

비열플라즈마에 의한 NO의 산화와 NaOH 샤워에 의한 NOx의 제거특성

박재윤* 고용술* 김익균* 박상현* 고희석* 이덕출**
 *경남대학교 전기공학과 **인하대학교 전기공학과

NO Oxidation using Non-Thermal Plasma and NOx removal
 by NaOH-Water Solution Shower

Jae-Yoon Park* Yong-Sul Koh* Ick-Kewn Kim* Sang-Hyun Park* Hee-Seok Koh* Duck-Chool Lee**
 *Dept. of Electrical Engineering, Kyungnam Uni. **Dept. of Electrical Engineering, Inha Uni.

Abstract - In this paper, the NO was oxidized NO₂ by using the non-thermal plasma and NOx removal characteristics were measured by showering NaOH water-solution to NO₂. The NO oxidation increased in the order of DC, AC, and Pulse. NOx oxidation for two stage with applied voltage was better than that for one stage with applied voltage. NO oxidation didn't depend on applied voltage. While NO oxidation was going on, NOx removal efficiency was 20-25%, however, significantly depended on the injection method of air and H₂O + air. When NaOH water-solution density of 20% was showered to flue gases, NOx removal efficiency increased to 64%.

1. 서 론

오늘날 세계가 당면하고 있는 심각한 대기환경문제는 산성비(acid-rain), 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 박막을 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 설비비가 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), 펄스 스트리머 방전(Pulse streamer discharge), 연면방전(Surface discharge) 및 무성방전(Silent discharge) 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 NO가 NO₂로 산화반응되고 OH와 반응하여 제거되는 특성을 조사하기 위하여 비열 플라즈마를 이용하여 NO를 NO₂로 산화 변환시키고, NaOH수용액을 변환된 NO₂에 샤워시켜 NOx의 감소특성을 측정 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치

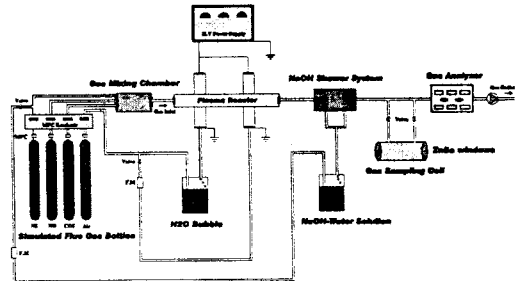


그림1. 실험장치 개략도

본 연구에서 사용된 실험장치의 개략도를 그림 1에 도시한다. 모의 연소 가스는 MFC(Mass Flue Controller)로 유량이 조절되어 Gas Mixing Chamber로 주입되고 여기서 여러 가지 가스가 균일하게 섞인후 노즐을 통하여 반응기로 주입된다. 반응기는 H₂O+Air 및 다른 첨가가스를 주입하기 위하여 two stage로 구성하였다. 이 반응기에서 NO를 NO₂로 산화 변환 시키고 NaOH수용액을 N₂로 버블링시켜 Shower system을 이용하여 모의연소가스에 샤워시켜 OH이온과 NO₂를 반응시켜 제거되도록 구성하였다. 이 때 사용된 NaOH수용액의 농도는 20%이다. 이 시스템을 통과한 모의 연소가스를 가스분석기를 통하여 NOx의 제거율을 측정하고 분석하였다. 모의연소가스(NO-N₂-CO₂

-Air)의 구성은 CO₂:8.6%, O₂:5.5%이며 NO의 초기 농도는 200ppm이다. 모의 연소가스의 유량은 5ℓ로 고정시켰으며 첨가가스(Air, H₂O+Air)의 유량은 0.5ℓ/min으로 하였다. 또한 방전전압, 방전전류의 파형은 Pluse Electronic에서 제작된 High Voltage Probe (내압 50Kv, 1900:1)을 이용하여 LeCroy LC334A 오실로스코프로 측정하였으며, NOx농도를 측정하기 위하여 Greenline MK2 가스분석기를 사용하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

그림 2는 실험에 사용된 플라즈마 반응기중에서 앞단 반응기에 H₂O를 버블링시켜 주입하고 뒷단 반응기에 공기를 주입하며 구형과 펄스 전원을 인가 하였을 경우 NO가 NO₂로 변환되는 농도를 나타낸 것이다.

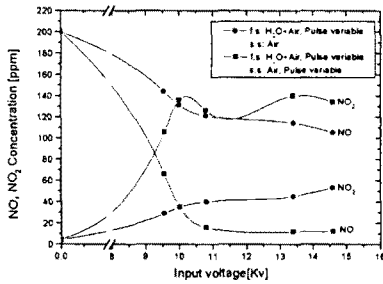
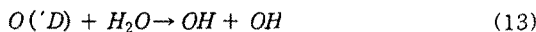
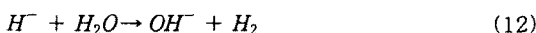
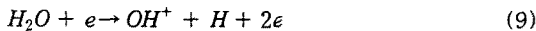
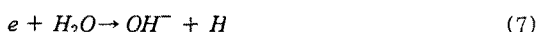
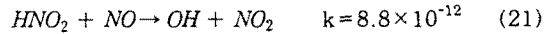
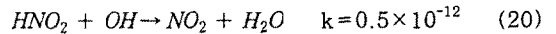
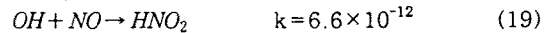
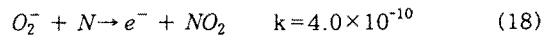
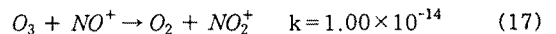
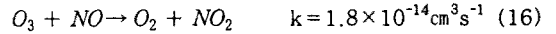
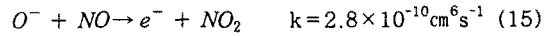
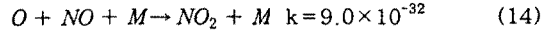


그림 2. 전원에 대한 NO 산화농도

그림에서, 앞, 뒷단 반응기에 펄스전압을 동시에 인가한 경우가 앞단 반응기에만 펄스전압을 인가한 경우보다 NO의 NO₂로의 변환이 상당히 증가하였다. H₂O를 공기로 버블링하여 H₂O+Air가 방전영역에 주입되는 경우 다음과 같은 반응식을 예측할 수 있다.



이 반응식에서 공기중의 산소에 의하여 O, O⁻, O₂⁻, O₃가 발생되며 H₂O로부터는 OH 라디칼이 생성되나 소량일 것으로 추정된다. 또한, 위와 같은 방전영역에 모의연소가스인 NO+Air+CO₂가스를 주입한 경우, NO₂의 생성반응은 다음 식(18)-(21)과 같다.



여기서, 뒷단 반응기에 Air를 주입하고 펄스전압을 인가한 경우는 식 (1)~(6)의 반응에 의해 O, O⁻, O₃, O₂⁻가 다량 발생되고 이들에 의해 반응식(14)~(18)에 의해 NO가 NO₂로 변환되는 것으로 사료된다. H₂O분해로부터 나오는 OH에 의한 NO의 NO₂변환은 식(19)-(21)에 의한 것이나 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

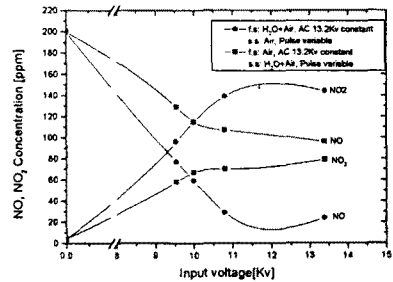


그림 3. 전원에 대한 NO산화농도

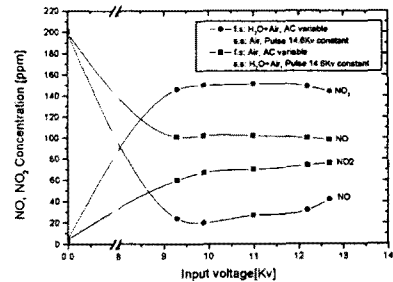


그림 4. 전원에 대한 NO산화농도

이를 확인하여 보기 위하여 앞단에 AC 13.2kV로 고정하고, 뒷단의 반응기에 인가된 펄스전압을 변화시키며 앞단 반응기에 H₂O+Air를 주입한 경우와 뒷단 반응기에 H₂O+Air를 주입한 경우의 NO가 NO₂로 변환되는 농도를 그림 3에 도시한다. 그림에서 보는바와 같이 Air를 뒷단에 주입한 경우가 앞단 반응기에 주입한 경우보다 NO₂변환이 큰 것으로 나타났다. 이 결과로부터 NO₂변환에 공기의 분해에 의한 O, O⁻, O₂⁻, O₃등에 의한 영향이 OH라디칼의 영향보다 큰 것으로 사료된다.

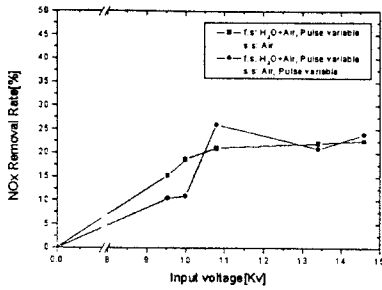


그림 5. 전원에 대한 NOx제거율

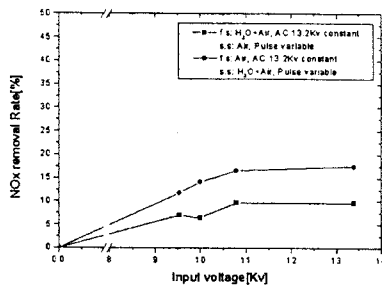


그림 6. 전원에 대한 NOx 제거율

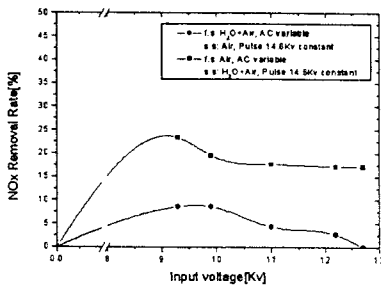


그림 7. 전원에 대한 NOx제거율

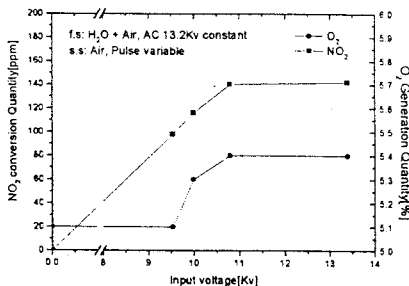
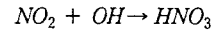


그림 8. 전압에 대한 NO2와 O2변화

그림 4는 그림 3과 같은 조건에서 뒷단 반응기에 필스를 14.6kV로 고정하고 앞단 반응기에 인가된 AC전압을 가변할때 NO₂의 변환농도를 도시한 것이다. AC전압이 약 9.5kV에서 NO는 NO₂로 거의 변환이 일어나고, 그 이상의 전압에서는 큰 변동이 없이 일정하게 나타났다. 그림 3, 4의 결과로부터 전원 종류의 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 H₂O의 주입방법에 따라 NO의 NO₂로의 변환이 크게 다르게 나타났다.

그림 5에서 보는 바와 같이 Air를 뒷단 반응기에 주입하는 경우 NO_x제거율은 큰 차이가 없지만 그림 6 및 7에서 보는 바와 같이 H₂O+Air를 뒷단 반응기에 주입한 경우는 Air를 뒷단 반응기에 주입한 경우보다 NO_x제거율이 큰 것을 볼 수 있다. 따라서 뒷단의 H₂O+Air방전에 의해서 생긴 OH는 NO₂생성반응보다 다음과 같은 생성된 NO₂와 반응하여 NO_x감소반응이 일어나는 것으로 사료된다.



그러므로, 본 NO_x제거 시스템에서 NO는 O, O⁻, O₂⁻, O₃등에 의한 식(14)-(18)에 의해 NO₂로 산화 변환되는 것으로 추정된다. NO₂가 생성되는 동안 O₂의 농도변화를 그림8에 도시하였다.

그림 8에서 보는 바와 같이 NO₂의 생성의 증가에 따라 O₂의 농도가 증가되는 것을 볼 수 있다. 이것으로부터 본 실험에 사용된 반응기에서는 O₃에 의한 (16)-(17) 반응이 주 NO₂생성반응인 것으로 생각된다.

3. 결 론

본 연구에서는 비열 플라즈마를 이용하여 NO를 NO₂로 산화 변환시키고, NaOH를 NO₂에 샤워시켜 NO_x의 제거율을 측정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

NO는 O₃에 의해 NO₂로 산화되는 것으로 나타났으며, H₂O의 분해시 발생하는 OH라디칼은 NO₂생성반응에는 큰 영향을 미치지 않고, NO₂제거 반응에 주로 영향을 미치는 것으로 나타났다.

앞단 반응기에 H₂O+Air, 뒷단 반응기에 Air를 주입한 경우가 NO₂ 생성반응이 가장 우수한 것으로 나타났다. 전압의 크기와 종류에는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 변환된 NO₂에 20% NaOH수용액을 버블링시켜 샤워시킨 결과 NO₂ 거의 대부분이 제거되었다.

[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