

TiO₂ 고정화 지지체를 이용한 Chlorothalnil의 광촉매분해

김 종 향* · 남 춘 동 · 김 병 관

*경남보건환경연구원, 창원대학교 공업화학과
(1996년 4월 1일 접수, 1996년 6월 24일 채택)

Photocatalytic Degradation of Chlorothalnil using TiO₂ Supported in Matrices

Jong-Hyang Kim*, Chun-Dong Nam, and Byung-Kwan Kim

*Institute of Health and Environment, Changwon 641-241, Korea
Department of Chemical Technology, Changwon Nat'l Univ., Changwon 641-773, Korea

(Received April 1, 1996, Accepted June 24, 1996)

요 약 : TiO₂ 고정화 물질은 Titanium tetraisopropoxide-isopropanol 용액에 제오라이트와 glass filter를 담지한 후, 이것을 공기중에 건조시켜 500°C에서 소결하여 얻었다. Chlorothalnil의 분석은 ECD가 부착된 가스크로마토그래피로 분석하였다. Chlorothalnil에 대한 분해효율은 TiO₂로 지지된 광촉매가 효과적이었고, 3시간 후 완전히 분해되었다. 반응 생성물들은 TiO₂로 지지된 제오라이트에서는 Cl⁻가 5.0ppm, TiO₂로 지지된 glass filter에서는 Cl⁻가 7.5ppm, 그리고 TiO₂ 분말에서는 Cl⁻가 2.0ppm 각각 생성되었다. 그러나, CN⁻는 지지체의 종류에 관계없이 검출한계 이하였다.

Abstract: TiO₂ was dispersed in zeolite and glass filter by soaking them in isopropanol solution of titanium tetraisopropoxide and drying in the air, followed by calcination at 500°C. The analysis of chlorothalnil was carried out by gas chromatograph with an electron capture detector. Chlorothalnil was degraded photocatalytically over the matrix-supported TiO₂ efficiently and could be completely photodegraded after 3hrs. Production were 5.0ppm of Cl⁻ for TiO₂ supported zeolite, 7.5ppm of Cl⁻ for TiO₂ supported glass filter and 2.0ppm of Cl⁻ for TiO₂ powder. But, CN⁻ was lower than the detection limit irrespective of matrices.

1. 서 론

살충제 또는 제초제와 같은 유기염소계 방향족 화합물들의 사용은 점차 증가추세에 있으며, 이러한 화합물들의 분해는 화학적 그리고 생물학적 분해에 의해 가능하지만, 이렇게 처리할 경우 긴시간이 필요하며, 나중에는 폐기물의 처리에도 어려움을 겪게 된다. 1980년대 이후, 이러한 문제점을 해결하기 위한 수단으로서 반도체 물질인 TiO₂와 UV를 이용한 고급산화법에 의한 연구가 진행되기 시작하였다. 또한, 광촉매로 사용되는 TiO₂ 분말은 촉매로서의 효율은

뛰어나지만 유해유기화합물의 처리 후의 문제점이 나타나면서, 촉매의 고정화문제가 제시되기 시작하였다 [1, 2].

수 많은 연구자들[3-8]은 여러종류의 지지체 즉 유리판, 다공성 유리, 테프론 튜브, 실리카 beads, 유리섬유 mesh 등의 지지체에 TiO₂ 고정화를 시도하였다. 지지체에 반도체물질을 고정화하면 코팅의 고정화에 이용되는 열처리과정 동안 다공성구조의 일부가 소결과정에서 소실된다. 더군다나, 반도체의 극히 일부분만 용액과 접촉하는 문제점이 있는 것으로 알려져 분말촉매보다 고정화 촉매에서 처리효율이

떨어지는 결과를 흔히 보게 된다.

본 연구에서는 2중관 UV 램프를 이용한 반응장치를 이용하여 유기염소계 살충제로서 광선에 강하고 산성과 염기성 조건에서 잔류성이 비교적 긴 물질로 알려진 chlorothalonil(Daconil)을 분해대상으로 하였으며, 이 물질은 UV 조사에서는 3시간의 반응조건에서 분해가 일어나지 않고 또한, TiO₂ 분말촉매사용에서 분해율이 UV 조사시 보다 떨어지므로 본 실험에서는 제오라이트, glass filter(GF/F)를 지지체 재질로 이용하여 졸-겔방법으로 TiO₂를 고정화시켜 시간에 따른 분해정도와 최종생성물 등을 서로 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 유기물의 흡착특성

유기염소계 농약으로 chlorothalonil(Daconil)을 사용하였다. 지지체 재질과 유기물과의 흡착실험을 위하여 흡착제는 왕표화학(주)제 제오라이트 입도 10~45 mesh(0.35~2mm, 비표면적 60m²/g), GF/F (pore size 0.7μm)의 것을 사용하였다. 흡착실험은 회분식으로 하였으며, 제오라이트 및 GF/F의 각탕에 대한 유기염소계 농약을 함유한 수용액 20cm³을 항온 진탕기에서 25±0.1℃, 20시간 평형흡착시킨 후, 제오라이트 및 GF/F를 분리하고 수용액 중의 유기물의 농도를 측정하였다. 각각에 흡착된 유기염소계 농약의 평형 흡착량은 유기 염소계 농약의 초기농도와 평형에 도달 후의 용액과의 농도차로부터 결정하였다.

2.2. TiO₂ 고정화 촉매의 합성

Tetraisopropyl orthotitanate와 isopropyl alcohol을 1:20으로 혼합하여 졸 용액을 만들고, 여기에 천연 제오라이트 60g, GF/F 0.6g을 각각 삼각 플라스크에 첨가하여 TiO₂ 고정화 촉매를 조제하였다. 이들 생성물은 3번의 수세과정을 거쳐, 실온에서 24시간 건조하였다. 이어서 고정화된 TiO₂성분을 아나타아제형으로 변환시키기 위해, 전기로를 사용하여 500℃, 2시간 열처리하였으며[5], 고정화정도를 주사형전자현미경(SEM)으로 확인하였다.

2.3. 실험장치 및 분해실험

본 실험에 사용한 광분해 실험장치는 직경 10cm, 길이 25cm의 스테인레스 반응용기를 사용하였으며, 광원은 UV 램프(150W)를 파이렉스 유리로 씌운 2

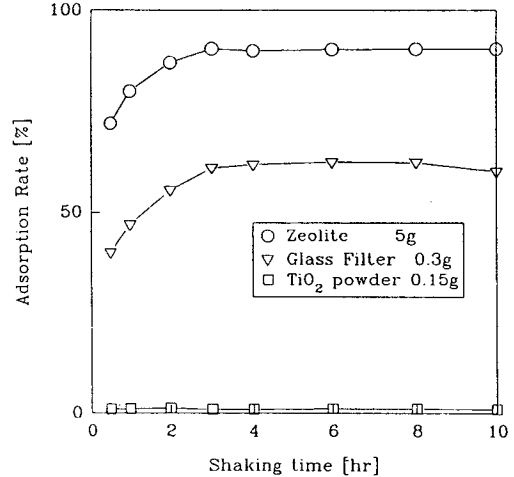
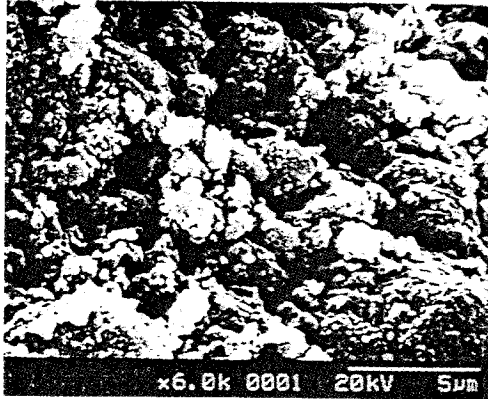


Fig. 1. Adsorption rate of chlorothalonil on zeolite, GF/F and TiO₂ powder. ([aq]₀: 1mg/L, Volume: 20mL)

중관을 용기내에 장착하였다. 반응물의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 냉각수를 순환시켜주었다. 하루로부터 공기를 불어넣어 광촉매를 반응용액중에 강제 순환되도록 하였다. 분해실험은 1mg/L의 시료를 기준으로 하여 1000mL의 반응용기에 용액 750mL를 넣어 UV 조사, 소정량의 TiO₂ 분말촉매와 UV조사, 그리고 각각의 TiO₂ 고정화시킨 제오라이트, GF/F와 UV조사 등을 일정조건하에서 행하였다. 시료분석은 일정시간 간격으로 5mL와 분해과정에서 생성되는 반응중간생성물(최종생성물)을 확인하기 위하여 10mL를 채취하여 농도를 분석하였다.

2.4. 분석방법

유기물의 농도는 내경 0.32mm, 길이 25m의 HP-5컬럼이 내장된 GC(HP 5890 series II plus)를 사용하여 분석하였으며, 컬럼온도는 220℃, injection port온도는 250℃, 그리고 detector 온도는 250℃로 하였으며, detector는 ECD를 사용하였다. GC-ECD를 사용하여 시료의 초기농도 또는 반응 후 용액내의 잔류농도를 측정하기 위하여 시료 5mL를 취하여 2mL의 n-헥산(잔류농약용)으로 추출하여 평형에 도달시킨 후, n-헥산층에서 1μL를 채취하여 injection port에 주입하였다. 반응과정에서 생성물확인용 위하여 일정시간 간격으로 10mL를 취하여 IC(Dionex사, U.S.A.)로 분석하였으며, 이때의 분석조건의 전계액



Zeolite (a)



Glass Filter (b)

Fig. 2. SEM pictures of TiO_2 in zeolite (a) and glass filter (b) calcinated at 500°C .

은 $1.8\text{mM Na}_2\text{CO}_3 + 1.7\text{mM NaHCO}_3$ 로 하였으며, 유속은 $1\text{mL}/\text{min}$ 으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제오라이트, GF/F의 흡착특성

chlorothalonil의 흡착특성에 대한 속도실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 제오라이트에 대한 chlorothalonil의 흡착율은 3시간 이후 90%, GF/F에 대한 흡착율은 60%를 나타내었으나, TiO_2 분말에는 거의 흡착되지 않았다.

3.2. TiO_2 가 고정화된 지지체

Fig. 2은 본 실험에서 사용한 고정화 광촉매를

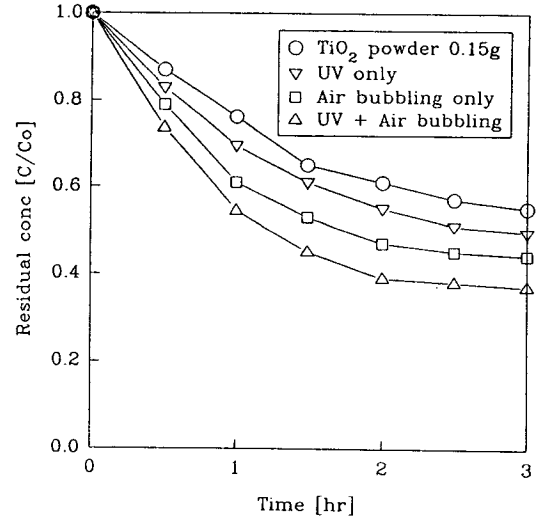


Fig. 3. Photodegradation of chlorothalonil in different photocatalytic system. ($[\text{aq}]_m : 1\text{mg}/\text{L}$, Volume : 750mL)

SEM으로 조사하여 그 결과를 나타내었다. 그림 (a)는 TiO_2 고정화 제오라이트이고, (b)는 TiO_2 고정화 GF/F이다. 제오라이트에 비하여 GF/F에서 TiO_2 는 보다 조밀하게 부착되어 있음을 관찰할 수가 있다.

3.3. 광촉매를 이용한 chlorothalonil의 분해

네 가지 조건의 변화에 따른 chlorothalonil의 분해 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. TiO_2 분말 0.15g 일 때 3시간 후 분해율이 45% 밖에 되지 않았고, UV + air bubbling에서는 세 가지 다른 조건보다도 분해율이 좋은 약 60%의 분해율을 나타냄을 알 수 있었다. 일반적으로 TiO_2 분말을 이용한 광분해에서는 분해율이 뛰어난 것으로 알려져 있으나[9], 이 실험의 결과에서는 반대현상을 보이고 있었다. 이러한 이유를 Puma 등[10]은 용액속에 들어있는 광촉매입자들이 UV lamp에서 발생하는 광자(photons)의 흡수를 감소시키기 때문에, 촉매를 사용한 광분해보다 촉매를 사용하지 않은 경우 분해가 더 잘 일어난다고 하였다.

위의 실험에서는 TiO_2 분말량을 0.15g 을 기준으로 실험을 하였으나, 분해율이 좋지 않았기 때문에 분말 촉매량을 변화시켜 얻은 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 TiO_2 분말량에는 관계없

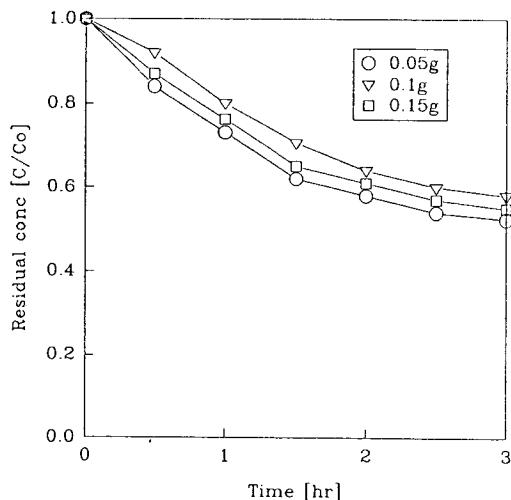


Fig. 4. Photodegradation of chlorothalonil with TiO₂ powder amount. ([aq]_m : 1mg/L, Volume : 750mL)

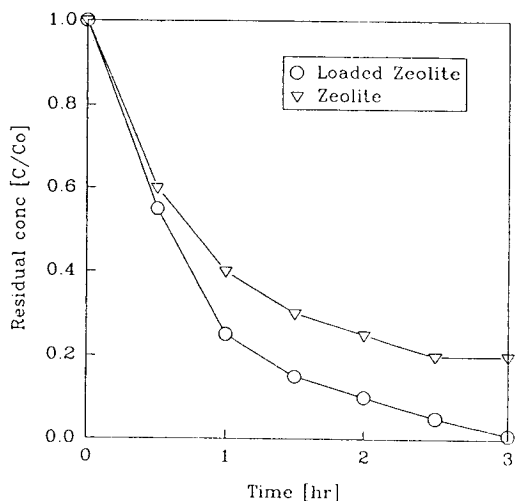


Fig. 5. Photodegradation of chlorothalonil. ([aq]_m : 1mg/L, Volume : 750mL, Amount : 5g)

이 chlorothalonil의 경우에는 분해가 잘 일어나지 않음을 알 수 있었다.

고정화 제올라이트 촉매와 천연제올라이트를 이용한 chlorothalonil의 분해실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 고정화 제올라이트 촉매에서는 3시간 이후 거의 98% 이상 분해됨을 확인할 수 있었고, 고정화 GF/F 촉매와 GF/F에 대한 chlorothalonil의 분해율을 Fig. 6에 나타내었다. 고정화 GF/F 촉매사

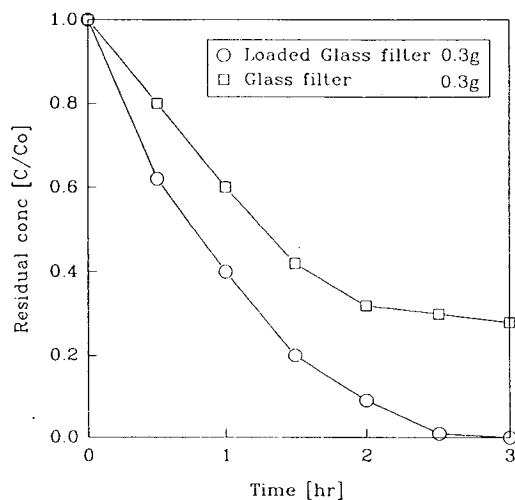


Fig. 6. Photodegradation of chlorothalonil. ([aq]_m : 1mg/L, Volume : 750mL)

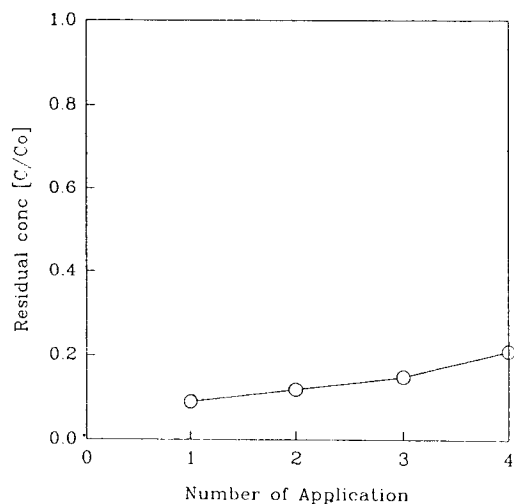


Fig. 7. Photodegradation of chlorothalonil with the number of application of the sol in zeolite. ([aq]_m : 1mg/L, Volume : 750mL, Amount : 5g, Time : 2hrs)

용시 3시간 이후 chlorothalonil이 완전 분해됨을 알 수 있었다. 따라서, TiO₂ 분말을 이용한 광분해보다 TiO₂로 고정화된 지지체를 이용한 광분해에서 분해율이 높음을 알 수 있었으며, 이것을 Zhang 등[11]은 지지체에 따라서 분해율이 달라지는 이유는 지지체의 입자크기, 지지체의 종류, 지지체에 TiO₂가 흡착되는 양 그리고 지지체에 TiO₂ 고정화 시킬 때의 소결온도

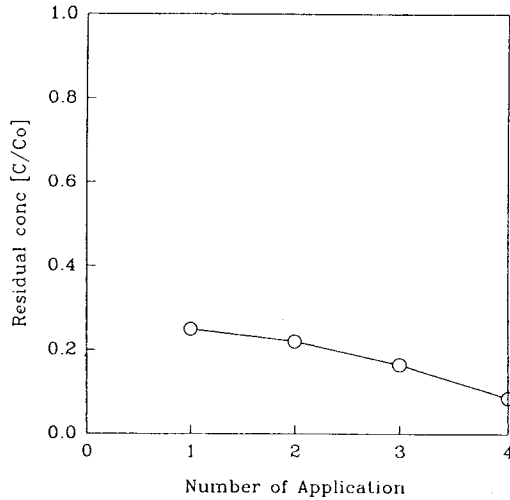


Fig. 8. Photodegradation of chlorothalonil with the number of application of the sol in GF/F. ($[aq]_in$: 1mg/L, Volume : 750ml, Amount : 0.3g, Time : 2hrs)

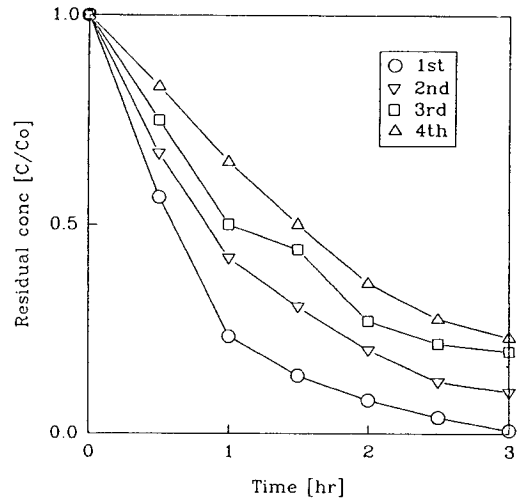


Fig. 10. Photodegradation of chlorothalonil with reuse of 1st loaded zeolite. ($[aq]_in$: 1mg/L, Volume : 750mL, Amount : 5g)

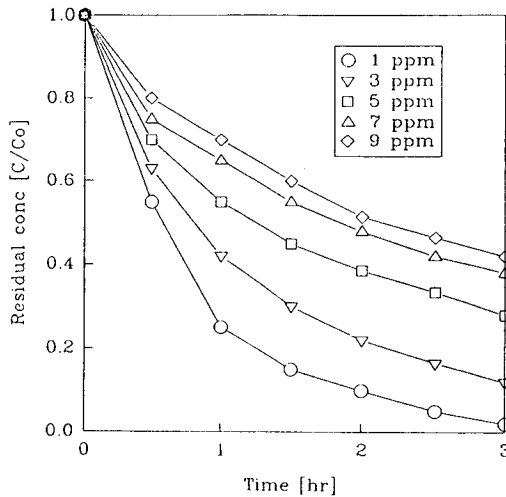


Fig. 9. Photodegradation of chlorothalonil in variation of concentration using 1st loaded zeolite. (Volume : 750mL, Amount : 5g)

관련이 있다고 설명하였다.

3. 4. 고정화 횟수에 따른 chlorothalonil의 광분해

천연 제오라이트의 고정화 횟수에 따른 chlorothalonil의 분해율을 Fig. 7에 나타내었다. TiO_2 고정화 지지체는 2. 2의 방법에 따라서 제오라이트 50g을

1회 고정화시켜서 10g을 사용하고, 나머지 40g을 다시 고정화하여 10g을 사용하는 방법을 이용하였다. 고정화 횟수가 증가함에 따라 분해율이 감소됨을 알 수 있었으며, 이러한 이유로는 제오라이트가 다공성을 가진 물질로서 고정화단계의 교반과정에서 고정화 횟수를 증가시킬수록 고정화부분들이 많이 탈리됨을 실험과정에서 확인할 수가 있었으며, 분석결과에서도 역시 분해율이 감소됨을 알 수가 있었다. 그리고 GF/F에 대한 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다. TiO_2 고정화 방법은 제오라이트와 같은 방법으로 하였으며, 여기에서는 고정화 횟수가 증가함에 따라 분해율이 증가함을 알 수 있었다. 이것은 TiO_2 분말이 GF/F의 표면에 고정화 횟수를 증가할 수록 GF/F 표면에 보다 더 조밀하게 결합하고 있으면서 광분해실험에 참여한 것으로 생각된다. 이러한 결과들은 지지체의 유기물 흡착능과 다공성구조 등과 관계가 되는 것처럼 생각된다.

고정화 제오라이트 촉매를 이용하여 chlorothalonil의 농도변화에 따른 분해율을 Fig. 9에 나타내었다. 5ppm 이상의 농도에서는 3시간 이후 분해율이 다소 떨어짐을 알 수 있었지만, Fig. 3에서의 TiO_2 분말을 사용한 실험에서 chlorothalonil의 1ppm을 이용한 경우 거의 45% 정도밖에 분해되지 않았으나, 고정화 제오라이트를 이용한 실험에서는 9ppm에서 50% 이

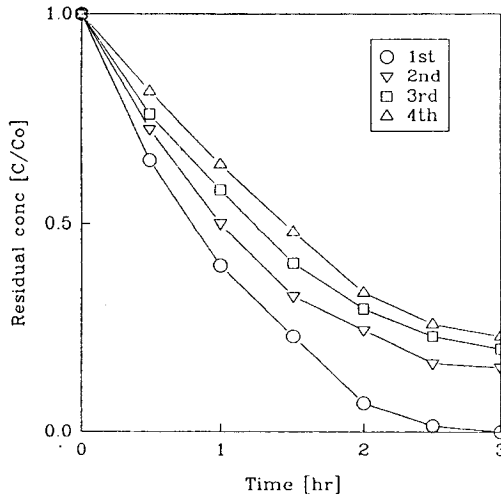


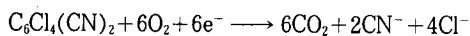
Fig. 11. Photodegradation of chlorothalonil with reuse of 1st loaded GF/F. ($[aq]_0$: 1mg/L, Volume : 750mL, Amount : 0.3g)

의 분해율을 가지므로서 TiO₂ 분말보다 고정화 촉매를 이용한 경우가 훨씬 분해효율이 뛰어난 것을 다시 한번 더 확인할 수가 있었다.

불균일계반응에서는 광촉매를 재사용 할 수 있다는 점이 균일계반응보다 우수하다는 사실은 이미 알려진 사실이다[12]. 다음은 고정화 제오라이트 촉매, 고정화 GF/F을 4회까지 재사용하여 chlorothalonil의 분해율을 Fig. 10, 11에 나타내었다. 앞의 두 고정화촉매들은 1회 사용시 분해율이 가장 뛰어났으며, 4회까지의 재사용시 3시간 이후 75%이상 분해되므로 재사용시의 분해율도 뛰어난 것을 볼 수 있었기 때문에 고정화 제오라이트 및 고정화 GF/F에서 재사용은 이 물질에 대한 광분해에 관해서는 4회까지 재사용이 가능함을 알 수가 있었다.

3.5. 최종생성물

고정화 제오라이트, 고정화 GF/F 그리고 TiO₂분말을 이용하여 chlorothalonil의 분해과정에서 생성되는 최종생성물을 각각 조사하여 Fig. 12에 나타내었다. chlorothalonil이 광촉매를 이용하여 분해될 때 생성되는 최종 생성물의 메카니즘을 다음에 표시하였다.



위의 식에서와 같이 chlorothalonil의 농도를 1ppm

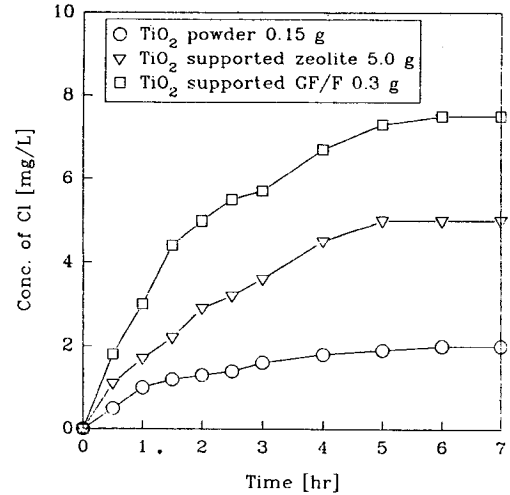


Fig. 12. The formation of Cl⁻ by TiO₂ powder and TiO₂ supported matrices and UV. ($[aq]_0$: 10mg/L, Volume : 750mL)

으로 하여 실험을 행한결과 Cl⁻과 CN⁻의 생성이 확인되지 않았으므로 10ppm의 농도로 실험을 행한 결과 고정화 제오라이트, 고정화 GF/F 그리고 TiO₂ 분말을 촉매로 이용한 chlorothalonil의 분해과정에서 Cl⁻는 5.0ppm, 7.5ppm 그리고 2.0ppm이 생성됨을 알 수가 있었다. 그러나 이 실험에서 검출될 수 있는 CN⁻는 검출한계 이하로 나타났다. 이상의 실험결과에서는 고정화 제오라이트와 고정화 GF/F는 chlorothalonil을 1ppm으로 실험하였을 경우, 거의 3시간 만에 분해가 일어났으나, Cl⁻ 생성물의 양의 경우에는 고정화 GF/F에서 많이 검출되었다. 이러한 이유로서는 앞의 결과에서 볼 수가 있었듯이 지지체들은 유기물에 대한 흡착도와 SEM의 결과에서 나타난 TiO₂가 지지체 부착되어 있는 정도에 따라 반응생성물의 양이 달라질 수 있음을 생각할 수가 있고, TiO₂ 분말촉매를 이용한 광분해의 경우에는 Cl⁻ 생성량이 적은 이유는 반응물이 분해가 잘 일어나지 않았기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

1. 제오라이트에 의한 chlorothalonil 흡착실험결과 90% 이상, GF/F는 60% 이상 각각 흡착율을 나타내었으나, TiO₂ 분말에 의한 흡착실험에서는 흡착능

을 가지지 않았다.

2. chlorothalonil의 광분해 실험은 1mg/L의 용액 750mL에 TiO_2 분말을 촉매로 사용할 경우, 3시간 후 45% 정도 분해되었으나, 고정화 제오라이트와 고정화 GF/F촉매에 의해서는 3시간에서 거의 분해가 되었다. 따라서 chlorothalonil의 경우에는 TiO_2 분말보다 고정화촉매를 이용한 광분해가 훨씬 더 뛰어난 것을 알 수가 있었다.

3. 10mg/L의 용액 750mL을 기준으로하여 일정한 간격으로 반응생성물을 확인한 결과 고정화 제오라이트에서는 Cl^- 가 5.0ppm, 고정화 GF/F에서는 Cl^- 가 7.5ppm, 고정화 TiO_2 분말에서는 Cl^- 가 2.0ppm 정도 생성됨을 확인할 수 있었다. 그러나, 이 화합물의 화학구조상 생성될 수 있는 CN^- 은 검출한계 이하였다.

4. 고정화 지지체의 종류에 따른 유기화합물의 분해정도 및 최종생성물의 생성은 지지체의 흡착능 그리고 다공성구조 등과 관련이 있는 것으로 생각되어진다.

참고문헌

1. H. Kawaguchi, *Environ. Tech. Lett.*, **5**, 471-474 (1984).
2. R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328-3333 (1987).
3. M. Anderson and S. Tunesi, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3399-3405(1991).
4. M. Murabayashi, K. Itoh, S. Kuroda, R. Huda, R. Masuda, W. Takahashi, and K. Kawashima, *Denki Kagaku*, **8**, 741-743(1992).
5. P. S. R. Suri, J. Liu, J. C. Crittenden, D. W. Hand, D. L. Perram, and M. E. Mullins, *Water Environ. Res.*, **65**, 655-673(1993).
6. T. Hisanaga and K. Tanaka, *Denki Kagaku*, **60**, 107-111(1992).
7. K. Hofstader, R. Bauer, S. Novalic, and G. Heisler, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 670-674 (1994).
8. H. Al-Ekabi and N. Serpone, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726-5731(1988).
9. J. G. Yang, J. H. Kim, and B. K. Kim, *J. of KSEE*, **17**, 1279-1288(1995).
10. G. Li. Puma and P. L. Yue, "Photodegradation of pentachlorophenol", Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi(Ed.), Elsevier Science Publishers, B.V. pp.689(1993).
11. Y. Zhang, J. C. Crittenden, D. W. Hand, and D. L. Perram, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 435-442 (1994).
12. J. C. Crittenden, D. W. Hand, D. L. Perram, and M. E. Mullins, *J. of Environ. Eng.*, **119**, 695-714(1993).