

## 질소산화물의 선택적 촉매 환원 공정에서 플라즈마 방전의 영향

목영선<sup>†</sup> · 강호철 · 이호원 · 남인식<sup>\*</sup>

제주대학교 공과대학 청정화학공학과

690-756 제주시 아라1동

<sup>\*</sup>포항공과대학교 화학공학과

790-784 포항시 남구 효자동 산 31

(2002년 8월 20일 접수, 2003년 2월 5일 채택)

## Effect of Plasma Discharge on Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides

Young Sun Mok<sup>†</sup>, Ho-Chul Kang, Ho Won Lee and In-Sik Nam<sup>\*</sup>

Department of Chemical Engineering, Cheju National University, Ara 1-dong, Cheju 690-756, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,

San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang 790-784, Korea

(Received 20 August 2002; accepted 5 February 2003)

### 요 약

저온 플라즈마와 촉매 복합공정에서 질소산화물의 제거에 대한 연구가 수행되었다. 선택적 촉매 환원에 의한 질소산화물 제거는 플라즈마 반응기의 특성에 영향을 받으므로 먼저 플라즈마 반응기의 특성을 개별적으로 평가한 후 두 공정을 결합하였다. 플라즈마 반응기의 경우 상온에서는 NO를 NO<sub>2</sub>로 쉽게 시킬 수 있었으나 온도의 증가에 따라 산화반응속도가 크게 감소되어 반응속도 증가를 위한 반응첨가제가 필요한 것으로 나타났다. 본 연구에서 반응첨가제로 사용한 것은 에틸렌이었으며, 에틸렌 존재 하에서는 100-200 °C 범위에서도 NO의 산화반응이 빠르게 일어났다. 촉매 반응기(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)의 경우 플라즈마 방전에 의한 NO<sub>2</sub>/NO 농도비 변화에 따라 질소산화물 제거효율 증가가 나타났다. 플라즈마 반응기에서 에틸렌으로부터 생성되는 포름알데히드는 후단의 촉매반응기에서 완전히 제거시킬 수 있었으나, 일산화탄소 및 미반응 암모니아의 배출이 관찰되었다. 이와 같은 플라즈마/촉매 복합공정에서는 선택적촉매환원법의 반응온도(300-350 °C)보다 훨씬 낮은 100-200 °C 범위에서 80% 이상의 NO<sub>x</sub>를 제거할 수 있었다.

**Abstract** – Removal of nitrogen oxides using a non-thermal plasma process combined with catalyst was investigated. In this system, selective catalytic reduction of nitrogen oxides is affected by the operating condition of the plasma process, and thus the characteristics of the plasma process were separately examined before combining two processes. The oxidation of NO to NO<sub>2</sub> in the plasma reactor greatly decreased as the temperature increased, which implies that an additive to increase the oxidation rate is necessary. In the presence of ethylene used as an additive, the oxidation of NO to NO<sub>2</sub> was largely enhanced at relatively high temperatures in the range of 100-200 °C. The removal efficiency of NO<sub>x</sub> on the catalyst(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>) was found to get higher as the ratio of NO<sub>2</sub> to NO increased by the plasma discharge. The byproduct formaldehyde formed from ethylene in the plasma reactor could be completely removed in the catalytic reactor while significant amount of carbon monoxide and ammonia slip were observed. The plasma-catalyst system used in this study was able to remove 80% of NO<sub>x</sub> or more at temperature range of 100 to 200 °C that is much lower than typical temperature window of selective catalytic reduction(300-350 °C).

Key words: Non-Thermal Plasma, Selective Catalytic Reduction, Combined Process, Nitrogen Oxides

### 1. 서 론

화력발전소, 제철소 소결공정, 디젤엔진, 소각로 등 다양한 오염원에서 발생하는 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 산성비, 광화학스모그, 호흡기질환과 같은 여러 환경문제를 일으키는 중요한 대기오염물질이다. 현재까지

NO<sub>x</sub>의 제거를 위한 기술로 선택적촉매환원법(selective catalytic reduction, 이하 SCR), 습식법(wet scrubbing), 전자빔공정(electron beam irradiation process) 등 다양한 기술이 개발되어 왔다[1-3]. 이러한 기술들의 대부분은 고정오염원에 적합한 기술이나, SCR은 고정오염원 및 이동오염원 모두에 적합하고 많은 장점들(설치의 용이성, 적은 설치면적, 높은 NO<sub>x</sub> 제거효율, 건식)을 가지고 있어 실용화 측면에서 매우 유망한 기술로 평가되고 있다. SCR 기술을 다양한 오염원으로 확대 적용하는 것과 관련하여 예상되는 문제점은 SCR 촉매의 활성온도로 판단된다. 일반적으로

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: smokie@cheju.ac.kr

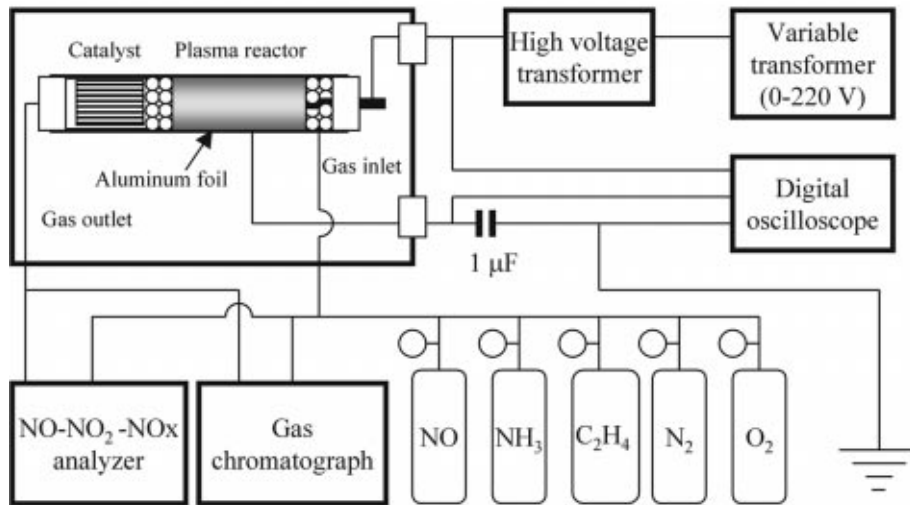


Fig. 1. Schematic of the experimental setup.

SCR 촉매는 300-350 °C 범위에서 최적 활성을 나타내는 것으로 보고되고 있으나, 배출가스의 온도가 이 보다 낮은 중요한 오염원들이 많이 있다. 예를 들면, 제철소 소결공정의 경우 배출가스 온도는 150 °C 내외이며, 디젤 엔진 배출가스의 경우는 200 °C 근처인 것으로 알려져 있으나 운전조건에 따라 더 낮아지거나 높아질 수 있어 기존 SCR 기술을 바로 적용하는데 어려움이 있다[4, 5].

일반적으로 배기가스중의  $\text{NO}_x$ 는 95% 이상이 NO이며  $\text{NO}_2$ 는 5% 이내로 매우 작다. 기존에 발표된 촉매관련 문헌에 의하면[6],  $\text{NO}_2/\text{NO}$ 의 비율에 따라 촉매의 활성이 크게 달라지는 것으로 보고되어 있는데, 이러한 결과는 저온 플라즈마 공정과 촉매공정이 결합되었을 때 상승효과가 나타날 수 있다는 것을 의미한다. 잘 알려진 바와 같이 플라즈마 공정은 NO를  $\text{NO}_2$ 로 쉽게 산화시키는 특성이 있으므로 배기가스의  $\text{NO}_2/\text{NO}$  비율을 증가시킬 수 있는 간편한 방법일 수 있다[7-9]. Penetrante 등[7], Broer와 Hammer[10] 그리고 Yoon 등[11]의 실험결과는 이와 같은 플라즈마/촉매 복합 공정에 의해  $\text{NO}_x$  제거효율이 향상되고 촉매의 최적 활성 온도범위가 낮아질 수 있는 가능성을 보여주었다. 지금까지 주로 연구되어 온 플라즈마 공정은 NO를  $\text{NO}_2$ 와  $\text{HNO}_3$ 로 산화시킨 후 암모니아와 반응시켜 질산암모늄을 생성시키는 방법인데, 고온에서는  $\text{NO}_2$ 와 질산이 암모니아와 잘 반응하지 않아 대부분의 연구가 비교적 낮은 온도인 80-90 °C 이하에서 수행되어 왔다[12, 13]. 그러나, 플라즈마 공정을 촉매와 결합하여 사용하기 위해서는 보다 높은 온도에서 방전 특성 및 반응기구를 살펴 볼 필요가 있다. 왜냐하면, 플라즈마 방전은 기체분자의 이온화와 관련된 현상이므로 온도의 영향이 중요하며, NO 반응기구 또한 온도에 따라 크게 영향을 받을 것으로 예상되기 때문이다. 이전의 연구결과에 의하면 저온에서는 NO의 산화반응이 주로 방전중에 발생하는 오존에 의해 일어나나[14], 고온에서는 오존의 생성이 어려워 O 라디칼과 같은 다른 성분이 중요한 역할을 할 것으로 판단된다. 이와 같이 고온에서는 NO 산화반응과 방전특성이 저온에서와 달리 많은 차이점을 나타낼 수 있으므로, 촉매와 결합하기 이전에 고온에서의 플라즈마 공정에 대한 연구가 선행될 필요가 있다.

본 연구는 SCR 공정에서  $\text{NO}_x$  제거에 미치는 플라즈마 방전의 영향에 대해 다루고 있다. 플라즈마 반응기로 사용된 것은 교류 고전압에 의해 방전이 일어나는 동축 원통형 유전체 충전 반응기(coaxial dielectric-packed bed reactor)였으며 SCR 촉매로는 상용촉매인 허니컴 형태의  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 가 사용되었다. 앞서 언급한 바와 같이 플라즈마 공정을 SCR 공정과 결합하기 위해서는 고온에서의 방전특성 및 NO 산화반응을 검토해 볼 필요가 있으므로 먼저 플라즈마 반응기를 단독으로 사용한 연

구를 수행한 다음 SCR 촉매와 결합하여  $\text{NO}_x$  제거에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 유전체 충전 반응기에는 교류 고전압 또는 펄스 고전압 둘 다 사용 가능하므로 어느 것이 에너지효율(투입 에너지대비 NO 산화효율) 측면에서 우세한지 판단하기 위하여 두 가지 고전압 방식을 비교하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

플라즈마 반응기와 촉매 반응기로 구성된 반응장치의 개략도가 Fig. 1에 제시되어 있다. 동축 원통형 유전체 충전 반응기가 플라즈마 반응기로 사용되었으며, 이 반응기는 교류 고전압 또는 펄스 고전압에 의해 방전을 일으킨다. 플라즈마 반응기는 유리관(내경: 25.8 mm; 외경: 30.2 mm), 중심을 관통하는 3/8" 스테인레스 강관 및 유리구를 충전물(직경 5 mm)로 구성되어 있다. 유리관 및 유리구들은 유전체의 역할을 하며, 스테인레스 강관에는 고전압이 인가된다. 유리관의 외측 표면은 31 cm 만큼 알루미늄 포일로 감싸져 있으며, 알루미늄 포일로 감싸져 있는 부분이 플라즈마 방전이 일어나는 유효길이라 할 수 있다. 반응기와 접지 사이에 연결된 1.0  $\mu\text{F}$  캐패시터(capacitor)는 교류 고전압이 인가된 경우 방전전력을 측정하기 위한 것으로 뒤에 자세히 설명할 것이다. 플라즈마 공정을 촉매와 결합한 경우에는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 허니컴 형태의 촉매를 유리관에 삽입하였으며, 플라즈마 공정을 단독으로 사용한 경우에는 촉매를 제거한 상태에서 실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용한 촉매는 상용 SCR 촉매의 하나인  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (20 cells per  $\text{in}^2$ )이고 촉매의  $\text{V}_2\text{O}_5$  함량은 5 wt%이다. 허니컴의 크기는  $1.8 \times 1.8 \times 9.7 \text{ cm}^3$ 며 길보기 부피는  $31 \text{ cm}^3$ 이다.

플라즈마/촉매 반응장치는 일정한 반응온도의 유지를 위해 오븐에 설치하였고, 모사 배기가스의 온도가 설정온도에 확실하게 도달할 수 있도록 반응기 입구의 배관을 수 회 감아 놓았다. 모사 배기가스의 주 성분은 질소와 산소였으며, 이들 가스의 유량은 유량조절장치(mass flow controller, MFC)(Model 1,179A, MKS Instruments, Inc.)를 이용하여 조절하였다. 모든 실험에서 산소의 함량은 10%(v/v)였다. NO 가스(5.0%(v/v), 질소밸런스), 에틸렌(100%) 및 암모니아(5.0%(v/v), 질소밸런스)의 유량 또한 MFC에 의해 조절되었으며, 질소 및 산소와 혼합되었다.

### 2-2. 실험방법

본 연구의 상세한 실험조건은 Table 1에 요약되어 있다. 모사 배기가스의 총 유량은 5 l/min(상온 기준)로 고정되었으며, 산소함량은 10%(v/v)

**Table 1. Experimental conditions**

Gas flow rate(l/min)	5.0(at room temperature)
Oxygen content (vol%)	10
Nitrogen content(vol%)	90
Reaction temperature(°C)	room temperature, 100, 150, 200
NO <sub>x</sub> concentration(ppm)	300
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> concentration(ppm)	750
NH <sub>3</sub> concentration(ppm)	300
Space velocity(h <sup>-1</sup> )	12,000(100 °C), 13,600(150 °C), 15,300(200 °C)
Voltage range(kV)	4-16 (AC)
Peak voltage(kV)	26 kV (pulse)
Pulse repetition rate(Hz)	5-30

v), NO<sub>x</sub> 농도는 300 ppm으로 조절되었다. 전형적인 디젤 배기가스의 탄화수소 함량은 700 ppm 근처인데, 여기서는 탄화수소로 에틸렌을 사용하였고 농도는 MFC에 의해 750 ppm으로 조절되었다. SCR 촉매에서 NO<sub>x</sub>의 환원제로 사용된 것은 암모니아였으며 농도는 300 ppm이었다. 반응온도는 주로 100-200 °C의 범위에서 50 °C 간격으로 변화시켰으며, 플라즈마 반응기의 특성 파악을 위해 상온에서도 실험이 수행되었다. 전형적인 디젤 배기가스의 온도는 200 °C 근처이며, 제철소 소결공장의 배기가스 온도는 약 150 °C이다. 교류 고전압을 사용한 경우 플라즈마 반응기의 방전전력은 인가되는 전압에 의해 변화되며, 방전전력을 변화시키기 위해 방전극에 인가되는 전압을 가변하였다.

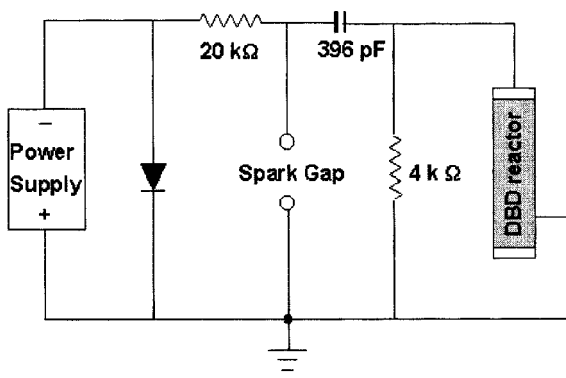
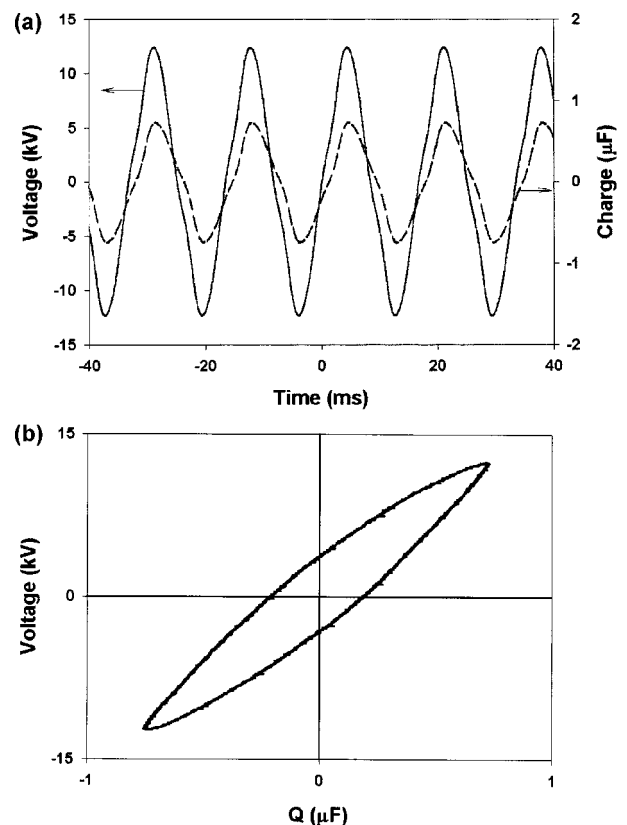
교류 고전압과 펄스 고전압의 비교를 위해 Fig. 2와 같은 고전압 펄스 발생장치를 사용하였다. 직류 고전압 발생장치(Korea Switching Co.)가 20 k $\Omega$  저항을 통해 캐패시터 C<sub>p</sub>(396 pF)를 충전하게 되면 전압이 상승하며 스위치로 작용하는 스파크 갭(spark gap)의 절연과 파괴 전압에 도달한다. 이때 스파크 갭 스위치가 순간적으로 단락되어 캐패시터에 충전되어 있던 에너지가 빠르게 반응기로 전달되는데, 펄스형의 전압파형이 관찰된다. 반응기에 병렬로 설치된 저항(4 k $\Omega$ )은 코로나 전류가 흐른 후 반응기에 남아있는 공간전하를 소모시키도록 하는 역할을 한다. 스파크 갭 펄스 발생장치의 특성상, 각각의 펄스는 약간 다른 전압 파형 및 전류 파형을 나타내므로 약 1,000개 가량의 획득된 파형을 평균하여 에너지 계산에 이용하였다. 플라즈마 반응기에 인가되는 펄스의 피크 전압(peak voltage)은 26 kV로 고정 하였으며, 펄스반복률(pulse repetition rate)은 5에서 30 Hz(pulses/s) 범위에서 변화되었다.

NO와 NO<sub>2</sub>의 농도는 화학발광법을 이용하는 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> 분석기(Model 42C HR, Thermo Environmental Instruments, Inc.)를 사용하여 주로 분석되었고, 암모니아를 주입한 경우에는 NO<sub>2</sub> 분석에 어려움이 있어 휴대용 배기가스 분석기(flue gas analyzer)(GreenLine MK2-9.007, Eurotron)를 사용하였다. 미반응 에틸렌 농도, 에틸렌의 분해생성물인 일

산화탄소(CO)와 포름알데히드 농도, 미반응 암모니아 농도는 플라즈마 반응기 후단 및 촉매반응기 후단에서 측정되었다. 미반응 에틸렌의 농도는 기체크로마토그래프(Shimadzu Model 10A)를 이용하여 측정하였고, 일산화탄소(CO) 농도 측정에는 휴대용 배기가스 분석기를 사용하였다. 포름알데히드 농도와 암모니아 농도 측정에는 검지관(Gastech)을 사용하였다. 방전극에 인가되는 전압의 측정에는 1000 : 1 고전압 프로브(PVM-4, North Star Research, Corp.)와 디지털 오실로스코프(TDS 3032, Tektronix)가 사용되었다. 플라즈마 반응기와 접지사이에 설치된 1.0  $\mu$ F 캐패시터 양단의 전압측정에는 10 : 1 전압 프로브(Tektronix P6139A)가 사용되었다. 플라즈마 반응기의 입력전력은 디지털 전력계(Yokogawa WT 200)를 이용하여 측정하였다. 펄스 전류의 측정에 사용된 것은 변류기(Pearson Electronics)였으며, 0.25 V/A 비율로 전류신호를 변환하여 오실로스코프에 기록되도록 하는 역할을 한다.

### 2-3. 방전전력 측정

유전체 충전 반응기에 교류 고전압을 인가한 경우 방전전력 측정원리는 다음과 같다. 플라즈마 반응기는 전기적으로 캐패시터로 취급될 수 있고 플라즈마 반응기와 1.0  $\mu$ F 캐패시터는 직렬로 연결되어 있으므로, 1.0  $\mu$ F 캐패시터에 충전된 전하는 반응기에 충전된 전하와 같다. 본 연구에서 1.0  $\mu$ F( $10^{-6}$  F) 캐패시터를 사용한 이유는 캐패시터 양단의 전압으로부터 충전된 전하를 바로 읽을 수 있기 때문이다. 즉, 전하(Q)는 CV(C: 캐패시턴스; V: 전압)이므로, 읽은 전압에  $10^{-6}$ 을 곱하면 충전된 전하량이 된다. Fig. 3(a)는 방전극 및 1.0  $\mu$ F 캐패시터 양단에서 측정된 전압 파형의 한 예를 나타낸다. Fig. 3(b)는 전하-전압도(charge-voltage plot)로써, Fig. 3(a)의 전압을 세로축에 두고 전하량을 가로축으로 하여 도시한 것이다. Fig. 3(b)에서 평행사변형의 면적은 교류 한 주기당 방전에너지에 해당하며, 모든 주기에 대해 같은 모양이 얻어진다. 평균 방

**Fig. 2. Schematic of the pulse generation circuit.****Fig. 3. Voltage waveforms measured at discharging electrode and 1.0  $\mu$ F capacitor (a); charge-voltage plot corresponding to Fig. 3(a).**

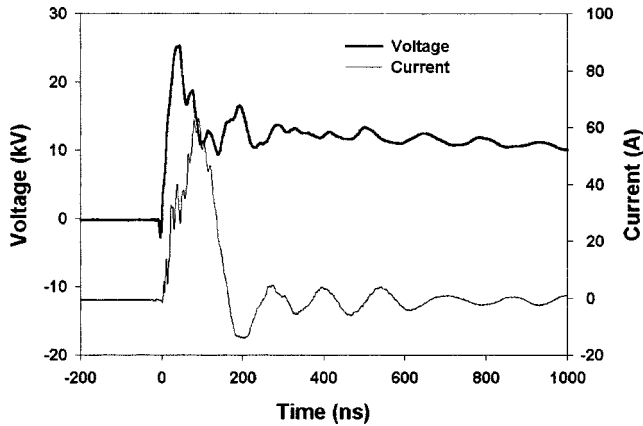


Fig. 4. Typical pulse voltage and current waveforms.

전전력은 교류 한 주기당 방전에너지에 교류 주파수(60 Hz)를 곱하여 계산할 수 있다. 이와 같이 방전전력을 구하는 방법 및 평행사변형의 면적 계산식은 문헌에 상세히 보고되어 있다[15]. 본 연구에서는, 전하-전압도를 프린터로 출력한 종이의 두께가 일정하다는 가정하에 그래프의 총 질량과 평행사변형의 질량을 비교함으로써 평행사변형 면적을 계산하였다. 즉, 질량의 비가 면적의 비와 같다는 가정을 하였다. 그래프의 전체 면적(에너지 단위)은 전하량(가로축)과 전압(세로축)의 곱이므로, 비례관계에 의해 평행사변형의 면적(에너지 단위)이 얻어진다.

펄스 고전압을 사용한 경우 Fig. 4에 제시된 전압과 전류는 각각 유전체 반응기의 방전극과 접지극에서 측정된 것이다. 피크 전압과 피크 전류는 대략 26 kV와 60 A였으며, 전압의 상승시간 및 펄스폭(full width at half maximum)은 각각 11 ns와 200 ns였다. 유전체 플라즈마 반응기에 투입된 에너지는 Fig. 4의 전압과 전류 파형으로부터 다음 식에 의해 계산되었다.

$$E_p = \int_0^t V I dt' \quad (1)$$

여기서  $E_p$ 는 펄스당 반응기에 투입된 에너지(방전에너지)이며,  $V$ 는 펄스전압,  $I$ 는 펄스전류 그리고  $t$ 는 펄스폭(pulse width)을 나타낸다. 식 (1)에 의해 계산된 펄스당 에너지는 86.7 mJ/pulse인 것으로 나타났으며, 여기에 펄스반복율을 곱하면 방전전력이 얻어진다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 유전체 충전 플라즈마 반응기의 특성

Fig. 5는 상온에서 200 °C 까지 온도별로 측정된 인가전압과 방전전력과의 관계를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 방전전력은 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 각 온도에서 방전 개시 전압(discharge ignition voltage)은 Fig. 5의 곡선들을 외삽하여 구할 수 있는데, 상온, 100, 150, 200 °C에서 각각 7.4, 6.7, 5.5, 4 kV인 것으로 나타났다. 본 연구에 사용된 플라즈마 반응기의 전극간 간격이 0.8 cm이므로 이들 전압을 평균 전기장세기로 환산하면 각각 9.3, 8.4, 6.9, 5 kV/cm에 해당한다. 이와 같이 기체 온도가 높을 때 낮은 전압(전기장세기)에서 방전이 개시되고 방전전력이 커지는 이유는 기체분자가 보다 활성화되어 쉽게 이온화될 수 있기 때문이다. 이상기체 상태방정식에서 쉽게 이해될 수 있듯이 동일한 압력에서 기체의 온도가 증가하면 기체 분자간의 거리가 멀어져 전자가 더 높은 속도로 가속될 수 있으므로 쉽게 기체분자를 이온화시킬 수 있다. 기체의 이온화 정도가 클수록 기체의 전도저항이 작아지므로 전류가 증가하며 결국 방전전력이 커지게 된다.

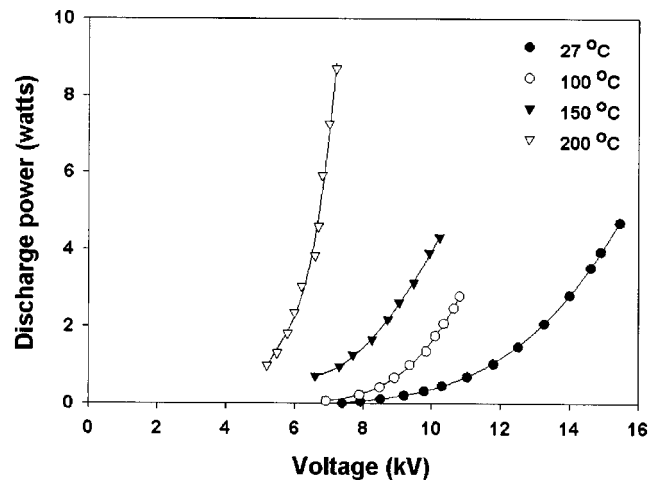


Fig. 5. Influences of applied voltage and temperature on discharge power.

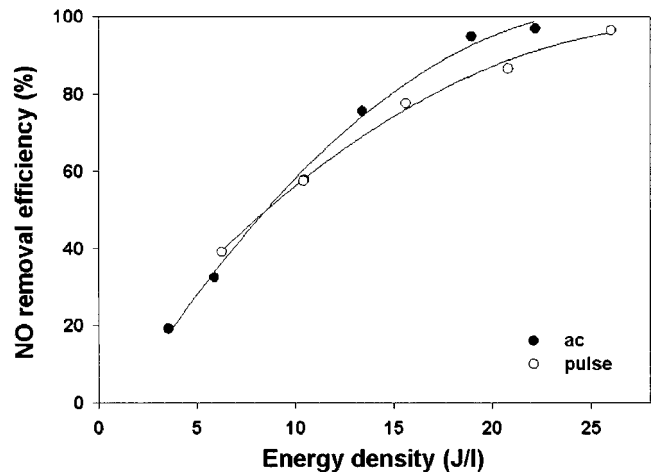


Fig. 6. Comparison between AC and pulse voltage in terms of NO conversion.

문헌에 의하면 방전전력은 일정 온도까지는 온도에 따라 비례적으로 증가하다가 최대치를 나타낸 후 조금 감소한다고 보고되어 있다[16]. 방전전력이 최대치를 나타내는 온도는 전극 간격에 따라 다르며, 전극간격이 증가할수록 최대치를 나타내는 온도가 점점 높아진다. 여기서 사용된 플라즈마 반응기의 전극간격과 온도범위는 최대의 방전전력을 나타내는 조건보다 훨씬 낮으므로 온도에 따라 방전전력이 증가하는 경향만을 나타내었다. Fig. 5의 방전전력 데이터는 뒤에서 에너지밀도(energy density)를 계산하기 위한 기준으로 사용되었다. 에너지밀도는 방전전력을 배기가스 유량으로 나눈 값으로 정의되며 저온 플라즈마 공정에서 널리 사용되는 파라미터이다.

Fig. 6은 교류고전압과 펄스고전압을 사용하여 얻어진 NO 산화반응 결과를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 약 25 J/l의 에너지밀도에서 대부분의 NO가 산화되었으며, 교류 고전압과 펄스 고전압의 차이는 거의 없었다. 따라서, 유전체 충전형 플라즈마 반응기에는 펄스 고전압보다는 교류 고전압이 적합한 것으로 판단되는데, 그 이유는 펄스 고전압의 생성을 위해서는 교류를 직류로 바꾸어 주는 정류기와 펄스 발생장치가 필요하므로 전체적인 장치비가 증가할 수 있고 펄스 발생장치를 사용함에 따라 많은 문제들이 유발될 수 있기 때문이다. 아래의 모든 실험 결과는 교류 고전압을 이용하여 수행되었다.

에너지밀도의 함수로 나타난 NO의 농도가 Fig. 7에 제시되어 있다. 상온에서는 NO가 쉽게 NO<sub>2</sub>로 쉽게 전환되나, 고온(100-200 °C)에서는,

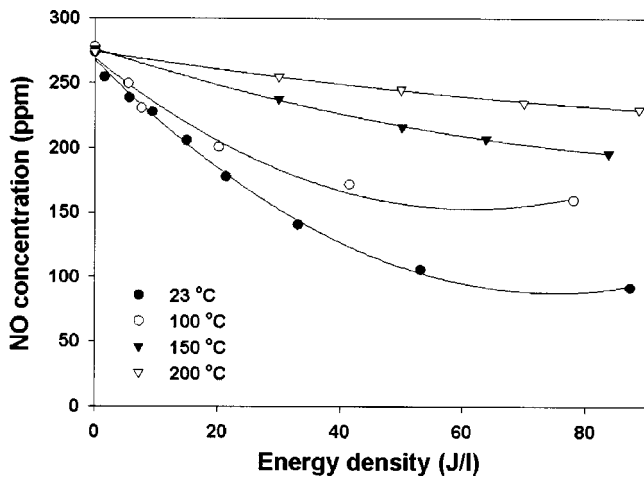
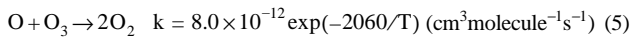
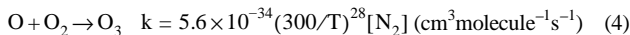
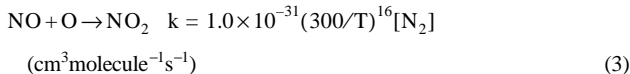
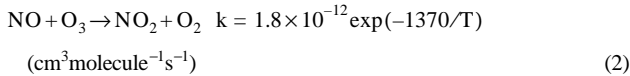


Fig. 7. NO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.

특히 150 °C 이상의 온도에서는 NO의 산화반응이 매우 느리게 진행되었다. 이 결과는 NO와 O 라디칼의 반응속도가 온도에 따라 감소한다는 것과 온도의 증가에 따라 오존의 생성이 억제된다는 두 가지 이유로 해석할 수 있는데, 관련된 주요 반응은 다음과 같다[17, 18].



이전의 연구결과에 의하면 상온에서는 NO의 산화반응에 있어서 오존의 역할이 매우 중요한 것으로 밝혀졌다[14]. 그러나, 식 (4), (5)에서 알 수 있듯이 고온에서는 오존의 생성이 잘 일어나지 않고, 또 매우 빠르게  $\text{O}_2$ 로 분해되므로 결국 식 (2)가 NO의 산화에 기여하지 못하게 된다. 따라서, 중요한 반응은 식 (3)이 되는데 100-200 °C 범위에서 NO 산화반응이 느려지는 것은 식 (3)의 반응속도가 온도에 따라 감소하기 때문이다. 한편, Fig. 7에 제시하지는 않았지만,  $\text{NO}_x$ 의 농도는 NO의 산화반응과 관계없이 거의 일정하게 유지되었는데, 이는 NO가 단지  $\text{NO}_2$ 로만 산화되었다는 것을 의미한다.

위에서 살펴본바와 같이 높은 온도에서는 NO의 산화반응이 매우 느린데, 반응속도를 빠르게 하기 위하여 에틸렌을 반응첨가제로 주입하였다. 탄화수소는 NO의 산화반응을 촉진하는 역할을 하며, 제철소의 소결공정 배기가스에도 상당량의 탄화수소가 포함되어 있고 실제 디젤 배기가스에도 700 ppm 근처의 탄화수소가 포함되어 있으므로 에틸렌 첨가와 유사한 역할을 할 것으로 예상된다[19, 20]. 플라즈마 방전하에서 에틸렌은  $\text{CH}_3$ 와  $\text{CH}_3\text{O}$ 와 같은 라디칼 형태로 분해되며 여러 가지 반응을 거쳐 NO의 산화반응을 촉진할 수 있는데 관련된 주요 반응은 다음과 같다[14, 19].



반응 (6)에 의해 발생된  $\text{CH}_3\text{O}_2$ 는  $\text{CH}_3\text{O}$ 로 환원되면서 아래와 같이 NO의 산화반응을 유발한다.



메톡시 라디칼( $\text{CH}_3\text{O}$ )은 산소와 반응하여 포름알데히드와  $\text{HO}_2$ 로 분해

되며,  $\text{HO}_2$ 는 NO를 산화시킬 수 있는 강력한 산화성 라디칼이다.



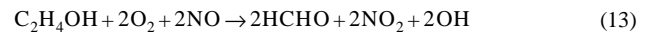
식 (9)에 의해 발생된 OH 라디칼은 NO의 산화반응에 직접 참여할 수도 있고, 또한 다음과 같이 포름알데히드를 분해시키기도 한다.



식 (10)에 의해 생성된 HCO는 산소와 반응을 통해 CO로 전환되며, 이때 발생된  $\text{HO}_2$ 는 식 (9)와 같은 NO 산화반응을 일으키게 된다.



식 (11)에 의해 생성된 CO는 반응속도는 느리기는 하나, O 라디칼과 반응하여  $\text{CO}_2$ 로 전환될 수 있다. 에틸렌과 관련한 또 다른 반응은 에틸렌과 OH 라디칼이 반응하여 개시되는 경로인데, 반응식은 다음과 같다[19].



식 (12)와 같은 반응은 다량의 OH 라디칼이 발생될 수 있는 수분함량이 높은 조건에서는 매우 중요할 것으로 판단된다. 식 (6)-(13)에서 살펴본바와 같이 에틸렌은 NO의 산화반응을 촉진할 수 있으며, 이에 대한 결과가 Fig. 8에 제시되어 있다. 그림에서 알 수 있듯이 에틸렌의 첨가에 따라 NO의 산화반응이 매우 빨라졌으나, 에틸렌이 없을 때와 마찬가지로  $\text{NO}_x$ 의 저감은 거의 없었다. Fig. 8에서  $\text{NO}_x$ 와 NO 농도의 차이는  $\text{NO}_2$  농도에 해당하며, 뒤에 실험결과를 제시하겠지만 플라즈마 방전에 의해 변화된  $\text{NO}_2$ 와 NO 농도 비율에 따라 탈질 촉매의 거동이 달라지게 된다. 따라서, 에틸렌이 존재할 때  $\text{NO}_2/\text{NO}$  비율을 넓은 범위로 증가시킬 수 있다는 것은 플라즈마와 탈질촉매가 결합되었을 때 큰 장점이라고 할 수 있다. 온도에 따른 NO의 산화반응을 살펴보면 Fig. 7에서와 마찬가지로 높은 온도에서 NO 산화반응이 느리게 일어나 높은 에너지 밀도가 필요한 것으로 나타났다. 한 예로, NO와  $\text{NO}_2$ 가 등물이 될 때까지, 즉 NO와  $\text{NO}_2$ 가 모두 150 ppm이 될 때까지 소요되는 에너지는 100, 150, 200 °C에서 각각 15, 35, 45 J/l인 것으로 나타났다.

Fig. 9는 Fig. 8과 동일한 실험조건에서 측정된 미반응 에틸렌의 농도를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 반응온도가 높을수록 미반응된 에틸렌의 농도가 증가하였다. 이전의 연구결과에 의하면 에틸렌의 분해

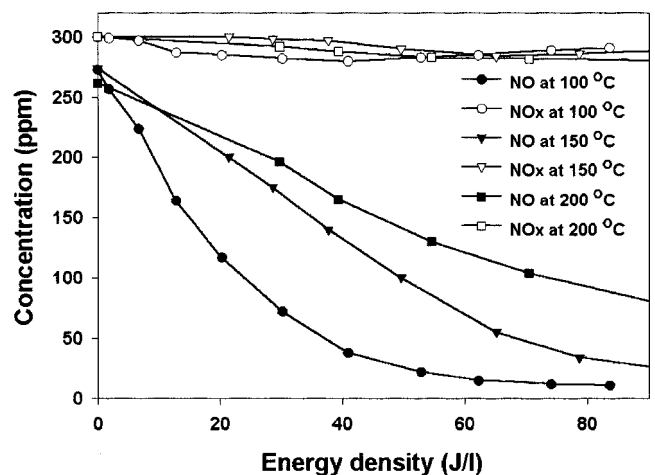


Fig. 8. Variations of NO and  $\text{NO}_x$  at the plasma reactor outlet in the presence of ethylene( $\text{C}_2\text{H}_4$ : 750 ppm).

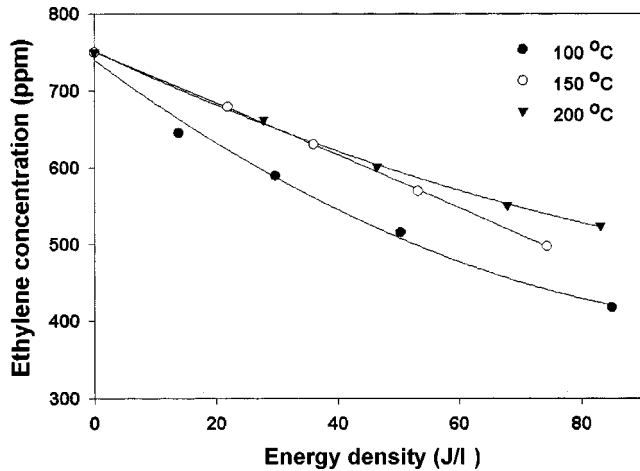


Fig. 9. Ethylene concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.

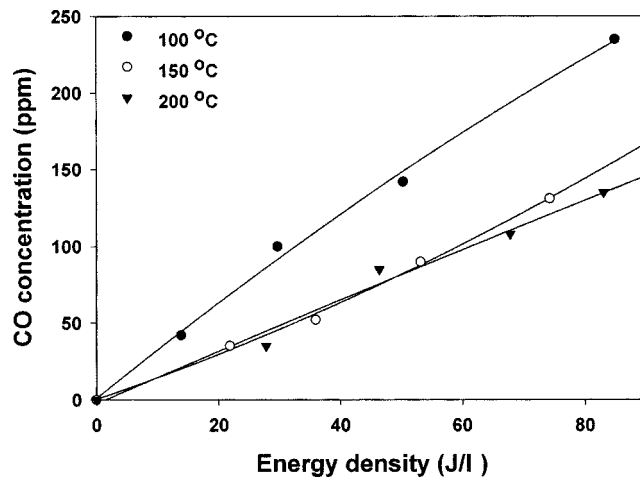


Fig. 10. CO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.

반응은 주로 O, OH, O<sub>3</sub>와 같은 활성성분에 의해 일어나는 것으로 보고 되어 있다[14, 21]. 그러나, 본 실험조건은 오존이 생성되기 어려운 온도 범위이고 또 배기가스에 수분이 없으므로 O 라디칼과 에틸렌의 반응이 중요한데, 에틸렌과 O 라디칼의 반응속도는 온도에 따라 감소하므로 [17], Fig. 9에서와 같이 온도가 높을 때 배출되는 에틸렌의 농도가 높다. 식 (8)-(13)에서도 알 수 있듯이 플라즈마 반응기에서 에틸렌이 분해 되었을 때 발생하는 주요 유해 부산물은 일산화탄소와 포름알데히드이며, 이 화합물들의 농도가 Fig. 10과 11에 제시되어 있다. 기체크로마토그래피의 FID 검출기에서 에틸렌이외에 다른 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 에틸렌이 다른 탄화수소로 전환되지 않은 것으로 보이며, 분해된 에틸렌은 모두 포름알데히드, 일산화탄소, 이산화탄소로 전환된 것으로 판단된다. 그림에서 보는 바와 같이 포름알데히드와 일산화탄소의 농도는 둘 다 저온에서 높았는데, 이는 저온에서 에틸렌의 분해가 보다 쉽게 일어났기 때문이며, Fig. 9의 결과와 잘 일치한다.

### 3-2. 플라즈마/촉매 복합공정

Fig. 12는 암모니아(입구농도: 300 ppm) 존재하에서 온도별로 측정 한 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도를 나타낸다. Fig. 7에서도 설명한 바와 같이 고온에서는 NO의 산화반응속도가 저하되므로 온도가 높을수록 NO 배출농도가 높은 경향을 나타내었다. 반면에, NO<sub>2</sub>의 경우는 오히려 높은 온도에

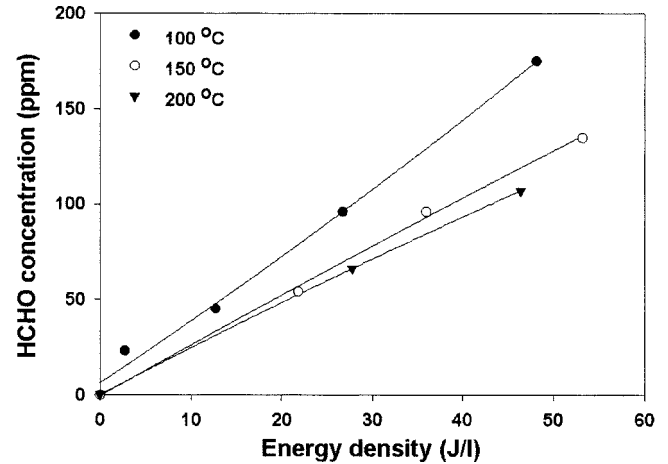


Fig. 11. HCHO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.

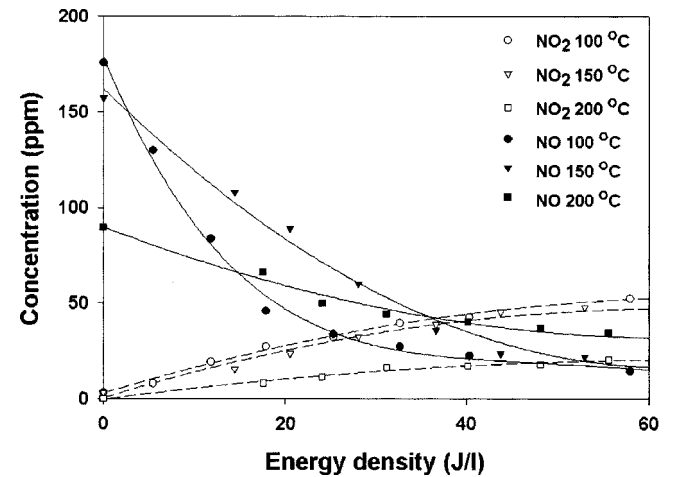
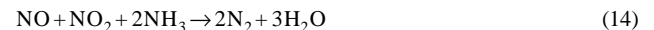


Fig. 12. Effect of energy density on the concentrations of NO and NO<sub>2</sub> in the plasma-catalyst combination system(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 750 ppm; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).

서 그 농도가 낮았는데, 이 결과는 플라즈마 방전에 의한 NO<sub>x</sub> 제거를 향상이 단순한 NO<sub>2</sub>의 흡착에 의해서 일어난 것이 아님을 나타낸다. 일반적으로 흡착성능은 온도에 반비례하므로 흡착의 관점에서만 본다면 고온에서 NO<sub>2</sub> 농도가 더 높아야 한다. 문헌에 의하면 [6, 9], 배기가스에 흡착성능이 높은 NO<sub>2</sub>가 포함되어 있을 때 촉매에서 효과적으로 NO<sub>x</sub>가 처리된다고 보고되어 있다. 환원제(암모니아) 존재하에서 NO<sub>2</sub>는 다음과 같은 반응한다[6].



반응식 (14)는 NO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 NO도 제거반응에 있어서 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다[6]. 잘 알려진 바와 같이 NO<sub>2</sub>는 다음과 같이 암모니아와 반응하여 질소로 환원되기도 한다[6, 10].



Fig. 12를 살펴보면 플라즈마 방전이 없을 때는 NO<sub>x</sub> 농도(NO와 NO<sub>2</sub>의 합)가 높게 유지되는데, 이 결과는 NO가 주성분으로 존재할 때 촉매에서 효과적으로 제거되지 못함을 나타낸다. 그러나, 방전전력이 증가할수록 NO<sub>x</sub> 농도가 점차 감소하는 것은 모사가스에 NO<sub>2</sub> 농도가 증가하기 때문이다. 위의 반응식 (14)는 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도가 같아야 한

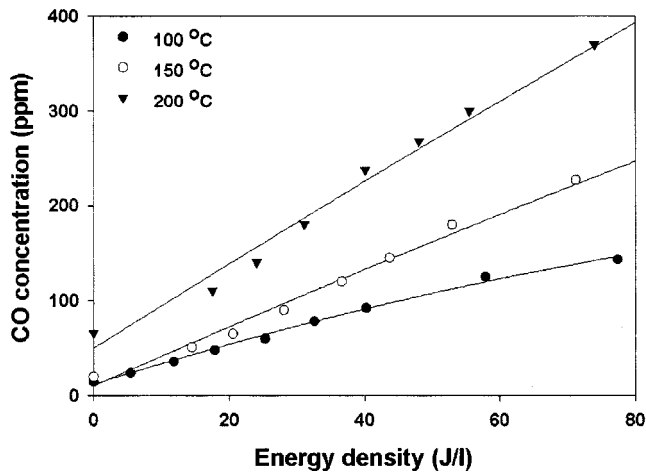


Fig. 13. Effect of energy density on the concentrations of CO in the plasma-catalyst combination system (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 750 ppm; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).

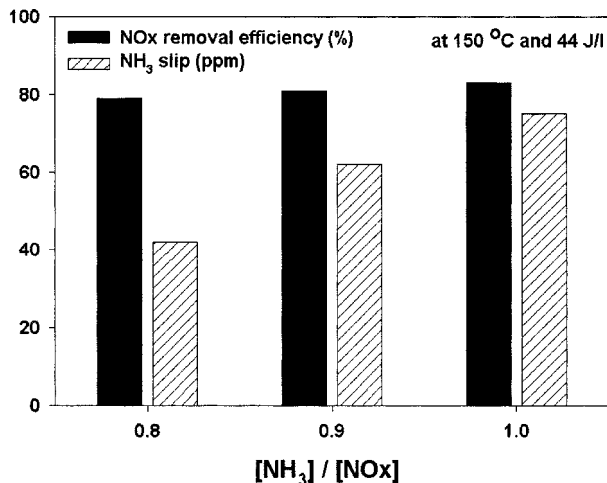


Fig. 14. NO<sub>x</sub> removal efficiency and NH<sub>3</sub> slip as a function of injection ratio of NH<sub>3</sub> to initial NO<sub>x</sub>.

다는 것을 나타내고, 반응식 (15)는 NO<sub>2</sub> 단독으로도 촉매에서 제거될 수 있음을 나타내는데, 결과를 종합해보면 NO<sub>2</sub>의 농도가 최소한 NO 농도와 같아야 저온에서도 쉽게 NO<sub>x</sub>가 처리될 수 있다는 결론에 도달한다.

Fig. 13은 촉매반응기 후단에서 측정된 일산화탄소의 농도를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 반응온도가 100, 150, 200 °C로 증가될수록 CO의 농도가 크게 증가되었으나, 포름알데히드는 전혀 관찰되지 않았다. Fig. 13의 결과를 Fig. 10-11과 비교해 보면 동일한 에너지밀도 범위에서 플라즈마 반응기 후단의 CO 농도보다 플라즈마/촉매 반응기 후단의 CO 농도가 훨씬 높고, 플라즈마 반응기 후단에서 관찰되던 포름알데히드는 플라즈마/촉매 반응기 후단에서는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 포름알데히드가 촉매에서 CO로 전환되었기 때문이다. 문헌에 의하면 포름알데히드는 촉매의 표면에서 탈질 반응에 참여하는 것으로 알려져 있는데[11], 본 연구에서도 유사한 현상이 있었을 것이라고 판단된다. 잘 알려져 있는 바와 같이 일산화탄소는 중요한 대기오염물질이므로 본 공정에서 배출되는 다량의 일산화탄소는 공정의 실적을 위해서 반드시 해결해야 할 문제이다. 그러나, 본 공정을 제철소 소결공정에 적용한다면 CO의 생성이 큰 문제가 되지 않는데, 그 이유는 소결 공정 배기가스에는 이미 10,000 ppm 이상의 CO가 이미 함유되어 있기 때문이다.

Fig. 14는 제철소 소결공정의 전형적인 배기가스 온도인 150 °C에서

측정한 암모니아 주입농도와 NO<sub>x</sub> 제거효율과의 관계를 나타낸다. 이 실험에서 에너지밀도를 44 J/l로 고정 한 이유는 Fig. 12에서 보는 바와 같이 이 에너지밀도에서 최대의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타냈기 때문이다. 그림에서 알 수 있듯이 암모니아 주입비(NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>)를 0.8까지 저감시켜도 NO<sub>x</sub> 제거율은 크게 저하되지 않았는데, 이 결과는 에틸렌 및 포름알데히드가 NO<sub>x</sub> 제거반응에 참여할 수 있기 때문으로 해석된다. 만일 이들 물질이 NO<sub>x</sub> 제거반응에 참여하지 않았다면 미반응 암모니아의 배출이 거의 없어야 하는데, 약 40 ppm 가량의 미반응 암모니아가 배출되었다는 것은 일부의 NO<sub>x</sub>가 다른 경로를 통해 제거되었다는 한 증거라 할 수 있다. 미국, 일본 등 선진국에서는 암모니아에 대한 규제도 이미 실시하고 있으며, 본 공정의 실용화를 위해서는 암모니아 배출 억제에 대해서도 보다 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 선택적 촉매 환원 공정에서 질소산화물 제거에 미치는 플라즈마 방전의 영향에 대해 살펴보았다. 저온에서 운전되는 일반적인 플라즈마 공정과 달리 비교적 높은 온도범위인 100-200 °C에서는 NO 산화반응 속도가 매우 느려 반응첨가제가 필요한 것으로 나타났으며, 에틸렌을 반응첨가제로 주입시 고온에서도 효과적으로 NO 산화반응을 유도할 수 있었다. 플라즈마 반응기의 에너지밀도를 증가시키에 따라 질소산화물 제거효율이 크게 증가되었는데, 이 결과는 플라즈마 방전에 의해 NO<sub>2</sub>/NO 농도 비율이 높아졌기 때문이다. 에틸렌은 플라즈마 반응기에서 일산화탄소와 포름알데히드로 분해되는데, 플라즈마 반응기 후단에서는 다량의 일산화탄소와 포름알데히드가 관찰된 반면 촉매반응기 후단에서는 일산화탄소만이 관찰되어 포름알데히드가 촉매에서 빠르게 일산화탄소로 분해됨을 알 수 있었다. 본 연구의 플라즈마/촉매 복합공정에서는 일반적인 선택적 촉매 환원 공정의 온도보다 훨씬 낮은 150 °C의 온도에서도 80% 이상의 NO<sub>x</sub>를 제거시킬 수 있었다. 그러나, 공정의 실용화를 위해서는 미반응 암모니아 및 일산화탄소 배출억제에 대해 보다 많은 연구가 필요할 것으로 사료되며, 향후 이와 같은 실용화 측면의 연구에 보다 많은 노력을 기울일 것이다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단 목격기초연구(과제번호: R05-2001-000-01247-0) 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Kawamura, K. and Shui, V. H., "Pilot Plant Experience in Electron-Beam Treatment of Iron-Ore Sintering Flue Gas and Its Application to Coal Boiler Flue Gas Clean-up," *Radiat. Phys. Chem.*, **24**(1), 117-127(1984).
2. Westerberg, B., Kunkel, C. and Odenbrand, C. U. I., "Optimization of a Dosing Strategy for an HC-SCR Diesel Exhaust After-Treatment System," *Chem. Eng. J.*, **87**, 207-217(2002).
3. Mizuno, A. Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Furutu, S., "NO<sub>x</sub> Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **31**, 957-963(1995).
4. Rajanikanth, B. S. and Ravi, V., "Removal of NO<sub>x</sub> from Diesel Engine Exhaust Using Pulsed Electric Discharge Coupled with a Catalytic Reactor," *12th Int. Symp. High Voltage Eng.*, Bangalore, India, 1283-1286(2001).
5. Mok, Y. S. and Nam, I., "Positive Pulsed Corona Discharge Process

- for Simultaneous Removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  from Iron-Ore Sintering Flue Gas," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **27**(4), 1188-1196(1999).
6. Luck, F. and Roiron, J., "Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$  Emitted by Nitric Acid Plants," *Catal. Today*, **4**, 205-218(1989).
  7. Penetrante, B. M., Brusasco, R. M., Merritt, B. T. and Vogtlin, G. E., "Environmental Applications of Low-Temperature Plasmas," *Pure Appl. Chem.*, **71**(10), 1829-1835(1999).
  8. Mok, Y. S., Kim, J. H., Ham, S. W. and Nam, I., "Removal of NO and Formation of Byproducts in a Positive Pulsed Corona Discharge Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(10), 3938-3944(2000).
  9. Hoard, J., "Plasma-Catalysis for Diesel Exhaust Treatment: Current State of Art," SAE Paper 01FL-63(2001).
  10. Broer, S. and Hammer, T., "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Combining a Non-Thermal Plasma and a  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 101-111(2000).
  11. Yoon, S., Panov, A. G., Tonkyn, R. G., Ebeling, A. C., Barlow, S. E. and Balmer, M. L., "An Examination of the Role of Plasma Treatment for Lean  $\text{NO}_x$  Reduction over Sodium Zeolite Y and Gamma Alumina Part 1. Plasma Assisted  $\text{NO}_x$  Reduction over NaY and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Catal. Today*, **72**, 243-250(2002).
  12. Yan, K., Hui, H., Cui, M., Miao, J., Wu, X., Bao, C. and Li, R., "Corona-Induced Non-Thermal Plasmas: Fundamental Study and Industrial Applications," *J. Electrostatics*, **44**, 17-39(1998).
  13. van Hardeveld, R., Zhou, L. M. and Rutgers, W. R., "Combined Effects of Pulsed Discharge Removal of NO,  $\text{SO}_2$ , and  $\text{NH}_3$  from Flue Gas," *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **18**(1), 91-111(1998).
  14. Mok, Y. S. and Nam, I., "Removal of Nitric Oxide in a Pulsed Corona Discharge Reactor," *Chem. Eng. Technol.*, **22**(6), 527-532(1999).
  15. Manley, T. C., "The Electrical Characteristics of the Ozone Discharge," *Trans. Electrochem. Soc.*, **84**, 83-96(1943).
  16. Meeks, J. M. and Craggs, J. D., *Electrical Breakdown of Gases*, John Wiley & Sons, New York(1978).
  17. Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A. and Troe, J., "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**(6), 1125-1568(1992).
  18. Mätzing, H., in Prigogine, I. and Rice, S. A.(Ed.), *Advances in Chemical Physics*(Vol. LXXX), John Wiley & Sons, 315-402(1991).
  19. Sathiamoorthy, G., Kalyana, S., Finney, W. C., Clark, R. J. and Locke, B. R., "Chemical Reaction Kinetics and Reactor Modeling of  $\text{NO}_x$  Removal in a Pulsed Streamer Corona Discharge Reactor," *Ind. Eng. Chem., Res.*, **38**, 1844-1855(1999).
  20. Dorai, R. and Kushner, M. J., "Effect of Propene on the Remediation of  $\text{NO}_x$  from Engine Exhaust," SAE Paper 99FL-472(1999).
  21. Song, Y., Shin, D., Shin, W., Kim, K., Choi, Y., Lee, W. and Kim, S. J., "Characteristics of Non-Thermal Plasma Process for Air Pollution Control," *Korean Soc. Atmospheric Environ.*, **16**(3), 247-256(2000).