

## 플라즈마 산화와 암모니아 SCR 복합탈질공정의 엔진적용 연구

송영훈\* · 이재옥\* · 차민석\* · 김석준\* · 류정인\*\*

### A Study on a Combined DeNO<sub>x</sub> Process of Plasma Oxidation and NH<sub>3</sub> SCR for Diesel Engine

Young-Hoon Song, Jae Ok Lee, Min Suk Cha, Seock Joon Kim and Jeong-In Ryu

#### ABSTRACT

The technique of NH<sub>3</sub> SCR (selective catalytic reduction) assisted by plasma oxidation has been applied to a 2,000 cc diesel engine. The present combined deNO<sub>x</sub> process consists of two steps. The first step is that about 50% of emitted NO from the engine is oxidized to NO<sub>2</sub> in a plasma oxidation process. The second step is that NO and NO<sub>2</sub> are simultaneously reduced to N<sub>2</sub> in the NH<sub>3</sub> SCR process. The engine test results showed that the deNO<sub>x</sub> rates of the present combined process are higher than those of conventional SCR process by 20%. Such a high performance of the combined process is noticeable especially, when the exhaust temperature are relatively low, i.e., 170 - 220 °C. To provide a feasibility of the present technique the effects of operating conditions, such as an electrical input energy, an exhaust gas temperature, an initial NO concentration, and the amount of hydrocarbon addition, were discussed.

**Key Words** : NO<sub>x</sub>, diesel deNO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> SCR, plasma oxidation, hydrocarbons.

#### 기 호 설 명

SV : Space Velocity, hr<sup>-1</sup>

SED : Specific Energy Density, J/L

ppm : Parts per million

rpm : Revolutions per minute

#### 1. 서 론

디젤 엔진은 가솔린 엔진에 비해 연비가 약 30% 높고, 이에 따라 지구온난화 가스인 이산화탄소의 배출도 상대적으로 적다는 장점이 있다. 그러나 디젤 엔진이 보다 친환경적인 엔진이 되

기 위해서는 가솔린 엔진에 비해 배출이 많은 매연과 질소산화물(NO<sub>x</sub>; NO + NO<sub>2</sub>)의 저감기술이 필수적이다. 현재 디젤 차량으로부터 배출되는 매연을 저감시키는 기술은 일부 차량에 적용되기 시작되었을 정도로 발전해왔으나, 질소산화물을 저감시키는 기술은 기술개발의 여지가 남아있다. 예를 들어 디젤 차량의 질소산화물 저감기술로서 제안된 여러 기술 중 유망한 기술 가운데 하나인 암모니아를 환원제로 이용하고 있는 선택적 촉매 환원법(NH<sub>3</sub> SCR, Selective Catalytic Reduction) 기술은 촉매가 충분히 활성화되는 온도가 200 °C 이상이라는 단점이 있어 해당기술을 활용하는데

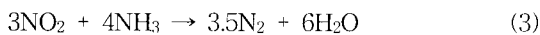
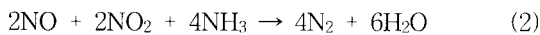
\* 한국기계연구원 환경기계연구본부

† 연락처자, E-mail : yhsong@kimm.re.kr

\*\* 충남대학교 기계공학과

제약이 있다. 즉, 도심에서 운행되는 디젤 차량의 배기온도는 200 °C 이하로 운전되는 경우가 많으며, 이 경우 일반적인 NH<sub>3</sub> SCR의 성능이 매우 낮다는 문제점이 제기되고 있다[1-3]. 따라서 NH<sub>3</sub> SCR 기술을 저온조건에서도 활용하려는 연구는 디젤 엔진의 질소산화물 저감기술에 있어 최근 매우 중요한 이슈로 부각되고 있다[1, 2, 4, 5].

NH<sub>3</sub> SCR 공정에서 주로 고려되고 있는 화학반응식은 다음과 같다.



이상의 반응식 가운데 배기가스 온도가 250 °C 이상인 경우 즉, 대형 석탄 발전소의 경우는 반응식 (1)이 지배적인 반응을 하면서 NH<sub>3</sub> SCR 공정이 수행된다고 알려져 있다[6]. 한편, 배기가스 온도가 200 °C 이하인 경우 반응식 (2)의 반응 속도는 반응식 (1) 보다 약 10 배 빠르기 때문에 반응식 (2)가 지배적이라고 알려져 있으며, 반응식 (2)를 흔히 fast SCR 반응이라고 부르고 있다[1, 2, 7, 8].

현재 fast SCR 반응은 배기가스 온도가 낮은 디젤 차량의 deNO<sub>x</sub> 기술에 적극적으로 채택되어 있다. 즉, 디젤 엔진에서 배출되는 NO<sub>x</sub>의 90% 이상이 NO라고 알려져 있기 때문에[8] (1) NH<sub>3</sub> SCR 촉매 반응기 전단에 귀금속 산화촉매를 장착하여 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키고, (2) NO와 NO<sub>2</sub>를 NH<sub>3</sub> SCR 반응기에 공급하여 NO<sub>x</sub>를 환원시키는 공정을 대부분의 자동차 배기관 관련 촉매회사에서는 채택하고 있다. 그러나 촉매를 이용한 NO의 산화는 크게 두 가지 문제점이 있는데, 하나는 fast SCR 반응이 필요한 비교적 낮은 운전 온도 조건에서는 NO의 산화반응이 활발하지 못하다는 점과 또 다른 하나는 효과적인 fast SCR 반응을 위해서는 NH<sub>3</sub> SCR 반응기에 공급되는 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.5인 조건이 바람직하나 촉매산화 반응에서는 배기온도, 유량 및 초기 NO<sub>x</sub> 농도에 따라 달라지는 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비를 0.5로 조절 및 유지할 수 있는 능동적인 적절한 방법이 없다는 문제점을 들 수 있다.

저온 플라즈마를 이용한 NO의 산화공정은 (1) 상온에서부터 고온에 이르기까지 온도조건에 크게 구애받지 않고 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킬 수 있으며, (2) NO의 산화과정에서 온도, 유량 및

초기 NO<sub>x</sub> 농도와 같은 운전조건들에 의해 달라지는 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비를 투입전력의 조절에 의해 손쉽게 특정 값으로 유지시킬 수 있다는 장점이 있음이 확인되어 왔다[5, 9]. 또한 저온 플라즈마를 발생시키기 위한 반응기 및 전원장치의 소형화 기술도 병행해서 발전되어 왔기 때문에 산화촉매 기술을 대신하는 기술로서의 가능성이 커지고 있다[5, 10, 11]. 그러나 본 기술은 지금까지 실험실에서 연구되어온 사례가 대부분으로 엔진에의 적용이 타당한지를 살펴볼 수 있는 자료는 극히 일부에 불과하였다[10, 12, 13]. 이에 따라 본 기술이 실제 디젤 엔진에 적용되기 위해서는 해당기술이 엔진에 적용된 자료가 반드시 필요하다. 본 연구에서는 2,000 cc급 디젤엔진(현대자동차 산타페 적용 엔진)에 저온 플라즈마 산화공정을 적용하여 (1) 저온 플라즈마에 의한 NO의 산화특성 및 (2) 저온 플라즈마 산화공정 및 NH<sub>3</sub> SCR과 연계하여 운전된 탈질성능을 살펴보았으며, 이를 토대로 저온 플라즈마와 NH<sub>3</sub> SCR 반응이 복합된 공정에서 소요되는 전력이 얼마나 되는지를 평가하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

엔진에서 배출되는 배기가스에 대한 NO의 산화특성, 복합공정에서의 탈질성능 및 소요전력 등을 실험하기 위한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 2,000 cc급 산타페 디젤엔진 및 엔진 다이노모 조절장치, 온도조절과 유량계측시스템, 플라즈마 반응기(고전압 인가장치 및 전력계측 장치 포함), 암모니아를 환원제로 하는 SCR 촉매 반응기 및 첨가제(HC)와 암모니아 공급시스템으로 구성되었다. 엔진을 가동

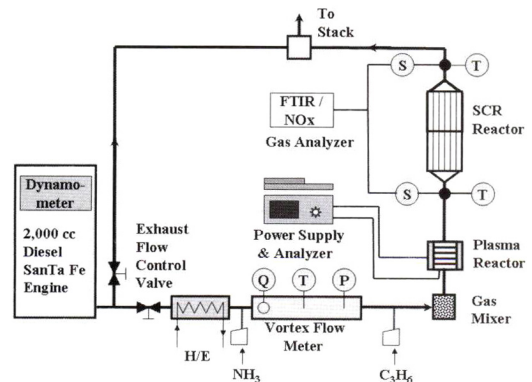


Fig. 1 Schematic of experimental setup for diesel exhaust

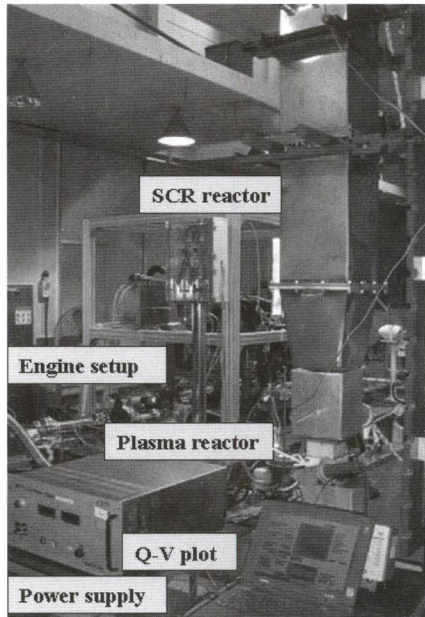


Fig. 2 Plasma/SCR Experimental system for deNO<sub>x</sub> test

시켜 배출되는 배기가스에 포함된 NO<sub>x</sub>를 제거하기 위한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다.

실험에 사용된 엔진은 2,000 cc급 산타페 디젤 엔진이었으며, 엔진 구동을 위한 주변장치는 엔진 냉각수 공급 순환장치, 과급기(turbocharger)에 들어가는 배기가스 냉각기, 공급연료 냉각을 위한 열교환기 및 엔진의 부하조절을 위한 엔진 다이내모 조절장치로 구성되었다. 실험에서 SCR 촉매 온도와 NO<sub>x</sub> 농도를 조절하기 위해서 엔진의 회전수와 부하를 조절하여 실험하였다. 배기 유량은 Karman 소용돌이를 이용한 와류 유량계(vortex meter)를 사용하여 덕트 내에서의 온도, 압력을 고려하여 flow computer에 의해 계산되어 실시간으로 계측되었다.

저온 플라즈마 산화공정을 위한 플라즈마 반응기는 DBD (dielectric barrier discharge) 평판형 반응기이었으며 고전압 인가장치와의 상호 매칭을 통하여 최소의 전력공급과 최대의 반응조건을 유지하도록 하였다. 전력계측은 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율을 조절하는데 있어서 실험유량에 투입된 에너지가 중요하므로 직접 반응기에 투입되는 전력을 측정하는 것으로 Lissajous plot을 이용하였다. Fig. 2에 실험에 사용된 DBD 평판형 플라즈마 반응기(가로 118 × 세로 110 × 두께 74 mm), 전력공급장치(Dawon Sys. Co., 220V/10kHz/2kW) 및 전력계측 장치를 나타내었다. 본 연구에 사용된 NH<sub>3</sub> SCR 촉매는 SK(주)에서 제조한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 계열 허니컴 형태의 상용촉매로써 크

기는 150 × 150 × 1,100 (mm)이었으며, SV (space velocity) = 4400 hr<sup>-1</sup> 에서 실험하였다. 탈질효율은 보통 촉매의 활성온도에서 최대의 능력을 발휘하는 것으로 알려져 있으며 촉매 전후의 온도계측이 필수적이다. 따라서 본 실험에서는 촉매 전후에서 온도계측이 이루어졌다. 환원제인 암모니아와 첨가제인 HC(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)의 주입은 MFC (mass flow controller)를 통하여 공급되도록 하였다. 플라즈마 반응기를 지나기 전에 혼합기를 통하여 배기가스와 잘 섞이도록 하였으며 암모니아의 공급비율은 NO<sub>x</sub>:NH<sub>3</sub> = 1:1 로 반응식 (1)에 따른 이론 당량비로 하였다. 가스분석은 빠른 응답성을 가진 chemiluminescent NO<sub>x</sub> 분석기(Signal Instrument Co. Ltd., model 4000VM)와 한번 샘플링하여 여러 종류의 가스 성분과 농도를 분석할 수 있는 FTIR (fourier transform infrared) 분광계 (Bio-Rad laboratories, Inc., FTS 3000 series)를 사용하였다. 가스분석에서 샘플링은 중요한 것으로 가스가 라인에서 NO<sub>x</sub> 및 NH<sub>3</sub>의 흡착으로 인하여 농도가 다르게 계측될 우려가 있으므로 샘플링 라인의 온도를 150 °C 이상으로 유지하였다. 샘플링은 주로 암모니아와 첨가제 공급 농도와 초기 질소산화물의 농도를 확인하기 위한 플라즈마 반응기 상류, 플라즈마 반응기에 의한 질소산화물의 전환비율을 확인하기 위한 반응기 하류(SCR 촉매 상류) 및 SCR 촉매의 환원반응 후의 질소산화물의 농도와 생성물의 유무 등 가스의 농도변화를 확인하기 위한 SCR 촉매 하류에서 각각 이루어졌다.

### 3. 결과 및 토의

Fig. 3은 디젤 배기관에 플라즈마 반응기 및 NH<sub>3</sub> SCR 반응기를 장착하여 얻어진 탈질율을 제시한 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 NH<sub>3</sub> SCR 공정을 거치기 전에 플라즈마 반응기에서 NO 가운데 일부가 NO<sub>2</sub>로 산화되었을 경우가 단 순히 NH<sub>3</sub> SCR 공정만을 거친 경우에 비해 10 - 25% 정도 높은 탈질율을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 탈질율의 차이는 배기가스의 온도가 증가되면서 줄어드는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서 보인 탈질율의 차이는 실험실에서 디젤 배기가스를 모사한 가스를 활용하여 수행된 실험에서 나타난 탈질율의 차이에 비해 작게 나타났으나, 본 실험에서 사용한 촉매의 공간속도를 고려할 경우 상당한 의미가 있다고 해석할 수 있다.

Fig. 4는 디젤 배기가스를 모사한 가스를 활용하여 탈질성능을 얻은 실험결과로, 그림에서 볼 수 있듯이 촉매의 공간속도를 증가시킬수록 즉, 처리유량 대비 SCR 촉매반응기의 부피를 감소

시킬수록 NH<sub>3</sub> SCR 공정만을 사용한 경우의 탈질율은 급격히 줄어드는 반면, 플라즈마 및 NH<sub>3</sub> SCR 반응을 함께 사용한 복합공정은 상대적으로 탈질율의 감소가 작음을 볼 수 있다. 본 실험의 결과로서 SCR 촉매반응의 종류 (표준 반응식 (1) or fast SCR 반응식 (2)) 에 따른 탈질율의 차이가 그다지 크게 나타나지는 않았으나, 일반적으로 자동차에 적용되는 촉매 반응기의 부피가 그다지 크지 않다는(SV~O (10<sup>5</sup>)) 점을 고려할 때 본 결과를 이용하여 차량적용 결과를 예측하는 것은 바람직하지 않을 수 있다. 이에 따라 촉매에 의한 반응 시간이 충분치 않은 고 SV 상태인 실제 차량에 본 기술이 적용되었을 경우에는 채택된 SCR 촉매반응의 종류에 따라 탈질율의 차이가 크게 나타날 수 있음을 예상할 수 있다.

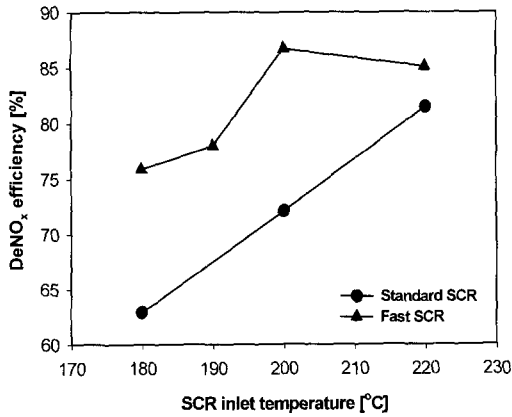


Fig. 3 Comparison of deNO<sub>x</sub> efficiencies for standard SCR and fast SCR with diesel exhaust

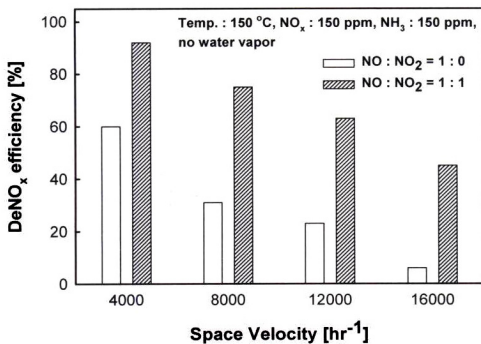


Fig. 4 Comparison of deNO<sub>x</sub> efficiencies for standard SCR and fast SCR with simulated diesel exhaust

Fig. 5는 다양한 엔진 운전조건에서 플라즈마 산화반응을 이용하여 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는데 소요된 전기 에너지를 제시한 자료이다. 본 연구에서 소요된 전기 에너지는 플라즈마 반응기에서 소비된 전기 에너지를 반응기를 통과한 유량으로 나눈 값 즉, 단위 유량 당 소요 에너지를 나타내는 SED (specific energy density, J/L)로 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 NO를 NO<sub>2</sub>로 많이 산화시킬수록 즉, NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비를 증가시킬수록 SED는 증가되었으며, 또한 초기의 NO<sub>x</sub> 농도가 높을수록 높은 SED가 필요하게 됨을 알 수 있다. NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는데 있어 (1) 초기의 NO의 농도가 높고, 반응 후 NO<sub>2</sub>의 농도가 높을수록, 그리고 (2) 처리유량이 많을수록 SED가 증가된다고 여러 기초연구를 통해 알려져 있으며[9], 본 실험결과는 그와 같은 기초연구를 통해 알려진 플라즈마에 의한 NO의 산화특성을 잘 반영하고 있음을 알 수 있다. 한편, 많은 연구자들은 (1) 플라즈마 발생에 영향을 주는 수분 농도가 높고, (2) NO의 산화 특성에 영향을 크게 주는 것으로 알려진 UHC (unburned hydrocarbon)이 존재하는 엔진 배기가스에서 소요되는 전기 에너지가 실제로 얼마인지에 대한 정량적인 자료를 갖고 있지 못한 경우가 많다. 따라서 2,000 cc급 디젤엔진 배기관에 장착하여 플라즈마 산화에 필요한 전기 에너지 자료를 제시한 Fig. 5의 자료는 매우 실용적인 의미를 갖고 있다.

Fig. 5에서 제시된 SED를 디젤 배기가스를 모사한 가스를 활용하여 얻어진 SED와 비교한 자료를 Fig. 6에 제시하였다. 여기서 디젤 배기가스를 모사한 가스와 실제 디젤 배기가스의 가장 큰 차이는 수분 및 UHC의 존재 여부이다.

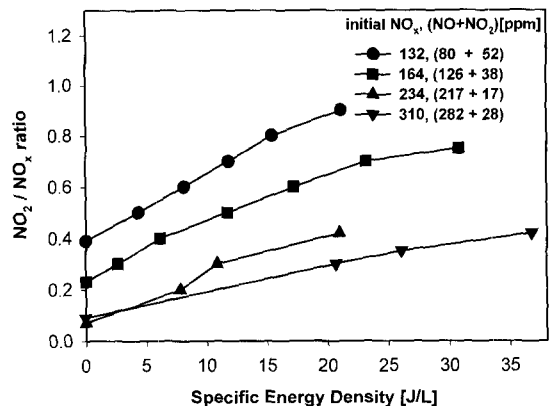


Fig. 5 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio for various initial NO<sub>x</sub> concentration and SED through plasma oxidation with diesel exhaust

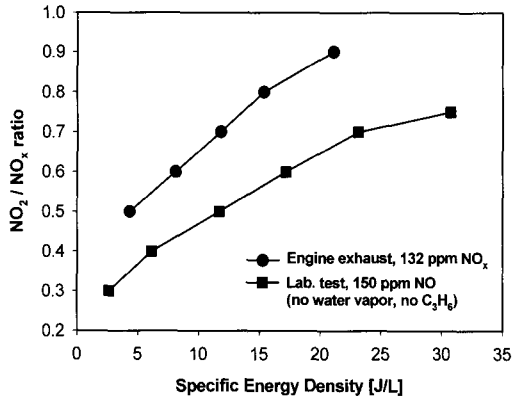


Fig. 6 Comparison of SED for diesel exhaust and diesel-like simulant gas

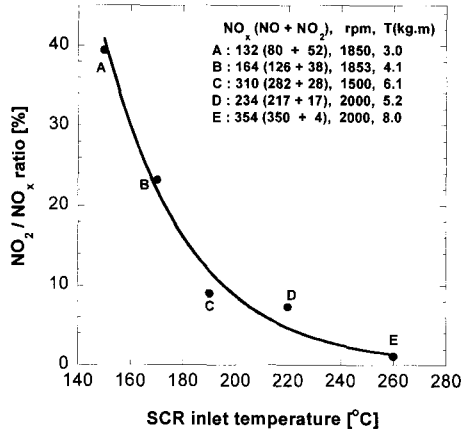


Fig. 7 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio of diesel exhaust for different engine operating conditions

즉, 디젤 배기가스를 모사한 가스에서는 수분 및 UHC를 공급하지 않고 실험이 수행되었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 엔진 배기가스에서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비를 증가시키는 경우가 모사가스에서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비를 증가시키는 경우에 비해 적은 SED가 소요되고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는데 활용되는 플라즈마 기술을 자동차에 적용시키는데 가장 큰 장애요소 중의 하나가 소요전력이 크다는 점을 들 수 있는데, 본 실험결과는 지금까지 알려진 기초실험 결과들을 바탕으로 예측되어온 전력소모량에 비해 실제 엔진에의 적용조건에서는 전력소모량이 상당히 작을 수 있다는 가능성을 제시하고 있다.

실제 엔진에서 NO를 산화시킬 때 소요된 전력이 기초실험 결과에 비해 1/2 수준으로 작아진 이유를 규명하기 위해 보다 상세히 NO 및 NO<sub>2</sub>의 거동을 살펴보고, 그 결과로 다양한 엔진 운전조건에 따른 배기관 내의 NO<sub>x</sub> 구성비를 플라즈마 반응기 후단 지점에서 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 일반적으로 배기가스에서 배출되는 NO<sub>x</sub> 가운데 NO<sub>2</sub>의 농도는 10% 미만인 경우가 대부분이라고 알려져 왔으나[8], 이와는 달리 본 엔진 실험 조건에서는 엔진에서 배출되는 NO<sub>x</sub> 가운데 NO<sub>2</sub>가 차지하는 비중이 40%에 이를 정도로 높게 나타났다. 따라서 처음부터 NO<sub>2</sub>의 농도가 높았기 때문에 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>의 비를 0.5로 조절하기 위해 투입되는데 필요한 소요전력은 적을 수밖에 없었다. 한편, NO<sub>x</sub> 농도가 132 ppm인 경우 엔진의 회전수는 1,850 rpm 및 부하조건은 3.0 torque (kg · m)이었다. 이와 같은 저속 및 저부하 운전조건에서 배기가스에서 배출되는 NO<sub>x</sub> 농도 가운데 NO<sub>2</sub>의 농도가 40%에 이른다는 사실은 매우 특이한 경

우라고 할 수 있다. 즉, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 엔진의 회전수 2,000 rpm 및 부하조건이 8.0 torque (kg · m)인 경우는 배기가스의 NO<sub>x</sub> 가운데 NO<sub>2</sub>가 차지하는 비중이 5% 이하인 것으로 나타났으며, 이 경우에는 더 많은 전력투입이 예상되고 있다. 일반적으로 엔진의 냉시동 조건인 경우, 엔진이 가열되지 않은 상태로써 배기가스의 온도가 낮으며 배출되는 질소산화물의 농도가 불안정한 상태로 가장 많이 배출되는 것으로 알려져 있다. 하지만 엔진이 가열되었다고 하더라도 저속 및 낮은 부하에서 운전되는 경우, 앞에서 언급한 NO<sub>2</sub> 비율이 높은 것을 고려해볼 때 적은 전력투입이 가능하여 경제적인 측면에서 유리함을 알 수 있으며 플라즈마 산화 및 NH<sub>3</sub> SCR 복합 탈질공정의 적용가능성을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

한편, 플라즈마 공정에 의하여 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킬 경우 전체 NO<sub>x</sub> 량에 미치는 영향을 고찰하였는데, Fig. 8에서 보듯이 엔진 배기가스에서 배출되는 대부분의 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키더라도 NO<sub>x</sub>의 농도는 거의 변하지 않고 있음을 볼 수 있었다. 이를 통하여 배기가스에 수분이 있는 경우 플라즈마 반응에 의해 발생된 OH 라디칼이 NO<sub>2</sub>와 반응하여 HNO<sub>2</sub> 또는 HNO<sub>3</sub>를 생성시키지 않음을 간접적으로 알 수 있었다. 과거 일부 기초실험을 토대로 한 연구결과에 의하면 플라즈마 산화반응은 상당한 양의 HNO<sub>2</sub> 또는 HNO<sub>3</sub>를 생성시키는 것으로 알려져 왔으나[10, 11, 14, 15], 본 엔진실험 결과에서는 그와 같은 반응 부산물의 생성은 크게 나타나지 않고 있음을 명확하게 보여주고 있다. 이는 플라즈마 반응으로 생성된 OH 라디칼이 NO<sub>2</sub>와 반응하기보다는 UHC과 반응하는 경향이 더 강하다는 Penetrante 등의 이론적인 예측과 일치하는 실험

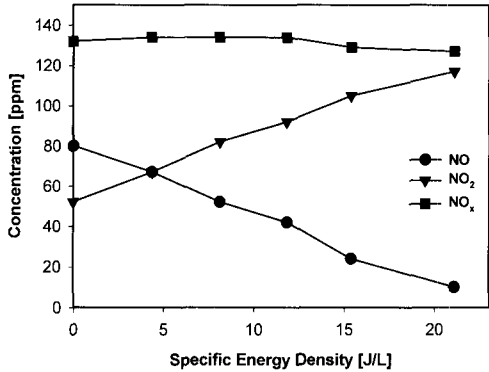


Fig. 8 Variation of NO<sub>x</sub> composition through plasma oxidation for diesel exhaust. Temperature, 150 °C

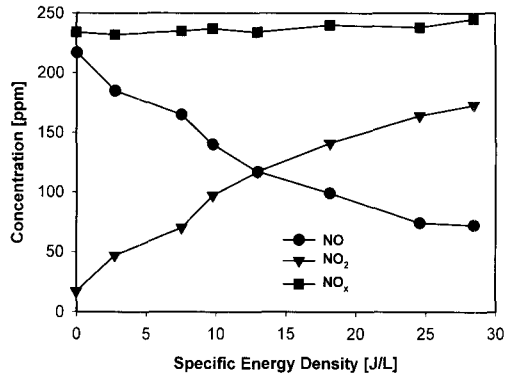


Fig. 9 Variation of NO<sub>x</sub> composition through plasma oxidation for diesel exhaust with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> addition; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 234 ppm(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO<sub>x</sub>=1.0), Temperature, 220 °C

결과라고 볼 수 있다[12, 16]. 이상에서 살펴본 바와 같이 엔진 배기가스에 존재하는 수분에 의해 소요전력이 크게 감소되었다는 증거는 없는 반면, UHC의 영향은 있는 것으로 나타났기 때문에 이에 대한 보다 상세한 실험이 수행되었다.

Fig. 9 및 Fig. 10은 배기가스에 추가로 탄화수소를 공급한 경우와 그렇지 않은 경우에 플라즈마 반응에 의해 변화된 NO<sub>x</sub> 농도를 제시한 자료이다. 본 실험에서 배기가스에 추가로 공급한 탄화수소는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>였는데, 본 실험에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>를 사용한 이유는 지금까지 수행된 탄화수소를 환원제로 하는 디젤엔진 관련 여러 탈질연구들은 환원제로서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>를 흔히 사용해왔기 때문이다[11, 12, 17-19]. Fig. 9 및 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 추가로 공급된 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>에 의해 SED는 크게 줄어들며, 특히 fast SCR 반응이 잘 나타나는 조건인 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> = 0.5에서는 13 J/L인 것으로 나타났다. 앞서 제시된 Fig. 3에 나타나 있듯이 운전온도가 220 °C에서는 fast SCR의 장점이 상당히 사라지기 때문에 저온 플라즈마와 NH<sub>3</sub> SCR이 복합된 탈질공정은 170 - 220 °C 구간에서 활용될 가능성이 높으며, 이에 따라 본 실험결과 플라즈마 반응기에 투입되는 SED는 5 - 13 J/L의 범위에 놓일 것으로 예상되고 있다. 한편, Fig. 11은 앞서 제시된 Fig. 5의 엔진 운전조건과 동일한 조건에서 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>를 첨가하여 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시켰을 때 소요된 SED를 제시한 자료이다. 앞서 Fig. 5에서는 전원장치의 한계로 인해 fast SCR 반응이 최적으로 나타나는 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> = 0.5에 이르지 못한 경우도 있었으나, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>가 첨가된 경우는 모든 실험조건에서 0.5 이상을 얻을 수 있음을 보여주고 있다. 이상의 엔진실험 결과에서 살펴본바와 같이 플라즈마 산화공정의 전력소모를 줄이기 위한 가장 효과적인 대책은 배기가스

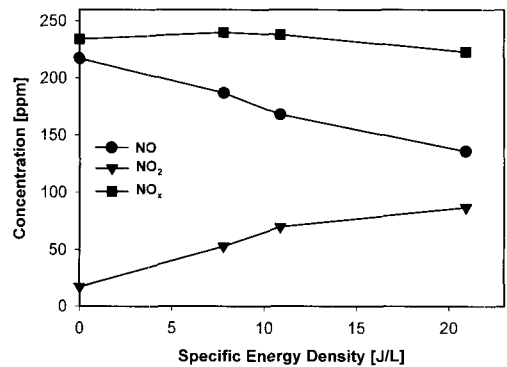


Fig. 10 Variation of NO<sub>x</sub> composition through plasma oxidation for diesel exhaust without C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> addition. Temperature 220 °C

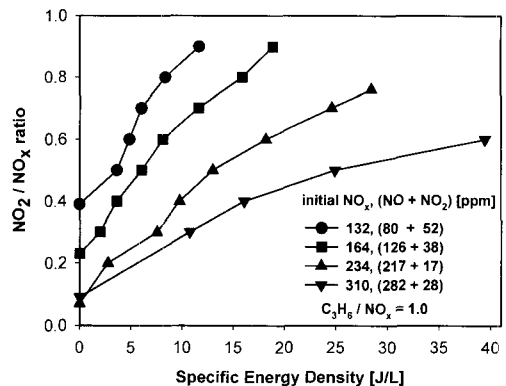


Fig. 11 Effect of HC addition on NO<sub>x</sub> composition through plasma oxidation for various initial NO<sub>x</sub> concentration with diesel exhaust

내의 탄화수소 농도를 높여주는 방안임을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

지금까지 소규모의 기초실험을 통해 특성이 파악된 저온 플라즈마와 NH<sub>3</sub> SCR의 복합 탈질 공정을 2,000 cc급 디젤엔진에 적용하여 기초실험과 엔진실험의 차이점을 살펴보았다. 두 실험의 결과에서 나타난 두드러진 차이점은 엔진실험에서 소모되는 전력투입량이 기초실험의 경우보다 작다는데 있었다. 이와 같은 차이가 나타난 가장 큰 이유는 (1) 엔진이 저속 및 저부하 조건에서 운전될 때 배출되는 NO<sub>x</sub> 가운데 NO<sub>2</sub> 농도가 당초 알려진 경우보다 높다는 점과 (2) 실제 엔진 배기가스에는 UHC가 포함되어 있기 때문에 NO의 산화에 도움이 되었다는 점을 들 수 있다. 따라서 엔진의 저속 및 저부하 운전조건에서 배출되는 배기가스의 경우 NO<sub>2</sub> 비율이 높은 것을 고려해 볼 때, NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> = 0.5인 비율을 갖는 fast SCR은 운전비용 측면에서 적은 운전전력 투입으로 활성온도가 요구되는 산화촉매 기술을 대신하는 플라즈마 산화공정 및 NH<sub>3</sub> SCR 복합탈질공정의 적용가능성을 높일 수 있는 것으로 고려되었다. 앞으로의 연구는 디젤엔진의 고 부하 및 고 rpm에서 배출되는 질소산화물 농도를 고려한 결과도출과 저온 플라즈마 반응기에서 소비되는 에너지의 최소화에 주력할 계획이다.

#### 후 기

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단과 과학기술부의 연구과제 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Bröer, S. and Hammer, Th., Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Combining a Non-thermal Plasma and a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 28, 2000, pp. 101-111.
- [2] Hammer, Th. and Bröer, S., Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction of NOx for Diesel Cars, *SAE paper* 982428, 1998.
- [3] Hammer, Th., Kishimoto, T., Miessner, H., Rudolph, R., Plasma Enhanced Selective Reduction: Kinetics of NOx Removal and Byproduct Formation, *SAE paper*, 1999-01-3632, 1999.
- [4] Hammer, Th., Kappes, Th., Baldauf, M.,

Plasma Catalytic Hybrid Processes: Gas Discharge Initiation and Plasma Activation of Catalytic Processes, *Catalysis Today*, Vol. 89, 2004, pp. 5-14.

[5] Lee, J. O., Song, Y.-H., Cha, M. S., Kim, S. J., Effects of Hydrocarbons and Water Vapor on NOx Using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst Reduction in Combination with Nonthermal Plasma, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 46, 2007, pp. 5570-5575.

[6] Mok, Y. S., Koh, D. J. Shin, D. N., Kim, K. T., Reduction of Nitrogen Oxides from Simulated Exhaust Gas by Using Plasma-Catalytic Process, *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, 2004, pp. 303-317.

[7] Koebel, M., Elsener, M., Madia, G., Reaction Pathways in The Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO<sub>2</sub> at Low Temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, 2001, pp. 52-59.

[8] Koebel, M., Madia, G., Elsener, M., Selective Catalytic Reduction of NO and NO<sub>2</sub> at Low Temperatures, *Catalysis Today*, Vol. 73, 2002, pp. 239-247.

[9] 이재욱, 송영훈, 저온 플라즈마 및 암모니아 선택적 환원공정을 활용한 저온 탈질공정의 특성 (I), *한국공업화학회*, Vol. 17, No. 4, August 2006, pp. 409-413.

[10] 차민석, 이재욱, 김용호, 송영훈, 저온 플라즈마와 NH<sub>3</sub> SCR 복합공정을 이용한 디젤엔진 배기가스의 NOx 저감기술, *제 25회 한국연소학회 논문집*, 2002. 11. 15-16, pp. 89-95.

[11] Cha, M. S., Song, Y.-H., Lee, J. O., Kim, S. J., NO<sub>x</sub> and Soot Reduction Using Dielectric Barrier Discharge and NH<sub>3</sub> Selective Catalytic Reduction in Diesel Exhaust, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, Vol. 1 NO. 1, MARCH 2007, pp. 28-33.

[12] Penetrante, B. M., Brusasco, R. M., Merritt, B. T., Pitz W. J., Vogtlin, G. E., Kung, M. C., Kung, H. H., Wan, C. Z., Voss, K. E., Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>, *SAE paper*, 982508, 1998.

[13] Rajanikanth, B. S. and Ravi, V., DeNOx Study in Diesel Engine Exhaust Using Barrier Discharge Corona Assisted by V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst, *Plasma Science & Technology*, Vol. 6, No. 4, Aug. 2004, pp. 2411-2415.

[14] Mearns, A. M., and Ofosu-Asiedu, K., Kinetics of Reaction of Low Concentration Mixtures of Oxides of Nitrogen, Ammonia and Water Vapor, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* Vol. 34A, 1984, pp. 341-349.

- [15] Mizeraczyk, J., Dors, M., Nichipor, G. V., Kinetics of NO<sub>x</sub> Removal from Exhaust Gas Simulators Subjected to a Corona Discharge, *Non-Thermal Plasma Technology for Gaseous Pollution Control*, Proceedings of the 2nd Int. Symposium, Vol. 8, 1997, pp. 11-15.
- [16] Filimonova, E. A., Kim, Y. H., Hong, S. H., Song, Y. H., Multiparametric Investigation on NO<sub>x</sub> Removal from Simulated Diesel Exhaust with Hydrocarbons by Pulsed Corona Discharge, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 35, 2002, pp. 2795 - 2807.
- [17] 이재욱, 송영훈, 저온 플라즈마 및 암모니아 선택적 환원공정을 활용한 저온 탈질공정의 특성 (II), *한국공업화학회*, Vol. 17, No. 4, August 2006, pp. 414-419.
- [18] Siegl, W. O., Hammerle, R. H., Herrmann, H. M., Wenclawiak, B. W., Luers-Jongen, B., Organic Emissions Profile for a Light-Duty Diesel Vehicle, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, 1999, pp. 797-805.
- [19] Penetrante, B. M., Plasma Chemistry and Power Consumption in Non-thermal De-NO<sub>x</sub>, in Proceedings of *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control-Part A: Overview, Fundamentals and Supporting Technologies*, Penetrante, B. M., Schultheis, S. E., Eds., Springer-Verlag: Berlin, 1993, pp. 65.