

Plasma반응에 의한 NO_x와 Ozone의 특성에 관한 연구

崔載旭 · 山隈 瑞樹* · 崔載珍**

釜慶大學校 安全工學科

*日本 勞働省産業安全研究所 物理工學安全研究部

**韓國化學研究所 環境安全室

(2000년 2월 17일 접수, 2000년 4월 11일 채택)

A Study on Characteristics of NO_x and Ozone by Plasma Reaction

Jae Wook Choi · Mizuki Yamaguma* and Jae Jin Choi**

Dept. of Safety Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

**Phy. Eng. Safety Research Division, National Institute of Industrial Safety, Japan*

***Safety and Security Section, Korea Research Institute of Chemical Technology*

(Received 17 February 2000 ; Accepted 11 April 2000)

요 약

가스중에 포함되어 있는 NO_x를 안전하게 처리하기 위하여 침상전극을 취부한 플라즈마 반응기를 제작하여 장치의 특성을 실험적으로 조사하여 유효성을 검정하였다. 반응가스는 NO/N₂ 혼합가스와 N₂/O₂ 혼합가스를 이용하여 초기 NO농도를 설정하고, 유속을 2 l/min으로 공급하였다. NO_x의 반응특성은 방전주입전력이 높을때는 NO의 농도가 감소하였으며, 산소의 농도 증가시에 NO의 분해가 용이하고 NO의 분해에너지 효율이 높았다. 또한 NO의 농도가 증가할 수록 NO의 분해에너지 효율은 높으나 분해율은 낮았다. 오존의 특성은 방전주입전력이 높을수록 오존의 생성이 증가하고, NO/N₂의 농도가 증가할 수록 오존의 생성량이 감소하였다.

Abstract - In this experiment, we made the plasma reactor which adhere needle electrode in order to treat safely an NO_x which was included in the gas. Also we experimently investigated characteristics of equipment and inspected efficiency. As a reaction gas, by using mixture gas of NO/N₂ and N₂/O₂, we setted up initial NO concentration and gas flow rate was set at 2 l/min. As a reaction characteristics of NO_x, when discharge input power was high, NO concentration decreased and when the oxygen concentration increased, the NO decomposition was easy and decomposition energy efficiency was high. Also in case that NO concentration increased, NO decomposition energy efficiency was high but decomposition rate was low. The characteristics of ozone, when discharge input power was high, ozone increased and when NO/N₂ concentration increased, the ozone decreased.

Key words : plasma reactor, needle electrode, decomposition energy efficiency

1. 서 론

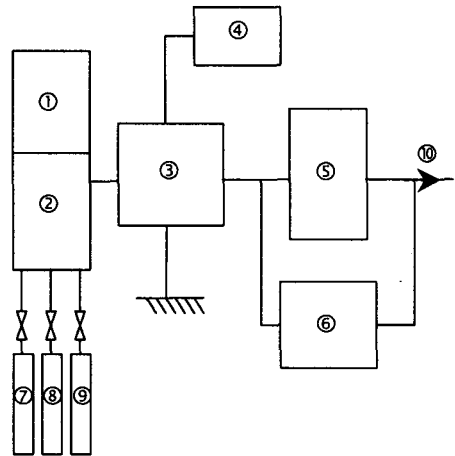
인류 및 동물은 지구의 자원과 환경에 의존해서 공존하지만, 경제의 발전과 도시화로 환경의 문제는 더욱더 심각해지고 있는 실정으로 오존층의 파괴, 대기오염, 수질오염, 지구온난화 등을 볼 수 있다. 특히 화학공장과 자동차에서 배출되는 가스중에는 여러 가지의 유해물질이 다량으로 포함되어 있으며, 발생하는 배기 가스의 문제는 대기오염의 중요한 과제이다. 이 가스 중에는 산성비와 광화학 스모그를 일으키는 NO_x 산화물이 함유되어 있으므로 이를 분해처리하는 기술이 필요하다.[1~3] 현재 NO_x의 처리는 연소단계에서 NO_x의 발생을 억제하는 연료의 개질, 연소조건의 제어, 기기를 개량하는 전처리와 생성된 NO_x를 기계, 전기, 화학, 물리적인 방법으로 대기중에 방출할 때 처리를 하는 후처리 방법이 있다.[4] 특히 자동차는 동력에 의해서 이동하기 때문에 대도시의 주거지역과 간선도로에 있어서 NO_x와 부유입자상물질(SPM)의 농도는 점점 심각해지고 있는 실정이다.[5]

최근 후처리 방법으로 NO_x에 대한 처리기술의 연구가 활발하게 진행되고 있지만 피처리 가스의 구성에 따라서 생성물질의 종류와 농도가 크게 변화기 때문에 실용성, cost 등의 많은 조건을 고려해야 한다.

질소산화물의 처리에 관한 연구로는 Futamura[6]는 비평형 플라즈마 중에 있어서 VOC의 분해반응을 주제로 유기반응론의 관점에서 고찰하였으며, Veldhuizen 등[7]은 메탄 버너의 가스연료로부터 펄스코로나 방전에 의한 NO 변환의 에너지 효율에 대하여 연구한 바 있다. 또한 Deryugin[8]은 건조공기의 정상적인 조건하에서 오존 생성물과 질소산화물의 분해효율에 관한 연구를 하였으나 낮은 분해율과 반응기의 짧은 수명으로 인하여 지속적인 연구가 필요한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 발생하는 오염물질의 제거법의 하나로 방전플라즈마에 의한 가스처리 방법을 착안했다. 이는 침상전극을 취부한 반응기를 제작하여 플라즈마 반응에 의한 NO_x와 오존의 특성을 실험적으로 조사했다.

2. 측정장치 및 실험방법

본연구에 대한 실험의 개략도는 Fig. 1과 같으며, 시험을 위하여 제작된 반응기는 코로나 방전형으로 다량의 침전극을 취부하여 사용하였다. 방전 발생용의 침상전극은 텅스텐의 재질로 1열당 21본을 3열로 배치하여 사용했다. 방전용 전원에는 고주파 가변주파수 전원장치(HEL-30PN2-SA)를 이용하여 8~20KHz의 AC전류를 사용했다. 반응가스는 NO/N₂혼합가스(N₂:balance gas) 및 N₂/O₂혼합가스를 이용하였으며, 산소의 농도 조절은 N₂를 사용하였다. 또한 플라즈마 반응의 시험에 사용되는 혼합가스는 시험가스 발생장치system (SEC-4400MC)인 가스혼합기를 통하여 정량적이고 균일하게 혼합하여 반응기에 도입하였다.



- | | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| ① Digital flow system | ⑥ Ozone analyzer |
| ② Mixing system | ⑦ NO/N ₂ bomb |
| ③ Reactor | ⑧ N ₂ /O ₂ bomb |
| ④ High voltage supply | ⑨ N ₂ bomb |
| ⑤ NO _x analyzer | ⑩ Exhaust |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

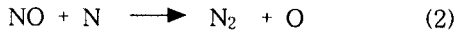
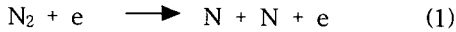
반응기내의 가스는 초기 NO농도를 설정하고 유속을 2 l/min으로 공급하였으며, NO와 NO_x(=NO+NO₂)의 농도측정은 NO_x분석계(shimadzu NOA7000)로 행하였다.

반응에 의해서 생성되는 생성물질인 오존은 O₃농도 측정기(dasibi DY-1500)로 측정하였다.

3. 측정결과 및 고찰

3.1. NOx의 반응 특성

저온플라즈마 반응기내에 공급되는 반응가스를 NO+N₂ 혼합가스와 N₂+O₂의 혼합가스를 공급하였을 때 라디칼의 생성 반응식은 식 (1)~(4)와 같다.



또한 화학반응식 (1)~(4)에 기인된 산소와의 화학반응식은 (5)~(7)과 같다.

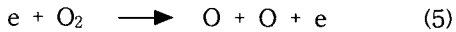


Fig. 2, 3 및 4는 산소의 농도를 변화시켰을 경우에 있어서 방전주입전력의 변화에 대하여 NO_x, NO 및 NO₂의 반응 특성을 나타내었다.

방전부주입전력이 증가할 수록 NO농도는 감소하였고, NO₂농도는 NO_x의 점점농도까지 증가하였다가 감소하고 있다. NO의 감소는 발생되는 플라즈마에 의하여 NO의 일부가 분해되어 활성질소와 활성산소원자로 되기 때문이고, NO₂의 증가는 미분해된 NO가 여기상태에서 생성된 활성산소원자와 반응하거나 분해된 활성질소와 공급되는 산소분자가 결합하여 NO₂가 생성되는 것으로 생각된다. 또 방전주입전력의 증가시 NO₂가 NO_x의 점점에서 동반 감소되고 있는것은 공급되는 NO가 대부분 활성질소와 활성산소로 분해된 상태에서 NO₂가 활성질소와 여기된 산소분자로 분해되기 때문이다.

Fig. 2와 3에서 방전주입전력이 높은 경우에 NO₂가 약간 증가하고 있다. 이는 산소농도가 적을 때 코로나 방전에서 아아크 방전으로 변화되기 때문이다. 또한 산소의 농도가 높을 수록 낮은 방전주입전력에서도 NO₂가 빠르게 생성되어 NO_x의 점점까지 도달하고 있으며, 방전주입전력 12W부근에서 공급되는 산소농도가 높을수록 낮은 NO_x값을 나타내

고 있다. 이는 산소농도가 높을수록 플라즈마에 의하여 여기된 산소분자가 많이 존재하고 있다는 것을 알수 있으며, 전술한 바와 같이 NO₂가 활성질소와 여기된 산소분자 상태로 분해되기가 쉽기 때문이다.

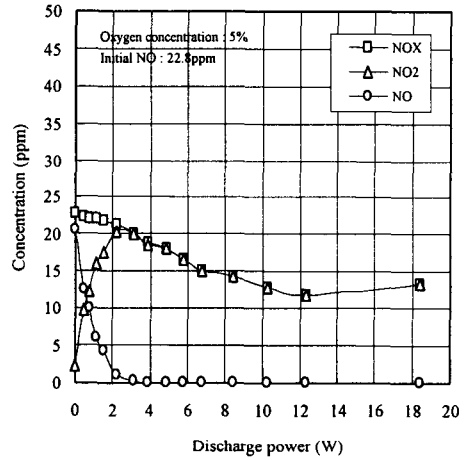


Fig. 2. Characteristics of NO, NO₂ and NO_x in corona discharge reactor.

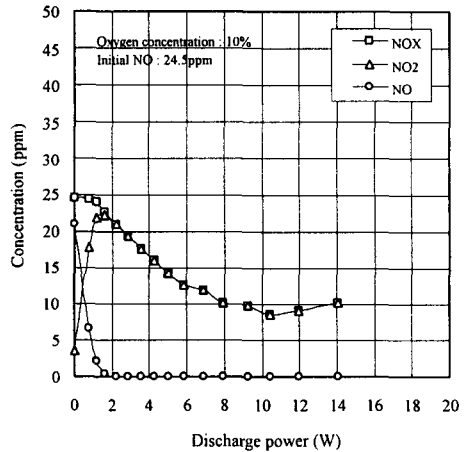


Fig. 3. Characteristics of NO, NO₂ and NO_x in corona discharge reactor.

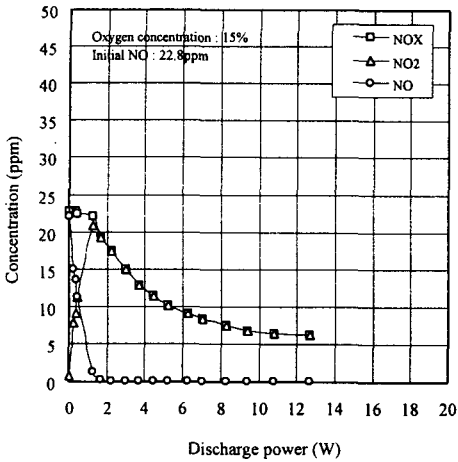


Fig. 4. Characteristics of NO, NO₂ and NO_x in corona discharge reactor.

3.2. O₃의 생성 특성

Fig. 5, 6 및 7은 반응기내의 산소농도와 방전주입전력의 변화에 따른 오존의 생성특성을 검토하였다.

동일한 방전주입전력에서 산소농도가 증가할수록 오존의 생성량이 증가하고 있으며, NO+N₂의 농도가 증가할수록 오존의 생성량이 크게 감소하였다.

이는 초기 NO의 농도가 증가할수록 플라즈마에 의한 반응기내에서의 산소원자가 NO와 결합하여 NO₂로 산화되기 때문에 오존의 생성이 둔화되고 있으며, 방전주입전력이 증가할 때는 방전플라즈마의 양이 많을수록 NO가 쉽게 분해되어 활성질소원자 또는 활성산소원자 상태로 존재시 활성산소원자와 산소분자가 결합하여 오존으로 생성되는 것으로 생각된다.

또한 동일한 NO+N₂의 농도에서 산소농도가 증가할수록 오존의 생성량이 증가하고 있다. 이는 산소농도가 높을수록 많은 활성산소분자가 존재하여 분해되어 있던 활성산소원자와 쉽게 결합되어 오존의 생성량이 증가하기 때문이다.

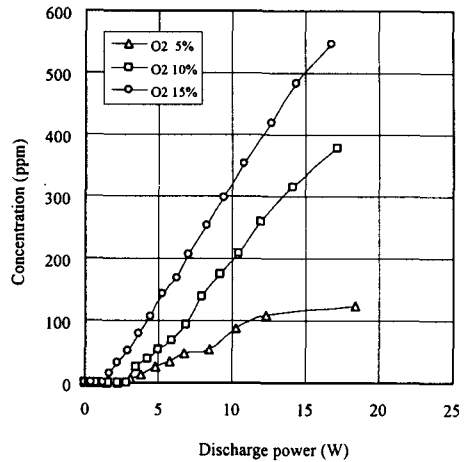


Fig. 5. Relation between discharge power and ozone concentration of NO+N₂ 10CCM concentration.

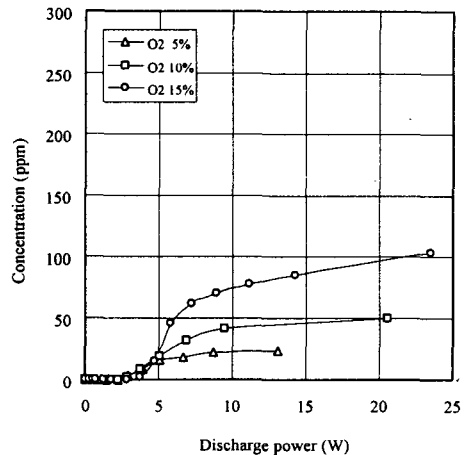


Fig. 6. Relation between discharge power and ozone concentration of NO+N₂ 20CCM concentration.

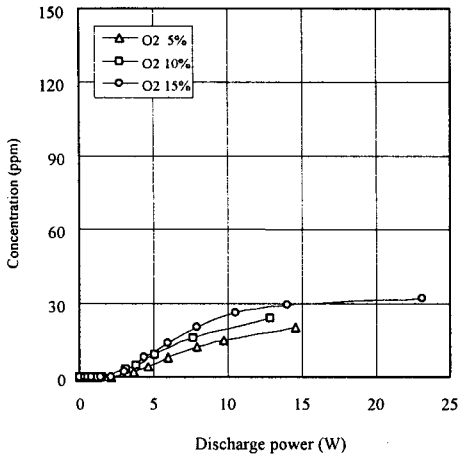


Fig. 7. Relation between discharge power and ozone concentration of NO+N₂ 30CCM concentration.

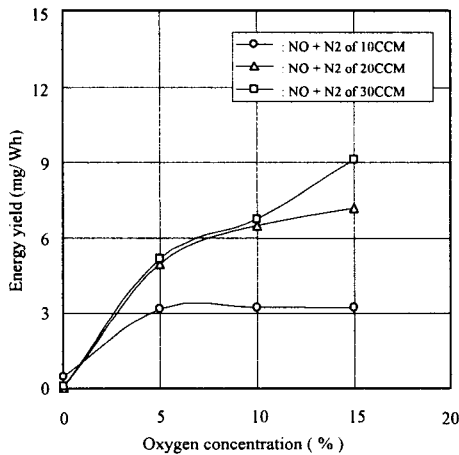


Fig. 8. Relation between oxygen concentration and energy yield. (at corona discharge power of 5W)

3.3. NO의 분해효율

Fig. 8은 본 연구에서 방전주입 초기에 대부분 NO의 분해가 일어나고 있으므로 방전주입전력 5W에서 산소농도와 초기 NO농도 변화에 따른 NO의 분해에너지 효율을 나타내었다.

산소의 농도가 증가할 수록 NO의 분해에너지 효율이 증가하였으며, 동일한 산소농도에서 NO+N₂의 농도가 증가할 수록 NO의 분해에너지 효율이 높은 것을 알 수 있다. 이는 시간에 대한 NO의 에너지 효율이 초기 NO와 산소의 농도가 높을수록 풍부한 활성원소의 생성으로 에너지 효율이 증가하고 있는 것으로 생각된다.

3.4. 산소농도 변화시 NO의 감소량

Fig. 9는 방전주입전력이 5W일 경우에 대하여 산소농도와 초기 NO의 농도변화에 따른 NO의 감소량을 나타내고 있다.

동일한 초기 NO에서 산소농도가 증가할 수록 NO의 감소가 뚜렷하게 나타나고 있으며, 동일한 산소농도에서는 NO+N₂의 농도가 증가할 수록 NO의 분해가 어려운 것으로 나타나고 있다. 이는 산소농도가 증가할 때는 NO와 반응기내 다량의 활성산소원자와 반응하여 NO₂의 생성이 용이하기 때문이고, NO+N₂의 농도가 증가할 수록 미분해된 NO의 양이 존재한다는 것을 알 수 있다.

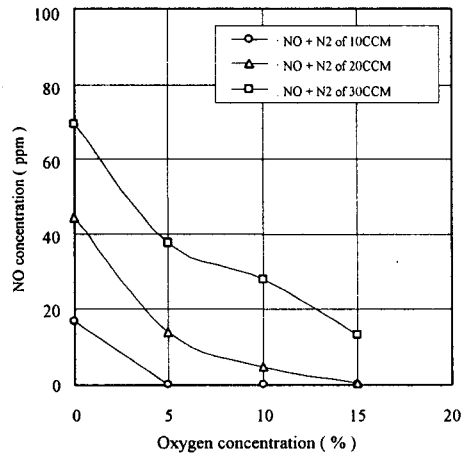


Fig. 9. Relation between oxygen concentration and NO concentration. (at corona discharge power of 5W)

4. 결 론

침상전극을 취부한 코로나 방전형 반응기

를 이용하여 NO_x의 반응특성과 O₃의 생성특성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방전주입전력이 증가할 수록 NO농도가 감소하였으며, 산소의 농도가 높을수록 최저 NO_x의 값이 낮게 나타났다.
2. 산소농도와 방전주입전력량이 증가할 수록 O₃의 생성량이 증가하였으며, 동일한 방전주입전력에서 NO의 농도가 증가할 수록 O₃의 생성량이 크게 감소하였다.
3. 산소의 농도와 NO의 농도가 증가할 수록 NO의 분해에너지 효율이 높게 나타났다.
4. 산소의 농도가 증가할 수록 NO의 분해가 용이하고, 초기 NO의 농도가 높을 수록 NO의 분해가 어려운 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] Chang, J.S., Myint, T. and Miziolek, A.: "Removal of Carbon Tetrachloride From Air Stream by a Corona Torch Reactor", Jpn. J. Appl. Phys. 36, 5018 (1997).
- [2] Gasparik, R., Gasparikova, M., Yamabe, C., Satoh, S. and Ihara, S.: "De-NO_x Characteristics of Tungsten and Copper Wire Electrodes in Wire-to-Plane Configuration under Condition of DC Streamer Corona", Jpn. J. Appl. Phys. 37, 4186 (1998).
- [3] 日本靜電氣學會編: "靜電氣ハンドブック", オーム社, 79 (1998).
- [4] 東 學, 藤井 寛一: "ディーゼル車の排氣ガス対策", 靜電氣學會誌, 21, 1, 5 (1997).
- [5] Penetrante, B.M., Hsiao, M.C., Merritt, B.T., Vogtlin, G.E., and Wallman, P.H.: "Comparison of Electrical Discharge Techniques for Nonthermal Plasma Processing of NO in N₂", IEEE Trans. Plasma Sci., 23, 679 (1995).
- [6] Deryugin, A., Napartovich, A., Gorse, C., Paniccia, F. and Capitelli, M.: "Ozone Production and De-NO_x Modeling in Dry Air Electrical Discharges", 17, 1, 79 (1997).
- [7] Veldhuizen, E.M., Rutgers, W.R. and Bityurin, V.A.: "Energy Efficiency of NO Removal by Pulsed Corona Discharges", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 16, 2, 227 (1996).
- [8] 二タ村 森: "非平衡プラズマ中におけるVOCの反應舉動", 靜電氣學會誌, 21, 1, 9 (1997).