

이중 배리어 방전 반응기를 사용한 NOx 제거에 관한 연구

김 동 옥 · 김 응 복 · 정 영 식
인천대학교 전기공학과

A Study on the Double Dielectric Barrier Discharge for NOx reduction

Dong-Ook Kim · Eung-Bok Kim · Young-Sik Chung
Dept. of Electrical Eng. Incheon University

Abstract - In this experimental study we propose the double dielectric barrier discharge(DDBD) reactor to produce as high an electric field as possible. DDBD reactor is designed to remove NOx at atmospheric pressures from the moving pollution source such as diesel automobile. DDBD reactor consisted of two cylinder glass tubes arranged so that the gas flow was directed between the two tubes. Inside of the inner tube was filled with small metal beads and outside of the inner tube was wounded with stainless wire to form the electrode. The outer tube was surrounded by an aluminum foil. In this reactor there are three electrodes, i.e. metal bead(C), helical wire(I) and aluminum foil(O). By using DDBD reactor, we will report some interesting results of treatment of the gas which is the dilute mixtures of NO in N2. And then we compared these results with the results of cylinder-wire(CW) which is one of popularly used reactor in non-thermal plasma applications.

1. 서 론

산업화의 성장으로 대기오염이 심각하며 특히 질소산화물(NOx) 제거는 NOx 배출 허용 레벨에 대한 규제가 엄격해짐에 따라 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 최근에 NOx의 후처리를 위해 개발되고 있는 방법으로 비열 플라즈마(non-thermal plasma)를 이용한 방법이 있다. 비열 플라즈마는 전자빔과 전기적 방전을 사용하여 발생시킬 수 있는데, 두 방법 모두 동일한 기본적인 원리를 갖고 있다. 전기적 에너지의 대부분이 활동적인 전자들을 발생시키는데 이용되고 주위의 가스나 이온들에게는 거의 에너지가 전달되지 않아 효율적이다. 비록 이 전자들이 대기압 상태에서 짧은 시간동안 존재하고, 오염 분자들과는 거의 충돌하지 않지만, 배경가스 분자들과 충돌하여 전자 충돌에 의한 해리와 산화를 통해 활성종(radical)을 생성하게 되며, 이 활성종은 질소 분자들을 산화 또는 해리시켜 제거한다. 전기적 기체 방전을 이용한 기술은 전극의 구조 및 공급되는 전력에 따라 다양하며 이중에서도 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 개이 전극 사이에 인가하여 얻을 수 있다. 전압 상승시간이 길어질수록, 공급된 에너지는 친화력이 강한 활성종들을 발생시키는데 필요한 전자에게만 공급되는 것이 아니라, 이온에게도 동시에 에너지가 공급되어 기체의 온도를 상승시키는데 전기 에너지가 소모된다. 코로나 방전은 대형 방전 장치를 구성하여 화력발전

소 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 처리장치의 설계에는 많은 난점들을 갖고 있다. 본 연구는 디젤 자동차와 같은 이동 오염원에 적용이 가능하도록 화학적 첨가제나 촉매제를 사용하지 않고 적절한 전력 소모를 하면서 NOx 배출량을 줄일 수 있는 건식 반응기를 제안하며, 또한 장치의 효율성을 평가하기 위해 기존에 많이 연구된 cylinder-wire(CW) 반응기를 함께 사용하였다..

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에서 사용된 실험 장치의 개략도는 그림. 1과 같이 전원 공급장치, 반응기 및 분석 장치로 구성되어 있다. DC 펄스 고전압 발생 장치의 개략도를 그림. 2에 나타냈으며, 전원 공급 장치는 최대 50kV, 30mA의 DC를 공급할 수 있는 직류 고전압 발생장치(Pulse Electronic Engineering Co.)를 사용하였고 펄스는 직류 고전압 발생장치에서의 출력을 RSG(rotary spark gap)을 사용하여 만들었으며, 발생된 펄스 파형을 그림. 3에 나타내었다. 전기적 특성의 측정은 반응기의 양단에 나타나는 전압과 전류의 파형을 측정하였다. 펄스의 상승시간은 80 nsec이내 이며, 주파수는 240 Hz로 고정하였다. 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 평균 전력 값을 산출하였다. NOx 측정은 chemiluminescent NO/NO2/NOx 분석기(Advanced Pollution Instrumentation, model 200AU)를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 모의가스는 NO 1492ppm와 N2를 가스 혼합기에서 농도를 조절하여 사용하였으며, 유속은 1~4 l/min으로 하여 실험을 수행하였다.

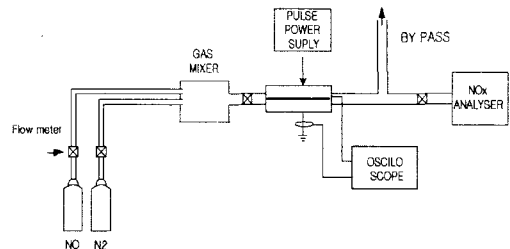


그림 1. 실험장치 개략도

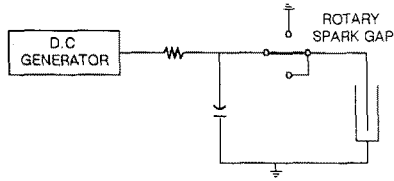


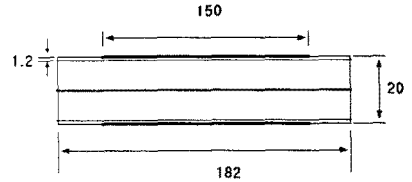
그림 2. 전원 개략도



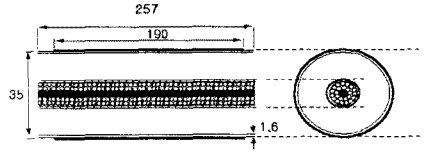
3. DC 펄스 전압, 전류 파형

2.2 반응기

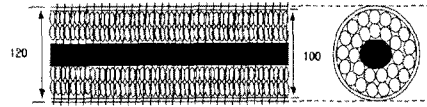
본 실험에서 사용된 반응기는 그림 4에 나타나있다. 그림 4(a)에 보여진 반응기는 cylinder-wire 반응기로 내경 18mm 외경 20mm의 pyrex 유리관을 유체 장벽으로 하였으며, 이 유리관 외부에 알루미늄 박막을 감싸서 외부전극으로 사용하고 내부전극은 직경 0.2mm의 스테인레스 선을 전극으로 사용하였다. 그림 4(b)의 반응기는 본 연구에서 제안한 반응기인 이중 베리어 반응기로 내부 pyrex 유리관과 외부 pyrex 유리관이 있고 그림 4(c)와 같이 내부 유리관에 도전체 펠리트로 채워진 반응기에 중심전극(Center electrode)으로 펠리트를 사용하고, 내부전극(Inner electrode)은 내부 유리관의 외부에 나선형으로 스테인레스 선을 감아서 사용하며, 외부 유리관 외부에 알루미늄 박막을 감싸서 외부전극(Outer electrode)으로 사용하였다. 이 반응기는 전자가 고전계에서 방출하는 점과 가스의 반응기 거주시간이 NOx 분해에 영향을 미치는 점을 응용하여 극간거리를 짧게 하기 위해 내부에 금속 소구체를 채웠으며 또한 극간거리는 일정하면서 반응기의 체적을 크게 하기 위해 스테인레스 선을 나선형으로 감았다. 중심에 소구체를 이용하여 극간 거리가 가장 짧은 부분에서 먼저 코로나가 발생하고 전압을 높일 경우 전극을 따라 스트리머가 발생하는 것을 관찰하였다. 또한 전체적으로 극간거리를 약간씩 다르게 때문에 소비전력을 낮출 수 있고 극성을 달리하여 NOx의 분해효과를 실험하여 차후에 다양한 실험을 위해 금속 소구체(직경 2.5mm)를 사용하였다. 전원은 중심전극을 접지하고 내부전극에 전압을 인가(Ce-Ia)하여 연면방전 특성을 이용한 실험, 내부전극에 전압을 인가하고 외부전극에 접지(Ia-Oe)한 실험, 외부전극과 중심전극을 접지하고 내부전극에 전압을 인가한 실험(Ce-Ia-Oe), 그리고 중심전극에 전압을 인가하고 내부전극을 접지(Ca-Ie)한 실험을 수행하였다.



(a) cylinder-wire 반응기(CW)



(b) 이중 베리어 방전 반응기(DDBD)



(c) 내부 유리관 구조도

그림 4. 리액터

2.3 실험결과

그림 5와 그림 6은 입력 전압에 따른 NO와 NOx의 분해율을 도시한 그래프로 모의 가스는 N₂를 balance 가스로 NO가스 1492ppm을 700ppm으로 하고 유량은 2l/min이며 인가 전압의 주파수는 240Hz로 고정시켰다. 입력전압을 변화시켰을 때 CW 반응기와 DDBD 반응기 모두 분해율이 상승하며 DDBD 반응기가 높은 분해율을 보임을 알 수 있다. 이는 극간 거리가 작기 때문에 높은 고전계가 발생하여 N 자유기의 생성이 많아지고 동시에 NO가스 분자를 해리시켜 N₂와 O₂로 분해되기 때문이며 전자가 가스에 보다 많은 충돌을 유도하도록 외부를 집지한 결과 대략 7~9%의 분해율이 높아짐을 알 수 있었다. 또한 극성을 바꿔 실험한 결과 전압이 증가할수록 분해율의 차이는 약간씩 커지며 이는 positive 코로나가 스트리머를 잘 성장시켜 주기 때문이며 CW 반응기와 유사한 특성인 Ia-Oe는 전압이 증가할수록 CW 반응기 보다 분해율이 높아짐을 알 수 있으며 이것은 반응기의 체적이 4배정도 크기 때문에 가스가 반응기에 체류시간이 길어져 화학반응이 잘 일어나기 때문이라 사료된다.

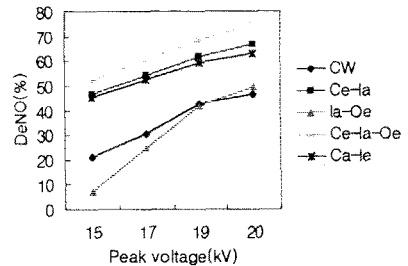


그림 5. 피크전압에 따른 NO 분해율

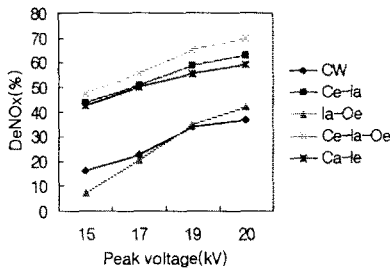


그림 6. 피크전압에 따른 NOx 분해율

그림 5, 그림 6에 인가한 전압에 따른 반응기의 소비전력을 그림 7에 도시하였다. 연면방전의 특성이 나타나는 부분에서 전력소비가 높은 것으로 나타났으며 무성방전의 특성이 나타나는 부분에서는 방전전력이 작았다. 이는 극간거리가 작을수록 전자가 양극으로 많이 도달하기 때문에 누설전류가 많기 때문이다. 극성효과로 나타나는 것은 음코로나와 양코로나는 전력소모가 유사하다는 특성을 발견하였다.

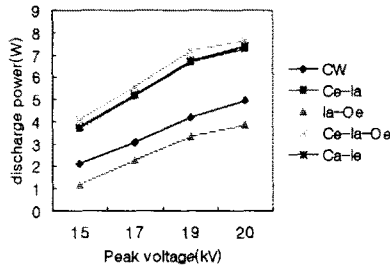


그림 7. 피크전압에 따른 방전전력

그림 8과 그림 9는 유량을 2(l/min)로 하고 주파수를 240Hz, 그리고 입력전압을 19kV로 할 때 농도에 따른 NO와 NOx의 분해율을 도시하였다. 농도에 따른 분해율에서 CW 반응기는 저농도에서 높은 분해율을 보이며 DDBD 반응기는 일정한 비율로 분해율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 전체적으로 반응기의 체적이 큰 이유로 가스의 resident time이 길기 때문에 화학반응이 CW형 반응기가 보다 안정적으로 일어나며 또한 NOx분자의 농도가 높을수록 소모전력이 크게 되지만 NOx가스에 충분한 에너지를 전달하지 못하기 때문에 농도가 높을수록 전체적으로 분해율이 감소하는 것을 알 수 있다.

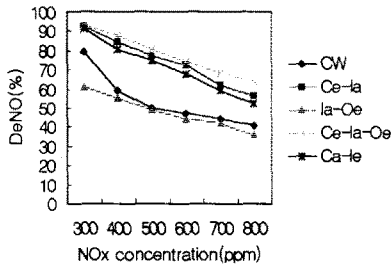


그림 8. 농도에 따른 NO 분해율

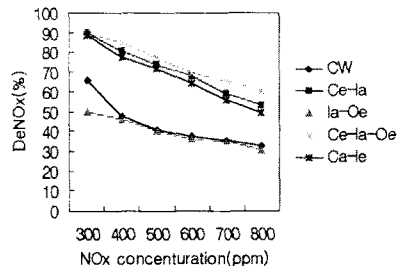


그림 9. 농도에 따른 NOx 분해율

그림 10과 그림 11는 입력전압을 20kV, 주파수 240Hz, NOx를 700ppm으로 하였을 때 NO와 NOx의 분해율을 도시하였다. 유량 증가시 CW 반응기와 DDBD 반응기의 차이는 감소하며 이는 방출된 전자가 유량이 증가할수록 효과적으로 NOx가스를 해리시키지 못하여 미분해된 상태로 배출됨을 알 수 있다.

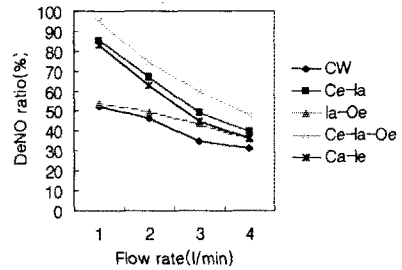


그림 10. 유량에 따른 NO 분해율

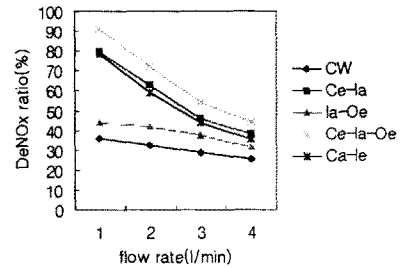


그림 11. 유량에 따른 NOx 분해율

3. 결 론

본 실험은 barrier 방전 반응기를 응용한 반응기로서 연면방전 특성과 무성방전 특성을 동시에 가지고 있으며 전극 간격을 좁히고 가스의 resident time을 길게 하여 NOx가스를 분해, 분석하였다.

1. 모든 실험에서 DDBD 반응기가 선형적인 변화를 보이고 높은 분해율이 나타났지만 연면방전 특성시 에너지 소비가 높은 것으로 나타났다.
2. 연면방전의 특성이 있는 반응기에 접지전극을 추가하였을 때 방전영역이 반응기 내에 전체적으로 넓어지며 대략 7~9% 정도의 상승 분해율을 보였다.
3. 이 반응기는 시동시에 연면방전과 무성방전의 특성을 중첩시켜 높은 분해율을 응용하고 운전시 무성방전을 특성을 이용하여 소비전력을 낮출 수 있다고 사려된다.
4. 유량에 따른 NO, NOx제거에 보다 효과적으로 가스에 전자가 충돌할 수 있는 기하학적인 구성이 필요하다고 생각되었다.

(참 고 문 헌)

- 1) 정 영식 "저온 플라즈마를 이용한 탈황/탈질 기술 및 연구 개발 동향" 한국전기전자재료학회지, Vol.11 No.4, pp 308~312, 1998
- 2) J.S.Chang, et al "Corona Discharge Processes" IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.19 No.6, pp 1152~1165, 1991
- 3) K.Urashima, et al "Reduction of NOx form Combustion Flue Gases by Superimposed Barrier Discharge Plasma Reactors" IEEE Trans. Ind. Applicat., Vol.33 No.4, pp 879~886, 1997
- 4) B.M.Penetrante, M.C.Hsiao et al "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, pp 69~84, 1996
- 5) T.Oda, et al "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 1~84, 1996