

광촉매를 利用한 유기인계농약의 光分解에 관한 研究

오윤근, 류성필*, 김경훈, 송영철¹

제주대학교 환경공학과, ¹제주도환경연구원

1.서론

최근 산업이 발달함에 따라 각종 산업체로부터 배출되는 폐수 중에 유해화학물질이 종류와 그 배출량은 점점 증가하고 있으며, 또한 살충제, 살균제, 제초제 등을 포함한 농약은 각종 농산물의 품질 향상 및 생산량의 증대에 크게 기여하고 있다. 이러한 기여에도 불구하고 농약은 농산물에 잔류하여 인체 유해성을 유발함은 물론 토양오염 및 지하수 오염 등을 야기시키고 있는 것이 문제시 되고 있다. 다양해진 오염물질을 처리하는데 있어서 기존의 산화처리방법은 한계점에 달하였고 새로운 처리공정으로 전환해야할 필요성이 절박해진 가운데 최근 고급산화법(AOPs)에 대한 연구가 활발히 추진되고 있다.

고급산화법(Advanced Oxidation Processes : AOPs)은 산화과정에서 사용되는 산화제보다 더욱 강력한 산화력을 가지는 hydroxyl 라디칼 ($\cdot\text{OH}$)을 수중에 생성시켜, 수중에 함유되어 있는 벤젠, 페놀, TCE 및 각종 농약등 난분해성 유해 유기물을 산화처리하는 진보된 수처리 기술을 말한다. 최근 수처리에 널리 이용되고 있는 것으로는 오존이나 과산화수소와 UV에너지를 조사시키는 균일계 수처리와 이산화티탄늄(TiO_2)과 같은 반도체 산화물 등에 UV에너지를 조사시켜 $\cdot\text{OH}$ 을 생성시켜 강력한 분해력을 가지는 광촉매를 이용한 불균일계 수처리로 대변할 수 있으며, 이를 이용한 수처리 연구가 세계적으로 주목을 받고 있으며, 활발한 연구가 진행되고 있다. 고급산화법의 활용분야는 크게 정수처리 분야와 폐수처리 분야의 2가지로 나눌 수 있다. 정수처리에는 미량 유기물의 제거 등을 목적으로 하는 수처리의 한 공정으로서 활용 가능하며, 폐수처리에 있어서도 염색폐수, 제지폐수 등 고농도 산업폐수처리에 그 활용이 가능하고, 처리 목적에 따라 규모의 설정 및 공정배열의 다양화를 꾀할 수 있다.

본 연구에서는 고급산화법 중에서도 광촉매와 UV램프를 이용한 반응장치를 이용하여 유기인계 농약성분 중 현재 많이 사용되고 있는 Diazinon, Chlorpyrifos 등을 분해대상으로 하였으며, 지지체로는 유리판을 이용하여 졸-겔방법으로 TiO_2 를 고정화시킨 다음 시간에 따른 분해정도와 최종 생산물 및 pH 변화에 따른 분해 정도등을 연구하였다.

2. 실험재료 및 방법

광분해 대상물질인 유기인계농약으로는 Diazinon(D-86199 Augsburg, 98%), Chlorpyrifos(D-86199 Augsburg, 99.6%)를 사용하였다. 광촉매로는 TiO_2 (anatase, Degussa P-25), 고정화 재질로 사용된 유리판은 10% 염산으로 세척 후 100°C에서 건조 후 사용하였다.

광분해 실험장치는 100L 용량의 시료 투입조와 직경 25cm, 높이 100cm인 반응기를 사용하였으며, 광원은 UV램프(30W)를 파이렉스 유리로 봉인 한 다음 용기내에 장착하였다. 분해실험은 0.2mg/L의 시료를 기준으로, 일정조건의 TiO_2 고정화 촉매와 UV조사 하에서 행하였다. 시료의 분석은 Diazinon과 Chlorpyrifos의 단일성분용액과 혼합성분용액을 각각 사용하여 pH를 3, 5, 7, 9, 11 등으로 조건을 변화시키면서, 일정시간 간격으로 500mL를 채수하여 분해 농도를 분석하였다. 유기인계농약인 Diazinon과 Chlorpyrifos은 GC/MS(Varian SURTUN)를 이용하여 분석하였고, pH의 측정은 pH meter(ORion U.S.A)를 이용하여 측정하였다.

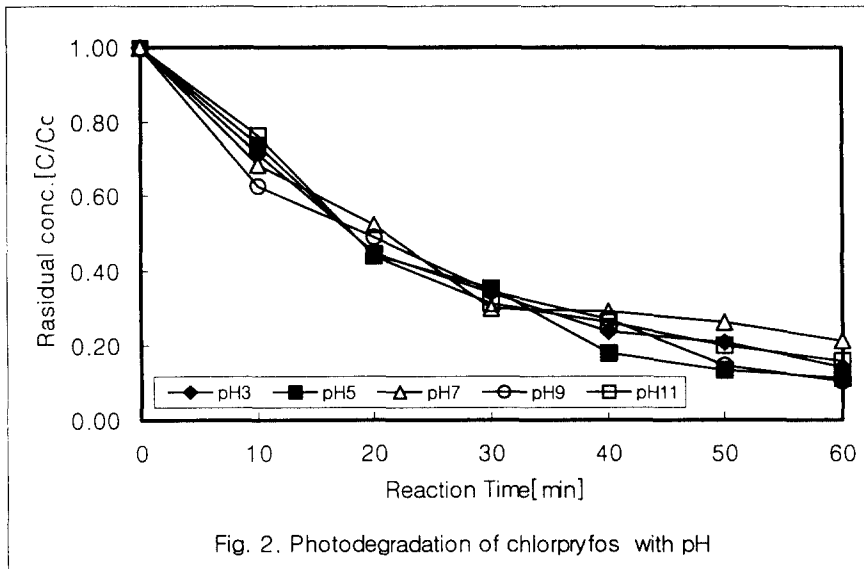
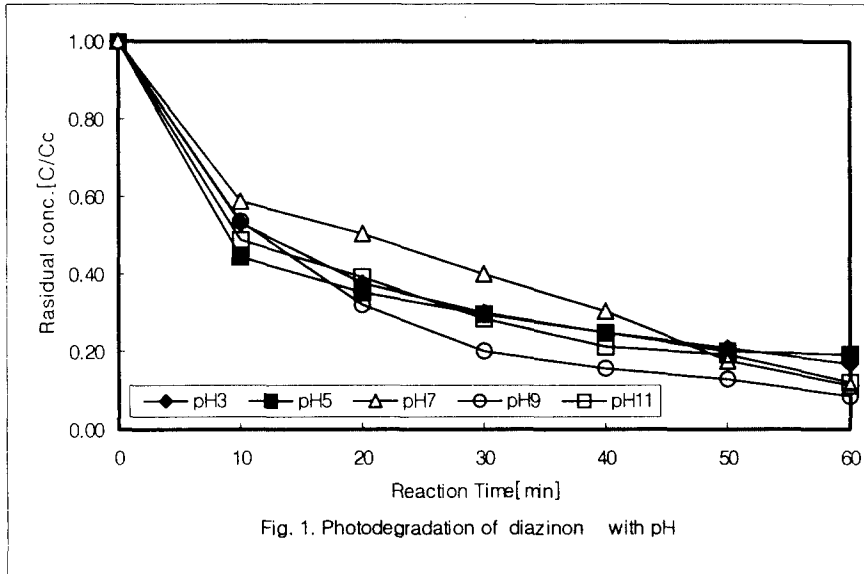
3. 결과 및 고찰

Diazinon의 단일용액에 대한 pH 변화에 따른 분해 실험의 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 반응시간 1시간 동안에 실험 조건 pH 범위에서 81 ~ 91%정도 분해되었으며, 2시간 후 완전히 분해되었다

Chlorpyrifos의 단일용액에 대한 pH 변화에 따른 분해 실험의 결과는 Fig. 2에 나타내었으며, 반응시간 1시간 동안에 실험 조건 pH 범위에서 80 ~ 90% 정도 분해되었고, 2시간 30분후 완전히 분해되었다.

혼합용액에서의 Diazinon과 Chlorpyrifos의 광분해 실험결과는 Fig.3과 Fig.4에 나타내었다. 반응시간 1시간 동안 Diazinon은 70 ~ 85%, chlorpyrifos는 71 ~ 76% 정도 분해되었다.

pH 변화에 따라 분해율이 달라지는 이유는 반도체 물질인 TiO_2 가 수용액의 계면에서 산화환원 potentials, 흡착, 흡수 등의 성질들이 변하기 때문이라고 사료된다. Bahnemann등은 산성, 염기성 영역에서 분해가 잘 되는 TiO_2 표면변화가 산성에서는 TiOH_2^+ 로 염기성에서는 TiO^- 로 이루어지므로 유기물의 해리 특성이 음전하를 띠는 경우에는 산성영역에서, 양전하를 띠는 경우는 염기성영역에서 분해가 잘 된다고 보고하였다.



4. 결론

1. Diazinon의 단일용액에 대한 분해 실험의 결과 반응시간 1시간 동안에 모든 pH 범위에서 81 ~ 91%정도 분해되었으며, 2시간후 완전히 분해되었다.

2. Chlorpyrifos의 단일용액에 대한 분해 실험의 결과는 반응시간 1시간 동안에 모든 pH 범위에서 80 ~ 90%정도 분해되었고, 2시간 30분후 완전히 분해되었다.

3. 혼합용액에서의 Diazinon과 Chlorpyrifos의 광분해 실험결과는 반응시간 1시간 동안 Diazinon은 70 ~85%, Chlorpyrifos는 71 ~ 76% 정도 분해되었다.

참 고 문 헌

- 전희동, 1996, TiO₂ 광촉매를 이용한 고도산화처리 기술, 대한환경공학회지, pp879-888.
- 강준원, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해 반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, pp283-294.
- 田中 修三, Uttam 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, Vol.36 No.10 pp883-888.
- Matthews, R.W. 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous of TiO₂, wat.Res. 20, pp569-578
- Kawaguchi, H. 1984, Photocatalytic decomposition of phenol in the presence of TiO₂ . Environ. Tech, Letters, 5, pp471-474.
- Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., 1991, Solar Energy Material, 24, pp564 - 583