

펄스 스트리머 방전을 이용한 NOx 제거

논문
10-8-8

Removal of NOx by Pulsed Streamer discharge

고희석*, 박재윤*, 김건호*
(Hee-Seog Koh, Jae-Yoon Park, Gun-Ho Kim)

Abstract

In this paper, we have investigated the removal characteristics of NOx by pulsed corona discharge with a multi-pointplane electrode where a magnetic field is applied in the discharge region. The efficiency of NOx removal was measured and analyzed as a function of pulse frequency, gas flow rate, NOx initial concentration, magnetic flux density. In this result, the highest removal efficiency of NOx was obtained at the following operating conditions: the frequency = 400[Hz], gas flow = 1[l/min], initial concentration = 400[ppm] and magnetic flux density = 0.36[T].

Key Word (중요 용어) : D_e-NO_x (질소산화물제거), Corona discharge(코로나방전), Non-thermal plasma (비열플라즈마)

1. 서 론

최근 당면하고 있는 심각한 대기환경문제는 산성비(acid rain), 지구 온난화(global warming), 오존층 파괴(ozone layer depletion) 그리고 스모그(smog)등을 들 수 있다. 대기오염의 주된 물질은 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 탄소 산화물(CO_x) 및 분진 등이 있고, 이들은 화석연료의 다량 사용으로 인해 날로 증가되고 있으며, 이들 중 질소산화물은 화력발전소와 같은 고정발전원과 자동차와 같은 이동발생원에 의해 발생한다^{1~2)}. 이와 같은 질소산화물은 연소과정에서 연소시의 고온에 의해 공기중의 질소와 산소가 반응하여 생성된다.

NO는 대기중 배출되어 대기중의 O₃, O₂, 수분 등에 의하여 NO₂, NO₃, N₂O₄, N₂O₅등으로 산화되는데, 이들 중의 대부분은 NO₂ 이며, 이들이 공기중의 에어로졸 상태로 녹아서 산성비가 되거나 태양광선에 의하여 광화학 스모그를 형성한다³⁾. 이들로 인한 피해는 매우 광범위하여 인체에 있어서 주로 호흡기질환을 유발시키고, 눈을 자극하여 시각장애를 일으키며, 금속재료를 부식시키거나 식물의 성장에도 크게 영향을 미친다. 따라서, 지금까지 질소산화물 제거기

술로는 공기/연료 (air/fuel)의 혼합과 습식공정에서의 수세법과 알카리흡수법, 액상환원법 및 건식공정에서의 접촉환원법과 무촉매 환원법 등이 화력발전소와 같은 대형 고정발전원의 배기가스 정화장치에 이용되어왔으며^{4~5)}, 또한 전기방전을 이용한 배기가스 정화 기술에도 여러가지 방법이 있다. 이 방법들은 반응기의 전극 형태와 전원의 형태에 의존하며, 이들 기술들은 다양한 가스오염물질의 처리에 적용될 수 있고, 어떤 경우에는 공존하는 오염물질의 동시제거에 대한 능력도 가지고 있다. 반응기 전극구조는 강한 전계를 발생시켜 코로나 방전을 용이하게 하기 위해 작은 직경의 방전선, 바늘 혹은 날카롭게 처리된 금속 전극을 사용하며, 공급전력은 직류, 교류, 그리고 펄스전원이 사용된다. 펄스전원에 의한 처리기술은 고전압 펄스방전을 이용하여 넓은 범위를 전리시켜 플라즈마화하여 생성된 O나 OH등의 라디칼에 의한 화학반응을 이용한 것으로 질소산화물 제거에 새로운 제거대책기술로서 유망시 되고 있다. 이러한 방법에 의한 연구로는 코로나 방전(corona discharge), 부분 방전 (partial discharge in ac ferroelectric pellet layer), 펄스 스트리머방전 (pulse streamer discharge), 연면방전(surface discharge) 및 무성방전(silent discharge)등이 있으며, 이들 방법들은 주로 2차적인 환경오염을 발생시키지 않는 첨단기술로 인식되고 있다^{6~15)}. 본 연구에서는 다중 침대평판형 반응기를 사용하여 질

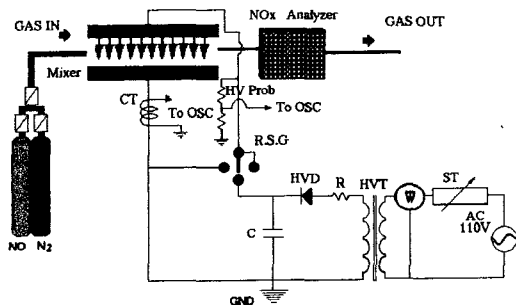
* : 경남대학교 전기공학과
접수일자 : 1997년 2월 17일
심사완료 : 1997년 9월 4일

소산화물(NO_x)을 펄스 코로나방전을 이용하여 N₂, O₂ 등의 무해가스로 전환시키는데 목적이 있다. 실험은 자계하에서 인가되는 구형파 펄스의 주파수, 가스의 유량, 가스의 초기농도, 자속밀도의 크기변화에 따른 NO_x의 제거특성을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 실험장치의 구성도는 그림 1과 같다. 실험장치는 그림에서 나타낸 것과 같이 직류 구형파 펄스전압을 공급할 수 있는 전원장치, 방전 플라즈마를 발생시켜 NO_x 가스를 분해시키는 반응기, 방전전압, 전류, 전력 및 NO_x의 제거량을 측정하는 각종의 측정장치로 구성되어 있다. 전원장치는 그림 1에서와 같이 고전압 변압기(20[kV], 2[A]), 고전압 안정저항(50[kΩ]), 고전압 다이오드(5[kV] 4개) 및 평활 콘덴서(4.8[nF] 20[kV], 7개)로 반파 정류회로를 구성하여 직류전압을 발생시켰다. 또한 구형파 펄스전압의 발생은 평활회로를 거친 직류를 R.S.G(Rotating Spark Gap) 스위치로서 발생시켰다. R.S.G 스위치는 원통형 아크수지기로 제작하였다. R.S.G의 전극재료는 강한 내구성을 가진 스테인레스 봉을 사용하였고, 끝이 반구체 모양인 금속막대를 회전전극으로 사용하였다. 전극간 간격은 1[mm]로 하였다. 또한, 구형파 펄스전압의 주파수는 구동모터의 회전수로서 조절 할 수 있도록 되어 있으며, 본 연구에서 사용된 주파수는 60, 150, 300, 400[Hz]이다. 측정장치는 NO_x의 가스농도를 측정하기 위하여 영

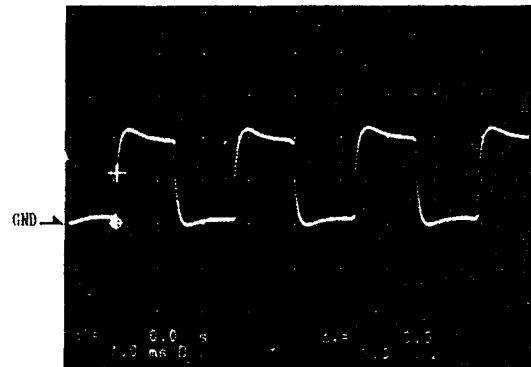


FM : flow meter HVD : high voltage diode ST : sliduces
C : capacitor[33.6μF] OSC : oscilloscope(powerpro 610)
W : powermeter R.S.G : rotating spark gap switch
HVT:high voltage transformer R:stability resistance[50KΩ]

그림 1. 실험장치의 구성도

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

국의 Rotork Automation社의 NO_x Analyzer 440을 사용하였다. 방전시 전압의 파형을 Pulse Electronic社의 High Voltage Probe(50[kV] 2000:1)를 이용하여 Nicolet社의 Power pro-610 디지털 오실로스코프로 측정하였다. 이 때 측정된 구형파 펄스전압의 파형을 그림 2에 도시하였다. 방전시 방전전력은 HIOKI社의 3156 Clamp-On Power Meter로 측정하였다.



4 [kV/div], 1.0[ms/div]

그림 2. 인가전압의 파형

Fig. 2. Applied voltage wave form

실험에 사용한 반응기는 다중 침대평판형 반응기를 사용하였고 그 구조를 그림 3에 도시한다. 다중 침대평판형 반응기는 아크릴 덕트속에 알루미늄 전극을 양쪽에 부착하였다. 그리고 한쪽 전극표면에 침상전극을 부착하여 방전전극으로 사용하였다. 이때 침의 개수는 66개, 갭의 간격은 18[mm] 반응기의 높이는 25[mm], 길이는 300[mm], 침의 길이는 5[mm]로 구성하였다. 본 실험에서는 플라즈마의 안정과 방전전력을 저감시키고, NO_x의 제거율을 높이기 위하여 전기장과 직각으로 자기장을 인가했다. 이때 사용된 자석은 Samarium -Cobalt 재료로 만들어진 영구자석을 사용하였다. 이것의 표면 자속밀도는

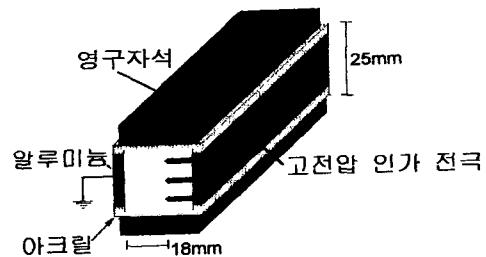


그림 3. 다중 침대평판형 반응기

Fig. 3. Multipoint-plane type reactor

1.08[T]였고, 외부자료를 형성한 경우의 반응기 내부에서의 자속밀도는 0.36[T]이고, 외부자료를 제거하였을 경우는 0.27[T]이었다.

실험은 상온 대기압상태에서 행하여 졌으며, 반응기 내부의 자속밀도를 0.27 및 0.36[T]로 변화시키고, 가스의 유량은 유량계를 사용하여 조절 하였으며, 초기농도를 실험 목적에 따라 조절한 후 정상상태가 되도록 10분 정도 유지시키고, 인가전압의 증가에 따른 NO_x 제거특성을 조사하였다. 실험에서 사용되어진 파라미터는 구형과 펄스전압의 주파수를 60, 150, 300 및 400[Hz]로 NO_x 가스의 유량을 1, 3, 및 5[l/min]으로, NO_x의 초기농도를 400, 750, 1000 및 1350[ppm]의 농도로 설정하여 각각의 파라미터에 대하여 NO_x의 제거특성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 방전특성

구형과 펄스전압을 인가하였을 경우 주파수에 따른 소비전력의 형태를 그림 4에 도시한다. 소비전력의 특성은 구형과 펄스의 주파수가 증가하면 증가하고 또한, 인가전압을 증가시켜도 증가하는 형태로 나타났다. 주파수가 높아질수록 방전 회수가 늘어나기 때문이며 전압이 증가하면 방전플라즈마가 더욱 활성화 되기 때문이다.

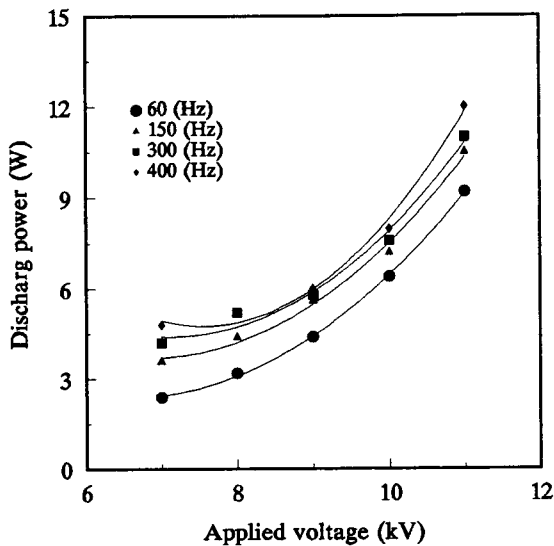


그림 4. 입력전압과 방전전력의 특성
Fig. 4. Discharge power characteristics on input voltage

3.2 구형과 펄스 주파수에 따른 NO_x 제거 특성

그림 5는 NO_x의 초기농도가 1350[ppm]인 샘플가스를 유량 1[l/min]으로 흘리면서 반응기에 인가되는 구형과 펄스전압을 변화시켰을 때 NO_x의 제거율을 인가전압의 변화에 따라서 도시한 것이다. 이때의 반응기 내부 자속밀도는 0.27[T]였다. NO_x 제거효율은 구형과 펄스전압의 주파수가 증가하면 상승하였다. 이는 펄스의 주파수가 증가함으로써 단위시간당 방전 회수가 늘어나고 NO_x를 제거하는 시간이 연장되어 효율이 증가되는 것으로 해석할 수 있다.

주파수가 400[Hz]일 때가 60[Hz]일 때 보다 약 2.6배정도로 높은 NO_x 제거 효율을 인가전압의 상승에 따라 도시하였다. 구형과 펄스전압이 11[kV]이고 펄스의 주파수가 400[Hz]일 때 75[%]의 제거효율을 나타내었다.

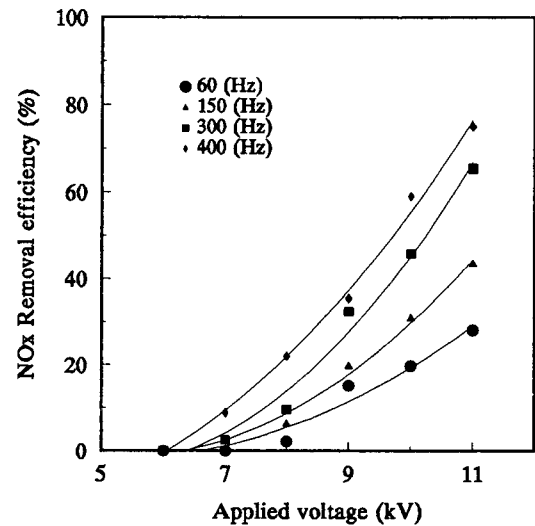


그림 5. 주파수에 따른 NO_x 제거 효율
Fig. 5. Dependence of NO_x removal efficiencies on frequency

3.3 가스의 유량에 따른 NO_x 제거 특성

초기농도가 1350[ppm]인 경우 구형과 펄스의 주파수가 400[Hz]인 전압이 인가되고 자속밀도가 반응기 내부에서 0.27[T]인 경우 인가전압 변화에 따른 가스 유량이 NO_x 제거 효율에 미치는 영향을 그림 6에 도시하였다. 가스 유량에 따른 NO_x의 제거효율은 유량이 증가할수록 제거율은 전 인가전압 범위에서 감소하였다. 이는 유량이 증가할수록 분해 하고자 하는 NO_x 가스가 방전영역에 체류하는 시간이 짧아져 제거율이 감소되는 것으로 사료된다. 즉, NO_x 제거율은 반응기내에서 가스 체류시간에 관계함을 알

수 있다. 반응기 내에서의 가스 체류시간은 유량이 1[l/min]일 때 8.8초, 3[l/min]일 때 2.93초, 5[l/min]일 때 1.76초이다. 그리고, 제거 효율은 1[l/min]일 때 75%의 가장 높은 효율을 나타내었다.

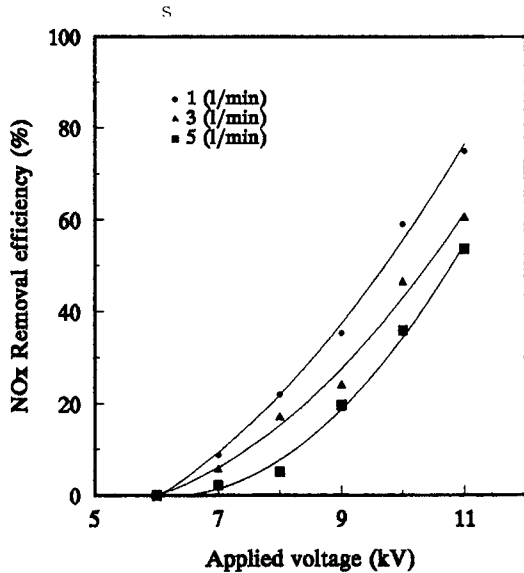


그림 6. 가스유량에 따른 NO_x 제거 효율

Fig. 6. Dependence of NO_x Removal efficiency on gas flow rate

3.4 가스의 초기농도에 따른 NO_x 제거 특성

그림 7은 가스의 유량이 1[l/min]이고, 펄스의 주파수가 400[Hz]이며, 반응기 내부의 자속밀도가 0.27[T]였을 때 NO_x 초기농도에 따른 제거특성을 도시한 것이다. 그림에서와 같이 초기농도의 변화의 전 범위에서 인가전압의 상승에 따라 NO_x가 감소하였다. NO_x 제거율은 초기 농도가 적은 경우에 NO_x 제거 효율이 높았다. 이는 NO_x 제거시 초기농도가 높으면 같은 에너지를 인가하였을 때 제거되는 분자의 양이 낮은 초기농도를 가진 경우와 같은 양을 감소시키므로 방출되는 NO_x량이 많은 것으로 해석할 수 있다.

3.5 자속밀도의 변화에 따른 NO_x 제거특성

그림 8은 가스의 유량이 1[l/min]이고 초기농도가 1350[ppm]인 경우 구형과 펄스의 주파수가 400[Hz]일 때 자속밀도가 0, 0.27, 0.36[T]의 조건에서 인가전압의 상승에 따른 NO_x 제거율을 도시한 것이다. 그림에서와 같이 자속밀도가 증가할수록 NO_x의 제거율은 증가하였다. 이는 방전 영역에 자계가 인가되면 플라즈마의 밀도가 상승된다. 전계만이 인가된 경우 침대평판형 반응기에서 가장 단점으

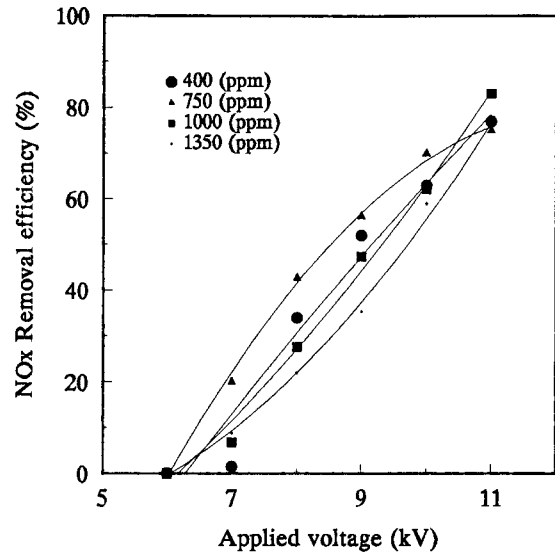


그림 7. 초기농도에 따른 NO_x 제거 효율

Fig. 7. Dependence of NO_x Removal efficiency on initial concentration

로 지적되어온 침과 평판사이의 방전형태가 삼각형으로 되면서 나타나는 침전극 주위의 비플라즈마 영역이 존재하여 이를 통과하는 NO_x 가스분자가 제거되지 않은 채 통과됨으로 이로 인한 제거효과가 감소하였다. 그러나, 자기장의 인가로 이 비플라즈마 영역이 플라즈마 영역이 확장됨으로서 제거 효율이 상승되는 것으로 생각된다.

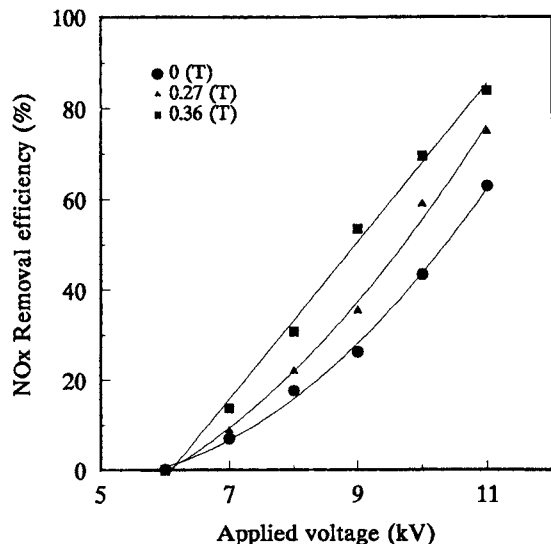


그림 8. 자속밀도에 따른 NO_x의 제거 효율

Fig. 8 Dependence of NO_x Removal efficiency on magnetic flux density

4. 결 론

자계중에서 다중 침대평판 반응기에 구형과 펄스 전압을 인가하고, 펄스의 주파수, 가스의 유량, NO 가스의 초기농도, 자속밀도 변화를 파라메타로 하여 NO_x의 제거특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

[1] 구형과 펄스의 주파수가 증가할 수록 NO_x의 제거효율이 높으며, 펄스의 주파수가 400[Hz]때가 제거효율이 가장 높았다.

[2] 유량이 증가함에 따라 NO_x의 제거율은 감소하였다. 유량이 1[l/min]일 때가 제거효율이 가장 높았으며, 에너지 수율은 같은 인가전압에서 유량이 증가될수록 에너지 수율이 높았다.

[3] 초기농도가 증가함에 따라 NO_x 제거특성은 인가전압의 증가와 함께 감소하였으나, 제거율은 400[ppm]의 농도일 때 제거되는 효율이 가장 높았다.

[4] 반응기 내부의 자속밀도가 증가될 수록 NO_x의 제거율과 에너지 수율이 크고, 자속밀도가 0.36[T]였을 때 가장 효과가 높았다.

* 본 연구는 1996년도 경남대학교 교내 학술 연구조성비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Chang, "Energetic electron induced plasma processes for reduction of acid and greenhouse gases in combustion flue gas", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.1-32, 1993.
2. Bernie M. Penetrante et al, "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control", Part A Preface, 1992.
3. 최의소, 조광명 "환경공학", 청문각, 1993.
4. A. Czernichowski, "Gliding discharge reactor for H₂S valorization or destruction", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part B, Springer-Verlag Pub.Co., PP.371-385, 1993.
5. 임제빈, 전병영, "대기오염과방지기술", 동화기술, 1994.
6. Alok Kumar Chakrabarti, Akira Mizuno, Kazuo Shimizu, Tsutomu Matsuoka, and Satoshi Furuta, "Gas cleaning with semi-wet type plasma reactor", IEEE transactions on industry application. VOL. 31, NO.3, PP.500-505, 1994.
7. 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.
8. G. J. Pietsch, D. Braun, and V. I. Gibalov, "Modeling of dielectric barrier discharges", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.279-286, 1993.
9. Akira Mizuno, Yoshifumi Yamazaki, Hiroshilto, and Hiroshi Yoshida, "Ac energized ferroelectric pellet bed gas cleaner", IEEE Trans. on IAS, Vol.28, No.3, pp.535-540, 1992.
10. Akira Mizuno, Yoshifumi Yamazaki, Sadami Obama, Eiki Suzuki, and Ken Okazaki, "Effect of voltage waveform on partial discharge in ferroelectric pellet layer for gas cleaning", IEEE Trans. on IAS, vol. 29, No.2, pp. 262-267, 1993.
11. Kazuo Shimizu, Hiroyuki Sone, Akira Mizuno, "Effect of water on NO_x removal using pulsed discharge plasma", 靜電氣學會講演論文集, PP.355-358, 1993.
12. Senichi Masuda and Hideyuki Nakao, "Control of NO_x by positive and negative pulsed corona discharges", IEEE transactions on industry application. VOL.26, NO.2, PP. 374-383, 1990.
13. Eiki Suzuki, Kazuo Shimizu, Ken Okazaki, Akira Mizuno, "Removal of NO_x by plasma chemical reaction", 靜電氣學會講演論文集, PP. 213-216, 1991.
14. Kazuo Shimizu, Akira Mizuno, "Removal of NO_x in the exhaust gas from a diesel engine using pulsed plasma", 靜電氣學會講演論文集, PP.491-494, 1992.
15. 保田賢士, "パルスプラズマによる脱窒", 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. 53-58, 1994.

저자소개



고희석

1942년 8월 21일생. 1966년 부산대학교 전기공학과 졸업. 1985년 중앙대학교 전기공학과 졸업(공학). 현재 경남대학교 전기공학과 교수. 대한전기학회 평의원.



김건호

1970년 8월 14일생. 1995년 2월 경남대학교 전기공학과 졸업. 1997년 2월 경남대학교 전기공학과(석사). 1997년 3월-8월 진로플라즈마(주) 연구원.



박재윤

1960년 4월 15일생. 1986년 경남대학교 전기공학과 졸업. 1991년 8월 인하대학교 전기공학과 졸업(공학). 1991년 9월-1992년 2월 일본 山形대학 객원 연구원. 1996년 7월-1997년 8월 Canada McMaster Univ. Post-Doc. 1992년 3월-1997년 현재 경남대학교 전기공학과 조교수.