

## 선대 평판형 반응기에서 NO<sub>2</sub> 생성에 미치는 O<sub>2</sub>의 영향

박재운, 김성진, 김종달\*, 이선재, 하상태, 한상보, 이동훈.  
경남대학교 전기공학과, \*동명대학

### The influence of O<sub>2</sub> concentration on the generation of NO<sub>2</sub> by using the wire-plate reactor

Park Jae Youn, Kim Sung Jin, Kim Jong Dal, Lee Sun Jae, Ha Sang Tae, Han Sang Bo, Lee Dong Hoon  
Kyung Nam Uni, Dong Myung Col..

**Abstract** In this paper, the effect of O<sub>2</sub> concentration on NO removal and NO<sub>2</sub> generation by corona discharge from simulated flue gas was measured and estimated for the wire-plate reactor.

NO<sub>x</sub> removal rate was 0 ~ 30[%] under about 3.4[%] of oxygen concentration, however, it was difficult to remove NO<sub>x</sub> over 3.4[%] of oxygen concentration. It may be due to generate NO<sub>2</sub> from N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> molecules and converse NO to NO<sub>2</sub> by O and O<sub>3</sub>.

Magnetic field applied to electric field in plasma was very effective for NO<sub>x</sub> removal under 2[%] of O<sub>2</sub> concentration.

## 1. 서 론

기존 질소산화물의 제거에는 물리적, 화학적, 생물학적 방법 등의 다양한 방법이 제시되고 있고, 현재 전기화학적 방법을 이용한 유해가스처리 방법이 국제적인 경향이라고 사료되며, 질소산화물등의 유해가스 처리를 위해 각국의 환경관련 기업과 국영 및 대학 연구소가 중심이 되어 깊이 있게 연구되고 있는 실정이다.

본 연구는 대기오염의 중심적 위치에 있는 질소산화물을 물리적인 파라메타에 따른 분석을 시도하였다. 우선 산소와 질소의 플라즈마 반응기 내부로의 유입가스 농도비에 따른 상호영향을 조사하였다. 일반적으로 연소반응 이후 5[%] 내외의 O<sub>2</sub>가 재배출되고 있고, 이러한 배출가스를 본 연구에서는 전기적인 방법을 이용하여 재처리하고자 한다. 또한 여러 조건하에서 실제로 생성될 수 있는 연소반응 후의 질소산화물을 모델로 하여 모의가스를 만들고 산소의 체류시간, 전원 주파수 및 파형, O<sub>2</sub> 농도, 전력, 전압, 촉매, 유속 등에 따라 측정하고 이들의 제거 경향을 상호 분석하였다. 대부분 배출가스들은 재처리 과정에서 부정적인 결과를 야기하므로 이들의 화학적 리사이클에 관한 분석은 필요하다고 할 수 있다. 그러므로 가스 상호간의 전기화학적 관계를 규명하는 것이 필요하며 이것이 본 연구의 목적이다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험장치 및 실험방법

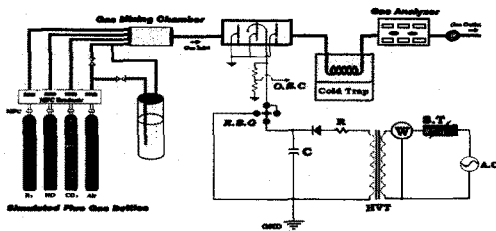


그림 2.1. 실험장치 구성도

Fig. 2.1. Schematic diagram of experimental setup

그림 2.1은 본 연구에 사용된 실험장치의 구성도이다. 그림에서 나타난 것과 같이 실험장치는 방전 플라즈마를 발생시켜 유해가스를 산화 변환시키는 반응기, 모의연소가스(NO-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Air)의 유량을 조절하는 자동 유량계(MFC : Mass Flow Controller), 혼합가스중의 수분을 제거하여 가스분석 장치의 센서를 보호하기 위한 콜드 트랩(Cold Trap) 그리고 혼합가스 성분을 분석하는 초정밀 연소가스 분석 장치(Greenline MK2, Eurotron/Italy)로 구성되어 있다.

펄스전원은 고전압 변압기(20[kV], 200[μA], 4[KVA]), 고전압 회로보호용 안전저항(100[kΩ]), 고전압 다이오드(10[kV], 7개) 및 평판 콘덴서(2500[pF], 30[kV], 8개)로 반파 정류회로로 직류 전압을 발생시켜 로타리스파크갭(R.S.G : Rotary Spark Gap) 스위치를 사용하여 구형파 펄스전압을 발생시켰다. 또한, 구형파펄스의 펄스반복율은 로타리스위치 구동모터의 회전수로 조절할 수 있다.

반응기는 테프론을 사용하여 제작하였으며, 앞면에는 내부의 방전상태를 확인하기 위해 투명 아크릴을 사용하였다. 방전선은 길이 150[mm], 직경 0.3[mm]의 텅스텐 선을 사용하였고, 접지극은 150[mm]×45[mm]×10[mm] (가로×세로×두께)인 동판을 사용하였다. 플라즈마 반응기의 크기는 250[mm]×170[mm]×100[mm]이고, 선전극과 평판전극간 거리는 20[mm], 반응기 입·출구의 내부 직경 6[mm]인 선대평판반응기를 2단으로 설치하여 모의가스가 골고루 에너지가 전달되도록 제작하였다. MFC를 이용하여 모의가스의 유량 및 유속을 일정하게 유지하였으며, 플라즈마 반응기 내부의 이온이나 라디칼의 영향을 극대화하기 위해 2단 선대평판반응기를 선택하였다.

방전전압 및 전류 파형은 Pulse Electronic Co.에서 제작된 High Voltage Probe(내압 50[kV], 2000:1)을 이용하여 LeCroy LC 334A 500[MHz] 오실로스코프로 측정하였다. NO<sub>x</sub> 농도는 Greenline Mk2 가스분석기를 사용하여 측정하였다. 또한, 자기인가를 위해서 자속밀도(B<sub>z</sub>)가 약10000[gauss]인 Samarium-Cobalt 재질의 영구자석을 이용하였다.

실험은 상온 상압에서 행하여졌으며, MFC를 사용하여 모의연소가스(NO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) 유량을 6[L/min]로 일정하게 하고 모의연소가스의 조성을 N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, NO+CO<sub>2</sub> 등으로 하여 펄스전압과 펄스반복율 및 산소농도에 따른 NO 및 NO<sub>2</sub>의 농도 변화를 조사하였다. 또한, 전계와 직각방향으로 자계를 인가한 경우 O<sub>2</sub>가 NO에서 NO<sub>2</sub>로의 산화반응에 어떤 영향을 주는가의 관계를 측정 분석하였다.

### 2.2. 실험결과 및 고찰

#### 2.2.1 NO<sub>2</sub> 생성에 대한 인가전압의 영향

그림 2.2는 자계의 유무에 대한 펄스 전압의 증가에 따른 NO 및 NO<sub>2</sub> 농도의 변화를 나타낸 것이며, 펄스의 반복율은 250[pps]이다.

모의 연소가스의 구성은 NO-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Air이고, CO<sub>2</sub> : 11.9[%], O<sub>2</sub> : 4.4[%], NO : 0.02[%] 및 N<sub>2</sub> : 83.68[%]로서 가스유량 6[L/min]로 일정하게 유지하였다.

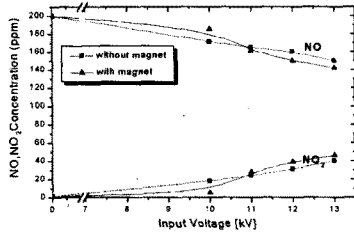


그림 2.2. 인가전압에 대한 NO와 NO<sub>2</sub> 농도  
Fig. 2.2. NO, NO<sub>2</sub> concentration on the input voltage

그림에서 약 10[kV]에서 코로나가 발생하여 NO제거 및 NO<sub>2</sub>가 발생되기 시작하고 전압상승에 따라 NO량은 감소되나 NO<sub>2</sub>는 상당한 양이 생성되어 NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>) 제거량은 매우 낮게 나타났다. 자체인가의 경우가 NO 제거 및 NO<sub>2</sub> 생성량이 약간 많은 것을 알 수 있다.

따라서, 철가스가 주입되지 않은 단순한 전기적 방전에 의한 경우, 플라즈마 중 산소(O<sub>2</sub>)분자로부터 발생된 라디칼 O, O<sub>3</sub>에 의해서 NO가 대부분 NO<sub>2</sub>로 변환되는 것으로 추정된다. 또한, 10[kV]에서는 자체인가시보다 비인가시보다 오히려 NO제거 및 NO<sub>2</sub>생성량이 적은 것을 볼 수 있다. 이는 자체인가의 경우 코로나 On-Set 전압이 높기 때문인 것으로 사료된다.<sup>[12]</sup>

그림 2.3은 자체유무에 대한 펄스 반복율 변화에 따른 NO제거 및 NO<sub>2</sub>생성량을 나타낸 것이며, 펄스전압 크기는 11[kV]로 일정하다. NO초기농도는 137[ppm]이고, 모의 연소가스의 유량은 6[L/min]로 하였다.

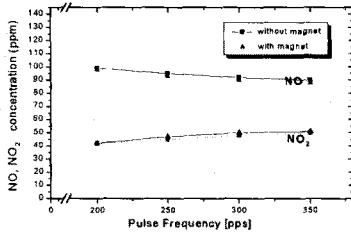


그림 2.3. 펄스 반복율에 대한 NO와 NO<sub>2</sub> 농도  
Fig. 2.3. NO, NO<sub>2</sub> concentration on frequency

펄스 반복율의 증가에 따라 코로나 개시전압은 낮아지고, 플라즈마가 대면적화되어 NO산화율이 약 300[pps]까지는 약간 증가되었다. 이는 펄스 반복율 증가에 따라 펄스 전압의 오버슈트 전압이 증가하고, 반응기 내부의 에너지 증가에 따른 영향으로 사료된다. 그러나 300[pps] 이후에는 포화하는 경향을 보였다. 그림 2.2와 그림 2.3의 코로나 방전 플라즈마에 의한 NO<sub>x</sub>제거특성에서 NO<sub>2</sub>의 다량 생성으로 인해 NO<sub>x</sub>제거량은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

### 2.2.2 NO<sub>2</sub> 생성에 대한 CO<sub>2</sub>의 영향

그림 2.4는 모의 가스의 조성을 NO와 CO<sub>2</sub>만으로 구성하여 펄스 전압을 증감함에 따라 NO, CO 및 NO<sub>2</sub>농도 변화를 나타낸 것으로 NO<sub>2</sub> 생성에 미치는 CO<sub>2</sub>의 영향을 측정하는 것이다. 펄스전원 반복율은 250[pps], 가스의 유량은 6[L/min]로 일정하게 유지하였다. NO 초기농도는 140[ppm]이고, CO<sub>2</sub>는 10.9 [%]이다.

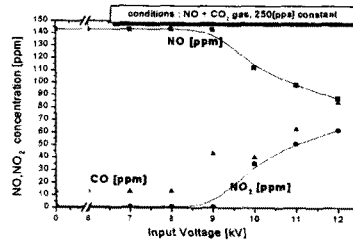


그림 2.4. 인가전압에 대한 NO와 NO<sub>2</sub> 농도  
Fig.2.4. NO, NO<sub>2</sub> concentration on the input voltage

그림에서 펄스 전압 증가에 따라 CO 및 NO<sub>2</sub> 농도가 같은 경향으로 증가한다. 이는 방전 플라즈마에 의해 CO<sub>2</sub>분자가 분해되어 CO 및 O 등이 발생되고, O라디칼과 NO분자의 반응에 의하여 NO<sub>2</sub>가 생성되는 것이다. 또한, NO가 NO<sub>2</sub>로 최대 44[%]까지 산화되지만 13[kV] 이상의 고전계 영역에서는 전로파괴로 인해 플라즈마가 매우 불안정하게 되어 더 이상 산화반응이 발생하지 않았다. 따라서, 모의 연소가스의 구성 중 CO<sub>2</sub> 분자도 NO의 산화반응에 영향을 있음을 예측할 수 있다.

### 2.2.3. NO<sub>2</sub> 생성에 대한 O<sub>2</sub>의 영향

그림 2.5는 NO<sub>2</sub>발생 메커니즘 조사를 위해 공기중의 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>가 NO<sub>2</sub>의 생성에 미치는 영향을 나타내었다.

이는 모의 연소가스 조성을 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>만으로 구성하여 펄스 전압 증가에 따른 NO<sub>2</sub> 생성량을 측정하는 것으로서, 이때 가스유량 6[L/min], O<sub>2</sub>농도 1.7[%] 및 5.1[%], 펄스 반복율을 250[pps]로 일정하게 유지시켰다.

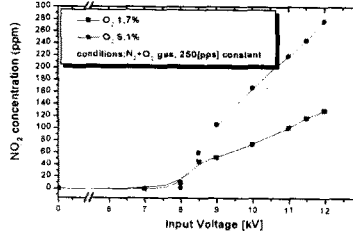
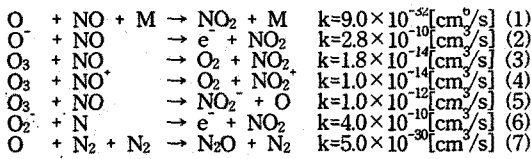


그림 2.5. 인가전압에 대한 O<sub>2</sub> 농도별 NO<sub>2</sub> 농도  
Fig. 2.5. NO<sub>2</sub> concentration as O<sub>2</sub> concentration on input voltage

그림 2.5와 같이 펄스 전압 증가에 따라 NO<sub>2</sub>생성량이 급속히 증가하였으며, 특히 O<sub>2</sub>농도 1.7[%]일 때 보다 5.1[%]일 때 NO<sub>2</sub>생성량이 두 배 이상 크게 나타났다.

이는 방전에 의한 플라즈마 에너지에 의해 O<sub>2</sub>분자 및 N<sub>2</sub>분자가 라디칼로 변화되어 라디칼 반응에 의해 NO<sub>2</sub>가 생성되는 것으로 사료된다. 또한, 동일한 모의가스 조성 중에서 O<sub>2</sub>농도 증가에 따라 플라즈마 영역에 보다 많은 O, O<sub>3</sub>등의 라디칼이 존재하게 되어 다음 식과 같은 반응으로 활성화됨으로서 NO<sub>2</sub>의 생성량이 급격히 증가되는 것으로 사료된다. 따라서, O<sub>2</sub>가 존재하는 가스조성 중에서 단순한 전기적 방전에 의해서는 NO<sub>x</sub>제거가 어렵다는 것을 알 수 있다. 이는 펄스 코로나 방전에 의해 발생된 플라즈마 중의 높은 에너지를 가진 자유전자가 모의 연소가스 중 산소(O<sub>2</sub>)분자와 충돌함으로써 O<sub>2</sub>로부터 발생된 O, O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>3</sub>등에 의하여 식(1)~식(5)와 같이 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화 및 식(6), 식(7)과 같이 라디칼 O, O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>와의 반응에 의해 새로운 NO<sub>2</sub>가 생성되기 때문인 것으로 사료된다.



### 2.2.4 NO<sub>2</sub> 생성에 대한 자계의 영향

그림 2.6과 그림 2.7은 모의 연소가스 유량(N<sub>2</sub>-NO-Air, 6[l/min]) 펄스전압 11[kV], 펄스 반복율 250[pps]로 일정하게 하여 자계인가 및 비인가시의 O<sub>2</sub>농도 변화에 따른 NO, NO<sub>2</sub> 농도 및 NO<sub>x</sub>제거율을 보인 것이다.

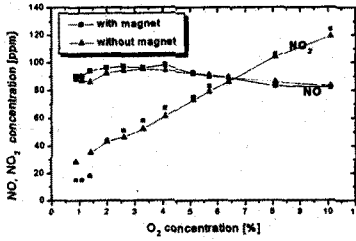


그림 2.6. O<sub>2</sub> 농도에 따른 NO와 NO<sub>2</sub> 농도  
Fig. 2.6. NO, NO<sub>2</sub> concentration as O<sub>2</sub> concentration

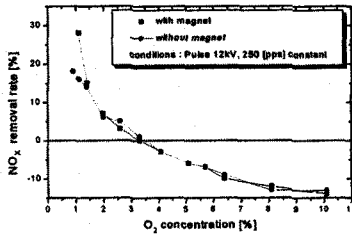


그림 2.7. O<sub>2</sub> 농도에 따른 NO<sub>x</sub> 제거율  
Fig. 2.7. NO<sub>x</sub> removal rate as O<sub>2</sub> concentration

그림 2.6에서와 같이 O<sub>2</sub>농도가 2[%]이하, 자계인가의 경우 NO<sub>2</sub>생성량이 자계비인가 경우보다 현저히 작고, 그 이상의 농도에서는 오히려 자계인가의 경우가 약간 많았다. 또한, 그림 2.7에서 O<sub>2</sub>농도 2[%]이하, 자계인가의 경우가 자계비인가에 비해 NO<sub>x</sub>제거율이 높은 것으로 나타났다. 이는 자계인가시 상자성의 성질이 있는 산소 분자가 자계 표면으로 끌려 O, O<sub>3</sub> 등의 산소활성종의 발생이 줄어 NO<sub>2</sub>의 생성량이 감소하는 것으로 사료된다.

O<sub>2</sub> 농도 3.4[%]이상의 경우 오히려 NO<sub>x</sub>제거율이 감소 경향을 나타내었다. 이는 O<sub>2</sub>농도가 높은 경우에 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되고, N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>분자간의 NO<sub>2</sub>생성반응으로 인하여 NO<sub>x</sub>농도가 증가되기 때문으로 사료된다. 따라서 O<sub>2</sub>농도가 3.4[%]이상의 경우 방전플라즈마에 의해서는 NO<sub>x</sub>제거가 상당히 어려우므로 첨가제(NH<sub>3</sub>, HC계열), 촉매(Cu-ZSM5, Na-ZSM5, TiO<sub>2</sub>등)를 결합한 Hybrid 방법을 이용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

### 제 5 장 결 론

본 연구에서는 코로나 방전 플라즈마를 이용 NO의 산화 및 제거반응과 NO<sub>2</sub>의 생성반응과정을 측정·분석하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 모의 연소가스(NO-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Air)에 고전압을 인가하

면 초기NO의 양은 감소되나 NO<sub>2</sub>가 상당한 양이 생성되어 NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)는 거의 제거되지 않았다.

(2) 펄스 반복율이 증가함에 따라 플라즈마 중 전자 에너지가 증가함으로서 NO의 산화율이 300[pps]까지 증가되었다. 300[pps]이후에는 포화하는 경향을 보였다.

(3) O<sub>2</sub>농도 2[%]이하에서 자계인가의 경우가 자계비인가에 비해 NO<sub>2</sub>생성량이 매우 작아 NO<sub>x</sub>의 제거율이 높았으며, 이는 O<sub>2</sub>의 상자성체 성질 때문인 것으로 사료된다.

(4) O<sub>2</sub>농도 증가에 따라 NO제거에는 큰 영향이 없으나 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화반응에 영향을 주었고, N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>에 의해 NO<sub>2</sub> 생성반응으로 인하여 NO<sub>x</sub>총량이 증가하였다. 특히 O<sub>2</sub>농도가 약 3.4[%]이상에는 방전플라즈마만으로는 NO<sub>x</sub>의 제거가 어렵다는 결론을 얻었다.

### 참 고 문 헌

- [1] 清水一男 外 3人, "濕式プラズマガス處理", 放電プラズ마によるガス狀 環境汚染物質の處理技術に關する總合的研究, pp. 69~78, 1994.
- [2] J.S.Chang, "Energetic electron induced plasma processes for reduction of acid and greenhouse gases in combustion flue gas", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub. Co., pp 1-32, 1993.
- [3] Kazuo Shimizu, Hiroyuki Sone, Akira Mizuno, "Effect of water on NO<sub>x</sub> removal using pulsed discharge plasma", 靜電氣學會講演論文集, pp. 355~358, 1993.
- [4] J. S. Chang et al., "The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NO<sub>x</sub> in a combustion flue gas by superimposing surface/silent discharge plasma reactor", 放電プラズ마によるガス狀 環境汚染物質の處理技術に關する總合的研究, pp. 59~68, 1994.
- [5] K. Mizuno, K. Shimizu, K. Yanagihara, K. Kinoshita, H. Tsunoda, H.Kim and S. Katsura, "Effect of Additives and Catalysts on Removal of Nitrogen Oxides Using Pulsed Discharge" Proc. of 1996 IEEE-IAS Annual Meeting., Oct. 6~10, San Diego, CA, Vol. 3. pp 1808~1812, 1996.
- [6] J.S.Chang, K.Urashima, M.Arquilla, T.Ito, "Reduction of NO<sub>x</sub> from Combustion flue Gases by Corona discharge activated Mathane radical Injections", Combust. Sci. and Tech., Vol. 133, pp. 31~47, 1998.
- [7] H. Shaw, "Aqueous Solution Scrubbing for NO<sub>x</sub> Control in Munitions Incineration", The Amr. Soc. of Mechanical Engineers, August 1976.
- [8] T. Oda, T. Kato, T. Takahashi, and K. Shimizu. "Nitric Oxide Decomposition in Air by Using Non-Thermal Plasma Processing," Proc. of IEJ-ESA 1996 Joint Symposium on Electrostatics, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan, Oct. 30-31, pp. 17~28, 1996.
- [9] J.S.Chang and A.L.C.Kwan, "Negative ion Chemistry of Air Cleaning Coaxial Wire-Tube Electrostatic Precipitator", Proceedings ICESP VII, Kyongju, Korea, Sep. 20~25, pp. 322~329, 1998.
- [10] 박재윤, 김진호, 고희석 "펄스 스트리머 방전을 이용한 NO<sub>x</sub> 제거", 전기전자재료학회, Vol 10, NO 8, pp. 807~802, 1997.
- [11] Akira Mizuno, Yoshifumi Yamazaki, Hiroshilto, and Hiroshi Yoshida, "Ac energized ferroelectric pellet bed gas cleaner", IEEE Trans. on IAS, Vol.28, No. 3, pp. 535~540, 1992.
- [12] Jae-yoon Park, Geon-ho Kim, Jong-dal Kim "NO<sub>x</sub> Removal Using DC Corona Discharge with Magnetic Field", Combust. Sci. and Tech., Vol.133, pp. 65~77, 1998.