

碩士學位論文

유전체방전·촉매 하이브리드 공정을  
이용한 질소산화물 저감기술



濟州大學校 大學院

清淨化學工學科

尹 恩 榮

2004年 12月

# 유전체방전·촉매 하이브리드 공정을 이용한 질소산화물 저감기술

指導教授 陸英善

尹恩榮

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2004 年 12 月

尹恩榮의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李 皓 遠 印

委 員 李 憲 周 印

委 員 陸 英 善 印


濟州大學校 大學院

2004 年 12 月

Removal of Nitrogen Oxides by Using a  
Dielectric Barrier Discharge·Catalysis Hybrid  
Process.

Eun Young Yun

(supervised by Professor Young Sun Mok)

A thesis submitted in partial fulfillment of the  
requirement for the degree of Master of Engineering

2004. 12.

Department of Chemical Engineering & Clean Technology  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

LIST OF FIGURES	iii
SUMMARY	v
I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
2.1. 배기가스에서 NO의 산화	4
2.2. 선택적 촉매 환원공정	5
2.3. 오존처리-SCR 복합공정	6
III. 실험	8
3.1. 실험장치	8
3.2. 실험방법	11
IV. 실험 결과 및 고찰	13
4.1. 오존화실	13
4.2. 질소산화물의 촉매 환원	20
4.2.1. 반응 온도 및 NO <sub>x</sub> 제거에 미치는 영향	20
4.2.2. 온도 및 NO <sub>2</sub> /NO 비율이 질산암모늄 생성에 미치는 영향	22
4.2.3. 부산물 발생	27
4.2.4. 반응 온도 및 NO <sub>2</sub> /NO 비율이 NO <sub>x</sub> 제거에 미치는 영향	28
4.2.5. 유량변화가 NO <sub>x</sub> 제거에 미치는 영향	33
4.2.6. 초기 농도가 NO <sub>x</sub> 제거에 미치는 영향	33
4.2.7. 암모니아 주입비가 NO <sub>x</sub> 제거에 미치는 영향	36

4.2.8. 수분 함량이 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향 . . . . . 37

V. 결론 . . . . . 41

참고문헌 . . . . . 43



## LIST OF FIGURES

- Fig. 1 Basic concept of the ozonization-catalysis hybrid process.
- Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus.
- Fig. 3 Schematic diagram of the ozone generator using dielectric barrier discharge.
- Fig. 4 NO oxidation in the ozonization chamber.
- Fig. 5 Concentrations of NO removed and NO<sub>2</sub> formed.
- Fig. 6 Ozone slip as a function of reaction temperature (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min).
- Fig. 7 FTIR spectra obtained at the outlet of the ozonization chamber (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C).
- Fig. 8 Comparison of the present ozonization method with typical nonthermal plasma process in terms of NO oxidation performance (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 200°C).
- Fig. 9 Concentration variations of NO and NO<sub>2</sub> in the ozonization-catalysis hybrid process (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C).
- Fig. 10 Effect of the reaction temperature on the catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in the presence and in the absence of ozonization (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).
- Fig. 11 Ammonium nitrate formation at NO : NO<sub>2</sub> = 1 : 3 (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).
- Fig. 12 Ammonium nitrate formation at NO : NO<sub>2</sub> = 1 : 1 (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).
- Fig. 13 FTIR spectra before and after the catalytic reactor (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C; ozone added:

150ppm).

- Fig. 14 Formation of nitrous oxide in the ozonization chamber and in the catalytic reactor (initial  $\text{NO}_x$ : 300 ppm; flow rate: 5 L/min).
- Fig. 15 Emission of unreacted ozone as a function of reaction temperature (initial  $\text{NO}_x$ : 300 ppm; flow rate: 5 L/min; ozone added: 150 ppm).
- Fig. 16  $\text{NO}_x$  removal efficiency as a function of  $\text{NO}_2$  content at different temperatures ( $\text{NO}_x$ : 300 ppm; flow rate: 5 L/min;  $\text{NH}_3$ : 300 ppm).
- Fig. 17 Effect of the feed gas flow rate on the  $\text{NO}_x$  removal efficiency ( $\text{NO}_x$ : 300 ppm; temperature: 170°C;  $\text{NH}_3$ : 300 ppm).
- Fig. 18  $\text{NO}_x$  removal efficiency as a function of initial  $\text{NO}_x$  concentration (flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C;  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ : 1.0).
- Fig. 19  $\text{NO}_x$  removal efficiency as a function of ammonia concentration ( $\text{NO}_x$ : 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C).
- Fig. 20  $\text{NO}_x$  removal efficiency as a function of humidity (initial  $\text{NO}_x$ : 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C;  $\text{NH}_3$ : 300 ppm).



## SUMMARY

The removal of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) by ozonization-catalysis (SCR) hybrid process was investigated. A dielectric barrier discharge reactor was used to produce ozone, which was continuously fed to a chamber where the ozone and  $\text{NO}$ -rich exhaust gas were mixed. The main role of the ozonization chamber was to oxidize  $\text{NO}$  to  $\text{NO}_2$ . The degree of  $\text{NO}$  oxidation in the ozonization chamber was approximately equal to the amount of ozone added to the exhaust gas, implying that the decomposition of ozone into molecular oxygen was quite slow, compared to its reaction with  $\text{NO}$ . The exhaust gas treated in the ozonization chamber containing both  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  was directed to the catalytic reactor. A commercially available monolithic  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  catalyst was placed in the catalytic reactor where  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  was reduced to  $\text{N}_2$ .

The changes in the initial  $\text{NO}_x$  concentration from 200ppm to 500ppm and in the content of water-vapor from 3 to 5%(V/V) did not significantly affect the  $\text{NO}_x$  removal efficiency. On the other hand the  $\text{NO}_x$  removal efficiency was largely dependent on the reaction temperature and the space velocity.

The ozonization-catalysis hybrid process proposed in this study was found to be more energy-efficient than typical non-thermal plasma process. Neither  $\text{NO}_3$  nor  $\text{N}_2\text{O}_5$  was formed in the present system, and only small amounts of ozone and  $\text{N}_2\text{O}$  (less than 4 ppm) were detected in the treated exhaust gas. In a temperature range of 90~230°C, ammonium nitrate formation was not observed at  $\text{NO} : \text{NO}_2 = 1 : 1$ , whereas it was observed at  $\text{NO}_2$ -rich condition below 170°C.



# I. 서론

1940년대 미국 LA에서는 높은 인구밀도와 자연적인 기후조건으로 인하여 공장 및 자동차의 배기가스와 해안의 안개가 서로 작용하여 일어나는 스모그 현상이 발생하였으며, 이를 계기로 캘리포니아 지역을 중심으로 대기오염에 대한 관심이 일기 시작하였다. 그 이후 1960년대 캘리포니아에서는 배기가스 기준을 준비하였으며, 미국전역, 유럽 (1974년 독일, 스웨덴), 일본(1973년) 등에서도 대기환경기준을 작성하게 되었다.

대기환경기준에 의해 규제의 대상이 되는 대기오염물질로는 질소산화물( $\text{NO}_x$ ), 황산화물( $\text{SO}_x$ ), 휘발성 유기화합물(VOCs), 오존( $\text{O}_3$ ), 일산화탄소(CO), 암모니아( $\text{NH}_3$ ), 포름알데히드 (HCHO) 등과 같은 가스상 물질과 먼지, 매연과 같은 입자상 물질이 있다. 이러한 오염 물질 중 질소산화물( $\text{NO}_x$ )은 주로 화석연료의 연소과정을 통해 배출되는데, 국내의 화력발전소, 보일러 및 동력발생기구의 90%이상이 화석연료를 이용하고 있으므로 전체 대기오염물질 중  $\text{NO}_x$ 가 차지하는 비중이 매우 큰 편이다.

질소산화물( $\text{NO}_x$ )은 NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 7종이 존재하는 것으로 알려져 있으나 대기 중에서 검출되는 것은  $\text{N}_2\text{O}$ (Nitrous Oxide), NO(Nitric Oxide),  $\text{NO}_2$ (Nitrogen Dioxide)이다.  $\text{N}_2\text{O}$ 는 무색, 불연성이며 무독성이나 오존층 파괴 및 지구온난화에 관여하는 것으로 알려져 있다. 실제 배기가스에 포함되어 있는  $\text{N}_2\text{O}$ 량은 매우 작고, 일반적으로  $\text{NO}_x$ 라 함은 NO,  $\text{NO}_2$ 를 지칭한다. 배기가스에 포함되어 있는 질소산화물은 대부분 NO 형태이며, NO가 대기 중으로 배출되면  $\text{NO}_2$ 로 산화된다.  $\text{NO}_2$ 는 부식성이 있고 강한 질식성 악취를 가지는 유독성 기체이다. 또한  $\text{NO}_2$ 는 호흡기 질환 및 시각장애를 유발함으로써 인체에 악영향을 주고 비에 흡수되어 산성우를 유발하며 대기 중에서 탄화수소와 함께 광화학반응을 하여 스모그 현상을 유발하는 전구물질로 작용하기도 한다.

현재 배기가스의 NO<sub>x</sub> 저감법으로는 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)이 가장 널리 채택되고 있다. SCR 공정은 암모니아(NH<sub>3</sub>)나 탄화수소를 환원제로 사용하여 촉매 상에서 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 방법이다(Luck와 Roiron, 1989). 상용화된 SCR 공정에서는 오산화바나듐-삼산화텅스텐/이산화티타늄(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)과 같이 바나듐과 티타늄을 기본으로 한 촉매가 사용되고 있으며, 이 촉매의 환원제로는 NH<sub>3</sub>나 요소(Urea) 같은 암모니아계 물질이 사용된다. SCR 공정은 질소산화물 저감효율이 매우 높은 건식기술로서 타 공정(습식법, 흡착법 등)에 많은 장점을 가지고 있다. 그러나 SCR 공정에서 효과적인 NO<sub>x</sub> 저감을 위해서는 반응온도를 250~450°C 범위로 유지해야 하는 것으로 알려져 있어, 배기가스 온도가 이 보다 낮은 경우 NO<sub>x</sub> 제거효율 저하와 배기가스를 재 가열해야 하는 문제점이 있다(Civitano, 1993; Mizuno 등, 1995; Song 등, 1996; Sathiamoorthy 등, 1999; Dorai와 Kushner, 1999; Mok와 Nam, 1999; Jang 등, 2001; Rajanikanth와 Ravi, 2001).

배기가스의 온도가 충분히 높지 않은 경우에는 배기가스에 포함되어 있는 NO의 일부를 NO<sub>2</sub>로 산화시켜 NO<sub>x</sub> 제거율을 증가시킬 수 있다 (Bröer와 Hammer, 2000). 많은 연구자들에 의해 입증되었듯이 NO와 NO<sub>2</sub> 혼합물의 촉매 환원은 NO가 주성분인 경우보다 더 빠르다(Pârvulescu 등, 1998; Koebel 등, 2001; Madia 등, 2002; Mok 등, 2003; Blanco 등, 2004; Baik 등, 2004). 지금까지 펄스코로나방전 및 유전체장벽방전과 같은 저온 플라즈마 기술과 SCR 촉매 공정을 결합하여 질소산화물의 제거효율을 향상시킨 많은 증거들이 보고되어 왔다(Oda 등, 1997 & 1998; Mok 등, 2000; Hoard, 2001; Kim 등, 2001; Khacef 등, 2002; Yoon 등, 2002; Ravi 등, 2003; Tonkyn 등, 2003; Kwak 등, 2004). 이와 같은 복합공정에서 배기가스가 저온 플라즈마 반응기를 거치면 NO가 NO<sub>2</sub>로 쉽게 산화되고, 이때 생성된 NO와 NO<sub>2</sub> 혼합물은 촉매에서 빠르게 N<sub>2</sub>로 환원된다. 배기가스의 온도가 상온보다 매우 높을 때, 저온 플라즈마 반응기에서 NO를 NO<sub>2</sub>로 효과적으로 산화시키기 위해서는 에틸렌이나 프로필렌과 같은 탄화수소 반응 첨가제가 필요한 것으로 보고되고 있는데(Mok 등, 2004), 탄화수소는 저온 플라즈마 반응기에서 여러 과정을 거쳐 포름알데히드, 일산화탄소 등

의 유해 부산물을 생성시키기도 한다. 이러한 유해부산물 배출 문제는 저온 플라즈마-촉매 복합공정의 단점이 될 수도 있다.

NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킬 수 있는 또 다른 방법은 오존 발생장치를 사용하는 것이다. 일반적으로 오존은 유전체장벽방전에 의해 발생된다(Kogelschatz, 2003). 오존이 NO→NO<sub>2</sub> 산화반응에 사용되었을 때 에틸렌이나 프로필렌과 같은 탄화수소 반응첨가제가 필요하지 않으며, 탄화수소에서 발생될 수 있는 유해 부산물인 일산화탄소나 포름알데히드 생성이 근원적으로 방지할 수 있다. 그밖에 오존에 의한 NO 산화가 저온 플라즈마에 의한 산화반응보다 더 빠르는데, 그 이유는 오존을 사용한 경우에는 환원반응 (NO<sub>2</sub>→NO)없이 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되는 반응만 일어난다. 반면 저온 플라즈마를 사용한 경우에는 생성된 NO<sub>2</sub>가 플라즈마 반응 중에 NO로 환원되기도 하여 NO 산화반응 속도를 감소시키는 효과가 된다.

본 연구에서는 저온 플라즈마를 NO 산화반응에 직접적으로 이용하는 대신, 저온 플라즈마를 이용하여 오존을 발생시키고, 생성된 오존을 배기가스에 주입하는 방식으로 SCR 공정의 성능을 향상시킬 수 있는 방법에 대해 살펴보았다. 본 연구에 사용된 오존발생기는 저온 플라즈마 발생 기술의 한 형태인 유전체 충전형 반응기였고, SCR 촉매로 사용한 것은 상업적으로 이용 가능한 허니컴형 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매였다. 이 촉매는 암모니아의 존재하에서 NO<sub>x</sub> 환원 특성을 나타낸다. 본 연구의 목적은 반응온도, 오존주입량, 배기가스 유량, 수분함량, 암모니아 주입량, NO<sub>x</sub> 초기농도 등의 주요 변수가 NO<sub>x</sub> 제거효율에 미치는 영향을 정량화하고, 부산물 발생 거동 및 촉매의 비활성화에 대해 고찰하여 오존-촉매 복합공정의 적정 운전조건을 제시하는 것이다.

## II. 이론적 배경

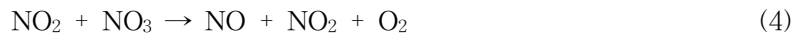
### 2.1 배기가스에서 NO의 산화 반응

실제 배기가스는 일반적으로 NO<sub>x</sub>의 대부분이 NO로 구성되어 있고 (90% 이상), NO<sub>2</sub> 함량은 매우 작다. 배기가스의 오존 처리에 관련된 몇 가지 중요한 반응식들을 아래 요약하였다.

오존 처리에 따라 일어나는 주 반응은 다음과 같은 NO의 산화반응이다:



위에서 생성된 NO<sub>2</sub>는 오존에 의해 NO<sub>3</sub>로 더 산화될 수도 있다. 또한, NO<sub>2</sub>와 NO<sub>3</sub>는 서로 반응하여 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 생성할 수도 있고 NO와 NO<sub>2</sub>로 분해되기도 한다:



여기서 반응 (2)는 반응 (1)에 비해 매우 느리며, 반응 (3)에 의해 발생된 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 다음과 같이 역반응이 빠르게 진행되어 NO<sub>2</sub>와 NO<sub>3</sub>로 분해된다:(Dors 등, 2002)



따라서 NO<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도는 매우 작을 수밖에 없다. 한편, 배기가스에 첨가된 오존은 다음 분해 반응에 의해 손실될 수 있다:



위 반응들의 속도는 온도의 함수이며, 특히 반응 (6)의 온도 의존성은 매우 큰 편이어서 반응 온도가 증가할수록 분해되는 오존이 많아진다.

## 2.2. 선택적 촉매 환원 공정

선택적 촉매 환원법 (SCR)은 배기가스 내에 포함된 질소산화물을 귀금속, 금속산화물, 또는 제올라이트로 구성된 촉매에서 환원제와 반응시켜 무해한  $\text{N}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 환원시키는 배기가스 처리법으로써, 사용되는 환원제는  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , 탄화수소 등이 제안되었으나, 암모니아가 반응선택성이 가장 높으며 배기가스 중에 존재하는 산소가  $\text{NO-NH}_3$ 반응을 촉진시키므로 암모니아가 환원제로 사용되는 공정이 확산되었다. 여기서 '선택적'이라는 표현이 사용된 것은 환원제인 암모니아가 산소보다 우선적으로 질소산화물과 반응하기 때문이다.  $\text{NH}_3$ -SCR 공정은 고정오염원의  $\text{NO}_x$ 를 줄이는데 있어서 가장 안정적이고 효과적인 기술로 알려져 있다. 적정 반응온도는 촉매에 따라 다르지만 대략 250~450°C의 온도에서 높은  $\text{NO}_x$  저감성능을 나타낸다.

SCR 촉매는 보통 티타늄과 바나듐 산화물의 혼합물( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ )이고, 펠렛 형상(pellet type) 혹은 허니콤 형상(honeycomb type)으로 제조된다. 촉매는 반응을 촉진시키는 매개체이다. 촉매를 사용함으로써 반응에 필요한 라디칼의 생성을 촉진시키기도 하며, 유해가스의 흡착을 유발하여 제거 특성에 영향을 미치기도 한다.  $\text{NH}_3$ -SCR 공정에서 주요  $\text{NO}_x$  제거 경로는 다음과 같다:



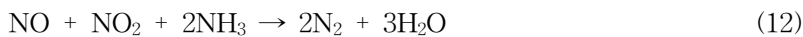


반응 (8)과 (9)는 환원반응이며, 배기가스의  $\text{NO}_x$ 가 주로  $\text{NO}$ 이므로 반응 (8)이 SCR에서 주반응으로 작용한다. 반응 (10)과 (11)과 같이  $\text{NO}$ 나  $\text{N}_2$ 를 생성하는 암모니아의 산화반응이 SCR 공정의 부반응으로 일어나기도 한다.

### 2.3. 오존처리-SCR 복합 공정

본 연구에서는 앞서 언급한 저온 플라즈마 기술의 문제점을 개선할 목적으로 오존발생기를 사용하여 오존을 발생시키고, 발생된 오존을 배기가스에 주입하는 방식으로  $\text{NO}$ 의 산화반응을 유도하였다. 오존에 의해  $\text{NO}$ 의 일부가 산화되면,  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$  혼합물이 촉매반응기에 유입되며, SCR 공정의 성능이 향상된다.

Fig. 1은 오존-SCR 복합공정을 개념적으로 나타낸 것이다. 오존화실 (Ozonization Chamber)에서는 주입된 오존과  $\text{NO}$ 가 서로 반응하므로, 오존화실을 거치면서  $\text{NO}$ 의 농도는 점차 감소하고  $\text{NO}_2$  농도는 점차 증가한다.  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$ 가 혼합된 배기가스는 오존화실 후단에 설치된 SCR 반응기로 들어간다. SCR 촉매 반응기에서는 환원반응이 빠르게 일어나  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )가 빠르게 제거된다. 이때 일어나는 주요 반응은 다음과 같다:



반응 (12)는 반응 (8)보다 훨씬 빠르게 일어나므로  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$  비율을 인위적으로 조작하여  $\text{NO}_x$  제거율을 증가시킬 수 있다.

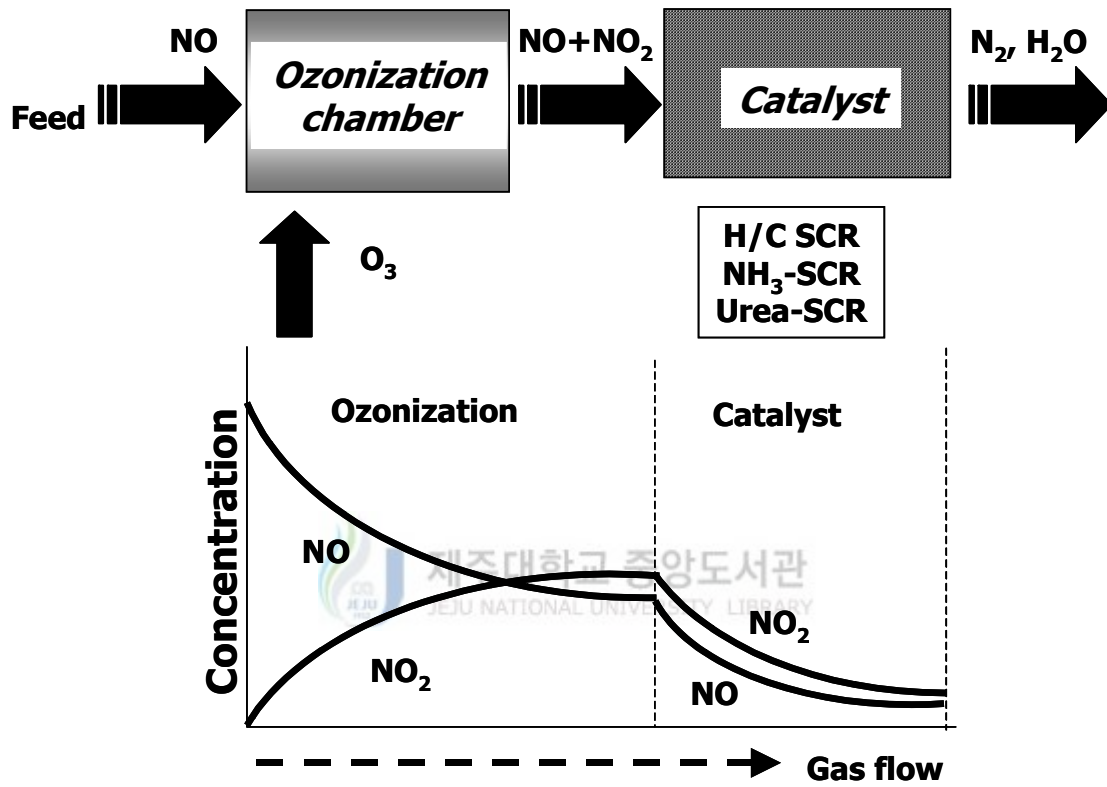


Fig. 1 Basic concept of the ozonination-catalysis hybrid process.

### Ⅲ. 실험

#### 3.1. 실험장치

Fig. 2는 오존발생기, 오존화실, 그리고 촉매반응기로 구성된 복합 공정의 개략도를 나타낸다. 부피가 245 cm<sup>3</sup>인 실린더 형 유리관이 오존화실로 사용되었다. 오존화실에서 1차 처리된 배기가스는 상용 허니컴 촉매 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 평방 인치당 20 채널, 겉보기 촉매 부피: 30 cm<sup>3</sup>)가 놓여진 촉매 반응기로 유입되었다. 본 연구에 사용된 촉매의 바나듐과 텅스텐의 함량은 각각 1.6 wt.%와 7.3 wt.%이며, 촉매의 BET 표면적은 60 m<sup>2</sup>/g이다. 반응온도를 원하는 조건으로 조절하기 위하여 오존화실과 촉매반응기는 오븐내에 설치되었다.

오존발생기로 사용된 유전체 충전형 반응기는 Fig. 3에 나타낸 그림과 같다. 오존발생기는 유리관 (내경: 16 mm, 외경: 20 mm), 1/4 인치 (6.35 mm) 스테인레스 스틸 봉, 그리고 유리관과 스테인레스 스틸 봉 사이에 충전된 4 mm 유리구슬 (Sigmund Lindner, Germany)로 구성되었다. 교류 (AC) 고전압은 스테인레스 스틸 봉에 인가되며, 이때 스테인레스 스틸 봉은 방전극으로 작용한다. 유리관과 유리구슬은 유전체의 역할을 한다. 유리관의 바깥쪽 표면은 알루미늄 포일로 감싸져 접지되었다. 방전영역에 해당하는 알루미늄 포일로 감싸져 있는 오존발생기의 길이는 190 mm이다. 오존발생기에 연결된 캐패시터 (1.0 F)는 오존발생에 소모된 방전전력을 측정하기 위한 것이다. 오존발생기에 인가되는 교류 고전압 (60 Hz)은 발생하는 오존의 농도를 변화시키기 위하여 12~17 kV (피크치) 범위로 가변되었다. 오존발생기는 실온에서 가동되었다.

μ



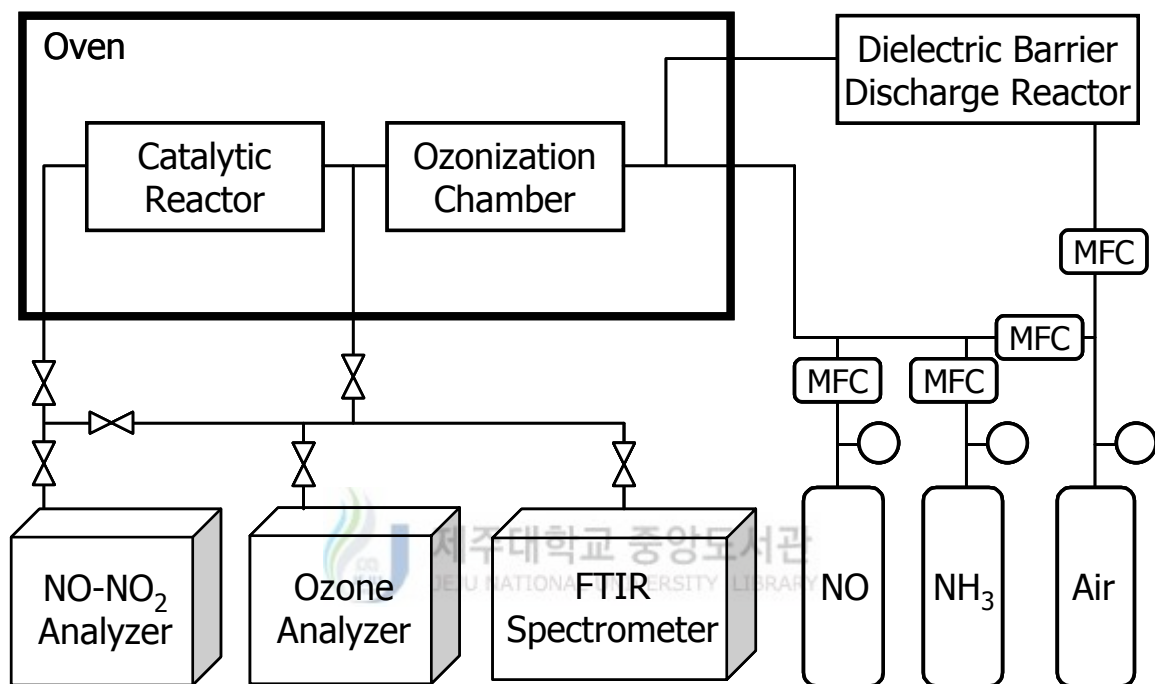


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus.

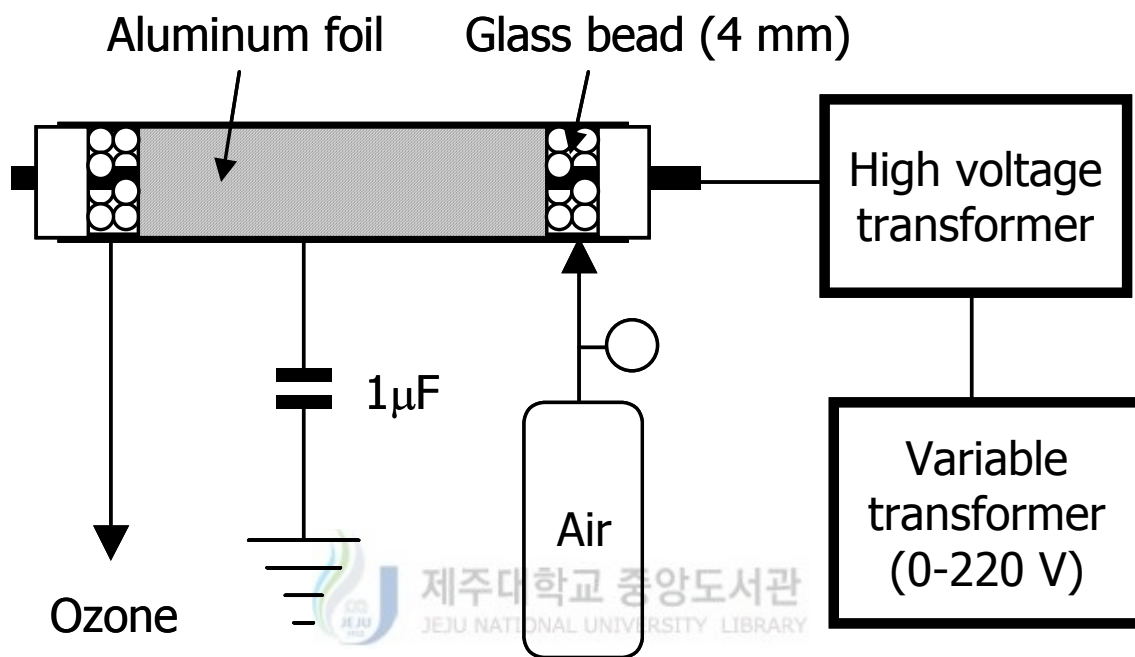


Fig. 3 Schematic diagram of the ozone generator using dielectric barrier discharge.

### 3.2. 실험방법

본 연구에 사용된 모사 배기가스의 주요 성분은 공기였으며, 오존발생기의 산소공급원으로도 공기를 사용하였다. 공기의 유량은 질량유량조절기 (MFC Model 1179A, MKS Instruments, Inc.)에 의해 조절되었다. NO (5.0%(v/v) 질소밸런스)와 NH<sub>3</sub> (5.0%(v/v), 질소밸런스)의 유량도 질량유량조절기에 의해 조절되었으며, NO와 NH<sub>3</sub>는 유입되는 공기와 혼합되었다. 일부의 NO는 산소 존재하에서 자발적으로 NO<sub>2</sub>로 산화된다. 오존화실 입구의 NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) 농도는 300 ppm이었으며, 200~500 ppm 범위로 가변되었다. 위에서 암모니아는 질소산화물의 촉매 환원을 위해 공급한 것이며, 초기 NO<sub>x</sub> 농도 대 암모니아의 주입비는 대부분의 조건에서 1.0으로 하였다. 촉매반응기에 질소산화물을 통과시키면 실험 초기에 NO와 NO<sub>2</sub>의 흡착이 일어나므로 촉매반응기 전후의 NO<sub>x</sub> 농도가 달라진다. 따라서 촉매반응기 출구의 NO, NO<sub>2</sub> 농도가 정상상태에 도달하였을 때 암모니아를 주입하였다. 위와 같은 방법으로 제조한 모사 배기가스의 총 유량은 실온 기준으로 5 L/min였다. 유량은 5~15 L/min 범위로 가변하였다. 배기가스의 유량이 5 L/min인 경우는 오존화실에서의 모사 배기가스 체류시간이 약 3초였다. 오존화실에서 NO 산화반응 실험과 NO<sub>x</sub>의 촉매환원 실험은 90~230°C 범위의 온도에서 수행되었다. 이전의 연구에 따르면 저온 플라즈마-SCR 복합공정에서 질산암모늄이 생성되지 않는 최저 온도가 170°C였다. 그러나 오존처리-SCR 복합공정에서는 질산암모늄 생성 거동이 약간 달라질 것으로 예상되어 반응후의 촉매표면을 전자현미경으로 살펴보았다.

반응 전후의 NO, NO<sub>2</sub> 농도는 휴대용 배기가스분석기 (flue gas analyzer, GreenLine MK2-9.007, Eurotron)를 이용하여 분석하였으며, 공정 부산물의 정성 및 정량분석을 위해 푸리에 변환적외선분광기 (FTIR Model 1600, Perkin-Elmer)와 2.4 m 기체 셀 (Pike Technologies Inc.)을 사용하였다. 오존 농도의 측정에는 휴대용 기체 분석기 (Porta Sens II, Analytical Technology, Inc.)가 사용되었다. 오존발생기의 방전극에 인가되는 고전압 측정에는 1000:1 고전압

프로브 (PVM 4, North Star Research, Corporation)와 디지털 오실로스코프 (TDS 3032, Tektronix)가 사용되었다. 1.0 F 캐패시터 양단의 전압은 10:1 전압 프로브 (P6139A, Tektronix)를 이용하여 측정하였다. 오존발생기에 직렬로 연결된 1.0 F 캐패시터 양단의 전압은 원리적으로 오존발생기에 충전된 전하량에 해당하며, 오존발생기에서 소모된 전력 (방전전력)은 Lissajous figure로 알려진 전하-전압도에 의해 계산될 수 있다. 방전전력 측정에 대한 세부적인 사항은 문헌에 상세히 기술되어 있다(Kogelschatz, 2003).



## IV. 실험결과 및 고찰

### 4.1. 오존화실

Fig. 4는 170~230°C의 온도범위에서 배기가스에 첨가된 오존의 농도에 따른 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도변화를 나타낸다. 오존의 농도는 오존발생기의 전압에 의해 변화될 수 있었다. 즉, 높은 전압에서 방전전력이 커지며 이에 따라 오존발생량이 증가한다. 본 연구에서 사용한 모사 배기가스의 NO<sub>x</sub> 주 성분은 NO이다. 배기가스가 오존과 혼합되면 NO는 위에 제시한 반응 (1)에 의해 NO<sub>2</sub>로 산화 된다. NO의 산화정도는 배기가스에 첨가된 오존의 양에 의해 결정되므로 NO 농도는 오존의 농도에 따라 감소하였다. NO의 산화반응은 반응온도에도 의존한다. 비록 반응 온도의 영향이 크지는 않았을지라도 높은 온도에서 NO의 산화 정도가 낮았다. 배기가스에 첨가된 오존은 반응 (1)에 따라 NO와 반응한다. 그러나 동시에 오존은 열적으로 분해되어 분자 산소가 될 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 오존의 분해속도는 온도에 비례하여 증가한다. 따라서 높은 온도에서 NO→NO<sub>2</sub> 산화정도가 낮은 결과로 나타났다. 반응 (1)에서 쉽게 이해될 수 있는 것처럼 오존의 열적인 분해가 없다면 감소된 NO의 양은 첨가된 오존의 양과 같아야 한다. 그러나 Fig. 4에 따르면 감소된 NO의 양은 첨가된 오존의 양보다 조금 낮았으며, 이 결과는 오존 분해가 일어났음을 의미하는 것이다. 그밖에 배기가스와 첨가된 오존의 불완전한 혼합도 감소된 NO의 양이 첨가된 오존의 양보다 작은 원인을 부분적으로 설명할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 5는 모사 배기가스의 유량 5 L/min, NO<sub>x</sub> 초기농도 300 ppm 조건에서 배기가스에 첨가되는 오존의 양을 변화시키며 90~200°C 범위의 온도에서 측정된 NO 산화정도와 NO<sub>2</sub> 생성농도를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 저감된 NO 농도와 생성된 NO<sub>2</sub> 농도가 전 온도범위에서 대각선 주변에 위치하고 있으며, 이는 저감된 NO가 주로 NO<sub>2</sub>로 산화되었음을 의미하는 것이다.

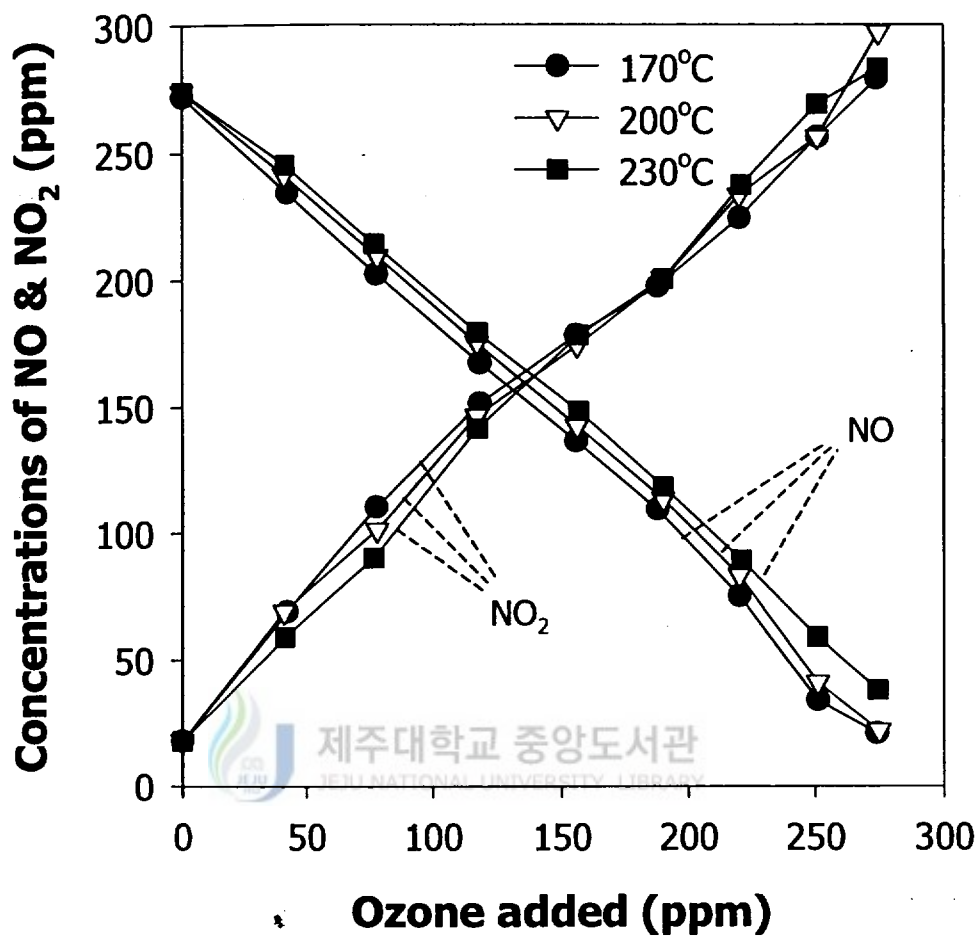


Fig. 4 NO oxidation in the ozonization chamber.

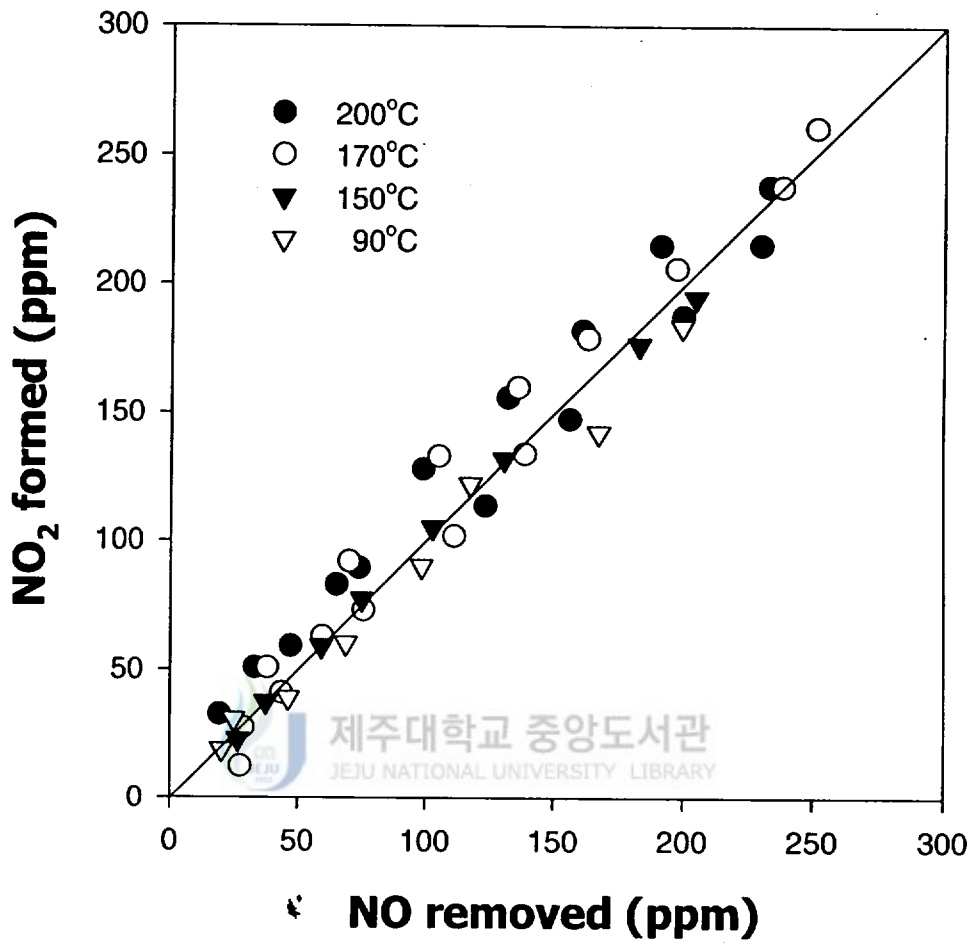


Fig. 5 Concentrations of NO removed and NO<sub>2</sub> formed.

Fig. 6은 오존화실로부터 배출되는 미반응 오존의 농도를 온도의 함수로 표현한 것이다. 모든 온도에서 미반응 오존이 배출되었다는 점은 배기가스와 첨가된 오존사이에 불완전한 혼합이 있었음을 의미하며, NO 산화반응이 예상보다 조금 낮았던 원인으로도 작용한다. 이 그림에서 검은 원 기호와 흰 원 기호는 각각 첨가된 오존의 농도가 150 ppm과 275 ppm이었을 때의 미반응 오존 배출 농도를 나타낸다. 두 경우 모두 미반응 오존의 농도가 온도의 증가에 따라 감소하였는데, 이 이유는 오존의 열적 분해속도가 온도에 비례하기 때문으로 해석된다.

반응 (1)에 의해 생성된 NO<sub>2</sub>는 반응 (2)에 의해 NO<sub>3</sub>로 더욱 산화될 수 있으나 이 반응은 매우 느리게 일어난다. NO<sub>3</sub>가 생성된다면, 반응 (3)과 같이 NO<sub>2</sub>와 결합하여 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성될 수도 있다. 그러나 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 반응 (4) 및 반응 (5)에 의해 빠르게 분해된다. 따라서 NO<sub>3</sub>나 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도는 매우 낮을 수밖에 없을 것이다. 오존화실 출구에서의 배기가스 FTIR 스펙트럼이 Fig. 7에 제시되어 있다. 그림과 같이 오존이 첨가되어도 FTIR 스펙트럼에서 NO<sub>3</sub> (1275 cm<sup>-1</sup>)나 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1700 cm<sup>-1</sup>)는 관찰되지 않았으나, 미량의 N<sub>2</sub>O가 관찰되었다. 이 N<sub>2</sub>O는 오존발생기에서 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>가 다음과 같이 반응하여 생성된 것이다:



즉, 오존발생기의 산소공급원으로 공기대신 산소를 사용한다면 N<sub>2</sub>O 발생 문제가 해결될 수 있을 것이다.

Fig. 8은 본 연구의 오존처리에 의한 NO 산화방법과 일반적인 저온 플라즈마 기술의 NO 산화 방법에서 얻어진 결과들을 비교한 것이다. 두 경우를 같은 기준으로 비교하기 위하여 전력밀도에 대해 NO 농도를 도시하였다. 여기서 전력밀도는 방전전력을 배기가스 유량으로 나눈 값이다. 방전전력은 저온 플라즈마 반응기 혹은 오존발생기에서 소모된 전력이다. 저온 플라즈마 반응기의 경우는 탄화수소 첨가제가 없을 때 반응온도 200°C에서 NO 산화반응 속도가 매우 느렸다. 첨가제로 에틸렌을 750 ppm 사용했을 때는 저온 플라즈마에 의한 NO 산화반응이 매우 촉진되었음을 알 수 있으나, 에틸렌으로부터 생성되는 부산물이 중



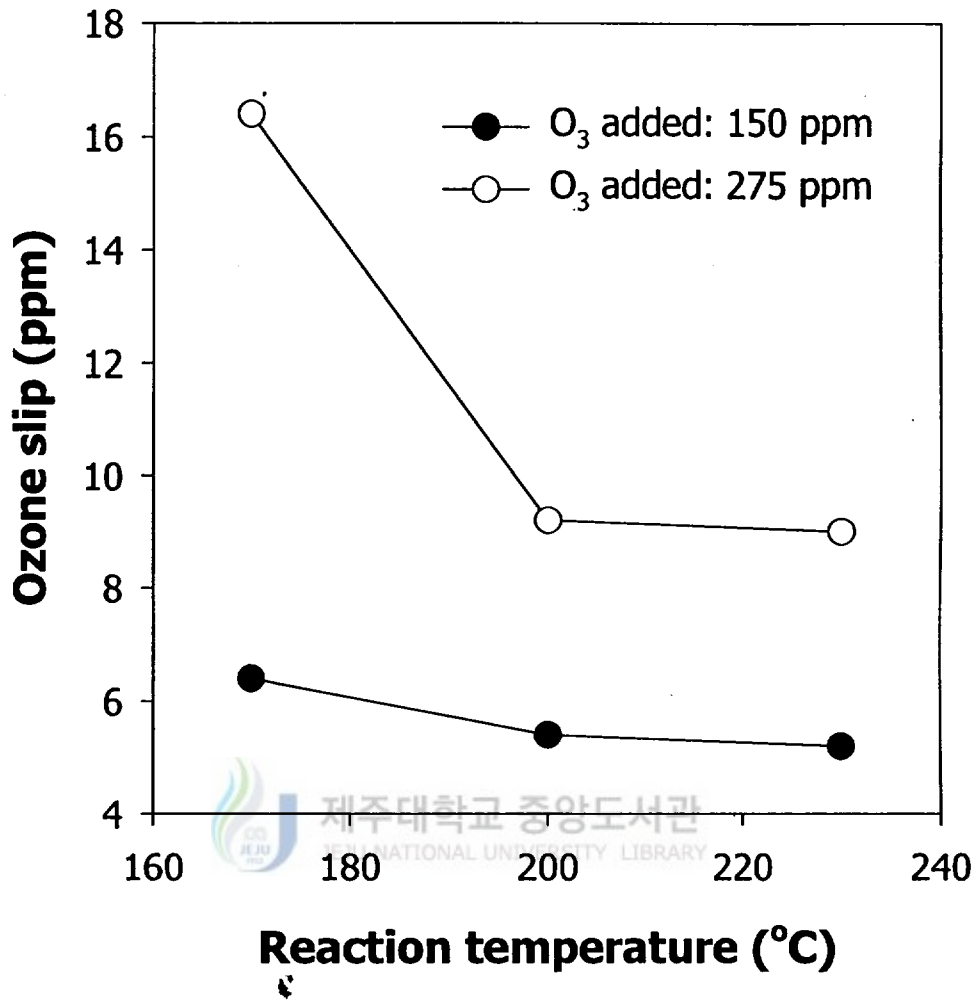


Fig. 6 Ozone slip as a function of reaction temperature  
(initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min).

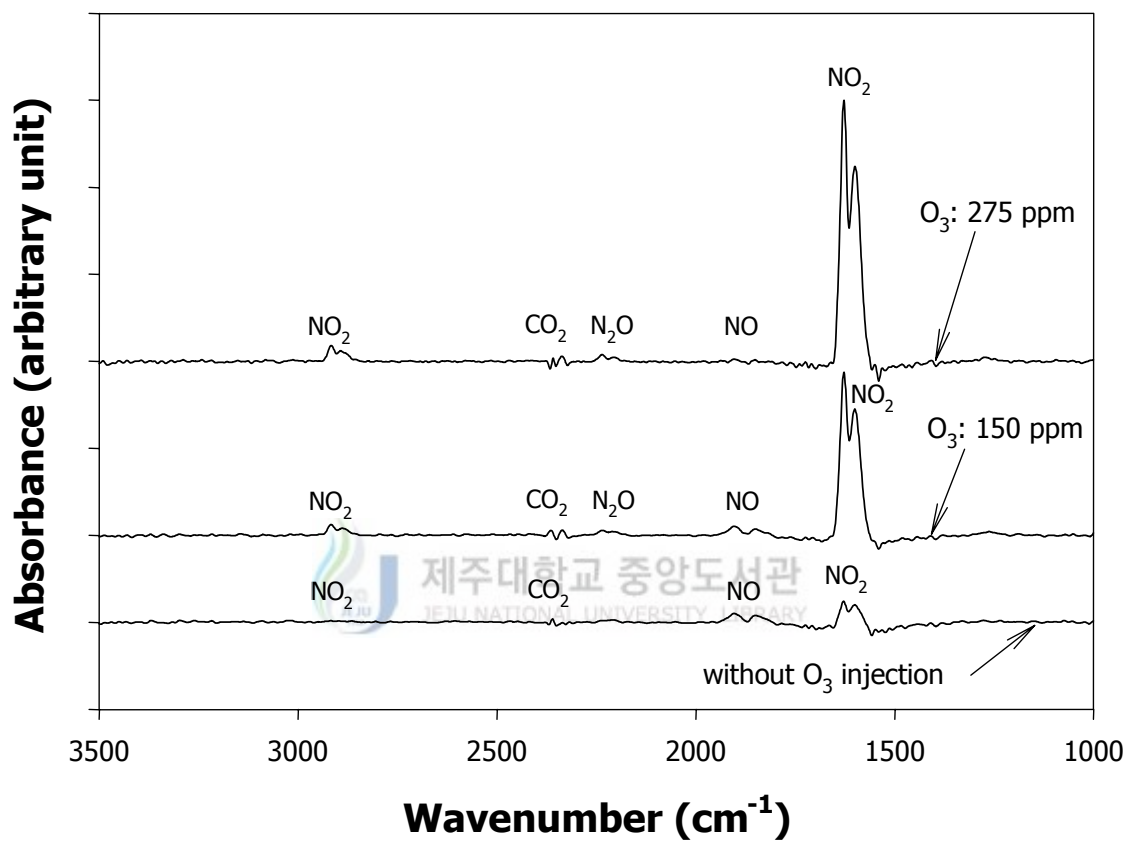


Fig. 7 FTIR spectra obtained at the outlet of the ozonization chamber (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C).

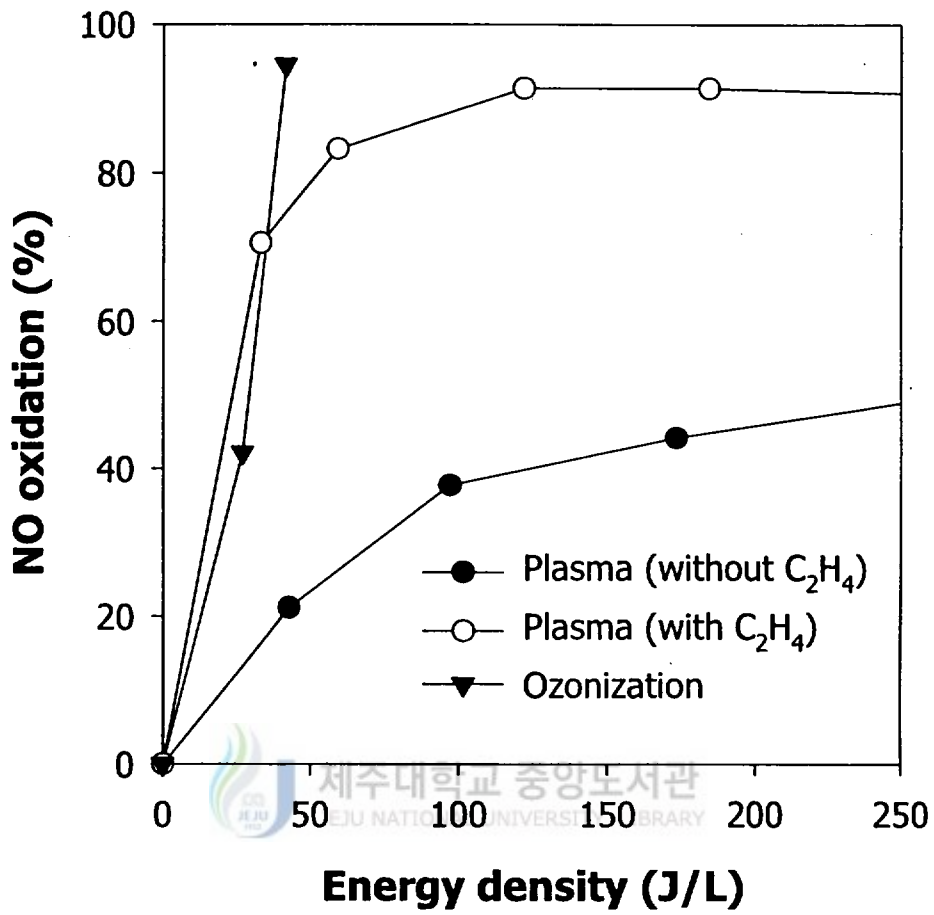


Fig. 8 Comparison of the present ozonization method with typical nonthermal plasma process in terms of NO oxidation performance (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 200°C).

요하게 고려되어야 한다(Mok 등, 2003). 반면에, 오존처리 방법은 탄화수소 첨가제 도움 없이도 NO를 쉽게 산화시킬 수 있었다. 이 결과는 오존처리 방법이 저온 플라즈마 방법보다 NO 산화반응에 있어서 유리하다는 것을 증명하는 것이다. 그러나 배기가스에 충분한 양의 탄화수소가 존재하는 경우에는, 예를 들어 미연 탄화수소가 다량 존재하는 디젤배기가스의 경우에는 투입된 에너지 대비 NO 산화효율이 서로 유사할 것으로 사료된다.

## 4.2. 질소산화물의 촉매 환원

본 절에서는 오존처리에 의해 NO의 일부가 NO<sub>2</sub>로 산화되었을 때의 질소산화물의 촉매 환원 결과에 대해 다루고 있다. 한 예로 Fig. 9는 반응온도 170°C에서 얻어진 오존-촉매 복합공정 후단의 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도 거동을 나타낸다. 앞서 언급한 바와 같이 암모니아는 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도가 안정화되어 정상상태에 도달한 다음 주입하였다. 시간이 지남에 따라 복합 공정 후단의 NO 농도는 점차 감소하며 NO<sub>2</sub> 농도는 거의 0으로 떨어졌다. 이 조건에서 NO와 NO<sub>2</sub>의 정상상태 농도는 각각 96 ppm과 0 ppm이었으며, 이는 NO<sub>x</sub> 제거효율 68%에 해당한다. 대략 등물의 NO/NO<sub>2</sub> 혼합물을 만들기 위하여 150 ppm의 오존이 배기가스에 첨가되었을 때 NO의 농도는 더욱 감소되었고 NO<sub>2</sub> 농도는 조금 증가하였다. 이 때 얻어진 정상 상태의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 86%였다. 반면에 NO<sub>2</sub> 농도가 NO보다 훨씬 높았을 때 (NO: NO<sub>2</sub>가 1:3일 때), NO<sub>x</sub> 제거효율이 오히려 68%로 떨어졌다. Fig. 9의 결과는 오존화실에서 NO를 과다하게 NO<sub>2</sub>로 산화시키면 오히려 선택적 촉매환원 공정 (SCR)의 효과적인 반응에 불리하다는 것을 강조하고 있으며, 등물의 NO와 NO<sub>2</sub> 혼합물이 촉매 반응에 유리함을 나타내고 있다.

### 4.2.1 반응온도가 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향

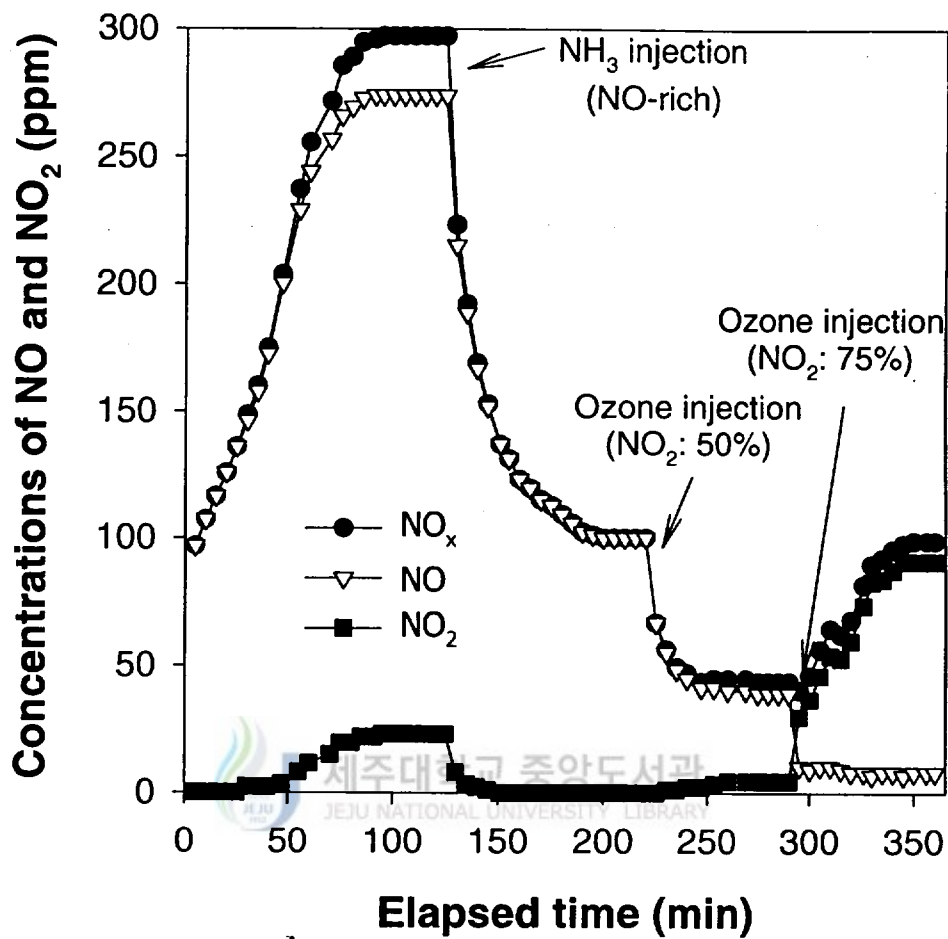


Fig. 9 Concentration variations of NO and NO<sub>2</sub> in the ozonization-catalysis hybrid process (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C).

NO<sub>x</sub> 제거효율에 미치는 반응온도의 영향이 Fig. 10에 주어져 있다. 이 그림에는 배기가스가 오존으로 처리되었을 때와 처리되지 않았을 때의 결과가 반응온도의 함수로 비교되어 있다. 배기가스의 오존 처리 없이 SCR 촉매 반응기만 단독으로 사용되었을 때는 반응온도가 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향이 매우 컸다.

일반적으로 암모니아의 존재 하에서 질소산화물의 촉매환원은 주로 반응 (8)에 의해 일어난다고 알려져 있다. 오존이 배기가스에 첨가되지 않았을 때는 작은 양의 NO<sub>2</sub> 만이 존재하므로 반응 (8)이 주요 NO<sub>x</sub> 제거 경로이다. 불행하게도 이 반응은 큰 활성화 에너지로 인해 온도의존성이 매우 높다(Bröer와 Hammer, 2000). 결과적으로 반응온도의 감소는 NO<sub>x</sub> 제거효율을 크게 감소시킨다. 이에 반해 등물의 NO/NO<sub>2</sub>를 생성하기 위하여 150 ppm의 오존을 배기가스에 첨가하였을 때는 NO<sub>x</sub> 제거효율의 온도의존성이 훨씬 작아졌다. 만일 배기가스가 NO<sub>2</sub>를 포함하고 있으면 반응 (8) 뿐만 아니라 반응 (12)이 빠르게 일어나게 된다(Bröer와 Hammer, 2000; Koebel 등, 2001). Fig. 10에서 오존처리시 NO<sub>x</sub> 제거효율이 작은 온도 의존성을 갖는다는 것은 반응 (12)의 활성화 에너지가 반응 (8)의 활성화 에너지보다 더 작다는 것을 의미한다. 문헌에 따르면 (Bröer와 Hammer, 2000), 반응 (8)과 반응 (12)의 활성화 에너지가 각각 73.5와 25.2 kJ/mol이다. 따라서 SCR반응에 미치는 반응 (8)의 기여정도는 온도가 감소함에 따라 더욱 커지게 되며, 이는 오존처리시 NO<sub>x</sub> 제거효율이 온도에 덜 민감해지는 원인이 된다. 결론적으로 반응온도가 낮을 때 배기가스의 오존처리를 통해 SCR 촉매 환원 반응을 크게 향상시킬 수 있다. 그러나 그림에서 보는 바와 같이 230°C 정도의 높은 온도에서는 이러한 NO<sub>x</sub> 제거효율 향상효과가 거의 사라졌다.

#### 4.2.2 온도 및 NO<sub>2</sub>/NO 비율이 질산암모늄 생성에 미치는 영향

Fig. 11과 Fig. 12는 초기 NO<sub>x</sub> 농도 300 ppm, 배기가스 유량 5 L/min의 조건에서 2시간 동안 반응시킨 촉매의 표면을 전자현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 11은 NO와 NO<sub>2</sub>의 비율이 1 : 3일 경우이고, Fig. 12는 NO와 NO<sub>2</sub>의 비율이 1 :

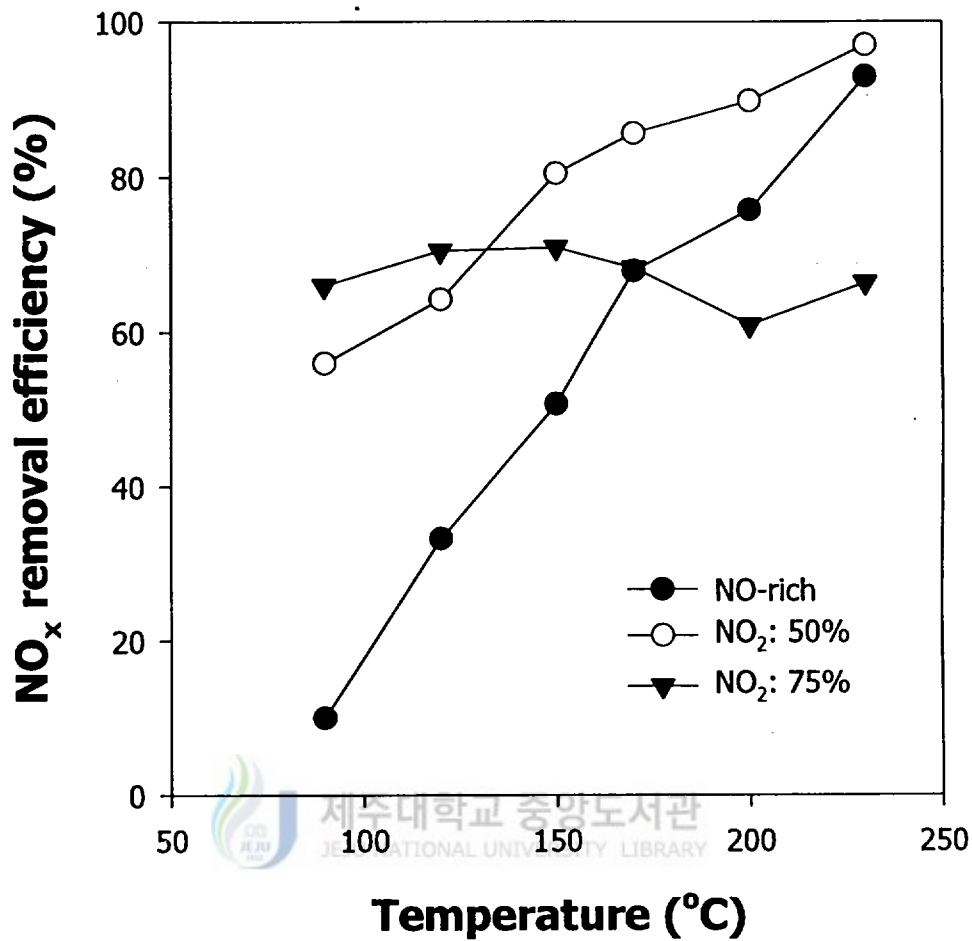


Fig. 10 Effect of the reaction temperature on the catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in the presence and in the absence of ozonization (initial NO<sub>x</sub>: 300ppm; flow rate: 5 L/min; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).

1일 경우이다. Fig. 11의 결과에 의하면 150°C 이하의 온도에서는 NO<sub>x</sub> 제거과정에서 질산암모늄이 생성되었다는 것을 알 수 있다. 질산암모늄 생성과 관련된 반응은 다음과 같다:



반응 (14)에서 반응 (17)의 총괄 반응은 다음과 같다:



일반적으로 반응 (14)는 매우 느리게 일어나는 것으로 알려져 있으나, 반응 (14)~(17)에서 알 수 있듯이 과량의 NO<sub>2</sub> 존재는 결국 질산암모늄 생성을 유발할 수 있다. 질산암모늄이 느리게 생성되더라도 촉매 표면에 장시간에 걸쳐 조금씩 퇴적된 질산암모늄은 반응 표면적 감소의 원인이 되며, 궁극적으로는 촉매를 완전히 비활성화 시키게 된다. 반응온도가 170°C 이상이었을 때 질산암모늄이 생성되지 않은 이유는 질산암모늄의 분해 온도 (210°C)에 근접한 온도에서 반응 (15)가 일어나기 어려웠기 때문으로 판단된다.

반면에, Fig. 12와 같이 NO와 NO<sub>2</sub>의 비율이 1 : 1일 때는 90°C의 낮은 온도에서조차도 질산암모늄이 생성되지 않음을 알 수 있었다. 이 결과는 등몰의 NO/NO<sub>2</sub> 조건에서 반응 (12)에 의해 NO와 NO<sub>2</sub>가 빠르게 소모되므로 반응 (14)~(17)에 의한 질산암모늄 생성이 방지될 수 있었기 때문이다. 저온 플라즈마 공정을 사용하여 NO를 산화시키게 되면, NO<sub>2</sub> 뿐 만 아니라 다음 반응에 의해 질산 (HNO<sub>3</sub>)도 생성 된다:





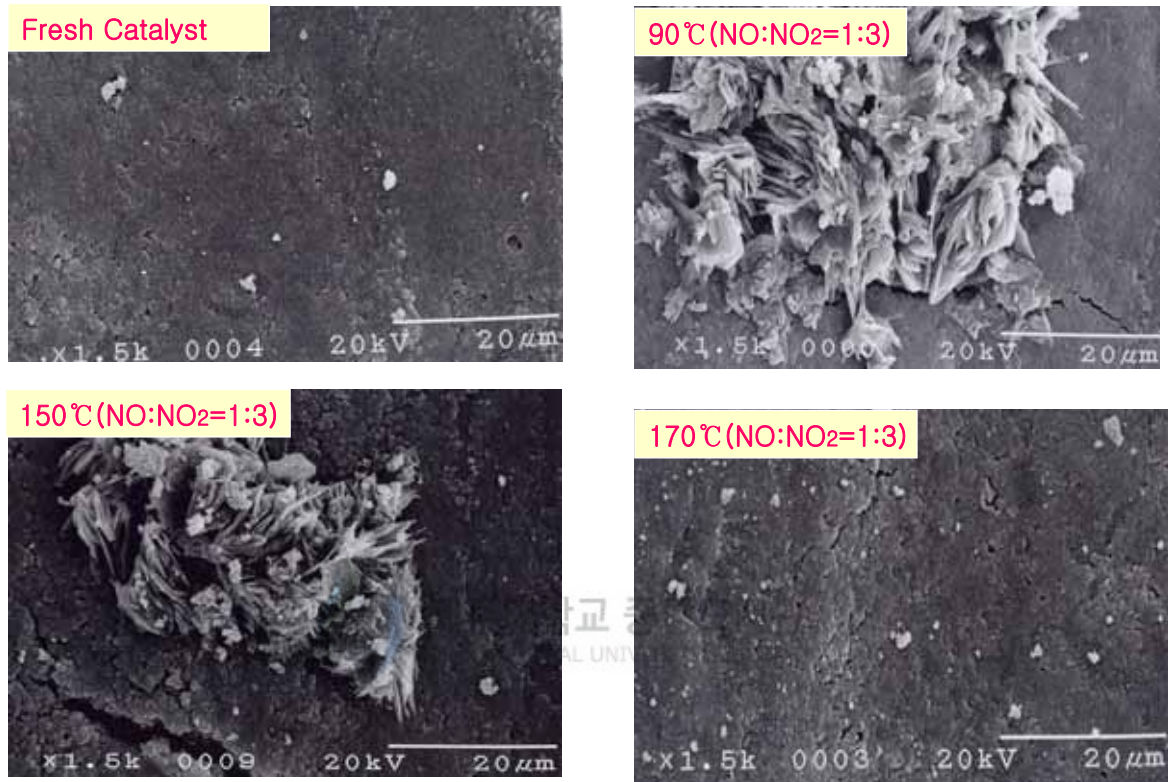


Fig. 11 Ammonium nitrate formation at NO : NO<sub>2</sub> = 1 : 3  
(initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).

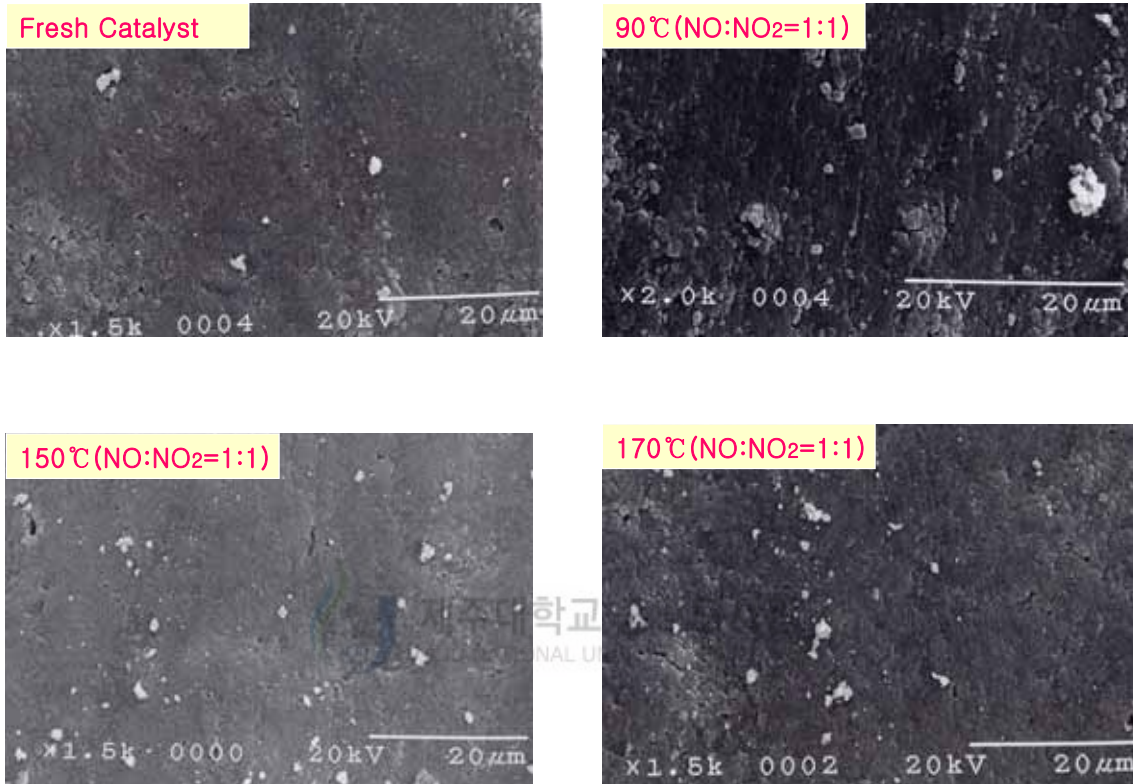
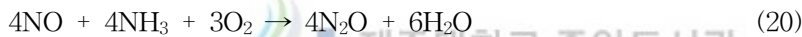


Fig. 12 Ammonium nitrate formation at NO : NO<sub>2</sub> = 1 : 1  
(initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).

반응 (19)에 의해 생성된 질산은 반응 (15)에 의해 중화되어 질산암모늄을 생성한다. 이러한 기존의 저온 플라즈마 공정과 비교했을 때 오존주입방법의 장점은 반응 (19)를 일으키지 않아 질산암모늄 생성 가능성이 그만큼 낮다는 점이다.

#### 4.2.3 부산물 발생

Fig. 13은 150 ppm의 오존이 배기가스에 첨가되었을 때 부산물 생성을 보여주는 FTIR 스펙트럼이다. 이 그림에서  $\text{NO}_3$ 와  $\text{N}_2\text{O}_5$ 는 오존화실 (촉매반응기 전단) 출구 뿐 만 아니라 촉매 반응기 출구에서 검출되지 않았다. 이 결과는 SCR 촉매 반응기에서  $\text{NO}_3$ 나  $\text{N}_2\text{O}_5$ 를 생성하는 어떤 화학반응도 일어나지 않았음을 의미한다. 본 연구에서 사용한  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 에 기초한 상용 촉매는  $\text{N}_2\text{O}$ 를 생성하는 경향을 보인다(Koebel 등, 2001). 파수  $2236\text{ cm}^{-1}$ 에서의 작은 피크는  $\text{N}_2\text{O}$ 의 생성을 반영하는 것이다. 촉매표면에서  $\text{N}_2\text{O}$  생성에 이를 수 있는 가능한 화학반응은 다음과 같다(Koebel 등, 2001):



위에서 언급한 바와 같이 공기를 산소공급원으로 하는 오존발생기는  $\text{N}_2\text{O}$ 를 생성할 수 있다. 따라서 촉매반응기 출구에서 측정된  $\text{N}_2\text{O}$  농도는 오존발생기에서 생성된  $\text{N}_2\text{O}$  농도도 포함하고 있다. 배기가스의 오존처리 여부에 따른 촉매반응기에서의  $\text{N}_2\text{O}$  생성거동이 Fig. 14에 나타나 있다. 이 그림에는 비교를 위하여 오존화실 출구의  $\text{N}_2\text{O}$  농도도 함께 제시되어 있다. 오존처리가 없을 때에는 촉매반응기 후단의  $\text{N}_2\text{O}$  농도가 각각 3.3과 3.6 ppm이었다. 반면에 배기가스가 오존에 의해 전처리 되었을 때는 촉매반응기 출구의  $\text{N}_2\text{O}$  농도가 약간 증가하였다. 그러나 배기가스의 오존처리시 순수하게 촉매 반응기에서 생성된  $\text{N}_2\text{O}$  양은 오존처리가 없을 때보다 더 작았다. 즉, 오존처리시 촉매반응기 출구에서 측정된  $\text{N}_2\text{O}$  농도는 오존발생기에서 생성된  $\text{N}_2\text{O}$  뿐 만 아니라 촉매반응기에서 생성된  $\text{N}_2\text{O}$  농도도

포함하고 있다. 오존발생기에서 생성된  $N_2O$ 를 제외하면 촉매에서의  $N_2O$  생성 선택도는  $NO$ 와  $NO_2$  혼합물이 사용되었을 때 더 작았다고 할 수 있다.  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매 상에서 순수한  $NO$ ,  $NO-NO_2$  혼합물, 순수한  $NO_2$ 를 사용하여  $N_2O$  생성거동을 연구한 Madia 등 (2002)도 본 연구와 유사한 결과를 얻었다.  $NO$ 와  $NO_2$  혼합물을 사용했을 때  $N_2O$  쪽으로의 선택도가 낮아지는 것은 반응 (12)에 의해  $NO$ 가 빠르게 소모되어 반응 (20)이 억제될 수 있었기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 15는 150 ppm의 오존이 배기가스에 첨가되었을 때 오존화실 하류 (촉매반응기 전단)와 촉매반응기 하류의 미반응 오존농도를 온도 범위 170~230°C에 대해 나타내고 있다. 오존화실 출구의 미반응 오존 농도는 온도에 따라 조금 다르나 대략 6 ppm 근처였다. 오존에 의해 처리된 배기가스가 촉매 반응기를 통과하였을 때는 오존의 농도가 4 ppm 이하로 감소되었다. 이와 같이 오존농도가 촉매 반응기를 통과하며 감소한 것은 촉매반응기에서 더 많은 체류시간이 제공되어 결국 더 많은 오존이 열분해 되었기 때문이다.

#### 4.2.4 반응 온도 및 $NO_2/NO$ 비율이 $NO_x$ 제거에 미치는 영향



Fig.16은 90~230°C의 온도범위에서  $NO_2$  함량에 따른  $NO_x$  제거율을 나타낸 것이다. 그림과 같이  $NO_x$  제거효율은 온도가 증가할수록 증가하였으며, 150°C 이상의 온도에서는  $NO_2$  함량이 50%일 때 모든 온도에서 최대의  $NO_x$  제거효율을 나타냈다. 150, 170, 200, 230°C의 온도에서 촉매만 사용했을 때에는 각각 51, 68, 76, 93%의  $NO_x$  제거효율을 보였으나, 오존처리를 통해  $NO_2$  함량을 50%로 증가시켰을 때에는 각각 80, 86, 90, 97%로  $NO_x$  제거효율이 증가하였다. 본 연구에 사용된 촉매의 적정 반응온도는 250~400°C 범위지만, 오존을 이용함으로써 150°C의 낮은 온도에서도 80%의  $NO_x$  제거효율을 얻을 수 있었다. 230°C의 비교적 높은 온도에서는 오존 주입에 의한  $NO_x$  제거 증가효과가 4%내외로 매우 작았으며, 온도가 낮아질수록 오존 주입에 의한 효과가 두드러졌다. 이결과는 복합

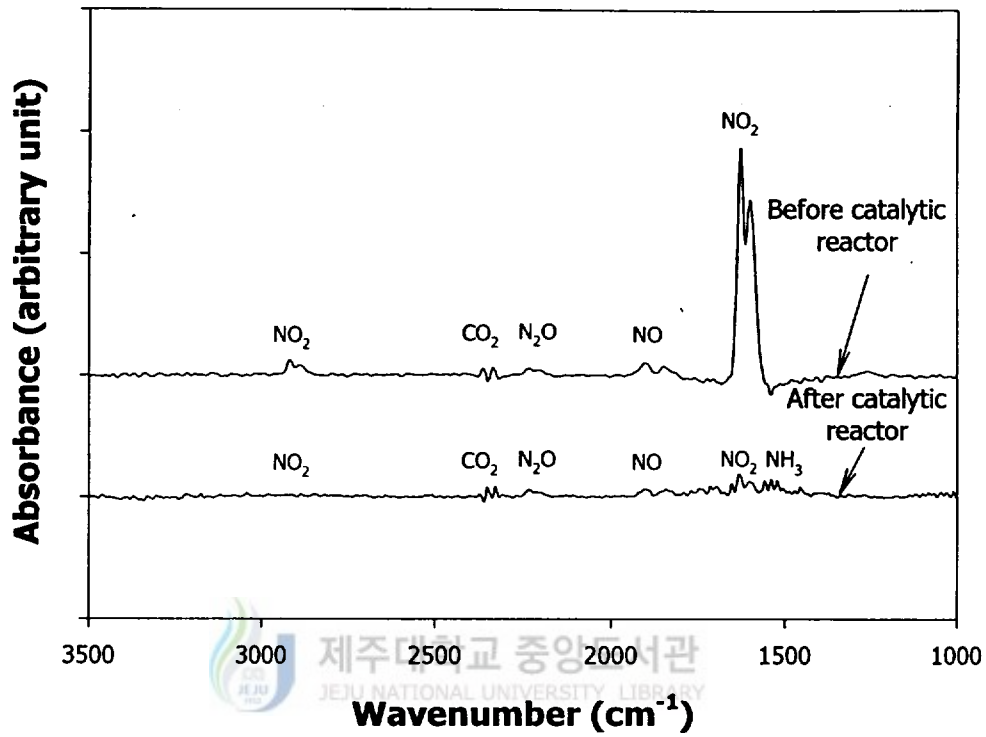


Fig. 13 FTIR spectra before and after the catalytic reactor (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C; ozone added: 150 ppm).

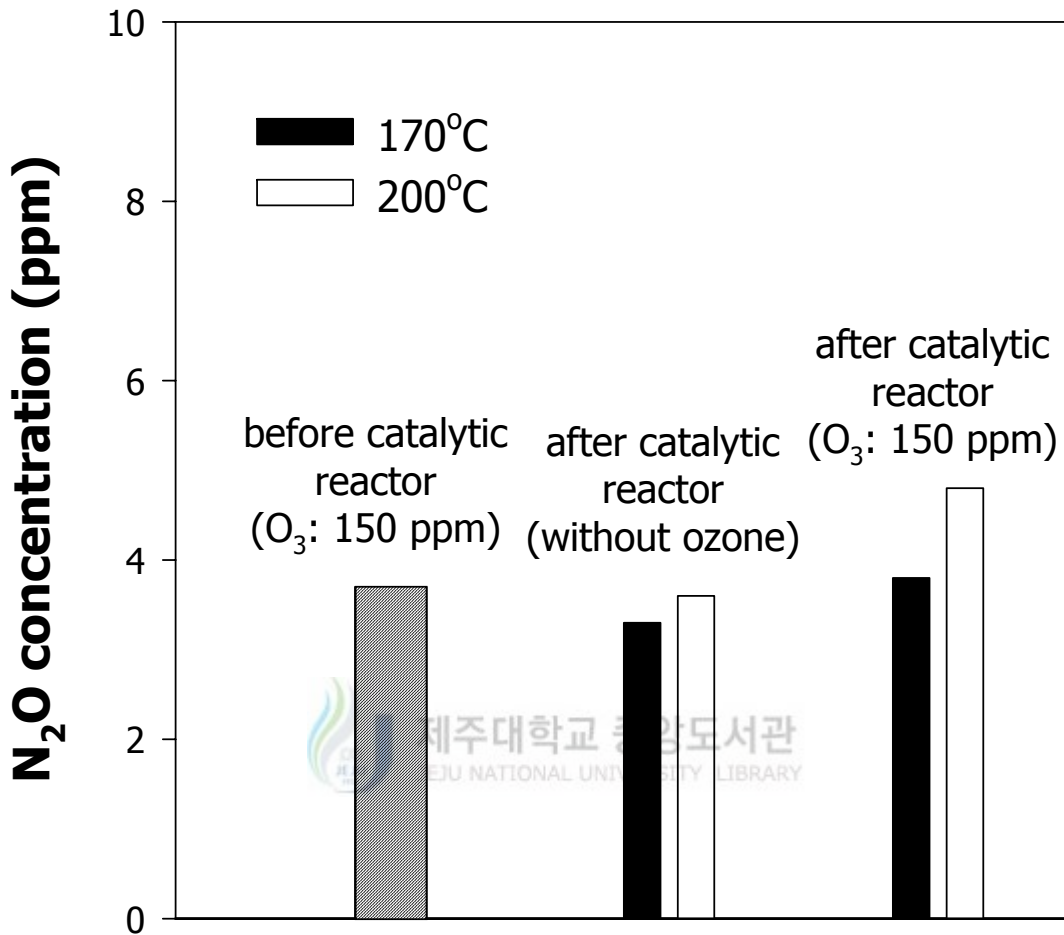


Fig. 14 Formation of nitrous oxide in the ozonization chamber and in the catalytic reactor (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min).

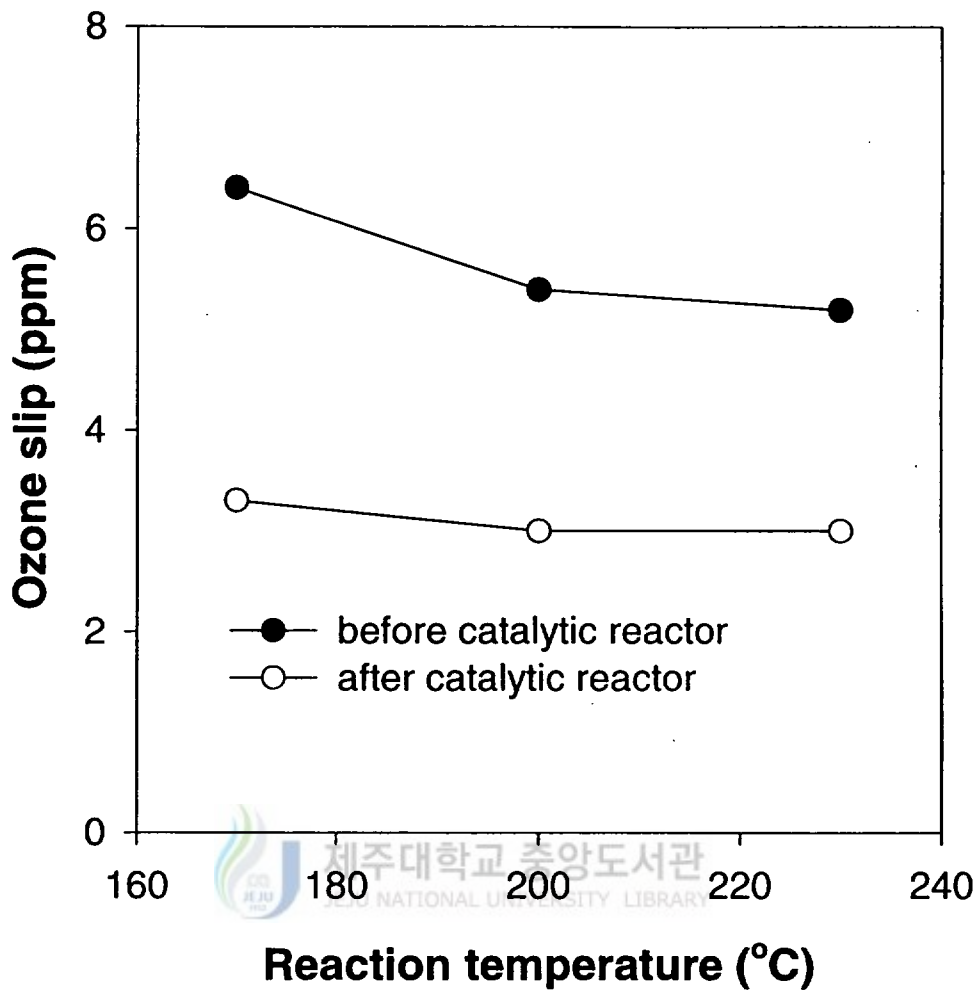


Fig. 15 Emission of unreacted ozone as a function of reaction temperature (initial  $\text{NO}_x$ : 300 ppm; flow rate: 5 L/min; ozone added: 150 ppm).

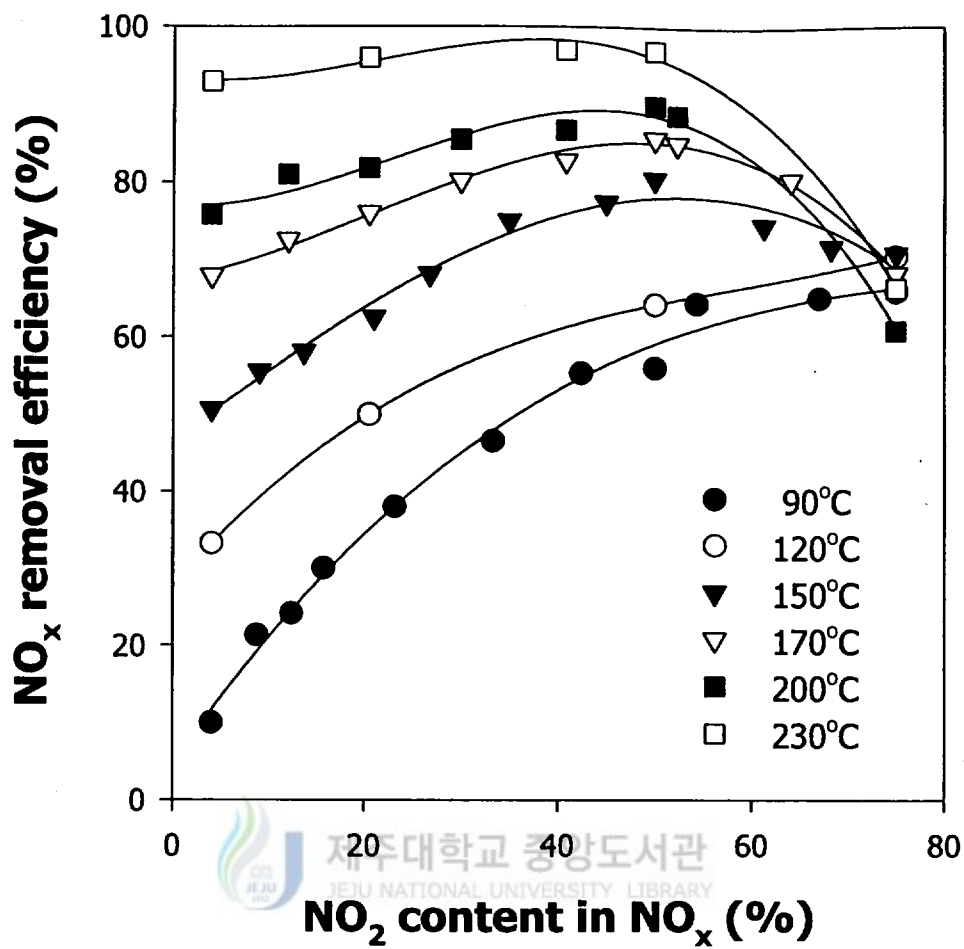


Fig. 16 NO<sub>x</sub> removal efficiency as a function of NO<sub>2</sub> content at different temperatures (NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).



공정이 저온일수록 더 효과적임을 의미하는 것이다. 반응온도 150°C 이상에서는 최대의 NO<sub>x</sub> 저감을 나타내는 NO<sub>2</sub> 함량이 존재한 반면, 저온 즉 90~120°C에서는 NO<sub>2</sub> 함량에 따라 NO<sub>x</sub> 제거율이 증가하기만 하는 경향을 보여주었다. 90과 120°C의 온도에서 촉매만 사용했을 때의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 각각 10%와 33%였으나, 오존처리에 의해 NO<sub>2</sub> 함량이 75%로 높아졌을 때는 NO<sub>x</sub> 제거효율이 각각 66%와 71%로 높아졌다. 그러나 Fig. 11과 Fig. 12에서 살펴보았듯이 NO<sub>2</sub> 함량이 높을 때는 질산암모늄이 생성될 수 있으므로, 저온에서는 NO<sub>2</sub> 함량을 50% 이내로 제한하여야 한다.

#### 4.2.5 유량변화가 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향

Fig. 17은 본 연구의 복합공정에서 유량변화에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율을 나타낸 것이다. 모사 배기가스의 유량은 상온 기준으로 5~15 L/min 범위로 변화시켰으며 반응 온도는 170°C로 고정하였다. 이때 NO<sub>x</sub>는 300ppm, 암모니아도 300ppm으로 일정하게 주입하여 유량 변화에 따른 영향을 살펴보았다. 5, 10, 15 L/min의 유량을 공간속도로 환산하면 각각 10,000, 20,000, 30,000 h<sup>-1</sup>이다. 유량이 5 L/min이고 NO와 NO<sub>2</sub>가 등몰로 존재할 때 90%에 가까운 높은 NO<sub>x</sub> 제거율을 얻었다. 그러나 공간속도가 클수록 (유량이 증가할수록) 촉매반응기에서의 체류 시간이 감소하여 NO<sub>x</sub> 제거효율이 저하되었다. 실험조건의 모든 공간속도에서 NO<sub>x</sub> 제거효율은 NO와 NO<sub>2</sub>가 등몰로 존재할 때가 NO만 존재할 때 보다 더 높은 값을 보여주었다. 적정 유량은 원하는 제거효율에 따라 다르다. 만일 NO<sub>x</sub>를 50% 만 제거하고자 한다면 10~15 L/min의 유량을 사용해도 되지만, 80% 이상의 제거효율을 얻기 위해서는 유량을 5 L/min (10,000 h<sup>-1</sup>) 이내로 제한해야 한다.

#### 4.2.6 초기 농도가 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향

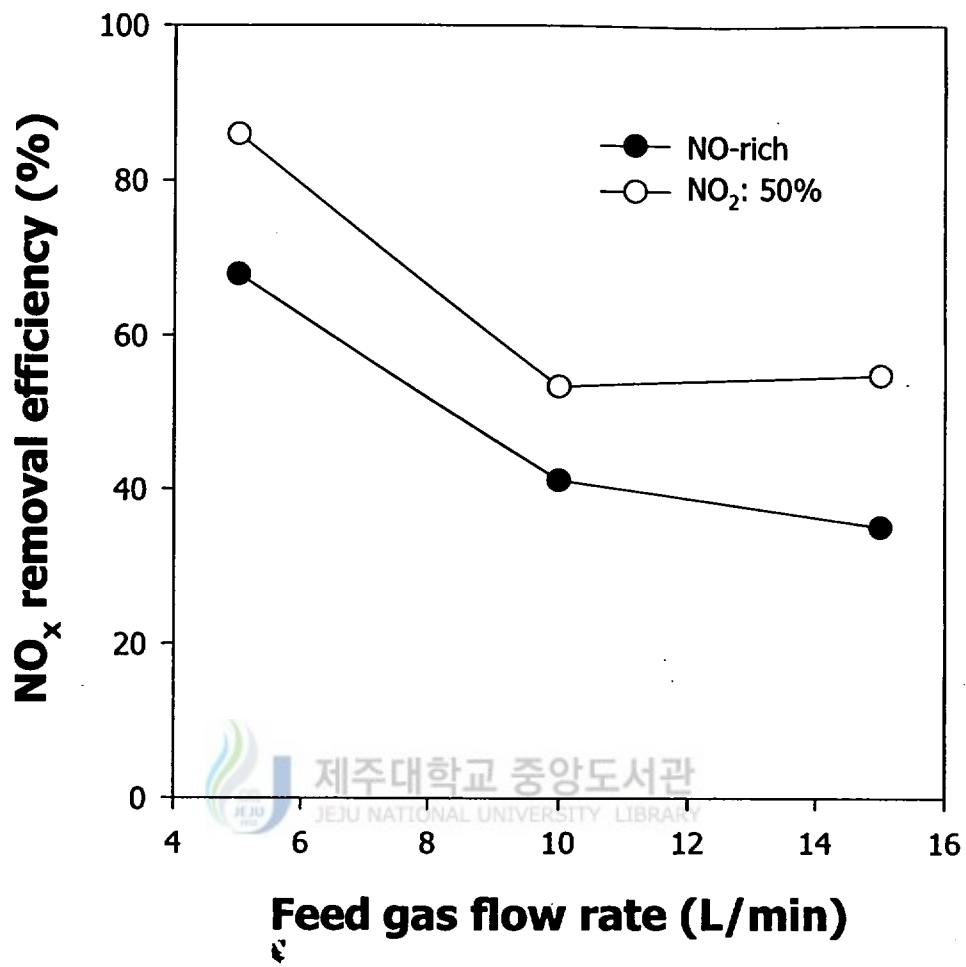


Fig. 17 Effect of the feed gas flow rate on the NO<sub>x</sub> removal efficiency (NO<sub>x</sub>: 300 ppm; temperature: 170°C; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).

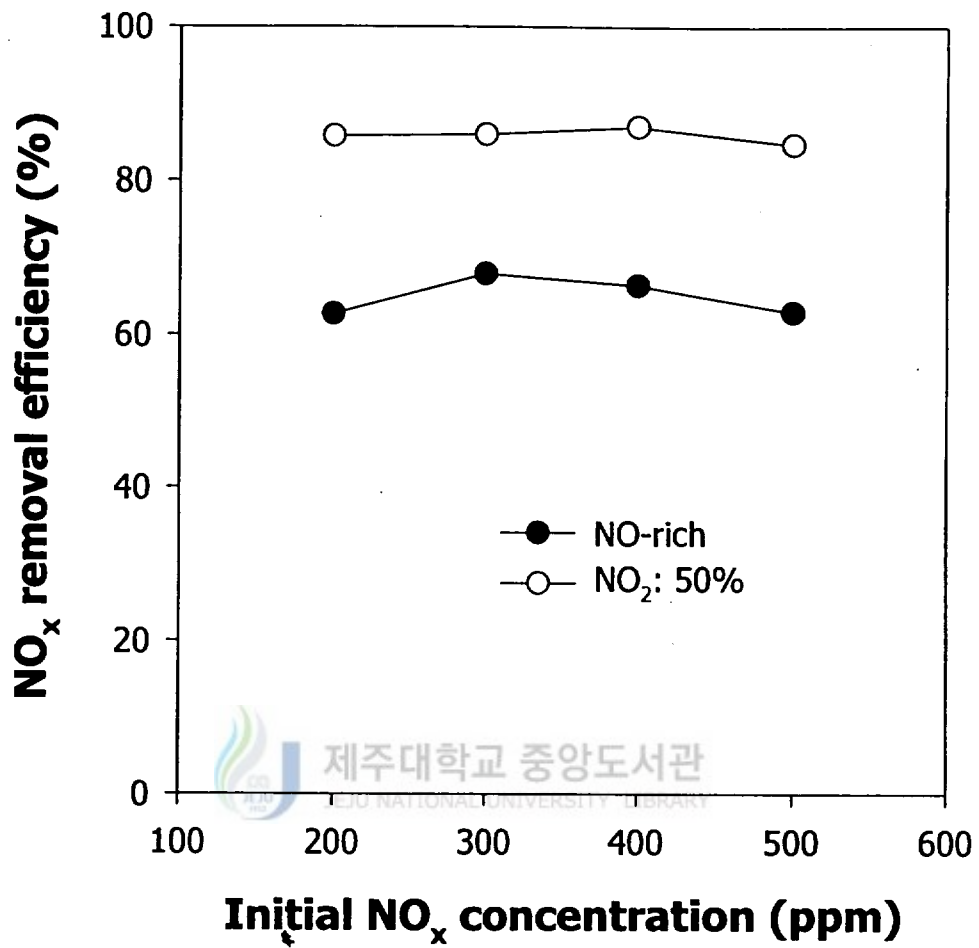


Fig. 18 NO<sub>x</sub> removal efficiency as a function of initial NO<sub>x</sub> concentration (flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C; NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>: 1.0).

Fig. 18은 NO<sub>x</sub> 제거율에 미치는 초기농도의 영향을 나타낸 것이다. 초기 NO<sub>x</sub> 농도는 200, 300, 400, 500ppm으로 변화시켰고, 이에 따라 암모니아의 농도도 함께 변화시켰다. 즉, NO<sub>x</sub>와 암모니아의 비율을 1.0으로 고정하였다. 이 실험에서 반응온도와 배기가스 유량은 각각 170°C와 5 L/min였다. 그림에서 알 수 있듯이 NO만 존재할 때의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 초기 농도에 관계없이 거의 일정하였다. 또한, 배기가스를 오존으로 처리하여 NO<sub>2</sub> 함량을 50%로 증가시킨 경우에도 NO<sub>x</sub> 제거효율과 초기농도가 거의 관련성이 없었다. NO만 존재할 때의 주요 NO<sub>x</sub> 제거 경로는 반응 (8)이며, 이 반응은 NO 농도에 대해 1차 반응이다. 1차 반응의 경우에는 다음 식과 같이 제거효율이 초기 농도와 무관하다:

$$\eta = 1 - \exp(-k \tau) \quad (21)$$

여기서  $\eta$ 는 NO<sub>x</sub>의 제거효율이고,  $k$ 는 반응속도상수, 그리고  $\tau$ 는 배기가스의 체류시간이다. 위 식과 같이 NO만 존재할 경우에는 제거효율이 초기농도와 관련이 없음을 쉽게 이해할 수 있다. 그러나 NO와 NO<sub>2</sub>가 공존할 경우 제거효율이 초기농도와 관련이 없다는 것은 쉽게 설명하기가 어려워 보다 상세한 반응 기구를 살펴보아야 한다. NO와 NO<sub>2</sub>가 배기가스에 공존하는 경우 우선 NO<sub>2</sub>가 촉매에 흡착되는 반응이 일어나며, 흡착된 NO<sub>2</sub>는 기상의 NO와 반응하여 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생성한다. 촉매에 고정되어 있는 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 촉매 표면에 흡착된 NH<sub>3</sub>와 반응하여 질소로 환원된다. Luck와 Roiron (1989)에 따르면 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 생성반응 및 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 NH<sub>3</sub> 사이의 반응은 매우 빠르게 일어나는데 반해 NO<sub>2</sub>의 흡착 반응은 매우 느리게 일어난다. 속도결정단계인 NO<sub>2</sub> 흡착은 농도 관점에서 1차 반응이므로 NO와 NO<sub>2</sub>가 공존하는 경우에도 NO<sub>x</sub> 제거효율이 초기농도와 무관했던 것으로 판단된다.

#### 4.2.7 암모니아 주입비가 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 영향

질소산화물의 환원제인 암모니아 주입량에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율 변화가 Fig.

19에 도시되어 있다. 반응기 입구의  $\text{NO}_x$  농도는 300ppm, 모사 배기가스 유량은 5 L/min, 반응온도는 170°C로 고정하였고, 암모니아 주입 농도를 150~300 ppm 범위로 변화시키며  $\text{NO}_x$  제거에 미치는 영향을 평가하였다. 암모니아 주입량을 변화시켰을 경우에도 Fig. 16~Fig. 18에 제시된 앞의 결과들과 마찬가지로 NO와  $\text{NO}_2$ 의 비율이 같을 때 가장 높은  $\text{NO}_x$  제거효율을 나타내었다. NO와  $\text{NO}_2$ 가 등몰로 존재할 때, 암모니아 주입비율 ( $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ )을 0.5, 0.7, 1.0으로 변화시키면  $\text{NO}_x$  제거효율이 각각 55%, 87%, 88%로 증가되었다. 또한, 다른 NO/ $\text{NO}_2$  비율에서도 암모니아 주입량을 증가시키면  $\text{NO}_x$  제거효율이 증가하게 되었다. 이와 같이 모든 NO/ $\text{NO}_2$  비율에서  $\text{NH}_3$  주입량을 증가시키기에 따라  $\text{NO}_x$  제거효율이 증가하는 경향을 보이는 것은 환원제와 질소산화물이 만나 반응할 확률이 암모니아 주입량에 따라 점차 높아지기 때문이다.

#### 4.2.8 수분함량이 $\text{NO}_x$ 제거에 미치는 영향

실제 배기가스는 탄화수소가 연소 후 배출되는 것이므로 상당량의 수분을 포함하고 있다. 예를 들면, 디젤엔진의 경우 무부하 조건에서 3~4%(v/v)의 수분이 배기가스에 존재한다. 물 분자는 촉매 표면에 흡착하여 활성점(active site)을 일정 부분 점유할 수 있기 때문에  $\text{NO}_x$  제거에 영향을 미칠 수 있다. 수분 영향의 평가를 위해 반응온도와 모사배기가스 유량은 각각 170°C와 5 L/min으로 고정하였고,  $\text{NO}_x$  초기 농도와 암모니아 주입 농도는 각각 300 ppm으로 일정하게 조절하였다. 이와 같이 다른 조건을 일정하게 유지한 상태에서 수분함량을 0%~5%(v/v) 범위로 변화시켰을 때의 결과가 Fig. 20에 제시되어 있다.

Fig. 20에서 보는 바와 같이 수분이 없을 때는 약 88%의  $\text{NO}_x$  제거효율이 얻어졌으나, 수분 함량이 3%(v/v)로 증가되었을 때는  $\text{NO}_x$  제거효율이 77%로 저하되었다. 수분이 있을 때와 없을 때  $\text{NO}_x$  제거효율이 달라지는 것은 물 분자,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  간의 경쟁흡착에 의한 현상으로 설명할 수 있다. 질소산화물이 촉매 표면에서 반응하기 위해서는 우선 암모니아와 질소산화물이 촉매에 흡착되어야

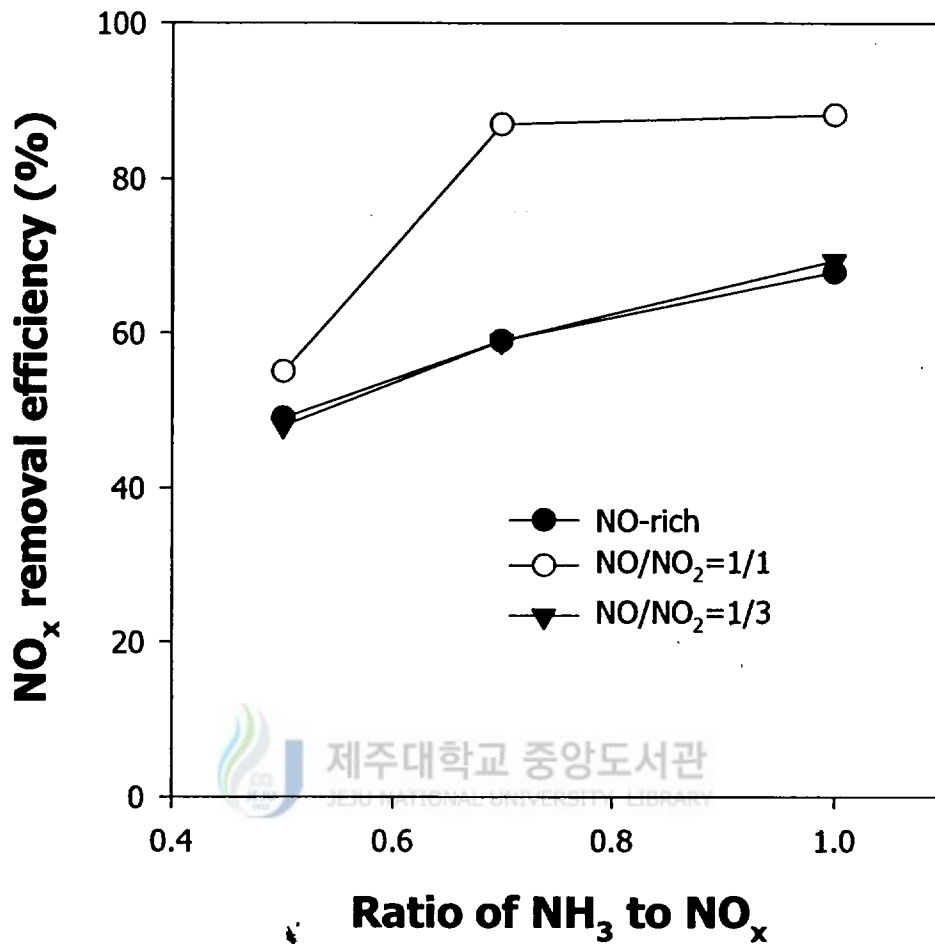


Fig. 19 NO<sub>x</sub> removal efficiency as a function of ammonia concentration (NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C).

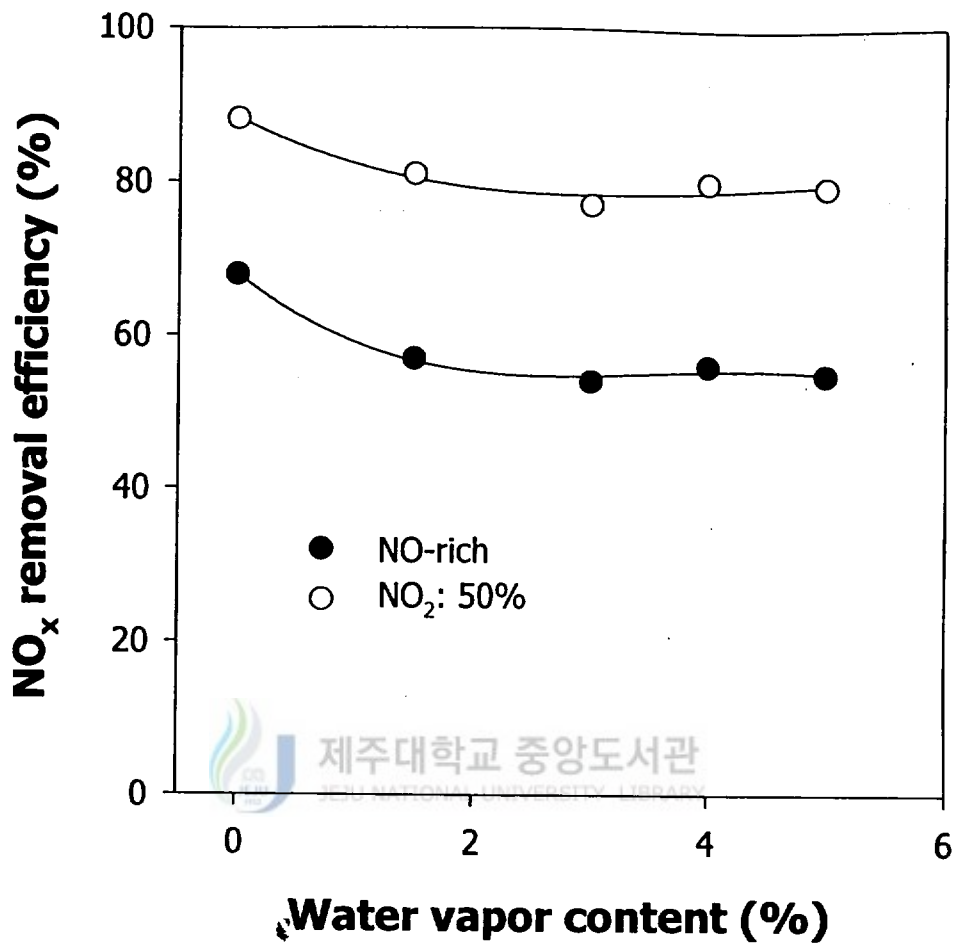


Fig. 20 NO<sub>x</sub> removal efficiency as a function of humidity (initial NO<sub>x</sub>: 300 ppm; flow rate: 5 L/min; temperature: 170°C; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).

하나, 수분이 공존할 경우에는 물 분자가 촉매 활성점의 일정 부분을 점유할 수 있으므로  $\text{NO}_x$  제거반응이 느려지게 된다. 그러나 수분을 3~5%(v/v)로 더 증가시켰을 경우에는 더 이상의  $\text{NO}_x$  제거효율 저하가 관찰되지 않았다. 이 결과는 수분과 암모니아의 흡착에너지 차이로 설명할 수 있다. 일반적으로 흡착에너지는  $\text{NH}_3$ -촉매 복합물의 경우가  $\text{H}_2\text{O}$ -촉매 복합물 보다 더 크다. 따라서 촉매 표면에 일정량의 수분이 흡착되어 있더라도 대부분은 암모니아로 쉽게 대체될 수 있다. Koebel과 Elsener (1998)의 촉매 연구에서도 유사한 결과가 얻어졌다. 이들의 연구결과에 의하면 수분이 0%(v/v)에서 1.0%(v/v)로 증가했을 때  $\text{NO}_x$  제거효율이 조금 저하되었으나, 그 이상의 수분 함량에서는 유사한 결과가 나타났다. Fig. 20에서 알 수 있듯이  $\text{NO}/\text{NO}_2$ 가 등물로 존재하는 경우에도  $\text{NO}$  만 존재하는 경우와 마찬가지로 3%(v/v)의 수분 존재시  $\text{NO}_x$  제거효율이 조금 감소하였다가, 그 이상의 수분 함량에서는  $\text{NO}_x$  제거효율이 유사해졌다. 이와 같이 본 연구의 복합공정이 수분 함량에 민감하지 않다는 점은 향후 실용화 측면에서 많은 장점을 가질 수 있을 것으로 판단된다.





## V. 결 론

본 연구에서는 저온에서 촉매공정의 질소산화물 제거효율을 향상시키기 위하여 오존발생기에서 발생된 오존을 배기가스에 주입하였다. 오존을 배기가스에 주입하면 NO의 일부가 NO<sub>2</sub>로 산화되며, NO/NO<sub>2</sub> 혼합물이 촉매반응기에 유입된다. 이와 같은 방식으로 배기가스가 전처리되었을 때, 질소산화물의 촉매환원 효율이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 다양한 실험을 통해 얻어진 본 연구의 주요 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다:

1) 배기가스에 오존을 주입하여 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시켰을 때, 등물의 NO/NO<sub>2</sub> 조건에서 가장 높은 NO<sub>x</sub> 제거효율이 얻어졌다. 그러나 NO를 과도하게 산화시키면 오히려 NO<sub>x</sub> 제거효율이 감소되므로 오존의 과잉주입은 피해야 한다.

2) 오존이 산소로 분해되는 반응은 그다지 중요하지 않았고, NO의 산화정도는 첨가된 오존의 양과 거의 같았다. 오존처리 방법은 전형적인 저온 플라즈마 공정보다 에너지 효율 측면에서 더 효과적이었다.

3) 오존화실 및 촉매반응기에서는 NO<sub>3</sub>나 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 부산물은 발생되지 않았으나, 미량의 N<sub>2</sub>O가 검출되었다. 오존화실 출구에서 배출된 소량의 미반응 오존은 배기가스가 촉매 반응기를 거치면서 4 ppm 이하로 더욱 감소되었다.

4) NO와 NO<sub>2</sub>가 등물로 존재할 때는 실험 온도범위 (90~230°C)에서 질산암모늄 생성이 관찰되지 않았으나, NO와 NO<sub>2</sub> 비율이 1 : 3일 때는 170°C 미만의 온도에서 질산암모늄이 생성되어 촉매표면에 퇴적됨을 확인하였다.

5) 배기가스 유량과 암모니아 주입량 변화 실험을 통해 등물의 NO/NO<sub>2</sub> 조건에서 공간속도 10,000/h 이하, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 비율 0.7 이상일 때, 질소산화물이 효과적으로 제거됨을 알 수 있었다.

6) NO<sub>x</sub> 제거효율은 초기 농도에 따라 크게 변화되지 않아 넓은 농도 범위의 배기가스를 처리할 수 있었다. 수분이 NO<sub>x</sub> 제거효율에 미치는 영향을 평가한 결과, 3%(v/v) 이상의 절대습도에서는 NO<sub>x</sub> 제거효율이 유사함을 알 수 있었다.

본 연구의 오존-촉매 복합공정은 기존의 저온 플라즈마-촉매 복합공정보다 에너지소비 측면에서 더 효과적이며, 포름알데히드, 일산화탄소와 같은 유해 부산물도 발생시키지 않아 향후 경제적이고 보다 환경친화적인 배기가스 처리공정으로 발전할 수 있을 것으로 판단된다.



## 참고문헌

- Baik, J. H., S. D. Yim, I.-S. Nam, Y. S. Mok, J.-H. Lee, B. K. Cho and S. H. Oh. 2004. Control of NO<sub>x</sub> emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea. *Topics in Catal.*, 30/31, 37-41.
- Blanco, J., P. Avila, S. Suárez, M. Yates, J. A. Martin, L. Marzo and C. Knapp. 2004. CuO/NiO monolithic catalysts for NO<sub>x</sub> removal from nitric acid plant flue gas. *Chem. Eng. J.*, 97, 1~9.
- Bröer, S. and T. Hammer. 2000. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, 28, 101~111.
- Civitano, L., 1993. Industrial application of pulsed corona processing to flue gas, In "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control", NATO ASI Series, 34, Part B, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 103~130.
- Dorai, R. and M. J. Kushner. 1999. Effect of propene on remediation of NO<sub>x</sub> from engine exhausts. SAE Paper 99FL-472.
- Dors, M. and J. Mizeraczyk. 2002. Generation of ozone in positive corona and spark discharges. *Pol. J. Chem. Technol.*, 4(2), 1~4.
- Eliasson, B. and U. Kogelschatz. 1991. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 19(6), 1063~1077.
- Hoard, J. 2001. Plasma-catalysis for diesel exhaust treatment: current state of art. SAE Paper 01FL-63.
- Jang, K. R., J. G. Shim, T. S. Park, H. M. Eum, C. M. Nam and Y. W. Han. 2001. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> using pulsed power reactor of cylindrical type. *Proc. 3rd Int. Symp. Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control*. Hotel KAL, Cheju, Korea,

April 23~27, pp. 181~186.

- Khacef, A., J. M. Cormier and J. M. Pouvesle. 2002. NO<sub>x</sub> remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, 1491~1498.
- Kim, H. H., K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno. 2001. Low-temperature NO<sub>x</sub> reduction process using combined systems of pulsed corona discharge and catalyst. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 604~613.
- Koebel, M., M. Elsener and G. Madia. 2001. Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 52~59.
- Kogelschatz, U. 2003. Dielectric barrier discharge; their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 23(1), 1~46.
- Kwak, J. H., J. Szanyi and C. H. F. Peden. 2004. Non-thermal plasma-assisted NO<sub>x</sub> reduction over alkali and alkaline earth ion exchanged Y. FAU zeolites. *Catal. Today*, 89, 135~141.
- Luck, F. and J. Roiron. 1989. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> emitted by nitric acid plants. *Catal. Today*, 4, 205~218.
- Madia, G., M. Koebel, M. Elsener and A. Wokaun. 2002. Side reactions in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with various NO<sub>2</sub> fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4008~4015.
- Mizuno, A., K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu and S. Furutu. 1995. NO<sub>x</sub> removal process using pulsed discharge plasma. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 31, 957~964.
- Mok, Y. S. and I. Nam. 1999. Positive pulsed corona discharge process for simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from iron-ore sintering flue

- gas. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 27(4), 1188~1196.
- Mok, Y. S. and I. Nam 1999. Removal of nitric oxide in a pulsed corona discharge reactor. *Chem. Eng. Technol.*, 22(6), 527~532.
- Mok, Y. S., J. H. Kim, S. W. Ham and I. Nam. 2000. Removal of NO and formation of byproducts in a positive pulsed corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem, Res.*, 39(10), 39~38.
- Mok, Y. S. and C. M. Nam, M. H. Cho and I. Nam. 2002. Decomposition of volatile organic compounds and nitric oxide by non-thermal plasma discharge processes. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 30(1), 408~416.
- Mok, Y. S., V. Ravi, H.-C. Kang and B. S. Rajanikanth. 2003. Abatement of nitrogen oxide in a catalytic reactor enhanced by non-thermal plasma discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 31(1), 157~165.
- Mok, Y. S., M. Dors and J. Mizeraczyk. 2004. Effect of reaction temperature on NO<sub>x</sub> removal and formation of ammonium nitrate in non-thermal plasma process combined with selective catalytic reduction. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32(2), 799~807.
- Oda, T., T. Kato, T. Takahashi and K. Shimizu. 1997. Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst. *J. Electrostatics*, 42, 151~157.
- Oda, T., T. Kato, T. Takahashi and K. Shimizu. 1998. Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 34(2), 268~272.
- Pârvulescu, V. I., P. Grange and B. Delmon. 1998. Catalytic removal of NO. *Catal. Today*, 46, 233~316.
- Rajanikanth, B. S. and V. Ravi. 2001. 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.*, Bangalor, India., pp. 1283~1286.

- Ravi, V., Y. S. Mok, B. S. Rajanikanth and H.-C. Kang. 2003. Catalyst-packed non-thermal plasma reactor for removal of nitrogen oxides. *Plasma Sci. Technol.*, 5(1), 1603~1608.
- Sathiamoorthy, G., S. Kalyana, W. C. Finney, R. J. Clark and B. R. Locke. 1999. Chemical reaction kinetics and reactor modeling of NO<sub>x</sub> removal in a pulsed streamer corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1844~1855.
- Song, Y., Y. Choi, H. Kim, W. Shin, S. Keel, S. Chung, K. Choi, H. Choi, S. Kim and K. Chang. 1996. An experimental study of power saving technique in non-thermal plasma DeSO<sub>2</sub>/DeNO<sub>x</sub> process. *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, 12, 487~494.
- Tonkyn, R. G., S. E. Barlow and J. W. Hoard. 2003. Reduction of NO<sub>x</sub> in synthetic diesel exhaust via plasma-catalysis treatment. *Appl. Cat. B: Environ.*, 40, 207~217.
- Yoon, S., A. G. Panov, R. G. Tonkyn, A. C. Ebeling, S. E. Barlow and M. L. Balmer. 2002. An examination of the role of plasma treatment for lean NO<sub>x</sub> reduction over sodium zeolite Y and gamma alumina part 1, plasma assisted NO<sub>x</sub> reduction over NaY and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catal. Today*, 72, 243~250.

## 감사의 글

오늘이 있기까지 도와주신 모든 분들의 따뜻한 격려와 배려에 감사의 말씀을 전합니다.

먼저 미흡한 저를 깊은 관심과 온정으로 이끌어 주시고 이 논문이 완성될 때까지 세심하게 지도해주신 목영선 교수님께 깊은 감사와 존경의 마음을 전합니다. 그리고 바쁘신 가운데도 기꺼이 논문심사를 맡아주시고 많은 조언과 세심하게 지도해 주신 이호원 교수님, 이헌주 교수님께 깊은 감사를 드리며, 깊은 관심과 배움의 길에 도움을 주신 현영진 교수님, 이상백 교수님, 김민찬 교수님께도 감사의 말씀을 전합니다.

실험실 후배들과 힘들 때 따뜻한 말로 격려했던 친구들, 후배들, 선배들 에게 고마움을 전합니다.

언제나 저를 지켜봐 주시고 헌신적으로 돌봐주신 사랑하는 부모님께 감사드리며 일본에서 공부중인 동생에게도 고마움을 전합니다.