

원소-도핑 광촉매를 활용한 저농도 황화 이메틸 및 이황화 이메틸의 제어

신명희 · 조완근

경북대학교 환경공학과

(2009년 5월 5일 접수; 2009년 7월 22일 수정; 2009년 9월 3일 채택)

Control of Low-Level Dimethyl Sulfide and Dimethyl Disulfide by Applying Element-Doped Photocatalysts

Myeong-Hee Shin and Wan-Kuen Jo

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Manuscript received 5 May, 2009; revised 22 July, 2009; accepted 3 September, 2009)

Abstract

This study evaluated the applicability of visible-light-driven N- and S-doped titanium dioxide(TiO₂) for the control of low-level dimethyl sulfide(DMS) and dimethyl disulfide(DMDS). In addition, a photocatalytic unit(PU)-adsorption hybrid was evaluated in order to examine the removal of DMS and DMDS which exited the PU and a gaseous photocatalytic byproduct(SO₂) which was generated during the photocatalytic processes. Fourier-Transform-Infrared(FTIR) spectrum exhibited different surface characteristics among the three-types of catalysts. For the N- and S-doped TiO₂ powders, a shift of the absorbance spectrum towards the visible-light region was observed. The absorption edge for both the N- and S-doped TiO₂ was shifted to λ 720 nm. The N-doped TiO₂ was superior to the S-doped TiO₂ in regards to DMS degradation. Under low input concentration(IC) conditions(0.039 and 0.027 ppm for DMS and DMDS, respectively), the N-doped TiO₂ revealed a high DMS removal efficiency(above 95%), but a gradual decreasing removal efficiency under high IC conditions(7.8 and 5.4 ppm for DMS and DMDS, respectively). Although the hybrid system exhibited a superior characteristic to PU alone regarding the removal efficiencies of both DMS and DMDS, this capability decreased during the course of a photocatalytic process under the high IC conditions. The present study identified the generation of sulfate ion on the catalyst surface and sulfur dioxide(maximum concentrations of 0.0019 and 0.0074 ppm for the photocatalytic processes of DMS and DMDS, respectively) in effluent gas of PU. However, this generation of SO₂ would be an insignificant addition to indoor air quality levels.

Key Words : N-doping, S-doping, Photocatalytic unit, Hybrid system, Byproduct

1. 서 론

황화 이메틸(dimethyl sulfide, DMS)과 이황화 이

메틸(dimethyl disulfide, DMDS)은 환경 중에 보편적으로 존재하는 환원형태의 황 화합물질로서 대표적인 악취원인물질이다¹⁾. 환원형태의 황 화합물질은 높은 독성, 부식성 그리고 악취 유발 및 낮은 감지농도의 특성을 가지기 때문에 환경적으로 주목을 받고 있다²⁾. 이러한 황 화합물질의 주요 인위적 발생

Corresponding Author : Wan-Kuen Jo, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone: +82-53-950-6584
E-mail: wkjo@knu.ac.kr

원은 제지공정, 화학공정, 퇴비화공정, 피혁공정, 생선처리공정, 분뇨, 생활하수 및 공장 폐수 처리공정을 포함하며, 주요 자연적 오염원은 혐기성 생물활동이다²⁾. 특히 인위적 발생원에서 방출되는 황 화합물질들은 발생원 지역의 작업장 근로자뿐만 아니라 인근 주거지역으로 이동하여 주민들에게도 악취문제를 유발시킬 수 있다³⁾. 결과적으로, 악취 문제를 최소화하기 위해서는 발생원을 제어하는 방안뿐만 아니라 악취 영향을 직접적으로 받는 실내공간에서의 악취 최소화를 위한 방안이 수립되어야 할 것이다.

최근 다양한 환경오염물질을 제어하기 위하여 고급 산화법인 광촉매 산화법(Photocatalytic oxidation: PCO)이 기존에 널리 이용되어 온 흡착법의 대안으로서 관심을 받고 있다⁴⁾. 광촉매 산화법에서, 광촉매에 빛이 조사될 때, 가전자대 (valence band)에서 전도대(conduction band)로 전자가 여기되고, 이때 가전자대에는 정공(hole, h^+)이, 전도대에는 전자(electron, e^-)가 생성된다. 광촉매 표면에서 h^+ 가 OH와 반응하여 OH 라디칼이 생성되고, e^- 가 O_2 와 반응하여 O_2^- 가 생성된다⁴⁾. 결과적으로 생성된 OH 라디칼과 O_2^- 가 탄화수소를 이산화탄소와 물로 산화시키게 된다. 여러 가지 광촉매들 중에서도 특히 이산

화티타늄(TiO_2)이 강력한 산화력을 가지고 있고, 값이 저렴하며, 화학적으로 매우 안정한 물질이기 때문에 광촉매 분해법에서 가장 널리 사용되는 광촉매이다⁴⁾. 순수 TiO_2 광촉매가 갖는 띠틈간격(band-gap) 에너지가 결정상에 따라 각각 3.2 eV(anatase)와 3.0 eV(rutile)를 갖는다. 따라서 TiO_2 광촉매가 활성화되기 위해서는 3.2 eV 이상의 에너지가 필요하다⁴⁾. 이러한 에너지를 갖는 빛의 파장영역이 385 nm 근처인데, 이는 TiO_2 가 가시광선에서는 활성을 나타내지 못하게 되어, 환경적 활용에 한계가 있음을 의미한다.

이러한 한계성을 극복하기 위하여, 최근 여러 과학자들이 TiO_2 의 활성 영역을 확장시켜 환경적 활용 범위를 넓히는 연구를 수행해 오고 있다. TiO_2 가 가시광선 영역에서 활성을 갖게 하는 대표적인 방법으로는, 수소 플라즈마 처리법⁵⁾, 염료 감응화법⁶⁾, 전이금속 도핑법⁷⁾ 및 비금속 도핑법^{8,9)}을 들 수 있다. 특히, 상대적으로 넓은 가시광선 흡수 영역을 가지기 때문에 비금속 도핑법 중 질소 또는 황과 같은 원소 도핑법이 최근에 관심을 받고 있다^{8,9)}. 예를 들면, Ohno 등⁸⁾은 황 도핑 TiO_2 가 파장이 500 nm 보다 큰 가시광선 영역에서도 아세트니트릴과 부틸니트릴의 혼합물에 존재하는 메틸렌 블루와 2-프로필 알코올에 대한 광촉매 분해활성도가 높게 나타난 것으로 보고하였고, Asahi 등⁹⁾은 질소-도핑 광촉매를 제조하여 가스상 톨루엔을 가시광선 영역에서 높은 효율로 분해되는 것으로 보고하였다. 그렇지만, 원소 도핑 광촉매 기술이 수질오염 처리에는 상대적

Table 1. Removal efficiency(%) of DMS via a photocatalytic reactor and a photocatalytic reactor-adsorption hybrid system according to input concentration(IC)

Time (hr)	Low IC		High IC	
	PCO	PCO-AC	PCO	PCO-AC
0.5	99	99	91	100
1.7	99	99	89	100
3.0	99	99	86	100
4.2	99	99	85	100
5.3	99	99	84	100
8.0			84	100
11			81	100
14			76	100
17			74	100
19			70	100
38			56	100
40			47	100
63			21	98
81			19	96
85.5			1	94

Note. Low IC, 0.039 ppm; high IC, 7.8 ppm.

Table 2. Removal efficiency(%) of DMDS via a photocatalytic reactor and a photocatalytic reactor-adsorption hybrid system according to input concentration(IC)

Time (hr)	Low IC		High IC	
	PCO	PCO-AC	PCO	PCO-AC
0.5	97	100	99	100
1.7	100	100	93	100
3.0	100	100	44	100
4.2	100	100	26	100
5.3	100	100	23	100
6.5			18	100
8.8			18	100
13			17	99
20.5			9	100

Note. Low IC, 0.027 ppm; high IC, 5.4 ppm.

으로 많이 적용되어 온 반면에, 공기오염 처리에는 극히 드물게 적용되어 왔고, 공기오염 처리에 적용된 경우에도 연속 반응장치가 아닌 처리용량이 상대적으로 한정된 배치(batch) 반응장치가 주로 이용되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 가시광선에서 활성을 나타내는 황 또는 질소 도핑 광촉매가 코팅된 연속 반응기를 활용하여, 오염된 실내 공간 수준의 DMS와 DMDS의 광촉매 분해 효능에 대해서 평가하였다. 나아가, 광촉매 장치에서 제거 되지 못한 DMS, DMDS, 및 가스 부산물을 이차적으로 제거하기 위해서 광촉매 장치 후단에 활성탄 흡착 장치를 추가한 하이브리드 시스템을 시험하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 장치 및 절차

광촉매 반응 및 광촉매-흡착 혼합 장치 시험을 위해서 이용되는 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 장치는 유량 및 습도 조절부, 오염물질 생성기, 광촉매 반응기 그리고 2차 흡착 시스템으로 나뉘어진다. 유량 및 습도 조절부는 고 순도 공기와 유량계, 항온 수조내의 가습 장치로 구성 되었다. 적정 온도로 세팅한 항온수조내의 가습장치를 통과하는 고 순도 가습 공기량과 통과하지 않는 고 순도 건조 공기량을 조절함으로써 유입 공기의 유량 및 습도를 원하는 범위로 조절하였다. 반응기 내의 상대 습도는 광촉매 반응기로의 유입 전 습도센서(Thermo Recorder TR-72S, T&D Co.)를 사용하여 측정 하였

다. 오염물질 생성 장치 부분은 Syringe pump(Model 210, KdScientific Co.)와 혼합조(Mixing chamber)로 구성하였다. 대상 오염물질(DMS ; Sigma Aldrich, Methyl sulfide, 99+%, Germany, DMDS ; Sigma Aldrich, Methyl disulfide, 99+%, Germany)은 자동 프로그램이 작동되는 Syringe pump를 이용하여 분당 일정한 양으로 혼합조에 지속적으로 주입하였다. 혼합조에는 열선을 감아 액상의 연구 대상오염물질이 잘 기화되도록 하였으며, 연결관에도 열선을 감아 온도로 유지함으로써 관내를 통하는 물질의 응축을 방지하였다.

광촉매 반응기를 내부 벽이 질소 또는 황으로 도핑된 TiO₂로 코팅된 원통형 Pyrex재질로 제작하였다. 반응기 중앙에는 램프가 위치하고 있는데, 이러한 형태의 반응기는 축 방향으로 촉매 표면에 일정한 반응성을 부여할 뿐만 아니라, 광원의 균일한 분배도 제공한다¹⁰⁾. 광촉매 반응기는 외부의 빛이 침투하는 것을 막고 내부의 온도를 일정하게 유지시켜주기 위해서 알루미늄 호일로 감쌌다. 질소 및 황 도핑 TiO₂ 광촉매를 각각 Nosaka 등¹¹⁾ 방법과 Ohno 등⁸⁾ 방법을 응용하여 제조하였다. 광원인 가시광선 램프는 400~720 nm의 파장영역을 방사하는 램프(F8T5DL, Youngwha lamp Co.)로 일반적으로 실내에서 사용하는 램프(daylight lamp)의 파장과 유사하다.

본 실험에 사용된 활성탄 반응기는 직경 2 cm, 길이 26.5 cm인 유리재질(Pyrex)의 반응기를 사용하여

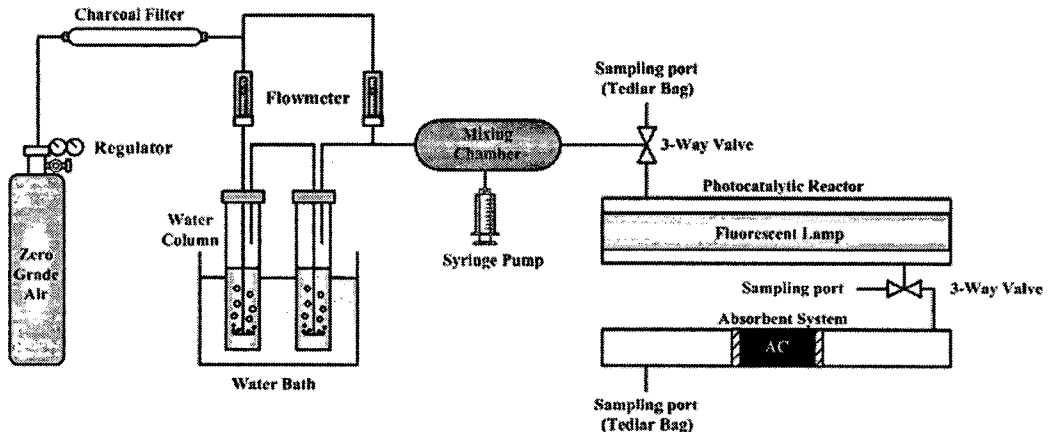


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for photocatalysis-adsorption.

반응기내부에 오염물질이 흡착되는 영향을 최소화 하였고, 반응기 중앙에 활성탄 7g을 채우고 양쪽으로 유리섬유를 넣어서 고정시켰다. 활성탄의 흡착 파괴점(breakthrough point)을 고려하여 실험을 시작할 때마다 새로운 활성탄을 사용하였다.

2.2. 촉매 특성화 시험

순수 TiO_2 , 질소 도핑 TiO_2 및 황 도핑 TiO_2 의 촉매 표면의 화학적 특성을 비교·평가하기 위하여 적외선 분석법과 자외선-가시광선 분석법을 이용하였다. 적외선 분석법을 위하여 Spectrum GX Fourier-Transform Infrared(Perkin Elmer Limited, USA)를 사용하였고, 시료 준비를 위하여 KBr(potassium bromide) 펠릿(pellet)을 이용하였으며, 분석 조건을 위하여 식별도(resolution)는 4, 파장 범위는 $5000 \text{ cm}^{-1} \leq \lambda \leq 400 \text{ cm}^{-1}$ 로 선정되었다. 자외선-가시광선 분석법에서는 diffuse reflectance UV-VIS-NIR spectrophotometer(Model CARY 5G, Varian, Australia)를 사용하고, 측정파장범위는 380 nm~730 nm로 선택하였다.

2.3. DMS와 DMDS 제어

DMS와 DMDS의 광촉매 분해 효율과 광촉매-흡착의 혼합 장치(hybrid system)에 의한 DMS와 DMDS의 제거 효율을 결정하기 전에 실험장치 내의 오염, 시스템 안정화 및 광촉매의 흡착 평형에 대한 기초 시험을 우선적으로 수행하였다. 광촉매의 자체 세정을 위하여 가시광선 램프를 켜 상태에서 반응기 내로 초고순도 공기만을 통과시켜 촉매 표면 위에 흡착 가능한 오염물질을 제거한 후 반응기 유출구에서 가스 시료를 채취·분석하여 광촉매 반응기가 오염되지 않았음을 확인하였다. 다음 단계에서, 혼합조의 온도를 120-130°C로 설정하고 임핀저를 통과한 유입 공기의 상대습도와 유량이 원하는 값으로 안정화되었는지를 확인하였다. 실린지 펌프를 작동시켜 연구 대상 오염물질을 주입하기 전에 실린지 펌프 작동 안정화를 위한 절차를 수행하였다. 동시에 광촉매 반응기의 입구와 출구에 습도센서를 연결하여 반응 가스의 상대습도를 측정하여 습도가 일정하게 유지되는지를 확인하였다. 이와 같이 실험 장치 내의 오염과 시스템의 안정화를 확인한 후에 광촉매의 흡착 평형에 대한 실험을 수행하였다.

광촉매반응이 일어나지 않으면서 광촉매와 오염물질간의 흡착 평형상태 조건만을 유지하기 위하여, 세 방향(3-Way) 밸브의 방향을 전환하여 램프가 꺼진 반응기 내로 가스를 통과시켰다. TiO_2 촉매 표면에 대상 물질의 흡착평형을 확인하기 위하여 반응기 내로 가스를 통과시킨 후 30분, 60분, 120분, 180분 시점마다 반응기 유출구에서 가스 시료를 채취하여 흡착 평형을 확인하였다.

기초 실험이 끝난 후에, 질소 도핑과 황 도핑 광촉매의 DMS와 DMDS의 분해 효율과 광촉매-흡착의 혼합 장치의 DMS와 DMDS의 제거 효율을 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 본 실험에서 고려된 주요 변수는 상대 습도, 유입 농도, 처리 유량, 광원, 광촉매 코팅 량이다. 상대 습도는 실내 환경에서 적정 수준으로 알려진 45-55% 범위로 조절하였다. DMS와 DMDS 유입 농도는 주요 악취 발생원 부근의 작업장 또는 실내 환경 수준 범위(0.039-7.8 ppm, DMS; 0.027-5.4 ppm, DMDS)로 조절하였다^{12,13}. DMDS는 DMS와 비교할 때 황 원소가 한 개 더 결합되어 있으므로 촉매독 영향이 클 것으로 사료되어 DMDS 유입농도는 DMS의 유입농도보다 다소 낮게 조절하였다. 광촉매 반응기의 내부 직경에서 램프 외부 직경을 뺀 값으로 정의되는 수리역학적 직경(hydraulic diameter)은 2.0 cm로 선정하였다. 광촉매 반응기는 램프의 길이와 비슷한 26.6 cm이고, 처리 유량은 0.5 L min^{-1} 이다. 이때, 유체의 체류 시간은 2.6 sec로 계산된다. 가시광선의 광원으로서 8 watt 형광 램프(F8T5DL, Youngwha Lamp Co.)를 이용하였고, 광촉매 반응기 내벽 표면에서 가시광선 세기는 1.9 mW cm^{-2} 로 측정되었다. 광촉매 반응기 내벽에 코팅되는 광촉매의 질량은 약 3 mg cm^{-2} 으로 측정되었다.

2.4. 측정 방법

가스상 물질(DMS와 DMDS)과 촉매 표면상의 물질을 측정하기 위하여 각각 백 시료 채취-기체크로마토그래피법과 용매 추출-이온크로마토그래피법을 이용하였다. 가스상 시료는 광촉매 장치의 유입구와 유출구 그리고 광촉매-흡착 혼합 장치의 유출구에서 Tedlar bag(Supelco, 5 Liter)을 이용하여 채취하였다. 채취된 시료는 미국 환경 보호청(US EPA)의 방법 TO-1을 응용하여 대상 오염 물질에 대하여

분석하였다. 가스 분석을 위하여 전처리 장치(7100A Preconcentrator, Entech)와 길이 30 m, 내경 0.45 mm의 모세관 컬럼(J & W Scientific)과 불꽃 이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장착된 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC: Agilent 4890D)를 이용하였다. GC의 온도 프로그래밍은 항온조 초기 온도 40°C에서 5분간 유지 후, 200°C까지 4°C/min의 속도로 온도를 상승시켰으며 최종 온도인 200°C에서 5분간 유지시켰다.

광촉매 분해과정에서 생성되는 광촉매 반응기의 촉매 표면상 부산물을 확인하기 위하여 용액 추출법을 이용하여 시료를 채취하였다. 사용하기 전의 깨끗한 광촉매 또는 비 활성화된 촉매를 증류수에 넣어 1시간 동안 200 rpm으로 흔든 후에 원심분리기를 이용(2000 rpm, 40 min)하여 상등액을 분취하였다. 분취액은 Ion chromatography(Dionex IC, ICS 3000, USA)를 이용하여 분석하였다. IC의 주요 분석장치는 Ion Pac AS14 컬럼, 전기전도도 검출기(Conductivity detector) 그리고 ARSC 300 Suppressor로 구성되었다. 이동상 용액(8 mM Na₂CO₃ + 1 mM NaHCO₃)의 유량은 1.2 mL min⁻¹으로 조절하였다. 한편, DMS와 DMDS의 광촉매 반응시 발생하는 주요 가스상 부산물인 SO₂를 조사하기 위하여 광촉매 반응기 입구와 출구 및 광촉매-흡착 혼합 시스템의 출구에서 Tedlar bag(Supelco, 10 Liter)을 이용하여 공기시료를 추가적으로 채취하여 400~500 ml min⁻¹의 유량으로 SO₂ analyzer(SO₂ Fluorescent Analyzer 100A, Advanced Pollution Instrumentation)로 주입하였다. 사용된 SO₂ analyzer의 최소검출한계는 0.0004 ppm이다.

GC와 IC를 이용한 정성분석은 각 물질의 보유시간을 이용하였고, 정량 분석은 외부 표준법을 이용하여 농도와 피크 면적과의 검정선을 사용하였다. 분석 기기의 일간 반응정도 변화와 감도를 파악하기 위하여 외부 표준물질을 매 실험일마다 분석하여 미리 작성한 검정선과 ±20% 이내의 변화를 나타내는지를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성

광촉매의 표면 화학적 특성을 조사하기 위하여

적외선 분광 분석(FTIR)을 수행하였다(Fig. 2). N이 도핑된 TiO₂, S가 도핑된 TiO₂ 그리고 개질되지 않은 순수 TiO₂(Degussa P-25)의 공통 적외선 분광 흡수 피크는 3446-3435 cm⁻¹, 1641-1631 cm⁻¹, 그리고 670-671 cm⁻¹이다. 3446-3435 cm⁻¹와 1641-1631 cm⁻¹는 촉매에 흡수된 물 분자의 O-H 결합의 진동(stretching vibration)과 굽힘(bending)을 나타내며, 670-671 cm⁻¹의 피크는 Ti-O 결합을 나타낸다^{14,15}. 개질되지 않은 TiO₂ 촉매와 비교할 때 질소와 황으로 도핑된 개질 TiO₂에서 O-H 결합을 나타내는 파수(Wavenumber)가 3446 cm⁻¹에서 3435 cm⁻¹로 1641 cm⁻¹에서 1631 cm⁻¹로 낮아진 이유는 개질을 하면서 높은 온도에서 소성(500°C)하여 O-H 그룹이 제거되고 Ti-H 결합이 생성되기 때문이다^{16,17}. N이 도핑된 TiO₂에서 1401 cm⁻¹는 우레아(urea)가 해리되면서 발생된 암모늄 이온(NH₄⁺)때문인 것으로 보고되었다^{14,18}. 황이 도핑된 TiO₂에서 1128 cm⁻¹는 SO₄²⁻을 나타내고^{19,20}, 이러한 SO₄²⁻는 티오 우레아(thiourea)가 소성되는 동안 생성된 것으로 사료 된다^{21,22}.

Fig. 3은 질소 도핑 TiO₂, 황 도핑 TiO₂ 그리고 개질되지 않은 순수 TiO₂(Degussa P-25)의 다른 촉매 표면 광학적 특성인 자외선-가시광선 흡광도를 나타낸다. 개질되지 않은 TiO₂의 430 nm 근처에서 흡수 경계면이 나타난 반면에 질소 도핑 TiO₂의 흡수 경계면은 최소 500 nm, 그리고 황 도핑 TiO₂의 흡수 경계면은 720 nm 보다 큰 가시광선 영역으로 확장

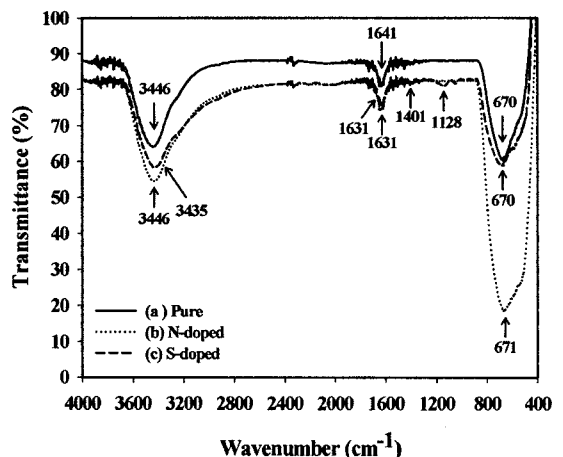


Fig. 2. Fourier-Transform-Infrared Spectra of (a) pure, (b) N-doped and (c) S-doped TiO₂ photocatalysts.

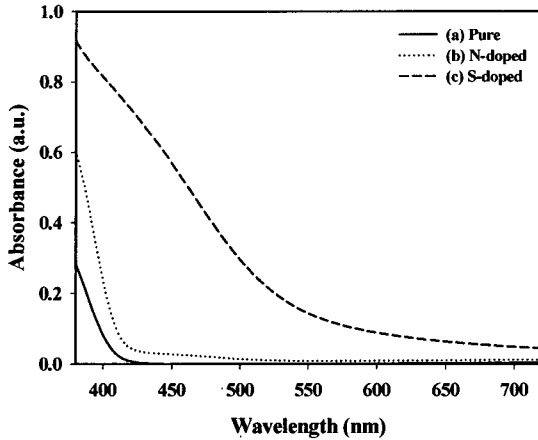


Fig. 3. Ultraviolet-Visible Spectra of (a) pure, (b) N-doped and (c) S-doped TiO_2 photocatalysts.

된 것으로 나타났다. 여러 선행 연구에서도^{22,23)} 질소 도핑 TiO_2 와 황 도핑 TiO_2 가 순수 TiO_2 보다 흡수 경계면이 가시광선 영역으로 이전된 것으로 보고하였다. 한편, 질소 도핑 TiO_2 에 비해 황 도핑 TiO_2 의 흡광도가 전체 파장에 걸쳐 높게 나타나, 황 도핑 TiO_2 가 질소 도핑 TiO_2 보다 가시광선을 보다 많이 흡수하는 것으로 나타났다. Nishijima 등²⁴⁾도 질소 도핑 TiO_2 와 황 도핑 TiO_2 의 자외선-가시광선 스펙트럼 비교에서 황 도핑 TiO_2 가 가시광선을 보다 많이 흡수하는 것으로 보고하였다.

3.2. 질소 도핑 TiO_2 와 황 도핑 TiO_2 의 광촉매 활성 비교

질소 도핑 TiO_2 와 황 도핑 TiO_2 의 DMS에 대한 광촉매 분해 효율을 비교하기 위하여 시간에 따른 광촉매 반응기 출구의 농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 램프를 켜 직후에 질소 도핑 TiO_2 와 황 도핑 TiO_2 에 의해서 DMS 농도가 급격하게 감소하여 두 촉매 모두에 대하여 DMS 분해 효율이 90% 이상으로 나타났다. 이후 광촉매 과정이 진행됨에 따라 DMS 농도가 점진적으로 증가하여 두 촉매의 활성이 감소됨이 확인되었다. 이러한 활성 감소는 황을 함유한 악취물질의 광촉매 분해과정에서 생성된 황이온 화합물과 같은 중간 생성물이 광촉매 표면에 흡착되어 흡착 장소를 감소시키기 때문으로 해석된다²⁵⁻²⁷⁾. Vorontsov 등²⁵⁾가 코일형 광촉매 반응기에서 황화 이에틸(DES)의 광촉매분해와 TiO_2 의 비

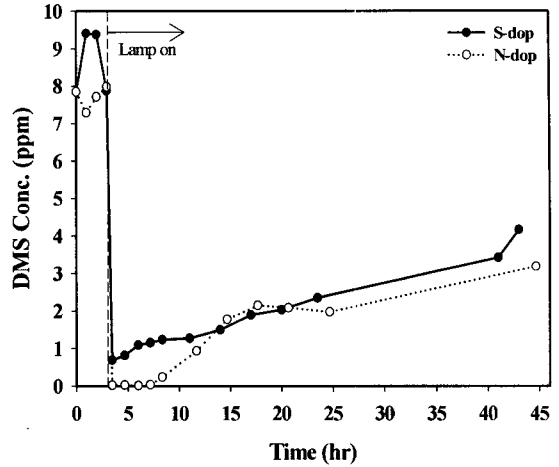


Fig. 4. Time series concentrations of DMS in outlet air passing through a photocatalytic reactor for the comparison of N- and S-doped photocatalysts for the degradation of DMS: Operation conditions: DMS input concentration, 7.8 ppm; relative humidity range, 45-55%; hydraulic diameter, 20 mm; stream flow rate, 0.5 L min^{-1} and lamp type, 8 watt fluorescent daylight lamp. Lamp was turned on after 3-hr equilibrium.

활성 연구에서, DES 분해에 의한 중간생성물 조사를 통하여 촉매 표면에 SO_4^{2-} , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 와 같은 황 함유 화합물이 생성된 것을 확인하였고, 이들 중 SO_4^{2-} 가 주된 촉매 비활성의 원인인 것으로 결론지었다. González-García 등²⁶⁾도 TiO_2 Degussa P-25를 이용한 연구에서 DES의 광촉매시 촉매 비활성이 야기되며, 주된 원인은 촉매 표면에 생성된 황산염 때문으로 해석하였다. Guillard 등²⁷⁾은 연속 흐름 광촉매 반응기에서 TiO_2 Degussa P-25-ZnO 복합 촉매를 이용하여 DMDS의 광촉매 분해시에 발생하는 촉매 비활성은 주로 SO_4^{2-} 때문으로 보고하였다.

광촉매 진행 후 14 시간과 20 시간 사이에서 두 촉매의 분해 효율이 유사한 것으로 나타나긴 하였지만, 그 외 광촉매진행 시간 동안에는 질소 도핑 TiO_2 가 황 도핑 TiO_2 보다 낮은 출구 농도 즉 높은 DMS 분해 효율을 나타내었다. Nishijima 등²⁴⁾도 질소 도핑 TiO_2 와 황 도핑 TiO_2 를 이용하여 아세트 알데히드와 아세트 산을 분해할 때 질소 도핑 TiO_2 가 다소 높은 광촉매 분해 효율을 나타낸 것으로 보고

하였다. 이러한 결과는 앞에서 언급된 바와 같이 질소 도핑 TiO₂에 비해 황 도핑 TiO₂가 가시광선을 보다 효율적으로 흡수하기 때문에 DMS 분해에 대하여 황 도핑 TiO₂가 오히려 높은 효율을 나타낼 것으로 예상되는 것과는 반대이다. Nishijima 등²⁴⁾에 따르면, 가시광선 흡수 정도가 광촉매 분해 효율에 영향을 미치는 주요 인자이긴 하지만, 광촉매 흡착능이 황 도핑 TiO₂에 비해 질소 도핑 TiO₂이 훨씬 크기 때문에 광촉매의 흡착능이 가시광선 흡수도의 영향을 초과하였고, 이로 인해 질소 도핑 TiO₂가 높은 DMS 분해 효율을 나타낸 것으로 보고하였다. 질소 도핑 TiO₂가 황 도핑 TiO₂보다 높은 분해 효율을 나타내었기 때문에, 이후 실험은 질소 도핑 TiO₂만을 이용하여 수행되었다.

3.3. 광촉매 및 하이브리드 장치의 악취오염물 질 제어

Figs. 5와 6은 낮은 유입 농도(0.039 ppm)와 높은 유입 농도(7.8 ppm) 조건에서 각각 DMS와 DMDS에 대한 광촉매 단독과 광촉매-흡착 하이브리드 장치의 출구 농도를 나타낸다. 광촉매 장치를 단독으로 사용하는 경우에, DMS와 DMDS 모두에 대하여 낮은 유입 농도 조건에서 램프를 작동 시키기 전 3 시

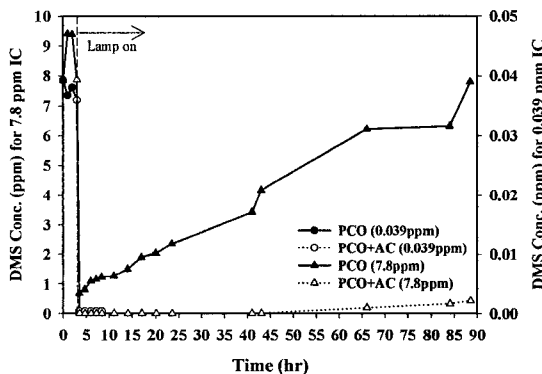


Fig. 5. Time series concentrations of DMS in outlet air passing through a photocatalytic reactor and a photocatalytic reactor-adsorption hybrid system. Operation conditions: DMS input concentration, 0.039 ppm and 7.8 ppm; relative humidity range, 45-55%; hydraulic diameter, 20 mm; stream flow rate, 0.5 L min⁻¹ and lamp type, 8 watt fluorescent daylight lamp. Lamp was turned on after 3-hr equilibrium.

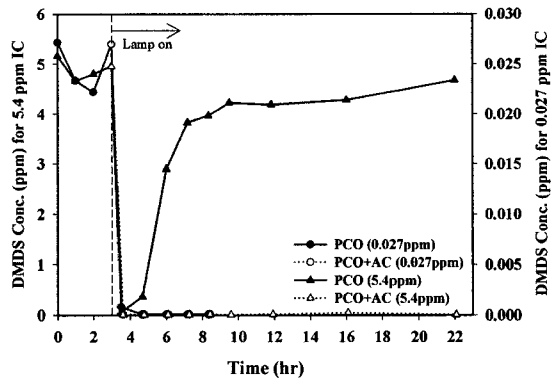


Fig. 6. Time series concentrations of DMDS in outlet air passing through a photocatalytic reactor and a photocatalytic reactor-adsorption hybrid system. Operation conditions: DMDS input concentration, 0.027 ppm and 5.4 ppm; relative humidity range, 45-55%; hydraulic diameter, 20 mm; stream flow rate, 0.5 L min⁻¹ and lamp type, 8 watt fluorescent daylight lamp. Lamp was turned on after 3-hr equilibrium.

간 동안에 농도가 초기 유입 농도와 큰 차이 없이 유지되다가 램프를 켜자마자 급속히 검출 한계 근처로 감소하여 광촉매 분해 효율은 램프 가동 후 거의 일정하게 95% 이상을 유지하였다. 이러한 결과는 가시광선 조사 조건에서도 질소 도핑 광촉매 표면에서 h⁺가 OH⁻와 반응하여 생성된 OH 라디칼과 e⁻가 O₂와 반응하여 생성된 O₂⁻가 DMS와 DMDS를 효율적으로 분해한 결과로 해석된다²⁸⁾. 이와는 달리, 높은 유입 농도 조건에서는 램프를 켜 직후에는 DMS와 DMDS 농도 모두가 급속히 감소하다가 이후에는 시간이 경과함에 따라 점진적으로 증가하는 경향이 나타났다. 제어 효율은 DMS의 경우 광촉매 반응 시작 직후에 90%에서 88 시간 가동 후에는 거의 제로에 가깝게 감소하였고, DMDS의 제어 효율은 광촉매 반응 시작 직후에 95%에서 22 시간 가동 후에는 거의 제로에 가깝게 감소하였다. 선행 연구에서도 환경오염물질의 유입 농도 증가에 따라 광촉매 분해 효율이 감소하는 것으로 나타났다^{29,30)}. 예를 들면, Noguchi 등²⁹⁾은 자외선 강도 1.0 mW cm⁻²에서 카르보닐 화합물의 유입 농도를 30 ppm에서 2000 ppm으로 증가시킬 때 제어 효율이 급속히 감소하는 것으로 보고하였다. 낮은 유입 농도에 비해 높은 유입농도에서 황화 이메틸과 이황화 이메틸의 제어 효율이 낮게 나타난 것은 오염물질의 흡착이

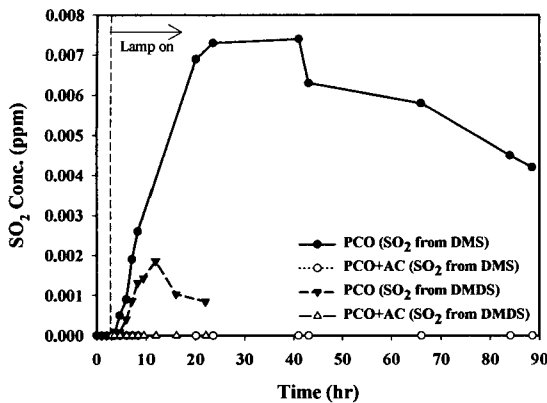


Fig. 7. Time series concentrations of gaseous byproduct (SO_2), generated during the photocatalysis of DMS and DMDS, in outlet air passing through a photocatalytic reactor and the corresponding photocatalytic reactor-adsorption hybrid system. Operation conditions: DMS input concentration, 7.8 ppm; DMDS input concentration, 5.4 ppm; relative humidity range, 45-55%; hydraulic diameter, 20 mm; stream flow rate, 0.5 L min^{-1} and lamp type, 8 watt fluorescent daylight lamp. Lamp was turned on after 3-hr equilibrium.

광촉매 반응 속도에 주요한 인자 중에 하나이므로 촉매 표면상의 오염물질들의 흡착자리에 대한 경쟁이 높은 유입 농도에서 더 크게 나타나기 때문으로 해석된다. 나아가, 높은 유입 농도에서 시간이 경과함에 따라 제어 효율이 감소하는 현상은 앞에서 언급된 바와 같이 촉매 표면상의 비활성 증가에 기인하는 것으로 해석된다. 한편, DMS와 비교할 때, DMDS의 비활성 결과 시간이 더 짧게 나타난 것은 DMDS가 황 원소를 더 많이 함유하고 있고 이로 인해 황 이온 화합물을 더 많이 생성시키기 때문으로 사료된다²⁵⁻²⁷.

광촉매 장치를 단독으로 사용하는 경우와는 달리, 광촉매-흡착 하이브리드 장치를 사용하는 경우에는, DMS와 DMDS 모두에 대하여 높은 유입 농도 조건에서도 램프를 작동 시키기 전 3 시간 동안에 농도가 초기 유입 농도와 큰 차이 없이 유지되다가 램프를 켜자마자 급속히 검출 한계 근처로 감소하여 이 수준이 일정 시간 동안은 유지되었다 (Tables 1 and 2). 그러나, DMS의 경우 광촉매 반응 66 시간 후부터 조금씩 제어 효율이 감소하는 것이 관찰되었다. 따라서, 광촉매-흡착 하이브리드 장치를 사용하더라

도, 높은 처리 농도에 적용되는 경우에는 사용 시간에 따라 제어 효율이 감소될 수 있다는 것을 고려하여야 할 것이다.

3.4. 광촉매 부산물

DMS와 DMDS의 광촉매 반응 과정에서 발생하는 부산물을 조사하기 위하여 광촉매 표면의 부산물과 광촉매 반응기 출구 가스 중의 SO_2 를 측정하였다. 광촉매 반응기의 촉매 표면상 부산물 측정을 위하여 용액 추출법으로 시료를 채취하여 이온 크로마토그래피를 이용하여 정성분석을 수행하였다. 이온 크로마토그램상에 SO_4^{2-} 가 미량으로서 정량화가 쉽지 않았지만 검출은 되었다. 앞서 언급한 바와 같이 SO_4^{2-} 는 광촉매 반응을 통해 산화된 황 원소가 반응하여 생성되는 부산물로서 촉매 활성 자리에 흡착하여 촉매 비활성을 일으킬 뿐만 아니라, 광촉매 표면의 작은 공극에 흡착되어 비 활성화된 촉매를 생성시키는데 장애를 유발시킨다²⁵⁻²⁷.

DMS와 DMDS의 광촉매 반응시 발생될 수 있는 대표적인 부산물 중 하나인 SO_2 농도가 본 연구에서도 발생되는지 확인하기 위하여 광촉매 반응기 출구에서 가스 시료를 채취하여 측정하였다. 광촉매 반응기의 램프를 켜 후 4 시간까지는 SO_2 농도가 검출되지 않다가 그 이후부터 계속 증가한 후, DMDS 광분해시는 10 시간 그리고 DMS 광분해시는 40 시간 정도 경과한 후에는 감소하기 시작하였다. 이러한 결과는 광촉매 반응이 진행되면서 촉매 표면에 황 성분이 점차적으로 축적되어 일정량 이상의 황 성분이 축적되면서 이들이 산화되어 SO_2 생성을 증대시키다가, 계속 시간이 경과하면서 촉매 표면상의 황 성분이 소모되면서 SO_2 농도가 감소하기 때문으로 사료된다. 농도 감소 현상에 대한 다른 가능한 원인은 광촉매 반응이 진행되면서 광촉매의 비활성이 증대되어 광촉매의 산화반응이 감소될 수 있다는 것이다. Nishikawa와 Takahara³¹⁾는 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bead를 이용한 황 화합물의 광촉매 분해 과정에서 반응기 출구에서 검출된 유일한 가스 부산물이 SO_2 라고 보고하였다. Demeestere 등³²⁾도 무개질 TiO_2 를 이용한 DMS 광촉매 반응에서 SO_2 뿐만 아니라 DMDS도 생성되는 것으로 보고하였다. 한편, 본 연구에서 측정된 SO_2 의 최대 농도가 DMS 광촉매 분해 반응시 0.0019 ppm이고 DMDS 광촉매 분해 반응

시 0.0074 ppm으로 일반 실내 수준과 비교할 때 높지 않은 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 가시광선에서 활성을 나타내는 황 또는 질소 도핑 광촉매가 코팅된 연속 반응기 또는 광촉매-흡착 하이브리드 시스템을 활용하여, 오염된 실내 공간 수준의 DMS와 DMDS의 광촉매 분해 효능에 대해서 평가하였다. 광촉매 분해 효능 평가 전에 수행된 광촉매 특성 평가에서, 순수 TiO₂, 질소 도핑 및 황 도핑 TiO₂의 표면 화학적 특성이 상호 다르다는 것이 적외선 분광 분석과 가시광선-자외선 분석에서 확인되었다. 특히, 질소 도핑 및 황 도핑 TiO₂가 순수 TiO₂에 비해 가시광선 흡수가 용이한 것으로 나타나 질소 도핑 및 황 도핑 TiO₂가 가시광선 조사 조건에서 광촉매 활성이 일어날 수 있고, 질소 도핑 TiO₂가 황 도핑 TiO₂보다 높은 DMS 분해 효율을 나타내는 것을 확인하였다. 광촉매 장치를 단독으로 사용하는 경우에, 낮은 유입 농도 조건에서는 DMS와 DMDS 모두에 대하여 광촉매 분해 효율이 실험 시간동안 거의 일정하게 95% 이상을 유지하였으나, 높은 유입 농도 조건에서는 분해 효율이 시간이 경과함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 광촉매-흡착 하이브리드 장치를 사용하는 경우에는 광촉매를 단독으로 사용하는 경우 보다 높은 처리 효율을 나타내었지만, 높은 농도 처리에 적용되는 경우에는 사용 시간에 따라 제어 효율이 감소될 수 있었다. 본 연구에서 확립된 광촉매 기법을 활용시 촉매 표면에서 SO₄²⁻가 부산물로서 존재하는 것을 정성적으로 관찰하였고, 촉매 반응기 출구 가스에서 SO₂가 생성된다는 것을 관찰하였지만, 미량이어서 SO₂ 이차 오염 문제는 크지 않은 것으로 확인되었다. 결과적으로, 본 연구에서 이용된 광촉매 장치 단독 또는 광촉매-흡착 하이브리드 장치가 SO₂ 이차 오염 문제 없이 저 농도 실내 공간 수준의 DMS와 DMDS를 높은 효율로 제어하는 도구로 활용될 수 있는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 경북대학교 학술연구비에 의

하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Cheng X., E. Peterkin and G. A. Burlingame, 2005, A study on volatile organic sulfide causes of odors at Philadelphia's Northeast Water Pollution Control Plant, *Wat. Res.*, 39, 3781-3790.
- 2) Smet E., P. Lens and H. Van Langenhove, 1998, Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 28, 89-117.
- 3) Mirabelli M. C. and S. Wing, 2006, Proximity to pulp and paper mills and wheezing symptoms among adolescents in North Carolina, *Environ. Res.*, 102, 96-100.
- 4) Zhao J. and X. Yang, 2003, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Build. Environ.*, 38, 645-654.
- 5) Ihara T., M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto and S. Sugihara, 2003, Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, 403-409.
- 6) Hirano K., E. Suzuki, A. Ishikawa, T. Moroi, H. Shiroishi and M. Kaneko, 2000, Sensitization of TiO₂ particles by dyes to achieve H₂ evolution by visible light, *J. Photoch. Photobio. A*, 136, 157-161.
- 7) Li X. Z. and F. B. Li, 2001, Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2381-2387.
- 8) Ohno T., M. Akiyoshi, T. Umabayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura, 2004, Preparation of S-enhanced TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal.* 265, 115-121.
- 9) Asahi R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, 2001, Visible-light photocatalysis in nitrogen-enhanced titanium oxides, *Science*, 293, 269-271.
- 10) Jacoby W. A., D. M. Blake, J. A. Fennell, J. E. Boulter, L. M. Vargo and M. C. George, 1996, Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 46, 891-898.
- 11) Nosaka Y., M. Matsushita, J. Nishino and A. Y. Nosaka, 2005, Nitrogen-enhanced titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, 6, 143-148.
- 12) Catalan L. J. J., V. Liang, C. Walton and C. Q. Jia,

- 2007, Effects of process changes on concentrations of individual malodorous sulfur compounds in ambient air near a Kraft pulp plant in Thunder bay, Ontario, Canada, *WIT Trans. Ecol. Environ.*, 101, 437-447.
- 13) Kim K. -H., E. -C. Jeon, Y. -S. Koo, M. -S. Im and Y. -H. Youn, 2007, An on-line analysis of reduced sulfur gases in the ambient air surrounding a large industrial complex, *Atmos. Environ.*, 41, 3829-3840.
 - 14) Wei F., L. Ni and P. Cui, 2008, Preparation and characterization of N-S-codoped TiO₂ photocatalyst and its photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 156, 135-140.
 - 15) Peng T., D. Zhao, K. Dai, W. Shi and K. Hirao, 2005, Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. B* 109, 4947-4952.
 - 16) Soler-Illia G. J. A. A., A. Louis and C. Sanchez, 2002, Synthesis and Characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly, *Chem. Mater.* 14, 750-759.
 - 17) Sivakumar S., P. Krishna Pillai, P. Mukundan and K. G. K. Warrier, 2002. Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate, *Mater. Lett.* 57, 330-335.
 - 18) Primet M., P. Pichat and M. V. Mathieu, 1971, Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups, *J. Phys. Chem.* 75, 1216-1220.
 - 19) Li H., J. Li and Y. Huo, 2006, Highly active TiO₂-N photocatalysts prepared by treating TiO₂ precursors in NH₃/ethanol fluid under supercritical conditions, *J. Phys. Chem. B* 110, 1559-1565.
 - 20) Canela M. C., R. M. Alberici and W. F. Jardim, 1998, Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS, *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* 112, 73-80.
 - 21) Kataoka S., E. Lee, M. I. Tejedor-Tejedor and M. A. Anderson, 2005, Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO₂, *Appl. Catal. B: Environ.* 61, 159-163.
 - 22) Colón G., M. C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M. G. Cutrufello and J. A. Navío, 2006. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 63, 45-59.
 - 23) Rengifo-Herrera J. A., E. Mielczarski, J. Mielczarski, N. C. Castillo, J. Kiwi and C. Pulgarin, 2008, Escherichia coli inactivation by N, S co-doped commercial TiO₂ powders under UV and visible light, *Appl. Catal. B: Environ.* 84, 448-456.
 - 24) Nishijima K., B. Ohtani, X. Yan, T. Kamai, T. Chiyoya, T. Tsubota, N. Murakami and T. Ohno, 2007, Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO₂ photocatalysts, *Chem. Phys.* 339, 64-72.
 - 25) Vorontsov A. V., E. N. Savinov, C. Lion and P. G. Smirniotis, 2003, TiO₂ reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor, *Appl. Catal. B: Environ.*, 44, 25-40.
 - 26) González-García N., J. A. Ayllón, X. Doménech and J. Peral, 2004, TiO₂ deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 52, 69-77.
 - 27) Guillard C., D. Baldassare, C. Duchamp, M. N. Ghazzal and S. Daniele, 2007, Photocatalytic degradation and mineralization of a malodorous compound (dimethylsulfide) using a continuous flow reactor, *Catal. Today*, 122, 160-167.
 - 28) Higashimoto S., W. Tanihata, Y. Nakagawa, M. Azuma, H. Ohue and Y. Sakata, 2008, Effective photocatalytic decomposition of VOC under visible-light irradiation on N-enhanced TiO₂ modified by vanadium species, *Appl. Catal. A: Gen.*, 340, 98-104.
 - 29) Noguchi T., A. Fujishima, P. Sawunytama and K. Hashimoto, 1998, Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO₂ film, *Environ. Sci. Technol.* 32, 3831-3833.
 - 30) Obee T. N. and R. T. Brown, 1995, TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene, *Environ. Sci. Technol.* 29, 1223-1231.
 - 31) Nishikawa H. and Y. Takahara, 2001, Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO₂/SiO₂ bead. *J. Mole. Catal. A: Chem.* 172, 247-251.
 - 32) Demeestere K., J. Dewulf, B. D. Witte, and H. V. Langenhove, 2005, Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: parameter study and reaction pathways, *Appl. Catal. B: Environ.*, 60, 93-106.