

# 광촉매와 조합된 코로나 방전 플라즈마 필터의 유해 가스 및 입자 제거 특성

論 文

56-1-24

## A Compact Pulse Corona Plasma System with Photocatalyst for an Air Conditioner

申 修 洵\* · 文 在 德†

(Soo-Youn Shin · Jae-Duk Moon)

**Abstract** - A compact discharge plasma system with a photocatalyst has been proposed and investigated experimentally for application to air conditioners. It was found that there was intense ultra violet radiation with high energy of 3.2 eV from the corona discharge due to the DC-biased pulse voltage applied on a wire. An electrophotocatalytic reaction took place apparently on the surfaces of the photocatalyst of  $TiO_2$  irradiated ultra violet from the discharge plasma in the proposed plasma system. The proposed discharge plasma system with the photocatalyst of  $TiO_2$  showed very high removal efficiency of VOCs by the additional electrophotocatalytic reactions on the photocatalyst. The proposed discharge plasma system also showed very high removal efficiency of particles such as smokes, suspended bacteria, and pollen and mite allergens by the electrostatic precipitation part. This type of corona discharge plasma system with a photocatalyst can be used as an effective means of removing both indoor pollutant gases and particles including suspended allergens.

**Key Words** : Pulse discharge plasma, UV radiation, Photocatalyst, Wire-plate discharge plasma, Plate-plate precipitation, Pollutant gas removal, Particle and suspended allergen removal

### 1. 서 론

냉은 공간내에서의 거주시간이 길어짐에 따라 실내 공기 질에 대한 관심이 증가되고 있다. 실내 공기의 오염원으로서 담배 연기, 먼지, 알레르겐(allergen) 등과 같은 입자상 물질과, 유해 휘발성 유기화합물(VOCs), 배기 가스상 유해 물질(VOCs) 등이 있다[1-2]. 입자상 물질 제거는 주로 전기 집진기나 필터가 사용하고 있으나, 필터만인 경우 집진율이 낮은 문제점이 있다. 한편, 정전부직포를 사용함으로써 기계적 입자제거방식에 정전기적 집진방식이 더해짐으로 집진효율이 향상될 수 있게 된다. 가스상 물질의 제거는 주로 활성탄이나 촉매등과 같은 흡착성 물질을 이용하여 제거하고, 흡착면적을 증가시키는 것이 효율 향상의 수단이 된다.

최근에 코로나 방전을 이용한 비열 방전 플라즈마를 이용하여 가스상 물질을 제거하는 기술이 각광을 받아 많은 연구가 이루어지고 있다[3-4]. 비열 방전 플라즈마에는 펄스 코로나 방전 방식과[5], 장벽방전을 이용한 방식과[4,6], 연면 방전 방식[4,7], 강유전체 층방전[4,8] 방식 등이 사용된다.

VOCs를 효과적으로 제거하기 위해서는 코로나 방전을 통한 활성전자등이 필요하며[4], 이를 위해서는 공급에너지의 대부분이 방전 공간의 전자만을 가속하는 것이 요구된다. 왜냐하면, 이 활성 전자들은 비열 플라즈마 반응 공간안에서 전기물리화학적 작용(electrophysicochemical reaction)

을 가지며[4], 전기물리작용인 활성 전자에 의한 직접 유해 가스 분해작용과, 활성전자에 의한 이차 작용으로서 오존과 활성종을 주로 발생시키게 되기 때문이다[3-5]. 이 때 활성 전자의 전기물리작용에 의해 분위기 가스가 여기되고 자외선도 발생되게 되고, 이 자외선은 광촉매상에서 촉매작용을 일으키는 에너지로 사용될 수 있게 된다[9-10].

본 연구에서는 유해물질인 입자상 물질과 가스상 물질을 동시에 제거할 수 있는 광촉매체와 코로나 방전 플라즈마 반응기를 조합한 펄스 플라즈마 필터를 제안하고, 실내 유해 가스상 물질인 트리메틸아민, 입자상 물질로서는 담배연기, 박테리아, 알레르겐 등을 사용하여 이들의 집진 성능을 실험적으로 조사하였고, 그리고, 광촉매를 조합한 경우와 조합하지 않은 경우의 각각의 제거 성능을 비교 검토 하였다.

### 2. 실험장치 및 방법

그림 1은 본 연구에서 제안한 광촉매체와 코로나 방전 플라즈마장치가 조합된 플라즈마 필터의 개략도를 나타낸 것으로, 방전 플라즈마부(PG), 전기집진부(EP), 광촉매부(PC)로 구성되어 있다. 플라즈마부는 선대 평판형으로, 방전선은 직경 0.1 mm의 스테인레스 선을 사용하였으며, 접지전극은 12 mm x 300 mm의 스테인레스 평판을 사용하였다. 이 두 전극간은 12.5 mm로 고정하였다. 전기집진부(EP)는 스크롤(scroll) 구조로 되어 있으며, 접지전극으로는 알루미늄 평판(1.2 cm x 300 cm)을 사용하였고, 고전압이 인가되는 전극은 필름(PET film)으로 피복된 알루미늄 평판으로 구성되어 있다. 광촉매부(PC)는 알루미늄 평판을  $TiO_2$ 로 피

\* 正 會 員 : 慶 北 大 大 學 院 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

† 교 신 者 자 , 正 會 員 : 慶 北 大 電 子 電 氣 工 學 部 教 授 · 工 博

E-mail : jdmoon@knu.ac.kr

接 受 日 字 : 2006年 12月 6日

最 終 完 了 : 2006年 12月 15日

복한 스크롤 구조(8 cm x 30 cm)로 되어 있으며, 입사 공기의 인입방향과 평행하도록 설치하여 사용하였다.

코로나 방전에서 발생하는 자외선의 세기를 측정하기 위해 스펙트럼 분석기(SPEX 1702)를 사용하였고, 광촉매의 색상변화를 측정하기 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%수용액과 측정장치(Chromameter, CR-300, Minolta), 그리고, 플라즈마부(PS)에서 발생하는 오존 측정을 위해 오존 모니터(Ozone monitor lab, 8810)를 각각 사용하였다.

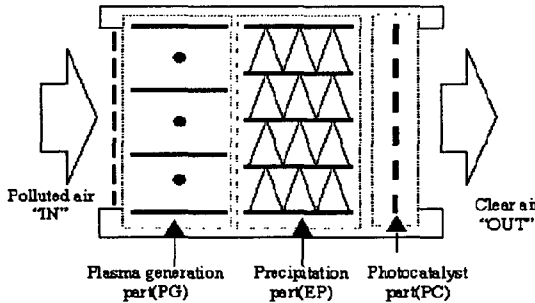
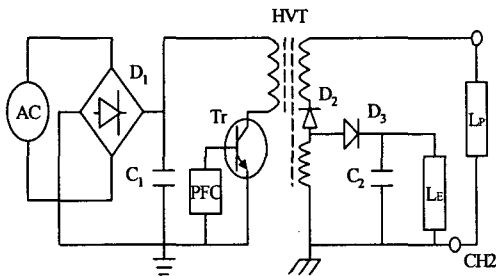
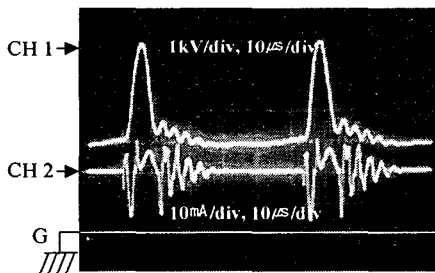


그림 1 플라즈마 필터의 개략도  
Fig. 1 Schematic diagram of the proposed plasma system.



PFC	pulse forming circuit	Tr	transistor (IGBT)
PV	voltage measurement point	C <sub>1-2</sub>	capacitors
PI	current measurement point	PT	pulse transformer
L <sub>p</sub>	load of PG	D <sub>1-3</sub>	rectifying diodes
L <sub>E</sub>	load of EP	AC	ac power line

(a) Schematic of pulse power circuit



(b) Oscillogram of pulse voltage and current

그림 2 고전압 전원 회로도 및 출력 전압 전류 파형  
Fig. 2 Pulse power circuit and oscillogram of pulse voltage and current.

그림 2는 고전압 발생회로와 플라즈마 필터에 인가된 전압 및 전류 파형이다. 펄스 형성회로(PFC)는 반도체 소자(Tr), 고전압용 승압 변압기(HVT)로 구성되어 있고, 고전압 펄스 전압은 직류전압과 펄스 전압을 중첩하여 얻었다. 출력 주파수는 18 kHz, 펄스전압은 6.5 kV이며, 3.25 kV의 직류전압이 중첩되어 있다. 직류전압이 중첩된 펄스전압은 플라즈마 발생부에, 직류전압은 전기집진부에 인가하였다.

그림 3은 제안한 플라즈마 필터(PS)의 가스제거 성능을 평가하기 위한 시험장치의 개략도이다. 적정 용기내(용적 1 m<sup>3</sup>)에 순환용 팬과 시험할 플라즈마 필터가 들어있으며, 실내 VOC가스로서는 생선 부패취인 트리메틸아민((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) 수용액 30 %를 사용하였다. 밀폐 공간내 냄새 농도 측정은 검지관인 가스택(gastech 180L)을 사용하였다.

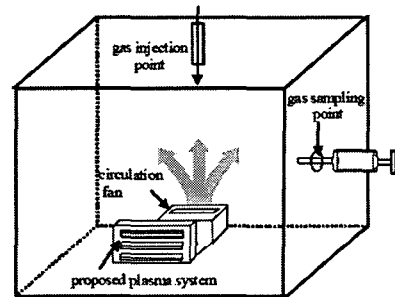


그림 3 플라즈마 필터의 가스제거 성능 측정 장치  
Fig. 3 Experiment chamber setup for gas removal.

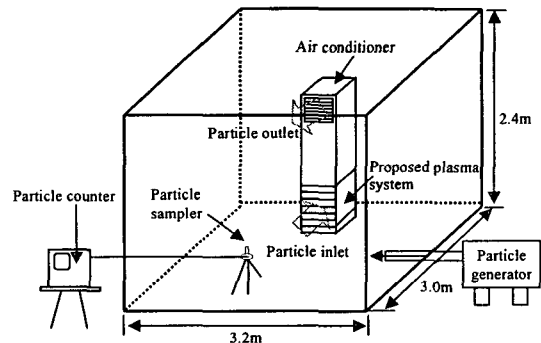


그림 4 플라즈마 필터의 입자제거 성능 측정 장치  
Fig. 4 Experiment chamber setup for particle removal.

그림 4는 제안한 플라즈마 필터가 설치된 에어컨을 이용한 입자 제거 시험 장치이다. 용적은 23 m<sup>3</sup> 이고, 입자발생 원으로는 담배(THIS) 연기를 사용하였다. 담배 연기의 입자경은 0.5~30 µm로 레이저 입자 카운트(LASAR 101, PMS)를 사용하여 측정하였다. 측정 방법은 매 분마다 밀폐실내 입자수를 측정하였으며, 제거효율을 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 여기서 η는 제거효율(%), Ci는 초기 입자수, Co는 측정 입자수이다.

$$\eta = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

알레르기의 원인 물질인 알레르겐(allergen), 박테리아

(Bacillus subtilis), 진균(fungi, Penicillium), 화분(pollen, Birch), 진드기(mites, Der p 1)의 제거 성능도 수행하였다. 알레르겐은 0.5~50 um인 먼지에 부착시켜 주입하였고, 그림 4와 같은 시험장치를 이용하여 제거효율을 측정하였다. 입자 측정은 광학적 입자계수기를 사용하였으며, 알레르겐의 형상 및 크기를 분석은 전자 현미경(Hitachi 3200H)을, 그리고, 알레르겐 분석은 ELISA(ELISA Reader, Dynatec, USA) 반응 분석기를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 5는 제안한 플라즈마 필터에서 발생한 빛의 세기를 측정장치(spectrometer)를 이용하여 측정한 결과이다. 310~380 nm 파장대에서 4개의 자외선이 검지되었고, 각 피크에서 발생하는 에너지는 식 (2)를 이용하여 환산할 수 있고, 이 값은 약 3~4 eV에 해당함을 알 수 있다. 여기서, E는 에너지, h는 Planck 상수, v는 진동수, c는 빛의 속도, λ는 파장을 나타낸다.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \cong \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (2)$$

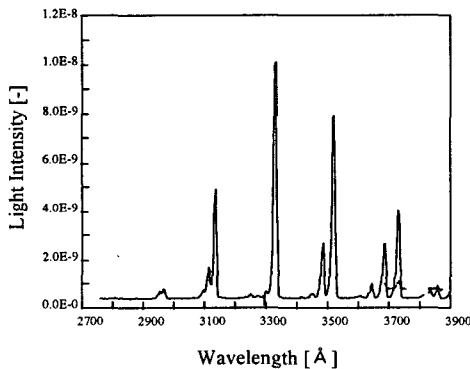
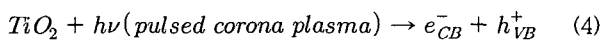
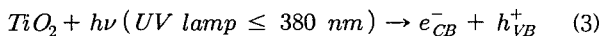


그림 5 코로나 방전 플라즈마의 방사 에너지  
Fig. 5 Light intensity from pulsed corona discharges.

이때 자외선을 광 에너지 원으로 사용했을 때의 광촉매의 반응 메커니즘은 식 (3)처럼 나타낼 수 있으며, 여기에서,  $e^-_{CB}$  와  $h^+_{VB}$  는  $TiO_2$ 의 전자대와 가전자대에 형성된 전자와 정공을 나타낸다[10]. 식 (4)는 플라즈마에서 발생한 광 에너지와  $TiO_2$ 와 반응 메커니즘을 나타낸 것으로,  $TiO_2$ 의 반응 광원으로 자외선 램프대신에 플라즈마를 사용할 수 있다는 것을 보여준다.



$TiO_2$ 는 햇볕에 노출 되지 않은 상태에서는 에너지 밴드가 3.2 eV인 흰색을 띤 반도체 물질이나, 과산화 수소( $H_2O_2$ )와 반응하면, 식 (5)의 과정을 거치면서 Ti가 +4가 과산화(peroxide)형태로 전이된  $TiO_3$ 로 전이되어 황색으로 변하게

된다[10]. 여기에 380 nm 이하 파장대의 에너지가 가해지면, 식(6)과 같은 반응이 생기면서 다시  $TiO_2$ 로 환원하게 되고, 색상도 흰색으로 돌아온다.

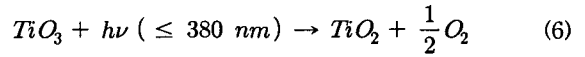
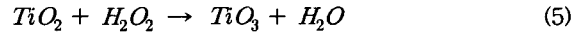


그림 6은 암실에서 코로나 방전 유무의 두 가지 경우에 대하여 과산화수소수로 처리하여 황색으로 변한 산화티타늄 광촉매의 시간 경과에 따른 색 변화를 측정한 것이다. 코로나 방전을 조사한 경우는 ABS값 20 %이하 수준으로 되는데 12시간 정도 소요되나 코로나 방전이 조사되지 않은 경우에는 18시간 이상 경과하여도 백색으로 환원 되지 않는다. 이 결과로부터 식 (5)와 같은 광촉매 코로나 방전에 의해 촉매반응이 일어남을 알 수 있다. 그리고 초기 2시간 경과 할 때까지는 코로나 방전을 조사한 경우와 조사하지 않은 두 경우 모두 흡광도가 급격히 감소하여 60 % 수준까지 이르는 특성을 보이는데, 이는 공기중의 수분과 산화티타늄 광촉매 표면과의 반응에 의하여 과산화수소수를 분해하기 때문인 것으로 생각된다.

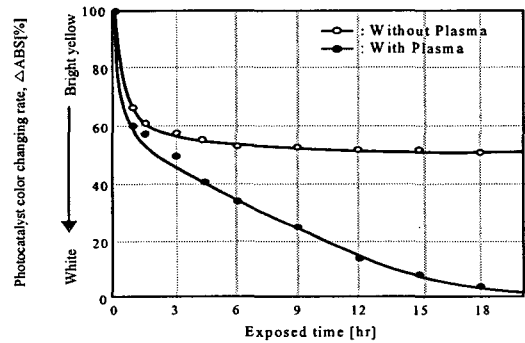


그림 6 광촉매의 흡광도 변화 특성  
Fig. 6 Color changing rate of photocatalyst of  $TiO_2$ .

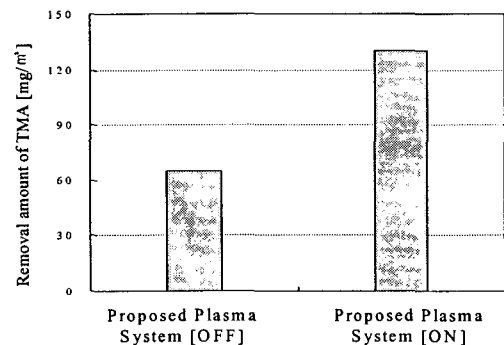


그림 7 광촉매 플라즈마 필터의 TMA 가스 제거량 비교  
Fig. 7 Comparison of TMA removal with proposed plasma system.

그림 7은 제안한 플라즈마의 작동 유무(전압 인가 및 미인가)의 트리메틸아민의 제거량을 비교한 것이다. 트리메틸아민 10 ppm을 밀폐 챔버(0.125 m³)내에 30분 간격으로 주

입하면서, 챔버 내의 농도를 가스 검지관으로 측정된 결과, 코로나 방전을 작동(조사)한 경우가 130 mg/m<sup>3</sup>로 코로나 방전을 작동(조사)하지 않은 경우의 63 mg/m<sup>3</sup>보다 약 2배 정도로 많이 제거되었음을 보여준다. 이는 트리메틸아민을 제거하는데 있어 코로나 방전 플라즈마와 광촉매를 조합한 경우가 매우 효과적임을 보여 준다.

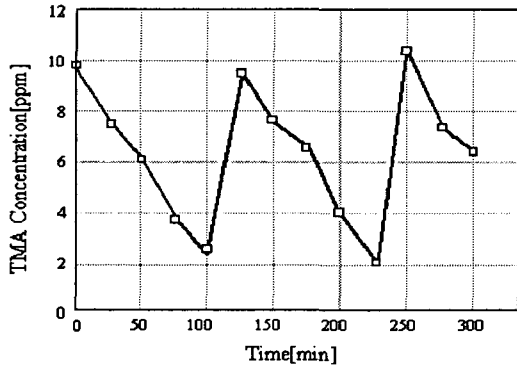


그림 8 트리메틸아민 가스의 반복 제거 특성  
 Fig. 8 Repeated TMA removal characteristics of proposed plasma system.

그림 8은 제안한 플라즈마 필터의 트리메틸아민 제거효율을 나타낸 것으로, 10 ppm의 트리메틸아민을 100분 간격으로 주입하면서, 농도변화를 측정하였다. 트리메틸아민 제거효율이 300분이 경과하여도 제거효율이 포화되지 않고 항상 일정한 효율을 유지함을 그림 8은 보여 준다.

통상의 탈취필터에서 냄새분자들을 물리적 흡착에 의하기 때문에 시간이 경과함에 따라 성능이 저하되어, 필터를 주기적으로 교환해주어야 하는 불편함이 있다. 그러나 광촉매의 경우, 플라즈마에서 발생되는 광에너지에 의해 형성된 여기 전자와 활성종(radicals)에 의해서 표면에 흡착된 냄새분자들을 분해시켜 표면이 원상태로 환원하는 반응이 동시에 일어나기 때문에 효율이 높고, 수명이 길어, 성능을 장시간 유지할 수 있게 된다.

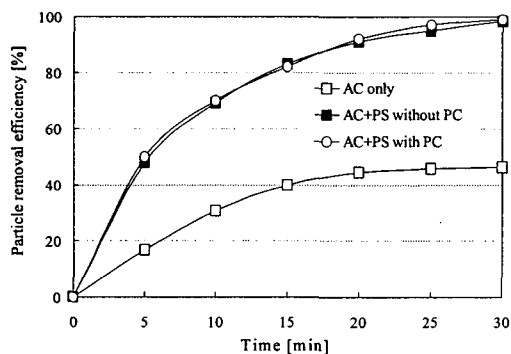


그림 9 플라즈마 필터의 입자 제거 특성  
 Fig. 9 Particle removal characteristics of air conditioner with and without proposed plasma system

그림 9는 제안한 플라즈마 필터를 에어컨에 장착했을 때의 담배입자 제거효율을 나타낸 것으로서, 플라즈마와 광촉

매를 결합한 경우와 플라즈마만 인가한 경우, 에어컨 단독 운전일 때를 비교한 것이다. 시험 공간을 그림 4(b)처럼 23 m<sup>3</sup>이다. 제거 효율이 에어컨 동작시켰을 때가 44 %, 플라즈마와 광촉매가 결합한 경우와 플라즈마만 인가한 경우의 효율이 99 %로 동일하다. 이와 같이 집진효율에서 성능 향상이 나타나지 않는 이유는 광촉매와 플라즈마가 조합된 방식은 유기물을 광촉매 표면에서의 광화학 반응에 의하여 분해할 뿐 입자상 오염물질 제거에는 기여하지 않기 때문이다.

그림 10은 제안한 플라즈마 필터를 에어컨 제품에 장착했을 때와 에어컨 단독운전 때와 자연감쇄 때의 박테리아 제거효율을 나타낸 것으로, 밀폐실(용적 8 m<sup>3</sup>)에서 측정하였다. 자연감쇄의 경우 61 %, 에어컨만 동작하였을 때는 85 %, 제안한 플라즈마 필터를 사용했을 경우에는 15분경과 후 99 %의 제거효율을 나타냄을 보여준다.

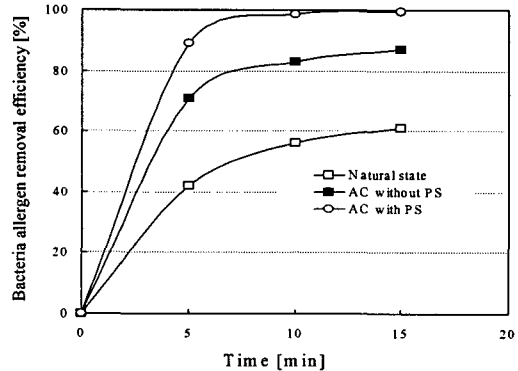


그림 10 플라즈마 필터의 박테리아 제거 특성  
 Fig. 10 Bacteria removal characteristics of air conditioner with and without proposed plasma system.

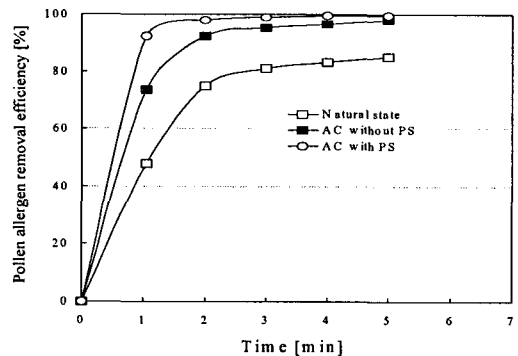


그림 11 플라즈마 필터의 꽃가루 제거 특성  
 Fig. 11 Pollen allergen removal characteristics of air conditioner with and without proposed plasma system.

그림 11은 꽃가루 제거효율을 나타낸 것으로, 자연감쇄가 85 %, 에어컨만 가동 시 97 %, 플라즈마 필터를 가동한 경우가 99 %로 나타났다. 이처럼 단시간 내에 높은 집진효율을 나타내는 것은 입자경이 박테리아의 경우 15 um이고, 꽃가루의 경우 25 um로 매우 크기 때문에 중력 침전 효과도 크게 작용하는 것을 나타낸다.

그림 12는 제안한 플라즈마 필터의 오존 발생농도 특성으로, 유량은 22.5 LPM 이고, 분위기 온습도는 25 °C, 50 %RH 이다. 오존 농도는 인가전압이 증가할수록 증가하여 6.5 kVp에서는 0.03 ppm, 7.0 kVp에서는 0.05 ppm이 발생되었다. 실내 공기중의 오존농도는 UL규격인 0.05 ppm이하 조건을 만족해야 하기 때문에, 플라즈마 필터 인가전압의 크기를 6.5 kVp로 결정하였다.

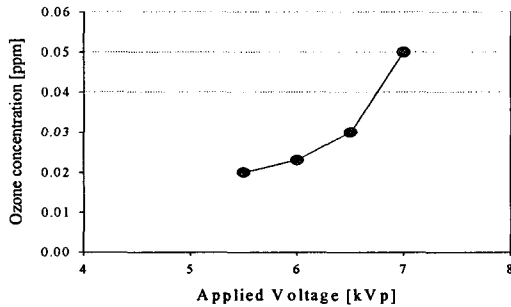


그림 12 인가전압에 따른 One-pass 오존발생 특성  
**Fig. 12** Output ozone concentration of proposed plasma system as a function applied DC-biased pulse voltage.

4. 결 론

광촉매와 코로나 방전 플라즈마를 조합한 플라즈마 필터에 고전압 직류전압과 펄스전압을 중첩하고 UV등 대신 코로나 방전을 광촉매의 광원으로 사용하는 경우의 광촉매의 활성화, 냄새제거, 박테리아, 꽃가루, 담배연기의 제거 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 산화티타늄 광촉매의 에너지원으로 플라즈마 방전을 사용할 경우, 플라즈마에서 발생하는 자외선을 산화티타늄 광촉매의 활성화 에너지 원으로 하용할 수 있었다.
- (2) 코로나 방전 플라즈마를 인가한 경우와 인가하지 않은 경우의 유해 트리메틸아민 제거량을 측정한 결과, 각각 130 mg/m<sup>3</sup> 과 63 mg/m<sup>3</sup>으로, 코로나 방전 플라즈마와 광촉매가 조합되었을 때 더 효과적이었고, 플라즈마와 광촉매를 조합한 경우가 광촉매만 사용한 경우보다 트리메틸아민 제거효율이 2배 이상임을 보여주었다.
- (3) 플라즈마 필터를 사용하지 않았을 때의 담배연기 제거효율이 44 %정도이지만, 플라즈마 필터를 사용한 경우에는 99 %로 입자 제거 능력이 증가하였고, 입자경이 큰 박테리아, 꽃가루의 경우에는 단시간 내에 각각 85 %, 99 %의 제거효율을 보여주었다.

참 고 문 헌

[1] N. Goodman and J. F. Hughes, The effect of discharge on dust mite and cat allergens, J. Electrostat, 60 (2004) 69-91  
 [2] T. Oda, Non-thermal plasma processing for environmental protection; decomposition of dilute

VOCs in air, J. Electrostat, 57 (2003) 293-311  
 [3] U. Kogelschatz, Ozone generation and dust collection in electrical discharge for environmental purposes: Fundamentals and Applications, edited by E. M. van Veldhuizen, Nova Science Publishers, 11743 (2000).  
 [4] NATO Advanced Research Workshop on Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Cambridge University, England U.K. (Sept 21-25, 1992) 1-8.  
 [5] G. Sathiamoorthy, et al, Chemical reaction kinetics and reactor modeling of NOx removal in a pulsed streamer corona discharge reactor, Ind. Eng. Chem., Res. 38 (5) (1999) 1944-1855.  
 [6] W. Niessen, et al, The influence of ethane on the conversion of NOx in a dielectric barrier discharge, J.Phys., D: Appl. Phys, 31 (1998) 542-550.  
 [7] T. Oda, et al, Decomposition of gaseous organic contaminants by surface discharge induced plasma chemical processing- SPCP, IEEE IA. 32, 1 (1996) 118-123.  
 [8] T. Yamamoto, Decomposition of Toluene, o-Xylene, Trichloroethylene, and Their Mixture Using a BaTiO<sub>3</sub> PackedBed Plasma Reactor, J. Adv. Oxid. Technol., 1, 1 (1996) 67-78.  
 [9] K. Suzuki, Photocatalytic air purification on TiO<sub>2</sub> coated honeycomb support, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (1993) 421-434.  
 [10] C. D. Jaeger, A. J. Bard, Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO<sub>2</sub> particulate system, J. Phys. Chem., 83, 24 (1979) 3145-3151.

저 자 소 개



문재덕 (文在德)

1946년 7월 25일생. 1970년 경북대 사대 물리교육과 졸업. 1975년 경북대 대학원 전자공학과 졸업(공석). 1982년 동경대 전기공학과 졸업(공박). 1983년~현재 경북대 전자전기컴퓨터공학부 교수  
 Tel : 053-950-5601  
 E-mail : jdmoon@knu.ac.kr



신수연 (申修沆)

1967년 12월 24일생. 1992년 경북대학교 전기공학과 졸업. 1994년 동 대학원 전기공학과 (공석). 2002년 동 대학원 전기공학과 박사과정 수료. 현재 LG전자 연구소 책임연구원.  
 Tel : 055-260-3860  
 E-mail : syshinls1@lge.com