

저온플라즈마에 의한 질소산화물의 제거에 관한 연구

박희재 · 이내우 · 최재욱[†] · 임우섭^{*}

부경대학교 안전공학부

608-739 부산시 남구 용당동 산 100

^{*}한국소방산업기술원 소방산업기술연구소

210-100 강원도 삼척시 교동 산 171-13

(2010년 3월 15일 접수, 2010년 4월 15일 채택)

A Study on Removal of NO_x by Low Temperature Plasma

Hei-Jae Park, Nae-Woo Lee, Jae-Wook Choi[†] and Woo-Sub Lim^{*}

School of Safety Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^{*}Korea Fire Industry Technology Institute, San 171-13, Gyo-dong, Samcheok-si, Gangwon-do 210-100, Korea

(Received 15 March 2010; accepted 15 April 2010)

요 약

가스 중에 포함되어 있는 질소산화물을 안전하게 처리하기 위하여 저온 플라즈마 반응기를 제작하여 반응기내에 공급되는 반응물질의 유량과 방전주입전력량에 대한 장치의 특성을 실험적으로 조사하고, 유효성을 검증하였다. 반응가스는 NO/N₂ 혼합가스와 N₂/O₂ 혼합가스를 이용하여 초기 NO 농도를 설정하고, 유속을 1~4 l/min으로 공급하였다. 반응물질의 유량이 증가할 때 NO의 감소율이 낮고, 방전주입전력이 높을 때 NO의 분해가 용이하였다. 또한 반응물질의 지연시간이 길고 방전주입전력이 높을수록 NO의 분해에너지 효율이 높았으며, 유량이 많고 방전 주입 전력량이 증가할수록 오존의 생성량이 증가하였다.

Abstract – In this study, we made low temperature plasma reactor in order to treat safely NO_x which included in the gas. We investigated experimentally and inspected efficiency characteristics of equipment about flow rate of reactant material and discharge input power which supplied into reactor. As a reaction gas, by using mixture gas of NO/N₂ and N₂/O₂, we setted up initial NO concentration and supplied the speed of a current to 1~4 l/min. When the amount of flow increased, reduction rate of NO was low. Also when discharge input power was high, decomposition of NO was easy. Also the longer delay time of reaction material and the higher discharge input power was, the higher decomposition energy efficiency was. And when the amount of flow was much, and the more discharge input power increased, the more ozone generated.

Key words: Low Temperature Plasma, Discharge Input Power, Delay Time, Ozone Generated

1. 서 론

경제의 발전과 도시화가 진행됨에 따라 화학공장의 plant와 자동차 등에서 발생하는 폐가스는 대기오염의 원인이 되어 환경의 파괴를 가져오고 있으며, 이에 대한 시급한 대책이 요망되고 있다.

대기오염의 가스 중에는 NO_x 산화물과 CO, SO_x 등의 유해물질이 다량으로 함유되어 있다.

특히 NO_x는 산성비와 광화학 스모그를 일으키는 원인의 물질이므로 이를 분해처리 하는 기술이 필요하다[1-4].

연소에 의해서 발생하는 NO_x의 발생원은 공장의 plant에서 발생하는 고정발생원과 자동차 등과 같이 동력에 의해 움직이면서 배출

되는 이동발생원이 있다. 최근 기술의 진보로 이들로 부터 발생하는 폐가스의 처리기술이 이용되고 있지만, 상온-상압상태에서 다량의 폐가스를 처리하는 방법은 기술적으로 어려운 실정이다[5-7].

최근 플라즈마 반응에 의한 NO_x를 처리하는 연구가 활발하게 진행되고 있지만, 피 처리가스의 조성에 따라서 생성물의 농도가 크게 변화하기 때문에 이들에 대한 검토가 요구되고 있다.

플라즈마를 이용한 NO_x의 연구로는 Urashima 등[8]은 반응기의 형태와 암모니아의 첨가에 의한 NO_x 처리에 관한 연구를 하였으며, Veldhuizen 등[9]은 메탄 버너의 가스연료로 부터 펄스코로나 방전에 의한 NO 변환의 에너지 효율에 대하여 연구한 바 있다. 또한 Oda 등[10]은 제올라이트 촉매를 응용하여 플라즈마 반응에 의한 질소산화물의 감소 효과에 관하여 연구하였으나, 아직 에너지에 의한 분해 효과와 반응기의 저 수명으로 인하여 지속적인 연구 및 기술개발이 요망되고 있는 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 배기가스 중에 함

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwchoi@pknu.ac.kr

^{*}이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

유되어 있는 NO_x 의 성분비가 90% 이상인 NO 를 빠른 속도로 NO_2 로 반응처리시킬 수 있는 방법을 착안했다.

이는 침상전극을 취부한 플라즈마 반응기를 제작하여 장치의 특성을 실험적으로 조사하고, 유효성을 검증했다.

2. 이 론

저온플라즈마 반응기내에 공급되는 반응가스를 $\text{NO}+\text{N}_2$ 혼합가스와 N_2+O_2 의 혼합가스를 공급하고, 에너지(e)를 가하였을 경우 라디칼의 생성반응식은 식 (1)~(5)와 같이 나타낼 수 있다[11].



또한 화학반응식 (1)~(5)에 기인된 산소와의 화학반응식은 (6)~(10)과 같다.



3. 측정 장치 및 실험방법

본 연구에 대한 실험의 개략도는 Fig. 1과 같으며, 시험을 위하여 제작된 반응기는 코로나 방전형으로 다량의 침전극을 취부하여 사용하였다. 방전 발생용에는 취부한 침상전극은 텅스텐의 재질로 1열당 21본을 3열로 배치하여 사용했다. 방전용 전원에는 고주파 가변주파수 전원장치(HEL-30PN2-SA)를 이용하여 8~20 KHz의 전류를 사용했다. 반응가스는 NO/N_2 혼합가스(N_2 : balance gas) 및 N_2/O_2 혼합가스를 이용하였으며, 산소의 농도 조절은 N_2 를 사용하였다. 또한 플라즈마 반응의 시험에 사용되는 혼합가스는 시험가스 발생장치

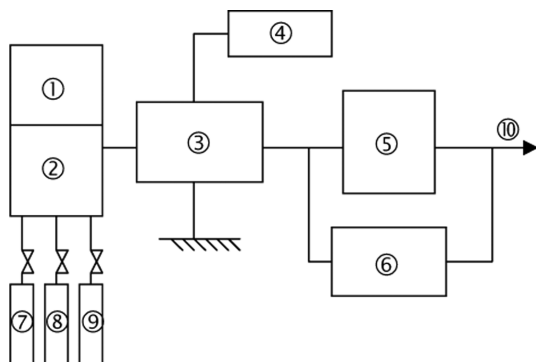


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| 1. Digital flow system | 6. Ozone analyzer |
| 2. Mixing system | 7. NO/N_2 bomb |
| 3. Reactor | 8. N_2/O_2 bomb |
| 4. High voltage supply | 9. N_2 bomb |
| 5. NO_x analyzer | 10. Exhaust |

(SEC-4400MC)인 가스혼합기를 통하여 정량적이고 균일하게 혼합하여 반응기에 도입하였다.

반응기 내의 가스는 초기 NO 농도를 설정하고 유속을 2 l/min으로 공급하였으며, NO 와 $\text{NO}_x(=\text{NO}+\text{NO}_2)$ 의 농도측정은 NO_x 분석계(shimadzu NOA7000)로 행하였다.

반응에 의해서 생성되는 생성물질인 오존은 O_3 농도 측정기(dasibi DY-1500)로 측정하였다.

4. 측정결과 및 고찰

4-1. NO_x 의 반응 특성

Fig. 2,3 및 4는 반응기내에 공급되는 반응물질의 유량을 1.0 l/min,

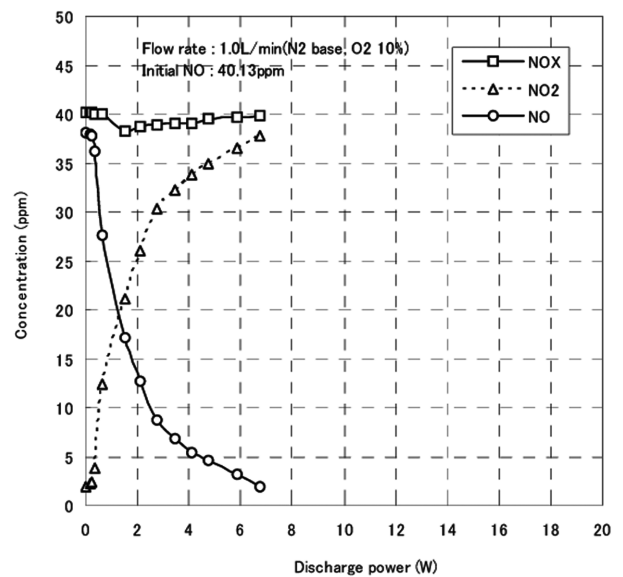


Fig. 2. Characteristics of NO , NO_2 and NO_x in corona discharge reactor(1.0 l/min).

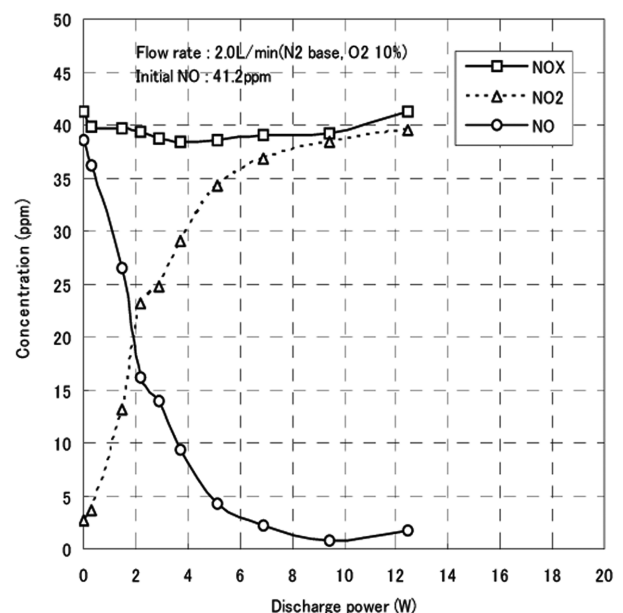


Fig. 3. Characteristics of NO , NO_2 and NO_x in corona discharge reactor(2.0 l/min).

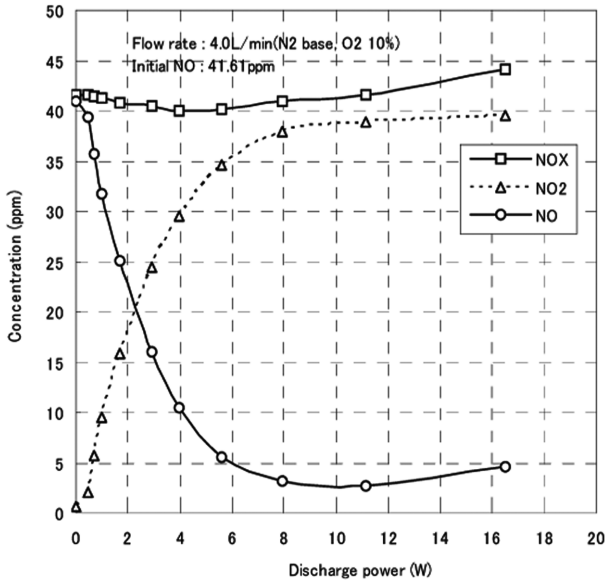


Fig. 4. Characteristics of NO, NO₂ and NO_x in corona discharge reactor(4.0 l/min).

2.0 l/min 및 4.0 l/min로 변화시켰을 경우에 있어서 방전주입전력량의 변화에 대하여 NO_x, NO 및 NO₂의 특성을 나타내었다.

Fig. 2, 4에서 공급되는 유량이 증가할수록 NO와 NO₂의 접점에서 방전에너지가 1.7 W에서 2.3 W로 길어지고 있으며, 최대 방전전력도 증가하고 있다. 이는 유량이 작은 경우에는 유량이 많은 경우보다 NO가 플라즈마 반응에 의하여 활성질소원자와 활성산소원자로 분해가 용이하기 때문으로 생각된다. 또한 방전주입전력량이 증가할수록 NO농도는 감소하였으나, NO₂농도는 증가하고 있다. 이는 플라즈마 반응에 의하여 초기 NO가 활성질소원자와 활성산소원자로 분해되기 때문에 NO가 감소하고 있으며, NO₂의 증가는 미분해된 NO가 분해된 활성산소원자와 결합하거나, 분해된 활성질소원자와 공급되는 산소분자가 여기상태에서 결합하여 NO₂로 생성되기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 4에서는 방전주입전력이 10 W에서 NO가 감소 후 약간 증가하고 있으며, NO_x도 초기 값보다 조금 증가하고 있다. 이는 공급되는 유량이 많을수록 NO의 분해한계가 나타나고 있으며, 미분해된 NO가 존재함으로 인하여 활성산소 원자와 결합하여 NO_x가 점점 증가되고 있는 것으로 생각된다.

4.2. 산소농도 변화시 NO의 감소량

Fig. 5는 산소의 농도가 10%일 경우에 있어서 방전주입전력과 반응기내에 공급되는 반응물질의 유량변화에 따른 NO의 감소율을 나타내었다.

유량이 증가할수록 NO의 감소율이 낮아지고 있으며, 방전주입전력량이 3~5 W에서 NO의 80%가 분해되는 것으로 나타나고 있다. 이는 유량이 증가하면 NO가 플라즈마 반응에 의하여 활성질소원자와 활성산소원자 상태로 분해되기가 어렵고, 유량이 작을수록 여기된 NO가 이미 분해된 활성산소원자와 반응하여 NO₂로 결합하기 때문에 NO의 감소율이 큰 것으로 생각된다.

4.3. NO의 분해효율

Fig. 6은 반응기 내에서 반응물질의 지연시간에 대한 NO의 분해

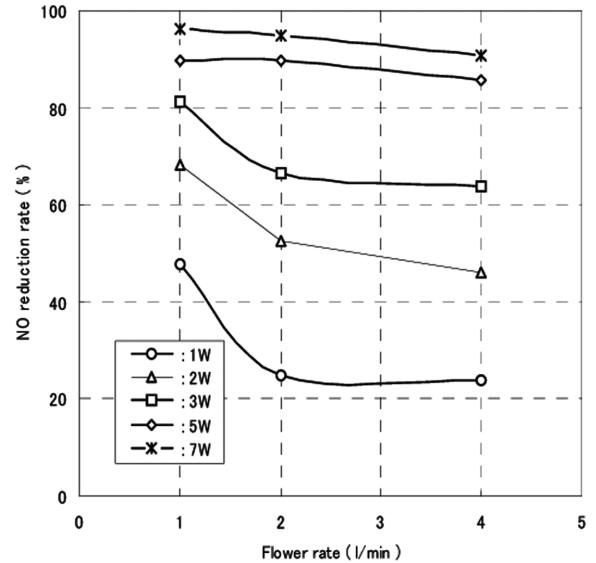


Fig. 5. Relation between NO reduction rate and flow rate from standard reactor(O₂ : 10%).

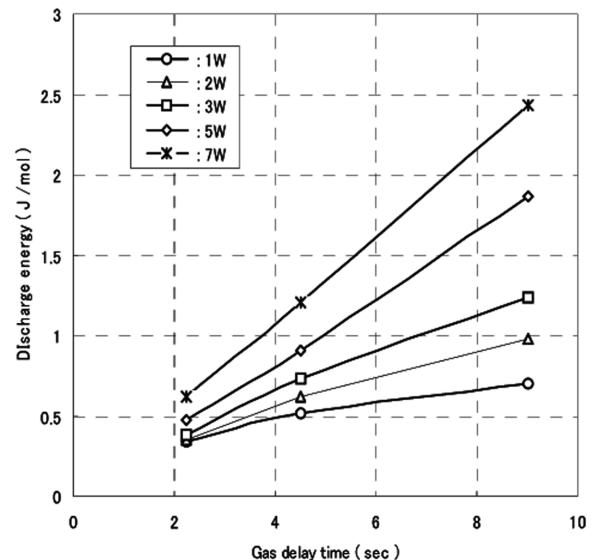


Fig. 6. Relation between oxygen concentration and energy yield(at corona discharge power of 5 W).

효율을 나타내고 있다.

반응물질이 반응기 내에서 머무는 시간이 길고, 방전 주입 전력량이 높을수록 분해에너지 효율이 증가하고 있다. 1 w 방전량일 경우에 지연시간이 2.2 sec일 경우 0.35 J/mol을 나타내었으며, 7 w의 방전량일 경우에는 0.6 J/mol을 나타내었다. 또한 지연시간이 9 sec 일 경우에는 1 w에서는 약 0.6 J/mol을 나타내었으며, 7 w에서 2.45 J/mol의 분해에너지 효율이 급격하게 상승하였다. 이는 반응시간이 길거나 방전주입전력량이 높을수록 NO가 발생되는 플라즈마에 의하여 활성질소원자와 활성산소원자 상태로 분해가 용이하기 때문에 에너지 효율이 증가하고 있는 것으로 생각된다.

4-4. O₃의 생성 특성

Fig. 7은 반응기 내의 산소농도가 10%일 때 유량과 방전주입전력량의 변화에 따른 오존의 생성특성을 검토하였다.

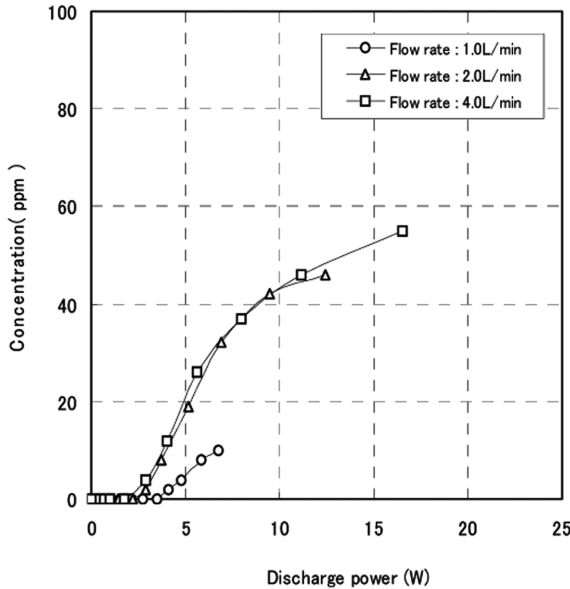


Fig. 7. Relation between discharge power and ozone concentration of NO+N₂ 10CCM concentration.

동일한 방전주입전력에서 유량이 증가할수록 오존의 생성량이 증가하였으며, 동일한 유량에서 방전주입전력량이 증가할수록 오존의 생성량이 증가하고 있다. 유량이 1 l/min일 경우 주입전력량 약 7 w에서 최대 10 ppm의 오존이 생성되었으며, 유량이 4 l/min에서는 방전주입 전력량이 동일한 7 w에서 35 ppm 정도 생성되었다. 이는 유량이 많을 경우에 여기된 산소분자가 분해되어 있던 활성산소원자와 쉽게 결합되어 오존의 생성이 증가되고, 방전주입전력량이 증가할 때는 반응기내의 공급되는 NO가 쉽게 분해되어 활성질소원자와 활성산소원자로 존재하게 되고, 이 활성산소원자가 여기된 산소분자와 결합하여 오존으로 생성되기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

코로나 방전형 반응기를 이용하여 반응기 내에 공급되는 반응물질의 유량변화에 대하여 질소산화물의 제거특성과 O₃의 생성특성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 공급되는 유량이 증가할수록 접점에서의 방전에너지가 증가하고 있으며, 최대방전전력도 증가하고 있다.
- (2) 반응물질의 유량이 증가할수록 NO의 감소율이 낮고, 방전주

입전력량이 증가할수록 NO의 분해가 용이하였다.

- (3) 반응기 내에서 반응물질의 지연시간이 길고, 방전주입전력량이 높을수록 분해에너지 효율이 높았다.

- (4) 동일한 방전주입전력에서 유량이 증가할수록 오존의 생성량이 증가하였고, 동일한 유량에서 방전주입전력량이 증가할수록 오존의 생성량이 증가하였다.

참고문헌

1. Penetrante, B. M., Hsiao, M. C., Merritt, B. T., Vogtlin, G. E. and Wallman, P. H., "Comparison of Electrical Discharge Techniques for Nonthermal Plasma Processing of NO in N₂," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **23**, 679(1995).
2. Chang, J. S., Myint, T. Chakrabarti, A. and Miziolek, A., "Removal of Carbon Tetrachloride from Air Stream by a Corona Torch Reactor," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36(1997).
3. Gasparik, R., Gasparikova, M., Yamabe, C., Satoh, S. and Ihara, S., "DeNO_x Characteristics of Tungsten and Copper Wire Electrodes in Wire-to-Plane Configuration under Condition of DC Streamer Corona," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 37(1998).
4. Chang, J. S., Kelly, A. J. and Crowley, J. M., "Handbook on Electrostatic Processes," Marcel Dekker, New York(1995).
5. Chae, O. J., Chun, Y. N. and Kim, K. Y., "Combined Removal of SO₂ and NO_x from Simulated Flue Gas Using Pulse Streamer Corona," *Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 5, No. 3(2000).
6. Higashi, M. and Fujii, K., "Thermal of Exhaust Gas from Diesel Powered Vehicles," *Journal of Electrostatics*, Vol 21, No. 1(1997).
7. Ito, T., "Improvement of Environment by Using Discharge," *Proceedings of the Institute of Electrostatics Japan*, Vol. 21-1, (1997).
8. Urashima, K., Chang, J. S. and Ito, T., "Reduction of NO_x from Combustion Flue Gases by Superimposed Barrier Discharge Plasma Reactors," *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 33, No. 4(1997).
9. Veldhuizen, E. M., Rutgers, W. R. and Bityurin, V. A., "Energy Efficiency of NO Removal by Pulsed Corona Discharges," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 16, No. 2(1996).
10. Oda, T., Kato, T., Takahashi, T. and Shimizu, K., "Nitric Oxide Decomposition in Air by Using Non-thermal Plasma Processing with Additives and Catalyst," *Journal of Electrostatics* 42(1997).
11. Stephen, R. T., "An Introduction into Combustion," McGraw-Hill International Editions(2006).