

선대 평판형 플라즈마 반응기에서 NOX 제거에 미치는 자계의 영향

論 文

49C - 2 - 11

Effect of Magnetic Field on NOx Removal for Wire-Plate Plasma Reactor

朴在潤* 高義石* 孫成道** 李東勳*** 金鍾爌§

(Jae-Yoon Park · Hee-Seok Koh · Sung-Do Son · Dong-Hoon Lee · Jong-Dal Kim)

Abstract - In this paper, the effect of magnetic field was measured on NOx($\text{NO}+\text{NO}_2$) removal and consumption power for wire-plate plasma reactor with magnetic field applied to electric field vertically. NOx of the simulated diesel engine flue gas were removed by the corona discharge generated by DC, AC and Pulsed voltages in wire-plate reactor. Consumption power increased with discharge voltage. However, when magnetic field was applied to electric field vertically, consumption power slightly decreased. NOx removal rate and arc transition voltage for plasma reactor with magnetic field were higher than those for plasma reactor without magnetic field. Consumption power decreased, however NOx removal rate significantly increased, when water vapour bubbled by dry air was put into simulated flue gas.

Key Words : de-NOx, magnetic field effect, wire-plate reactor, corona discharge

1. 서 론

최근 문제가 되고 있는 심각한 대기 환경 오염문제는 산성비(Acid rain), 지구 온난화(Global warming), 오존층 파괴(Ozon layer depletion) 그리고, 스모그 현상 등을 유발하여 지구 환경과 지구 생명체를 위협하는 수준에까지 도달하게 되었다.

대기오염물질은 크게 가스상 물질, 분진(粉塵), 매연, 악취로 나눌 수 있고, 대표적인 것으로는 황산화물(黃酸化物, SOx), 질소산화물(窒素酸化物, NOx), 일산화탄소, 분진, 2차 오염물질인 오존 그리고, 과산화물을 들 수 있으며, 대부분의 대기오염물질은 화석 연료를 사용하는 자동차와 화력 발전소로부터 배출된다.

질소산화물은 고온 연소시에 생성되어 대기중으로 배출되는데, 대부분은 공기중의 질소에 연유하나 연료중에 포함된 질소의 산화로 생긴다. 질소가 산화하면 여러 가지 질소산화물(NOx)의 형태로 나타나며, 이는 공기중에서 쉽게 산화하여 NO_2 로 변하고, 물에 녹으면 질산(HNO_3)이 되므로 황산화물과 마찬가지로 산성비의 원인이 된다. 질소산화물은 유해하여 직접적으로 인간의 호흡기를 자극하여 염증을 일으키고 식물에 손상을 주는가 하면, 간접적으로는 광화학 스모그 반응에서 핵심적인 역할을 한다. 다만, 소기(笑氣)로도 알려진

아산화질소(N_2O)는 마취제로 쓰이고 NOx에는 포함되지 않는다.

이들 대기오염문제에 대한 해결방안으로 최근 선진국에서는 비열 플라즈마(Non-thermal Plasma) 기술을 활발히 연구·발전시켜 왔으며, 다양한 형태의 플라즈마 반응기가 대기오염물질의 처리를 위해 개발되었고, 기존의 반응기도 그 성능이 크게 개선되었다[1,2]. 지금까지의 질소산화물 제거 기술로는 공기/연료의 혼합비 조정법과 습식 공정에서의 수세법, 알카리 흡수법 그리고 액상 환원법이 있으며, 건식 공정으로는 접촉 환원법과 무촉매 환원법 등이 화력 발전소와 같은 대형 고정 발생원의 배기ガ스 정화장치로 이용되어 왔다. 그리고, 최근에는 전기적 방전[3,4], 전자빔[5,6], X-ray, 플라즈마[7,8]를 이용한 배연 탈질 기술이 연구되고 있다. 또한 전기 방전 기술을 이용하는 방법은 전극의 형태와 전원의 종류에 따라 여러 가지로 분류된다. 그리고 반응기의 전극 구조는 강한 전계를 발생시켜 코로나 방전을 용이하게 하기 위하여 작은 직경의 방전선이나 침을 사용한다. 공급 전력은 직류, 교류, 펄스 전원이 사용되며, 펄스 전원에 의한 처리 기술은 고전압 펄스방전을 이용하여 반응기 내부 전체를 넓게 전리시켜 플라즈마화 시키고, 생성된 O, OH 등의 라디칼에 의한 화학반응을 이용한 것으로 질소산화물의 제거에 유망하다. 이러한 방법은 방전의 형태에 따라 코로나 방전[7], 부분방전[9], 펄스 스트리머 방전[10], 연면 방전 및 무성 방전[11]이 있으며, 이들 방법들은 2차 환경오염물질을 발생시키지 않는 첨단의 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 그동안 코로나 방전에 의한 NOx 제거에서 자계가 궁정적인 영향을 미치는 것을 확인하였으며, 본 실험에서는 선대 평판형 전극구조의 플라즈마 반응기에서 전계방향과 직각으로 인가된 자계가 질소산화물 제거와 방전전력에 미치는 영향을 조사하기 위하여 코로나 방전장치를 제작하고,

* 正會員 : 慶南大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

** 準會員 : 慶南大 工大 電氣工學科 碩士課程

*** 準會員 : 慶南大 工大 電氣工學科 博士課程

§ 正會員 : 東明大 電氣科 教授 · 工博

接受日字 : 1999年 10月 19日

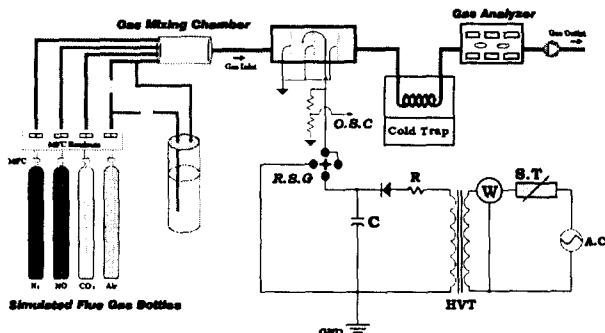
最終完了 : 2000年 1月 5日

자계가 인가된 경우와 자계가 인가되지 않은 경우에 펄스 전압의 세기, 유량 변화에 따른 NOx 제거 특성, 모의연소가스에 수증기가 함유되었을 때의 NOx 제거 특성 그리고, 각각의 경우에 대한 소비전력을 측정하고 비교·분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타냈으며, 그림 2는 플라즈마 반응기의 개략도를 나타내었다.

그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 실험장치는 직류, 교류, 펄스 전압을 공급할 수 있는 RSG 전원장치, 모의연소가스(NO-N₂-CO₂-Air)의 유량을 조절하는 MFC(Mass Flue Controller), 코로나 방전 플라즈마를 발생시키는 반응기(그림 2 참조), 소비전력 및 방전 전압을 측정하기 위한 측정기, 혼합가스중의 수분을 제거하여 가스분석 장치의 센서를 보호하기 위한 콜드 트랩(Cold Trap) 그리고, 혼합가스 성분을 분석하는 초정밀 연소가스 분석장치(Greenline MK2, Eurotron /Italy)로 구성되어 있다.



O.S.C: Oscilloscope

R.S.G: Rotating Spark Gap Switch

MFC : Mass Flow Controller

S.T : Slide Transformer

그림 1 실험장치 개략도

Fig. 1 Schematic of experimental set-up

실험에 사용된 모의연소가스는 NO의 농도를 200[ppm]으로 일정하게 유지시킨 혼합가스를 실험 목적에 따라 유량을 6, 4, 2[ℓ/min]로 조절하여 사용하였다. 반응기의 앞단에는 혼합가스가 고르게 섞일 수 있도록 Gas Mixing Chamber를 설치하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 반응기는 테프론을 사용하여 제작하였으며, 앞면에는 내부의 방전 상태를 확인할 수 있게 투명 아크릴을 사용하였다. 방전선은 길이가 150[mm], 직경이 0.3[mm]인 텅스텐 wire를 사용하였으며, 대향 전극은 150[mm] × 45[mm] × 10[mm](가로 × 세로 × 두께)인 동판을 사용하였다. 플라즈마 반응기의 크기는 250[mm] × 170[mm] × 100[mm]이고, 선 전극과 평판 전극간의 거리가 20[mm]인 wire-plate 반응기를 2단으로 설계하여 NOx 분자가 골고루 에너지를 받을 수 있도록 하였다. 반응기 입·출구의 내부 직경은 6[mm]로 하였으며, 자계 인가를 위해서 자속밀도(Br)가 약 10000[gauss]인 Samarium-Cobalt 재질의

영구자석을 그림과 같이 삽입하였다.

전원은 직류, 교류(60Hz), 펄스 전원을 사용하였으며, 펄스 반복주기는 250[pps]로 고정해서 사용하였다.

실험은 상온의 대기압 상태에서 행하여 졌으며, 초기 농도를 실험 목적에 맞게 200[ppm]으로 조절한 후 정상 상태가 되도록 10분 정도 흘린 후에 자계가 인가된 경우와 자계가 인가되지 않은 경우에 대해서 전압의 세기, 유량 변화에 따른 NOx 제거 특성, 물을 공기로 베블링시켜 발생된 수증기를 혼합가스에 주입하였을 때의 NOx 제거 특성, 그리고 각각의 경우에 대한 소비전력을 비교하였다.

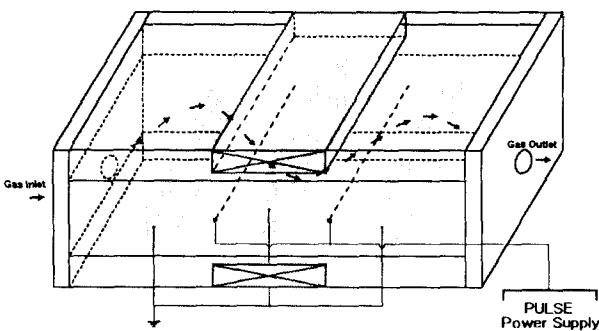


그림 2 반응기 개략도

Fig. 2 Schematic of plasma reactor

3. 실험 결과

3.1 인가 전원의 영향

그림 3은 자계가 인가된 코로나 방전 플라즈마 반응기에 유량이 4[ℓ/min]인 혼합가스를 흘리고 직류, 교류, 펄스 전압을 인가했을 때의 NOx(NO+NO₂) 제거율을 나타내었다.

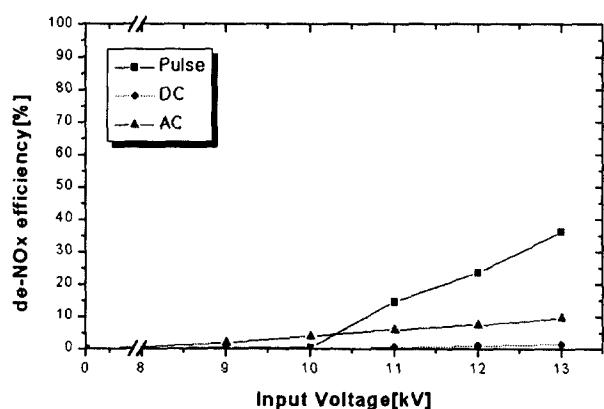


그림 3 전원에 따른 NOx 제거율

Fig. 3 de-NOx efficiency as voltage

그림에서 알 수 있는 바와 같이 인가전원의 종류에 따른 영향에서 직류 전원의 경우는 거의 제거가 되지 않았다. 인가전압이 13[kV]인 경우, 교류 전원의 경우는 약 9%의 제거효율을 나타내었고, 펄스 전원의 경우는 37[%] 제거율을 나

타내어 실험에 사용된 전원 중에서 가장 좋은 제거율을 나타내었다. 이는 직류와 교류 전압이 방전선에 인가된 경우는 코로나 방전영역이 방전선 주위에 집중되고 전극간 영역으로 충분히 확장되지 못하지만, 펄스 전압을 인가하면 방전영역이 전극간 전 영역으로 충분히 확장되어 플라즈마 영역이 넓어져, 제거 효율이 향상되는 것으로 사료되며, 이는 다른 유사한 실험결과와 동일하게 나타났다[12,13].

3.2 자계의 영향

그림 4는 플라즈마 반응기에 펄스 전압을 인가하고 혼합가스의 유량이 $4[\ell/\text{min}]$ 일 때, 자계를 인가했을 때와 인가하지 않았을 때의 전압의 증가에 따른 NOx의 제거율을 나타낸 것이다. 또한, 자계를 인가한 반응기에 유입되는 혼합가스에 물을 공기로 버블링하여 수증기를 주입한 경우의 NOx 제거율을 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 것과 같이 인가 전압이 높아짐에 따라 NOx 제거율은 증가하게 되고, 자계를 인가했을 때가 인가하지 않았을 때 보다 NOx 제거효율이 약간 증가해서 37[%]이고, 혼합가스에 수증기를 주입하였을 때는 NOx가 55[%] 제거되었다. 이는 수증기중의 물(H_2O)분자가 방전에 의해 분해되어 OH 라디칼이 생성되고, 이 OH 라디칼은 활성이 강해 NOx의 제거에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

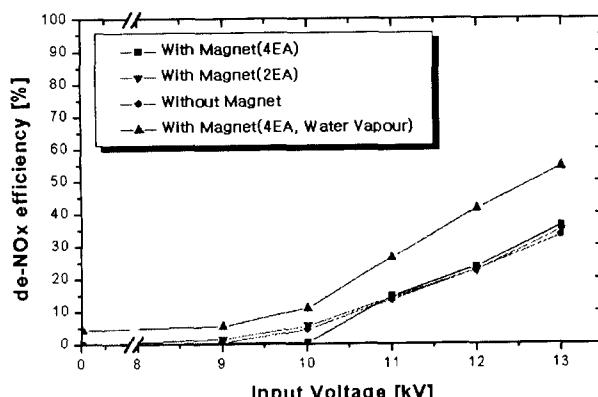
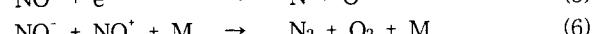
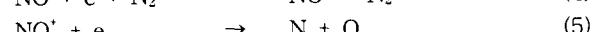
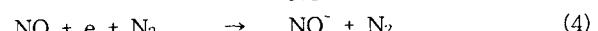
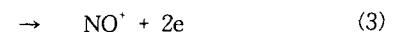
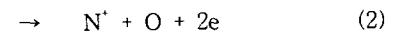


그림 4 자계의 유무에 따른 NOx 제거율

Fig. 4 de-NOx efficiency as without and with magnet

펄스 고전압은 전극간에서 코로나 방전을 발생시키고, 혼합가스는 충분한 에너지를 얻게 되어 고농도의 플라즈마로 된다. 이 플라즈마 상태에서 가스 분자들은 에너지가 높아지고 활동적이며, 분자의 결합 에너지보다 더 큰 에너지를 얻게 되면 분자결합은 파괴되고, 화학반응을 위한 라디칼을 제공한다.

일반적으로 코로나 방전 플라즈마에 의한 NOx 제거에서 전압의 증가에 비례하여 NO₂ 생성량이 증가한다. 그러나, 본 실험에서 사용된 반응기는 NOx의 제거 특성에 대한 실험에서 NO₂는 거의 발생되지 않았다. 따라서, 본 반응기에서는 다음 반응식과 같이 NO 가스는 무해가스인 N₂와 O₂로 분해 반응되는 것으로 추정할 수 있다[12].



3.3 소비전력에 대한 자계의 영향

그림 5는 반응기로 유입되는 혼합가스의 유량이 $4[\ell/\text{min}]$ 인 경우, 자계를 인가했을 때와 인가하지 않았을 때의 소비전력을 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 자계를 인가했을 때가 약 5[%] 정도 소비전력이 감소하는 효과를 나타내었다. 따라서 자계강도를 증가시키면 NOx 처리에 필요한 소비전력을 더욱 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한 혼합가스에 수증기가 포함되었을 때는 소비전력이 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

이는 혼합가스에 수증기가 포함되면 방전 플라즈마내의 전자가 수증기내의 물분자에 흡착되기 때문인 것으로 사료된다. 여기서 나타낸 소비전력은 전원장치의 입력단에서 측정한 값이므로 펄스 발생 장치에서의 소비전력과 반응기에서의 방전전력을 합한 값이며, 측정된 소비전력중 약 60[%] 정도가 반응기 소비전력인 것으로 측정되었다[13].

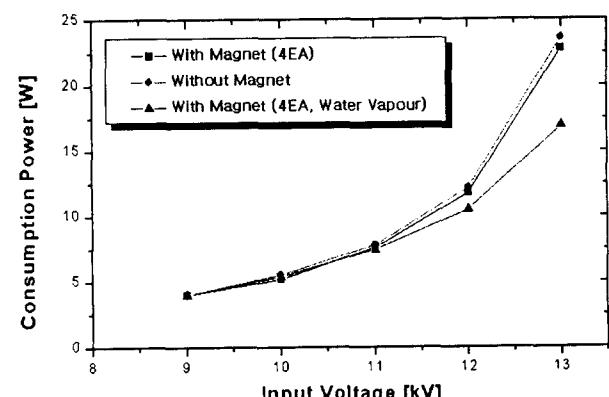


그림 5 소비전력에 대한 자계의 영향

Fig. 5 Consumption Power as magnetic field

3.4 혼합가스 유량의 영향

그림 6은 반응기에 자계를 인가하고 NO의 농도를 200[ppm]으로 유지한 상태로 혼합가스의 유량을 $6, 4, 2[\ell/\text{min}]$ 로 변화시킨 경우의 NOx의 제거율을 나타낸 것이다. 혼합가스의 유량이 $6[\ell/\text{min}]$ 일 때 NOx가 34[%], $4[\ell/\text{min}]$ 일 때 37[%], $2[\ell/\text{min}]$ 일 때 48[%]까지 제거되었으며, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 유량이 적을수록 NOx의 제거율이 증가되는 것으로 나타났다. 이것은 일반적으로 모든 반응기에서 동일하게 나타나는 현상이며, 유량이 적어질수록 반응기 내에서 혼합가스의 유속이 감소하여 체류하는 시간이 길어지므로, 플라즈마로부터 NOx 분자가 받는 에너지가 많아

지게 되어 NO의 N₂와 O₂로의 분해반응이 활발하게 되어 NOx 제거율이 높아지는 것으로 추정할 수 있다.

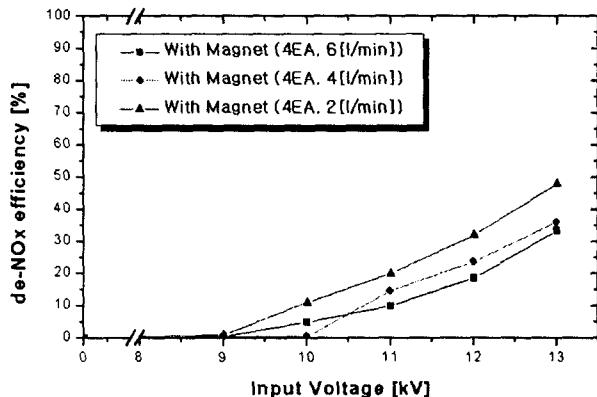


그림 6 유량에 따른 NOx 제거율

Fig. 6 de-NOx efficiency as flow rate

4. 결 론

전계-자계 Hybrid형 선대 평판 플라즈마 반응기에서 NOx 제거에 미치는 전원의 종류, 인가 전압의 크기, 유량 그리고, 수증기(Water Vapour)의 영향을 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 반응기 내부는 인가 전압에 의해서 플라즈마 상태로 되며, 이때 발생하는 플라즈마 에너지에 의해서 NO 분자는 무해가스인 N₂와 O₂로 분해해서 제거되는 것으로 나타났다.
- (2) NOx의 제거율은 펄스 전원에서 가장 크게 나타났으며, 전압의 크기가 증가할수록 반응기내에서의 플라즈마 에너지가 높아지므로 제거율이 증가되었다.
- (3) 플라즈마 반응기로 유입되는 혼합가스의 유량에 따라서는, 유량이 적어질수록 반응기내에서 가스의 유속이 감소되므로 채류 시간이 길어지게 되어 NOx 제거율이 상승하였다.
- (4) 플라즈마 반응기에 자계를 인가하였을 때가 NOx 제거율이 약간 증가하였으며, 소비전력은 5[%] 정도 감소하는 것으로 나타났으며, 자계인가에 의해 NOx 제거율과 소비전력을 개선할 수 있었다.
- (5) 물을 공기로 버블링시켜서 혼합가스에 주입하여 수분이 포함되도록 한 결과, NOx 제거율은 약 18[%] 더 증가하였고, 소비전력도 약 26[%] 정도 감소하는 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 현

- [1] J. S. Chang, "Energetic electron induced plasma processes for reduction of acid and greenhouse gases in combustion flue gas", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.1-32, 1993.

- [2] 水野 彰, "放電プラズマによる排氣ガス淨化技術の研究開発", SUT BULLETIN, No.5, pp.29-34, 1993.
- [3] M. Rea and K. Yan, "Energization of pulse corona induced chemical processes", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub. Co., pp. 191-204, 1993.
- [4] Y. L. M. Creyghton, E. M. van Veldhuizen, and W. r. Rutgers, "Electrical and optical study of pulsed positive corona", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub. Co., pp. 205-230, 1993.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Alokkumar 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.
- [8] 清水一男 外1人, "濕式プラズマガス處理", 放電プラズマによるガス状環境汚染物質の處理技術に関する総合的研究, pp. 69-78, 1994.
- [9] G. J. Pietsch, D. Braun, and V. I. Gibalov, "Modeling of dielectric barrier discharges", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.279-286, 1993.
- [10] Kazuo Shimizu, Hiroyuki Sone, Akira Mizuno, "Effect of water on NOx removal using pulsed discharge plasma", 靜電氣學會講演論文集, PP.355-358, 1993.
- [11] J. S. Chang et al, The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NOx in a combustion flue gas by superimposing surface/silent discharge plasma reactor, 放電プラズマによるガス状環境汚染物質の處理技術に関する総合的研究 PP.59~68, 1994.
- [12] 김전호, "자계 중에서 코로나 방전 플라즈마를 이용한 질소산화물(NOx)의 제거", 경남대학교 대학원 석사학위논문, 1996.12
- [13] 이동훈, "자계가 인가된 원통형 리액터의 전자계 및 가스유동해석과 질소산화물(NOx)의 제거특성", 경남대학교 대학원 석사학위논문, 1997.12

저자 소개



박재윤 (朴在潤)

1960년 4월 15일 생. 1986년 경남대 전기공학과 졸업. 1991년 인하대 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1991년~1992년 일본 山形대학 객원 연구원. 1996년~1997년 캐나다 McMaster대학 Post-doc. 현재 경남대 전기

공학과 부교수

Tel : 0551-249-2636

E-mail : jypark@kyungnam.ac.kr



이동훈 (李東勳)

1972년 4월 27일 생. 1996년 경남대 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 0551-249-2636



고희석 (高義石)

1942년 8월 21일 생. 1966년 부산대 전기공학과 졸업. 1979년 동아대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 중앙대 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 경남대 전기공학과 교수. 대한전기학회 부회장

Tel : 0551-249-2628

E-mail : powersys@kyungnam.ac.kr



김종달 (金鍾爌)

1947년 2월 24일 생. 1968년 부산대 전기공학과 졸업. 1981년 동아대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1996년 경남대 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 동명대학 전기과 교수

Tel : 051-620-3412

E-mail : jongdal@yongma.tmc.ac.kr



손성도 (孫成道)

1973년 5월 25일 생. 1999년 경남대 전기공학과 졸업. 1999년~현재 동 대학교 전기공학과 석사과정

Tel : 0551-249-2638

E-mail : sdson@hanmail.net