

저온 플라즈마와 광촉매에 의한 NO/SO₂ 제거

Removal of NO/SO₂ by the low temperature plasmas and photocatalysts

김 동 주* 김 교 선**
Kim, Dong-Joo Kim, Kyo-Seon

Abstract

In this study, we analyzed the effects of several process variables on the removal efficiencies of NO and SO₂ by the dielectric barrier discharge process combined with photocatalysts. The TiO₂ photocatalysts were coated onto the spherical-shaped glass beads as dielectric materials by the dip-coating method to analyze the effects of photodegradation reaction on the NO and SO₂ removal. As the voltage applied to the plasma reactor increases, or as the pulse frequency of applied voltage increases, the NO and SO₂ removal efficiencies increase. Also as the residence time increases, or as the initial concentration of NO decreases, the NO and SO₂ removal efficiencies increase. The higher the amount of TiO₂ particles coated onto the glass bead is, the larger the surface area of TiO₂ particles for the photodegradation reaction is and the NO and SO₂ are removed more quickly by the faster photodegradation reactions.

키워드 : 유전체 장벽 방전, 광분해, NO와 SO₂ 제거, TiO₂ 광촉매

Keywords : dielectric barrier discharge, photodegradation, NO and SO₂ removal, TiO₂ photocatalysts

1. 서론

현대의 산업 사회에서 환경오염이란 문제는 이제 는 간과할 수 없는 중요한 문제가 되고 있다. 특히 배가스 중 산성비의 주된 요인인 NO_x나 SO_x 는 그 배출양에 대한 심각성이 고려되어 선진국들 을 시작으로 그 배출원에 대한 규제가 강화되고 있다 이에 많은 환경오염원들의 제거 및 처리 기 술에 관하여 연구가 되고 있는 가운데 플라즈마를 이용한 배가스 처리는 매우 주목을 받고 있다. 플 라즈마 NO_x와 SO_x 제거 공정의 장점으로 1) 초기

투자비용이 기존 공정 대비 약 40%에 불과한 건 식 공정이고 2) 부산물로 유안/초안 비료가 생성 되며 3) 탈황탈질 이외에도 비휘발성 유기물 (VOC), 악취, 암모니아, 다이옥신 등의 여타 유해 가스처리에도 효과적이어서 기술의 응용범위가 다 양하다는 점을 들 수 있다. 또한 광촉매를 이용한 환경오염의 처리도 매우 유용한 방법으로 인정받 고 있다. 이 둘 두 공정은 무엇보다 2차 오염물질 생성의 문제점을 극복한 건식방법이고 다른 유해 물질들도 처리가 가능하여서 그 연구가 더욱 중요 시되고 있다[1-11].

최근에는 벤젠, NO_x 등의 유해가스 처리에 플라즈마와 촉매를 결합한 공정을 이용한 연구가 진행 되고 있다. Kim 등[12]은 유전체 장벽 방전과 광 촉매 (TiO₂, BaTiO₃, Pt/TiO₂, Ag/TiO₂)를 결합한

* 강원대학교 화학공학과 박사후 과정, 공학박사
** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

반응기를 사용하여 벤젠을 제거하였으며 Pt/TiO₂ 촉매가 벤젠 제거 활성이 제일 높은 것으로 나타났다. Ogata 등[13]은 유전체 장벽 방전과 광촉매를 결합한 반응기를 이용한 벤젠 제거에서 흡착제의 사용으로 벤젠의 제거 효율을 향상시킬 수 있음을 보고하였다. Lee 등[14]은 유전체 장벽방전과 광촉매를 결합한 공정에서 유전체로서 유리구보다 γ-Al₂O₃를 사용했을 때 벤젠의 제거효율과 CO₂의 선택도를 높일 수 있었음을 보고하였다. Mok 등[15,16]은 선택적 촉매환원법을 이용한 질소산화물 제거공정에서 플라즈마 방전의 영향을 연구하였으며, 플라즈마-촉매 시스템의 사용으로 플라즈마나 촉매 반응기를 개별적으로 사용한 경우보다 NO_x 제거효율을 약 35%정도 상승시킬 수 있음을 보고하였다.

저온 플라즈마와 TiO₂ 광촉매의 조합을 이용한 NO_x와 SO_x의 동시 제거에 대한 체계적인 연구는 아직 부족한 상태이다. 본 연구에서는 유전체 장벽 방전과 TiO₂ 광촉매를 결합한 공정에서의 NO_x/SO_x 제거 효율을 실험 변수를 변화시키면서 체계적으로 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 NO_x와 SO_x를 효율적으로 제거하기 위해 저온 플라즈마와 TiO₂ 광촉매를 결합한

공정에서 공정 변수 변화에 따른 제거 효율 및 생성된 미립자 특성을 체계적으로 분석기 위한 실험 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다[17]. 실험장치는 반응물질의 주입 및 제어부, 반응기, 전력공급 및 제어부, 반응 부산물 측정부로 구성되어 있다. 탈황 및 탈질 실험에 수분의 영향을 고려하기 위해 bubbler를 사용하여 일정양의 수분을 질소가스에 포화시켜 반응기 내로 공급하였다. 수분이 반응기 내로 공급되기 전에 응축되는 것을 방지하기 위해 heating tape를 사용하여 가스의 온도를 일정하게 유지시켰다. NH₃가 반응기내로 공급되기 전에 주로 SO₂와 반응하는 것을 막기 위해 NH₃ 공급선을 NO와 SO₂의 공급선과 분리하였다. 반응가스들의 유량은 MFC (Mass Flow Controller, 미국, MKS, Type 1179)를 사용하여 반응기내로 정량 공급되도록 하였다. 본 연구에서 사용한 반응기는 Fig. 2에서와 같은 cylinder-wire 형으로 반응기는 유전체 장벽 방전에 의한 플라즈마 발생부와 입자생성 및 성장을 유도하는 cylinder로 나뉘어진다. 두 cylinder의 직경은 2.5 cm이고 길이는 38cm이며 재질은 Pyrex이다[14]. 방전극으로는 직경이 0.5 cm인 구리 봉을 사용하였으며 집지극은 반응기 외벽에 설치된 길이가 30cm인 stainless steel sieve이다. 안정적인 플라즈마 발생을 위해 유전체 장벽 방전을 사용하였고 유전체로서 구형 유리 비드 (bead)를 사용하였다. NO_x/SO_x 제거에 TiO₂

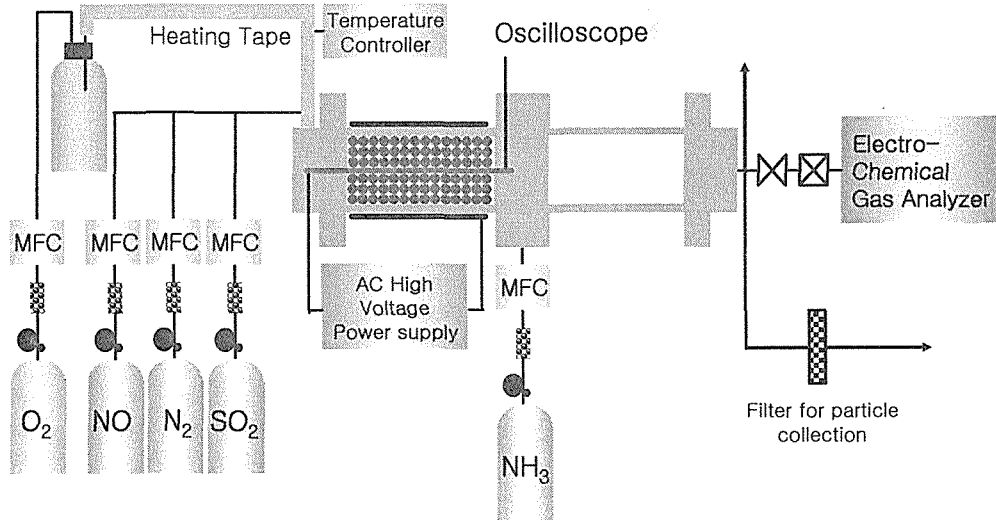


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set up.

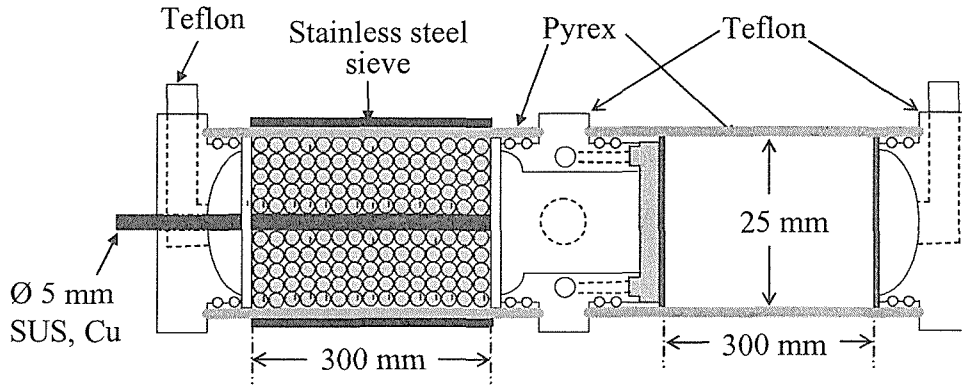


Fig. 2 Schematic of dielectric barrier and packed-bed corona discharge reactor.

광촉매의 영향을 분석하기 위해 구형 유리 비드에 dip-coating 방법을 사용하여 TiO₂ 광촉매를 코팅시켰다. 반응기내에 플라즈마 방전을 위해 AC 고전압발생기를 사용하였고 공급전력의 주파수는 펄스 발생기를 사용하여 조절하였다. 실험 동안에 플라즈마 발생 전극에 공급되는 전압의 크기와 주파수는 오실로스코프 (Tektronix TDS 220)를 사용하여 측정하였다. 플라즈마 방전 후 NO_x 및 SO₂의 농도 변화를 측정하기 위해 반응기 배출구에 Electro-Chemical Gas Analyzer (Digitron, GreenLine MKII)을 설치하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

실험은 상온 상압에서 수행하였으며 NO 및 SO₂ 제거 시 공정변수의 영향을 알아보기 위해서 NO 공급 농도 ([NO]₀), H₂O 공급 농도 ([H₂O]₀), 반응기로 인가되는 전압, 인가전압 주기(f), 체류시간 (τ)등을 변화시켰다. NO 공급 농도는 200~800 [ppm]으로, H₂O 공급 농도는 0~0.036%, 인가전압은 3-15 [kV]로, 인가전압 주기는 60~900[Hz]로, 체류시간은 0.25~1 [s]로 변화시켰다. SO₂ 공급 농도 ([SO₂]₀)는 600 ppm으로 고정시켰다.

3.1 유전체 장벽 방전에 의한 NO_x/SO_x 제거

Figs. 3-6은 NO와 SO₂의 제거를 위해 저온 플라즈마 공정만 사용하였을 때 공정 변수 변화에 따른 NO와 SO₂의 제거 효율을 나타낸다. Fig. 3에는 초기 NO 농도 ([NO]) 변화에 따른 NO와 SO₂의 제거 효율을 인가전압에 따라 나타냈다. 본 연구에서 사용한 공정 변수에서 측정된 NO₂농

도는 초기 NO 농도에 1% 정도로 나타났다. 이는 NO로부터 NO₂가 생성되자마자 OH나 OH₂ 라디칼들과의 빠른 반응에 의해 대부분의 NO₂들이 HNO₃로 산화된 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 NO 농도변화만을 공정 변수변화에 따라 나타냈다. 저온 플라즈마 방전 공정에서는 대기압 상태에서 방전 전극에 인가된 고전압에 의해 전극 주변에 높은 전기장이 형성된다. 플라즈마 방전으로 생성된 전자들은 전기장에 의해 가속되어 높은 에너지를 가지게 되고 반응기 내로 공급되는 기체들과 충돌하여 반응성이 강한 라디칼들(H, N, O, O₃, OH, HO₂, O('D) 등)과 2차 전자들을 생성한다. 플라즈마 방전 반응기 내에서 플라즈마 화학에 의해 생성된 라디칼들은 산화성 라디칼(O, O₃, OH, HO₂)과 환원성 라디칼(N, H)로 구분될 수 있다. NO는 환원성 라디칼들과 반응하여 N₂ 가스로 전환되거나 산화성 라디칼들과의 반응에 의해 HNO₂ 혹은 NO₂로 전환된다. NO₂는 OH나 HO₂ 라디칼과 반응하여 HNO₃로 전환된다. SO₂는 OH 라디칼과 반응하여 HOSO₂로 전환된 후 O₂와의 반응에 의해 SO₃로 전환된다. 반응기로의 인가전압이 증가함에 따라 산화·환원성 라디칼들의 생성을 위한 플라즈마 화학 반응에 더 많은 에너지가 공급되어 더 많은 활성 라디칼들이 생성되므로 빠른 산화환원 반응에 의해 NO와 SO₂의 제거 효율이 증가하는 것을 보여주고 있다. 초기 NO 농도가 증가함에 따라 NO와 SO₂ 제거를 위한 분자당 평균에너지의 양은 감소하여 NO와 SO₂의 제거 효율이 감소하고 있다. Fig. 4에는 인가전압의 공급 주파수 (f)에 따른 NO와 SO₂의 제거 효율을 인가전압에 따라 나타냈다. 인가전압이 증가함에 따라

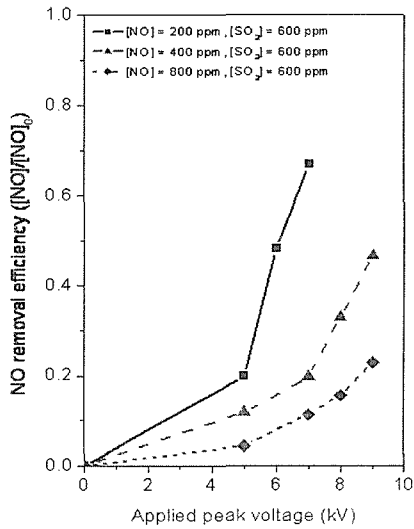


Fig. 3(a) NO removal efficiency for various initial NO concentrations as a function of applied peak voltage ($[SO_2]_0 = 600$ ppm, $f = 900$ Hz, $\tau_r = 1$ s).

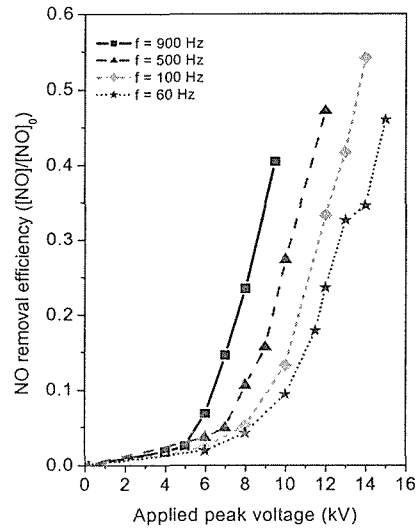


Fig. 4(a) NO removal efficiency for various pulse frequencies as a function of applied peak voltage ($[NO]_0 = 400$ ppm, $[SO_2]_0 = 600$ ppm, $\tau_r = 0.4$ s).

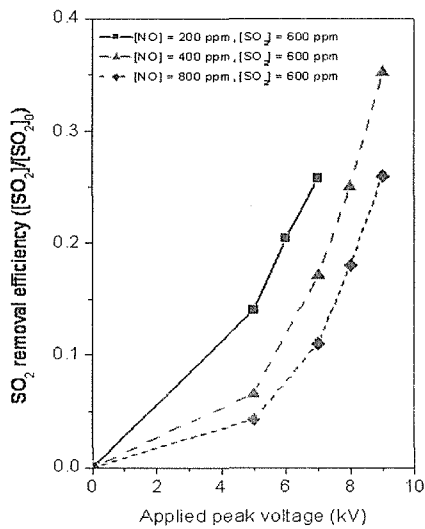


Fig. 3(b) SO_2 removal efficiency for various initial NO concentrations as a function of applied peak voltage ($[SO_2]_0 = 600$ ppm, $f = 900$ Hz, $\tau_r = 1$ s).

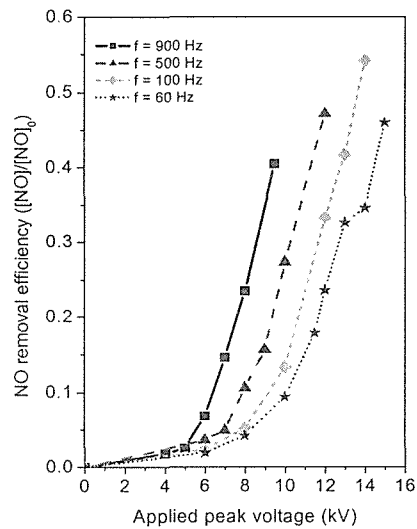


Fig. 4(b) SO_2 removal efficiency for various pulse frequencies as a function of applied peak voltage ($[NO]_0 = 400$ ppm, $[SO_2]_0 = 600$ ppm, $\tau_r = 0.4$ s).

NO와 SO₂의 제거 효율은 증가하고 있다. 펄스 주파수가 증가함에 따라 단위시간당 공급전력이 증가하여 전자들이 가지는 평균에너지가 증가하므로 NO 제거효율이 증가하고 있다. Fig. 5는 체류 시간 (τ_r) 변화시켰을 때 인가전압에 따른 NO와 SO₂의 제거 효율을 나타낸다. 인가전압이 증가함에 따라 NO와 SO₂의 제거 효율은 증가하고 있다. 체류 시간이 증가함에 따라 반응기 내에 형성된 방전 영역에 NO와 SO₂가 머무는 시간이 길어지고 더 오랜 시간동안 화학반응에 의해 NO와 SO₂가 전환되므로 NO와 SO₂의 제거효율이 증가하고 있다.

수분 첨가에 따른 NO와 SO₂의 제거 효율을 Fig. 6에 인가전압에 따라 나타냈다. 인가전압이 7 kV이하에서 수분 공급 농도가 증가함에 따라 NO와 SO₂의 제거 효율은 증가하고 있다. 이는 수분 공급 농도가 증가함에 따라 H₂O와 전자와의 충돌에 의해 산화성 라디칼들(OH, HO₂ 등)의 생성량이 증가하여 NO와 SO₂의 소모반응 속도가 증가하였기 때문이다. 인가전압이 7 kV이상에서는 수분 공급 농도가 증가함에 따라 NO와 SO₂의 제거 효율이 감소하고 있는데 이것은 Mok 등[15]의 연구에서도 관찰되고 있으나 더 실험을 통해 원인 규명이 요구된다.

3.2 유전체 장벽 방전과 광촉매에 의한 NO_x/SO_x 제거

Figs. 7-8은 NO와 SO₂의 제거를 위해 저온 플라즈마 공정과 광분해 반응을 사용하였을 때의 결과를 나타낸다. Fig. 7에는 NO와 SO₂의 제거를 위해 광촉매의 사용 유무 및 광촉매 양에 따른 NO와 SO₂의 제거 효율을 인가전압에 따라 나타냈다. 광분해 반응을 위한 광촉매로서 TiO₂ 입자를 사용하였고 플라즈마 방전을 위한 유전체(구형 유리)에 TiO₂를 코팅한 후 NO 및 SO₂ 동시제거 실험을 수행하였다. A는 NO와 SO₂의 동시제거를 위해 유전체 방전에 의한 저온 플라즈마 방전 공정을 사용한 경우를 나타낸다. B와 C는 dip-coating을 위한 TiO₂ 슬러리 용액을 만들기 위해 100 ml 증류수에 TiO₂ 입자를 0.5와 2 g을 각각 첨가한 경우를 나타낸다. 인가전압이 증가할수록 NO와 SO₂의 제거 반응에 더 많은 에너지가 공급되므로 NO와 SO₂의 제거 효율이 증가하고 있다. A와 B의 경우, 인가전압이 약 8 kV이하에서 NO와 SO₂의 동시제거를 위해 저온 플라즈마를 사용했을 경우 (A)가 플라즈마와 광분해 반응을 함께 사용했을 경우 (B)보다 NO와 SO₂의 제거 효율이 더 높게 나타났다. 이는 플라즈마 방전을 위해 광촉매가 코팅된 유전체를 사용했을 경우 순수 유전체를 사용했을 때보다 플라즈마 방전을 위해 더 많은 에너지가 요구되기 때문으로 판단된다. 인가

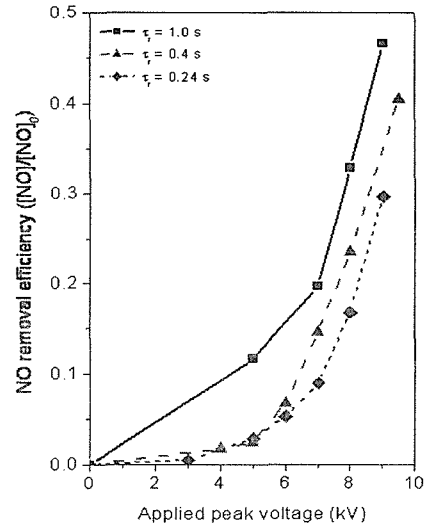


Fig. 5(a) NO removal efficiency for various residence times as a function of applied peak voltage ([NO]₀=400 ppm, [SO₂]₀=600 ppm, f=900 Hz).

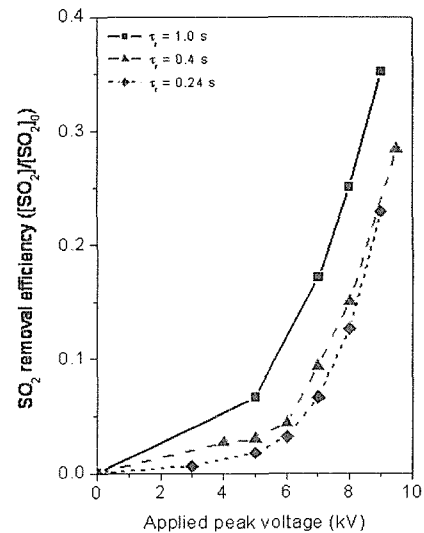


Fig. 5(b) SO₂ removal efficiency for various residence times as a function of applied peak voltage ([NO]₀=400 ppm, [SO₂]₀=600 ppm, f=900 Hz).

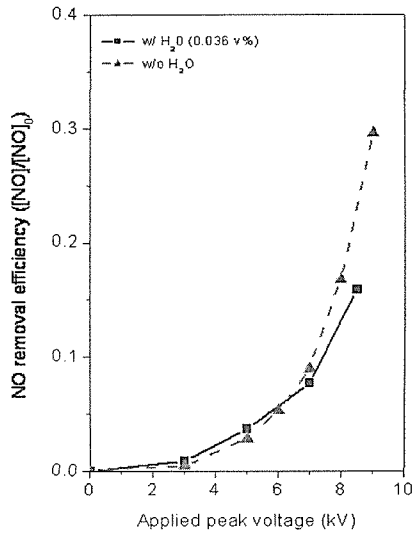


Fig. 6(a) NO removal efficiency with and without H₂O as a function of applied peak voltage ([NO]₀=400 ppm, [SO₂]₀=600 ppm, τ_r=0.25 s).

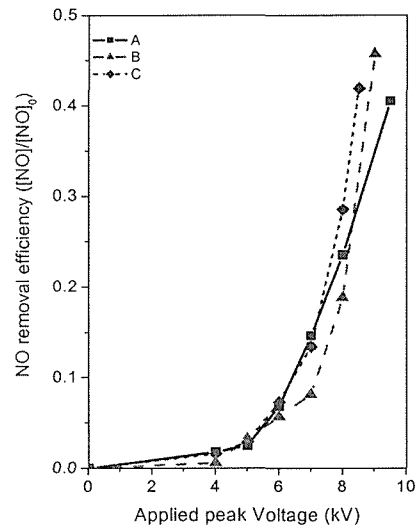


Fig. 7(a) NO removal efficiency as a function of applied peak voltage : A= with only plasmas, B=with plasmas and photocatalysts (dip-coating in 0.5 g TiO₂/100 ml D.W. solution), and C=with plasmas and photocatalysts (dip-coating in 2 g TiO₂/100 ml D.W. solution) ([NO]₀= 400 ppm, [SO₂]₀=600 ppm, f=900 Hz, τ_r=0.4 s).

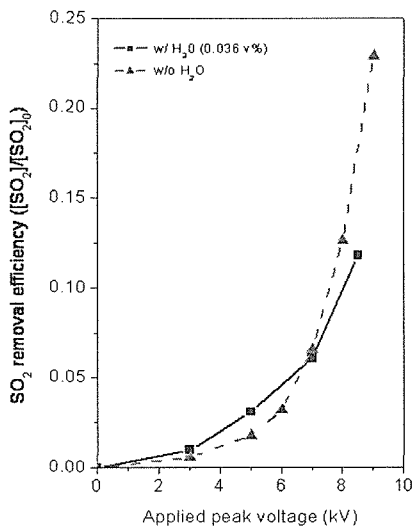


Fig. 6(b) SO₂ removal efficiency with and without H₂O as a function of applied peak voltage ([NO]₀=400 ppm, [SO₂]₀=600 ppm, τ_r=0.25 s).

전압이 약 8 kV 이상에서는 B의 경우 플라즈마 방전에 필요한 에너지가 충분히 공급되었고 플라즈마 방전광에 의한 광분해 반응의 영향으로 A의 경우에서보다 NO와 SO₂의 제거 효율이 더 높게 나타나고 있다. B와 C의 결과에서 유전체에 코팅된 광촉매의 양이 증가함에 따라 광분해 반응에 의해 전환되는 NO 및 SO₂의 양이 증가하여 NO와 SO₂의 제거 효율이 증가하고 있다. 광촉매의 사용 유무가 NO와 SO₂의 제거 효율에 미치는 영향을 분석하기 위해 더 많은 체계적인 연구가 요구된다. Fig. 8은 펄스 주파수에 따른 NO와 SO₂의 제거 효율을 인가전압에 따라 나타냈다. Fig. 7에서와 같이 인가전압이 증가함에 따라 NO와 SO₂의 제거 효율은 증가하고 있다. 펄스 주파수가 증가할수록 단위 시간당 반응기내 공급되는 에너지가 증가하여 NO와 SO₂ 제거반응에 관여하는 라디칼의 생성량은 증가하므로 NO와 SO₂가 빠르게 제거된 것을 보여 주고 있다.

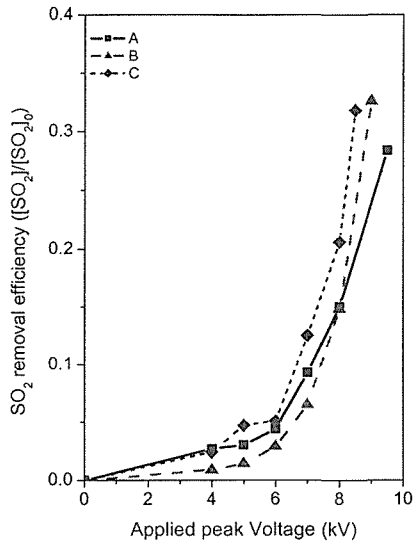


Fig. 7(b) SO₂ removal efficiency as a function of applied peak voltage : A= with only plasmas, B=with plasmas and photocatalysts (dip-coating in 0.5 g TiO₂/100 ml D.W. solution), and C=with plasmas and photocatalysts (dip-coating in 2 g TiO₂/100 ml D.W. solution) ([NO]₀= 400 ppm, [SO₂]₀=600 ppm, f=900 Hz, τ_r=0.4 s).

4. 결론

본 연구에서는 광촉매를 결합한 저온 플라즈마 공정을 이용하여 공정변수 변화가 NO 및 SO₂ 제거 효율에 미치는 영향을 분석하였다. 광촉매로서 TiO₂ 광촉매를 사용하였고 저온 플라즈마를 방전시키기 위해서는 유전체 장벽 방전 반응기를 사용하였다. NO 및 SO₂ 제거에 광분해 반응이 미치는 영향을 분석하기 위해 TiO₂ 광촉매를 유전체인 구형 유리 비드에 dip-coating 방법을 사용하여 코팅하였다.

플라즈마 방전 반응기에 인가된 전압이 증가함에 따라, 또는 인가전압의 주파수가 증가함에 따라, NO 및 SO₂의 제거효율은 증가하였다. 또한 반응기 내 기체의 체류시간이 증가하거나 NO와 H₂O의 초기농도가 감소함에 따라 NO 및 SO₂의 제거효율은 증가하였다. 코팅된 광촉매의 양이 증가함에 따라 광분해 반응이 일어나는 광촉매의 표면적이 증가하므로 광분해 반응 속도가 증가하여 NO 및 SO₂는 빠르게 제거되었다.

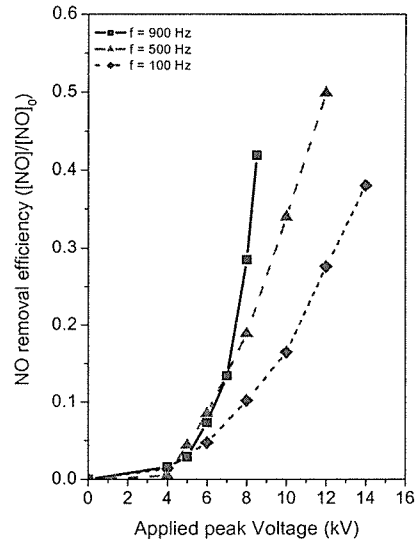


Fig. 8(a) NO removal efficiency with plasmas and photocatalysts (dip-coating in 2 g TiO₂/100 ml D.W. solution) for various pulse frequencies as a function of applied peak voltage ([NO]₀= 400ppm, [SO₂]₀=600 ppm, τ_r=0.4 s).

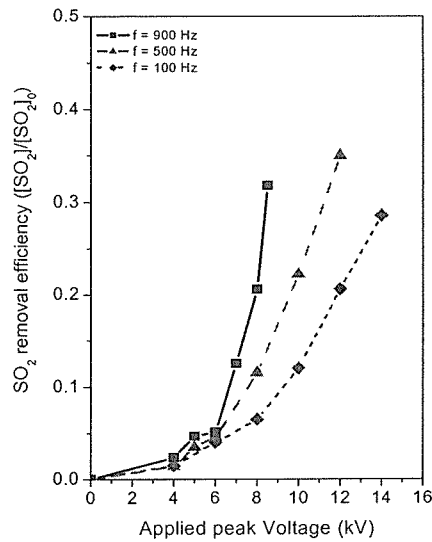


Fig. 8(b) SO₂ (b) removal efficiency with plasmas and photocatalysts (dip-coating in 2 g TiO₂/100 ml D.W. solution) for various pulse frequencies as a function of applied peak voltage ([NO]₀= 400ppm, [SO₂]₀=600 ppm, τ_r=0.4 s).

참고문헌

- [1] J. S. Clements, A. Mizuno, C. F. Wright, and R. H. Davis, *IEEE Trans. IA*, 25(1), 63-69, 1989.
- [2] G. L. Dinelli and M. Civitano, *IEEE Trans. IA*, 26(4), 535-541, 1990.
- [3] S. Masuda and H. Nakao, *IEEE Trans. IA*, 26(2), 374-382, 1990.
- [4] S. Masuda, and S. Hosokawa, *IEEE Trans. IA*, 29(4), 781-785, 1993.
- [5] A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu and S. F. Masulka, *IEEE Trans. IA*, 31(5), 957-963, 1995.
- [6] Y. S. Mok, S. W. Ham and I. S. Nam, *IEEE Tran. Plasma Sci.*, 26, 1566, 1998.
- [7] Y. S. Mok and I. Nam, *Chem. Eng. Technol.*, 22, 527, 1999.
- [8] Y. S. Mok, H. W. Lee, Y. J. Hyun, S. W. Ham, J. H. Kim and I. S. Nam, *Korea J. Chem. Eng.*, 18(3), 308-316, 2001.
- [9] D. J. Kim, Y. R. Choi and K. S. Kim, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(4), 625-650, 2001.
- [10] K. S. Kim and D. J. Kim, *Aerosol Sci. & Technol.*, 36, 178-190, 2002.
- [11] D. J. Kim and K. S. Kim, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 31(2), 227-235, 2003.
- [12] H.-H. Kim, Y.-H. Lee, A. Ogata and S. Futamura, *Catalysis Communications*, 4, 347-351, 2003.
- [13] A. Ogata, H. Einaga, H. Kabashima, S. Futamura, S. Kushiyama and H.-H. Kim, *Applied Catalysis B : Environmental*, 46, 87-95, 2003.
- [14] B.-Y. Lee, S.-H. Park, S.-C. Lee, M. Kang and S.-J. Choung, *Catalysis Today*, 93-95, 769-776, 2004.
- [15] Y. S. Mok, D. J. Koh, D. N. Shin and K. T. Kim, *Fuel Processing Technology*, 86, 303-317, 2004.
- [16] Y. S. Mok, H.-J. Lee, M. Dors and J. Mizeraczyk, *Chem. Eng. J.*, 110, 79-85, 2005.
- [17] S.-M., Kim, D.-J. Kim and K.-S. Kim, *Hwahak Konghak*, 43(1), 129-135, 2005.