

연소가스관로와 방전영역 분리형 플라즈마 반응기에서 NOx, SOx 제거 특성

박 재윤*, 고 응술*, 이 재동*, 송원섭*, 박상현*, 이 덕출**
 경남대학교*, 인하대학교**

The removal characteristics of NOx, SOx for plasma reactor separated flue gas duct from discharge domain

J.Y.Park*, Y.S.Koh*, J.D.Lee*, W.S.Song*, S.H.Park*, D.C.Lee**
 Kyungnam Univ*, Inha Univ**.

Abstract - In this paper, discharge domain of wire-cylindrical plasma reactor was separated from a gas flow duct to avoid unstable discharge by aerosol particle deposited on discharge electrode and grounded electrode. The NOx, SOx removal was experimentally investigated by a reaction induced to ammonium nitrate, ammonium sulfate using a low price of aqueous NaOH solution and a small quantity of ammonia. Volume percentage of aqueous NaOH solution used was 20% and N₂ flow rate was 2.5[ℓ/min] for bubbling aqueous NaOH solution. Ammonia gas(14.82%) balanced by argon was diluted by air and was introduced to a main simulated flue gas duct through NH₃ injection system which was in downstream of reactor. The NH₃ molecular ratio(MR) was determined based on [NH₃] to [NO+SO₂]. MR is 1.5. The NOx removal rates increased in the order of DC, AC and pulse, but SOx removal rates was not significantly effected by source of electricity. The NOx removal rate slightly decreased with increasing initial concentration, but SOx removal rate was not significantly effect by initial concentration, and NOx, SOx removal rates decreased with increasing gas flow rate.

1. 서 론

화력발전소, 보일러, 제철소, 소각로 및 엔진 등과 같은 화석연료를 사용하는 산업설비에서 배출되는 연소가스는 질소산화물(NOx)과 황산화물(SOx)이 다량 함유되어 있으며, 매년 배출량이 증가하고 있다. 질소산화물은 연소과정의 고온에 의해 공기중의 질소(N₂)와 산소(O₂)가 반응하여 생성되고, 반응성이 낮기 때문에 제거가 상당히 어렵다.¹⁻³⁾ NOx는 대기로 배출되어 대기중의 O₃, O₂, 수분 등에 의하여 NO₂, NO₃, N₂O₄, N₂O₅ 등으로 산화되고 대부분은 NO₂이다. 이들은 공기중에서 에어로졸 상태가 되어 산성비의 원인이 된다. 황산화물은 대부분 연료중의 황(Sulfur)분이 연소시 공기중의 산소와 결합하여 생성되고 대기 중으로 배출된다. 황분이 산화하면 먼저 SO₂가 되고, 더 산화하면 SO₃가 되는데 이를 통틀어 황산화물이라 하고 SOx로 나타낸다. SO₂는 공기 중에서 쉽게 SO₃로 산화하고 이는 공기중 수분과 반응하여 미세한 황산방울(H₂SO₄)이 된다. 황산화물은 무색의 강한 자극성 기체로 시야감소, 금속 및 재료의 부식, 식물, 인간, 동물 등에게도 영향을 미친다. 탈황, 탈질에 대한 배연가스 처리는 전자빔에 의한 방법⁴⁻⁵⁾과 전기적 방전에 의한 방법⁶⁻⁷⁾이 연구되고 있으며, 전자빔에 의한 배연가스처리 기술은 일본을 중심으로 이미 상업화 단계로 접어들었으나 이 방

법은 파장이 매우 짧은 유해한 전자파를 발생시키고 가속장치 등 높은 설비가 소요되는 문제점 때문에 현재 전기적 방전 방법으로 연구가 전환되고 있는 실정이다. 전기적 방전을 이용하는 방법은 전자빔에 의한 방법보다는 효율이 낮음으로 알려져 있으나 소용량으로 제작하기 용이하고 최근 펄스전원에 대한 기술발전으로 인하여 상당한 효율 개선을 보이고 있다. 그러나, 이 방식은 종래의 가스정화 방식에 비해 연소가스의 산화에 필요한 소비전력이 문제되고 있다.

본 연구에서는 부산물의 누적에 의한 방전불안 때문에 생기는 제거효율의 저하를 개선하고자 방전영역과 연소가스 관로를 분리시킨 플라즈마 반응기를 제작하였다. 발전소 및 소각로 등의 굴뚝에서 배출되는 배연가스와 동일한 조성비로 모의 연소가스를 구성하여 연소가스 관로를 통하여 흐르게 하고, 관로와 직각으로 설치된 플라즈마 반응기에 고전압 펄스를 인가하여 발생하는 이온과 라디칼을 연소가스 관로에 주입하여 연소가스를 산화시키고 또한, 질소산화물(NO₂)은 OH라디칼과 이온에 의해 제거율이 증가하기 때문에 다량의 OH라디칼과 이온을 주입하기 위해 수산화나트륨(NaOH)수용액을 이용하였고, 황산화물(SO₂)의 제거는 암모니아(NH₃)의 의존성이 크기 때문에 소량의 NH₃을 주입하여 동시 제거되도록 하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치

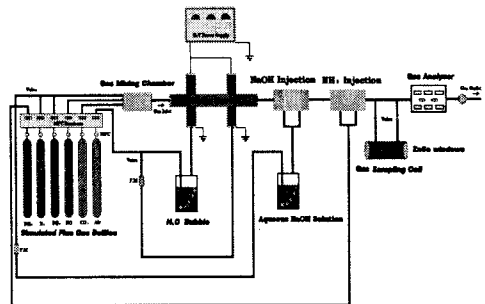


그림 1. 실험장치 개략도
 Fig. 1. Experimental setup

본 연구에서 사용된 실험장치의 개략도를 그림 1에 도시한다. 모의 연소가스는 MFC (Mass Flow Controller)로 유량이 조절되어 가스 혼합기(Gas Mixing Chamber)로 주입되고 여기서 여러 가지 가스가 균일하게 섞인 후 노즐을 통하여 주 관로로 주입된다. 반응기는 H₂O+공기 및 다른 첨가가스를 주입하기 위하여 이단(two stage)으로 구성하였다. 이 반응기에서 생성된 O₂, O₃, OH등이 관로로 흐르는 연소가스를 산화시

켜, NO₂, HSO₃가 되도록 한다. 이와 같이 산화된 연소가스에 NaOH수용액을 N₂로 버블링시켜 주입하여 다량의 OH이온과 반응시켜 제거되도록 구성하였다. 또한 이를 통과한 연소가스에 모의 연소가스와 암모니아의 첨가 비율 [Molecular Ratio : MR] = [NH₃] / [NO] + [SO₂]을 1.5로 하여 암모니아를 공기와 혼합하여 주입하였다. 모의 연소가스 (NO-SO₂-N₂-CO₂-Air)의 구성은 CO₂ : 12.0%, O₂ : 5.0 %이며 NO의 초기농도는 200ppm, SO₂의 초기농도는 800ppm이었다. 첨가가스(Air, H₂O+Air)의 유량은 1(ℓ/min)으로 하였다. 방전전압 및 방전전류의 파형은 Pulse Electronic에서 제작된 High Voltage Probe(내압 50 kV, 2000:1)을 이용하여 Lecroy LC 334A 500MHz 오실로스코프로 측정하였으며 NO_x, SO_x농도는 Greenline MK2가스분석기를 사용하여 측정하였다.

2.2 실험결과

그림 2는 실험에 사용된 플라즈마 반응기 중 앞단 반응기에 유량이 1(ℓ/min)인 공기로 물을 버블링하여 관로로 흐르는 연소가스를 산화시키고, NaOH 수용액은 유량이 2.5(ℓ/min)인 질소가스로 버블링하여 주입하고, 암모니아 MR=1.5로 고정된 경우, 주파수 250 Hz의 구형파 펄스전압의 증가에 따른 NO_x, SO_x제거율을 나타내고 있다.

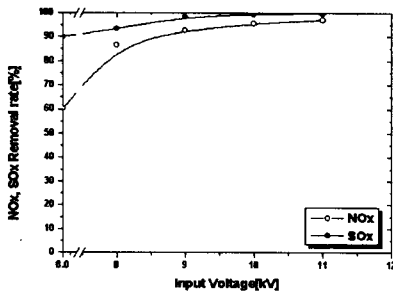
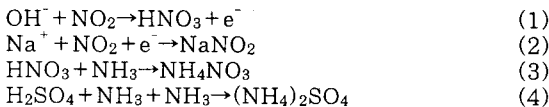


그림 2. 펄스 전압에 대한 NO_x, SO_x제거율
Fig. 2. NO_x, SO_x removal rate as a function of input voltage

NO_x, SO_x는 전계가 인가되지 않은 경우에도 60(%) , 90(%)정도가 제거되고 있음을 볼 수 있다. 이는 NaOH 수용액 증기(Vapour) 및 암모니아(NH₃)와 반응하여 제거되는 것으로 사료된다. NaOH수용액 증기 및 NH₃주입시 예측되는 반응식은 다음과 같으며



전압의 증가에 의해 O, O₃, OH 라디칼이 발생되어 모의 연소가스를 산화시키게 되므로 위 식과 같은 반응을 촉진시켜 제거율이 증가하는 것으로 사료된다.

그림 3,4는 그림 2과 같은 조건에서 전원종류에 따른 NO_x, SO_x제거율을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이, NO_x제거율은 DC, AC, 펄스 순으로 제거율이 우수하게 나타났다. DC, AC는 방전선 주위의 좁은 공간에만 방전이 발생하여 반응기 전공간으로 확산되지 않으나 펄스 전원을 인가하면 방전영역이 반응기 전공간으로 확장하여, H₂O+공기 주입에 의한 O, O₃, OH라디칼이 다량 발생하여 연소가스의 산화율을 증가시키기

때문에 제거율이 높은 것으로 사료된다. 그림 4에서와 같이 SO₂제거에는 NH₃가 주 역할을 하며, 전압종류 및 세기에는 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

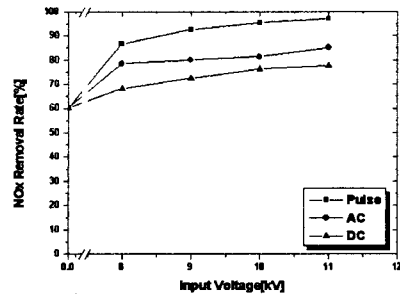


그림 3. 전원 종류에 따른 NO_x제거율
Fig. 3. NO_x removal rate as a function of a source of electricity

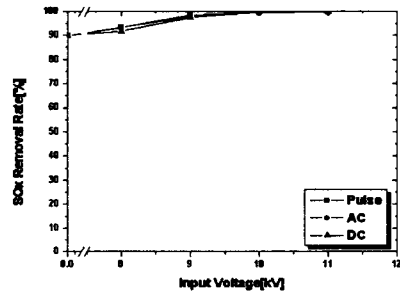
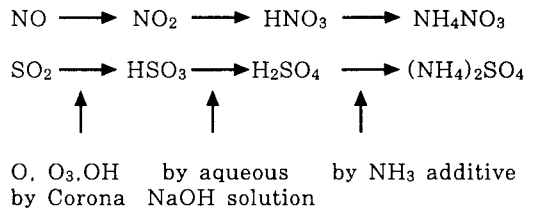


그림 4. 전원 종류에 따른 SO_x제거율
Fig. 4. SO_x removal rate as a function of a source of electricity

이 시스템에서 NO, SO₂제거반응 경로는 다음과 같다.



따라서, 단계적으로 이와 같은 반응을 유도시킴으로써 부산물 누적에 의한 제거효율 감소현상을 방지 할 수 있었으며, 고가의 암모니아 대신 저가의 NaOH수용액을 사용하여 운용비를 저감시킬 수 있을 것으로 사료된다.

그림 5는 그림 2과 같은 조건에서 250Hz, 11kV의 구형파 펄스 전압을 인가하였을 때, NO_x, SO_x초기농도에 따른 제거율을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 초기농도가 높아짐에 따라 NO_x의 제거율이 다소 감소하는 경향을 나타내며, NO_x는 초기농도가 600 [ppm]에서는 83(%)의 제거율을 나타내었다. SO₂는 초기농도에 큰 영향을 받지 않았으며 암모니아 주입량에 의해 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] 박재운 "침대평판전극에서의 NOx 제거특성", 95 대한전기학회 하계 학술대회논문집, pp.1317-1319 (1995)
- [2] 김종달, 박재운, "고회색" 코로나 방전을 이용한 배기가스 중의 NOx 제거", 한국전기전자재료학회지, Vol.8, No.6, pp. 721-726 (1995)
- [3] 장철현, 신남철, "유해가스 처리공학, 동화기술, (1995)
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 清水一男 外1人, "濕式プラズマガス處理", 放電プラズ마によるガス狀 環境汚染物質の處理技術に關する總合的研究, pp. 69~78, 1994.

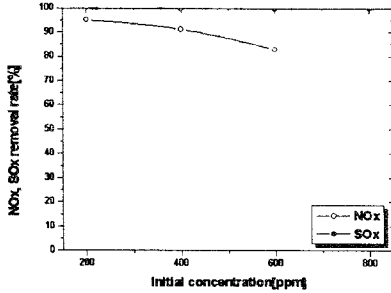


그림 5. 초기농도에 따른 NOx, SOx 제거율
Fig. 5. NOx, SOx removal rate as a function of initial concentration

그림 6은 가스유량의 증가에 따른 NOx, SOx 제거율을 나타내었다. 유량이 증가함에 따라 제거율이 약간 감소함을 볼 수 있는데 이는 유량이 증가할수록 방전영역에 체류하는 시간이 짧아져 제거율이 감소되는 것으로 사료되며 NOx, SOx 제거율은 유량이 10(ℓ/min)일 때 각각 78(%), 91(%) 제거율을 보였다.

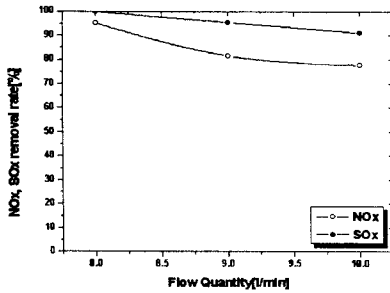


그림 6. 유량에 따른 NOx, SOx 제거율
Fig. 6. NOx, SOx removal rate as function of flow quantity

3. 결 론

본 연구에서는 반응기내에서 연소가스를 산화 변환시킨 후, NaOH 수용액 및 암모니아를 변환된 모의 연소가스에 샤워시켜 NOx, SOx 제거를 시도한 결과는 다음과 같다.

- (1) NOx 제거율은 DC, AC, Pulse 순으로 향상되었지만, SOx는 전원의 종류에는 큰 영향을 받지 않았고 암모니아의 의존성이 컸다.
- (2) 초기농도가 증가함에 따라 NOx 제거율은 감소하였으나 SOx는 초기농도에 큰 영향을 받지 않았다.
- (3) 유량이 증가함에 따라 NOx, SOx 제거율은 다소 감소하는 형태를 나타내었다.
- (4) 가스 제거 과정에서 암모니아 주입 관로에 회백색의 부산물이 누적되었으나, 부산물 누적에 의한 방전 불안 현상은 나타나지 않았다.