

플라즈마 화학반응에 의한 연소가스 중 NOx, SOx 동시제거 특성

Simultaneous Removal Characteristics of NOx, SOx from Combustion Gases using Plasma Chemical Reaction

박재윤^{*}, 고용술^{*}, 이재동^{*}, 손성도^{*}, 박상현^{*}, 고희석^{*}

(Jae-Yoon Park, Yong-Sul Koh, Jae-Dong Lee, Sung-Do Son, Sang-Hyun Park, Hee-Seok Koh)

Abstract

Experimental investigations were carried out to remove NOx, SOx simultaneously from simulated flue gas [NO(0.02%)–SO₂(0.08%)–CO₂–Air–N₂] by using a plasma chemical reaction. Ammonia gas(14.81%) balanced by argon was diluted by air and was introduced to main simulated flue gas duct through NH₃ injection system which is in downstream of reactor. The NH₃ molecular ratio(MR) was determined based on [NH₃] to [NO+SO₂]. MR is 1, 1.5, 2.5. The NOx removal rate significantly increased with increasing NaOH bubble quantity. The SO₂ removal rate was not significantly effected by applied voltage, however it fairly increased with increasing NH₃ molecule ratio. By-product aerosol particle was observed by XRD(X-ray diffraction) after sampling. The NOx, SOx removal rates, when H₂O vapour bubbled by dry air was injected to plasma reactor, were better than those of other cases. When aqueous NaOH solution(20%) bubbled by 2.5[l /min] of N₂, and 0.5[l /min] of NH₃ (MR=1.5) were injected to simulated flue gas, The NOx, SOx removal rate was 95~100[%]

key words(중요용어) : Plasma chemical reaction, MR, XRD, aerosol particle

1. 서 론

화력발전소, 보일러, 제철소, 소각로 및 디젤엔진 등과 같은 화석연료를 사용하는 산업설비에서 배출되는 연소가스는 질소산화물(NOx)과 황산화물(SOx)이 다량 함유되어 있으며, 매년 배출량이 증가하고 있다. 질소산화물은 연소과정의 고온에 의해 공기중의 질소(N₂)와 산소(O₂)가 반응하여 생성되고, 배기 가스의 약 95[%] 정도가 NOx이며 반응성이 낮기 때문에 제거가 상당히 어렵다.¹⁾ NOx는 대기로 배출되어 대기중의 O₃, O₂, 수분 등에 의하여 NO₂, NO₃, N₂O₄, N₂O₅ 등으로 산화되지만 대부분은 NO₂이다. 이들은 공기 중에서 에어로졸 상태가 되어 산성비의 원인이 된다.

* : 경남대학교 전기공학과

(경남 마산시 월영동 449번지, Fax: 0551-249-2839,

E-mail : jypark@hanma.kyungnam.ac.kr)

황산화물은 대부분 연료중의 황(Sulfur)이 연소시 공기중의 산소와 결합하여 생성되고 대기 중으로

배출된다. 황이 산화하면 SO₂로 되고 SO₂는 공기 중에서 쉽게 SO₃로 산화하고 이는 공기중 수분과 반응하여 미세한 황산방울(H₂SO₄)이 된다. 황산화물은 무색의 강한 자극성 기체이며 금속 및 재료의 부식, 식물, 인간, 동물 등에까지도 영향을 미친다. 비열플라즈마(Non-thermal plasma) 기술에 의한 연소가스처리 방법에는 전자빔 조사(Electron beam irradiation)²⁾에 의한 것과 전기적인 방전에 의한 것이다. 전자빔 조사에 의한 탈질(de-NOx), 탈황(de-SOx)법은 1980년 일본의 Kawamura³⁾ 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, 이들 방법들은 주로 2차적인 환경오염물질을 발생시키지 않는 첨단 방법으로 인식되고 있으나 이 방식은 종래의 가스정화방식에 비해 NO의 산화에 필요한 소비전력이 문제로 되고 있다.

본 연구에서는 방전전극 위에 부산물이 축적되면 방전이 불안하여지고 가스 처리효율이 감소하는 단점을 개선하고 가스처리에 필요한 방전전력을 감소시키기 위해 방전영역과 주 가스통로를 분리시켜 부산물 축적에 의한 방전불안을 개선하고 NO를 NO₂로 산화시켜 NaOH수용액과 암모니아를 주입하여 모의 연소가스 중의 NOx, SO₂제거특성을 측정하고 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치

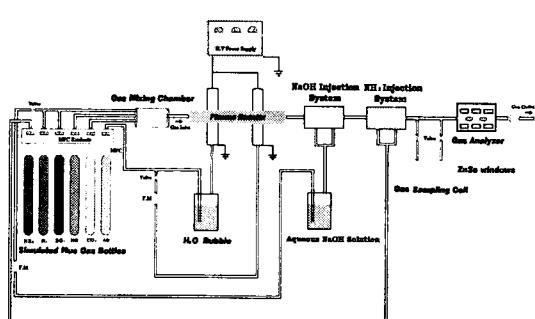


그림 1. 실험장치 개략도

Fig. 1. Experimental setup

본 연구에서 사용된 실험장치의 개략도를 그림 1에 도시한다. 모의 연소가스는 MFC (Mass Flow Controller)로 유량이 조절되어 가스혼합기(Gas Mixing Chamber)로 주입되고 여기서 여러 가지 가스가 균일하게 섞인 후 노즐을 통하여 주 모의연소 가스관으로 주입된다. 플라즈마 반응기는 주 가스관과 직각으로 설치되어 있으며, H₂O+공기 및 다른 첨가가스를 주입할 수 있도록 하기 위하여 양단(two stage)으로 구성하였다. 플라즈마 반응기에서 생긴 이온이나 라디칼이 주 연소가스 관으로 흐르는 연소가스를 NO₂로 산화시켜 NaOH수용액 증기 및 NH₃와 반응시켜 제거되도록 구성하였다. 이때 주입한 모의 연소가스와 암모니아의 첨가비율 [Molecular Ratio : MR] = [NH₃]/[NO]+[SO₂]는 1, 1.5, 2.5이고 NaOH수용액의 농도는 20%이다. 모의 연소가스 (NO-SO₂-CO₂-Air-N₂)의 구성은 CO₂ : 12.0%, O₂ : 5.0 %이며 NO의 초기농도는 200ppm, SO₂의 초기농도는 800ppm이었다. 모의 연소가스의 유량은 8[l/min]로 고정하였고, 첨가가스(공기, H₂O+공기)의 유량은 1[l/min]으로 하였다. 방전전압 및 방전전류의 파형은 Pulse Electronic에서 제작된 High Voltage Probe(내압 50kV, 2000:1)을 이

용하여 Lecroy LC 334A 500MHz 오실로스코프로 측정하였으며 NOx, SOx농도는 Greenline MK2 가스분석기를 사용하여 측정하였다.

2.2 실험결과

그림 2, 3는 실험에 사용된 플라즈마 반응기중의 앞, 뒷단 반응기에 H₂O+공기 혹은 공기를 주입하고 NaOH수용액을 N₂ 2.5[l/min]로 버블링하여 주입한 경우, 주파수 250Hz의 구형파 펄스전압의 증가에 따른 NOx, SOx제거율을 나타내고 있다.

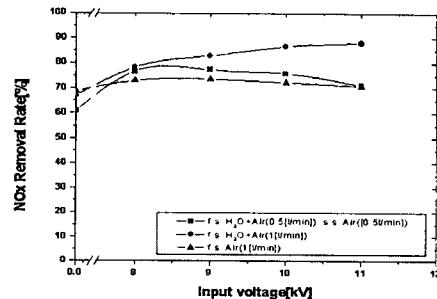


그림 2. 전압에 대한 NOx제거율

Fig. 2. NOx removal rate as a function of input voltage

그림에서 보는바와 같이, NOx, SOx는 전계가 인가되지 않은 경우에도 60~67[%]정도가 제거되고 있음을 볼 수 있으며, 인가전압의 증가에 따라 약간 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 NOx (NO 혹은 NO₂), SOx (SO₂ 혹은 SO₃)가 NaOH수용액 증기 (Vapour)와 반응하여 제거되는 것으로 사료된다. 또한 H₂O을 공기로 버블링하여 주입한 경우가 가장 좋은 제거 특성을 나타내고 있다.

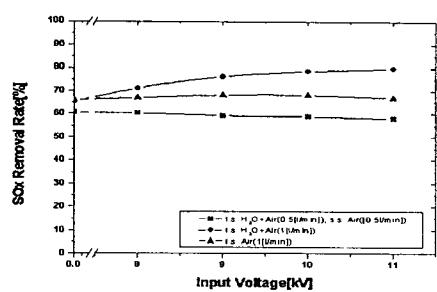
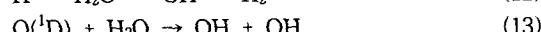
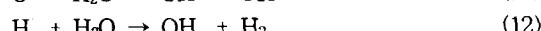
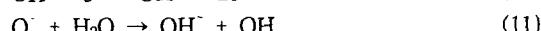
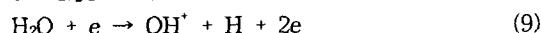
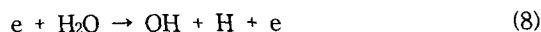
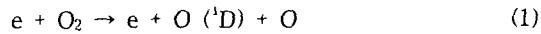


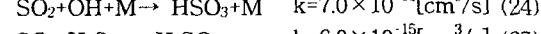
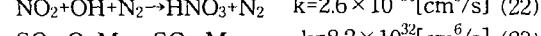
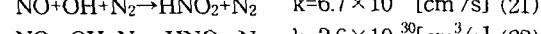
그림 3. 전압에 대한 SOx 제거율

Fig. 3. SOx removal rate as a function of input voltage

H_2O 을 공기로 베블링하여 $H_2O +$ 공기가 방전영역에 주입되는 경우, 다음과 같은 반응식을 예측할 수 있다.



이 반응식에서 보는 바와 같이, 공기중의 산소로 부터 O , O^- , O_2 , O_3 가 발생되며, H_2O 로부터는 OH 라 디칼이 생성될 것으로 추정되고, 위와 같은 라디칼이나 이온이 모의 연소가스 ($NO + SO_2 + Air + CO_2$)가 주입되는 경우 예측되는 반응식은 다음과 같다.



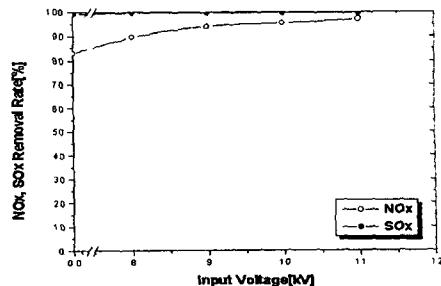
NO 는 반응식(14)~(18)에 의해 NO_2 로 산화되고, 이러한 NO , NO_2 는 반응식 (19)~(22)에서처럼 OH 라 디칼에 의해 HNO_2 , HNO_3 로 된다. SO_2 는 식 (23)~(26)에 의해 H_2SO_3 , H_2SO_4 로 변환되는 것으로 생각된다.

그림 4, 5는 물을 공기로 베블링하여 플라즈마 반응기에 주입하고, 암모니아(NH_3) 혹은 $NaOH$ 수용액 증기 및 암모니아(NH_3)를 주입한 경우의 NO_x , SO_x 제거율을 나타낸 것이다.

그림 4. 전압에 대한 NO_x , SO_x 제거율 (암모니아 주입)

Fig. 4. NO_x , SO_x removal rate as a function of input voltage (NH_3 injection)

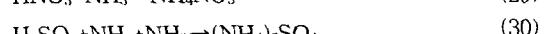
그림 5. 전압에 대한 NO_x , SO_x 제거율 ($NaOH$ 수



용액 및 암모니아 주입)

Fig. 5. NO_x , SO_x removal rate as a function of input voltage (Aqueous $NaOH$ vapour and NH_3 injection)

그림 4은 MR가 2.5인 암모니아를 공기와 혼합하여 $0.5 [l/min]$ 으로 주입한 경우이며, 그림 5는 동일한 조건에서 암모니아 및 $NaOH$ 수용액을 $N_2 2.5 [l/min]$ 으로 베블링하여 주입한 경우의 NO_x , SO_x 제거율을 나타낸 것이다. 그림 4에서 보는 바와 같이 암모니아만 주입 한 경우 SO_x 는 거의 100% 제거되나 NO_x 는 제거율이 현저히 낮다. 그러나, 그림 5에서 보는 바와 같이, $NaOH$ 수용액을 주입한 결과 SO_x 의 제거율은 큰 변화가 없지만 NO_x 의 제거율은 상당히 향상되었다. 따라서, $NaOH$ 수용액 증기는 NO_x 제거율에 큰 영향을 주며, SO_x 제거에는 NH_3 가 주 역할을 하는 것으로 사료된다. $NaOH$ 수용액 증기 및 NH_3 의 주입시 일어날 수 있는 반응식은 다음과 같으며



이러한 반응을 통하여 부산물로 회백색의 분말이 발생하여 실험장치 내부에 쌓였다.

3. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 화학반응을 이용하여 NO 를 HNO_3 , SO_2 를 H_2SO_4 로 반응을 유도시키고, $NaOH$ 수용액 증기 및 암모니아와 반응시켜 고체상의 미립자를 생성시켜 NO_x , SO_x 를 제거하고 그 제거 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다. NO_x , SO_x 는 H_2O 의 베블링에 의해 H_2O 와 공기가 방전영역에 주입되었을 때 전계의 인가 없이도 60~67[%]가 제거되었고, $NaOH$ 베블링량의 증가 및 암모니아의 MR의 증가에 따라 제거율이 증가하였다. NO_x 는 $NaOH$ 수용액 증기에 의해 제거율이 크

게 영향을 받았으며, SO_x는 NH₃(MR)의 증가에 따라 제거율은 증가하였으나, 전계의 세기에는 크게 의존하지 않았다. NO-SO₂-CO₂-Air-N₂계의 에어로졸 입자는 회백색의 비결정형상이며, 질산암모늄 혹은 황산암모늄인 것으로 확인되었다.

[참고문헌]

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", 放電プラズマによるガス状環境汚染物質の処理技術に関する総合的研究, pp.69~78, 1994.
5. Akira Mizuno, Yoshifumi Yamazaki, Hiroshilto and Hiroshi Yoshida, "Ac energized ferroelectrical 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", 静電気學會講演論文集, 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ガス状環境汚染物質の処理技術に関する総合的研究 pp.59~68, 1994.