Korean Chem. Eng. Res., 59(4), 574-583 (2021)
https://doi.org/10.9713/kcer.2021.59.4.574
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매반응기로 구성된 폐가스 처리시스템의 성능 및 특성 평가

이은주*,**,*** · 임광희*,**,***,†

*대구대학교 화학공학과
38453 경상북도 경산시 진량읍 내리리 15
**산업 및 환경폐가스연구소
38453 경상북도 경산시 진량읍 내리리 15
***에코밸리글로벌
38911 경상북도 영천시 금호읍 대구대길 333
(2021년 6월 12일 접수, 2021년 8월 3일 수정본 접수, 2021년 8월 5일 채택)

Performance of Waste-air Treating System Composed of Two Alternatively-operating UV/photocatalytic Reactors and Evaluation of Its Characteristics

Eun Ju Lee*,,*** and Kwang-Hee Lim*,**,***,†**

**Department of Chemical Engineering, Daegu University, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Kyungsan-si, Kyungbuk, 38453, Korea*
***Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Kyungsan-si, Kyungbuk, 38453, Korea*
****Eco Valley Global, 333 Daegudae-gil, Gemho-eup, Youngchon-si, Kyungbuk, 38911, Korea*
(Received 12 June 2021; Received in revised from 3 August 2021; Accepted 5 August 2021

요 약

광촉매 재생을 통하여 교대로 운전되는, TiO_2-anatase 광촉매를 담지한 다공성 SiO_2 담체를 충전한 두 개의 환형 UV/광촉매 반응기(유효 부피: 1.5 L) 중에서, 광촉매 활성이 재생된 하나는 32 일/회 동안 운전시키고 광촉매가 비활성화된 다른 하나는 15 W UV-A 광원을 켠 상태에서 100 °C의 고온 공기에 의하여 광촉매를 재생시키면서, 에탄올(100 ppmv)과 황화수소(10 ppmv)를 동시 함유하는 3 L/min 유량의 폐가스를 교대로 처리하는 광촉매반응기 시스템의 지속적 운전을 수행하였다. 교대로 운전되는 광촉매반응기 시스템(A)의 에탄올 제거 거동으로서, 광촉매 반응기 시스템의 첫 번째, 두 번째 및 세 번째 운전의 정상 상태에서의 에탄올 제거효율 값은 각각 약 60, 55 및 54%를 유지하였다. 한편 광촉매반응기 시스템(A)의 황화수소의 제거효율 거동은, 각 운전 횟수에서 에탄올 제거효율의 거동과 다르게, 시간이 지남에 따라서 황화수소 제거효율의 감소 및 더 낮은 정상상태 도달의 반복적인 추세를 보였다. 그럼에도 불구하고 황화수소 제거에 있어서 각 운전 기간이 경과한 후에 황화수소 제거효율 값은 첫 번째, 두 번째 및 세 번째 운전 후에 각각 약 80, 75 및 73%를 유지하여서 에탄올 제거효율 값인 약 60, 55 및 54%보다 각각 약 20, 20 및 19%만큼 높았다. 따라서 다공성 SiO_2 광촉매 담체의 흡착을 가역적 비활성화로 간주하고 흡착을 포함한 광촉매의 가역적 비활성화에 의한 제거효율 감소분이 재생 후 사용 횟수에 무관하게 일정하다고 가정할 때에, 사용 횟수가 세 번째에서 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 에탄올 및 황화수소 제거효율 감소분의, 직전 사용 횟수보다 증가 폭은 각각 약 1 및 2%로써 사용 횟수가 두 번째인 경우의 각각 약 5 및 5%보다 미미하거나 더 적어졌다. 한편 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템에서도 환형 광촉매반응기 시스템의 추세와 거의 동일하게 관찰되었다.

Abstract – Waste air containing ethanol (100 ppmv) and hydrogen sulfide (10 ppmv) was continuously treated by waste air-treating system composed of two annular photocatalytic reactors (effective volume: 1.5 L) packed with porous SiO_2 media carrying TiO_2-anatase photocatalyst, one of which was alternately operated for 32 d/run while the other was regenerated by 100 °C hot air with 15 W UV(-A)-light on. As its elimination-behavior of ethanol, the removal efficiencies

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khlim@daegu.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

of ethanol at 1st, 2nd and 3rd operation of the photocatalytic reactor system(A), turned out to be ca. 60, 55 and 54%, respectively, at their steady state condition. Unlike the elimination-behavior of ethanol, its hydrogen sulfide-elimination behavior showed repeated decrease of hydrogen sulfide removal efficiency by its resultant arrival at a lower level of steady state condition. Nevertheless, the removal efficiencies of hydrogen sulfide at 1st, 2nd and 3rd operation of the photocatalytic reactor system, turned out to be ca. 80, 75 and 73%, respectively, at their final steady state condition, higher by ca. 20, 20 and 19% than those of ethanol, respectively. Therefore, assuming that adsorption on porous SiO_2-photocatalyst carrier was regarded to belong to a reversible deactivation and that decreased % of removal efficiency due to the reversible deactivation of photocatalyst including the adsorption was independent of the number of its use upon regeneration, the increments of the decreased % of removal efficiency of ethanol and hydrogen sulfide, due to an irreversible deactivation of photocatalyst, for the 3rd use of regenerated photocatalyst, compared with the 2nd use of regenerated photocatalyst, were ca. 1 and 2%, respectively, which was insignificant or the less than those of ca. 5 and 5%, respectively, for the 2nd use of regenerated photocatalyst compared with the 1st use of virgin photocatalyst. This trend of the photocatalytic reactor system was observed to be similar to that of the other alternately-operating photocatalytic reactor system.

Key words: Waste-air, Alternatively-operating, UV/photocatalytic reactor, Photocatalyst, Deactivation, Regeneration

1. 서 론

최근 환경 촉매로서 각광받는 광촉매를 담지한 광촉매 반응기를 통과시켜서 악취 및 휘발성 유기 화합물(VOC)을 함유한 폐가스를 처리할 때에, 운전 시간이 지남에 따라서 오염원의 산화에 의하여 발생하는 중간유도체의 흡착에 의한 광촉매의 비활성화 때문에 광촉매 반응기의 오염원 제거용량이 설계기준에 점점 미달하게 되므로, 여태까지의 연구자와는 다르게 지속적인 운전과 동시에 비활성화된 광촉매의 재생을 위하여 교대로 운전되는 두 개의 광촉매 반응기가 필요해지고, 이러한 기본설계 개념은 Lim과 Lee[1]에 의해 확립되었다. 한편 광촉매 공정에 의하여 처리된 오염원의 중간유도체나 탄소 유기물의 광촉매의 표면 흡착에 의하여 발생하는 광촉매의 비활성화는 1) 광원을 켠 상태에서 광촉매 공정의 무부하 운전 후의 세척 2) 세척에 의한 physi-sorb된 중간유도체나 산화물의 제거 3) chemi-sorb된 중간유도체나 산화물의 가열에 의한 촉매 산화 제거를 통하여 가역적으로 활성화시킬 수 있다고 보고되고 있다. 따라서 광촉매 산화 공정의 오염원에 대한 제거용량 중에서 흡착을 포함하는 가역적 비활성화 및 비가역적 비활성화되는 부분과 운전 조건의 상관관계를 구축하는 것이 중요하다.

Khodadadian 등[2]은 기상의 톨루엔 분해를 위해서 LED 기반 UV/TiO_2-광촉매 반응기를 설계 및 운전하여 모델 검증을 수행하였다. 톨루엔 분해효율은 낮은 수증기 농도에서 가장 높았으나, 무기화 작용(mineralization) 및 광촉매 수명은 물의 존재로 인하여 제고되었다고 보고하였다. Thevenet 등[3]은 아세틸렌을 모델 VOC로 선정하고, 기상의 아세틸렌을, 광촉매가 코팅된 실리카 유리섬유(silica glass fibres)의 광촉매 담체로 충전된 연속 흐름의 UV/TiO_2-광촉매 반응기로 통과시키고 산화시켜서 무기화(mineralization) 시켰는데, 부산물(byproduct)로서 카르복실산(carboxylic acid)이 광촉매 담체에 흡착하여 담체가 포화되었다고 보고하였다. 한편, 기상에서는 아세틸렌의 광촉매 산화의 부산물로서 포름알데히드(formaldehyde), 글라이옥살(glyoxal)과 포름산(formic acid)이 생성되었고, 광촉매 표면의 재생은 순수 공기(synthetic air) 하에서 가능하였고, 광촉매 표면 흡착물의 80%가 무기화되었다고 보고하였다. Saoud 등[4]은 기상의 부틸알데히드(butylaldehyde), 디메틸 설파이드(dimethyl sulfide)와 디메틸 디설파이드(dimethyl disulfide) 저감을 조사하기 위하여 UV/TiO_2 광촉매 공정, 배리어 유전체 방전(dielectric barrier discharge) 또는 하이브리드 공정으로 구성된 연속반응기를 활용하였다. 하이브리드 공정의 시너지효과(synergy effect)는 기상의 부틸알데히드 처리 시에는 존재하였으나, 기상의 디메틸 디설파이드 처리 시에는 광촉매의 비활성화로 인하여 존재하지 않았다고 보고하였다. Chen 등[5]은 Lim과 Lee[1]의 기본설계 개념과 유사한 이단 순환 광촉매 반응기를 제시하였다. 기상의 톨루엔 분해를 위한 광촉매 분해성능 및 열과 UV 처리를 통한 비활성화된 광촉매의 재생을 조사하기 위하여 실험실 규모의 UV/TiO_2-광촉매 반응기를 사용하였는데, 아나타제(anatase) TiO_2 광촉매 표면에 흡착된 중간생성물에서 아로마틱 링(aromatic ring)과 C=O, C-O 및 O-H와 같은 공유결합 등이 탐지되었고, 광촉매 표면에 누적되는 흡착물질은 벤조익산(benzoic acid)와 벤즈알데히드(benzaldehyde)이었다고 보고하였다, Nakano 등[6]은 titanium tetraisopropoxide와 isopropanol의 혼합물을 silica beads에 함침, 가수분해 및 하소(calcination)를 하여 다공성의 TiO_2 담지-SiO_2 담체를 제조하여 UV 조건 하에서 dinitrophenol을 광촉매 분해하였다. Wang과 Song[7]은 TiO_2를 실리카 담체에 과담지할 경우에 담체의 meso 기공이 막혀서 실리카 담체의 총 BET 면적이 25~30% 정도 적어짐을 보고하였다. 한편 TiO_2 광촉매가 높은 산성도(acidity)와 낮은 염기도(basicity)를 가지므로 황산이온에 의한 비활성화에 대하여 저항성을 가지고 있는데[8], 비표면적이 상대적으로 큰 SiO_2 담체를 기재(support)로 사용하여 비표면적과 산성도를 제고함으로써 황산이온(sulfate ion)에 의한 촉매의 비활성화에 대한 저항성과 재생성을 더욱 높인다고 보고되었다[9]. Kolinko 등[10]은 졸겔법으로 생성한 TiO_2 담지-크롬 개질된 molecular sieve MMT-41(TiO_2 담지 MMT)을 UV 조건 하에서 사용하여 기상에서 디에틸설파이드(diethylsulfide)와 에탄올을 batch 반응기에서 광촉매 산화 처리하였다. 디에틸설파이드의 완전 산화 후에 TiO_2 표면에 설페이트(sulfate) 류가 검출되었고, 에탄올의 광촉매 산화 부산물로서 아세트알데히드와 일산화탄소가 확인되고, 최종 산물은 물과 이산화탄소로 확인되었다. Vikrant 등[11]은 광촉매 반응에 의한 가스상 황화수소의 제거에 대한 메커니즘을 Fig. 1과 같이 제안하였다. 가스상 황화수소는 Fig. 1과 같이 정공(h+), OH 라디칼(•OH) 또는 슈퍼 옥사이드(O_2^- 라디칼, $\bullet O_2^-$)과 반응하여 각각 유리황(S^o), SO_2 및 황산이온(SO_4^{-2})으로 전환되었다. 한편 Vorontsov 등[12]은 에탄올의 광촉매 산화에서, 아세트알데히드를 주요 기상 중간생성물로 간주하는 두 단계 공정(two-step process)으로서 식 (1)과 같은 반응식을 제시하였다.

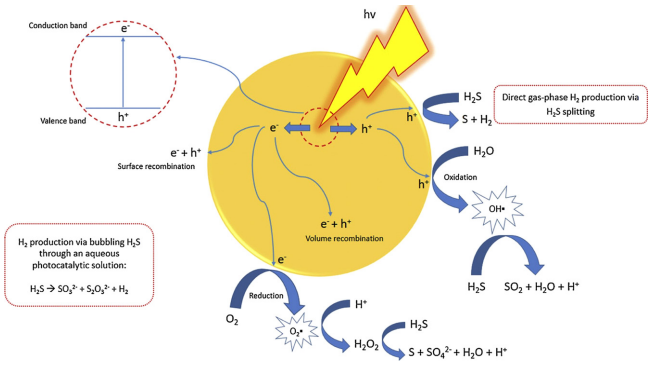

Fig. 1. Schematic of the fundamental mechanisms and reactions involved in the photocatalytic removal of gaseous H_2S [11].

$$CH_3CH_2OH + 0.5\ O_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH0$$

$$CH_3CH0 + 2.5\ O_2 \xrightarrow{-2H_2O} 2\ C0_2 \quad (1)$$

또한 Arana 등[13]은 도핑(doping)하지 않은 TiO_2 광촉매 반응에 의한 기상 에탄올의 제거에서 아세트알데히드로 전환하는 주요 기작(mechanism)을 식 (2)와 같이 제시하였고, 도핑한 TiO_2 광촉매와 다르게 에틸렌글리콜(ethylene glycol)은 생성되지 않았다고 보고하였다.

$$CH_3CH_2OH + h+ \rightarrow CH_3{\bullet}CHOH + H^+$$
$$\downarrow O_2$$
$$CH_3CHO + HO{\bullet}_2 \quad (2)$$

악취 및 VOC를 함유한 폐가스 처리를 위한 광촉매 공정에 대한 선행연구는 다음과 같다. Yang 등[14]은 축분의 악취를 UV 광분해 및 UV 광촉매 분해 공정을 이용하여 제어하는 연구를 수행하였는데, 메틸 머캡탄(methyl mercaptan)을 포함하는 9가지의 악취 VOC의 혼합물 또는 실제 계분의 배출가스를 UV 공정 또는 UV와 TiO_2 광촉매 공정으로 처리하여 약 80%의 제거효율을 보였다고 보고하였다. Zhu 등[15]과 Maurer 등[16]은 각각 축사와 농장의 악취와 VOC를 UV 광촉매 공정을 이용하여 처리하였을 때에 악취 및 VOC 제거효율과 적정 공정조건을 조사하였다. Lee 등[17,18]은 악취 및 VOC를 함유한 폐가스의 광촉매 처리효율에 대한, 폐가스 내의 오염원과 접촉하는 비표면적의 크기를 제고하는 광촉매 담체의 다공성에 의한 영향[17]과 광촉매 반응기에 충전된 광촉매 담체에 담지된 광촉매에 대한 광원으로부터 조사된 빛의 광효율성으로서, 광도의 폐가스 처리효율에 대한 영향[18]을 조사하여 보고하였다. Lim[19]은 악취 및 VOC를 함유한 폐가스의 흐름 방향에 수직인 광촉매 반응기의 단면적을 크게 하더라도 광원으로부터의 광도가 제한되지 않기 위하여 설계한 광촉매 담체 카트리지를 장착한 광촉매 반응기를 구축하여 폐가스 처리를 성공적으로 수행하였다고 보고하였다. Lim 등[20]은 광촉매 반응기와 바이오필터의 통합처리시스템의 폐가스 처리에의 활용을 제안하고, 흡착능이 없는 광촉매 담지-지지체(TiO_2를 코팅한 non-porous glass bead)를 충전한 UV/광촉매 반응기와 바이오필터로 이루어진 공정시스템을 활용한 휘발성 유기화합물(톨루엔 및 에탄올)을 포함한 폐가스의 처리에 있어서 시너지효과로서 광촉매 반응공정의 직접 기여도 보다 약 4배의 바이오필터의 제거용량이 제고되었음을 보고하였다. Lee와 Lim[21-23]은 동종의 광촉매 반응기와 바이오필터의 통합처리시스템을 활용하여 암모니아 함유 악취 폐가스의 처리[21], 고농도의 황화수소를 함유한 폐가스 처리[22] 및 악취 폐가스의 세미파일럿 규모 하이브리드 공정을 이용한 처리[23]를 수행하였다. 또한, Lee와 Lim[24]은 광촉매 반응기, 유동상 호기조와 혐기조로 이루어진 가습조 및 바이오필터로 구성된 하이브리드 시스템을 구축하고 악취(황화수소) 및 VOC(톨루엔과 에탄올)를 함유한 폐가스 처리를 성공적으로 수행하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 첫 단계(part 1)로서, 악취 및 VOC를 함유한 폐가스를 광촉매를 담지한 광촉매 반응기를 통과시켜서 처리할 때에 운전 시간이 지남에 따라서 오염원의 산화에 의하여 발생하는 중간유도체의 흡착에 의한 광촉매의 비활성화때문에 광촉매 반응기의 오염원 제거용량이 설계기준에 점점 미달하게 되므로, 에탄올과 황화수소를 함께 함유한 폐가스의 지속적인 처리와 동시에 비활성화된 광촉매의 재생을 위하여 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기로 구성된 폐가스 처리시스템을 구축하고, 구축된 시스템의 특성을 분석하였다. 이와 같이 구축된 폐가스 처리시스템을 운전하여 성능평가를 수행하고, 수행된 성능평가를 기준으로 하여 광촉매 활성의 지속성과 운전조건의 상관관계를 구축하였다. 한편, 본 연구의 둘째 단계(part 2)에서는 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기로 구성된 폐가스 처리시스템의 운전단계와 각 단계별 광촉매 비활성화의 상관관계를, 각 운전단계에서 사용되었거나 재생된 광촉매에 대한 특성 분석을 통하여 규명하였다. 따라서 이번 연구에서는 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기로 구성된 폐가스 처리시스템을 구축하고, VOC와 악취 물질을 대표하는 화합물로서 각각 에탄올과 황화수소를 선정하고, 선정된 에탄올과 황화수소를 동시 함유하는 폐가스를 처리하는 폐가스 처리시스템을 운전하여 성능평가를 수행하였다. 또한, 수행된 단계별 성능평가를 기준으로 하여 폐가스에 포함된 오염원들의 안정적인 제거효율을 나타내는 광촉매 활성의 지속성과 운전조건의 상관관계를 구축하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 실험장치 및 구성

2-1-1. 폐가스 공급장치의 구성

블러워(Young Nam Yasunnaga, 토출압력; 0.12 kg_f/cm^2, 최대유량; 43L/min)에서 공기를 공급하고 공급된 공기가 heating band에 의하여 약 120 °C 정도로 가열된 관을 통과할 때에 에탄올을 syringe pump (KD Scientific, Model: KDS200)를 이용하여 이 관에 주입하여 에탄올이 함유된 인공적인 농도의 폐가스를 제조하여 mixing chamber에 투입하였다. 또한 0.2% Na_2S 용액을 peristaltic pump (Masterflex)를 이용하여 염산에 공급하여 일정농도의 황화수소를 발생시키고 다른 블러워를 활용하여 발생한 황화수소 가스를 lead acetate 용액을 통과시킨 후에 mixing chamber에 공급하여 황화수소와 에탄올을 혼합하였다. 블로워에서 공기를 이송하는 관은 tygon 관으로 사용하였고 mixing chamber에서 황화수소(10 ppmv)와 에탄올(100 ppmv)이 동시 함유된 공기(3 L/min)를 환형 UV/광촉매 반응기까지 공급하기 위하여 내산성이 있는 viton 관을 사용하여 배관하였다.

2-1-2. 교대로 운전되는 광촉매반응기 시스템의 구성

교대로 운전되는 환형 UV/광촉매반응기는 각각 외경, 내경 및 길이가 각각 8 cm, 4 cm 및 47 cm인 두 개의 환형의 pyrex 관(8 cm

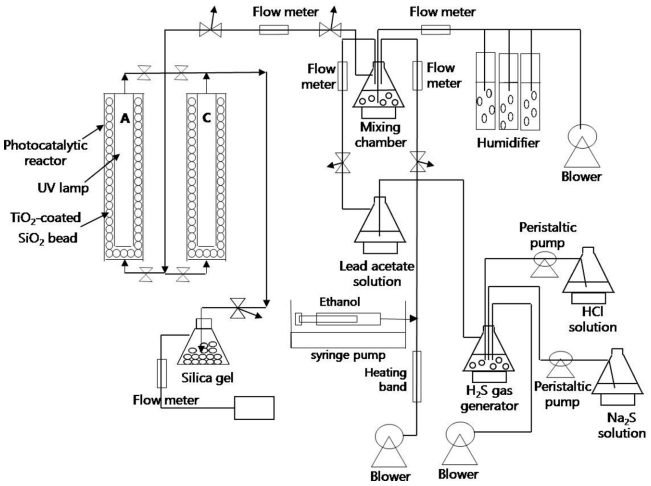

Fig. 2. Schematic diagram of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactor (A and C) system fed with synthetic contaminated air containing hydrogen sulfide and ethanol.

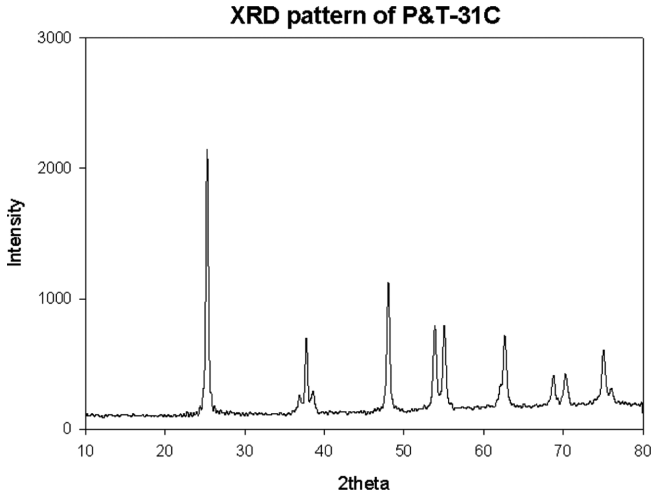

Fig. 3. XRD analysis of TiO_2 photocatalyst obtained by calcination of P&T-31C at 450 °C [Nanopac].

(outer radius of annular region) × 4 cm(inner radius of annular region) × 47 cm)들을 제작하여, 각각 360 nm에서 주파장을 갖는 15W UV-A 램프(437 mm(L) × 28 mm(ϕ), 한성자외선)를 pyrex관의 내경 안에 삽입하였다. 그리고 교대로 운전되는 두 개의 환형 pyrex 관의 내경 및 외경 사이에는, TiO_2-광촉매 담지 후에 소성시킨 다공성 SiO_2 담체(Fuji사, CARiAct Q-30)를 각각 충전(광촉매 반응기의 유효부피: 1.5 L)시켰다. 구축된 교대로 운전되는 광촉매반응기 시스템을 폐가스 공급장치와 함께 Fig. 2와 같이 나타내었다.

2-1-3. 광촉매 코팅 및 광촉매 담지 다공성 SiO_2 광촉매 담체의 제조

입도 분포가 3.4% (>4.00 mm), 96.5% (1.7~4.00 mm) 및 0.1% (<1.7 mm)인 다공성 SiO_2 담체(Fuji 사, CARiAct Q-30)에 TiO_2-광촉매를 담지시키기 위하여 titanium tetra-isopropoxide를 isopropanol 환경에서 가수분해하여 생성된 광촉매 졸(나노팩, P&T-31C)을 나노팩에서 구입하였다. 폐가스가 pyrex 관에 들어와서 접촉하는 pyrex 관의 내부 표면을 광촉매 졸에 dip-coating하여 상온에서 10분간 건조 후에 furnace에서 450 °C의 조건으로 30분 동안 소성시키고 이러한 과정들을 3회 반복 시행하였다. 한편 다공성 SiO_2 담체의 경우는 광촉매 졸(나노팩, P&T-31C)에 1일 동안 함침시킨 후에 상온에서 1일 동안 건조하였다. 그 후에 광촉매 졸을 담지한 다공성 SiO_2 담체를 dry oven에서 80 °C에서 10분간 150 °C에서 10분간 건조시키고, furnace에서 450 °C에서 30분간 소성시켰다. 광촉매 졸(나노팩, P&T-31C)의 소성 후의 XRD 분석패턴은 Fig. 3과 같이 전형적인 anatase 형의 피크를 보였다. 한편 다공성 SiO_2 담체(Fuji 사, CARiAct Q-30)에 대한 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of porous silica-based carrier [Fuji Silysia Chemical Ltd., CARiAct Q-30]

Description	Unit	Specification
BET Surface Area	m^2/g	114
Pore Volume	ml/g	1.01
Bulk Density	g/ml	0.42
Average Pore Diameter	nm	28.7

2-2. 교대로 운전되는 광촉매반응기 시스템의 성능평가

EBCT(Empty Bed Contact Time)가 30 s인 조건에서 상온에서 교대로 운전되는 각 광촉매 반응기(유효부피 1.5 L)에 황화수소 및 에탄올이 동시 함유된 폐가스가 3 L/min의 유량으로 Table 2와 같이 공급되었다. 공급되는 폐가스에 함유된 황화수소 및 에탄올의 농도가 각각 10 ppmv 및 100 ppmv인 운전조건에서 폐가스에 포함된 황화수소와 에탄올에 대한 환형 UV/광촉매 반응기의 동시 제거효율에 대한 성능평가를 수행하였다. 황화수소와 에탄올에 대한 각각의 제거효율(removal efficiency)은 각각의 환형 UV/광촉매 반응기 인입 농도에서 출구 농도를 뺀 값을 각각의 환형 UV/광촉매 반응기 인입 농도로 나누어서 구하였다. 폐가스에 포함된 황화수소와 에탄올 농도에 대한 분석 방법으로서 각각 Lee와 Lim[22]과 Lim 등[20]의 분석 방법을 적용하였다. 성능평가를 위해서 교대로 운전되는 두 개의 환형 광촉매반응기 시스템을 각각 32일/회(run)의 조건으로 Fig. 4와 같이 3회(runs)씩 운전하였다. 그리고 각각 32일/회(run)의 운전이 마친 후에 광원을 새로운 15W UV-A램프로 교체하였다. 각 광촉매 반응기의 pyrex 외벽에 광도계(UV light meter (290-390 nm), YK-34UV, SECHANG Instrument)를 설치하고, 각

Table 2. Operating conditions of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactor (A and C) system

Pollutants in waste air	Feed concentration (ppmv) of sequential runs in order						Waste-air flow rate (L/min)
	A1	C1	A2	C2	A3	C3	
Ethanol	100	100	100	100	100	100	3
H_2S	10	10	10	10	10	10	

Waste air-treating system composed of two annular photocatalytic reactors (effective volume: 1.5 L) packed with porous SiO_2 media carrying TiO_2-anatase photocatalyst, one of which was alternately operated for 32 d/run while the other was regenerated by 100 °C hot air for 5 h with 15 W UV(-A)-light on for 3 d, performed continuously to treat waste air containing ethanol (100 ppmv) and hydrogen sulfide (10 ppmv).

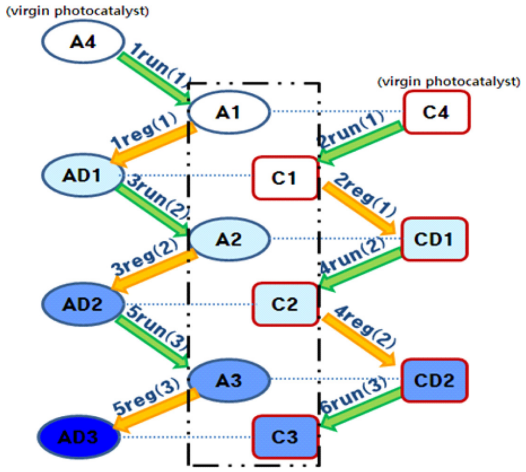

Fig. 4. Procedure of run and regeneration of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactors (A and C) system (AOTPR) [A1, A2 and A3 denote photocatalytic reactors using A4, AD1 and AD2, respectively, while A4, AD1 and AD2 denote virgin photocatalyst-loaded porous silica-based carrier, regenerated (1reg(1)) photocatalyst-loaded one upon 1 time-run (1run(1)) and 2 times regenerated (3reg(2)) photocatalyst-loaded one upon 2 time-runs (3run(2)), respectively, which also applies to C; Both x and y in terms of xrun(y) and xreg(y), denote cumulative number of run or regeneration in AOTPR and that in A or C, respectively].

운전단계 초기에 광촉매 반응기 밖으로 배출되는 광도를 측정하였다. 먼저 운전을 한 환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)은 Table 2의 운전조건으로 Fig. 4와 같이 A1-C1-A2-C2-A3-C3 [1, 2 및 3은 운전(run) 횟수]의 순서로 교대로 운전되었다. A4, AD1, AD2 및 AD3는 각각 사용되지 않은 광촉매, 1회 사용 후에 재생된 광촉매, 2회 재생된 광촉매 및 3회 재생된 광촉매를 각각 담지한 다공성 SiO_2 담체를 의미한다. 한편 A1, A2, 및 A3는 각각 A4, AD1 및 AD2를 충전한 환형 광촉매반응기 시스템들을 의미한다. 이와 같이 하나의 환형 광촉매반응기 시스템(A)이 운전 중일 때, 교대로 운전되는 다른 비활성화된 광촉매반응기 시스템(C)은 재생되었다.

2-3. 교대로 운전되는 광촉매반응기 시스템의 광촉매의 비활성화 및 재생

환형 UV/광촉매 반응기의 운전조건과 광촉매의 비활성화의 상관관계, 특히 가역적/비가역적 비활성화를 관찰하였다. 또한, 운전(run)이 종료된 환형 UV/광촉매 반응기의 비활성화된 광촉매를 재생하기 위하여 UV-광원을 켠 상태에서 100 ºC의 cleaning air로 5시간 동안 blowing을 수행하고 3일간 UV-광원을 조사한 후에, 운전(run) 중인 다른 환형 UV/광촉매 반응기의 운전종료 후에 광촉매가 재생된 해당 환형 UV/광촉매 반응기를 교대로 운전하고 성능평가를 수행하여 광촉매의 재생 특성을 관찰하였다. 광촉매를 재생시키기 위하여 blowing되는 cleaning air의 온도를 100 ºC로 설정한 이유로서는, 1) 에탄올의 비등점은 78.2 ºC 로서 비교적 낮은 편이고, 2) 본 연구와 같이 UV/광촉매 반응기에 비활성화된 광촉매를 담지한 담체를 충전한 상태에서 고온의 clean air를 blowing하여 비활성화된 광촉매를 UV를 켠 상태에서 재생(활성화)시킬 때에, 광촉매 소성온도(약 450 ºC)의 전기로에서 비활성화된 광촉매를 재생하는 온도까지 cleaning air의 온도를 높이는 것은 위험인자 및 안전 등의 관리 문제로 거의 불가능하기 때문이었다.

2-4. 광촉매 담지 다공성 SiO_2 담체의 기기분석

교대로 운전되는 광촉매반응기 시스템을 구성하는 각 광촉매 반응기를 충전시키기 위하여 제조한 광촉매 담지 다공성 SiO_2 담체(A4)의 기기분석을 아래와 같이 수행하였다.

2-4-1. BET 분석

시료의 BET 분석을 surface area & pore size 분석기(Quantachrome Instruments, version 5.04)를 사용하여 수행하였다.

2-4-2. SEM 분석

시료의 SEM 분석을 위하여 scanning electron microscopy (Hitachi, S-4300)을 사용하였다. SEM 분석에서 미량의 소성된 광촉매 담지 다공성 SiO_2 광촉매 담체를 백금으로 sputter 코팅시키고 15 kV의 가속전압에서 scanning electron microscopy로 표면 형태를 관찰하였다.

2-4-3. XRD 분석

소성된 광촉매의 XRD 분석을 X선 회절장치(D/Max-2500 diffractometer, Rigaku Corp.)를 사용하여 40 KV 및 200 mA의 조건에서 Cu-Kα선(λ=1.541874 Å)으로 10~80º의 스캔 범위에서 수행하였다.

2-4-4. X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) 원소분석

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) (Quantera SXM, ULVAC-PHI Inc. Japan) 분석을 진행하여 시료의 표면에서의 성분 및 조성분석을 수행하였다. XPS 분석은 monochomatic Al-Kα X-ray (24.96 W, 100 μm)을 사용하였고, tilt angle과 pass energy는 각각 45º 및 280 eV이었다. 284.6 eV에서의 지방족 C1s 피크를 내부 표준으로 사용하였다. 본 연구에서는 티타늄(Ti), 실리콘(Si), 산소(O) 및 탄소(C) 등의 원소를 분석하여 광촉매 담지 다공성 SiO_2 담체(A4)의 표면 상태를 조사하였다.

2-4-5. FTIR 분석

KBr 분말과 시료 분말을 100:1의 비율로 혼합하고 혼합물을 압축하여 펠렛을 제조하였다. 이러한 펠렛의 FTIR 스펙트럼(Perkin Elmer, Frontier) 분석을 수행하였다

3. 결과 및 토론

3-1. 광촉매 담지 다공성 SiO_2 담체의 특성 분석결과

3-1-1. BET 분석결과

제조된 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A4)의 BET 분석 결과는 Table 3과 같다.

본 연구에서 제조된 TiO_2 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A4) pore의 평균 지름은 Table 3에 나타난 바와 같이 27.08 nm이고, Lee 등 [17]에 의하여 보고된 바와 같이 본 연구와 같은 조건에서 제조된 TiO_2 광촉매 입자들이 함침된 다공성 SiO_2 담체 입자의 pore 지름인 약 30 nm와 비슷한 크기로 나타났다.

Table 3. Characteristics of A4 in terms of BET analysis

TiO_2-carrying SiO_2-media	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume (ml/g)	Average pore diameter (nm)
A4	97.89	0.6627	27.08

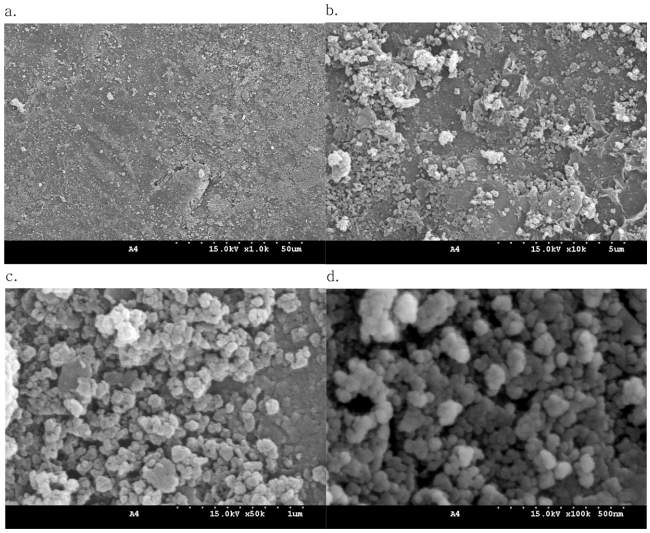

Fig. 5. Surface of A4, virgin porous silica-based media impregnated with titanium-alkoxide and calcinated, observed by field emission scanning electron microscope (Hitachi, S-4300) with the scale bar: a. 50 μm; b. 5 μm; c. 1 μm; d. 500 nm.

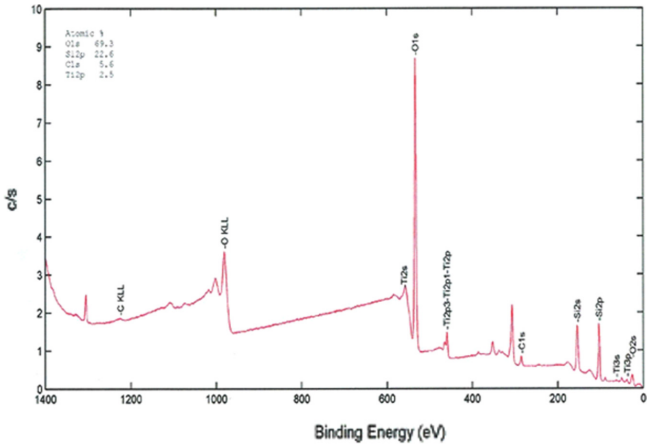

Fig. 6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis on A4, porous silica-based media impregnated with titanium-dioxide sol and calcined, observed by Quantera SXM (ULVAC-PHI Inc. Japan).

3-1-2. SEM과 XRD 분석결과

교대로 운전되는 환형 UV/광촉매반응기에 충전되는 다공성 SiO_2 담체 입자의 mesh 분석 결과로서 평균지름은 3 mm이었다. 교대로 운전되는 환형 UV/광촉매반응기 시스템 운전에 사용되지 않은 광촉매를 담지한 SiO_2 담체(A4)의 SEM 표면분석을 Fig. 5와 같이 분석 스케일에 따라서 상호 비교하였다. 스케일 50 μm (Fig. 5a)에서 다공성 SiO_2 담체(어두운 회색) 표면에 코팅된 TiO_2 광촉매(흰색) 입자의 cluster가 보이며 SiO_2 담체의 pore에 TiO_2 광촉매 입자들이 함침된 것이 관찰되고, 스케일 5 μm (Fig. 5b)에서는 SiO_2 담체의 SiO_2 입자(어두운 회색)가 광촉매인 TiO_2 입자(흰색)의 cluster와 대비됨이 관찰되었다. 또한 스케일 1 μm (Fig. 5c)에서 TiO_2 광촉매(흰색) 입자의 cluster가 SiO_2 입자들 위에 모여서 붙어 있는 것이 관찰되었고, 스케일 500 nm (Fig. 5d)에서는 TiO_2 광촉매 입자의 cluster 내의 입자 구분이 명확해지면서 TiO_2 광촉매 입자의 평균 크기는 10-20 nm로 관찰되었다. 한편 Lee 등[17]은 TiO_2 입자는 10~20 nm의 크기였고, 다공성 SiO_2 담체 입자는 약 40~50 nm 정도이고 검게 보이는 pore의 지름은 약 30 nm 정도로서, 다공성 SiO_2 담체 입자 표면 및 pore의 내부에 10~20 nm의 TiO_2 입자가 코팅된 것으로 관찰되었다고 보고하였다. Lee 등[17]에 의하여 보고된 약 30 nm의 pore 지름은 본 연구의 Table 3에 나타난 pore의 평균 지름과 비슷한 크기였다. 또한 Lee와 Lim[22]은 소성된 TiO_2 입자에 대한 XRD 분석으로부터 TiO_2 입자의 크기가 Scherrer 식에 의하여 15-20 nm로 산출하였다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 관찰된 TiO_2 광촉매 입자의 평균 크기는 Lee 등[17]이 관찰하여 보고한 값 및 Lee와 Lim[22]이 XRD 분석으로부터 Scherrer 식에 의하여 산출한 값과 일치하였다. 한편 Titanium tetra-isopropoxide를 isopropanol 환경에서 가수분해하여 생성된 광촉매 졸(나노팩, P&T-31C)의 소성 후 XRD 분석패턴은 Fig. 3과 같이 anatase형 TiO_2의 전형적인 피크를 보였고, 본 연구의 선행연구[22]에서 확인되었다.

3-1-3. XPS 원소분석 결과

광촉매반응기 시스템의 운전에 사용되지 않은 A4에 대한 XPS 표면 원소분석으로서 Fig. 6과 같이 실리카, 산소 및 타이타늄 원소가 관찰되었으며 탄소도 추가적으로 미량이 관찰되었다. 탄소 원소의 존재는 다공성 SiO_2 담체의 흡착능에 의한 대기 중의 VOC 흡착에 기인한다고 해석되었다. XPS 원소분석 결과로서 C1s, O1s, Si2p 및 Ti2p가 각각 5.61, 69.31, 22.62 및 2.46 atomic% 비를 나타내었다. 따라서 Fig. 3과 같이 anatase형 TiO_2의 전형적인 피크를 보이는, Fig. 5의 SEM 분석에서 담지된 광촉매의 타이타늄 원소의 조성은 2.46 atomic%으로 확인 되었다.

3-1-4. FT-IR 분석결과

광촉매반응기 시스템에 사용하지 않은 A4의 FT-IR spectra에서 보이는 피크들은 Fig. 7과 같다. 3435 cm^{-1}에서 -OH stretching 진동이 나타났고, 804 및 470 cm^{-1}에서는 Si-O bending 진동이, 1107 cm^{-1}에서는 SiO_2-tetrahedra의 asymmetric stretching 진동이 나타났다. 또한, 1716 및 1222 cm^{-1}에서 각각 C=O 및 C-O 기를 나타내는 진동이 각각 나타났다. 여기서 나타난 C=O와 C-O 관능기에 포함된 탄소 원소의 존재는, 탄소원소 함량이 5.61 atomic%로서 나타난 XPS 표면분석의 성분 결과와 일치하였다. 이러한 A4의 탄소 원소의 함유는 사용하지 않은 광촉매 담체를 담지하지 않은 다공성 SiO_2 담체의 탄소 원소의 함유량과 비슷하였다[unpublished data]. 따라서 이러한 A4의 탄소 원소의 함유는 다공성 SiO_2 담체의 흡착능에 의한 대기 중의 VOC 흡착에 기인하는 가능성이 컸다.

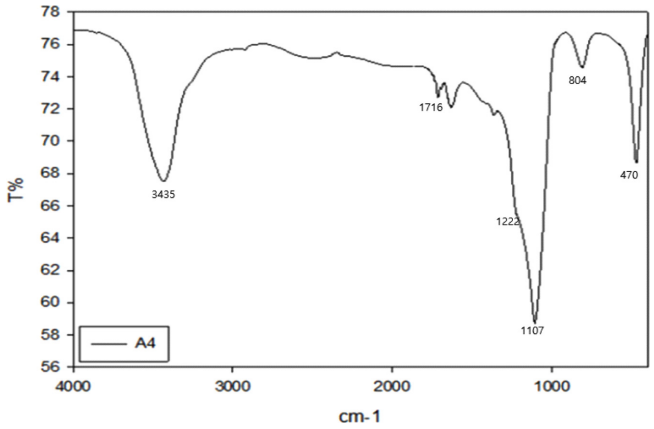

Fig. 7. FTIR spectrum (PerkinElmer, Frontier) of A4, porous silica-based media impregnated with titanium-dioxide sol and calcined.

3-2. 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매반응기로 구성된 시스템의 동적 운전특성

3-2-1. 교대로 운전되는 환형의 광촉매반응기시스템의 에탄올 제거

환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)의, 황화수소와 에탄올을 동시 함유한 폐가스에 함유된 에탄올의 동적 제거거동은 Fig. 8과 같으며, 같은 재생 횟수 및 운전 횟수에서 먼저 운전을 수행한 환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)은 비슷한 에탄올 처리농도 추세를 보였다.

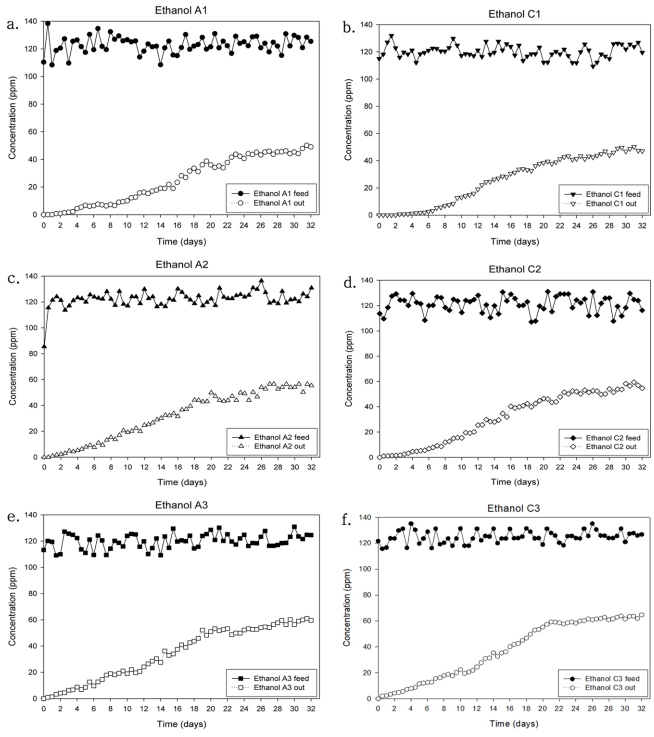

Fig. 8. Various ethanol concentrations (Ethanol A/C out) at the exit of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactors (AOTPR) (A1(a), C1(b), A2(c), C2(d), A3(e) and C3(f)) system filled with porous silica-based media carrying the photocatalyst of TiO_2 of A4(a), C4(b), AD1(c), CD1(d), AD2(e) and CD2(f), respectively, in operating orders, versus experimental times of each of six-alternately repeated runs of AOTPR.

이에 따른 먼저 운전을 한 환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)의 황화수소와 에탄올을 함유한 폐가스에 함유된 에탄올의 제거효율은 각각 Fig. 9a 및 9b와 같다.

광촉매반응기 시스템에서 재생을 경험하지 않은 A4를 충전한 광촉매반응기 시스템(A1)의 에탄올 제거효율은 다공성 SiO_2 담체의 흡착으로 인한 초기 100% 제거효율에서 흡착이 점차 포화되면서 에탄올 제거효율이 점차 떨어지고 운전 주기(32일)가 지난 후에 정상 상태에서 약 60%의 제거효율을 보였다. 따라서 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적 총 비활성화에 의한 에탄올 제거효율의 감소분은 약 40%이었다. 첫 번째 광촉매 재생을 경험한 AD1을 충전한 광촉매반응기 시스템(A2)의 에탄올 제거효율은 A1과 비교하여 에탄올 제거효율의 감소는 약 5%로 관찰되었다. 그러나 두 번째 광촉매 재생을 한 AD2를 충전한 광촉매반응기 시스템(A3)의 에탄올 제거효율 감소는 A2와 비교하여 약 1% 정도로 미미하여서, A3의 정상 상태에서의 에탄올 제거효율은 54%로서 A1의 정상 상태에서 제거효율(60%)의 약 90% 값을 보였다. 따라서 A4, 첫 번째 재생한 AD1 및 두 번째 재생한 AD2를 각각 충전한 A1, A2 및 A3의 운전 후에, 에탄올 제거효율의 견지에서 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적 총 비활성화에 따른 제거효율 감소분은 각각 약 40, 45 및 46%이었다. 따라서 에탄올 제거과정에서 다공성 SiO_2 담체의 흡착을 가역적 비활성화로 간주하고 흡착을 포함한 광촉매의 가역적 비활성화에 의한 제거효율 감소분이 재생 후 사용 횟수에 무관하게 일정하다고 가정할 때에, 첫 번째 재생 후 AD1 및 두 번째 재생 후 AD2는 사용 후에, 즉 A2와 A3는 A1보다 운전 후에 담지된 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 에탄올 제거효율 감소분이 각각 약 5와 6%만큼 증가하였다. 따라서 사용 횟수가 세 번째에서 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 에탄올 제거효율 감소분의, 직전 사용 횟수보다 증가 폭은 약 1%로써 사용 횟수가 두 번째인 경우의 약 5%보다 더 적어서 미미하였다. 또한 광촉매 반응기 밖으로 배출되는 광도는, A4를 충전한 광촉매반응기 시스템(A1), AD1을 충전한 광촉매반응기 시스템(A2) 및 AD2를 충전한 광촉매반응기 시스템(A3)의 운전 초기에 각각 0.072, 0.134 및 0.136 mW/cm^2를 나타내었다. 따라서 광촉매가 활용하지 못하고 배출되는 광도는 A1의 운전 초기에 가장 작았고, 그 후의 A1 운전에서 광촉매가 비활성화되거나 활용되지 못해서 A2의 운전 초기에 A1의 운전 초기보다 활용하지 못하고 배출되는 광도가 186%만큼 증가하였으며 A3의 운전 초기에서는 A2의 운전 초기보다 미세하게 커졌으나 비슷하게 유지되었다. 이러한 관찰은, 광촉매의 비활성화 또는 활용되지 못하는 경우가 A1의 운전 후에 비교적 크게 발생하였고 이러한 광촉매의 비활성화 또는 불용화 때문에 A2의 운전 후에 A1보다 에탄올 제거효율 감소분이 5%만큼 증가하였으나, A3의 운전 후에는 A2보다 에탄올 제거효율 감소분이 1%만큼 증가하여 상대적으로 미미한 분석과 일치하였다.

한편 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)에서도 담지된 광촉매의 재생 횟수 및 운전 횟수에 따른 비가역적 비활성화율의 추세 등이, 환형 광촉매반응기시스템(A)와 거의 동일하게 관찰되었다.

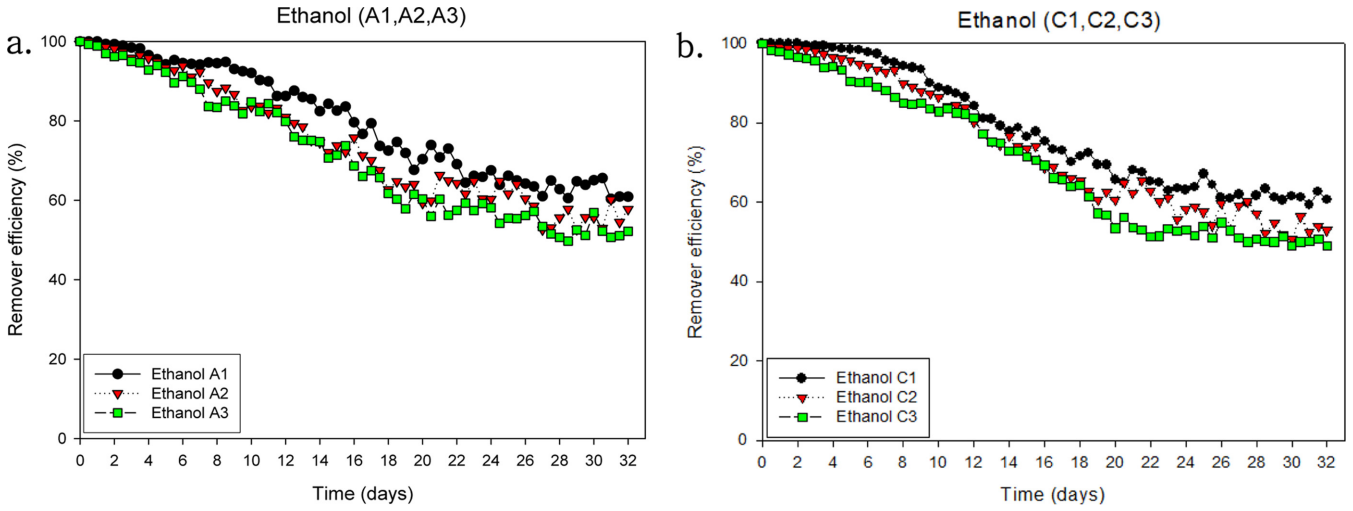

Fig. 9. Removal efficiency of ethanol (Ethanol A and C) at the exit of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactors (AOTPR) (A1, A2, A3(a) and C1, C2, C3(b)) system filled with porous silica-based media carrying the photocatalyst of TiO_2 of A4, AD1, AD2(a) and C4, CD1, CD2(b), respectively, in operating orders, versus experimental times of each of six-alternately repeated runs of AOTPR.

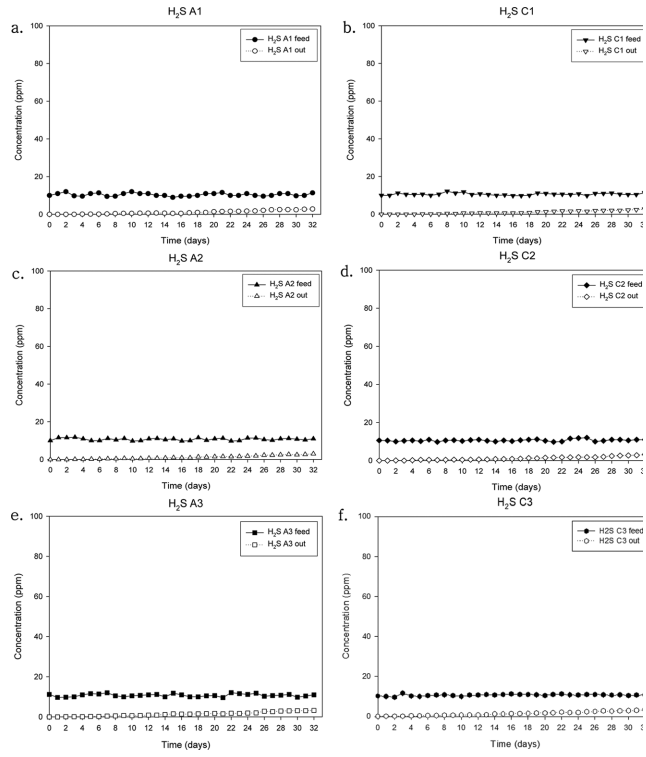

Fig. 10. Various hydrogen sulfide concentrations (H_2S A/C out) at the exit of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactors (AOTPR) (A1(a), C1(b), A2(c), C2(d), A3(e) and C3(f)) system filled with porous silica-based media carrying the photocatalyst of TiO_2 of A4(a), C4(b), AD1(c), CD1(d), AD2(e) and CD2(f), respectively, in operating order, versus experimental times of each of six-alternately repeated runs of AOTPR.

3-2-2. 교대로 운전되는 환형의 광촉매반응기 시스템의 황화수소 제거

환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)의, 황화수소와 에탄올을 동시 함유한 폐가스에 함유된 황화수소의 동적 제거거동은 Fig. 10과 같으며, 같은 재생 횟수 및 운전 횟수에서 먼저 운전을 한 환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)은 에탄올 제거 경우와 마찬가지로 비슷한 황화수소 처리농도 추세를 보였다.

이에 따라서, 먼저 운전을 한 환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)의 황화수소와 에탄올을 함유한 폐가스에 함유된 황화수소의 제거효율은 각각 Fig. 11a 및 11b와 같다.

같은 재생 횟수 및 운전 횟수에서 먼저 운전을 한 환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)은 에탄올 제거 경우와 마찬가지로 서로 비슷한 황화수소 제거효율을 보였다. 광촉매반응기 시스템에서 재생을 경험하지 않은 A4를 충전한 광촉매반응기 시스템(A1)의 황화수소 제거효율은 다공성 SiO_2 담체의 흡착으로 인한 초기 100%에서 흡착이 포화되면서 황화수소 제거효율이 점차 떨어지고 운전 주기(32일)가 지난 후에 정상 상태에서 약 80%의 제거효율을 보였다. 따라서 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적 총 비활성화에 따른 황화수소 제거효율의 감소분은 약 20%이었다. Fig. 11에서 각 광촉매반응기 시스템의 황화수소 제거에서는 각 운전 횟수에서 에탄올 제거와 다르게 시간이 지남에 따라서 반복적인 지수적 또는 선형적 감소를 보였다. 이것은 황화수소 제거효율이 시간이 감에 따라 흡착과 광촉매 산화에 의한 황화수소 제거가 진행되면서 지수적 또는 선형적 감소를 보이고 흡착이 포화되어서 정상 상태에 이르렀으나 광촉매의 비활성화가 발생하여 새로운 정상 상태를 유지하는 것이 반복되는 현상에 기인하였다. 황화수소 제거효율이 에탄올 경우보다 빠르게 정상 상태에 도달하는 것은 본 연구에서 사용한 다공성 SiO_2 담체의 황화수소 흡착능이 에탄올 경우보다 현저히 작기 때문이었다.

첫 번째 광촉매 재생을 경험한 AD1을 충전한 광촉매반응기 시스템(A2)의 황화수소 제거효율은 A1과 비교하여 감소분은 약 5%로 관찰되었다. 그러나 두 번째 광촉매 재생을 한 AD2를 충전한 광촉매반응기 시스템(A3)의 황화수소 제거효율은 A2와 비교하여 약

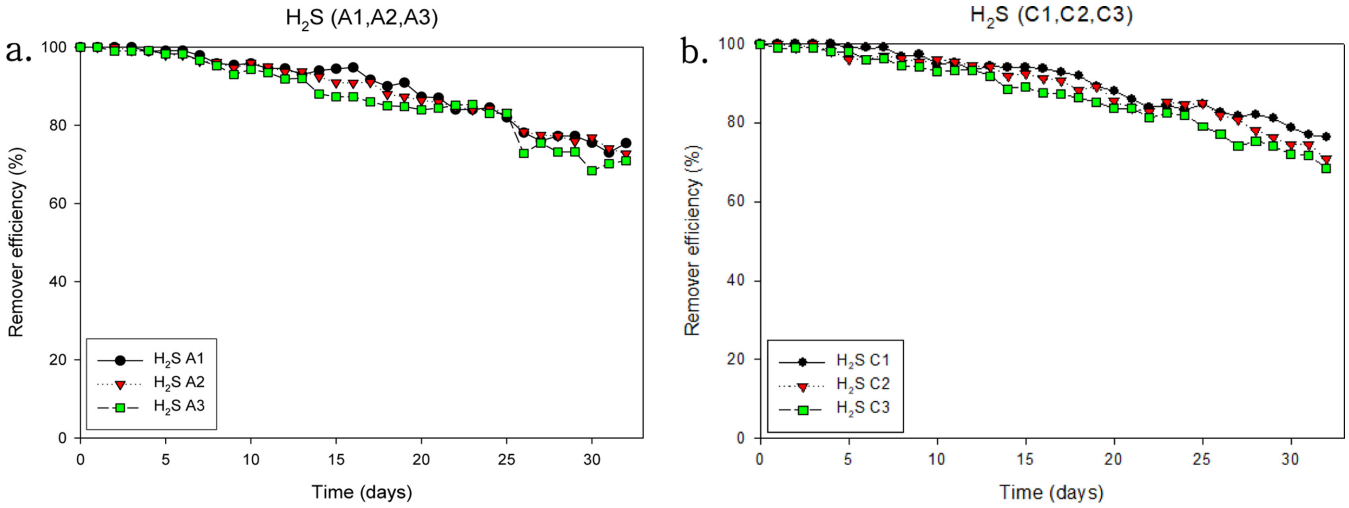

Fig. 11. Removal efficiency of hydrogen sulfide (H_2S A and C) at the exit of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactors (AOTPR) (A1, A2, A3(a) and C1, C2, C3(b)) system filled with porous silica-based media carrying the photocatalyst of TiO_2 of A4, AD1, AD2(a) and C4, CD1, CD2(b), respectively, in operating order, versus experimental times of each of six-alternately repeated runs of AOTPR.

2% 정도로 작아서, A3의 정상 상태에서의 황화수소 제거효율은 약 73%로서 A1의 정상 상태에서 제거효율(80%)의 약 91% 이상의 값을 보였다. 따라서 A4, AD1 및 AD2를 각각 충전한 A1, A2 및 A3의 운전 후에, 황화수소 제거효율 견지에서 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적 총 비활성화에 따른 제거효율의 감소분은 각각 약 20, 25 및 27%이었다. 따라서 황화수소 제거과정에서 에탄올 경우와 마찬가지로 다공성 SiO_2 담체의 흡착을 가역적 비활성화로 간주하고 흡착을 포함한 광촉매의 가역적 비활성화에 따른 제거효율 감소분이 재생 후 사용 횟수에 무관하게 일정하다고 가정할 때에, 첫 번째 재생 후 AD1 및 두 번째 재생 후 AD2는 사용 후에, 즉 A2와 A3는 A1보다 운전 후에 담지된 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 제거효율의 감소분이 황화수소 제거효율 견지에서 각각 약 5와 7%만큼 증가하였다. 따라서 사용 횟수가 세 번째에서 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 황화수소 제거효율 감소분의, 직전 사용 횟수보다 증가 폭은 약 2%로써 사용 횟수가 두 번째인 경우의 약 5%보다 더 적어졌다. 한편 교대로 운전되는 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)에서도 담지된 광촉매의 재생 횟수 및 운전 횟수에 따른 비가역적 비활성화에 따른 제거효율 감소분의 추세 등이, 환형 광촉매반응기 시스템(A)와 거의 동일하게 관찰되었다.

4. 결 론

교대로 운전되는 광촉매반응기 시스템의 에탄올 제거거동에서 각 운전 횟수에서 에탄올 제거효율은 다공성 SiO_2 담체의 흡착으로 인한 초기 100% 제거효율에서 시간이 지남에 따라서 흡착이 포화되면서 에탄올 제거효율이 점차 떨어지고 정상 상태를 유지하였다. A4, AD1 및 AD2의 각각 사용 후에, 즉 A1, A2 및 A3의 운전 후의 정상 상태에서의 에탄올 제거효율 값은 각각 약 60, 55 및 54%를 유지하였다. 한편 각 운전 횟수에서 각 광촉매반응기 시스템의 황화수소의 제거효율 거동은, 각 운전 횟수에서 에탄올 제거효율의 거동과 다르게, 시간이 지남에 따라서 황화수소 제거효율의 감소 및 정상상태 도달의 반복적인 추세를 보였다. 그럼에도 불구하고 황화수소 제거에 있어서 각 운전 기간이 경과한 후에 황화수소 제거효율 값은 A1, A2 및 A3의 운전 후에 각각 약 80, 75 및 73%를 유지하여서 에탄올 제거효율 값인 약 60, 55 및 54%보다 각각 약 20, 20 및 19%만큼 높았다. 따라서 A1, A2 및 A3의 운전 후에 다공성 SiO_2 담체의 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적인 총 비활성화에 따른 제거효율의 감소분은 에탄올 제거효율의 견지에서 각각 약 40, 45 및 46%이었고, 황화수소 제거효율의 견지에서는 각각 약 20, 25 및 27%이었다. 첫 번째 운전을 마친 A1에서 다공성 SiO_2 담체의 흡착을 포함한 광촉매의 가역적 비활성화에 따른 제거효율의 감소분이 재생 후 사용 횟수에 무관하게 일정하다고 가정할 때에, A2와 A3는 A1보다 운전 후에 담지된 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 제거효율의 감소분이 1) 에탄올 제거효율의 견지에서 각각 약 5와 6%만큼 증가하여서 사용 횟수가 커질수록 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 제거효율 감소분의, 직전 사용 횟수보다 증가 폭은 미미하였고; 2) 황화수소 제거효율의 견지에서는 각각 약 5와 7%만큼 증가하여서 사용 횟수가 커질수록 사용 횟수 당 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 제거효율 감소분의 증가 폭은 더 작아졌다. 한편 교대로 운전되는 다른 환형의 광촉매반응기 시스템(C)에서도 환형의 광촉매반응기 시스템(A)의 추세와 거의 동일하게 관찰되었다.

References

1. Lim, K.-H. and Lee, E. J., "Visible Ray Utilizing Devices to treat waste-air," Korean Patent No. 10-1275428(2013).
2. Khodadadian, F., de Boer, M. W., Poursaeidesfahania, A., van Ommen J. R., Stankiewicz, A. I. and Lakerveld, R., "Design, Characterization and Model Validation of a LED-based Photocatalytic Reactor for Gas Phase Applications," *Chemical Engineering Journal*, **333**, 456-466(2018).
3. Thevenet, F., Guillard, C. and Rousseau, A., "Acetylene Photocatalytic Oxidation Using Continuous Flow Reactor: Gas Phase and Adsorbed Phase Investigation, Assessment of the Photocat-

alyst Deactivation," *Chemical Engineering Journal*, **244**, 50-58 (2014).
4. Saoud, W. A., Assadi, A. A., Guiza, M., Bouzaza, A., Aboussaoud, W., Ouederni, A., Soutrel, I., Wolbert, D. and Rtimi, S., "Study of Synergetic Effect, Catalytic Poisoning and Regeneration Using Dielectric Barrier Discharge and Photocatalysis in a Continuous Reactor: Abatement of Pollutants in air Mixture System," *Applied Catalysis B: Environmental*, **213**, 53-61(2017).
5. Chen, Z., Peng, Y., Chen, J., Wang, C., Yin, H., Wang, H., You, C. and Li, J., "Performance and Mechanism of Photocatalytic Toluene Degradation and Catalyst Regeneration by Thermal/UV Treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **54**(22), 14465-14473(2020).
6. Nakano, K., Obuchi, E., Takagi, S., Yamamoto, R., Tanizaki, T., Taketomi, M., Ichida, K., Suzuki, M. and Hashimoto, A., "Photocatalytic Treatment of Water Containing Dinitrophenol and City Water over TiO_2/SiO_2," *Separation Purification Technology*, **34**, 67-72(2004).
7. Wang, W. and Song, M., "Photocatalytic Activity of Titania-containing Mesoporous SBA15 Silica," *Microporous and Mesoporous Materials*, **96**(1), 255-261(2006).
8. Imagawa, H., Tanaka, T., Takahashi, N., Matsunaga, S., Suda, A. and Shinjoh, H., "Titanium-doped Nanocomposite of Al_2O_3 and ZrO_2-TiO_2 as a Support with High Sulfur Durability for NO_x Storage-reduction Catalyst," *Applied Catalyst, B: Environmental*, **86**, 63-68(2009).
9. Meng, M., Guo, L., He, J., Lai, Y., Li, Z. and Li, X., "Support Effect on the NO_x Storage and Sulfur-resisting Performance of the NO_x Trap Catalysts Pt/Li/TiO_2-MO_x (M=Al, Zr, Si, Sn)," *Catalyst Today*, **175**, 72-77(2011).
10. Kolinko, P. A., Smirniotis, P. G., Kozlov, D. V. and Vorontsov, A. V., "Cr Modified TiO_2-located MCM-41 Catalysts for UV-light Driven Photodegration of Diethyl Sulfide and Ethanol," *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, **232**, 1-7(2012).
11. Vikrant, K., Kim, K.-H. and Deep, A., "Photocatalytic Mineralization of Hydrogen Sulfide as a Dual-phase Technique for Hydrogen Production and Environmental Remediation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **259**, 118025(2019).
12. Vorontsov, A. V. and Dubovitskaya, V. P., "Selectivity of Photocatalytic Oxidation of Gaseous Ethanol over Pure and Modified TiO_2," *Journal of Catalyst*, **221**, 102-109(2004).
13. Arana, J., Dona-Rodriguez, J. M., Gonzalez-Diaz, O., Rendon, E. T., Melian, J. A. H., Colon, G., Navio, J. A. and Peria, J. P., "Gas Phase Ethanol Photocatalytic Degradation Study with TiO_2 Doped with Fe, Pd and Cu," *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, **215**(1-2), 153-160(2004).
14. Yang, X., Koziel, J. A., Laor, Y., Zhu, W., van Leeuwen, J., Jenks, W. S., Hoff, S. J., Zimmerman, J., Zhang, S., Ravid, U. and Armon, R., "VOC Removal from Manure Gaseous Emissions with UV Photolysis and UV-TiO_2 Photocatalysis," *Catalysts,* **10**(6), 607 (2020).
15. Zhu, W., Koziel, J. A. and Maurer, D. L., "Mitigation of Livestock Odors Using a Black Light and a New Titanium Dioxide-based Catalyst: Proof-of-concept," *Atmosphere*, **8**(6), 103(2017).
16. Maurer, D. L. and Koziel, J. A., "On-farm Pilot-scale Testing of Black Ultraviolet Light and Photocatalytic Coating for Mitigation of Odor, Odorous VOCs, and Greenhouse Gases," *Chemosphere*, **221**, 778-784(2019).
17. Lee, E. J., Park, H. and Lim, K.-H., "Treatment of Waste Air Containing Malodor and VOC: 1. Effect of Photocatalyst-carrying Media Porosity on the Photocatalytic Removal Efficiency of Malodor and VOC of Waste Air," *Korean Chem. Eng. Research*, **50**(6), 945-951(2012).
18. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Treatment of Waste Air Containing Malodor and VOC: 2. Effect of Light-intensity on the Photocatalytic Removal Efficiency of Malodor and VOC of Waste Air," *Korean Chem. Eng. Research*, **50**(6), 952-959(2012).
19. Lim, K.-H., "Photocatalytic Treatment of Waste Air Containing Malodor and VOC by Photocatalytic Reactor Equipped with the Cartridges Containing the Media Carrying Photocatalyst," *Korean Chem. Eng. Research*, **51**(1), 80-86(2013).
20. Lim, K.-H, Park, S. W., Lee E. J. and Hong, S.-H., "Treatment of Mixed Solvent Vapors with Hybrid System Composed of Biofilter and Photo-catalytic Reactor," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **22**(1), 70-79(2005).
21. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Treatment of Malodorous Waste Air Containing Ammonia Using Hybrid System Composed of Photocatalytic Reactor and Biofilter," *Korean Chem. Eng. Research*, **51**(2), 272-278(2013).
22. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Transient Behavior of Hybrid System Composed of a Photo-catalytic Reactor and a Biofilter to Treat Waste-air Containing High Concentrated-hydrogen Sulfide with High Loading," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **46**(9), 636-647(2013).
23. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Semi-pilot Scaled Hybrid Process Treatment of Malodorous Waste Air: Performance of Hybrid System Composed of Biofilter Packed with Media Inoculated with Thiobacillus sp. IW and Return-sludge and Photocatalytic Reactor," *Korean Chem. Eng. Research*, **52**(2), 191-198(2014).
24. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Treatment of Malodorous Waste Air Using Hybrid System," *Korean Chem. Eng. Research*, **48**(3), 382-390(2010).