

PA14) Photocatalysis of Dimethyl disulfide in a
 Continous Flow Reactor : Deactivation and
 Regeneration

신명희*, 김종태¹, 장종대, 김모근², 이진우³, 권기동⁴, 조완근
 경북대학교 환경공학과, ¹대구경북과학기술연구원,
²경상북도 보건환경연구원, ³(주)삼일이엔씨, ⁴(주)이화환경

1. 서 론

악취는 자극성 있는 기체상 물질로 사람의 후각을 자극하여 불쾌감을 주는 감각공해로, 같은 물질이라도 연령, 성별, 건강상태 등의 개인적 특성에 따라 악취를 느끼는 정도에 차이가 있을 수 있다. 예민한 사람의 경우 악취물질의 최소감지농도(MDL)가 경우에 따라 10배 이상 차이가 날 수도 있다. 이러한 악취물질을 처리하기 위해서 수명이 길고 높은 제거효율을 가지고 이차적인 환경오염을 일으키지 않는 재료가 필요하며, 그 조건을 충족시키는 악취물질 제어물질로 광촉매를 들 수 있다. 여러 가지 광촉매들 중에 이산화티타늄(TiO₂)광촉매는 강력한 산화력을 가지고 있고, 값이 저렴하며, 화학적으로 매우 안정한 물질이기 때문에 PCO법에서 가장 널리 사용되는 대표적인 물질이다.

따라서 본 연구에서는 가시광선에서 활성을 나타내는 광촉매를 제조하여 황계열 악취물질인 Dimethyl disulfide(DMDS) 광촉매 분해 시 발생하는 촉매 비활성과 촉매재생에 대해서 알아보려고 한다.

2. 재료 및 실험 방법

Dimethyl disulfide(DMDS) 광촉매 분해에 따른 촉매의 비활성을 알아보기 위하여 광촉매 반응기의 운전 인자들 중에 램프조사강도, 수리학적 직경, TiO₂ 코팅량 및 유량은 Table 1에 나타난 대표값으로 하였고 농도는 10000 μ g/m³에서 실험하였다.

Table 1. Representative operating parameters.

Parameter	Representative value
Relative Humidity, %	40-60
Hydraulic Diameter, cm	2.0
Length of reactor, cm	26.5
Flow rate, L/min	0.5
Light sources	8W-fluorescent Lamp

램프를 켜지 않은 상태에서 Dimethyl disulfide(DMDS)의 유입농도와 유출농도가 같아질 때 gas-solid 흡착평형이 이루어졌다고 본다. 본 실험에서는 반응기 유출부에서 30분 후의 시료를 채취 분석한 결과 TiO_2 촉매 표면으로의 흡착평형이 이루어진 것으로 확인되었다. 하지만 여러 가지 조건들이 더욱 안정화 되도록 하기 위하여 4시간까지 반응기에 연구대상 오염물질을 흘려보내 주었다. 실험은 Dimethyl disulfide(DMDS)의 유출농도가 유입농도와 비슷해질 때까지 진행되었다. 촉매의 재생은 N이 도핑된 TiO_2 는 $550^\circ C$ 에서 30분간 소성시켜 촉매표면에 흡착된 부산물들은 고온에서 태워 날려버리는 'Burning out'에 의해 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 비활성

Fig. 1은 Dimethyl disulfide(DMDS)의 광촉매 분해에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다. 램프를 켜 이 후 100min부터 250min까지 농도가 급격하게 증가하여 제거율이 96%~56%로 감소하였다. 250min 이후 서서히 농도가 증가하여 100시간(5920min)이 지나서는 유출구 농도가 유입구 농도와 비슷해졌다. 이는 촉매의 활성이 완전 떨어지는 것으로 판단할 수 있다. 촉매의 비활성은 Dimethyl disulfide(DMDS)의 산화부산물의 흡착에 의해 촉매의 광효율이 감소된다.

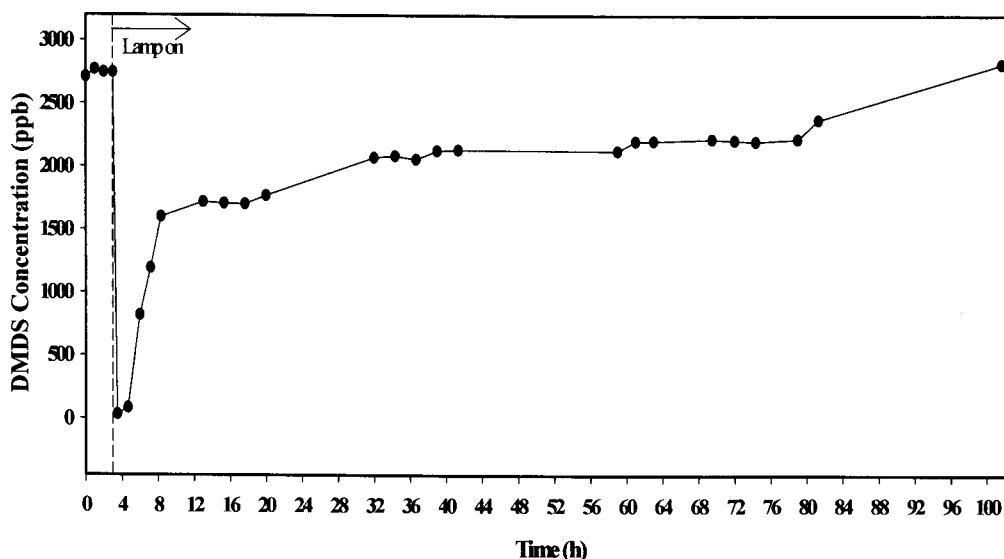
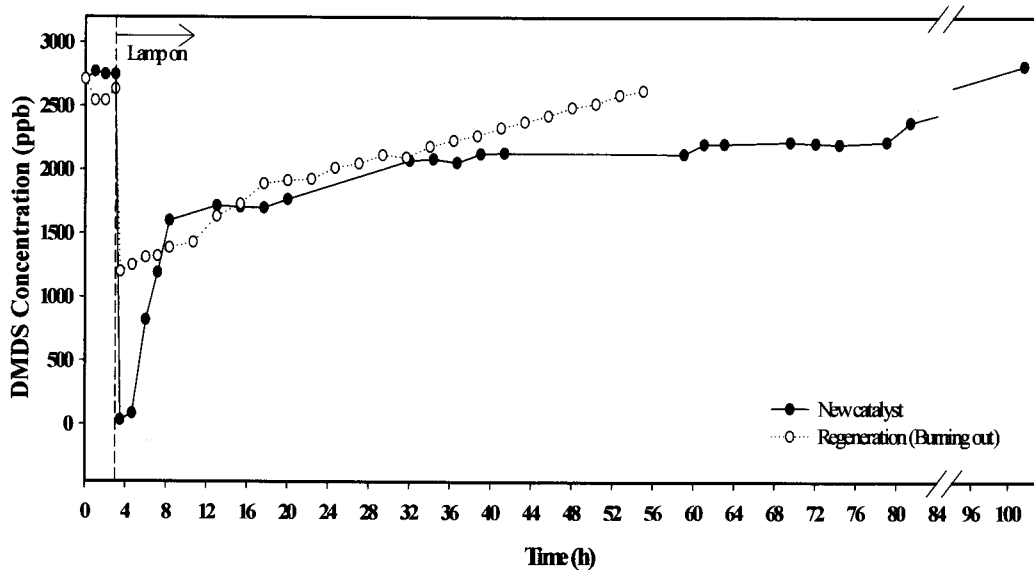


Fig. 1. Photocatalytic decomposition of DMDS

3.2. 비활성 촉매의 재생

Fig. 2는 재생촉매를 이용한 촉매 재활성의 결과이다. 램프를 켜 후 Dimethyl disulfide(DMDS)의 제거효율이 53%에서 시간이 경과 될수록 점점 감소되었다. CO_2 농도 또한 램프를 켜 이후부터 계속 감소되었다. 또한 새 촉매를 사용했을 때 100시간 정도에서 촉

매 활성이 완전히 떨어진데 비해 'Burning out'에 의한 재생과정을 거친 촉매를 사용하였을 때 52시간 정도에서 활성이 완전히 떨어진 것을 확인할 수 있다.



따라서, 재생촉매를 이용한 촉매 재활성 결과와 'Burning out'에 의한 재생촉매는 53%의 높은 재생율을 보였다. 이는 재생과정을 통해 촉매표면에 흡착되어있던 유기종들이 고온에서 소성과정을 거치면서 일부 분해되어 배출되어진 것으로 해석될 수 있다.

4. 요약

악취물질 중 특히 황계열 물질인 Dimethyl disulfide(DMDS)는 광촉매 산화 시 촉매비활성에 의해 촉매의 효율이 떨어진다. 이는 Dimethyl disulfide(DMDS) 분해과정에서 발생하는 중간생성물이 촉매 표면에 강하게 흡착되기 때문이다. 이러한 비활성을 해결하기 위해 촉매를 재생하여 사용할 수 있다. 'Burning out'에 의한 재생은 촉매 표면에 흡착된 일부 유기종들을 배출시켜 촉매능을 53% 회복시켰다.

참고 문헌

- Alexandre V. Vorontsov, Evgueni N. Savinov, Claude Lion, Panagiotis G. Smirniotis, 2003, TiO₂ reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor, Applied Catalysis B, Environmental, 44, 1, 25-40.
- C. Guillard, D. Baldassare, C. Duchamp, M.N. Ghazzal, S. Daniele, 2007, Photocatalytic degradation and mineralization of a malodorous compound (dimethyldisulfide) using a continuous flow reactor, Catalysis Today, 122, 1-2, 160-167.
- C. Cantau, S. Larribau, T. Pigot, M. Simon, M.T. Maurette, S. Lacombe, 2007,

Oxidation of noxious sulfur compounds by photocatalysis or photosensitization, *Catalysis Today*, 122, 1-2, 27-38.

José Peral, David F. Ollis, 1997, TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115, 2, 347-354.