다(손 등, 2000). Tanaka 등(1992)의 보고에 의하면, 광촉매 산화환원 시스템을 이용한 실험을 수행할 때, 과산화수소를 첨가함으로써 반응물질의 제거속도가 6~8배 빨라졌다고 보고하였다. 그러나 물질에 따라서는 과량의 과산화수소가 주입될 경우 OH 라디칼을 제거하는 scavenger로 작용하여 제거효율을 감소시키는 작용을 한다는 보고도 있었다(강 등, 1995), (손 등, 2000).

본 실험의 연구결과를 보면, Fig. 11에서 보이듯이 H₂O₂를 첨가하지 않은 경우에 비해 H₂O₂를 첨가한 경우가 제거속도는 향상하여 Tanaka 등(1992)의 연구결과와도 일치했다. 즉, 과산화수소를 첨가한 경우가 제거속도가 향상된 이유는 과산화수소를 첨가하게 되면 TiO₂에 생성되는 전자와 과산화수소가 반응하여 수산화기(OH 라디칼, hydroxyl radical)가 만들어지고, 이 수산화기들에 의한 LAS의 분해가 촉진되기 때문인 것으로 생각되어진다(김, 1998)(김 등, 2001).

H₂O₂의 농도를 100, 200, 300 mg/L으로 달리 주입하였을 때의 제거효율을 비교해보면 H₂O₂의 농도가 높아지면 제거속도가 증가하는 경향을 보이지만 사실상 그 차이는 거의 없었다. 여기에서 H₂O₂를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 LAS가 완전히 제거되기까지 소요되는 시간은 각각 100분과, 110분이었다.

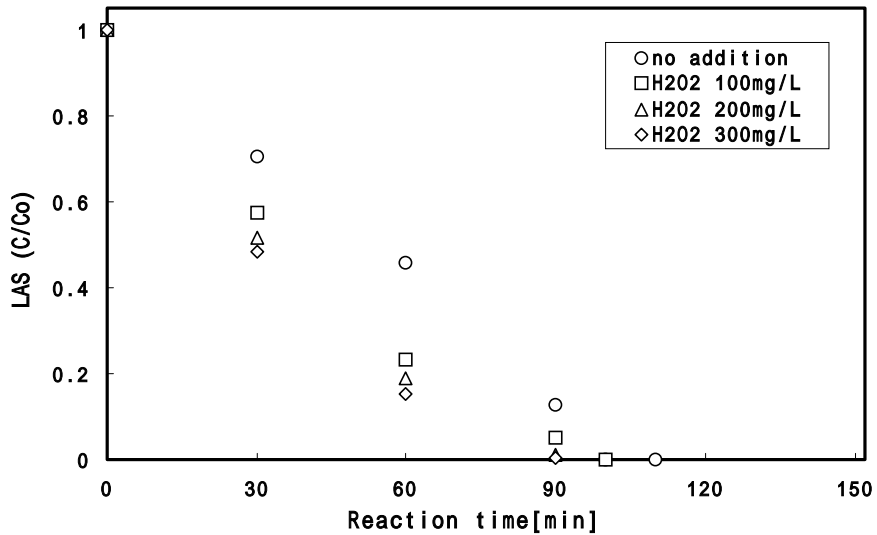


Fig. 11. Effect of H₂O₂ on the photocatalytic degradation of LAS.

(Co : 50 mg/L, UV wavelength: 254nm, pH 7, TiO₂ concentration : 2 g/L)

5. 초기 pH 변화에 따른 제거효율의 변화

본 실험에서는 초기 pH에 따른 LAS의 제거효율을 보기 위해 pH를 4, 7, 10으로 변화시켜 가며 실험하였으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

김 등(2001)도 TiO₂ 광촉매가 용액의 pH에 따라 촉매의 표면이 많은 영향을 받는다고 보고하였으며, TiO₂의 수용액의 pH가 5.6~6.6 사이에 있을 때 전기적인 극성을 보이지 않는 ZPC가 존재하며, 이를 기준으로 용액의 pH가 낮은 산성 영역이 되면 촉매 표면에 H⁺ 이온이 흡착되어 양전하로, 반대의 경우인 염기성 영역에서는 OH⁻ 이온이 표면에 흡착되어 음극의 성질을 갖는다고 보고하였다. 한편

Hoffmann 등(1993)은 초기 pH에 따라 분해물질의 제거속도에 영향이 있다고 보고하였는데, 일반적으로 pH의 영향을 많이 받게 되는 경우, pH가 높아질수록 양자효율이 높아져 반응속도가 증가한다고 하였지만, 초기 pH 변화에 따라서 TiO₂ 표면 변화가 산성에서는 TiOH₂⁺로 염기성에서는 TiO⁻로 이루어지므로 유기물의 해리특성상 반응물질이 음전하를 띠 때는 산성 pH에서, 양전하를 띠 때는 염기성 pH에서 반응속도가

증가한다고 보고하였다. 즉, 높은 pH에서는 TiO_2 광촉매 표면이 음의 성질을 띠게 되어 수용액 중에 오염물질이 음이온으로 해리되어 있을 경우 광촉매와 오염물질간에 척력이 작용하게 되고, 이에 따라 촉매 표면의 활성점에 오염물질의 흡착이 어려워지게 되어 반응 속도가 감소하게 된다(김 등, 2001).

이러한 사실은 본 실험의 결과를 통해서도 보여졌는데, 그림에서 알 수 있듯이 반응 초기 pH가 4, 7, 10일 때, pH가 염기성 영역으로 가게되면 반응속도가 현저히 낮아짐을 확인할 수 있었다. 반대로 산성영역인 pH 4에서는 pH 7의 제거효율은 비슷한 양상을 보였으나 pH 10에 비해 제거효율이 우수하였다. 즉, 수용액의 pH가 TiO_2 의 ZPC인 5.6~6.6 이하로 바뀌게 되면 알칼리성일 때보다 OH^- 이온이 감소하게 되어 생성되는 OH 라디칼은 줄어들지만, 촉매 표면에 H^+ 이온이 흡착되어 양의 성질을 띠므로, 수용액 중에서 음이온 계면활성제인 LAS가 전기적인 인력에 의하여 쉽게 흡착해 제거효율이 증가하는 것으로 사료되며, 이는 박(1998)의 결과와도 일치했다.

동일한 조건에서 pH가 4, 7인 경우 반응종료 시간은 각각 100과 110분이 소요되었으며, pH 10인 경우에는 반응시간 150분 동안의 LAS 제거효율은 47%로 나타났다.

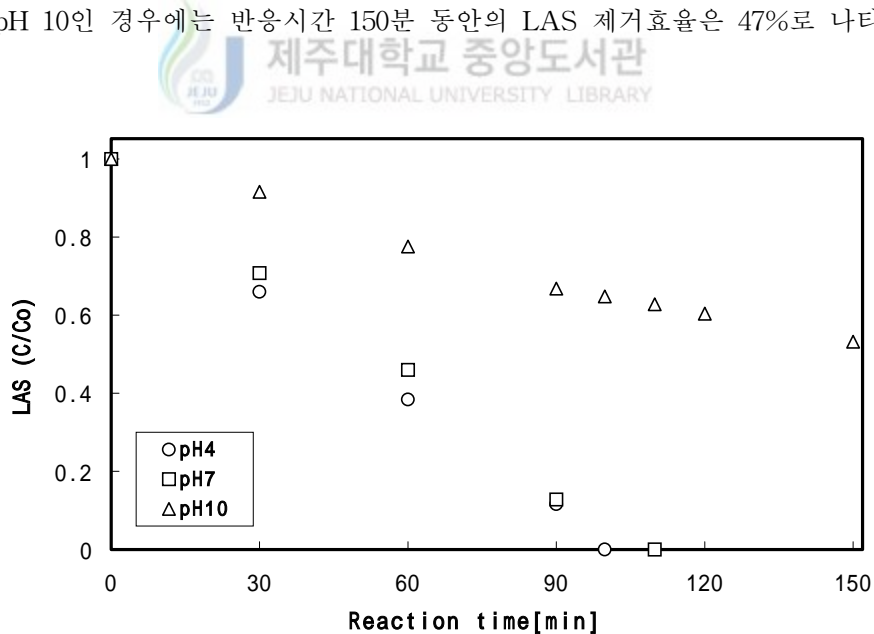


Fig. 12. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of LAS.
(C_0 : 50 mg/L, UV wavelength: 254nm, TiO_2 concentration : 2 g/L)

V. 결론

음이온계면활성제인 LAS를 TiO_2 광촉매 반응을 이용해 제거할 때 제거효율에 영향을 줄 수 있는 요인들로서 LAS의 초기 농도, 광촉매 농도, UV 파장, 초기 pH, H_2O_2 의 첨가에 따른 제거효율을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LAS의 초기농도가 감소하게 되면 제거효율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 동일한 조건에서 LAS의 초기농도가 50 mg/L, 100 mg/L, 그리고 150 mg/L 일 때 50 mg/L은 반응시간 110분만에 완전히 제거되었으며, 100 mg/L 및 150 mg/L는 반응시간 150분 동안 각각 82%, 74%의 제거효율을 보였다.

2. TiO_2 광촉매 농도를 0.5, 1, 2 그리고 3 g/L로 증가시켜 LAS의 제거에 미치는 영향을 실험한 결과 광촉매 농도가 증가할수록 제거효율은 우수하였으나, 2 g/L와 3 g/L에서의 제거효율은 유사하였다. 광촉매 농도가 0.5 g/L일 때 반응시간 150분 동안 85%가 제거되었고, 1 g/L일 때는 LAS가 완전히 제거되기까지 150분이 소요되었으며 2 및 3 g/L일때는 반응시간 110분만에 완전히 제거되었다.

3. UV의 단독 조사와 UV/ TiO_2 조건에서의 LAS의 제거효율은 254 nm>312 nm>365 nm의 순서로 나타났으며, 365 nm에 비해 제거효율이 우수한 254 nm와 312 nm에서의 실험 결과는 유사하였다.

4. H_2O_2 를 첨가하지 않은 경우보다 첨가한 경우가 제거효율은 증가하였으며, 초기 pH 변화에 따른 LAS의 제거효율의 변화는 산성과 중성영역이 제거효율이 우수하였고, 상대적으로 염기성 영역에서는 제거효율이 높지 않았다.

VI. 참고문헌

- 강운석, 1995, 국내 의류용 세제의 최근 동향, J. of the Korean society of Clothing and Textiles. Vol. 19, No. 1, pp.161~169.
- 강준원 외 2인, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지 제17권 제3호, pp.283~294.
- 구숙현 외 4인, 2000, 오존과 생물활성탄에 의한 합성세제 제거 특성 연구, 대한상하수도학회. pp.99~107.
- 김경민, 1996, 미나리(Oenanthe javanica)를 이용한 계면활성 성분 및 합성세제 제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문.
- 김노수, 김성련 공저, 1998, 피복정리, 한국방송대학교출판부, pp.3~84.
- 김동현, 1998, 순환식 반응기에서 분말 TiO_2 광촉매반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향인자, 한국물환경학회지. 제14권 제3호, pp.289~296.
- 김미영, 1993, 고농도 LAS가 함유된 폐수의 효율적인 처리에 관한 연구, 울산대학교 석사학위논문.
- 김주희, 1997, 광촉매 산화·환원반응을 이용한 유기오염물질과 중금속의 동시 제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문.
- 김태민 외 2인, 2001, 광촉매 현탁식 UV/ TiO_2 / H_2O_2 시스템을 이용한 페놀의 분해, 대한환경공학회. 제23권 제3호, pp.393~406.
- 남기대, 1994, 계면활성제(2), 수서원.
- 류성필, 1999, TiO_2 광촉매를 이용한 Diazinon의 광분해에 관한 연구, 제주대학교 석사학위 논문.
- 박용환, 1998, 침전법으로 제조된 분말형 TiO_2 광촉매에 의한 phenol의 분해 연구, 아주대학교 석사학위 논문.
- 釜谷 美則 외 3인, 1999, 陰イオン界面活性劑の簡易分析法の開發, 用水と廢水, pp.224~228.
- 山西 健之, 1996, 紫外線と酸化劑を用いた各種水處理の高度處理, 用水と廢水, pp.376~

383.

성일화, 이영준, 2000, 합성세제의 처리방안 검토연구, J. Korea Society of Environmental Administration Vol. 6, No.1, pp.93~98.

손희종 외 4인, 2000, UV/TiO₂/H₂O₂와 초음파를 이용한 시스템에서 Aniline 및 TOC의 산화능 향상에 관한 연구, J. Korean Ind. Eng. Chem. Vol. 11. No.7., pp.737~742.

細見 正明, 1999, ダイオキシン類の光分解および化学的分解, 用水と廢水, pp.706~710.

수질오염공정시험방법해설, 1997, 신광출판사.

신명옥, 정문옥, 1997, 계면활성제를 함유한 폐수의 효율적 처리 방법에 관한 연구, 한국환경위생학회지 제23권 제3호, pp.109~120.

심소희, 박정희, 1997, 계면활성제 혼합용액의 계면특성 및 세척성에 관한 연구, J. of the Korean society of Clothing and Textiles. Vol. 21, No. 3, pp.632~640.

심현일, 1996, 졸-겔법으로 제조한 광촉매 TiO₂ 및 TiO₂-SiO₂의 DCA 분해에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문.

윤용태, 1996, TiO₂ 침착시킨 활성탄을 이용한 유기화학물질의 제거에 관한 연구, 서울대학교 석사학위논문.

伊藤 三郎, 1998, AOP法による浸出水中ダイオキシン類の分解除去, 用水と廢水, pp.590~594.

이인구 외 3인, 1995, 생물반응기를 이용한 linear alkylbenzene sulfonate(LAS)와 중간 생성물 sulfophenylalkanoates(SPA)의 제거, 한국공업화학회, Vol.33(6), pp.712~719.

이인선, 1995, 합성세제에 의한 수질환경 영향, 한국공업화학회, pp.41~55.

이창훈, 1998, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 수용성 질삭유의 분해 특성에 관한 연구, 고려대학교 석사학위논문.

이호원, 민만기, 1990, 음이온계 합성세제 LAS의 생분해에 관한 연구, 경남대학교 환경연구소 연구보고. Vol. 12, pp.95~105.

日高 久未, 1994, 二酸化チタンを用いた界面活性劑の光分解, 用水と廢水, pp.863~869.

전승렬, 1996, 자외선 조사와 TiO₂ 반도체 촉매를 이용한 난분해성 오염물질의 산화 반응 처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문.

- 전학제, 1988, 촉매개론, 한림출판사.
- 전희동, 1994, TiO₂ 광촉매를 이용한 고도산화처리기술, J. of KSEE Vol. 16, NO. 7, pp.809~818.
- 정경수, 이호인, 1997, 광촉매반응과 그 응용, J, of the Korean Chemical Society. Vol. 41. NO. 12, pp.682~710.
- 정연균, 1996, 광촉매 TiO₂를 이용한 페놀의 산화처리에 관한 연구, 연세대학교 박사 학위논문.
- 정혜원, 윤혜신, 1996, 혼합계면활성제 용액의 표면장력 성분, J. of the Korean society of Clothing and Textiles. Vol. 20, No. 4, pp.690~696.
- 최대용 외 2인, 1995, 계면활성제의 생분해 비교, 한국환경위생학회지 제21권 제4호, pp.37~43.
- 최윤석, 양천희, 2001, 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ 촉매에 의한 합성세제의 광분해 효과, 한국산업안전학회, 춘계학술발표회 논문집, pp.175~179.
- 최종인, 1997, TiO₂를 현탁시킨 반응기에서 포름산의 광화학적 분해와 신경망을 이용한 전산모사, 연세대학교 석사학위 논문.
- 황규대 외 2인, 2001, UV/TiO₂를 이용한 ACid Red 337의 광산화반응에서 운전조건의 변화가 분해속도에 미치는 영향, 한국물환경학회지 제17권 제3호, pp.357~367.
- 현경학, 1996, 광촉매 산화반응을 이용한 계면활성제 제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위 논문.
- Bahnemann 외 2인, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Tech. Vol. 25, pp.494~500.
- Bunsho ohtani 외 3인, 1995, Photocatalytic activity of artificial titanium(IV) oxide-TiO₂(B)-and titanates suspended in aqueous solution of aliphatic alcohols, Journal of Photoscience, pp.7~11.
- Ceresa 외 2인, 1989, An ESR study on the photoreactivity of TiO₂ pigments, J. of Mater. Sci. Vol. 18., p. 289.
- C. P. Huang, 1970, Recent Advances in Advanced Oxidation Processes, Department of Civil & Environmental Engineering University of Delaware Newark.

- Chung-hsuang hung, 1997, Role of chlorine and oxygen in the photocatalytic degradation of trichloroethylene vapor on TiO₂ films, Environmental Science & Technology, pp.562~568.
- Hidaka 외 2인, 1992, Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO₂ semiconductor, Colloids and Surfaces, pp.165~182.
- Hoffmann 외 2인, 1993, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ particles—identification of intermediates and mechanism of reaction, ES&T, Vol. 27, pp.1681~1689.
- Ibusuki 외 2인, 2000, 광촉매의 세계, 대영사.
- Ireland 외 2인, 1993, Inactivation of E-Coli by titanium-dioxide photocatalytic oxidation, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 59, pp.1668~1670.
- Janet m. kesselman 외 2인, 1997, Photoelectrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO₂ electrodes: Comparison between sorption and photoreactivity, Environmental Science & Technology, pp.2298~2302.
- Kazuaki Ito 외 4인, 1998, Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents, Published by Elsevier Science Ltd., pp.179~186.
- Matthews, R. W., 1986, Photo-Oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium Dioxide, Wat. Res., Vol. 20, pp.569~578.
- Martin M. Halmann, 1995, Photodegradation of Water Pollutants, Department of Environmental Sciences and Energy Reserch.
- Min huang 외 2인, 1996, Removal of silver in photographic processing waste by TiO₂-based photocatalysis, Environmental Science & Technology, pp.3084~3088.
- M. Perez 외 4인, 1997, Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents by TiO₂ photocatalyzed oxidation, J. of Photochemistry&Photobiology.
- Munuera 외 2인, 1979, Role of hydroxyl groups in Photo-adsorption, J. of Chem. Soc. Vol. 75, p.736.
- Ollis 외 3인, 1984, Conversion of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes, J. of Catalysis, Vol. 88, pp.89~96.

- Ollis and Turche, 1989, Intermediates and mutual rate inhibition, J. of Catalysis, Vol. 119, pp.483~496.
- Ollis and Pelizzetti, 1991, Destruction of water contaminant, Environ. Sci. Technol. 25, pp.1523~1529.
- Paola calza 외 2인, 1997, Photocatalytically assisted hydrolysis of chlorinated methanes under anaerobic conditions, Environmental Science & Technology, pp.2198~2203.
- Pelizzetti 외 5인, 1984, Photodegradation of 4-chlorophenol catalyzed by Titanium dioxide particles, Nouv. J. Chem. Vol. 8, p.547.
- Pelizzetti 외 5인, 1987, Chemical degradation of chlorophenol with Fentons reagent, Chemosphere.Vol.16, p.2225.
- Pelizzetti 외 2인, 1989, Fundamentals and applications, in Photocatalysis, p. 603.
- Pelizzetti 외 3인, 1993, Photocatalytic processes for surfactant degradation, Photocatalytic purification and treatment of water and air, pp.261~272.
- Sclafani and Palmisano, 1990, Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ aqueous dispersion, New J. Chem. 14, pp. 265~268.
- Serpone and Pelizzetti, 1989, Photocatalysis-Fundamentals and Application, John. Wiley & Sons. New York, pp.1~7.
- Shima 외 2인, 1985, ESR and photoluminescence evidence for the photocatalytic formation of hydroxyl radicals on small TiO₂ particles, Chemistry letters, p. 1799.
- Tanaka 외 3인, 1992, Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment, ES&T, Vol. 26, pp.2534~2536.

감사의 글

본 논문이 완성될 수 있도록 항상 제게 격려와 조언을 아끼지 않으셨던 오윤근 교수님께 제일 먼저 감사드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 제 논문이 좀 더 빛이 날 수 있게 심사해주시고, 조언을 아끼지 않으셨던 이용두 교수님과 조은일 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 학위과정동안 지식을 주시고, 자상한 충고와 조언을 해주신 허철구 교수님, 허목 교수님, 이기호 교수님, 감상규 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

막상 제 논문이 인쇄에 들어간다고 하니 좀 더 잘할걸 하는 후회가 드네요. 하지만 지난 2년간의 제 모습을 후회하진 않습니다. 이렇게 제가 후회없는 길을 가도록 도움을 주셨던 많은 분들에게 진심으로 깊은 감사를 드립니다. 이제 내년이면 어엿한 아버지가 되는 성필오빠! 정말 예쁘게 잘 사세요. 그리고 학교 업무 때문에 한창 바쁘신 김창영, 박용이 선생님께도 깊이 감사드립니다. 바쁘시지만 항상 미소로 격려와 조언을 아끼지 않으셨던 문상희, 한지용, 강봉래, 고병철, 김현희 선배님께도 정말 감사드립니다. 대학원 기간동안 제가 해나가는 일에 중심을 잡을 수 있도록 많은 신경을 써 주었던 강기봉, 부창산 오빠에게도 감사드리며, 김대경, 홍정연, 윤도현, 현승규, 김광진 오빠! 모두들 제게 많은 도움과 용기를 주셨습니다. 이 글을 빌어 고마움을 전합니다. 이제 한창 논문을 준비하시는 용식오빠, 희준오빠, 지용이, 수미, 그리고 친구로서 나를 잘 챙겨주었던 경미에게도 정말 감사드립니다. 그리고 현정이! 힘든일, 안 좋은일 덜 생각하며 살게끔 항상 미소로 나를 다독여줘서 정말 고마워! 그리고 환경화학 실험실의 경자, 재호, 경남, 혜선, 민정, 경식에게도 이 글을 빌어 고마움을 전합니다. 그 외에도 하영이를 비롯한 여러 실험실 후배들에게도 고마움을 전합니다.

그리고, 저의 가족들! 바쁘다는 핑계로 집에 내려가지 못해도 불평하지 않고 지켜봐주신 우리 부모님과 창운 오빠, 희정, 현정 언니와 수정이, 남윤이에게도 고맙고, 방학동안 나의 운전병 노릇을 톡톡히 해준 숙영이와, 든든한 친구 은숙이, 혜림이, 은경이에게도 고마움을 전합니다.

여기에 고마운 분들의 이름을 모두 집어넣진 못하지만, 맘 속 깊이 감사의 마음을 간직하고, 그 분들을 기억하겠습니다. ‘고마워요’....=^_^=

2001년 크리스마스 이브에...