

Abstract

In the NOx removal of stainless steel pickling process, the experiments are carried out with changing of voltage, current, flux, inlet amount and position of NH₃, and remove of moisture. By this time it is observed that the removal efficiency is not so high. However, there are a lot of possibilities to improve it. One of the development methods is that the conditions make NH₃ satisfied with other factors to interact in plasma discharge. The main investigation is going to be focused on the effect of NH₃ for the next step.

1. 서론

인간의 좀 더 넉넉하고 풍요로운 생활을 가능하게 해 준 산업 발전이 뜻하지 않은 부산물로 주위 환경을 오염시키고 생태계를 파괴시키는 원인이 되고 있다. 생산공정에서 비의도적으로 생성되는 물질이 대기 중으로 배출됨에 따라 인체에 해를 줄뿐만 아니라 주위 환경에 많은 악영향을 끼치며 지구 전체의 오염을 확산시키고 있다. 화력발전소나 화학공장, 그리고 자동차 배출가스에 함유된 NOx 및 SOx는 그 중 대표적인 오염물질이며, 90년대 이후 세계적으로 그 배출농도 규제가 엄격화 되고 있다.[1] 기존의 공해저감 방법으로는 이러한 규제 기준치를 만족시키기 힘들며, 설치 비용이나 운전비용 또한 경제성이 없는 것으로 판단되어진다. 현 기술 선진국에서는 이러한 문제점을 보완하기 위하여 코로나 방전을 이용하여 유해가스를 제거하는 실험을 오랫동안 수행하였고, 몇몇 국가에서는 벌써 실용화에 들어간 실정이다. 이러한 선도 기술을 발전 시키기 위하여, 본연구실에서는 실험실 규모의 코로나 방전을 이용한 플라즈마 발생 장치를 사용하여 NOx, SOx 동시제거에 대한 효율을 검증하였으며, 암모니아 첨가 없이 플라즈마 반응만으로 90%이상의 좋은 성과를 거두었다. 이와 같은 연구결과를 토대로 보다 큰 규모의 실험장치에서도 좋은 성과를 가질 것이라는 기대를 할 수 있었고 신철강조합과 포항제철의 후원 하에 실험공정중에서 배출되는 NOx제거 실험을 수행할 수 있게 되었다.

2. 실험장치

stainless steel 공정중의 NOx제거 설비장치를 포항제철의 스테인레스 냉연공장에 설치하였다. 이 설치는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 stainless steel pickling 과정 후 발생하는 유해가스를 Scrubber(tower)로 진입하기 1m전에 bypass시켜 유량변화, 암모니아의 첨가량 및 첨가 위치, 그리고 전압과 frequency 변화 등에 의한 실험을 수행할 수 있게 장치하였다. 또한, 유해가스에 포함되어있는 수증기량을 감소시키기 위하여 inlet pipe 직후에 water condensation 장치를 설치하여 장치 전과 후의 상태변화 실험을 수행하였다.

Fig 2.는 Fig 1.에서 plasma inlet position에 연결되어 유량계, 밸브, 팬, 암모니아 가스 주입 위치, 반응기, 펄스 발생기, 제어기, 그리고 측정 등의 위치를 나타내고 있다. 먼저 공정 중에 발생된 가스는 inlet pipe를 거쳐 밸브의 개폐정도에 따라 팬을 통해 반응기로 흘러 들어가고, 이때 유량계를 통해 유입되는 가스의 유량을 측정할 수 있다. 팬의 전단에 또 하나의 밸브가 있어 주위의 공기를 흡입하여 공정

중에 배출되는 가스를 회식할 수 있도록 장치하였으며, 암모니아 가스의 첨가는 water condensation system의 전단(Line 1)과 Reactor의 후반(Line 2)에 각각 구멍을 내어 각 부분에서 분사를 할 경우 NOx 제거량을 측정할 수 있도록 고안하였다. 팬의 용량은 3600 Nm³/hr 까지이고, 팬을 통과한 가스는 반응기로 진입되도록 설계하였다.

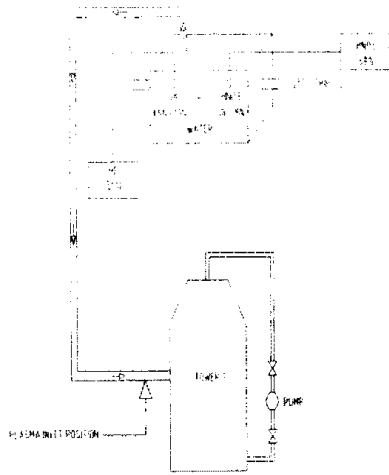


Fig. 1. Stainless Steel Pickling Process

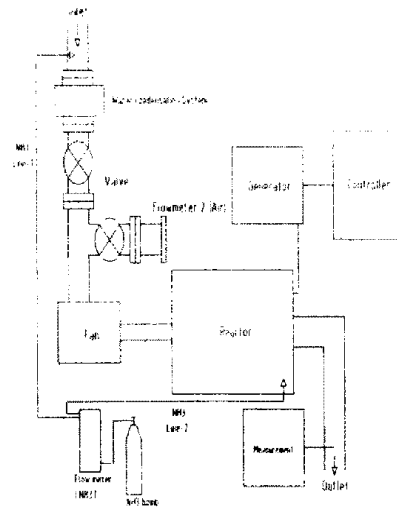


Fig. 2 Plasma equipment setting

구간구간의 파이프는 PVC를 사용하였고 팬에서 발생하는 진동을 줄이기 위해 방진고무를 연결부위에 사용하였다. 반응기에서 반응을 마친 가스는 공장벽 밖으로 나있는 출구 쪽으로 배출되어진다. 이때 출구의 끝단에서 Enerac 2000E를 통해 NOx(NO+NO₂)의 농도가 측정되어진다. 반응기의 우측 하단부분에는 플라즈마 반응에 필요한 전원이 공급되어지는 굵은 power cable이 펄스 발생기와 연결되어진다. 펄스 발생기에서 유도되는 펄스의 사양은 다음과 같다.

- Pulse length : 1μs
- Peek pulse voltage : 50kV
- Rising time : 2.5ns/kV
- Frequency : 5Hz ~ 1kHz

이 펄스발생기는 controller에 의해 전압과 frequency가 조정되어지고, controller 계기판에 나타나는 수치에 의해 입력에너지와 출력에너지를 계산할 수 있다.

3. 실험방법

본 실험에서는 어느 인자가 플라즈마 반응에 많은 영향을 주는지 분석하기 위해 각 부분별로 조금씩 변화를 주면서 수행하였다. 먼저, 전압과 주파수(frequency) 변화에 따른 NOx제거 효율을 알아보기 위하여 전압 변화에 따른 효율의 변화와 Frequency 변화에 따른 효율의 변화를 측정하였다. 둘째로, 유량변화에 따른 NOx제거 효율을 알아보았으며, 또한 암모니아 첨가량에 따른 NOx제거 효율과 암모니아 첨가 위치 변화에 따른 NOx 제거 효율량을 측정하였다. 마지막으로, 유해가스 내에 포함되어있는 수증기량을 감소시킨 후의 NOx 제거효율을 측정하였다.

4. 실험결과

① 전압과 주파수(frequency) 변화에 따른 NOx제거 효율.

전압 변화에 따른 NOx제거 효율의 변화를 알아보기 위해 frequency를 고정시키고 15~40kV까지 상승시켰을 때 거의 비례적으로 NOx제거 효율이 높아지는 것을 관찰할 수 있었다. Frequency의 경우에서도 비슷한 결과를 확인하였으며 이것은 이미 수차례의 실험을 통해 얻어진 결과이다. 다음 Table 1.에

서 전압과 frequency를 동시에 변화 시켰을 경우의 일례를 보여준다.

	NOx	NO	Condition	NOx removal Efficiency
plasma off	32	14		
plasma on	24	0	38kV, 500Hz, 1.6kW	25%
plasma off	60	45		
plasma on	29	11	44kV, 1200Hz, 4.9kW	52%

Table 1. 전압과 frequency 동시 변화에 따른 NOx제거 변화율

② 유량변화에 따른 NOx제거 효율.

유속계의 도움으로 각각 150Nm³/hr과 450Nm³/hr의 유량에서 전압 30kV, frequency 1100Hz의 조건으로 NOx제거 효율을 측정하였다. Table 2.에 유량변화에 따른 NOx제거 효율을 비교하였다.

	NOx	NO	Condition
① plasma off	94	56	150Nm ³ /hr
plasma on	14	0	
② plasma off	142	78	450Nm ³ /hr
plasma on	83	13	

Table 2. 유량변화에 따른 NOx제거 효율 비교

첫 번째 실험에서는 85%의 NOx제거효율을 얻을 수 있으나 유량이 3배 많은 450Nm³/hr의 실험에서는 약 42%정도의 처리 능력을 보여준다. 그러나 NO에서 NO₂로 전환된 양만큼 암모니아와 NO₂가 반응하여 제거될 수 있으므로 암모니아 첨가를 하면 더 많은 NOx제거 효율을 기대할 수 있다.

③ 암모니아 첨가에 따른 NOx제거 효율

암모니아 첨가실험은 각기 다른 조건에서 두 번의 실험을 수행하였다. 첫 실험에서는 반응기내 wire의 길이가 60m이고, capacitance는 14.4 pF이다. 기타 조건은 다음과 같다.

(condition)

Voltage ; 20 kV, Frequency ; 1200 Hz

Input ; 79 A 35 V, Output ; 46 A 2 kV

	NOx	NO	NH ₃
Initial	80	65	
Plasma on	76	62	
Ammonia add.	78	64	0.5 l/min
Final (zero level)	95	80	

Table 3. 암모니아 첨가에 따른 NOx제거 효율

위의 실험결과 시간의 흐름(약 30분간)에 따라 공정 중에 배출되는 NOx의 양이 변화함으로 인해 암모니아 첨가시 NOx농도가 조금 상승한 것으로 추측된다. 하지만 암모니아는 플라즈마가 발생되는 동안

NOx와 반응을 하고 있으며 그 외의 다른 물질과도 반응이 일어나는 것은 출구측에서 하얀 연기의 관찰이 될 수 있었다. 이에 암모니아의 다른 물질과의 반응 여부를 확인하기 위하여 암모니아 첨가량과 출구측의 암모니아 량을 비교해 보았다.

암모니아를 단계적으로 양을 증가시켜 입구측 파이프에 분사했으며 그에 따른 NOx 제거량의 측정과 암모니아 량의 소모에 대해 조사하였다. 이 실험에 적용된 조건은 전압 34kV, frequency 1200Hz이다. 암모니아의 측정은 유리검지관을 통하여 측정하였으며, 각각 암모니아 투입량을 올릴 때마다 4회 측정하였다.

암모니아의 stoichiometrical amount는 약 0.5 l/min인 것으로 계산되며, 그 이상의 첨가에서는 반응 정도가 미약한 것으로 나타났다. 유리 검지관 측정에서 보는 것과 같이 암모니아 첨가가 1.0 l/min일 때는 검지관의 측정용량을 넘어가는 것을 확인하였다.

	NOx	NO	NH ₃	반응후 배출되는 NH ₃
Initial	317	196		
Plasma on	312	191		
Ammonia add.1	303	181	0.5 l/min	6ppm
Ammonia add.2	263	155	0.7 l/min	12ppm
Ammonia add.3	247	147	0.8 l/min	28ppm
Ammonia add.4	244	145	1.0 l/min	over the range of meter
Plasma off(zero level)	309	214		

Table 4. 암모니아 첨가량과 출구측의 암모니아 량 비교

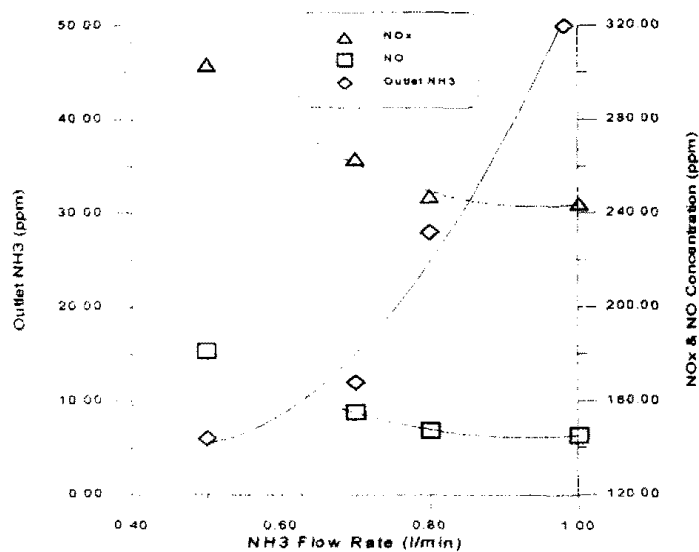


Fig. 3. 암모니아 첨가량에 따른 NOx와 출구측 암모니아 농도

4) 암모니아 첨가 위치에 따른 NOx 제거효율

암모니아 주입의 위치를 Fig 2에서의 Line 1(반응기 전단)과 Line 2(반응기 후단)로 나누어서 각각 주입을 하여 NOx 제거효율을 비교하였다.

먼저, Line 1을 통하여 주입을 하였을 경우는 약 34% 정도의 NOx 제거효율을 나타내고 있는 반면, Line 2를 통하여 암모니아를 주입할 경우는 약 28.4%의 제거 효율을 보여주고 있다. (Table 5와 Table 6 참조) 이는 암모니아를 반응기 전단에 주입시 반응기에서 반응을 하기 전에 먼저 연소가스 내에서 화

학반응을 하여 NOx 제거 효율을 높일 수 있는 조성을 만족시킨다. 따라서 반응기 전단으로 주입을 할 때 NOx 제거 효율이 높아지는 것을 관찰 할 수 있다.

(condition)

Voltage : 42 kV, Frequency : 500 Hz

	NOx	NO	NH ₃
Initial	1165	620	
Plasma on	1043	531	
Ammonia add	787	388	3 l/min
Plasma off(zero level)	1192	638	

Table 5. Line 1에 암모니아 주입시 NOx 제거

(condition)

Voltage ; 42 kV, Frequency ; 500 Hz

	NOx	NO	NH ₃
Initial	1123	603	
Plasma on	1049	532	
Ammonia add	928	467	3 l/min
Plasma off(zero level)	1295	672	

Table 6. Line 2에 암모니아 주입시 NOx 제거

위의 결과로 모든 Ammonia 첨가 실험에는 반응기 전단(Line 1)에 Ammonia를 분사하였다.

⑤수분함량 감소에 따른 NOx 의 변화

Stainless steel pickling 과정 후에 배출되는 가스 내에 수분 함량이 많기 때문에 NOx 제거효율이 좋지 않은 것으로 예측되어 배출 가스내의 수분을 감소시키기 위하여 실험 장치에 수분 condensation 장치를 장착하였다. 우선, Fig 2에서 inlet pipe 직후에 직경 6mm, 길이 30m의 동파이프로 만든 냉각 장치를 아크릴 박스 안에 장착하여 배출 가스가 박스 안을 통과한 후 반응기로 들어가게 설치하였다. 냉각수의 온도는 inlet 20℃이고, outlet 30℃이다. 이 냉각 장치로 가스 온도의 변화는 inlet 33℃이며 outlet 30℃이다. 이 수분 condensation 장치의 장착후 NOx 제거 효율은 약 50.7%정도이며 결과치는 Table 7과 같다.

(condition)

Voltage ; 47 kV, Frequency ; 500 Hz

	NOx	NO	NH ₃
Initial	604	388	
Plasma on	390	226	2 l/min
+ Ammonia add	324	173	4 l/min
Plasma off(zero level)	657	408	

Table 7. 수분 함량 감소 후의 NOx 제거

이상의 실험에서 반응효율이 저조한 이유로는 몇 가지를 예측할 수 있다. 첫째는 스테인레스 공정 중에 발생하는 가스의 조성(ex: HF)중 플라즈마 반응에 역효과를 가져다주는 요인이고, 예상되는 두 번째 원인은 암모니아 반응을 촉진시킬 수 있는 조건[2]이 충분하지 않기 때문이다. 예를 들면, 반응기내의 온도나 수증기와 같은 조건들이다. 수분을 줄였을 경우의 NOx 제거효율이 증가한 것이 그 예가 될 것이다.

초기 상태의 NOx농도와 zero level에서의 NOx농도의 차이는 pickling공정중의 세정액 량과 속도에 따라 수시로 변화되는 것으로 판단되어진다.

5. 결론

본 연구로 실험실 규모가 아닌 실 공정에서의 플라즈마 발생장치의 성능을 알아볼 수 있었다. 전압과 Frequency 변화에 대한 De-NOx 효율은 기존 실험 결과와 마찬가지로 두 요소의 상승에 비례하여 NOx 제거효율은 좋아졌다. 유량의 변화에 대한 NOx 제거는 적은 유량에서 제거율이 좋은 것으로 나타났다. 유량이 많은 경우, 플라즈마 반응으로 NO에서 NO₂로 다량 변환되므로 암모니아를 첨가하여 효율을 증대시킬 수 있다. 몇 가지 암모니아 첨가실험에서 확연하게 효율이 증가되지는 못했지만 여러 반응 조건(예를 들어, 주입 위치)을 충족시켜 준다면 기대되는 효과를 얻을 수 있을 것이다. 또한, pickling 작업후 배출 가스의 조성 및 환경(수분함량, 온도, HF등)이 기존 실험의 유해가스의 그것과 다르기 때문에 좋은 제거효율은 나오지 않은 것으로 판단되어진다.

이번 연구를 통하여 가스 내에 포함되는 수증기의 영향, SO₂첨가, 그리고 HF의 영향 분석 등의 연구가 다음 단계로 요구되어진다.

감사의 글

본 연구는 POSCO 석좌교수의 과제의 일부로서 수행되었으며 포항제철에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. 대한환경연구회, 대기오염개론, 동화기술, 1995.
2. R.H. Amirov and J.O. Chae, "Removal of NOx and SO₂ from Air Excited by Streamer Corona", ICRP-3/SPP-14, Conference proceeding, 1997, Nara in Japan