

工學碩士 學位論文

저온플라즈마 반응에 의한
질소산화물의 제거에 관한 연구



2012年 2月

釜慶大學校 産業大學院

安全工學科

李 愚 榮

工學碩士 學位論文

저온플라즈마 반응에 의한
질소산화물의 제거에 관한 연구

指導教授 崔 載 旭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2012年 2月

釜慶大學校 産業大學院

安全工學科

李 愚 榮

李愚榮의 工學碩士 學位論文을 認准함

2011年 12月



主 審 工學博士 睦 演 洙 (印)

委 員 工學博士 朴 外 哲 (印)

委 員 工學博士 崔 載 旭 (印)

목 차

I 서 론	1
1. 연구 배경	1
2. 연구 목적	4
II. 이론적 배경	6
1. 질소산화물의 특성	6
2. 질소산화물의 발생기구	8
3. 질소산화물의 제거반응	11
4. 선택적 촉매 환원법에 사용되는 촉매반응	16
5. 질소산화물의 저감기술	19
6. 플라즈마에 의한 탈질 메카니즘	26
III. 측정장치 및 실험방법	41
IV. 결과 및 고찰	43
1. NO _x 의 반응특성	43
2. 산소농도 변화시 NO의 감소량	47
3. NO의 분해효율	50
4. NO + N ₂ 의 분해율	55

5. O₃의 생성특성 ----- 60

V. 결론 ----- 62

참고문헌 ----- 63

Abstract ----- 72



I. 서론

1. 연구 배경

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

대기오염의 가스 중에는 NO_x 산화물과 CO , SO_x 등의 유해물질이 다량으로 함유되어 있다. 특히 NO_x 는 산성비와 광화학스모그를 일으키는 원인의 물질이므로 이를 분해처리 하는 기술이 필요하다.^{1~3)}

연소에 의해서 발생하는 NO_x 의 발생원은 공장의 plant에서 발생하는 고정발생원과 자동차 등과 같이 동력에 의해 움직이면서 배출되는 이동발생원이 있다. 최근 기술의 진보로 이들로 부터 발생하는 폐가스의 처리기술이 이용되고 있지만, 상온·상압상태에서 다량의 폐가스를 처리하는 방법은 기술적으로 어려운 실정이다.^{4~6)}

질소산화물(NO_x)의 발생은 원천적으로 완전히 방지될 수 없으나 공정개선을 통해 일부는 억제 될 수 있는 것으로 알려져 있으며 환경 규제치를 만족시키기 위해서는 탈질공정과 같은 배기가스 처리 기술이 필요하다.

현대 배연탈질기술은 크게 건식법과 습식법으로 나누어진다. 건식법으로는 지금까지 접촉분해법, 접촉산화법, 비선택 촉매환원법, 선택적 촉매환원법, 무촉매 환원법, 동시 탈황탈질법 등을 포함한 다양한 기술이 적용되어 왔다.

암모니아를 환원제로 사용하고 있는 선택적 촉매환원법은 현재 대표적인 실용화 기술로서 여러 가지의 발생원에 공통적으로 적용할 수 있으며 기술적으로도 거의 완성단계에 이르고 있다. 하지만 소요 부지의 면적이 크고 비교적 고가인 촉매의 교체가 정기적으로 필요하다는 것이 문제점으로 지적되고 있어 재래적 기술을 개선할 수 있으며, 경제성과 효율성을 갖춘 공정 개발의 필요성으로 인해 탈질 기술에 대한 연구가 강도 높게 진행 중이다.⁷⁾ 그 중 대표적인 기술로는 전자빔 공정과 전기방전에 의한 저온 플라즈마(non-thermal plasmas) 공정을 예로 들 수 있다. 이러한 기술은 건식공정으로서 2차 오염을 줄일 수 있고 라리칼에 의한 빠른 화학반응을 이용하므로 공정의 집약화를 이룰 수 있다는 장점을 가지고 있어 재래적 공정을 대체할 수 있는 가장 유력한 공정으로 인식되고 있다.

전자빔 공정은 유해가스를 동시에 처리할 수 있고, 건식공정이므로 폐수처리 문제가 없다는 것과, 필요한 부지 면적이 적다는 점 등의 장점들이 있는 반면에 고가의 가속기로 인한 투자비 상승과 X-ray 차폐물을 설치해야 한다는 단점을 지니고 있다. 또한, 전자들이 배기가스로 전달되는 foil-window의 수명이 매우 짧으며, 높은 에너지의 전자빔(300~800 keV)을 사용하므로 해리 에너지가 커서 질소가 다량 해리되어 NO를 발생시킬 가능성을 가지고 있다.

저온 플라즈마 탈질공법은 대기압 조건에서 플라즈마 방전화학 반응을 일으켜 배가스에 포함된 질소산화물(NO_x)을 제거하는 기술이다. 저온 플라즈마를 이용한 방전공정은 촉매를 사용하는 선택적 촉매환원법이나 파일럿 규모 실험

을 거쳐 부분적 상용화 단계에 이르고 있는 전자빔 공정에 비해 훨씬 늦게 연구가 시작되었다. 그럼에도 불구하고 전자빔 공정의 장점을 가지면서 기존 전기집진기와 같은 구조로 반응기를 사용할 수 있기 때문에 소요 비용을 크게 줄일 수 있고 특수한 방사선 차폐와 같은 안전 설비가 불필요하다는 여러 가지 장점들을 지니고 있어 기술적, 경제적 측면에서 기존 공정들을 대체할 수 있는 유력한 기술로서 활발한 연구가 진행되고 있는 공정이다.

일본에서는 통상산업부 지원으로 기존의 습식탈황/SCR 결합공정, 전자빔 공정 그리고 플라즈마 공정의 세 가지 기술들을 기술적, 경제적 측면에서 비교 평가해 본 결과 플라즈마 공정이 가장 우수한 것으로 나타났다.⁸⁾

저온 플라즈마 기술의 적용은 초기투자비 및 에너지소모가 작고 부산물의 처리도 간단하지만, 과도한 전력의 소비량, 장치 가격, 탈황효율에 비해 질소산화물 제거효율이 낮고 파일럿 플랜트 이상의 대형시설의 경험이 없는 것이 문제점으로 이를 극복하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있다.

향후 선진국에서 기술적으로 장기적인 환경기술의 사업화를 도모하기 위해서는 플라즈마 기술과 같은 경제적인 대기오염물질 처리공정을 개발하여 독자적인 기술을 보유해야 할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 기술을 이용하여 질소산화물 처리에 미치는 운전변수들의 영향을 평가하고자 한다.

2. 연구목적

플라즈마 기술의 문제점으로 지적되고 있는 높은 에너지의 소비를 저감시킬 수 있는 방전 플라즈마의 촉매 혼합공정에 의한 질소산화물 제거는 상대적으로 새로운 연구·개발 영역으로서 향후 발전 가능성이 매우 큰 분야라 할 수 있다. 뿐만 아니라 반응의 선택성을 높여 바람직하지 못한 부산물의 생성도 억제할 수 있을 것으로 기대된다. 이미 상용화 플랜트가 운전되고 있는 전자선 공정의 경우도 황산화물과 질소산화물의 산화반응과 암모니아의 첨가를 통한 중화반응을 거쳐 비료로 사용가능한 황산암모늄과 질산암모늄의 입자를 회수하고 있다. 오염물질을 유용한 자원으로 회수한다는 점에서 대단히 뛰어난 공정이라 할 수 있으나, 이들 생성물이 비료로서 가지는 상업적 가치는 그다지 높지 않다. 특히 상대적으로 농업에 대한 의존도가 낮은 산업구조를 가진 나라의 경우에 이러한 문제들이 오히려 기술도입의 걸림돌이 되고 있는 실정이다.

플라즈마 공정을 적용할 경우에 NO_x를 제거하기 위해서는 지나치게 높은 에너지를 소비하지만 NO를 NO₂로 산화시키는 데는 매우 효과적이며 온도 변화에도 민감하게 반응하지 않는다. 또한 환원 촉매에서 NO보다는 NO₂로 유입될 경우 높은 제거율을 보이며 촉매의 피독현상도 줄어들어 수명이 증가한다. 따라서 플라즈마 공정의 많은 연구가 오존 등의 라디칼을 생성시켜 NO의 높은 전환율을 얻는데 집중되어 있다.⁹⁾

따라서, 저온 플라즈마를 이용한 질소산화물의 제거공정에 있어서 산화 메

카니즘만이 최적이라 할 수는 없으며 경우에 따라서는 환원에 의한 제거가 효율적일 수 있다. 특히, 이동 발생원 등의 소규모 시설에 적용할 경우 산화반응을 통한 최종산물인 입자상물질의 처리 등이 문제가 될 수 있다. 질소산화물 제거에 있어서 가장 이상적인 방법은 더 이상 후처리를 필요로 하지 않는 무해한 질소와 산소를 환원시키는 것이라 할 수 있다.¹⁰⁾

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

플라즈마를 이용한 NO_x의 연구로는 Urashima 등¹¹⁾은 반응기의 형태와 암모니아의 첨가에 의한 NO_x처리에 관한 연구를 하였으며, Veldhuizen 등¹²⁾은 메탄 버너의 가스연료로 부터 펄스코로나 방전에 의한 NO변환의 에너지 효율에 대하여 연구한 바 있다. 또한 Oda 등¹³⁾은 제올라이트 촉매를 응용하여 플라즈마 반응에 의한 질소산화물의 감소 효과에 관하여 연구하였으나, 아직 에너지에 의한 분해효과와 반응기의 짧은 수명으로 인하여 지속적인 연구 및 기술개발이 요망되고 있는 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 배기가스 중에 함유되어 있는 NO_x의 성분비가 90%이상인 NO를 빠른 속도로 NO₂로 반응처리시킬 수 있는 방법을 평가하였다. 이는 침상전극을 취부한 플라즈마 반응기를 제작하여 장치의 특성을 실험적으로 조사하고, 플라즈마 반응기의 방전전원을 달리하여 NO_x를 처리하는 여러 가지 변수들을 통한 제거특성 및 에너지 효율을 극대화하는 방안을 연구하였다.

II. 이론적 배경

1. 질소산화물의 특성

대기 중에 존재하는 질소산화물은 안정한 NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 등과 불안정한 NO₃ 등 여러 가지가 알려져 있으나, 석탄, 석유, 천연가스 등의 화석연료의 연소가스에 의한 생성량이 많아 대기오염의 주범이 되는 것은 거의 NO와 NO₂이다. 그러나 최근에는 N₂O가 대류권에서 온실가스로 작용하고, 성층권에서는 오존층파괴 물질로 작용한다는 사실이 밝혀짐에 따라 환경오염물질로 분류되어 NO_x에 포함시키는 경향도 있다.¹⁴⁾

NO는 무색, 무취의 기체로서 대기 중에서의 직접산화 또는 오존, RO₂, HO₂등과의 광화학 반응에 의하여 NO₂로 전환되어 소멸되고, 그 체류시간은 NO의 경우 2~5일, NO₂의 경우 20~100년으로 추정되고 있다. NO₂는 자극성의 황갈색 기체로서 광화학 반응에서 생성된 OH기와 반응하여 질산으로 전화되어 소멸된다.

NO_x의 대부분을 차지하는 NO의 경우 인체와 동식물에 미치는 직접적인 영향은 자세히 알려져 있지 않으나, NO₂로 변환되어 광화학적 분해반응으로 인해 오존의 농도가 증가하게 되고, 대기 중의 습기에 용해되어 질산으로 되어 금속성 재료를 부식시키며, 식물의 낙엽을 촉진시키고 인체 및 동물의 폐수종을 유발한다¹⁵⁾. NO₂는 NO보다 독성이 5~10배 정도 높고, 대기 중에 존재하는 정도의 저 농도에서는 폐 기능과 생리반응에 거의 영향을 주지 않으나, 장

기간 노출되는 경우 만성중독으로 인한 기관지염, 폐기종, 위장병, 불면증 등을 일으킨다. 또한, 노출량이 많을 경우 호흡촉진, 부정맥, 불안감이 나타나고 심하면 폐수종, 혈압상승 등이 나타나 의식을 잃게 될 수 있다.

질소산화물은 자연에서 토양중의 세균에 의해 주로 생성될 수 있는데 그 농도는 매우 낮다. 따라서 문제로 대두되고 있는 발생원은 화학물질의 제조공정, 질산에 의한 금속 처리공정, 화석연료를 사용하는 내연기관 및 연소시설 등에서 인위적으로 발생된다.



2. 질소산화물 발생기구

NO_x는 Thermal NO_x, Prompt NO_x 및 Fuel NO_x로 구분되며, 각각의 저감에 대한 연구가 환경문제의 부각과 더불어 한층 가속화 되고 있다. 일반적으로 Thermal NO_x는 고온의 분위기에서 공기중의 질소와 산소가 반응하여 생성되는 것으로 연료 중의 질소성분이 없는 경우 NO_x 발생의 주원인이 될 수 있으며, 발생기구는 제시된 반응식으로 설명 될 수 있다.



즉, 고온에서 O₂가 2O로 분리되어, 이 산소원자가 공기 중의 질소분자와 반응하여 NO를 생성하고, 동시에 질소 원자를 생성한다. 이것이 다시 공기 중의 산소와 반응하여 NO를 생성하고, Thermal NO_x의 생성은 주로 다음과 같다.

- ① 연소온도가 높을 때
- ② 연소영역에서 산소의 농도가 높을 때
- ③ 고온영역에서 연소가스의 체류시간이 길 때 많이 발생 된다.

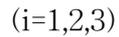
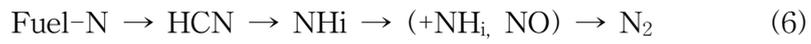
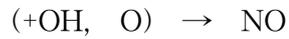
반응식 (3)의 경우는 연료과잉 상태에서 중요하게 다루어지며, 이것의 생성을 방지하기 위해서는 가능한 화염의 온도를 낮추고, 낮은 과잉공기비에서 연소하는 것이 바람직하지만 화염의 안정성 등을 고려해야 한다.

반면, Fenimore의 메탄-공기, 에틸렌-공기의 예혼합 평판화염에 대하여 실험한 결과에서 고온의 화염후류 영역에서는 NO_x의 생성에 대하여 Zeldovich 기구에 따른 이론과 실험결과가 비교적 잘 일치하고 있지만, 화염면과 그 근방에서는 Zeldovich 기구 이외의 경로에 의하여 많은 양의 NO가 급격히 생성되는 것을 발견하고 이를 Prompt NO_x라고 하였으며, 다음의 반응 기구를 제안하였다.

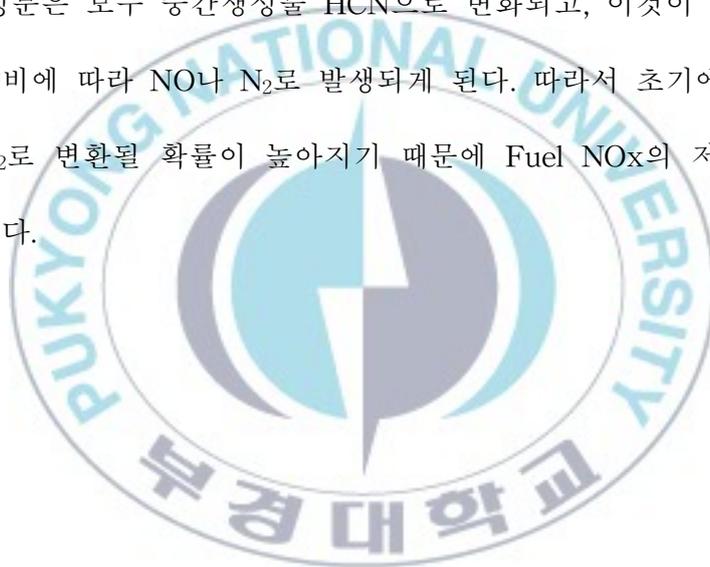


Prompt NO_x의 생성과 소멸과정은 아직까지 정확히 알려지지 않고 있으나, 반응식 (4)에서 분해된 질소원자는 반응식 (5)의 반응으로 NO를 생성하고, 위 식의 HCN이나 CN도 산소를 포함한 화합물과 반응하여 NO를 생성하게 된다. 현재까지의 많은 연구결과 Prompt NO_x는 탄화수소계 연료에서만 생성되고 온도, 연료의 종류, 당량비 등에 대한 의존성이 비교적 낮고 연소가스의 체류시간에는 무관한 것으로 판명되었다. 또한, 연료의 탈질화가 되어 있지 않은 중유 등의 저질유 연소시 연료의 질소성분이 공기 중의 산소와 결합하여 NO_x가 발생할 수 있는데 이를 Fuel NO_x라고 한다. Fuel NO_x의 생성속도는 연료 중 질소의 결합형태가 각각의 질소가 탄소나 다른 원소와 유기적으로 결합된 형태로 되어 있어 Thermal NO_x 보다 더 빠르다. 일반적으로 알려진

Fuel NO_x의 생성경로는 반응식 (6)과 같다.



Fuel-N 성분은 모두 중간생성물 HCN으로 변화되고, 이것이 다시 변화되어 화염의 당량비에 따라 NO나 N₂로 발생되게 된다. 따라서 초기에 공기를 적게 유지하면 N₂로 변환될 확률이 높아지기 때문에 Fuel NO_x의 저감에 좋은 효과를 나타낸다.



3. 질소화합물 제거반응

선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)은 NO_x가 함유된 배가스에 암모니아 등의 환원제를 분사하여 촉매상에서 질소와 수분으로 환원시키는 방법이다. 환원제를 이용한다는 점에서 선택적 비촉매환원법과 유사하나 촉매를 이용한다는 점과 반응온도가 낮다는 점이 다르며, 적정온도에서 매우 높은 NO_x 전환율을 보인다. SCR공정의 주요 고려사항은 반응시스템에 적합한 촉매, ammonia injection system, ammonia 저장 등 이다.¹⁶⁾ 이 중 SCR 기술의 핵심은 촉매의 조성, 반응기의 형태 그리고 조업조건으로서 촉매 개발이 가장 중요한 요소이다.

SCR은 배가스 중에 암모니아 또는 요소를 주입하여 미리 공기 또는 스팀으로 혼합시킨 후 이 혼합가스를 250~450°C에서 운전되는 반응기 상부로부터 비균일 촉매층을 통과 시킴으로서 NO_x를 환원하여 무해한 질소와 물로 분해하는 방법이다. 이 기술이 타 촉매분해반응 공정과 구별되는 특징은 환원제를 사용하고, 사용된 환원제가 NO_x와 선택적으로 반응한다는 것으로서, 촉매의 조성, 반응기의 형태 및 조업조건이 기술의 핵심이라고 할 수 있다. SCR공정에 사용되는 대표적인 환원제는 NH₃로서 NO_x와의 높은 반응속 때문에 가장 많이 사용되고 있으나, 최근에는 automotive catalytic converter용¹⁷⁾ NO_x제거를 위해 CO를 환원제로 사용하고 있으며, 메탄, 프로판, 프로필렌과 같은 탄화수소를 환원제로 사용하기 위한 연구도 진행 중에 있다.^{18,19)}

SCR기술은 1970년대 질소산화물 배출 규제가 엄격한 일본에서 개발된 이후

로 미국 및 유럽에서 중유 및 가스 화력발전소에서 사용되기 시작하였으며, 1980년대 이후 부터는 주로 저유황 석탄을 연소시키는 화력발전소에서 상용설비가 운전되기 시작하였다. 국내의 경우 산업용 보일러와 대형 소각장 및 발전소에는 외국기술에 의한 SCR 설비가 설치되어 있으나, 현재 국내 기술에 의한 SCR 공정 설계가 진행 중에 있다.

SCR 공정의 위치는 분진이나 SO₂에서 내구성이 강하고 저온영역에서 높은 활성을 가질 수 있는 촉매에 의해서 결정될 수 있고, 촉매의 탈질 효율에 의해서 전체 SCR의 효율이 결정된다고 할 수 있다.

SCR반응에 관련된 반응은 2가지의 종류로 분류된다. 주반응은 NO 제거 반응이고, 부반응은 이 반응의 환원제인 암모니아의 산화반응과 반응성분을 처리하고자 하는 배기가스 중에 포함되어 있는 성분과의 반응이다.



즉 반응 (7)과 (8)은 주반응이고, 반응 (9)와 (10)은 부반응으로서 SCR 반응 조건에 따라 기여도가 달라진다.

반응 (8)은 산소를 반응물에 포함시킬 경우에 주반응의 화학식으로서 산소

가 반응에 미치는 영향은 있으나 반응에 참여되는 여부는 아직 미지수이다. 산소의 영향은 반응의 화학양론적 수지식을 변경시킬 수 있으므로 매우 중요하고 현재까지의 연구결과는 서로 다른 양상을 보여주고 있다. 즉, 같은 종류의 촉매인 $V_2O_5-Al_2O_3$ 의 경우에 Darton 등^{20,21}과 Bauerle 등^{22,23}은 반응 (7)을 관찰하였고, Miyamoto 등²⁴과 Inomata 등²⁵은 반응 (8)를 관찰하였다. 물론 실험방법과 촉매제조에 상이한 점은 있으나, 산소가 반응에 참여하는 여부 및 그 정도는 아직 논란의 대상이 되고 있다.

Pt와 같은 귀금속 촉매에 대하여 Otto와 Shelef²⁶⁻²⁸는 최초로 암모니아를 이용한 질소산화물의 환원반응에 대한 mechanism을 Pt와 Ru이 담지된 알루미늄 촉매에 ^{14}NO 와 $^{15}NH_3$ 를 반응시킴으로써 해석하였다. 그들은 주된 반응생성물이 $^{14}N, ^{15}N$ 임을 확인하였고, NO-NH₃반응을 통하여 율속단계는 흡착층 안에서 암모니아의 해리 단계임을 밝혀내었다.

암모니아는 $(NH_2)_{ads}$ 와 $(H)_{ads}$ 로 해리 흡착이 일어나고 NO는 associative 흡착이 되어 Langmuir-Hinshelwood에 의한 흡착된 중간체의 화학반응이 일어나는 아래와 같은 반응 mechanism을 제시하였다.



Vanadia 촉매의 경우 주입된 NO와 NH₃은 금속표면의 V=O자리에서 반응하여 N₂, H₂O, V-OH를 만들어 낸다. 이때 생성된 표면의 V-OH는 산소와 반응하여 V=O의 결합과 H₂O를 만들어 낸다. 결국 활성산소가 NO-NH₃의 반

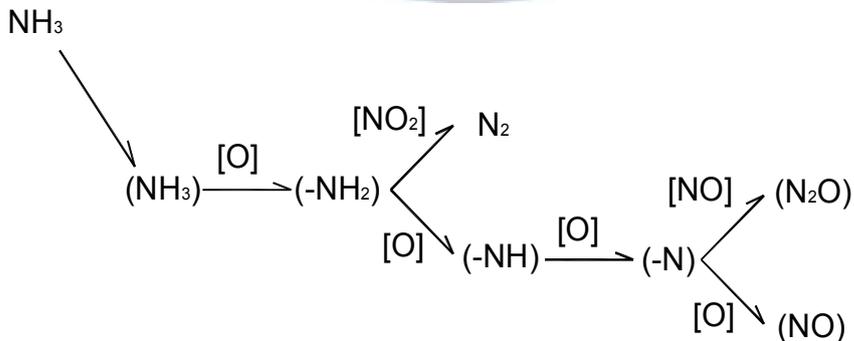
응속도를 증가시키는데 결정적인 역할을 하는 것을 알 수 있다.

Lietti와 Forzatti²⁹⁾는 V_2O_5 - TiO_2 촉매와 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 를 이용한 SCR반응은 먼저 촉매의 환원을 야기시키는 촉매의 격자산소가 반응에 참여하고 환원된 촉매가 기상의 산소에 의해 재산화가 일어나는 redox mechanism을 통하여 일어난다고 보고하였으며, 다음과 같은 식을 통하여 반응이 일어난다고 하였다.



이 반응에서 환원된 촉매표면은 $200^\circ C$ 이하의 낮은 온도에서는 NO에 의해서 재산화 일어나지 않으며, 기상의 산소에 의해 재산화 일어난다. 그러나 이 이상의 온도에서 NO에 의해 촉매의 환원된 활성점이 재산화된다. 따라서 SCR반응의 시작은 촉매의 격자산소의 반응성, 즉 촉매의 재생능력과 관련되어 산소가 소모되는 온도는 촉매의 재산화 능력을 반영한다.

Kaptejin 등³⁰⁻³²⁾은 망간산화물의 SCR 반응 모델을 다음과 같이 제안하였다.



이 모델은 망간산화물내의 표면산소에 의해 암모니아가 연속적으로 탈수소화 되어 촉매표면에 $-NH_2$, $-NH$, $-N$ (주로 $-NH_2$ 형태로 흡착)로 되며, 이 중 $-NH_2$ 는 SCR 메카니즘을 따라 NO와 반응하여 질소로 된다.



4. 선택적 촉매환원법에 사용되는 촉매반응

선택적 촉매 환원법에 사용되는 촉매는 높은 활성, 배가스 중에 포함되어 있는 각종 부산물 및 오염물질 등에 물질의 우수한 내구성을 가지고 있어야 한다. 이러한 이유 때문에 SCR 촉매로써 연구되어지는 촉매는 귀금속, 금속산화물과 제올라이트 촉매까지 다양한 연구가 진행되고 있다. SCR 반응에 사용되는 촉매는 크게 활성성분과 담체, 보조재료인 조촉매로 구성되어 있으며, 활성성분으로는 귀금속 그리고 V, W, Mo, Mn, Fe, Ni, Cr, Sn 등의 산화물이 사용되며, 담체로는 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , 제올라이트, 활성탄 등이 연구되고 있다.

초기의 연구는 자동차 배기가스 중의 NO를 제거하는데 우수한 귀금속 촉매를 사용하여 시작되었다. Foley 등^{33]}은 백금촉매에서 NH_3 를 환원제로 하여 NO의 제거반응을 SO_2 존재에서 수행한 결과 반응 후 4시간 이내에 NO의 제거 활성이 사라짐을 관찰하였으며, 이는 백금표면에 황성분이 심하게 피독되어 있기 때문이라고 보고하였다.

Bosch와 Janssen^{34]}은 SCR법에 의해 활성을 보이는 금속산화물에 관하여 연구를 수행하였으며, 이러한 촉매들 중 V_2O_5 가 가장 높은 활성과 선택성을 나타낸다고 하였다. V_2O_5 촉매 이외에 다른 금속산화물을 선택적 촉매 환원법에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데, Wach 등^{35]}은 TiO_2 담체에 rhenium을 담지시킨 촉매에 대하여 반응실험을 수행한 결과 V_2O_5 - TiO_2 촉매와 유사한 효율을 얻었으나, 질소의 선택성이 낮다는 것을 보고 하였다.

Niyama 등^{36]}은 CuO-TiO₂ 촉매를 사용하여 SCR 반응을 수행한 결과 V₂O₅-TiO₂ 촉매와 비교하여 활성이 낮고, 상당한 양의 N₂O₅생성을 보고하였다. 또한 Yamashita 등^{37]}은 활성탄에 Cu를 담지하여 실험한 결과 두 촉매 모두 V₂O₅-TiO₂촉매와 비교하여 활성이 낮았다.

이러한 촉매 활성성분과 더불어 최근에는 담체의 구조와 조성이 활성성분의 선택도와 활성이 큰 영향을 미치는 것으로 밝혀져 다양한 담체들을 적용한 SCR 촉매가 활발히 진행되고 있으며, 현재까지 연구되어진 SCR 촉매 담체는 크게 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ 등의 금속산화물과 제올라이트류, 활성탄 등이 있다.

Bauerlae 등^{38]}은 V₂O₅촉매의 경우 TiO₂와 Al₂O₃를 지지체로 사용했을 경우 우수한 활성을 나타낸다고 하였다. Nicolaos 등^{39]}은 가장 많이 사용되는 금속산화물 Al₂O₃, TiO₂에 V₂O₅촉매를 침적하여 각종 성분 구성비율에 따라 활성을 나타내었고, Al₂O₃ 성분이 가장 많았을 때 활성이 증가하였다. 담체로서 Al₂O₃는 TiO₂에 비해 높은 비표면적, 열적 안정성과 높은 기계적 강도를 가지지만 SO₂ 존재 시 400°C 이상에는 Al(SO₄)₃가 생성하여 촉매 표면에 존재하는 기공을 막음으로서 활성의 저하를 가져온다고 했다.^{40,41]}

또한, Shikada 등^{42]}도 다양한 지지체에 의해 촉매 활성이 가장 좋은 지지체를 알아본 결과, V₂O₅ 촉매의 활성이 TiO₂-SiO₂가 가장 좋았으며, 단일인 경우에는 Al₂O₃, SiO₂ 순서로 나타난다고 보고하였다. Pearson 등^{43]}은 TiO₂ 지지체의 경우 anatase의 형태가 rutile 형태보다 우수한 촉매활성을 가지는데

이는 비표면적에 기인한다고 보고하였다.

Bond⁴⁴⁾ 은 anatase TiO_2 지지체 위에 V_2O_5 촉매의 함량을 증가시키면서 실험한 결과 monomeric vanadate에 비해 polymeric vanadate의 활성이 10배 정도 높다고 하였다.

이러한 vanadium 산화물이 TiO_2 지지체 상에 형성하였을 때 V_2O_5 의 담지 형태에 따라 촉매활성에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다. Miyamoto 등⁴³⁾은 TiO_2 지지체에 V_2O_5 촉매를 담지량 증가 시 V_2O_5 가 여러 층의 layer를 형성하고 있으며, multilayer 보다는 monolayer 형태가 높은 활성을 보인다고 하였으나, Bailer 등⁴³⁾은 오히려 multilayer의 반응성이 높다고 하였다.

이러한 결과로 볼 때 현재까지는 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 촉매가 SCR 반응에서 가장 우수한 촉매이며, 이러한 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 촉매를 사용 시 주촉매인 V_2O_5 형태나 TiO_2 의 결정상이 활성에 크게 영향을 미친다.

5. 질소산화물 저감 기술

고정원에서 발생하는 질소산화물을 제거하는 기술은 크게 연료 탈질화법(Fuel denitrification method), 연소 수정법(Combustion modification method)으로 불리는 primary measures와 배기가스 처리법(Flue gas treatment)으로 불리는 secondary measures로 나눌 수 있으며, 이에 대한 개념을 Fig. 1에 나타내었다.

연료탈질화법은 수소를 이용한 HDN(Hydro-denitrification)이 가장 보편적인 것으로 주로 기름 중에 포함된 유기질소(Organic nitrogen)가 수소와 반응하여 암모니아로 전환되어 이루어지는 방법이다. 이 기술은 오염물의 배출 자체를 방지할 수 있는 청정 기술이라는 점에서 그 의의가 있지만 막대한 시설 투자와 경비가 소요되고, Fuel NO_x의 효과적인 저감이 가능한 반면 Thermal NO_x의 저감 효과를 기대할 수 없다. 연소 수정법은 연소과정에서 공정 조건을 변화시킴으로서 NO_x의 배출을 저감할 수 있는 기술로 연료에 따라 각기 연소방법이 다르다. 이 방법으로 줄일 수 있는 것은 Thermal NO_x이며, Fig.2와 같은 여러 가지 방법이 있으나 가장 적용도가 높은 방법은 다음과 같은 세 가지 방법이 있다.

5.1. Low excess air reduction

낮은 공기비의 연소방법은 과잉공기를 완전연소에 필요한 최소치로 줄여 보일러의 증기 온도를 유지하면서 NO_x 생성을 억제하는 방법이다. 즉, 산소농

도를 낮추어 연료를 연소하여 반응속도가 낮은 질소의 산화억제에 의하여 NOx의 생성을 제어하는 것으로, Thermal NOx 뿐만 아니라 Fuel NOx의 제어에도 유용하며, 연소실 내로 유입되는 공기량이 감소하므로 전체적으로 효율이 증가한다. 그러나, 화염내의 산소농도가 과도하게 낮아지면 배기가스 중의 일산화탄소 및 미연소의 배출량이 증가할 우려가 있으며, 미연소의 발생이 지나치면 배기 가스량의 감소에 따른 보일러 효율의 상승효과는 상쇄되어 오히려 효율이 감소될 수 있으므로 보일러 부하에 따른 과잉공기량의 적절한 조절과 더불어 배기가스의 산소, 일산화탄소 및 미연소분을 계속적으로 측정하는 것이 필요하다.

5.2. Staged combustion

이 방법은 연료 및 공기를 단계적으로 공급하여 연료 과잉영역에서 산소농도 감소에 따른 NOx의 생성 제어 및 N₂로의 환원을 촉진시킨 후 충분한 공기를 공급하여 완전연소를 시킴으로써 효율의 저하 없이 NOx의 배출을 억제하는 개선법으로 공기를 단계적으로 공급하는 방법과 연료를 단계적으로 공급하는 방법이 있다⁴⁷⁾.

즉, 공기와 연료를 효율적으로 공급하는 것은 버너설계(Aerodynamic staging)에 의해 이루어질 수도 있고, 연소로 외부에서의 주입에 의해서도 이루어질 수 있다. 완전한 연소에 따라 연소온도가 저하되기 때문에 Thermal NOx를 억제함으로써 1차 연소영역에서 산소농도가 낮아져 Fuel NOx도 억제

될 수 있는 효과적인 NO_x의 저감방법이다.

5.3. Air temperature reduction

배기가스의 온도가 높은 보일러에서는 열효율의 향상을 위해 Air preheater를 설치하여 연소용 공기를 예열하는 경우가 많다. 연소공기의 예열온도 저하는 연소온도에 직접적으로 영향을 주게 되므로 공기의 예열온도 저하에 의하여 Thermal NO_x를 감소시킬 수 있다. 그러나 예열온도를 낮추면 폐열 회수량이 그만큼 감소되므로 보일러의 열효율은 감소한다. 유류연소 보일러의 경우 NO_x 제어를 위해 공기에열 온도를 낮출때 배기가스의 온도가 50°C 높아지면 효율은 약 2.5% 감소하게 되므로 공기에열 온도에 의하여 NO_x 저감을 하려면 보일러의 효율을 먼저 고려하여야 한다.

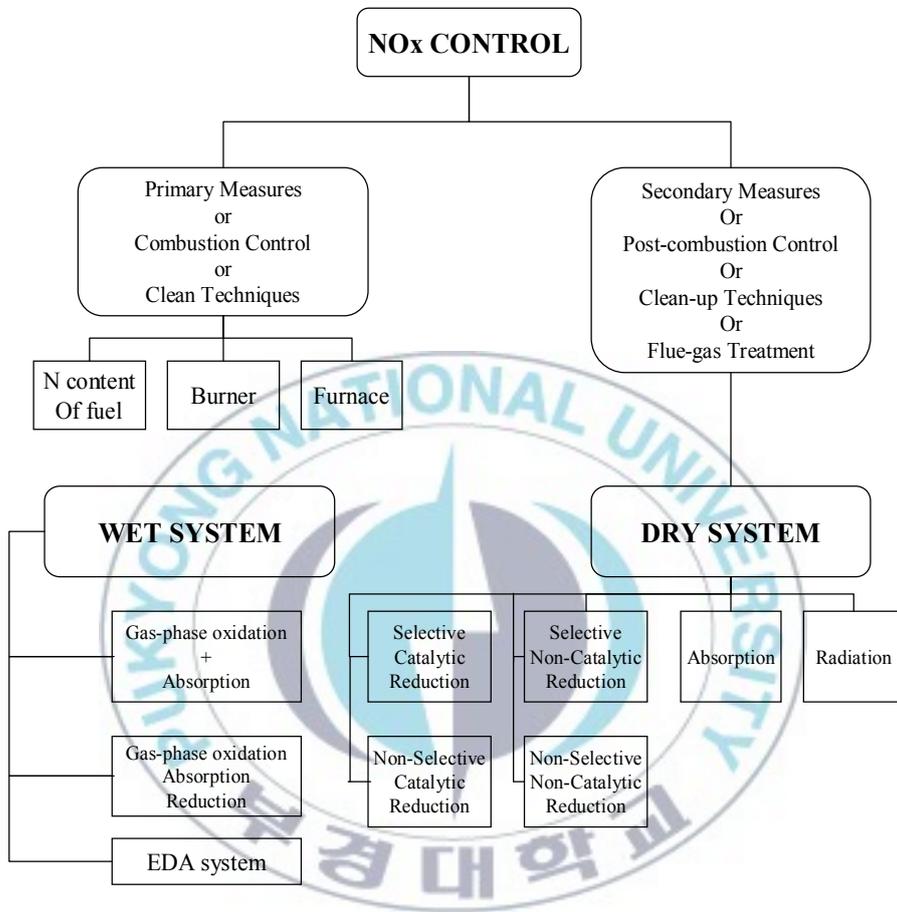


Fig. 1. Available techniques to decrease emission of NOx.

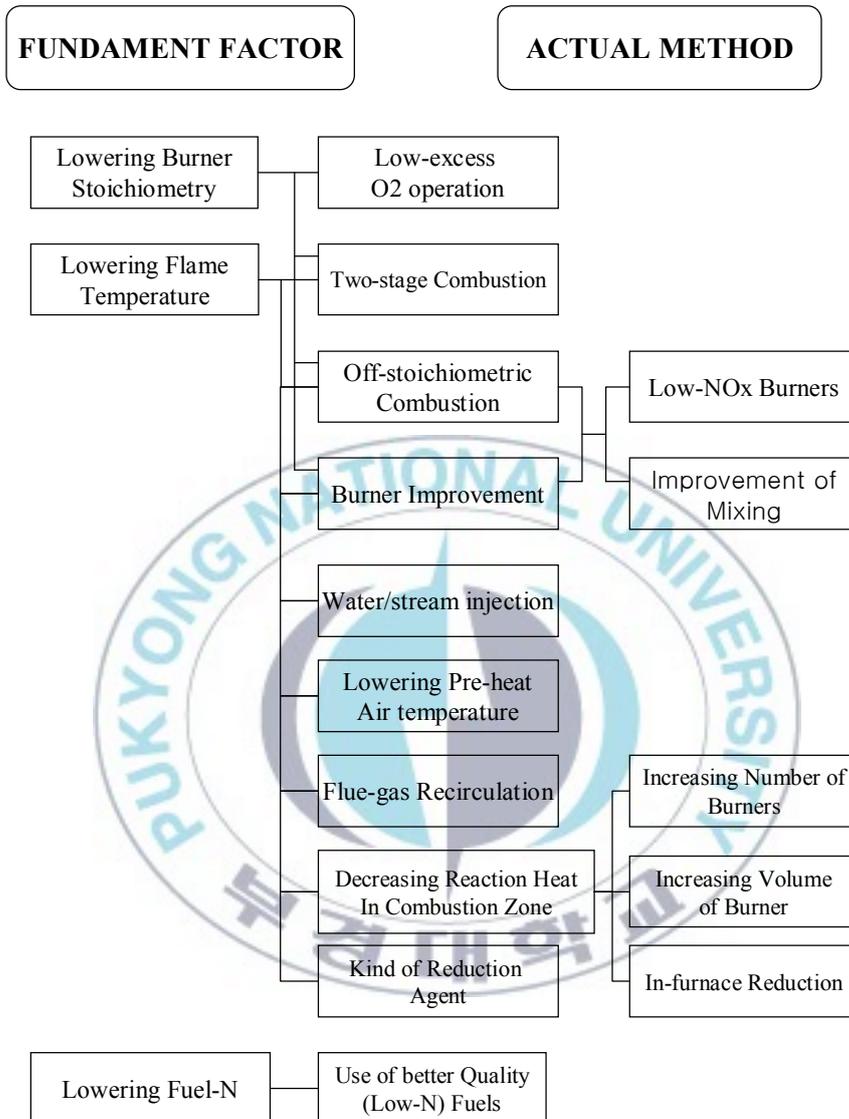


Fig. 2. NOx emission control through combustion modification..

이 밖에도 Fuel recirculation, Air register adjustment 등 연소조건의 변경 및 연소방법 변경은 상당한 부분이 실용화되어 있으나, 저감효율의 한계(NO_x 배출량의 40~70%)가 있어 강화되고 있으므로 배출 규제치를 충족시킬 수 없기 때문에 종합적인 NO_x 저감을 위해서는 연소 후 처리방법인 배기가스처리법(FGT)이 사용된다.

배기가스 처리법은 NO_x 를 포함하는 배기가스 중의 SO_x 로 인한 영향을 고려해야 하기 때문에 이 기술은 NO_x 단독 제거와 NO_x , SO_x 의 동시 제거라는 두개의 큰 영역으로 나뉘지며, 각각 습식법과 건식법으로 구분된다.

습식법은 NO_x 와 SO_x 를 동시에 제거시킬 수 있다는 장점이 있으나 NO 의 낮은 용해도로 인한 시설 투자비와 운전비가 높고, 폐수처리 문제 등의 심각성으로 인해 상용화에 어려움을 겪고 있다. 반면 건식 처리법의 경우 높은 NO_x 제거효율로 인해 현재까지 많은 연구개발과 실용화가 진행되어 지고 있다.

이 방법에는 6가지의 기술을 생각할 수 있으며 다음과 같다.

- ① 촉매분해(Catalytic decomposition)
- ② 흡착(Adsorption)
- ③ 복사(Radiation)
- ④ 선택적 비촉매환원(Selective noncatalytic reduction)
- ⑤ 비선택적 촉매환원(Non-selective catalytic reduction)
- ⑥ 선택적 촉매환원(Selective catalytic reduction)

이 중 NO_x 의 촉매 분해반응은 건식법 가운데 가장 우수한 NO_x 제거 기술

로서 환원제를 사용하여 NO_x만을 선택적으로 제거하는 선택적 환원법이 대부분을 차지하고 있다. 선택적 환원법은 촉매의 사용여부에 따라 선택적 비촉매환원법(SNCR)과, 선택적 촉매환원법(SCR)으로 나눌 수 있다.

선택적 비촉매환원법(SNCR)은 촉매를 사용하지 않고 환원제를 로내의 연소가스 온도가 850~1,100°C인 영역으로 주입시켜 NO_x를 환원제와의 반응에 의하여 질소와 수증기로 선택적인 환원을 시키는 기술이다. 이 기술에 결정적인 영향을 주는 변수는 환원제 주입량, 반응온도, 환원제와 체류시간, 환원제와 연소가스를 혼합하는 방법으로서 일반적으로 환원제의 사용량을 증가시키면 NO_x 저감효율은 증가하게 된다. 그러나 NO_x 제거효율이 선택적 촉매환원법(SCR)에 비해 30~50% 정도 낮고, 환원제의 과다 사용과 고온영역의 조업조건으로 인해 공정의 유지비가 높다. 또한 미반응 암모니아로 인해 NH₄HSO₄와 (NH₄)₂SO₄등의 염 생성으로 후단의 열교환 장치에 부착/부식 문제를 발생할 수 있다. 이에 따라 촉매를 사용하여 보다 저온영역에서 환원제와 NO_x와의 반응속도를 증가시켜 높은 탈질 효율을 낼 수 있는 선택적 촉매환원법(SCR)이 가장 진보된 DeNO_x 공정으로 인정받고 있다. 이 기술의 특징은 암모니아와 요소를 포함하는 암모니아계 및 탄화수소와 같은 비암모니아계 화합물을 환원제로 사용하여 250~450°C의 조업온도에서 NO_x와 혼합하여 촉매층을 통과시킴으로서 무해한 질소와 수증기로 제거하는데 있다. 그러나 이 기술 또한 촉매 자체나 SCR system내 여러 가지 문제점을 내포하고 있기 때문에 현재까지 전 세계적으로 다방면의 연구가 진행되고 있다.

6. 플라즈마에 의한 탈질메카니즘

플라즈마에 관한 연구는 1800년대 초에 고전압직류 전기방전관 (high voltage DC electrical tube)이 개발되면서 가능하게 되었다. William Crookes가 전기방전에 의해 생긴 물질을 ‘물질의 제 4상태’라고 정의했으며 미국 과학자 I. Langmuri에 의해 1928년 발광 영역내의 입자 집단을 새로운 물질 상태라고 여겨 ‘plasma’라고 이름 붙여졌다.^{48,49)}

플라즈마의 특이한 성질은 플라즈마 중에 존재하는 하전 입자들이 외부에서 가해지는 전기장, 자기장의 영향을 받는다는 것이다. 플라즈마는 입자의 운동 에너지가 매우 큰 고온에서 가능한 현상이지만 전기 에너지에 의해서도 플라즈마 상태를 만들어 줄 수 있다. 전기에너지에 의한 플라즈마는 고온에서 일어나는 현상이 아니므로 고온 플라즈마와 구분하기 위하여 저온 플라즈마로 분류하고 있다.

플라즈마는 국부적으로는 극성을 가질수 있으나 전체적으로 중성을 유지하는 상태이다. 즉, 양이온과 전자 또는 음이온이 거의 같은 수로 존재하는 전체적으로 준중성(quasi-neutral state) 상태를 유지한다. 플라즈마 상태에서는 양이온, 전자, 음이온 뿐만 아니라 라디칼, 활성화된 원자 및 분자, 중성가스 등 다양한 성분들이 포함되어 있다.⁷⁾

플라즈마를 구성하는 모든 원자 및 분자들이 완전히 이온화된 상태와 부분적으로 이온화된 상태로 나눌 수 있다. 완전 이온화된 플라즈마의 응용은 핵융합과 같이 높은 고진공을 요구한다. 그러나 대부분의 산업응용 분야에는 이

온화도가 낮은 플라즈마가 이용된다. 이온화 정도가 낮다는 것은 하전된 입자의 밀도가 중성 입자들의 밀도에 비해 훨씬 작다는 것을 의미한다. 중성상태(neutral collection)란 양하전을 띤 입자의 밀도가 실질적으로 같다는 것을 나타내고, 중성입자들은 전기장에 의해 직접적인 영향을 받지 않는다. 하전을 띤 입자들은 전기장의 영향을 받게 되는데, 상대적으로 가벼운 전자는 높은 속도로 가속되며 충돌에 의해 에너지를 전달하게 된다. 이 때, 압력이 낮고 전기장이 충분히 크다면 전자들과 이온들은 분자들의 무질서한 운동상태에 있는 기체보다 높은 운동에너지를 가지게 된다. 이러한 상태에 있는 플라즈마를 '비평형 플라즈마(nonequilibrium plasma)'라 부른다. 반면, 압력이 높아서 하전된 입자들의 운동에너지와 중성기체의 운동에너지와 비슷하게 되는 경향이 있다. 이러한 상태의 플라즈마를 '평형플라즈마(equilibrium plasma)'라 부른다.

평형상태의 플라즈마는 대부분 고온을 유지하게 되는데, 이는 높은 온도에서 모든 입자들 사이의 충돌의 수가 모든 입자들이 균일한 에너지 상태를 가질 수 있도록 증가하기 때문이다. 따라서 흔히 평형 플라즈마를 '고온플라즈마(thermal plasma)' 비평형 플라즈마를 '저온플라즈마(nonthermal plasma)'라고 부른다.⁵⁰⁾

Fig. 3 은 수은 증기의 방전을 통해 얻어진 결과를 나타내며, 수은의 증기압력이 증가함에 따라서 기체의 온도가 증가하여 비평형 플라즈마로부터 평형 플라즈마로 전이되는 현상을 보여주고 있다.

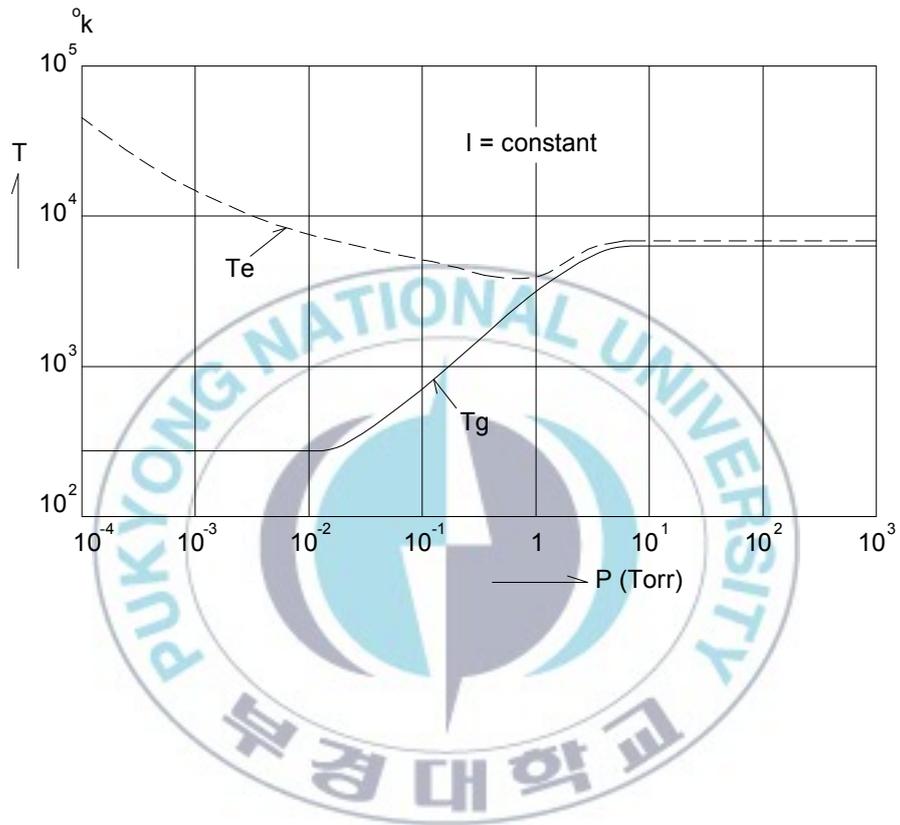


Fig. 3. Schematic diagram of electron and gas temperature as a function of pressure in a mercury-vapor discharge.

1) 저온 플라즈마 공정

기체 공간내에 플라즈마를 생성시키기 위해서 무성방전(dielectric barrier discharge, DBD), 펄스 코로나 방전(pulse corona discharge), 및 연면방전(surface discharge) 등과 같은 다양한 전기방전 공정들이 사용되어 왔다. 그 외에도 이중 유전체 장벽 방전(double barrier discharge)과 유전체 충전 방전(ferroelectric packed bed discharge) 등이 있다. 플라즈마가 환경분야에 적용된 것은 주로 입자상 물질의 처리에 널리 이용되는 전기집진기와 정수장에서 살균 처리를 위한 오존발생기가 주된 것이었으나, NO_x, SO₂, VOCs, 악취 등 다른 유해가스의 처리에 응용하려는 연구들이 진행되고 있다.⁵¹⁾

(1) 무성방전(Dielectric Barrier Discharge)

DBD 공정은 1857년에 Siemens에 의해 개발된 이래, 방전의 균일성으로 인해 플라즈마 공정의 대표적인 것으로서 널리 이용되어 온 기술이다. 대기압 조건하에서 전극 사이에 사인파 형태의 AC 고전압을 가하면 기체 공간상에 방전 개시전압 이상의 전압이 인가될때 절연파괴가 일어나 방전이 개시된다.⁵²⁾ 무성방전의 중요한 특징은 두 전극중 하나 이상이 유리나 같은 얇은 유전체층(dielectric barrier)으로 덮여져 있다는 것이다. 유전체가 삽입되면 짧은 지속기간을 갖는 미세방전들(microdischarges)이 균일하게 발생되는데, 이때 유전물질의 역할은 하나의 미세방전에 의한 전하의 양을 제한하고 그와 동시에 전체 전극 표면에 고르게 방전이 일어나게 만든다.⁵³⁾ 짧은 지속기간을 가

진 방전이 반복되어 일어나므로 기체는 거의 가열하지 않으면서 전자만 가속시킨다. 전극사이의 한 지점에서 이온화가 일어나면 이동된 전하들은 유전층에 쌓이게 된다.

전류는 수많은 개별적인 미세방전(microdischarge)을 통해서 흐르지만 방전의 전체적인 전기적 특성은 평균값으로 적절하게 표시될 수 있다.

방전이 활성화되는 동안 방전 갭(discharge gap)에 걸리는 전압을 방전전압이라고 하면, 전력(P)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = 4fC_D V_{Dis} \left(V_p - \frac{C_D + C_g}{C_D} V_{Dis} \right) \quad V_p \geq \frac{V_{Dis}(C_D + C_g)}{C_D} \quad (14)$$

방전전압은 직접 측정할 수 없으므로 전력은 측정할 수 있는 양으로 나타내는 것이 유리하다.

$$P = 4fC_D \frac{C_D}{C_D + C_g} V_{Min}(V_p - V_{Min}) \quad V_p \geq V_{Min} \quad (15)$$

여기서, V_{Min} 은 방전을 유지시키는데 필요한 최소한의 외부전압으로서 V_{Min} 에 도달하는 순간, 미세방전은 활성화되기 시작되어 첨두전압으로서 도달할 때까지 지속된다.

Fig. 4 는 무성방전에서의 전형적인 방전현상을 나타내고 있다.

무성방전내에서 전류는 인가되는 교류전압이 일정한 값 이상이 되면 개시되

어 전류가 흐르며 전기장 강도의 값($E=du/dt$)이 0이 되는 전압의 피크치에서 멈추는 현상을 반복하게 된다. 이 때, 미세 방전도 멈추게 되고 다음 반 사이클에서 전극 간의 전기장의 세기가 어느 정도 이상이 되면 다시 발생하게 된다. 한 주기당의 전압 파형당 기체로 전달되는 에너지는 Fig. 5와 같이 나타내는 전압-전하 그래프가 구성하는 평행사변형의 면적을 계산하여 구할 수 있다.⁵⁴⁾



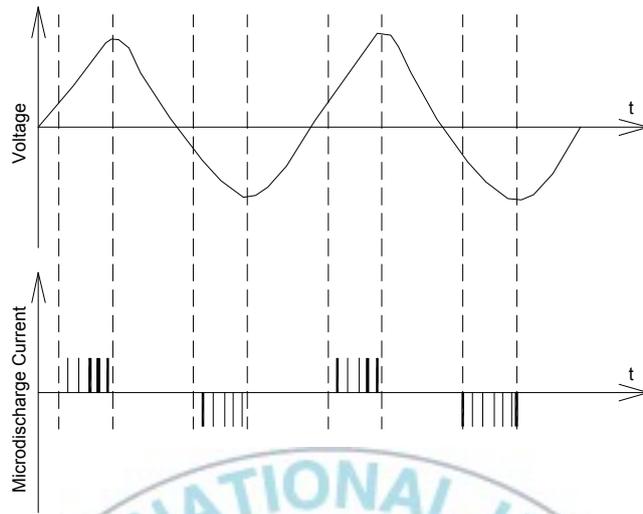


Fig. 4. Schematic presentation of driving voltage & microdischarge.

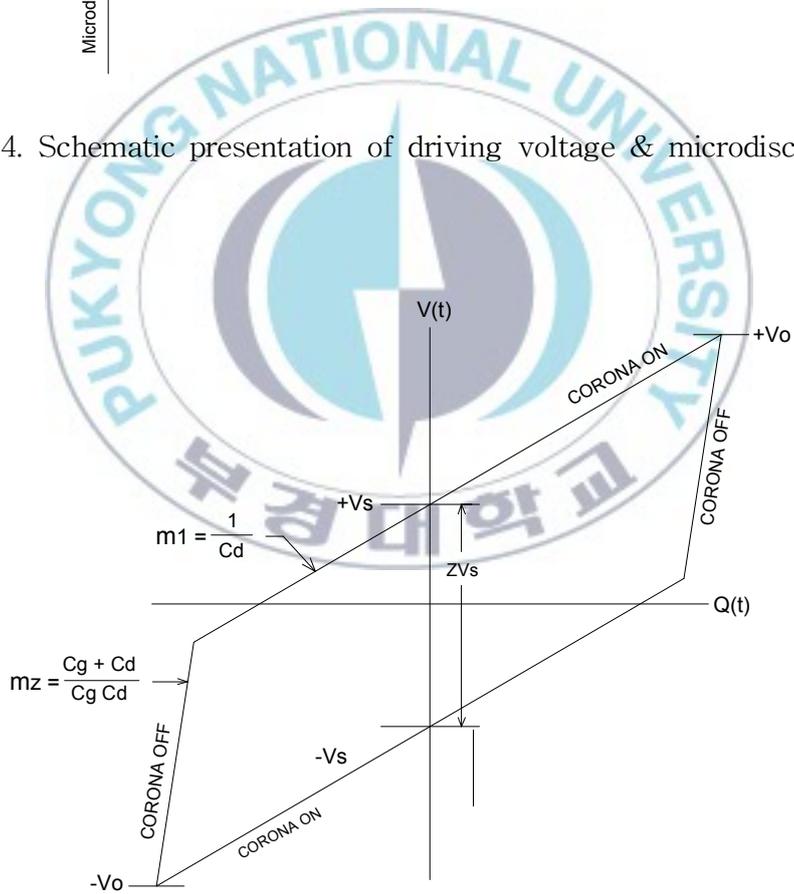


Fig. 5. Voltage/Charge Lissajous figure.

(2) 연면방전(Surface Discharge)

연면방전 공정은 입자상 물질의 처리 향상을 위한 예비 하전 장치로서 개발된 Box charger에서 출발한 것으로서 전기적, 기계적, 열적 및 화학적 내구성이 뛰어난 고순도(92%이상)의 알루미나 세라믹층을 절연재로 사용하기 때문에 냉각 효과가 뛰어나고, 이로 인한 과도한 온도상승을 피할 수 있기 때문에 아주 높은 주파수(10 kHz)의 AC 전압을 가할 수 있다. 두께 0.5mm의 얇은 알루미나 세라믹층에 많은 방전극을 병렬로 두고, 반대쪽에 필름과 같은 유도전극을 위치시켜 여기에 외부 세라믹층을 두고 압축하여 원통형 또는 평판형으로 성형·소결한 후 제조한다. 방전극은 일반적으로 텅스텐을 많이 사용하는데 텅스텐은 알루미나와 열팽창 계수가 거의 같기 때문에 열적 경사에 의한 분리가 생기지 않는다. SD 공정은 특히 VOC 분해에 효과가 뛰어난 것으로 알려져 있으며, 다른 공정으로 분해시키기 어려운 CFC-113을 유해물질 생성 없이 100% 분해한다고 보고 된 바 있다.

(3) 강유전체 충전 방전(Ferroelectric Pellet Bed Discharge)

강유전체 세라믹 충전 공정은 입자상 물질의 제거를 위한 악취 물질을 비롯한 VOC 등의 유해가스 처리를 위한 공정으로 연구가 진행되고 있다. 강유전체 세라믹이 Pellet 형태로 충전된 반응기에 AC 고전압을 가하면 이들 세라믹의 고유한 성질에 의해서 각 Pellet의 접촉 공간에 세부 플라즈마가 생성된다.

세라믹의 유전상수(Dielectric constant), Pellet의 크기, 인가전압 등이 플라즈마 생성을 위한 중요한 물리적 변수가 된다. 미국 EPA의 주도로 실험한 Research triangle institute(RTI)에서 여러 가지 VOC의 분해에 관한 연구결과가 보고되고 있으며, 저농도의 VOC에 대해서 거의 완벽한 처리가 가능한 것으로 나타났다. 또한 약 250 ppm 정도의 Toluene을 99%이상 분해시킬 수 있다. 그 외에도 암모니아, 황화수소, 메르캅탄 등의 악취물질에 대해서도 아주 우수한 제어성능을 나타내는 것으로 알려져 있다.

(4) 코로나 방전(Corona Discharge)

코로나 방전은 대기압 영역에서 전극의 날카로운 가장자리, 바늘 혹은 작은 직경을 가진 와이어나 날카로운 돌출 부위의 국부적인 강한 전기장에 의하여 발생하는 현상으로 다른 방전에 비하여 상대적으로 전력이 적게 드는 것이 특징이다. 코로나 방전은 전기적 현상을 만들기 용이함으로 전기집진기 등 다양한 산업공정에 응용되어지고 있다.

코로나 방전의 개시는 두 전극사이에 고전압이 인가될때 발생하는 불평등 전계로부터 전극사이의 기체가 절연 파괴되어 이루어진다. 두 전극사이의 전위차가 코로나 개시전압에 이르면 기체내의 전자들은 전기장에 의해 운동 에너지를 받아서 중성가스 분자들과 충돌한 후, 중성분자에 에너지를 전달하여 중성분자의 전자를 이탈시키며 또다시 두개의 자유전자가 중성기체 분자들과 각각 충돌하여 새로운 전자가 생성될 때까지 가속될 것이고 그 이후에 4개의

전자가 생길 것이다. 이러한 과정이 급속히 진행됨으로써 전자사태(Electron avalanche)에 이르게 된다.

코로나 방전은 인가전압의 극성이나 전극의 형성에 따라 크게 Fig. 6과 같이 두 가지로 구분되는데 양성 코로나(positive corona)의 경우 파열형 펄스 코로나(burst pulse corona)에서 시작하여 인가전압이 증가함에 따라 스트리머 코로나(streamer corona), 글로우 코로나(glow corona), 스파크 방전(spark discharge)으로 전개된다. 음성 코로나(negative corona)는 주로 가스분자의 충격이온화(impact ionization)에 의해 트리켈 펄스 코로나(trichel pulse corona)에서 시작하여 비펄스 코로나(pulseless corona), 스파크 방전으로 전개된다. Fig. 7은 양성 및 음성 코로나의 스트리머 전개를 나타내었으며, 양성 코로나가 음성코로나에 비해 방전극으로부터 뻗어나가는 스트리머의 길이가 더 긴 것을 확인할 수 있다. 또한 주로 광전리(photoionization)에 의해 전파되므로 전파속도가 1% 정도에 달하는 속도로 스트리머의 전개가 이루어진다.⁵⁵⁾ 음성 코로나 반응은 반응기 내부 공간 중에서 강한 전장이 존재하는 전극 근방의 좁은 영역에 한정되는 반면에 전자를 이용하는 양성 코로나의 경우에는 반응기 전영역에 걸쳐서 플라즈마가 발생된다. Masuda와 Nakao의 비교실험에서 양성코로나가 음성코로나에 비해 질소산화물 처리효율이 수 배이상 이다. 이는 양성 스트리머가 반응기 전영역에 걸쳐 전개특성을 보여주고 있다. 또한, Frank와 Hidenori는 펄스공급 동일 조건하에서 양성 스트리머 방전이 NO를 산화하는데 기여하는 오존농도가 음성코로나 보다 약 2배가 높음을 확

인하였다. 따라서 대형 배기가스의 탈질 처리 시스템뿐만 아니라 펄스코로나 방전에 의한 대기오염물질 처리는 양성코로나의 적용이 유리하다.



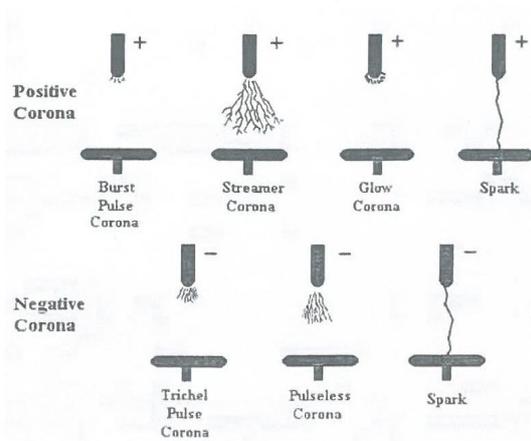


Fig. 6. Schematic of corona discharge types according to polarity.

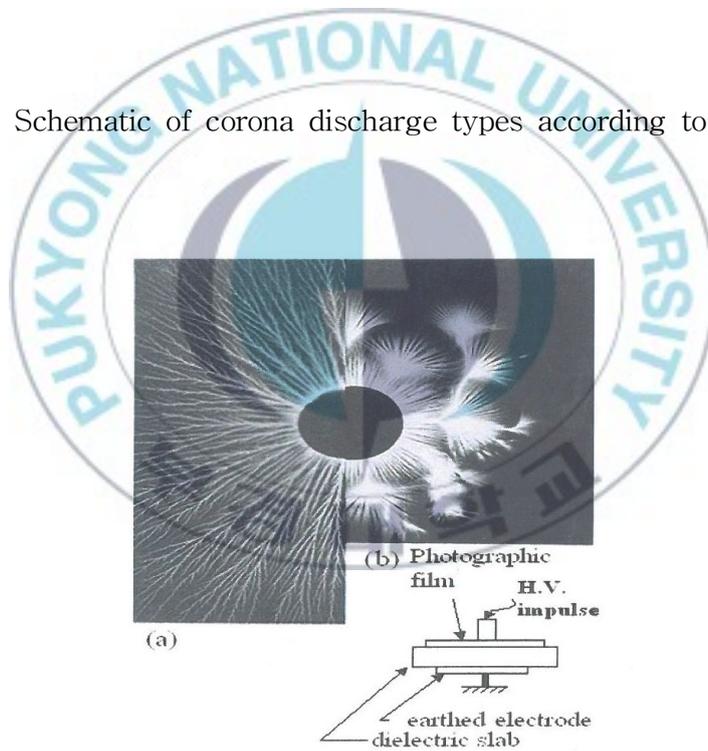


Fig. 7. Photographic traces of corona discharge under impulse voltage

(a : positive, b : negative).

2) 저온 플라즈마를 이용한 탈질 메카니즘

저온 플라즈마에서의 탈질 메카니즘에 대한 기존의 연구는 주로 오염물질과 반응할 라디칼의 생성 반응 메카니즘에 관하여 이루어져 왔으나, 정확한 규명은 아직 이루어지지 않은 상태이다. 방전공정내에서 생성되는 라디칼의 짧은 생성.반응시간으로 인해 측정이 어려우므로 주로 화학 반응속도론과 방전전과 모델 등에 의해 수행되어 왔다. 저온 플라즈마 내에서 발생된 전기장에 의해 가속되어진 높은 에너지의 전자들은 N_2 , O_2 와 H_2O 등의 주변의 배경 기체들과 충돌함으로써 O, H, OH, N 등의 라디칼이나 O_3 를 생성시킨다. 이렇게 생성된 라디칼들은 반응을 통해 소멸되기도 하지만 라디칼간의 재결합을 통해 사라지기도 한다. 이 두 반응은 서로 경쟁적으로 일어나기 때문에 방전공정내에서 라디칼에 의한 오염물질의 제거뿐만 아니라 라디칼-라디칼간의 재결합 반응도 중요하게 고려해야 한다. 주요 반응상수를 표1에 나타내었다.

Fig. 8은 플라즈마 공정에서 질소산화물이 전환되는 다양한 반응을 나타내었다. NO는 O, HO_2 , O_3 에 의해 직접 산화되거나 OH에 의해 연속적으로 산화되며 HNO_2 를 거쳐 NO_2 로 전환될 수 있다. 이러한 경로들을 통해 생성된 NO_2 는 OH 라디칼에 의해 HNO_3 로 산화된다. 반응속도 측면에서 NO의 산화에 중요한 요소는 HO_2 와 O_3 로서 이들 성분과의 반응속도는 OH 및 O라디칼과의 반응속도에 비해 매우 빠르게 진행된다.

환원 화학종이 존재하는 경우에는 과정 (2)를 통해 환원되기도 한다. 질산은 암모니아 첨가 공정에서 입자상 오염물로 전환하여 포집·제거시키기도 한다.

Table 1. The main radical reaction and their rate constants

Reactions	Rate constant
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_1 = 6.5 \times 10^{-31} \exp(T/300)^{-0.7} [\text{M}]$
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k_2 = 1.0 \times 10^{-11} \exp(-500T/)$
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$k_3 = 2.3 \times 10^{-11} \exp(110/T)$
$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$	$k_4 = 2.76 \times 10^{-31} [\text{M}] / T$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_5 = 4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k_6 = 2.9 \times 10^{-11} \exp(200/T)$
$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_7 = 5.0 \times 10^{-33} \exp(900/T)$
$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$k_8 = 7.4 \times 10^{-31} (300/T)^{-2.4} [\text{M}]$
$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_9 = 1.8 \times 10^{-11} \exp(390/T)$
$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$k_{10} = 2.6 \times 10^{-30} (300/T)^{-2.7} [\text{M}]$
$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$k_{11} = 3.7 \times 10^{-12} \exp(240/T)$
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{12} = 2.3 \times 10^{-12} \exp(-1450/T)$
$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$k_{13} = 1.7 \times 10^{-11} \exp(-300/T)$
$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$k_{14} = 2.8 \times 10^{-11}$
$\text{N} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$k_{15} = 2.2 \times 10^{-11}$
$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$k_{16} = 4.4 \times 10^{-12} \exp(-3220/T)$
$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{17} = 3.25 \times 10^{-11}$
$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_3$	$k_{18} = 9.0 \times 10^{-32} (300/T)^{2.0} [\text{M}]$
$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{19} = 3.0 \times 10^{-12}$
$\text{NO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{20} = 1.7 \times 10^{-11}$
$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$k_{21} = 3.0 \times 10^{-11}$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$k_{22} = 2.7 \times 10^{-30} (300/T)^{3.4} [\text{M}]$
$\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$k_{23} = 2.3 \times 10^{-11}$
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$k_{24} = 8.8 \times 10^{-6} \exp(-9700/T) [\text{M}]$

Note : Unit of rate constant $[\text{cm}^3/\text{molecule}\cdot\text{sec}]$ for two body reactions, $[\text{cm}^6/\text{molecule}^2\cdot\text{sec}]$ for three body reactions. M is the molecules and T is the gas temperature($^{\circ}\text{K}$).

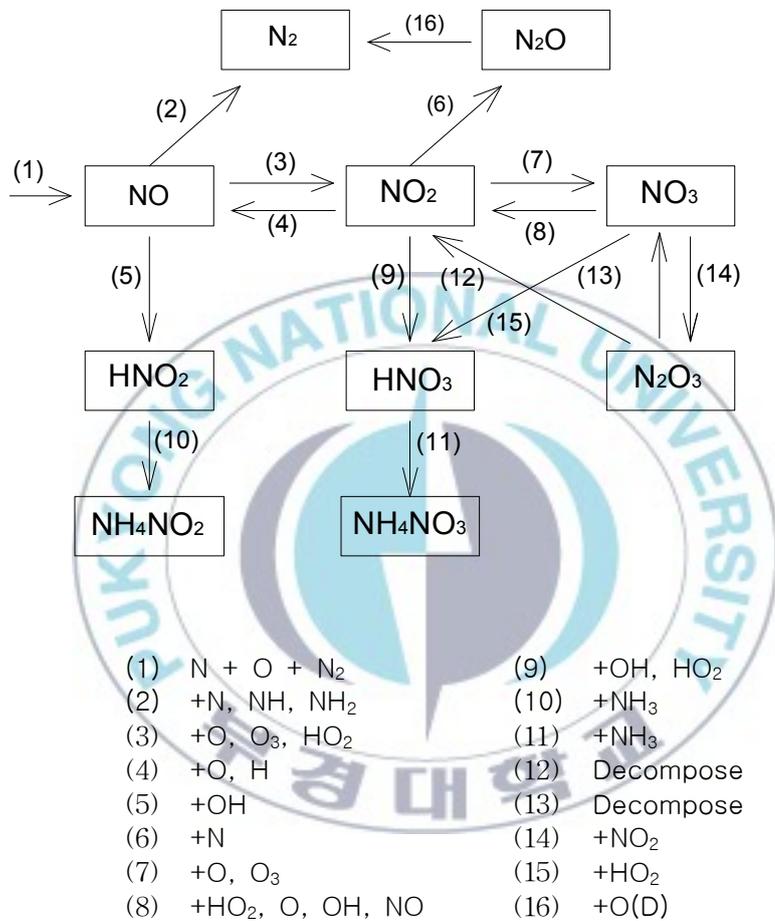


Fig. 8. NO_x removal mechanism in non-thermal plasma process.

III. 측정장치 및 실험방법

본 연구에 대한 실험의 개략도는 Fig. 9와 같으며, 시험을 위하여 제작된 반응기는 코로나 방전형으로 다량의 침전극을 취부하여 사용하였다. 방전 발생용에는 취부한 침상전극은 텅스텐의 재질로 1열당 21본을 3열로 배치하여 사용했다. 방전용 전원에는 고주파 가변주파수 전원장치(HEL-30PN2-SA)를 이용하여 8~20KHz의 전류를 사용했다. 반응가스는 NO/N₂혼합가스(N₂:balance gas) 및 N₂/O₂혼합가스를 이용하였으며, 산소의 농도 조절은 N₂를 사용하였다. 또한 플라즈마 반응의 시험에 사용되는 혼합가스는 시험가스 발생장치(SEC-4400MC)인 가스혼합기를 통하여 정량적이고 균일하게 혼합하여 반응기에 도입하였다.

반응기내의 가스는 초기 NO농도를 설정하고 유속을 2ℓ/min으로 공급하였으며, NO와 NO_x(=NO+NO₂)의 농도측정은 NO_x분석계(shimadzu NOA7000)로 행하였다.

반응에 의해서 생성되는 생성물질인 오존은 O₃농도 측정기(dasibi DY-1500)로 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. NO_x의 반응 특성

Fig. 10, 11 및 12는 반응기내에 공급되는 반응물질의 유량을 1.0 ℓ/min, 2.0 ℓ/min 및 4.0 ℓ/min로 변화시켰을 경우에 있어서 방전주입전력량의 변화에 대하여 NO_x, NO 및 NO₂의 특성을 나타내었다. 공급되는 유량이 증가할 수록 NO와 NO₂의 점점되는 방전에너지가 1.7W에서 2.3W로 길어지고 있으며, 최대 방전전력도 증가하고 있다. 이는 유량이 작은 경우에는 유량이 많은 경우보다 NO가 플라즈마 반응에 의하여 활성 질소원자와 활성 산소원자로 분해가 용이하기 때문으로 생각된다. 또한 방전주입전력량이 증가할 수록 NO농도는 감소하였으나, NO₂농도는 증가하고 있다. 이는 플라즈마 반응에 의하여 초기 NO가 활성 질소원자와 활성 산소원자로 분해되기 때문에 NO가 감소하고 있으며, NO₂의 증가는 미분해된 NO가 분해된 활성 산소원자와 결합하거나, 분해된 활성 질소원자와 공급되는 산소분자가 여기상태에서 결합하여 NO₂로 생성되기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 11과 12에서는 방전주입전력이 10W에서 NO가 감소 후 약간 증가하고 있으며, NO_x도 초기값 보다 조금 증가하고 있다. 이는 공급되는 유량이 많을수록 NO의 분해한계가 나타나고 있으며, 미분해된 NO가 존재함으로 인하여 활성 산소원자와 결합하여 NO_x가 점점 증가되고 있는 것으로 생각된다.

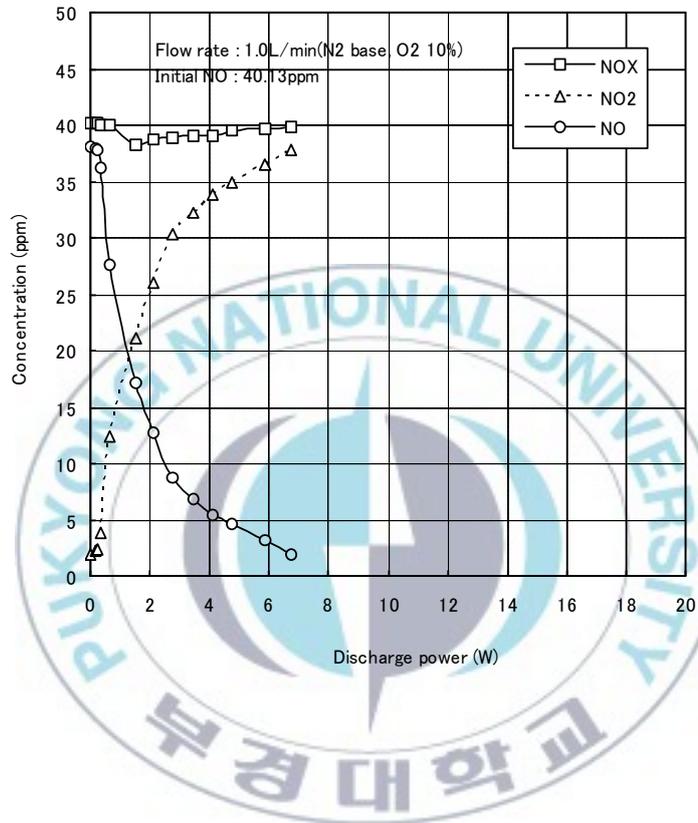


Fig. 10. Characteristics of NO, NO₂ and NO_x in corona discharge reactor.

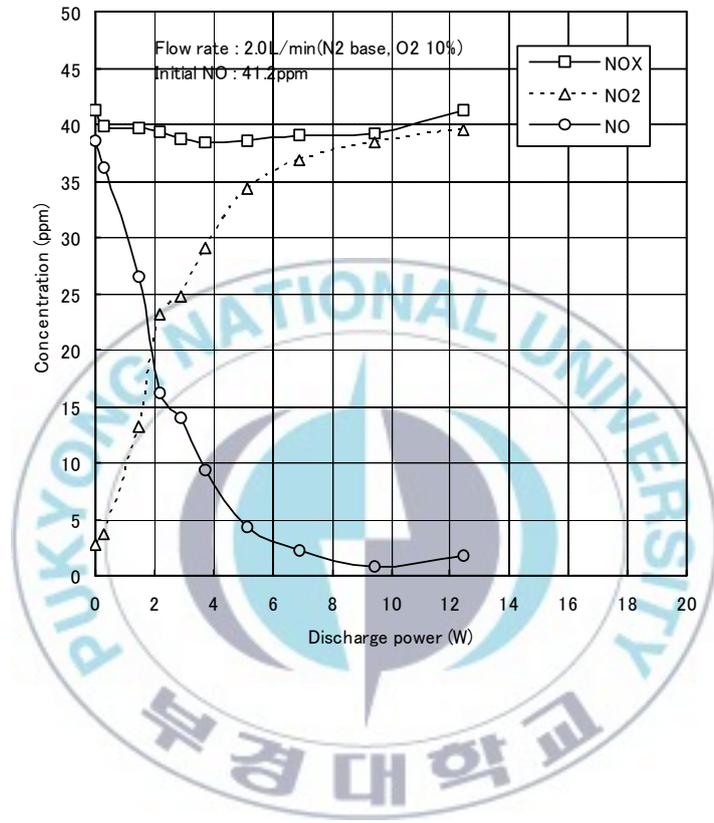


Fig. 11. Characteristics of NO, NO₂ and NO_x in corona discharge reactor.

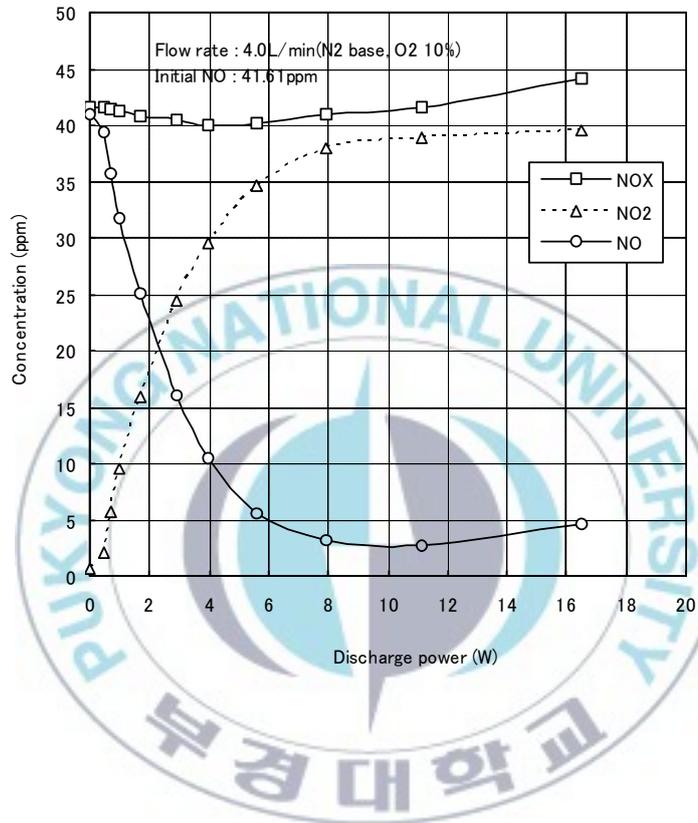


Fig. 12. Characteristics of NO, NO₂ and NO_x in corona discharge reactor.

2. 산소농도 변화시 NO의 감소량

Fig. 13은 산소의 농도가 10%일 경우에 있어서 방전주입전력과 반응기내에 공급 되는 반응물질의 유량변화에 따른 NO의 감소율을 나타내었다.

유량이 증가할 수록 NO의 감소율이 낮아지고 있으며, 방전주입전력량이 3~5W에서 NO의 80%가 분해되는 것으로 나타나고 있다. 이는 유량이 증가하면 NO가 플라즈마 반응에 의하여 활성 질소원자와 활성 산소원자 상태로 분해되기 어렵고, 유량이 작을수록 여기된 NO가 이미 분해된 활성 산소원자와 반응하여 NO₂로 결합하기 때문에 NO의 감소율이 큰 것으로 생각된다.

Fig. 14는 방전주입전력량을 5W로 했을 경우에 있어서 NO의 농도 변화량에 따라서 산소의 농도변화를 나타내었으며, CCM(Cm³/min)은 NO+N₂의 유량을 나타낸다. 동일한 초기 NO에서 산소의 농도가 증가 할수록 NO의 감소가 뚜렷하게 나타나고 있으며, 동일한 산소농도에서는 NO+N₂의 농도가 증가 할수록 NO의 분해가 어려운 것으로 나타나고 있다. 이것은 산소의 농도가 증가 할때는 NO와 반응기내에서 다량의 활성 산소원자와 반응하여 NO₂의 생성이 용이하기 때문이고, NO+N₂의 농도가 증가 할수록 미분해된 NO의 량이 존재한다는 것을 알 수 있다.

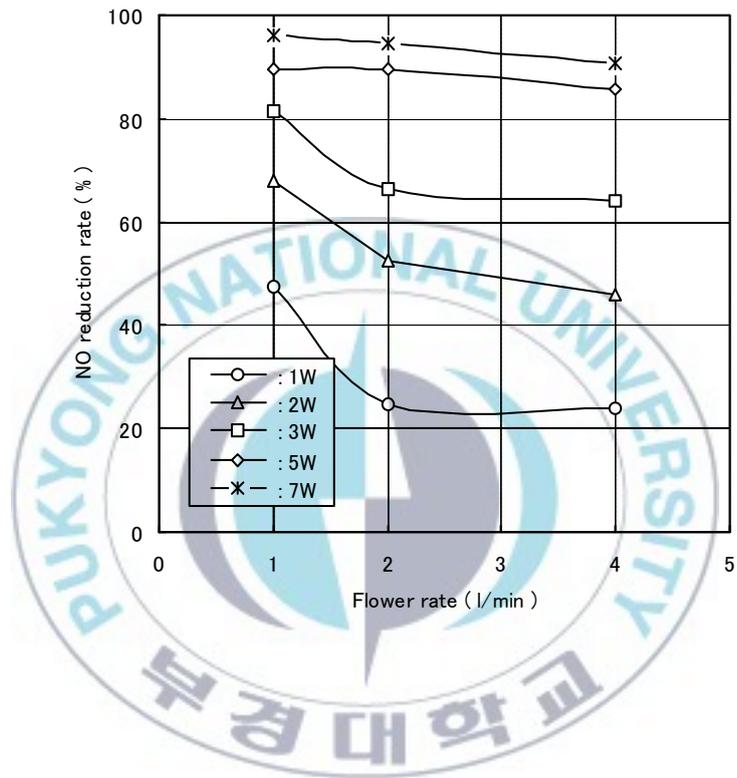


Fig. 13. Relation between NO reduction rate and flow rate from standard reactor. (O_2 : 10%).

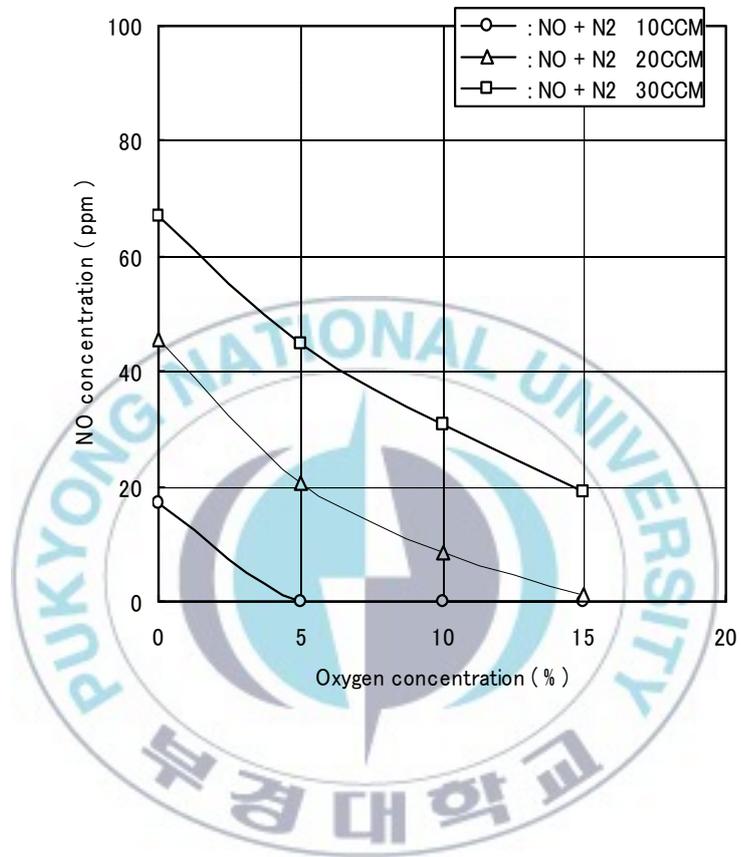


Fig. 14. Concentration of NO removal as a functional of oxygen
(at 5W).

3. NO의 분해효율

Fig. 15는 반응기내에서 반응물질의 지연시간에 대한 NO의 분해효율을 나타내고 있다.

반응물질이 반응기내에서 머무는 시간이 길고, 방전주입전력량이 높을수록 분해에너지 효율이 증가하고 있다. 이는 반응시간이 길거나 방전주입전력량이 높을수록 NO가 발생하는 플라즈마에 의하여 활성 질소원자와 활성 산소원자 상태로 분해가 용이하기 때문에 에너지 효율이 증가하고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 16은 방전주입량을 5W로 했을 경우 산소농도 변화에 따른 에너지 효율을 나타내었다.

NO+NO₂의 농도가 10CCM일 경우에는 산소의 농도가 5%까지는 증가하였으나, 5%이상에서는 거의 동일한 값을 나타내었다.

그러나 NO+N₂의 농도가 20CCM, 30CCM일 경우에는 산소의 농도가 증가 할수록 에너지 효율이 증가하여 산소의 농도가 15%에서 약 7~8 mg/W의 값을 나타내었다.

이것은 시간에 대한 NO의 에너지 효율이 초기 NO와 산소의 농도가 높을수록 풍부한 활성원소의 생성으로 에너지 효율이 증가하고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 17은 초기 NO의 농도에 대한 에너지 효율을 나타낸 것으로써 산소가 없을 경우에는 초기 NO의 변화량에 대하여 에너지 효율의 변화가 거의 없으나, 산소의 농도가 5%에서는 초기 NO의 변화에 따라 약 3~4 mg/W로 증가

하였다. 또한 산소의 농도가 10%에서는 초기 NO의 농도 변화에 대하여 에너지 효율은 약 3~6.3 mg/W로 변화하였으며, 산소의 농도가 15%에서는 약 3~8 mg/W로 증가하였다.



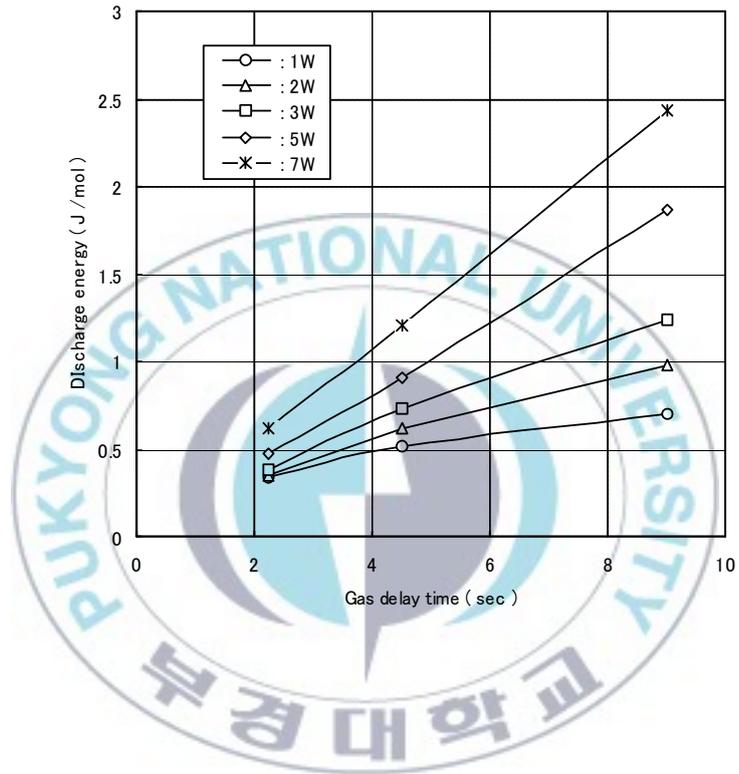


Fig. 15. Relation between oxygen concentration and energy yield
 (at corona discharge power of 5W).

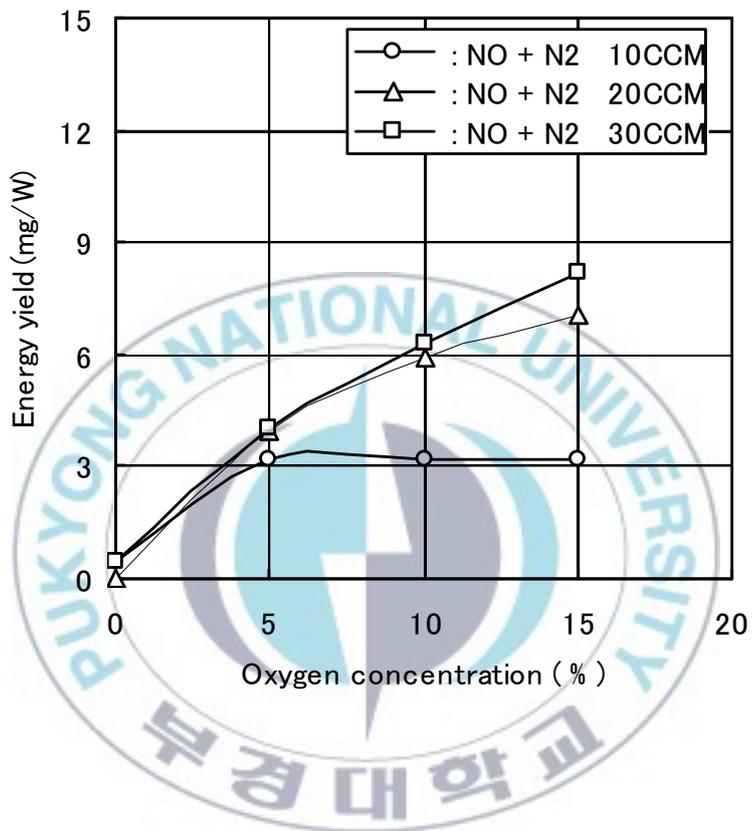


Fig. 16. Energy yield of NO removal as a function of oxygen concentration(at 5W).

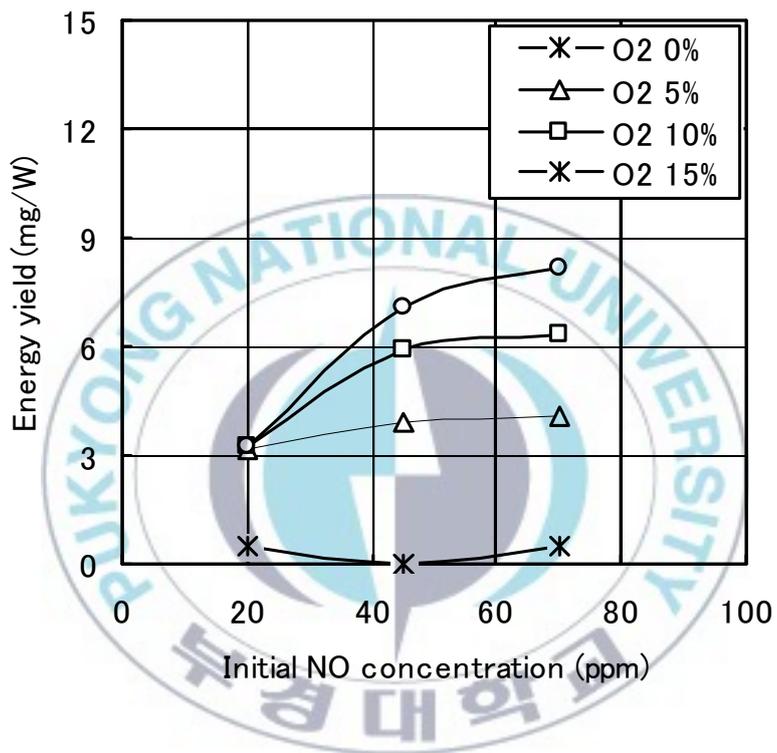


Fig. 17. Energy yield of NO removal as a function of initial NO concentration.

4. NO + N₂의 분해율

Fig. 18은 NO+N₂의 농도를 10CCM일 경우에 있어서 NO의 분해율을 나타낸 것으로서 산소의 농도가 5%이상에서 방전주입전력량과 관계없이 NO의 분해율이 대단히 높은 것으로 나타났다. 이것은 NO+N₂의 량에 비해 산소의 농도가 높기 때문에 활성화가 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 19는 NO+N₂의 농도가 20CCM일 경우의 NO 분해율을 나타내었다. 산소의 농도가 증가 할수록 분해율이 증가하였으며, 산소의 농도가 15%에서 NO가 대부분 분해되었다.

Fig. 20은 NO+N₂의 농도가 30CCM일 경우에도 산소의 농도가 증가 할수록 NO의 분해율이 증가하였으며 산소의 농도가 15%에서 약 70%의 분해율을 나타내었다.

Fig. 21은 산소의 농도 5%일 경우에 있어서 초기 NO의 농도 변화에 따른 NO의 분해율을 나타낸 것으로서 초기 NO의 농도가 증가 할수록 분해율이 크게 감소하는 경향을 나타내었다.

이것은 NO의 농도가 높을 수록 NO의 분해가 어렵기 때문에 분해율이 떨어지는 것으로 생각된다.

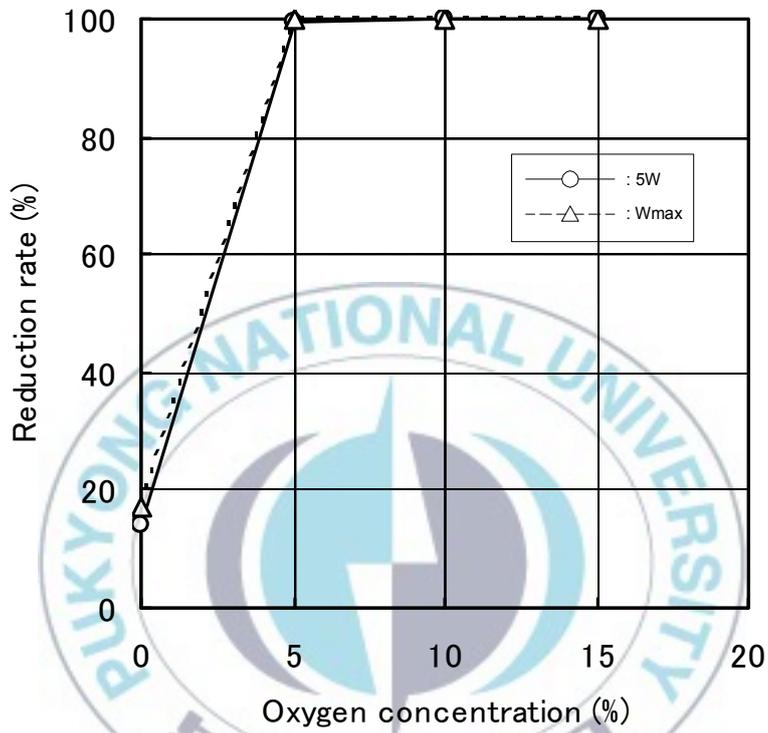


Fig. 18. Reduction rate of NO removal as a function of oxygen concentration (NO +N₂ : 10 CCM).

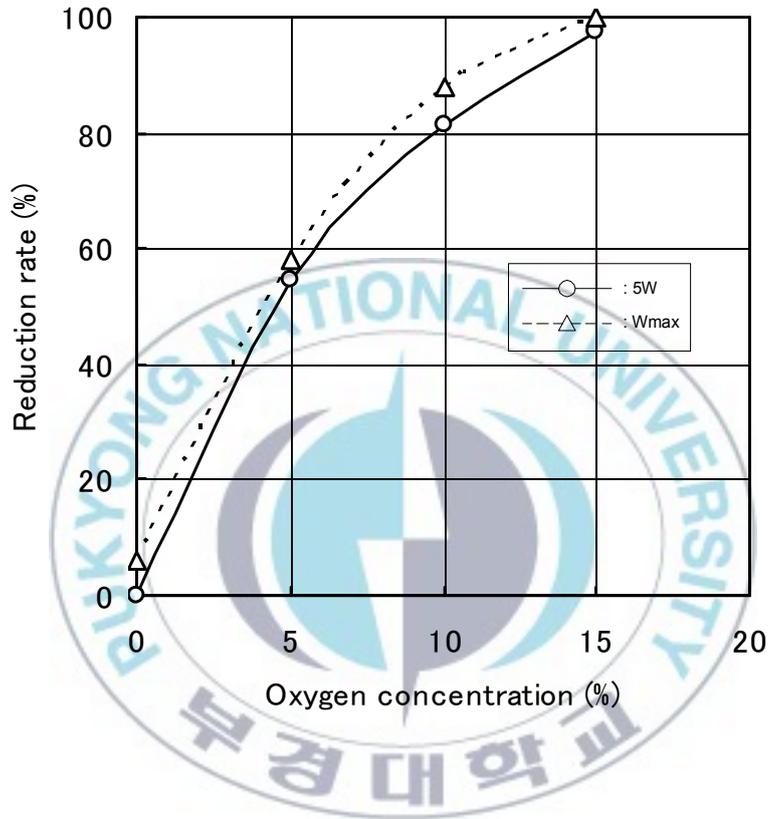


Fig. 19. Reduction rate of NO removal as a function of oxygen concentration (NO +N₂ : 20CCM).

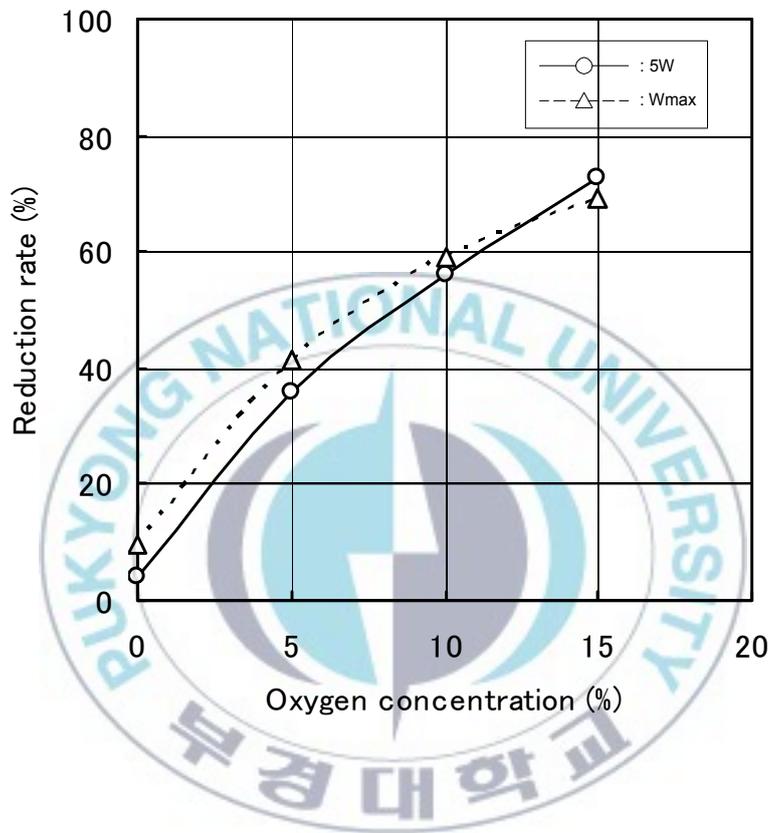


Fig. 20. Reduction rate of NO removal as a function of oxygen concentration (NO +N₂ : 30CCM).

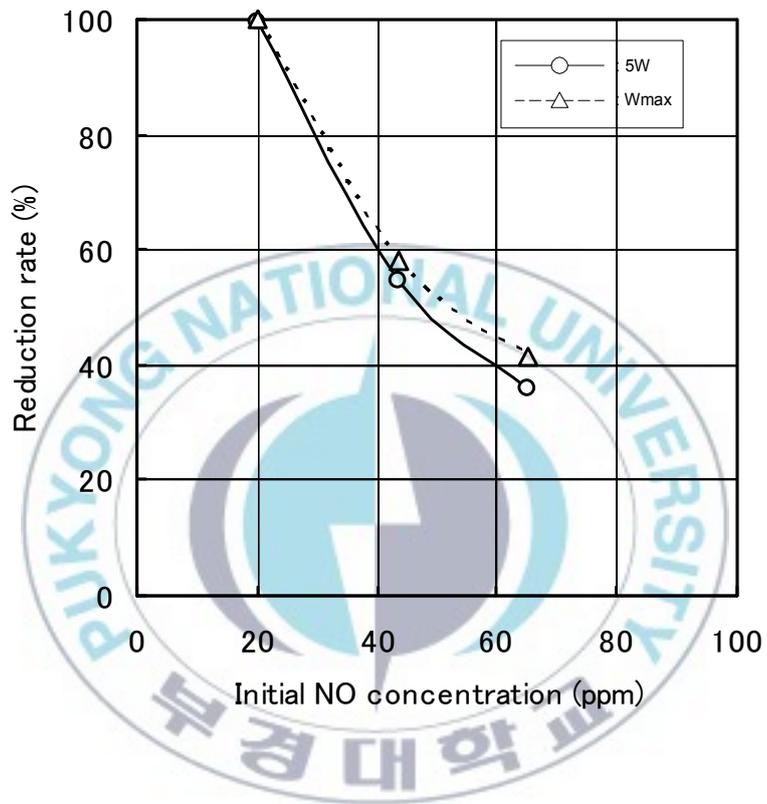
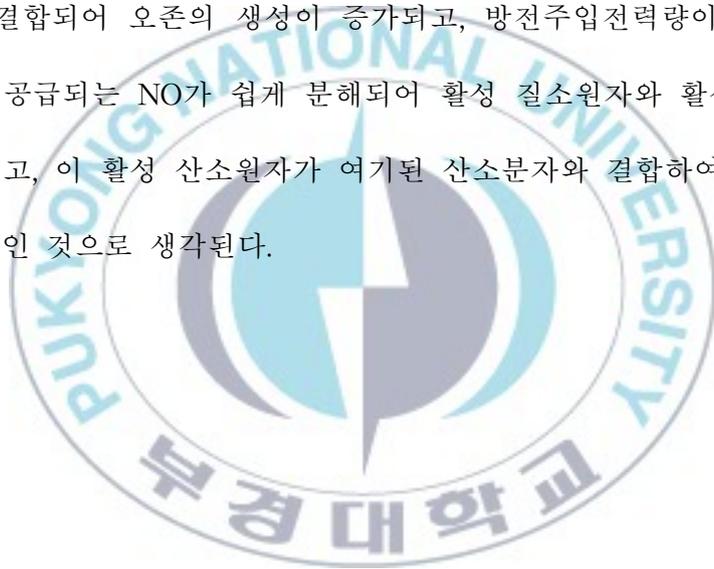


Fig. 21. Reduction rate of NO removal as a function of initial NO value (O_2 5%).

5. O₃의 생성 특성

Fig. 22는 반응기내의 산소농도가 10%일 때 유량과 방전주입전력량의 변화에 따른 오존의 생성특성을 검토하였다.

동일한 방전주입전력에서 유량이 증가할 수록 오존의 생성량이 증가하였으며, 동일한 유량에서 방전주입전력량이 증가할 수록 오존의 생성량이 증가하고 있다. 이는 유량이 많을 경우에 여기된 산소분자가 분해되어 있던 활성 산소원자와 쉽게 결합되어 오존의 생성이 증가되고, 방전주입전력량이 증가할 때는 반응기내의 공급되는 NO가 쉽게 분해되어 활성 질소원자와 활성 산소원자로 존재하게 되고, 이 활성 산소원자가 여기된 산소분자와 결합하여 오존으로 생성되기 때문인 것으로 생각된다.



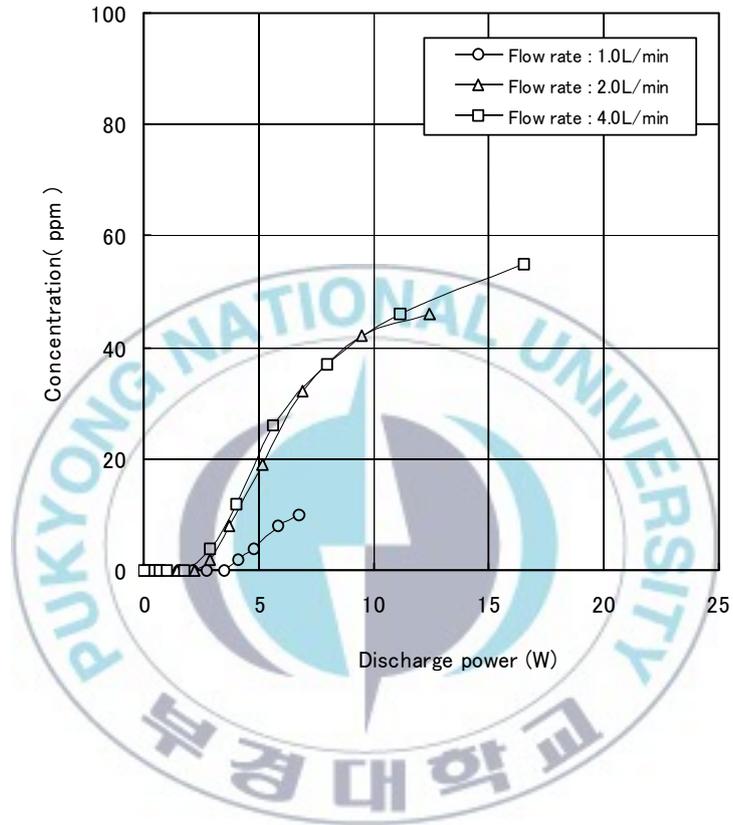


Fig. 22. Relation between discharge power and ozone concentration of NO+N₂ 10CCM concentration.

V. 결론

코로나 방전형 반응기를 이용하여 반응기내에 공급되는 반응물질의 유량변화에 대하여 질소산화물의 제거특성과 O_3 의 생성특성에 대한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 공급되는 유량이 증가할 수록 점점되는 방전에너지가 증가하고 있으며, 최대방전전력도 증가하였다.

(2) 반응물질의 유량이 증가할 수록 NO의 감소율이 낮고, 방전주입전력량이 증가할 수록 NO의 분해가 용이하였다.

(3) 반응기내에서 반응물질의 지연시간이 길고, 방전주입전력량이 높을 수록 분해에너지 효율이 높았다.

(4) 동일한 방전주입전력에서 유량이 증가할 수록 오존의 생성량이 증가하였고, 동일한 유량에서 방전주입전력량이 증가할 수록 오존의 생성량이 증가하였다.

참 고 문 헌

1. Penetrante, B.M., Hsiao, M.C., Merritt, B.T., Vogtlin, G.W. and Wallman, P.H., "Comparison of Electrical Discharge Techniques for Nonthermal Plasma Processing of NO in N₂", IEEE Trans. Plasma Sci., 23, 679, 1995.
1. Chang, J.S., Myint, T., Chakrabarti, A. and Miziolek, A., "Removal of Carbon Tetrachloride from Air Stream by a Corona Torch Reactor", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 5018~5024, 1997.
2. Gasparik, R., Gasparikova, M., Yamabe, C., Satoh, S. and Ihara, S. "DeNO_x Characteristics of Tungsten and Copper Wire Electrodes in Wire-to-Plane Configuration under Condition of DC Streamer Corona", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, pp. 4186~4187, 1998.
3. 日本静電気学会編, 静電気ハンドブック, オーム社, pp. 79~88, 1998.
4. 이재희, 배성열, 임준혁, 이제근, "고온 배가스처리용 Lanthanoid Perovskit 형 촉매의 특성", 환경공학회 98춘계발표회, pp. 150~15, 1998.
5. 吐合一徳, 谷口直樹, 猪原 哲, 佐藤三郎, 山部 長兵衛, "大気圧拡散状グロー放電を用いたNO処理特性", 電気学会誌, Vol. 119-1, pp. 25~30, 1999.
6. 伊藤泰郎, "放電を利用した環境改善-放電発生法を中心として-", 静電気学会誌, Vol. 21-1, pp. 2~4, 1997.
7. Masuda, S., "Report on Novel Dry DeNO_x/DeSO_x Technology for Cleaning Combustion Gases from Utility Thermal Power Plant Boilers",

Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series G, 34B, Penetrante, B.M. and Schutheis, S.E. eds., Springer Heidelberg, pp.131~137, 1993.

8. Yamamoto, T., "VOC destruction by nonthermal plasma processing-A new approach", *Electrostatics, J.*, Vol.42, pp.227~238, 1997

9. Penetrante, B.M., Brusasco, R.M., Merritt, B.T., Pitz, W.J., Vogtlin, G.E., Kung, M.C., Kung, H.H., Wan, C.Z. and Voss, K. E., Proc. Int. Fall Fuels and Lubricants Meeting, Society of Automotive Engineers, SP-1395, p.27, 1998.

10. *Applied Catalysis B: Environmental* 01. 28, pp.101~111 SCR-NH₃, 2000

11. Urashima, K., Chang, J.S. and Ito, T., "Reduction of NO_x from Combustion Flue Gases by Superimposed Barrier Discharge Plasma Reactors", *IEEE Transactions on Industry applications*, Vol. 33, No. 4, 1997.

12. Veldhuizen van, E.M., Rutgers, W.R. and Bityurin, V.A. "Energy Efficiency of NO Removal by Pulsed Corona Discharges", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 16, No. 2, pp. 227~247, 1996.

13. Oda, T., Kato, T., Takahashi, T. and Shimizu, K. "Nitric Oxide Decomposition in Air by Using Non-thermal Plasma Processing with Additives and Catalyst", *Journal of Electrostatics* 42, pp. 151~15, 1997.

14. Guimaraes, J.L., Abbate, M., Betim, S.B. and Alves, M.C.M.,

"Preparation and characterization of TiO_2 and V_2O_5 nanoparticles produced by ball-milling", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 352, pp. 16~20, 2003.

15. 문승현, 이인철, 최익수, "질소산화물 저감기술 I. 생성기구", 화학공업과 기술, Vol. 5, No. 4, pp. 442~450, 1987.

16. Bosch, H. and Janssen, F. "The Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A review on the fundamentals and technology", Catalysis Today, Vol. 2, pp. 369~531, 1988.

17. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. and Berti, F., "Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 18, pp. 1~36, 1998.

18. Keshavaraja, A., Flytzani-Stephanopoulos, M., "Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag-alumina catalysts", Appl. Catalysis B: Environmental, Vol. 27, L1-L9, 1999.

19. Armor, N., "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen : A review", Catal. Today, Vol. 26, pp.147~158, 1995.

20. Darton, R.C., LaNauze, R.D., Davidson, J.F. and Harrison, D., " Bubble Growth due to Coalescence in Fluidized Beds", Trans, Inst. Chem. Eng.,

Vol. 55, pp. 274~280, 1997.

21. Nam, I.S., Eldsige, J.W. and Kittrell, J.R., "Model of Temperature Dependence of a Vanadia-Alumina Catalyst for NO Reduction by NH_3 ", IND. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 25, pp.186~192, 1986.

22. Bauerle, G. L., Wu, S.C. and Nobe, K., "Catalytic Reduction of Nitric Oxide With Ammonia on Vanadium Oxide and Iron-Chromium Oxide", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 14, pp. 268~273, 1976.

23. Bauerle, G. L., Wu, S. C. and Nove, K., "Rrduction of Nitric Oxide with ammonia on Noble Metal Catalysts", Ind. Eng. Chem. Prod.. Res. Dev., Vol. 14, No. 2, pp. 123~130, 1975.

24. Inomata, M., Miyamoto, A., UI, T., Kobayashi, K. and Murakami, Y., "Activites of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Reaction of NO and NH_3 in the Presence of O_2 ", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dec., Vol. 21, No. 3, pp. 424~428, 1982.

25. Inomata, M., Miyamoto, A. and Murakami, Y., "Mechanism of the reaction of NO and NH_3 on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition", Journal of Catalysis, Vol. 62, Issue 1, pp. 140~148, 1980.

26. Otto, K., Shelef, M. and Kummer, J. T., "Studies of Surface Reactions of Nitric Oxide by Nitrogen-15 Isotope Labeling. I. The Reaction between

Nitric Oxide and Ammonia over Supported Platinum at 200~250°C", J. Phy. Chem., Vol. 74, No. 13, pp. 2690~2698, 1970.

27. Otto, K., Shelef, M. and Kummer, J. T., "Studies of Surface Reactions of NO by Isotope Labeling. II. Deuterium Kinetic Isotope Effect in the Ammonia-Nitric Oxide Reaction on a Supported Platinum Catalyst", J. Phy. Chem., Vol. 75, No. 7, pp. 875~879, 1971.

28. Otto, K. and Shelef, M. " Studies of Surface Reactions of Nitric Oxide by Isotope Labeling. IV. The Reaction between Nitric Oxide and Ammonia over Copper Surfaces at 150~200°C", J. Phy. Chem., Vol. 76, No. 1, pp. 37~43, 1972.

29. Letti, F. P. and Bregani, F., "Steady-state and Transient Reactivity Study of TiO₂-Supported V₂O₅-WO₃ De-NO_x Catalysts : Relevance of the Vandium-Tungsten Interaction on the Catalytic Activity", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, No. 11, pp. 3884~3892, 1996.

30. Singoredjo, L., Korver, R., Kapteijin, F., and Moulijin, J., "Alumina Supported Manganese Oxides for the Low-temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia", Applied Catalysis B: Environ., Vol. 1, Issue 4, pp. 297~316. 1992.

31. Kapteijin, F., Langeveld, A.D.V., Moulijin, J.A., Andreini, A., Vuurman, M.A., Turek, A. M., Jehng, J. and Wachs, I. E., "Alumina-Supported

Manganese Oxide Catalysis I. Characterization : Effect of Precursor and Loading", J. of Catalysis, Vol. 150, No. 1, pp.94~104, 1994.

32. Kapteijin, F., Singoredjo, L., Driel, M. V., Andreini, A., Moulijin, J. A., Ramis, G. and Busca, G., "Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts. 2..Surface Characterization and Adsorption of Ammonia and Nitric Oxide ", J. of Catalysis, Vol. 150, No. 1, pp. 105~116, 1994.

33. Foley, J. M., Katzer, J. R. and Manogue, W. H., "Sulfur deactivation in NO reduction by NH₃, 1. Rates of reduction by NH₃ and H₂", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 18, No. 3, pp. 170~179, 1979.

34. Bosch, H. and Janssen, F., "Catalytic reduction of nitrogen oxides—a review on the fundamentals and technology,"Catal. Today, Vol. 2, pp. 369~532, 1988.

35. Wachs, I. E., Doe, G., Andreini, A., Vuurman, M. and Boer, M. "The selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over titania supported rhenium oxide catalysts", J. Catal., Vol. 160, No. 2, pp. 322-325, 1996.

36. Niiyama, H., Murata, K. and Echiyoya E., "The mechanism of the reaction of NO with NH₃ over Cr₃O₃/Al₂O₃ and Cr₂O₃ catalysts : Part II. isotope labelling studies", J. Catal., Vol. 88, p. 201, 1997.

37. Yamashita, H., Yamada, H. and Tomita, A., "Reaction of nitric oxide with metal-impregnated carbon in the presence of oxygen", Appl. Catal.,

Vol. 78, 1991.

38. Bauerle, G. L., Wu, S. C. and Nobe, K., "Parametric and durability studies of NOX reduction with NH₃ on V₂O₅ catalysis", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 17, p. 117, 1978.

39. Economidis, N., Coil, R.F., and Smirniotis, P.G., "Catalytic performance of Al₂O₃/SiO₂/TiO₂ loaded with V₂O₅ for the selective catalytic reduction of NOX with ammonia", Catal. Today., Vol. 40, pp. 27~37, 1998.

40. Rajadhyaksha, R. A., Hausinger, G., Zeilinger, H., Ramstetter, A., Schmelz, H. and Knozinger, H., "V₂O₅ supported on titania-silica : physical characterization and activity for the selective reduction on nitric oxide", Appl. Catal., Vol. 51, pp. 67~79, 1989.

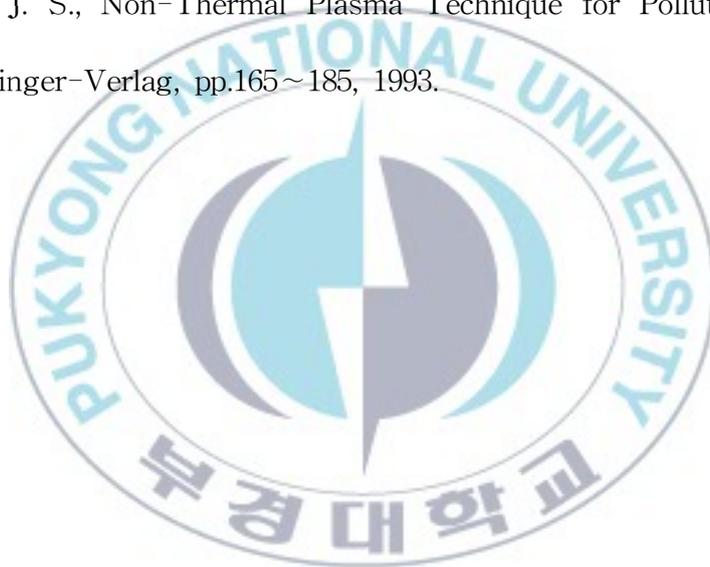
41. Soh, B. W. and Nam, I. S., "Effect of support morphology on the sulfurtolerance of V₂O₅/Al₂O₃ catalyst for the reduction of NO by NH₃", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 42, pp. 2975~2986. 2003.

42. Shkada, T., Fudimoto, K., Kunugi, T., and Tominaga, H., "Reduction of nitric oxide with ammonia on silica-supported vanadium oxide catalysts," J. Chem. Tech. Biotechnol., A33, pp. 446, 1983.

43. Person, I., Pearson, M., Ryu, H., W. C. and Nobeind, K., " Kinetics of hydrogen reduction of managanese dioxide", Eng. Chem. Prod.. Dev., Vol. 22, p. 381, 1983.

44. Bond, G. C., Zurita, J. P., Flamerz, S., Gellings, P. J., Boesch, H., Ommen, J., G. and Kip, B. J., "Structure and reactivity of titania supported oxide ; part I . vanadium oxide on titania in the sub-and super-monolayer regions," Appl. Catal, Vol. 22, 361, 1996.
45. Miyamoto, A., Kobayashi, K., Inomata, M. and Murakami, Y., "Nitrogen-15 investigation of the mechanism of the reaction of NO with NH₃, on vanadium oxide catalysts", J. Phys. Chem., Vol. 86, pp. 2945-2950, 1982.
46. Baiker, A., Dollenmeier, P. and Glinski, M., "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia Monolayer and Multilayer of Vanadia Supported on Titania", Appl. Catal., Vol. 35, p. 351, 1987.
47. Moon, S.H., Lee, C., Choi, I.S., Kim, S.C. and Choi, B.S., "Removal Technology of Nitric Oxide. I. Formation Mechanism", Chem. Ind. Tech., Vol. 5, No. 62, 1987.
48. Journal of the Korean Vacuum Society. Vol.10, No.4, pp.440-448, 2001.
49. Roth, J.R., Industrial Plasma Engineering (Institute of Physics Publishing, Ltd., UK, p.19, 1995.
50. 이덕출, 황명환, 고전압 플라즈마 공학, 동일출판사, 1997.
51. IEEE Transaction on Plasma Science, Vol.69, No.6, 1991.

52. Dhali, S. K., and Sardja, I., "Dielectri Barrier Discharge for Processing of SO₂/NO_x", Appl, J., Phys., Vol.69, pp.6319~6324, 1991.
53. Eliasson, B., and Kogelschatz, U., IEEE Trans. on Plasma Sci 19, 1991.
54. Kogelschatz, U., "Advanced ozone generation", Process Technologies for Water Treatment(Stucki, S., de.), Plenum Press, New York, NY, pp.87~120, 1998.
55. Chang, J. S., Non-Thermal Plasma Technique for Pollution Control : Part B, Springer-Verlag, pp.165~185, 1993.



Study on NO_x Removal in Low Temperature Plasma Reaction.

Lee , Woo - Young

*Dept. of Safety Engineering, Graduate School of Industry,
Pukyong National University.*

Abstract

With using of Corona discharging reactor which is supplied reactant materials with differed flow-rates in, the results of removal characteristics of NO_x and generating characteristics of O₃ are concluded as the followings,

- (1) As concerned of increased flow rates, discharge energy and max. discharging power also was increased.
- (2) When flow rate of reactant materials in reactor is increased, reduction rate of NO was decreased. decomposition of NO was easy when discharging input power is increased.

(3) With longer delay time of reactant materials in reactor, and when discharging input power is high, the efficiency of decomposition energy was increased.

(4) When flow rate is increased at the same discharging input power, the generating rate of ozone was increased, and the generating rate of ozone was also increased when the discharging input power is increased at the same flow rate.



감사의 글

먼저 본 논문이 있기까지 연구의 시작부터 완성에 이르기까지 세심하게 이끌어 주신 최재욱 지도교수님께 진심으로 깊은 감사의 마음을 전합니다. 학문적으로 저에게 늘 사랑과 열정으로 아낌없이 지도와 격려 해 주신 점 다시 한번 최재욱 교수님께 감사의 글을 드립니다.

그리고 논문 심사를 맡아 마지막 수정까지 격려와 조언을 주시고, 애써주신 목연수 교수님, 박외철 교수님께 감사를 드리며, 학문의 부족함을 가르침으로 베풀어 주신 권오현 교수님, 이동훈 교수님, 장성록 교수님, 오창보 교수님, 이의주 교수님, 신성우 교수님께도 감사의 뜻을 전합니다.

본 논문을 위해 수많은 시간을 함께하며 도와주신 김태영 및 화공안전실험실 여러 후배들에게도 감사의 말을 전하며, 회사일의 빠쁜 와중에도 이렇게 논문상에 감사의 글을 적게 할 수 있는 원동력. 용기 및 배려해 준 Consilium사의 Mr. Terje Lillenes, Project Engineers 그리고 모든 회사 동료들, 프로테크 배병목 사장님에게 감사의 마음을 전합니다.

그리고 언제나 저에게 항상 힘이 되어준 저의 사랑하는 아내 원만희, 이쁜 딸들 이수현, 이채현에게 고맙다는 말을 전하며, 사랑과 믿음으로 많은 힘이 되어준 부모님, 장인, 장모님, 형님내외 그리고 처형 내외에게 감사의 말을 전합니다.

2012년 2월

이 우 영