

## TiO<sub>2</sub> 光觸媒를 이용한 Diazinon의 光分解에 관한 研究

류 성 필·오 윤 근  
제주대학교 환경공학과  
(1999년 12월 1일 접수)

### The study for photodegradation of diazinon using TiO<sub>2</sub> photocatalyst

Seong-Pil Ryu and Youn-Keun Oh

Dept of Environmental Engineering, Cheju National University  
(Manuscript received 1 December, 1999)

Considerable interest has been shown in recent years towards utilizing TiO<sub>2</sub> particles as a photocatalyst in the degradation of harmful organic contaminants.

In this study, photocatalytic degradation of diazinon which is extensively used as a pesticide in the agriculture field, has been investigated with UV-illuminated TiO<sub>2</sub> in aqueous suspension as a function of the following different experimental parameters : initial concentration of diazinon, TiO<sub>2</sub> weight, UV wavelength, pH of the solution.

Photodegradation rate increased with decreasing initial concentration of diazinon and with increasing pH of the solution. Photodegradation rate increased with increasing TiO<sub>2</sub> weight, but was nearly the same at TiO<sub>2</sub> weight of 1 g/l, 2 g/l, i.e., for initial diazinon concentration of 5 mg/l. UV wavelength affecting on the degradation rate of diazinon decreased in the order of 254 nm > 312 nm > 365 nm. For TiO<sub>2</sub> weight of 1 g/l and initial diazinon concentration of 5 mg/l, the photodegradation removal of diazinon was 100% after 130 min in the case of 254 nm, but 95% in the case of 312 nm, and 84% in the case of 365 nm, after 180 min. The photodegradation of diazinon followed a first order or a pseudo - first order reaction rate. For initial diazinon concentration of 5 mg/l, the rate constants(k) in UV and TiO<sub>2</sub>(1 g/l)/UV system were 0.006 min<sup>-1</sup> and 0.0252 min<sup>-1</sup> at 254 nm, 0.0055 min<sup>-1</sup> and 0.0104 min<sup>-1</sup> at 312 nm, and 0.004 min<sup>-1</sup> and 0.0092 min<sup>-1</sup> at 365 nm respectively.

Key words : TiO<sub>2</sub>/UV, AOPs, diazinon, band gap energy, electron, positive hole, OH radical

#### 1. 서 론

최근 상수원수의 농약류 및 독성유기오염물질의 유입으로 인하여 수돗물의 신뢰성이 사회문제로 대두되고 있다. 프랑스 등 유럽 등지에서는 상수원수의 농약류 오염이 매우 심각한 실정으로 EC는 이들의 규제치를 500 ppt 이내로 하고 있으나 실제로 검출되는 양은 규제치를 훨씬 넘는 수 ppb인 경우가 많은 것으로 알려지고 있다.<sup>1)</sup> 이서레<sup>2)</sup>에 의하면 국내 5대강 본류 및 골프장 배출수에서 유기인계 농약에 대하여 분석한 결과 diazinon이 높은 수준으로 검출되었다고 하였다. 그리고 국내의 5대강 본류에서 총유기화합물을 분석할 결과 20% 정도가 농약류이며, 특히 diazinon, isoprotholane, tricyclazole, iprobenfos, fenobucarb, nitrofen 등의 농약들은 계절에 관계없이 잔류를 하고 있어 사용빈도가 높은 것으로 보고되고 있다.<sup>1)</sup>

현재 수중의 오염물질의 제거방법으로 널리 이용되고

있는 방법들을 보면 물리적 처리, 화학적 처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리 등의 방법이 있다. 그러나 유해유기화합물의 처리에 있어서 물리적 처리와 화학적 처리는 분해성이 낮고, 생물학적 처리인 경우 미생물에 대하여 독성물질로 작용하여 미생물을 죽이거나 발육을 억제하여 궁극적으로 미생물의 생물학적 처리 작용을 억제하므로 적절한 폐수 처리가 불가능해진다. 이러한 문제점들로 인하여 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 증가하게 되었다.<sup>3)</sup> 이와 같은 관점에서 고급산화법(AOPs : Advanced Oxidation Processes)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 고급산화법에는 과산화수소, 오존, UV를 이용한 균일계 반응과 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)과 같은 금속산화물을 광촉매로 사용하는 불균일계 반응으로 구분할 수 있다. 고급산화법 중에서도 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 수처리 방법은 최근 들어 크게 주목을 받고 있다.

TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 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.<sup>4)</sup> 이외에도 삼온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 유해유기 물질을 수 ppb 수준으로 제거할 수 있고, 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 가지고 있으며, 특히 2차오염물질의 생성이 거의 없는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다.<sup>5)</sup> 따라서 광촉매를 이용한 수처리 기술은 2차 오염물질의 생성없이 유해 유기물질을 이산화탄소와 H<sub>2</sub>O같은 무기물질로 완전히 분해 할 수 있다. 그러므로 광촉매를 이용한 수질 오염처리 기술은 폐수뿐만 아니라 정수 처리에도 적용이 가능하다. 그리고 궁극적으로 광촉매 반응에 필요한 광원으로서는 태양 빛을 이용할 수 있다는 면에 있어서도 광촉매 반응에 의한 오염물질 처리 기술은 크게 관심을 모으고 있다. 이러한 장점들로 인해 광촉매를 이용한 오염물질의 처리는 기존의 수처리 기술을 대체할 수 있는 새로운 방법으로서 그 가능성이 매우 크다고 할 수 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 유기인계농약 중 현재 농경지 등에서 살충제로 가장 많이 사용되고 있는 diazinon을 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용하여 광분해능에 대해 검토하였고, 반응용액 중의 diazinon의 초기농도, TiO<sub>2</sub> 광촉매량, UV 파장, pH 변화 등 반응 조건에 따른 광분해능과 각 반응조건에 따른 반응속도상수를 구하였다

2. 광촉매에 의한 광분해 이론

고급산화법(AOPs)은 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가지는 OH radical을 중간물질로 생성시켜 오염물질을 제거하는 방법으로서 AOPs의 종류로는 오존/UV, 오존/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton산화, Electron beam irradiation, TiO<sub>2</sub>/UV 등이 있다. 이 방법들의 공통점은 OH radical을 이용해 유해물질을 산화처리하는 방법인데 OH radical과 유기물간의 반응속도 상수가 10<sup>9</sup>~10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>로 매우 빠르고, OH radical은 거의 모든 유기물과 골고루 반응한다는 뛰어난 장점을 가지고 있다 따라서 AOPs 공정에서는 가능한 많은 양의 OH radical을 생성시키는게 중요하다.<sup>7)</sup>

고급산화법(AOPs)중 하나인 TiO<sub>2</sub>/UV 공정은 비교적 긴 파장의 자외선인 300~400 nm정도의 광에너지를 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 조사하면 수중의 OH이온이나 물분자가 TiO<sub>2</sub> 표면에서 OH radical로 변화되어 유기물을 제거하는 방법이다. 광촉매 산화반응에서 OH radical 생성 메카니즘 및 광산화 반응 경로는 확실하게 정립되지 않아서 아직도 학자들 간에는 많은 논쟁이 있으나 보편적으로 제시하고 있는 메카니즘은 Fig. 1, 2와 같다.<sup>8,9)</sup> Fig 1에 나타난 것과 같이 TiO<sub>2</sub> 반도체 표면에 빛 에너지의 조사가 이루어지면 TiO<sub>2</sub> 원자가띠에 있는 전자가 전도띠로 전이되고 원자가띠에는 전자가 비어있는 양공(정

공, positive hole)이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠틈(band gap)에 해당하는 약 3.2 eV정도의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400 nm이하이다. 그러므로 400 nm이하의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다.

이렇게 생긴 e<sup>-</sup><sub>CB</sub> (전도띠에 진이된 전자), h<sup>+</sup><sub>VB</sub> (가전자띠에 남은 양공)는 TiO<sub>2</sub> 표면에서 확산, 이동하게 되는데 이렇게 확산된 h<sup>+</sup><sub>VB</sub>은 물 속의 수산화이온과 반응해서 OH radical을 생성하고 또 물분자와 반응해서 OH radical과 H<sup>+</sup>이온을 생성시키며, 또한 직접 유기물과 반응하여 유기물을 산화한다.

e<sup>-</sup><sub>CB</sub>은 수중산소와 반응해서 superoxide radical(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 만들고 다시 이 superoxide radical(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)은 Fig 2의<sup>2)</sup>

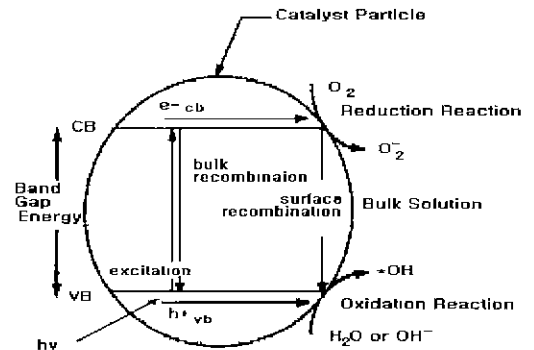


Fig. 1. Simplified mechanism for the photoactivation of a TiO<sub>2</sub> catalyst.

1	Absorption of light by TiO <sub>2</sub> Semiconductor
	TiO <sub>2</sub> + hv → e <sub>CB</sub> + h <sub>VB</sub>
2	e <sup>-</sup> -CB, h <sup>+</sup> +VB diffusion
3	Positive hole Reaction
	h <sub>VB</sub> + OH <sup>-</sup> → OH <sup>·</sup>
	h <sub>VB</sub> + H <sub>2</sub> O → OH <sup>·</sup> + H <sup>+</sup>
	OH <sup>·</sup> + Organic → Organic <sup>·</sup>
	h <sub>VB</sub> + Organic → Organic <sup>·</sup>
4	Electron Reaction
	e <sub>CB</sub> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-·</sup>
1)	2O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> + 2H <sub>2</sub> O → 2OH <sup>·</sup> + 2OH <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>
2)	O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> + H <sup>+</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>
	O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + e <sub>CB</sub> → OH <sup>·</sup> + OH <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> → OH <sup>·</sup> + OH <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hv → 2OH <sup>·</sup>
	OH <sup>·</sup> + OH <sup>·</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	OH <sup>·</sup> + Organic → Organic <sup>·</sup>
	e <sub>CB</sub> + Organic → Organic <sup>·</sup>

Fig. 2. Formation of radicals and reaction mechanism from illumination of TiO<sub>2</sub> in water

와 같이 H<sup>+</sup>와 반응하여 HO<sub>2</sub><sup>·</sup>를 만들어, 결국 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 생성하고, 이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 몇가지 반응경로를 거쳐 OH radical로 만들어진다. 이렇게 생성된 OH radical이 유기물 산화에 관여하게 되는데 이러한 연속적 과정을 Fig. 2에 나타내었다. 결국 이러한 몇 단계의 과정을 거쳐서 생성된 OH radical이 유기물과 반응해서 유기물을 제거하게 된다. 또한 일부 학자들은 OH radical 이외에도 TiO<sub>2</sub> 표면에 유기물이 흡착되어 가전자 띠에서는 양공(h<sup>+</sup>)에 의해 산화가 이루어지고, 전도띠에서는 전자에 의해 환원이 이루어져서 유기물이 분해된다고 보고되어지고 있다.<sup>4,10)</sup>

3. 재료 및 방법

3.1. 실험재료

광분해 대상물질은 Diazinon(D-86199 Augsburg, 98%)를 사용하였고, 광촉매로는 분말상의 TiO<sub>2</sub>(anatase, Degussa P-25)를 사용하였다. 이 분말상 TiO<sub>2</sub> 입자의 평균직경은 3.3 μm이며 BET표면적은 47 m<sup>2</sup>/g이다. 기타의 시약은 특급으로 정제없이 사용하였다.

UV램프는 CONSORT사(USA)에서 제작한 단파장 수은 램프로서 15W 254 nm(Model : E29104), 312 nm (Model : E29100), 365 nm(Model : E29105)를 사용하였다.

3.2 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 반응장치는 Fig. 3과 같이 회분식으로 수행하였으며, 반응액 용량은 3,000 ml로 하였고, 광원은 15W의 UV램프를 석영 제질인 유리원형관에 넣은 후 봉인 한 다음 용기 내에 장착하였다. 또한 반응기 외부를 감싸 빛을 차단하였다. 반응용액의 온도는 16(±0.5)℃였으며, 초기의 반응온도를 유지하기 위하여 냉각수를 흘려주었다. 시료의 원수는 제주대학교 지하수를 사용하였고, pH는 7.8정도, 용존산소(DO)는 7.5 ~ 8.0 mg/l 범위였다 그리고 TiO<sub>2</sub> 광촉매 0.5 g/l를 반응기에 넣어 충분히 혼합한 다음 1 l, 2 l, 3 l 되는 지점에서 30 ml를 3회 채수하여 초순수를 넣어 500 ml로 한 다음 SS를 측정한 결과 각각 0.495 g/l, 0.495 g/l, 0.497 g/l로 조사되었으며, 거의 완전 혼합된 것을 알 수 있었다. 본 실험의 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

pH는 0.5N HNO<sub>3</sub>, 0.5N NaOH로 pH 4.1, 7.8, 11.9로 조절하였다 분석 시료는 반응기에서 일정시간 간격으로 반응기의 중간지점에서 180분까지 30 ml씩을 채취하여 분석하였고, 분해대상물질의 농도와 광촉매량, 파장, pH 등 반응조건을 변화하면서 실험을 행하였다.

Diazinon의 잔류농도 분석실험은 잔류농약시험방법에 의하여 시료 30 ml를 분액여두(250 ml)에 넣어 n-헥산(잔류농약분석용)으로 추출후 회전진공농축기(BUCHI Rotavapor R-124)를 이용하여 40℃에서 60 rpm으로 농축시킨 다음 autosampler(Varian 8200CX)가 부착된 gas chromatograph(Varian Star 3400 CX)-Mass spectrometer(Varian SATURN 3)를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

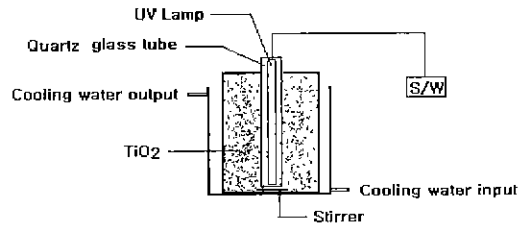


Fig. 3. Schematic diagram of the photoreactor with UV/TiO<sub>2</sub>.

Table 1. Specification of experimental conditions

Items	conditions
Diazinon concentration	1 mg/l
	5 mg/l
	10 mg/l
TiO <sub>2</sub> weight	0.5 g/l
	1 g/l
UV lamp	254 nm
	312 nm
	365 nm
pH	4.1
	7.8
	11.9

Table 2. The operating condition of autosampler, gas chromatograph and mass spectrometer

GC Autosampler(Varian 8200Cx)	
Syringe needle	10 μl
Sample vial	2 ml
Sample injection	1 μl
Gas chromatograph	
Column	30 meter DB-5MS 0.25 mmID, 0.25 μm film thickness
Head pressure	10 psi
Carrier gas	He(99.999%)
Transfer Line temperature	240℃
Column program	80℃, hold 3 min ; 8℃/min to 250℃, 15℃/min to 300℃, hold 10 min
Injector program	80℃, 55℃/min to 300℃, hold 11 min
Mass spectrometer	
Manifold temperature	240℃
Scan rate	1.0 sec/scan
Fil/Mult deley	10 min
Background mass	39 μ until run end
Mass range	45 ~ 540 m/z until run end

3.3. 공시험(Blank test)

공시험은 빛을 차단하여 실험하였으며, 그 결과는 Table

3에 나타내었다

Diazinon의 초기 농도 5 mg/l 에서 pH를 4.1, 7.8, 11.9 로 조절하여 TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않고 실험한 결과 12시간 후의 분해율은 각각 26%, 2.2%, 2.1%로 조사되었다. 또한 pH 7.8에서 TiO<sub>2</sub> 1 g/l 을 넣은 후 12시간 후 분해율은 28%로 나타났다. Table 3에서 알 수 있듯이 각 조건에서 12시간 후의 diazinon의 분해율은 2.1 ~ 28%의 낮은 분해율을 보였다.

Table 3. Degradation ratio of diazinon in the dark reaction with the amendment of TiO<sub>2</sub> (Co: 5 mg/l, TiO<sub>2</sub> : 1 g/l)

Additive	Degradation ratio of Diazinon(%)	
	6hr	12hr
no addition	pH 4.1	2.3
	pH 7.8	2.2
	pH 11.9	2.1
TiO <sub>2</sub> only	pH 7.8	28

#### 4. 결과 및 고찰

TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에 의한 diazinon의 분해과정에 영향을 미치는 인자 즉, diazinon의 초기농도, 광촉매의 양, UV과장 및 초기 pH 등 반응조건에 따른 광분해능과 각 조건에서의 반응속도상수에 대하여 구하였다

##### 4.1. Diazinon 초기농도의 영향

일반적으로 수중의 오염물의 처리에 있어서는 오염물의 초기농도가 중요한 요소로 작용하게 된다. TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에 있어서 diazinon의 초기농도가 반응에 미치는 영향에 대한 연구결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig 4는 TiO<sub>2</sub> 촉매량 1g/l에서의 diazinon의 초기 농도에 따른 분해율을 나타낸 것으로 초기 농도가 낮을수록 빨리 분해되는 것을 알 수 있다 Fig 4를 보면 초기농도가 1mg/l 일 때는 반응시간 120분만에 완전 분해되었으며, 5mg/l 와 10mg/l에서는 각각 반응시간 130분, 140분만에 완전히 분해되었다. 이러한 연구결과는 여러 학자들에 의하여 보고된 광촉매 분해반응에서 초기농도가 낮을수록 분해율이 증가한다는 연구결과와 일치하였다.<sup>11,12)</sup>

TiO<sub>2</sub> 광촉매 분해반응은 1차반응속도식을 따르고 있다고 보고되고 있다.<sup>12~14)</sup>

따라서 1차반응속도식은 식(1) 같이 표시될 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs}C \quad (1)$$

(1)식에서 t=0일때 C = C<sub>0</sub> 로 된다면 식(2)과 같이 나타낼 수 있다

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t \quad (2)$$

식(2)는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = C_0 \exp(-k_{obs}t) \quad (3)$$

여기서 C<sub>0</sub>는 오염물질의 초기농도이다. 또한 k<sub>obs</sub>는 실험에 의해 측정된 겉보기 반응속도상수를 나타내며, 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

그리고 광촉매 반응은 Langmuir - Hinshelwood kinetics를 따르는 것으로 알려져 있고, 이 경우 반응속도식은 다음과 같이 표시될 수 있다.<sup>15,16)</sup>

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{(1 + K C_0)} \quad (4)$$

이 때, k<sub>r</sub>은 반응속도상수 그리고 K는 equilibrium adsorption constant를 나타낸다. 초기농도(C<sub>0</sub>)가 낮은 경우 r = k<sub>r</sub>KC로 간단히 나타낼 수 있다. 그리고 k<sub>r</sub>K = k 라 놓으면 식(4)는 다음과 같이 나타낼 수 있다

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (5)$$

(5)식에서 t = 0일때 C = C<sub>0</sub> 로 된다면 식(6)과 같이 나타낼 수 있다

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (6)$$

그리고 식(1)과 (4)을 비교해보면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_r K}{(1 + K C_0)} \quad (7)$$

광촉매 반응에서 초기 농도에 대한 영향은 위 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.

식(7)과 같은 관계식으로부터 반응물의 초기 농도 C<sub>0</sub>가 감소할수록 반응속도 상수 k<sub>obs</sub>는 증가한다는 것을 알 수 있다. 반응속도상수는 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다. 이러한 결과로부터 광촉매 반응을 이용하여 미량의 오염물질을 효과적으로 분해처리 할 수 있을 것으로 사료된다

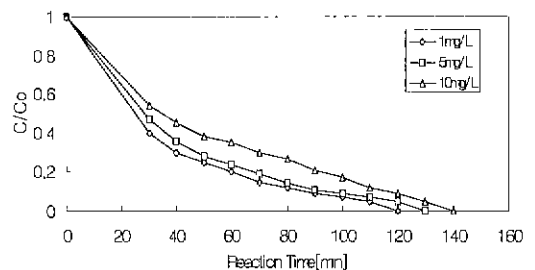


Fig. 4. Effect of initial concentration of diazinon on the photocatalytic degradation TiO<sub>2</sub>(P-25) 1g/l, UV 254nm, TR=16°C, pH 7.8

4.2 TiO<sub>2</sub> 광촉매량의 영향

일반적으로 광촉매 반응에서는 촉매량의 증가에 따라 광분해율이 증가하다가 일정량 이상에서는 더 이상의 증가를 나타내지 않게 된다.

TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에 있어서 광촉매량이 반응에 미치는 영향에 대한 연구결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 Diazmon의 초기 농도 1mg/ℓ, 5mg/ℓ, 10mg/ℓ에서의 반응시간에 따른 분해율을 나타낸 것으로서 그림에서 보듯이 광촉매량이 증가할수록 반응속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. Diazmon의 초기농도가 5mg/ℓ일 때 광촉매량이 0.5g/ℓ에서는 반응시간 180분동안 94%의 분해율을 보였으며, 1g/ℓ, 2g/ℓ에서는 반응시간 130분만에 완전히 분해되었다. 그림에서 보듯이 광촉매량의 증가에 따라 반응속도는 크게 나타났지만 TiO<sub>2</sub> 촉매량이 1g/ℓ와 2g/ℓ에서의 분해속도의 차이는 적게 나타났다.

이러한 결과는 Herrmann<sup>6)</sup>에 의하면 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 촉매량 증가에 의해서는 반응속도의 증가 효과를 볼 수 없게 된다는 결과와 일치하였다. 그리고 Turci<sup>8)</sup>에 의하면 낮은 광촉매 농도에서는 반응에 조사되는 빛에 대한 촉매의 이용률이 감소하므로 반응속도가 낮아진다고 보고되고 있다

본 연구에서 촉매량의 증가에 따라 반응속도가 증가하는 것은 촉매의 양이 증가함에 따라 공급되는 광에너지를 보다 많이 흡수할 수 있고, 또한 반응물이 촉매상에서 반응할 수 있는 가능성이 커지기 때문으로 사료된다. 그러나 일정수준 이상의 촉매량에 있어서는 이미 반응에 필요한 촉매상의 site가 충분히 존재하며, 또한 지나치게 많은 촉매가 오히려 용액내의 빛의 투과를 방해할 수 있기 때문에 1~ 2g/ℓ 이상에서는 촉매 증가에 따른 효과가 나타나지 않을 것으로 생각된다.

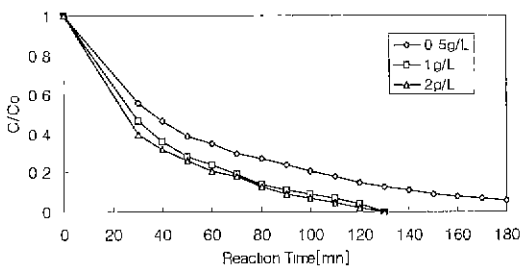


Fig 5. Effect of photocatalyst weight on the photocatalytic degradation of diazmon: Co= 5mg/L, UV 254nm, TR=16°C, pH 7.8

4.3. UV 파장에 따른 영향

UV 파장이 광촉매 반응에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6은 TiO<sub>2</sub>와 UV 조사시 Diazmon의 초기 농도 5mg/ℓ에서의 광분해율을 나타낸 것이다.

Fig. 6을 보면 초기농도가 5mg/ℓ일 때 254nm에서는 반응시간 130분만에 완전히 분해되었으며, 312nm와

365nm에서는 반응시간 180분동안 각각 95%, 84%의 분해율을 보였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 광분해 속도는 254nm 파장에서 반응 속도가 가장 크게 나타났으며, UV 파장별로 보면 254nm > 312nm > 365nm 순으로 반응속도가 감소함을 알 수 있었다 즉 UV 파장이 짧을수록 반응속도가 큼을 알 수 있다 이러한 연구결과 는 여러 학자들에 의하여 연구보고 된 광촉매 반응에서 UV 파장이 짧을수록 반응속도가 증가한다<sup>17,18)</sup>는 연구결과 와 일치하였다. 본 연구결과는 양자수율의 관점에서 설명할 수 있는데 광에너지가 클수록 TiO<sub>2</sub> 표면의 전자와 정공 생성을 활발하게 하여 OH radical과 O<sub>2</sub>·의 생성을 촉진하고, 또한 광에너지에 따라 OH radical 생성 조건이 결정되므로 광에너지가 큰 짧은 파장일수록 반응에 유리할 것으로 사료된다.

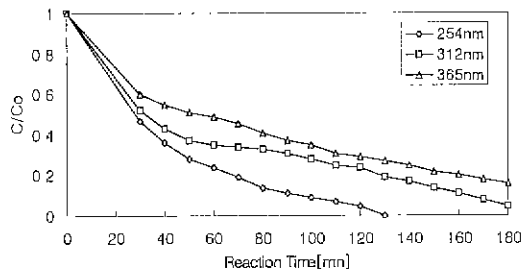


Fig. 6. Effect of UV wavelength on the photocatalytic degradation of diazmon: TiO<sub>2</sub>(P-25) · 1g/ℓ, Co=5mg/ℓ, TR=16°C, pH 7.8.

4.4. 초기 pH의 영향

일반적으로 광촉매 반응에 있어서 그 반응 물질에 따라 pH의 영향이 각각 다르게 나타나는 것으로 알려지고 있다

TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에서 초기 pH가 광분해 반응에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig 7에 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 반응 초기 pH가 4.1, 7.8, 11.9일 때 각각 반응시간 150분, 130분, 120분만에 완전히 분해되었다.

Fig. 7에서 보듯이 pH가 증가할수록 즉 산성에서 염기성쪽으로 갈수록 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 연구 결과는 여러 학자들에 의하여 연구 보고된 광분해 반응에서는 산성조건보다는 염기성조건에서 분해속도가 증가한다<sup>14,19)</sup>는 결과와 일치하였으며, 반응용액의 pH가 높은 영역에서는 OH<sup>-</sup> 이온의 농도가 높으므로 TiO<sub>2</sub> 입자표면에서의 OH<sup>-</sup> 이온의 흡착량이 증가하게 되고, 따라서 OH radical의 생성량이 많아져 제거 효율이 증가하게 된 것으로 사료된다. 또한 pH가 높아질수록 정전기적 인력에 따라 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착이 용이하게 되어 반응효율이 증가<sup>9)</sup>하는 것으로 사료된다.

본 시험에서 반응시간 동안 pH를 측정 한 결과 pH 변화는 거의 없었다. 하지만 Ito<sup>20)</sup>에 의하면 트리클로로페놀의 광분해에서는 초기 pH가 3.6 일때는 반응시간에 따라 증가하고, pH 6.8, 7.4, 8.6에서는 반응시간에 따라 변화가 없고, pH 10.2에서는 반응시간에 따라 감소하였

다고 보고하였다. 또한 PCE의 광분해에서 초기 pH가 9 일 때 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소한다<sup>21)</sup>고 하였는데, 이는 촉매표면에 흡착된 물분자가 촉매표면에서 존재하는 정공과 반응하여 H<sup>+</sup> 및 OH radical을 생성하는데 생성된 OH radical이 유기물질과 반응하여 감소하게 되어 상대적으로 H<sup>+</sup> 이온이 많아져서 pH가 감소하게 된 것이라 하였다. 그러나 본 연구에서 pH 변화가 없는 것은 Fig. 2의 정공 반응(Positive hole Reaction)과 전자 반응(Electron Reaction)에 의하여 생성되고, 소비되는 H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH radical 반응 메카니즘 때문에 변화가 없는 것이 아닌가 사료된다

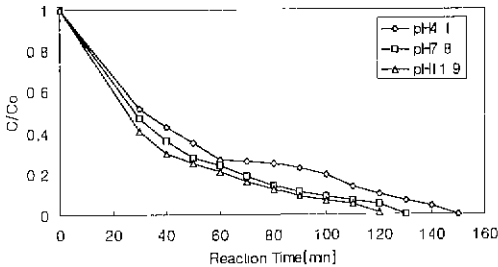


Fig. 7. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of diazoni : TiO<sub>2</sub>(P-25) · 1g/ℓ, Co=5mg/ℓ, UV 254nm, TR=16°C.

4.5. 광분해에 따른 Kinetic식의 유도

액체상의 회분식 반응기를 사용하여 일은 분해농도자로부터 Kinetic식을 유도하고자 한다.

일반적으로 회분식 반응기에서 Kinetic식을 유도하기 위해서는 몇가지의 가정이 필요하다 첫째로, 회분식 반응기에서는 모든 반응물질들의 inflow와 outflow가 없으며, 그 안에서는 완전한 혼합이 이루어질 것이라는 가정이 필요하다.

대부분의 회분식 액상반응에 대해서는 부피 및 밀도 변화가 작고, 그 변화량을 무시할 수 있으므로 다음과 같은 mole balance 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{V} \left( \frac{dN_A}{dt} \right) = r_A \quad (8)$$

(8) 식에서 부피변화가 없을 때(V = V<sub>0</sub>), 농도의 함으로 다시 표시하면 아래와 같다.

$$\left( \frac{dC_A}{dt} \right) = r_A \quad (9)$$

만약, 본실험의 광분해 반응이 비가역적 1차반응이라 가정하면, 그속도식은 -r<sub>A</sub> = k C<sub>A</sub> 이 되고, 여기서 k는 각 분해물질의 반응속도 상수이고 C<sub>A</sub>는 각 분해물질의 농도이다.

mole balance와 속도식을 결합하면 다음과 같다.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A = -r_A \quad (10)$$

(10)식에서 t=0일때 C<sub>A</sub> = C<sub>A0</sub> 로 되다면 다음과 같이 나타낼수 있다

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt \quad (11)$$

따라서 시간 t 의 함수로 ln [C<sub>A</sub>] / [C<sub>A0</sub>] 를 그리면, 기울기 k를 가지는 직선의 된다

그러나 Diazoni의 광분해 반응이 비가역적인 1차반응이 아니라면 위의 함수를 만족시키지 못하고, 또한, 원래의 가정이 부적합하므로 2차, 3차반응에 대한 속도식이 필요하다. 먼저 분해속도식이 1차라고 가정하고(유사 1차반응 'pseud-first order rate') 속도식을 유도해보고자 한다.

본 연구에서의 광촉매 반응에 대한 1차 반응속도식을 유도하기 위하여 시간 t와 ln [C] / [C<sub>0</sub>] 의 함수로 나타냈으며, Fig. 8~12는 각 반응조건에서 Diazoni의 반응속도상수를 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이 높은 상관성을 보이면서 1차식에 의존하였다.

Mathews,<sup>22)</sup> Al-Ekabi<sup>23)</sup>은 물질의 농도가 높을 때, TiO<sub>2</sub> 표면의 모든 반응성 촉매의 자리가 분해물질의 입자에 의하여 점유되기 때문에 광분해 효율은 유용한 촉매의 sites에 의하여 제한되므로 반응속도식은 1차 반응을 따른다고 보고하였다. 또한 분해물질이 농도가 낮을 때는 광분해율은 농도에 비례하며, 이 반응은 TiO<sub>2</sub>와 같은 반도체 표면에서 확산되는 정공에 의하여 제한됨으로서 반응속도식은 유사1차반응을 따른다고 보고하였다.<sup>22,23)</sup> 본 실험결과에 의하면 낮은 기질의 농도에서는 초기광분해 시간에 따라 기질농도가 감소되는 유사 1차반응속도식을 따르고, 높은 기질의 농도에서는 대부분 1차반응속도식을 따랐다. 그러나 분해물질이 고농도인 경우 반응시간이 경과함에 따라 농도가 감소하므로 유사일차 반응의 농도범위에 일치하기 때문에 곡선으로 변환되는 형태를 보였다.

수용성 유기오염물의 광분해에서 분해물질의 고농도인 경우 반응시간의 경과함에 따라 농도가 감소하므로 유사일차 반응의 농도범위에 일치하기 때문에 곡선으로 변환되는 형태를 보인다<sup>24)</sup>은 이 결과는 김의 연구보고와 유사하였다 이는 분해시간의 지남에 따라 광촉매능의 감소와 용존산소가 감소함에 따라 광분해 효율이 감소하기 때문으로 사료된다.

연구결과 분해물질들에 대해 pseud-first order rate의 적용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 각 반응 조건에서의 반응속도상수 k는 거의 비슷한 값을 보였다. 그러나 UV 파장이 짧을수록 반응속도상수가 커지는 것을 알 수 있었다.

Table 4는 각 반응조건에서의 기울기(k)를 나타낸 것이다 Table 4를 보면 UV/TiO<sub>2</sub>(1 g/ℓ) 공정과 UV 공정에서 diazoni의 초기 농도가 5 mg/ℓ 일 때, 파장 254 nm에서 반응속도상수 k는 각 0.0252 min<sup>-1</sup>, 0.006 min<sup>-1</sup>로 나타났다

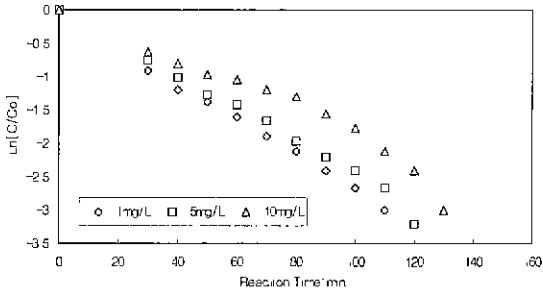


Fig. 8. Pseudo - first - order plots of diazinon in various initial concentration on the photocatalytic degradation : TiO<sub>2</sub>(P-25) : 1g/ℓ, UV wavelength 254 nm, Temp: 16°C, pH : 7.8.

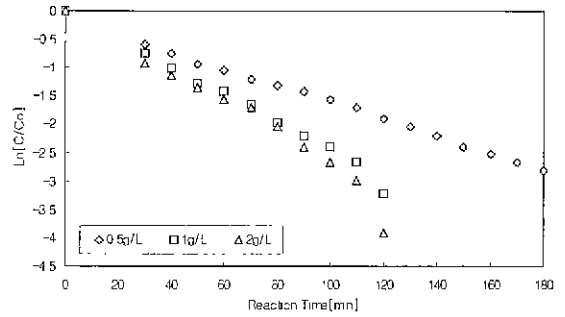


Fig. 9. Pseudo - first - order plots of diazinon in various initial concentration of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation : Co= 5mg/ℓ, UV wavelength 254 nm, Temp : 16°C, pH : 7.8.

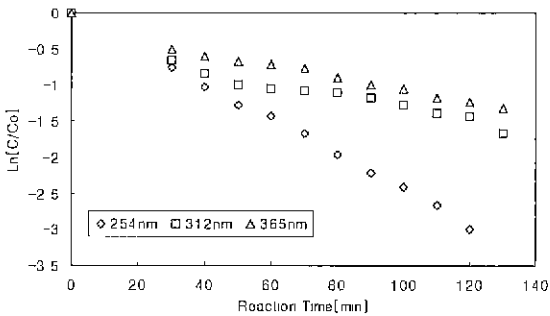


Fig. 10. Pseudo - first - order plots of diazinon in various UV wavelength on the photocatalytic degradation : TiO<sub>2</sub>(P-25) : 1g/ℓ, Co = 5mg/ℓ, Temp : 16°C, pH : 7.8.

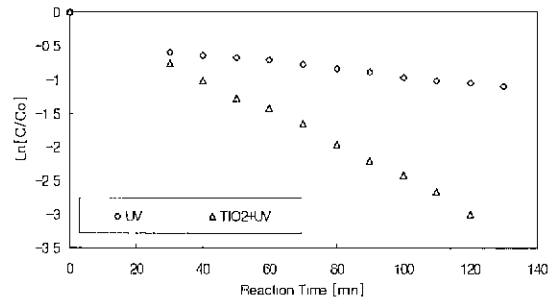


Fig. 11. Pseudo - first - order plots of diazinon on the photocatalytic degradation : Co : 5mg/ℓ, TiO<sub>2</sub> (P-25) : 1g/ℓ, UV wavelength 254 nm, Temp. : 16°C, pH 7.8.

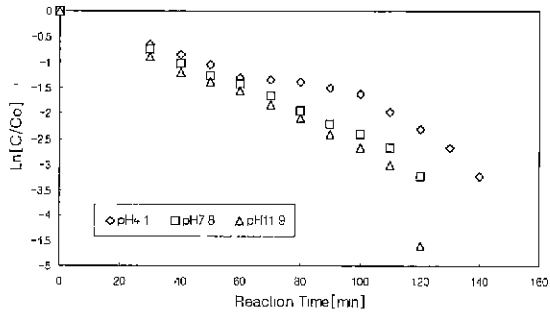


Fig. 12. Pseudo - first - order plots of diazinon in various pH on the photocatalytic degradation : TiO<sub>2</sub> (P-25) : 1g/ℓ, Co : 5mg/ℓ, UV wavelength : 254 nm, Temp.16°C.

Table 4 k of Diazinon at different conditions on the photocatalytic degradation (min<sup>-1</sup>)

Conditions	Co		
	1mg/ℓ	5mg/ℓ	10mg/ℓ
TiO <sub>2</sub> (1g/ℓ) +UV(254nm)	0.5g/ℓ	0.0151	
	1g/ℓ	0.0262	0.0252
	2g/ℓ		0.029
UV(only)		0.006	
TiO <sub>2</sub> (1g/ℓ) +UV	254nm	0.0262	0.0252
	312nm		0.0104
	365nm		0.0092
TiO <sub>2</sub> (1g/ℓ) +UV(254nm)	pH 4.1	-	0.0199
	pH 7.8	-	0.0252
	pH 11.9	-	0.0317

## 5. 결론

분말상의 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용하여 diazinon의 광분해 반응에 영향을 미치는 인자 즉, diazinon의 초기농도, 광촉매의 양, UV 파장 및 초기 pH 등 반응 조건에 따른 광분해능과 각 조건에서의 반응속도상수를 구한 결과 다

음과 같은 결론을 얻었다

1) Diazinon의 초기농도가 감소할수록 분해율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, TiO<sub>2</sub> 1 g/ℓ에서 초기농도가 1 mg/ℓ, 5 mg/ℓ, 10 mg/ℓ 일 때 각각 반응시간 120

분, 130분, 140분만에 완전히 분해되었다

2)  $TiO_2$  광촉매량이 증가에 따른 diazinon의 광분해 실험 결과 광촉매량이 증가할수록 분해속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었으나, 촉매량이 1 g/l 와 2 g/l 에서는 분해속도 차이는 거의 없었다. 즉 diazinon의 초기농도가 5 mg/l 일 때  $TiO_2$ 의 양이 0.5 g/l 에서는 반응시간 180 분 동안 94%의 분해율을 보였으며, 1 g/l, 2 g/l 에서는 반응시간 130분만에 완전히 분해되었다.

3) UV 파장의 변화에 따른 diazinon의 분해속도는 254 nm > 312 nm > 365nm 순으로 나타났으며  $TiO_2$  1 g/l, diazinon의 농도 5 mg/l 일 때 254 nm에서는 반응시간 130분만에 완전히 분해되었으며 312 nm와 365 nm 에서는 반응시간 180분동안 각각 95%, 84%의 분해율을 보였다.

4) 산성영역에서 염기성영역으로 갈수록 diazinon의 분해 속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다.

5) Diazinon의 광촉매 분해는 1차 반응속도식과 유사1차반응속도식에 의존하였다. 그리고 UV/ $TiO_2$ (1g/l) 공정과 UV 공정에서 diazinon의 초기 농도가 5mg/l 일 때, 파장 254 nm에서 반응속도상수 k는 각각 0.0252  $min^{-1}$ , 0.006  $min^{-1}$ 로 조사되었다

### 참 고 문 헌

- 1) 박훈수, 강준원, 1999, 오존산화에 의한 상수원수중 농약류 및 오염물질의 제거, 대한환경공학회지, Vol. 21, No. 5, 907~920.
- 2) 이서래, 김용화, 이미경, 1995, 수질중의 농약전류 허용기준 설정을 위한 근거자료, Korean J. Environ. Aggric. Vol. 14, No 3, 351~373
- 3) 김문찬, 이철규, 남기창, 1999, UV- $TiO_2$ 계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처리, 대한환경공학회지, Vol. 21, No. 2, 297~304.
- 4) Matthews, R. W. 1986, Photo-oxidation of organic material in aqueous of  $TiO_2$ , wat. Res. 20, 569~578.
- 5) Ollis, D. F., Pelizzetti, E, 1991, Destruction of water Contaminants, Environ Sci Technol 25, 1523~1529.
- 6) Herrmann, J. M., Guillard, C. and Pichat, P, 1993, Heterogeneous Photocatalysis - An Emerging Technology for Water treatment, Catal. Today, 17, 7~20.
- 7) 신항식, 임재림, 1995, 고급산화법을 이용한 TCE 함유 폐수의 처리(1), 대한환경공학회지, Vol 17, No. 11, 1079~1088.
- 8) Turch, C. S. and Ollis, D. F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxy radical attack, J of Catalysis, 122, 178.
- 9) Bahnmann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., 1991, Solar Energy Material, 24, 564~583.
- 10) Hussain Al-Ekabi, Ali Safarzadeh - Amirli, 1990, Advanced technology for destruction of organic pollutants by photocatalysis. Toront, Canada, June, 4~5
- 11) Dingwang Chen and AJAY K Ray., 1998, Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in  $TiO_2$  Suspension, Wat. Res. Vol. 32, No. 11, 3223~3234.
- 12) Matthews, R. W., 1987, Solar-Electric water purification using photocatalytic oxidation with  $TiO_2$  As a stationary phase. Solar Energy. Vol. 38, No. 6. 405~413
- 13) Edrondo Pramauro, Marco Vincenti, Vincenzo Augugliaro, and Leaonardo Palmisano, 1993, Photocatalytic Degradation of Monuron in Aqueous  $TiO_2$  Dispersions, Environ.Sci.Technol. 27, 1790~1795.
- 14) Edrondo Pramauro, Alessandra Bianco Prevot, Marco Vincenti. and Giovanna Brizzolesi, 1997, Photocatalytic Degradation of Carbaryl in Aqueous Solutions Containing  $TiO_2$  Suspensions, Environ Sci Technol., Vol. 31, No 11, 3126~3131.
- 15) Purden, A. L. and D, F, Ollis, 1983, Photoassisted Heterogeneous catalysis, J. Catal, 82, 404~417
- 16) Ollis, D F., 1985, Contaminants degradation in water, Environ. Sci Technol, 19, 480~484.
- 17) Pichat, P, D'Oliveira, J-C., and Al-Sayyed, G. 1991, Semiconductor - sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in water, J. Photochem. Photobiol, Vol. 58, 99~114.
- 18) Kornann, C., D. W. Bahnmann, and M. R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other Organic molecules in aqueous  $TiO_2$  suspensions, Environ. Sci. Tech, Vol. 25, 494~500.
- 19) Hofstadler, K, et. al., 1994, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with  $TiO_2$  Immobilized on Fused-Silica Fiber. Photomineralization of 4-Chlorophenol, Environ. Sci. Technol., Vol. 28, No 4, 670~674
- 20) 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, 川水と廢水, Vol.36 No.10, 883~888
- 21) 한국에너지기술연구소, 1996, 태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발, 과학기술처, 33pp.
- 22) Matthews, R W., 1987, Photooxidation of organic impurities in water using Thin film of  $TiO_2$ , J Phys Chem, Vol 91, 3328~3333.
- 23) AL-Ekabi 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