

대기오염 물질 저감을 위한 저온 플라즈마 반응공정의 특성

Characteristics of Non-Thermal Plasma Process for Air Pollution Control

송영훈 · 신동남 · 신완호 · 김관태
최연석 · 최영석¹⁾ · 이원남¹⁾ · 김석준

한국기계연구원 열유체 환경연구부, ¹⁾단국대학교 기계공학과
(1999년 7월 28일 접수, 2000년 4월 4일 채택)

Young-Hoon Song, Dong-Nam Shin, Wan-Ho Shin, Kwan-Tae Kim,
Yeon-Seok Choi, Young-Suk Choi¹⁾, Wonnam Lee¹⁾ and Seock-Joon Kim
Thermal, Fluid and Environment Engineering Dept., Korea Institute of Machinery & Materials,
¹⁾*Dept. of Mechanical Engineering, Dankook University*

(Received 28 July 1999; accepted 4 April 2000)

Abstract

Basic characteristics of non-thermal plasma process to remove C₂H₄ and NO have been experimentally investigated with a packed-bed type reactor and an ac power supply. The performance of the non-thermal plasma generated by ac power supply was compared with that of a wire-plate type reactor equipped with a pulsed power supply. The result shows that the non-thermal plasma can be effectively generated with an AC power supply that can be easily fabricated with conventional techniques. In order to understand the basic reaction mechanisms of the non-thermal plasma process, parametric tests for different carrier gases (air and nitrogen) and for different reaction pathways have been performed. The test results show that O₃ generated by non-thermal plasma plays a dominant role to oxidize C₂H₄ and NO over N and O radicals when these pollutant gases are carried by dry air under room temperature condition. Experimental observations, however, indicate that N and O radicals can significantly affect on the removal process of the pollutant gases under certain conditions.

Key words : non-thermal plasma, dielectric barrier, packed-bed carrier gas, reaction pathway, O₃

1. 서 론

산업 공정에서 배출되는 NO_x 및 VOCs의 제거를 위한 대부분의 기존 공정은 암모니아 SCR 공정, VOCs 소각 공정, 또는 습식공정과 같이 대용량의 고정된 배출원에 주로 적용하기 위한 기술로서 개

발되어 왔다. 그러나 배출 규제가 점차 산업 전반에 걸쳐 확대되면서 자동차용 린번엔진(lean burn)의 후처리 장치, 반도체 공정의 단위 공정에 적용되는 유해 가스 처리와 같이 이동이 가능하거나 소형의 처리장치에서 유해 가스를 정화하려는 기술에 대한 필요성이 제기되고 있다(Hammer and Broer, 1998; Coogan *et al.*, 1997). 이에 따라 소형의 반응기에서

NO_x, SO₂, VOCs, NH₃, 악취물질 등을 처리하는 기술로서 '80년대 이후 코로나 방전 또는 저온 플라즈마 화학을 이용하는 기술이 제안되어 왔으며, 국내에도 관련된 연구 결과가 활발히 발표되고 있다 (금상택과 문재덕, 1998; 장혁상과 최유리, 1998; 봉춘근 등, 1998; Mok *et al.*, 1998; Song *et al.*, 1998; 정권성과 홍민선, 1996). 한편, 북미, 유럽 및 일본의 경우는 습식탈황설비나 암모니아 SCR 공정이 대형 산업용 보일러에 이미 설치되어 있는 실정에 있기 때문에, 국내와 같이 대형 산업용 보일러에 적용하기 위한 저온 플라즈마 기술을 개발하기보다는 소형의 유해 가스 처리 장치를 개발하는데 보다 많은 연구를 수행하고 있다.

독일의 Siemens (Hammer와 Broer, 1998) 및 Ford 자동차 (Hoard와 Balmer, 1998)에서는 디젤엔진과 같이 배가스 중의 산소 농도가 높은 기존의 삼원촉매로는 NO_x의 환원이 불가능한 경우 저온 플라즈마를 이용하여 NO_x를 제거하는 시도가 '90년대 초 반부터 있었으나, 1) 전력 소모량이 많고, 2) 최종 반응물 가운데 HNO₃가 발생되고 있어 실용성이 떨어지는 것으로 보고되고 있다. 이에 따라 최근 이들 연구 기관에서는 저온 플라즈마와 촉매 공정을 동시에 사용함으로써 전력 비용의 과다 문제와 질산의 배출 문제를 동시에 해결하고 있다. 한편, 미국의 Los Alamos National Lab에서는 반도체 단위 공정에서 배출되는 VOCs를 제거하기 위해 파일럿 규모의 저온 플라즈마 공정을 사용하였고, 이를 바탕으로 경제성 평가를 수행한 바 있다 (Coogan *et al.*, 1997). 그러나 Los Alamos National Lab의 긍정적인 경제성 평가에도 불구하고 저온 플라즈마 공정의 전력 소비량이 충분히 실용화될 수 있을 만큼 적은지는 아직까지도 의문 사항에 있으며, 이에 대한 대안으로서 Yamamoto *et al.* (1996)은 저온 플라즈마와 촉매를 동시에 사용하여 VOCs를 제거하는 공정을 제안하고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 유해 가스를 처리하기 위한 저온 플라즈마 공정은 최근 촉매와 동시에 사용함으로써 소요 전력 및 최종 배출물에 대한 문제를 해결하고 있어, 향후 촉매를 저온 플라즈마와 동시에 이용한 반응기 사용이 활발해질 것으로 예상된다. 촉매 및 저온 플라즈마를 동시에 이용하는 공정에서 사용되는 저온 플라즈마 반응기는 대부분

의 경우 그림 1과 같이 촉매가 담지된 직경 수 mm의 전기적인 유전체 구슬을 채워 넣고 20kV 내외의 고전압을 교류 형태로 공급하고 있는 packed bed 반응기로 알려져 있으나 (Yamamoto *et al.*, 1996), 이와 같은 형태의 반응기를 통해 효율적인 코로나를 발생하기 위한 연구는 지금까지 의외로 많지 않았다. 예를 들어 packed bed 반응기의 성능을 파악하기 위해 Penetrante (1995)는 질소 가스에 NO를 공급한 후 packed bed 반응기와 펄스 코로나 반응기에서 각각 NO를 처리하여 두 가지 다른 형태의 반응기의 성능을 비교하였으나, 성능이 최적화된 packed bed 반응기에서 펄스 코로나 반응기와의 비교 실험이 수행되었는지에 대한 의문점이 남아 있다. 본 연구에서는 촉매 및 저온 플라즈마 공정을 동시에 적용하기 위해 향후 활발히 이용될 것으로 기대되고 있는 packed bed형 반응기를 이해하기 위해 1) 반응기의 설계 변수인 반응기 직경, 방전극의 형상에 따른 특성을 파악하고, 2) 성능이 최적화된 packed bed 반응기의 NO 및 C₂H₄의 처리 특성을 펄스 코로나 방식과 비교하였다.

한편, 저온 플라즈마 공정을 보다 경제적으로 사용하기 위해서는 반응기의 형상에 따른 효과적인 저온 플라즈마 발생 뿐만이 아니라, 저온 플라즈마에 의해 발생된 화학 반응물 (Chemically Active Species: O, OH, N, HO₂, O₃ 등)과 유해 가스와의 반응 기구에 대한 이해가 중요하다. 이를 위해서는 코로나 화학반응의 이론 해석 및 이를 뒷받침하는 직접적인 화학 반응물의 계측이 필요하다. 본 공정에서 발생하는 대부분의 화학 반응물은 수 nano sec에서 수 mili sec의 짧은 시간에 수 ppm의 적은 농도 범위로 생성 및 소멸되고 있어 직접적인 계측이 매우 어렵다. 이와 같이 반응물에 대한 직접적인 계측이 어렵기 때문에 현재까지 알려진 저온 플라즈마 반응 기구에 대한 이해는 극히 제한적인 수준에 머물고 있으며 (Yamamoto, 1997), 이를 해결하는 간접적인 방안으로서 유해 가스를 포함하고 있는 carrier gas의 조성을 바꾸어 반응에 참여하는 반응물을 찾아가는 방법이 최근 시도되고 있다. 즉, Penetrante (1995)는 질소만을 carrier gas로 하여 유해 가스를 제거하여 N radical에 의한 NO의 N₂로의 환원 반응을 확인하였으며, Futamura *et al.* (1998)은 질소에 산소 및 수분 농도를 증가시켜 가면서 VOCs의

제거 반응을 살펴본 후 다양한 VOCs의 제거 경로를 제시한 바 있다.

본 연구에서는 지금까지 수행된 방법과 같이 carrier gases를 바꾸어 유해 가스가 제거되는 반응 경로를 밝히는 방식에서 더 나아가 유해 가스가 반응되는 위치를 바꾸어 줌으로서 화학반응 경로를 보다 명확히 이해할 수 있도록 하였다. 이를 위해 반응에 참여하는 화학 반응물은 대부분 life time이 짧은 반면에 유일하게 O₃ 만큼은 비교적 오랫동안 반응기에 살아남을 뿐만이 아니라 반응기 출구에서도 측정될 수 있다는 사실에 착안하여, NO 및 C₂H₄를 반응기 입구 또는 출구에서 멀리 떨어진 위치에 주입하여 O₃가 제거 반응에 기여하는 정도를 살펴본다. 특히 이와 같이 유해 가스를 반응기의 입구 및 출구에 공급하여 제거하면서 carrier gas를 공기 또는 질소로 바꾸어 줌으로써 O, N 및 O₃가 반응에 기여하는 상대적인 중요도를 본 연구에서는 손쉽게 살펴볼 수 있었다.

2. 실험방법

그림 1은 실험에 사용된 유전체 장벽 및 구슬을 이용한 packed bed 반응기의 구조를 보여주고 있다.

사용된 유전체 장벽의 재질은 유리관(Pyrex tube)이며, 중심 전극으로는 스테인레스 wire (stainless steel wire)가 사용되었다. 유리관 외벽에는 두께 0.1 mm의 구리판을 부착하여 외부 전극으로 사용하였다. 반응기 내부에는 직경 5~6mm의 전기적인 유전체 구슬(Ishihara Industry 제품, model ST-100)을 채웠으며 이를 고정시키기 위하여 양쪽에 절연 스크린을 사용하였다. 여기서 사용된 유전체 구슬의 전기적인 특성은 유리구슬의 경우에 비해 큰 차이가 없는 것으로 관찰하였다. 본 실험에서 사용된 전원 공급 장치로는 고전압 교류 발생기(neon transformer, 주파수 60 Hz)가 사용되었다. 한편, 본 연구에서는 packed bed 반응기의 성능을 평가하기 위해 펄스 전력을 이용한 반응기의 성능과 비교를 하였는데, 여기서 사용된 펄스 코로나 반응기는 wire-plate 형상을 하고 있다. 실험에 사용된 펄스 전원 장치는 본 실험실에서 여타 논문에서 발표한 바와 같이 펄스 상승폭 50 nsec, 펄스폭 300 nsec, 최고 전압 50 kV인 양극 펄스(positive pulse)를 발생하는 전원 장치를 사용하였다(Song *et al.*, 1998; 송영훈 등, 1996).

실험 장치의 전체 구성은 그림 1과 같으며, 압축기로부터 공급되는 공기는 실리카겔을 통과시켜 수분을 제거한 후 반응기로 주입되었다. C₂H₄ 및 NO

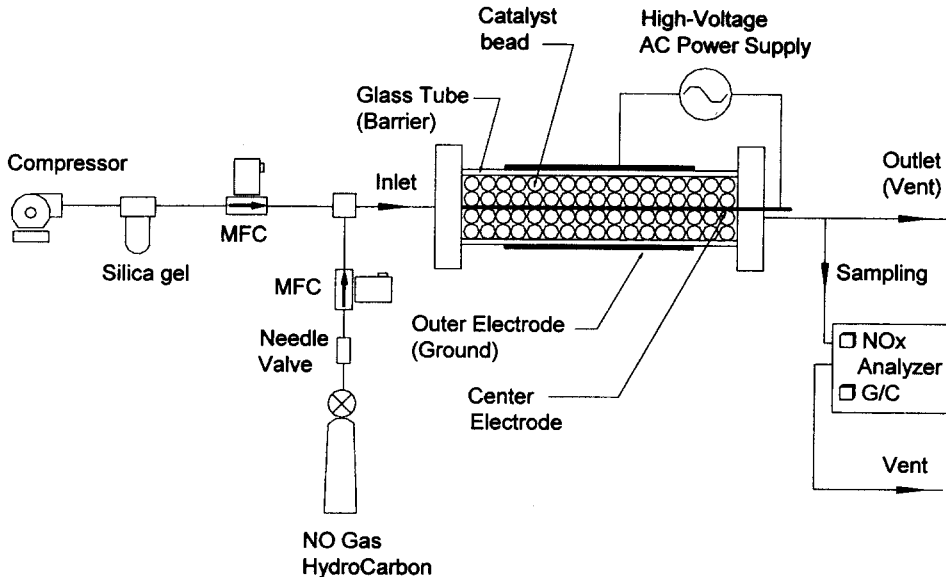


Fig. 1. Schematics of experimental apparatus.

는 mass flow controller로 유량을 조절하여 실험 조건에 따라 반응기 입구 또는 출구로부터 상당한 거리가 떨어진 위치에서 공급하였으며, 이때 이들 유해 가스는 질소로 희석되어 공급되었다. 본 논문에서는 특별한 표기가 없는 한 직경이 30 mm인 packed-bed 반응기에서 실험한 경우 반응기에 공급된 가스 유량은 10 L/min이고, 처리가스의 반응기내 체류시간은 다른 발표에서 제시된 바와 같이 1.2초이며, NO 및 C₂H₄의 초기농도는 상온에서 200 ppm으로 일정하게 유지하였다(최영석 등, 1999). 반응기에 공급되는 전력 측정에는 오실로스코프(Tektronix TDC 754 C 500 MHz), 고전압 프로브(10,000x), 전류 프로브(Tektronix A6303)가 사용되었다. 샘플 가스의 NO 및 NO_x(NO+NO₂) 농도 측정에는 chemiluminescence analyzer (Rotork Analysis, Model 443)가 사용되었으며, NO₂ 농도는 계측기에서 측정된 NO_x와 NO 값의 차이에서 얻어졌다. 한편, C₂H₄의 계측은 Gas Chromatograph (HP 6890 Series)를 사용하였으며, 계측기의 보정을 위해 한국표준연구원에서 제조된 표준 가스를 사용하였다. 본 실험은 상온, 대기압 조건에서 수행되었는데, NO 제거 실험을 수행할 경우 건조 공기에 질소로 희석된 1%의 NO 가스를 주입하여 반응기 내의 NO 농도를 조절하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 펄스 전력 및 교류 전력에 따른 유해 가스 제거 성능

펄스 및 교류전력을 사용할 경우 어느 편이 보다 전력을 적게 소모하면서 유해가스를 처리할 수 있는가 하는 의문은 실제 반응기 및 전원장치를 설계

Table 1. Test conditions.

| Exp. NO | (1) | (2) | (3) | (4) |
|-----------------------|------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Treated Gas | NO | NO | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₄ |
| Types of Power | AC | pulse | AC | pulse |
| Flow Rates | 10 L/min | 100 L/min | 10 L/min | 50 L/min |
| Residence Time | 1.2 sec | 3 sec | 1.2 sec | 6 sec |
| Initial Concentration | 200 ppm | 200 ppm | 200 ppm | 280 ppm |
| Temperature (inlet) | room temp. | room temp. | room temp. | room temp. |
| Removal Rate | 60% | 60% | 67% | 67% |
| Input Power | 2.9 W | 47.2 W | 3.4 W | 33.9 W |

하면서 갖게 되는 관심사 중의 하나인데, 이에 대한 기초자료를 얻기 위해 펄스 및 교류전력을 이용해서 다른 형태의 반응기에서 NO 및 C₂H₄를 처리하는 실험이 반응기에 투입되는 전력측정과 병행하여 수행되었다. 본 실험의 상세한 실험조건은 표 1에 제시된 바와 같다.

그림 2는 표 1에 제시된 조건하에서 유해 가스 한 분자를 제거할 경우에 반응기에 투입된 에너지 (eV)를 각 실험번호와 함께 나타낸 것으로, 교류 발생기 및 packed bed형 반응기에서 유해 가스를 처리하는 경우가 고전압 펄스 발생기를 사용한 경우보다 다소 적은 전기 에너지를 소모하고 있는 것으로 관찰되었다. 유해가스의 제거율은 유량, 초기농도, 체류시간 등 다양한 변수에 의해 결정되기 때문에 그림 2에서 사용한 평가방식이 엄밀한 의미에서는 문제점이 있으나, 현실적으로 다양한 실험조건하에서 형상이 다른 반응기의 성능을 정확히 비교할 수 있는 평가방식이 일반화되지 않았기 때문에 타 연구자들도 사용해왔던 방법을 본 논문에서는 사용하였다(Penetrante, 1993).

이상과 같이 교류전원 장치로도 펄스전원 장치를 이용한 방식에 못지 않게 유해 가스를 처리할 수 있다는 사실은 저온 플라즈마 공정을 실용화하는 측면에서 의미가 있는데, 이는 상대적으로 가격이 비싼 펄스 발생 장치를 쓰지 않고서도 교류 전원 장치를 이용하여 유해 가스를 처리할 수 있다는 가능성을 제시하고 있기 때문이다. 촉매 혹은 화학 첨

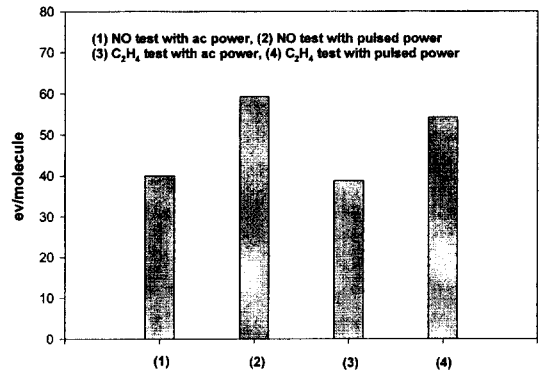


Fig. 2. Consumed electrical energy (eV) per one molecule with different experimental cases. (Experimental conditions for each test are shown in Table 1)

가제를 사용하지 않은 조건에서 펄스 코로나를 이용하여 NO 한 분자를 제거하는데 소요되는 최소 수준의 전기 에너지는 50 eV 정도로 알려져 있는데 (Penetrante, 1993), 본 실험에서는 어느 조건이나 이와 비슷한 수준의 에너지를 사용하여 NO를 제거하고 있어 본 실험에서 사용된 반응기 및 전원 장치는 상당히 최적화 되어 있음을 알 수 있었다.

3.2 반응기 형식에 따른 성능 특성

그림 3에서는 유리관 직경이 각각 60 mm 및 30 mm이고 전극 wire 직경이 각각 25 mm 및 0.8 mm인 두 가지 다른 형태의 반응기에서 소요된 전기 에너지 및 NO의 제거율을 제시하였다. 이때 중심 전극으로는 직경 0.8 mm인 스테인레스 wire와 외경 25 mm인 스테인레스 판이 각각 사용되었다. 본 실험에서는 교류 전원 장치 및 직경이 5.5 mm인 유전체 구슬 (bead)을 사용하였으며, 최고 전압은 14 kV에서 22 kV까지 변화를 시켰다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 반응기의 기하학적 형태에 따라 초기농도가 200 ppm인 NO를 제거하는데 소요된 에너지 및 제거 성능은 상당한 차이가 있으며, 유리관 직경이 작은 경우에 보다 나은 성능을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 본 실험에서의 유량은 공히 10 L/min이고, 공급된 공기는 상온조건이었다. 유리관 직경이 60 mm인 반응기에서는 가스체류시간이 3.3 sec이어서 유리관 직경이 30 mm인 경우보다 약 3배 가량 길지만, 직경이 큰 반응기의 성능은 전압이 낮은 조건

에서 크게 떨어지고 있었음을 알 수 있었다. 본 실험에 앞서 직경이 60 mm인 유리관 반응기에서 전극 wire의 직경을 다양하게 바꾸어 실험이 수행되었는데, 전극간의 거리에 따라 동일한 전압조건임에도 불구하고 전류 값이 변화되는 것을 관찰할 수 있었다.

본 연구에서는 소요 전력을 반응기에 투입되는 전력을 기준으로 하였는데, 교류 전원 또는 펄스 전원 공히 인가된 전압의 증가에 의해 전력이 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 코로나 방전에서 전형적으로 나타나는 전압-전류의 관계 때문으로 일반적으로 전압이 증가될수록 코로나 전류가 기하급수적으로 증가되어 전력이 증가되었다. 그림 4는 인가 전압에 따라 packed bed 또는 wire-plate 반응기에 투입된 전력을 제시한 것으로 packed bed 반응기에는 교류 전원이 투입되었고, wire-plate 반응기에는 펄스 전력이 공급되었다. 그림 4에서 볼 수 있는 특이한 현상은 동일한 반응기의 형상 및 교류 전원 장치를 사용하더라도 반응기내에 공급되고 있는 가스의 종류에 따라 반응기에 공급된 전력은 커다란 차이가 있다는 사실을 들 수 있다. 예를 들어 그림 4에서 볼 수 있듯이 교류 전원 장치를 통해 건조 공기 또는 N₂를 packed bed 반응기에 공급할 경우 동일한 20 kV를 인가하더라도 건조 공기인 경우 N₂에 비해 약 3.5배나 적은 전력만이 반응기에 투입되었다. 이와 같이 동일한 전압을 공급하여도 반응기에 흐르는 전력에서 커다란 차이가 나타나는

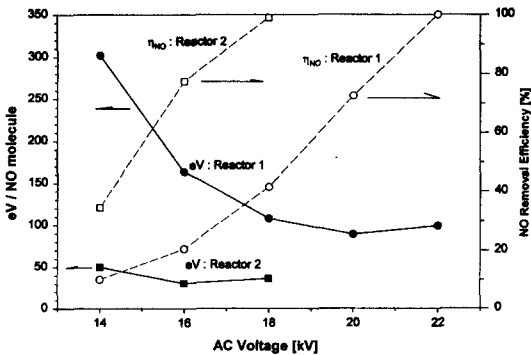


Fig. 3. Consumed electrical energy and NO removal rates with different geometry of the reactors. (reactor 1: tube dia. = 60 mm, emitter dia.: 25 mm, reactor 2: tube dia. = 30 mm, emitter dia.: 0.8 mm)

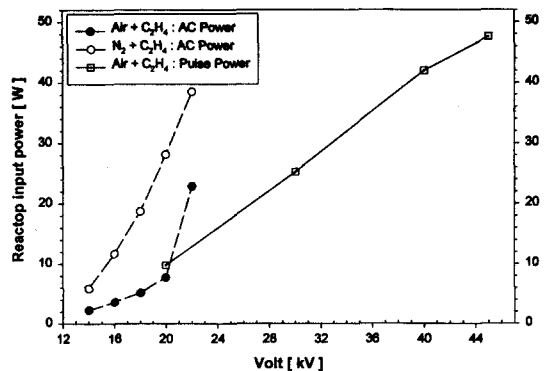


Fig. 4. Reactor input power with different carrier gas. (reactor: packed bed type, flow rate: 10 l/min, inlt. [C₂H₂]: 200 ppm)

사실은 이후에서 다루고 있는 carrier gas를 변경하여 유해 가스를 처리하는 실험 결과의 해석에 중요한 영향을 미치고 있다.

3.3 유해 가스의 제거 반응 기구

지난 30여 년간 저온 플라즈마를 통해 유해 가스가 제거될 수 있음이 밝혀져 왔음에도 불구하고 이들 유해 가스가 제거되는 화학반응 기구는 아직도 반응의 일부만이 명확히 알려져 있는데, 이를 해결하고자 최근에는 저온 플라즈마 화학반응에서 일어날 수 있는 반응을 이론적으로 예측하려는 연구가 있어 왔다(Gentile와 Kushner, 1995; Lowke와 Morrow, 1995). 그러나 이들 계산 결과를 실험 결과와 비교를 해보면 아직도 계산이 정확하지 않음을 알 수 있는데, 이는 관련된 많은 화학 반응식의 반응 상수가 불명확하기 때문으로 알려져 있다(Penetrante, 1995). 한편, 이와 같은 이론적인 계산뿐만 아니라 기초적인 실험을 통해서도 저온 플라즈마의 반응 기구를 이해할 수 있는 여러 자료를 얻을 수 있어 본 연구에서는 1) carrier gas의 성분을 바꾸거나(건조 공기 또는 질소), 2) 반응이 일어나는 위치를 바꾸어 줌으로써 반응에 주도적으로 참여하는 화학종(chemical species) 및 이들의 상대적인 중요도를 실험적으로 살펴보았다.

본 연구에서는 상온의 온도 조건에서 $N_2 + O_2 + NO$ 또는 $N_2 + NO$ 가스 조성과 같이 단순한 조건에서 아래에 제시된 제한된 NO의 화학 반응 경로를 실험적으로 살펴보았다. 여기서 OH radical이 관련된 반응이 제외된 것은 상온의 건조 공기 조건에서는 OH radical을 발생하는 수분이 없기 때문이며, O radical에 의한 NO의 산화 반응($NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$)은 아래에 제시된 반응에 비해 반응속도가 무시될 만큼 작은 것으로 알려져 있어 제외되었다(Mäzing, 1991).

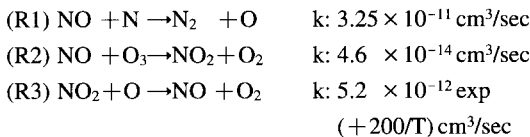


그림 5는 상온의 건조 공기를 carrier gas로 공급하고, NO를 펄스 코로나 반응기의 입구 및 출구에 각각 공급하여 NO를 제거한 실험 결과로 1) NO

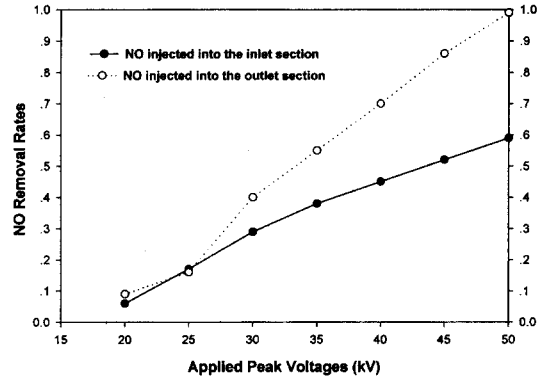


Fig. 5. NO and NO₂ concentrations with NO injection at the inlet and outlet section of the reactor. (carrier gas: dry air, reactor type: pulse corona reactor, flow rate: 100 l/min, initial [NO]: 200 ppm)

를 반응기 출구에 주입한 경우의 제거율이 반응기 입구에 주입한 경우보다 더 높은 것으로 나타났으며, 2) 이와 같은 제거율의 차이는 전압이 증가함에 따라 더욱 커지고 있었다. 한편, 제거된 NO는 반응이 발생된 위치에 상관없이 95% 이상이 단순히 NO₂로만 산화되고 있음을 NOx 계측기를 통해 확인할 수 있었기 때문에 본 실험에서 반응(R1)이 차지하는 역할은 크지 않음을 알 수 있었다. 본 실험 결과와 같이 NO를 공급한 위치 즉, NO의 반응 위치에 따라 NO의 산화율이 크게 차이가 나타난 이유는 1) NO가 저온 플라즈마 반응기내에서 반응될 경우(R2)의 산화 반응과 함께 경쟁적으로 O radical에 의한 NO₂의 환원 반응(R3)이 일어난 반면에, 2) NO가 반응기 출구 이후에 주입된 경우는 O radical의 짧은 life time (<10⁻³초)으로 인해 반응기 출구 이후에는 O radical과 관련된 환원 반응(R3)이 배제되고 산화 반응(R2)만이 일어났기 때문으로 해석되었다. 한편, life time이 짧은 O radical과는 달리 O₃는 life time이 상온에서는 수십 분에 이를 만큼 길어 반응기 출구 이후에도 지속적으로 존재하여 NO의 산화 반응에 참여하며, 심지어 계측기내에서 O₃를 발생시켜 NO와 NO₂를 계측하는 원리로 작동되고 있는 chemiluminescence analyzer도 반응기로부터 발생된 O₃에 의해 측정에 영향을 받을 수 있음이 보고된 바 있다(최영석 등, 1999).

이상의 실험으로부터 1) 상온의 건조한 carrier gas

조건에서는 O₃에 의한 NO의 산화 반응(R2)가 지배적이며, 2) N radical에 의한 (R1) 반응은 크게 관찰되지 않았고, 3) 반응기내에서 NO를 반응시킬 경우 반응(R2)와 (R3)가 경쟁적으로 일어나 NO의 산화율이 저하될 수 있음을 확인할 수 있었다. 특히 (R3) 반응은 화학적으로 안정된 NO를 흡수 및 흡착이 상대적으로 용이한 NO₂로 변환시킨 후 1) NO₂를 촉매를 통해 N₂로 환원하거나, 2) 흡수 공정을 통해 최종적으로는 질산 또는 염을 배출하려는 실제 공정에서 매우 불리한 반응임이 본 실험을 통해 명확히 알 수 있었으며, 본 실험 결과는 향후 (R3) 반응을 제한하여 공정에 소요되는 전력을 감소시키는 방안이 필요함을 제시하고 있다.

NO를 N₂로 환원시키는 반응(R1)의 특성을 보다 상세히 살펴보기 위해 N₂를 carrier gas로 공급하고 NO를 packed bed 반응기 입구 또는 출구에 각각 공급하여 NO의 제거율을 살펴보았다. 실험 결과 N₂를 carrier gas로 하면서 NO를 반응기 출구에 공급시킬 경우 NO의 농도에는 아무런 변화가 나타나지 않았는데, 이는 O radical과 같이 life time이 10⁻³초 이하인 N radical은 반응기 출구 이후에는 존재하지 못하기 때문에 NO와 반응할 수 없었기 때문으로 해석되었다. 이와는 반대로 NO를 반응기 입구에 공급하여 반응기 내에서 NO를 반응시킬 경우, 그림 6과 같이 인가된 전압이 증가될수록 상당량의 NO가 제거되었으며, 특히 건조 공기를 carrier gas로 한 경우에는 달리 NO₂의 농도가 10~20 ppm 수준으로 측정되어 NO가 N₂로 환원되는 반응(R1)이 주도적인 역할을 하고 있음을 알 수 있었다. 본 실험에서 NO가 60% 감소되었을 때 반응기에서 소비된 전력은 20 W 이상으로, 이는 310 eV/NO molecule의 specific energy에 해당되기 때문에 건조 공기를 carrier gas로 하여 NO를 60% 산화시키는데 소비된 specific energy 40 eV/NO molecule에 비해 상당히 크다. 따라서 carrier gas에 산소 농도가 높을 경우 반응(R1)과 같은 환원 반응이 지배적으로 나타날 가능성은 적은 것으로 볼 수 있었다. 산소가 존재하는 분위기에서 NO 제거과정을 이론적으로 계산한 Gentile과 kushner (1995)에 의하면 상당량의 NO가 반응 (R1)을 통해 N₂로 환원될 수 있는 것으로 기술하고 있으나, 본 연구 및 Yan *et al.* (1998)이 수행한 실험 결과에서 볼 수 있듯이 carrier gas내의 O₂

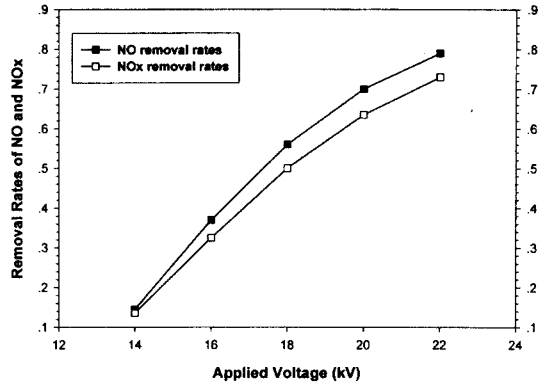
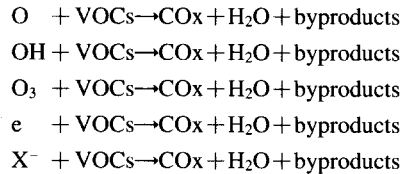


Fig. 6. NO and NOx (NO+NO₂) removal rates with N₂ carrier gas. (NO was supplied into the inlet section of the reactor, reactor type: packed bed reactor, flow rate: 10 l/min, init. [NO]: 200 ppm)

농도가 3.6% 이상인 경우에는 저온 플라즈마 반응을 통해 반응된 NO는 우선적으로 NO₂로 산화되는 것으로 밝혀져 있기 때문에 향후 이론적인 화학반응의 예측 모델에 많은 개선이 필요한 것을 본 실험을 통해 알 수 있었다.

지금까지 살펴본 NO의 경우와는 달리 C₂H₄와 같은 VOCs (Volatile Organic Compounds)는 보다 다양한 반응 경로를 갖고 있는 것으로 알려져 있는데 (Yamamoto, 1997), 이를 간략히 적어 보면 다음과 같다.



여기서 e는 전자이며, X⁻는 음이온을 의미하고 있다. 이상의 반응식들에서 byproducts는 N_xO_y 및 VOCs가 완전히 분해되기 전의 중간 물질을 뜻하며, O₃도 byproducts로 포함되고 있다. NO 반응의 경우에는 O₃와의 반응이 비교적 빨라 NO가 존재할 경우에는 반응기 출구로의 O₃ 배출이 억제되고 있으나, 대부분의 VOCs는 O₃와의 반응속도가 NO와의 반응속도에 비해 느리기 때문에 (Atkinson, 1985) VOCs의 반응에서는 O₃도 함께 배출되고 있다. 본 실험은 C₂H₄를 상온의 건조한 공기 조건에서 제거

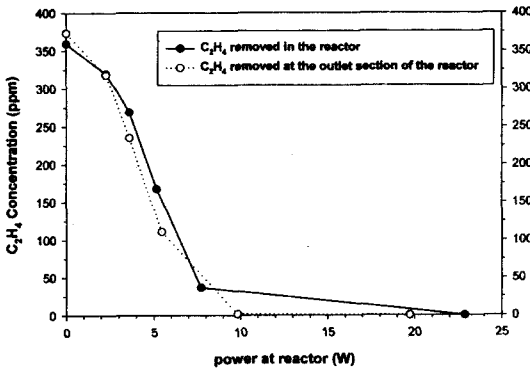


Fig. 7. C₂H₄ removal rates when the C₂H₄ is injected into the inlet and outlet section of the reactor. (Carrier gas: dry air, reactor: packed bed type, flow rate: 10 l/min)

할 경우 앞서 제시된 반응 경로의 가운데 어느 경로를 주로 거치는지를 살펴보기 위해 수행되었으며, byproducts를 절감하는 연구는 추후에 다룰 예정이다.

그림 7은 상온의 건조 공기를 carrier gas로 공급하면서 C₂H₄를 packed bed 반응기의 입구 및 출구에 공급하여 제거율을 살펴본 결과로, 그림에서 볼 수 있듯이 같은 전력이 공급될 경우 C₂H₄의 제거율은 반응이 일어나는 위치에 관계없이 거의 동일하였다. 이와 같이 반응기 출구 이후에서 반응이 일어나 life time이 긴 O₃에 의해서만 제거된 반응과 반응기내에서 제거 반응이 일어나기 때문에 O₃를 비롯한 O, 전자, 및 음이온 등 모든 반응물이 동원된 반응의 제거율이 유사하다는 실험 결과는 반응이 어느 위치에서 일어나건 O₃에 의한 반응이 지배적이었음을 의미하고 있다. 한편, C₂H₄ 제거 실험과 병행하여 O₃와의 반응속도가 상당히 낮은 것으로 알려진 toluene 및 C₃H₈의 제거 실험이 수행되었는데, 예상한 바와 같이 C₂H₄에 비해 이들 유해 가스는 20% 미만의 낮은 제거율을 보이고 있었다. 따라서 O₃와의 반응속도가 빠른 NO의 경우와는 달리 O₃와의 반응속도가 느린 VOCs를 제거하기 위한 공정에서는 O₃의 배출 문제가 크게 대두될 수 있기 때문에 O₃ 및 VOCs를 선택적으로 흡착하여 반응기내에서 이들 화학물의 체류시간을 실질적으로 증가시켜주는 반응공정이 대안으로서 제시될 수 있다(김

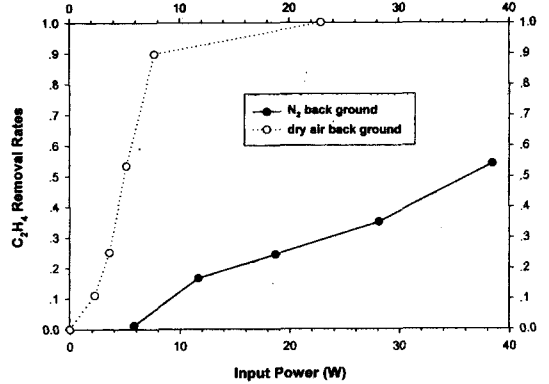


Fig. 8. C₂H₄ removal rates with different carrier gas, C₂H₄ were injected into inlet section of the reactor. (reactor: packed bed type, flow rate: 10 l/min, init. [C₂H₄]: 200 ppm, inlet temp.: room temp.)

관태, 1999; Ogata *et al.*, 1999).

VOCs를 O₃ 이외에 다른 경로로도 제거될 수 있는지를 살펴보기 위해 O₃가 발생되지 않도록 N₂를 carrier gas로 하는 조건에서 C₂H₄ 제거를 시도하였다. 그림 8은 상온의 건조한 N₂ 및 공기를 각각 carrier gases로 하여 반응기에 투입된 전력에 따른 C₂H₄의 제거율을 제시한 것으로, carrier gas 중의 산소가 없어도 C₂H₄가 제거될 수 있음을 보여주고 있어 저온 플라즈마에 의해 발생된 전자 혹은 음이온에 의해서도 C₂H₄가 제거될 수 있음을 확인시켜 주고 있다. 그러나 그림 8에 따르면 55%의 C₂H₄ 제거에 40 W 가까운 전력이 소모되고 있어, 600 eV/C₂H₄ molecule 이상의 specific energy가 필요하며 이는 건조 공기 조건에서 67%의 C₂H₄ 제거에 소비된 specific energy인 40 eV/C₂H₄ molecule에 비해 15배 이상으로 크다. 따라서 산소 농도가 높은 건조 공기 조건에서는 전자 혹은 음이온에 의한 반응 경로를 거칠 가능성은 극히 낮으며 O₃에 의한 반응 과정을 거칠 수밖에 없는 것으로 실험결과가 해석되었다.

4. 결 론

본 연구는 저온 플라즈마를 이용하여 유해 가스를 처리하는데 기본적인 자료를 얻기 위해 수행되었으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 저온 플라즈마를 이용하여 유해 가스를 처리하

는 여러 가지 방법 중에서 펄스 코로나를 이용하는 방법이 유일한 선택은 아니며, 유전체 장벽에 교류 전원을 공급하여 저온 플라즈마를 발생하는 방법으로도 유해 가스가 효과적으로 처리될 수 있었다.

2. 교류 전력을 이용하여 저온 플라즈마를 발생할 경우 반응기의 형식에 따라 전력 소모량 및 제거 성능은 크게 바뀔 수가 있으며, 특히 전극간의 거리가 짧을 경우 높은 제거율을 얻을 수 있다.

3. 반응기내에 투입되는 전력은 잘 알려진 대로 공급 전압이 증가될수록 증가되었으며, 유해 가스를 포함하고 있는 carrier gas의 성분에 의해서도 상당히 좌우될 수 있는 것을 알 수 있었다.

4. 상온의 건조한 공기 조건에서 C_2H_4 및 NO를 저온 플라즈마 공정으로 처리하는 반응에 주도적으로 참여하는 화학물은 life time이 짧은 O 및 N radical이 아니라 O_3 임을 실험적으로 밝힐 수 있었다.

5. 상온의 건조 공기 조건에서 저온 플라즈마를 이용하여 NO를 처리할 경우 O radical에 의한 NO_2 의 환원 반응이 NO의 처리에 방해로 주고 있음을 확인할 수 있었다.

6. carrier gas가 N_2 인 경우에도 NO를 환원 반응을 통해 처리할 수 있으며, C_2H_4 의 경우도 일부 제거될 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 이 경우 투입되어야 할 전력 소비량은 O_3 를 통한 산화 반응 경로에 비해 10배 이상 높은 것으로 나타나, 산소 농도가 높은 carrier gas 조건에서는 N radical, 전자 및 음이온에 의한 반응보다는 O_3 에 의한 반응이 우선됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 금상택, 문재덕 (1998) 코로나 방전과 강유전체 펄릿을 이용한 플라즈마 발생 장치, 1998년도 대한환경공학회 춘계 학술 연구 발표회 논문초록집, B-10.
- 김관태, 한소영, 신완호, 이재욱, 송영훈 (1999) Plasma/adsorption 공정의 특성연구, 1999년도 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, pp. 471-472.
- 봉춘근, 부문자, 김종호, 이정주, 김신도 (1998) SPCP를 이용한 오염 물질 (SO_2 , NO_x) 처리 특성, 한국대기보전학회지, 14(4), 333-341.
- 송영훈, 최연석, 김한석, 신완호, 길상인, 정상현, 최갑석 (1996) 저온 플라즈마 탈황 탈질 공정의 운전 전력 절감을 위한 실험 연구, 한국대기보전학회지, 12(4), 487-494.
- 장혁상, 최유리 (1998) 암모니아 주입 및 펄스 코로나에 의한 이산화황의 입자화 처리, 대한환경공학회지, 20(12), 1749-1760.
- 정권성, 홍민선 (1996) Silent Discharge Plasma Reactor를 이용한 질소산화물 처리에 관한 연구, 대한환경공학회지, 18(7), 899-907.
- 최영석, 이원남, 송영훈 (1999) 유전체 장벽 저온 플라즈마 반응기에서의 NO 제거 특성, 1999년도 대한기체학회 춘계학술대회 논문집, (B), 705-710.
- Atkinson, R. (1985) Kinetics and Mechanism of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions, Chemical Reviews, 85(1), 69-201.
- Coogan, Jassal, and Artar (1997) Silent Discharge Plasma for Point-Of-Use Abatement of VOC emissions, Technology transfer #97023244A-ENG, <http://www.Sematech.org/public/docubase>.
- Futamura, S., A. Zhang, G. Prieto and T. Yamamoto (1998) Factors and Intermediates Governing Byproduct Distribution for Decomposition of Butane in Non-thermal Plasma, IEEE Trans. Ind. Appl., 34(5), 967-974.
- Gentile, A.C. and M.J. Kushner (1995) Reaction Chemistry and Optimization of Plasma Remediation of N_xO_y from Gas Streams, J. Appl. Physics., 78(3), 1, 2074-2085.
- Hammer, T. and S. Broer (1998) Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction of NO_x for Diesel Cars, SAE 982428.
- Hoard, J. and M.L. Balmer (1998) Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NO_x Remediation, SAE 982429.
- Lowke, J.J. and R. Morrow (1995) Theoretical Analysis of Removal of Oxides of Sulfur and Nitrogen in Pulsed Operation of Electrostatic Precipitators, IEEE Trans. Plasma Science, 23(4), 661-671.
- Mäzing, H. (1991) Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning By Irradiation with Electrons, Advances in Chemical Physics Volume LXXX, John Wiley & Sons, Inc.
- Mok, Y.S., I.S. Nam, R.W. Chang, S.W. Ham, S.H. Kim and Y.M. Jo (1998) Application of Positive Pulsed Corona Discharge to Removal of SO_2 and NO_x , Proceedings of 7th International Conference on Electrostatic Precipitation, September 20~25, Kyongju, Korea.
- Ogata, A., K. Yamauchi, K. Mizuno, S. Kushiya, and T.

- Yamamoto (1999) Oxidation of Dilute Benzene in an Alumina Hybrid Plasma Reactor at Atmospheric Pressure, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19(3), 383-393.
- Penetrante, B.M. (1993) Pollution Control Applications of Pulsed Power Technology, *Proceedings of 9th IEEE International Pulsed Power Conference*, June 21-23, 1993, Albuquerque, NM, USA.
- Penetrante, B.M. (1995) Comparison of Electrical Discharge Techniques for Non-Thermal Plasma Processing of NO in N₂, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 23, 679.
- Song, Y.H., W.H. Shin, G.T. Kim, and S.J. Kim (1998) Effects of chemical additives on pulse corona process to treat combustion flue gases, *Proceedings, 7th International Conference on Electrostatic Precipitation*, 216-223.
- Yamamoto, T., K. Mizuno, I. Tamori, A. Ogata, M. Nifuku, M. Michalska, and G. Prieto (1996) Catalysis Assisted Plasma Technology for Carbon Tetrachloride Destruction, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 32(1), 100-105.
- Yamamoto, T. (1997) VOC Decomposition by Nonthermal Plasma Processing-A New Approach, *J. of Electrostatics*, 42, 227-238.
- Yan, K., S. Kanazawa, T. Ohkubo, Y. Nomoto (1998) Oxidation and reduction processes during NO_x removal in N₂+O₂ with corona induced non-thermal plasma, *Proceedings, 7th International Conference on Electrostatic Precipitation*, 216-223.