악취유발 황화유기화합물질의 광촉매분해에 따른 촉매 비활성화와 재생 평가

Evaluation of Catalyst Deactivation and Regeneration Associated with Photocatalysis of Malodorous Sulfurized-Organic Compounds

조완근† · 신명희
Wan-Kuen Jo† · Myeong-Hee Shin

경북대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

(2009년 5월 5일 접수, 2009년 9월 17일 채택)

ABSTRACT : This study evaluated the degradation efficiency of malodorous sulfurized-organic compounds by utilizing N- and S-doped titanium dioxide under visible-light irradiation, and examined the catalyst deactivation and regeneration. Catalyst surface was characterized by employing Fourier-Transform-Infrared-Red (FTIR) spectra. The visible-light-driven photocatalysis techniques were able to efficiently degrade low-level dimethyl sulfide (DMS) and dimethyl disulfide (DMDS) with degradation efficiencies exceeding 97%, whereas they were not effective regarding the removal of high-level DMS and DMDS, with degradation efficiencies of 84 and 23% within 5 hrs of photocatalytic processes. As compared with DMS, DMDS which containes one more sulfur element revealed quick catalyst deactivation. Catalyst deactivation was confirmed by the equality between input and output concentrations of DMD or DMDS, the obsevation of no CO_2 generation during a photocatalytic process, and the FTIR spectrum peaks related with sulfur ion compounds, which are major byproducts formed on catalyst surfaces. The mineralization efficiency of DMS at 8 ppm, which was a peak value during a photocatalytic process, was calculated as 144%, exceeding 100%. The catalyst regenerated by high-temperature calcination exhibited higher catalyst recovery efficiency (53 and 58% for DMDS and DMS, respectively) as compared with dry-air and humid-air regeneration processes. However, even the calcined method was unable to totally regenerate deactivated catalysts.

Key words : *Visible-light irradiation, Dry-air regeneration, Humid-air regeneration, Calcination, Sulfuric organic compounds*

요약 : 본 연구는 가시광선 조건에서 질소 및 황 도핑 TiO_2를 활용하여 악취유발 황화유기화합물질의 분해능을 평가하고, 광촉매 분해시 발생하는 촉매 비활성화와 비활성화된 촉매의 재생에 대해 조사하였다. 적외선 분광법을 이용하여 촉매 표면의 특성을 조사하였다. 가시광선을 이용한 광촉매 기술이 낮은 농도의 황화 이메틸(0.039 ppm)과 이황화 이메틸(0.027 ppm)은 97% 이상의 높은 효율로 처리할 수 있으나, 촉매 비활성으로 인해 높은 농도(황화 이메틸, 7.8 ppm 및 이황화 이메틸, 5.4 ppm)에 대해서는 광촉매 공정 시간 5시간만에 처리 효율이 황화 이메틸은 84% 그리고 이황화 이메틸은 23%까지 매우 낮게 나타났다. 황화 이메틸에 비하여 황 원소가 하나 더 결합된 이황화 이메틸의 광촉매 분해시 촉매가 빠르게 비활성화되었다. 높은 유입 농도 조건에서 이황화 이메틸 또는 황화 이메틸의 광촉매 반응기의 출구 농도가 유입농도와 비슷하거나, CO_2의 생성률이 제로에 가깝거나, FTIR 스펙트럼 상에서 촉매 표면의 비활성을 유발하는 황 이온 화합물의 피크들이 강하게 나타나, 촉매의 비활성화를 확인하였다. 광촉매 반응기의 유출구에서의 최대 CO_2 농도인 8 ppm에 대해서 황화 이메틸의 광물화 효율을 계산한 결과 144%로서 100%를 초과한 것으로 나타났다. 건조-공기 및 습윤-공기 재생 방법에 비해 고온 소성에 의한 촉매의 재생효율이 높게(이황화 이메틸, 53% 그리고 황화 이메틸, 58%) 나타났으나, 이 또한 촉매 비활성을 유발시키는 황 이온 화합물과 같은 부산물들을 완전히 제거되지는 못하는 것으로 확인되었다.

주제어 : 가시광선 조사, 건조 공기 재생, 습윤 공기 재생, 소성, 황화유기화합물질

1. 서 론

악취 유발오염물질은 주로 자극성 있는 기체로서 사람의 후각을 자극하여 불쾌감을 유발하며, 같은 물질이라도 연령, 성별, 건강상태 등의 개인적 특성에 따라 악취를 느끼는 정도에 차이가 있을 수 있다. 특히, 악취유발 황화유기화합물질은 독성이 높고, 산업장비에 부식을 유발시킬 뿐만 아니라, 최소 감지농도를 가지는 특성 때문에 저 농도 환경에서도 악취문제

† Corresponding author : E-mail : wkjo@knu.ac.kr Tel : 053-950-6584 Fax : 053-950-6579

를 야기시킨다.[1,2] 이러한 황화유기화합물질은 제지공정, 화학공정, 퇴비화공정, 피혁공정, 생선처리공정, 분뇨, 생활하수 및 공장 폐수 처리공정 등의 인위적 오염원과 혐기성 생물활동과 같은 자연적 오염원에서 대기로 방출된다.[3~7] 이렇게 방출된 황화유기화합물질들은 발생원 지역의 작업장 근로자뿐만 아니라 인근 주거지역으로 이동하여 주민들에게도 악취 문제를 유발시킬 수 있다.[8] 따라서, 악취 영향을 최소화하기 위한 대책이 요구되고, 이를 위해서는 발생원을 제어하는 방안과 더불어 악취 영향을 직접적으로 받는 실내공간에서의 악취 최소화를 위한 대책이 요구된다.

최근, 실내공간의 악취물질을 제어하는 방법 중 가장 주목받는 기술 중 하나가 광촉매 분해기법이다.[9~12] 여러 가지 광촉매들 중에 이산화티타늄(TiO_2) 광촉매는 강력한 산화력을 가지고 있고, 값이 저렴하고, 독성이 없으며, 화학적으로 매우 안정한 물질이기 때문에 광촉매 분해법에서 가장 널리 사용되는 대표적인 물질이다.[13] 하지만 다른 환경오염물질과는 달리, 악취유발 황화유기화합물질에 대한 광촉매 분해 연구는 많지 않은 편이다.[14~16] 이에 대한 주요 이유 중에 하나는 광촉매를 이용하여 공기 중 황화유기화합물질을 분해하는 과정에서 촉매독에 의한 촉매의 비 활성 문제이다.[17-19] 예를 들면, Vorontsov[17]은 코일반응기를 이용하여 황화 디에틸의 광촉매분해와 TiO_2의 비 활성에 대해서 연구하였고 황화 디에틸분해시 중간생성물의 발생으로 인한 촉매 비 활성을 확인하였고, 세척과정을 통한 촉매 재생의 메카니즘을 규명하였다. 또한, González-García[18]은 TiO_2 Deggussa P-25를 이용하여 황화 디에틸의 광촉매분해와 그에 따른 촉매 비 활성 연구에서, 새로이 제조된 촉매와 활성이 떨어진 촉매의 광촉매 효율을 비교하였고, Guillard et al.[19]은 연속흐름 반응기에서의 TiO_2 Deggussa P-25, ZnO를 이용하여 이황화 이메틸의 광촉매 분해와 촉매 비 활성에 대해서 연구한 바 있다. 그러나, 이러한 선행연구들은 TiO_2 광촉매의 광원으로서 자외선을 이용하였다. TiO_2 광촉매는 그 자체가 갖는 띠간격(band-gap) 에너지가 결정상에 따라 각각 3.2 eV(아나타제)와 3.0 eV(루틸)를 가지기 때문에 TiO_2 광촉매가 활성을 나타내기 위해서는 3.2 eV 이상의 에너지가 필요하다.[13] 이러한 에너지를 갖는 빛의 파장영역이 385 nm 부근인데, 이는 TiO_2가 활성을 나타내기 위해 사용할 수 있는 광선이 자외선영역에 한정됨을 의미한다.

자외선 영역에서만 활성을 나타내는 TiO_2 광촉매의 한계를 극복하기 위하여 최근 일부 연구자들이 가시광선에서 활성을 나타내는 광촉매를 개발해 오고 있다. TiO_2에 질소를 도핑 시킨 광촉매가 가시광선으로 가장 보편적으로 활용되고 있는 개량 광촉매들 중에 하나이다.[20~21] 따라서, 본 연구에서는 가시광선 조건에서 질소 및 황 도핑 TiO_2를 활용하여 악취유발 황화유기화합물질의 분해능을 평가하고, 광촉매 분해시 발생하는 촉매 비활성화와 비활성화된 촉매의 재생에 대해 조사하고자 한다. 황화합물 중에서도 이황화 메틸(dimethyl disulfide: DMS)와 이황화 이메틸(dimethyl disulfide: DMDS)는 최소감지농도가 낮고, 배출량이 많아 우리나라에서 지정악취물질로 규정 되어있기 때문에,[22] 본 연구에서는 이 두 물질을 연구대상물질로 선정하였다. 이들 두 악취 유발물질의 허용기준치는 공업지역 내 사업장 부지 경계선에서 황화 이메틸은 0.05 ppm 그리고, 이황화 이메틸은 0.03 ppm이며, 기타지역에서 황화 이메틸은 0.01 ppm 그리고 이황화 이메틸은 0.009 ppm이하로 규정 되어 있다.[23]

2. 연구 방법

본 연구는 가시광선 활성 질소 도핑 광촉매의 분해능, 촉매 비 활성 그리고 비 활성 촉매의 재생에 대한 세 가지 실험으로 구성된다. 광촉매 분해능 실험은 연구대상 오염물질의 발생원 부근의 작업장 또는 실내 환경 수준 범위[23,24]에서 수행되었다. 촉매 비 활성 실험은 실험 기간을 단축시키기 위하여 광촉매 분해능 실험에서 이용한 것 보다 높은 농도에서 수행되었다. 나아가, 광촉매의 비활성화 과정을 거친 후 비 활성 광촉매들은 세 가지 촉매재생과정(건조공기에 의한 재생, 습윤공기에 의한 재생, 소성에 의한 재생)을 통하여 비 활성이 일어난 촉매의 활성 회복률 실험을 수행하였다. 광촉매의 비활성 여부는 광촉매 반응기의 입구와 출구에서의 이산화탄소 농도를 측정하여 확인되었다.[17,25] 광촉매 반응기의 입구와 출구의 이산화농도가 유사하게 되는 시점에서 연구대상오염물질의 광분해가 더 이상 발생하지 않고 촉매가 완전히 비활성화된 것으로 판단하였다.[17,25]

2.1. 광촉매 제조

질소 도핑 TiO_2 광촉매는 Nosaka[26] 방법을 응용하여 제조되었다. 질소 도핑 TiO_2 광촉매 제조를 위하여 상업적으로 이용 가능한 TiO_2 분말(Deggussa P-25) 8 g을 유기 질소화합물(Urea) 수용액 20 mL와 혼합하여 실내 온도에서 1시간 동안 저어준다. 혼합물은 암실에서 하루 정도 방치하고, 감소된 압력 하에서 완전히 건조된 후에 흰색의 가루가 얻어진다. 질소 도핑 TiO_2 분말은 공기가 지속적으로 흐르는 조건에서

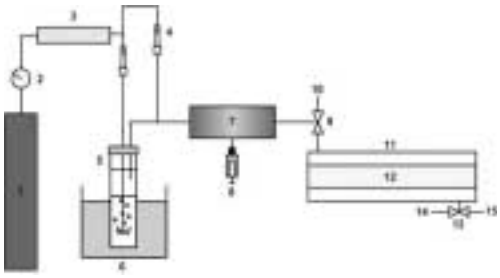

Fig. 1. 1. Schematic of experimental set-up for phtocatalytic reactions: 1, zero-grade air; 2, regulator; 3, charcoal filter; 4, flowmeter; 5, water column; 6, water bath; 7, mixing chamber; 8, syringe pump; 9, 3-way valve; 10, sampling port or vent system; 11, PCO reactor; 12, lamp; 13, 3-way valve; 14, sampling port; and 15, vent system.

550 ℃에서 5시간 동안 소성된다. 소성된 분말은 희석된 황산으로 세척한 뒤 초순수로 다시 세척하여 진공 건조 후에 최종적인 질소 도핑 TiO_2가 완성된다.

2.2. 광촉매 반응 장치

Fig. 1은 광촉매 반응 시험을 위해서 이용되는 실험 장치를 나타낸다. 광촉매 반응기는 내부 벽이 질소 도핑 TiO_2로 코팅된 원통형 Pyrex재질로 제작되었다. 반응기 중앙에는 램프가 위치하고 있는데, 이러한 형태의 반응기는 축 방향으로 촉매 표면에 일정한 반응성을 부여할 뿐만 아니라, 광원의 균일한 분배도 제공한다.[27,28] 광촉매 반응기는 외부의 빛이 침투하는 것을 막고 내부의 온도를 일정하게 유지 시켜주기 위해서 알루미늄 호일로 감쌌다. 광원인 가시광선 램프는 400~720 nm의 파장영역을 방사하는 램프(F8T5DL, Youngwha lamp Co.)로 일반적으로 실내에서 사용하는 램프(daylight lamp)의 파장과 유사하다.

실험 장치는 유량 및 습도 조절부, 오염물질 생성기, 광촉매 반응기 그리고 2차 흡착 시스템으로 나누어진다. 유량 및 습도 조절부는 고순도 공기와 유량계, 항온 수조내의 가습 장치로 구성 되었다. 적정온도로 세팅한 항온수조내의 가습장치를 통과하는 고순도 공기량과 일반 건조 공기의 양을 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 하였다. 오염물질 생성기 부분은 실린지 펌프(Syringe pump; KdScientific Model 210)와 혼합조(Mixing chamber)로 구성되었다. 대상 오염물질(DMS ; Sigma Aldrich, Methyl sulfide, 99+%, Germany, DMDS ; Sigma Aldrich, Methyl disulfide, 99+%, Germany)은 Syringe pump를 이용하여 분당 일정한 양으로 혼합조로 주입하였다. 혼합조에 열선을 감아 액상의 연구대상오염물질이 잘 기화되도록 하였으며, 연결관에도 열선을 감아 온도로 유지함으로써 관내를 통하는 물질의 응축을 방지하였다.

2.3. 광촉매 분해능 시험 조건

광촉매 분해능 실험은 Table 1에 나타난 실험 조건에서 수행되었다. 상대 습도의 경우 실내 환경에서 가장 안락한 수준으로 알려진 범위인 45-55%로 조절되었다. 황화 이메틸의 유입농도는 주요 악취 발생원 부근의 작업장 또는 실내 환경 수준 범위인 0.039 ppm으로 조절되었다. 이황화 이메틸은 황화 이메틸과 비교할 때 황 원소가 한 개 더 결합되어 있으므로 촉매독 영향이 클 것으로 사료되어[7] 이황화 이메틸의 유입농도는 황화 이메틸의 유입농도보다 다소 낮은 0.027 ppm으로 조절되었다. 광촉매 반응기의 내부 직경에서 램프 외부 직경을 뺀 값으로 정의되는 수리역학적 직경(hydraulic diameter)은 2 cm로 조절되었다. 광촉매 반응기는 램프의 길이와 유사한 26.6 cm이고, 유량은 0.5 L/min로서 선행 연구[27]의 유량과 비슷한 수준이다. 이러한 조건에서 체류 시간은 2.6 sec로 계산된다. 본 연구에서 가시광선의 광원으로서 8-W 형광 램프(F8T5DL, Youngwha Lamp Co.)가 이용되었고, 가시광선 세기는 1.9 mW/cm^2으로 측정되었다. 반응기 내벽에 코팅되는 질소 도핑 TiO_2의 질량은 약 3 mg/cm^2으로 측정되었다.

2.4. 촉매 비활성화 시험

촉매 비활성화를 위한 시험 조건은 유입 농도를 제외하고는 모두 Table 1의 조건과 동일하다. 악취 유발 황화 유기화합물질의 유입 농도에 따라 광촉매의 비활성화시간이 다르게 나타 나므로,[16,19,20] 관찰 시간을 단축시키기 위하여 이황화 이메틸의 유입 농도를 일반 실내농도 범위안에서 비교적 높은

Table 1. Key parameters for photocatalytic system

Parameter	Representative values
Relative humidity (%)	45-55+
Input concentration (ppm)	0.039
Hydraulic diameter (m)	2.0
Length of reactor (cm)	26.5
Flow rate (L/min^1)	0.5
Light sources	8W-fluorescent Lamp
Reactor type	Pyrex glass tube
Visible light intensity (mW/vcm^2)	1.9
Weight of catalyst film (mW/vcm^2)	3
Residence time sec (sec)	2.6

수준인 2.7 ppm으로 조절하였다. 오염물질의 유입 농도와 유출 농도가 유사해질 때 촉매의 완전한 비 활성이 일어나는 것으로 판단하였다. 나아가, 촉매 비활성화에 따른 황화 이메틸과 이황화 이메틸의 광물화(mineralization) 변화 추이를 평가하기 위하여 비활성화 실험 전 과정에서 황화 이메틸과 이황화 이메틸의 농도 측정과 더불어 이산화탄소(CO_2)의 농도를 측정하였다.

2.5. 촉매 재생 시험

상기 비활성화 조건에서 비활성화 된 광촉매들이 광원이 켜진 조건에서 건조 공기 또는 습윤공기를 흘러 보내거나 높은 온도에서 소성하여 재생시키는 실험이 수행되었다. 건조 공기에 의한 재생은 활성이 떨어진 촉매를 가시광선 조사하에서 24시간 동안 건조공기(상대 습도 10% 이하 조건)를 흐르게 한 뒤 광촉매 실험을 실시하였고, 습윤공기에 의한 재생은 활성이 떨어진 촉매를 가시광선 조사아래 24시간 동안 습윤공기(상대습도 90% 이상 조건)를 흐르게 한 뒤 광촉매 실험을 실시하였다. 촉매 소성은 광촉매 제조 시 이용된 온도(550 ℃)와 시간(5시간)과 동일한 조건에서 수행되었다.

2.6. 촉매 표면 특성분석

촉매 표면의 특성을 평가하기 위하여 순수 질소 도핑 광촉매, 비활성화된 질소 도핑 광촉매, 건조 공기로 재생된 질소 도핑 광촉매, 습윤 공기로 재생된 질소 도핑 광촉매 및 소성 절차로 재생된 질소 도핑 광촉매를 적외선분광법으로 분석하였다. 적외선 분광기는 Spectrum GX Fourier-Transform Infrared (Perkin Elmer Limited, USA)를 사용하였고, 시료 준비를 위하여 KBR 펠릿(pellet)을 이용하였으며, 분석 조건을 위하여 식별도(resolution)는 4, 파장 범위는 5000 $cm^{-1} \leq \lambda \geq 400\ cm^{-1}$가 결정되었다.

2.7. 실험 절차의 검증 방법

황화 이메틸, 이황화 이메틸 및 가스상 부산물을 측정을 위하여, 실험을 수행하기 전에 램프를 켠 상태에서 반응기 내로 초고순도 공기만을 통과시켜 촉매 표면 위에 흡착 되어있을지도 모르는 오염물질을 제거하였다. 반응기 유출구에서 가스상의 시료를 채취하고 이를 기체크로마토그래피로 분석하여 광촉매 반응기가 오염되지 않았음을 확인하였다. 혼합조의 온도를 120~130℃로 설정하고 가습 장치를 통과한 공기의 상대습도와 유량이 원하는 값으로 안정화되었는지를 확인하였다. 연구 대상 오염물질을 주입하기 전에 실린지 펌프를 예비 작동시켜 실린지 펌프 작동 안정화를 위한 워밍업 과정을 거쳤다. 예비 작동 과정에서는 가스가 반응기 내로 들어가지 않고 바이 패스(bypass) 경로를 통하여 벤트 시스템으로 배출되게 하였다. 벤트 시스템에 습도센서를 연결하여 반응가스의 상대습도를 측정하였다. 다음 과정으로, 3-Way 밸브의 방향을 전환하여 램프가 꺼진 반응기 내로 가스를 통과시켰다. 램프를 켜지 않은 상태에서 반응기 내로 가스를 통과시킨 후 대상 오염물질의 유입농도와 유출농도가 같아질 때 기체-고체 흡착평형이 이루어 졌다고 판단하였다. 실린지 펌프에 의해 주입되는 물질이 올바르게 주입되고 있는지 확인하기 위해 실험 시작 전, 램프를 켜기 전과 켠 후에 벤트 시스템을 통해 일정 농도로 주입되고 있는지를 확인하였다.

2.8. 측정 방법

가스상 오염물질을 측정하기 위하여 광촉매 반응장치의 유입구 및 유출구에서 공기시료를 Tedlar bag (Supelco, 5 Liter)을 이용하여 채취하였다. 채취된 시료는 전처리 장치(7100A Preconcentraor, Entech)와 길이 60 m, 내경 0.32 mm의 모세관 컬럼(DB-1, J & W Scientific)과 불꽃 이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장치된 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC : Agilent 7890A)가 분석 장치로 이용되었다. 시료를 Tedlar bag(Supelco, 5 Liter ; 24655)에 채운 뒤 60 mL/min 유량으로 100~200 mL 부피를 전처리 장치의 일차 응축장치에 주입시킨다. 된다. 일차 응축장치에서 수분이 제거된 시료는 10 mL/min의 유량으로 일분 동안 이차 응및 삼차 응축장치로 주입된 후 열 탈착되어 2분 동안 간 GC로 주입된다. GC의 온도프로그래밍(temperature programming)은 항온조 초기 온도 50℃에서 4분 동안 유지시킨 후, 20℃/min의 속도로 220℃까지 온도를 상승시키고 최종 온도에서 2.5분 동안 유지시켰다.

정성분석은 각 물질의 보유시간을 이용하였고, 정량 분석은 외부 표준법을 이용하여 농도와 피크 면적(peak area)과의 검정선을 사용하였다. 분석 기기의 일간 반응정도(response) 변화와 감도(sensitivity)를 파악하기 위하여 외부 표준물질을 매 실험일마다 분석하여 미리 작성한 검정선과 ± 20% 이내의 변화를 나타내는지를 확인하였다.

이산화탄소 농도를 측정하기 위하여 분석시료를 Tedlar bag(Supelco, 10 Liter ; 24634)에 채운 뒤 CO_2 analyzer(CO_2 Gas Filter Correlation CO_2 Analyzer 360E, Advanced Pollution Instrumentation)의 시료주입구에 연결하여 800~900 mL/min으로 주입하였다. CO_2 analyzer의 최소검출한계는 0.2 ppm이다.

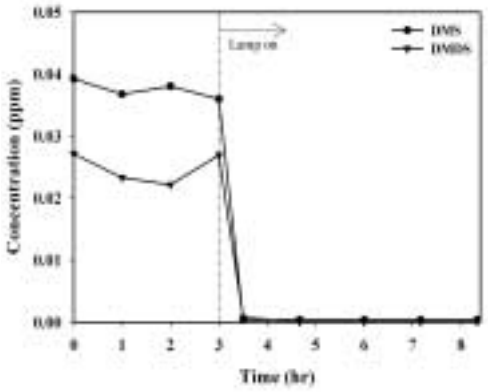

Fig. 2. Time series concentrations of DMS and DMDS, with low inlet concentrations, prior to and after activating visible-light lamp. Experimental conditions: DMS input concentration, 0.039 ppm; DMDS input concentration, 0.027 ppm; relative humidity range, 45-55%; hydraulic diameter, 2 cm; stream flow rate, 0.5 L/min and lamp type, 8-W fluorescent daylight lamp. Lamp was activated after 3-hr equilibrium.

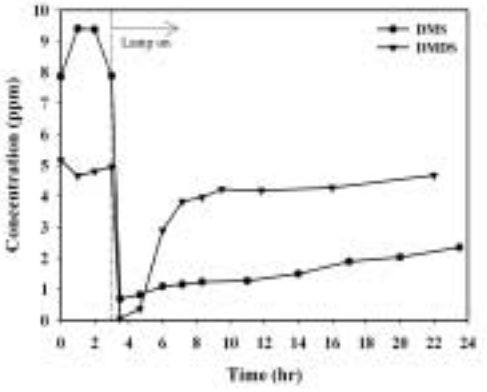

Fig. 3. Time series concentrations of DMS and DMDS, with high inlet concentrations, prior to and after activating visible-light lamp. Experimental conditions: DMS input concentration, 7.8 ppm; DMDS input concentration, 5.4 ppm; relative humidity range, 45-55%; hydraulic diameter, 2 cm; stream flow rate, 0.5 L/min and lamp type, 8-W fluorescent daylight lamp. Lamp was activated after 3-hr equilibrium.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황화 이메틸과 이황화 이메틸의 광촉매 분해 효율

황화 이메틸과 이황화 이메틸의 광촉매 분해능이 발생원 부근의 작업장 또는 실내 환경 수준 범위[23,24]안에서 상대적으로 낮은 농도와 높은 농도 모두에서 수행되었다. Fig. 2는 낮은 유입 농도 조건에서 광촉매 분해 과정 중에 시간대 별로 측정된 황화 이메틸과 이황화 이메틸의 농도를 나타낸다. 램프를 작동 시키기 전 3시간 동안에 농도가 초기 유입 농도와 큰 차이 없이 유지되다가 램프를 켜자 마자 급속히 검출 한계 근처로 감소하였다. 광촉매 분해 효율은 램프 가동 후 거의 일정하게 97% 이상을 유지하였다(Table 2). 이러한 결과는 가시광선 조사 조건에서도 질소 도핑 광촉매 표면에서 h^+가 OH^-와 반응하여 생성된 OH 라디칼과 e^-가 O_2와 반응하여 생성된 O_2^-가 황화 이메틸과 이황화 이메틸을 효율적으로 분해한 결과로 해석된다.[20,21] 이와는 달리, Fig. 3에 나타난 바와 같이 높은 유입 농도 조건에서는 램프를 켠 직후에는 황화 이메틸과 이황화 이메틸 농도 모두가 급속히 감소하다가 이후에는 시간이 경과함에 따라 점진적으로 증가하는 경향이 나타났다. 광촉매 분해에 의한 광촉매 장치의 제어 효율은 황화 이메틸의 경우 광촉매 반응 시작 직후에 91%에서 5.3 시간 가동 후에는 84%로 감소하였고, 이황화 이메틸의 제어 효율은 광촉매 반응 시작 직후에 99%에서 5.3 시간 가동 후에는 23%로 더욱 감소하였다(Table 2). 선행 연구에서도 환경 오염물질의 유입 농도 증가에 따라 광촉매 분해 효율이 감소하는 것으로 나타났다.[29,30] 예를 들면, Noguchi et al.[29]은 자외선 강도 1.0 mW/cm^{2}에서 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 광촉매 반응 속도에 주요한 인자 중에 하나이므로 촉매 표면상의 오염물질들의 흡착자리에 대한 경쟁이 높은 유입 농도에서 더 크게 나타나기 때문으로 해석된다.[13,31,32] 나아가, 높은 유입 농도에서 시간이 경과함에 따라 제어 효율이 감소하는 현상은 촉매 표면상의 비활성 증가에 기인하는 것으로 해석된다. 자외선 조사 조건에서 광촉매 연구를 수행한 여러 선행 연구자들이[17~19] 황화 유기화합물질을 광촉매 분해할 때 황 원소 성분이 황 이

Table 2. Photocatalytic degradation efficiencies (%) of DMS and DMDS with low (0.039 and 0.027 ppm for DMS and DMDS, respectively) and high (7.8 and 5.4 ppm for DMS and DMDS, respectively) input concentrations (ICs) as a function of photocatalytic time

Time (hr)	Low IC (%)		High IC (%)	
	DMS (0.039 ppm)	DMDS (0.027 ppm)	DMS (7.8 ppm)	DMDS (5.4 ppm)
0.5	99	97	91	99
1.7	99	100	89	93
3.0	99	100	86	44
4.2	99	100	85	26
5.3	99	100	84	23

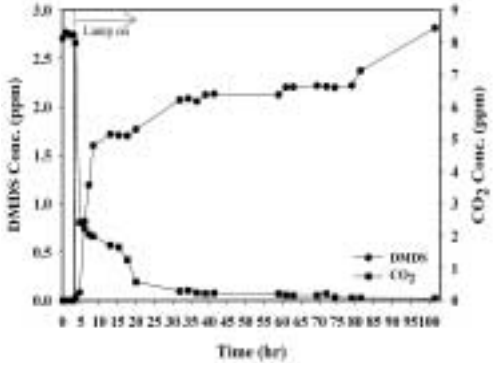

Fig. 4. Time series concentrations (ppm) of CO_2 generated, during photocatalytic process, and of DMDS degraded. Experimental conditions: DMDS input concentration, 2.7 ppm; relative humidity range, 45-55%; hydraulic diameter, 2 cm; stream flow rate, 0.5 L min^{-1} and lamp type, 8-W fluorescent daylight lamp. Lamp was activated after 3-hr equilibrium.

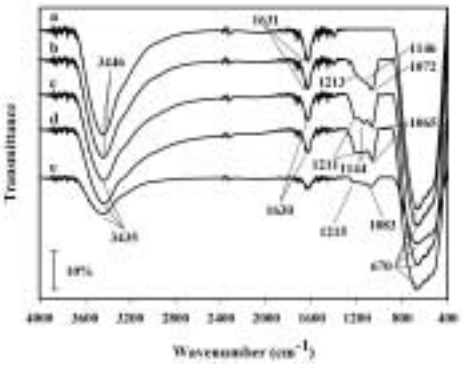

Fig. 5. FTIR spectra of N-doped photocatalysts: a, new; b, deactivated; c, regenerated with dry air/irradiation; d, regenerated with humid air/irradiation; and e, regenerated with heat (550℃).

온 화합물으로 변환하여 촉매 표면상에 부착하여 촉매의 활성도를 감소시키는 것으로 보고하였다. 따라서, 가시 광선 조건에서 수행 된 본 연구의 결과 또한 황화 이메틸과 이황화 이메틸에 함유된 황 원소가 촉매 표면상에서 황 이온 화합물을 생성하였기 때문으로 사료된다. 한편, 황화 이메틸과 비교할 때, 이황화 이메틸의 제어 효율이 더 낮게 나타난 것은 이황화 이메틸이 황 원소를 더 많이 함유하고 있고 이로 인해 황 이온 화합물을 더 많이 생성시키기 때문으로 사료된다.

3.2. 촉매 비활성화 평가

질소 도핑 광촉매의 비활성 효과를 조사하기 위하여 높은 이황화 이메틸 유입 농도 조건에서, 보다 장시간의 광촉매 과정 동안(100 hrs) 이황화 이메틸의 농도 뿐만 아니라 광촉매 분해시 생성되는 CO_2 농도를 조사하여 이를 Fig. 4에 나타내었다. 램프를 켠 직후에는 광촉매 반응기의 출구에서 이황화 이메틸의 농도가 급속히 감소하였다가 다섯 시간 동안에 급속히 증가하였고, 그 이후에는 나머지 시간 동안 서서히 증가하였다. 100시간 정도 경과하였을 때 광촉매 반응기의 유출 농도가 유입농도와 유사한 것을 확인하였고 이 시점에서 실험을 중단하였다. 앞에서 언급한바와 같이, 이러한 결과는 황을 함유한 악취물질의 광촉매 분해과정에서 생성된 황 이온 화합물과 같은 중간 생성물이 광촉매 표면에 흡착되어 흡착 장소를 감소시키기 때문으로 해석된다.[17~19]

촉매 비활성화에 대한 해석은 광촉매 분해시 발생되는 CO_2 농도 변화와 촉매 표면의 특성화 조사에 의해 추가적으로 지원을 받는다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, 이황화 이메틸의 농도와는 달리, 광촉매 반응기 출구에서 CO_2 농도는 램프를 켠 직후에 급속히 증가하였다가(8 ppm 가까이) 이황화 이메틸의 농도가 증가함에 따라 CO_2 농도는 역으로 감소하였다. 100시간 정도 경과하였을 때 광촉매 반응기의 이황화 이메틸 유출 농도가 유입농도와 유사하게 되었을 때, 반응기 출구에서 CO_2 농도는 거의 제로에 가깝게 되었다. 이러한 결과는 광촉매의 비활성화가 진행됨에 따라 이황화 이메틸의 산화도가 감소하고 이로 인해 생성되는 CO_2양이 감소하기 때문으로 해석된다. Guillard[19] 역시 본 연구 결과와 유사하게, 자외선 조건에서 광촉매 반응기의 출구에서 이황화 이메틸의 농도가 증가함에 따라 생성되는 CO_2 농도가 감소하는 것으로 보고하였다.

광촉매 반응기 출구에서 측정된 CO_2 농도가 이황화 이메틸의 광촉매 분해에 의한 광물화 효율을 결정하는데 이용될 수 있다.[12,18,33] 가시광선 광촉매 분해에 의한 이황화 이메틸의 광물화 효율이 Coronado[33]이 활용한 다음의 방정식을 응용하여 계산되었다.

Mineralization efficiency (%) = 100 x [$C_{CO_2(on)}$ - $C_{CO_2(off)}$]/nCin

여기서 $C_{CO_2(on)}$과 $C_{CO_2(off)}$는 광촉매 반응기의 출구에서 각각 램프를 켜기 전과 후의 유사 정상상태(quasi-steady-state)의 CO_2 농도(ppm)를 나타내고; n은 이황화 이메틸이 함유하고 있는 탄소의 수; 그리고 C_{in}은 이황화 이메틸의 유입 농도(ppm)를 나타낸다. 광촉매 반응기의 유출구에서의 최대 CO_2 농도인 8 ppm에 대해서 황화 이메틸의 광물화 효율을 계산한 결과 144%로서 100%를 초과한 것으로 나타났다. 이에 대한 원인은 본 실험을 수행할 때, 램프를 켜기 전 3시간 동안 이황화 이메틸을 광촉매 반응기내로 지속적으로 통과시켜서 광촉매 표면이 이황화 이메틸로 포화된 상태러 유지시켰

기 때문으로 사료된다. 즉, 램프를 켰을 때 광촉매 표면에 흡착되어 있던 이황화 이메틸과 새로이 유입되는 이황화 이메틸이 동시에 광촉매 반응에 의해 분해 되면서 CO_2가 과잉 생성되었다가, 시간이 경과함에 따라 사전 흡착된 이황화 이메틸이 서서히 소모되고, 촉매의 비활성화에 의해 생성속도가 감소함에 따라 CO_2 생성 농도가 지속적으로 감소하기 때문인 것으로 해석된다. 본 연구 결과와 유사하게, Guillard et al.[19]도 비록 흡착 평형 조건이 아닌 경우에는 100% 이하의 이황화 이메틸의 광물화 효율을 보고하였지만, 흡착 평형 조건에서는 100%를 초과하는 이황화 이메틸의 광물화 효율을 보고하였다.

Fig. 5로 부터 사용 전의 광촉매와 비활성화된 광촉매의 FTIR 스펙트럼 비교를 통하여 이황화 이메틸의 광촉매 분해 시 야기되는 촉매의 비활성 특성을 재차 확인할 수 있다. 사용 전의 순수한 광촉매에서 흡수된 피크가 3446 cm^{-1}, 1631 cm^{-1}, 및 670 cm^{-1}에서 나타났다. 3446 cm^{-1}은 O-H 결합의 진동을 나타내고 1641 cm^{-1}는 촉매표면에 흡착된 물분자의 흡수를 내며, 670 cm^{-1}는 Ti-O 결합을 나타낸다.[34~36] 그러나, 비활성화된 촉매의 FTIR 스펙트럼에서는 1000-1250 cm^{-1}에서 3개의 강한 피크(1072, 1146 및 1213 cm^{-1})가 추가적으로 나타났다. 이 피크들은 전형적인 황 이온화물을 나타내기 때문에,[34~36] 비활성화된 촉매의 표면에는 촉매 비 활성을 유발시키는 황 이온화합물이 존재한다는 것을 의미한다. 일부 선행 연구[14,19,37]에서도 이황화 이메틸 또는 황화이메틸의 광촉매 분해시 반응경로에서 산화된 황 원소가 최종적으로 SO_4^{2-}와 같은 황 이온 화합물으로 변환되는 것이 확인되었다. 촉매표면 부산물인 SO_4^{2-}는 촉매 활성 site에 흡착하여 촉매 비활성을 일으킬 뿐만 아니라, 광촉매 표면의 작은 공극에 흡착 되어 촉매 기능을 회복시키는데 방해 하는 것으로 알려져 있다.[4]

3.3. 촉매 재생 방법 평가

산화부산물의 흡착에 의한 비활성화된 촉매의 표면에 흡착된 부산물들을 산화시켜서 촉매의 활성을 재생 시킬 수 있는지 조사하기 위하여 세 가지의 재생 방법을(건조 공기 + 가시광선, 습윤 공기 + 가시광선, 고온 소성) 이용하였다. 재생효율을 평가하기 위하여 이황화 이메틸의 유입 농도는 2.7 ppm 그리고 황화 이메틸의 유입농도는 7.9 ppm을 이용하였고, 광촉매 반응기의 출구에서 이황화 이메틸 또는 황화 이메틸 농도가 유입 농도가 유사해질 때까지 실험이 진행되었다. Fig. 6은 이황화 이메틸에 대하여 사용 전의 새 촉매 및 상기 세 가지 방법으로 재생된 촉매를 사용하여 이황화 이메틸의 광촉매 분해 과정을 나타낸다. 새 촉매를 사용했을 때 100시간 정도에서 촉매 활성이 완전히 떨어진데 비해 건조 공기와 습윤 공기를 이용하여 재생된 촉매의 경우, 램프를 켠 후 이황화 이메틸의 제거 효율이 각각 10과 15% 정도로 나타났고, 고온에 의해 소성된 촉매는 램프를 켠 후 이황화 이메틸의 제거 효율이 최대 53%로서 새 촉매의 제거 효율보다 약간 낮게 나타났다. Guillard[19]도 건조 공기를 이용할 때 보다 습윤 공기를 이용해서 비활성화된 촉매를 재생시킬 때가 다소 높은 재생 효율을 나타내었지만, 완전한 촉매 회복률을 나타내지는 못하였다. 황화 이메틸의 경우,

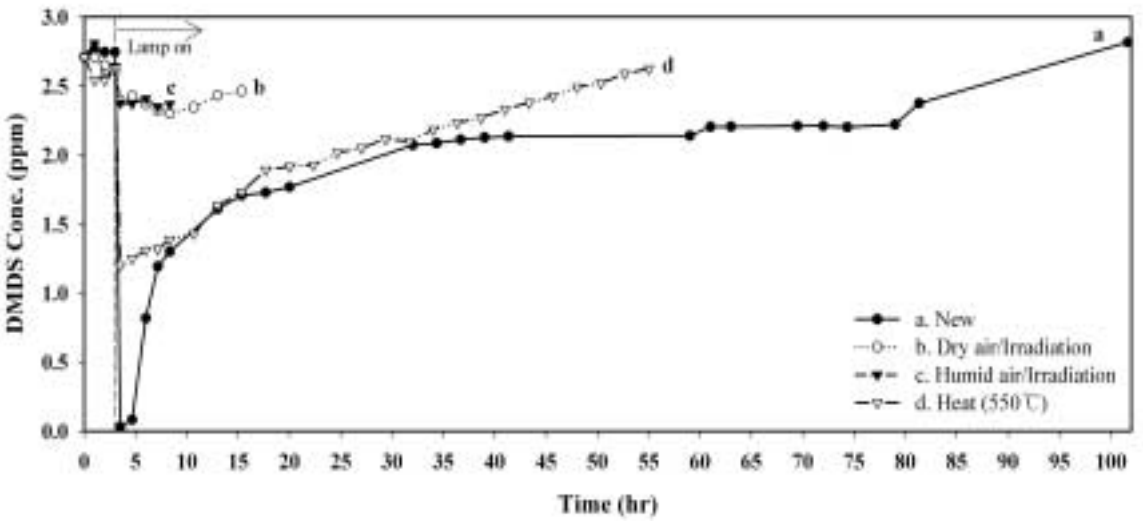

Fig. 6. Comparison of DMDS photocatlytic activities of new and regenerated photocatalysts with dry air/irradiation, humid air/irradiation and heat (550℃): Lamp was activated after 3-hr equilibrium.

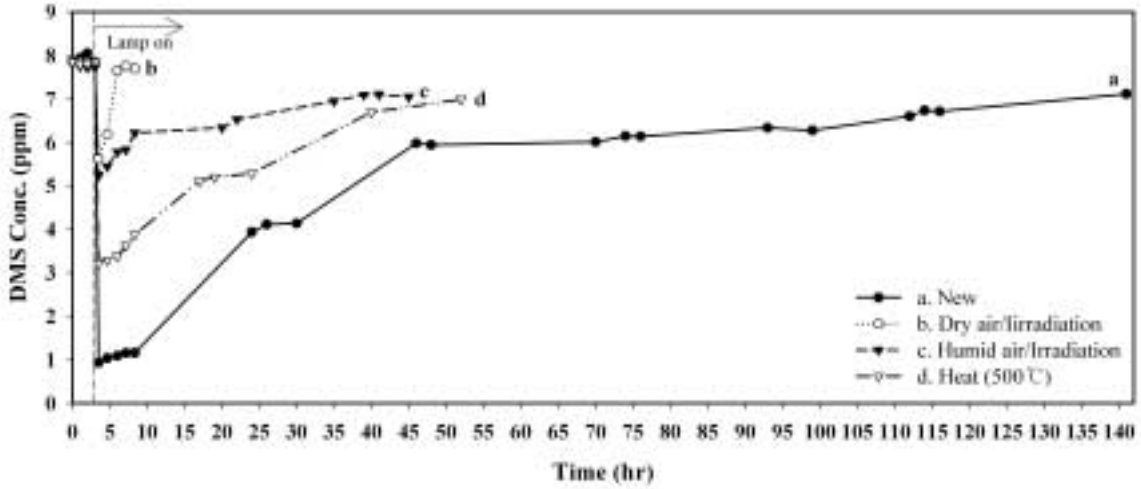

Fig. 7. Comparison of DMS photocatlytic activities of new and regenerated photocatalysts with dry air/irradiation, humid air/irradiation and heat (550℃): Lamp was activated after 3-hr equilibrium.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 건조공기, 습윤공기 및 고온 소성에 의해 재생된 촉매의 제거 효율이 각각 28, 33 및 58%로서 이황화 이메틸 보다 약간 높거나 유사한 제거 효율을 나타내어, 고온 소성에 의한 재생 효율이 가장 높은 것으로 나타났다.

Fig. 4에 나타난 세 가지 재생 방법에 의해서 재생된 촉매들의 FTIR 스펙트럼 또한 촉매 재생 정도를 반영한다. 건조 공기와 습윤 공기를 이용하여 재생된 촉매의 경우, 촉매 비활성화 원인이 되는 황 이온 화합물과 관련된 피크들이 1000-1250 cm^{-1}에서 강하게 나타난 반면에, 고온 소성에 의해서 재생된 촉매의 경우에는 황 이온 화합물과 관련된 피크들이 약하게 나타났다. 그러나, 어느 방법을 이용하든지 간에 황 이온 화합물의 존재를 알리는 피크들이 여전히 나타난 것을 고려할 때, 재생과정을 통해 촉매표면에 흡착 되어있던 부산물들이 일부 분해되어 제거되었으나, 촉매 비활성을 유발시키는 황 이온 화합물과 같은 부산물들이 촉매 활성 자리의 상당 부분에 흡착되어 완전히 제거되지는 않은 것으로 확인되었다. 황화 유기화합물의 광촉매 분해에 대한 여러 선행 연구들도[14~19] 아직까지는 촉매를 완전히 재생시키지는 못하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 가시광선 조건에서 질소 및 황 도핑 TiO_2를 활용하여 악취유발 황화유기화합물질의 분해능을 평가하고, 광촉매 분해시 발생하는 촉매 비활성화와 비활성화된 촉매의 재생에 대해 조사하였다. 가시광선을 이용한 광촉매 기술이 낮은 농도의 황화 이메틸과 이황화 이메틸은 효율적으로 처리할 수는 있으나, 촉매 비활성으로 인해 높은 농도에는 적용에 한계가 있다는 것이 확인되었다. 또한, 황화 이메틸에 비하여 황 원소가 하나 더 결합된 이황화 이메틸의 광촉매 분해시 촉매가 빠르게 비활성화되었다. 촉매의 비활성화는 이황화 이메틸 또는 황화 이메틸의 분해 효율, CO_2의 생성률 및 촉매 표면의 화학적 특성을 이용하여 확인할 수 있었다. 높은 유입농도 조건에서 이황화 이메틸 또는 황화 이메틸의 광촉매 반응기의 출구 농도가 유입농도와 비슷하거나, CO_2의 생성률이 제로에 가깝거나, FTIR 스펙트럼 상에서 촉매 표면의 비활성을 유발하는 황 이온 화합물의 피크들이 강하게 나타났다. 산화부산물의 흡착에 의한 비활성화된 촉매의 표면에 흡착된 부산물들을 산화시켜서 촉매의 활성을 재생 시킬 수 있는지 조사하기 위하여 세 가지의 재생 방법을(건조 공기 + 가시광선, 습윤 공기 + 가시광선 및 고온 소성) 이용한 결과, 고온 소성에 의한 촉매의 재생이 가장 높은 것으로 나타났으나, 이 또한 촉매 비활성을 유발시키는 황 이온 화합물과 같은 부산물들을 완전히 제거되지는 못하는 것으로 확인되었다.

KSEE

참고문헌

1. Demeestere, K., Dewulf, J., Witte, B. D., and Langenhove, H. V., "Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: parameter study and reaction pathways," *Appl. Catal. B.*, **60**, 93-106(2005).
2. Hunter, P., and Oyama, S. T., Control of Volatile Organic Compound Emissions: Conventional and Emerging

Technologies. John Wiley & Sons Inc., New York, p. 279(2000).

3. Bordado, J. C. M., and Gomes, J. F. P., "Characterization of non-condensable sulphur containing gases from Kraft pulp mills," *Chemosphere.,* **44**, 1011-1016(2001).
4. Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K., and Matsuzawa, S., "Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide," *Appl. Catal. B.*, **57**, 109-115(2005).
5. Kim, K-H., Swan, H., Shon, Z-H., Lee, G., Kim, J., and Kang, C. H., "Monitoring of reduced sulfur compounds in the atmosphere of Gosan, Jeju Island during the Spring of 2001," *Chemosphere.,* **54**, 515-526(2004).
6. Kim, K-H., Jeon, E-C., Choi, Y-J., and Koo, Y-S., "The emission characteristics and the related malodor intensities of gaseous reduced sulfur compounds (RSC) in a large industrial complex," *Atmos. Environ.*, **40**, 4478-4490(2006).
7. Cantau, C., Larribau, S., Pigot, T., Simon, M., Maurette, M. T., and Lacombe, S., "Oxidation of nauseous sulfur compounds by photocatalysis or photosensitization," *Catal. Today.*, **122**, 27-38(2007).
8. Mirabelli, M. C., and Wing, S., "Proximity to pulp and paper mills and wheezing symptoms among adolescents in North Carolina," *Environ. Res*., **102**, 96-100(2006).
9. Bouzaza, A., Vallet, C., and Laplanche, A., "Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular reactor: Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process," *J. Photochem. Photobiol. A.*, **177**, 212-217(2006).
10. Ou, H-H., and Lo, S-L., "Photocatalysis of gaseous trichloroethylene (TCE) over TiO_2: the effect of oxygen and relative humidity on the generation of dichloroacetyl chloride (DCAC) and phosgene," *J. Hazard. Mater*., **146**, 302-308(2007).
11. Yu, K. P., Lee, G. W. M., Huang, W. M., Wu, C., and Yang, S., "The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organic compounds," *Atmos. Environ*., **40**, 375-385(2006).
12. Yu, H., Zhang, K., and Rossi, C., "Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO_2 photocatalyst," *J. Photochem. Photobiol. A.,* **188**, 65-73(2007).
13. Zhao, J., and Yang, X., "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review," *Build. Environ.*, **38**, 645-654(2003).
14. Canela, M. C., Alberici, R. M., Sofia, R. C., Eberlin, M. N., and Jardim, W. F., "Destruction of malodorous compounds using heterogeneous photocatalysis," *Environ. Sci. Technol*., **33**, 2788-2792(1999).
15. Demeestere, K., Dewulf, J., Ohno, T., Salgado, P. H., and Langenhove, H. V., "Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide," *Appl. Catal. B.*, **61**, 140-149(2005).
16. Cantau, C., Larribau, S., Pigot, T., Simon, M., Maurette, M. T., and Lacombe, S., "Oxidation of nauseous sulfur compounds by photocatalysis or photosensitization," *Catal. Today.*, **122**, 27-38(2007).
17. Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., Lion, C., and Smirniotis, P. G., "TiO_2 reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor," *Appl. Catal. B.*, **44**, 25-40(2003).
18. González-García, N., Ayllón, J. A., Doménech, X., and Peral, J., "TiO_2 deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide," *Appl. Catal. B.*, **52**, 69-77(2004).
19. Guillard, C., Baldassare, D., Duchamp, C., Ghazzal, M. N., and Daniele, S., "Photocatalytic degradation and mineralization of a malodorous compound (dimethyldisulfide) using a continuous flow reactor," *Catal. Today.*, **122**, 160-167(2007).
20. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y., "Visible-light photocatalysis in nitrogen-enhanced titanium oxides," *Science.,* **293**, 269-271(2001).
21. Higashimoto, S., Tanihata, W., Nakagawa, Y., Azuma, M., Ohue, H., and Sakata, Y., "Effective photocatalytic decomposition of VOC under visible-light irradiation on N-enhanced TiO_2 modified by vanadium species," *Appl. Catal. A.*, **340**, 98-104(2008).
22. 환경부, 악취방지법, (2008).
23. Catalan, L. J. J., Liang, V., Walton, C., and Jia, C. Q., "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(2007).
24. Kim, K-H., Jeon, E-C., Koo, Y-S., Im, M-S., Youn, and Y-H., "An on-line analysis of reduced sulfur gases in the ambient air surrounding a large industrial complex," *Atmos. Environ*., **41**, 3829-3840(2007).
25. Peral, J., and Ollis, J., "TiO_2 photocatalyst deactivation by gas-

phase oxidation of heteroatom organics," *J. Mol. Catal.*, **115**, 347-354(1997).

26. Nosaka Y., Matsushita M., Nishino J., and Nosaka A. Y., "Nitrogen- enhanced titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds," *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **6**, 143-148(2005).
27. Stevens, L., Lanning, J. A., Anderson, L. G., Jacoby, W. A., and Chornet, N., "Investigation of the photocatalytic oxidation of low-level carbonyl compounds," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **48**, 979-984(1998).
28. Jacoby, W. A., Blake, D. M., Fennell, J. A., Boulter, J. E., Vargo L. M., and George, M. C., "Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **46**, 891-898(1996).
29. Noguchi, T., Fujishima, A., Sawunytama, P., and Hashimoto, K., "Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO_2 film," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3831-3833(1998).
30. Obee, T. N., and Brown, R. T., "TiO_2 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(1995).
31. Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., and Stankiewicz, A., "A review of intensification of photocatalytic processes," *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 781-789(2007).
32. Yang, R., Zhang, Y., Xu, Q., and Mo, J., "A mass transfer method for measuring the reaction coefficients of a photocatalyst," *Atmos. Environ.*, **41**, 1221-1229(2007).
33. Coronado, J. M., Zorn, M. E., Tejedor-Tejedor, I., and Anderson, M. A., "Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO_2 thin films: a kinetic study on the influence of water vapor," *Appl. Catal. B.*, **43**, 329-344(2003).
34. Wei, F., Ni, L., and Cui, P., "Preparation and characterization of N-S-codoped TiO_2 photocatalyst and its photocatalytic activity," *J. Hazard. Mater.*, **156**, 135-140(2008).
35. Peng, T., Zhao, D., Dai, K., Shi, W., and Hirao, K., "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity," *J. Phys. Chem. B.,* **109**, 4947-4952(2005).
36. Soler-Illia, G. J. A. A., Louis, A., and Sanchez, C., "Synthesis and Characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly," *Chem. Mater.*, **14**, 750-759(2002).