

이산화티타늄 담지 섬유형 활성탄소의 특성 및 악취오염물질 제어를 위한 응용

조완근*, 황은송, 양성봉[†]

경북대학교 환경공학과
702-701 대구시 북구 대학로 80
[†]울산대학교 화학과
680-749 울산시 남구 대학로 93

(2011년 2월 11일 접수; 2011년 3월 10일 1차 수정본 접수; 2011년 3월 11일 2차 수정본 접수; 2011년 3월 11일 채택)

Characteristics of Titanium Dioxide-Impregnated Fibrous Activated Carbon and Its Application for Odorous Pollutant

Wan-Kuen Jo*, Eun-Song Hwang and Sung-Bong Yang[†]

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National university, 80 University Road, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea
[†]Department of Chemistry, College of Natural Science, University of Ulsan, 80 University Road, Nam-gu, Ulsan, 680-749, Korea

(Received for review February 11, 2011; 1st Revision received March 10, 2011; 2nd Revision received March 11, 2011; Accepted March 11, 2011)

요 약

생활환경 수준의 이황화 메틸과 같은 황화 유기화합물의 제어를 위하여 섬유형 활성탄소-이산화 티타늄 복합재를 이용한 연구는 아직까지 보고되지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 섬유형 활성탄소-이산화 티타늄 복합재를 제조하여 엑스선 회절법, 입자 비표면 측정법 및 적외선 분광법을 이용하여 광학적/표면 특성을 조사하고 활성을 평가하기 위하여 황화 이메틸의 제거 효율을 결정하였다. 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 물리적/표면 특성 조사에서 이 복합재가 광촉매적 활성도를 가지는 것으로 나타났다. 비표면적, 총 기공크기, 마이크로 기공크기 및 메조 기공크기의 경우에 이산화티타늄 코팅량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 평균 기공크기는 이산화티타늄 코팅량이 증가함에 따라 오히려 증가하였다. 또한, 코팅된 이산화티타늄이 섬유형 활성탄소 자체의 황화 이메틸에 대한 흡착능에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났다. 섬유형 활성탄소-이산화 티타늄 복합재의 활성도 조사시험에서, 황화 이메틸의 초기 제거효율은 4가지 유량 조건(0.5, 1.0, 1.5, 2.0 L/min)에서 각각 93, 78, 71 및 57%로 나타났고, 4가지 유량 조건 모두에서 2시간째에는 제거효율이 다소 감소하였다가 그 이후에는 거의 일정하게 유지되었다. 유사 평형상태에서, 황화 이메틸 평균 제거효율은 4가지 유량 조건에서 각각 75, 58, 53 및 36%로 나타났다. 한편, 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 표면상에서 부산물들은 관찰되지 않았다. 따라서, 본 연구에서 이용한 실험 조건에서, 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재가 부산물에 의한 큰 영향 없이 생활환경 수준의 황화 이메틸을 제어하는데 활용될 수 있는 것으로 제안된다.

주제어 : 복합재, 활성도, 엑스선 회절, 입자 표면 특성, 적외선 분광

Abstract : The application of fibrous activated carbon (FAC)-titanium dioxide (TiO₂) hybrid system has not been reported yet for the control of malodorous dimethyl sulfide (DMS) at residential environmental levels. Accordingly, the current study was designed not only to characterize this hybrid system using x-ray diffraction method, particulate surface measurement and Fourier transform Infrared (FTIR) method, but also to evaluate its adsorptional photocatalytic activity (APA) for the DMS removal. The physical/surface characteristics of FAC-TiO₂ which was prepared in this study suggested that the hybrid material might have certain APA for DMS. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific area, total pore volume, micropore volume and mesopore volume decreased all as the TiO₂ amounts coated on FAC increased, whereas the reverse was true for average pore diameter. TiO₂ coated onto FAC did not influence the adsorptional activity of FAC for the DMS input concentration of 0.5 ppm. The APA test of the hybrid material presented that the initial removal efficiencies of DMS were 93, 78, 71 and 57% for the flow rates of 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 L/min, respectively, and they decreased somewhat 2 h after the experiment started and kept almost constant for the rest experimental period. Under this pseudo-equilibrium condition, the DMS removal efficiencies were 78, 58, 53 and 36% for the four flow rates, respectively. Meanwhile, there were no significant byproducts observed on the surfaces of the hybrid material.

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wkjo@knu.ac.kr

Consequently, this study suggests that, under the experimental conditions used in the present study, the hybrid material can be applied for DMS at residential environment levels without being interfered by any byproducts.

Keywords : Hybrid material, Activity, X-ray diffraction, Particulate surface characteristic, FTIR

1. 서론

악취는 자극성 있는 기체상 물질이 인간의 냄새감각을 자극하여 정신적 및 생리적 스트레스, 메스꺼움, 두통, 식욕감퇴, 호흡곤란, 알레르기 현상, 불쾌감 및 혐오감을 유발시키는 냄새로서 주요한 대기오염의 한 형태로 간주된다[1,2]. 일정한 냄새를 악취로 인식하는 데에는 지역특성, 생활수준 등 사회·문화적인 특성과 성별, 연령, 건강상태, 흡연습관, 음식물에 대한 기호 등 개인적인 특성에 따라 악취를 느끼는 정도에 차이가 있을 수 있으며, 예민한 사람과 둔감한 사람이 악취를 느끼는 정도는 최소감지농도의 경우 오염물질에 따라 10배 이상 차이가 날 수도 있다[2,3]. 특히, 생활환경에서 빈번하게 대두되는 악취오염을 유발시키는 주요 오염물질 중 하나이고 매우 낮은 악취 감지 농도를 가지는 것으로 알려져 있다[1,2]. 악취오염물질은 주로 혐기성 생물학적 활동과 같은 자연적 배출원이나 석유정제공장, 의약품 제조공장, 분뇨처리장과 하수처리장 등과 같은 인위적인 발생원 등에서 배출된다[4-6]. 나아가, 대부분의 악취오염물질은 호흡기, 피부, 눈에 자극을 주고, 단기간 노출로 호흡 곤란, 폐출혈, 구역질 등의 유해성을 가지고 있다[3,7].

악취오염물질을 제어하기 위하여 생물 막 여과법, 흡수법, 활성탄에 의한 흡착법, 열 산화법, 저온 열촉매 산화법, 광촉매 산화법 등이 주로 이용되어 왔다[5,6,8-10]. 그러나, 이러한 제어 방법 각각은 적용 조건에 따라 장단점을 가진다. 생활환경의 악취오염물질 제어의 경우, 생물 막 여과법, 흡수법, 열 산화법 및 저온 열촉매 산화법은 높은 설치비와 유지비용 그리고 유지관리의 어려움 때문에 적용이 적절하지 못하다. 생활환경의 악취오염물질 제어를 위해서 주로 활성탄 흡착법이 이용되어 왔고, 최근에는 광촉매 산화법도 이용되고 있는 실정이다[10,11]. 활성탄 흡착법의 경우, 저 농도 취기에 효과적이며 탈취효율이 우수하나, 흡착한계가 있으며, 정기적인 활성탄의 재생과 잦은 교환으로 인한 비용문제가 생긴다. 사용 활성탄을 재생을 하지 않을 경우 그자체가 폐기물이 되는 단점을 가지며, 광촉매 산화법도 습도와 유입 농도 변화에 따라 제어효율 변동성이 적지 않은 단점을 가진다[12-14]. 따라서, 활성탄 흡착법과 광촉매 산화법 각각의 단점을 보완하기 위해서 두 제어방법을 접목하는 이산화티타늄 광촉매 담지 활성탄 흡착법이 새로이 주목을 받았다. 활성탄에 코팅된 이산화티타늄은 활성탄에 흡착되는 오염물질을 이산화탄소와 수증기로 산화시켜서 활성탄의 흡착 공간을 재생시키는 역할을 하는 것으로 확인되었다[13,14]. 또한, Areerachakul et al.[15]은 광촉매 산화법 하나만 적용하는 것 보다는 입자상 활성탄에 이산화티타늄을 코팅한 방법이 농약 제어 효율이 나은 것으로 보고하였다.

나아가, 이산화티타늄을 입자상 활성탄 대신에 섬유형 활성

탄소에 코팅하여 환경오염물질을 제어하는 기술의 적용 가능성이 일부 학자들에 의해 제기되고 있다[16,17]. 섬유형 활성탄소는 섬유상에 발달된 미세기공이 대부분 10 Å 미만이며 비표면적이 크며 흡착속도가 빠르고 흡착용량이 큰 고성능 흡착재로서, 섬유의 특성을 그대로 보유하고 있으므로 직포, 부직포, 종이 등의 형태로 가공하여 취급하기에 매우 편리하므로 다양한 촉매용 담체, 전극재 등에 적용되고 있다[18]. Guo et al.[16]은 이산화티타늄을 섬유형 활성탄소에 코팅시킨 시스템이 광촉매 산화단독 장치 보다 높은 톨루엔 제거효율을 가지는 것으로 보고하였다. 또한, Liu et al.[17]도 다양한 실험 조건하에서, 활성탄소섬유에 이산화티타늄을 코팅시킨 복합재를 이용한 시스템이 코팅되지 않은 순수한 섬유형 활성탄소 또는 이산화티타늄만을 이용한 시스템 보다 높은 메틸렌 블루 제거 효율을 나타내는 것으로 보고하였다. 한편, 황화 이메틸($(\text{CH}_3)_2\text{S}$)은 대표적 악취 오염물질인 황화 유기화합물에 속하면서 비교적 낮은 최소감지농도(odour threshold, 0.003 ppm)를 가지며, 생활환경에서 빈번하게 검출된다[19,20]. 그러나, 생활환경 수준의 이황화 메틸과 같은 황화 유기화합물의 제어를 위하여 섬유형 활성탄소-이산화 티타늄 복합재를 이용한 연구는 아직까지 보고되지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 우수한 흡착제로 알려진 섬유형 활성탄소에 이산화티타늄을 코팅시킨 복합재를 제조하여 광학적/표면 특성을 조사하고 활성을 평가하기 위하여 황화 이메틸의 제거 효율을 결정하고자 한다. 나아가, 광촉매 시스템의 경우 유입되는 유량이 오염물질의 제거효율에 영향을 미치는 주요 변수 중 하나라고 보고되었기 때문에[11], 광촉매-활성탄 복합 시스템에서도 유입 유량이 오염물질 제거효율에 영향을 미치는 주요 변수가 되는지를 확인하기 위하여 활성도 평가 실험을 여러 유입 유량 조건에서 수행하였다.

2. 실험

2.1. 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재 제조

섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재를 제조하기 위하여 Liu et al.[17]이 개발한 방법을 이용하였다. 주요 실험 재는 섬유형 활성탄소와 Degussa P-25 이산화티타늄으로서 섬유형 활성탄소는 한국 활성탄 섬유공업에서 제조한 비표면적 1,050 m^2/g , 두께 1 mm, 가로 110 mm, 그리고 세로 59 mm이고, Degussa P-25 이산화티타늄은 아나타제 상(anatase phase)과 루타일 상(rutile phase)의 비가 7:3 정도로 구성되어 있으며, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적이 $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 평균 입자 크기는 약 20-30 nm이다. 섬유형 활성탄소는 코팅 후 정확한 무게 측정을 위해 활성탄소섬유에 흡착되어있는 질소와 수분을 제거하기 위해 95 °C에서 3시간 동안 건조시켰다. 이산화티타늄 코팅을 위해서 증류수 100 mL에 이산화티

타늄 0.0175 g을 넣고 이산화티타늄이 물에 잘 섞이도록 초음파에서 1시간 동안 잘 섞어 주고, 건조된 섬유형 활성탄소를 첨가하여 오븐 온도 95 °C에서 3시간 동안 방치하였다. 상온으로 냉각 후에, 이산화티타늄이 섬유형 활성탄소에 골고루 묻도록 중간 중간 저어 주었다. 이어서 수분을 완전히 제거시키기 위해 코팅된 섬유형 활성탄소를 1시간 동안 건조시켰다. 코팅된 이산화티타늄의 무게는 코팅 후 1시간 동안 건조시킨 섬유형 활성탄소의 무게에서 95 °C에서 3시간 건조시킨 코팅 전의 섬유형 활성탄소의 무게를 빼서 결정하였다.

2.2. 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 특성 조사

섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 특성 조사를 위하여 엑스선 회절법, 비표면적/기공도 분석법 및 적외선 분광법을 이용하였다. 이산화티타늄, 순수한 활성탄소섬유, 그리고 이산화티타늄이 코팅된 활성탄소섬유 각각의 결정구조를 확인하기 위해 X-ray diffraction meter (Rigaku D/Max-2500, Japan)를 이용하였으며, 주요 분석조건인 회절각도는 20~70° (2θ)이었다. 순수한 섬유형 활성탄소와 이산화티타늄이 7 mg/g (TiO₂/ACF)코팅된 섬유형 활성탄소와 이산화티타늄이 429 mg/g (TiO₂/ACF) 코팅된 섬유형 활성탄소의 비표면적과 세공크기와 같은 물리적 특성을 조사하기 위하여 비표면적 및 세공 분포 측정기(Micrometrics ASAP 2020, USA)를 사용하였다. 각 시료들은 잔류 압력을 33.5 atm으로 유지한 상태로 13시간 동안 탈기시킨 후, 77 °K에서 상대압력에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 조사하였다. 섬유형 활성탄소에 코팅된 광촉매 입자의 결합 특성과 반응 후 입자의 결합 특성 변화를 조사하기 위하여 FTIR (Fourier transforms infrared, Spectrum GX & AutoIma, PerkinElmer Limited, USA)를 사용하였고, 분석기기의 주요 작동 조건으로서 Resolution은 0.25 cm⁻¹이고 조사 파장영역은 4,000~400 cm⁻¹이었다.

2.3. 복합재의 흡착능과 활성도 조사를 위한 실험장치 및 실험절차

섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 흡착능과 활성도 조사를 위하여 이용된 실험장치를 Figure 1에 나타내었다. 주요 실험장치는 고순도 공기(Zero grade air) 공급 실린더, 잔류 오염물질 2차 제거를 위한 활성탄 여과장치, 유량 조절기, 습도 조절장치, 조사대상 오염물질 생성장치 그리고 섬유형 활성탄소-이산화티타늄을 포함하는 반응기로 구성되었다. 활성탄 필터를 통과한 고 순도 공기는 습도 조절을 위하여 한 개 공급선은 물로 채워져서 수조(water bath)에 담겨진 임핀저를 통과하고 다른 한 개 공급선은 임핀저를 통과하지 않고 직접 오염물질 생성장치로 유입되게 고안하였다. 로터미터 장치를 이용하여 조절되는 습식 및 건식 가스 유량비를 이용하여 습도가 조절되었다. 반응기 내의 상대 습도는 광촉매 반응기의 유입 전 습도센서(Thermo Recorder TR-72S, T&D Co.)를 이용하여 측정하였다. 오염물질 생성장치는 조사대상 오염물질을 자동으로 주입시키는 Syringe Pump (KdScientific Model 210)와 물질이 공기와 혼합되는 혼합조인 Pyrex bulb로 구성하였다. 조사대상 오염물질(DMS, Sigma Aldrich, Methyl sulfide, 99+%, Germany)의 농도는 액상 표준물질 주입 양과 이와 파이렉스 구(Pyrex bulb)에서 혼합되는 유입 공기 유량을 이용하여 계산되었다. 이때 액상상태인 대상오염이 잘 기화되도록 Pyrex bulb에 열선을 감아 적정온도를 유지하게 하였고, 연결관에도 열선을 감아 일정 온도를 유지함으로써 관내를 통하는 물질의 응축을 방지하였다. 반응기는 원통형으로 Pyrex 재질로 제작되고, 반응기 축 방향으로 촉매 표면에 일정한 반응성을 부여할 뿐만 아니라, 광원의 균일한 분배를 제공하기 위하여 반응기 중앙에 램프가 위치하도록 제작되었다. 이전 실험의 영향(carryover effect)를 제거하기 위하여, 섬유형 활성탄소는 다른 조건의 실험을 시작할 때마다 새로운

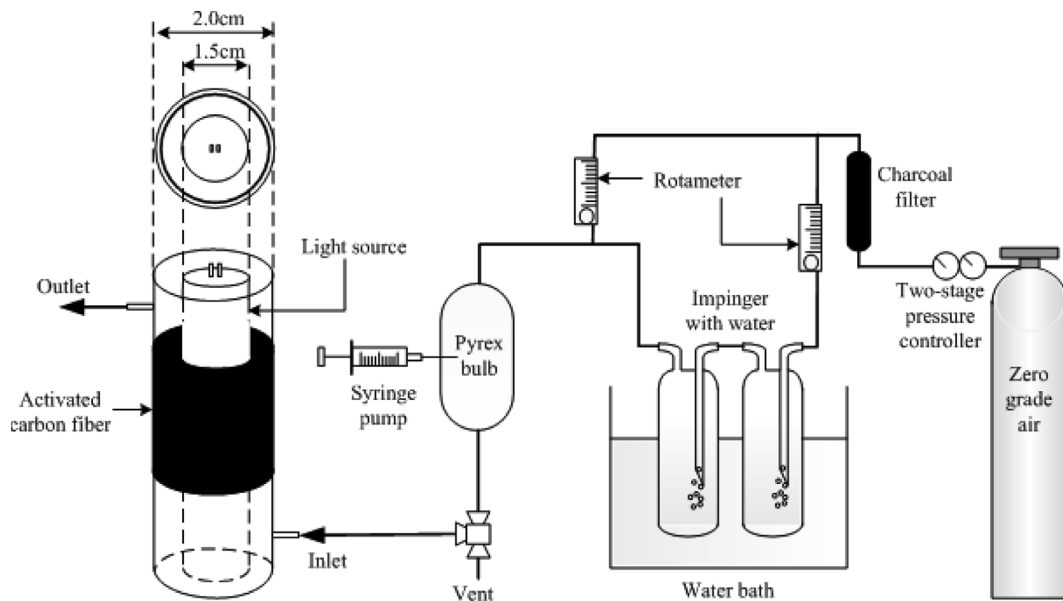


Figure 1. Schematic diagram of experimental set-up.

Table 1. Representative operating parameters

Parameter	Representative value
Relative humidity, %	45-55
Hydraulic diameter, cm	0.5
Length of reactor, cm	26.5
Flow rate, L/min	1.0
Light sources	8W-fluorescent black light
Reactor type	Pyrex glass tube
Volume of ACF, mm ³	1 × 59 × 110
TiO ₂ weights embedded into ACF (TiO ₂ /ACF), mg/g	7
DMS concentration, ppm	0.5

것으로 교체하였다. 광촉매 반응기는 외부의 빛이 침투하는 것을 막고 내부의 온도를 일정하게 유지시키기 위해서 알루미늄 호일로 감쌌다. 광원으로서는 315~400 nm의 파장영역을 방사하는 자외선램프(F8T5/BLB, Sankyo Denki)와 살균력이 강한 257 nm를 발생하는 할로겐램프(G8T5, Sankyo Denki)를 사용하였다.

이산화티타늄이 코팅되지 않은 순수 섬유형 활성탄소와 이산화티타늄이 코팅된 섬유형 활성탄소의 흡착능을 비교하기 위하여 반응기의 운전 인자 중 상대습도, UV 강도, 수리학적 직경, 유량, 유입농도 및 활성탄소섬유의 크기를 Table 1에 나타난 대표 값으로 고정하였다. 이 경우, 순수하게 흡착능을 조사하기 위하여 실험 전 과정동안 반응기 내 램프는 작동시키지 않았다.

섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 활성도를 조사하기 위하여 상기 흡착능에서 이용된 Table 1에 명시된 대표 값을 동일하게 이용하였다. 다만, 활성도 조사 실험에서는 흡착과 광 산화 모두의 영향을 확인하기 위하여 실험 전 과정동안 램프를 작동시켰고, 대표 유량 대신에 유입 유량에 따른 변화를 조사하기 위하여 4가지 유량 범위(0.5, 1.0, 1.5, 2.0 L/min)를 이용하였다.

2.4. 오염물질 시료채취 및 분석 방법

실험장치 내로 고 순도 공기만을 통과시켜 장치 내에 흡착되어있을지도 모르는 오염물질을 제거한 후에 실험장치의 오염도를 확인하기 위해 혼합조인 Pyrex bulb를 통과한 공기를 채취하고 분석하여 실험장치가 오염되지 않았음을 확인하였다. 이어서 Pyrex bulb의 온도는 열선을 이용하여 40~50 °C로 설정하고 수조를 통과한 유입 공기의 상대습도, 유량 및 오염물질 유입농도의 안정화를 확인한 후에 계획된 시간에 따라 반응기 유출구에서 3 L Tedlar bag을 이용하여 가스시료를 포집하였다.

포집된 시료는 황 화합물 극저온 농축 자동화 시스템(7100A Preconcentrator, Entech) 그리고 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 7890)를 이용하여 분석되었다. Tedlar bag에 채워진 가스시료는 60 mL/min의 유속 조건에서 농축장치로 유입되었다. 유입된 시료는 일차 및 2차 냉각과정을 거친 후 열탈착 과정에서 2분간 GC로 주입되었다. GC의 온도프로그램은 오븐 초기 온도 50 °C에서 4분간 유지 후, 120 °C까지 20 °C/min의 속도로 온도를 상승시켰으며 최종 온도인 220 °C에서 2.5분 동안 유지시켰다. 정성분석은 각 물질의 보유시간을 이용하였고, 정량분석을 위하여 외부 표준법을 이용하였다. 분석 기기의 일간 반응정도 변화와 감도를 파악하기 위하여 외부 표준물질을 매 실험일마다 분석하여 미리 작성한 검정선과 ±20% 이내의 변화를 나타내는지 를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 물리적/표면 특성

엑스선 회절분석기를 이용하여 확인한 순수한 섬유형 활성탄소, 이산화티타늄과 이산화티타늄이 코팅된 섬유형 활성탄소의 결정구조를 Figure 2에 나타내었다. 이산화티타늄이 코팅되지 않은 섬유형 활성탄소의 엑스선 회절그래프의 경우 특정한 피크 없이 기기 노이즈(noise)만이 관찰되었다. 그러나, 이산화티타늄과 이산화티타늄이 코팅된 섬유형 활성탄소의 경우 서로 유사한 엑스선 회절 그래프 양상을 나타내었으며, 이산화티타늄의 결정구조인 아나타제와 루타일 결정구조들이 명확하게 관찰되었다. 특히, 또한, 이산화티타늄과 이산화티타늄이 코팅된 섬유형 활성탄소 모두에 대해서, 2θ = 25.2°에서 아나타제 결정구조 그리고 2θ = 27.4°에서 루타일 결정구조가 가장 뚜렷하게 나타났다. 이러한 엑스선 회절 그래프 특성이 이산화티타늄 엑스선 회절분석에 대한 다른 선행연구에서도 동일하게 나타났다[21,22]. 한편, 이산화티타늄이 코팅된 섬유형 활성탄소의 엑스선 회절그래프에는 순수 섬유형 활성탄소의 엑스선 회절그래프에서 나타난 기기 노이

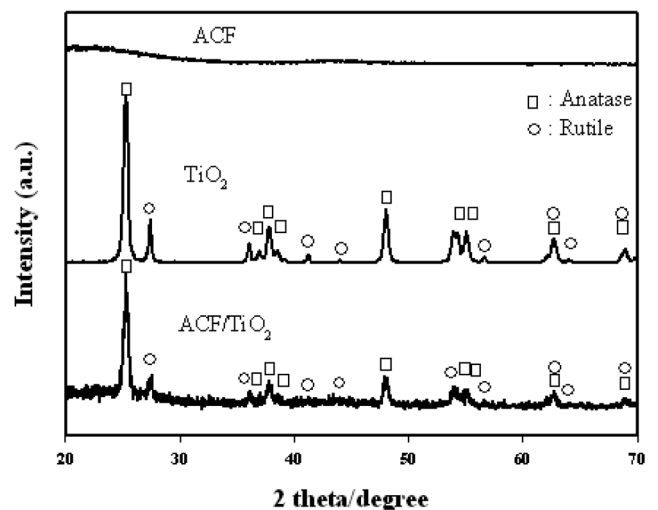


Figure 2. XRD pattern of ACF, TiO₂, and ACF/TiO₂.

Table 2. Characteristics of ACF and ACF/TiO₂*

Characteristic	ACF	7 mg TiO ₂ /g-ACF	429 mg TiO ₂ /g-ACF
BET, m ² /g	1107	994	536
Total pore volume, cm ³ /g	0.5409	0.4882	0.3332
Micropore volume, cm ³ /g	0.4377	0.3927	0.2046
Mesopore volume, cm ³ /g	0.0796	0.0802	0.1613
Average pore diameter, nm	1.9530	1.9634	2.4839

*The pore size distribution was determined using the Barrett, Joyner and Halenda method.

즈들이 아나타제와 루타일 결정구조 피크와 함께 관찰되었다. 따라서, 본 연구에서 이용한 섬유형 활성탄소에 이산화티타늄을 코팅한 방법으로 효율적인 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합체가 제조된 것으로 확인되었고, 이 복합체가 광촉매적 활성도를 가질 것으로 기대되었다[16,17].

Table 2에 순수한 활성탄소섬유, 이산화티타늄과 7 mg/g (TiO₂/ACF)이 코팅된 섬유형 활성탄소와 105 mg/g (TiO₂/ACF)이 코팅된 섬유형 활성탄소의 단위 무게 당 BET 표면적, 총 기공크기, 마이크로 기공크기, 메조 기공크기 및 평균 기공크기를 나타내었다. BET 비표면적의 경우 이산화티타늄이 코팅되지 않은 순수한 활성탄소섬유가 가장 크고, 그 다음이 7 mg/g (TiO₂/ACF)이 코팅된 섬유형 활성탄소와 105 mg/g (TiO₂/ACF)이 코팅된 섬유형 활성탄소의 순서로 나타나, 섬유형 활성탄에 이산화티타늄이 많이 코팅될수록 BET 비표면적에 미치는 영향이 큰 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 다른 선행연구의 결과와도 일치한다[14]. 총 기공크기, 마이크로 기공크기 및 메조 기공크기의 경우에도, BET 비표면적과 유사하게 이산화티타늄 코팅량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 평균 기공크기는 이산화티타늄 코팅량이 증가함에 따라 오히려 증가하고 있다. 이러한 결과는 코팅된 이산화티타늄 입자가 미세공의 입구를 막거나 내부로 침투해 들어가 비표면적의 크기를 감소시키는 것이며 더 작은 미세 기공들이 막힘으로서 평균크기는 오히려 증가한 것으로 해석된다[14].

이산화티타늄-섬유형 활성탄소 복합체의 표면에 축적된 반응생성물들을 확인하기 위하여 수행한 적외선 분광 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 두 개의 그래프 중 before는 황화 이메틸을 흡착-광분해시키기 전의 순수한 이산화티타늄-섬유형 활성탄소 복합체의 표면 분석 결과이고, after는 220시간 동안 장시간 황화 이메틸을 흡착-광분해시킨 후의 사용된 이산화티타늄-섬유형 활성탄소 복합체의 표면 분석 결과를 나타낸다. 사용 전과 사용 후의 이산화티타늄-섬유형 활성탄소 복합체 모두에 대하여 3,446, 1,652 및 548 cm⁻¹ 부근에서 주된 적외선 흡수 피크들이 나타났다. Liu et al.[23]은 적외선 흡수 피크 범위 3,450~3,420 cm⁻¹와 1,640~1,630 cm⁻¹가 O-H 결합 때문인 것으로 보고하였으며, Sivakumar et al.[24]은 600~400 cm⁻¹ 피크는 Ti-O 결합 때문인 것으로 보고하였다. 따라서, 본 연구에서 확인된 세 가지 주 피크는 이산화티타늄-섬유형 활성탄소 복합체 표면에 O-H와 Ti-O 결합된 때문인 것으로 이해된다.

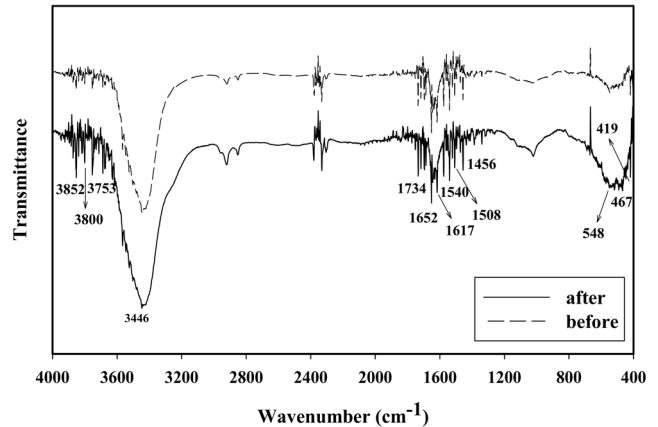


Figure 3. Fourier-Transformation infrared spectra of pure (before) and used (after) ACF/TiO₂.

한편, 황화 이메틸을 광촉매 분해시 탄소-황 결합 파괴와 황 원자 산화의 두 개의 주요 반응 메커니즘에 의해서 CH₃SSCH₃ (DMDS)와 SO₄²⁻ 부산물로 촉매 표면에 나타나는 것으로 보고된 적이 있다[25]. 그러나, 본 연구에서는 사용된 이산화티타늄-섬유형 활성탄소 복합체 표면에 CH₃SSCH₃ (DMDS) 또는 SO₄²⁻ 피크가 나타나지 않았고, 사용 전 적외선 분광 결과와 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 선행연구에서 사용한 황화 이메틸 주입농도 보다 본 연구 조건이 훨씬 낮아서 부산물이 감지될 정도로 충분히 생성되지 못하였거나, 광 분해시 생성된 부산물이 활성탄소 기공 내부에 흡착되어 적외선 분광 스펙트럼에 나타나지 않았기 때문으로 추정된다.

3.2. 이산화티타늄-섬유형 활성탄소 복합체의 흡착능

이산화티타늄이 코팅되지 않은 순수 섬유형 활성탄소와 이산화티타늄이 코팅된 섬유형 활성탄소의 흡착능을 Figure 4에 나타내었다. 두 가지 활성탄소가 황화 이메틸에 대하여 서로 유사한 흡착능을 나타내었다. 흡착 반응이 일어난 한 시간 후에 C₀(흡착 후 반응기 유출농도)/C_i(흡착 전 반응기 유입농도) 값이 0.2이었고 시간이 경과함에 따라 서서히 증가하다가 흡착 반응시간 13시간 만에 C₀/C_i 값이 1 가까이에 도달하여 거의 포화상태에 다다른 것으로 나타났다. 이렇게 이산화티타늄이 코팅되지 않은 순수 섬유형 활성탄소와 이산화티타늄이 코팅된 섬유형 활성탄소가 유사한 흡착능을 나타낸 것은 이산화티타늄-섬유형 활성탄소 복합체 상의 이산화티타늄

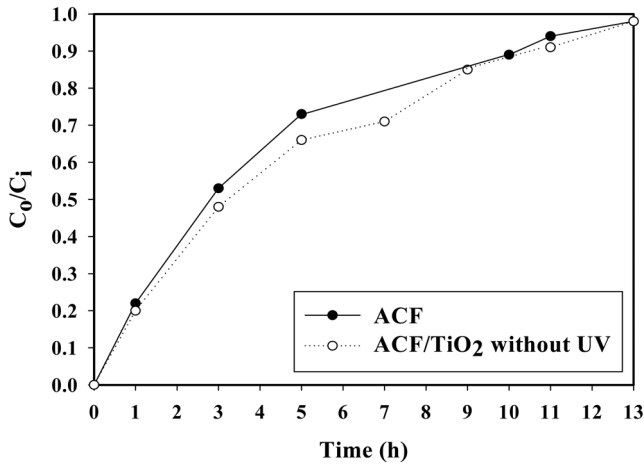


Figure 4. Adsorption curves of dimethyl sulfide for ACF and ACF/TiO₂ without activating UV light. C_i and C_o represent inlet and outlet DMS concentrations, respectively.

이 섬유형 활성탄소 자체의 흡착능에 영향을 거의 미치지 않는 것을 의미한다. 비록 섬유형 활성탄소는 아니지만 일부 선행연구들[12,14]도 입자상 활성탄소에 코팅된 이산화티타늄이 입자상 활성탄의 흡착능에 영향을 미치지 않는 것으로 보고한 적이 있다.

3.3. 활성도

섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 물리적/표면 특성 조사에서 이 복합재가 광촉매적 활성도를 가지는 것으로 기대되었고, 이산화티타늄이 섬유형 활성탄소 자체의 흡착능에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났기 때문에, 다음 단계로 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 활성도를 조사하였다. 이를 위하여 대표적 생활환경 악취오염물질 중 하나인 황화 이메틸을 선정하여 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 흡착-광촉매 분해 효율에 대해서 조사하였다. 유량이 오염물질의 제거효율에 영향을 미치는 주요 변수가 될 수 있기 때문에[11], 이 조사를 4가지 다른 유입 유량(0.5, 1.0, 1.5, 2.0 L/min) 조건에서 수행하였고, 결과를 Figure 5에 나타내었다. 초기 황화 이메틸 제거효율은 4가지 유량 조건에서 각각 93, 78, 71 및 57%로 나타났고, 4가지 유량 조건 모두에서 2시간째에는 제거효율이 다소 감소하였다가 그 이후에는 거의 일정하게 유지되었다. 유사 평형상태에서, 황화 이메틸 평균 제거효율은 4가지 유량 조건에서 각각 75, 58, 53 및 36%로 나타났다. 실험 후 2시간째에 황화 이메틸의 제거효율이 다소 감소한 것은 실험 초기에 컷던 이산화티타늄/섬유형 활성탄소의 흡착공간이 황화 이메틸이 계속 유입되면서 흡착공간이 포화상태에 가까워지면서 제거효율이 다소 감소했다가, 이후에 흡착과 광산화 분해가 지속적으로 진행되면서 일정한 흡착공간이 유지되고, 이로 인해 제거효율도 거의 일정하게 유지되는 것으로 설명된다.

Figure 5에 나타난 바와 같이, 유량이 증가함에 황화 이메틸의 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 양상은

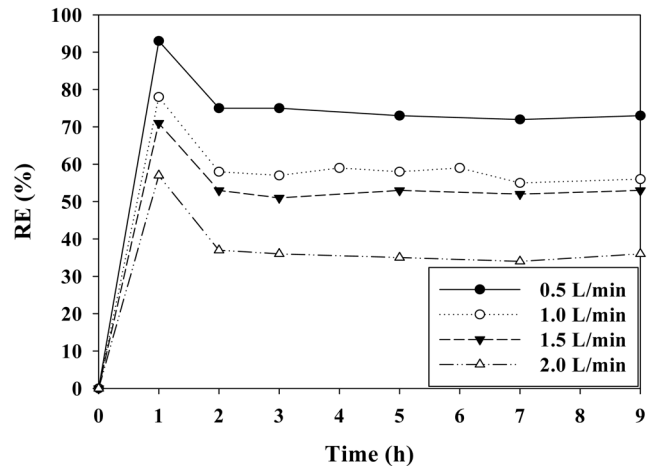


Figure 5. Time-series DMS removal efficiency (RE, %) by ACF/TiO₂ with activating UV light, according to flow rate (L/min).

섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재를 포함하는 반응기 내의 오염물질의 체류시간과 질량 이동효과로 설명된다[26-28]. 유량과 반응기 부피를 이용하여 계산된 체류시간은 4가지 유량 조건에서 각각 22, 11, 8.3 및 5.5초이었다. 유량이 증가할수록 반응기내의 이황화메틸의 체류시간이 짧아지고 이로 인해 반응기 내의 O₂⁻ 라디칼과 OH 라디칼과 같은 반응성이 큰 반응기들과의 반응시간이 상대적으로 짧아지기 때문인 것으로 사료된다[28]. 또한, 유량이 증가하게 되면 황화 이메틸이 섬유형 활성탄소와 접촉할 시간이 짧아지기 때문에 흡착율도 낮아질 수 있다. 체류시간과는 달리 질량이동 효과와 직접적으로 관련이 있는 면 속도(face velocity)는 유량이 증가할수록 증가한다[26-28]. 면 속도는 4가지 유량 조건에서 각각 1.1, 2.2, 3.3 및 4.4 cm/s로 계산되었다. 실린더형 광촉매 반응기에서 면 속도가 10 cm/s 이하인 경우에는 질량이동이 오염물질 제거효율에 영향을 미치는 주요 변수인 것으로 보고되었기 때문에[28] 높은 유량 조건에서 증가된 질량이동 효과로 인해 오염물질 제거효율에 대해 체류시간과는 상반되는 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재를 이용한 흡착-광산화 분해 장치의 오염물질 제거효율은 반응장치 내 오염물질의 체류시간과 질량이동의 복합적 효과에 기인하는 것으로 설명되며, 결과적으로 유입 유량이 흡착-광산화 분해 장치의 오염물질 제거효율에 영향을 미치는 주요 인자인 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 섬유형 활성탄소에 이산화티타늄을 코팅시킨 복합재를 제조하여 광학적/표면 특성을 조사하고 활성을 평가하기 위하여 황화 이메틸의 제거 효율을 결정하였다. 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 물리적/표면 특성 조사에서 이 복합재가 광촉매적 활성도를 가지는 것으로 예측되었다. 또한, 본 연구에서 이용된 실험 조건에서(DMS 초기 농

도, 0.5 ppm) 이산화티타늄이 섬유형 활성탄소 자체의 흡착능에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났다. 다음 단계에서 수행된 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 활성도 조사 실험에서 이 복합재가 생활환경의 주요 악취오염물질 중 하나인 황화 이메틸에 대한 제거효율이 비교적 높은 것(최대 93%)으로 나타났고, 제거효율은 처리하고자하는 유량에 따라 다른 것으로 확인되었다. 한편, 황화 이메틸 처리 중에 제어효율에 영향을 미칠 수 있는 부산물들이 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재의 표면상에서 관찰되지 않았기 때문에, 본 연구에서 이용한 실험 조건에서 부산물에 의한 큰 영향 없이 황화 이메틸을 제어하는데 섬유형 활성탄소-이산화티타늄 복합재가 활용될 수 있는 것으로 제안된다. 그러나, 높은 DMS 초기 농도 등 다른 실험 조건에서는 부산물 영향이 어떻게 나타날지 모르기 때문에 다양한 실험 조건에서 본 연구 결과를 검증 또는 반증하기 위한 후속연구가 필요하다.

참고문헌

1. Millot, J. -L., Brand, G., and Morand, N., "Effects of ambient odors on reaction time in humans," *Neurosci. Lett.*, **322**, 79-82 (2002).
2. Sucker, K., Both, R., Bischoff, M., Guski, R., Krämer, U., and Winneke, G., "Odor frequency and odor annoyance Part II: dose-response associations and their modification by hedonic tone," *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **81**, 683-694 (2008).
3. Sucker, K., Both, K., and Winneke, G., "Review of adverse health effects of odours in field studies," *Water Sci. Technol.*, **59**, 1281-1289 (2009).
4. Hanajima, D., Kuroda, K., Morishita, K., Fujita, J., Maeda, K., and Morioka, R., "Key odor components responsible for the impact on olfactory sense during swine feces composting," *Biores. Technol.*, **101**, 2306-2310 (2010).
5. Easter, C., Quigley, C., Burrowes, P., Witherspoon, J., and Apgar, D., "Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems," *Chem. Eng. J.*, **113**, 93-104 (2005).
6. Nicell, J. A., "Assessment and regulation of odour impacts," *Atmos. Environ.*, **43**, 196-206 (2009).
7. Aatamila, M., Verkasalo, P. K., Korhonen, M. J., Suominen, A. L., Hirvonen, M. -R., Viluksela, M. K., and Nevalainen, A., "Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres," *Environ. Res.*, **111**, 164-170 (2011).
8. Baek, S. -W., Kim, J. -R., and Ihm, S. -K., "Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites," *Catal. Today*, **93-95**, 575-581 (2004).
9. Edouarda, D., Hammouri, H., and Zhou, X. G., "Control of a reverse flow reactor for VOC combustion," *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 1661-1672 (2005).
10. Hunger, M., Husken, G., and Brouwers, H. J. H., "Photocatalytic degradation of air pollutants - From modeling to large scale application," *Cem. Conc. Res.*, **40**, 313-320 (2010).
11. Jo, W. K., and Kim, J. T., "Photocatalysis of low concentration of gaseous-phase benzene using visible-light irradiated N-doped and S-doped titanium dioxide," *Environ. Eng. Res.*, **13**, 171-176 (2008).
12. Ao, C. H., and Lee, S. C., "Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level," *Appl. Catal. B*, **44**, 191-205 (2003).
13. Shiraishi, S., Yamaguchi, Y., and Ohbuchi, A., "Rapid treatment of formaldehyde in a highly tight room using a photocatalytic reactor combined with a continuous adsorption and desorption apparatus," *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 929-934 (2003).
14. Tao, Y., Wu, C. -Y., and Mazyck, D. W., "Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration," *Chemosphere*, **65**, 35-42 (2006).
15. Areerachakul, N., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., and Kandasamy, J., "Granular activated carbon (GAC) adsorption-photocatalysis hybrid system in the removal of herbicide from water," *Sep. Purif. Technol.*, **55**, 206-211 (2007).
16. Guo, T., Bai, Z., Wu, C., and Zhu, T., "Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation," *Appl. Catal. B*, **79**, 171-178 (2008).
17. Liu, J. -H., Yang, R., and Li, S. -M., "Preparation and application of efficient TiO₂/ACFs photocatalyst," *J. Environ. Sci.*, **18**, 979-982 (2006).
18. Dwivedi, P., Gaur, V., Sharma, A., and Verma, N., "Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon filter," *Sep. Purif. Technol.*, **39**, 23-27 (2004).
19. Higgins, M. J., Chen, Y. C., Yarosz, D. P., Murthy, S. N., Maas, N. A., Glindemann, D., and Novak, J. T., "Cycling of volatile organic sulfur compounds in anaerobically digested biosolids and its implications for odors," *Water Environ. Res.*, **78**, 243-252 (2006).
20. Kim, K. Y., Ko, H. J., Kim, H. T., Kim, Y. S., Roh, Y. M., Lee, C. M., Kim, H. S., and Kim, C. N., "Sulfuric odorous compounds emitted from pig-feeding operations," *Atmos. Environ.*, **41**, 4811-4818 (2007).
21. Chiaramonte, T., Abramof, E., Fabreguette, F., Sacilotti, M., and Cardoso, L. P., "X-ray multiple diffraction in the characterization of TiNO and TiO₂ thin films grown on Si (0 0 1)," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 1590-1595 (2006).
22. Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Wojcieszak, D., Wasielewski, R., Borkowska, A., Prociowa, E. L., and Ciszewski, A., "Structural investigations of TiO₂:Tb thin films by X-ray diffraction and atomic force microscopy," *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4303-4307 (2008).
23. Liu, S., Chen, X., and Chen X., "Preparation of N-Doped

- visible-light response nanosize TiO₂ photocatalyst using the acid-catalyzed hydrolysis method," *Chin. J. Catal.*, **27**, 697-702 (2006).
24. Sivakumar, S., Pillai, P. K., Mukundan, P., and Warriar, K. G. K., "Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate," *Mater. Lett.*, **57**, 330-335 (2002).
25. Nuria, G. -G., Jose, A. A., Xavier, D., and Jose, P., "TiO₂ deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide," *Appl. Catal. B*, **52**, 69-77 (2004).
26. Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., and Stankiewicz, A., "A review of intensification of photocatalytic processes," *Chem. Eng. Proc.*, **46**, 81-789 (2007).
27. 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).
28. Obee, T. N., and Brown, R. T., "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 (1995).