

CT11)

펄스 코로나 방전공정내에서의 비에너지 밀도에 따른 탈황·탈질 특성의 상관성 분석

Correlation Analysis Between DeNO_x and DeSO₂ and Specific Energy Density in Pulse Corona Discharge

정재우 · 이용환 · 최유리 · 조무현 · 남궁원
 포항공과대학교 환경공학부, 가속기연구소

1. 서론

배기가스의 처리를 위한 펄스 코로나 방전공정은 질소 산화물 및 황산화물을 동시에 제거할수 있는 효율적인 공정으로 알려져 있으며 현재 국내외에서 많은 연구들이 수행되고 있는 공정이다.

플라즈마 상태를 이용하는 펄스 코로나 방전공정에서 운전변수들의 변화는 플라즈마 특성을 변화시켜 공정의 효율성에 영향을 미치게 된다. 특히 플라즈마의 특성에 영향을 미치는 여러 가지 변수들 사이에는 강한 상호의존성을 갖고 있으므로 하나의 운전변수가 미치는 영향에 관한 정확한 규명은 매우 복잡하고 어려운 일이다. 그럼에도 불구하고 반응기로 전달되는 에너지와 탈황·탈질 특성의 연관성을 알아보는 것은 공정의 소요전력 예측, 저감방안의 도출 및 효과 예측, 방전내에서의 탈황·탈질 기작 연구등에 중요한 자료를 제공한다.

따라서, 본 연구에서는 펄스 코로나 방전공정에서 반응기로 유입되는 에너지 밀도에 따른 질소산화물 및 황산화물 제거특성의 상관성에 대해 분석하였으며, 얻어진 결과를 반응 메카니즘 및 속도론적 자료들을 이용하여 해석하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용된 실험장치와 실험조건을 그림 1과 표 1에 나타내었다. 실험장치는 전원공급장치, 펄스 발생장치, 반응기 및 분석장치로 구성되어 있다. 전원공급장치는 최대 20 kV, 20 mA의 직류전압을 공급할수 있는 고전압 전원장치를 사용하였다. 전원장치로부터 얻어지는 직류 고전압을 펄스전압으로 바꾸어 주기 위해 콘덴서와 스파크 갭 스위치 등이 포함된 펄스 형성회로를 구성하였다. 반응기는 선대 판형태의 구조로 이루어져 있으며 전극의 재질은 스테인레스를 사용하여 제작하였다. 반응기로 전달되는 에너지는 전극의 양단에 나타나는 전압 및 전류의 파형을 측정하여 구하였다. 오염물질의 분석을 위해 chemiluminescence NO-NO₂-NO_x analyzer와 pulsed fluorescent SO₂ analyzer를 사용하였다.

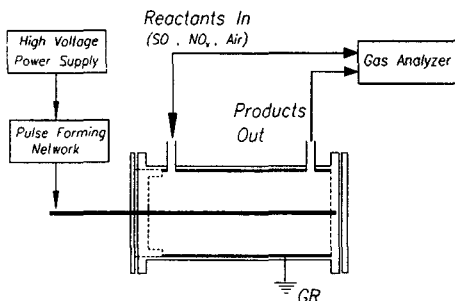


Fig. 1. Schematic of experimental setup.

Table 1. Typical experimental conditions.

Items	Typical values
Flow rate of flue gas	166.7 cm ³ s ⁻¹
Concentration of NO	200 ppm
Concentration of SO ₂	200 ppm
Humidity	3.5 %(V/V)
Gas temperature	50 °C
Peak voltage	15-22 kV
Pulse frequency	50 Hz

3. 결과 및 고찰

그림 2는 반응기로 전달되는 에너지 밀도의 증가에 따른 오염물질의 제거경향을 나타내고 있다. 에너지의 증가에 따른 SO₂ 및 NO 농도의 감소현상과 일정한 에너지 밀도값을 기준으로 NO₂의 증가 및 감소현상을 관찰할 수 있었다. NO₂의 경우, 약 8.2 Wh/m³의 에너지 밀도값까지는 NO의 산화로 증가하며, NO의 전환이 거의 완료된 상태에서 본격적으로 제거가 이루어짐을 관찰할 수 있다. 그림 3은 오염물질의 제거량과 에너지 밀도 사이의 상관관계를 비교하기 위해 나타낸 그래프이다. 각 물질이 가지는 그래프의 기울기로부터 펄스 코로나 방전공정에서 NO, NO₂, SO₂의 순서로 제거가 용이함을 알 수 있다.

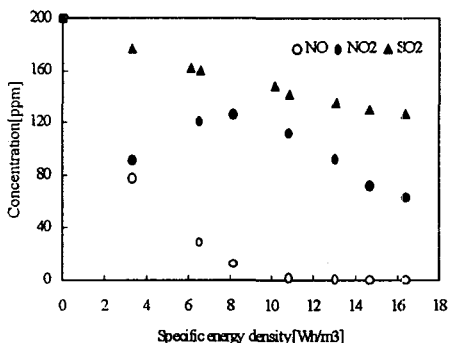


Fig. 2. Effect of specific energy density on NO_x and SO₂ conversion

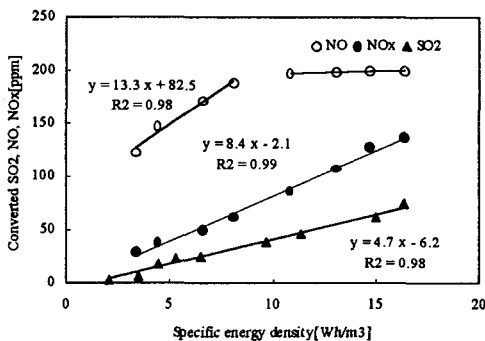


Fig. 3. Correlation between specific energy density and pollutant conversion.

실험에서 얻어진 이러한 결과는 코로나 방전공정에서의 제거 반응 메카니즘과 속도론적 자료들을 이용하여 정성적인 해석이 가능하다. 현재까지의 연구들로부터 알려진 펄스 코로나 방전공정에서의 탈황·탈질 과정의 주 반응기구 및 각 반응의 속도상수들을 표 2에 나타내었다. NO는 O, OH, HO₂, O₃와 반응하여 NO₂로 산화된다. 각 반응의 속도상수를 고려하면 O₃ 및 HO₂가 NO의 산화에 결정적으로 기여함을 알 수 있다. 반면, NO₂ 및 SO₂는 OH 또는 O와의 상대적으로 느린 반응에 의해서 제거된다. 따라서 NO는 SO₂ 및 NO₂에 비해 제거속도가 훨씬 빠름을 알 수 있다. SO₂의 제거반응에는 OH와 O 라디칼이 기여하며, OH와의 반응속도는 O와의 반응속도에 비해 실험온도인 325.15 K에서 약 200배 빠르게 일어난다. 따라서 NO₂와 SO₂의 제거반응에는 OH 라디칼이 중요한 역할을 함을 알 수 있다. NO₂ 및 SO₂의 OH와의 반응속도로부터 NO₂의 제거가 실험온도에서 약 8배 빠르게 일어남을 알 수 있다. 따라서 실험에서 얻어진 에너지 밀도와 각 물질의 제거량과의 상관관계에 대한 이해가 가능하다.

Table 2. SO₂ and NO_x removal reactions and rate constants.

SO ₂ removal		NO _x removal	
Reactions	Rate constants	Reactions	Rate constants
$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$	$k_1 = 4.0 \times 10^{-32} \exp(-1000/T)$	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	$k_5 = 5.0 \times 10^{-33} \exp(900/T)$
$SO_2 + OH + M \rightarrow HSO_3 + M$	$k_2 = 5.0 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.3} [M]$	$NO + OH + M \rightarrow HNO_2 + M$	$k_6 = 7.4 \times 10^{-31} (300/T)^{-2.4} [I]$
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	$k_3 = 6.0 \times 10^{-15}$	$HNO_2 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	$k_7 = 1.8 \times 10^{-11} \exp(390/T)$
$HSO_3 + OH \rightarrow H_2SO_4$	$k_4 = 9.8 \times 10^{-12}$	$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$	$k_8 = 2.6 \times 10^{-30} (300/T)^{-2.7} [I]$
Notes) M is gas component participating in three-body reactions		$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$k_9 = 2.6 \times 10^{-30} (300/T)^{-2.7} [I]$
		$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$k_{10} = 2.3 \times 10^{-12} \exp(-1450/T)$

참고문헌

- 1) Atkinson et al. (1989) Kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 9
- 2) Seinfeld F. W. and Sauffer D. B. (1975), Atmospheric chemistry and physics of air pollution