

PA6) 전자계 촉매형 플라즈마 반응기의 질소산화물 제거 특성

이동훈

환경관리공단 유역관리처

1. 서 론

산업화에 의해 사람은 장시간 다양한 형태의 환경오염원들이 있는 가정, 사무실, 공장, 지하 시설물 등과 같은 밀폐된 실내공간에서 생활하고 있다. 이러한 실내공간의 오염된 공기는 사람의 건강과 밀접한 관계가 있으므로 이의 정화는 우선적으로 고려해야 할 필요가 있다. 특히, 공장과 자동차의 증가로 인하여 배출되는 NOx, VOCs(Volatile Organic Compounds) 등은 대기를 오염시켜 공단과 도로주변의 빌딩이나 아파트의 실내에서 생활하는 사람들의 건강을 위협하고 있다. 그러므로 유해가스를 제거할 수 있는 장치의 개발이 요구되어지고 있다. 환경오염가스의 청정화 기술은 이미 여러 종류의 오염원을 대상으로 다양한 형태의 반응기가 개발되었거나 개발 중에 있다. 유해가스 제거에 있어 중요하게 고려하여야 할 사항은 유해가스의 제거효율과 경제성 문제이나, 이러한 문제점의 해결 방안 제시를 위한 기술은 아직 미흡한 실정이다. 본 연구는 사무실, 가정 등의 실내공기정화를 위한 전자계-촉매 응용 플라즈마 반응기를 개발하기 위한 것이다. 따라서 다양한 파라미터에 따른 플라즈마 반응기를 제작하여 플라즈마 반응기에서 발생되는 NO, NO₂, O₃에 대한 전원, 자계 그리고 촉매의 특성을 측정하여 실내 유해가스 제거에 관한 최적조건을 도출하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타냈었고, 그림 1과 같이 실험장치는 직류와 교류 전압을 반응기에 공급할 수 있는 고전압 발생장치와 NO 가스유량을 조절하기 위하여 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하였으며, 오염가스처리를 위한 코로나 방전플라즈마 반응기와 반응기내부 유속측정을 위한 유속계(Kanomax Model 6511), 소비전력을 측정하기 위한 전력계, 혼합가스 중의 NO와 NO₂ 농도를 측정하는 가스분석장치(Green MK2, Italy) 그리고 오존측정기(Monitor Labs Inc. Model 8810)로 구성되어 있다.

2.2. 실험방법

표 1은 실험장치 내의 초기 NOx(NO) 농도, 유량, 전원 및 전극에 대한 실험조건을 나타낸 것이다.

그림 2는 실험장치로서 장치 내에 플라즈마 반응기가 삽입된 모습이다. 장치 크기는 3500×520×220 mm로서 실험장치 내부의 균일한 압력분포를 위하여 난류 발생이 최소화되도록 설계되었다.

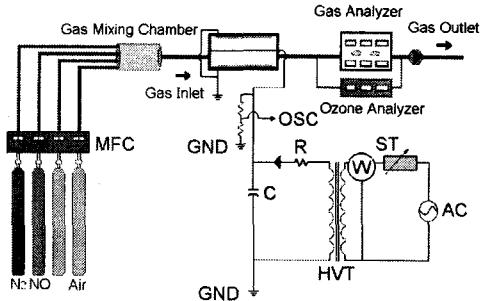


Fig. 1. 실험장치의 개략도.

Table 1. 실험조건

파라미터		조 건
초기 NOx(NO)농도		10 ppm
유량		150, 350, 700, 1500 ℓ/min
전원	AC	5~9 kV (약 5~30 W)
	DC	6~12 kV (약 5~40 W)
선 전극		450 mm×3개 (0.3 mm 텅스텐)
평판 전극		450 mm×18 mm×4개
평판-선전극 거리		12 mm
촉매-선전극 거리		18 mm

록 다공성 난류방지장치를 설치하였고, 유입부에서 1500 ℓ/min되는 곳에 플라즈마 반응기를 삽입할 수 있도록 슬롯을 만들어 놓았다. 가스유량은 장치 출구에 부착된 송풍장치의 흡입속도로 조절하였고, 최대 흡입유량은 1500 ℓ/min이다.

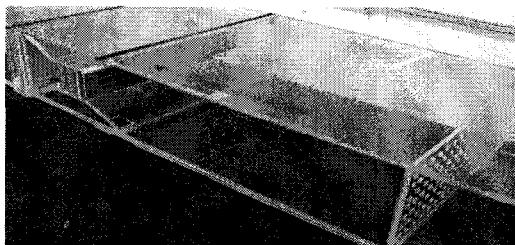


Fig. 2. 실험 장치의 사진.



(a)



(b)

Fig. 3. 플라즈마 반응기의 사진.

그림 3(a)는 자석이 탈착된 선대 평판형 플라즈마 반응기의 사진이고, (b)는 자석이 부착된 선대 평판형 플라즈마 반응기의 사진이다. 그림 3(b)와 같이 플라즈마 반응기의 형태에 맞추어 페라이트 자석(두께:25 mm, 최대 잔류자속 Br:3900 Gauss)을 설치하였으며, 자석은 에폭시로 도포하여 전극과 절연하였다.

그림 4(a)는 광촉매 특성이 있는 산화티타늄(TiO_2)촉매로서 주석도금 아연 망사형 지지대에 약 200 μm의 두께로 도포하였고, 그림 4(b)는 산소(O_2)흡착 특성이 있는 다공성 형태의 MnO_2 촉매이다. 인가가스가 플라즈마 반응기 내의 방전에너지를 받아 촉매와 반응하도록 전극 후단에 설치하여 실험하였다.



(a)



(b)

Fig. 4. 반응기 후단에 부착된 TiO_2 와 MnO_2 촉매.

3. 결과 및 고찰

그림 5는 플라즈마 반응기에 자체를 인가하지 않고, 교류전력을 인가했을 때 유량에 따른 NO 및 NOx 제거율과 NO₂ 생성률을 나타낸 것이다. NOx 농도는 NO 농도와 NO₂ 농도를 합한 것으로서, 본 논문에서 NOx의 제거율은 NO의 제거율에 NO₂의 생성률을 뺀 값을 의미하며, NO₂의 생성률은 NO의 농도에 대한 NO₂ 생성량을 비율로 나타낸 것을 의미한다. 그리고 유량은 실험장치에서 반응기와 난류방지장치 사이의 총류 형태의 유속을 환산한 수치이다. 그림 5에 나타난 바와 같이 전력이 증가하면 NO 제거율도 증가하고, 동시에 NO₂ 생성률도 높아지기 때문에 전체적인 NOx 제거율은 어느 전력까지 증가하다가 다시 감소하는 특성을 나타내었다. 그리고 유량이 증가하면 NOx 제거율은 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 NO 분자가 코로나방전으로부터 받는 단위에너지가 유량 증가와 더불어 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 그림 6은 직류전력을 인가했을 때의 유량변화에 따른 NO 및 NOx 제거율과 NO₂ 생성률을 나타낸 것이다. 교류의 경우와 같이 직류를 반응기에 인가했을 경우에도 NOx 제거율은 증가하다 다시 감소하는 특성을 나타내었다. 그림 5와 그림 6에서 NO 제거율은 전력이 높을수록 증가하였다. 그러나 상대적으로 전력이 증가할수록 NO₂의 발생이 많아지기 때문에 전반적인 NOx 제거율은 전력에 비례하지는 않는다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과에 의해 교류 혹은 직류전력이 인가되었을 때 유량 150, 350, 700 ℓ/min의 단위에너지당 NOx 최대 제거효율을 비교하면, 700 ℓ/min의 경우가 가장 좋은 결과가 나타났고, 700 ℓ/min과 1500 ℓ/min의 단위에너지당 NOx의 제거효율은 서로 비슷하지만 실 시스템 운영상 발생되는 다양한 문제점 즉, 가능한 저전압의 사용, 운전상의 안정도와 신뢰도 확보 그리고 시스템의 유지 및 보수차원에서 700 ℓ/min이 더욱 효율적이라고 판단되어 이후 실험은 700 ℓ/min에서 행하였다.

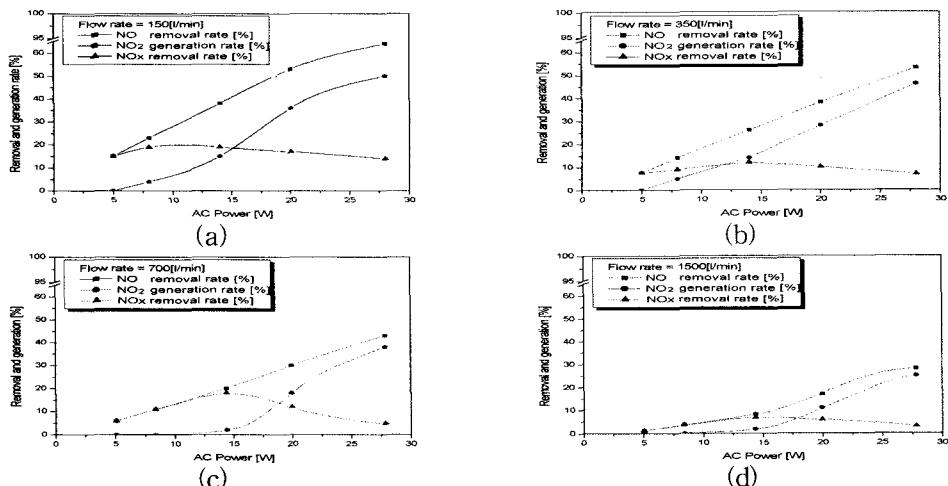


Fig. 5. 교류전력 인가시 NOx 제거율에 미치는 유량의 영향.

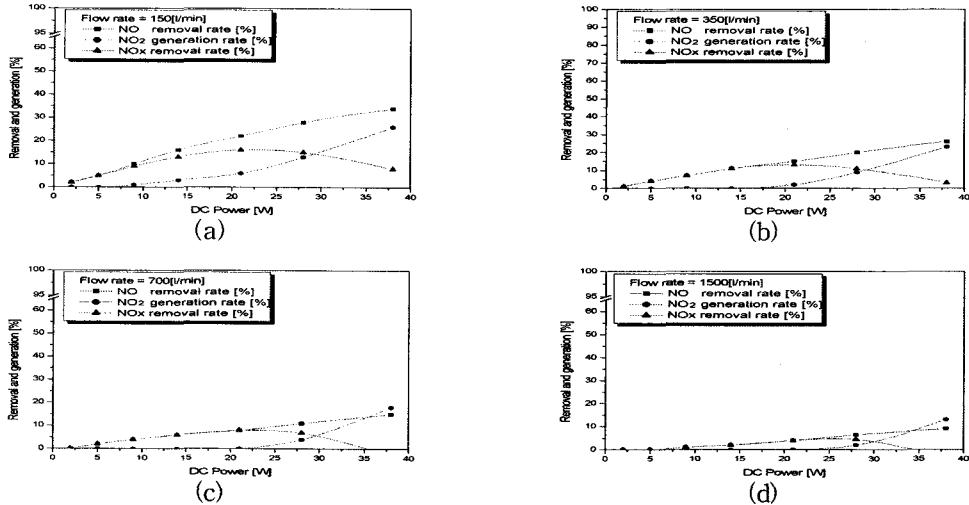


Fig. 6. 직류전력 인가시 NO_x 제거율에 미치는 유량의 영향.

그림 7(a), (b)는 교류와 직류전력인가시 O₃ 발생량을 나타낸 것이다. 전반적으로 직류전력에서는 교류전력보다 O₃의 발생량이 적었고, 실험장치 내의 유량이 감소할수록 O₃의 발생량은 증가하였다. O₃의 발생량은 교류 및 직류전력 모두 환경부의 환경기준치(0.12 ppm/hr) 보다 1/40 이하로 매우 적게 발생되기 때문에 실 시스템용으로서 문제가 되지 않는 것으로 확인되었다. NO₂ 발생은 NO의 제거 메커니즘과 같이 방전 에너지가 높아질수록 그 발생량이 증가하였다. 이는 공기중의 산소(O₂)와 질소(N₂)가 방전에너지에 의해 전리후 재결합 과정에서 발생되기 때문이다.

그림 8은 자계가 인가되지 않은 플라즈마 반응기에 광촉매 특성을 가지는 산화티타늄(TiO₂) 또는 다공성 MnO₂ 촉매를 반응기 후단에 설치한 경우의 NO 제거율을 나타낸 것이다. 그림 8에서 보는 바와 같이 17 W 이하의 전력에서는 MnO₂ 특성이 우수하였고, 그 이상의 전력에서는 TiO₂ 광촉매 특성으로 인하여 NO의 제거특성이 우수하였다. NO의 제거율은 대체로 전력에 비례적인 경향을 보였고, 직류전력을 인가한 경우가 제거율이 더욱 커짐을 확인할 수 있었다.

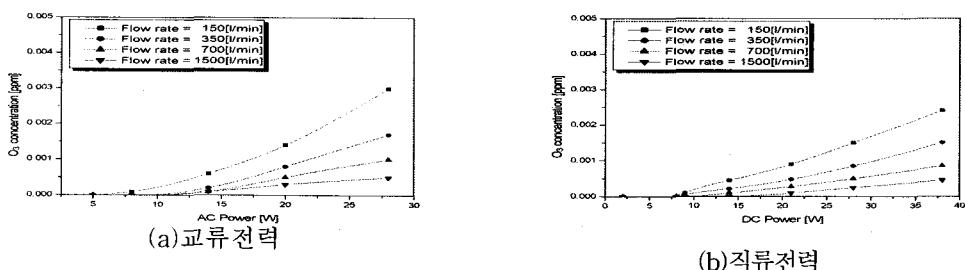


Fig. 7. 소비전력 증가에 따른 오존의 농도.

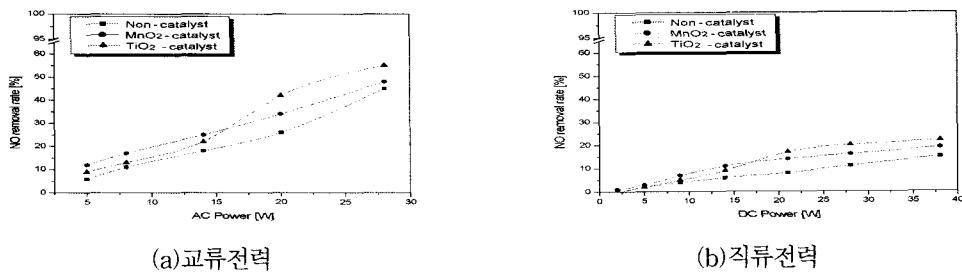


Fig. 8. NO 제거에 미치는 촉매의 영향 700 ℓ/min.

그림 9는 자석과 촉매가 동시에 부착된 경우로서 그림 9(a), (b)는 교류전력을 (c), (d)는 직류전력을 사용했을 때 NO와 NOx 제거율을 나타낸 것이다. 교류전력에서는 자석과 촉매를 동시에 부착한 경우가 자석만 부착한 경우보다 NOx 제거율이 전반적으로 5~10%상승하였고, 직류전력에서는 자석과 촉매를 동시에 부착한 경우가 자석만 부착한 경우보다 NOx 제거율이 약 3~5%정도 증가하는 경향을 보였다. 교류와 직류전력에서 단위 에너지당 최대 NOx 제거효율을 보면 교류전력의 경우가 직류전력보다 2배정도 증가되었다. 이는 가스분자가 상승시간이 짧고, 파두치가 큰 교류 또는 펄스형태의 전압에 의해 발생되는 전계치에 의해 여기 혹은 전리되는데, 적은 소비전력으로 많은 가스분자를 활성화시키기 위하여 동일한 교류 및 직류전력인 경우 직류보다 교류가 최대 인가전압이 약 $\sqrt{2}$ 배정도 높기 때문에 동일한 교류전력의 경우가 직류전력을 인가한 경우보다 단위에너지당 NOx 제거효율이 증가하는 것으로 판단된다. 따라서 가스의 흐름, 방전영역, 유량과 자석수를 함께 고려해야 할 것이다.

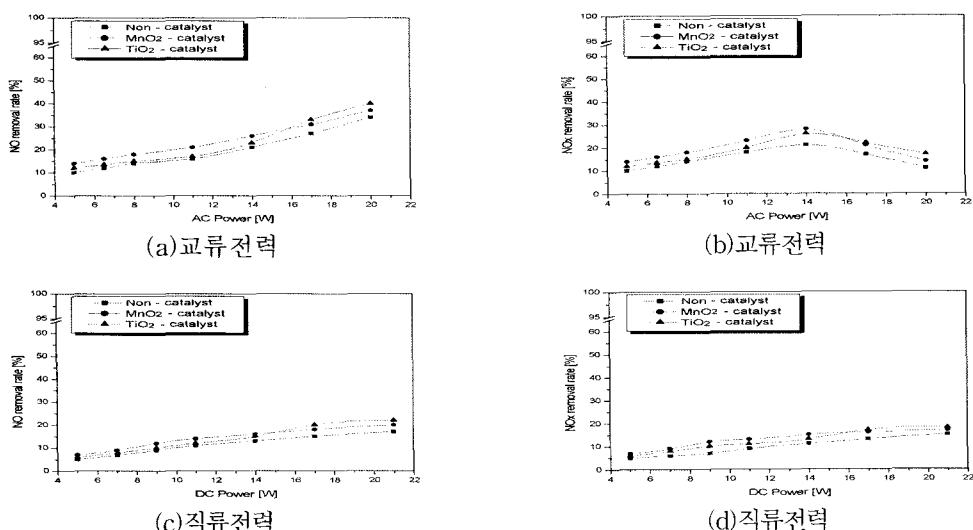


Fig. 9. 자계와 촉매가 동시에 부착된 경우 NO 및 NOx의 제거율 변화 700 ℓ/min.

4. 결 론

교류전력을 인가한 경우가 직류전력보다 NOx 제거율이 10%정도 높았고, 유량 증가시 NOx 제거율은 선형적으로 감소하였다. 그러나 유량을 감소시키면 NO₂, O₃의 발생률이 증가하는 경향을 나타내었다. 동일 전력에서 자계를 인가하면 비인가시보다 NOx 제거율이 약 10%증가되었으며, 자석을 5개 배치하였을 때 가장 좋은 특성이 나타났다. 또한 자계와 촉매를 동시에 인가한 경우는 자계만 인가한 경우보다 교류전력에서는 5~10%, 직류전력에서는 3~5% 정도 증가하는 결과를 얻었다. NOx 최대 제거율은 교류전력 14 W와 직류전력 17 W에 자계와 촉매를 동시에 인가한 경우이고, 비인가시보다는 NOx 제거율이 10% 정도 증가하는 경향을 나타내었으며, 교류전력은 직류전력보다 약 10%정도 증가하였다. 교류전력에 자계와 촉매를 동시에 인가한 반응기와 이외의 반응기들의 단위 에너지당 NOx 제거효율을 비교하면 교류전력에 자계와 촉매를 동시에 인가한 플라즈마 반응기의 NOx 제거효율이 약 2~6배정도 향상되는 결과를 얻었다. 이 결과에 의해 NOx 제거에 있어 단순히 교류 또는 직류전력만을 인가하는 것보다는 교류전력에 자계와 촉매를 동시에 인가한 플라즈마 반응기의 형태가 바람직한 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

- 박재윤, 송원섭, 2001, “BaTiO₃-슬러지 Packed-bed형 반응기에서 NOx 제거에 미치는 슬러지의 영향”, 전기전자재료학회논문지, 14(10), 861.
- H. S. Koh, J. Y. Park, and G. H. Kim, 1997, “Removal of NOx by Plused streamer discharge”, J. of KIEEME(in Korean). 10(8), 807.
- H. H. Kim and A. Mizuno, 1999, “Plasma-driven Catalyst process for NOx removal”, Sym. on Plasma Sci. for Materials, pp.87.
- K. Kimoshita, Y. Fujiyama, and A. Mizuno, 1997, Control of tabaco smoke and odors using discharge plasma reactor, J. of Electrostatics, 42(1), 83.
- P. A. Vitello and J. N. Bardsley, 1993, Multi- dimensional modeling of the dynamic morphology of streamer coronas, Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub. Co., pp.249.
- Y. Kamase and A. Mizuno, 1993, “Erosion of spark gap of square wave high voltage source for ozone generation”, IEEE Trans. on IAS, 29(4), 262.
- K. Y. Choo and B. H. Boo, 1978, “Oxidation Reactions of Carbon Monoxide on NiO and MnO₂ Catalysts”, J. of the Korean Che. Soc., 22(6), 370.
- H. K. Joo, M. S. Jeon, and T. K. Lee, 1999, “Photocatalysts : Theory and Its Application”, J. of Korean Soc. of Environmental. Eng., 21(6), 1231.