

TiO₂ 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구

김 효 정 · 오 윤 근 · 류 성 필
제주대학교 환경공학과
(2002년 1월 29일 접수; 2002년 7월 10일 채택)

A Study on the Removal of LAS using TiO₂ Photocatalyst

Hyo-Joung Kim, Youn-Keun Oh and Seong-Pil Ryu
Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea
(Manuscript received 29 January, 2002; accepted 10 July, 2002)

The objective of this study is to delineate removal efficiency of the Linear alkylbenzene sulfonates(LAS) in solution by TiO₂ photocatalytic oxidation as a function of the following different experimental conditions : initial concentration of LAS, TiO₂ concentration, UV wavelength and pH of the solution.

It was increased with decreasing initial concentration of LAS and with decreasing pH of the solution. Removal efficiency increased with increasing TiO₂ concentration but was almost the same at TiO₂ concentration of 2 g/L and 3 g/L, i.e., for initial LAS concentration of 50 mg/L. It was 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. UV wavelength affection on the removal efficiency of LAS decreased in the order of 254, 312 and 365 nm as increasing wavelength. But the removal efficiency of LAS was nearly the same at UV wavelength of 254 nm and 312 nm.

Key words : Linear alkylbenzene sulfonate(LAS), TiO₂ photocatalytic oxidation

1. 서 론

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.¹⁾

이렇듯 합성세제 문제가 대두되면서 우리나라도 1980년대 이후부터 가정용 세제를 생물분해가 어려운 Alkylbenzene sulfonate(ABS)의 사용을 금지하고, 세정력이 우수하면서도 생물분해 속도가 ABS보다 빠른 LAS로 전환하였다.^{2,3)} 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 하

나 생분해에 소요되는 기간이 사실상 일주일 이상이 걸리기 때문에 수질오염 문제는 여전히 발생되고 있다. 더구나 우리 나라 하천의 특성이 하상계수가 크고, 하천의 길이가 짧기 때문에 LAS의 분해속도와 발포문제로 인한 오염도가 가중되고 있는 형편이다.^{1~3)}

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.⁴⁾ 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.^{5,6)} 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 받

Corresponding Author : Youn-Keun Oh, Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea
Phone : +82-64-754-3441
E-mail : ohykech@cheju.ac.kr

고 있다. 고급산화처리기술이란 상온·상압하에서 OH 라디칼을 중간물질로 생성하여 유해물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술을 말한다⁷⁾. 고급산화처리기술 중에서 대표적인 방법으로는 크게 H₂O₂/UV/O₃에 의한 균일계 반응과 TiO₂, WO₃, CdS, ZnO 처럼 금속산화물을 광촉매로 사용하는 불균일계 반응으로 구분할 수 있다.⁸⁾ 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.^{6,11)} 이러한 광촉매 시스템을 이용하여 계면활성제의 분해 특성에 대해 연구한 기존의 보고에 따르면 대부분이 분해메카니즘의 규명 및 가정하수처리를 염두에 두고 계면활성제의 농도를 최대 0.1 mM 정도로 하는 비교적 저농도 범위의 계면활성제 처리에 중점을 둔 연구가 많았다.^{5,12,17,27)} 그러나 최근의 계면활성제 문제는 가정하수뿐만 아니라 공장이나 세차장 폐수 및 기타 산업현장에서 고농도로 배출되고 있는 계면활성제의 처리에 대한 연구가 요구되는 바이다.¹³⁾

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 반응조건 변화에 따른 제거효율을 검토해 이를 토대로 계면활성제 함유 폐수의 처리를 위한 공정의 설계나 운영의 기초 자료로서 활용하고자 한다.

2. TiO₂ 광촉매에 의한 분해 이론

우리나라에서 사용되는 계면활성성분의 약 80% 이상이 음이온 계면활성제로서 이중에서 가장 많이 사용되는 계면활성제는 LAS이다.¹³⁾ 구 등¹⁴⁾의 연구에서 계면활성제의 Biodegradable dissolved organic carbon(BDOC)와 Non biodegradable dissolved organic carbon(NBDOC) 성분의 함량을 조사한 결과를 보면, LAS 성분의 NBDOC가 약 70% 이상으로 다른 음이온 계면활성제에 비해 생물학적 난분해성 물질을 많이 포함하고 있다고 보고하였다.

이러한 LAS를 제거하기 위한 새로운 방법으로 고급산화처리기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고급산화처리기술이란 상온·상압하에서 OH

라디칼을 중간물질로 생성하여 유해물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술을 지칭하는 공법으로서,^{7,16~19)} 종류로는 O₃/UV, O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton 산화, Electron beam irradiation, UV/TiO₂ 방법 등이 있다.²⁰⁾ 이 중에서 UV/TiO₂ 방법에 사용되는 반도체성 물질인 TiO₂는 광에너지를 흡수하여 광활성을 나타내는 광촉매성 물질이다.²¹⁾

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.^{22,23)} 산화티타늄을 이용한 광촉매 반응은 산화티타늄이 광여기되었을 때, 강력한 산화력을 이용하여 환경오염물질을 산화, 분해시키는 것이다. 반대되는 환원반응은 수중 또는 대기중의 산소의 환원을 의미하며, 산소의 환원에 의해 생성된 O₂는 과산화이온을 거쳐 보다 강력한 산화력을 갖는 OH 라디칼이 되거나 혹은 물과 산소로 된다고 생각되어지고 있다.^{6,8,21,23,24)}

광촉매 산화환원반응 시스템을 이용하여 계면활성제를 분해할 때의 분해메카니즘을 연구한 결과에서, Halmann¹⁷⁾에 의하면 음이온성 계면활성제인 Dodecylbenzene sulfonate(DBS)의 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 OH 라디칼들의 활동에 의한 산화뿐만 아니라 semiconductor 표면에 흡착된 계면활성제 분자체와 표면내 정공들의 직접적인 활동에 의해서도 야기된다고 보고하였다.

日高 久末 등²⁶⁾은 계면활성제의 광촉매 산화환원 반응에 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 CO₂로, hetero 분자는 NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ 등의 이온으로 무기화된다. 광분해 속도의 관점에서 보면 1) TiO₂ 입자표면으로의 계면활성제 흡착, 2) 자외선 조사에 의한 TiO₂ 중의 정공과 전하로의 전하분리 및 OH, OOH 라디칼의 생성과 이들 활성산소종의 계면활성제로의 공격, 3) 벤젠고리의 개환과 과산화물의 생성 및 알데히드 및 카르복실산을 지나 최종적으로 CO₂로 무기화 되는 것으로 사료된다. Fig. 1은 TiO₂ 광촉매를 이용한 DBS의 분해시 보편적으로 제시되고 있는 분해 메카니즘을 나타내었다.²⁷⁾

TiO₂ 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구

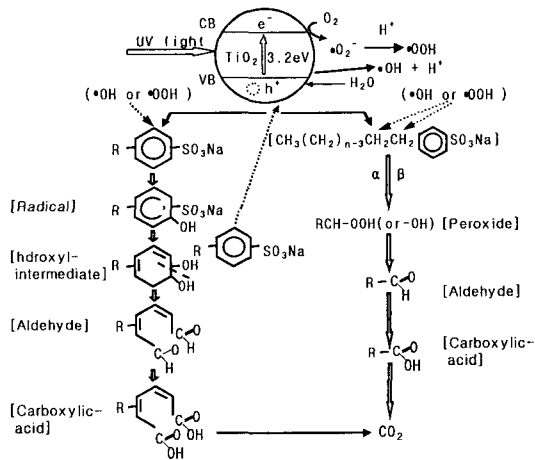


Fig. 1. A possible mechanism of DBS photodegradation catalyzed by TiO₂ semiconductor.

3. 재료 및 실험 방법

3.1. 실험 재료

제거 대상 물질은 LAS(Sigma, C₁₈H₂₉SO₃Na)를 사용하였고, 광촉매인 TiO₂ 분말은 anatase형(Degussa P-25)으로서 이 입자의 평균직경은 3.3µm, BET 표면적은 47m²이었다. 기타약은 특급으로 정제 없이 사용하였다. UV 램프는 수은 램프(CONSORT)로서 15W 254 nm(Model : E29104), 312 nm(Model : E29100), 365 nm(Model : E29105)를 사용하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

3.2.1. 실험장치

본 연구에 사용한 광촉매 반응장치를 Fig. 2에 나타내었다. 광촉매 반응기는 용량 3 L의 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±2°C)를 유지하였다.

실험은 회분식으로 수행하며 반응액 용량은 3 L로 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 TiO₂ 2 g/L를 반응기에서 충분히 혼합한 후 상층, 중층, 저층부에서 0.1 L씩 3회 채수후 초순수를 넣어 총량은 1 L로 한 다음 부유물질(SS) 농도를 측

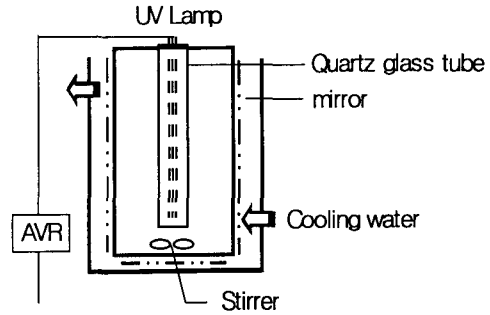


Fig. 2. Schematic diagram of UV/TiO₂ system.

정한 결과 각각 1.93, 1.94, 1.99 g/L로서 거의 균일하게 혼합됨을 알 수 있었다.

3.2.2. 실험방법

시료의 원수는 초순수를 이용하며 3L 용량의 회분식 반응기에서 실험을 실시하였다. pH는 0.1N NaOH와 0.1N H₂SO₄로 조절하였으며, 총 반응시간은 150 분까지로서 분석 시료는 일정시간 간격으로 반응기의 상층부(6cm)에서 매회 40 mL씩 채취해 LAS의 초기농도와 광촉매 농도, 파장, pH등의 조건 변화를 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.^{1,5,28)}

본 실험의 조건은 Table. 1에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 음이온계 계면활성성분을 나타내는 대표적인 물질 중 하나인 LAS를 TiO₂ 광촉매

Table 1. Experimental conditions

Items	Conditions
Main condition	
LAS concentration	50 mg/L
TiO ₂ concentration	2 g/L
UV Lamp wavelength	254 nm
Initial pH	7.0
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 wavelength	312 nm, 365 nm
Initial pH	4.0, 10.0

반응을 이용해 제거할 때 제거효율에 영향을 줄 수 있는 요인들로서 LAS의 초기 농도, 광촉매 농도, UV 파장, 초기 pH 등의 단독 공정과 상기 조건들을 조합한 공정에서의 제거효율을 검토하였다.

4.1. 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 고정된 뒤, LAS의 초기 농도를 50, 100, 그리고 150 mg/L로 달리 주입하여 반응시간에 따른 LAS의 제거효율을 Fig. 3에 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,²⁹⁾ 이로부터 광촉매 산화환원반응에 의한 LAS의 제거 속도가 LAS의 초기 농도에 의해 영향을 받고 있다는 사실을 확인할 수 있었다.²⁷⁾

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

4.2. TiO₂ 광촉매 농도의 변화에 따른 제거효율의 변화

TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 광촉매 농도가 반응

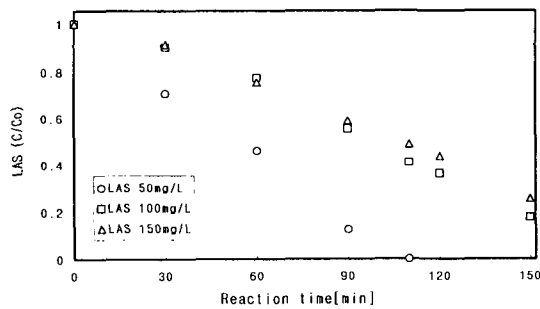


Fig. 3. Effect of initial LAS concentration on the photocatalytic degradation. (UV wavelength: 254 nm, pH 7, TiO₂ concentration: 2 g/L)

에 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. 4에 나타내었다. 각각의 경우에 LAS의 제거효율을 살펴보면, 광촉매 농도가 2, 3 g/L일 때 반응시간 110 분만에 완전히 제거되었으며, 1 g/L일 때는 반응시간 150 분만에 완전히 제거되었다. 그리고 광촉매 농도가 0.5 g/L일 경우, 반응시간 30 분까지는 1 g/L와 비슷한 제거 효율을 나타냈으나 시간이 경과함에 따라 제거효율이 감소하는 경향을 보였으며, 반응시간 150 분동안 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 광 에너지를 차단하는 결과를 초래하므로 결국 광촉매 표면에서의 광촉매 반응을 방해하게 되어 더 이상 효율이 증가하지 않는다고 보고한 강 등³¹⁾과 손 등³²⁾의 보고와도 일치한 결과였다.

4.3. 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 함

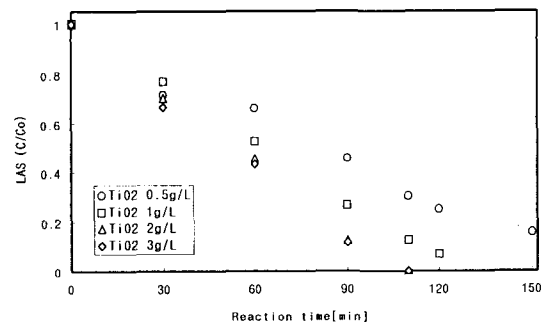


Fig. 4. Effect of TiO₂ photocatalyst concentration on the photocatalytic degradation of LAS. (C₀ : 50 mg/L, UV wavelength: 254 nm, pH 7)

TiO₂ 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구

게 중요한 역할을 한다.⁸⁾

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 살펴보았는데, UV 파장 변화가 LAS의 제거효율에 미치는 영향을 보기 위해 선택한 UV 파장은 각각 254 nm, 312 nm, 365 nm였다(Fig. 5).

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 나타냈다. 자외선은 파장에 따라 UV A(315~400 nm), UV B(280~315 nm), UV C(<280 nm)로 분류하며, UV C 영역처럼 단파장일수록 인체에 유해하므로 반응기를 제조할때도 추가의 보호장치가 요구된다. 가능한한 인체에 유해한 단파장은 지양하는 것이 장치의 정비점검이나 조정시에도 유리하게 작용한다. 따라서 254 nm 대신에 312 nm 파장을 반응기 제조에 이용함으로써 안전사고 예방 및 비용절감을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.⁸⁾

실험결과에서 단독의 UV 시스템에서의 반응시간 150 분 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 150 분 동안 77%의 제거효율을 보였으며 254 nm와 312 nm에서 LAS가 완전히 제거되기까지 각각 반응종료시간이 110 분과 120 분이 소요되었다.

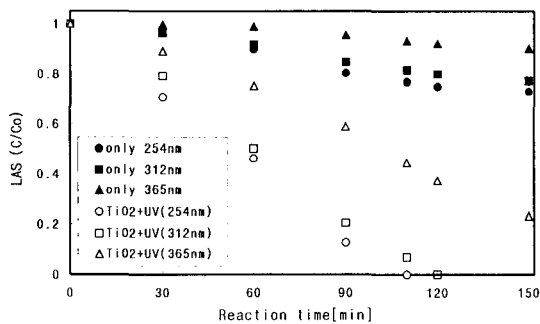


Fig. 5. Effect of UV wavelength on the photocatalytic degradation of LAS.
(Co : 50 mg/L, pH 7, TiO₂ concentration : 2 g/L)

4.5. 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. 6에 나타내었다.

김 등²⁹⁾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 Zero point charge(ZPC)가 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 등³³⁾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 TiO₂ 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 반응속도가 감소하게 된다.²⁹⁾

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 산성 영역인 pH 4에서는 pH 7의 제거효율은 비슷한 양

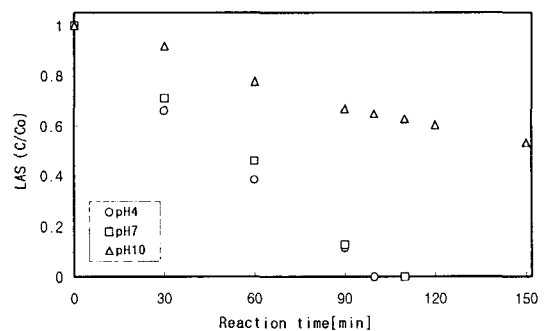


Fig. 6. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of LAS.
(Co : 50 mg/L, UV wavelength: 254 nm, TiO₂ concentration : 2 g/L)

상을 보였으나 pH 10에 비해 제거효율이 우수하였다. 즉, 수용액의 pH가 TiO₂의 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 박³⁴⁾의 결과와도 일치했다.

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

5. 결 론

음이온계면활성제인 LAS를 TiO₂ 광촉매 반응을 이용해 제거할 때 제거효율에 영향을 줄 수 있는 요인들로서 LAS의 초기 농도, 광촉매 농도, UV 파장, 초기 pH의 변화에 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 110 분만에 완전히 제거되었으며, 100 mg/L 및 150 mg/L는 반응시간 150 분 동안 각각 82%, 74%의 제거효율을 보였다.
- 2) TiO₂ 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 150 분 동안 85%가 제거되었고, 1 g/L일 때는 LAS가 완전히 제거되기까지 150 분이 소요되었으며 2 및 3 g/L일때는 반응시간 110 분만에 완전히 제거되었다.
- 3) UV의 단독 조사와 UV/TiO₂ 조건에서의 LAS의 제거효율은 254 nm>312 nm>365 nm의 순서로 나타났으며, 365 nm에 비해 제거효율이 우수한 254 nm와 312 nm에서의 실험 결과는 유사하였다. 초기 pH 변화에 따른 LAS의 제거효율의 변화는 산성과 중성영역이 제거효율이 우수하였고, 상대적으로 염기성 영역에서는 제거효율이 높지 않았다.

참 고 문 헌

- 1) 김경민, 1996, 미나리를 이용한 계면활성성분 및

- 합성세제 제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문, 1-44pp.
- 2) 김미영, 1993, 고농도 LAS가 함유된 폐수의 효율적인 처리에 관한 연구, 울산대학교 석사학위논문, 3-21pp.
- 3) 현경학, 1996, 광촉매 산화반응을 이용한 계면활성제 제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문, 2-47pp.
- 4) 김주희, 1997, 광촉매 산화·환원반응을 이용한 유기오염물질과 중금속의 동시제거에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문, 1-4pp.
- 5) 신명옥, 정문옥, 1997, 계면활성제를 함유한 폐수의 효율적 처리 방법에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 23(3), 109-120.
- 6) 최중인, 1997, TiO₂를 현탁시킨 반응기에서 포름산의 광화학적 분해와 신경망을 이용한 전산모사, 연세대학교 석사학위논문, 4-12pp.
- 7) 이창훈, 1998, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 수용성 절삭유 분해 특성에 관한 연구, 고려대학교 석사학위논문, 2-13pp.
- 8) Murasawa, I. and Takeuchi, 2000, 광촉매의 세계, 대영사, 7-41pp.
- 9) 김노수, 김성련 공저, 1998, 피복정리, 한국방송대학교출판부, 3-84pp.
- 10) 김동현, 1998, 순환식 반응기에서 분말 TiO₂ 광촉매반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향인자, 한국물환경학회지, 14(3), 289-296.
- 11) Matthews, R. W., 1986, Photo-Oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium Dioxide, Wat. Res., 20, 569-578.
- 12) 임재명, 임경택, 조원득, 1990, 유동상에 의한 합성세제의 처리에 관한 연구, J. of Kor. Soc. Environ. Eng. 2, 47-58.
- 13) 이인선, 1995, 합성세제에 의한 수질환경 영향, 한국공업화학회, 41-55.
- 14) 이인구, 김지현, 유영제, 김화용, 1995, 생물반응기를 이용한 linear alkylbenzene sulfonate(LAS)와 중간 생성물 sulfophenylalkanoates(SPA)의 제거, 한국공업화학회, 33(6), 712-719.
- 15) 구숙현, 권진형, 이재인, 임진경, 김동윤, 2000, 오존과 생물활성탄에 의한 합성세제 제거 특성 연구, 대한상하수도학회, 99-107.
- 16) Huang, C. P., 1970, Recent Advances in Advanced Oxidation Processes, Department of Civil & Environmental Engineering University of Delaware Newark, 1pp.
- 17) Halmann, M. M., 1995, Photodegradation of

TiO₂ 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구

- Water Pollutants, Department of Environmental Sciences and Energy Research, 92-94pp.
- 18) 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, 590-594pp.
 - 19) 細見 正明, 1999, ダイオキシン類の光分解および化學的分解, 用水と廢水, 706-710pp.
 - 20) 전승렬, 1996, 자외선 조사와 TiO₂ 반도체 촉매를 이용한 난분해성 오염물질의 산화반응 처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문, 22-26pp.
 - 21) Ollis, D.F. and C.S. Turch, 1989, Intermediates and mutual rate inhibition, J. of Catalysis, 119, 483-496.
 - 22) Serpone, N and E. Pelizzetti, 1991, Photocatalysis; Fundamentals and Application, J. of organometallic chemistry, 405, 11.
 - 23) Bahnemann, D.W., C. Kormann, and M.R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Tech. 25, 494-500.
 - 24) Sclafani, N. and L. Palmisano, 1990, Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ aqueous dispersion, New J. Chem., 14, 265-268.
 - 25) 정연균, 1996, 광촉매 TiO₂를 이용한 페놀의 산화처리에 관한 연구, 연세대학교 박사학위논문, 13-32pp.
 - 26) 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, 863-869.
 - 27) Hidaka, H, E. Pelizzetti, and N. Serpone, 1992, Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO₂ semiconductor, Colloids and Surfaces, 165-182.
 - 28) 최대웅, 이광현, 김인호, 1995, 계면활성제의 생분해 비교, Kor. J. Env. Hlth. Soc., 21(4), 37-43.
 - 29) 김대민, 김성준, 이태희, 2001, 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 페놀의 분해, 대한환경공학회지, 23(3), 393-406.
 - 30) 류성필, 1999, TiO₂ 광촉매를 이용한 Diazinon의 광분해에 관한 연구, 제주대학교 석사학위 논문, 6-12pp.
 - 31) 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), 283-294.
 - 32) 손희중, 유명호, 조규갑, 김성윤, 이성식, 2000, UV/TiO₂/H₂O₂와 초음파를 이용한 시스템에서 Aniline 및 TOC의 산화능 향상에 관한 연구, J. Korean Ind. Eng. Chem. 11(7), 737-742.
 - 33) Hoffmann, M. R. and M. German, 1993, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ particles ; Identification of intermediates and mechanism of reaction, Environ. Sci. Tech., 27, 1681-1689.
 - 34) 박용환, 1998, 침전법으로 제조된 분말형 TiO₂ 광촉매에 의한 phenol의 분해 연구, 아주대학교 석사학위 논문, 3-13pp.