

코로나 방전 시스템을 이용한 연소가스중의 NOx, SO₂ 제거

10-8-11

Removal of NO_x and SO₂ from Combustion Flue Gases by Corona Discharge Systems

박재윤

(Jae-young Park)

Abstract

In this study, an experimental investigation has been conducted to remove NO_x and SO₂ simultaneously from a combustion flue gases by the dc corona discharge-activated radical shower systems. The simulated coal combustion flue gases were consisted of NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂ ([NO]₀:200ppm and [SO₂]₀:800ppm) and the injection gases used as radical source gases were NH₃-Ar-air and CH₄-Ar-air. NO_x and SO₂ removal efficiency and the other by-products were measured by Fourier Transform Infrared(FTIR) as well as SO₂, NO_x and NO₂ gas detectors. By-product aerosol particles were also observed by Condensation Nucleation Particle Counter (CNPC) and SEM images after sampling. The results showed that a significant aerosol particle formation was observed during a simultaneous NO_x and SO₂ removal operation in corona radical shower systems. The diameter of aerosol particles was in the range of 0.18 to 3.6 μ m with a maximum fraction of particles at particles diameter of 1 μ m. The NO_x removal efficiency significantly increased with increasing applied voltage and NH₃ molecule ratio. The SO₂ removal efficiency was not significantly effected by applied voltage and slightly increased with increasing NH₃ molecule ratio. It could be found that it is possible to use CH₄ for NO_x and SO₂ removal by corona radical shower systems.

Key Words (중요용어) : NO_x(질소산화물), SO₂(이산화황), combustion flue gases(연소가스), corona discharge(코로나 방전)

1. 서론

오늘날 세계가 당면하고 있는 심각한 대기환경문제는 산성비(acid rain), 지구 온난화(global warming), 오존층 파괴 (ozone layer depletion) 그리고 스모그(smog)현상 등이다. 이러한 오염문제를 해결하기 위해 처리효율이 우수하고 경제적인 첨단 장치의 개발을 목적으로 선진산업국에서는 산업계, 학계 그리고 정부기관들이 서로 협력하여 연구 project를 구성하고, 연구결과 및 정보를 공유하는 등 공동의 이익을 위해 노력하고 있다.

비열플라즈마 (Non-thermal plasma) 기술은 이들 문제의 해결 방안으로 최근 몇 년 동안 선진 각국에서 활발히 연구가 진행되어 왔으며 발전해 왔다. 그리고 많은 새로운 형태의 대기오염물질의 제거를 위한 새로운 종류의 플라즈마 반응기 (plasma reactor)가 개발되고 기존의 것도 크게 개선되었다. 비열 플라즈마는 근본적으로 두 가지 다른 방법으로 생성될 수 있는데, 전자빔 조사(Electron beam irradiation)^{1)~3)}에 의한 것과 전기적인 방전에 의한 것이다. 그 한가지로서 전자빔 조사에 의한 탈질(de-NO_x), 탈황(de-SO_x)법이 1980년 일본의 Kawamura⁴⁾등에 의해 제안된 이래 상용화되어 실 시스템에 사용되고 있으며, 더욱 효율이 좋은 리액타를 개발하기 위한 연구가 활발히 행하여지고 있다. 이것은 진공중에서 직류전원에 의해 수백 KeV

* : 경남대학교 전기공학과
접수일자 : 1997년 9월 8일
심사완료 : 1997년 10월 18일

의 에너지로 가속한 전자빔을 발생시켜 티타늄 등의 박막을 통해 반응영역으로 도입하여 배기가스에 조사시켜 플라즈마를 발생시키고 그 중에서 생성된 O나 OH등의 각종 라디칼에 의해 배기가스에 함유된 NO나 SO₂를 산화하여 암모니아 등의 알칼리성 약품과 반응시켜 고체상의 미립자로 만들고 이것을 전기집진장치 혹은 백필터에서 포집하여 배기가스를 정화시키는 것이다. 전자빔 오염제거시스템은 X선의 발생을 동반하기 때문에 이에 대한 대책이 필요하고 가속장치등에 높은 설비비가 소요되는 문제점이 있다. 이 점을 개선함과 동시에 보다 낮은 비용화의 가능성을 가지고 있는 전기적 기체방전현상을 이용한 방전 플라즈마법이 제안되었고 미국, 일본, 독일 및 캐나다 등의 선진각국에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 전기적인 방전기술은 형태에 따라 여러 가지로 분류된다. 이들 방법에는 코로나 방전(Corona discharge)^{5)~9)}, 부분 방전(Partial discharge in ferroelectric pellet layer)^{10)~11)}, 펄스스트리머방전(Pulse streamer discharge)^{12)~13)}, 연면방전(Surface discharge) 및 무성방전(Silent discharge)^{14)~16)} 등이 있으며, 이들 방법들은 주로 2차적인 환경오염을 발생시키지 않는 첨단 방법으로 인식되고 있으나 이 방식은 종래의 가스정화방식에 비해 NO의 산화에 필요한 소비전력이 문제로 되고 있다. 본 연구에서는 코로나 방전 라디칼샤워 시스템을 이용하여 라디칼 주입을 위해 NH₃와 CH₄를 방전영역에 주입하고 모의 연소가스(NO-SO₂-CO₂-O₂-N₂)중 NO_x와 SO₂ 제거 특성을 측정하고 분석하였다.

2. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치 및 플라즈마 리액타의 개략도를 그림 1에 나타낸다. 파이프형 주전극(o.d.: 5mm, length: 100mm)의 양면에 8개의 라디칼 주

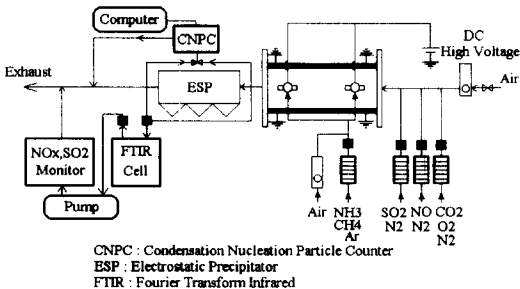


그림 1. 실험장치 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of experimental loop.

입용 방전전극(o.d.: 1.5mm, i.d.: 1.2mm, length: 5mm)이 20mm간격으로 부착되어 있다. 부산물로 생성되는 에어로졸 입자 포집을 위해 Electrostatic Precipitator (ESP)가 리액타로부터 150cm후단에 설치되어 있다. ESP의 전압은 항상 19kV로 고정되어 있다. 모의 연소가스는 N₂: 89.4%, O₂: 2.63%, CO₂: 7.9%의 베이스가스와 NO농도가 200ppm, SO₂농도가 800ppm로 구성된 혼합가스이다. 라디칼 주입을 위한 첨가가스는 순도가 99.999%인 Ar-NH₃ (10%) 및 Ar-CH₄이고 공기와 혼합하여 코로나 방전 영역으로 주입하였다. 모의 연소가스의 유량은 5 l/min이고 첨가가스의 유량은 0.5 l/min이다. 또한 모의 연소가스와 암모니아의 첨가비율 [MR]=[NH₃]/[NO]+[SO₂]은 1.2, 1.6이고 관형전극(100×170mm)은 리액타의 양면에 접촉되어 있으며 접지되어 있다. NO_x, NO₂ 및 SO₂농도는 GC. Industries Inc.사의 model GC 901, 952 및 701의 가스센스와 ESP 후단에 설치된 FTIR를 사용하여 측정하였다. 또한 SEM을 이용하여 석출된 에어로졸 입자의 형태를 측정하였고 Condensation Nucleation Particle Counter (CNPC)를 이용하여 입자밀도를 측정하였다. 전원은 정극성 직류를 사용하였다.

3. 실험결과

3.1 I-V 특성

모의 연소가스의 유량이 5 l/min일 때 전압변화에 따른 방전전류를 그림 2에 나타낸다. 전압의 증가에 따라 방전전류는 비례적으로 증가 된다. 또한 MR가 증가하면 방전전류가 약간 상승되었다. 이는 보다

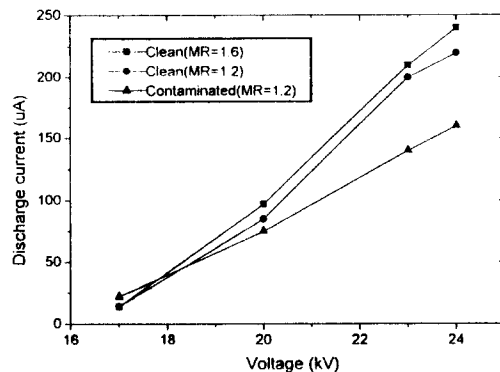


그림 2. I-V 특성

Fig. 2. Time averaged current-voltage characteristics

많은 양의 첨가가스가 주입됨에 따라 하전입자도 증가되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 수습분 동안 실험후 전극에 에어로졸 입자가 축적되어 접지전극이 에어로졸 입자에 의해 오염된 경우 방전전류는 감소되었다. 이는 에어로졸 입자에 의한 전계감소 효과 때문으로 사료된다. 전압이 24kV 이상에서는 부분적인 스파크 현상이 발생되어 방전상태가 매우 불안정 하였다.

3.2 NOx 제거 특성

유량이 5 l/min이고 전극이 오염되지 않았을 때 전압의 변화에 대한 NOx 제거 효율은 그림 3에 도시한다. 그림에서 MR가 1.2에서 1.6로 증가함에 따라 NOx의 제거율은 전체적으로 약 20% 정도 증가된 것으로 나타났다. 이는 NH₃ 몰비를 증가시키기에 따라 OH, O, NH, NH₂와 같은 라디칼이 다량 형성되고 이들이 NOx의 제거를 증가시키는 것으로 사료된다. 또한 공기와 Ar-NH₃ 혼합된 첨가가스의 주입 때 adiabatic expansion cooling에 의한 에어로졸핵이 다량 생성되고 이들이 접지전극의 표면에 석출되면 에어로졸 입자의 표면에서 NOx와의 표면반응에 의해 NOx 제거율이 깨끗한 전극의 경우보다 약간 상승되었다.

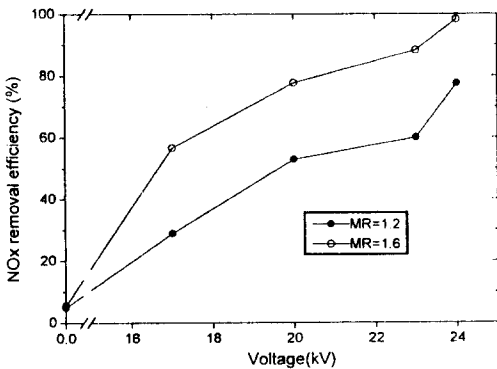


그림 3. 전압변화에 따른 NOx 제거특성
Fig. 3. NOx removal efficiency as a function of applied voltage.

3.3 SO₂ 제거 특성

모의 연소가스의 유량이 5 l/min이고 MR가 1.2, 1.6 일 때 깨끗한 전극상태에서 전압변화에 대한 SO₂ 제거율은 그림 4에 나타낸다. 그림에서 NOx 제거율의 경우와 같이 MR가 증가하면 제거율은 약간 증가하고 있다. 그러나 전계가 인가되지 않은 경우에도 85~97%가 제거됨을 볼 수 있다. 또한 인가전압

의 증가에 큰 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 전압을 인가하지 않더라도 첨가가스의 adiabatic expansion cooling 현상으로 에어로졸 입자의 핵이 형성되고 이 표면에서 SO₂와 표면반응에 의해 제거율이 높은 것으로 사료된다. 또한 에어로졸 입자가 전극 위에 석출됨에 따라 SO₂ 제거율은 전압의 증가에 따라 다소 감소됨을 알 수 있다. 이는 석출된 에어로졸 입자에 의해서 방전이 불안하기 때문인 것으로 사료된다.

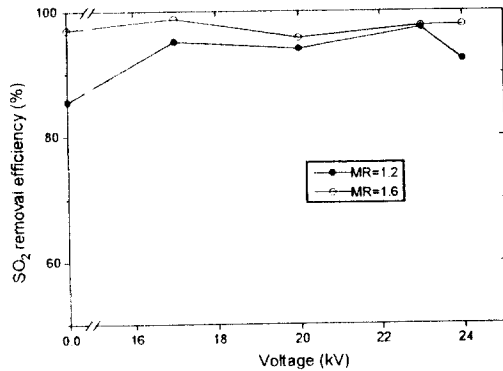


그림 4. 전압변화에 대한 SO₂ 제거특성
Fig. 4. SO₂ removal efficiency as a function of applied voltage.

3.4 NH₃, CH₄ 혼합 주입의 영향

CH₄는 NH₃보다 단가가 저렴하므로 대기오염가스의 제거에 NH₃를 사용하는 것보다 매우 경제적이

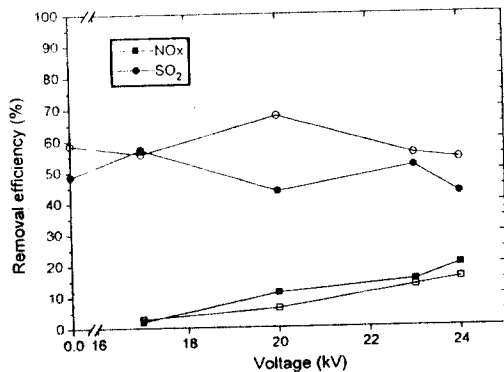


그림 5. 전압변화에 대한 NOx 및 SO₂ 제거특성
Fig. 5. NOx and SO₂ Removal efficiency as a function of applied voltage
(Brack:upstream-NH₃(MR=0.5), downstream-CH₄(MR=0.5)
Hollow:upstream-CH₄(MR=0.5), downstream-NH₃(MR=0.5),23kV)

라 할 수 있다. 따라서 유량이 5 ℓ/min 이고 총 $MR=1([NH_3]/[NO]+[SO_2]=0.5, [CH_4]/[NO]+[SO_2]=0.5)$ 인 경우 전압변화에 따른 NO_x , SO_2 제거율을 그림 5에 나타낸다. 그림에서와 같이 전체적으로 제거율이 크게 감소되었다. NH_3 와 CH_4 의 주입 방법에 의한 영향은 크지 않으나 일반적으로 NH_3 가 upstream인 경우가 약간 우수했다. 위의 결과를 보면 보다 높은 제거율을 얻기 위해서는 총 주입 MR를 더욱 증가시킬 필요가 있음을 나타내고 있으며, NO_x , SO_2 제거를 위해 CH_4 의 사용 가능성을 나타내고 있다.

3.5 유량의 영향 및 에어로졸 입자의 특성

모의 연소가스의 유량이 5 ℓ/min, NH_3 의 주입 $MR=1$ 이고 인가전압이 24kV로 일정할 때 유량의 증가에 대한 NO_x 및 SO_2 제거율을 그림 6에 도시한다.

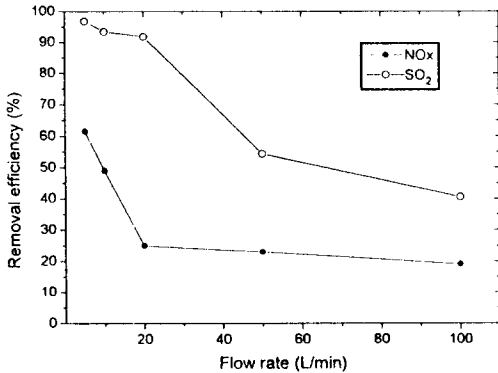


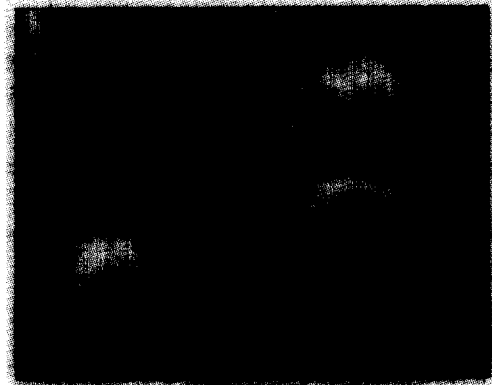
그림 6. 유량의 영향

Fig. 6. Flow rate effect as a function of applied voltage.

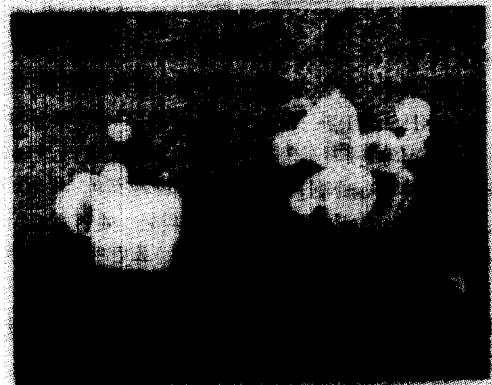
그림에서와 같이 유량의 증가에 따라 제거율은 현저히 저하되는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 유



(a) z=0cm



(b) z=40cm



(c) z=80cm

그림 7. 에어로졸 입자의 SEM 사진

Fig. 7. SEM images of aerosol particles deposited at different locations.

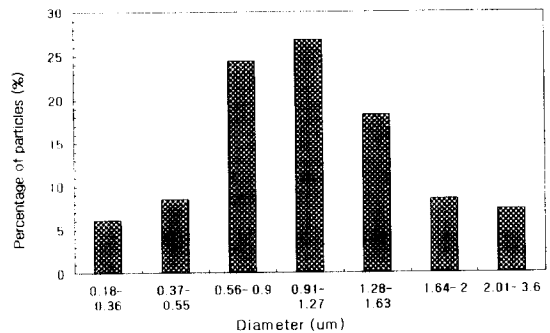


그림 8. 에어로졸 입자의 직경분포

Fig. 8. Diameter distribution of aerosol particles.

량의 증가에 따라 NO_x 및 SO_2 가 리액타내에서의 잔류시간이 짧아짐에 따라 나타나는 현상으로 사료된다. 모의 연소가스의 유량이 5 ℓ/min, MR이 1.6이

고 인가전압이 23kV일 때 NO_x 및 SO₂제거시 생성된 에어로졸 입자의 SEM 사진을 그림 7에 나타낸다. 리액타 후단으로부터의 거리(z)에 따라 입자의 밀도가 감소되고 있다. 그러나 결정화도는 약간 증가되는 것으로 나타났다. 또한 모의 연소가스의 유량이 5 l/min, MR가 2이며 인가전압이 23kV일 때 리액타로부터 거리 80cm에서 CNC프로 측정된 이들 입자의 직경분포를 그림 8에 도시한다. 직경이 0.18 ~ 3.6 μm로 분포하고 있으며 약 1μm의 입자가 가장 많은 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 코로나 라디칼 샤워 시스템을 이용하여 연소가스중 NO_x, SO₂제거 특성을 측정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- (1) 연소가스중 NO_x와 SO₂에 대한 NH₃의 몰비(MR)가 증가할수록 방전 전류가 증가하지만, 에어로졸 입자가 집지 전극판에 석출되면 방전전류는 약간 감소하였다.
- (2) NO_x의 제거율은 전압의 증가에 따라 비례적으로 증가하였으며, 주입된 NH₃의 몰비가 1.2에서 1.6으로 증가되었을 때 전체적으로 약 20% 상승되었다.
- (3) SO₂제거율은 MR의 증가에 따라 약간 증가했다. 그러나 Adiabatic Expansion Cooling 현상에 의해 전극에 석출된 에어로졸과의 표면반응으로 전체가 인가되지 않은 경우에도 85~97%의 높은 제거율을 나타냈다.
- (4) NH₃와 CH₄를 혼합 주입했을 때 제거율은 상당히 감소했지만 NO_x 및 SO₂제거를 위해 CH₄의 사용가능성을 확인 할 수 있었다.
- (5) 유량이 증가함에 따라 NO_x 및 SO₂ 제거율은 상당히 감소하였고, 에어로졸 입자는 직경이 0.18 ~ 3.6μm의 분포를 하고 있으며 1μm의 입자가 가장 많은 것으로 나타났다.

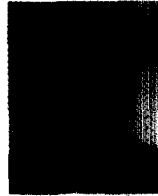
※ 본 연구는 한국과학재단의 '96 Post-doc. 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. J. Scott, "A long life, high repetition rate electron beam source", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.339

- 344, 1993.
2. S. Pekarek, J. Rosenkranz, and H. Lonekova, "Generation of electron beam for technological processes", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.345-389, 1993.
3. N. W. Frank and S. Hirano, "The history of electron beam processing for environmental pollution control and work performed in the united states", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part B, Springer-Verlag Pub.Co., PP.1-26, 1993.
4. K. Kawamura, S. Aoki, H. Kimura, K. Adachi, T. Katayama, K. Kengaku and Y. Sawada, "Electron beam dry flue gas treatment process", Environ. Sci. & Tech., 14, pp.288-293(1980).
5. Alokumar 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.
6. 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.
7. M. Rea and K. Yan, "Energization of pulse corona induced chemical processes", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, pringer-Verlag Pub.Co., PP. 191-204, 1993.
8. Y. L. M. Creyghton, E. M. van Veldhuizen, and W. R. Rutgers, "Electrical and optical study of pulsed positive corona", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.205-230, 1993.
9. T. H. Teich, "Emission spectroscopy of corona discharges", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part A, Springer-Verlag Pub.Co., PP.231-248, 1993.
10. 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.
11. Akira Mizuno, Yoshifumi Yamazaki, Hiroshilto, and Hiroshi Yoshida, "Ac energized ferro-

- electric pellet bed gas cleaner", IEEE Trans. on IAS, Vol.28, No.3, pp.535-540, 1992.
12. Kazuo Shimizu, Hiroyuki Sone, Akira Mizuno, "Effect of water on NOx removal using pulsed discharge plasma", 靜電氣學會講演論文集, PP.355-358, 1993.
13. Senichi Masuda and Hideyuki Nakao, "Control of NOx by positive and negative pulsed corona discharges", IEEE transactions on industry application. VOL. 26, NO.2, PP. 374-383, 1990.
14. 김종달, 박재윤, 고희석, "코로나 방전을 이용한 배기가스중의 NOx 제거", 한국전기전자재료학회지, Vol.8, No.6, pp.721-726, 1995.
15. J. S. Chang et al, "The effect of ammonia mixing concentration on the reduction of NOx in a combustion flue gas by superimposing surface / silent discharge plasma reactor", 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.59~68, 1994.
16. Michiharu Shoji, Tairo Ito, Yoshiyasu Ehara, Hiroshi Masuda, "Decomposition characteristics of NOx from sample gases by superimposing surface and silent discharge", TIEE Japan, Vol.114-A, NO-3, pp. 211-216, 1994.



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.