

코로나/촉매 일체형 시스템의 탈질특성에 관한 연구 A Study on DeNO_x Characteristics of Corona/Catalyst Hybrid System

장흥기^{1),2),*} · 최창식^{1),2)} · 신중욱¹⁾ · 지영연^{1),3)} · 홍민선²⁾ · 정윤진²⁾

¹⁾고등기술연구원, ²⁾아주대학교, 환경도시공학부, ³⁾아주대학교 고분자학과

(2007년 7월 18일 접수, 2007년 10월 17일 채택)

Hong Ki Chang^{1),2),*}, Chang Sik Choi^{1),2)}, Junguk Shin¹⁾,
Young Yeon Ji^{1),3)}, Min Sun Hong²⁾ and Yoon Jin Chung²⁾

¹⁾Institute for Advanced Engineering

²⁾School of Environmental · Urban Engineering, Ajou University

³⁾School of Molecular Science and Technology, Ajou University

(Received 18 July 2007, accepted 17 October 2007)

Abstract

This study was carried out to investigate the reaction characteristics of corona/catalyst hybrid DeNO_x process.

The experiments were performed by using the multi-staged pin-to-hole type corona reactor which is enable to control the pin-to-hole gap and to insert the catalyst. Also, used for this study, were catalysts which commercially used Pt, Pd and TiO₂, and oxygen and hydrocarbon (C₂H₄) as reagents.

In the syn-gas test, at high temperatures in the range of 100~200°C, the corona-only DeNO_x process did not reduce the NO_x concentration effectively. However in the presence of ethylene and oxygen as reagents, the NO_x removal efficiency was better at these high temperatures than corona-only DeNO_x process. In addition, corona/catalyst hybrid process with TiO₂ showed more efficiency of NO_x removal than Pt and Pd catalyst, because the TiO₂ catalyst was more active than Pt and Pd catalyst to converse the NO₂ to HNO₃. Furthermore, at the condition of real diesel exhaust gas, the DeNO_x efficiency of corona/catalyst hybrid process was not good at higher reaction temperature and plasma density.

Key words : Plasma, Corona, Catalyst, NO_x, Exhaust

1. 서 론

1.1 연구의 필요성

플라즈마 방전을 이용한 탈질 공정은 황산화물, 질

소산화물, 입자상물질을 동시에 제거할 수 있으며 상온, 상압에서 적용이 가능하다는 장점(송영훈 등, 2000)을 가지고 있는 반면 전력소비가 상당히 높다는 점(70~780 eV/molecule)과 플라즈마에 의해 발생하는 유해한 부산물(NO₂, N₂O, HNO₃ 등)이 문제점으로 지적되고 있다(봉춘근 등, 1998; 송영훈 등,

*Corresponding author.

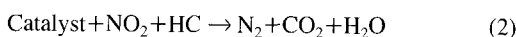
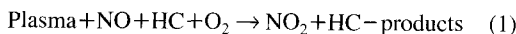
Tel : +82-(0)31-330-7196, E-mail : hkchang@iae.re.kr

1996). 전력소비를 줄이기 위해 탄화수소나 암모니아 등의 첨가제를 사용하거나 임피던스 매칭, 직류전원 바이어스(DC bias)나 에너지 회수 등을 통한 펄스전원의 개선(송영훈 등, 1996)을 통하여 에너지 효율을 높이는 방법 등이 연구되고 있으며(Baek *et al.*, 2000; Huang *et al.*, 2000) 최근에는 플라즈마와 촉매의 혼합형 탈질 장치에 대한 연구가 유력하게 제시 연구되고 있으며 실제로 많은 연구가 진행(Francke *et al.*, 2000; Broer and Hammer, 2000) 되고 있다.

본 연구에서는 구조적 장점을 최대한 활용할 수 있는 다침 다공 다단식 코로나 방전 시스템과 현재 질소산화물 제거에 활용하고자 많은 연구들이 집중되고 있는 촉매들을 복합 적용하여 일반적으로 연구되었던 비열플라즈마 기술(DBD 등)과의 차이를 확인하고자 모의가스과 실배기가스를 대상으로 실험을 수행하였다.

1.2 연구 동향

Lawrence Livemore National Laboratory Penetrante 그룹(Penetrante *et al.*, 1998; Penetrante and McLarnon, 1998; Penetrante and McLarnon, 1998; Penetrante *et al.*, 1997; Penetrante *et al.*, 1996; Penetrante and Schultheis, 1992)의 연구결과에 의하면 선택적 촉매 환원법(SCR)이 탈질반응에서 NO에서 NO₂로의 전이가 중요한 중간 단계임을 고려하여 플라즈마 화학반응의 효과를 NO의 산화반응에 초점을 두어 연구하였으며 플라즈마 화학반응에서 포함된 산소는 입력 에너지가 낮을 때 산소 라디칼의 형태로, 높은 에너지가 인가되면 오존을 형성해서 NO의 NO₂로의 산화반응을 유도한다고 알려져 있으며 여기서 촉매는 탄화수소에 의한 NO₂의 환원 역할을 중점적으로 수행하게 된다고 하였다(Bosch and Janssen, 1998; Hill, 1981). 고온에서는 NO₂의 NO로의 환원반응이 우세하게 되지만 탄화수소를 첨가시킬 경우 산화반응을 촉진할 수 있다고 하였다.



동경대 Oda 그룹(Yahiro and Iwamoto, 2001; Jani *et al.*, 2000; Shimizu and Oda, 1999; Oda *et al.*, 1998; Sato *et al.*, 1991)등 역시 Cu-ZSM-5를 포함한 몇 가

지 촉매와 플라즈마 방전과의 다양한 실험 결과를 발표하였다. 즉, 낮은 산소 농도와 탄화수소를 첨가시킬 경우 높은 탈질 효율을 얻을 수 있었으나 촉매와 방전과의 혼합 효과는 촉매의 종류와 온도, 인가 전력에 따라 다른 양상을 보였다. Cu-ZSM-5 촉매의 경우 300°C 이상의 온도에서 촉매 자체의 높은 탈질 효율을 보이나 인가 전력을 높이면 효율이 조금씩 낮아지는 현상을 보였으며 반면, 200°C 이하의 낮은 온도에서는 방전에 의한 탈질효율이 20~30% 이상 상승하였다.

오사카대학교 Yamamoto 그룹(Yamamoto *et al.*, 2000)에서는 방전 후 가스를 Na₂SO₃ 용액을 통과시킴으로 NO₂ 제거하고 탈질 효율을 높인 결과를 발표하였고 그 외에 포드사나 지멘스(Siemens)사 등에서도 혼합공정 이용시 탈질 효율이 높아지는 결과를 선보였다. 또한 플라즈마 방전에서 복사되는 자외선(UV)을 이용한 광촉매와의 혼합공정도 많은 연구 중에 있다.

플라즈마와 촉매를 혼합하여 질소산화물을 제어하는 방식은 분리형과 일체형으로 구분되며 분리형은 플라즈마 방전 영역과 촉매 반응 영역을 분리하여 설치하는 것으로 주로 방전영역 후단에 촉매를 위치하게 하여 방전에 의해 생성된 성분을 촉매영역에서 한 번 더 처리하는 과정을 거친다. 방전에 의해 오존이 다량 생성하는 점을 이용하여 NO를 NO₂로 산화시키고, 촉매 방식에 의해 NO₂를 N₂로 환원시키는 개념이 분리형의 주된 방식이다(송영훈 등, 2000). 일체형은 방전이 형성되는 영역에 촉매를 위치하는 것으로 부전도체이면서 유전체인 충전물(non-conductive, dielectric packing material)을 이용한다. 이러한 충전물은 그 모양과 유전상수로부터 매우 증폭된 세기의 전기장을 여러 영역에 형성한다(Uhm and Lee, 1997). 비교적 낮은 전압에서도 형성되는 이러한 전기장 영역은 방전이 전체 반응기내에 고르게 생성되도록 돕는 역할을 한다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 그림 1과 같이 다침/다공/다단식 반응기의 구조적인 장점을 고려하여 반응기내에 촉매가 위치하는 일체형으로 수행하였다. 즉, 양극과 음극

사이에 촉매를 두는 것은 침과 상대 전극 구멍사이 영역에서만 방전이 형성되는 반응기의 구조상 적합하지 않은 것으로 판단되어 음전극위에 촉매를 설치하는 형태를 선택하였으며 다른 연구들이 분리형 반응기를 구성할 때 방전 반응기와 촉매 반응기를 따로 설치해야 했던 것과는 달리 방전반응기내에 일체형으로 설치할 수 있는 점이 본 반응기의 유리한 점이며 또한 방전/촉매 혼합 반응 역시 다단으로 구성이 가능한 구조이기 때문이다.

촉매일체형 탈질반응 실험은 실험실적으로 모의가스를 이용하여 진행하였으며, 확인 및 보정을 위하여 실 소형 디젤엔진 배기가스를 이용한 추가 적용 실험

결과를 거쳤다. 촉매 일체형 코로나 방전 반응기는 그림 2와 같이 제작하였으며 이때의 조건은 반응극간 거리 0.5 cm, 2단으로 구성하고 각단은 분리설치가 가능하도록 하였다. 2단을 연결한 반응기 높이는 10 cm이며 반응 전극은 60φ로 제작하였다.

모의 가스는 농도 조절이 가능하도록 일산화질소와 C₂H₄ 가스등을 MFC를 통해서 각각 유량을 조절하여 반응기에 주입하였으며, 이로부터 원하는 희석비로 조절할 수 있도록 그림 3과 같이 구성하였으며 반응전후의 저감 효율은 가스 분석기(IMR portable analyzer 및 ECO Physics, CLD 700 EL ht)를 통해서 측정하였다. 산소농도 측정은 IMR portable analyzer 및 Bacharach portable analyzer를 사용하였다. 코로나 반응기의 전원은 펄스형 전원장치에서 공급되며 그때의 전류 및 전압을 측정하였다. 가스 및 반응기 온도는 제작한 화로(furnace)를 사용하여 조절하였고 열전대(Thermo Couple)를 이용하여 측정하였다. 촉매는 Pt, Pd, TiO₂ 등 세 가지를 허니콤 형태로 이용하여 연구를 수행 하였다.

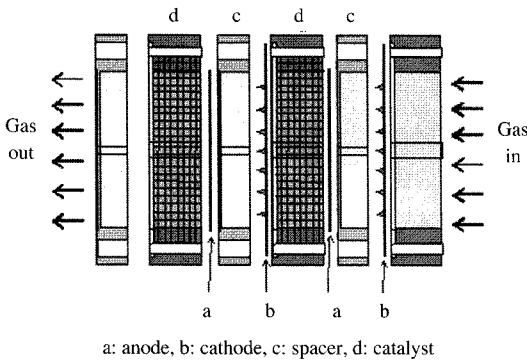


Fig. 1. Concept of plasma/catalyst hybrid DeNO_x reactor.

3. 실험 결과

3.1 코로나 반응기의 탈질특성

코로나 반응기의 탈질 효율을 확인하기 위해 모의

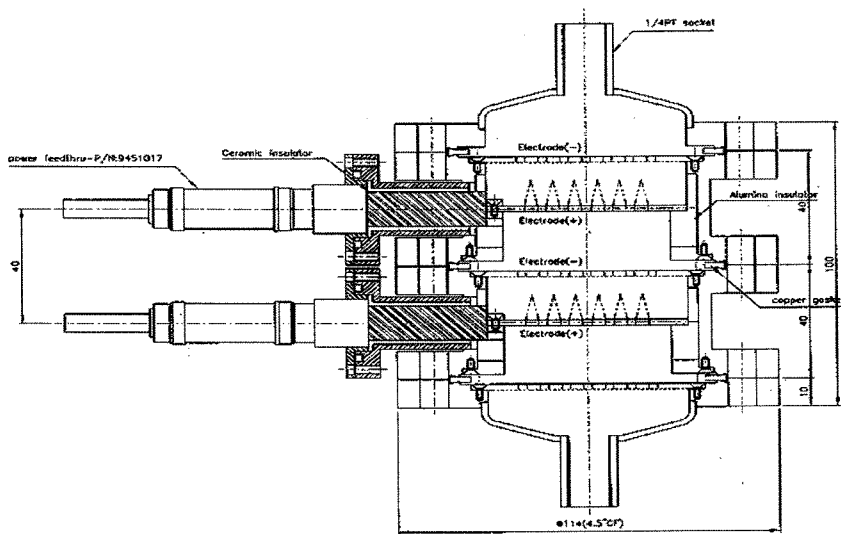


Fig. 2. Design of plasma/catalyst hybrid reactor.

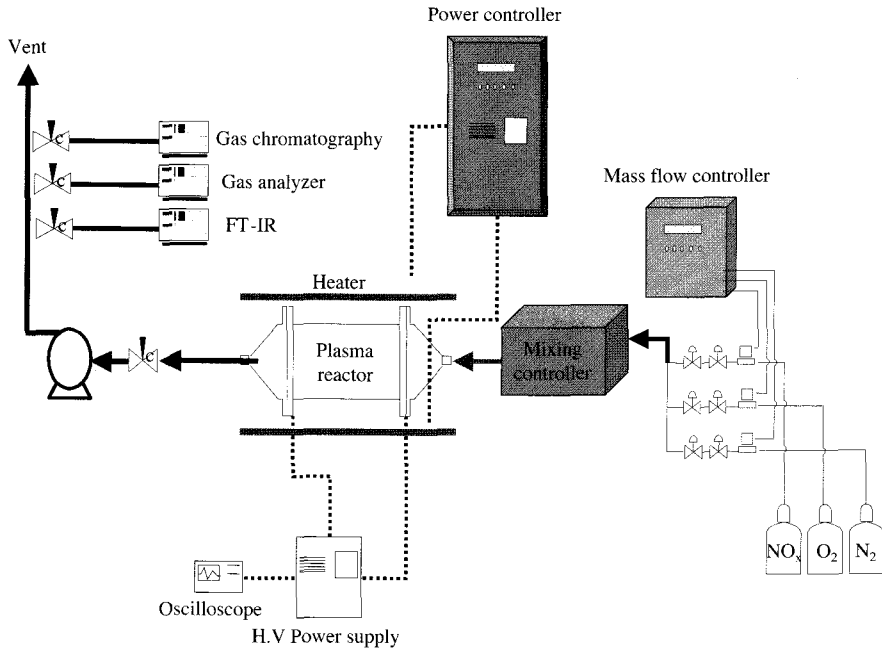


Fig. 3. Schematic diagram of plasma/catalyst hybrid DeNO_x system.

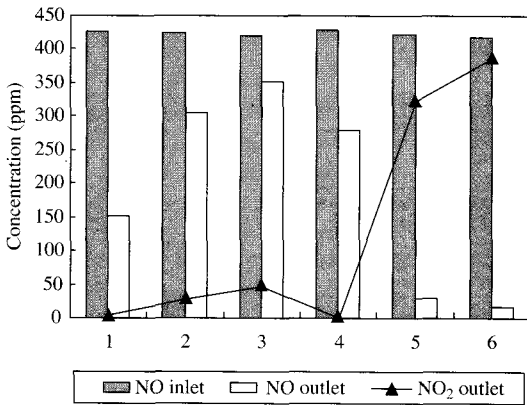
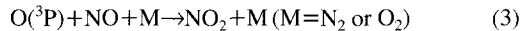


Fig. 4. DeNO_x efficiency at different gas components (2-Stage, 200°C, NO; 400 ppm/N₂) 1. O₂ 0%, 2. O₂ 1.5%, 3. O₂ 5%, 4. C₂H₄ 1,000 ppm, 5. C₂H₄ 1,000 ppm, O₂ 2.5%, 6. C₂H₄ 1,000 ppm, O₂ 5%.

가스를 이용한 기초실험을 먼저 수행 하였다. 그림 4는 반응기를 2단으로 구성하고 초기 NO 농도를 400 ppm/N₂ 수준에서 조절하여 사용하였으며 반응온도는 상온에서 200°C까지 변화하였다. 그림 4의 (1)~(3)을 살펴보면 (1) 산소농도가 0%인 경우 산화반응에

의한 NO₂ 발생량이 미미하여 NO의 제거율뿐만 아니라 전반적으로 NO_x에 대한 제거율도 높은 것을 확인할 수 있었으며 (2)의 1.5%와 (3)의 5%와 같이 산소농도가 증가할수록 NO의 제거율은 낮아지며 산소의 영향에 의한 NO₂ 생성량이 증가하여 전체적인 NO_x의 제거 효율 또한 낮아지는 결과를 확인하였다. 이러한 결과는 Penetrante 그룹에서 0~6%까지 산소 농도를 높여가며 산소의 영향을 살펴본 결과와 일치하며, NO의 NO₂로의 산화반응에 대하여 다음과 같이 설명할 수 있다. 인가 에너지 밀도가 낮을 때 (< 100 J/L) NO의 산화는 산소 라디칼을 통하여 식 (3)과 같이 이루어지며



높은 에너지 밀도(> 100 J/L)에서는 오존의 생성이 많아지고 그 결과 식 (4), (5)와 같이 오존이 산화반응을 주도하게 된다.



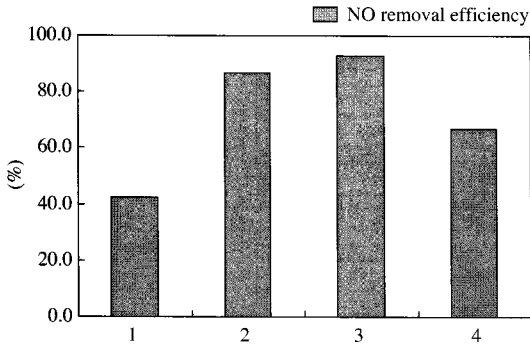


Fig. 5. DeNO efficiency at different gas temperatures (2-Stage, NO: 400 ppm, C₂H₄: 1,000 ppm, O₂: 1.5%/N₂). 1. R.T., 2. 100°C, 3. 200°C, 4. 300°C.

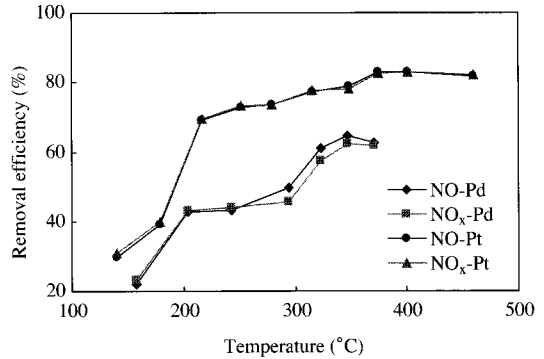
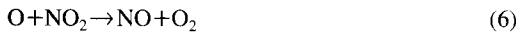


Fig. 6. DeNO_x efficiency at different reaction temperatures (1-Stage, NO: 150 ppm, C₂H₄: 1,000 ppm, O₂: 1.5%/N₂).

산소 라디칼은 산화반응뿐 아니라 반응온도에 따라서는 식(6)과 같이 NO₂에서 NO로의 역전환 반응을 발생시키기도 하는 것으로 알려져 있다.



또한 그림 4의 (4)~(6)을 살펴보면 탄화수소(HC, 여기서는 C₂H₄)의 존재가 산소 농도에 따라 NO₂ 생성에 큰 역할을 하고 있음을 알 수 있는 결과로써 그림에서 보듯이 NO의 제거율이 상승하는 반면 전체적인 NO_x의 제거율이 줄어드는 것은 탄화수소 존재시 산소농도가 높을수록 제거된 NO는 많아지지만 반면 NO₂로 산화되는 양 또한 많아지기 때문에 전체적인 NO_x의 제거효율은 높은 편이 아니며 단지 그림 5의 (1)~(3)과 같이 산소의 농도에 따라 일정한 경향을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

또한 그림 5는 탈질반응기를 2단으로 구성하고 초기 NO농도를 400 ppm/N₂, C₂H₄농도를 1,000 ppm, 산소농도를 1.5%로 구성하여 온도에 따른 탈질효율을 분석한 결과로써 일산화질소 제거효율은 100~200°C 사이의 온도에서 가장 좋은 것으로 나타났는데 이는 일반적인 탈질촉매제를 사용한 결과들과 유사한 결과를 나타낸 것이다. 또한 반응기를 1단으로 구성하여 실험해 본 사전결과에서는 그림 5와 같이 2단으로 구성된 조건에 비하여 10%정도 제거효율이 낮았다.

3.2 Pt, Pd, TiO₂ 촉매 사용시 탈질특성

배기가스에 포함되는 탄화수소류를 환원제로 적용

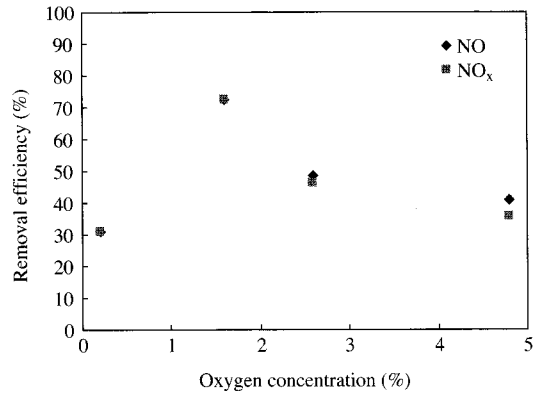


Fig. 7. DeNO_x efficiency at different Oxygen concentration of Pt catalyst. 1-Stage, 280°C NO: 150 ppm, C₂H₄: 1,000 ppm/N₂.

함으로 별도의 주입 비용을 줄일 수 있으며 특히 촉매 적용시 코킹을 방지할 수 있다는 C₂H₄를 선택하여 기본 실험을 수행하였으며 코로나와 촉매의 복합 효과를 알아보기 위해 기존에 많이 이용되고 있는 Pt와 Pd 촉매를 활용하였다. 그림 6은 Pt, Pd 촉매의 온도별 탈질효율을 알아본 결과로써 반응기 단수는 1단으로 구성하여 수행하였다. Pt 촉매의 경우는 200°C에서 Pd 촉매의 경우는 300°C 이상에서 60% 이상의 탈질효율을 나타내었으며 Pt 촉매의 경우 NO₂ 발생이 거의 없었는데 이는 Pt가 포함된 촉매를 사용할 경우 N₂O의 발생가능성이 높아 이와 같은 현상이 발생하는 것으로 이미 보고되었다. 그림 7과

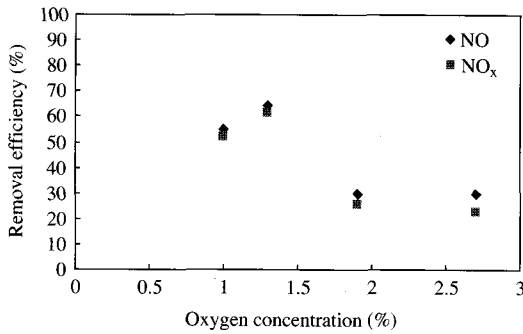


Fig. 8. DeNO_x efficiency at different Oxygen concentration of Pd catalyst. 1-Stage, 350°C NO: 150 ppm, C₂H₄: 1,000 ppm/N₂.

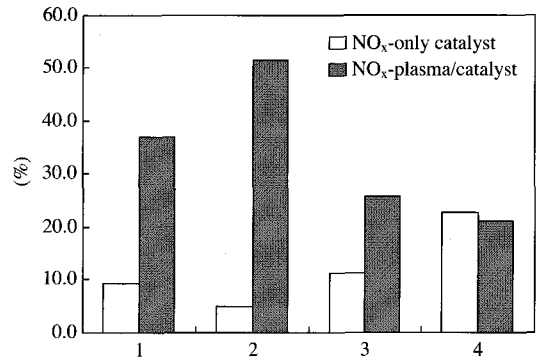


Fig. 10. DeNO_x efficiency for each reaction temperature of TiO₂ catalyst. 1-Stage, NO: 4,00 ppm, C₂H₄: 1,000 ppm, O₂: 5%/N₂. 1. R.T., 2. 100°C, 3. 200°C, 4. 300°C.

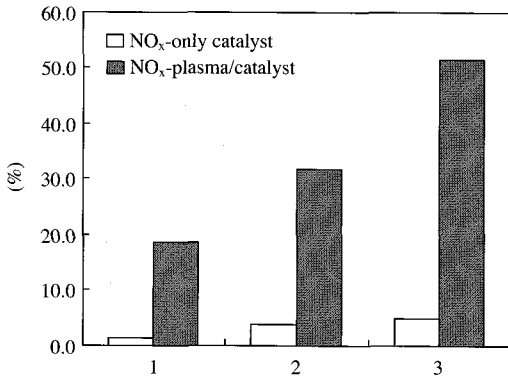


Fig. 9. DeNO_x efficiency at different Oxygen concentration of TiO₂ catalyst. 1-Stage, 100°C NO: 400 ppm, C₂H₄: 1,000 ppm/N₂. 1. O₂ 0%, 2. O₂ 1.5%, 3. O₂ 5%.

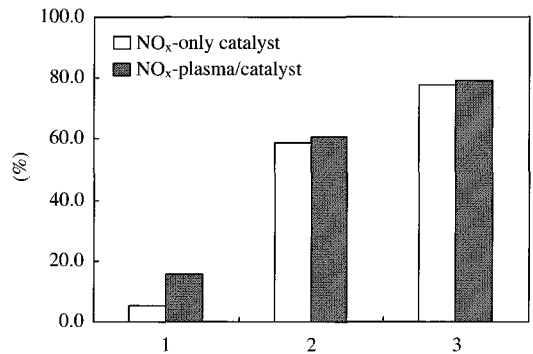


Fig. 11. DeNO_x efficiency of Pt catalyst (1-Stage, NO: 400 ppm, C₂H₄: 1,000 ppm, O₂: 1.5%/N₂). 1. 100°C, 2. 200°C, 3. 300°C.

8의 실험결과로부터는 두 촉매 모두 1.5% 부근의 산소농도에서 최적의 효과를 보여 산소농도가 높은 실배기가스 적용에 한계가 있음을 나타내고 있었으며 고농도 산소 영역일수록 NO_x 제거율이 NO 제거율보다 더욱 낮아짐 또한 주목할 만한 결과로 확인 할 수 있었다.

TiO₂ 촉매는 300°C 이하에서 촉매에 의한 전체적인 탈질 효과가 매우 낮게 나타났지만 NO₂ 제거에 있어서는 큰 효과를 보여 Pt/Pd 촉매와는 다른 결과를 보였다. 즉, 플라즈마 방전에 의한 NO₂ 생성량이 높은 조건에서 DeNO_x 효과가 크게 나타났다는 것이다. 즉, 그림 9에서 1. O₂ 0%, 2. O₂ 1.5%, 3. O₂ 5%일 경우에 전체적으로 촉매에 의한 NO의 제거효율뿐만

아니라 DeNO_x 효율 또한 낮았으며 코로나방전과 촉매를 복합 사용한 결과에서 NO의 제거효율 뿐만 아니라 DeNO_x 효율은 고농도 산소조건일수록 더 높게 나타나는 것을 볼 수 있었는데 고농도 산소 조건에서 발생하는 다량의 NO₂ 제거에 매우 효과적이라는 것을 알 수 있게 해주는 결과라 판단된다. 그림 10에서도 마찬가지로 NO₂ 발생량이 가장 높은 100°C 부근에서 가장 높은 탈질 효율을 보여주고 있다.

3.3 분리형 혼합 시스템 탈질특성

반응기를 1단으로 구성하고 음전극과 가스 배출구 사이에 촉매를 설치하여 방전반응기 후단부에 촉매

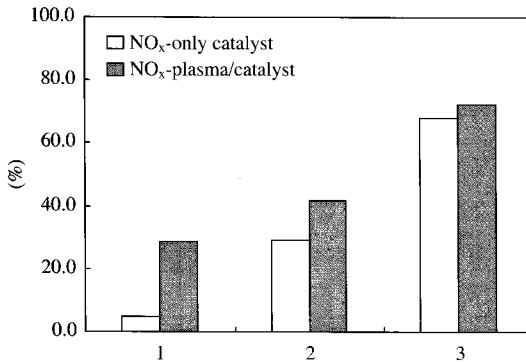


Fig. 12. DeNO_x efficiency of Pd catalyst (1-Stage, NO: 400 ppm, C₂H₄: 1,000 ppm, O₂: 1.5%/N₂). 1. 100°C, 2. 200°C, 3. 300°C.

Small diesel engine exhaust gas: HORIBA MEXA-9100H/ O₂: Bacharach.

Flow rate	CO (ppm)	CO ₂ (vol%)	THC (ppmC)
1,000 L/min	470~480	1.65	144
2,000 L/min	420~430	1.98	164

O₂: 17.4%

가 위치하도록 하였으며 촉매 효과가 좋은 산소 농도 1.5%조건으로 설정하였다. 그림 11은 Pt 촉매를 그림 12는 Pd 촉매를 이용해 수행한 탈질실험 결과를 각각 나타낸 것으로 플라즈마와 촉매를 복합적으로 응용할 경우 두 촉매와 300°C 영역 모두에서 NO 뿐만 아니라 산화반응으로 생성된 NO₂를 포함한 DeNO_x 효율이 좋아짐을 확인 할 수 있었다. 결과에서 특이할만한 점은 방전과 촉매와의 복합효과가 낮은 온도(100°C)에서는 단순한 효율의 합 이상의 뚜렷한 상승효과를 보여주고 있다는 점이다.

3.4 실험배기가스 탈질특성

모의가스를 이용한 연구결과와 비교하기 위해 사용된 가스는 소형디젤엔진 배기가스로 모의 가스에 비하여 산소 농도가 높고 CO, CO₂, 수분을 함유하고 있으며 다양한 HC를 포함하고 있는 가스로서 전체적인 농도는 낮은 특징이 있다.

앞에서 살펴본 바와 같이 탄화수소는 환원제로 작용하며 성공적인 NO의 환원을 위해서는 이 농도가 초기의 NO의 농도보다 매우 과량이 필요하다. 가솔린 희박엔진의 경우는 배출가스 성분내의 탄화수소

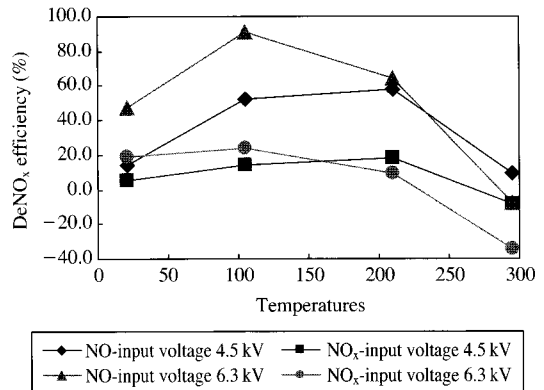


Fig. 13. DeNO_x efficiency of exhaust gas (2-Stage).

발생량만으로 가능하나 디젤엔진에서는 부족하다고 할 수 있기 때문에 고온에서의 NO의 NO₂로의 전환율이 낮으며 촉매도 그 효과가 낮을 것으로 예상할 수 있었다.

그림 13은 소형디젤엔진에서 배출되는 실 배기가스를 이용한 실험 결과로써 모의가스 실험에서와 달리 온도 증가시 일산화질소 및 산화반응으로 형성된 NO₂를 포함한 NO_x 제거율이 높아진 것과는 다소 상이한 결과를 보이고 있으며 입력전압에 따라 서로 약간 다른 경향을 보이고 있다. 즉 입력에너지가 클수록 200°C 이하에서는 NO 및 NO_x 제거효율이 더 좋은 것을 확인할 수 있었다. 이는 NO₂ 발생량이 높은 200°C 이하 영역에서 수분 및 탄화수소류와 반응하여 NO₂로부터 HNO₂나 HNO₃가 만들어져 전체 NO_x 농도가 낮아지는 것으로 판단되며 200°C 이상에선 상대적으로 NO₂의 생성량이 줄어들어 저감될 수 있는 총 NO_x의 양이 줄어들어 전체적인 DeNO_x 효율이 줄어들었음을 확인할 수 있었다. 또한 인가에너지가 상대적으로 높아 오존생성이 증가할 경우 실 배기가스내의 다양한 성분들과 반응하여 복잡한 화학반응을 이끌게 되는데 추가적인 정밀 분석과 반응공학적인 해석이 필요하게 되었다. 따라서 추가적인 연구를 통해 그 결과를 정리 발표할 계획이다. 그림 14에서 살펴보면 방전과 촉매의 복합효과에 의한 DeNO_x 효율은 실 배기가스를 이용한 실험에서도 촉매층 온도가 비교적 낮은 상온에서 뛰어난 결과를 보였으며 200°C 이하의 온도에서는 방전에 의한 탈질효율에 20~30% 이상의 높은 효과를 나타냈다 특

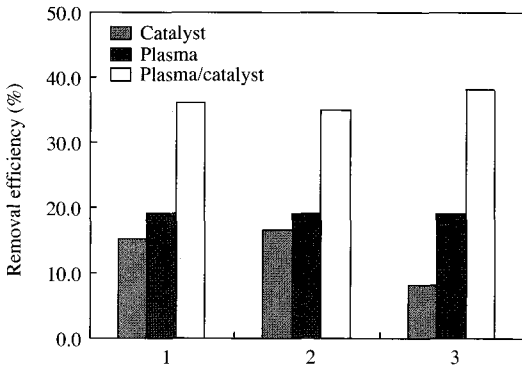


Fig. 14. DeNO_x efficiency of each catalyst condition for exhaust gas (2-Stage, room temperature, 1. Pt, 2. Pd, 3. TiO₂).

히 상온에선 여타 다른 온도 영역에서보다 높은 효율을 보여준 동경대 Oda 그룹의 실험 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

3.5 DC 전원 탈질특성

앞에서 사용한 코로나 전원시스템이 펄스전원이 아닌 DC전원을 이용한 방전반응에 의한 탈질효율을 측정하여 보았는데 DC 전원은 앞에서 사용한 펄스전원에 비하여 비교적 안정적인 설치조건과 조업조건을 제공하여 주는 시스템이지만 에너지 밀도가 낮은 단점이 있어 기본 연구에선 사용하지 않았다. 여기서 DC전원 역시 NO의 산화반응을 주로 유도하는 것으로 판단되었는데, 그림 15에서 살펴보면 실온(Room Temperature)에서 NO가 거의 산화 제거되었으며 실 배기가스를 이용한 연구에서도 유사한 결과를 얻었다 하지만 NO_x의 제거효율이 상승한 것을 보면 단순히 NO에서 NO₂로의 산화반응 뿐만 아니라 중간단계의 N_xO_y 형태의 산화반응이 발생한 것으로 보인다. 또한 온도에 대한 영향은 pulse전원을 사용한 그림 5의 결과와 상이하게 점점 제거효율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 앞서 설명한 바와 같이 본 연구에서 사용한 분석기는 분석시간이 빠른 일반 질소산화물 분석기를 이용하여 분석하였는데 아래와 같은 결과를 해석하기엔 부족함이 있었다. 따라서 추후 QMS나 MS 등 질량 및 반응중간물질을 분석할 수 있는 분석기를 활용한 세밀한 연구를 수행할 계획이다.

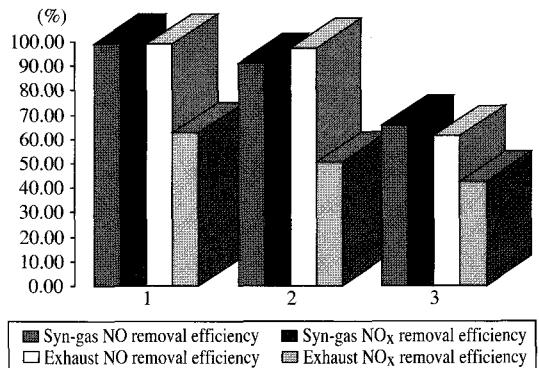


Fig. 15. DeNO efficiency of each reaction temperatures for DC power (2 stage, syn gas-NO 400 ppm, C₂H₄ 1,000 ppm, O₂ 5%/N₂, exhaust gas). 1. R.T., 2. 100°C, 3. 200°C.

4. 결 론

일반적인 플라즈마 방전만을 이용한 탈질 공정의 문제점을 극복하기 위한 방법으로 플라즈마와 촉매의 혼합형 탈질 장치에 대한 연구를 실험실적으로 진행하였다. 본 연구에선 다단계 코로나 반응기의 구조적 장점을 활용함으로써 반응기내에 촉매를 설치하는 일체형이나 방전판 후단에 촉매를 두는 분리형 방식으로 플라즈마와 촉매와의 반응성 향상을 목표로 연구를 진행 하였으며 플라즈마 방전에 의한 탈질반응은 가스 성분별 온도별 다양한 화학 반응을 유도하는 것으로 판단되었다.

모의가스를 이용한 연구결과에선 고농도 산소 조건에서 DeNO_x 효율은 낮으며, 탄화수소 첨가시 더 많은 NO₂를 생성하였고 NO₂ 생성량은 100°C 부근의 온도에서 가장 높게 나타났다.

Pt 촉매와 Pd 촉매를 이용한 연구결과에선 코로나 방전과 복합적으로 응용할 경우 DeNO_x 효율이 높아졌으며 특히 상온에서 뚜렷한 상승효과를 나타냈다. TiO₂ 촉매는 NO₂ 제거에 큰 효과를 보여 플라즈마 방전에 의한 NO₂ 생성량이 높은 조건에서 탈질 효과가 크게 나타났다.

실 배기가스의 경우 포함된 다양한 성분으로부터 발생하는 좀 더 복잡한 결과를 보여주었다. 고온의 상태와 높은 에너지가 주어졌을 때 방전 자체의 효

율도 낮았으며 탈질 축매들의 한계를 보여주었다. 하지만 모의가스의 실험과 같이 상온에서는 긍정적인 상승효과를 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 봉춘근, 부문자, 김종호, 이정주, 김신도(1998) SPCP를 이용한 오염물질(SO₂, NO_x)처리 특성, 한국대기보전학회지, 14(4), 333-341.
- 송영훈, 신동남, 신완호, 김관태, 최연석, 최영석, 이원남, 김석준(2000) 대기오염 물질 저감을 위한 저온 플라즈마 반응공정의 특성, 한국대기환경학회지, 16(3), 247-256.
- 송영훈, 신완호, 최연석, 김석준, 장길홍(1996) 대형 저온 플라즈마 탈황탈질 플랜트 연구, 1996년 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 2, 123-125.
- 송영훈, 최연석, 김한석, 신완호, 김상인, 정상현, 최갑석, 최현구, 김석준, 장길홍(1996) 저온 플라즈마 탈황탈질 공정의 운전전력 절감을 위한 실험연구, 한국대기보전학회지, 12(4), 487-494.
- Baek, H.C., D.H. Shin, J.K. Woo, S.K. Kim, D.C. Kim, and Y.S. Park (2000) A Study on Reaction Characteristics for NO_x Reduction in Flue Gas Denitrification using Plasma, J. of KSEE, 22(12), 2247-2254.
- Bosch, H. and F. Janssen (1998) Catalytic reduction of nitrogen oxides review on the fundamentals and technology, Catal. Today, 2, 369-532.
- Broer, S. and T. Hammer (2000) Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, Appl. Catal. B: Environ., 28, 101-111.
- Francke, K.P., H. Miessner, and R. Rudolph (2000) Plasma-catalytic process for environmental problems, Catal. Today, 59, 411-416.
- Hill, H.L. (1981) SCR Process Cuts NO_x Emissions, Hydrocarbon Processing, 141.
- Huang, H.Z., J.W. Hwang, J.Y. Jung, J.H. Han, V.I. Demidouk, and J.O. Chae (2000) A study on removal of NO_x in diesel engine using reductive catalyst, J. of KSEE, 22(12), 2255-2261.
- Jani, M.A., K.T. oda, K. Takaki, and T. Fujiwara (2000) An experimental comparison between electrode shapes for NO_x treatment using a dielectric barrier discharge, J. Appl. Phys., 33, 3078-3082.
- Oda, T., T. Kato, T. Takahashi, and K. Shimizu (1998) Nitric Oxide Decomposition in Air by using non thermal plasma processing with additives and catalyst, IEEE Trans. Ind. Appl., 34, 268-272.
- Penetrante, B.M. and S.E. Schultheis (1992) Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Springer-Verlag, Part B, 187 pp.
- Penetrante, B.M., M.C. Hsiao, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, P.H. Wallman, M. Neiger, O. Wolf, T. Hammer, and S. Broer (1996) Pulsed Corona and Dielectric-Barrier Discharge Processing of NO in N₂, Appl. Phys. Lett., 68, 3719.
- Penetrante, B.M., M.C. Hsiao, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, C.Z. Wan, G.W. Rice, and K.E. Voss (1997) Proceedings of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, 9-16.
- Penetrante, B.M., R.M. Brusasco, B.T. Merritt, W.J. Pitz, G.E. Vogtlin, M.C. Kung, H.H. Kung, C.Z. Wan, and K.E. Voss (1998) Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO_x, SAE Paper, 982508, 57-66.
- Penetrante, B.M. and C.R. McLarnon (1998) Effect of Gas Composition on the NO_x Conversion Chemistry in a Plasma, SAE paper, 982433.
- Penetrante, B.M. and C.R. McLarnon (1998) Effect of Reactor Design on the Plasma Treatment of NO, SAE paper, 982434.
- Sato, S., U.Y. Yu, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto (1991) Cu-ZSM-5 zeolite as highly active catalyst for removal of emission of diesel engines, Appl. Catal., 70, L1-L5.
- Shimizu, K. and T. Oda (1999) Decomposition of toluene by using a streamer discharge reactor combined with catalysts, IEEE Trans. Ind. Appl., 35, 1311-1317.
- Uhm, Han S. and Woong M. Lee (1997) An analytical theory of corona discharge plasmas, Phys. Plasmas, 4(9), 3117-3128.
- Yahiro, H. and M. Iwamoto (2001) Copper ion exchanged zeolite catalysts in deNO_x reaction, Appl. Catal. A: General, 222, 163-181.
- Yamamoto, T., C.L. Yang, M.R. Beltran, and Z. Kravets (2000) Plasma-Assisted Chemical Process for NO_x Control, IEEE Trans. Ind. Appl., 36(3), 923-927.