

N₂/O₂ 혼합가스에서 펄스코로나 방전을 이용한 NO_x 제거 모델링에 관한 연구

박광서* · 이형상** · 전배혁*** · 신현호** · 윤웅섭** · 전광민**

DeNO_x modeling in N₂/O₂ gas by pulsed corona discharge

Kwang-Seo Park, Hyoung-Sang Lee, Bae-Hyeock Chun,
Hyun-Ho Shin, Woong-Sup Yoon and Kwang-Min Chun

Key Words: DeNO_x, modeling, pulsed corona discharge

Abstract

The removal of nitrogen oxides(NO_x) from N₂/O₂ gas using a pulsed corona discharge was investigated as a function of the reduced electric field(E/N) and the energy density(J/L). A kinetic model was developed to characterize the chemical reactions taking place in a pulsed corona discharge reactor. The model calculates the fractional concentrations of radical species at each pulse-on period and utilizes the radicals to remove NO_x for the subsequent pulse-off period. Electron collision reaction data are calculated using ELENDF program to solve Boltzmann equation for electron energy distribution function, and the subsequent chemical reactions are calculated using CHEMKIN-II program to solve stiff ODE(ordinary differential equation) problems for species concentrations. The corona discharge energy per pulse and the time-space averaged E/N were obtained by fitting the model to experimental data. The model calculation shows good agreement with the experimental data, and predicts the formation of other species such as NO₂, O₃ and N₂O.

1. 서 론

디젤엔진에서 배출되는 질소산화물

* 동양공업전문대학 기계과

** 연세대학교 기계공학과

*** 연세대학교 자동차기술연구소

(NO_x)을 제거하기 위한 경제적인 방법으로 펄스 코로나 방전을 이용한 비열 플라즈마(nonthermal plasma) 방식이 활발히 연구되고 있다.[1-6] 코로나 방전은 대기압 근처에서 일어나는 상대적으로 낮은 전력의 전기적 방전을 말하며, 전자의 온도는 높지만 이온의 온도는 대기의 온도와 비슷하기 때문에 비열 플라즈마라 불린다. 코로나 방전에 의한 화학 반응

은 높은 에너지로 가속된 전자에 의해 시작되며 코로나 방전의 성장 과정중 스트리머 코로나(streamer corona)를 이용한다. 스트리머는 상대적으로 낮은 전압에서 길게 성장하므로 반응 공간이 넓고 공간 전하의 효과로 인하여 더 높은 에너지의 전자를 얻을 수 있기 때문이다. 스트리머란 전자, 분자, 그리고 이온간의 충돌 반응에 의하여 생성된 반응성이 매우 강한 라디칼(radical)이 고밀도로 존재하는 부분으로, 이 라디칼이 오염물질과 반응하여 무해한 물질로 변환시키는 역할을 한다. 펄스 코로나는 급격한 전압 상승에 의해 가벼운 전자들만이 가속되고 무거운 양이온(positive ion)의 확산은 최대한 억제되어 공간 전하로 작용하여 전계 강도를 높이는 효과를 주기 때문에 스트리머가 길게 성장할 수 있으며 또한 스트리머의 밀도도 높아지므로 활동성이 높은 전자를 많이 발생시키는데 효과적이다. $1\mu\text{s}$ 이하의 펄스 폭을 가지는 전압이 인가되었을 때 스트리머에서 스파크로의 전이가 억제되어 스트리머 발생 전압(streamer onset voltage) 이상의 높은 전압을 인가할 수 있다.[7]

펄스 코로나 방전을 이용한 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 휘발성 유기물(VOC) 등의 제거 방법에 대하여 수많은 연구가 이론적, 실험적으로 진행되어 왔다.[8-10] 특히 NO_x 제거에 대한 화학 반응 메카니즘은 광범위하게 연구되었다. 산소가 없이 질소만 있는 경우 NO 는 대부분 N_2 로 환원되며, 산소가 존재하면 NO 는 산소 원자와의 직접적인 반응 또는 오존과의 반응으로 인하여 NO_2 로 산화된다. NO_2 는 물(H_2O) 또는 유기물질로부터 생성되는 수산화기(OH)와 반응하여 제거되며, 이 때 생성되는 질산 또는 질산염은 별도의 전기 집진기 또는 필터

를 통하여 제거된다.

플라즈마 화학 반응에 대한 모델링은 유해물질 제거에 관련된 기본 원리를 설명해 주며, 실험 결과를 예측함으로써 플라즈마 장치의 성능 해석과 설계에 필요한 자료를 제공해 준다. 그러나, 펄스 코로나 방전의 화학 반응에 대한 완전한 이론적 해석은 다음과 같은 이유로 불가능하다.[2, 11] 첫째는, 스트리머 구조가 시공간적으로 급격히 변화(space-time variation)함에 따라 변하는 국소 전기장(local electric field)에 대한 정확한 해석이 되어 있지 않기 때문이다. 둘째는, 화학반응에 간여하는 species와 반응식이 너무 많으며, 아직도 알려지지 않은 반응상수가 많기 때문이다. Matzing[12]은 배기가스의 화학반응에 대하여 750개의 반응식을 사용하였으며, Sathiamoorthy[2]가 IVTAN에서 진행한 연구에서는 900개의 반응식을 사용하였다. 셋째는, 시공간적으로 변화하는 스트리머 또는 방전 펄스의 특성과 다양한 화학반응식을 연계하여 계산하여야 하기 때문이다. 따라서 모델링을 통한 완전한 정량적 예측은 아직 불가능하지만, 코로나 방전 장치의 성능을 해석하거나 부산물(byproduct) 생성을 예측하기 위하여 실험 결과와의 정량적 비교는 필요하다.

본 연구에서는 N_2/O_2 혼합가스에서 펄스 코로나 방전에 의한 NO 제거에 대하여 이론적 해석을 위한 모델링 기법을 도입하였다. 전자충돌반응에 대한 계산은 ELENDF 프로그램, 화학반응에 대한 계산은 CHEMKIN-II 프로그램을 사용하였다. 모델링의 초기 조건으로 필요한 전기 방전 특성, 즉 펄스당 방전 에너지와 평균 전기장(E/N)은 실험 결과와 조화시켜 선택하였다. 선택된 모델을 기준으로 계산한 결과는 실험결과와 정량

적으로도 일치함을 보여준다. 본 모델을 이용하면 유사한 코로나 반응장치의 성능을 예측하는데 사용될 뿐만 아니라 방전반응에서 생성되는 부산물의 예측도 가능할 것이다.

2. 실험장치와 실험방법

2.1. 실험장치

Fig 1에 장치의 개략도를 나타낸다. 기준 NO/N₂ 희석 가스에 N₂, O₂를 MCF(mass flow controller)로 섞어서 1L/min의 혼합 가스를 만들어 실험하였다. 플라즈마 반응기는 내경 36mm, 길이 300mm의 스테인레스 원통에 1mm 전극을 이용하였다. NO_x의 변화는 화학발광법(chemiluminescence)을 이용하는 NO_x미터(thermo environmental instruments, Medel 42h)로 측정하였다. 각각의 경우에 고전압 프로브(Tektronix, P6015A)와 전류 측정장치(Tektronix, A6302, A503s)를 이용하여 전압과 전류의 파형을 오실로스코프(LeCroy)로 기록하여 분석하였다.

가스 예열 장치는 플라즈마 장치에 유입되는 가스의 온도를 유지시키기 위해 필수적이다. 이때 원하는 가스의 온도를 얻기 위해 설정 온도까지 히터로 가열하였다. 본 실험에서는 플라즈마 반응기 이전에 설정온도에서 충분한 예열이 이루어지도록 하였으며 플라즈마 장치의 입구와 출구에서 가스의 온도를 측정해 설정 온도가 유지됨을 확인하였다. 플라즈마 반응기의 개략도는 Fig 2와 같다.

전원은 DC 펄스 파워를 이용하였으며 펄스 폭은 약 1.5 μ s이고 주파수는 225Hz 범위에서 가변이 가능하다. 승압부 1차단의 전압과 출력 전압의 관계가 Fig 3

에 나타나 있다. 본 실험에서는 1차측의 입력 전압을 140V로 고정시켜 사용하였다.

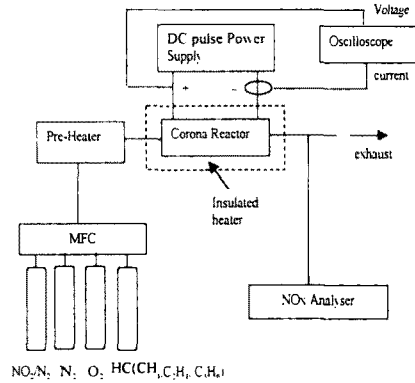


Fig 1. Schematic diagram of experimental Setup

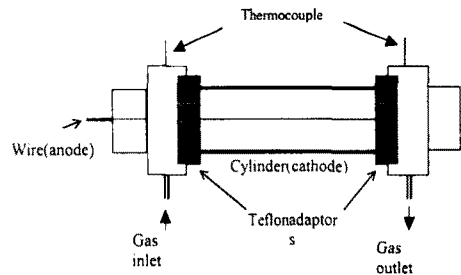


Fig 2. Plasma reactor

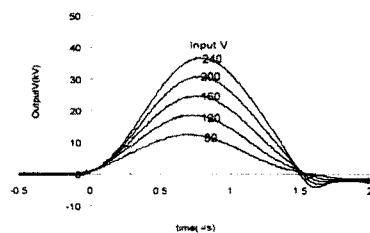


Fig 3. Input voltage vs. output voltage in pulse power supply

2.2. 실험방법 및 입력 에너지 밀도

코로나를 발생시켰을 경우 반응기의 양단에서 측정되는 전압을 방전 전압(discharge voltage)이라고 부르기로 한다. 방전 전력(discharge power, DP)은 취득된 인가 전압과 전류의 곱형으로부터 계산한다. 실제 반응에 영향을 주는 전력을 계산하기 위하여 전류의 곱형 중 전압과 반대의 위상을 갖는 음의 전류 값과 언더슈트로 생기는 음의 전압 값을 제외한 양의 전압과 전류 값만으로 방전 전력을 계산하였다. 그 식은 다음과 같다.

$$P_d = f \cdot \int V(t) \cdot I(t) dt \quad (\text{식1})$$

식에서 P_d 는 방전 전력, f 는 펄스 주파수, $V(t)$, $I(t)$ 는 시간에 대해 측정된 방전 전압 및 전류이다.

반응 가스에 전달되는 에너지 밀도(energy density)는 방전 전력을 유량으로 나눈 값으로 입력 에너지에 대한 반응 효율을 비교하는데 주로 사용되며 다음의 식으로 표현될 수 있다.

$$\text{energy density}(J/L) = \frac{P_d(W)}{Q_{flow}(L/sec)} \quad (\text{식2})$$

식1과 식2에 나타난 바와 같이 입력 에너지의 밀도는 단위 펄스당 에너지를 증가시키는 방법과 펄스 주파수를 증가시키는 방법, 그리고 유량을 감소시키는 방법으로 높일 수 있다. 본 실험에서는 펄스 전원의 입력을 140V, 유량을 1L/min으로 고정시키고 펄스 주파수를 30~220Hz로 가변하여 입력 에너지의 밀도를 변화시켰다.

3. 모델링

3.1. 전자 충돌 반응

코로나 방전 반응에서 자유 전자는 전기장에 의하여 에너지를 얻으며, 분위기 가스(background gas)와의 충돌 반응에 의하여 에너지를 잃는다. 이러한 에너지 변환에 의하여 이온, 준안정물질(metastables), 원자, 자유 라디칼(free radical) 등과 같은 다양한 species가 생성되며, 이때 생성된 species는 화학 반응성이 매우 크기 때문에 다른 가스 입자와 반응하여 안정적인 물질을 생성한다. 이와 같이 전자 충돌 반응에 의하여 생성되는 라디칼의 생성율을 구하기 위하여 전자충돌 반응상수와 전자의 이동속도(drift velocity)를 구한다.

전자충돌 반응상수는 전기장의 세기와 가스 조성에 따라 다르다. species i 의 전자충돌에 의한 반응상수는 다음과 같다.[13]

$$k_i = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_i(\epsilon) f(\epsilon) \epsilon d\epsilon \quad (\text{식3})$$

식에서 $\sigma_i(\epsilon)$ 은 species i 의 전자 충돌 단면(collisinal cross section)이며, $f(\epsilon)$ 은 Boltzmann equation으로부터 구한 전자에너지 분포함수이고, m_e 는 전자의 질량이다.

전자 충돌 반응에 대한 반응상수를 구하기 위하여는 먼저 전자 에너지 분포함수(electron energy distribution function)를 구해야 하는데, 이는 볼츠만 전달 함수(Boltzmann transport equation)를 계산하는 프로그램인 ELENDIF를 사용하였다. 에너지의 함수인 전자 충돌 단면(electron

collision cross-sections) 값은 전자 충돌에 의한 에너지 손실을 계산하기 위하여 반드시 필요한 데이터이며, 참조한 자료로는 Kinema사[14], Siglo사[15], 및 JILA[16]의 인터넷 홈페이지에서 제공하는 data, 그리고 나고야공대 Hayashi 교수의 data[17] 등이다.

3.2. 라디칼 생성율

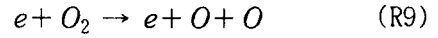
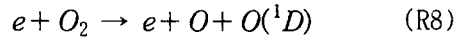
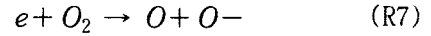
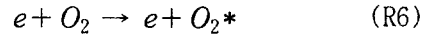
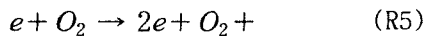
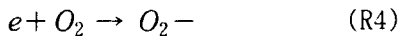
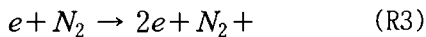
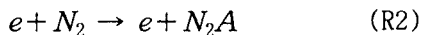
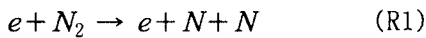
전자 충돌 반응에 의하여 생성된 라디칼의 생성율을 구하기 위하여 먼저 생성 효율(production efficiency)을 다음과 같이 정의한다.[18]

$$\eta_i = [N_i] / \bar{\epsilon} \quad (\text{식4})$$

식에서 N_i 는 i 번째 species의 농도이며, $\bar{\epsilon}$ 는 코로나 방전으로 소비되는 에너지 밀도이다. 방전 펄스 한 개의 에너지 밀도를 전기장의 세기 E , 전류 밀도 J , 방전 펄스 지속 시간 t_s 로 표시하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= EJt_s = Eq[e]v_{dt_s} \\ &= qN(E/N)[e]v_{dt_s} \end{aligned} \quad (\text{식5})$$

species i 의 농도 $[N_i]$ 를 구하기 위하여 다음의 전자 충돌 반응식에 관한 연립 미분방정식을 계산한다.



각 반응식에 대한 반응상수(k)를 식의 번호와 동일하게 하면, $[O]$ 의 농도를 구하기 위한 미분방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{d[O]}{dt} &= k_7[e][O_2] + k_8[e][O_2] \\ &\quad + 2k_9[e][O_2] \quad (\text{식6}) \\ &= (k_7 + k_8 + 2k_9)[e][O_2] \end{aligned}$$

코로나 방전에서 발생하는 $[O]$ 의 농도는 식6을 적분하여 구할 수 있지만, 펄스 지속 시간, t_s ,이 매우 짧다고 가정하면 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta[O] = (k_7 + k_8 + 2k_9)[e][O_2]t_s \quad (\text{식7})$$

식5와 식7을 식4에 대입하면, 코로나 방전에서 발생하는 $[O]$ 의 생성효율은 다음과 같이 표시된다.

$$\eta_o = \frac{(k_7 + k_8 + 2k_9)}{qv_d(E/N)} \cdot \frac{[O_2]}{N} \quad (\text{식8})$$

CHEMKIN의 화학반응 계산에 입력 data로 필요한 방전 펄스당 산소 원자(O) 라디칼의 생성율(fractional radical concentration per pulse)은 다음 식으로 구한다.[5]

$$X_o = \frac{\eta_o[N_o]E_p}{V_R N} \quad (\text{식9})$$

식에서 E_p 는 펄스당 스트리머 방전에 소비되는 에너지이며, V_R 은 플라즈마 반응 장치의 내부 체적이다. 다른 라디칼에 대하여도 같은 방법으로 생성율을 구한다.

3.3. 화학 반응

NO의 제거량과 부산물의 생성량을 계산하기 위하여 CHEMKIN-II 프로그램 [19]을 이용하였다. ELENDF를 이용하여 계산된 라디칼의 생성율과 전기 방전 반응 실험에서 구한 펄스당 에너지의 양은 CHEMKIN의 입력 data로 활용하였다. N2/O2 혼합가스에서 NO 저감 계산과 관련하여 고려한 species와 화학반응식의 수는 각각 32, 293개이다. 화학반응에 대한 반응상수는 Matzing[12]의 data를 기본으로 하고 NIST database[20]로 확인하였으며, 일부 반응상수를 수정 및 추가하였다. 예비 계산을 통하여 대부분의 이온 관련 반응식(전체 반응식의 약 2/3에 해당)들은 NOx 제거 반응에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였으나, 추후 정밀한 sensitivity analysis를 통하여 확인할 예정이며 본 연구에서는 모든 반응식을 고려하여 계산하였다.

3.4. 모델링 가정의 이론적 배경

다음은 펄스 코로나 방전을 이용한 NO 제거 반응 계산을 간단히 하기 위하여 가정한 사항을 정리한 것이며, 각각 그 이론적인 배경에 대하여 분석하였다.

· 전자 충돌 반응에 의한 라디칼 생성은 방전 초기의 극히 짧은 초기에 완료된다고 가정하였다. 따라서 전자 충돌 반응에 의하여 라디칼이 생성되는 기간에는 화학반응을 고려하지 않고, 라디칼

이 생성된 이후에 화학반응 계산을 하였다. 라디칼 생성에 대한 특성 시간(characteristic time scale)은 전자 충돌 반응식 R1, R9로부터 다음과 같이 계산한다.[1]

$$\tau_N = \frac{1}{k_1[N_2]}, \quad \tau_O = \frac{1}{k_9[O_2]} \quad (\text{식10})$$

대기압, 300K인 조건에서 90% N2, 10% O2인 혼합가스의 $[N_2] \sim 2 \times 10^{19} \text{ molecule/cm}^3$, $[O_2] \sim 2 \times 10^{18} \text{ molecule/cm}^3$ 이므로 전기장의 세기(E/N)를 150Td로 가정하면, 위 라디칼의 생성에 대한 특성 시간은 0.1~1ns이다. 기타 라디칼도 대부분 1~15ns이며, 특정 이온인 O2-만 ms이다.

· 방전 초기에 생성된 라디칼은 이후에 분위기 가스 또는 NO와 반응하여 다음 방전 펄스가 발생하기 전에 모두 소멸한다고 가정한다. 따라서 매 펄스마다 새로 생성된 라디칼을 입력 data로 하였다. Fig. 4는 80% N2, 20% O2의 혼합가스에서 E/N=150Td인 방전 펄스를 한번만 발생시켰을 때 각 라디칼들의 소멸되는 과정을 보여준다. NO 제거에 영향이 있는 라디칼들은 0.1 또는 1ms 이내에 모두 소멸되며, 반응성이 약한 O2*만 늦게까지 남아 있음을 알 수 있다. 펄스 코로나 방전에서 가능한 최대 주파수는 스트리머가 열전도에 의하여 냉각되는데 필요한 시간을 고려하여 10kHz를 초과할 수 없다고 하며, 이 이상의 주파수를 인가하면 스트리머가 아크(arc)로 발전한다고 한다. 따라서 어떤 주파수의 펄스 코로나에서도 이번 가정은 성립함을 알 수 있다.

· 분위기 가스(N2, O2)의 농도는 항상 일정하다고 가정한다. 즉, 매 펄스마다

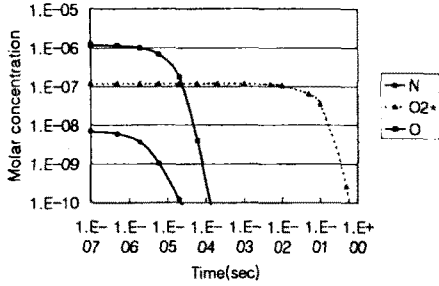


Fig. 4. Radical concentration vs. time after one discharge pulse

라디칼의 생성율을 계산할 때 분위기 가스의 농도를 일정하게 하여 계산한다. 모델링 계산시 분위기 가스의 농도는 조건에 따라 변화하지만 실험 조건(최대 에너지 밀도 200J/L)에서의 변화율은 1% 이내이며, 이 정도의 변화는 라디칼 생성을 계산에 영향을 미치지 않는다.

· 원통형 코로나 반응 장치 내부의 유동은 플러그 유동(plug flow)으로 가정한다. 반지름 방향의 입자 농도는 일정하고, 축방향의 확산 작용은 무시한다.

· 펄스 발생 기간(pulse-on period)에 반응장치 내부에는 스트리머가 균일하게 발생한다고 가정한다. 즉, 전기장의 세기가 동일하다고 가정하여 전자 충돌 반응을 계산한다. 본 모델링의 가정중 근거가 가장 불확실하여 계산 에러가 발생할 가능성이 큰 부분이다. 실제로 코로나 방전시 반응장치 내부의 전기장 세기는 시공간적으로 상당한 차이가 있으며 또한 급격히 변화하고 있다. 하지만, 방전 반응이 매우 짧은 시간에 발생하므로 이 기간 동안의 평균 전기장의 세기(E/N)를 가정하여 실험 data와 조화시키면 어느 정도 실험 결과와 일치하는 계산이 가능하다.

· 플라즈마 화학반응은 등온 과정이라고 가정한다. 즉, 반응 도중의 온도 변화

는 무시하며, 화학반응 계산 프로그램을 작성할 때 에너지 방정식을 포함시키지 않는다. 코로나 방전 반응에서의 온도 변화는 다음 두 가지를 생각할 수 있다. 첫째는 반응장치에 입력되는 전기적 방전 에너지에 의한 가열 작용이고, 둘째는 화학반응에서의 흡발열 반응에 의한 온도 변화이다. 각 원인에 대하여 온도 변화에 대한 가능한 영향을 분석하였다. 단열 상태에서 전기적 방전 에너지에 의한 가열 작용으로 증가할 수 있는 온도는 다음과 같이 계산하였다.

$$\Delta T = \frac{E_p \times N_p}{C_{pN_2} \rho_{N_2} V_{N_2} + C_{pO_2} \rho_{O_2} V_{O_2}} \quad (\text{식11})$$

식에서 E_p 는 펄스당 방전 에너지(본 연구에서는 14mJ), N_p 는 가스가 반응장치를 통과하는 동안의 펄스 수(본 연구의 실험 장치에서는 최대 4580번), C_p , ρ , V 는 각각 분위기 가스의 조성 성분인 질소와 산소의 정압비열, 밀도 및 체적비이다. 90% N_2 , 10% O_2 인 혼합가스에 대하여 계산하면 $\Delta T = 49.3K$ 이다.

단열 과정에서 화학반응의 흡발열 반응에 의한 온도 변화를 알아보기 위하여 화학반응 프로그램에 다음과 같은 에너지 방정식을 포함하였다.

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{1}{\rho C_p} \sum_{k=1}^K h_k \dot{w}_k W_k \quad (\text{식12})$$

식에서 h_k , w_k , W_k 는 k-번째 species의 비엔탈피, 생성율 및 분자량이다. 위에서와 동일한 조건으로 $E/N = 150Td$ 로 하였을 때, 반응장치를 통과하는 동안 29K의 온도증가가 계산되었다. 따라서 혼합가스가 반응장치를 통과하는 동안 총 78.3K의 온도 증가를 예측할 수 있지만,

유동중 열전달에 의한 주변으로의 열손실을 고려하면 온도 변화를 무시할 수 있다.

· 주파수의 변화에 관계없이 모든 방전 펄스는 전기적 특성이 동일하다고 가정한다. 즉, 모든 펄스의 방전 에너지와 전기장의 세기가 동일하다고 가정하면, 분위기 가스의 농도도 일정하므로 매 펄스 계산마다 입력되는 라디칼의 양을 동일하게 할 수 있다. 주파수가 증가할수록 펄스당 에너지가 감소하면서 NO 저감 비용이 감소한다는 실험 data[3]도 있지만, 전혀 영향이 없다는 상반된 실험 data[21]도 있다.

4. 결과 및 토의

4.1. 라디칼 생성율과 이동 속도

Fig. 5은 전자의 이동속도(drift velocity)에 대한 계산 결과를 보여준다. 이동속도는 전기장이 증가함에 따라 비례적으로 증가하며, O₂ 함유량에는 거의 영향을 받지 않는다. 전자의 에너지는 전기장으로부터 공급되는 에너지와 분위기 가스 입자와 충돌함으로써 손실되는 에너지와의 평형으로부터 구한다. 따라서, 손실 에너지가 매우 적은(0.05%-3%) 전자 충돌 반응에서는 전자 에너지가 전기장에 의해 크게 영향을 받게 되며, 또한 에너지 손실은 대부분 N₂ 입자와의 충돌에 의한 것이기 때문에 O₂ 함유량에는 거의 영향이 없다.

Fig. 6은 10%의 O₂가 함유됐을 때 ELENDF를 이용하여 구한 전자충돌 반응상수와 이동 속도로 계산한 펄스당 라디칼 생성율을 나타낸다. NO 저감에 중요한 영향을 미치는 질소 원자(N)의 생

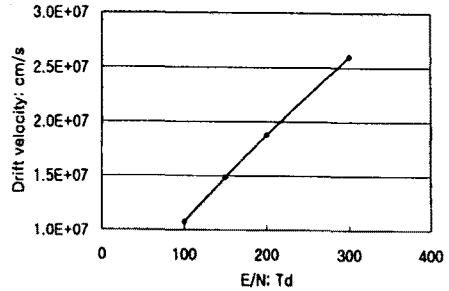


Fig. 5. Electron drift velocity

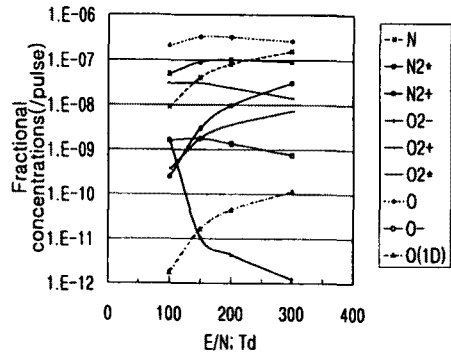
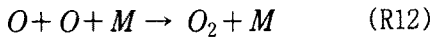
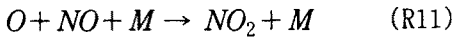
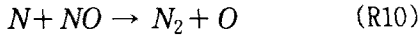


Fig. 6. Fractional radical concentration per pulse for 0.9 N₂/0.1 O₂ at E/N=100Td

성량은 전기장 세기에 따라 증가한다. 10% O₂ 첨가시에는 상당한 양의 산소 원자(O)가 생성됨을 알 수 있으며, 특히 낮은 전기장에서 N보다 훨씬 많은 양의 O가 생성된다. 이는 산소 분자의 해리(dissociation) 에너지(5.1eV)가 질소 분자의 그것(9.8eV)보다 낮아서 상대적으로 산소 분자가 해리되기 쉽기 때문이다. 또한 O의 생성율은 전기장이 150Td에서 최고를 나타냈다가 점차 감소하는 경향을 보인다.

4.2. N₂ 가스에서의 NO 저감 특성

Fig. 7과 8는 각각 온도 300K 및 500K에서 442ppm의 NO가 포함된 N2 가스를 펄스 코로나 반응장치에 통과시킬 때 NO 저감량과 부산물의 생성량을 보여준다. 전기장의 세기는 200Td로 하였으며, 이 때 실험 data와 일치되는 결과를 얻을 수 있었다. N2만 있을 때의 주요 NO 저감 반응은 다음과 같다.



NO는 R10의 반응에 의하여 대부분 N2로 환원되며, 이 때 생성되는 O는 R11과 R12의 반응으로 부산물인 NO2와 O2를 생성한다.

온도가 증가하면 R11과 R12의 반응상수가 감소함에 따라 NO의 저감량과 NO2, O2의 생성량이 모두 감소하는 경향을 보인다.

4.3. O2의 영향

Figs. 9-11는 코로나 방전 반응에서 O2 함유량이 NO 저감 및 NO2 생성에 미치는 영향을 보여준다. 전기장의 세기를 100Td로 하였을 때 실험 data와 일치되는 결과를 얻을 수 있었다. O2가 존재할 때 NO 저감에 중요한 반응은 R11을 포함하여 다음을 들 수 있다.

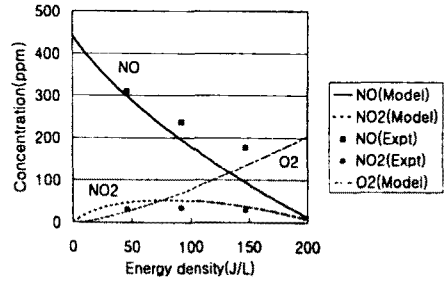
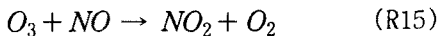
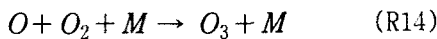
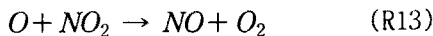


Fig. 7. Model calculation of NO reduction and byproduct formation, compared with the experimental data at E/N=200Td, T=300K with 0% O2

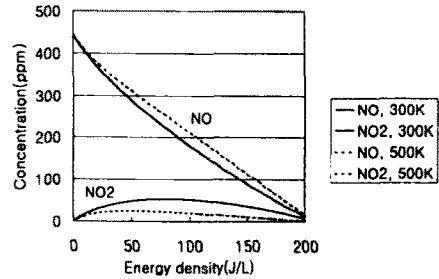


Fig. 8. Effect of temperature with the same condition in Fig. 7

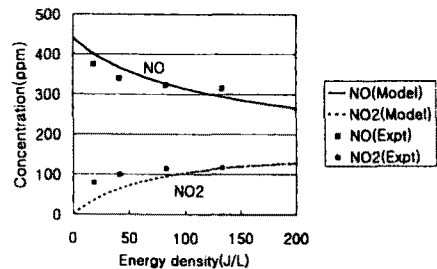


Fig. 9. Model calculation, compared with the experimental data at E/N=100Td, with 5% O2

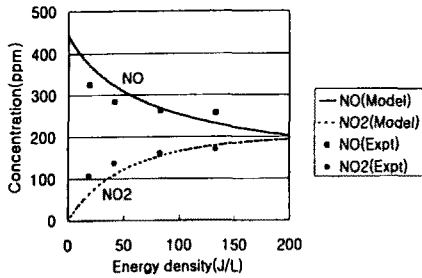


Fig. 10. Model calculation, compared with the experimental data at E/N=100Td, with 10% O₂

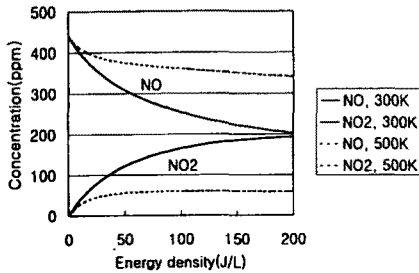


Fig. 11. Effect of temperature with the same condition in Fig. 10

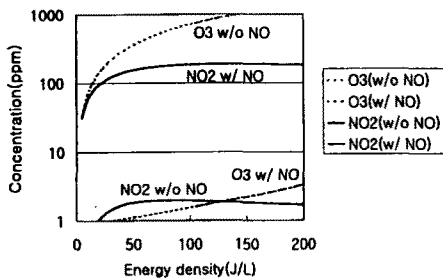


Fig. 12. Effect of NO on O₃ formation in 10% O₂ gas at E/N=100Td

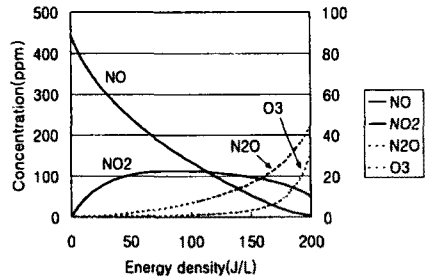


Fig. 13. Byproduct formation in 10% O₂ gas at E/N=200Td

O₂ 함유량이 증가하면 NO 저감량이 증가하면서 비례하여 NO₂ 생성량이 증가하는 것을 알 수 있다. O₂와 전자 충돌 반응에 의하여 생성된 다량의 O는 NO를 직접 산화시켜 NO를 저감시키기도 하지만(R11), 이 때 생성된 NO₂의 대부분을 다시 NO로 환원시키는 반응(R13)도 한다. 따라서 O₂가 존재할 때의 NO 저감 반응은 O 라디칼과의 직접적인 반응에 의한 것이 아니고, R14에 의하여 생성된 O₃가 NO와 반응하여 대부분의 NO를 NO₂로 산화시킨다.

O₃의 NO 저감 반응을 확인하기 위하여 NO가 포함되지 않은 90% N₂/10% O₂ 혼합가스를 플라즈마에 통과시킨 계산 결과를 Fig. 12에 나타낸다. NO가 포함되지 않은 경우에는 다량의 O₃가 생성되며, NO가 존재하면 이를 산화시키기 위하여 O₃의 생성량이 급격히 감소한다. 따라서 NO 저감에 O₃의 영향이 상당하다는 계산 결과를 얻었다.

Fig. 13은 90% N₂/10% O₂의 혼합가스에서 200Td의 전기장이 가해졌을 때 부산물의 생성을 나타낸다. 에너지 밀도가 높아지면 N₂O와 O₃의 생성량이 급증하는 경향을 보인다.

5. 결론

본 연구에서는 펄스 코로나 방전 반응에 대한 화학 반응 특성을 평가 및 예측할 수 있는 모델링 기법을 제시하였다. 전자 충돌 반응 계산은 ELENDF 프로그램을 사용하였으며, NO_x 제거 화학 반응은 stiff ODE(ordinary differential equation) solver인 CHEMKIN-II 프로그램을 사용하여 모델링 계산을 수행하였다. CHEMKIN의 입력 data로 필요한 펄스 방전 에너지와 펄스 발생 기간(pulse-on period)의 평균 전기장 세기(E/N)는 실험 data와 조화시켜 적절한 값을 선택함으로써 정량적으로 실험 결과와 일치하는 계산 결과를 얻을 수 있었으며, 부산물의 예측도 가능하였다.

본 연구의 모델링 기법은 시공간적으로 불균일하게 급변하는 스트리머의 특성을 무시하고 평균 전기장을 가정하였기 때문에 본질적으로 큰 에러의 가능성을 내포하고 있지만, 실험 data와의 조화를 통하여 플라즈마 화학반응에 대한 정량적인 해석이 가능함을 보여주었다. 또한 유사한 모델링에 사용되는 여러 가지 가정의 근거에 대하여 이론적인 해석을 시도함으로써 모델링에 대한 에러 가능성을 예측할 수 있도록 하였다.

N₂ 가스에 포함된 NO는 플라즈마 반응에 의하여 대부분 N₂로 환원되며, 부산물로 NO₂와 O₂가 생성하였다. O₂가 존재하면 전자 충돌 반응에 의하여 다량으로 생성된 O가 O₃를 생성시키고 이 O₃가 NO를 NO₂로 산화시키는데 주요한 역할을 한다. 부산물로 생성되는 O₃, N₂O 등은 에너지 밀도가 증가할수록 증가하는 경향을 보여주고 있다. 온도가 증가하면, 반응상수가 온도의 함수인 일

부 반응에 의하여 NO 저감량과 NO₂ 생성량이 저감되는 결과를 보여준다.

후기

본 연구는 한국과학재단이 후원하는 "디젤엔진의 입자상 물질과 질소산화물 동시 저감에 관한 기초적 연구" 과제 of 일부로 연구된 것입니다.

참고문헌

- (1) Amirov, R.H., et al, "Experimental studies on NO removal from methane combustion products using nanosecond corona discharge", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, pp.149-164, 1993
- (2) Sathiamoorthy, G., et al, "Chemical reaction kinetics and reactor modeling of NO_x removal in a pulsed streamer corona discharge reactor", Ind. Eng. Chem. Res., 38, pp.1844-1855, 1999
- (3) Puchkarev, V., Gundersen, M., "Energy efficient plasma processing of gaseous using a short pulse discharge", Appl. Phys. Lett. 71 (23), Dec. 8, 1997
- (4) Veldhuizen, E.M., et al, "Energy efficiency of NO removal by pulsed corona discharges", Plasma chemistry and plasma processing, Vol. 16. No. 2, 1996
- (5) Mok, Y.S., et al, "Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides", IEEE Trans. on Plasma Science, Vol. 26,

- No. 5, 1998
- (6) Smulders, E., et al, "Pulsed power corona discharges for air pollution control", IEEE Trans. on Plasma Science, Vol. 26, No. 5, 1998
 - (7) Clements, J.S., Mizuno, A., Finney, W.C., Davis, R.H., "Combined Removal of SO₂, NO_x, and Fly Ash from Simulated flue Gas Using Pulsed Streamer Corona", IEEE Trans. on Industry Applications, Vol. 25, No. 1, 1989
 - (8) Vogtlin, G.E., Bardsley, J.N., Penetrante, B.M., Wallman, P.H., "Final Report: Pulsed Plasma Processing of Effluent Pollutants and Hazardous Chemicals", UCRL-ID-118321
 - (9) Penetrante, B.M., Hsiao, M.C., Bardsley, J.N., Merritt, B.T., Vogtlin, G.E., Wallman, P.H., "Non-Thermal Plasma Techniques for Abatement of Volatile Organic Compounds and Nitrogen Oxides", Workshop on Plasma Based Environmental Technologies, 1995
 - (10) Penetrante, B.M., Pitz, W.J., Hsiao, Merritt, B.T., Vogtlin, G.E., "Effect of Hydrocarbons on Plasma Treatment of NO_x", Proc. of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, 1997
 - (11) Lowke, J.J., Morrow, R., "Theoretical Analysis of Removal of Oxides of Sulphur and Nitrogen in Pulsed Operation of Electrostatic Precipitators", IEEE Trans. on Plasma Science, Vol. 23, No. 4, 1995
 - (12) Matzing, H., "Chemical kinetics of flue gas cleaning by radiation with electrons", Adv. Chem. Phys., vol. 80, pp. 315-402, 1991
 - (13) Morgan, W.L., Penetrante, B.M., "ELENDF: A time-dependent Boltzmann solver for partially ionized plasmas", CPC 58, pp.127-152, 1990
 - (14) Kinema사 홈페이지, www.sni.net/~morgan/
 - (15) Siglo사 홈페이지, www.csn.net/~leanne/
 - (16) JILA사 홈페이지, jilawww.colorado.edu
 - (17) Hayashi, M., "Electron collision cross sections for molecules determined from beam and swarm data", in "Swarm studies and inelastic electron-molecule collisions", Springer-Verlag, New York, 1987
 - (18) Rosocha, L.A., et al, Treatment of hazardous organic wastes using silent discharge plasmas", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, pp.281-308, 1993
 - (19) Kee, R.J., et al., "CHEMKIN-II: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics", Sandia National Lab. report SAND89-8009B UC-706, 1992
 - (20) Mallard W.G., et al., "NIST chemical kinetics database - ver. 6.01", NIST standard ref. data, Gaithersburg, MD, 1994
 - (21) McLarnon, C.R., Penetrante, B.M., "Effect of reactor design on the plasma treatment of NO_x", SAE paper 982434, 1998