

## PPCP에 의한 연소가스 중 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 동시제거 특성

박재운 · 고용술 · 정장근 · 김정달

경남대학교 공과대학 전기공학과

(1999년 9월 8일 접수, 1999년 10월 23일 채택)

## Simultaneous Removal Characteristics of NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> from Combustion Gases using Pulse Corona induced Plasma Chemical Processing

Jae-Yoon Park · Yong-Sul Koh · Jang-Gun Jung · Jung-Dal Kim

*Dept. of Electrical Engineering, Kyungnam University*

### ABSTRACT

In this paper, experimental investigations were carried out to remove NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> simultaneously from a simulated combustion flue gas [NO(0.02%)-SO<sub>2</sub>(0.08%)-CO<sub>2</sub>-Air-N<sub>2</sub>] by using a pulse corona induced plasma chemical processing. Discharge domain of wire-cylindrical plasma reactor was separated from a gas flow duct to avoid unstable discharge by aerosol particle deposited on discharge electrode and grounded electrode. The NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> removal was experimentally investigated by a reaction induced to ammonium nitrate, ammonium sulfate using a low price of aqueous NaOH solution and a small quantity of ammonia. Volume percentage of aqueous NaOH solution used was 20% and N<sub>2</sub> flow rate was 2.5 ℓ/min for bubbling aqueous NaOH solution. Ammonia gas(14.82%) balanced by argon was diluted by air and was introduced to a main simulated flue gas duct through NH<sub>3</sub> injection system which was in downstream of reactor. The NH<sub>3</sub> molecular ratio(MR) was determined based on [NH<sub>3</sub>] and [NO+SO<sub>2</sub>]. MR is 1.5. The NO<sub>x</sub> removal rates increased in the order of DC, AC and pulse, but SO<sub>x</sub> removal rates was not significantly effected by source of electricity. The NO<sub>x</sub> removal rate slightly decreased with increasing initial concentration, but SO<sub>x</sub> removal rate was not significantly affected by initial concentration. The NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> removal rates decreased with increasing gas flow rate.

---

Key Words : Corona Discharge Plasma, Aqueous NaOH Solution, Ammonia, Molecular Ratio, De-NO<sub>x</sub> · SO<sub>x</sub>

## 요약문

본 연구는 오염가스 제거시 발생되는 부산물인 에어로졸 입자가 방전전극에 부착되어 생기는 방전불안으로 제거율이 급격히 저하되는 문제점을 개선하고 제거장치의 운전비용을 감소시키기 위한 연구이다. 이를 위해 오염가스 제거에 필요한 라디칼과 이온을 발생시키기 위한 전기방전 영역과 연소가스가 흐르는 관로를 분리시킨 플라즈마 반응기를 사용하여 방전불안에 의한 제거 효율 저하와 방전선 산화 문제를 개선하여 장시간 운전 가능성을 확인하였고, 또한 운전비용을 감소시키기 위해서는 코로나 방전에 의한 비열플라즈마를 이용하여 연소가스를 산화 변환시키고, 첨가제로 수산화나트륨 수용액 증기와 소량의 암모니아를 사용하였다. 그 결과 암모니아 분자 몰비를 1.5로 하고, 유량이 2.5 ℓ/min인 질소가스로 농도가 20%인 수산화나트륨 수용액을 버블링하여 주입하였을 때 질소산화물, 황산화물 제거율이 각각 95, 100%인 우수한 제거특성을 얻었다.

주제어 : 코로나 방전 플라즈마, 수산화나트륨 수용액, 암모니아, 분자몰비, 탈황 · 탈질

## 1. 서론

오늘날 전세계가 당면하고 있는 심각한 대기환경 문제는 산성비(Acid rain), 오존층 파괴(Ozone layer depletion), 지구 온난화(Global warming), 스모그(Smog) 등을 들 수 있다. 이 중 산성비 문제는 우리 나라 국민 모두가 인식하고 있는 대기오염의 영향 중 대표적인 것으로 석탄, 석유 등 화석연료가 연소할 때 배출되는 황산화물(SOx), 질소산화물(NOx)이 대기 중에서 수분과 결합되는 등 복잡한 화학반응을 일으킨 후, 최종적으로 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 질산이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)등으로 변화하여 강한 산성을 나타내는 비가 내리는 현상<sup>1)</sup>으로 대부분 화력발전소, 보일러, 제철소, 소각로 및 엔진에서 다량 발생되고 있는 실정이다. 1998년 2월 21일 대기환경보전법 시행규칙 제정시 종전의 환경 보전법 상의 아황산가스, 이산화질소 등 26개 대기오염물질 배출 허용기준을 20~80% 강화하는 등 질소산화물, 황산화물의 배출 규제치가 강화되어감에 따라 배출량 저감이 절실히 요구되고 있다. 배연탈황기술은 가성소다 용액을 이용하는 방법, 석회석에 흡착시키는 방법, 황산으로 회수하는 방법 등이 있고, 배연탈질기술은 선택적 촉매환원법(SCR)<sup>2,3)</sup>과 선택적 비촉매환원법(SNCR) 등이 사용되고 있으며, 가장 최근에는 전기적 방전<sup>4,5)</sup>이나 전자빔<sup>6,7)</sup>, X-ray, 플라즈마<sup>8,9)</sup>를

이용한 처리방식이 연구되고 있다. 본 논문에서는 SCR이나 SNCR법으로 가장 널리 사용되고 있는 고가의 암모니아(NH<sub>3</sub>)<sup>10)</sup>대신 다량의 OH라디칼과 이온을 주입할 수 있는 저가의 수산화나트륨(NaOH) 수용액과 소량의 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 동시에 사용하여 NOx, SOx를 질산암모늄, 황산암모늄으로 반응을 유도시켜 NOx와 SOx의 제거특성을 측정 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

Fig. 1은 실험장치 개략도로서 DC, AC, Pulse 전압을 공급할 수 있는 전원공급장치, 방전 플라즈마를 발생시켜 유해가스를 산화 변환시키는 반응기, 수산화나트륨(NaOH)수용액 및 암모니아(NH<sub>3</sub>) 샤워장치, 방전전압, 전류, 전력 및 NOx, SOx 제거량을 측정하는 각종 측정장치로 구성되어 있다. 실험에 사용된 연소가스는 MFC(Mass Flow Controller)로 유량이 조절되어 가스 혼합기(Gas Mixing Chamber)로 주입되고 여기서 여러 가지 가스가 균일하게 혼합된 후 노즐을 통하여 주 관로로 주입된다. 반응기는 H<sub>2</sub>O+공기 및 다른 첨가가스를

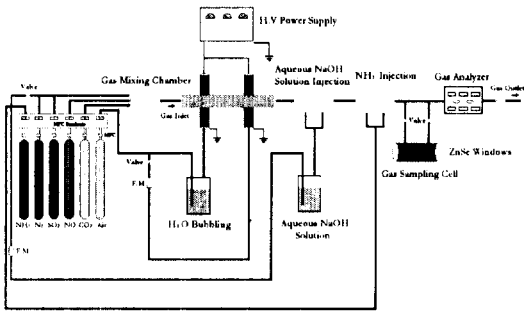


Fig. 1. Experimental setup.

주입하기 위하여 2단(two stage)으로 구성된 것으로 반응기에서 생성된 O, O<sub>3</sub>, OH 등이 관로로 흐르는 연소가스를 산화시켜 NO 및 SO<sub>2</sub>를 NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>가 되도록 한다. 이와 같이 산화된 연소가스에 NaOH 수용액을 N<sub>2</sub>로 버블링시켜 주입하여 다량의 OH이온과 반응시켜 제거되도록 구성하였다. 또한 이를 통과한 연소가스에 모의 연소가스와 암모니아의 첨가 비율 [Molecular Ratio : MR] = (NH<sub>3</sub>)/(NO) + (SO<sub>2</sub>)이 1.5가 되도록 하여 암모니아를 공기와 혼합하여 주입하였다. 모의 연소가스(NO-SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Air)의 구성은 CO<sub>2</sub> : 12.0%, O<sub>2</sub> : 5.0%이며 NO의 초기농도는 200ppm, SO<sub>2</sub>의 초기농도는 800ppm이었으며 첨가가스(H<sub>2</sub>O+Air, Air)의 유량은 1ℓ/min으로 하였다. 전원 공급장치는 직류 고전압 전원장치(30kV, 10mA, DRP-HK 3001, DAE DO Electronics Co.)와 AC 전원은 네온사인용 변압기(15kV, 60Hz)를 사용하였다. Pulse 전원은 AC 220V를 사용한 고전압 변압기(20kV, 4kVA)를 사용하여 반파 정류회로를 거친 직류를 R.S.G(Rotating Spark Gap)스위치를 사용하여 구형파 펄스 전압을 인가하였다. 또한, 방전전압 및 방전전류의 파형은 Pulse Electronic Co.에서 제작된 High Voltage Probe(내압 50kV, 2000:1)를 이용하여 오실로스코프(LeCroy LC 334A 500MHz)로 측정하였으며, 소비전력은 디지털 전력계(LS-PM1, Light Star Instrument)로 측정하였다. NOx, SOx 농도는 Greenline Mk2 가스분석기를 사용하여 측정하였다.

## 2.2. 연소가스 관로와 방전영역 분리형 반응기

Fig. 2는 실험에 사용된 플라즈마 반응기를 나타

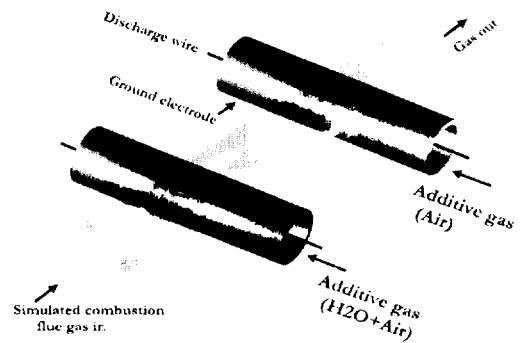


Fig. 2. Schematic diagram of reactor.

낸 것으로 기존의 반응 장치와는 달리 첨가제(NH<sub>3</sub>)를 방전영역 전단이나 방전영역에 직접 주입하지 않고, 플라즈마에 의해 산화된 연소가스에 바로 샤워시켜 부산물 누적에 의한 방전 불안정 때문에 생기는 제거율 저하, 방전선 산화 등의 문제점을 개선하고, 또한 수증기와 공기 분위기만의 방전으로 소비 전력 감소를 시도하였다. 반응기 형태는 Wire-Cylinder형 반응기로서 실린더의 재질은 구리(Cu), 선전극은 텅스텐(W)을 사용하였으며, 그림과 같이 플라즈마 반응기(O.D: 54mm, I.D: 50mm)는 두 단으로 구성되었으며 길이는 400mm, 주 연소가스 관로의 재질은 아크릴이고 길이는 1,000mm이다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 전원 종류에 따른 NOx, SOx 제거율

Fig. 3, 4는 실험에 사용된 반응기 중 앞단 반응기에 1ℓ/min인 공기로 물을 버블링하여 주입하여 O, O<sub>3</sub>, OH를 발생시켜 주 관로로 흐르는 연소가스를 산화시킨 후, 연소가스와 암모니아의 몰비(MR)를 1.5로 하고 유량이 2.5ℓ/min인 질소가스로 농도가 20%인 NaOH 수용액을 버블링하여 산화된 모의 연소가스에 주입한 경우 전원종류에 따른 NOx, SOx제거율을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이, NOx 제거율은 DC, AC, Pulse 순으로 제거율이 우수하게 나타났다. 전원이 DC, AC인 경우는 방전선 주위의 좁은 공간에만 방전이 발생하고 반응기 전공간으로 확산되지 않

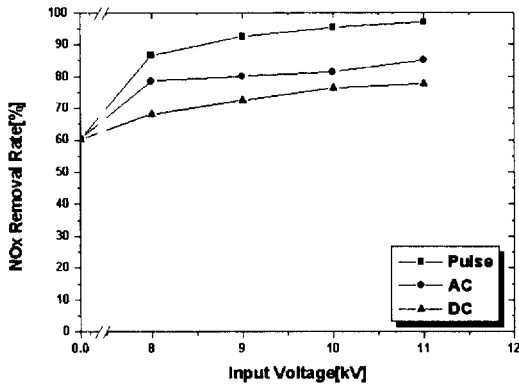


Fig. 3. NOx removal rate as a function of a source of electricity.

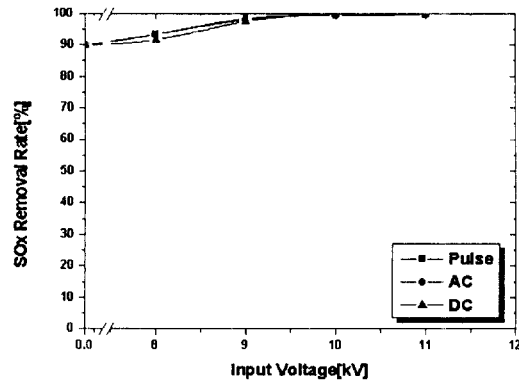
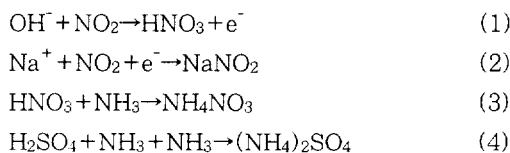


Fig. 4. SOx removal rate as a function of a source of electricity.

으나 펄스 전원을 인가하면 방전영역이 반응기 전공간으로 확장하여, 수증기와 공기 주입에 의해 O, O<sub>3</sub>, OH라디칼이 다량 발생하여 연소가스의 산화율을 증가시키기 때문에 제거율이 높은 것으로 사료된다.

이 때 NaOH 수용액 증기 및 NH<sub>3</sub> 주입시 예측되는 반응식은 다음과 같다.



위 식과 같이 전압의 증가에 따라 O, O<sub>3</sub>, OH 라디칼이 다량 발생되어 모의 연소가스를 산화시키게 되고 OH이온과 암모니아는 방전영역 후단에 주입

하게 되므로 생성된 부산물이 방전선이나 접지전극에 누적되지 않아 장시간 운전해도 방전 불안현상은 나타나지 않았다.

### 3.2. 초기농도 및 유량에 따른 NOx, SOx 제거율

Fig. 5는 Fig. 3, 4와 같은 조건에서 250Hz, 11kV의 구형파 펄스 전압을 인가하였을 때, NOx, SOx 초기농도에 따른 제거율을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 초기농도가 높아짐에 따라 NOx의 제거율이 다소 감소하는 경향을 나타내며, NOx 제거율은 초기농도가 600ppm에서는 97 ppm으로 감소하여 83%의 제거율을 나타내었다. SOx는 초기농도에 큰 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 이때 NOx, SOx 제거율은 식(5)를 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{제거율} &= \frac{\text{반응전 농도[ppm]} - \text{반응후 농도[ppm]}}{\text{반응전 농도[ppm]}} \\ &\times 100(\%) \end{aligned} \quad (5)$$

Fig. 6은 가스유량의 증가에 따른 NOx, SOx 제거율을 나타내었다. 유량이 증가함에 따라 제거율이 약간 감소함을 볼 수 있으며 NOx, SOx 제거율은 유량이 10 l/min일 때 각각 78%, 91% 제거율을 나타내었다.

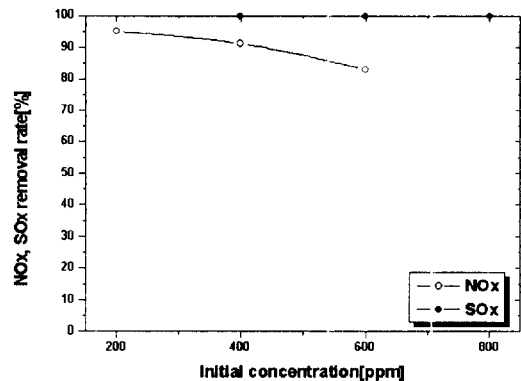


Fig. 5. NOx, SOx removal rate as a function of an initial concentration.

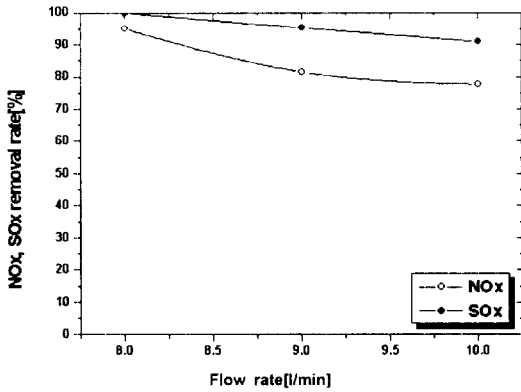


Fig. 6. NOx, SOx removal rate as function of a flow rate.

### 3.3. 전원의 종류에 따른 소비전력

Fig. 7은 방전선의 직경이 0.3mm일 때, NO, SO<sub>2</sub>의 초기농도가 200ppm, 800ppm인 모의 연소가스가 유량 8 l/min로 반응기에 유입되는 경우, 전원 종류 및 크기에 따른 소비전력을 나타낸 것이다. 펄스 전원을 사용할 때 소비전력은 10W 정도로 DC, AC 경우보다 작은 것으로 나타났다.

### 3.4. 부산물의 XRD 분석

Fig. 8은 가스제거 과정에서 암모니아 주입 관로에 생성된 회백색 분말을 XRD로 분석한 결과이며 대부분이 황산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이었고, 질산암모늄(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)도 일부 생성되었음을 확인할 수 있었

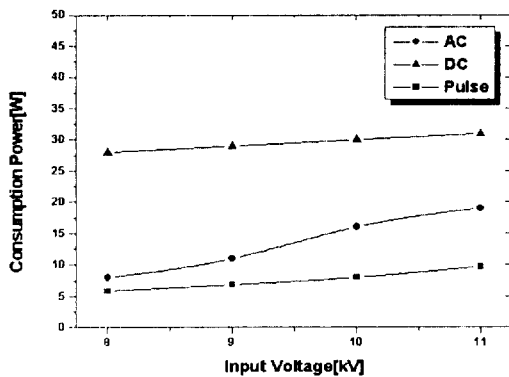


Fig. 7. Consumption power as function of a source of electricity.

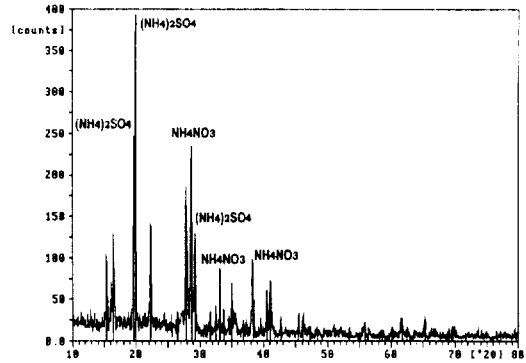
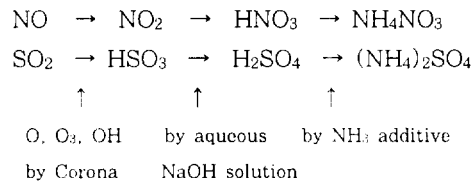


Fig. 8. XRD diffraction analysis results of the products.

다. 이들은 비료 등으로 재활용할 수 있기 때문에 2차 오염을 발생시키지 않을 것으로 사료된다.

실험을 통하여 확인한 NO, SO<sub>2</sub> 제거반응 경로는 다음과 같다.



이와 같이 단계적으로 반응을 유도시킴으로서 부산물 누적에 의한 제거효율 감소현상을 방지할 수 있었으며, 고가의 암모니아 대신 저가의 NaOH 수용액을 사용하여 운용비를 저감시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 전기방전 영역과 가스관로를 분리시킨 반응기내에서 연소가스를 산화 변환시킨 후, NaOH 수용액 및 암모니아를 변환된 모의 연소가스에 샤워시켜 NOx, SOx 제거를 시도한 결과는 다음과 같다.

- 1) NOx 제거율은 전압의 증가 및 DC, AC, Pulse순으로 향상되었지만, SOx는 전원의 종류 및 세기에는 큰 영향을 받지 않았고, 첨가

제(NaOH 수용액, NH<sub>3</sub>)의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

- 2) 초기농도가 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> 제거율은 감소하였으나, SO<sub>x</sub>는 초기농도에 큰 영향을 받지 않았으며 유량이 증가함에 따라 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 제거율은 다소 감소하는 현상을 나타내었다.
- 3) 암모니아 주입관로를 방전영역 후단에 설치함으로써 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 제거시 발생하는 부산물에 의한 방전불안 현상이 제거되었다.
- 4) NO-SO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Air-N<sub>2</sub>계의 에어로졸 입자는 회백색의 미결정형상이며, 황산암모늄 혹은 질산암모늄인 것으로 확인되었다.

## 참 고 문 헌

1. 국립환경연구원, 대기오염과 산성비에 의한 피해조사 및 평가에 관한 연구(1991).
2. Bosch, H., and Janssen, F., "Catalytic reduction of nitrogen oxides a review on the fundamentals and technology," *Catalysis Today*, **2**, 369~532(1988).
3. 이인영, 김동화, 이정빈, 류경옥, "가스발전소에서 발생하는 가시매연의 주 원인물질인 이산화질소 제거를 위한 선택적 촉매 환원공정," 대한환경공학회지, **21**(7), 1339~1345(1999).
4. 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).
5. Y. L. M. Creighton, 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).
6. 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).
7. 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).
8. Alokumar Chakrabarti, Akira Mizuno, Kazuo Shimizu, Tsutomu Matsuoka, and Satoshi Furuta, "Gas cleaning with semi-wet type plasma reactor," *IEEE Transactions on Industry Application*, **31**(3), 500~505(1994).
9. 清水一男 外3人, "濕式プラズマガス處理," 放電プラズマによるガス狀 環境汚染物質の處理技術に關する總合的研究, pp. 69~78(1994).
10. K. Urashima, T. Ito and J. S. Chang, "The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NO<sub>x</sub> 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).