

Dielectric packed-bed 플라즈마 반응기를 사용한 NO_x 제거 특성에 관한 연구

김응복 · 김동욱* · 정영식[†] · 최충석* · 김용하

인천대학교 전기공학과 · *한국전기안전공사 부설 전기안전시험연구원
(2000. 6. 20. 접수 / 2001. 6. 25. 채택)

NO_x Removal Characteristics by the Dielectric Packed-bed Plasma Reactor

Eung-Bok Kim · Dong-Ook Kim* · Young-Sik Chung[†] · Chung-Seog Choi* · Yong-Ha Kim

Department of Electrical Engineering, Inchon University · *Electrical Safety Laboratory Research Institute
(Received June 20, 2000 / Accepted June 25, 2001)

Abstract : The removal characteristics of nitrogen oxides (NO_x) by the dielectric (Al₂O₃) packed-bed plasma reactor are experimentally investigated. Reactor is packed with 5[mm] diameter Al₂O₃ beads, and was designed to remove NO_x at atmospheric pressures from the moving pollution source such as diesel automobile. The experiments were conducted for applied voltages from 5 to 10[kV], flue gas rate from 2 to 5[l/min] and frequency from 0.5 to 2[kHz]. The NO_x removal efficiency significantly increased with increasing applied voltage. Especially removal rate significantly increased with increasing frequency. However, in this experiment discharged power was relatively high.

Key Words : non-thermal plasma, packed-bed reactor, Al₂O₃, NO_x removal

1. 서 론

오늘날 세계가 직면하고 있는 심각한 문제 가운데 대기문제와 같은 환경문제가 대두되고 있다. 대표적인 환경 대기 문제에는 산성비(acid rain), 지구 온난화(global warming), 오존층 파괴(ozone layer depletion), 스모그(smog) 현상 등이 있다. 최근 지구 환경에 관심이 높아짐에 따라 환경 보존에 관한 새로운 기술이 등장하였다. 대기 환경 보존에 관계되는 다수의 기술이 개발 및 실용화가 되고 있으며, 성능 및 경제성 등을 고려한 차세대 새로운 기술의 연구가 이루어지고 있다. 특히 NO_x 방출 허용치가 세계적으로 점점 엄격해지고 있는 시점에서 NO_x의 제거는 중요한 연구과제가 되고 있다. NO_x의 후처리 공법중의 하나인 고전압 방전에 의해 발생하는 저온 플라즈마(non-thermal plasma)는 광범위하게 연구되고 있으며, 중요한 성과를 얻고 있다. 이 공법

은 NO_x의 제거뿐만 아니라 SO_x, VOC 등의 많은 유해물질에 적용되고 있다.

이 공법은 전기적 방전에 의해 발생하는 저온 플라즈마 중에 전자의 높은 에너지를 이용하여 전기적 에너지의 대부분을 활동적인 전자들을 발생시키는데 이용하고 주위의 가스와 이온들에게는 거의 에너지가 전달되지 않기 때문에 효율적인 방법이다. 비록 이 전자들이 대기압 상태에서 짧은 시간동안 존재하고, 오염 분자들과 거의 충돌하지 않지만, 배경 가스 분자들과 충돌하여 전자 충돌에 의한 해리와 산화를 통해 활성종(radical)을 생성하게 되며, 이 활성종은 질소 분자로 산화 또는 해리시켜 제거한다.

전기적 방전 장치는 전극의 형상 및 인가되는 전압의 종류에 따라 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 대표적으로 wire-cylinder 형 반응기로 Pulse corona 방전을 이용한 연구와 유전체를 이용한 연면방전으로 배기가스제거에 관한 연구가 진행되고 있다. 유전체 펠렛은 고전압이 인가되면 분극화 현상이 발생하여 강력한 전기장이 각 유전체 펠렛의 접점 주

[†]To whom correspondence should be addressed.
yscst@incheon.ac.kr

위에 형성된다. 따라서 많은 미세방전(micro-discharge)이 펠렛의 접점 주위에 발생하게 된다. 펠렛이 밀접하게 모여있으면 미세방전 안의 전기장이 더욱 향상될 수 있으므로 활성종 생성 효율이 증가하게 된다.

본 연구는 디젤 자동차와 같은 이동 오염원에 적용이 가능하도록 화학적 첨가제나 촉매제를 사용하지 않았으며, 상온의 대기압 상태에서, cylinder-wire 반응기 내부를 유전체인 알루미늄 펠렛(pellet)으로 채운 packed-bed plasma 반응기를 사용하여 NOx 제거 특성에 관해 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험 장치의 개략도는 그림 1과 같이 전원공급 장치, 반응기 및 분석 장치로 구성되어 있다. 전원공급 장치는 최대 15[kV], 16[mA], 3[kHz]의 AC 전원을 공급할 수 있는 고주파 발생장치(Seiden kogyo co. model SHF-15K3KH)를 사용하였고, 전압은 5~10[kV] 사이를 인가하였고, 주파수는 500~2000[Hz] 사이에서 변화시켰다. 전압 측정은 고전압 probe(Tektronix P6015A 1000:1), 전류측정은 전류 증폭기(Tektronix AM 503B)와 전류 probe(Tektronix A6312)를 사용하여 디지털 오실로스코프(Tektronix 724A 500MHz)에 연결하여 측정하였다. 오실로스코프는 컴퓨터에 연결되어 전압 및 전류 수치들을 기록하며, 이 수치를 계산하여 반응기가 소모하는 전력 값을 산출하였다. NOx 측정은 NO와 NO2를 합한 값을 NOx로 나타내는 Chemiluminescent NO/NO₂/NOx 분석기(Advanced pollution instrumentation. model 200AU)를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 샘플 가스는 N₂를 balance gas로 NO 1492[ppm] 가스에 혼합하여 유량계로 농도를 조절하여 사용하였으며, 유속은 2~5[l/min]으로 하여 실험을 수행하였다.

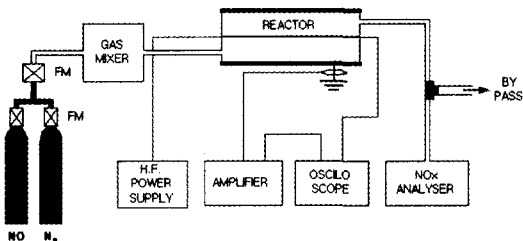


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus

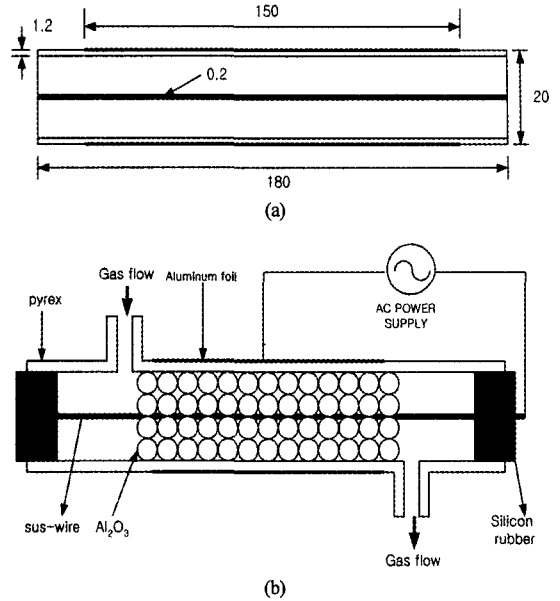


Fig. 2. Reactors (a) Cylinder-wire reactor (b) Packed-bed reactor

2.2. 반응기

본 실험에서 사용된 반응기는 그림 2에 나타났다. 그림 2(a)는 반응기의 개략 크기를 나타낸 것으로 반응기 길이는 180[mm], 내경 18[mm], 외경 20[mm]의 파이렉스관(pyrex tube)을 사용하였으며, 전극간의 거리는 9.9[mm]이다. pyrex관 외부를 알루미늄 박막을 감싸서 외부 전극으로 사용하고, 내부 전극은 직경 0.2[mm]의 스테인레스 선을 전극으로 사용하였다. 그림 2(b)는 실제 사용된 packed-bed 플라즈마 반응기로 내부 중심 전극과 파이렉스관 사이를 유전체로 채운 형태로, 유전체로 사용된 알루미늄 나(Al₂O₃)는 구형인 직경 5mm의 구를 사용하였다. 구 형태의 펠렛은 평면과는 다른 더욱 유효한 방전 특성을 가질 수 있으며, 유효 방전 면적이 크게 되는 장점이 있다. 인가 전압을 점차 상승시키면 반응기 내의 알루미늄과 알루미늄이 서로 접촉하는 부분에서 미세방전이 일어나는 것이 관찰되었다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 입력 전압과 주파수의 변화에 따른 NOx의 분해량을 도시한 것으로 NOx 농도는 700[ppm]이며, 유입되는 가스 유량은 2[l/min]으로 하였다.

인가전압을 변화시켰을 때의 반응기에서의 가스 분해정도는 전압이 상승함에 따라 NOx의 분해가

주파수 500[Hz]일 때 인가전압이 7[kV] 이상에서 급격한 감소가 이루어 졌고 10[kV]에서 252[ppm]까지 분해를 보였다. 주파수 1[kHz]인 경우에는 6[kV] 인가전압 부근부터 방전이 활발해져 급격한 가스의 분해가 이루어 졌으며, 10[kV]의 전압을 인가하였을 때는 NOx가스의 거의 전부가 분해되었다. 주파수 2[kHz]의 경우는 5[kV] 이상에서 가스의 분해가 활발히 이루어져 NOx의 농도가 급격히 감소하였으며, 9[kV] 전압에서 거의 전부 분해가 이루어졌다. 이는 주파수를 상승시키에 따라 전극의 극성이 빠른 빈도로 변하여 전자에 비해 속도가 늦은 양이온이 음극에 도달하기 전에 전극간에 잔류하여 공간 전하를 형성케 되므로 방전 개시전압이 저하되고, 방전 전류도 증가하게 되므로 동일 전압에서의 시간당 활성종의 생성 비율이 많아져 NO가 NO₂로 산화되거나 혹은 해리 시키는데 필요한 활성종이 증가하게 되어 NOx의 제거율이 증대된 것이다.

그림 3에 인가된 전압과 주파수의 변화에 따른 반응기의 소비전력에 관한 NOx 가스의 제거량을 그림 4에 도시하였다. 모든 주파수에서 소비전력이

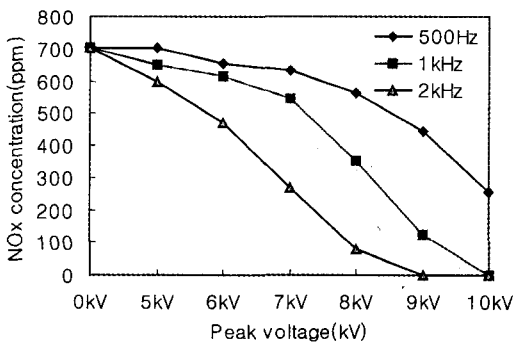


Fig. 3. NOx concentration according to the variation of peak-voltage and frequency

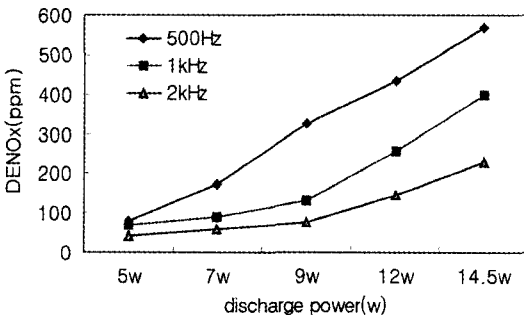


Fig. 4. Decomposed NOx concentration according to discharge power

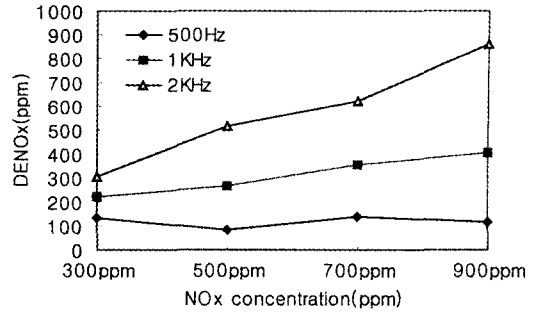


Fig. 5. Decomposed NOx concentration according to the variation of NOx concentration at flow rate 2l/min

증가할수록 분해되는 NOx의 양도 상승하였으며 주파수가 높은 경우에는 동일 전압시의 가스 분해율이 높지만, 소비전력당 가스 분해율로 볼 경우는 주파수를 상승시키는 것보다 전압을 상승시키는 것이 에너지 효율 면에서 유리한 것으로 나타났다.

그림 5는 유량을 2[l/min]로 하고 전압을 8[kV]로 인가할 때 NOx 가스 농도 변화에 따른 NOx의 분해량을 도시한 그림으로, 주파수를 각각 500[Hz], 1[kHz], 2[kHz]인 경우로 나누어 나타내었다. 저 농도 부근에서의 가스 분해량은 500[Hz]의 경우가 방전이 활발하게 이루어지는 전압에 이르지 못하기 때문에 분해량이 일정하여 식(1)과 같이 반응기에 투입한 NOx가스의 입력농도와 배출농도로 산출한 분해율은 저하되지만, 주파수가 그 이상이 되면 동일한 전압에서의 방전이 활발히 이루어져 활성종의 생성이 증가됨으로 NOx 가스의 분해량이 증대되었다. 농도를 증가시키에 따라 가스를 분해하기 위한 전자의 수가 증가하기 위해서 방전 전류가 커지고 소비전력도 증가한다. 특히 2[kHz]의 경우에는 농도와는 관계없이 8[kV] 이상의 전압에서는 높은 방전 전력과 함께 NOx 가스 대부분이 분해되었다.

$$\text{분해율} = \frac{\text{입력농도} - \text{배출농도}}{\text{입력농도}} \times 100[\%] \quad (1)$$

그림 6은 입력 전압을 8[kV], 가스 농도를 700[ppm]으로 하였을 때, 유량의 변화에 따른 NOx의 분해율을 도시한 그림이다. 유량은 2[l/min]에서 5[l/min]까지 가변 하였으며, 주파수는 500[Hz]에서 2[kHz]까지 변화시켰다. 2[kHz], 3[l/min]에서 최적의 조건임을 보였으며 유량이 3[l/min] 이상 되면 분해율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 3[l/min] 이상의 유량일 때 유량이 증가할수록 가스의 반응기내 잔류

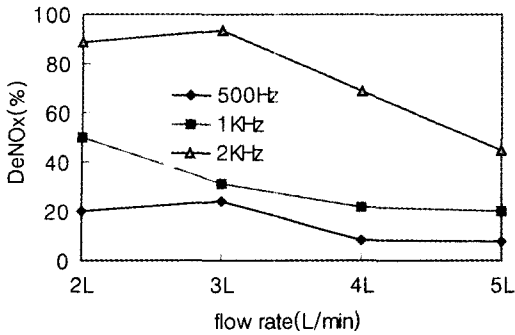


Fig. 6. NOx decomposition rate according to the variation of flow rate at peak-voltage 8kV

시간이 적어지므로 효과적인 분해가 이루어지지 않아서 반응기를 통과하는 가스를 산화시키거나, 해리시키는 에너지를 얻는 한계를 초과하기 때문에 분해율이 크게 감소하는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 실험에서는 비열 플라즈마를 이용한 유해가스 처리 방법 중 유전체 알루미늄(Al_2O_3)를 삽입한 packed-bed 플라즈마 반응기를 사용하여 주파수 변화와 전압의 변화가 방전 및 NOx가스의 제거에 미치는 영향을 실험적으로 연구 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유전체의 형태를 구형으로 함으로써 반응기 내부를 보다 더 밀집되게 할 수 있었고, 유전체와 유전체의 접촉 부분에서 고전압인가에 따른 분극현상에 의해 미세방전의 발생영역이 넓어져서 방전 영역의 확대 면에서 더 유리하다.

2) 인가 전압을 상승시킴에 따라서 NOx의 분해는 선형적으로 증가하였고, 동일 전압에서 주파수를 높이면 극성의 변화가 빨라지므로 방전 개시 전압이 저하되고, 방전 전류의 증가와 함께 활성종의 증대로 가스 분해가 급격히 증대되었다.

3) 농도의 증가에 따라 500[Hz]의 주파수는 NOx의 제거량이 일정하지만 동일 전압시 높은 주파수에는 반응기에서 소모전력이 커지며 제거량이 상승하였다.

4) 유량이 증가할수록 제거율의 하락을 가지고 왔으며, 특히 2[kHz]주파수에서는 유량의 증대와 함께 급격한 제거율 저하를 가져왔다.

5) 방전 전력에 따른 NOx 분해율을 보면 500[Hz] 주파수대가 다른 1[kHz] 및 2[kHz]의 주파수 대역보다 에너지 측면에서 높은 분해를 보였다. 따라서 NOx가스의 제거에는 주파수의 상승보다는 전압의 상승이 에너지 측면에서는 더 유리하다고 사료된다.

참고문헌

- 1) T. Suzuki, H. Murakami, K. Takaki and T. Fujiwara, "Reduction Of NO2 in Simulated Exhaust Gas Using Dielectric Barrier Discharge", Tran. IEE Japan, Vol. 117-A, No. 11, 1997.
- 2) T. Yamamoto and B. W. L. Jang, "Aerosol Generation and Decomposition of CFC-113 by the Ferroelectric Plasma Reactor", IEEE Trans. on Ind. Appl., Vol. 35, No. 4, 1999.
- 3) S. Masuda, S. Hosokawa, X-L Tu, K. Sakakibara, S. Kitoh and S. Sakai, "Destruction of Gaseous Pollutants by Surface-Induced Plasma Chemical Process(SPCS)", IEEE Trans. on Ind. Appl., Vol. 29, No. 4, pp. 781~786, 1993.
- 4) A. Ogata, K. Yamanouchi, K. Mizuno, S. Kushiya and T. Yamamoto, "Oxidation of Dilute Benzene in an Alumina Hybrid Plasma Reactor at Atmospheric Pressure", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 19, No. 3, 1999.
- 5) K. P. Yan, H. X. Hui, M. Cui, J. S. Miao, X. L. Wu, C. G. Bao and R. N. Li, "Corona Induced Non-thermal Plasma-Fundamental Study and Industrial Applications", Journal of Electrostatics, Vol. 44, 1998.
- 6) T. Oda and T. Takahashi, "Frequency Effect on NOx Reduction by Using Non-thermal Plasma Processing", Institute of Electrostatics japan, pp. 373~376, 1995.
- 7) T. Yamamoto, M. Okubo, K. Hayakawa and K. Kitaura, "Effect of Nonthermal Plasma Reactors on NOx control", The Asia-pacific Workshop on Water and Air Treatment by Advanced Oxidation Technologies, pp. 50~55, 1998.