

# 배연가스의 NO<sub>x</sub> 제거용 코로나 방전장치에서 OH 발광 스펙트럼 측정 및 관련 반응 연구

박철웅\* · 한재원\* · 신동남\*\*

## Study on the Measurement of Emission Spectrum and Reaction Mechanism of OH Radical in the Nitrogen Corona Discharge System for Removal of NO<sub>x</sub> in Flue Gas

Chul Woung Park\*, Jae Won Hahn\*, Dong Nam Shin\*\*

**Key Words:** Nonthermal plasma, corona discharge, emission spectroscopy, NO<sub>x</sub> removal, OH radical.

### Abstract

We constructed a wire-cylinder type pulsed corona discharge system for NO<sub>x</sub> removal, which was operated in room temperature. A emission spectrometer was built with a boxcar averager and monochrometer equipped with photo-multiplier tube detector. The sensitivity of the emission spectrometer was greatly improved by synchronizing the emission spectrometer with pulsed corona discharge system using a triggered spark-gap switch. N<sub>2</sub> spectrum( $c^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ) was measured in the range of 300 - 450 nm and oxidizing OH radical emission( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) was measured in case N<sub>2</sub> was supplied with water bubbling. As wet gas composition of inlet N<sub>2</sub> supplied in the discharge system increased, the intensity of OH emission was increased and saturated at wet gas composition 50%. We also investigated additive effect of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the intensity of OH emission and NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> reduction and analysed the related reaction mechanism in corona discharge process. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> additive increased the intensity of OH emission and NO/NO<sub>x</sub> reduction.

### 1. 서론

비열화된 플라즈마(nonthermal plasma)

\* 한국표준과학연구원 양자표준연구부

\*\* 한국과학기술원 분자과학센터

를 이용하여 배연가스에 포함된 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, 나 VOC(volatile organic compound) 등을 처리하려는 연구가 매우 활발하게 진행 중이다[1][2]. 연소과정에서 발생하는 대표적인 오염물인 NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>, 등)는 대기 중에서 산화되면서 산성비와 광화학 스모그 현상을 일으킨다. 코로나

방전 플라즈마를 이용한 NO 제거공정은 활성화된 전자(energetic electron)가 만든 반응 라디칼을 이용하여 배연가스에 포함된 NO<sub>x</sub>를 제거한다. 현재까지 코로나 방전을 이용한 탈질 과정의 연구방향과 결과를 살펴보면 플라즈마공법의 실용화를 위하여 운전비용을 줄일 수 있는 연구와 상세한 화학 반응과정을 규명하려는 연구가 동시에 진행중이다. 운전비용을 절감하려는 연구는 코로나 방전 시 에너지 전달효율을 높이기 위하여 불활성가스(아르곤, 헬륨)를 소량 첨가하거나 [3] 방전기에 강유전체를 설치한 연구[4]가 있었다. 또한 반응과정에 탄화수소계 열의 가스(CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, n-Octane 등)를 첨가하여 전력소모량을 절감하려는 연구는 여러 연구자에 발표된 후에 최근까지 일본과 국내에서 매우 활발하게 연구되었다[5][6][7][8]. 그러나 이 기술은 첨가가스에 의해 코로나 방전 플라즈마에서 발생하는 부산물이 공정 후에 배출되어 대기 중에서 2차 오염물로 변할 수 있다. 따라서 이 기술이 실용화하기 위해서는 반응과정과 부산물에 의한 영향을 규명하는 상세한 플라즈마 화학반응 연구가 필요하다. NO + N<sub>2</sub> 가스의 코로나 방전에서 화학 반응연구는 입력에너지와 제거율의 관계를 플라즈마 화학 반응과정을 고려하여 계산하고, 반응후의 NO/NO<sub>2</sub> 농도측정결과와 비교하여 반응과정에서 생성되는 라디칼의 농도등을 예측한 연구결과가 여러 연구자에 의해 발표되었다[9][10]. 이와 같이 지금까지의 연구결과는 주로 방전장치를 제작하고 제작된 장치의 NO/NO<sub>2</sub>제거효율을 측정 한 후 반응라디칼의 농도를 예측하거나 첨가물에 의하여 제거효율을 향상시키는데 집중되어 있었다. 코로나 방전 시 발생하는 플라즈마 화학반응의 상세한 규

명을 위해서는 반응후의 질소산화물(NO/NO<sub>2</sub>)의 농도나 부산물의 측정뿐 아니라 반응 중에 주요 반응가스와 반응 라디칼에 관한 직접적인 측정이 필요하다. 코로나 방전에서 발생하는 주요가스를 직접 측정한 결과를 살펴보면, 코로나 방전에서 질소분자의 발광세기를 측정하여 방전 시 발생하는 활성전자의 에너지를 예측한 결과가 있었다[11]. 아르곤/산소 분위기에서 수분에 의한 OH의 농도분포를 레이저 여기법으로 측정한 결과도 있다[12]. 질소코로나 방전에서 발생하는 NO/NO<sub>2</sub> 제거반응에 반응 라디칼인 OH는 제거 반응에서의 수행하는 중요한 역할에도 불구하고 아직까지 직접적인 측정결과가 보고되지 못하고 있다. 최근 OH의 농도를 흡수 분광법으로 측정하였으나, 고전압 방전과정에서 발생하는 잡음에 의하여 측정결과를 발표하지 못하였다[13].

본 논문에서는 펄스형 코로나 발생장치를 제작하고, 코로나 방전 시 발생하는 N<sub>2</sub>와 OH에 의한 발광을 측정하였다. 코로나 방전 할 때 약한 세기로 발생하는 발광을 펄스 고전압 발생장치와 시간 동기 하여 발광측정장치로 측정하였다. 단색기와 박스카 적분기를 이용하여 발광측정장치의 감도를 조정하여 코로나 방전에서 발생하는 질소분자와 OH의 발광을 측정하였다. 제작된 장치를 이용하여 코로나 방전에서 발생하는 NO가스의 산화과정을 중심으로 코로나 방전의 전기적인 특성과 NO-NO<sub>2</sub> 산화과정을 측정하였다. 특히 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 첨가한 경우에 NO/NO<sub>2</sub>제거효율과 OH 발광의 세기를 측정하여 제거효율과의 관계와 관련된 반응 과정에 대하여 알아보았다.

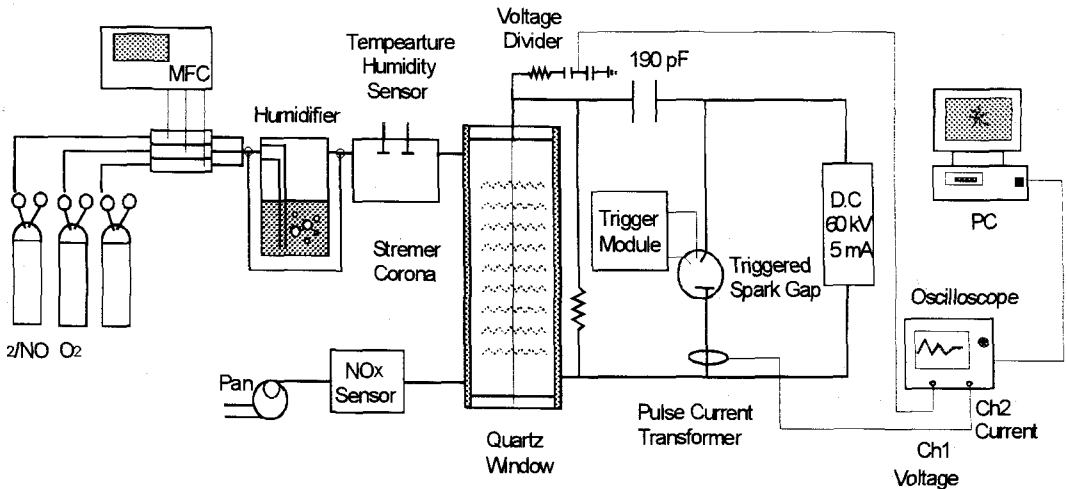


Fig. 1. Schematic diagram of corona discharge system for De-NO<sub>x</sub> process measurement.

## 2. 실험장치

### 2.1. 코로나 방전 장치

펄스형 코로나 방전을 위하여 제작한 장치의 개략도가 Fig. 1에 있다. 이 장치는 코로나 반응기와 펄스형 고전압 공급장치와 방전 기체 공급장치로 구성되어 있다. 펄스형 코로나 방전에서 발생한 스트리머는 매우 복잡한 형성 및 전파과정을 겪고, 매 방전마다, 인가하는 전장의 형태나 전극모양에 따라 매우 다른 방전이 생긴다. 따라서 코로나 방전에서 발생하는 플라즈마의 발광 측정을 위하여 간단한 구조를 가지고, 측정결과 해석이 편리한 축 대칭형태의 반응기(실린더-와이어 형태)를 제작하였다. 직경 0.5 mm의 텅스텐선을 반응기의 중심에 설치하여 양극선으로 사용하였다. 음극으로는 반경 17 mm와 길이 320 mm의 SUS304 관을 사용하였다. 반응기의 양쪽은 두께 7 mm의 석영창을 설치하였다. 코로나 방전에서 발생하는 발광을 최대

로 측정하기 위해 석영창의 한쪽에는 직경 1mm 깊이 5 mm 구멍을 뚫고, 접촉제로 양극선을 고정하였다. 전체 반응기의 내부체적은 0.4 l (liter)이다. 반응기의 축전용량을 아래의 식(1)으로 계산해보면 반응기의 반경(R)이 17 mm이고, 양극선의 반경(r)을 0.25 mm, 장치의 길이(l)가 320 mm이므로 약 4 pF이다.

$$C = \frac{2\pi \epsilon_0 l}{\ln\left(\frac{R}{r}\right)} \quad (1)$$

위 식에서  $\epsilon_0$ 는 자유공간에서의 유전율을 말한다. 따라서 펄스 방전에 사용하는 축전기의 용량은 수백 pF 근처를 사용하여 효율적으로 충전에너지가 반응기로 전달되도록 하였다. 축대칭 코로나 방전 시작전장의 세기는 아래의 식(2)으로 구할 수 있다.

$$E_c = 31\delta(1 + 0.308/\sqrt{\delta r}) \quad (2)$$

여기서  $\delta$ 는 방전가스의 밀도와 표준 공기밀도(압력이 760 Torr, 온도 300 K)의 비이고, r은 cm로 나타낸 안쪽 전극의 반경이다. 이식으로 구한 제작된 코

로나 발생 장치의 방전 시작 전장의 세기는 91 kV/cm이다. 이값을 축대칭 실린더 형태의 코로나 개시 인가전압을 얻을 수 있는 아래 (3)식에 대입하면 코로나 발생 최소 인가전압을 구할 수 있다.

$$V_c = E_c \times r \ln(R/r) \quad (3)$$

반응기의 음극관의 반경(R)이 17 mm 이고, 양극선의 반경(r)을 0.25 mm 임을 고려하면 코로나 발생이 가능한 최소인가 전압은 9.6 kV이다. 따라서 제작된 장치는 10 kV - 25 kV 인가전압에서 안정적인 코로나 방전이 가능하다. 스트리머 코로나 방전은 인가전압에 따라 양극형과 음극형으로 나뉘는데, 대부분 탈질용 장치에는 장치의 스트리머 발생효율을 고려하여 양극형 코로나방전을 이용한다[14]. 제작된 양극형 펄스 코로나 발생장치의 입력 전원은 최대 60 kV에 5 mA인가 전압을 공급 할 수 있는 직류 고전압 발생장치( Glassman ER60N5 )를 사용하였다. 장치의 펄스 가동을 위하여 최대인가전압 34 kV에 전달 수 있는 고전압용 스파크갭 스위치( EG&G사의 Triggered spark gap GP-41B)를 설치하였다. 고전압 발생장치의 스파크 갭 스위치는 Negative전압으로 충전하는 회로로 제작되었다. 장치는 Trigger Module(EG&G TM-11A)을 사용하여 가동되었는데, 최대 초당 50 개의 펄스 방전이 가능하다. 방전 전류 전압 특성은 컴퓨터와 연결된 오실로스코프( HP54510A )를 이용하여 측정하였다. 방전전압은 최대 측정전압이 50 kV 인 고전압 측정장치( Pulse electronic engineering 사 )로 측정하였는데 장치의 감압비율은 2000 : 1 이다. 방전전류측정에는 측정 전류 값이 교정된 펄스 변환기 ( Stangenes사 pulse transformer )를 사용하였다. 축전기 충전 전압이 15 kV 이고, 충전기 용량은 190

pF일 때 반응기 내부에 2 l/min 의 질소를 흘리면서 측정한 코로나 방전의 전류 전압특성이 Fig. 2에 있다. 인가전압 15 kV에 의해 생긴 코로나 방전전류의 최대치는 18 A 였고, 전류 펄스폭은 450 nsec 였다. 보통 NO<sub>x</sub> 제거용 펄스 발생 장치는 전자 가속에 의한 스트리머 발생에 유리하도록 최대 500 nsec 이내의 전류 펄스 폭을 가지는 방전회로의 구성이 필요하다. 따라서 제작된 펄스 방전 장치는 에너지 효율성이나 스트리머 발생에 적당한 펄스 방전이 가능함을 알 수 있다.

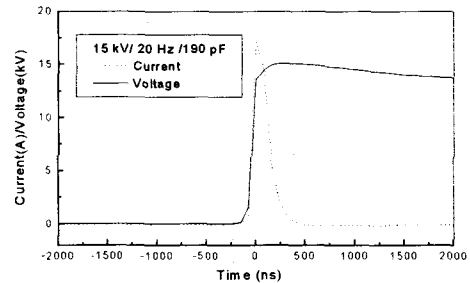


Fig. 2. Discharge characteristics of corona reactor.

위와같이 제작된 코로나 반응기에서 인가 전압에 의해 생성되는 전계 세기를 알아보기 위하여 직류 코로나 방전을 가 정하고 축대칭의 실린더 형태의 코로나 발생장치의 전계분포를 W. Janischewskyj의 결과를[15] 이용하여 구해보면 Fig. 3과 같다. 여기서 reduced electric field는 전계 세기 (electric field V/cm)를 단위부피당 분자수( 대기압에서는  $3.0 \times 10^{19}$  molecules/cm<sup>3</sup>)로 나눈량으로 흔히 Td(Townsend, 1 Td는  $10^{-17}$  Vcm<sup>2</sup> 이다)로 부른다. 그림의 계산결과는 반응기의 외경의 반경(R)이 17 mm이고, 양극선의 반경(r)을 0.25 mm 고려하고 인가 전압

이 25 kV인 경우이다. 계산결과를 보면 양극선 주위에서 100 Td 정도의 전계 세기를 기대할 수 있고, 양극선 주위에서 스트리머에 의해 생성되는 전자가 에너지를 얻는 전계 세기도 같은 값을 갖게 된다.

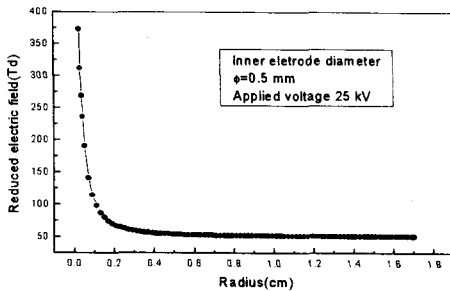
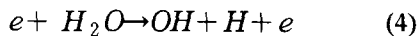


Fig. 3. Calculated electric field distribution of coaxial DC corona discharge system.

전계세기가 라디칼의 형성에 충분한지를 알아보기 위하여 H<sub>2</sub>O에서 산화 라디칼 OH가 생성되는 아래(6) 반응의 반응상수(k)를 고려해 보았다.



위식의 반응 상수  $k = 2.0 \times 10^{-11} \exp(-322/E)$  (cm<sup>3</sup>/molecules·sec) 이다. 여기서 E는 전자가 에너지를 얻는 곳의 전계세기(Td)를 나타낸다. 따라서 제작된 코로나 발생장치에 25 kV 정도의 전압을 인가하면 OH 라디칼의 생성에 충분한 전계 세기를 얻을 수 있다.

## 2.2. 발광 측정 장치 및 반응가스 공급장치

코로나 방전의 발광을 측정하기 위해서는 기존의 플라즈마 방전 측정 장치와는 다른 몇 가지 어려움을 극복하여야 한다. 코로나 방전시 수십 kV의 고압 펄스 방전에 의하여 매우 큰 전기적인 잡

음이 발생된다. 이러한 전기적 잡음은 통상 매우 큰 값을 가져서, 측정장치의 오 동작을 유발시키고, 신호에 합쳐져서 측정을 어렵게 한다. 또한 코로나 방전에 의해 발생하는 플라즈마 발광세기는 고온의 열 플라즈마나 저압 방전(수백 mTorr)에 비해 낮으며, 방전과정에 여기되는 분자나 라디칼의 농도도 매우 낮다. 따라서 코로나 방전의 발광측정을 위해서는 방전과정에서 발생하는 펄스 고전압에 의한 잡음의 영향을 최소화하고, 측정대상 발광의 세기에 따라서 분광기의 감도를 최대로 조정하여 측정할 수 있어야 한다.

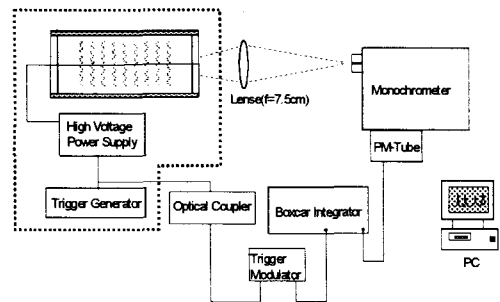


Fig. 4. Schematic diagram of emission spectrometer.

본 연구에서 제작된 발광측정장치가 Fig. 4에 나타나 있다. 코로나 플라즈마 내부에서 발생한 발광은 축 방향으로 볼록렌즈(초점거리 7.5 cm)를 통하여 단색기의 슬릿에 집속된다. 입사한 발광은 초점거리 32 cm의 단색기(Jovin Yvon HR320, 1800 grooves/mm)에서 분광되어 광증배 검출기(photomultiplier tube, Hamamatsu, R955) 장치를 통하여 검출되었다. 측정시 단색기의 입구 및 출구 슬릿은 100 μm로 분광분해능은 0.17 nm이며, OH 분자의 발광분광을 충분히 분리할 수 있었다. 짧은 펄스로 반복 동작되는 코로나 방전기 속의 라디칼의 발

광을 측정하기 위해서는 방전 펄스가 플라즈마를 발생시키는 시간에 발광 측정장치를 동기하는 것이 필요하다. 본 실험에서는 코로나 발생전원계와 발광측정장치의 시간동기는 optical coupler 통하여 연결되었다. 코로나 발생 전원계에서 방전시 생기는 잡음이 발광측정장치에 미치는 영향을 줄이기 위하여 코로나 발생 전원계에 독립적인 접지시설 설치하여 고전압 발생 장치와 신호 측정장치의 접지를 분리시켰다. 실험에서 단색기에서 측정된 신호는 박스카 적분기 (BOXCAR integrator)로 입력된다. Optical coupler와 박스카 적분기 사이에 trigger modulator를 설치하였다. 박스카 적분기를 트리거 시키는 펄스는 trigger modulator에서 10  $\mu$  sec 지연되면서 9V로 증폭된다. 따라서 박스카 적분기는 코로나 방전 시 발생하는 잡음 때문에 오동작 하지 않고, 발광신호를 정확하게 시간 분해 및 평균하여 측정장치의 감도를 높일 수 있었다. 발광측정 시 박스카 적분기에서 입력신호의 게이트폭은 1.5  $\mu$  sec로 조정하였으며, 펄스방전에서 나오는 발광세기는 20번씩 평균하여 측정하였다. 박스카 적분기와 단색기는 GPIB와 RS232C를 이용하여 컴퓨터와 인터페이스 되어 있어서, 단색기의 파장을 0.1 nm씩 증가시키면서 발광 분광선을 측정하였다.

NO-NO<sub>2</sub>변환 반응 측정시 입력가스는 고순도의 질소, 산소(99.99%,대성산소)를 사용하였다. 질소와 산소, NO가스(99%, YUTAKA 사)를 유량조절장치( mass flow controller MKS 사)를 이용하여 적정 비율로 혼합하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 유량조정 장치는 교정된 습식유량계로 비교 교정하여 흘려주는 유량의 오차를 1% 이내로 조정하여 사

용하였다. 실험 시 가스 NO-NO<sub>2</sub> 농도 측정에는 화학발광법을 이용하는 측정장치( model 200AH API사)를 사용하였다. NO-NO<sub>2</sub>의 측정전에 표준 가스(한국표준과학연구원 표준가스 475 ppm NO포함, 표준가스 362 ppm NO<sub>2</sub>포함)를 이용하여 교정을 실시하였다.

### 3. 실험 결과 및 논의

발광측정 장치로 측정된 질소 코로나 방전의 발광 스펙트럼이 Fig. 5에 있다.

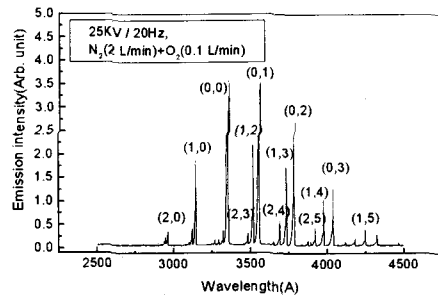


Fig. 5. Measured emission spectrum of nitrogen( $c^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ) corona discharge. ( $(v', v'')$  designate vibrational quantum number at the electronically excited and ground states, respectively).

이 결과는 코로나 방전 장치에 질소 2 l/min 흘려주며 인가전압은 25 kV로 고정하고 20 Hz로 방전하면서 측정된 결과이다. 발광스펙트럼의 측정 결과를 보면 활성화된 전자와의 충돌에 의해 생긴 N<sub>2</sub>분자의 여기 스펙트럼( $c^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ; second positive band)이 상세하게 측정되었음을 알 수 있다. 측정스펙트럼에서

피크에 있는 수는 각각의 스펙트럼의 발생시킨 진동모드의 수( $v'$ (진동여기모드),  $v''$ (진동기저모드))를 나타낸 것이다. 질소 원자나 질소이온의 스펙트럼이 측정되지 않는 것으로 보아 코로나 방전으로 활성화된 전자의 에너지의 대부분은 질소분자를 여기 시키는데 사용된 것으로 판단된다. OH 발광의 측정을 위하여 건조한 질소와 흘려주는 질소를 거품 발생기를 통과시켜 상대습도가 100% 근처가 되게 하고 측정하여 비교한 결과가 Fig. 6에 있다.

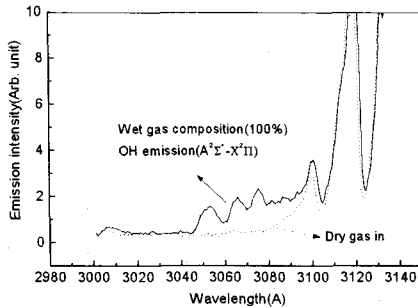


Fig. 6. Measured OH emission spectrum( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) in humid nitrogen corona discharge.

그림에서 보면 물을 통과시킨 경우에 OH의 여기 스펙트럼( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ )의 일부가 측정되었음을 알 수 있다. 측정된 OH 발광세기는 인가 전압의 증가에 따라서 선형적으로 증가하였다. OH 발광 스펙트럼의 위치를 308 nm에 고정하고 습도의 증가에 따른 발광의 세기의 변화를 측정된 결과가 Fig. 7에 있다.

상온 (25 °C)에서 방전관에 흘려주는 질소는 전체량을 2 l/min으로 고정하고, 거품 발생기를 통과하는 습한 질소량을 0.2 l/min(10%)씩 증가시키면서 OH 발광세기를 측정하였다. 습한 질소의 증가에 따라 발광세기가 증가하는 것을 알 수

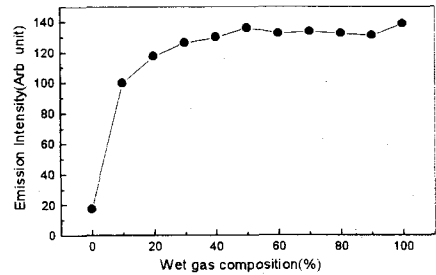
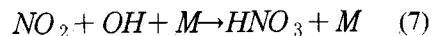
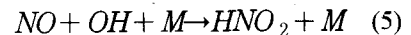


Fig. 7. Dependence of the OH emission intensity on the inlet wet gas composition.

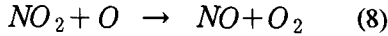
있으며, 습한 질소량이 50% 정도에서 발광세기가 포화되었다.

코로나 방전에서  $C_2H_4$ ,  $H_2O$ 와  $H_2O_2$ 의 첨가에 의한  $NO/NO_2/NO_x$ 의 농도와 OH의 발광세기의 측정 결과를 알아보기 전에 OH가  $NO/NO_2$  산화 반응에 기여하는 부분을 언급하였다. 산소와  $H_2O$ 가 있는 경우에  $NO/NO_2$  산화과정에서 주로 관여하는 반응라디칼은 OH와 O이다. OH는 위의 (4)식처럼  $H_2O$ 가 전자 충돌에 의해 생기거나 O와의 반응에 의해 생겨나는데, OH가 주로 기여하는 탈질 반응을 모아보면 다음과 같다.



이 반응결과에서 알 수 있듯이 반응(5)와 (6)은 NO의 산화반응에서 중요한 역할을 하고 있으며, (7)반응은  $NO_2$ 를 질산으로 변환시키는 역할을 한다. 특히 (7) 반응은  $NO_x$  제거반응 최종 결과물인 질산의 생성반응이므로, OH 농도는  $NO_x$  제거에 매우 중요하다. 또한 산소의 농도가 높거나 OH등 산화 라디칼의 농도가 낮은 경우에 산화과정을 통하여 변환된  $NO_2$ 가 NO로 다시 바뀌는 아래의

(8)식과 같은 역반응이 가능하므로 탈질 반응시 생성된  $\text{NO}_2$ 를 지속적으로 제거할 수 있는 OH 반응라디칼의 공급은 매우 중요하다.



$\text{NO}_x$  제거율 증가에 기여하는 첨가 가스로 알려진  $\text{C}_2\text{H}_4$  가스의 영향을 알아보기 위하여 상온 ( $25^\circ\text{C}$ )에서 질소는 2 l/min, 산소를 0.1 l/min 흘려주고 NO 초기 농도를 460 ppm으로 고정하였다. 인가전압을 25 kV, 40 Hz로 작동시켜서  $\text{C}_2\text{H}_4$ 의 농도를 증가시키면서 구한  $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 의 농도변화와 발광 스펙트럼의 위치를 308 nm에 고정하고 측정된 OH 발광세기의 측정 결과가 Fig. 8에 있다.

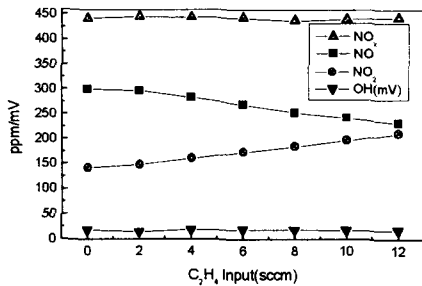


Fig. 8. Dependence of  $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$  concentration and OH emission intensity on inlet  $\text{C}_2\text{H}_4$ . (simulated gas composition:  $\text{N}_2$  2 l/min,  $\text{O}_2$  0.1 l/min, initial NO concentration 460 ppm).

$\text{C}_2\text{H}_4$ 가 존재하지 않을 때에 코로나 방전에 의해 NO가  $\text{NO}_2$ 로 산화된 양은 약 150 ppm이다.  $\text{C}_2\text{H}_4$ 의 농도를 증가시키에 따라서 NO가  $\text{NO}_2$ 로 산화되는 양은 계속 증가한다.  $\text{C}_2\text{H}_4$ 가 10 sccm 일 때,  $\text{C}_2\text{H}_4$ 의 첨가에 의해 증가한, 산화되는 NO의 양은 50 ppm이다.  $\text{C}_2\text{H}_4$ 가 없을

때는 코로나 방전에 의해서 생성된 O와  $\text{O}_3$ 가 NO의 산화에 주로 기여를 한다.  $\text{C}_2\text{H}_4$ 가 있을 때는,  $\text{C}_2\text{H}_4$ 가 코로나 방전에 해리 되어 생성한 라디칼 ( $\text{H}, \text{C}_2\text{H}_3$ )과 초기에 생성된 O 원자가  $\text{C}_2\text{H}_4$ 와 반응하여 생성된 라디칼 ( $\text{H}, \text{CHO}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_3, \text{OH}$ )이  $\text{O}_2$ 와 반응하여 과산화 라디칼을 만든다. 이 과산화 라디칼들은 NO의 산화에 기여를 한다. 그러나, 그림에서 보듯이 OH과  $\text{NO}_x$ 의 양은  $\text{C}_2\text{H}_4$  농도에 전혀 무관하다. 따라서  $\text{C}_2\text{H}_4$ 가 존재하더라도 OH 생성에는 기여를 하지 않고 생성된 과산화 라디칼은 NO를  $\text{NO}_2$ 로 변화시켜 NO의 감소량과  $\text{NO}_2$ 의 증가량은 같고,  $\text{NO}_x$  농도는 일정한 결과를 보인다.

습도 변화에 따른 OH 세기 증가가  $\text{NO}_x$  제거율 증가에 기여하는 효과를 알아보기 위하여 상온 ( $25^\circ\text{C}$ )에서 공급하는 질소의 총량을 2 l/min의 일부를 거품 발생기를 통과시켜 제거율과의 관계를 측정하였다. 거품 발생기를 통과한 질소량은 10% 씩 증가시켰으며, 산소를 0.1 l/min 흘려주고,  $\text{C}_2\text{H}_4$ 의 양은 10 sccm으로 고정하고, NO 초기 농도는 460 ppm이었다. 인가전압을 25 kV/ 40 Hz로 작동시켜서 측정된  $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 의 농도변화와 OH 발광세기 측정 결과가 Fig. 9에 있다.

이 실험 조건에서 초기에 생성되는 라디칼은 O와 OH이다.  $\text{C}_2\text{H}_4$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 가 동시에 존재 할 때 더욱 NO의 제거량이 증가하는 것을 알 수 있다. 코로나 방전에 의해서 생성된 전자가 같은 에너지 조건하에서도  $\text{O}_2$ 로부터 O 원자를 만드는 것보다도  $\text{H}_2\text{O}$ 로부터 H와 OH를 더 쉽게 만들 수 있다. 따라서 이렇게 해서 생성된 OH 라디칼은  $\text{C}_2\text{H}_4$  반응하여 과산화물들을 생성시키거나 생성된  $\text{NO}_2$



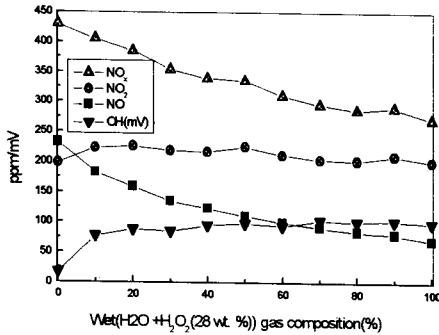


Fig. 9. Dependence of NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> concentration and OH emission intensity on inlet gas humidity with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (simulated gas composition: N<sub>2</sub>(wet(H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(28 wt. %)) + dry) 2 l/min, O<sub>2</sub> 0.1 l/min, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 10 ppm, initial NO concentration 460 ppm)

를 바로 질산으로 바꾸어 NO<sub>2</sub>가 (8) 식처럼 NO로 역반응할 기회를 제거하는 역할을 한다. 실험 결과를 보면 초기에는 H<sub>2</sub>O의 양을 증가시키면 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되는 양이 증가하다가 더 이상 NO는 산화되지 않고 일정하다. NO<sub>2</sub>의 양은 처음에는 NO의 산화량 만큼 같은 증가하다가 다시 감소하는 경향이 관측되었다. 즉 H<sub>2</sub>O의 양을 증가시키면 생성되는 산화 라디칼들은 어느 정도 증가하지만 NO의 산화시키는 과산화 라디칼들의 생성은 더 이상 증가하지 않는다는 것을 의미한다. 과산화 라디칼들이 포화 된 후 생성된 OH 라디칼은 주로 NO<sub>2</sub>를 질산으로 전환시키는데 사용되므로 상대 습도 50% 이상에서는 NO<sub>2</sub>의 농도가 지속적으로 감소하고 NO<sub>x</sub>의 농도의 감소와 선형적으로 비례하고 있다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을(28 wt. %) 거품 발생기에 사용하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 포함된 경우 OH 세

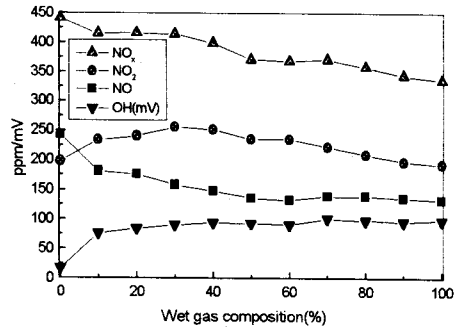
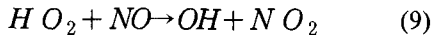


Fig. 10. Dependence of NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> concentration and OH emission intensity on inlet gas humidity. (simulated gas composition: N<sub>2</sub>(wet(H<sub>2</sub>O) + dry) 2 l/min, O<sub>2</sub> 0.1 l/min, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 10 ppm, initial NO concentration 460 ppm).

기와 NO<sub>x</sub> 제거율에 미치는 영향을 알아보았다. 상온 (25 °C)에서 공급하는 질소의 총량을 2 l/min의 일부를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을 통과시켜 NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 농도와 OH세기를 측정된 결과가 Fig. 10에 있다. 실험은 위의 경우와 마찬가지로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을 통과한 질소량은 10% 씩 증가시켰으며, 산소를 0.1 l/min, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의량은 10 sccm 으로 고정하고, NO 초기 농도를 460 ppm 이었다. 측정 결과를 살펴보면 OH 발광의 세기는 H<sub>2</sub>O 만 있는 경우보다 10 mV 증가했을 뿐 아니라 NO<sub>x</sub>의 제거량도 최대 50 ppm 정도 증가하였다. H<sub>2</sub>O 만 있는 경우는 일정 습도 이상의 영역에서는 습도 증가에 따라 NO<sub>x</sub>의 농도와 NO<sub>2</sub>의 농도가 선형적으로 비례하면서 감소한다. 반면에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 존재하는 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액을 통과한 질소량의 증가에 따라 NO의 농도가 지속적으로 감소하고 있고, NO<sub>x</sub>의 농도는 NO

의 농도와 선형적으로 비례하여 감소하고 있다. 따라서  $H_2O_2$ 가 존재하는 경우 NO를 산화시킬 수 있는 라디칼이  $H_2O$ 만 있는 경우보다 풍부하게 공급되며, 동시에  $NO_2$ 를 산화시키는 OH도 많이 발생됨을 알 수 있다.  $H_2O_2$  수용액을 사용하는 경우, 코로나 방전에 의해서 초기에 생성된 O, OH는  $H_2O_2$ 와 반응하여 계속  $HO_2$ 를 만들게 된다. 또한 초기에 생성된 OH는  $H_2O_2$ 와 반응하여  $HO_2$ 를 생성시킬 뿐 만 아니라  $HO_2$ 가 NO를 산화시키는 아래의 (9)식의 반응과정에서 다시 생성된다.



따라서  $H_2O_2$ 가 존재하는 경우는  $H_2O$ 만 있는 경우보다 NO를 산화시킬 수 있는 라디칼의 공급이 많고, NO의 산화과정에서 OH의 지속적인 생성도 가능하다. 실험 결과를 보면 NO의 농도는 계속 감소를 하지만  $NO_2$ 의 농도는 230 ppm 정도로 거의 변화가 없다. 이것은 O나 OH에 의해 산화되어 생성된  $NO_2$ 만큼 OH에 의해서  $NO_2$ 가 질산으로 되거나  $HO_2$ 에 의해서  $NO_3$ 로 되기 때문이다. 즉,  $H_2O_2$ 가 있는 경우에는  $NO_2$ 의 농도는 생성량과 감소량이 일정한 정상 상태가 된다.

#### 4. 결론

코로나 방전 할 때 약한 세기로 발생하는 발광을 효율적으로 모으기 위하여 실린더 와이어 형태의 축 대칭의 플라즈마 장치를 제작하였다. 제작된 펄스형 코로나 발생장치의 방전 특성을 측정하여 전류 펄스 폭이 500 nsec 이내임을 확인하였다. 플라즈마 발생장치에서 발생하는 코로나 플라즈마와 발광측정장치의 시간 일치를 위하여 스파크 갭 스위

치를 펄스발생기로 조정하였다. 발생하는 발광을 측정하는 장치는 단색기와 박스카 적분기를 이용하여 장치의 감도를 조정하여 측정하였다. 코로나 방전시 발생하는  $N_2$ 에 의한 발광 스펙트럼( $c^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ )과 OH( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ )에 의한 발광 스펙트럼의 일부를 측정하였다. OH 발광 스펙트럼의 위치를 308 nm에 고정하고 습도의 증가에 따라 발광의 세기의 변화를 측정 한 결과, 습도의 증가에 따라 발광세기가 증가하는 것을 알 수 있으며, 습한 질소가스가 50% 정도에서 발광세기가 포화되었다.  $C_2H_4$ ,  $H_2O$ 와  $H_2O_2$ 를 첨가한 경우에  $NO/NO_2$  농도를 측정하여 OH 발광의 세기와 제거효율과의 관계를 알아보았다.  $C_2H_4$ 를 첨가한 경우 OH 발광의 세기는 일정하였다 이 경우 생성된 과산화 라디칼은 NO를  $NO_2$ 로 변화 시켜 NO의 감소량과  $NO_2$ 의 증가량은 같고,  $NO_x$  농도는 일정한 결과를 보였다.  $H_2O$ 가 있는 경우  $C_2H_4$ 와 함께 과산화 라디칼을 생성하여 NO의 산화량이  $C_2H_4$ 만 있는 경우보다 증가하였다.  $H_2O$ 의 양을 증가시키면 NO가  $NO_2$ 로 산화되는 양이 증가하다가 더 이상 NO는 산화되지 않고 일정하였다. NO의 산화시키는 과산화 라디칼들이 포화된 후 생성된 OH 라디칼은 주로  $NO_2$ 를 질산으로 전환시키는데 사용되어, 습한 질소가 50% 이상에서는  $NO_2$ 의 농도가 지속적으로 감소하고  $NO_x$ 의 농도의 감소와  $NO_2$ 의 농도 감소가 선형적으로 비례하였다.  $H_2O_2$ 가 존재하는 경우는 OH 발광의 세기가 10 mV 정도 증가하였다. 이 경우  $H_2O$ 만 있는 경우보다 NO를 산화시킬 수 있는 라디칼의 공급도 많아서 NO를 지속적으로 산화시킬 수 있었다. 따라서  $H_2O_2$  농도의 증가에 따라  $NO_x$ 의 농도는 NO의 농도와 선형적으로

비례하여 감소하였고, NO<sub>2</sub> 생성량과 감소량이 일정 하였다. 본연구에서 제작된 발광 측정장치는 대기압의 질소 코로나 방전에서 NO/NO<sub>2</sub> 산화반응에서 중요한 역할을 하는 OH라디칼의 상대적인 세기 측정이 가능하였다. 따라서 첨가물에 의한 OH 발광세기와 NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 농도 변화를 함께 측정하여 코로나 방전에서 발생하는 반응과정을 이해하는데 측정장치를 유용하게 사용할 수 있음을 확인하였다.

### 후기

본연구는 과학기술부가 후원하는 초정밀 측정 및 응용기술개발과제의 일부로 연구 된 것입니다.

### 참고문헌

- (1) B. M. Penetrante and S. E. Schultheis, *Non-thermal Plasma Techniques for Pollutant Control*, NATO ISI series G vol 34 Part A,B., Springer-Verlag Berlin (1992)
- (2) J. S. Chang, P. Lawless, T. Yamamoto "Corona Discharge Process", IEEE Transaction on Industry Applications, **19**(6), December, 1152-1166. (1991)
- (3) T. Ohkubo, S. Kanazawa, Y. Nomoto, J. S. Chang, T. Adachi, "NO<sub>x</sub> Removal by a Pipe with Nozzle Plate Electrode Corona Discharge", IEEE Transaction on Industry Application, **30**(4), 856-861(1994)
- (4) 문재덕, 금상택, 태홍식 "강유전체구/운모박판 복합장벽과 고주파 필스를 이용한 비열플라즈마 반응장치의 방전 및 NO 제거 특성" 전기학회논문지 **45**(9) 1331-1338(1996)
- (5) G. E. Vogtlin, B.M. Penetrante, "Pulsed Corona Discharge for Removal of NO<sub>x</sub> form Flue Gas, NATO ANI Series, Vol. G 34, Part B, 187-1198(1992)
- (6) A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu, S. Furuta, "NO<sub>x</sub> Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma", IEEE Transaction on Industry Applications, **31** (6), NO. 957-963 (1995)
- (7) 송영훈, 최연석, 김한석, 신완호, 길상인, 정상현, 최갑석, 최현구, 김석준, 장길홍, "저온플라즈마 탈황탈질 공정 운전전력 절감을 위한 실험 연구", 한국대기보전학회지 **12**(4), 487-494 (1996)
- (8) 정재우, 손병학, 목영선, 조무현, 남인식 "스트리머 코로나 방전에 의한 황산화물 및 질소산화물 저감특성", 대한환경공학회지, **20**(6), 791-799(1998)
- (9) B.M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, P. H. Wallan, "Comparision of electrical discharge techniques for nonthermal plasma processing of NO in N<sub>2</sub>", IEEE Plasma Science, **23**(4), 679-687 (1995)
- (10) E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, V.A. Bityurin, "Energy Efficiency of NO Removal by Pulsed Corona Discharges", Plasma Chemistry and Plasma Processing Vol **16**(2), 227-246(1996)
- (11) I. Gallimberti, J. K. Hepworth, R. C. Klewe, "Spectroscopic Investigation of

- Impulse Corona Discharge", J. Phys. D: Appl. Phys., 7, 880-898(1974)
- (12) J. J. Coogan, A. D. Sappey, "Distribution of OH within Silent Discharge Plasma Reactors", IEEE Plasma Science, 24(1), 91-92 (1995)
- (13) K. Onda, Y. Kasuga, K. Kato, M. Fujiwara, M. Tanimoto, "Electric Discharge Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from Combustion Flue Gas by Pulsed Corona Discharge", Energy Convers. Mgmt., 38(10) 1377-1387(1997)
- (14) S. Masuda, and H. Nakao, "Control of NO<sub>x</sub> by Positive and Negative Pulsed Combustion Discharges", IEEE Transactions on Industry Applications, 26(2), 374-383 (1990)
- (15) W. Janischewskyj, G. Gela, "Finite element solution for electric fields of coronating DC transmission lines", IEEE Transaction on Power Apparatus and System, PAS-98(3), May/June, 1000-1012(1979)