

## 저온 플라즈마를 이용한 질소산화물 제거

함성원<sup>†</sup> · 박현휘\* · 목영선\*\*

경일대학교 화학공학과

\*호서대학교 환경공학과

\*\*포항산업과학연구원 환경에너지연구부

(1998년 9월 25일 접수, 1999년 5월 13일 채택)

## Removal of Nitric Oxide Using Non-Thermal Plasma Technology

Sung-Won Ham<sup>†</sup>, Hun-Hwee Park\* and Young Sun Mok\*\*

Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Kyungbuk, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Chungnam, Korea

\*\*Environment & Energy Research Division, Research Institute of Industrial Science & Technology,  
Pohang 790-330, Kyungbuk, Korea

(Received 25 September 1998; accepted 13 May 1999)

### 요 약

저온 플라즈마 기술의 하나인 펄스 코로나 방전을 이용한 질소산화물 제거기술에 대하여 살펴보았다. 운전전력 저감방 법으로서 에틸렌이나 프로필렌과 같은 올레핀계 탄화수소 첨가제를 사용하였고, NO의 산화반응기구에 있어서 이들 탄화 수소 첨가제의 역할을 고찰하였다. 프로필렌은 현재까지 가장 우수한 첨가제로 알려져 있는 에틸렌보다도 운전전력 저감 에 있어서 훨씬 우수한 성능을 나타내었다. 고전압 방전에 의해 발생하는 다양한 종류의 성분 중에서 어떤 성분이 NO의 산화반응에 핵심적인 역할을 하는지 알아보기 위한 이론적 분석 및 실험을 통하여 오존이 NO의 산화에 있어 가장 중요 한 성분임을 확인하였다. 이러한 결과는 펄스 코로나 방전에 의해서 뿐만 아니라 배가스에 오존을 주입하여도 질소산화 물의 제거가 가능하다는 증거이며, 그 기능성은 실험을 통하여 입증되었다. 펄스발생회로의 구성요소 중 펄스형성축전기 의 정전용량을 코로나 반응기 초기 정전용량의 5배로 하였을 때 최대의 에너지 이용효율이 얻어졌다.

**Abstract** - The removal of nitric oxide by a pulsed corona discharge process was investigated. As an energy saving technique, the addition of hydrocarbons such as ethylene and propylene to flue gas was examined, and the scheme for the oxidation of NO facilitated by hydrocarbon was discussed. Compared to ethylene known as the most powerful additive, propylene gave much better performance in the conversion of NO. From the theoretical and experimental analyses performed to find out active component dominantly affecting the oxidation of NO, ozone was found to play a major role in the oxidation of NO. It indicates that the removal of NO is also possible by injecting ozone to flue gas as well as by inducing corona discharge. The possibility for the removal of NO using ozone was experimentally proved. Maximum energy utilization efficiency for the removal of nitric oxide was obtained when the pulse-forming capacitance in the pulse voltage generator was five times larger than the geometric capacitance of the corona reactor.

**Key words:** Non-thermal Plasma, Nitric Oxide, Corona Discharge, Hydrocarbon Additives

### 1. 서 론

화력발전소, 철광석 소결공정 등의 배가스에 함유되어 있는 이산화 황( $\text{SO}_2$ )과 질소산화물( $\text{NO}_x$ )은 산성비의 주요 원인으로 알려져 있다 [1]. 상용화된 탈황, 탈질공정 중 대표적인 것은 석회석고법과 선택적 촉매환원법으로서 매우 우수한 탈황, 탈질 효율을 나타내고 있다[2, 3]. 그러나, 이러한 기존의 기술에서는 성격이 전혀 다른 탈황 및 탈질 두 공정을 순차적으로 거쳐 대량의 배가스가 처리되기 때문에 초기 투자비 및 운전비의 상승, 최적 공정 결합 방법, 폐기물 발생 등이 문제

점으로 지적되고 있다. 최근 들어서는 기존의 공정을 단순화시켜 투 자비 및 운전비를 절감하고 설비의 설치부지를 축소시키기 위하여 동 시 탈황/탈질에 대한 필요성이 대두되고 있다[4].

현재 개발 중에 있는 동시 탈황/탈질 기술 중 대표적인 것은 저온 플라즈마(Non-Thermal Plasma) 기술의 하나인 펄스 코로나 방전 공 정 (Pulsed Corona Discharge Process)이다. 펄스 코로나 방전을 이 용한 배가스 처리기술은 1980년대 후반에 이태리에서 연구되기 시작 하면서 많은 관심을 나타내고 있는 분야이다[5]. 펄스 코로나 방전 공 정은 건식공정으로서 폐수나 폐기물과 같은 2차 오염물질을 발생시 키지 않는 장점과 더불어 기존 상용공정에 비해 투자비 및 설치부지 가 훨씬 낮게 평가되고 있고 전기집진기를 개조하여 사용할 수 있다

<sup>†</sup>E-mail : swham@bear.kyungil.ac.kr

는 장점이 있다[6, 7]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 펄스 코로나 방전 공정은 상용화된 습식탈황 공정의 동력비 및 전자빔기술의 운전비용과 비교했을 때 상대적으로 높은 운전비가 소모되어 기술의 실용화를 위해서는 운전전력 저감문제 해결이 선행되어야 한다.

펄스 코로나 방전을 이용한 동시 탈황/탈질에 있어서  $\text{SO}_2$ 는 암모니아와 같은 염기성 물질에 의해 제거되는 것이 대부분이나[8],  $\text{NO}_x$  제거를 위해서는 전력투입이 필수적이며 방대한 에너지가 요구되는 것으로 보고되고 있다[6, 7, 9].  $\text{NO}_x$  제거에 필요한 에너지 소모량을 저감시키기 위한 방법으로 Civitano[8]는 불균일상 화학반응을 제시하였는데, 이 방법은 코로나 방전을 이용하여 NO를  $\text{NO}_2$ 로 산화시키고 반응기 후단에 여과포를 설치하거나 배가스에 고체 미립자를 생성 또는 주입하여 고체표면에서  $\text{NO}_2$ , 암모니아, 수분간의 화학반응이 유발되도록 하는 방법이다. 이렇게 했을 때  $\text{NO}_2$  제거에 드는 에너지가 최소화되므로 공정 전체의 전력소모량을 줄일 수 있다. 이런 맥락에서 보면, 펄스 코로나 방전 기술의 운전전력 저감은 NO를  $\text{NO}_2$ 로 산화시키는데 필요한 에너지의 저감을 통해 기대할 수 있다. 불균일상 화학반응을 이용했을 때 현재까지 알려진 최적  $\text{NO}_x$  제거 에너지요구량은  $\text{NO}_x$  1분자당 약 50 eV로서 이는 화력발전소 발전용량의 5.3%에 해당하는 큰 수치이다[6].

에틸렌, 옥탄과 같은 탄화수소 계열 화합물의 첨가는 펄스 코로나 방전 공정에서 NO 전환율을 향상시키는데 상당한 효과가 있음이 확인되었다[10-13]. 탈질에 소모되는 에너지는 배가스 조성, 온도 등 배가스의 조건과 인가 펄스 파형에 따라 변화하기는 하나, Vogtlin과 Penetrante[11]는 초기  $\text{NO}_x$  농도의 4배, 8배로 배가스에 옥탄을 주입하여 NO를  $\text{NO}_2$ 로 산화시키는데 필요한 에너지요구량을 각각 NO 1 분자당 28 eV, 18 eV로 저감시키는 효과를 얻었다. Mizuno 등[13]은 에틸렌을 초기  $\text{NO}_x$  농도의 1.25배로 배가스에 주입하여 동일한 에너지로 NO 전환율을 2배이상 향상시킬 수 있었다. 플라즈마 공정내에서 탄화수소가 NO 전환을 향상에 미치는 영향에 대해서는 반응 메커니즘적으로 아직 규명되어 있지 않으나, Vogtlin과 Penetrante[11]는 OH 라디칼이 중요하게 관여할 것이라는 추정을 하고 있다.

본 연구의 목적은 펄스 코로나 방전에 의한 NO 산화반응기구에 대한 규명 및 이를 바탕으로 NO 전환율을 향상시킬 수 있는 방안을 제시하는 것이다. 산화성 라디칼인 OH,  $\text{HO}_2$ , O 및  $\text{O}_3$ 가 NO 산화반응에 미치는 영향에 대해 살펴보기 위하여 수분이 있는 조건과 없는 조건에서 실험을 하여 각 성분의 영향에 대해 비교 분석하였으며, 플라즈마 반응기에서 발생하는 오존의 농도를 측정하여 오존이 NO의 산화반응 및 첨가제 관련 반응에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다. 펄스발생회로의 구성요소를 최적화하는 측면에서 펄스형성축전기(pulse-forming capacitor)의 정전용량을 변화시키며 NO 전환에 소모되는 전력의 이용률을 높일 수 있는 방안에 대해 검토하였다. 코로나 방전 반응기는 상용화된 전기집진기 구조인 선-판(wire-plate) 형태의 전극구조로 제작되었으며, 스파크갭스위치(spark gap switch)를 이용하여 방전극에 펄스 고전압을 인가하였다. NO 제거에 소모되는 에너지를 저감시키기 위해, 오존발생기를 이용하는 새로운 형태의 반응시스템을 제시하여 그 가능성을 입증하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 라디칼 생성기구

탈질에 이용되는 라디칼 생성은 Fig. 1에 제시된 바와 같이 고전압 방전에 의해 발생한 자유전자와 중성기체의 충돌로부터 시작된다. 배가스를 구성하는 주요성분은 산소, 질소, 수분이며, 이들 중성기체와 전자와의 충돌반응에 의한 라디칼 생성은 다음과 같다[14-15].

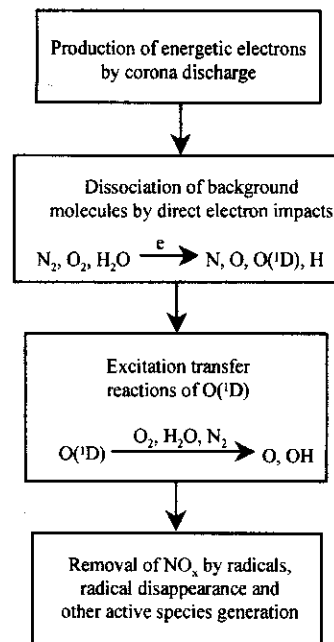


Fig. 1. Radical production and disappearance.



여기서 분해속도상수인  $k_{d1}$ - $k_{d4}$ 는 Boltzmann 식과 적절한 충돌단면적을 도입하여 계산되며 전기장세기의 함수이다[14-16].

기체방전공정의 경우 대부분의 조건에서 OH 라디칼은 들뜬 상태의 산소원자  $\text{O}(^1\text{D})$ 와 수분과의 반응으로 인해 발생된다. 들뜬 상태의  $\text{O}(^1\text{D})$ 는 다른 기체분자와 충돌하여 바닥상태가 되기도 한다. 이러한  $\text{O}(^1\text{D})$  소멸에 관련된 반응들을 정리하면 다음과 같다[17].



상기한 반응들에 의해 생성된 라디칼들은 재결합 및 탈질 반응에 관여하여 소멸된다[18]. 또다른 중요한 산화성 성분인 오존은 산소와 O 라디칼과의 반응으로 생성된다[19].

### 2-2. 탈질 반응기구

펄스 코로나 방전 공정에서의 탈질 기구에 대한 기존의 연구는 주로 오염물질과 라디칼과의 반응으로 설명하고 있다. NO의 산화과정에는 OH,  $\text{HO}_2$ , O의 라디칼이, 환원과정에는 N 라디칼이 주로 참여하는 것으로 보고되어 있다[8, 20-21].



N 라디칼은 식 (15)에 의해 NO를 환원시키기도 하나, OH, HO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 등과 반응하여 NO를 생성시키기도 한다[15, 18].



NO<sub>2</sub>를 식 (14)와 같이 질산으로 전환시키는데에는 상당량의 전력이 소모되므로 불균일상 화학반응을 이용하거나, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>간의 기상화학반응을 통해 NO<sub>2</sub>를 제거시킨다[8, 10]. 따라서 펄스 코로나 공정의 운전전력저감은 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는데 필요한 전력의 저감을 통해서 기대될 수 있다.

### 3. 실험

실험장치는 Fig. 2와 같이 전원공급장치, 펄스발생장치, 반응기, 분석장치로 나눌 수 있다. 반응가스로 공기는 수분포화기(saturator)를 거쳐 수분함량(2.0-3.0%)을 조절하며 1.28 m<sup>3</sup>/hr의 유량으로 반응기에 공급하였다. NO는 5% NO(N<sub>2</sub> balance)를 MFC(Mass Flow Controller, Massflo Inc.)로 유량을 조절하여 반응가스 중 NO<sub>x</sub>농도가 200-300 ppm으로 정량 주입하였다. 반응기 전단에서 공급되는 NO는 함께 공급되는 공기 중의 산소와 반응하여 일부(약 20%)가 NO<sub>2</sub>로 산화된다. 따라서 반응조건으로 설정된 초기 NO<sub>x</sub>농도는 NO와 NO의 산화에 의해 생성된 NO<sub>2</sub>를 모두 고려한 것이다. 배가스의 평균 체류시간은 6.6 sec, 반응기 온도는 50 °C 그리고 초기 NO<sub>x</sub>농도는 200-300 ppm으로 조절되었다. 운전전력을 저감시키기 위해 사용된 반응첨가제는 올레핀류(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)와 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)였으며, 이들 첨가제는 반응기 입구에서 정량으로 주입되었다.

반응기(Fig. 3)는 스테인레스 재질의 선-평판(Wire-Plate)형으로 평판은 81×9 cm, 방전극은 직경 0.8 mm로 매끈한 표면을 가지고 있다. 방전극의 한 쪽은 고정되어 있고 다른 한 쪽은 방전극이 늘어져 비균일 전장을 형성하는 것을 방지하기 위해 스프링으로 연결되어 있다. 방전극 사이의 간격 및 평판과 방전극간의 간격은 모두 1.5 cm였다. 반응기 출구의 방전 전후 NO 농도는 화학발광법을 이용하는 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> 분석기(Model 42H, Thermo Environmental Instrument Inc.)를 사용하여 측정하였다. 오존농도는 반응기 출구에서 O<sub>3</sub> Analyzer(Model 49C, Thermo Environmental Instrument Inc.)를 이용하여 측정되었다.

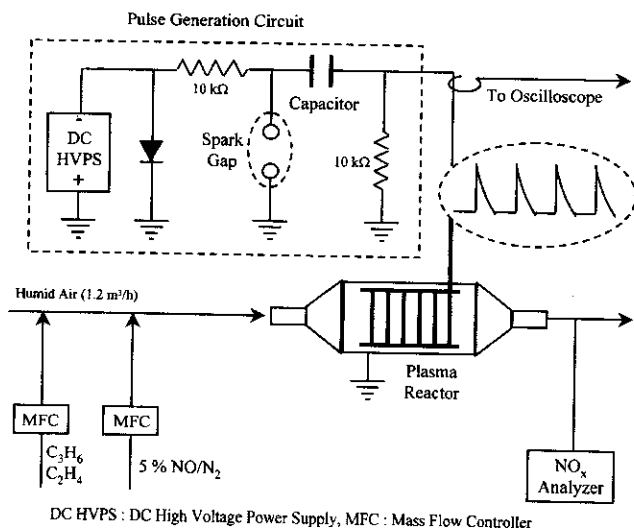


Fig. 2. Experimental apparatus and pulse voltage generator.

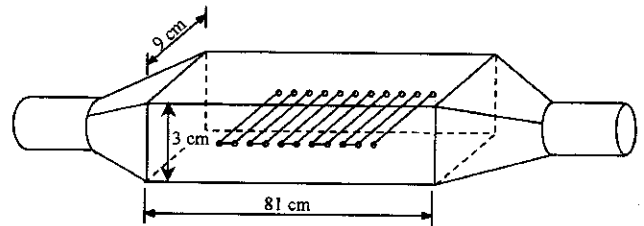


Fig. 3. Schematic of the corona discharge reactor.

펄스발생장치는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 직류 고전압 공급장치(Glassman High Voltage Inc.)가 10 kΩ의 저항을 통해 펄스형성축전기를 충전시키며 펄스형성축전기의 전압이 스파크 갭 전극(spark gap electrodes)의 절연파괴전압에 도달하면 스파크 갭 전극이 단락되어 반응기의 방전극에 펄스 고전압이 인가된다. 펄스 고전압이 방전극에 인가되면 반응기를 충전시키기 시작하며, 방전극과 접지사이의 전압이 코로나 개시전압(corona onset voltage)에 이를 때 방전극으로부터 스트리머 코로나가 생성되어 접지판 방향으로 전파된다. 반응기에 병렬로 설치된 10 kΩ 저항은 코로나 전류가 흐른 후 반응기에 남아있는 공간전하를 소모시키도록 하는 역할을 한다.

전압은 감쇠비 1000:1인 고전압 probe(Tektronix P6015)를 이용하여 300 MHz 디지털 오실로스코프(LeCroy 9361)로 측정하였고, 전류 측정을 위한 장비로는 전류 transformer(Tektronix CT-4), 전류 probe(Tektronix A6302) 그리고 전류 amplifier(Tektronix AM503B)가 사용되었다. 전류 transformer는 전류 probe의 측정범위를 확대시키는 장비로서 20:1 또는 1000:1로 전류를 감쇠시킬 수 있다. 전류 amplifier는 전류 probe에서 측정된 전류를 전압신호로 변환시켜 오실로스코프에서 읽을 수 있도록 하는 장비이다.

전압과 전류는 각각 방전극과 접지판에서 측정되었으며, 본 실험장치에서 2.0 nF의 펄스형성축전기를 사용하여 측정된 전류 및 전압파형이 Fig. 4에 제시되어 있다. 전압은 상승시간(10-90%)이 약 20 ns, 피크전압이 약 21.5 kV이며 펄스폭(FWHM: Full Width at Half Maximum)은 약 200 ns이다. 전류는 최대값이 120 A이며 250 ns 이내에 코로나 방전이 종료됨을 알 수 있다. 전압파형과 전류파형을 곱하여 시간에 대해 적분하면 단위 펄스당 투입된 에너지가 계산되는데, 본 실험조건에서는 펄스당 약 200 mJ의 에너지가 반응기에 공급되었다. 전력투입량은 펄스당 공급된 에너지에 펄스 반복률(pulse repetition rate)을 곱하여 얻을 수 있으며, 펄스반복률은 10-50 Hz(Pulses/s) 범위였다.

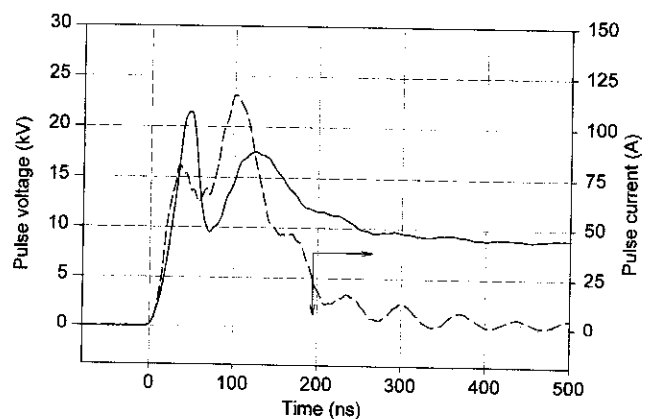


Fig. 4. Typical voltage and current waveforms(Pulse-forming capacitance: 2.0 nF).

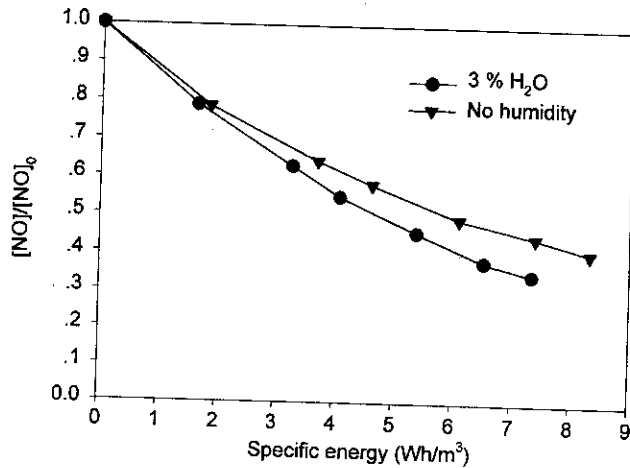


Fig. 5. NO conversion in the absence of hydrocarbon additive (Initial  $\text{NO}_x$ : 300 ppm;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.0%).

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4-1. NO의 산화기구에 대한 해석

저온 플라즈마 공정에서 NO 제거에 관련된 주요 산화성 라디칼은 O,  $\text{HO}_2$ , OH라고 보고되고 있으며, 이밖에 오존 등이 관여한다고 알려져 있으나, 각각의 성분에 대한 상대적 중요성에 대해서는 제대로 평가되어 있지 않다. Fig. 5는 탄화수소 반응첨가제가 없는 조건하에서 NO 전환율을 살펴본 것으로 전력투입량이 증가함에 따라 NO 전환율이 증가하여 전력투입량  $7.3 \text{ Wh/m}^3$ 에서 약 60%의 NO가 산화됨을 알 수 있다. 수분이 없는 조건에서도 동일한 실험을 반복하였는데, 수분이 없는 조건에서는 수분에 기인하는 OH 또는  $\text{HO}_2$  라디칼이 발생될 수 없어 주로  $\text{O}_3$ 와 O 라디칼 만이 존재함에도 불구하고, 수분이 있는 조건과 비교하여 동일 전력투입량에서 NO 전환율이 감소하지만 10% 이내로 큰 차이가 나타나지 않았다. 이는 수분이 있는 경우 생성되는 산화성 라디칼인  $\text{HO}_2$ 와 OH가 NO 산화반응에 미치는 영향을 배제할 수는 없지만 상대적으로  $\text{O}_3$ 와 O 라디칼이 NO 산화반응에 미치는 영향이 큰 것을 의미한다. 또한 반응가스에 수분의 존재 유, 무에 관계없이  $\text{NO}_x$  ( $=\text{NO}+\text{NO}_2$ ) 농도는 변화없이 일정하게 유지되었는데 이는 코로나 방전에 의해 생성된 산화성 라디칼과 오존이 NO를  $\text{NO}_2$ 로 산화시키는 역할만 하기 때문이다. 이러한 결과로부터 산소로부터 발생된 활성성분인 O 또는  $\text{O}_3$ 가 NO의 산화에 보다 중요한 역할을 한다고 이야기할 수 있으나, O 라디칼과 NO와의 반응속도는 오존과 NO와의 반응속도 보다 훨씬 작을 뿐만 아니라 O 라디칼의 수명이 매우 짧으므로 플라즈마 상태에서 NO의 산화는 주로 수명이 긴 오존에 의해 일어난다고 할 수 있다[14].

Fig. 6은 반응기 후단에서 측정된 오존의 농도를 나타낸다. 생성된 오존농도는 투입된 에너지에 비례하여 증가하며, 수분이 존재하지 않을 때 전력밀도  $7.3 \text{ Wh/m}^3$ 에서 약 200 ppm의 오존이 발생되며, 약 3%의 수분이 있는 조건에서는 오존농도가 조금 감소한다. 수분의 존재시 생성되는 오존농도가 감소하는 이유는 수분으로부터 발생된 H 및 OH 라디칼이 다음과 같이 오존과 반응하여 오존의 일부를 소멸시키기 때문인 것으로 보인다.



반응기 입구에서  $\text{NO}_x$  농도가 300 ppm이 되도록 5% NO 가스를 반응기 전단에 주입하면 반응기 출구에서 오존이 거의 검출되지 않는데, 이는 식 (11)과 같이 오존이 NO를 산화시키며  $\text{O}_2$ 로 환원되기 때

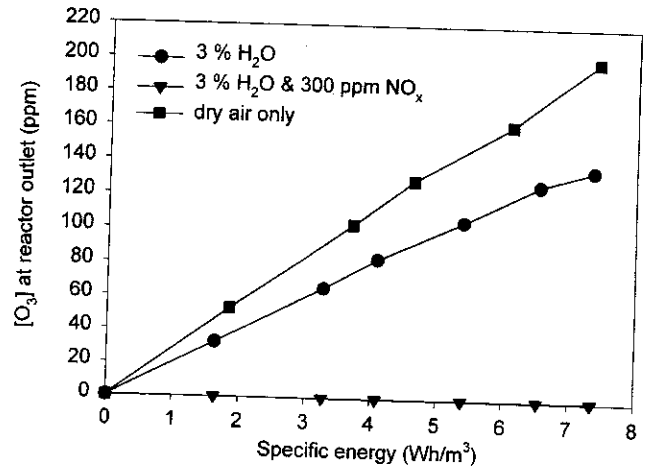


Fig. 6. Concentration of ozone measured at the reactor outlet.

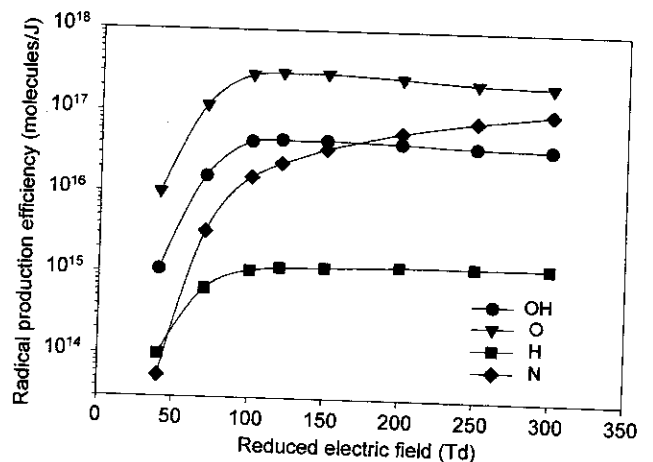


Fig. 7. Radical production efficiencies of O, OH, H and N at a gas composition of 78%  $\text{N}_2$ , 19%  $\text{O}_2$  and 3%  $\text{H}_2\text{O}$ .

문으로 판단되며, 이 결과는 NO의 산화에 오존이 중요한 역할을 한다는 간접적인 실험적 증거라 할 수 있다.

Fig. 7은 O, OH, H, N과 같은 라디칼의 생성효율을 나타낸다. 라디칼 생성효율은 투입된 단위에너지당 생성된 각 라디칼의 개수로 정의되며, 이전의 연구[18]에서 유도된 식을 도입하여 계산되었다. 배가스를 구성하는 주성분인 산소, 수분, 질소의 분해속도가 전자에너지 분포(electron energy distribution), 즉, 전기장세기의 함수이므로 라디칼 생성효율 또한 전기장세기의 영향을 받는다. 산소, 수분, 질소의 분해속도는 전기장세기에 따라 증가되므로, 전기장세기가 커질 때 라디칼 생성효율이 증가되나, 일정 전기장세기를 넘어서면 O, OH, H 라디칼의 생성효율은 오히려 조금 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나, 질소의 경우 강한 결합력(약 10 eV)으로 인해 전기장세기 증가에 따라 분해속도 증가율이 매우 커, 100-300 Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V molecule}^{-1} \text{ cm}^2$ ) 범위에서 계산된 N 라디칼의 생성효율은 증가하는 형태를 보인다. 따라서 전기장세기가 클 때, 질소로부터 발생되는 N 라디칼이 식 (15)에 의해 NO를 환원시키는 비율이 커지는 하나, N 라디칼은 식 (16)-(18)과 같이 NO를 생성시키기도 하므로, 산소 및 수분이 존재시 N 라디칼에 의한  $\text{NO}_x$  제거는 기대하기가 어렵다.

Fig. 8은 Fig. 7의 라디칼 생성효율 및 Mok 등[18]의 수치모사 방법을 이용하여 얻어진 NO의 산화반응에 대한 계산 결과로서 NO와 반응하는 각각의 산화성 성분의 중요성을 알 수 있다. Fig. 8의 가로축은 배가스가 반응기를 통과하는 동안 투입된 필드전력공급윙수를 나

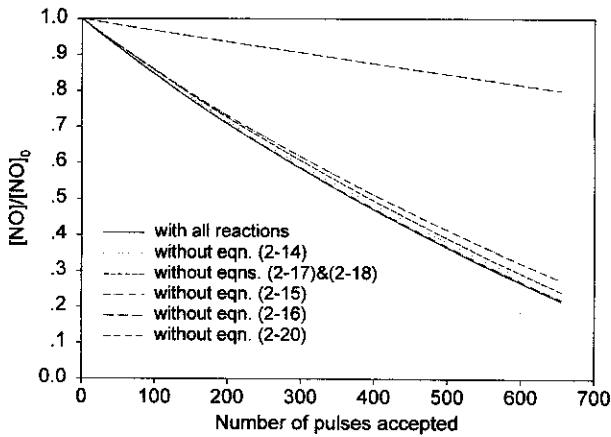


Fig. 8. Relative importance of active species in the oxidation of NO (Energy delivered: 46 mJ/pulse; Initial  $\text{NO}_x$ : 200 ppm;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.0%).

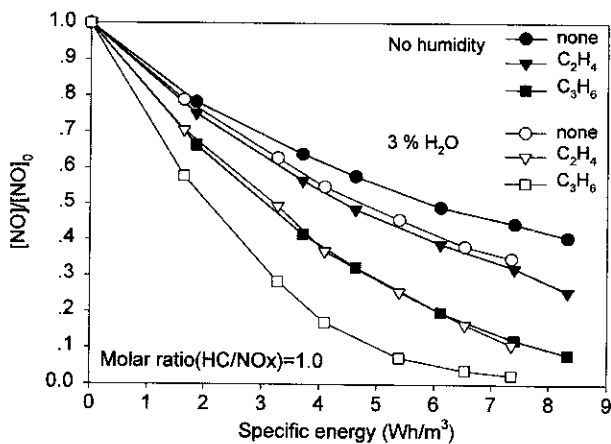


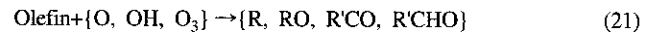
Fig. 9. Effect of olefin on NO conversion (Initial  $\text{NO}_x$ : 300 ppm;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.0%).

타내며 펄스반복률과 체류시간의 곱과 같다. 펄스전력공급횟수에 펄스당 투입된 에너지를 곱하면 전달된 총 에너지가 계산된다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 NO의 산화반응 상대로서 O, OH,  $\text{HO}_2$  또는 N은 수치모사에서 고려하지 않아도 모든 성분을 고려하고 계산한 결과와 유사한 결과가 나타나는데 반해, 오존과 NO의 반응[식 (11)]을 무시하면 이들 결과와 상당히 벗어남을 알 수 있다. 이러한 결과는 오존이 NO의 산화반응에 있어서 매우 중요한 역할을 하는 성분이라는 이론적 증거이며, 오존의 중요성은 상기한 Fig. 5와 6의 실험결과에서도 확인된 바와 같다.

#### 4.2. NO의 산화에 미치는 첨가제의 영향

Fig. 9는 올레핀계 탄화수소 첨가제주입이 NO 전환율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 첨가제는  $\text{NO}_x$  초기농도에 대해 같은 몰비로 주입되었다. 첨가제 주입 실험에서도 수분이 있는 조건과 없는 조건을 비교하여 첨가제의 화학반응기구에 미치는 OH 라디칼 및 오존의 영향을 살펴보았다. 반응첨가제를 주입했을 때, 다른 조건이 같으면 배가스가 수분을 함유한 경우가 NO 전환율이 더 높았으나, 수분이 없는 조건에서도 반응첨가제가 NO 전환율을 향상시킬 수 있었다. 이는 수분으로부터 발생한 OH 라디칼 및 산소로부터 발생한 오존 등이 모두 중요하게 관여하여 나타난 결과라고 할 수 있다. 탄화수소가 NO의 산화반응에 미치는 화학반응기구에 대해서는 아직 규명되어 있지 않으나, 다음과 같은 반응의 연속으로 추정된다[22].

코로나 방전 반응기에서 올레핀계 탄화수소는 OH, O 또는  $\text{O}_3$ 와의 반응을 통해 알킬(alkyl), 알콕시(alkoxy), 아실(acyl), 알데히드(aldehyde)를 생성한다[23].



알콕시 라디칼 및 알킬 라디칼은 배가스의 주성분 중 하나인 산소와 반응하여 산화성 라디칼인  $\text{HO}_2$ 를 생성시키거나 또는 NO를  $\text{NO}_2$ 로 직접 산화시키는데, 반응기구부터 먼저 살펴보면 다음과 같다.



여기서 R'은 R보다 탄소원자가 1개 적은 알킬 또는 수소이며, 이 반응에 의해 생성된  $\text{HO}_2$  라디칼은 식 (10)에 의해 NO를  $\text{NO}_2$ 로 산화시키고, 생성된 알데히드는 O 또는 OH와 반응하여 아실 라디칼을 생성한다.



아실 라디칼은 반응성이 매우 커 산소와 즉각 반응하여 페록시(peroxy) 라디칼을 발생시키고 페록시 라디칼 자신은 환원되면서 NO를  $\text{NO}_2$ 로 산화시킨다.



$\text{R}'\text{CO}_2$ 는 매우 불안정하여 이산화탄소를 쉽게 방출시키며 이에 따라 알킬 라디칼로 전환된다. 알킬 라디칼은 배가스의 주성분 중 하나인 산소와 결합하여  $\text{RO}_2$ 를 발생시키며 알콕시 라디칼과 마찬가지로 NO를  $\text{NO}_2$ 로 산화시킨다.



탄화수소가 관여하는 NO 산화반응 촉진기구를 일반화시켜 요약하면 Fig. 10과 같다. 위에서 살펴본 바와 같이, 탄화수소로부터 발생된 알콕시 라디칼 및 알킬 라디칼은 NO를  $\text{NO}_2$ 로 전환시키는데 기여하는데, 이러한 라디칼은 OH, O 또는  $\text{O}_3$ 와의 반응으로 개시된다. 따라서 탄화수소 첨가제의 성능은 OH, O 또는  $\text{O}_3$ 와의 반응속도로부터 결정된다고 할 수 있다. 현재까지는 저온 플라즈마 공정에서 에틸렌이 NO 전환율을 향상시키는데 있어 가장 우수한 첨가제로 알려져 있으나[10, 13], 프로필렌은 OH 라디칼 및 오존과의 반응성이 매우 커

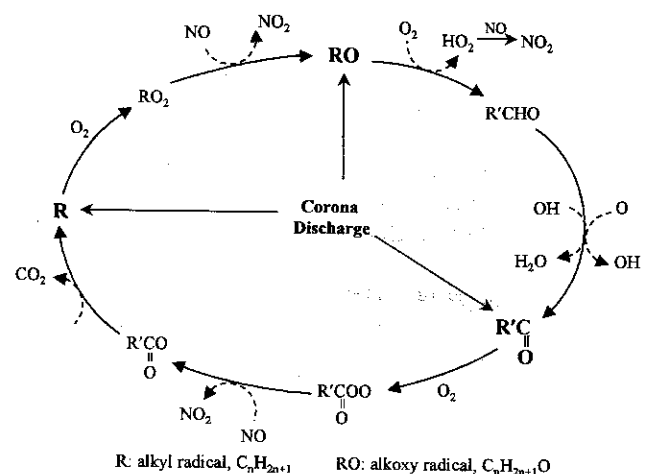


Fig. 10. NO oxidation mechanism facilitated by hydrocarbon.

Table 1. Reaction rate constants\* of olefin with OH, O and O<sub>3</sub> at 298 K [23]

Reaction partner	OH	O	O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7,550	1,190	0.0029
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	25,000	6,810	0.016

\*Unit: ppm min<sup>-1</sup>

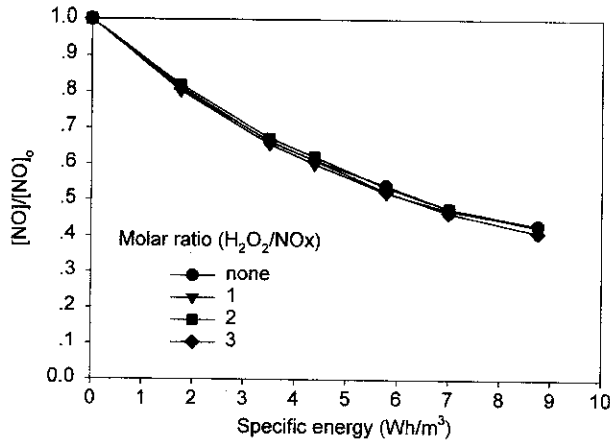


Fig. 11. NO removal from NO and air mixture in the presence of hydrogen peroxide (Initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; H<sub>2</sub>O: 2.0%).

에틸렌보다 더 우수한 성능을 나타낸다. Table 1은 OH, O 또는 O<sub>3</sub>와 에틸렌 및 프로필렌의 반응속도상수를 나타낸다. Table 1에서 알 수 있듯이 프로필렌의 경우 에틸렌보다 상당히 큰 속도상수를 갖는데, Fig. 9에서 프로필렌이 에틸렌보다 NO 산화에 있어 우수한 성능을 나타내는 것은 OH, O 또는 O<sub>3</sub>와의 큰 반응속도상수 때문이다. 여기서 한 가지 주목할 것은 OH 및 O는 수명이 짧은데 반해 O<sub>3</sub>는 매우 긴 수명을 갖고 있으므로 [24] 탄화수소와 오존과의 반응속도상수가 작아도 오존의 영향이 크다는 것이다.

문헌에 의하면 NO의 산화반응에 OH 라디칼이 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다 [6]. NO 산화반응에 미치는 OH 라디칼의 영향을 실험적으로 검증하기 위하여 배가스에 첨가제로 과산화수소를 주입하였다. Fig. 11은 NO의 산화반응에 미치는 과산화수소의 영향을 나타낸다. 과산화수소는 분해시 OH 라디칼을 발생시킬 수 있는 물질이나, 주입비율 NO<sub>x</sub> 초기농도의 3배까지 변화시켜도 NO 제거효율에 큰 변화가 없었다. 따라서, OH 라디칼이 NO 산화반응에 미치는 영향은 미미하다고 할 수 있는데, 이는 Fig. 5 및 8에서도 확인되었다. 문헌에 보고되어 있는 저온 플라즈마 공정에서의 화학반응식들은 전자빔 조사공정의 해석을 위해 사용되었던 반응식들을 그대로 들여와 사용한 것으로 실제 현상과 많은 차이를 나타낼 수 있다. 전자빔 조사공정의 경우 조사되는 전자의 평균에너지가 수백 keV에서 수 MeV에 이르고 있으나 [25-26], 저온 플라즈마 공정의 경우 발생하는 전자의 평균에너지는 5-20 eV 범위이므로 [8] 탈결반응에 미치는 주반응이 저온 플라즈마 공정의 그것과 다소 차이가 있을 것으로 판단된다.

#### 4.3. 펄스 파라미터 변경 시험

펄스발생회로의 구성요소 중에서 펄스파형에 가장 크게 영향을 미치는 것은 펄스형성축전기(pulse-forming capacitor)이다. 본 실험에서는 펄스형성축전기의 정전용량을 0.55, 0.73, 2.29, 3.02 nF로 변화시키며 펄스파형(전압/전류) 및 오염물 제거효율을 측정하였다. 초기의 질소산화물 농도는 200 ppm으로 조절되었고, 일정한 충전전압(18.6 kV)으로 축전기를 충전하여 10-50 Hz의 범위에서 반응기에 펄스전력을

공급하였다. 본 실험에 사용된 코로나 반응기의 코로나 개시전압은 13 kV로 측정되었으며, 코로나 개시전압 이하에서 측정된 전류는 반응기를 충전시키는데 사용된 순수한 충전전류라고 볼 수 있다. 이로부터 다음과 같이 코로나 반응기의 기하학적 정전용량을 결정할 수 있다.

$$i = C_{rea} \frac{dV}{dt} \quad (29)$$

여기서  $C_{rea}$ 는 반응기의 기하학적 정전용량을 나타내며, Fig. 3의 반응기는 기하학적 정전용량이 110 pF인 것으로 측정되었다.

Fig. 12는 펄스형성축전기 정전용량별 전압 및 전류 파형의 변화를 나타낸다. 펄스형성축전기의 정전용량이 작을수록 전류의 펄스폭이 좁으며 잔류전압(residual voltage)이 낮아진다. 따라서 펄스형성축전기로부터 반응기로의 에너지 전달효율이 증가한다(Table 2). 이는 코

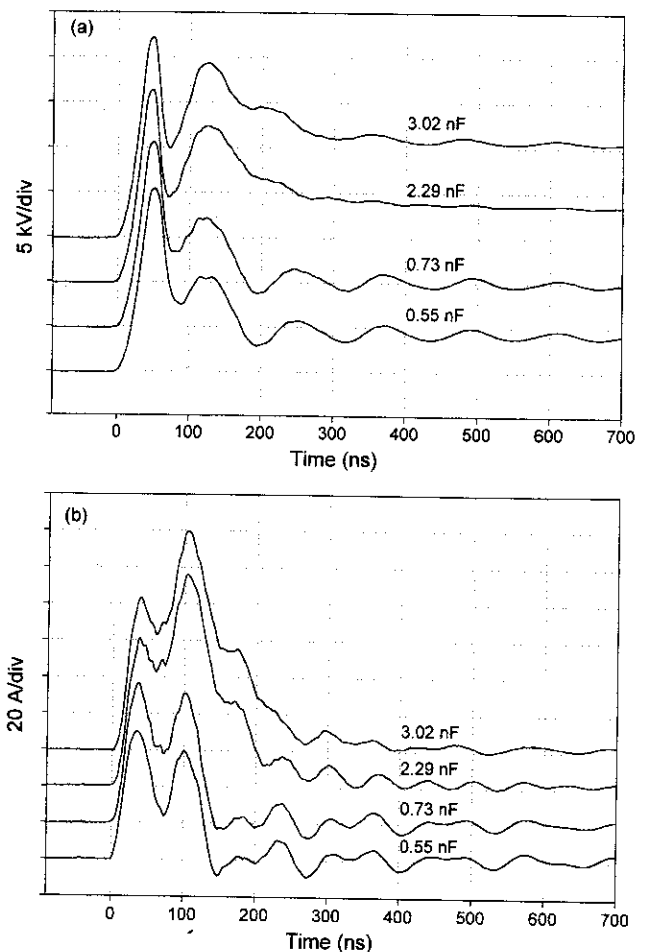


Fig. 12. Voltage and current waveforms at different pulse-forming capacitance.

Table 2. Energy transfer efficiency from pulse-forming capacitor to reactor

Capacitance (nF)	Charging voltage (kV)	Energy transferred (mJ)	Energy efficiency (%)
0.55	18.6	65	67.6
0.73	18.6	79	62.2
2.29	18.6	196	49.2
3.01	18.6	231	44.0

$$\text{Energy stored} = \frac{1}{2} C_p V_c^2 \quad (C_p: \text{pulse-forming capacitance; } V_c: \text{charging voltage})$$

나 반응기의 정전용량이 펄스형성축전기의 정전용량보다 작아 펄스형성축전기의 정전용량이 커질수록 반응기에서 받아들일 수 있는 전하가 상대적으로 작아지기 때문이다. 반응기의 정전용량이 고정된 값이라면 이상적으로는 반응기의 정전용량과 펄스형성축전기의 정전용량이 같을 때 최대의 에너지 전달효율을 기대할 수 있다. 그러나 실제로는 코로나가 개시되면 반응기의 정전용량이 급격히 증가하므로 보다 많은 전하를 받아들일 수 있게 된다. 코로나가 개시되었을 때, 반응기의 정전용량이 초기 기하학적 정전용량의 몇배가 되는지는 절연 파괴 정도(플라즈마 밀도)에 따라 다를 것으로 예상되므로 펄스 피크 전압과 같은 운전 변수에 크게 의존할 것이다.

코로나 반응기에 같은 에너지가 전달되더라도 펄스 파형에 따라 탈질에 이용되는 에너지 효율은 상이할 것이다[27]. 왜냐하면 라디칼을 생성시킬 수 있는 강력한 자유전자는 스트리머 코로나가 접지극 방향으로 전파되는 동안에만 발생되고, 스트리머의 전파가 멈춘 이후에는 1-2 eV 정도의 낮은 에너지의 자유전자만이 발생되기 때문이다[28]. 따라서, 스트리머가 전파되는 동안에만 에너지가 투입될 수 있도록 펄스폭을 감소시키는 것이 탈질을 위한 에너지 이용효율 측면에서 중요하다[27]. 스트리머가 전파되는 동안 투입된 에너지는 전압파형으로부터 추정할 수 있는데, 전압파형 중 첫 번째 피크가 스트리머 전파와 관련된 부분이며 두 번째 피크가 스트리머 전파가 멈춘 후 투입된 에너지, 즉, 2차 스트리머(secondary streamer)에 관련된 에너지이다[28]. Fig. 12로부터 펄스형성축전기의 정전용량이 클 경우 펄스당 공급되는 에너지는 많으나 실제로 중요한 스트리머 전파 중 투입되는 에너지 비율이 낮음을 알 수 있다. 따라서 펄스형성축전기의 정전용량이 클 경우 탈질에 미치는 에너지 이용효율이 낮아지게 된다.

Fig. 13은 펄스형성축전기의 정전용량 변화에 따른 NO 산화반응의 의존성을 나타낸다. Fig. 12에서 설명하였듯이 펄스형성축전기의 정전용량이 클 경우 탈질에 이용될 수 있는 에너지 효율이 저하되므로 펄스형성축전기의 정전용량이 작을수록 동일한 에너지로 보다 높은 NO 전환율을 얻을 수 있다. 그러나 펄스형성축전기의 정전용량을 계속 낮출 경우 모든 에너지가 반응기를 충전하는데에만 이용되어 탈질반응을 유도할 수 없으므로 적절한 펄스형성축전기의 정전용량이 존재할 것이다. Fig. 13에서 볼 수 있듯이 펄스형성축전기의 정전용량을 0.73 nF 이하로 낮추어도 더 이상의 탈질 효율 증가는 없으므로 적정 정전용량에 근접했다고 할 수 있다. 그러나 에너지 전달효율 측면에서는 0.55 nF 근처가 적절한 값이라고 할 수 있다. 0.55 nF는 반응기의 기하학적 정전용량 110 pF의 5배에 해당하는 값이다. 따라서, 펄스형성축전기의 정전용량을 반응기 정전용량의 5배로 설계하면

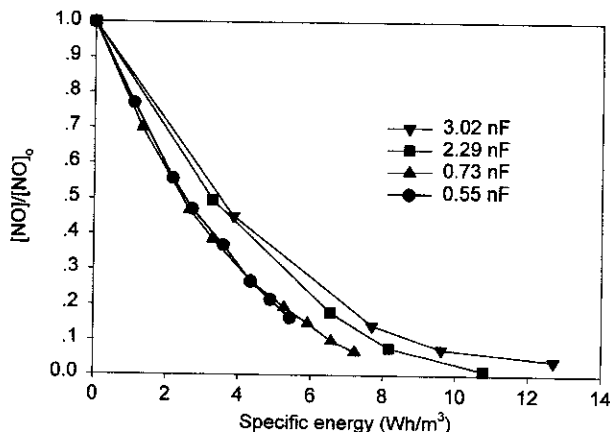


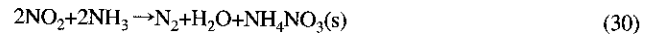
Fig. 13. NO conversion vs. specific energy delivered as a function of pulse-forming capacitance (Initial  $\text{NO}_x$ : 200 ppm;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.0%).

최적의 에너지 이용효율이 얻어질 수 있다. Uhm과 Lee[29]는 전기에너지를 외부 회로로부터 반응기에 효율적으로 전달하기 위한 이론적 해석을 위하여 수학적 모델을 유도하였다. 그들의 계산결과에 의하면 펄스형성축전기의 기하학적 정전용량이 반응기 정전용량의 약 3배 되었을 때 효과적으로 에너지 전달효율이 일어나며, 이는 본 실험에서 얻어진 결과와 거의 유사하다. 이에 반하여 Rea와 Yan[30]은 펄스형성축전기의 정전용량이 반응기 정전용량의 100배 이상이 되어야 한다고 주장하고 있으나, 이 결과는 스트리머 코로나의 강도에 치우친 해석으로서 전기에너지의 효율적 이용과는 다른 관점에서 보아야 한다.

#### 4.4. 오존을 이용한 질소산화물의 제거

위에서 살펴보았던 바와 같이 오존이 NO의 산화반응에 중요한 역할을 한다면, 오존발생기를 이용하여 오존을 생성시켜 배가스에 주입하는 새로운 형태의 탈질 시스템이 가능하다. 이러한 가능성을 실험적으로 확인하기 위하여 200 ppm의  $\text{NO}_x$ 에 0-280 ppm 범위의 오존과 10%  $\text{NH}_3$  ( $\text{N}_2$  balance) 용기로부터 250 ppm의  $\text{NH}_3$ 를 주입하여 반응을 유도시켰다. 이 실험에서 반응기의 부피는  $3,800 \text{ cm}^3$ 였으며, 배가스의 유량은  $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ 였다. 배가스의 주요 성분은 질소 78%, 산소 19%, 수분 3%로 이루어져 있으며 실험온도는  $40^\circ\text{C}$ 이었다.

Fig. 14는 상기한 실험조건에서 NO의 산화정도 및  $\text{NO}_x$  제거율을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 오존발생기를 이용하면 오존주입량에 거의 정비례로 NO 산화율이 증가된다. 오존과 NO와의 반응은 식 (11)에 나타난 바와 같다. 오존발생기를 이용하면 오존 1분자를 10 eV 미만의 전기에너지로 생성시킬 수 있다[24]. 저온 플라즈마 공법인 펄스 코로나 방전공정은 탄화수소 첨가제를 사용하지 않을 경우 NO 1분자를 산화시키는데 대략 50 eV의 에너지를 소모하며[6-7], 이는 오존생성 에너지의 5배에 해당하는 큰 수치이다. NO가 오존에 의해 산화되어 생성되는  $\text{NO}_2$ 는 암모니아와 반응하여 질산염으로 전환되며, 총괄반응은 다음과 같이 표현된다.



식 (30)으로 표현되는 총괄반응은 Mearns와 Ofosu-Asiedu[31-32]에 의해 제시되었다. Fig. 14에 나타난 바와 같이 오존의 주입량을 증가시키면  $\text{NO}_x$  제거율이 증가되는데, 이 결과는 오존농도 증가에 의해  $\text{NO}_2$  생성속도가 빨라져 반응기에서 생성되는  $\text{NO}_2$  농도는 증가되고 이에 따라  $\text{NO}_2$ 가 식 (30)에 의해 암모니아와 반응하여 질산염으로 전환되는 속도가 빨라지기 때문이다. 오존발생기는 통상적으로 무성방전(silent discharge)에 의해 유도되는 플라즈마 상태를 이용하고 있으므로[24], 오존을 이용하는 기술은 간접적인 저온 플라즈마 기술

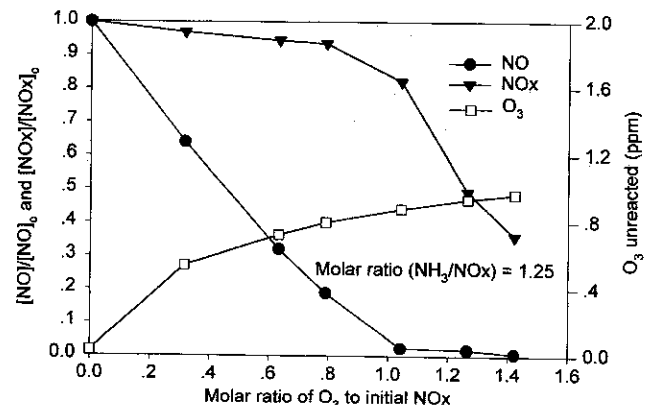


Fig. 14. Effect of ozone on  $\text{NO}_x$  removal (Initial  $\text{NO}_x$ : 300 ppm;  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.0%).

이라 할 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구는 배가스에 반응첨가제를 주입하거나 펄스발생회로의 최적화를 통하여 NO 전환율을 향상시켜 궁극적으로는 플라스마 탈질공정의 운전전력을 저감하기 위한 목적으로 이루어졌다. 수분함량 변화와 과산화수소 주입이 NO 산화율에 미치는 영향을 검토한 결과 코로나 방전에 의해 생성되는 다양한 라디칼과 성분들 중 오존이 NO 산화반응에 가장 중요한 역할을 하는 성분으로 나타났으며 이러한 결과는 반응속도를 고려한 수치모사를 통해서도 확인되었다. 반응첨가제로서 사용된 물질은 에틸렌과 프로필렌으로서 모두 NO의 산화반응을 촉진시킬 수 있었으나 프로필렌이 보다 우수한 NO 전환율을 나타내었다. 올레핀류로부터 발생하는 주요 라디칼은 알콕시 라디칼과 알킬 라디칼로서 이들은 산소와 반응하여 산화성 라디칼인 HO<sub>2</sub>를 발생시키거나 NO를 NO<sub>2</sub>로 직접 산화시키는 반응기구를 갖는 것으로 해석된다.

NO의 산화반응에 있어서 다른 산화성 라디칼보다는 오존의 영향이 매우 크다는 결과로부터, 코로나 방전 반응기 대신 오존발생기를 이용하여 오존을 주입하여 NO 산화반응을 진행시킨 결과 주입된 오존 농도에 대해 NO 산화율이 선형적으로 증가됨을 확인하였다. 오존발생기에서 오존 생성에 필요한 에너지가 코로나 방전에 의해 NO를 산화시키는데 필요한 에너지의 1/5 정도인 것을 고려하면 오존을 발생시켜 직접 배가스에 주입하면 코로나 방전에 비해 훨씬 적은 에너지로 배가스를 처리할 수 있을 것으로 기대된다.

코로나 방전을 위한 펄스발생회로의 구성요소 중 에너지 효율 측면에서 중요하게 고려되는 펄스형성 축전기의 정전용량의 영향을 검토한 결과 반응기에 공급되는 에너지를 질소산화물 제거에 효율적으로 이용하기 위해서는 펄스형성축전기의 정전용량을 반응기의 초기 정전용량의 5배로 설계하는 것이 바람직하였다.

## 참고문헌

- Clements, J. S., Mizuno, A., Finney, W. C. and Davis, R. H.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **25**, 62(1989).
- Dhali, S. K. and Sardja, L.: *J. Appl. Phys.*, **69**, 6319(1991).
- Choi, E. Y., Lee, J. K., Park, D. K. and Park, W. H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **11**, 25(1994).
- Park, D. K.: *J. Environ. Hi-tech.*, **2**(2), 25(1994).
- Dinelli, G., Civitano, L. and Rea, M.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **26**, 535(1990).
- Penetrante, B. M.: Proc. 9th IEEE International Pulsed Power Conference, Albuquerque, New Mexico, USA, 1(1993).
- Masuda, S.: "Non-Thermal Plasma Technique for Pollution Control: Part B", Springer-Verlag, 131(1993).
- Civitano, L.: "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B", Springer-Verlag, 103(1993).
- Masuda, S. and Nakao, H.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **26**, 374(1990).
- Song, Y. H., Choi, Y. S., Kim, H. S., Shin, W. H., Keel, S. I., Chung, S. H., Choi, K. S., Choi, H. H., Kim, S. J. and Chang, G. H.: *J. KAPRA*, **12**, 487(1996).
- Vogtlin, G. E. and Penetrante, B. M.: "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B", Springer-Verlag, 187(1993).
- Mizuno, A., Chakrabarti, A. and Okazaki, K.: "Non-Thermal Plasma Technique for Pollution Control: Part B", Springer-Verlag, 165(1993).
- Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Furuta, S.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **31**, 957(1995).
- Mok, Y. S. and Ham, S. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 1667(1998).
- Sun, W., Pashaie, B. and Dhali, S. K.: *J. Appl. Phys.*, **79**, 3438(1996).
- Li, J., Sun, W., Pashaie, B. and Dhali, S. K.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **23**, 672(1995).
- Chang, M. B., Balbach, J. H., Rood, M. J. and Kushner, M. J.: *J. Appl. Phys.*, **69**, 4409(1991).
- Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I.: Accepted for publication in *IEEE Trans. Plasma Sci.*(1998).
- Chang, J. S., Lawless, P. A. and Yamamoto, T.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 1152(1991).
- Dahiya, R. P., Mishra, S. K. and Veeffkind, A.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **21**, 346(1993).
- Amirov, R. H., Asinovsky, E. I., Samoilov, I. S. and Shepelin, A. V.: "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B", Springer-Verlag, 149(1993).
- Mok, Y. S. and Nam, I. S.: Workshop on Simultaneous SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> Control Technology by Non-thermal Plasma, Taejon(KEPRI), Korea, 75(1998).
- Seinfeld, J. H.: "Air Pollution", McGraw Hill, New York(1975).
- Eliasson, B. and Kogelschatz, U.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 309(1991).
- Jordan, S.: *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 409(1990).
- Platzer, K. H., Willibald, U., Gottstein, J., Tremmel, A., Angele, H. J. and Zellner, K.: *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 427(1990).
- Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I.: *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **18**, 535(1998).
- Yan, K. and van Veldhuizen, E. M.: "Flue Gas Cleaning by Pulse Corona Streamer", ETU Report 93-E-272, Eindhoven Univ. Technol. (1993).
- Uhm, H. S. and Lee, W. M.: *Phys. Plasmas*, **4**, 3117(1997).
- Rea, M. and Yan, K.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **31**, 507(1995).
- Mearns, A. M. and Ofosu-Asiedu, K.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 341(1984).
- Mearns, A. M. and Ofosu-Asiedu, K.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 350(1984).