

저온 플라즈마와 첨가제를 이용한 NOx 제거실험 및 수치해석 연구

채재우* · 문승일** · 김관영** · 김상우** · 박용광** · 이창민**

The Study of NOx Removal Experiment and Numerical Analysis Modeling using Chemical Addition with Non-thermal Plasma

J. O. Chae, S. I. Moon, K. Y. Kim, S. W. Kim, Y. K. Park and C. M. Lee

Key Words: Non-thermal Plasma, Numerical Analysis, NOx Removal

Abstract

To remove harmful gases from combustion exhaust gases, fundamental study on NOx removal using pulse corona discharge has been performed through experiments and simulations. The energy consumption should be decreased in order to apply non-thermal plasma technology to industry process. This work summarized the effects of H₂O and hydrocarbon additive in NOx removal efficiency. The Radical program is used to simulate high voltage discharge and the process of NOx removal. At last, experimental results were compared with simulation results to verify the reliability of this program.

1. 서론

Masuda(1986)에 의해 처음으로 플라즈마 기술이 유해가스 저감을 위해 수행되기 시작하였고, 그 가운데 펄스 코로나 방전을 이용하여 유해 물질을 함유한 배기가스를 처리하는 기술은 비록 재래적인 습식 탈황공정과 촉매를 사용하는 선택적 촉매 환원법이나 파일릿 규모 실험을 통해 부분적인 상용화 단계에 이른 전자빔 공정에 비해 늦게 개발되었지만, 기존의 공정들이 가지지 못한 여러 가지 장점들을 지니고 있어 활발한 연구 개발이 진행되고 있는 기술이다.

본 기술의 특징은 건식 공정으로 2차적인 폐수 처리 문제가 없고, 초기 설치비가 기존 공정에 비해 낮으며, 전기 집진기와 같은 기존의 다른 설비와 연계시키기가 쉬우며, 대기오염 물질의 동시 저감 가능성이 가지고 있는 것으로 알려졌다. 최근에는 NOx를 저감시키며 운전 경비를 줄이기 위한 다양한 방안이 활발하게 연구되고 있다.

실험적인 연구와 함께 수치해석 계산 프로그램의 연구개발을 통해 실제 실험결과를 예측 가능하게 하여 유해 가스 저감능력을 더욱 향상시키는 실험결과를 도출할 수 있는 새로운 방안을 찾고 그 저감특성을 분석하기 위한 연구가 함께 수행되고 있다.

이를 위해 펄스 코로나 방전에 의해 시작되는 스트리머 확산과 화학 반응 공정에 대한 특성을 파악하기 위해 세부적인 연구가 수행되었다. 현재까지는 펄스 코로나 방전에서의 물리적인 특성과 화학공정에 대한 이해가 다소나마 이루어지고 있으나, 실험적인 방법과 정성적인 방법에 한정

* 인하대학교 기계공학과 교수

** 인하대학교 기계공학과 연소공학연구소

되고 있으며, 배기가스 저감공정에 관계되는 화학반응식과 방전 작용에 대해서 만족할 만한 모델이 개발되지는 않은 상태이며, 실험결과와 수치해석 모델링 결과의 비교 값은 큰 차이를 보이고 있다.

수치계산 프로그램의 연구 개발은 반응기 작동 조건을 최적화시키고, 배기가스 저감 공정에서 다른 성분들에 의한 영향을 조사하기 위해 반드시 수행되어야 하며, 더욱이 산업시설에의 적용을 위해서는 에너지 소모, 부산물의 조성과 펄스 파워공급의 비용에 관한 데이터가 더욱 필요로 하고 있다.

본 연구에서는 저온 플라즈마 기술을 이용하여 대기환경의 주된 오염물인 NOx 제거 실험을 하며 Radical 프로그램의 시뮬레이션 결과와의 비교를 통해 실험결과에 대해 검증하여 산업체 대형공정에서의 프로그램의 적용 가능성을 검토한다.

2. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 그림 1과 같이 전원, 펄스 공급장치, 샘플링 가스공급장치, 반응기 및 분석장치로 구분된다.

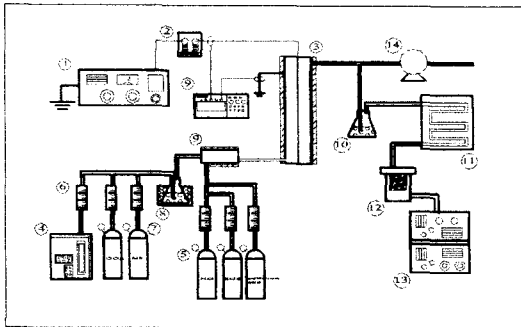


Fig.1 실험장치 개략도

①Pulse generator, ②Transformer, ③Reactor, ④ Air Compressor, ⑤NO additive tank, ⑥Flow meter, ⑦CO₂, N₂ tank, ⑧H₂O injector, ⑨ Pre-heater, ⑩H₃PO₄, ⑪Gas cooler, ⑫Filter, ⑬ NOx analyzer, ⑭Fan

Table 1은 실험에 사용된 펄스 발생 장치의 전기적 특성을 나타낸 것이다.

Table.1 Specification of power supply and pulse generator

Power Supply	Pulse Generator
AC 220V를 15KV까지 승압	Hydrogen Thyatron ГГИ-1000/25
전류: 0~ 50mA	Pulse length : < 600 ns
	Peek pulse voltage : 15KV
Transformer로 전압 3배 승압	Voltage rising rate : < 3 ns/KV
	Frequency : ~900 Hz
Reactor	stainless steel Wire - Cylinder Type

펄스 switch는 Hydrogen Thyatron을 사용하였고, Table 2는 펄스발생기에 사용된 Hydrogen Thyatron switch의 사양을 나타낸 것이다.

Table.2 Characteristic of ГГИ-1000/25

Contents	Min. value	Max. value
pre-heating voltage	6.0 kV	6.6 kV
operating voltage	5.0 kV	25 kV
Grid control voltage	500	-
pulse current		1000 A
average current		1 A
pulse average current	3 A	
pulse length		50 μ s
current raising speed		4000 A/ μ s
Grid control pulse raising time	1500 V/ μ s	2500 V/ μ s
Frequency		50,000

3. 실험결과

3.1 수분량에 의한 NOx 저감 효율

Fig.2는 온도 113°C, 수분량 1.15와 12.1%의 대기조성에서 NO, NOx 저감 효율을 나타낸 것이다. 수분량 1.1%조건에서 에너지 16.3Wh/m³ 공급시 NOx 저감율은 거의 변화가 없고, NO 저감율은 26%이다. 수분량이 12.1%에서 에너지 16.7Wh/m³이 인가되었을 때 NO는 65%, NOx

는 32%의 저감율을 보여 수분량이 NO, NOx 저감율을 상승시키는 것으로 나타났다.

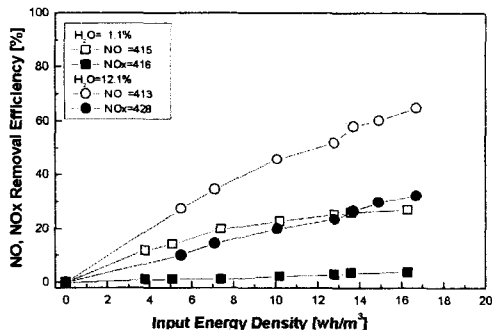


Fig.2 NO, NOx removal efficiency depending upon input energy density for different Humidity at Air, T 113 °C

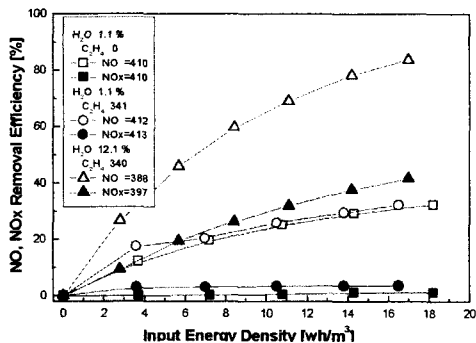


Fig.3 NOx removal efficiency depending upon input energy density for different H₂O and C₂H₄ at Air, T 110°C.

Fig.3은 수분이 첨가제와 더불어 NO, NOx 저감효율을 더욱 향상시키는 것을 보여주는 그림으로, 온도 110°C, 수분 1.1%의 대기조성에 C₂H₄ 350 ppm를 첨가한 것과 온도 110°C, 수분 12.1%의 대기조성에 C₂H₄ 340ppm를 첨가한 조건에서 공급 에너지의 증가에 따른 NO, NOx 저감 효율에 관한 실험이다. 수분량이 1.1%일 때 C₂H₄ 0ppm과 340ppm 첨가시 두 조건 모두 NO는 약 35%, NOx는 4%의 저감 효율을 보여 거의 저감효율의 차이를 보이지 않았으나, 수분량을 12.1%로 증가시켰을 때 NO는 84%, NOx는 42%로 저감율이 크게 증가했음을 알 수 있다. 위의 결과로부터 수분은 자체로서의 첨가제 역할보다는 다

른 첨가제와 NO, NOx의 반응을 활성화시키는 작용을 하여 저감율을 더욱 증가시키는 촉매제 역할을 수행하는 것으로 사료된다.

3.2 C₂H₆에 의한 NOx 저감 효율

Fig.4와 Fig.5는 온도 109°C, 수분 12.1%의 대기 조성에서 반응제 C₂H₆의 첨가 농도에 따른 NO, NOx 저감 효율을 나타낸 것이다. Fig.6과 Fig.7은 온도 108°C, 수분 12.1%의 배기 조성에서 반응제 C₂H₆ 첨가 농도에 따른 NO, NOx 저감 효율을 나타낸 것이다. NO 405ppm, C₂H₆ 339ppm, 에너지 16.8Wh/m³를 공급할 때 NO는 94%, NOx는 42%가 저감되었다. C₂H₆는 NOx저감율 증가에는 큰 영향을 미치지 못하고 주로 NO를 NO₂로의 전환을 상승에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

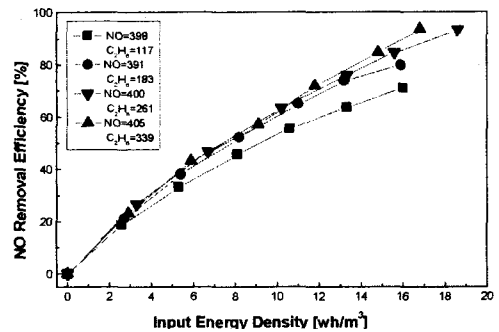


Fig.4 NO removal efficiency depending upon input energy density for different C₂H₆ concentration. at Air, H₂O 12.1%, 109 °C.

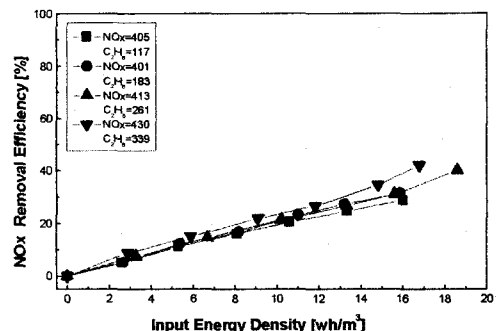


Fig.5 NOx removal efficiency depending upon input energy density for different C₂H₆ concentration. Air, H₂O 12.1%, 109 °C.

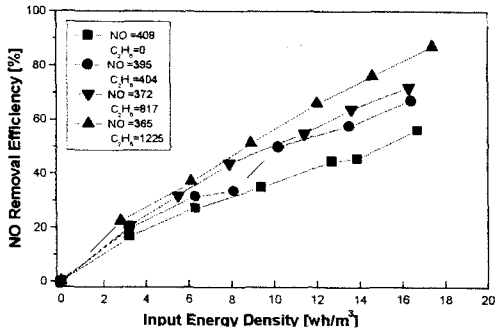


Fig.6 NO removal efficiency depending upon input energy density for different C_2H_6 concentration, at Flue gas, H_2O 12.1%, $91\text{ }^\circ\text{C}$.

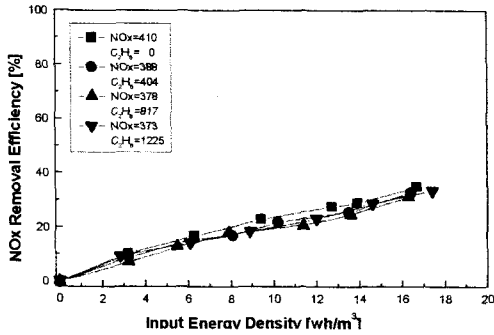


Fig.7 NO_x removal efficiency depending upon input energy density for different C_2H_6 concentration at Flue gas, H_2O 12.1%, $91\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 C_2H_4 에 의한 NO_x 저감 효율

Fig.8과 Fig.9는 온도 $114\text{ }^\circ\text{C}$, 수분량 12.1%의 대기조성에서 C_2H_4 농도 339ppm, 678ppm, 1060ppm 첨가시 NO , NO_x 제거 실험에 대한 결과를 나타내었다. 그림으로부터 NO 404ppm, NO_x 404ppm과 C_2H_4 1060ppm의 대기조성에서 2.5Wh/m^3 공급시 저감효율은 NO 87%, NO_x 36%을 나타냈고, 공급 에너지가 증가함에 따라 저감효율이 증가하여 16Wh/m^3 공급시 저감효율은 NO 가 97%, NO_x 가 45%의 저감율을 보였다. C_2H_4 가 678ppm에서 5Wh/m^3 에너지를 공급할 때, NO 는 100%, NO_x 는 40%가 저감되었다. C_2H_4 의 첨가량이 증가할수록 작은 에너지 공급량에서도 NO , NO_x 의 저감율이 상승하는 경향을 나타내지

만, C_2H_4 1060ppm의 첨가에서는 NO_x 의 저감율이 오히려 감소하는 것으로 나타났다.

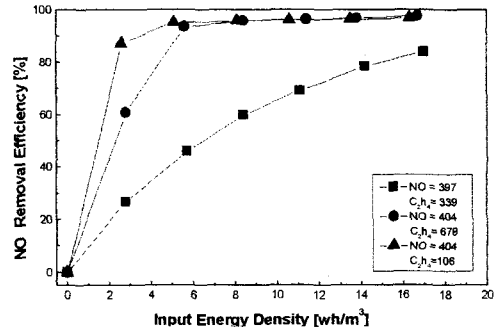


Fig.8 NO removal efficiency depending upon input energy density for different C_2H_4 concentration at Air, H_2O 12.1%, $114\text{ }^\circ\text{C}$.

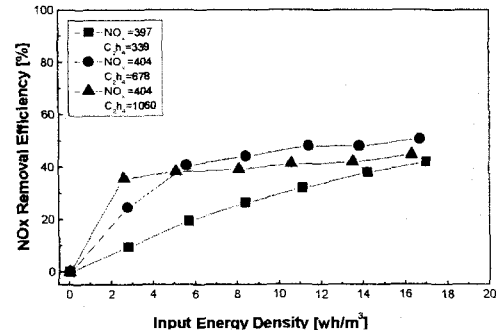


Fig.9 NO_x removal efficiency depending upon input energy density for different C_2H_4 concentration at Air, H_2O 12.1%, $114\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig.10과 Fig.11은 온도 $91\text{ }^\circ\text{C}$, 수분량 12.1%의 배기 조성에서 C_2H_4 농도 424ppm, 742ppm, 1060ppm 첨가시 에너지인가에 따른 NO , NO_x 저감 효율을 나타내었다. C_2H_4 1060ppm, NO 368ppm, NO_x 371ppm의 조건에서 에너지 7.3Wh/m^3 를 공급할 때, 저감율은 NO 98%, NO_x 52%를 나타내었다. 모사가스 조건에서 저감효율의 특성을 살펴보면 배기조성이 대기 조성보다 같은 NO 저감율을 갖기 위해 더 많은 에너지 공급량이 필요로 하는 것으로 나타났고, C_2H_4 의 첨가량이 증가하였을 때는 오히려 NO_x 저감효율이 감소하여 탄화 수소계의 첨가시의 NO_x 저감 기구에 대한 정확한 이해를 통해 C_2H_4 최적 첨가비율에 대한 연

구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

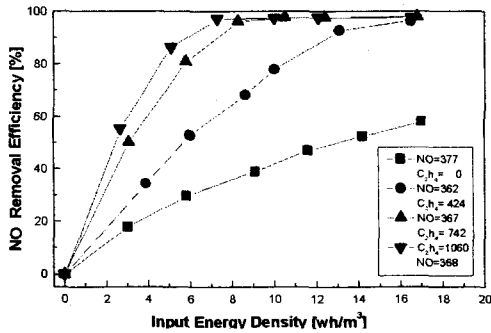


Fig.10 NO removal efficiency depending upon input energy density for different C₂H₄ concentration at Flue gas, H₂O 12.1%, 91 °C.

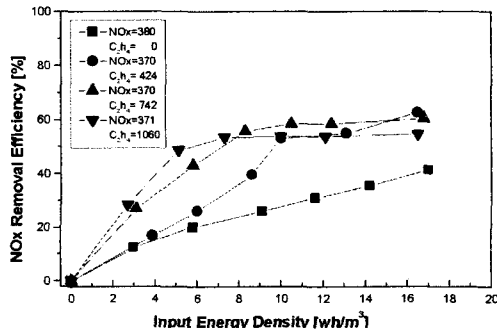


Fig.11 NOx removal efficiency depending upon input energy density for different C₂H₄ concentration. at Flue gas, H₂O 12.1%, 91 °C.

4. Simulation 결과와 실험 결과의 비교

Fig.12는 온도 109°C, 수분 12.1%의 대기조성에서 반응제 C₂H₆의 404 ppm 첨가에 따른 NO, NOx 저감 효율을 실험 결과치와 simulation 결과치를 비교하여 나타낸 것이다.

또한, Fig.13은 온도 114°C, 수분 12.1%의 대기조성에서 반응제 C₂H₄ 첨가 농도에 따른 NO, NOx 저감 효율을 실험치와 simulation 결과치를 비교하여 나타낸 것이다.

두 경우 모두, 탄화 수소계의 반응제가 NOx 제거에 큰 영향을 미치는 결과를 보여주

고 있다. Fig.13의 경우 NO의 제거 효율에서는 실험치가 simulation 결과 치보다 훨씬 좋은 제거효율을 나타내고 있다. 이는 반응기 내에서 C₂H₄에 의한 반응이 다른 구성물에 의하여 훨씬 활발하게 일어나고 있다는 것을 알 수 있다.

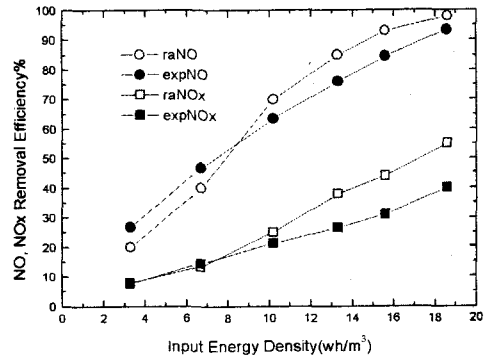


Fig.12 Comparison between experimental and simulation results on NOx and NO removal efficiency depending upon input energy density for C₂H₆ addition 404 ppm at Air, H₂O 12.1%, 109°C, and NOx(400ppm) and NO(395ppm)

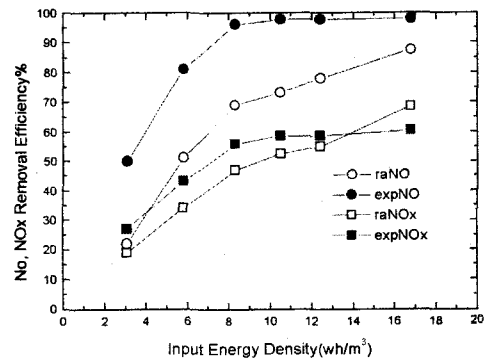


Fig.13 Comparison between experimental and simulation results on NOx and NO removal efficiency depending upon input energy density for C₂H₄ addition 1060 ppm at Air, H₂O 12.1%, 114°C, and NOx(404 ppm) and NO(404 ppm)

5. 결론

본 연구는 반응기에 공급되는 가스의 조성을 변화시켜 외부의 입력 에너지, 초기 조건, 첨가물의 주입 등 여러 요소들을 변화시키면서 유해 배출물인 NO_x의 제거효율을 실험 및 RADICAL 4.3 프로그램을 통한 수치해석 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 연구에서 입력전압 30kV 이상, 공급전력 20Wh/m³ 이상에서 NO의 제거효율이 뚜렷이 증가하는 결과로부터, 유해가스 제거를 위한 최소의 공급전력이 가스의 조성 및 실험조건에서 각각 존재함을 알 수 있었다.

2. 대기조건보다 배기 조건에서 NO의 제거효율이 감소하는 결과로부터, 스트리머 코로나 방전에서 화학 반응특성이 안정적인 가스인 CO₂ 특성이 유해가스 제거효율을 저감시키는 요인임을 알 수 있었다.

4. 1~12% 수분량의 첨가에 따라 제거율이 상승되었으나, 그 상승범위는 작아서 첨가제의 역할보다는 다른 첨가제들의 탈질 성능을 배가시키는 역할을 수행하는 것으로 나타났다.

5. C₂H₄와 C₂H₆는 NO 제거율 향상에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 C₂H₄가 C₂H₆ 보다 NO 제거 성능 향상에 더 큰 기여를 하는 것으로 나타났다.

후기

본 연구는 POSCO 석좌교수 기금으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) Kim, K.Y. et al.: NO_x removal experiment on the stainless steel pickling process using non-thermal plasma, 14th Int. Sym. on Plasma Chem., Czech Republic, Aug. 1999.
- (2) A. Mizuno, H.H.Kim, K. Tsunoda, K.

Shimizu, S. Tanaka and T. Yamamoto "Experimental Approach to Enhance Efficiency of Non-thermal Plasma Process in Flue Gas Cleaning" NEDO Symposium on Non-Thermal Discharge Plasma Technology for Air Contaminant Control 1997, pp.1-10, 1997

- (3) 목영선·김병기·남인석·장래웅 "저온 플라즈마를 이용한 탈황 및 탈질시 화학반응기구에 대한 해석 및 운전전력 저감방법" RIST 研究論文 第112卷 第3號(1998)