

TiO₂를 이용한 메틸메르캡탄의 광촉매 분해메커니즘

이진석* · 김영찬** · 이병대†

*위덕대학교 의식산업학부

**중부대학교 화장품과학과

†위덕대학교 보건학부

(2007년 4월 10일 접수 ; 2007년 9월 6일 채택)

Photocatalytic Degradation Mechanism of Methyl Mercaptan using TiO₂

Jin-Shik Lee* · Yeoung-Chan Kim** · Byung-Dae Lee†

*Division of Culinary Arts, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

**Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea

†Division of Health, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

(Received April 10, 2007 ; Accepted September 6, 2007)

Abstract : This paper presents applicability of photocatalytic decomposition of methyl mercaptan using TiO₂. A quartz reactor was used in order to elucidate reaction pathway in photocatalytic decomposition of methyl mercaptan. Experimental results showed that more than 99.9% of methyl mercaptan was decomposed within 30 minutes. It was found that the photocatalytic decomposition of methyl mercaptan followed pseudo first order and its reaction coefficient was 0.05min⁻¹. During 30 minutes in the photocatalytic reaction, the concentration of methyl mercaptan, dimethyl disulfide, SO₂, H₂SO₄, COS, H₂S were determined. These results showed that 64% of methyl mercaptan were compensated for the increase in sulfur after 30 minutes through the mineralization. The proposed main photocatalytic decomposition pathway of methyl mercaptan was methyl mercaptan→dimethyl disulfide→SO₂→H₂SO₄.

Keywords: dimethyl disulfide, decomposition pathway, methyl mercaptan, mineralization, photocatalytic, sulfur balance.

1. 서론

대표적인 악취물질인 메틸메르캡탄(CH₃SH)은 퇴비화 장치, 정화조 등 폐기물 처리시설에서 발생하며 낮은 농도에서도 심한 악취를 느끼게 하는 물질이다. 최근에는 TiO₂를 이용한 광촉매 분해가 냄새 물질(메틸메르캡탄, 황화수

소 등)의 탈취에 많이 적용되고 있다[1-3]. TiO₂는 토양에 존재하고 무해하며 값이 저렴하여 많이 이용되고 있는 광촉매 이고, 파장 380nm이하의 빛을 조사하면 표면에 전자와 정공이 생겨 정공에서의 강한 산화력에 의해 오염물질이 분해 된다[4]. 그러나 이러한 기존의 연구에는 오염물질 제거율 또는 분해생성물을 보고하는 수준에 머무르고 있다[5-8]. 광촉매 분해는 일반적으로 촉매 표면에서 반응이 일어

†주저자 (e-mail : bdlee@uu.ac.kr)

나므로 냄새물질이 촉매표면에 자주 접촉하도록 하여야 처리 효율이 높아진다. 이를 위해 흡착력이 있는 제올라이트[9-10]나 분말활성탄[11-12]을 이용한 예가 보고 되고 있다. 그러나 제올라이트의 경우 냄새물질에 대한 흡착능력이 충분히 검증 되지 않았고, 분말활성탄의 경우 흡착 효과는 탁월하나 가격이 고가인 것이 단점으로 지적되고 있다. 또한 제올라이트나 분말활성탄이 오염물질에 의해 포화되면 흡착능이 떨어져 교체하여야 하는 등의 비용 증가가 문제로 지적되었다. 그러므로 본 연구에서는 반응기 내부표면에 TiO_2 를 코팅하고 반응기내의 공기를 회전시켜 냄새물질과 촉매의 접촉을 극대화하였다. 또한 장기간 사용 후 오염된 촉매 표면은 물로 세척하면 간단히 촉매 효과가 재생되므로 TiO_2 를 재차 코팅할 필요가 없어 경제적이다.

본 연구에서는 대표적인 냄새물질인 메틸메르캅탄을 대상물질로 한 광촉매 분해실험을 수행하여 광촉매 분해정도 및 분해생성물의 황수지를 평가하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 반응기

본 연구에 사용한 시약은 메틸메르캅탄, 벤젠, 이황화탄소(CS_2), 황산나트륨, 수산화나트륨, 70 wt% 메탄술폰산수용액(CH_3SO_3H)이며 정량분석을 위한 표준가스로는 20 μ L/L 및 5,000 μ L/L 이황화디메틸(DMDS), 20 μ L/L의 이산화황(SO_2)을 사용하였다. 반응기는 용적이 1L이며 유리로 제작하였고 내면에는 TiO_2 가 코팅되어 있다(Fig. 1). 광원은 기존의 문헌을 참고하여 자외선램프(주 파장 254nm, GLC-241형 Funakoshi)를 석영관에 넣어서 사용하였다[13-14].

2.2 실험방법 및 분석

반응기내의 메틸메르캅탄 농도가 100 μ L/L가 되도록 일정량의 5,000 μ L/L의 메틸메르캅탄 표준가스를 진공 상태의 반응기에 주입하였다. 반응기내의 메틸메르캅탄 농도를 정량하기 위해 그림 1의 반응기 표면의 여러 시료 채취구로 가스를 채취하여 형광검출기가 장착된 가스크

로마토그래피로(GC-FPD, GC-14B Shimadzu)로 분석하였다. GC분석 시 컬럼은 3.1m \times 3.2mm I.D 유리재질의 컬럼(β - β' ODPN crosorb, Shinshu Co.)을 사용하였다.

메틸메르캅탄의 광촉매 분해 중간생성물 및 최종생성물을 분석하기 위해 GC-FPD를 사용하였고, 표준물질과의 체류시간 비교 및 spike test 실시하여 생성물을 정성하고 정량분석을 하였다. 반응기 내부 표면에 잔존하는 성분들을 추출하기 위해 벤젠 10mL를 첨가한 후 교반시켰다(4hr, 180rpm). 메틸메르캅탄이 분해되면 최종적으로 무기물이 되므로 광촉매 반응종료 후 반응기에 열수를 주입하여 무기물을 세정한 후 이온크로마토그래피(IC 7000E, Yokogawa)로 분석하였다.

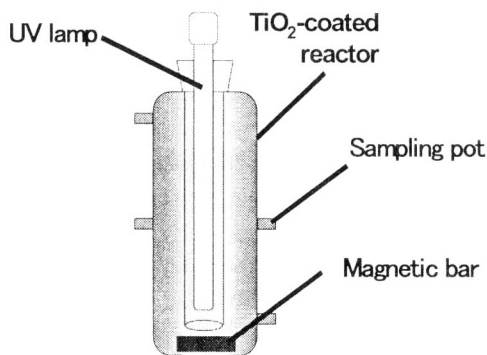


Fig. 1. Schematic of Photocatalytic Reactor

3. 결과

3.1 메틸메르캅탄 분해특성

광촉매 분해에 따른 메틸메르캅탄의 농도변화를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 자외선 조사 개시 5분 후 메틸메르캅탄이 약 40% 제거되었고, 18분 후에는 97% 제거되고, 30분 이후에는 100% 제거되었다. 이러한 결과로부터 30분이라는 짧은 시간에 냄새물질을 100% 제거할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2(b)로부터 메틸메르캅탄의 광촉매 분해속도가 1차 반응을 따르고 반응속도 상수가 0.05min⁻¹으로 조사되어 메틸메르캅탄이 광촉매에 의해 효과적으로 분해됨을 알 수 있었다.

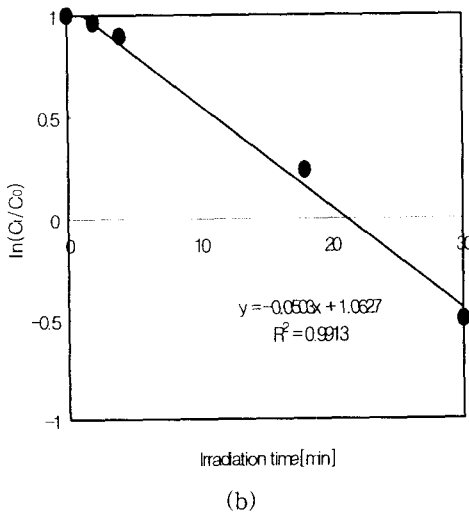
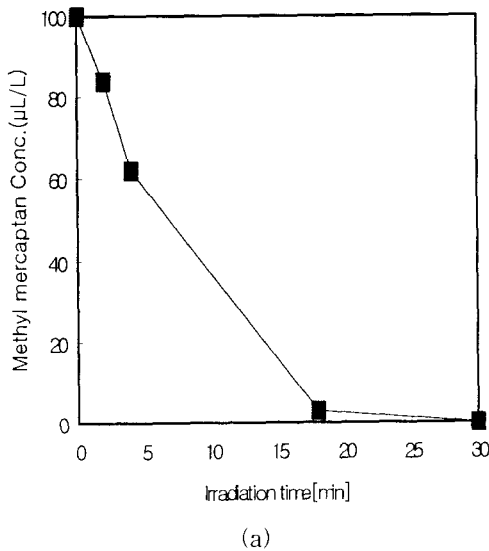


Fig. 2. Photocatalytic Degradation of Methyl Mercaptan(a) and its 1st Order Reaction Constant(b)

3.2 메틸메르캡탄의 광촉매 분해 생성물

메틸메르캡탄의 광분해 생성물을 정량하기 위해 자외선 조사 개시 15분후의 반응기내 가스를 채취하여 GC-FPD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Spike test로부터 Fig 3에서 체류시간 1.090min, 1.323min에 해당하는 큰 피크는 각각 메틸메르캡탄과 SO₂인 것으로 판명되었다. 체류시간 0.756min은 H₂S, 6.163min은 DMDS로 판명되었다. 이외에 Fig 3에는 잘 나타나지 않

으나 피크를 확대해서 보면 0.669min에 미지의 피크가 검출되었고, 이 피크를 칼럼 제작사의 자료를 참고하면 COS인 것으로 추측된다 [15-16].

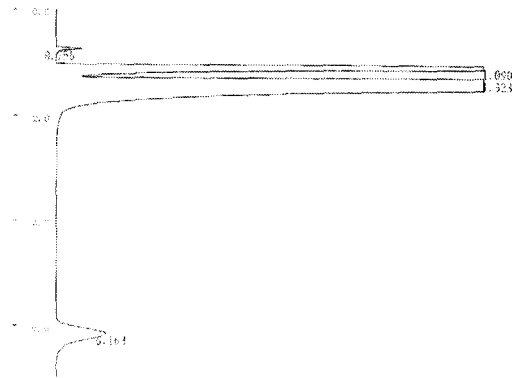


Fig. 3. Chromatograph of GC-FPD after 15 minutes of UV Irradiation

3.3 황 수치

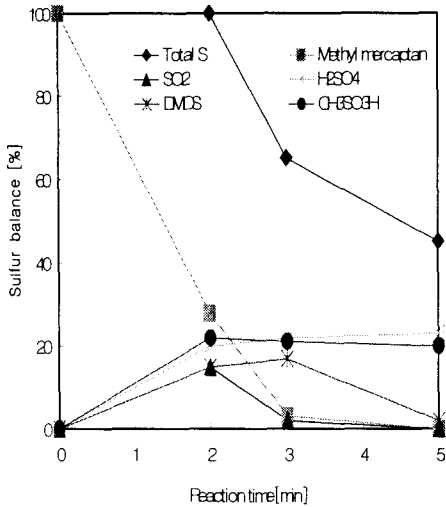
Fig. 4에 각각의 반응 시간에 따른 메틸메르캡탄 및 광촉매 분해생성물의 황 수치를 나타내었다. 여기서 COS와 H₂S는 검출은 되었지만 미량인 관계로 Fig. 4에 포함시키지는 않았다.

반응이 진행됨에 따라 메틸메르캡탄은 급격히 감소하고 반응 중간 생성물인 DMDS가 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 또 다른 반응 중간 생성물인 SO₂의 경우 미량인 관계로 Fig. 5에서는 잘 나타나지 않으나 반응 개시 1-2분에 생성되었다가 없어짐을 알 수 있었다. 최종 생성물인 SO₄²⁻는 반응시간이 경과함에 따라 증가하였다. 총 황 수치를 보면 반응개시 후 6분에 가장 낮은 황 수치를 보임으로써 이 시간대에 다른 반응 중간생성물이 존재함이 추측 되었으나, 본 연구에서는 검출되지 않았다. 6분 이후에는 황 수치가 점차 증가하여 30분에는 75%까지 황 수치가 파악 되었다.

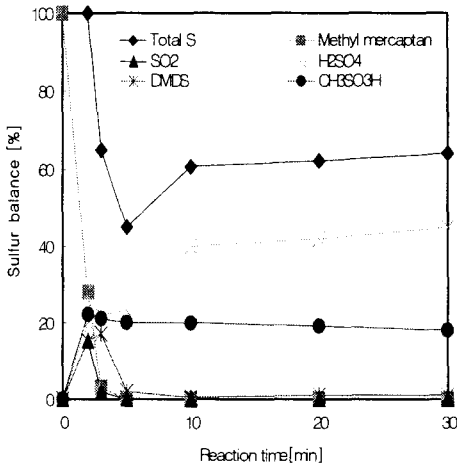
3.4 DMDS 및 H₂S를 대상으로한 광촉매 분해

메틸메르캡탄의 광촉매분해 경로를 명확히 하기 위해, DMDS를 출발물질로 하여 광촉매 분해를 실시한 결과, SO₂, H₂S, CH₃SO₃H가 생성함이 확인 되었다. 그러나 COS로 보이는 피크는 보이지 않았다. 이러한 물질들을 정량한 결과 DMDS의 50%가 빠르게 SO₂가 되었고,

나머지는 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 로 산화되었고 아주 미량의 H_2S 가 생성됨을 알 수 있었다. 한편 H_2S 를 출발물질로 한 경우 100% H_2S 가 SO_2 로 산화됨을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 4. Sulfur Balance during 5 minutes(a) and 30 minutes(b) of UV Irradiation

3.5 메틸메르캡탄의 광촉매 분해 경로

Fig. 4 및 3.4절의 결과를 바탕으로 메틸메르캡탄의 광촉매분해 경로를 Fig. 5에 제시하였다.

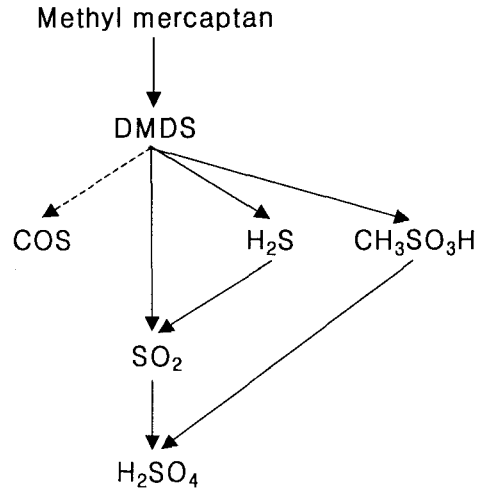


Fig. 5. Proposed Photocatalytic Degradation Pathway of Methyl Mercaptan

광촉매 분해반응의 주 경로는 메틸메르캡탄이 분해 되어 DMDS가 된다. DMDS가 다시 분해 되어 COS가 되거나 H_2S 가 된 후 다시 산화되어 SO_2 가 된다. 최종적으로 SO_2 는 가장 산화된 황의 형태인 H_2SO_4 형태로 산화되었다.

4. 결론

TiO_2 를 이용한 메틸메르캡탄의 광촉매 분해 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자외선 조사 직후 급격하게 메틸메르캡탄이 분해 되었고 30분 후에는 100% 분해되었다.
2. 메틸메르캡탄 반응속도는 0.05min^{-1} 으로 조사 되어, 광촉매 처리에 의해 메틸메르캡탄이 효과적으로 분해 됨이 입증 되었다.
3. 메틸메르캡탄의 광촉매 분해 생성물로 H_2S , SO_2 그리고 dimethyl disulfide가 확인 되었다.
4. 메틸메르캡탄의 주 광촉매 분해경로는 메틸메르캡탄→DMDS→ SO_2 → H_2SO_4 인 것으로 판명 되었다.

참고문헌

1. S. Kato, Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi, and S. Matsuzawa, Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, **57**, 109 (2005).
2. M. H. Habibi, S. Tangestaninejad, and B. Yadollahi, Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO₂ suspension, *Applied Catalysis B: Environmental*, **33**, 57 (2001).
3. A. Fujishima, Deodorization by TiO₂ photocatalyst, *J. Odor, Res. & Eng.*, **26**, 353 (1995).
4. G. R. Helz, R. G. Zepp, and D. G. Crosby, "Aquatic and Surface Photochemistry", p. 76, CRC Press, London (1994).
5. J. M. Monteagudo, and A. Duran, Fresnel lens to concentrate solar energy for the photocatalytic decoloration and mineralization of orange II in aqueous solution, *Chemosphere*, **65**, 1242 (2006).
6. M. D. Nikolaki, D. Malamis, S. G. Pouloupoulos, and C. J. Philippopoulos, Photocatalytic degradation of 1,3-dichloro-2-propanol aqueous solutions by using an immobilized TiO₂ photoreactor, *J. Hazardous Materials*, **137**, 1189 (2006).
7. D. S. Bhatkhande, S. P. Kamble, S. B. Sawant, and V. G. Pangarkar, Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light, *Chem. Engineering Journal*, **102**, 283 (2004).
8. H-H Ou, S-L Lo, and C-H Wu, Exploring the interparticle electron transfer process in the photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol, *J. Hazardous Materials*, **137**, 1362 (2006).
9. F. B. Li, X. Z. Li, M. and F. Hou, Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control, *Applied Catalysis B: Environmental*, **48**, 185 (2004).
10. Y. Mishima, and M. Miwa, Development of deodorization unit with TiO₂ photocatalyst, *J. Odor, Res. & Eng.*, **29**, 413 (1998).
11. J. Nishio, M. Tokumura, H. Znad, and Y. Kawase, Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor, *J. Hazardous Materials*, **138**, 106 (2006).
12. S-C Lo, C-F Lin, C-H Wu, and P-H Hsieh, Capability of coupled CdSe/TiO₂ for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *J. Hazardous Materials*, **114**, 183 (2004).
13. M. Muruganandham, N. Sobana, and M. Swaminathan, Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5, *J. Hazardous Materials*, **137**, 1371 (2006).
14. N. Salah, M. Bouhelassaa, S. Bekkouche, and A. Boulteii, Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination*, **166**, 347 (2004).
15. <http://www.an.shimadzu.co.jp/support/lib/data/data1.htm>.
16. <http://www.an.shimadzu.co.jp/support/lib/an/an-env.htm>.