

## TiO<sub>2</sub>/UV를 이용한 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 동시처리

전명석 · 조민석 · 주현규 · 이태규<sup>†</sup> · 이훈\*

한국에너지기술연구소 태양에너지응용연구팀

\*한국과학기술원 화학공학과

(1999년 8월 30일 접수, 2000년 4월 10일 채택)

## Simultaneous Treatment of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> using TiO<sub>2</sub>/UV System

Myung Seok Jeon, Min Seok Cho, Hyun Ku Joo, Tai Kyu Lee<sup>†</sup> and Heun Lee\*

Applied Solar Energy Research Team, Korea Institute of Energy Research

\*Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology

(Received 30 August 1999; accepted 10 April 2000)

### 요 약

SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 동시처리를 위한 최적의 TiO<sub>2</sub>/UV 시스템 개발을 위하여 여러 가지 변수별로 실험을 수행하였다. 반응기의 유형에 따른 제거효율을 보면 1 kW UV-A tubular형 반응기가 약 365 nm의 장파장임에도 불구하고 램프 출력이 강하기 때문에 20 W UV-C(약 250 nm) annular형보다 더 높은 제거효율을 보였다. 온도에 따른 제거효율을 관찰한 결과 NO<sub>x</sub>의 경우 초기농도 150-200 ppm의 경우를 제외하고는 이 보다 낮은 농도범위에서 온도에 상관없이 아주 좋은 제거효율을 보였으나, SO<sub>2</sub>의 경우 온도가 증가할수록 제거효율이 감소하는 경향을 보였다. 첨가제로 산소를 사용하는 경우가 공기의 경우보다 더 높은 제거효율을 보였는데 이는 공기 중의 질소성분이 반응에 참여하여 일부 NO<sub>x</sub>를 생성시키는 것으로 확인되었다. 반응기 내에서의 체류시간이 길어질수록 좋은 제거효율을 보였으며, 같은 체류시간일 경우 반응기의 용량에 따른 제거효율의 변화는 거의 없는 결과를 볼 수 있었다. 이러한 결과들은 실제 시스템에 효과적으로 적용할 수 있는 R값을 정의, 제시하였다.

**Abstract** – In this study, experiments with various parameters have been conducted to design the optimum TiO<sub>2</sub>/UV system for the simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. Removal rate with TiO<sub>2</sub> thin film tubular type reactor combined with a 1kW UV-A lamp(365 nm) was higher than that with the annular type and a 20 W UV-C lamp(250 nm) due to higher intensity. In terms of reaction temperature, while NO<sub>x</sub> was removed consistently well except for relatively high initial concentration of 150-200 ppm, removal rate of SO<sub>2</sub> was decreased as reaction temperature increased. The effect of additive gas on the removal rate indicated that oxygen was better than air because N<sub>2</sub> in air was involved in the reaction with O species to produce NO<sub>x</sub>. Increased residence time in the reactor showed the positive effect on the removal rate, and with the same residence time reactor size did not make a difference. All these results were expressed by the defined factor R which could be effectively applied to the real system.

Key words: Photocatalytic, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Simultaneous Removal

### 1. 서 론

주거시설은 물론이고 도시화와 산업화가 발달됨에 따라 대규모의 화석연료를 사용하는 각종 산업시설에서 배출되는 배기가스에 의한 대기 오염문제가 갈수록 심각해지고 있으며 국내외적으로 이에 대한 대책과 연구가 큰 관심의 대상이 되고 있다.

특히 대기 중으로 배출된 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>는 고온의 연소공정을 거치는 자동차나 대규모 공장의 연소시설 등에서 많이 발생하는데, 이들은 산성비의 주범일 뿐 아니라 근래에 서울에서 크게 대두되고 있는 오존정

보의 근원이다. 대기권 외곽의 오존층은 지구의 환경에 유익한 역할을 하지만, 지상 공기층에 잔류하는 오존은 모든 생명체에 막대한 손실을 초래하게 되는 동시에 탄화수소와 함께 광화학 스모그를 일으키고 눈, 점막, 피부를 자극하며, 산소 결핍증, 신경 기능 감퇴를 유발하는 독성이 강한 물질이므로, 이 두 성분들은 반드시 처리되어야 할 유해한 화학성분이라 할 수 있다. 대기 중에 배출된 SO<sub>2</sub>는 촉매 존재에서만 SO<sub>3</sub>로 산화되나, 대기 중에서는 미립자 등이 촉매로 작용하여 빠르게 SO<sub>3</sub>로 산화되는 것으로 알려져 있고, 다량의 SO<sub>2</sub>가 베이징, 멕시코시티, 그리고 서울에서 배출된다 보고되었다[1].

이러한 사실을 배경으로 국내외로 이들 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>를 처리하기 위한 연구가 활발하게 진행되어 오고 있는데, 이들 연구에는 촉매를 활

<sup>†</sup>E-mail: tklee@kier.re.kr

용한 처리[2-5], 흡착에 의한 제거[6, 7], 그리고 최근에는 플라즈마를 활용하는 연구[8, 9]가 포함되어 있으나, 플라즈마 활용을 제외한 대부분의 기술은 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>를 동시에 처리하지 못하고 분리 처리하여야 하는 단점들이 있다. 기존의 SO<sub>2</sub>를 저감시키기 위한 공정으로는 90% 이상이 습식석회석 공정을 사용하고 있으며, NO<sub>x</sub>를 처리하기 위해서는 90% 이상이 건식방법인 선택적 촉매환원법을 주로 활용하고 있는데, 근래에 진행된 탈황, 탈질의 동시제거 연구로는 신습식석회석 공정을 들 수 있다. 그러나 이 기술은 산화제, 첨가제 등이 요구되고, 반응 부산물의 처리가 해결되어야 하는 단점을 가지고 있다[10].

본 연구에서 제안하는 기술인 TiO<sub>2</sub>/UV시스템은 띠에너지 이상의 빛이 존재할 때 자체 내에서 전자/정공이 분리되는 광촉매를 이용하여, 분리된 전자/정공과 분해대상물질의 산화/환원반응을 유발시키는 고급 산화법의 하나로 수처리를 포함한 배출가스, 실내공기, 그리고 악취 등의 기상오염물질 제거에 광범위하게 응용되고 있다. 이 시스템은 고온 고압 등의 조건이 필요하지 않아 적정의 시스템개발시 비용이 저렴하며 시스템구성이 매우 간단한 장점을 가지고 있다. 본 연구는 electron beam과의 최적 복합시스템 구성을 위한 일부분으로, 현 단계에서는 TiO<sub>2</sub>/UV만을 활용한 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 동시처리시스템 개발을 위한 반응기 유형, 산소/공기 영향, 체류시간, 온도, 반응기 크기 등 여러 가지 변수별 실험을 행하여 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 제거효율과 광화학 반응기구의 분석을 비교 제시하였다.

## 2. 실험

실험장치는 모사가스 공급부분, 반응기부분, 그리고 분석부분 등 세 부분으로 구성되었으며, 자세한 설명은 다음과 같다.

### 2-1. 광촉매 및 TiO<sub>2</sub>/UV 반응기

본 연구에서는 첫 단계로 상업용 TiO<sub>2</sub>인 P-25(Degussa)를 촉매로 사용하여 반응기의 내벽에 스프레이 방법으로 코팅하였다. TiO<sub>2</sub> 슬러리는 10 wt% 물과 섞은 후에 약 20 wt% 에탄올을 첨가하여 혼합하였으며, 코팅 전에는 sonicator에서 약 30분간 방치한 후 사용하였다.

Fig. 1(a)는 UV-C annular형 반응기로서 반응기의 내벽에 광촉매를 코팅하고 반응기의 내부 중심에는 광원으로 주파장이 250 nm인 UV-C 램프(20 W)를 설치하였다[11]. 램프를 제외한 반응기의 부피는 200 ml이며, 이러한 반응기를 직렬로 연결하여 수를 조절하면서 실험을 수행하였다. Fig. 1(b)는 UV-A tubular형 반응기인데 각각의 반응기의 내벽에 광촉매를 코팅하고 반응기 다발의 중심에 주파장이 365 nm인 UV-A 램프(1 kW)를 설치하였다. 반응기 각각의 부피는 84 ml이며, 마찬가지로 각각의 반응기를 직렬로 연결하여 수를 조절하면서 실험을 수행하였다.

### 2-2. 가스 공급시스템 및 농도분석장비

반응에 필요한 기체는 고농도의 표준가스(SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>), 첨가제로 산소와 공기이며, 분석기들의 보정에 필요한 "ZERO"가스와 "SPAN"가스가 필요하였다. 고농도의 표준가스는 헬륨 balance로 준비를 했으며, "ZERO" 가스는 질소를, "SPAN"가스는 고농도의 표준가스를 사용하였다. 표준가스의 balance가스로 헬륨을 사용한 이유는 반응에 영향을 주는 질소의 사용을 배제하기 위해서였다. 이 가스들을 원하는 농도와 압력, 유량으로 공급하기 위하여 각 가스의 압력용기에서 일차적으로 압력을 조절하였으며 반응기에 유입되기 전에 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 공급유량을 일정하게 조절하였다. 고농도의 표준가스들을 첨가가스와 섞은 후, 각각의 가스를 균일하게 혼합하여 초기농도를 일정하게 변화시켜가며 모사가스를 반응기에 공급하였다. 혼합된 가스는 반응기를 통과하며 광촉매와 반응이 일어나고 반응을 마친 혼합가스는

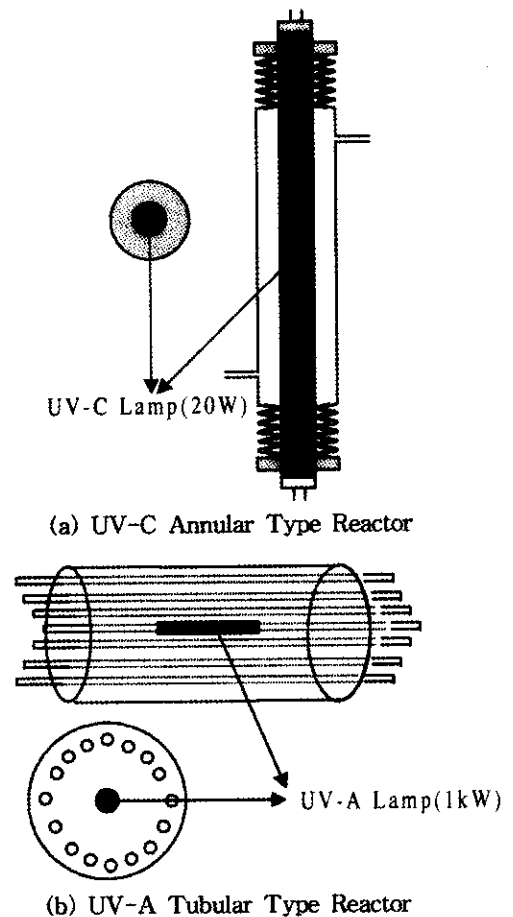


Fig. 1. The schematic diagram of reactors.

SO<sub>2</sub> Analyzer(Signal Co., Model 1000)와 NO<sub>x</sub> Analyzer(API Co., Model 200AH)를 이용하여 온라인으로 분석하였다[12]. NO<sub>x</sub>와 SO<sub>2</sub>의 반응경로를 확인하기 위하여 BOMEM(MB) FTIR과 ion liquid chromatography (ILC, Waters 600E controller w/Waters 431 detector)를 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 반응기구 분석

본 실험으로 처리될 수 있는 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 광반응이 단순 흡착반응이나 촉매 없이 직접 광화학반응인지를 관찰하기 위하여 반응기 내부를 통과하는 시료가스에 UV 빛만을 조사할 경우와 빛의 공급이 없이 촉매막막층과의 접촉 후 농도의 변화를 관찰하였다. 그 결과 초기농도 398 ppm의 SO<sub>2</sub>를 흘려보냈을 때 UV만 조사한 경우와 TiO<sub>2</sub>만 코팅한 경우에 둘 다 농도변화를 볼 수 없었으며, 초기농도 386 ppm인 NO<sub>x</sub>의 경우에도 마찬가지로 변화가 없었다. 이러한 결과를 살펴보면 본 실험의 동시처리 반응은 광촉매화학반응에 의하여만 진행된다는 것을 알 수 있다.

한편, 광촉매화학반응이 진행되는 과정에서 SO<sub>2</sub>나 NO<sub>x</sub>의 반응경로 파악은 향후 최적의 광반응기를 설계할 때에 중요한 역할을 하므로, 본 실험에서는 중간생성물이나 반응 후 생성물을 분석하여 광촉매화학 반응의 경로를 제시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 NO<sub>x</sub>의 TiO<sub>2</sub>/UV반응 초기의 FTIR 분석결과와 반응시간별 분석결과를 비교하면 NO가 반응에 의하여 감소함에 따라서 N<sub>2</sub>O와 NO<sub>2</sub>가 생성되었다가 2 시간의 반응 후에는 모두 감소하고 있음을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 광촉매가 띠에너지(bandgap energy, E<sub>g</sub>)이상의 빛

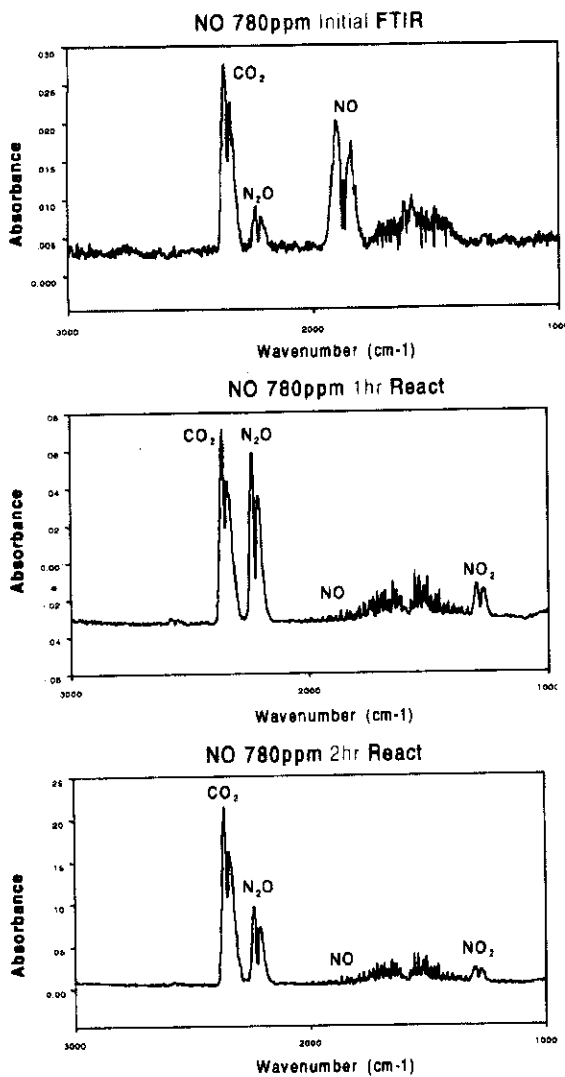
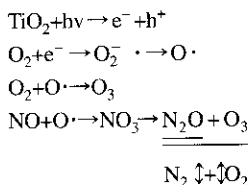


Fig. 2. The result of FTIR analysis from NO<sub>x</sub> removal.

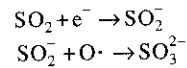
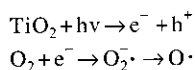
의 흡수 후 생성하는 전자-정공 전하쌍이 반응을 유발시키면서 NO<sub>x</sub>의 광화학반응을 진행시키기 때문에 반응경로를 다음과 같이 제안할 수 있다.



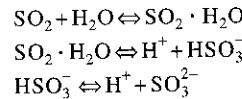
주변의 산소분자와 전자의 반응에서 생성된 산소라디칼은 O<sub>3</sub>과 NO<sub>2</sub>를 생성시키며, 이 NO<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>O와 O<sub>3</sub>간에 가역적으로 존재한다. 일부 N<sub>2</sub>O와 O<sub>2</sub>들은 다시 반응하여 질소와 산소분자를 생성시켜, FTIR분석 결과 시간에 따른 질소산화물 전체면적의 감소를 설명할 수 있다 하겠다.

SO<sub>2</sub>의 경우에는 FTIR로 광화학반응 부산물 분석이 용이하지 않아서, 반응 전과 후의 배출가스를 수용액에 통과시켜 ion liquid chromatography(ILC)와 pH변화로 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 존재를 확인하였다.

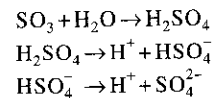
이 결과로부터 SO<sub>2</sub>의 광화학반응 경로를 다음과 같이 제시할 수 있다.



이것은 SO<sub>2</sub>가 산소와 반응하여 SO<sub>3</sub>로 가는 경우를 가정하여 이루어졌으며, SO<sub>2</sub>와 SO<sub>3</sub>는 각각 다음과 같이 물에 녹거나 물과 반응하여 아황산이나 황산을 만든 후 수소이온을 방출하여 아황산(수소)이온이나 황산(수소)이온 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 우선 SO<sub>2</sub>는 다음과 같은 경로를 통하여(용해도 10 g/100 ml at 20 °C),



SO<sub>3</sub>의 경우(44.5 °C에서 무색의 액체로 응축)에는 물과 반응하여 다음과 같이 해리가 될 것으로 예측하였다.



ILC 분석 결과 반응 전의 배출가스가 통과된 수용액에는 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가, 반응 후 배출가스가 통과된 수용액에서는 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 함께 검출되어 위에 제시된 반응 경로를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 다음의 pH변화 실험에서 다시 한번 입증되었다. SO<sub>2</sub>와 SO<sub>3</sub>가 통과된 수용액은 공통적으로 pH가 감소하였으나, 감소 폭은 반응 전(SO<sub>2</sub> 경우)이 훨씬 컸다. 이는 공통적으로 수소이온 농도는 증가하나 반응 후 배출가스의 경우에는 덜 생성됨을 의미한다. 이는 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 존재를 간접적으로 말해 주는 것으로, 이들 이온이 아황산(수소)이온보다 약염기(황산이온은 물분자보다도 약염기)여서 물분자에서 수소이온을 아황산(수소)이온보다 덜 생성시킨 것으로 추측된다.

### 3-2. 실험결과

본 연구에서는 수행한 실험결과들을 상용화할 때 유용하게 사용할 수 있는 비례인자 R을 정의하였다. 비례인자 R은 사용되는 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 유량에 대한 산소 또는 공기의 양인데, 이 값은 대용량으로 나오는 실제 연소가스에 대한 시스템 설계인자로 사용될 수 있을 것이다.

한편 본 실험에 사용된 변수들은 온도, 반응기 유형, 첨가가스, 체류 시간, 반응기 크기인데 각각의 변수에 대한 영향은 다음과 같다. 각 변수별 실험의 상세한 조건은 그림 안에 명시하였다. 그리고 첨가가스의 영향에 대한 실험을 제외하고는 공통적으로 산소를 첨가가스로 사용하였다.

#### 3-2-1. 온도에 대한 영향

UV-A tubular형 반응기를 사용하여 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 온도에 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 SO<sub>2</sub>의 경우 온도가 증가할수록 제거효율은 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 SO<sub>3</sub>의 표준생성엔탈피가 -94.45 kcal/mole이고 SO<sub>2</sub>가 -70.95 kcal/mole로 SO<sub>2</sub>의 산화반응 엔탈피가 -23.5 kcal/mole로 발열반응이기 때문일 것으로 판단된다. 그러나 NO<sub>x</sub>의 경우는 고농도 즉 R값이 4이하일 경우에만 200 °C에서 제거효율이 감소하는 경향을 보이며 전체적으로 온도에 상관없이 아주 좋은 제거효율을 보였다. 고출력 램프를 사용할 경우 TiO<sub>2</sub>/UV를 이용한 시스템에서는 SO<sub>2</sub>보다 NO<sub>x</sub>의 제거효율이 우수함을 볼 수 있다. 실제 연소가스에 적용할 때에는 연소로부터 아주 고온의 가스가 배출되기 때문에 시스템에 적용하기 전에 열교환기를 이용하게 되는데 너무 낮은 온도로 낮추려면 열교환기의 용량이 커지므로 100 °C정도가 적당할 것으로 보인다.

#### 3-2-2. 반응기 유형에 대한 영향

Fig. 4는 반응기 유형에 따른 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 동시제거 실험결과를 나

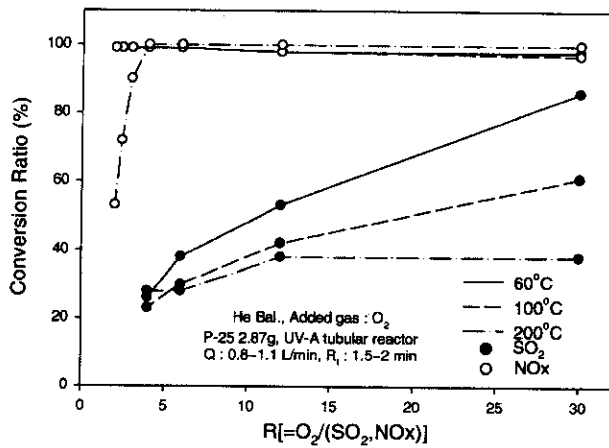


Fig. 3. The effect of temperature on  $\text{SO}_2$  &  $\text{NO}_x$  removal.

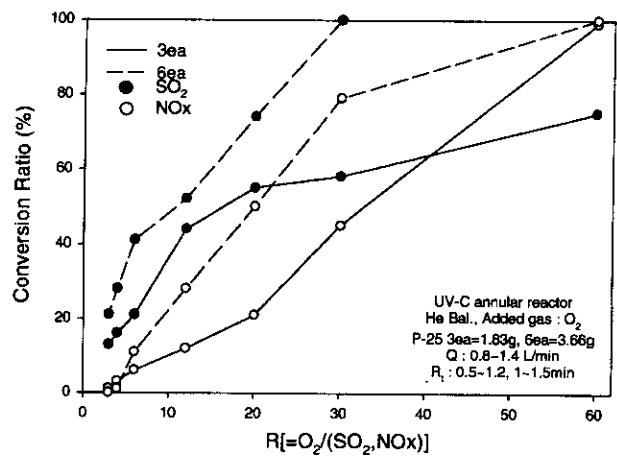


Fig. 6. The effect of residence time on  $\text{SO}_2$  &  $\text{NO}_x$  removal.

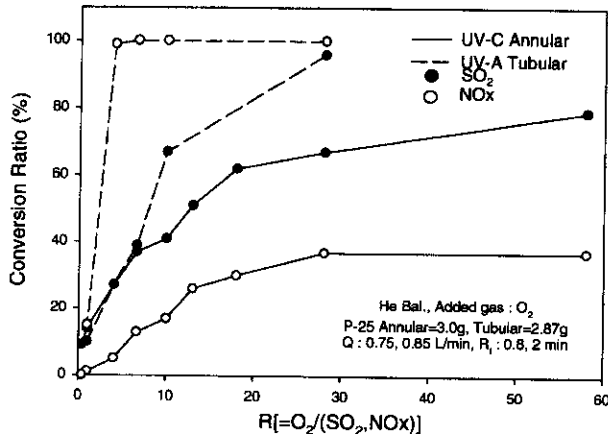


Fig. 4. The effect of reactor type on  $\text{SO}_2$  &  $\text{NO}_x$  removal.

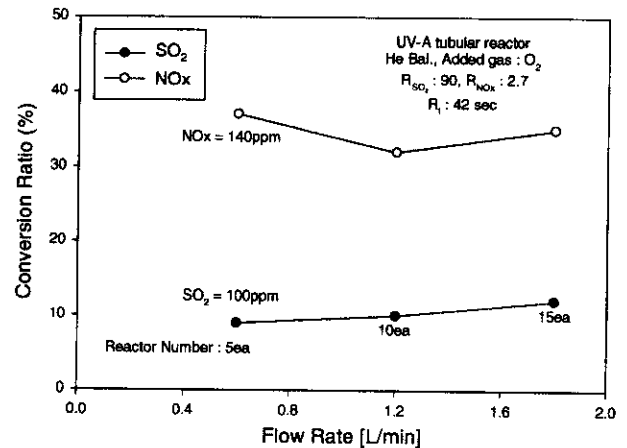


Fig. 7. The effect of reactor size on  $\text{SO}_2$  &  $\text{NO}_x$  removal.

타내었다. 단파장인 UV-C 램프가 장파장인 UV-A 램프보다 더 좋은 제거효율을 보이는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에 사용된 UV-A 램프가 20 W의 UV-C 램프보다 월등히 출력이 높은 1 kW이어서 UV-A tubular형 반응기에서의 제거효율이 더 우수하게 나타났다. 본 실험조건 및 결과로부터 실제 연소가스에 적용할 때에는 단파장의 고효율 램프를 사용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

### 3-2-3. 첨가가스에 대한 영향

Fig. 5는 첨가가스에 대한 제거효율을 나타내었다. 반응기 유형은 UV-

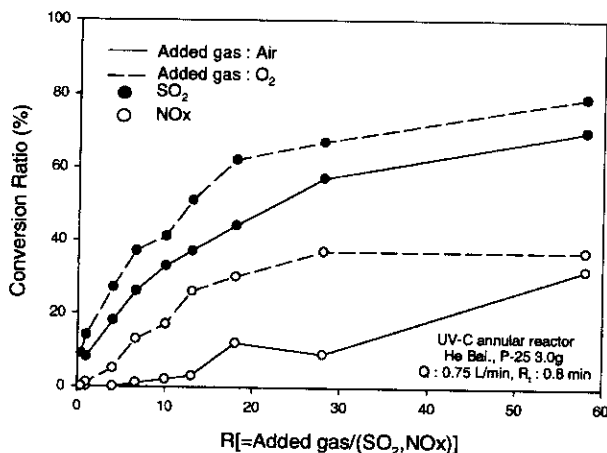


Fig. 5. The effect of added gas on  $\text{SO}_2$  &  $\text{NO}_x$  removal.

C annular형 반응기를 사용하였다. 첨가가스를 공기를 사용하는 경우가 제거효율이 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이는 반응에 참여하는 산소가 질소와 다시 반응하기 때문으로 보인다. 실제 연소가스의 경우 질소를 함유할 수 있으므로 이러한 사항을 고려해서 반응기를 설계해야 할 것이다.

### 3-2-4. 체류시간과 반응기 부피에 대한 영향

Fig. 6은 체류시간에 대한 제거효율을 나타낸 것이다. UV-C annular형 반응기를 6개 사용할 경우가 3개를 사용하는 경우보다 체류시간이 2배로 늘어났으며,  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NO}_x$ 의 제거효율이 모두 향상되는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 7은 반응기 크기에 대한 제거효율을 나타낸 것으로, UV-A tubular형 반응기와 체류시간이 42초가 되도록( $R_{\text{NO}_x}=2.7$  및  $R_{\text{SO}_2}=90$ ) 140 ppm의  $\text{NO}_x$ 와 100 ppm의  $\text{SO}_2$ 를 가지고 반응기 개수와 가스유량을 동시에 늘려가면서 실험을 수행하였다. 이 경우에 제거효율은  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NO}_x$ 의 두 경우 모두 35%와 10%로 거의 일정한 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과로 보아 체류시간과 R값을 일정하게 유지한다면 실험실 규모의 데이터들을 실제 반응 시스템 설계시 직접 적용할 수 있을 가능성을 확인하였다. 인자 R의 정의 수정과 초기농도에 따른 최적 R값 등은 이어지는 관련 연구 발표에서 다루어질 것이다.

## 4. 결 론

$\text{TiO}_2/\text{UV}$ 를 이용하여  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NO}_x$ 의 동시처리를 위한 적정의 시스템 개발을 위하여 여러 가지 변수별로 실험을 수행하였다. 이는 electron

beam과의 복합시스템의 일부로 간단한 시스템을 활용한 배출가스의 완전한 처리를 목표로 하였다. 첨가가스, 온도, 반응기 유형, 체류시간, 그리고 반응기 크기에 따른 제거효율 실험을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $\text{NO}_x$ 는  $\text{N}_2\text{O}$  등을 거쳐  $\text{N}_2$ 와  $\text{O}_2$ 로 환원되며,  $\text{SO}_2$ 의 경우는  $\text{SO}_3$ 로 산화되는 것으로 FTIR, ILC, pH 분석을 통하여 제안되었다.
- (2) 반응온도가  $60^\circ\text{C}$ 에서  $200^\circ\text{C}$ 로 증가할수록  $\text{SO}_2$ 의 경우 효율이 급격히 감소하며, 이는 제안된 반응 경로가 발열반응이기 때문인 것으로 판단된다.  $\text{NO}_x$ 의 경우에는 고농도에서만 감소하는 경향을 보여 주었으나 대체적으로 100%의 제거효율을 보여 주었다.
- (3) 반응기에 사용되는 램프는 출력이 클수록 좋은 제거효율을 보였으나 비례적 증가는 일어나지 않았다.  $\text{SO}_2$ 의 경우 저농도로 갈수록 약 20%의 제거율 증가를 보인 반면에  $\text{NO}_x$ 의 경우는 약 60% 이상이 증가하였다.
- (4) 첨가가스는 공기보다 산소의 경우에 약 15%의 증가된 제거효율을 보였으며, 이는 공기 중의 질소성분이 처리된  $\text{NO}_x$ 에서 발생한 산소와 반응하여  $\text{NO}_2$ 를 재생성 시킨 것으로 판단된다.
- (5) 체류시간이 증가할수록 제거효율은 좋아지며, 체류시간과 R값이 일정할 경우 총 유량(반응기 크기)에 상관없이 일정한 제거효율을 보여 주었다( $R_{\text{NO}_x}=2.7$  및  $R_{\text{SO}_2}=90$ 일 경우 35%와 10% 제거율). 이것은 본 연구에서 정의된 R값이 광화학반응을 활용한 배가스 제거시스템에 설계 인자로 작용할 수 있음을 나타내었다.

## 감 사

본 연구는 산업자원부에서 시행한 청정사업으로 수행되었으며, 본 연

구비를 지원해 주신 산업자원부에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. <http://www ldc.lu.se/iiie/EMISSIONS/SOX/SOX.html>.
2. Macneil, J. H., Berseth, P. A., Westwood, G. and Trogler, W. C.: *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 876(1998).
3. Blanco, J., Bahamonde, A., Alvarez, E. and Avila, P.: *Catalysis Today*, **42**, 85(1998).
4. Choi, H., Ham, S. W., Nam, I. S., Kim, Y. G., Shim, J. H. and Ha, B. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 91(1996).
5. Kumthekar, M. W. and Ozkan, U. S.: *J. Catal.*, **171**, 54(1997).
6. Shen, C. H. and Rochelle, G. T.: *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1994(1998).
7. Rubel, A. M. and Stencel, J. M.: *Fuel*, **76**(6), 521(1997).
8. Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I. S.: *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **18**(4), 535(1998).
9. Veldhuizen, E. M., Zhou, L. M. and Rutgers, W. R.: *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **18**(1), 91(1998).
10. Lee, H. G., Cho, H. D. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 273(1994).
11. Korea Patent: Construction of Tubular Photocatalytic Reactor with the Lamp Inserted Coaxially, 1999.
12. Korea Patent: Photocatalyst-coated Thin Film Photoreactor System for the Simultaneous or the Respective Treatment of  $\text{SO}_x$  and  $\text{NO}_x$ , 1999.