

산화티타늄 광촉매와 펄스 방전 플라즈마 조합에 의한 공기정화장치

論 文

48C - 10 - 6

Air Cleaning Unit using Combination of TiO₂ Photocatalyst and Pulsed Discharge Plasma

洪 寧 基* · 申 修 浚* · 康 正 勳* · 李 成 華* · 曹 井 守** · 朴 正 后**

(Young-Ki Hong · Soo-Yeon Shin · Jung-Hoon Kang · Sung-Hwa Lee · Jung-Soo Cho · Chung-Hoo Park)

Abstract - The purpose of this work is to develop a high-efficiency air cleaning system for air pollutants such as particulate and gaseous state in indoor environments. In order to enhance a removal efficiency of gaseous state pollutants, we suggested that pulsed discharge plasma be combined with TiO₂ photocatalyst (photocatalytic plasma air cleaning unit). We investigated experimentally the basic characteristics of photocatalytic plasma air cleaning unit and measured air pollutants removal efficiency. The wavelength of light radiated from pulsed discharge plasma under the atmospheric condition was 310~380nm. Its energy is enough to excite the TiO₂ photocatalyst and it makes a photochemical reaction in the surface of TiO₂ photocatalyst. The removal quantity of trimethylamine((CH₃)₃N) was 130mg/m³ which is twice quantity of pulsed discharge plasma without TiO₂ photocatalyst unit. From the result of gas analysis using FT-IR, nitric oxide was not detected and trimethylamine was decomposed to H₂O and CO₂. And trimethylamine removal efficiency was 95%. These experimental results indicate that photocatalytic plasma air cleaning unit is a potential method in removing the pollutants.

Key Words : pulsed discharge, plasma, TiO₂, photocatalyst, air cleaning unit

1. 서 론

대기 환경의 오염은 건강문제의 주요한 원인으로 여겨지고 있으며, 주 오염원으로는 담배연기, 알레르겐, 냄새, 휘발성 유기화합물, 배기가스 등을 들 수 있다[1]-[3]. 담배연기 및 알레르겐은 입자상이며, 냄새, 휘발성 유기화합물 및 배기가스 등은 가스상 오염물질이므로, 공기정화 시스템은 입자상 및 가스상 오염물질을 동시에 제거해야 하는 기능이 요구되고 있다. 가스상 오염물질 제거기술에 있어서는 Masuda Senich 교수가 SPCP(Surface discharge induced Plasma Chemical Process)방식과 PPCP(Pulse corona induced Plasma Chemical Process)방식[4]에 의한 가스 제거 기술을 제안한 이후 펄스 방전 플라즈마에 의한 NO_x, SO_x 등의 가스 제거 기술에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[5]-[7]. 그리고 선진국에서는 이미 실내 생활 환경에 대하여도 휘발성 유기화합물 농도를 규제하고 있으므로, 제거 대상도 냄새 및 배기가스에서 휘발성 유기화합물까지로 점차 확대되어 가고 있는 실정이다. 따라서 가스 제거효율을 향상시키기 위하여 반응기의 형상은 다중 방전형, semi-wet형 등의 점점 복합화 및 실용화를 위하여 다양한 연구들이 진행 중에 있다[8]-[11].

따라서 본 연구에서는 가스 제거효율을 더욱 향상시키기 위

하여 산화티타늄 광촉매와 펄스 방전 플라즈마가 조합된 방식(이하 광촉매 플라즈마 방식)을 제안하였다. 본 논문에서는 고효율 집진 및 탈취가 동시에 가능한 광촉매 플라즈마 방식의 기초 특성 및 공기정화 성능에 대하여 보고코자 한다.

2. 광촉매 플라즈마 방식

광촉매는 빛 에너지를 받게 되면 자신이 여기되어 다른 화학 반응을 촉진시켜주는 역할을 하는 것으로 그 재료로는 산화티타늄(TiO₂), 황화카드뮴(CdS), 산화텅스텐(WO₃) 등이 있지만, 산화티타늄이 대표적이다. 산화티타늄에는 아나타제형(anatase), 루틸형(rutile)과 브루카이트형(brookite)의 세 구조가 있지만 광촉매로서는 일반적으로 활성력이 우수한 아나타제형이 사용되며, 빛이 갖고 있는 에너지는 다음의 식(1)로부터 파장에 의하여 결정된다. 여기서, E는 빛에너지, c는 빛의 속도, h는 플랑크 상수이다.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (1)$$

산화티타늄 광촉매(이하 산화티타늄)의 광화학 반응 메커니즘은 다음 식과 같이 간단히 표시될 수 있으며, 산화티타늄의 광원으로 자외선 램프를 채용한 방식의 공기정화기가 탈취전용으로 새로이 상용화되고[12] 있을 뿐만 아니라, 기타 유기물질 제거 수단으로 이용하기 위하여 많은 연구가 진행되어 오고 있다[13].

* 正 會 員 : LG전자(주) 홈 어플라이언스 研究所

** 正 會 員 : 釜山大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1999年 5月 10日

最終完了 : 1999年 9月 1日

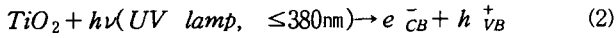


그림 1은 대기 중의 펄스 방전 플라즈마(이하 플라즈마)로부터 방사되는 광을 스펙트로미터(SPEX 1702)로 분석한 예를 나타내고 있다. 인가전압이 5kV일 경우는 피크가 없으나 6kV, 7kV로 인가전압을 증가시키면서 방전이 개시되면 310~380nm 파장대에 peak가 나타나며 인가전압이 증가함에 따라 peak 값이 커짐을 알 수 있으며, 각 peak에서의 광에너지는 식(1)에 의하여 계산하면 3.27~4eV에 해당하는 것으로 산화티타늄을 충분히 여기시킬 수 있는 에너지임을 알 수 있다. 그림 1의 실험 결과로부터 다음 식(5)와 같은 광촉매 플라즈마 반응이 일어날 수 있음을 알 수 있다.

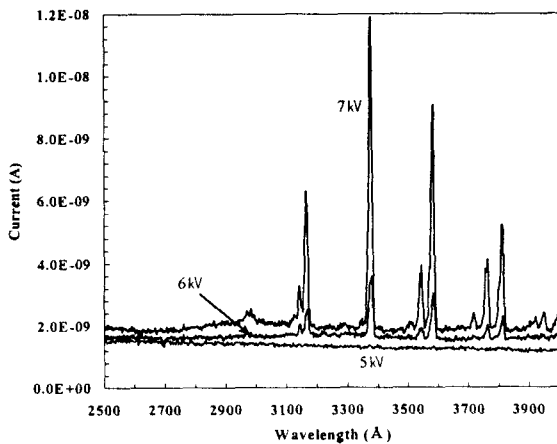
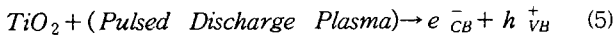


그림 1 펄스 방전 플라즈마로부터 방사되는 빛 에너지
Fig. 1 Radiated light energy from pulsed discharge plasma in air.

3. 실험장치 및 방법

그림 2는 본 연구에 사용된 반응기(이하 ESP) 구조를 나타낸 것으로 방전극은 직경 0.1mm의 텅스텐선을 사용하였고 집지전극은 아연도금판을 사용하였으며, 두 전극간 거리는 12.5mm로 하였다. ESP의 크기는 가로 300mm, 세로 75mm로 하고 공기가 유입되는 방향 기준으로 하류측에 산화티타늄 광촉매(ST-01, 石原産業)를 코팅한 광촉매 코팅메쉬를 설치하였다.

그림 3은 ESP 인가전원 회로도 및 전압 파형을 나타낸 것으로 그림 3 (a)와 같이 직류 고전압에 18kpps의 펄스 전압이 중첩되어 출력되도록 하였다. 그림 3 (b)에 나타낸 바와 같이 출력전압 및 전류 파형에 있어서 CH 1은 전압 파형이며, CH 2는 전류 파형을 나타내고 있다. 전압은 1000:1 probe(P6015A, Tektronix), 전류는 current probe (P6021, Tektronix)를 사용하

여 오실로스코프(468, Tektronix)로써 측정하였으며, ESP에 인가전압은 직류와 펄스가 중첩된 고전압으로 하였다.

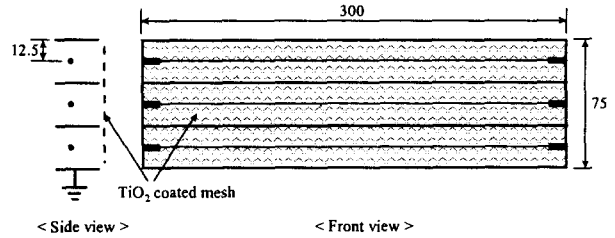
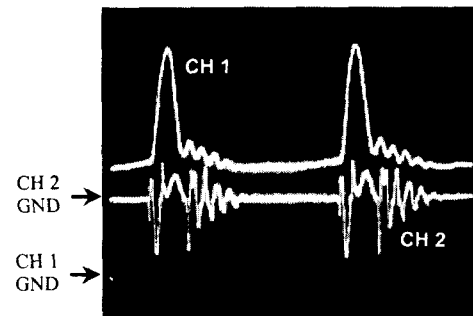
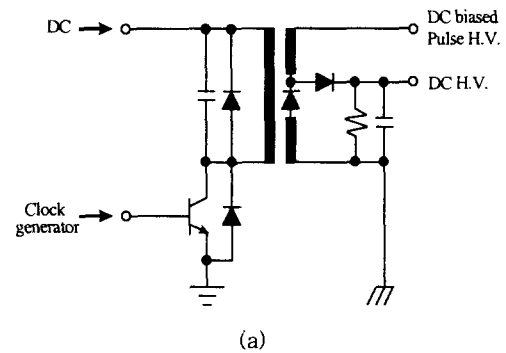


그림 2 반응기 구조도
Fig. 2 Structure diagram of reactor



CH 1 : 1 kV/div, 10μs/div
CH 2 : 10mA/div, 10μs/div
(b)

그림 3 (a) 고전압 전원 장치 회로도
(b) 전압 및 전류 출력 파형
Fig. 3 (a) A circuit of high voltage power supply
(b) Waveform of output voltage and current

산화티타늄은 백색이지만 과산화수소수(H₂O₂)와 반응하면, 다음 (6)의 과정을 거치면서 티타늄이 +4가 페록사이드(Peroxide) 형태로 전이된 TiO₃가 황색 발색단을 갖게 된다[14]. 여기에 외부로부터 380nm 이하 파장대의 에너지가 가해지면 (7)과 같은 과정을 거치면서 백색의 산화티타늄 상태로 환원된다. 따라서 산화티타늄의 광촉매 반응에 플라즈마가 미치는 영향을 측정하기 위하여 플라즈마를 발생시킨 경우와 발생시키지 않은 경우에 있어서의 시간 경과에 따른 색 변화를 비교하였으며, 방전

극과 산화티타늄 코팅 평판간의 거리는 12.5mm로 하였다. 30% 과산화수소수를 사용하였고, 색 변화는 색차계(Chromameter CR-300)로 색의 흡광도 변화(Δ ABS)를 측정하였다[15].

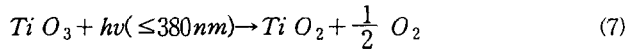
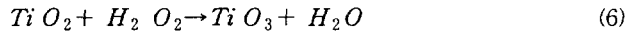


그림 4는 광촉매 플라즈마 방식의 가스 제거량 및 가스 제거 특성을 측정하기 위한 장치로서 밀폐 챔버 크기는 각각 42.8 l, 1m³으로 하였으며, 다른 빛의 영향을 없애기 위해 암실로 하였다. 가스농도는 GC(GC-17A, Shimadzu)로써 측정하였고, 가스량은 가스 제거 효율이 초기 가스 제거 효율의 85%로 되는 시점까지 제거된 가스량을 누적 계산하여 측정하였으며, 가스 제거 특성 측정시 가스 초기 주입량은 10ppm으로 하였다. 오존농도 변화 측정시에도 그림 4와 같은 형태로 42.8 l의 밀폐챔버를 이용하였으며, 오존농도 측정은 오존모니터(8810, Monitor Labs)를 이용하였다.

집진효율의 측정은 23m³의 밀폐실에서 순환식으로 행하였으며[11], 입자수의 변화는 입경 0.5 μ m 이상의 입자에 대하여 레이저 파티클 카운터(LASAIR 101, PMS)로 측정하였고, 입자 발생원으로는 담배(THIS) 1개피를 사용하였다.

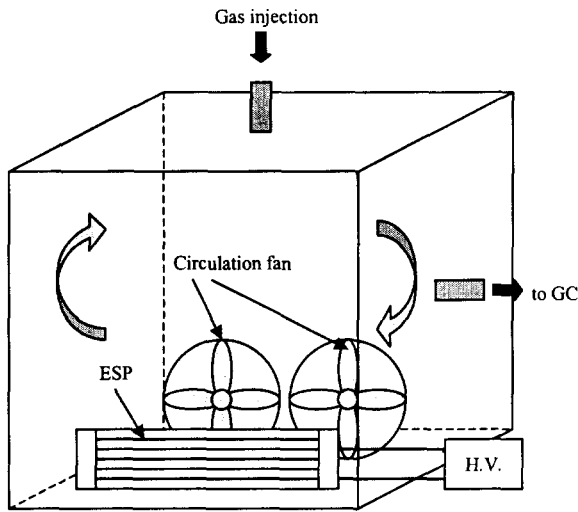


그림 4 광촉매 플라즈마 공기정화장치의 성능 측정장치
Fig. 4 Setup of performance measurement of photocatalytic plasma air cleaning unit

4. 실험결과 및 고찰

그림 5는 암실에서 플라즈마가 조사된 경우와 플라즈마가 조사되지 않은 두가지 경우에 대하여 과산화수소수를 묻혀 밝은 황색으로 변한 산화티타늄 광촉매가 백색으로 다시 환원됨에 따른 색소의 흡광도 변화를 시간에 따라 측정한 것이다. 플라즈마를 조사한 경우는 Δ ABS값 20%이하 수준의 백색으로 되는데 12시간 정도 소요되나 플라즈마가 조사되지 않은 경우는 18시간 이상 경과하여도 백색으로 환원되지 않았다. 이 결과로

부터 식(5)와 같은 광촉매 플라즈마 반응이 일어남을 알 수 있다. 그리고 초기 2시간 경과시키지는 플라즈마를 조사한 경우와 플라즈마를 조사하지 않은 두 경우 모두 흡광도가 급격히 감소하여 60% 수준까지 이르는 특성을 보이는데, 이는 공기중의 수분과 산화티타늄 광촉매 표면과의 반응에 의하여 과산화수소수를 분해하기 때문인 것으로 생각된다.

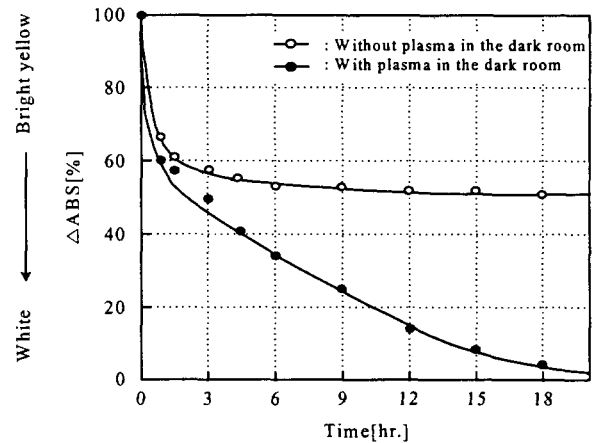


그림 5 산화티타늄 광촉매의 흡광도 변화 특성
Fig. 5 Δ ABS characteristics of TiO₂ photocatalyst

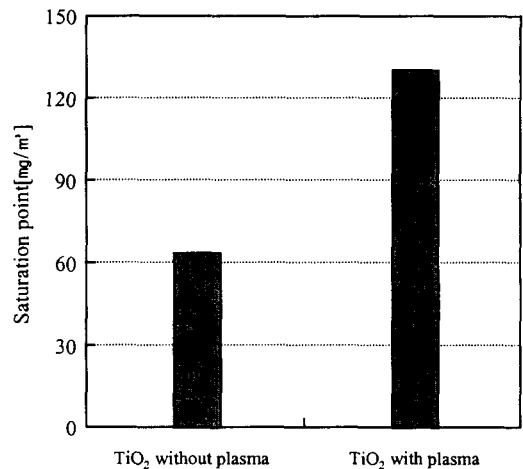


그림 6 광촉매 플라즈마 방식과 광촉매 방식의 가스 제거량 비교
Fig. 6 Comparison between photocatalytic method and photocatalytic plasma method in the gas removal quantity

그림 6은 광촉매 플라즈마 방식과 광촉매 방식의 트리메틸아민((CH₃)₃N) 제거량을 비교한 것으로 각각 130mg/m³, 63mg/m³에서 포화점이 나타났다. 그림 7은 트리메틸아민 가스를 일정시간 간격으로 10ppm씩 반복적으로 주입하였을 때의 가스 제거 특성을 나타낸 것으로 100분 경과시 60%의 가스 제거 효율을 나타내며, 이러한 현상이 반복되고 있다. 이로부터 광촉매 플라즈마 방식은 광촉매에 의한 단순 흡착 작용만 일어나는 것이

아니라, 플라즈마에 의한 가스 분해 및 플라즈마로부터 방사되는 빛 에너지에 의하여 산화티타늄 광촉매 표면에서 광분해 작용도 동시에 작용하고 있음을 알 수 있다.

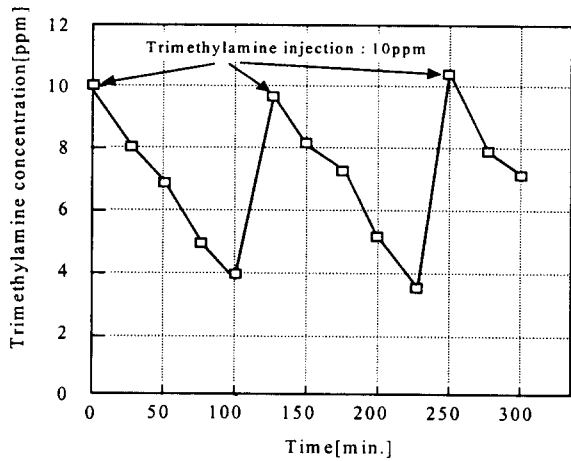


그림 7 트리메틸아민 가스의 반복 주입에 따른 제거 효율
Fig. 7 Trimethylamine removal efficiency as injected repeatedly

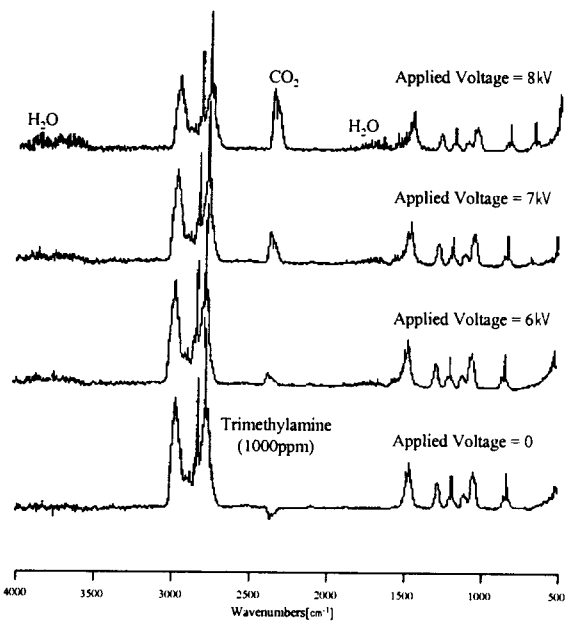


그림 8 광촉매 플라즈마 반응후 2차 생성물의 FT-IR 분석
Fig. 8 FT-IR analysis of byproduct of the photocatalytic plasma reaction

그림 8은 광촉매 플라즈마에 의하여 트리메틸아민 가스를 분해한 경우에 있어서 발생할 수 있는 2차 생성물을 FT-IR로 분석한 결과를 나타낸 것으로, 2차 생성물로 무취의 물(H₂O, 1,400~2,000cm⁻¹과 3,500~4,000cm⁻¹)과 이산화탄소(CO₂, 2,300cm⁻¹)가 대부분이며, 인가전압이 증가할수록 그 양도 증가함을 알 수 있다. 또한 트리메틸아민은 질소원소 N을 포함하고 있어, 질소

산화물(NO_x)도 생성될 것으로 추정되었으나, 트리메틸아민의 농도가 1,000ppm의 고농도임에도 불구하고 질소산화물에 대한 peak는 검출되지 않았다.

그림 9는 방전시 발생하는 오존 발생 농도에 대한 산화티타늄의 효과를 나타낸 것이다. 산화티타늄이 코팅되지 않은 경우는 60분 경과시 오존 농도가 9.2ppm이었으나, 산화티타늄이 코팅된 경우는 60분 경과시 6ppm으로 오존 농도를 억제하는 효과가 나타났다. 이와 같이 산화티타늄에 의하여 오존 발생 농도를 억제하는 메커니즘은 식(8)과 식(9)에서와 같이 설명될 수 있다[16].

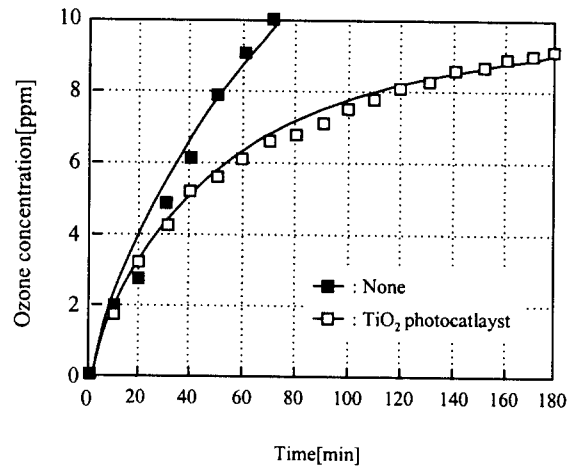
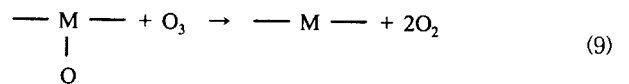
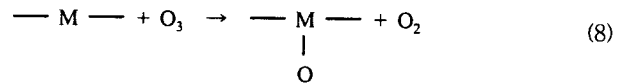


그림 9 촉매제 첨가에 의한 오존 농도의 억제 효과
Fig. 9 Suppression effect of ozone concentration by catalyst addition.

이상과 같은 실험을 통하여 얻게 된 광촉매 플라즈마 방식의 공기정화장치를 가로 400mm, 세로 350mm의 크기로 스케일 업하였다. 그림 10은 밀폐실에서의 집진효율을 나타낸 것이다. 플라즈마 방식과 동일하게 30분 경과시 99% 이상의 성능을 보였다. 이와 같이 집진효율에서 성능 향상이 나타나지 않는 이유는 광촉매 플라즈마 방식은 유기물을 광촉매 표면에서의 광화학 반응에 의하여 분해할 뿐 입자상 오염물질 제거에는 기여하지 않기 때문이다.

그림 11은 1m³ 밀폐 챔버내에서 트리메틸아민 제거 효율을 나타내고 있다. 광촉매 플라즈마 방식과 플라즈마 방식의 트리메틸아민 제거 효율을 비교해 보면 30분 경과시 각각 95%, 85%로 약 10% 정도의 효율 상승만 보이나, 10분 경과시 트리메틸아민 제거 효율이 각각 80%, 40%로 트리메틸아민 농도 감소 기울기에 있어서 현저한 차이가 있음을 알 수 있다. 트리메틸아민 제거율은 식(10)과 같이 표시할 수 있으며[8],[17]-[20], 여기서 C₀는 초기 농도, k는 가스 분해 반응에 관여하는 함수,

t 는 반응시간이다.

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (10)$$

광촉매 플라즈마 방식과 플라즈마 방식의 트리메틸아민 제거 효율을 식(10)의 형태로 근사시켜 보면 각각의 k 값은 0.12, 0.06으로 광촉매 플라즈마 방식에 의한 트리메틸아민 제거 효율이 플라즈마 방식의 약 2배에 해당하는 성능을 발휘함을 알 수 있다.

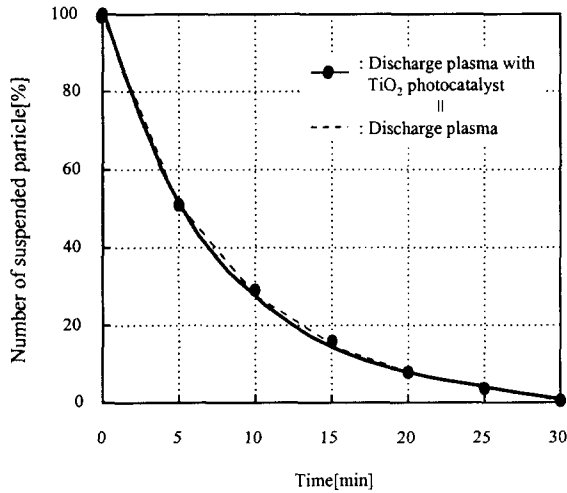


그림 10 밀폐실에서 순환식에 의한 집진 효율
Fig. 10 Precipitation efficiency in circulation test in closed room.

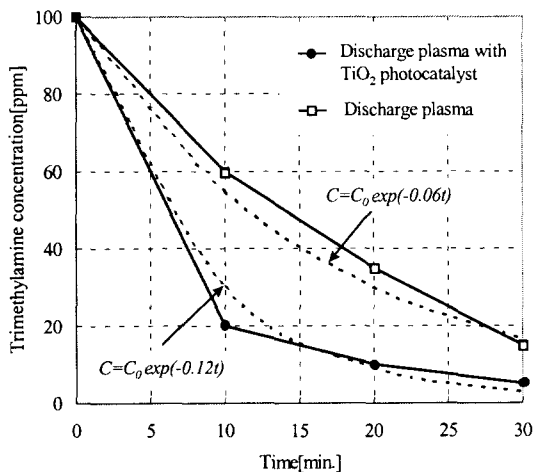


그림 11 트리메틸아민 제거 효율
Fig. 11 (CH₃)₃N removal efficiency in circulation test.

5. 결 론

본 연구에서는 광촉매 플라즈마에 의한 공기정화방식을 제안하였고, 펄스 방전 플라즈마에 의한 광촉매 여기 가능성의 확

인과 광촉매 플라즈마 공기정화방식의 성능을 실험적으로 고찰하였으며, 그 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) 대기 중에서 펄스 방전 플라즈마로부터 방사되는 빛은 310~380nm 파장대의 자외선 영역에 해당되고, 이는 3.27~4eV에 상당하는 에너지로서 산화티타늄 광촉매의 충분한 여기가 가능하였다.

(2) 광촉매 플라즈마 방식과 광촉매 방식의 트리메틸아민 ((CH₃)₃N) 제거량은 각각 130mg/m³, 63mg/m³으로 광촉매 플라즈마 방식의 가스 제거 성능이 2배 정도 우수함을 확인하였고, 트리메틸아민의 반복 주입할 경우, 100분 경과시마다 60%의 제거효율이 계속적으로 반복되어, 펄스 방전 플라즈마에 의하여 산화티타늄 광촉매의 표면에서 광화학 반응이 지속적으로 유지되었다.

(3) 트리메틸아민의 분해에 의한 2차 생성물을 FT-IR로써 분석한 결과, 무취의 H₂O와 CO₂로 분해되었으며, 질소산화물에 대한 peak는 검출되지 않았다.

(4) 광촉매 플라즈마 방식과 일반 플라즈마 방식의 트리메틸아민 가스 제거 효율을 비교하면, 광촉매 플라즈마 방식이 플라즈마 방식보다 2배의 우수한 성능을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] Noel De Nevers, Air Pollution Control Engineering, McGrawhill, pp.11-32, 1995.
- [2] Colin Baird, Environmental Chemistry, W. H. Freeman and Company, pp.1-11, 1995.
- [3] Thad Godish, Air Quality, Lewis Publishers, Inc., pp.131-172, 1991.
- [4] 増田閃一, "パルスによるプラズ마化學反應-PPCPとSPCPおよびその應用", 靜電氣學會論文誌, vol.14, no.6, pp.473-479, 1990.
- [5] J. Sidney Clements, Akira Mizuno, Wrigth C. Finney, Robert H. Davis, "Combined removal of SO_x, NO_x, and fly ash from simulated flue gas using pulsed streamer corona", IEEE Trans. Ind. Appl., vol.25, no.1, 1989.
- [6] Akira Mizuno, Kazuo Shimizu, Alkokumar Chakrabarti, Lucian Dascalescu, Satoshi Furuta, "NO_x removal process using pulsed discharge plasma", IEEE Trans. Ind. Appl., vol.31, no.5, 1995.
- [7] Hyun-Ha Kim, Graciela Prieto, Shinji Katsura, Akira Mizuno, "Performance evaluation of discharge plasma for De-NO_x/SO_x", ESA-IEJ Joint Symp. on Electrostat. 1998 Proc., pp.409-419, 1998.
- [8] Toshikazu Ohkubo, Seiji Kanazawa, Yukiharu Nomoto, Jen-Shih Chang, Tokayoshi Adachi, "NO_x removal by a pipe with nozzle-plate electrode corona discharge system", IEEE Trans. Ind. Appl., vol.30, no.4,