한국에너지공학회(2001년도)
춘계 학술발표회 논문집 P147~150

플라즈마와 SCR 촉매를 이용한 질소산화물의 분해반응에 관한 연구

전상구, 신대현, 권주성, 김광호, 문승현
한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

A Study on the Decomposition of NOx by Non-thermal Plasma and Catalysis

Sang Goo Jeon, Dae Hyun Shin,
Ju Sung Kwon, Kwang Ho Kim and Seung Hyun Moon
Energy Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research

1. 서론

최근 산업의 발달과 더불어 대기오염 물질이 증가되는 반면에 쾌적한 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 선택적 촉매 환원법(Selective catalytic reduction, SCR)으로서 NH_3, CO, 탄화수소 등의 환원제를 사용하여 NOx를 N_2로 전환시키는 기술이다. SCR법은 현재까지 신뢰성이 높고, 정화효율이 높아 상업적 질소 산화물 처리기술로 발전하였다. 그러나, 촉매의 효율을 높이기 위해서는 촉매가 요구하는 일정범위의 온도를 유지하여야 하므로 낮아진 배가스의 온도를 다시 재가열하여야 하는 점이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다.

저온 플라즈마를 이용한 배가스 처리기술은 가스상의 물질을 이온화된 원자 또는 원자단 상태로 만들어 화학 반응을 촉진하는 원리를 이용하여 배가스 중의 NOx를 제거하는 기술로써 초기 투자비용이 적고, 기존에 설치된 설비의 규모나 공정에 영향을 크게 주지 않고서도 유해가스설비의 설치가 가능한 장점 등이 있다. 그러나 이러한 여러 가지 장점들에도 불구하고 현재로서는 전력 소모가 많으며, 완전히 확립되지 않은 기술이어서 아직 실용화까지는 많은 연구가 필요한 실정이다. 그러므로 운전 전력절감과 탈질 효율을 높이기 위하여 플라즈마와 촉매를 결합하는 새로운 형태의 반응 공정이 개발의 주안점으로 제시되고 있다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마/촉매 복합 반응기를 제작하여 플라즈마와 SCR 촉매를 결합하는 기술의 가능성을 검토하고, 플라즈마와 결합된 SCR 촉매의 탈질 특성 및 첨가제와 온도에 따른 영향 등을 고찰하였다.

2. 실험

(1) 촉매 제조

본 연구에서 사용된 촉매는 SCR 촉매의 도입을 목적으로 제올라이트 계열의 촉매를 제조하여 사용하였다. SiO_2/Al_2O_3가 28인 HZSM-5는 Tosoh Coporation에서 구입하였으며, 제조 방법에 대하여 좀더 세부적으로 살펴보면 다음과 같다.

모촉매에 Cu를 이온교환 시키기 위하여 93℃에서 $Cu(NO_3)_2$(Aldrich Co.)용액의 농도와

이온시간을 달리하면서 NH_4^+에서 Cu^{2+}로 교환하였다. 이온교환 후 pH가 7에 가까울 때까지 씻어내고, 건조기에서 120℃를 유지하며 12시간 이상 건조시킨 후 500℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다. 또한, 이 촉매를 반응장치에 장착하기 위하여 하니콤 monolith에 washcoating 하여 사용하였다.

(2) 반응기 설계

플라즈마와 촉매기술을 결합한 반응기를 설계하기 위해서는 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.

본 연구에서 설계한 반응기는 [Fig. 1.]에서 보는 바와 같이 전극 내에 촉매를 장착함으로써 촉매로 인하여 플라즈마 발생의 장애를 일으키지도 않으면서 방전과의 거리 또한 최대로 가깝게 할 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라 전극을 wire와 mesh type으로 만들었기 때문에 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 있고, 하나의 전극에 방전이 일어나는 wire를 수직으로 배치함으로써 플라즈마 방전과 가스와의 접촉 효과로 인한 반응 효율 향상에 어느 정도 기여할 수 있도록 설계하였다.

(3) 기초실험장치 및 방법

[Fig. 2.]는 모사가스를 이용한 실험장치의 구성도를 나타낸 것으로 가스공급계통, 플라즈마 전력공급장치, 플라즈마 반응기 및 가스분석기로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기의 최대 인가전압과 주파수는 각각 26KV, 1kHz이며 전력공급장치에서 발생되는 펄스전력의 형태를 Oscilloscope를 이용하여 측정하였다. 또한, 반응전후의 가스 농도를 분석하기 위하여 IR방식의 NO분석기와 NOx converter를 사용하였다.

실험은 200℃이하에서 진행되었으며, 가스의 공급속도를 3, 5, 7, 10L/min으로 증가시키면서 반응기내 체류시간을 조절하였다. 또한, NO와 O_2의 초기 농도는 각각 500ppm과 5%로 고정하였으며, 첨가제인 NH_3와 C_3H_6는 NO 농도와 1:1의 비율로 혼합하여 공급하였다.

3. 결과 및 검토

[Fig. 3.]은 NH_3와 C_3H_6을 첨가제로 사용시, 반응기의 온도변화에 따른 NOx의 제거율에 대한 실험 결과이다. 촉매 반응인 경우, 첨가제의 종류에 관계없이 실험이 수행된 저온(150℃이하)에서는 매우 낮은 활성을 보였다. 또한, 플라즈마만을 사용한 경우에도 촉매를 사용하였을 때보다 높은 활성이지만 NH_3의 첨가시에는 40%, C_3H_6의 첨가시에는 20%이하의 낮은 활성이 관찰되었다. 그러나, 플라즈마와 촉매를 복합하여 사용한 결과 온도가 증가함에 따라 활성이 증가하였으며, 반응온도 150℃에서는 80%이상의 높은 효율을 나타내므로 촉매와 플라즈마의 상승효과를 확인할 수 있었다.

[Fig. 4.]는 플라즈마와 촉매를 복합한 후 첨가제의 영향을 관찰한 실험 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 NH_3를 사용한 경우가 C_3H_6을 사용한 경우보다 훨씬 더 높은 활성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, C_3H_6을 첨가제로 사용한 경우 플라즈마 반응에서 보이는 NO_2의 생성이 거의 관찰되지 않았다. 이는 촉매와의 복합작용으로 인한 효과에 기인한 것으로 판단된다.

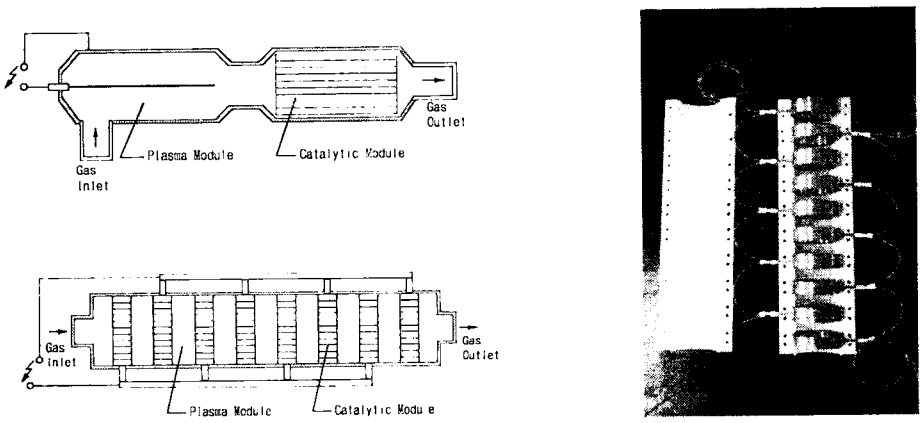
[Fig. 5.]는 플라즈마와 촉매를 복합하는 경우, 촉매의 장착 위치에 따른 NOx의 처리 효과를 비교하여 나타낸 그림이다. NO의 초기농도는 500ppm이며, 첨가제로 사용한 NH_3는

NO와 마찬가지로 500ppm으로 정하여 사용하였다. 그림에서 알 수 있듯이 촉매 전단에 플라즈마를 발생시켰을 때보다 플라즈마 반응기에 촉매를 장착한 후에 더 높은 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다.

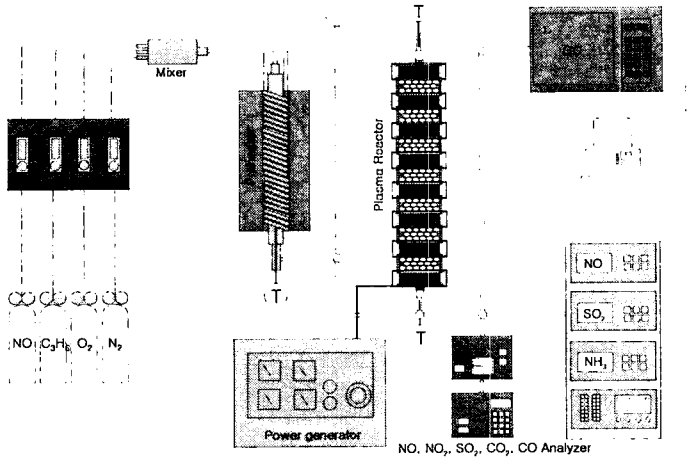
이상의 실험 결과로 미루어 NO의 플라즈마 반응은 화학 평형에 의해 산화와 환원이 동시에 일어나는 비선택적 반응이지만 촉매 작용에 의해 환원반응으로 반응경로를 유도할 수 있는 것으로 판단된다. 또한, 300℃이상의 고온에서 작용하는 SCR 촉매의 반응 온도 영역을 200℃이하로 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

4.참고문헌

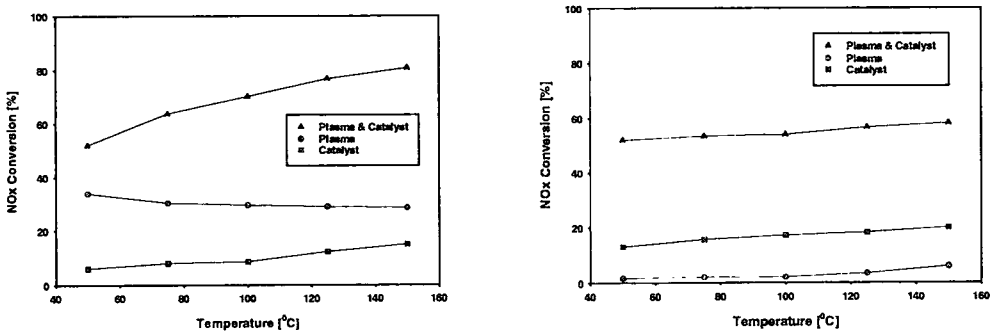
1) 신대현 외 : "저온 플라즈마 조건에서 탈황·탈질 반응 특성 연구", 한국에너지공학회지 Vol.8, No.1, pp. 150-158(1999).
2) T. Oda외 : "Experimental Approach to Enhance Efficiency of Non-thermal Plasma Process in Flue Gas Cleaning", NEDO Symposium on Non-thermal Plasma Technology for Air Contaminant control (1996).
3) J. S. Clements, A. Mizuno, W. C. Finney, and R. H. Davis, Combined removal of SO_2 and NOx and fly ash from flue gas using pulsed streamer corona , IEEE Trans.. Ind. Applicat., vol. 25, (1989) 62-69.
4) S. Masuda and H. Nakao, Control of NOx by positive and negative pulsed corona discharge , IEEE Trans. Ind. Applicat., vol. 26, (1990) 374-383.
5) Penetrante, B. M. and Schultheis, S.E.(eds), Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Springer, Berlin, 1993.
6) Stefan Broer, Thomas Hammer, Appl. Catal. B, vol. 28, (2000) 101-111
7) M. Richter, R. Eckelt, B. Parlitz, R.Fricke, Appl. Catal. B, vol. 15, (1998) 129-146



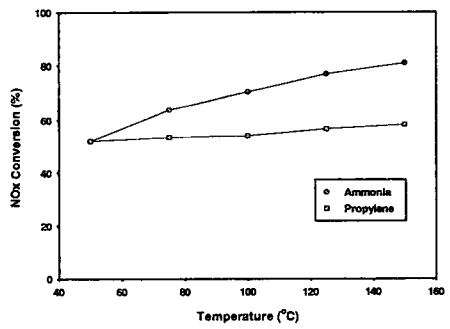
[Fig. 1.] Schematic diagram of the experimental system



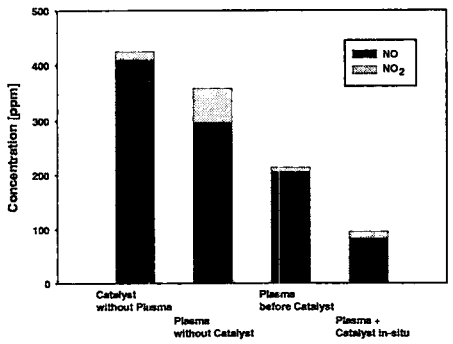
[Fig. 2.] Schematic diagram of the experimental system



[Fig. 3] Plasmacatalytic Conversion of NOx as a function of temperature on Cu/ZSM-5 (Additive : (a) NH_3 (b) C_3H_6)



[Fig. 4] Effect of the additives in the removal of NOx



[Fig.5] Effect of the local position of the catalyst in the removal of NOx 500ppm