

## 황화수소 상온 산화를 위한 바나듐계 촉매의 제조 조건 최적화 연구

강혜린 · 이예환 · 김성철\* · 장순웅\* · 김성수<sup>\*,†</sup>

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, \*경기대학교 환경에너지공학과  
(2021년 4월 5일 접수, 2021년 5월 11일 수정, 2021년 5월 15일 채택)

### Optimization of Preparation Conditions of Vanadium-Based Catalyst for Room Temperature Oxidation of Hydrogen Sulfide

Hyerin Kang, Ye Hwan Lee, Sung Chul Kim\*, Soon Woong Chang\* and Sung Su Kim<sup>\*,†</sup>

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

\*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received April 5, 2021; Revised May 11, 2021; Accepted May 15, 2021)

#### 초 록

본 연구에서는 황화수소를 상온에서 산화시키기 위한  $\text{TiO}_2$  기반 바나듐계 촉매의 제조 조건을 최적화하였다. 촉매의 지지체로써 4종의 상용  $\text{TiO}_2$ 를 선정하였으며, 함침법을 이용하여 제조된 다양한 바나듐 함량별  $\text{V/TiO}_2$ 의 황화수소 상온 산화 성능 평가를 수행하였다. 선정된  $\text{TiO}_2$  중  $\text{TiO}_2(\text{A})$ 를 기반으로 하며 바나듐(V) 함량이 5%인 촉매의 황화수소 전환율이 58%로 가장 우수한 것을 확인하였으며, 촉매의 물리·화학적 특성을 비교함으로써 지지체의 비표면적과 우점하는 바나듐의 종이 촉매 성능의 주요인자임을 도출하였다. 활성이 저하된 촉매의 재생 특성을 확인하기 위해 400 °C에서 2 h 동안 열처리하였으며, 재생된 촉매에 황이 일부 침적되어 황화수소 산화량이 10% 감소하였으나 초기 성능은 유사하게 나타나는 것을 확인하였다.

#### Abstract

In this study, the preparation conditions for a  $\text{TiO}_2$ -based vanadium-based catalyst for oxidizing hydrogen sulfide at room temperature were optimized. Four types of commercial  $\text{TiO}_2$  were used as a catalyst support and the performance evaluation of hydrogen sulfide oxidation at room temperature of  $\text{V/TiO}_2$  by varying vanadium contents prepared using the impregnation method was performed. Among the types of  $\text{TiO}_2$  tested, it was confirmed that the catalyst with the vanadium content of 5% and based on  $\text{TiO}_2(\text{A})$  has the best hydrogen sulfide conversion rate of 58%. By comparing the physical and chemical properties of the catalyst, the specific surface area of the support and the species of dominant vanadium are the major factor in catalyst performance. In order to confirm the regeneration characteristics of the catalyst with reduced activity, heat treatment was performed at 400 °C for 2 h, and the amount of hydrogen sulfide oxidation decreased by 10% due to the partial deposition of sulfur in the regenerated catalyst, but it was confirmed that the initial performance was similar.

**Keywords:**  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{VOx/TiO}_2$ , Room temperature oxidation, Regeneration

## 1. 서 론

전 세계적인 산업 발달로 인하여 각종 대기오염물질이 발생하였으며, 이에 따른 환경오염이 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 산업 공정에서 발생하는 대기오염 중 악취는 가장 쉽게 찾아볼 수 있는 환경오염 사례로써 개인마다 감지할 수 있는 정도의 차이는 있으나 저농도에서도 쉽게 감지되어 불쾌감 또는 인체 유해성을 야기할 수 있다.

특히 악취유발물질 중 하나인 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ; hydrogen sulfide)는 인체 유입 시 호흡계의 점막 자극, 혈압이나 맥박의 변화, 구토 등을 일으킬 수 있으며, 고농도의 황화수소는 후각 신경을 마비시켜 냄새를 인지할 수 없게 한다[1]. 이러한 성질 때문에 황화수소 가스의 심각성에 대한 인식이 부족하여 산업 시설뿐만 아니라 공중화장실, 하수구 배관 등에서도 황화수소 관련 사고가 빈번하게 발생하고 있다. 게다가 황화수소는 악취와 독성으로도 문제가 되지만 강한 반응성을 가지고 있어 각종 환경설비를 부식시키는 문제점도 있다. 황화수소에 의한 부식으로 주로 바이오가스의 자원화 시설에 관련된 설비들(가스 이송관, 바이오가스 저장소) 등의 각종 시설에 잦은 고장 및 운전정지를 유발함으로써 설비의 수명을 단축하고 운영비를 증가시킬 수 있다고 보고되었다[2]. 이에 따라 정부에서는 22개 악취유발물질에 대하여 배

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kyonggi University,  
Department of Environmental Energy Engineering, Suwon 16227, Korea  
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

출허용기준을 설정하였으며, 배출허용기준을 지속적으로 강화하고자 노력하고 있다. 이러한 정부 규제에 만족하고 인체 및 산업에의 직접적인 피해를 최소화할 수 있는 적절한 공정 및 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다.

하수처리장, 매립지 등 각종 환경기초시설에서 발생하는 황화수소의 처리 공정으로는 촉매 산화 공정, 흡수 공정, 흡착 공정, 멤브레인 분리 공정, 생물학적 분해 공정 등이 있다[3,4]. 흡착 공정은 악취 저감 공정에 가장 많이 적용되고 있는 기술로써 저농도의 황화수소를 처리하는 데 유리하고 비교적 낮은 비용으로 운전이 가능하다[5]. 또한, 흡착제 표면 개질 또는 합성을 이용한 흡착 성능 증진 및 상용화 연구가 활발히 이루어져 다양한 산업 시설에 적용되고 있으나, 흡착 성능의 한계로 인한 흡착제의 주기적인 교체가 필수적이다[6]. 폐수처리시설 등에 적용되고 있는 흡수 공정과 생물학적 분해 공정의 경우 효과적으로 황화수소를 제거할 수는 있지만 추가적인 공정이 필요하다는 문제가 있으며, 공정의 설계와 운영이 다소 어려워 숙련된 운전 능력이 요구된다는 단점이 있다[7]. 반면 촉매 산화 공정은 촉매의 산화력에 의하여 황화수소를 안정적으로 제어할 수 있으며 촉매의 종류에 따라 강력한 산화력을 나타낸다[8]. 또한, 수십 ppm의 저농도부터 수만 ppm의 고농도에 이르기까지 다양한 농도의 황화수소를 고효율로 처리하는 데 유리하다. 그러나 촉매 공정은 일반적으로 250 °C 이상의 온도에서 활성 반응이 일어나기 때문에 이러한 고온의 열적 산화 과정에서 촉매의 내구성이 감소할 수 있으며, 황 물질에 의해 촉매 성능이 저하되는 문제가 발생한다고 알려져 있다[9]. Kinnunen 등[10]은 촉매 표면이 이산화황에 노출될 경우, sulfate 종이 형성되어 촉매의 활성점에 부정적인 영향으로 작용한다고 보고하였다. Eom 등[11]은 황화수소 산화 반응 후 생성된 고체 황 성분이 촉매 표면의 기공을 막아 촉매의 활성 성능을 저하시킨다고 보고하였다. 상기에 언급한 것처럼 지금까지 황화수소의 촉매 산화 반응에 많이 연구된 촉매들은 우수한 활성에 비해 고가의 운전비용 소비, 활성 저하 원인 물질에 의한 성능 감소 등 경제적, 기술적 문제점을 수반한다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 황화수소를 상온에서 산화시킬 수 있는 촉매 제조를 위한 최적 조건을 도출하고자 하였다. 4종의  $\text{TiO}_2$ 를 촉매의 지지체로 선정하였으며, 활성금속인 바나듐을 함량별로 담지하여 촉매를 제조하였으며, 성능 평가를 통해 수행하였다. 이를 통해 최적의 제조 조건을 확인하고 물리·화학적 분석을 통해 황화수소 상온 산화를 위한 주요 영향 인자를 도출하고자 하였다. 마지막으로 사용된 촉매를 재생함에 따라 fresh 촉매와의 성능을 비교하였으며, 재생 특성을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 촉매는 다양한 분야에서 사용되는 상용  $\text{TiO}_2$ (A),  $\text{TiO}_2$ (B),  $\text{TiO}_2$ (C),  $\text{TiO}_2$ (D) 지지체에 바나듐을 담지하여 제조되었다. V/ $\text{TiO}_2$  촉매는 습윤침전법을 이용하여 제조하였으며, 활성물질인 바나듐의 전구체로 ammonium metavanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 계산된 양의  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 를 증류수에 용해시키고 60 °C로 가열하였다.  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 의 용해도는 매우 낮기 때문에 소량의 oxalic acid ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Aldrich Chemical Co.)를 주입하여 pH를 조절하였으며, 용액의 색이 주황색으로 변하면 지지체인  $\text{TiO}_2$ 와 혼합하였다. 혼합물을 슬러리 상태에서 1 h 이상 교반한 후 회전식 진공 증발기를 이용하여 65 °C에서 수분을 증발시켰다. 촉매의 완전 건조를 위하여

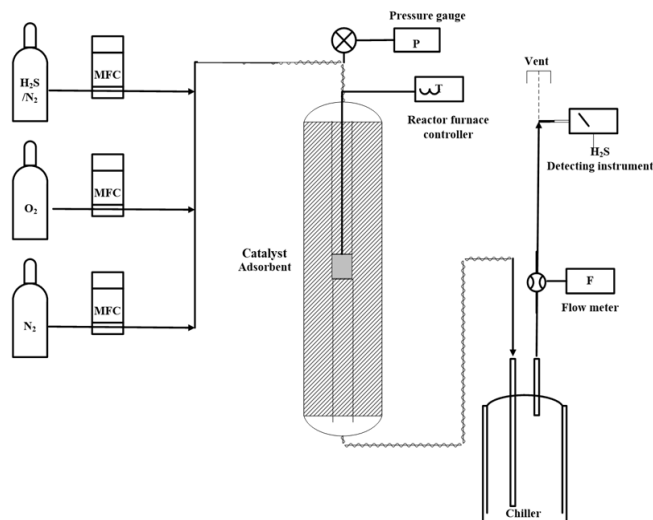


Figure 1. Schematic diagram a fixed bed reaction system consisted of gas feeder, main reaction and analysis.

105 °C의 건조로에서 24 h 건조시킨 후 소성로에서 10 °C/min의 속도로 가열하여 400 °C까지 상승시킨 후, 그 온도에서 4 h 동안 공기 분위기에서 소성하여 V/ $\text{TiO}_2$  촉매를 얻었다. V/ $\text{TiO}_2$  촉매의 바나듐 담지 함량은 1, 2, 5, 10, 20, 35 wt%이다.

### 2.2. 실험 장치 및 방법

#### 2.2.1. 실험용 고정층 반응장치

바나듐계 촉매에 의한 황화수소의 촉매 산화 활성 실험은 직경 13 mm의 고정층 석영 반응기에서 진행하였으며, 실험 장치는 Figure 1과 같다. 본 실험 장치는 가스 유입 부분, 반응 부분, 가스 분석 부분으로 구성되어 있다. 가스 유입 부분은 스테인리스 관으로 제작하였으며 MFC (mass flow controller, MKS Co.)에 의해 가스를 반응기로 유입하였다. 반응기의 온도는 고정층 반응기 상부에 장착된 K-type의 열전도계와 PID 온도제어기를 이용하여 25 °C로 조절하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 검기관(Gas Tec. Co.)을 사용하였으며, 모든 가스는 분석기로 유입되기 전 냉각기 내부의 수분 트랩에 의하여 수분을 제거하였다. 각 촉매의 반응 활성은 황화수소 전환율로 나타내었으며 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$\text{H}_2\text{S (conversion, \%)} = \frac{C_{\text{inlet H}_2\text{S}} - C_{\text{out s t H}_2\text{S}}}{C_{\text{inlet H}_2\text{S}}} \times 100 \quad (1)$$

#### 2.2.2. 반응 활성 실험

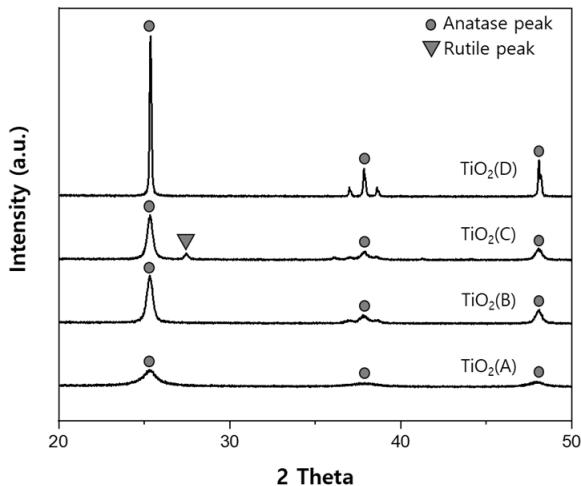
충진되는 촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 분말 촉매를 압축, 분쇄 및 40~50 mesh 크기로 체질하여 실험에 적합한 크기의 입자를 얻었다. 실험 조건은 Table 1에 정리하였으며, 실험 방법은 다음과 같다. 일정량의 촉매를 반응기 내에 충전하고, 질소 가스를 반응기 내로 주입하여 30 min 동안 유지한다. 실험온도가 정상상태에 도달하면 모사가스를 반응기 내로 주입한 후 나타나는 생성물의 농도를 측정하여 기록하였다.

### 2.3. 바나듐계 촉매의 재생

황화수소 산화 반응 후 생성된 고체 황에 의해 표면이 침전된 V/ $\text{TiO}_2$

Table 1. Experimental Condition on Reaction System

Conditions		Values
Particle size ( $\mu\text{m}$ )		359
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )		25
Inlet gas conc.	$\text{O}_2$ (%)	21
	$\text{H}_2\text{S}$ (ppm)	1,000
Catalyst loadings (g)		0.1~0.2
Total flow (cc/min)		500

Figure 2. X-ray diffraction spectra of  $\text{TiO}_2$ .

촉매를 소성로에서  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하여  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시킨 후, 그 온도에서 2 h 동안 공기 분위기에서 소성하였다. 이 때 가스의 유량은  $500\text{ cc}/\text{min}$ 으로 일정하게 유지하였다.

#### 2.4. 촉매의 특성 분석

본 연구에 사용된 촉매의 표면 및 결정 구조를 확인하고, 이에 따른 촉매 특성과 산화 성능 사이의 상관관계를 평가하기 위해 XRD (X-ray diffraction, PAN Analytical Co.), BET (Brunauer-Emmett-Teller, Hitachi Co.) 분석을 수행하였다.

##### 2.4.1. XRD 분석

시료의 결정구조, crystallite size 및 unit cell volume을 분석하기 위하여 실시하였으며, PAN analytical Co.의 X'Pert PRO MRD에 의하여 분석하였다. Radiation source로는  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5056\text{ \AA}$ )가 사용되었으며, X-ray generator는  $30\text{ kW}$ 이고, monochromator는 사용하지 않았다.  $2\theta$ 는  $10\text{--}90^{\circ}$ 의 범위에서  $6^{\circ}/\text{min}$ 의 주사속도에 의하여 측정되었다. Figure 2에 도시한 것과 같이 XRD 분석을 통해 지지체로 사용된 4종의  $\text{TiO}_2$ 는 모두 anatase phase를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

##### 2.4.2. BET 분석

BET 분석은 질소가스가 물리적으로 흡착 및 탈착하는 현상을 이용하여 고체표면적, 활성탄, 세라믹, 무기재료 및 다양한 촉매의 특성인 비표면적, 기공(pore)의 크기를 측정할 수 있다. 분석을 위하여 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 비표면적을 구하였다. 이때 각각의 시료는 고온

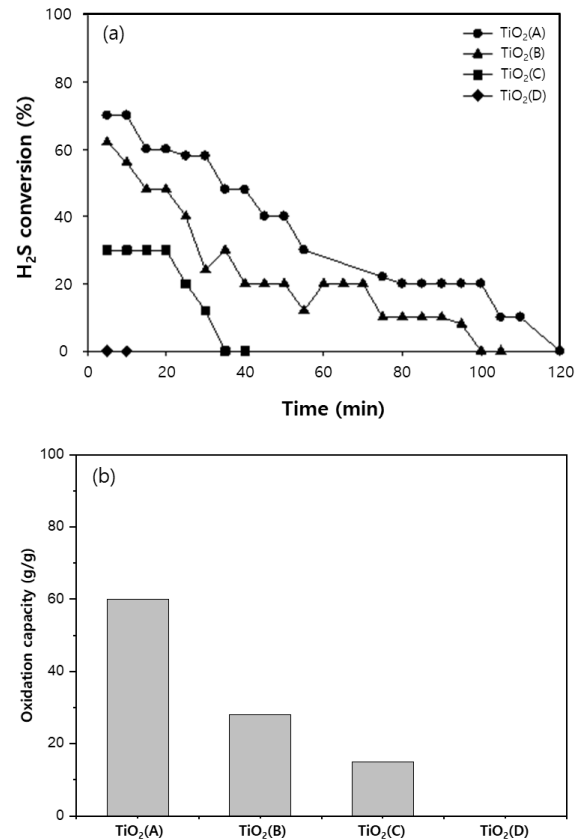


Figure 3. Comparison of  $\text{H}_2\text{S}$  oxidation performance by  $\text{TiO}_2$  support type [(a): conversion of  $\text{H}_2\text{S}$  to  $\text{S}$ , (b): oxidation rate of  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ :  $1,000\text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2$ :  $21\%$ ,  $\text{N}_2$  balance, S.V.:  $150,000\text{ h}^{-1}$ ].

으로 인한 기공 변화 등의 방지를 위하여 상온( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )에서 2 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 다양한 V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 반응 특성 연구

$\text{TiO}_2$ 는 anatase, rutile, brookite의 3가지 구조를 가지며 이 중 anatase와 rutile만이 촉매로써 활성을 가질 수 있다고 알려져 있다[12]. 일반적으로  $\text{TiO}_2$  구조에 따라 비표면적이 상이하기 때문에 바나듐 산화물을 anatase  $\text{TiO}_2$ 에 담지할 경우 monomeric  $\text{VOx}$ , rutile  $\text{TiO}_2$ 에 담지할 경우 polymeric  $\text{VOx}$ 와 crystalline  $\text{VOx}$  형태로 존재하는 경향을 나타내며, 이에 따라 활성물질인 바나듐은 rutile보다 anatase와의 결합이 유리하며 우수한 분산성을 가질 수 있다[13]. 본 연구에서는 anatase인 4종의 상용  $\text{TiO}_2$  지지체를 대상으로 황화수소 상온 산화 촉매를 제조하였으며 성능을 비교하였다.

먼저, 같은 함량의 바나듐을 4종의  $\text{TiO}_2$  지지체에 각각 담지하였으며, 제조된 촉매의 황화수소 산화 반응 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)의 경우 주입한 황화수소의 농도 대비 반응 후 측정된 황화수소의 농도를 시간의 흐름에 따라 전환율로 나타낸 결과이며, Figure 3(b)의 경우 반응 중 산화된 황화수소의 전체 농도를 양(g/g)으로 환산한 값이다.  $\text{TiO}_2(\text{A})$ 를 지지체로 한  $5\%\text{V}/\text{TiO}_2(\text{A})$ 가 가장 우수하였으며,  $5\%\text{V}/\text{TiO}_2(\text{B}) > 5\%\text{V}/\text{TiO}_2(\text{C}) > 5\%\text{V}/\text{TiO}_2(\text{D})$  순으로 확인되었다. XRD 분석 결과, 4종의 촉매 모두 anatase  $\text{TiO}_2$ 의 주피크 회절면 결정

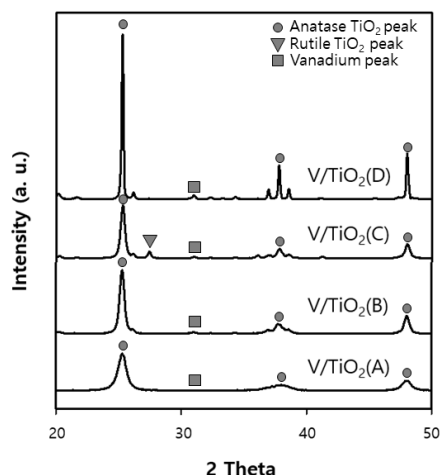


Figure 4. X-ray diffraction spectra of V/TiO<sub>2</sub> (A)~(D) catalysts.

이 확인되었으며, TiO<sub>2</sub>(C)에서는 rutile TiO<sub>2</sub>의 주피크 또한 일부 확인되었다(Figure 4). Rutile TiO<sub>2</sub>는 상기에 언급한 것처럼 활성물질인 바나듐이 polymeric VOx과 crystalline VOx으로 나타나기 때문에 분산도가 저하된다[14]. 이러한 이유로 TiO<sub>2</sub>(B)와 TiO<sub>2</sub>(C)를 지지체로 한 촉매의 anatase 주피크의 크기가 유사하더라도 rutile 피크를 가지고 있는 5%V/TiO<sub>2</sub>(C) 촉매의 성능이 더 좋지 않은 것을 판단할 수 있었다. 또한, 가장 우수하지 않은 5%V/TiO<sub>2</sub>(D) 촉매의 경우 rutile TiO<sub>2</sub>의 주피크가 관찰되지는 않았으나, anatase TiO<sub>2</sub> 주피크가 특히 발달된 것으로 보아 지지체로 사용된 상용 TiO<sub>2</sub>가 고온에서 열처리되어 결정화도가 증가된 것으로 보이며 이에 따라 촉매의 물성이 각각의 반응 활성에 영향을 미친 것으로 판단된다. 또한, 바나듐에 상응하는 주피크의 크기 또한 발달할수록 활성이 낮은 것으로 나타났다. 일반적으로 피크의 크기가 증가할수록 바나듐을 담지한 TiO<sub>2</sub> 촉매의 결정 크기가 증가하며, 활성물질인 바나듐이 지지체에 고르게 분산되지 않아 성능이 저하되는 것을 의미한다[15]. Won 등[16]은 바나듐계 TiO<sub>2</sub> 촉매들의 XRD 분석을 통해 anatase TiO<sub>2</sub>의 주피크의 발달이 고온의 열처리에 의한 결정화도 증가에 따른 것이라는 결과를 도출하였다. 이는 지지체의 비표면적에 기인하는 것으로 판단되며, 바나듐 담지량 조절을 통해 V/TiO<sub>2</sub> 촉매 상에 존재하는 바나듐 종의 제어가 가능할 것으로 생각된다. Table 2에 4종류의 TiO<sub>2</sub> 비표면적 값을 나타내었다. 성능이 가장 낮은 TiO<sub>2</sub>(D) 지지체의 경우 비표면적이 9.61 m<sup>2</sup>/g으로 가장 낮으며 성능이 가장 우수한 TiO<sub>2</sub>(A) 지지체의 경우 비표면적이 344.72 m<sup>2</sup>/g으로 가장 높은 값을 나타내었다. 이를 통해 촉매의 비표면적의 성능의 주요인자임을 확인할 수 있었다.

이후 다양한 바나듐 함량에 따른 촉매들의 상온 산화 효율을 확인하고자 상기 결과에 따라 가장 우수한 활성을 나타낸 TiO<sub>2</sub>(A) 지지체에 바나듐을 1~35% 담지하였으며, 상온 산화 성능을 비교한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 바나듐 함량이 1~5%일 경우 바나듐 함량이 증가함에 따라 촉매의 상온 산화 활성 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 바나듐 함량이 10%일 경우, 5%일 때보다 황화수소 전환율이 60%에서 40%로 저하되었으며, 바나듐 함량이 10~35%인 경우 성능이 약 40%로 유사하게 나타나는 것을 확인하였다. 바나듐 함량이 증가할수록 우수한 성능을 나타내지만, 일정량 이상의 바나듐이 담지될 경우 오히려 촉매의 기공을 막아 성능이 저하되는 것으로 판단된다. 바나듐 함량과 황화수소 선택적 산화 성능 사이의 상관관계를 확인하고자 XRD 분석을 수행하였다. XRD 분석 결과, 바나듐 함량이 증가할수록

Table 2. Textual Properties of Various Commercial TiO<sub>2</sub>

Commercial TiO <sub>2</sub>	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> (A)	344.72
TiO <sub>2</sub> (B)	76.64
TiO <sub>2</sub> (C)	43.33
TiO <sub>2</sub> (D)	9.61

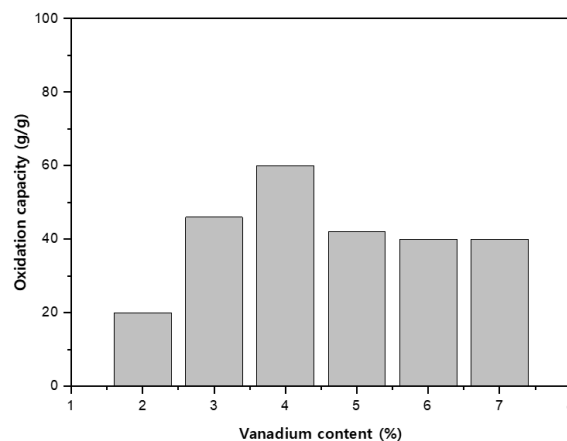


Figure 5. Comparison of H<sub>2</sub>S oxidation performance by vanadium content as active substance (H<sub>2</sub>S: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 21%, N<sub>2</sub> balance, S.V.: 150,000 h<sup>-1</sup>).

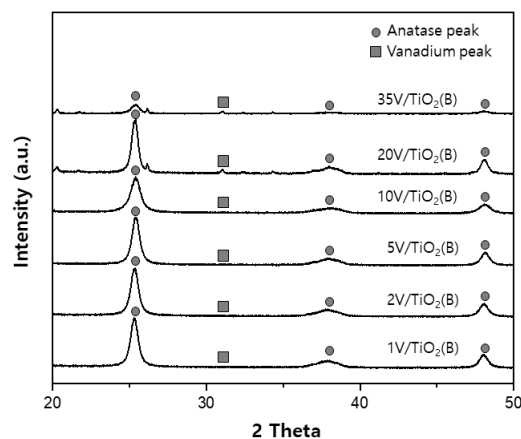


Figure 6. X-ray diffraction spectra of V/TiO<sub>2</sub> (A) catalysts.

제조한 촉매에서 관찰되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 피크의 크기가 증가하는 것을 확인하였다(Figure 6). 그러나 XRD 분석만으로는 바나듐 함량 5%를 기준으로 황화수소 전환율이 증가하다가 감소하는 경향을 설명하기에 한계가 존재하기 때문에 추가적인 분석이 필요할 것으로 판단된다. 촉매 제조 시 최적의 담지 함량 조건이 존재하는 것으로 사료되며, 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>(A)에 담지한 바나듐 함량이 5%일 경우 가장 우수한 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

### 3.2. 활성 저하된 촉매의 재생

황(S)은 촉매의 성분과 반응 시 다양한 화합물을 형성하여 피독 작용을 일으킨다고 알려져 있다[17]. 이러한 황의 녹는점은 115.21 °C, 끓는점은 444.6 °C이다. 이에 따라 황은 녹는점 이하의 온도에서 구조

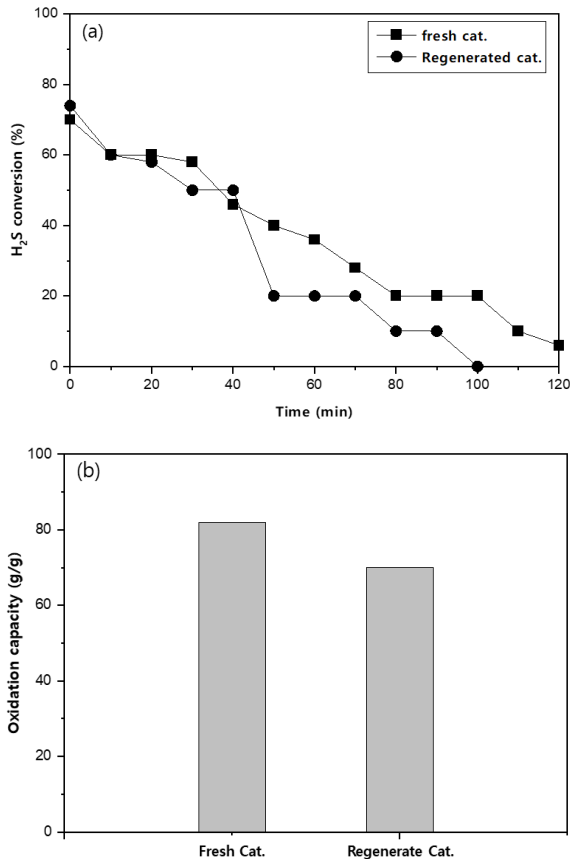


Figure 7. Regeneration of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> V/TiO<sub>2</sub> catalyst [(a): conversion of H<sub>2</sub>S to S, (b): oxidation rate of H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 21%, N<sub>2</sub> balance, S.V.: 150,000 h<sup>-1</sup>]

변화를 일으켜 고체 상태로 존재하게 되고, 끓는점보다 높은 온도에서는 해중합 반응으로 인해 점도가 낮아지며, 고체 황이 기체로 상변화한다. 이러한 특성에 따라 활성이 저하된 V/TiO<sub>2</sub> 촉매를 황의 끓는점과 유사한 400 °C의 공기 분위기에서 2 h 이상 노출한 결과, 촉매의 활성이 재생되어 재생 전과 유사한 초기 성능을 나타내는 것을 확인하였다. 그러나 산화된 황화수소의 농도가 0이 되는 시간까지의 성능을 산화량(g/g)으로 나타내었을 경우 재생 전보다 재생 후에 산화량이 10% 가량 저하되는 결과를 나타내었으며, 이를 Figure 7에 도시하였다. Eom 등[18]은 수명이 저하된 황화수소 산화 촉매를 400 °C에서 일정 시간 동안 노출시킨 후 운전하였을 때 일부 활성을 되찾으며 SEM/EDS 분석을 통해 촉매 표면에 생성된 고체 황이 재생 후 감소하는 것을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 V/TiO<sub>2</sub> 촉매 또한 황화수소 상온 산화 반응에 의해 생성되는 황이 촉매 표면에 침적되어 성능이 저하되는 것으로 판단되며, 재생 과정을 통해 촉매의 성능을 기존과 유사하게 발현시킬 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 4종류의 상용 TiO<sub>2</sub> 지지체 및 1~35%의 바나듐 함량에 따라 제조한 V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 황화수소 상온 산화 반응 활성을 비교함으로써 촉매의 최적 지지체와 활성물질 담지량을 최적화하였다. 또한, 촉매의 물리·화학적 특성을 분석하여 황화수소 산화 반응의 주요 영향 인자를 도출할 수 있었으며, 활성 저하된 촉매를 재생하여 실험을

수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 4종류의 상용 TiO<sub>2</sub> 지지체에 대하여 TiO<sub>2</sub>(A) 기반 촉매가 가장 우수한 반응 활성을 나타내었으며, 최적 바나듐 담지 함량은 5 wt%임을 확인하였다. XRD, BET 분석을 통한 V/TiO<sub>2</sub> 촉매의 물리·화학적 특성 분석 결과, 비표면적이 넓을수록 촉매의 성능이 우수한 효율을 나타내었으며, 이는 활성물질인 바나듐의 구조에 따른 VO<sub>x</sub>종에 기인한 것으로 판단된다. 이를 통해 VO<sub>x</sub>종과 이에 따라 결정되는 비표면적이 촉매 성능에 중요한 영향을 주는 인자임을 확인하였으나, 본 연구에서 수행한 XRD, BET 분석만으로 촉매의 특성을 명확하게 결론짓기에는 활성금속인 바나듐의 화학적 상태 등 영향을 미치는 인자가 다양하기 때문에 바나듐 구조 분석을 더욱 정확히 조사하기 위한 Raman 분석 등이 필요할 것으로 생각된다.

2. 황화수소 산화 촉매의 활성 및 수명 저하 현상을 해결하기 위해 고온의 열처리를 통해 촉매 표면의 황 성분을 제거하는 촉매 재생 연구를 수행하였다. 촉매를 400 °C의 온도에서 열처리한 후 산화 성능을 확인한 결과, 초기 성능은 재생 전과 유사한 경향을 나타내었으나, 전체적으로 촉매의 산화 성능이 다소 감소한 것을 확인하였다. 이에 따라 촉매의 재생 주기 단축 등 재생 조건 최적화에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 사 사

본 연구는 환경산업기술원의 녹색혁신기업 연구개발사업(202000-3160002)의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

1. B. C. Ko, J. K. Lee, Y. S. Lee, M. G. Lee, and S. K. Kam, A study on odor emission characteristics of domestic sewage treatment facilities using composite odor concentration and hydrogen sulfide concentration, *J. Environ. Sci. Int.*, **21**, 1379-1388 (2009).
2. D.-S. Kim, H.-S. Lim, and D.-H. Kim, A study of accident cases by hydrogen sulfide poisoning in a fecal storage tank of a waste disposal ship, *Dongguk. J. Med.*, **7**, 147-155 (2000).
3. S. Y. Choi, D. H. Han, and S. S. Kim, A study on the optimization of activated carbon adsorbent preparation condition and evaluation of application supporting of K-Fe-Li ternary metal ions for improving adsorption capacity of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), *Clean Technol.*, **25**, 189-197 (2019).
4. L. T. Popoola, A. S. Grema, G. K. Latinwo, B. Gutti, and A. S. Balogun, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, *Int. J. Ind. Chem.*, **4**(35), 1-15 (2013).
5. J. Lee and D. Kim, Application of fungal cultivation in biofiltration systems for hydrogen sulfide removal, *J. Odor Indoor Environ.*, **17**, 215-223 (2018).
6. H. Eom, Y. Jang, S. Y. Choi, S. M. Lee, and S. S. Kim, Application and regeneration of honeycomb-type catalysts for the selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S to sulfur from landfill gas, *Appl. Catal. A-Gen.*, **590**, 117365 (2020).
7. H. T. Kim, J. H. Kim, and H. P. Lee, The development of SiC-supported iron oxide sorbent for H<sub>2</sub>S removal, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 549-557 (2004).
8. S. H. Ryu, Y. Seo, J. Park, S. D. Kim, and S. S. Park, Adsorption characteristics of hydrogen sulfide on iron hydroxide-based adsorbent, *J. Korean Soc. Waste Manag.*, **34**, 468-473 (2017).

9. J.-G. Nam, A study of NO<sub>x</sub> performance for Cu-chabazite SCR catalysts by sulfur poisoning and desulfation, *J. Korean Soc. Mar. Environ.*, **37**, 855-861 (2013).
10. N. M. Kinnunen, K. Kallinen, T. Maunula, M. Keenan, and M. Suvanto, Fundamentals of sulfate species in methane combustion catalyst operation and regeneration - A simulated exhaust gas study, *Catalysts*, **9**, 417-426 (2019).
11. H. Eom, S. M. Lee, H. Kang, Y. H. Lee, and S. S. Kim, Effect of VO<sub>x</sub> surface density and structure on VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for H<sub>2</sub>S selective oxidation reaction, *J. Ind. Eng. Chem.*, **92**, 252-262 (2020).
12. U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci.*, **48**, 53-229 (2003).
13. B. S. Shirke, P. V. Korake, P. P. Hankare, S. R. Bamane, and K. M. Garadkar, Synthesis and characterization of pure anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **22**, 821-824 (2011).
14. X. Meng, H. Huang, H. Weng, and L. Shi, Ni/ZnO-based adsorbents supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>: A comparison for desulfurization of model gasoline by reactive adsorption, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 3213-3217 (2012).
15. R. D. Shannon and J. A. Pask, Kinetics of the anatase-rutile transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 391-398 (1965).
16. J. M. Won, K. H. Park, and S. C. Hong, Effect of vanadium surface density of SCR catalyst on reaction activity and SO<sub>2</sub> durability, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 158-164 (2017).
17. J. Kim, J. Jeon, E. Kim, S. Na, and H.-S. Han, Development of sulfur-tolerant diesel oxidation catalysts, *KSAE*, **5**, 263-266 (2014).
18. H. Eom, Y. Jang, S. Y. Choi, S. M. Lee, and S. S. Kim, Application and regeneration of honeycomb-type catalysts for the selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S to sulfur from landfill gas, *Appl. Catal. A-Gen.*, **590**, 117365 (2020).

#### Authors

Hyerin Kang; MS, Graduate Student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; hrkang@kyonggi.ac.kr

Ye Hwan Lee; MS, Graduate Student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; yh\_lee@kyonggi.ac.kr

Sung Chul Kim; Ph.D, Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; kmac40@kyonggi.ac.kr

Soon Woong Chang; Ph.D, Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; swchang@kyonggi.ac.kr

Sung Su Kim; Ph.D, Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; sskim@kyonggi.ac.kr