

중첩 방전 반응기에 의한 NOx의 분해 특성

(The Characteristics of Decomposition of NOx by Superposing Discharge Plasma Reactor)

선상권* · 우인성** · 황명환** · 박동화*** · 조정국° · 山隈 端樹°°

(Sang-kweon Sun · In-Sung Woo · Myung-Whan Hwang · Tong-Wha Park · Jeoung-Kuk Cho · M. Yamaguma)

요 약

본 연구에서는 연소공정에서 발생하는 NOx를 제거하기 위해 연면방전과 AC Corona 방전을 중첩해서 특수설계 제작된 중첩방전 반응기의 방전분해 특성을 연구하였다. 실험은 SPCP, Corona Discharge 및 중첩방전에 대한 NOx의 분해율을 비교 측정하였다. 실험변수는 방전형태, 가스의 농도, 방전주파수, 가스의 유량 등에 대하여 측정하였다. 실험결과 중첩방전에 의한 NOx의 분해율은 SPCP 방전과 Corona방전에 의한 분해율보다 10~15[%] 증가하였고 소모전력도 10[%] 정도 작게 소모되었다. 중첩방전시 상부전극의 주파수의 영향은 주파수가 작을수록 NOx의 분해율이 높았고 하부전극의 SPCP 만의 방전시에는 주파수가 높을수록 NOx의 분해율이 증가하였다. 방전형태에 대한 NOx의 최대분해율은 SPCP일때 방전전력 18[W]에서 80[%] 이었고 AC코로나 방전일때 방전전력 8.5[W]에서 10[%] 이었으나 중첩방전의 경우는 14[W]에서 90[%] 로 중첩방전의 효과는 10[%]이상 증가하였다.

Abstract

The superposing effect of SPCP(Surface Induced Plasma Chemical Process) and corona discharge has been studied for removal of NOx from industrial flue gases.

NOx removal rates by SPCP, corona discharge and superposing discharge were monitored and compared. Parameters were the concentration and the flow rate of gas, frequency and the type of discharge. Experimental results showed that NOx removal rate by superposing discharge was 10~15[%] higher than that by the other two modes.

The higher NOx removal rate was observed with the lower frequency of upper electrode in the combined reactor and with the higher frequency of lower electrode. The maximum obtainable NOx removal rate by SPCP (18 [W]) and corona discharge (8.5 [W]) was 80[%] and 10[%], respectively.

With the combination of the two modes, however, 90[%] of NOx removal rate was observed with the discharge power of 14 [W]

* 정회원 : TwinTech 근무
** 정회원 : 인천대학교 안전공학과 교수
*** 정회원 : 인천대학교 전기공학과 교수

° 정회원 : 인천대학교 시간강사
°° 山隈 端樹 : 일본산업안전연구소 연구원
접수일자 : 1999년 2월 25일

1. 서 론

오늘날 세계는 산업화, 공업화에 따른 오염물질의 배출로 인하여 환경문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있으며 이러한 환경변화에 영향을 미치는 인자는 연료의 연소공정에서 발생하는 NO_x, SO_x 및 탄화수소 등의 오염가스로서 스모그 및 오존층 파괴 등의 발생요인이 되므로 이러한 환경문제를 해결하기 위하여 여러 가지로 연구가 있어 왔으나 저 에너지에 의한 고효율의 분해 제거장치의 개발이 아직은 미흡한 실정이다.

연소 배기 가스 중 유해가스를 제거하는 방법은 촉매법, 산화환원법 등의 재래적인 방법이 사용되어 왔으나 이러한 방식은 화학시약과 에너지 등의 운전비용이 높은 단점 때문에 신기술의 개발이 요구되어 왔고 그 중의 하나가 비열 플라즈마 기술이다.

비열플라즈마를 형성하는 방법은 전자 beam 조사식과 방전법[1]이 있다. 이 두 방법의 공통점은 고 에너지의 전자를 생성하여 플라즈마를 발생시켜 가스분자의 전자충돌과 이온화에 의해 free radical 반응에 의하여 가스분자를 분해시키는 것이다.

Penetrant[2]에 의하면 전자빔법이고 에너지 전자를 생성하여 분해율이나 에너지 소모 측면에서도 더 좋은 방법으로 제시하고 있으나 X-ray 발생으로 인한 2차 오염의 단점이 있고, 전기 방전법은 종류면에서 구분해보면 Masuda와 Oda[3]는 연면방전(Surface Induced Plasma Chemical Processing, SPCP)방식에 의한 아세톤 같은 유기용제의 제거에 대해 연구하였으며 Mizuno[4]는 Ferro electric packed bed corona 방전을 이용하여 SO_x, NO_x제거에 대한 방향을 제시하였다. Civitano[5]는 Pulsed corona 방전을 이용하여 화력발전소에서 나오는 배기가스제거에 대한 연구를 하였다. 최근에는 Oda[6]에 의해 단일 방전에 의한 실험보다는 방전과 함께 촉매를 이용한다든가 첨가제를 사용하는 방법도 시도되고 있다. 그리고 Okubo[7]에 의하여 Corona radical shower system 이라는 새로운 리액터로 NO_x제거를 하고 있다. 배리어방전과 연면방전을 결합한 중첩 방전이 Ito[8]에 의해 활발하게 연구되고 있으나 아직까지 저 에너지에 의한 고 분해 효율을 갖는 방전반응기의 개발은 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 고 에너지, 고 분해율의 장점을 가진 연면방전방식과 저 분해율의 코로나 방전방식을

중첩한 방전반응기를 개발하여 중첩방전시 NO 와 NO₂ 의 농도, 유량, 주파수 및 방전에너지 등을 변화시켜 분해율을 측정하고 NO_x분해에 있어서 방전중첩 효과를 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 특별히 설계 제작한 중첩(연면·코로나)방전 반응기의 구조를 그림1에 나타내었다. 연면방전 발생용으로는 판넬용 방전전극((주)增田研究所製)을 사용하고 코로나 방전 발생용으로는 침상전극을 1 줄 당 21개를 3줄로 5[mm] 간격으로 매립한 어레이 전극((주)春日電機製, 이하코로나 전극이라 한다)을 사용하였다. 그림 2 는 중첩방전모드로서 상부전극은 침전극으로 되어 있으며, 하부전극은 스트라이프형상의 평판전극으로 구성되어 있다. 방전모드로서 (a)는 상부전극인 침전극에 전원을 인가한 상태이고 (b)는 하부전극인 평판전극에 전원을 인가한 상태이다. (c)는 이 두 가지를 결합했을 때 나타나는 방전현상이다.

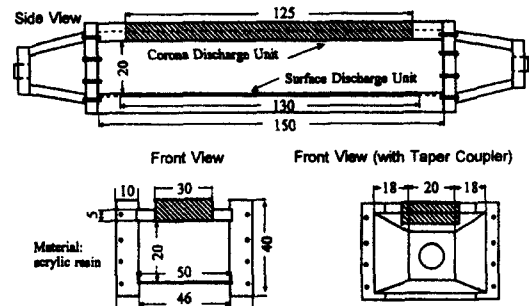


그림 1. 중첩방전 반응기의 상세도
Fig. 1. Structure of Superposing Surface/Corona Mixed Reactor

그림3 은 유해가스 분해를 위한 공정도를 나타낸 것이다. 방전용 전원 중 코로나 발생을 위한 방전용 전원은 주파수 450[Hz]에서 2[kHz]까지 가변 가능한 고압발생기를 사용하였고 연면방전을 위한 방전용 전원은 주파수 5[kHz]에서 20 [kHz]까지 가변 가능한 고주파 고압 발생장치를 사용하였다.

샘플가스는 N₂기분가스 1500[ppm]의 NO 와 NO₂ 가스를 N₂가스로 300~500[ppm]으로 희석하여 사용하였다. 유해가스의 중첩방전 시 분해전력은 오실로스

중첩 방전 반응기에 의한 NOx의 분해 특성

코우프(Hewlett Packard Model 54601A)에 1000:1 고압프로브(H.V.R.F. Probe HV15HF U.K)와 100:1 전류프로브(LEM PR30 U.K)를 연결하여 컴퓨터로 그적을 1주기에 걸쳐 적분하여 구하였다.

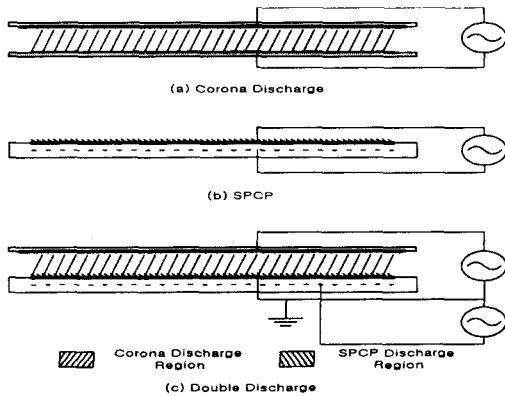


그림 2. 방전 모드
Fig. 2. Discharge mode

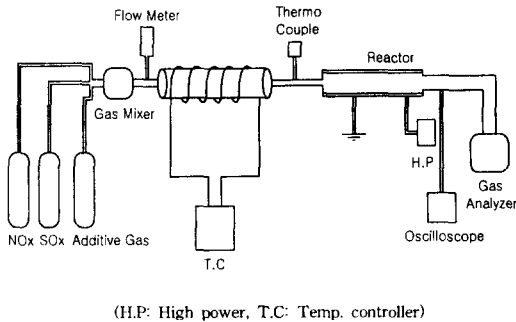


그림 3. 실험 개략도
Fig. 3. Schematic of experiment

중첩방전 플라즈마반응에 의한 유해가스의 분해실험은 자동온도조절기를 이용하여 가스의 온도를 25~200[°C]로 미리 설정한 후 샘플가스를 유량계를 이용하여 가스 혼합기에서 300~500[ppm]으로 희석시켜 유량계로 가스의 유량을 1~10[l/min]로 조정하여 중첩방전기에 주입한다. 연면방전은 5[kHz]~20[kHz]로 주파수를 변화시키면서 0~12[kV](0~80[W])로 전압을 조정하였으며 코로나 방전은 450~2[kHz], 0~12[kV](0~80[W])로 조정하여 유해가스를 분해하였다. 중첩방전은 상부전원을 6[W]로 일정하게 유지시킨 상태에서 하부전원을 2[W]에서 20[W]까지 변화시키며 실험을 하였고, 그 반대의 경우에는 하부전원을 6[W]

로 유지시킨 상태에서 상부전원을 1[W]에서 10[W]까지 변화시키며 실험을 하였다. 유해가스의 농도는 가스농도측정기(Ecom-A Plus, chemiluminescent NO/NOx Analyzer, Model 300-CLD, USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림4와 5는 SPCP와 코로나 중첩방전효과에 의한 NO가스의 분해율을 알아보기 위하여 나타낸 그래프이다. NO가스의 초기농도는 N2 balance 가스로 하여 300[ppm]과 500[ppm]으로 하였고 상부전원의 주파수는 450[kHz]이고, 방전전력은 0~9[W]까지 변화시켰으나 SPCP와의 중첩방전의 경우는 6[W]와 3.5[W]로 각각 고정하여 실험하였다. 하부전원(SPCP)의 주파수는 10[kHz]이고 방전전력은 0~20[W]로 변화시켰고 유량은 2[l/min]으로 고정하여 실험하였다. 여기서 NO의 농도 300[ppm]인 경우 코로나 방전만의 NO가스 분해율은 최고치 12[%]이었고, 연면방전만의 분해율은 방전전력 18[W]에서 85[%]정도이었고, 중첩방전의 경우 상부전원 6[W]와 3.5[W]에 하부전원(연면방전)을 7[W]로 인가하여 중첩방전에 의하여 분해시킨 경우 하부전원만 인가한 것보다 분해율이 10(3.5[W])~20(6[W])[%] 증가한 것을 알 수 있다. 또한 연면방전을 저 전력 6[W]로 일정하게 하고 상부전원을 변화시켰을 때의 분해율은 상부전원이 0 일 때 45[%]이나 8[W]로 인가한 경우 90[%]로 분해 에너지면에서 10[%]이상 더 높은 분해율을 얻었다.

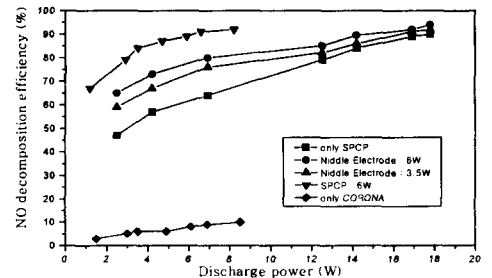


그림 4. NO분해에 대한 중첩 방전 효과
Fig. 4. Superposing discharge effect on NO decomposition (NO:300ppm, N2 bal, Flow rate:2 l/min)

즉 하부전극의 전력14[W]에서 NO가스의 분해율은 80[%] 정도이나 중첩방전의 경우 90[%]이었다. 이것은 상부전원의 주파수가 낮아 극성변화가 작기 때문으로 사료된다. 반대로 상부전원을 저 전력으로 고정하고 하부전원을 변화시켜 중첩방전한 경우의 중첩효과는 거의 없었다.

그림 5의 초기농도 500[ppm]인 경우에서도 중첩방전에 의한 NO가스의 분해율은 상부전원이 6[W]인 경우 15[%], 3.5[W]인 경우에는 10[%]정도 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 중첩방전이 단일방전에 의한 분해율보다 더 높은 분해율을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있고 Ito8)에 의한 연면방전과 Barrier 방전에 의한 결과보다도 더 높은 분해율을 얻었다.

그림 6과 7은 NO가스의 초기농도를 300~900 [ppm]으로 변화시켰을때 SPCP와 중첩방전에 대한 분해율을 나타낸 것으로 유량은 2[l/min] 이다.

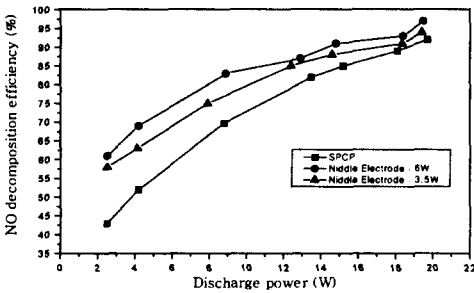


그림 5. 500ppm의 NO분해에 대한 중첩 방전 효과
Fig. 5. Superposing discharge effect on NO decomposition (NO:500ppm, N2 bal, Flow rate:2 l/min)

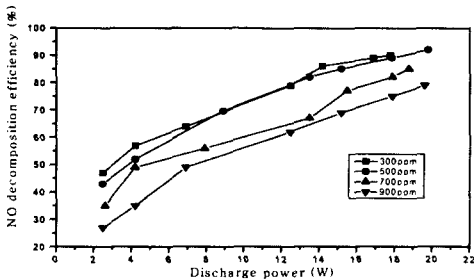


그림 6. NO분해에 대한 농도의 영향
Fig. 6. Effect of concentration on NO decomposition (only SPCP, N2 bal, Flow rate:2 l/min)

그림 6은 하부전극(SPCP)에 전원을 인가하여 10[kHz]로 방전을 행한 상태이고, 그림 7은 상부전원에 3.5[W], 주파수 450[Hz]를 인가하고 일정하게 유지

시킨 상태에서 하부전원의 주파수는 10[kHz]로 하고 하부전원에 인가하는 전압을 변화시킨 실험이다. 이 두 가지 실험 모두 농도가 커질수록 분해율은 감소하였다. 이것은 초기농도가 커질수록 자유전자가 직접 NO분자와 충돌할 확률이 작아지기 때문으로 사료된다.

두 그림을 비교해 볼 때 중첩한 경우의 그림 7이 전체적으로 10[%]이상 높은 분해율을 보이고있다.

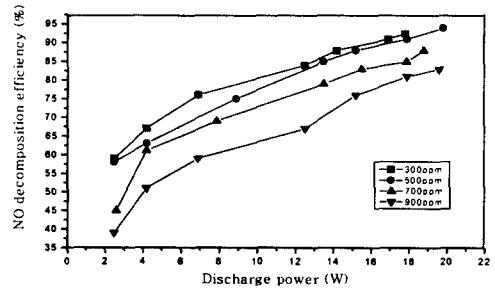


그림 7. 중첩한 경우, 농도의 영향
Fig. 7. Effect of concentration on superposing discharge (Niddle electrode:3.5W, N2 bal, Flow rate:2 l/min)

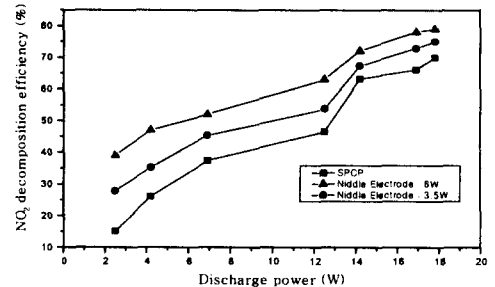


그림 8. NO2분해에 대한 중첩방전 효과
Fig. 8. Superposing discharge effect on NO2 decomposition (NO2:500ppm, N2bal, Flow rate:2 l/min)

그림 8은 그림 5와 같은 실험조건으로 NO2의 분해에 대한 중첩방전의 효과를 나타낸 그래프이다. 상부전원에 주파수 450[Hz], 방전전력 6[W]를 인가한 상태에서 하부전원의 주파수는 10[kHz]로 고정시키고 전압을 변화시킨 경우가 단지 하부전원만을 인가한 경우보다 20[%]이상 분해율이 높은 것으로 나타나고 있으며, NO2 가스 역시 중첩에 의한 상승효과가 나타나는 것으로 생각된다. 또한 NO와 NO2가스의 분해율은 최고치95%, 80[%]이었다.

중첩 방전 반응기에 의한 NOx의 분해 특성

그림 9는 SPCP만 인가한 경우 유량 변화에 대한 NO가스의 분해율을 나타낸 그래프로 NO가스의 초기 농도를 300[ppm]으로 고정하였고, 유량을 1[l/min]에서 5[l/min]으로 변화시켜 실험하였다. 여기서 유량이 클수록 분해율이 낮아지는데 유량이 1[l/min]인 경우, 방전전력이 18[W]에서 약 95[%]까지 분해가 되나 5[l/min]에서는 같은 전력에서 약 70[%]정도 분해가 되어 25[%]정도 차이를 보이고 있다. 이는 유량이 클수록 반응기를 통과하는 체류시간이 작아지므로 분해율은 감소하는 것으로 사료된다.

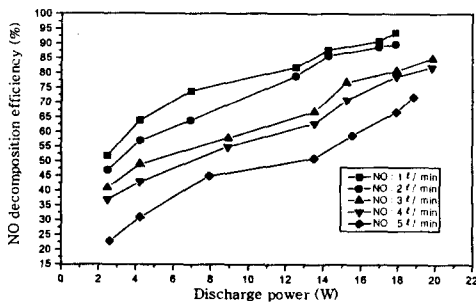


그림 9. NO분해에 대한 유량의 영향
Fig. 9. Flow rate effect on NO decomposition (SPCP, N2 bal, NO : 300ppm)

그림 10은 SPCP상태에서 유량의 변화가 NO가스 분해율에 미치는 영향에 대한 실험으로, 농도는 300[ppm]과 500[ppm]의 NO가스를 2[l/min]에서 10[l/min]까지 변화를 주었고 하부전 원은 6[W]로 고정시켰다. 2[l/min]의 유량에서는 55[%], 60[%]로 약 5[%]정도의 분해율의 차이를 보이고 있으나 유량이 커질수록 분해율의 차이는 커지고 있다.

그림 11은 주파수 변화에 대한 NO가스의 분해율을 나타낸 것이다. 하부전원의 주파수는 5[kHz]에서 20[kHz]까지 변화시켰으며, 낮은 전력에서 5[kHz]와 20[kHz]의 분해율의 차이는 40[%]이상 차이를 보여주고 있다. 하지만 방전전력이 커질수록 분해율의 차이는 줄어들어 14[W]이상에서는 분해율이 완만해지는 현상을 보여 주고 있다. 여기서 주파수가 클수록 분해율이 높아지는 이유는 주파수가 클수록 상승시간과 하강시간이 짧으므로 전자사태가 빨리 이루어져 플라즈마의 밀도가 높아짐으로서 분해율이 높아지는 것으로 사료된다[9].

그림 12는 N2가스를 balance로 하여 혼합된 500[ppm]의 NO가스를 유량 2[l/min], 방전전력 15[W]의 SPCP 방전에 의한 분해율 80[%]일때의 분해 후 가스를 FTIR (Fourier Transform infrared)로 분석한 그림이다.

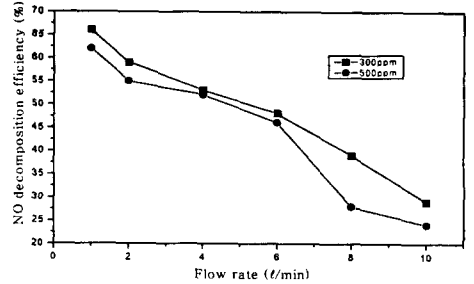


그림 10. NO분해에 대한 유량의 영향
Fig. 10. Flow rate effect on NO decomposition (SPCP : 6W)

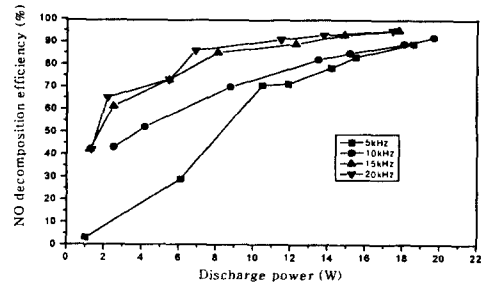


그림 11. NO분해에 대한 주파수의 영향
Fig. 11. Effect of frequency on NO decomposition (SPCP, NO:500ppm, N2bal, Flow rate:2 l/min)

이 그림에서 보듯이 NO+N2가스는 방전 후 NO가스가 NO2로 변환됨을 알 수 있고 미량의 N2O가 생성된 것을 확인하였고 또한 2NO2가 N2와 2O2로 변함을 알 수 있었다. 이것은 Breault와 McLarnon[10]이 제안한 2NO* → N2O의 래디컬반응에 의하여 생성된 반응물로 사료된다.

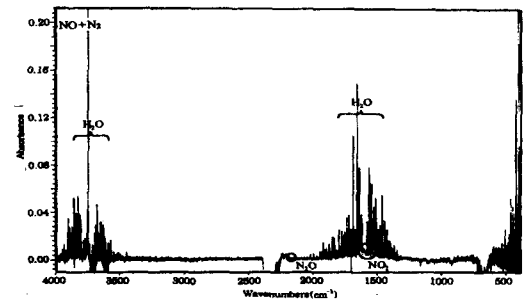


그림 12. 가스 부산물에 대한 FTIR
Fig. 12. Infrared absorbance spectrum of the gas residue (NO:500ppm, N2bal, Flow rate:2 l/min, Discharge power:15W)

4. 결 론

특수설계 제작된 SPCP 와 코로나 방전을 중첩한 중첩방전 반응기에 의한 NO, NO₂ 가스를 SPCP와 코로나 방전의 중첩효과, 체류시간, 농도 및 주파수 등을 변화시켜 분해실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SPCP에 의한 NO의 최대 분해율은 방전전력 18[W]에서 80[%]이었고 코로나 방전에 의한 분해율은 8.5[W]에서 10[%]이었으나 중첩방전에 의한 분해율은 14[W]에서 90[%]로 중첩방전의 효과는 10[%] 이상 증가하였다.

2. 중첩 방전에 의한 NO와 NO₂의 분해율은 체류시간이 길수록, 초기농도가 작을수록 전자와 NO_x 입자의 충돌기회가 커져서 증가하였다.

3. NO와 NO₂ 가스의 분해율에 미치는 주파수는 5[kHz] 일때 최대 분해율이 방전전력18[W]에서 85[%]이고, 20[kHz]일때 방전전력 18[W]에서 95[%]로 주파수가 증가할수록 플라즈마 밀도가 증가하기 때문에 분해율이 증가하는 쪽으로 영향을 주었다.

참 고 문 헌

(1) 徳永興公司 “電子빔照射による排ガス處理技術” 日本靜電氣學會誌, 19. 4, 1995, pp. 296~300.
 (2) B.M.Penetrante, M.C.Hsial, G.E.Vogtlin “Basic energy efficiency of plasma production in electrical discharge and electron beam reactors” Proceedings of NEDO Symposium on “Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air pollution Control 1996, pp. 69~84.
 (3) S.Masuda, T.Oda et al “Decomposition of gaseous organic contaminants by surface discharge induced plasma chemical Processing-SPCP” in conf.Rec.'92 IEEE/IAS annual Meeting,1992,pp. 1570~1574.
 (4) A.Misuno, H.H.Kim, K.Tsunida, K.Shimizu, T.Yamamoto “Experimental Approach to Enhance Efficiency of Non-thermal Plasma Process in Flue Gas Cleaning” Proceedings of NEDO Symposium on “Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air pollution Control” 1997,pp.1~14.
 (5) L.Civitano “ Industrial Application of Pulsed Corona Processing to Flue Gas” NATO ASI Series 1993,pp.103~130.
 (6) K.Shimizu,T.Oda “NO_x Treatment Using Non-thermal plasma, Catalyst and Addition of Hydrocarbon” Proceedings of NEDO Symposium on “Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air pollution Control 1997, pp.122~131.
 (7) T.Ohkubo, S.Kanazawa, Y.Nomoto, J.S.Chang, “Time Dependence of NO_x Removal Rate by a Corona Radical

Shower System”, IEEE Trans IAs 1996 vol.32 NO.5 pp. 1058~1062.

(8) 岸田治夫, 尾内弘樹, 田村征史, 伊藤泰郎 “放電重疊法によるオゾン生成の高收率化” 日本電氣學會論文紙A,117卷. 11号. 平成9年, pp. 1103~1108.
 (9) T.Oda, R.Yamashita, T.Takahashi and S.Masuda, “Atmospheric Pressure Discharge Plasma Processing for Caseous Air Contaminants”, Proc. of IEEE-IAS, 1993. pp. 1983~1993.
 (10) R.W Breault and C.Mclarnon, “Reaction Kinetics for Flue Gas Treatment of NO_x”, NATO ASI Series, G34, Part A,1993. pp.187~198.

◇ 저자소개 ◇

선 상 권 (宣相權)

1971년5월24일생. 1997년2월 인천대학교 전기공학과 졸업. 1999년2월 인천대학교 전기공학과 졸업(석사). 현재 Twin Tech 근무

우 인 성 (禹仁成)

1955년1월5일생. 1980년2월 명지대학교 화학공학과 졸업. 1982년2월 명지대학교 화학공학과 졸업(석사). 1987년2월 명지대학교 화학공학과 졸업(박사). 현재 인천대학교 안전공학과 부교수

황 명 환 (黃明煥)

1955년2월10일생. 1980년2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1983년 일본대학교 전기공학과 졸업(석사). 1987년 일본대학교 전기공학과 졸업(박사). 현재 인천대학교 안전공학과 조교수

박 동 화 (朴東化)

1946년4월28일생. 1974년2월숭실대학교 전기공학과 졸업. 1980년 2월 숭실대학교 졸업(석사). 1988년2월 숭실대학교 전기공학과 졸업(박사). 현재인천대학교 교수

조 정 국 (趙楨國)

1960년6월16일생. 1983년2월서강대학교 화학공학과 졸업. 1985년8월 명지대학교 화학공학과 졸업(석사). 1992년 12월 University of Tulsa 졸업(박사). LG엔지니어링 환경연구소 .현재 인천대학교 강사

M. Yamaguma (山隈 端樹)

日本労働省産業安全研究所 物理工学安全研究部 研究官