

## 플라즈마 방전을 이용한 NOx 제거에 관한 연구

### A Study on NOx Removal by Using Plasma Discharge

김 동 옥\* · 정 영 식\*

Dong-Ook Kim · Young-Sik Chung

(1999년 5월 8일 접수, 1999년 8월 10일 채택)

#### ABSTRACT

This work is the experimental study for NO and NOx removal by utilizing non-thermal plasma. To apply to moving pollution source such as diesel automobile, we suggested the metal packed-helical wire reactor(MPHW) and measured properties of MPHW by varying the peak voltage, frequency, NOx concentration and flow rate for simulated NOx gas balanced with N<sub>2</sub>. And then we compared these results with the results of cylinder-wire(CW) which was one of popularly used reactor in nonthermal plasma applications. The results of MPHW show fairly good NO and NOx removal rate compare with CW around above 20%. However, the power consumption of MPHW is larger than that of CW as much as around 2.5Watt in all range.

#### 1. 서 론

오늘날 세계는 산업의 성장으로 풍요로운 삶을 누리고 있는 반면 대기오염으로 인한 피해가 매우 심각해지고 있다. 이로 인해 세계각국의 환경규제가 점점 강화되고 있으며, 대기 오염물질 제거 기술에 많은 연구 활동이 진행중이다. 특히 질소산화물(NOx) 제거는 NOx 배출 허용레벨에 대한 규제가 엄격해짐에 따라 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 최근에 NOx의 후처

리를 위해 개발되고 있는 방법으로 비열 플라즈마(nonthermal plasma)를 이용한 방법이 있다. 비열 플라즈마는 전자빔과 전기적 방전을 사용하여 발생시킬 수 있는데, 두 방법 모두 동일한 기본적인 원리를 갖고 있다<sup>1)</sup>. 즉 전기적 에너지의 대부분이 활동적인 전자들을 발생시키는데 이용되고 주위의 가스나 이온들에게는 거의 에너지가 전달되지 않는다. 비록 이 전자들이 대기압 상태에서 짧은 시간동안 존재하고, 오염 분자들과 거의 충돌하지 않지만, 배경가스 분자들과

\* 인천대학교 전기공학과

충돌하여 전자 충돌에 의한 해리와 산화를 통해 자유기를 생성하게 되며, 이 자유기는 질소 분자들을 해리시켜 제거한다. 전기적 기체 방전을 이용한 기술은 전극의 구조 및 공급되는 전력에 따라 다양하게 만들 수 있다. 이 중에서도 펄스 스트리머 코로나 방전(pulsed streamer corona discharge)을 이용한 방법이 많은 주목을 받고 활발히 연구되고 있으며, 탈질을 위한 코로나 방전은 상승시간이 매우 짧은 좁은 폭을 지닌 고전압 펄스를 두 개의 전극 사이에 인가하여 얻을 수 있다. 전압 상승시간이 길어질수록, 공급된 에너지는 친화력이 강한 자유기 등을 발생시키는데 필요한 전자에게만 공급되는 것이 아니라, 이온에게도 동시에 에너지가 공급되어 기체의 온도를 상승시키는데 전기 에너지가 소모된다. 코로나 방전은 대형 방전 장치를 구성하여 화력발전소 및 공장 등의 배연가스를 처리할 수 있으며, 장치의 소형화를 통한 자동차 배연가스의 처리에 활용할 수 있다. 그러나 현재 NOx 등 대기오염원의 처리 원리인 코로나 방전 및 플라즈마 화학에 대한 이해의 부족과 해석의 어려움으로 최적의 처리장치 설계에는 많은 난점들을 갖고 있다<sup>2)</sup>.

본 연구는 디젤 자동차와 같은 이동원에 적용 가능한 화학적 첨가제나 촉매제를 사용하지 적절한 전력 소모를 하면서 NOx 배출량을 줄일 수 있는 연식 반응기를 제안하여, 운전조건에 따른 NOx의 저감특성을 조사하였다. 코로나 방전을 사용한 NOx 처리에서는 스트리머 코로나를 안정되게 유지시키는 방법이 고려되어야 하는데, 이를 위해 전극 사이에 유전체장벽을 삽입하여 스트리머 코로나를 유지하며 에너지를 높이는 유전체 장벽 코로나 방전을 본 연구에서는 사용하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1 실험장치

본 연구에서 사용된 실험 장치의 개략도는 Fig. 1과 같이 전원 공급장치, 반응기 및 분석장치로 구성되어 있다. DC 펄스 고전압 발생 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타냈으며, 전원 공급

장치는 최대 50kV, 30mA의 DC를 공급할 수 있는 직류 고전압 발생장치(Pulse Electronic Engineering Co.)를 사용하였으며, 펄스는 직류 고전압 발생장치에서의 출력력을 RSG(rotary spark gap)를 사용하여 만들었으며, 발생된 펄스 파형을 Fig. 3에 나타내었다. 전기적 특성의 측정은 반응기의 양단에 나타나는 전압과 전류의 파형을 측정하였다. 펄스의 상승시간은 80nsec 이내이며, 주파수는 120~240Hz로 가변할 수 있다. 이 주파수는 RSG 회전에 의해 만들 수 있는 펄스의 주파수이다. 전압측정은 고전압 probe(Tektronix P6015A 1000:1), 전류측정은 전류 증폭기(Tektronix AM 503B)와 전류 프로브(Tektronix A6312)를 사용하여 디지털 오실로스코프(Tektronix 720A 500 MHz)에 연결하여 측정하였다. 오실로스코프는 컴퓨터에 연결되어 전압 및 전류 값들을 기록하며, 이 값들을 계산하여 반응기가 소모하는 평균전력 값을 산출하였다. NOx 측정은 chemiluminescence NO/NO<sub>2</sub>/NOx 분석기(Advanced Pollution Instrumentation, model 200AU)를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 모의가스는 NO 1492ppm과 N<sub>2</sub>를 가스 혼합기에서 농도를 조절하여 사용하였으며, 유속은 1~4l/min으로 하여 실험을 수행하였다.

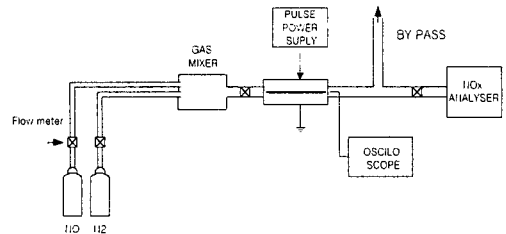


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

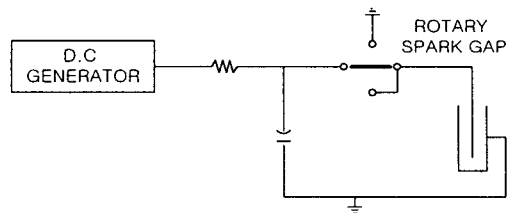


Fig. 2 Schematic of power supply apparatus

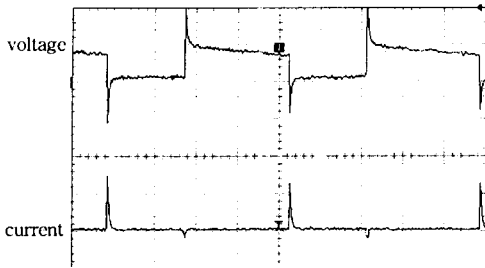


Fig. 3 DC pulse voltage and current wave form

### 2.2 반응기

본 실험에서 사용된 반응기는 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4(a)에 보여진 반응기는 기존에 많이 연구 발표<sup>3-8)</sup>된 cylinder-wire 반응기로 내경 18mm 외경 20mm의 pyrex 유리관을 유전체 장벽으로 하였으며, 이 유리관 외부를 알루미늄 박막을 감싸 외부전극으로 사용하고 내부전극은 직경 0.2mm의 스테인레스 선을 전극으로 사용하였다. Fig. 4(b)의 반응기는 본 연구에서 제안한 반응기로 연면방전(surface discharge) 반응기의 방전 특성을 응용하였다. 유전체 펠리트 반응기는 금속 펠리트로 채워진 반응기에 접지 전극으로 펠리트를 사용하고 인가전극은 유전체 장벽인 반응기 외부를 감싸고 있는 0.2mm의 스테인레스 선을 전극으로 사용하였다. 연면 방전에 사용되는 세라믹 반응기는 분해율이 높지만 용량성 전류가 급증하여 전력소비가 높고 전극의 기하학적인 배열이 어려우며 순간적인 고전계를 발생하는 펄스 전압에서 절연이 쉽게 파괴되는 것을 실험으로 알았다. 따라서 연면 방전 특성과 베리어 방전의 특성을 응용하여 이러한 단점을 극복하기 위해 제안한 반응기는 유전체 장벽으로 내부 pyrex 유리관과 외부 유리관으로 구성되며, 내부 유리관 안쪽은 도전성 펠리트로 곡률 반경이 큰 금속 소구체(직경 2.5mm)로 채워 접지전극으로 사용하고 외부에 곡률 반경이 작은 스테인레스 선을 나선형으로 감아 인가 전극으로 사용하여 전극거리를 가깝게 하여 낮은 전압에서도 높은 전계가 발생하도록 하였고 접지를 소구체로 하여 불평등 전계가 더욱 강하게 일어나도록 하였다. 따라서 스트리머가 안정되게 유리관을 따라 일어나는 것을 볼 수 있었고

외부 유리관의 반경을 달리하여 가스의 체류 시간을 길게 할 수 있었다.

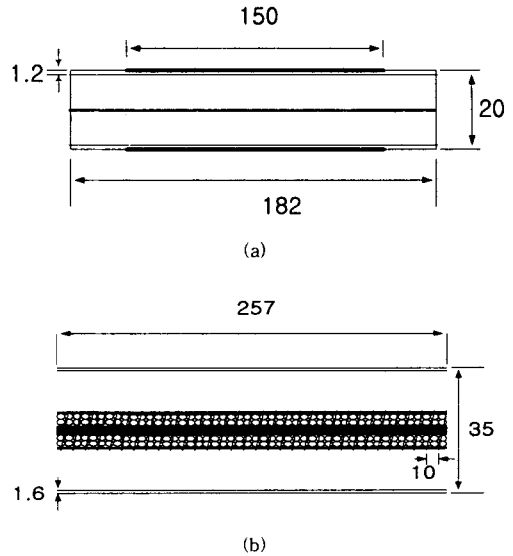


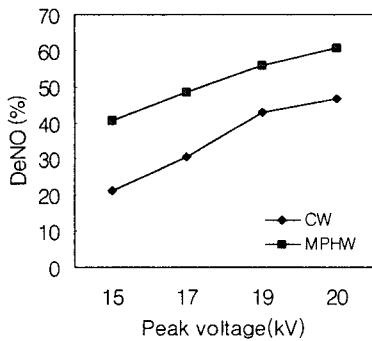
Fig. 4 Reactors (a) cylinder-wire(CW) (b) metal packed-helical wire(MPHW)

### 3. 실험 결과 및 고찰

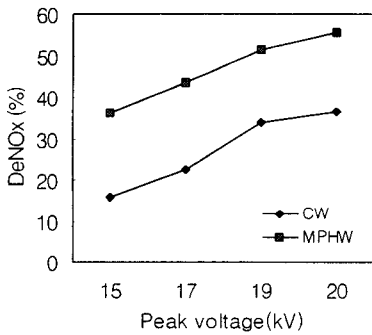
모의 가스의 농도 700ppm, 유량 2l/min, 주파수를 240Hz로 하였을 때 전압의 변화에 따른 NO 및 NOx의 분해율을 Fig. 5(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 그림에서 CW는 Fig. 4(a)의 반응기, MPHW는 Fig. 4(b)의 반응기를 의미한다. 전압의 증가에 따른 NO와 NOx의 분해율은 인가 전압에 비례적으로 상승하였으며, MPHW가 약 20% 정도 높은 분해율을 보였다. 이는 식(1)과 같이 전극간 거리가 좁아 상대적으로 높은 전계를 형성하여 N 자유기의 생성이 많아지고 동시에 NO가스 분자를 해리시켜 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 분해되며, 체적의 크기가 MPHW가 CW보다 약 4배정도 커 체류시간이 더 길기 때문인 것으로 생각된다. 식(1)에서 E는 전계를 나타내며 V는 입력전압, r은 전극 굵기 d는 극간 거리를 나타낸다.

$$E = \frac{V}{r \log \frac{d}{r}} \dots\dots\dots (1)$$

유량 2l/min, 전압 19kV, 주파수 240Hz일 때



(a)

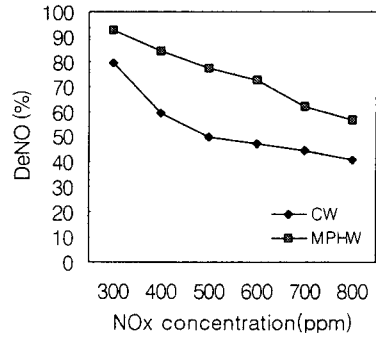


(b)

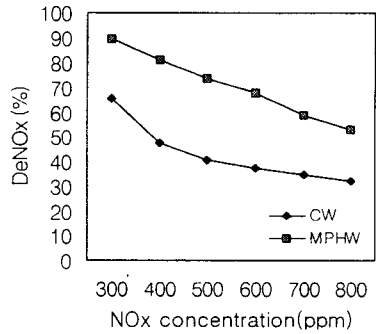
Fig. 5 (a) NO removal rate (b) NOx removal rate according to Peak voltage

의 NOx 농도 변화에 따른 NO와 NOx의 분해율을 Fig. 6(a) 및 (b)에 각각 나타내었다. 농도에 따른 분해율에서 CW 반응기는 농도가 증가함에 따라 분해율이 상당히 감소함을 알 수 있으며, 저농도 300ppm에서 가장 좋은 결과를 보여 준다. MPH-W 반응기는 일정한 비율로 분해율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 반응기의 체적이 큰 이유로 가스의 체류시간이 길기 때문에 플라즈마 화학반응이 CW 반응기가 보다 원활히 일어나며 또한 NOx 농도가 높을수록 분해에 필요한 에너지가 크게 되지만 가스에 충분한 에너지가 전달되지 못하기 때문에 농도가 높을수록 전체적으로 분해율이 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 7(a)와 (b)는 유량 2l/min, 전압을 19kV로 하였을 때, 주파수 120Hz와 240Hz 때의 NO



(a)



(b)

Fig. 6 (a) NO removal rate (b) NOx removal rate according to NOx concentration

와 NOx의 분해율을 각각 나타내었다. 주파수가 증가함에 따라 두 반응기 모두 약 25%정도로 제거율이 상승하였으며, 이는 한 주기 내에 주파수가 증가할수록 펄스 폭이 짧아지고 방전수가 많아져 전계가 커지면서 N 자유기와 O 자유기가 주파수에 비례하여 증가함과 동시에 플라즈마 밀도가 더욱 커져서 화학반응이 잘 일어나기 때문이다.

유량 변화에 따른 NO와 NOx의 분해율을 측정 한 결과를 Fig. 8(a)와 (b)에 나타내었다. 전압 20kV, 주파수 240Hz, NOx 농도를 700ppm으로 하며 측정을 하였다. 유량 증가시 CW 반응기와 MPH-W 반응기의 분해율의 차이는 감소하며 이는 방전이 내부에서 일어나기 때문에 방출된 전자가 유량이 증가할수록 효과적으로 가스에 전달하지 못하여 미분해된 상태로 배출됨을 알 수

있다.

전압에 따른 방전전력의 비교는 Fig. 9에 나타내었다. MPHW 반응기의 방전전력은 초기에 CW 반응기에 비해 높은 방전전력을 나타내지만 전압에 따라 완만하게 선형적으로 변화함을

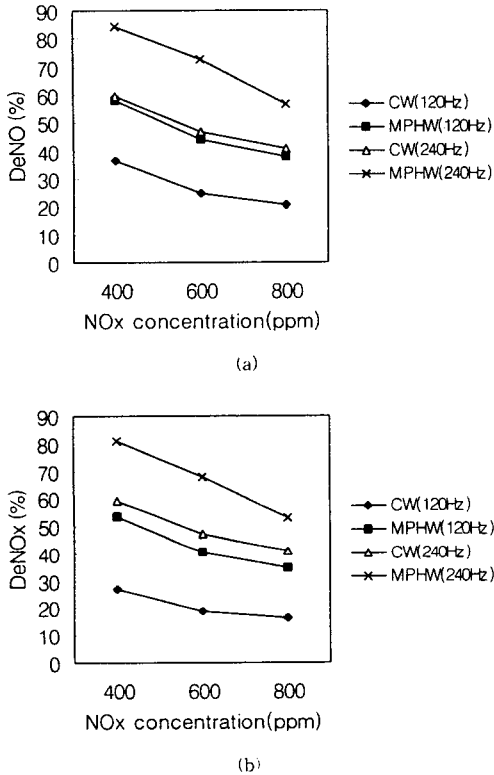


Fig. 7 (a) NO removal rate (b) NOx removal rate according to frequency and concentration

보였고 이는 전극간의 거리가 좁아 전압의 상승에 따른 누설전류가 증가하기 때문이다. CW 반응기는 19kV에서 급격하게 방전전력이 상승함을 보였다.

#### 4. 결론

본 실험은 유전체 장벽 방전 반응기를 응용한 반응기로서 전극 간격을 좁혀 고전계를 형성하고, 가스의 체류시간을 길게하여 제안된 MPH-W 반응기와 CW 반응기의 NO 및 NOx 제거

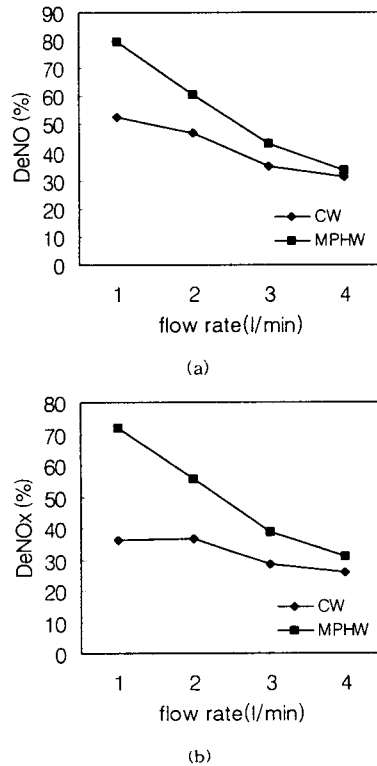


Fig. 8 (a) NO removal rate (b) NOx removal rate according to flow rate

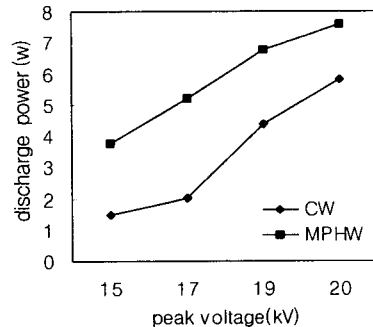


Fig. 9 Discharge power according to peak voltage

특성을 비교 고찰하였다.

1) 이 MPHW 반응기는 CW 반응기 보다 낮은 입력전압에서도 방전이 쉽게 일어나며 안정된 스트리머의 발생을 볼 수 있었지만 평균적으로 전력소모가 약 2.5W 더 소모함을 보

- 였다.
- 2) 전압, 농도, 주파수, 유량에 대한 실험에서 CW 반응기보다 MPHWH 반응기가 특성의 변화가 완만함을 알 수 있었으며 약 20% 정도 더 높은 분해율을 나타내었다.
  - 3) 가스를 반응기 내에 투입하고 전압을 인가할 때 밝은 빛을 눈으로 관찰할 수 있으며 이는  $\text{NO}^* \rightarrow \text{NO} + h\nu$ 와 같은 반응으로 에너지 준위가 높은 상태에서 기저 상태로 천이되어 자외선에 가까운 파장의 에너지가 방출되기 때문이라 사료된다. 이것은 전압이 높을수록 이러한 반응이 활발하게 일어나며 농도가 높을수록 빛이 밝아짐을 알 수 있었다.
  - 4) MPHWH형 반응기는 스트리머가 가스 전체에 보다 효과적으로 미칠 수 있도록 하여 유량 증가 시에도 높은 분해율이 나타나도록 기하학적인 구성이 필요하다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) V. Puchkarev, M. Gundersen "Energy efficient plasma processing of gaseous emission using a short pulse discharge", American Institute of Physics Vol. 71, No. 23, pp. 3364~3366 1997.
- 2) 홍상희, "코로나 방전을 이용한 배연가스내 NOx/SOx 분해", 기초전력공학공동연구소, pp. 9~12, 1996.
- 3) T. Oda, T. Takahashi, R. Yamashita and T. Ohno "Non-thermal Plasma Processing for VOCs Decomposition and NOx Removal in Flue Gas", Proceedings of NEDO Symposium on "Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air pollution Control", pp. 1~15, 1996.
- 4) A. Misuno, K. Tsunoda, M. Okumoto, H. H. Kim, Y. Fujiyama and S. Katsura "Cleaning of Indoor Air and Flue Gas Using Discharge Plasma", Proceedings of NEDO Symposium on "Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air pollution Control", pp. 88~97, 1996.
- 5) K. Kinoshita, Y. Fujiyama, H.H. Kim, S. Katsura and A. Mizuno "Control of smoke and odors using discharge plasma reactor", Journal of Electrostatics 42, pp. 83~91, 1997.
- 6) T. Oda, T. Takahashi, R. Watanabe, S. Kohzuma "Decomposition of Dilute Trichloroethylene by Non-thermal Plasma Frequency Dependence and Environmental Effect", Proceedings of NEDO Symposium on "Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air pollution Control", pp. 49~57, 1997.
- 7) M. Okunmoto, et al., "Direct methanol synthesis using non-thermal pulsed plasma generated by a solid state pulse generator", Journal of Electrostatics 42, pp. 167~175, 1997.
- 8) R.A. Korzekwa, et al., "Destruction of hazardous air pollutants using a fast rise time pulsed corona reactor", American Institute of Physics Vol. 69, No. 4, pp. 1886~1892, 1998.