

碩士學位論文

저온 플라즈마와 촉매 복합 공정을
이용한 질소산화물 저감기술



濟州大學校 大學院

清淨化學工學科

康 皓 哲

2004 年 2 月

저온 플라즈마와 촉매 복합 공정을 이용한 질소산화물 저감기술

指導教授 睦 英 善

康 皓 哲

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



康皓哲의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 玄 榮 珍 ㉠

委 員 李 皓 遠 ㉠

委 員 睦 英 善 ㉠

濟州大學校 大學院

2004 年 2 月

Removal of Nitrogen Oxides by Using Non-Thermal Plasma Process Combined with Selective Catalytic Reduction

Ho-Chul Kang

(Supervised by professor Young Sun Mok)



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

2004. 2.

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

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	vi
SUMMARY	vii
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	5
2.1. 저온 플라즈마 기술	5
2.1.1. 기술의 원리	5
2.1.2. 화학 반응기구	15
2.2. SCR 촉매 탈질 기술	16
2.3. 저온 플라즈마/SCR 복합공정	22
III. 실험	26
3.1. 실험장치 및 방법	26
3.2. 방전전력 측정방법	32
IV. 결과 및 고찰	37
4.1. 플라즈마 반응기의 특성	37
4.1.1. 방전전력	37
4.1.2. NO 산화반응	39
4.1.3. 부산물 발생	44
4.1.4. 가스조성의 영향	48
4.1.5. 고전압 형태의 영향	51
4.2. 저온 플라즈마/SCR 공정	53
4.2.1. 반응온도의 영향	53
4.2.2. 기체유량(공간속도)의 영향	62

4.2.3. 초기 NO _x 농도의 영향	65
4.2.4. 수분함량의 영향	68
4.2.5. 축매 특성 비교	68
4.2.6. 부산물 분석	74
V. 결 론	77
참고 문헌	79
부 록	83



LIST OF FIGURES

- Fig. 1. Conventional non-thermal plasma process.
- Fig. 2. Principle of non-thermal plasma discharge.
- Fig. 3. Schematic of the streamer corona discharge.
- Fig. 4. Classification of non-thermal plasma reactors.
- Fig. 5. Schematic of selective catalytic reduction process.
- Fig. 6. Basic concept of non-thermal plasma process combined with selective catalytic reduction(SCR).
- Fig. 7. Schematic of the experimental setup.
- Fig. 8. Schematic of the pulse generation circuit.
- Fig. 9 (a). Voltage waveforms measured at the discharging electrode and 1.0 μ F capacitor.
- Fig. 9 (b). Charge-voltage plot(Q-V plot) corresponding to Fig. 9 (a).
- Fig. 10. Typical pulse voltage and current waveforms.
- Fig. 11. Influences of applied voltage and temperature on discharge power.
- Fig. 12. NO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density at different temperatures.
- Fig. 13. Variations of NO and NO_x at the plasma reactor outlet in the presence of ethylene (C₂H₄: 750 ppm).
- Fig. 14. Ethylene concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.
- Fig. 15. CO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.
- Fig. 16. HCHO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.
- Fig. 17. Effect of water vapor on the oxidation of NO (H₂O: 3%(v/v); T: 200°C).
- Fig. 18. Effect of oxygen content on the concentrations of NO and NO₂ (5 L/min).
- Fig. 19. Comparison of AC high voltage with pulse in terms of NO

conversion efficiency (5 L/min).

- Fig. 20(a). Effect of energy density on the concentrations of NO and NO₂ in the plasma-catalyst combination system (C₂H₄: 750 ppm; NH₃: 300 ppm; O₂: 10%(v/v); H₂O: 0%(v/v); SV: 13,600/h).
- Fig. 20(b). Effect of energy density on the concentrations of NO and NO₂ in the plasma-catalyst combination system (C₂H₄: 750 ppm; NH₃: 300 ppm; O₂: 10%(v/v); H₂O: 0%(v/v); SV: 13,600/h).
- Fig. 21. Effect of energy density on the concentrations of CO in the plasma-catalyst combination system (C₂H₄: 750 ppm; NH₃: 300 ppm).
- Fig. 22. NO_x removal efficiency and NH₃ slip as a function of injection ratio of NH₃ to initial NO_x.
- Fig. 23. Effect of the space velocity on the NO_x removal efficiency (initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; oxygen content: 20%(v/v); H₂O: 0%(v/v); temperature: 150°C; catalyst: V₂O₅/TiO₂).
- Fig. 24. Effect of the initial NO_x concentration on the conversion of NO in the plasma reactor (a), and on the removal of NO and NO₂ in the plasma-catalytic reactor (b) (flow rate: 5 L/min; initial NO_x/C₂H₄: 0.4; oxygen content: 10%(v/v); temperature: 150°C; catalyst: V₂O₅/TiO₂).
- Fig. 25. Effect of the initial NO_x concentration on the conversion of NO in the plasma reactor (a), and on the removal of NO and NO₂ in the plasma-catalytic reactor (b) (flow rate: 5 L/min; SV: 13,600/h; initial NO_x/C₂H₄: 0.4; O₂: 10%(v/v); H₂O: 0%(v/v); temperature: 150°C; catalyst: V₂O₅/TiO₂).
- Fig. 26. NO_x removal efficiency as a function of energy density at different humidity (flow rate: 5 L/min; initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; temperature: 150°C; oxygen content: 10%(v/v); SV: 13,600/h; catalyst: V₂O₅/TiO₂).
- Fig. 27. NO_x removal efficiency as a function of energy density at different oxygen contents (flow rate: 5 L/min; initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; temperature: 150°C; oxygen content: 10%(v/v); catalyst: V₂O₅/TiO₂).

- Fig. 28. NO_x removal efficiency as a function of energy density at different oxygen contents (flow rate: 5 L/min; initial NO_x : 300 ppm; C_2H_4 : 750 ppm; temperature: 150°C ; oxygen content: 10%(v/v); catalyst: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$).
- Fig. 29. Comparison of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ with $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalyst (flow rate: 5 L/min; initial NO_x : 300 ppm; C_2H_4 : 750 ppm; oxygen content: 10%(v/v); temperature: 150°C).
- Fig. 30. Concentrations of CO , CO_2 and HCHO at the outlet of the plasma reactor (a), and at the outlet of the plasma-catalytic reactor (b) (flow rate: 5 L/min; initial NO_x : 300 ppm; C_2H_4 : 750 ppm; oxygen content: 10%(v/v); temperature: 150°C ; catalyst: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$).



LIST OF TABLES

- Table 1. Experimental conditions (V_2O_5/TiO_2)
- Table 2. Quantified synergistic effect at different temperatures
(SV: 13,600/h)
- Table 3. Quantified synergistic effect at different space velocities (150°C)



SUMMARY

Removal of nitrogen oxides (NO_x) using non-thermal plasma-assisted selective catalytic reduction (SCR) was experimentally investigated. A coaxial dielectric-packed bed reactor was used as the plasma reactor, which was combined with catalyst. Two different commercial monolithic catalysts such as $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ were compared with respect to the removal characteristic of NO_x . It is well known that the performance of SCR largely depends on the ratio of NO_2 to NO , and thus, the oxidation of NO to NO_2 in the plasma reactor was separately studied first before combining it with catalyst.

The plasma reactor was able to readily oxidize NO to NO_2 at room temperature. As the reaction temperature increased, however, the rate of the NO oxidation greatly decreased. Although the presence of water vapor somewhat improved the oxidation of NO at high temperatures in the range of 100 to 200°C, the use of a chemical additive such as ethylene was necessary for the effective oxidation at this temperature range. In the presence of small amount of ethylene, NO was found to be easily oxidized to NO_2 while the sum of NO and NO_2 was almost kept constant. The plasma reactor can be operated by either AC or pulse voltage. Comparison of AC with pulse voltage in terms of the energy efficiency for the NO oxidation was made, and almost no difference between the two voltage types was observed.

In the combined system, the main role of the plasma reactor is to simply oxidize NO to NO_2 , but it should be noted that the increase in the fraction of NO_2 leads to an enhancement in NO_x removal. Without plasma discharge, the NO_x removal efficiency obtained with $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst was around 50% at 150°C and that with $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ was around 10%.

However, more than 80% of NO_x with $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and 40% of NO_x with $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ were removed when plasma was generated. Changes in the oxygen content from 5 to 20%(v/v) did not significantly affect the results either from the plasma or the catalytic reactor. High concentration of NO_x up to 400 ppm was successfully treated in the present plasma-catalytic system. The change in the content of water vapor from 3 to 5%(v/v) had little influence on the removal of NO_x . At an identical discharge power, higher flow rate resulted in lower NO_x removal efficiency because the oxidation of NO to NO_2 in the plasma reactor decreased and the residence time in the catalytic reactor decreased. However, though a higher flow rate required more discharge power, about 60% of NO_x removal efficiency was achieved at a space velocity as large as 40,000/h, because the catalytic activity was largely improved by the plasma discharge.

The present combined process allowed high NO_x removal efficiency, but the formation of harmful byproducts due to the use of ethylene should be importantly considered. The ethylene-related chemical reactions suggest that the major byproducts are formaldehyde and carbon monoxide. Besides, according to the gas chromatogram obtained by using the flame ionization detector, no noticeable peaks other than ethylene were observed, implying that the formation of any other organic species from ethylene is negligible. While the emission of formaldehyde from the plasma reactor was significant, it was completely removed on the catalyst surface, i.e., the concentration of formaldehyde at the outlet of the combined process was always zero. But, the concentration of CO at the outlet of the combined process was much higher than that at the outlet of the plasma reactor. Such increase in the concentration of CO at the outlet of the combined process is understood to have arisen from the decomposition of formaldehyde on the catalyst. In real situations, similar problem is anticipated because real exhaust gases contain some amount of unburned hydrocarbons, and further studies are required to bring down the CO level to allowable limit for practical application of this system.

I. 서 론

중요한 대기오염물질의 하나로 인식되고 있는 질소산화물(NO_x)은 화력발전소, 제철소, 자동차 등 다양한 오염원에서 발생되고 있으며 자체적으로 독성을 갖고 있을 뿐만 아니라 대기 중에서 산성비를 유발하고, 광화학 반응을 일으켜 2차 오염물질인 오존 및 PAN(peroxyacetylnitrate)과 같은 광화학 산화물을 발생시킨다. 광화학 스모그는 질소산화물과 탄화수소가 대기 중에 농축되어 있다가 태양광선 중 자외선과 화학반응을 일으키면서 2차 오염물질인 광산화물을 만들어 대기가 안개 낀 것처럼 뿌옇게 변하는 것을 말한다. 광화학 스모그는 햇볕이 강하고 바람이 약한 날 발생되기 쉬우며, 맑게 갠 하늘인데도 안개가 끼고 대기는 뿌옇고 칙칙하며 탁한 느낌을 준다. 매연 등의 거무스름한 스모그와 대비시켜서 백색 스모그, 또는 자줏빛 스모그라고 부르기도 한다. 광화학 스모그가 일어나면 눈과 목의 점막을 자극, 따가움을 느끼게 하거나 심할 때에는 눈병과 호흡기 질환을 일으키고, 급성중독 때에는 폐수종을 유발, 목숨을 잃게 한다. 또 식물에 대해서는 잎이 마르거나 열매가 열리지 않게 될 정도의 피해를 주며, 산림을 황폐시키고, 자동차 타이어 등 고무제품을 부식시켜 수명을 단축시킨다. 미국의 로스앤젤레스는 자동차가 많은 도시이며 더구나 산으로 둘러싸인 분지여서 20여 년 전부터 로스앤젤레스 스모그로도 잘 알려져 있다.

환경문제(수질오염, 대기오염, 토양오염, 폐기물 처리문제 등)는 산업화 과정의 부산물 발생과 더불어 인간의 생산 및 소비 활동에 의해 배출되는 다양한 오염물질에 의해 야기된다. 또한 그 피해와 영향은 공간과 장소에 제약받지 않고 인류 생존에 심각한 위협을 가하고 있는 실정이며 그에 따른 각종 국제 환경관련 협약도 대두되어 비엔나 협약, 몬트리올의정서, 바젤협약 등 국제 환경 규제에 관한 법률적 제한권이 강화되고 있다. 대기환경문제와 관련하여, 화력발전소(power plant), 제철소 소결공정(iron-ore sintering plant), 디젤엔진

(diesel engine), 소각로(incineration plant) 등 다양한 오염원에서 발생하는 질소산화물(NO_x)은 산성비(acid rain), 광화학스모그(photochemical smog), 호흡기질환과 같은 여러 환경문제를 일으키는 중요한 오염물질이다. 환경부 1998 환경백서에 의하면 우리나라에서의 1996년 질소산화물(NO_x) 총배출량이 1,258천 톤으로 추정되고 있다. 이 배출량을 발생원 별로 보면 수송부문이 48.98%로 가장 높고, 산업부문 30.25%, 발전부문 15.20%, 난방부문 5.57%의 순이다. 이러한 NO_x 의 배출저감 및 제거를 위해 선진국에서는 이에 대한 지속적인 기술개발과 함께 NO_x 의 배출규제를 강화하고 있으며, 국내에서도 배연탈황 기술을 통한 황산화물 배출저감 성과를 바탕으로 질소산화물 배출저감 기술 개발에 노력하고 있는 실정이다. 질소산화물(NO_2 로서)은 환경정책기본법 시행령 제 3조에 환경기준 항목으로 설정되어 있으며, 우리나라의 이산화질소 환경기준은 여타 국가와 큰 차이 없이 거의 비슷하다. 우리나라의 경우 이산화질소 환경기준 및 배출 허용기준의 세부적인 항목과 이산화질소 배출량은 부록에 나타내었다.

1940년대 후반에, Hagen-smit(1952)와 공동연구자들은 질소산화물과 반응성 탄화수소가 관여한 반응으로부터, 대기 중에 특정 스모그가 형성됨을 발견하였다. 이 발견 이후 광화학적 스모그 제어를 위한 초기노력은 탄화수소의 배출량을 저감하는데 집중되었으며, 아마도 당시에는 이 방법이 시도하기에 가장 쉬운 방법이었을 것이다. 그러나 연구는 질소산화물의 배출량을 저감시키는 방향으로도 수행되었다. 지난 20여 년 동안 질소산화물 생성에 관한 많은 해석들이 있어왔고, 이러한 지식은 질소산화물에 대한 제어기술의 혁신적 개발을 유도하였다. 또한, 최근 많은 도시지역에서 지속되는 광화학 스모그 현상 때문에 질소산화물의 제어에 관한 관심은 고조되고 있다.

질소산화물로 알려진 7가지는 NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_3 , N_2O , N_2O_4 및 N_2O_5 이다. 이 중에 NO (nitric oxide)와 NO_2 (nitrogen dioxide)는 대량으로 배출되기 때문에 가장 중요한 두 가지 대기오염물질로 분류된다. " NO_x "는 모든 질소산화물을 통칭하지만, 대기오염 분야에서는 일반적으로 NO 와 NO_2 만을 의미한다.

저감 대책에 있어서도 연소시의 연료 중의 질소 성분보다는 연소공기 중의 질소에 의한 발생이 대부분이므로 연료의 개선으로는 질소산화물 저감대책이 어렵고, 연소시설의 개선 및 탈질기술에 크게 의존해야 하나 국내에서는

이러한 대책이 경제적, 기술적 이유 때문에 아직 널리 보급되지 않고 있는 실정이다. 배연탈질 기술로는 현재 선택적 촉매환원(selective catalytic reduction; SCR)기술이 주로 사용되고 있으나 위와 같은 많은 단점들로 인하여 부분적인 적용이 이루어지고 있다.

펄스 코로나 방전(pulsed corona discharge) 또는 유전체 방전(dielectric barrier discharge)을 이용하는 저온 플라즈마 기술은 대기오염물 동시처리 가능성과 건식처리, 작은 설치 면적 및 투자비 등과 같은 많은 장점들로 인해 NO_x 처리기술의 하나로 최근 10년간 활발히 연구되어 왔다.

이 실험에서 플라즈마 반응기로 사용된 것은 펄스 또는 교류 고전압에 의해 방전이 일어나는 동축 원통형 유전체 충전 반응기(coaxial dielectric-packed bed reactor)이고, SCR 촉매로는 상용촉매인 허니컴 형태의 V₂O₅/TiO₂와 Cr₂O₃/TiO₂가 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 연구를 수행한 다음 SCR 촉매와 결합하여 NO_x 제거에 미치는 영향을 살펴보았다. 유전체 충전 반응기에는 교류 고전압 또는 펄스 고전압 둘 다 사용 가능하므로 어느 것이 에너지효율(투입 에너지 대비 NO 산화효율) 측면에서 우월한지 판단하기 위하여 두 가지 고전압 방식을 비교하였다.

저온 플라즈마 공정 자체는 NO를 쉽게 NO₂로 산화시키는 특성이 있으나, 탈질효율은 매우 낮은 문제가 있다. 낮은 플라즈마 탈질효율의 문제를 개선할 수 있는 방안으로 기존의 플라즈마 공정 후단에 SCR 촉매를 설치하였다. 일반적인 SCR 공정과 플라즈마/SCR 공정의 가장 큰 차이점은 촉매의 활성 온도에 있다. 전통적인 SCR 공정의 경우 배기가스의 온도가 250~350℃ 정도에서 촉매가 최적 활성을 나타내는 것으로 알려져 있는데, 플라즈마/암모니아 SCR 공정에서는 100℃에서도 70% 이상의 NO_x 저감효율을 나타내며, 160℃에서는 90% 이상의 NO_x 저감효율을 나타내는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 저온 플라즈마 장치는 100~200℃ 범위에서 운전되는데, 플라즈마에서 처리된 가스는 NO를 NO₂로 쉽게 산화시켜 NO₂의 비율이 높아지므로 낮은 온도에서도 SCR 촉매에 의해 고효율로 제거될 수 있을 것으로 판단된다. 저온 플라즈마 반응기에서는 NO의 산화반응으로 인해 NO의 농도는 감소하고 NO₂의 농도는 증가하여 결국 NO₂/NO 비율이 높아진다. NO₂의 비율이 높

아질수록 SCR 촉매 반응기에서의 NO_x 제거효율은 증가하므로, SCR 반응기를 통과하고 나면 NO 와 NO_2 모두 낮은 수준으로 떨어지게 된다. 플라즈마와 촉매공정을 결합하게 되면 상승효과가 나타날 것으로 기대되며 촉매의 활성이 높아지므로 촉매의 사용량을 크게 줄일 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 플라즈마/촉매 복합공정의 탈질 성능, 반응 첨가제(에틸렌)의 영향, 반응온도의 영향, 공간속도의 영향, 수분의 영향, 산소의 영향, 플라즈마/촉매 시스템의 상승효과, 환원제(암모니아) 사용량의 영향 등을 평가하여 최적 운전 조건을 제시하는 것이 주요 목적이다.



II. 이론적 배경

2.1. 저온 플라즈마 기술

2.1.1. 기술의 원리

저온 플라즈마(non-thermal plasma)란 기체가 부분적으로 이온화되어 양이온(anion), 음이온(cation), 전자(electron), 각종 여기 입자(excited molecules)가 혼합된 상태를 지칭한다. 보통의 기체는 절연물이지만 고전압에 의하여 기체의 절연이 파괴되면 도체처럼 작용하여 전류가 흐른다. 이와 같이 기체가 전도성을 갖게 되는 것은 그 기체 중에 전자나 이온과 같은 하전입자가 존재하기 때문이며, 하전입자가 전기장내에서 이동함으로써 기체 중에 전류(current)가 생긴다. 기체에는 작게나마 항상 전자가 존재한다. 우주선(cosmic ray)이나 지구내의 방사성물질의 방사선에 의하여 대기 중에는 작게나마 항상 전리가 발생하고 또 여러 가지 과정에서 소멸하고 있으므로 일정한 수의 전자가 존재하는데 이를 우존 전자(casual electron)라고 부른다. 고전압이 인가될 때 기체의 절연이 파괴되는 현상은 우존 전자에 의한 전자사태(electron avalanche) 때문이다.

펄스 코로나 방전(pulsed streamer corona discharge) 또는 유전체 방전(dielectric barrier plasma discharge)을 이용하는 저온 플라즈마 기술(non-thermal plasma technology)은 대기오염물 동시처리 가능성(simultaneous removal), 건식(dry process), 작은 설치면적 및 낮은 투자비 등과 같은 많은 장점들로 인해 NO_x 처리기술의 하나로 최근 10여 년간 활발히 연구되어 왔다(Mizuno 등 1995; Civitano, 1993; Sathiamoorthy 등 1999; Dorai & Kushner, 1999; Mok & Nam, 1999; Jang 등 2001; Song 등 1996).

지금까지 연구되어온 대부분의 저온 플라즈마 기술은 Fig. 1과 같이

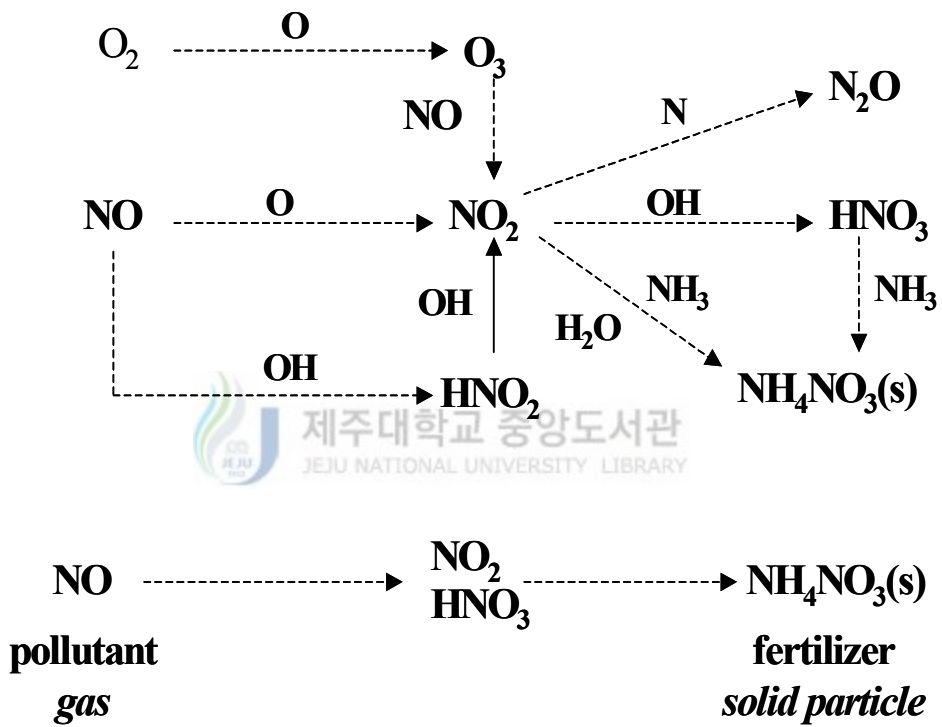


Fig. 1. Conventional non-thermal plasma process.

NO를 NO₂나 질산(HNO₃)으로 산화 시킨 후 암모니아(NH₃)와 반응시켜 질산 암모늄(ammonium nitrate)을 생성하는 방법을 택하고 있다(Mizuno 등 1995; Civitano, 1993; Mok & Nam, 1999; Jang 등 2001; Song 등 1996). 그러나 질산암모늄 생성반응은 반응속도 측면에서 매우 느린 반응으로서 정상적인 체류 시간에서 60~70% 이상의 NO_x 저감율을 나타내기가 어렵고 배기가스를 냉각하여 반응 온도를 100℃ 이하로 낮게 유지해야 질산암모늄이 효과적으로 생성된다. 또한, 입자의 미세함, 강한 흡습성(hygroscopic), 폭발성 등과 같은 질산암모늄의 독특한 특성 때문에 일반적인 집진 방법으로 고효율 집진이 어렵고 여과포의 눈막힘(clogging), 전기 집진기 집진판의 질산암모늄 누적, 폭발 가능성과 같은 문제들을 일으킬 수 있다. 그럼에도 불구하고 저온 플라즈마 공정에 대해 지속적인 관심과 연구가 이루어지고 있는 이유는 여러 가지 장점들 때문으로, 공정에서 질산암모늄을 생성시키는 대신 NO_x를 질소로 환원시킨다면 많은 장점들을 그대로 유지한 상태에서 위의 문제들을 해결 할 수 있을 것으로 판단된다.

통상 배기가스 중의 NO_x는 95% 이상이 NO이며 NO₂는 5% 이내로 매우 작다. 기존에 발표된 촉매관련 문헌(Luck & Roiron, 1989)에 의하면, NO₂/NO의 비율 증가에 따라 촉매의 활성이 높아지는 것으로 보고되어 있는데, 이러한 결과는 저온 플라즈마 공정과 촉매 공정이 결합되었을 때 NO_x 제거의 상승효과(synergistic effect)가 나타날 수 있음을 의미한다. 잘 알려진 바와 같이 저온 플라즈마 공정은 NO를 NO₂로 쉽게 산화시키는 특성이 있으므로 배기가스의 NO₂/NO 비율을 증가시킬 수 있는 간단한 방법일 수 있다(Hoard, 2001; Broer & Hammer, 2000; Yoon 등 2002).

Broer와 Hammer(2000) 그리고 Penetrante 등(1999)은 플라즈마/촉매 복합 공정에 의해 NO_x 제거효율이 향상되고 촉매의 최적 활성 온도범위가 저온 쪽으로 낮아질 수 있는 가능성을 보여주었다. NO_x 제거를 위한 촉매 공정의 대표적인 것은 선택적 촉매 환원법인데, 대부분의 SCR 촉매들은 300~350℃ 범위에서 최적 활성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 그러나 배기가스의 온도가 이 보다 낮은 중요한 오염원들이 많이 있다. 예를 들면, 고정오염원인 제철소 소결공정의 경우 배출가스 온도가 150℃ 내외이며 이동오염원인 자동차 디젤 엔진 배기가스의 경우는 200℃ 근처인 것으로 보고되고 있어 기존의 SCR 기술을 바로 적용하려면 배기가스 온도를 다시 상승시켜 주어야 하는

부담이 있는데(Rajanikanth & Ravi, 2001; Mok & Nam, 1999), 플라즈마 공정과 촉매 공정을 결합하면 저온에서도 촉매반응을 효과적으로 유도할 수 있어 배기가스 처리설비의 운전 측면에서 큰 장점이 될 수 있다.

Fig. 2와 같이 작은 곡률을 가지는 방전극과 큰 형상 비를 가지는 원형(cylinder) 또는 판형(plate) 전극 간에 인가되는 전압이 점점 높아져 일정치를 넘으면 작은 소리와 옅은 빛을 수반한 방전이 생기게 되는데 이 현상을 코로나 방전(corona discharge)이라고 한다. 대부분의 기체의 이온화 에너지는 수 eV 정도이다. 전극 간에 인가되는 전압이 높아지면 전자가 전기장내에서 빨리 가속되므로 속도가 빨라져 기체분자를 이온화시킬 수 있을 정도의 충분한 에너지를 갖게 된다. 하나의 전자가 기체분자를 이온화시키면 2개의 전자가 발생되고, 2개의 전자는 기체와 충돌하여 4개의 전자를 발생시키므로, 결국 전자의 숫자 및 이온의 숫자가 기하급수적으로 증가하게 되어 기체의 절연이 파괴된다.

코로나 방전은 공기의 절연파괴(electrical breakdown)에 의해 나타나는 현상이며 전위차가 커지면 불꽃(spark)으로 발전한다. 공기의 절연파괴는 표준상태(20℃, 1 기압)에서 직류의 경우 30 kV/cm, 교류의 경우 21.1 kV/cm에서 일어난다. 여기된 분자 또는 원자의 에너지 준위가 낮아질 때 또는 전자와 이온이 재결합 할 때 자외선이나 가시광선이 다량 방출되는데, 옅은 푸른빛은 바로 전자의 에너지준위가 낮아지면서 빛으로 방출되는 현상이다. 고속으로 가속된 전자는 기체를 이온화시키기도 하지만, 기체분자를 원자로 해리시키기도 하는데 코로나 방전 중에는 수분, 산소, 질소 등이 해리되어 O, OH, N 등의 원자(라디칼)가 다량 발생된다.

코로나방전은 전기장의 극성(polarity), 전극의 기하학적 형태(geometry)에 따라 여러 가지 형태로 존재한다. 다양한 형태로 불리 우는 코로나 방전을 외부 조건에 따라 분류해 보면 다음과 같다. 우선 방전극에 가해지는 극성에 따라 분류해보면 양 코로나(positive corona)와 음 코로나(negative corona)가 있고, 전압의 특성에 따라 분류해보면 DC 코로나, AC 코로나, 펄스 코로나로 나뉘어 진다. 코로나 방전의 외적 상태에 따라 분류해보면 글로우 방전(glow discharge), 스트리머 코로나(streamer corona) 등으로 나뉘어 진다. 이중 탈황/탈질 분야에 이용되는 코로나 방전형태는 방전극이 양극인 스트리머 코로나이다. 코로나 존재 구역은 코로나 개시 전압(코로나 전류가 측정될 수 있는

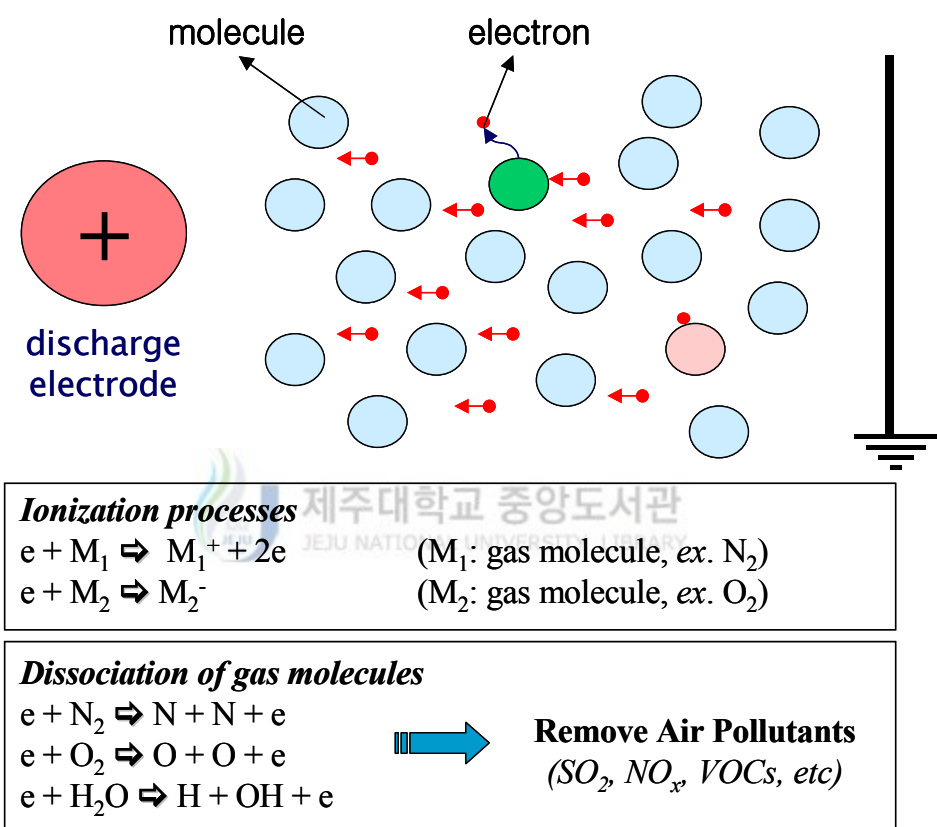


Fig. 2. Principle of non-thermal plasma discharge.

최소 전압)과 절연과피 전압(static breakdown voltage) 사이의 전압 범위이다.

Fig. 3은 단일 스트리머 코로나(streamer corona)의 개략도를 나타낸 것이다. 스트리머 코로나의 선단(tip)은 양성(positive)으로만 하전 되어 있으며, 자유전자의 에너지가 매우 높은($10\sim 100$ eV; $1\text{ eV}=1.6\times 10^{-19}$ J) 활동구역이다. 스트리머의 생성 중에 스트리머 선단에는 수많은 전자사태(electron avalanche)가 일어난다. 양 코로나(positive corona)의 전파는 이온과 전자의 재결합 시에 방출되는 자외선에 의한 광이온화(photo-ionization)에 주로 의존한다. 양 스트리머(positive streamer)는 빛의 속도(광속)의 약 1% 정도로 빠르게 발전할 수 있다. 스트리머 선단에서 방출된 자외선으로 인한 광이온화는 자유전자들을 생성시키고, 이 전자들은 강렬한 공간전하 전기장에 의해 스트리머 선단 쪽으로 가속된다. 가속되는 전자들은 분자들을 이온화시켜 더 많은 전자들을 생성시키고 이 전자들 역시 가속되어 분자들을 이온화시키고 새로운 전자들을 발생시킨다. 결과적으로 이러한 연속된 과정은 타운젠드 전자사태(townsend electron avalanche)라고 불리는 전자흐름의 지수적 증식을 유발시킨다. 전자들은 아주 낮은 수준의 운동에너지로부터 가속되어 높은 운동에너지를 얻게 되는데, 충돌을 통하여 기체분자들을 이온화, 해리 또는 여기시키고 운동에너지를 잃는다. 기체 분자들에게 에너지를 전달한 후, 전자들은 전기장에 의한 가속을 통해 다시 높은 운동에너지를 갖게 된다.

스트리머의 직경은 약 $10\sim 20\ \mu\text{m}$, 길이는 약 $10\sim 100$ cm이며 상대적으로 밀도가 높은 플라즈마이다. 스트리머에서 측정된 최대 전자밀도는 약 $10^{15}/\text{cm}^3$ 이다. 스트리머 코로나는 이온 및 중성입자의 온도가 수백 K 정도인 상대적으로 낮은 온도의 플라즈마(non-thermal plasma)이다. 따라서 밀폐된 공간 내에 스트리머 코로나 방전이 일어나면, 큰 부피를 채울 수 있는 저온의 밀도 높은 플라즈마 분위기가 형성되지만, 본질적으로 일시적인 현상이다. 스트리머는 전자온도 T_e 와 가스온도 T_g 가 같지 않은 비 평형 플라즈마 상태(non-equilibrium plasma)이며 T_e/T_g 가 약 $10\sim 100$ 정도 된다. 즉, 중성가스 또는 이온의 온도가 수백 K일 때 전자의 온도는 약 $10^4\sim 10^5$ K이다.

방전극이 음극인 경우에도 역시 코로나가 발생하지만 양극인 경우만큼 심하게 발달하지는 않고 안정한 성질을 나타낸다. 양 코로나가 길게 발달하는 반면에 음 코로나는 신장하지 않는 이유는 양이온에 의한 공간전하의 효과에

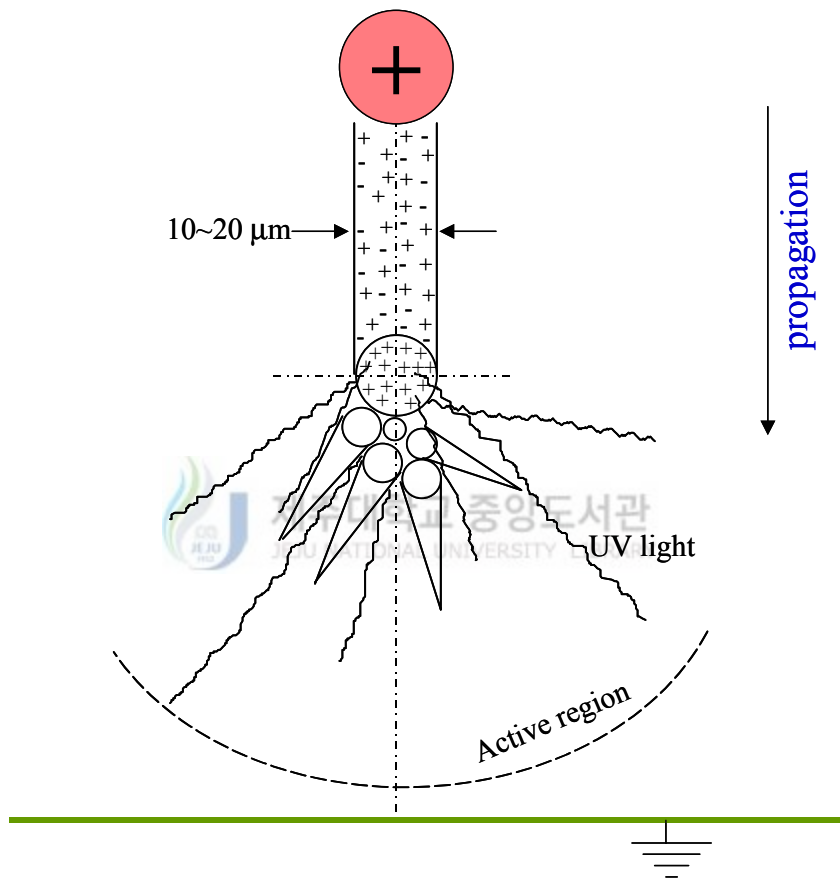


Fig. 3. Schematic of the streamer corona discharge.

서 다음과 같이 설명할 수 있다. 코로나 방전에서 생긴 전자와 양이온 중에서 공간전하로서 작용하는 것은 이동도가 적은 양이온이다. 방전극이 양극인 경우에는 코로나의 선단에 있는 양이온 군과 음극인 평판 사이에 전기장이 강해지고 더욱 코로나의 발달을 촉진한다. 방전극이 음극인 경우에는 양이온 군과 방전극 사이에 전기장이 강해지고 안정한 코로나 방전이 생기지만 양이온의 평판 측의 전기장은 반대로 약화되어 코로나가 신장하기 어렵다.

펄스전압이 인가되었을 때 발생하는 코로나 방전에 대해서는 직류 또는 교류 코로나만큼의 상세한 점까지는 명확하게 설명되어 있지 않지만 대체적인 성질로서 다음과 같은 두 가지 특징을 가지고 있다. 첫째, 코로나 개시전압은 직류의 경우와 큰 차이가 없고, 둘째, 양 코로나의 형식으로는 스트리머 코로나의 모양이 되기 쉽고 잘 신장한다. 양성 펄스 코로나가 신장하기 쉬운 것은 전압의 상승이 급격하기 때문에 양이온이 이동할 시간적 여유가 없고, 양이온은 국부적인 공간전하로서 작용하며 더욱이 코로나를 신장시키기 때문이다. 대기오염 제어를 위해서는 DC 코로나 또는 AC 코로나 모두를 사용할 수 있으나, 이런 코로나는 에너지 측면에서 볼 때 상당히 비효율적이고 배기가스 처리능력이 낮다. 처리능력이 낮은 이유는 DC 코로나의 이온화 영역이 작기 때문이며, 에너지 효율이 낮은 이유는 많은 양의 에너지가 라디칼 생성에 기여하지 못하는 이온의 이동에 쓰이기 때문이다.

이러한 문제점들은 전력을 펄스로 공급하여 스트리머를 생성시켜 해결될 수 있다. 방전극과 상대전극 사이에 매우 짧은 상승시간 및 폭을 가진 전압을 펄스로 공급해 주면 매우 강력한 코로나 방전이 일어난다. 이런 조건하에서는 질량이 매우 작은 전자는 대기압 하에서 조차도 고속으로 가속된다. 반면에 이온은 질량이 커서 짧은 펄스시간 동안에 효과적으로 가속되지 못한다. 따라서 이온 및 중성입자 온도는 매우 낮고 전자온도는 매우 높은 비평형 플라즈마 상태가 된다. 방전극에서 시작되는 양의 스트리머 코로나는 상대전극까지 전파하므로 라디칼 생성에 필요한 에너지를 갖는 전자의 존재구역이 다른 종류의 코로나 보다 광범위하여 화학반응 공간이 상대적으로 넓다.

저온 플라즈마를 이용하는 기술은 강력한 자유전자(energetic free electrons)를 생성시켜, 이들 전자들이 배기가스 내의 질소, 산소, 수분, 이산화탄소 등과 충돌하여 반응성이 큰 활성화된 성분들을 연속적으로 생성하며, 이러한 성분들이 배기가스 중의 유해물질과 반응하여 유해물질을 제거한다는 메

카니즘을 가지고 있다. 저온 플라즈마 공정에서 생성되는 주요 라디칼에는 N, O, OH, HO₂ 등이 있으며, 이들 라디칼 중에서 산화성 라디칼인 O, OH, HO₂ 와 오존(O₃)이 플라즈마 반응에 중요한 역할을 한다. 이들 라디칼은 배가스 중의 수분 및 산소가 근원이 되기 때문에 이들 기체는 배기가스 조성 중 중요한 위치를 차지한다. 저온 플라즈마의 발생 방법은 공급 전력의 형태, 전극을 포함한 반응기의 구성 등에 따라 매우 다양한 종류가 가능하다(Fig. 4).

저온 플라즈마의 발생원리를 유형별로 살펴보면 대표적인 형태로는 펄스 코로나 방전(pulsed corona discharge)과 유전체 방전(dielectric barrier discharge) 등이 있다. 펄스 코로나 방전은 선-평판(wire-plate) 또는 선-원통(wire-cylinder) 전극 계에 매우 짧은 고전압 펄스(high voltage pulse)를 인가하여 고 에너지 전자 및 라디칼(radicals)이 짧은 시간동안 존재하는 플라즈마 상태를 형성하여 다양한 가스상 오염물질을 제거하는 기술이다(Civitano, 1993; Sathiamoorthy 등 1999). 유전체 방전은 평판 전극 사이에 세라믹 또는 유리와 같은 유전체를 삽입하여 고전압 교류(AC) 또는 펄스를 인가함으로써 유전체 부근에 강력한 코로나 방전(corona discharge)을 발생하게 하는 방법이다(Rajanikanth & Ravi, 2001; Dorai & Kushner, 1999).

저온 플라즈마는 화학반응(chemical reactions)을 촉진하는 기능이 있다. 그러나 촉매의 특성과는 달리 반응에 대한 선택성(selectivity)이 없이 단순히 분자상 물질을 이온화(ionization) 시키거나 분해(decomposition)하는 능력을 갖고 있다. 따라서 환경 분야에서는 유해한 성분을 분해하여 처리하거나 다른 물질과 반응하도록 하여 무해화 하는 방법으로 가스상 오염물질을 처리하는데 응용하고 있다. 또한 저온 플라즈마 기술은 공정이 간단하고 장치 규모가 작으며, 폐수의 발생과 같은 2차 공해가 없는 건식 공정이다. 또한 적용 분야가 매우 다양하여 오염물질을 처리하는 기술로서 매우 다양한 연구개발이 진행되고 있다. 이에 관한 연구는 일본, 러시아, 이태리, 네덜란드 등의 선진국들은 물론 한국에서도 매우 활발하다(Mizuno 등 1995; Civitano, 1993; Sathiamoorthy 등 1999; Dorai & Kushner, 1999; Mok & Nam, 1999; Jang 등 2001; Song 등 1996; Hoard, 2001; Broer & Hammer, 2000; Yoon 등 2002; Yan 등 1999; van Veldhuizen 등 1998).

저온 플라즈마 기술은 배가스 탈황, 탈질 분야에 적용을 위한 기술 개발이 가장 활발하여 대규모의 실험 플랜트 연구가 진행되고 있다. 그 외에도, 각

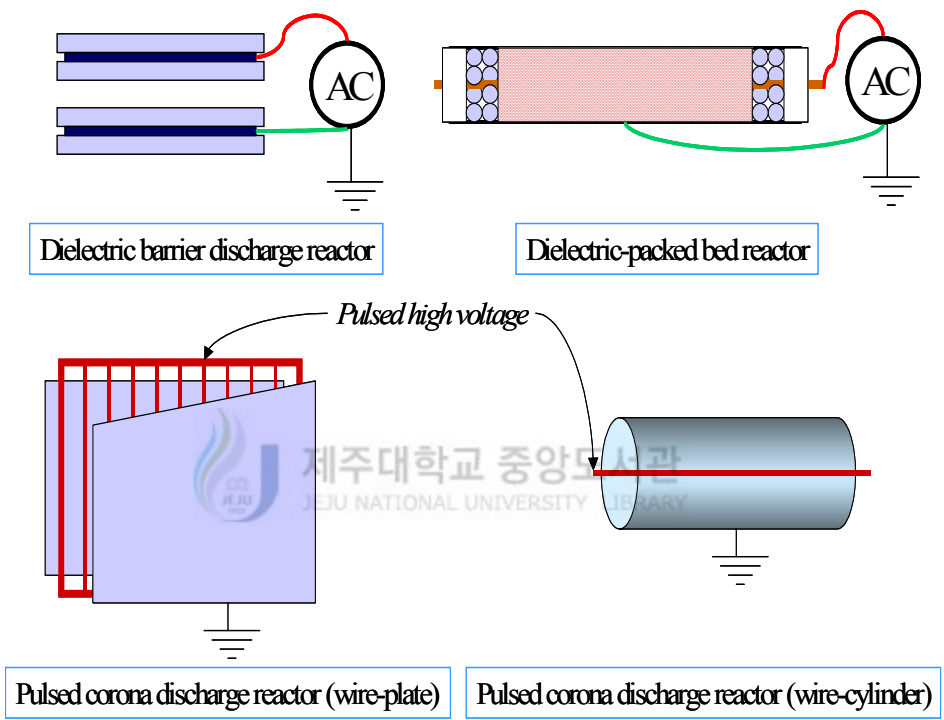
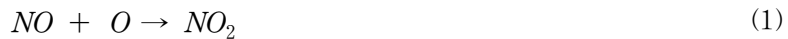


Fig. 4. Classification of non-thermal plasma reactors.

중 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds; VOCs)을 함유한 가스의 처리, 악취(odor) 처리, 군사적 목적으로 사용되는 독가스의 처리 등에 응용하기 위한 기초 연구가 진행되고 있으며, 폐수(wastewater) 중의 유기물 처리를 위한 기술도 개발되고 있다.

2.1.2. 화학 반응기구

저온 플라즈마 방전(코로나 방전)시 생성되는 활성 중간물질(라디칼)로는 O, OH, HO₂, O₃과 같은 산화성 성분과 N 라디칼과 같은 환원성 성분이 있다. 배기가스의 NO는 이러한 성분들과 아래 반응을 통해 질산(HNO₃), 이산화질소(NO₂) 등으로 전환 된다(Civitano, 1993).



배기가스에 암모니아(NH₃)가 주입되면 질산은 중화되어 질산암모늄(ammonium nitrate)과 같은 입자상의 물질을 생성하며 입자상 물질은 전기집진기나 여과 집진기에 의해 포집된다.

코로나 방전으로부터 식 (1)~(5)에 의해 생성되는 NO₂ 중 일부는 식 (6)과 같이 OH 라디칼과 반응하여 질산으로 전환된 후 암모니아에 의해 중화되

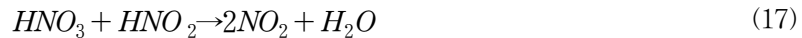
나, 일부는 총괄 반응이 다음과 같은 단순한 기상반응에 의해 암모늄염을 생성하기도 한다.



위의 총괄 반응은 다음과 같은 개별 반응의 합이다(Mearns & Ofosu-Asiedu, 1984a, 1984b).



질산(HNO_3)과 아질산(HNO_2)은 다음과 같이 분해되기도 한다.



반응식 (14)와 (15)의 속도는 암모니아의 농도에 따라 증가하므로 HNO_2 와 HNO_3 의 분해는 암모니아의 첨가에 따라 제한된다.

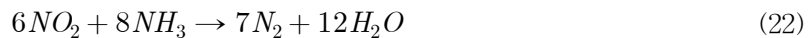
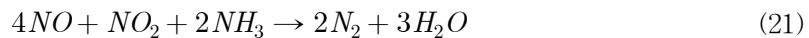
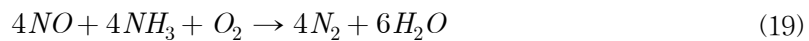
2.2. SCR 촉매 탈질 기술

선택적 촉매환원법은 촉매 하에서 NH_3 , CO , 탄화수소 등의 환원제를 사용하여 NO_x 를 N_2 로 전환시키는 기술이다. SCR법은 현재까지 신뢰성이 높고, 정화효율이 높아 상업적 질소산화물 처리기술로 발전하였다.

SCR법은 촉매를 이용하는 NO_x 저감기술로 촉매는 크게 금속산화물 촉매와 Zeolite로 구별되며, 환원제에 따라 탄화수소 반응법과 암모니아 반응법으로 구별된다.

금속 산화물 촉매에 사용되는 금속은 사용빈도가 높은 순서로 하여 V, Fe, W, Cu, Mo, Mn, Ce, Ni, Sn 등이 있다. 또한 금속 또는 그 화합물과 질소산화물과의 반응성은 Pt, MeO₂, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Co₂O₃, MoO₃, NiO, WO₃, Ag₂O, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, PhO순으로 반응성이 낮아진다. 금속산화물 촉매는 질소산화물과 반응성이 높은 금속 또는 그 화합물을 2 가지 이상을 혼합하여 사용하는데, 사용빈도가 높은 촉매로는 V₂O₅/Al₂O₃ 촉매, V₂O₅-SiO₂/TiO₂ 촉매, Pt 촉매, WO₃/TiO₂ 촉매, Fe₂O₃/TiO₂ 촉매, CuO/TiO₂ 촉매, CuO/Al₂O₃ 촉매 등이 있다. Zeolite 촉매는 Y형 Zeolite 촉매, Mordenite 촉매, ZSM-5 촉매 등이 있다. 촉매의 형태는 사용 환경에 따라 구형, 미립자형, 평판형(plate type), 관형, 립형 등 다양한 형태를 갖추며, 최근에는 벌집모양으로 최적 상태가 이루어지도록 한 허니콤형(honeycomb type)이 주로 사용하고 있다.

SCR법에서 환원제로 지금까지 암모니아를 사용하였는데, 최근 탄화수소를 사용하여 NO_x를 저감시키는 기술이 연구·개발되고 있다. 암모니아를 환원제로 사용하면

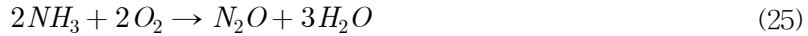
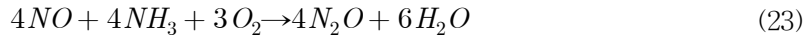


반응으로 NO_x가 N₂로 전환된다.

그러나 촉매의 효율을 높이기 위해서는 촉매가 요구하는 일정범위의 온도를 유지하여야 한다. 일반적으로 산업설비에서는 배기가스의 온도가 순간적으로 상승한다. 순간적인 온도상승은 촉매에 치명적인 손상을 주므로 순간적 온도 상승을 막는 별도의 설비도 필요하게 된다.

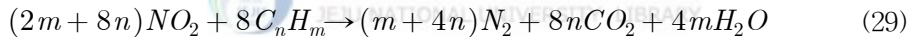
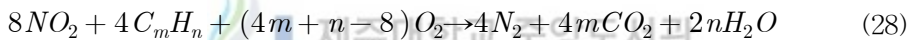
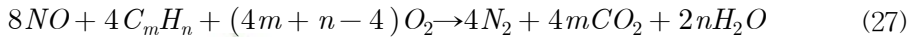
또한 온도의 상승이나 저하는 NO 또는 N₂O를 생성하고 NH₃가 산소와

반응하여 질소로 전환되는 새로운 반응을 일으킨다.



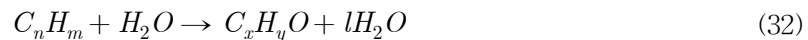
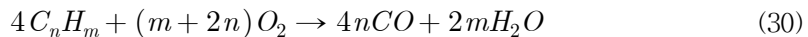
따라서 발전소 등 대량의 가스를 발생하는 설비에서는 균일한 반응온도를 유지시키기가 어려워, N_2O 를 생성시키지 않는 Pd, CuO, Cr_2O_3 를 기본소재로 하는 촉매가 개발되었다. 그러나 처리공정에 새로이 추가 공정을 적용시켜야 하는 문제가 발생되고 있다.

탄화수소를 환원제로 사용하면



반응으로 NO_x 가 N_2 로 전환된다.

그러나 탄화수소를 환원제로 사용하는 SCR법도 불완전 산화로 인하여 일산화탄소가 발생하고, 탄화수소가 O_2 또는 H_2O 와 반응하여 CO나 새로운 형태의 물질을 생성한다.



탄화수소를 환원제로 하는 SCR은 최근에 개발된 방법으로 이론적인 규명은 미흡하나, NO_x 제거효율은 높다. 그러나 위의 반응식에서와 같이 산소의 농도에 따른 부반응이나 H_2O 에 의한 부반응 NO_x 제거반응의 진행을 방해하

는 문제점을 갖고 있다.

탄화수소를 환원제로 사용하는 SCR법에서 H₂O에 의한 부반응들의 원인이 아직은 확실하게 규명되지 않고, 효율을 저감시키는 부반응에 대해서만 확인되고 있다.

SCR법이 갖고 있는 가장 큰 문제점이 SO₂에 의한 손상이다. 반응온도 300°C 이하에서는 촉매표면에 (NH₄)₂SO₄가 형성된다. 또 Al₂O₃가 사용된 촉매는 SO₂가 촉매와 반응하여 Al₂(SO₄)₃가 생성되고, 다른 금속이 사용된 촉매도 금속 황산염이 형성된다.

아직 명확한 규명이 이루어지지 않고 있으나, SO₂에 의한 촉매의 손상에도 암모니아를 환원제로 하는 암모니아 반응법과 탄화수소를 환원제로 하는 탄화수소 반응법에 커다란 차이가 나타난다. 암모니아 반응법에서는 SO₂의 공급이 중단되어도 손상된 촉매의 기능이 회복되지 않으나, 탄화수소 반응법에서 손상된 촉매는 SO₂의 공급이 중단되면 촉매는 초기의 활성으로 회복된다.

SCR에 사용되는 촉매는 V₂O₅계열의 촉매가 가장 많이 사용되고 있으며, 그 중 V₂O₅/Al₂O₃ 촉매와 V₂O₅/TiO₂ 촉매가 가장 많이 사용된다. V₂O₅/TiO₂ 촉매의 반응은 NH₃가 NH₄⁺로 변하여 V₂O₅에 흡착되고 NH₃형태로는 Al₂O₃에 흡착된다. NO_x는 NO₂형태로 흡착되어 NH₄⁺ 또는 NH₃와 반응하여 N₂와 H₂O로 전환된다.

V₂O₅/Al₂O₃ 촉매는 산화반응의 효율이 높으나 350°C 이상에서는 NH₃가 NO로 전환이 된다. V₂O₅/TiO₂ 촉매는 아황산가스에 대해 높은 내구성을 갖으나, 300°C 이하에서는 산화반응이 낮아진다.

암모니아를 환원제로 사용하는 SCR에서 질소산화물의 저감효율이 배기가스에 함유된 SO₂, H₂O 외에 산소와 배기가스의 온도에 따라 변화한다. V₂O₅/TiO₂ 촉매는 산소가 없는 상태에서도 NO_x를 제거하나, Zeolite나 다른 금속산화물 촉매는 무산소 상태에서는 NO_x가 전혀 제거되지 않는다.

Pt촉매는 산소가 함유되어 있으면 200°C의 온도에서도 90% NO_x가 제거되나, 무산소 상태에서는 260°C 이상이 되어야 90%의 제거효율을 갖는다. 또한 반응온도가 높으면 NH₃가 NO와 반응하여 NH₄NO₃를 생성하고, SO₂와 반응하여 (NH₄)₂SO₄가 생성된다.

SCR법은 현재까지 질소산화물을 저감시키는 대표적인 기술이고, 상업적으로 개발이 완료단계에 있어 많은 분야에서 적용 실험 또는 완전한 설비로

가동되고 있다. 그러나 SCR 공정의 설계에서는 압력강하(pressure drop)와 촉매의 공간속도(catalyst space velocity)가 중요하게 고려된다. 촉매반응기에서 압력강하는 촉매반응기의 형상, 즉 판형(plate type)이나 허니컴형(honeycomb type)에 의존하며, 약 5~7 mbar(약 2~3 in. H₂O) 정도로 보고되고 있다(Mori & Shimizu, 1989). 공간속도 2,200~7,000 h⁻¹에서 NO_x 제거율은 60~80% 정도이며, 공간속도는 한 시간당 배기가스의 부피유속을 촉매의 벌크 부피(bulk volume)로 나눈 값으로 정의된다. SCR 공정에서 촉매가 차지하는 비용이 크기 때문에 경제적인 측면에서 가능한 최대의 공간속도에서 운전하는 것이 바람직하다.

SCR 기술은 NO_x에 대해 가장 엄격한 배출허용기준을 유지하고 있는 일본에서 1970년대부터 기술의 핵심인 촉매를 개발하기 시작하여 1980년대부터 석탄 화력발전소 등에 설치되어 운전되고 있다. SCR 설비는 일본의 전체 석탄 화력발전 설비용량의 약 67%인 8,000 MW에 대해 설치되어 있으며, 사용되고 있는 촉매의 대부분은 일본에서 개발된 V₂O₅/TiO₂계통의 촉매이다.

유럽의 경우에는 독일이 가장 앞서서 전체 석탄 화력발전 설비용량의 약 60%인 27,000 MW에 대해 SCR 설비를 설치하고 있다. 촉매는 주로 일본에서 개발된 V₂O₅/TiO₂계통과 일부 독일에서 개발된 제올라이트계 촉매를 사용하고 있다. 미국의 경우에는 SCR 기술 개발에서 일본과 유럽에 비해 다소 늦어지고 있으나 1990년 Clean Air Act가 개정된 이후로 SCR 기술 개발 및 공정 설치를 급속히 추진하고 있다.

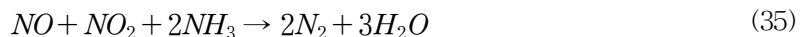
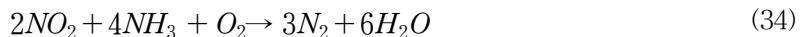
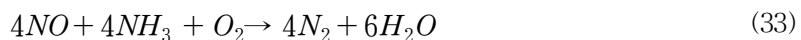
현재까지 NO_x의 제어를 위한 기술로 선택적 촉매환원법(SCR), 습식법(wet scrubbing), 전자빔 공정(electron beam irradiation process) 등 다양한 기술이 개발되어 왔다(Kawamura & Shui, 1984; Westerberg 등 2002; Mizuno 등 1995). 이러한 기술들의 대부분은 고정오염원(stationary sources)에 적합한 기술이나, SCR은 고정오염원 및 이동오염원(mobile sources) 모두에 적합하고 설치의 용이성, 적은 설치면적, 높은 NO_x 제거효율, 건식공정 등과 같은 많은 장점들을 가지고 있어 실용화 측면에서 매우 유망한 기술로 평가되고 있다. SCR 기술을 다양한 오염원으로 확대 적용하는 것과 관련하여 예상되는 문제점은 SCR 촉매의 활성온도(temperature window)로 판단된다. 일반적으로 SCR 촉매는 300~350℃ 범위에서 최적 활성을 나타내는 것으로 보고되고 있으나, 배출가스의 온도가 이 보다 낮은 중요한 오염원들이 많이

있다. 예를 들면, 제철소 소결공정(iron-ore sintering plant)의 경우 배출가스 온도가 150℃ 내외이며 디젤(diesel) 엔진 배출가스의 경우는 200℃ 근처인 것으로 보고되고 있어 기존의 촉매(SCR) 기술을 곧 바로 적용하는 데 어려움이 있다(Rajanikanth & Ravi, 2001; Mok & Nam, 1999).

SCR 기술이 현재까지 개발된 배가스 탈질기술 중 가장 널리 상업화되어 있고 가장 효율이 우수한 기술이기는 하지만, 고가의 촉매사용 등으로 인해 비용이 많이 드는 공정이다.

질소산화물(NO_x)의 생성을 억제하고 배출을 저감하는 방법으로는 첫째, 저 질소함유 연료로의 전환과 둘째, 운전방법의 변경 및 연소장치의 개조 등에 의한 연소 개선법, 셋째, 연소로 내 탈질(脫窒) 등이 있으며, 운전방법의 변경 및 연소장치의 개조에서는 NO_x 생성을 억제하기 위해 화염온도의 저하, 산소농도의 저감, 고온에서 체류시간 단축 등의 실제 연소과정의 개선을 통한 탈질 방법 등이 있다. 또한 연소로 내 탈질은 연소가 완료된 후 배연가스로부터 NO_x를 제거하기 위한 배연탈질 방법이다. 배연탈질기술은 크게 배기가스 내에 있는 NO_x를 N₂로 전환하기 위하여 촉매를 이용하는 선택적 촉매환원법과 비 선택적 촉매환원법(selective non-catalytic reduction; SNCR)이 있으며 이 중 선택적 촉매환원법이 가장 안정적인 기술로 사용되고 있다.

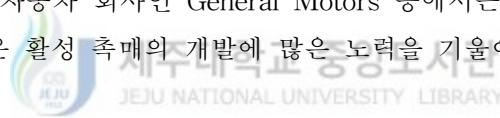
선택적 촉매환원법(SCR)은 연료의 연소과정에서 발생하는 배기가스에 포함된 질소산화물(NO_x)을 환원제인 암모니아, 요소(urea) 또는 탄화수소와 혼합하여 촉매의 작용으로 질소와 물로 환원하여 배출시키는 기술이다(Westerberg 등 2002; Luck & Roiron, 1989). SCR 촉매기술은 다가오는 엄격한 환경규제에 대응하여 현재로서는 질소산화물을 가장 높은 효율로 제거할 수 있는 안정적 기술로 평가받고 있다. SCR 촉매에서 일어나는 주요 반응들은 다음과 같다.



이 공정은 암모니아가 산소보다는 우선적으로 NO_x와 반응하는 선택적 환

원 방식이며 촉매는 보통 티타늄 산화물(TiO_2)과 바나듐 산화물(V_2O_5)의 혼합물을 사용한다. 촉매는 화학적, 물리적 변화에 대한 내구성이 강하고 기체-고체와의 접촉을 위해 높은 표면적을 갖고 있어야 하며 최대의 활성과 선택성을 지닌 재질들이 잘 분산되어 있어야 한다. 이 공정에 의한 NO_x 제어효율은 촉매의 유형, 암모니아 주입량, 초기 NO_x 농도 및 촉매의 수명에 따라 차이는 있지만, 최적 운전 조건에서 80~90%의 효율성을 갖고 있다. SCR 공정은 주로 중유·석탄 화력발전소, 폐기물 소각로 등의 고정발생원에 많이 적용되고 있으며 부산물의 발생이 거의 없고, 촉매층 반응기를 설치해 암모니아를 주입하는 비교적 단순한 공정이기 때문에 대용량의 배기가스 처리에도 적합하여 일반적으로 발전용 보일러의 배연 탈질 장치로서 많이 사용되고 있다. 일반적으로 사용되는 촉매의 형태는 촉매층에서의 압력손실을 최소화하기 위하여 허니콤(honeycomb) 형상의 촉매를 사용한다(Fig. 5).

이동오염원의 경우는 법적인 문제로 암모니아의 수송이 금지되어 질소산화물의 환원제로 암모니아 대신 요소(urea)의 사용을 검토하고 있다. 현재 미국의 대표적인 자동차 회사인 General Motors 등에서는 요소의 최적 분해 조건 파악 및 저온 활성 촉매의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다.



2.3. 저온 플라즈마/SCR 복합공정

저온 플라즈마 공정 자체는 NO를 쉽게 NO_2 로 산화시키는 특성이 있으나, 탈질효율이 매우 저조한 문제가 있는데, 낮은 플라즈마 탈질효율 문제를 개선할 수 있는 방안은 기존의 플라즈마 공정 후단에 SCR 촉매를 설치하는 것이다. 일반적인 SCR 공정과 플라즈마/SCR 공정의 가장 큰 차이점은 촉매의 활성 온도에 있다. 전통적인 SCR 공정의 경우 배기가스의 온도가 250~350℃ 정도에서 촉매가 최적 활성을 나타내는 것으로 알려져 있는데, 플라즈마/암모니아 SCR 공정에서는 100℃에서도 70% 이상의 NO_x 저감효율을 나타내며, 160℃에서는 90% 이상의 NO_x 저감효율을 나타내는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 저온 플라즈마 장치는 60~150℃ 범위에서 운전되고 있는데, 플라즈마에서 처리된 가스는 NO_2 의 비율이 높아지므로 낮은 온도에서도 SCR 촉매에 의해 고효율로 제거될 수 있다.

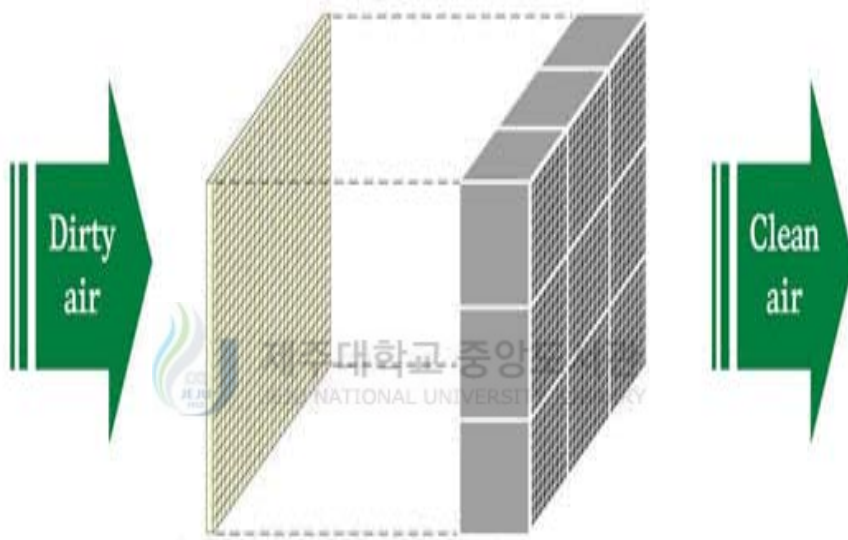


Fig. 5. Schematic of selective catalytic reduction process.

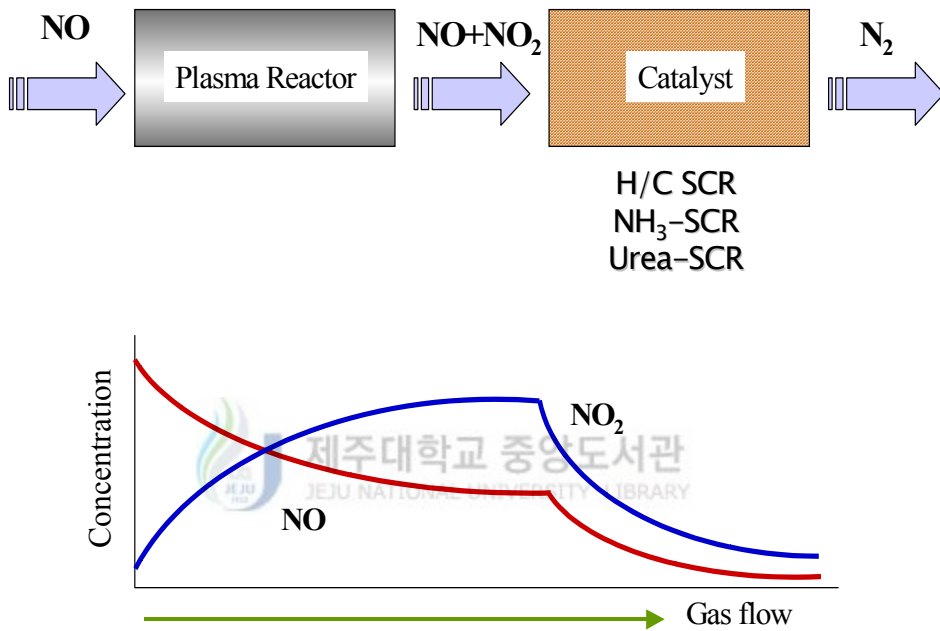


Fig. 6. Basic concept of non-thermal plasma process combined with selective catalytic reduction(SCR).

Fig. 6은 저온 플라즈마와 SCR 복합 공정을 개념적으로 묘사한 것이다. 그림과 같이 저온 플라즈마 반응기에서는 NO의 산화반응으로 인해 NO의 농도는 감소하고 NO₂의 농도는 증가하여 결국 NO₂/NO 비율이 높아진다. NO₂의 비율이 높아질수록 SCR 촉매 반응기에서의 NO_x 제거효율이 증가하므로, SCR 반응기를 통과하고 나면 NO와 NO₂ 모두 낮은 수준으로 떨어지게 된다.

본 연구에서는 플라즈마 방전에 의한 상승효과를 명확히 규명하기 위해 먼저 촉매 반응기만을 단독으로 사용하여 질소산화물 저감 거동을 살펴보았다. 촉매 반응기만을 단독으로 사용했을 때는 NO와 NO₂의 농도비율을 인위적으로 조절하여 NO_x 저감효율과 NO₂/NO 비율의 상관관계를 조사하였다. 이런 방식으로 촉매반응기의 거동을 먼저 살펴본 다음 플라즈마 반응기와 촉매 반응기를 결합하여 복합공정에서의 NO_x 저감 가동을 살펴보았다. 궁극적으로는 고정오염원의 경우 촉매의 환원제로 암모니아가 사용되어야 할 것으로 판단되나 먼저 탄화수소 SCR의 가능성을 검토하였다.



III. 실험

3.1. 실험장치 및 방법

저온 플라즈마 반응기와 촉매반응기로 구성된 실험실 규모 반응장치의 개략도가 Fig. 7에 제시되어 있다. 동축 원통형 유전체 충전 반응기가 저온 플라즈마 반응기로 사용되었으며, 이 반응기는 펄스 또는 교류 고전압에 의해 방전을 일으킨다. 저온 플라즈마 반응기는 유리관(pyrex, 내경: 25.8 mm; 외경: 30.2 mm), 중심을 관통하는 3/8" (9.5 mm) 스테인레스 강관(stainless steel rod) 및 유리구슬 충전물(직경 5 mm)로 구성되어 있다. 유리관 및 유리구슬은 유전체의 역할을 하며, 스테인레스 강관에는 교류 또는 펄스 고전압이 인가된다. 유리관의 외측 표면은 31 cm 만큼 알루미늄 호일로 감싸져 접지되어 있으며, 알루미늄 호일로 감싸져 있는 부분이 플라즈마 방전(plasma discharge)이 일어나는 유효길이(effective length)라 할 수 있다. 반응기와 접지(ground or earth)사이에 연결된 1.0 μ F 캐패시터(capacitor)는 방전전력(discharge power)을 측정하기 위한 것으로 뒤에 설명될 것이다.

플라즈마 반응장치는 일정한 반응온도의 유지를 위해 오븐에 설치하였고, 모사 배기가스의 온도가 설정온도에 확실하게 도달할 수 있도록 반응기 입구의 배관 자체를 오븐 내에 수 회 감아 놓았다. 모사 배기가스의 주성분은 질소와 산소였으며, 이들 가스의 유량은 유량조절장치(mass flow controller, Model 1179A, MKS Instruments, Inc.)를 이용하여 조절하였다. NO 가스(5.0%(v/v), 질소밸런스), NO₂ 가스(2.0%(v/v), 질소밸런스), 에틸렌(100%) 및 암모니아(5.0%(v/v), 질소밸런스) 유량도 MFC로 조절하였고, 질소 및 산소와 혼합하였다.

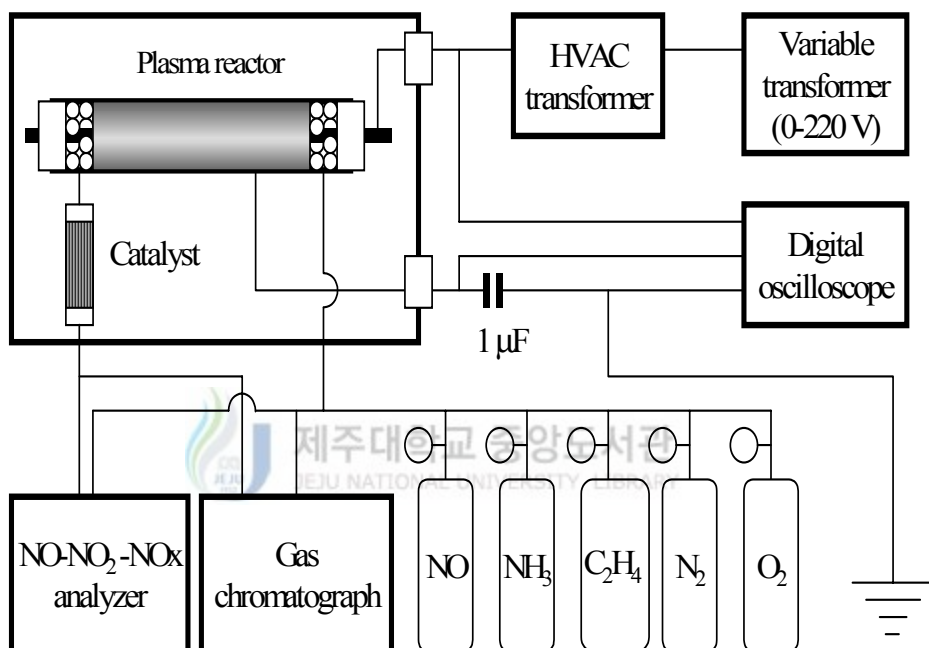


Fig. 7. Schematic of the experimental setup.

교류 고전압과 펄스 고전압의 비교를 위해 Fig. 8과 같은 고전압 펄스 발생장치(high voltage pulse generator)를 사용하였다. 직류 고전압 발생장치(Korea Switching Co.)가 20 k Ω 저항을 통해 캐패시터 Cp(396 pF)를 충전하게 되면 전압이 상승하며 스위치로 작용하는 스파크 갭(spark gap)의 절연 파괴 전압에 도달한다. 이때 스파크 갭 스위치가 순간적으로 단락되어 캐패시터에 충전되어 있던 에너지가 빠르게 반응기로 전달되는데, 이때 펄스형의 전압 파형이 관찰된다. 반응기에 병렬로 설치된 저항(4 k Ω)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. 펄스발생장치에 있는 캐패시터는 직류 23 kV로 충전되었으며, 펄스 반복율(pulse repetition rate)은 5~30 Hz(pulses/s) 범위에서 변화되었다.

일반적으로 스트리머 코로나는 방전극과 집지판 사이의 평균 전기장세가 5~10 kV/cm 정도로 매우 높기 때문에 스파크로 이행될 가능성이 높다. 스파크는 성능의 저하는 물론 기기의 손상을 유발하므로 반드시 피해야 한다. 그러나 유전체 반응기를 사용하는 경우에는 스파크가 자연적으로 방지될 수 있고 코로나 방전을 발생시키기 위해 매우 짧은 펄스(1 μ sec 이하)의 고전압을 공급하고 있으므로 이 경우 이온의 온도가 미처 상승할 수 없어 스파크가 발생하기 어렵다. 저온 플라즈마 공정에서 사용되는 전원 공급 장치는 매우 짧은 펄스폭(1 μ s 이하)을 갖는 양극 전원이다. 펄스발생기에서 공급되는 전기 에너지는 기체 분자를 전자 및 이온으로 분리시키고 이들에게 에너지를 공급하게 되는데, 펄스폭(pulse width)이 길수록 전자뿐만 아니라 이온으로도 전기 에너지가 공급되어 전기적 효율이 떨어지게 된다.

펄스 코로나 방전 공정에서는 짧은 펄스폭 이외에도 피크 전압까지의 상승시간이 시스템의 성능을 좌우하게 되는데, 이는 펄스의 상승시간이 짧을수록 코로나 개시 전압(corona onset voltage)이 높아져 전자가 갖는 에너지가 커지기 때문이다. 코로나 개시 전압은 임계전압과 전자발생이 시작되는 통계적 지연시간(statistical lag time) Δt 에 의해 결정된다. 이러한 두 가지 파라미터들은 반응기 형상과 가스 조성에 따라 변하는 값이며, Δt 는 20~80 nsec이다. 코로나 개시 전압은 전압의 상승시간이 빠를수록 높아지는데, 높은 코로

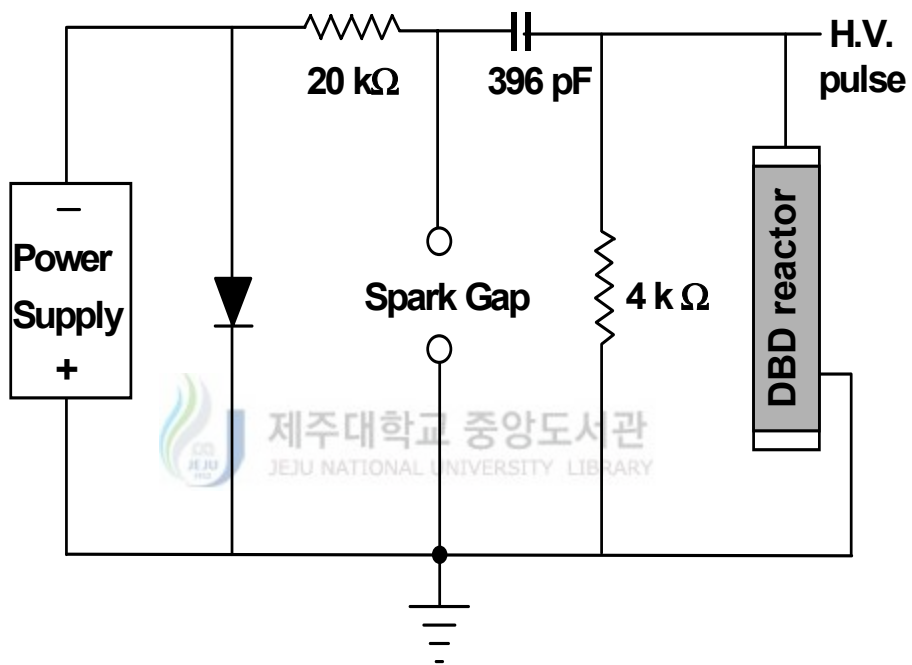


Fig. 8. Schematic of the pulse generation circuit.

나 개시 전압은 더 높은 전기장세기를 형성하며 전자의 에너지, 즉 전자의 온도를 높게 만든다. 따라서 펄스의 상승시간(rising time)이 짧을수록 코로나 개시 전압이 높아져 라디칼 생성량이 많아진다.

NO와 NO₂의 농도는 화학 발광법을 이용하는 NO-NO₂-NO_x 분석기(Model 42C HR, Thermo Environmental Instruments, Inc.)를 사용하여 주로 분석되었고, 암모니아를 주입한 경우에는 NO₂ 분석에 어려움이 있어 휴대용 배기가스 분석기(flue gas analyzer, GreenLine MK2-9.007, Eurotron)를 사용하였다. 미 반응 에틸렌 농도, 에틸렌의 분해 생성물인 일산화탄소(CO)와 포름알데히드 농도, 미 반응 암모니아 농도는 플라즈마 반응기 후단 및 촉매반응기 후단에서 측정되었다. 미 반응 에틸렌의 농도는 기체 크로마토그래프(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 접지사이 에 설치된 1.0 μF 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.

먼저 저온 플라즈마 반응기와 암모니아 SCR 촉매반응기로 구성된 반응장치는 앞서 제시한 Fig. 7과 같다. 여기서 사용한 촉매는 상용 SCR 촉매의 하나인 V₂O₅/TiO₂(20 cells per in²)였고 촉매의 V₂O₅ 함량은 5%(w/w)이다. 허니컴(honeycomb)촉매의 크기는 1.8×1.8×9.7 cm³며 겉보기 부피는 31 cm³이다. V₂O₅/TiO₂ 촉매와의 특성비교를 위해 Cr₂O₃/TiO₂ 촉매도 사용되었다. Cr₂O₃/TiO₂ 촉매의 크기는 1.8×1.8×9.7 cm³며 겉보기 부피는 31 cm³이며, 채널 수는 평방 인치당 100 cell이었다. 저온 플라즈마/촉매 반응장치는 일정한 반응온도의 유지를 위해 오븐(dry oven)에 설치하였다.

모사 배기가스의 주요 성분은 질소와 산소였으며, 이들 가스의 유량은 유량조절장치(mass flow controller, Model 1179A, MKS Instruments, Inc.)를 이용하여 조절하였다. NO 가스(5.0%(v/v), 질소밸런스), 에틸렌(100%)

Table 1. Experimental conditions(V_2O_5/TiO_2)

Gas flow rate (L/min)	2.5 ~ 20.0 (at room temperature)
Oxygen content (%(v/v))	0 ~ 20
Nitrogen content (%(v/v))	balanced
Reaction temperature (°C)	100, 150, 200
NO _x concentration (ppm)	200 ~ 400
C ₂ H ₄ concentration (ppm)	750
NH ₃ concentration (ppm)	200 ~ 400
Space velocity at 150°C (h ⁻¹)	6,800 ~ 54,600
Voltage range (kV)	4 ~ 16 (AC)
Peak voltage (kV)	25 (pulse)
Pulse repetition rate (Hz)	5 ~ 30 (pulse)

및 암모니아(5.0%(v/v), 질소밸런스)의 유량 또한 MFC에 의해 조절되었으며, 뒤에서 질소 및 산소와 혼합되었다. 본 실험의 상세한 실험조건은 Table 1에 요약되어 있다. 모사 배기가스의 총 유량은 2.5~20 L/min(상온 기준)으로 변화되었으며, 산소함량은 0~20%(v/v), NO_x 농도는 200~400 ppm으로 조절되었다. 저온 플라즈마 공정의 반응첨가제인 탄화수소로는 에틸렌을 사용하였고 농도는 MFC에 의해 750 ppm으로 조절되었다. SCR 촉매에서 NO_x의 환원제로 사용된 것은 암모니아였으며 농도는 200~400 ppm이었다. 반응온도는 주로 100℃~200℃의 범위에서 50℃ 간격으로 변화시켰으며, 저온 플라즈마 반응기의 특성 파악을 위해 상온에서도 실험이 수행되었다.

교류 고전압을 사용한 경우 플라즈마 반응기의 방전전력은 인가되는 전압에 의해 변화되며, 방전전력을 변화시키기 위해 방전극에 인가되는 전압을 4~16 kV 범위로 가변하였다.

3.2. 방전전력 측정방법



유전체 충전 반응기에 교류 고전압을 인가한 경우 방전전력 측정원리는 다음과 같다. 플라즈마 반응기는 전기적으로 캐패시터로 취급될 수 있고 플라즈마 반응기와 1.0 μF 캐패시터는 직렬로 연결되어 있으므로, 1.0 μF 캐패시터에 충전된 전하는 반응기에 충전된 전하와 같다. 본 연구에서 1.0 μF (10^{-6}F) 캐패시터를 사용한 이유는 캐패시터 양단의 전압으로부터 충전된 전하를 바로 읽을 수 있기 때문이다. 즉, 전하 (Q)는 $C \times V$ (C: 캐패시턴스; V: 전압)이므로, 읽은 전압에 10^{-6} 을 곱하면 충전된 전하량이 된다. Fig. 9 (a)는 방전극 및 1.0 μF 캐패시터 양단에서 측정한 전압 파형의 한 예를 나타낸다. Fig. 9 (b)는 Fig. 9 (a)에 상응하는 전하-전압도(charge-voltage plot)이다. Fig. 9 (b)에서 평행사변형의 면적은 교류 한 주기 당 방전에너지에 해당하며, 평균 방전전력은 교류 한 주기 당 방전에너지에 교류 주파수(60 Hz)를 곱하여 계산할 수 있다. 본 연구에서는, 전하-전압도를 출력한 종이의 두께가 일정하다는 가정 하에 그래프의 총 질량과 평행사변형의 질량을 비교함으로써 평행사변형

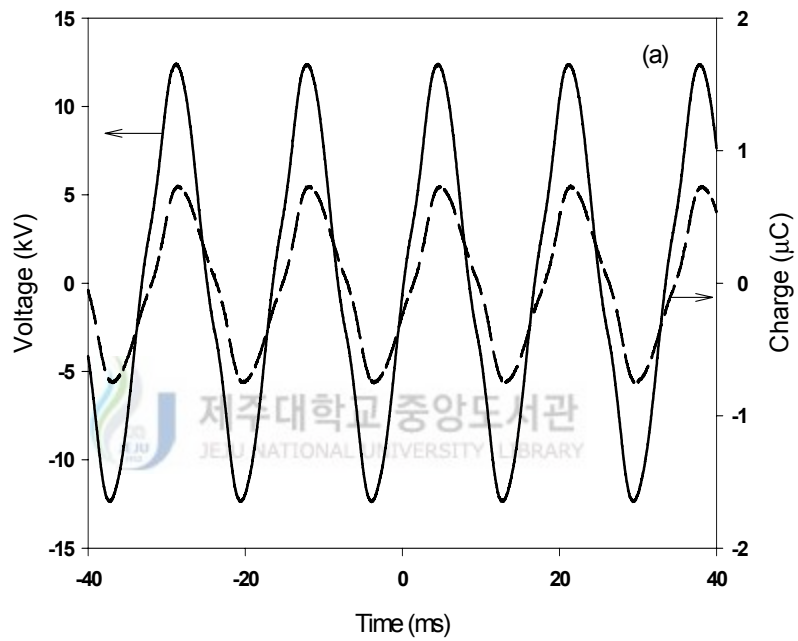


Fig. 9 (a). Voltage waveforms measured at the discharging electrode and 1.0 μF capacitor.

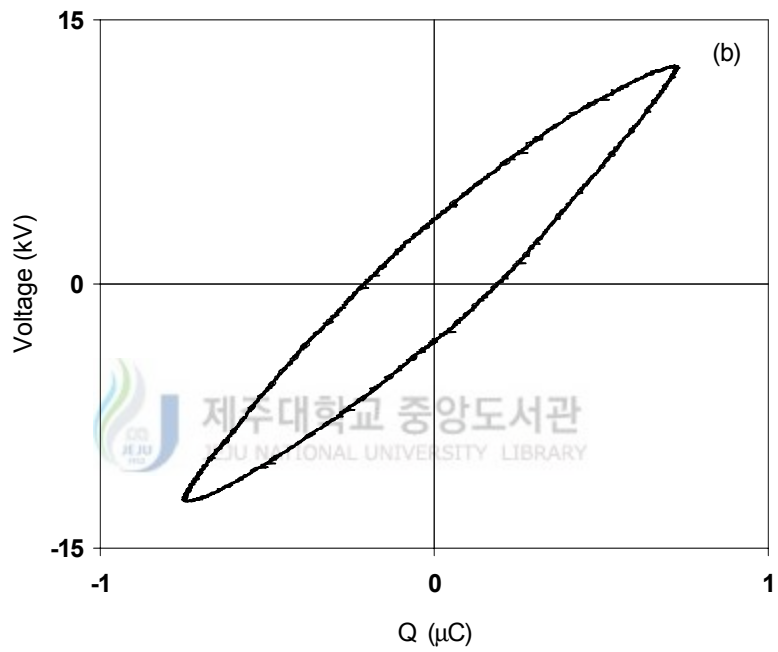


Fig. 9 (b). Charge-voltage plot(Q-V plot) corresponding to Fig. 9 (a).

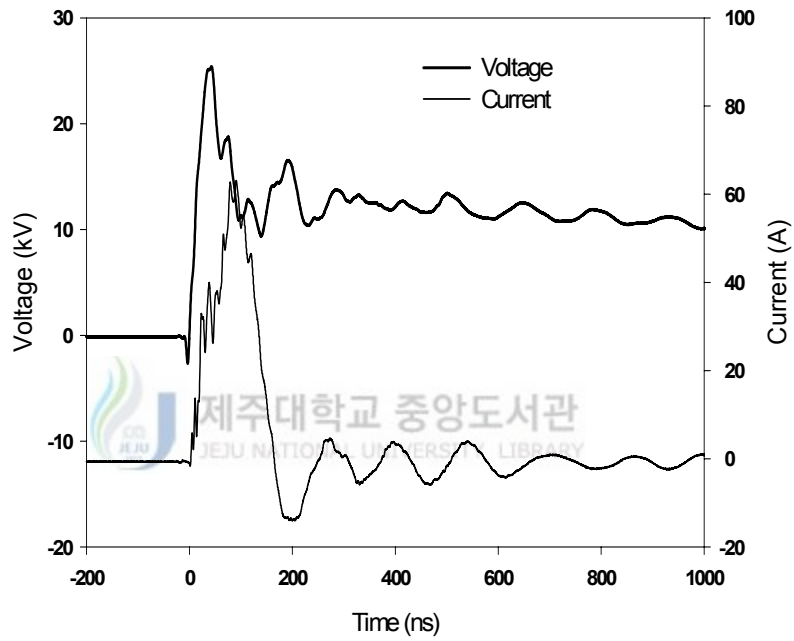


Fig. 10. Typical pulse voltage and current waveforms.

면적을 계산하였다(Mok 등 2002).

펄스 고전압을 사용한 경우 Fig. 10에 제시된 전압과 전류는 각각 유전체 반응기의 방전극과 접지극에서 측정된 것이다. 피크 전압(peak voltage)과 피크 전류(peak current)는 대략 26 kV와 60 A였으며, 전압의 상승시간 및 펄스 폭(full width at half maximum)은 각각 11 ns와 200 ns였다. 유전체 플라즈마 반응기에 투입된 에너지는 Fig. 10의 전압과 전류 파형으로부터 다음 식에 의해 계산 되었다.

$$E_p = \int_0^t VI dt \quad (36)$$

여기서 E_p 는 펄스 당 반응기에 투입된 에너지(방전에너지)이며, V 는 펄스전압, I 는 펄스전류 그리고 t 는 펄스폭(pulse width)을 나타낸다. 식 (36)에 의해 계산된 펄스당 에너지는 86.7 mJ/pulse인 것으로 나타났으며, 여기에 펄스반복율(pulse repetition rate)을 곱하면 방전전력(discharge power)이 얻어진다.



IV. 실험 결과 및 고찰

4.1. 플라즈마 반응기의 특성

4.1.1. 방전전력

Fig. 11은 상온에서부터 200°C 까지 온도별로 측정한 입력전력(input power)과 방전전력(discharge power)과의 관계를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 방전전력은 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. Fig. 11의 곡선들을 외삽(extrapolation)하여 구한 방전 개시 전압(discharge ignition voltage)은 상온(room temperature), 100, 150, 200°C에서 각각 7.4, 6.7, 5.5, 4 kV인 것으로 나타났다. 본 연구에 사용된 플라즈마 반응기의 전극 사이의 간격이 0.8 cm이므로 이들 전압을 평균 전기장세기로 환산하면 각각 9.3, 8.4, 6.9, 5 kV/cm에 해당한다. 문헌에 의하면 방전전력은 일정 온도까지는 온도에 따라 비례적으로 증가하다가 최대치를 나타낸 후 조금 감소한다고 보고되어 있다(Meeks & Craggs, 1978). 방전전력이 최대치를 나타내는 온도는 전극 간격이 1 mm일 때 약 700 K 근처이며, 전극간격이 증가할수록 최대치를 나타내는 온도가 점점 높아진다. 따라서, 여기서 사용된 플라즈마 반응기의 전극간격과 실험 온도범위에서는 온도에 따라 방전전력이 증가하는 것이 타당하다고 할 수 있다. Fig. 11의 방전전력 데이터는 뒤에서 에너지 밀도(energy density)를 계산하기 위한 기준으로 사용되었다. 에너지밀도는 방전전력을 배기가스 유량으로 나눈 값으로 정의되며 비 에너지(specific energy)라고도 불리는데 저온 플라즈마 공정에서 널리 사용되는 파라미터이다(Civitano, 1993; Mok & Nam, 1999).

온도에 따라 방전전력이 증가하는 이유는 환산전기장 세기(reduced

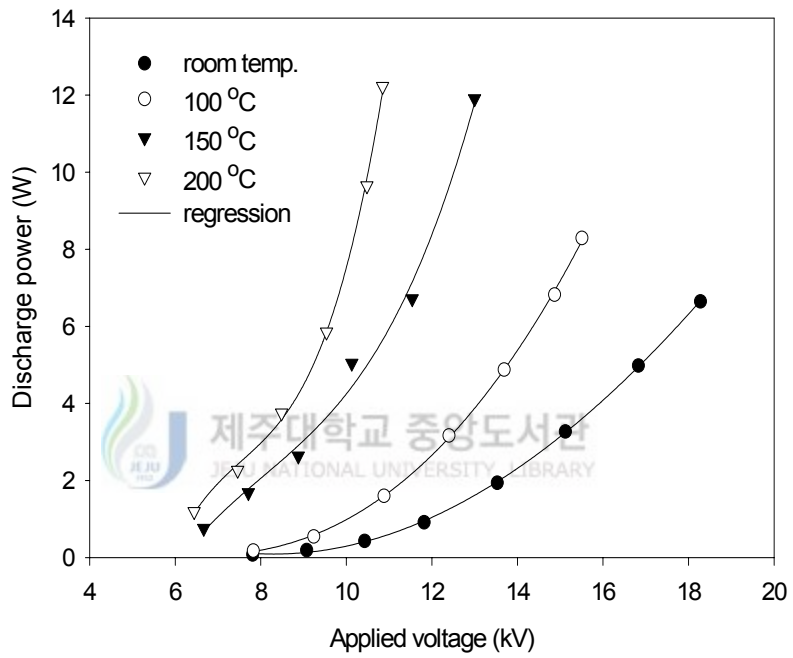


Fig. 11. Influences of applied voltage and temperature on discharge power.

electric field)의 변화로 해석할 수 있다. 환산전기장(E/n ; E : electric field; n : gas number density)은 기체의 밀도가 감소하면 증가한다. 일정한 압력(P)에서 온도가 증가하면 이상기체 상태방정식에서 쉽게 이해될 수 있듯이 기체의 밀도가 감소한다. 기체의 방전 개시는 특정한 E/n 값(약 120 Td)에서 일어나고 이 E/n 값이 기체의 방전에 영향을 미치는 중요 파라미터라고 봤을 때 온도의 증가에 따라 방전전력이 증가하는 것은 당연하다고 할 수 있다. 또 다른 관점에서 살펴보면 방전전력이 증가하기 위해서는 기체의 이온화가 활발히 일어나야 하는데, 기체의 이온화와 관련된 것은 전자의 평균에너지이다. 전자는 전기장내에서 가속되며 에너지가 증가하므로, 기체의 밀도가 작을수록 평균자유행정(mean free path)이 길어져 높은 에너지로 가속될 수 있다. 따라서 일정한 압력에서 온도의 증가는 기체의 밀도를 감소시키고 결국 방전전력을 증가시킨다.

4.1.2. NO 산화반응

에너지밀도의 함수로 나타낸 NO와 NO_x(NO+NO₂)의 농도가 Fig. 12에 제시되어 있다. 이전의 연구결과에 의하면 상온에서는 대부분의 NO가 쉽게 NO₂로 전환된다고 보고되어 있으나(Sathiamoorthy 등 1999; Mok & Nam, 1999, Song 등 1996), Fig. 12에서 볼 수 있듯이 본 연구의 실험범위(100~200°C)에서는 NO의 전환율(conversion efficiency)이 상대적으로 저조하였고, 특히 온도가 높을수록 전환율이 크게 저하되었다. 이 결과는 NO와 O 라디칼의 반응속도가 온도에 따라 감소한다는 것과 온도의 증가에 따라 오존의 생성이 억제 된다는 두 가지 이유로 해석할 수 있다. NO의 산화와 관련된 주요 반응은 다음과 같다(Mätzing, 1991).



$$k = 1.8 \times 10^{-12} \exp(-1370/T) \quad cm^3/s$$



$$k = 1.0 \times 10^{-31} (300/T)^{1.6} [N_2] \quad cm^3/s$$

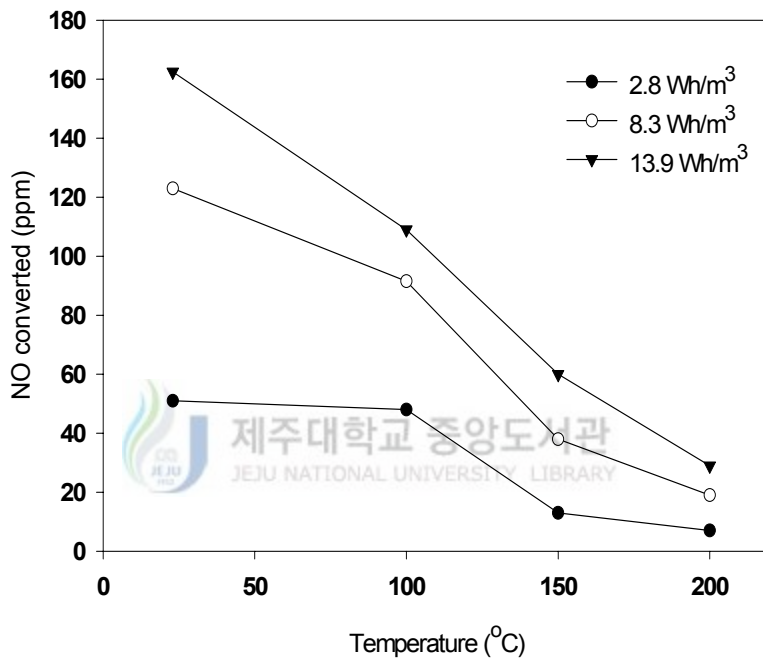


Fig. 12. NO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density at different temperatures.



$$k = 5.6 \times 10^{-34} (300/T)^{2.8} [N_2] \quad cm^3/s$$



$$k = 8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T) \quad cm^3/s$$

문헌에 의하면 상온에서는 NO의 산화반응에 있어서 오존의 역할이 매우 중요한 것으로 알려져 있다(Mok & Nam, 1999; Mätzing, 1991). 그러나, 식 (39)와 (40)에서 알 수 있듯이 고온에서는 오존 생성이 잘 일어나지 않고, 또 매우 빠르게 O₂로 분해되므로 결국 식 (37)과 같은 반응이 산화반응에 기여하지 못하게 된다. 따라서, 중요한 반응은 식 (38)이 되는데 100~200°C 범위에서 NO 산화반응이 느려지는 것은 식 (38)의 반응속도가 온도에 따라 감소하기 때문이다. 한편, Fig. 12에 제시하지는 않았지만 NO_x의 농도는 NO의 산화반응과 관계없이 거의 일정하게 유지되었는데, 이는 NO가 단지 NO₂로만 산화되었다는 것을 의미한다. Fig. 12에서 NO_x와 NO의 농도 차이는 NO₂ 농도에 해당하며, 뒤에 설명하겠지만 코로나 플라즈마 방전에 의해 변화된 NO₂와 NO 농도 비율에 따라 탈질 촉매의 거동 및 성능이 달라지게 된다.

위에서 살펴보았듯이 높은 온도에서는 NO의 산화반응이 매우 느린데, 반응속도를 빠르게 하기 위하여 에틸렌을 반응첨가제로 주입하였다. 탄화수소는 NO의 산화반응을 촉진하는 역할을 하며(Sathiamoorthy 등 1999; Dorai & Kushner, 1999; Mok & Nam, 1999; Jang 등 2001; Song 등 1996), 제철소의 소결공정 배기가스에도 상당량의 탄화수소가 포함되어 있고 실제 디젤 배기가스에도 700 ppm 근처의 탄화수소가 포함되어 있으므로 에틸렌 첨가와 유사한 역할을 할 것으로 예상 된다(Sathiamoorthy 등 1999; Dorai & Kushner, 1999).

Fig. 13은 에틸렌 존재 하에서 에너지밀도에 따른 NO와 NO_x 농도의 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 에틸렌의 첨가에 따라 NO의 전환율이 크게 높아졌으나, Fig. 12에서와 마찬가지로 NO_x의 저감은 거의 없었다. 그러나 에틸렌이 존재할 때는 NO₂/NO 비율을 크게 증가시킬 수 있으므로 탈질 촉매와 결합되었을 때 NO_x 제거효율이 보다 높아질 수 있다. 플라즈마 방전 하에서 에틸렌은 CH₃와 CH₃O와 같은 라디칼 형태로 분해되며 여러 가지 반

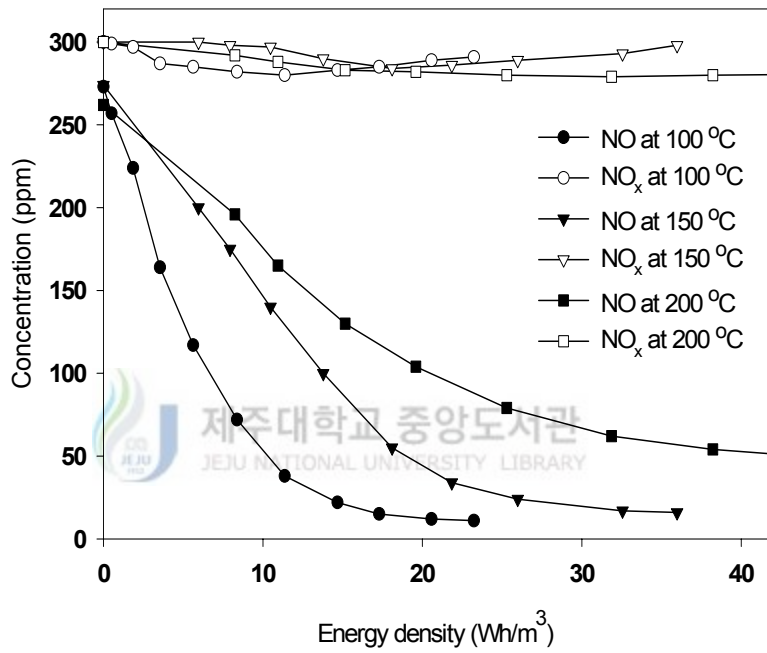


Fig. 13. Variations of NO and NO_x at the plasma reactor outlet in the presence of ethylene (C₂H₄: 750 ppm).

응을 거쳐 NO의 산화반응을 촉진할 수 있는데 관련된 주요 반응은 다음과 같다(Sathiamoorthy 등 1999; Mok & Nam, 1999).



반응식 (41)에 의해 발생된 CH_3O_2 는 CH_3O 로 환원되면서 아래와 같이 NO의 산화반응을 유발 한다.



메톡시(methoxy) 라디칼(CH_3O)은 산소와 반응하여 포름알데히드와 HO_2 로 분해되며, HO_2 는 NO를 산화시킬 수 있는 강력한 산화성 라디칼이다.



식 (44)에 의해 발생된 OH 라디칼은 NO의 산화반응에 직접 참여할 수도 있고, 또한 다음과 같이 포름알데히드를 분해시키기도 한다.



식 (45)에 의해 생성된 HCO는 산소와 반응을 통해 CO로 전환되며, 이때 발생된 HO_2 는 식 (4)와 같은 NO 산화반응을 일으키게 된다.



식 (46)에 의해 생성된 CO는 반응속도는 느리기는 하나, O 라디칼과 반응하여 CO_2 로 전환될 수 있다. 에틸렌과 관련한 또 다른 반응은 에틸렌과 OH 라디칼이 반응하여 개시되는 경로인데, 반응식은 다음과 같다

(Sathiamoorthy 등 1999).



식 (47)과 같은 반응은 다량의 OH 라디칼이 발생될 수 있는 조건, 즉 수분 함량이 높은 조건에서는 매우 중요할 것으로 판단된다. 식 (41)~(48)에서 살펴보았듯이 에틸렌은 NO의 산화반응을 촉진할 수 있다. Fig. 13에서 NO_x와 NO 농도의 차이는 NO₂ 농도에 해당하며, 뒤에 실험결과를 제시하겠지만 플라즈마 방전에 의해 변화된 NO₂와 NO 농도 비율에 따라 탈질 촉매의 거동이 달라지게 된다. 따라서 에틸렌이 존재할 때 NO₂/NO 비율을 넓은 범위로 증가시킬 수 있다는 것은 플라즈마와 탈질촉매가 결합되었을 때 큰 장점이라고 할 수 있다. 온도에 따른 NO의 산화반응을 살펴보면 Fig. 12에서와 마찬가지로 높은 온도에서 NO 산화반응이 느리게 일어나므로 높은 온도에서 높은 에너지 밀도가 필요한 것으로 나타났다. 한 예로, NO와 NO₂가 등몰(equimolar)이 될 때까지, 즉 NO와 NO₂가 모두 150 ppm이 될 때까지 소요되는 에너지는 100°C, 150°C, 200°C에서 각각 4.2, 9.7, 12.5 Wh/m³인 것으로 나타났다.

4.1.3. 부산물 발생

Fig. 14는 Fig. 13과 동일한 실험조건에서 측정된 미 반응 에틸렌의 농도를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 반응온도가 높을수록 미 반응된 에틸렌의 농도가 증가하였다. 플라즈마 상태에서 에틸렌의 분해반응은 주로 O, OH, O₃와 같은 활성성분에 의해 일어나는 것으로 보고되어 있으나(Mok & Nam, 1999; Song 등 2000), 이 실험조건은 오존이 생성되기 어려운 온도범위이고 또 배기가스에 수분이 없으므로 O 라디칼과 에틸렌의 반응만이 중요한데, 에틸렌과 O 라디칼의 반응속도는 온도에 따라 감소하므로 Fig. 14에서와 같이 온도가 높을 때 배출되는 에틸렌의 농도가 높다(Sathiamoorthy 등 1999). 분해된 에틸렌은 CH₃O₂, HO₂, C₂H₄OH와 같은 중간생성물을 생성하며 NO의 산화반응을 촉진시킬 수 있고, 미 반응 상태로 배출되는 에틸렌은 후단

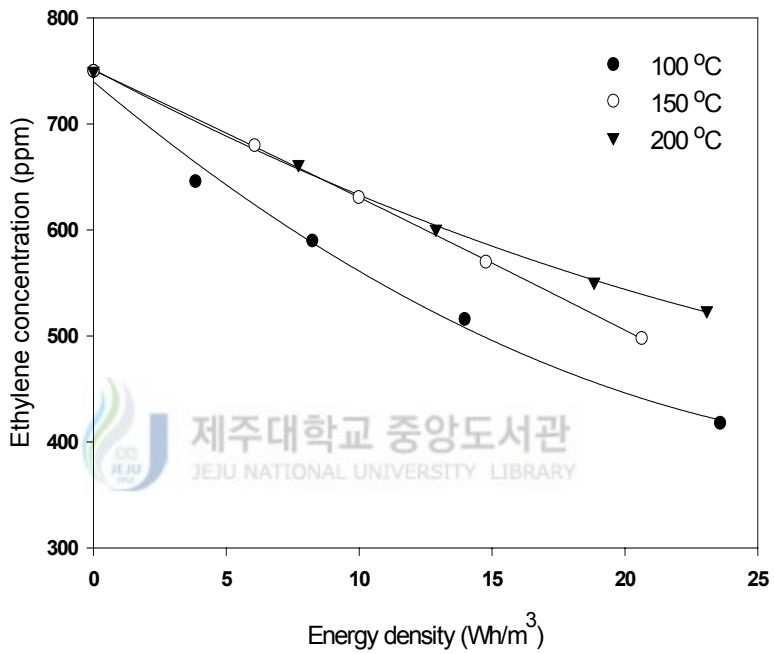


Fig. 14. Ethylene concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.

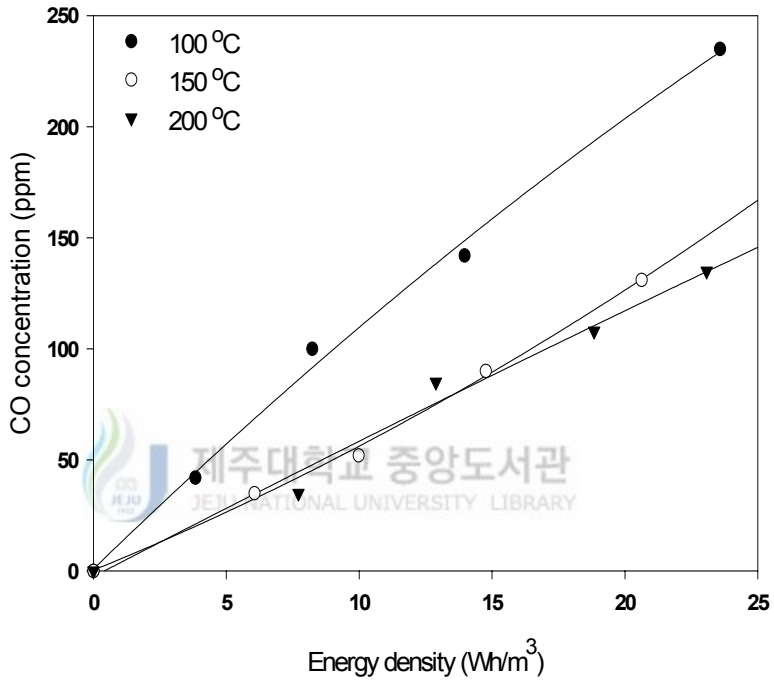


Fig. 15. CO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.

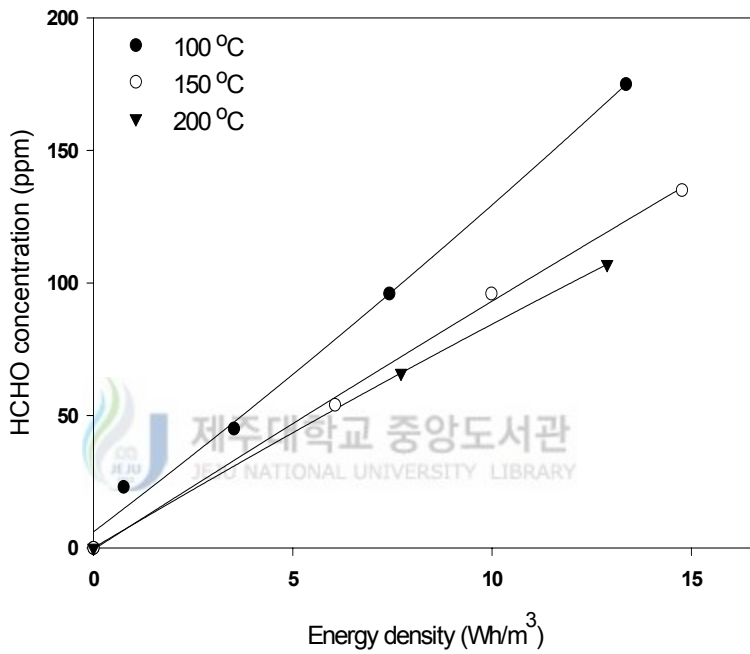


Fig. 16. HCHO concentrations at the plasma reactor outlet as a function of energy density.

의 촉매반응기에서 탈질을 위한 환원제로 이용될 수 있다(Sathiamoorthy 등 1999; Mok & Nam, 1999).

플라즈마 반응기에서 에틸렌이 분해되었을 때 발생하는 주요 유해 부산물은 일산화탄소와 포름알데히드이며, 이 화합물들의 농도가 Fig. 15와 Fig. 16에 제시되어 있다. 에틸렌은 위에 언급한 중간생성물을 거쳐 최종적으로 탄소산화물로 전환되는데, 기체 크로마토그래피의 FID 검출기에서 에틸렌 이외에 다른 피크가 검출되지 않은 것으로 미루어 에틸렌은 모두 포름알데히드와 탄소산화물로 전환된 것으로 판단된다. 그림에서 보는 바와 같이 포름알데히드와 일산화탄소의 농도는 둘 다 저온에서 높았는데, 이는 저온에서 에틸렌의 분해가 보다 쉽게 일어났기 때문이며, Fig. 14의 결과와 잘 일치한다.

4.1.4. 가스조성의 영향

Fig. 17은 NO 산화반응에 미치는 수분(humidity)의 영향을 나타낸다. 모사 배기가스에 에틸렌과 수분이 모두 존재하지 않을 때는 NO의 산화반응이 매우 느리게 일어났으나, 수분이 존재할 때는 NO 산화반응이 어느 정도 촉진될 수 있었는데 이 결과는 수분으로부터 발생된 OH 라디칼에 의한 것이다(물이 분해되면 H와 OH 라디칼이 생긴다). OH 라디칼은 다음과 같은 2단계 반응으로 NO를 NO₂로 산화 시킨다.



즉, 수분의 존재는 NO의 산화 반응을 촉진할 수 있다.

Fig. 13에서도 보여주었지만, 에틸렌만 존재하여도 NO의 산화반응이 상당히 빨라진다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 식 (4)~(6)에 의한 것이다. 에틸렌이 NO 산화반응에 미치는 영향은 수분의 존재 하에서 더욱 심화되는데 그 이유는 반응식 (47)과 (48)로 해석될 수 있다. 플라즈마 방전도중에 발생하는 OH 라디칼은 우선적으로 에틸렌과 결합한 후 NO를 NO₂로 빠르게 산화시키게 된다.

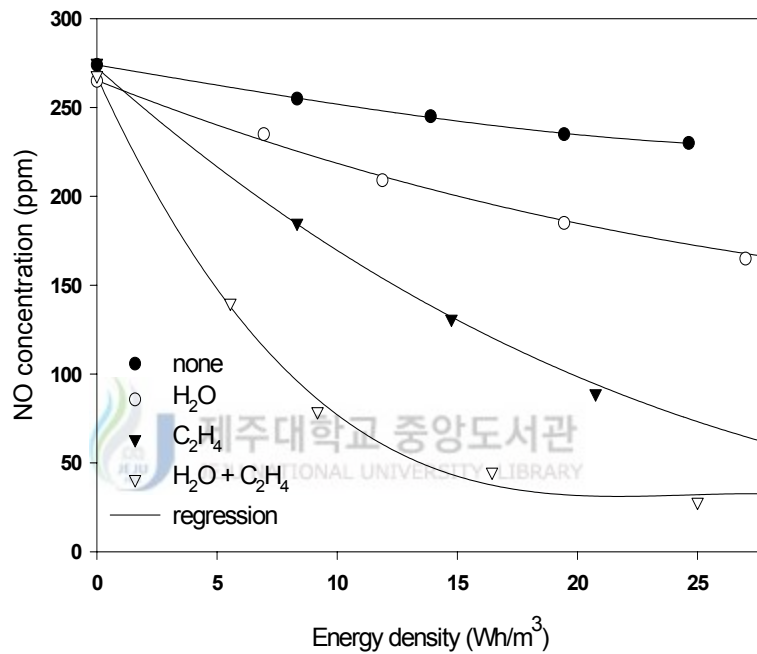


Fig. 17. Effect of water vapor on the oxidation of NO (H₂O: 3%(v/v); T: 200°C).

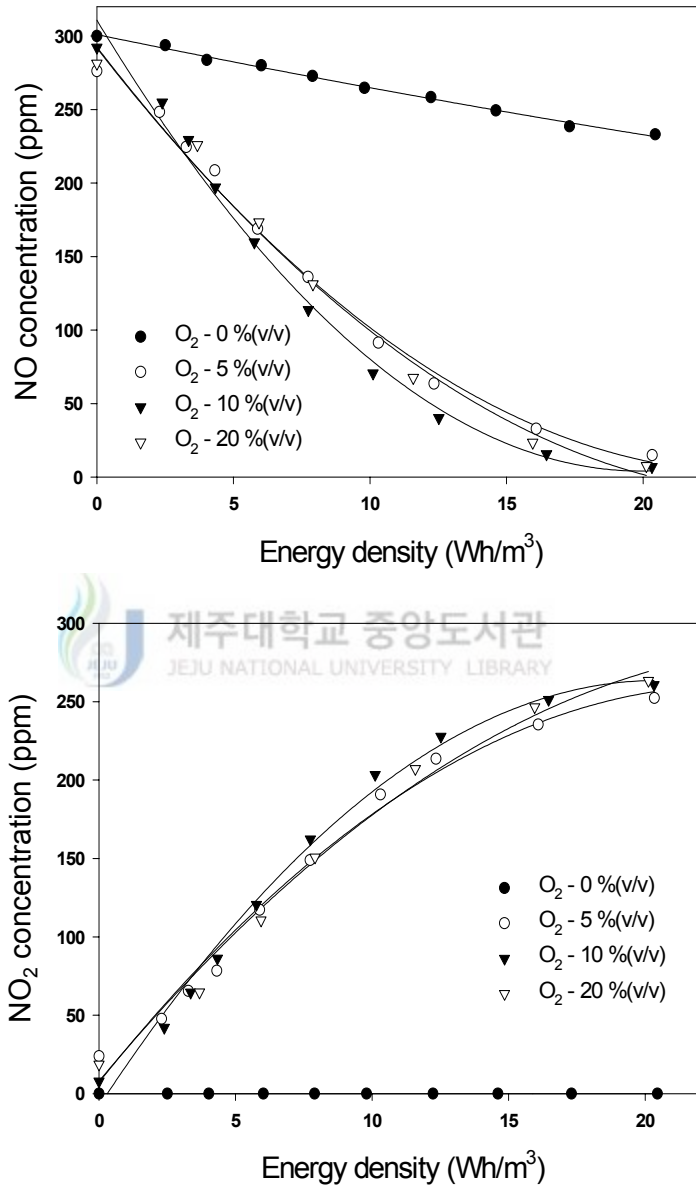
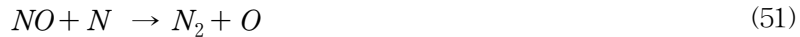


Fig. 18. Effect of oxygen content on the concentrations of NO and NO₂ (5 L/min).

Fig. 18은 0~20%(v/v)로 산소함량이 변할 때 에너지밀도의 함수로 표현한 NO와 NO₂의 농도변화를 나타낸다. 이때 에틸렌의 농도는 750 ppm 이었고, 초기 NO_x의 농도는 300 ppm 이었다. 모사 배기가스에 산소가 함유되어 있지 않을 때는 NO의 농도감소는 매우 작았고 NO₂는 전혀 생성되지 않았다. 산소가 없을 때는 NO의 제거에 관련된 유일한 활성입자가 질소(N) 라디칼이며 다음과 같은 환원 반응을 일으킨다.



또한, 산소가 없는 경우에는 배기가스에 첨가된 에틸렌이 NO의 산화반응에 기여할 수 없는데, 그 이유는 에틸렌이 CH₃나 CH₃O와 같은 유용한 조각들로 분해되기 위해서는 산소 라디칼(O)의 도움이 필요하기 때문이다. 게다가 CH₃나 CH₃O는 위의 반응식 (41)~(48)에서도 알 수 있듯이 산소가 존재해야만 NO를 산화시킬 능력을 나타낼 수 있다. 따라서, 산소가 없는 조건에서의 NO 산화반응은 에틸렌이 있더라도 매우 느릴 수밖에 없다. Fig. 18과 같이 반응온도 150℃에서 산소의 함량을 5~20%(v/v)로 증가시키게 되면, 에너지밀도(energy density)의 증가에 따라 NO의 농도가 빠르게 감소되었다. 본 실험에서는 산소의 농도에 관계없이 대부분의 NO가 약 19.4 Wh/m³의 에너지밀도에서 거의 사라졌다. 산소농도 5~20%(v/v)는 초기 NO_x 농도에 비해 매우 높은 농도이므로, 이 범위로 산소농도를 변화시키는 것은 NO의 산화반응에 크게 영향을 미치지 않는다. 본 실험은 수분이 없는 조건에서 수행되었으므로 수분이 있는 경우 보다 NO 산화반응에 더 높은 에너지밀도를 필요로 하였으나 실제 배기가스에는 많은 수분이 포함되어 있고 또 에틸렌 대신 프로필렌을 사용하면 3 Wh/m³ 가량의 에너지밀도에서 충분히 NO를 산화시킬 수 있다는 것이 포항제철 3소결 P/P(pilot plant) 실험에서 입증되었다.

4.1.5. 고전압 형태의 영향

Fig. 19는 교류고전압과 펄스고전압을 사용하여 얻어진 NO 산화반응 결과를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 약 25 J/L의 에너지밀도에서 대부분

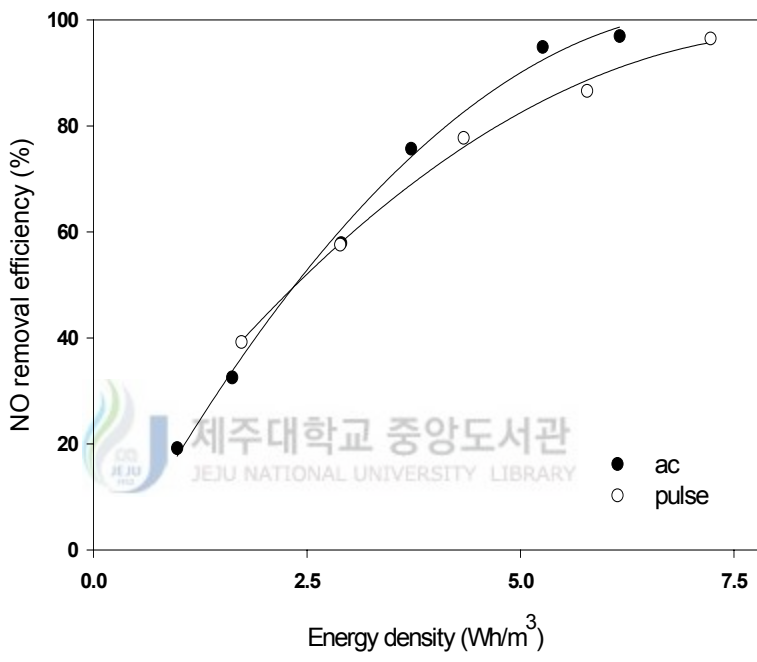


Fig. 19. Comparison of AC high voltage with pulse in terms of NO conversion efficiency (5 L/min).

의 NO가 산화되었으며, NO 전환을 관점에서 교류 고전압과 펄스 고전압의 차이는 거의 없었다. 따라서 작은 규모의 반응기에서는 어떤 형식의 고전압을 사용해도 관계가 없다고 할 수 있다. 그러나 교류를 사용하는 반응기는 방전 영역이 전극주변으로 제한되어 반응기의 대용량화에 한계가 있으므로, 대규모의 탈황/탈질용 플라즈마 반응기에는 전극간격을 넓게 설계 할 수 있는 펄스 고전압을 사용해야 할 것이다.

4.2. 저온 플라즈마/SCR 공정

4.2.1. 반응온도의 영향

Fig. 20 (a)는 암모니아(입구농도: 300 ppm) 존재 하에서 온도별로 측정 한 NO와 NO₂의 농도를 나타낸다. 저온 플라즈마 반응기를 단독으로 사용했을 때는 실험의 재현성이 매우 양호한 편이었다. 그러나 저온 플라즈마 반응기와 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 결합하였을 때는 매 회 실시된 실험마다 NO와 NO₂ 농도에 있어서 조금씩 차이를 나타내었다. 각 실험마다 최대의 농도 불일치 (discrepancy)는 10 ppm 가량이었고, 이를 NO_x 전환율로 환산하면 약 3%가 된다(초기 NO_x 농도: 300 ppm).

따라서 Fig. 20 (a)의 데이터는 여러 회 반복된 값들의 평균이지만, 약간의 오차를 포함할 수 있다. Fig. 13에서도 설명한 바와 같이 고온에서는 NO의 산화 반응속도가 저하되므로 온도가 높을수록 NO 배출농도가 높았다. 반면에, NO₂의 경우는 오히려 높은 온도에서 그 농도가 낮았다. 문헌에 의하면 질소산화물(NO_x)을 효율적으로 처리하기 위해서는 배기가스에 NO₂가 포함되어 있어야 한다. 왜냐하면 촉매가 반응에 영향을 미치려면 분자의 흡착(adsorption)이 일어나야 하는데, NO 보다는 NO₂가 흡착성능이 우수하기 때문이다.

V₂O₅/TiO₂ 촉매를 사용할 경우에 에틸렌이 환원제로 사용되었을 때에는 거의 NO_x 저감이 없었다. 또한, Fig. 20 (a)와 같이 암모니아(NH₃)가 NO_x 환원제로 사용되었을 경우에는 최적의 NO₂ 분율이 존재하지 않았고 NO₂ 분율

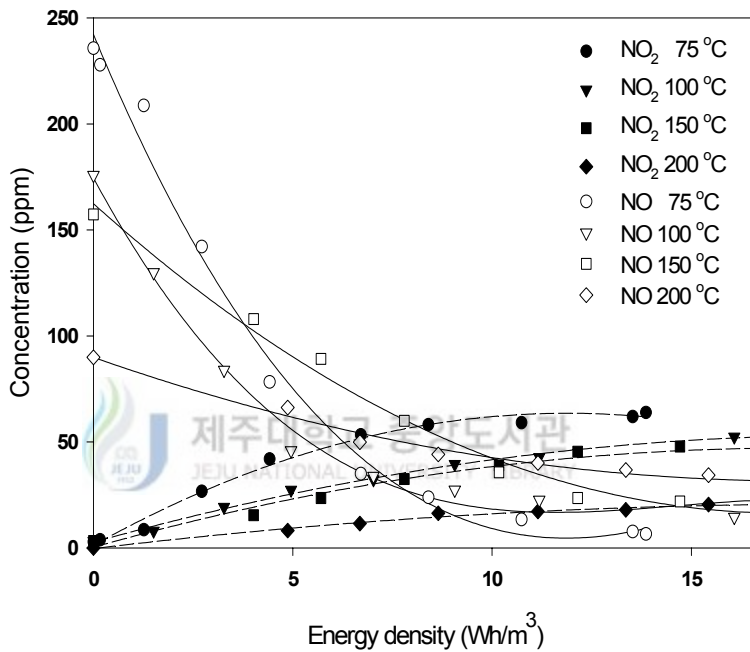


Fig. 20 (a). Effect of energy density on the concentrations of NO and NO₂ in the plasma-catalyst combination system (C₂H₄: 750 ppm; NH₃: 300 ppm; O₂: 10%(v/v); H₂O: 0%(v/v); SV: 13,600/h).

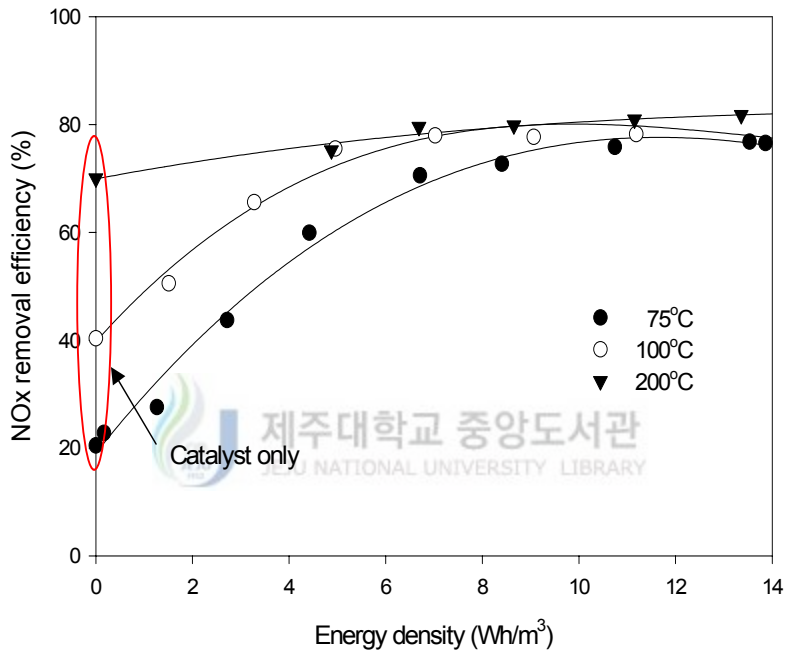
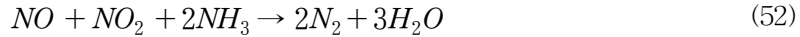


Fig. 20 (b). Effect of energy density on the removal of NO_x in the plasma-catalyst combination system (C₂H₄: 750 ppm; NH₃: 300 ppm; O₂: 10%(v/v); H₂O: 0%(v/v); SV: 13,600/h).

의 증가, 즉 방전전력의 증가에 따라 NO_x 전환율이 증가하다가 일정해지는 경향을 보여주었다. NH₃가 존재할 때 NO₂는 기상(gas phase)의 NO와 반응하거나 암모니아와 반응하여 다음과 같이 질소(N₂) 분자로 환원된다.



반응식 (52)는 NO와 NO₂의 농도가 같아야 한다는 것을 의미하고, 반응식 (53)은 NO₂의 존재 필요성을 강조한다. 따라서 효과적인 NO_x의 처리를 위해서는 NO₂ 농도가 최소한 NO 농도와 같아야 한다는 결론에 도달하게 된다. Fig. 20 (a)의 결과는 촉매를 이용한 NO_x 제거공정에서 코로나 플라즈마 방전의 중요성을 명확히 보여주는 결과이다. 예를 들면, 플라즈마 방전이 없을 때는 100, 150, 200℃의 온도에서 각각 40, 46, 70%의 NO_x가 제거되었으나, 플라즈마 방전시에는 모든 온도에서 80% 이상의 NO_x를 저감할 수 있었다. Fig. 13에서도 보여주었듯이, 저온 플라즈마 반응기 단독으로는 거의 NO_x를 저감하지 못하므로 Fig. 20 (a)와 같은 NO_x 제거효율의 증가는 플라즈마 방전에 의한 NO₂ 농도의 증가에 기인한다고 할 수 있다.

이러한 플라즈마 방전의 상승효과는 반응온도가 감소할수록 더욱 뚜렷한데, 이 결과는 저온 플라즈마 공정과 촉매를 결합하면 저온에서도 선택적 촉매환원반응(SCR)을 쉽게 유도할 수 있다는 것이다. Fig. 20 (a)에서 NO_x 제거효율 80%(10 Wh/m³에서)는 42 eV/NO_x-molecule의 에너지효율(energy yield)에 해당한다. Bröer와 Hammer(2000)는 NO_x 분자당 20 eV의 에너지로 160℃에서 85% 이상의 NO_x 저감율을 얻었고, 130℃에서는 약 50%의 NO_x 저감율을 얻은 바 있다. NO_x 분자당 20 eV라고 하는 에너지는 여기서 얻어진 에너지효율보다는 좋은 값이나, 서로 다른 시스템에서 얻어진 에너지효율을 직접 비교하는 데는 무리가 있다. 왜냐하면 사용된 촉매가 다르고(촉매의 종류, 채널 수, 촉매의 부피 등), NO_x 초기농도 및 운전조건이 다를 경우 에너지 효율에도 차이가 발생하기 때문이다.

Fig. 20 (b)는 이해를 돕기 위해 Fig. 20 (a)의 실험결과(NO 및 NO₂ 배출 농도)를 NO_x 제거효율로 다시 표현한 것이다. 150℃에서의 결과는 100℃에서의 결과와 아주 유사하여 혼잡을 피하기 위해 150℃에서의 결과는 제외시켰

다. 그림에서 에너지밀도가 제로(zero)인 경우는 촉매의 단독 NO_x 제거 활성을 의미한다. 저온 플라즈마 반응기를 단독으로 가동했을 때는 실험 온도 범위에서 10% 미만의 NO_x가 저감되었다. 그림에서 보는 바와 같이 플라즈마 반응기의 에너지밀도를 증가시키에 따라, 즉 NO₂/NO의 비율이 증가함에 NO_x 제거효율이 증가하는 경향을 보이는데, 이는 NO₂가 존재할 경우 위의 반응식 (52)와 (53)이 낮은 온도에서 중요한 역할을 하기 때문으로 판단된다.

플라즈마 반응기의 에너지밀도 증가에 따른 NO_x 제거 상승효과는 반응 온도가 75℃일 경우 약 10 Wh/m³에서 더 이상 증가하지 않고 일정한 값에 도달하였으며, 반응 온도가 150~200℃일 경우에는 약 7 Wh/m³ 이후에서 NO_x 제거 상승효과가 일정해졌다. 즉, 효과적인 NO_x의 처리 및 운전전력 저감을 위해서는 이 이상으로 에너지밀도를 증가하는 것이 불필요하다는 결론에 도달하게 된다.

플라즈마/촉매 복합공정의 NO_x 제거 상승효과를 정량화 하여 보면 다음과 같다. 반응 온도 75℃에서 얻어진 SCR 단독 NO_x 제거효율(20%)과 플라즈마 반응기의 단독 NO_x 제거효율(10% 미만)을 합하면 총 NO_x 제거효율이 30%이나, 10 Wh/m³에서 얻어진 플라즈마/촉매 복합공정의 NO_x 제거효율이 약 75%이므로 대략적으로 45%의 상승효과가 발생한다. 반응온도가 100℃일 경우에는 SCR 단독 NO_x 제거효율(40%)과 플라즈마 반응기의 단독 NO_x 제거효율(10% 미만)을 합하면 총 NO_x 제거효율이 50%이나, 7 Wh/m³에서 얻어진 플라즈마/촉매 복합공정의 NO_x 제거효율이 약 80%이므로 대략적으로 30%의 상승효과가 발생한다. 그러나 반응온도가 200℃일 때는 두드러진 상승효과가 나타나지 않아 플라즈마/촉매 복합공정은 저온에서 특히 유용함을 알 수 있었다(Table 2).

한편, 100~200℃에서와 달리 반응온도가 75℃로 낮을 경우 질산암모늄의 발생이 관찰되었다. 즉, NO_x가 모두 N₂로 환원되지 않고 암모니아와 반응을 하였다. 문헌에 따르면 질산암모늄은 100℃부터 서서히 분해한다고 알려져 있는데, 역으로 이야기하면 100℃ 이상에서는 질산암모늄이 잘 발생하지 않는다는 의미이다. 따라서, SCR 촉매 반응기에서 질산암모늄의 생성을 방지하고 NO_x를 N₂로 환원시키기 위해서는 플라즈마/촉매 복합공정의 반응온도를 100℃ 이상으로 유지해야 한다.

**Table 2. Quantified synergistic effect at different temperatures
(SV: 13,600/h)**

Reaction temperature	Plasma only ①	Catalyst only ②	Summation ①+②	Combined system ③	Synergy ③-(①+②)
75℃	< 10%	20%	< 30%	75%	45%
100℃	< 10%	40%	< 50%	80%	30%
200℃	< 10%	70%	< 80%	83%	3%

Fig. 21은 Fig. 20과 같은 조건에서 촉매반응기 후단에서 측정된 일산화탄소(CO)의 농도를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 반응온도가 100, 150, 200°C 으로 증가될수록 CO의 농도가 크게 증가되었으나, 포름알데히드(formaldehyde)는 전혀 관찰되지 않았다. Fig. 21의 결과를 Fig. 15 및 Fig. 16과 비교해 보면 동일한 에너지밀도 범위에서 저온 플라즈마 반응기 후단의 CO 농도보다 저온 플라즈마/촉매 반응기 후단의 CO 농도가 훨씬 높고, 플라즈마 반응기 후단에서 관찰되던 포름알데히드는 저온 플라즈마/촉매 반응기 후단에서는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 포름알데히드가 NO_x 제거반응에 참여하며 CO로 전환되었기 때문으로 판단된다.

문헌에 의하면 포름알데히드는 촉매의 표면에서 탈질 반응에 참여하는 것으로 알려져 있는데, 여기서 얻어진 결과도 포름알데히드가 NO_x 제거반응에 참여함을 뒷받침하는 결과라 할 수 있다(Yoon 등 2002). 잘 알려진 바와 같이 CO는 중요한 대기오염 물질이므로 본 공정에서 배출되는 다량의 일산화탄소는 공정의 실적용을 위해서는 반드시 해결해야 할 문제이다(Mok 등 2000). 그러나, 본 공정을 제철소 소결공정에 적용한다면 CO의 생성이 큰 문제가 되지 않는데, 그 이유는 소결공정 배기가스에는 이미 10,000 ppm 이상의 CO가 이미 함유되어 있기 때문이다.

Fig. 22는 제철소 소결공정의 전형적인 배기가스 온도인 150°C에서 측정된 암모니아 주입농도와 NO_x 제거효율과의 관계를 나타낸다. 이 실험에서 에너지밀도를 12 Wh/m³으로 고정한 이유는 Fig. 20에서 보는 바와 같이 7~12 Wh/m³에서 최대의 NO_x 저감효율을 나타내는데, 이 중에서 한 에너지 밀도를 채택한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 암모니아 주입 비율(NH₃/NO_x)을 0.8까지 저감시켜도 NO_x 제거율은 크게 저하되지 않았는데, 이 결과는 에틸렌 및 포름알데히드가 NO_x 제거반응에 참여할 수 있기 때문으로 해석된다. 만일 이들 물질이 NO_x 제거반응에 참여하지 않았다면 미 반응 암모니아의 배출(ammonia slip)이 거의 없어야 하는데, 약 40 ppm 가량의 미 반응 암모니아가 배출되었다는 것은 일부의 NO_x가 다른 경로(reaction pathway)를 통해 제거되었다는 한 증거라 할 수 있다. Fig. 22와 같은 미 반응 암모니아 배출에 대한 또 다른 가능성은 촉매에 흡착되어 저장된 암모니아(stored ammonia)가 방출될 수 있다는 것이다. Fig. 22의 결과는 충분한 시간이 지난 후 측정된 값이 아니므로 충분한 시간을 둔 상태에서 암모니아의 배출에 대한 보다 면밀

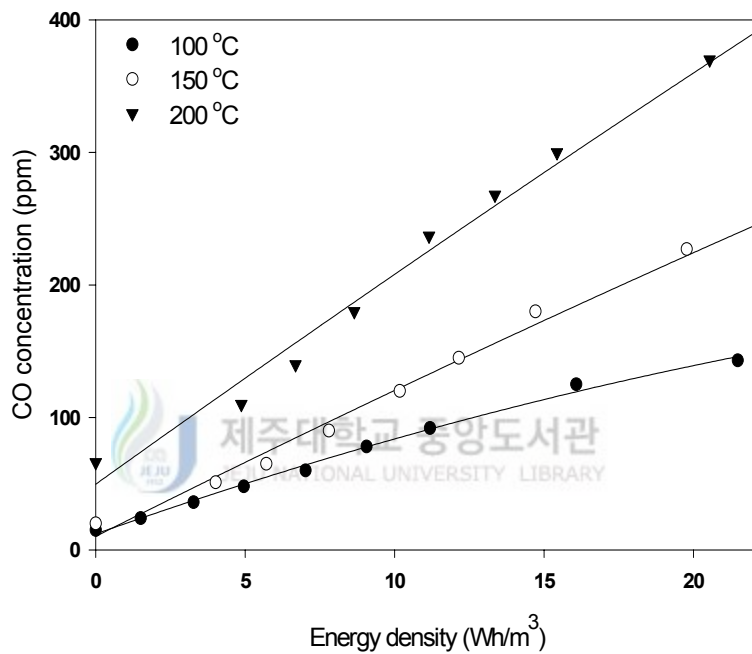


Fig. 21. Effect of energy density on the concentrations of CO in the plasma-catalyst combination system (C₂H₄: 750 ppm; NH₃: 300 ppm).

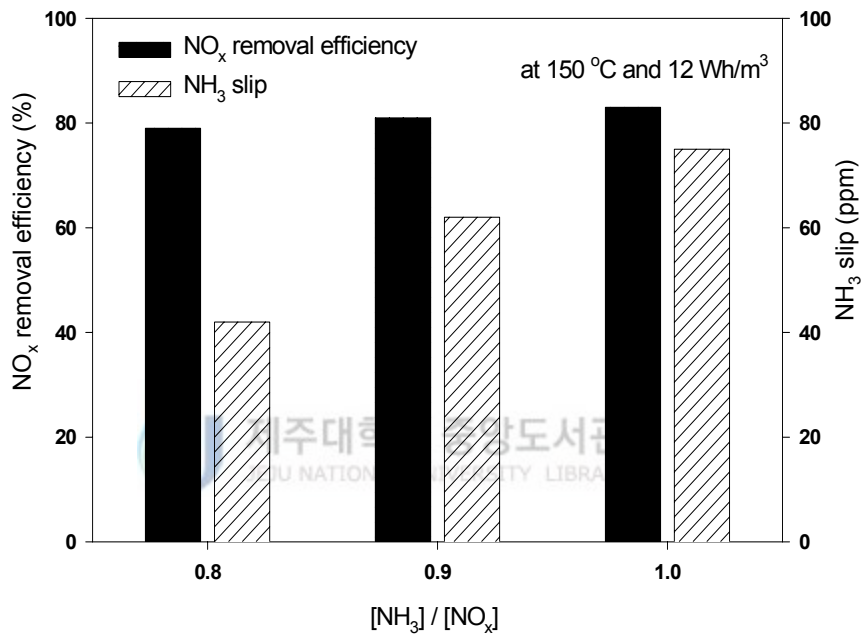


Fig. 22. NO_x removal efficiency and NH₃ slip as a function of injection ratio of NH₃ to initial NO_x.

한 실험이 필요하다. 미국, 일본 등 선진국에서는 암모니아에 대한 규제도 이미 실시하고 있으며, 본 공정의 실용화를 위해서는 암모니아 배출 억제에 대해서도 보다 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4.2.2. 기체유량(공간속도)의 영향

Fig. 23은 플라즈마/촉매 반응기에서 NO_x 의 제거에 미치는 유량의 영향을 나타낸다. 모사 배기가스의 유량은 상온을 기준으로 5.0~20 L/min로 변화되었는데, 이 유량을 150°C에서 촉매반응기의 공간속도로 환산하면 13,600~54,600 h^{-1} 이다. 예상했던 바와 같이, 높은 공간속도(높은 유량)에서 NO_x 의 저감효율이 감소하였다. 일반적으로, 질소산화물의 촉매제거는 250~350°C에서 수행되며, 상용공정의 경우 공간속도를 5,000/h 근처로 조절한다. 그러나, 150°C라는 저온에서 상용공정의 10배인 54,600/h의 높은 공간속도에서도 대략 60%의 NO_x 저감율이 나타났고, 13,600/h에서는 거의 90%에 이르는 NO_x 제거효율을 보여주었다. 이 결과는 SCR 촉매의 활성이 저온 플라즈마 방전에 의한 NO_2 의 증가로 크게 향상되어 나타난 것이다.

Fig. 23의 결과를 기준으로 반응온도 150°C, 가스유량(공간속도: 13,600~54,600/h)의 조건에서 저온 플라즈마/촉매 복합공정의 NO_x 제거 상승효과(synergistic effect)를 정량화시켜보면 Table 3과 같다(8~12 Wh/m^3 기준).

반응 온도 150°C에서는 공간속도와 관계없이 대략 24~32%의 상승효과가 나타난다. 저온 플라즈마 반응기를 단독으로 가동하였을 때 NO_x 제거율이 작은 이유는 플라즈마 반응기에서의 가스 체류시간이 0.1~0.42초 정도로 매우 작기 때문이다.

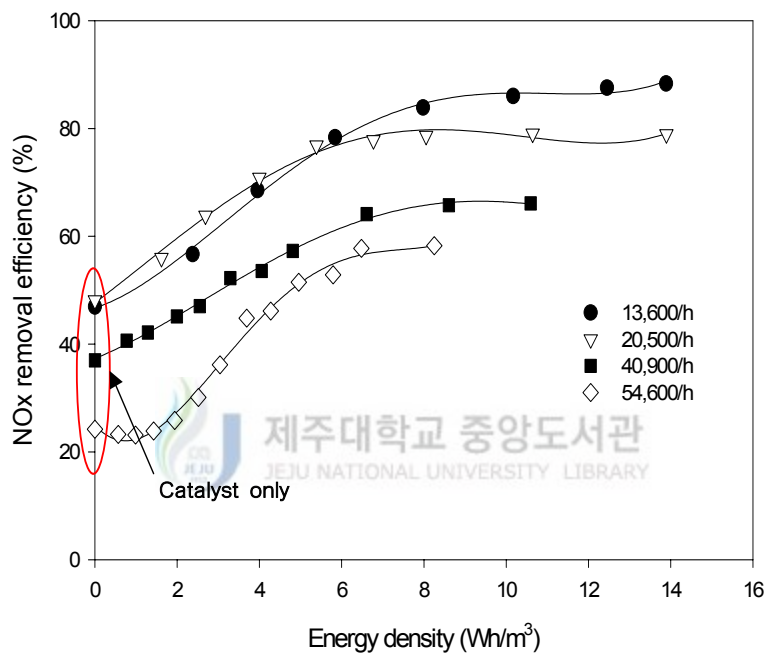


Fig. 23. Effect of the space velocity on the NO_x removal efficiency (initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; oxygen content: 20%(v/v); H₂O: 0%(v/v); temperature: 150°C; catalyst: V₂O₅/TiO₂).

Table 3. Quantified synergistic effect at different space velocities (150 °C)

Space velocity	Plasma only ①	Catalyst only ②	Summation ①+②	Combined system ③	Synergy ③-(①+②)
13,600/h	< 10%	47%	< 57%	90%	32%
20,500/h	< 5%	46%	< 51%	77%	26%
40,900/h	< 5%	37%	< 42%	66%	24%
54,600/h	< 5%	23%	< 28%	56%	28%

4.2.3. 초기 NO_x 농도의 영향

Fig. 24 (a)와 (b)는 NO_x 제거에 미치는 초기농도의 영향을 나타낸다. Fig. 24 (a)는 플라즈마 반응기 출구에서 측정된 NO와 NO₂의 농도를 나타내고, Fig. 24 (b)는 촉매 반응기를 거친 후의 NO와 NO₂ 농도를 나타낸다. 이 실험을 위해 암모니아의 농도는 초기 NO_x 농도와 같게 두었다. 즉, NO_x와 NH₃의 비율(normalized stoichiometric ratio: NSR)을 1.0으로 고정하였다. Fig. 24 (a)에서 보는 바와 같이 초기 NO_x 농도가 높을수록 더 많은 방전전력을 소요하기는 하였으나 NO가 거의 NO₂로 산화되었다. 위에서도 언급한 바와 같이 효율적인 NO_x 처리를 위해서는 NO₂의 농도가 NO와 거의 같아야 한다. 초기 NO_x 농도가 200, 300, 400 ppm일 경우, 저온 플라즈마 반응기는 각각 1.6, 2.0, 2.1 W의 전력이 공급되었을 때 NO와 NO₂가 등몰이 되도록 한다 (Fig. 24 (a)). 이 방전전력(discharge power)에서 촉매 반응기 후단에서 측정된 NO_x는 각각 55, 85, 150 ppm이며, 이는 73%, 72%, 63%의 NO_x 저감율에 해당한다(Fig. 24 (b)). 초기농도가 200, 300, 400 ppm일 때 질소산화물(NO_x) 제거율 73%, 72%, 63%는 각각 33.6, 28.4, 25.6 eV/NO_x-molecule의 에너지 효율에 해당한다. 방전전력(discharge power)을 더 증가시키면 NO_x 저감율이 좀 더 향상되었는데, 이는 반응식 (53)에 기인한 것으로 해석된다. 왜냐하면 방전전력이 증가할수록 저온 플라즈마 반응기에서 더 많은 NO₂를 생성하기 때문이다.

Fig. 25는 Fig. 24의 결과를 NO_x 제거효율 관점에서 다시 그린 것이다. 다른 연구기관들의 결과와 쉽게 비교하기 위하여 전력투입의 단위는 에너지밀도(Wh/m³)로 표기하였다. Fig. 25에서 보면 NO_x 초기농도가 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm일 때 저온 플라즈마/촉매 복합공정에서 각각 90%, 85%, 81%의 NO_x 저감효율이 얻어졌다. 같은 조건에서 촉매반응기의 단독 저감효율은 각각 40%, 41%, 53% 이고 플라즈마 반응기 단독으로는 15%, 10%, 8%의 저감율이 얻어졌으므로, NO_x 초기농도가 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm일 때 플라즈마/촉매 복합공정의 상승효과는 각각 35%, 34%, 20%이다.

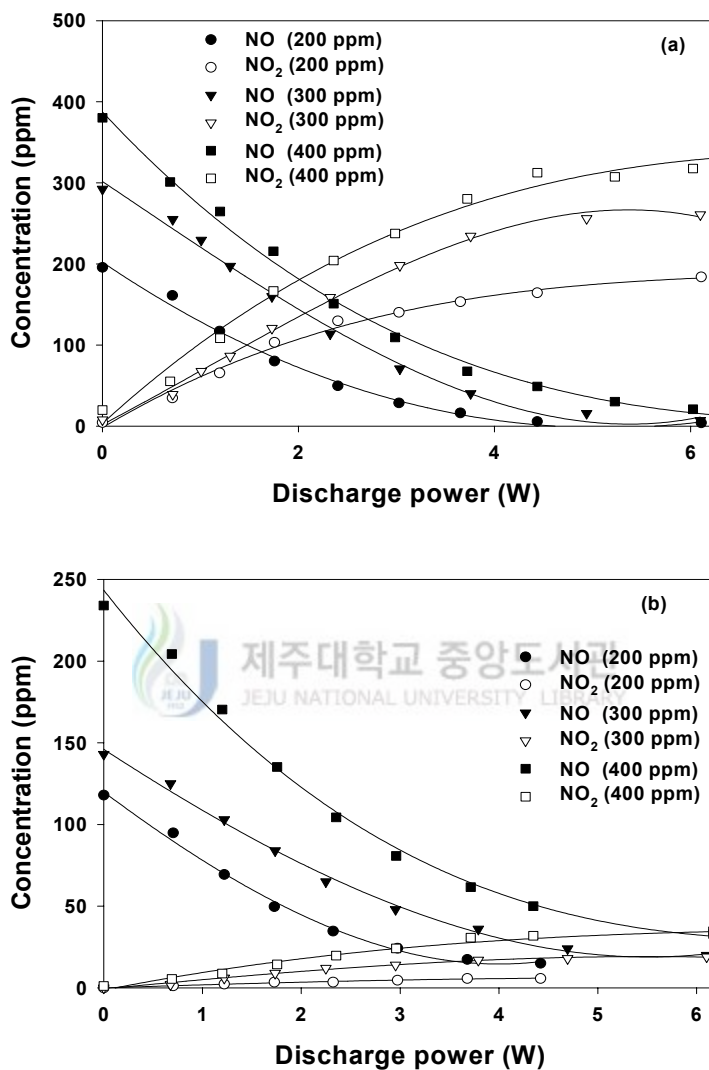


Fig. 24. Effect of the initial NO_x concentration on the conversion of NO in the plasma reactor (a), and on the removal of NO and NO₂ in the plasma-catalytic reactor (b) (flow rate: 5 L/min; initial NO_x/C₂H₄: 0.4; oxygen content: 10%(v/v); temperature: 150°C; catalyst: V₂O₅/TiO₂).

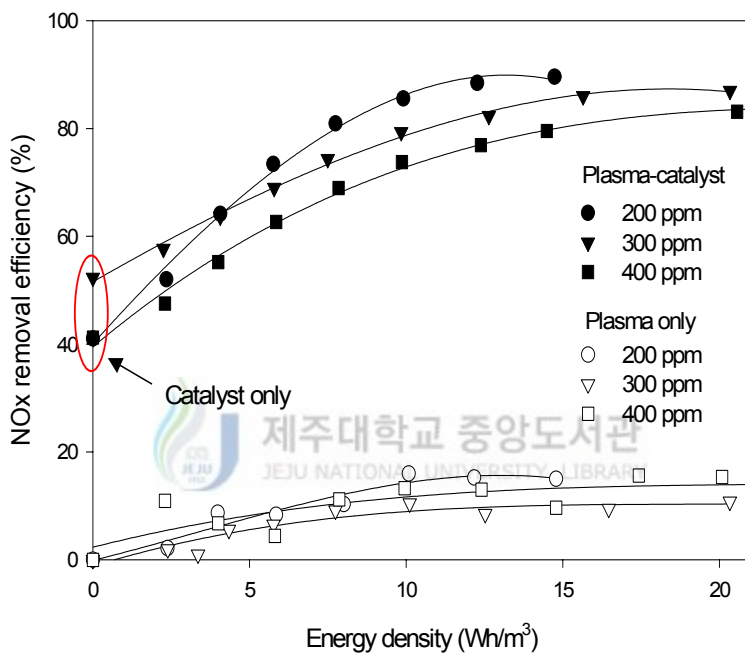


Fig. 25. Effect of the initial NO_x concentration on the conversion of NO in the plasma reactor (a), and on the removal of NO and NO₂ in the plasma-catalytic reactor (b) (flow rate: 5 L/min; SV: 13,600/h; initial NO_x/C₂H₄: 0.4; O₂: 10%(v/v); H₂O: 0%(v/v); temperature: 150°C; catalyst: V₂O₅/TiO₂).

4.2.4. 수분함량의 영향

Fig. 26은 NO_x의 제거에 미치는 수분(humidity)의 영향을 나타낸다. 반응 온도는 150°C로 유지하였고 수분함량은 0~5%(v/v) 범위로 변화시켰다. 모사 배기가스에 수분이 존재하지 않을 때는 NO_x의 저감율이 90%를 상회하였다. 그러나 수분의 함량이 증가할수록 NO_x 저감율이 떨어져 3%(v/v)의 절대습도에서 78%의 NO_x 저감율 그리고 5%(v/v)의 절대습도에서 76%의 NO_x 저감율이 나타났다. 이와 같이 수분이 존재할 때 NO_x 저감율이 떨어지는 것은 수분의 경쟁 흡착으로 설명할 수 있다. 질소산화물이 촉매 표면에서 반응하기 위해서는 먼저 촉매에 흡착이 일어나야 한다. 그러나 수분이 공존할 경우에는 수분과 질소산화물이 경쟁적으로 흡착하려 하고 결국 수분이 촉매의 활성점(active site)을 일정 부분 점유하므로 NO_x 제거반응이 느려지게 된다. 한편, 플라즈마 반응기를 단독 가동한 경우의 NO_x 저감율은 10% 이내로 매우 작았는데, 이는 배기가스의 체류시간(residence time: 0.42 s)이 짧기 때문이다.



4.2.5. 촉매 특성 비교

여기서 사용한 촉매는 상용 SCR 촉매의 하나인 V₂O₅/TiO₂(20 cells per in²)였고 촉매의 V₂O₅ 함량은 5%(w/w)이다. 허니컴의 크기는 1.8×1.8×9.7 cm³이며 겉보기 부피는 31 cm³이다. V₂O₅/TiO₂ 촉매와의 특성비교를 위해 Cr₂O₃/TiO₂ 촉매도 사용되었다. Cr₂O₃/TiO₂ 촉매의 크기는 1.8×1.8×9.7 cm³이며 겉보기 부피는 31 cm³이고 Cr₂O₃의 함량은 10%(w/w)이다. 저온 플라즈마 공정과 SCR 촉매(V₂O₅/TiO₂) 복합공정에서 질소산화물의 저감에 미치는 산소함량의 영향이 Fig. 27에 제시되어 있다. 산소함량은 0~20%(v/v) 범위로 가변되었으며, NO와 NO₂ 농도는 플라즈마 반응기 후단과 촉매 반응기 후단에서 모두 측정되었다. 플라즈마 반응기의 후단에서 측정된 NO와 NO₂ 농도는 앞의 Fig. 18에 제시되어 있다. 에너지밀도가 제로(zero)일 때 즉, 고전압이 인가되지 않았을 때는 촉매가 독립적으로 NO_x 제거활성을 나타내었음을 의미한다. Fig. 27에서 보는 바와 같이 산소가 없을 때는 촉매의 활성이 매우 낮았다.

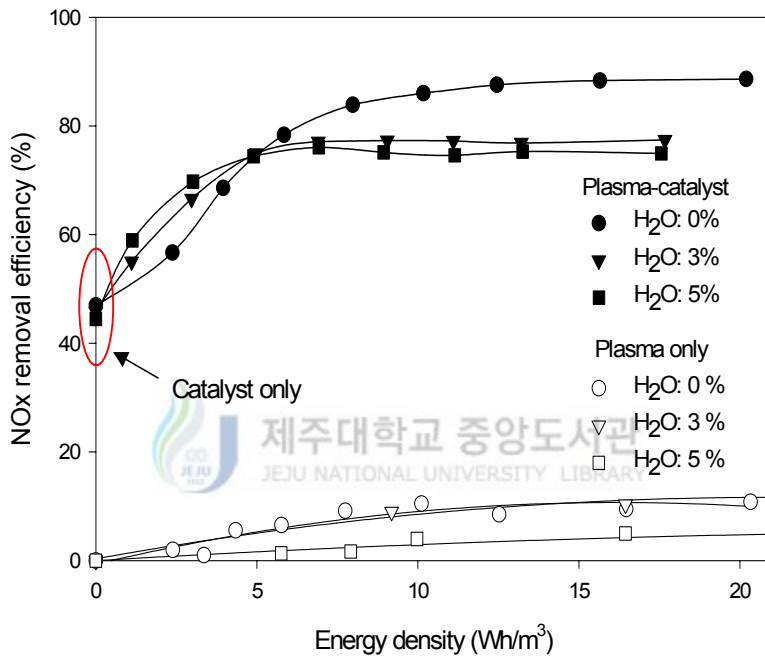


Fig. 26. NO_x removal efficiency as a function of energy density at different humidity (flow rate: 5 L/min; initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; temperature: 150°C; oxygen content: 10%(v/v); SV: 13,600/h; catalyst: V₂O₅/TiO₂).

으며 작은 양의 NO_x 가 제거되었을 뿐인데, 이는 단순한 흡착현상으로 이해된다. 왜냐하면, SCR 촉매반응이 일어나기 위해서는 산소가 필요하기 때문이다. 무산소 조건에서는 에너지밀도를 14 Wh/m^3 까지 증가시켜도 NO_x 제거효율이 크게 증가되지 않았다. 이와 같이 에너지밀도를 증가시켰을 때 NO_x 저감율이 조금만 증가된 것은 촉매의 활성이 좋아졌다기 보다는, 플라즈마 반응기에서 식 (51)에 의한 환원반응이 일어났기 때문으로 이해된다. 산소의 함량이 증가함에 따라 촉매 자체의 NO_x 저감활성이 조금씩 증가되기는 하였으나 150°C 의 온도에서는 촉매만으로는 NO_x 저감율은 그리 높지 않았다. 반면에 고전압이 인가됨에 따라 150°C 의 온도에서도 NO_x 제거반응이 크게 증가되었다. 예를 들면, 산소농도가 20%(v/v)일 때 14 Wh/m^3 의 에너지밀도에서 약 90%의 NO_x 제거효율이 얻어졌다. Fig. 18에서도 살펴보았듯이, 저온 플라즈마 방전의 역할은 단지 NO 를 NO_2 로 산화시키는 것에 불과하고, NO_x 레벨의 저감은 없으므로 Fig. 27과 같은 NO_x 저감율 향상은 NO 와 NO_2 의 비율이 바뀌었기 때문이다.

NO_2 의 함량이 증가함에 따라 NO_x 제거율이 증가하는 것은 반응식 (52)와 (53)로부터 쉽게 이해될 수 있다. 반응식 (52)와 (53)이외에 NO_2 와 NH_3 사이의 반응을 통해 질산암모늄이 만들어지는 방식으로도 NO_2 가 제거되는 것이 가능하기는 하나, 100°C 이상의 온도에서는 잘 일어나지 않는다. 수분, NO_2 와 암모니아(NH_3) 사이의 기상반응은 속도론적 관점에서 매우 느린 반응인데, 이 반응은 먼지입자와 같은 불균일 화학반응(heterogeneous chemical reaction)을 일으킬 수 있는 고체표면이 제공되어 있으면 매우 빠르게 일어난다. 따라서 촉매와 같은 고체표면에서는 기상(gas phase)과 달리 암모늄염 생성반응이 빠르게 일어날 수 있다. 그러나 앞서 언급하였듯이 100°C 이상의 온도에서는 암모늄염이 분해되기 시작하므로, 역으로 이해하면 질산암모늄염이 잘 생성되지 않는다.

Fig. 28은 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 촉매가 사용되었을 때, 산소농도의 함수로 나타낸 NO_x 저감율이다. 고전압을 인가하지 않았을 때는 산소농도 5~20%에서도 촉매에서 제거된 NO_x 가 10% 이하였다. 이 결과는 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 촉매의 NO_x 저감활성이 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매보다 매우 낮다는 것을 의미한다. 산소가 존재하지 않을 때는 촉매에서 제거된 NO_x 가 거의 없었다. 그러나 에너지밀도가 증가함

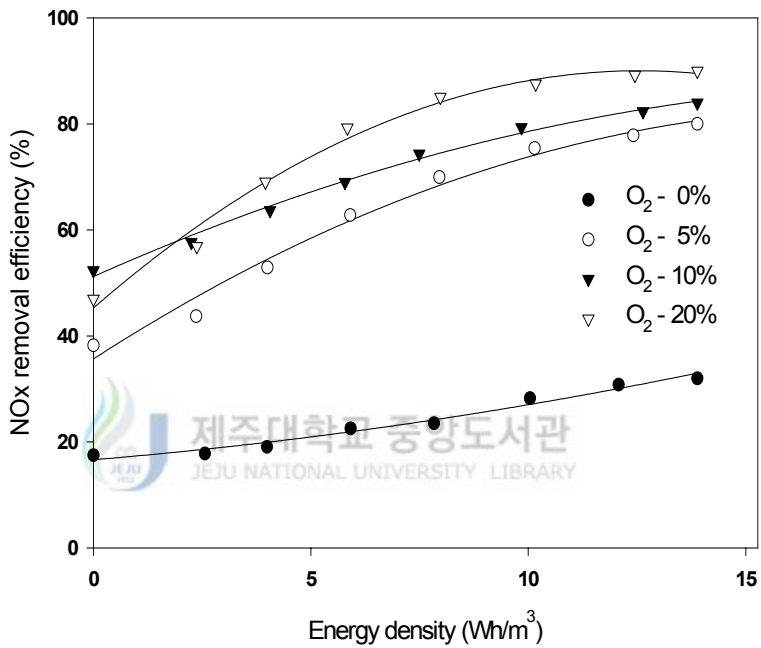


Fig. 27. NO_x removal efficiency as a function of energy density at different oxygen contents (flow rate: 5 L/min; initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; temperature: 150°C; oxygen content: 10%(v/v); catalyst: V₂O₅/TiO₂).

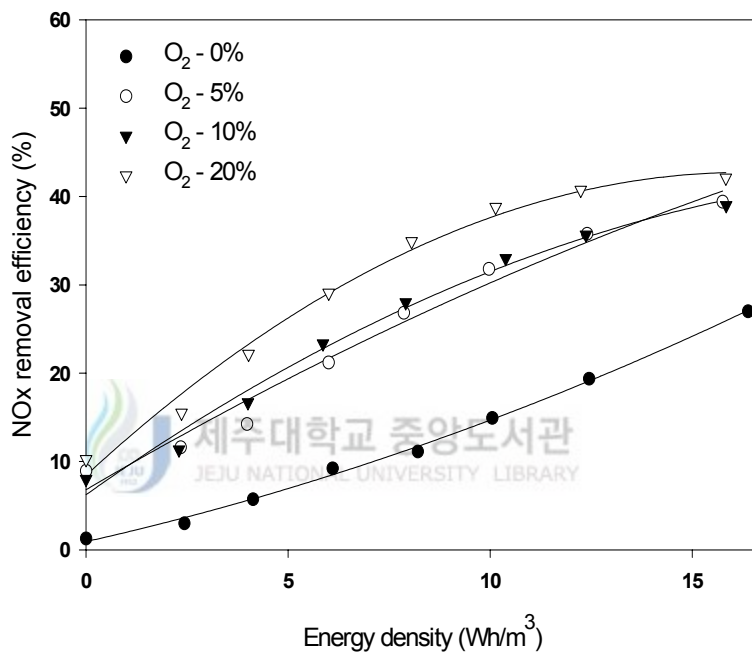


Fig. 28. NO_x removal efficiency as a function of energy density at different oxygen contents (flow rate: 5 L/min; initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; temperature: 150°C; oxygen content: 10%(v/v); catalyst: Cr₂O₃/TiO₂).

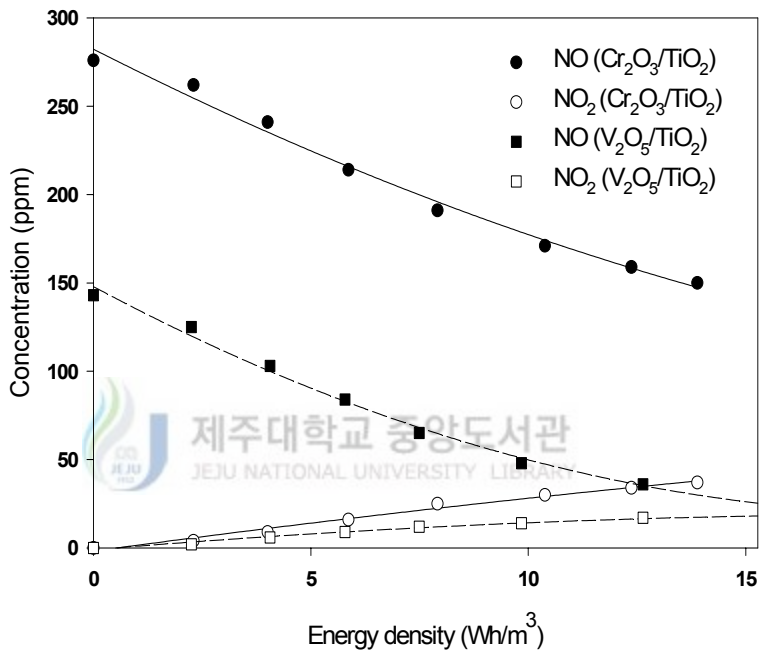


Fig. 29. Comparison of V₂O₅/TiO₂ with Cr₂O₃/TiO₂ catalyst (flow rate: 5 L/min; initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; oxygen content: 10%(v/v); temperature: 150°C).

에 따라 V_2O_5/TiO_2 촉매에서와 같이 NO_x 제거율이 크게 증가되었다. Cr_2O_3/TiO_2 촉매 자체에서의 NO_x 제거율은 V_2O_5/TiO_2 촉매에서의 NO_x 제거율보다 훨씬 작았지만, 코로나 플라즈마 방전에 의한 NO_x 제거율 향상 정도는 두 촉매에서 서로 비슷하였다. 이러한 NO_x 제거효율 향상은 Cr_2O_3/TiO_2 촉매도 효과적인 NO_x 처리를 위해서는 NO_2 를 필요로 한다는 것을 알 수 있다.

그러나 한 가지 명확히 하고 싶은 것은 두 개의 촉매가 똑같은 반응 기구를 갖지 않는다는 것이다. Fig. 29에 나타낸 바와 같이, V_2O_5/TiO_2 촉매는 Cr_2O_3/TiO_2 촉매와 다른 방식으로 작용한다. Cr_2O_3/TiO_2 촉매의 경우, 촉매 반응기 후단에서 측정된 NO 농도가 높게 유지된 반면 NO_2 농도는 매우 낮았다. Fig. 18에서 확실히 알 수 있듯이 저온 플라즈마 반응기는 거의 모든 NO를 NO_2 로 산화시킨다. 그러나 촉매반응기 후단에서 측정된 NO 농도가 플라즈마 반응기 후단에서 측정된 NO 농도보다 항상 더 높다고 하는 것은 Cr_2O_3/TiO_2 촉매에서 NO_2 가 N_2 로 환원되기도 하지만 상당 부분의 NO_2 가 NO로 환원된다는 증거이다. 이에 반해서, V_2O_5/TiO_2 촉매에서는 NO 농도와 NO_2 농도가 모두 낮아졌는데, 이 결과는 V_2O_5/TiO_2 촉매에서 일어나는 NO_2 에서 NO로의 환원반응은 무시할 수 있고, 반응식 (52)와 (53)이 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다.

4.2.6. 부산물 분석

반응첨가제로 사용된 에틸렌(ethylene)은 반응식 (41)~(48)에 의해 포름알데히드(formaldehyde)를 생성할 수 있으며, 포름알데히드는 다음과 같은 반응을 거쳐 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO_2)를 발생 시킨다.



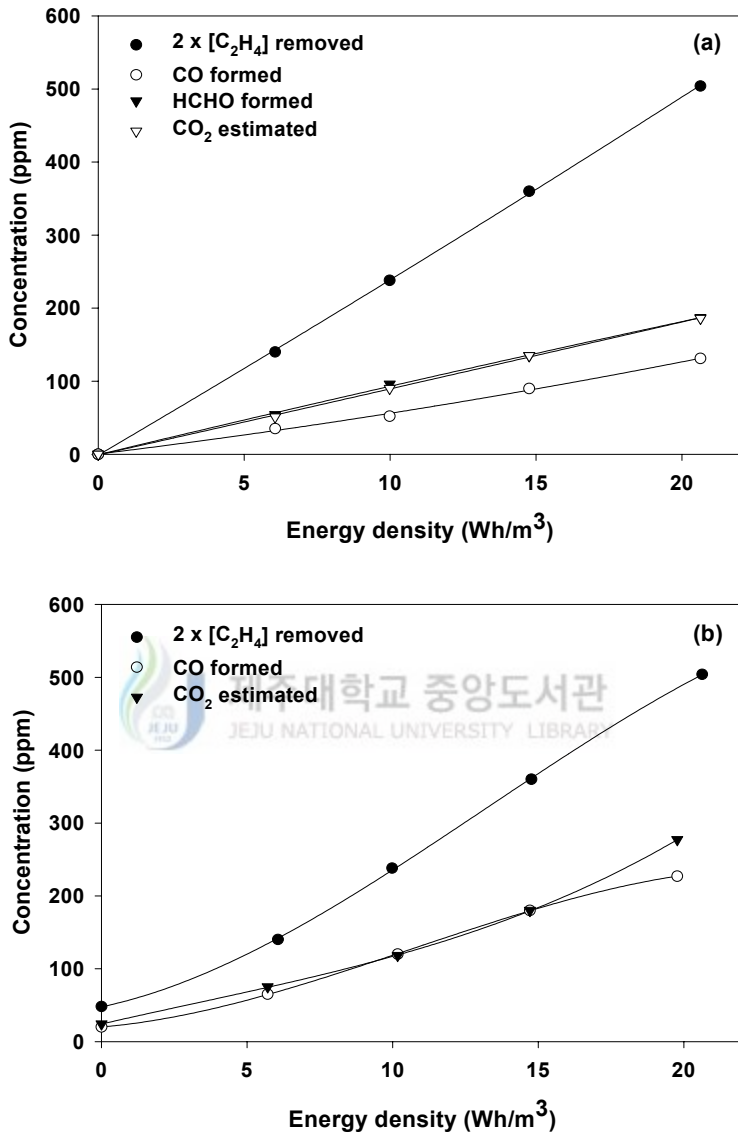


Fig. 30. Concentrations of CO, CO₂ and HCHO at the outlet of the plasma reactor (a), and at the outlet of the plasma-catalytic reactor (b) (flow rate: 5 L/min; initial NO_x: 300 ppm; C₂H₄: 750 ppm; oxygen content: 10%(v/v); temperature: 150°C; catalyst: V₂O₅/TiO₂).

부산물인 포름알데히드와 일산화탄소는 저온 플라즈마 반응기의 후단 및 촉매 반응기 후단에서 모두 측정되었다. Fig. 15와 Fig. 16에서 보여주었듯이 저온 플라즈마 반응기에서는 에틸렌의 분해로 인해 상당량의 포름알데히드와 일산화탄소가 발생이 되었다. 일산화탄소의 발생은 반응식 (55)와 (56)에 의한 것으로 판단된다. 이산화탄소의 농도는 직접적으로 측정되지는 않았으나 물질수지(material balance)를 이용하여 계산되었다. 에틸렌 한 분자는 탄소를 2개 함유하고 있으므로 분해된 에틸렌은 두 분자의 HCHO, CO 또는 CO₂를 생성할 수 있다. 따라서 다른 생성물이 생기지 않는다면 분해된 에틸렌의 농도에 2를 곱하면 HCHO, CO와 CO₂ 농도의 합과 같다. FID를 이용하여 얻어진 크로마토그램(chromatogram)에 따르면 유기물로는 에틸렌이외에 다른 피크가 관찰되지 않았는데, 이는 에틸렌으로부터 발생된 다른 유기물들의 농도가 무시할 만 하다는 것을 나타낸다. 이와 같은 방법으로 얻어진 이산화탄소의 농도가 Fig. 30에 함께 제시되어 있다. 그림에서 관찰될 수 있듯이 저온 플라즈마 반응기 후단에서의 이산화탄소 농도는 그리 높지 않았다. 이 결과는 반응식 (58)의 속도가 느리기 때문이다(Mätzing, 1991).

한편, 플라즈마 반응기의 포름알데히드 배출은 높은 편이었으나, 포름알데히드는 촉매반응기의 출구에서 검출되지 않고 완전히 분해되는 것으로 나타났다. 반면에, CO의 농도는 촉매반응기 출구에서 훨씬 더 높았는데, 이와 같이 일산화탄소 농도가 증가한 것은 촉매 표면에서 포름알데히드가 분해되어 나타난 결과이다. 실제의 배기가스에도 상당량의 탄화수소가 포함되어 있으므로 유사한 반응 기구를 거쳐 CO를 방출시킬 수 있다. 따라서 일산화탄소의 저감에 대한 노력도 함께 기울여야 할 것으로 판단된다.

V. 결 론

본 연구에서는 저온 플라즈마/촉매 복합공정을 이용한 질소산화물 저감기술에 대해 실험적으로 살펴보았다. 저온 플라즈마 반응기로는 동축 원통형 유전체 충전 반응기를 사용하였으며, 촉매로는 허니컴 형태의 V_2O_5/TiO_2 와 Cr_2O_3/TiO_2 를 사용하였다. 본 연구에서 얻어진 주요 결론은 다음과 같다.

플라즈마 반응기에서 방전 전력은 온도에 따라 증가하는 경향을 보이나, NO가 NO_2 로 산화되는 반응은 $100\sim 200^\circ C$ 범위에서 온도의 증가에 따라 급격히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 NO를 NO_2 로 효과적으로 산화시키기 위해서는 반응 첨가제가 필요하였으며, 본 연구에서는 반응첨가제로 에틸렌을 사용하였다. 모사 배기가스에 에틸렌을 주입하였을 때, NO 산화반응 속도가 크게 증가되어 $200^\circ C$ 의 비교적 높은 온도에서도 대부분의 NO를 NO_2 로 산화시킬 수 있었다.

배기가스 중에 산소가 없을 때는 NO가 N_2 로 환원되지만, 산소가 존재할 때는 산화반응이 우세하게 일어나며, 산소함량이 $5\sim 20\%(v/v)$ 범위에서 NO 산화반응속도에 미치는 영향은 거의 없었다.

일반적으로 플라즈마 반응기에 사용되는 고전압 형태로는 펄스 고전압이 교류 고전압보다 우수한 성능을 보이는 것으로 알려져 있으나, NO의 전환율 관점에서 살펴본 두 형태의 고전압은 거의 유사한 특성을 보여주었다.

두 가지 상용촉매를 비교해 보았을 때 Cr_2O_3/TiO_2 촉매 보다 V_2O_5/TiO_2 촉매가 더 높은 NO_x 제거효율을 보여주었다. 반응기구 측면에서는 위의 두 촉매가 각각 다른 특성을 보여주었는데, Cr_2O_3/TiO_2 촉매의 경우 NO_2 가 N_2 로 환원될 뿐 만 아니라 NO로도 빠르게 환원되는데 반해, V_2O_5/TiO_2 촉매에서는 NO_2 가 N_2 로 환원되는 반응이 우세하게 일어나며 NO로 환원되는 반응은 매우 느리게 일어났다. 또, $150^\circ C$ 라는 비교적 낮은 온도에서도 90% 정도의 NO_x 제

거효율을 달성할 수 있었는데, 같은 온도에서 SCR공정은 50% 정도이고, 플라즈마 반응기에서는 10%에 불과하다. 따라서, 일반적인 제거효율의 합인 60%보다도 30% 가량의 상승효과(synergistic effect)를 확인할 수 있었다.

플라즈마/촉매 복합공정에서 수분이 존재하지 않을 때에는 90% 정도의 NO_x 제거효율을 보였으나 수분이 0~3%로 증가함에 따라 약 10%가 감소하여 80%정도의 제거효율을 보였다. 그러나 수분이 3~5%로 증가하더라도 더 이상의 NO_x 제거효율은 감소하지 않고 거의 일치함을 보여주었다.

플라즈마 반응기에서 에틸렌이 분해될 때 발생하는 주요 유해 부산물은 일산화탄소와 포름알데히드이며, 낮은 온도에서 에틸렌의 분해가 활발히 일어나 CO 및 HCHO의 농도는 온도가 상승함에 따라 감소하였다. 그리고 수분과 에틸렌이 같이 있을 때 NO가 효과적으로 NO₂로 산화되었다. 동일한 에너지 밀도 범위에서 저온 플라즈마 반응기 후단의 CO 농도보다 저온 플라즈마/촉매 반응기 후단의 CO 농도가 훨씬 높고, 플라즈마 반응기 후단에서 관찰되던 포름알데히드는 저온 플라즈마/촉매 반응기 후단에서는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 포름알데히드가 NO_x 제거반응에 참여하며 CO로 전환되었기 때문으로 판단된다.

초기의 NO_x 농도가 200, 300, 400 ppm으로 증가함에 따라 NO를 효율적으로 NO₂로 산화시키기 위해서 더 많은 방전전력을 가해주어야 했으나, 촉매 반응기를 통과한 NO_x 제거효율은 거의 80% 정도로 비슷함을 알 수 있었고, 20~35%의 상승효과를 보였다.

공간속도의 영향을 살펴보기 위하여 13,600~54,600/h 범위에서 실험 해본 결과 13,600/h에서는 90%정도가 제거되었고 공간속도가 증가함에 따라 효율은 떨어져 54,600/h에서는 60%정도의 NO_x 제거효율을 보였다. 이는 실제 SCR 공정의 약 3~10배 이상의 운전조건 이며, 150℃에서도 평균 30%정도의 상승효과를 얻을 수 있었다.

따라서 기존의 SCR공정에 비해 플라즈마/촉매 복합공정은 비교적 배가스 온도가 낮은 공정에서 배가스 예열장치 설치 문제와 고가의 촉매 절약 효과로 인한 비용 절감 효과도 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

- 구윤서, 김기현, 목영선, 이병규, 이정주, 이학성, 정봉진, 정일래, 하상안, 함성원, 2002. 신제대기오염방지공학. 향문사, pp. 429~453.
- 김동술 역, 1996. 대기오염방지공학. 신평문화사, pp. 475~501.
- 대기환경연보(2001), 2002. 환경부, 국립환경연구원, pp. 42~251.
- 목영선, 강호철, 임성대, 남인식, 2002. 유전체 방전 플라즈마와 촉매 복합공정을 이용한 질소산화물 저감연구, *J. of KSEE vol.24, No.12*, pp. 2063~2073.
- 환경통계연감, 2002. 환경부, 국립환경연구원, 제 15호, pp. 102~419.
- Broer, S. and Hammer, T., 2000. Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Combining a Non-Thermal Plasma and a $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 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.
- Crawford, A. R., Manny, E. H. and Bartok, W., 1977. Field Testing : Application of Combustion Modifications to Power Generating Combustion Sources, In "Proceedings of the Second Stationary Sources Combustion Symposium-vol. II" : Utility and Large Industrial Boilers, EPA-600/7-77-073b. Washington, D.C. : U.S. Environmental Protection Agency.
- Dorai, R. and Kushner, M. J., 1999. Effect of Propene on the Remediation of NO_x from Engine Exhausts, SAE Paper 99FL-472.
- Haggen-smit, A. J., June 1952. Chemistry and Physiology of Los Angeles

- Smog, *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(6).
- Hoard, J., 2001. Plasma-Catalysis for Diesel Exhaust Treatment: Current State of Art, SAE Paper 01FL-63.
- Jang, K. R., Shim, J. G., Park, T. S., Eum, H. M., Nam, C. M. and Han, Y. W., 2001. Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x 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.
- Kawamura, K. and Shui. V. H., 1984. 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.
- Kokkinos, A., Cichanowioz, J. E., Eskinazi, D., Stallings, J. and Offen, G., November 1992. NO_x Control for Utility Boilers : Highlight of the EPRI July 1992 Workshop, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 42(11), p. 1498.
- Kokkinos, A., December 1992. Reburning for Cyclone Boiler Retrofit NO_x Control, *EPRI Journal*.
- Luck, F. and Roiron, J., 1989. Selective Catalytic Reduction of NO_x Emitted by Nitric acid Plants, *Catal. Today*, 4, 205~218.
- Mätzing, H., 1991. Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Irradiation with Electrons, *Advances in Chemical Physics*, Vol. LXXX, John Wiley & Sons, pp. 315~402.
- Mearns, A. M. and Ofosu-Asiedu. K., 1984a. Kinetics of reaction of low concentration mixtures of oxides of nitrogen, ammonia and water vapor, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 34A: 341~349.
- Mearns, A. M. and Ofosu-Asiedu. K., 1984b. Ammonium nitrate formation in low concentration mixtures of oxides of nitrogen and ammonia, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 34A: 350~354.
- Meeks, J. M. and Craggs, J. D., 1978. Electrical Breakdown of Gases, John Wiley & Sons, New York.

- Mizuno, A., Shimizu, K., Chakrabarti, A., Dascalescu, L. and Furutu, S., 1995. NO_x Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 31, 957~964.
- Mok, Y. S. and Nam, I. 1999. Positive Pulsed Corona Discharge Process for Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Iron-Ore Sintering Flue Gas, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 27(4) pp. 1188~1196.
- Mok, Y. S. and Nam, I., 1999. Removal of Nitric Oxide in a Pulsed Corona Discharge Reactor, *Chem. Eng. Technol.*, 22 (6), pp. 527~532.
- Mok, Y. S., Kim, J. H., Ham, S. W. and Nam, I., 2000. Removal of NO and formation of byproducts in a positive pulsed corona discharge reactor, *Ind. Eng. Chem., Res.*, 39 (10), p. 3938.
- Mok, Y. S., Nam, C. M., Cho, M. H. and Nam, I., 2002. *IEEE Trans. on Plasma Sci.*, 30 (1), 408.
- Mok, Y. S., V. Ravi, Ho-Chul Kang, Rajanikanth, B. S., 2003. Abatement of Nitrogen Oxides in a Catalytic Reactor Enhanced by Nonthermal Plasma Discharge, *IEEE Trans. on Plasma Sci.*, Vol. 31 No. 1, pp. 157~165.
- Mori, T. and Shimuzu. N., 1989. Operating experience of SCR systems at EPDC's coal fired power station. In "Paper presented at the 1989 Symposium on stationary Combustion Nitrogen Oxide Control", Volume 1. EPRI Publication No. GS-6423.
- Penetrante, B. M., Brusasco, R. M., Merritt, B. T. and Vogtlin, G. E., 1999. Environmental Applications of Low-Temperature Plasmas, *Pure Appl. Chem.*, 71(10), 1829~1835
- Rajanikanth, B. S. and Ravi, V., 2001. Removal of NO_x from Diesel Engine Exhaust Using Pulsed Electric Discharge Coupled with a Catalytic Reactor, *12th Int. Symp. High Voltage Eng.*, Bangalore, India, pp. 1283~1286.
- Ravi V., Young Sun Mok, B. S. Rajanikanth, and Ho-Chul Kang, 2003. Catalyst-Packed Non-Thermal Plasma Reactor for Removal of Nitrogen Oxides, *Plasma Science & Technology*, Vol. 5, No. 1, 1603~

1608.

- Sathiamoorthy, G., Kalyana, S., Finney, W. C., Clark, R. J. and Locke, B. R., 1999. Chemical Reaction Kinetics and Reactor Modeling of NO_x Removal in a Pulsed Streamer Corona Discharge Reactor, *Ind. Eng. Chem., Res.*, 38, 1844~1855.
- Song, Y., Choi, Y., Kim, H., Shin, W., Keel, S., Chung, S., Choi, K., Choi, H., Kim, S. and Chang, K., 1996. An Experimental Study of Power Saving Technique in Non-Thermal Plasma DeSO₂/DeNO_x Process, *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, 12, 487~494.
- Song, Y., Shin, D., Shin, W., Kim, K., Choi, Y., Lee, W. and Kim, S. J., 2000. Characteristics of Non-Thermal Plasma Process for Air Pollution Control, *Korean Soc. Atmospheric Environ.*, 16 (3), 247~256.
- van Veldhuizen, E. M., Zhou, L. M. and Rutgers, W. R., 1998. : *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 18 (1), 91.
- Westerberg, B., Kunkel, C. and Odenbrand, C. U. I., 2002. : *J. Chem. Eng.*, 87, 207.
- Yan, K., T. Kanazawa, T. Ohkubo and Y. Nomoto. 1999. Oxidation and reduction processes during NO_x removal with corona-induced nonthermal plasma, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 19 (3): 421~443.
- Yoon, S., Panov, A. G., Tonkyn, R. G., Ebeling, A. C., Barlow, S. E. and Balmer, M. L., 2002. An Examination of the Role of Plasma Treatment for Lean NO_x Reduction over Sodium Zeolite Y and Gamma Alumina Part 1. Plasma Assisted NO_x Reduction over NaY and Al₂O₃, *Catal. Today*, 72, 243~250.

감사의 글

많은 도움을 주신 여러분들 덕분에 오늘의 이 작은 결실이 가능했음을 절실히 느끼며 이제 더욱 열심히 새로운 시작을 하려 합니다.

부족한 저에게 항상 따뜻한 격려와 배려를 아끼지 않으시며 끝까지 이끌어 주신 목영선 교수님께 머리 숙여 깊이 감사드립니다. 그리고 바쁘신 가운데도 논문심사를 맡아 많은 조언과 지도편달을 아끼지 않으신 현영진 교수님, 이호원 교수님께 깊이 감사드립니다. 또 언제나 깊은 관심으로 저를 지켜봐 주신 이상백 교수님, 김민찬 교수님께 감사드립니다.

지금의 제가 있게까지 저를 낳아주시고 키워주신 부모님께 감사합니다. 가족 중에 혼자만 남달리 해보겠다고 가꿈은 말썽도 부렸지만 묵묵히 저를 믿고 따라주신 은혜 잊지 않겠습니다. 또 어려움이 있을 때마다 항상 격려와 배려를 아끼지 않은 누나, 형, 동생 그리고 매형에게 감사합니다.

Ravi, 일정, 은영, 정현이 모두 실험을 하면서 느꼈던 우정 변하지 않기를 바라고 대학 생활을 하면서 알게 되었던 많은 선배님들과 동료들 그리고 후배들 모두에게 고마움을 전합니다.

얼마 전 고인(故人)이 되었지만 영원히 내 마음속에서 행복이란 단어의 의미를 깨우쳐 준 태수형과 힘들 때 격려를 아끼지 않았던 많은 친구들에게 고마움을 전합니다.