

류성필¹, 오윤근, 송영철¹제주대학교 환경공학과, ¹제주도보건환경연구원

1. 서론

최근 산업이 발달함에 따라 각종 산업체로부터 배출되는 폐수 중에 유해유기화합물질 배출이 증가하면서 여러 경로를 통해 환경중에 배출되어 지표수 및 지하수 등의 수자원을 오염시키고 있다. 또한 살충제, 살균제, 제초제 등을 포함한 농약은 각종 농산물의 품질 향상 및 생산량의 증대에 크게 기여하고 있으나 그 사용량이 증가함에 따라 토양중 잔류량도 증가하여 토양오염은 물론 지하수 오염도 야기시키는 것으로 알려져 있다(김 등 1996).

산업의 발달에 따라 환경오염문제는 갈수록 심각해지고 있으며, 오염원에 대한 규제도 더욱 강화되고 있는 실정이다. 이러한 추세에 따라 오염물질을 제거하기 위한 여러 가지 방법들이 강구되고 있다. 그러나 특히 수질오염원에 있어서는 오염원이 다양해지고 계속적으로 새로운 오염물질이 발생됨으로 인하여 기존의 처리 방법으로는 한계에 부딪히고 있다.

이와 같은 관점에서 고급산화법(AOPs)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다(전 등, 1994). 고급산화법 중에서도 TiO₂ 광촉매를 이용한 수처리 방법은 최근 들어 크게 주목을 받고 있다. TiO₂ 광촉매를 이용하여 수처리 방법은 수중의 오염물질을 직접 분해하는 공정이며, 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 또한 난분해성 유기 또는 무기물의 분해가 용이하며 살균공정 등의 타공정에서 생성된 유기물의 분해도 가능하다(Matthews 등 1986).

본 연구에서는 유기인계농약 중 현재 살충제로 가장 많이 사용되고 있는 Diazinon을 TiO₂ 광촉매를 이용하여 광분해시키는 반응에 대해 조사하였고, 반응조건 즉 Diazinon의 초기농도, 촉매의 양, UV램프의 파장, H₂O₂ 산화제의 영향, pH 등에 따른 반응활성의 변화를 조사하여 최적 반응조건 및 반응속도식, 반응기구에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에서 광분해 대상물질은 Diazinon(D-86199 Augsburg, 98%), 광촉매는 분말상의 TiO₂(anatase, Degussa P-25)를 사용하였다. 또한 UV램프는 15W(254nm, 312nm, 365nm)를 사용하였다. 사용한 원수는 제주대학교 지하수를 사용하였고, 기타의 시약은 정제없이 사용하였다.

본 실험은 회분식으로 수행하였으며, 반응기에 15W의 UV램프를 pyrex glass 원형관

에 넣은 후 봉인 한 다음 용기내에 장착하였다. 분해 물질의 초기농도와 TiO₂ 광촉매의 양, 파장, pH, H₂O₂의 첨가등 반응조건을 변화하면서 실험을 행하였다. Diazinon의 잔류 농도 분석실험은 시료 20mL를 분액여부(250mL)에 넣어 헥산으로 추출후 회전진공농축기(BUCHI Rotavapor R- 124)를 이용하여 40℃, 60rpm에서 농축시킨 다음 GC-Mass에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Diazinon 초기농도의 영향

일반적으로 수중의 오염물의 처리에 있어서는 오염물의 초기농도가 중요한 요소로 작용하게 된다(Matthews 등 1987).

Diazinon의 초기농도 1mg/L, 5mg/L, 10mg/L에서의 분해속도를 조사한 결과 초기농도가 증가할 수록 분해속도가 감소하는 것을 볼 수 있다.

Diazinon의 초기농도가 달라지더라도 반응시간에 따른 Diazinon의 농도는 거의 직선적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것으로부터 이 반응이 Diazinon의 농도에 대하여 1차반응속도식(pseudo-first order kinetics)을 따르고 있음을 알 수 있다.

3.2 TiO₂촉매양의 영향

일반적으로 광촉매 반응에서는 촉매양의 증가에 따라 반응속도가 증가하다가 일정양 이상에서는 더 이상의 반응속도 증가를 나타내지 않게 된다(Herrmann 등 1993). 즉 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매양의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 촉매양 증가에 의해서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다. 본 실험의 결과에 있어서도 촉매의 양이 증가에 따라 분해속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었고, 특히 2g/L의 촉매양에서는 반응 후 130분만에 완전히 분해가 일어남을 알 수 있었다.

3.3. UV파장에 따른 영향

본 실험에서는 254nm, 312nm, 365nm에서 실험을 행하였다. TiO₂ 첨가없이 UV조사에 의한 광분해는 180분후에 254nm에서 73%, 312nm 63%, 365nm에서는 60%의 분해율을 보였다. TiO₂와 UV조사에 의한 광분해는 130분후에 254nm에서 완전히 분해되었으며, 312nm에서는 81%, 365nm에서는 73%의 분해율을 보였다. UV Flux는 TiO₂ 입자에 적절한 photon density를 주어야 하기 때문에 본 실험에서는 254nm의 파장이 가장 적절한 것으로 판단되었다.

3.4. 산화제(H₂O₂)에 의한 영향

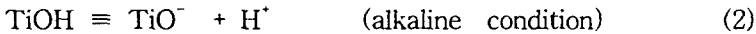
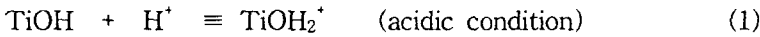
일반적으로 유기물의 광분해 반응에서 H₂O₂를 첨가함으로써 반응속도나 효율이 크게 증가하는 것으로 보고 되고 있다(Ollis 등 1991, 전 등 1995, 이등 1998).

첨가된 과산화 수소는 광촉매에서 Conduction Band로 전이된 전자와 반응해 OH radical을 생성하고, 또한 Superoxide radical과 반응해 OH radical을 생성한다. 이렇게 생성된 OH radical이 유기물 산화에 관여하게 된다.

본 연구에서는 산화제 첨가에 따른 광분해 반응의 활성을 조사한 결과 과산화수소를 첨가하였을 때가 반응속도가 증가함을 할 수 있었다.

3.5. pH의 영향

Bahnemann(1991)등은 광촉매를 반응에 있어서 pH 변화에 따라 TiO₂ 표면의 관능기가 아래 식(1), (2)와 같이 되어 산성영역에서는 TiOH₂⁺로 염기성영역에서는 TiO⁻가 주로 존재한다고 보고하였다.



본 실험에 있어서는 pH가 증가할수록 즉 염기성 조건에서 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 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 사료된다.

4. 요약

분말상의 TiO₂ 광촉매를 이용하여 UV 조사하에 Diazinon의 광분해 반응을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Diazinon의 초기농도가 증가할 수록 분해속도가 감소하는 것을 볼 수 있었고, 광촉매의 양이 증가에 따라 Diazinon의 분해속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었고, 특히 촉매 양 2g/L에서는 반응 후 130분만에 완전히 분해가 일어남을 알 수 있었다.

파장의 변화에 따른 Diazinon의 분해속도는 253nm > 312nm > 363nm 순으로 나타났으며, 이는 양자효율 때문으로 사료 된다. 과산화수소를 첨가하였을 때가 반응속도가 증가하였으며, pH가 증가할수록 즉 염기성 조건에서 Diazinon의 분해 속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다.

참 고 문 헌

橋本 和仁, 藤嶋 昭, 1994, 光觸媒反應による 水の 淨化, 用水と廢水, Vol.36 No.10, 851-857

西田 繼, 大垣眞一郎, 1994, 二酸化チタンを用いた芳香族化合物の光觸媒反應. 用水と廢水, Vol.36 No.10, 858-862

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, 291

Claesson, S. and Engstrom, L.,1977, Solar Energy-Photochemical conversion and storage, National Swedish Board for Energy Source Development, Project No. 5562071.

Dingwang Chen and AJAY K. Ray. 1998. Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ Suspension, Wat. Res. Vol. 32, No. 11, 3223 - 3234