

PPCP 장치를 이용한 NO_x 저감에 대한 실험적 연구

An Experimental Study of NO_x Reduction Using PPCP

정 태 용* · 허 문 회**

Tae-Yong Chung · Moon-He Hur

(1997년 2월 24일 접수, 1997년 6월 10일 채택)

ABSTRACT

The confidence of new technology development for NO_x components elimination is obtained as conclusion based like followings;

- 1) The technology using PSC spark is a excellent methods for NO_x components elimination above 70% without by-product pollutants.
- 2) Some materials like Oxgzen, Vaporized Water and Ammonia, increase the of NO_x elimination by staged addition.
- 3) Enviromental conditions like pulse frequency and peak voltage are the important desing factors for pollutants elimination effects.
- 4) As the PSC technic is the up-to-date one for pollutions elinilnation the research and development must be executed continuously for the purpose of theoretical establishment. And the application field must be broaden in future.

1. 서 론

산업 기술의 발달과 더불어 유해성 물질의 배출로 인한 지구의 환경오염 문제는 범 지구적인 문제로써 공해 제거에 관한 연구의 중요성이 그 어느때보다 절실히 요구되고 있다.

공해 문제의 가장 중요하고 직접적으로 영향을

미치는 대기오염의 주된 원인은 연소이며, 연소는 인간에게 필수적인 것이다. 그러나 연소에 의해 발생하는 오염물질은 지구의 온난화 및 산성비, 스모그현상, 오존층 파괴 등의 심각한 형태로 나타나고 있다. 국내에서는 99년부터 NO_x와 SO_x의 배출 기준을 350ppm과 270ppm으로 규제를 강화할 방침이다.

* 국민대학교 기계공학과

** 충주산업대학교 안전공학과

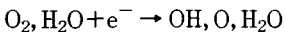
이와 같은 대기오염 물질 중에 NO_x 및 분진 입자를 제거하기 위하여 종래에는 가스 제거 장치와 분진 입자 제거 장치를 별도로 장착하여 과대한 설치비와 많은 공간의 점유 및 부대시설을 필요로 하여 이의 개선이 요구되어 왔다.

이러한 추세에 따라 최근에 각광받고 있는 것이 Pulse-induced plasma chemical process¹⁻³⁾(이후 PPCP라고 함)을 이용한 유해 가스 제거 방식이다. 전기집진기등의 원리로 많이 이용되고 있는 코로나 방전은 반응 기내에서 유해 가스 및 분진 입자들이 큰 전위차에 따라 이온화 및 하전되는 현상이다. 그러므로 본 연구에서는 PPCP를 사용하여, NO_x 성분저감률 변화에 대하여 연구하고자 한다.

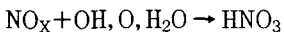
2. 플라즈마를 이용한 유해가스 저감원리

PPCP 방전은 pulse corona 방전에 의해 브러시 같은 형태의 전류채널(current channel)을 형성하는데, 이를 유광(streamer)이라 한다. 유광은 두 전극 사이를 10⁶~10⁷cm/sec의 속도로 전파하며, 원자, 분자를 이온화하여 자유전자들을 방출한다.

열평형에 있는 저온의 질소 산화물은 PPCP 방전에 의하여 활성이 극대로 높아짐으로서 충돌, 병진 등의 물리적 효과와 이로부터 발생하는 고에너지의 전자들이 강력한 전기장에 의하여 빠른 속도의 운동을 행하게 된다. 이때 발생된 고에너지 전자들은 주위의 안정 화합물을 단원자 또는 이온 상태로 분해시키게 된다. 즉,



의 상태가 되어 여기에 NO_x가 반응하게 되면



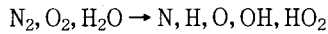
와 같이 질산으로 산화된다.

한편 수분이나 질소 성분이 없는 경우에는 일산화질소의 전자 구조 배열이 PPCP의 높은 고주파 방전 에너지에 의하여 단원자 분자로 변화되어 N₂와 O₂로 환원된다. 이와 같은 현상을 이용하여 NO_x를 분해 제거한다.

PPCP 방전에 의한 처리과정은 다음의 3가지로 구분된다.

(1) PPCP 방전은 활성 자유 전자(active free election)를 생성하는데 이는 가스분자를 분리시켜

활성 자유기(active free radicals)를 형성하며, 이들은 다음과 같이 반응한다.

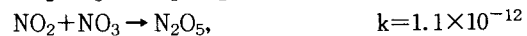
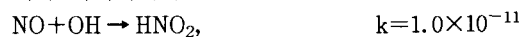


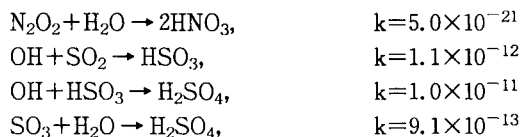
이때 PPCP 방전에 의한 전자충격에 의해 분자가 이온화 및 원자상태로 분리되는 과정은 Table 1⁹⁾과 같고 이렇게 분리된 이온 및 원자가 원자-원자끼리 이온-이온간, 원자-분자간의 재결합하는 반응식은 Table 2⁹⁾에 주어진다. 이들 Table에 주어진 분리 및 재결합 비율은 전극 사이에 13.56MHz의 고주파를 가해서 얻어진 결과로 본 연구에서는 단지 참고 사항일 뿐이고 PPCP에 의한 분리 및 재결합에 관한 연구는 앞으로의 과제이다.

Table 1 Separation by eletron impact, ionization formula and reaction ratio within high frequency 13.56MHz

separation formula by electron impact	separation ratio(cm ⁻³ s ⁻¹)
e+O ₂ →O+O+e	1.3×10 ⁻⁹
e+O ₂ →O+O(¹ D)+e	4.6×10 ⁻⁹
e+O→O(¹ D)+e	2.7×10 ⁻⁹
e+O ₂ →O ₂ ⁺ +2e	2.0×10 ⁻¹⁰
e+NO→N+O+e	1.0×10 ⁻⁹
e+NO→NO ⁺ +2e	1.0×10 ⁻¹⁰
e+N ₂ →N+N+e	7.8×10 ⁻¹⁰
e+N ₂ →N ₂ (A)+e	4.6×10 ⁻⁹
e+N ₂ →N ₂ ⁺ +2e	9.4×10 ⁻¹¹
e+N ₂ O→N ₂ +O+e	5.4×10 ⁻⁹
e+N ₂ O→N ₂ +O(¹ D)+e	6.75×10 ⁻¹⁰
e+N ₂ O→N ₂ (A)+O+e	6.75×10 ⁻¹⁰
e+N ₂ O→N ₂ O ⁺ +2e	3.11×10 ⁻¹⁰
e+N ₂ O→N ₂ ⁺ +O+2e	6.13×10 ⁻¹³
e+N ₂ O→NO ⁺ +N+2e	1.62×10 ⁻¹¹
e+N ₂ O→N ₂ +O ⁺ +2e	1.0×10 ⁻¹¹
e+N ₂ O→NO+N+e	1.03×10 ⁻¹²

(2) 활성자유기는 위에 언급한 반응보다는 NO_x, SO_x와 산화 반응하여 산으로 되는 반응이 더욱 지배적이다.





그리고 NH₃와 같은 염기를 첨가함으로써 고형 물이 된다.

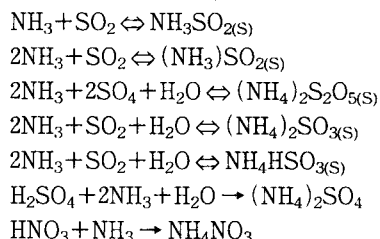


Table 2 Recombination reactor formula of atom-atom, atom-molecule, ion-molecule, molecule-molecule and reaction ratio within high frequency 13.56MHz

possibility formula of recombination	separation ratio
O → O(s)	1000 s ⁻¹
N ₂ O ⁺ → N ₂ O	5.0 × 10 ⁴ s ⁻¹
N ₂ ⁺ → N ₂	5.0 × 10 ⁴ s ⁻¹
O ₂ ⁺ → O ₂	5.0 × 10 ⁴ s ⁻¹
NO ⁺ → NO	5.0 × 10 ⁴ s ⁻¹
O ⁺ → O	5.0 × 10 ⁴ s ⁻¹
N ⁺ → N	5.0 × 10 ⁴ s ⁻¹
O + O(s) → O ₂	1 cm ⁻³ s ⁻¹
N + O(s) → NO	1 cm ⁻³ s ⁻¹
N ₂ + O(s) → N ₂ O	0.01 cm ⁻³ s ⁻¹
N ₂ ⁺ + N ₂ O → N ₂ O ⁺ + N ₂	7.0 × 10 ⁻¹⁰ cm ⁻³ s ⁻¹
O(¹ S) + N ₂ O → N ₂ O + O(³ P)	3.1 × 10 ⁻¹⁰ cm ⁻³ s ⁻¹
O ⁺ + N ₂ O → NO ⁺ + NO	3.2 × 10 ⁻¹⁰ cm ⁻³ s ⁻¹
O + NO ₂ → NO + O ₂	9.3 × 10 ⁻¹² cm ⁻³ s ⁻¹
O(¹ D) + N ₂ O → NO + NO	7.2 × 10 ⁻¹¹ cm ⁻³ s ⁻¹
O(¹ D) + N ₂ O → N ₂ + O ₂	4.8 × 10 ⁻¹¹ cm ⁻³ s ⁻¹
O(¹ D) + NO → O + NO	1.5 × 10 ⁻¹⁰ cm ⁻³ s ⁻¹
O(¹ D) + N ₂ → O + N ₂	3.0 × 10 ⁻¹¹ cm ⁻³ s ⁻¹
N ₂ (A) + N ₂ O → N ₂ + N ₂ O	7.7 × 10 ⁻¹² cm ⁻³ s ⁻¹
N ₂ (A) + O ₂ → N ₂ + O + O	2.4 × 10 ⁻¹² cm ⁻³ s ⁻¹
N ₂ (A) + NO → N ₂ + NO	1.5 × 10 ⁻¹¹ cm ⁻³ s ⁻¹
N + NO → N ₂ + O	3.1 × 10 ⁻¹¹ cm ⁻³ s ⁻¹
O + O + m → O ₂ + m	5.0 × 10 ⁻³³ cm ⁻⁶ s ⁻¹
O + NO + m → NO ₂ + m	1.1 × 10 ⁻³¹ cm ⁻⁶ s ⁻¹
O + N ₂ + m → NO ₂ + m	5.0 × 10 ⁻³⁸ cm ⁻⁶ s ⁻¹
N + N + m → N ₂ + m	7.0 × 10 ⁻³³ cm ⁻⁶ s ⁻¹
N + O + m → NO + m	9.0 × 10 ⁻³³ cm ⁻⁶ s ⁻¹

(3) 액상이나 고형 물질의 제거는 기존에 사용

되고 있는 전기 집진기(Electrostatic precipitator) 나 필터 등을 사용한다.

3. 실험방법

3.1 시료가스중의 NO 농도 변화

시료가스는 NO 농도 480ppm의 표준가스를 사용하였고 간접 가열 모체는 열용량이 큰 오일을 이용하여 가열중 상태 변화가 발생하지 않도록 하였으며 표준가스에 N₂를 희석시켜 330, 120ppm NO로 농도를 변경시켜 사용하였다. 또한, O₂, 수증기 및 NH₃등의 가스를 첨가시킬 경우에도 각 첨가 가스량 만큼 N₂의 양을 감소시킴으로서 NO 농도는 항상 일정 농도를 유지하도록 하였다.

3.2 시료가스 유량 변화

시료가스 유량 변화는 매분당 5, 10, 15 ℓ 의 3가지로 구분하여 변화시키면서 NO_x의 저감효과를 관찰하여 본 연구의 가장 적합한 유량 조건을 구하고자 하였다. 이때의 조건은 반응장치 온도가 120℃ 이고 N₂만으로 조성된 330ppm NO로 하였는데, 이는 첨가 물질에 의한 화학적 변화를 최소화하고 실제로 배출되는 연소가스의 온도를 참고하여 설정한 것이다.

3.3 산소 첨가

실제 연소 장치에서 발생하는 연소 가스에는 반응하지 못한 산소 농도가 일정량 존재하게 된다. 실질적으로 이것은 산소가 NO 성분을 산화시키는 현상이 발생하게 되므로 이같은 현상에 접근시키고자 하는 의도에서 8Vol%의 산소를 첨가시켜 PPCP 반응장치에서의 효과를 구하고자 하였다.

3.4 수증기 첨가^{4~8)}

NO_x를 저감시키는 방법 중 수증기를 첨가시키는 방법은 일반적으로 널리 알려져 있는 방법중 하나이다. 따라서 본 실험에서는 수증기를 30Vol% 정도 첨가시키면서 PPCP 반응장치에서의 NO_x의 저감효과를 관찰하였다. 수증기를 30Vol%로 유지시키기 위하여 물을 일정 수면으로 고정시키면서 매분당 노즐을 통과하는 양을 측정하는 예상실험

을 실시한 결과, 수면의 높이가 25cm 정도일 때 시료가스량에 대하여 첨가되는 수증기 양이 30Vol%로 유지되는 것을 확인하고 물통의 설치 위치를 수면의 높이가 25cm가 유지되도록 고정 설치하여 실험을 행하였으며, 물 부피 및 가스 부피는 측정 온도에서의 과열 수증기 표를 이용하여 계산하였다.

3.5 암모니아 첨가

실험용 시료 NO가스에 산소를 첨가시키면 NO₂ 성분이 증가하게 되는데 이를 감소시키는 방법으로 알칼리 성분(NH₃)을 첨가시켜 고형의 물질로 중화시키는 방법이 있다. 따라서 반응기 직전에서 NH₃를 첨가하였으며 첨가량은 전체 유량의 0.02% 정도이므로 NH₃ 첨가시 발생할 수 있는 온도를 고려하지 않았다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 시료가스 유량 변화에 따른 PPCP 방전효과

Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3은 반응기 온도를 120°C로 하고 330ppm NO를 N₂만으로 조성한 경우로서 시료가스 유량을 매분당 5 l, 10 l 및 15 l로 변화시킬 때 PPCP 방전효과에 의하여 NO, NO₂ 및 전체적인 NO_x(NO+NO₂) 농도 변화상태를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 시료가스 유량이 증대됨에 따라 전체적인 NO_x 최대 감소율은 각각 90% 및 77%로 크게 저하되고 있는데 이러한 영향으로부터 공급되는 NO_x량에 따라 감소율 목표치에 맞는 최적설계 조건이 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉, 시료가스 유량이 증대 될 수록 PPCP장치가 대형화되고 소비 전력량은 커져야만 최대 감소율 목표치에 도달할 수 있다. 한편, 본 연구의 실험 장치에서는 NO₂ 발생량이 10 l/min의 유량일 때 5 l/min나 15 l/min의 경우보다 많게 생성되고 있는 점이 매우 흥미롭다. 이는 PPCP에 의한 NO 물질의 산화반응이 매우 활발하게 진행되고 있음을 보여주고 있으므로 이 유량에 대하여는 차후에 실험조건으로 설정하여 더욱 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

4.2 시료가스의 NO 농도 변화에 따른 PPCP 방전효과

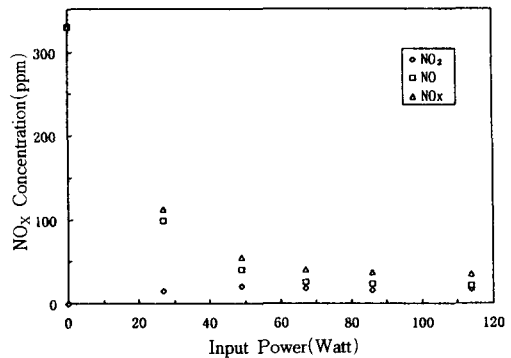


Fig. 1 Reactor Temperature 120°C, Sample Flow rate 5 l/min, 330ppm NO in N₂ Balance

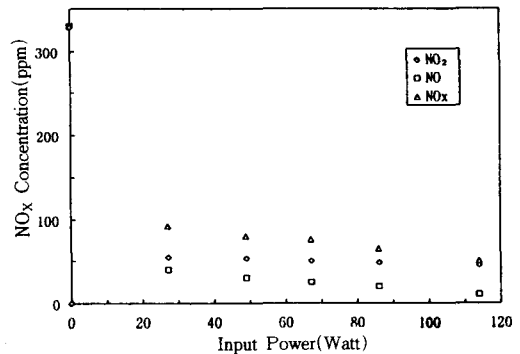


Fig. 2 Reactor Temperature 120°C, Sample Flow rate 10 l/min, 330ppm NO in N₂ Balance

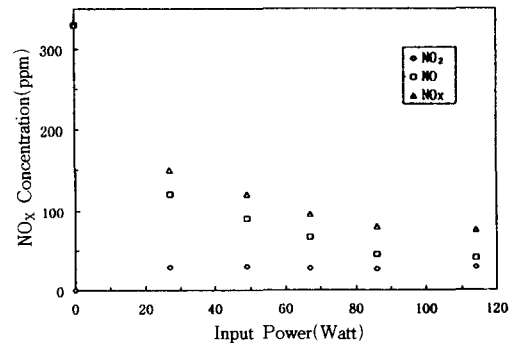


Fig. 3 Reactor Temperature 120°C, Sample Flow rate 15 l/min, 330ppm NO in N₂ Balance

Fig. 4는 첨가물질 없이 N₂에 NO농도만으로 조성시킨 후 반응기의 온도를 120°C, 시료유량을 10 l/min로 한 경우의 PPCP 방전효과

과를 나타낸 것이다. 전체적인 NO_x의 최대 감소율은 75%로 나타났으며 이때 NO는 8ppm, NO₂ 발생량은 22ppm으로서 전형적인 감소 경향을 보였다.

Fig. 2의 330ppm NO 농도인 경우와 비교하여 10%에 달하는 더 우수한 저감효과가 나타난 현상으로부터 NO_x 농도가 클수록 최대 저감률은 크게 떨어지게 되므로 처리할 NO_x 농도에 따른 최적치가 설계시에 고려되어야 사실을 알 수 있다.

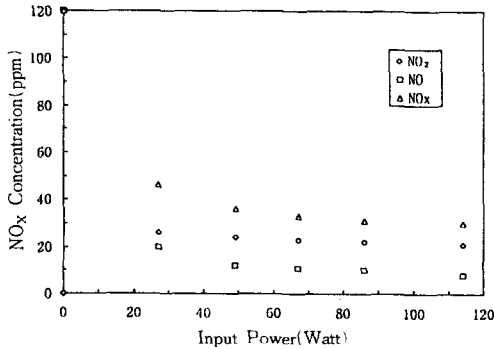


Fig. 4 Reactor Temperature 120°C, Sample Flow rate 10 l/min, 120ppm NO in N₂ Balance

4.3 첨가가스에 따른 PPCP 방전효과

4.3.1 산소 첨가에 따른 변화

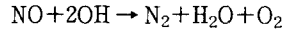
Fig. 5는 Fig. 4와 같은 조건에 8Vol% O₂를 첨가한 경우를 보여주고 있다. Fig. 4의 경우와 비교하여 NO 농도는 현저하게 감소되어 거의 100%에 가까운 저감효과를 보았으나 NO의 산화물인 NO₂ 농도는 크게 증가하는 현상이 나타났는데 70W 부근에서 최대치를 나타내다가 점차 감소하여 최종적인 최대 NO_x 농도 감소율은 O₂를 첨가하지 않은 경우보다 3%정도 우수한 결과로 나타났다. 이 결과로 볼 때, 본 실험 장치에서의 산화작용은 70W 부근에서 가장 활발히 진행된다는 것을 알 수 있다. 즉, 첨가시킨 산소분자가 70W 부근에서 매우 활성화되어 NO와의 산화반응이 크게 촉진되었음을 짐작할 수 있다.

4.3.2 산소 및 수증기 첨가에 따른 변화

Fig. 6은 Fig. 5와 동일한 조건에 30Vol% H₂O를 첨가시킨 경우를 보여준다. Fig. 5의 경우와 비교하여 NO 농도 저감속도가 전력상승에 따라 약

간 빨라지는 경향이 나타났으며 저감효과도 보다 선명하였다. 또한 NO 성분의 산화작용 결과로 나타나는 NO₂증가 및 감소 추세는 수증기를 첨가시키지 않은 경우보다 매우 둔화되어 최대 NO_x 감소량은 오히려 첨가하지 않은 경우보다 약간 증가되었다. 이는

$NO + O^* \rightarrow NO_2$ (* : Excited 상태를 나타냄)
로 표현되는 산화작용이, 수증기 첨가 영향으로 발생하는



와 같은 NO 환원반응 때문에 약간 둔화되어 발생한 것으로 사료된다.

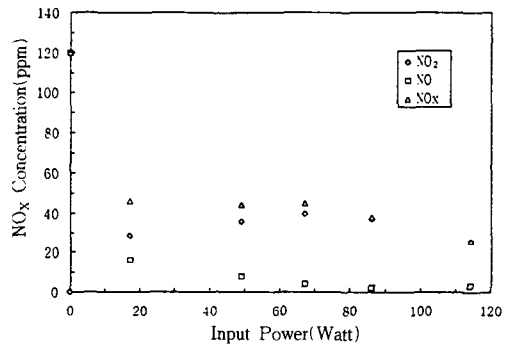


Fig. 5 Reactor Temperature 120°C, Sample Flow rate 10 l/min, 120ppm NO in Balance+8Vol. % O₂

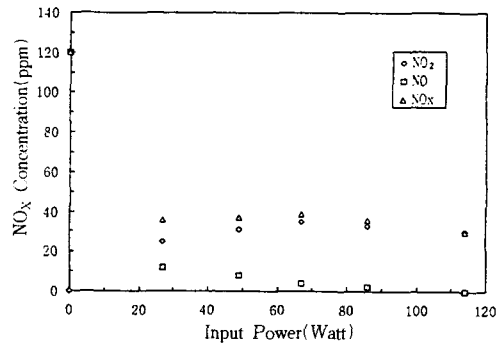
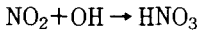


Fig. 6 Reactor Temperature 120°C, Sample Flow rate 10 l/min, 120ppm NO in N₂ Balance+8Vol. % O₂+30Vol. % H₂O

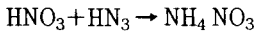
4.3.3 산소, 수증기 및 암모니아 첨가에 따른 변화

Fig. 7은 Fig. 6과 동일한 조건에 0.02Vol% NH₃를 첨가시킨 경우를 보여준다. Fig. 6의 경우와 비교하여 NO 감소효율은 크게 감소하였으며

감소속도도 전력상승에 따라 매우 늦어지는 경향이 나타났으나 전체적인 NO_x 최대 감소량은 가장 우수하여 82%에 달하는 저감효과로 나타났다. 한편 NO₂ 농도 경향은 입력 전력이 50W인 부근에서 최대치를 나타냈으나 점차 감소하여 거의 저감되는 경향을 보였다. 이 같은 현상은 산화된 NO₂ 성분이 수증기의 성분인 수산기(OH)와



의 반응을 통하여 질산으로 변화되었다가 첨가시킨 알칼리 성분이 HN₃에 의하여



와 같은 중화작용으로 고체 형태의 염으로 석출된 것으로 생각된다. 실제로 이 과정에서 석출되었다고 판단되는 고체물질은 입력된 NO 농도가 ppm 양에 불과하여 확인할 수는 없었으나 장기적인 사용에서는 점차 누적되어 그 효과가 나타날 것으로 사료된다.

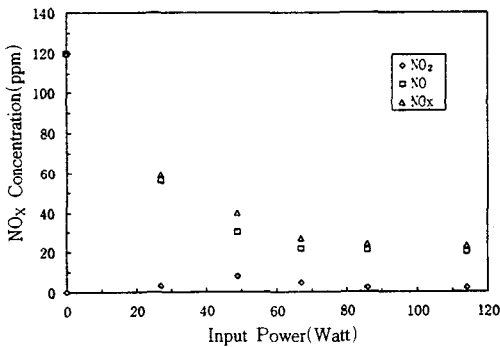


Fig. 7 Reactor Temperature 120°C, Sample Flow rate 10 l/min, 120ppm NO in N₂ Balance+30Vol. % H₂O+0.02Vol. % NH₃

4.3.4 반응기 온도 변화에 따른 PPCP 방전효과

Fig. 8은 반응기 온도를 15°C로 유지시키고 120ppm NO를 N₂만으로 조성시킨 경우를 나타냈다. Fig. 4에서의 120°C인 경우와 비교하여 입력시키는 전력량 증대에 따라 NO 감소 경향이 크게 약화되었고 NO₂증대 경향도 매우 완만해지는 형태로 나타났는데 이는 산화 및 환원의 양반응이 온도 저하의 영향때문에 활성이 감소한것 때문인 것으로 판단된다. 결과적으로 전체적인 NO_x 농도 최대 저감률은 반응기 온도가 120°C인 경우보다 크게 낮아진 70% 정도로 나타난 점을 볼 때 반응기에서의 온도가 저감 작용에 매우 중요한 요인임을

확실하게 알 수 있다.

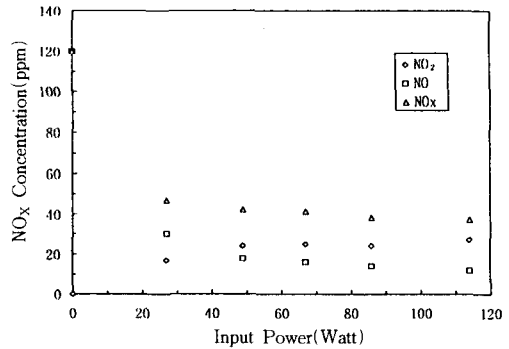


Fig. 8 Reactor Temperature 15°C, Sample Flow rate 10 l/min, 120ppm NO in N₂ Balance

4.3.5 입력펄스 주기 변화에 따른 PPCP 방전효과

Fig. 9는 반응기 온도가 120°C이고 N₂만을 조성시켜 330ppm NO 농도의 시료가스를 로터의 회전속도를 조절하여 펄스의 주파수를 1500Hz까지 변화시킨 경우를 나타낸 것이다. 그림에서 잘 나타난 바와 같이 250Hz 부터 NO산화물이 NO₂는 거의 변화없이 일정한 값을 유지하는 것으로 보아 펄스 주파수는 일정값 이상으로 증대시켜도 NO의 산화작용은 펄스 주파수의 증대와 함께 지속적으로 증대함으로서 결국 전체적인 NO_x 농도 저감은 펄스 주파수 증가에 따라 지속적으로 진행되고 있음을 보여주고 있다. 즉, 단위시간 내에 고전압 펄스가 많이 존재할수록 NO 물질이 환원되는 현상이 더욱 뚜렷하게 나타났다.

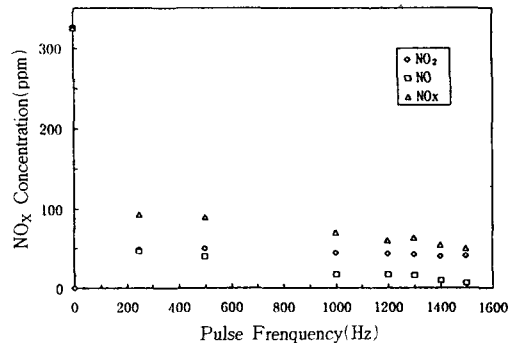


Fig. 9 Reactor Temperature 120°C, Sample Flow rate 10 l/min, 330ppm NO in N₂ Balance, Increase the Input Pulse up to 1500Hz in 90W Power

5. 결 론

이상과 같이 PPCP 방전을 이용하여 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시료가스 유량을 증대시키면 최대 NO_x 저감률은 크게 저하하는 경향이 있다.
- 2) 시료가스에 산소를 첨가시키면 산화작용이 매우 촉진되어 NO 농도가 현저하게 감소되는 저감효과가 나타났으며, 본 실험장치에서는 70W 부근에서 가장 활성화된 산화현상을 보였다.
- 3) 시료가스에 산소 외에 수증기를 첨가시키면 NO 농도 저감 속도가 약간 빨라지며 저감효과도 더욱 확실하게 나타났다. 또한 NO 농도가 수증기에 의하여 환원되는 현상때문에 산화되어 NO₂로 변화하는 작용이 크게 둔화되었다.
- 4) 시료가스에 산소, 수증기 외에 알카리 성분(NH₃)을 첨가시키면 NO 감소율은 크게 감소되고, 전체적인 NO_x의 최대 감소량은 가장 우수하여 82%에 달하는 저감효과를 보였다.

참 고 문 헌

- 1) G. N. Glasoe, J. V. Lebacqz, "Pulse Generator", McGraw-Hillbook Company, INC, p. 173, 1948.
- 2) Norman Chigier, "Energy, Combustion and Environment", McGrawHill, 1981.
- 3) C. P. Fenimore, "Formation of Nitrogen Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames", 13th Symposium(Int.), p. 373, 1971.
- 4) J. Blackens, B. Stets and J. Meeters, "Mechanism of Prompt NO Formation in Hydrocarbon Flames", 16th Symposium (Int.), p. 1055, 1976.
- 5) 동력자원연구소, "질소 산화물 저감대책 연구", 연구보고서, August, 1987.
- 6) F. L. Dryer, "Water Addition to Practical Combustion System-Concepts and Application", Sixteenth Symposium(Int.), p. 279, 1976.
- 7) E. Valdmais, D. E. Wulfhorts, "The Effect of Emulsified Fuels and Water Induction on Diesel Engines", SAE paper 700736, 1970.
- 8) C. J. Walder, "Reduction of Emission from Diesel Engines", SAE paper 730214, 1973.
- 9) 대한환경공학회, 대한환경공학회 춘계 논문초록집, 1993.
- 1) G. N. Glasoe, J. V. Lebacqz, "Pulse Generator", McGraw-Hillbook Company,