플라즈마/후가열 장치를 이용한 NOx 저감에 에틴(C_2H_4)이 미치는 영향에 관한 연구

정상호*† · 이형상* · 박광서** · 전배혁*** · 전광민****

Effect of ethene(C_2H_4) on DeNOx using Plasma/Post-Heating System

Sangho Jung, Hyeong-Sang Lee, Kwang-Seo Park, Bae-Hyeock Chun and Kwang Min Chun

ABSTRACT

The characteristics of DeNOx conversion process by plasma/post-heating system with the simulated gas containing ethene is investigated experimentally. Without plasma treatment, NO-NO_2 conversion doesn't occur by 400℃ in a mixture of N_2/O_2 with a trace gas of ethene. But NO-NO_2 conversion occurs as temperature increases above 400℃. The NO can, however, be converted to NO_2 at lower temperatures by treating the gas mixture with non-thermal plasma. The NO-NO_2 conversion enhances further by passing the plasma treated gas through the post-heating furnace. Results show that 20%~50% more conversion of NO to NO_2 is observed when the temperatures of the post-heating furnace are maintained at 300℃ or 400℃. The additional NO-NO_2 conversion by post-heating is due to the reaction of ethene with the byproducts or radicals generated from the plasma reaction.

Key Words : NOx(질소산화물), plasma(플라즈마), post-heating system(후가열 장치), NO-NO_2 conversion(NO-NO_2 전환), ethene(에틴)

1. 서 론

급격한 산업 발달 및 인구 증가와 함께 대중교통 수단에만 의지하던 경향에서 벗어나 자가 승용차의 보유가 크게 증가했다. 최근 들어 특히 디젤 승용차의 등장이 승용차 보유를 더 크게 증가시키고 있는 실정이다. 디젤 승용차는 가솔린 승용차에 비해서 연비와 엔진 효율면에서 무척 뛰어나 더욱 선호되고 있다. 이런 디젤 승용차의 급격한 증가로 인한 디젤 승용차에서 배출되는 배기 가스에 대한 대안이 필요하고, 그에 따라 배기 가스에 대한 규제도 점점 엄격해지고 있다.[1]

현재 규제되는 있는 자동차의 배기가스는 THC(Total Hydrocarbon), NOx(Nitrogen Oxides), PM(Particulate Matters), CO (Carbon Monoxide) 등이 있고, 이 중에서 디젤 승용차에서는 PM과 NOx의 배출량이 많은 실정이다. 또한, NOx와 PM은 trade-off 관계가 있어 동시 저감이 무척 어려운 실정이어서 두 물질의 저감 방안으로 국내외적으로 많이 연구되어지고 있다.[2]~[6]

NOx는 EGR(Exhaust Gas Recirculation), LNC(Lean NOx Catalyst), SCR(Selective Catalitic Reduction), Plasma Treatment 등의 여러 방법으로 제거 가능하다.[7]~[10] 하지만, NOx 저감에 대한 여러 방안들은 자동차의 운전 조건이 NOx 저감 효율에 크게 영향을 미치기 때문에 운전 조건이 수시로 바뀌는 자동차에 적용하기

* 연세대학교 대학원 기계공학과
† filipino@yonsei.ac.kr
** 동양공업전문대학 기계과
*** 연세대학교 자동차기술연구소
**** 연세대학교 기계공학과

위해서는 더 많은 연구가 필요하다. NOx 저감 방안 중 Plasma를 이용한 NOx의 저감은 국내외적으로 많이 연구되어지고 있으며, 플라즈마 반응에 탄화수소를 첨가하면, NOx 저감에 더 효율적이라는 것은 이미 많이 알려져 있다.[11]

본 연구에서는 첨가제로 에틴을 사용했고, Plasma 장치 후단에 후가열 장치(Post Heating System)을 설치하여 플라즈마 반응을 하고 난 후의 여러 성분들이 후가열 장치를 통해 온도가 상승했을 때, 추가적으로 NOx 저감에 어떤 영향을 미치는지 확인하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

본 연구의 실험장치는 플라즈마 반응기(Plasma Reactor), 후가열 장치(Post-Heating Furnace), GC(Gas Chromatography), NOx 분석기(NOx Analyser), 질량식 유량 조절계(MFC ; Mass Flow Controller), 고전압 펄스 발생기(Pulse Power Supplier), 전류·전압 프루브(Current·Voltage Probe) 등을 사용하였으며, 그 개략도는 Fig 1에 나타내었다.

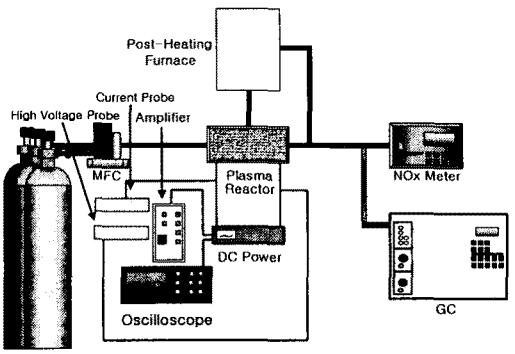

Fig 1 Schematic diagram of the experimental system

Table 1에 NOx 분석기의 제원을 나타내었으며, 실험에 사용된 GC는 반응 후의 잔류 탄화수소량을 측정하기 위해 검출기로 FID(Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 후가열 장치로는 800℃까지 가열해 줄 수 있는 가열로를 제작하여 사용하였다.

Table 1 Specification of NOx Analyser

Ranges	0~10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 ppm
Noise	25 ppb
Detection limit	50 ppb
Zero Drift (24 Hour)	50 ppb
Span Drift (24 Hour)	+/- 1% Full Scale
Rise, Fall Times (0~90%)	2.5 seconds NO, 5.0 seconds NOx
Linearity	+/- 1% Full Scale
Sample Flow Rate	25 cc/min
Bypass Flow Rate	250~1100 cc/min
Vacuum	44.1 mmHg
Output	NO, NO2, NOx Selectable Voltage 4~20 mA, RS-232

2.2 실험 방법

사용된 모델 가스로는 NO/N_2 balance와 O_2, 탄화수소를 사용하였다. NO는 500ppm, O_2는 10%와 20%를 조성하였고, 탄화수소로는 에틴(C_2H_4) 500ppm을 사용하였다. 반응기로 흘려준 기체의 유량은 NO와 O_2를 합쳐서 분당 총 1L를 흘려주었다. Fig 1에 나타낸 바와 같이 가 NO, O_2, C_2H_4를 MFC를 통해 혼합시켜 주고, 반응기로 흘려주어 실험을 수행하였다.

우선 순수하게 에틴의 고온 산화 효과를 확인하기 위해서 플라즈마 반응을 시키지 않고, 혼합기체를 후가열 장치로 흘려주어 NO 제거율과 소모된 에틴의 양을 측정하였다. 그 다음에 플라즈마 반응시킨 후의 성분기체를 후가열 장치를 통해 흘려주어 후가열 온도에 의한 추가적인 NO 제거율과 그에 따라 소모된 에틴의 양을 측정하였다. 플라즈마 반응기 온도는 상온(20℃)과 200℃로 하여 실험을 수행하였고, 후가열 온도는 플라즈마 반응기 온도가 상온일 때는 200℃~500℃로, 플라즈마 반응기 온도가 200℃일 때는 300℃~500℃로 가열하였다.

에틴의 소모량은 모든 반응이 끝난 후의 후가열 장치의 후단에서 샘플링 하여 GC에 주입하여 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1 방전 전력 계산

코로나를 발생시켰을 경우 반응기의 양단에서 측정되는 전압을 방전 전압(discharge voltage)라고 부르기로 하면, 방전 전력(discharge power)은 얻어진 인가 전압과 전류의 파형으로부터 계산되어질 수 있다. 실제 반응에 영향을 주는 전력을 계산하기 위하여 전류의 파형 중에서 전압과 반대의 위상을 갖는 전류의 음의 값과 언더슈트로 생기는 전압의 음의 값을 제외한 양의 전압과 전류값 만으로 전력을 계산하였다. 계산한 식은 다음과 같다.

$$P_{discharge} = f \cdot \int V(t) \cdot I(t) dt \qquad \text{(R 1)}$$

$P_{discharge}$: 방전전력

f : 펄스주파수

$V(t)$: 시간에 대해 측정된 방전 전압

$I(t)$: 시간에 대해 측정된 방전 전류

실험에서 플라즈마 반응기 온도가 상온(20℃), 200℃일 때의 플라즈마 반응기로의 인가 에너지는 각각 9.2J/L, 3.1J/L 정도였다.

실험에서 나온 NO, NO_2 값을 가지고 NO-NO_2 전환율을 계산한 식은 다음과 같다.

$$NO-NO_2 \ conversion \ efficiency = (NO_{ini.} - NO_{fin.})/NOx_{ini.tot.} \times 100 \qquad \text{(R 2)}$$

$NO_{ini.}$: 플라즈마 반응 전의 NO량,

$NO_{fin.}$: 반응을 마치고 남은 NO량

NOx : 반응 전의 총 NOx량

3.2 에틴의 고온 산화 효과

Fig. 2는 NO 500ppm과 산소 농도 10%와 20%의 혼합 기체에 에틴(C_2H_4) 500ppm을 첨가하여 플라즈마 반응 없이 후가열 장치의 온도를 200℃~500℃까지 변화시키면서 혼합기체를 후가열 장치를 통해 흘렸을 때, 얼마의 온도에서 에틴이 고온 산화하여 NO의 제거에 영향을 미치는지를 측정한 그림이다.

산소농도 20%인 경우, 후가열 온도가 400℃가 될 때까지 아무런 반응이 없었지만, 400℃를 넘어서 500℃의 온도에서는 고온 산화가 발생하여 혼합기체 속의 NO가 제거되고 있음을 확인할 수 있었다. 측정된 NO 제거율은 약 35% 정도의 제거율을 보였고, 이 때 제거된 NO는 대부분 NO_2로 전환되었음을 실험을 통해서 확인할 수 있었다.

산소농도 10%인 경우도 후가열 온도가 400℃가 될 때까지 아무런 반응이 없었지만, 400℃를 넘어서 500℃의 온도에서는 약 8%정도의 NO 제거율을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Fig. 2에서 측정한 NO 제거율에 따른 에틴의 소모량을 측정한 값이다. NO 제거율이 상승하는 후가열 온도 400℃이상 500℃의 온도 범위에서 에틴의 소모량이 급격히 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

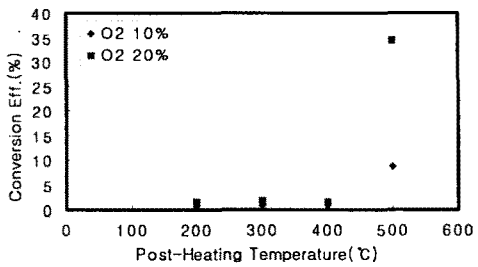

Fig. 2 NO-NO_2 conversion efficiency as a function of the post-heating temperature (w/o plasma reaction) in a gas mixture of 10%, 20% O_2, base N_2 with trace gases of 500ppm NO and 500ppm C_2H_4

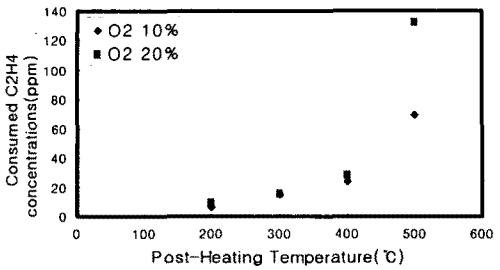

Fig. 3 Consumed C_2H_4 concentrations as a function of the post-heating temperature (w/o plasma reaction) in a gas mixture of 10%, 20% O_2, base N_2 with trace gases of 500ppm NO and 500ppm C_2H_4

3.3 플라즈마 반응 후 후가열 온도에 따른 영향

탄화수소가 첨가된 플라즈마 반응의 NO 제거 메카니즘은 다음과 같이 알려져 있다.[12]

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + RO \qquad (R\ 3)$$
$$RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH \qquad (R\ 4)$$

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 플라즈마 반응기 온도가 상온(20℃)과 200℃일 때 플라즈마 반응 후 NO 제거율을 측정하고, 후가열 온도를 200℃~500℃까지 변화시켜 가면서 추가적인 NO 제거율을 측정한 그림이다.

Fig. 4에서 산소 농도 10%, 20%인 경우 플라즈마 반응 후의 NO 제거율은 각각 30%, 35% 정도를 보이지만, 후가열 온도가 높아짐에 따라 추가적인 NO 제거가 일어나고 있음을 알 수 있다. 특히, 후가열 온도가 300℃가 되었을 때는 산소 농도 20%인 경우는 80% 이상의 NO 제거율을 보이고, 산소 농도 10%인 경우는 60% 정도의 NO 제거율을 보인다. 후가열 온도가 400℃인 경우에는 산소 농도 10%, 20%인 경우 둘 다 공히 80% 정도의 NO 제거율을 보인다. 이처럼 플라즈마 반응 후 후가열 시켰을 때, 추가적인 NO 제거율을 보이는 것은 플라즈마 반응 후 생긴 중간 생성물이나 라디칼 성분들이 후가열 온도에 의해 추가적인 반응을 일으켜 NO 제거에 영향을 미치는 것이라 생각된다. 후가열 온도가 400℃인 경우에 산소 농도 10%, 20%인 경우 각각 50%, 45%정도의 추가적인 NO 제거율을 보인다. 후가열 온도가 500℃인 경우의 NO 제거율은 중간 생성물이나 라디칼들의 추가적인 반응보다는 Fig. 2에서 확인했듯이 에틴 자체의 고온 산화에 의한 영향이라 생각된다.

Fig. 5에서도 산소 농도 10%, 20%인 경우 플라즈마 반응 후의 NO 제거율은 각각 30%, 50% 정도의 NO 제거율을 보이고, 후가열 온도가 400℃인 경우에 각각 50%, 80%의 NO 제거율을 보이며, 후가열 온도 500℃에서는 둘 다 공히 90%의 NO 제거율을 보인다. 이 경우 역시 후가열 온도 400℃ 기준으로 산소 농도 10%, 20%인 경우 각각 20%, 30% 정도의 추가적인 NO 제거가 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 Fig. 4와 Fig. 5의 결과에 따른 에틴의 소모량을 측정한 그림이다. 후가열 온도의 상승에 따른 추가적인 NO 제거율의 상승과 에틴의 소모량의 증가는 거의 비례함을 알 수 있다.

Fig. 6에서 후가열 온도에 따라 추가적인 NO 제거가 일어나면서 그에 따른 에틴의 소모량도 증가하고, 후가열 온도가 400℃를 넘어서 500℃에 이르면 Fig. 3에서 본 바와 같이 에틴의 고온 산화 효과에 의해 에틴의 소모량은 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 7 역시 후가열 온도의 상승에 따른 NO 제거에 영향을 미치는 에틴의 소모량이 추가적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

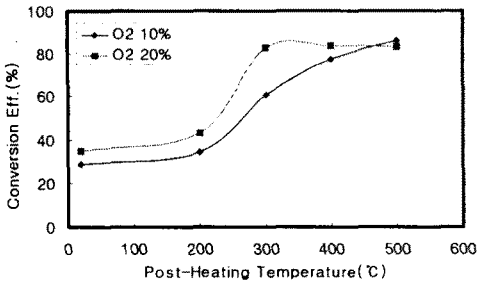

Fig. 4 $NO-NO_2$ conversion efficiency as a function of the post-heating temperature (with plasma reaction) in a gas mixture of 10%, 20% O_2, base N_2 with trace gases of 500ppm NO and 500ppm C_2H_4 at 293K

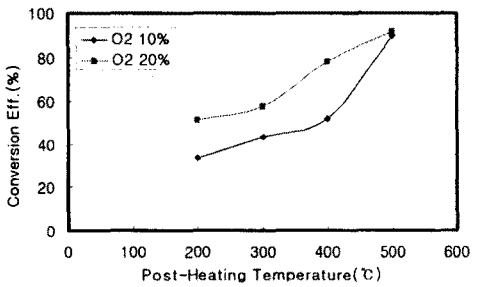

Fig 5 $NO-NO_2$ conversion efficiency as function of the post-heating temperature (with plasma reaction) in a gas mixture of 10%, 20% O_2, base N_2 with trace gases of 500ppm NO and 500ppm C_2H_4 at 473K

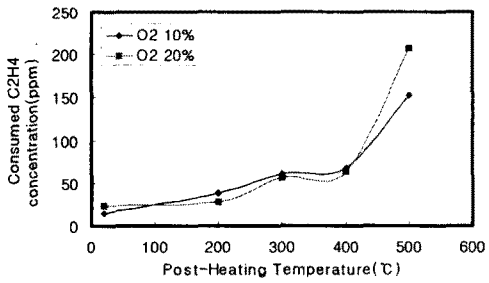

Fig 6 Consumed C_2H_4 concentrations as a function of the post-heating temperature (with plasma reaction) in a gas mixture of 10%, 20% O_2, base N_2 with trace gases of 500ppm NO and 500ppm C_2H_4 at 293K

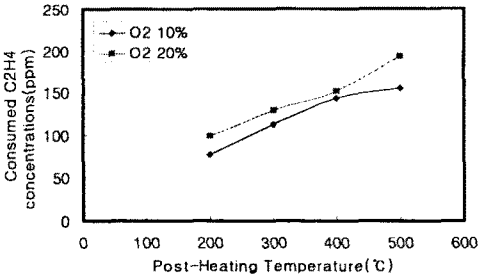

Fig 7 Consumed C_3H_6 concentrations as a function of the post-heating temperature (with plasma reaction) in a gas mixture of 10%, 20% O_2, base N_2 with trace gases of 500ppm NO and 500ppm C_3H_6 at 473K

4. 결 론

본 연구는 플라즈마 반응에 의하여 생성된 중간 생성물, 혹은 라디칼들이 고온으로 유지된 후가열로를 통과하면서 에틴에 의한 추가적인 반응이 일어나서 $NO-NO_2$ 전환율이 증진되는 효과를 실험적으로 규명한 것이다. 플라즈마 반응기 후단에 설치된 후가열로는 200℃~500℃의 온도 범위로 조절하여 실험을 수행하였고, 실험 조건에 따른 $NO-NO_2$ 전환율 및 그에 따른 에틴의 소모량을 측정하였다.

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마 반응 없이 후가열만을 한 경우 에틴의 고온 산화 반응은 후가열 온도 400℃까지 전혀 발생하지 않았다. 산소 농도 10%인 경우에는 후가열 온도 500℃에서 8%정도의 $NO-NO_2$ 전환율을 보이고, 산소 농도 20%인 경우에는 후가열 온도 500℃에서 35%정도의 $NO-NO_2$ 전환율을 보인다. 고온 산화 반응이 증가할수록 에틴의 소모량도 증가함을 알 수 있고, 이는 $NO-NO_2$ 산화 반응에 에틴의 역할이 중요함을 알 수 있다.

2. 상온(20℃)에서 플라즈마 반응시키고, 후가열 하지 않은 경우 $NO-NO_2$ 전환율은 산소 농도 10%, 20%인 경우 각각 30%, 35% 정도이나, 후

가열 온도 300℃인 경우에는 각각 60%, 80%의 $NO-NO_2$ 전환율을 보이고, 후가열 온도가 500℃인 경우에는 둘 다 80%가 넘는 $NO-NO_2$ 전환율을 보인다.

3. 200℃에서 플라즈마 반응시키고, 후가열 하지 않은 경우 $NO-NO_2$ 전환율은 산소 농도 10%, 20%인 경우 각각 30%, 50% 정도이나, 후가열 온도 300℃인 경우에는 각각 40%, 60%정도의 $NO-NO_2$ 전환율을 보이고, 후가열 온도 500℃인 경우에는 둘 다 90% 정도의 $NO-NO_2$ 전환율을 보인다.

4. 플라즈마 반응시의 에틴의 소모량은 후가열 온도가 상승할수록 $NO-NO_2$ 전환율이 상승할수록 증가한다. 플라즈마 반응이 없을 때, 400℃이하의 온도에서 아무런 반응이 일어나지 않은 반면에 플라즈마 반응 후 후가열 장치를 통과시켰을 때에는 에틴의 소모량도 증가한다는 것은 플라즈마 반응시에 생기는 중간 생성물 혹은 라디칼들이 에틴과 반응하여 $NO-NO_2$ 전환을 촉진시킨다는 것을 의미한다.

참고문헌

[1] Michael P. Walsh, "Global Tends in Diesel Emissions Regulation-A 2001 Update", SAE 2001-01-0183.

[2] O. Gorce, H. Jurado, C. Thomas, G. Djega-Mariadassou, A. Khasef, J. M. Cormier, J. M. Pouvesle, G. Blanchard, S. Calvo, Y. Lendresse, "Non-thermal Plasma Assisted Catalytic NOx Remediation From a Lean Model Exhaust", SAE 2001-01-3508

[3] Kwang-Seo Park, Dong-Inn Kim, Hyeong-Sang Lee, Kwang Min Chun and Bae-Hyeock Chun, "Effect of various hydrocarbons on the plasma DeNOx process", SAE2001-01-3515

[4] Sreven J. Schmieg, Byoung K. Cho, Se H. Oh, "Hydrocarbon Reactivity in a Plasma-Catalyst System: Thermal Versus Plasma-Assisted Lean NOx Reduction", SAE 2001-01-3565

[5] Whealton, Hanson, Storey, Radison, Graves, Begelow, & Armifield, "Non-Thermal Plasma Exhaust Aftertreatment : A Fast Rise-Time Concept"; SAE Paper 971718, May 1997

[6] .Jean Paul Morin, Elsa Leprieur, Frederic Dionnet, Lionel Robin, "The Influence of a Particulate Trap in Vitro Lung Toxicity Response to Continuous Exporsure to Diesel Exhaust Emissions", SAE 1999-01-2710

[7] C. T. Goralski. Jr., T. Chanko, J. Lupescu, G. Ganti, "Experimental and Modelling Investigation of Catalyzed Hydrocarbon Trap Perfomance", SAE 2000-01-0654

[8] John W. Hoard, Alexander Panov, "Products and Intermediates in Plasma-Catalyst Treatment of Simulated Diesel Exhaust", SAE 2001-01-3512

[9] E. Mattarelli, G. M. Bianchi, D. Ivaldi, "Experimental and Numerical Investigation on the EGR System of a New Automotive Diesel Engine", SAE 2000-01-0224

[10] Dieselnet(2001), internet homepage of www.dieselnet.com/tech/dpf-concept.html

[11] K.S.Park, B.H.Chun, K.M.Chun, "Effect of Propene(C_3H_6) on $NO-NO_2$ Conversion Process in a Pulsed Corona Discharge", KSAE Paper 2000

[12] Pentrante, B.M., et al., "Effect of hydrocarbons on plasma treatment of NOx", Proc. of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, 1997