

코로나방전에 의한 NO₂ 전환특성 및 soot 산화에 관한 연구

박용성* · 전광민** · 박광서*** · 이종현* · 조성우*

An experimental study on NO-NO₂ conversion characteristics and oxidation of soot by corona discharge

Yongseong Park, Kwang Min Chun, Kwangseo Park,
Jonghyun Lee, Seongwoo Cho

Key Words: corona discharge, NO-NO₂ conversion, soot oxidation

Abstract

The characteristics of NO-NO₂ conversion and soot oxidation by corona discharge are investigated experimentally. The discharge current decreases with the increase of oxygen concentration and it increases more sharply for anode corona than for cathode corona as discharge voltage increases after corona onset voltage. NO-NO₂ conversion increases with the energy density of corona discharge and the addition of O₂ in a base N₂ gas. Soot oxidation occurs at approximately 480°C in a mixture of 21% O₂, base N₂ gas, and enhances as temperature increases. The initiation temperature of soot oxidation advances greatly to about 280°C with the addition of 300ppm NO₂, which is generated from the conversion of NO to NO₂ by corona discharge. CO is generated at higher temperature by about 50~100°C than CO₂ in the process of soot oxidation.

1. 서 론

코로나방전을 이용한 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 휘발성 유기물

(VOC) 등의 제거방법에 대하여 수많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 산화 과정은 희박배출가스 내의 코로나방전에 의해 이루어진다. 통상의 플라즈마 장치는 공장의 배출가스에서 나오는 NO를 NO₂로 산화시키고, 암모니아와 반응시켜 Ammonium Nitrate를 만들어 Scrabbing하여 NO_x를 저감할 수 있다. NO₂는 디젤 엔진에서 배출되는 Soot의 산화온도를 낮춤으로서 매연을 저감시키는데 매우

* 자동차성능시험연구소

** 연세대학교 기계공학과

*** 동양공업전문대학 기계과

효과적이다.

본 연구에서는 코로나 방전에 의해 NO를 NO₂로 산화시킨 후 NO₂에 의해 Soot를 산화시키고자 수행하였다. NO-O₂-N₂ 혼합가스에서 코로나 방전에 의한 NO₂ 전환특성을 실험하였다. 반응기 구조의 최적화를 위하여 전극변화에 따른 NO₂ 전환특성을 실험하였으며, 엔진의 운전조건에 따른 효율을 예측하기 위하여 O₂ 농도에 따른 NO₂ 전환특성을 실험하였다. 또한 디젤엔진으로부터 배출되는 Soot의 산화를 위하여 산화제로서 O₂가스와 NO₂가스 및 코로나방전에 의해 생성된 NO₂를 사용하여 실험하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1. 실험장치

플라즈마에 의한 NO₂ 전환특성을 실험하기 위한 장치는 Fig. 1와 같다. 사용된 가스는 순수한 N₂에 희석된 NO이며, 반응가스들은 유량조절기에 의해 조절되어 일정한 유속으로 반응기에 공급된다. 이때 플라즈마 반응기는 Fig. 2와 같으며 침상-홀 형상이다. 홀의 직경은 9mm이고 전극간거리는 22mm이다. 실험에 사용된 고전압 발생기는 20kV까지 전압의 변화가 가능하고, 전류도 30mA까지 가변이 가능하다.

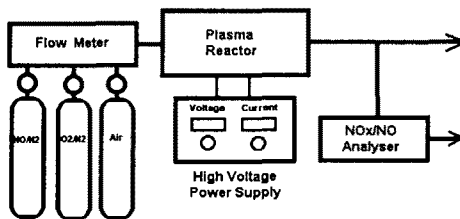


Fig. 1. Experimental equipment

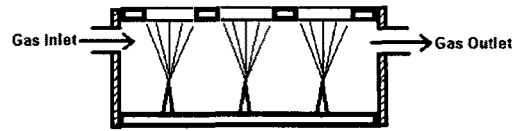


Fig. 2. Plasma reactor

디젤엔진으로부터 배출된 Soot의 산화를 실험하기 위한 장치는 Fig. 3과 같다. 엔진은 2,607cc 자연흡입방식 IDI 디젤엔진이 사용되었고, Soot의 산화제로서 O₂ 가스, NO₂가스 및 코로나방전에 의해 생성된 NO₂가 이용되었다. Soot를 포집하여 가열시킬 수 있는 전기가열로가 이용되었다.

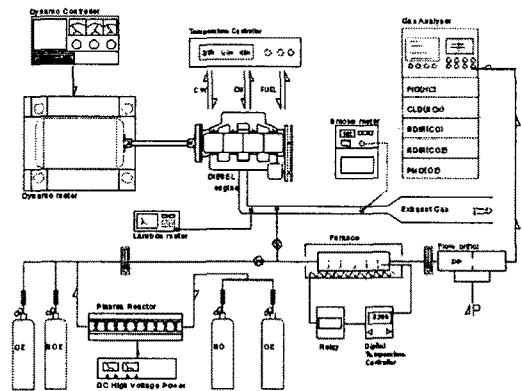


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental set-up for Soot oxidation

2.2. 실험방법

코로나방전에 의한 NO₂ 전환 실험은 약 300ppm의 NO가 포함된 NO/NO₂ 가스를 유량 1ℓ/min으로 공급하고 방전이 일어나는 전압부터 Spark가 일어나는 전압까지 승압시켜가며 NO와 NO_x 가스의 농도를 측정하였다. 전기에너지소모특성을 분석하기 위하여 전압, 전류, 가스농도를 기록하였다. 반응기로 들어가서 전환되어 나오는 NO₂의 농도를 측정하기

위하여 CLD(Chemiluminescence Detection) 분석기가 이용되었으며, NO₂는 NO_x와 NO의 차이로 구하였다.

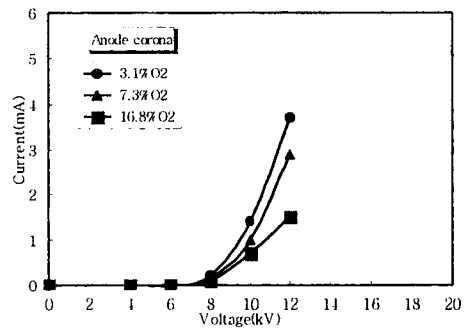
디젤엔진의 Soot 산화 실험은 엔진에서 배출되는 Soot를 매연포집필터로 포집하기 위하여 엔진 회전속도와 부하를 지정된 운전조건으로 운전하면서 일정한 유량으로 샘플하였다. 샘플중에는 매연포집필터내에 수분응집을 방지하기 위하여 전기가열로에서 150℃를 유지시키면서 샘플하였다. 포집된 Soot를 전기가열로에서 150℃로 일정하게 유지시킨 후 시험 시작시 온도상승율을 10℃/min로 하여 800℃까지 올라가도록 프로그램 하였다. 연소를 위하여 유입되는 가스의 유량을 지정된 값으로 셋팅하고 시험대상의 산화제로는 O₂, NO₂, 코로나방전에 의한 NO₂를 사용하여 각각 실험을 수행하였다. 전기가열로를 거쳐 통과되어 나온 가스는 분석기에서 CO₂, CO, O₂, HC의 농도를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

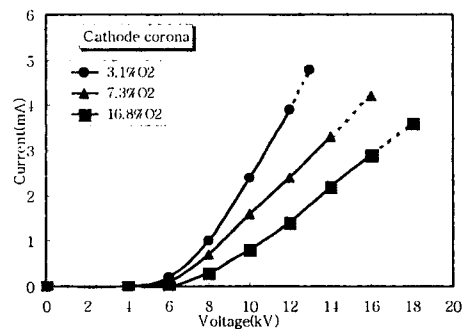
3.1. 코로나의 방전특성

Fig. 4는 음의 코로나와 양의 코로나의 방전특성을 O₂의 농도에 따라 실험한 결과이다. 산소의 농도는 3.1%, 7.3%, 16.8%에서 실험하였다. Fig. 4(a)는 양의 코로나의 경우이며 8kV에서 방전이 시작되었다. 전압증가에 따라 방전전류가 급격히 증가하여 12kV에서 spark가 발생하였다. O₂ 농도의 증가에 따라 방전전류도 약해졌다. Fig. 4(b)는 음의 코로나의 경우이며 6kV에서 방전이 시작되었다. 전압증가에 따라 전류가 상승하기

시작하였으나 양의 코로나에 비해 완만하게 증가하였다. 3.1%O₂는 13kV에서 spark에 도달하였으며, 7.3%O₂는 16kV, 16.8%O₂는 18kV에서 spark에 도달하였다. Spark가 일어나기 전까지 가용에너지는 3.1%O₂가 46.8W(12kV, 3.9mA), 7.3%O₂는 46.2W (14kV, 3.3mA), 16.8%O₂는 46.4W(16kV, 2.9mA)로서 모든 O₂ 농도에 대하여 비슷하였다.



(a) Anode corona



(b) Cathode corona

Fig. 4. Corona discharge strength of Anode corona (a) and Cathode corona (b)

3.2. 전극변화에 따른 NO₂ 전환특성

Fig. 5은 양의 코로나와 음의 코로나에 의한 NO₂ 전환특성을 비교 실험한 결과

이다. 가스는 16.8%O₂에 310ppmNO_x-N₂가 혼합된 가스이다. NO₂ 전환효율은 낮은 전압에서는 양의 코로나가 높았으나, 음의 코로나는 높은 전압의 인가가 가능하여, 에너지를 높임에 따라 양의 코로나와 효율은 비슷하였다

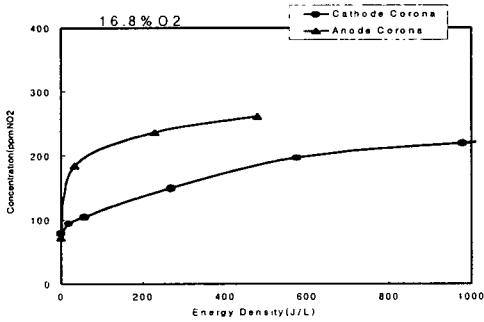


Fig. 5. NO₂ conversion of anode corona and cathode corona in 16.8%O₂, balance N₂ at 25°C

3.3 O₂의 농도에 따른 NO₂ 전환특성

O₂의 농도에 따른 NO₂ 전환특성을 알아보기 위하여 산소의 농도를 3.1%, 7.3%, 16.8%에서 실험하였다. 이때 3.1%O₂/N₂에는 280ppmNO-30ppmNO₂이 혼합된 가스이며, 7.31%O₂/N₂에는 270ppmNO-40ppmNO₂이 혼합된 가스이고, 16.8%O₂/N₂에는 234ppmNO-80ppmNO₂이 혼합되어 있는 가스이다. Fig. 6은 음의 코로나인 경우 NO 농도감소와 NO₂ 전환을 산소농도에 따라 비교 분석한 실험 결과이다. Fig. 6에서 보듯이 에너지 밀도의 증가에 따라 NO의 감소 및 NO₂의 전환량이 증가하는 것을 볼 수 있었고, 산소의 농도가 높아짐에 따라 NO의 감소량은 증가하였고 NO₂로의 전환농도도 높아졌다.

3.4 O₂ 가스에 의한 Soot 산화

Fig. 7은 21%O₂/N₂에서 Soot의 산화 효과를 실험한 결과이다. Soot는 엔진회전수 1000rpm에서 bmep 7.4bar로 운전하면서 배기관에서 포집하였다. 포집된 매연을 전기가열로에서 150°C부터 720°C까지 분당 10°C씩 온도를 상승시켜가며 가열하였다. Soot가 연소되어 나오는 가스를 분

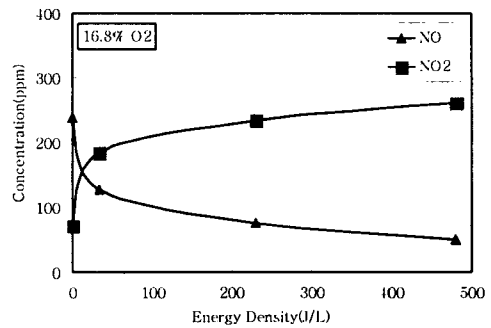
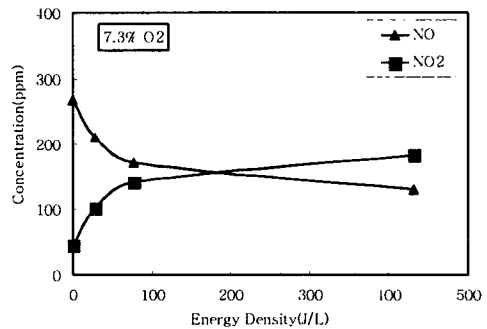
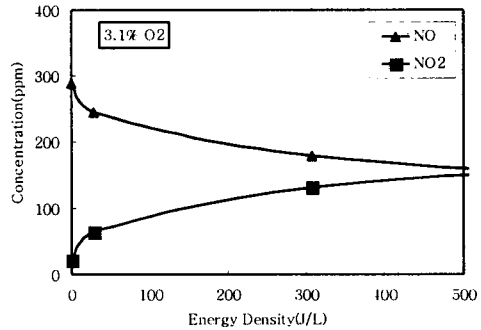
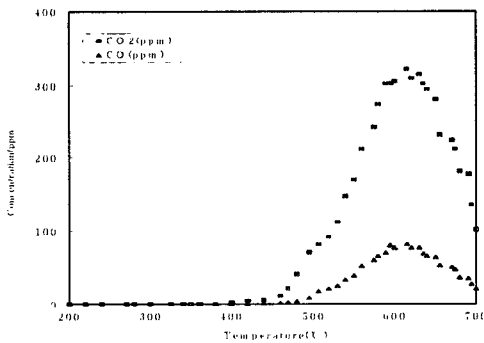


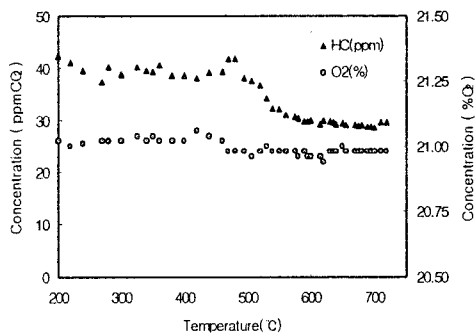
Fig. 6. Effect of initial O₂ concentration on the NO to NO₂ conversion in a mixture of NO_x-O₂-N₂ at 25°C for cathode corona

석하기 위하여 12ℓ /min으로 일정하게 샘플 하였다. Fig. 7(a)는 온도증가에 따라 연소되어 나오는 CO₂와 CO 가스의 농도를 측정한 결과이다. Soot는 470℃부터 CO₂로 산화하기 시작하였으며, 온도증가에 따라 산화량은 증가하였다. CO는 510℃부터 발생하였으며, CO₂와 동일하게 600℃ 이후에 감소하였다. 감소하는 이유는 포집된 매연의 양이 산화에 의해 점차 감소하였기 때문이다.

Fig. 7 (b)는 Soot 산화시 HC와 O₂의 농도를 측정한 결과이다. Soot가 CO₂와 CO로 산화되는 470℃ 부근에서부터 약간 감소하는 경향을 보였다.



(a) CO₂ and CO concentration



(b) HC and O₂ concentration

Fig. 7. Gasification of carbons in a gas mixture of 21%O₂, base N₂

3.5 NO₂ 가스에 의한 Soot 산화

Fig. 8은 300ppmNO₂가 포함되어 있는 혼합가스(300ppmNO₂-16.8%O₂-N₂)에 의한 Soot의 산화특성을 실험한 결과이다. 330℃부근에서부터 Soot가 산화되어 CO₂가스가 발생하기 시작하였으며, CO 가스는 430℃ 부근에서부터 발생하였다.

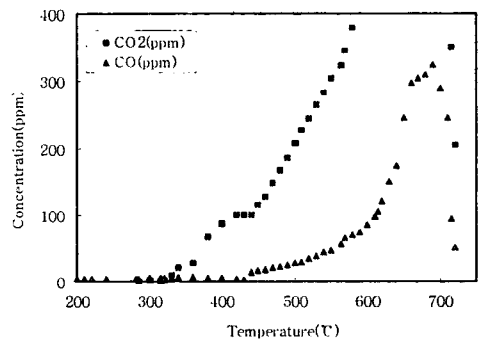


Fig. 8. Gasification of carbons in a gas mixture of 16.8%O₂, base N₂ with 300ppm NO₂

3.6 코로나방전에 의한 Soot 산화

Fig. 9는 일반 공기(21%O₂)에 의한 Soot산화와 NO₂가 300ppm포함되어있는 가스(300ppmNO₂ + 16.8%O₂-N₂)에 의한 Soot산화를 비교 실험한 결과이다. NO₂ 가스는 코로나방전에 의해 생성시켰으며, Soot는 24%의 매연을 배출하고 있는 엔진 배기구에서 9ℓ /min으로 15분간 필터로 샘플 포집하였다. 실험결과에서 보듯이 21% O₂일 때는 480℃부근에서부터 산화가 시작되어 CO₂가스가 발생됨을 알 수 있었다. 그러나 300ppm NO₂가 포함되어 있는 혼합가스에서는 280℃ 정도에서부터 산화되어 CO₂가스가 발생하기 시작하였다.

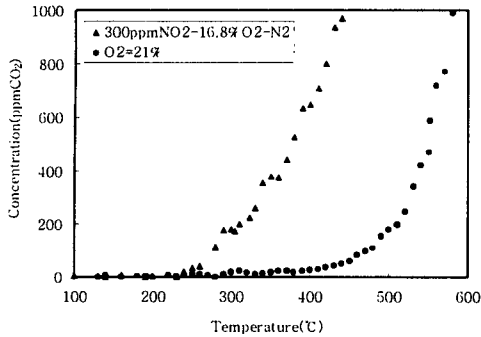


Fig. 9. The effect of NO₂ and O₂ on carbons reaction between mixed gas(300ppm NO₂-16.8%O₂-N₂) and Soot, Gas sampled in 1 ℓ /min and temperature increased at 10°C/min

4. 결 론

본 연구에서는 코로나방전특성과 O₂ 농도에 따른 NO₂ 전환특성을 실험하였으며, 디젤엔진의 Soot 산화를 위하여 산화제로서 O₂가스와 NO₂가스를 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코로나 방전에서 O₂ 농도가 증가함에 따라 방전전류의 세기는 약해졌다.
2. 양의 코로나는 음의 코로나에 비해 높은 전압(6kV:8kV)에서 방전이 시작되었으며 전압상승에 따른 전류의 증가가 급격하였다. 또한 spark도 일찍 도달하여 불안정한 방전을 이루었다.
3. 플라즈마 반응기에서 NO 저감효율, NO₂ 생성율은 양의 코로나와 음의 코로나가 비슷하였다.
4. O₂의 농도가 증가함에 따라 NO 가스의 NO₂로 산화가 활발하였다.
5. O₂가스에 의한 Soot의 산화는 470°C 부근에서 시작되었고 온도증가에 따라 증가하였다.
6. NO₂가스가 포함되어 있는 혼합가스

에 의한 Soot의 산화는 330°C 부근에서부터 시작되어 CO₂ 가스가 발생하기 시작하였으며, CO가스는 430°C 부근에서부터 발생하기 시작하였다.

7. 코로나방전에 의해 생성된 NO₂가 포함되어 있는 혼합가스는 280°C 부근에서부터 산화가 시작되었고, NO₂가 없는 경우는 480°C 부근에서부터 산화가 시작되었다.

참 고 문 헌

- (1) Ko,-Yeol Choi et al, "Gasification of Carbonaceous Particulates", J. Chem. Technol, Biotechnol. 71, 57-60(1998)
- (2) Soubvik bhattacharyya et al, "Catalytic control automotive NOx ; a view", Int. J. Energy Res., 23, 351-369(1999)
- (3) Suzanne E. Thomas et al, "Non thermal Plasma Aftreatment of Particulate-Theoretical Limits and Impact on Reactor Design", SAE 2000-01-1926(2000)
- (4) 박광서의, "N₂/O₂ 혼합가스 에서 펄스코로나 방전을 이용한 NOx 제거 모델링에 관한 연구". 제19회 한국연소학회심포지움논문집, pp.117-128(1999)
- (5) M. Lou Balmer et al, "NOx Destruction Behavior of Select Materials When Combined with a Non-Thermal Plasma", SAE1999-01-3640(1999)
- (7) Christopher R. McLarnon et al, "Effect of Gas Composition on the NOx Conversion Chemistry in a Plasma", SAE982433
- (8) Christopher R. McLarnon et al., "Effect of Reactor Design on the Plasma Treatment of NOx", SAE paper 982434.