

코로나방전을 이용한 배기가스중의 NOx제거

논문
8-6-6

NOx Reduction of Exhaust Gas Using Corona Discharge

김 종 달* 박 재 윤** 고 희 석***
Jong dal. Kim, Jae yoon. Park, Hee seog. Koh

Abstract

In this paper, reduction characteristics of NOx gas produced from diesel engine combustion is studied by using pulse corona discharge. NOx concentration of 1900ppm (NO 1870, NO₂ 30 ppm, N₂ balance gas) was controlled in a fixed quantity of 280ppm, using a flow meter. Reactors are composed of cylinder type. NOx reduction rate is investigated with discharge electrode diameter[0.5,1,3,4 ϕ], reactor length [130,300mm], reactor materials[Copper, Poly Vinyl Chloride] and Input voltage[DC, AC, DC pulse square voltage]. In the result, NOx reduction rate is the best of all in copper reactor, small electrode diameter[0.5 ϕ], DC pulse voltage and long reactor[300mm]. Then reduction rate of NOx is about 93%.

Key words(중요용어) : Corona discharge, De-NOx

1. 서 론

오늘날 사회가 점차 산업화 및 공업화가 되어감에 따라 각종 산업연료를 다량사용함으로써 대기오염 물질이 다량 배출되고 이로 인한 대기오염문제가 심각하게 대두되고 있다. 이러한 대기오염의 주요원인 물질은 질소산화물(NOx),황산화물(SOx),탄소산화물(CO₂) 등이며, 이중 NOx는 자동차 배기가스 등의 이동오염원에서 30~40%가 발생하고 나머지는 산업용연소가스에서 발생하고 있으나 특히 최근 들어 날로 증가하는 자동차로부터 발생하는 질소산화물(NOx)이 급격히 증가하고 있는 실정이다. 질소산화물은 연소과정에서 NO로 배출되어 대기중의 오존 등에 의하여 NO₂, NO₃, N₂O₄, N₂O₅등으로 산화되며 이들은 공기중의 에어졸에 녹아서 산성비가 되거나 태양광선에 의하여 광화학 스모그를 형성한다. 또한 미연소 탄화수소가 존재할 경우 광화학 반

응에 의하여 PAN (Peroxy Acetyl Nitrate; CH₃(CO)OONO₂)를 생성시키며 이들로 인한 피해는 매우 광범위하여 금속재료를 부식시키거나 눈에 자극을 주며 시각장애를 일으키게 한다.^[1-2] 따라서 NOx 제거 기술은 공기/연료(Air/Fuel)의 혼합비 조성과 백금(Pt)등의 물질에 의한 산화 환원법, NH₃, H₂O, H₂S 등을 이용한 촉매 환원법, 전자선복사(electron beam irradiation)에 의한 방법 등이 이용되고 있다.^[3-5] 그러나 이는 주로 많은 설비비 및 운용비의 소요로 최근에는 보다 간단하고 고효율의 전기적 기체 방전 현상을 이용한 NOx처리 기술을 선진각국에서는 많이 연구하고 있다. 이 방법에는 Surface discharge, Partial discharge in AC ferroelectric pellet layer, 및 Pulse streamer discharge등의 방법이 있다.^[6-12] 이 방법들은 주로 다른 환경오염을 발생시키지 않는 첨단 방법으로 간주되고 있다. 본 연구에서는 코로나 방전을 이용하여 여러가지 방전관, 방전전극 및 전원에서 NOx의 제거율을 측정하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

그림 1은 실험장치를 도시한 것으로, 실험장치는

* : 경남대학교 전기공학과 박사과정

** : 경남대학교 전기공학과 조교수

*** : 경남대학교 전기공학과 교수

접수일자 : 1995년 5월 17일

심사완료 : 1995년 8월 19일

DC, AC, 및 DC pulse square 3가지 전압을 공급할 수 있는 전원 장치와 NO_x 가스를 분해시키는 리액터 및 전압, 전류, 전력, NO_x의 감소량을 측정하는 측정 장치로서 구성할 수 있다. 이때 샘플 가스는 N₂를 기본가스로 하고, NO 1870ppm, NO₂ 30ppm인 농도가 1900ppm인 NO_x를 유량계로 280 ppm으로 조정하여 사용하였다.

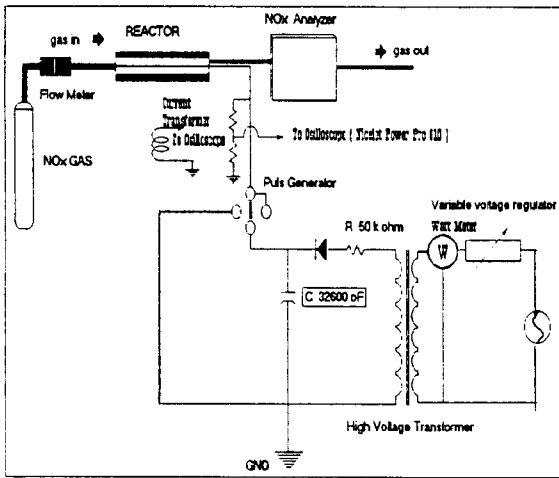


그림 1. 실험장치

Fig. 1. Experimental apparatus

2.1.1 전원 장치

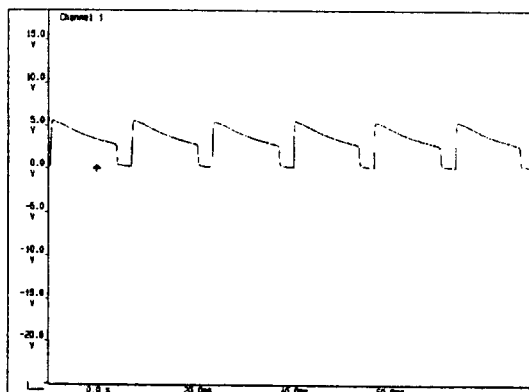


그림 2 직류 펄스전압의 형태

Fig. 2 Form of DC pulse voltage

[Voltage 20kV/Div]

전원 장치는 그림 1에서와 같이 반파 정류회로를 사용하여 DC를 발생시켰으며, DC pulse 전압의 발생은 R.S.G(Rotary Spark Gap) 스위치로서 발생

시켰다. R.S.G 스위치는 원통형 아크릴 수지로 제작하였고, pulse 전압의 주파수는 구동 모터의 회전 수로서 제어하였으며, R.S.G전극에서의 갭 간격은 1mm로 하였다. 그에 따른 DC pulse 전압의 형태는 그림 2에 도시하였으며, 상승시간은 112 μ s이고 파두장은 170 μ s 였다. 또한 AC 전원은 변압기의 2차측 출력을 사용하였다.

2.1.2 리액터(Reactor) 및 방전 전극

그림 3은 리액터와 고전압 방전 전극의 종류를 나타내었으며, 리액터의 형태는 동축원통 형태의 방전관으로서, 실험에 사용한 리액터는 내부직경 26mm, 외부직경 32mm인 P.V.C(Poly-Vinyl- Chloride) pipe 와 내부직경 32mm, 외부직경 36mm인 구리관의 두 종류를 제작하여 사용하였고, P.V.C리액터의 경우 집지 전극은 Aluminum foil을 리액터의 외부에 부착하여 집지 전극으로 사용하였다. 리액터 길이는 130, 200 및 300mm의 세 가지를 사용하였다. 방전 전극은 직경이 0.5, 1, 3, 4 ϕ 의 네 가지를 사용하였고, 직경이 0.5, 1, 3 ϕ 인 방전전극은 stainless wire를 사용하였으며, 4 ϕ 일 경우는 그림 3의 (c)에서와 같이 별 모양의 금속판을 4 ϕ 구리 튜브의 전극에 부착시켜 사용하였다.

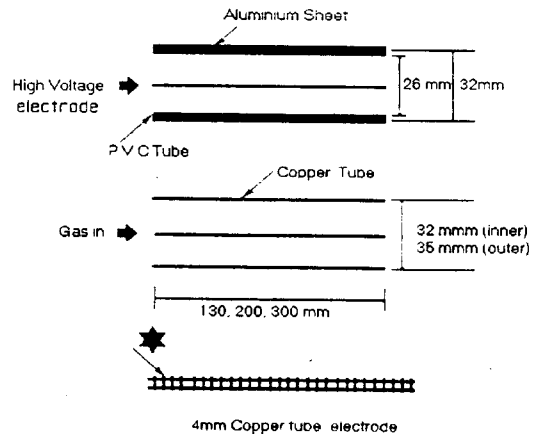


그림 3 리액터의 구조 및 방전전극의 형태

Fig. 3 Construction of Reactor and Electrode.

2.1.3 측정 장치

NO_x 가스의 농도 측정은 전환 스위치를 이용하여 NO와 NO_x를 측정할수 있는 Rotork Automation 사의 NO_x Analyzer 440을 이용하여 측정하였고, 방전시 전압 및 전류, 전력의 특성은 Pulse Elec

tronic社의 2000:1 High Voltage Probe 와 Current Transformer[600A,60V/Div]를 이용하여 Nicolet 社의 Power pro-610 Oscilloscope 로 측정하였다. 그 특성은 그림 4에 도시한다. 이때 리액터내에서 순간적인 방전 피크전류는 약 18[A]정도로 측정되었다. 방전시 소비 전력은 THI TAI 社의 2402A Digital Power meter로 측정하였고 인가전압의 상승에 따른 소비 전력의 특성은 그림 5에 도시한다. 그림 5에서 (a)는 방전 소비 전력, 변압기의 손실 및 pulse generator의 손실 전력등 전 회로의 소비전력이며, (b)는 리액터에서의 순수한 방전 소비 전력을 도시한 것이다.

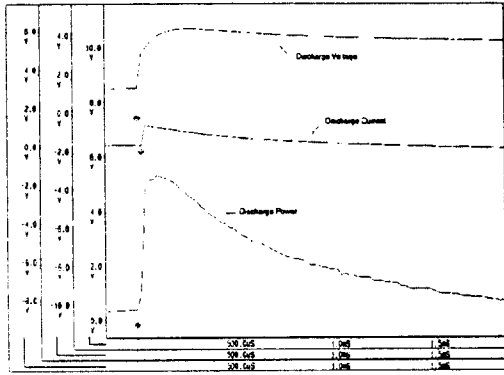


그림 4 방전 전압, 전류, 전력의 특성
Fig. 4 Characteristics of Discharge Voltage, Current and Power
[Voltage 20kV/Div, Current 20A/Div]

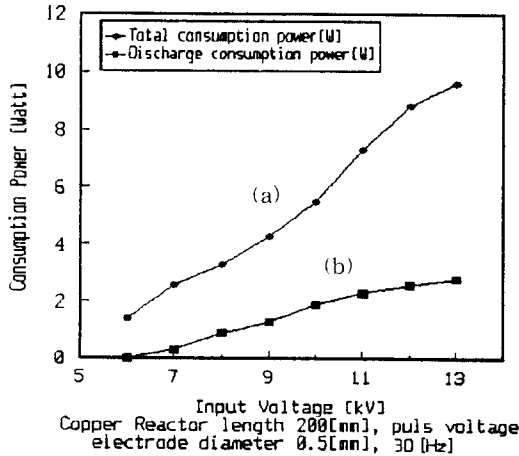


그림 5 인가전압에 따른 소비전력
Fig. 5 Consumption power by input voltage

2.2 실험 방법

실험은 NO 1870 ppm , NO₂ 30ppm, N₂ balance 가스로 된 1900ppm의 NO_x가스를 flow meter로서 농도를 280ppm, 유량을 50cc/min으로 일정하게 유지시키고, 펄스의 전압은 구동 모터의 회전수를 조절하여 주파수를 조절하여, 인가 전압의 상승에 따라서 DC,AC,DC pulse 전압의 세가지 전압원, P.V.C 및 Copper리액터, 리액터의 길이, 펄스주파수에 따라 NO_x의 감소율을 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 6은 리액터의 길이가 200mm이고, 방전 전극의 직경이 0.5mm일 때 리액터에 인가되어진 전압원의 종류 DC pulse, AC, DC)에 따른 NO_x의 감소 효율을 도시한 것이다.

리액터에 DC pulse voltage를 인가한 경우 NO_x의 감소 효율이 가장 높게 나타났다. 이는 단순 직류전압이 방전 전극에 인가되면 방전 전극의 매우 가까운 거리에서만 방전이 형성되지만 펄스전압이 인가되면 방전은 방전전극 주변의 훨씬 더 넓은 영역에서 방전하게 된다. 이는 펄스전압이 인가되면 직류전압의 방전 때보다 전체의 순간적인 인가로서 리액터 내부에 순간적으로 고전계를 형성하기 때문이고, 직류 방전은 이온 공간 전하에 의해서 방전 전극 주위에 전리영역의 전계 강도가 낮아지는 이유로 방전이 억제되지만 펄스 방전에서는 전압 상승이 급준 하여 이온 공간전하 전계에 의한 방전의 억제가 약해지므로 리액터 내부에서 넓은 영역으로 방전되어 NO_x의 제거효율이 증가 되는 것으로 사료 된다.

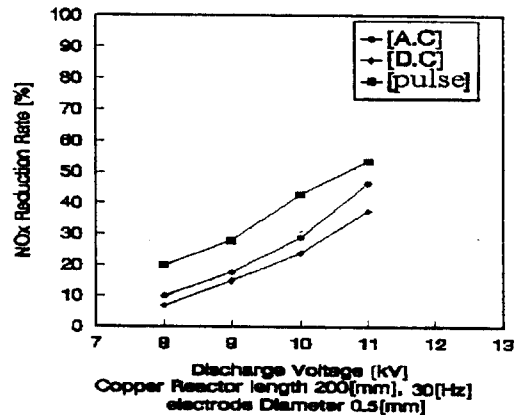


그림 6 인가전압 종류에 따른 NO_x의 감소율
Fig. 6 NO_x Reduction Rate by input Voltage sorts

또한 보통의 화학 결합에너지는 수 eV이고, radical 등에 의해 여러 가지 화학 반응이 일어나게 된다. 지속시간이 짧은 펄스전압이 인가 될 때에는 이온의 가속화에 의한 에너지의 소비는 작은 반면 전자는 수 10eV로 가속되어 가스분자와 radical 형성이 쉬워지게 되므로 NOx의 제거 효율이 증가되는 것으로 사료된다. AC의 경우는 pulse 전압과 동일한 60Hz에서 측정할 때 교류 전원의 순간적인 극성의 변화 때문에 전자의 교번 현상으로 pulse 전압의 인가 때보다 전리 영역이 확장 되지못하여 NOx의 제거율이 pulse 전압의 인가 시보다 낮은 것으로 사료된다.

그림 7과 8은 P.V.C pipe 리액터와 Copper pipe 리액터의 두 종류의 리액터에서 측정된 NOx 제거율을 도시한 것으로 P.V.C 리액터의 경우 NOx 감소 특성은 리액터 내부에 P.V.C 유전체의 첨가로 인한 전계의 분담으로 copper 리액터 보다 코로나 개시 전압이 증가 되고 코로나가 충분히 진전되지 않으므로 NOx 제거 효율이 전반적으로 저조한 것으로 사료된다. 그리고, 동일한 인가전압의 상태에서 방전 전극의 직경이 적을수록 (3mm → 1mm → 0.5 mm) NOx 제거의 특성은 높게 나타났다. 이는 리액터의 반경과 내부 전극의 관계에서 내부 방전 전극의 직경이 적을수록 코로나 개시전압은 낮아지며, 동일 인가전압에서 방전 전극의 직경이 적을 수록 코로나의 발생 양이 많아 NOx의 분해 율이 높아지는 것으로 사료된다. 또한, 방전 전극의 직경이 4mm인 경우는 전극의 표면이 날카로운 침상이므로 corona의 발생량이 더욱 증가 하여 NOx의 제거율이 좋아지는 것으로 사료된다. 여기서, 코로나의 개시는 P.

V.C리액터의 경우 4kV, Copper리액터의 경우 2kV 부터 코로나의 개시가 일어 났다.

그림 7, 8에서 4mm의 경우는 방전전극에 별모양의 전극을 그림 3의 (c)와 같이 부착하여 실험관 결과를 표시한 것이다.

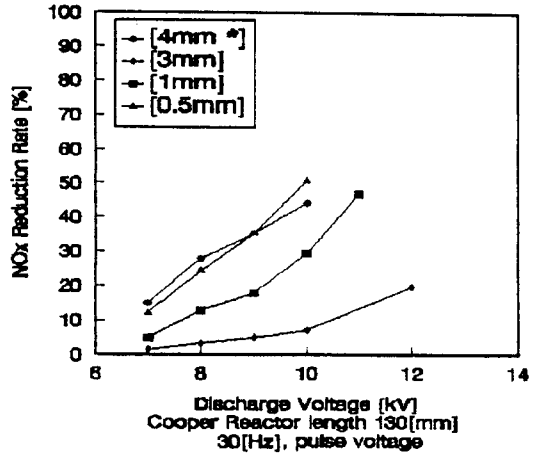


그림 8 Copper 리액터에서의 NOx 감소율
Fig. 8 NOx Reduction Rate by using Copper reactor

그림 9는 DC pulse 전압을 사용하여 리액터의 길이에 따른 NOx의 제거 효율을 도시한 것이다. 130mm와 300mm의 두 종류의 리액터를 사용하였으며 동일한 전압의 경우 리액터의 길이가 길수록 NOx의 제거율은 증가하는 것으로 나타났으며 리액터의 길

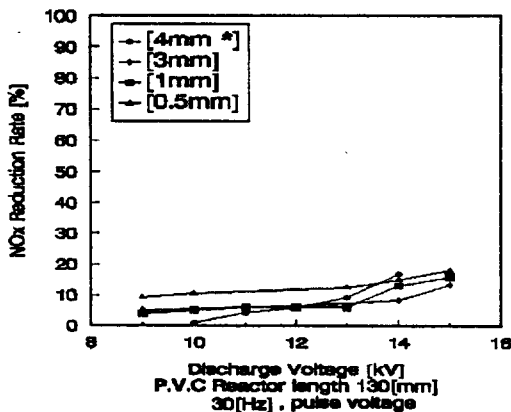


그림 7 P.V.C 리액터에서의 NOx 감소율
Fig. 7 NOx Reduction Rate by using P.V.C Reactor

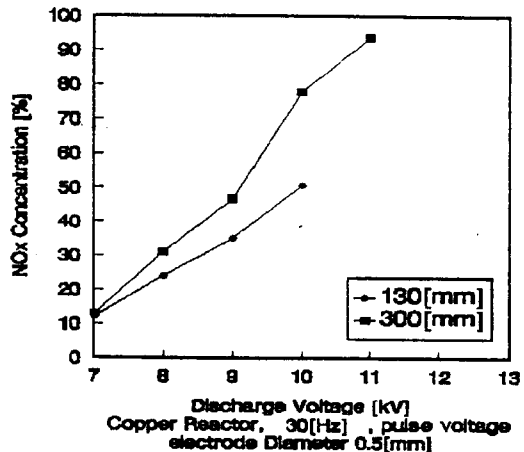


그림 9 리액터의 길이에 따른 NOx의 감소율
Fig. 9 NOx Reduction Rate by reactor length

이가 300mm에서 11[kV]인가지 약 93%의 제거효율을 나타내었다. 이것은 리액터 길이가 길어질수록 방전 영역이 전체적으로 증가하며 NO_x가스의 리액터 통과 시간이 길어지므로 NO_x분자의 여기확률이 증가하므로 NO_x의 제거율이 증가하는 것으로 사료된다.

그림 10은 직류 pulse 전압의 인가 시에 펄스 주파수에 따른 NO_x의 감소 효율을 도시한 것이다. R.S.G에서 모터의 회전수의 변화가 1800rpm[30 Hz], 3600rpm[60Hz]의 두 가지에 대하여 실험한 결과 단위 시간당 입력되어진 펄스의 수가 많을 수록 높은 NO_x의 제거 효율을 얻었다. 그림 11은 단위 전력당의 NO_x감소량을 나타낸 것으로 전압의 상승에 따라 단위 전력당 NO_x의 감소량이 증가되는 것으로 나타났다.

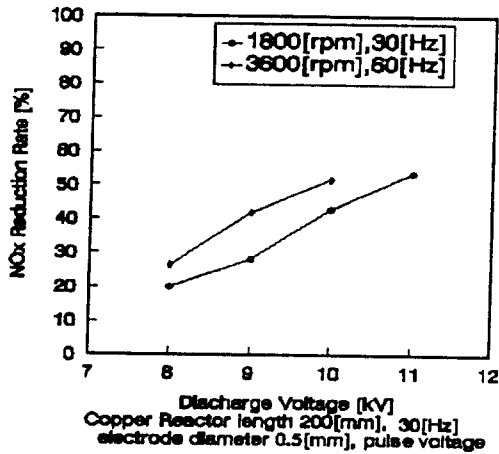


그림 10 직류 펄스 주파수에 따른 NO_x의 감소율
Fig. 10 NO_x Reduction Rate by DC pulse frequency

4. 결 론

높은 NO_x 가스의 제거 효율을 얻기 위하여 다양한 조건에서 실험한 결과, NO_x제거의 효율은 P.V.C 리액터보다는 copper 리액터에서 전진 전압은 직류 펄스인 경우 방전전극의 직경이 작을수록 제거 효율이 높았다. 그리고 리액터의 길이가 300mm인 경우 NO_x의 제거 효율은 약 93%였으며, 직류 정극성 펄스전압의 주파수가 높을수록 NO_x의 제거 효율이 높았다.

참 고 문 헌

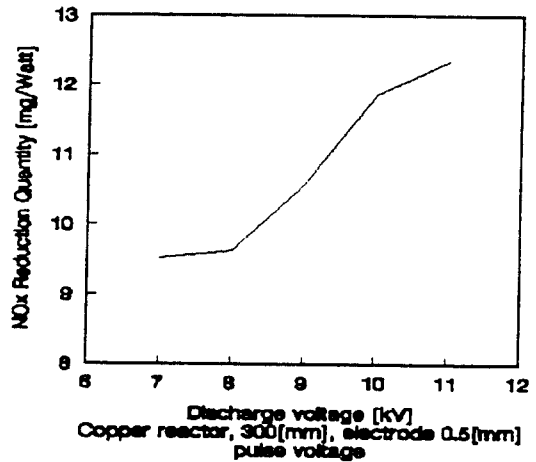


그림 11 단위전력당 NO_x의 감소량
Fig. 11. NO_x reduction quantity per unit power

1. 김동술, 대기오염 방지공학, 신평문화사, 1993, pp. 435-461.
2. Richard C. F and John H. Seinfeld, Fundamentals of air pollution engineering, Pre. Hall, 1988, pp 167~222
3. Perry, R. A., and Siebers, D. L. "Rapid Reduction of Nitrogen Oxides in Exhaust Gas Streams," Nature, 1986, pp 324, 657~658.
4. Salimian and Hanson, R. K. " A Kinetic Study of NO Removal from Combustion Gases by Injection of NH₃-containing Compounds," Combust. Sci. Technol, pp 225~230, 1980.
5. K. Kawamura and V. H. Shui, "Pilot Plant experience in electron beam treatment of iron-ore sintering flue gas clean up," Radiare. phys. Chem., vol. 24, no. 1, pp. 117-127, 1984.
6. A. Mizuno, Y. Yamazaki, H. Ito, and H. Yoshida, "ac energized ferroelectric pellet bed precipitator for sterilization and gas clean up," in Conf. Rec. IEEE/IAS Annu. Mtg., 1989, pp.2148-2153
7. A. Mizuno, J. S. Clements, and R. H. Davis, " A method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron energizaion," IEEE Trans. Ind., vol IA-22, no. 3, pp. 516~522, 1986.

8. G. Dinelli, L. Civitano and M. Rea, "Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from flue Gas," IEEE Tran. Ind. Appl., vol. 26, no 3, 1990.
9. S. Masuda and H. Nakao, " Control of NO_x by Positive and Negative Pulsed corona discharge," IEEE Tran. Ind. Appl., vol.26, no. 2, 1990.
10. M. Shimizu et al ., "Development of an ozone generator operated with fast rising voltage," in Proc.10th Ozone World Cong. 1991, pp. 39~50.
11. Y. Kamase, M. Shimizu, T. Nagahama, and A. Mizuno," Erosion of spark Gap of Square-Wav High-Voltage Source for Ozone Generation," IEEE Tran. Ind. Appl., vol. 29, no. 4, 1993.
12. A. Mizuno, J. S. Clements, R. H. Davis, W. C. Finney," Combined Removal of SO₂, NO_x, bad Fly Ash Simulated flue Gas using Pulsed Streamer Corona," IEE Tran. Ind. Appl. vol. 25, no 1, 1989.

저자소개



김종달

1947년 2월 24일생. 1968년 부산대학교 전기공학과 졸업. 1981년 동아대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년~1995년 경남대학교 대학원 전기공학과 박사과정. 1979년~현재 동명전문대학 전기과 교수.



고희석

1942년 8월 21일생. 1966년 부산대학교 전기공학과 졸업. 1979년 동아대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 중앙대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 경남대학교 전기공학과 교수, 경남대학교 대학원장, 대한전기학회 학

술이사 및 평의원.



박재윤

1960년 4월 15일생. 1986년 2월 경남대학교 전기공학과 졸업. 1991년 8월 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1991년 9월~1992년 2월 일본 山形대학 객원연구원. 1992년 3월~1995년 현재 경남대학교 전기공학과 조교수.