

코로나 샤워 시스템을 이용한 NOx 제거에서 SO2의 영향

박재윤* 김익균* 이재동* 김종달** 이덕출*** J.S.Chang****

*경남대학교 전기공학과 **동명정보대학 전기과 ***인하대학교 전기공학과 ****McMaster Univ.

The SO2 effect on NOx removal by Corona Shower System

Park.Jae-yoon* Kim.Ick-kewn* Lee.Jae-dong* Kim.Jong-dal** Lee.Duck-chool*** J.S.Chang****
*Kyungnam Univ. **Dongmyung Information College. **Inha Univ. ****McMaster Univ.

Abstract - In this study, the SO₂ addition effect on NO_x removal has been conducted from a combustion flue gases by the dc corona discharge-activated radical shower systems. The simulated flue gases were consisted of NO-O₂-N₂, NO-CO₂-N₂-O₂ and NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂ ([NO]₀: 200ppm and [SO₂]₀:800ppm). The injection gases used as radical source gases were NH₃-Ar-air. SO₂ and NO_x removal efficiency and the other by-products were measured by Fourier Transform Infrared(FTIR) as well as SO₂, NO_x and NO₂ gas detectors. By-product aerosol particles were also observed by Condensation Nucleation Particle Counter (CNPC) and SEM images after sampling. The results showed that significant aerosol particle formation was observed during a removal operation in corona radical shower systems. The NO_x removal efficiency significantly increased with increasing applied voltage and NH₃ molecule ratio. The SO₂ removal efficiency was not significantly effected by applied voltage and slightly increased with increasing NH₃ molecule ratio. The NO_x removal efficiency for NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂ was better than that for NO-CO₂-N₂-O₂.

을 통해 반응영역으로 도입하여 배기가스에 조사시켜 플라즈마를 발생시키고 그 중에서 생성된 O 나 OH 등의 각종 라디칼에 의해 배기가스에 함유된 NO나 SO₂를 산화하여 암모니아 등의 알칼리성 약품과 반응시켜 고체상의 미립자로 만들고 이것을 전기집진장치 혹은 백필터에서 포집하여 배기가스를 정화시키는 것이다. 전자빔법은 X선의 발생을 동반하기 때문에 이에 대한 대책이 필요하고 가속장치등에 높은 설비가 소요되는 문제점이 있다. 이 점을 개선함과 함께 보다 낮은 비용화의 가능성을 가지고 있는 전기적 기체방전현상을 이용한 방전 플라즈마법이 제안되었고 미국, 일본, 독일 및 캐나다 등의 선진각국에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 전기적인 방전기술은 형태에 따라 여러 가지로 분류된다. 이들 방법에는 코로나 방전(Corona discharge)⁴⁾, 부분 방전(Partial discharge in ferroelectric pellet layer)⁵⁾, 펄스 스트리머방전(Pulse streamer discharge)⁶⁾, 연면방전(Surface discharge) 및 무성방전(Silent discharge)⁷⁾ 등이 있으며, 이들 방법들은 주로 2차적인 환경오염을 발생시키지 않는 첨단 방법으로 인식되고 있으나 이 방식은 종래의 가스정화방식에 비해 NO의 산화에 필요한 소비전력이 문제로 되고 있다. 본 연구에서는 코로나 방전 라디칼 샤워 시스템을 이용하여 라디칼 주입을 위해 NH₃를 방전영역에 주입하고 모의 연소가스중 NO_x제거에서 SO₂첨가영향을 측정하고 분석하였다.

1. 서 론

오늘날 세계가 당면하고 있는 심각한 대기환경문제는 산성비(acidrain), 지구 온난화(global warming), 오존층 파괴(ozone layer depletion) 그리고 스모그(smog)현상 등이다. 이러한 오염문제를 해결하기 위해 처리효율이 우수하고 경제적인 첨단장치의 개발을 목적으로 선진산업국에서는 산업계, 학계 그리고 정부기관들이 서로 협력하여 연구 project를 구성하고, 연구결과 및 정보를 공유하는 등 공동의 이익을 위해 노력하고 있다. 비열플라즈마(Non-thermal plasma) 기술은 이 문제의 해결 방안으로 최근 몇 년 동안 선진 각국에서 활발히 연구가 진행되어 왔으며 발전해 왔다. 그리고 많은 새로운 형태의 대기오염물질의 제거를 위한 새로운 종류의 플라즈마 반응기(plasma reactor)가 개발되고 기존의 것도 크게 개선되었다. 비열 플라즈마는 근본적으로 두 가지 다른 방법으로 생성될 수 있는데, 전자빔 조사(Electron beam irradiation)¹⁾⁻²⁾에 의한 것과 전기적인 방전에 의한 것이다. 전자빔 조사에 의한 탈질(de-NOx), 탈황(de-SOx)법은 1980년 일본의 Kawamura³⁾등에 의해 제안된 이래 상용화되어 실제 시스템에 사용되고 있으며, 더욱 효율이 좋은 리액터를 개발하기 위한 연구가 활발히 행하여지고 있다. 이것은 진공중에서 직류전원에 의해 수백 KeV의 에너지로 가속한 전자빔을 발생시켜 티타늄 등의 박막

2. 본 론

2.1 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치 및 플라즈마 리액터의 개략도를 그림 1에 나타낸다.

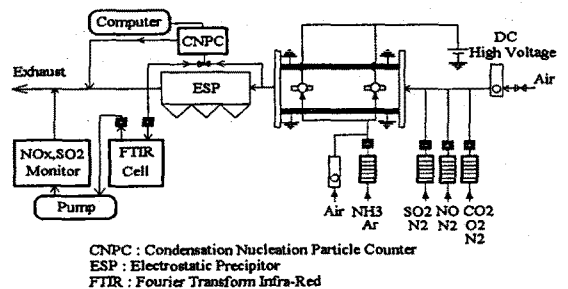


그림 1. 실험장치 개략도

파이프형 주전극(o.d.: 5mm, length: 100mm)의 양면에 8개의 라디칼 주입용 방전전극(o.d.: 1.5mm, i.d.: 1.2mm, length: 5mm)이 부착되어 있다. 판형전극(100×170mm)은 리액터의 양면에 접속되어 있으며 접지되어 있다. 부산물로 생성되는 에어로졸 입자 포집을 위해 Electrostatic Precipitator(ESP)가 리

액타로부터 150cm 후단에 설치되어 있다. ESP의 전압은 항상 19kV로 고정되어 있다. 모의 연소가스(NO-O₂-N₂, NO-CO₂-N₂-O₂ 및 NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂)의 구성을 N₂:89.4%, O₂: 2.63%, CO₂: 7.9%이며 NO농도 200 ppm, SO₂농도가 800ppm이다. 라디칼 주입을 위한 첨가가스는 순도가 99.999%인 Ar-NH₃ (10%)이고 공기와 혼합하여 코로나 방전 영역으로 주입하였다. 모의 연소가스의 유량은 5 l/min이고 첨가가스의 유량은 0.5 l/min이다. 또한 모의 연소가스와 암모니아의 첨가비율 (MR)=[NH₃]/[NO]+[SO₂]은 1, 1.2, 1.6 이다. NO_x, NO₂ 및 SO₂농도는 GC Industries Inc.사의 model GC 901, 952 및 701의 가스센스와 ESP 후단에 설치된 FTIR를 사용하여 측정하였다. 또한 SEM을 이용하여 석출된 에어로졸 입자의 형태를 측정하였고 Condensation Nucleation Particle Counter (CNPC)를 이용하여 입자밀도를 측정하였다. 전원은 정극성 직류를 사용하였다.

2.2 실험결과

2.2.1 NO_x 제거특성

그림2는 1단과 2단 라디칼 샤워 시스템에서 모의연소가스를 NO-N₂-O₂ 와 NO-CO₂-O₂-N₂를 사용하였을 때 라디칼 샤워전극에 Ar-NH₃를 첨가하며 인가전압의 증가에 따른 NO_x 제거율을 나타낸 것이다. 이때 모의연소가스의 유량은 3 l/min이며 MR는 1이다.

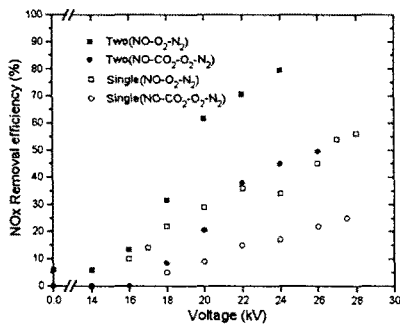
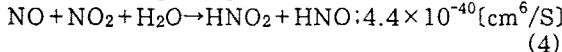
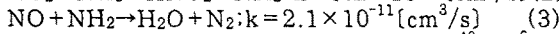
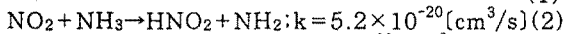
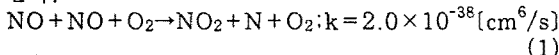


그림2. 전압에 대한 NO_x제거율

코로나 개시전압에서 NO_x제거가 시작되며 인가전압의 상승에 따라 증가하였다. 그림2에서는 2단 라디칼 샤워 시스템에서 가스구성이 NO-O₂-N₂인 경우 NH₃ 첨가시 NO_x는 전압을 인가하지 않더라도 약 6%가 제거됨을 보인다. 이 경우, NO_x와 NH₃간의 제거반응은 아래와 같다.



라디칼 샤워시스템의 리트로퍼터형 전극에서 NH₃의 단열팽창은 에어로졸 파티클을 생성시키고 에어로졸 파티클 표면에서 NO_x의 표면반응을 향상시켰다. 또한, 그림2에서, CO₂와 같은 산성가스의 첨가는 NO_x 제거율을 감소시켰다. 2단 라디칼 샤워 시스템에 의한 NO_x 제거율은 1단의 제거율보다 거의 2배였다. NH₃ 라디칼을 첨가한 가스구성이 NO-N₂-O₂인 경우 NO_x제거율은 최고 80%였으며 NO-CO₂-O₂-N₂는 약 50%였다.

2.2.2 SO₂ 첨가의 영향

모의 연소가스(NO-SO₂-CO₂-O₂-N₂)의 유량이 5 l/min이고 MR가 1.2, 1.6 일 때 깨끗한 전극상태에서 전압변화에 대한 SO₂제거율을 그림 3에 나타낸다. 그림에서와 같이 MR가 증가하면 제거율은 약간 증가하고 있다. 그러나 전계가 인가되지 않은 경우에도 85~97%가 제거됨을 볼 수 있다. 또한 인가전압의 증가에 큰 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있다.

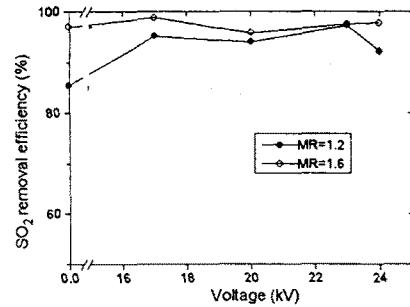


그림3. MR변화에 대한 SO₂제거율

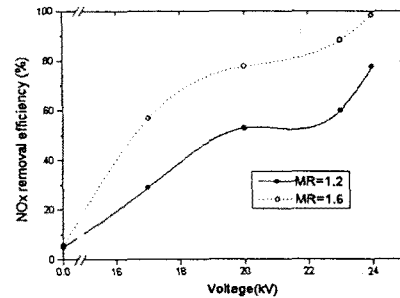


그림4. MR변화에 대한 NO_x제거율

이는 앞에서 설명한 바와 같이 전압을 인가하지 않더라도 첨가가스의 adiabatic expansion cooling현상으로 에어로졸 입자의 핵이 형성되고 이 표면에서 SO₂와 표면반응에 의해 제거율이 높은 것으로 사료된다. 또 전압의 변화에 대한 NO_x제거 효율은 그림 4에 도시한다. NO_x제거율은 인가전압의 증가에 따라 증가되었다. 또한 그림에서 MR가 1.2에서 1.6로 증가함에 따라 NO_x의 제거율은 전체적으로 약 20%정도 증가된 것으로 나타났다. 이는 NH₃ 물비를 증가 시킴에 따라 OH, O, NH, NH₂와 같은 라디칼이 다량 형성되고 이들이 NO_x의 제거를 증가시키는 것으로 사료된다. 따라서 연소가스중 SO₂ 및 NO_x를 함께 제거하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

2.2.3 에어로졸 입자의 특성

그림5는 모의가스(NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂)의 유량이 5 l/min, 전압이 23kV 및 MR=1.6일 때 리액타로부터 거리(Z)=80cm에서 측정된 에어로졸 입자의 형상을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 NO-SO₂-CO₂-O₂-N₂계의 에어로졸 입자는 아몰포스형상을 나타내고 있다.

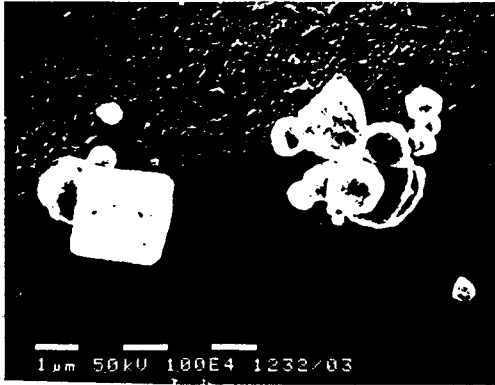


그림5. 에어로졸 입자의 SEM사진
NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂계(MR:1.6)

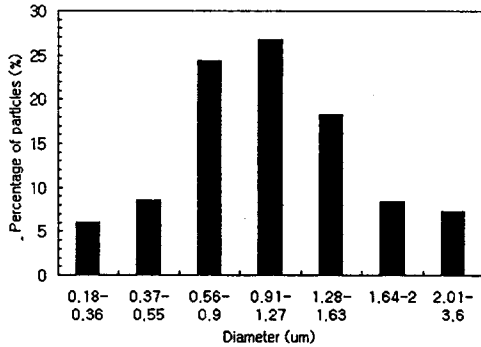


그림6. 에어로졸 입자의 직경분포
NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂계(MR:1.6)

그림 6은 리액타로부터 80cm거리에서 CNCP로 측정한 에어로졸 입자의 직경분포를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 NO-SO₂-CO₂-O₂-N₂계의 경우 에어로졸 입자의 직경분포는 0.18~3.6μm범위의 미소한 입자이며, 0.91~1.27μm범위가 가장 많았다.

3. 결 론

본 연구에서는 코로나 라디칼 샤워 시스템을 이용하여 연소가스중 NO_x제거 특성과 SO₂첨가 영향을 측정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- (1) NO_x제거율은 인가전압의 증가에 따라 증가하였고 2단인 경우의 제거율이 1단일 경우의 제거율보다 약 2배 증가되었다.
- (2) CO₂를 첨가한 경우에는 NO_x의 제거율이 저하되는 것으로 나타났다.
- (3) SO₂첨가시 비첨가시보다 NO_x제거율이 약 30% 증가되었으며, NO_x와 SO₂를 동시에 제거하는 것이 효과적이었다.
- (4) NO-SO₂-CO₂-O₂-N₂계의 에어로졸 입자는 비결정형 형상을 보였으며 0.91~1.27μm 범위가 가장 많았다.

[참 고 문 헌]

- (1) S. J. Scott, "A long life, high repetition rate electron beam source", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.339-344, 1993.
- (2) S. Pekarek, J. Rosenkranz, and H. Lonekova, "Generation of electron beam for technological processes", Non-Thermal Plasma Techniques for

Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.345-389, 1993.

- (3) K. Kawamura, S. Aoki, H. Kimura, K. Adachi, T. Katayama, K. Kengaku and Y. Sawada, "Electron beam dry flue gas treatment process", Environ. Sci. & Tech., 14, pp.288-293(1980).
- (4) Alokumar Chakrabarti, Akira Mizuno, Kazuo Shimizu, Tsutomu Matsuoka, and Satoshi Furuta, "Gas cleaning with semi-wet type plasma reactor", IEEE transactions on industry application. VOL. 31, NO.3, PP.500-505, 1994.
- (5) G. J. Pietsch, D. Braun, and V. I. Gibalov, "Modeling of dielectric barrier discharges", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.279-286, 1993.
- (6) Kazuo Shimizu, Hiroyuki Sone, Akira Mizuno, "Effect of water on NO_x removal using pulsed discharge plasma", 靜電氣學會講演論文集, PP.35 5-358, 1993.
- (7) Senichi Masuda and Hideyuki Nakao, "Control of NO_x by positive and negative pulsed corona discharges", IEEE transactions on industry application. VOL.26, NO.2, PP. 374-383, 1990.