

순환식 반응기에서 유리판에 코팅된 TiO₂ 광촉매를 이용한 유기인계 농약의 광분해

류 성 필 · 오 윤 근

제주대학교 환경공학과

(2002년 1월 29일 접수; 2002년 6월 25일 채택)

Photodegradation of Organophosphorous Pesticides using TiO₂ Photocatalyst Coated on Glass Plates in Circular Reactor

Seong-Pil Ryu and Youn-Keun Oh

Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

(Manuscript received 29 January, 2002; accepted 25 June, 2002)

Photocatalytic degradation of chlorpyrifos and diazinon, which are extensively used as an organophosphorous pesticide in the agriculture field, has been investigated with UV-radiated TiO₂ in aqueous phase. Photodegradation rate was increased with increasing pH of the solution. The removal efficiencies of chlorpyrifos and diazinon were 100% after 200 min in pH 9. Photodegradation followed a pseudo-first-order reaction. The rate constants of chlorpyrifos and diazinon were 0.0160min⁻¹ and 0.0180min⁻¹, respectively. NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ were found as end products on the photocatalytic degradation of chlorpyrifos and diazinon with TiO₂/UV.

Key words : TiO₂/UV, AOP, Chlorpyrifos, Diazinon

1. 서 론

살충제, 제초제 및 유독성 유기화합물에 포함된 난분해성 유기물질에 의한 상수원 및 수생환경 오염이 점차 큰 문제로 대두되고 있다.¹⁾ 이들의 주된 오염원은 경작지의 유출수, 공장 배출수 및 정수처리시 염소 소독에 의한 부산물 등이며 자연수중에 존재하는 부식산(humic acid)등이 염소와 반응함으로써 염소 처리 공정에서 발생될 수 있다.²⁾ 이러한 화합물들은 생체내 축적성 및 그 독성으로 인하여 공중보건 문제를 일으키며, 기존의 수처리법으로는 제거가 잘 안되거나 비용이 많이 들게 된다.

고급산화법(AOP)은 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH radical을 중간물질로 생성시켜 오염물질을 제거하는 방법으로서 AOP의 종류로는 오존/UV, 오존/H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton산화,

Electron beam irradiation, TiO₂/UV 등이 있다. 이 방법들의 공통점은 OH radical을 이용해 유해물질을 산화처리하는 방법인데 OH radical과 유기물간의 반응속도 상수가 10⁹~10¹⁰ M⁻¹S⁻¹로 매우 빠르고, OH radical은 거의 모든 유기물과 골고루 반응한다는 뛰어난 장점을 가지고 있다. 따라서 AOP 공정에서는 가능한 많은 양의 OH radical을 생성시키는게 중요하다.³⁾

고급산화법(AOPs)중 하나인 TiO₂/UV 공정은 비교적 긴 파장의 자외선인 300~400 nm 정도의 광에너지로 TiO₂ 광촉매에 조사하면 수중의 OH⁻이온이나 물분자가 TiO₂ 표면에서 OH radical로 변화되어 유기물을 제거하는 방법이다.⁴⁾ 즉, 자외선 조사에 의하여 생성된 e⁻_{CB} (전도띠에 전이된 전자), h⁺_{VB} (가전자띠에 남은 양공)는 TiO₂ 표면에서 확산, 이동되는데 이렇게 확산된 h⁺_{VB}은 물 속의 수산화이온과 반응해서 OH radical을 생성하고 또 물분자와 반응해서 OH radical과 H⁺ 이온을 생성시키며, 또한 직접 유기물과 반응하여 유기물을 산화한다.⁵⁾

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.cheju.ac.kr

TiO₂를 이용한 광촉매 분해 반응의 장점은 유기화합물을 빠른 시간내에 분해시킬 수가 있고, 반응중에 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.⁶⁾

광촉매를 사용하는 수처리기술에는 광촉매를 고정화시키는 방법과 분말을 직접 사용하는 방법이 있다. 분말촉매를 이용한 처리에는 촉매를 물속에 현탁시켜 광조사하여 유해유기화합물을 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.⁷⁾ 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, Chester⁸⁾는 원형반응조의 벽에 TiO₂를 코팅하여 포름산에 대한 분해실험을 행하였으며, Chun⁹⁾은 유리에 TiO₂를 고정화시켜 TCE를 광분해하는 등 촉매를 지지체에 고정화시키는 연구들이 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 분말상의 광촉매를 이용하는 것이 처리 효율이 뛰어나지만 분말 촉매의 경우 취급이 곤란하고 촉매 회수에 어려움이 있어 처리 시스템 개발에 한계를 제공하므로, 순환식 반응기에서 유리관에 코팅된 TiO₂ 광촉매와 UV lamp를 이용하여 골프장 pond의 수질 개선을 위한 순환식 재이용 처리 시스템 개발의 목적으로 유기인계농약성분 중 살충제로 현재 가장 많이 사용되고 있는 diazinon과 이것과는 분자구조가 비슷하면서 염소화합물을 포함하고 있는 chlorpyrifos를 분해물질로 하여 초기 pH 및 반응시간에 따른 분해정도와 반응속도상수, 최종 생산물 등을 서로 비교·검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

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

광촉매로는 TiO₂(anatase, Degussa P-25)를 사용하였고, 지지체로는 pyrex 재질의 유리관(길이 80 cm, 폭 5 cm, 두께 0.5 cm 규격의 유리관 20개)을 10% 염산으로 산처리한 다음, 증류수로 세척 후 100 °C에서 1시간 건조 후 사용하였다. 또한 UV 램프는 30W(300 nm- 400 nm, 길이 90 cm, Sankyo)를 사용하였다. 기타의 시약은 정제없이 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 광분해 장치는 Fig. 1과 같이 100 L 용량의 원수 탱크(Raw water tank)와 직경 20 cm, 길이 100 cm인 아크릴 반응용기를 사용하였으며, 광원은 30W의 UV 램프를 pyrex glass 원형관(길이 100 cm, 직경 5 cm)에 넣은 후 봉인 한 다음 용기내에 장착하였다. 또한 반응기의 외부를 감싸 빛을 차단하였다. 광분해 실험은 TiO₂ 고정화 촉매와 UV 조사하에서 초기농도 5 mg/L의 시료를 펌프(LG, PF-064M)를 이용하여 2.5 L/min의 일정한 유량으로 반응기에 공급하였으며, 반응용액의 온도는 20±0.5 °C였으며, 초기 DO는 6.5 - 7.0 mg/L 범위였다. 시료의 채취는 원수탱크에서 일정 시간 간격으로 100 mL를 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 50 mL를 분액여부(250 mL)에 넣어 n-헥산(잔류농약분석용)으로 추출 후 회전진공농축기(BUCHI Rotavapor R-124)를 이용하여 40 °C에서 60 rpm으로 농축시킨 다음 autosampler(Varian 8200CX)가 부착된 Gas Chromatograph(Varian Star 3400 CX)-Mass spectrometer(Varian SATURN3)를 이용하여 분석하였으며, 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 음이온(Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻)분석은 1.7 mM Na₂CO₃

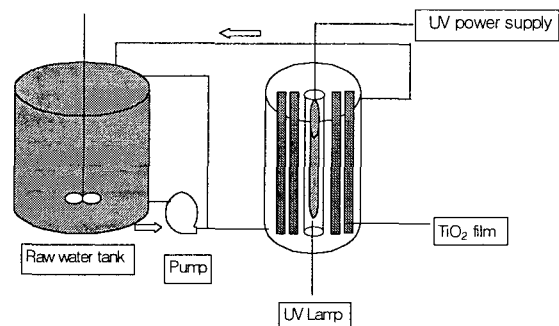


Fig. 1. Schematic diagram of the photoreactor equipped with UV/ TiO₂.

순환식 반응기에서 유리판에 코팅된 TiO₂ 광촉매를 이용한 유기인계 농약의 광분해

와 1.8 mM NaHCO₃를 혼합한 Eluent를 이용하여 Ion chromatography(Dionex 500)로 분석하였으며, 분석조건은 Table 2에 나타내었다. pH는 pH meter (ORION 250A)로 분석하였다.

Table 1. The operating condition of autosampler, gas chromatograph and mass spectrometer

GC Autosampler(Varian 8200Cx)	
Syringe needle	10 μ L
Sample vial	2 mL
Sample injection	1 μ L
Gas chromatography	
Column	30 meter DB-5MS 0.25 mmID, 0.25 μ m film thickness
Head pressure	10 psi
Carrier gas	He(99.999%)
Transfer Line temperature	240 $^{\circ}$ C
Column program	80 $^{\circ}$ C, hold 3 min ; 6 $^{\circ}$ C/min to 250 $^{\circ}$ C;10 $^{\circ}$ C/min to 300 $^{\circ}$ C, hold 5 min
Injector program	150 $^{\circ}$ C, 53.3 $^{\circ}$ C/min to 280 $^{\circ}$ C, hold 11 min
Mass spectrometer	
Manifold temperature	240 $^{\circ}$ C
Scan rate	1.0 sec/scan
Fil/Mult deley	10 min
Background mass	39 μ g until run end
Mass range	45 ~ 450 m/z until run end

Table 2. The operating condition of ion chromatography

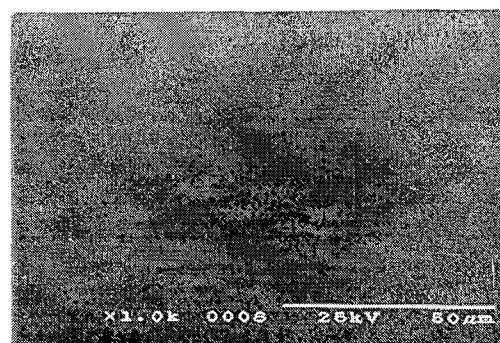
System Parts	Condition
Column	IonPac AS4A-SC 4 mm
Column flow	1.5 mL/min
Sample loop	100 μ L
Detector	Conductivity
Range	5.0 μ S
Suppressor	ASRS-I 4 mm
Suppressor voltage	50 mA
Pump	IP20 Isocratic pump
Eluent	1.7 mM Na ₂ CO ₃ + 1.8 mM NaHCO ₃

3. 결과 및 고찰

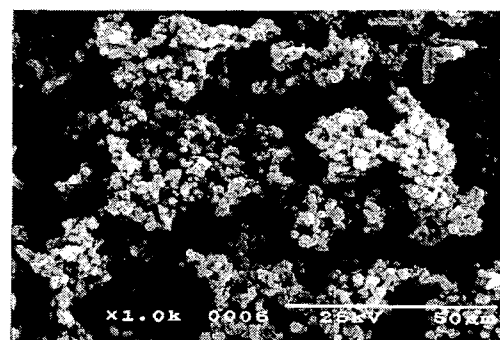
3.1. TiO₂의 코팅처리

비커에 TiO₂(anatase) 40 g과 Na₂SiO₃ 10 g (Junsei, Japan)을 증류수 500 mL에 혼합하여 졸 용액을 만들고, 이것을 유리판에 5-6회 도포하여 유리판에 코팅된 TiO₂ 촉매를 만들었다. 이 유리판에 코팅된 TiO₂ 촉매를 실온에서 24시간 건조한 후 유리판에서의 TiO₂ 부착력과 코팅효율을 높이기 위하여 300

$^{\circ}$ C에서 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. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 (a)는 고정화 지지체인 유리판이 코팅전의 형태이고, (b)는 코팅후 유리판에 TiO₂ 광촉매가 코팅된 형태를 나타낸 것이다. 코팅 두께는 SEM으로 측정한 결과 10.6 μ m 정도였다.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM pictures of (a) glass plate (b) TiO₂ coated on glass plate calcinated at 300 $^{\circ}$ C.

3.2. 유기인계농약의 광분해

초기 pH와 반응시간에 따른 chlorpyrifos와 diazinon의 광분해 반응에 의한 제거효율은 각각 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 chlorpyrifos의 광분해 제거효율을 초기 pH 9에서는 반응시간 200분만에 100%의 제거 효율을 보였으며, 초기 pH 7, 5에서는 각각 반응시간 240분, 260분만에 100% 제거효율을 보였다. Diazinon인 경우 Fig. 4과 같이 초기 pH 9에서는 반응시간 200분만에 100% 제거효율을 보였으며, 초기 pH 7, 5에서는 각각 반응시간 220분, 240분만에 100%의 제거효율을

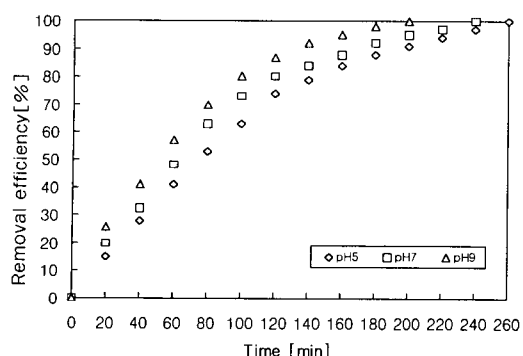


Fig. 3. Removal efficiency of chlorpyrifos on the photocatalytic degradation.
Co=5mg/l, wavelength : 300 -400nm,
Temp.: 20±0.5℃

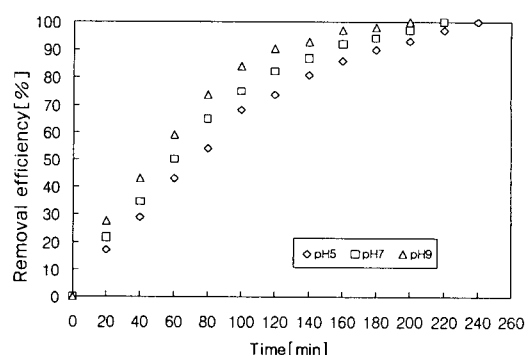


Fig. 4. Removal efficiency of diazinon on the photocatalytic degradation.
Co=5mg/l, wavelength : 300 -400nm,
Temp.: 20±0.5℃

보였다.

회분식 반응을 이용한 TiO₂ 고정화 제올라이트 촉매를 이용한 유기인계 살충제의 광분해 연구결과 chlorpyrifos와 diazinon은 반응시간 180분 동안에 각각 95%의 분해율을 나타낸다고¹⁰⁾ 보고하고 있으며, 또한 TiO₂ 광촉매를 이용한 diazinon의 광분해 회분식 실험에서 반응시간 130분만에 완전히 분해된다고¹¹⁾ 하였다. 본 연구결과 회분식 반응기보다는 순환식 반응기가 다소 효율이 떨어졌다. 이는 회분식 반응기에서는 분말상인 광촉매를 이용하여 광분해를 행하였기 때문에 용액 속에 들어 있는 광촉매 입자들이 UV lamp에서 발생하는 광자(photons)의 흡수를 증가시키기 때문에 지지체를 이용한 광분해보다 분해가 더 잘 된 것으로 사료되며, 앞으로 지지체의 종류, 형태, 지지체에 코팅되는 광촉매의 양에 대한 연구와 더불어 순환식 반응기의 광분해 효율을 높이는 영향인자에 대한 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 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 분해속도가 증가한다.^{12,13)}는 결과와 일치하였다. Bahnemann¹⁴⁾은 pH 변화에 따라 TiO₂ 표면의 관능기가 산성 영역에서는 TiOH₂⁺로 염기성 영역에서는 TiO⁻가 주로 존재한다고 보고하였으며, TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 pH가 높아질수록 정전기적 인력에 따라 표면 흡착이 용이하게 되므로 반응효율이 증가한다고 보고하였다. 또한 田中¹⁵⁾은 TCP 광촉매 분해에 미치는 pH의 영향에 대한 연구에서 염기성

영역에서는 OH⁻ 이온에 의해 Valence band의 양공이 포착되어 Conduction band의 전자가 양공과의 재결합을 방해하여 보다 많은 OH radical이 생성되므로 결과적으로 OH radical에 의해 분해가 촉진되고, 산성영역에서는 Conduction band에 포착된 O₂가 O₂ radical을 생성시켜 수종의 H⁺ 이온과 반응하여 OH radical을 분해를 촉진한다고 보고하였으며, 결과적으로 pH가 높은 경우가 분해 효율이 좋다고 보고하였다.

본 연구에서는 용액의 pH가 높은 영역에서는 OH⁻ 이온의 농도가 높으므로 TiO₂ 입자 표면에서의 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.

3.3. 광분해에 따른 pH의 변화

Chlorpyrifos와 diazinon이 광분해 반응에 따른 pH의 변화는 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5는 chlorpyrifos의 광분해에 따른 pH변화를 나타낸 것으로서 초기 pH가 5, 7에서 반응 시간이 경과함에 따라 pH가 증가하여 반응시간 260분후 pH는 각각 7.6, 8.3으로 나타났다. 그러나 초기 pH 9에서는 pH변화가 거의 없었다. 또한 diazinon의 광분해에 따른 pH변화는 Fig. 6에 나타낸 것처럼 초기 pH가 5, 7에서는 반응 시간이 경과함에 따라 pH가 증가하여 반응시간 240분후 pH는 각각 7.7, 8.3으로 나타났으며, 초기 pH 9에서는 pH 변화가 거의 없었다. 이러한 연구결과는 田中¹⁵⁾이 TCP의 광촉매 반응에서 초기 pH가 3.1, 4.2, 5.3 일 때는 반응시간이 경과함에 따라 pH가 증가하여 5.5 - 6.3의 범위

순환식 반응기에서 유리판에 코팅된 TiO₂ 광촉매를 이용한 유기인계 농약의 광분해

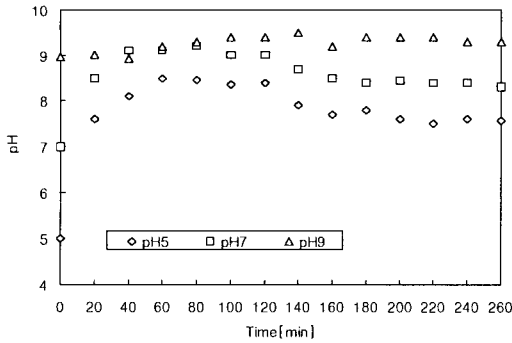


Fig. 5. Variations of pH on the photocatalytic degradation of chlorpyrifos.
Co=5mg/ℓ, wavelength : 300 -400nm,
Temp.: 20±0.5℃

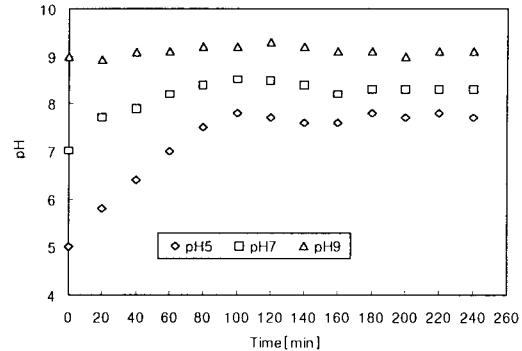
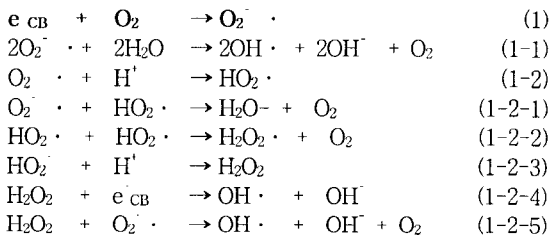


Fig. 6. Variations of pH on the photocatalytic degradation of diazinon.
Co=5mg/ℓ, wavelength : 300 -400nm,
Temp.: 20±0.5℃

에 수렴하고, 초기 9.3일 때는 반응시간의 경과함에 따라 변화가 적다는 연구결과와 일치하였다. 본 실험에서 pH 증가는 아래의 전자 반응식(1)과 같이 자외선 조사에 의하여 생성된 e_{CB} (전도띠에 전이된 전자)가 수중의 산소와 반응하여 superoxide radical(O₂^{·-})을 만들고, 생성된 superoxide radical은 H₂O와 반응하여 OH⁻ 생성한다. 또한 H⁺와 반응하여 HO₂[·]를 만들고 결국 H₂O₂를 생성해 이 H₂O₂가 반응경로를 거쳐 OH⁻와 OH radical을 생성한다. 이러한 전자반응에 의하여 OH⁻이 생성되므로 증가¹⁶⁾하는 것으로 사료된다.

Electron Reaction



3.4. 1차반응 속도상수 계산

본 실험의 광분해 반응이 비가역적 1차반응이라고 가정하면, 그 반응속도는 $-r_A = k C_A$ 이 된다. 여기서 r_A 는 반응속도(mol/dm³·s)이고, k는 각 분해물질의 반응속도 상수(1/s)이고 C_A는 각 분해물질의 농도(mol/dm³)이다. 반응속도식과 mole balance식을 결합하여 t=0 일 때 C_A = C_{A0} 로 된다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt \tag{2}$$

여기서 C_{A0}는 분해물질의 초기 농도(mol/dm³)이다.

본 연구에서의 광촉매 반응에 대한 1차 반응속도식으로 표현하기 위하여 시간 t 와 ln [C_A] / [C_{A0}]의 함수로 나타냈으며, Fig. 7과 Fig. 8은 chlorpyrifos와 diazinon의 반응속도상수를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 높은 상관성을 보이면서 1차식에 의존하였다. 이러한 연구 결과는 Matthews¹⁷⁾가 phenol과 chlophenol의 TiO₂ 광촉매 반응, 또한 Edrondo¹⁸⁾가 Carbaryl의 광분해 반응, Sohailuddin¹⁹⁾이 CCl₄, CFCl₃, CF₂Cl₂ 등의 TiO₂광촉매 반응, Laura²⁰⁾가 quinoline의 광분해 반응, Chen²¹⁾이 parathion의 광촉매 분해 반응 등에서 반응속도식은 1차식에 의존한다는 연구결과와 일치하였다. Matthews²²⁾, Alekabi²³⁾에 의하면 분해 물질의 농도가 높을 때, TiO₂ 표면의 모든 반응성 촉매의 자리가 분해물질의 입자에 의하여 점유되기 때문에 광분해 효율은 유용한 촉매의 sites에 의하여 제한되므로 인하여 반응속도식은 1차 반응을 따른다고 보고하였다. 또한 분해물질이 농도가 낮을 때는 광분해율은 농도에 비례하며, 이 반응은 TiO₂와 같은 반도체 표면에서 확산되는 정공에 의하여 제한됨으로서 반응속도식은 유사1차반응을 따른다고 보고하였다. 또한 수용성 유기오염물의 광분해에서 분해물질의 농도가 반응시간의 경과함에 따라 농도가 감소하므로 유사 1차 반응의 농도범위에 일치하기 때문에 곡선으로 변환되는 형태를 보인다²⁴⁾는 김의 보고와 유사하였으며, 이는 분해시간의 지남에 따라 광촉매능이 감소함에 따라 광분해 효율이 감소하기 때문으로 사료된다.

연구결과 분해물질들에 대해 유사1차반응속도식(pseud-first order rate)의 적용이 가능하다는 것

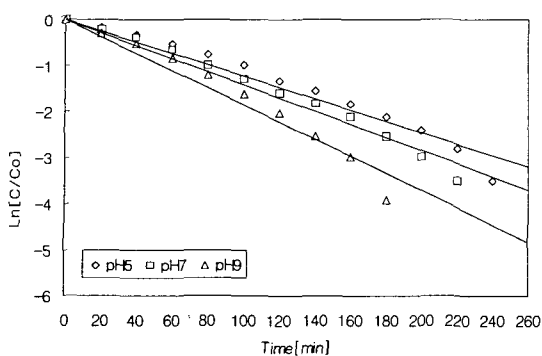


Fig. 7. Pseudo-first-order plots of chlorpyrifos in various pH on the photocatalytic degradation. Co=5mg/ℓ, wavelength : 300 -400nm, Temp.: 20±0.5℃

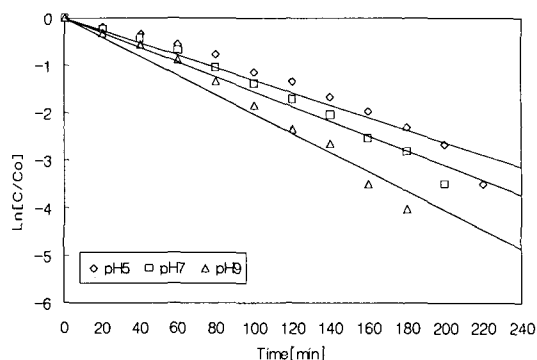


Fig. 8. Pseudo first order plots of diazinon in various pH on the photocatalytic degradation Co=5mg/ℓ, wavelength : 300 -400nm, Temp.: 20±0.5℃

Table 3. k of chlorpyrifos and diazinon to 100 min at different pH conditions

pH	Chlorpyrifos(min ⁻¹)	Diazinon(min ⁻¹)
5	0.0102	0.0107
7	0.0127	0.0135
9	0.0160	0.0180

을 알 수 있었다. 각 반응 조건에서의 chlorpyrifos와 diazinon의 반응속도 상수를 비교해 보면 거의 비슷한 값을 보였다. 각 물질에서의 반응속도상수를 구한 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타낸 것과 같이 초기 pH에 따른 반응속도 상수 k를 비교해 보면 초기 pH가 증가할수록 반응속도 상수가 크게 나타났으며, 이는 초기 pH에 따른 광분해 실험 결과 산성에서 염기성 영역으로 갈수록 광분해 효율이 증가한다는 결과와 일치하였다.

pH 9에서의 반응시간 100분까지의 chlorpyrifos의 반응속도 상수 k는 0.0160 min⁻¹, diazinon인 경우 0.0180 min⁻¹로 나타났다.

3.5. 광분해에 따른 최종생성물의 생성 특성

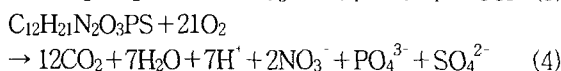
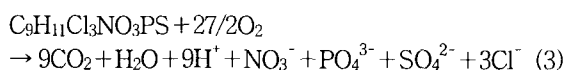
여러 연구자들이 각 유기화합물에 대한 광분해 반응의 연구 결과는 Table 4에 나타내었다.^{7,19,25-28)} Table에서 알 수 있듯이 유기화합물들이 CO₂, HCl, NO₃⁻, H₂O 등의 무기물 형태로 분해되는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서는 분해대상 물질인 chlorpyrifos와 diazinon은 유기인계농약이지만 chlorpyrifos인 경우 Cl을 가지고 있어 분석항목을 NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻로 정하여 분석하였다.

그리고 chlorpyrifos와 diazinon이 광촉매를 이용하여 분해되는 화학반응은 (3)과 (4)에 나타내었다.

Table 4. Reaction mechanism for photocatalytic degradation of various compounds

Reaction	Mechanism	
C ₂ HCl ₃ + H ₂ O + 3/2O ₂ → 2CO ₂ + 3HCl		Sohailuddin(1984) ¹⁹⁾
CHCl ₃ + H ₂ O + 1/2O ₂ → CO ₂ + 3HCl		
C ₂ H ₂ Cl ₂ + 2O ₂ → 2CO ₂ + 2Cl ⁻ + 2H ⁺		Teruak(1990) ²⁰⁾
C ₉ H ₁₂ N ₂ OCl + 13.5O ₂ → 9CO ₂ + 2NO ₃ ⁻ + Cl ⁻ + 3H ⁺ + 4H ₂ O		Edmondo(1993) ²⁰⁾
C ₆ H ₅ Cl ₂ OH + 6O ₂ → 6CO ₂ + 2HCl + H ₂ O		Ling(1995) ²¹⁾
C ₆ H ₄ OHNO ₂ + 7O ₂ → 6CO ₂ + 2H ₂ O + 2H ₂ O + HNO ₃		Dingwang(1998) ²⁶⁾
C ₆ Cl ₄ (CN) ₂ + 6O ₂ + 6e ⁻ → 6CO ₂ + 2CN ⁻ + 4Cl ⁻		Kim(1996) ¹⁾



광분해 실험에서 분해율이 뛰어난 초기 pH 9에서의 chlorpyrifos와 diazinon의 분해과정에서 반응시간에 따른 최종 생성물을 각각 조사하여 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9와 Fig. 10에서 알 수 있듯이 chlorpyrifos의 최종생성물 NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻의 생성농도는 각각 0.135 mg/L, 0.047 mg/L, 0.034 mg/L, 0.081 mg/L로 나타났으며, diazinon의 최종생성물 NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻의 생성농도는 각각 0.113 mg/L, 0.060 mg/L, 0.036 mg/L로 나타났다. 그리고 본 실험에서 NO₂⁻은 분석결과 검출한계 이하로 나타났다. 본 연구 결과 최종생성물의 생성농도는 화학 반

순환식 반응기에서 유리판에 코팅된 TiO₂ 광촉매를 이용한 유기인계 농약의 광분해

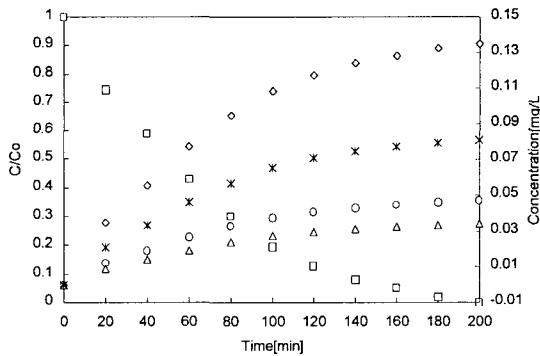


Fig. 9. The formation of NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ on the photocatalytic degradation of chlorpyrifos at pH 9.

Co=5mg/ℓ, wavelength : 300 -400nm,
Temp.: 20±0.5℃, □: chlorpyrifos,
◇: NO₃⁻, ○: PO₄³⁻,
△: SO₄²⁻, *: Cl⁻

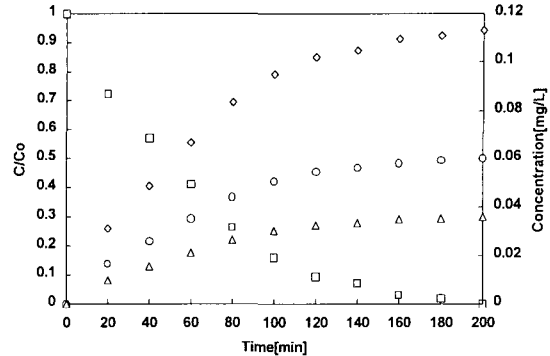


Fig. 10. The formation of NO₃⁻, PO₄³⁻ and SO₄²⁻ on the photocatalytic degradation of diazinon at pH 9.

Co=5mg/ℓ, wavelength : 300 -400nm,
Temp.: 20±0.5℃, □: diazinon,
◇: NO₃⁻, ○: PO₄³⁻,
△: SO₄²⁻

응식(3, 4)에 의하여 생성될 것으로 예상되는 농도보다 적게 검출되었다. 이는 분해 대상물질이 광분해되는 동안 중간 생성물을 생성하기 때문인 것으로 사료되며, 앞으로 중간생성물의 생성 특성과 최종 생성물과의 상호관계에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

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

- 1) Chlorpyrifos와 diazinon은 초기 pH 9에서 반응시간 200분만에 100%의 제거 효율을 보였으며, pH가 증가할수록 즉 산성에서 염기성 영역으로 갈수록 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다.
- 2) Chlorpyrifos와 diazinon의 광분해에 따른 pH 변화는 초기 pH가 5, 7에서 반응 시간이 경과함에 따라 증가하여 어떤 일정한 값에 수렴하는 경향을 나타내었고, pH 9에서는 pH 변화가 거의 없었다. 본 실험에서의 산성 영역에서의 pH 증가는 반응시간이 경과함에 따라 OH⁻이온이 생성되므로 증가하는 것으로 사료된다.
- 3) Chlorpyrifos와 diazinon의 광분해 반응은 1차식에 의존하였으며, pH 9에서 반응시간 100분까지의 chlorpyrifos의 반응속도 상수 k는 0.0160 min⁻¹, diazinon인 경우 0.0180 min⁻¹로 나타났다.
- 4) pH 9에서 광분해에 따른 chlorpyrifos의 경우 NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻의 생성농도는 각각

0.135 mg/L, 0.047 mg/L, 0.034 mg/L, 0.081 mg/L로 나타났으며, diazinon의 경우 NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻의 생성농도는 각각 0.113 mg/L, 0.060 mg/L, 0.036 mg/L로 나타났다. 본 연구 결과 최종생성물의 생성농도는 화학 반응식에 의하여 생성되는 농도보다 적게 검출되었으며, 이는 분해 대상물질이 광분해되는 동안 중간 생성물을 생성하기 때문인 것으로 사료되며, 앞으로 중간생성물의 생성 특성과 최종 생성물과의 상호관계에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 제주대학교 BK21 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Abelson, P. H., 1984, Groundwater Contamination, Science., 224, 673-680.
- 2) Rook, J. J., 1974, Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters, Wat. Treat. Exam., 23, 234-243.
- 3) Shin, H. S. and J. L. Lim, 1995, Advanced Oxidation Processes for the Wastewater Treatment Containing Trichloroethylene(I), J. of KSEE, 17(11), 1079-1088.
- 4) Maruska, H. P. and A. K. Ghosh., 1978, Photocatalytic Decomposition of Water at Semiconductor Electrodes, Solar Energy, 20, 443-458.

- 5) Alekabi, H. and A. S. Amiril., 1990, Advanced technology for destruction of organic pollutants by photocatalysis, Toronto, Canada, June, 4-5.
- 6) Claesson, S. and L. Engstrom, 1977, Solar Energy-Photochemical conversion and storage, National Swedish Board for Energy Source Development, Project No. 5562071.
- 7) Kim, J. H., C. D. Nam, and B. K. Kim, 1996, Photocatalytic Degradation of Chlorothalonil using TiO₂ Supported in Matrices, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 7(4), 750-756.
- 8) Chester, G., M. Anderson, H. Read, and S. Esplugas, 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, 291-298.
- 9) Chun, H. D., 1994, Photodegradation of TCE over TiO₂ film coated on glass, *J. of KSEE*, 16, 497-504.
- 10) Yang, J. G., J. H. Kim, and B. K. Kim, 1995, Photodegradation of Organophosphorus Insecticides using TiO₂ Supported Zeolite, *J. of KSEE*, 17(12), 1279-1288.
- 11) Ryu, S. P. and Y. K. Oh, 2000, The study for photodegradation of diazinon using TiO₂ photocatalyst, *J. of the Korean Environmental Sciences Society*, 9(2), 151-158.
- 12) Hofstadler, K., 1994, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Fiber: Photomineralization of 4-Chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.*, 28(4), 670-674.
- 13) D'Oliveira, J.-C., G. Al-Sayyed, and P. Pichat, 1990, Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 24(7), 990-996.
- 14) Bahnemann, D., D. Bockelmann, and R. Goslich, 1991, Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Solar Energy Material*, 24, 564-583.
- 15) Tanaka, S. and U. K. Saha, 1994, 二酸化チタンを用いたトリクロロフェノールの光触媒分解に及ぼすpHの影響, *用水と廢水*, 36(10), 883-888.
- 16) Gupta, H. and S. Tanaka, 1995, Photocatalytic Mineralisation of perchloroethylene using Titanium dioxide, *Wat. Sci. Tech.*, 31(9), 47-54.
- 17) Matthews, R.W., 1986, Photo-oxidation of organic material in aqueous of TiO₂, *Wat. Res.*, 20, 569-578.
- 18) Edrondo, P., B. P. Alessandra, V. Marco, and B. Giovanna, 1997, Photocatalytic Degradation of Carbaryl in Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 31(11), 3126-3131.
- 19) Sohailuddin, A. and D. F. Ollis, 1984, Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane, *Solar Energy*, 32(5), 597-601.
- 20) Laura, C., P. Pierre, G. Chantal, and A. Angelo, 1997, Probing the TiO₂ Photocatalytic Mechanisms in water purification by Quinoline, photo-Fenton Generated OH radical and Superoxide Dismutase, *J. Phys. Chem.*, 101(14), 2650-2658.
- 21) Chen, T. F., R. A. Doong, and W. G. Lei, 1998, Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO₂ dispersion, *Wat. Sci. Tech.*, 37(8), 187-194.
- 22) Matthews, R.W., 1987, Photooxidation of organic impurities in water using Thin film of TiO₂, *J. Phys. Chem.*, 91, 3328-3333
- 23) Alekabi, H., N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. N. Fox, and R. B. Draper, 1989, Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis, *Langmuir*, 5, 250
- 24) 김삼혁, 1998, 광촉매를 이용한 수용성 유기오염물의 광분해, 석사학위논문, 22-50
- 25) Teruaki, H., K. Harada, and K. Tanaka, 1990, Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO₂, *J. of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 113-118.
- 26) Edrondo, P., V. Marco, A. Vincenzo, and P. Leonardo, 1993, Photocatalytic Degradation of Monuron in Aqueous TiO₂ Dispersions, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1790-1795.
- 27) Zang, L., C. Y. Lin, and X. M. Ren, 1995, Photochemistry of Semiconductor Particles, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(5), 917-923.
- 28) Chen, D. W. and A. K. Ray, 1998, Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ Suspension, *Wat. Res.*, 32(11), 3223-234.