

## 플라즈마/촉매 복합 다단 반응기를 이용한 NOx 저감

문승현<sup>\*</sup> · 전상구

한국에너지기술연구원

### A Study on the NOx Removal in Multiple Plasma/Catalyst Combined Reactor

Seung-Hyun Moon<sup>\*</sup> · Sang Goo Jeon

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuesong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 26 March 2004 / Accepted 26 April 2004)

**Abstract :** Plasma/catalyst combined reactor was designed to overcome the limits of plasma and catalyst technologies. Optimum reductant and catalyst was selected from screening test. Experiments about the concentrations of reactant and H<sub>2</sub>O and the effect of temperature were carried out. Hydrocarbons with double bond such as propylene and so on were more reactive than any other reductants in plasma/catalyst condition. Photocatalyst, especially hombikat TiO<sub>2</sub> with the largest surface area among the catalysts tested, showed the highest DeNOx efficiency in plasma/catalyst reaction. As the concentration of H<sub>2</sub>O increased, the removal of NO was enhanced. The increased concentration of O<sub>2</sub> promoted the reaction of NO which was oxidized to NO<sub>2</sub>.

**Key words :** Plasma(플라즈마), Catalyst(촉매), NOx(질소산화물), Plamsa/catalyst hybrid reactor(플라즈마/촉매 복합 반응기)

### 1. 서 론

최근 산업의 발달과 더불어 대기오염 물질이 증가되는 반면에 폐적인 환경에 대한 욕구로 환경 규제기준이 강화되고 있다. 특히 화석연료를 연소시킬 때 배출되는 질소산화물은 산성비, 호흡기질환, 도시의 스모그 현상등을 일으키는 주범으로 1999년부터 배출 규제치가 강화되었다. 따라서 경제적이고 효율적인 유해 배가스 처리기술들의 개발 필요성이 대두되고 있다.

현재 가장 대표되는 배가스 처리기술은 화력발전소 배가스의 질소산화물 저감에 주로 적용되고 있는 선택적 촉매 환원법(Selective catalytic reduction,

SCR)으로서 NH<sub>3</sub> 등의 환원제를 사용하여 NOx를 N<sub>2</sub>로 전환시키는 기술이다.<sup>1,2)</sup> SCR법은 현재까지 신뢰성이 높고, 정화효율이 높아 상업적 질소 산화물 처리기술로 발전하였다. 그러나, 촉매의 효율을 높이기 위해서는 촉매가 요구하는 일정 범위의 온도를 유지하여야 하므로 낮아진 배가스의 온도를 다시 재가열하여야 하고 환원제로 사용하는 NH<sub>3</sub>가 slip될 우려가 있다는 점이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다.<sup>3)</sup>

저온 플라즈마를 이용한 배가스 처리기술은 가스상의 물질을 이온화된 원자 또는 원자단 상태로 만들어 화학 반응을 촉진하는 원리를 이용하여 배가스 중의 유해가스를 제거하는 기술로써 초기 투자비용이 적고, 기존에 설치된 설비의 규모나 공정에

\*To whom correspondence should be addressed.  
shmoon@kier.re.kr

영향을 크게 주지 않고서도 유해가스설비의 설치가 가능한 장점 등이 있다. 탈질 분야에 대한 플라즈마의 적용은 1986년 일본에서 처음으로 실험실 규모로 연구가 진행되었으며, 이때, Masuda<sup>4,5)</sup>등과 Mizuno<sup>6)</sup>등에 의해 각각 질소산화물 및 황산화물의 제거 가능성이 입증된 이후, 많은 연구자에 의해 연구가 이루어져 왔다. Civitano<sup>7)</sup>은 1986년부터 1992년에 걸쳐 전기방전에 의한 탈질연구를 실험실 및 파일럿 규모로 진행하였으며, 실험의 처리목표가 석탄화력발전소의 배가스였으므로, 탈황-탈질 설비가 아직 갖추어지지 못한 발전소를 지닌 세계 각국의 관심을 불러 일으켰으며, 수많은 연구의 계기가 되었다. 그러나 이러한 여러 가지 장점들에도 불구하고 현재로서는 전력 소모가 많으며, 완전히 확립되지 않은 기술이어서 아직 실용화까지는 많은 연구가 필요한 설정이다. 그러므로 운전전력 절감과 탈질 효율을 높이기 위하여 플라즈마와 촉매를 결합하는 새로운 형태의 반응 공정이 개발의 주안점으로 제시되고 있다.<sup>8,10)</sup>

따라서 본 연구에서는 플라즈마/촉매 복합 반응기를 제작하여 탄화수소를 환원제로 하는 플라즈마와 촉매를 결합하는 기술의 가능성을 검토하였다. 또한, 고안된 플라즈마/촉매 반응시스템에 최적인 환원제와 촉매를 선정하였고, 반응물의 농도 및 수분 농도, 온도등의 반응조건에 대한 영향등을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매

본 연구에서는 플라즈마와 촉매의 복합 시스템에 적합한 촉매의 선정을 목적으로 여러 가지 촉매들을 제조하여 사용하였다. 사용된 촉매로는 오존 분해 촉매인  $Mn_2SO_3$ , 저온 SCR촉매인  $NiSO_4$ , 탄화수소를 환원제로 하는 SCR 촉매인 Cu/ZSM-5, 고표면적을 가진 활성탄소섬유(ACF) 그리고 광촉매인  $TiO_2$ (3종류)이며, 각각의 촉매 특성에 맞게 제조하였다. 제조 방법은 함침법, 침전법 그리고 이온교환법을 사용하였으며, 활성탄소섬유와 광촉매의 경우는 상용화된 시료를 구입하여 간단한 열처리를 통해 준비하였다. 그리고, Hombikat  $TiO_2$ 의 경우 소성

온도를 달리하여 Anatase와 Rutile의 비에 변화를 주었다.

플라즈마 영역의 후단에 설치되는 촉매는 4cm x 4cm x 2cm 크기의 하니콤 monolith에 washcoat하여 사용하였다. 제조된 촉매성분을 콜로이드 실리카와 종류수가 섞인 slurry에 넣은 후 충분히 교반하고, 교반이 끝나면 cordierite 하니콤 담체를 이 slurry에 담그고 다시 꺼내기를 3회 반복한 후 이를 건조, 소성하여 촉매를 제조하였다. 건조는 100°C에서 12시간, 소성은 450°C에서 3시간 유지하였다. Washcoat에 사용된 하니콤 monolith는 200 cell/in<sup>2</sup>를 이용하였다.

### 2.2 실험 장치

#### 2.2.1 플라즈마/촉매 반응기

플라즈마와 촉매기술을 결합한 반응기를 설계할 때는 플라즈마 반응기 내에서 플라즈마의 발생을 방해하지 않으면서 촉매를 장착할 수 있는 기술을 가장 먼저 고려해야 한다. 또한, 플라즈마의 효과를 촉매에 충분히 전달하기 위하여 방전 영역과 촉매와의 거리를 최대한 가깝게 설계해야 한다. 그러나, 플라즈마와 촉매를 복합시키는 기존의 시스템은 Fig. 1(a)에 보인 것과 같이 플라즈마 부분과 촉매장치 부분이 분리된 2단 형태로 구성되어 있어 플라즈마 영역을 거친 라디칼이 후단의 촉매반응기까지 도달하는 동안에 원래의 물질이나 제3의 물질로 전환되는 경우가 발생하여 플라즈마/촉매 복합시스템으로서의 기능과 효과를 거둘수 없는 문제점이 있었다. 이러한 기존의 시스템은 본 연구에서 설계한 반응기와의 비교를 목적으로 실험에 이용하였다.

본 연구에서 설계한 반응기는 Fig. 1(b)에서처럼 전극 내에 촉매를 장착함으로써 촉매로 인하여 플라즈마 발생의 장애를 일으키지 않으면서 방전 영역과의 거리 또한 최대로 가깝게 할 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라 전극을 wire와 mesh type으로 만들었기 때문에 플라즈마 방전시 발생되는 UV의 효과적인 전달을 가능케 하고 가스의 흐름 또한 원활히 할 수 있는 이점이 있다. 그리고 전극의 경우 각각이 하나의 독립적인 개체로 나뉘어져 있기 때문에 원하는 만큼 반응기의 길이를 조절할 수 있으며,

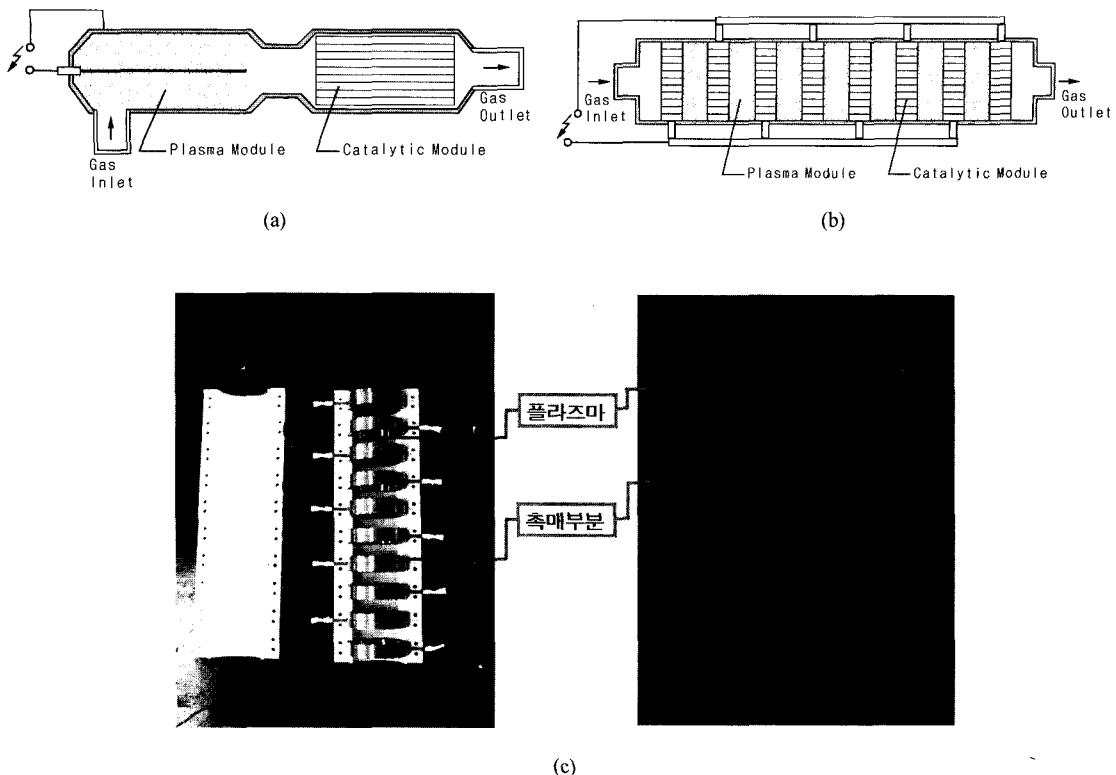


Fig. 1 Plasma/catalyst combined reactor (a)Existing facility connected in series (b)New facility installing catalyst in the inside of plasma reactor (c)Non-thermal plasma generated on the multiple plasma/catalyst combined reactor

한개의 반응기를 사용함으로써 플라즈마 방전과 가스와의 접촉 효과로 인하여 반응 효율 향상에 기여 할 수 있도록 설계하였다.

반응기내에 플라즈마와 촉매는 연속/교대로 배치되어 플라즈마에 의하여 생성된 라디칼이 역반응에 의하여 재결합되는 것을 최대한 방지할 수 있도록 하였다. 플라즈마는 내경 7.5cm인 스테인레스관의 상하에 wire와 mesh를 설치하여 발생시켰고 간격은 2cm로 유지하였다. Fig. 1(c)에 장착된 반응기의 실제 내부와 플라즈마가 방전된 모습을 나타내었다.

### 2.2.2 실험 장치 및 방법

플라즈마와 촉매반응에서 NOx가 산화 또는 환원되거나 다른 물질과 반응을 일으킬 때의 특성을 규명하기 위한 기초실험에는 모사가스를 이용하였다.

Fig. 2는 모사가스를 이용한 실험 장치를 나타낸 것으로 전력공급장치, 플라즈마 반응 장치 및 분석

기로 구성되어 있다. 실험에 사용된 N<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>가스들은 가스저장용기로부터 공급되어 각각 rotameter와 mass flow controller를 통과시켜 가스량을 조절한 다음 반응기에 공급하였다. 그리고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 alcohol과 같이 상온에서 액상으로 존재하는 환원제들은 실린지 펌프로 공급되었다. 플라즈마 반응기의 최대 인가전압과 주파수는 각각 25 kV, 1 kHz이며 전력공급장치에서 발생되는 펄스전력의 형태는 Oscilloscope를 이용하여 측정하였다. 반응 장치의 경우 가스조성의 원활한 혼합 및 예열을 위해서 반응전단에 혼합기능을 갖춘 예열기를 설치하였으며, 두 가지 타입의 반응기의 장착이 용이하도록 설치하였다. 반응기의 온도는 외부에서 열풍으로 가열하여 조절하였으며, 반응전후의 가스 농도를 분석하기 위하여 IR 방식과 Chemiluminescence방식의 NO 분석기와 NOx converter 2대를 사용하여 측정의 정확성을 기하였다.

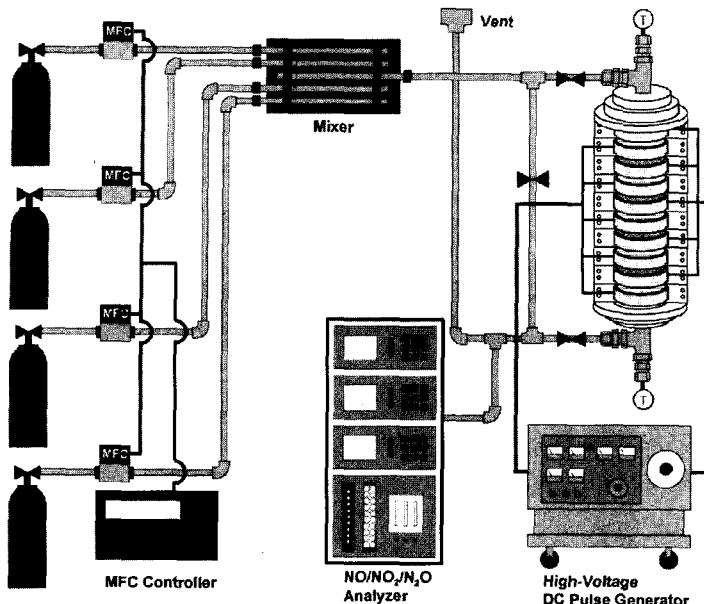


Fig. 2 Schematics of plasma/catlyat combined reaction system

본 실험은 200°C 이하의 온도에서 진행되었으며, 공정 변수인 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 농도는 상용 보일러에서 배출되는 배가스 농도를 기준으로 하고 초기 농도를 달리하면서 적절한 조건을 채택하였다. 또한, NO의 초기농도는 유량에 관계없이 500 ppm으로 고정하였으며, 첨가제와 NO 농도는 1 : 1 비율로 혼합하였다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 플라즈마/촉매반응기의 Synergy effect

Fig. 3은 플라즈마와 촉매를 복합하는 경우, 촉매의 장착 위치에 따른 NOx의 처리 효과를 비교하여 나타낸 그림이다. NO와 첨가제인 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 초기 농도는 각각 500 ppm으로 하였으며, 반응온도는 150°C였다. 그림에서 알 수 있듯이 촉매 전단에 플라즈마를 발생시켰을 때보다 플라즈마 반응기 내부에 촉매(Cu/ZSM5)를 장착한 경우에 더 높은 탈질효율을 나타내는 것을 알 수 있었다.

촉매가 없는 플라즈마 영역을 NO와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>이 통과 할 때(Plasma without catalyst) 약 80%의 NO가 저감 되지만 대부분은 NO<sub>2</sub>로 산화되고 나머지는 N<sub>2</sub>로 전

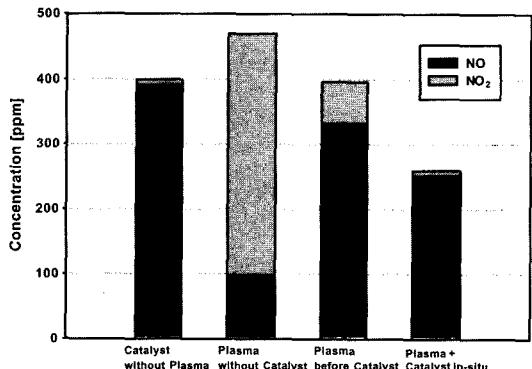


Fig. 3 Synergy effect of plasma/catalyst hybrid system  
(Applied Voltage : 18kV(1kHz), Cu/ZSM-5 catalyst, Temp. : 150°C, Flow rate : 3L/min, [NO]=500ppm, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=500ppm [O<sub>2</sub>]=5.5%)

환되어 전체적으로 NOx 저감 효율은 10% 미만이고, 플라즈마를 적용하지 않고 촉매만(Catalyst without plasma)으로 NO와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 반응을 진행시키면 낮은 반응온도(<150°C)로 인하여 촉매가 충분히 활성화되지 못하므로 전체 NO 저감율은 20%를 넘지 못하고 있다. 반면에 플라즈마와 촉매를 동시에 적용하면서, 촉매를 플라즈마 영역내에 장착할 경우

(plasma+catalyst in situ)에는 50%정도의 NOx 저감율을 나타내고 있으며 촉매를 플라즈마 영역 후단에 설치할 경우(plasma before catalyst)보다 플라즈마와 촉매의 동시적용에 의한 synergy effect가 더 크다는 것을 알 수 있다. 한편 상기 4가지 경우의 실험에서 특기할 사항은 플라즈마의 적용여부에 관계없이 촉매를 사용하였을 때가 촉매를 사용하지 않고 플라즈마만 단독으로 사용하였을 때와 비교하여 NO<sub>2</sub>의 생성이 현저히 줄어듬을 알 수 있다. 이는 적용된 촉매에 의하여 반응이 선택성을 가지게 된다는 것을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서는 촉매를 플라즈마 영역내에 위치시킬 수 있는 반응기를 고안 실험하였고 이러한 시스템에서 최적인 촉매/환원제 조합을 선정하였다.

### 3.2 촉매 선정을 위한 탈질 특성 실험

플라즈마/촉매 시스템에 적용할 촉매의 하나로 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 선정하여 탈질효율을 알아보았다. 광촉매로 널리 사용되고 있는 TiO<sub>2</sub>는 결정구조가 다른 Anatase, Rutile, Brookite의 세 종류로 존재한다. 이중에서 불안정한 구조인 Brookite를 제외하고 Anatase와 Rutile의 비를 달리하면서 우수한 탈질 특성을 나타내는 결정구조를 선택하였다. 또한 탄화수소를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원공정의 Cu/ZSM5 촉매를 채택하였다. 이외에도 저온탈질 촉매로 알려진 NiSO<sub>4</sub>, 그리고 오존분해 촉매인 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 1,000 m<sup>3</sup>/g이상의 고비표면적을 가지는 활성탄소섬유를 대상으로 활성을 비교하였다.

위에서 채택한 촉매들을 9단의 플라즈마/촉매 반응기에 장착하고 500ppm의 NO를 흘리면서 프로필렌 환원제로 탈질효율을 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 각 촉매들이 나타내는 탈질효율에는 많은 차이가 있다. 특히 광촉매의 탈질반응에서 우수한 활성을 보이는 것으로 알려진 anatase TiO<sub>2</sub>보다는 anatase와 rutile이 혼합되거나 rutile만 존재하는 TiO<sub>2</sub>에서 더 높은 활성이 나타나는 것을 볼 수 있는데 이는 일반적으로 촉매반응이 분자와 분자간의 반응인 반면, 플라즈마 환경에서는 라디칼에 의한 반응이기 때문이다. 즉, 촉매 반응에서 metastable한 상태의 anatase TiO<sub>2</sub> 표면에

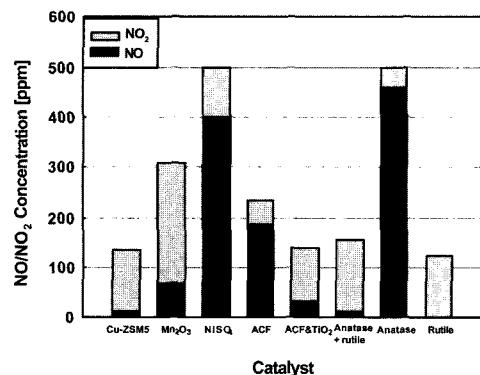


Fig. 4 Activity test of various catalysts in plasma/catalyst hybrid system (Applied Voltage : 18kV(1kHz), Temp.: 150°C, Flow rate : 3L/min, [NO]=500ppm, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=500ppm)

분자가 화학흡착하여 활성화된 중간화합물을 쉽게 만들 수 있으므로 반응이 용이하게 진행되지만 플라즈마 환경 하에서는 metastable한 anatase TiO<sub>2</sub>에 존재하는 격자산소가 쉽게 탈리되므로 활성점으로 작용하기가 어려워진다. 반면에 안정한 상태의 rutile TiO<sub>2</sub>는 촉매반응과는 달리 플라즈마에 의하여 표면이 여기되면서 이곳에 활성이 강한 라디칼들이 흡, 탈착하거나 반응할 수 있어 활성점이 많이 존재하게 되기 때문이다. 이외에도 Cu/ZSM5 촉매가 높은 탈질효율을 나타내는데 환원제가 탄화수소인 점을 고려할 때 산화, 환원이 빠르게 진행되는 Cu가 플라즈마 환경 하에서도 활성점으로 작용함을 알 수 있다. 특이한 점은 활성이 높은 이 두 촉매에서 NO는 거의 100%의 전환율을 보이고 약 20% 정도의 NO<sub>2</sub>가 생성되는 것인데 이러한 NO<sub>2</sub>는 저온에서 일반적인 SCR촉매에 의해서도 제거가 가능하고 물에 대한 용해도가 NO보다 월등히 커서 후단부의 습식 탈황장치에서 쉽게 제거될 수 있다. 한편 저온 탈질 촉매로 활성이 우수한 NiSO<sub>4</sub>촉매는 DeNO<sub>x</sub>효율이 거의 없고 20% 정도의 산화를 보이고 있는데 본 실험이 8%의 수분이 존재하는 상황에서 이루어진 것으로 수분이 존재하지 않는 상황에서는 78% 정도의 DeNO<sub>x</sub> 효율을 나타내어 수분에 의하여 활성점이 피복된 것으로 판단된다.

### 3.3 환원제 종류에 따른 활성 비교

발전소나 화학공장, 소각로 배가스 등에 적용하는 SCR 공정에서는 환원제로 암모니아를 사용하지만 본 연구에서 대상으로 하고 있는 보일러는 대부분이 주거지역과 인접하여 설치되고 있으므로 암모니아를 환원제로 사용하기 어려운 설정이다. 따라서 본 실험에서는 적용이 용이하며, 탈질효과가 있을 것으로 판단되는 여러 종류의 환원제를 사용하여 탈질효율을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

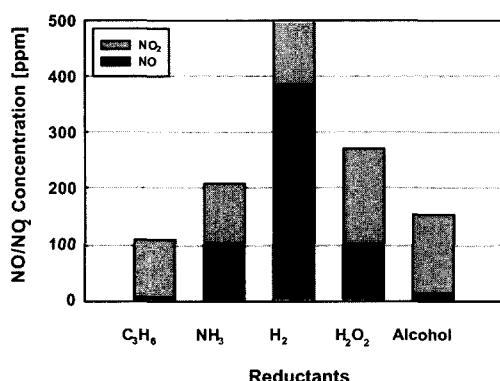


Fig. 5 Activity test of various additives(reductants) in plasma/catalyst hybrid system (Applied Voltage : 18kV(1kHz), Temp. : 150°C, Flow rate : 3L/min, [NO]=500ppm)

실험에 사용된 촉매는 활성 비교 실험에서 탈질효율이 우수한 rutile TiO<sub>2</sub>를 사용하였다. 사용한 환원제 중에서 수소의 경우가 가장 낮은 탈질효율을 보이고 있고 알코올과 프로필렌이 암모니아보다 우수한 탈질효율을 나타내고 있다. 이는 프로필렌이 2중결합을 가지고 있어 플라즈마 분위기에서 쉽게 라디칼을 만들 수 있고, 이 라디칼이 반응개시제 역할을 할 수 있기 때문인 것으로 판단되며, 알코올은 수분과 마찬가지로 OH라디칼을 생성할 수 있어서 우수한 탈질효율을 나타내는 것으로 판단된다. 참고로 보일러 등유를 환원제로 사용하였을 때, 프로필렌에 못지않은 탈질효과를 보였다. 향후 이에 대한 연구를 지속할 필요가 있음을 제시하고자 한다.

### 3.4 공정 변수에 따른 영향 실험

본 연구에서의 가스 유량은 3L/min으로서 향후

scale-up을 위해서는 공정변수에 대한 영향 분석이 필요하다. 이를 위하여 반응온도, 수분, 산소 농도 등에 대한 영향을 고찰하였다.

플라즈마/촉매 복합반응시스템에서 반응온도는 촉매반응이 활성화 될 수 있는 온도에 비하여 저온으로 설정하였으며, 플라즈마 반응은 발생된 라디칼에 의한 것이므로 온도에 민감하지는 않지만 보일러에서 발생하는 배가스의 온도는 부하에 따라 변동하므로 이에 대한 영향을 분석할 필요가 있다. Fig. 6에는 rutile TiO<sub>2</sub>촉매를 9단 장착하고 플라즈마/촉매 반응기의 반응온도를 90°C에서 180°C까지 변화시켰을 때 NO 및 NO<sub>x</sub> 전환율을 비교한 것이다. 반응온도가 증가할수록 NO<sub>x</sub>전환율은 증가하지만 NO전환율은 온도에 관계없이 일정한 값을 보인다.

이러한 점은 온도가 높아질수록 촉매반응이 활성화되어 NO<sub>2</sub>의 생성반응이 억제되는 것을 나타낸다. 즉, 플라즈마에 의하여 NO가 전환되는 2가지 경로 (N<sub>2</sub> 또는 NO<sub>2</sub>)중에서 촉매작용으로 인해 NO<sub>2</sub>로의 산화경로가 억제되는 것으로써 플라즈마/촉매 반응 시스템의 Synergy effect는 이러한 점에 기인함을 알 수 있다.

Fig. 7은 rutile TiO<sub>2</sub>촉매를 장착하였을 때 수분농도 0%에서 8%까지 변화시키면서 탈질효율을 비교한 결과로써 수분의 농도 증가는 NO와 NO<sub>x</sub>의 저감효율을 증가시키는 것으로 나타났다. 한편 수분의 농도변화에 관계없이 NO<sub>2</sub>의 생성은 일정하게 나타

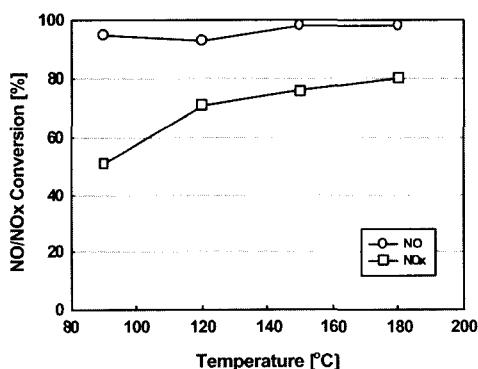


Fig. 6 NO/NO<sub>x</sub> conversion in plasma/catalyst hybrid system as a function of reaction temperature(Applied Voltage : 18kV(1kHz), Flow rate : 3L/min, [NO]=500ppm, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=500ppm, [O<sub>2</sub>]=2.5%, [H<sub>2</sub>O]=8%)

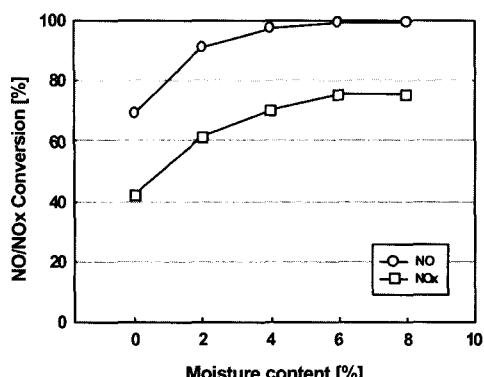


Fig. 7 NO/NOx conversion in plasma/catalyst hybrid system as a function of moisture content (Applied Voltage : 18kV(1kHz), Temp. : 150°C, Flow rate : 3L/min, [NO]=500ppm, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=500ppm, [O<sub>2</sub>]=2.5%)

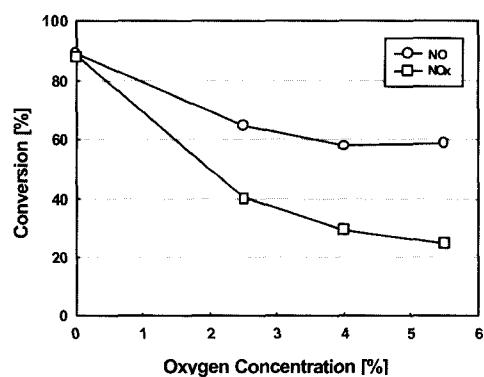


Fig. 8 NO/NOx conversion in plasma/catalyst hybrid system as a function of oxygen concentration (Applied Voltage : 18kV(1kHz), Temp. : 150°C, Flow rate : 3L/min, [NO]=500ppm, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=500ppm)

나고 있어 수분이 플라즈마 환경에서 분해되어 발생되는 OH 라디칼은 NO<sub>2</sub>의 반응에 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다. 화석연료의 연소 생성물에는 반드시 수분이 포함되며 유류보일러에서 배출되는 가스 중에는 수분의 함량이 약 8% 존재하는 것을 감안하면 80%에 가까운 deNOx 전환율의 달성이 가능하고 배가스에 포함된 수분의 함량이 이보다 낮을 경우에는 수분을 환원제로 사용하여 탈질효율을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

보일러 연소에서의 산소농도는 열효율의 향상을 위하여 보일러 운전 제어기술이 발달함에 따라 공/연비가 지속적으로 감소하고 있고 최근의 한 조사

에서 평균 2~2.5%로 운전되고 있는 것으로 파악되었다. Fig. 8에는 rutile TiO<sub>2</sub>를 장착한 경우 배가스 내의 산소농도에 대한 영향을 나타낸 것으로써 산소가 존재하지 않는 조건에서는 NO와 NOx가 90%에 가까운 전환율을 나타내고 있고 동일한 값을 보임으로써 NO<sub>2</sub>의 생성이 없음을 보여준다. 그러나 NO와 NOx의 저감율은 산소농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 NO전환율을 감소보다 NOx전환율 감소가 더 크게 나타나고 있어 산소농도가 증가하면 NO가 NO<sub>2</sub>로 전환되는 반응이 더 우세해짐을 알 수 있다. 따라서 플라즈마/촉매 반응 시스템의 적용을 위해서는 연소공기의 유량을 정밀하게 제어할 필요가 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 중, 소형 보일러에서 배출되는 질소산화물의 저감을 목적으로 하여 반응 시스템 개발, 최적 촉매의 선정 및 제조, 환원제의 탐색, 실증용 시스템 개발 연구를 수행하였고, 아래와 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 암모니아를 사용하기 어려운 도심지 주변의 보일러 배가스에 적용을 목적으로 탄화수소를 환원제로 사용하는 플라즈마/촉매 복합반응시스템(반응온도 200°C이하)을 개발하였다.
- 2) 촉매 전단에 플라즈마를 발생시켰을 때보다 플라즈마 반응기 내부에 촉매를 장착한 경우에 더 높은 탈질효율을 나타내었으며, 적용된 촉매의 효과를 극대화시키기 위해서는 플라즈마와 촉매의 거리를 최대한 근접시켜야 함을 알았다.
- 3) 플라즈마/촉매 복합반응시스템에는 광촉매의 탈질반응에서 우수한 활성을 보이는 것으로 알려진 anatase TiO<sub>2</sub>보다는 anatase와 rutile이 혼합되거나 rutile만 존재하는 TiO<sub>2</sub>가 우수한 탈질 성능을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한, 우수한 탈질 성능을 보이는 환원제로 프로필렌을 선정하였고, 연료로 사용되는 등유 또한 환원제로 사용될 수 있음을 보였다.
- 4) 반응중에 수분의 함량이 증가할수록 NO저감율과 NOx저감율은 증가하였으며 NO<sub>2</sub>생성 반응에 크게 영향을 미치지 않았다. 또한, 산소가 존재하

지 않는 조건에서는 매우 높은 탈질효율(NO와 NO<sub>x</sub>)을 나타냈고 NO<sub>2</sub>의 생성도 없었지만 산소 농도가 증가함에 따라 탈질 효율이 감소하였으며 NO<sub>2</sub>의 생성으로 인하여 NO<sub>x</sub> 저감효율이 급격히 감소하였다.

이러한 연구결과는 기존의 탄화수소 SCR이 가지는 단점과 한계를 극복한 사례로서 저온이면서 탄화수소를 환원제로 사용한다는 장점을 가지고 있다. 따라서 향후 추가로 연구가 진행되어 내구성 향상과 안정성 제고가 이루어진다면 상용화에 한층 가까워질 것으로 기대된다.

### References

- 1) H. Bosch, F. Janssen, "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides-a Review on the Fundamentals and Technology," Catal. Today, Vol.2, pp.369-532, 1988.
- 2) H. L. Hill, "SCR Process Cuts NOx Emissions," Hydrocarbon Processing, p.141, 1981.
- 3) M. Iwamoto, H. Hamada, "Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes," Catal. Today, Vol.10, pp.57-71, 1991.
- 4) S. Masuda, Y. Wu, "Removal of NOx by Corona Discharge Induced by Sharp Rising Nanosecond Pulsed Voltage," Inst. Phys. Conf. Ser.(Electrostatics '87), IOP Pub. Ltd., U.K., pp.249-254, 1987.
- 5) S. Masuda, H. Nakao, "Control of NOx by Positive and Negative Pulsed Corona Discharge," IEEE, Trans. IAS, Vol.26, pp.374-383, 1990.
- 6) A. Mizuno, J. S. Clements, R. H. Davis, "A Method for the Removal of Sulfur Dioxide from Exhaust Gas Utilizing Pulsed Streamers for Electron Energization," IEEE Trans. IAS, Vol.22, pp.516-522, 1989.
- 7) L. Civitano, G. Dinelli, M. Rea, "Industrial Experiments on Pulsed Corona Simultaneous Removal of NOx and SO<sub>2</sub> from Flue Gas by means of Impulse Streamer Corona," IEEE Trans. IAS, Vol.25, pp.374-383, 1990.
- 8) K. -P. Francke, H. Miessner, R. Rudolph, "Plasmacatalytic Process for Environmental Problems," Catal. Today, Vol.59, pp.411-416, 2000.
- 9) S. Bröer, T. Hammer, "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Combining a Non-thermal Plasma and a V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst," Appl. Catal. B:Environ, Vol.28, pp. 101-111, 2000.
- 9) G. S. Son, S. W. Yun, S. H. Ko, D. J. Kim, J. W. Song, K. Y. Lee, "A Study of Non-thermal Plasma Generation on a Photocatalytic Reactor Using a Ceramic Honeycomb Monolith Substrate," Transactions of KSAE, pp.48-54, 2002.