

1D2) 단파장 자외광과 광촉매를 이용한 질소산화물(NOx) 제거 기술

Removal of NOx Using Short-wavelength UV and TiO₂

정주영 · 이윤규 · 이우근¹⁾

한국건설기술연구원 건축연구부, ¹⁾강원대학교 지구환경공학부

1. 서론

대기중에 존재하는 질소산화물(주로 NO 및 NO₂)은 산성우 및 광화학 스모그의 원인물질로서, 특히 NO₂는 인체의 호흡기에 유해한 영향을 미치는 물질로 알려져 있다. 도시에서 NOx 농도 증가의 주된 원인은 자동차 배기가스이고, 터널 혹은 지하주차장과 같은 폐쇄된 공간에서는 수 ppm에 달하는 비교적 고농도가 검출되기도 한다. 현재 NOx 제거기술로는 선택적 촉매환원법(SCR)이 주로 이용되고 있으나, 다량의 에너지 및 설비가 요구되기 때문에 중저농도의 NOx 제거로의 적용은 비효율적이다. 이에 본 연구에서는 에너지 효율이 높고 비교적 간단한 NOx 제거 기술로서 단파장 자외광(이하 UV_{254+185nm}로 표기)과 광촉매에 의한 제거기술의 개발에 대해 검토하였다. 특히 NOx의 분해과정에서 발생하는 분해생성물에 대한 정량적 검토와 함께 이들의 처리수단으로서 수세법을 적용하는 복합하이브리드 시스템의 개발 가능성에 대해서도 평가를 실시하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서 사용한 NOx 제거용의 실린더형 광반응기(내용적: 0.55 L)를 그림 1에 나타냈다. 반응기 중심부에는 185 nm(<5%)를 발생시키는 단파장 자외광 램프(주파장: 254 nm)가 1개가 설치되어 있고, 내부에는 TiO₂ 광촉매(P25, Degussa)를 코팅한 실린더를 3개(고정량: 약 60 mg)를 장착하였다. 실험 대상의 NOx인 NO 및 NO₂는 표준가스 탱크(각각 99.2 ppm, 102 ppm)로부터 공급하였고, 공기에 의해 희석하여 농도를 조절한 후, 습도조절을 위해 가습기(PPTFE 튜브)를 통과시켜 반응기 내로 도입하였다.

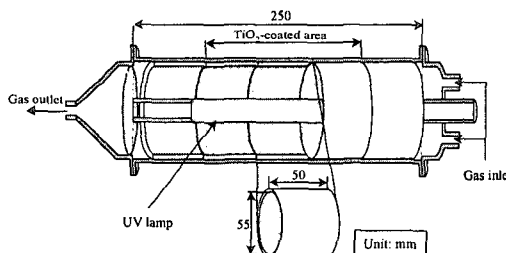


Fig. 1. The cylindrical photoreactor.

반응기의 입출구의 농도가 동일한 것을 확인 후 UV 램프를 점등하여 광산화 반응을 개시하였다. NOx의 분석을 위해 화학발광식 자동연속측정기(GLN-32, DKK Co. Ltd.)를 사용하였다. 한편 NOx의 광산화 반응에 의해 발생하는 분해생성물을 정량하기 위해, 반응기 후단에 초순수를 넣은 임핀저를 설치하여 포집실험을 실시하였고, 포집된 시료를 이온크로마토그래프 장치에 의해 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 단파장 자외광에 의한 NO 및 NO₂의 제거 효과

광촉매를 사용하지 않고, 단파장 자외광 조사에 의한 NO 및 NO₂의 제거율과 분해생성물의 발생비율을 그림 2에 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 단파장 자외광의 조사만으로도 NO와 NO₂가 상당히 고효율로 제거되는 것이 확인되었다. 게다가 제거된 NOx는 상당히 높은 비율로 HNO₃로 전환되는 것으로 조사되었다. 한편 본 실험에서 HNO₂의 발생은 확인되지 않았다.

단파장 자외광을 가습한 공기중에 조사하면 식 (1)~(6)와 같이 공기중 산소와 수분의 광분해 반응에 의해 다량의 OH라디칼과 오존이 생성된다. 따라서 NO 및 NO₂는 공기중에서 이러한 강력한 산화제에 의해 빠르게 산화되어 최종적으로 HNO₃로 전환되는 것으로 사료된다(식 (7) 및 (8) 참조). 한편 NOx 광산화 반응의 최종부산물인 HNO₃는 매우 높은 수용성 물질이기 때문에 후단에서 간단한 수세 장치에 의해 효과적으로 포집 제거가 가능할 것으로 판단된다.

Table 1. Photochemical reaction with UV irradiation in the air and NOx oxidation mechanism.

공기중 OH 라디칼과 오존생성 메커니즘	공기중 NO 및 NO ₂ 광화학적 산화 메커니즘
$H_2O + hv \rightarrow H + OH \cdot$ (1)	
$O_2 + hv (<243 \text{ nm}) \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$ (2)	
$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$ (M = O ₂ or N ₂) (3)	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ (7)
$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (4)	$NO_2 + OH \cdot \rightarrow HNO_3$ (8)
$O_3 + hv (<310 \text{ nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2$ (5)	
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH \cdot$ (6)	

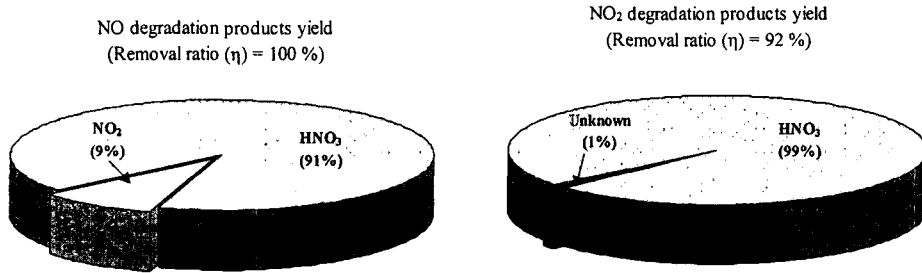
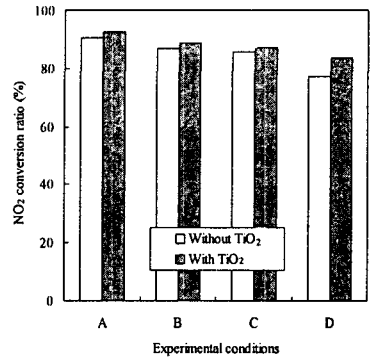


Fig. 2. Removal of NO and NO₂ by UV_{254+185 nm} irradiation [NOx]₀: ca. 0.6 ppm, Flow rate: 3 L/min, RH: ca. 40%.

3. 2 단파장 자외광 조사하에서 광촉매 사용에 의한 NO₂의 제거 효과

단파장 자외광 조사와 함께 광촉매를 병용했을 때 NO₂ 제거율의 변화를 조사하였다. 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 광촉매를 사용하면 NO₂의 제거율이 조사된 모든 실험조건에서 증가되는 것이 관측되었다. 이는 단파장 자외광 조사에 의해 광촉매 표면에 발생된 OH라디칼의 광촉매 반응에 의해 NO₂의 제거율이 증가된 것으로 추정된다. 다만, 본 실험에서 광촉매 사용효과가 현저하지 않았던 이유로서는 반응기내로 도입된 NO₂가 단파장 자외광의 조사만으로 이미 높은 제거율을 나타냈을 뿐만 아니라 반응기내의 기류가 층류상태이기 광촉매 표면에 접촉하는 NO₂의 수가 제한되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 좀더 짧은 체류시간과 함께 반응기내 난류확산이 증가되면 광촉매 사용효과는 좀 더 현저해질 수 있을 것으로 사료된다. 본 광반응 시스템에 의한 휘발성유기화합물(VOCs)의 분해에 있어서는 광촉매의 병용에 의해 VOCs의 제거율과 무기화율이 급격히 증가되는 것으로 보고 되고 있다(정주영, 2004). 한편 광반응 후의 잔류오존에 대해서는 현재 공업적으로 널리 사용되고 있는 MnO₂에 의해 효과적으로 분해시킬 수 있을 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 본 광반응 시스템은 중·저농도의 NOx를 경제적·효과적으로 제거시킬 수 있는 기술로서 판단된다.



	초기농도 (ppm)	유량 (L/min)	습도 (%)
A	2.4	3	40
B	10	3	40
C	20	3	40
D	10	5	40

Fig. 3. Removal of NO₂ by UV_{254+185 nm} irradiation and TiO₂

참고 문헌

Jeong, J., et al. (2001) Photodegradation of gaseous VOCs using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp, J. of Photochem. & Photobio. A: Chem. Vol. 169, pp. 277-285.