

SPCP+AC 중첩 방전 반응기에 의한 NOx의 분해 제거

Decomposition of NOx by SPCP+AC Superposing Discharge Plasma Reactor

선 상 권* · 우 인 성** · 황 명 환** · 박 동 화*** · 김 윤 선** · 山隈 瑞樹****

* 인천대학교 전기공학과 대학원

*** 인천대학교 전기공학과 교수

** 인천대학교 안전공학과 교수

**** 일본산업안전연구소 연구원

1. 서론

비열플라즈마를 형성하는 방법은 전자 beam 조사식과 전기방전법¹⁾이 있다. 이 두 방법의 공통점은 고에너지의 전자를 생성하여 플라즈마를 발생시켜 가스분자의 전자충돌과 이온화에 의해 free radical 반응에 의하여 가스분자를 분해시키는 것이다.

Penetrante²⁾에 의하면 전자빔법이 고에너지 전자를 생성하여 분해율이나 에너지 소모 측면에서도 더 좋은 방법으로 제시하고 있으나 X-ray 발생으로 인한 2차 오염의 단점이 있고, 전기 방전법은 종류면에서 구분해보면 Masuda와 Oda³⁾는 연면방전(Surface Induced Plasma Chemical Processing, SPCP)방식에 의한 아세톤같은 유기용제의 제거에 대해 연구하였으며 Mizuno⁴⁾는 Ferro electric packed bed corona방전을 이용하여 SOx, NOx제거에 대한 방향을 제시하였다. Civitano⁵⁾는 Pulsed corona방전을 이용하여 화력발전소에서 나오는 배기가스제거에 대한 연구를 하였다. 최근에는 Oda⁶⁾에 의해 단일 방전에 의한 실험보다는 전기방전과 함께 촉매

를 이용한다든가 첨가제를 사용하는 방법도 시도되고 있다. 그리고 Okubo⁷⁾에 의하여 Corona radical shower system 이라는 새로운 리액터로 NOx제거를 하고 있다. 배리어방전과 연면방전을 결합한 중첩 방전이 Ito⁸⁾에 의해 활발하게 연구되고 있으나 아직까지 저에너지에 의한 고분해효율을 갖는 방전반응기의 개발은 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 고에너지, 고분해율의 장점을 가진 연면방전방식과 저분해율의 코로나 방전방식을 중첩한 방전반응기를 개발하여 중첩방전시 NO와 NO₂의 농도, 유량, 주파수 및 방전에너지 등을 변화시켜 분해율을 측정하고 NOx분해에 있어서 방전중첩효과를 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 특별히 설계제작한 중첩(연면·코로나)방전 반응기의 구조를 그림1에 나타내었다. 연면방전 발생용으로는 판넬용

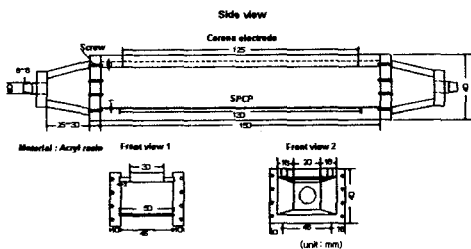


Fig. 1 Structure of Superposing Surface/Corona Mixed Reactor

방전전극((주)增田研究所製, 이하 연면방전 전극이라한다)을 사용하고 코로나 방전 발생용으로는 침상전극을 1줄당 21개를 3줄로 5mm 간격으로 매립한 어레이전극((주)春日電機製, 이하코로나 전극이라한다)을 사용하였다. 그림2는 유해가스 분해제거를 위한 공정도를 나타낸 것이다. 방전용 전원 중 코로나 발생을 위한 방전용 전원은 주파수 450Hz에서 2kHz까지 가변가능한 고

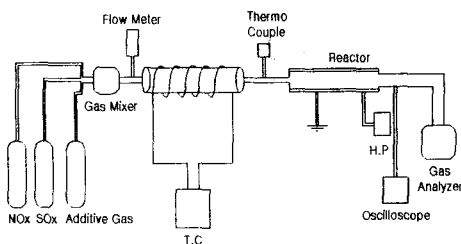


Fig. 2 Schematic of experiment

압발생기를 사용하였고 연면방전을 위한 방전용전원은 주파수 5kHz에서 20 kHz까지 가변가능한 고주파 고압 발생장치를 사용하였다. 샘플가스는 N_2 기본가스 1500ppm의 NO와 NO_2 가스를 N_2 가스로 300~500ppm으로 희석하여 사용하였다. 유해가스의 중첩방전시 분해전력은 오실로스코우프(Hewlett Packard Model 54601A)에 1000:1 고압프로브(H.V.RF Probe HV15HF

U.K)와 100:1 전류프로브(LEM PR30 U.K)를 연결하여 컴퓨터로 그 적을 1주기에 걸쳐 적분하여 구하였다.

중첩방전 플라즈마반응에 의한 유해가스의 분해실험은 자동온도조절기를 이용하여 가스의 온도를 $25^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ 로 미리 설정한 후 샘플가스를 유량계를 이용하여 가스혼합기에서 300~500ppm으로 희석시켜 유량계로 가스의 유량을 $1\text{ l/min} \sim 10\text{ l/min}$ 로 조정하여 중첩반응기에 주입한다. 연면방전은 $5\text{ kHz} \sim 20\text{ kHz}$ 로 주파수를 변화시키면서 $0 \sim 12\text{ kV}(0 \sim 80\text{ W})$ 로 전압을 조정하여 안정한 플라즈마 방전을 얻었고 코로나 방전은 $450 \sim 2\text{ kHz}$, $0 \sim 12\text{ kV}(0 \sim 80\text{ W})$ 로 플라즈마를 발생시켜 유해가스를 분해제거하였고, 중첩방전은 상부전원을 6W로 일정하게 유지시킨 상태에서 하부전원을 2W에서 20W까지 변화시키며 실험을 하였고, 그 반대의 경우에는 하부전원을 6W로 유지시킨 상태에서 상부전원을 1W에서 10W까지 변화시키며 실험을 하였다. 유해가스의 농도는 가스농도측정기(Ecom-A Plus, chemiluminescent NO/ NO_x Analyzer, Model 300-CLD,

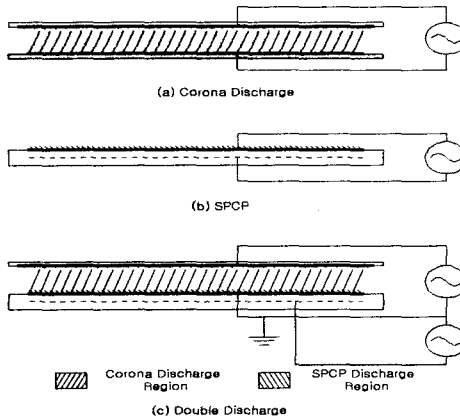


Fig. 3 Discharge mode

USA)를 이용하여 분석하였다.

그림 3은 중첩방전모드로서 상부전극은 침전극으로 되어 있으며, 하부전극은 스트라이프형상의 평판전극으로 구성되어 있다. 방전모드로서 (a)는 상부전극인 침전극에 전원을 인가한 상태이고 (b)는 하부전극인 평판전극에 전원을 인가한 상태이다. (c)는 이 두가지를 결합했을 때 나타나는방전현상이다.

3. 결과 및 고찰

그림4와 5는 SPCP와 AC코로나 중첩방전효과에 의한 NO가스의 분해율을 알아 보기 위하여 나타낸 그래프이다. NO가스의 초기농도는 N₂ balance 가스로 하여 300ppm과 500ppm으로 하였고 상부전원(코로나방전)의 주파수는 450Hz이고 방전전력은 0~9W까지 변화시켰으나 SPCP와의 중첩방전의 경우는 6W와 3.5W로 각각 고정하여 실험하였다. 하부전원(SPCP 연면방전)의 주파수는 10kHz이고 방전전력은 0~20W로 변화시켰고 유량은 2 l/min으로 고정하여 실험하였다. 여기서

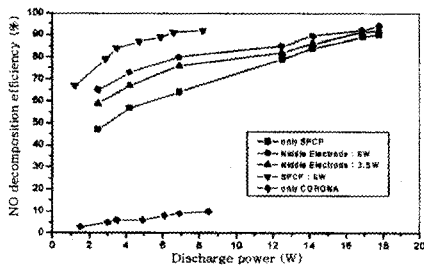


Fig. 4 Superposing discharge effect on NO decomposition(NO300ppm, N₂bal, Flow rate2 l/min)

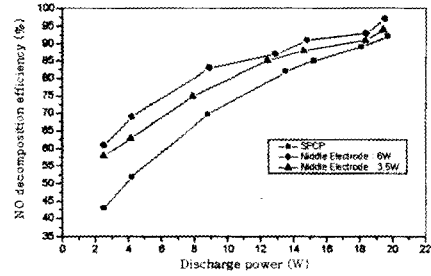


Fig. 5 Superposing discharge effect on NO decomposition (NO:500ppm, N₂ bal, Flow rate2 l/min)

NO의 농도 300ppm인 경우 코로나 방전만의 NO가스의 분해율은 최고치 12%이었고, 연면방전만의 분해율은 방전전력 18W에서 85%정도이었고, 중첩방전의 경우 상부전원 6W와 3.5W에 하부전원(연면방전)을 7W로 인가하여 중첩방전에 의하여 분해시킨 경우 연면방전만 인가한 것보다 분해율이 10(3.5W)~20(6W)% 증가한 것을 알 수 있다. 또한 연면방전을 저전력 6W로 일정하게 하고 상부전원을 변화시켰을 때의 분해율(SPCP:6W)은 상부전원(연면방전6W)일 때 45%이나 8W로 인가한 경우 90%로 분해에너지면에서 10%이상 더 높은 분해율을 얻었다. 즉 하부전극(연면방전)의 전력14W에서 NO가스의 분해율은 80% 정도이나 중첩방전의 경우 90%이었다. 이것은 상부전원의 주파수가 낮아 극성변화가 작기 때문으로 사료된다. 반대로 상부전원을 저전력으로 고정하고 하부전원(연면방전)을 변화시켜 중첩방전한 경우의 중첩효과는 거의 없었다.

그림 5의 초기농도 500ppm인 경우에서도 중첩방전에 의한 NO가스의 분해율은 상부전원이 6W인 경우 15%, 3.5W인 경

우에는 10%정도 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 중첩방전이 단일방전에 의한 분해율보다 더 높은 분해율을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있고 Ito[®]에 의한 연면방전과 Barrier 방전에 의한 결과보다도 더 높은 분해율을 얻었다.

그림 6과 7은 NO가스의 초기농도를 30~900ppm으로 변화시켰을때 SPCP와 중첩방전에 대한 분해율을 나타낸것으로 유량은 2 l/min 이다.

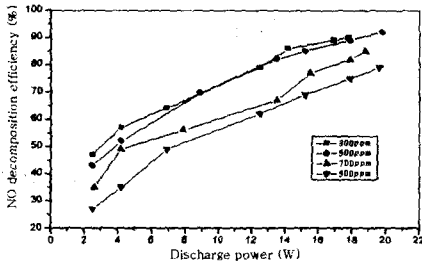


Fig. 6 Effect of concentration on NO decomposition(only SPCP, N₂ bal, Flow rate : 2 l/min)

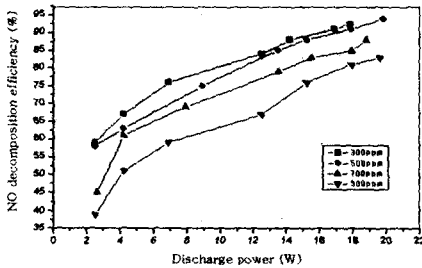


Fig. 7 Effect of concentration on NO decomposition(Middle electrode:3.5W, N₂ bal, Flow rate:2 l/min)

그림 6은 하부전극에 10kHz의 연면방전만을 인가한 것이고, 그림 7은 상부전원에 3.5W, 주파수 450kHz를 인가하고 일정하게

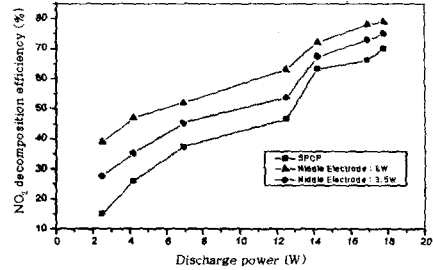


Fig. 8 Superposing discharge effect on NO₂decomposition(NO₂:500ppm, N₂bal, Flow rate:2 l/min)

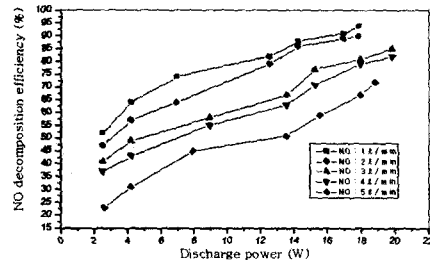


Fig. 9 Flow rate effect on NO decomposition(SPCP, N₂bal, NO : 300ppm)

유지시킨 상태에서 하부전원의 주파수는 10kHz로 하고 하부전원에 인가하는 전압을 변화시킨 실험이다. 이 두 가지 실험 모두 농도가 커질수록 분해율은 감소하였다. 이것은 초기농도가 커질수록 자유전자가 직접 NO분자와 충돌할 확률이 작아지기 때문으로 사료된다. 두 그림을 비교해 볼 때 중첩한 경우의 그림 7이 전체적으로 10% 이상 높은 분해율을 보이고있다. 그림 8은 그림 5와 같은 실험조건으로 NO₂의 분해에 대한 중첩방전의 효과를 나타낸 그래프이다. 상부전원에 주파수 450kHz, 방전전력 6W를 인가한 상태에서 하부전원의 주파수는 10kHz로 고정시키고 전압을 변화시킨

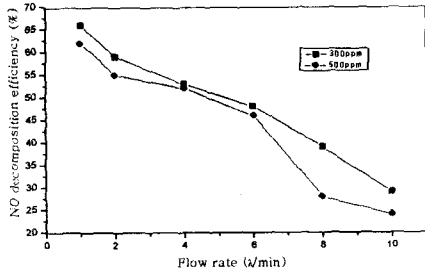


Fig. 10 Flow rate effect on NO decomposition (SPCP : 6W)

경우가 단지 하부전원만을 인가한 경우보다 20%이상 분해율이 높은 것으로 나타나고 있으며, NO₂ 가스 역시 중첩에 의한 상승효과가 나타나는 것으로 생각된다. 또한 NO와 NO₂가스의 분해율은 최고치 95%, 80%이었다.

그림 9는 SPCP만 인가한 경우 유량 변화에 대한 NO가스의 분해율을 나타낸 그래프로 NO가스의 초기농도를 300ppm으로 고정하였고, 유량을 1 l/min에서 5 l/min으로 변화시켜 실험하였다. 여기서 유량이 클수록 분해율이 낮아지는데 유량이 1 l/min인 경우, 방전전력이 18W에서 약 95%까지 분해가 되나 5 l/min에서는 같은 전력에서 약 70%정도 분해가 되어 25%정도 차이를 보이고 있다. 이는 유량이 클수록 반응기를 통과하는 체류시간이 작아지므로 분해율은 감소하는 것으로 사료된다.

그림 10은 SPCP상태에서 유량의 변화가 NO가스 분해율에 미치는 영향에 대한 실험으로, 농도는 300ppm과 500ppm의 NO가스를 2 l/min에서 10 l/min까지 변화를 주었고 하부전원은 6W로 고정시켰다. 2 l/min의 유량에서는 55%, 60%로 약 5%정도

의 분해율의 차이를 보이고 있으나 유량이 커질수록 분해율의 차이는 커지고 있다.

그림 11은 N₂가스를 balance로 하여 혼합된 500ppm의 NO가스를 유량 2 l/min, 방전전력 15W의 SPCP방전에 의한 분해율 80%일때의 분해후 가스를 FTIR (Fourier Transform Infrared)로 분석한 그림이다.

이 그림에서 보듯이 NO+N₂가스는 방전후 NO가스가 NO₂로 변환됨을 알 수 있고 미량의 N₂O가 생성된 것을 확인하였다. 이것은 Breault와 McLarnon⁹⁾이 제안한 $2NO^* \rightarrow N_2O + \frac{1}{2}O_2$ 의 래디컬반응에 의하여 생성된 반응물로 사료된다.

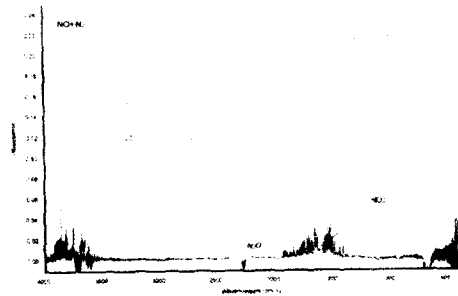


Fig. 11 Infrared absorbance spectrum of the gas residue (NO:500ppm, N₂, Flow rate:2 l/min, Discharge power : 15W)

4. 결론

특수설계 제작된 SPCP 와 코로나 방전을 중첩한 중첩방전 반응기에 의한 NO, NO₂ 가스를 SPCP와 AC코로나 방전의 중첩효과, 체류시간, 농도 및 주파수 등을 변화시켜 분해제거실험을 한 결과 다음과 같

은 결론을 얻었다.

1. SPCP에 의한 NO의 최대분해율은 방전전력 18W에서 80%이었고 AC코로나 방전에 의한 분해율은 8.5W에서 10%이었으나 증첩방전에 의한 분해율은 14W에서 90%로 증첩방전의 효과는 10% 이상 증가하였다.

2. 증첩 방전에 의한 NO와 NO₂의 분해율은 체류시간이 길수록, 초기농도가 작을수록 충돌주파수가 커져서 증가하였다.

3. NO와 NO₂ 가스의 분해율에 미치는 주파수의 영향은 주파수 5kHz 일때 최대분해율은 방전전력18W에서 85%이고, 주파수 20kHz일때 방전전력 18W에서 95%로 주파수가 증가할수록 단위시간당 전자의 발생량이 증가하기 때문에 증가 하였다.

참고문헌

- 1) 徳永興公 “電子ビーム照射による排ガス處理技術” 日本靜電氣學會誌, 19. 4, pp. 296~300, 1995.
- 2) B.M.Penetrante, M.C.Hsial, G.E.Vogtlin “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.
- 3) S.Masuda, T.Oda et al “Decomposition of gaseous organic contaminants by surface discharge induced plasma chemical Processing-SPCP” in conf.Rec.'92 IEEE/IAS annual Meeting, pp.1570~1574, 1992.

4) A.Misuno, H.H.Kim, K.Tsunida, K.Shimizu, T.Yamamoto “Experimental Approach to Enhance Efficiency of Non-thermal Plasma Process in Flue Gas Cleaning” Proceedings of NEDO Symposium on “Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air pollution Control” , pp.1~14, 1997.

5) L.Civitano “ Industrial Application of Pulsed Corona Processing to Flue Gas” ATO ASI Series, pp.103~130, 1993.

6) K.Shimizu, T.Oda “NOx Treatment Using Non-thermal plasma, Catalyst and Addition of Hydrocarbon” Proceedings of NEDO Symposium on “Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air pollution Control , pp.122~131, 1997.

7) T.Ohkubo, S.Kanazawa, Y.Nomoto, J.S.Chang, T.Adachi “Time Dependence of NOx Removal Rate by a Corona Radical Shower System” ,IEEE Trans IAs vol.32 NO.5 pp. 1058~1062, 1996.

8) 岸田治夫, 尾内弘樹, 田村征史, 伊藤泰郎 “放電重疊法によるオゾン生成の高收率化” 日本電氣學會論文紙A, 117卷.11号, pp. 1103~1108, 1997.

9) R.W Breault and C.McLarnon, “Reaction Kinetics for Flue Gas Treatment of NOx”, NATO ASI Series, G34, Part A, pp. 187~198, 1993.