

환경화학-P3 순환식 반응기에서 유리판에 고정화된 TiO₂ 광촉매를 이용한 유기인계 농약의 광분해

오윤근, 류성필*, 김성수
제주대학교 환경공학과

1. 서론

생물학적으로 난분해성이며 유독성인 이러한 화합물들을 처리하기 위한 수처리 공정으로서 반도체인 TiO₂를 이용한 광촉매 분해반응에 대한 관심이 증대되고 있다. 즉, 파장 300~400nm의 자외선을 TiO₂에 조사하여 화학반응을 일으키는 전자와 양공의 반응에 의해 유기물질이 분해된다. 광촉매 반응에서는 유기물질들이 단순한 상변화에 의하여 제거되는 것이 아니라 완전산화환원에 의하여 물과 이산화탄소 등의 무해한 물질로 전환되는 것이 가능하다.

TiO₂를 이용한 광촉매 분해 반응의 장점은 유기화합물을 2차적 부산물없이 빠른 시일내에 완전분해시킬 수가 있고, 반응 중에 과산화수소와 같은 electron acceptors를 첨가할 필요가 없으며, 광촉매를 재사용할 수 있고, 더 나아가서는 광촉매를 활성화시켜주기 위하여 태양광을 자외선 에너지원으로 대체할 수 있는 등의 잇점이 있어서 앞으로는 가장 경제적인 처리기술로서 각광받을 수 있는 장점을 가진 방법이라고 할 수 있다.

광촉매를 사용하는 수처리기술에는 광촉매를 고정화시키는 방법과 분말을 직접 사용하는 방법이 있다. 분말촉매를 이용한 처리에는 촉매를 물속에 현탁시켜 광조사하여 유해 유기화합물을 분해시키는 방법으로 난분해성 유기화합물의 분해는 매우 뛰어난 것으로 알려져 있지만, 반응이 끝난 후 촉매를 회수하기 위해서는 매우 긴 시간 동안 침전시켜야 하며, 원심분리탱크를 사용한 경우 별도의 공정을 필요로 하는 단점이 있다. 또한 촉매의 활성이 저하될 경우 이를 재생하기가 매우 어려우며 폐수처리공정에 사용될 경우 폐수내의 부유고형물입자가 전체공정의 효율을 저하시키는 문제가 있다. 그러므로 공정을 Scale up하는 경우 입자를 담체에 고정화시키는 것이 요구되어지고 있다. 최근 pellet 및 담체에 코팅한 TiO₂를 이용한 광분해에 대한 연구가 진행되고 있으며, Chester은 원형반응조의 벽에 TiO₂를 코팅하여 포름산에 대한 분해실험을 행하였으며, Sabate은 세라믹막을 지지체로하여 포름산의 광촉매 분해를 연구하는 등 촉매를 지지체에 고정화시키는 연구들이 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 유기인계농약성분 중 살충제로 현재 가장 많이 사용되고 있는 Diazinon과 이것과는 분자구조가 비슷하면서 염소화합물을 포함하고 있는 Chlorpyrifos 등을 순환식 반응기에서 유리판에 코팅된 TiO₂ 광촉매와 UV lamp를 이용하여 초기 pH 및 반응시간에 따른 분해정도를 서로 비교·검토하였다.

2. 재료 및 방법

광분해 대상물질인 유기인계농약으로는 Chlorpyrifos(D-86199 Augsburg. 99.6%), Diazinon(D-86199 Augsburg. 98%)를 사용하였다..

광촉매로는 TiO_2 (anatase. Degussa P-25)를 사용하였고, 지지체로는 pyrex 재질의 유리판(길이 80cm, 폭 5cm, 두께 0.5cm 규격의 유리판 20개)을 10% 염산으로 산처리한 다음, 증류수로 세척 후 100℃에서 1시간 건조 후 사용하였다. 또한 UV램프는 30W(300nm- 400nm, 길이 90cm, Sankyo)를 사용하였다. 기타의 시약은 정제없이 사용하였다.

본 실험에 사용한 광분해 장치는 100L 용량의 원수 탱크(Raw water tank)와 직경 20cm, 길이 100cm인 아크릴 반응용기를 사용하였으며, 광원은 30W의 UV램프를 pyrex glass 원형관(길이 100cm, 직경 5cm)에 넣은 후 봉인 한 다음 용기내에 장착하였다. 또한 반응기의 외부를 감싸 빛을 차단하였다. 광분해 실험은 TiO_2 고정화 촉매와 UV조사하에서 초기농도 0.5mg/L의 시료를 펌프를 이용하여 0.0025m³/min의 일정한 유량으로 반응기에 공급하였으며, 반응용액의 온도는 20±0.5℃였으며, 초기 DO는 6.5 - 7.0 mg/L범위였다. 시료의 채취는 원수탱크(Raw water tank)에서 일정 시간 간격으로 100mL를 채수하였으며, pH의 조절은 0.5N HNO₃, 0.5N NaOH로 하여 pH 5, 7, 9에서의 반응 시간에 따른 분해정도와 최종생성물을 분석하였다.

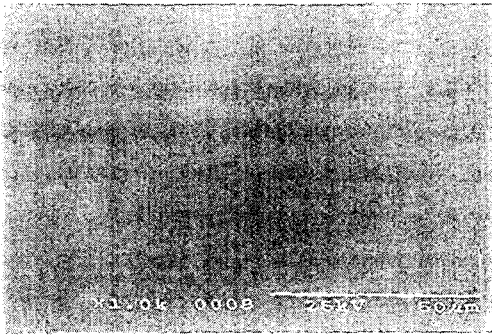
Chlorpyrifos와 Diazinon의 잔류농도 분석실험은 잔류농약분석방법에 의하여 시료 50mL를 분액여부(250mL)에 넣어 n-헥산(잔류농약분석용)으로 추출후 회전진공농축기(BUCHI Rotavapor R-124)를 이용하여 40℃에서 60rpm으로 농축시킨 다음 autosampler(Varian 8200CX)가 부착된 Gas Chromatogrph(Varian Star 3400 CX)-Mass spectrometer(Varian SATURN3)를 이용하여 분석하였다. 음이온(Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻)분석은 1.7mM Na₂CO₃와 1.8mM NaHCO₃를 혼합한 Eluent를 이용하여 Ion chromatograph(Dionex 500)로 분석하였다. pH는 pH meter(ORION 250A)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO_2 고정화 촉매의 합성

비이커에 TiO_2 (anatase) 40g과 Na₂SiO₃ 10g(Junsei, Japan)을 증류수 500mL에 혼합하여 졸 용액을 만들고, 이것을 유리판에 5-6회 도포하여 TiO_2 고정화 촉매를 만들었다. 이 고정화촉매를 실온에서 24시간 건조한 후 유리판에서의 TiO_2 부착력과 코팅효율을 높이기 위하여 300℃에서 2시간 동안 열처리하였다. 그리고 유리판에 코팅된 촉매의 상태를 주사 전자 현미경(SEM : Scanning Electron Microscope, S-2460N Hitachi)으로 1,000배 확대하여 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 (a)는 고정화 지지체인 유리판이 코팅전의 형태이고, (b)는 코팅후 유리판에 TiO_2 광촉매가 코팅된 형태를 나타낸 것이다. 코팅전후 유리판 1개의 평균질량 변화는 0.97g이었으며, 전체적으로 TiO_2 가 약 19.4g 정도 고정화된 것으로 사료된다.

(a)



(b)

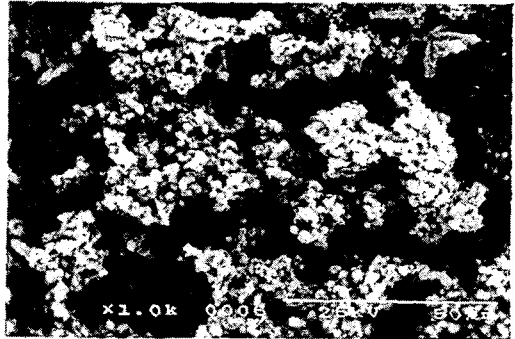


Fig. 1. SEM pictures of (a) glass plate (b) TiO_2 immobilized on glass plate calcinated at 300°C .

3.2. 유기인계농약의 광분해

초기 pH변화와 반응시간에 따른 Chlorpyrifos와 Diazinon의 광분해 반응에 따른 제거효율은 각각 Fig. 2, Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 Chlorpyrifos의 광분해 제거효율을 초기 pH 9에서는 반응시간 200분만에 완전 분해되었으며, 초기 pH 7, 5에서는 각각 반응시간 240분, 260분만에 완전히 분해되었다.

Diazinon인 경우 Fig. 3과 같이 초기 pH 9에서는 반응시간 200분만에 완전 분해되었으며, 초기 pH 7, 5에서는 각각 반응시간 220분, 240분만에 완전히 분해되었다.

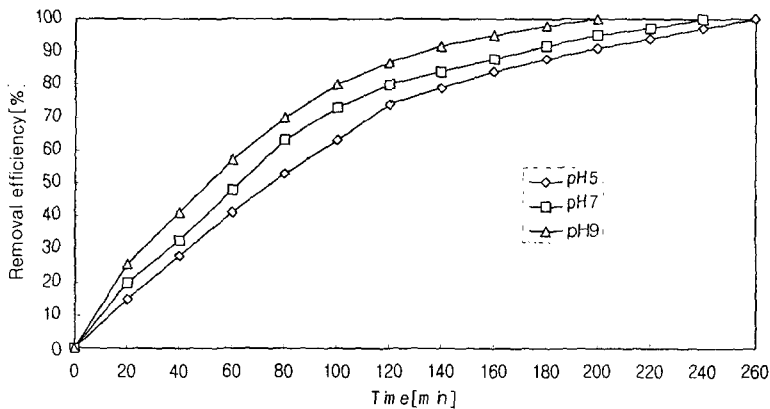


Fig. 2. Removal efficiency of chlorpyrifos on the photocatalytic degradation.

Fig. 2와 Fig. 3에서 보듯이 Chlorpyrifos와 Diazinon은 pH가 증가할수록 즉 산성에서 염기성쪽으로 갈수록 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 연구결과는 여러

학자들에 의하여 연구 보고된 광분해 반응에서는 산성조건보다는 염기성 조건에서 분해 속도가 증가한다는 결과와 일치하였다.

본 연구에서는 용액의 pH가 높은 영역에서는 OH⁻ 이온의 농도가 높으므로 TiO₂ 입자표면에서의 OH⁻ 이온의 흡착량이 증가하게 되고, 따라서 OH radical의 생성량이 많아져 제거 효율이 증가하게 된 것으로 사료되며, 또한 pH가 높아질수록 정전기적 인력에 따라 TiO₂ 표면에 흡착이 용이하게 되어 반응효율이 증가하는 것으로 사료된다.

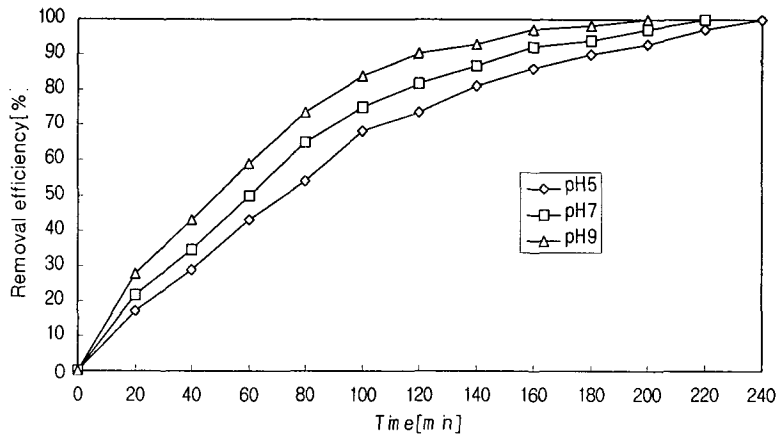


Fig. 3. Removal efficiency of diazinon on the photocatalytic degradation.

4. 요약

TiO₂ 고정화 지지체를 이용한 유기인계농약의 광분해에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Chlorpyrifos의 광분해 제거효율을 초기 pH 9에서는 반응시간 200분만에 완전 분해되었으며, 초기 pH 7, 5에서는 각각 반응시간 240분, 260분만에 완전히 분해되었다. 또한 Diazinon인 경우 초기 pH 9에서는 반응시간 200분만에 완전 분해되었으며, 초기 pH 7, 5에서는 각각 반응시간 220분, 240분만에 완전히 분해되었다. Chlorpyrifos와 Diazinon은 pH가 증가할수록 즉 산성에서 염기성쪽으로 갈수록 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다.

참 고 문 헌

- Maruska, H. P. and Ghosh, A. K., 1978, Photocatalytic Decomposition of Water at Semiconductor Electrodes., Solar Energy, Vol. 20, pp 443-458
- Claesson, S. and Engstrom, L., 1977, Solar Energy-Photochemical conversion and storage, National Swedish Board for Energy Source Development, Project No. 5562071.
- 김종향, 남동춘, 김병관, 1996, TiO₂ 고정화 지지체를 이용한 Chlorothalonil의 광분해, J.

- of Korean Ind. & Eng. chemistry, Vol. 7, No. 4, pp750-756
- Chester, G., Anderson, M., Read, H., Esplugas, S., 1993, A jacketed Annular Membrane Photocatalytic Reactor for Waste-Water Treatment -Degradation of Formic acid and Atrazine, J of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 71, p291
- Sabate, J. et al., 1992, Comparison of TiO₂ powder suspension and TiO₂ ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of Chromium(VI), J of Molecular Catalysis, 71, p57
- 신항식, 임재립, 1995, 고급산화법을 이용한 TCE 함유 폐수의 처리(I), 대한환경공학회지, Vol. 17, No. 11, pp1079-1088
- Turch, C.S. and Ollis, D.F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxy radical attack", J of Catalysis, 122, p178
- Hussain Al-Ekabi, Ali Safarzadeh - Amiril. 1990, Advanced technology for destruction of organic pollutants by photocatalysis. Toront, Canada, June, pp4-5