

코로나 방전에 의한 NOx, SO2 동시제거에서 첨가제의 영향

Effect of an Additives on Simultaneous Removal of NOx, SO2 by Corona Discharge

박재윤*, 고용술*, 이재동*, 손성도*, 박상현**
(Jae-Yoon Park*, Yong-Sul Koh*, Jae-Dong Lee*, Sung-Do Son*, Sang-Hyun Park**)

Abstract

Experimental investigations on the effect of two kinds of additives ; aqueous NaOH solution and ammonia(NH3) for removal of NOx and SO2 simultaneously by corona discharge were carried out. The simulated combustion flue gas was [NO(0.02%)-SO2(0.08%)-CO2-Air-N2]. Volume percentage of aqueous NaOH solution used was 20[%] and N2 flow rate was 2.5[l/min] for bubbling aqueous NaOH solution. Ammonia gas(14.81[%]) balanced by argon was diluted by air. NH3 molecular ratios(MR) based on [NH3] and [NO+SO2] were 1, 1.5 and 2.5. The vapour of aqueous NaOH solution and NH3 was introduced to the main simulated combustion flue gas duct through injection systems, which were located at downstream of corona discharge reactor. NOx(NO+NO2) removal rate by injecting the vapour of aqueous NaOH solution was much better than that by injecting NH3, however, SO2 removal rate by injecting NH3 was much better than that by injecting the vapour of aqueous NaOH solution. NOx and SO2 removal rate slightly increased with increasing applied voltage. When the vapour of aqueous NaOH solution and NH3 were simultaneously injected, NOx and SO2 removal rate were significantly increased.

Key Words(중요용어) : Aqueous NaOH Solution(수산화나트륨 수용액), De-SOx, NOx(탈황,탈질), Ammonia(암모니아), Corona Discharge(코로나 방전)

1. 서론

화력발전소, 보일러, 제철소, 소각로 및 디젤엔진 등과 같은 화석연료를 사용하는 산업설비에서 배출되는 연소가스는 질소산화물(NOx)과 황산화물(SOx)이 다량 함유되어 있으며, 매년 그 배출량이

증가하고 있다. 질소산화물은 연소과정의 고온에 의해 공기중의 질소(N2)와 산소(O2)가 반응하여 생성되고, 배기가스의 약 95[%] 정도가 NOx이며 반응성이 낮기 때문에 제거가 상당히 어렵다.^[1] NO는 대기로 배출되어 대기중의 O3, O2, 수분 등에 의하여 NO2, NO3, N2O4, N2O5 등으로 산화되지만 대부분은 NO2이다. 이들은 공기 중에서 에어로졸(Aerosol)상태가 되어 산성비의 원인이 된다. 황산화물은 대부분 연료중의 황(Sulfur)이 연소시 공기중의 산소와 결합하여 생성되고 대기 중으로 배출된다. 황이 산화하면 SO2로 되는데 이 SO2는 공기 중에서도 쉽게 SO3로 산화하고 공기중 수분과 반응하여 미세한 황산방울(H2SO4)이 된다. 황산화물은 무색의 강한 자극성 기체이며 금속 및 재료의 부식, 식물, 동물, 인간 등에게까지도 영향을 미친다. 비열플라즈마(Non-thermal plasma) 기술에 의한 연소가스처리

* : 경남대학교 전기전자공학부
(경남 마산시 월영동 440번지)
FAX : 0551-249-2839 E-mail: jypark@hanma.kyungnam.ac.kr
** : 경남대학교 전기전자공학부
E-mail: plasma@hanma.kyungnam.ac.kr
1999년 7월 9일 접수, 2000년 4월 21일 심사완료

방법에는 전자빔 조사(Electron beam irradiation)^[2]에 의한 것과 전기적인 방전에 의한 것이 있다. 전자빔 조사에 의한 탈질(de-NOx), 탈황(de-SOx)법은 1980년 일본의 Kawamura^[3] 등에 의해 제안된 이래 상용화되어 실제 시스템에 사용되고 있다. 전자빔법은 X선의 발생을 동반하기 때문에 이에 대한 대책이 필요하고 가속장치 등에 높은 설비비가 소요되는 문제점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 전기적 기체방전현상을 이용한 방전 플라즈마법이 제안되었고 이들 방법에는 코로나 방전(Corona discharge)^[4], 부분 방전(Partial discharge in ferroelectric pellet layer)^[5], 펄스스트리머 방전(Pulse streamer discharge)^[6], 연면방전(Surface discharge) 및 무성방전(Silent discharge)^[7] 등이 있으며, 이러한 방법은 전자빔에 의한 방법보다는 효율이 낮은 것으로 알려져 있으나, 소용량으로 제작하기 용이하고 최근 펄스기술발전으로 인하여 상당한 효율 개선을 보이고 있다. 그러나, 이 방법만으로는 유해한 가스(NOx, SOx)를 무해한 가스(H₂O, N₂, O₂)로 효과적으로 변환시키기 어렵고, 종래의 가스 정화방식에 비해 연소가스 산화에 필요한 소비전력과 유해한 부산물이 생성되기 때문에 최근에는 비열 플라즈마와 Additive(Hydrocarbon, NH₃ 등)^[8], Chemical Scrubber(Na₂SO₃ solution)^[9] 또는 Catalysts(Cu-ZSM5, Na-ZSM5, TiO₂ 등)^[10]를 결합한 하이브리드(Hybrid)방법을 이용하여 필요한 소비전력을 감소시키고, 2차 오염이 없는 재활용 가능한 부산물로 만들어 제거효율 향상 및 운전비용 감소를 꾀하고 있다.

본 연구에서는 부산물의 누적에 의한 방전불안 때문에 생기는 제거효율의 저하를 개선하기 위하여 코로나 방전부와 연소가스 관로를 분리시킨 반응기를 제작하고, 코로나 방전부에 구형파 펄스 전압을 인가하여 생성된 이온과 라디칼을 연소가스 관로에 주입하여 연소가스를 산화시킨다. 암모니아(NH₃)가스와 OH라디칼 혹은 이온을 주입하기 위해 수산화나트륨(NaOH)수용액의 증기(Vapour)를 첨가제로 주입하고, NOx와 SO₂의 제거특성을 측정하고 이들의 영향을 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치의 개략도를 그림 1에 도시한다. 모의 연소가스는 MFC (Mass Flow

Controller)로 유량이 조절되어 가스 혼합기(Gas Mixing Chamber)로 주입되고, 여러 가지 가스가 균일하게 섞인 후 노즐을 통하여 모의 연소가스 관로로 주입된다.

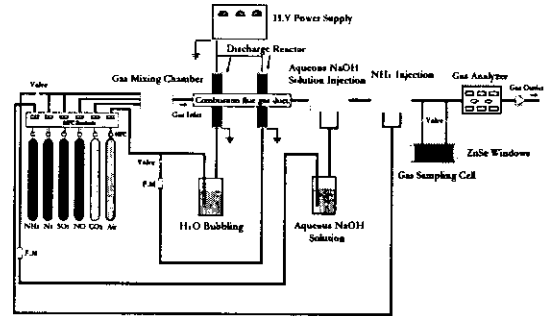


그림 1. 실험장치 개략도
Fig. 1. Experimental setup

코로나 방전부는 Wire-Cylinder형 반응기로서 실린더의 재질은 구리, 선전극은 텅스텐을 사용하였으며, 이 반응기는 외경:54[mm], 내경:50[mm], 길이:400[mm]이고, 방전부에는 라디칼 발생가스로 수증기 혹은 공기 등의 가스를 주입할 수 있도록 하였다. 모의 연소가스 관로의 재질은 아크릴로 외경:64[mm], 내경:54[mm], 길이는 1000[mm]로 코로나 방전부와 모의 연소가스 관로를 직각으로 분리시켜 제작하였다. 코로나 방전부에서 생긴 이온이나 라디칼이 연소가스 관로로 흐르는 모의 연소가스를 산화시키고, 반응기의 후단에 설치된 첨가가스 주입시스템을 통하여 주입된 NaOH수용액 증기 및 NH₃와 반응하여 제거되도록 구성되어 있다. 이때 주입한 모의 연소가스와 암모니아의 첨가비율 [Molecular Ratio : MR] = [NH₃]/[NO]+[SO₂]은 1, 1.5, 2.5이고, NaOH 수용액 증기는 농도가 20[%]인 NaOH수용액을 유량이 2.5[ℓ/min]인 질소가스(N₂)로 버블링하여 주입하였다. 모의 연소가스 (NO-SO₂-CO₂-Air -N₂)의 구성은 CO₂:12.0[%], O₂:5.0[%]이며 NO의 초기농도는 200[ppm], SO₂의 초기농도는 800[ppm]이다. 모의 연소가스의 유량은 8[ℓ/min]로 고정하였고, 라디칼 발생을 위해 코로나 방전부에 공급되는 가스(수증기, 공기)의 유량은 1[ℓ/min]으로 하였다. 펄스전원은 AC 220[V]를 고전압 변압기(20[kV], 4[KVA])를 사용하여 승압시키고 정류회로를 거친 직류류 R.S.G (Rotating Spark Gap)스위치를 사용하여 구형파 펄스전압을 발생시켰으며, 펄스 반복율

은 250[pps]이다. 방전전압 및 방전전류의 파형은 Pulse Electronic Co.에서 제작된 High Voltage Probe(내압 50[kV], 2000:1)을 사용하여 LeCroy LC 334A 500[MHz] 오실로스코프로 측정하였으며 NO_x와 SO₂농도는 Greenline Mk2 가스분석기를 사용하여 측정하였다.

2.2 실험결과

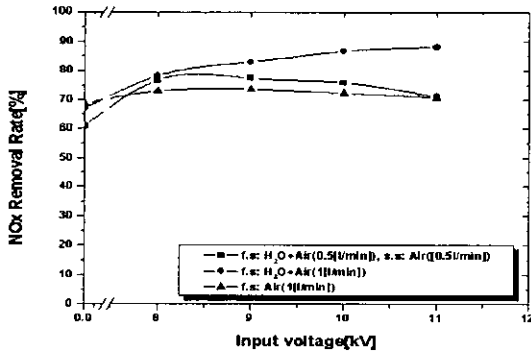


그림 2. NO_x제거에 대한 라디칼 발생가스의 영향 (NaOH 수용액 증기 주입)

Fig. 2. Effect of radical generation gases as a function of NO_x removal (Aqueous NaOH solution vapour injection)

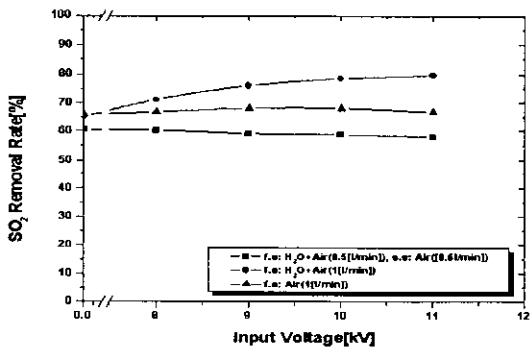
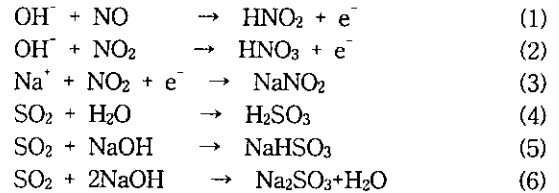


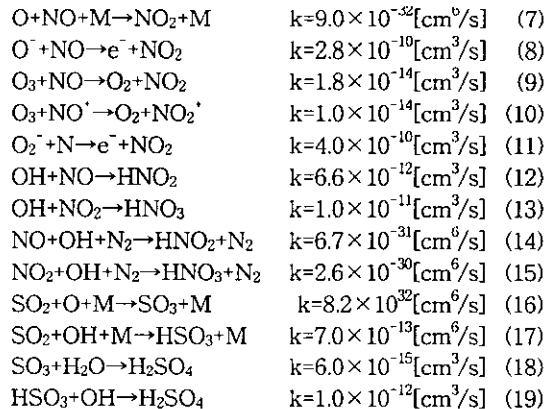
그림 3. SO₂제거에 대한 라디칼 발생가스의 영향 (NaOH 수용액 증기 주입)

Fig. 3. Effect of radical generation gases as a function of SO₂ removal (Aqueous NaOH solution vapour injection)

그림 2, 3은 구형과 펄스전압을 앞단 코로나 방전부(f.s) 및 뒷단 코로나 방전부(s.s)에 인가하고 라디칼 발생가스로 수증기 혹은 공기를 방전부에 주입하여 이온과 라디칼을 발생시켜 관로를 지나는 모의 연소가스를 산화시키고, 반응기 후단에 설치된 NaOH수용액 증기의 주입시스템을 통하여 NaOH수용액의 증기를 주입한 경우의 NO_x와 SO₂제거율에 대한 라디칼 발생가스의 영향을 인가전압의 증가에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 NO_x와 SO₂는 전계가 인가되지 않은 경우에도 NaOH수용액의 증기와 반응하여 60~67[%]정도가 제거되고 있음을 볼 수 있으며, 다음과 같은 반응이 일어날 것으로 사료된다.^[11]



또한 NO_x와 SO₂제거율은 인가전압의 증가에 따라 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 펄스 전압의 증가에 따라 코로나 방전에 의해 발생된 전자의 에너지가 더욱 증가하고 주입된 산소(O₂) 및 물분자(H₂O)와 충돌하여 더욱 많은 O, O₃, OH등의 라디칼을 발생시켜 NO 및 SO₂를 NO₂와 SO₃로 산화시키면 NaOH수용액 증기 중의 OH⁻, Na⁺ 및 H₂O와 더욱 쉽게 반응하게 되므로 제거율이 증가되는 것으로 사료된다. NO의 NO₂ 산화특성에 관한 실험에서 NO의 농도가 200[ppm]인 모의 연소가스를 라디칼 발생가스로 수증기가 주입되는 코로나 방전부를 통과시킨 경우 NO의 90[%]이상이 NO₂로 산화되었다.^[12] 코로나 방전에 의해 반응기내에서 일어날 수 있는 반응은 다음과 같다^[13~17].



또한, 물을 공기로 버블링한 수증기를 라디칼 발생가스로 코로나 방전부에 주입한 경우가 가장 좋은 제거특성을 나타내고 있다. 위 식에서 보는 바와 같이 공기 중 O₂로부터 발생된 O, O⁻, O₃등은 산화반응에 주 역할을 하며, 물로부터 발생되는 OH라디칼은 제거반응에 중요한 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다.

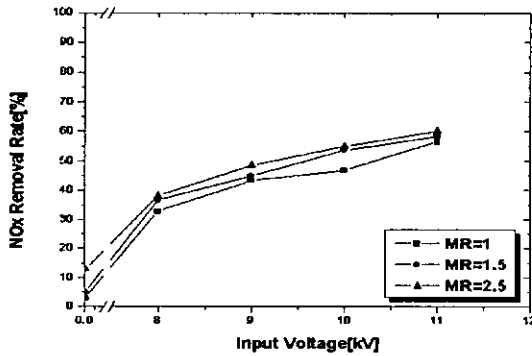


그림 4. NOx제거에 대한 MR의 영향(수증기, 암모니아 주입)
 Fig. 4. Effect of MR as a function of NOx removal (Water vapour, NH₃ injection)

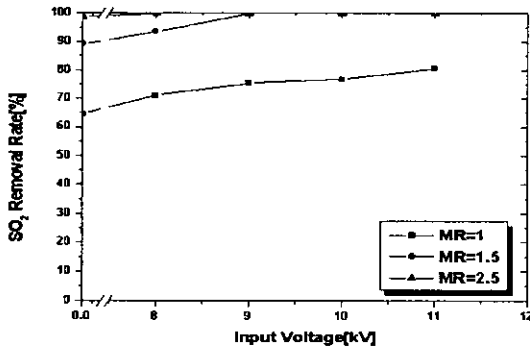


그림 5. SO₂제거에 대한 MR의 영향(수증기, 암모니아 주입)
 Fig. 5. Effect of MR as a function of SO₂ removal (Water vapour, NH₃ injection)

그림 4, 5는 수증기를 라디칼 발생가스로 코로나 방전부에 주입하여 산화시킨 모의 연소가스에 암모니아(NH₃)를 공기와 혼합하여 유량 0.5 [l/min]으로 주입한 경우의 NOx와 SO₂제거율에 대한 MR의 영향을 인가전압의 증가에 따라 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이, NOx는 전압이 인가되지 않고 암모니아만 주입한 경우 제거율이 매우 낮으며, MR의 증가에 따라서도 제거율은 약간 증가하나 큰 변화가 없었다. 반면 전압의 증가에 따라서는 제거율이 크게 상승하는 것을 볼 수 있다. 그러나 SO₂는 암모니아만 주입한 경우도 매우 높은 제거율을 나타내며, MR의 증가에 따라서도 크게 증가하였지만 전압의 증가에 따라서는 제거율이 크게 증가하지 않았다. 따라서 NaOH수용액 증기 및 OH라디칼은 NOx제거율에 큰 영향을 주며, SO₂제거에는 NH₃가 큰 역할을 하는 것으로 사료된다. NH₃가 주입되면 코로나 방전부를 통하여 발생된 HNO₃와 H₂SO₄등이 식(20)~(22)와 같이 NH₃와 반응하여 첨가제 주입장치 뒤의 가스관로에 부산물로 NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄^[18]등과 같은 회색의 분말이 발생하여 실험장치 내부에 쌓였으나, 이로 인한 방전불안과 제거율 감소현상은 보이지 않았다.

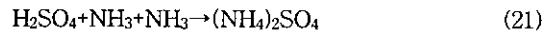


그림 6, 7은 MR이 2.5인 NH₃와 NaOH 수용액 증기를 동시에 주입한 경우, NOx와 SO₂ 제거율을 나타낸 것이다. 그림 6은 라디칼 발생가스로 수증기를 방전영역에 주입한 경우이며, 그림 7은 공기만 주입한 경우이다. NOx와 SO₂는 수증기를 라디칼 발생가스로 주입한 경우가 높은 제거율을 나타내었다. 이는 수증기로부터 방전에 의해 생성된 O, O₃, OH 라디칼이 공기만 주입한 경우의 O, O₃보다 NOx와 SO₂의 제거에 더 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

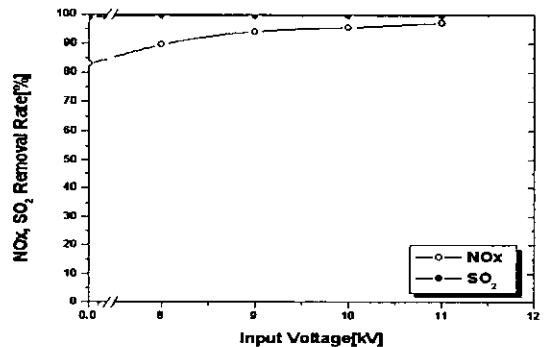


그림 6. 인가전압에 대한 NOx와 SO₂ 제거율 (수증기, NaOH 수용액 증기 및 암모니아 주입)
 Fig. 6. NOx and SO₂ removal rate as a function of input voltage (Water vapour, Aqueous NaOH solution Vapour and NH₃ injection)

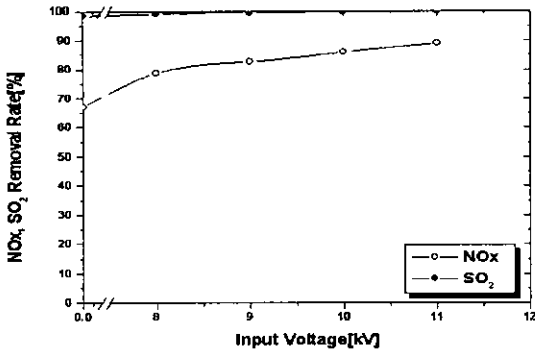
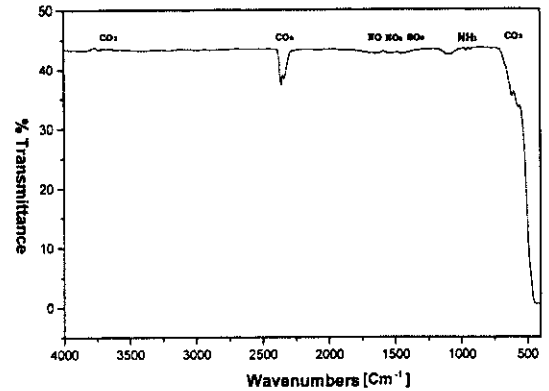
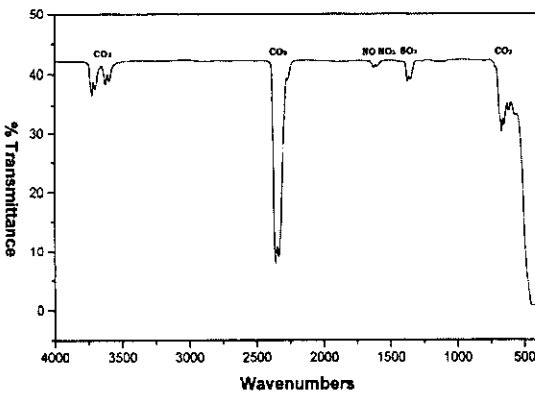


그림 7. 인가전압에 대한 NOx와 SO₂ 제거율 (공기, NaOH 수용액 증기 및 암모니아 주입)
 Fig. 7. NO_x and SO₂ removal rate as a function of input voltage (Air, Aqueous NaOH solution vapour and NH₃ injection)

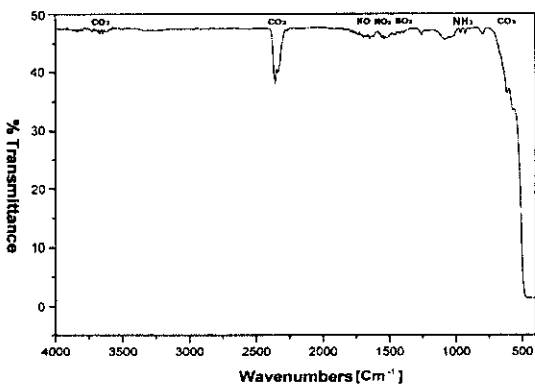


(c) with NH₃, aqueous NaOH solution vapour and 11[kV]
 그림 8. FTIR 스펙트럼 (유량 10[ℓ/min], aqueous NaOH solution vapour=2.5[ℓ/min], MR=1.5, NO:400[ppm], SO₂:800[ppm])

Fig. 8 FTIR spectra of output gas of the plasma reactor for additive source



(a) without NH₃ and aqueous NaOH solution vapour



(b) with NH₃ and aqueous NaOH solution vapour

그림 8은 코로나 방전 반응기를 통과하여 산화된 연소가스에 (a) NH₃와 NaOH수용액 증기를 주입하지 않았을 때 (b)NH₃와 NaOH수용액 증기를 주입하였을 때 (c)NH₃와 NaOH수용액 증기를 동시에 주입하고 11[kV] 전압을 인가한 경우, 처리된 가스의 FTIR스펙트럼을 나타내었다. 그림(b)에서 NH₃ 및 NaOH수용액 증기를 동시에 주입한 경우 NO, SO₂, CO₂농도가 감소함을 보이고 있으며, 반면 잔류 NH₃ 피크가 약간 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나, 코로나 방전 반응기에 11[kV] 필스전압을 인가한 그림 (c)의 경우, NOx와 SO₂ 피크는 거의 나타나지 않았고, 잔류 NH₃ 피크도 거의 나타나지 않는 것을 볼 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 코로나 방전 화학반응을 이용하여 NO와 SO₂를 산화시키고, NaOH수용액 증기와 소량의 암모니아를 주입하여 고체상의 미립자를 생성시켜 NOx와 SO₂의 제거를 시도하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 라디칼 발생을 위한 주입가스는 공기보다 물을 공기로 버블링한 수증기를 방전영역에 주입하

였을 때가 NO_x와 SO₂ 제거특성이 더욱 우수하였으 며, 이는 OH라디칼의 영향 때문인 것으로 사료된다.

- (2) NaOH수용액 증기의 주입 및 인가전압의 증가에 따라 NO_x제거율이 크게 증가하였고, SO₂는 암모니아 주입 및 MR의 증가에 따라 제거율이 크게 증가하였으나, 인가전압의 증가에는 크게 의존하지 않았다.
- (3) 암모니아의 MR이 1.5, 농도가 20[%]인 NaOH수용액 증기를 연소가스에 동시 주입하였을 때 NO_x와 SO₂제거율은 95~100[%]였으며, NO_x와 SO₂제거시 발생하는 부산물(질산암모늄, 황산암모늄)에 의한 방전불안과 제거율 저하 현상은 나타나지 않았다.

감사의 글

이 논문은 '98(제6차)년도 산·학·연 공동기술개발 지역 컨소시엄사업 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다. (연구과제번호 : 경남대학교 제 98-11호)

참고 문헌

- [1] 장철현, 신남철, "유해가스 처리공학", 동화기술, 1995.
- [2] 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.
- [3] K. Kawamura, S. Aoki, H. Kimura, K. Adachi, T. Katayama, K. Kengaku and Y. Sawada, "Electron beam dry flue gas treatment process", Environ. Sci. & Tech., 14, pp. 288~293, 1980.
- [4] 清水一男 外1人, "濕式プラズマガス處理", 放電プラズ마による가스狀 環境汚染物質の處理技術に關する總合的研究, pp. 69~78, 1994.
- [5] Akira Mizuno, Yoshifumi Yamazaki, Hiroshilto, and Hiroshi Yoshida, "Ac energized ferro-electric pellet bed gas cleaner", IEEE Trans. on IAS, Vol. 28, No. 3, pp. 535~540, 1992.
- [6] Kazuo Shimizu, Hiroyuki Sone, Akira Mizuno, "Effect of water on NO_x removal using pulsed discharge plasma", 靜電氣學會講演論文集, pp. 355~358, 1993.
- [7] J. S. Chang et al, "The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NO_x in a combustion flue gas by superimposing surface/silent discharge plasma reactor", 放電プラズマによる가스狀 環境汚染物質の處理技術に關する總合的研究, pp. 59~68, 1994.
- [8] K. Mizuno, K. Shimizu, K. Yanagihara, K. Kinoshita, H. Tsunoda, H. Kim and S. Katsura, "Effect of Additives and Catalysts on Removal of Nitrogen Oxides Using Pulsed Discharge" Proc. of 1996 IEEE-IAS Annual Meeting., Oct. 6~10, SanDiego. CA, Vol. 3. pp. 1808~1812, 1996.
- [9] H. Shaw, "Aqueous Solution Scrubbing for NO_x Control in Munitions Incineration", The Amr. Soc. of Mechanical Engineers, August 1976.
- [10] T. Oda, T. Kato, T. Takahashi, and K. Shimizu. "Nitric Oxide Decomposition in Air by Using Non-Thermal Plasma Processing," Proc. of IEJ-ESA 1996 Joint Symposium on Electrostatics, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan, Oct. 30-31, pp. 17~28, 1996.
- [11] 김동술, "대기오염 방지공학", 신평문화사, 1996.
- [12] 박재운, 고용술, 김익균, 박상현, 고희석, 이덕출, "비열플라즈마에 의한 NO의 산화와 NaOH 샤워에 의한 NO_x제거특성", 대한전기학회 추계학술대회 논문집 C, pp. 947~949, 1998.
- [13] J.S.Chang and A.L.C.KWan, "Negative ion Chemistry of Air Cleaning Coaxial Wire-Tube Electrostatic Precipitator", Proceedings ICESP VII, kyongju, Korea, Sep. 20~25, pp. 322~329, 1998.
- [14] Young-Hoon Song, Wan-Ho Shin, Gwan-Jae Kim, Seock-Joon Kim, "Effect of Chemical Additives on Pulse Corona Process to Treat Combustion Flue Gases", Proceedings ICESP VII, kyongju, Korea, Sep. 20~25, pp. 216~223, 1998.

- [15] 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.
- [16] J.S.Chang, K.Urashima, M.Arquilla, T.Ito, "Reduction of NO_x from Combustion flue Gases by Corona discharge activated Mathane radical Injections", Combust. Sci. and Tech., Vol. 133, pp. 31~47. 1998.
- [17] Wanming Sun, Bijan Pashaie and Shirshak K, Dhali, "Non-thermal plasma remediation of SO₂/NO using a dielectric barrier discharge", J. Appl. Phys., Vol. 79, NO. 7, pp. 3438~3444, 1 April. 1996.
- [18] 채재우, 서경원, 서진, "비열플라즈마를 이용한 스테인레스 냉연세정 공정의 NO_x저감", 대한 환경공학회지, 제 12권 제 7호, pp. 1274~1283, 1999.